

50376
1990
31

N° d'ordre : 486

69555

50376
1990
31

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE Flandres-arts

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

par

Maryse BACQUET-BATAILLE

ETUDE DE DIVERSES FONCTIONNALISATIONS
DE POLYMERES POREUX



soutenue le 30 janvier 1990 devant la Commission d'Examen

Membres du jury :

Président-rapporteur

E.MARECHAL

Rapporteur

A.GUYOT

Examineurs

C.BREMARD

C.CAZE

C.LOUCHEUX

P.GRAMMONT

A ma très chère famille

—•—•—

avec toute ma tendresse

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur C.Loucheux, Directeur du laboratoire qui m'a donné les moyens d'effectuer ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude.

Je voudrais plus spécialement adresser mes profonds remerciements à Monsieur C.Cazé, Maître de Conférences à l'Université de Lille I, qui m'a encadré depuis mon entrée au laboratoire. C'est grâce notamment à ses précieux conseils, son dynamisme, et sa confiance que j'ai pu mener à bien ce travail.

Je suis très honorée de la présence dans ce jury de Monsieur E.Maréchal, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris VI, et lui suis très reconnaissante d'avoir bien voulu juger ce travail et d'en assurer la présidence .

Mes remerciements vont également à Monsieur A.Guyot, Directeur du Laboratoire des Matériaux Organiques de l'Université C.Bernard de Lyon, qui a bien voulu accepter de juger ce travail et pour l'honneur qu'il me fait de participer au jury.

Je suis très heureuse de remercier Monsieur C.Brémard, Directeur de Recherche au Laboratoire de Spectroscopies Infrarouge et Raman de l'Université de Lille I, pour ses conseils fructueux et l'honneur qu'il me fait de participer au jury.

Je remercie très sincèrement Monsieur P.Grammont, Directeur du Laboratoire de la société Rohm et Haas de Chauny, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie tout particulièrement Madame A.M.Cazé pour le soin et la conscience professionnelle apportées à la reproduction des schémas.

Mes remerciements vont également à Mesdames N.Molet et L.Sainléger qui se sont chargées de l'impression de ce mémoire.

Je remercie très sincèrement Messieurs D.Lemaguer et J.Laureyns qui ont permis respectivement l'analyse de mes échantillons en microsondes de Castaing et Raman, ainsi que tous les laboratoires ayant mis à ma disposition leur matériel propre.

Enfin, que mes camarades du laboratoire et tous mes amis trouvent ici l'expression de ma très grande sympathie.

PLAN

-=-

INTRODUCTION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

6

PREMIERE PARTIE

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE POLYMERES POREUX STYRENE DIVINYLBENZENE FONCTIONNALISES

INTRODUCTION

9

CHAPITRE 1: SYNTHESE DES POLYMERES POREUX FONCTIONNALISES

I LA POLYMERISATION

16

I.1 LES REACTIFS

16

I.1.1 Les monomères

16

I.1.2 L'agent porogène

17

I.1.3 L'amorceur

17

I.1.4 L'agent dispersant

17

I.1.5 L'agent protecteur

19

I.1.6 Le milieu de suspension

19

I.2 LA POLYMERISATION

19

I.2.1 Montage expérimental

19

I.2.2 Mode opératoire

19

I.3 EXTRACTION DE L'AGENT POROGENE	20
I.4 SECHAGE ET TAMISAGE	20
II MODIFICATION CHIMIQUE DES POLYMERES POREUX	21
II.1 LA CHLOROMETHYLATION DE COPOLYMERES ST/DVB	21
II.1.1 Par le formaldéhyde et l'acide chlorhydrique	21
II.1.2 Par le diméthoxyméthane et l'acide chlorhydrique	22
II.1.3 Par le chlorométhylméthyléther	23
II.2 LA PHOSPHINATION	23
II.2.1 Schéma réactionnel	23
II.2.2 Mode opératoire	24
II.3 SYNTHÈSE D'UN BRAS ESPACEUR "SO ₂ NH(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₃ "	24
II.3.1 La chlorosulfonation	24
II.3.2 La condensation de la 3-diméthylaminopropylamine	25
<u>CHAPITRE 2 : CARACTERISATION TEXTURALE</u>	26
I LA SURFACE SPECIFIQUE	27
I.1 L'APPAREILLAGE	27
I.1.1 Le principe	27
I.1.2 Schéma de l'appareillage	29
I.2 LES MESURES PROPREMENT DITES	29

I.3 EXPRESSION DES RESULTATS	30
II LE VOLUME POREUX	32
II.1 LE VOLUME POREUX CUMULE	32
II.1.1 Montage expérimental	32
II.1.2 Mode opératoire	34
II.1.3 Expression des résultats	34
II.2 LA DISTRIBUTION DES PETITS PORES ($R < 300 \text{ \AA}$)	35
II.2.1 Principe	35
II.2.2 Appareillage	35
II.2.3 Mode opératoire	35
II.2.4 Expression des résultats	35
III LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE	37
III.1 PRINCIPE	37
III.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS	37
III.3 EXPRESSION DES RESULTATS	38
<u>CHAPITRE 3</u> : CARACTERISATION CHIMIQUE	
I METHODES SPECTROSCOPIQUES	40
I.1 PRESENTATION	40
I.2 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	41

I.3 DIFFUSION RAMAN	42
I.3.1 Principe	42
I.3.2 Description d'un microspectromètre Raman	43
I.3.3 Mode opératoire	45
I.3.4 Expression des résultats	46
II ANALYSE QUANTITATIVE GLOBALE DES GROUPES FONCTIONNELS	
III ANALYSE A LA MICROSONDE DE CASTAING	
III.1 PRINCIPE	51
III.2 EXPRESSION DES RESULTATS	52
III.3 PREPARATION DES ECHANTILLONS	52
<u>CONCLUSION</u>	53
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	54

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES MODIFICATIONS TEXTURALES ET CHIMIQUES APPORTEES PAR LA FONCTIONNALISATION DE DIVERS POLYMERES POREUX

<u>INTRODUCTION</u>	57
---------------------	----

**CHAPITRE 1 : CARACTERISTIQUES TEXTURALES ET CHIMIQUES DE
TERPOLYMERES ST/DVB/BrST**

I ETUDE TEXTURALE	61
I.1 POLYMERES SYNTHETISES EN PRESENCE DE POROGENE MACROMOLECULAIRE	61
I.2 POLYMERES SYNTHETISES EN PRESENCE DE POROGENE PRECIPITANT	67
II ETUDE DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS	76
II.1 ANALYSE DES VINYL PENDANTS	76
II.2 ANALYSE DU BROME	76
II.2.1 Aspect quantitatif global	76
II.2.2 Etude de la répartition	77
II.3 INTERPRETATION	81
III CONCLUSION	83

**CHAPITRE 2 : REACTION DE PHOSPHINATION DES TERPOLYMERES
ST/DVB/BrST**

I ETUDE TEXTURALE	85
I.1 EXPOSE DES RESULTATS	85
I.2 DISCUSSION	86

II ETUDE DES MODIFICATIONS CHIMIQUES	90
II.1 ANALYSE INFRA-ROUGE	90
II.2 ANALYSE DES GROUPES FONCTIONNELS	90
II.2.1 Analyse globale	90
II.2.2 Répartition spatiale	96
III CONCLUSION	106
 <u>CHAPITRE 3 : REACTION DE CHLOROMETHYLATION DES POLYMERES ST/DVB</u>	
I EXPOSE DES RESULTATS	109
I.1 RESULTATS RELATIFS A LA TEXTURE	109
I.1.1 Chlorométhylation par le diméthoxyméthane et HCl gazeux	109
I.1.2 Chlorométhylation par le chlorméthylméthyléther	111
I.1.3 Chlorométhylation par le formaldéhyde et HCl	113
I.2 RESULTATS RELATIFS AUX CARACTERISTIQUES CHIMIQUES	
I.2.1 Teneur globale en chlore	115
I.2.2 Distribution spatiale du chlore au sein des billes de polymère	115
I.2.3 Analyse des vinyls pendants	121

II DISCUSSION	122
II.1 EXPLICATION DES CHANGEMENTS TEXTURAUX	123
II.2 NATURE DES REACTIONS SECONDAIRES	125
II.3 EXPLICATION DES HETEROGENEITES	130
III CONCLUSION	134

**CHAPITRE 4 : REACTION DE CHLOROSULFONATION DE POLYMERES
ST/DVB**

I. ETUDE TEXTURALE	136
I.1 EXPOSE DES RESULTATS	136
I.2 DISCUSSION	138
II. ETUDE DES MODIFICATIONS CHIMIQUES	139
II.1 QUANTIFICATION DES GROUPES FONCTIONNELS FIXES	139
II.1.1 Exposé des résultats	139
II.1.2 Discussion	140
II.2 ETUDE INFRAROUGE	140
II.3 DISTRIBUTION SPATIALE DES GROUPES FONCTIONNELS	144
III. DISCUSSION	144

IV CONCLUSION	149
 <u>CHAPITRE 5: CONDENSATION DE LA "3-DIMETHYLAMINO-PROPYLAMINE"</u> SUR DES POLYMERES ST/DVB CHLOROSULFONES	
I ETUDE TEXTURALE	151
I.1 EXPOSE DES RESULTATS	151
I.2 DISCUSSION	153
II ANALYSE CHIMIQUE	153
II.1 ANALYSE GLOBALE DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS	153
II.1.1 Exposé des résultats	153
II.1.2 Discussion	155
II.2 ANALYSE INFRA-ROUGE	156
II.3 DISTRIBUTION SPATIALE DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS	
II.3.1 Exposé des résultats	160
II.3.2 Discussion	160
III CONCLUSION	161
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	163

CONCLUSION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

-!-!-!-!-!

L'utilisation de polymères réticulés fonctionnels a connu un développement très important ces quinze dernières années, justifié par les avantages que présente la chimie organique à partir de réactifs supportés par rapport à la chimie organique en solution. Ces avantages ont été largement commentés (1).

Il ne fait aucun doute que le nombre des applications industrielles de ces polymères est appelé à croître, surtout dans le domaine de la chimie fine qui concerne les molécules à haute valeur ajoutée. Cet intérêt croissant pour les supports polymères s'est concrétisé par de nombreux travaux se rapportant à leurs applications et aux mécanismes ou aux phénomènes intervenant lors de ces applications.

Les supports polymères sont utilisés de plusieurs manières :

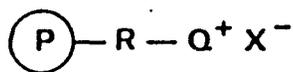
* **comme réactifs supportés**. Dans ce cas, à quelques exceptions près, nous avons la transposition sur polymère de réactions généralement bien connues en solution comme les oxydations, les réductions, les halogénations et acylations (2).

* **comme polymères porteurs**. Le principe est le suivant : la molécule à modifier est fixée sur le polymère le temps d'une réaction ou subit plusieurs réactions avant le déblocage final (3). Dans ce domaine, Merrifield (4) a été le précurseur. Depuis de nombreux progrès ont été réalisés et les applications se sont élargies dans la synthèse d'oligosaccharides et d'oligonucléotides (5).

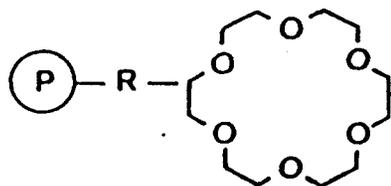
* **comme polymères catalyseurs** Les principales applications sont :

- **la catalyse acide-base**. Dans ce cas, les polymères sont sous forme acide ou basique et servent à catalyser des réactions comme par exemples, l'hydrolyse, l'estérification (6).

- **la catalyse triphase** (7). Dans ce type de catalyse, il s'agit d'activer un anion en le transférant d'une phase aqueuse à une phase organique ; le polymère sert de catalyseur en facilitant le transfert de cet anion sous la forme:



ou bien en complexant le contre ion avec un éther couronne de la forme

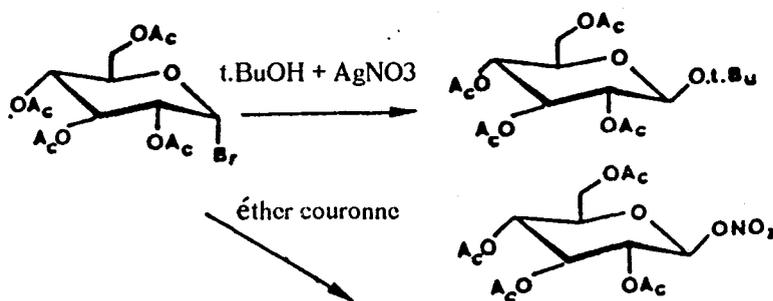


- *la catalyse par les métaux de transition* (8). La fixation de ce type de catalyseurs homogènes sur des polymères répond au besoin de recycler des catalyseurs souvent à base de métaux onéreux.

Il est unanimement reconnu que, lors de l'utilisation de catalyseurs ou de réactifs supportés par des polymères, la réactivité et la sélectivité de ces dits catalyseurs ou réactifs sont fortement influencées par la présence même du polymère.

Ces effets peuvent être :

- *d'origine physique* (effets de concentration localisée, de séparation de sites réactifs, de diffusion dépendant de la viscosité, et effets stériques...). On peut citer par exemple la réaction de Koenig-Knorr en présence de tetraoxomacrocyclo greffé sur des résines styréniques comme le montre le schéma réactionnel suivant (9).



Les auteurs ont conclu que le rendement et la sélectivité de cette réaction peuvent être expliqués par des effets d'encombrement stérique dûs à la rigidité des chaînes polymériques.

- *d'origine chimique* (interactions dues au microenvironnement, aux insaturations ...). MORAWETZ (10) a, comme exemple d'effet dû au microenvironnement, montré que l'introduction de réticulations dans un polymère entraînait une variation de la vitesse d'une réaction suite à un changement de " polarité locale" . Un autre exemple est le suivant : l'hydrogénation asymétrique de l'acide cinnamique par le catalyseur DIOP-Rhodium supporté [DIOP = O-Isopropylidène-2,3 dihydroxy-1,4 bis(diphénylphosphino)butane] n'a pas lieu lors de l'utilisation d'une résine type Merrifield (11) à cause d'exclusion thermodynamique liée à la nature "hydrophobe" du support. STILLE (12) a montré que le problème pouvait être résolu en utilisant une résine hydrophile.

Les polymères à base de styrène et notamment les copolymères styrène-divinylbenzène sont parmi les supports les plus utilisés .

Il existe deux grandes classes de polymères supports à base de styrène (13) :

- les polymères type "*gels*". Ils sont peu réticulés (de 1 à 5 % de divinylbenzène) et sont translucides. Ils ne présentent pas de porosité permanente mais possèdent des propriétés "gonflantes" variables en fonction du solvant organique utilisé. On les appelle également "microporeux" car l'espace occupé par le solvant gonflant, entre les noeuds de réticulation, est constitué de petits pores. Cependant, des auteurs (14-15) ont montré que ces espaces pouvaient être considérés comme des segments de polymères "semi-dilués". La mobilité à l'intérieur des micropores est réduite par la haute viscosité du milieu.

Les résines "gel" à 2 % d'agent réticulant sont les plus utilisées car elles allient de bonnes qualités gonflantes à de bonnes qualités mécaniques.

- Les *résines poreuses*. Elles sont obtenues quand la synthèse a lieu en présence de 5 à 60 % de divinylbenzène, et d'un agent porogène. Durant la polymérisation se produit une séparation de phase. L'extraction du porogène suivi du séchage de la résine provoque la porosité, due à des "pores" permanents de différentes tailles. Lors de la mise en contact de la résine avec un solvant organique, la taille des pores peut changer mais elle est généralement maintenue. La diffusion des réactifs ou des produits est réduite à l'intérieur des très petits pores à cause de forces de capillarité, et à cause d'une très grande viscosité due au taux de réticulation très important.

Ces résines ont donc un pouvoir gonflant presque inexistant comparé à celui des résines microporeuses mais possèdent une meilleure tenue mécanique.

Dans notre laboratoire, cela fera environ dix ans que nous avons synthétisé et utilisé ce genre de polymères (essentiellement les poreux) en vue d'applications diverses :

- catalytiques (16).
- supports de réactifs (17-18)
- activités complexantes (19).

Pour chaque type d'applications, il a fallu introduire une fonctionnalité bien spécifique. Les modifications chimiques utilisées pour introduire ces fonctionnalités sont toutes des réactions très répandues dans l'usage des polymères.

C'est pourquoi nous avons jugé intéressant d'étudier de manière approfondie les conséquences sur les caractéristiques texturales et chimiques des polymères, qu'entraînent ces fonctionnalisations. En améliorant nos connaissances à ce sujet, nous espérons optimiser la fonctionnalisation des polymères poreux et expliquer leurs comportements lors d'applications précises.

Les réactions que nous avons entrepris d'étudier, sont :

- la **chlorométhylation** de copolymères styrène-divinylbenzène
- la **phosphination** de terpolymères styrène-divinylbenzène-bromostyrène .
- la **chlorosulfonation** de polymères styrène-divinylbenzène
- la **condensation de la 3-diméthylaminopropylamine** sur les polymères chlorosulfonés cités précédemment.

Nous avons également analysé les **terpolymères ST/DVB/BrST** qui ont servi de polymères précurseurs pour la phosphination. Cette étude se distingue des précédentes par le fait que la fonctionnalisation a été introduite directement lors de la polymérisation.

Dans chaque cas, l'étude consistera à déterminer les conséquences entraînées par la fonctionnalisation sur :

- les **caractéristiques texturales**
- les **caractéristiques chimiques** des polymères.

Nous essayerons également d'expliquer le "pourquoi" des anomalies observées lors de ces fonctionnalisations.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) AKELAH A., SHERRINGTON D.C.,
Chem.Rev. , **81**, 557, (1981)
- 2) BLOSSEY E.C.,
"Solid phase synthesis", Benchmark Papers in Organic Chemistry , Halsey Press
(1975)
- 3) SHEPPARD R.C.,
Chem Brit, 402 (1983)
- 4) MERRIFIELD R.B.,
J.Am.Chem.Soc.,**85**, 3045 (1963)
- 5) HODGE P., SHERRINGTON D.C.,
"Polymer Supported Reactions in Organic Synthesis", J.WILEY, New York,
407 (1980)
- 6) HELFFERICH F.
"Ion exchange " McGraw Hill, New York (1962)
- 7) CAUBERE P.,
"Le transfert de phase et son utilisation en chimie organique ", Masson, Paris
(1982)
- 8) HARTLEY F.R.,
"Supported metal complexes" Reidel publishing Company (1985)
- 9) CAPILLON J., RICARD A., AUDEBERT R., QUIVORON C.,
Polymer Bulletin ,**13**, 185-192 (1985)
- 10) MORAWETZ H., PANS S.,
Macromolécules, **13**, 1157 (1980)
- 11) DUMONT W.,POULIN J.C.,DANG T.,KAGAN H.,
J.Am.Chem.Soc.,**95**, 8295(1973)
- 12) TAKASHI N., IMAI H., BERTELO C.A., and STILLEJ.K.
J.Am.Chem.Soc.,**100**, 264 (1978)
- 13) GUYOT.A.,
"Syntheses and Separations using Functional Polymers" p 1
ED.Sherrington and Hodge (1988)
- 14) REGEN S.L.,
Macromolécules, **8**, 689 (1974)
- 15) FORD W.I, PERIGANASY M., SPIVEY H.O.,
Macromolécules, **17**, 2881 (1984)

- 16) CARLU J.C., LE MAGUER D., CAZE C., PETIT F.,
Reac.Polym., **8**, 119 (1988)
- 17) MAILLARD M.C., CAZE C.
Eur.Polym.J., **20**, 113 (1984)
- 18) WALI ALAMI S., CAZE C.,
Eur.Polym.J., **23**, n°11, 883 (1987)
- 19) TBAL H.,
Thèse n° 403, Université de Lille (1989)

PREMIERE PARTIE

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE
POLYMERES POREUX
STYRENE DIVINYLBENZENE
FONCTIONNALISES

INTRODUCTION

Les supports macromoléculaires poreux sont pour la plupart à base de styrène/divinylbenzène. La texture poreuse est obtenue par addition au mélange des monomères d'un agent porogène qui, extrait en fin de réaction provoque l'apparition de la porosité. La texture finale dépend de la proportion d'agent réticulant, ainsi que de la nature et de la quantité d'agent porogène.

Il existe trois classes de porogènes (1-2) :

- *porogène solvant*

Il est à la fois solvant des monomères et des homopolymères non réticulés (ex : le toluène dans le cas des résines styrène/divinylbenzène).

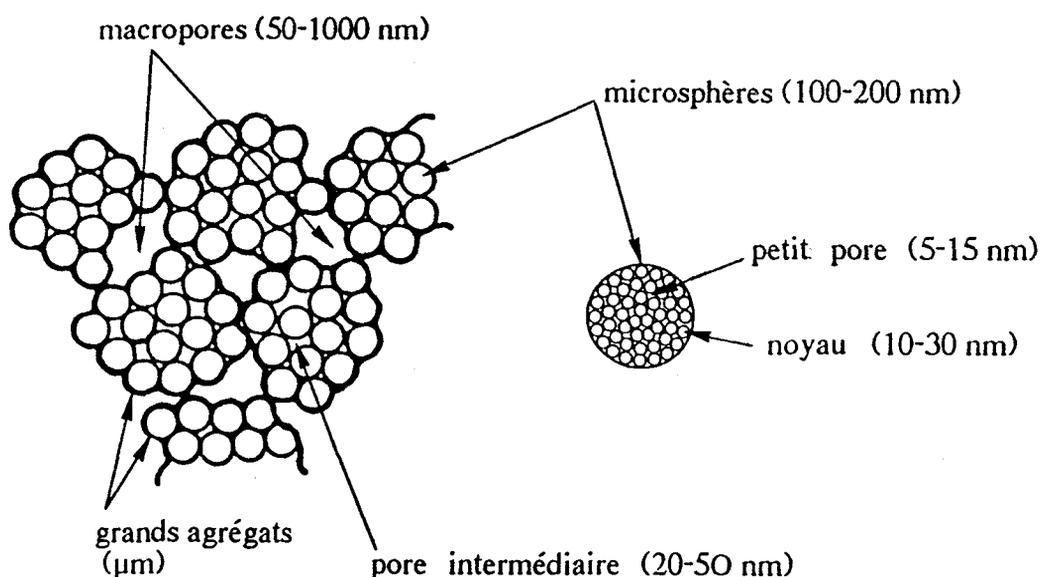
- *porogène précipitant*

Il est solvant des monomères et non solvant du polymère (ex : les hydrocarbures aliphatiques, les alcools ou acides organiques dans le cas des résines styrène/divinylbenzène).

