

# REACTIVITE ET DISTRIBUTION MOLECULAIRE DANS LES COPOLYCONDENSATS LINEAIRES—I

## REACTIVITE INTRINSEQUE

D. DURAND et C.-M. BRUNEAU

Laboratoire de Physico-Chimie Macromoléculaire, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.  
Faculté des Sciences, Université du Maine, Route de Laval,  
72017 Le Mans Cedex, France

(Reçu le 15 décembre 1980)

**Abstract**—The effect of unequal intrinsic reactivity of functional groups on the molecular distribution in a linear step polymerization system is studied. In an  $R(A)_2/R'(B)_2$  copolycondensate, the dependence of the polydispersity index on the relative reactivities of the two A-functional groups, at different extents of reaction, is examined in detail.

### INTRODUCTION

Beaucoup de travaux théoriques ont déjà été réalisés sur le problème de la distribution moléculaire dans les copolycondensations linéaires. Les premiers travaux dans ce domaine sont dûs à Flory [1, 2]. Puis, à partir d'une méthode probabiliste plus générale, un certain nombre de distributions moléculaires ont été traitées en détail par Case, en particulier dans le cas de systèmes comportant des réactifs assymétriques, c'est-à-dire présentant des différences de réactivité intrinsèque [3] ainsi que dans le cas des réactions de couplage de prépolymères linéaires [4]. De notre côté, nous avons montré comment la théorie des chaînes de Markov jointe à la théorie des graphes fournissait un modèle mathématique très bien adapté à la description en éléments linéaires de copolycondensats complexes [5]. L'application de ce modèle mathématique [6] à l'étude de la distribution moléculaire des copolycondensats linéaires conduit à l'obtention des fonctions de distribution moléculaire sous une forme très générale susceptible de s'appliquer à un grand nombre de systèmes différents [6-8] à sites équiréactifs.

Mais, dans beaucoup de systèmes réels, cette équiréactivité des sites n'est pas toujours vérifiée et il est nécessaire d'en tenir compte dans la caractérisation des distributions moléculaires. Si, comme nous l'avons déjà noté, différentes études ponctuelles ont déjà été réalisées dans ce domaine, essentiellement par Case [3], nous envisagerons, pour notre part, une étude plus systématique pour montrer la sensibilité de la distribution moléculaire, c'est-à-dire des paramètres la caractérisant (en particulier, l'indice de polymolécularité), à la variation de la réactivité des groupes fonctionnels. Ce travail est tout à fait analogue à celui que nous avons réalisé sur la sensibilité du point de gélification à la réactivité [9, 10]. Le système envisagé ici est très simple, il s'agit de la copolycondensation d'un monomère bifonctionnel  $R(A)_2$  dont les deux sites A ne sont pas équiréactifs avec un monomère bifonctionnel  $R'(B)_2$  dont les deux sites B sont équiréactifs. Cette étude se décompose en deux parties:

la partie I, qui fait l'objet de cette publication,

traite le cas où les deux sites A sont *intrinsèquement non équiréactifs*;

la partie II aura pour objet le cas où, un site A ayant réagi, la réactivité du second site A porté par le même monomère s'en trouve modifiée par *effet de substitution*.

### CINETIQUE

D'une manière générale, dans les polycondensats mettant en jeu des différences de réactivité intrinsèque entre groupes fonctionnels, le taux d'avancement de la réaction à un instant donné peut être caractérisé par un vecteur  $\mathbf{p}$  dont les composantes donnent les fractions des différentes catégories de groupes fonctionnels qui ont réagi à ce stade de l'évolution [11]. Dans le système envisagé ici, en désignant respectivement par  $A_1$  et  $A_2$  les deux catégories de sites A, nous aurons:

$$\mathbf{p} = [p_{A_1}, p_{A_2}, p_B] \quad (1)$$

où  $p_{A_1}$ ,  $p_{A_2}$  et  $p_B$  désignent respectivement les fractions des sites  $A_1$ ,  $A_2$  et B qui ont réagi. Si  $p_A$  désigne la fraction de la totalité des sites A qui ont réagi, nous avons:

$$p_A = \frac{1}{2}(p_{A_1} + p_{A_2}). \quad (2)$$

La cinétique chimique et la stoechiométrie permettent généralement de calculer toutes ces composantes en fonction de l'une quelconque d'entre elles choisie comme paramètre représentatif de l'évolution de la copolycondensation. En désignant respectivement par  $[A_1]$ ,  $[A_2]$  et  $[B]$  les concentrations en sites  $A_1$ ,  $A_2$  et B à l'instant  $t$  et par  $[A_1]_0$ ,  $[A_2]_0$  et  $[B]_0$ , les concentrations à l'instant initial, les différents paramètres d'évolution se définissent ainsi:

