



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Macromoléculaire.....

Par :

Mlle ADJEROUDI Asma  
Mlle CHERIET Achwak

Sur le thème

---

## **Etude physico-chimique d'un polymère synthétisé de formulation A**

---

Soutenu publiquement le ...15.....juin...2022..... à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENSAFI	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr MEDJAHED	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant
Mr BOURAS	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr TENNOUGA	Professeur	EPST Tlemcen	Examineur

*Année Universitaire : 2021 ~ 2022*

# Dédicaces

Je tiens c'est avec grande plaisir que je dédie ce modeste travail :

À l'être le plus cher de ma vie ma mère

À celui qui m'a fait de moi une femme, mon père

À mes chers frères

À ma grande mère

À mon cher binôme **CHERIET ACHWAK** qui m'a soutenu et encouragé pendant tous les moments difficiles, J'ai été chanceuse dans la vie, chanceuse de t'avoir rencontrée que **LE BON DIEU** protège notre amitié.

À mes copines **BELLAOUEDJ KHAOUELA** *et* **RABEHI IMEN** **ET** **CHIKH ZOUBIDA IMANE** *et* **RABEHI AMINA** *et* **Mes cousines.**

J'oublie surtout pas mes deux sœurs d'autre mère **ADJEROUDI FAIZEA** **ET** **ADJEROUDI FATIMA.**

À tous mes amis de promotion de 2<sup>ème</sup> année master en chimie macromoléculaire.

Et toute personne qui occupe un petit morceau dans mon cœur.

À tous les membres de ma famille et toute personne qui porte le nom **ADJEROUDI** je dédie ce travail à tous ceux ont participé à ma réussite.

« Je vous aime »

*ASMa*

---

*Je dédie ce mémoire à ...*

*Mes parents*

*Ma mère, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.*

*Mon père, Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.*

*Ma grand-mère*

*Que ce modeste travail, soit l'expression des vœux que tu n'as cessé de formuler dans tes prières. Que Dieu te préserve santé et longue vie.*

*Ma très chère sœur Nour el houda*

*A toi ma sœur adorée, sur qui je peux toujours compter*

*Mes très chères sœurs Rokia et Zineb*

*Je vous exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.*

*Tous les membres de ma famille, petits et grands.*

*Sans oublier mon binôme Asma pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet*

*Merci asma et khaoula , merci de m'avoir montré , de m'avoir enseigné ce qui vraiment l'amitié .*

*A tous mes amis qui m'ont toujours encouragés et a qui je souhaite plus de succès  
A tous que j'aime.*

*Achwak*

## *Remerciement*

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

La première personne que nous tenons à remercier est notre encadrant K. MEDJAHED pour l'orientation, la confiance, la patience et ses bonnes explications ,pour tous ce qu'il a fait pour nous car sans lui rien de tout cela ne serait possible .

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury Monsieur A.BENSAFI d'avoir accepté la présidence du jury ainsi Monsieur B. BOURAS , L .TENNOUGA pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail Et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

---

**« Certes, il y'a des travaux pénibles ; mais la joie de la réussite n'a-t-elle pas à compenser nos douleurs ? »**

**Jean de la bruyère**

## Sommaire

I.	Introduction générale.....	10
II.	POLYMERES AMPHIPHILE : .....	16
A.	Le classement des polymères amphiphiles : .....	17
B.	Structure des polymères amphiphile : .....	19
III.	RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA SYNTHÈSE DE POLY (4-vinylpyridine) : .....	19
A.	Polymérisation des vinylpyridines : .....	20
B.	Polymérisation anionique ou par coordination : .....	22
C.	Copolymérisation : .....	23
1.	Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly (4-vinylpyridine) : .....	23
D.	Les paramètres influençant la cinétique de quaternisation des PVP : .....	24
1.	La position de l'atome d'azote : .....	24
2.	la taille de l'agent alkylant : .....	25
3.	Le solvant : .....	26
4.	Le rapport quaternisant / P4 VP : .....	26
5.	La conformation du polymère : .....	26
E.	La copolymérisation des acrylamides et des 4-vinylpyridines : .....	26
	Références bibliographique: .....	29
IV.	CONDUCTIMETRIE : .....	32
	Rappels théoriques.....	32
A.	Principe et fonctionnement d'un conductimètre : .....	32
1.	Conductance et résistance : .....	33
2.	Conductivité spécifique : .....	33
3.	Appareillage utilisé : .....	34
V.	INTRODUCTION : .....	38
A.	Les sels de polyvinylpyridinium : .....	40
B.	Synthèse et caractérisation des produits : .....	41
C.	Expérience : .....	41
D.	Synthèse du Poly (AM-Co- 4VP) : .....	42
	Préparation des copolymères cationiques : .....	42
E.	Solubilité : .....	44
F.	Structure et caractérisations des copolymères PAV et des copolymères cationiques CPAV : .....	45
G.	Les spectres FTIR du CPAVQCX : .....	46

H. Etude conductimétrique de la quaternisation des copolymères par l'alkyle chloré et par alkyle iodé :.....	48
1. Dosage des ions chlorures dans le copolymère CPAVQC2 :.....	48
2. Préparation des solutions pour le dosage :.....	48
Références bibliographiques.....	51
VI. Annexe :.....	52
VII. Conclusion générale.....	55

## LISTE DES ABREVIATION :

P4VP: poly (4-vinylpyridine)

PE: Polyelectrolyte

PAV: poly (Acrylamide-co-4-vinylpyridine)

CPAV: Cationique poly (Acrylamide-co-4-vinylpyridine)

DMF: N,N-dimethylformamide

THF: Tetrahydrofurane

CPAVQCX: Cationique poly (Acrylamide-co-4-vinylpyridine) quaternisé par alkyle chloré

Hexane: C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

Toluène: C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>

Ether di éthylique: C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O

T % : Taux de la quaternisation

KH: Constante de Huggins

M<sub>v</sub>: Masse molaire moyenne viscosimétrique

M<sub>w</sub>: Masse molaire moyenne en poids

CP4VP: Concentration du poly (4-vinylpyridine) en monomères

T: Température

d: Densité

T<sub>eb</sub>: Température d'ébullition

T<sub>f</sub>: Température de fusion.

K: Constante de cellule conductimétrique



# INTRODUCTION GENERALE



## I. Introduction générale

La pollution des eaux et des sols, accidentelle ou intentionnelle, par certains produits chimiques d'origine industrielle (métaux, hydrocarbures, colorants, etc.) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite actuellement une préoccupation particulière internationale. De nos jours, une plus grande attention est accordée au problème de la pollution et aux meilleurs moyens d'éliminer certaines substances dangereuses rejetées dans la nature [1].

Les polymères sont des matériaux composés d'unités chimiques répétitives (unités monomères), ils sont liées entre elles par des liaisons covalentes. Ils forment une grande couche de matériaux, présentant plusieurs propriétés selon les unités répétitives qui les composent, et font l'objet de nombreuses recherches. Nombreux chercheurs se sont intéressés aux polymères aux propriétés originales comme les polyélectrolytes.

Les polyélectrolytes présentent plusieurs propriétés intéressantes qui les distinguent des polymères neutres. La présence de charges sur le squelette confère aux macromolécules des propriétés particulièrement intéressantes et très importantes en termes d'applications industrielles[2].

Ce type de polymère forme une classe importante de macromolécules. Ils peuvent être utilisés pour stabiliser des suspensions colloïdales, ou des précipités floculés, ou épaississant, émulsifiant, conditionneur, floculant et dans le traitement de l'eau. Puisqu'ils sont solubles dans l'eau, ils sont étudiés pour des applications biochimiques et médicales. Il existe de nombreuses études sur l'utilisation de polyélectrolytes biocompatibles pour implanter des revêtements afin de contrôler la libération de médicaments [3-7]. Les polyélectrolytes jouent un rôle essentiel dans la protection des surfaces. Par exemple, l'ajout de poly (4vinylpyridine) à une solution acide empêche la corrosion en formant une fine couche sur la surface du métal [8,9]. Les complexes de polyélectrolytes sont efficaces pour contrôler la pollution de l'eau. Ils peuvent être utilisés pour piéger les ions de métaux lourds sélectivement [10].

D'un point de vue fondamental, la poly (4vinylpyridine) appartient à la famille des polymères vinyliques avec un squelette similaire ou proche de celui du polystyrène. La poly (4vinylpyridine) possède des propriétés intéressantes grâce à l'atome d'azote du cycle pyridine. . La faible basicité de la pyridine permet différentes réactions sur les poly (vinylpyridine) (s) ouvrant un large champ de modification.

Principalement utilisé dans le domaine de l'environnement en tant que soutènement métallique [11,12]. Notre laboratoire possède une grande expérience de ce polymère en termes de capacité structurale et l'étude de ses propriétés en solution [13-16]. De nombreux travaux ont été réalisés sur les quaternions P4VP(s) [17-19]. Il s'agit de polyélectrolytes à courtes chaînes latérales alkyle comme l'éthyle, le propyle et le butyle qui sont solubles dans l'eau et dont les propriétés physico-chimiques [20].

Les polymères amphiphiles intéressent de plus en plus les chercheurs et l'industrie. Ils forment une classe surtout, regroupant une grande variété de macromolécules, des protéines et des polymères naturels modifiés à une grande variété de polymères synthétiques. Leurs utilisations sont très nombreuses et elles continuent à se développer dans de nouveaux domaines tels que les formulations thérapeutiques et cosmétiques, échange d'ions, stabilisation d'émulsion, miscibilité, la récupération des fluides pétroliers.

