

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE TLEMCCEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de

MAGISTER EN PHYSIQUE

OPTION : PHYSIQUE DES POLYMERES

Par

Melle Leïla YAKOUBI

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT
INTERACTIF DE POLYMERES EN SOLUTION :
CAS DES OLIGOMERES LINEAIRES ET CYCLIQUES**

Soutenue publiquement en Mai 2002 devant le jury composé de :

Président

Nasr Eddine Chabane Sari, professeur à l'université de Tlemcen

Directeur de thèse

Smaïn Khaldi, maître de conférences à l'université de Tlemcen

Examineurs

Amina Negadi, maître de conférences à l'université de Tlemcen

Tayeb Benouaz, maître de conférences à l'université de Tlemcen

Lahcène Mechernène, maître de conférences à l'université de Tlemcen

Abdelhamid Bensafi, chargé de cours à l'université de Tlemcen

-2002-

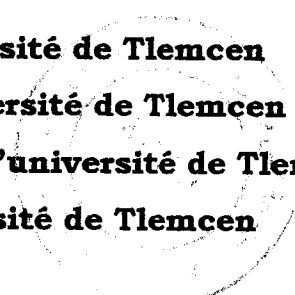
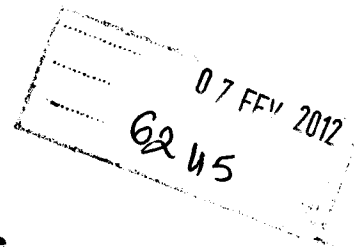


Table des Matières

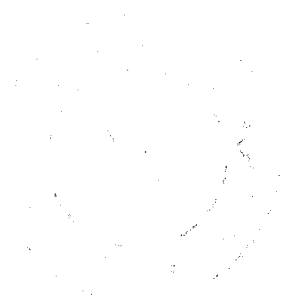
Introduction générale.....	1
Références.....	6
1. Concepts Généraux.....	7
1.1 Bref aperçu de la structure des polymères.....	7
1.2 Modèle de champ moyen.....	10
1.3 Paramètre d'intercation.....	14
1.4 Entropie de mélange.....	15
1.5 Potentiel chimique.....	16
1.6 Activité.....	17
1.7 Configuration dans les chaînes macromoléculaires.....	19
1.8 Conformation des chaînes macromoléculaires.....	19
Références.....	20
2. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	21
2.1 Modèles Théoriques.....	22
2.1.1 Cas des oligomères linéaires.....	22
2.1.2 Cas des oligomères cycliques.....	23
2.2 Pression de vapeur des solvants purs.....	25
2.3 Effets de la structure de l'oligomère sur $\Delta P = f(\phi_2)$	26
2.3.1 Oligo(ester de méthylène) en présence du p-dioxane.....	26
2.3.2 Oligo(ester de méthylène) en présence du chloroforme.....	28
2.4 Effets de la structure de l'oligomère sur $\Delta P = f(T)$	31
2.4.1 Oligo(ester de méthylène) en présence du p-dioxane.....	31
2.4.2 Oligo(ester de méthylène) en présence du chloroforme.....	33
2.5 Effets de l'architecture de l'oligomère sur le paramètre χ	36
2.5.1 Effets de l'architecture sur $\chi(\phi_2)$ en présence du p-dioxane.....	37



2.5.2 Effets de l'architecture sur $\chi(\phi_2)$ en présence du chloroforme.....	39
2.5.3 Ecart de $\chi_{cyc}(\phi_2)$ par rapport à $\chi_{lin}(\phi_2)$	41
2.5.4 Effets de l'architecture sur $\chi(T)$ en présence du p-dioxane.....	43
2.5.5 Effets de l'architecture sur $\chi(T)$ en présence du chloroforme.....	45
2.5.6 Ecart de $\chi_{cyc}(T)$ par rapport à $\chi_{lin}(T)$	47
2.5.7 Contributions enthalpique et entropique.....	50
2.5.7.1 Contribution enthalpique χ_H	50
2.5.7.2 Contribution entropique χ_s	53
Références.....	55

Conclusions et Perspectives.....	56
Conclusions.....	56
Perspectives.....	59

Annexe.....	60
Annexe 1.....	60
Annexe 2.....	67
Annexe 3.....	74
Annexe 4.....	75



INTRODUCTION GENERALE

Motivation

L'un des buts essentiels de la science des matériaux est de rassembler l'ensemble des connaissances nécessaires à la détermination et au choix du matériau le mieux adapté à une application technologique donnée. En pratique, cette tâche consiste, essentiellement, à établir les relations qui existent entre la structure et les propriétés de ce matériau¹. Les propriétés physico-chimiques qui ont le plus d'intérêt et qui sont relativement faciles à atteindre sans provoquer d'altération sensible des substances étudiées sont les propriétés thermodynamiques. En d'autres termes, celles dont l'intervention influence le comportement moléculaire thermique. L'intérêt fondamental de la connaissance des propriétés moléculaires est de permettre l'établissement de théories réalistes et cohérentes susceptibles de décrire, avec le plus de fidélité possible, les phénomènes observables. L'explication d'un processus, quelque soit le domaine étudié, fait toujours appel à de nombreuses propriétés de la matière. Cependant, on n'observe jamais directement une propriété particulière d'un matériau à l'échelle moléculaire, mais les conséquences de cette propriété sur le déroulement des phénomènes observables à l'état macroscopique.

Dans le présent travail nous avons choisi de traiter un sujet se rapportant à l'étude comparative des comportements interactifs des oligomères² linéaires et de leurs homologues cycliques en présence de solvant. Notre intérêt pour un tel sujet est suscité par le fait que, dans ce domaine et au stade actuel de la recherche scientifique, les travaux réalisés en thermodynamique des polymères cycliques en solution et, en particulier, ceux se rapportant à la famille des oligomères, demeurent assez rares. Rappelons, toutefois, que la théorie de Guggenheim³, qui constitue l'une des rares exceptions, traite l'un des aspects théoriques les plus importants de la thermodynamique statistique des polymères cycliques. L'influence de l'architecture de la chaîne de polymère ainsi que la nature du solvant ont une influence importante sur le paramètre d'interaction du système polymère/solvant, et essentielle



sur l'entropie du mélange d'un tel système thermodynamique.

Les progrès réalisés, à ce jour, dans la connaissance des chaînes macromoléculaires ont permis l'élaboration progressive de méthodes fiables d'étude systématique de ces différentes propriétés. La mise au point d'appareils et de modes d'utilisation spécifiquement adaptés à ces méthodes d'étude ont permis de développer des techniques souvent fort ingénieuses et susceptibles de susciter suffisamment d'intérêt chez de nombreux chercheurs.

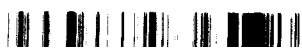
Position du problème

En nous appuyant sur des résultats expérimentaux donnant les pressions de vapeurs obtenues par J. Léonard et al.⁴ dans le cas des deux systèmes oligomère cyclique/solvant et oligomère linéaire/solvant, nous examinons les effets d'architecture de la chaîne d'oligomère sur les variations du paramètre χ d'interaction oligomère/solvant, lorsque la concentration du soluté, son poids moléculaire et la température de ce système varient séparément. A cet effet, nous appliquons une nouvelle méthode d'estimation du nombre de segments des oligomères cycliques⁴.

Dans une première étape, nous déterminons, pour les solutions d'oligomères linéaires, le paramètre d'interaction χ_{LIN} à partir de l'expression donnant la variation du potentiel chimique du solvant $\Delta\mu_1$ en fonction de son activité a_1 dans de telles solutions. Le paramètre χ_{LIN} est ensuite exprimé en fonction des pressions de vapeur P de la solution et P^\oplus du solvant pur.

Dans une deuxième étape, nous déterminons, pour des solutions d'oligomères cycliques, le paramètre d'interaction χ_{CYC} à partir de l'expression de l'énergie libre de Léonard⁵ moyennant la fonction S_x caractérisant la flexibilité intrinsèque de cet oligomère.

Dans une troisième et dernière étape, nous réalisons l'étude comparative du comportement interactif de l'oligo (ester de méthylène) linéaire et cyclique, lorsque la concentration du soluté, son poids moléculaire et la température de ce système varient séparément. A cet effet nous décomposons les paramètres d'interaction χ_{LIN} et



χ_{CYC} en deux contributions : une contribution enthalpique χ_{H} et une contribution entropique χ_{S} ⁶. Pour terminer, nous tirons les conclusions qui s'imposent.

Bref aperçu de la bibliographie

A ce jour, et, à l'exception de la théorie de Guggenheim³, les travaux de thermodynamique statistique réalisés sur les polymères cycliques en solution sont assez rares. Cependant dans cette théorie les expressions sont données seulement pour les cycles trigonaux et tétraonaux et se limite au calcul des fonctions thermodynamiques pour des mélanges contenant des molécules cycliques de Cyclohexane et de Benzène⁷.

En 1962, Bloomfield et Zimm⁸ a établi pleinement que, suite à des travaux réalisés par Fiers et Sinsheimer, l'acide désoxyribonucléique ADN existe souvent dans la nature sous sa forme cyclique. Compte tenu du rôle clef de l'ADN dans l'organisation des cellules vivantes, la connaissance de son comportement de phase et de sa conformation en solution et à l'état de bulk est d'une importance primordiale dans la compréhension de plusieurs phénomènes en génétique.

La cyclodextrine peut être aussi intéressante du fait de sa forme cyclique. Cette molécule a fait l'objet de nombreuses études et présente plusieurs applications dans divers processus technologiques comme la fabrication de produits pharmaceutiques et de cosmétiques ainsi que plusieurs autres aspects intéressants dans la société moderne (agriculture, etc...). Des études fondamentales sur les propriétés physiques des polymères peuvent être utilement entreprises en l'absence des effets de bouts de chaîne. Ces dernières années, de nombreux travaux ont été effectués sur les propriétés thermodynamiques et structurales des homopolymères cycliques.^{9,10}

Les études sur l'orientation et les propriétés des mélanges polymères portent essentiellement sur des macromolécules linéaires, mais on ignore tout ce qui se rapporte aux polymères cycliques⁹. De fait, nos connaissances sur la synthèse et les propriétés de ces composés, et à plus forte raison leurs mélanges, sont très limitées. Très peu sont synthétisés par voie directe et on les retrouve plutôt en même temps que se forment des polymères linéaires au cours de certains types de polymérisation. Dans un premier temps, il faut donc procéder à l'étude des mécanismes, de la



cinétique et de la thermodynamique de formation des polymères cycliques, puis à la caractérisation de ces nouveaux matériaux, en solution et à l'état solide. Une bonne connaissance de ces matériaux est un préalable essentiel avant toute étude de leurs mélanges avec les polymères linéaires.

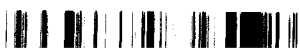
De façon spécifique, on cherche à identifier les paramètres structuraux, cinétiques et thermodynamiques menant à la formation de polymères cycliques pour des systèmes de polymérisation par condensation, par voie ionique et par métathèse. Ces études se font également par comparaison avec la formation des polymères linéaires. Les composés obtenus sont caractérisés à l'aide des méthodes analytiques et physico-chimiques en usage dans le domaine.

Les études de polymérisation se complètent par l'étude des propriétés de monomères, de polymères linéaires ou cycliques, en solution et à l'état solide, en vue de leur utilisation dans les mélanges.

Récemment, les fonctions thermodynamiques des mélanges contenant des polymères cycliques ont été déterminées par Léonard, ^{5, 9} en utilisant le modèle du réseau. Une fois, le modèle défini, le traitement général du problème suivant la théorie de Flory Huiggins⁶ est appliqué à des mélanges de polymères linéaires. L'approximation de Flory-Huggins conduit à des expressions simples qui, en dépit de certaines insuffisances, reste la plus intéressante ; elle est encore largement utilisée. Il a été montré⁵ qu'avec le même type d'approche, des expressions simples peuvent être aussi obtenues pour des polymères cycliques en solution.

En 1995, Léonard¹¹ a comparé les propriétés de volume du poly (ester de méthylène) (oligomère cyclique) en solution avec celles de son homologue linéaire. Un comportement différent a été observé entre les deux types d'oligomères en présence d'un solvant donné. Ceci est attribué à une différence importante entre les interactions intermoléculaires et à l'effet de volume libre, résultant des configurations linéaires et cycliques de ces oligomères.

En 1996, Léonard et ses collaborateurs ont réalisé une étude comparative du comportement interactif pour les deux types d'oligomères, ils ont observé que ces différences sont d'origine entropique¹².



Cette thèse se subdivise en deux parties :

La première partie, constituée du seul chapitre 1, renferme une présentation des concepts scientifiques que nous avons utilisés dans la suite de notre travail. Dans ce chapitre 1, nous rappelons certaines notions sur les architectures linéaire et cyclique des polymères, le paramètre d'interaction, les contributions enthalpique et entropique, l'entropie de mélange, le potentiel chimique et l'activité d'un solvant. Dans cette partie, nous ne présentons aucun résultat nouveau; cependant, de tels rappels sont donnés en début de thèse, pour permettre au lecteur de retrouver leur sens et de situer leur utilisation dans la suite de notre travail.

La seconde partie, constitue notre travail personnel. nous y rapportons les résultats que nous avons obtenus ainsi que leurs discussions. Ces résultats concernent les variations des paramètres d'interaction χ_{LIN} et χ_{CYC} , la contribution enthalpique χ_H , la contribution entropique χ_S et la pression de vapeur différentielle ΔP lorsque la fraction volumique ϕ_2 du soluté, son poids moléculaire et la température du mélange varient séparément. Nous donnons, également, une interprétation de ces résultats et procédons par la suite à une étude comparative du comportement interactif des oligomères linéaires et de leurs homologues cycliques en présence d'un solvant donné.



Références bibliographiques

1. Oudet C., *Polymères*, Structure et propriétés, Edition Masson, 1994.
2. Léonard et al. *J. Polym. Sci : Part B: Polym. Phys.* 2000, 38, 443-455.
3. Guggenheim, E. A. *Mixtures*; Oxford University Press: London, 1952, Chapter 10.
4. Léonard, J. *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 4346.
5. XU, R.; Léonard, J.; BUI V. T., Thermodynamics of solutions of cyclic Polyméthylène Ester oligomers in p-Dioxane and Chloroform, *J. Polym. Sci.* 1999.
6. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry* ; Cornell University Press : Ithaca, 1953.
7. Brzostowski, W. ; Magiera, B. *Bull Pol Acad Sci* 1964, 12.
8. Bloomfield, V. ; Vilgis, B. H. *Chem. Phys.* 1966, 44, 315.
9. Léonard, J. *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 4346 ; See also *J. Polym. Sci. ; Part B. Polym. Phys.* 1993, 31, 1495.
10. Marko, J. F. *Macromolécules* 1993, 26, 1441.
11. Xu, R. ; Léonard, J. ; Bui, V. T. *J Chem. Soc. Faraday Trans* 1995, 91, 2797.
12. Xu, R. ; Léonard, J. ;Bui, V. T. *J Chem Eng Data* 1996, 41, 681.



Chapitre 1 :

Concepts Généraux

Dans ce chapitre, nous présentons quelques concepts scientifiques essentiels. Ces concepts sont utilisés dans le chapitre deux qui traite de nos résultats et de leurs discussions. Ils constituent un support théorique pour ce travail. Les notions scientifiques que nous rapportons dans ce chapitre sont déjà connues; cependant, nous sommes persuadés que leur rappel facilitera, la lecture, la compréhension et l'éventuelle exploitation du présent mémoire.

1.1 Bref aperçu de la structure des polymères

Il existe autant de modes de classification des polymères que de critères ou de propriétés retenues pour les caractériser, ainsi parmi les polymères¹ les plus courants on peut retenir, entre autres, et selon la structure des chaînes:

Les polymères linéaires

Les polymères linéaires sont les corps composés constitués de molécules linéaires, c'est-à-dire de molécules dans lesquelles chaque monomère, à l'exception des groupements terminaux, est lié seulement à deux monomères voisins. Les molécules linéaires sont appelées également chaînes polymères et possèdent comme propriétés remarquables la souplesse et / ou l'élasticité ; ils représentent environ 70% des polymères fabriqués actuellement dans le monde. Ces chaînes macromoléculaires sont représentées entre beaucoup d'autres, par les polyvinylyes, les polyamides, les polyesters, la cellulose et les protéines. Bien souvent, la structure de ce type de polymère n'est pas strictement linéaire et comporte un nombre plus ou moins grand de ramifications ; on parle, alors, de polymère ramifiés.

Les polymères cycliques

L'effet de la cyclisation sur la taille et la forme des polymères en solution a suscité l'intérêt des chercheurs depuis plus de cinquante ans. Les aspects théoriques de ce problème ont déjà été examinés par stockmayer, bloomfield, et Zimm, ² Casassa³ et plusieurs autres auteurs. Les polymères cycliques s'avèrent de bons modèles pour des macromolécules exemptes des effets indésirables des bouts de chaîne. La



différence de comportement observé chez les polymères cycliques par rapport à leurs homologues linéaires a fait l'objet de travaux de recherche depuis de nombreuses années^{4, 5}. Les résultats expérimentaux, ceux obtenus par les modèles analytiques et par simulation numérique ont révélé que les polymères cycliques diffèrent substantiellement de leurs homologues linéaires.

Les polymères cycliques existent à l'état naturel ADN et peuvent être aussi obtenus par synthèse grâce à des réactions de cyclisation. Les recherches menées dans ce domaine ont montré que la probabilité de formation d'un composé cyclique est déterminée par les dimensions du cycle susceptible de se former ; on peut citer, par exemple, le cas des ω -hydroxyacides $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ qui peuvent donner des polyesters ou des lactones, si le cycle susceptible de se former contient cinq atomes, il se formera exclusivement. S'il contient six ou sept atomes, il y aura formation simultanée de polymère linéaire et de composé cyclique. L'intérêt pour les polymères cycliques a été suscité aussi bien en recherche fondamentale qu'appliquée. Comparée à celle des mélanges de chaînes linéaires, la compatibilité accrue des mélanges d'homopolymères cycliques les rend plus intéressants dans un bon nombre d'applications. D'un point de vue théorique, les macromolécules cycliques constituent des polymères modèles où les effets des bouts de chaîne sont nuls.

On peut citer quelques directions ultérieures possibles que peut prendre la chimie des polymères cycliques par les exemples suivants :

- Lorsque des polymères cycliques sont utilisés comme monomères dans les polymérisations d'ouverture cyclique, il devient possible de préparer des polymères linéaires de masse molaire élevée; ceci a été déjà réalisé dans les systèmes de polysiloxane^{6, 7} et de polycarbonate^{8, 9}.
- Les polymères cycliques n'ont pas de groupes terminaux; ils peuvent de ce fait présenter dans certains cas, des avantages considérables.
- Les polymères cycliques peuvent être utilisés pour vérifier les théories établies pour les polymères synthétiques, telles que la théorie de la viscosité à l'état fondu^{10, 11} et celle de la température de transition vitreuse.^{12, 13}
- Pour modifier les structures moléculaires des matériaux on utilise parfois les polymères cycliques au lieu des polymères linéaires. On remplace, ainsi, les



chaînes longues par des macro-cycliques.¹⁴

oligomères

Ce sont des substances composées d'un nombre limité d'unités constitutives liées les unes aux autres de façon répétitive. Les oligomères sont des polymères avec des chaînes courtes. Les propriétés physiques des oligomères varient par addition ou suppression d'une ou de plusieurs unités constitutives aux macromolécules le composant. Ils sont caractérisés par une masse moléculaire comprise entre 1000 et 5000g/mole. En général, le stade des oligomères télomères n'est dépassé que pour des valeurs du degré de polymérisation N supérieurs à 30 ou 50; c'est ce qui est illustré par la courbe suivante:

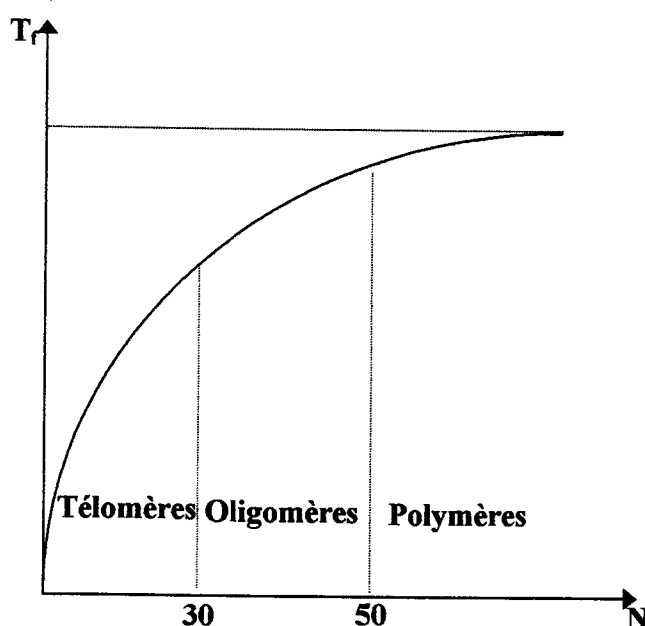


Figure 1: Evolution de la température de fusion de séries d'hydrocarbures en fonction du degré de polymérisation¹.

Remarque

Les macromolécules constituées d'un seul type de molécules monomères sont appelées homopolymères. Lorsque les unités de répétition d'un polymère sont identiques et s'enchaînent de façon régulière, on dit que l'homopolymère est régulier. Si la régioélectivité, c'est à dire la localisation des liens de valence sur chaque unité monomère, n'est pas respectée, on dit que l'homopolymère est



irrégulier. Lorsqu'un système macromoléculaire est formé à partir de différents types de molécules monomères, il est appelé copolymère. Si A et B sont deux unités structurales différentes, elles peuvent être enchaînées de différentes façon pour former des macromolécules.

1.2 Modèle de champ moyen

Dans le cas d'une solution où la concentration prend des valeurs intermédiaires entre celle du dilué et celle du concentré (fondu). Il est possible de représenter les chaînes du polymère comme une marche aléatoire sur un réseau où chaque site du réseau sera occupé soit par un monomère, soit par une molécule de solvant (figure 2). On est amené à supposer qu'une chaîne de polymère peut être décomposée en x segments de volume égal au volume d'une molécule de solvant. Dans ce cas une molécule de solvant et un segment adjacent peuvent s'interchanger dans le réseau. Cette interversion locale impose naturellement une certaine flexibilité de la chaîne de polymère au niveau de chacun de ses segments.

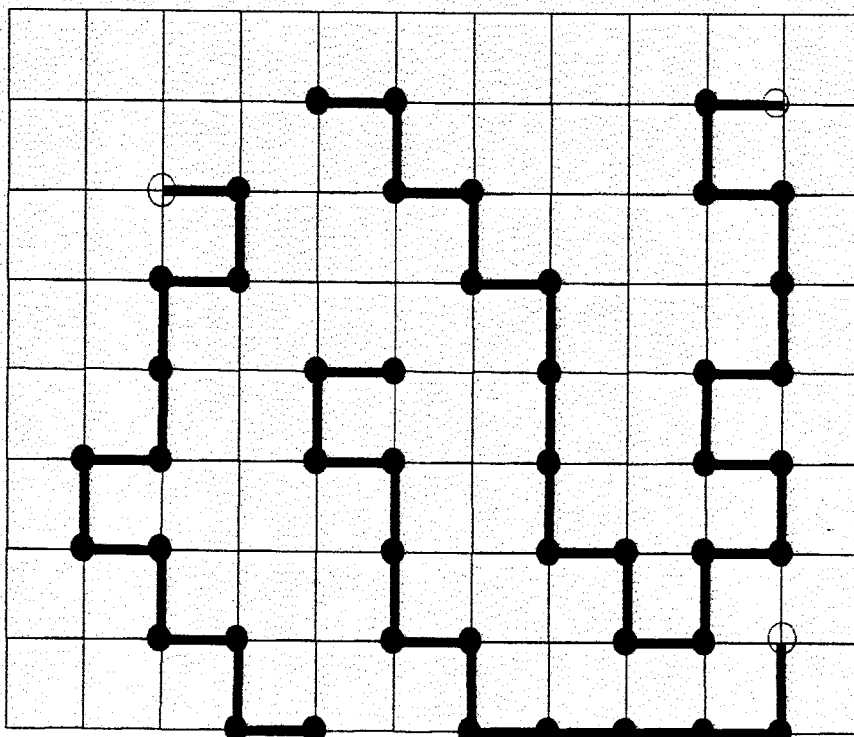
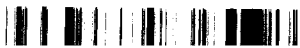


Figure 2: Représentation de chaînes de polymère sur un réseau.