$$p_{A_1} = \frac{[A_1]_0 - [A_1]}{[A_1]_0} \quad (3)$$

$$p_{A_2} = \frac{[A_2]_0 - [A_2]}{[A_2]_0} \quad (4)$$

$$p_B = \frac{[B]_0 - [B]}{[B]_0}. \quad (5)$$

Le rapport stoechiométrique  $r$ , défini ici comme le rapport du nombre total  $N_A$  des sites A au nombre total  $N_B$  des sites B, permet de relier entre eux les taux d'avancement respectifs en sites A et B:

$$p_B = r p_A = \frac{1}{2} r (p_{A_1} + p_{A_2}). \quad (6)$$

Les expressions générales de la vitesse de disparition des sites  $A_1$  et  $A_2$  peuvent s'écrire d'une façon analogue à celles utilisées par Miller et Macosko [12]:

$$\begin{aligned} \frac{d[A_1]}{dt} &= -k_1[A_1]^{\alpha_1}[B]^{\beta} \\ \frac{d[A_2]}{dt} &= -k_2[A_2]^{\alpha_2}[B]^{\beta} \end{aligned} \quad (7)$$

avec  $\alpha_1, \alpha_2, \beta \geq 0$ , et où  $k_i$  désigne la constante de vitesse de réaction entre un site  $A_i$  et un site B.

Par élimination de  $[B]^{\beta}$ , nous obtenons la relation suivante:

$$\frac{1}{k_1[A_1]^{\alpha_1}} \frac{d[A_1]}{dt} = \frac{1}{k_2[A_2]^{\alpha_2}} \frac{d[A_2]}{dt}. \quad (8)$$

Selon les valeurs de  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , l'intégration de l'Eqn (8) fournit une relation entre les taux d'avancement en sites  $A_1$  et  $A_2$ . Dans le cas où les 2 ordres sont égaux ( $\alpha_1 = \alpha_2$ ), nous avons selon la valeur de  $\alpha_1$  (ou  $\alpha_2$ ) les relations suivantes:

$$(1) \alpha_1 = \alpha_2 = 1$$

$$(1 - p_{A_1}) = (1 - p_{A_2})^{k_1/k_2} = (1 - p_{A_2})^{1/\rho} \quad (9)$$

avec  $\rho = k_2/k_1$

$$(2) \alpha_1 = \alpha_2 \neq 1$$

$$\frac{1 - (1 - p_{A_1})^{1 - \alpha_1}}{k_1(1 - \alpha_1)} = \frac{1 - (1 - p_{A_2})^{1 - \alpha_2}}{k_2(1 - \alpha_2)}. \quad (10)$$

Dans cette étude, nous supposerons  $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ .

#### DISTRIBUTION MOLECULAIRE

##### Généralités

Nous établirons les fonctions de distribution moléculaire selon une méthode que nous avons déjà développée par ailleurs [6-8] et qui est basée sur un modèle mathématique utilisant conjointement la théorie des graphes et celle de chaînes de Markov. Les différentes espèces d'événements élémentaires génératrices des graphes de soutien correspondant à un tel système sont schématisées dans le Tableau 1, dans l'hypothèse où le système présente un excès de sites B ( $r = N_A/N_B < 1$ ). Afin de pouvoir utiliser dans la partie II les mêmes expressions mathématiques, nous considérerons toujours globalement l'unité bifonctionnelle  $R(A)_2$ , ce qui nous amènera à envisager sept événements auxquels correspondent sept états dans le processus de Markov associé, schématisés dans le Tableau 2.

Nous désignerons par  $p_0$ ,  $p_1$  et  $p_2$  les proportions respectives de monomères  $R(A)_2$ , d'espèces mono et disubstituées à un instant donné de l'évolution. Ces

Tableau 1. Représentation schématique des différents éléments constitutifs des graphes de soutien

Sommets:	$\otimes$	$\times$	$\circ$
Arêtes:	sites $A_1, A_2, B$		
Arêtes de structure	$\otimes$	$\times$	$\circ$
liaisons de structure			
Arêtes d'évolution			
liaison d'évolution			—
pré-liaison d'évolution			----
non-liaison d'évolution			++

proportions s'expriment directement en fonction des taux d'avancement  $p_{A_1}$  et  $p_{A_2}$  qui sont liés entre eux par l'Eqn (9).

$$p_0 = (1 - p_{A_1})(1 - p_{A_2})$$

$$p_1 = p_{A_1}(1 - p_{A_2}) + p_{A_2}(1 - p_{A_1}) \quad (11)$$

$$p_2 = p_{A_1}p_{A_2}.$$

Les taux d'avancement de la réaction mesurée par rapport aux sites A et aux sites B s'écrivent respectivement:

$$p_A = \frac{1}{2}(p_1 + 2p_2) \quad (12)$$

$$p_B = r p_A \quad (13)$$

$N_A$  et  $N_B$  désignant respectivement les nombres de sites A et B, les nombres d'éléments  $N_{E_i}$  des divers événements  $E_i$  sont les suivants:

$$N_{E_1} = p_0 N_A = r p_0 N_B$$

$$N_{E_2} = \frac{p_1}{2} N_A = \frac{r p_1}{2} N_B$$

$$N_{E_3} = N_B - N_A = (1 - r)N_B$$

$$N_{E_4} = \left( p_0 + \frac{p_1}{2} \right) N_A = r \left( p_0 + \frac{p_1}{2} \right) N_B \quad (14)$$

$$N_{E_5} = \frac{p_1}{2} N_A = \frac{r p_1}{2} N_B$$

$$N_{E_6} = p_2 N_A = r p_2 N_B$$

$$N_{E_7} = \left( p_2 + \frac{p_1}{2} \right) N_A = r \left( p_2 + \frac{p_1}{2} \right) N_B.$$

