

50376  
1973  
179  
N° d'ordre : 428

50376  
1973  
179

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE 3<sup>e</sup> CYCLE

par

**Denis GHESQUIÈRE**

---

ETUDE DE POLYVINYLPYRIDINES QUATERNISÉES  
ET DE COPOLYMÈRES GREFFÉS A BASE  
DE POLYVINYL 4 PYRIDINE QUATERNISÉE  
PAR LE BROMURE D'ALLYLE



Soutenu le 19 Décembre 1973, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury : MM. M. LUCQUIN  
C. LOUCHEUX  
D. FROELICH  
C. CHACHATY

Président  
Rapporteur  
Examineur  
Invité

UNIVERSITE DES SCIENCES

ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et  
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BECHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON,  
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, NEIM DE BALSAC,  
HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT,  
MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ,  
ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M.	BACCHUS Pierre	Astronomie
M.	BEUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M.	BZCART Maurice	Physique
M.	BIAYS Pierre	Géographie
M.	BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M.	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M.	BOUCHON Pierre	Mathématiques
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CELET Paul	Géologie
M.	CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M.	CORSIN Pierre	Paléobotanique
M.	BECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée

M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOURET René	Physique
M.	GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M.	GLACET Charles	Chimie Organique
M.	GONTIER Gérard	Mécanique
M.	GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M.	LANSRAUX Guy	Physique
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M.	POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M.	PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie
M.	VAILLANT Jean	Mathématiques
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Animale
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M.	DELHAYE Michel	Chimie
M.	DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M.	LEBRUN André	Electronique (Lille)
M.	LEHMANN Daniel	Mathématiques
M.	LINDER Robert	Botanique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M.	SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BODARD Marcel	Botanique
M.	BOILLET Pierre	Physique
M.	BONNOT Ernest	Biologie
M.	BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M.	CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M.	DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GRUSON Laurent	Mathématiques

M.	GUILBAULT Pierre	Biologie
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M.	LACOSTE Louis	Biologie
M.	LANDAIS Jean	Chimie
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie
M.	MAES Serge	Physique
Mlle	MARQUET Simone	Mathématiques
M.	MONTEL Marc	Physique
M.	MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M.	PANET Marius	I.E.E.A.
M.	SALMER Georges	I.E.E.A.
M.	SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M.	ADAM Michel	Economie Politique
M.	ANDRE Charles	Sciences Economiques
M.	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M.	ANTOINE Philippe	Mathématiques
M.	AUBIN Thierry	Mathématiques
M.	BART André	Biologie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M.	BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M.	BOILLY Bénoni	Biologie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCOQ Denis	Mathématiques
M.	BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	CARREZ Christian	I.E.E.A.
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	CORTOIS Jean	Physique
M.	COQUERY Jean-Louis	Biologie
M.	COULON Jean	I.E.E.A.
Mlle	DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M.	DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M.	DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M.	DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M.	DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M.	DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M.	DYMENT Arthur	Mathématiques
M.	ESCAIG Bertrand	Physique
Mme	EVRRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M.	FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. (Lille)
M.	FOURNET Bernard	I.U.T. (Lille)
M.	FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Mathématiques

M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M.	HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M.	HERMAN Maurice	Physique
M.	HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M.	JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle	KOSMANN Yvette	Mathématiques
M.	KREMBEL Jean	Chimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mlle	LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle	LEGRAND Solange	Mathématiques
M.	LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M.	LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M.	LEROY Yves	Electronique (Lille)
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique
M.	LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M.	MAHIEU Jean--Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme	MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M.	MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M.	MESSELYN Jean	Physique
M.	MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M.	MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M.	MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M.	NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M.	PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M.	PARSY Fernand	Mathématiques
M.	PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M.	PERROT Pierre	Chimie
M.	PERTUZON Emile	Biologie
M.	PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M.	POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M.	RACZY Ladislas	Physique
M.	ROGALSKI Marc	Mathématiques
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROY Jean-Claude	Biologie
Mme	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M.	SIMON Michel	Psychologie
M.	SLIWA Henri	Chimie
M.	SMET Pierre	Physique
M.	SOMME Jean	Géographie
Mlle	SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M.	THERY Pierre	Calais
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M.	TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M.	VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M.	WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M.	WATERLOT Michel	Géologie
Mme	ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A Monsieur Claude LOUCHEUX

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

A mon père,  
A ma mère,  
qui ont fait abstraction de tout pour ma réussite.

En témoignage de ma profonde  
affection et de toute ma reconnaissance.

A ma soeur,  
A mes frères,  
qui ont contribué à ma réussite par leur soutien filial.

A mes amis,  
A tous ceux qui me sont chers.



Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur C. LOUCHEUX. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour la confiance qu'il m'a témoignée et soit assuré de mes sentiments dévoués et respectueux.

Monsieur M. LUCQUIN, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille m'a fait l'honneur de présider cette thèse, qu'il veuille accepter mes respectueux sentiments.

Je remercie Monsieur D. FROELICH, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille pour ses conseils désintéressés et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Une franche collaboration a débuté avec Monsieur le Docteur C. CHACHATY du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay. Je lui renouvelle l'assurance de mes sentiments respectueux et le remercie d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Madame J. MORCELLET-SAUVAGE a guidé mes premiers pas en chimie macromoléculaire. Je souhaite la remercier tout particulièrement et lui assurer mes sentiments amicaux.

Je tiens également à remercier chaleureusement tous ceux qui ont participé à l'accomplissement de ce travail par leurs critiques, leurs suggestions et leur amitié.

La dactylographie de ce mémoire a été réalisée avec compétence et minutie par Madame M. P. HILDEBRAND, qu'elle veuille bien croire en ma reconnaissance.

I N T R O D U C T I O N

Les polyvinylpyridines (PVP) sont des polymères très étudiés surtout dans leur état quaternisé qui leur confère un certain nombre de propriétés particulières.

La cinétique de quaternisation de ces polymères a été l'objet de nombreuses publications, tant du fait de la PVP utilisée (en particulier poly 2 vinylpyridine, poly 4 vinylpyridine et poly 2 méthyl 5 vinylpyridine), que de l'halogénure quaternisant (1)-(7)(48). Il est généralement admis que cette réaction est d'ordre 2. et ceci jusqu'à un certain pourcentage de quaternisation (environ 30%) pratiquement indépendant de l'halogénure. Cette perturbation d'ordre est encore l'objet de plusieurs hypothèses (4)(6). Dernièrement TSUCHIDA et IRIE (7) ont montré en étudiant parallèlement les couples-réactifs suivants : poly vinyl 4 pyridine (P4VP)-chlorure de benzyle et poly  $\gamma$  chlorométhylstyryène- $\gamma$  picoline, que cet effet cinétique est dû à des interactions électrostatiques causées par les azotes quaternaires.

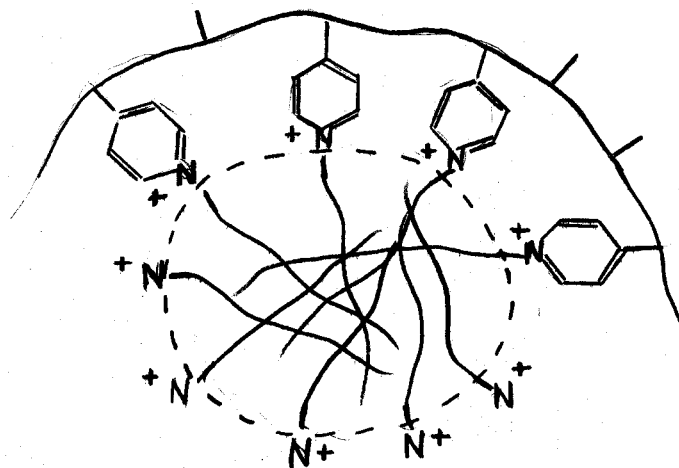
Récemment, divers auteurs se sont aperçus que certaines vinylpyridines, en présence d'un réactif quaternisant, se polymérisent spontanément pour former des polyvinylpyridines quaternisées (PVPQ). (8)(13). Par suite, les nombreux travaux effectués sur ce type de réaction ont montré diverses anomalies, telle surtout, la présence de noyaux pyridiniques quaternisés dans le squelette macromoléculaire (14)-(22). Plusieurs mises au point ont récemment été faites sur ces PVPQ, notamment par SALAMONE et coll. (17) et KABANOV et coll.(22).

Il est également intéressant de signaler une méthode envisageable pour obtenir certains polymères quaternisés, par suite des travaux de LE BERRE et DELACROIX (23). En effet, ils ont synthétisé un grand nombre de pyridines quaternisées complexes, par action de composés à double liaison électrophile sur des

.../...

dérivés quaternisés par des acides plus ou moins simples. Ce sont des réactions d'addition de la fonction  $N^+-H$  sur une double liaison. Nous avons effectué avec succès quelques essais sur des P4VP qui permettent d'envisager sérieusement cette voie de synthèse.

Les polyvinylpyridines quaternisées (PVPQ) sont pour la plupart solubles dans l'eau, et constituent des polyélectrolytes. Dans certaines conditions, et selon la PVP utilisée, la longueur de chaîne de l'halogénure et le pourcentage de quaternisation, ces polymères ioniques peuvent se présenter sous forme de "polysavons". En effet, les greffons paraffiniques formés par les chaînes carbonées du bromure quaternisant, sont susceptibles de "s'agglomérer" pour former des micelles qui excluent l'eau. Dans un tel système, les groupes ionisés se trouvent à l'extérieur des micelles, au contact de l'eau, alors qu'à l'intérieur des micelles on observe une structure analogue à celle d'une paraffine à l'état liquide:



Phénomène de micellisation

Cercle pointillé = partie paraffinique (hydrophobe)

.../...

De nombreuses méthodes, telles que viscosimétrie, diffusion de la lumière, conductimétrie, solubilisation d'hydrocarbures ont permis de mettre en évidence ces propriétés (24)-(35). De ces considérations, il existe donc un point critique correspondant à un changement de conformation appelé transition "polyélectrolyte-polysavon". Celle-ci dépend de la longueur de chaîne de l'halogénure, et du pourcentage de quaternisation, comme l'ont montré particulièrement STRAUSS et coll (33) et INOUE (34)(35).

Entr'autres, les PVPQ possèdent également des propriétés électrique et électrostatique (36), et des propriétés d'échange d'ions (37).

Parmi toutes ces propriétés, nous nous sommes intéressés à l'influence de la longueur de la chaîne carbonée de l'halogénure sur la cinétique de quaternisation de la poly méthyl 2 vinyl 5 pyridine (P2M5VP) et de la poly vinyl 4 pyridine (P4VP) dans des conditions particulières.

Dans ce sens nous avons étudié la quaternisation de la P2M5VP par un bromure d'alkyle à chaîne longue. Ce choix étant fait au vu des propriétés de solubilité des P2M5VP quaternisées peu connues, et très différentes de celles des P4VP quaternisées.

Par suite nous avons pensé donner une nouvelle dimension à l'étude des PVPQ, en effectuant des réactions topochimiques afin d'obtenir des greffons plus importants et plus variés pour aboutir à des copolymères greffés. Pour commencer cette étude il nous a paru préférable d'employer la P4VP dont les propriétés sont les mieux connues. Dans l'optique ci-dessus nous avons pensé qu'il serait intéressant de fixer une double liaison sur l'azote pyridinique et ensuite d'utiliser celle-ci pour d'autres réactions. En effet, il est séduisant d'imaginer les possibilités de copolymères greffés synthétisables, soit à partir d'homopolymères PVP, soit à partir de copolymères statistiques à faible pourcentage de PVP.

# PLAN

INTRODUCTION.

PREMIER CHAPITRE. Quaternisation de la P2M5VP par le bromure d'hexadécane.

DEUXIEME CHAPITRE. Quaternisation de la P4VP par le bromure d'allyle.

TROISIEME CHAPITRE. Copolymérisation à partir de la P4VP quaternisée par le bromure d'allyle avec l'acétate de vinyle.

CONCLUSIONS.

--00 0 00--

## G L O S S A I R E

AIBN	azobisisobutyronitrile.
A.V.	acétate de vinyle.
C <sub>16</sub> Br	bromure d'hexadécane.
D.O.	densité optique.
I <sup>·</sup>	radical amorceur.
PVA	poly acétate de vinyle.
PVP	poly vinyl pyridine.
PVPQ	poly vinyl pyridine quaternisée.
P4VP	poly vinyl 4 pyridine.
P2M5VP	poly vinyl 2 méthyl 5 pyridine.
T <sub>F</sub>	température de fusion en °K.
T <sub>G</sub>	température de transition vitreuse en °K.
THF	tétrahydrofuranne.
TMS	tétraméthylènesulfone.
TMSi	tétraméthylsilane.
t	temps en heures.
τ	taux de quaternisation.

## PREMIER CHAPITRE

Quaternisation de la P2M5VP par le bromure  
d'hexadécane ( C<sub>16</sub> Br )

- A. Synthèse et caractérisation de la P2M5VP
- B. Etude cinétique de la quaternisation de la P2M5VP  
par le bromure d'hexadécane.
1. Théorie cinétique
  2. Choix du milieu réactionnel
  3. Influence de la concentration en bromure
  4. Influence de la température
  5. Remarques

--oo 0 oo--



## A. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE LA P2M5VP.

Nous avons effectué la polyaddition de la méthyl 2 vinyl 5 pyridine (ou 5 vinyl 2 picoline) dans le méthanol avec l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur radicalaire.

La méthyl 2 vinyl 5 pyridine est un produit Fluka de qualité "pract" ( $\geq 95\%$ ) purifiée par deux distillations successives sous pression réduite.

Nous avons travaillé dans un ballon à sceller. Le rapport solvant - monomère étant fixé à un, avec 0,1% d'AIBN. L'ampoule est alors raccordée à une ligne à vide, et dégazée par la technique de solidifications (à l'azote liquide) et liquéfactions successives. L'opération a été renouvelée quatre fois. Après scellement sous vide, l'ampoule est mise dans un bain thermostaté à 40°C pendant 90 heures. La solution visqueuse obtenue est diluée dans du méthanol et précipitée dans de l'eau permutée. Après remise en solution, nouvelle précipitation et séchage sous vide à 40°C nous avons obtenu 118 g de polymère se présentant sous la forme d'une poudre blanche.

La masse moléculaire a été déterminée par viscosimétrie à l'aide de la relation de Mark-Houwink:  $(\eta) = K\bar{M}^a$  où K et a sont des paramètres dépendant du couple solvant-polymère,  $\bar{M}$  la masse moléculaire moyenne en poids ou un nombre selon la méthode utilisée pour l'établissement de cette loi.  $(\eta)$  est la viscosité intrinsèque définie par la relation :

$$(\eta) = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \right)$$

.../...

$\eta$  et  $\eta_0$  sont les viscosités respectives de la solution (à la concentration  $C$ ) et du solvant. Elles sont directement proportionnelles aux temps d'écoulement à travers un capillaire d'où :

$$(\eta) = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{t - t_0}{t_0 C}$$

Nos viscosités ont été effectuées en solution méthanolique à 25°C, dans un viscosimètre du type UBBELOHDE de diamètre intérieur 0,5mm. La relation suivante a été utilisée :

$$(\eta) = 8 \cdot 10^{-5} \bar{M}_w^{0,76} \quad (38)$$

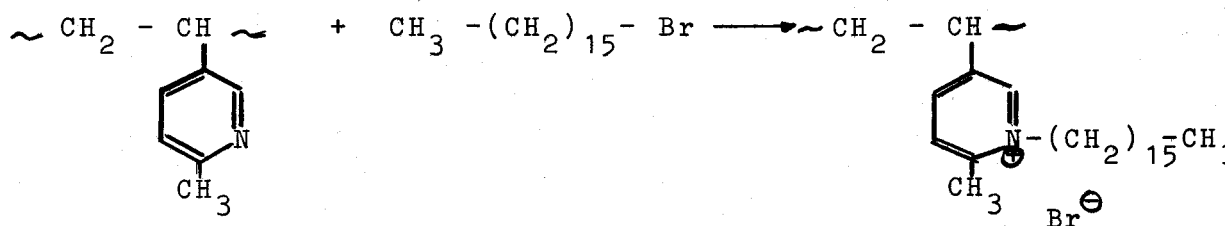
Nous avons obtenu une masse moyenne en poids :

$$\bar{M}_w = 290\ 000$$

Rappelons que la méthode employée conduit à une P2M5VP atactique et polydisperse.

#### B. ETUDE CINÉTIQUE DE LA QUATERNISATION DE LA P2M5VP PAR LE BROMURE D'HEXADECANE (C<sub>16</sub>Br).

La réaction envisagée est la suivante :



Cette réaction est suivie potentiométriquement par dosage des ions  $\text{Br}^-$ , apparaissant au cours de la quaternisation, par une solution de nitrate d'argent 0,05N selon la méthode préconisée par FUOSS et COLEMAN (1) : prélèvements successifs

.../...

en cours de réaction (1 à 2 cm<sup>3</sup>), dilution dans du méthanol et acidification par quelques cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique 2N avant dosage. L'électrode de mesure est l'électrode d'argent et l'électrode de verre est utilisée comme référence.

Le bromure d'hexadécane est un produit Fluka de qualité "puriss", utilisé tel quel. Les dosages ont été effectués à l'aide d'un groupe potentiométrique automatique Radiometer.

### 1. Théorie cinétique.

Des travaux effectués sur des quaternisations de même type (1)-(6) nous permettent de supposer l'ordre global de réaction égal à deux.

En posant A = concentration en bromure (mole l<sup>-1</sup>) au temps t=0

B = concentration en P2M5VP (mole l<sup>-1</sup> de motif) au temps t=0

x = concentration en P2M5VP quaternisée au temps t (= concentration en ions Br<sup>-</sup>)

On a :

$$\frac{dx}{dt} = K_0 (A-x)(B-x)$$

Après intégration:

$$\frac{1}{A-B} \text{Log} \frac{A-x}{B-x} \cdot \frac{B}{A} = K_0 t$$

ou en fonction du taux de quaternisation  $\tau = \frac{x}{B}$  :

$$\frac{1}{A-B} \text{Log} \left[ \frac{1 - \frac{B}{A} \tau}{1 - \tau} \right] = K_0 t$$

Equation que nous appelons pour simplifier :

$$F(\tau) = K_0 t$$

①

.../...