Soit ϕ_2 la fraction des sites occupés par les monomères. La relation entre ϕ et la concentration C (nombre de monomères par cm^3) s'écrit comme suit:

$$\phi_2 = C a^3 \quad (1.1)$$

où a^3 : est le volume d'une cellule du réseau cubique.

L'énergie libre F comprend deux termes: l'un entropique décrivant le nombre des arrangements des chaînes qui peuvent exister sur le réseau, et cela pour un ϕ donné, et l'autre énergétique décrivant les interactions entre les molécules adjacentes. Dans l'approximation du champ moyen, l'entropie s'écrit comme:

$$-S_{\text{site}} = \frac{\phi_2}{N} \ln \frac{\phi_2}{N} + (1 - \phi_2) \ln(1 - \phi_2) \quad (1.2)$$

où

N : le degré de polymérisation de la chaîne de polymère.

ϕ_2 : la fraction volumique de l'oligomère.

$1 - \phi_2$: la fraction volumique du solvant.

ϕ_2/N : concentration des chaînes.

Le premier terme est relié à l'entropie translationnelle de la chaîne.

Le deuxième terme décrit l'entropie translationnelle des molécules de solvant, de fraction volumique $(1 - \phi_2)$. Au lieu de considérer l'entropie totale $S(\phi_2)$, il est souvent plus commode d'utiliser l'entropie du mélange $S_M(\phi_2)$ définie par l'expression :

$$S_M(\phi_2) = S(\phi_2) - \phi_2 S(1) - (1 - \phi_2) S(0) \quad (1.3)$$

Cette équation permet d'éliminer le terme $(\phi_2/N) \ln(\phi_2/N)$ (linéaire en ϕ_2)

Le terme d'énergie E contient en général, trois termes décrivant ^{16, 17}:

- une interaction monomère - monomère, d'énergie ϵ_{22} .

- une interaction monomère - solvant, d'énergie ϵ_{12} .

- une interaction solvant - solvant, d'énergie ϵ_{11} .



On peut écrire:

$$\frac{E_M / \text{Site}}{K_B T} = \frac{1}{2} \chi_{22} \phi_2^2 + \frac{1}{2} \chi_{11} (1 - \phi_2) \quad (1.4)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} (\chi_{22} + \chi_{11} - 2\chi_{12}) \phi_2^2 + (\chi_{22} - \chi_{11}) \phi_2 + \frac{1}{2} \chi_{11} \\ &= \chi \phi_2 (1 - \phi_2) + \text{constante linéaire en } \phi_2 \end{aligned}$$

avec:

$$\chi = \chi_{12} - \frac{1}{2} (\chi_{22} + \chi_{11}) \quad (1.5)$$

où χ : est le paramètre d'interaction de Flory (sans dimension) et qui dépend de plusieurs paramètres comme par exemple la température et la pression. Lorsque le polymère et le solvant sont de même nature chimique, $\chi=0$ et le solvant est qualifié d'athermique parce que la température n'a aucun effet sur la structure. Les solvants athermiques sont de bons solvant avec $\chi=0$ (les interactions entre les monomères et les molécules de solvant sont identiques).

En général, χ est positif, car les interactions (22, 12, 11) sont principalement les interactions de Van Der Waals. Ces interactions sont proportionnelles au produit des polarisabilités des différentes molécules qui sont données par :

$$\chi_{22} = -K \alpha_2^2 \quad (1.6)$$

$$\chi_{11} = -K \alpha_1^2 \quad (1.7)$$

$$\chi_{12} = -K \alpha_1 \alpha_2 \quad (1.8)$$



χ_{22} : représente le paramètre d'interaction monomère - monomère

χ_{12} : représente le paramètre d'interaction solvant - monomère.

χ_{11} : représente le paramètre d'interaction solvant - solvant.

où:

$k > 0$ (interactions de Van Der Waals étant attractives). Dans ces conditions on peut écrire:

$$\chi = \frac{K}{2} (\alpha_1 - \alpha_2)^2 > 0 \quad (1.9)$$

Ayant introduit le paramètre d'interaction de Flory χ , il est possible de calculer la variation d'énergie libre par site du réseau due à la mise en solution du polymère d'une manière générale:

$$\Delta F = \Delta E - T \Delta S \quad (1.10)$$

ΔE : représente l'énergie de mélange égale à la variation d'énergie $\Delta \epsilon$ associée à la formation d'un contact monomère-solvant multipliée par la fraction de sites où ce produit un tel contact.

$$\Delta \epsilon = \epsilon_{12} - \frac{1}{2} (\epsilon_{22} + \epsilon_{11}) \quad (1.11)$$

L'hypothèse du champ moyen suppose, en général, une telle fraction est égale à la fraction de sites occupés par le solvant que multiplie la fraction de sites occupés par le polymère. Ce qui revient à négliger les corrélations de position dans la solution. L'énergie libre totale peut, alors, s'écrire:

$$\frac{F_M / \text{Site}}{K_B T} = \frac{\phi_2}{N} \ln \phi_2 + (1 - \phi_2) \ln (1 - \phi_2) + \chi \phi_2 (1 - \phi_2) \quad (1.12)$$



Cette théorie constitue une bonne approche des systèmes polymère/solvant, puisqu'il est possible de prévoir, dans ses grandes lignes, les comportements macroscopiques de ces systèmes d'une part et d'autre part elle demeure un bon outil pour étudier et comprendre les propriétés des polymères en solution. Elle nous permet d'interpréter qualitativement la quasi-totalité du phénomène observé en exploitant les données obtenues par les méthodes d'étude physico-chimique des solutions macromoléculaires (osmométrie, diffusion de la lumière,...etc.).^{15, 16}

Cependant elle donne une mauvaise approximation de l'énergie libre d'une solution diluée, car elle néglige les corrélations de position entre monomères. En effet, la concentration en polymère n'est pas constante dans tous le volume de la solution mais concentrée dans des petites sphères occupées par les molécules, d'où, l'intérêt d'un tel modèle qui est réel lorsqu'il est appliqué localement ou lorsqu'il est adapté au cas des polymères fondus.^{15,16}

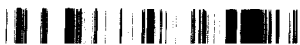
1.3 Paramètre d'interaction

Contributions entropique et enthalpique

Dans le cas général d'une solution macromoléculaire réelle pour laquelle l'enthalpie de mélange ΔH_M prend des valeurs notables, ou lorsque les constituants du mélange sont très polaires, le concept de solution macromoléculaire régulière n'est plus valable. Il est, en effet impossible d'identifier pour une telle solution, l'entropie configurationnelle ΔS_C avec son entropie de mélange ΔS_M . Guggenheim¹⁷ a, cependant, remarqué la possibilité de tenir compte de la participation d'un terme énergétique à l'entropie de mélange en considérant l'énergie d'échange $\Delta \varepsilon_{12}$ comme une enthalpie libre élémentaire.

$$\Delta \varepsilon_{12} = (\Delta \varepsilon_{12})_H - T(\Delta \varepsilon_{12})_S \quad (1.13)$$

où $(\Delta \varepsilon_{12})_H$ et $(\Delta \varepsilon_{12})_S$ sont, respectivement, les contributions enthalpique et entropique de l'énergie d'échange. Le paramètre d'interaction du couple polymère/solvant étant défini par la relation



$$\chi_{12} = \frac{(Z-2)\Delta\varepsilon_{12}}{RT} \quad (1.14)$$

où Z : est le nombre de coordination dans le réseau de Miller.
il est possible d'écrire :

$$\chi_{12} = \frac{((Z-2)\Delta\varepsilon_{12})_H}{RT} - \frac{((Z-2)\Delta\varepsilon_{12})_S}{R} \quad (1.15)$$

De telle sorte que le produit $\chi_{12}T$ ne soit plus indépendant de la température mais fonction linéaire de celle-ci. La quantité ε_{12} demeurant globalement invariante, l'expression de l'enthalpie libre de mélange ΔG_M est conservée.

On vérifie aisément que la grandeur $\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$ conserve la même valeur, puisque

$$\chi_{12} = \frac{\partial(\chi_{12}T)}{\partial T} - \frac{(T(\partial\chi_{12}))}{\partial T} \quad (1.16)$$

Il faut noter que lorsque le produit $\chi_{12}T$ est indépendant de la température [$\partial/\partial T(\chi_{12}T)=0$ et $-T(\partial\chi_{12}/\partial T)=\chi_{12}$]. On retrouve les expressions caractéristiques des solutions macromoléculaires régulières.

1.4 Entropie de mélange

L'évaluation théorique des grandeurs ci-dessus peut être effectuée à l'aide de la thermodynamique statistique, en considérant un modèle d'arrangement moléculaire capable de décrire la distribution des différentes molécules 1 et 2 dans la solution. On peut calculer, à partir d'un tel modèle moléculaire, la variation d'entropie liée à la formation de la solution, que l'on a coutume de désigner sous le nom de variation d'entropie configurationnelle ΔS_C ; qui est donnée par la formule de Boltzmann



$$\Delta S_M = \Delta S_C = R \log \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right) \quad (1.17)$$

où

φ : représente le nombre de façons de disposer N_1 molécules de solvant et N_2 molécules de soluté dans les (N_1+N_2) cellules du réseau, soit

$$\varphi = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (1.18)$$

φ_0 : représente le nombre de complexions représentatif de l'état initial (solvant et soluté séparés) dans laquelle R est la constante des gaz parfaits ($R = k N_{AV}$), k la constante de Boltzmann et N_{AV} nombre d'avogadro).

L'entropie ainsi évaluée, à partir d'un modèle moléculaire établi au préalable afin de juger le comportement réel de la solution dans le cas général, égale l'entropie de mélange ΔS_M . Elle ne représente que la contribution provenant des différentes configurations distinctes que peut adopter la solution.

1.5 Potentiel chimique

L'état d'équilibre et l'évolution d'un système donné, à température et pression constantes, sont définis généralement à partir de la fonction enthalpie libre de mélange ΔG_M ou fonction de Gibbs

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (1.19)$$

Dans laquelle ΔH_M et ΔS_M représentent respectivement la chaleur de mélange et l'entropie de mélange du système à la température absolue T .

Si ce système est constitué par une solution liquide de plusieurs composants 1, 2, ..., i , représentés par leurs nombres de moles n_1, n_2, \dots, n_i , il est nécessaire de



caractériser chacun de ces composants par des grandeurs molaires partielles

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.20)$$

La grandeur molaire partielle la plus importante ¹⁸ est incontestablement l'enthalpie libre molaire partielle de mélange d'un constituant i donné $\Delta\bar{G}_i$, plus couramment appelée potentiel chimique de mélange. En effet cette grandeur intervient directement dans les conditions d'équilibre d'un constituant i entre, par exemple, deux phases A et B ($\Delta\mu_i^A = \Delta\mu_i^B$) mais également dans le transport de matière de phase A à la phase B ($\Delta\mu_i^A > \Delta\mu_i^B$), défini par:

$$\Delta\bar{G}_i = \left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \Delta\mu_i \quad (1.21)$$

avec

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^\oplus \quad (1.22)$$

où μ_i et μ_i^\oplus : représentent respectivement le potentiel chimique du constituant i dans la solution, et celui à l'état liquide pur, pris comme état standard. Dans le cas d'un mélange liquide binaire, c'est-à-dire d'une solution d'un soluté 2 dans un solvant 1, il est commode de considérer, non pas l'enthalpie libre totale G de la solution mais la variation d'enthalpie libre liée à la formation de cette solution; que l'on appelle enthalpie libre de mélange ΔG_M .

1.6 L'activité

Pour décrire une solution réelle on est amené à introduire une grandeur d'écart aux solutions idéales appelées activité qui est défini par:



$$d\mu_i = R T d \ln a_i \quad (1.23a)$$

où

$$a_i = a_i (T, P, X_1, \dots, X_{k-1}) \quad (1.23b)$$

En intégrant l'expression différentielle de μ_i entre un état de référence et l'état actuel des constituants, les deux états étant pris dans les mêmes conditions de température et de pression, nous obtenons

$$\mu_i - \mu_i^- = R T \ln \frac{a_i}{a_i^-} \quad (1.24)$$

il est à souligner que a_i dépend du choix de l'état de référence appelé état standard. L'activité à l'état standard d'un constituant i donné est prise conventionnellement égale à 1 ($a_i^- = 1$).

Il vient:

$$\Delta\mu_i = R T \ln a_i \quad (1.25)$$

On définit le coefficient d'activité d'un constituant i donné étant, alors, donné par :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{X_i} \quad (1.26)$$

où :

X_i : La fraction molaire du constituant i donné.

γ_i : Coefficient d'activité du constituant i donné.

a_i : L'activité du constituant i donné.

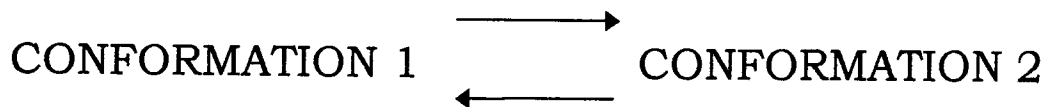


1.7 Configuration dans les chaînes macromoléculaires

Le squelette des chaînes macromoléculaires possède un grand nombre de liaisons σ (c'est à dire des liaisons simples). Ces liaisons de par leur symétrie, permettent la rotation des groupements moléculaires contrairement aux liaisons Π . Une même macromolécule peut donc prendre différentes configurations. Le terme configuration est employé pour designer les différents arrangements spatiaux que peuvent présenter les molécules, en liaison avec la géométrie des atomes qui les constituent. Contrairement aux conformations le passage d'une configuration à une autre nécessite la rupture d'une ou de plusieurs liaisons atomiques; ce passage n'est donc pas réversible. La configuration d'une macromolécule est, en fait, associée au procédé de polymérisation. Les isomères de configuration ont même composition chimique mais différent par leur formule ou la nature des liaisons entre atomes. On ne peut passer spontanément d'une formule à l'autre.

1.8 Conformation des chaînes macromoléculaires

Le terme conformation est utilisé pour designer tous ces arrangements spatiaux causés par la seule rotation autour de la liaison σ , la macromolécule gardant son intégrité totale(il n'y a pas de modifications des liaisons). De ce fait le passage d'une conformation à une autre est complètement réversible. Dans le cas où il n'y a qu'une faible différence d'énergie potentielle entre les différentes conformations, on dit que la chaîne à une conformation statistique car dans cet état l'échantillon ne peut être décrit que par des valeurs moyennes résultant d'un calcul statistique c'est-à-dire qu'il y' aura donc autant de fonctions de distributions que de modèles imaginés pour les calculs et de paramètres qu'ils incluent¹.



Références bibliographiques

1. Medkour, M.; *POLYMERES tome1*, OPU, Alger, 1982.
2. Casassa, E. F. *J. Polym. Sci. Part A* 1965, 3, 604.
3. Blommfield, V.; Zimm, B. H. *Chem. Phys.* 1966, 44, 315.
4. Buchard, W. *Cyclic Polymers*, Edited by Semlyen, J. A., Elsevier, London, 1986.
5. Hadziannou, G.; Cotts, P. M.; ten Brike, G.; Han, C. C.; Lutz, P.; Strazielle, C.; Remp, P.; Kovacs, A. J. *Macromolécules* 1987, 20, 493.
6. Bannister D. J. and Semlyen J. A., *Polymer* 1981, 22,377.
7. Clarson S. J. and Semlyen J. A., *Polymer* 1986, 27, 91.
8. Brunelle D. J. and Shannon T. G., *Macromolecules*, 24, 3035, 1991.
9. Stinson S., *Chem. Eng. News*, September, 18, 1989.
10. Doi M. and Edwards S. F., *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, Oxford, 1986.
11. Orrah D. J., Semlyen J. A. and Ross-Murhy S. B., *Polymer* 1988, 29, 1452.
12. Clarson S. J., Dodgson K. and Semlyen J. A., *Polymer* 1985, 26, 930.
13. Di Marzio E. A. and Guttman C. M., *Macromolecules* 1987, 20, 1403.
14. Richards R. D. C., Hawthorne W. D., Hill J. S., White M. S., Lacey D., Semlyen, J. A.; Gray G. W. and Kendrick T. C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 95.
15. Flory, P. J. ; *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953.
16. Roby, F.; thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1992.
17. Guggenheim E. A., *Trans. Faraday Soc.* 1948, 44, 1007.
18. Champetier, G.; *Chimie macromoléculaire II*, Hermann, Paris, 1972.



Chapitre 2 :

Résultats et Discussions



2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre représente notre contribution personnelle. Nous y réalisons une étude comparative, théorique du comportement interactif de l'oligo(ester de méthylène) cyclique et de son précurseur linéaire. Nous nous appuyons, pour ce faire, sur des résultats expérimentaux obtenus récemment par J. Léonard et ses collaborateurs¹ de l'université de LAVAL au Québec. Nous examinons, à cette occasion, les effets d'architecture de la chaîne d'oligomère sur les variations du paramètre χ d'interaction oligomère/solvant, lorsque la concentration du soluté, son poids moléculaire et la température de ce système varient séparément. La présente étude a été effectuée sur les solutions de deux oligomères de même nature chimique et d'architectures différentes (linéaire et cyclique) en présence successivement, de deux solvants, le p-dioxane et le chloroforme.

Dans une première étape, nous maintenons la température du système oligomère/solvant égale à la température ambiante $T= 298\text{K}$ et faisons varier la concentration du soluté de 0 à 0.8g/mole. Nous comparons les variations du paramètre d'interaction χ_{LIN} (oligomère linéaire/solvant) à celles du paramètre d'interaction χ_{CYC} (oligomère cyclique/solvant) lorsque la concentration de soluté varie dans l'intervalle de 0.2 à 0.8g/mole . Nous examinons, également, les écarts de variation de χ_{CYC} par rapport à celles de χ_{LIN} , pour les poids moléculaires $N=10$, $N=20$ et une température du système $T= 298\text{K}$.

Dans une deuxième étape, nous fixons la concentration de soluté à une valeur moyenne $\phi_m=0.4\text{g/mole}$ et faisons varier la température du système oligomère/solvant de $T= 298\text{K}$ à $T= 313\text{K}$. Nous considérons, à cet effet, chaque paramètre d'interaction comme étant la somme d'une contribution enthalpique χ_H et d'une contribution entropique χ_s . Nous examinons, les écarts de variation du paramètre χ_{CYC} par rapport à χ_{LIN} , pour des poids moléculaires $N=10$ et $N=20$. Dans les mêmes conditions, nous comparons les variations des paramètres enthalpique χ_H et entropique χ_s , en fonction de la température du système pour des architectures linéaire et cyclique.



2.1 Modèles Théoriques

2.1.1 Cas des oligomères linéaires

Dans le cas des polymères linéaires en solution, le paramètre d'interaction χ_{LIN} est rattaché au potentiel chimique de mélange du solvant $\Delta\mu_1$, par la relation² :

$$\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^\ominus = R T \left[\ln(1-\phi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \phi_2 + \chi_{LIN} \phi_2^2 \right] \quad (2.1)$$

où ϕ_2 représente la fraction volumique de l'oligomère, calculée en utilisant les fractions molaires X_1 et X_2 et les volumes molaires partiels \bar{v}_1 et \bar{v}_2 des deux constituants, en présence, à l'aide de la relation (2.2) :

$$\phi_2 = \frac{X_2 \bar{v}_2}{X_1 \bar{v}_1 + X_2 \bar{v}_2} \quad (2.2)$$

dans laquelle R , T , x représentent respectivement la constante universelle des gaz parfaits, la température absolue et le rapport du volume molaire partiel \bar{v}_2 du soluté à celui du solvant \bar{v}_1 . Le potentiel chimique de mélange du solvant, quant à lui, peut être obtenu à partir des données de pression de vapeur. Par suite, le paramètre d'interaction χ_{LIN} s'obtient par la combinaison des équations (2.1) et (2.2). Les deux oligomères utilisés étant non volatils, leurs pressions de vapeur à température ambiante T_a étant inférieures aux incertitudes estimées expérimentalement, le potentiel chimique de mélange du solvant est exprimé directement en fonction de l'activité de celui-ci par la relation (2.3):

$$\Delta\mu_1 = R T [\ln a_1] \quad (2.3)$$

la quantité a_1 , désignant l'activité du solvant en présence de l'oligomère, est donnée par la relation³ (2.4):

$$a_1 = \left(\frac{P}{P^\ominus} \right) \exp \left[\frac{A_2 (P - P^\ominus)}{R T} \right] \quad (2.4)$$



où P et P^\oplus représentent, respectivement, les pressions de vapeur saturée de la solution et du solvant pur, A_2 , le second coefficient du viriel de la phase vapeur.