- *porogène macromoléculaire*

C'est un polymère linéaire soluble dans les monomères (ex : le polystyrène dans le cas de résines styrène/divinylbenzène)

Il est important de comprendre comment se forme la structure poreuse. Un schéma de cette structure est donné ci-dessous :



Guyot a récemment proposé (3) une certaine approche du problème. Il tient compte des valeurs relatives de conversion :

- pour l'apparition des microgels (facteur de conversion G) . Il correspond au moment où la première fraction de gel apparaît.

- pour la séparation de phase du polymère (facteur de conversion PS) . Celle-ci dépend du type de solvant et à un degré moindre de la densité de réticulation.

- pour le chevauchement des structures du polymère dans le milieu (facteur de conversion C*). Il correspond à la concentration critique au-dessus de laquelle il y a interpénétration des molécules de polymère dans la solution. C* augmente quand la densité de réticulation croît ou quand les qualités de solvation du milieu diminuent.

Nous allons étudier tout d'abord le cas des *porogènes solvants* .

Le facteur G a pu être établi grâce à la chromatographie de perméation de gel (4). Il se produit très rapidement surtout quand le taux de divinylbenzène est élevé ; au bout de 6 minutes dans le cas de polymérisation de styrène-divinylbenzène (50 % en divinylbenzène) en présence de toluène. Des petits microgels ou particules noyaux se forment même après que toutes les molécules de divinylbenzène aient été consommées (les rapports de réactivité sont tels que les molécules de divinylbenzène polymérisent plus rapidement que le styrène). Ils s'agglomèrent très rapidement, donnant naissance à de grands agrégats. Quand de nouvelles particules noyaux apparaissent, elles peuvent soit s'intégrer dans des agrégats déjà existants soit en former de nouveaux. A cause de la grande réticulation des particules noyaux, le solvant et les monomères qui n'ont pas encore réagi, sont expulsés à l'extérieur de ces particules et donnent naissance à une zone moins réticulée.

A l'intérieur des agrégats, les parties extérieures des microgels peuvent s'interpénétrer, et même se lier de façon covalente grâce aux doubles liaisons pendantes dues aux molécules de divinylbenzène.

Le même phénomène peut se produire entre les agrégats à condition que

- le taux de divinylbenzène ne soit pas trop important (quand le taux de DVB est plus important, la réticulation est plus dense et réduit donc la possibilité qu'ont les doubles liaisons résiduelles de polymériser entre elles).

- le système ne soit pas trop dilué par le solvant (constitué de porogène et de monomères), expulsé des noyaux et des agrégats.

A ce stade, s'il reste assez de monomères, l'espace libre (essentiellement les macropores) sera occupé par du polymère (facteur C*) et de ce fait, le produit final correspondra à une structure composée de noyaux impénétrables dispersés dans une matrice moins réticulée.

La frontière entre la phase "gel" et le domaine poreux est nettement définie. Quand la porosité est formée de façon définitive, on obtient de grandes surfaces spécifiques (500 à 700 m².g⁻¹). Quand on augmente le taux de porogène solvant, la porosité croît. Mais quand on utilise trop de porogène, on observe une suspension de très petites particules (5).

Le cas des **porogènes macromoléculaires** a été moins étudié. Néanmoins on a abouti aux conclusions suivantes :

bien que le porogène soit soluble au départ dans le milieu réactionnel, les molécules réticulées deviennent évidemment non compatibles avec les molécules de porogène macromoléculaire et une séparation de phase a lieu très rapidement. Les particules noyaux réticulées sont entourées d'une solution de monomères et de porogène. Dans cette solution le phénomène d'enchevêtrement de structures polymériques (C) a lieu. Ceci explique à la fois l'influence du poids moléculaire du porogène et de la concentration du porogène sur la distribution de la taille des pores (6).

Le dernier cas, le plus complexe d'ailleurs, concerne les **porogènes précipitants**.

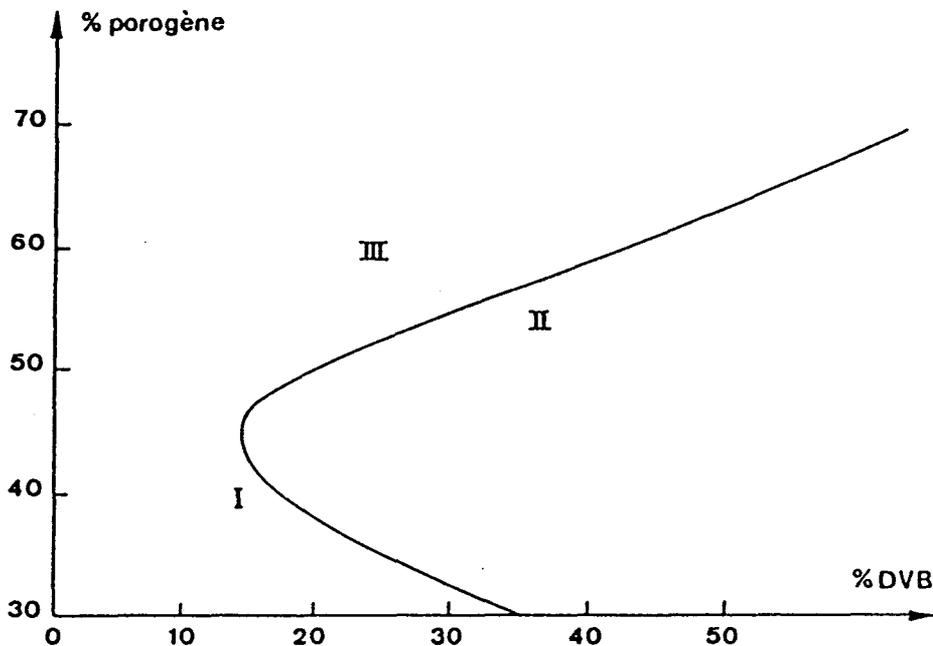
Les monomères sont consommés au fur et à mesure et à un certain moment (plus long que dans le cas précédent) une séparation de phase se produit. Le milieu n'est plus solvant du polymère, qui de ce fait, précipite. Il y a alors formation de "coacervat" (état fortement solvato des macromolécules, différent d'une structure type gel) riche en polymère. De petites gouttelettes assez stables pour ne pas fusionner apparaissent, à l'intérieur desquelles on retrouve les caractéristiques semblables à celles d'un porogène solvant (exposé précédemment). La microsyrèse (l'expulsion du solvant des particules) se fait beaucoup mieux dans le cas d'un porogène non-solvant, ainsi les particules noyaux (particules élémentaires constituant la microsphère) sont mieux individualisées, provoquant de grandes surfaces spécifiques (> 100 m².g⁻¹, si les microsphères ne sont pas reliées par pontage) pour de petites quantités de divinylbenzène, de l'ordre de 20% . La frontière entre le domaine gel et le domaine poreux s'observe pour des taux de divinylbenzène et de porogène faibles.

A l'extérieur des particules de microsphères, la polymérisation des monomères résiduels se poursuit ; le polymère ainsi formé est capturé par les microsphères qu'il recouvre.

Quand la quantité de porogène est importante, on trouve plus de monomères dissous à l'extérieur, et le phénomène de "recouvrement" des microsphères est plus accentué. A un certain niveau, à la fois les petits pores (entre les particules noyaux) et les pores intermédiaires deviennent inaccessibles.

Quand toutes les microsphères sont recouvertes et que seuls subsistent les grands pores entre les agrégats (frontière supérieure du domaine macroporeux), la surface spécifique décroît jusqu'à atteindre des valeurs de 10 à 20 m².g⁻¹.

Tous ces domaines se retrouvent sur le schéma suivant (cas de l'heptane) établi par JACOBELLI (7). Il nous montre les différentes zones de porosité lorsque l'on fait varier les teneurs en divinylbenzène et porogène.



Copolymérisation de styrène-divinylbenzène en présence d'heptane

comme agent porogène I : domaine gel

II : domaine macroporeux

III : domaine où les microsphères sont recouvertes avant la fin de la polymérisation

Nous venons d'exposer en détail comment se forme la structure poreuse des copolymères styrène/divinylbenzène. Il est absolument nécessaire de connaître ces bases pour comprendre et expliquer le comportement d'un polymère poreux vis à vis d'une réaction chimique ou de toute autre application.

Les polymères poreux doivent toujours être fonctionnalisés pour être utilisés comme supports de réactifs ou de catalyseurs.

Il existe deux manières d'introduire la fonctionnalisation :

* *la première* et aussi la plus classique consiste en la modification chimique ultérieure du polymère. La chimie correspondante a été fort étudiée (8). Il est important de souligner que le degré de fonctionnalisation réellement obtenu (expérimental) est parfois inférieur au degré théorique calculé, si la diffusion des réactifs dans la résine à modifier est difficile. De plus des paramètres conformationnels peuvent aussi réduire le taux de modification (9).

* *la seconde* façon de produire des résines fonctionnalisées passe par l'introduction directe du groupe fonctionnel par la copolymérisation d'un monomère possédant la "fonction" appropriée. Un nombre assez grand de groupes fonctionnels peuvent être introduits par substitution sur le noyau benzénique du styrène ou par estérification de l'acide acrylique, les monomères ainsi fonctionnalisés sont facilement polymérisables. L'intérêt de la méthode est qu'elle est plus rapide et aussi plus "propre" que la précédente ; en effet on évite les réactions secondaires. Elle permet aussi, parfois, d'expliquer l'agencement des groupes fonctionnels dans la chaîne polymérique, quand les rapports de réactivité des co-monomères sont connus (9). L'inconvénient est qu'un nombre plus ou moins important de sites fonctionnels demeure inaccessible, car ils sont intégrés dès le début de la polymérisation dans les particules noyaux.

CHAPITRE 1

--==--

**SYNTHESE DES POLYMERES POREUX
FONCTIONNALISES.**

I LA POLYMERISATION

Deux types de polymères poreux ont été synthétisés :

- * des copolymères styrène-divinylbenzène
- * des terpolymères styrène-bromostyrène-divinylbenzène

I.1 LES REACTIFS

I.1.1 Les monomères

- le styrène (ST)

C'est un produit commercial Merck pur à 90 % stabilisé par 20 ppm de tertio-butyl 4 pyrocatechol. Il contient 0.5 % de méthylbenzène et des quantités très faibles de divers produits comme l'éthylbenzène, le toluène et le benzène . Il n'est pas purifié avant utilisation.

- le divinylbenzène (DVB)

C'est un produit Merck utilisé sans purification. Il est stabilisé par 0.2 % de tertio-butyl 4 pyrocatechol.

Sa composition est la suivante :

divinylbenzène (mélange d'isomères) :50 %
éthylvinylbenzène (mélange d'isomères) :45 %
méthylvinylbenzène
diéthylbenzène
naphtalène.

La concentration en DVB (dans le polymère) est exprimée en pourcentage en poids par rapport au total des monomères, ce qui fait que le pourcentage cité varie de 0 à 50 % quand la quantité de DVB commerciale varie de 0 à 100 % et celle des autres monomères de 100 à 0 % .

-Le 4-bromostyrène (BrST)

C'est un produit commercial Janssen pur à 97 %. Il est utilisé sans purification. Il contient du 2-bromostyrène et des quantités faibles de divers produits : méthylstyrène, styrène, toluène...

I.1.2 L'agent porogène

Le choix du porogène se fait en fonction de la nature des monomères et de la texture désirée. Sa concentration s'exprime en pourcentage en poids par rapport au poids total de la phase organique (monomères + porogène).

** porogène précipitant*

Nous avons utilisé l'heptane (Merck) pur à 99 %, sans purification préalable.

** porogène macromoléculaire*

Notre choix s'est porté sur un polystyrène anionique possédant les caractéristiques suivantes :

$$\overline{M}_n = 193000 \quad \overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.17$$

I.1.3 L'amorceur

Nous avons utilisé le peroxyde de benzoyle (hydraté à 25 % en poids pour éviter sa décomposition).

Sa concentration est dans tous les cas de 1 % en poids par rapport au mélange des monomères.

I.1.4 L'agent dispersant

L'agent dispersant est le sel ammoniacal du copolymère alterné styrène-anhydride maléique (C.S.A.M) en solution. La solution est préparée à partir de 9.3 g de copolymère et de 5 cm³ de solution d'ammoniaque à 32 %. Le tout est ramené à 1 litre d'eau distillée. Cette solution est ajoutée à concurrence de 2.5 % en volume par rapport à l'eau .

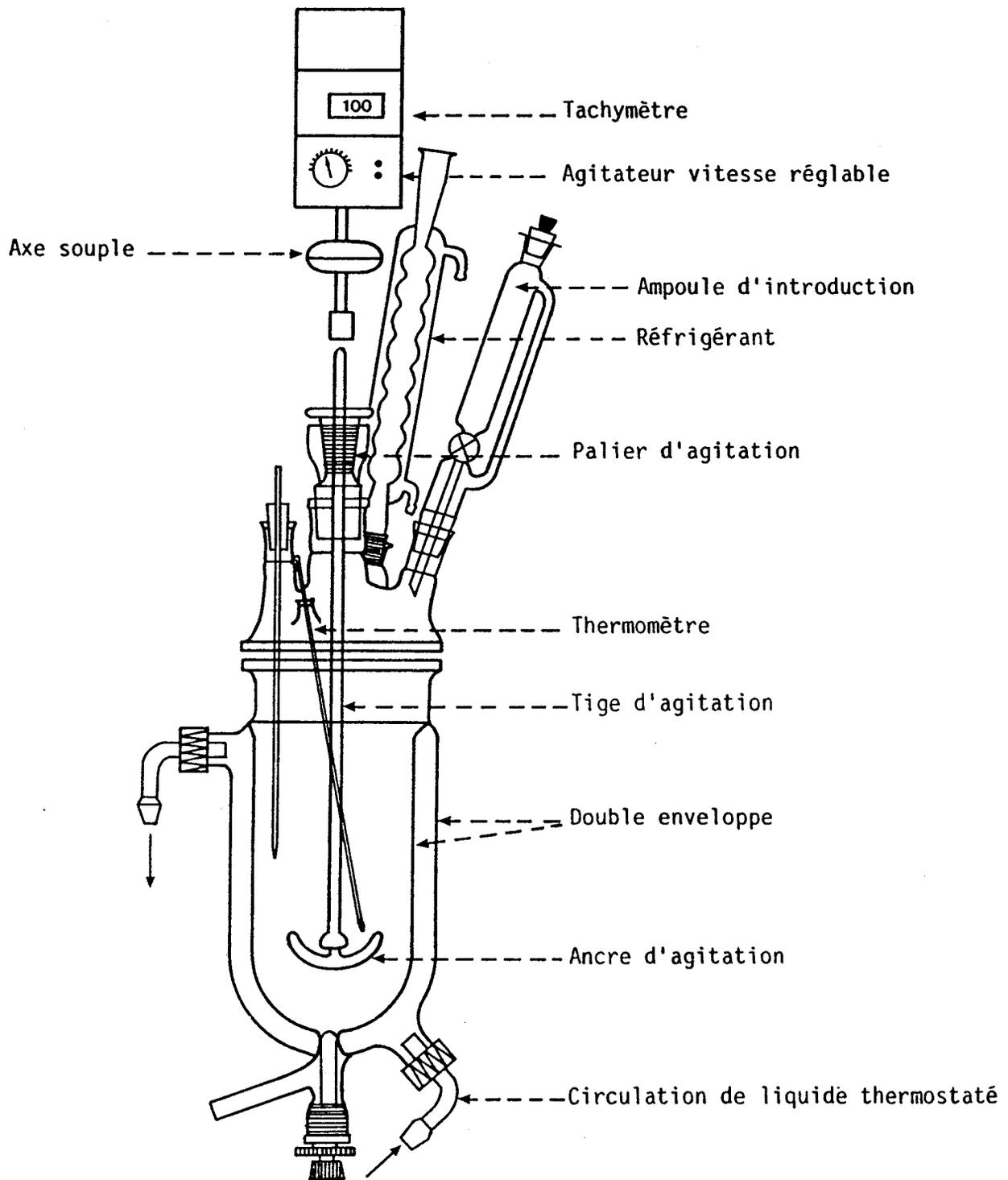


FIGURE 1 : Schéma du réacteur de préparation des copolymères poreux

I.1.5 L'agent protecteur

L'agent protecteur est la gomme arabique (Merck) ; nous l'utilisons à 2 % en poids par rapport à l'eau servant de milieu de suspension.

I.1.6 Le milieu de suspension

Le milieu de suspension est l'eau, son volume est égal à :

- * une fois le volume de la phase organique (monomères + porogène) dans le cas de la synthèse en présence d'heptane

- * quatre fois le volume de la phase organique dans le cas de l'utilisation d'un porogène macromoléculaire.

I.2 LA POLYMERISATION

I.2.1 Montage expérimental (figure n°1)

La réaction de polymérisation s'effectue dans un réacteur thermostatique de forme cylindrique.

Ce réacteur est muni d'un couvercle qui possède différentes entrées permettant l'agitation de la solution, la condensation des vapeurs, le contrôle de la température du milieu réactionnel, l'introduction des réactifs et la mise éventuelle sous atmosphère inerte.

Le système d'agitation comprend un palier d'agitation étanche, une tige d'agitation, une ancre d'agitation et un bloc moteur (agitateur Bioblock digital 2000 à réglage mécanique en continu de la vitesse avec tachymètre numérique).

I.2.2 Mode opératoire

La technique de polymérisation est identique à celle mise au point par Guyot et coll. dans le cas des copolymères ST-DVB (10). La polymérisation s'effectue en suspension dans l'eau à température constante, régulée à + ou - 1°C. Cette eau est introduite dans le réacteur thermostatique avec la gomme arabique et est portée à 88°C. Dès que la température devient stable, la vitesse d'agitation est réduite (50 tours /mn) et le mélange monomères, porogène et amorceur est introduit. Cette introduction définit le temps zéro de la réaction.

La vitesse d'agitation est alors rapidement augmentée (en une minute) jusqu'à environ 200 tours par minute (210 à 220 dans le cas de l'utilisation de porogène macromoléculaire). Lorsque la suspension est bien établie, le C.S.A.M est additionné. Environ 35 à 40 minutes après l'introduction de la phase organique apparaît "le point de collage" à partir duquel les gouttes liquides de monomères deviennent des billes de polymère. Ces billes donnent des filaments gluants quand elles sont comprimées puis relâchées. On augmente alors l'agitation (350 tours par minute) pour éviter l'agglomération. Quelques minutes plus tard (5 à 10 minutes) se situe "le point de gel" qui correspond à environ 20 % de conversion. Les billes ne collent plus et la vitesse d'agitation peut être réduite à sa valeur primitive.

Quatre heures après le temps zéro, la conversion atteint 90%. Il faut encore continuer quatre heures pendant lesquelles les billes durcissent et acquièrent leurs propriétés mécaniques définitives. Les billes sont finalement décantées.

I.3 EXTRACTION DE L'AGENT POROGENE

Suivant la polymérisation envisagée, différents types d'extraction sont effectués :

** en présence de porogène précipitant*

Les billes sont introduites dans une cartouche et sont extraites au soxhlet par le méthanol. Dix à vingt cycles, suivant la quantité de porogène utilisée pendant la polymérisation, sont nécessaires pour extraire la totalité de ce porogène.

** en présence de porogène macromoléculaire*

Les billes sont tout d'abord extraites au soxhlet par le toluène, afin d'éliminer le "polymère porogène". Cette première extraction est suivie d'une deuxième au méthanol pour éliminer le toluène et se replacer dans les mêmes conditions que précédemment.

I.4 SECHAGE ET TAMISAGE

Les billes de polymères sont filtrées sur Büchner puis séchées 24 heures sous vide primaire à 60°C.

Elles sont ensuite tamisées et classées par taille; sont conservées les billes dont le diamètre est supérieur à 0.315 mm et inférieur à 2 mm.

II MODIFICATION CHIMIQUE DES POLYMERES POREUX

Quatre types de fonctionnalisation ont été menées:

- La **chlorométhylation** de copolymères ST-DVB
- La **phosphination** de terpolymères ST-DVB-BrST
- La **chlorosulfonation** de copolymères ST/DVB
- La **condensation de la 3-diméthylaminopropylamine** sur les copolymères ST/DVB chlorosulfonés

II.1 LA CHLOROMETHYLATION DE COPOLYMERES ST-DVB

La chlorométhylation du noyau benzénique est réalisée, grâce à une réaction de substitution d'un hydrogène par un groupement CH_2Cl^+ .

Elle est schématisée par :



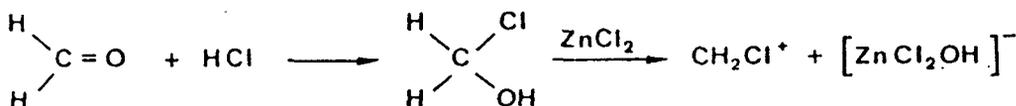
Le catalyseur est un acide de Lewis ; $\text{ZnCl}_2, \text{AlCl}_3, \text{SnCl}_4 \dots$

La substitution est orientée en ortho et para du fait de l'effet inductif donneur de la chaîne polymérique.

La préparation de l'entité électrophile réactive CH_2Cl^+ peut s'effectuer de différentes manières :

III.1.1 Par le formol et l'acide chlorhydrique (11)

Le schéma réactionnel envisagé est le suivant :

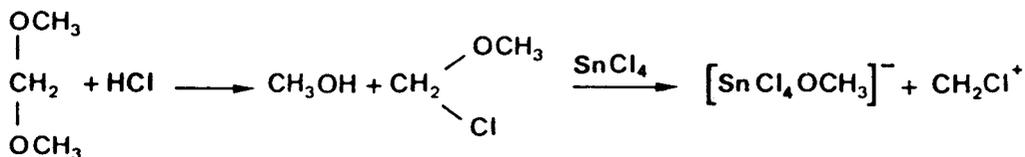


Dans un ballon de 250 cm³ plongé dans un bain thermostaté à 60°C et muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'une entrée de gaz, on introduit 10 g de polymère, 75 ml de dioxanne, 25 ml de tétrahydrofurane (THF) et 30 ml d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 37%. L'ensemble est laissé pendant 15 minutes sous agitation. On sature avec l'acide chlorhydrique gazeux à 0°C. La saturation est obtenue au bout de quelques minutes. On ajoute ZnCl₂ (0.2 mole) en solution dans un mélange de 75 ml de dioxanne et 25 ml de THF et on augmente lentement la température jusqu'à 60 °C. La réaction est menée pendant 24 heures.

Les billes sont ensuite lavées successivement avec 150 ml de THF, 150 ml de méthanol technique. On termine par un soxhlet au méthanol (10 à 20 cycles) . Les billes sont ensuite séchées en étuve à 65 °C sous vide primaire pendant 48 heures.

