

Chapitre I

Rappels bibliographiques sur les copolymères

I. Introduction :

Un copolymère est un polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomère, chimiquement différents, appelé comonomères. Il est donc formé d'au moins deux motifs de répétition. Le terme copolymère s'oppose à homopolymère.

L'intérêt des copolymères se trouve dans leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques qui sont intermédiaires avec celles obtenus sur les homopolymères correspondants.

II. Classification des copolymères :

Suivant la manière dont les motifs de répétition sont répartis dans les chaînes macromoléculaires, les copolymères peuvent être classés en deux familles :

II.1. Copolymères à structure homogène :

Ces copolymères comportent une seule phase amorphe et ne forment donc pas de microstructures. Ils présentent une seule T_g , qui est intermédiaire à celle relevée avec chacun des homopolymères correspondants. Ce type de copolymère peut être :

- **Aléatoire/Statistique** : constitué de macromolécules dans lesquelles la probabilité de trouver une unité monomère

donnée en un point donné de la chaîne est indépendante de la nature des unités adjacentes :

-A-A-B-B-A-A-A-B-A-A-B-B-A-B-A-A-A-B-A-A-A-B-B- ;

- **Alterné** : constitué de macromolécules comportant plus de deux espèces d'unités monomères dans un ordre séquentiel régulier. Les copolymères périodiques les plus connus sont les copolymères alternés. Ce type de copolymère est constitué de macromolécules comportant deux sortes d'unités monomères distribuées en alternance :

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-, ou $(-A-B-)_n$;

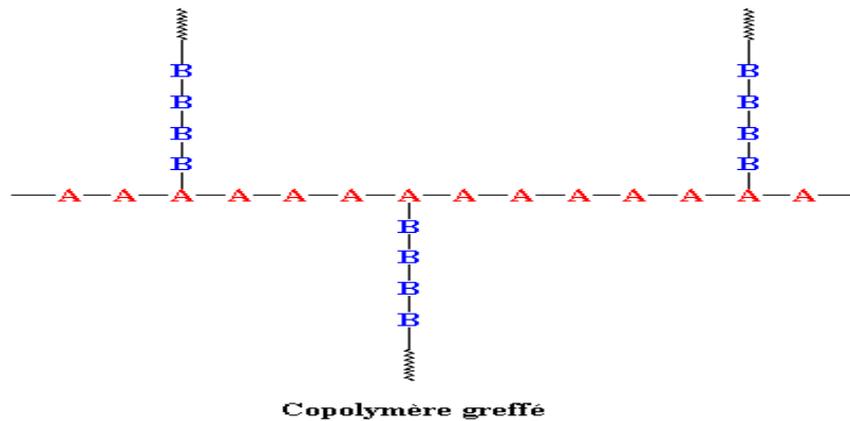
II.2. Copolymères à structure hétérogène :

Ces copolymères sont issus du greffage sur un homopolymère ou du rayonnement d'un homopolymère, de chaînes d'au moins un autre homopolymère **(1)**. Ces copolymères comportent au moins deux phases amorphes ou cristallines et forment donc des microstructures **(2)**. Il est possible d'observer au moins deux points de transitions vitreuses (**T_g**), identiques à celles mesurées sur les homopolymères correspondants. On distingue les copolymères :

- **à blocs** : constitué de blocs de différentes compositions connectés entre eux en séquences linéaires :

-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A-A-B-B-... ;

- **à greffons** : un copolymère greffé est constitué de blocs connectés latéralement à la chaîne principale et dont la composition est différente de celle-ci :



II.3. Architecture des copolymères :

Dans le cas le plus simple, un polymère est une macromolécule linéaire constituée d'un seul type de monomères : un homopolymère.

Au niveau suivant de complexité, le polymère peut être composé de deux monomères, A et B, de nature chimique différente qui peuvent s'arranger de façon aléatoire, alterné, en bloc ou en gradient le long de la chaîne. On peut ensuite augmenter encore le degré de complexité en ajoutant d'autres monomères ou en faisant varier l'architecture moléculaire : en étoile, en peigne, hyperbranché...

Un copolymère fini est donc la combinaison d'une composition bien définie et d'une architecture donnée comme illustré à la Figure 1.