Tableau 2. Représentation schématique des différents états envisagés

$E_1$	{	-----	$\otimes$	-----	$\times$	-----	$\circ$	-----
$E_2$	{	-----	$\otimes$	-----	$\times$	-----	$\circ$	-----
$E_3$		-----	$\times$	-----	$\otimes$	-----	$\circ$	-----
$E_4$		-----	$\circ$	-----	$\circ$	-----	$\circ$	-----
$E_5$	{	-----	$\otimes$	-----	$\times$	-----	$\circ$	-----
$E_6$	{	-----	$\times$	-----	$\otimes$	-----	$\circ$	-----
$E_7$	{	-----	$\circ$	-----	$\circ$	-----	$\circ$	-----

Les probabilités associées à chaque événement, donc à chaque état du processus associé se déduisent de la relation générale:

$$P_{E_i} = \frac{N_{E_i}}{\sum_{i=1}^7 N_{E_i}} \quad (15)$$

avec

$$\sum_{i=1}^7 P_{E_i} = 1.$$

Tous les sites B étant équiréactifs, et tous les événements envisagés se terminant par la rencontre d'un site B, les probabilités de succession entre ces événements ou de transition entre les états correspondants du processus associé sont indépendantes de l'espèce de l'événement ou de l'état initial. Ces probabilités de transition entre états peuvent s'exprimer par un vecteur de probabilité  $T$  dont la  $i$  ième composante est la probabilité de transition vers l'état  $E_i$  à partir de n'importe quel état.

$$T = \left[ rp_0, \frac{rp_1}{2}, 1-r, 0, \frac{rp_1}{2}, rp_2, 0 \right]. \quad (16)$$

Dans le cadre de l'étude des distributions moléculaires, les états  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  et  $E_4$  sont des états morcelants initiaux et la probabilité pour le système d'être initialement dans un de ces états s'écrit:

$$P_{EM} = \frac{2rp_0 + rp_1 + 1-r}{1+r}. \quad (17)$$

#### Fonctions de distribution moléculaire

L'étude de la distribution moléculaire d'un tel système est simple et nous donnerons directement les fonctions de distribution sous forme analytique.

#### Degré de polymérisation moyen en nombre.

$$\begin{aligned} \overline{DP_n} &= \frac{1}{P_{EM}} = \frac{1+r}{2rp_0 + rp_1 + 1-r} \\ &= \frac{1+r}{1+r-2rp_A}. \end{aligned} \quad (18)$$

Tableau 3. Fréquences en nombre et en poids des  $i$ -mères selon leur catégorie

	Molécules AA	Molécules BB	Molécules AB
Fraction en nombre	$n_1^{AA} = \frac{rp_0}{1+r-2rp_A}$ $n_i^{AA} = \frac{\left(\frac{rp_1}{2}\right)^2}{1+r-2rp_A} (rp_2)^{(i-3)/2}$ $i \geq 3$	$n_1^{BB} = \frac{(1-p_B)^2}{1+r-2rp_A}$ $n_i^{BB} = \frac{(1-p_B)^2}{1+r-2rp_A} (rp_2)^{(i-3)/2}$ $i \geq 3$	$n_i^{AB} = \frac{rp_1(1-p_B)}{1+r-2rp_A} \times (rp_2)^{(i-2)/2}$ $i \geq 2$
Fraction en poids	$w_1^{AA} = \frac{rp_0}{1+r}$ $w_i^{AA} = \frac{i\left(\frac{rp_1}{2}\right)^2}{1+r} (rp_2)^{(i-3)/2}$ $i \geq 3$	$w_1^{BB} = \frac{(1-p_B)^2}{1+r}$ $w_i^{BB} = \frac{i(1-p_B)^2}{1+r} (rp_2)^{(i-3)/2}$ $i \geq 3$	$w_i^{AB} = \frac{irp_1(1-p_B)}{1+r} \times (rp_2)^{(i-2)/2}$ $i \geq 2$

Le degré de polymérisation moyen en nombre est évidemment indépendant de la réactivité.

*Fréquences en nombre et en poids des différents  $i$ -mères.* Les diverses molécules constituant le système peuvent être classées en trois catégories selon la nature de leurs sites extrémité: d'une part, les molécules de degré de polymérisation impair ( $i$  impair) qui se décompose en deux catégories, les molécules AA et les molécules BB et d'autre part, les molécules à degré de polymérisation pair ( $i \geq 2$ ) et qui sont toutes des molécules AB.