Lorsque les polymères amphiphiles sont utilisés en milieu aqueux, ils ont une propriété bien étudiée qui est leur propriété liante, conséquence de l'effet hydrophobe agissant sur leurs parties plus ou moins polaires, principalement les chaînes hydrocarbonées. L'assemblage de ces séquences se manifeste alors de manière intermoléculaire ou intramoléculaire, et les deux modes présentent un intérêt fondamental et pratique. Des travaux ont été menés pour essayer de relier ce type de comportement à la structure chimique de polymère ainsi que son architecture et sa balance hydrophile/hydrophobe.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement physicochimique de poly (4-vinylpyridine) quaternisé par alkyle chloré et par alkyle iodé, L'ensemble de nos travaux est décrit dans trois chapitres :

CHAPITRE I : Etude bibliographique.

CHAPITRE II : Techniques expérimentales.

CHAPITRE III : Résultats et discussions

*Références bibliographiques :*

- [1] Kamel Ismet Benabadji and Ali Mansri, *Water Treatment and Desalination*, 1.11, 2013.
- [2] R.Borsal, *Macromol, Chem, Phys* 197, 394, 1996.
- [3] Castelnovo M and Joanny JF. *Langmuir* 16, 7524, 2000.
- [4] L, Larabi, Y, Harek, M. Traisnel, A. Mansri, *Journal of Applied Electrochemistry* 34(8), 833-839, 2004.
- [5] Vanghrchakian L. *Thèse de Doctorat. France: Paris VI*, 2003.
- [6] Klizling RV and Streitz R. *Stevenson Ranch CA USA* 1: 313, 2002.
- [7] Decher G. *La Science*, 5330, 1232,1997.
- [8] Abed Y, Arrar Z, Hammouti B, Aouniti A., Kertit S, Mansri A. *J Chim Phys* 96: 1347,1999.
- [9] A. Chetouani, K. Medjahed, K. Benabadji, B. Hammouti, S. Kertit, A. Mansri, *Prog. Org.* 46: 312,2003.
- [10] Piskin E, Kesinci K, Satikoglu N anf Genc O. *J Appl Polym Sci* 59:109,1996.
- [11] Wang G., Guan Y., Liu X., Yang M.Z., *J. Colloid Interf. Sci.* 375, 160, 2012.
- [12] Nikita T., Ewa C., Luke C., *Talanta*, 116, 670, 2013.
- [13] Chetouani K., Medjahed K., Sid Lkhdar E., Hammouti B., et Mansri A., *Corrosion Science*46, 1421,2004.
- [14] Bacquet M., Martel B., Morcellet M., Benabadji K.I., Medjahed K., Mansri A., Meniai A.H., Bencheikh L.M., *Mater.Let.* 58, 455,2004.
- [15] Choukchou-Braham E., Benabadji I., Mansri A., François J., *Eur Polym J.* 39, 297,2003.
- [16] Mansri A., Tenouga L., Bouras B., *J. Mater. Environ. Sci.* 5, 37,2014.
- [17] Gramain P., Navarro R. D., Frere Y., *J. Polym. Sci, Polym. Chem. e d* 30, 2587,1992.
- [18] Morcellet J., Loucheux C., *Makromol. Chem* 176, 315, 1975.
- [19] Boucher E.A., Mollett C.C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans* 78, 75, 1982.

[20] Hara M., Polyelectrolytes science and technology. New York: Marcel Dekker; Chapter 3.1993.

CHAPITRE 1 :  
ETUDE  
BIBLIOGRAPHIQUE



## II. POLYMERES AMPHIPHILE :

Au cours des 50 dernières années, les polymères amphiphiles ont suscité un intérêt croissant de la part des chercheurs et de l'industrie. Ils forment une importante classe qui regroupe différents types de macromolécules allant des protéines, des polymères naturels modifiés à de nombreux polymères synthétiques. Ils ont de nombreuses utilisations et sont utilisés dans des domaines variés tels que formulations thérapeutiques et cosmétiques, l'échange d'ions, la stabilisation d'émulsions, en tant que phases pseudo stationnaires en chromatographie électrocinétique micellaire et dans la séparation d'énantiomères aussi le calcul de mélanges de matériaux de polarités différentes et soit la valorisation des fluides pétroliers...

Lorsque des polymères amphiphiles sont utilisés en milieu aqueux, leurs propriétés d'association, qui résultent d'interactions hydrophobes agissant sur leurs fragments, la plupart sont hydrocarbonées peu ou pas de chaînes apparaît. L'agrégation de ces chaînes manifestant alors de manière intermoléculaire ou intramoléculaire, les deux modes représentent avantages fondamentaux et pratiques. Plusieurs travaux ont été menés pour tenter de corréler ce type de comportement avec la structure chimique du polymère. Toutes ces études ont montrés que les polymères à longues chaînes alkyles les côtés de chaque unité répétitive (structure dense en forme de peigne) sont particulièrement denses et sont adaptés à se développer en présence d'associations intramoléculaires d'eau, conduisant à la formation de micro-domaines hydrophobes pour les homopolymères et pour copolymères à blocs contenant des blocs hydrosolubles, même en grandes tailles L'agrégation intramoléculaire des chaînes alkyles peut être transformée en associations intermoléculaires.

Certaines propriétés des micro-domaines ont également été étudiées, telles que leur polarité et leur capacité internes, leur incapacité à solubiliser les réactifs hydrophobes et l'accélération des réactions chimiques.

Les amphiphiles sont des molécules composées de groupement ayant des affinités contraires avec un seul solvant, habituellement l'eau. D'une manière générale, cette propriété résulte de la grande différence de polarité entre ces groupes.



## A. Le classement des polymères amphiphiles :

D'après Wesling et al. [1], le classement des polymères amphiphiles est comme suivant :

\_ Polysavon a des unités répétitives avec des propriétés tensioactives. La charge positive a été prise dans le bloc principal ou le groupe latéral. Ils sont eux-mêmes attachés à une longue chaîne alkyle. Le polysavon cationique combine des propriétés poly électrolyte et tensioactif dans une seule entité. Ces substances en solution aqueuse ont une faible viscosité pouvoir solubilisant élevé pour les solutions aqueuses et les substances hydrophobes.

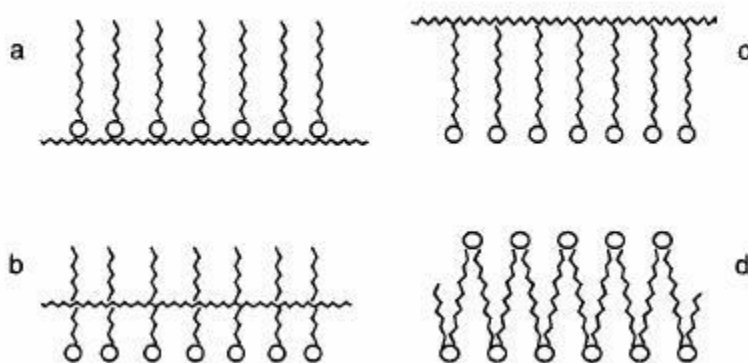
\_ Les polymères tensioactifs sont composés individuellement d'unités monomères qui n'ont pas les propriétés des tensioactifs.

Berger [2] a divisé les polymères cationiques amphiphiles en deux groupes en fonction de la position de la charge positive :

\_ "polymère cationique interne" la charge cationique se trouve sur la chaîne principale. Ce genre de polymère correspond à une classe d'ionènes.

Knapick et al [3] ont synthétisé une famille d'ionènes qui se distinguent par la longueur de la chaîne latérale alkyle et la densité de charge. Ils ont découvert que lorsque la longueur de la chaîne alkyle pendante s'allongeait, une transition poly électrolyte-polysavon pouvait être observée, et que l'effet de la densité de charge était négligeable par rapport à l'effet de la chaîne alkyle voisine.

\_ "Polymère cationique externe" se produit lorsque la charge cationique ne se trouve pas dans la chaîne principale. Ils sont fabriqués par la modification chimique de polymères précurseurs ou par polymérisation de monomères amphiphiles. Les polymères de cette classe sont comprennent des sels quaternaires de poly-vinylbenzylammonium, de poly-vinylimidazolium et de poly-vinylpyridinium. Laschewski et al [4] ont proposé un classement basé sur la position de la chaîne principale du polymère par rapport aux groupes alkyle. Cette méthode permet de définir quatre géométries.

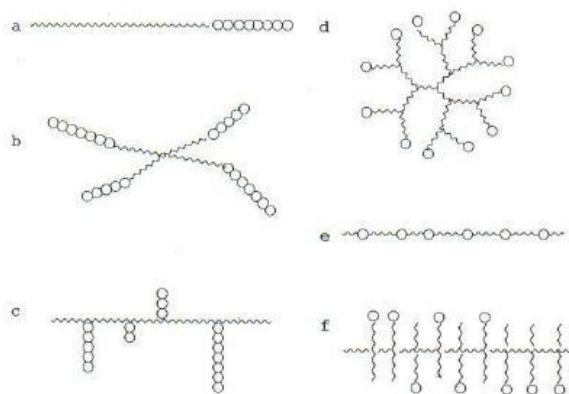


**Figure.1** Cette classification ne prend finalement en compte que les structures relativement simples.

Géométrie tête-tête	Cette géométrie est également connue sous le nom de "attachement frontal" puisque la chaîne principale est située près de la tête polaire.
Géométrie tête-queue	La chaîne alkyle sépare la chaîne principale et la tête polaire ; cette géométrie est également connue sous le nom de "attachement terminal".
Géométrie Milieu de chaîne	la chaîne principale et la tête polaire sont séparées par certains segments espaceurs flexibles.
Géométrie chaîne principale	La tête polaire faire partie de la chaîne principale.

## B. Structure des polymères amphiphile :

Les polymères amphiphiles se présentent sous une variété de formes et de tailles, ainsi que d'architectures. Les structures les plus courantes sont les structures en peigne et à blocs, dendrimères ou en étoiles et alternés (Figure 2).



**Figure2** : les structures de polymères amphiphiles

a: Copolymères à bloc.

b: Etoiles.

c: Copolymères à structure en peigne aérée.

