

50376
1980
114

50376
1980
114

N° d'ordre : 835

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

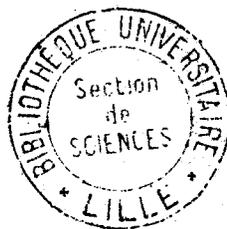
pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Mohammed Taghi TAGHIZADEH

CINETIQUE DE REACTION DE POLYAMINES TERTIAIRES AVEC DES DERIVES ETHYLENIQUES ELECTROPHILES



Soutenu le 30 juin 1980 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury	MM. M. LUCQUIN	Président
	C. LOUCHEUX	Rapporteur
	J. LHOMME	Examineur
	C. CAZE	Examineur

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

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

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale

M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Sciences de la Terre
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Sciences de la Terre
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale

M.	DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M.	DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M.	DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	DHAINAUT André	Biologie Animale
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Physique
M.	DUBRULLE Alain	Physique
M.	DUEE Gérard	Géologie
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
Mme	EVARD Micheline	Chimie Appliquée
M.	FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M.	FOCT Jacques	Génie Mécanique
M.	FONTAINE Hubert	Physique
M.	FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GREVET Patrick	Sciences Economiques
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M.	HOUDART René	Mathématiques
M.	JACOB Gérard	Informatique
M.	JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mlle	LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle	LEGRAND Solange	Algèbre
M.	LEMAIRE Jean	Physique
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M.	LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M.	LOSFELD Joseph	Informatique
M.	LOUAGE Francis	Electronique
M.	MACKÉ Bruno	Physique
M.	MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquée
Mme	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M.	NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M.	NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	PARSY Fernand	Mécanique
Mlle	PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M.	PECQUE Marcel	Chimie Organique
M.	PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M.	PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M.	PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M.	PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M.	PORCHET Maurice	Biologie
M.	POVY Lucien	Automatique
M.	RACZY Ladislav	Electronique
M.	RICHARD Alain	Biologie

M. RIETSCH François
M. ROGALSKI Marc
M. ROUSSEAU Jean-Paul
M. ROY Jean-Claude
M. SALAMA Pierre
Mme SCHWARZBACH Yvette
M. SCHAMPS Joël
M. SIMON Michel
M. SLIWA Henri
M. SOMME Jean
Mlle SPIK Geneviève
M. STERBOUL François
M. TAILLIEZ Roger
M. THERY Pierre
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. VANDORPE Bernard
M. VILETTE Michel
M. WALLART Francis
M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Chimie
Analyse
Physiologie Animale
Psychophysiologie
Sciences Economiques
Mathématiques
Physique
Sociologie
Chimie Organique
Géographie
Biochimie
Informatique
Biologie
Electronique, Electrotechnique, Automatique
Automatique
Chimie Minérale
Résistance des Matériaux
Chimie
Géologie Générale
Informatique Fondamentale Appliquée
Algèbre

A MES PARENTS

qui ont fait abstraction de tout pour ma réussite

A MES SOEURS,

A MES FRERES,

A MES AMIS,

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS,

En témoignage de ma profonde affection

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de Lille où Monsieur le Professeur C. LOUCHEUX a bien voulu nous accueillir. Nous lui présentons nos sincères remerciements et lui exprimons nos sentiments dévoués et respectueux.

Monsieur M. LUCQUIN, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille nous a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Qu'il soit assuré de notre gratitude.

Nous remercions Monsieur J. LHOMME, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille qui a accepté d'examiner ce travail.

C'est un plaisir pour nous d'associer Monsieur C. CAZE à nos remerciements pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour les nombreux conseils qu'il nous a prodigués. Qu'il trouve ici l'expression de nos sentiments amicaux.

Nous remercions également tous nos amis du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire pour la profonde amitié qu'ils nous ont témoignée.

Nous associons à ces remerciements Mademoiselle A. OLIVIER qui a réalisé avec soin la dactylographie de ce travail ainsi que Madame SAINLEGER qui s'est chargée de son impression. Qu'elles recueillent ici nos remerciements pour leur excellent travail.

P L A N

	Page
INTRODUCTION	1
1 - SYNTHESSES	5
1.1. Synthèse de la vinyl 2 quinoléine	5
1.1.1. Mode opératoire	6
1.2. Synthèse des polymères	7
2 - ETUDE DE LA P4VP	11
2.1. Protocole expérimental	11
2.2. Principe des caractérisations par voie chimique	12
2.2.1. Dosage des ions Br ⁻	12
2.2.2. Dosage des pyridines libres	12
2.2.3. Exemple de calcul	13
2.3. Action de la vinylméthylcétone	14
2.3.1. Résultats quantitatifs	14
2.3.2. Caractérisation qualitative	14
2.4. Action de l'acrylamide	25
2.4.1. Résultats quantitatifs	25
2.4.2. Caractérisation qualitative	26
2.5. Action de l'acide acrylique	33
2.5.1. Résultats quantitatifs	33
2.5.2. Résultats qualitatifs	33
2.6. Action de l'acrylate de méthyle	38
2.6.1. Résultats quantitatifs	38
2.6.2. Résultats qualitatifs	38
2.7. Action de l'acrylonitrile	43
2.8. Conclusions	43

3 - ETUDE DE L'ACTION DE LA VMC SUR DIFFERENTS POLYMERES PORTANT DES FONCTIONS AMINES TERTIAIRES	45
3.1. Cas des copolymères 4VP/ST	45
3.1.1. Mode opératoire	45
3.1.2. Caractérisation par voie chimique	46
3.1.3. Caractérisation spectrophotométrique	47
3.2. Cas de la P2M5VP	55
3.2.1. Mode opératoire	55
3.2.2. Caractérisation par voie chimique	56
3.2.3. Caractérisation spectrophotométrique	56
3.3. Cas de la PDMAS	60
3.3.1. Mode opératoire	60
3.3.2. Caractérisation par voie chimique	61
3.3.3. Caractérisation spectrophotométrique	62
3.4. Cas de la P2VP	66
3.4.1. Mode opératoire	66
3.4.2. Caractérisation par voie chimique	67
3.4.3. Caractérisation spectrophotométrique	68
3.5. Cas de la P2VQ	71
3.5.1. Mode opératoire	71
3.5.2. Caractérisation par voie chimique	72
3.5.3. Caractérisation spectrophotométrique	73
3.6. Cas de la P2VPY	76
3.6.1. Mode opératoire	76
3.6.2. Caractérisation par voie chimique	77
3.6.3. Caractérisation spectrophotométrique	78
3.7. Cas de la PPQ	81
3.7.1. Mode opératoire	81
3.7.2. Caractérisation par voie chimique	82
3.7.3. Caractérisation spectrophotométrique	83
3.8. Conclusions	86

4 - DETERMINATION DES ORDRES DE REACTION

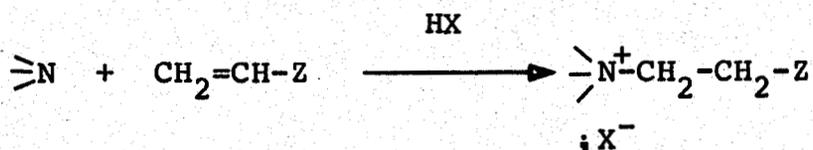
4.1. Processus expérimental	87
4.1.1. Appareillage	87
- chromatographe	
- Intégrateur	
4.1.2. Méthode utilisée pour mesurer le taux d'avancement de la réaction	89
4.1.3. Courbes d'étalonnage	90
- modification par la VMC	
cas de la P4VP et de la P2M5VP	
cas du COP (4VP-ST)	
cas du PDMAS, de la P2VP et de la P2VQ	
- modification par l'acrylamide	
- modification par l'acide acrylique	
- modification par l'acrylate de méthyle	
4.2. Détermination des ordres de réaction	107
4.2.1. Méthode des concentrations initiales partielles constantes basée sur la dégénérescence de l'ordre	107
4.2.2. Application de la méthode à la réaction de modification	109
- ordre partiel par rapport à HBr	
- ordre partiel par rapport à la VMC	
- ordre partiel par rapport à la P4VP	
- mécanisme de la réaction	

5 - DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE ET DES ENERGIES D'ACTIVATION

5.1. Théorie cinétique	123
5.2. Etude de la P4VPH ⁺ Br ⁻	124
5.2.1. Modification par la VMC	124
Influence de la concentration en VMC	
Influence de la concentration en P4VP	
Influence de la concentration en HBr	
Détermination des paramètres thermodynamiques	
5.2.2. Modification par l'acide acrylique	134
5.2.3. Modification par l'acrylamide	137
5.2.4. Modification par l'acrylate de méthyle	137
5.2.5. Conclusions	141
5.3. Etude de la modification par la VMC de différents polymères portant des fonctions amine tertiaire quaternisées par HBr	142
5.3.1. Cas de copolymères styrène/4VP	142
5.3.2. Cas de la P2M5VP	145
5.3.3. Cas de la P2VP	145
5.3.4. Cas de la P2VQ	150
5.3.5. Cas du PDMAS	154
5.3.6. Conclusions	158
CONCLUSIONS	161

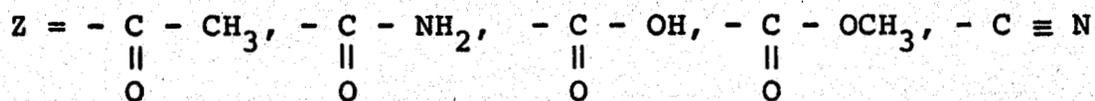
INTRODUCTION

La préparation de polymères portant des sites ammonium quaternaires s'effectue généralement par quaternisation directe des sites amines tertiaires présents dans le polymère par des composés tels que les bromures de n alcane (1-3), l'ethylbromoacetate (4), le butane sulfone (5)... Dans le cas particulier des polyvinyl 4 pyridines quaternisées une méthode consiste à polymériser la vinyl 4 pyridine en présence de bromure de n alcane (6-7). Nous proposons dans ce travail une nouvelle voie d'accès à ces composés en généralisant aux polymères (8) la réaction d'addition des dérivés éthyléniques activés aux amines tertiaires en présence d'acide fort (9-13) suivant le schéma :



X est le plus souvent un halogène et Z est un groupement attracteur.

Dans un premier temps nous avons généralisé à la poly-4 vinyl pyridine l'addition de différents composés éthyléniques tels que :



en présence d'acide bromhydrique.

Dans le cas particulier de l'addition de la vinyl méthyl cétone ($\text{Z} = - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$) en présence d'acide bromhydrique nous avons testé un certain nombre de polymère portant des fonctions amines tertiaires, poly 2 vinyl pyridine (P2VP), poly 2 méthyl 5 vinyl pyridine (P2M5VP), poly 2 vinyl quinoléine (P2VQ), poly diméthyl amino styrène (PDMAS), poly 2 vinyl pyrazine (P2VPY), poly phényl quinoxaline (PPQ).

Puis dans le but de classer les réactivités des différents composés nous avons effectué une étude cinétique de l'ensemble des additions envisagées. Cette étude a été effectuée par chromatographie phase gazeuse.

GLOSSAIRE

VMC	vinyl méthyl cétone
ACAM	acrylamide
AM	acrylate de méthyle
ACA	acide acrylique
Et ₃ N	triéthylamine
P4VP	poly vinyl 4 pyridine
P2VP	poly vinyl 2 pyridine
P2M5VP	poly vinyl 2 méthyl 5 pyridine
P2VQ	poly vinyl 2 quinoléine
PDMAS	poly diméthyl amino styrène
P2VPY	poly 2 vinyl pyrazine
PPQ	poly phenyl quinoxaline
AIBN	azo iso butyronitrile
T.M.S.	tétra méthyl silane
T.M.S.O.	tétra méthyl sulfone
D.M.F.	diméthyl formamide
ST	styrène

* P placée devant une abréviation signifie polymère

* COP placée devant des abréviations signifie copolymère

* Q placée après 4VP, 2VQ, signifie quaternisée. Ex : P4VPQ

GLOSSAIRE

VMC	vinyli méthyl cétone
ACAM	acrylamide
AM	acrylate de méthyle
ACA	acide acrylique
EA ₃ N	triéthylamine
P4VP	poly vinyli 4 pyrindine
P3VP	poly vinyli 3 pyrindine
P2M2VP	poly vinyli 2 méthyl 2 pyrindine
P2VO	poly vinyli 2 quinoléine
PDMAB	poly diméthyl amino styrène
P2VP	poly 2 vinyli pyrindine
PPO	poly phényli oxéthoxaline
ALAN	azo iso butyronitrile
T.M.S.	tétra méthyl silane
T.M.S.C.	cétra méthyl sulfone
D.M.F.	diméthyl formamide
ST	styrène

* F placée devant une abréviation signifie polymère

* COP placée devant des abréviations signifie copolymère

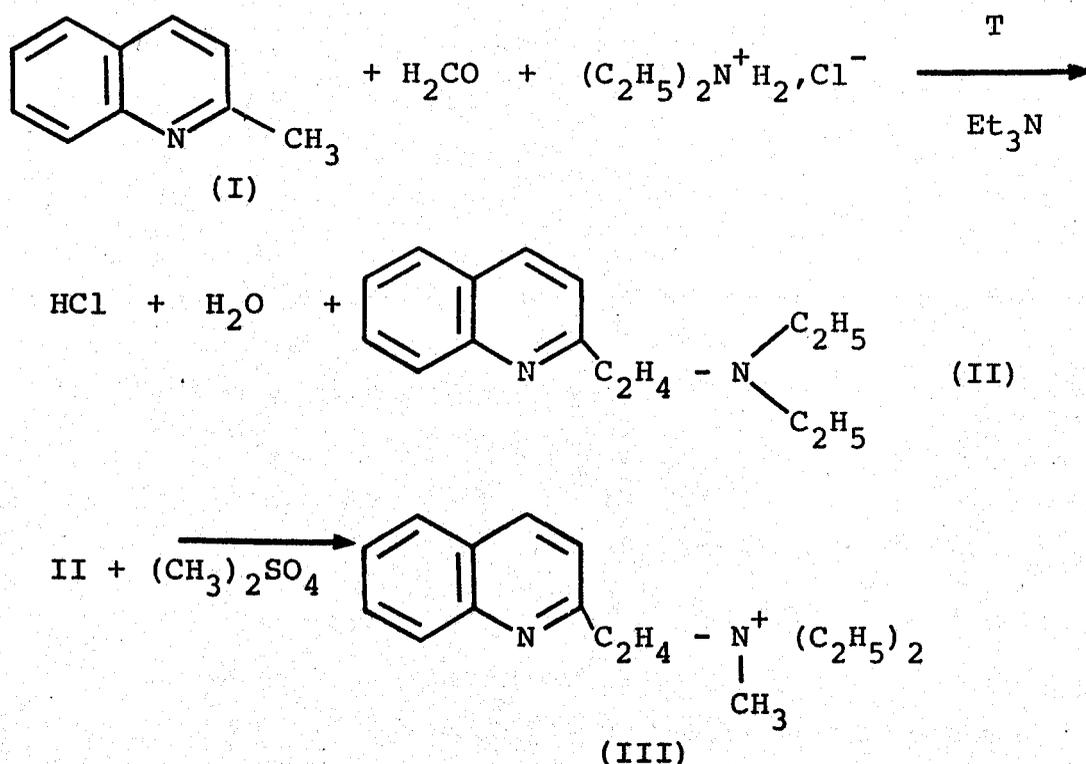
* O placée après 4VP, 3VP, signifie quaternisée. Ex : P4VP_O

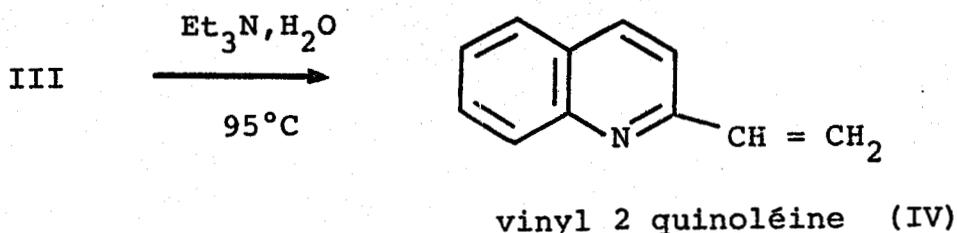
1 - SYNTHÈSES

En général les polymères ont été préparés par polyaddition du monomère vinylique correspondant. Ces derniers composés sont généralement commerciaux excepté la vinyl 2 quinoléine que nous avons nous même préparée.

1.1. SYNTHÈSE DE LA VINYL 2 QUINOLEINE

Nous avons choisi une méthode classique de préparation de dérivés vinyliques (14). Cette méthode utilise la réactivité particulière des atomes d'hydrogène portés par le groupement methyl des dérivés quinoléiques mono méthylés. Ces dérivés conduisent par une réaction de MANNICH à la formation d'une fonction amine tertiaire portée par l'hétérocycle. L'amine tertiaire formée est quaternisée et le sel d'ammonium quaternaire obtenu est chauffé en milieu basique de façon à former le dérivé vinylique par dégradation d'HOFMANN. Nous aurons donc le schéma réactionnel suivant :





1.1.1. Mode opératoire

- Réaction de MANNICH :

Dans un ballon de 500 cm³, à deux tubulures, muni d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant à reflux et d'une agitation magnétique on ajoute :

42,9 g. de guinaldine (I), 23,6 g. de solution de formaldéhyde à 38 %, 1 cm³ de triéthylamine dans 50 cc d'éthanol absolu. Le mélange est porté à 60°C sous agitation et on y ajoute par l'ampoule à brome en 2 h 1/2 une solution de 33 g. de chlorhydrate de diéthylamine et de 2 cm³ de triéthylamine dans 15 ml d'eau et 15 ml d'éthanol. Le mélange est chauffé à 60°C sous agitation pendant 6 heures (tout en maintenant le pH du milieu entre 7 et 7,5 par addition de triéthylamine). Après refroidissement le solvant est distillé sous vide, et le résidu obtenu dilué avec 300 cm³ d'eau. De cette solution on extrait à l'éther éthylique le composé (I) n'ayant pas réagi. On ajoute 95 cm³ de soude à 2 % et on extrait le composé (II) à l'éther éthylique. Les phases étherées sont séchées sur sulfate de sodium anhydre et le solvant est éliminé sous vide. Le résidu est distillé sous pression réduite pour donner la (β-diéthylaminoéthyl)-2 quinoléine (II)

E_b 1 Torr = 110 - 115°C

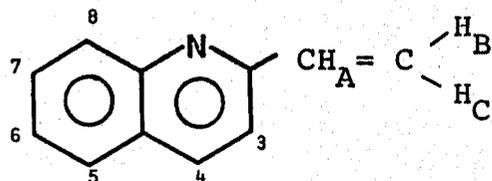
- Formation du sel d'ammonium quaternaire. Dégradation d'HOFMANN

A une solution de 22,9 g de (II) dans 30 ml d'éthanol (et tout en maintenant la température inférieure à 40°C) on ajoute lentement sous agitation magnétique 12,6 g de sulfate de diméthyl. Le mélange est ensuite dilué avec 150 ml d'eau et

10 ml de triéthylamine puis chauffé une heure au bain d'huile à 95°C. On laisse refroidir et on extrait plusieurs fois à l'éther. Les phases organiques sont séchées sur sulfate de sodium puis le solvant est éliminé sous vide. On distille la vinyl 2 quinoléine (IV) sous vide en prenant la précaution d'ajouter au préalable un peu de phényl β-naphtylamine (inhibiteur de polymérisation).

E_b 1 - 1,5 Torr : 82 - 88°C

Le dérivé vinylique est caractérisé par son spectre de résonance magnétique nucléaire 1H reporté sur la figure 1 (solvant : $CDCl_3$, référence TMS).



Partie BC identique au spectre ABC 5,56 à 6,43 ppm 8 raies

La partie A 6,80 à 7,13 ppm 3 raies.

Les protons aromatiques 6 massifs de résonance vers 7,50 ; 7,60 ; 7,77 ; 7,88 ; 8,05 ; 8,22 ppm.

1.2. SYNTHESE DES POLYMERES

En règle générale les polymères sont obtenus par voie radicalaire et en solution. Les solutions sont dégazées par congélations liquéfactions successives. Les conditions expérimentales d'obtention des polymères sont regroupées dans le tableau 1.

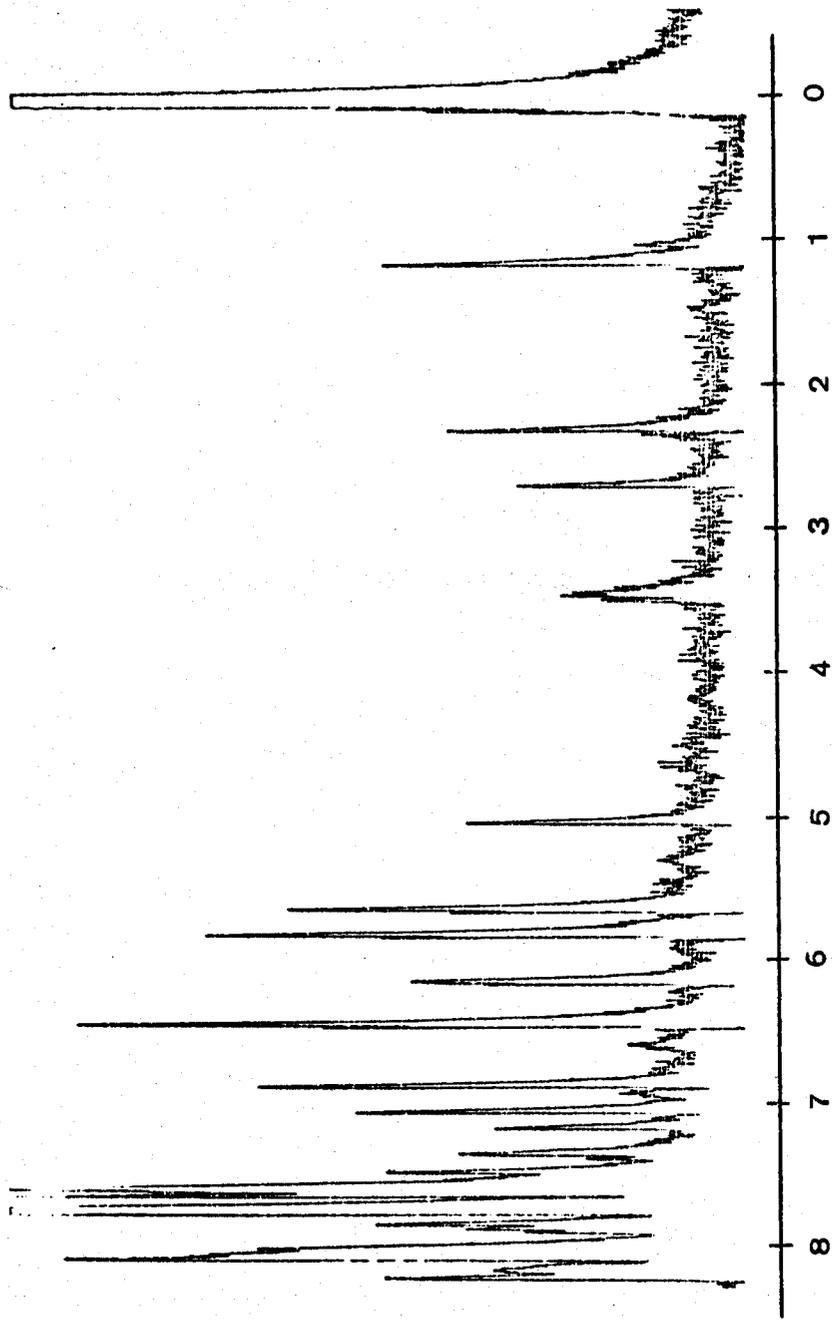


Figure 1

Spectre RMN ¹H à 60 MHz de la 2 vinyl-quinoléine dans CdCl₃

POLYMERE	P4VP	P2VP	P2VQ	P2M5VP
Poids de monomère g.	100	4	4	70,2
Solvant de polymérisation	méthanol	sans	dioxanne	méthanol
Volume de solvant cm ³	70	-	5	100
Poids d'AIBN g.	$74 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-3}$
θ polymérisation °C	60	60	60	70
temps de polymérisation	16	18	30	16
précipitant	éther éthylique	heptane	éther de pétrole	eau

TABLEAU 1

Conditions expérimentales d'obtention des polymères.





dans le cas d'une addition totale du dérivé éthylénique $x = 0$ et l'on n'observe pas de motifs C. Le taux de quaternisation est défini par $\tau = z + x$.

Nous avons testé les substituants z suivants : - COCH₃, - COOCH₃, - CONH₂, - COOH et - CN. Le polymère formé est ensuite caractérisé par voies chimique et spectrophotométrique.

2.2. - PRINCIPE DES CARACTERISATIONS PAR VOIE CHIMIQUE

La caractérisation par voie chimique a pour but de déterminer quantitativement les proportions x , y et z des motifs A, B et C.

Pour ce faire, on effectue un dosage des ions Br⁻ par argentimétrie et un dosage acido basique des amines libres.

2.2.1. Dosage des ions Br⁻

On dissout 30 à 100 mg de polymère dans le méthanol et l'on dose par AgNO₃ N/10. On suit l'évolution de la réaction par potentiométrie (potentiomètre radiometer, type PHM64, une électrode d'argent et une électrode de verre).

2.2.2. Dosage des pyridines libres

Le dosage des pyridines libres est effectué par un dosage acido basique des fonctions amine (15) en milieu acide acétique/acétonitrile, l'agent titrant étant l'acide perchlorique N/100 en milieu acide acétique. La réaction est suivie par conductimétrie (pont de mesure WAYNE-KERR, électrode de mesure : TACUSSEL CM 05 88 E/4/HT/100). On dissout 20 à 100 mg de polymère dans 100 cm³ de solvant (20 % d'acide acétique, 80 % d'acétonitrile).

2.2.3. Exemple de calcul

Cet exemple sera conduit dans le cas de la P4VP quaternisée à 50 % par HBr et modifié par l'acrylate de méthyl. Les résultats des dosages sont les suivants :

Dosage des cycles pyridiniques : 47,5 mg de polymère nécessite $1,14 \text{ cm}^3$ d' HClO_4 N/10.

Dosage des ions Br^- : 30 mg de polymère nécessite $9,3 \text{ cm}^3$ d' AgNO_3 N/100.

% en poids de cycle pyridinique libre :

$$1,14 \cdot 10^{-4} \text{ mole} \implies 1,14 \cdot 105 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

$$\% \text{ en poids} = \frac{1,14 \cdot 105 \cdot 10^{-4}}{47,5 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = 25,2$$

$$\% \text{ en poids de cycles quaternisés} : 100 - 25,2 = 74,8 \%$$

poids de cycles quaternisés dans 30 mg de polymère :

$$74,8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,3 = 2,244 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

qui correspondent à $9,3 \cdot 10^{-5}$ mole.

Masse moléculaire moyenne des motifs pyridiniques quaternisés :

$$\frac{2,244 \cdot 10^{-2}}{9,3 \cdot 10^{-5}} = 241,2$$

Nombre de moles de cycles pyridiniques quaternisés dans 47,5 mg de composé :

$$\frac{47,5 \cdot 10^{-3}}{241,28} \cdot 0,748 = 1,529 \cdot 10^{-4}$$

$$\% \text{ en moles de cycles quaternisés } y = \frac{1,14 \cdot 10^{-4}}{1,14 \cdot 10^{-4} + 1,529 \cdot 10^{-4}} \cdot 100$$

$$y = 42,7 \%$$

A partir de la masse moléculaire moyenne on peut obtenir x' et z' (en % relatif aux cycles quaternisés) nous avons $x' + z' = 1$

$$256 z' + 186 x' = 241,2$$

d'où $x' = 0,2114$ $z' = 0,7885$

ce qui nous conduit aux valeurs de x et z :

$$x = 0,2114 \cdot 0,573 \cdot 100 = 12,11$$

$$z = 0,7886 \cdot 0,573 \cdot 100 = 45,18$$

2.3. ACTION DE LA VINYLMETHYLKETONE

2.3.1. Résultats quantitatifs

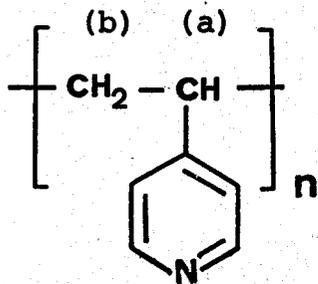
Les résultats sont regroupés dans le tableau N° 2

2.3.2. Caractérisation qualitative (RMN ^1H , IR)

Spectrophotométrie infra rouge

Les spectres d'absorption infra rouge ont été enregistrés sur le spectrophotomètre PERKIN ELMER 257.

Le spectre IR de la P4VP est reporté sur la figure 2 et l'identification des bandes du spectre I.R. dans le tableau N° 3.



% attendu	75	50	30	20	10	5
Poids en mg pour doser Br ⁻	30	30	30	30	30	30
ml AgNO ₃ N/10	1,17	0,93	0,72	0,67	0,34	0,26
Poids en mg pour doser les cycles libres	43,6	47,5	39,4	36	40,7	42,7
ml HClO ₄ N/10	0,44	1,14	1,65	1,63	2,76	3,17
y %	20,6	43,6	63,4	67,1	85,6	89,6
z %	49,1	44,5	24	23,1	13,9	10
x %	30,3	11,9	12,6	9,8	0,5	0,4

TABLEAU 2

Résultats obtenus lors de la modification
de la P4VPH⁺Br⁻ par la V.M.C.



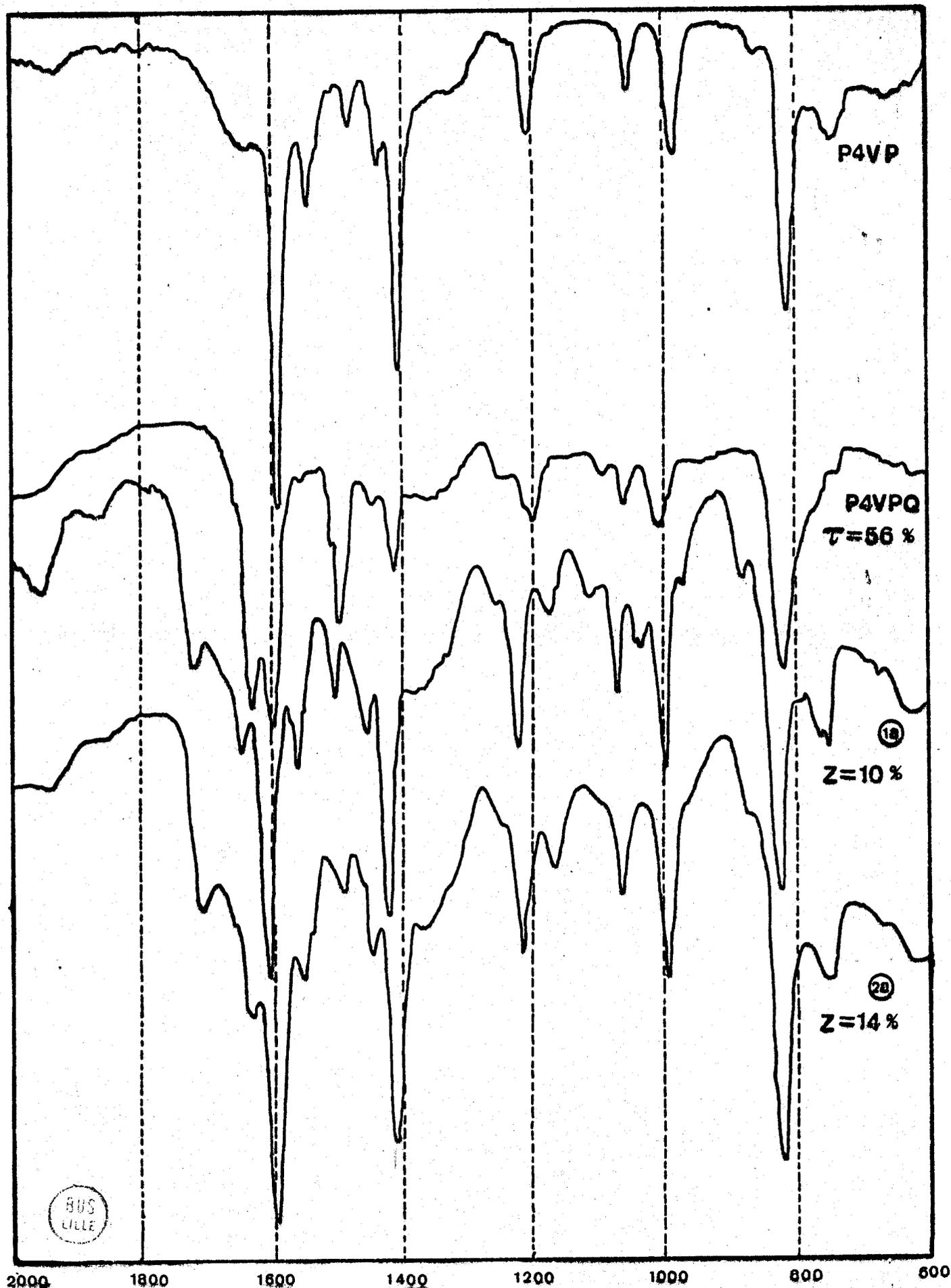


Figure 2

Evolution du spectre IR des $[P4VP^+ xVMC, xBn^-]$ avec le taux de quaternisation par HBr et de greffage par la VMC

NOMBRE D'ONDES en

Théorique	Constaté	Attribution
2700 - 3200	2990 et 3080 (m)	(a) CH
1605	1600 (f)	- C = C - cycle pyridinique
1450	1485 (m)	(b) CH ₂
1415	1410 (f)	cycle pyridinique
1225	1215 (m)	cycle pyridinique
1070	1060 (m)	- C - C - chaîne
1000	990 (m)	cycle pyridinique
825	820 (f)	- CH - vibration de déformation

TABLEAU 3

Attribution des principales bandes I.R. de la P4VP (16).

Nombres d'ondes en cm^{-1} .

Pour repérer l'intensité de ces bandes d'absorption, nous avons utilisé les symboles : f : fort, m : moyenne.

Tableau 3 : identification du spectre IR de la P4VP.

La quaternisation du cycle pyridinique par un acide nous montre l'apparition d'un pic à 1640 cm^{-1} dû au cycle quaternisé (Fig. 2 P4VPQ).

Les spectres I.R. des polymères modifiés par la V.M.C. sont reportés sur les figures 2 et 3. L'identification des bandes est donnée dans le tableau N° 4.

Théorique	Constaté	Attribution
2700 - 3200	2950 et 3060 (m)	(a) CH
1700 - 1725	1710 (f)	$\text{>C} = \text{O}$
1640	1640 (f)	cycle pyridinium
1605	1610 (f)	cycle pyridine -C=C-
1500	1510 (m)	cycle quaternisé
1450	1455 (m)	cycle pyridinique
1415	1420 (f)	cycle pyridinique
1200	1170 - 1220 (m)	$\text{>C} = \text{O}$
1070	1070 (m)	- C - C - chaîne
1000	1000 (m)	cycle pyridinique
825	830 (f)	- CH - vibration de déformation

TABLEAU 4

Identification des bandes des spectres I.R.
de la P4VP modifiée par la V.M.C.



La comparaison des spectres obtenus pour les différents pourcentages de greffage avec celui de la P4VP nous

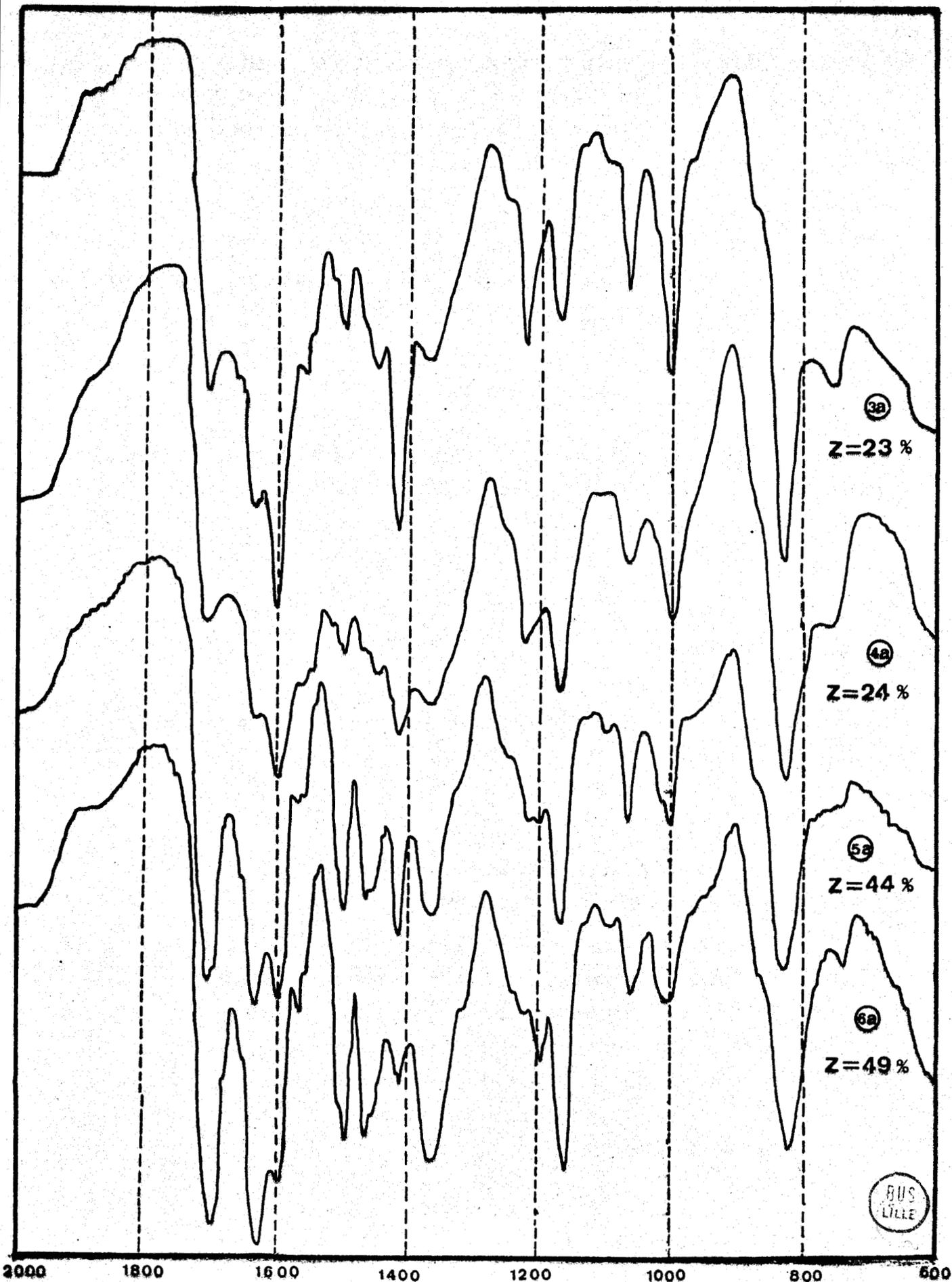


Figure 3

NOMBRE D'ONDES en cm^{-1}

Evolution du spectre IR des $[\text{P4VP}^+ \text{xVMC}, \text{xBr}^-]$ avec le taux de quaternisation par HBr et de greffage par la VMC

montre l'apparition et le développement des bandes d'absorption à 1710 cm^{-1} et à 1170 cm^{-1} relatives à la fonction $\text{>C} = \text{O}$ fixée au polymère. Les pics à 1640 et 1510 cm^{-1} correspondent aux cycles quaternisés (22, 23).

On peut constater une diminution du pic à 1600 cm^{-1} (en relation avec l'augmentation du pic à 1640 cm^{-1}) en fonction de l'augmentation du taux de quaternisation. L'ensemble des bandes d'absorption sont en bon accord avec celles attendues.

RMN ^1H

Les spectres de la P4VP et de la P4VP modifiée ont été pris à l'aide d'un appareil T 60 VARIAN en solution dans le méthanol deutéré (CD_3OD), le T.M.S. servant de référence. Ces spectres sont reportés sur les figures 4 et 5.

Nous observons :

A Haute fréquence :

Deux massifs de résonance à $6,63$ et $8,13$ ppm, qui correspondent aux protons du cycle pyridinique méta et ortho respectivement (17).

A Basse fréquence :

Un massif de résonance à $1,63$ ppm, qui correspond aux protons de la chaîne vinylique.

Les spectres des polymères modifiés ont été obtenus dans les mêmes conditions que précédemment sauf par le taux de 50 % où nous avons utilisé D_2O comme solvant, le dioxanne étant ajouté dans ce cas pour servir de référence (Le dioxanne dont le pic de résonance par rapport au T.M.S. est à $3,86$ ppm).

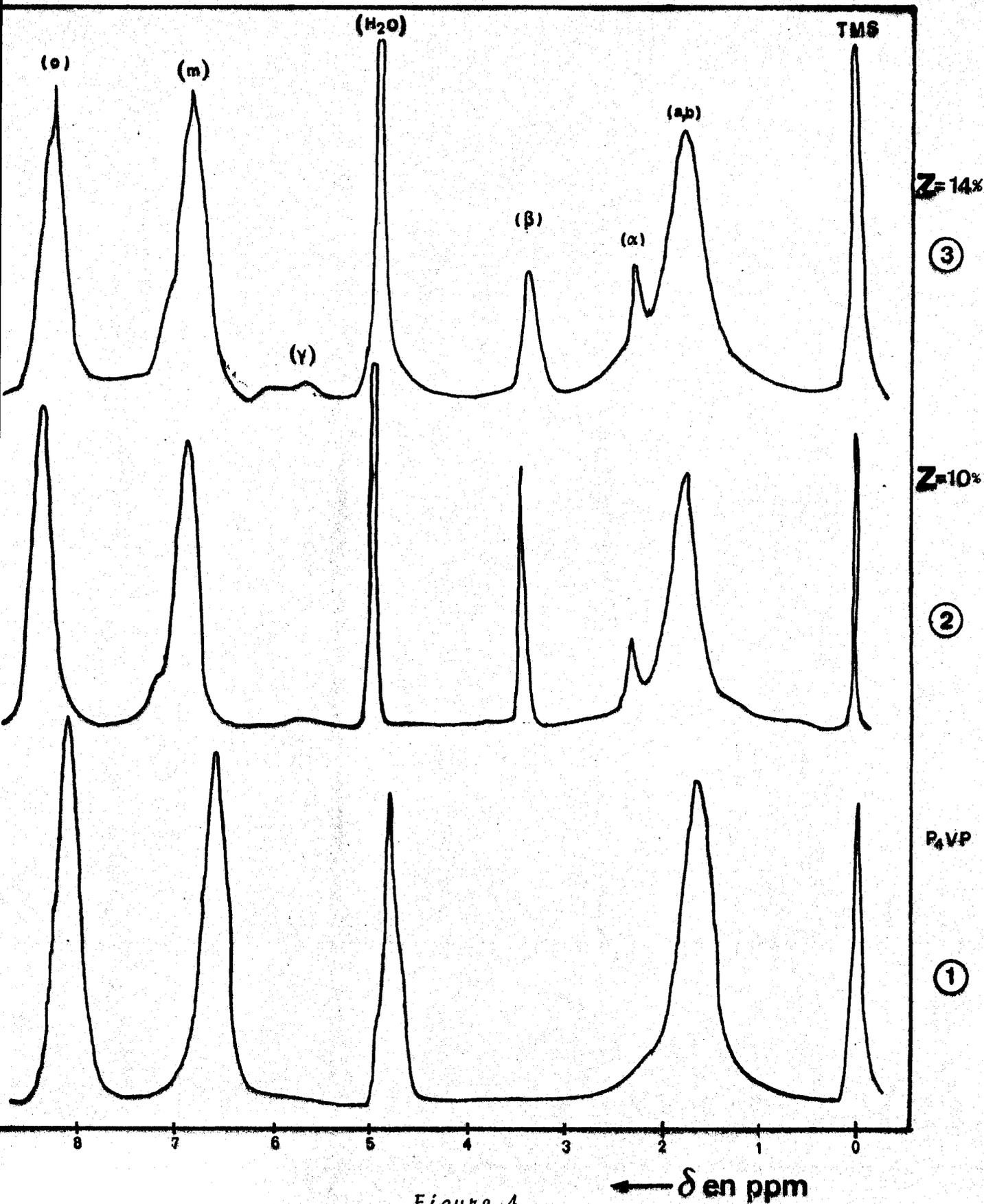


Figure 4
Evolution du spectre RMN ^1H à 60 MHz des
 $[\text{P}_4\text{VP}^+ \text{xVMC}, \text{xBr}^-]$ dans CD_3OD

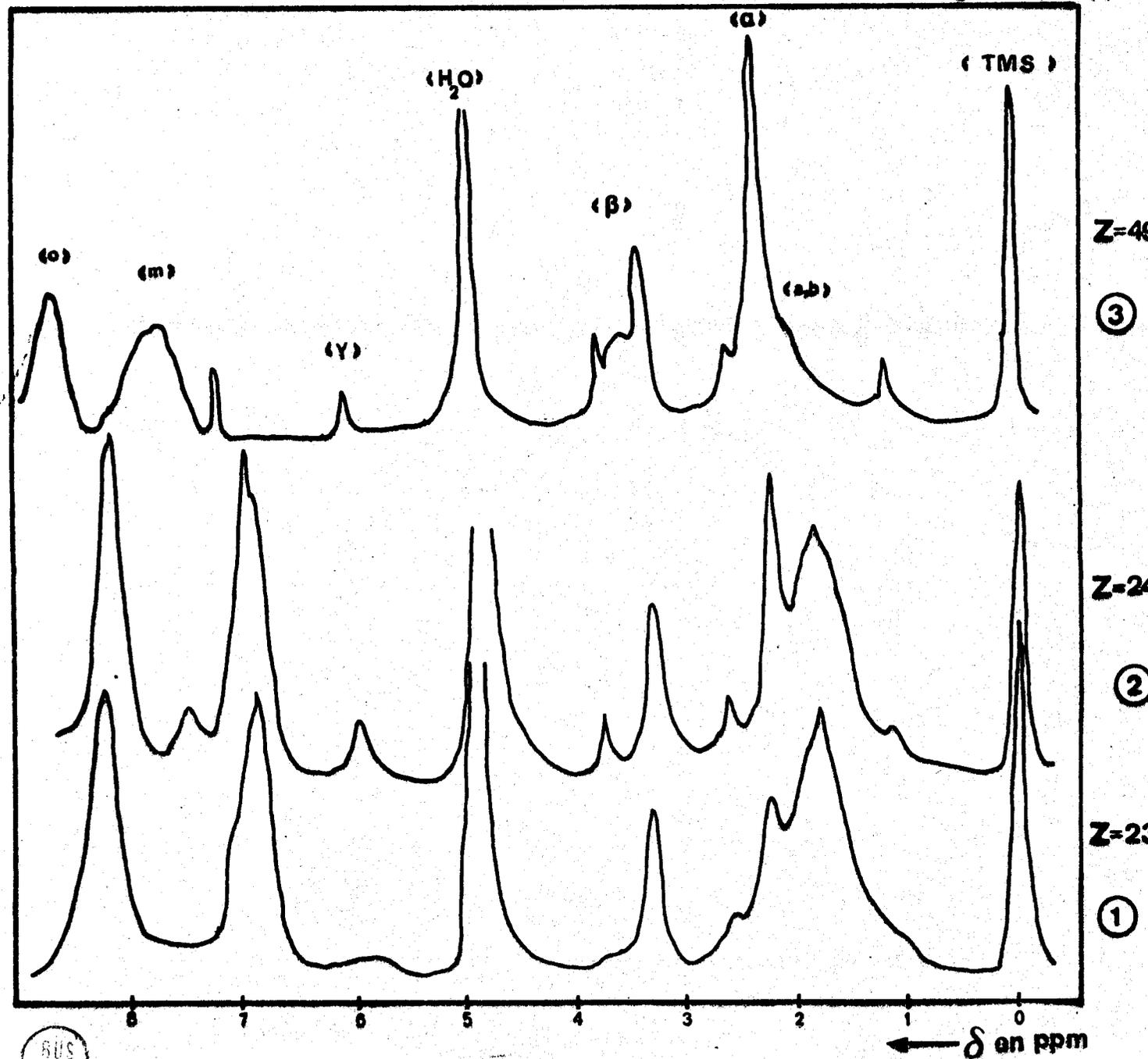
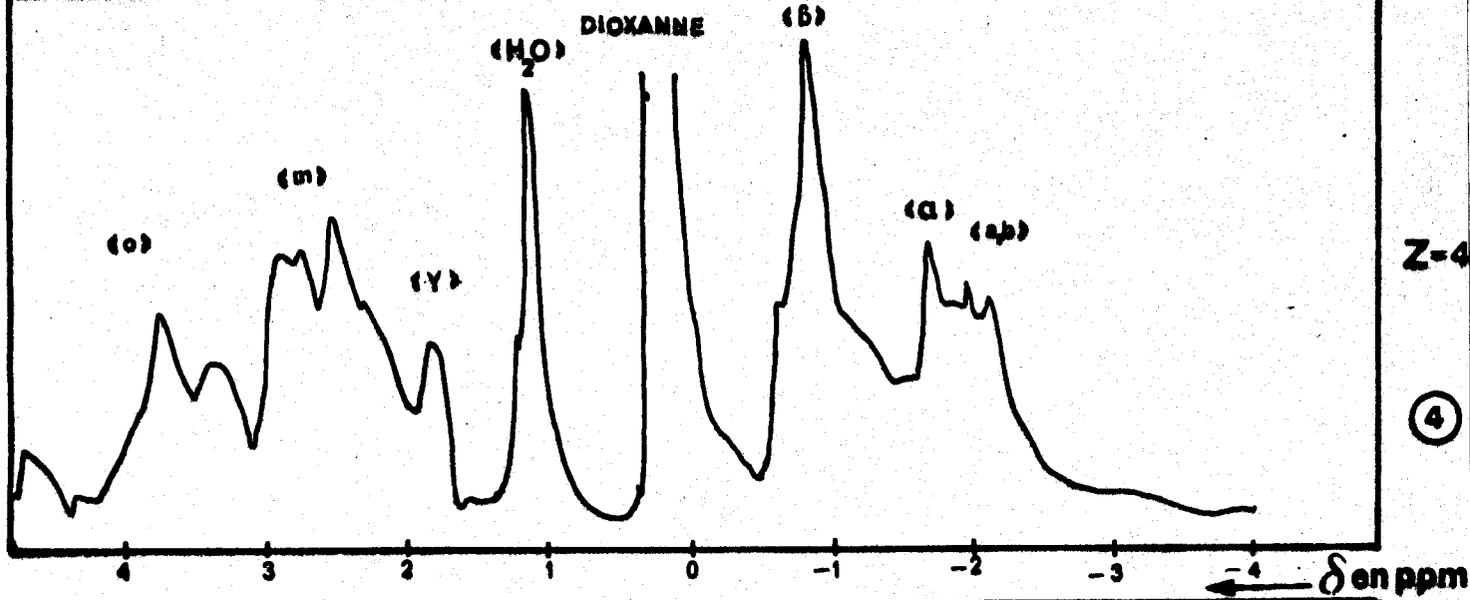
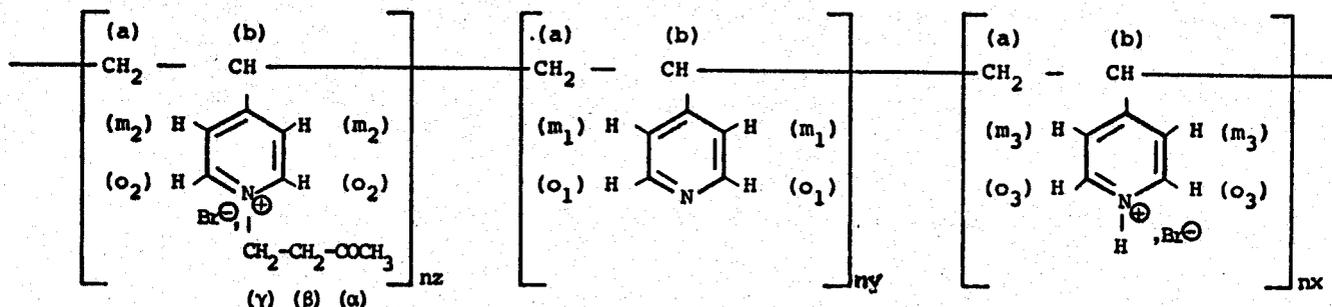


Figure 5

Evolution du spectre RMN 1H à 60 MHz des $[P4VP^+ \times VMC, xBr^-]$ dans CD_3OD pour les courbes (1), (2) et (3) et dans D_2O pour la courbe (4)

Identification des protons :



Les protons du cycle pyridinique présentent deux massifs de résonance mais nous ne constatons pas de séparation bien nette entre les pics dus aux protons o_1 , o_2 et o_3 d'une part et les pics dus aux protons m_1 , m_2 et m_3 d'autre part. Ils mettent en évidence (Tableau 5) un déplacement des pics de résonance des protons aromatiques et des protons aliphatiques avec le taux de quaternisation et de greffage. La résonance due aux protons α , β , γ du greffon se situe entre les deux zones de résonance de protons a , b d'une part et ortho et méta d'autre part.

En-dessous du taux de 30 % on ne remarque pas les protons γ . Cette technique nous a permis de vérifier la structure des composés obtenus.

L'ensemble des résultats obtenus lors des analyses quantitative et qualitative montre que nous avons bien fixation du dérivé éthylénique sur le polymère. Cette réaction d'addition étant, dans nos conditions expérimentales, pratiquement totale pour les faibles taux de modifications.

Taux de greffage	0 %	10 %	14 %	23 %	24 %	44 %	49 %
Protons $m_1+m_2+m_3$	6,63	6,86	6,83	6,84	7	6,39	7,76
Protons $o_1+o_2+o_3$	8,13	8,36	8,20	8,20	8,16	7,32	8,70
a, b	1,63	1,70	1,76	1,80	1,86	1,76	2
α	/	2,23	2,23	2,23	2,23	2,12	2,38
β	/	3,43	3,36	3,33	3,30 3,76	2,96 3,12	3,40 3,76
γ	/	*	*	*	5,94	5,56	6,10

/ Proton inexistant

* Résonance masquée

TABEAU 5

Identification des massifs de résonance pour
les différents pourcentages de greffage



2.4. ACTION DE L'ACRYLAMIDE

2.4.1. Résultats quantitatifs

Les résultats sont regroupés dans le tableau N° 6

% attendu	75	50	30	20	10	5
Poids en mg pour doser Br ⁻	36,7	38,2	37,3	33,8	67,3	117,4
ml AgNO ₃ N/10	1,17	0,98	0,78	0,52	0,55	0,48
Poids en mg pour doser les cycles libres	82,1	43	40	49	26,7	56,5
ml HClO ₄ N/10	1,57	1,47	1,83	2,85	2,03	4,86
y %	37,50	57,13	68,63	79,10	90,30	95,50
z %	56,95	38,57	27,64	19,75	8,30	3,25
x %	5,55	4,30	3,73	1,15	1,40	1,25

TABLEAU 6

Résultats obtenus lors de la modification de la P4VPH⁺Br⁻ par l'acrylamide



2.4.2. Caractérisation qualitative (RMN ¹H, I.R.)

Spectrophotométrie infra rouge

Les spectres d'absorption infra rouge des polymères modifiés par l'acrylamide sont reportés sur les figures 6 et 7.