Si nous supposons que toutes les unités monomères ont la même masse et qu'il ne se forme aucun produit d'élimination, les fractions en poids  $w_i$  se déduisent des fractions en nombre  $n_i$  à l'aide de la relation suivante:

$$\frac{w_i}{n_i} = \frac{i}{\overline{DP_n}}. \quad (19)$$

Les expressions analytiques des fractions en nombre et en poids des différents  $i$ -mères selon leur catégorie sont consignées dans le Tableau 3.

*Degré de polymérisation moyen en poids.* Par définition:  $\overline{DP_w} = \sum_i i w_i$ , soit ici:

$$\begin{aligned} \overline{DP_w} &= 1 + \frac{1}{1+r} \\ &\times \left[ \frac{16rp_2 + rp_1(8 + rp_1)}{2(1-rp_2)} - 2r(p_1 + p_2) \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

#### Indice de polymolécularité.

$$I = \overline{DP_w} / \overline{DP_n}. \quad (21)$$

*Remarque.* Dans le cas d'un système à sites équiréactifs, la distribution des monomères  $R(A)_2$  selon leur degré de substitution suit une distribution binomiale:

$$p_0 = (1-p_A)^2 \quad p_1 = 2p_A(1-p_A) \quad p_2 = p_A^2 \quad (22)$$

et nous retrouvons les expressions relatives à un système à sites équiréactifs [2] en particulier l'expression du  $\overline{DP}_w$

$$\overline{DP}_w = \frac{(1+r)(1+rp_A^2) + 4rp_A}{(1-rp_A^2)(1+r)}. \quad (23)$$

#### REACTIVITE ET DISTRIBUTION MOLECULAIRE

Pour illustrer la sensibilité de la distribution moléculaire à la réactivité, nous avons résolu numériquement pour différents systèmes ( $r$  et  $\rho$  donnés) et pour différentes valeurs du taux d'avancement  $p_A$  les Eqns (12-21). Ainsi, sur la Fig. 1 nous donnons la variation de l'indice de polymolécularité  $I$  à divers taux d'avancement  $p_A$  en fonction du rapport de réactivité  $\rho$  pour des valeurs de  $\rho$  allant de 0,05 à 1. L'examen de ces courbes montre que la présence d'un monomère possédant des groupes fonctionnels (ici des sites A) de réactivité différente diminue de façon significative l'indice de polymolécularité, la distribution moléculaire résultante est donc plus resserrée que pour le système à sites équiréactifs correspondant. Notons que les courbes correspondant à des valeurs de  $\rho$  comprises entre 1 et 20 sont symétriques des précédentes du fait de la symétrie des Eqns (7).

Pour un même taux d'avancement, la comparaison entre les courbes relatives aux diverses stoechiométries  $r = 0,8, 1$  et  $1,2$  montre que la diminution de l'indice de polymolécularité est d'autant plus marquée en valeur absolue que le pourcentage relatif de monomères possédant des groupes fonctionnels non équiréactifs augmente ( $r$  augmente). La différence de réactivité affectant les sites A, il est évident que, quelle que soit la valeur de  $\rho$ , l'indice de polymolécularité est le même lorsque tous les sites A ont

réagi ( $p_A = 1$ ); ce dernier ne dépend alors que du rapport stoechiométrique  $r$ :

$$I_{(p_A=1)} = \frac{\overline{DP}_{w(p_A=1)}}{\overline{DP}_{n(p_A=1)}} = 1 + \frac{4r}{(1+r)^2}. \quad (24)$$

Pour les systèmes ayant un rapport stoechiométrique  $r > 1$  (ici, par exemple le système  $r = 1,2$ ), la présence d'une différence de réactivité entre les sites A influent sur la distribution moléculaire même à  $p_B = 1$  ( $p_A = 1/r$ ).

Par ailleurs, comme le montre la Fig. 2, nous avons étudié la variation de taux d'avancement  $p_A$  en fonction du rapport de réactivité  $\rho$  pour différentes valeurs de l'indice de polymolécularité  $I$ .

#### ETUDE DES SYSTEMES LIMITES $R(A)_2/R'(B)_2$

Etant donné les rôles symétriques joués par les sites  $A_1$  et  $A_2$ , nous étudierons seulement les limites correspondant au cas où les sites  $A_1$  sont infiniment plus réactifs que sites  $A_2$  ( $k_1 \gg k_2$ ,  $\rho \rightarrow 0$ ). L'évolution d'un tel système peut se décomposer alors en deux étapes, une première étape dans laquelle seuls les sites  $A_1$  réagissent, puis une deuxième étape mettant en jeu uniquement les sites  $A_2$ .