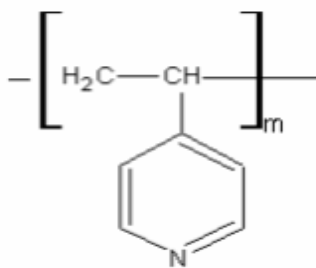
d: Dendrimères.

e : Copolymères alternés.

f : structure en peigne dense

## III. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA SYNTHÈSE DE POLY (4-vinylpyridine) :

En raison de l'atome d'azote dans le cycle de la pyridine, la poly (4vinylpyridine) (s) (P4VP) possède des propriétés chimiques intéressantes. La faible basicité de la pyridine en présence de cet atome favorise des différentes réactions sur le (les) vinylpyridine(s), notamment avec les acides, la complexation métallique et quaternaire et métallique.



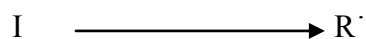
**Figure.3** OÙ m est le degré de polymérisation

La polymérisation de la vinylpyridine peut se faire de deux manières : par voie anionique ou par voie radicalaire. La structure et l'état électronique de la vinylpyridine sont similaires à ceux du styrène. La présence d'azote sur la vinylpyridine ajoute une couche de complexité à la polymérisation. Par conséquent, la polymérisation cationique ne peut pas être utilisée avec eux car leur principale propriété est l'inactivation des catalyseurs cationiques.

### A. Polymérisation des vinylpyridines :

#### Polymérisation radicalaire :

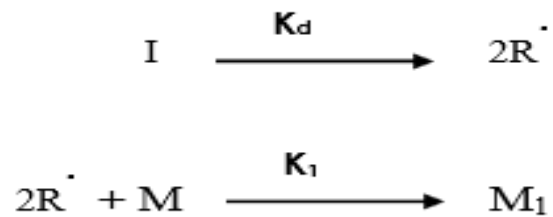
La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne. Les réactions en chaîne ont moins de centres actifs, mais elles sont extrêmement réactives.



R : l'espèce réactive est un radical libre.

I : initiateur

*amorçage :*



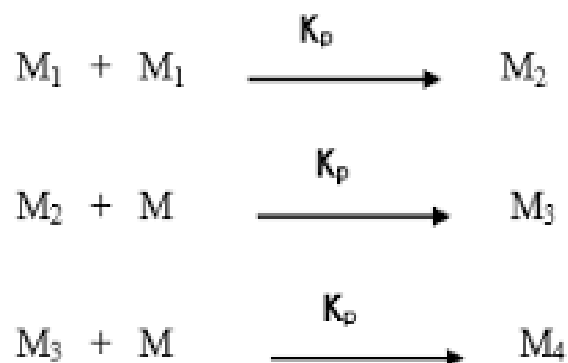
M: monomère.

K<sub>d</sub> : est la constante de vitesse de dissociation .

k<sub>1</sub> : est la constante de vitesse .

*propagation :*

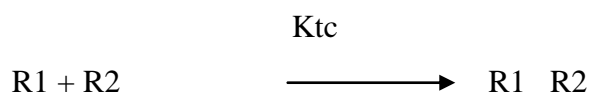
La propagation compose l'étape de développement des monomères M<sub>i</sub>. Chaque addition de monomères donne lieu à un nouveau radical de même nature que le précédent, mais de taille plus importante car il possède un monomère de plus. L'ajout successifs peuvent être exprimés par :



Où k<sub>p</sub> est la constante de vitesse de propagation.

***terminaison :***

La terminaison se déroule par la disparition des radicaux par des réactions de recombinaisons ou de transformations biomoléculaires.



$K_{tc}$  : est la constante de vitesse de terminaison.

**B. Polymérisation anionique ou par coordination :**

La polymérisation en chaîne comprend la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique. Ce dernier peut être un anion, un cation ou un ion de coordination. La polymérisation ionique de coordination a lieu en présence de catalyseurs sélectifs du type Ziegler et Natta (partage du prix Nobel de chimie en 1963) à base d'halogénures de métaux de transition. Il permet de contrôler la structure moléculaire des polymères et permet la production de polymères de très haute masse molaire. L'électronégativité élevée de l'azote active le monomère 4vinylpyridine contre l'attaque des carbanions. En conséquence, la polymérisation anionique de la vinylpyridine est beaucoup plus essentielle que celle du styrène.

Si l'atome d'azote dans le cycle VP n'est pas masquée par l'ingénierie anionique, elle devient un facteur déterminant dans l'efficacité de la procédure de coordination. En réalité, la situation de l'azote dans la 2vinylpyridine favorise la polymérisation par coordination en présence de métaux tels que le magnésium, le béryllium et le lithium. La polymérisation de la 4vinylpyridine par cette méthode est difficile parce que l'élimination des atomes d'azote du groupe vinyle cause une très mauvaise coordination des métaux par le monomère 4VP [5].

### C. Copolymérisation :

Le monomère de vinylpyridine et les copolymères greffés sont d'importants émulsifiants [6], films [8] et thermoplastiques [7]. Les copolymères de masse sont généralement préparés par addition séquentielle de monomères à l'initiateur anionique. Copolymère de 4-vinylpyridine avec un grand nombre de monomères vinyliques non acides. Le P4VP peut être synthétisé à l'aide de copolymères à blocs, qui sont constitués de poly(4-vinylpyridine) et de polystyrène [8] et de copolymère poly-bloc (Nisopropylacrylamide) poly-bloc (4-vinylpyridine), ce dernier ayant des propriétés hydrophiles et de polydispersité étroite [9].

#### 1. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly(4-vinylpyridine) :

##### *Propriétés et Applications :*

Les copolymères dérivés de VP sont utilisés dans les produits synthétiques, dans la teinture des fibres acrylique et dans les caoutchoucs. Le polyélectrolyte à base de La vinylpyridine peut être un échangeur d'ions, un flocon ou émulsifiant [17-18].

Les échangeurs d'ions amphotères sont obtenus par copolymérisation avec des monomères acide. Le copolymère d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique VP est soluble dans l'eau toute la gamme de pH. Couche amphotère de ce matériau prévu des produits pharmaceutiques peuvent être fabriquée à partir de ces copolymères [19].

Une utilisation importante de poly(vinyle pyridine) est support polymère dans les réactions catalytiques d'oxydation et de réduction [20]. Les membranes fabriquées avec le P4VP ont une grande stabilité thermique (décomposition thermique entre 260 et 340°C) et une bonne conductivité [21].

## D. Les paramètres influençant la cinétique de quaternisation des PVP :

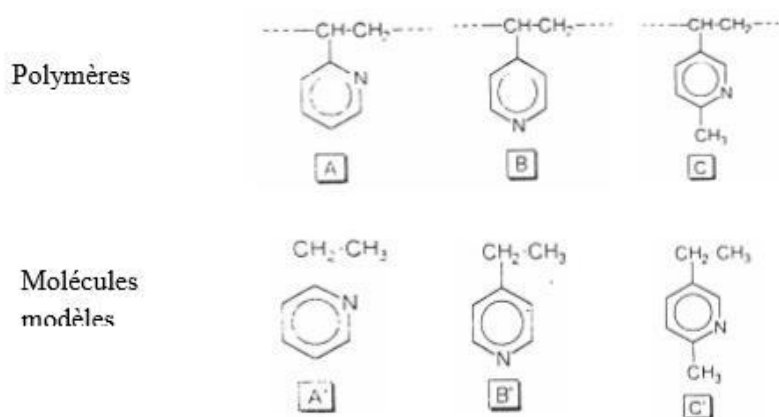
### 1. La position de l'atome d'azote :

Loucheux et coll. [22] ont examiné la cinétique de quaternisation de PVP par l'alkyle bromé et l'ont comparé à la cinétique du monomère correspondant. Toutes les réactions de quaternisation des petites molécules A', B' et C' dans les sulfolanes suivent une cinétique du second ordre jusqu'à la conversion complète, mais leurs constantes de vitesse sont différentes.

La basicité de l'azote n'est pas dominée par les groupes éthyle ou méthyle, seulement s'ils soient en position ortho ou para. La faible réactivité de la molécule ne peut s'expliquer que par l'effet stérique.

La quaternisation du PVP est suivie de monomères avec de l'azote en position para. La vitesse de réaction de second ordre est plus longue que celle de l'azote en position méta.

Il est aussi suivie une cinétique de seconde ordre plus longue que celle en position ortho [23].

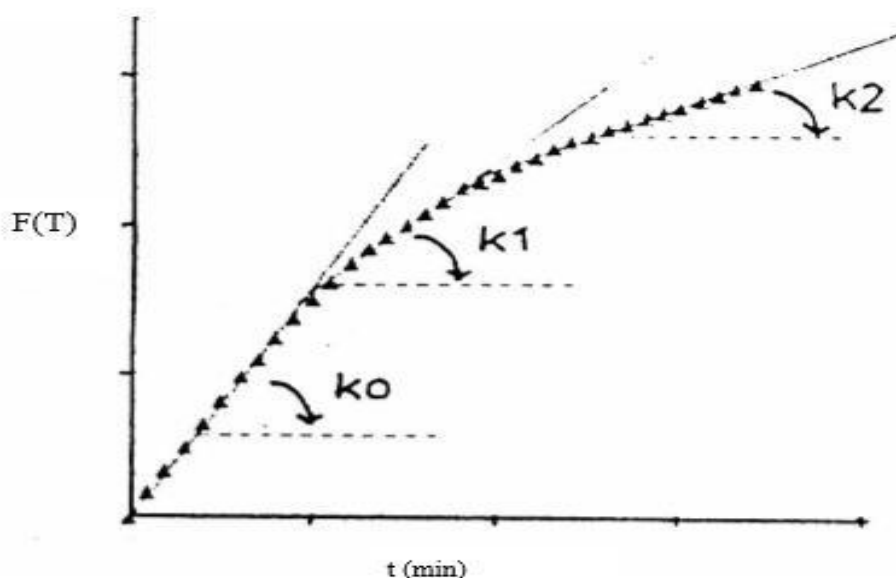


**Figure 4 :** Polymères et monomères correspondants selon la position de l'atome azote



## 2. la taille de l'agent alkylant :

Boucher et coll [24-25] ont investigué la quaternisation de la poly (4vinylpyridine) dans le sulfolane en bromure d'éthyle, de N-butyle et de N-propylr Ils ont découvert qu'à partir d'un certain taux de conversion, la vitesse de réaction diminue, et que le taux de conversion est d'environ 95% et ils ont découvert aussi que les courbes  $F(T) = f(t)$  étaient composées de trois parties qui correspondaient à trois constantes de vitesse différentes  $k_0$ ,  $k_1$  et  $k_2$ .