La combinaison des équations (2.1), (2.3) et (2.4) conduit à l'expression (2.5) donnant le paramètre d'interaction oligomère linéaire/solvant :

$$\chi_{LIN} = \frac{\ln\left(\frac{P}{P^\oplus}\right) + \frac{A_2(P - P^\oplus)}{RT} - \ln(1 - \phi_2) - \left(1 - \frac{1}{x}\right)\phi_2}{\phi_2^2} \quad (2.5)$$

2.1.2 Cas des oligomères cycliques

Pour établir l'expression donnant le paramètre χ_{CYC} d'interaction oligomère cyclique/solvant nous nous appuyons sur l'extension du modèle de réseau de K. H. Meyer, utilisée par Flory¹ dans le traitement des chaînes linéaires et adoptons une approche similaire à celle utilisée par Léonard et al.⁴ lors de l'établissement de l'expression de l'énergie libre de mélange dans le cas de la mise en solution de polymères cycliques flexibles:

$$\Delta G_M = RT \left[n_2 \ln \phi_2 + \left(\frac{S_x + 1}{x}\right) n_1 \ln \phi_1 + \chi_{CYC} n_1 \phi_2 \right] \quad (2.6)$$

où n_2 et n_1 représentent, respectivement, les nombres de moles de l'oligomère et du solvant; dans cette relation la fonction S_x représente la flexibilité intrinsèque du polymère cyclique et, est donnée par les expressions (2.7) et (2.8)^{5, 6}:

$$S_x = \frac{x(x-2)}{x-1} \left\{ 1 - \frac{1}{x-1} \left[\Psi\left(\frac{x^2-x-1}{x-1}\right) - \Psi\left(\frac{2x-3}{x-1}\right) \right] \right\} \quad (2.7)$$

$$S_x = \frac{x(x-2)}{x-1} \left\{ 1 - \sum_{j=0}^{x-3} \frac{1}{(x-1)j + 2x - 3} \right\} \quad (2.8)$$



où Ψ est la fonction mathématique dont les valeurs numériques peuvent être obtenues dans des tables appropriées⁷. Les valeurs de cette fonction peuvent être, aussi, déterminées à l'aide de la relation (2.8). Lorsque le nombre de segments x est suffisamment grand, l'équation (2.7) se simplifie et s'écrit comme suit:

$$S_x = (x-1) \left[1 - \left(\frac{1}{x-1} \right) \right] [\Psi(x) - \Psi(2)] \quad (2.9)$$

En tenant compte du fait que $\Psi(x) \cong \ln x$ et $\Psi(2) = 0.4228$, il vient :

$$S_x = x - \ln x - 0.5772 \quad (2.10)$$

Il faut noter que l'enthalpie libre de mélange correspondant aux polymères cycliques semi-flexibles, en solution, est donnée par :

$$\Delta G_M = R T \left[n_2 \ln \phi_2 + \left(\frac{(x+1)}{2x} \right) n_1 \ln \phi_1 + \chi_{CYC} n_1 \phi_2 \right] \quad (2.11)$$

Selon le polymère cyclique considéré, le potentiel chimique de mélange du solvant s'obtient par différentiation de l'une ou l'autre de l'équation (2.6) et (2.11) par rapport à n_1 . Cependant, on gardera présent à l'esprit que les fractions volumiques respectives du polymère et du solvant ϕ_1 et ϕ_2 , s'expriment en fonction des fractions molaires X_1 et X_2 et des volumes molaires partiels respectifs \bar{v}_1 et \bar{v}_2 . Dans notre cas, le polymère est cyclique, flexible et la différentiation de l'équation (2.6) conduit à:

$$\Delta \mu_1 = \mu_1 - \mu_1^\oplus = \left(\frac{\partial(\Delta G_M)}{\partial n_1} \right)_{n_2, T, P} \quad (2.12)$$

c'est à dire :

$$\mu_1 - \mu_1^\oplus = R T \left[\frac{(S_x + 1)}{x} \ln(1 - \phi_2) + \left(\frac{S_x}{x} \right) \phi_2 + \chi_{CYC} \phi_2^2 \right] \quad (2.13)$$

Cependant, dans le cas des polymères cycliques semi-flexibles, en différentiant la fonction (2.11) qui donne l'enthalpie libre de mélange, nous obtenons :

$$\mu_1 - \mu_1^\oplus = R T \left[\left(\frac{x+1}{2x} \right) \ln (1 - \phi_2) + \left(\frac{x-1}{2x} \right) \phi_2 + \chi_{CYC} \phi_2^2 \right] \quad (2.14)$$

Enfin, la combinaison des équations (2.3), (2.4) et (2.13) conduit à l'expression (2.15) donnant le paramètre d'interaction χ_{CYC} (oligomère cyclique flexible/solvant) :

$$\chi_{CYC} = \frac{\ln \left(\frac{P}{P^\oplus} \right) + \frac{A_2 (P - P^\oplus)}{R T} - \left(\frac{S_x + 1}{x} \right) \ln (1 - \phi_2) - \left(\frac{S_x}{x} \right) \phi_2}{\phi_2^2} \quad (2.15)$$

2.2 Pression de vapeur des solvants purs

L'évaluation de la pression de vapeur différentielle $\Delta P = P^\oplus - P$ des solutions oligo(ester de méthylène) en présence du p-dioxane et du chloroforme nécessite la connaissance des pressions de vapeur de ces solvants purs P^\oplus et celles, P , des solutions ainsi réalisées. De telles données expérimentales ont été rapportées dans les travaux de J. Léonard et ses collaborateurs¹ et sont consignées dans les tableaux 2.1 et 2.2

T (K)	298	303	308	313
P^\oplus (KPa)	4.973	6.333	8.067	10.16
$P^{\oplus*}$ (KPa)	4.986	6.386	8.129	10.24

Tableau 2.1: Pression de vapeur du p-dioxane pur en fonction de la température.

T (K)	298	303	308	313
P^\oplus (KPa)	25.38	31.97	39.21	47.76
$P^{\oplus*}$ (KPa)	25.91	32.07	39.34	48.02

Tableau 2.2: Pression de vapeur du chloroforme pur en fonction de la température.



2.3 Effets de la structure de l'oligomère sur $\Delta P = f(\phi_2)$

Comme on peut le constater, les relations (2.5) et (2.15) donnant, respectivement, les lois de variation des deux paramètres d'interaction χ_{LIN} (oligomère linéaire/solvant) et χ_{CYC} (oligomère cyclique/solvant) s'expriment, entre autres, en fonction de la pression de vapeur différentielle $\Delta P = P^\oplus - P$. Pour examiner les variations des paramètres χ_{LIN} et χ_{CYC} en fonction de la seule fraction volumique ϕ_2 du soluté, nous nous appuyons sur les résultats expérimentaux publiés récemment par J. Léonard et ses collaborateurs^{8,13} et, établissons la loi de variation de la pression de vapeur différentielle $\Delta P = f(\phi_2)$. A cet effet, nous mettons en évidence l'influence de la concentration de l'oligomère (linéaire ou cyclique) sur la pression de vapeur différentielle, à une température de mélange égale à la température ambiante $T = 298K$ et pour des poids moléculaires $N=10$ et $N=20$. Les solutions de l'oligo(ester de méthylène) sont réalisées en présence du p-dioxane ou du chloroforme comme solvant.

2.3.1 Oligo(ester de méthylène) en présence du p-dioxane

Dans cette étape les oligo(ester de méthylène) linéaire et cyclique, à différents poids moléculaires ($N=10$ et $N=20$), ont été séparément mélangés au p-dioxane. Les mesures de pression de vapeur différentielle réalisées^{8,9} ont donné les résultats groupés dans les tableaux 2.3 et 2.4.

Oligo (ester de méthylène) linéaire/p-dioxane ; N= 10 ; N= 20

$\phi_2 \backslash N$	10	$\phi_2 \backslash N$	20
0.0103	17.2	0.0107	10.9
0.0494	84.9	0.0522	52.7
0.0942	167.3	0.1005	100.0
0.1350	247.9	0.1414	142.7
0.1720	326.7	0.1797	180.0

Tableau 2.3: variation de la pression de vapeur différentielle de l'oligo (ester de méthylène) linéaire/p-dioxane (N= 10, N= 20).



Oligo (ester de méthylène) cyclique/p-dioxane ; N= 10 ; N= 20

$\phi_2 \backslash N$	10	$\phi_2 \backslash N$	20
0.00917	17.4	0.0101	11.0
0.0443	86.7	0.0493	53.7
0.0850	171.3	0.0944	101.3
0.1225	252.7	0.1357	142.8
0.1573	330.7	0.1736	181.3

Tableau 2.4: variation de la pression de vapeur différentielle de l'oligo (ester de méthylène) cyclique/p-dioxane (N= 10, N= 20).

L'interpolation polynomiale des résultats consignés dans les tableaux 2.3 et 2.4 nous permet d'accéder aux lois de variation de la pression de vapeur différentielle, en fonction de la concentration de l'oligo (ester de méthylène) linéaire et de son homologue cyclique, à T= 298K:

$$\Delta P_{LIN10} = -0.359 + 1707.363 \phi_2 - 3.017 \phi_2^2 + 6553.00255 \phi_2^3 \quad (2.16)$$

$$\Delta P_{LIN20} = -0.606 + 971.367 \phi_2 - 388.362 \phi_2^2 + 1296.298 \phi_2^3 \quad (2.17)$$

$$\Delta P_{CYC10} = -0.061 + 1889.131 \phi_2 - 1649.786 \phi_2^2 + 1855.283 \phi_2^3 \quad (2.18)$$

$$\Delta P_{CYC20} = -0.497 + 142.265 \phi_2 - 895.911 \phi_2^2 + 1996.385 \phi_2^3 \quad (2.19)$$

La figure 2.1 illustre les variations de la pression de vapeur différentielle, en fonction de la fraction volumique ϕ_2 , des oligo(ester de méthylène) linéaire et cyclique en présence du p-dioxane comme solvant, à T=298K et pour des poids moléculaires N=10 et N=20. Sur cette figure, nous remarquons que pour l'oligo(ester de méthylène) linéaire, à N=10, ΔP croît fortement avec la concentration ϕ_2 (courbe1). Cependant, cette augmentation de ΔP est moins importante pour l'oligo(ester de méthylène) cyclique de même poids moléculaire (courbe1'). Nous constatons, également, qu'un accroissement du poids moléculaire de N=10 à N=20, provoque une diminution sensible de la pression de vapeur différentielle (courbes 2,2')



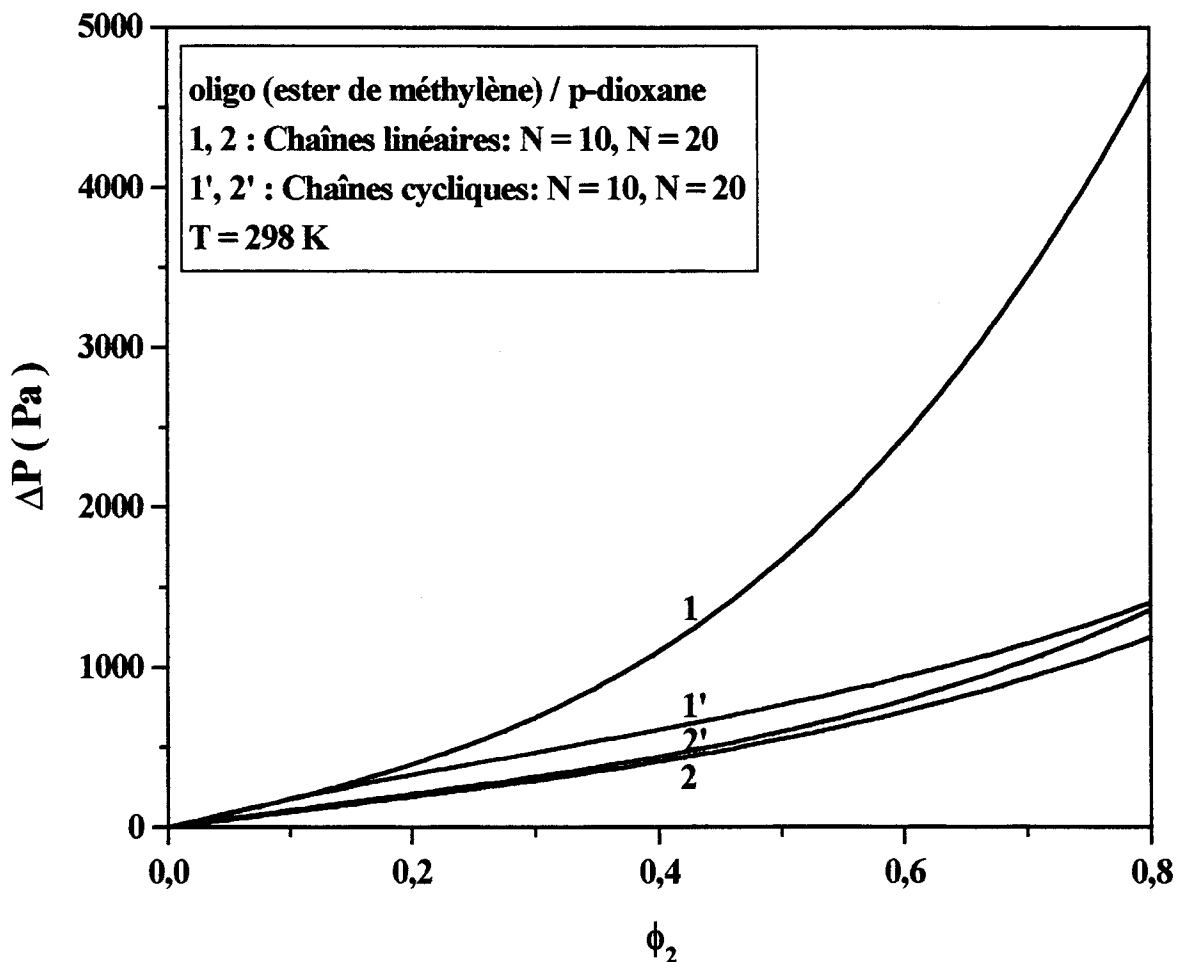


Figure 2.1: variation de la pression de vapeur différentielle ΔP en fonction de la fraction volumique ϕ_2 , à T = 298K.

Notons aussi que l'écart de ΔP_{LIN} par rapport à ΔP_{CYC} diminue avec l'augmentation du poids moléculaire de l'oligomère

2.3.2 Oligo(ester de méthylène) en présence du chloroforme

Dans cette étape les oligo(ester de méthylène) linéaire et cyclique, à différents poids moléculaires (N=10 et N= 20), ont été séparément mélangés au chloroforme. Les mesures de pression de vapeur différentielle réalisées^{8,9} ont donné les résultats groupés dans les tableaux 2.5 et 2.6.



Oligo (ester de méthylène) linéaire/chloroforme; N= 10 ; N= 20

ϕ_2 \ N	10	ϕ_2 \ N	20
0.0103	83.6	0.0108	54.0
0.0487	420.7	0.0517	289.3
0.0944	850.7	0.0985	618.7
0.1346	1288	0.1411	986.7
0.1701	1733	0.1800	1387

Tableau 2.5: variation de la pression de vapeur différentielle de l'oligo (ester de méthylène) linéaire/chloroforme (N= 10, N= 20).**Oligo (ester de méthylène) cyclique/chloroforme; N= 10 ; N= 20**

ϕ_2 \ N	10	ϕ_2 \ N	20
0.00878	84.7	0.00994	54.2
0.0426	436.0	0.0479	288.0
0.0820	906.7	0.0919	620.0
0.1186	1400	0.1323	993.0
0.1525	1920	0.1695	1400

Tableau 2.6: variation de la pression de vapeur différentielle de l'oligo (ester de méthylène) cyclique/chloroforme (N= 10, N= 20).

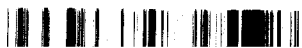
L'interpolation polynomiale des résultats consignés dans les tableaux 2.5 et 2.6 nous donne les lois de variation de la pression de vapeur différentielle en fonction de la concentration des oligo(ester de méthylène) linéaire et cyclique, à T = 298K :

$$\Delta P_{LIN10} = -4.912 + 8618.941 \phi_2 + 806.750 \phi_2^2 + 60034.742 \phi_2^3 \quad (2.20)$$

$$\Delta P_{LIN20} = -0.954 + 4968.130 \phi_2 + 11301.721 \phi_2^2 + 21874.044 \phi_2^3 \quad (2.21)$$

$$\Delta P_{CYC10} = -0.516 + 9519.891 \phi_2 + 16746.804 \phi_2^2 + 22254.653 \phi_2^3 \quad (2.22)$$

$$\Delta P_{CYC20} = -0.333 + 5283.687 \phi_2 + 13976.390 \phi_2^2 + 21067.870 \phi_2^3 \quad (2.23)$$



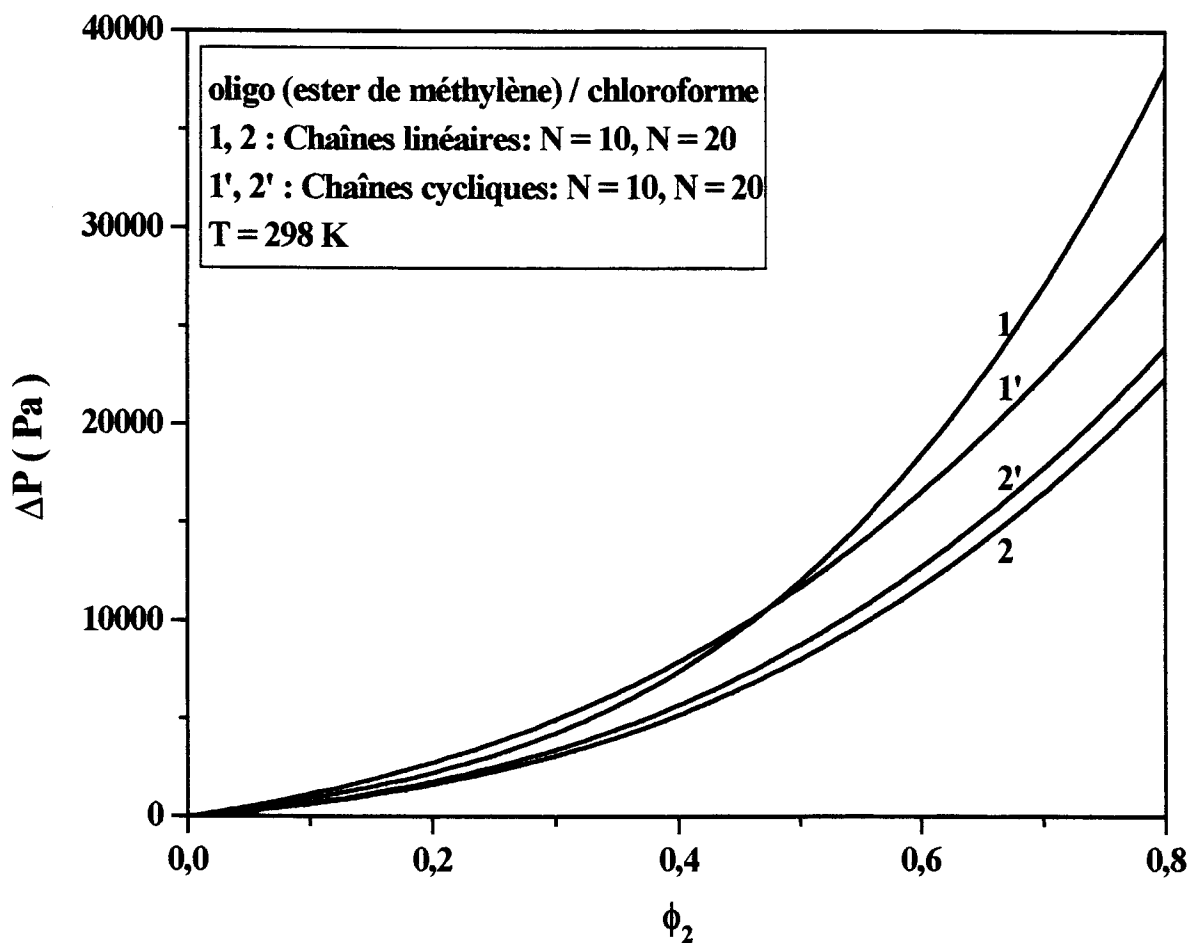


Figure 2.2: variation de la pression de vapeur différentielle ΔP en fonction de la fraction volumique ϕ_2 , à $T = 298$ K.

La figure 2.2 illustre les variations de la pression de vapeur différentielle, en fonction de la fraction volumique ϕ_2 , des oligo (ester de méthylène) linéaire et cyclique en présence du chloroforme comme solvant, à $T = 298$ K et pour des poids moléculaires $N = 10$ et $N = 20$. L'examen des courbes représentées sur cette figure révèle que ΔP augmente fortement avec la concentration de l'oligomère lorsque celle-ci passe de 0 à 0.8 g/mole. On remarque également qu'une augmentation du poids moléculaire de l'oligomère de $N = 10$ à $N = 20$, provoque une diminution de la pression de vapeur différentielle (courbes 2, 2'). Notons aussi que l'écart de ΔP_{LIN}



par rapport à ΔP_{cyc} diminue avec l'augmentation du poids moléculaire de l'oligomère. La comparaison des résultats représentés en figures 2.1 et 2.2, montre que les variations de la pression de vapeur différentielle dans le cas du chloroforme sont plus importantes que celles de la solution en présence du p-dioxane.

2.4 Effets de la structure de l'oligomère sur $\Delta P = f(T)$

L'exploitation des résultats expérimentaux, présentés précédemment, et se rapportant aux mélanges de l'oligo (ester de méthylène) linéaire ou cyclique, avec le p-dioxane ou le chloroforme comme solvant, nous a permis d'obtenir, après une extrapolation polynomiale, les lois de variation de la pression de vapeur différentielle en fonction de la température T du mélange, à une concentration moyenne ϕ_m . Nous présentons, ci-dessous, ces différentes lois de variation, pour deux poids moléculaires différents N=10 et N=20. Les solutions de l'oligo(ester de méthylène) sont réalisées successivement en présence du p-dioxane et du chloroforme comme solvant et les différentes valeurs de $\Delta P = f(T)$ figurent aux tableaux 2.7 à 2.10.

2.4.1 Oligo(ester de méthylène) en présence du p-dioxane

Dans cette étape les oligo(ester de méthylène) linéaire et cyclique, à différents poids moléculaires (N=10 et N= 20), ont été séparément mélangés au p-dioxane. Les mesures de pression de vapeur différentielle réalisées^{8, 9} ont donné les résultats groupés dans les tableaux 2.7 et 2.8.

Oligo (ester de méthylène) linéaire/p-dioxane N= 10 ; N= 20

T (K) \ N	10	20
298	247.9	142.7
303	316.9	186.7
308	404.7	246.7
313	510.7	320.2

Tableau 2.7: variation de la pression de vapeur différentielle de l'oligo (ester de méthylène) linéaire/p-dioxane (N= 10, N= 20).



Oligo (ester de méthylène) cyclique/p-dioxane N= 10; N= 20

T (K) \ N	10	20
298	252.7	142.8
303	324.0	189.3
308	416.0	249.3
313	545.3	325.3

Tableau 2.8: variation de la pression de vapeur différentielle de l'oligo (ester de méthylène) cyclique/p-dioxane (N= 10, N= 20).

L'interpolation polynomiale des résultats consignés dans les tableaux 2.7 et 2.8 nous permet d'accéder aux lois de variation de la pression de vapeur différentielle en fonction de la température des oligo (ester de méthylène) linéaire et cyclique, à une fraction volumique $\phi_m = 0.4$:

$$\Delta P_{LIN10} = 29537.098 - 208.546T + 0.37T^2 \quad (2.24)$$

$$\Delta P_{LIN20} = 24127.105 - 168.395T + 0.29T^2 \quad (2.25)$$

$$\Delta P_{CYC10} = 32104.062 - 226.084T + 0.4T^2 \quad (2.26)$$

$$\Delta P_{CYC20} = 24038.055 - 168.095T + 0.29T^2 \quad (2.27)$$

La figure 2.3 représente les variations de la pression de vapeur différentielle, en fonction de la température T, des oligo (ester de méthylène) linéaire et cyclique en présence du p-dioxane comme solvant, à $\phi_m = 0.4$ et pour des poids moléculaires N=10 et N=20. L'examen de ces différentes courbes révèle, dans les cas des deux architectures, une variation similaire de ΔP . Nous constatons que, la pression de vapeur différentielle croît sensiblement lorsque la température du mélange passe de 298K à 313K. Le passage de la structure linéaire à la structure cyclique ne semble pas trop influencer sur l'allure des courbes de variation de ΔP ; cependant à une concentration de soluté moyenne $\phi_m = 0.4$ et un poids moléculaire donné, les valeurs prises par la pression de vapeur différentielle de la solution de l'oligomère cyclique sont toujours supérieures à celles de son précurseur linéaire. Pour les deux



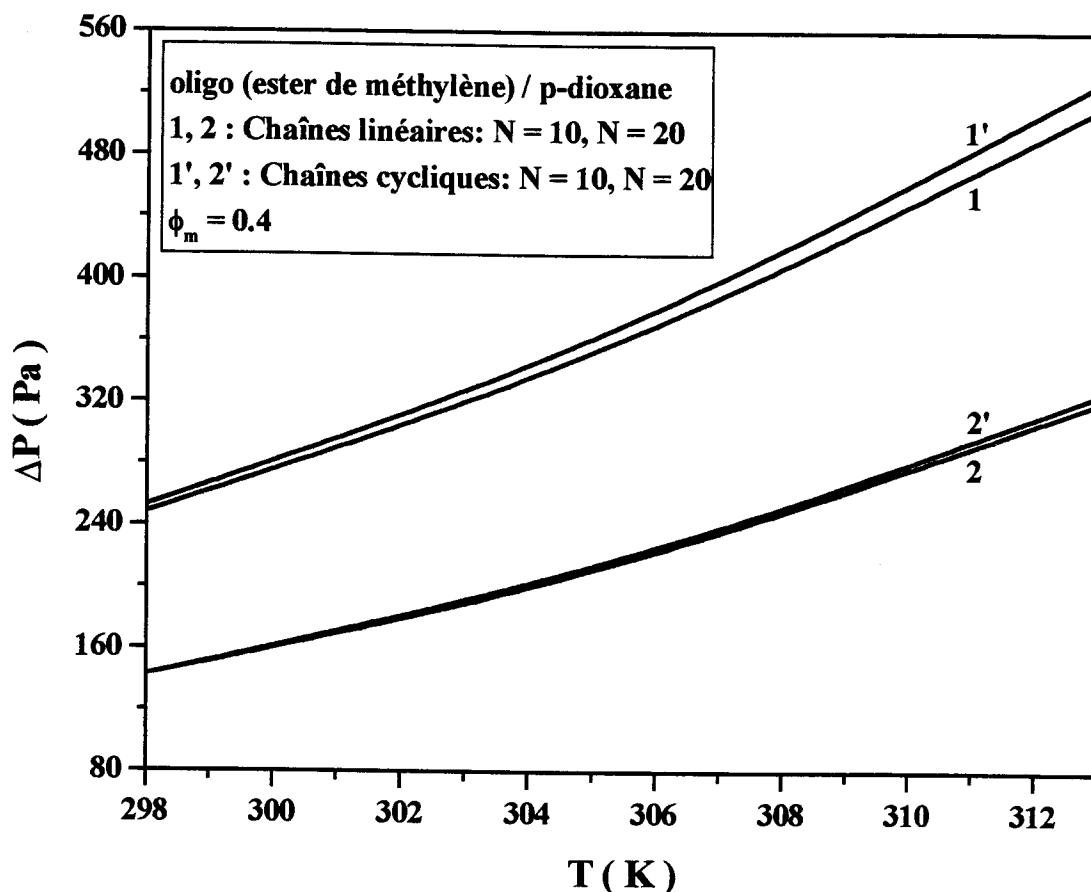


Figure 2.3: variation de la pression de vapeur différentielle ΔP en fonction de la température, à $\phi_m = 0.4$.

structures (linéaire et cyclique) et en présence du p-dioxane, la pression différentielle du mélange l'oligo (ester de méthylène) /solvant diminue lorsque le poids moléculaire augmente.

