

I. Calculs des rapports de réactivité des monomères par analyse des copolymères par spectroscopie UV –vis :

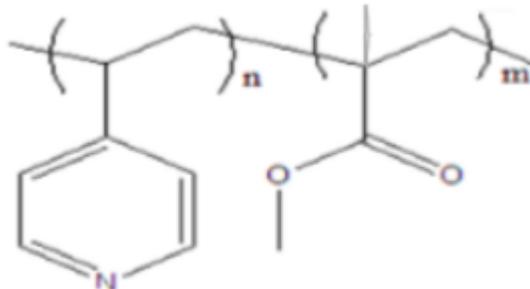
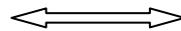
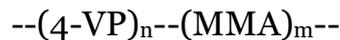
Nous avons synthétisé un copolymère : le poly (MMA- Co-4VP), avec différentes compositions initiales en monomères 4-VP (20%, 30%, 50%, 80% et 90%).

Soit :

r₁ réactivité de monomère **M₁** 4-Vinyle pyridine.

r₂ réactivité de monomère **M₂** Méthacrylate de méthyle

Nous allons effectuer dans cette partie un calcul détaillé des rapports de réactivité des monomères M₁ et M₂ utilisant la méthode de Finemann-Ross déjà développé dans la partie bibliographie de ce mémoire.



Nous avons réalisés les spectres UV-vis des monomères 4-VP et MMA dans le Dichlorométhane. Les spectres sont les suivants:

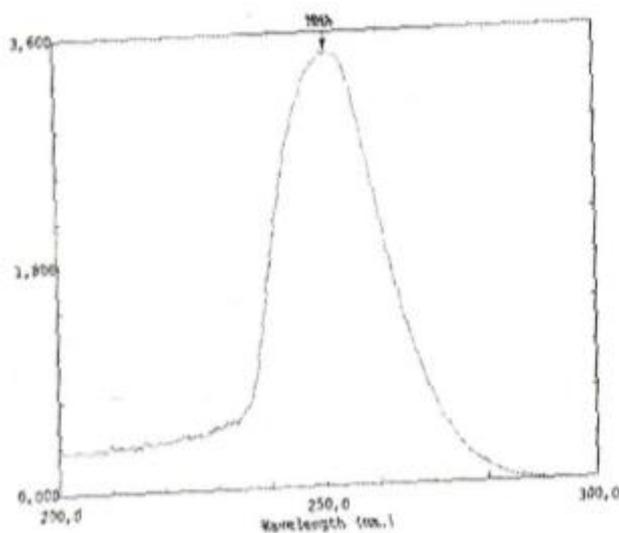


Figure 27: Spectre UV-vis du MMA ($\lambda_{\max}= 250.4$) dans le DCM.

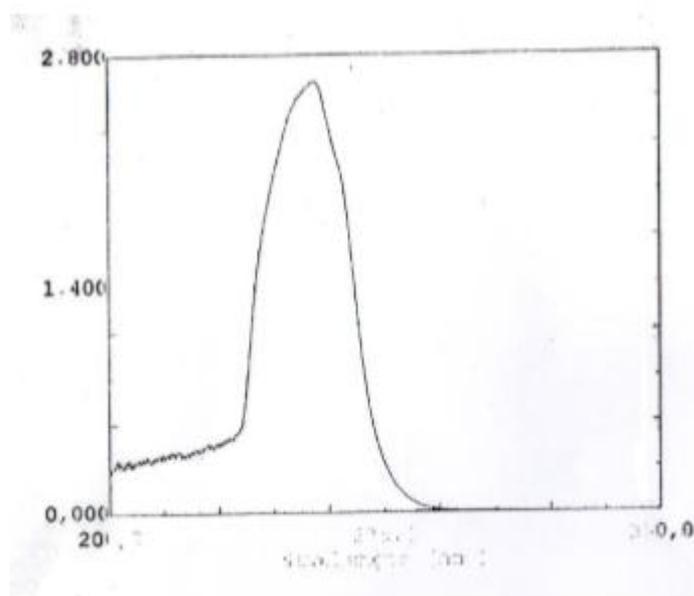


Figure 28: Spectre UV-vis du 4-VP ($\lambda_{\max}= 267$) dans le DCM.