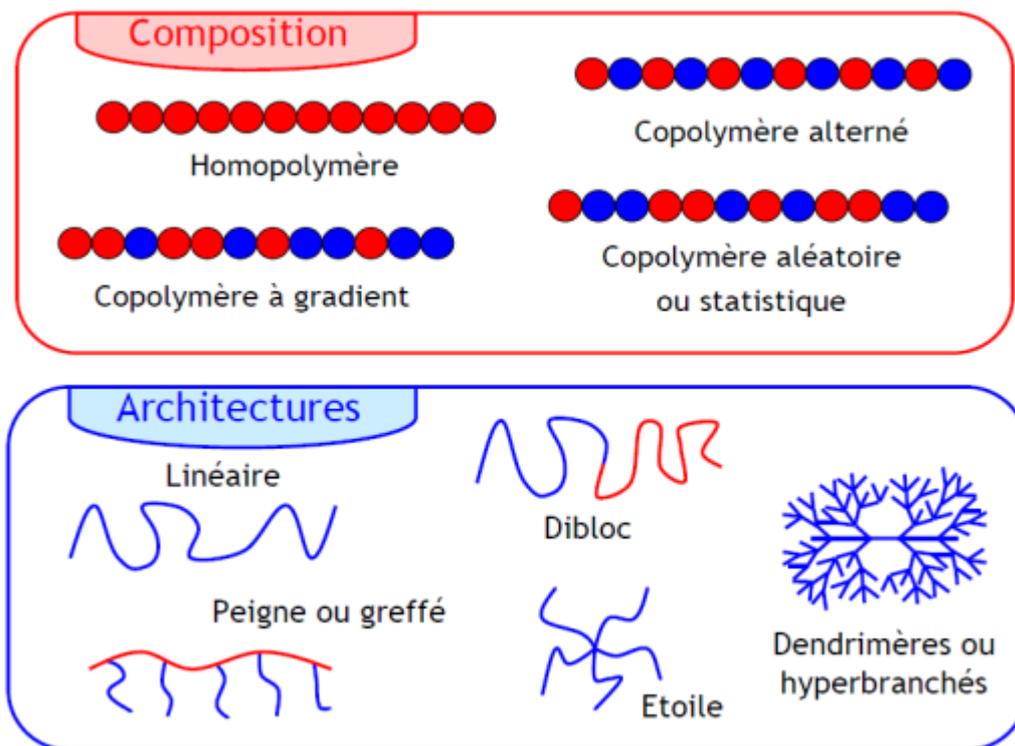


Figure 1 : Diversité de composition et d'architecture des copolymères.

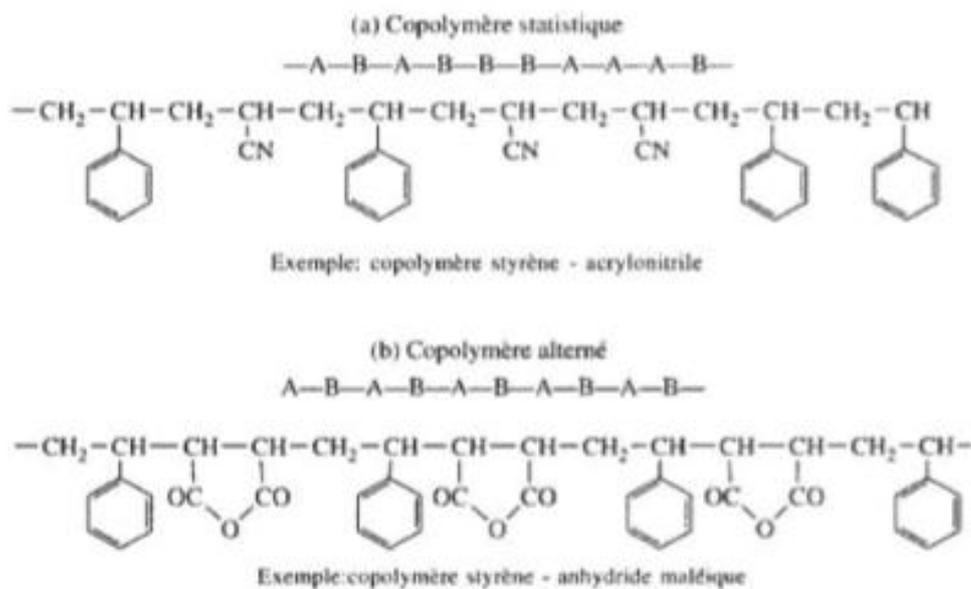


Figure 2 : Architecture moléculaire d'un copolymère statistique (a) et copolymère alterné(b).

Il existe une deuxième catégorie de copolymères qui sont caractérisés par la présence de longues séquences ayant une structure chimique homogène. On distingue les copolymères greffés et les copolymères à blocs (ou séquences) ; un copolymère greffé est constitué d'une chaîne principale (tronc) formée d'unités constitutifs A portant des chaînes latérales (greffons) de structure chimique B.

Les copolymères à blocs sont des molécules linéaires ou radiales constituées d'une alternance de longues séquences homogènes. On distingue les copolymères diblocs, triblocs, et multiblocs.