1<sup>ère</sup> étape. Pendant la première étape de la réaction, nous sommes en présence des 4 types de molécules suivantes, schématisées ainsi:

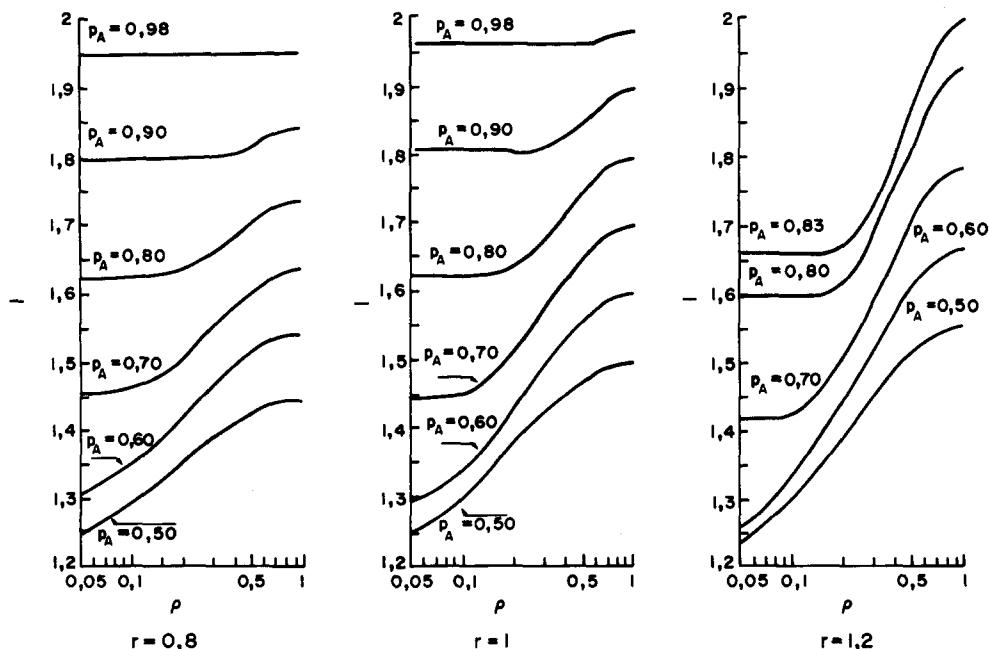
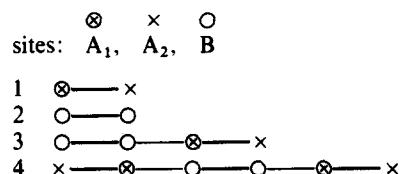


Fig. 1. Variation de l'indice de polymolécularité  $I$  en fonction du rapport de réactivité  $\rho$  pour divers taux d'avancement  $p_A$  du système  $R(A)_2/R'(B)_2$  avec divers rapports stoechiométriques.

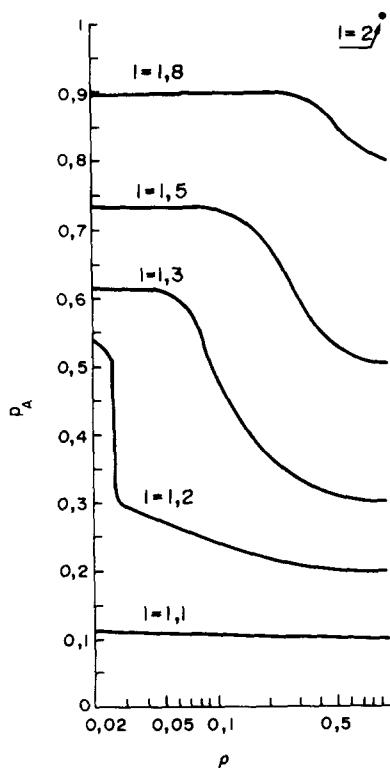


Fig. 2. Variation du taux d'avancement de la réaction  $p_A$  en fonction du rapport de réactivité  $\rho$  pour divers indices de polymolécularité  $I$  du système  $R(A)_2/R'(B)_2$  avec  $r = 1$ .

La distribution moléculaire durant cette première étape de la réaction est identique à la distribution moléculaire d'un système composé d'un monomère monofonctionnel porteur d'un site A et d'un monomère bifonctionnel porteur de 2 sites B dans le rapport stoechiométrique  $r_1 = r/2$ . Le taux d'avancement de la réaction noté  $p_{A_1}$  au cours de cette première étape est lié au taux d'avancement global  $p_A$  du système par la relation [25]:

$$p_{A_1} = \frac{1}{2}p_A. \quad (25)$$

Tableau 4. Caractéristiques de la distribution moléculaire de la première étape: fractions en nombre et en poids, degrés de polymérisation moyen en nombre et en poids