Concernant l'analyse des copolymères par spectroscopie UV, nous avons effectué les mesures dans le dichlorométhane à $\lambda_{\max} = 267$ nm, seuls les unités du monomère M1 (4-VP) du copolymère s'absorbent à cette longueur d'onde.

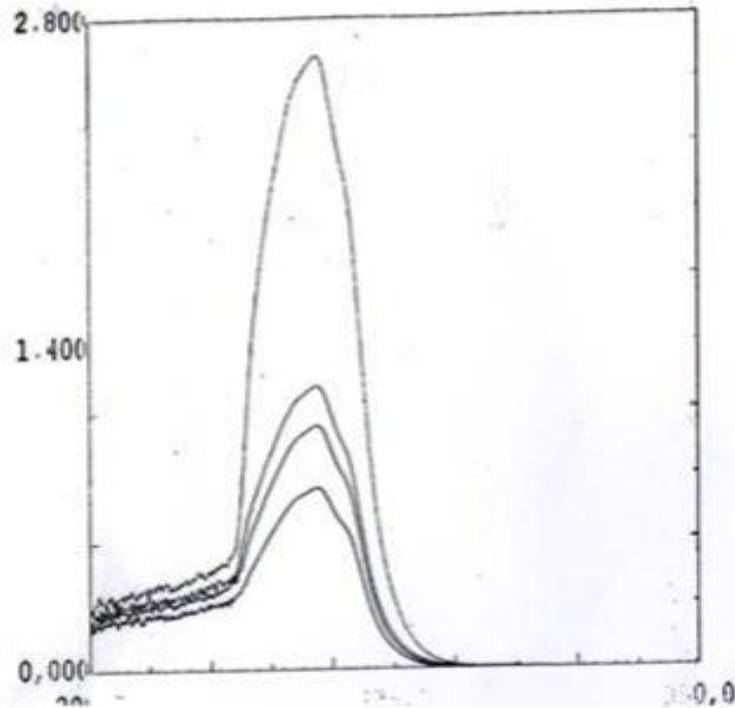


Figure 29: Spectre UV-vis du CP1 ($\lambda_{\max} = 267$), $C = 2 \cdot 10^{-4}$ g/l.

I. 1-Détermination du coefficient d'extinction (ϵ) :

On détermine le coefficient d'extinction molaire du poly M1 "poly 4-VP". Pour cela, on a mesuré les absorbances A_i des solutions de poly M1 à différentes concentrations, utilisant une cellule d'épaisseur $l = 1$ cm. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant:

Concentration du polymère (g/l)	Absorbance
$0.6 \cdot 10^{-4}$	0.7933
$0.8 \cdot 10^{-4}$	1.0595
$1 \cdot 10^{-4}$	1.2307
$2 \cdot 10^{-4}$	2.6258

Tableau 16: Variation de la DO en fonction de la concentration du poly 4-VP.

On trace A (Do) en fonction de C (g/l):