On synthétise des copolymères à blocs radiaux contenant un nombre variable de branches. Les différentes séquences sont assemblées entre elles soit directement soit par l'intermédiaire d'un maillon hétérogène qui ne fait pas partie intégrante des séquences.

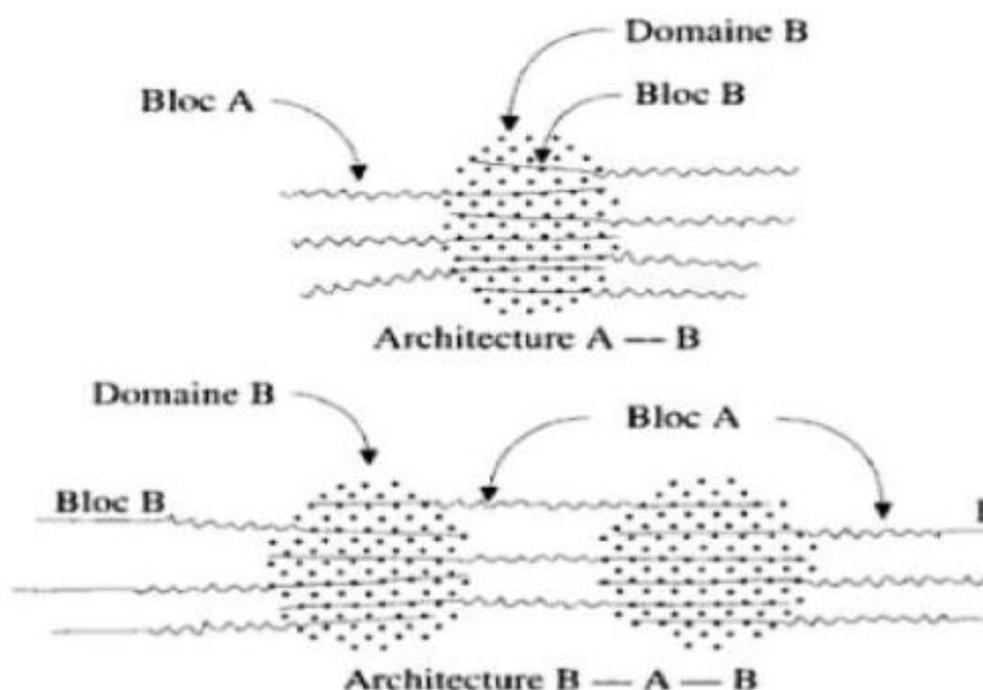


Figure 3 : Représentations des divers types de copolymères à blocs linéaires, les cercles en pointillés schématisent les microdomaines.

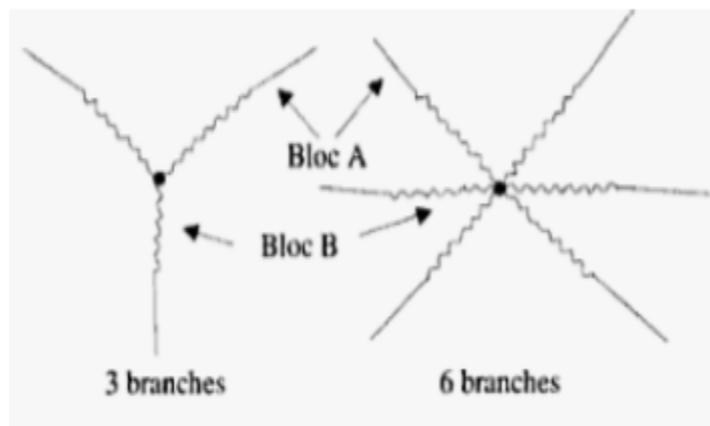


Figure 4 : Architecture des copolymères à blocs radiaux.

Il existe un modèle pénultième qui postule que la réactivité d'un radical en croissance ($M_1\cdot$ ou $M_2\cdot$) dépend également de l'unité structurale (M_1 ou M_2) qui précède le centre actif. Celui-ci, qui nécessite l'emploi de huit constantes cinétiques, est nettement plus complexe **(3)**.

Réactions	Vitesse ($\text{mol l}^{-1} \text{sec}^{-1}$)
Apparition des radicaux $M_1\cdot$ ou $M_2\cdot$ par amorçage	10^{-8} à 10^{-10}
Apparition des radicaux $M_1\cdot$ ou $M_2\cdot$ par propagation croisée	10^{-4} à 10^{-6}
Disparition des radicaux par terminaison $M_1\cdot + M_1\cdot$	10^{-8} à 10^{-10}
Disparition des radicaux par terminaison $M_1\cdot + M_2\cdot$	10^{-8} à 10^{-10}
Disparition des radicaux $M_1\cdot$ ou $M_2\cdot$ par propagation croisée	10^{-4} à 10^{-6}

Tableau 1 : Ordre de grandeur des vitesses des radicaux libres.