Théorique	Constaté	Attribution
3200	3160 (m)	NH
1659	1670 (f)	$>C = O$
1640	1640 (f)	cycle pyridinium
1605	1600 (f)	cycle pyridine
1530	1510 (m)	cycle quaternisé et non quaternisé
1450	1460 (m)	cycle pyridine
1415	1420 (m)	cycle pyridine
1070	1070 (m)	- C - C - chaîne
1000	1000 (m)	cycle pyridine
825	820 (f)	- CH - vibration de déformation

TABEAU 7

Identification des bandes des spectres I.R.
de la P4VP modifiée par l'acrylamide



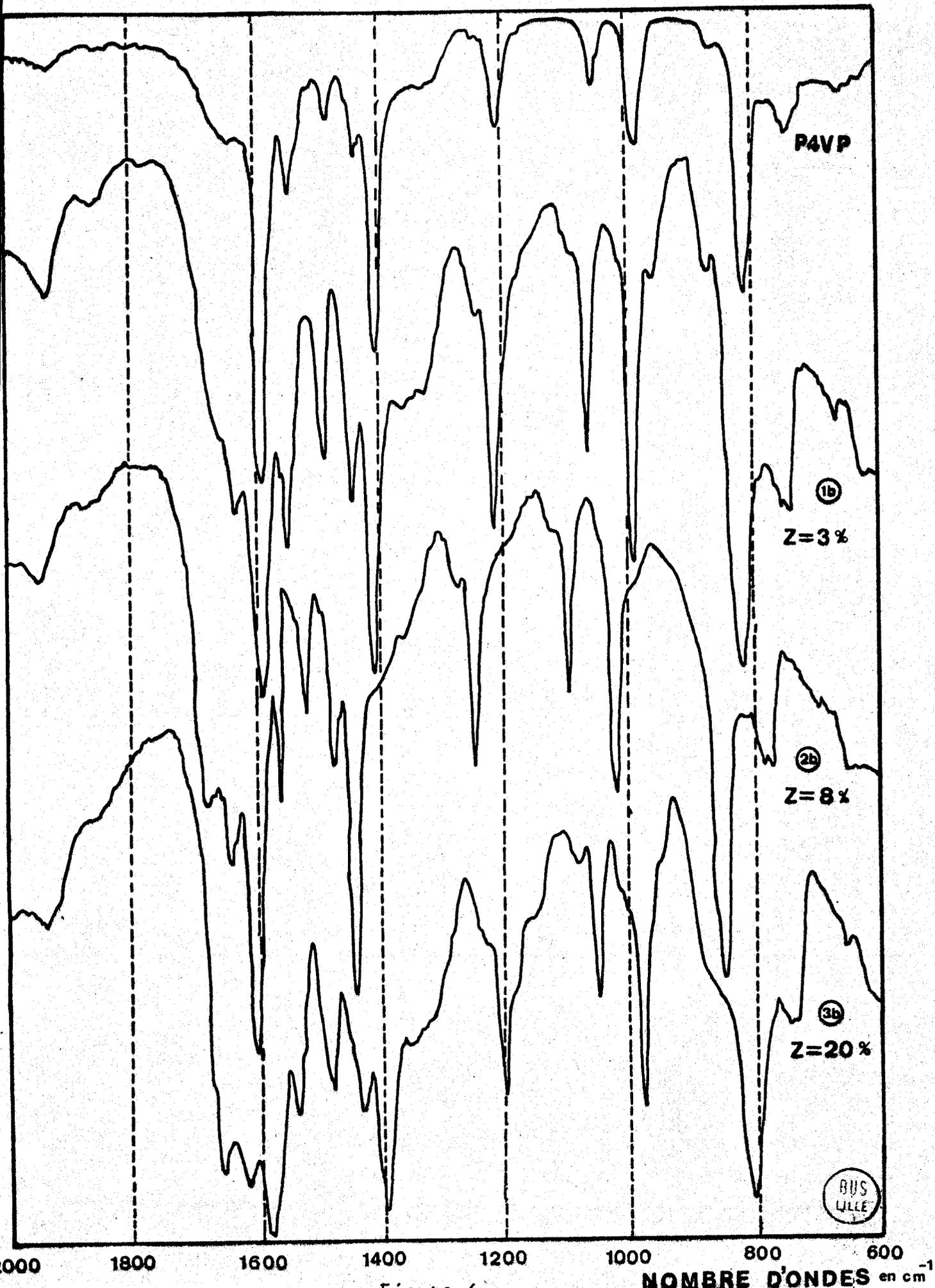


Figure 6

Evolution du spectre IR des $[P4VP^+ \times ACAM, xBr^-]$ avec le taux de quaternisation par HBr et de greffage par l'acrylamide

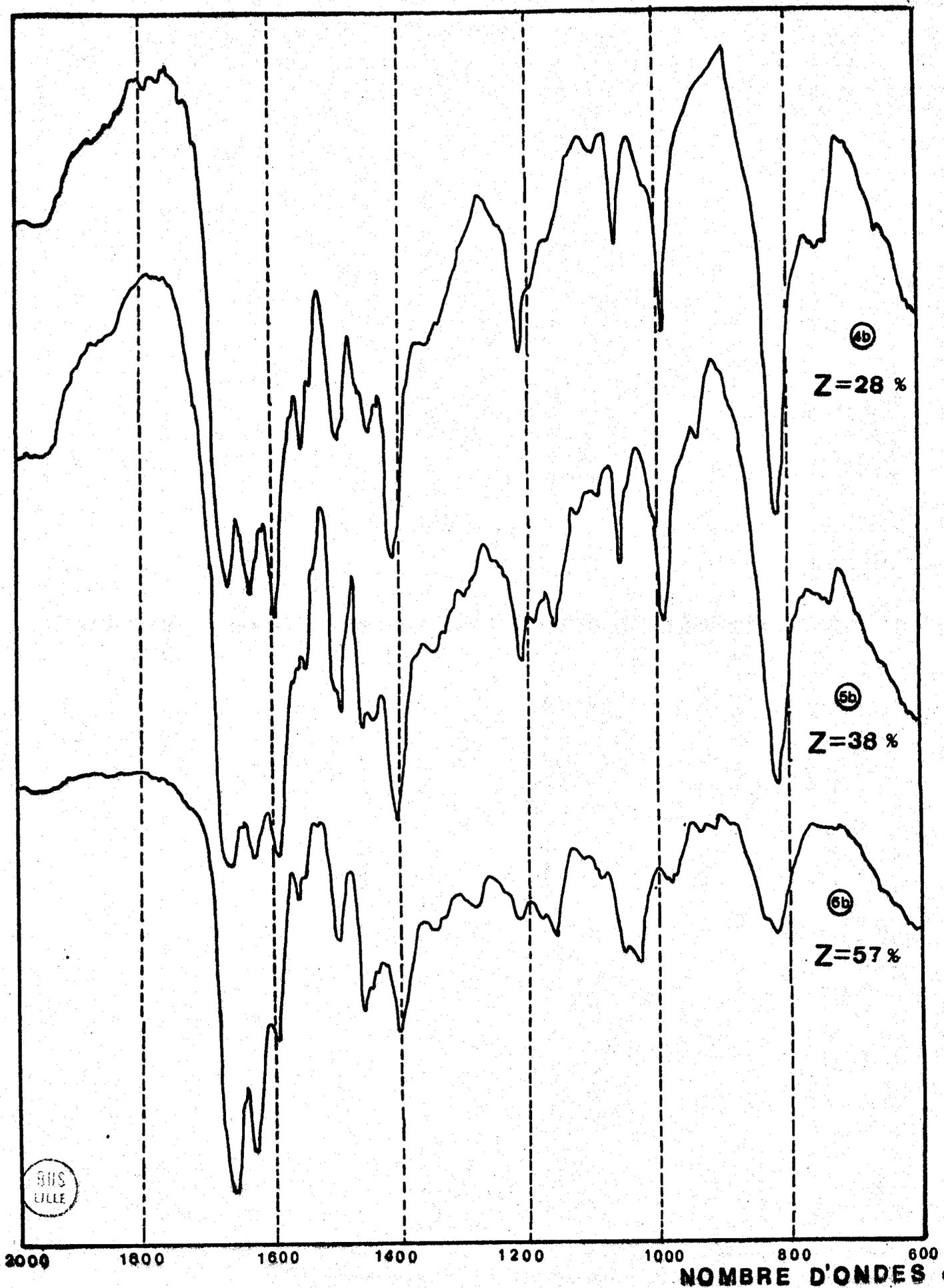


Figure 7

Evolution du spectre IR des $[P4VP^+ \times ACAM, xBr^-]$ avec le taux de quaternisation par HBr et de greffage par l'acrylamide

La comparaison des spectres obtenus par les différents pourcentages de greffage avec celui de la P4VP nous montre :

- l'apparition de la bande d'absorption à 1670 cm^{-1} correspondant à $\text{>C} = \text{O}$ fixée au polymère
- l'apparition de la bande d'absorption à 1640 cm^{-1} relatives aux fonctions $\text{>N}^+ - \text{C}$ et $\text{>N}^+ - \text{H}$ des noyaux pyridines quaternisés
- les bandes à 1600 cm^{-1} relatives aux fonctions $\text{>N} -$ et $\text{>N}^+ - \text{H}$ et à 1510 cm^{-1} relatives aux fonctions $\text{>N} - \text{>N}^+ - \text{H}$ et $\text{>N}^+ - \text{C}$ diminuent avec l'augmentation du taux d'acrylamide
- l'extinction des bandes d'absorption à 1000 cm^{-1} et à 825 cm^{-1} est progressive.

Les variations observées en I.R. sont en bon accord avec les résultats obtenus par dosages chimiques et confirment donc la nature des produits obtenus.

RMN ^1H

Les spectres de la P4VP et de la P4VP modifiée ont été pris en solution dans le méthanol deutéré (CD_3OD), le TMS servant de référence. Dans le cas du polymère $z = 0,57$, nous avons utilisé (D_2O) comme solvant et le dioxanne comme référence.

Les spectres sont reportés sur les figures 8 et 9.

Nous observons :

- deux massifs de résonance situés vers 7 et 8 ppm attribués aux protons $m_1 + m_2 + m_3$ et $o_1 + o_2 + o_3$ respectivement (Tableau 8).
- un massif de résonance des protons de la chaîne macromoléculaire vers 2 ppm.
- deux massifs de résonance situés vers 3,4 et 5,9 ppm attribués aux protons β et γ respectivement.

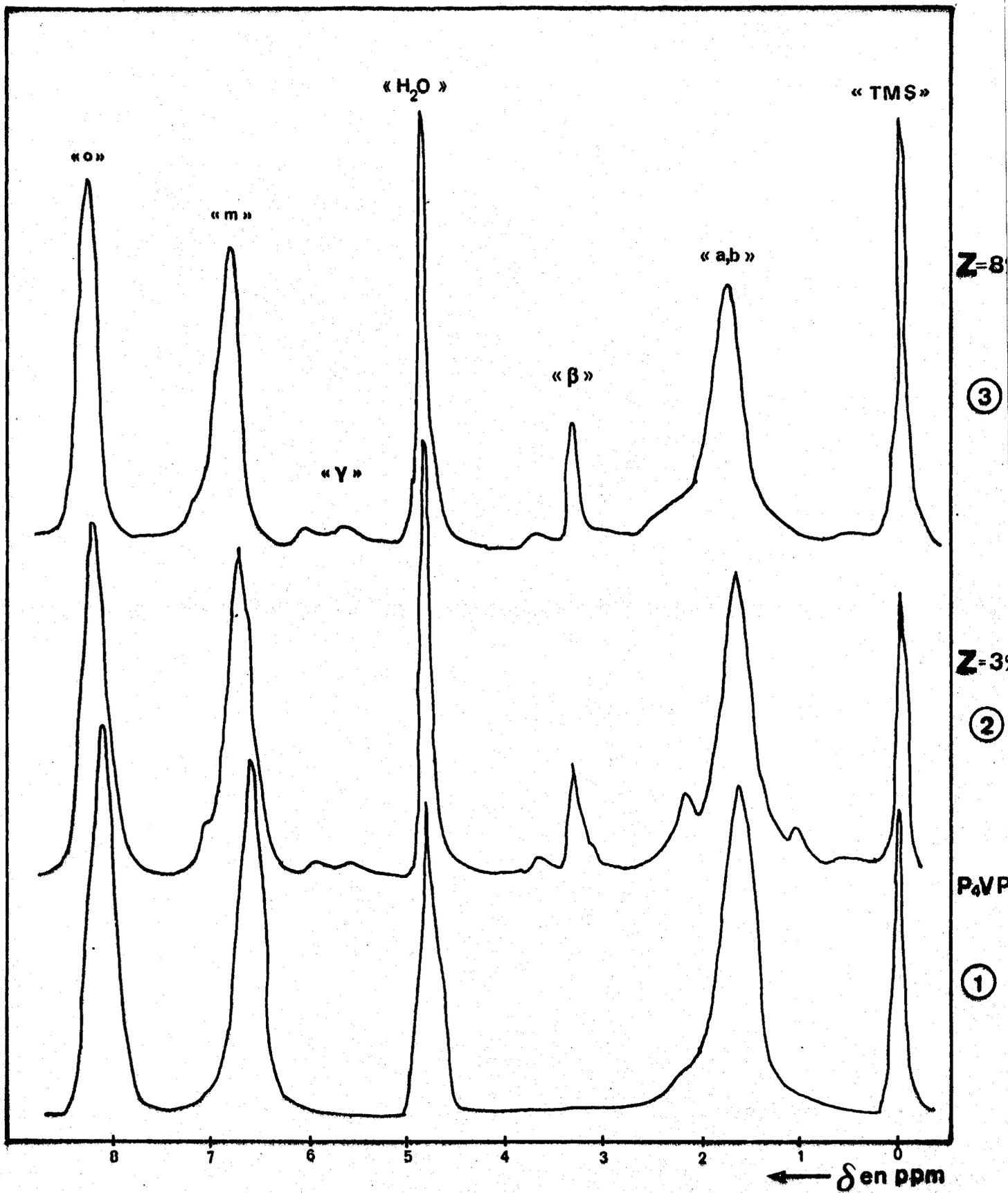


Figure 8
Evolution du spectre RMN ¹H à 60 MHz des
[P4VP⁺ xACAM, xBr⁻] dans CD₃OD



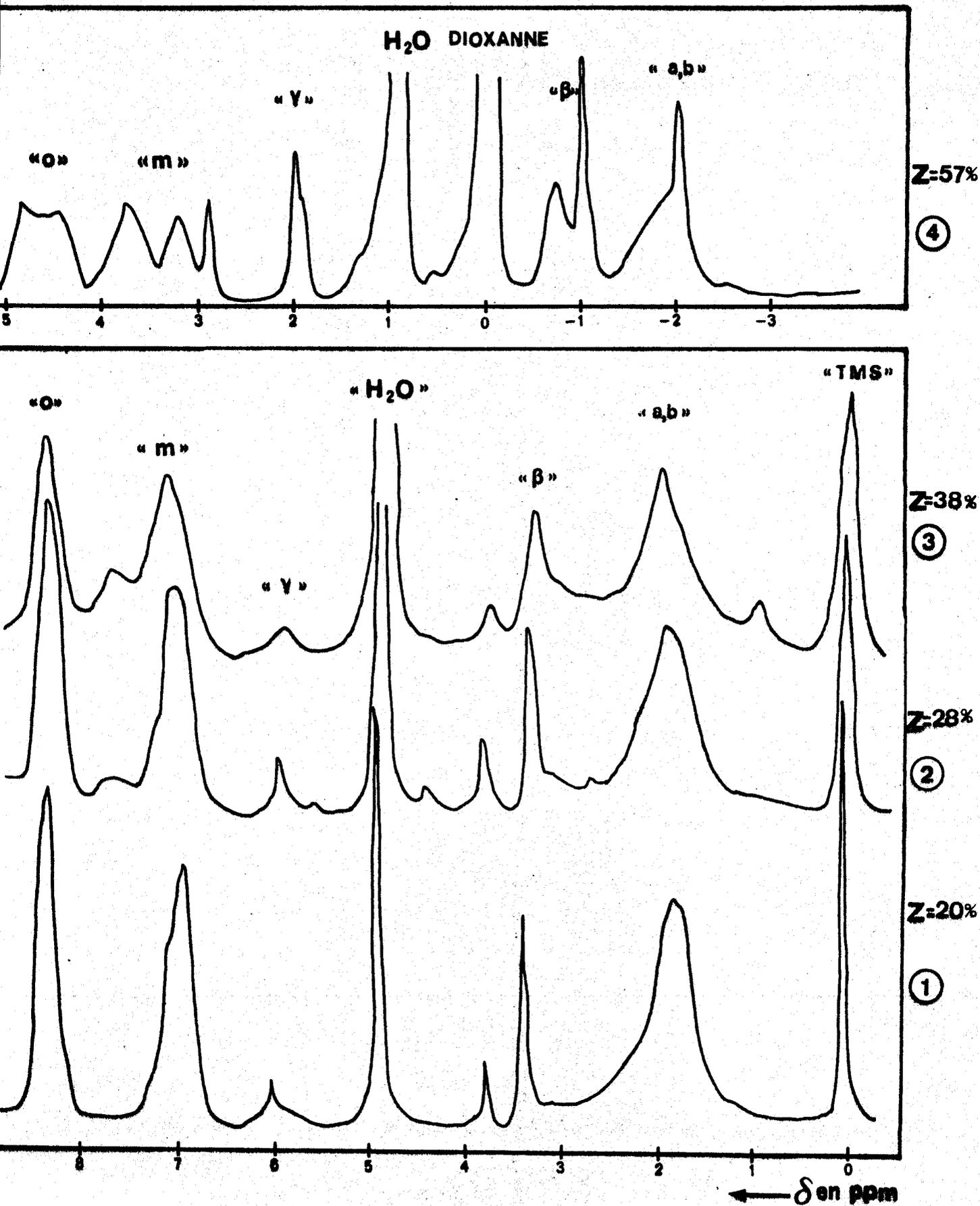
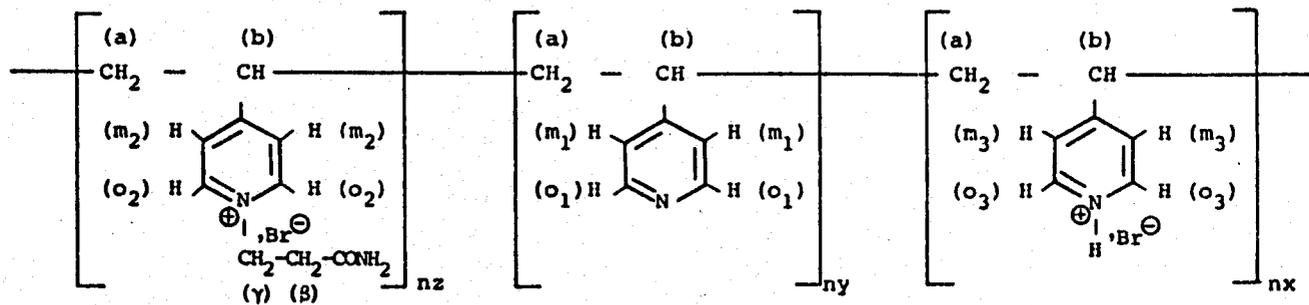


Figure 9

Evolution du spectre RMN ¹H à 60 MHz des [P4VP⁺ xACAM, xBr⁻] dans CD₃OD pour les courbes (1), (2) et (3) et dans D₂O pour la courbe (4)

BUS
LILLE

Identification des protons :



Taux de greffage	0 %	3 %	8 %	20 %	28 %	38 %	57 %
Protons m ₁ +m ₂ +m ₃	6,63	6,7	6,84	6,94	7,1	7,16	6,96
Protons o ₁ +o ₂ +o ₃	8,13	8,2	8,23	8,33	8,4	8,5	8,36
a et b	1,63	1,63	1,8	1,8	1,9	2	1,89
β	/	3,3	3,4	3,36 3,8	3,4 3,87	3,43 3,9	2,89 3,13
γ	/	★	★	6	6,03	5,94	5,86

/ Proton inexistant

★ Résonance masquée

TABLEAU 8

Identification des massifs de résonance pour les différents pourcentages de greffage



Il faut noter le glissement des pics de résonance des protons a, b et ortho et meta vers les fréquences plus élevées avec augmentation du taux de quaternisation et de greffage, mais nous ne constatons pas de séparation bien nette entre les pics dus aux protons o_1 , o_2 et o_3 d'une part et les pics dus aux protons m_1 , m_2 et m_3 d'autre part.

Les caractérisations des analyses quantitative et qualitative confirment que nous obtenons bien les produits souhaités.

2.5. ACTION DE L'ACIDE ACRYLIQUE

2.5.1. Résultats quantitatifs

Les résultats sont regroupés dans le tableau N° 9

% attendu	Poids en mg pour doser Br^-	ml $AgNO_3$ N/10	Poids en mg pour doser les cycles libres	ml $HClO_4$ N/10	y %	z %	x %
50	47,30	1,38	31,70	0,94	50,34	34,70	14,96

TABEAU 9

Résultats obtenus lors de la modification de la $P4VPH^+Br^-$ par l'acide acrylique

2.5.2. Résultats qualitatifs RMN 1H I.R.

Spectrophotométrie I.R.

Le spectre d'absorption infra rouge du polymère modifié par l'acide acrylique est reporté sur la figure 10. et l'identification des bandes dans le tableau 10.

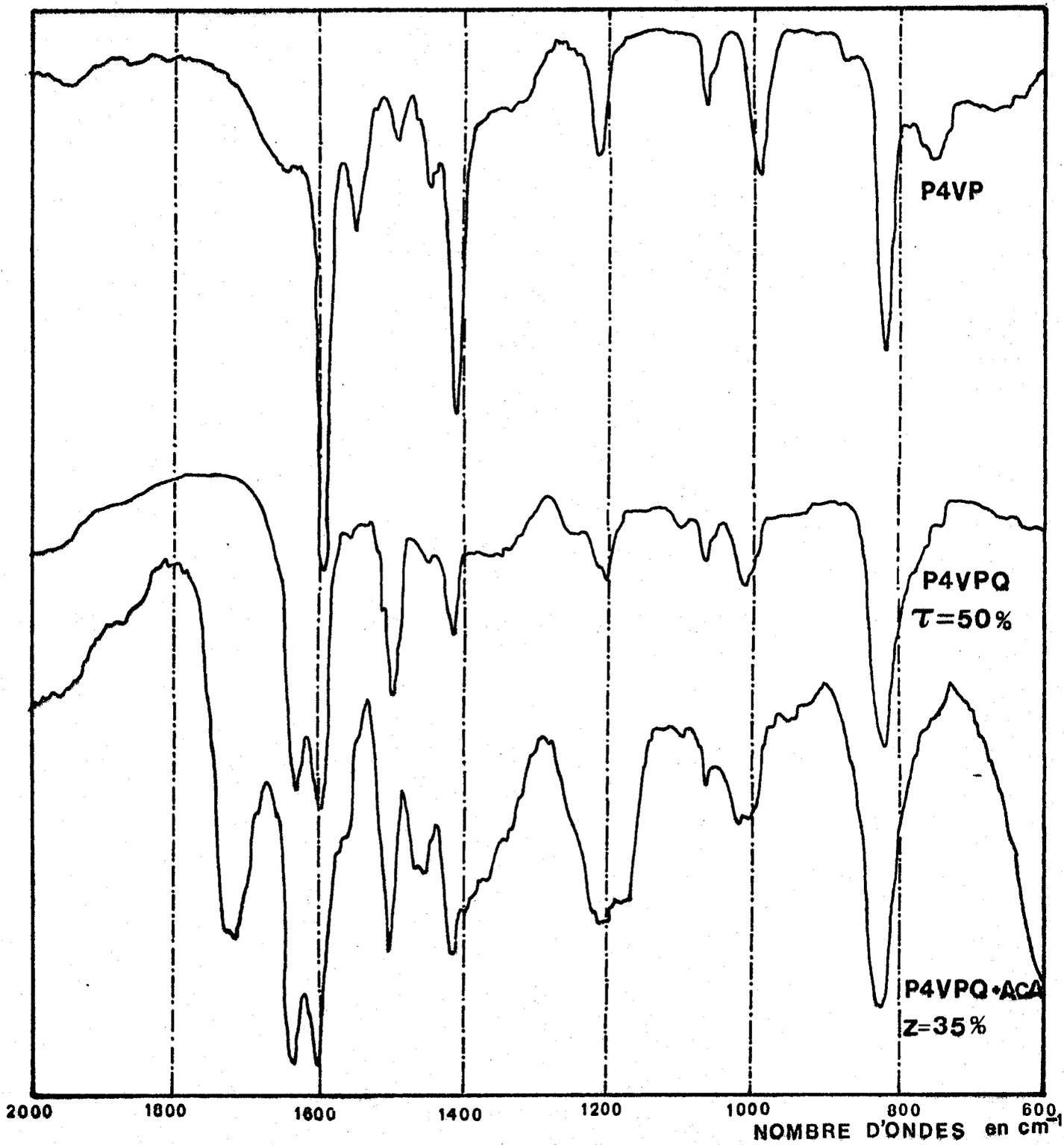


Figure 10

Spectre IR de la P4VP et de la $[P4VPH^+, 50Br^-]$ et du composé obtenu après fixation de l'acide acrylique



Théorique	Constaté	Attribution
1700 - 1725	1710 (f)	$>C = O$ de l'acide
1640	1640 (f)	cycle pyridinium
1605	1600 (f)	cycle pyridine $-C=C-$
1500	1500 (f)	cycle quaternisé
1450	1460 (m)	cycle pyridinique
1415	1410 (f)	cycle pyridinique
1200	1170 - 1210 (f)	$>C = O$
1000	1000 (m)	cycle pyridinique
825	825 (f)	- CH- vibration de déformation

TABLEAU 10

Identification des bandes du spectre I.R.

La comparaison des spectres obtenus par le polymère modifié avec celui de la P4VP nous montre l'apparition des bandes suivantes :

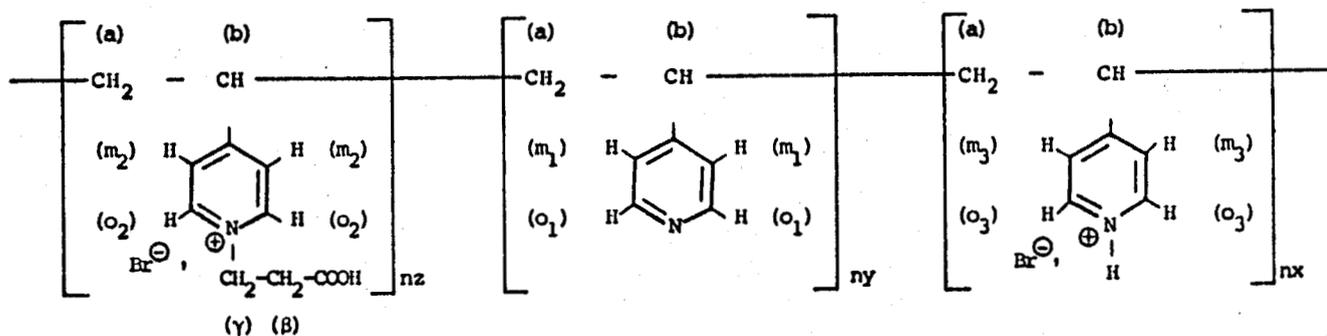
- 1710 cm^{-1} et 1170 cm^{-1} relatives à la fonction $>C = O$ de l'acide
- 1640 cm^{-1} relative aux fonctions $\geq N^+ - C$ et $\geq N^+ - H$



RMN ^1H

L'étude a été faite en solution dans l'eau deutérée (D_2O) avec le dioxanne comme référence. Le spectre est reporté sur la figure 11.

Identification des protons :



On observe les massifs suivants :

- deux massifs de résonance à 3,53 et 4,7 ppm attribués aux protons méta et ortho respectivement, mais nous ne constatons pas de séparation nette entre les pics dus aux protons o₁, o₂ et o₃ d'une part et les pics dus aux protons m₁, m₂ et m₃ d'autre part
- un massif de résonance à - 1,93 ppm attribués aux protons a, b
- deux massifs situés vers - 0,93 et 2,3 ppm attribués aux protons β et γ respectivement.

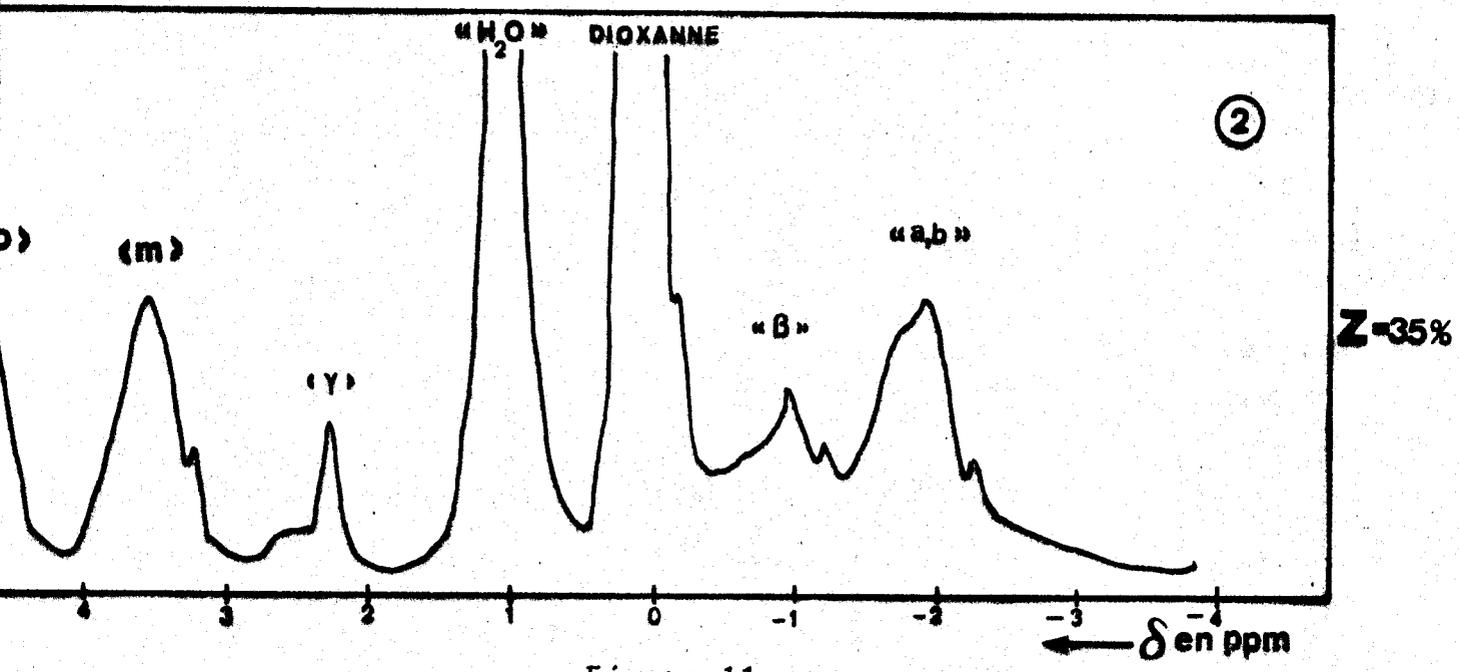


Figure 11
Spectre RMN ^1H à 60 MHz de la P4VP quaternisée
et greffée avec l'acide acrylique dans D_2O

Il faut noter le déplacement des pics de résonance des protons aromatiques et des protons aliphatiques avec le taux de quaternisation et le taux de greffage.

2.6. - ACTION DE L'ACRYLATE DE METHYLE

2.6.1. Résultats quantitatifs

Nous avons effectué la modification sur un seul polymère.

Les résultats sont regroupés dans le tableau N° 11.

% attendu	Poids en mg pour doser Br ⁻	ml AgNO ₃ N/10	Poids en mg pour doser les cycles libres	ml HClO ₄ N/10	y %	z %	x %
50	90,40	2,34	30	0,98	55,80	34,47	9,73

TABLEAU 11

Résultats obtenus lors de la modification de la P4VPH⁺Br⁻ par l'acrylate de méthyle

2.6.2. Résultats qualitatifs (RMN ¹H, I.R.)

Spectrophotométrie I.R.

Le spectre d'absorption infra rouge de polymère modifié par l'acrylate de méthyle est reporté sur la figure 12.

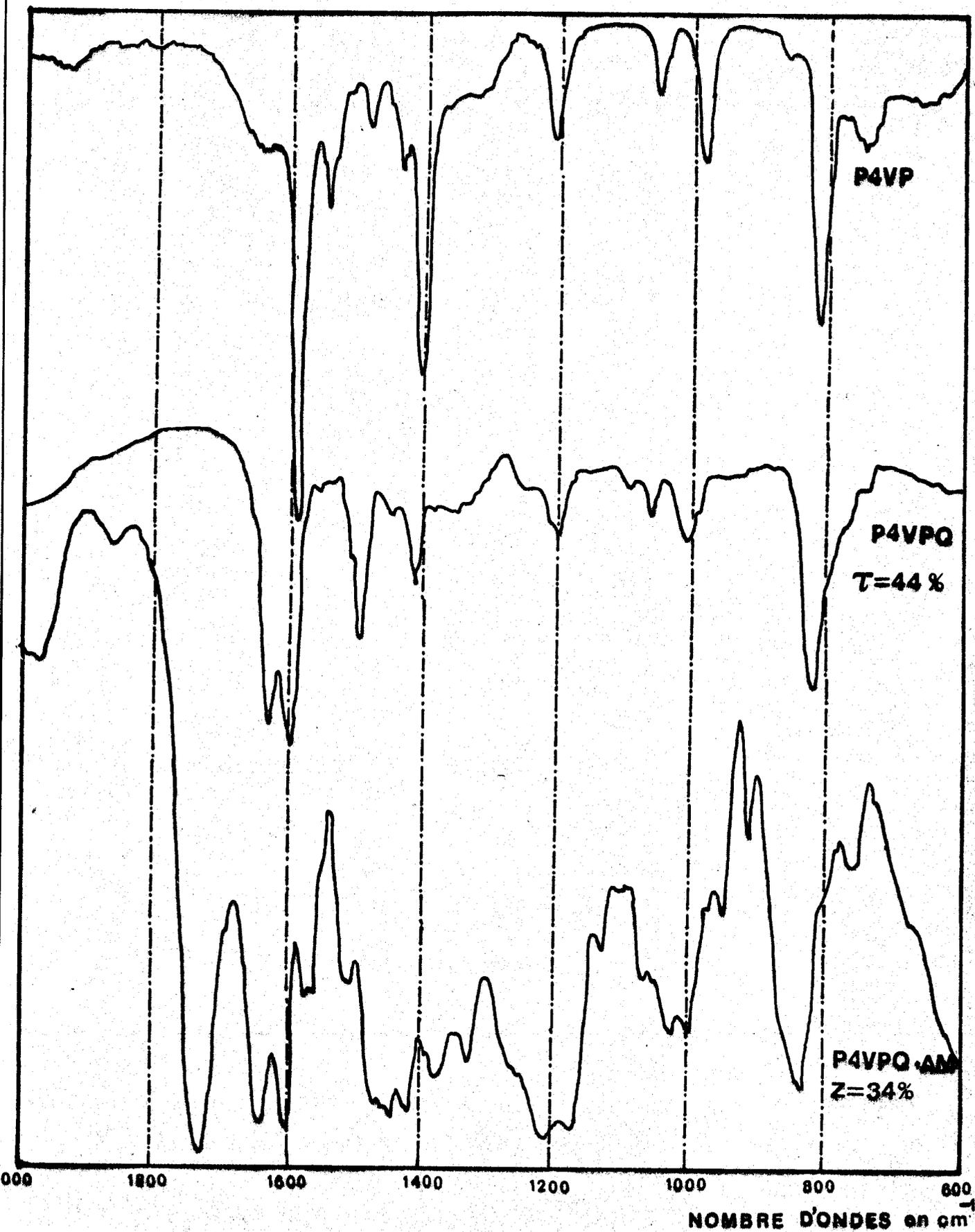


Figure 12

Spectre IR de la P4VP et de la $[P4VPH^+, 44Br^-]$ et du composé obtenu après fixation de l'acrylate de méthyle



L'identification des bandes du spectre I.R. est donnée dans le tableau 12.

Théorique	Constaté	Attribution
1700 - 1725	1725 (f)	$\text{>C} = \text{O}$ de l'ester
1640	1640 (f)	cycle pyridinium
1605	1600 (f)	cycle pyridinique
1500	1510 (m)	cycle quaternisé
1450	1440 (m)	cycle pyridinique
1415	1415 (m)	cycle pyridinique
1200	1170 (f)	$\text{>C} = \text{O}$
1000	1020 (m)	cycle pyridinique
825	835 (f)	- CH - vibration de déformation

TABLEAU 12

Identification des bandes du spectre I.R.

Le spectre de spectrophotométrie I.R. est très semblable à celui du polymère modifié par l'acide acrylique.

Nous observons également l'apparition des bandes suivantes :

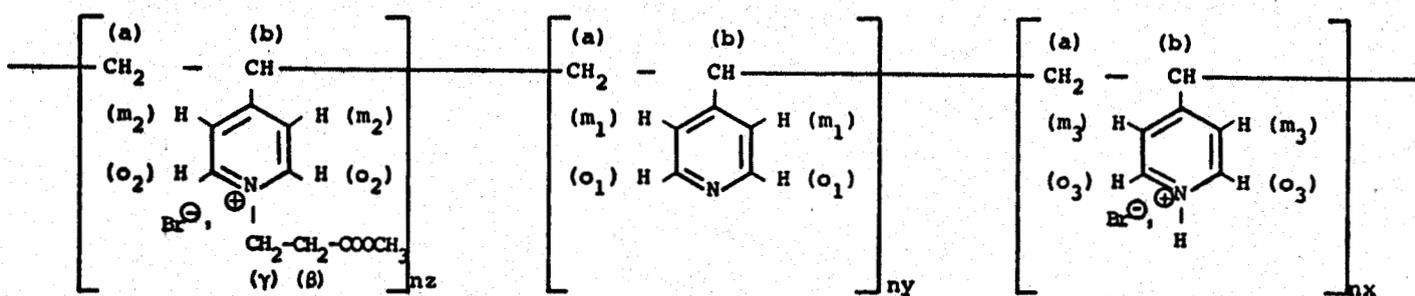
- 1725 cm^{-1} et 1170 cm^{-1} attribuées à la fonction $\text{>C} = \text{O}$ de l'ester
- 1640 cm^{-1} attribuée aux fonctions $\text{>N}^+ - \text{C}$ et $\text{>N}^+ - \text{H}$

RMN ¹H

L'étude a été faite en solution dans l'eau deutérée (D₂O) le dioxanne servant de référence.

Le spectre est reporté sur la figure 13.

Identification des protons :



Nous observons les massifs suivants :

- les protons du cycle pyridinique présentent deux massifs de résonance à 3,9 et 3,46 ppm
- les protons β et γ présentent deux massifs situés vers - 1 et 2,6 respectivement
- un massif en - 1,67 attribué aux protons a et b
- un massif de résonance à - 0,33ppm attribué aux protons - OCH₃

Comme dans les cas précédents nous ne constatons pas de séparation bien nette entre les pics dus aux protons o₁, o₂ et o₃ d'une part et les pics dus aux protons m₁, m₂ et m₃ d'autre part.

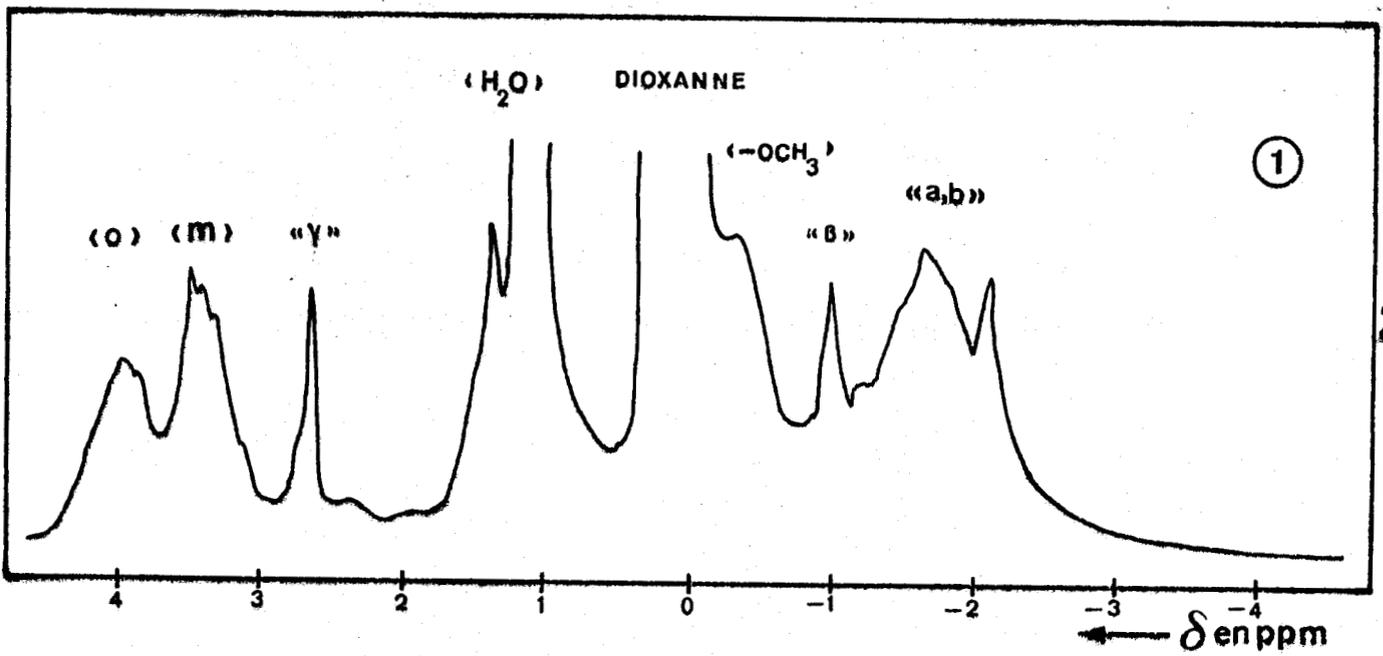


Figure 13
Spectre RMN ¹H à 60 MHz de la P4VP quaternisée
et greffée avec l'acrylate de méthyle dans D₂O

L'ensemble des résultats obtenus lors des analyses quantitative et qualitative montre que nous avons bien fixation du dérivé éthylénique sur le polymère.

2.7. - ACTION DE L'ACRYLONITRILE

La réaction d'addition de l'acrylonitrile sur la P4VPH⁺ a été effectuée dans les mêmes conditions que celles définies précédemment en milieu MeOH et DMSO pendant des temps compris entre 10 et 80 heures et à la température de 70°C. Lors de l'analyse chimique des polymères précipités nous avons obtenu $z = 0$ pour l'ensemble des échantillons, nous en déduisons que, dans ces conditions, l'acrylonitrile ne réagit pas avec la P4VP quaternisée par HBr.

2.8. - CONCLUSION

Certains dérivés éthyléniques électrophiles s'additionnent sur la poly 4 vinyl pyridine quaternisée par HBr. Cette étude nous a permis de montrer que l'action de la vinyl méthyl cétone et de l'acrylamide sur la P4VPQ par HBr pouvait être faite dans des conditions satisfaisantes. Par contre l'acide acrylique et l'acrylate de méthyle s'additionnent difficilement et l'acrylonitrile ne s'additionne pas du tout.



3 - ETUDE DE L'ACTION DE LA VMC SUR DIFFERENTS POLYMERES

PORTANT DES FONCTIONS AMINES TERTIAIRES

3.1. - CAS DES COPOLYMERES 4VP/ST

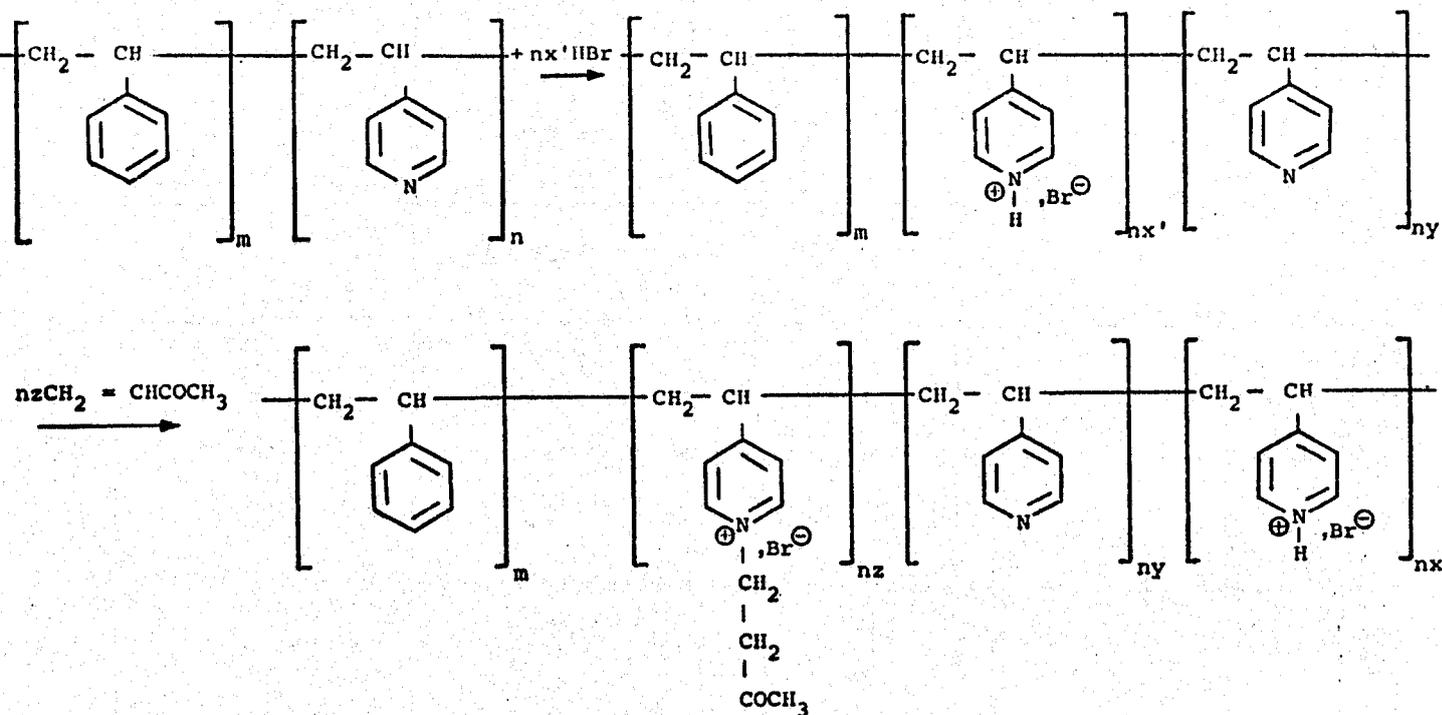
3.1.1. Mode opératoire

L'étude a porté sur les copolymères vinyl 4 pyridine/ styrène à 29,98 %, 53,84 % et 62,25 % en 4VP.

On solubilise 10^{-2} mole de COP(4VP-ST) dans 30 cm^3 de méthanol, on ajoute à la solution l'acide bromhydrique et ensuite on additionne la VMC en quantité stoechiométrique. La réaction est conduite à la température de 60°C sous agitation durant 2 heures. Le produit est précipité dans l'éther éthylique ou l'acétate d'éthyle et séché sous vide à 40°C .

Dans le cas de COP(4VP-ST) à 29,98 % en 4VP nous avons utilisé le mélange 1:1 dioxanne/méthanol comme solvant.

Le schéma réactionnel est le suivant :



3.1.2. Caractérisation par voie chimique

Les dosages des ions Br^- ont été faits par potentiométrie avec AgNO_3 N/10.

Les dosages des hétérocycles pyridiniques ont été faits par conductimétrie avec HClO_4 N/10.

Les prises d'essai de l'ordre de 20 à 100 mg du polymère sont dissoutes dans un mélange de solvant de 100 cm^3 contenant 20 cm^3 d'acide acétique, 70 cm^3 d'acétonitrile R.P. et 10 cm^3 d'eau distillée.

Les résultats sont regroupés dans le tableau N° 13.

COP (4VP-ST)	à 29,98 % en 4VP	à 53,84 % en 4VP	à 62,25 % en 4VP
Poids en mg pour doser Br^-	87,80	62,30	69
ml AgNO_3 N/10	1,20	1,23	1,52
Poids en mg pour dosier les cycles libres	71	52,50	64
ml HClO_4 N/10	0,44	0,70	1
y %	9,38	21,70	25,80
z %	12,80	24,76	27,75
x %	7,80	7,38	8,70

TABLEAU 13

Résultats obtenus lors de la modification
de la $\text{COP}(4\text{VP}^+\text{Br}^-\text{-ST})$ par la VMC

3.1.3. Caractérisation spectrophotométrique

Spectrophotométrie I.R.

Les spectres d'absorption infra rouge des copolymères modifiés par la VMC sont reportés sur les figures 14, 15 et 16. L'identification des bandes est donnée dans le tableau N° 14.