Distribution en nombre	Distribution en poids
$n_1 = 2r_1(1 - p_{A_1})/Z$	$w_1 = 2r_1(1 - p_{A_1})/T$
$n_2 = (1 - r_1 p_{A_1})^2/Z$	$w_2 = (1 - r_1 p_{A_1})^2/T$
$n_3 = 2r_1 p_{A_1}(1 - r_1 p_{A_1})/Z$	$w_3 = 4r_1 p_{A_1}(1 - r_1 p_{A_1})/T$
$n_4 = r_1^2 p_{A_1}^2/Z$	$w_4 = 3r_1^2 p_{A_1}^2/T$
$\overline{DP}_n = (1 + 2r_1)/Z$	$\overline{DP}_w = (2r_1^2 p_{A_1}^2 + 4r_1 p_{A_1} + 2r_1 + 1)/T$
avec	avec
$Z = 1 + 2r_1(1 - p_{A_1})$	$T = 1 + 2r_1$
$I = \frac{\overline{DP}_w}{\overline{DP}_n} = \frac{(2r_1^2 p_{A_1}^2 + 4r_1 p_{A_1} + 2r_1 + 1)Z}{T^2}$	

Les proportions relatives des quatre types de molécules ci-dessus s'obtiennent directement à partir des fonctions générales de distribution des systèmes linéaires que nous avons établies par ailleurs [7]. Les expressions analytiques des fractions en nombre et en poids de ces quatre catégories de molécules, ainsi que celles des degrés de polymérisation moyen associés, en fonction du rapport stoechiométrique  $r_1$  et du taux d'avancement de la réaction  $p_A$  sont données dans le Tableau 4. Pour  $p_A = 1/2$  ( $p_{A_1} = 1$ ), tous les sites  $A_1$  ont réagi et le système n'est plus constitué que des molécules appartenant aux trois dernières catégories, molécules qui constituent les "monomères" de la seconde étape. Au seuil de la seconde étape, les degrés de polymérisation moyens en nombre et en poids ainsi que l'indice de polymolécularité ont pour expressions:

$$\begin{aligned} \overline{DP}_n(p_A = 1/2) &= 1 + r \\ \overline{DP}_w(p_A = 1/2) &= \frac{r^2 + 6r + 2}{2(1 + r)} \\ I_{(p_A = 1/2)} &= \frac{r^2 + 6r + 2}{2(1 + r)^2}. \end{aligned} \quad (26)$$

*2ème étape.* Cette seconde étape, où n'interviennent que des molécules appartenant aux trois dernières catégories mentionnées ci-dessus, met en jeu les sites  $A_2$  et les sites B restants. Le  $\overline{DP}_n$  du système global  $R(A)_2/R'(B)_2$  au cours de la deuxième étape de son évolution est toujours donné par l'Eqn (18). La méthode la plus directe pour déterminer le  $\overline{DP}_w$  consiste à utiliser l'expression générale de la masse moléculaire moyenne en poids que nous avons établie directement par ailleurs [13] à l'aide d'un simple raisonnement probabiliste qui ne nécessite pas la connaissance des fonctions de distribution. En effet, l'expression du  $\overline{DP}_w$  s'obtient directement à partir de la formule (52) de la Réf. [13] en attribuant une masse unité aux molécules de la catégorie 2 et respectivement une masse double et triple aux molécules composant les catégories 3 et 4. Dans cette optique, les caractéristiques des molécules composant initialement le système de la seconde étape sont données dans le Tableau 5.

Les différents paramètres qui interviennent dans l'expression du  $\overline{DP}_w$  sont les suivants:

le rapport stoechiométrique de seconde étape

$$r_2 = \sum_i n_i f_{A_{2i}} / \sum_i n_i f_{B_i} = r/(2 - r);$$

les différentes fonctionnalités moyennes en nombre et en poids:

$$\bar{f}_{nA_{20}} = \sum_i n_i f_{A_{2i}} = r$$

$$\bar{f}_{nB_0} = \sum_i n_i f_{B_i} = 2 - r$$

$$\bar{f}_{wA_{20}} = \sum_i \rho_{A_{2i}} f_{A_{2i}} = 1 + r/2$$

$$\bar{f}_{wB_0} = \sum_i \rho_{B_i} f_{B_i} = 2 - r/2$$

$$\bar{\rho}_{wA_{20}} = \sum_i \rho_{B_i} f_{A_{2i}} = r/2$$

$$\bar{\rho}_{wB_0} = \sum_i \rho_{A_{2i}} f_{B_i} = 1 - r/2$$

Tableau 5. Caractéristiques des molécules composant initialement le système de la deuxième étape

Type de molécule: $i$	1	2	3
Massé moléculaire: $M_i$	1	2	3
Fraction en nombre: $n_i$	$(1 - r/2)^2$	$(r/2)(2 - r)$	$(r/2)^2$
Fraction en poids: $w_i$	$(1 - r/2)^2/(1 + r)$	$r(2 - r)/(1 + r)$	$3(r/2)^2/(1 + r)$
Fonctionnalité en sites $A_2$ : $f_{A_2i}$	0	1	2
Fonctionnalité en sites $B$ : $f_{Bi}$	2	1	0
Fraction en nombre des sites $A_2$ appartenant aux molécules $i$ : $\rho_{A_2i}$	0	$1 - r/2$	$r/2$
Fraction en nombre des sites $B$ appartenant aux molécules $i$ : $\rho_{Bi}$	$1 - r/2$	$r/2$	0