Les compositions les plus simples de type homopolymère, statistique et alternée avec une architecture linéaire peuvent être obtenues facilement par des méthodes de polymérisation non contrôlée : par exemple la polycondensation (alternée) ou la polymérisation radicalaire en chaîne (statistique). Par contre, les architectures plus complexes de la Figure 1 nécessite des méthodes de polymérisations dites « vivantes » ou contrôlées.

Pour la synthèse de nos copolymères nous avons choisi la polymérisation radicalaire non contrôlée pour faire des copolymères statistiques (4).



Figure 5 : Architecture moléculaire d'un copolymère.

III. Composition des copolymères statistiques :

Calcul de l'équation de composition des copolymères statistiques :

Considérons la copolymérisation radicalaire de deux monomères vinyliques M1 et M2. Comme c'est le cas pour la polymérisation radicalaire, le mécanisme réactionnel de la copolymérisation radicalaire comporte trois étapes principales. La vitesse globale de la copolymérisation et la longueur de la chaîne cinétique sont fonction des étapes de la réaction. Par contre la composition du copolymère statistique est exclusivement fixée par la propagation qui constitue l'étape principale du mécanisme. Le tableau 2 donne des exemples de calcul des réactivités r_1 et r_2 de quelques co-monomères bien connus ; polymériser par voie radicalaire et ionique(5).

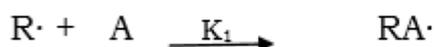
Monomères		Valeurs de r					
		radicalaire		cationique		anionique	
1	2	r ₁	r ₂	r ₁	r ₂	r ₁	r ₂
styrène	acétate de vinyle	55	0,01	8,25	0,015	0,01	0,1
styrène	méthacrylate de méthyle	0,52	0,46	10,5	0,1	0,12	6,4
méthacrylate de méthyle	méthacrylonitrile	0,67	0,65	-	-	0,67	5,2

Tableau 2: Influence du mode d'amorçage sur la valeur de r₁ et r₂.

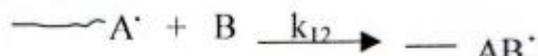
Notons également que les valeurs de r₁ et r₂ varient de manière très significative en fonction du système d'amorçage et du milieu, aussi bien en copolymérisation radicalaire, la composition du copolymère n'est pratiquement pas influencés par ces facteurs (6).

- **Mécanisme général :**

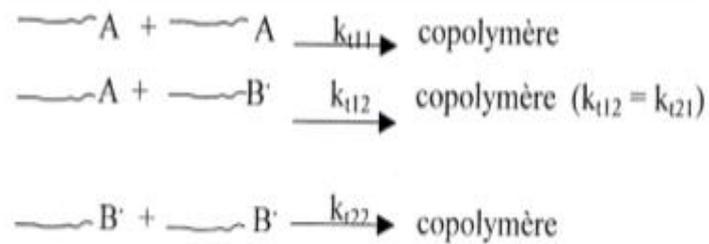
- Amorçage



- Propagation :



- Terminaison :



La vitesse de disparition des monomères M_1 et M_2 s'exprime par les deux équations [1] et [2] respectivement :

$$-dA/dt = k_{11} [A^\bullet][A] + k_{21} [B^\bullet][A] \quad [1]$$

$$-dB/dt = k_{12} [B][A^\bullet] + k_{22} [B^\bullet][B] \quad [2]$$

$$\Rightarrow \frac{dA}{dB} = \frac{[A] (k_{11} [A^\bullet] + k_{21} [B^\bullet])}{[B] (k_{12} [A^\bullet] + k_{22} [B^\bullet])} \quad [3]$$

On introduit l'hypothèse de la quasistationarité des centres actifs qui postule que la concentration des différents intermédiaires réactionnels reste quasiment stationnaire durant la polymérisation, de ce fait, la vitesse de disparition des centres A^\bullet par réaction avec B est égale à la vitesse de formation des centres B^\bullet par réaction avec A , ce qui entraîne :

D'ou:

$$\frac{dA}{dB} = \frac{[A]}{[B]} \frac{\left(k_{11}[A^\bullet] + k_{12} \frac{[B]}{[A]} [A^\bullet] \right)}{\left(k_{12}[A^\bullet] + k_{22} \frac{k_{12}}{k_{21}} \frac{[B]}{[A]} [A^\bullet] \right)} \quad [4]$$

On divise par $[A^\bullet]$, puis on réduit au même dénominateur, on obtient;

$$\frac{dA}{dB} = \frac{[A]}{[B]} \frac{\left(\frac{k_{11}}{k_{12}} [A] + [B] \right)}{\left(\frac{k_{22}}{k_{21}} [B] + [A] \right)} \quad [5]$$

On posant :

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad [6]$$

et

$$r_2 = k_{22}/k_{21} \quad [7]$$

On obtient l'équation dite d'Alfrey, Mayo et Lewis **(7-9)**.

$$\frac{dA}{dB} = \frac{[A]}{[B]} \frac{(r_1[A] + [B])}{(r_2[B] + [A])} = \frac{r_1 \frac{[A]}{[B]} + 1}{r_2 \frac{[B]}{[A]} + 1} \quad [8]$$

Les coefficients r_1 et r_2 sont appelés rapports de réactivité. Chacun d'eux exprime la réactivité relative des monomères A et B vis-à-vis d'un des deux centres actifs.