II.1.2 Par le diméthoxyméthane et l'acide chlorhydrique (12)

Le schéma réactionnel envisagé est le suivant :



Dans un ballon de 500 ml, on introduit 20 g de copolymère et 50 g de diméthoxyméthane ; on laisse 1 heure sous agitation à 35 °C. L'ensemble est ramené à température ambiante (25 °C), on ajoute doucement 60 g de SOCl₂ et 5 g de SnCl₄, on chauffe jusqu'à 45 °C pendant 12 heures, on sature avec l'acide chlorhydrique gazeux.

Le mélange réactionnel est alors passé sur verre fritté, les billes sont lavées, d'abord avec du méthanol, puis avec une solution aqueuse d'HCl à 3 %, enfin avec 1 l d'eau distillée jusqu'à pH neutre. On termine par un soxhlet au méthanol (10 à 20 cycles). Les billes sont ensuite séchées en étuve à 65 °C sous vide primaire pendant 48 heures.

II.1.3 Par le chlorométhylméthyléther (13)

Le chlorométhylméthyléther étant suspecté cancérigène, il est indispensable de le manipuler avec précaution.

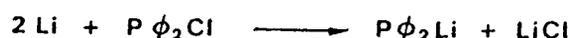
Le schéma réactionnel envisagé est le suivant :



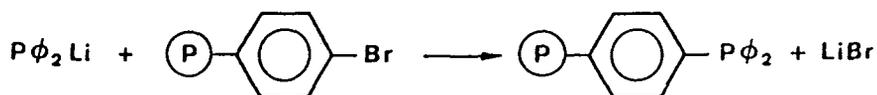
55 g de copolymère sont introduits dans un réacteur muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'un thermomètre. On ajoute, en une fois, 1.5 moles d'éther chlorométhylé, soit 120 ml mélangés à 50 ml de chlorure de méthylène. On agite lentement une heure à température ambiante, puis on additionne 0.2 mole de ZnCl_2 anhydre (27.3 g). La température est alors réglée à 40°C pendant 10 heures, toujours sous agitation. Après refroidissement, on ajoute goutte à goutte 100 ml de méthanol technique. Le mélange réactionnel est filtré sur un verre fritté. Les billes sont lavées, d'abord au méthanol, ensuite à l'eau jusqu'à pH neutre. On termine par un soxhlet au méthanol (10 à 20 cycles). Les billes sont ensuite séchées en étuve à 65 °C sous vide primaire pendant 48 heures.

II.2 LA PHOSPHINATION

La phosphination des dérivés bromés (14,15) implique la préparation de phosphine lithiée selon l'équation :



Le dérivé lithié réagit sur la fonction bromée suivant la réaction :



Les phosphines sont très sensibles à l'oxydation et à l'hydrolyse. Il faut donc travailler avec du matériel particulièrement sec et propre en présence d'azote sec et de solvants anhydres.

Le solvant utilisé est le THF distillé fraîchement sous azote sur le complexe benzophénone-sodium. Il est conservé dans un tube de Schlenk sous azote.

benzophénone-sodium. Il est conservé dans un tube de Schlenk sous azote.

II.2.2 Mode opératoire

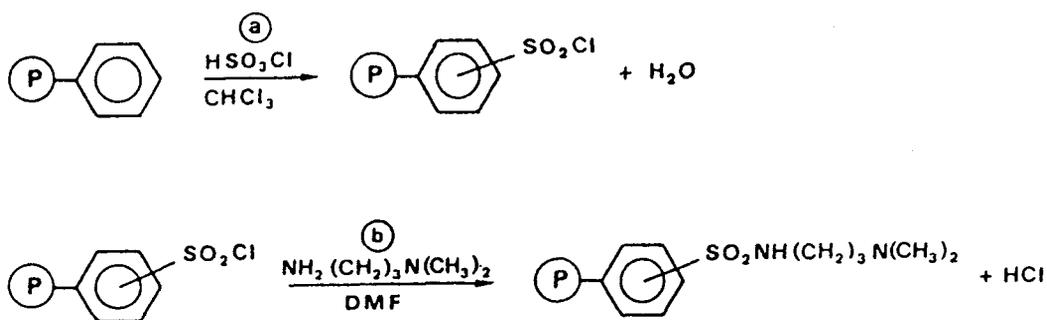
20 ml de chlorodiphénylphosphine sont mis en présence de 1 g de lithim dans 250 ml de THF anhydre. La réaction est faiblement exothermique et la température est régulée par bain d'eau froide. On a alors apparition de la coloration rouge sang caractéristique de la phosphine lithiée. La réaction est prolongée quelques heures afin de la compléter.

La fixation de $\text{LiP}\varnothing_2$ sur les terpolymères bromés s'effectue par simple mise en contact pendant plusieurs heures (48h). On additionne aux billes, préalablement mises dans le THF anhydre, quatre fois plus de moles de $\text{LiP}\varnothing_2$ que d'équivalents de brome. La réaction de phosphination est prolongée 48 H, à reflux et sous azote. Pendant ce temps la couleur du mélange réactionnel passe du rouge à l'orange. Dès que la réaction est terminée, les billes sont séparées et lavées consécutivement avec du THF, de l'eau, du toluène, de l'hexane, du THF, de l'acétone et de l'éther de pétrole.

Les billes ainsi préparées sont séchées sous vide à 60°C pendant 48 heures.

II.3 FIXATION D'UN BRAS ESPACEUR "SO₂NH(CH₂)₃N(CH₃)₂"

Cette fonctionnalisation a été obtenue en plusieurs étapes comme le montre le schéma ci-dessous:



II.3.1 La chlorosulfonation (16) étape a :

Les billes de copolymères ST-DVB, ainsi que le chloroforme utilisé comme solvant, sont introduits dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. L'acide chlorosulfonique en excès est additionné. L'ensemble est porté à reflux pendant 48 H.

Les billes sont ensuite filtrées, passées au soxhlet méthanol pendant 24 Heures, puis séchées sous vide primaire.

II.3.2 Condensation de la 3-diméthylaminopropylamine étape b :

Dans un ballon , sont portées sous agitation les billes de polymères chlorosulfonées, mises en suspension dans la diméthylformamide (DMF). La 3 diméthylaminopropylamine, dissoute dans la DMF, est additionnée lentement. La réaction est exothermique. L'agitation est maintenue jusqu'à ce que la température revienne à l'ambiante.

Comme précédemment, les billes sont filtrées, passées au soxhlet méthanol, puis séchées.

CHAPITRE 2

--==--

CARACTERISATION TEXTURALE

Un polymère poreux est très bien défini d'un point de vue textural par :

- * sa surface spécifique
- * sa porosité comprenant le volume poreux total, la distribution des rayons de pores
- * son observation en microscopie électronique

Dans ce chapitre, nous décrivons ces trois techniques importantes dans l'étude des polymères poreux.

I LA SURFACE SPECIFIQUE

Les mesures de surface spécifique sont réalisées suivant la méthode B.E.T (17). Elle est basée sur l'adsorption physique de molécules gazeuses à la température de l'azote liquide, le gaz pouvant être l'argon, le krypton, l'azote. Dans notre cas, le gaz est l'azote, l'appareil utilisé est un chromatographe QUANTASORB Junior.

I.1 L'APPAREILLAGE

I.1.1 Le principe

Le principe consiste à déterminer la quantité de gaz adsorbé par l'échantillon maintenu à la température de l'azote liquide, par une mesure de variation de concentration de l'azote contenu dans le gaz porteur (ici l'Hélium).

L'appareil utilisé repose sur les principes de la chromatographie en phase gazeuse où le solide, adsorbant à la température d'adsorption, tient lieu de colonne et où la phase gazeuse servant de gaz vecteur est constituée par un mélange connu de gaz adsorbable (l'azote) et d'un gaz vecteur non adsorbable (l'hélium).

Ce mélange passe à débit constant sur l'échantillon (2 l/h dans notre cas) puis dans un appareil de mesure de concentration à conductivité thermique (catharomètre).

Avec ce type d'appareil, on peut déterminer des aires spécifiques de 1 m²/g à 500 m²/g avec une précision de 2 % à 5 %.

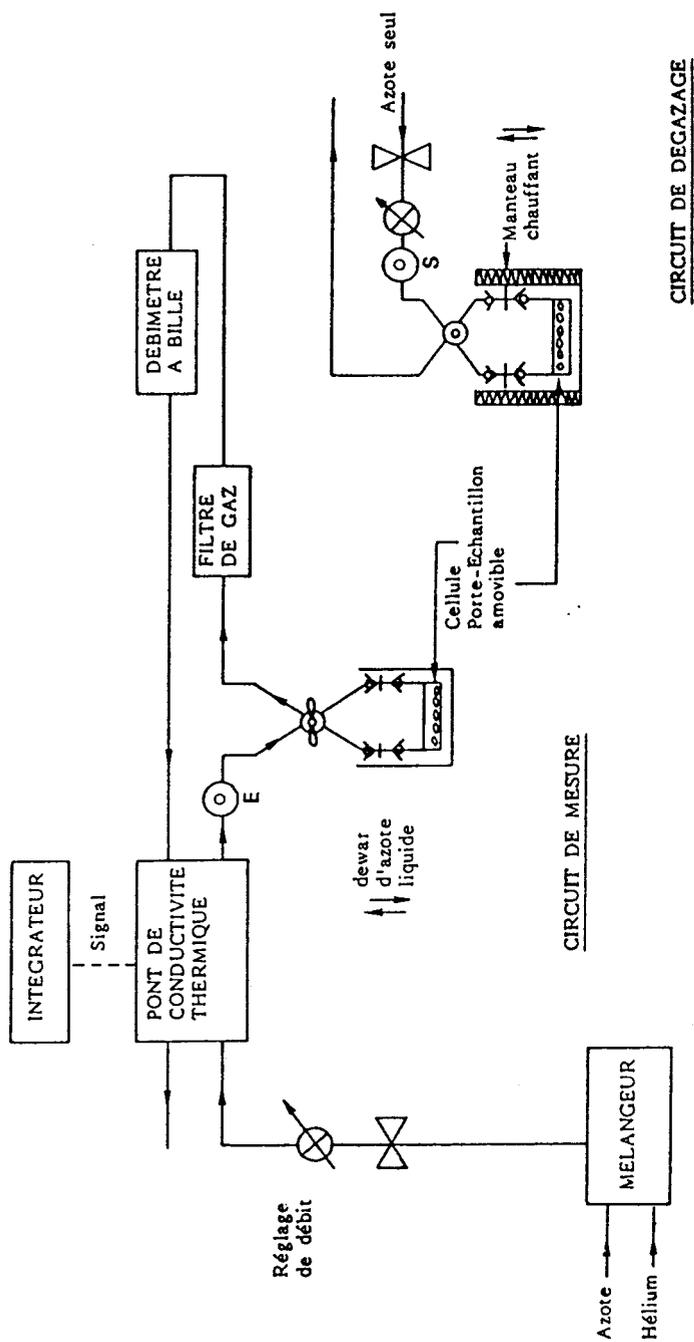


FIGURE 2: Schéma de principe du chromatographe Quantasorb

Pour établir un isotherme complet, on fait varier la pression partielle d'azote dans le mélange initial grâce à un régulateur de débit très précis.

1.1.2 Schéma de l'appareillage

L'appareil comprend deux circuits gazeux, le premier de mesure, le deuxième de calibrage.

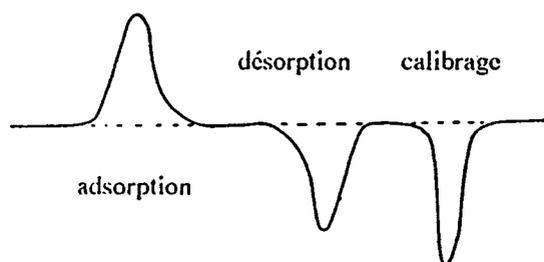
La figure n°2 nous explique le cheminement des courants gazeux.

1.2 LES MESURES PROPREMENT DITES

L'échantillon est tout d'abord dégazé dans sa cellule de mesure par chauffage à 100°C quelques heures. Puis la cellule contenant l'échantillon est transférée dans le circuit de mesure.

Après équilibre à la température ambiante, on procède à l'adsorption en immergeant la cellule de verre, où se trouve l'échantillon, dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide. Le pic d'adsorption est généré par le changement de conductivité thermique résultant de la diminution de concentration de l'azote. On considère que l'adsorption est terminée quand il n'y a plus de différence entre les conductivités thermiques des gaz entrant et sortant de la cellule échantillon. Ceci se traduit par un retour à la ligne de base du voltmètre et de l'enregistreur.

Ensuite, on amorce la désorption en ôtant le bain refroidissant. Pendant cette opération, le gaz quittant la cellule échantillon est plus riche en adsorbant. Ceci se traduit par un pic de désorption. Puis on prélève une quantité connue d'azote (par le septum noté "S"), que l'on injecte (par le septum "E") dans le flux gazeux permettant de "calibrer" le pic de désorption. Le chromatogramme obtenu est le suivant :



Seuls les deux derniers pics sont intégrés. En effet, le pic d'adsorption de forme moins symétrique n'est pas pris en compte.

I.3 EXPRESSION DES RESULTATS

Pour un rapport P/P_0 fixé (ce rapport représente la pression partielle d'azote dans le mélange de gaz vecteur), la théorie B.E.T conduit à une équation de la forme :

$$1 / X (P/P_0 - 1) = (C-1) \cdot P / X_m \cdot C \cdot P_0 + 1 / X_m \cdot C$$

X = masse d'adsorbant adsorbée à la pression relative P/P_0

P = pression partielle de l'adsorbant

P_0 = pression de vapeur saturante de l'adsorbant

X_m = masse d'adsorbant adsorbée pour réaliser une monocouche

C = constante fonction des chaleurs de condensation et d'adsorption

On trace la courbe $1 / X[P/P_0-1]$ en fonction de P/P_0 .

On calcule $S = (C-1)/(X_m \cdot C)$ qui équivaut à la pente de la courbe

$i = 1 / (X_m \cdot C)$ qui est l'ordonnée à l'origine

En combinant S et i , on obtient $X_m = 1 / (S+i)$

La surface spécifique de l'échantillon, en m^2/g , est donnée par l'équation :

$$S = (X_m \cdot N \cdot A_{cs}) / (M_a \cdot m)$$

M_a = masse molaire de l'adsorbant (soit 28 pour l'azote)

m = masse de l'échantillon en gramme

X_m = masse d'adsorbant adsorbée en monocouche en gramme

N = nombre d'Avogadro

A_{cs} = surface occupée par une mole d'azote (soit $16.2 \cdot 10^{-2} m^2$)

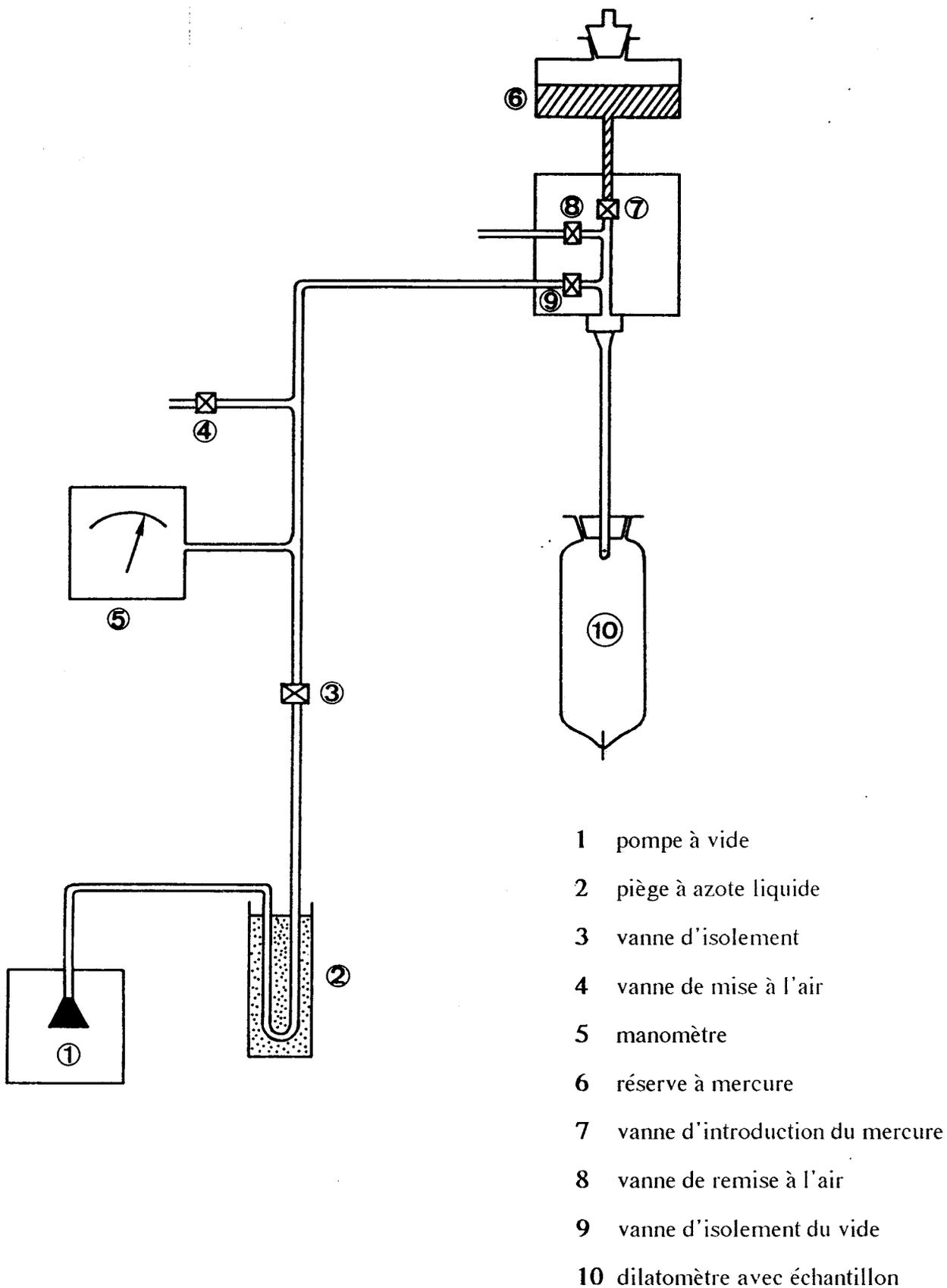


FIGURE 3 : Schéma du principe du porosimètre

II LE VOLUME POREUX

II.1 LE VOLUME POREUX CUMULÉ

Le volume poreux est déterminé par porosimétrie au mercure (18,19).

II.1.1 Montage expérimental

L'appareil utilisé est un porosimètre Carlo-Erba de la série 800. Il nous permet de mesurer des pores de rayon $> 93 \text{ \AA}$. L'échantillon est introduit dans un dilatomètre de 100 cm^3 surmonté d'un capillaire de 0.3 mm de diamètre.

**** Banc de dégazage***

Afin de pouvoir remplir le dilatomètre de mercure et d'éliminer toutes traces de gaz sur les échantillons, il est nécessaire de réaliser le vide dans le dilatomètre. La figure 3 nous donne le schéma de principe.

**** Le porosimètre***

Cet appareil est basé sur la pénétration du mercure dans les pores de dimensions données en fonction de la pression. Il est composé de quatre parties :

- un autoclave

C'est une enceinte étanche dans laquelle on introduit le dilatomètre. Cette enceinte est prévue pour supporter des pressions de 800 bars. Les contacts sont assurés d'une part en bas grâce à une électrode de connexion et d'autre part vers le haut à l'aide d'une aiguille de contact mobile qui suit le niveau du mercure dans le capillaire du dilatomètre.

- un système de pression

Le liquide de pression (huile) est envoyé dans un système de pistons par l'intermédiaire d'une pompe. Trois pistons démultipliés sont installés en série de façon à atteindre des pressions importantes (jusque 800 bars). La sortie du troisième piston est reliée à l'autoclave, le liquide de transmission de pression étant alors l'éthanol. Des vannes d'entrée et de sortie d'éthanol pour le remplissage de l'autoclave sont installées à cet effet.

L'appareil est muni d'un capteur de pression à l'entrée de l'autoclave.

- un système de mesure de la pénétration du mercure

L'électrode de connexion de l'autoclave est reliée à l'aiguille de contact par l'intermédiaire d'un relais. Dès que le contact n'est plus assuré, le relais bascule et déclenche la mise en marche de l'avance automatique d'une vis : l'aiguille pénètre dans le dilatomètre jusqu'à ce qu'il y ait de nouveau contact. Cet enfoncement de l'aiguille déclenche un top dès que la vis a parcouru 1/5 ème de tour (0.2 mm d'enfoncement).

** terminal de mesures*

Le système d'acquisition des données a été informatisé.

L'informatisation comprend :

- une carte électronique d'interfaçage (sortie série RS 332 et sortie parallèle réservée au stockage des valeurs sur disquette) qui a pour fonctions de :

- * amplifier le signal de tension du capteur de pression
- * convertir le signal sortant du relais (correspondant à l'enfoncement de l'aiguille)

L'ensemble de ces deux tensions (signaux digitaux) est multiplexé et converti en valeurs numériques exploitables par l'ordinateur.

Dès que l'aiguille déclenche un top, trois mesures consécutives de pression sont prises dans un temps très court. L'ordinateur enregistre les couples [nombre de coups, moyenne des trois mesures de pression].

- l'ordinateur TANDY TRS 80 modèle 100 sur lequel est chargé le logiciel de traitement des données. Il est possible de stocker dans la RAM 4 fichiers pour étalonnage de dilatomètres, et 1 fichier pour la mesure en cours.

- l'imprimante TANDY DMP 105 nous donne le V_p cum, les références de l'échantillon, la date, le tableau de valeurs (rayon de pores, volume poreux partiel correspondant)

- le lecteur de disquettes pour stocker les données

I.1.2 Mode opératoire

L'échantillon est dégazé sous vide primaire (10^{-2} à 10^{-3} mbar) pendant 2 heures. On introduit alors le mercure dans le dilatomètre.

Le dilatomètre est placé dans l'autoclave du porosimètre, on ajuste alors l'aiguille de contact au niveau du mercure, on règle le zéro de l'appareil.

On lance alors la programmation de pression (0 à 800 bars), que l'on suit avec le capteur de pression.