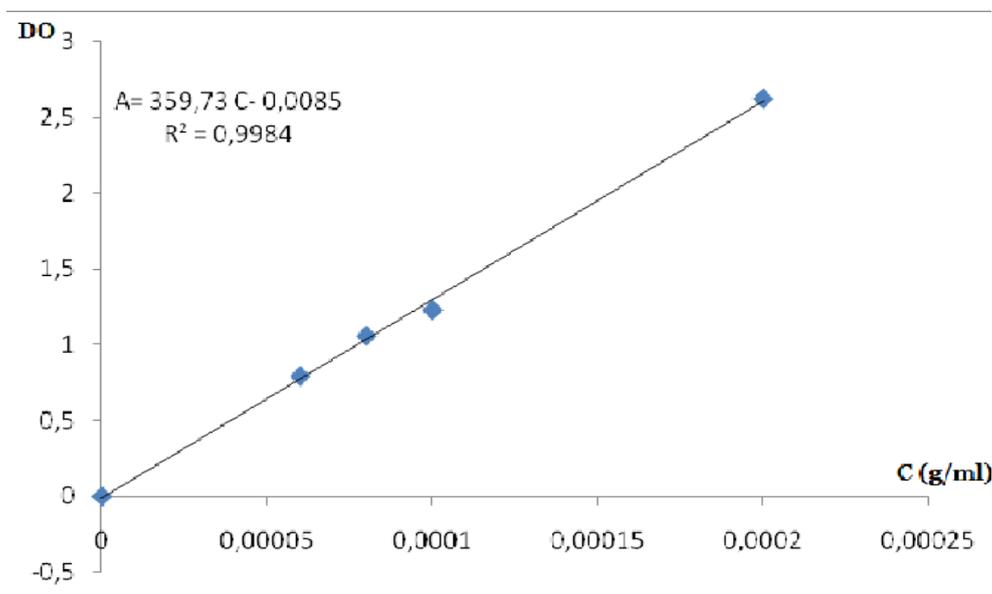


Figure 30: Courbe d'étalonnage de l'homopolymère P4-VP.

On déduit $\epsilon_1 = 359.73 \text{ l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$

le coefficient d'extinction molaire sera égal à : $\epsilon = \epsilon_1 \times M_1$

$$\epsilon_1 = 359.73 \times 105.18 = 37836.4 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\epsilon_1 = 37836.4 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

I. 2-Détermination de la fraction en poids du 4-VP dans les copolymères :

Pour une composition de départ de 20% en comonomère M1, on mesure l'absorbance du copolymère (Cp1) correspondant $DO = A_1$.

Pour une concentration en copolymère de $C_1 = 0.0051$ g/l et à longueur d'onde $\lambda_{max} = 267$, on trouve $A_1 = 0.371$.

Selon la loi de Beer – Lambert :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

$$A_1 = \epsilon_1 \cdot l \cdot C_1$$

Soit m_{cop} et m_{M_1} ; les masses du copolymère et de l'unité monomère dans le copolymère respectivement.

La fraction en poids du monomère M1 dans le copolymère s'écrit :

$$X_{M_1} = m_{M_1} / m_{cop}$$

$$X_{M_1} = m_{M_1} \cdot V / m_{cop} \cdot V$$

$$X_{M_1} = C_{M_1} / C_{cop}$$

$$X_{M_1} = \frac{\text{Concentration du monomère}}{\text{Concentration du copolymère}} \quad [41]$$

X_{M_1} : Fraction en poids du motif M1 dans le copolymère.

V : Le volume de la solution du copolymère.

C_{M_1} : Concentration massique du monomère M1.

C_{cop} : Concentration massique du copolymère.

Puisque seule la fraction du monomère M1 s'absorbe à longueur d'onde $\lambda_{max} = 267$, on multiplie les deux membres du rapport de l'équation [41] par $\epsilon_1 \cdot l$

[42]

$$X_{M1} = C_{M1} \cdot \epsilon_1 \cdot l / C_{cop} \cdot \epsilon_1 \cdot l$$

$$X_{M1} = A_1 / C_{cop} \cdot \epsilon_1 \cdot l \quad [43]$$

A_1 : étant l'absorbance des motifs M1 : 4-vinyl pyridine dans le copolymère à la même longueur d'onde.

On peut alors déterminer la fraction en poids des motifs M1 dans le copolymère Cp1.