Constaté	Attribution
1960 - 1740	cycle benzénique
1720	$\text{>C} = \text{O}$ (cétone)
1640	cycle pyridinique quaternisé
1600	cycles pyridinique et benzénique
1560	cycle benzénique
1400 - 1500	- CH_2
1080	- C - C - chaîne
1000 - 1030	cycles pyridinique et benzénique
825	- CH déformation (4VP)
600 - 800	- CH déformation (ps)

TABLEAU 14

Identification des bandes du spectre I.R.

des COP(4VP-ST) modifiés par la VMC

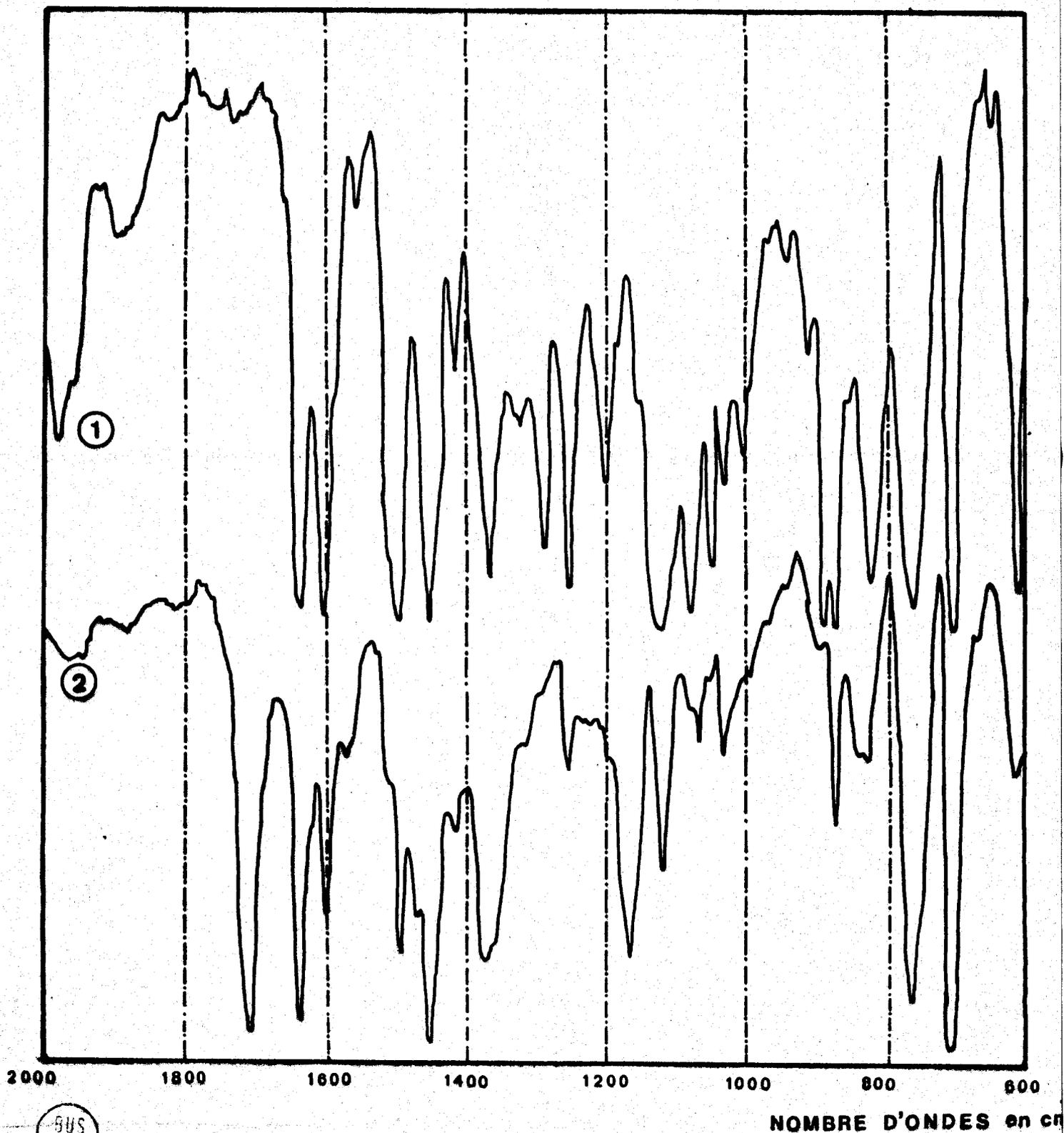


Figure 14

Spectre IR de la $[4VP\text{H}^+, 20\text{Br}^-/\text{ST}]$ à 29,98 % en 4VP courbe (1)
et du composé obtenu après fixation de la VMC courbe (2)

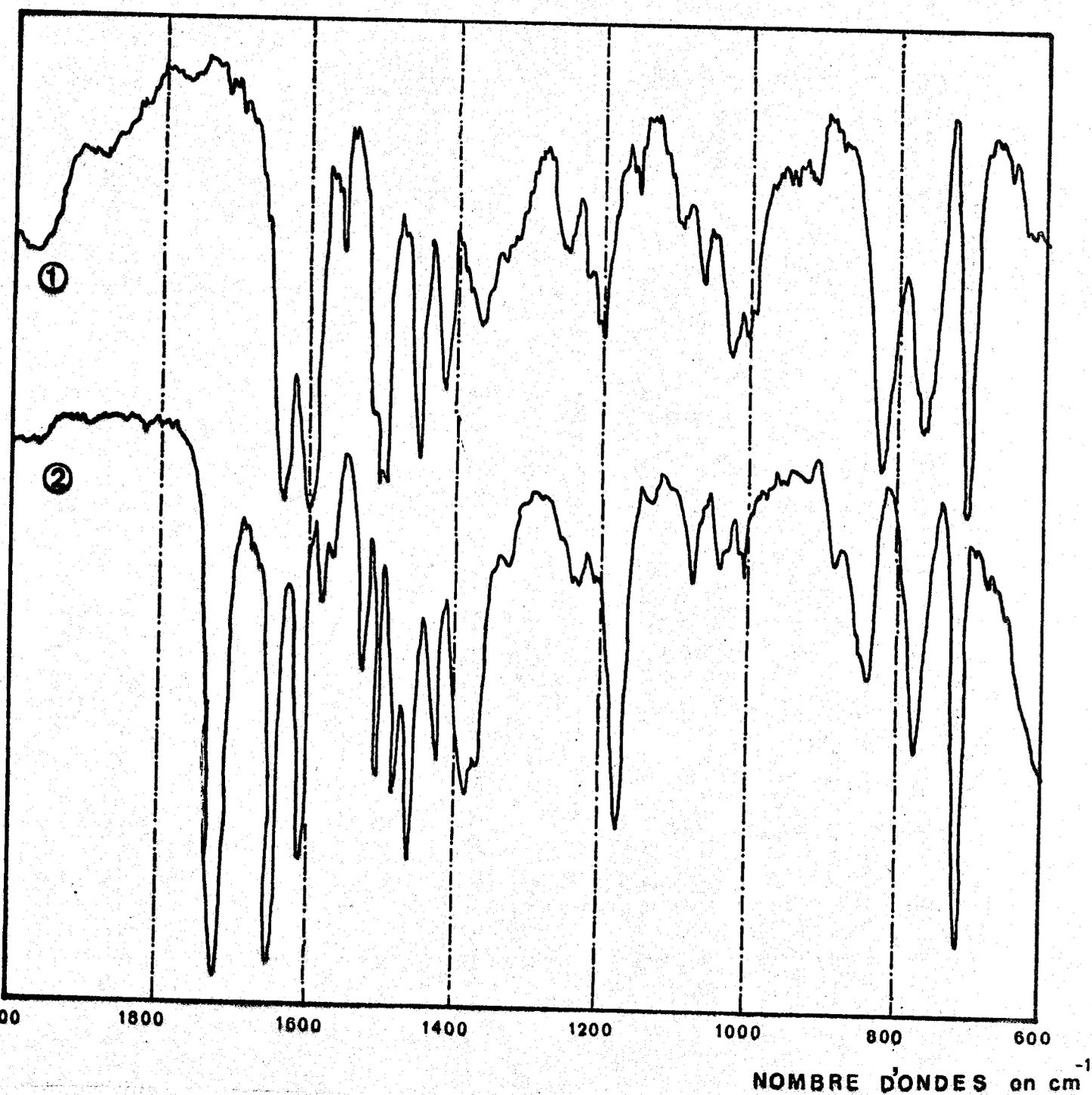


Figure 15
Spectre IR de la $[4VP^+, 32Br^-/ST]$ à 53,87 % en 4VP courbe (1) et
du composé obtenu après fixation de la VMC courbe (2)

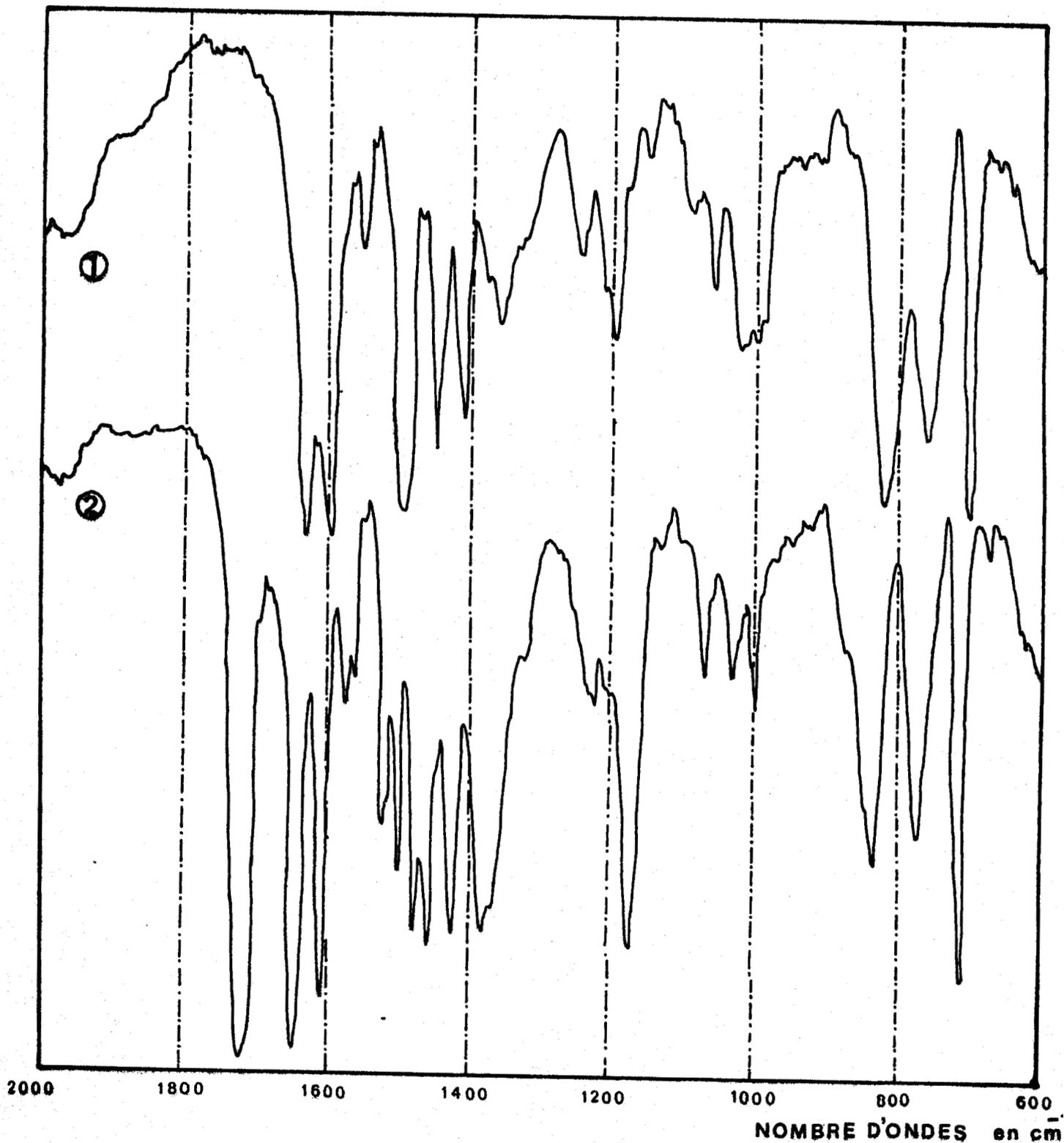


Figure 16

Spectre IR de la $[4VP^+, 36Br^-/ST]$ à 62,25 % en 4VP courbe (1)
et du composé obtenu après fixation de la VMC courbe (2)

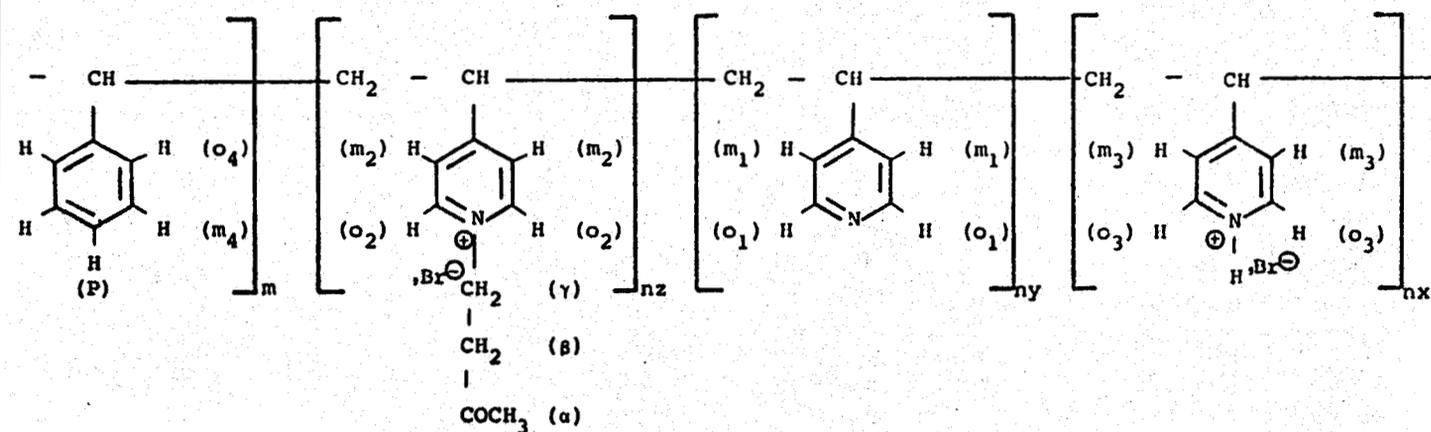
La comparaison des spectres obtenus pour les copolymères modifiés avec celui de la COP(4VP-ST)Q par l'acide bromhydrique nous montre l'apparition de la bande à 1710 cm^{-1} due à la fonction $>\text{C} = \text{O}$ (cétone).

La quaternisation du cycle pyridinique par l'acide bromhydrique nous montre l'apparition d'un pic à 1640 cm^{-1} dû au cycle quaternisé (Figures 14, 15 et 16. COP(4VP-ST)Q Cas 1).

RMN ^1H .

La caractérisation est faite en solution dans le méthanol deutéré avec le TMS comme référence. Les spectres sont reportés sur les figures 17, 18 et 19.

Identification des protons :



Les protons aromatiques présentent trois massifs de résonance : ortho, méta et para, mais nous ne constatons pas de séparation bien nette entre les pics dus aux protons m_1, m_2, m_3, m_4 d'une part et o_1, o_2, o_3 et o_4 d'autre part.

Il faut noter (Tableau N° 15) un déplacement des pics de résonance des protons aromatiques et des protons aliphatiques avec le taux de quaternisation et de greffage.

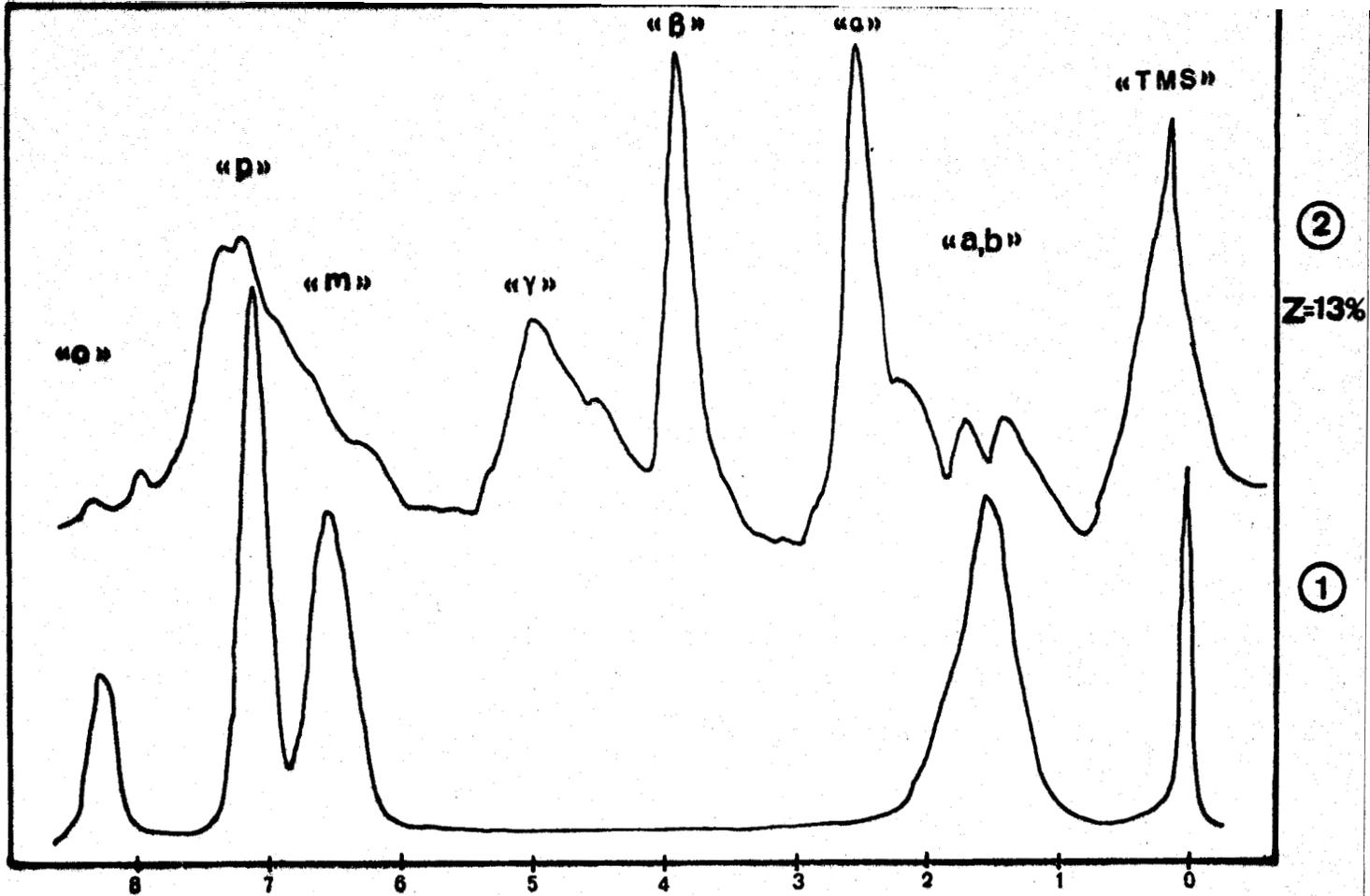


Figure 17

δ en ppm

Spectre RMN ^1H à 60 MHz du COP(4VP/ST) à 29,98 % en 4VP courbe (1)
 et du composé obtenu après fixation de la VMC dans CD_3OD courbe (2)

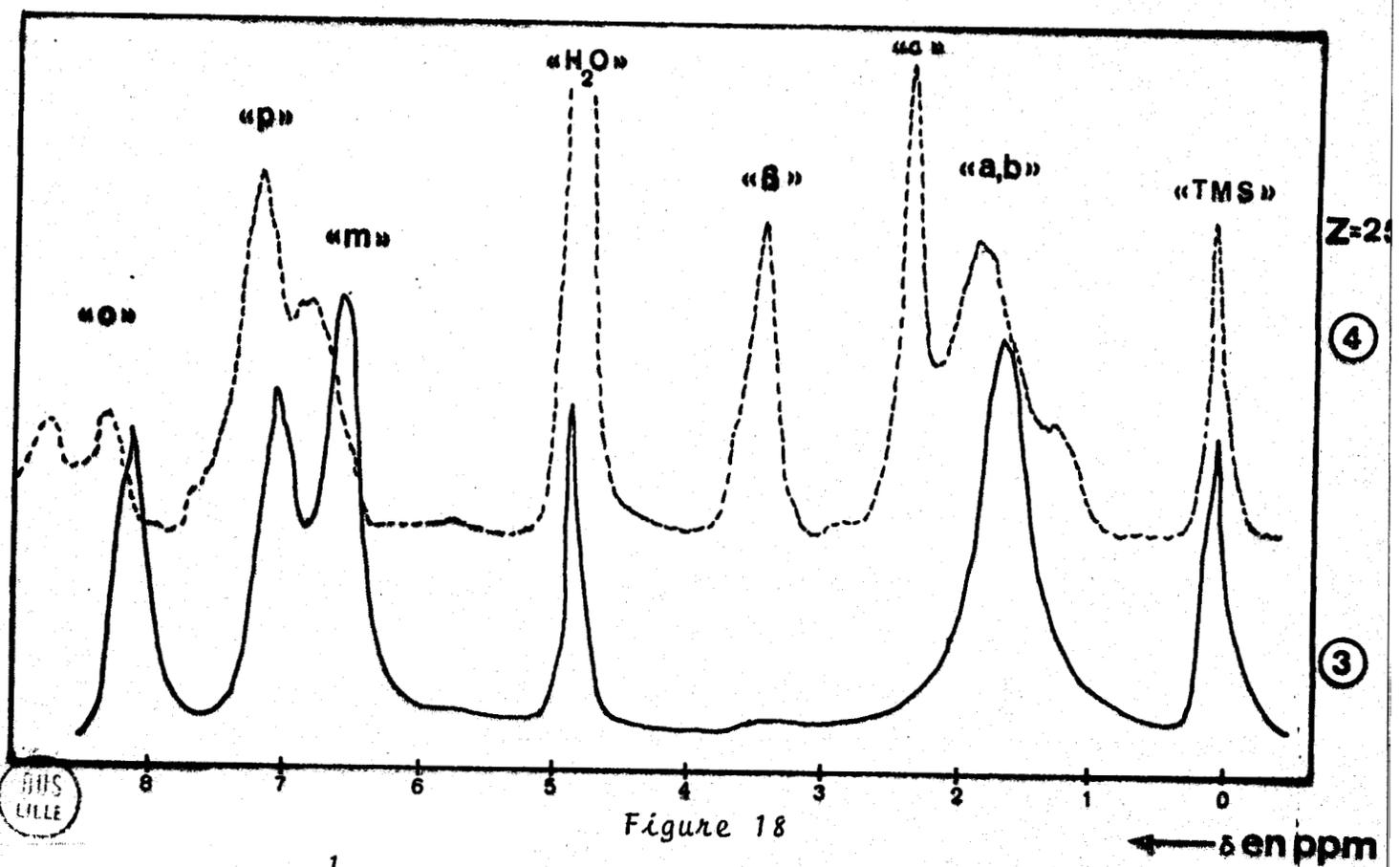


Figure 18

δ en ppm

Spectre RMN ^1H à 60 MHz du COP(4VP/ST) à 53,84 % en 4VP courbe (3)
 et du composé obtenu après fixation de la VMC dans CD_2OD courbe (4)

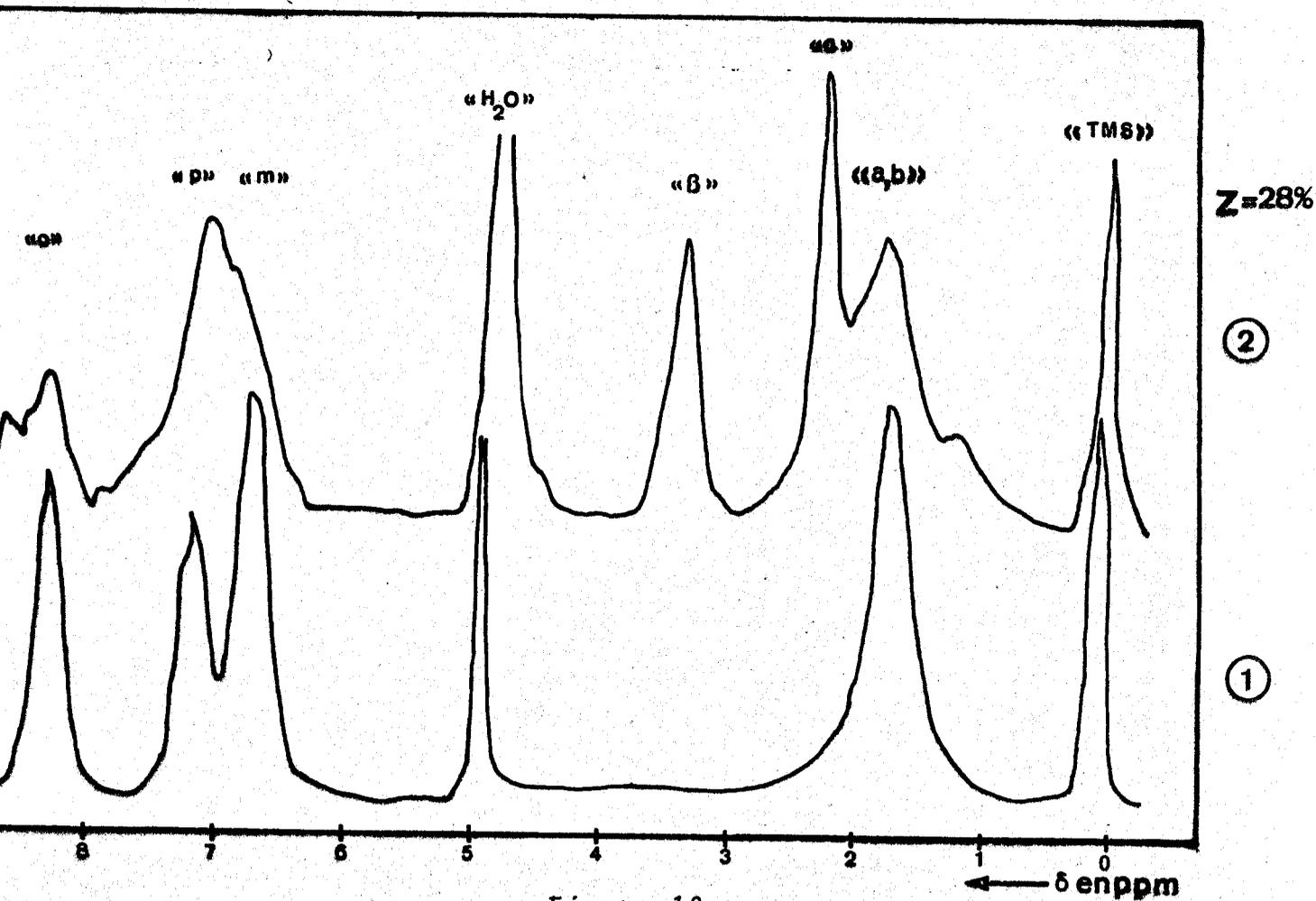


Figure 19

Spectre RMN ^1H à 60 MHz du COP(4VP/ST) à 62,25 % en 4VP courbe (1)
 et du copolymère modifié par la VMC dans DC_3OD courbe (2)

Protons en ppm	m	o	p	a,b	α	β	γ
COP(4VP-ST) à 62,25 % en 4VP	6,7	8,33	7,16	1,70	/	/	/
COP(4VP-ST) à 53,84 % en 4VP	6,56	8,13	7,06	1,70	/	/	/
COP(4VP-ST) à 29,98 % en 4VP	6,53	8,26	7,10	1,53	/	/	/
COP(4VP-ST) à 62,25 % en 4VP avec z = 27,75	6,90	8,30	7,06	1,76	2,26	3,36	*
COP(4VP-ST) à 53,84 % en 4VP avec z = 24,76	6,73	8,30	7,13	1,83	2,3	3,36	*
COP(4VP-ST) à 29,98 % en 4VP avec z = 12,80	6,50	8,22	7,10	1,53	2,53	3,94	5

/ Proton inexistant

* Résonance masquée

TABLEAU 15

*Identification des massifs de résonance
pour copolymères et copolymères modifiés.*

L'ensemble des résultats obtenus lors des caractérisations par voie chimique et par voie spectrophotométrique montre que le dérivé éthylénique est bien fixé sur les copolymères.

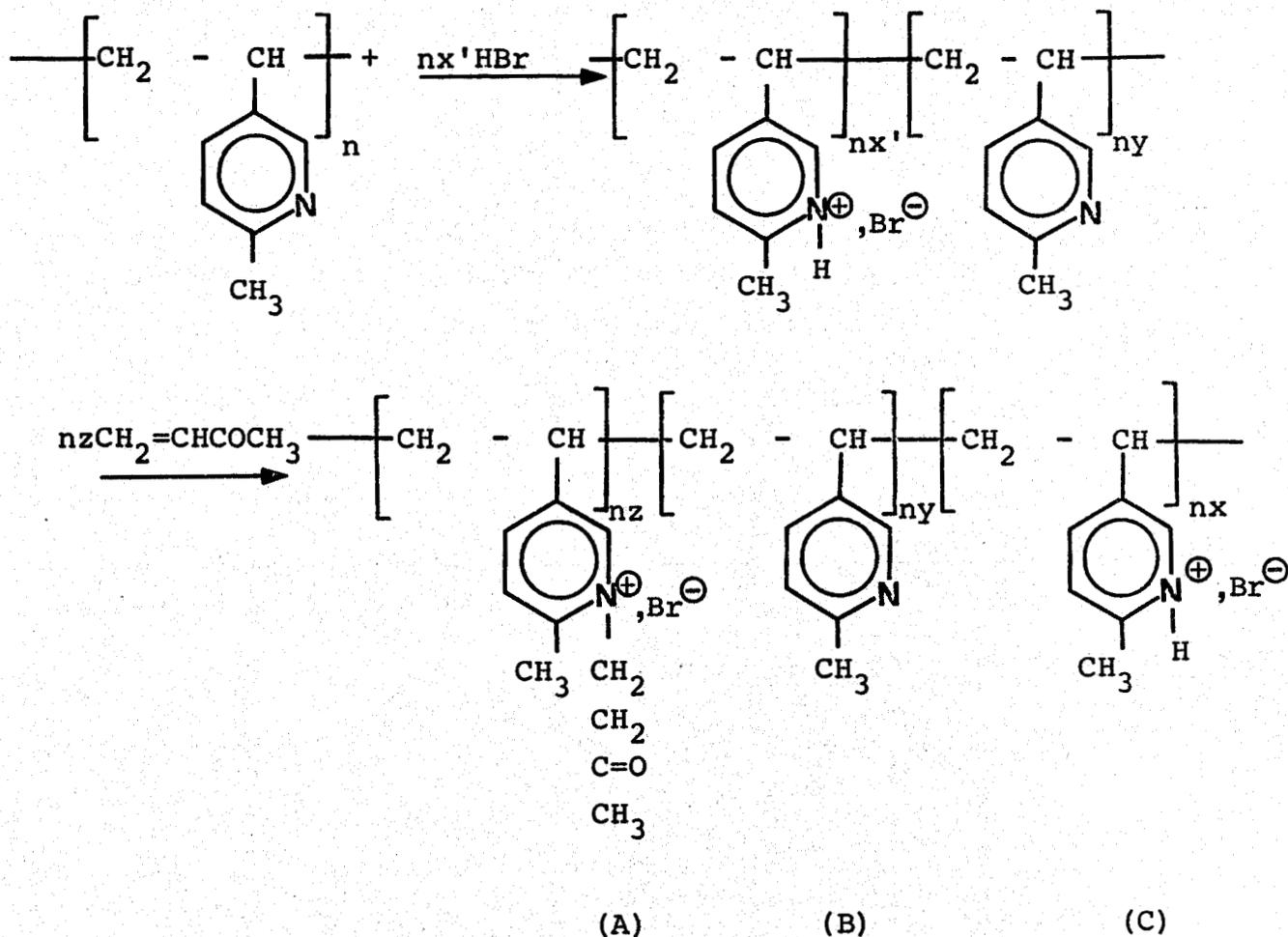
3.2. - CAS DE LA P2M5VP

3.2.1. Mode opératoire

La quaternisation initiale de la P2M5VP a été faite par action de l'acide bromhydrique sur la P2M5VP en milieu méthanolique.

A partir de 10^{-2} mole de P2M5VP dans 40 cm^3 de méthanol, on ajoute à la solution l'acide bromhydrique dans le méthanol puis on additionne la VMC en quantité stoechiométrique. La réaction est conduite sous azote à la température de 70°C sous agitation pendant quatre heures. Le produit de la réaction est ensuite précipité dans l'éther éthylique ou l'acétate d'éthyle et séché sous vide à 40°C .

Le schéma réactionnel est le suivant :



3.2.2. Caractérisation par voie chimique

Nous avons effectué la modification sur un seul polymère. Les résultats sont regroupés dans le tableau N° 16.

% attendu	Poids en mg pour doser Br ⁻	ml AgNO ₃ N/10 ³	Poids en mg pour doser les cycles libres	ml HClO ₄ N/10	y %	z %	x %
50	40,50	1,24	100	2,25	42,85	32,16	24,99

TABLEAU 16

Résultats obtenus lors de la modification de la P2M5VPH⁺Br⁻ par la VMC

3.2.3. Caractérisation spectrophotométrique

Spectrophotométrie I.R.

Le spectre d'absorption infra rouge du polymère modifié par la VMC est reporté sur la figure 20. L'identification des bandes est donnée dans le tableau n° 17.

Constaté	Attribution
1710 (f)	>C = O (cétone)
1640 (f)	cycle pyridinique quaternisé ($\text{>N}^+ - \text{C}$ et $\text{>N}^+ - \text{H}$)
1610 (f)	cycle pyridinique $\text{>N} -$ et $\text{>N}^+ - \text{H}$
1400 - 1500 (f)	cycle pyridinique ($\text{>N} -$, $\text{>N}^+ - \text{H}$ et $\text{>N}^+ - \text{C}$)
1300 (m)	- CH -
1040 (f)	cycle pyridinique
850 (f)	- CH - déformation

TABLEAU 17

Identification des bandes du spectre IR de la P2M5VP modifiée par la VMC

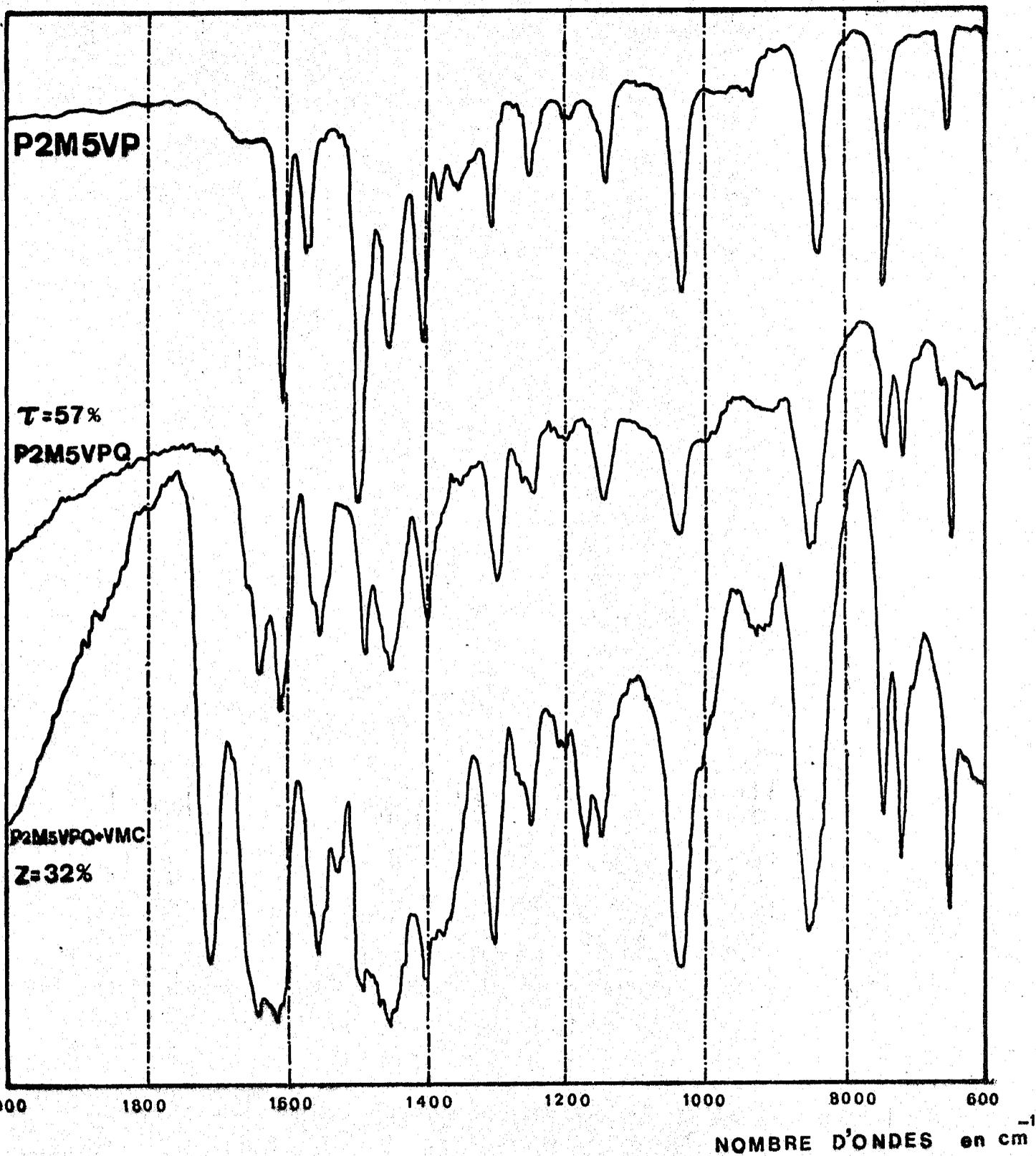


Figure 20

Spectre IR de la P2M5VP et de la $[P2M5VP^+, 57 Br^-]$ et du composé obtenu après fixation de la VMC



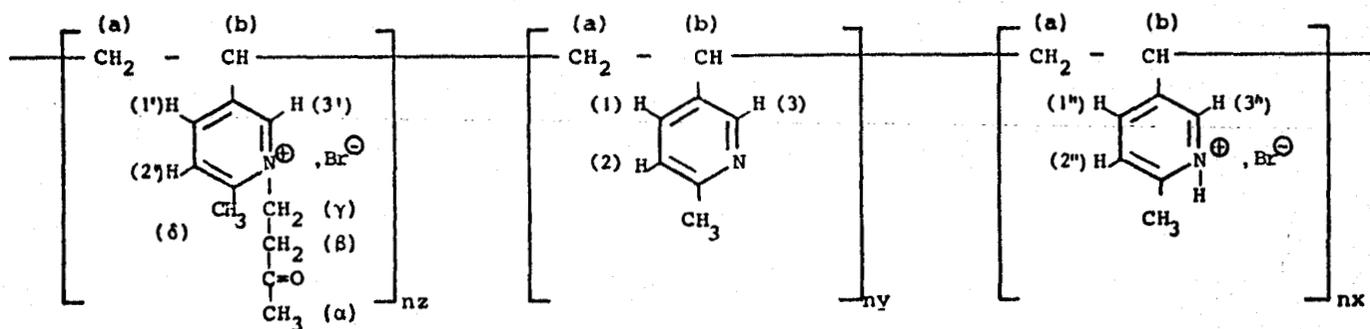
La comparaison du spectre obtenu pour le polymère modifié avec celui de la P4VP et de la P4VPQ par l'acide bromhydrique nous montre l'apparition des bandes suivantes :

- 1710 cm^{-1} relative à la fonction $>\text{C} = \text{O}$ fixée au polymère
- 1640 cm^{-1} relative aux fonctions $\equiv\text{N}^+ - \text{H}$ et $\equiv\text{N}^+ - \text{C}$

RMN ^1H

L'étude est faite en solution dans le méthanol deutéré avec le TMS comme référence. Le spectre est reporté sur la figure 21.

Identification des protons :



Les protons aromatiques présentent deux massifs de résonance mais nous ne constatons pas de séparation bien nette entre les pics dus aux protons 1, 1', 1'' et 2, 2', 2'' et 3, 3', 3''.

Ils mettent en évidence (Tableau n° 18) un glissement chimique des pics de résonance des protons aromatiques et des protons aliphatiques avec le taux de quaternisation et de greffage.

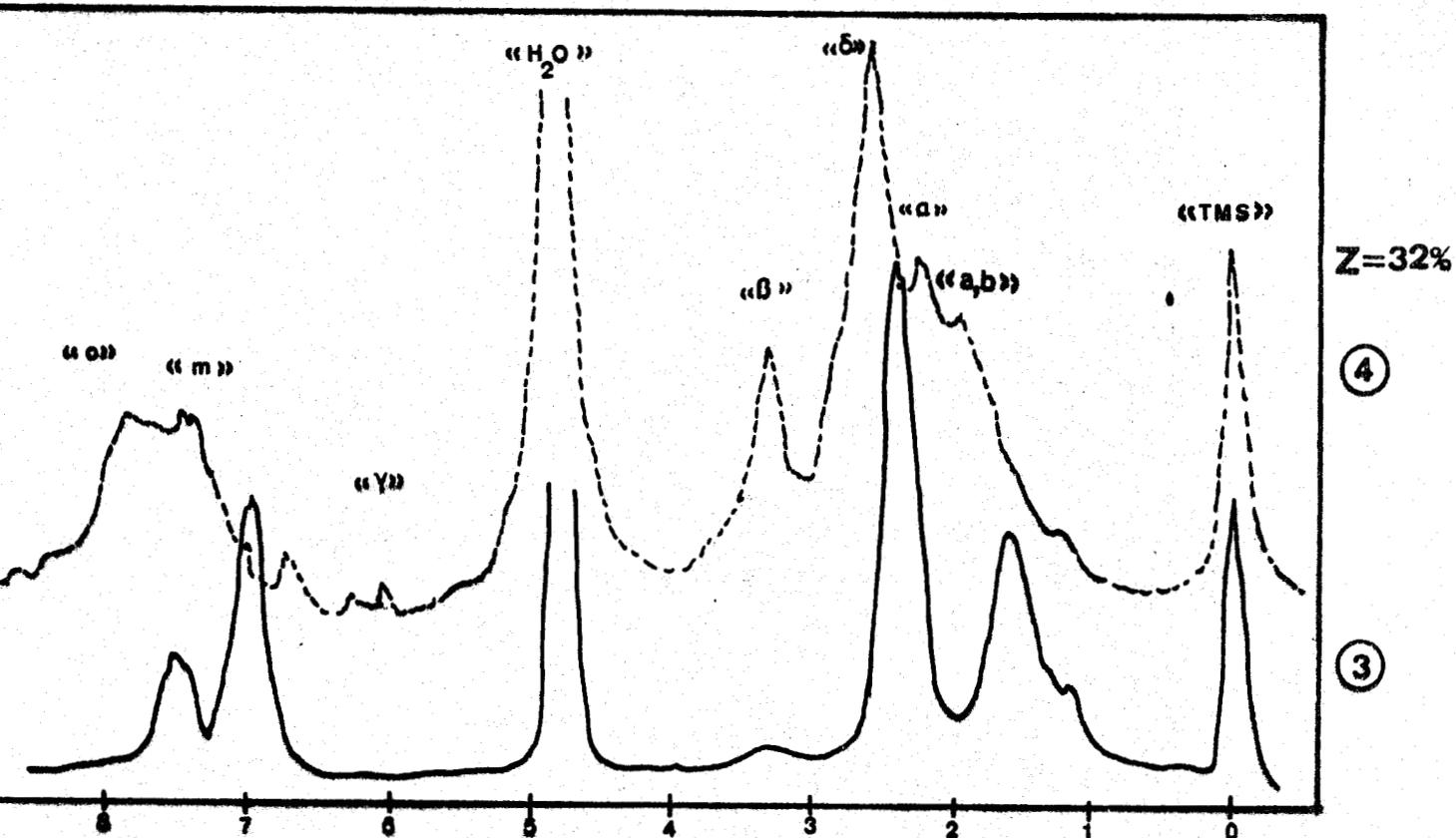


Figure 21

Spectre RMN 1H à 60 MHz de la P2M5VP courbe (3) et du polymère résultant de l'action de la VMC courbe (4) dans CD_3OD

Protons en ppm	Protons aromatiques	a,b	α	β	γ	δ
P2M5VP	6,97, 7,53	1,60	/	/	/	2,43
P2M5VP modifiée avec z = 32	7,40, 7,76	1,90	2,16	3,30	5,13	2,50

/ Proton inexistant

TABLEAU 18

Identification des massifs de résonance pour polymère et polymère modifié avec z = 32

L'ensemble des résultats obtenus lors des analyses quantitative et qualitative montre que nous avons bien fixation du dérivé éthylénique sur le polymère.

3.3. - CAS DU PDMAS

3.3.1. Mode opératoire

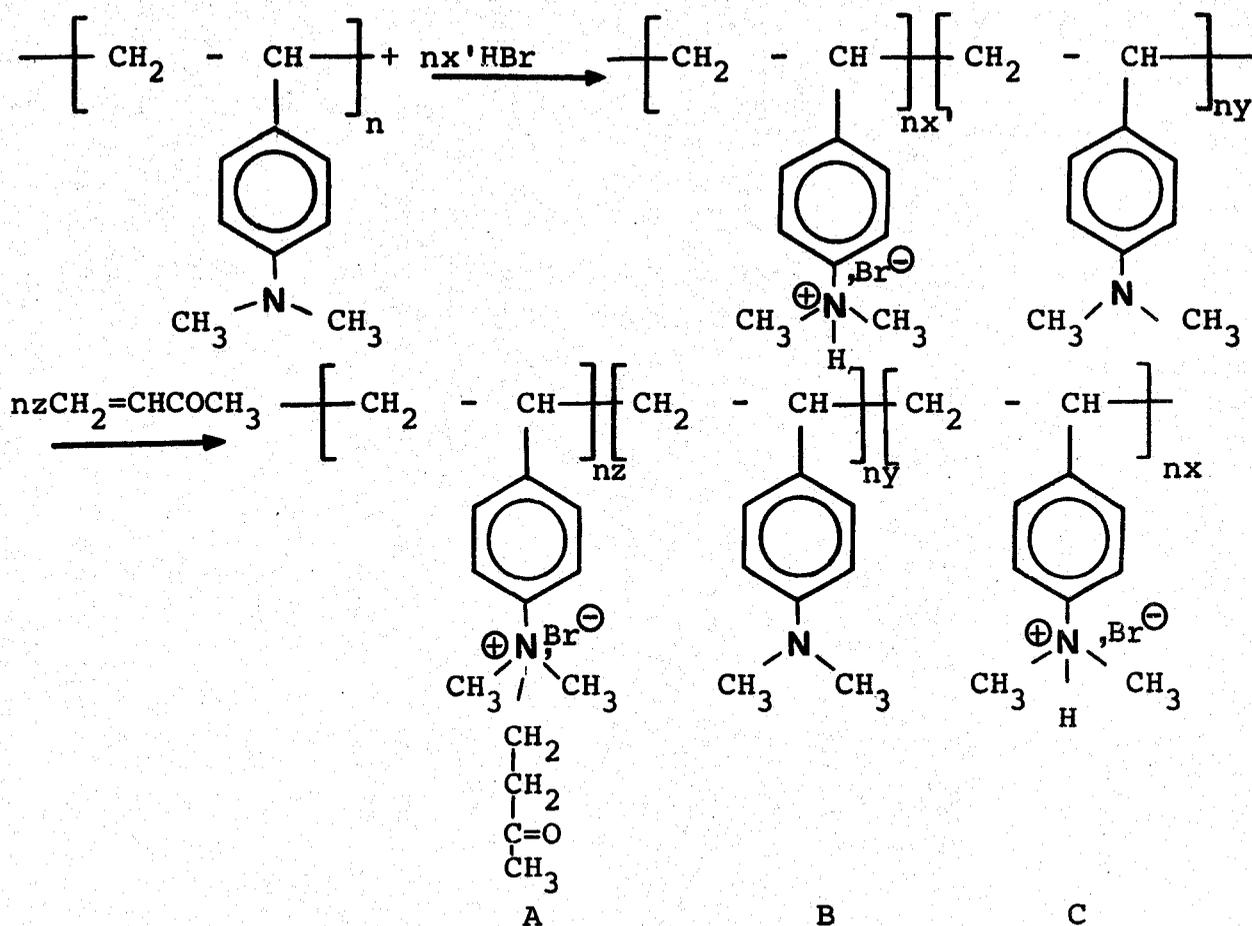
La modification chimique du PDMAS a été faite par action de l'acide bromhydrique sur le PDMAS en milieu tétraméthylène sulfonique (TMSO).

On peut solubiliser le PDMAS dans le chloroforme, le D.M.F., le T.M.S.O.

Nous avons adopté le TMSO comme solvant.

On porte à la température de 70°C sous agitation pendant deux heures, nous avons utilisé l'acétate d'éthyle comme précipitant.

Le schéma réactionnel :



3.3.2. Caractérisation par voie chimique

L'étude a été faite sur un seul polymère. Les résultats sont regroupés dans le tableau N° 19.

§ attendu	Poids en mg pour doser Br ⁻	ml AgNO ₃ N/10 ³	Poids en mg pour doser les cycles libres	ml HClO ₄ N/10	y %	z %	x %
50	30,70	0,85	100	1,22	30,70	67,50	1,80

TABLEAU 19

Résultats obtenus lors de la modification
du PDMASt H⁺Br⁻ par la VMC



3.3.3. Caractérisation spectrophotométrique

Spectrophotométrie I.R.

Le spectre d'absorption infra rouge du polymère modifié par la VMC est reporté sur la figure 22. L'identification des bandes est donné dans le tableau N° 20

Constaté	Attribution
1730 (f)	$>C = O$ (cétone)
1610 (f)	cycle aminé
1400 - 1510 (f)	cycle aminé
1300 (f)	- CH -
950 - 1000 (m)	cycle aminé
825 (m)	- CH - (déformation)

TABLEAU 20

*Identification des bandes du spectre I.R.
de la PDMS modifié par la VMC*

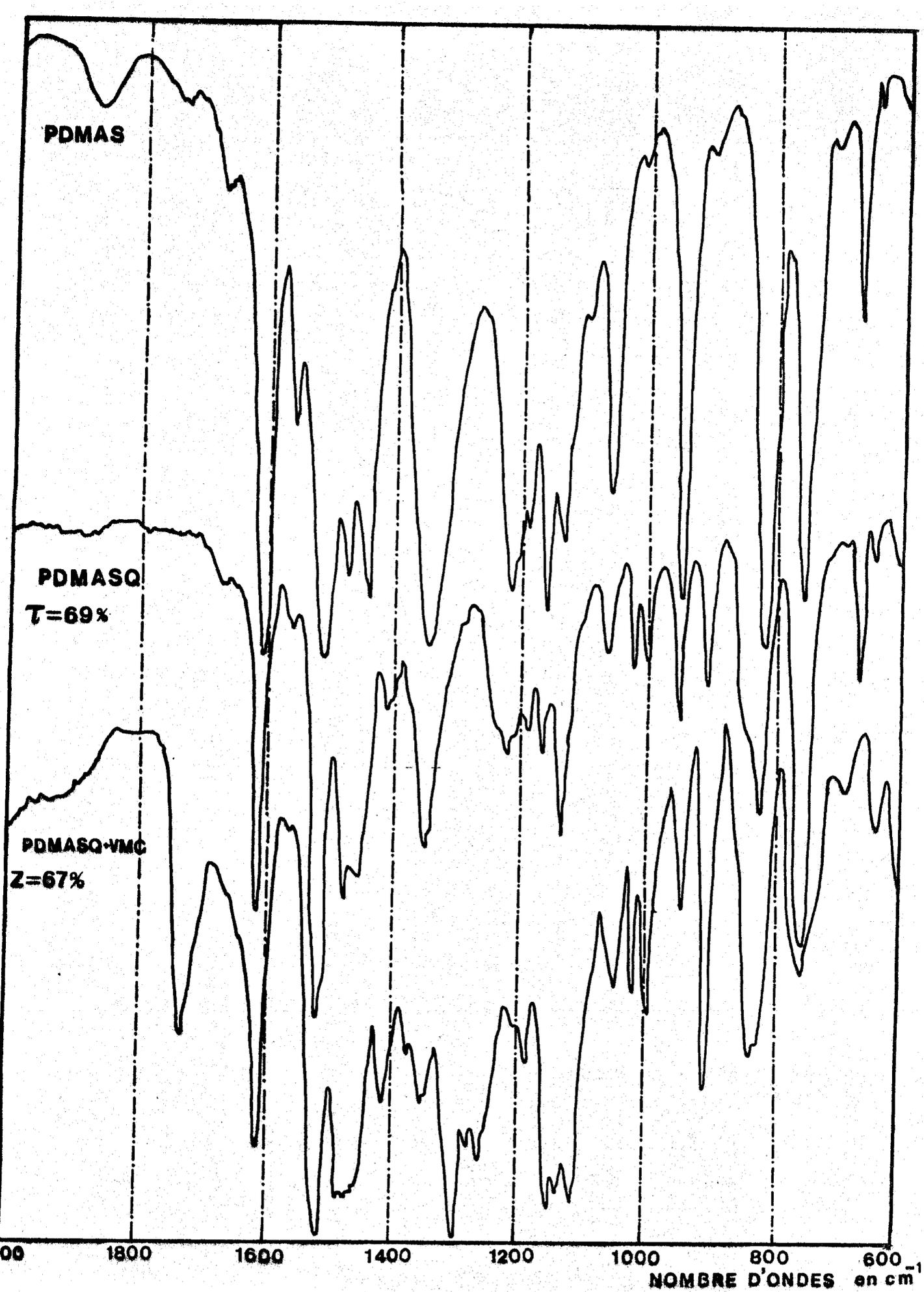


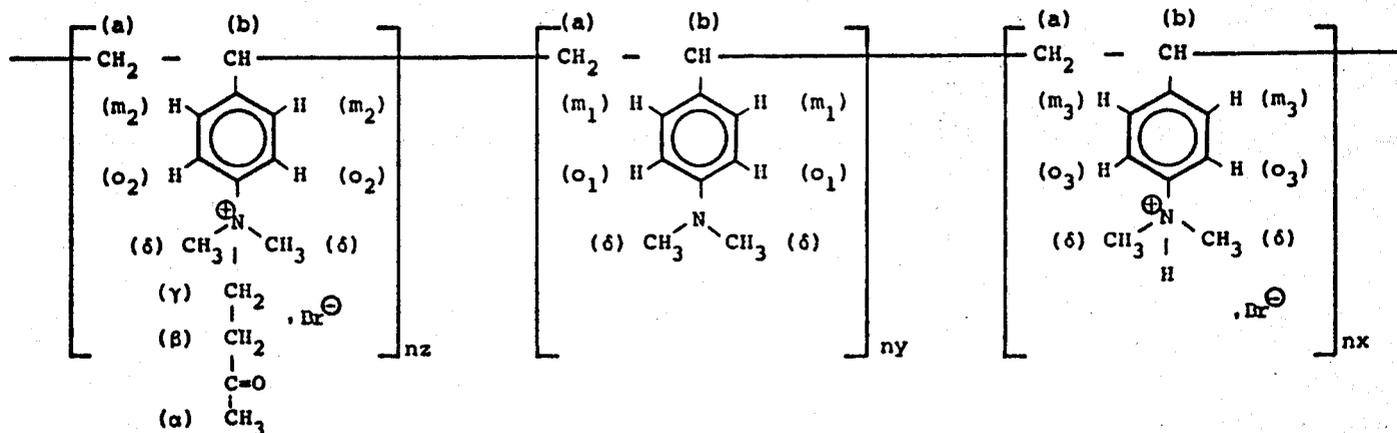
Figure 22

Spectre IR de la PDMAS et de la [PDMASH⁺, 69 Br⁻] et du composé obtenu après fixation de la VMC

RMN ^1H

L'étude a été faite en solution dans le chloroforme deutéré, le TMS servant de référence dans le cas du polymère ; en solution dans l'eau deutérée le dioxanne servant de référence dans le cas du polymère modifié. Le spectre est reporté sur la figure 23.

Identification des protons :



Les protons aromatiques présentent deux massifs de résonance ortho et méta même dans ce cas nous ne constatons pas de séparation nette entre les pics dus aux protons m_1 , m_2 et m_3 d'une part et o_1 , o_2 et o_3 d'autre part.

Il faut signaler que le pic de dioxanne dans le cas du polymère modifié masque le pic des protons δ . L'attribution des différentes bandes est regroupée dans le tableau 21.

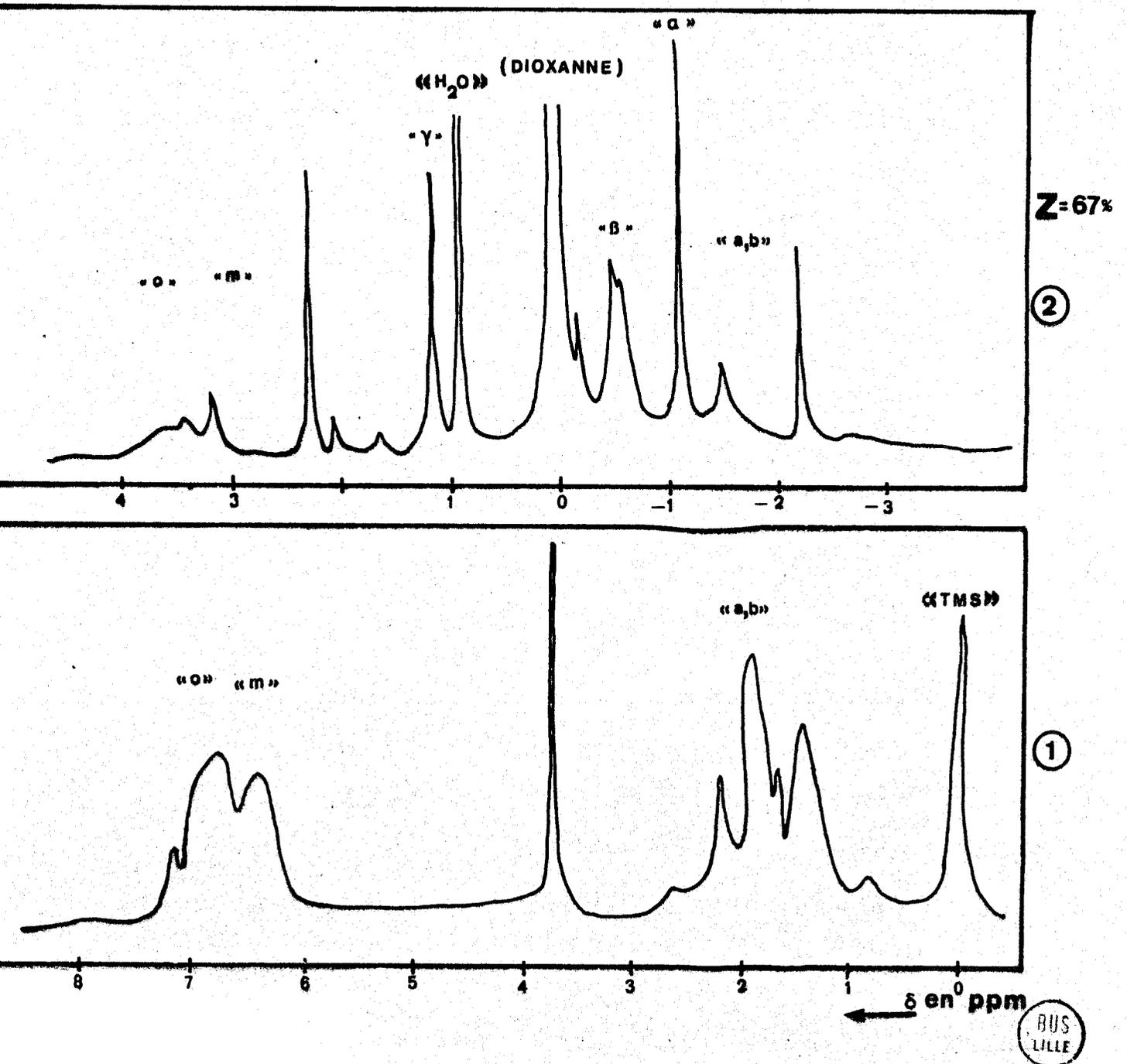


Figure 23

Spectre RMN ^1H à 60 MHz de la PDMS dans CDCl_3 courbe (1) et de la PPDMS quaternisée et greffée avec la VMC dans D_2O courbe (2)

Protons en ppm	$m_1+m_2+m_3$	$o_1+o_2+o_3$	a,b	α	β	γ	δ
PDMAS	6,2	7	1,8 2,16	/	/	/	3,7
PDMAS modifié avec $z = 67,5$	6,99	7,52	2,33 1,66	2,76	3,33	4,96	*

/ Proton inexistant

* Résonance masquée

TABLEAU 21

Identification des massifs de résonance par rapport au TMS du polymère et du polymère modifié avec $z = 67,50$

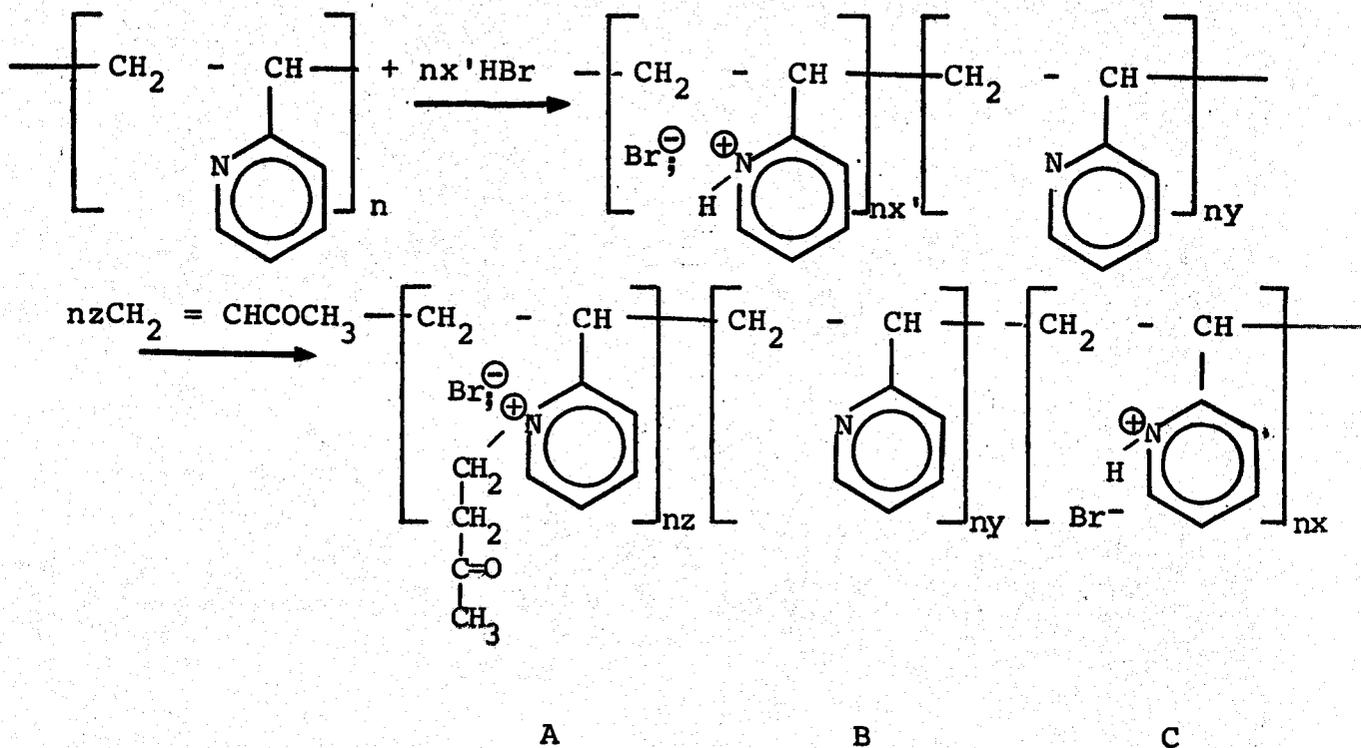
L'ensemble des résultats obtenus lors des analyses quantitative et qualitative montre que nous avons bien fixation du dérivé éthylénique sur le polymère.