I.1.3 Expression des résultats

On peut déduire à pression P (pression appliquée) le volume poreux correspondant.

$$V_p = (h - h_0) \times S / m$$

h = hauteur de l'enfoncement de l'aiguille (cm)

h_0 = hauteur de l'enfoncement de l'aiguille dans le mercure seul (cm)

m = masse de l'échantillon utilisé (g)

S = surface du capillaire (0.07069 cm^2)

Connaissant la relation généralement utilisée en porosimétrie (19) :

$$r = 75000 / (P + 1) \text{ (r en \AA et P en bars),}$$

on en déduit le diamètre des pores occupés en fonction de la pression.

La mesure du spectre des pores s'effectue donc en procédant à une montée en pression par paliers. A chaque pression P_i , on note le volume injecté depuis le début de l'opération. On procède alors à un saut de pression. La variation de volume de mercure observée correspond au volume des pores dont les rayons sont compris entre $75000 / (P_i + 1)$ et $75000 / (P_i + 1 + P)$.

On représente le plus souvent le spectre des pores par une courbe donnant le volume poreux cumulé en fonction du logarithme des rayons des pores.

$$V_{p \text{ cum}} = f(\log R_i)$$

$V_{p \text{ cum}} = \Sigma$ des volumes poreux dûs aux pores de rayons inférieurs ou égaux à r_i

II.2 LA DISTRIBUTION DES PETITS PORES ($R < 300 \text{ \AA}$)

II.2.1 Principe

Contrairement à la théorie B.E.T où l'on utilise la partie inférieure de l'isotherme d'adsorption pour le calcul des surfaces spécifiques, la distribution des rayons de pores ($R < 300 \text{ \AA}$) est, elle, calculée suivant la méthode mise au point par BARRETT, JOYNER et HALENDA (20) à partir de l'isotherme de désorption.

II.2.2 Appareillage

Il est le même que celui décrit précédemment pour les mesures de surface spécifique.

II.2.3 Mode opératoire

Pour chaque point de mesure, l'échantillon est tout d'abord mis à saturer dans 99 % d'azote à la température de l'azote liquide.

Puis on se place à la pression relative P_1 ($P_1 < 99 \%$, % d'azote dans le mélange azote + hélium). Une fois le système stabilisé (retour à la ligne de base), on enlève le Dewar d'azote liquide. Le pic de désorption correspondant est intégré et ensuite calibré en injectant une quantité d'azote connue.

La manipulation est répétée n fois, correspondant à n pressions relatives décroissantes, elles-mêmes directement reliées à des rayons de pores de plus en plus petits.

Le domaine de rayon analysé s'étend de 20 \AA à 300 \AA .

II.2.4 Expression des résultats

En supposant les pores cylindriques, le passage de la pression relative P_2 à P_1 va entraîner le dégazage des pores de rayons compris entre r_2 et r_1 ($P_2 > P_1 \implies r_2 > r_1$).

On aboutit finalement à l'équation suivante

$$\Delta \bar{V}_p = (\bar{r}_p / \bar{r}_k)^2 (\Delta V_{liq} - \Sigma A (t_2 - t_1))$$

$\Delta \bar{V}_p$ = volume moyen de gaz évaporé quand on passe de la pression P2 à P1.

\bar{r}_p = $\bar{r}_k + t$, c'est le rayon moyen corrigé des pores dans le domaine r2 - r1, car pendant la désorption, une couche d'épaisseur t reste sur les parois du pore.

r_k = 4.145 / log (P0/P) rayon d'un capillaire dans lequel il se produit une condensation pour la pression relative P/P0.
Les valeurs de t correspondant aux diverses pressions relatives Pn sont calculées une fois pour toutes.

ΣA = surface du liquide adsorbé restant dans les pores

ΔV_{liq} = volume de liquide évaporé grâce au dégazage des pores compris entre r2 et r1 et à la diminution de la couche adsorbée. Il se calcule à partir de la quantité de gaz désorbé lorsqu'on passe de P2 à P1.
Pour N2, $V_{liq} = 1.54 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$

$A = 2 \Delta \bar{V}_p / \bar{r}_p$ surface correspondante au volume de pore vidé d'azote.

En général, deux types de courbes peuvent être tracés à partir de ces données :

$$V_p \text{ cum} = f(\log r_i)$$

et

$$\Delta \bar{V}_p / \Delta \bar{r}_p = f(\bar{r}_p) \text{ courbe dérivée.}$$

III LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

III.1 PRINCIPE

L'intérêt le plus évident de la microscopie électronique est d'utiliser des faisceaux d'électrons de longueur d'onde plus faible que ceux utilisés pour la microscopie optique.

Ces faisceaux d'électrons proviennent de l'interaction des électrons d'énergie primaire avec la matière. Ces électrons sont de diverses natures : électrons secondaires et rétrodiffusés, électrons transmis, rayons X et électrons Auger. L'ensemble de ces signaux constitue les éléments utiles en microscopie électronique à balayage (M.E.B) . Ce type de microscopie est basé sur un système de balayage perfectionné, lié à la formation des images électroniques correspondantes. L'échantillon, balayé par la *sonde électronique* , émet des informations de diverses formes qui sont transformées en signal électrique servant à moduler le faisceau d'un tube d'oscilloscope ou de télévision à balayage synchrone.

Les caractéristiques principales du M.E.B, dans le mode de fonctionnement de base, peuvent se résumer ainsi : résolution de l'ordre de 100 Å et grandissement allant jusqu'à 100000. Le M.E.B présente en outre l'avantage de permettre l'examen d'échantillons massifs avec une très grande profondeur de champ, d'où une impression de vision tri-dimensionnelle.

Les observations de nos échantillons, au microscope électronique ont été réalisées au centre commun de mesure de microscopie électronique de l'Université sur un appareil JEOL-120 CX. Le pouvoir grossissant maximal utilisé est de l'ordre de 100000.

Certaines observations ont été effectuées en balayage, d'autres en transmission .

III.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Dans le cas de l'étude en balayage, les billes sont coupées en deux demi-sphères, puis métallisées à l'or-palladium sur la face interne, avant d'être introduites dans le microscope.

Dans le cas de la transmission, la préparation de l'échantillon est plus longue et consiste en :

- 1) imprégnation des billes entières dans une solution de glutaraldéhyde 2.5 % (Tampon phosphate 0.1 M) 3 heures à 4°C.
- 2) postfixation à l'OsO₄ (Tampon phosphate 0.1 M) 1 heure à 20°C.
- 3) déshydratation progressive par passages dans des solutions à concentrations croissantes d'acétone (de 50% à 100% d'acétone)
- 4) inclusion dans une résine époxy.
- 5) découpage en fines lamelles d'épaisseur 600 Å, les lamelles sont recueillies sur des grilles support en cuivre.

III.3 EXPRESSION DES RESULTATS

Les données de microscopie sont exprimées sous forme de photographies représentatives des images visualisées sur un écran vidéo.

CHAPITRE 3

CARACTERISATION CHIMIQUE

Parallèlement à l'étude texturale, une analyse chimique des polymères a été entreprise. Ces deux études complémentaires permettent d'avoir une vue beaucoup plus précise des modifications apportées par la fonctionnalisation des polymères poreux étudiés.

L'analyse chimique permet à la fois

- de contrôler et de mettre en évidence la fonctionnalisation des polymères,
- de faire apparaître d'autres phénomènes tels des réactions annexes ou des comportements différents suivant la texture du polymère de départ.

La caractérisation chimique a nécessité des techniques différentes, qui suivant leur nature ont pu permettre ou non une analyse spatiale (le long du diamètre d'une bille) de l'élément chimique considéré.

Dans ce chapitre, nous allons vous exposer les différentes techniques utilisées en détaillant celles présentant des nouveautés par rapport aux techniques couramment employées dans l'étude des polymères poreux.

1 METHODES SPECTROSCOPIQUES

I.1 PRESENTATION

La spectroscopie vibrationnelle est basée sur trois techniques :

- * la spectroscopie infrarouge
- * la diffusion Raman
- * la diffusion inélastique des neutrons

La diffusion des neutrons est une méthode lourde qui n'est pas adaptée au problème envisagé. La spectrométrie infrarouge est la plus employée pour sa commodité, elle est régie par des règles de sélection basées sur les variations du moment dipolaire avec les vibrations. La spectroscopie Raman ne possède pas les mêmes règles de sélection, celles-ci sont basées sur les variations de la polarisabilité (dérivée du moment dipolaire) en fonction des vibrations.

I.2 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Les études infrarouge des billes de polymère, finement broyées et pastillées avec du KBr, ont été réalisées sur deux types d'appareil.

Les premières études ont été effectuées sur un Perkin-Elmer double faisceau modèle 882.

Ce spectrophotomètre est un instrument enregistreur de ratio, fonctionnant en temps réel, auquel sont intégrés de nombreux moyens de traitement de données.

Il permet d'enregistrer en continu la transmittance ou l'absorbance infrarouge d'un échantillon en fonction de la fréquence (4000-600 cm^{-1}) et aussi d'enregistrer les spectres des échantillons en fonction du temps, à une fréquence donnée. Il dispose de moyens lui permettant de fonctionner en simple ou double faisceau et de manipuler les données spectrales résultantes avant d'en tracer la courbe. Il dispose de quatre mémoires de stockage, dont une mémoire destinée aux différences des spectres. Il permet également de faire de l'analyse quantitative. La puissance de traitement a été "amplifiée" par la connexion à un EPSON PC AX 2, le logiciel de traitement de spectres étant "Spectrafile". Spectrafile permet la commande du spectrophotomètre, l'acquisition et le traitement des données. Un autre logiciel "Search spectrafile" permet la recherche et l'identification éventuelle des produits inconnus à partir d'une bibliothèque que l'on aura créée ou de bibliothèques commerciales constamment extensibles. Malheureusement, cet appareil n'est pas adapté à la nature de nos échantillons

Par la suite, nous disposions d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, modèle NICOLET MX-1. Ce dernier nous a permis d'effectuer des accumulations importantes de spectres, en un temps très court. Il offre aussi la possibilité de travailler les données spectrales afin d'optimiser le tracé de la courbe. Cet appareil nous a permis d'obtenir des spectres de bien meilleure qualité.

I.3 DIFFUSION RAMAN

I.3.1 Principe

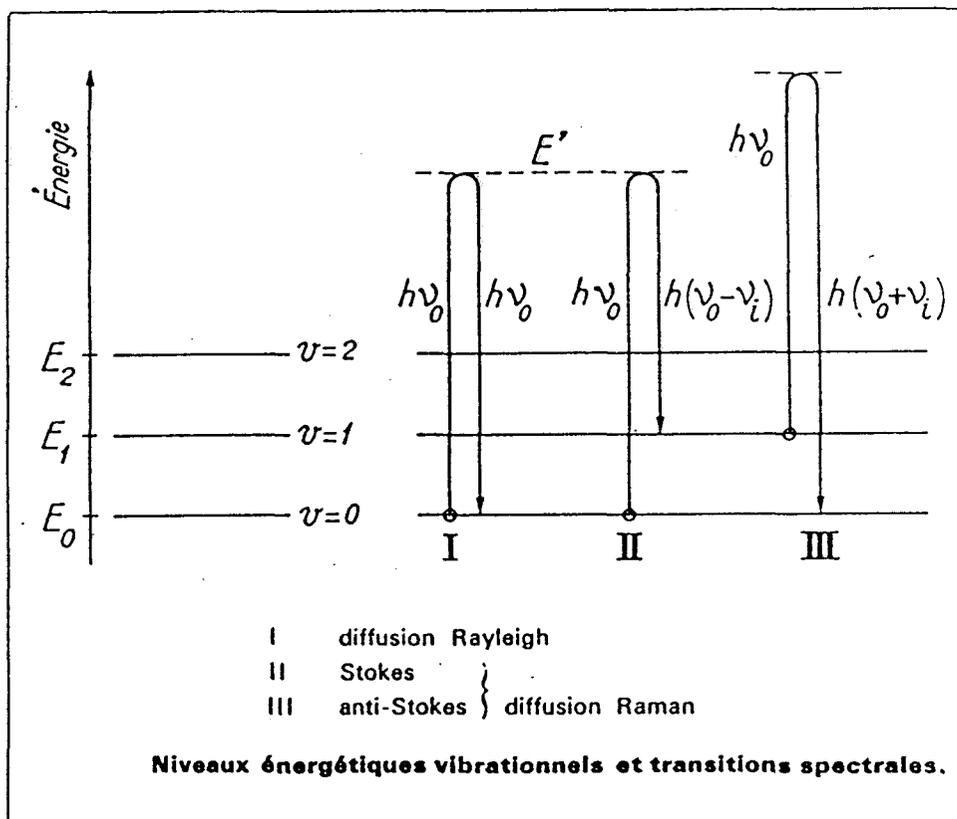
Le phénomène de diffusion Raman a pour origine les vibrations moléculaires cristallines. Expérimentalement, son grand avantage par rapport à l'infrarouge est d'utiliser des matériaux pour l'optique visible ou UV.

Lorsqu'on irradie un matériau par une lumière monochromatique issue d'un laser, cette lumière sera

- soit **réfléchi**e
- soit **absorbée**
- soit **transmise** sans modification de fréquence
- soit **diffusée**

* sans modification de fréquence du rayonnement incident, appelée diffusion Rayleigh

* avec modification de fréquence : diffusion inélastique appelée diffusion RAMAN. Ceci concerne seulement moins d'un millièème des photons diffusés.



Une raie Raman est caractérisée par son intensité mais surtout par sa différence de fréquence avec la fréquence excitatrice, qui est caractéristique du mode de vibration.

Généralement seules sont examinées les lumières diffusées de fréquence inférieure à la radiation excitatrice (Raman Stokes) . Les raies "Raman anti-Stokes" sont beaucoup plus faibles du fait de la faible population des niveaux vibrationnels. Si la longueur d'onde excitatrice coïncide avec une absorption électronique, l'intensité de certaines raies Raman est fortement exaltée : c'est le phénomène Raman de résonance.

Il est à signaler que la spectrométrie Raman s'adapte bien aux conditions "in situ" d'atmosphère, de température et de pression; elle est caractéristique des différents états de la matière.

Le couplage d'un spectromètre Raman avec un microscope optique a permis la mise au point d'une véritable microsonde moléculaire à effet Raman. L'identification de microparticules ou inclusions est donc possible après focalisation dans le champ du microscope optique, dont le pouvoir séparateur limité par la diffraction de la lumière reste inférieur au micronmètre.

Cette technique est à l'origine du développement de différents instruments de microspectrométrie Raman. Les appareils de première génération utilisant des détecteurs monocanaux sont représentés par la microsonde MOLE, commercialisée par Jobin et Yvon. Les appareils de deuxième génération utilisent des détecteurs monocanaux ou multicanaux à barrette de photodiodes; la société Dilor a été la première à commercialiser ce matériel.

1.3.2 Description d'un microspectromètre Raman

Le schéma de principe est présenté sur la figure n°4.

On y retrouve

- le microscope (1) qui comprend deux optiques interchangeables
 - * un objectif de type métallographique qui permet, employé à pleine ouverture, à la fois de focaliser le laser sur l'objet et de collecter la lumière diffusée.
 - * un illuminateur annulaire réalisant un éclairage à fond noir par réflexion.
- la source Laser (2) le plus souvent à Argon ou Krypton émettant dans le visible ou le très proche UV.
- un système dispersif à réseaux (3)
- un système de détection monocal (4a); le photomultiplicateur, ou multicanal (4b); barrette de photodiodes intensifiées.
- un tube intensificateur d'images suivi d'une caméra de télévision (5)

- 1 Microscope optique a : oculaires
 b : objectif
 c : échantillon
- 2 Laser
- 3 Filtre optique a : fente d'entrée
 b : fente intermédiaire
 c : fente de sortie
 d : miroirs
- 4 Détecteur a : photomultiplicateur
 b : détecteur multicanal
- 5 Terminal

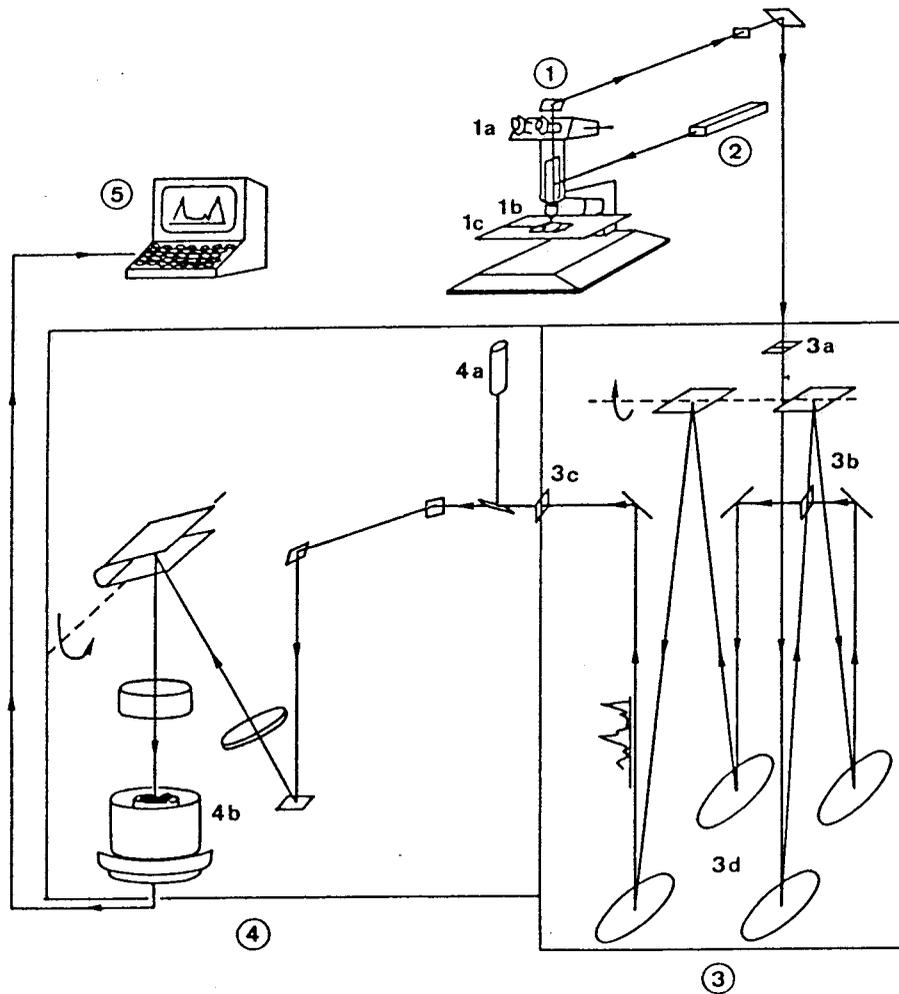


FIGURE 4 : Schéma de principe d'un microspectromètre Raman

La microsonde à effet Raman est le complément moléculaire indispensable aux renseignements élémentaires fournis par la microsonde électronique (dont le principe est exposé plus loin).

L'un des avantages de la microsonde moléculaire est qu'elle permet l'analyse non destructive et la localisation de microéchantillons sans préparation spéciale, et à l'atmosphère, ce qui libère des contraintes imposées par le vide requis pour des techniques utilisant des faisceaux de particules.

La technique a cependant deux limites majeures :

- une éventuelle fragilité thermique ou photochimique de l'échantillon, qui peut se dégrader sous le faisceau laser focalisé. Un compromis consiste à diminuer la puissance du laser, au détriment du signal. Avec les détecteurs sensibles actuels, il est possible d'obtenir un beau spectre Raman avec quelques milliwatts à l'échantillon.

- une éventuelle fluorescence intrinsèque au matériau ou extrinsèque (impuretés) qui peut gêner ou masquer le renseignement recherché. Une exposition prolongée de l'échantillon sous le faisceau laser avant analyse, ainsi que l'utilisation d'objectif de microscope à grande ouverture permet de diminuer la fluorescence parasite dans certains cas. Une autre possibilité est d'utiliser une longueur d'onde qui n'excite pas la fluorescence.

Il est possible d'obtenir une imagerie Raman en employant un tube intensificateur d'images suivi d'une caméra. Ce système est efficace dans les cas où les raies Raman sont intenses et bien séparées. Toutefois, il est toujours possible en balayant sous le microscope la surface de l'échantillon le long d'un petit segment de droite, de définir un profil d'intensité qui donne la distribution de la substance choisie dans la zone observée.

1.3.3 Mode opératoire

La microspectrométrie Raman apparaît bien adaptée à l'étude des gradients de concentration des groupements fonctionnels à l'intérieur des billes de polymère. Les analyses des polymères ont donc été entreprises sur un microspectromètre à détection multicanale équipé d'un compteur de photons et d'un système informatisé permettant l'accumulation de spectres. Les mesures ont été effectuées en utilisant les longueurs d'onde 457.1, 488.0 et 514.5 nm d'un laser à argon ionisé. Tous les spectres ont été tracés avec une puissance de l'ordre de 10 mw au niveau de l'échantillon, au moyen d'un objectif x160 Leitz d'ouverture numérique 0.95.

Dans ce type d'analyse, la résolution spatiale est déterminée par les dimensions du volume de focalisation. Pour un matériau isotrope, homogène et transparent, la résolution en profondeur est de l'ordre de 3 μm , tandis que la résolution latérale est de l'ordre de 1 μm .

Pour les polymères poreux qui ne sont ni homogènes ni isotropes à l'échelle microscopique, la résolution spatiale peut être estimée à 10 μm^3 .

Les billes de polymère ont été coupées en deux demi-sphères symétriques. Chaque demi-sphère est placée sur la platine du microscope en présentant sa partie plane interne perpendiculaire au faisceau laser. La présence dans certains de nos échantillons d'une fluorescence extrinsèque, due sans doute à de rares impuretés hautement fluorescentes, a rendu l'obtention de spectres Raman significatifs, longue et fastidieuse. C'est pourquoi le profil de concentration le long d'un rayon de la sphère s'est souvent limité à deux mesures :

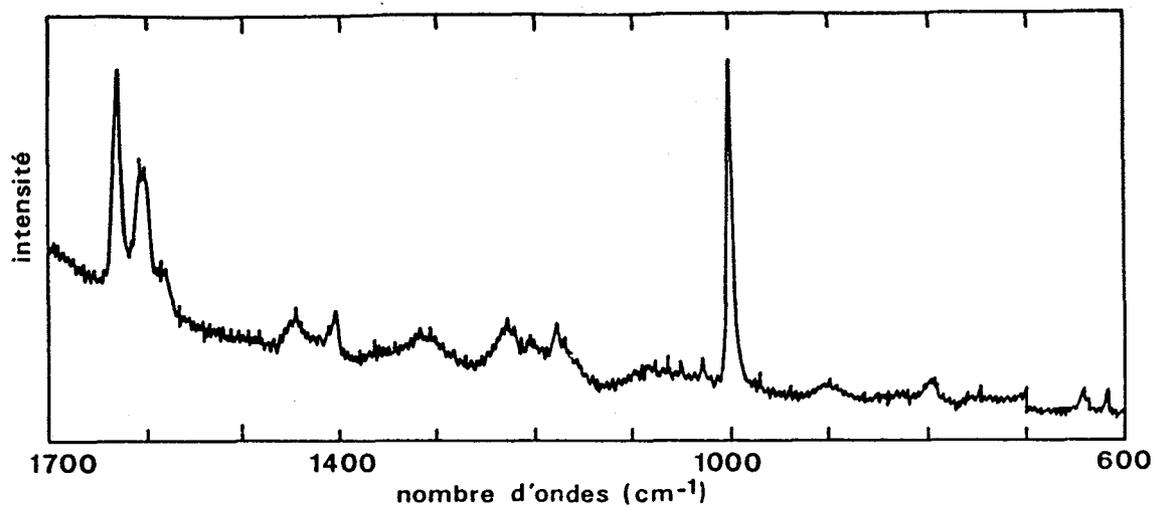
- l'une à la périphérie
- l'autre au centre de la bille.