2.4.2 Oligo(ester de méthylène) en présence du chloroforme

Dans cette étape les oligo(ester de méthylène) linéaire et cyclique, à différents poids moléculaires (N= 10 et N= 20), ont été séparément mélangés au chloroforme. Les mesures de pression de vapeur différentielle réalisées^{8, 9} ont abouti aux résultats groupés dans les tableaux 2.9 et 2.10.



Oligo (ester de méthylène) linéaire/chloroforme N= 10; N= 20

T (K) \ N	10	20
298	1288	986.7
303	1587	1233
308	1933	1533
313	2333	1893

Tableau 2.9: variation de la pression de vapeur différentielle de l'oligo (ester de méthylène) linéaire/chloroforme (N= 10, N= 20).

Oligo (ester de méthylène) cyclique/chloroforme N= 10; N= 20

T (K) \ N	10	20
298	1400	993.0
303	1720	1253
308	2080	1560
313	2493	1933

Tableau 2.10: variation de la pression de vapeur différentielle de l'oligo (ester de méthylène) cyclique/chloroforme (N= 10, N= 20).

L'interpolation polynomiale des résultats consignés dans les tableaux 2.9 et 2.10 nous a permis d'établir les lois de variation de la pression de vapeur différentielle en fonction de la température des oligo (ester de méthylène) linéaire et cyclique, à une fraction volumique $\phi_m = 0.4$:

$$\Delta P_{LIN10} = 74747.33 - 547.49T + 1.01T^2 \quad (2.28)$$

$$\Delta P_{LIN20} = 89046.909 - 634.329T + 1.13 T^2 \quad (2.29)$$

$$\Delta P_{CYC10} = 66457.03 - 495.45T + 0.93T^2 \quad (2.30)$$

$$\Delta P_{CYC20} = 87756.65 - 627.89T + 1.13T^2 \quad (2.31)$$



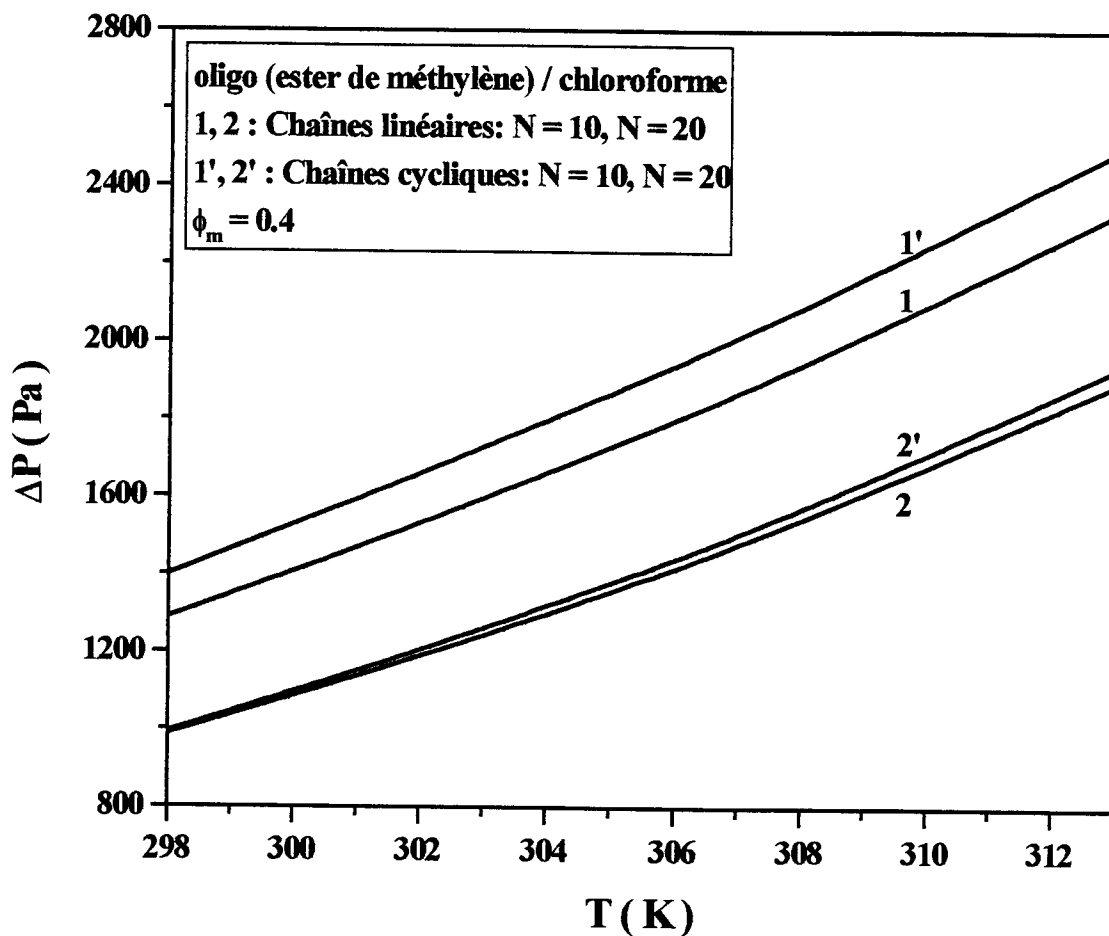


Figure 2.4: variation de la pression de vapeur différentielle ΔP en fonction de la température, à $\phi_m = 0.4$.

La figure 2.4 représente les variations de la pression de vapeur différentielle des oligo(ester de méthylène) linéaire et cyclique en présence du chloroforme, en fonction de la température, pour des poids moléculaires $N=10$ et $N=20$. La pression de vapeur différentielle croît substantiellement lorsque la température du système passe de 298K à 313K. Le passage de la structure linéaire à la structure cyclique ne semble pas beaucoup influencer sur la variation de ΔP en fonction de la température; cependant à la fraction volumique $\phi_m = 0.4$ et un poids moléculaire donné, les valeurs prises par la pression différentielle de l'oligomère cyclique sont toujours supérieures à celles de son homologue linéaire. Dans les deux cas de structure



(linéaire et cyclique), en présence du chloroforme, la pression de vapeur différentielle du mélange l'oligo (ester de méthylène) /solvant diminue lorsque le poids moléculaire augmente. Pour les poids moléculaires considérés, la pression de vapeur différentielle du mélange oligo (ester de méthylène)/chloroforme est de loin supérieure à celle du mélange oligo (ester de méthylène)/p-dioxane. En effet, dans le cas examiné, nous remarquons que ΔP (oligo (ester de méthylène)/chloroforme) ≈ 7 ΔP (oligo (ester de méthylène)/p-dioxane).

2.5 Effets de l'architecture de l'oligomère sur le paramètre χ

La thermodynamique classique des systèmes binaires polymères/solvant a été développée indépendamment par P.J. Flory et M.L. Huggins. Cette approche s'appuie sur le modèle du réseau formulé par K.H. Meyer qui a mis en évidence l'effet des dimensions moléculaires du polymère et du solvant sur l'entropie du mélange. Lors de la description thermodynamique des solutions de polymères, l'estimation qualitative de l'entropie de mélange a permis la mise en évidence du paramètre d'interaction de Flory χ . A l'origine, le paramètre χ a été considéré comme une fonction de la température, indépendant de la concentration de polymère. Les nombreux travaux expérimentaux réalisés ont montré, par la suite, la nécessité de considérer ce paramètre comme dépendant de la composition. χ dépend également du poids moléculaire du polymère présent dans le mélange et, selon des travaux récents, cette dépendance existe aussi bien dans le cas des solutions fortement diluées qu'à forte concentration en polymère. Les travaux de recherche effectués, à ce jour, sur le paramètre d'interaction χ des chaînes de polymère à structure linéaire sont assez nombreux ; cependant les études, théoriques et expérimentales, se rapportant aux effets d'architecture demeurent rares. Dans la présente étude, nous nous appuyons sur des travaux expérimentaux réalisés par J. Léonard et al. pour comparer le comportement interactif de l'oligo (ester de méthylène) cyclique à celui de son précurseur linéaire en présence de deux solvants différents, le p-dioxane et le chloroforme. A cet effet, nous examinons, successivement, les variations de χ dans les cas de structures (linéaire et cyclique) en fonction de la concentration du soluté et de la température. Pour l'examen de la variation de ce



paramètre en fonction de T, nous assimilons $\chi(T)$ à la somme de deux contributions, l'une enthalpique χ_H et l'autre entropique χ_S .

2.5.1 Effets de l'architecture sur $\chi(\phi_2)$, en présence du p-dioxane

En présence du p-dioxane comme solvant, à la température ambiante $T= 298K$ et pour des poids moléculaires $N= 10$ et $N= 20$, nous comparons les variations des paramètres d'interaction χ_{LIN} et χ_{CYC} lorsque la fraction volumique ϕ_2 de l'oligo(ester de méthylène) prend des valeurs comprises entre 0.2 et 0.8. L'injection des relations (2.16) à (2.19) donnant respectivement les lois de variation de la pression de vapeur différentielle de l'oligo(ester de méthylène)linéaire/p-dioxane et celle de l'oligo(ester de méthylène)cyclique/p-dioxane dans les expressions (2.5) et (2.15) des paramètres d'interaction χ_{LIN} et χ_{CYC} , conduit aux résultats suivants:

Oligo(ester de méthylène)/p-dioxane ; N= 10

$$\chi_{LIN10} = 0.0171 \frac{1}{\phi_2^2} + 0.3355 \frac{1}{\phi_2} + 0.3345 \phi_2 + 0.2490 \phi_2^2 + 0.1996 \phi_2^3 + 0.499 \quad (2.32)$$

$$\chi_{CYC10} = 0.0171 \frac{1}{\phi_2^2} + 0.3801 \frac{1}{\phi_2} + 0.4832 \phi_2 + 0.3616 \phi_2^2 + 0.2896 \phi_2^3 + 0.723 \quad (2.33)$$

Oligo(ester de méthylène)/p-dioxane ; N= 20

$$\chi_{LIN20} = 0.0171 \frac{1}{\phi_2^2} + 0.2014 \frac{1}{\phi_2} + 0.3336 \phi_2 + 0.2498 \phi_2^2 + 0.2000 \phi_2^3 + 0.499 \quad (2.34)$$

$$\chi_{CYC20} = 0.0171 \frac{1}{\phi_2^2} + 0.2139 \frac{1}{\phi_2} + 0.4524 \phi_2 + 0.3387 \phi_2^2 + 0.2712 \phi_2^3 + 0.677 \quad (2.35)$$

La figure 2.5 représente les variations du paramètre d'interaction χ , en fonction de la fraction volumique ϕ_2 , des oligo(ester de méthylène) linéaire et cyclique, en présence du p-dioxane comme solvant, à $T= 298K$ et pour des poids moléculaires $N=10$ et $N=20$. L'examen des différentes courbes révèle que ces paramètres varient d'une manière similaire. Dans l'intervalle de ϕ_2 variant de 0.2 à 0.52 χ_{LIN} et χ_{CYC}



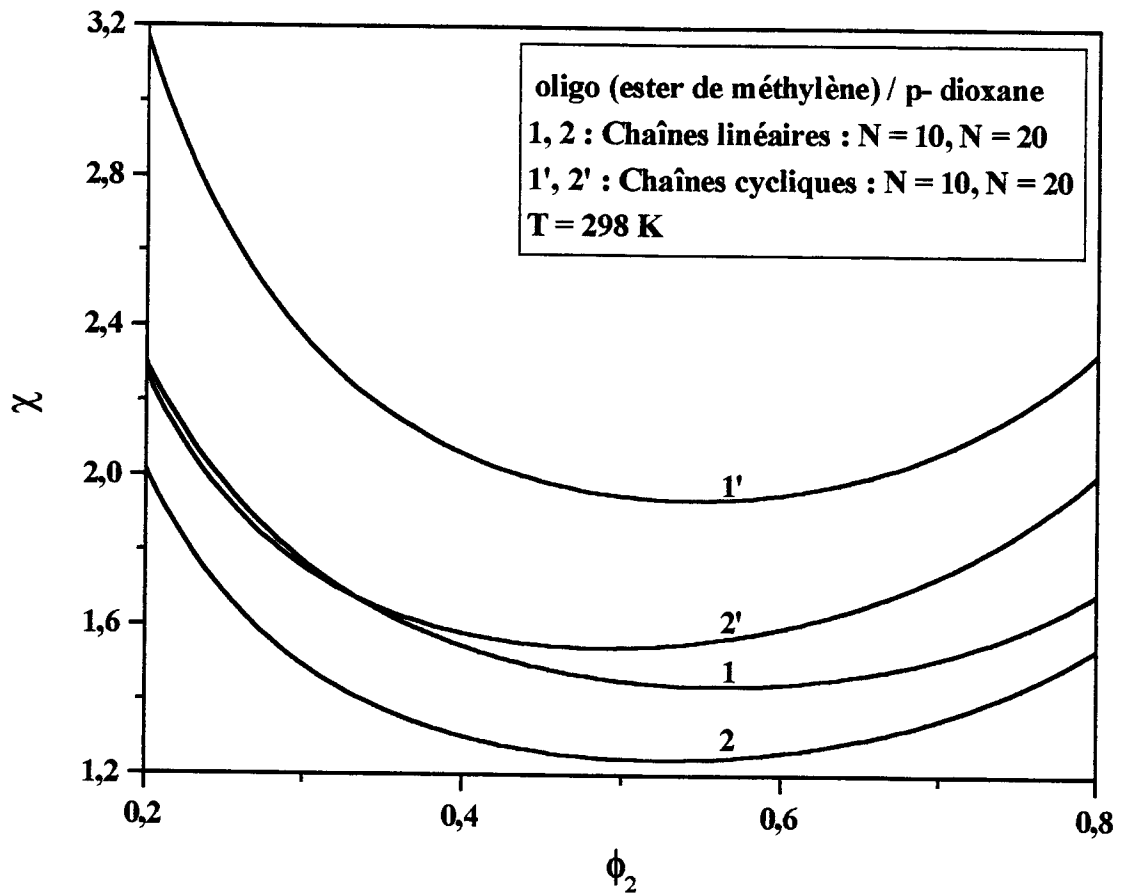


Figure 2.5: variations du paramètre d'interaction χ en fonction de la fraction volumique ϕ_2 pour les solutions d'oligo (esters de méthylène) linéaire et cyclique en présence du p-dioxane.

décroissent pour atteindre respectivement les minimums 1.23 et 1.93; au delà de $\phi_2 = 0.52$ les paramètres d'interaction croissent, ce qui nous permet de dire que la variation du paramètre d'interaction χ est considérablement influencée par la fraction volumique de l'oligomère ϕ_2 . On remarque également que l'écart de χ_{LIN} (courbes 1 et 2) par rapport à χ_{CYC} (courbes 1' et 2') diminue avec l'augmentation du poids moléculaire de l'oligomère, ceci signifie que cet écart dépend fortement de la taille et de la flexibilité des cycles. Notons aussi que les valeurs prises par la variation du paramètre d'interaction, pour une température et un poids moléculaire donnés, de l'oligo (ester de méthylène) cyclique restent constamment supérieures à celles de l'oligo (ester de méthylène) linéaire.



2.5.2 Effets de l'architecture sur $\chi(\phi_2)$, en présence du chloroforme

Nous remplaçons le p-dioxane par le chloroforme. En maintenant les mêmes conditions, nous comparons les variations des paramètres d'interaction χ_{LIN} et χ_{CYC} lorsque la fraction volumique ϕ_2 de l'oligo(ester de méthylène) varie de 0.2 à 0.8. L'injection des relations (2.20) à (2.23) donnant respectivement les lois de variation de la pression de vapeur différentielle de l'oligo(ester de méthylène) linéaire/chloroforme et celle de l'oligo(ester de méthylène) cyclique/chloroforme dans les expressions (2.5) et (2.15) des paramètres d'interaction χ_{LIN} et χ_{CYC} , conduit aux résultats suivants :

Oligo(ester de méthylène)/chloroforme ; N=10

$$\chi_{LIN10} = 0.00039 \frac{1}{\phi_2^2} + 0.3212 \frac{1}{\phi_2} + 0.3623\phi_2 + 0.2499\phi_2^2 + 0.1999\phi_2^3 + 0.500 \quad (2.36)$$

$$\chi_{CYC10} = 0.00039 \frac{1}{\phi_2^2} + 0.3764 \frac{1}{\phi_2} + 0.4833\phi_2 + 0.3544\phi_2^2 + 0.2835\phi_2^3 + 0.716 \quad (2.37)$$

Oligo(ester de méthylène)/chloroforme ; N=20

$$\chi_{LIN20} = 0.00039 \frac{1}{\phi_2^2} + 0.1927 \frac{1}{\phi_2} + 0.4392\phi_2 + 0.2499\phi_2^2 + 0.1999\phi_2^3 + 0.505 \quad (2.38)$$

$$\chi_{CYC20} = 0.00039 \frac{1}{\phi_2^2} + 0.2088 \frac{1}{\phi_2} + 0.4462\phi_2 + 0.3270\phi_2^2 + 0.2616\phi_2^3 + 0.660 \quad (2.39)$$

La figure 2.6 illustre les variations des paramètres d'interaction χ_i en fonction de la fraction volumique ϕ_2 , des oligo(ester de méthylène) linéaire et cyclique en présence du chloroforme comme solvant, à $T = 298K$, pour des poids moléculaires $N=10$ et $N=20$. Nous constatons que les paramètres d'interaction χ_{LIN} et χ_{CYC} subissent une diminution brusque dans l'intervalle de ϕ_2 [0.2, 0.47] pour atteindre respectivement les minimums 1.16 et 1.90; au delà de cet intervalle les paramètres d'interaction augmentent, ce qui traduit que la variation de la fraction volumique ϕ_2 influe sur le



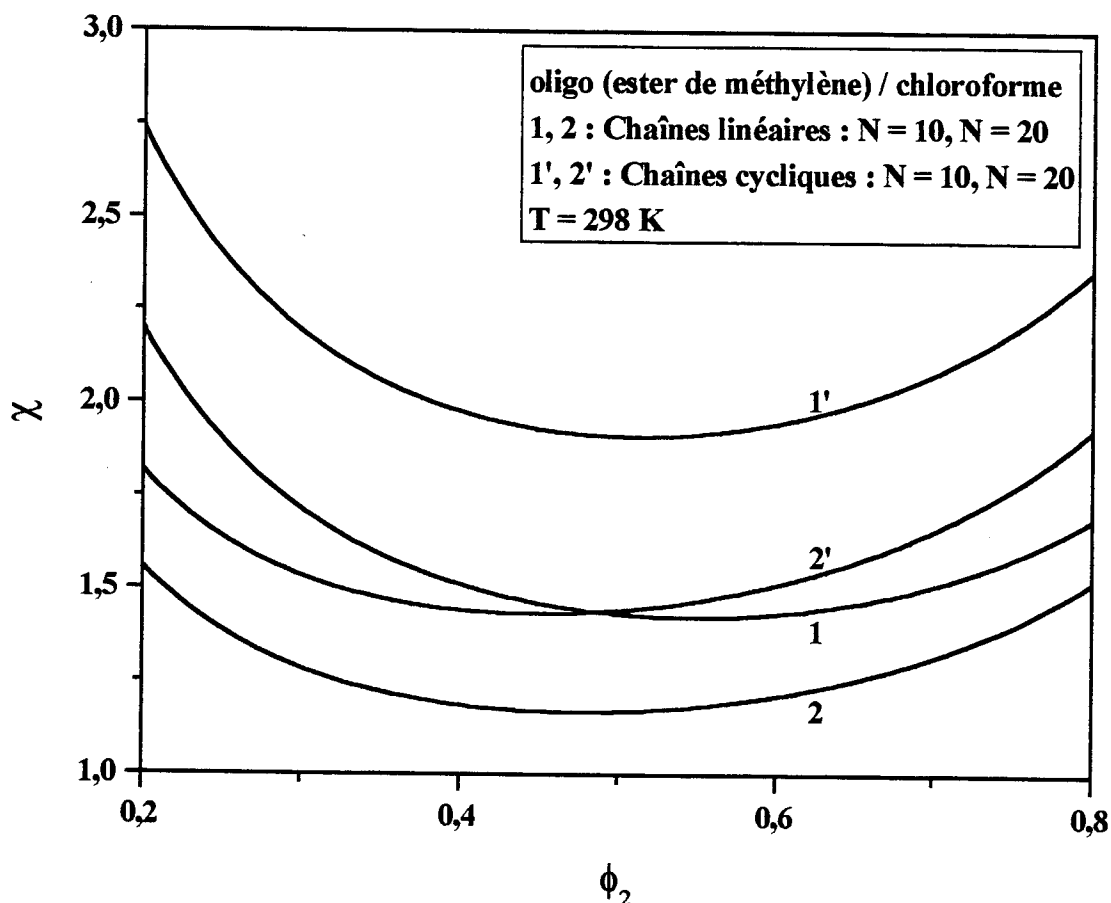


Figure 2.6: variations du paramètre d'interaction χ en fonction de la fraction volumique ϕ_2 pour les solutions d'oligo (esters de méthylène) linéaire et cyclique en présence du chloroforme.

paramètre d'interaction. On remarque également, qu'un accroissement du poids moléculaire de $N=10$ à $N=20$, provoque une diminution du paramètre d'interaction. Notons aussi que l'écart de χ_{LIN} par rapport à χ_{CYC} décroît lorsque le poids moléculaire passe de $N=10$ à $N=20$, ce qui signifie que cet écart dépend fortement du poids moléculaire et de la flexibilité des cycles. Cependant, pour une température et un poids moléculaire donnés, les valeurs prises par le paramètre d'interaction de la solution de l'oligomère cyclique sont toujours supérieures à celles de son précurseur linéaire. La comparaison des résultats représentés en figures 2.5 et 2.6, montre que les variations du paramètre d'interaction dans le cas du p-dioxane sont plus importantes que dans celui du chloroforme.