**Figure 5 :**  $F(T) = f(t)$  [26]

Gramin et coll [27] ont étudié l'effet de la taille de l'agent alkylant sur le quaternisation de la poly (4vinylpyridine) par le  $\omega$  (4' méthoxy 4 biphényloxy) bromure d'alkyle dans le sulfolane. Ils ont trouvé que la longueur de la chaîne alkyle a un effet très nul sur la réactivité et les valeurs de  $k_0$  sont pratiquement identiques.

### 3. Le solvant :

Coll et Fuoss ont étudié la quaternisation de la poly (vinylpyridine) par des halogénures d'alkyle dans une variété de solvants à haute constante diélectrique, en particulier dans les sulfolanes ( $\epsilon = 42$  à  $50$  °C) [28].

Ils montrent que pour rendre le processus de quaternisation relativement rapide, il faut utiliser des solvants à constante diélectrique élevée et doivent également considérer la réactivité de ces solvants. Les solvants doivent être polaires et de préférence aprotiques [29].

Il doit également dissoudre les polymères neutres, les polymères quaternisant et quaternisés. Le sulfolane est le solvant le plus efficace pour la synthèse la production quaternaire.

### 4. Le rapport quaternisant / P4 VP :

Le rapport (agent d'alkylation/base) joue une très grande influence dans la vitesse de quaternisation. Morcelle et al. [30] ont trouvé que, lors de la division quaternaire de la poly vinylpyridine par bromure d'éthyle dans le sulfolane, Plus la teneur en agent alkylant est importante, plus la constante de vitesse est faible. Mais dans la quaternisation de la polyvinylpyridine, Boucher et al [31] n'ont trouvé aucun changement significatif de la constante de vitesse lorsque le rapport quaternaire/p4vp était modifié.

### 5. La conformation du polymère :

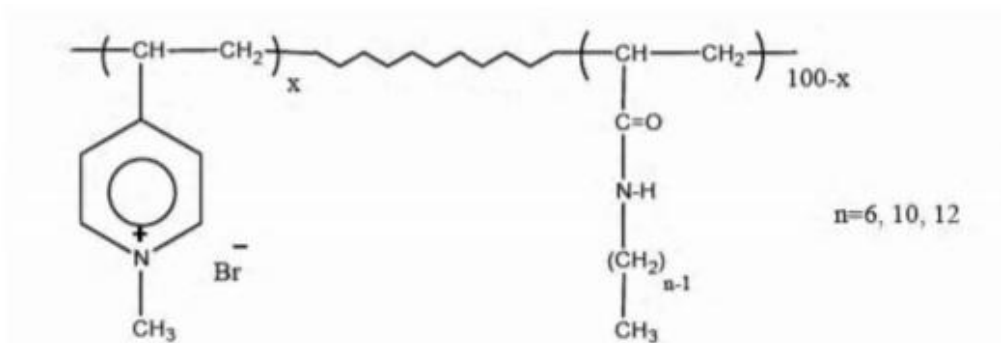
Coll et Gramin [32] ont observé la création d'agrégats dans les réactions de quaternisation, qui ne semblent pas avoir d'effet sur la limitation du taux de conversion dans leur cas. Coll et boucher ont approfondi ce comportement en observant l'effet de l'ajout de sel à l'environnement réactionnel sur la quaternisation du p4vp par le bromure de propyle ou le butylène.

### E. La copolymérisation des acrylamides et des 4-vinylpyridines :

La copolymérisation de l'acrylamide avec le monomère 4-vinylpyridine a été étudiée à plusieurs reprises. Parmi ces systèmes qui incluent des quaternisons, d'autres incluent agents de réticulation pour former des copolymères associatifs. Après la quaternisation de

4-vinylpyridine et d'acrylamide, l'équilibre hydrophobe/hydrophile de ces copolymères peut être ajusté. Les propriétés physico-chimiques (solubilité, viscosité, etc.) sont influencées par ces microstructures. Nous mettrons en évidence les travaux qui ont le plus marqué cette catégorie de copolymères.

Damas et al [33, 34] en 1995 et 1996 ont développé une série de copolymères statistiques de poly (N-alkylacrylamide cobromure de 1-méthyl4vinylpyridinium) obtenus par quaternisation du copolymère précurseur de poly(Nalkylacrylamide-co4vinylpyridine). Ce dernier est synthétisé par copolymérisation radicalaire en présence d'AIBN ou d'ADVN.



**Figure 6 :** Structure des copolymères statiques [33, 34] .

Une quaternisation ultérieure avec du bromure de méthyle dans du chloroforme, du méthanol ou un mélange chloroforme/DMF des taux de conversion quasi-quantitatifs (97 %) peuvent être atteints .Selon leur nature hydrophobe (nombre d'atomes de carbone dans la chaîne N-alkylacrylamide), ces polymères forment microdomaines à structure plus ou moins compacte en milieu aqueux.

La présence des microdomaines a été mise en évidence par viscosimétrie et spectroscopie de fluorescence. Les propriétés des polymères amphiphiles sont liées à la nature hydrophobe générale du polymère (teneur en unités et longueur) et à la répartition des sites hydrophobes au sein du polymère. Les résultats montrent que la présence d'une faible proportion de longues chaînes alkyles de (10 à 16 atomes de carbone dans l'acrylamide) provoque une forte contraction de la macromolécule de , alors qu'une forte proportion d'unités hydrophobes courtes (n=6) de ne le fait passuffisant pour créer une structure compacte. Les phénomènes d'adsorption en surface étudiés par la technique tensiométrique traduisent le

caractère plus ou moins compact des microdomaines ainsi formés. Damas et al. ont conclu que la proportion relative des deux comonomères et la longueur de la chaîne alkyle pendante du fragment acrylamide sont essentielles pour contrôler la formation et la stabilité des microdomaines. Ce phénomène entre en compétition avec l'adsorption des macromolécules à l'interface air-méthylcyclohexane.

Plus tard, Alain et al. [35] ont synthétisé un copolymère à base de Ndodécylacrylamide et de 4-vinylpyridine par copolymérisation radicalaire avec l'AIBN comme amorceur. Ils se sont intéressés à établir la relation entre la structure moléculaire du copolymère et son comportement en solution aqueuse. Ils ont déterminé la réactivité du copolymère en fonction du rapport 4VP/C12AM.

Fischer et al. [36] ont étudié l'influence de l'initiateur sur la polymérisation radicalaire contrôlée du N,N-diméthylacrylamide et de la 4-vinylpyridine en présence de -nitroxyde et ont trouvé que la copolymérisation est bien contrôlée dans ce cas contrairement à ce cas où l'initiateur est l'AIBN. Les copolymères résultants sont des copolymères à blocs . Dans une autre étude, H.El Hamshary et al. [37] ont synthétisé un hydrogel à base d'acrylamide et de 4-vinylpyridine, poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) dans un solvant organique en utilisant le peroxyde de benzoyle comme initiateur et le N,N-méthylène bisacrylamide (MBAM) comme réticulant agent. Ils ont montré que cet hydrogel n'est pas soluble dans l'eau mais gonfle en sa présence.

**Références bibliographique:**

- [1] Wessling R. A., Pickelman D. M., *J. Dispers. Sci. Techno.* 2, 281, 1981.
- [2] Berger D. R., *Surfact. Sci. Ser.* 34, 243, 1990.
- [3] Knapick E. G., Hirsch J. A., Ander P., *Macromol.* 18, 1015, 1985.
- [4] Laschewsky A., Touillaux R., Hendlinger P., *Polym.* 36, 3045, 1995.
- [5] Ishizu K., Kashi Y., Fukutomi T., Kakurai T., *Makromol. Chem* 1982. 183, 3099.
- [6] Ishizu J, Bessho K, Inagaji K, Fukutomi T, *Makromol. Chem.* 185, 1169, 1984.
- [7] Crivello J., Conlon D., Lee J., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 24, 1251, 1986.
- [8] R. Yang, Y. Wang, X. Wang, W. He, C. Panc, *Eur. Polym. J*, 39, 2029, 2003.
- [9] Y. Xu, L. Shi, R. Ma, W. Zhang, Y. An, X.X. Zhu, *Polymer*, xx:1,2007.
- [10] Patrikeeva T., Nechaeva T., Mustafaev I., Kabanov V., Kargin V., *Vysokomolekul. Sweden A9*, 332, 1967.
- [11] Kabanov V.A., Aliev K., Kargin V., *Vysokomolekul Sweden A10*, 1618, 1986.
- [12] Josri R., Krasnec L., Lacko I., *Helvetica Chim. Acta.* 54, 112, 1971.
- [13] Shyluk W., *J. Polym. Sci.* 7, 27, 1969.
- [14] Morcellet J., Loucheux C., *Makromol. Chem.* 176, 315, 1975.
- [15] Grammain P., Frere Y., Navarro R. D., *J. Polym. Sci, Polym. Chem.* 30, 2587, 1992.
- [16] R fuoss ., *Discs. Faraday Soc.* 11, 125, 1951.
- [17] W.P. Shyluk, *J Polym Sci*, 6 (A-2), 2009, 1996.
- [18] W.P. Shyluk, *J Polym Sci* 7(A-2), 27, 1996.
- [19] T. Ida, S. Kirshi, S. Takahashi, I. Utsumi, *J. Pharm. Sci*, 51, 1061, 1962.
- [20] Enikolopian N S, Berlin S A V A, *Adv. Polym. Sci*, 38, 55, 1981.
- [21] U. Andreas, J. Kerres, F. Meier, T. Haring, *Solid State Ionics*, 125, 243, 199.
- [22] J. Ishizu, K Inagaji, K. Bessho, T. Fukutomi, *Makromol* 185, 1169, 1984.
- [23] Y. Wang, R. Yang, X. Wang, W. He. C. Panc, *Eur Polym J* 39, 2029, 2003.