avec

L'expression du  $\overline{DP}_w$  peut alors s'écrire:

$$r_2 \bar{\varphi}_{wB0} = \bar{\varphi}_{wA_20};$$

les diverses masses moléculaires moyennes en nombre et en poids:

$$\bar{M}_{n0} = \overline{DP}_{n(p_A=1/2)} = \sum_i n_i M_i = 1 + r$$

$$\bar{M}_{w0} = \overline{DP}_{w(p_A=1/2)} = \sum_i w_i M_i = (r^2 + 6r + 2)/2(1 + r)$$

$$\bar{M}_{sA_20} = \sum_i \rho_{A_2i} M_i = 2 + r/2$$

$$\bar{M}_{sB0} = \sum_i \rho_{Bi} M_i = 1 + r/2.$$

$$\begin{aligned} \overline{DP}_w = \bar{M}_{w0} + \frac{\eta \bar{f}_{wA_20} p_{A_2}}{\bar{M}_{n0}} \left\{ 2 \bar{M}_{sA_20} \bar{M}_{sB0} \right. \\ \left. + \frac{p_{A_2}}{1 - p_{A_2} \bar{\varphi}_{wA_20}} [r_2 \bar{M}_{sA_20}^2 (\bar{f}_{wB0} - 1) \right. \\ \left. + \bar{M}_{sB0}^2 (\bar{f}_{wA_20} - 1)] \right\} \quad (28) \end{aligned}$$

avec

$$\eta = 1/(1 - \xi)$$

Le taux d'avancement du système de la seconde étape  $p_{A_2}$  est lié au taux d'avancement global du système par la relation:

$$p_{A_2} = 20_A - 1 \quad (27)$$

où  $\xi$ , l'espérance de propagation a pour expression:

$$\xi = p_{A_2} \bar{\varphi}_{wA_20} + \frac{r_2 p_{A_2}^2 (\bar{f}_{wA_20} - 1) (\bar{f}_{wB0} - 1)}{1 - p_{A_2} \bar{\varphi}_{wA_20}}. \quad (29)$$

Tableau 6. Caractéristiques de la distribution moléculaire des systèmes limites de stoechiométries  $r = 0,8, 1$  et  $1,2$  pour différentes valeurs du taux d'avancement  $p_A$ 

	$p_A$	$p_{A_2}$	$\eta$	$\overline{DP}_n$	$\overline{DP}_w$	$I = \overline{DP}_n / \overline{DP}_w$
$r = 0,800$	0,500	0,000	1,000	1,800	2,067	1,148
	0,600	0,200	1,095	2,143	2,786	1,300
	0,700	0,400	1,235	2,647	3,865	1,460
	0,800	0,600	1,462	3,462	5,636	1,628
	0,900	0,800	1,889	5,000	9,020	1,804
	0,980	0,960	2,655	7,759	15,132	1,950
	1,000	1,000	3,000	9,000	17,889	1,988
$r = 1,000$	0,500	0,000	1,000	2,000	2,250	1,125
	0,600	0,200	1,125	2,500	3,200	1,280
	0,700	0,400	1,333	3,333	4,817	1,445
	0,800	0,600	1,750	5,000	8,100	1,620
	0,900	0,800	3,000	10,000	18,050	1,805
	0,980	0,960	13,000	50,000	98,010	1,906
	1,000	1,000	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	2,000
$r = 1,200$	0,500	0,000	1,000	2,200	2,418	1,099
	0,600	0,200	1,158	2,895	3,630	1,254
	0,700	0,400	1,462	4,231	6,010	1,421
	0,800	0,600	2,286	7,857	12,564	1,599
	$1/r$	0,667	3,000	11,000	18,273	1,661

Tableau 7. Comparaison des indices de polymolécularité entre le système limite ( $\rho \rightarrow 0$  ou  $\infty$ ) et les systèmes  $\rho = 0,05, 1$  et  $50$  à différents taux d'avancement  $p_A$  et pour les stoechiométries  $r = 0,8, 1$  et  $1,2$ 

$p_A \backslash \rho$		$\rightarrow 0$ ou $\rightarrow \infty$	$= 0,05$	$= 1$	$= 50$
$r = 0,800$	0,500	1,148	1,248	1,451	1,202
	0,600	1,300	1,310	1,543	1,300
	0,700	1,460	1,460	1,638	1,460
	0,800	1,628	1,628	1,737	1,628
	0,900	1,804	1,804	1,845	1,804
	0,980	1,950	1,950	1,953	1,950
	1,000	1,988	1,988	1,988	1,988
$r = 1,000$	0,500	1,125	1,243	1,500	1,188
	0,600	1,280	1,292	1,600	1,280
	0,700	1,445	1,445	1,700	1,445
	0,800	1,620	1,620	1,800	1,620
	0,900	1,805	1,805	1,900	1,805
	0,980	1,960	1,960	1,980	1,960
	1,000	2,000	2,000	2,000	2,000
$r = 1,200$	0,500	1,099	1,235	1,553	1,171
	0,600	1,254	1,268	1,667	1,254
	0,700	1,421	1,421	1,787	1,421
	0,800	1,599	1,599	1,927	1,599
	$1/r$	1,661	1,661	1,992	1,661

Pour les trois stoechiométries étudiées et les divers taux d'avancement envisagés, les valeurs des degrés de polymérisation moyens en nombre et en poids ainsi que celles de l'indice de polymolécularité sont données dans le Tableau 6.