2.5.3 Ecart de $\chi_{\text{CYC}}(\phi_2)$ par rapport à $\chi_{\text{LIN}}(\phi_2)$

Afin de quantifier l'effet d'architecture sur le paramètre d'interaction χ , lors du passage de l'oligomère linéaire à son homologue cyclique, nous examinons, séparément pour chaque solvant, les variations de $\Delta\chi/\chi$ en fonction de la fraction volumique ϕ_2 pour les deux poids moléculaires $N=10$ et $N=20$. Les variations de $\Delta\chi/\chi = f(\phi_2)$ sont données par la combinaison des relations (2.5), (2.15) et (2.40). Ces variations sont représentées en figure 2.7 pour le cas du p-dioxane et en 2.8 pour celui du chloroforme.

$$\frac{\Delta\chi}{\chi} = \frac{\chi_{\text{CYC}} - \chi_{\text{LIN}}}{\chi_{\text{LIN}}} \quad (2.40)$$

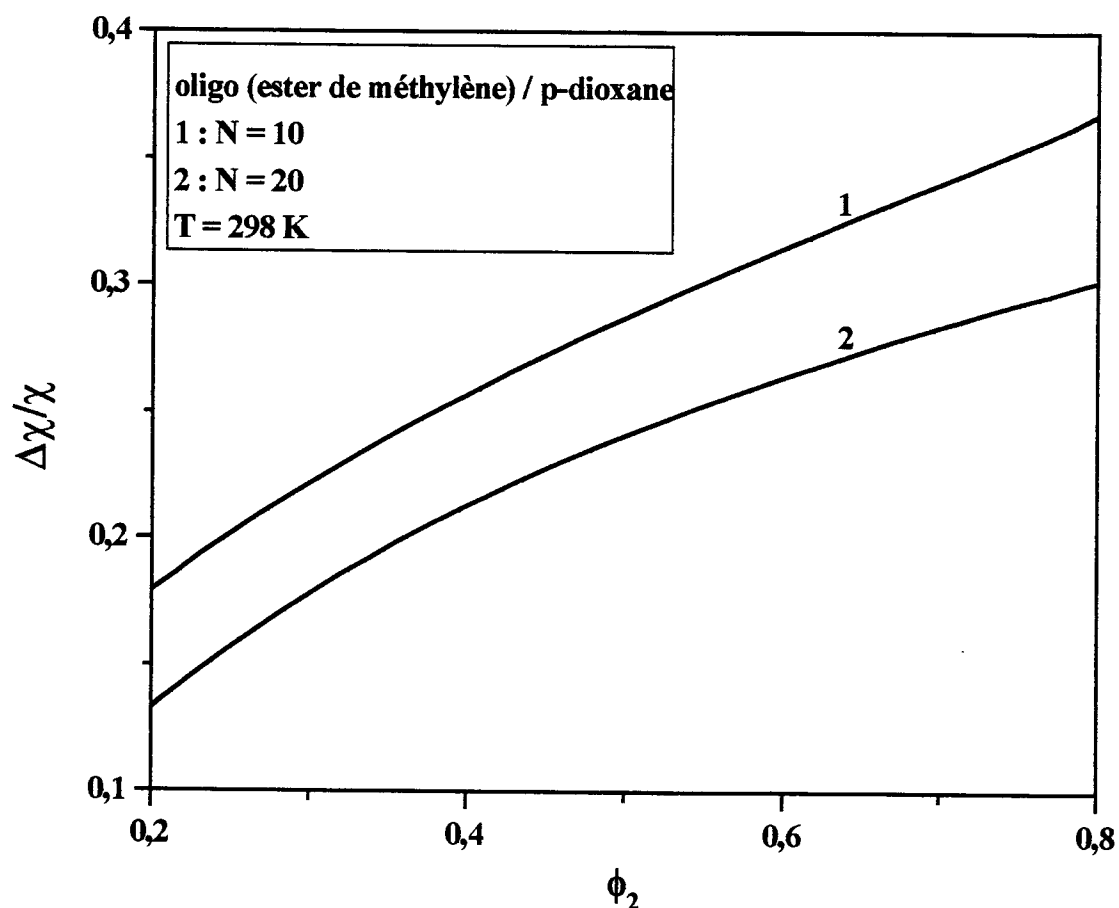


Figure 2.7: variations de l'écart de χ_{CYC} par rapport à χ_{LIN} en fonction de la fraction volumique de l'oligomère ϕ_2 .



L'examen de la figure 2.7 représentant les variations de l'écart de χ_{CYC} par rapport à χ_{LIN} , en fonction de la fraction volumique de l'oligomère dans le cas du p-dioxane, révèle, comme attendu, que cet écart croît avec la fraction volumique de l'oligomère. D'autre part, cette figure montre que cet écart diminue avec l'augmentation du poids moléculaire de l'oligomère, ce qui nous amène à dire que la taille et la structure de l'oligomère influe sensiblement sur le paramètre d'interaction χ .

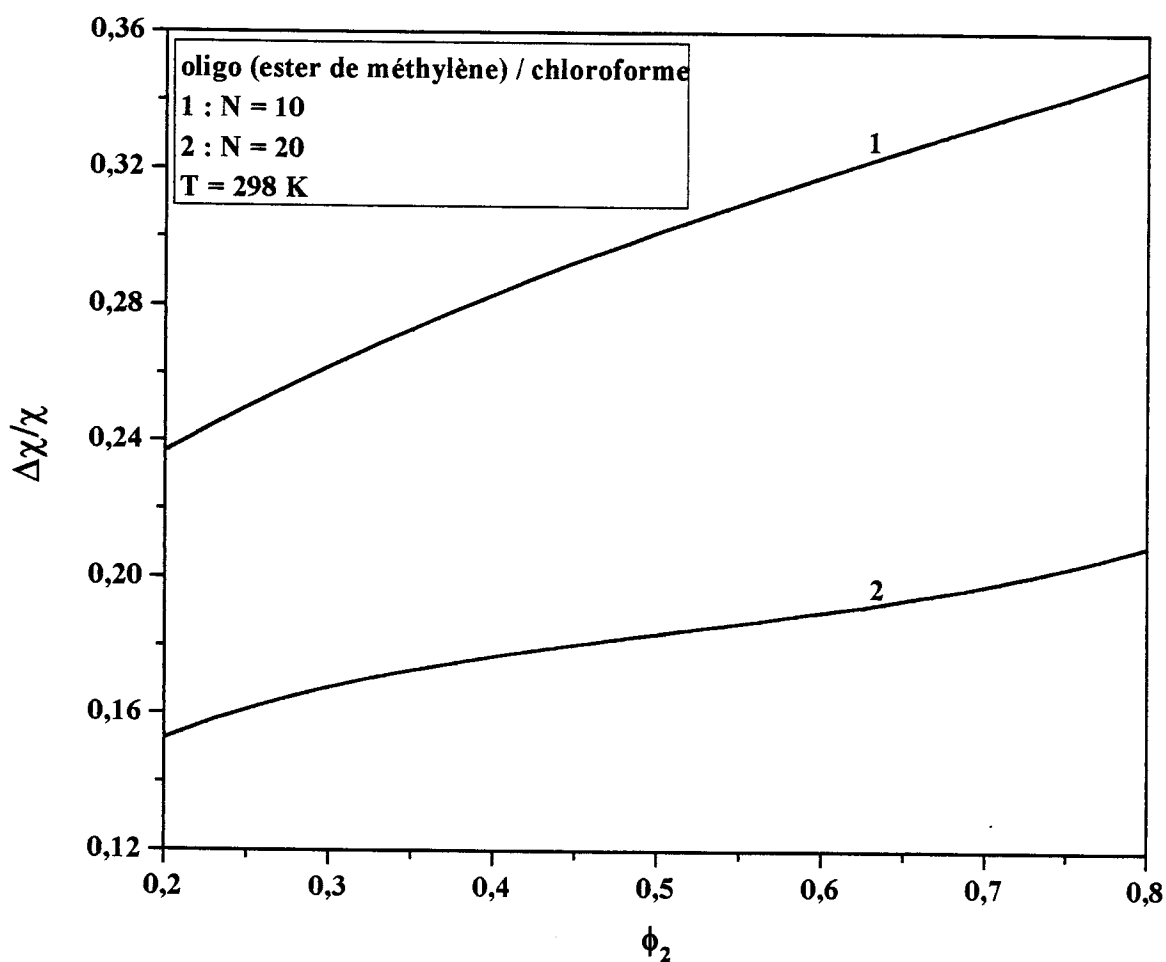


Figure 2.8: variations de l'écart de χ_{CYC} par rapport à χ_{LIN} en fonction de la fraction volumique de l'oligomère ϕ_2 .



La figure 2.8 illustre les variations de l'écart de χ_{CYC} par rapport à χ_{LIN} , en fonction de la fraction volumique de l'oligomère dans le cas du chloroforme. Ces variations augmentent au fur et à mesure que la fraction volumique augmente et diminuent lorsque le poids moléculaire passe de $N=10$ à $N=20$. Ceci traduit les effets de l'architecture de l'oligomère et de sa taille sur son comportement interactif. La comparaison de ces comportements montre que l'oligo (ester de méthylène) réagit plus fortement avec le chloroforme qu'avec le p-dioxane; en d'autres termes, nous pouvons dire que l'affinité de l'oligo (ester de méthylène) - chloroforme est plus importante que celle de l'oligo (ester de méthylène) - p-dioxane.

2.5.4 Effets de l'architecture sur $\chi(T)$, en présence du p-dioxane

En présence du p-dioxane et à des poids moléculaires $N=10$ et $N=20$, nous comparons les variations des paramètres d'interaction χ_{LIN} et χ_{CYC} lorsque la température de la solution varie de 298K à 313K. L'injection des relations (2.24) à (2.27) donnant respectivement les lois de variation de la pression de vapeur différentielle de l'oligo(ester de méthylène) linéaire/p-dioxane et celle de l'oligo(ester de méthylène) cyclique/p-dioxane dans les relations (2.5) et (2.15), donnant les paramètres d'interaction χ_{LIN} et χ_{CYC} , conduit aux résultats suivants :

Oligo(ester de méthylène)/p-dioxane ; $N=10$

$$\chi_{LIN10} = 0.00125 \ln \left(-668761.05 + 4517.21 T - 7.59 T^2 \right) + 0.00110 \frac{673734.05}{T} - 0.00110 \frac{4517.21 T}{T} + 0.00070 \frac{7.59 T^2}{T} + 1.53 \quad (2.41)$$

$$\chi_{CYC10} = 0.00125 \ln \left(15762.61 - 25.887 T - 0.043 T^2 \right) - 0.00110 \frac{10789.61}{T} + 0.00110 \frac{25.887 T}{T} + 0.00110 \frac{0.043 T^2}{T} + 1.95 \quad (2.42)$$



Oligo(ester de méthylène)/p-dioxane ; N=20

$$\chi_{\text{LIN}20} = 0.00125 \ln \left(-91091.42 + 677.93 T - 1.197 T^2 \right) + 0.00110 \frac{96064.42}{T} - 0.00110 \frac{677.93 T}{T} + 0.00110 \frac{1.197 T^2}{T} + 1.19 \quad (2.43)$$

$$\chi_{\text{CYC}20} = 0.00125 \ln \left(-28085996 + 1938.03 T - 3.29 T^2 \right) + 0.00110 \frac{28583296}{T} - 0.00110 \frac{1938.03 T}{T} + 0.00110 \frac{3.29 T^2}{T} + 1.47 \quad (2.44)$$

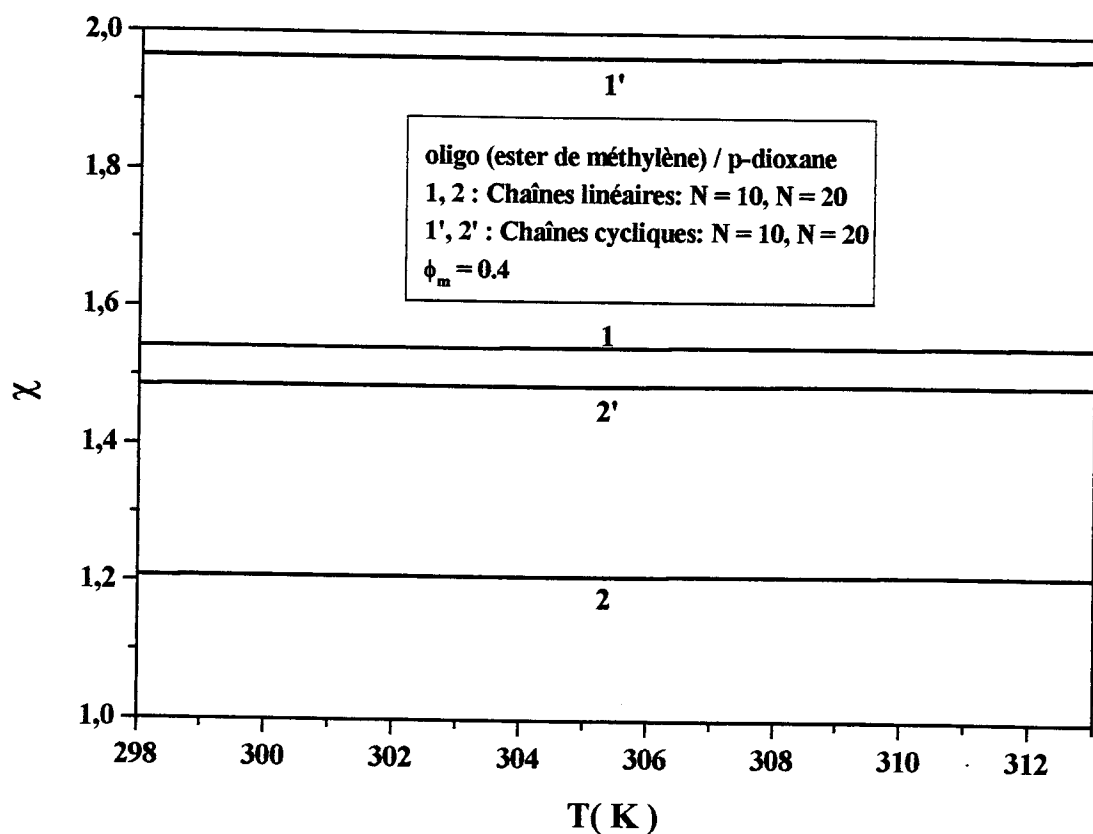


Figure 2.9: variations du paramètre d'interaction en fonction de la température, dans le cas des solutions d'oligo (ester de méthylène) linéaire et cyclique en présence du p-dioxane.

La figure 2.9 représente les variations du paramètre d'interaction des oligo (ester de méthylène) linéaire et cyclique en solution, en fonction de la température, pour une



fraction volumique $\phi_m = 0.4$ et pour des poids moléculaires $N = 10$ et $N = 20$. Sur cette figure, il apparaît, que les paramètres d'interaction augmentent légèrement lorsque la température du système passe de 298K à 313K. Le passage de la structure linéaire à la structure cyclique ne semble pas influencer sur l'allure des variations de χ en fonction de la température; cependant à cette fraction volumique ϕ_m et à un poids moléculaire donné, les valeurs prises par le paramètre d'interaction de l'oligomère cyclique sont toujours supérieures à celles de son précurseur linéaire. Pour les deux structures (linéaire et cyclique), en présence du p-dioxane, le paramètre d'interaction du système oligo (ester de méthylène) /solvant et l'écart entre les deux types d'oligomères diminuent lorsque le poids moléculaire augmente; ainsi donc, cet écart dépend de la taille et de l'architecture de l'oligomère.

2.5.5 Effets de l'architecture sur $\chi(T)$, en présence du chloroforme

Nous remplaçons le p-dioxane par le chloroforme, conservons les mêmes poids moléculaires $N=10$ et $N=20$ et comparons les variations des paramètres d'interaction χ_{LIN} et χ_{CYC} lorsque la température de la solution varie de 298 K à 313 K. L'injection des relations (2.28) à (2.31) donnant respectivement les lois de variation de la pression de vapeur différentielle de l'oligo(ester de méthylène) linéaire/chloroforme et celle de l'oligo(ester de méthylène) cyclique/chloroforme dans les relations (2.5) et (2.15), nous conduit aux résultats suivants :

Oligo(ester de méthylène)/chloroforme ; $N=10$

$$\chi_{LIN10} = 0.0002 \ln \left(-77677774 + 565131T - 10.01T^2 \right) + 0.00090 \frac{80215774}{T} - 0.00090 \frac{565131T}{T} + 0.00090 \frac{10.01T^2}{T} + 1.48 \quad (2.45)$$

$$\chi_{CYC10} = 0.0002 \ln \left(-57713978 + 427399T - 7.646T^2 \right) + 0.00090 \frac{60251978}{T} - 0.00090 \frac{427399T}{T} + 0.00090 \frac{7.64T^2}{T} + 1.91 \quad (2.46)$$



Oligo(ester de méthylène)/chloroforme ; N=20

$$\chi_{\text{LIN}20} = 0.0002 \ln \left(-121137.009 + 1212.6 T - 2.47 T^2 \right) + 0.00090 \frac{146517.009}{T} - 0.00090 \frac{1212.60 T}{T} + 0.00090 \frac{2.478 T^2}{T} + 1.16 \quad (2.47)$$

$$\chi_{\text{CYC}20} = 0.0002 \ln \left(51087511 - 290358 T + 4.212 T^2 \right) - 0.00090 \frac{485495111}{T} + 0.00090 \frac{290358 T}{T} - 0.00090 \frac{4.21 T^2}{T} + 1.31 \quad (2.48)$$

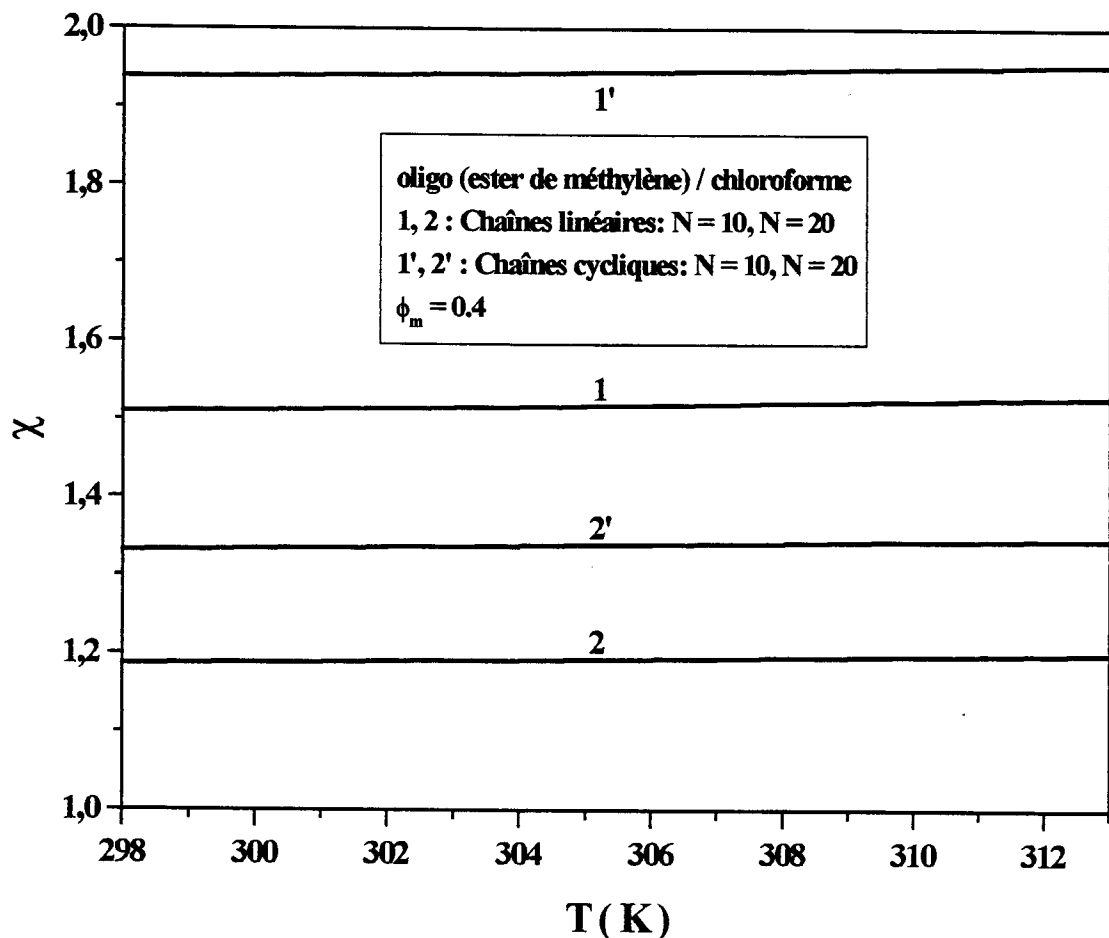


Figure 2.10: variations du paramètre d'interaction en fonction de la température, dans le cas des solutions d'oligo (ester de méthylène) linéaire et cyclique en présence du chloroforme.



Les variations du paramètre d'interaction des systèmes oligo(ester de méthylène) linéaire et cyclique, en fonction de la température, pour diverses tailles sont représentées en figure 2.10. Dans cette gamme de température, les courbes de variation du paramètre d'interaction ont, comme nous pouvons le constater, des allures similaires. En effet, les paramètres d'interaction χ_{LIN} et χ_{CYC} croissent légèrement avec la température. Cependant, les valeurs prises par le paramètre d'interaction du système oligo(ester de méthylène) cyclique, à une fraction volumique $\phi_m = 0.4$ et à un poids moléculaire donné, restent constamment supérieures à celles de son précurseur linéaire. On remarque, également qu'une augmentation du poids moléculaire de l'oligomère de $N = 10$ à $N = 20$, provoque une diminution du paramètre d'interaction. Ces différences sont dues aux effets d'architecture et à la taille de l'oligomère. Pour les poids moléculaires choisis, le paramètre d'interaction de la solution oligo(ester de méthylène)/p-dioxane est supérieure à celui de la solution oligo(ester de méthylène)/chloroforme.

2.5.6 Ecart de $\chi_{CYC}(T)$ par rapport à $\chi_{LIN}(T)$

Pour mettre en évidence l'effet d'architecture sur le paramètre d'interaction χ , lorsque l'oligomère linéaire est remplacé par son homologue cyclique, nous examinons, séparément pour chaque solvant, les variations de $\Delta\chi/\chi$ en fonction de la température T de la solution, pour les deux poids moléculaires $N=10$ et $N=20$. Les variations de $\Delta\chi/\chi = f(T)$ sont données par la combinaison des relations (2.5), (2.15) et (2.40). Ces variations sont représentées en figures 2.11 et 2.12.

La figure 2.11 illustre les variations de l'écart de χ_{CYC} par rapport à χ_{LIN} , en fonction de la température, et en présence du p-dioxane. Sur cette figure nous remarquons que ces variations décroissent légèrement pour la valeur de $N = 10$ et croissent lorsque le poids moléculaire augmente à $N = 20$. Cette différence de comportement est due à l'effet d'architecture de l'oligomère et de son poids moléculaire.