Chaque mesure est en fait la moyenne de trois déterminations.

I.3.4 Expression des résultats

Les spectres Raman ont été réalisés au L.A.S.I.R (LP CNRS N°2641).

Un spectre Raman caractéristique d'un polymère ST-DVB dans la zone 1700-600 cm^{-1} ainsi que l'attribution des bandes de celui-ci sont représentés sur la figure 5. L'attribution des raies Raman les plus intenses à des vibrations caractéristiques des groupes fonctionnels, a été effectuée dans l'approximation de vibrations de groupes, par comparaison avec des travaux antérieurs sur des composés modèles (21).



NOMBRE D'ONDES cm ⁻¹	ATTRIBUTION
1630	vibration de valence des groupes vinyls pendants
1610-1600	vibration de valence du noyau benzénique
1585	vibration de valence des liaisons c=c du noyau benzénique
1450-1440	idem
1340-1280 1230 1205 faible 1180	vibration de déformation des groupes CH ₂
1030	vibration de déformation C-H d'un noyau benzénique
1000	"respiration du noyau benzénique"
800	vibration de déformation de 2 H adjacents sur un noyau benzénique
640	vibration de déformation d'un noyau benzénique 1-4 substitué
620	vibration de déformation d'un noyau benzénique monosubstitué

FIGURE 5 : Interprétation d'un spectre Raman d'un polymère ST/DVB

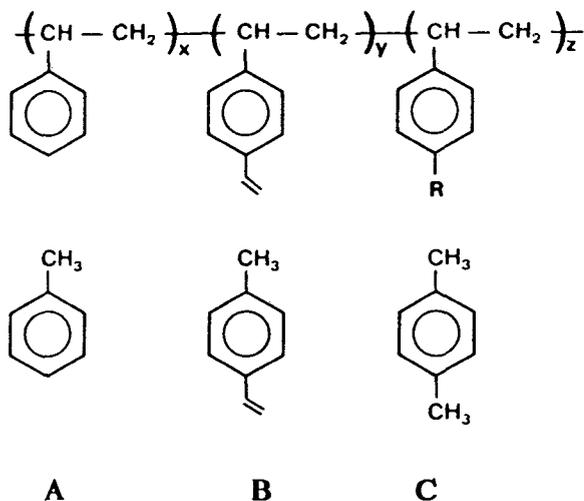
La fluorescence de certains échantillons tels que tous les chlorosulfonés et quelques chlorométhylés et phosphinés n'a pas permis d'obtenir des spectres Raman significatifs.

Pour tous les autres, au moins quatre bandes caractéristiques sont exploitables.

La bande à 1630 cm^{-1} est caractéristique des vinyls pendants, les bandes à 1600 , 1585 et 1000 cm^{-1} sont caractéristiques des noyaux benzéniques. Les bandes à 1600 et 1585 cm^{-1} peuvent servir de référence interne puisqu'elles sont caractéristiques des noyaux benzéniques, quelles que soient leurs substitutions.

Pour un polymère donné, le rapport des intensités intégrées, des bandes à 1630 cm^{-1} et $1600+1585\text{ cm}^{-1}$ (noté I_r) permet d'accéder à la proportion relative des groupes vinyls. Nous avons effectué une mesure du I_r au centre et à la périphérie de la bille. Un exemple est donné sur la figure 6.

La quantification absolue des concentrations des vinyls pendants s'est faite à partir d'une courbe d'étalonnage (figure 7) établie sur le même appareil à partir de mélanges connus de toluène, 4-méthylstyrène, et de paraxylène, représentatifs des différents monomères entrant dans la formulation du polymère. En effet, si l'on représente la chaîne polymérique de la manière suivante :



il nous est possible de symboliser le système en choisissant :

- le toluène comme représentant des groupements benzéniques monosubstitués **A**
- le 4-méthylstyrène comme représentant du styrène para-substitué **B**
- le paraxylène en tant que représentant des groupements benzéniques paradisubstitués **C**.

Ceci est faisable en supposant les sections efficaces Raman analogues pour les monomères et le polymère.

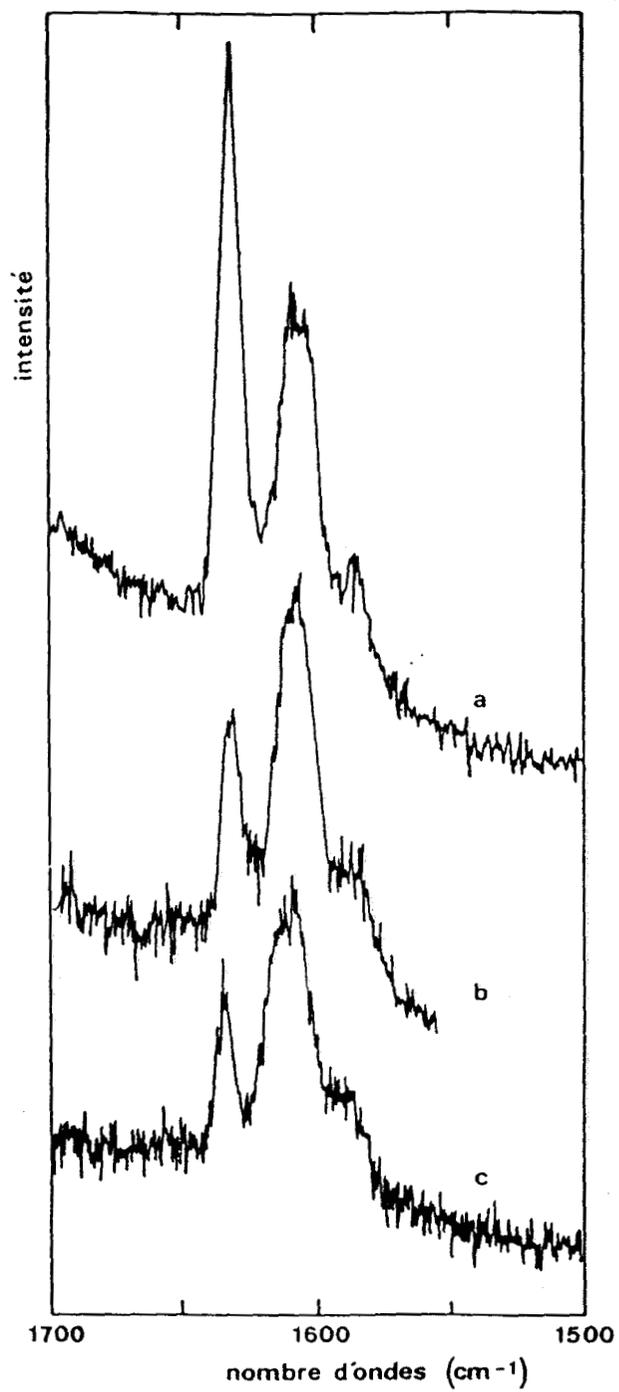


FIGURE 6 : Spectres Raman mettant en évidence les vinyls pendants sur
a : le polymère P7
b : le polymère P7C4 au centre
c : le polymère P7C4 à la périphérie

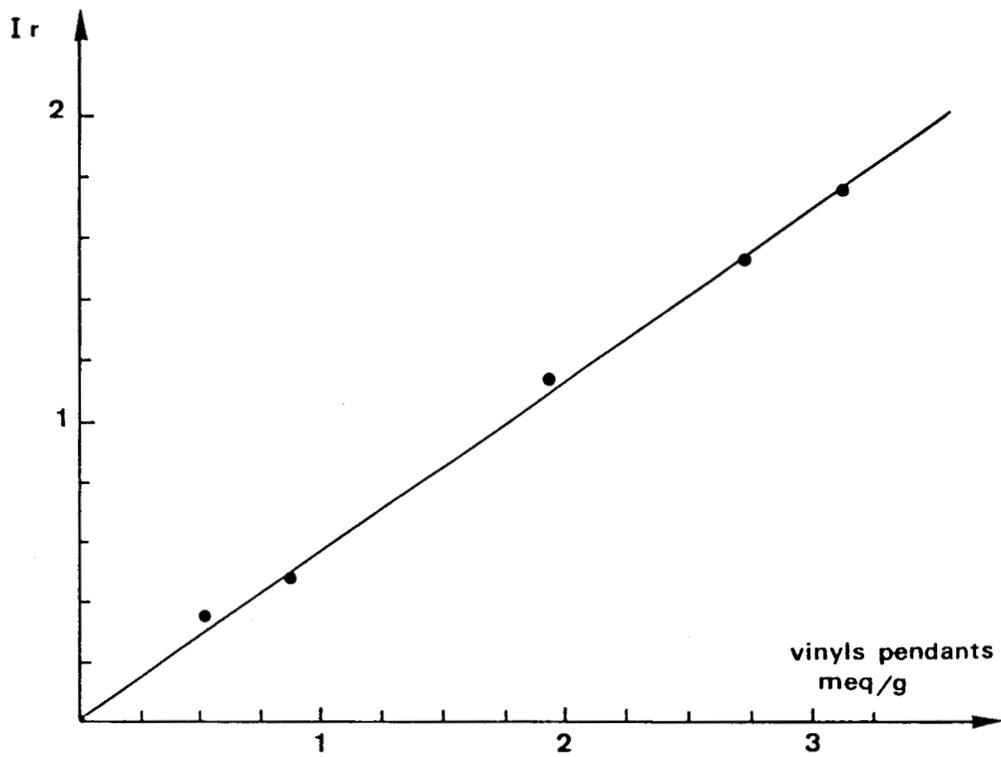


FIGURE 7 : Courbe d'étalonnage des vinylyl pendants dans les polymères ST/DVB

II ANALYSE QUANTITATIVE GLOBALE DES GROUPES FONCTIONNELS

Les éléments halogénés (brome, chlore) , le phosphore, l'azote et l'oxygène ont été dosés par le service de microanalyse élémentaire de Vernaison.

III ANALYSE A LA MICROSONDE DE CASTAING

III.1 PRINCIPE

Le microanalyseur a été développé par Castaing dans les années 1950. Il est désigné sous les noms de Microanalyseur par sonde électronique, ou Microsonde de Castaing, ou plus simplement Microsonde électronique. La technique consiste à bombarder un échantillon avec un faisceau d'électrons monoénergétiques dont l'accélération détermine la profondeur de la couche étudiée (variable en fonction des éléments) et dont la focalisation définit l'aire mise en jeu. Quand un faisceau d'électrons atteint l'échantillon, une série de phénomènes ont lieu, notamment :

- une émission de rayons X
- une réflexion d'électrons
- une absorption d'électrons par échantillon
- une émission d'électrons secondaires.

Chaque élément émet une raie X caractéristique. L'analyse de l'émission X en fonction des longueurs d'onde permet , de ce fait, d'identifier les différents éléments présents (dont la masse atomique est supérieure ou égale à celle du bore) en un certain point, pour un échantillon donné.

L'intensité de l'émission X correspondant à un élément précis, permet quant à elle d'effectuer une analyse quantitative de cet élément.

Généralement des facteurs correctifs doivent être apportés pour tenir compte des phénomènes d'adsorption, de fluorescence, ainsi que des complications dues à la présence d'éléments de numéros atomiques différents. Un ordinateur est nécessaire pour stocker les données, appliquer les corrections et calculer la composition chimique de l'échantillon.

III.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons à analyser ont été enrobés dans une résine de polymérisation à froid de type époxy. Les pastilles obtenues ont été par la suite polies mécaniquement pour obtenir un polissage "optique" (polissage fini à la pâte diamant 1 μ). Les échantillons ont été rendus conducteurs superficiellement par dépôt sous vide d'un film de graphite d'environ 25 μm d'épaisseur.

Les éléments analysés par Microsonde Castaing, sur nos polymères, ont été le chlore, le brome, le phosphore, le soufre et l'azote.

III.3 EXPRESSION DES RESULTATS

Les données de la Microsonde électronique peuvent être présentées de différentes façons :

- des images vidéo sont obtenues à partir des électrons retrodiffusés, les électrons secondaires ou le courant émis par l'échantillon.
- des photographies de la distribution d'un élément dans la surface analysée, sont obtenues en utilisant l'intensité des rayons X caractéristiques. Dans ce cas, les parties les plus claires correspondent à la plus forte concentration de l'élément considéré.
- la distribution d'un élément le long d'une ligne peut également être calculée et symbolisée. Les données quantitatives exprimées en pourcentage d'un élément sont généralement obtenues au moyen d'analyse point par point.

CONCLUSION

Dans cette première partie, nous avons tout d'abord exposé les modes opératoires de la synthèse des différents polymères poreux fonctionnalisés, l'étude des fonctionnalisations faisant l'objet de la seconde partie de cet ouvrage.

L'étude consistera en un examen détaillé de la texture proprement dite, ainsi que des groupes fonctionnels fixés sur le polymère.

Nous avons donc voulu décrire également, dans cette première partie, les techniques utilisées pour procéder à cette étude. Ces techniques, bien qu'indispensables, n'ont parfois pas pu être menées sur tous les polymères, à cause de la nature même de l'échantillon (problème dû à leur insolubilité, problème de fluorescence par exemples), du temps parfois long pour procéder à une analyse (une journée pour une distribution de petits pores) et de la disponibilité des appareils (certaines mesures ont été effectuées dans divers laboratoires de l'Université).

Il faut préciser également que toutes les caractérisations ont été menées sur le polymère à l'état sec. Les techniques dont nous disposons à ce jour, pour l'étude du polymère dans le milieu réactionnel (état gonflé), sont encore peu nombreuses (thermoporométrie (22), taux de gonflement...). Nous avons, malgré cette restriction, pu tirer de nombreux renseignements des techniques utilisées, nos polymères étant, à de rares exceptions près, toujours très réticulés, donc à pouvoir gonflant très faible.

BIBLIOGRAPHIE



- 1) MILLAR J.R, SMITH D.G., MARR W.E., KRESSMAN T.R.E.,
J.Chem.Soc., 218 (1963)
- 2) SEIDL J., MALINSKY J., DUSEK K. and HEITZ W.,
Advan.Polym.Sci., 5, 113 (1967)
- 3) GUYOT A.,
"Syntheses and separations using functional Polymers", p1, Ed Sherrington and Hodge (1988)
- 4) GUYOT A., BARTHOLIN M.,
Prog.Polym.Sci., 8, 277 (1982)
- 5) HILLER J.C et FUNKE W.
Angew.Makromol.Chem., 106, 79 (1979)
- 6) JOUITTEAU C., REVILLON A. GUYOT A.,
résultats non publiés
- 7) JACOBELLI H.
Thèse d'état n°76-30, Lyon (1976)
- 8) FRECHET J.M.J, et FARALL M.J
"Chemistry and properties of Crosslinked Polymers ", Ed Labana, S.S. Academic press, New-York., p59 (1977)
- 10) JACOBELLI H., BARTHOLIN M., GUYOT A.,
J.Appl.Polym.Sci., 23, 927 (1979).
- 11) BLANC M.G
Bull.Soc.Chem., 33, 313, (1923)
- 12) GALEAZZI L., BURSANO-BUSTO A.
Ger .Offen., 2, 445 (1975)
- 13) MAXIM S., POINESCU G., DRAGAN S. ET DIMA M.
Rev.Roum.Chim., 17, 8, 1437, (1972)
- 14) FARALL M.J., FRECHET J.M.J.
J.Org.Chem, 41, 3877-82 (1976)
- 15) BERNARD M., FORD W.T
J.Org.Chem U.S.A, 48, N°3, 326-332 (1983)
- 16) MANECKE G.
Pure Appl.Chem., 38, 181 (1974)
- 17) BRUNAUER S., EMMET P.H., TELLER
J.Am.Chem.Soc., 60, 309 (1938)

- 18) NE CHAYENA O.V., TSILIPOTKINA M.V., TAGER A.A and NETMENKO T.P.
Vysikomol.Soyad., A 17, 10, 2347 (1950)
- 19) DELSENY A., SCHVEDECKER G.
B.I.S.T, Commissariat à l'énergie atomique n°195 (1974)
- 20) BARETT E.P., JOYNER L.G., HALENDA P.P.
J. Am. Chem. Soc., 73, 37 (1951)
- 21) COLTHUP N.B., DALY L.H., WIDERLEY S.E.
Introduction to Infra-Rouge and Raman Spectroscopies.
- 22) BRUN M., LALLEMAND A., QUINSON JF., EYRAUD C.,
Thermochemica .Acta, 21, 59-88 (1977)

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES MODIFICATIONS
TEXTURALES ET CHIMIQUES APORTEES
PAR LA FONCTIONNALISATION DE
DIVERS POLYMERES POREUX

INTRODUCTION

Depuis que le polystyrène réticulé est utilisé en tant que support de réactifs, de nombreuses réactions de fonctionnalisation ont été étudiées.

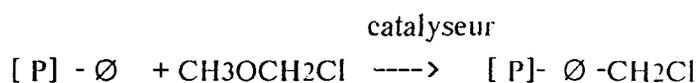
Ces fonctionnalisations servent à fixer le réactif désiré au polymère par l'intermédiaire d'un bras plus ou moins long appelé "bras espaceur". Le polymère fonctionnalisé peut être obtenu soit par modification chimique, soit par polymérisation d'un monomère fonctionnel. Cette dernière méthode est beaucoup moins développée.

De nombreuses réactions de modification chimique du polystyrène sont connues depuis longtemps.

- La plus ancienne est la réaction de *nitration* (1)

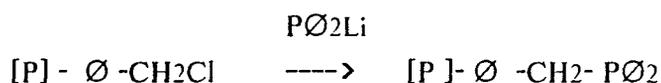
- les *réactions de Friedel et Crafts* sont très utilisées: on peut citer notamment :

* la réaction de chlorométhylation par le chlorométhylméthyléther (CMME) en présence de catalyseur (2).



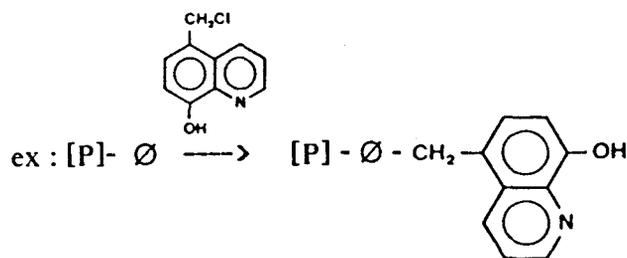
Elle constitue une des premières étapes dans la production de résines échangeuses d'anions. La grande mobilité du groupement chlorométhylé permet de nombreuses transformations en réactifs polymères de différentes natures. La liste en est importante (3).

Dans ce cadre intervient la réaction de *phosphination* (4)

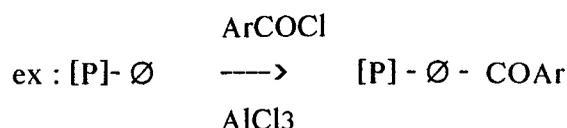


La phosphine fixée présente la propriété de complexer de nombreux métaux de transition, les systèmes ainsi obtenus présentent les propriétés catalytiques des métaux complexants (5-6).

* l'alkylation (7)

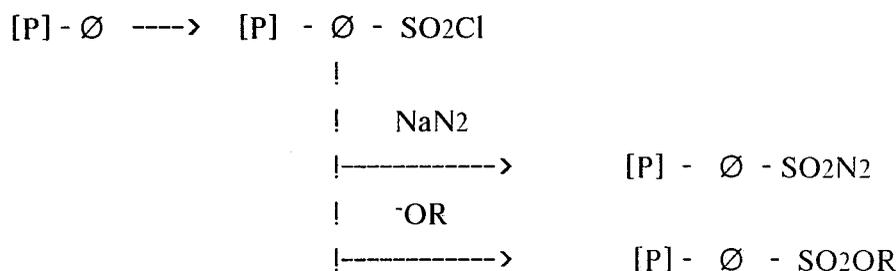


* *l'acylation* (8) connue et utilisée depuis plusieurs années



- La **sulfonation** a surtout été utilisée dans la production de résines échangeuses de cations (9).

- La **chlorosulfonation**, quant à elle, a servi à l'origine à préparer des polymères porteurs de fonctions tosylazides (10) et estersulfonates (11) :



Cette liste n'est pas du tout exhaustive. Elle permet de voir combien les réactions de fonctionnalisation du polystyrène sont importantes et variées.

Il est donc primordial de contrôler et d'optimiser ces réactions afin de tirer le meilleur parti d'un support polymère en vue d'une application précise.

Pour ce faire, il est utile d'analyser de manière approfondie les effets causés par ces réactions sur les caractéristiques chimiques et texturales du polymère.

Nous avons entrepris d'étudier :

* *d'une part*, des terpolymères **bromés** poreux pour lesquels la fonctionnalité est introduite par la polymérisation d'un monomère fonctionnel, le bromostyrène.

* *d'autre part*, quatre réactions de modifications chimiques de polymères ST/DVB poreux :

- la **chlorométhylation** de polymères ST/DVB. Trois types de chlorométhylation ont été étudiés.

- la **phosphination** des terpolymères ST/DVB/BrST précédents.

- la **chlorosulfonation** de polymères ST/DVB.

- la **condensation de la 3-diméthylaminopropylamine** sur les polymères chlorosulfonés précédents.

CHAPITRE 1

CARACTERISTIQUES TEXTURALES ET CHIMIQUES DE TERPOLYMERES ST-DVB-BrST

La fonctionnalité de ces polymères a été introduite lors de la synthèse par polymérisation d'un monomère fonctionnel, le BrST. Une gamme assez large de polymères a été préparée de manière à étudier l'influence de la nature et de la concentration des différents constituants de la réaction, sur les caractéristiques du polymère obtenu.