Pour une composition de départ égale à 20% molaire en 4-VP, on mesure l'absorbance d'une solution du copolymère Cp1 à 0,0051 g/l, on trouve $A_1 = 0,3715$.

$$X_{M1} = 0,3715 / 0,0051 \cdot 359,73 \cdot 1 = 0.202$$

Nous avons déterminé par la suite les densités optiques à la même longueur d'onde des copolymères à différentes fractions en comonomères de départ ; le tableau suivant résume les résultats obtenus :

	Concentration (g/l)	L'absorbance (A)
CP₁	0.005	0.3715
CP₂	0.005	0.3965
CP₃	0.005	0.4897
CP₄	0.005	0.855
CP₅	0.005	0.9284

Tableau 17: Densité optique des copolymères à $\lambda_{max} = 267$.

A partir de ces absorbances, on peut calculer la fraction en poids du M1 (X_{M1}) et la fraction en poids du M2 (X_{M2}) pour chaque copolymère.

X_{M1} sera calculer comme l'exemple donné au dessous, et on calcule X_{M2} par :

$$X_{M2} = 1 - X_1 \quad \text{car} \quad X_1 + X_{M2} = 1.$$

$$\text{Pour } Cp1 \quad X_{M2} = 1 - 0.206 = 0.794$$

Dans le tableau suivant, on cite toutes les fractions en poids des monomères M1 et M2 incorporées dans les copolymères.

Les copolymères	X_{M1}	X_{M2}
CP ₁	0.206	0.793
CP ₂	0.220	0.779
CP ₃	0.272	0.727
CP ₄	0.492	0.507
CP ₅	0.516	0.483

Tableau 18: Fraction en poids des monomères.

I. 3-Détermination de fraction molaire du monomère M1 dans les copolymère (F%) :

On rappelle que f est la fraction molaire initiale du monomère M1 (4-vinyle pyridine) dans la solution avant la polymérisation:

$$F = n_{M1} / n_{M1} + n_{M2} \quad [44]$$

d'ou

$$n_{M1} = X_{M1} / M_{M1} \quad \text{et} \quad n_{M2} = X_{M2} / M_{M2}$$

La fraction devient:

$$F = \frac{X_{M1} / M_{M1}}{X_{M1} / M_{M1} + X_{M2} / M_{M2}} \quad [45]$$

Pour une fraction de départ $f=20\%$, on a trouvé :

$$X_{M1} = 0,202 \quad \text{et} \quad X_{M2} = 0,798$$

Ainsi dans 1g de copolymère il y a :

$$n_{M1} = X_{M1} / M_{M1} = 0,202/105,18 = 19,20 \cdot 10^{-4} \text{ mole.}$$

$$n_{M2} = X_{M2} / M_{M2} = 0,798/112,4 = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ mole.}$$

La fraction F en M1 sera égale:

$$F = 19,20 \cdot 10^{-4} / 19,20 \cdot 10^{-4} + 7,1 \cdot 10^{-3}$$

$$F = 0,21286.$$

L'ensemble des résultats obtenus pour les copolymères (MMA-Co -4-VP) sont regroupés dans le tableau suivant :

Les copolymères	f (M1)	f (M2)	F (M1)	F(M2)
CP ₁	0,2	0,8	0,2173	0,7826
CP ₂	0,3	0,7	0,2317	0,7682
CP ₃	0,5	0,5	0,2852	0,7147
CP ₄	0,8	0,2	0,4914	0,5085
CP ₅	0,9	0,1	0,5322	0,4677

Tableau 19: Résultats des fractions Fi obtenus pour les copolymères.

Afin de pouvoir visualiser rapidement la variation de la composition chimique du copolymère en fonction de la composition du mélange de monomères, le graphe correspondant s'appelle le « diagramme carré ».

Le diagramme carré tracé ci-dessous (**figure 31**) représente la variation des compositions F en fonction des fractions f.