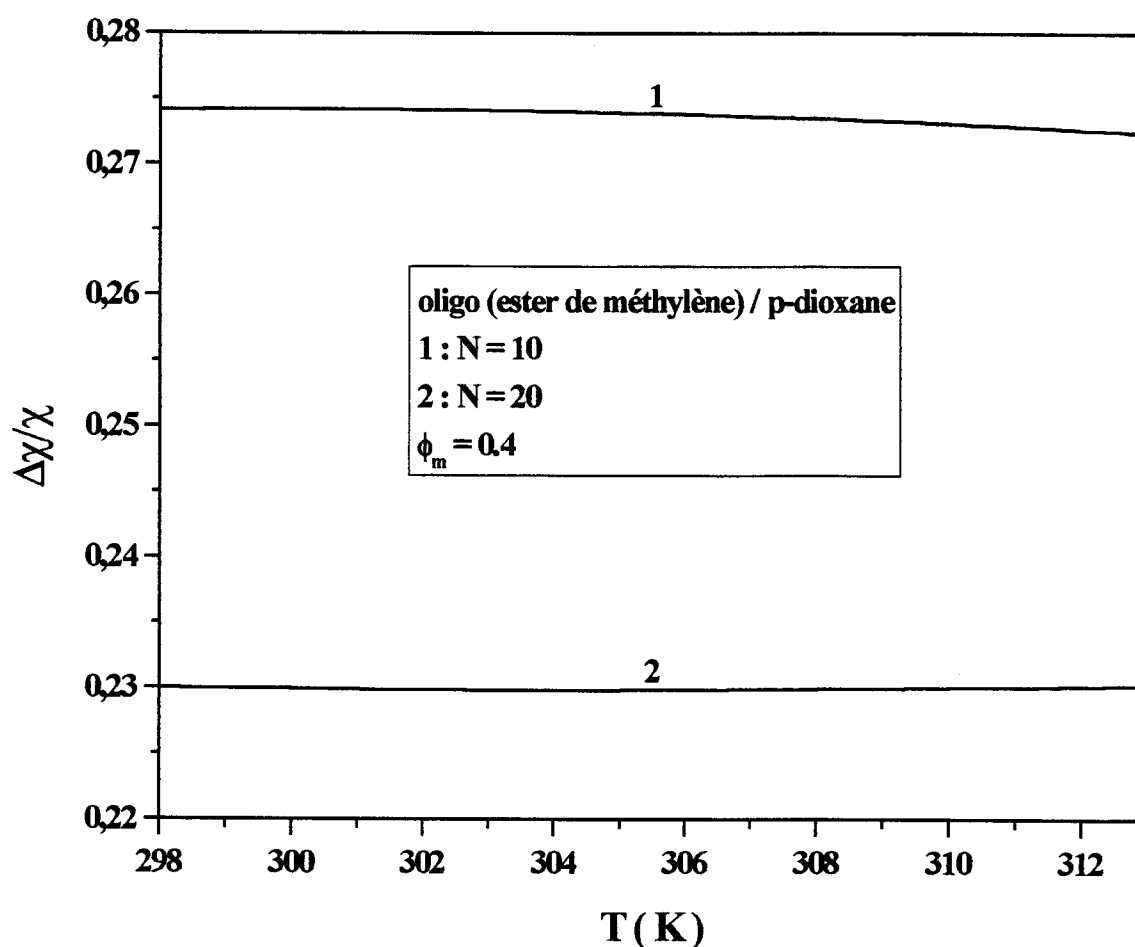


Figure 2.11: variations de l'écart de χ_{cyc} par rapport à χ_{LIN} en fonction de la température.

La figure 2.12 représente les variations de l'écart de χ_{cyc} par rapport à χ_{LIN} , en fonction de la température, en présence du chloroforme. Nous constatons que le phénomène existant précédemment dans le cas du p-dioxane subsiste encore; c'est à dire que pour un poids moléculaire de $N=10$, la variation de l'écart de χ_{cyc} par rapport à χ_{LIN} diminue lentement avec la température et, lorsque le poids moléculaire passe à $N=20$, il se produit une légère augmentation de cet écart. La comparaison de la figure 2.12 à 2.11 montre que, pour une fraction volumique $\phi_m=0.4$ et un poids moléculaire $N=10$, les variations de l'écart de χ_{cyc} par rapport à



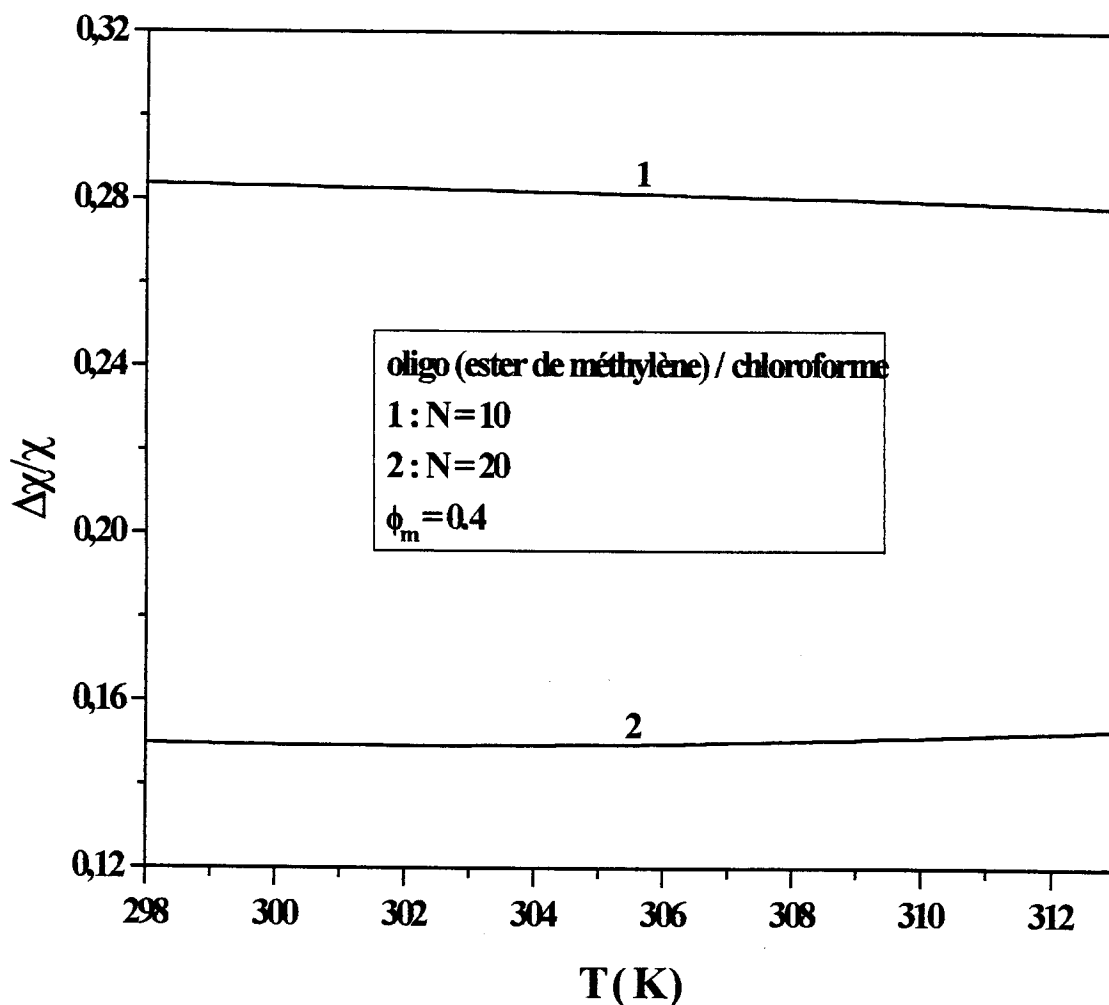


Figure 2.12: variations de l'écart de χ_{cvc} par rapport à χ_{LIN} en fonction de la température.

χ_{LIN} , en présence du chloroforme sont supérieures à celles de l'oligo(ester de méthylène) en présence du p-dioxane. Lorsque le poids moléculaire passe à $N=20$, nous remarquons que les valeurs de cette variation sont inférieures pour le chloroforme. Une telle différence est due à l'effet d'architecture et à la taille.



2.5.7 Contributions enthalpique et entropique

Connaissant la loi de variation du paramètre d'interaction χ en fonction de la température T , il nous est possible de l'exprimer comme le résultat de deux contributions, l'une enthalpique χ_H et l'autre entropique χ_S ; soit:

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (2.49)$$

où

$$\chi_H = -T \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_{P, \phi_2} \quad (2.50)$$

$$\chi_S = \left(\frac{\partial (T\chi)}{\partial T} \right)_{P, \phi_2} \quad (2.51)$$

2.5.7.1 Contribution enthalpique χ_H

$$\chi_H = -T \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_{P, \phi_2 = \phi_m = 0.4} \quad (2.50a)$$

Nous avons représenté, sur la figure 2.13, les variations de la contribution enthalpique χ_H pour des solutions d'oligo(ester de méthylène) linéaire et cyclique en présence du p-dioxane, en fonction de la température. Nous remarquons que pour un poids moléculaire $N=10$, ces contributions enthalpiques varient faiblement avec la température (courbes 1, 1'), cependant lorsque le poids moléculaire passe à $N=20$, il se produit une diminution brusque de la contribution χ_H (courbes 2, 2'). Une telle différence est due à la variation de la pression de vapeur différentielle et au poids moléculaire. Les résultats représentés sur cette figure montrent que pour une fraction volumique donnée $\phi_m=0.4$ et des poids moléculaires $N=10$ et $N=20$ les



valeurs de χ_H dans le cas des systèmes d'oligomères linéaires sont plus importantes à celles de leurs homologues cycliques.

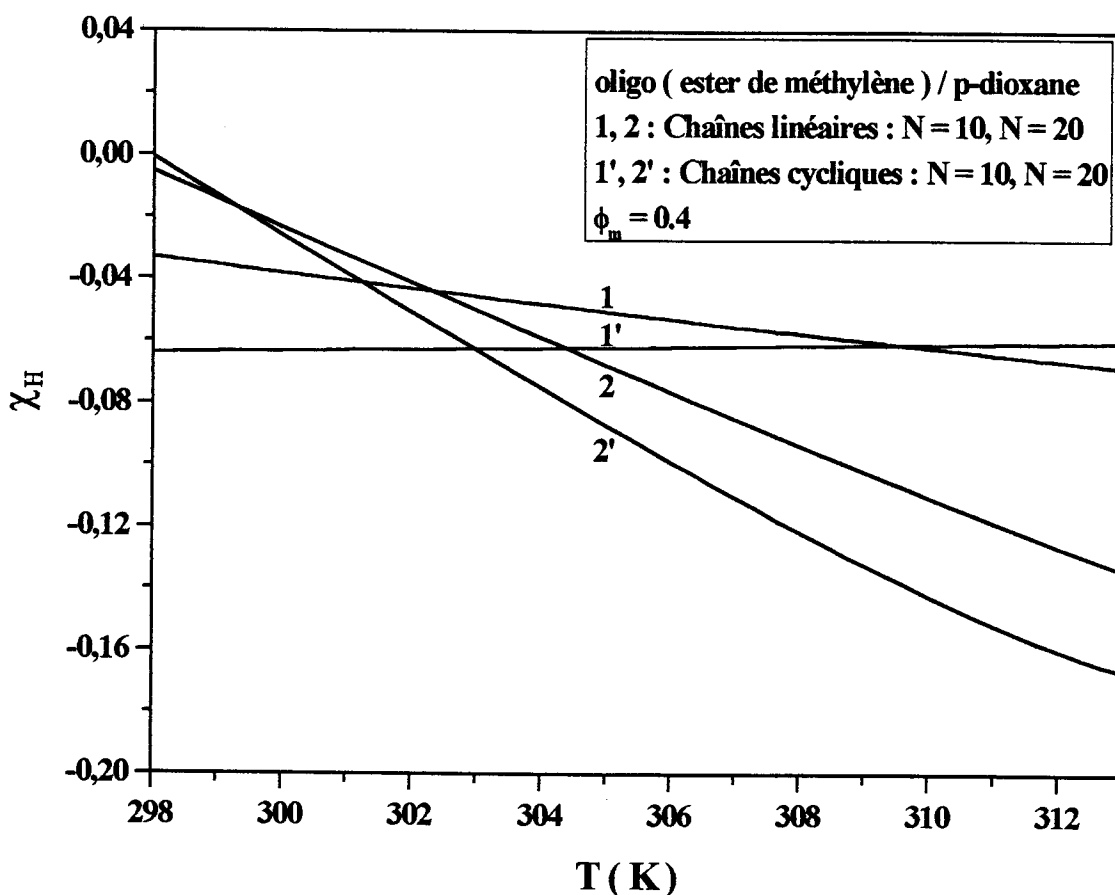


Figure 2.13: variations de la contribution enthalpique χ_H en fonction de la température pour des solutions d'oligo(ester de méthylène) linéaire et cyclique en présence du p-dioxane.

La figure 2.14 met en évidence les variations du paramètre enthalpique dans le cas des solutions d'oligomères linéaire et cyclique en présence du chloroforme, en fonction de la température. Le paramètre enthalpique diminue fortement avec la température dans le cas de l'oligomère cyclique en solution; par contre dans le cas de l'oligomère cyclique en solution, par contre dans le cas de son homologue linéaire



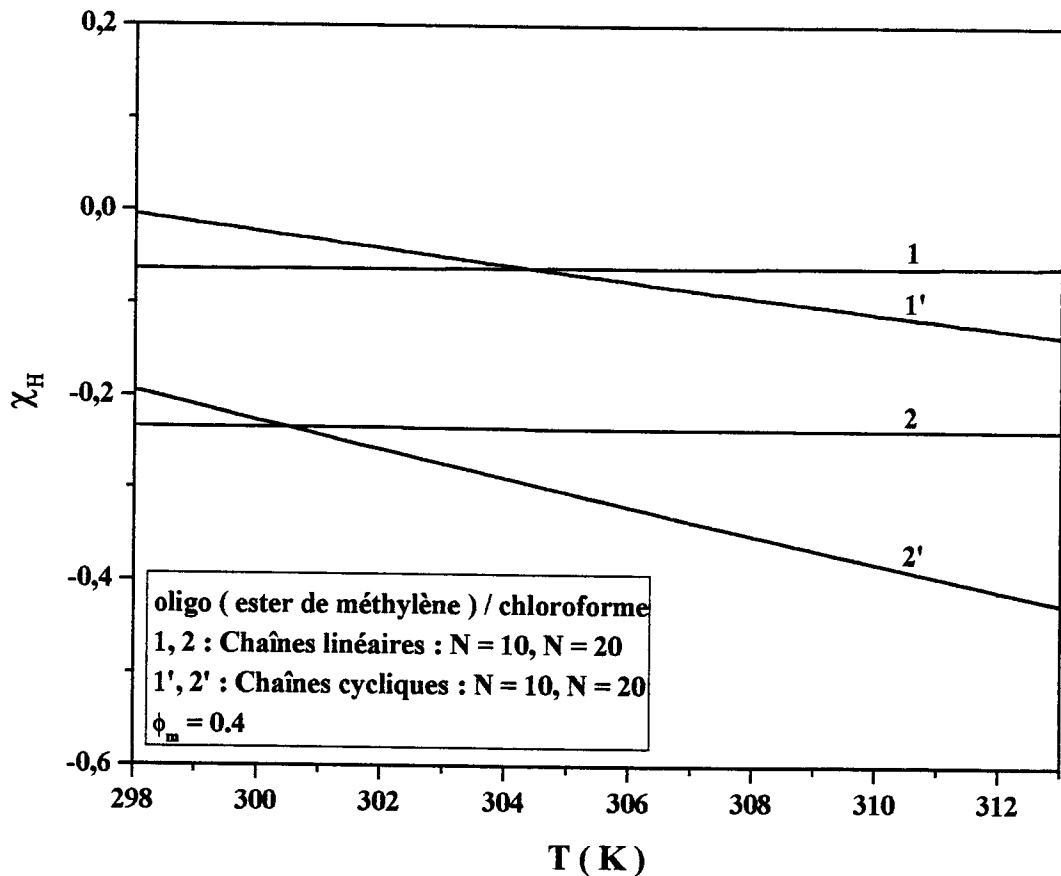


Figure 2.14: variations du paramètre enthalpique χ_H en fonction de la température pour des solutions d'oligo(ester de méthylène) linéaire et cyclique en présence du chloroforme.

il y a une augmentation légère de cette variation. Une telle différence est due aux valeurs de la pression de vapeur différentielle et aux effets d'architectures. En comparant les courbes de variation du paramètre enthalpique en fonction de la température dans les deux cas étudiés (le p-dioxane et le chloroforme), on remarque qu'il existe une différence importante. Ceci est dû aux fortes interactions intermoléculaires exercées par le chloroforme dans le mélange, c'est à dire à une affinité importante oligo(ester de méthylène) - chloroforme.

2.5.7.2 Contribution entropique χ_s

$$\chi_s = \left(\frac{\partial(T\chi)}{\partial T} \right)_{P, \phi_2 = \phi_m = 0.4} \quad (2.51a)$$

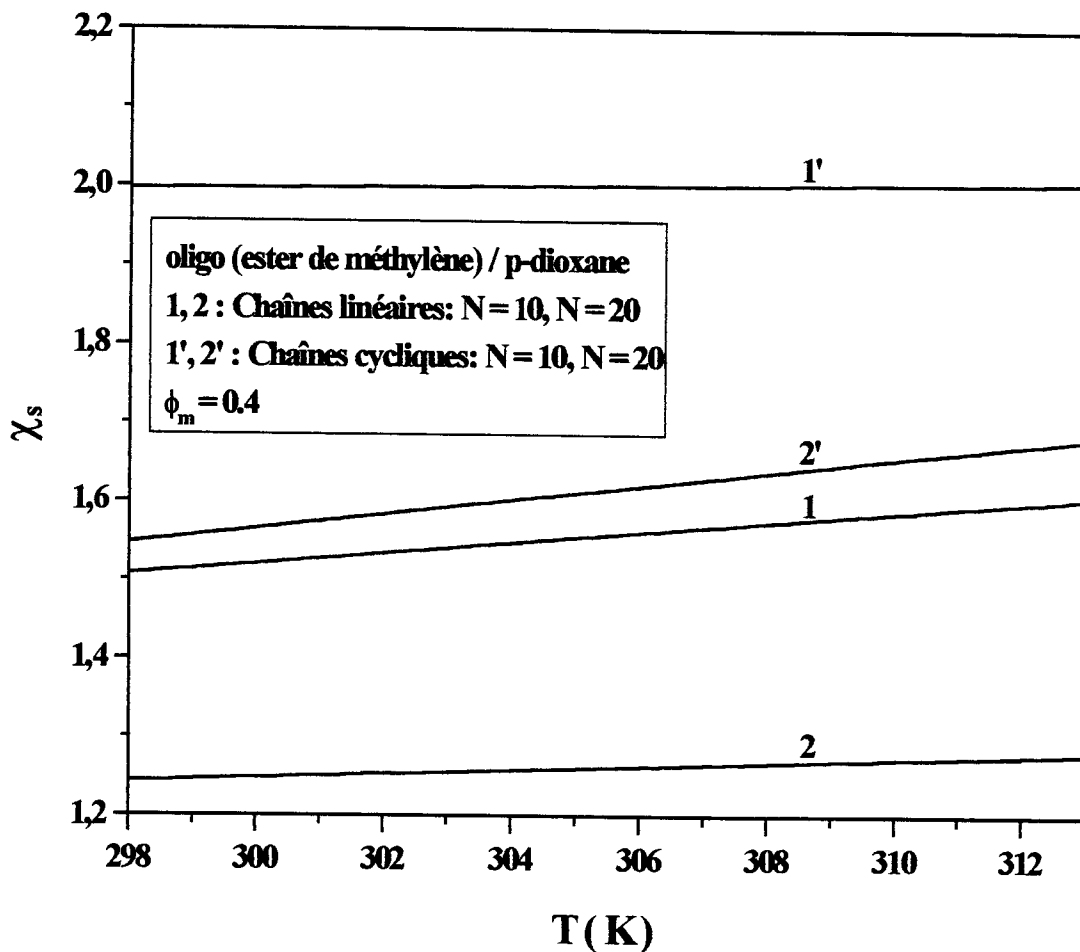


Figure 2.15: variations du paramètre entropique χ_s en fonction de la température pour des solutions d'oligo(ester de méthylène) linéaire et cyclique en présence du p-dioxane.

La figure 2.15 représente les variations du paramètre entropique χ_s des oligomères linéaire et cyclique en présence du p-dioxane, en fonction de la température. Sur cette figure on remarque que les contributions entropiques varient d'une manière similaire. En effet, elles augmentent progressivement à mesure que la température



augmente. Cette figure montre que la différence entre les deux types d'oligomères résulte principalement de l'entropie configurationnelle spécifique aux composants cycliques; elle décroît avec l'augmentation du poids moléculaire de l'oligomère. En d'autre terme, le comportement interactif des chaînes linéaires et de leurs homologues cycliques ne diffèrent que par la partie entropique.

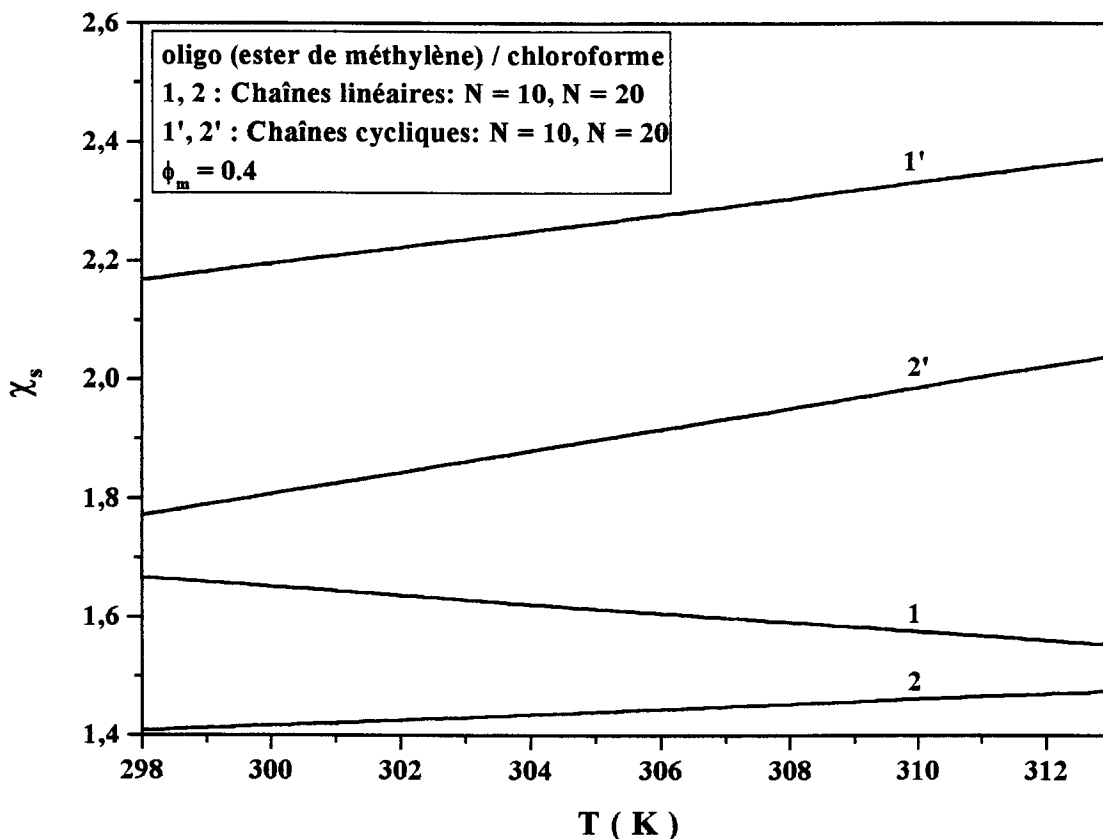


Figure 2.16: variations du paramètre entropique χ_s en fonction de la température pour des solutions d'oligo(ester de méthylène) linéaire et cyclique en présence du chloroforme.

La figure 2.16 illustre les variations du paramètre entropique des oligomères linéaire et cyclique en présence du chloroforme, en fonction de la température. Nous remarquons qu'elles augmentent progressivement à mesure que la température augmente. En effet, cette figure montre aussi que la différence entre les deux types d'oligomères est d'origine entropique et elle décroît avec l'augmentation du poids moléculaires de l'oligomère.