Si l'ordre 2 est respecté la fonction  $F(\tau)$  doit donc être linéaire en fonction du temps.

On peut penser que si l'ordre deux n'est pas respecté pour toutes les valeurs de  $\tau$ , cela provient du fait que la constante de vitesse de la réaction dépend de l'environnement d'un groupe considéré; autrement dit, du fait que l'un des voisins d'un groupe pyridine donné, ou les deux ont déjà réagi ou non. Dans ces conditions on peut définir, en première approximation trois constantes de vitesse :

- $K_0$  lorsqu'aucun groupe voisin n'a réagi
- $K_1$  lorsqu'un des groupes voisins a réagi.
- $K_2$  lorsque les deux groupes voisins ont réagi.

Dans les expériences que nous avons effectuées, le taux de réaction était suffisamment faible pour que nous n'ayons à tenir compte que de  $K_0$  et  $K_1$ . Nous pouvons alors, suivant FUOSS et ses collaborateurs (2), utiliser pour décrire la variation de la constante de vitesse en fonction du temps l'équation empirique suivante :

$$\frac{dx}{dt} = \left[ K_0 e^{-\alpha t} + K_1 (1 - e^{-\alpha t}) \right] (A-x)(B-x)$$

Soit en intégrant :  $\frac{F(\tau)}{t} = K_1 + (K_0 - K_1)f(\alpha t)$  (2)

où  $f(\alpha t) = \frac{1 - e^{-\alpha t}}{\alpha t}$  et  $F(\tau)$  est la fonction définie précédemment.

$\alpha = \frac{1}{t_{0,33}}$ ,  $t_{0,33}$  étant le temps de réaction auquel se

produit le changement d'ordre deux, soit environ à  $\tau = 0,33$ . L'explication généralement attribuée à cette perturbation est que chaque azote quaternisable à ce moment est en interaction avec un voisin quaternisé.

.../...

Les équations (1) et (2) nous permettront donc de déterminer graphiquement les constantes  $K_0$  et  $K_1$  lorsqu'il y a perturbation de la cinétique.

## 2. Choix d'un milieu réactionnel

Tout d'abord nous avons éliminé les solvants pouvant donner des réactions secondaires, tels que alcools, diméthylformamide, nitrométhane..., comme l'ont montré divers auteurs (1)(5). Nous imposant un milieu solubilisant les deux réactifs : P2M5VP et bromohexadécane, nous étions très limités. Nos premiers essais ont été effectués dans le tétrahydrofuranne (THF) et le dioxanne; ces essais furent peu concluants, vu les faibles vitesses obtenues :

- THF  $\tau = 0,25$  en 128 heures
- dioxanne  $\tau = 0,25$  en 155 heures à  $70^\circ\text{C}$ .

Nous nous sommes alors inspirés des travaux de R.M.FUOSS, M.WATANABE et B.D.COLEMAN (2) qui ont étudié diverses quaternisations dans le sulfolane (tétraméthylènesulfone : TMS) et le carbonate de propylène entr'autres. Nous avons donc travaillé dans le TMS comme J.SAUVAGE (5), notre bromure étant alors en émulsion. Malgré le milieu non homogène (sous bonne agitation) les vitesses obtenues furent nettement plus élevées.

$\tau = 0,44$  en 75 heures à  $70^\circ\text{C}$ .

Sachant ce type de réaction très influencé par la constante diélectrique (39), nous avons choisi d'étudier des mélanges de solvants sulfolane-dioxanne. Ceci pour deux raisons : constante diélectrique élevée du sulfolane (égale à 45 à  $25^\circ\text{C}$ ) et pouvoir solubilisateur du dioxanne vis à vis du bromure d'hexadécane.

Les pourcentages étant exprimés en volume nous avons effectué successivement cette quaternisation dans les mélanges suivants:

.../...

TMS	Dioxanne
-	100%
50%	50%
60%	40%
70%	30%
80%	20%
100%	-

Les conditions expérimentales étant les suivantes :

- $[P2M5VP] = 1g/100 \text{ cm}^3$
- $\frac{[C_{16}Br]}{[P2M5VP]} = 2$
- Température =  $70 \pm 0,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

La figure 1 représente les courbes  $F(\tau) = K_0 t$  dans les différents milieux étudiés et le tableau I donne les constantes de vitesse  $K_0$  déduites de la pente à l'origine de ces courbes.

Dans les conditions expérimentales de cette étude, la valeur de  $\tau$  n'excédait jamais 0,40 et les courbes  $F(\tau)$  en fonction du temps sont linéaires dans le domaine des erreurs expérimentales.

On constate que les constantes de vitesse ne croissent pas constamment en fonction du pourcentage de TMS.

Tableau I : Constantes de vitesse  $K_0$  en fonction du % TMS.

% TMS	$[C_{16}Br] = A$ mole $l^{-1}$	$[P2M5VP] = B$ mole $l^{-1}$	A/B	$K_0$ $l \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$
50	0,16803	0,08418	1,996	$8,12 \cdot 10^{-4}$
60	0,17393	0,08410	2,068	$10,0 \cdot 10^{-4}$
70	0,17409	0,08430	2,065	$12,5 \cdot 10^{-4}$
80	0,17065	0,08412	2,028	$12,2 \cdot 10^{-4}$
100	0,16918	0,08418	2,009	$9,1 \cdot 10^{-4}$

.../...

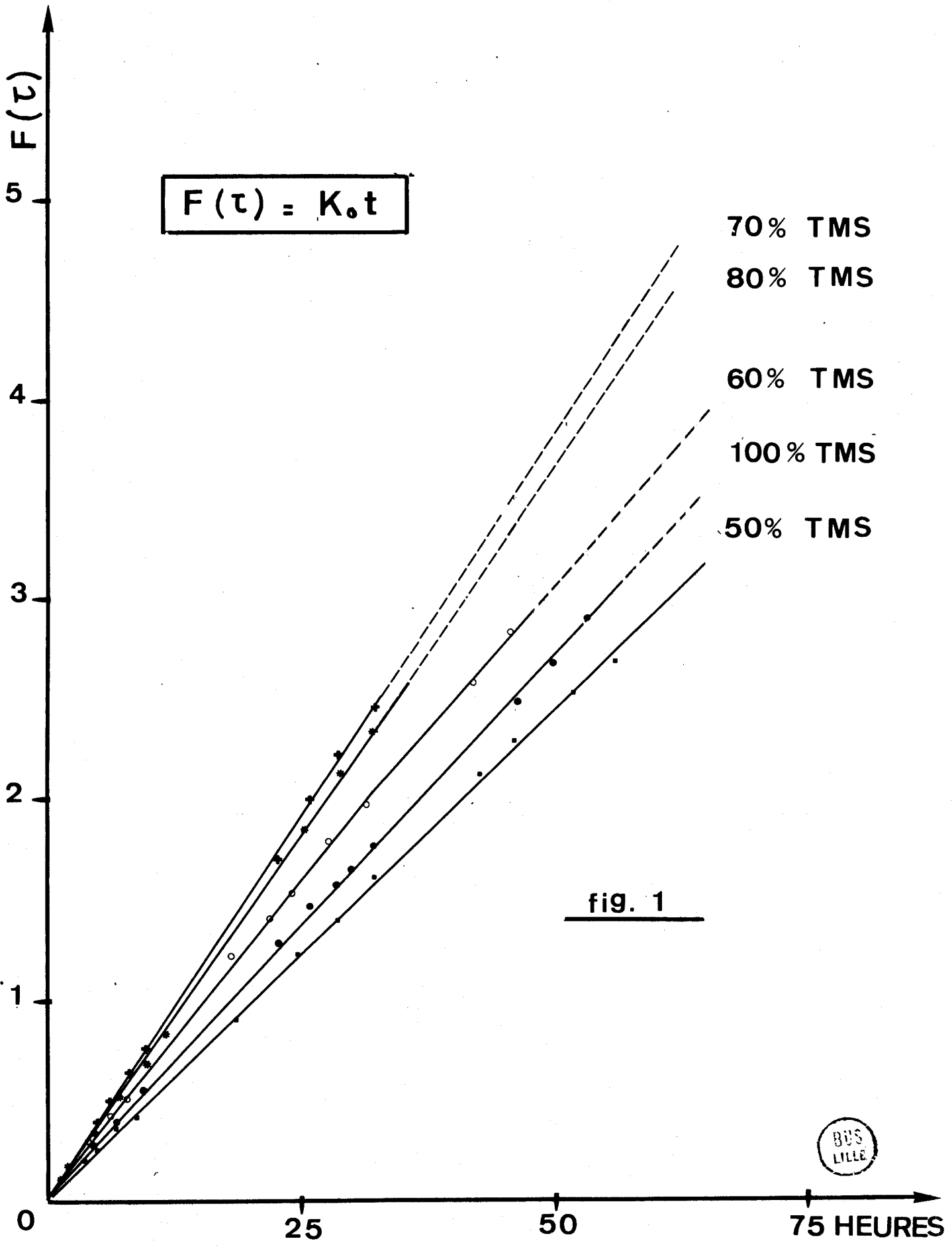


fig. 1



Cette variation est mise en évidence en traçant la courbe représentative de la constante de vitesse en fonction du pourcentage de TMS dans le milieu (Fig 2). On observe un maximum entre 70 et 80% de TMS. Ceci s'explique facilement, car dans les conditions de concentrations utilisées, le bromure d'hexadécane n'est plus miscible dans les milieux réactionnels contenant 80% et plus de TMS. Ce maximum est donc directement relié au passage d'un milieu homogène à un milieu hétérogène, l'accroissement de la constante de vitesse étant dû évidemment à la constante diélectrique de plus en plus importante.

Au vu de ces considérations nous avons opté pour le mélange 70% TMS-30% de dioxanne qui répond aux conditions désirées : vitesse relativement élevée et milieu homogène.

Malgré cela, nous avons été limité dans le taux de quaternisation (0,60) par suite de précipitation dans le milieu ou sur les parois.

### 3. Influence de la concentration en bromure.

Le rapport  $\frac{[C_{16}Br]}{[P2M5VP]} = 2$  paraissait le meilleur

suite à des travaux antérieurs (34); malgré cela nous avons voulu observer, dans le milieu choisi ci-dessus la répercussion de ce rapport sur la cinétique de cette quaternisation.

Nous avons successivement quaternisé la P2M5VP par le bromure d'hexadécane en faisant varier ce rapport de 0,5 à 3. Les conditions expérimentales étant les suivantes:

- Solvant : 70% TMS-30% dioxanne.
- $[P2M5VP] = 1g/100\text{ cm}^3$ .
- Température =  $70 \pm 0,2^\circ\text{C}$ .

Les courbes représentatives de  $F(\tau) = K_0 t$  correspondantes (Fig 3) possèdent des pentes décroissantes en fonction de la concentration en bromure, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par J.SAUVAGE (5) relatifs à des bromures d'alkyles à chaînes plus courtes.

.../...



$K_o = F(\%TMS)$  dans DIOXANNE

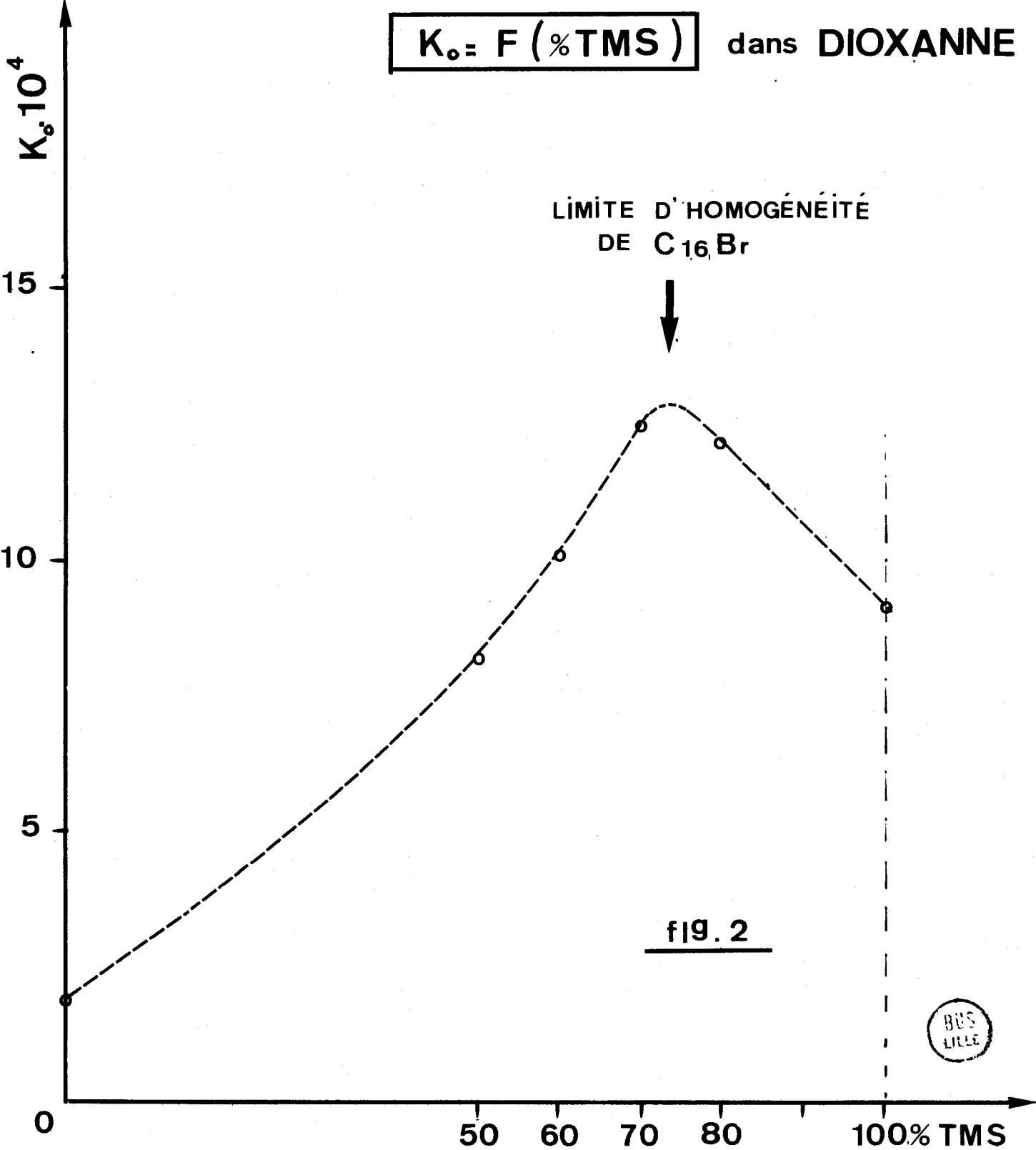
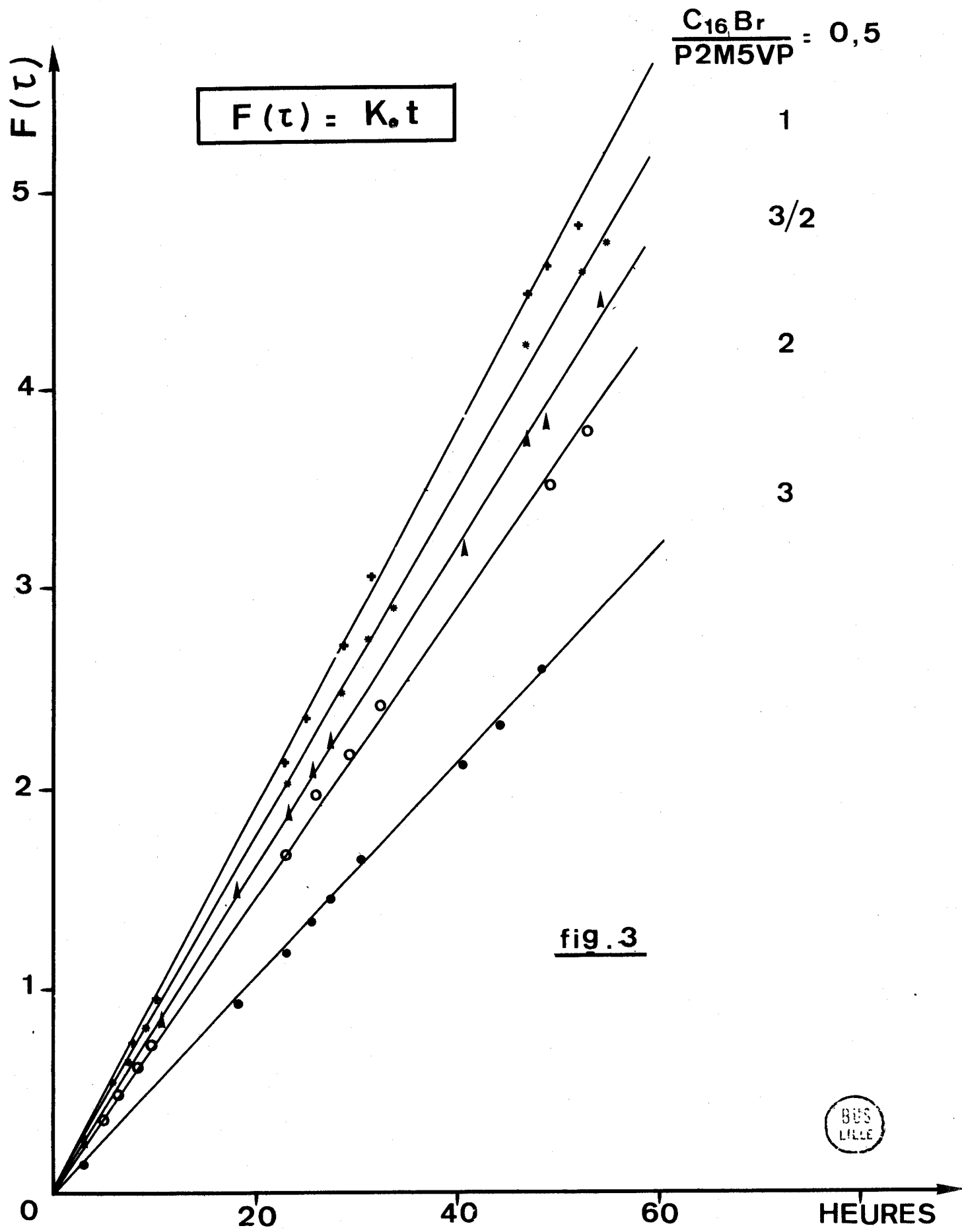


fig. 2





Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau II.