Nous avons fait varier les proportions relatives de DVB, de porogène et de BrST ainsi que la nature du porogène utilisé (macromoléculaire ou précipitant).

I ETUDE TEXTURALE

Nous avons séparé l'étude des polymères obtenus en présence de porogène macromoléculaire et de porogène précipitant.

I.1 POROGENE MACROMOLECULAIRE

Dans ce cas l'agent porogène est le polystyrène .

Les caractéristiques texturales des différents polymères sont regroupées dans le tableau 1.

POLYMERE	DVB %	POROGENE %	S m²/g	V_p cm³/g
P15	30	10	<5	0.197
P16	40	5	<5	0.144
P17	40	10	6	0.221
P18	40	15	7	0.198
P19	40	20	<5	0.193

TABLEAU 1: Caractéristiques des terpolymères bromés synthétisés en présence de porogène macromoléculaire

Le tableau 1 nous montre que :

* pour un taux de DVB constant (P16 à P19), l'accroissement du taux de porogène influe peu sur les caractéristiques texturales des polymères. La surface reste faible et le volume poreux ne dépasse pas la valeur de 0.2 cm³/g.

* pour un taux de porogène fixé (P15 et P17), une variation du taux de DVB a peu d'influence sur le volume poreux.

Les courbes de distribution de pores sont regroupées sur la figure 8. Elles ont des allures très voisines des courbes obtenues avec les polymères ST/DVB (figure 9). Elles présentent une grande proportion de pores de rayon supérieur à 10³Å et des points d'inflexion bien marqués définissant des zones de porosité correspondant à des rayons de 10³ et 10⁴Å .

La contribution des différents pores à la porosité est reportée dans le tableau 2.

POLYMERE	% VOLUME POREUX dû aux pores dont		
	R<1000Å	1000Å<R<10000Å	R>10000Å
P15(30.10)	40	54	6
P16(40.5)	55	45	0
P17(40.10)	34	34	32
P18(40.15)	42	33	25
P19(40.20)	42	43	15

TABLEAU 2 : Répartition des catégories de pores (polymères synthétisés en présence de polystyrène).

La répartition du volume poreux varie d'un polymère à l'autre. Nous remarquons qu'un accroissement du taux de porogène n'entraîne pas une augmentation de la proportion des très grands pores (R > 10⁴ Å).

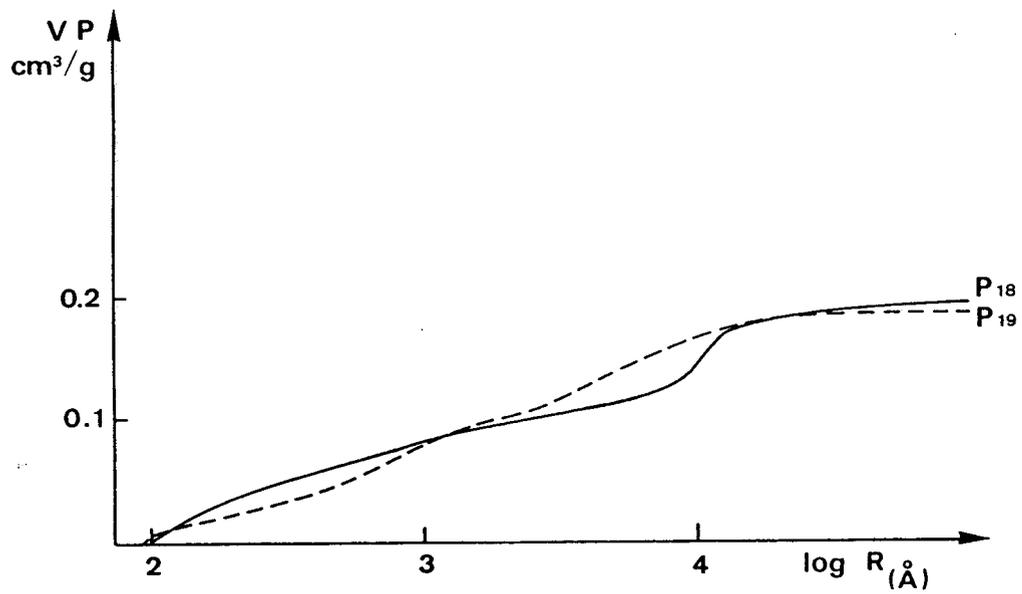
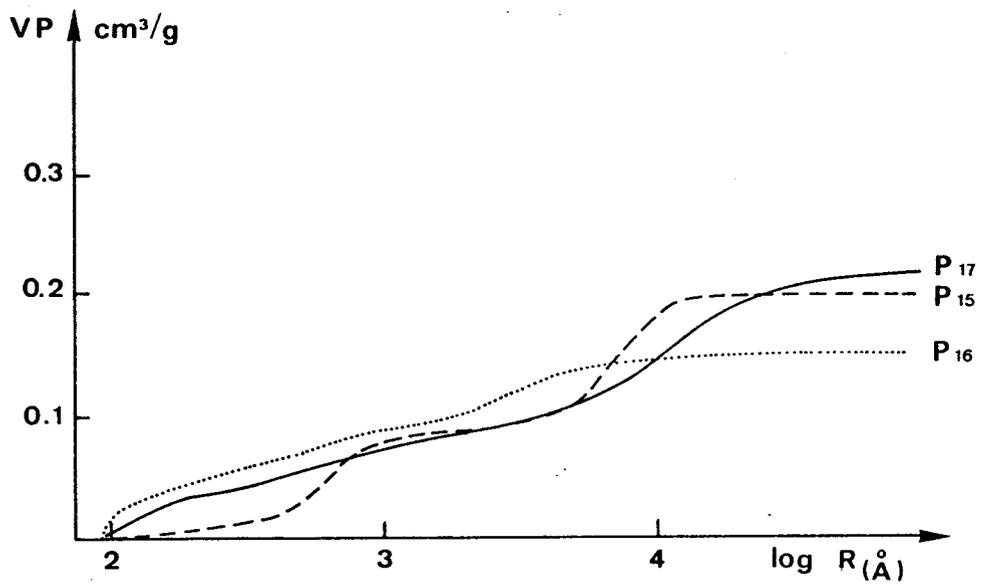


FIGURE 8 : Répartition du volume poreux des polymères
ST/DVB/BrST

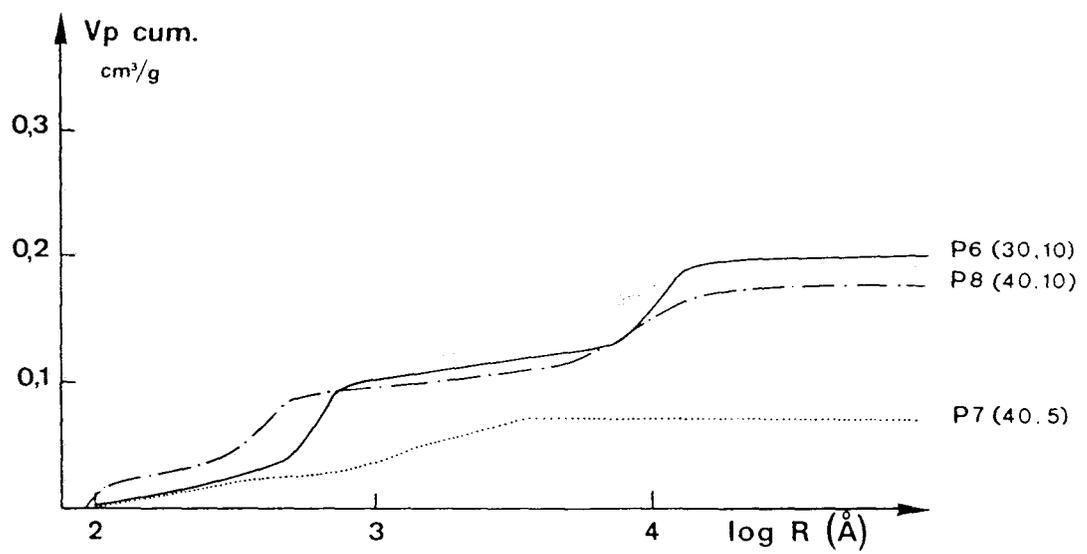


FIGURE 9 : Répartition du volume poreux pour les polymères ST/DVB synthétisés en présence de porogène macromoléculaire (Résultats Carlu)

Si nous comparons ces résultats avec ceux de la littérature concernant des systèmes apparentés, nous remarquons que :

- les caractéristiques texturales ainsi que leur évolution en fonction des pourcentages de DVB et d'agent porogène sont identiques à celles observées par Carlu (12) dans le cas de la copolymérisation ST/DVB, mais différent de celles obtenus par Nègre (13) dans le cas de la terpolymérisation DVB/ST/chlorométhylstyrène, où une relation linéaire entre le volume poreux et le taux de DVB a été mise en évidence.

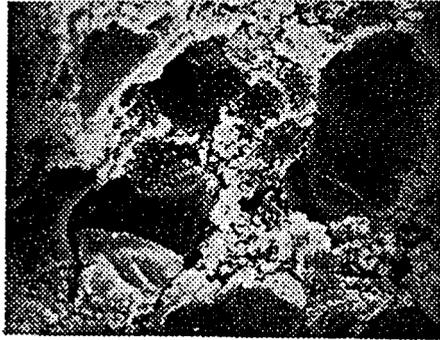
La figure 10 nous montre plus en détail la texture du polymère P15 ; la photographie *a* nous révèle deux types de structure : des plaques peu poreuses et des agglomérats de microsphères.

La photo *b* nous montre que ces agglomérats de différentes tailles, constitués de sphères d'environ 1000 Å de diamètre, sont séparés par de larges interstices de 1000 à 2000 Å.

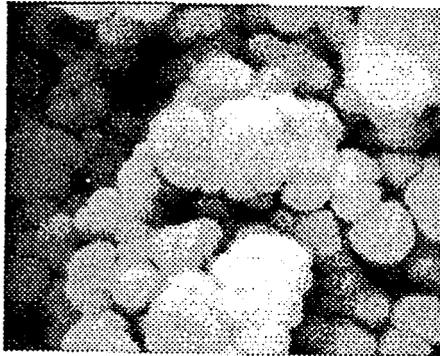
La photo *c* nous détaille la structure des plaques. Celles-ci ne possèdent pas de pores mais sont fissurées. Cette structure présente des analogies avec l'observation de la partie externe des billes poreuses en général.

Ces polymères, synthétisés en présence de polystyrène comme agent porogène, présentent donc les caractéristiques classiques des polymères à porogène macromoléculaire, c'est-à-dire des grands pores associés à des surfaces spécifiques faibles.

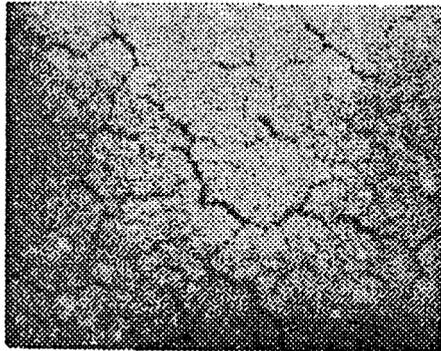
La comparaison avec les différents systèmes étudiés dans la littérature nous montre que l'introduction du monomère BrST, contrairement au chlorométhylstyrène, modifie peu les caractéristiques texturales des polymères obtenus par rapport au système ST/DVB.



a



b



c

FIGURE 10 : Microscopie à balayage du polymère P15

a : 21.10^3\AA

b : 1000\AA

c : 1000\AA

I.2 POROGENE PRECIPITANT

L'agent porogène est dans ce cas l'heptane.

Les polymères préparés avec 20 % de BrST par rapport au poids total des monomères sont référencés PXY ; ceux avec 10 % de BrST sont référencés BX.

Les caractéristiques texturales de ces polymères sont rassemblées dans le tableau 3.

POLYMERE	DVB %	POROGENE %	S m ² /g	V _p cm ³ /g
P20	15	50	58	0.976
P21	30	40	204	0.471
P22	20	35	44	0.165
P24	22	35	90	0.180
P25	25	35	162	0.250
P26	30	35	189	0.240
P23	40	35	229	0.141
P30	30	50	239	1.330
B1	20	35	24	0.045
B2	25	35	29	0.078
B3	30	35	56	0.093
B4	35	35	52	0.071
B5	40	35	22	0.054

TABLEAU 3 : Caractéristiques des terpolymères ST/DVB/BrST synthétisés en présence d'heptane

La figure 11 regroupe les courbes de répartition de volume poreux de l'ensemble des polymères.

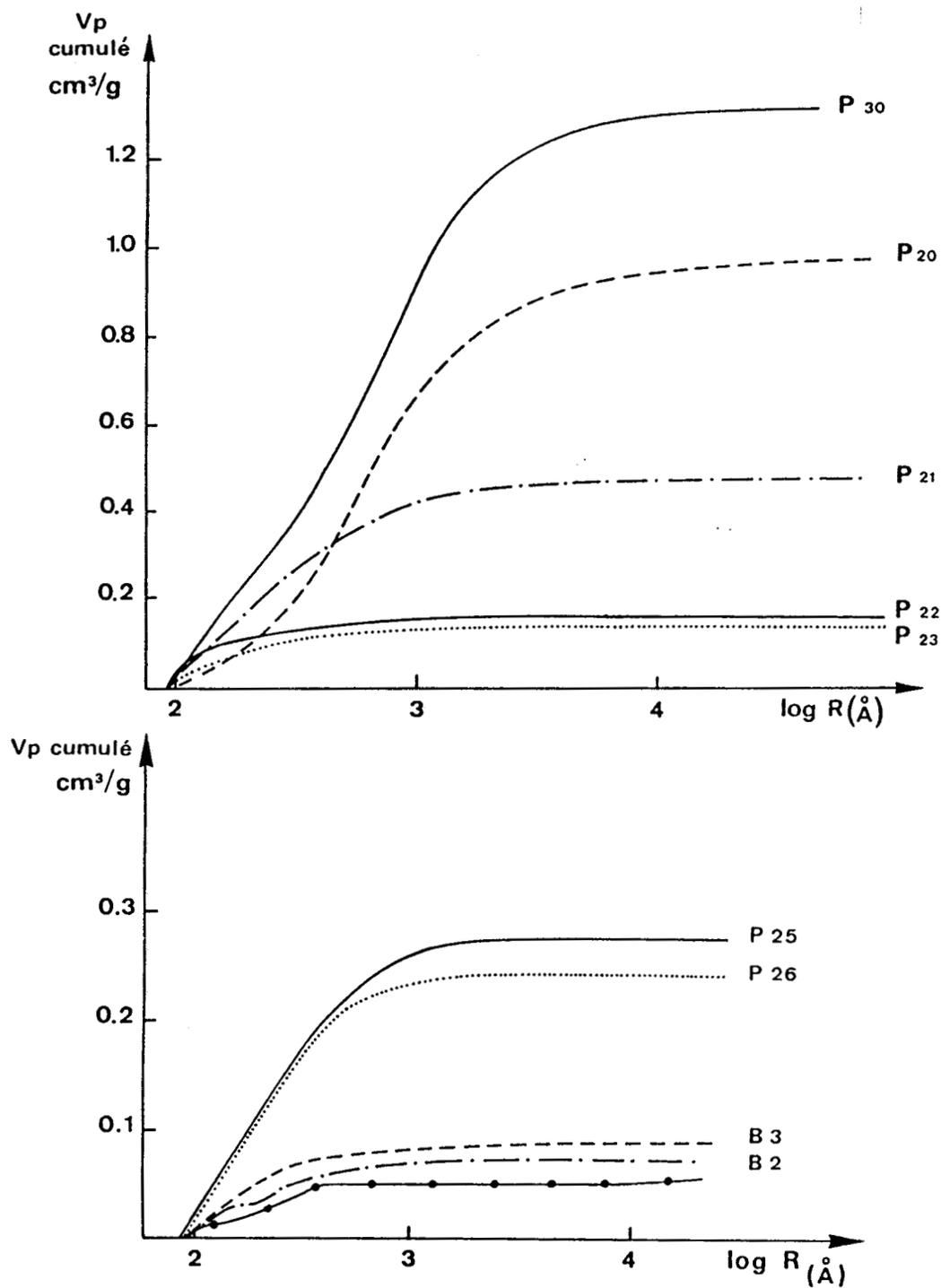


FIGURE 11 : Répartition du volume poreux des terpolymères bromés synthétisés en présence d'heptane

A partir de ces courbes, nous avons défini trois zones de porosité : les résultats sont reportés dans le tableau 4.

POLYMERE	% VOLUME POREUX dû aux pores dont		
	100Å < R < 200Å	200Å < R < 1000Å	R > 1000Å
P20(15.50)	10	62	28
P21(30.40)	13	49	8
P22(20.35)	62	38	0
P23(40.35)	64	36	0
P24(22.35)	43	57	0
P25(25.35)	45	55	0
P26(30.35)	44	51	5
P30(30.50)	15	60	25

TABLEAU 4 : Répartition des catégories de pores pour les polymères à 20 % de BrST synthétisés en présence d'heptane.

Pour un taux de DVB constant (30 %) nous nous apercevons que la proportion de macropores ($R > 10^3 \text{ \AA}$) est effective lorsque le polymère est synthétisé avec un minimum de 35 % d'heptane, puis croît avec ce taux d'heptane.

Pour un taux d'heptane constant (35 %), les macropores apparaissent pour une quantité de DVB de 30 %.

Contrairement aux polymères synthétisés avec un porogène macromoléculaire, la porosité dans ce cas est essentiellement due aux pores intermédiaires ($200 \text{ \AA} < R < 1000 \text{ \AA}$). La comparaison entre les polymères P21 et P26 montre que, pour un taux de DVB constant (30 %) une légère augmentation du taux de porogène entraîne un accroissement important de la porosité, une modification de sa distribution se traduisant par un déplacement de la courbe de distribution des pores vers les grands pores.

En règle générale, ces observations sont représentatives de l'action d'un porogène précipitant (18).

Les études en microscopies à balayage et transmission de deux polymères, le P21 et le P30 sont représentés respectivement sur les figures 12 et 13. Dans les deux cas, nous observons une structure composée d'agglomérats de microsphères de 0.02μ . La différence entre les polymères étudiés se situe au niveau de la porosité. En effet, le polymère P30 présente une densité de microsphères moins importante. Les pores séparant les microsphères sont respectivement de 1000\AA et de 2000\AA pour les polymères P21 et P30.

Cette observation rejoint celle obtenue à partir des courbes de distribution de pores.

La figure 14 représente l'évolution du volume poreux en fonction du taux de DVB pour un taux de porogène constant, égal à 35 %. L'influence du taux de BrST est considérable. Pour un même pourcentage de DVB, les valeurs de volume poreux diminuent de moitié lorsque l'on passe de 20 à 10 % de BrST.

L'évolution des deux courbes est identique, elles présentent un maximum pour une concentration en DVB de 30%. Cette observation peut être comparée à celles effectuées pour d'autres monomères.

Dans le cas de la copolymérisation en suspension du ST/DVB en présence d'heptane, un accroissement du volume poreux en fonction du taux de DVB a été mis en évidence par Jacobelli (14); par contre, comme nous pouvons le remarquer sur la figure 15, une diminution du volume poreux en fonction du taux de DVB a été observée par Maillard (15) dans le cas du système 4VP/DVB.

Chaque système présente donc un comportement particulier, dépendant entre autre de la nature chimique des monomères utilisés.

La figure 16 représente l'évolution de la surface spécifique en fonction du taux de DVB pour un taux de porogène constant et égal à 35 %. Pour les polymères à 20% de BrST, la surface spécifique croît en fonction du taux de DVB introduit; l'allure de la courbe est semblable à celle observée dans le cas du système ST/DVB (figure 17).

Par contre pour les polymères à 10% de BrST, la courbe présente un maximum à 30% de DVB. Les valeurs de surface sont de plus beaucoup plus faibles que pour les polymères précédents.