- [24] Y.Xu, L. Shi, R .Ma, W Zhang, Y .An. and X Z.hu, Polymer 22, 1,2007.
- [25] S.Malynych, I.Luzinov, G.Chumanov, J. Phys Chem B106, 1280, 2002.
- [26] R. Matsuzaki, T. Kanai, T. Matsubara, T. Kanai, J. Polym. Sci. 15, 1573, 1977.
- [27] S. Tazuke, S. Okamura, J. Polymer. Sci. 5(A-1), 1083,1967.
- [28] K. Benmansour, K. Medjahed, L. Tennouga, A. Mansri, Europ. Polym. J. 39, 1443-1449,2003.
- [29] A. Chetouani, K. Medjahed, K. E. Sid Lakhdar, B. Hammouti, M. Benkaddour, A. Mansri, Corro. Sci. 46, 2421-2430, 2004.
- [30] T. Patrikeeva, I .Mustafaev, V. Kabanov. And V .Kargin, Vysokomolekul. Sweden A9, 332, 1967.
- [31] V .Kabanov, V. Petrovskaya, Vysokomolekul Sweden B10, 797, 1986.
- [32] VA. Kabanov, KV. Aliev, VA .Kargin. Vysokomolekul Sweden A10, 1618, 1986.
- [33] C. Damas, .A. Brembilla, .P. Lochon,. F. Baros, M. L. Viriot,. Polymer., 36: 2095, (1995).
- [34] C. Damas,. A. Brembilla,. P. Lochon,. Macromolecular Symposia., 102: 233, (1996).
- [35] L. Lucien, D,. Christine,. B. Alain, .C. Robert, .L. Pierre, Eur. Polym. J., 33: 1099, (1997).
- [36] A. Fischer,.A. Brembilla,.P. Lochon,. Eur. Polym. J., 37: 33,( 2001).
- [37] H. El-Hamshary,. M. El-Garawany,. F. Assubaie,. M. Al-Eed,. J. Polym. Sci., 89, 2522,(2003).

# CHAPITRE 2 : LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

---

#### IV. CONDUCTIMETRIE :

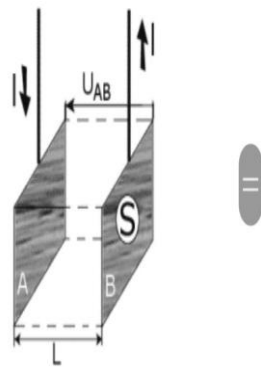
##### Rappels théoriques :

La conductivité ionique est le mouvement des ions en solution sous l'influence d'un champ électrique. Dans les solutions ioniques, le transport par migration des ions s'explique par la participation des anions et des cations au transport du courant électrique.

Le sens du courant électrique est dans Le sens de déplacement des cations, les anions se déplacent en sens contraire.

##### A. Principe et fonctionnement d'un conductimètre :

Un conductimètre est un appareil qui mesure la conductivité d'une solution. Il se compose de deux parties : un boîtier électronique qui affiche la valeur de la conductivité et une cellule qui mesure cette valeur. L'appareil mesure la tension aux bornes de la cellule plongée dans la solution étudiée et l'intensité du courant qui y circule. Les cellules sont habituellement composées de deux plaques conductrices en parallèle, de même surface  $S$ , et qui sont séparées par une distance  $l$ . Ces dernières sont des électrodes de platine recouvertes de noir de platine [1].



**Figure7:** Une cellule électrolytique

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée à ces électrodes, un courant électrique circule dans la solution ionique. En conséquence de l'action du champ électrique résultant, les cations



migrent vers la cathode B et les anions vers l'anode A. Il y a une accumulation de charges électriques autour des électrodes et cela conduit à la création d'un champ électrique antagoniste opposé au premier mouvement des ions. Lorsqu'une migration s'arrête rapidement et que l'intensité du courant diminue, la conductivité est nulle. En utilisant une tension alternative de fréquence pouvant aller de 50 à 4000 Hz et en limitant la tension effective à environ 250 mV, la polarisation des électrodes est négligeable [1].

### 1. Conductance et résistance :

La conductance électrique est la capacité d'un corps, soumis à une différence de potentiel, à laisser passer une certaine quantité de courant électrique.

Elle s'exprime par l'équation suivante :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma}{k} \quad (\Omega^{-1} \text{ ou } S) \quad [2]$$

R: Résistance de la solution

$\sigma$  : Conductivité de la solution

K: Constante de cellule

La résistance R de la solution est:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (\Omega) \quad [3]$$

$K = \frac{l}{S}$  constante de cellule et a pour unité  $cm^{-1}$ . Ou  $m^{-1}$

$\sigma$  : Conductivité de la solution ( $S.cm^{-1}$  Ou  $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ )

$\rho$ : Résistivité de la solution ( $\Omega.m$ )

### 2. Conductivité spécifique :

La conductivité spécifique  $\sigma$  ou  $\kappa$  est la somme des conductivités de toutes les espèces ioniques dans une solution c'est le cas d'un mono électrolyte en solution diluée:

$$\sigma = \sum_i \sigma^i \quad [4]$$

D'où :

$$1000\sigma = \sum_i c_i \lambda_i \quad [5]$$

$\lambda_i$ : Leur conductivité molaire ( $\Omega^{-1}.cm^2 mol^{-1}$ )

En première approximation :

Dans le cas d'un poly électrolyte en solution diluée en absence de sel, on pourrait écrire :

$$1000\sigma = (\lambda_C + \lambda_P) \times C_M \quad [6]$$

Lorsque le taux d'ionisation des charges est égal à l'unité.

$C_M$  : Concentration du polymère (mole d'unités monomères par litre).

$\lambda_P$  et  $\lambda_C$  : Conductivités molaires du polyion et du contre-ion polyion (par monomère chargé) respectivement.

$C_M$  : Concentration du polymère (mole d'unités monomères par litre).

### 3. *Appareillage utilisé :*

Le conductimètre CDM210 (Radiomètre, Meter Lab ) est un appareil facile à utiliser, idéal pour les mesures de routine en conductivité et résistivité. A l'aide de ce conductimètre, nous avons pu effectuer des mesures conductimétriques, les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à  $(25 \pm 0,1) ^\circ C$  grâce à un thermostat à circulation. Une cellule employée à support en verre est constituée de deux plaques de platine platiné de type CDC641T, Constante  $K = 0,805 cm^{-1}$ . La valeur affichée directement sur l'appareil est soit celle de la conductivité ( $\sigma$ ) soit celle de la résistivité ( $\rho$ ) de la solution figure8.



**Figure 8 :** Conductimètre utilisé avec sa cellule conductimétrique

## Références bibliographiques

- [1] Manning GS. J Chem. Phys; 5: 924 ,1996.
- [2] Heller W. J Colloid Sci; 9: 547,1954.
- [3] Staudinger H. Die H'ochmolekulren Organischen Vestrndugen. Verlag. Julius Springer: Berlin, 1932.
- [4] Mark H. Der Fest KorperHirzel: Leipzig; 103, 1938.
- [5] Houwink R. J Prakt Chem; 15: 157, 1940.
- [6] Wolff .C. Journal de physique tome 39 : C2-169 ,1978.

CHAPITRE 3 :  
RESULTATS ET  
DISCUSSIONS



## V. INTRODUCTION :

La modification chimique des polymères naturels ou synthétiques est un aspect important de la chimie des polymères pour obtenir de nouvelles structures complexes et variables. Cependant, la réactivité des groupes fonctionnels présents dans les polymères peut varier considérablement par rapport aux groupes fonctionnels dans les molécules simples, ce qui entraîne souvent des taux de conversions plus faibles, bien que des exemples contraires aient été décrits. Nombreux facteurs affectent cette réactivité.

Dans notre travail, un exemple typique est la quaternisation de la poly (vinylpyridine). Les premiers tests ont été réalisés par Strauss et al. [1.2] La quaternisation de la poly (2-vinylpyridine) avec du 1-bromodécane a entraîné une faible conversion (33,7 % dans du nitroéthane, 15 jours à 80 °C). Avec la poly (4-vinylpyridine), la conversion a légèrement augmenté (46,4 %), indiquant un certain effet stérique sur la réaction sur le même polymère, Boucher et al. L'effet du milieu réactionnel est réalisé dans un solvant à très forte constante diélectrique [3]. Ainsi, dans le cas du groupement n-propyle, qui réalise une alkylation presque complète (95%), le greffage est encore peu volumineux. En étendant la réaction à d'autres bromures d'alkyle et d'aryalalkyles, ils ont conclu que la diminution de la réactivité est due à un effet stérique et que l'importance de cet effet va augmenter avec la taille du réactif bromé.

Le solvant de quaternisation a également une influence très importante sur la réaction et ce paramètre a été étudié par Gramain et al. Des nombreux solvants ont été utilisés, comme : le diméthylformamide, le nitrométhane, le carbonate de propylène, le 2,4-diméthylsulfolane et le sulfolane.