**Tableau II** : Constantes de vitesse  $K_0$  en fonction du rapport A/B.

$[C_{16}Br] = A$ mole $l^{-1}$	$[P2M5VP] = B$ mole $l^{-1}$	A/B	$K_0$ l. mole <sup>-1</sup> . mn <sup>-1</sup>
0,04737	0,08425	0,562	16,2 . 10 <sup>-4</sup>
0,08770	0,08428	0,040	14,7 . 10 <sup>-4</sup>
0,12459	0,08420	1,480	13,4 . 10 <sup>-4</sup>
0,17409	0,08430	2,065	12,4 . 10 <sup>-4</sup>
0,25032	0,08408	2,977	9,2 . 10 <sup>-4</sup>

En reportant la constante de vitesse  $K_0$  en fonction du rapport A/B (Fig 4) nous constatons de plus que, dans le domaine de concentration étudié, la décroissance est linéaire.

#### 4. Influence de la température.

Nous avons examiné l'influence de la température sur la vitesse de quaternisation en vue de calculer l'énergie d'activation de cette réaction.

Pour cela nous nous sommes placés successivement à 50, 60, 70 et 80°C. Cette dernière température étant une limite car, il a été prouvé qu'à température plus élevée il se produit des ruptures de chaînes dans les macromolécules, ainsi qu'une décomposition du bromure avec formation d'acide bromhydrique (1) (34) (40) qui pourrait également quaterniser la P2M5VP.

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- solvant : 70% TMS-30% dioxanne

-  $[P2M5VP] = 1g/100\text{ cm}^3$

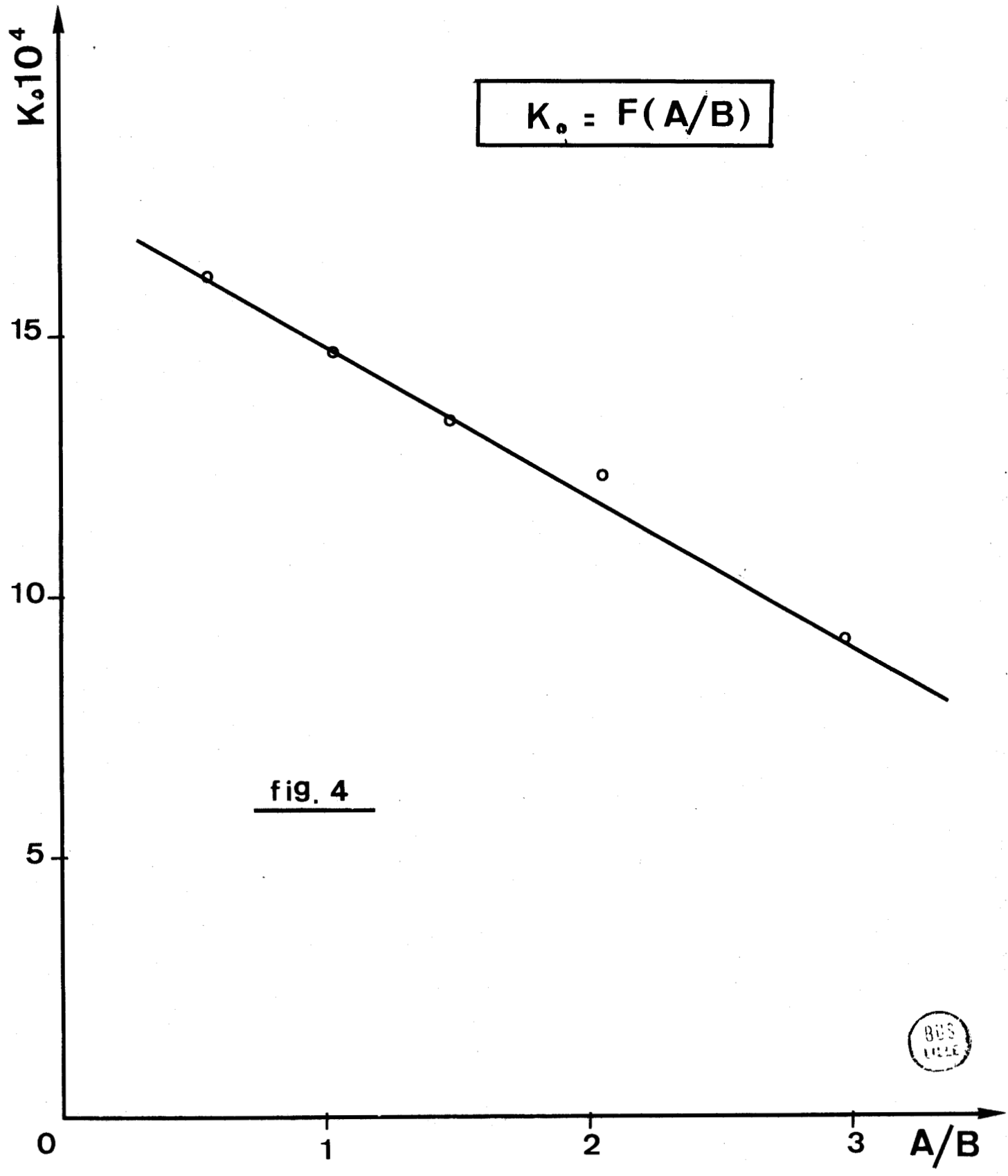
-  $\frac{[C_{16}Br]}{[P2M5VP]} = 2$

$[P2M5VP]$

Les courbes  $F(\tau) = K_0 t$  correspondantes (Fig 5) appellent deux remarques :

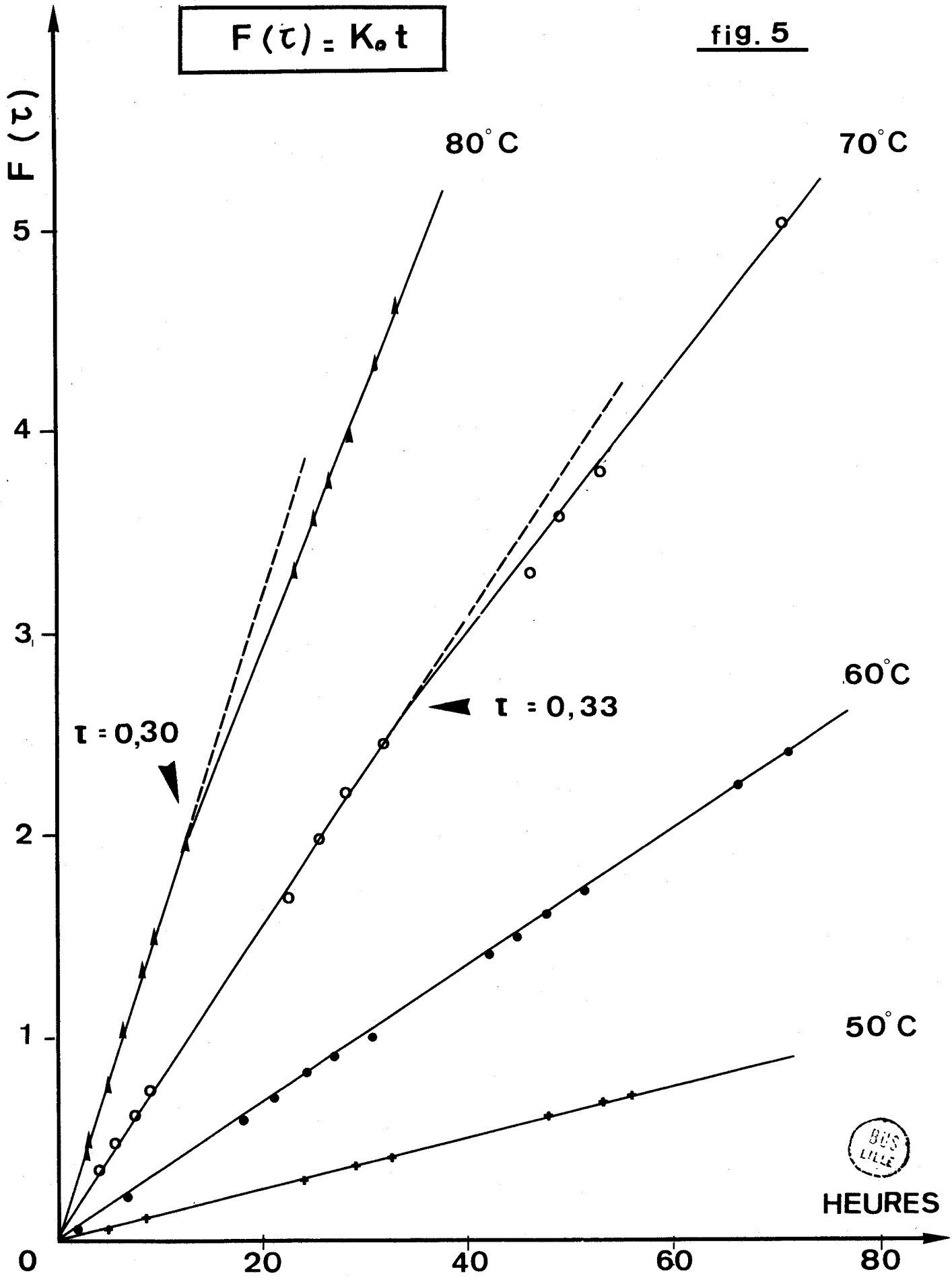
a- leurs pentes croissent avec la température, ce qui est

.../...



$$F(\tau) = K_0 t$$

fig. 5



HEURES

conforme à la théorie.

b- à 70 et 80°C nous observons une perturbation de la cinétique vers 33 et 30% respectivement.

Le tableau III donne les constantes  $K_0$  obtenues :

Tableau III. Constantes de vitesse  $K_0$  en fonction de la température.

T°K	A/B	$K_0$ l.mole <sup>-1</sup> . mn <sup>-1</sup> .
323	2,043	2,12 . 10 <sup>-4</sup>
333	2,024	5,55 . 10 <sup>-4</sup>
343	2,065	12,5 . 10 <sup>-4</sup>
353	2,003	26,0 . 10 <sup>-4</sup>

A partir de ces résultats nous avons déterminé l'énergie d'activation de cette quaternisation à l'aide de l'équation d'Arrhénius :

$$K_0 = A_0 \exp \left( - \frac{E}{RT} \right)$$

où  $A_0$  = facteur de fréquence.

$E$  = énergie d'activation.

$T$  = Température absolue.

$R$  = constante des gaz parfaits.

Soit :  $\text{Log } K_0 = \text{Log } A_0 - \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} \right)$

La représentation expérimentale de  $\text{Log } K_0$  est bien linéaire en  $1/T$  (Fig 6) et nous donne aisément l'énergie d'activation :

$$E = 19,2 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

Cette valeur paraît en accord avec les résultats trouvés pour des quaternisations par des bromures d'alkyles plus courts. En effet, l'énergie d'activation correspondant à l'action du bromure de butyle est voisine de 15 Kcal (5), ce qui montre

.../...

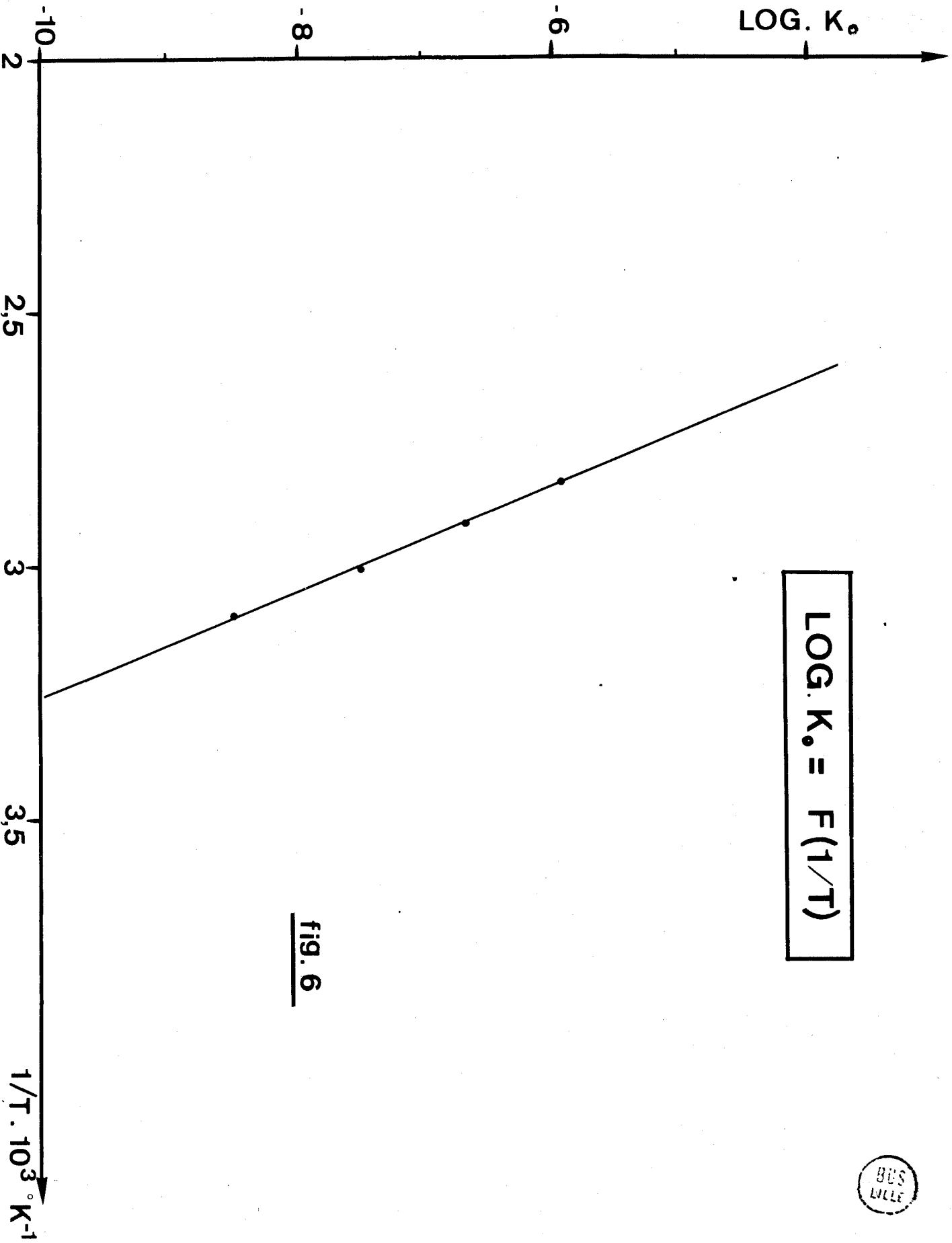


FIG. 6



que l'accessibilité aux atomes d'azote est plus difficile avec des bromures d'alkyle à chaîne longue.

Comme nous l'avons fait remarquer, certaines cinétiques sont perturbées à des taux voisins de 0,33. Si nous appliquons l'équation 2 proposée par FUOSS et coll, nous obtenons des courbes qui permettent de calculer simultanément les constantes de vitesse  $K_0$  et  $K_1$ , ce que nous avons fait pour les cinétiques à 70°C (Fig 7) et 80°C (Fig 8), seules capables de nous donner un  $\tau$  suffisamment élevé.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau IV, auquel nous avons ajouté les constantes  $K_0$  déterminées par l'équation ①. Il est bien évident que les constantes  $K_0$  obtenues doivent être égales, ce qui est pratiquement vérifié.

Tableau IV : Constantes de vitesse en fonction de la température, déterminées par les équations ① et ②.

T°C	Equation ②		①
	$K_0$	$K_1$	$K_0$
70°	$13,5 \cdot 10^{-4}$	$10,2 \cdot 10^{-4}$	$12,5 \cdot 10^{-4}$
80°	$26,8 \cdot 10^{-4}$	$19,8 \cdot 10^{-4}$	$26,0 \cdot 10^{-4}$

Les constantes  $K_1$  sont pratiquement égales à 0,75  $K_0$ .

Les résultats montrent que la perturbation de l'ordre coïncide avec le fait qu'un voisin d'un groupe donné a déjà réagi, et l'introduction d'une deuxième constante de vitesse  $K_1$  semble rendre compte de nos résultats expérimentaux. La réaction devenant très lente lorsque  $\tau$  croît, il n'a pas été possible d'obtenir dans la pratique des valeurs de  $\tau$  suffisamment élevées pour voir si l'introduction d'une troisième constante  $K_2$  est nécessaire. On sait cependant que dans le cas de la quaternisation par le bromure de butyle cette constante a pu être calculée (5).

.../...