La comparaison de ces résultats avec ceux de la Fig. 1 montre que, pour chaque taux d'avancement considéré, au-delà et au-delà de certaines valeurs du paramètres de réactivité  $\rho$ , l'indice de polymolécularité est pratiquement identique à celui du système limite correspondant, c'est-à-dire à celui d'un système qui aurait évolué jusqu'à ce même taux d'avancement mais en deux étapes successives. Nous pouvons remarquer que plus le taux d'avancement est élevé, moins la différence de réactivité entre les sites A a besoin d'être marqué pour que l'on puisse effectuer ce rapprochement. Dans le Tableau 7, nous avons rassemblé, pour les trois stoechiométries étudiées et les différents taux d'avancement envisagés les indices de polymolécularité des systèmes limites ( $\rho \rightarrow 0$  ou  $\rho \rightarrow \infty$ ) et ceux correspondant à  $\rho = 0,05, 1$  et  $50$ .

Enfin, dans le Tableau 8, nous comparons, dans le cas stoechiométrique ( $r = 1$ ), pour différentes valeurs données de l'indice de polymolécularité, les valeurs du taux d'avancement  $p_A$  du système limite ( $\rho \rightarrow 0$  ou  $\rho \rightarrow \infty$ ) avec celles relatives aux systèmes  $\rho = 0,02, 1$  et  $20$ . Nous pouvons également noter que, pour le système limite, les indices de polymolécularité  $\leq 1,125$  s'obtiennent au cours de la première étape, c'est-à-dire pour des taux d'avancement  $p_A \leq 0,5$ .

#### CONCLUSION

Les systèmes  $R(A)_2/R'(B)_2$  que nous avons examinés dans cette étude pour illustrer la sensibilité de la distribution moléculaire à la grandeur de la non-équiréactivité montrent que, d'une manière générale, les distributions moléculaires des systèmes composés de monomères possédant des sites intrinsèquement non équiréactifs sont plus étroites (l'indice de polymolécularité est plus faible) que pour les systèmes dont les sites sont équiréactifs. Dès que la non équiréactivité entre les sites devient assez marquée et que

Tableau 8. Comparaison des taux d'avancement respectifs entre le système limite ( $\rho \rightarrow 0$  ou  $\infty$ ) et les systèmes  $\rho = 0,02, 1$  et  $20$  pour des indices de polymolécularité donnés dans le cas stoechiométrique  $r = 1$ 

$p_A \backslash \rho$		$\rightarrow 0$ ou $\rightarrow \infty$	$= 0,02$	$= 1$	$= 20$
$r = 1,000$	1,100	0,229	0,113	0,100	0,111
	1,125	0,500	0,148	0,125	0,144
	1,200	0,549	0,543	0,200	0,274
	1,300	0,612	0,612	0,300	0,607
	1,500	0,732	0,732	0,500	0,732
	1,800	0,897	0,897	0,800	0,897
	2,000	—	—	1,000	—

le taux de réaction est suffisamment grand, on peut considérer pour la détermination des paramètres de distribution moléculaire que le système évolue en deux étapes mettant en jeu successivement les sites les plus réactifs, puis les moins réactifs.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. P. J. Flory, *J. Am. chem. Soc.* **58**, 1877 (1936).
2. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, p. 320 Cornell University Press, Ithaca, NY (1953).
3. L. C. Case, *J. Polym. Sci.* **29**, 455 (1958).
4. L. C. Case, *J. Polym. Sci.* **37**, 147 (1959).
5. D. Durand, Thèse de Doctorat d'Etat. No. C.N.R.S. AO 12322, Paris VI—Le Mans (1976).
6. D. Durand et C. M. Bruneau, *Makromolek. Chem.* **180**, 2947 (1979).
7. D. Durand et C. M. Bruneau, *Makromolek. Chem.* **181**, 421 (1980).
8. D. Durand et C. M. Bruneau, *Makromolek. Chem.* **181**, 1673 (1980).
9. D. Durand et C. M. Bruneau, *J. Polym. Sci.* **17**, 273 (1979).
10. D. Durand et C. M. Bruneau, *J. Polym. Sci.* **17**, 295 (1979).
11. M. Gordon, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* **268**, 240 (1962).
12. D. R. Miller et C. W. Macosko, *Macromolecules* **11**, 656 (1978).
13. D. Durand et C. M. Bruneau, *Br. Polym. J.* **11**, 194 (1979).