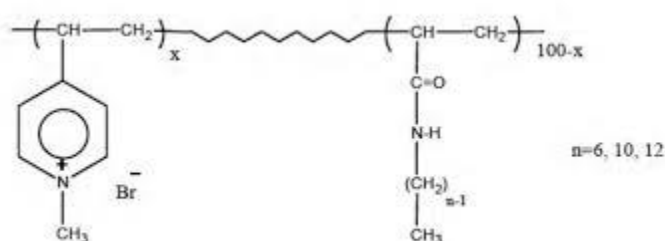
Le sulfolane avec la constante diélectrique la plus élevée avait le taux de conversion le plus élevée (40,5 % pour le 1-bromobutane). De plus, les solvants mentionnés ci-dessus présentent une quaternisation lente après une conversion de 20 à 30 %. Partant de ce constat, Gramain et al. Puis mettre en évidence l'effet de la nature du solvant sur la conformation du polymère en solution et ultérieurement sur le taux de conversion en ajoutant des quantités progressives de méthanol dans le mélange réactionnel à base de sulfolane [4]. A partir de 10%, l'ajout de ce solvant entraîne la disparition de liaisons sphériques denses formées en présence de sulfolane.

Le méthanol réduit les interactions intermoléculaires, favorisant ainsi la diffusion d'agents alkyles dans les structures macromoléculaires. Cet effet explique La quaternisation est

accélérée dans le méthanol, à la fin cette étude montre que la réaction de quaternisation a été contrôlée par l'effet stérique de l'agent alkylant et la conformation du polymère dans la solution.

Fisher et al. [5] ont synthétisé de polymères di blocs à partir de PRC d'un des blocs est la poly (4-vinylpyridine). Dans le but d'obtenir des polymères amphiphiles, Les motifs répétitifs de ce bloc sont quaternisés par une chaîne alkyle en C16. La réaction a été réalisée dans l'éthanol à 65°C pendant 48 heures à une vitesse d'alkylation quasi-quantitative.

Plus récemment, grâce à Dizman et al. [6], un exemple intéressant. Il s'agit de polyacrylamide portant un cycle pyridine latéral, qui est ensuite quaternisés par divers bromures d'alkyle (C12, C14, C16). En opérant dans un mélange d'acétonitrile/méthanol hautement polaire à 60°C, les degrés de quaternisation dépassent 90%. Damas et al. [7,8] ont développé une série de copolymères statistiques poly (Nalkylacrylamidecobromide de 1méthyl4vinylpyridinium), obtenus par quaternisation du copolymère précurseur le poly (Nalkylacrylamideco4vinylpyridine). Ce dernier est synthétisé par copolymérisation radicalaire à l'aide d'ADVN ou d'AIBN. La quaternisation par le bromure de méthyle, effectuée dans le chloroforme, un mélange chloroforme/DMF ou le méthanol sert à obtenir des taux de conversion quasi quantitatifs (97%). Ces polymères forment en milieu aqueux des microdomaines avec une structure moins ou plus compacte selon leur caractère hydrophobe c'est à dire le nombre d'atomes de carbone de la chaîne Nalkylacrylamide,



Comme exemple, Baojiao GJ et al, on employé des polymères de structures assez similaires de ceux cités dans nos études. C'est le poly (Acrylamide-co-4vinylpyridine), quaternisés avec le sulfate de diméthyle [9]. Nous avons adapté le même protocole de synthèse en fonction de son mode opératoire, nous avons couplé alkyles chloré (RCL) et alkyles iodé (RI) à la place du diméthyle sulfate.

### A. Les sels de polyvinylpyridinium :

Suite à plusieurs études sur les polymères cationiques, les chercheurs ont été consacrés aux sels de polyvinylpyridinium. Ces polymères sont obtenus par deux manières :

1. la quaternisation de poly (4-vinylpyridine) par l'alkyles halogénés
2. la polymérisation quaternaire de la 4-vinylpyridine

Pour éviter l'effet stérique et améliorer le taux de quaternisation par les groupements dodécyles, Strauss et al ont utilisé du poly (4-vinylpyridine). Dans ce cas, le pourcentage est maximum 46% [10].

Parmi les nombreux polymères hydrosolubles existants, les copolymères et les homopolymères à base d'acrylamide (AM) sont largement utilisés dans plusieurs domaines. Au cours des dernières années, la recherche sur la copolymérisation de l'acrylamide avec d'autre monomère a attiré plusieurs d'intention [11-12].

Le polyacrylamide (AM) multifonctionnel cationique est un agent très important dans l'industrie de traitement des eaux en raison de son excellente fonction de floculation origine des charges de neutralisation [13-14].

La synthèse implique deux réactions :

- \_ La copolymérisation de l'acrylamide et la 4-vinylpyridine.
- \_ Le copolymère a été quaternisé par des agents quaternisants.

Dans notre travail on a utilisées deux alkyles pour quaternisé le copolymère cationique avec une chaîne carbonée (C2) :

- a) avec alkyle chloré (R-CL).
- b) avec alkyle iodé (R-I).

Des nombreuses techniques ont été effectuées pour la caractérisation de la structure et la composition des copolymères cationique C PAV et des copolymères PAV.



## B. Synthèse et caractérisation des produits :

Dans cette partie on va étudier la caractérisation et la synthèse des copolymères et leur modification par quaternisation avec:

- a) l'alkyle chloré
- b) l'alkyle iodé

## C. Expérience :

### *Solvants et réactifs :*

-Le monomère utilisé : l'Acrylamide ou 2-propénamide

Formule brute :  $C_3H_5NO$ .

Masse molaire : 71,08 g/mol

-4VP a été distillé avant utilisation (sous pression réduite (66 - 67°C, 15mmHg).

-L'initiateur utilisé : Le persulfate d'ammonium Aldrich

Formule brute :  $(NH_4)_2S_2O_8$

C'est un agent oxydant très puissant et il est très soluble dans l'eau froide, employé pour catalyser la polymérisation de l'acrylamide et la 4VP.

Solvant utilisé : N,N-diméthylformamide (DMF)

Tetrahydrofurane (THF) pour précipiter le CPAV.

L'éthanol Aldrich absolu est employé comme solvant pour les copolymères CPAV et PAV.

Les solvants utilisés pour le test de solubilité : l'eau bi distillée, l'éthanol, l'éther di éthylique, acétone, et chloroforme, méthanol, THF,

\_ *Ethanol;*

M = 46,06 g/mole, d = 1,025, Teb = 79 °C.

\_ *Ether di éthylique ;*

M = 74,12 g.mol<sup>-1</sup> ; d = 0,71, Teb = 35 °C.

C'est un liquide incolore très volatil, d'odeur caractéristique. Non miscible avec l'eau et

DMSO.

\_ *Acétone* C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O;

M = 58,08 g/mole ; d = 0,791, Teb = 56,05 °C.

C'est un liquide incolore d'odeur caractéristique, miscible.

\_ *Chloroforme (trichlorométhane)* :

M = 119,38 g/mole ; d = 1,48, Teb = 62 °C.

*Le nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub>* Tf = 212 °C.

-Un flacon muni d'un agitateur magnétique, d'un flux de gaz inerte (azote) et d'un thermomètre pour contrôler la température.

## D. Synthèse du Poly (AM-Co- 4VP) :

### a) Mode opératoire :

La polymérisation a été effectuée dans un flacon avec agitation magnétique et un thermomètre qui sert à contrôler la température.

\_ Peser 5g de 4VP et AM.

\_ Dissoudre la quantité pesée dans N, N diméthyle formamide (DMF).

\_ Le mélange barboté par N<sub>2</sub> pendant 30mn.

\_ Ajouter (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (APS) comme initiateur.

\_ Chauffer le mélange à 45°C sous agitation pendant 6 heures.

\_ Le copolymère P (AM-Co-4VP) a été précipité dans l'eau distillé

\_ Ensuite lavé plus qu'une fois avec des gouttelettes de méthanol et de l'eau distillée pendant 24h pour mettre fin aux monomères qui n'ont pas participés dans la réaction.

\_ Le produit est séché à température constante jusqu'au poids net

### Préparation des copolymères cationiques :

Une quantité du P (AM-Co- 4VP) PAV a été dissoute dans le méthanol.

La quaternisation a été effectuée à température ambiante sous une agitation magnétique.

Pour assurer une quaternisation totale, l'alkyle iode et chloré ont été utilisé en excès (cinq fois l'unité de pyridine), ils ont été ajoutés goutte à goutte à la solution de copolymère.

La réaction s'est déroulée pendant 11h à une température élevée.

Utilisé le THF pour précipités Les copolymères cationiques (CPAV).

Après la filtration le produit est séché pendant 24h sous vide à température ambiante [9].

*b) Caractérisation:*

Les mesures conductimétriques sont réalisées à partir d'un conductimètre CDM 210 (Radiomètre, Mètre Lab.) afin de déterminer le taux de quaternisation.