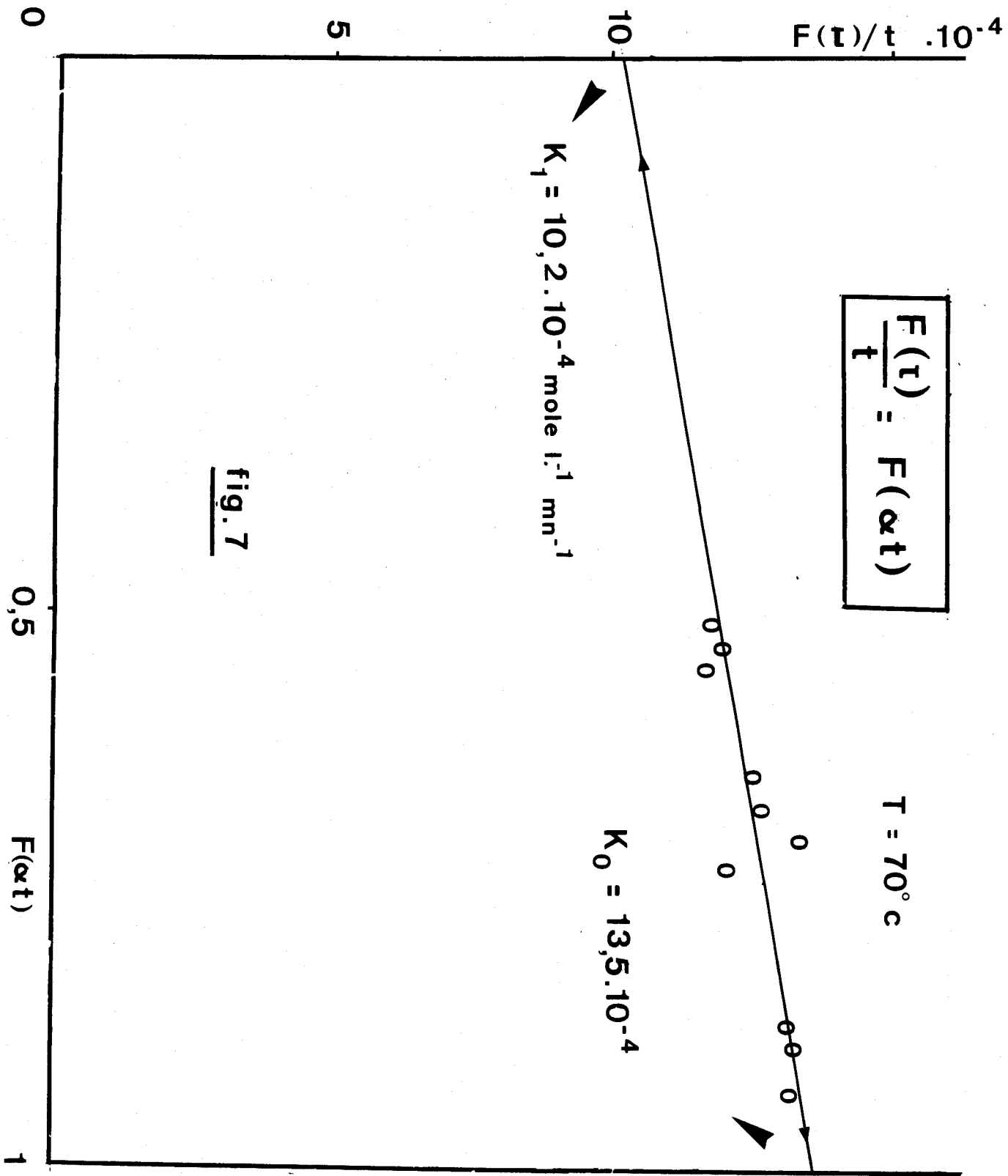
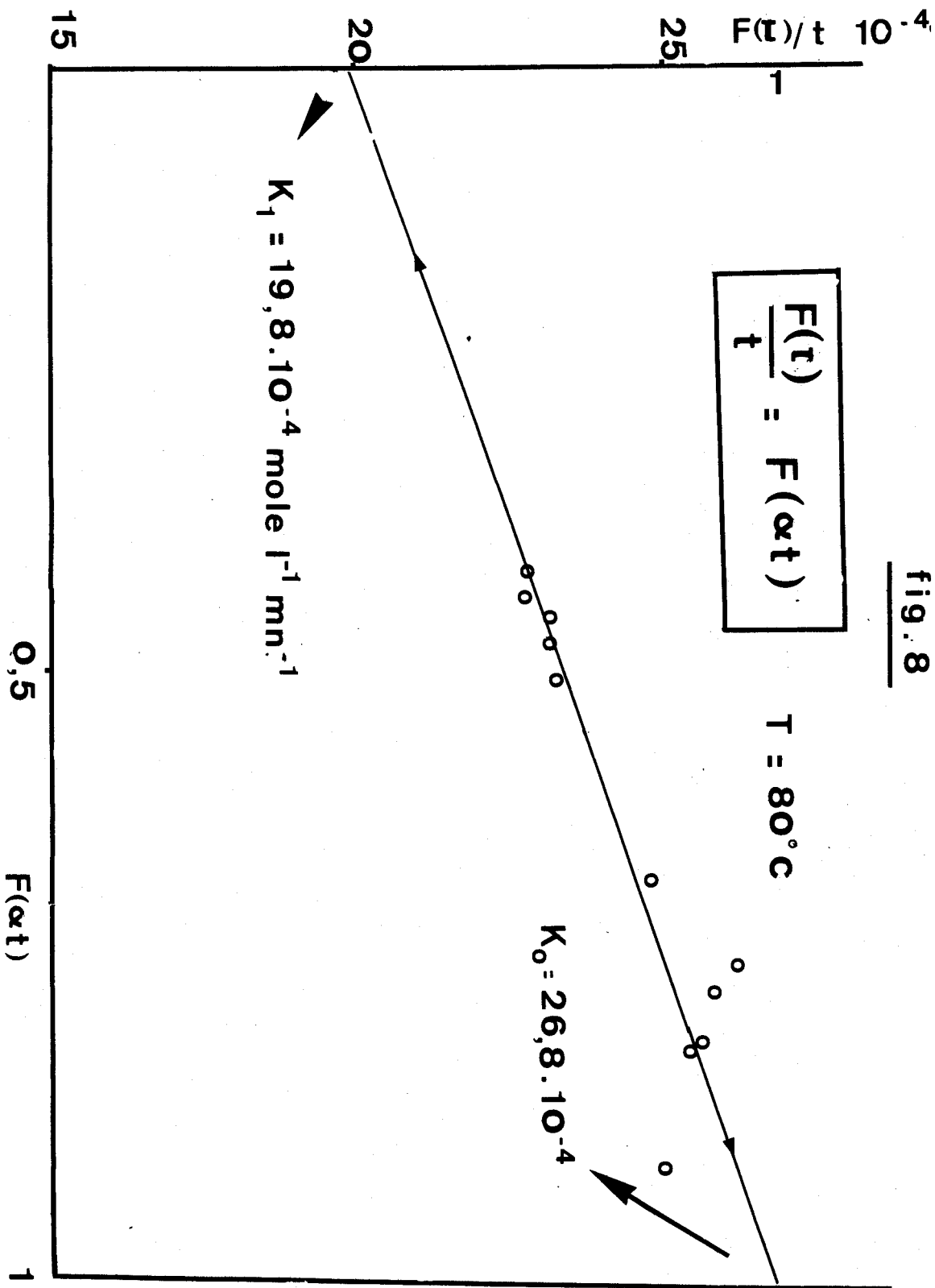


fig. 7

fig. 8



## 5. Remarques.

a) Tous les résultats cinétiques précédents ont été interprétés en partant du fait que la réaction de quaternisation s'effectue, comme il est communément admis, selon un mécanisme bimoléculaire du type  $S_N2$  (41). Cependant la variation de la constante de vitesse avec la concentration en bromure d'alkyle montre que le mécanisme réel est plus complexe. De plus il semble que ce mécanisme varie également en fonction de la température et de la longueur de chaîne du bromure d'alkyle utilisé. Cette étude n'est donc qu'une première ébauche. Il sera nécessaire à l'avenir d'étudier systématiquement l'influence de tous ces paramètres dans le cas où l'amine tertiaire est portée par une chaîne macromoléculaire, et dans le cas où elle est portée par la petite molécule homologue.

b) Les produits quaternisés ont été récupérés par précipitation dans l'éther sec puis séchés sous vide à 50°C. Nous avons obtenu des poudres blanches ou légèrement jaunâtres.

Toutes les P2M5VP quaternisées par le bromure d'hexadécane sont insolubles dans l'eau, quelque soit le pourcentage de quaternisation (14 à 60%).

Cette insolubilité dans l'eau, fait que, contrairement à ce que nous pensions au début de cette étude, les P2M5VP quaternisées par un bromure d'alkyle à chaîne longue ne se mettent pas en solution sous forme de polyélectrolytes. "A fortiori" il n'existe pas de transition polyélectrolyte- polysavon.

Cependant ces produits quaternisés sont solubles dans le méthanol, l'éthanol, le THF et la méthyl éthyl cétone. Dans le nitrométhane ils sont solubles jusqu'à 38% de quaternisation et dans l'acétone jusque 28%. Ils sont également insolubles dans le dioxanne, l'éther éthylique, l'acétate d'éthyle et l'hexane.

## DEUXIEME CHAPITRE

Quaternisation de la P4VP par le bromure d'allyle.

- A. Synthèse et caractérisation de la P4VP.
- B. Etude cinétique de la quaternisation.
- C. Etude des produits obtenus.
  - 1. Spectrophotométrie ultra-violette.
  - 2. Spectrophotométrie infra-rouge.
  - 3. Iodométrie.
  - 4. Résonance Magnétique Nucléaire.
  - 5. Stabilité.

--oo 0 oo--

### A. SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA P4VP.

Nous avons essayé de polymériser anioniquement les vinyl 4 pyridines. Ces essais ont été difficiles et leurs résultats ambigus, nous avons donc renoncé pour le moment à cette méthode de préparation de la poly vinyl 4 pyridine (P4VP).

En définitive nous avons employé une méthode identique à celle utilisée pour la P2M5VP; le solvant est le méthanol, la concentration d'AIBN est de 0,05% par rapport au monomère. La vinyl 4 pyridine est un produit Fluka de qualité "pract" ( $\geq 95\%$ ). Elle a été distillée 3 fois sur hydrure de calcium pulvérisé, sous pression réduite.

La réaction de polymérisation a été effectuée à 70°C pendant 12 heures et la P4VP a été récupérée par précipitation dans l'éther éthylique. Après plusieurs reprécipitations on a obtenu un produit blanc.

La masse moléculaire a été déterminée par viscosimétrie à l'aide de la relation suivante :

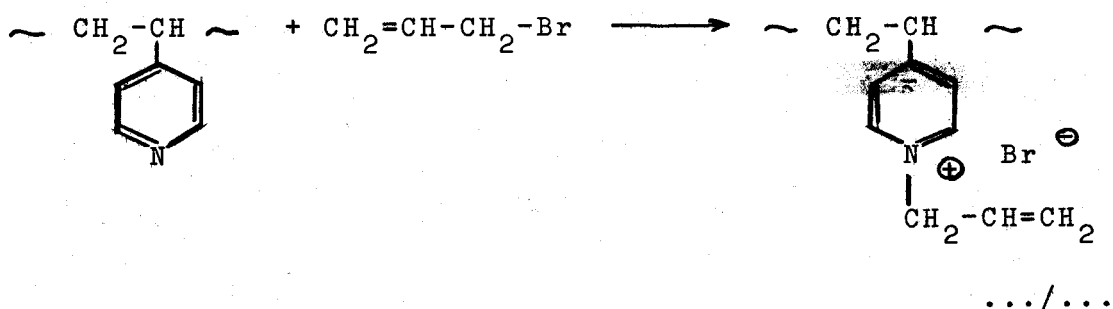
$$[\eta] = 25,0 \cdot 10^{-5} \bar{M}_w^{0,68} \quad (42)$$

valable dans l'éthanol à 25°C. Nous avons obtenu :

$$\bar{M}_w = 710.000$$

### B. ETUDE CINETIQUE DE LA QUATERNISATION.

La réaction envisagée est la suivante :



Le bromure d'allyle est un produit Merck pour synthèse.

Pour essayer de comparer nos résultats à ceux du chapitre précédent nous avons d'abord effectué cette quaternisation dans le mélange 70%TMS - 30% dioxanne. Dans les conditions suivantes, la réaction est pratiquement totale en une heure (fig 9A):

$$- [P4VP] = 0,084 \text{ mole.l}^{-1} \text{ (1g pour } 100 \text{ cm}^3\text{)}$$

$$- \frac{[\text{bromure}]}{[P4VP]} = 2$$

$$- T = 50^\circ\text{C.}$$

Vue la rapidité de réaction dans ce milieu nous n'avons pas pu faire de comparaison chiffrée avec nos travaux précédents. Par la suite, nous avons utilisé le méthanol donnant des vitesses de réaction plus faibles (Fig 9B). Nous avons obtenu une réaction totale en 43 heures, dans les conditions suivantes :

$$- [P4VP] = [\text{Bromure}] = 0,05 \text{ mole.l}^{-1}.$$

$$- T = 50^\circ\text{C.}$$

L'application de l'équation classique du second ordre  $F(\tau) = K_0 t$  dans la cas où  $A = B$  soit :

$$\frac{1}{A(1-\tau)} - \frac{1}{A} = K_0 t \quad ,$$

nous donne (Fig 10) une constante de vitesse  $K_0 = 3.10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}.\text{mn}^{-1}$ , ce qui représente plus de 100 fois les constantes de vitesse enregistrées lors des quaternisations de la P2M5VP dans les milieux les plus favorables.

Les concentrations de cette manipulation ont été choisies pour permettre, par prélèvements et dilutions, de suivre cette réaction par spectrophotométrie ultra-violette. En fait nous avons suivi l'accroissement de la concentration en P4VP quaternisée de trois manières différentes et simultanément. La réaction de quaternisation a été effectuée sous azote dans une cellule conductimétrique thermostatée qui nous a permis à

.../...

fig. 9

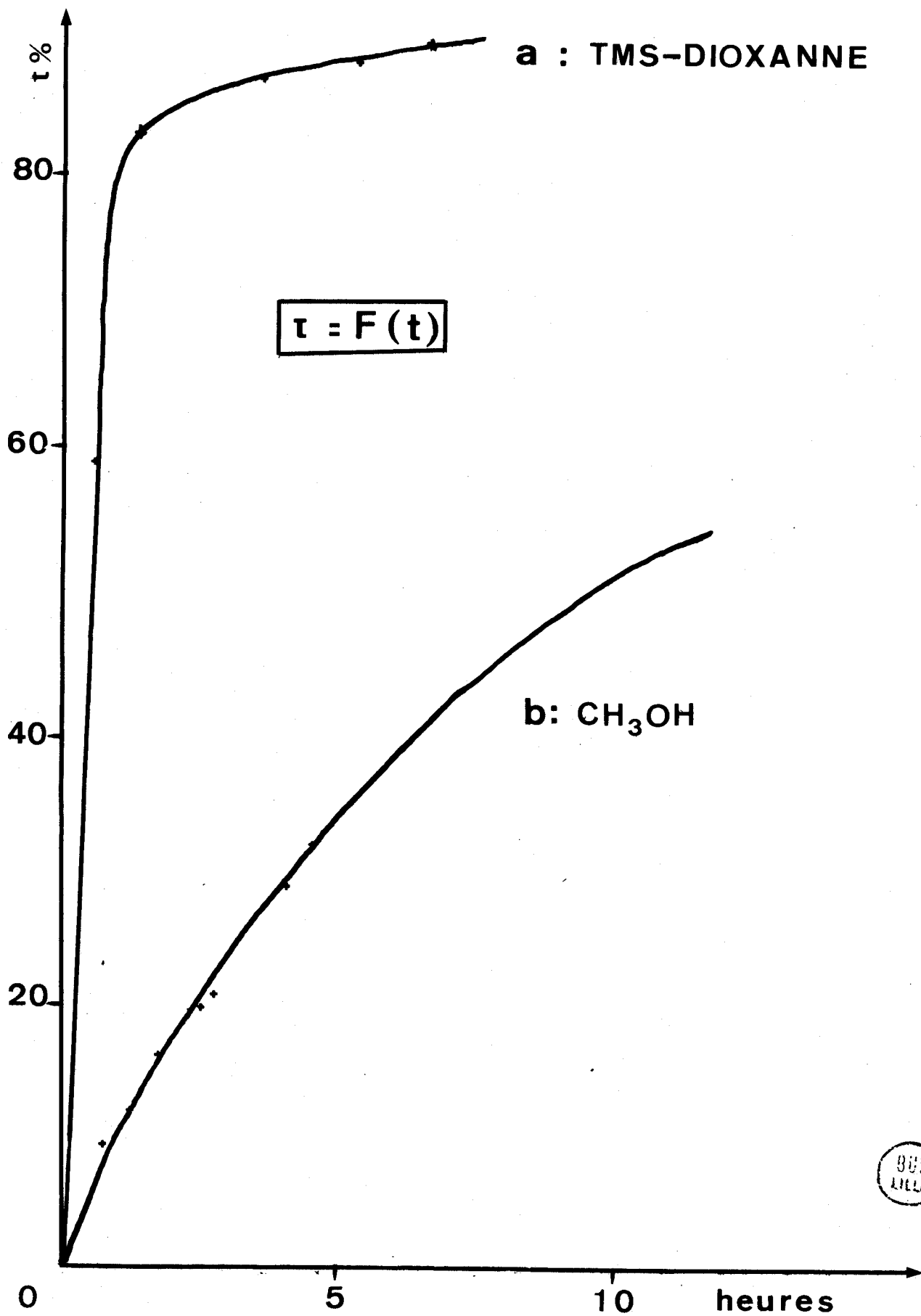
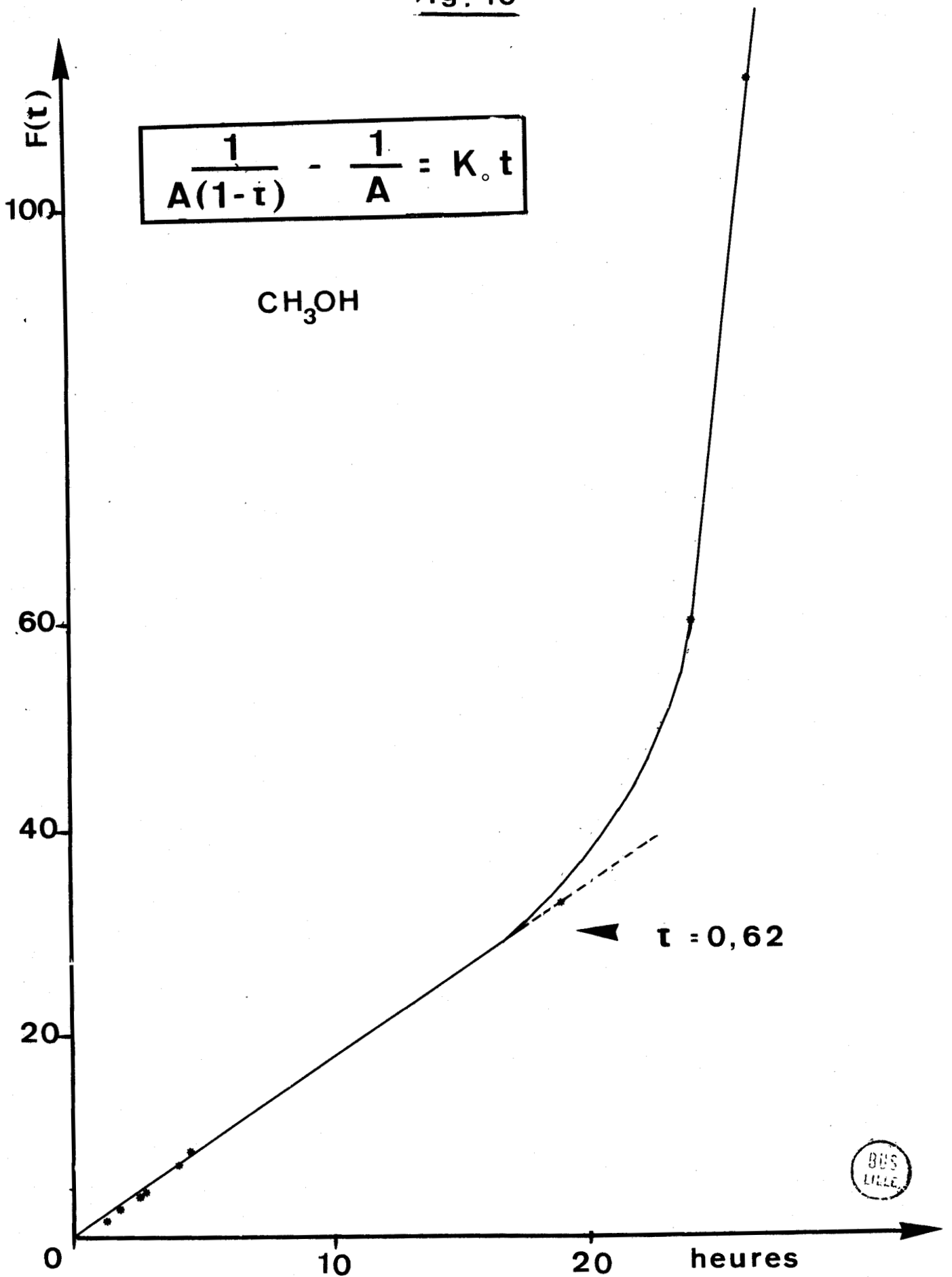


fig. 10





des temps donnés, de noter la conductivité du milieu, de déterminer potentiométriquement le taux de quaternisation; et d'effectuer un spectre ultra-violet.