3.4. - CAS DE LA P2VP

3.4.1. Mode opératoire

La modification chimique de la P2VP a été faite par action de l'acide bromhydrique sur la P2VP en milieu DMF. A partir de $7 \cdot 10^{-3}$ mole de P2VP dans 50 cm^3 de DMF on ajoute à la solution l'acide bromhydrique dans le méthanol à sec, puis on additionne la VMC en excès. La réaction est conduite sous azote à la température de 70°C sous agitation pendant 4 jours. Le produit de la réaction est ensuite précipité dans l'éther éthylique ou l'acétate d'éthyle et séché sous vide à 40°C .

Le schéma réactionnel est le suivant :



3.4.2. Caractérisation par voie chimique

L'étude a été faite sur un seul polymère.

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° 22.

% attendu	Poids en mg pour doser Br ⁻	ml AgNO ₃ N/10 ³	Poids en mg pour doser les cycles libres	ml HClO ₄ N/10	y %	z %	x %
50	21,30	0,43	29,70	1,44	70,60	24	5,40

TABEAU 22

Résultats obtenus lors de la modification de la P2VPH⁺Br⁻ par la VMC. Cas d'un seul polymère

3.4.3. Caractérisation spectrophotométrique

Spectrophotométrie I.R.

Le spectre d'absorption infra rouge du polymère modifié par la VMC est reporté sur la figure 24.

La quaternisation du cycle pyridinique par acide bromhydrique nous montre l'apparition d'un pic à 1615 cm^{-1} dû au cycle quaternisé (P2VPQ).

La modification du polymère nous montre l'apparition d'un pic à 1710 cm^{-1} concerne à $>\text{C} = \text{O}$ (cétone)

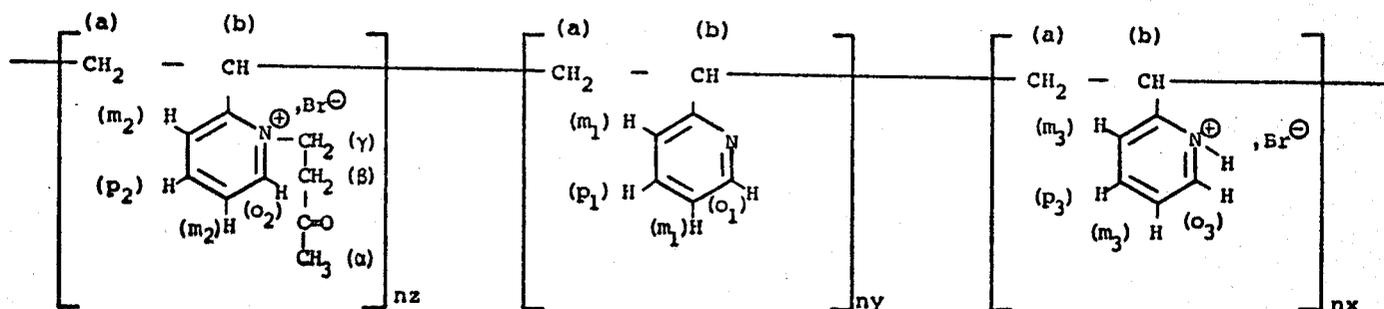
1600 à 1500 cm^{-1} vibration de valence $\text{C} = \text{C}$, $\text{C} = \text{N}$

1200 à 700 cm^{-1} vibration du noyau, déformation des CH.

RMN ^1H

L'étude est faite en solution dans le méthanol deutéré pour la P2VP et de l'eau deutérée pour le polymère modifié avec le TMS comme référence. Le spectre est reporté sur la figure 25.

Identification des protons :



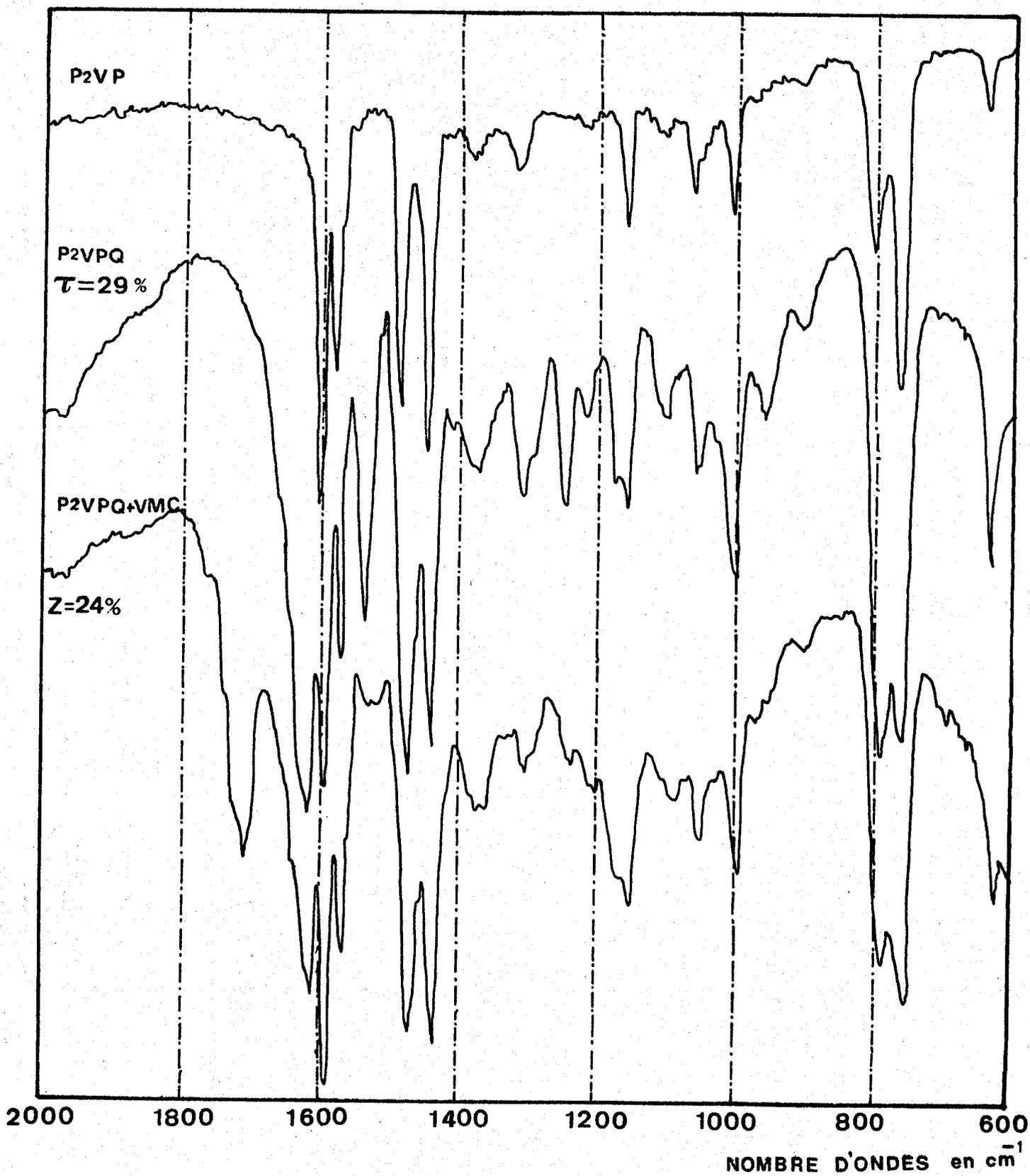


Figure 24

Spectre IR de la P2VP et de la $[P2VPH^+, 29Br^-]$ et du composé obtenu après fixation de la VMC



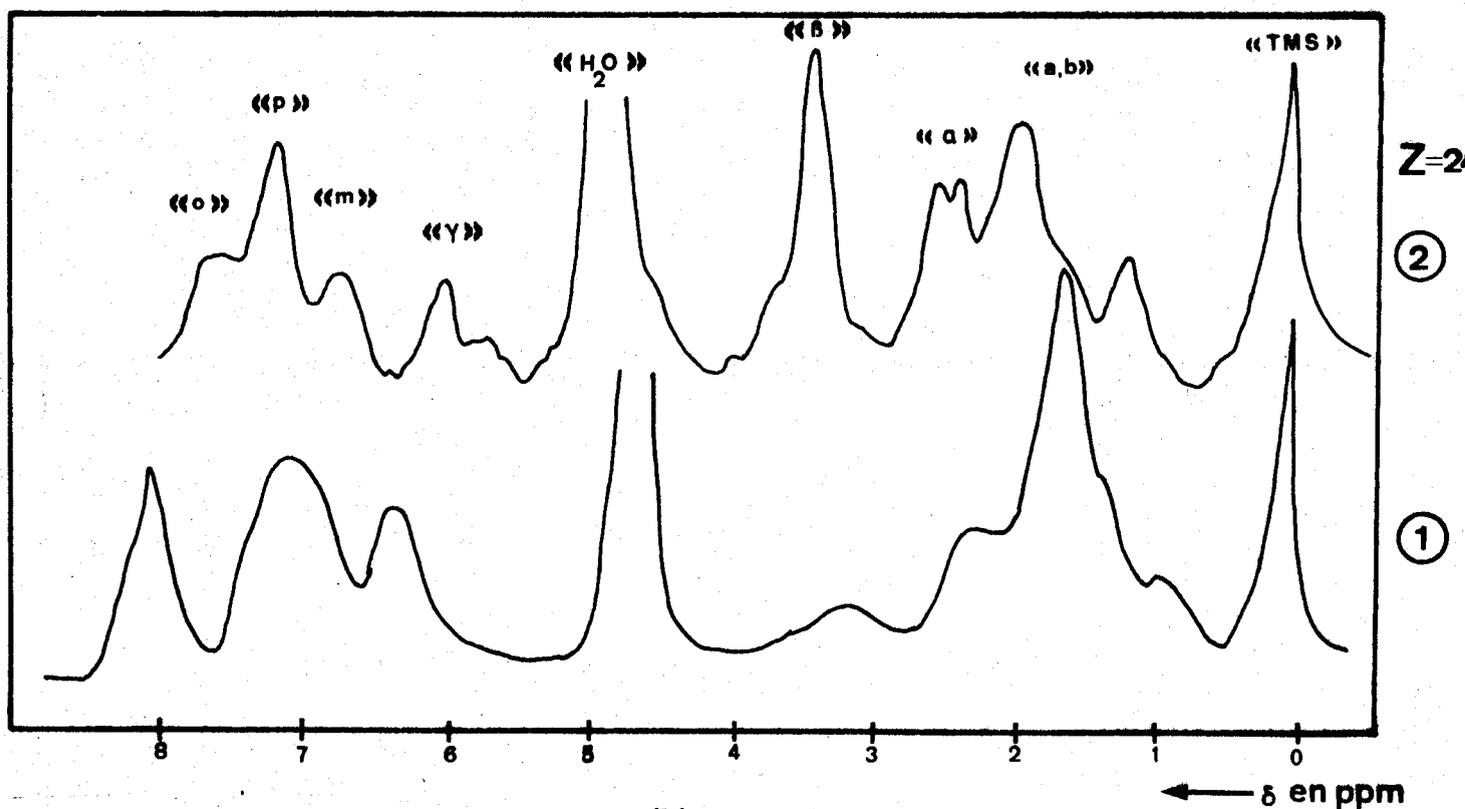


Figure 25

Spectre RMN ^1H à 60 MHz de la P2VP dans CD_3OD courbe (1) et du composé obtenu après fixation de la VMC dans D_2O courbe (2)



Les protons aromatiques présentent trois massifs de résonance mais nous ne constatons pas de séparation bien nette entre les pics dus aux protons m_1 , m_2 , m_3 et o_1 , o_2 , o_3 et p_1 , p_2 et p_3 . Les résultats sont regroupés dans le tableau 23.

Protons en ppm	o	p	m	a,b	α	β	γ
P2VP	8,10	7,10	6,40	1,66	/	/	/
P2VP modifiée avec $z = 24$	7,60	7,16	6,70	1,96	2,38	3,40	6

/ Proton inexistant

TABLEAU 23

Identification des massifs de résonance pour le polymère et le polymère modifié avec $z = 24$

L'ensemble des résultats obtenus lors des analyses quantitative et qualitative montre que nous avons bien fixation du dérivé éthylénique sur le polymère.

La fixation du dérivé éthylénique sur le polymère dans le mélange du solvant 2 chloro éthanol : nitromethane : MeOH (1 : 0,75 : 0,25) aussi bien que dans le solvant DMF.

3.5. CAS DE LA P2VQ

3.5.1. Mode opératoire

La quaternisation de la P2VQ a été faite par action de l'acide bromhydrique sur la P2VQ en milieu DMF.

A partir de $3 \cdot 10^{-3}$ mole de P2VQ dans 20 cm^3 de DMF on ajoute à la solution l'acide bromhydrique dans le méthanol

3.5.3. Caractérisation spectrophotométrique

Spectrophotométrie I.R.

Le spectre d'absorption infra rouge du polymère modifié par la VMC est reporté sur la figure 26.

La quaternisation du cycle pyridinique par acide bromhydrique nous montre l'apparition d'un pic à 1630 cm^{-1} dû au cycle quaternisé (fig. 27 P2VQQ).

La modification du polymère nous montre l'apparition d'un pic à 1720 cm^{-1} attribué à $>\text{C}=\text{O}$ (cétone)

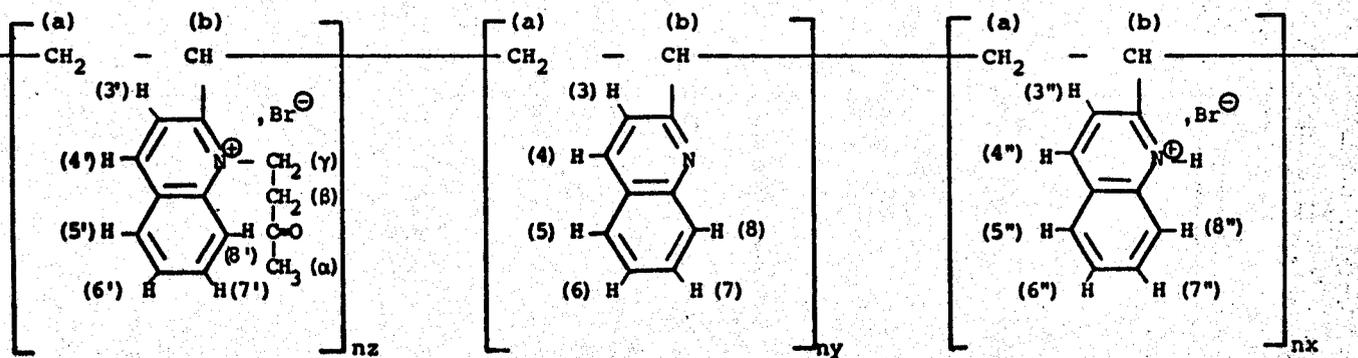
1600 à 1500 cm^{-1} vibration de valence $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$

1200 à 700 cm^{-1} vibration du noyau, déformation des CH.

RMN ^1H

L'étude a été faite en solution dans le chloroforme deutéré pour le polymère et dans le méthanol deutéré pour le polymère modifié avec le TMS comme référence. Le spectre est reporté sur la figure 27.

Identification des protons :



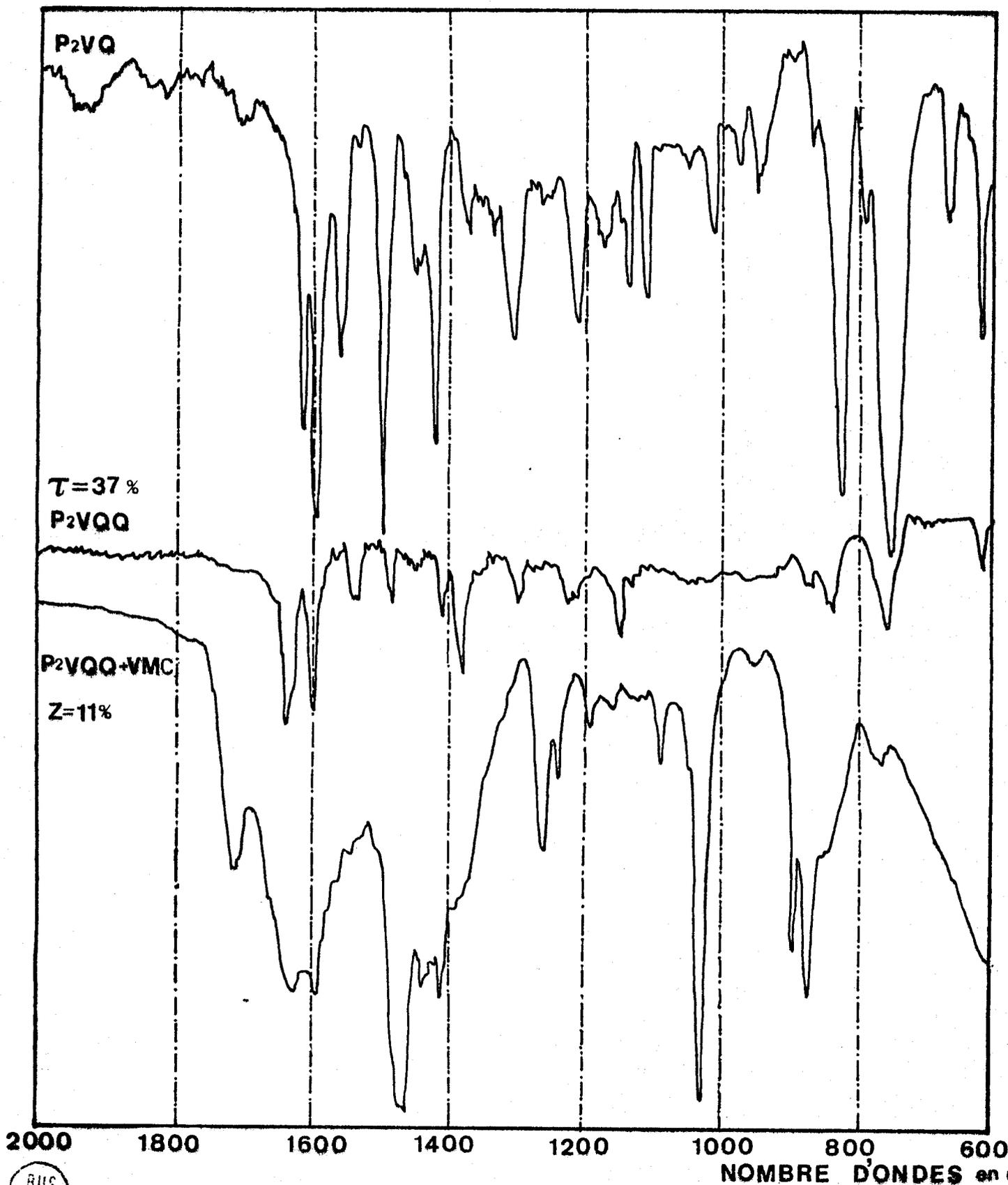


Figure 26

Spectre IR de la P₂VQ et de la [P₂VQH⁺, 37Br⁻] et du composé obtenu après fixation de la VMC

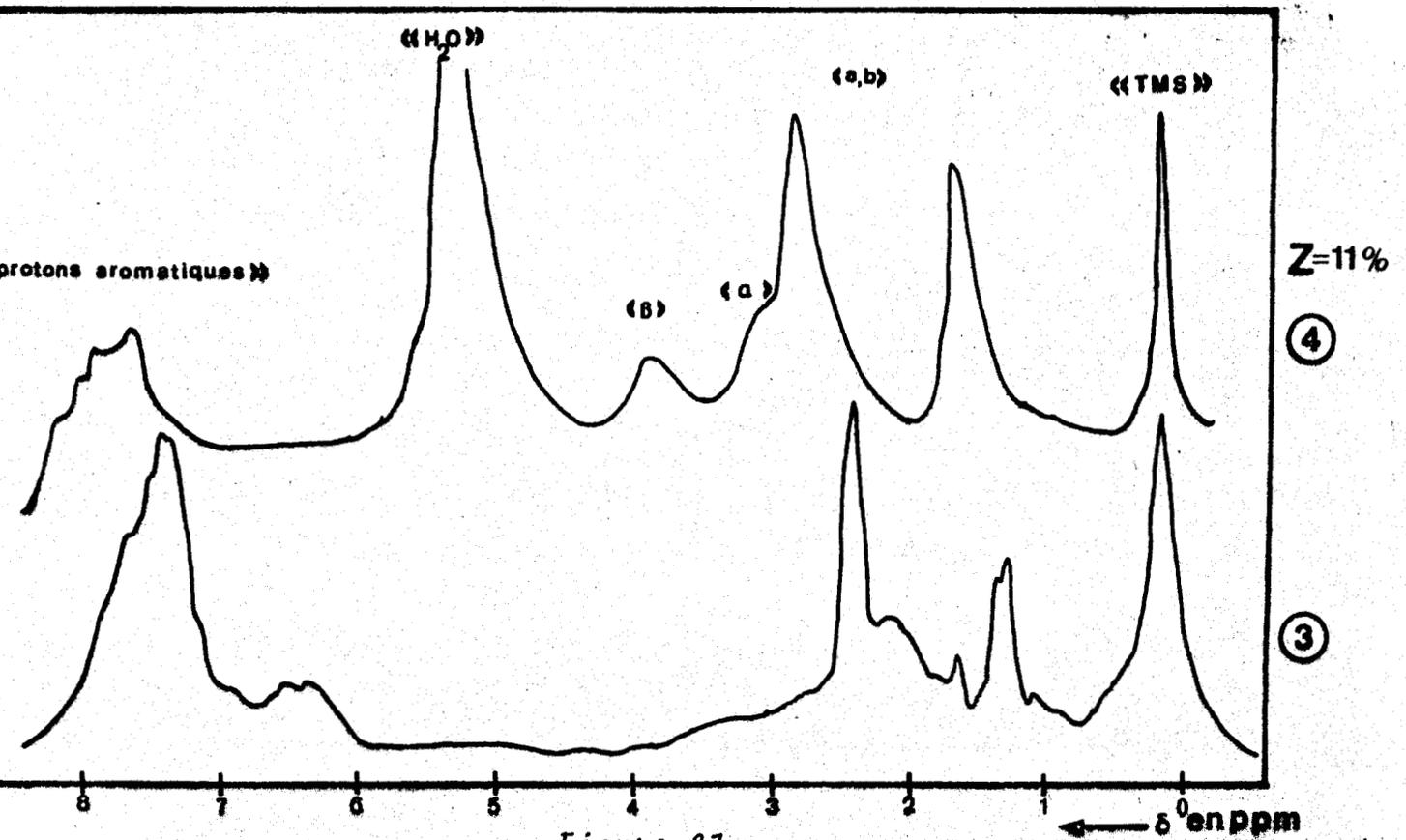


Figure 27

Spectre RMN ^1H à 60 MHz de la P2VQ dans CDCl_3 courbe (3) et du composé obtenu après fixation de la VMC dans CD_3OD courbe (4)

Les protons aromatiques présentent trois massifs de résonance mais nous ne constatons pas de séparation bien nette. (Tableau 25).

Protons en ppm	aromatiques	a,b	α	β	γ
P2VQ	6,40 7,30	1,13 2,38	/	/	/
P2VQ modifiée avec z = 11	7,43, 7,90 8,10	1,63 2,80	3,10	3,90	*

/ Proton inexistant

* Résonance masquée

TABLEAU 25

*Identification des massifs de résonance
pour le polymère et le polymère modifié avec z = 11*

L'ensemble des résultats obtenus lors des analyses quantitative et qualitative montre que la fixation du dérivé éthylénique sur le polymère n'est pas quantitative.

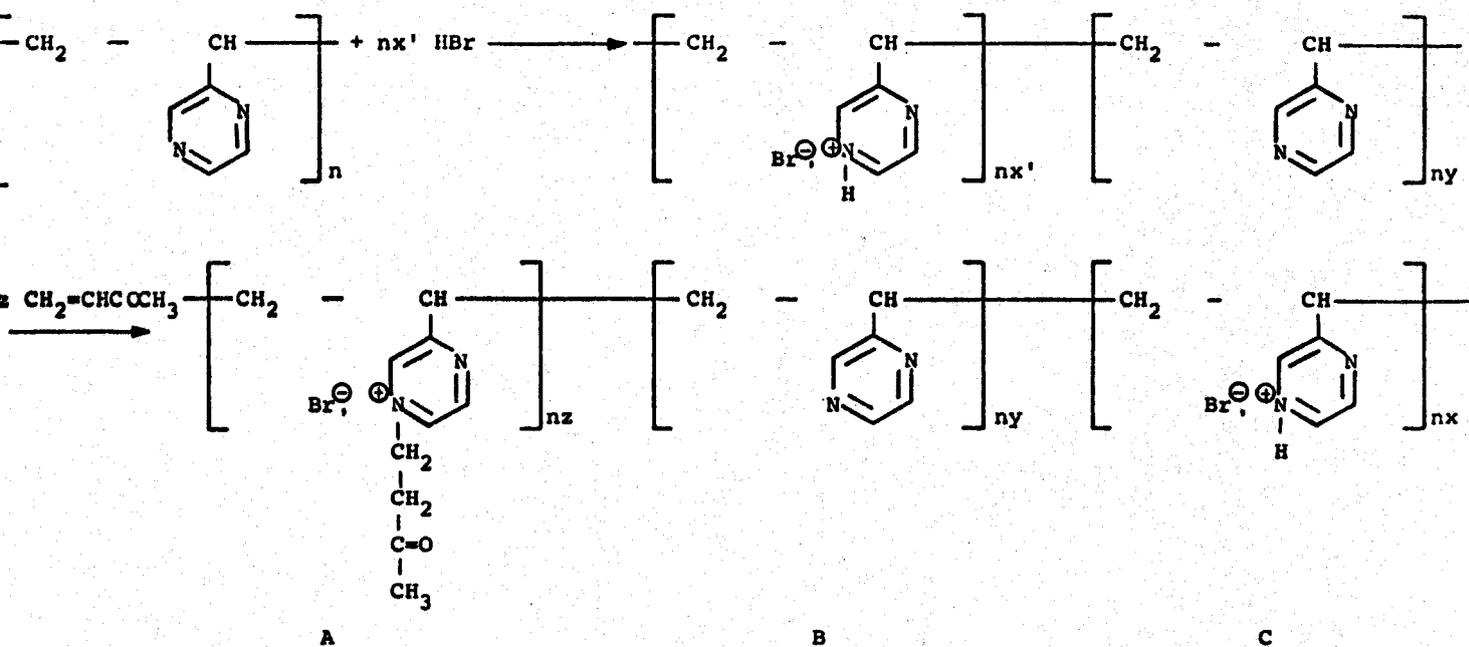
3.6. - CAS DE LA P2VPY

3.6.1. Mode opératoire

La modification chimique de la P2VPY a été faite par action de l'acide bromhydrique sur la P2VPY. A partir de $3 \cdot 10^{-3}$ mole de P2VPY dans 20 cm^3 de méthanol, on ajoute à la solution $3 \cdot 10^{-3}$ mole d'acide bromhydrique (dans ces conditions on peut penser n'avoir qu'un atome d'azote des cycles pyrazine quaternisée), puis on additionne la VMC. La réaction

est conduite sous azote à la température de 70°C sous agitation pendant 24 heures. Le produit de la réaction est ensuite précipité dans l'éther éthylique ou l'acétate d'éthyle et séché sous vide à 40°C.

Le schéma réactionnel est le suivant :



3.6.2. Caractérisation par voie chimique

L'étude a été faite sur un seul polymère. Les résultats sont regroupés dans le tableau 26.

% attendu (*)	Poids en mg pour doser Br ⁻	ml AgNO ₃ N/10	Poids en mg pour doser les cycles libres	ml HClO ₄ N/10	y %	z %	x %
50	15	0,41	23,60	0,72	52,45	39,10	8,45

* (par rapport aux azotes des cycles pyrazine)

TABLEAU 26

Résultats obtenus lors de la modification de la P2VPYH⁺Br⁻ par la VMC

3.6.3. Caractérisation spectrophotométrique

Spectrophotométrie I.R.

Le spectre d'absorption infra rouge du polymère modifié par la VMC est reporté sur la figure 28.

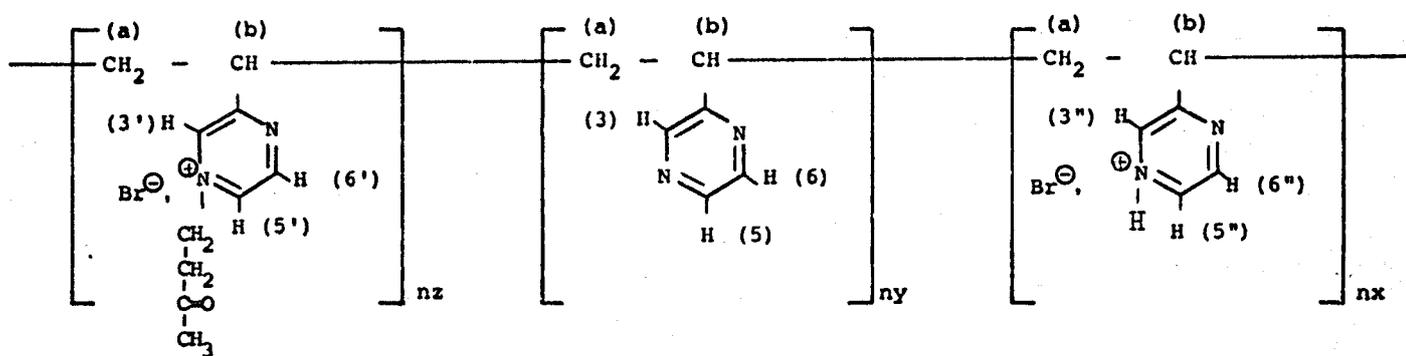
La comparaison du spectre obtenu par le polymère modifié avec celui de la P2VPY et P2VPYQ par l'acide bromhydrique nous montre l'apparition de la bande suivante :

- 1720 cm^{-1} relative à la fonction $\text{>C}=\text{O}$ fixée au polymère.

RMN ^1H

L'étude est faite en solution dans le méthanol deutéré avec le TMS comme référence. Le spectre est reporté sur la figure 29.

Identification des protons :



Les protons aromatiques présentent trois massifs de résonance mais nous ne constatons pas de séparation bien nette entre les pics dus aux protons 3, 3', 3'' et 5, 5', 5'' et 6, 6', 6''.

(Tableau 27).

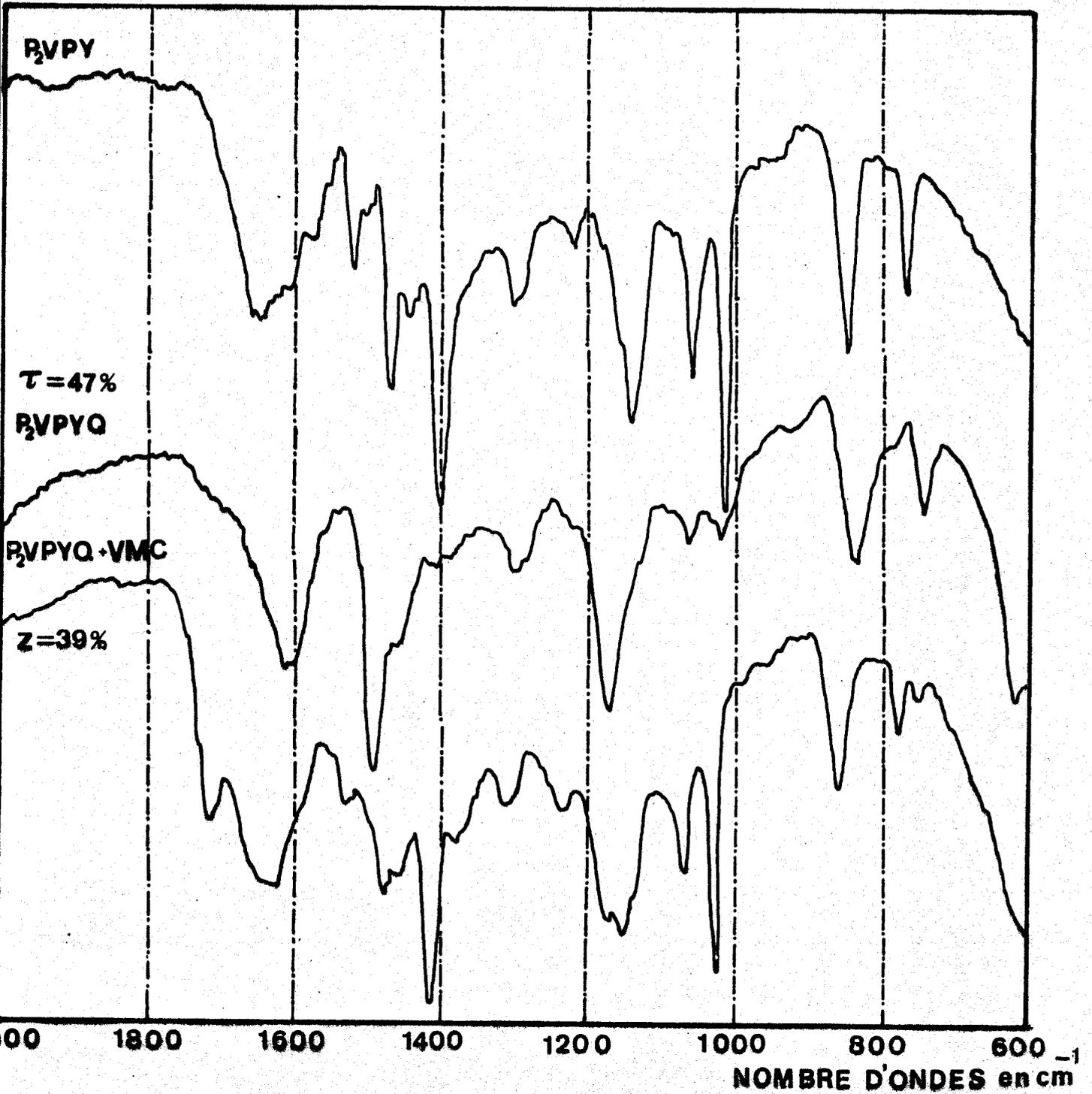


Figure 28

Spectre IR de la P₂VPY et de la [P₂VPYH⁺, 47Br⁻] et du composé obtenu après fixation de la VMC



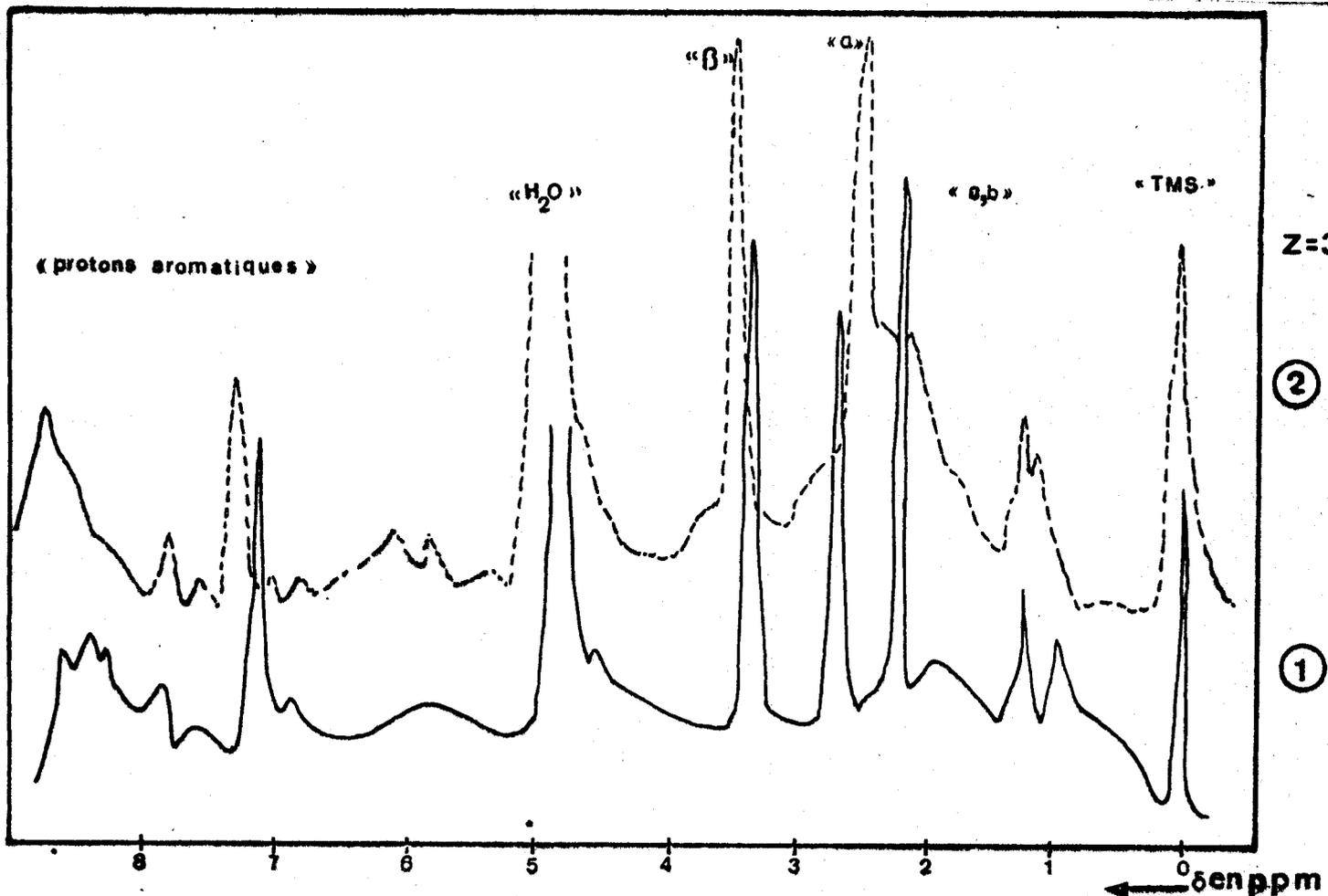


Figure 29

Spectre RMN ¹H à 60 MHz de la P2VPY courbe (1) et du composé obtenu après fixation de la VMC dans CD₃OD courbe (2)

Protons en ppm	aromatiques	la chaîne latérale			la chaîne
	(3,3',3"), (5,5',5") (6,6',6")	α	β	γ	a,b
P2VPY modifiée avec z=39	7,26, 7,80, 8,73	2,38	3,50	*	2,13
P2VPY	7,26, 7,80, 8,73	/	/	/	2,30, 2,66 3,33

/ Proton inexistant

* Résonance masquée

TABLEAU 27

*Identification des massifs de résonance par rapport au TMS
de la P2VPY et du polymère modifié avec z = 39*

L'ensemble des résultats obtenus lors des analyses quantitative et qualitative montre que nous avons bien fixation du dérivé éthylénique sur le polymère.

3.7. - CAS DE LA PPQ

3.7.1. Mode opératoire

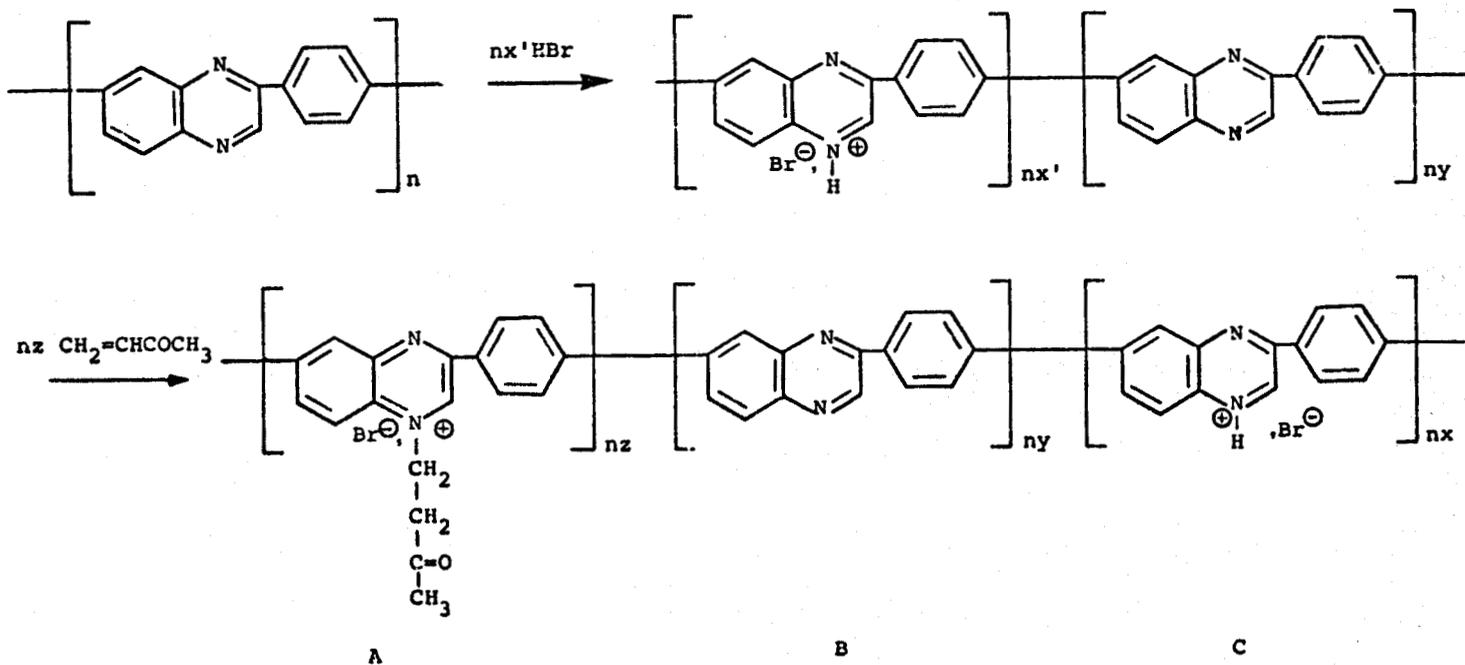
La modification chimique de la PPQ a été faite par action de l'acide bromhydrique sur la PPQ.

A partir de $3 \cdot 10^{-4}$ mole de PPQ dans 20 cm^3 de chloroforme plus quelques gouttes de méta-krésol, on ajoute à la solution l'acide bromhydrique dans le méthanol ou dans l'éthanol puis on additionne la VMC.

La réaction est conduite sous azote à la température de 70°C sous agitation pendant 3 heures.

Le produit de la réaction est ensuite précipité dans l'éther éthylique ou l'acétate d'éthyle et séché sous vide à 40°C.

Le schéma réactionnel est le suivant :



3.7.2. Caractérisation par voie chimique

L'étude a été faite sur un seul polymère. Les résultats sont regroupés dans le tableau N° 28.

% attendu	Poids en mg pour doser Br ⁻	ml AgNO ₃ N/10	Poids en mg pour doser les cycles libres	ml HClO ₄ N/10	y %	z %	x %
50	8	0,10	18	0,52	69,80	18,70	11,50

TABLEAU 28

Résultats obtenus lors de la modification de la PPQH⁺Br⁻ par la VMC

3.7.3. Caractérisation spectrophotométrique

Spectrophotométrie I.R.

Le spectre d'absorption infra rouge du polymère modifié par la VMC est reporté sur la figure 30.

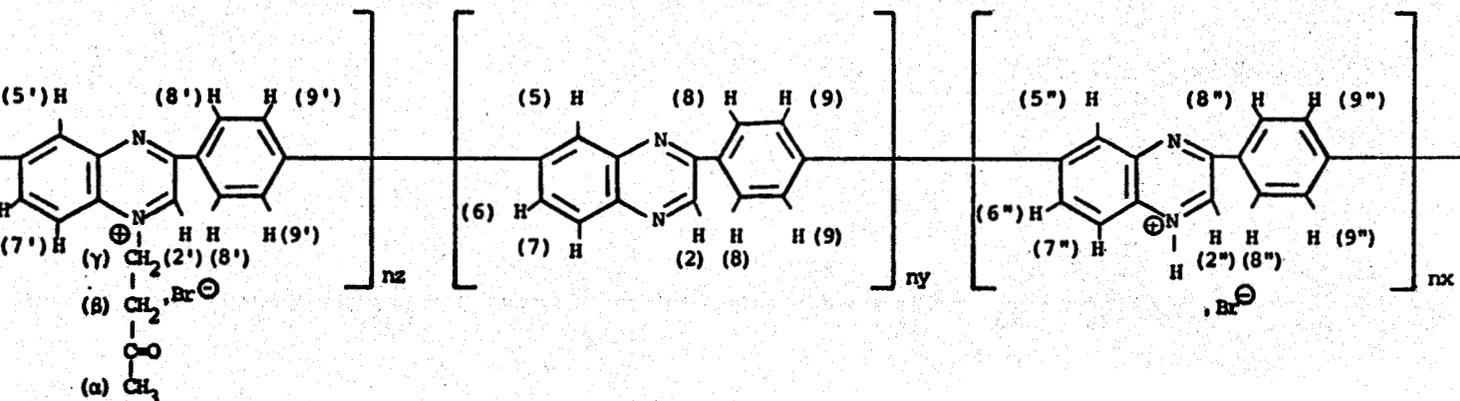
La comparaison du spectre obtenu par polymère modifié avec celui de la PPQ et PPQQ par acide bromhydrique nous montre l'apparition de la bande suivante :

- 1710 cm^{-1} relative à la fonction $\text{>C} = \text{O}$ fixée au polymère.

RMN ^1H

L'étude a été faite en solution dans le chloroforme deutéré avec le TMS servant de référence. Le spectre est reporté sur la figure 31.

Identification des protons :



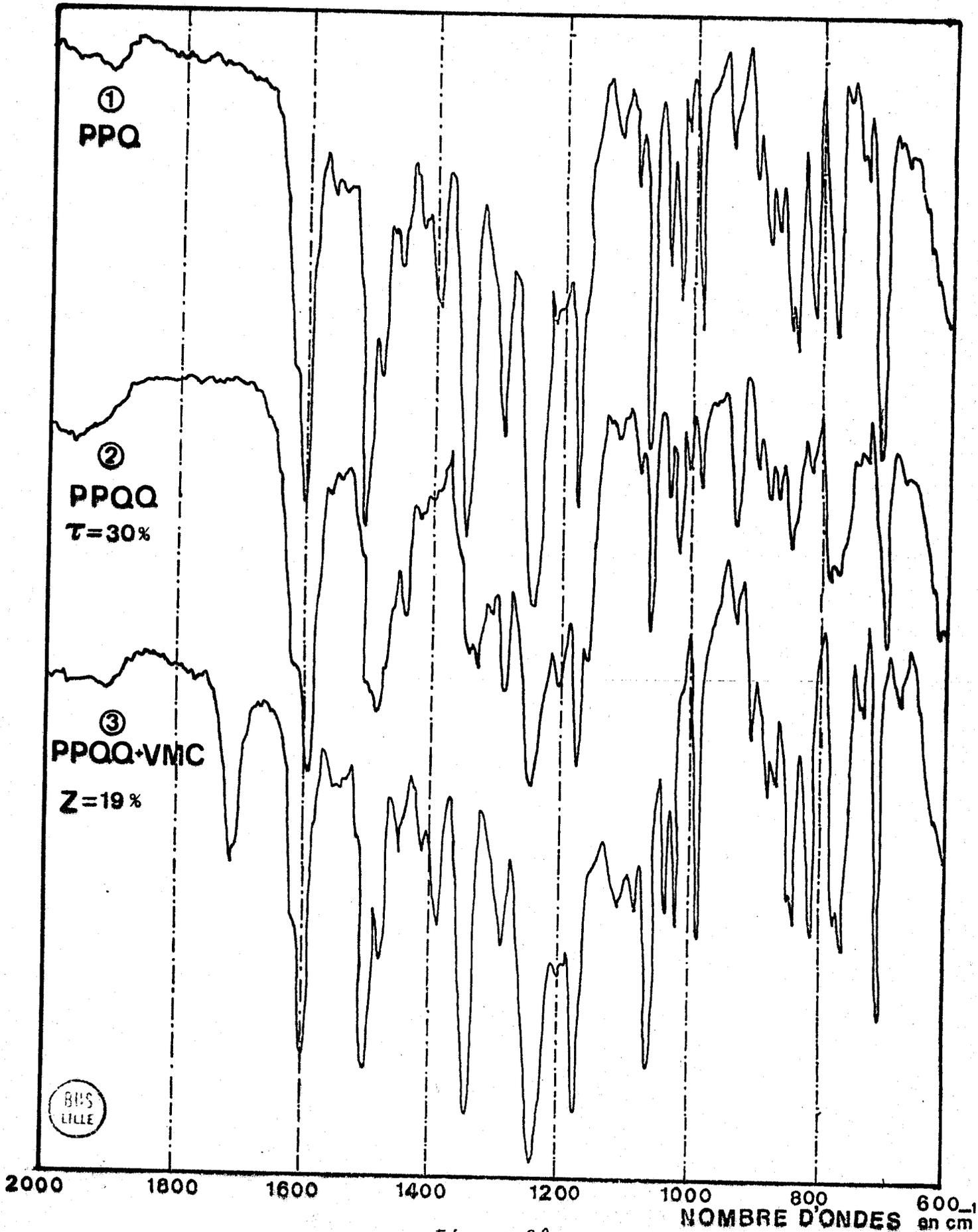


Figure 30

Spectre IR de la PPQ et de la $[PPQH^+, 30Br^-]$ et du composé obtenu après fixation de la VMC

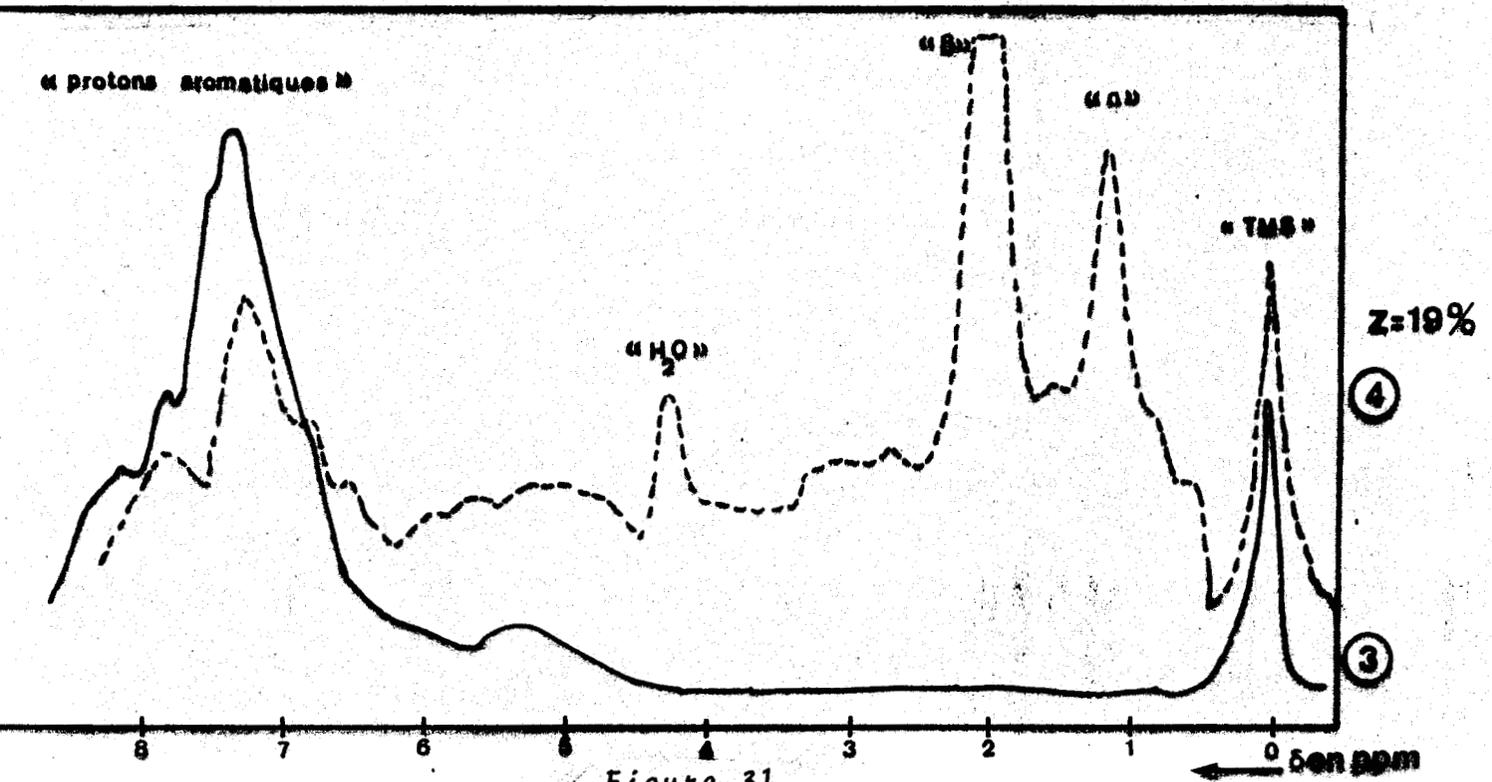


Figure 31

Spectre RMN ^1H à 60 MHz de la PPQ courbe (3) et du composé obtenu après fixation de la VMC dans CDCl_3 courbe (4).