En introduisant le rapport molaire:

$$x = \frac{[A]}{[B]} \quad [9]$$

On en tire une relation en générale plus commode à manipuler, telle que :

$$x = \frac{d[A]}{d[B]} = \frac{1+r_1x}{1+(r_2/x)} \quad [10]$$

On peut exprimer l'équation de composition du copolymère statistique en fractions molaires. On pose ainsi :

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[A]_0}{[A]_0 + [B]_0} \quad [11]$$

Où f_1 et f_2 sont les fractions molaires initiales du monomère et du comonomère dans le mélange réactionnel.

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[A]}{d[A] + d[B]} \quad [12]$$

$$F_2 = 1 - F_1 = \frac{d[B]}{d[B] + d[A]} \quad [13]$$

$$F_1 = \frac{\text{nombre de mole de motif A dans le copolymère}}{\text{Nombre de mole d'A + Nombre de mole de B}}$$

On déduit de l'équation [10] et [11] :

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_2 f_1}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad [14]$$

$$x = f / 1 - f \quad [15]$$

et

$$X = F / 1 - F \quad [16]$$

Soit F_1 et F_2 les fractions molaires des motifs de monomères et de comonomères dans le copolymère obtenu. Les rapports de réactivité nous permettent d'évaluer quel sera l'enchaînement des monomères dans le copolymère :

- Si $r_1 = r_2$: la réactivité des deux monomères vis-à-vis d'eux-mêmes et de l'autre est identiques, on aura un copolymère

statistique avec la même composition que le milieu de polymérisation. Et si on a la même quantité de 1 et de 2 au départ, on formera un copolymère alterné.

- Si $r_1 > r_2$: la réactivité des monomères 1 est plus grande que celle des 2, on aura donc une évolution de la composition de chaînes durant la polymérisation, avec au début des chaînes riches en 1 et à la fin des chaînes riches en 2.

- Si $r_2 > r_1$: on a le même phénomène que le cas précédent en inversant 1 et 2.

- Si $r_1 \gg 1 \gg r_2$: La réactivité des monomères 1 est beaucoup plus grande et ils n'ont pas de tendance à alterner, la copolymérisation n'est pas possible et on formera des homopolymères de 1 puis des homopolymères de 2.

- Si $r_1 \ll 1 \ll r_2$: même cas que le précédent en inversant 1 et 2 **(10)**.

Il ne faut surtout jamais perdre de vue que l'équation d'Alfrey, Mayo et Lewis est une équation différentielle qu'il est nécessaire d'intégrer si la composition du milieu réactionnel varie de plus de 5% **(11-14)**.

Les quantités $d[A]$ et $d[B]$ qui apparaissent dans l'équation de copolymérisation sont les quantités de monomères A et B ayant réagi pendant le temps dt . La durée de vie des macro-Radicaux en croissance est très brève et peut être facilement assimilée à la quantité de temps représentée par la différentielle dt considérée dans les équations cinétiques.

De ce fait la méthode de Fineman-Ross ; qu'on l'applique ; laisse supposer que les taux de conversion des copolymérisations ne doivent pas excéder les 10%**(15)**.

IV. Variations de la composition d'un copolymère en fonction des valeurs de r_1 et r_2 :

Nous allons étudier les différents cas du produit $r_1 r_2$:

Premier cas $r_1 r_2 = 1$: Si le produit $r_1 r_2$ est égale à l'unité, on écrit :

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}} = \frac{1}{r_2} \quad [17]$$

Dans ces conditions, les réactivités des radicaux M_1 et M_2 vis-à-vis des monomères M_1 et M_2 sont identique et l'équation [8] de composition du copolymère s'écrit :

$$\frac{dm_1}{dm_2} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} \quad [18]$$

Dans cette expression, (m_1) et (m_2) désigne respectivement les concentrations en unités structurales M_1 et M_2 dans le copolymère, comme pour l'étude de la cinétique de l'homopolymérisation.