*c) 4.4 Résultats et discussions :*

Le déroulement de Taux de conversion des copolymères P (AM-co-4VP) PAV à des degrés différents d'APS :

APS %	0.2	0.5	1	1.5
4VP (g)	5	5	5	5
AM (g)	5	5	5	5
m P(AM-co-4VP) (g)	9.3	9.7	9.8	9.2
Taux de conversion T%	92	96	97	91

**Tableau1: Taux de conversion**

**E. Solubilité :**

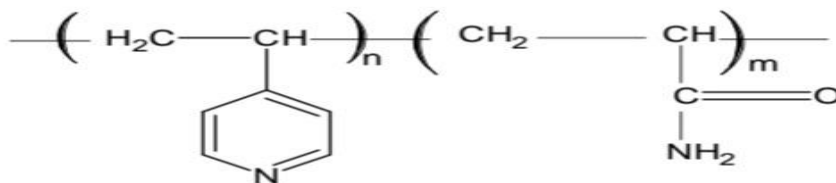
Les polymères obtenus sont solubles seulement dans trois solvants (méthanol, éthanol, éther di-éthylique), l'eau est un précipitant et par conséquent, il est possible de les précipiter pour les purifier, les testes de solubilités réalisés sont représentés dans le tableau ci-dessous :

Solvants	PAV
Méthanol	Oui
Ethanol	Oui
Ether di éthylique	Oui
Acétone	Solution trouble
Chloroforme	Non
Eau bi distillé	Non
THF	Aspect colloïdal

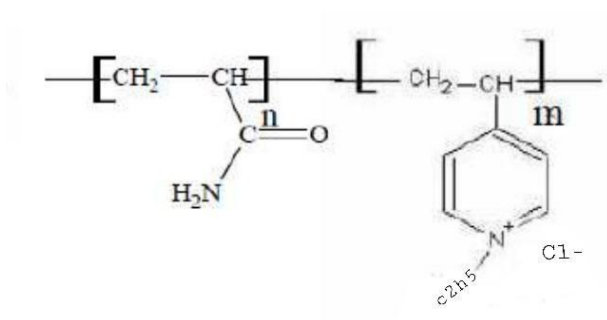
**Tableau2: Tests de solubilité à froid des polymères PAV**

**F. Structure et caractérisations des copolymères PAV et des copolymères cationiques CPAV :**

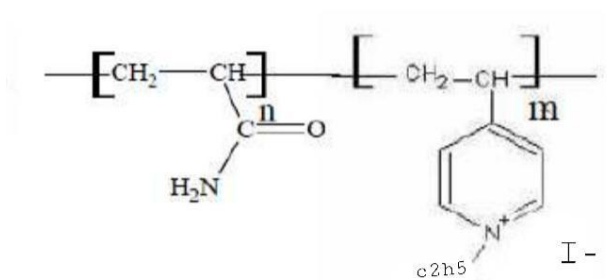
**Schéma a :** Structure de PAV



**Schéma b :** Structure de CPAV (c2h5Cl)



**Schéma c :** structure de CPAV (c2h5Cl)



G. Les spectres FTIR du CPAVQCX :

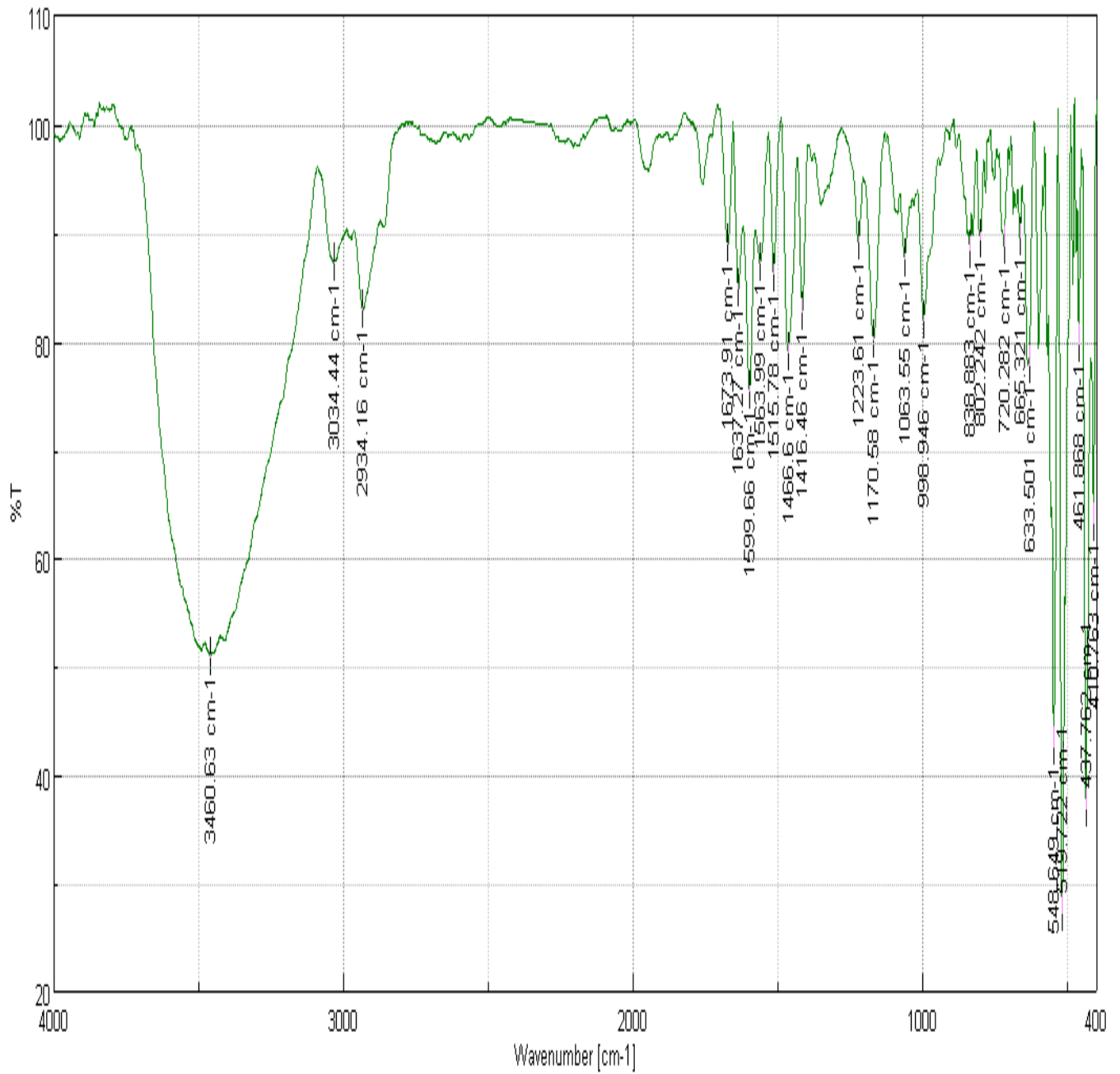


Figure 9: Spectre IR du CPAVQC2

**Tableau 3 :** Montre l'attribution des différentes bandes de vibration de CPAVQC2

Fréquence $\nu$ ( $cm^{-1}$ )	Attribution	Nature
3460.63	N-H	Elongation
2934	C-H	Elongation
1673	C=O	Elongation
998.946	C-C	Elongation
1063.55	Aliphatique	
1416.46	C=C	Elongation
	Aromatique	
15563 1599.66	C=N	Elongation
3034.16	C-H	Elongation des unités 4VP
	Aromatique	
1466.6	-CH <sub>2</sub> -	Déformation
802.242	C-H	Déformation
	Aromatique	

## H. Etude conductimétrique de la quaternisation des copolymères par l'alkyle chloré et par alkyle iodé :

### 1. Dosage des ions chlorures dans le copolymère CPAVQC2 :

La détermination du taux de quaternisation de copolymère synthétisé, à partir d'un dosage conductimétrique des ions chlorures.

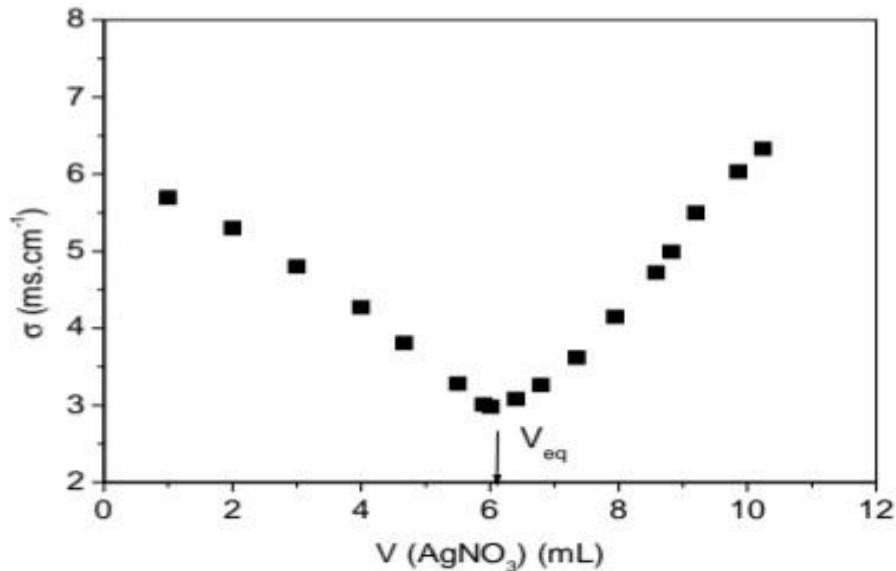
### 2. Préparation des solutions pour le dosage :

- \_ 50 mg du copolymère à été pesée et dissous dans 25 ml de méthanol
- \_ Compléter avec l'eau distillée jusqu' à 50 ml.
- \_ A l'aide d'une pipette, prélever 25 mL et les doser avec une solution de  $\text{AgNO}_3$  d'une concentration de concentration  $10^{-2}$  M.
- \_ Le volume équivalent c'est la quantité totale de chlorure.

Remarque : le même protocole se fait pour dose lies ions iodure.

Le taux de quaternisation de copolymères préparé CPAVQC2 a été estimé par conductimètre.





**Figure 10:** courbe de titrage conductimétriques du copolymère quaternisé.

**Interprétation :**

Le graphe montre deux zones où l'évolution de la conductivité est linéaire. Trois cas sont possibles :  
 Avant l'équivalence : Les ions Cl sont le réactif limitant :

Lorsque on ajoute la solution de nitrate d'argent, la conductivité du mélange diminue : Les ions chlorure Cl<sup>-</sup> (aq), très conducteurs, réagissant avec les ions argent Ag<sup>+</sup> (aq) pour former des précipités de chlorure d'argent (AgCl), sont remplacés par des ions nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, moins conducteurs.