Les protons aromatiques présentent cinq massifs de résonance mais nous ne constatons pas de séparation bien nette entre les pics dus aux protons 2, 2', 2" ; 5, 5', 5" ; 6, 6', 6" ; 7, 7', 7", 8, 8', 8" et 9, 9', 9". (Tableau 29).

Protons en ppm	aromatiques	La chaîne latérale		
		α	β	γ
	2,2',2"; 5,5',5"; 6,6',6"; 7,7',7"; 8,8',8"; 9,9',9".			
PPQ	7,33, 7,55, 7,80, 8,10, 8,33	/	/	/
PPQ modifiée avec $z=18,7$	6,55, 6,80, 7,23, 7,80, 8,10	1,13	2	4,23

/ Proton inexistant

TABLEAU 29

Identification des massifs de résonance par rapport au TMS de la PPQ et du polymère modifié avec $z = 18,7$.

L'ensemble des résultats obtenus lors des analyses quantitative et qualitative montre que nous avons assez bien fixation du dérivé éthylénique sur le polymère.

3.8. CONCLUSION

Tous les polymères, portant des fonctions amines tertiaires, étudiés additionnent la VMC en présence d'HBr. Cette addition n'est, dans certains cas, pas toujours quantitative dans les conditions expérimentales utilisées.

4 - DETERMINATION DES ORDRES DE REACTION

4.1. PROCESSUS EXPERIMENTAL

4.1.1. Appareillage

Chromatographe:

Nous avons utilisé un chromatographe à ionisation de flamme de la firme GIRDEL (GIRDEL 3000).

L'ionisation de flamme est basée sur le principe que des composés qui brûlent dans une flamme donnent naissance à des électrons et à des ions.

Un appareil de chromatographie se compose essentiellement (figure 32) :

- 1 - d'une chambre d'introduction A (injecteur)
- 2 - d'une colonne de séparation B
- 3 - d'un détecteur à ionisation C
- 4 - d'une "façade gaz vecteur" assurant commande et contrôle pneumatiques en amont de l'injecteur.

Le gaz vecteur est généralement constitué par un gaz pur inerte contenu dans une bouteille sous une pression élevée, on utilise l'azote

- 5 - d'un électromètre
- 6 - d'une régulation thermique programmable du four
- 7 - d'un tiroir de régulation de la température du détecteur à ionisation
- 8 - d'un tiroir de régulation pour l'injecteur.

Pour alimenter les détecteurs à ionisation de flamme qui nécessitent simultanément en plus du gaz vecteur, l'emploi de l'hydrogène et de l'air, on peut utiliser ces gaz comprimés en bouteille.

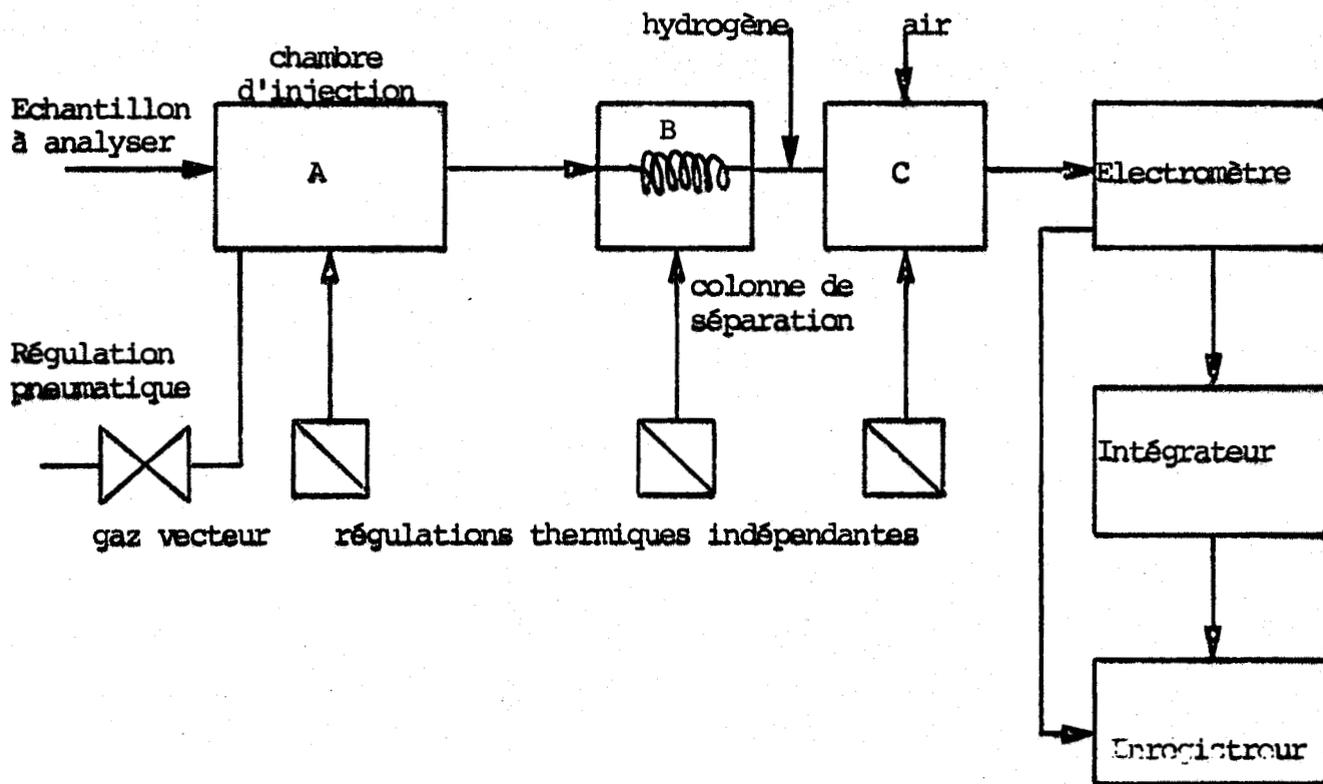


Figure 32

Schéma très simplifié d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse

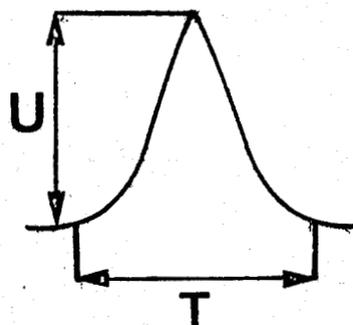
Intégrateur:

Au chromatographe est couplé un intégrateur de la firme LTT (modèle UU02) qui comprend les dispositifs suivants :

1 - Choix de l'unité de temps : permet de choisir l'unité de mesure du temps de rétention (dixième de minute, seconde ou dixième de seconde)

2 - Filtre numérique d'impression minimale : permet de choisir une valeur de surface en dessous de laquelle toute surface mesurée (en $\mu\text{V}\cdot\text{sec.}$) est considérée comme non représentative.

3 - détection de pentes : par l'intermédiaire de la sensibilité de pente définie comme l'inverse de la valeur de la pente de la tangente à l'instant où l'intégration commence (ou finit).



on utilise la formule suivante :

$$S_{\text{mini}} = \frac{U (\mu\text{v})}{T (\text{mn})}$$

on affiche la sensibilité inférieure à la valeur calculée

4 - temps de réflexion : il permet de choisir le temps nécessaire entre la fin d'un pic et l'ordre de correction de dérive de la ligne de base

5 - correction de la ligne de base : n'a lieu que si la tension appliquée à l'entrée de l'intégrateur est inférieure à + 5 mv. Avant de mettre le correcteur de dérive de ligne de base en fonctionnement, l'intégrateur "réfléchit" pendant un temps, mesuré à partir de la disparition d'une pente. S'il n'y a pas de nouvelle apparition de pente, la correction s'effectue lorsque ce temps de réflexion est écoulé.

Enfin un enregistreur est utilisé afin de visualiser l'allure des pics enregistrés.

4.1.2. Méthode utilisée pour mesurer le taux d'avancement de la réaction

La méthode que nous avons utilisée consiste à comparer la concentration des réactifs à celle d'un composé E qui n'interfère avec aucun des autres constituants du mélange (étalon interne).

Ce composé (étalon interne) doit être miscible au solvant du milieu réactionnel.

On prélève un échantillon homogène du milieu réactionnel, on injecte la quantité convenable dans le chromatographe et l'on compare sur le chromatogramme la surface S de chaque pic à celle de l'étalon interne. La surface d'un pic est proportionnelle à la masse de produit injectée. Si M désigne le dérivé éthylénique et E l'étalon interne on a :

au temps $t = 0$ le rapport $\left(\frac{S_M}{S_E}\right)_0$

au temps t le rapport $\left(\frac{S_M}{S_E}\right)_t$

d'où la fraction ρ de dérivé éthylénique transformé :

$$\rho = 1 - \frac{(S_M/S_E)_t}{(S_M/S_E)_0}$$

et la fonction :

$$\frac{[M]_t}{[M]_0} = 1 - \rho = f(t)$$

où $[M]_0$ et $[M]_t$ représentent respectivement les concentrations du dérivé éthylénique initial et au temps t . Nous préparons des solutions de polymères auxquelles on ajoute des quantités connues d'HBr et d'étalon interne.

Au temps $t = 0$ dans notre cellule thermostatée, nous ajoutons à la solution une quantité de réactif éthylénique; notre première injection nous donne la concentration initiale de réactif utilisée.

4.1.3. Courbes d'étalonnage

L'étude de la modification chimique des polymères portant une fonction amine tertiaire s'effectue dans des solvants différents dépendant essentiellement de la nature du polymère étudié. Dans ces conditions nous avons été obligé d'établir une courbe d'étalonnage pour chaque cas. Nous avons réalisé des solutions de concentrations différentes en réactif éthylénique, mais de concentrations en référence approximativement égales.

Modification par la VMC :

Cas de la P4VP et de la P2M5VP

Dans le cas de la modification de la P4VP et de la P2M5VP le solvant utilisé est le méthanol l'étalon interne le toluène. La colonne est une 30 % XE 60 chromosorb WAW 60.80. Longueur 200 cm. L'allure du chromatogramme est reportée sur la figure 33. Les conditions expérimentales sont données sur la figure 33. Les résultats sont regroupés dans le tableau 30 et sur la figure 34.

Conditions expérimentales

a) Chromatographe :

- atténuation 64
- sensibilité 1
- pression N₂ (gaz vecteur)
= 0,4 atm
- température du four = 100°C
- température du détecteur = 160°C
- température injecteur = 150°C
- quantité injectée = 3,5 µl.

b) Intégrateur :

- temps de réflexion (sec)
pour commande de CLB = 1 sec.
- sensibilité (pente) = 60 µv/mn
- unité de temps = 0,1 sec.

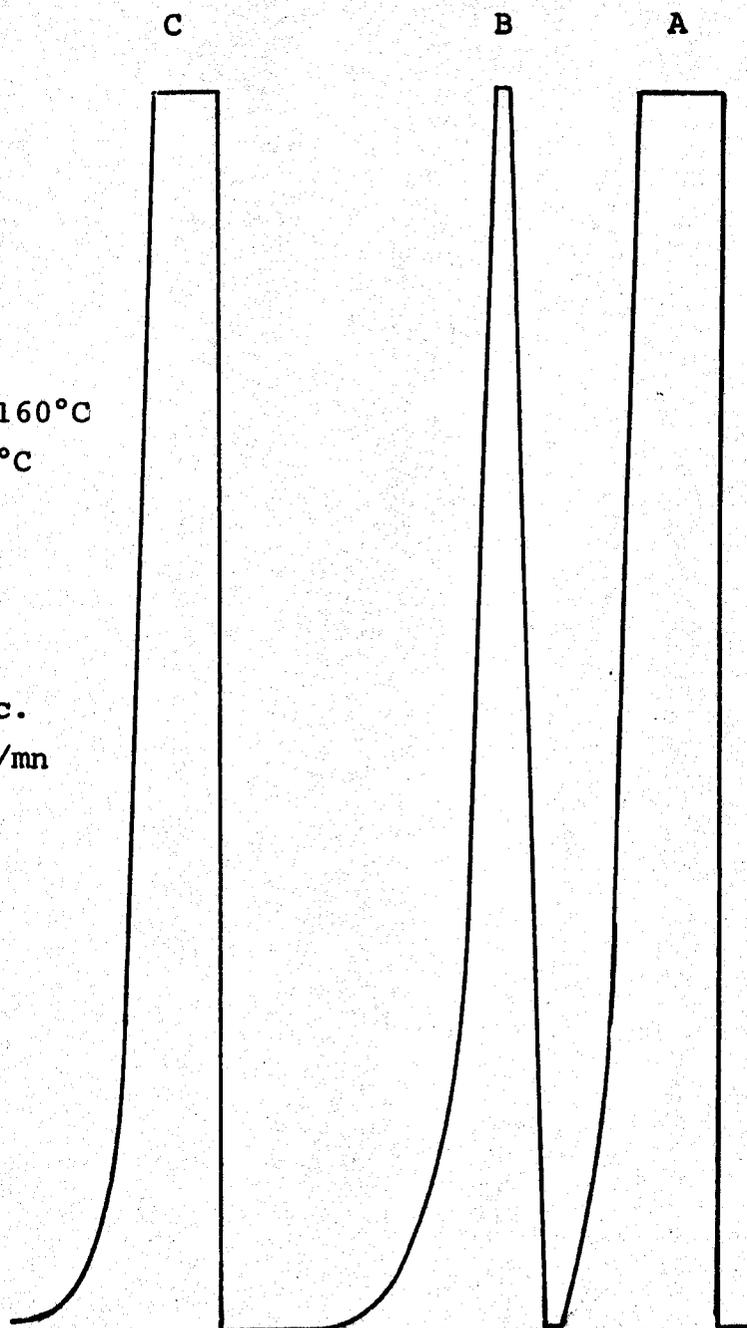


Figure 33

L'allure du chromatogramme dans les cas
de la P4VP et de la P2M5VP modifiées par la VMC

A : méthanol B : V.M.C. C : toluène

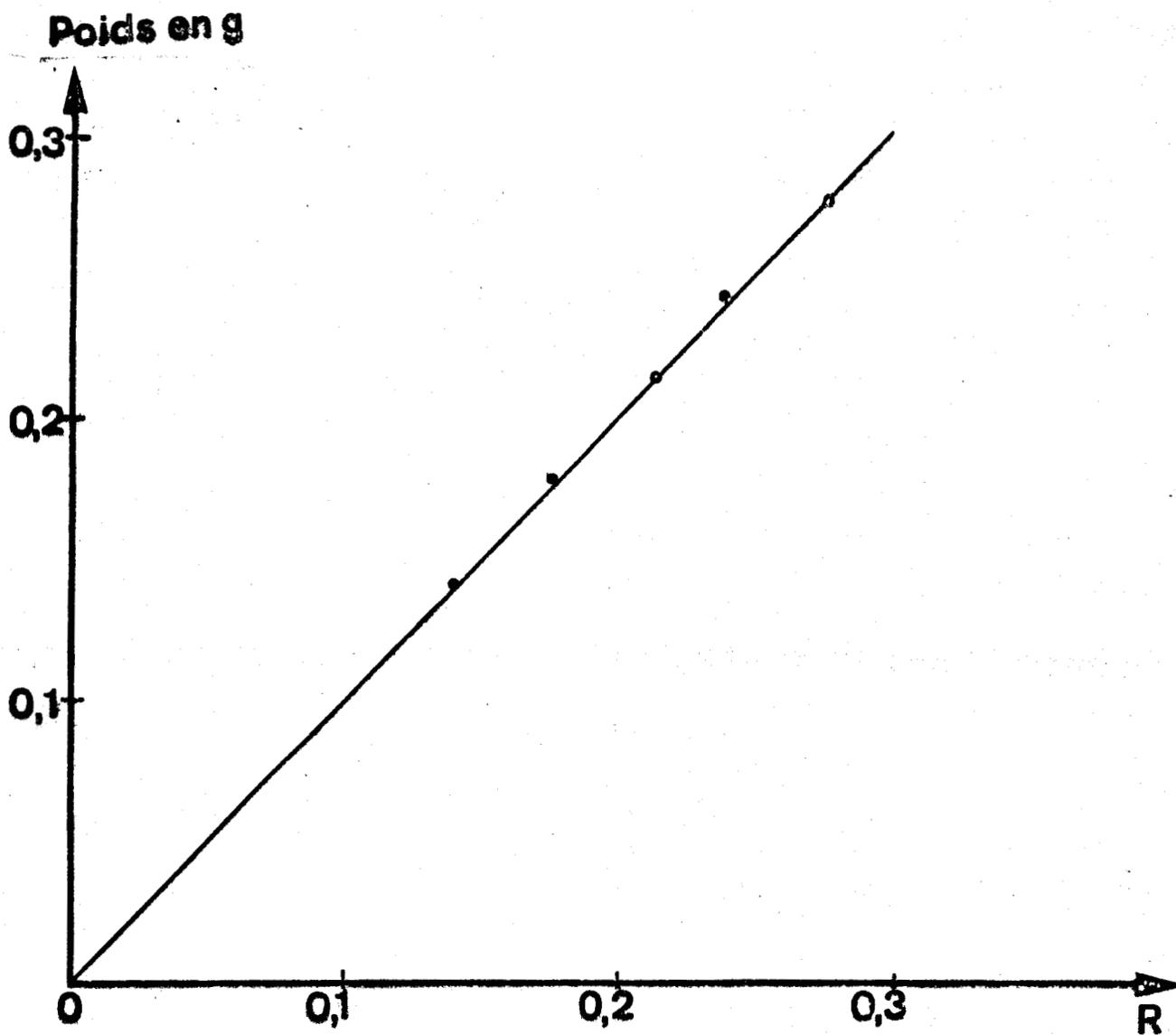


Figure 34



Courbe d'étalonnage : poids de la vinyl méthyl. cétone en fonction du rapport des surfaces

V.M.C. = A en mg	Toluène = B en mg	$R = S_A/S_B$
142	272	0,1381
180	276	0,1757
215	278	0,2125
246,6	281	0,238
278	278	0,2752

TABLEAU 30

Pente de la droite = 1025 mg.

Cas du COP(4VP-ST)

Dans le cas de la modification de la COP(4VP-ST) à 29,98 % en 4VP le solvant utilisé est le (MeOH + Dioxanne) 1 : 1 en volume, l'étalon interne le cyclopentanol.

La colonne est une 30 % XE 60 Chromosorb W.A.W. 60.80. Longueur 200 cm.

L'allure du chromatogramme est reportée sur la figure 35.

Les conditions expérimentales sont données sur la figure 35. Les résultats sont regroupés dans le tableau 31 et sur la Figure 36.

Conditions expérimentales

a) Chromatographe :

- atténuation 16
- sensibilité 1
- pression N₂ 0,8 atm
- température détecteur 160°C
- température du four 90°C
- température injecteur 150°C
- quantité injectée 2 µl

b) Intégrateur :

- pente (sensibilité) = 20 µv/mn
- unité du temps 0,1 sec

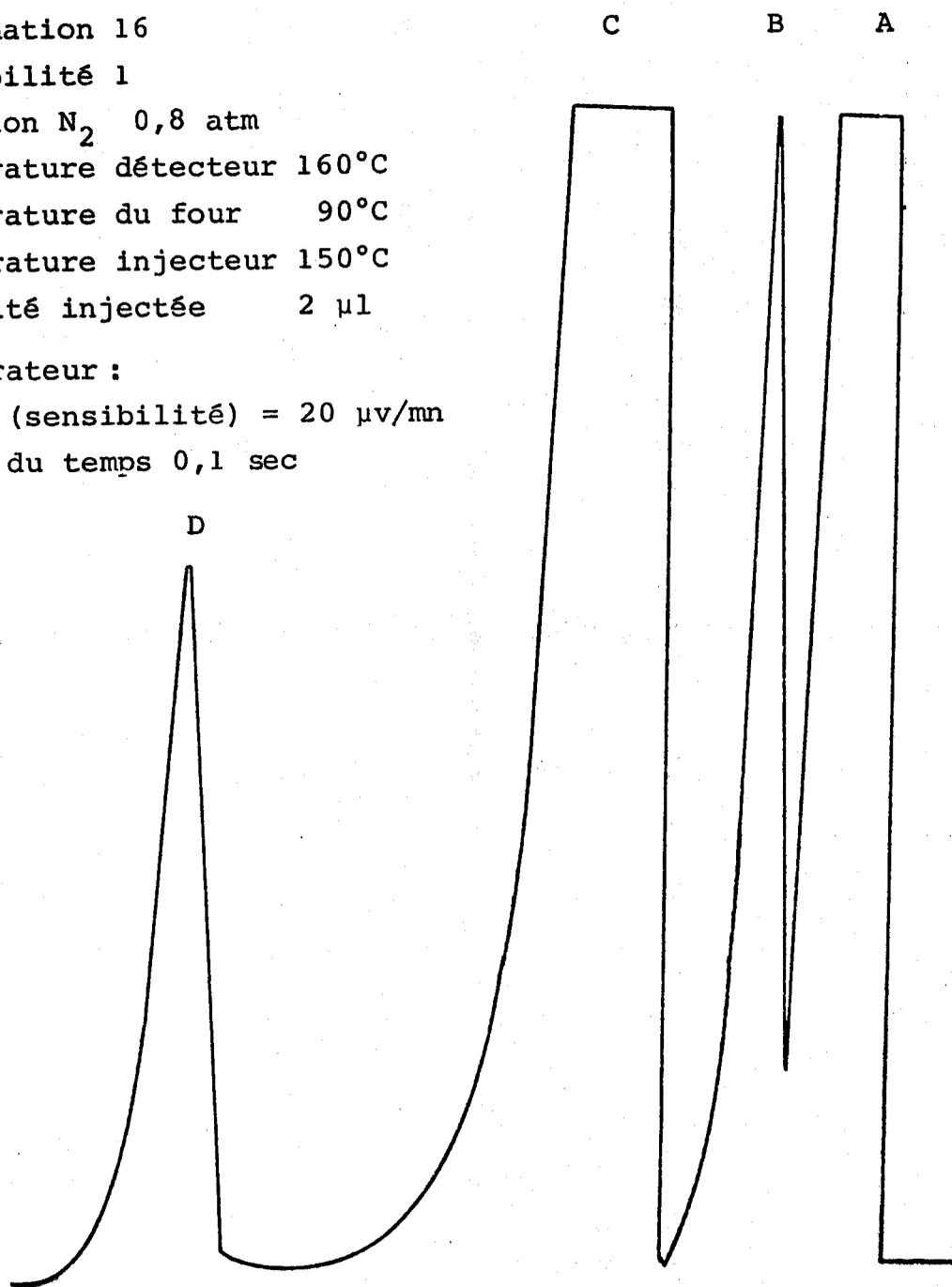


Figure 35

L'allure du chromatogramme dans le cas du
COP(4VP-ST) modifié par la VMC

A : MeOH B : VMC C : Dioxanne D : Cyclopentanol

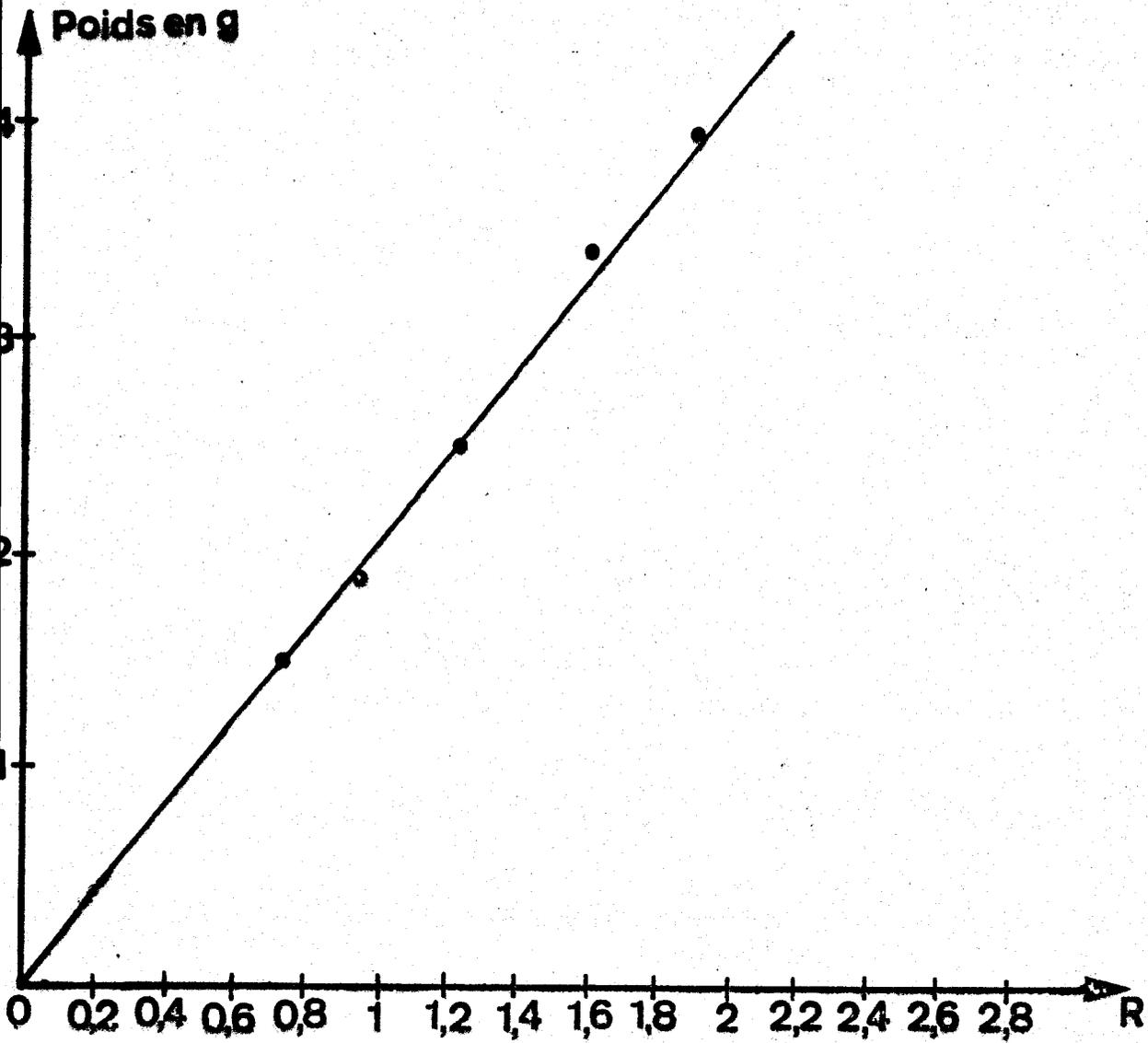


Figure 36

Courbe d'étalonnage : poids de la vinyl méthyl cétone en fonction du rapport des surfaces



V.M.C. = A en mg	Cyclopentanol = B en mg	S_A/S_B
192,4	213,6	0,9584
152,8	215,8	0,7466
341,4	220	1,6114
396,8	215	1,9027
250	210	1,2322

TABLEAU 31

Pente de la droite 204 mg

Cas du PDMAS, de la P2VP et de la P2VQ

Dans les cas des modifications du PDMAS, de la P2VP et de la P2VQ le solvant utilisé est le DMF. L'étalon interne est le cyclopentanol.

La colonne est une 30 % XE 60 chromosorb W.A.W. 60.80
Longueur 200 cm.

L'allure du chromatogramme est reportée sur la figure 37.

Conditions expérimentales

a) Chromatographe :

- Atténuation 64
- Sensibilité 1
- Pression N_2 : 0,4 atm
- Température du four 145°C
- Température détecteur 170°C
- Température injecteur 160°C
- Quantité injectée 4 μ l.

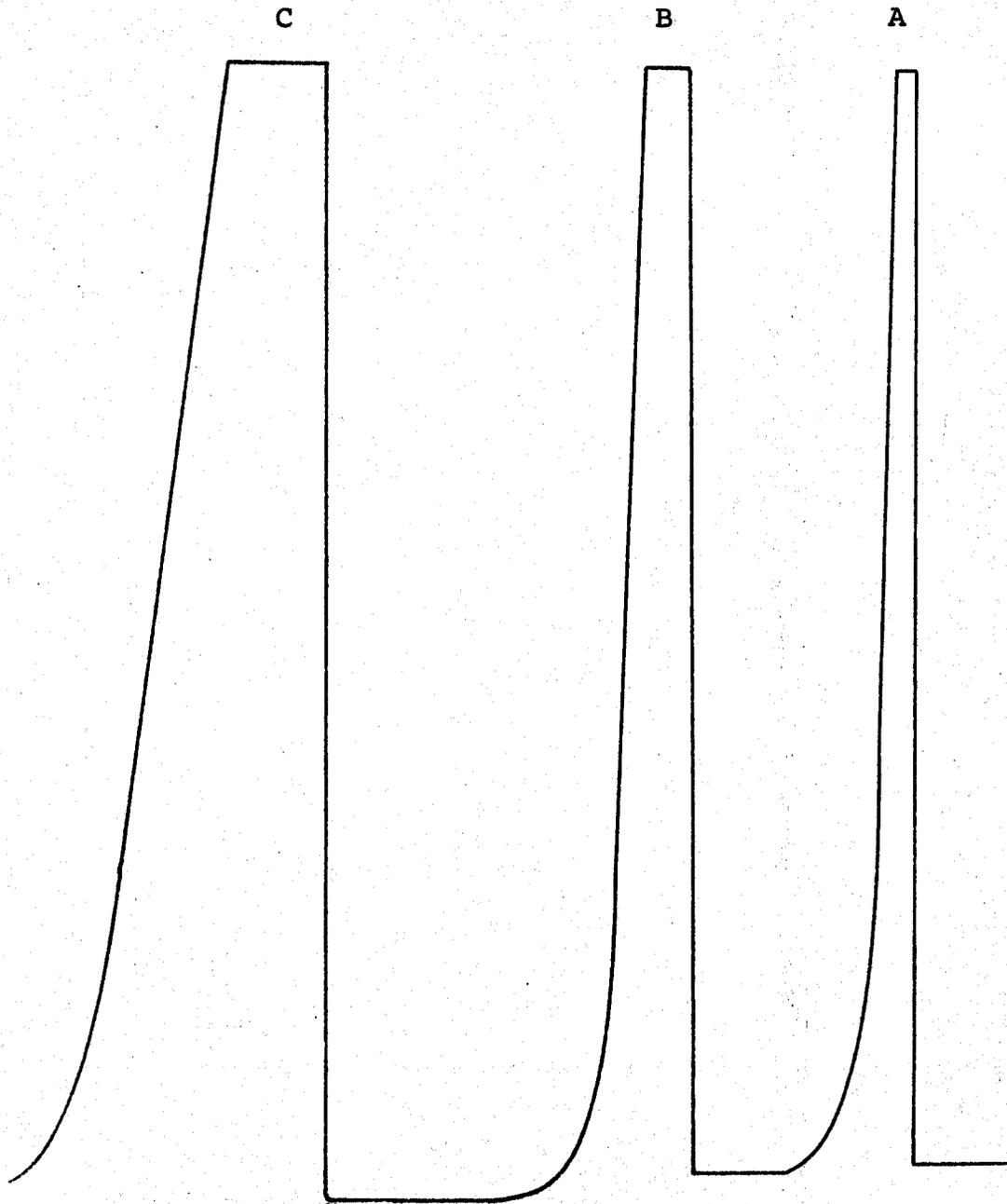


Figure 37

L'allure du chromatogramme dans les cas
du PDMAS, de la P2VP, de la P2VQ modifiés par la VMC
A : V.M.C. B : cyclopentanol C : D.M.F.



b) Intégrateur :

- Pente 20 $\mu\text{v}/\text{mn}$
- Temps de réflexion 1
- Unité de temps 0,1 sec

Les résultats sont regroupés dans le tableau 32 et sur la figure 38.

V.M.C. = A en mg	cyclopentanol = B en mg	S_A/S_B
249,8	112	1,0752
404,3	113	1,8147
326,7	107,4	1,4914
72,9	108,7	0,3208
134	107	0,5901
496,7	104	2,2391

TABLEAU 32

Pente de la droite = 222,5 mg

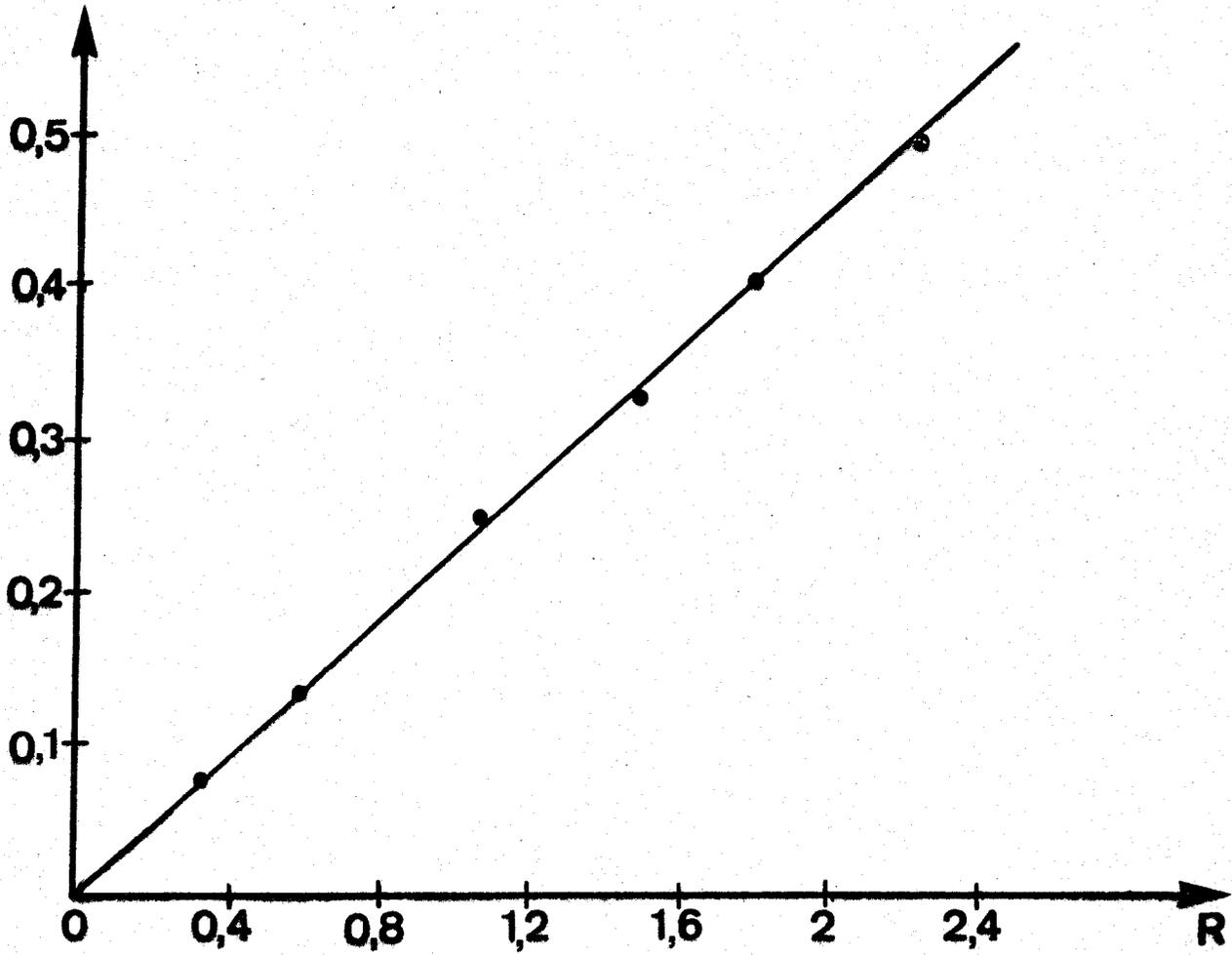
Modification par l'acrylamide

Dans le cas de la modification de la P4VP le solvant utilisé est le méthanol. L'étalon interne la tétraline.

La colonne est une 30 % XE 60 chromosorb W.A.W. 60.80. Longueur 200 cm.

L'allure du chromatogramme est reportée sur la figure 39.

Poids en g



BUS
LILLE

Figure 38

*Courbe d'étalonnage : poids de la vinyl méthyl cétone
en fonction du rapport des surfaces*

Conditions expérimentales :

a) Chromatographe :

- Atténuation 16
- Sensibilité 1°
- Pression N₂ 1,3 atm.
- Température du four 146°C
- Température détecteur 270°C
- Température injecteur 250°C
- Quantité injectée 10 µl.

b) Intégrateur :

- Pente 60 µv/mn
- Temps de réflexion 1
- Unité de temps 0,1 sec

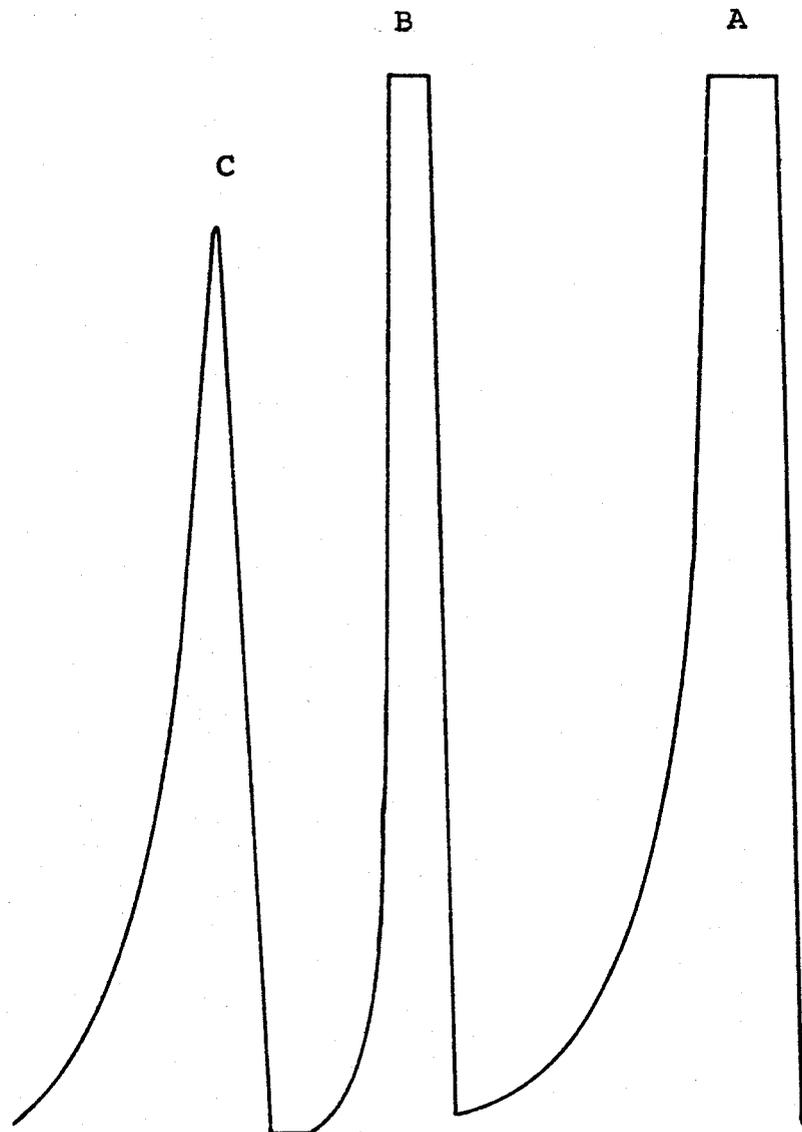


Figure 39

L'allure du chromatogramme dans le cas
de la P4VP modifiée par l'ACAM

A : méthanol B : tétraline C : ACAM

Les conditions expérimentales sont données sur la figure 39. Les résultats sont regroupés dans le tableau 33 et sur la figure 40.

acrylamide = C en mg	tétraline = B en mg	S_C/S_B
250,5	123	0,4699
209,5	120,8	0,4087
133,2	124	0,2233
313,2	116	0,62084
369,2	124	0,7646

TABLEAU 33
Pente de la droite = 500 mg

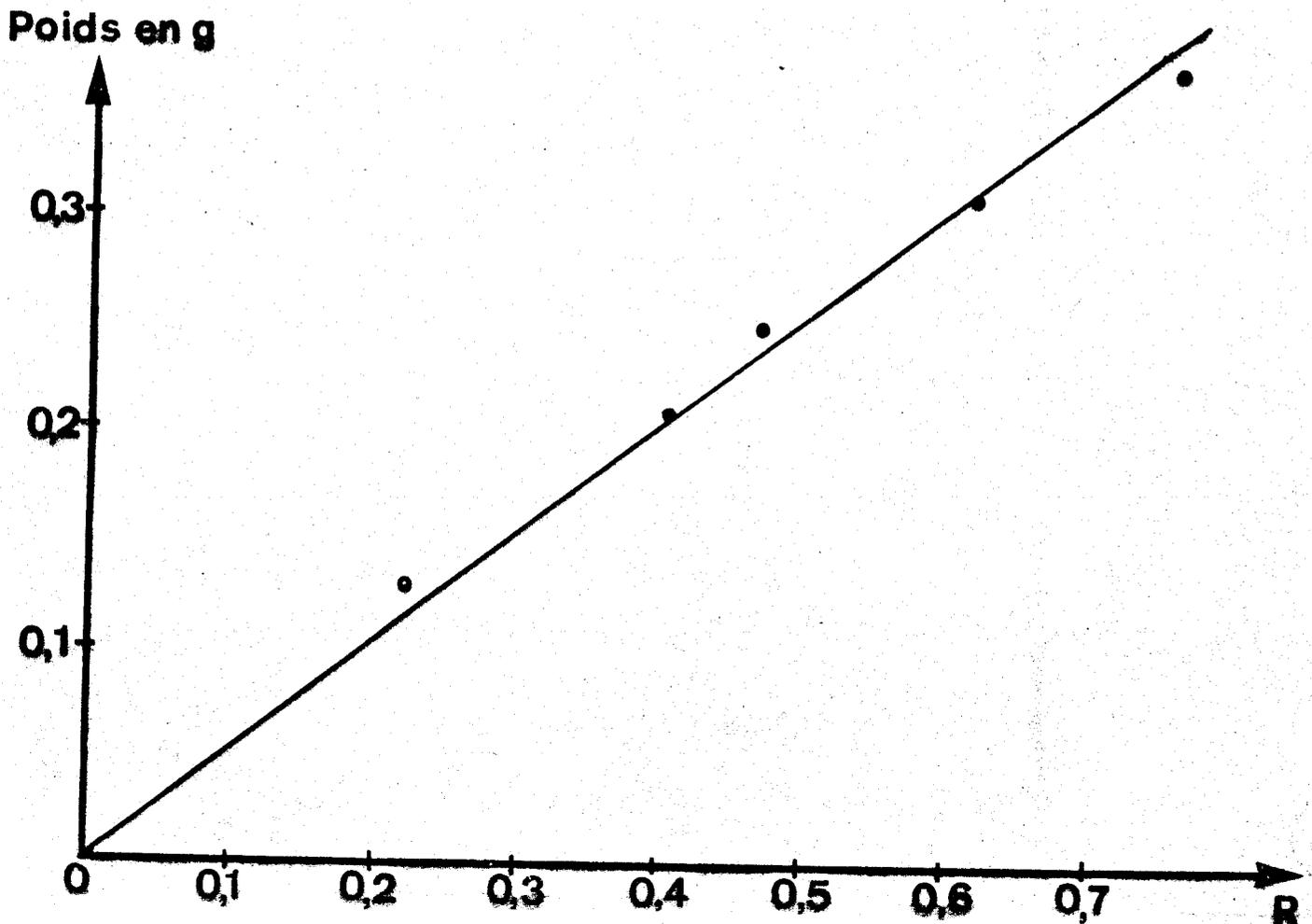


Figure 40
Courbe d'étalonnage : poids de l'acrylamide
en fonction du rapport des surfaces



Modification par l'acide acrylique

Dans le cas de la modification de la P4VP le solvant utilisé est le méthanol. L'étalon interne la tétraline.

La colonne est une 4 % DEGS ST 101 chromosorb GMDCS 80/100 longueur 3 m/0,20.

L'allure du chromatogramme est reportée sur la figure 41.

Les conditions expérimentales sont données sur la figure 41.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 34 et sur la figure 42.

acide acrylique = A en mg	tétraline = B en mg	S_A/S_B
208,8	108	0,3237
133,4	96	0,2275
297,2	104,8	0,4863
360	102	0,6621
284,3	101,5	0,5007

TABLEAU 34

Pente de la droite = 566 mg

Conditions expérimentales

- a) Chromatographe :
- Atténuation 32
 - Sensibilité 1
 - Pression N₂ 1 atm.
 - Température du four 130°C
 - Température détecteur 220°C
 - Température injecteur 215°C
 - Quantité injectée 7 µl.

- b) Intégrateur :
- Pente = 60 µv/mn
 - Unité de temps 0,1 sec
 - Temps de réflexion 1

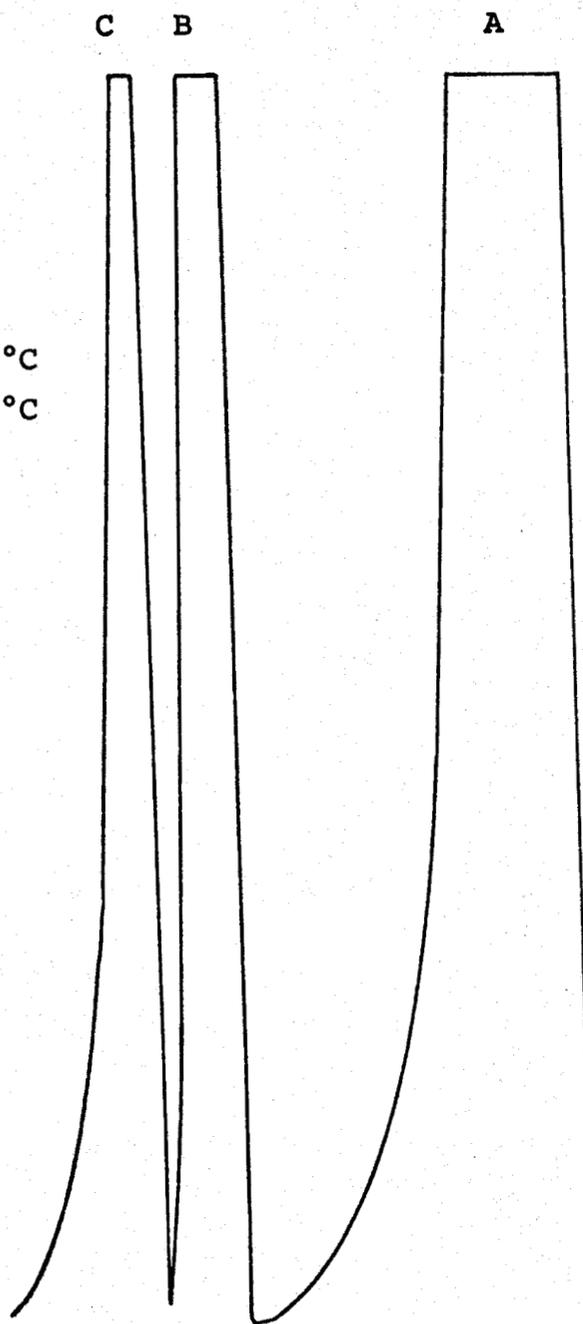


Figure 41

L'allure du chromatogramme dans le cas
de la P4VP modifiée par l'ACA

A : méthanol B : tétraline C : ACA

Poids en g

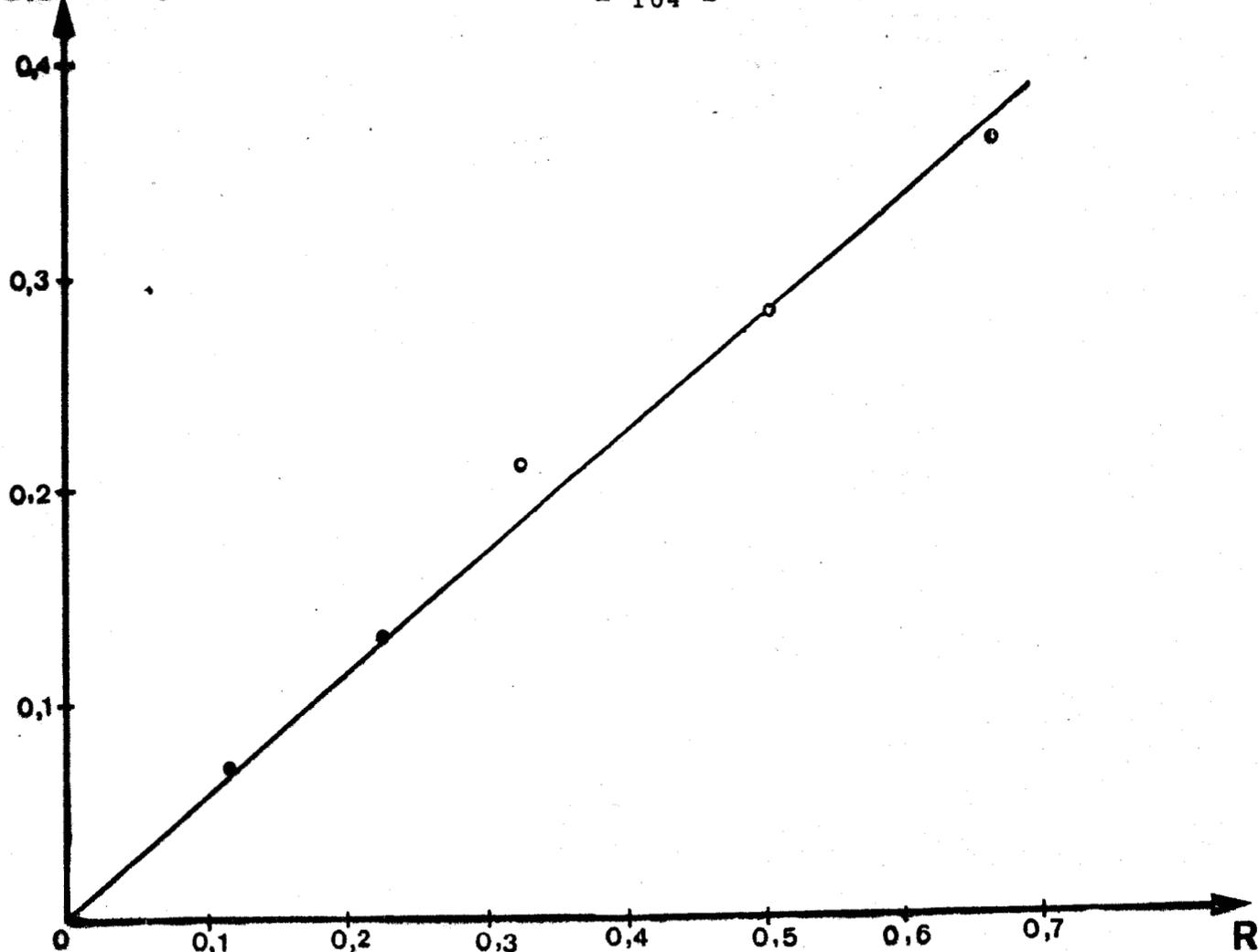


Figure 42

Courbe d'étalonnage : poids de l'acide acrylique en fonction du rapport des surfaces

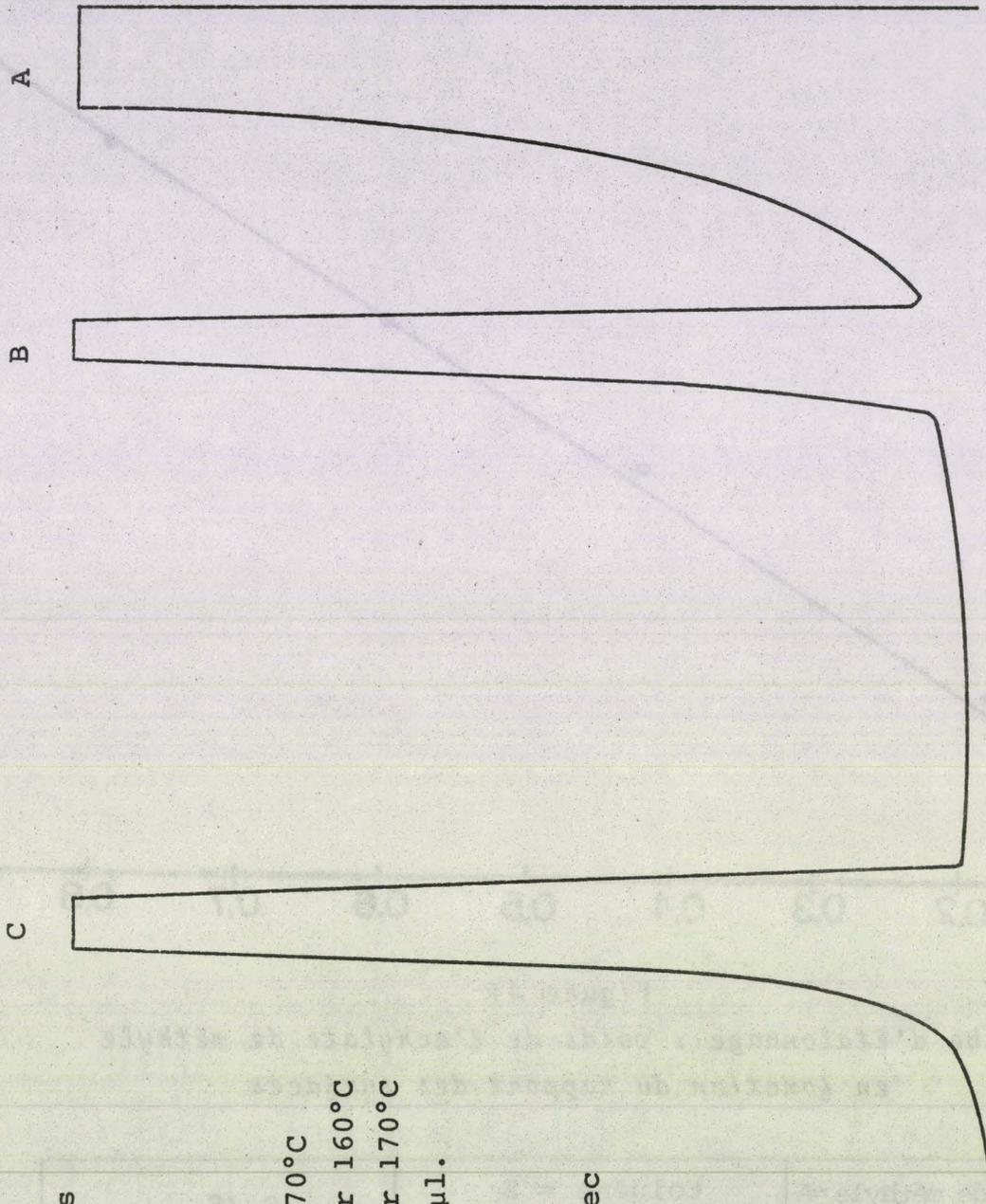
Modification par l'acrylate de méthyle

Dans le cas de la modification de la P4VP le solvant utilisé est le méthanol, l'étalon interne le toluène.