Les mesures conductimétriques ont été faites à l'aide d'un pont de mesure Wayne Kerr avec électrodes platine-platine (réf. Tacussel CH 0588/E4/HT/100).

Cette étude nous a permis de faire plusieurs remarques:

1) La courbe de conductivité en fonction du temps croît pour tendre vers une asymptote (Fig 11A). Ceci est normal puisqu'il y a production d'ions dans la solution au cours de la quaternisation. Ce fait est utilisé pour déterminer une fin de quaternisation (24).

2) L'évolution du spectre ultra-violet (Fig 12) permet de suivre la réaction tout aussi sûrement que le dosage potentiométrique des ions  $\text{Br}^-$ . On a vérifié que la densité optique à 257 nm est fonction linéaire du taux  $\tau$  de quaternisation comme dans le cas d'une quaternisation par un acide. De plus la densité optique maximale dans la zone d'absorption à 230 nm permet également de suivre cette quaternisation (Fig 11B)

3) Avec les réserves que nous avons énoncées au chapitre précédent, concernant le mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2$  de la réaction, nous pouvons essayer de voir si une cinétique du second ordre est respectée. La figure 10 représente la fonction  $F(\tau)$  définie précédemment en fonction du temps. Alors que dans le cas de la quaternisation de la P2M5VP par le bromure d'hexadécane, comme dans la plupart des quaternisations de PVP, nous observons au cours du temps une diminution de la constante de vitesse de second ordre, au contraire pour la quaternisation de la P4VP par le bromure d'allyle nous constatons une très rapide augmentation de cette constante lorsque  $\tau$  est supérieur à 0,60. Cet effet intervient lorsqu'un groupe réagissant est flanqué, de chaque côté sur la chaîne, d'au moins un groupe fonctionnel ayant déjà réagi. En première approximation, c'est le champ électrique des ions  $\text{N}^+$  formés qui intervient ici. Le brome du bromure d'allyle, déjà activé par la présence de la double liaison allylique, donne plus facilement

.../...

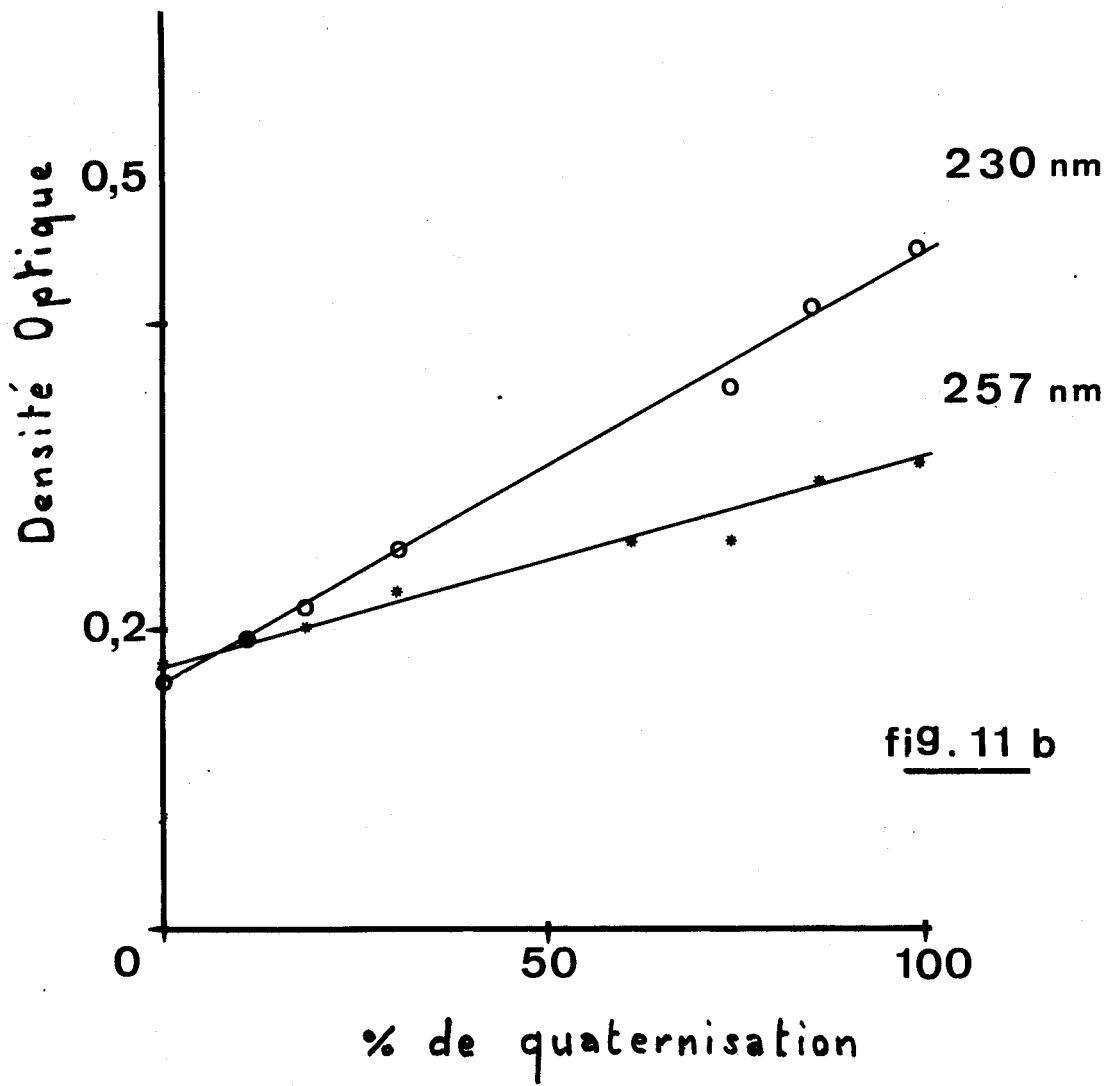


fig. 11 b

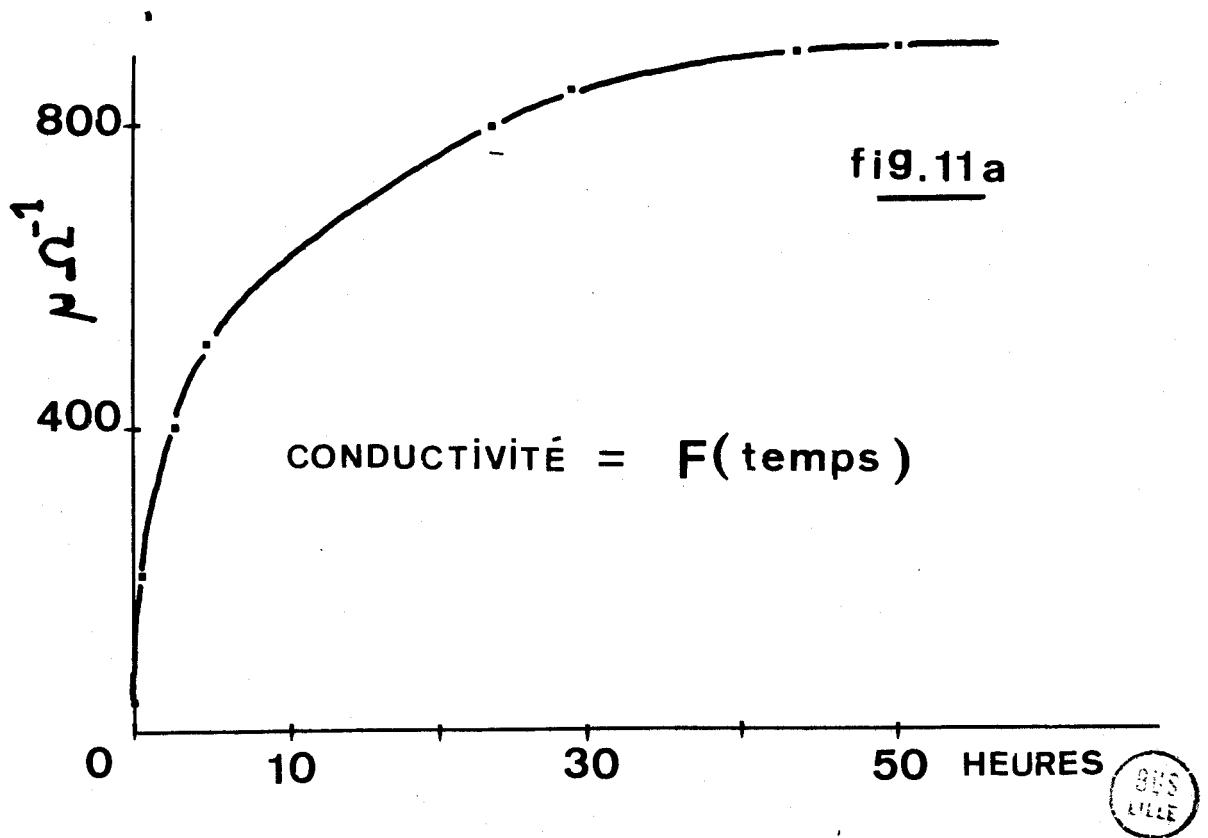
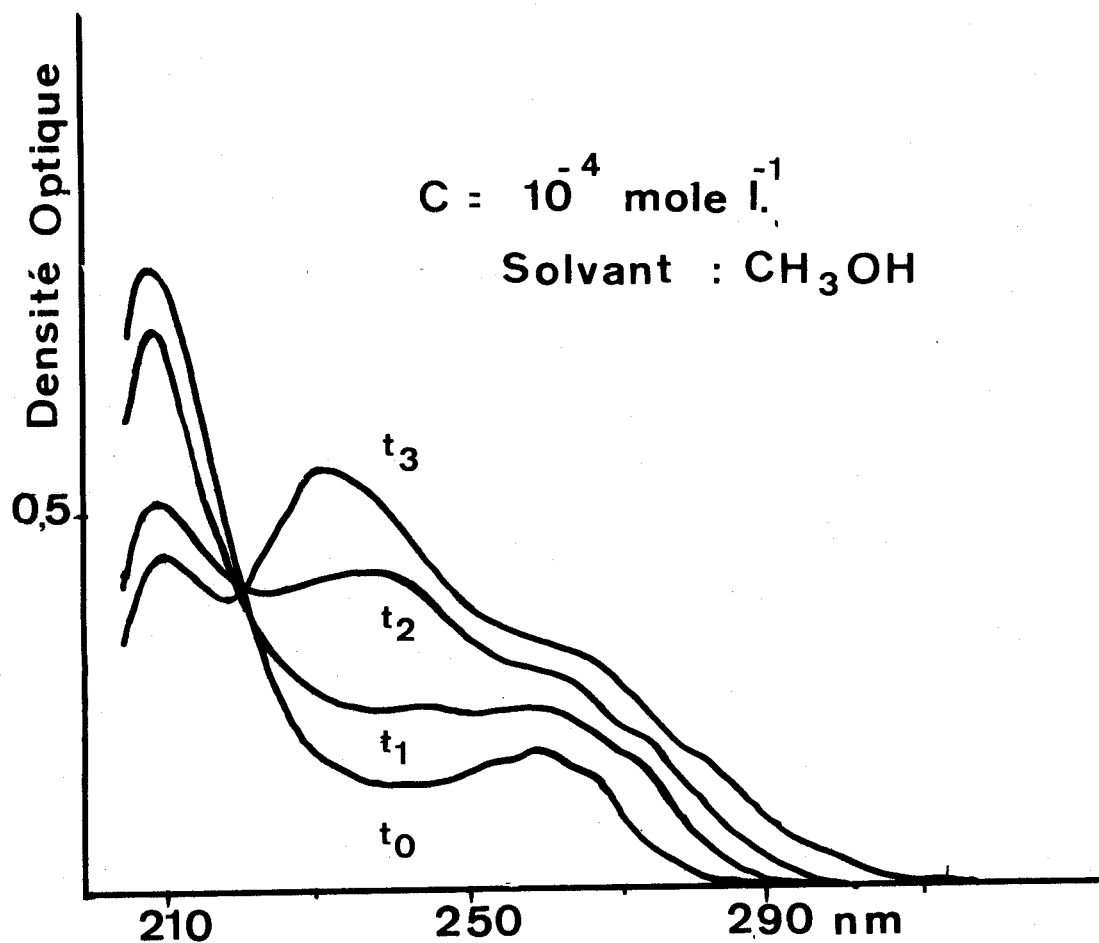


fig. 11 a



fig. 12



Evolution du spectre Ultra-Violet  
au cours de la quaternisation de la P4VP  
par le bromure d'allyle.

un complexe de transition ionisé dans le champ électrique des ions  $N^+$ , ce qui expliquerait la grande réactivité observée en fin de quaternisation.

Cette étude cinétique n'a pas été poussée plus avant car notre objectif était de travailler sur les produits résultant de cette quaternisation. Nous avons donc préparé plusieurs P4VP quaternisées par le bromure d'allyle (P4VPQ) à des taux variant de 6 à 90% à partir des solutions méthanoliques de P4VP avec des concentrations variables en réactifs. Ces produits sont récupérés par précipitation et lavages dans l'éther sec. Après séchage sous vide à 50°C on obtient des poudres blanches ou légèrement jaunâtres, très hygroscopiques.

### C. ETUDE DES PRODUITS OBTENUS.

#### 1. Spectrophotométrie infra-rouge.

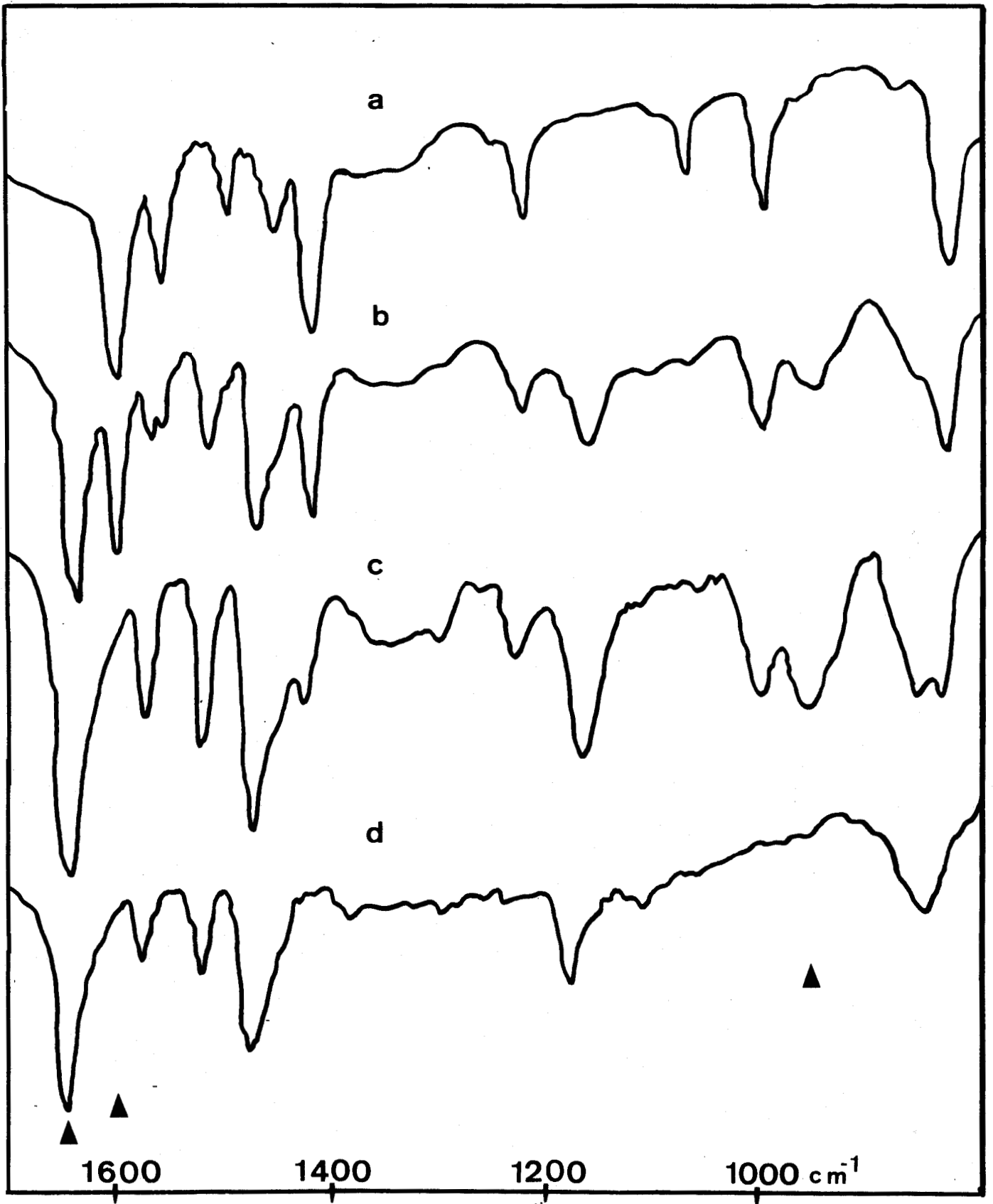
Les spectres IR mettent en évidence, lorsque le taux de quaternisation croît, l'apparition d'un pic à  $1640\text{ cm}^{-1}$  correspondant au groupement  $=N^+$  et l'extinction progressive du pic à  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'azote aromatique non quaternisé (11)(43). Nous observons de plus un pic d'absorption à  $955\text{ cm}^{-1}$  attribuable à la double liaison allylique d'après la littérature (44) et par comparaison des spectres de la P4VP quaternisée par le bromure d'allyle, avec ceux de la P4VP et de la P4VP quaternisée par un bromure d'alkyle à chaîne saturée (Fig 13).