Nous postulons l'existence d'un état stationnaire pour les différentes espèces radicalaire en présence. Notons qu'il est aussi possible d'obtenir directement, par des méthodes statistiques plus complexes, l'équation de composition du copolymère sans postuler l'existence d'un régime stationnaire **(16)**.

Comme on le montre au tableau 3, si la longueur de la chaîne cinétique est élevée, les étapes d'amorçage et de terminaison sont négligeables vis-à-vis de la propagation s'écrit (17) :

Réactions	Vitesse (mol l ⁻¹ sec ⁻¹)
Apparition des radicaux M ₁ [•] ou M ₂ [•] par amorçage	10 ⁻⁸ à 10 ⁻¹⁰
Apparition des radicaux M ₁ [•] ou M ₂ [•] par propagation croisée	10 ⁻⁴ à 10 ⁻⁶
Disparition des radicaux par terminaison M ₁ [•] + M ₁ [•]	10 ⁻⁸ à 10 ⁻¹⁰
Disparition des radicaux par terminaison M ₁ [•] + M ₂ [•]	10 ⁻⁸ à 10 ⁻¹⁰
Disparition des radicaux M ₁ [•] ou M ₂ [•] par propagation croisée	10 ⁻⁴ à 10 ⁻⁶

Tableau 3: Ordre de grandeur des différents termes

On calcule ainsi la concentration stationnaire en radicaux M₂[•].

$$(M_2^\bullet) = \frac{k_{12} (M_1^\bullet)(M_2)}{k_{21} (M_1)} \quad [19]$$

En remplaçant (M₂[•]) par sa valeur dans l'équation qui donne la composition du copolymère formé en fonction de la composition du milieu réactionnel, on obtient après simplification ;

$$\frac{d(m_1)}{d(m_2)} = \frac{k_{11} (M_1) + k_{12} (M_2)}{k_{12} (M_2) + k_{22} k_{12} (M_2)^2 / k_{21} (M_1)} \quad [20]$$

En divisant (haut et bas) et en multipliant (haut et bas) par (M₁), on obtient après simplification :

$$\frac{d(m_1)}{d(m_2)} = \frac{(M_1)}{(M_2)} \frac{(k_{11} / k_{12})(M_1) + (M_2)}{(k_{22} / k_{21})(M_2) + (M_1)} \quad [21]$$

Les coefficients r_1 et r_2 sont appelés rapport de réactivité. Chacun d'eux exprime la réactivité relative des deux monomères vis-à-vis d'un des deux centres actifs. On peut exprimer l'équation de composition du copolymère statistique en fonction des fractions molaires, l'équation de composition [14] s'écrit :

$$f_1 = 1 - f_2 = (M_1)/[(M_1) + (M_2)] \quad [22]$$

$$F_1 = 1 - F_2 = d(M_1)/[d(M_1) + d(M_2)] \quad [23]$$

Premier cas $r_1 r_2 = 1$:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2} \quad [24]$$

La figure suivante représente la variation de la composition du copolymère en fonction de la composition du milieu, dans le cas où le produit $r_1 r_2 = 1$ (copolymérisation idéale).

Si le coefficient r_1 est supérieur à l'unité, le copolymère formé est plus riche en unité M_1 que le milieu réactionnel ; celui-ci donc tendance à s'appauvrir à mesure que la courbe supérieure de la figure 6 , le copolymère qui se forme devient de plus de plus pauvre en M_1 , sa composition tend donc vers celle de l'homopolymère $(M_2)_n$. Si le coefficient r_1 est inférieur à l'unité, les conclusions sont inversées **(18)**.

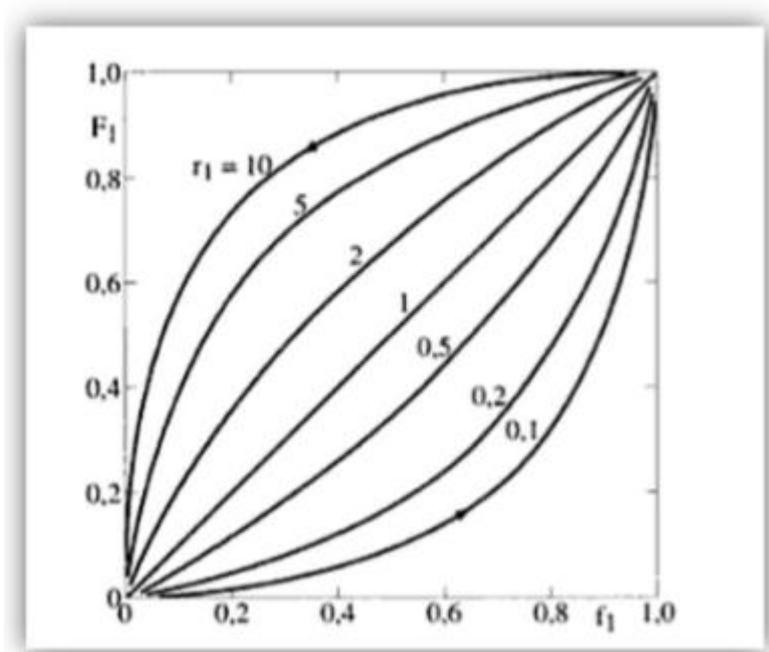


Figure 6: Variation de la composition du copolymère en fonction de la composition du milieu lorsque $r_1 r_2 = 1$. exp chlorure de vinylidène-méthylvinylcétone ($r_1 r_2 = 0.99$).