Références bibliographiques

1. Léonard et al. *J. Polym. Phys.* 2000, 38, 443-455.
2. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953; Chapter XII.
3. Booth, C.; Devoy, C. *Polymer* 1971, 12, 309.
4. Léonard, J. *J Phys Chem* 1989, 93, 4346.
5. Bailey, W. N. *Generalized Hypergeometric Series*; Cambridge University Press; New York, 1935.
6. Lavoie, J. L. private communication, Department of Mathematics, Laval University.
7. Abramowitz, M. ; Stegun, I. A., *Handbook of Mathematical Functions* ; Eds. ; National Bureau of standards : Washington, DC, 1964.
8. Boublik, T. *The Vapour Pressures of Pure Substances*; Elsevier; Amsterdam, 1984.
9. Xu, R.; Léonard, J.; Bui, V. T. *J. Chem Eng Data* 1996, 41, 681.
10. Xu, R.; Léonard, J.; Bui, V. T. *J. Chem Soc Faraday Trans* 1995, 91, 2797.
11. Léonard, J. *J Polym Sci Polym Phys Ed* 1993, 31, 1495.
12. Bui, V. T.; Hamdouni, A.; Léonard, J. *Can. J. Chem Eng.* 1992, 70, 153.
13. Xu, R. *Ph. D. Thesis*, Laval University, Quebec, Canada, 1996.
14. Semlyen, J. A. *Cyclic Polymers*; Elsevier Applied Science: London, 1986.
15. Ivin, K. J. *Olefin Methathesis*; Academic: London, 1983; Chapter 11.
16. Guggenheim, E. A. *Mixtures*; Oxford University Press: London, 1952; Chapter 10.
17. Brzostowski, W.; Magiera, B. *Bull Pol Acad Sci* 1964, 12.
18. Kuhn, H.; Kuhn, W. *J Polym Sci.* 1950, 5, 519.
19. Elias, H.-G. *Macromolecules*; Plenum, New York, 1984; Vol. 1, Chapter 4.
20. Di Marzio, E. A. D.; Guttman, C. M. *Macromolecules* 1987, 20, 1403.
21. Bui, V. T.; Léonard, J. Interaction Parameters and the Equilibrium Anionic Polymerization of α -Methylstyrene in Tetrahydrofuran. *J. Chem. Soc.; Faraday Trans* 1985, 81, 1745-1754.
22. Benachenhou, N Mémoire de DES, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen 2001.



Conclusions et Perspectives

CONCLUSION GENERALE

Dans la présente étude, nous examinons les effets d'architecture sur le paramètre d'interaction oligomère/solvant lorsque l'on passe d'une structure linéaire à une structure cyclique. Pour mener à bien le travail que nous nous sommes fixé, nous avons choisi comme matériaux polymériques l'oligo(ester de méthylène) cyclique et son précurseur linéaire. Les natures chimiques des deux oligomères sont supposées identiques; les structures chimiques ainsi que les caractéristiques physiques de ces deux oligomères sont rapportées en annexe 3. Ces deux oligomères sont mélangés séparément au p-dioxane et au chloroforme; les propriétés physico-chimiques de ces deux solvants figurent en annexes 1 et 2. Notre objectif essentiel est d'effectuer une étude théorique pour mettre en évidence les effets du passage d'un polymère à structure linéaire à son homologue cyclique sur le paramètre d'interaction polymère/solvant χ . Pour ce faire, nous nous appuyons sur les résultats expérimentaux donnant la pression de vapeur différentielle des oligo(ester de méthylène) linéaire et cyclique publiés par J. Léonard et ses collaborateurs de la faculté des sciences et de génie de l'université de Laval (Canada). En partant de ces valeurs expérimentales, nous établissons les lois de variation de la pression de vapeur différentielle $\Delta P = F(\phi_2)$ et $\Delta P = F(T)$. Cependant, il faut noter que dans leur travail de recherche expérimentale, Léonard et ses collaborateurs ont eu recours à la ΔVP (Differential vapor-pressure methods), méthode essentiellement utilisée pour la détermination du paramètre d'interaction polymère/solvant χ lorsque la concentration du soluté varie dans la gamme $0 \leq \phi_2 \leq 0.3$ g/mole. Pour donner un caractère plus général à nos résultats théoriques, nous avons étendu les variations de la concentration ϕ_2 du soluté à celle de la V. P. (Vapor-pressure methods), soit $0.3 \leq \phi_2 \leq 0.8$ g/mole. Les variations de $\Delta P = F(\phi_2)$ sont, par conséquent, examinées dans l'intervalle $0 \leq \phi_2 \leq 0.8$ g/mole et, celles de $\Delta P = F(T)$, pour une concentration moyenne $\phi_m = 0.4$ g/mole, dans la gamme de température déjà utilisée par Léonard et ses collaborateurs: $298 \leq T \leq 313$ K.



Dans notre travail, l'adoption d'une telle gamme de température nous permet de comparer les résultats théoriques obtenus aux résultats expérimentaux de Léonard et ses collaborateurs et surtout de vérifier leur bon accord.

Dans une première étape, nous maintenons la température du système oligo(ester de méthylène)/solvant constante et égale à la température ambiante $T = 298$ K, nous faisons varier la concentration ϕ_2 du soluté dans l'intervalle $0 \leq \phi_2 \leq 0.8$ g/mole et, nous comparons les variations, en fonction de ϕ_2 , du paramètre d'interaction χ_{LIN} du système oligomère linéaire/solvant à celles du paramètre d'interaction χ_{CYC} du système oligomère cyclique/solvant. Nous examinons également les variations, en fonction de la concentration ϕ_2 du soluté, de l'écart du paramètre d'interaction χ_{CYC} par rapport au paramètre d'interaction χ_{LIN} .

Dans une deuxième étape, nous fixons la concentration du soluté à une valeur moyenne $\phi_m = 0.4$ g/mole, nous faisons varier la température des systèmes oligomère/solvant dans la gamme de température de Léonard et, nous comparons les variations, en fonction de la température, de χ_{LIN} à celles de χ_{CYC} . Ensuite, connaissant les lois de variation des deux paramètres d'interaction χ_{LIN} et χ_{CYC} , en fonction de la température, il nous est possible de les exprimer comme le résultat de deux contributions: l'une enthalpique χ_H et l'autre entropique χ_S ; soit $\chi(T) = \chi_H(T) + \chi_S(T)$. Nous examinons également les variations, en fonction de la température, de l'écart du paramètre d'interaction χ_{CYC} par rapport au paramètre d'interaction χ_{LIN} . Dans les mêmes conditions, nous comparons les variations, en fonction de T , du paramètre enthalpique χ_H à celles du paramètre entropique χ_S .

Les différents résultats théoriques que nous obtenons dans le présent travail, nous conduisent à tirer les conclusions suivantes:

1. En présence du même solvant (le p-dioxane ou le chloroforme) et dans les mêmes conditions d'expérience l'oligo (ester de méthylène) cyclique a un comportement interactif (pression de vapeur, paramètre d'interaction) différent de celui de son précurseur linéaire.



2. Le passage de l'architecture linéaire à l'architecture cyclique de l'oligo (ester de méthylène) influe sensiblement sur la thermodynamique du mélange de cet oligomère avec l'un de ces solvant.
3. L'ampleur de cette influence sur le comportement interactif de l'oligo(ester de méthylène) en présence du p-dioxane ou du chloroforme semble être fortement liée à la taille de l'oligomère et à la flexibilité du cycle.
4. Dans le cas des mélanges avec les deux solvants considérés, le comportement interactif (pression de vapeur, paramètre d'interaction) de l'oligo(ester de méthylène) cyclique semble plus important que celui de son précurseur linéaire, en particulier avec le chloroforme. Un tel comportement peut être expliqué par l'affinité de l'oligo(ester de méthylène) - chloroforme plus grande que celle de l'oligo(ester de méthylène) - p-dioxane.
5. La différence observée entre les paramètres d'interaction χ_{CYC} du système oligo (ester de méthylène) cyclique/solvant et χ_{LIN} du système oligo (ester de méthylène) linéaire/solvant semble être d'origine entropique. La confirmation d'un tel résultat justifierait l'emploi de la formule (2.15) au lieu de (2.5) lors de la détermination du paramètre d'interaction du système oligomère cyclique/solvant.



PERSPECTIVES

Les différents résultats que nous avons obtenus dans le présent travail, nous suggèrent de consacrer à l'avenir nos activités de recherche scientifique à l'étude des problèmes suivants :

1. Effets de la structure sur la thermodynamique des polymères en présence de solvant.

Ce travail a été réalisé en considérant des polymères composés d'un nombre limité d'unités constitutives, appelés oligomères. Ces oligomères sont caractérisés par une masse moléculaire comprise entre les valeurs $M=1000$ et $M=5000$ g /mole et un degré de polymérisation compris entre $N=30$ et $N=50$. Il serait, cependant, intéressant :

- a) tout en examinant les effets du passage de la structure linéaire à la structure cyclique sur le comportement interactif des polymères en solution, d'élargir la présente étude à des masses moléculaires supérieures à $M=5000$ g/mole et à des degrés de polymérisation plus grand que $N=50$.
- b) d'examiner les effets du passage de la structure linéaire à d'autres structures ramifiée, par exemple, sur le comportement interactif de ces polymères.

2. Effets de la structure sur la thermodynamique des mélanges de polymères à l'état fondu.

Il est connu que les mélanges de polymères constituent une alternative à la synthèse d'homopolymères dans l'élaboration de matériaux aux propriétés spécifiques. Les possibilités d'alliage, pour obtenir un produit homogène, sont assez réduites à cause de la faible miscibilité des polymères. Un tel problème a été explicité par la loi de Flory-Huggins à travers l'expression de l'énergie libre d'excès de mélange. Cette loi comprend un terme entropique et un autre enthalpique dans lesquels apparaît le paramètre d'interaction monomère A - monomère B : χ_{AB} . On peut, alors, à travers l'étude des effets du changement de structure des deux polymères sur le paramètre d'interaction χ_{AB} , examiner le phénomène de la séparation de phases.



Annexe 1 :

p-Dioxane

1,4-DIOXANNE
Dioxyde de diéthylène
Oxyde diéthylénique
p-Dioxane
C₄H₈O₂
Masse moléculaire : 88.11

Propriétés

Les propriétés physiques et chimiques peuvent varier suivant plusieurs facteurs tels que la masse moléculaire, la pression de vapeur...etc.

PROPRIETES PHYSIQUES	Aspet : liquide Point d'ébullition : 101°C Point de fusion : 12°C Densité relative (eau = 1) : 1.03 Solubilité dans l'eau : miscible Tension de vapeur à 20°C : 4.1 kPa Densité de vapeur relative (air = 1) : 3.0 Viscosité dynamique : (20°C) 1,2 mPa's Odeur : faiblement aromatique Température d'auto-inflammation : 375°C DIN 51794	Couleur : incolore Densité relative du mélange air/vapeur à 20°C (air = 1) : 1.08 Point d'éclair : 12°C Température d'auto-inflammation : 180°C Limites d'explosivité en volume % dans l'air : 2-22.5 Coefficient de partage octanol/eau tel que log Poe : -0.42 masse volumique : (20°C) 1 g /cm ³ pH : 6 à 8 dans une solution aqueuse à 500 g/l (20°C)
---------------------------------	--	---

Informations

TYPES DE RISQUES/ RISQUES/ EXPOSITIONS	RISQUES/ SYMPTOMES AIGUS	PREVENTION	PREMIER SECOURS/ AGENTS D'EXTINCTION
INCENDIE	Très inflammable.	PAS de flammes nues, PAS d'étincelles et interdiction de fumer. PAS de contact avec les agents oxydants forts. PAS de contact avec les surfaces chaudes.	Poudre, mousse résistant aux alcools, eau pulvérisée, dioxyde de carbone.
EXPLOSION	Les mélanges air/vapeur sont explosifs. Risques d'incendie et d'explosion au contact des matières	Système en vase clos, ventilation, équipement électrique et éclairage protégés contre les explosions. Eviter l'accumulation de charges électrostatiques (par mise à la terre, par exemple). NE	En cas d'incendie: maintenir les fûts, etc., à basse température en les arrosant d'eau.



	incompatibles: voir Dangers Chimiques.	PAS employer d'air comprimé pour remplir, vider ou manipuler. Employer des outils antidéflagrants.	
CONTACT PHYSIQUE		EVITER TOUT CONTACT!	
INHALATION	Douleurs abdominales. Toux. Vertiges. Somnolence. Maux de tête. Nausées. Mal de gorge. Perte de conscience. Vomissements.	Ventilation, aspiration locale ou protection respiratoire.	Air frais, repos. Consulter un médecin.
PEAU	PEUT ETRE ABSORBEE ! Rougeur.	Gants de protection. Vêtements de protection.	Retirer les vêtements contaminés. Rincer la peau abondamment à l'eau ou prendre une douche.
YEUX	Rougeur. Douleur. Larmolement.	Ecran facial, ou protection oculaire associée à une protection respiratoire.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les lentilles de contact), puis consulter un médecin.
INGESTION	(Voir Inhalation).	Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail.	Rincer la bouche. Consulter un médecin.
DEVERSEMENTS & FUITES		STOCKAGE	CONDITIONNEMENT & ETIQUETAGE
Recueillir autant que possible dans des récipients hermétiques le liquide répandu. Laver abondamment à l'eau les résidus. (protection individuelle spéciale: tenue de protection complète comprenant un appareil de protection respiratoire autonome).		A l'épreuve du feu. Séparer des oxydants forts, des acides forts. Conserver au froid. Conserver au sec. Conserver à l'abri de la lumière. Stocker seulement une fois stabilisé.	Hermétique. Symbole F Symbole Xn R: 11-19-36/37-40 S: (2-)16-36/37 Classe de danger ONU: 3 Classe d'emballage ONU: II
VOIR IMPORTANTES INFORMATIONS AU DOS			
ICSC: 0041	Préparé dans le cadre de la coopération entre le Programme International sur la Sécurité Chimique et la Commission Européenne (C) 1993		



International Chemical Safety Cards

1,4-DIOXANNE

<p>DONNEES</p> <p>IMPORTANTES</p>	<p>VOIES D'EXPOSITION: La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation de ses vapeurs et à travers la peau.</p> <p>RISQUE D'INHALATION: Une contamination dangereuse de l'air est rapidement atteinte lors de l'évaporation de cette substance à 20°C, beaucoup plus rapidement encore lors de pulvérisation.</p> <p>EFFETS DES EXPOSITIONS DE COURTE DUREE: La substance est irritante pour les yeux et les voies respiratoires. La substance peut avoir des effets sur le système nerveux central, le foie et les reins. L'exposition à de fortes concentrations de vapeurs peut entraîner une perte de conscience.</p> <p>EFFETS DES EXPOSITIONS PROLONGEES OU REPETEES: Le liquide dégraisse la peau. Cette substance est probablement cancérigène pour l'homme.</p>
---	---

NOTES

La consommation de boissons alcooliques aggrave les effets nocifs. Suivant le niveau de l'exposition, une surveillance médicale périodique est recommandée. L'odeur n'est pas un signal fiable lorsque la valeur limite d'exposition est dépassée. Vérifier la présence de peroxydes avant la distillation; les éliminer si présents.

Carte de données d'urgence pour le transport: TREMCARD (R)-546 Code NFPA: H 2; F 3; R 1	
AUTRES INFORMATIONS	
ICSC: 0041	1,4-DIOXANNE
© PISSC, CEC, 1993	
<p>NOTICE LEGALE IMPORTANTE</p> <p>:</p>	<p>La CE de même que le PISSC ou toute personne agissant au nom de la CE ou du PISSC ne sauraient être tenues pour responsables de l'utilisation qui pourrait être faite de ces informations. Cette fiche exprime l'avis du comité de révision du PISSC et peut ne pas toujours refléter les recommandations de la législation nationale en la matière. L'utilisateur est donc invité à vérifier la conformité des fiches avec les prescriptions en usage dans son pays.</p> <p>Traduction autorisée de l'International Chemical Safety Card (ICSC), publié par l'UNEP/ILO/WHO dans le cadre de la coopération entre le PISSC et la CE. Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques - Commission Européenne, 1993.</p>



Mesures de lutte contre l'incendie

Moyens d'extinction appropriés : Eau, CO₂, mousse, poudre.

Dangers spécifiques : Combustible. Vapeurs plus lourdes que l'air. Risque de formation de mélanges explosifs au contact de l'air. Prendre des mesures contre l'accumulation de charges électrostatiques.

Stabilité et réactivité

Matières à éviter : hydrures, soufre oxydes, perchlorates, triéthyl aluminium, oxydant, acides forts.

Produits de décomposition dangereux : Aucun.

Stabilisant : 2,4-di-tert-butyl 4-méthyl phénol (BHT):

Autres informations : solvant ; formation de peroxyde. Possibilité d'incompatibilité avec différentes matières synthétiques, avec les composés du cuivre.

Manutention

1. Contrôle de l'exposition/protection individuelle

Valeurs limites autorisées MAK (RFA) : Dioxane-1,4 : 50 ml/m³ ou 180 mg/m³ ,

Classification substances cancérogènes (RFA) : III B , Absorbtion cutanée ;

Classification pour les femmes enceintes (RFA) : D

Equipement de protection individuelle :

- Protection respiratoire : nécessaire en cas de formation de vapeurs/aérosols.
- Protection des mains : nécessaire
- Protection des yeux : nécessaire

Mesures d'hygiène industrielle : Enlever immédiatement tout vêtement souillé.

Protection préventive de la peau. se laver les mains et le visage après le travail.

Transports

Transport rail/route RID/ADR :

Classe RID/ADR : 3	Enumération et lettre : 3B
Désignation internationale de la matière	DIOXAN



Transport fluvial ADNR/ADN : Règlement non examiné

Transport maritime OMI/IMDG :

Classe OMI/IMDG : 3.2	Numéro ONU/UN : 1165	Groupe d'emballage : II
No fiche sécurité : 3-06	No table GSMU : 330	
Désignation technique internationale de la matière :	DIOXANE	

Transport aérien IATA/OACI :

Classe IATA/OACI : 3	Numéro UN/ID : 1165	Groupe d'emballage : II
Désignation exacte de l'expédition :	DIOXANE	

Transport route RTMDR : Règlement non examiné

Informations écologiques

Comportement dans les compartiments de l'environnement :	Log P(octanol/eau) : -0,42
Nombre d'évaluation (RFA) (mammifères) = 1	Nombre d'évaluation (RFA) (bactéries) = 2,6
Nombre d'évaluation (RFA) (poissons) = 2,1	
Faible potentiel de bio-accumulation.	
Effets biologiques :	Forme des mélanges toxiques avec l'eau malgré la dilution.
Toxicité sur les poissons : CL50 (Leuciscus idus) = 8450 mg/l	Toxicité sur les crustacés : CL50 (Daphnia) : > 1000 mg/l
Toxicité sur les bactéries : CEE0 (Ps. putida) = 2700 mg/l	Toxicité sur les algues : CEE0 (M. aeruginosa) = 575 mg/l
Toxicité sur les protozoaires : CEE0 (E. sulcatum) = 5340 mg/l	



Applications

Trois études épidémiologiques sur des ouvriers exposés à 1,4-dioxane sont disponibles. Theiss et autres (1976) ont rapporté les 12 décès parmi 74 ouvriers exposés au dioxane. Deux des décès étaient dus au cancer: un carcinome épithélial lamellaire chez un homme 66-year-old et une leucémie myelofibrotic chez un homme 71-year-old. Aucune augmentation statistiquement significative n'a été notée a basé sur ces quelques caisses de cancer. Parmi la production 165 et les ouvriers de traitement exposés au dioxane (aussi bien que le chlorure de vinyle, le perchloroéthylène, le chlorure de méthylène, le trichloréthylène et le tétrachlorure de carbone), les 12 décès ont été rapportées (Buffler et autres, 1976, cité aux ETATS-UNIS EPA, 1986b). Trois de ces décès étaient dus au cancer: un cancer d'estomac, un carcinome alvéolaire, et un malignancy de mediastinal. Ces décès n'étaient pas différentes des nombres prévus. Dans un rapport non publié à NIOSH par Dernehl (1976, cité aux États-Unis. EPA, 1986b), quatre cancers ont été rapportés parmi 80 ouvriers de dioxane. Les cancers ont inclus un cancer du côlon, un cancer pulmonaire, un lymphosarcoma, et un glioblastoma. Encore, le nombre observé de caisses de cancer n'était pas différent des décès prévues de cancer.

Suffisamment. NCI (1978) a administré 1,4-dioxane (supérieur ou égal à 99,9% purs) dans l'eau potable aux rats d'Osborne-Mendel (35 rats/sex/dose) et aux souris (50 mice/sex/dose) pour une partie significative de leur durée de vie (110 semaines, rats; 90 semaines, souris). Des rats masculins et femelles ont été donnés 530, 240, ou 0 mg/kg/day et 640, 350, ou 0 mg/kg/day, respectivement. La dose élevée et les rats masculins assortis de commande ont été placés dans l'étude 1 an après que l'étude a commencé à remplacer deux groupes originaux de rats masculins qui étaient morte pendant un échec de climatisation. Le mâle et les rats traités par femelle ont eu une incidence élevée statistiquement significative des carcinomas squamous de cellules de cavité nasale et les rats femelles traités ont eu une incidence élevée statistiquement significative des adénomes de foie, tous les deux liés à la dose. Les souris masculines et femelles ont traité avec 830, 720 ou 0 mg/kg/day et 860, 380, ou 0 mg/kg/day, respectivement, ont développé une incidence élevée statistiquement significative des carcinomas de foie ou des adénomes, tous les deux liés à la dose. Bien que le taux de survie de rats et de femelle traités que des souris ont été



diminuées ait rivalisé avec les commandes, le NCI ait conclu que les nombres suffisants des animaux traités ont survécu. Kociba et autres (1974) ont administré 1%, 0,1%, 0,01% ou 0% 1,4-dioxane dans l'eau potable aux rats masculins et femelles de Sherman pendant jusqu'à 716 jours (groupe de 60 rats/sex/treatment). Les incidences des carcinomas hepatocellular, des cholangiomas de foie, et des carcinomas squamous de cellules de cavité nasale ont montré une augmentation significative des rats de haut-dose des deux sexes. L'administration semblable de 0,5% à 2% 1,4-dioxane aux cobayes masculins pendant 23 mois induit des carcinomas de réservoir souple d'écorchure (2/22) et des tumeurs hépatiques de foie (3/22) (Hoch-Ligeti et Argus, 1970). Hoch-Ligeti et autres (1970) et Argus et autres (1973) ont traité les rats masculins de Sprague-Dawley avec 1,8, 1,4, 1,0, 0,75, ou 0% 1,4-dioxane dans l'eau potable pendant 13 mois, suivie d'une période de trois mois d'observation. des carcinomas hepatocellular Traitement-connexes et les carcinomas nasaux de cavité ont été observés à 1,8% et 1,4% 1,4-dioxane, et des carcinomas nasaux traitement-connexes de cavité ont été observés à 1,0% et 0,75% 1,4-dioxane. Les tumeurs de foie (7/26) ont été induites chez les rats masculins de Wistar après administration par voie orale de 1% 1,4-dioxane dans l'eau potable pendant 63 semaines (Argus et autres, 1965). On a également observé un carcinome transitoire de cellules de rein et une leucémie myéloïde chez les animaux traités. On a observé un lymphosarcoma lymphoïde de tissu dans 1 de 9 rats de commande.

Dans une étude de deux ans d'inhalation (Torkelson et autres, 1974), des rats masculins et femelles de Wistar ont été exposés à la vapeur de 111 pages par minute ou de 0 pages par minute 1,4-dioxane. Trois replient des groupes de 288 rats/sex servis de groupes traité et de commande. L'examen brut et au microscope complet des organes et des tissus principaux n'a indiqué aucune lésion traitement-connexe.