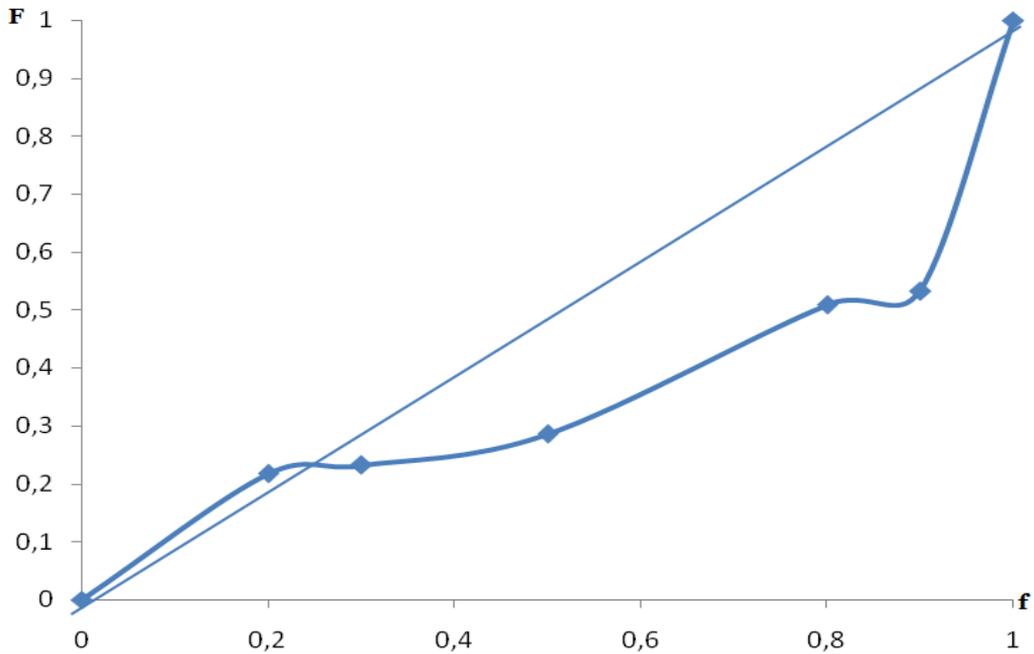


Figure 31: Variation des compositions F de poly (MMA-Co-4VP) en fonction des fractions f.

I. 4-Calculs des réactivités :

L'équation de copolymérisation utilisant la linéarisation de Finemann- Ross s'écrit:

$$\frac{X-1}{x} = r_{M1} - r_{M2} \frac{X}{x} \quad [46]$$

avec:

$$X = \frac{F}{1-F} \quad [47]$$

$$x = \frac{f}{1-f} \quad [48]$$

r_{M1} : réactivité du monomère M1.

r_{M2} : réactivité du monomère M2.

Les rapports x , X , $X-1/x$ et X/x ont été calculés pour toutes les fractions f_i et F_i .

	$X=F/1-F$	$x=f/1-f$	$X-1/x$	X/x
Cp1	0,277	0,25	2,8893	1,1106
Cp2	0,301	0,4285	1,6295	0,7038
Cp3	0,399	1	0,6009	0,3990
Cp3	0,966	4	0,0083	0,2416
Cp4	1,137	9	0,0153	0,1264

Tableau 20: Les rapports x , X , $X-1/x$ et X/x pour les copolymères synthétisés.

Pour la détermination des rapports de réactivité des monomères M1 et M2, on trace la courbe: $\frac{X-1}{x} = f\left(\frac{X}{x}\right)$.