#### 2. Spectrophotométrie ultra-violette.

Les spectres ont été enregistrés à partir de solutions dans le méthanol à des concentrations de l'ordre de  $10^{-4}$  mole  $l^{-1}$ . Nous avons groupé les spectres de la P4VP et de la P4VP quaternisée par le bromure d'allyle dans la figure 14A. On pourrait être tenté d'attribuer à la double liaison allylique le pic situé à 230 nm, ceci d'autant plus que la P2M5VP quaternisée par des bromures d'alkyle à chaînes saturées ne

.../...

fig. 13

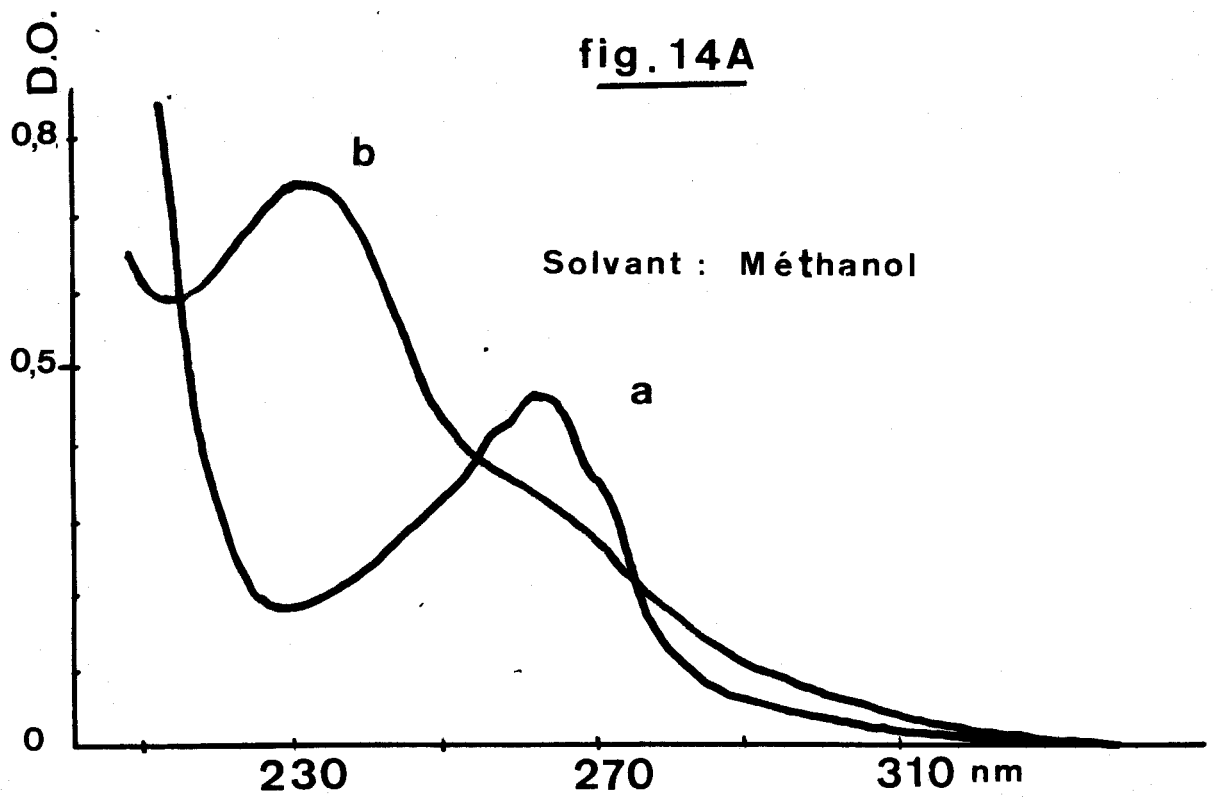


a. P4VP

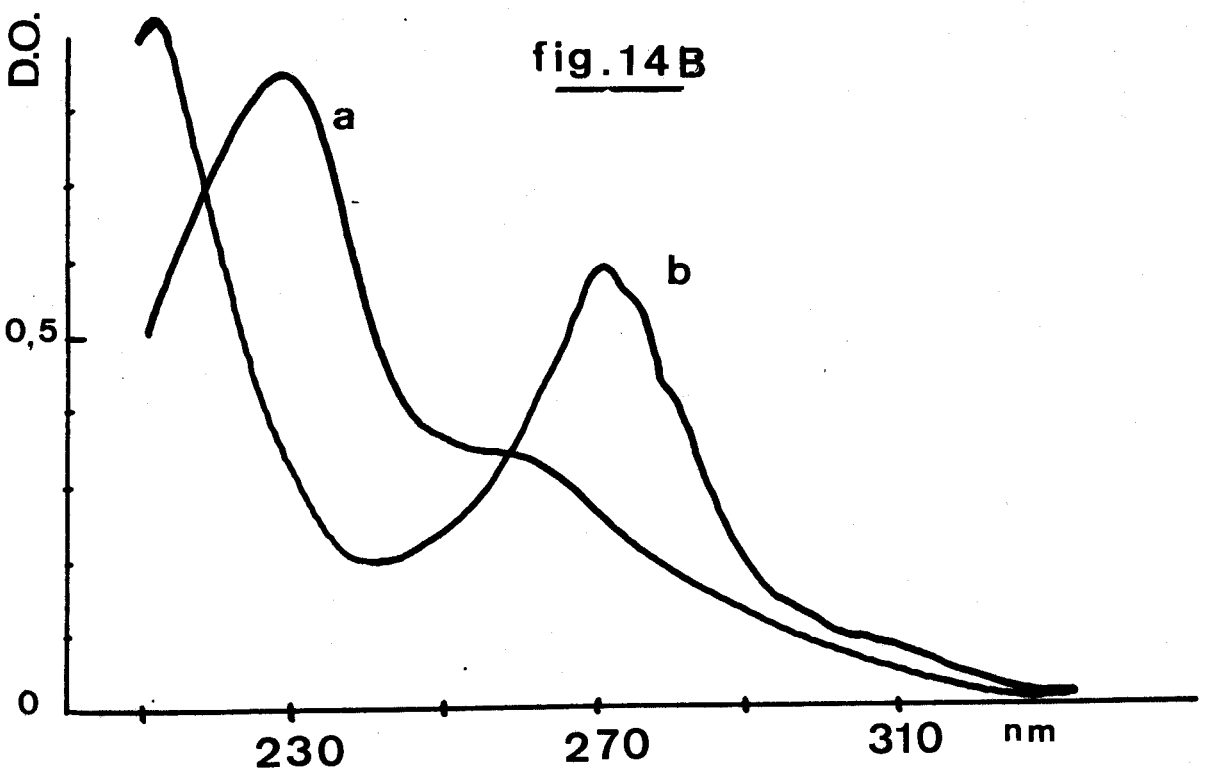
b. et c. P4VP Quaternisée par le bromure d'allyle à  
50 et 80 % respectivement.

d. P4VP Quaternisée par le bromure de butyle à 70%





a. P4VP       $C = 2 \cdot 10^{-4}$  mole  $l^{-1}$   
 b. P4VP Quaternisée par le bromure d'allyle  
 $C = 10^{-4}$  mole  $l^{-1}$



a. P4VP Q par le bromure de butyle  
 b. P2M5VP Q " " "  
 $C \approx 10^{-4}$  mole  $l^{-1}$



présente pas cette absorption. Cependant une étude comparée de la P4VP et de la P2M5VP quaternisées par un même réactif (bromure de butyle) montre qu'en fait cette absorption n'est spécifique que de l'état quaternisé de la P4VP (Fig 14B).

Les coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) respectifs sont :

- P4VP  $\epsilon_{257\text{nm}} = 22.000 \text{ mole.l}^{-1}.\text{dm}^{-1}$ ,
- P4VPQ  $\epsilon_{230\text{nm}} = 73.000 \text{ mole.l}^{-1}.\text{dm}^{-1}$ .

### 3. Iodométrie.

La mise en évidence des doubles liaisons par iodométrie selon la méthode de HUBLS sur nos produits quaternisés a été effectuée et est positive. Malheureusement et comme le laisse prévoir une telle méthode, les pourcentages de doubles liaisons ainsi déterminées ne correspondent pas aux pourcentages de quaternisation déterminés par dosage potentiométrique des ions  $\text{Br}^-$ .

La méthode potentiométrique ayant déjà fait ses preuves nous préférons lui accorder notre confiance, tout en ne négligeant pas le fait que les dosages iodométriques effectués apportent une preuve de la présence des doubles liaisons allyliques.

### 4. Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN $^1\text{H}$ )

La résonance magnétique nucléaire du proton est la méthode la plus sûre pour vérifier l'identité de notre produit.

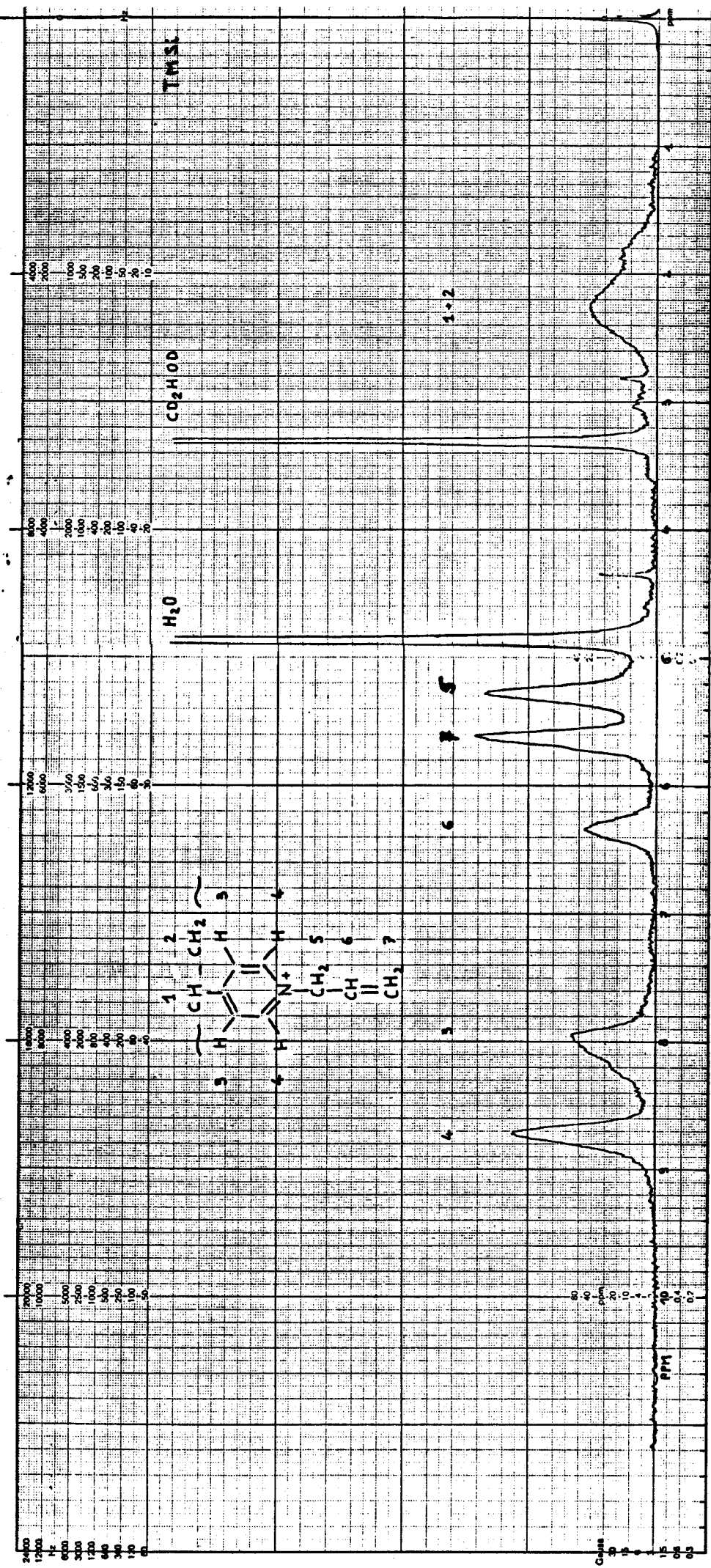
Nous avons utilisé l'appareil TSN 250 CAMECA fonctionnant à 250 MHz\*. On a étudié une solution à  $50\text{mg/cm}^3$  dans le méthanol deutéré. La référence interne utilisée est le tétraméthylsilane (TMSi).

Le spectre obtenu est assez simple (Fig 15). Il peut être séparé en trois parties :

a) A haute fréquence (déplacement chimique important), nous avons la résonance des protons aromatiques. Ils sont

.../...

\* Laboratoire de chimie physique, CEN SACLAY.



**Fig. 15**  
**SPECTRE RMN <sup>1</sup>H 250 MHz de la P4VPO par le**  
**bromure d'allyle**





équivalents deux par deux, d'où deux pics de résonance. Sachant que le voisinage d'un atome électronégatif déplace la résonance vers les bas champs (hautes fréquences) nous pouvons attribuer le pic à 8,77 ppm aux protons notés 4 sur la figure 15 et le pic 7,95 ppm aux protons notés 6 (45).

b) A basse fréquence (faible déplacement chimique) résonnent les protons de la partie aliphatique. La P4VP étant atactique les protons notés 1 et 2 forment un massif vers 2 ppm.

c) Par simple déduction les résonances dues aux protons allyliques se situent entre ces deux zones. Comme il est prévisible nous obtenons 3 pics correspondant aux protons d'environnement différent notés 5, 6 et 7. Il y a deux protons 5 et 7 d'où une résonance de même valeur et égale au double de celle de l'unique proton noté 6. La résonance à 6,34 ppm est donc due au proton 6. Pour les protons 5 et 7 il y a une ambiguïté du fait de l'influence de l'azote et de la double liaison. Il semble que les protons 7 subissent un déplacement chimique plus important, dû à la double liaison, malgré l'influence de deux facteurs congruents dans ce sens sur les protons 5 : l'azote et la même double liaison (46). Sous toutes réserves, nous pensons donc pouvoir attribuer la résonance à 5,61 ppm aux protons 7 et celle à 5,28 ppm aux protons 5.

Nous ne pouvons passer sous silence les pics à 4,85 ppm et à 3,30 ppm. Le premier est dû à la présence d'eau, facilement explicable par l'hygroscopie des P4VPQ et peut-être un séchage insuffisant. Le deuxième provient du méthanol deutéré qui capte très facilement, par échange, les protons de l'eau en présence.

L'intégration des pics dus au groupement allylique par rapport au noyau pyridinique (ou à la partie aliphatique, moins précise) nous permet de déduire le pourcentage de quaternisation de la P4VP. Nous avons obtenu 75%, ce qui est faible par rapport au résultat potentiométrique: 84%. Ceci est peut-être explicable par un certain degré de réticulation.

.../...

En effet lors de la dissolution de ces P4VPQ dans l'eau, le méthanol ou l'éthanol nous observons la formation d'un "microgel".

#### 5. Stabilité des P4VPQ.

Lorsqu'elles sont fraîchement préparées les P4VP quaternisées par le bromure d'allyle sont très solubles dans l'eau et les alcools courants. Cependant les produits sous forme de poudres, abandonnés à eux-mêmes pendant quelques mois deviennent partiellement et parfois même totalement insolubles dans tous les solvants courants même à chaud. Ils donnent très facilement des microgels présentant un taux de gonflement très important. Cette propriété serait très intéressante si elle était stable et reproductible. La réticulation qui est à l'origine de ce comportement pourrait avoir lieu à l'état solide, et être intra ou intermoléculaire.

La différence entre le pourcentage de doubles liaisons allyliques dosés par RMN et celui obtenu par dosage potentiométrique des ions  $\text{Br}^-$  pourrait être une mesure intéressante du nombre de groupements allyliques engagés dans la réticulation à un moment donné.

En conséquence, si l'on veut utiliser ces P4VP quaternisées pour des synthèses ultérieures, on aura intérêt à le faire peu après leur préparation.

## TROISIEME CHAPITRE

Copolymérisation de la P4VP quaternisée par le bromure d'allyle avec l'acétate de vinyle.

### A. Synthèses.

1. Principes et méthodes choisies.
2. Modes opératoires.

### B. Etude des Produits de greffage.

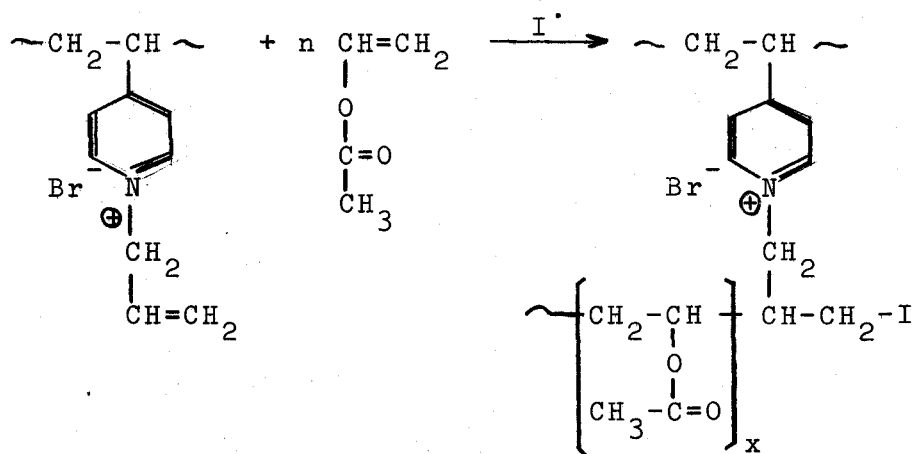
1. Extraction à chaud.
2. Précipitation fractionnée.
3. Spectrophotométrie IR différentielle.
4. Analyse calorimétrique différentielle.