1,4-Dioxane s'est avéré un instigateur dans une étude à deux étages de carcinogenèse de peau chez les souris (roi et autres, 1973). Une application cutanée simple de 50 ug de 7,12-dimethylbenzoanthracene (DMBA) a été suivie 1 semaine plus tard des peintures trois fois-hebdomadaires de 1,4-dioxane (concentration non spécifiée en acétone) pendant 60 semaines. Les applications semblables de 1,4-dioxane sans déclenchement de DMBA n'ont pas eu comme conséquence une sensiblement plus grande incidence des carcinomas sous-cutanés.



Annexe 2 :

Chloroforme

Chloroforme



Informations

Synonymes : trichlorométhane ; formyle chlorure ; méthine chlorure

Numéro CAS : 67-66-3	No.-index-CE : 602-006-00-4
Numéro CEE : 200-663-8	Numéro EINECS : 200-663-8
Étiquetage selon les Directives CEE :	
Symbole(s) : Xn	Type de danger(s) : Nocif
Phrase(s)-R: 22-38-40-48/20/22 Nocif en cas d'ingestion. Irritant pour la peau. Possibilité d'effets irréversibles. Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par ingestion.	Phrase(s)-S: 36/37 Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.

Propriétés Physicochimiques

1. Propriétés physiques

Aspect : liquide	Couleur : incolore
Odeur : caractéristique	pH : non applicable
Viscosité dynamique : (20 °C) 0,56 mPa*s	
Température de fusion : - 63°C	Température d'ébullition : 61 °C
Température d'auto-inflammation : non applicable	Point d'éclair : non applicable
Limites d'explosivité dans l'air :	
Inférieure : non applicable	Supérieure : non applicable
Pression de vapeur : (20 °C) 213 mbar	
Masse moléculaire : 119,38	Masse volumique : (20 °C) 1,47 g/cm ³
Solubilité dans l'eau (20 °C) : 8 g/l	



Dangers et Secours

1 Identification des dangers

Nocif en cas d'ingestion. Irritant pour la peau. Possibilité d'effets irréversibles. Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par ingestion.

2. Informations toxicologiques

Toxicité aiguë: DL50 (voie orale, rat) = 908 mg/kg. CL50 (par inhalation, rat) = 75 mg/l / 1 h. DLLo (voie orale ,) = 140 mg/kg. CLLo (par inhalation ,) = 25000 ppm(V) / 5 min.

Toxicité chronique/long-terme : Le soupçon d'effet cancérogène demande un supplément de recherche. Sur la base des informations existantes, le risque de tératogénèse doit être considéré comme probable. Ne pas exposer les femmes enceintes au produit.

Autres informations toxicologiques:

En cas d'inhalation de vapeurs : toux, dyspnée, narcose.

En cas d'absorption : excitation, spasmes. Après une phase de latence : vomissements sanglants, diarrhée sanglante, coma, paralysie respiratoire.

En cas de contact avec la peau : irritant, absorption.

En cas de contact avec les yeux : irritant (irritation des muqueuses).

Autres données : possibilité de lésion de : foie, reins.

3. Premiers secours

En cas d'inhalation : faire respirer de l'air frais. Le cas échéant, pratiquer la respiration artificielle. Dégager les voies respiratoires.

En cas de contact avec la peau : laver abondamment à l'eau. Enlever les vêtements souillés.

En cas de contact avec les yeux : rincer abondamment à l'eau durant au moins 10 minutes, en maintenant les paupières écartées. Consulter un ophtalmologiste.

En cas d'ingestion : Attention en cas de vomissement. Danger d'aspiration ! Laxatif: huile de paraffine (3 ml/kg). sodium sulfate (1 cuillère à soupe/1/4 l d'eau). Charbon actif. Pas d'huile de ricin. Pas de lait. Pas d'alcool. Consulter un médecin.



4. Mesures de lutte contre l'incendie

Moyens d'extinction appropriés : Adapter l'agent d'extinction à l'environnement.

Dangers spécifiques : Non combustible. En cas d'incendie, risque de formation de vapeurs dangereuses.

5. Mesures en cas de dispersion accidentelle

Mesures de protection individuelle : Ne pas respirer les vapeurs.

Mesures de protection de l'environnement : Ne pas évacuer dans les eaux naturelles, les eaux d'égout ou le sol !

Danger pour l'eau potable en cas de pénétration de quantités importantes dans le sol et/ou les eaux naturelles.

Procédure de nettoyage / d'absorption : Récupérer avec un absorbant pour liquides. Evacuer pour élimination. Laisser évaporer les résidus.

6. Stabilité et réactivité

Conditions à éviter : Aucune.

Matières à éviter : métaux alcalins, métaux alcalino-terreux, métaux (en poudre), peroxydes, fluor, alcoolates, bases fortes, cétones / bases, hydroxydes alcalins / alcools, composés nitrés organiques, amides alcalins, oxygène, oxygène / bases, azote oxydes, composés hydrogénés non métalliques, Bis-(diméthylamino) diméthyle étain (?).

Produits de décomposition dangereux : acide chlorhydrique, phosgène, chlore.

Stabilisant : éthanol.

Autres informations : sensible à la chaleur, sensible à la lumière.

Manutention

1. Manipulation et stockage

Manipulation : Pas d'autres spécifications.

Stockage : Stocker le récipient bien fermé dans un endroit bien ventilé. Accès réservé aux spécialistes.

2. Contrôle de l'exposition/protection individuelle

Valeurs limites autorisées MAK (RFA) : Trichlorométhane : 10 ml/m³ ou 5 mg/m³,

Classification substance cancérogènes (RFA) : IIIB



Classification pour les femmes enceintes (RFA) : B

Protection respiratoire: nécessaire en cas de formation de vapeurs/aérosols. Filtre A (selon DIN 3181) pour gaz et vapeurs de composés organiques à point d'ébullition supérieur à 65°C.

Protection des mains : nécessaire.

Protection des yeux : nécessaire.

Mesures d'hygiène industrielle : Enlever immédiatement tout vêtement souillé. Protection préventive de la peau. Se laver les mains et le visage après le travail.

Informations écologiques

Effets écotoxiques :	Toxique pour les organismes aquatiques primitifs.
Effets biologiques :	CL50 (poissons) = 162 mg/l.
Toxicité sur les bactéries : CEE0 (<i>Ps. putida</i>) = 125 mg/l.	Toxicité sur les algues : CEE0 (<i>M. aeruginosa</i>) = 185 mg/l.
Autres indications concernant l'écologie :	Ne pas évacuer dans les eaux naturelles, les eaux d'égout ou le sol !

Transports**Transport rail/route RID/ADR :**

Classe RID/ADR : 6.1	Enumération et lettre : 15B
Désignation internationale de la matière :	CHLOROFORME

Transport fluvial ADNR/ADN : Règlement non examiné

Transport maritime OMI/IMDG :

Classe OMI/IMDG : 6.1	Numéro ONU/UN : 1888	Groupe d'emballage : II
No fiche sécurité : 6.1-02	No table GSMU : 340	
Désignation technique internationale de la matière :	CHLOROFORME - POLLUANT MARIN	

Transport aérien IATA/OACI :

Classe IATA/OACI : 6.1	Numéro UN/ID : 1888	Groupe d'emballage : II
Désignation exacte d'expédition :	CHLOROFORM	

Transport route RTMDR : Règlement non examiné.



Applications

Les municipalités qui prennent leur eau potable dans le Saint-Laurent doivent traiter celle-ci de manière à répondre à des normes strictes relatives à la santé de la population. La dernière étape du traitement de l'eau consiste généralement à ajouter du chlore pour éliminer les bactéries. Une équipe de chercheurs de l'unité de recherche en santé publique du Centre hospitalier universitaire de Québec (CHUQ) a mené une étude, dans les municipalités puisant leur eau potable dans le Saint-Laurent, afin de déterminer dans quelle mesure le bain ou la douche pouvait augmenter l'absorption par l'organisme de chloroforme, un sous-produit de la chloration. Cette étude a été effectuée dans le cadre des travaux du domaine d'intervention Santé humaine de Saint-Laurent Vision 2000. Les procédés de chloration utilisés pour la désinfection des eaux de consommation entraînent la formation de sous-produits parmi lesquels certains sont susceptibles de contaminer les réseaux de distribution d'eau potable. Le chloroforme constitue l'un des sous-produits de la chloration les plus abondants dans l'eau potable. Ce composé est reconnu comme cancérigène chez l'animal, et le même effet est soupçonné chez l'humain. Les organismes gouvernementaux fixent des normes quant à la concentration maximale acceptable de chloroforme dans les réseaux de distribution d'eau potable. Cependant, dans l'établissement de ces normes, on ne tient compte que de l'exposition par ingestion, sans considérer l'inhalation et l'absorption cutanée. Dans ces deux derniers cas, on peut absorber du chloroforme en faisant la lessive, en lavant la vaisselle ou en prenant des bains ou des douches.

Une étude intégrant l'ensemble des voies d'absorption du chloroforme

C'est pour estimer l'effet conjugué de toutes les voies d'absorption du chloroforme qu'une équipe de l'unité de recherche en santé publique du CHUQ a fait une étude, répartie en deux volets. Dans un premier temps, les chercheurs ont vérifié, dans des conditions réelles d'exposition, les doses internes de chloroforme amenées par la douche et le bain chez des adultes et des enfants habitant des municipalités de la région de Québec puisant leur eau potable dans le fleuve Saint-Laurent ou l'une de ses principales rivières tributaires. La dose interne correspond



à la quantité de chloroforme absorbée par l'organisme; on l'évalue en mesurant les concentrations de chloroforme dans l'air exhalé. Dans un deuxième temps, à partir des doses internes mesurées, on a conçu un modèle d'analyse du risque pour la santé associé à l'exposition au chloroforme contenu dans l'eau des résidences. Ainsi, à l'été 1996, dix-huit hommes adultes et dix-neuf enfants, garçons et filles, ont participé au projet de recherche. Les résidences étaient alimentées en eau potable à partir des réseaux de Sainte-Foy, de Lévis, de Saint-Romuald et de Charny. Les chercheurs ont mesuré un grand nombre de paramètres durant le bain ou la douche, allant de la durée et de la hauteur de l'eau dans la baignoire jusqu'à la marque de savon utilisé. Plusieurs données devaient également être recueillies: l'âge, la taille et le poids des sujets, la grandeur de la pièce et celle de la douche ou de la baignoire, la température de l'eau, etc. Pour chacun des participants à l'étude, les chercheurs mesuraient la concentration de chloroforme dans l'air exhalé avant, puis immédiatement après ainsi que quinze et trente minutes après le bain ou la douche. Pour ce faire, on demandait aux participants d'exhaler à l'intérieur d'un sac. L'air emprisonné était par la suite analysé afin de mesurer la concentration de chloroforme. Le chloroforme est en grande partie éliminé de l'organisme par voie pulmonaire. Cette mesure constitue donc un indice biologique de l'exposition au chloroforme. Ainsi, la mesure effectuée avant la douche ou le bain permettait d'évaluer la dose interne initiale des participants, et la différence entre la concentration de chloroforme exhalé après et avant la douche ou le bain indiquait la dose interne liée à la douche ou au bain. De même, les différences entre les concentrations de chloroforme quinze et trente minutes après la douche ou le bain et le niveau de base permettaient de déterminer les doses internes résiduelles pour ces périodes.

Des résultats rassurants en ce qui concerne la santé de la population

Les doses internes mesurées ont servi à concevoir un modèle qui a été par la suite utilisé pour estimer le risque cancérigène pour l'ensemble des voies d'exposition au chloroforme contenu dans l'eau potable des résidences. Le potentiel cancérigène du chloroforme n'ayant pas été étudié chez l'humain, les concentrations de métabolites du chloroforme liés au tissu hépatique évaluées grâce au modèle ont été comparées à celles qui avaient été déterminées au cours d'études concernant



l'apparition et le développement de cancer chez l'animal. « En ce qui a trait à l'exposition au chloroforme, les résultats observés sont très rassurants, explique M. Benoît Lévesque, le chercheur ayant dirigé l'étude. En effet, pour les concentrations d'exposition étudiées, la dose interne de chloroforme la plus élevée est environ six mille fois plus petite que la dose la plus faible, toutes études confondues, n'ayant pas provoqué l'apparition de tumeurs chez l'animal de laboratoire. »

En outre, les concentrations de chloroforme mesurées dans les résidences des participants à l'étude étaient comparables aux concentrations signalées dans la documentation pour une forte proportion de réseaux de distribution au Québec. « C'est donc dire que, pour une forte proportion de la population du Québec, les risques de cancer découlant de l'exposition au chloroforme contenu dans l'eau des résidences sont très faibles », conclut M. Lévesque.



Annexe 3 :

Oligo(ester de méthylène)

oligo (ester de méthylène)

Les oligomères cycliques utilisés dans cette étude et leurs homologues linéaires (les esters de méthylène) sont représentés respectivement par les schémas 1 et 2 :

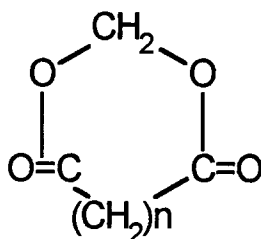


Schéma 1 : Structure chimique de l'oligomère ester de méthylène cyclique.

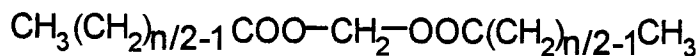


Schéma 2 : Structure chimique de l'oligomère ester de méthylène linéaire.

Tableau 3-1: Caractéristiques des oligomères

Oligomer	M _w (g/ mole)	T _m ^(a)	Density ^(b) (g/ mole)
LIN N=10	244.33	-20.3°C	0.959
LIN N=20	384.60	27.6°C	0.878
CYC N=10	242.31	26.9°C	1.051
CYC N=20	382.58	48.5°C	0.918

(a) déterminé par l'analyse différentielle calorimétrique (10°C/min rate) [14].

(b) à 25°C [148].



Annexe 4 :

Théorème du viriel

Développement du viriel

Théorème du viriel

Certaines valeurs moyennes peuvent alors être déterminées de façon très générale et presque sans calcul (24.2). Ainsi, on obtient par exemple pour la distribution canonique (23.12)(nous nous limitons d'abord au cas unidimensionnel) :

$$\left\langle p \frac{\partial H}{\partial P} \right\rangle = \frac{-kT}{hZ} \int p \frac{\partial e^{-H/kT}}{\partial P} dp dx \quad (24.1)$$

et une équation tout à fait analogue pour $\left\langle x \frac{\partial H}{\partial x} \right\rangle$. Après une intégration par parties, on obtient les deux équations

$$\left\langle p \frac{\partial H}{\partial P} \right\rangle = \left\langle x \frac{\partial H}{\partial x} \right\rangle = kT \quad (24.2)$$

Avec $H = \frac{p^2}{2m} + H_{\text{pot}}(x)$, il vient, d'une part:

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \langle H_{\text{cin}} \rangle = \frac{1}{2} kT \quad (24.3)$$

et, d'autre part :

$$\left\langle x \frac{\partial H_{\text{pot}}}{\partial x} \right\rangle = kT \quad (24.4)$$

Si, en particulier, H_{pot} est proportionnel à x^2 , alors on peut également écrire pour (24.4): $\langle H_{\text{pot}} \rangle = \frac{kT}{2}$.

Ces équations peuvent maintenant être généralisées sans problème à des systèmes multidimensionnels à plusieurs particules :



Chaque variable canonique quadratique dans l'hamiltonien donne une contribution $\frac{kT}{2}$ à l'énergie moyenne.

C'est ce que l'on appelle théorème d'équipartition de l'énergie de la mécanique statistique classique. En mécanique quantique, l'énergie moyenne par degré de liberté est en général plus petite que celle obtenue dans l'approximation classique.

Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que la première des deux équations dans (24.2) est nettement plus générale que la deuxième. Elle constitue le théorème dit du viriel (24.2), que Clausius (1870) démontra directement à partir de la mécanique (classique) pour déterminer l'influence des interactions sur l'équation d'état des gaz. En réalité, le théorème du viriel est également valable dans le cadre de la mécanique quantique.

Clausius appelle $\sum_{x_n} \frac{\partial H_{\text{pot}}}{\partial x_n}$ le viriel des forces. Afin de l'explicitier pour des forces plus générales, considérons le cas d'interactions quelconques entre deux particules et posons ainsi pour l'énergie potentielle $H_{\text{pot}} = H_v + H_w$. Ici, H_v est le potentiel des forces intérieures :

$$H_v = \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} v(|r_m - r_n|) = \frac{1}{2} \sum v(r_{mn}) \quad (24.5)$$

de viriel:

$$\sum_m \mathbf{r}_m \cdot \nabla_m H_v = \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} r_{mn} \frac{\partial v(r_{mn})}{\partial r_{mn}} \quad (24.6)$$

H_w est le potentiel de la paroi. On pourrait facilement le négliger car il ne joue pas de rôle quand il s'agit d'oscillateurs harmoniques. Dans ce cas, le potentiel tend vers l'infini pour assurer la cohésion des particules dans un volume fini. Dans le cas des potentiels à courte portée, les particules ne sont toutefois pas maintenues ensemble par les interactions (même les particules d'un liquide ou d'un solide s'évaporerait avec le temps ou entreraient en interaction avec les parois). Les particules se heurtent donc aussi constamment aux parois des récipients qui



assurent la cohésion des systèmes. Pour tenir compte du potentiel de paroi, nous l'écrivons sous la forme :

$$H_w = \sum w(r - r_m) = \sum w_m \quad (24.7)$$

Pour calculer cette contribution au viriel, il faut tenir compte du fait que la force $-w(r - r_m)$ n'est différente de zéro que près de la paroi. La contribution correspondant à (24.4) peut donc être écrite comme l'intégrale de surface sur les parois du récipient. Il vient alors (24.1) :

$$\sum \langle r_m \cdot \nabla_m w_m \rangle = P \int r \cdot n \, df = P \int \operatorname{div} r \, d^3 r = 3 P V \quad (24.8)$$

car :

$$\sum \langle \nabla w_m \rangle_{r \text{ sur } df} = P n \, df$$

est la force exercée en moyenne par l'élément df de la surface sur les particules du système. Au total, on obtient donc :

$$P V = \frac{2}{3} \langle H_{\text{cin}} \rangle - \frac{1}{6} \sum_{m \neq n} \left\langle r_{mn} \frac{\partial v(r_{mn})}{\partial r_{mn}} \right\rangle \quad (24.9)$$

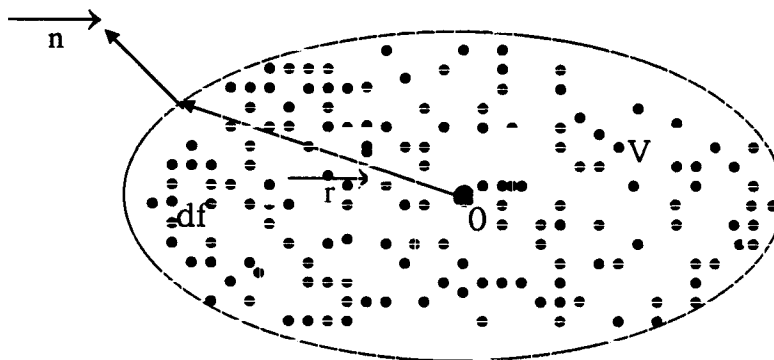


Figure 4.1 : Calcul de la contribution de la surface au viriel.

Ici, nous avons remplacé NkT par l'expression plus générale $2\langle H_{\text{cin}} \rangle / 3$, ce qui revient à utiliser la première des deux équations de (24.2), c'est-à-dire le théorème d'équipartition.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, le théorème du viriel est aussi valable en mécanique quantique. Nous renvoyons ici à l'exercice 24.1. Une autre démonstration indépendante de l'équation donnant la pression (24.9) dans le cadre de la mécanique quantique part d'une transformation d'échelle des coordonnées $r'_n = r_n/L$, qui correspond à un changement isotrope du volume pour un cube de volume $V = L^3$. Il vient alors (il faut remarquer que H_w devient indépendant de L) :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mL^2} \sum \frac{\partial^2}{\partial r_n^2} + H_v(Lr'_1, \dots) + H_w(r'_1, \dots) \quad (24.10)$$

Si l'on différencie cette équation par rapport à L et si l'on tient compte de $L \frac{\partial H}{\partial L} = 3V \frac{\partial H}{\partial V}$, alors on obtient une forme générale pour l'équation (24.9), à savoir :

$$-V \frac{\partial H}{\partial V} = \frac{2}{3} H_{\text{cin}} - \frac{1}{6} \sum r_{mn} \frac{\partial v(r_{mn})}{\partial r_{mn}} \quad (24.11)$$

Le développement du viriel

Dans les trois derniers chapitres, nous avons considéré des systèmes pour lesquels la thermodynamique est déterminée par la fonction de partition d'une particule, en raison de la grande dilution ou de l'absence d'interactions. Quand il s'agit de gaz réels peu dilués, il faut éventuellement tenir compte du deuxième membre du développement (27.3). Si l'on pose, pour simplifier, $Z_1 = Z(1)$ et $Z_2 = Z(2) - Z(1)^2/2$, alors on obtient d'après (18,19) :

$$\ln Y = \frac{PV}{KT} = Z_1 e^{\beta\mu} + Z_2 e^{2\beta\mu} + \dots, \quad (24.12)$$



ce qui donne, en dérivant par rapport à μ :

$$N = Z_1 e^{\beta\mu} + 2 Z_2 e^{2\beta\mu} \quad (24.13)$$

Si l'on prend dans les termes correctifs (αZ_2) pour $e^{\beta\mu}$ la première approximation N/Z_1 , alors on obtient, à partir de (24.13), une équation qui permet d'obtenir une correction pour μ :

$$Z_1 e^{\beta\mu} = N - Z_2 \left(\frac{N}{Z_1} \right)^2 + \dots \quad (24.14)$$

et, après substitution dans (24.12), on obtient une correction de la loi des gaz parfaits :

$$\frac{P V}{K T} = N - Z_2 \left(\frac{N}{Z_1} \right)^2 \quad (24.15)$$

Cette correction représente le premier terme d'un développement en série de P/n en puissances de la densité $n=N/V$, à savoir :

$$P = n k T \left[1 + b(T) n + c(T) n^2 + \dots \right] \quad (24.16)$$

Ce développement est également appelé développement du viriel, car il a été obtenu à partir du théorème du viriel (24.9). Les coefficients $b(T)$, $c(T)$, $d(T)$...s'appellent également deuxième, troisième, etc., coefficient du viriel. D'après l'équation (24.15), le coefficient $b(T)$ s'écrit sous la forme :

$$b(T) = -\frac{V}{Z(1)^2} \left[Z(2) - \frac{1}{2} Z(1)^2 \right] \quad (24.17)$$



où $Z(1)=V/\lambda^3$ est déjà connu. Il ne s'agit donc plus que de déterminer $Z(2)$, c'est à dire la fonction de partition de deux particules.

On pourrait supposer, dans un premier temps, que la loi des gaz parfaits est valable pour des particules sans interactions, c'est à dire $b(T)=0$ et donc $Z(2)=z(1)^2/2$. Dans le cadre de l'approximation classique, cela est vrai, mais en mécanique quantique il y a des effets de noncommutativité des opérateurs conduisant à une valeur $b(T)$ non nulle. Pour les examiner seuls, négligeons tout d'abord l'interaction entre les particules. Il vient alors :

$$Z(2) = \frac{1}{2} \sum_{p,q} e^{-\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{q^2}{2m}\right) / kT} \quad (24.18)$$

Le facteur $\frac{1}{2}$ a été introduit dans (24.18) pour éviter le double comptage dans la sommation (indépendante) sur les impulsions p et q des deux particules, conformément à l'indiscernabilité des particules.