Deuxième cas $r_1 r_2 \neq 1$ avec $r_1 > 1$ et $r_2 < 1$

Ce cas se produit lorsqu'un des monomères est plus réactif que l'autre monomère. On obtient des courbes de composition (figure 7) de forme similaire à celles obtenues lorsque les valeurs de $r_1 r_2 = 1$ deviennent trop dissemblables, comme dans le cas du couple styrène- acétate de vinyle ($r_1 = 55$; $r_2 = 0.01$) il est pratiquement impossible de copolymériser les monomères .Voir la figure 7 suivante **(18)**.

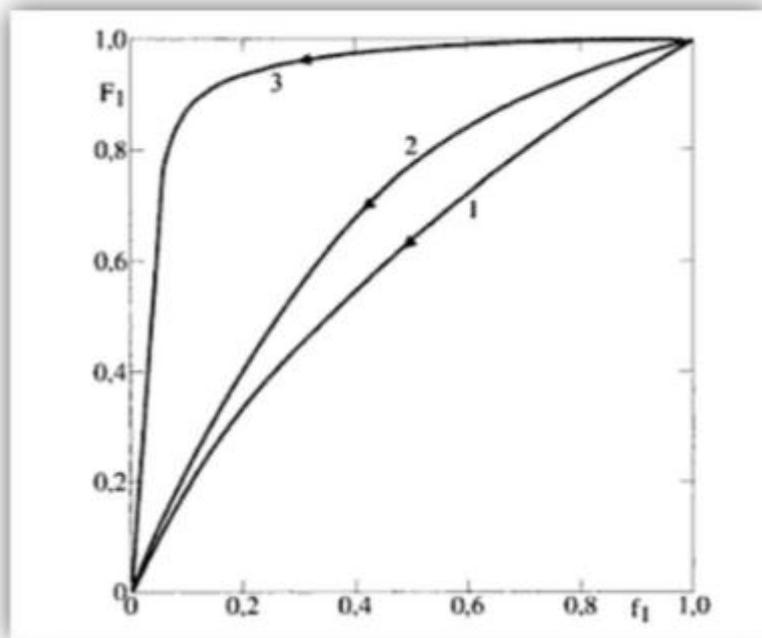


Figure 7: courbes de composition calculées pour diverses valeurs de r_1 et r_2 : courbe 1, $r_1 = 1.5$ et $r_2 = 0.4$; courbe 2 $r_1 = 4$ et $r_2 = 0.5$; courbe 3 $r_1 = 55$ et $r_2 = 0.01$.

Troisième cas : $r_1 \cdot r_2 < 1$ avec $r_1 < 1$ et $r_2 < 1$:

Remarque : pour certaines valeurs de (M_1) et (M_2) , la composition du copolymère est la même que celle du milieu de la polymérisation. Ces compositions sont appelées compositions azéotropes.

Si la fraction f_1 du M_1 dans le milieu est plus petite que la fraction azéotrope f_1^a , la fraction structurale M_1 dans le copolymère est supérieure à f_1 durant la copolymérisation, M_1 est consommé plus rapidement que M_2 , f_1 diminue et la composition du copolymère suit le sens indiqué par la flèche sur la partie gauche de la courbe (a) de la figure 8 ; à la limite, il tend à se former de l'homopolymère $(M_2)_n$. Le système méthacrylate de méthyle-styrène ($r_1 = 0.46, r_2 = 0.52$; $r_1 \cdot r_2 = 0.24$) constitue un exemple de ce comportement.