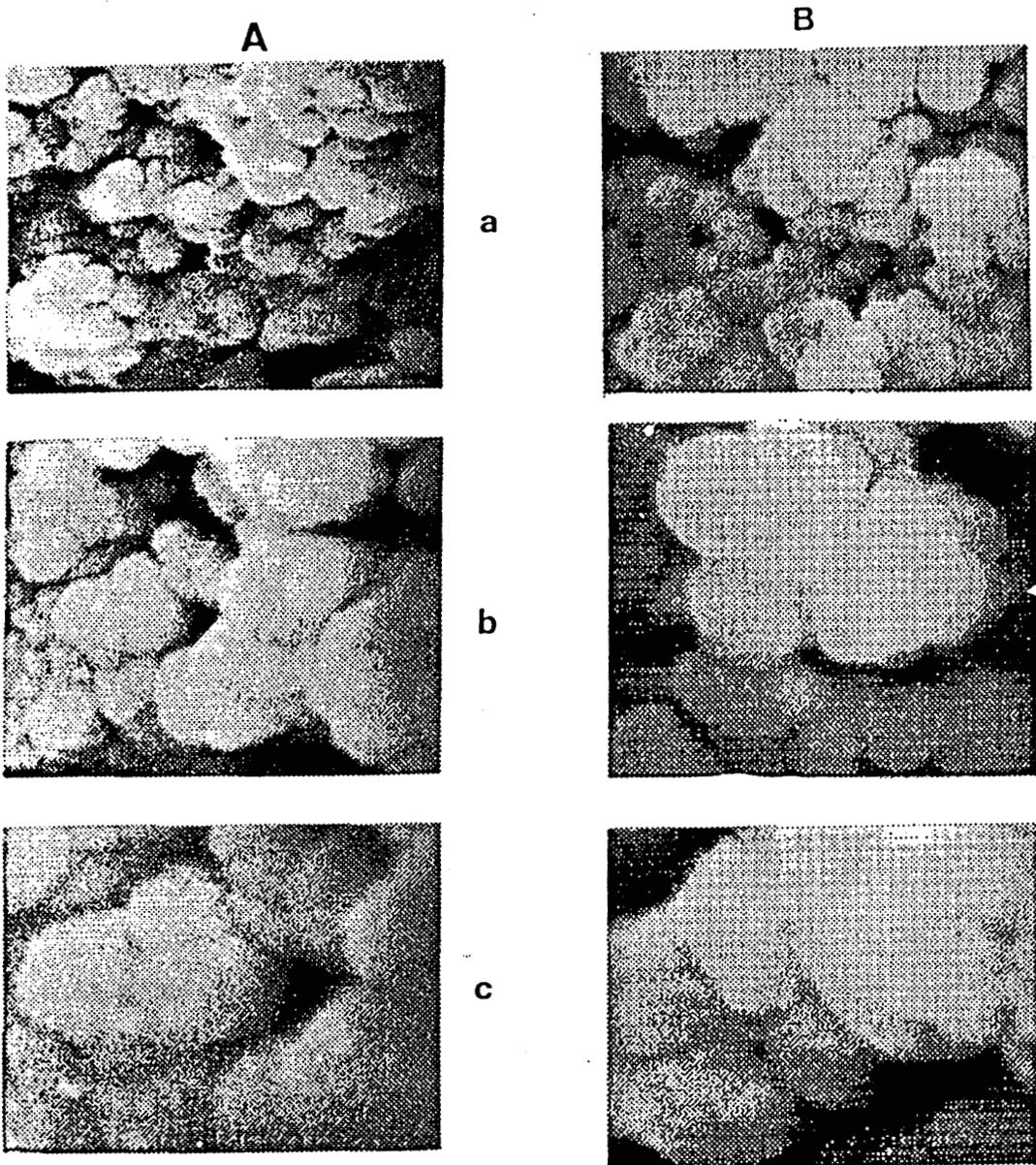


FIGURE 12 : Microscopie à balayage
 sur le polymère P21 (A) et le P30(B)
 a : 2100Å b : 1000Å c : 500Å

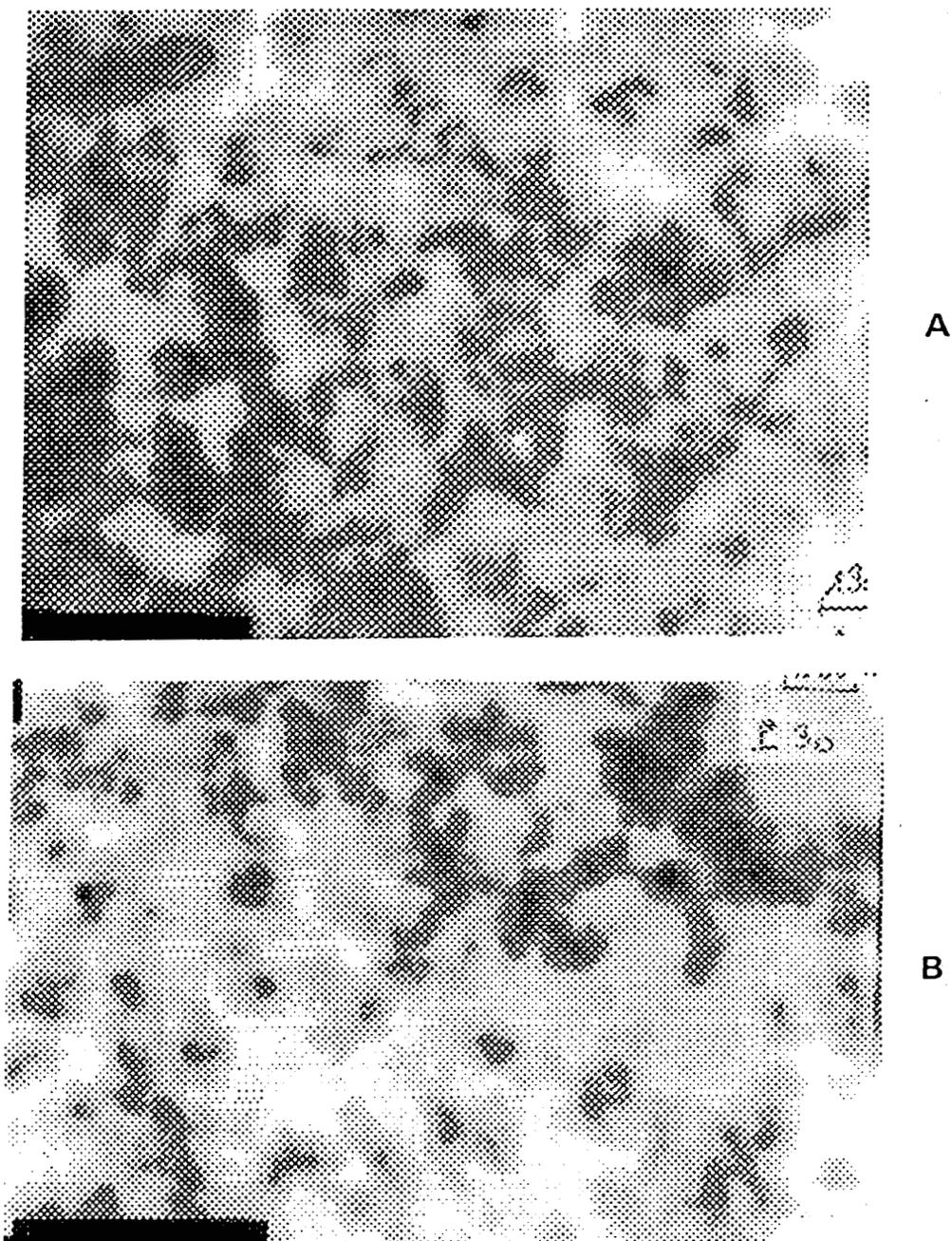


FIGURE 13 : Microscopie à transmission
sur le polymère P21 (A) et le P30 (B)
1300Å

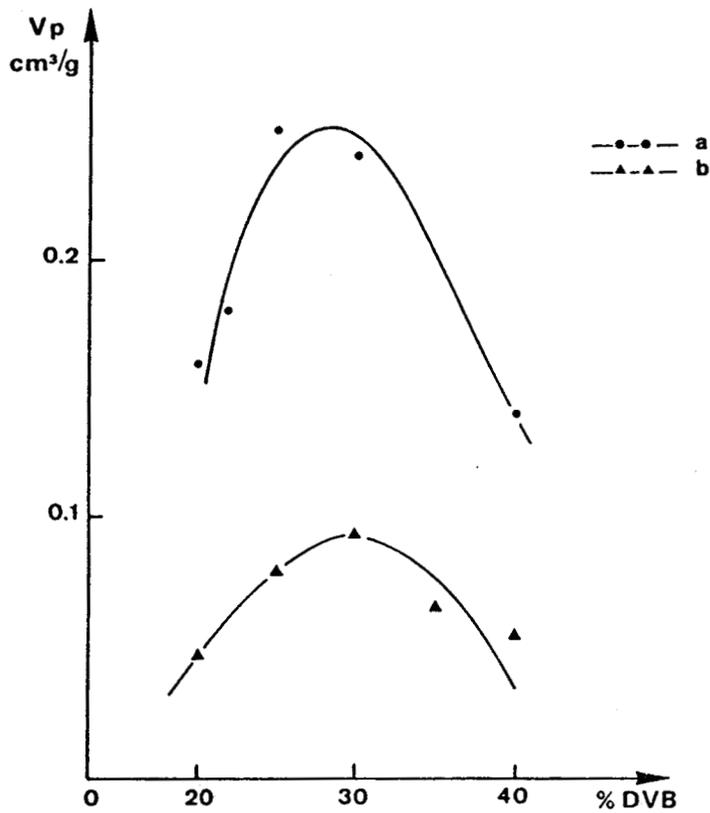


FIGURE 14 : Evolution du volume poreux en fonction du taux de DVB (heptane = 35%) a : 20 % de BrST b : 10 % de BrST

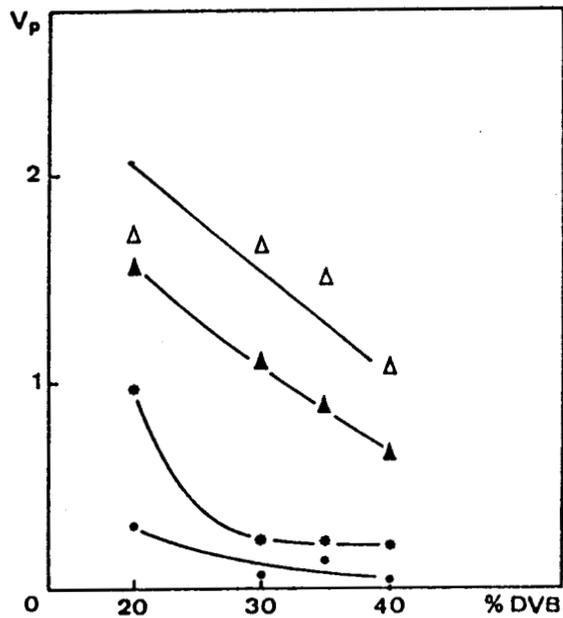


FIGURE 15 : Evolution du volume poreux en fonction du taux de DVB pour le système 4VP/DVB à différents taux d'heptane. (résultats Maillard)

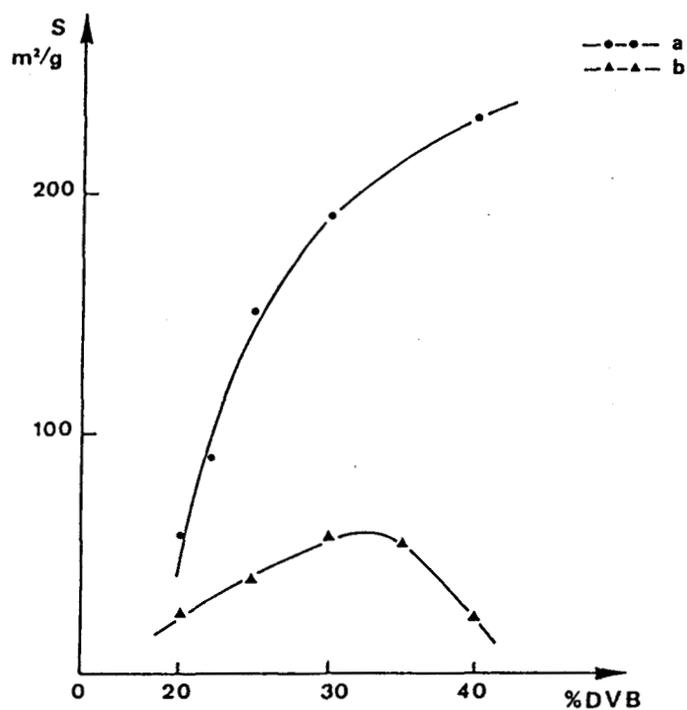


FIGURE 16 : Evolution de la surface spécifique en fonction du DVB (heptane 35%) a : 20 % de BrST b : 10 % de BrST.

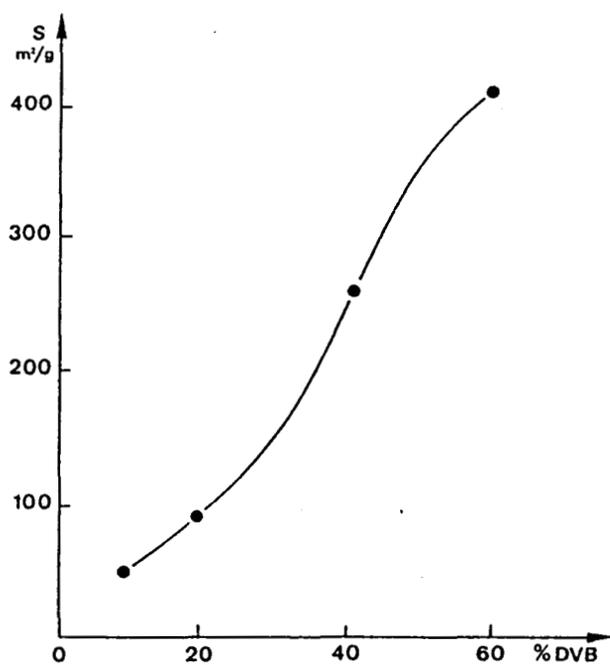


FIGURE 17 : Evolution de la surface spécifique en fonction du DVB dans le système ST/DVB (heptane 35 %) (résultats Jacobelli)

Le tableau 5 nous montre l'influence de l'introduction du BrST sur les caractéristiques texturales.

BrST %	V _p cm ³ /g		S m ² /g	
	a	b	a	b
0	0.192	0.330	182	222
10	0.045	0.093	24	56
20	0.165	0.240	44	189

TABLEAU 5 : Influence du taux de BrST sur les caractéristiques texturales de polymères à taux de DVB et porogène identiques.

a : 20 % de DVB , 35 % d'heptane

b : 30 % de DVB , 35 % d'heptane

Nous voyons d'après ce tableau, qu'il suffit d'introduire une faible quantité de BrST pour modifier profondément les caractéristiques texturales des polymères obtenus.

La différence de réactivité entre le BrST ($r_1 = 1.09$) et le ST ($r_2 = 0.5$), le DVB étant plus réactif que les deux monomères précédents, peut expliquer en partie ces observations. En effet, la réactivité différente des monomères a pour influence une distribution séquentielle des groupes fonctionnels différente au sein de la chaîne polymère. Cet agencement différenciant des monomères au niveau du squelette polymère influe sur l'organisation *au sein* des particules noyaux, mais également *entre* les particules noyaux. En effet, la manière dont sont reliées ces particules entre elles dépend de la localisation et de l'accessibilité des doubles liaisons résiduelles susceptibles de polymériser. La structure des particules noyaux influe également sur la façon avec laquelle la séparation de phase se produit, et par conséquent sur la texture finale de la bille (taille de pores entre les particules noyaux différente).

II ETUDE DES GROUPES FONCTIONNELS

II.1 ANALYSE DES VINYLS PENDANTS

Le dosage par microsonde Mole a été effectué sur 4 polymères bromés : les résultats sont les suivants (Tableau 6).

POLYMERE	P20	P21	P24	P15
DVB en %	15	30	22	30
Vinyls pendants meq/g	0.40	0.90	0.50	0.75

TABLEAU 11 : Quantification des vinyls pendants de terpolymères bromés

La répartition des vinyls pendants s'est révélée être tout à fait homogène quelque soit le polymère bromé analysé.

Ces résultats sont équivalents à ceux obtenus pour les copolymères ST/DVB (16), c'est-à-dire un taux de vinyls pendants qui croît lorsque le pourcentage de DVB augmente. Les auteurs trouvent respectivement 0.51, 0.66 et 1.50 meq/g de doubles liaisons pour des polymères ST/DVB à 20, 30 et 50 % en DVB .

II.2 ANALYSE DU BROME

II.1.1 Quantification globale

Les polymères synthétisés avec 20 % de BrST (P15 à P30) présentent après dosage des teneurs en brome variant de 8.15 % à 9.59 %, la valeur calculée étant de 8.71 %.

Ceux synthétisés avec 10 % de BrST (B1 à B5) présentent après dosage des teneurs variant de 3.27 à 3.91 %, la valeur calculée étant de 4.35 %.

II.1.2 Etude de la répartition

Les observations sont différentes suivant le type de porogène utilisé :

* porogène macromoléculaire : la distribution en brome s'est révélée être sensiblement uniforme comme le montrent les images X reportées sur la figure 18.

* porogène précipitant : dans ce cas, la répartition du brome est hétérogène; le brome se concentre préférentiellement en périphérie de bille, en formant une couronne. La figure 19, regroupant les images X du brome, nous montre bien cette hétérogénéité.

Ceci est confirmé par l'analyse quantitative dont deux exemples sont donnés sur la figure 20.

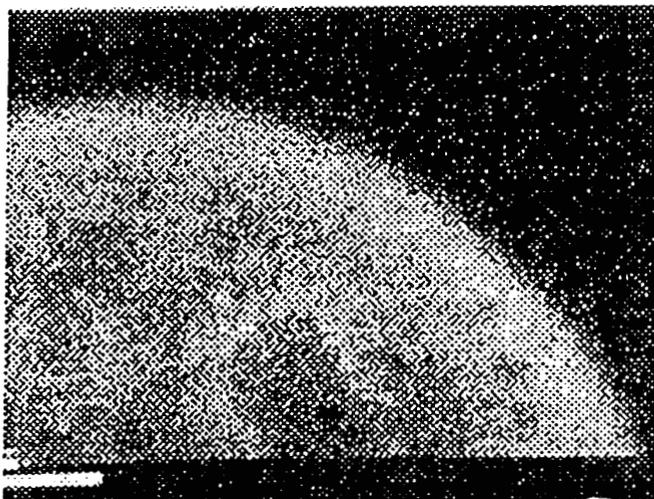
La figure 19 nous montre également que :

- la quantité d'agent porogène a une influence sur l'épaisseur de cette couronne de concentration. Les photos f, e, a représentant les images X des polymères P 20, P21 et P25 obtenus respectivement en présence de 50, 40, et 35 % de porogène nous montrent que l'épaisseur de la couronne :

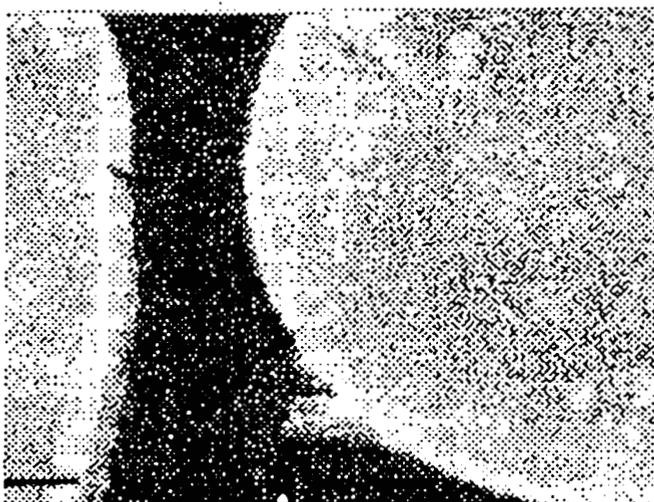
- augmente quand la quantité d'agent porogène croît.

- n'est pas influencée par la quantité de DVB pour les polymères à taux de porogène constant (du P22 au P26), . Nous remarquons cependant, quelques irrégularités dans la forme de la couronne pour une forte teneur en DVB (P 23)

Pour les polymères à 10% de BrST (B1 à B5) nous constatons également que la quantité de DVB introduite n'influe pas sur la largeur de la couronne extérieure plus riche en brome. Par contre celle-ci double quand le taux de BrST double, pour un taux de porogène et de DVB fixés , comme le prouve la comparaison des photos b et d .



A



B

FIGURE 18 : Images X du brome de polymères synthétisés avec un porogène macromoléculaire

A : P15 B: P19

100 μ

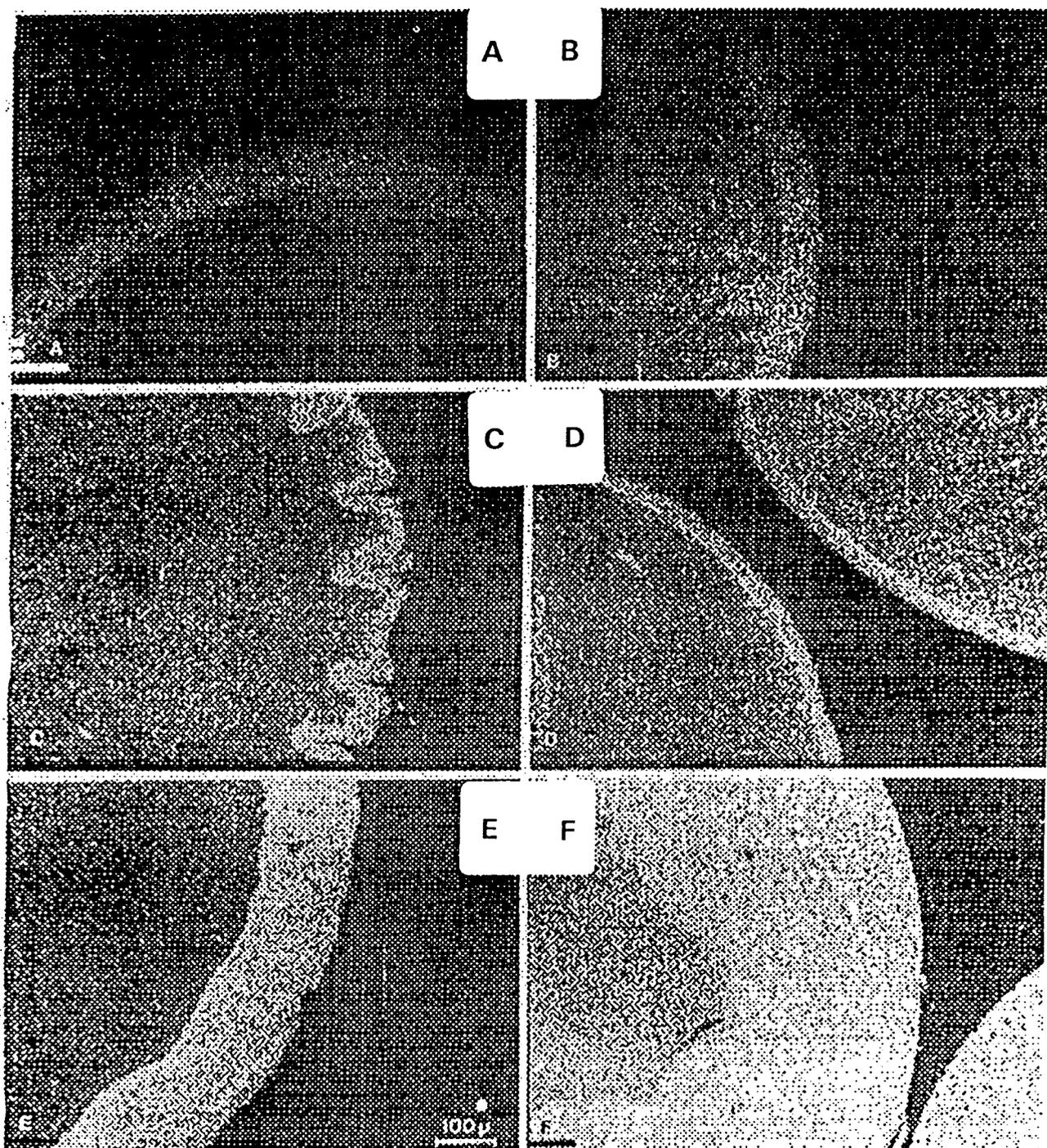


FIGURE 19 : Images X du brome de polymères synthétisés avec l'heptane

A : P25 B: P26 C : P23
 D : B2 E :P21 F :P20 100 μ

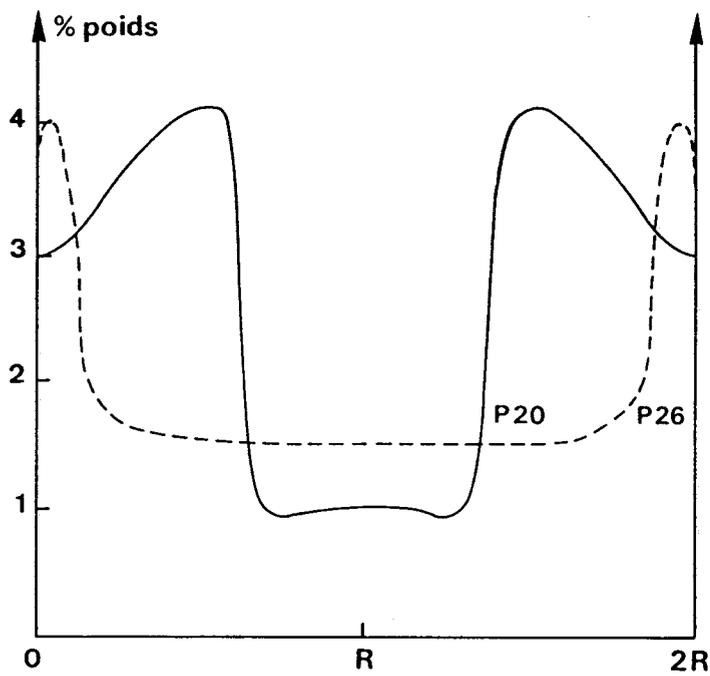


FIGURE 20 : Analyse quantitative spatiale du brome sur deux polymères

II.3 INTERPRETATION

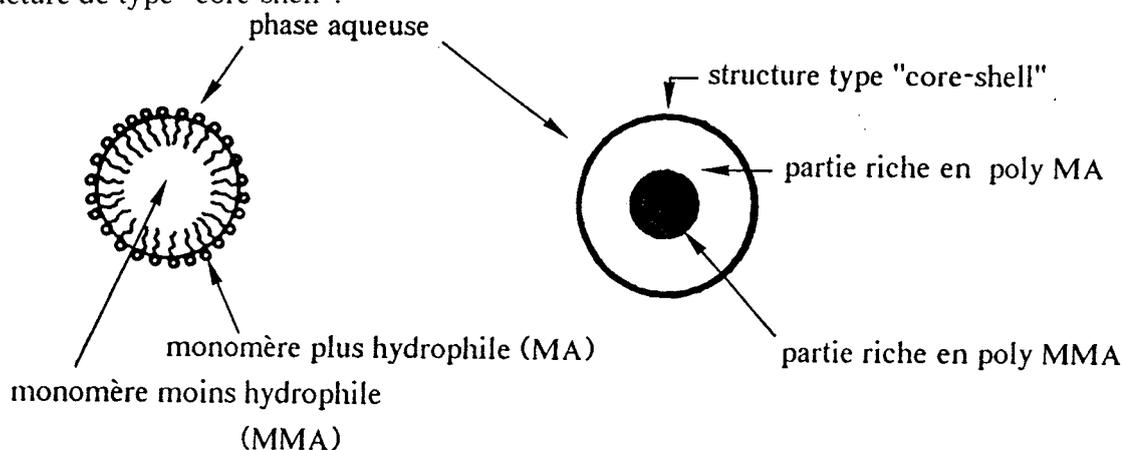
Dans la polymérisation en suspension en présence d'agent porogène, la polymérisation s'effectue à l'intérieur de gouttelettes, constituées d'un mélange de monomères, d'agent porogène et d'amorceur, dispersées dans une phase aqueuse.