La colonne est une 30 % XE 60 chromosorb W.A.W. 60.80, Longueur 200 cm.

L'allure du chromatogramme est reportée sur la figure 43.

Les conditions expérimentales sont données sur la figure 43, les résultats sont regroupés dans le tableau 35 et sur la figure 44.



Conditions expérimentales

a) Chromatographe :

- Atténuation 512
- Sensibilité 1
- Gaz vecteur 0,4 atm.
- Température du four 70°C
- Température injecteur 160°C
- Température détecteur 170°C
- Quantité injectée 5 µl.

b) Intégrateur :

- Pente 60 µv/mn
- Unité de temps 0,1 sec
- Temps de réflexion 1

Figure 43

L'allure du chromatogramme dans le cas de la P4VP modifiée par l'AM

A : méthanol B : toluène C : AM



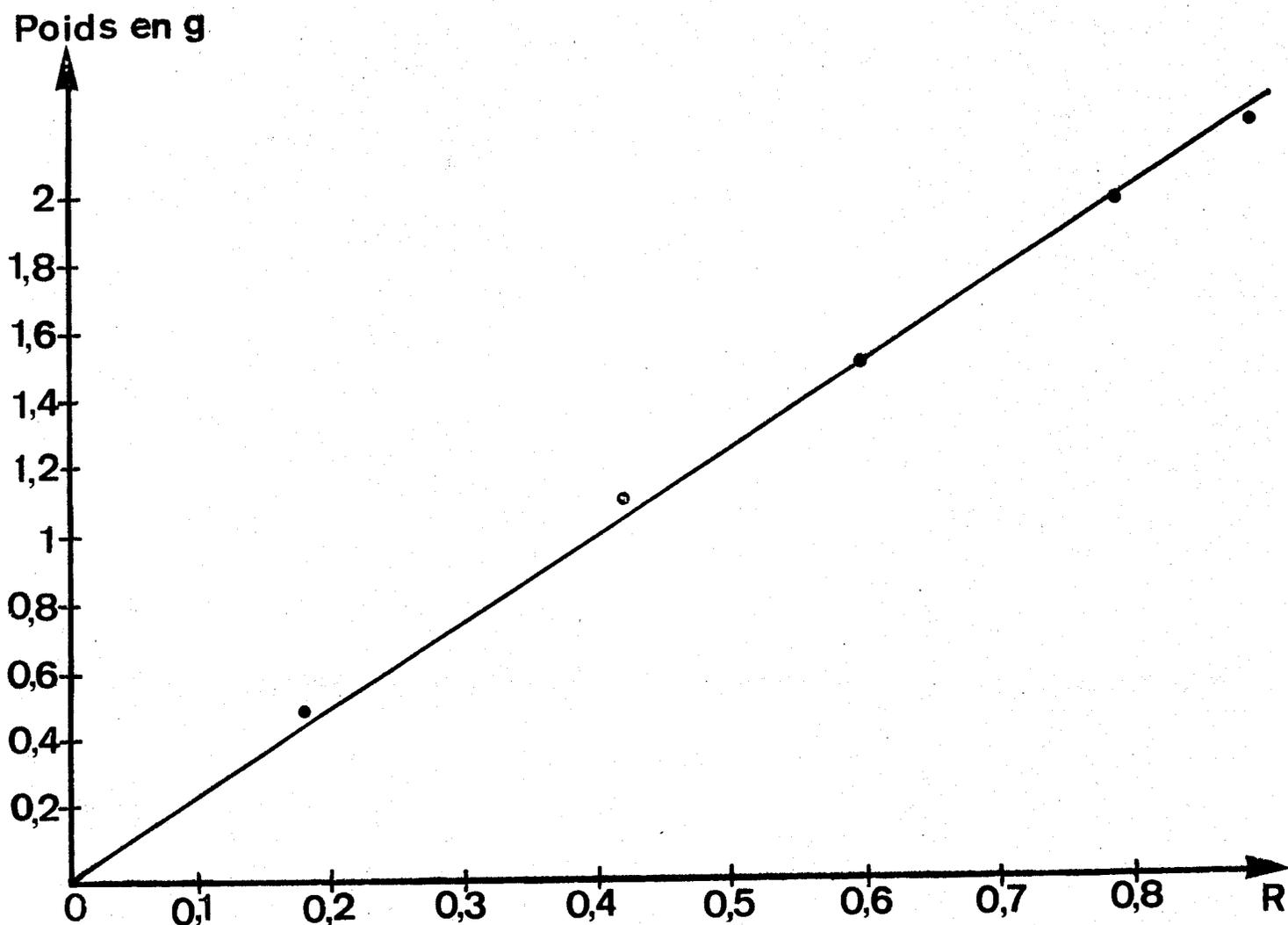


Figure 44

Courbe d'étalonnage : poids de l'acrylate de méthyle en fonction du rapport des surfaces

acrylate de méthyle = A en mg	toluène = B en mg	S_A/S_B
223,4	860,2	0,8854
1528,8	858	0,5919
1122	872	0,414
498	870	0,1782
2000	865	0,785



TABLEAU 35

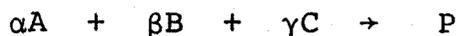
Pente de la droite = 2600 mg

4.2. DETERMINATION DES ORDRES DE REACTION

Il est recommandé de déterminer l'ordre par plusieurs méthodes (chaque fois que cela sera possible). Si l'ordre en fonction du temps est accessible par des procédés d'intégration, l'ordre en fonction des concentrations initiales met en oeuvre des méthodes différentielles. Ce procédé permet de s'affranchir des phénomènes secondaires ou parasites, mais il est quelquefois plus difficile à appliquer, ce qui explique qu'il soit moins répandu. Il faut cependant remarquer qu'aucune des méthodes d'intégration pas plus que les méthodes différentielles ne fournit pour K une valeur suffisamment constante. Alors cependant nous appliquons la méthode basée sur la dégénérescence de l'ordre quand les concentrations initiales partielles peuvent être considérées comme constantes (18).

4.2.1. Méthode des concentrations initiales partielles constantes basée sur la dégénérescence de l'ordre

Notre réaction peut s'écrire :



où : A représente la VMC

B représente HBr

C représente P4VP

La vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme :

$$v = k[A]^{n_1} [B]^{n_2} [C]^{n_3}$$

Nous définirons deux expériences dans les conditions de concentrations suivantes a_0 et a'_0 de A, les concentrations b_0 de B et c_0 de C étant identiques. En désignant par x la concentration de composé P formé au temps t nous pouvons écrire :

$$v = k(a_0 - x)^{n_1} (b_0 - \frac{\beta}{\gamma} x)^{n_2} (c_0 - \frac{\gamma}{\alpha} x)^{n_3}$$

$$v' = k(a'_0 - x)^{n_1} (b_0 - \frac{\beta}{\gamma} x)^{n_2} (c_0 - \frac{\gamma}{\alpha} x)^{n_3}$$

Si l'on se place à deux instants t et t' où les concentrations x sont identiques dans les deux expériences et égales à x_j on obtient :

$$v_j = k(a_o - x_j)^{n_1} (b_o - \frac{\beta}{\gamma} x_j)^{n_2} (c_o - \frac{\gamma}{\alpha} x_j)^{n_3}$$

$$v'_j = k(a'_o - x_j)^{n_1} (b_o - \frac{\beta}{\gamma} x_j)^{n_2} (c_o - \frac{\gamma}{\alpha} x_j)^{n_3}$$

$$\log v_j = \log C + n_1 \log(a_o - x_j)$$

$$\log v'_j = \log C + n_1 \log(a'_o - x_j)$$

En traçant $\log v_j$ en fonction de $\log (a_o - x_j)$ on détermine n_1 . Il suffit de tracer les courbes $x = f(t)$ ou $(a-x) = f(t)$ pour diverses valeurs de a_o , de déterminer les vitesses v_j par la méthode des tangentes (figure 45).

Un des principaux avantages d'une telle méthode est de pouvoir déterminer l'ordre pour un constituant donné à un degré d'avancement donné, et non pas en fonction de la concentration au cours du temps, comme c'est le cas pour les méthodes par intégration.

Pour n_2 et n_3 on trace les courbes $\log v_j = f \log(b_o - x_j)$ et $\log v_j = f \log(c_o - x_j)$ respectivement. Alors on peut obtenir l'ordre global $n = n_1 + n_2 + n_3$.

Pour déterminer la valeur de la vitesse nous avons utilisé la méthode de la vitesse moyenne.

Soient x_1 et x_2 les concentrations de A aux deux instants t_1 et t_2 . Par définition, on appelle vitesse moyenne de la réaction entre les deux instants t_1 et t_2 l'expression :

$$v_{\text{moy.}} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

C'est donc la valeur de la pente de la droite joignant les points M_1 et M_2 de la figure 45. Nous obtenons alors la vitesse moyenne au point M_3 au milieu de la droite M_1M_2 .

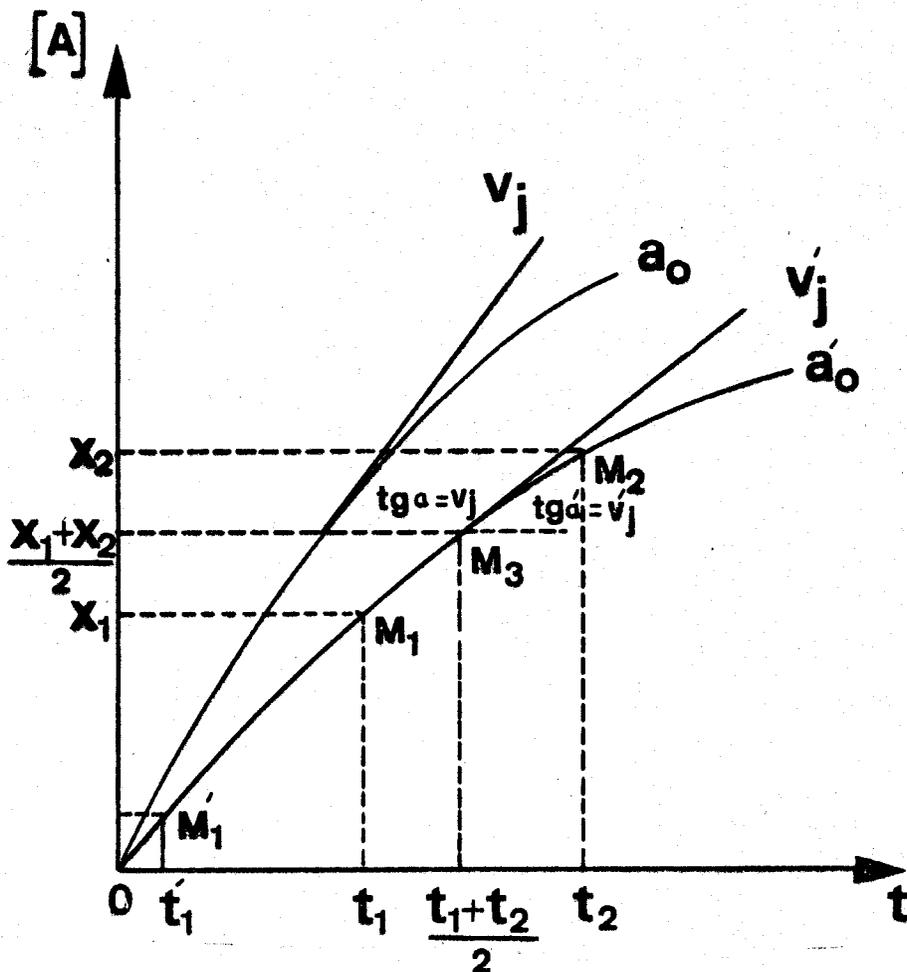


Figure 45

Méthode différentielle de détermination de l'ordre partiel par rapport à un réactif à partir de concentrations initiales différentes de ce réactif.

Nous avons de même trouvé la vitesse initiale en utilisant le premier point expérimental :

$$v_0 = \frac{x'_1}{t'_1}$$

4.2.2. Application de la méthode à la réaction de modification par la VMC

La réaction a été étudiée à -5°C . Nous avons fait trois séries d'expériences permettant de déterminer l'ordre de la réaction par rapport à chacun des réactants :

série A : $[P4VP] = Cte$ $[VMC] = Cte$ $[HBr]$ varie

série B : $[HBr] = Cte$ $[P4VP] = Cte$ $[VMC]$ varie

série C : $[VMC] = Cte$ $[HBr] = Cte$ $[P4VP] = [N]$ varie

l'ensemble des conditions expérimentales est regroupé dans le tableau 36.

<p>SERIE A</p> <p>$[P4VP] = 0,14 \text{ mol./l.}$</p> <p>$[VMC] = 0,07 \text{ mol./l.}$</p>									
essais	19	18	17	16	8	15	20	14	13
$[HBr]$ mol./l.	0,140	0,122	0,105	0,086	0,070	0,056	0,052	0,043	0,034
<p>SERIE B</p> <p>$[HBr] = 0,07 \text{ mol./l.}$</p> <p>$[P4VP] = 0,14 \text{ mol./l.}$</p>									
essais	26	25	24	8	6	23	22	2	1
$[VMC]$ mol./l.	0,140	0,106	0,084	0,070	0,051	0,046	0,034	0,027	0,017
<p>SERIE C</p> <p>$[VMC] = 0,07 \text{ mol./l.}$</p> <p>$[HBr] = 0,07 \text{ mol./l.}$</p>									
essais	3	4	5	7	8	9	10		
$[P4VP]$ mol./l.	0,280	0,245	0,227	0,175	0,140	0,122	0,105		



TABLEAU 36

Les concentrations initiales prises pour la modification de la P4VP H^+Br^- par la VMC (température : $-5^\circ C$, solvant : MeOH).

Ordre partiel par rapport à HBr

Dans le schéma réactionnel envisagé HBr n'apparaît pas explicitement, néanmoins la détermination de l'ordre par rapport à HBr nous permettra de déterminer l'influence de la concentration en H^+ sur toutes ces formes (H^+ libre, ion pyridinium...).

L'allure des courbes $P4VPQ = f(t)$ correspondant aux essais de la série A est reportée sur les figures 46 et 47. Les courbes $\log v_j = f[\log(b_0 - x_j)]$ sont reportées sur la figure 48 (pour des valeurs de x_j variant de 0 à $4,5 \cdot 10^{-2}$ mol./l.). La courbe se décompose en 2 droites l'une correspondant à un rapport $\frac{[HBr]}{[N]} < 0,5$ et l'autre à un rapport $\frac{[HBr]}{[N]} > 0,5$. Dans le cas du premier rapport nous obtenons un ordre nul. Par contre dans le 2ème cas nous obtenons un ordre partiel négatif. Ce résultat sera considéré dans la discussion du mécanisme de la réaction.

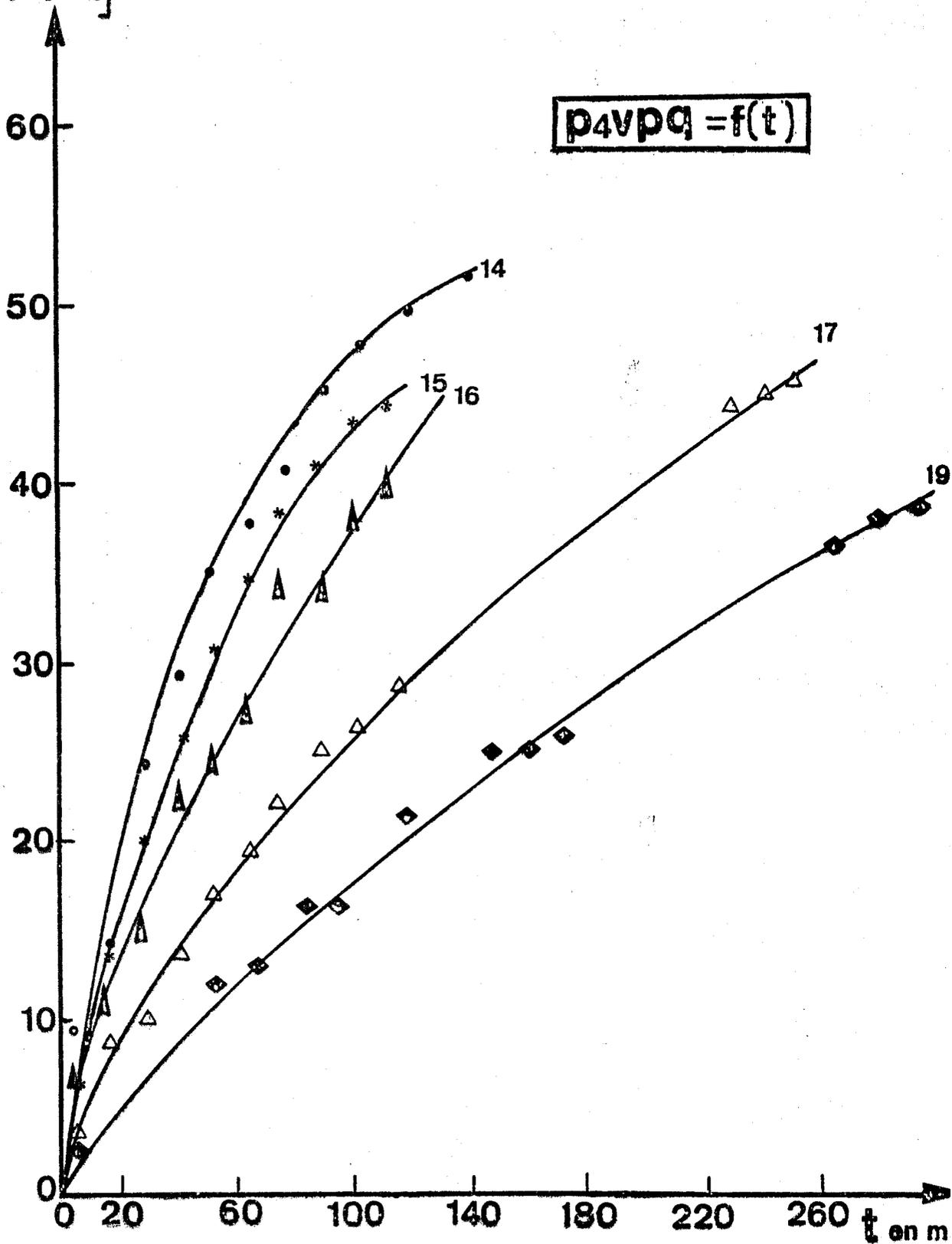
Ordre partiel par rapport à la VMC

L'allure des courbes $P4VPQ = f(t)$ correspondant aux essais de la série B est reportée sur la figure 49. Les courbes $\log v_j = f \log(a_0 - x_j)$ sont reportées sur la figure 50 (pour des valeurs de x_j variant de 0 à $4,5 \cdot 10^{-2}$ mol./l.). Nous obtenons un ordre partiel égal à 1.

Ordre partiel par rapport à la P4VP

L'allure des courbes $P4VPQ = f(t)$ correspondant aux essais de la série C est reportée sur les figures 51, 52. Les courbes $\log v_j = f \log(c_0 - x_j)$ sont reportées sur la figure 53 (pour des valeurs de x_j variant de 0 à $4,5 \cdot 10^{-2}$ mol./l.). Nous obtenons un ordre partiel égal à 1.

$[p_4vpq] \times 10^3$ en mole⁻¹



RUS
LILLE

Figure 46

Variation de la P4VPQ en fonction du temps pour des concentrations en [P4VP] et [VMC] constantes

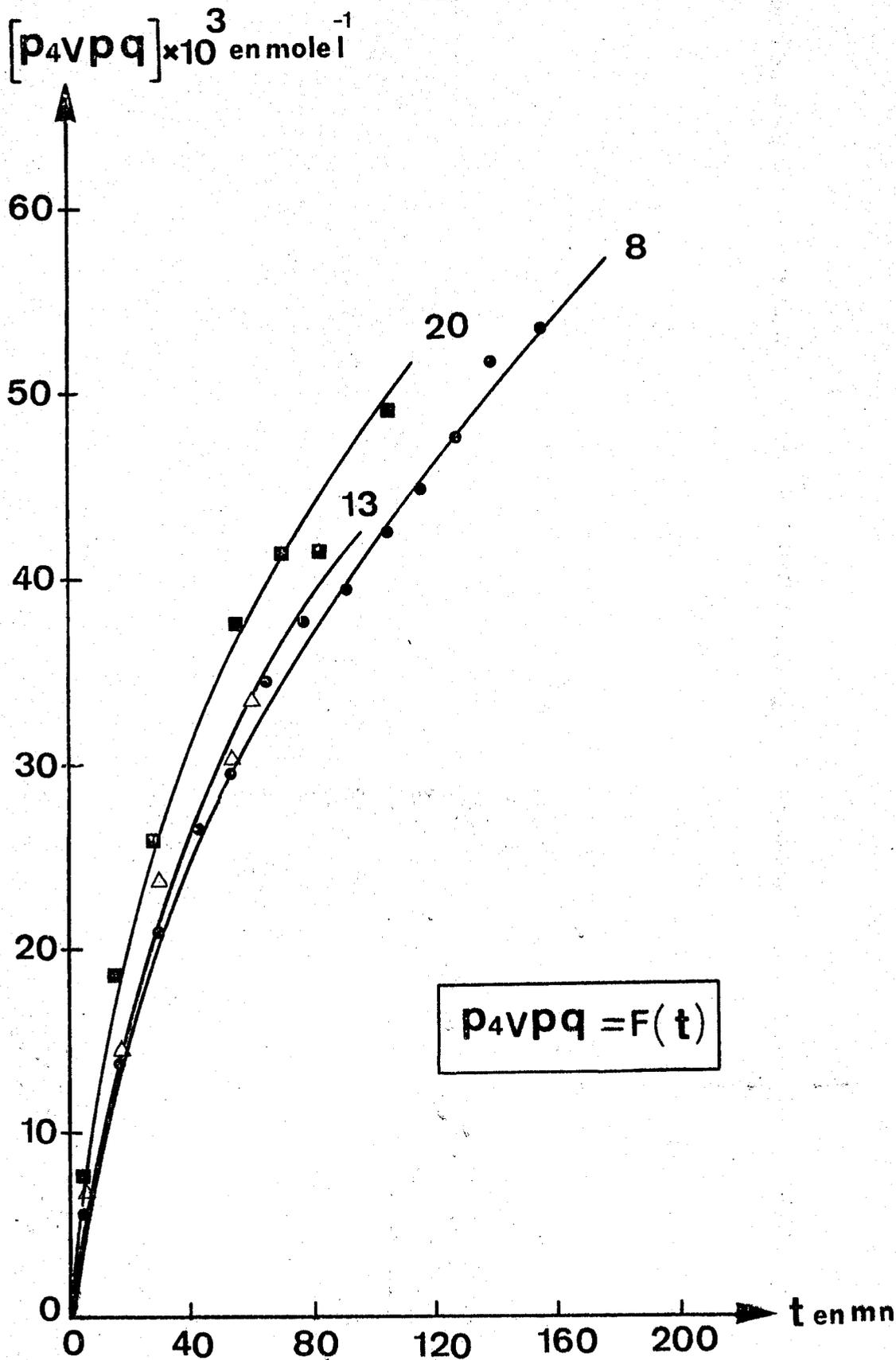


Figure 47

Variation de la P4VPQ en fonction du temps pour des concentrations en [P4VP] et [VMC] constantes



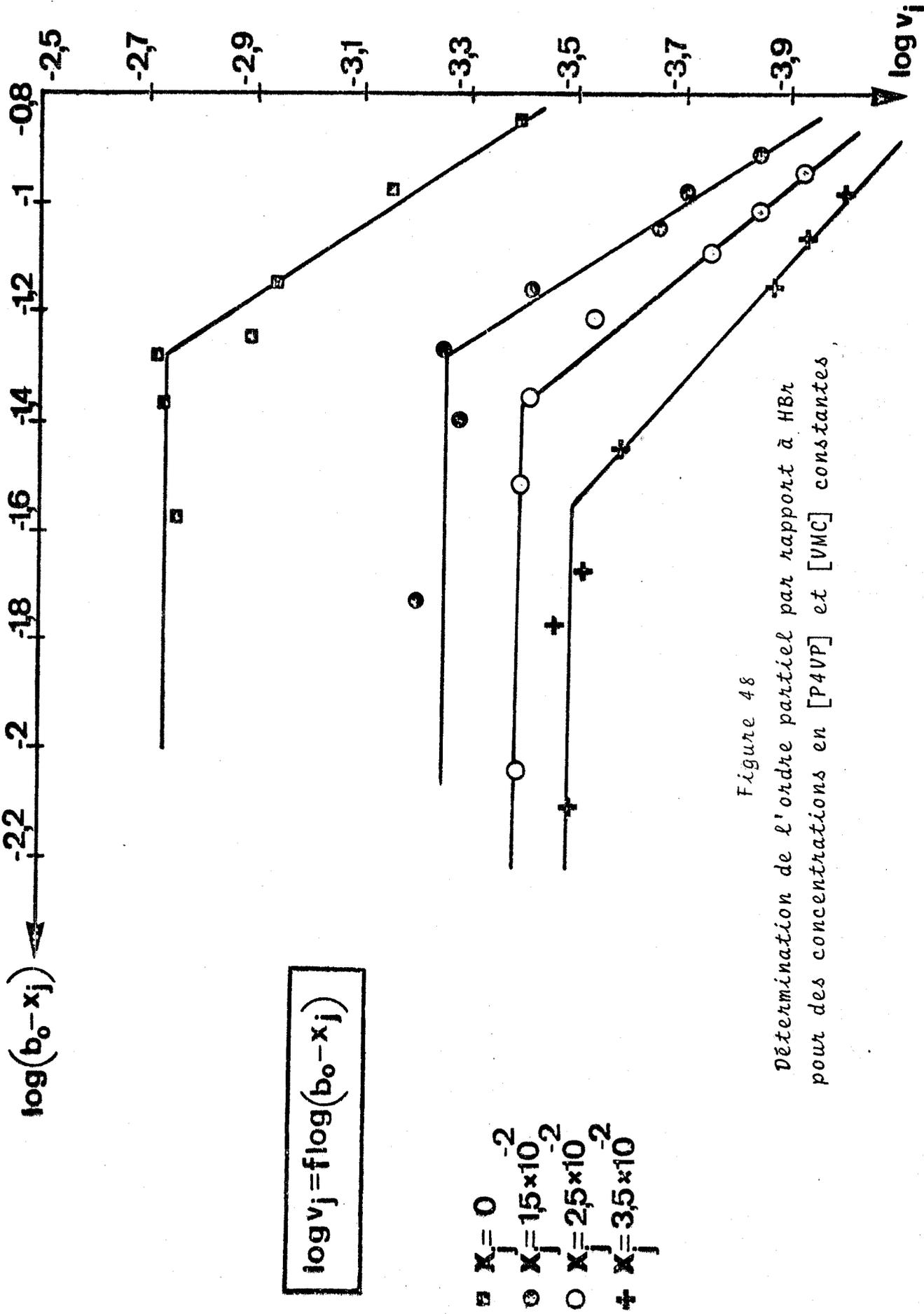


Figure 48

Détermination de l'ordre partiel par rapport à HBr pour des concentrations en [P4VP] et [VMC] constantes,

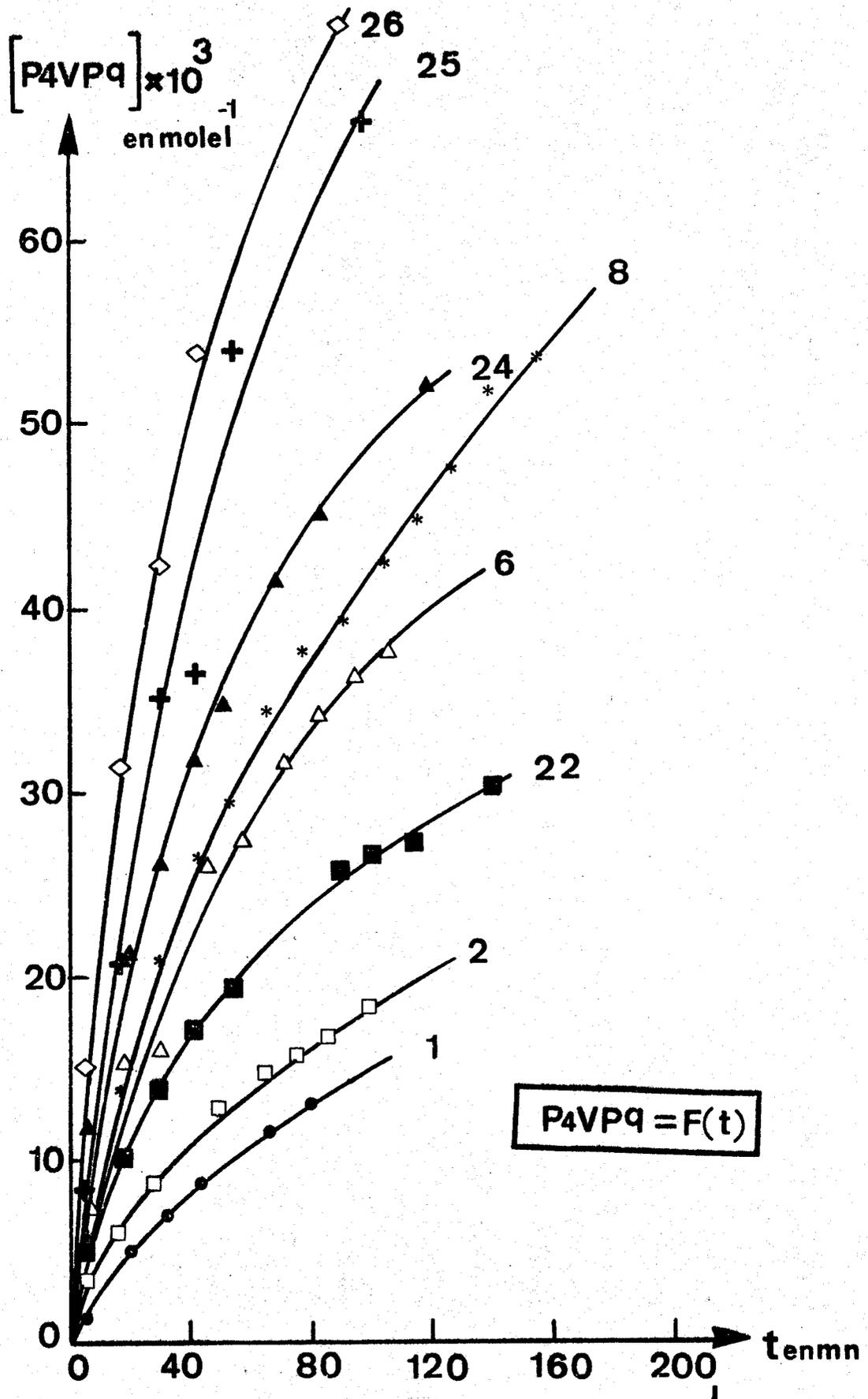


Figure 49

Variation de la P4VPQ en fonction du temps pour des concentrations en [P4VP] et [HBr] constantes



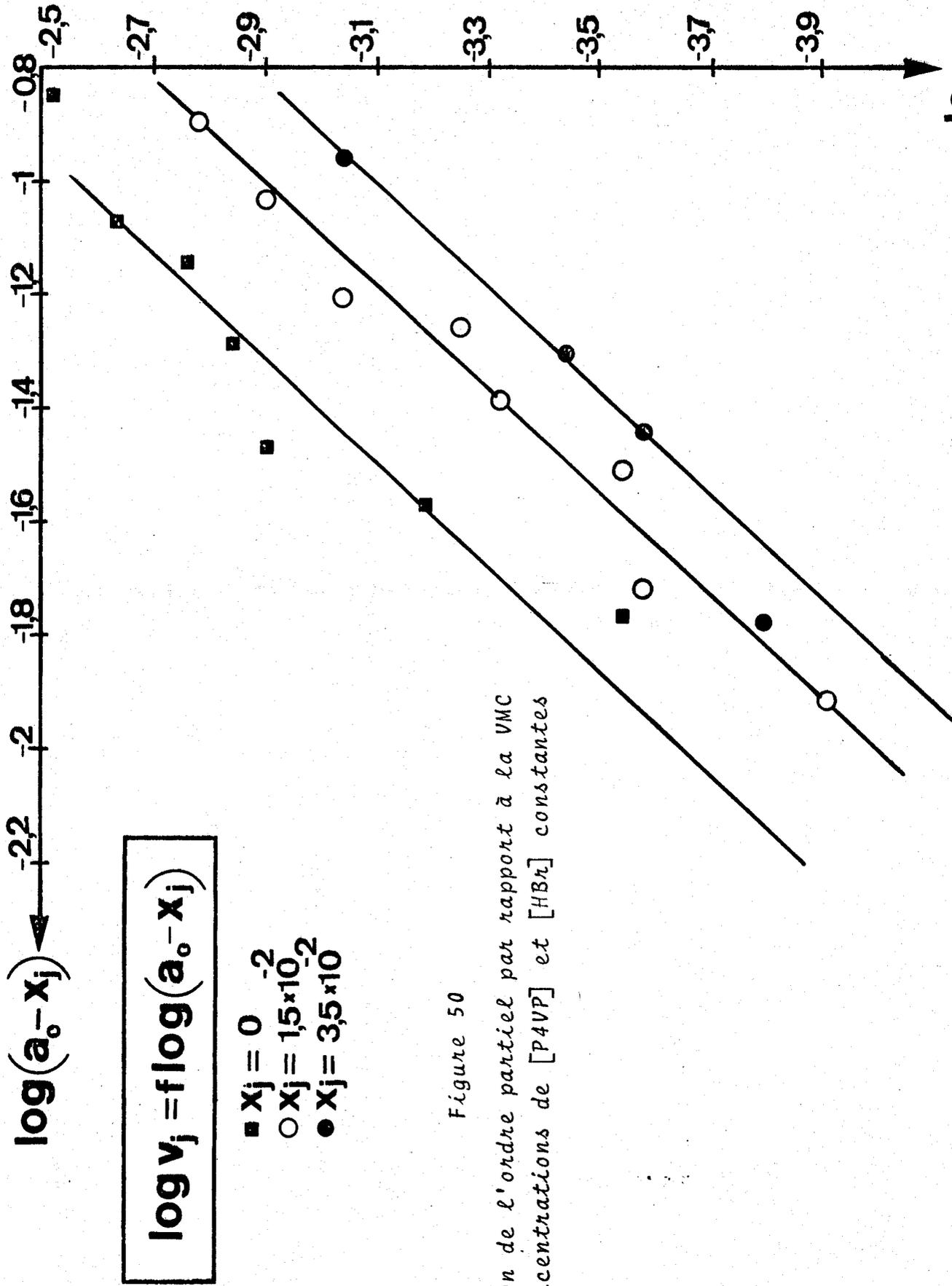


Figure 50
Détermination de l'ordre partiel par rapport à la VMC pour des concentrations de [P4VP] et [HBr] constantes

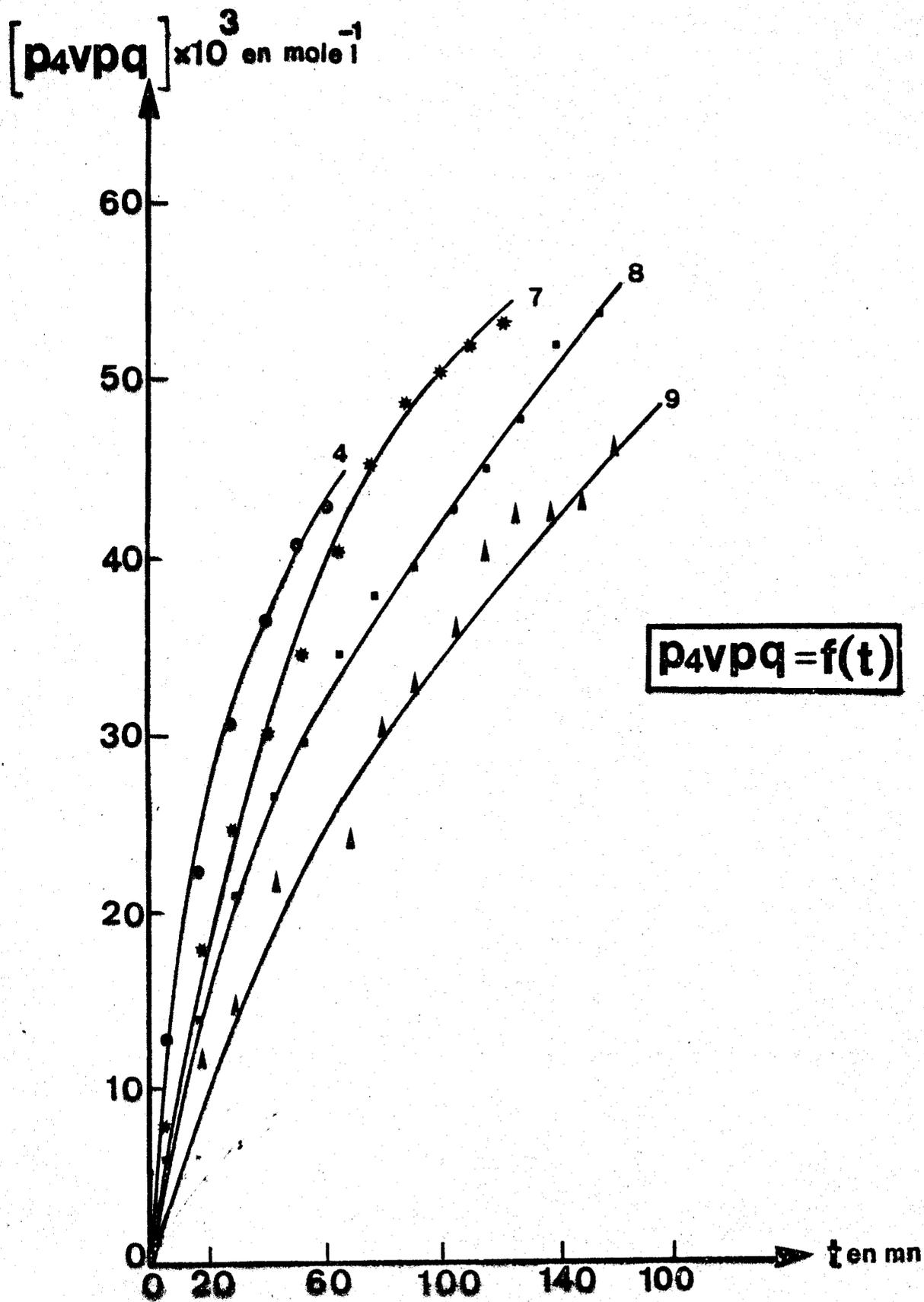


Figure 51

Variation de la P4VPQ en fonction du temps pour des concentrations en $[HBr]$ et $[VMC]$ constantes



$[p_4vpq] \times 10^3$ en mole/l

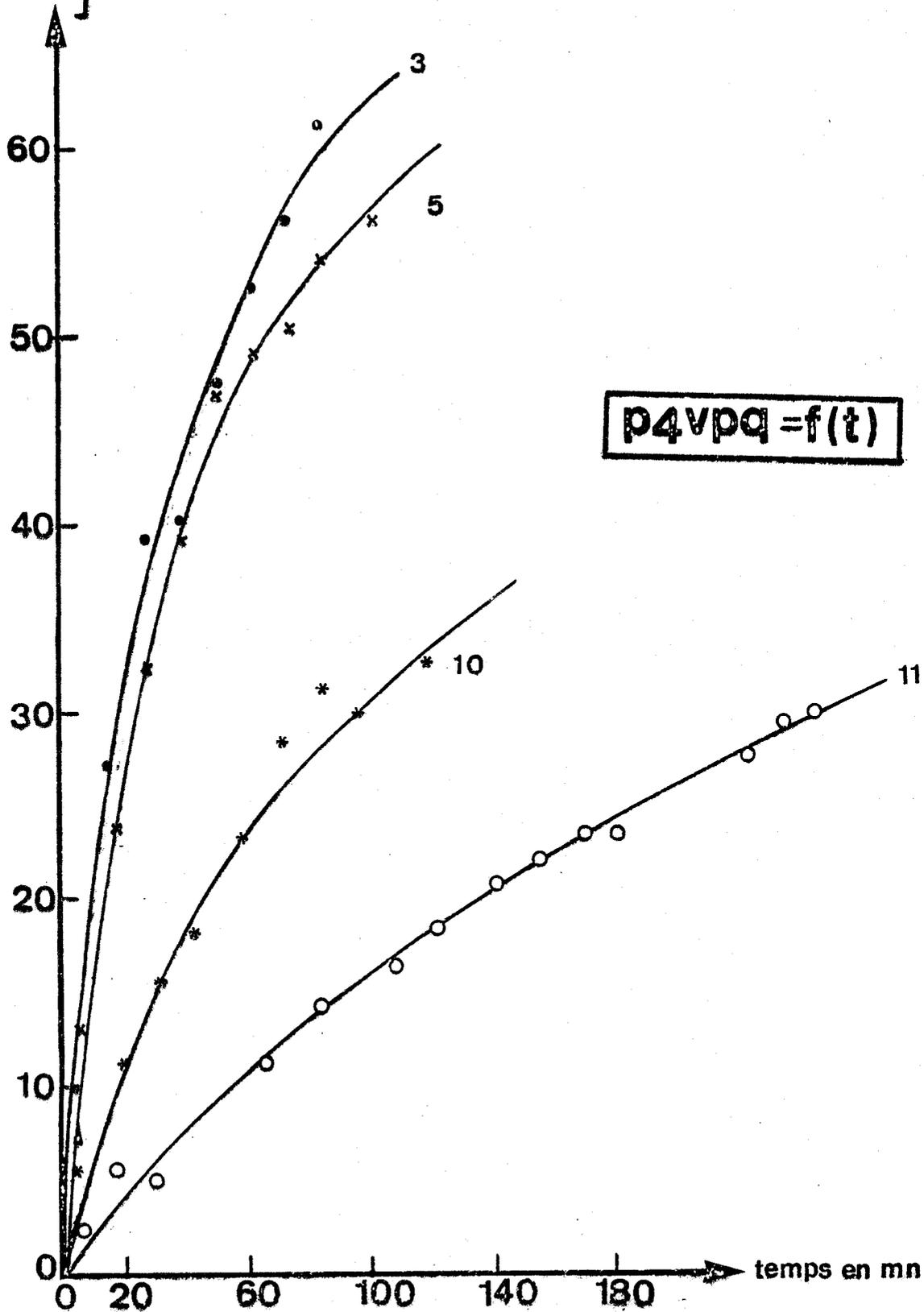


Figure 52

Variation de la P4VPQ en fonction du temps pour des concentrations en $[HBr]$ et $[VMC]$ constantes

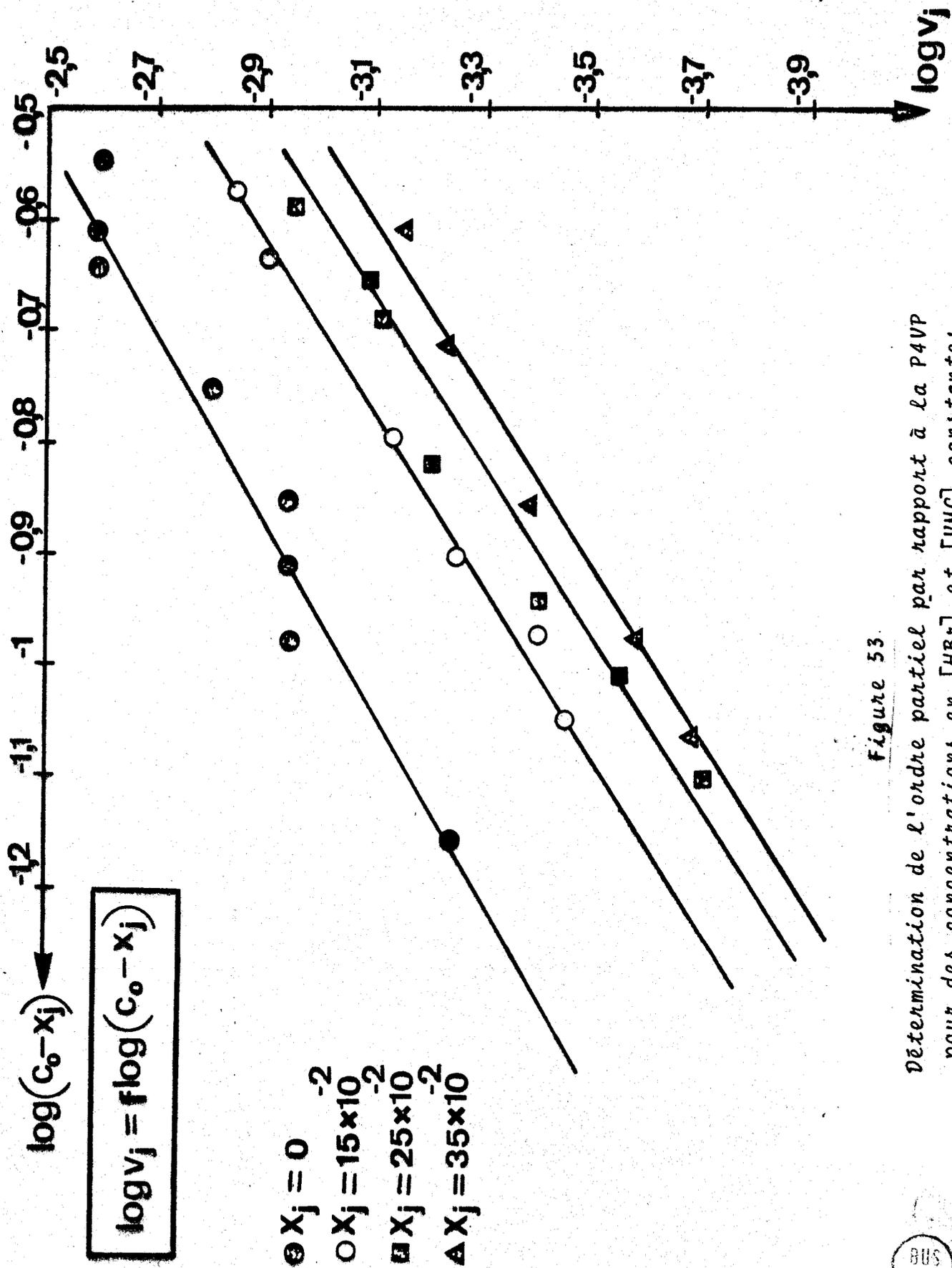


Figure 53.

Détermination de l'ordre partiel par rapport à la P4VP pour des concentrations en [HBr] et [VMC] constantes

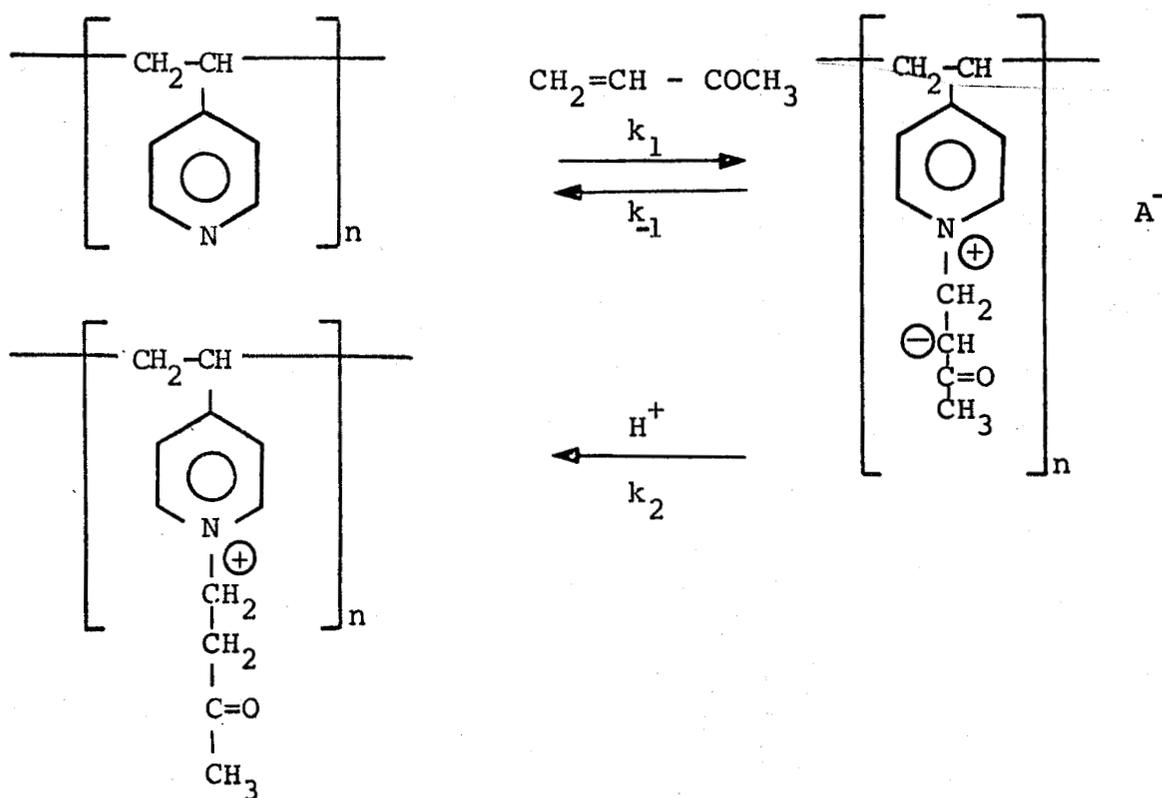


Mécanisme de la réaction

Nous nous intéresserons dans un premier temps aux résultats obtenus dans les zones de concentrations telles que $[H^+]/[N] \leq 0,5$. Dans cette zone nous avons :

- l'ordre 1 par rapport à la vinyl méthyl cétone
- l'ordre 1 par rapport à la P4VP
- l'ordre 0 par rapport à HBr.

L'ordre nul par rapport à HBr nous indique que H^+ intervient dans une phase rapide de la réaction. Nous pouvons faire une analogie avec les réactions de type Michael mettant en jeu la VMC et un réactif tel que le méthanol (19) ou la pyridine (20). Dans ces deux cas nous avons d'abord formation de l'espèce carbanionique A^- dont la protonation conduit au dérivé attendu.



En appliquant l'état quasi stationnaire au carbanion :

$$k_1 [N] [VMC] = k_{-1} [A^-] + k_2 [A^-] [H^+]$$

$$[A^-] = \frac{k_1 [N] [VMC]}{k_{-1} + k_2 [H^+]}$$

$$v = k_1 [N] [VMC] - k_{-1} [A^-]$$

$$\text{d'où } v = k_1 [N] [VMC] \left[1 - \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_2 [H^+]} \right]$$

On peut supposer que $k_2 \gg k_{-1}$. En effet les vitesses obtenues pour la protonation des carbanions sont beaucoup plus importantes que les vitesses de réactions observées dans notre cas. Dans ces conditions :

$$v = k_1 [N] [VMC]$$

ce qui confirme les ordres partiels observés.

Lorsque le rapport $\frac{[H^+]}{[N]} \geq 0,5$ chaque groupement amine tertiaire possède statistiquement 2 voisins quaternisés. Dans ces conditions on peut admettre une accessibilité au groupement réactif beaucoup plus difficile due au champ interne créé par les charges positives. Cet effet a pour conséquence que la molécule polarisée de VMC a d'autant plus de difficultés à atteindre un groupe pyridine que $[H^+]$ est élevé. Donc la vitesse de réaction diminue lorsque $[H^+]$ croît, ce qui explique l'ordre partiel négatif.



5 - DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE
ET DES ENERGIES D'ACTIVATION

5.1. THEORIE CINETIQUE

Nous avons trouvé l'ordre global de la réaction égal à 2 pour un rapport $\frac{[\text{HBr}]}{[\text{N}]} \leq 0,50$. Dans cette zone de concentration et en posant :

a = concentration en V.M.C. (mole.l^{-1}) au temps $t = 0$

b = concentration en P4VP (mole.l^{-1}) de motif au temps $t = 0$

x = concentration en P4VP quaternisée au temps t
(= concentration en ions Br^-)

la vitesse de la réaction est alors donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x)$$

où K est la constante de vitesse de la réaction, l'intégration de cette équation conduit à l'expression suivante :

$$\frac{1}{a-b} \text{Ln} \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = Kt$$

où, en fonction du taux de réaction $\tau = \frac{x}{b}$

$$\frac{1}{a-b} \text{Ln} \frac{1 - \frac{\tau}{a}}{1 - \tau} = Kt$$

Soit $f(\tau) = Kt$ l'équation qui nous donne la constante de vitesse K à partir de la pente de la droite $F(\tau) = Kt$, K étant exprimé en $\text{l.mn}^{-1} \text{mol.}^{-1}$, si l'ordre 2 est respecté, la fonction $F(\tau)$ doit donc être linéaire en fonction du temps.

Nous supposerons que l'ordre deux (1 par rapport à l'amine tertiaire, 1 par rapport au dérivé éthylénique) est respecté quels que soient l'amine et le dérivé éthylénique utilisés. Cette méthode nous permettra de classer la réactivité des différents dérivés éthyléniques ainsi que des

différents polymères en comparant les constantes de vitesse K à la même température.

L'énergie d'activation de la réaction de modification est déterminée à l'aide de l'équation d'ARRHENIUS :

$$K = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

où : A = facteur de fréquence

E = énergie d'activation

T = température en °K

R = constante des gaz parfaits = 1,9872 cal.K⁻¹.mole⁻¹

Soit : $\ln K = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$: on détermine des valeurs de K à différentes températures et on trace $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Les variations d'entropie ΔS sont calculées en utilisant l'équation de EYRING (21)

$$\Delta S = 2,3 R \log K + \frac{E}{T} - 2,3 R \log \frac{eRT}{Nh}$$

$$\Delta S = 2,3 R (\log A - \log \frac{eRT}{Nh})$$

$$\Delta S = R(\ln A - \ln \frac{eRT}{Nh})$$

$\ln A$ est déterminé connaissant K et ΔE

5.2. ETUDE DE LA P4VPH⁺, Br⁻

5.2.1. Modification par la VMC

Influence de la concentration en VMC

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 37. La figure 54 représente la variation de F(τ) en fonction du temps.