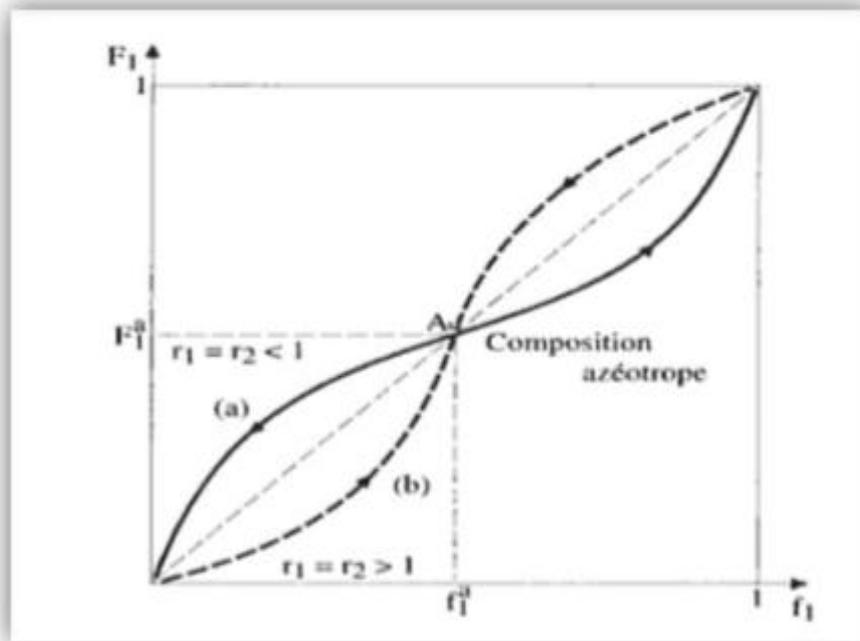


Figure 8: Variation de la concentration du copolymère statistique en fonction de la composition si $r_1.r_2 < 1$ (courbe a) et $r_1.r_2 > 1$ (courbe b) .

Dans le cas limite où r_1 et r_2 tendent vers zéro, il se forme un copolymère alterné :



L'exemple type d'un système ayant ce comportement est représenté par la copolymérisation alterné du couple "styrène-anhydride maléique".

Quatrième cas : $r_1 r_2 > 1$ avec $r_1 > 1$ et $r_2 > 1$

Ces monomères ont tendance soit à former des compositions azéotrope f_1^a (courbe b de la figure 9), soit à homopolymériser séparément ou à former de copolymères à longues séquences homogènes **(19)**.

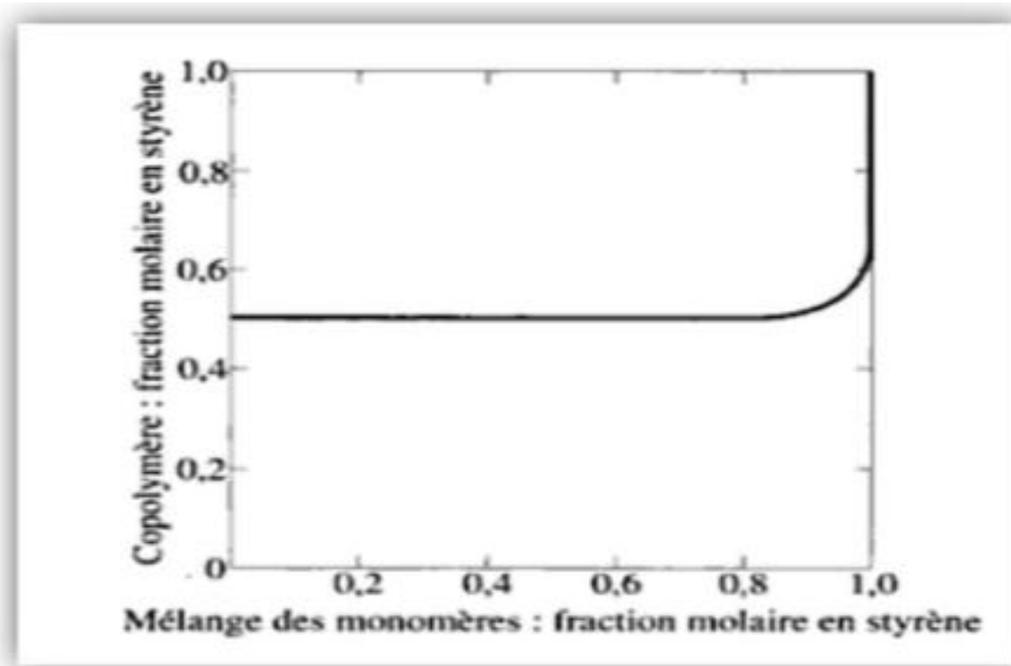


Figure 9: copolymérisation du styrène et de l'anhydride maléique ($r_1 \approx 0,0095$ et $r_2 \approx 0$).

On remarque que des compositions f_1 inférieures à de l'azéotrope f_1^a , la concentration des unités structurales M_1 dans le copolymère, F_1 , est inférieure à f_1 . Durant la copolymérisation, le milieu s'enrichit en M_1 et sa composition f_1 tend vers la composition azéotrope f_1^a .

Si $f_1 > f_1^a$, $F_1 > f_1$ et la composition f_1 tend également progressivement vers composition azéotrope f_1^a .