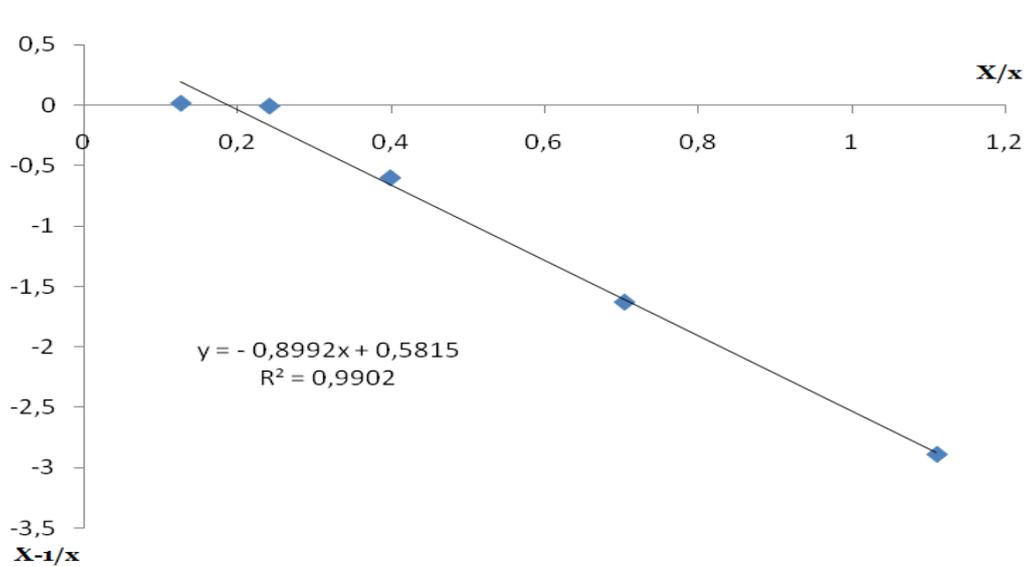


Figure 32 : variation de $X-1/x$ en fonction de X/x .

On comparant l'équation $y = -0,8992x + 0,5815$ tiré de la courbe $\frac{X-1}{x} = f\left(\frac{X}{x}\right)$ avec l'équation de Fineman- Ross: $\frac{X-1}{x} = r_{M1} - r_{M2} \frac{X}{x}$

On trouve :

$$r_{M1} = r_{4-VP} = 0,58.$$

$$r_{M2} = r_{MMA} = 0,89.$$

D'après ces résultats, on se retrouve dans le cas : $r_a < 1$, $r_b < 1$ et $r_a \cdot r_b < 1$.

On a alors une tendance à l'alternance des unités structurales M_1 et M_2 , il s'agit alors d'une propagation croisée, dans ce type de copolymère les blocs homogènes sont très courts, ce cas rassemble à celui du couple (MMA-styrène).

II. Détermination des coefficients d'Alfrey-Price : e, Q

L'équation d'Alfrey- Price permet de déterminer la valeur des coefficients de réactivité moyennant la connaissance, pour chaque monomère, d'un paramètre **Q** qui caractérise sa stabilisation par résonnance et d'un paramètre **e** qui décrit sa polarité.

Les paramètres e, Q sont reliés aux réactivités ra, rb par les relations suivantes :

$$r_a = \frac{Q_a}{Q_b} \exp [-e_a(e_a - e_b)]. \quad [49]$$

$$r_b = \frac{Q_b}{Q_a} \exp [-e_b(e_b - e_a)]. \quad [50]$$

$$r_a \cdot r_b = \exp - (e_a - e_b)^2. \quad [51]$$

Les paramètres e, Q du monomère MMA sont tiré de la littérature (28), ils ont les valeurs $e_b = 0.40$ $Q_b = 0.74$.

On résoudre les équations ci-dessus pour déterminer les paramètres d'Alfrey-Price e_a , Q_a celle de 4-VP.

$$0.58 = Q_a / 0.74 \exp [-e_a(e_a + 0.40)].$$

$$0.89 = 0.74 / Q_a \exp [0.40(0.40 - e_a)].$$

$$0.58 * 0.89 = \exp - (e_a - 0.40)^2.$$

$$\ln (0.58 * 0.89) = - (e_a - 0.40)^2$$

$$\sqrt{0.66} = e_a - 0.40$$

$$e_a = 1.21$$

$$0.89 = 0.74 / Q_a \exp [-0.40(0.40 - e_a)].$$

$$Q_a = 0.74 / 0.89 \exp [-0.40(0.40 - 1.21)]$$

$$Q_a = 1.39$$

Les paramètres e, Q du monomère 4-VP

$$e = 1.21$$

$$Q = 1.39$$