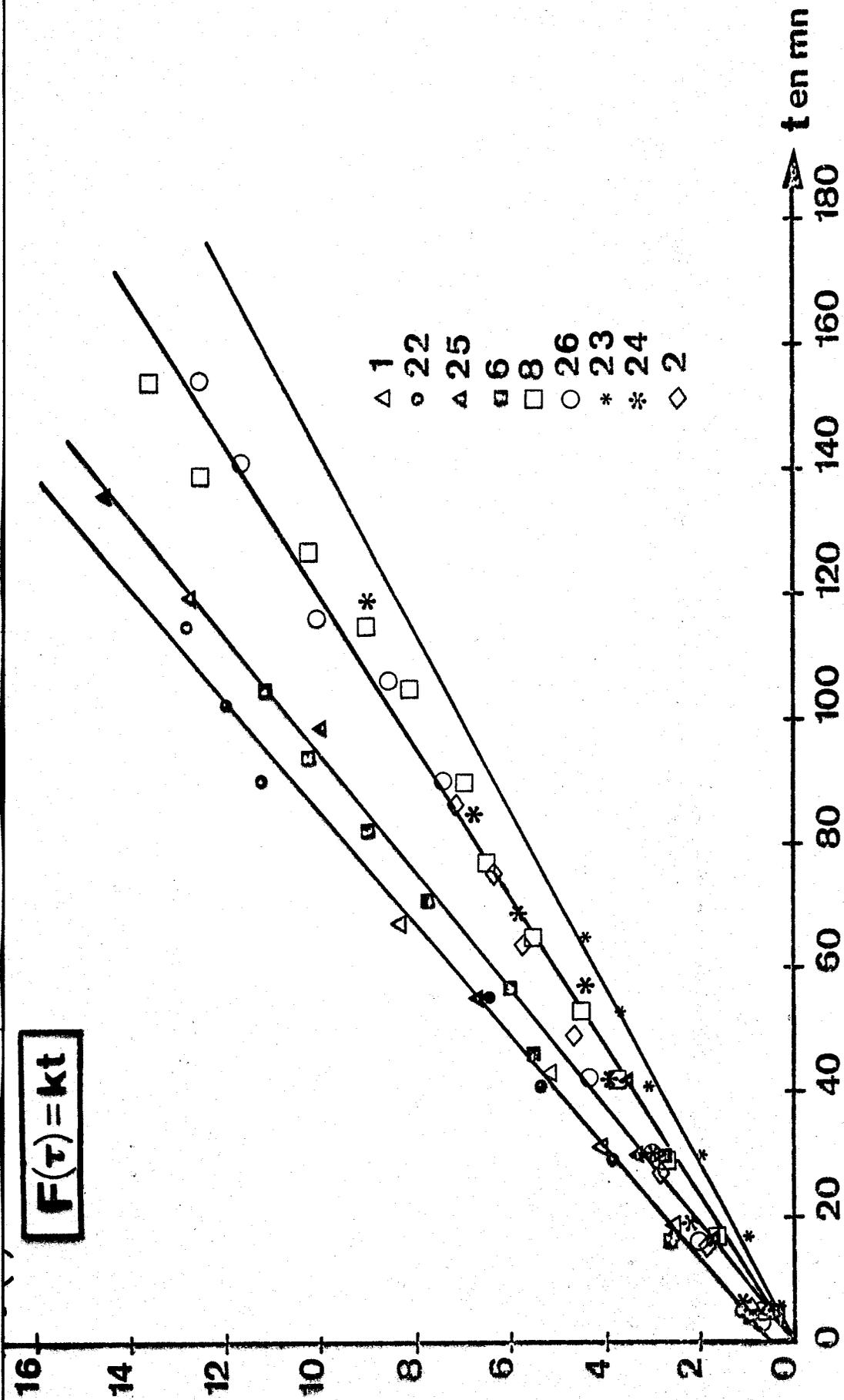


Figure 54
Détermination de constante de vitesse pour des concentrations en [P4VP] et [HBn] constantes pour la réaction P4VP+HBn+VMC à - 5°C



essai	26	25	24	8	6	23	22	2	1
K en L.mol. ⁻¹ mn ⁻¹	0,080	0,105	0,071	0,082	0,104	0,080	0,111	0,080	0,124

TABLEAU 37

Influence de la concentration en P4VP

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 38.

Les figures 55 et 56 représentent la variation de F(τ) en fonction du temps.

essai	3	4	5	7	8	9	10
K en L.mol. ⁻¹ mn ⁻¹	0,089	0,073	0,086	0,085	0,083	0,069	0,074

TABLEAU 38

Influence de la concentration en HBr

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 39.
La figure 57 représente la variation de F(τ) en fonction du temps.

essai	13	14	15	8	20
K en L.mol. ⁻¹ mn ⁻¹	0,083	0,086	0,084	0,083	0,099

TABLEAU 39

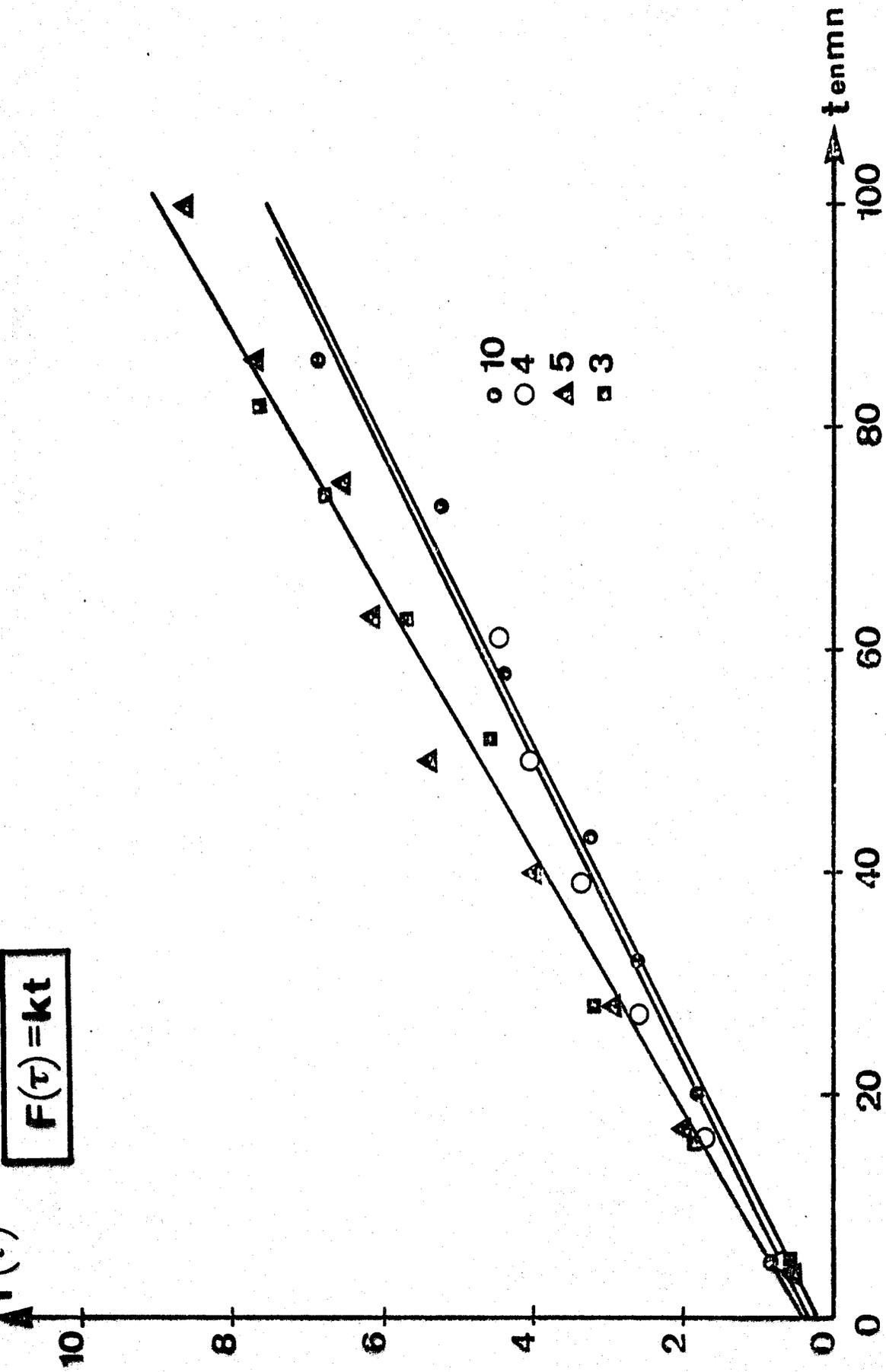


Figure 55
Détermination de constante de vitesse pour des concentrations en [HBz] et [VMC] constantes pour la réaction P4VP+HBz+VMC à - 5°C



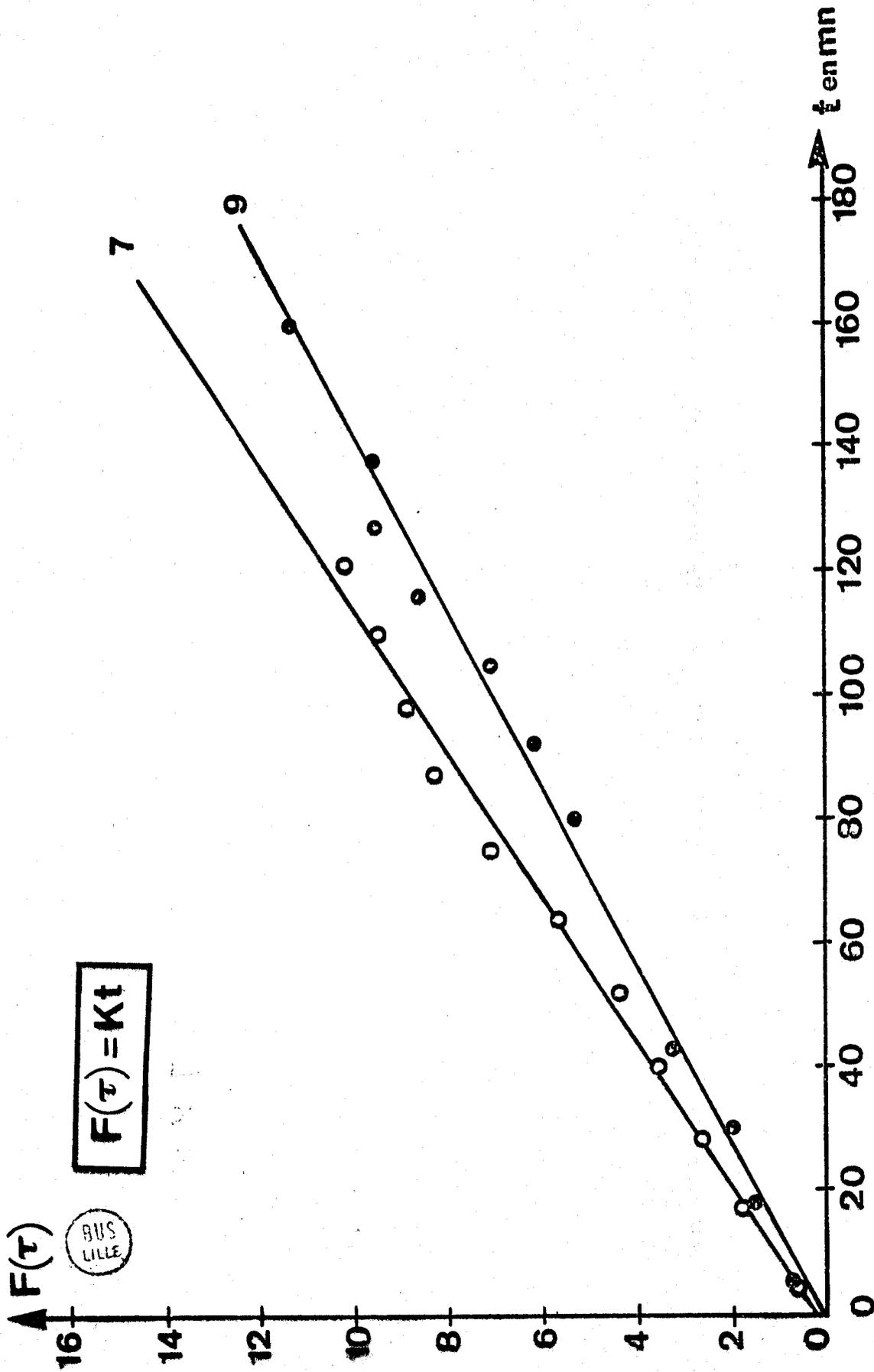


Figure 56

Détermination de constantes de vitesse pour des concentrations en $[HBr]$ et $[VMC]$ constantes pour la réaction P4VP+HBr+VMC à $-5^{\circ}C$

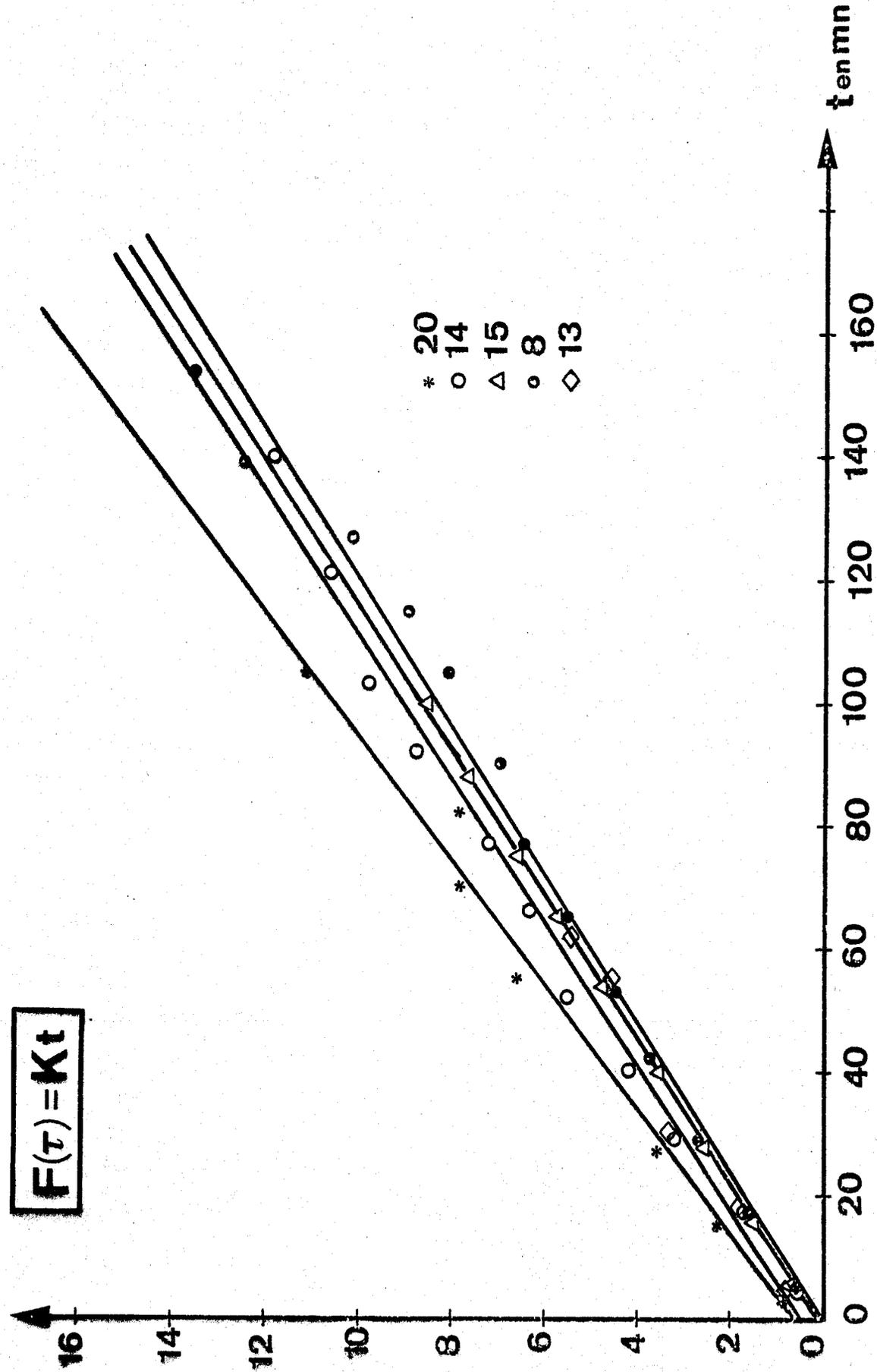


Figure 57

Détermination de constante de vitesse pour des concentrations en [VMC] et [P4VP] constantes pour la réaction P4VP+HBz+VMC à - 5°C



La constante de vitesse K de la réaction d'addition de la VMC est indépendante des concentrations des différents réactants ce qui semble confirmer la validité du schéma réactionnel proposé. La constante de vitesse moyenne est :
 $K = 0,088 \text{ l.mole}^{-1}\text{mn}^{-1}$ à la température de -5°C (Les conditions expérimentales définissant les différents essais sont données dans le tableau 36).

Détermination des paramètres thermodynamiques

Nous avons examiné l'influence de la température sur la vitesse de réaction.

Nous nous sommes placés successivement à 254, 258, 263, 268, 273, 278 K et dans un rapport $\frac{[\text{HBr}]}{[\text{P4VP}]} = 0,5$. Les résultats obtenus sont reportés sur les figures 58 et 59, les valeurs des constantes de vitesse dans le tableau 40. La variation de $\ln K$ en fonction de $1/T$ reportée sur la figure 60 nous permet de déterminer l'énergie d'activation de la réaction. Nous obtenons $E = 10,053 \text{ kcal.mole}^{-1}$ (Fig.60).

T K	solvant	$[\text{HBr}]$ en mol./l.	$[\text{VMC}] = a$ en mol./l.	$[\text{P4VP}] = b$ en mol./l.	a/b	K $\text{L mol}^{-1}\text{mn}^{-1}$
254	MeOH	0,070	0,070	0,139	0,498	0,030
258	MeOH	0,070	0,071	0,140	0,505	0,041
263	MeOH	0,070	0,071	0,139	0,510	0,052
268	MeOH	0,070	0,070	0,140	0,502	0,083
273	MeOH	0,070	0,071	0,140	0,511	0,128
278	MeOH	0,070	0,072	0,139	0,513	0,158

TABLEAU 40

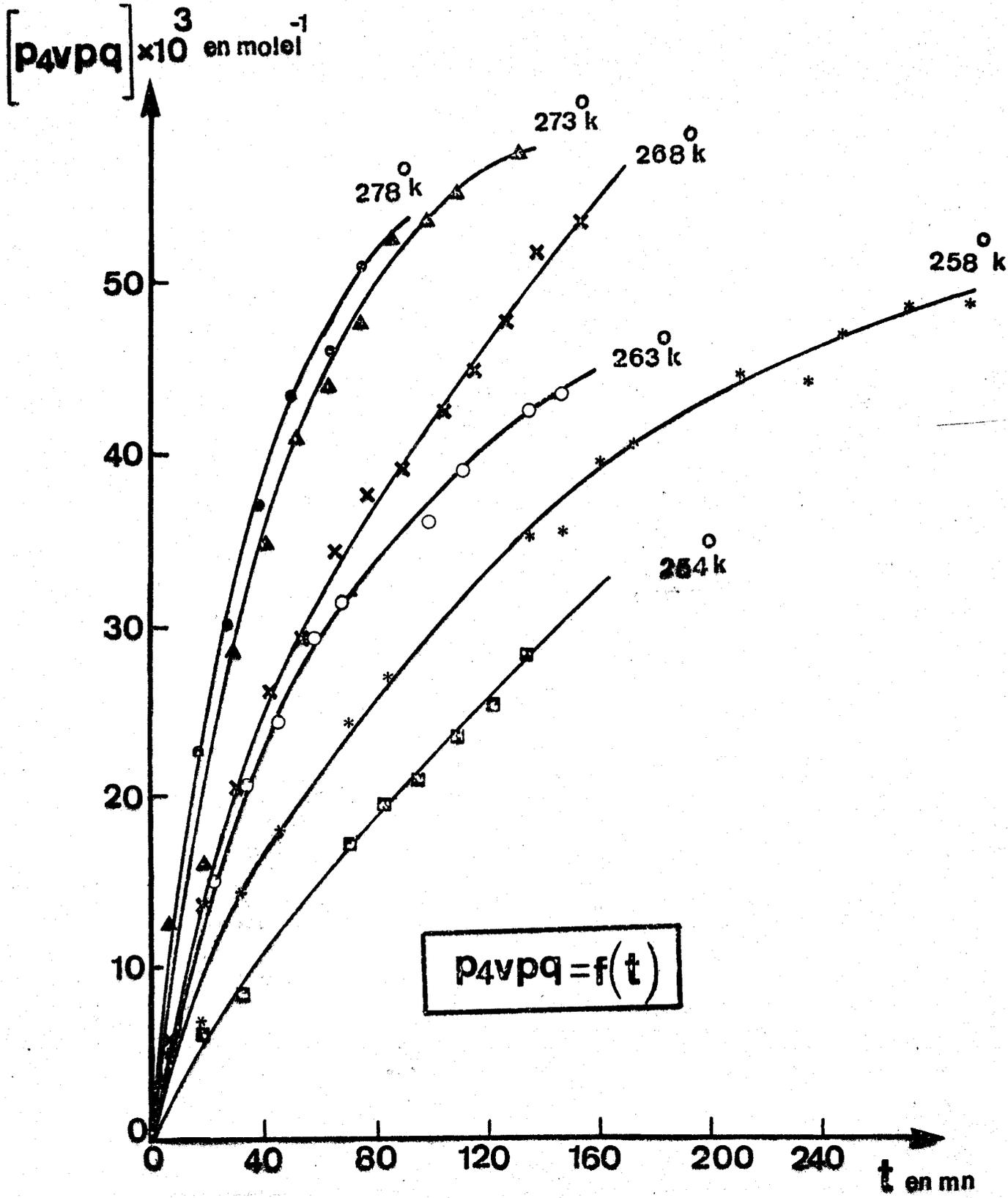


Figure 58
Variation de la P4VPQ en fonction du temps
aux différentes températures



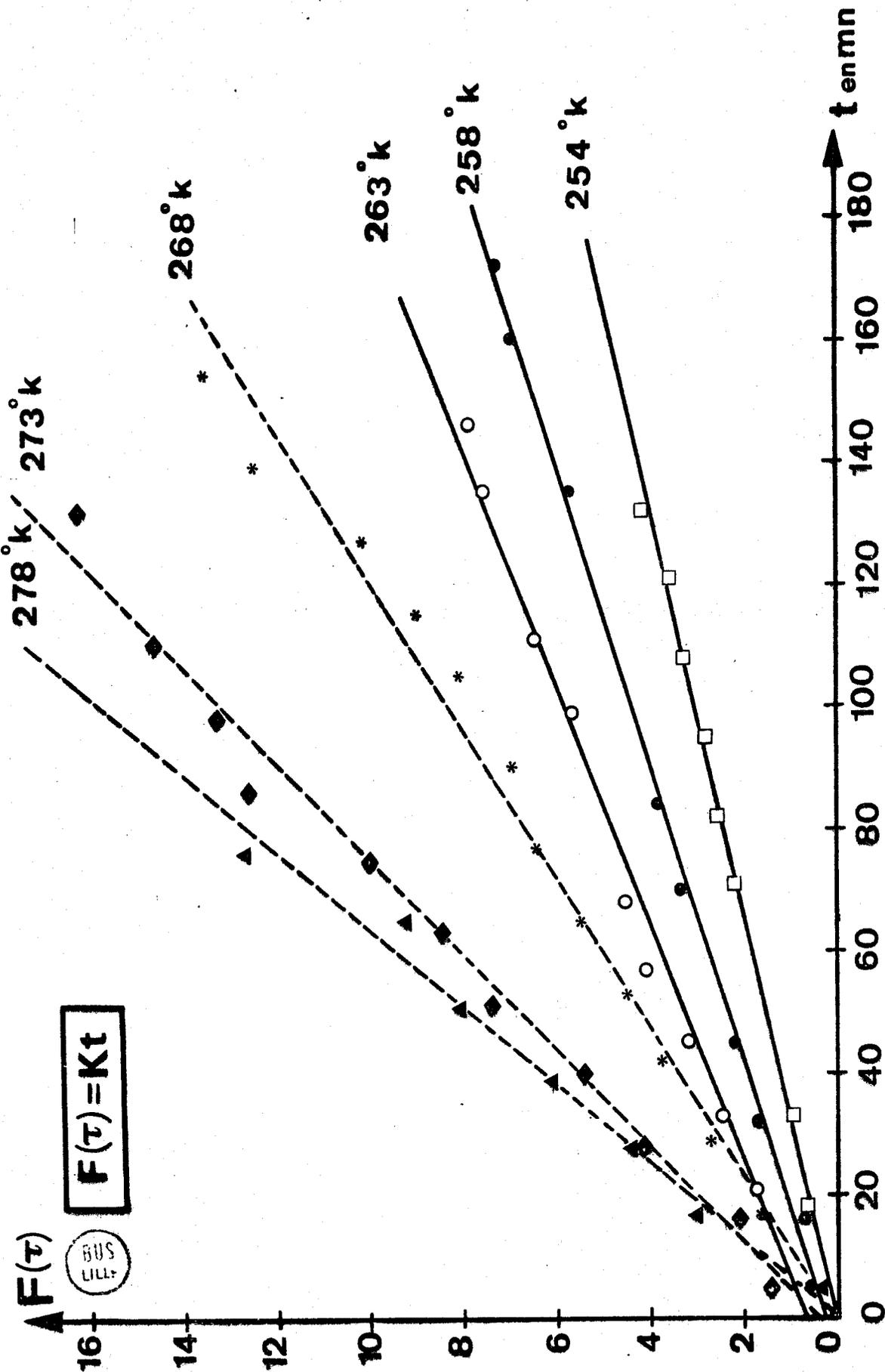


Figure 59
Détermination des constantes de vitesse
pour la réaction P4VP+HBz+VMC aux différentes températures

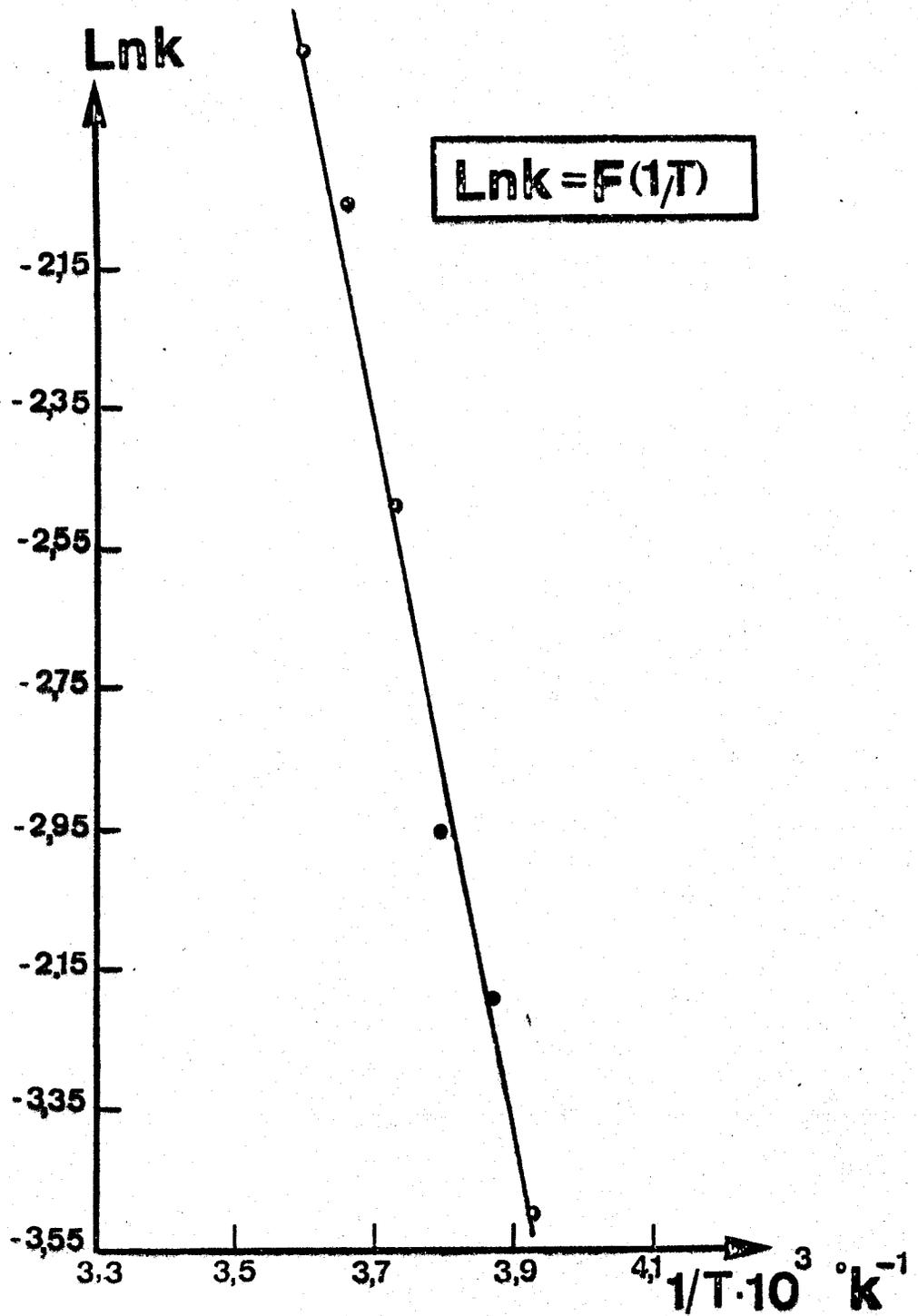


Figure 60
Détermination d'énergie d'activation pour
la réaction P4VP+HBr+VMC



Les variations de ΔS obtenues en appliquant l'équation d'EYRING sont reportées dans le tableau 41.

T K	K $L \text{ mol}^{-1} \text{ mn}^{-1}$	Ln A $L \text{ mol}^{-1} \text{ mn}^{-1}$	ΔS $\text{cal. deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
254	0,030	16,410	- 35,733
258	0,041	16,413	- 35,758
263	0,052	16,278	- 36,064
268	0,083	16,387	- 35,885
273	0,128	16,474	- 35,749
278	0,158	16,352	- 36,027

TABLEAU 41

5.2.2. Modification par l'acide acrylique

Le résultat est rassemblé dans le tableau 42 ainsi que sur les figures 61 et 62.

essai	solvant	t	[HBr] en mol/l	acide [acrylique] = a en mol/l	[P4VP]=b en mol/l	a/b	K en $L \text{ mol}^{-1} \text{ mn}^{-1}$
II	MeOH	5°C	0,070	0,138	0,140	0,988	0,0132

TABLEAU 42



$\rho_{4VPQ} \cdot 10^3$ en mole⁻¹

$$\rho_{4VPQ} = f(t)$$

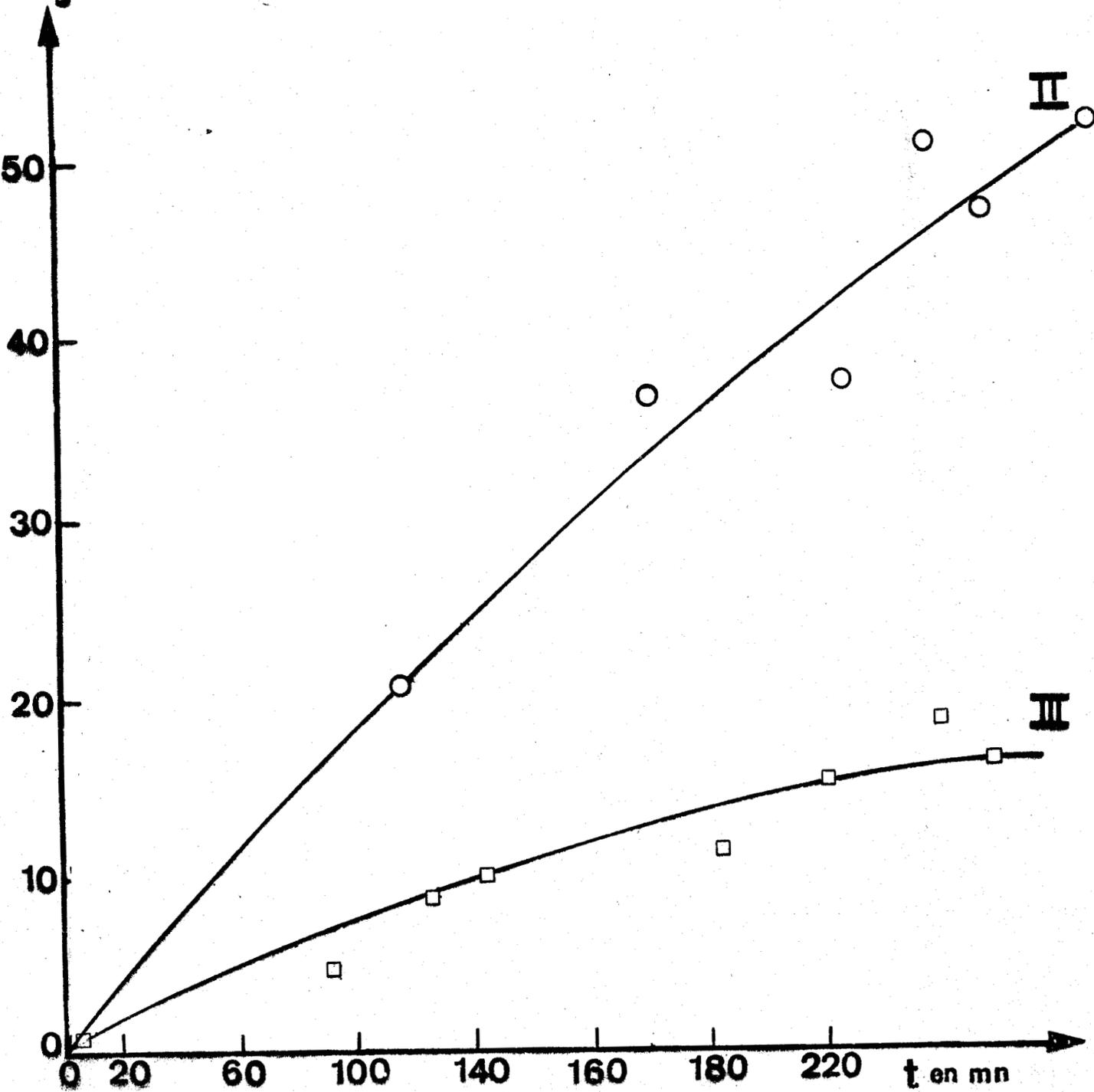


Figure 61

Variation de la P4VPQ en fonction du temps dans les cas de :
II : ACA III : ACAM à 5°C



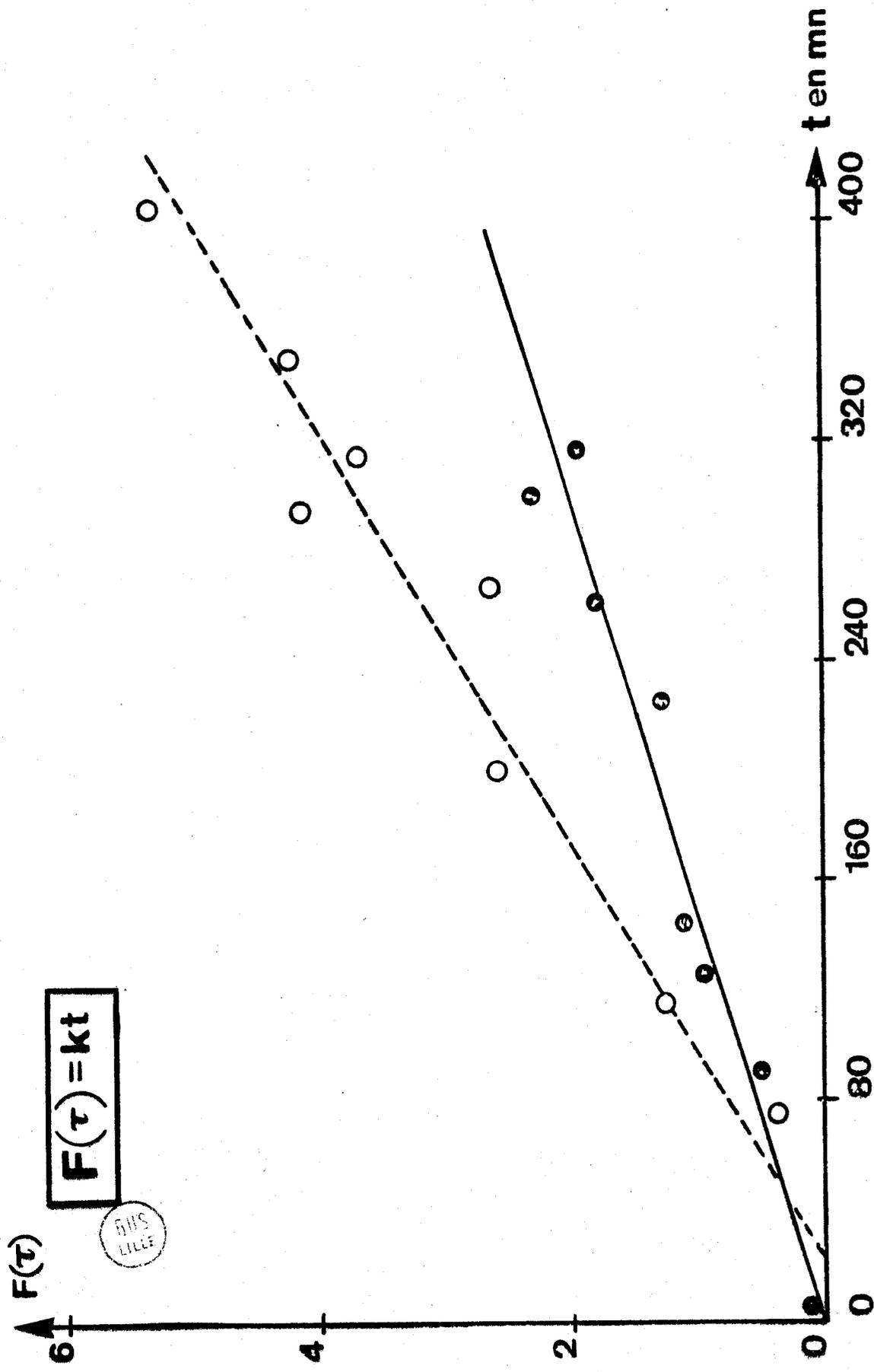


Figure 62
Détermination des constantes de vitesse pour les réactions
○ P4VP+HB_r+ACA ● P4VP+HB_r+ACAM à 5°C

5.2.3. Modification par l'acrylamide

Le résultat est rassemblé dans le tableau 43 ainsi que sur les figures 61 et 62.

essai	solvant	t	$[HBr]$ en mol/l	$[acrylamide]$ = a en mol/l	$[P4VP]=b$ en mol/l	a/b	K $L mol^{-1} mn^{-1}$
III	MeOH	5°C	0,07	0,07	0,14	0,50	0,0065

TABLEAU 43

5.2.4. Modification par l'acrylate de méthyle

Le tableau 44 donne les constantes de vitesse en fonction de la température ainsi que les figures 63 et 64.

T K	solvant	$[HBr]$ en mol/l	$[acrylate\ de\ methyle]$ = a en mol/l	$[P4VP]=b$ en mol/l	a/b	K $L mol^{-1} mn^{-1}$
320	MeOH	0,070	0,464	0,140	3,319	$1,12 \cdot 10^{-3}$
326	MeOH	0,070	0,465	0,140	3,322	$1,47 \cdot 10^{-3}$
330	MeOH	0,070	0,465	0,140	3,323	$1,91 \cdot 10^{-3}$

TABLEAU 44

La variation de $\ln K$ en fonction de $1/T$ reportée sur la figure 65 nous permet de déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

Nous obtenons $E = 10,839 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ (Fig.65). Les variations de ΔS obtenues en appliquant l'équation d'EYRING sont reportées dans le tableau 45.

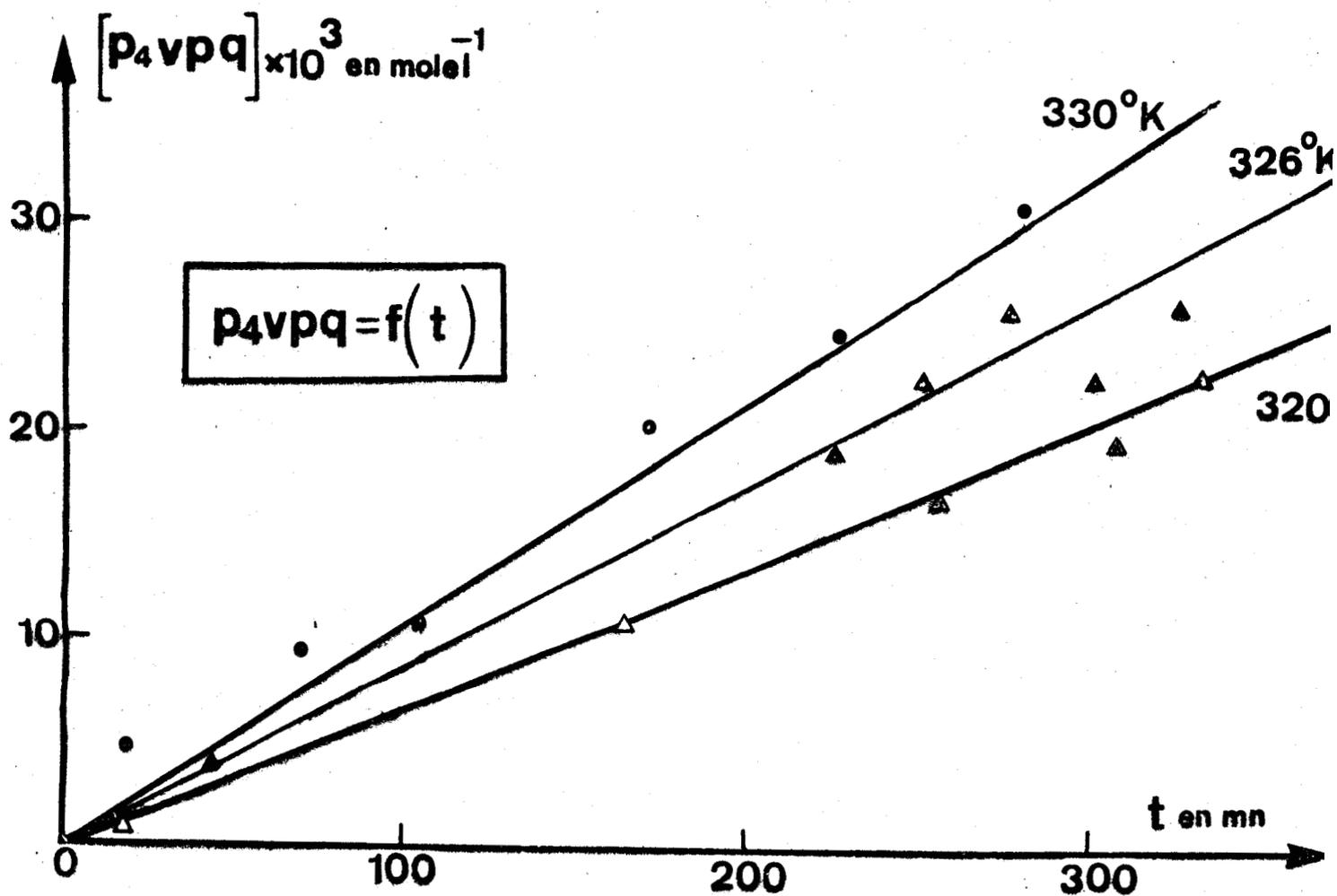


Figure 63
Variation de la P4VPQ en fonction du temps
aux différentes températures



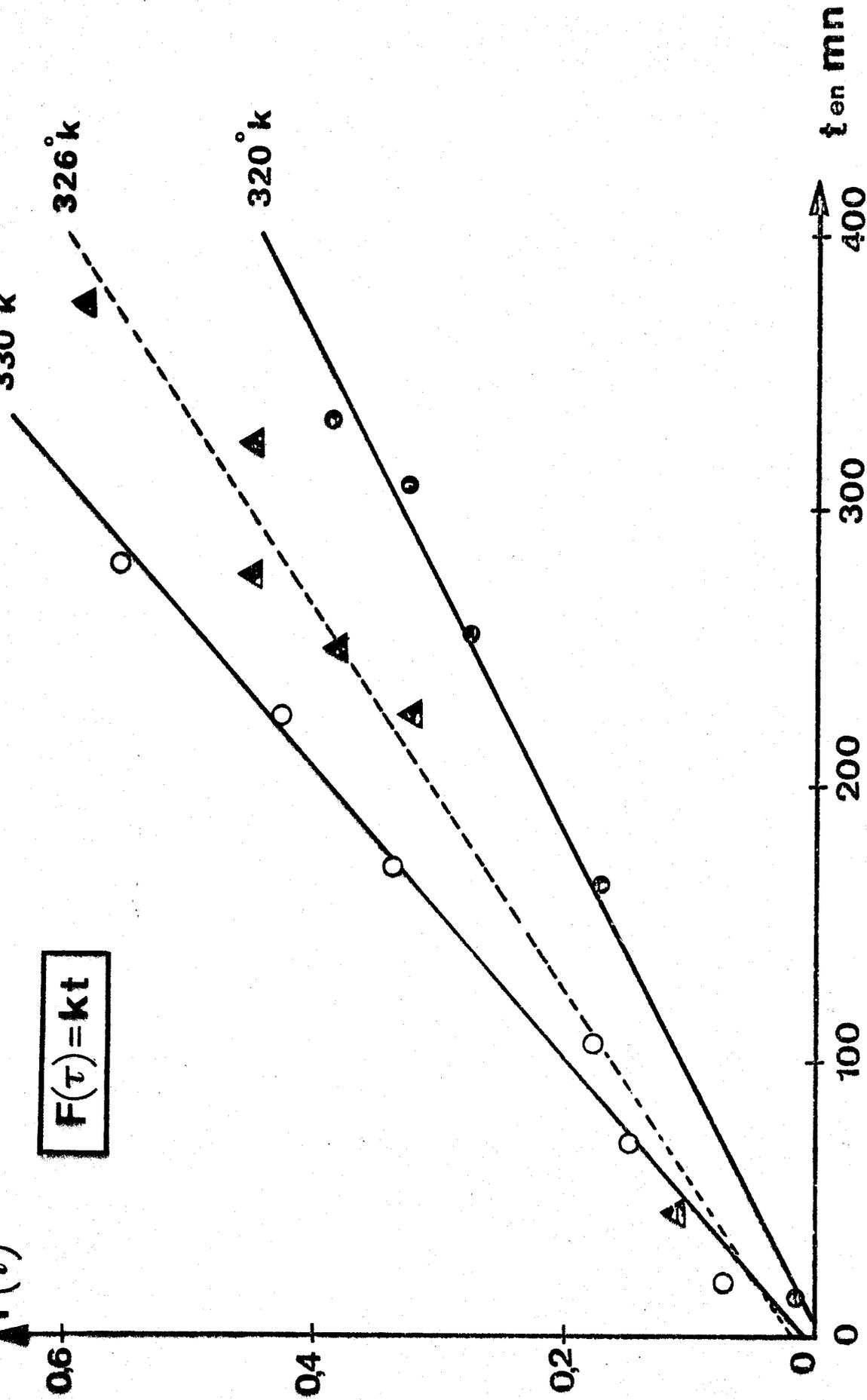


Figure 64
Détermination des constantes de vitesse de réaction
P4VP+HBr+AM aux différentes températures



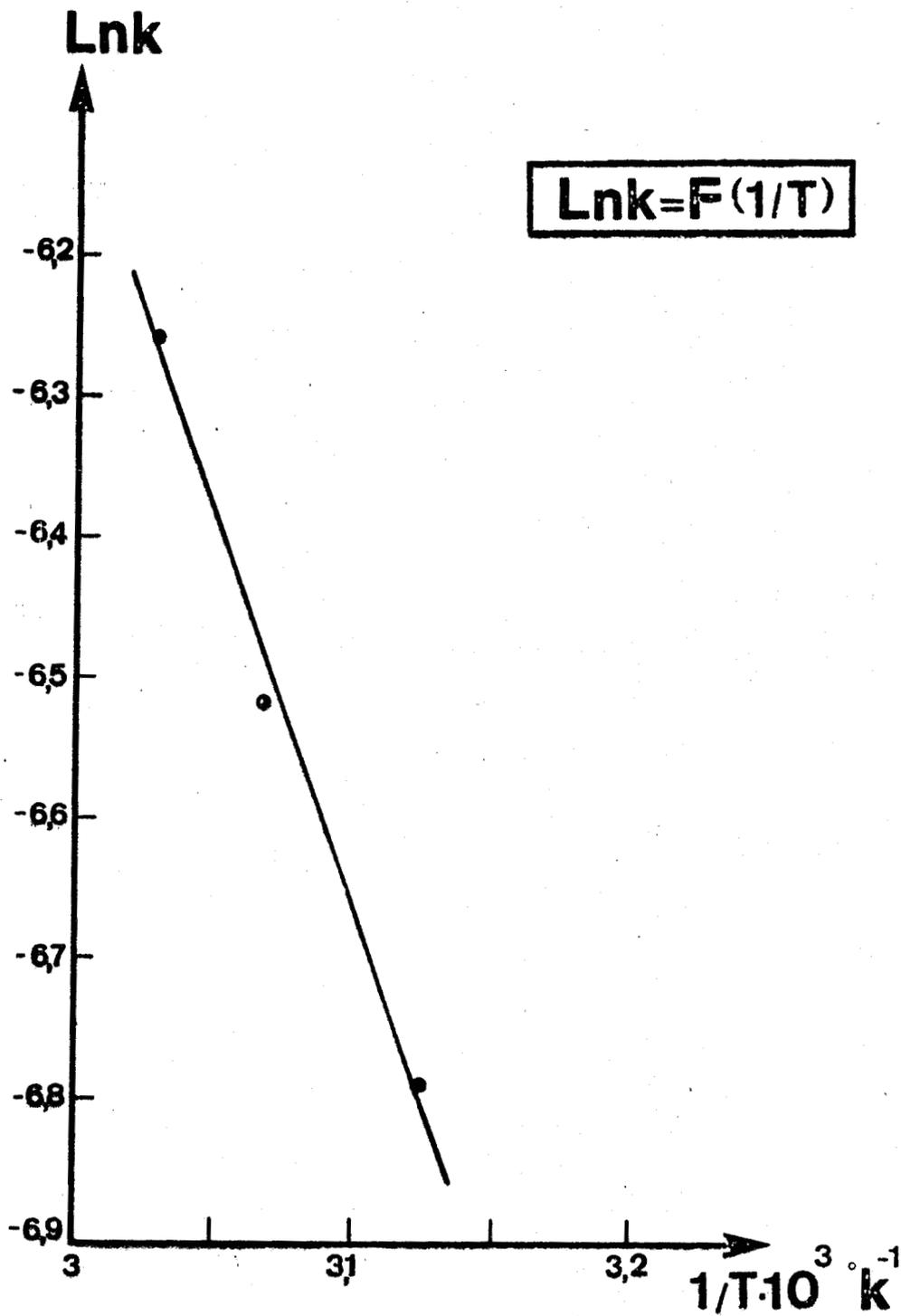


Figure 65

Détermination d'énergie d'activation pour
la réaction P4VP+HBr+AM



Nous avons déterminé $K = 8,961 \cdot 10^{-5}$ à 5°C par extrapolation de $\log K$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

T K	K L mol ⁻¹ mn ⁻¹	Ln A L mol ⁻¹ mn ⁻¹	ΔS cal deg ⁻¹ mol ⁻¹
320	$1,12 \cdot 10^{-3}$	10,250	- 48,433
326	$1,47 \cdot 10^{-3}$	10,248	- 48,473
330	$1,91 \cdot 10^{-3}$	10,267	- 48,460

TABLEAU 45

5.2.5. Conclusions

Par comparaison des tableaux 37, 38, 39, 41, 42, 43 nous constatons que :

- L'acide acrylique a presque la même réactivité que l'acrylamide
- l'acrylamide et l'acide acrylique ont une réactivité moins fortes que la VMC
- la VMC a une réactivité plus forte que celle de l'acrylate de méthyle.

Alors nous pouvons formuler de la façon suivante

$$K_{VMC} > K_{ACAM} \neq K_{ACA} \gg K_{AM}$$

- les courbes correspondantes, figures 59 et 64 , montrent que leurs pentes croissent avec la température ce qui est conforme à la théorie.

5.3. ETUDE DE LA MODIFICATION PAR LA VMC DE DIFFERENTS
POLYMERES PORTANT DES FONCTIONS AMINE TERTIAIRE
QUATERNISEES PAR HBr.