## A. SYNTHESES.

### 1. Principes et méthodes choisies.

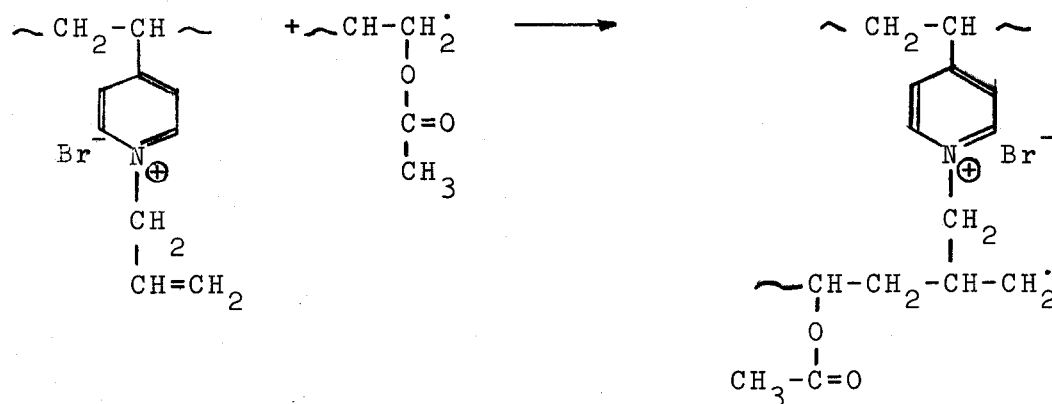
Nous avons pensé essentiellement à deux méthodes pour obtenir un copolymère greffé. Dans un premier temps, pour des raisons pratiques, nous avons pris comme monomère de greffon, l'acétate de vinyle. Celui-ci est facilement détectable par spectrophotométrie IR, son homopolymérisation est simple et l'homopolymère obtenu est soluble dans le méthanol.

a) Greffage par action directe de l'acétate de vinyle avec amorçage simultané ou "préamorçage" radicalaire. Schéma réactionnel:



b) Greffage par action d'un polyacétate de vinyle en cours d'homopolymérisation radicalaire. Schéma réactionnel:

.../...



## 2. Modes opératoires.

Nous avons surtout exploité la première méthode qui peut être suivie de deux manières différentes en fonction de l'amorçage. L'amorceur utilisé est l'azobisisobutyronitrile (AIBN) :

- simple amorçage dans le mélange P4VPQ-Acétate de vinyle.

- "préamorçage" sur la P4VPQ, puis addition d'acétate de vinyle.

Pour des raisons que nous expliciterons plus loin, nous nous sommes intéressés plus longuement à la méthode par préamorçage qui consiste à chauffer, pendant des temps variables, la P4VP quaternisée par le bromure d'allyle avec de l'AIBN, avant l'introduction de l'acétate de vinyle. Ceci doit avoir théoriquement pour effet de limiter l'homopolymérisation de l'acétate de vinyle par des radicaux libres en trop grand nombre dans le milieu.

Nous avons effectué un très grand nombre d'essais en faisant varier tous les paramètres : solvant, température, concentrations d'AIBN, de P4VPQ, d'acétate de vinyle, pourcentage de quaternisation de la P4VPQ, masse moléculaire.

Il serait fastidieux de donner ici les détails des différentes manipulations effectuées; nous pouvons néanmoins décrire les principaux modes opératoires utilisés que nous classons en trois groupes :

.../...

a) simple amorçage, mélange réactionnel composé  
comme il suit :

- 0,5g P4VPQ pour 100 cm<sup>3</sup> de méthanol.

$$-\frac{[AV]}{[CH_2=CH]} = 100$$

- [AIBN] = 1% par rapport à l'A.V.

- T=70°C.

b) Action de la P4VPQ sur un polyacétate de vinyle  
(PVA) en cours d'homopolymérisation.

- 20 à 50% d'A.V. en volume dans du méthanol.

- environ 1% d'AIBN par rapport à l'A.V.

- Chauffage à 70°C durant 4 à 8 heures.

- Introduction de 0,5 à 2 g de P4VPQ en solution  
dans du méthanol.

- T=70°C durant 2 à 15 heures.

c) "Préamorçage" de la P4VPQ.

- 0,5 à 1g de P4VPQ pour 100 cm<sup>3</sup> de méthanol ou de  
diméthylsulfoxyde.

- [AIBN] : à partir de 1% en poids jusqu'aux quan-  
tités théoriques utiles à l'amorçage de toutes  
les doubles liaisons de la P4VP quaternisée par  
le bromure d'allyle ("préamorçage stoechiométrique")

- Chauffage à 60°C durant 1 à 4 heures.

- Introduction d'acétate de vinyle telle que:

$$\frac{[AV]}{[C=C]} = 20, 40 \text{ et } 50.$$

- T = 60 et 70°C durant 2 à 24 heures.

Toutes ces expériences ont été faites sous azote. Les  
produits de réaction sont récupérés par précipitation dans de  
l'éther éthylique sec, filtrés sur verre fritté, lavés de nom-  
breuses fois à l'éther sec puis séchés sous vide à 50°C.

.../...

## B. Etude des produits de greffage.

Lorsqu'une copolymérisation effectuée selon l'une des trois méthodes précédemment décrites est terminée, le produit final est un mélange formé d'homopolyacétate de vinyle, de copolymère P4VPQ-PVA et de P4VPQ n'ayant pas réagi, les proportions variant selon les conditions de réaction.

Le polyacétate de vinyle possédant une bande d'absorption caractéristique des liaisons  $\text{>C=O}$  à  $1740\text{ cm}^{-1}$ , zone dans laquelle la P4VPQ n'absorbe pas, la spectrophotométrie infra-rouge permet de sélectionner aisément les produits susceptibles d'être des copolymères greffés ou des mélanges PVA/copolymère.

Si par un procédé quelconque on arrive à séparer des deux autres constituants l'homopolymère PVA, et si l'on retrouve dans le produit restant la bande caractéristique du groupe  $\text{C=O}$  à  $1740\text{ cm}^{-1}$  en même temps que les bandes caractéristiques de la P4VPQ, on a alors prouvé l'existence du copolymère greffé que l'on cherche à caractériser.

### 1. Extraction à chaud.

Par cette méthode, nous désirons extraire le PVA présent dans le mélange. Comme solvant d'extraction nous avons testé successivement le chloroforme et le benzène, non solvants de la P4VPQ (et probablement du copolymère greffé). Pour cela nous avons utilisé un appareil "Soxhlet". Sur un même produit l'extraction effectuée séparément avec chaque solvant a donné les résultats suivants :

- chloroforme : 25% de perte de poids.
- benzène : 37,5% de perte de poids.

Nous avons donc utilisé par la suite le benzène comme solvant-extracteur. L'extraction est maximale au bout de trois jours.

Sauf exceptions et selon la méthode de synthèse utilisée, tous nos produits accusent encore, après extraction, la présence d'acétate de vinyle par spectrophotométrie infra-rouge. Il est à noter que lors des extractions nous avons toujours eu des pertes en poids supérieures à 20%, sauf précisément

.../...

dans le cas de copolymérisation par "préamorçage stoechiométrique" des doubles liaisons de la P<sub>4</sub>VPQ : cette variation n'est alors que de 5 à 6% maximum et les spectres IR sont pratiquement identiques avant et après extraction (absorption des groupements fonctionnels acétates constante).

Pour juger de la validité de ces extractions nous avons effectué une extraction sur un mélange PVA-P<sub>4</sub>VPQ. L'homopolymère de l'acétate de vinyle a été préparé dans des conditions analogues à celles utilisées lors des copolymérisations : température, solvant, temps de réaction et pourcentage d'amorceur. Nous avons solubilisé dans du méthanol, un mélange de ce PVA avec de la P<sub>4</sub>VPQ dans un rapport 1/2 et nous avons reprécipité le tout dans de l'éther éthylique sec de façon à obtenir un mélange homogène. Après séchage sous vide nous avons procédé à l'extraction par le benzène. La perte de poids est de 31,5% pour 1/3 de PVA dans le mélange, ce qui correspond à l'élimination de 94,5% du PVA présent à l'origine. La quantité restante est encore détectable par spectrophotométrie IR, mais est nettement inférieure aux quantités détectées, après extractions, sur les produits de copolymérisation obtenus par préamorçage.

De cette étude il ressort que l'extraction est significative malgré qu'elle ne soit pas totale, et, que les produits obtenus par préamorçage ont de fortes présomptions pour être les copolymères greffés attendus. Ceci justifie nos travaux effectués surtout sur les produits synthétisés par cette dernière méthode.

## 2. Précipitation fractionnée.

Nous avons envisagé d'employer la méthode d'addition de non solvant (éther sec) à une solution méthanolique soit du produit brut de réaction de greffage, soit du produit ayant subi l'extraction par le benzène. Pour cela il faut préalablement connaître les courbes de fractionnement des homopolymères présents. Or quelle que soit la quantité de non solvant introduite (même nulle) dans la solution méthanolique

.../...

.  
:  
:  
:  
:

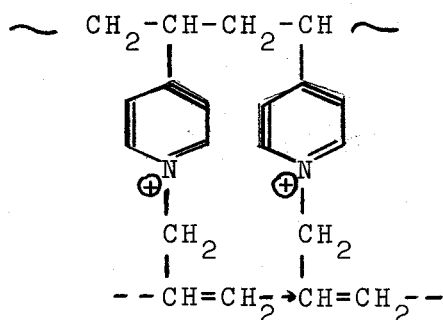


de P4VPQ, nous avons observé une précipitation totale de la P4VPQ par centrifugation à 6000 tours/mn. Ceci nous fait dire que la P4VPQ n'est pas réellement soluble dans le méthanol, malgré l'homogénéité apparente du système obtenu même à partir de P4VP quaternisées par le bromure d'allyle fraîchement préparées. La présence de microgels que nous ne soupçonnions pas dans les solutions fraîchement préparées a rendu impossible toute tentative ultérieure de fractionnement.

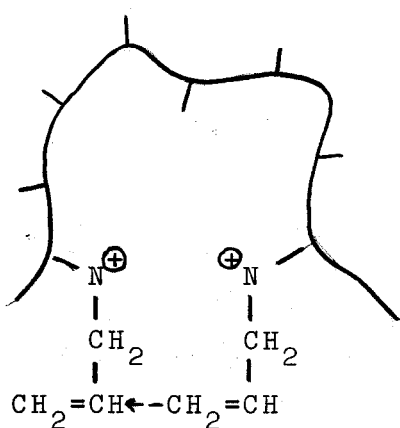
Ce phénomène a été observé également dans l'éthanol et l'eau. Aucun solvant à notre disposition n'a été satisfaisant.

La présence de ces microgels peut s'expliquer par réticulation intra ou intermoléculaire par l'intermédiaire de la double liaison allylique :

a) réticulation intramoléculaire de proche en proche ou en boucle.



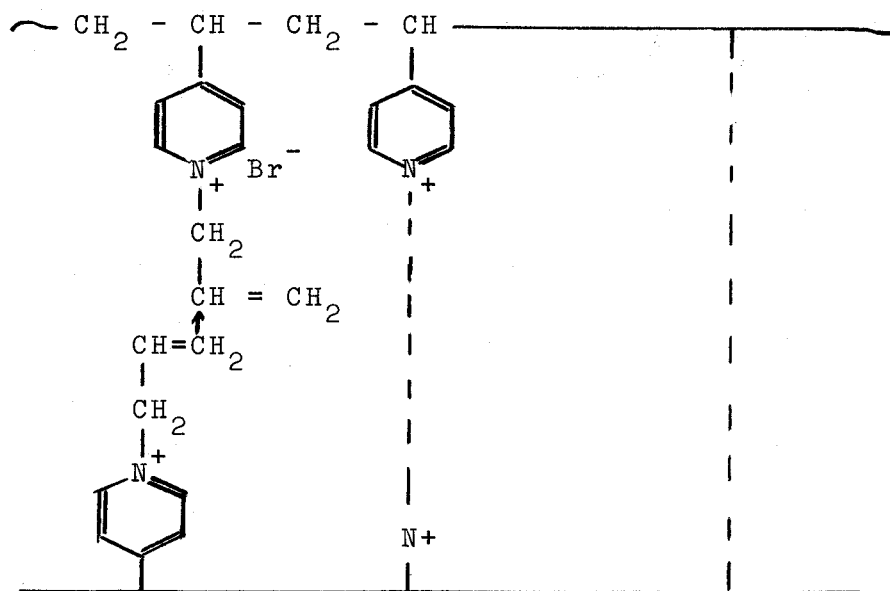
Proche en Proche :  
genre de polymérisation  
matricielle ou "zip".



Boucle intramoléculaire

.../...

b) réticulation intermoléculaire ou pontage.



Notons que les réticulations intramoléculaires ne donnent pas nécessairement des microgels; par contre les réticulations intermoléculaires en forment généralement. Dans notre cas ces deux possibilités non limitatives peuvent se réaliser simultanément d'où "a fortiori" formation d'agrégats ou microgels.

### 3. Spectrophotométrie infra-rouge différentielle.

Ayant attribué le pic à  $955\text{ cm}^{-1}$  aux doubles liaisons allyliques, nous pensions pouvoir observer par simple spectre IR (par rapport à l'air), la disparition ou l'extinction partielle de celui-ci en cas de copolymérisation. Malheureusement le PVA possède une bande d'absorption dans cette zone, c'est pourquoi nous avons effectué des spectres infra-rouge différentiels par rapport au PVA.

Pour ce faire, nous avons tout d'abord effectué le spectre IR (par rapport à l'air) du produit greffé (après extraction) sous forme de film obtenu par évaporation d'une solution méthanolique sur une fenêtre de KBr. Nous avons fait de même avec le PVA à partir d'une solution chloroformique, de telle façon que l'absorption à  $1740\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux groupements  $>\text{C}=\text{O}$  soit équivalente à celle obtenue pour le

.../...

produit greffé. Le spectre IR différentiel est alors obtenu en plaçant ce dernier film face au rayon référence. Il est évident que tous les pics dus à la présence d'acétate disparaissent du spectre de la P4VPQ et il suffit de comparer ce spectre résultant à celui de la P4VPQ d'origine. Nous constatons que l'absorption à  $955\text{ cm}^{-1}$  est très peu différente. Nous avons donc calculé l'extinction partielle de ce pic. Pour cela il suffit de choisir un pic de référence sur le spectre de la P4VPQ ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) et de définir le rapport des densités optiques obtenues à  $1640$  et  $955\text{ cm}^{-1}$ . A partir de la transmission obtenue à  $1640\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre IR du copolymère on peut alors calculer la transmission à  $955\text{ cm}^{-1}$  s'il n'y avait pas de greffage. La comparaison entre cette valeur et la valeur réelle déterminée sur le spectre, nous donne une extinction de 5% ce qui est peu significatif vue l'imprécision des mesures.

Les différents spectres IR différentiels ont été effectués à partir des produits les plus susceptibles d'être des copolymères; nous pouvons donc en déduire que le greffage s'effectue sur une très faible quantité de doubles liaisons disponibles.

#### 4) Analyse calorimétrique différentielle.

Le principe de cette technique est la mise en évidence, lors d'un chauffage programmé, des phénomènes endo- et exothermiques, par comparaison avec un échantillon de comportement connu (Au, Pt). Par cette technique nous pensions pouvoir observer un comportement différent entre les P4VPQ et les copolymères greffés. Nous avons utilisé un appareil DSC 2 (Differential Scanning Calorimeter) Perkin Elmer\*.

Pour une meilleure compréhension des enregistrements obtenus, nous avons successivement étudié la P4VP, les P4VP quaternisées par le bromure d'allyle, puis les copolymères greffés; les conditions utilisées étant les suivantes :

- poids de l'échantillon de l'ordre de 10mg.
- vitesse de chauffage :  $10^{\circ}\text{C}$  par minute.
- sensibilité : 0,1 millicalorie par seconde.

.../...

\* Laboratoire de physique macromoléculaire. Lille.

Dans les conditions expérimentales utilisées nous n'avons pas mis en évidence de point de fusion (ou domaine de fusion) pour la P4VP étudiée. Elle présente néanmoins un point de transition vitreuse ( $T_G$ ) à 425°K (152°C) pratiquement indépendant de la masse moléculaire.

L'étude des P4VP quaternisées à des taux différents par le bromure d'allyle est assez intéressante, car il y a apparition d'un phénomène endothermique à une température ( $T_F$ ) supérieure à la transition vitreuse. La figure 16 représente un enregistrement DSC typique de ces produits.

Nous avons relevé les températures de transition vitreuse ( $T_G$ ) et les températures  $T_F$  correspondant au phénomène précédemment cité, pour une série de P4VP quaternisées à des taux variant de 6 à 85%. Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.

Tableau V: Températures  $T_G$  et  $T_F$  de P4VP quaternisées par le bromure d'allyle à des pourcentages différents.