Le volume d'ions argent V<sub>e</sub> à l'équivalence, correspond à la quantité exacte d'ions argent utile pour faire réagir les ions Chlorure (on suppose que la réaction est complète).

Les ions Cl<sup>-</sup> (aq) et Ag<sup>+</sup> (aq) ont alors réagi dans les proportions de leurs nombres stœchiométriques dans l'équation de réaction. Tous les ions chlorure ont réagi. = f (VAgNO<sub>3</sub>). Le volume d'équivalence V<sub>e</sub> correspond au minimum de la courbe. Ce minimum peut être déterminé avec précision comme le point d'intersection des deux parties droites de la courbe expérimentale.

Après l'équivalence : Les ions Ag<sup>+</sup> sont le réactif limitant : La conductance du mélange augmente pour deux raisons : Annexe Comme il n'y a plus d'ions Chlorure Cl<sup>-</sup> (aq) dans le milieu, les ions argent Ag<sup>+</sup> (aq), très conducteurs, restent libres et rendent le mélange plus conducteur ; =L'ajout d'ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (aq) contribue également à l'augmentation de la conductance.

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

	<b>Poly (Acrylamide-4-vinylpyridine-Q-Alkyl Chloré) (C2Cl)</b>	<b>Poly (Acrylamide-4-vinylpyridine-Q-Alkyl Iodé) (C2I)</b>
<b>UN motif PAV quaternisé</b>	169	261
<b>% Quaternisation</b>	41.55	87
<b>Copolymères</b>	CPAVQC2	CPAVQC2

**Tableau 4 : Variation du pourcentage de quaternisation deCPAVQC2**

## Références bibliographiques :

- [1] P. Strauss.; Jackson, E.G. Polysoaps. I. Journal of Polym Sci 6, 649-659, 1951.
- [2] Strauss, U. P.; Assony, S. J.; Jackson, E. G.; Layton, L. H. Journal of Polym Sci, 9, 509-518,. (3) 1977.
- [3] Boucher, E. A.; Groves, J. A.; Mollet, C.; Fletcher, P. W. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions Physical Chemistry in Condensed Phases, 73, 1629 1635.
- [4] Chovino, C.; Gramain, P .Macromolécules 31, 7111-7114,1998.
- [5] Fischer, A.; Brembilla, A.; Lochon, P. Polymer, 42, 1441-1448,2001.
- [6] Dizman, B.; Elasri, M. O.; Mathias, L. J .Macromolecules 39, 5738-5746,2006.
- [7] C.Damas.; A.Brembilla.; Lochon, P.; Baros, F.; Viriot, M. L. Polymer, 36, 2095-2101,1995.
- [8] Damas, C.; Brembilla, A.; Lochon, P. Macromolecular Symposia, 102, 233-240,1996.
- [9] Baojiao Gao, Hongfang Jiu and Yuexian Lv , Polym Int 52:1468–1473,2003 .
- [10] U.P Stauss, E.G Jackson. Polysoaps.Journal of Polym Sci, 6,649-659, 1951.
- [11] U.P Stauss, U.P;Assony,S.J;Jackson,E.G;LaytonL.H .Journal of Polym Science, 9,509- 518, 1952.
- [12] Mc Cormick CL and GS Chen, J Polym Sci, Polym Chem Ed 20:817, 1982.
- [13] YiC,XuZandCheng S, Acta Polymerica (China) 3:29, 1991, 1999.
- [14]M.Patrick, Patent US 4 297 848, 1981.
- [15] Huang S, Xiao J and Ye Z, Journal of South China University of Technology, 24(2):107, 1996.

## VI. Annexe :

### Calcul du pourcentage de quaternisation des copolymères :

- CPAVQC2

$n_{Cl^-}$  est le nombre de moles de Cl en solution.

$V_{eq}$  est le volume équivalent requis pour doser les Cl en solution égal 6 ml.

$C_{AgNO_3}$  La concentration d'AgNO<sub>3</sub> qui égale à 10<sup>-1</sup>M.

1\_ Le calcul du nombre de mole quaternisé :

$$C_{CPAV} \cdot V_{CPAV} = C_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3}$$

Application numérique:

$$n_{Cl^-} = 6 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} \quad n_{Cl^-} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ Mole}$$

2\_ Le calcul de la masse de CPAV quaternisé Mq :

On a :

$$Mq = n_{Cl^-} \cdot 169 \text{ (1 motif CPAV quaternisé)}$$

AN :

$$Mq = 6 \cdot 10^{-5} \cdot 169$$

$$Mq = 0.01014 \text{ g}$$

3\_ Le calcul de la masse CPAV non quaternisé (Mnq) :

$$Mnq = (\text{masse initiale}) - (\text{masse quaternisé})$$

$$Mnq = 0.01486 \text{ g}$$

4\_ Le calcul du nombre de mole de CPAV non quaternisé (nnq) :

$$nnq = Mnq / 176 \text{ (1 motif CPAV non quaternisé)}$$

$$AN : n_{nnq} = 0.01486 / 176 \quad n_{nnq} = 8.44 \cdot 10^{-5} \text{ moles.}$$

% quaternisation = nombre de moles quaternisé / nombre de moles totale.

$$AN : \% \text{ quaternisation} = 6 \cdot 10^{-5} / (8.44 + 6) \cdot 10^{-5} \times 100 \%$$

Alors :

$$\text{Quaternisation} = 41.55\%$$

### Calcul du pourcentage de quaternisation des copolymères :

- CPAVQC2

$n_I$ -est le nombre de moles de I en solution.

$V_{eq}$  est volume équivalent requis pour doser les I en solution égal 9ml.

$C_{AgNO_3}$  La concentration d'AgNO<sub>3</sub> qui égale à  $10^{-2}$ M.

#### 1 Le calcul du nombre de mole quaternisé :

On a :

$$C_{CPAV} \cdot V_{CPAV} = C_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3}$$

Application numérique :

$$\begin{aligned} n_{CL^-} &= 9 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} \\ &= 9 \cdot 10^{-5} \text{ Mole} \end{aligned}$$

#### 2 Le calcul de la masse de CPAV quaternisé (Mq) :

On a :

$$Mq = n_I \cdot 261 \text{ (1 motif CPAV quaternisé)}$$

AN :

$$Mq = 9 \cdot 10^{-5} \cdot 261$$

$$Mq = 0.02349 \text{ g}$$

#### 3 Le calcul de masse CPAV non quaternisé (mnq) :

On a :

$$Mnq = (\text{masse initiale}) - (\text{masse quaternisé})$$

AN :

$$Mnq = 0.025 - 0.02349$$

$$M_{nq} = 0.00151g$$

4 le nombre de mole de CPAV non quaternisé ( $M_{nq}$ ) :

On a :

$$n_{nq} = M_{nq} / 176 \text{ (1motif CPAV non quaternisé)}$$

AN :

$$n_{nq} = 0.00151 / 176$$

$$= 8.58 \cdot 10^{-6} \text{ Moles.}$$

A partir :

$$\% \text{ quaternisation} = \frac{\text{nombre de moles quaternisé}}{\text{nombre de moles totale.}}$$

$$\text{AN : } \% \text{ quaternisation} = 9 \cdot 10^{-5} / (8.58 \cdot 10^{-6} + 9 \cdot 10^{-5}) 100 \%$$

Alors :

$$\text{Quaternisation} = 87\%$$

## VII. Conclusion générale

Dans le but d'améliorer le travail initié par monsieur BABA okkacha :

Utiliser le persulfate d'ammonium de formule  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  comme initiateur et obtenir des masses moléculaires moyennes acceptable à notre travail dans le but d'obtention de copolymères synthétiques, acrylamide et 4-vinylpyridine en solution aqueuse par la réaction radicalaire.

-Utiliser le copolymère PAV pour obtenir le CPAVQC2.

-La mesure du poids moléculaire moyen de polymères synthétiques.

-La détermination du taux de quaternisation du copolymère CPAVQC2.

## Résumé :

Afin d'améliorer le travail commencé par M. BABA Okkacha, nous avons utilisé le persulfate d'ammonium de formule  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  comme initiateur et obtenu des masses moléculaires appropriées pour notre travail afin d'obtenir des copolymères synthétisés l'acrylamide, 4-vinylpyridine en solution aqueuse par réaction radicalaire, et pour l'obtention de CPAVQC2 on a utilisé le copolymère après on a mesuré la masse moléculaire moyenne des polymères synthétiques à la fin on a déterminé le taux de quaternisation du copolymère CPAVQC2.

من أجل تطوير العمل الذي باشر فيه السيد بآبا عكاشة عملنا اشتمل بعض الدراسات، فكبدي استخدمنا برسلفات الألمنيوم الذي و جلبنا كتل جزئية مناسبة للعمل الذي تطرقنا إليه بغرض الحصول على البوليميرات المركبة  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  صيغته على الشكل قمننا CPAVQC2 والأكريلاكيد و 4 فينيل بيريدين في محلول مائي وتم ذلك عبر تفاعل جذري، أما بالنسبة لكيفية الحصول على وبعد ذلك انتقلنا لقياس متوسط الوزن الجزئي للبوليميرات التركيبية أما أخيرا فانتهى عملنا بتحديد معدل PAV باستعمال كوبوليمار CPAVQC2 التريبع المشترك لـ.

In order to improve the work started by Mr. BABA Okkacha, Using ammonium persulfate of the formula  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  as an initiator and obtaining suitable molecular masses for our work in order to obtain synthesized copolymers, acrylamide, and 4-vinylpyridine in aqueous solution via radical reaction and to obtain the CPAVQC2 we used the copolymère PAV, and then we measured of the average molecular weight of synthetic polymers, Finally the determination of the quaternization rate of the CPAVQC2 copolymer.