5.3.1. Cas de copolymères styrène-4VP

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 46 ainsi que les figures 66 et 67.

essai	% 4VP	solvant	T	[HBr] en mol/l	[VMC] = a en mol/l	[COP (4VP-ST)] = b en mol/l	a/b	K L mol ⁻¹ mn ⁻¹
VI	62,25	MeOH	5°C	0,070	0,071	0,140	0,507	0,1250
VII	53,83	MeOH	5°C	0,070	0,076	0,142	0,535	0,0846
VIII	47,39	dioxanne : MeOH 1:1	5°C	0,070	0,070	0,140	0,500	0,0879
IX	29,98	dioxanne : MeOH 1:1	5°C	0,070	0,071	0,140	0,507	0,0707
X	14,39	dioxanne : MeOH 2,5:1	5°C	0,070	0,072	0,140	0,514	0,0142

TABLEAU 46



$[\text{cop}(4\text{vp}-\text{ST})\text{q}] \times 10^3 \text{ en mole l}^{-1}$

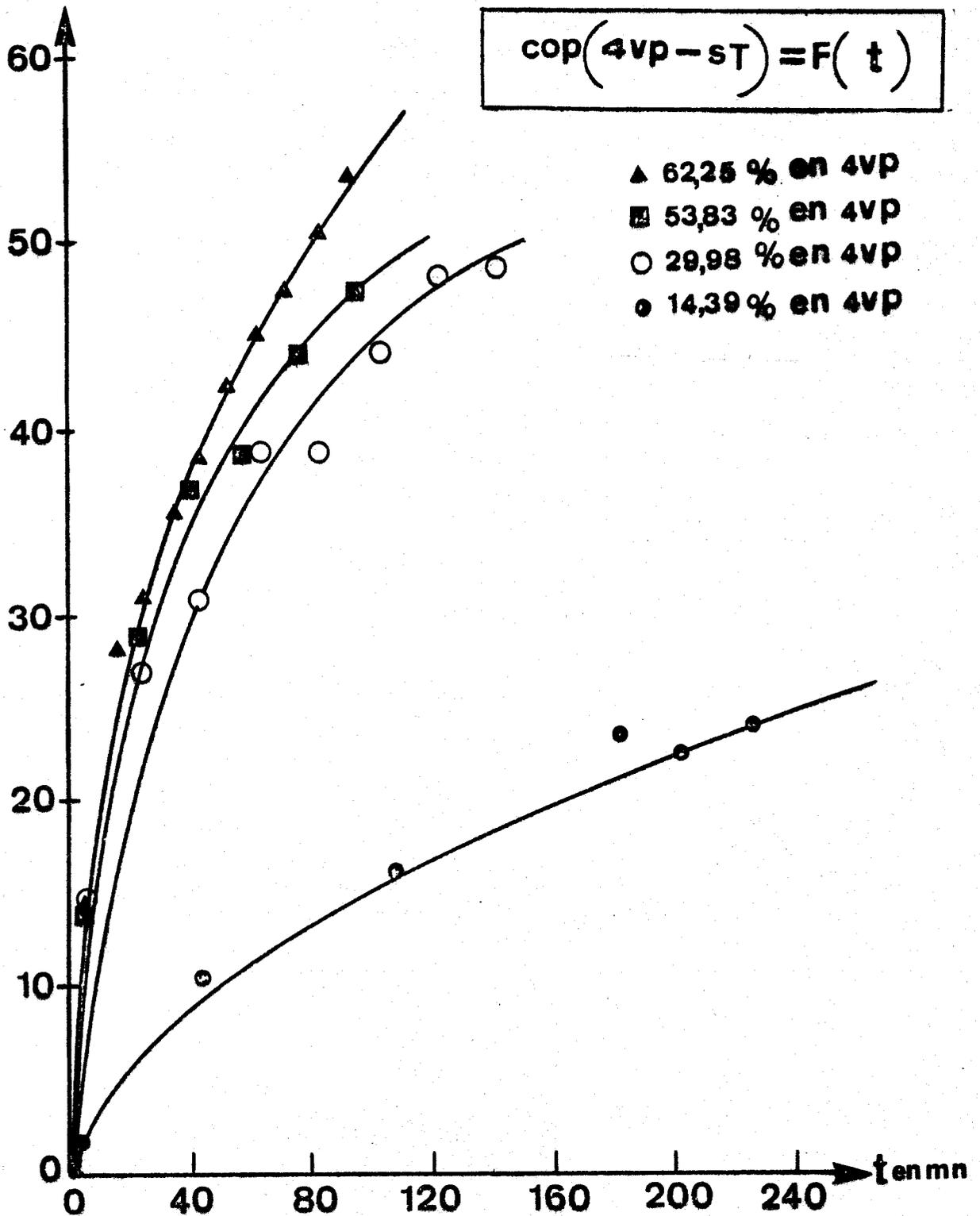


Figure 66

Variation du COP(4VP-ST)Q en fonction du temps à 5°C



$$F(\tau) = kt$$

- ▲ 62,25% en 4VP
- 53,83% en 4VP
- 28,98% en 4VP
- 14,39% en 4VP

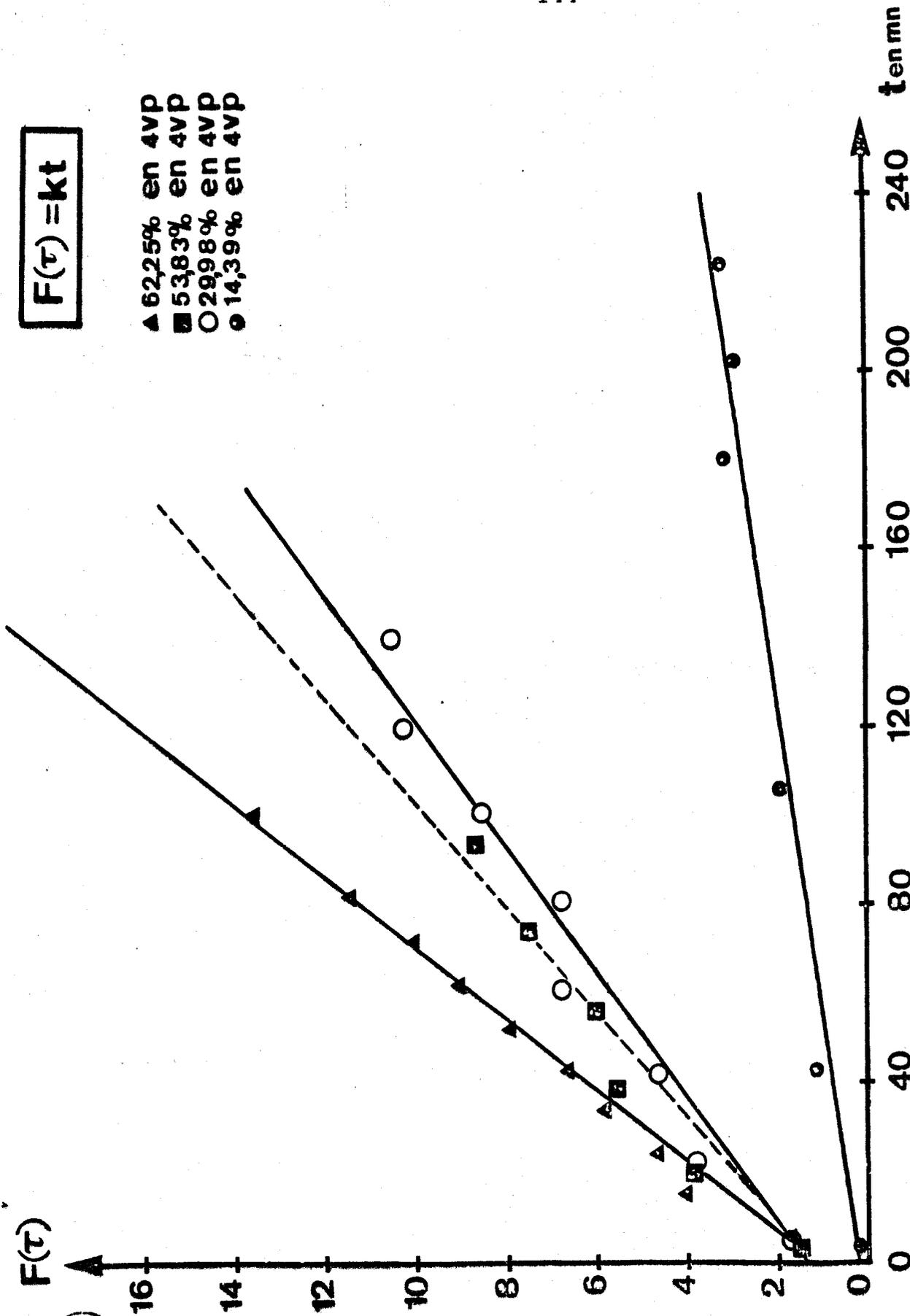


Figure 67
Détermination des constantes de vitesse pour la réaction
COP(4VP-ST)+HBx+VMC à 5°C

5.3.2. Cas de la P2M5VP

Le résultat est donné dans le tableau 47 ainsi que sur les figures 68 et 69.

essai	solvant	T	[HBr] en mol/l	[VMC] = a en mol/l	[P2M5VP] = b en mol/l	a/b	K L mol ⁻¹ mm ⁻¹
I	MeOH	5°C	0,070	0,070	0,140	0,504	0,0205

TABLEAU 47

5.3.3. Cas de la P2VP

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 48 ainsi que sur les figures 70 et 71.

essai	T K	solvant	[HBr] en mol/l	[VMC] = a en mol/l	[P2VP] = b en mol/l	a/b	K L mol ⁻¹ mm ⁻¹
XIV	317	D.M.F.	0,0700	0,2842	0,1404	2,0240	0,00134
XIII	325	D.M.F.	0,0700	0,2857	0,1402	2,0378	0,00209
XV	336	D.M.F.	0,0700	0,2821	0,1405	2,0080	0,00346

TABLEAU 48



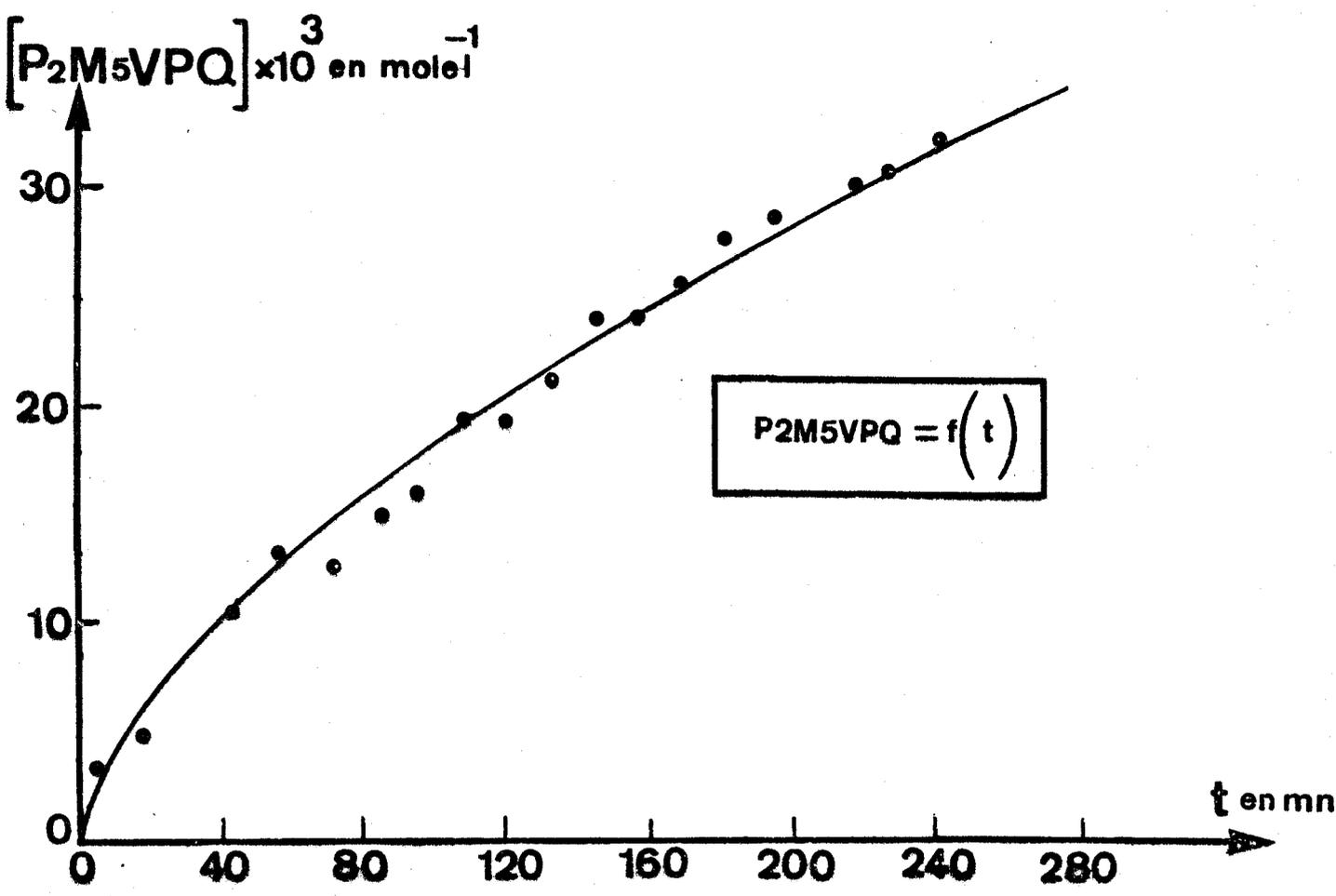


Figure 68
Variation de la P₂M₅VPQ en fonction du temps à 5°C



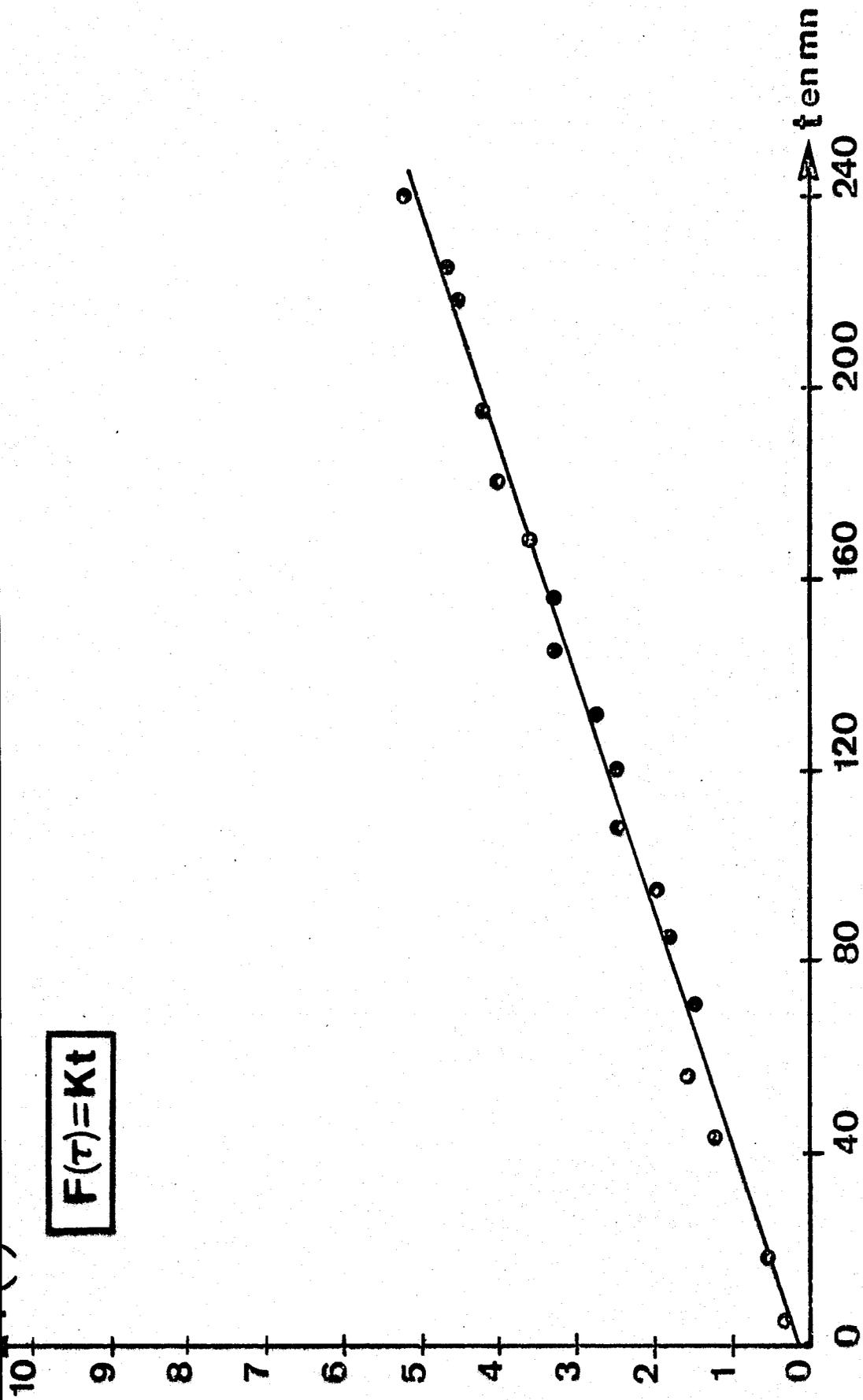


Figure 69
Détermination de constante de vitesse pour la réaction
P2M5VP+HBt+VMC à 5°C



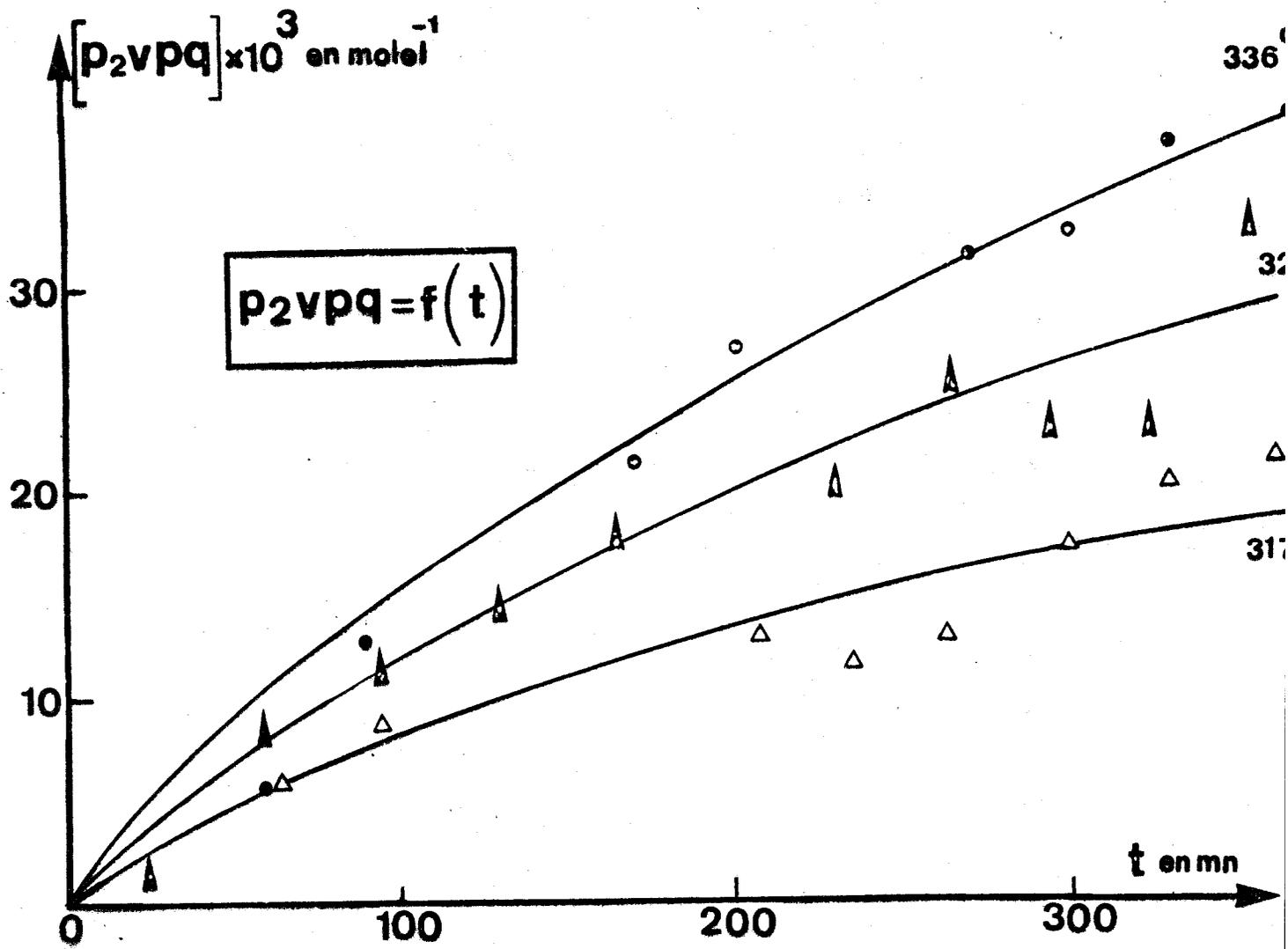


Figure 70
Variation de la P2VPQ en fonction du temps
aux différentes températures



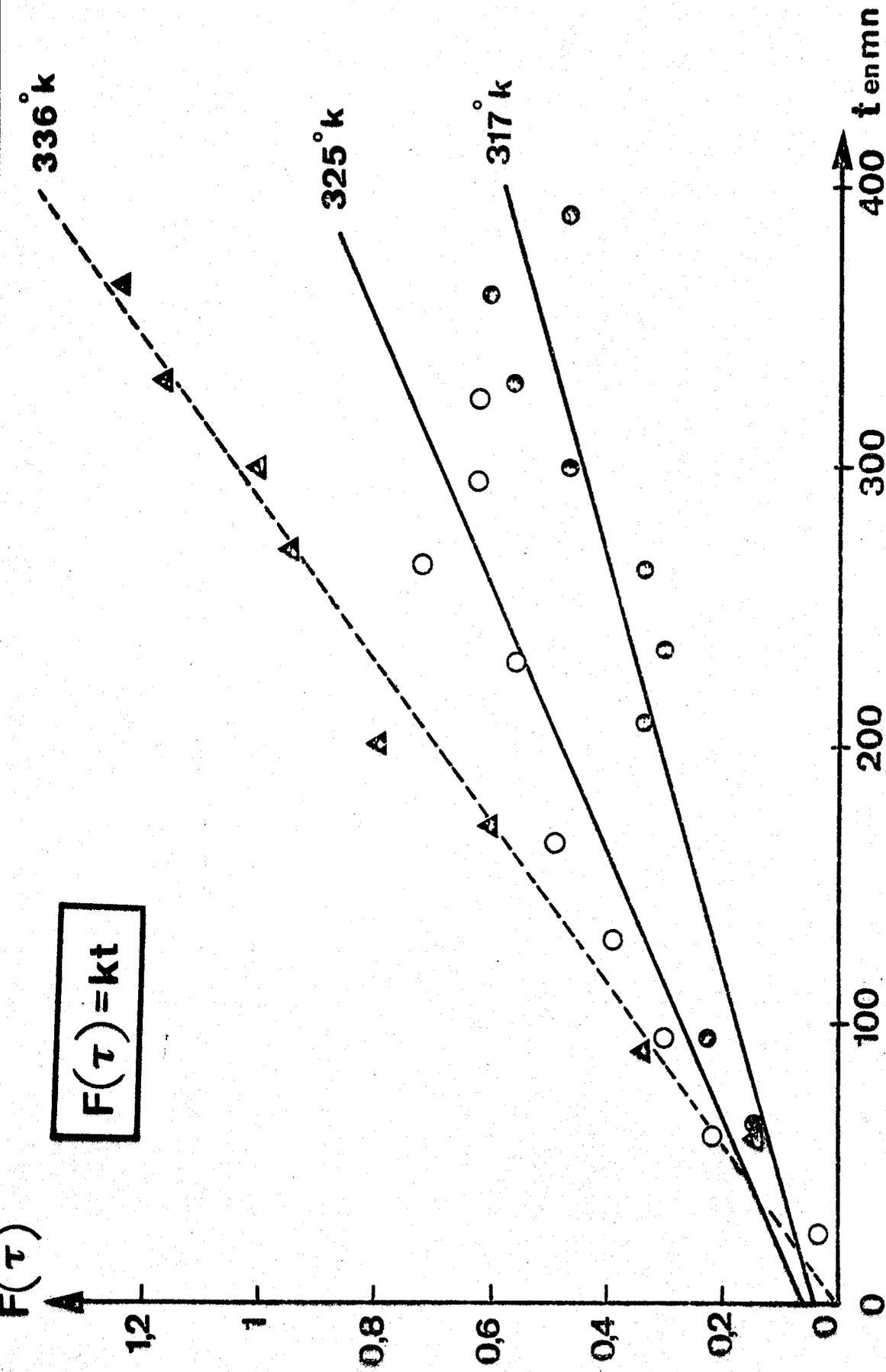


Figure 71
Détermination des constantes de vitesse pour la réaction
P2VP+HBx+VMC aux différentes températures



La variation de $\ln K$ en fonction de $\frac{1}{T}$ reportée sur la figure 72 nous permet de déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

Nous obtenons $E = 10,799 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ (figure 72). Les variations de ΔS obtenues en appliquant l'équation d'EYRING sont reportées dans le tableau 49.

T K	K $\text{L mol}^{-1} \text{mn}^{-1}$	$\ln A$ $\text{L mol}^{-1} \text{mn}^{-1}$	ΔS $\text{cal deg}^{-1} \text{mol}^{-1}$
317	0,00134	10,527	- 47,864
325	0,00209	10,550	- 47,867
336	0,00346	10,507	- 48,019

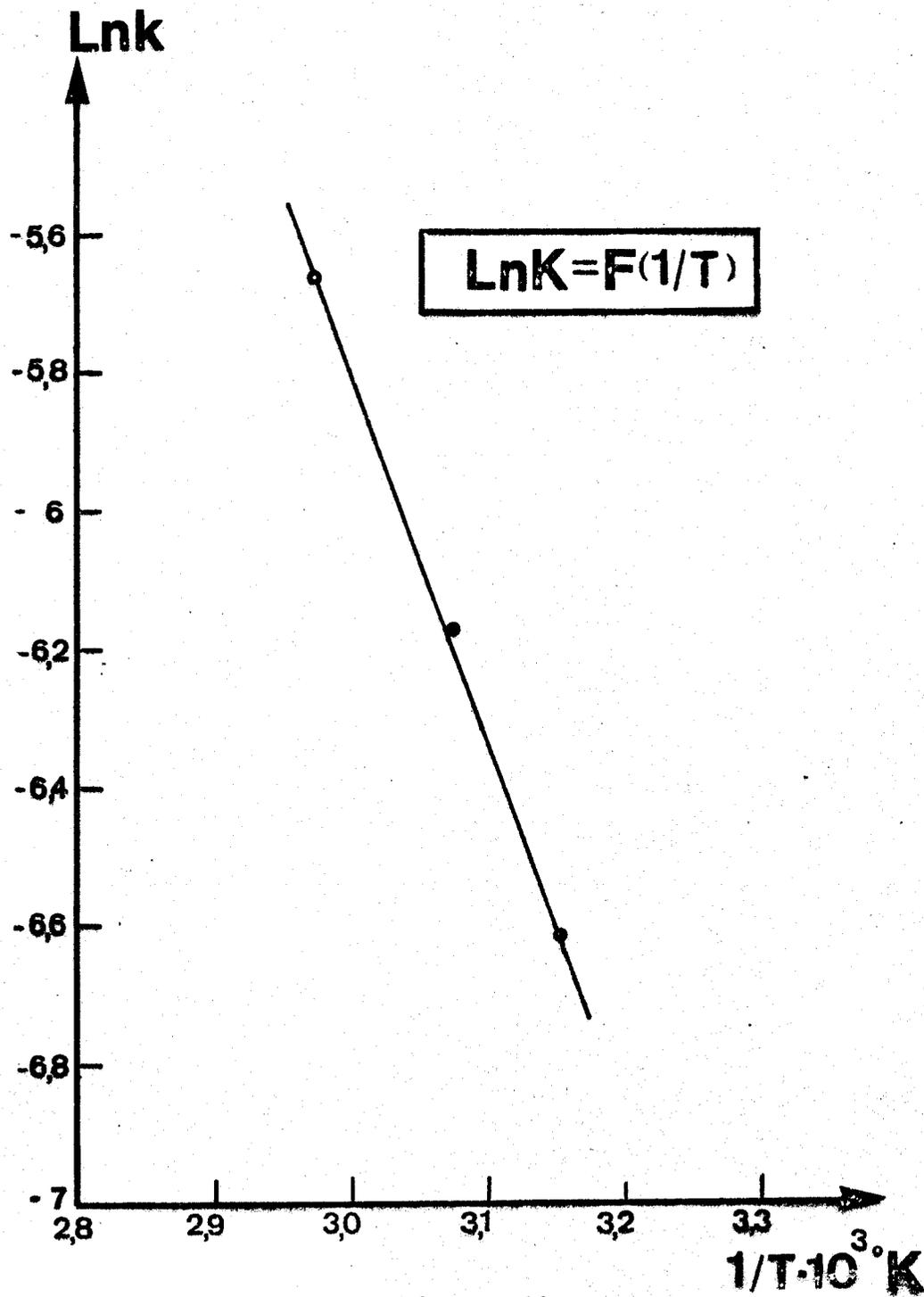
TABEAU 49

5.3.4. Cas de la P2VQ

Le résultat est donné dans le tableau 50 ainsi que sur les figures 73 et 74.

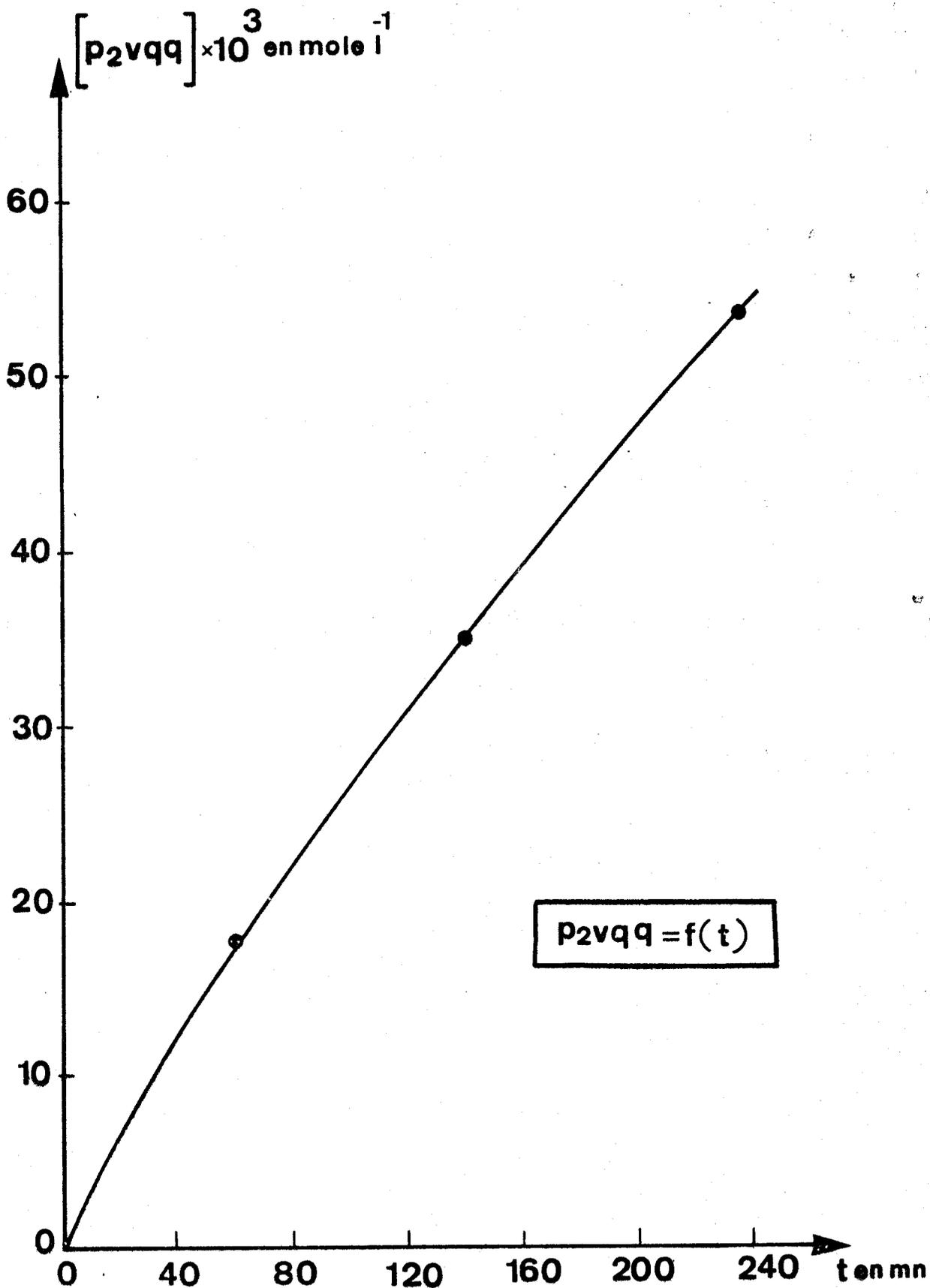
essai	solvant	T	[HBr] en mol/l	[VMC] = a en mol/l	[P2VQ] = b en mol/l	a/b	K $\text{L mol}^{-1} \text{mn}^{-1}$
X	D.M.F.	5°C	0,0732	0,1642	0,1400	1,1728	0,0154

TABEAU 50



BUS
LILLE

Figure 72
Détermination d'énergie d'activation pour
la réaction $\text{P2VP} + \text{HBr} + \text{VMC}$



BUS
LILLE

Figure 73
Variation de la P₂VQQ en fonction du temps à 5°C

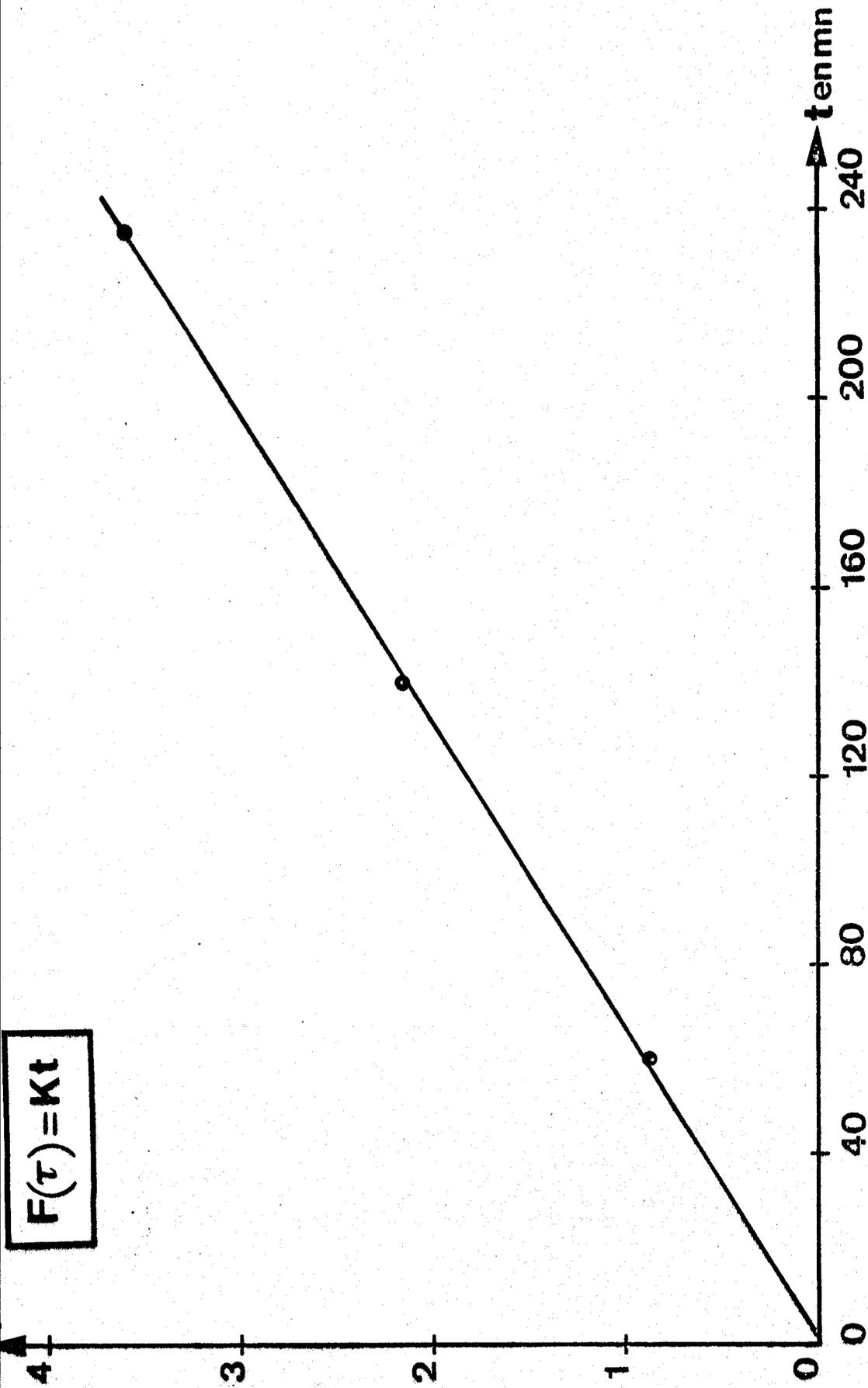


Figure 74
Détermination de constante de vitesse pour
la réaction $P2VQ+HBx+VMC$ à $5^{\circ}C$



5.3.5. Cas du PDMAS

Les résultats sont donnés dans le tableau 51 ainsi que sur les figures 75 et 76.

T K	solvant	[HBr] en mol/l	[VMC] = a en mol/l	[PDMAS] = b en mol/l	a/b	K L mol ⁻¹ mn ⁻¹
316	D.M.F.	0,0703	0,0765	0,1406	0,5442	0,00572
323	D.M.F.	0,0703	0,0800	0,1404	0,5698	0,00795
326	D.M.F.	0,0703	0,0732	0,1401	0,5223	0,00903

TABEAU 51

La variation de Ln K en fonction de $\frac{1}{T}$ reportée sur la figure 77 nous permet de déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

Nous obtenons $E = 10,787 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ (figure 77). Les variations de ΔS obtenues en appliquant l'équation d'EYRING sont reportées dans le tableau 52.

T K	K L mol ⁻¹ mn ⁻¹	Ln A L mol ⁻¹ mn ⁻¹	ΔS cal deg ⁻¹ mol ⁻¹
316	0,00572	12,014	- 44,902
323	0,00795	11,971	- 45,032
326	0,00903	11,943	- 45,105

TABEAU 52



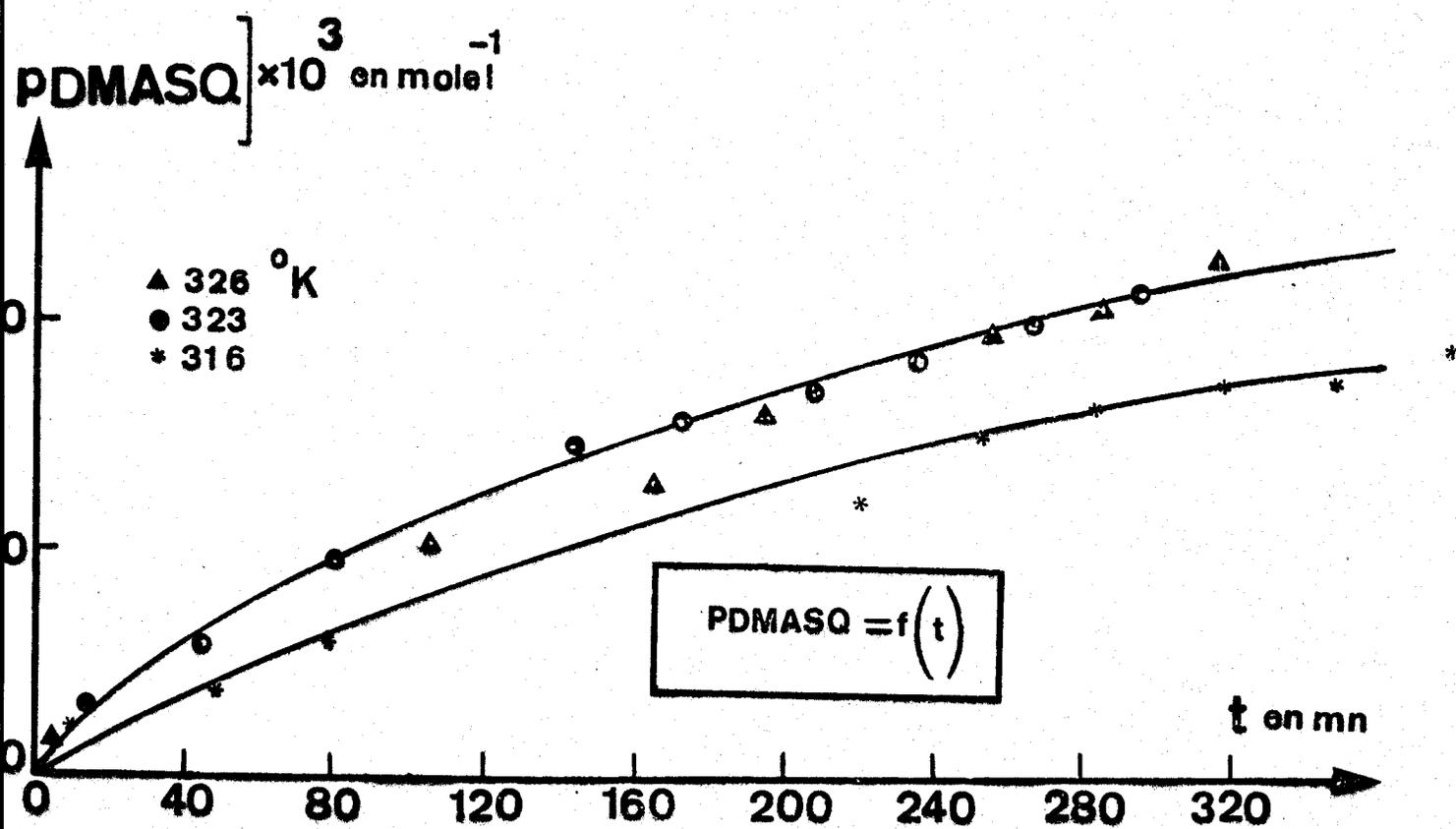


Figure 75
Variation du PDMSQ en fonction du temps
aux différentes températures



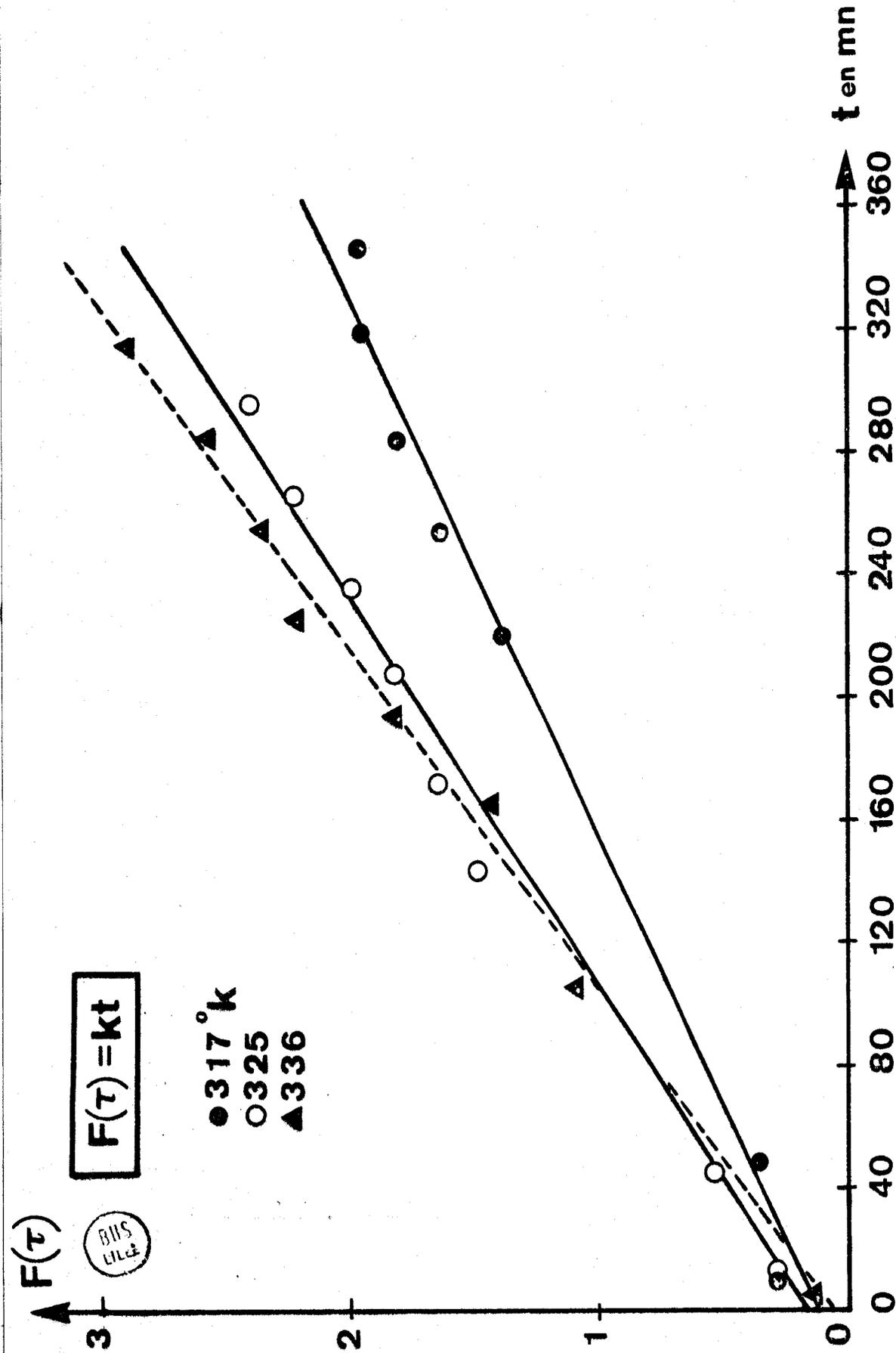


Figure 76
Détermination des constantes de vitesse pour la
réaction PDMAS+HBn+VMC aux différentes températures

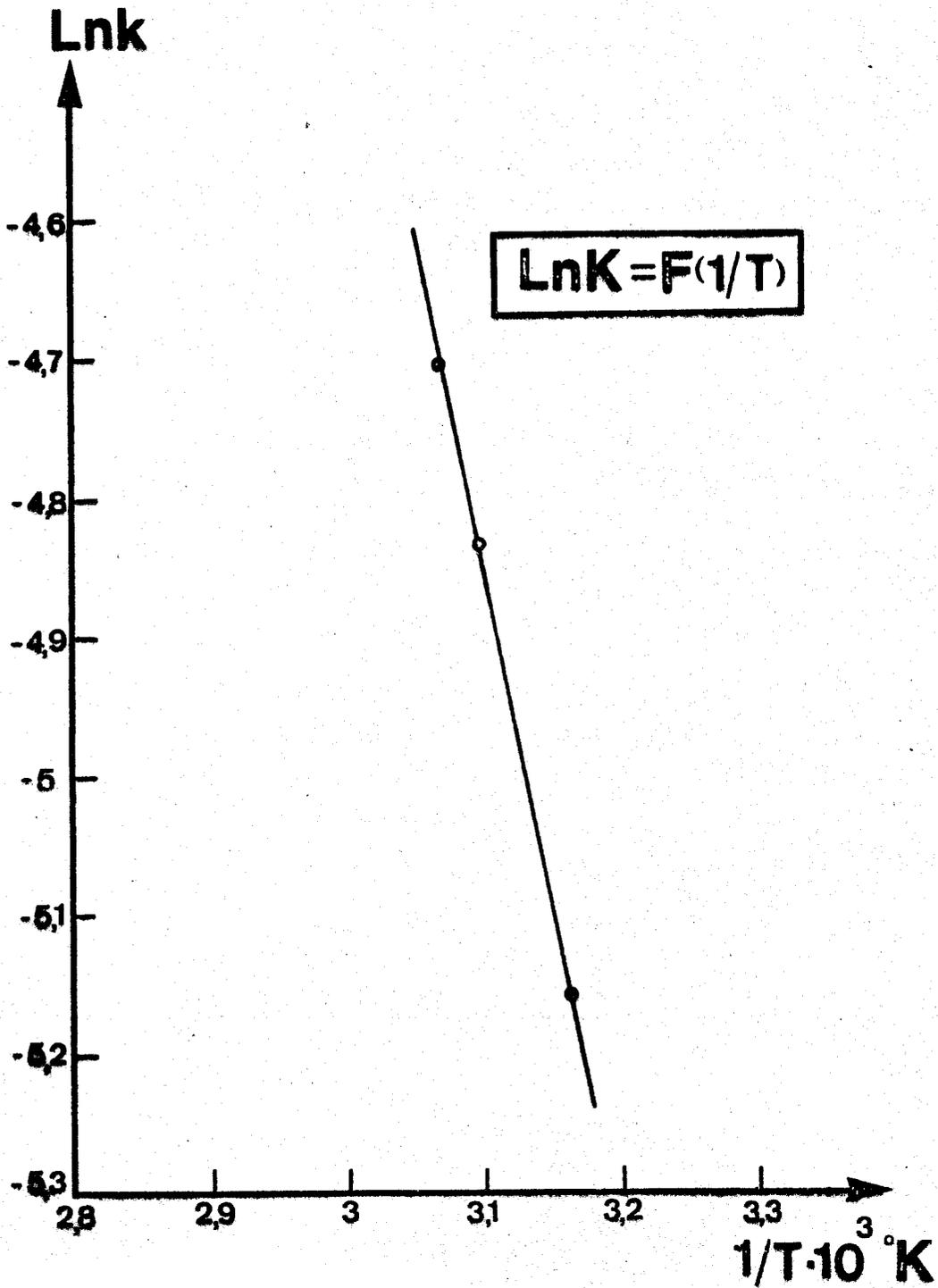


Figure 77
Détermination d'énergie d'activation pour
la réaction PDMS+HBr+VMC



5.3.6. Conclusions :

Les courbes $F(\tau) = Kt$ appellent les remarques suivantes :

- a) Les courbes sur les figures 71 et 76 montrent que leurs pentes croissent avec la température.
- b) Le tableau 46 pour les copolymères montre que la vitesse de la réaction dépend de la concentration en 4VP. Plus la concentration en 4VP augmente plus la réaction de la modification devient rapide (figure 78).
- c) Les tableaux 40 et 47 montrent que la modification de la $P2M5VPH^+ Br^-$ par la VMC s'effectue avec une vitesse environ 8 fois plus faible que la vitesse de la modification de la $P4VPH^+ Br^-$.
- d) Les tableaux 40 et 50 montrent que la modification de la $P2VQH^+ Br^-$ par la VMC s'effectue avec une vitesse environ 10 fois plus faible que la vitesse de la modification de la $P4VPH^+ Br^-$ par la VMC.
- e) Les tableaux 48 et 51 montrent que la modification de la $P2VPH^+ Br^-$ par la VMC s'effectue avec une vitesse environ 4 fois plus faible que la vitesse de la modification du PDMAS $H^+ Br^-$ par la VMC.

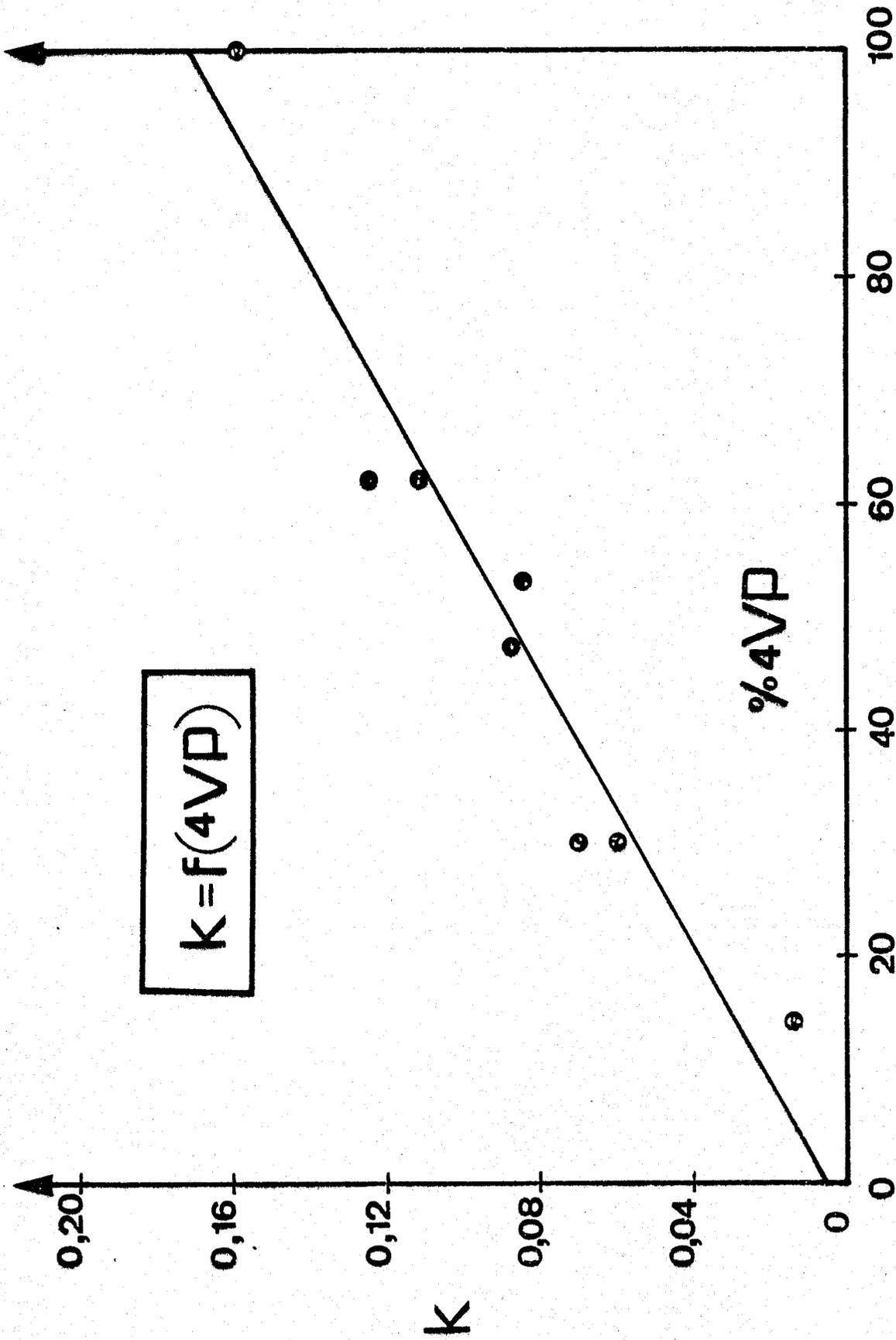


Figure 78
Variation de constante de vitesse en fonction
de la 4VP du COP(4VP-ST)





CONCLUSION

Nous avons montré que l'addition des dérivés éthyléniques en présence d'acide fort sur des fonctions amines tertiaires porté par un polymère est possible. C'est une nouvelle voie d'accès à des polymères portant des fonctions N substituées obtenus jusqu'alors, le plus généralement par quaternisation des fonctions amines tertiaires par un dérivé halogéné (ce dernier dérivé est généralement moins accessible que le dérivé éthylénique correspondant). L'étude cinétique nous a permis d'établir le mécanisme de cette addition dans le cas de la poly 4 vinyl pyridine et de la vinyl méthyl cétone. Une généralisation de ce mécanisme à l'ensemble des amines tertiaires et des dérivés éthyléniques étudiés nous a permis de classer la réactivité des différents groupes. Pour les oléfines nous obtenons :



et pour les fonctions amines tertiaires :



La réactivité des différentes oléfines étudiées reflète assez bien l'évolution du caractère électrophile de la double liaison.

Les facteurs influençant la réactivité des diverses fonctions amines sont plus nombreux ; en effet nous devons avoir l'influence de la basicité de l'amine tertiaire ainsi que l'influence de l'effet stérique relativement important dans le cas des amines en position 2.



BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R.M. FUOSS, UP. STRAUSS,
J. Polym. Sci., 3, 246, (1948).
- 2 - J. MORCELLET-SAUVAGE et C. LOUCHEUX,
Die Makromolekulare Chemie, 176, 315-331, (1975).
- 3 - BOUCHET, MOLLET,
J. Polym. Sci. Polym. Phys., 15 N° 2, 283-289, USA (1977).
- 4 - H. LADENHEIM, H. MORAWETZ,
J. Polym. Sci., 26, 251, (1957).
- 5 - R. HART, D. TIMMERMAN,
J. Polym. Sci., 28, 638, (1958).
- 6 - VA. KABANOV, KV. ALIEV, VA. KARGIN,
Vysokomolok soedin SSSR, 10, 1618, (1968).
- 7 - VA. KABANOV, KV. ALIEV, OV KARGINA, TI. PATRIKEEVA,
VA. KARGIN,
J. Polym. Sci., C 16, 1079, (1967).
- 8 - C. CAZE, C. LOUCHEUX,
Polymer, 16, 94-96, (1975).
- 9 - R. DOWBENKO,
J. Org. Chem., 25, 1123-1127, (1960).
- 10 - C.K. INGOLD,
Structure and mechanism in organic chemistry, 2^{eme} Ed.,
Cornell, University Press, Thaca, London, 1015.
- 11 - A. Le BERRE, A. DELACROIX,
Bull. Soc. Chim., 2, 647-657, (1973).
- 12 - E.D. BERGMANN, D. GINSBURG et R. PAPPO,
Org. Reactions, Wiley, N.Y., 10, 179.
- 13 - S.I. SUMINOV, A.N. KOST,
Usp. Khim, 38, 1933, (1969).
- 14 - F. SH. KAGAN, B.I. ARDASHEV,
Khim, Geterotiskl, Soedin, 4, 701, (1967).

- 15 - T. TAMIKADO,
J. Polym. Sci., 43, 489, (1960).
- 16 - YED. VORONTSOV, VP. PANOV,
Vysokomolok Soedin, SSSR, A 18, 2412, (1976).
- 17 - C. NOEL, N. PLATZER, L. MONNERIE, J.J. BASSELIER,
J. Chem. Phys., 67, 558, (1970).
- 18 - Cinétique chimique par G. PANNETIER et P. SOUCHAY.
- 19 - R. LUFT, S. DELATTE, J.F. ARNAUDU,
Bull. Soc. Chim., 1317, (1971).
- 20 - A. Le BERRE, A. DELACROIX,
Bull. Soc. Chim., 2, 640-647, (1973).
- 21 - S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER, H. EYRING,
"The theory of rate processes", Mc Graw-Hill book
co. New-York, N.Y., p. 414-423, 449, 450, 457, (1941).