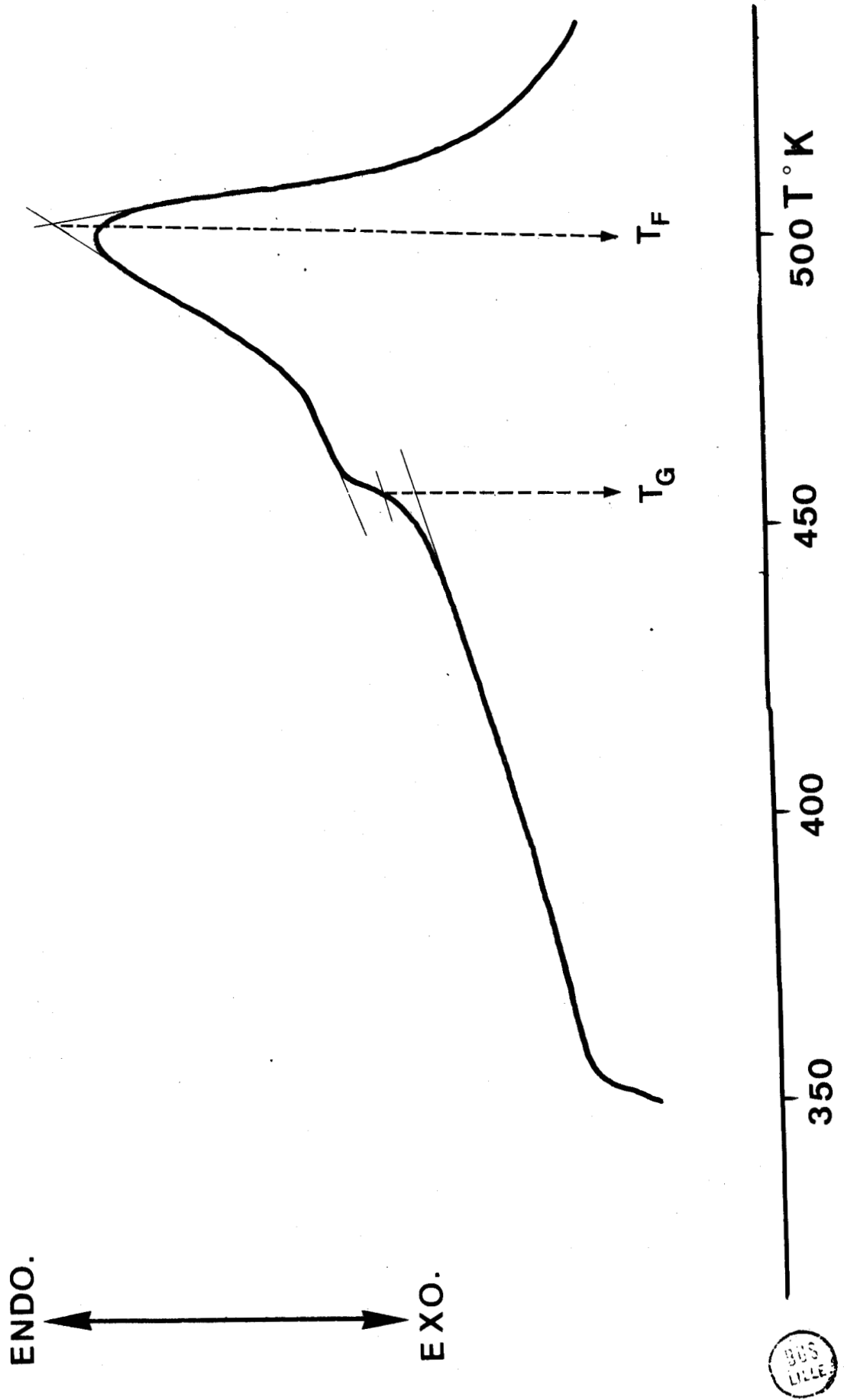
Taux de quaternisation	$T_G^{\circ K}$	$T_F^{\circ K}$
0	425	-
6 %	444	-
15 %	457	493
47 %	481	502
47 %	478	499
61,5%	484	506
76 %	492	514
84 %	498	514

Nous remarquons que le phénomène défini par la température  $T_F$  ne se produit qu'à des pourcentages de quaternisation supérieurs à 15%; il est donc bien lié à la présence de la chaîne allylique. Sur la figure 17 nous avons représenté la variation de  $T_G$  et  $T_F$  en fonction du taux de quaternisation de la P4VP. Deux remarques sont à faire :

.../...

fig. 16

ENREGISTREMENT DSC DE P4VPO



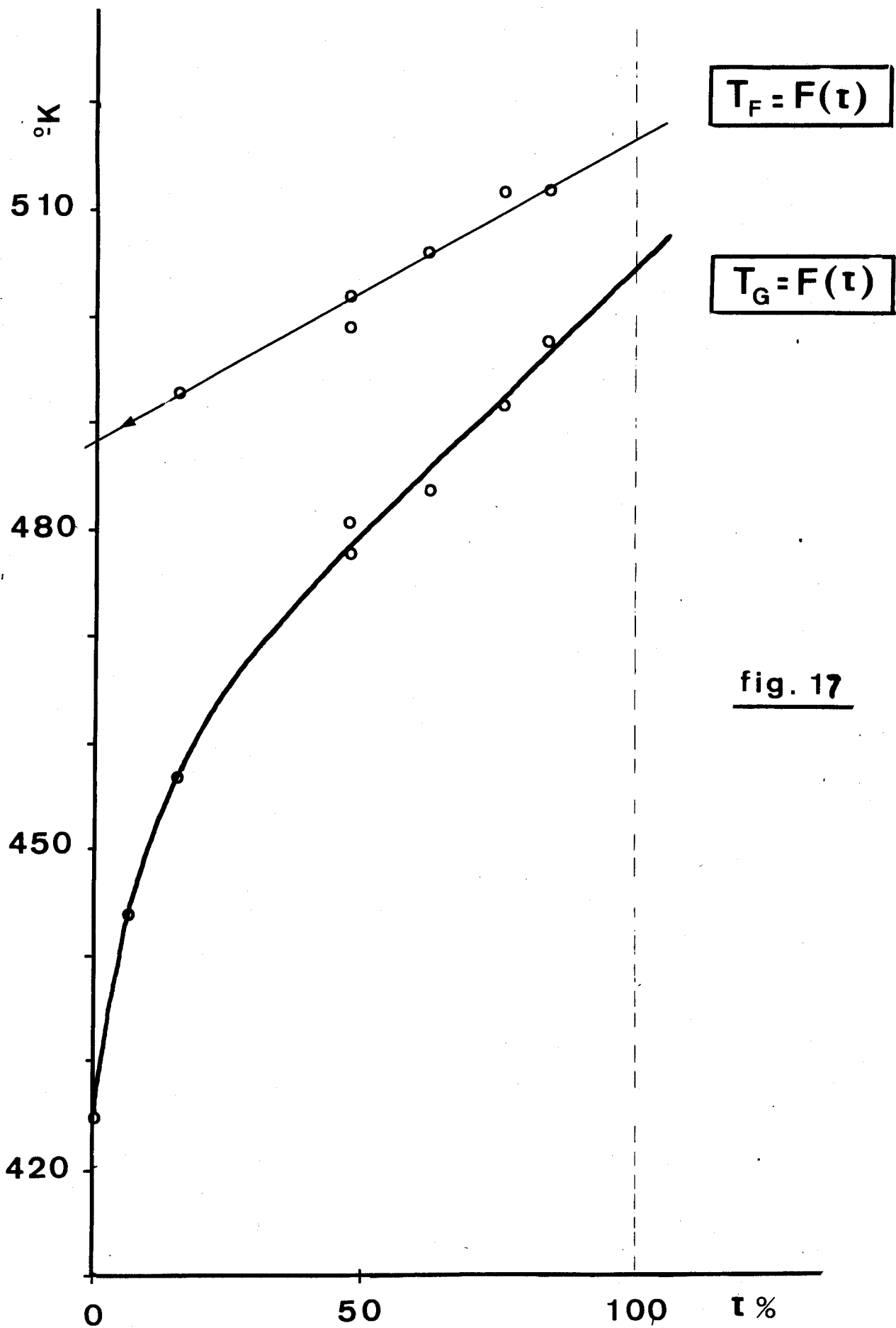


fig. 17



- a) la température de transition vitreuse croît rapidement en fonction du degré de quaternisation.
- b) aux erreurs d'expériences près,  $T_F$  croît linéairement.

Le phénomène que nous avons défini jusqu'à maintenant par sa température  $T_F$  est, soit un point de fusion, soit une température de décomposition. Pour nous orienter, nous avons fait une analyse thermogravimétrique\* : nous n'avons pas observé de perte de poids, abstraction faite de l'eau, (environ 5%) avant 280°C (553°K). L'hypothèse de l'apparition d'un point de fusion paraît donc plausible, ceci d'autant plus que par extrapolation de  $T_F$  à quaternisation nulle, nous obtenons 489°K, température très voisine de la fusion de la poly vinyl 2 pyridine isotactique : 485°K (50).

Par rayons X, P.GROSIUS (48) a mis en évidence la cristallinité de P4VP quaternisées par des bromures d'alkyle à chaînes saturées de 6 à 18 carbones, il nous est donc permis de penser que des chaînes plus courtes induisent également un certain taux de cristallinité qui justifierait un point de fusion.

Suite à ces observations nous avons effectué les enregistrements DSC de cinq copolymères dans les mêmes conditions que précédemment . Leur comportement est pratiquement identique : nous observons un point de transition vitreuse et un point de fusion légèrement supérieurs (5°C) aux valeurs respectives des P4VPQ d'origine. Ces résultats sont malheureusement peu significatifs : pour effectuer une étude plus complète il faudrait pouvoir observer le point de transition vitreuse du PVA à 301°K (51), température non observable actuellement, l'appareil n'étant pas équipé pour cela; de plus, il nous a été impossible de travailler sur les valeurs enthalpiques des phénomènes car nous n'obtenons pas de ligne de base définie du fait du début de décomposition.

\* Nous remercions Madame A.M.CAZÉ qui a aimablement effectué ce travail.

C O N C L U S I O N S



- 1) Cette étude nous a permis de mettre en évidence que la cinétique de quaternisation des polyvinylpyridines est plus complexe que ne l'a laissé entendre jusqu'à maintenant la littérature. En particulier, il semble que ces cinétiques possèdent un ordre global complexe, différent de deux, dû au bromure quaternisant : si l'ordre partiel de la polyvinylpyridine est égal à 1 d'après ARENDS (3), l'ordre partiel du bromure d'hexadécane déterminé avec nos résultats est égal à 0,8; de plus il semble d'après d'autres travaux effectués au laboratoire que cet ordre soit différent selon le bromure d'alkyle utilisé. Néanmoins nous observons bien une perturbation de cinétique correspondant au fait qu'un ou deux des voisins d'un site quaternisable ont déjà réagi.
- 2) Les diverses remarques faites sur les produits de quaternisation obtenus nous semblent intéressantes, car elles prennent place dans un contexte ambigu, en particulier les propriétés de solubilité dans l'eau, base d'un certain nombre d'études difficilement reproductibles. Il est bien entendu que nos observations ont été faites sur des produits fraîchement préparés car GOLDBERG a noté une décomposition par microorganismes dans l'eau dans le cas de poly vinyl 4 pyridines quaternisées par le bromure de butyle (49). Cette remarque ne nous paraît pas restrictive suite au nombre de produits pour lesquels nous avons constaté des anomalies de solubilité en fonction du temps. La poly vinyl 4 pyridine quaternisée par le bromure d'allyle est un cas particulier qu'il faut approfondir du fait de la double liaison présente. Dès à présent il serait intéressant d'éclaircir la réactivité de cette liaison allylique dans les phénomènes de réticulation observés.

.../...

- 3) Il nous paraît également nécessaire d'insister sur les résultats de l'étude à l'état solide, qui montrent que le fait de quaterniser la P4VP par un bromure d'alkyle, "organise" partiellement la structure de ces polymères, amorphes à l'origine.
  
- 4) Les copolymérisations que nous avons effectuées paraissent prometteuses, malheureusement il ne nous a pas été possible de faire des réactions systématiques face aux problèmes de solubilité (que nous espérons temporaires). Signalons que nous avons "testé" également le greffage par l'acrylonitrile qui, tout en donnant les mêmes problèmes, nous permet d'envisager sérieusement des synthèses plus complexes. En d'autres termes et jusqu'à confirmation totale, des motifs vinylpyridines introduits dans une chaîne macromoléculaire pourraient servir d'amorce de greffons.

Nous pensons actuellement qu'il faut étudier les propriétés d'un système synthétisé à partir de polymères bien connus pour se rendre compte réellement de l'intérêt de ces copolymères nouveaux.

## B I B L I O G R A P H I E

- 1) R.M.FUOSS and B.D.COLEMAN.  
J.Amer.Chem.Soc.(1955),77, 5472.
- 2) R.M.FUOSS, M.WATANABE and B.D.COLEMAN.  
J.Polymer.Sci. (1960),48,5.
- 3) C.B.ARENDTS.  
J.Chem.Phys.(1963),39,1903.
- 4) C.L.ARCUS and W.A.HALL.  
J.Chem.Soc. (1964), 5995.
- 5) J.SAUVAGE. Thèse de 3ème cycle. Lille.(1971).
- 6) J.MORCELLET-SAUVAGE et C.LOUCHEUX.  
C.R.Acad.Sci.Paris. (1972), 275, 873.
- 7) E.TSUCHIDA and S.IRIE.  
J.Polymer.Sci (1973),11, 789.
- 8) A.KARGIN, V.A.KABANOV, K.V.ALIEV and E.F.RAZVODOVSKIJ.  
Dokl.Akad.Nauk.SSSR (1965),160, 604.
- 9) V.A.KABANOV, K.V.ALIEV, D.V.KARGINA, T.I.PATRIKKEVA and  
V.A.KARGIN.  
J.Polymer.Sci.(1967), 16, 1079.
- 10) M.I.MUSTAFAEV, K.V.ALIEV, V.A.KABANOV.  
Vysokomolek.Soedin.(1970), A12, 855.
- 11) V.A.KABANOV, K.V.ALIEV, O.V.KARGINA.  
Polymer.Sci.(1968),10, 1873.

.../...

- 12) S.IWATSUKI, T.KOKUBO, K.MOTOMATSU, M.TSUJI, Y.YAMASHITA.  
Makromol.Chem.(1968),120, 154.
- 13) MACROMOLECULAR SYNTHESSES.BAILEY.4,141.
- 14) J.C.SALAMONE, B.SNIDER, W.L.FITCH.  
Macromolécules (1970),3,707.
- 15) J.C.SALAMONE, E.J.ELLIS and S.C.ISRAEL.  
J.Amer.Chem.Soc.Polymer.prep.(1971),185.
- 16) J.C.SALAMONE, B.SNIDER and W.L.FITCH.  
J.Polymer.Sci.(1971),B9,2.
- 17) J.C.SALAMONE, B.SNIDER and W.J.FITCH.  
J.Polymer.Sci.(1971),A9,1493.
- 18) J.C.SALAMONE, E.J.ELLIS and S.C.ISRAEL.  
J.Polymer.Sci.(1972),A10,605.
- 19) I.MIELKE and H.RINGSDORF.  
Polymer Letters (1971),9,1.
- 20) I.MIELKE and H.RINGSDORF.  
Makromol.Chem.(1971),142,319.
- 21) H.RINGSDORF and G.WALTER.  
Makromol.Chem.(1971),149,295.
- 22) V.A.KABANOV, O.V.KARGINA and V.A.PETROVSKAYA.  
Polymer.Sci.(1972),A13,394.
- 23) A.LE BERRE et A.DELECROIX.  
Bull.Soc.Chim.(1973),640.
- 24) R.M.FUOSS and U.P.STRAUSS.  
J.Polymer.Sci. (1948),3,246.

.../...

- 25) U.P.STRAUSS and E.G.JACKSON.  
J.Polymer.Sci. (1951),6,649.
- 26) E.G.JACKSON and U.P.STRAUSS.  
J.Polymer.Sci. (1952),7,473.
- 27) U.P.STRAUSS, N.L.GERSHFELD and H.SPIERA.  
J.Amer.Chem.Soc. (1954),76,5909.
- 28) H.EISENBERG and J.POUYET.  
J.Polymer.Sci.(1954),13,85.
- 29) G.MULLER, C.RIPOLL et E.SELEGNY.  
J.Chim.Phys.Fr (1970),67,588;idem 67,593.
- 30) G.MULLER,C.RIPOLL et E.SELEGNY.  
Europ.Polymer.J.G.B. (1971),7,1373;idem 7,1393.
- 31) V.V.KORSHAK, L.B.ZUBAKOVA, I.A.PLAKUNOVA, O.B.KHACHA-  
TURIAN, L.Yo.NIKIFOROVA.  
Vysokomolek.Soedin.SSSR.(1972),A14,331.
- 32) PLAISANCE. Communication.RCP 194.Lille (1973).
- 33) U.P.STRAUSS and N.L.GERSHFELD.  
J.Phys.Chem. (1954),58,747.
- 34) H.INOUE.  
Koll.Z.und Z.für Polymer.(1964),195,102.
- 35) H.INOUE.  
Koll.Z.und Z.für Polymer.(1964),196,1.
- 36) Pour exemple DESOTO INC. Brevet 2.026054 (69.42.330)
- 37) Pour exemple YEDA RESEARCH and DEVELOPMENT CO,LTD.  
Brevet 2.059.418 (70.316.06).

.../...

- 38) M.MIURA and Y.KUBOTA.  
Bull.Chem.Soc.Japan.(1965),38,316.
- 39) N.MENSCHUJKIN.  
Z.Physik.Chem. (1892),6,41.
- 40) MOLLER and DINSMORE.  
J.Amer.Chem.Soc.(1932), 54, 1025.
- 41) HUGHES, JULIUSBERGER, MASTERMAN, TOPLEY and WEISS.  
J.Chem.Soc. (1935),1525.  
A.G.EVANS " Reactions of organic halides in solution"  
Manchester University Press (1946); Trans Faraday Soc  
(1946),42, 719.
- 42) J.B.BERKOWITZ, M.YAMIN and R.M.FUOSS.  
J.Polymer.Sci. (1958), 28, 69.
- 43) Yu.E.KIRSH, L.Yu.DESSMERTNAYA, P.TORCHELIN, I.M.PAPISOV  
and A.KABANOV.  
Dokl.Akad.Nauk.SSSR (1970),191,603.
- 44) L.J.BELLAMY."The infared spectra of complex molecules".  
Methuen and Co LTD.
- 45) C.NOEL, N.PLATZER, L.MONNERIE et J.J.BASSELIER.  
J.Chim.Phys. (1970),67,558.
- 46) F.A.BOVEY. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.  
Academic Press. New-York and London (1969).
- 47) K.LONGLEY. Cationic surfactants. Surfactant Science  
Series Vol.4 (Ed E.JUNGERMANN). Marcel Decker INC,  
New-York (1970)
- 48) P.GROSIUS.Thèse Strasbourg (1970)
- 49) P.GOLDBERG.Thesis Yale University.New Haven (1953).

- 50) G.NATTA, G.NAZZANTI, P.LONGI, G.DALL'ASTA and F. BERNARDINI.  
J.Polymer.Sci. (1961), 51, 487.
- 51) L.E.NIELSEN. "Mechanical Properties of Polymers",  
Reinhold, 1962.