Cette description présente une certaine analogie avec la technique de polymérisation en émulsion; celle-ci a fait l'objet de nombreuses études et Daniel (17) a effectué une revue des différents paramètres pouvant affecter l'homogénéité dans la distribution des monomères et du polymère au sein des particules.

On peut citer entre autres paramètres :

- les hydrophilies respectives des monomères et des polymères,
- les solubilités comparées des divers monomères dans les deux phases (aqueuse et organique), solubilités qui peuvent évoluer en fonction du degré d'avancement de la réaction,
- l'évolution de la composition du polymère en fonction de l'avancement de la réaction,
- le degré de compatibilité entre les diverses macromolécules formées,
- les possibilités de migration des diverses macromolécules formées.

L'auteur cite entre autre, l'exemple de la copolymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) avec l'acide méthacrylique (MA). Le MA est plus hydrophile que le MMA. De ce fait lors de la mise en émulsion, le monomère le plus hydrophile se place à l'interface phase organique / phase aqueuse ; au cours de la polymérisation, les polymères en cours de formation gardent la même distribution. On aboutit à une structure de type "core-shell".



gouttelette avant polymérisation

polymère obtenu

Deux faits particuliers rendent notre cas un peu différent:

- la présence d'un agent porogène
- une séparation de phase se produisant rapidement.

Néanmoins nous pouvons garder le même type de représentation quant à la gouttelette en suspension dans la phase aqueuse. Le BrST, à cause de la présence de l'atome de brome, a un caractère plus hydrophile que le DVB et le ST : il aura tendance à se placer à l'interface phase organique/phase aqueuse. Cette situation se figera lors de la séparation de phase qui s'effectue rapidement. Mais il faut tenir également compte de la présence de l'agent porogène.

Quand l'agent porogène est l'heptane, celui-ci solubilise très bien les trois monomères. Deux paramètres entrent en compétition, l'hydrophilie du BrST supérieure à celles du ST et du DVB, et la solubilité du BrST dans l'heptane. Ceci se voit à l'examen des images X de répartition du brome, qui indiquent que la couronne s'élargit quand le taux d'heptane augmente.

Quand l'agent porogène est le polystyrène, la répartition du brome est sensiblement homogène. Dans ce cas, la viscosité importante du système doit intervenir.

Nous allons examiner la procédure de l'addition de la phase organique dans le réacteur contenant la phase aqueuse: les monomères, l'agent porogène et l'amorceur sont agités jusqu'à l'obtention d'une phase homogène avant d'être additionnés à la phase aqueuse : cette addition correspond au temps zéro de la réaction. Quand l'agent porogène est le polystyrène, cette solution est très visqueuse. Avant la séparation de phase qui a lieu très rapidement, le BrST, réparti initialement uniformément dans la phase organique, n'a pas le temps, du fait de la viscosité élevée, de migrer en périphérie. Nous obtenons, dans ce cas, une répartition du brome sensiblement homogène .

III CONCLUSION

Par cette étude, nous avons pu voir qu'il est tout à fait possible d'obtenir des polymères bromés poreux par polymérisation radicalaire en suspension, en présence d'un agent porogène (précipitant ou macromoléculaire), de styrène, de divinylbenzène et de bromostyrène.

Ces polymères ont une structure voisine des copolymères ST/DVB. En effet, dans le cas d'un porogène macromoléculaire, les "supports obtenus" sont essentiellement macroporeux, la structure poreuse étant constituée d'agglomérats de sphères de 0.3μ de diamètre. Ces agglomérats sont séparés par de larges interstices. Dans le cas de la synthèse en présence de porogène précipitant, la texture poreuse est formée d'agglomérats de microsphères, la taille de ces dernières étant inférieure à 0.02μ ; ces microsphères sont séparées par des "mésopores" à l'origine de la porosité. Les polymères à 10% de BrST se différencient par de faibles valeurs de surface spécifique et de volume poreux.

La répartition des doubles liaisons résiduelles est homogène.

La répartition du brome, quant à elle, surprend quelque peu.

Dans le cas où l'heptane est utilisé comme agent porogène, le brome se place préférentiellement en périphérie de la bille. Ceci est la conséquence d'une organisation structurée de la gouttelette au début de la polymérisation. Les répartitions observées sont la conséquence d'affinités différentes des monomères vis-à-vis à la fois de l'agent porogène et de la phase aqueuse.

L'épaisseur de la couronne extérieure, plus riche en brome, ne dépend que de la nature et de la quantité d'agent porogène utilisé, ainsi que du taux de bromostyrène introduit.

Quand le polystyrène est utilisé comme agent porogène, la viscosité de la phase organique limite la migration du BrST. Le brome, de ce fait, est réparti de manière sensiblement homogène dans la bille.

CHAPITRE 2

REACTION DE PHOSPHINATION DES TERPOLYMERES ST-DVB-BrST

Les polymères phosphinés sont le plus souvent issus de supports polymères contenant des groupements chlorométhylés ou plus généralement halogénés. La réaction de phosphination des polymères ST/DVB chlorométhylés a fait l'objet de plusieurs travaux . Ces travaux portaient sur l'évolution texturale liée à la phosphination ainsi qu'à l'accessibilité des groupes fonctionnels (18-20) .

Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats obtenus lors de la phosphination de terpolymères ST/DVB/BrST ainsi que leur interprétation.

I ETUDE TEXTURALE

I.1 EXPOSE DES RESULTATS

Les différents polymères phosphinés ainsi que leurs caractéristiques texturales avant et après phosphination sont rassemblés dans le tableau 12 .

POLYMERE	DVB %	POROGENE %	S m ² /g		V _p cm ³ /g	
			1	2	1	2
P20	15	50	58	86	0.97	1.06(28/62/10)
P21	30	40	204	167	0.47	0.37(8/60/32)
P22	20	35	44	39	0.16	0.09(0/32/68)
P24	22	35	90	81	0.10	0.56(7/63/30)
P25	25	35	162	123	0.24	0.23(2/43/55)
P26	30	35	189	149	0.24	0.26(6/46/48)
P23	40	35	229	238	0.14	0.13(0/377/63)
P30	30	50	239	217	1.33	1.12(25/63/12)
P15	30	10	<5	<5	0.20	0.17(65/24/11)
P17	40	10	7	<5	0.22	0.12(58/26/16)

TABLEAU 12 : Caractéristiques des terpolymères ST/DVB/BrST phosphinés
1 avant phosphination 2 après phosphination

Les références utilisées sont les mêmes que pour les polymères bromés. Notons que quand nous parlerons du polymère bromé non phosphiné, nous l'appellerons PXY ; le polymère bromé phosphiné correspondant sera noté PXYP.

Tous les polymères ont été synthétisés en présence d'heptane comme agent porogène sauf le P15 et P17 (porogène macromoléculaire)

Les chiffres (x,y,z) entre parenthèses correspondent au découpage des courbes de répartition du volume poreux données sur la figure 21.

x = % de V_p dû aux pores de	$R > 1000 \text{ \AA}$
y = "	$200 \text{ \AA} < R < 1000 \text{ \AA}$
z = "	$200 \text{ \AA} > R$

I.2 DISCUSSION

A quelques exceptions près, la phosphination entraîne une légère diminution du volume poreux et de la surface spécifique. Seuls augmentent le volume poreux du P24 et les surfaces spécifiques des polymères P20 et P23.

Cette diminution sensible de la surface spécifique et du volume poreux est semblable à celle observée lors de la phosphination de polymères ST/DVB chlorométhylés (18)

La phosphination n'apporte pas, pour un polymère donné, de changement important au niveau des proportions relatives des trois catégories de pores, (tout du moins dans le domaine de pores $R > 90 \text{ \AA}$).

Nous avons complété cette étude par une observation au microscope à balayage des polymères P21P et P30P. Les photographies sont rassemblées sur les figures 22 et 23. Comme dans le cas des terpolymères BrST/ST/DVB correspondants, nous observons des agglomérats de microsphères de 1000 à 2000 \AA de diamètre, séparés par des pores intermédiaires de 500 à 1000 \AA avec parfois quelques macropores. Nous distinguons à plus fort grossissement (photo c figure 22) une structure plus petite de sphères d'environ 200 \AA . Il est impossible de voir de plus petites structures par cette technique.

L'étude en microscopie à balayage, ainsi que les mesures de surface spécifique et de volume poreux ne montrent pas d'évolution importante de la texture lors de la phosphination des polymères bromés.

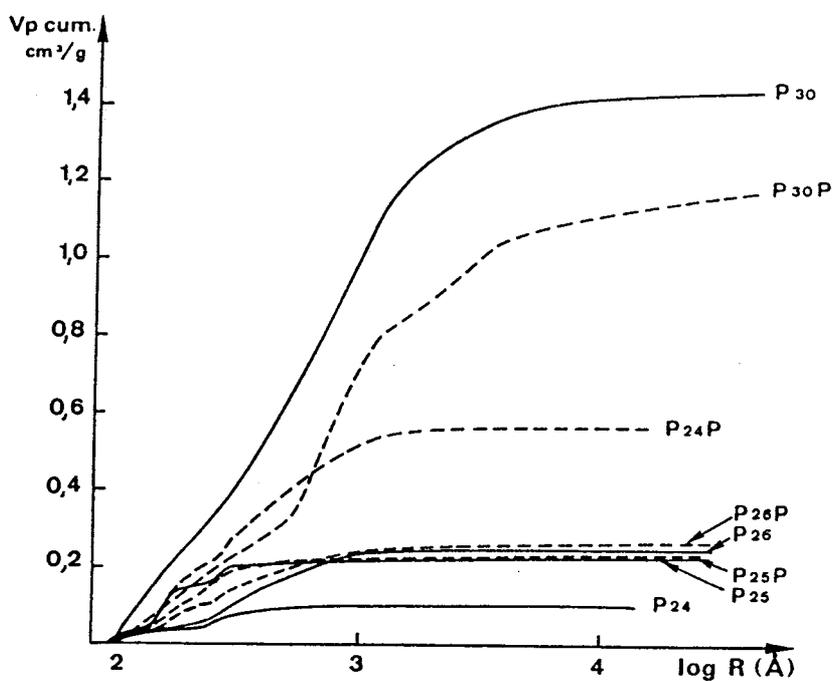
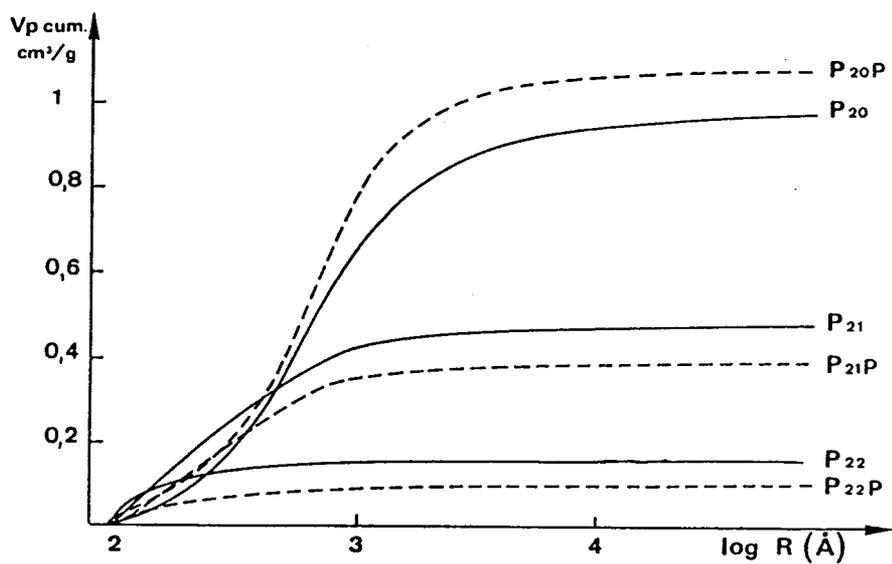


FIGURE 21 : Répartition du volume poreux de divers polymères bromés et phosphinés (porogène heptane)

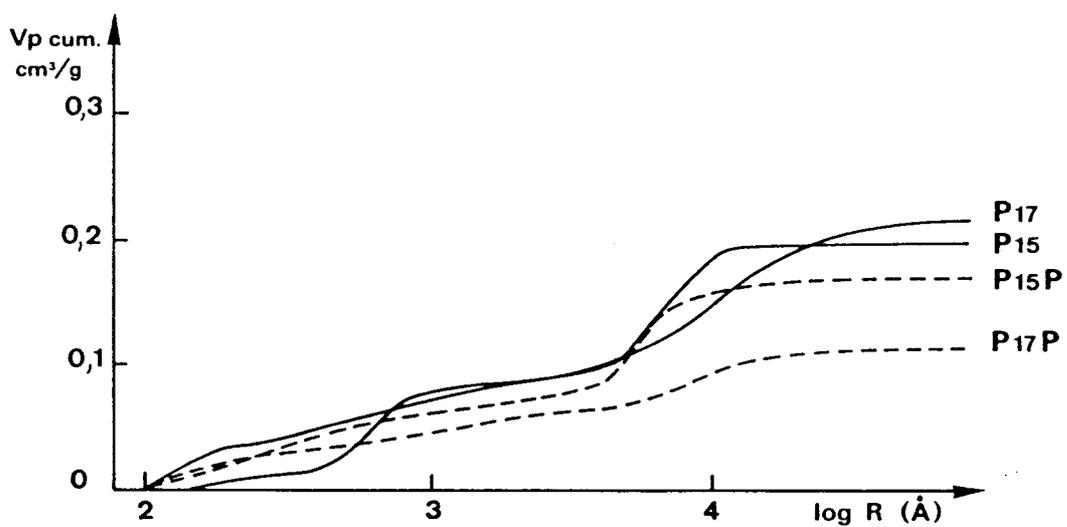


FIGURE 22 : Répartition du volume poreux de divers polymères bromés et phosphinés (porogène macromoléculaire)

II MODIFICATIONS CHIMIQUES

II.1 ANALYSE INFRAROUGE

Les spectres de deux polymères sont donnés à titre d'exemple sur la figure 24. Tous les polymères phosphinés présentent les mêmes bandes caractéristiques.

La superposition des spectres du polymère bromé et du polymère phosphiné correspondant permet de voir un léger épaulement supplémentaire à 1440 cm^{-1} pour le polymère phosphiné, correspondant à la liaison phosphore-noyau aromatique. La réaction de substitution du brome par le phosphore a donc bien lieu.

II.2 ANALYSE DES GROUPES FONCTIONNELS

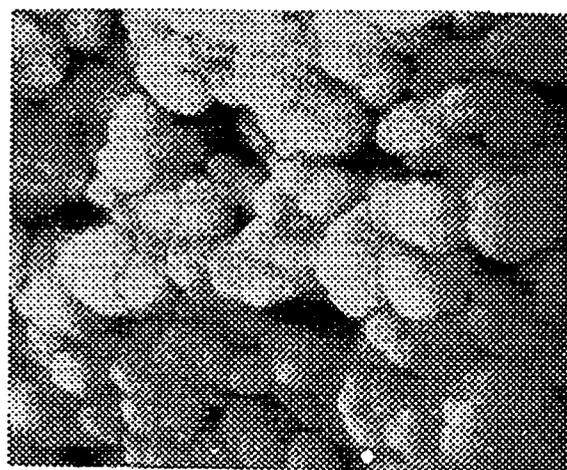
Trois groupements fonctionnels ont été analysés :

- les doubles liaisons pendantes, par diffusion Raman
- le brome n'ayant pas réagi, par analyse élémentaire.
- le phosphore fixé, par analyse élémentaire.

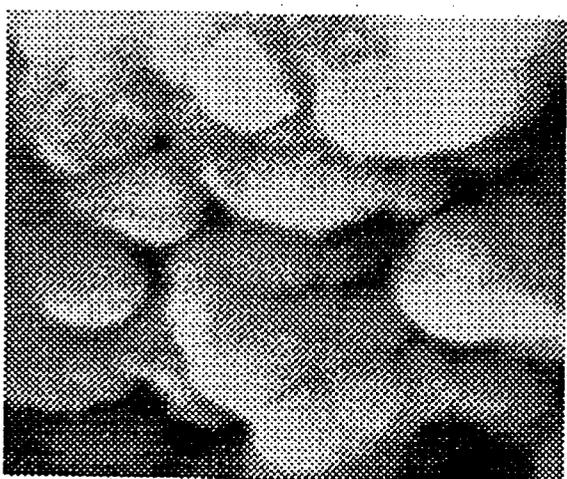
II.2.1 Analyse globale

*** *Résultats***

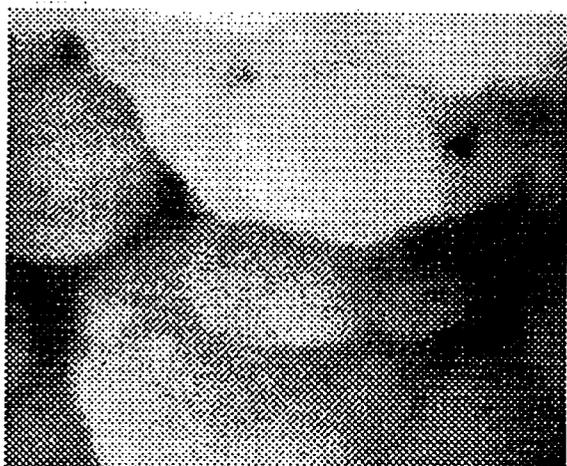
Les résultats sont classés dans le tableau 13.



a

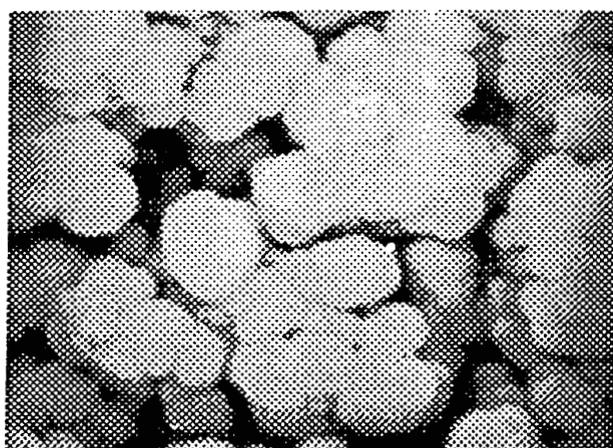


b

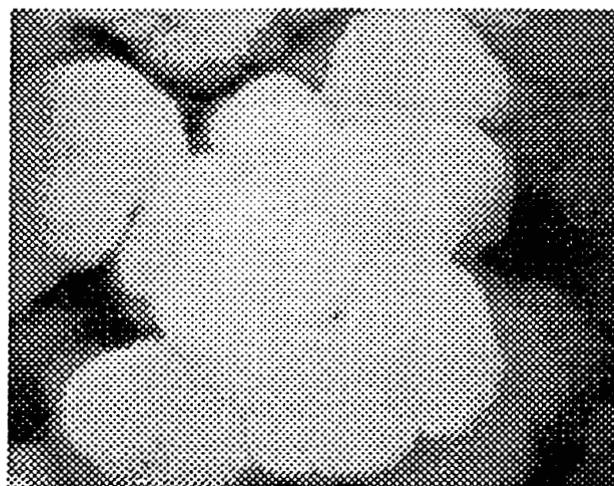


c

FIGURE 22 : Microscopie à balayage sur le polymère P21 P
a : 2100 Å b : 1000Å c : 500Å



a



b

FIGURE 23 : Microscopie à balayage sur le polymère P30P

a : 2100 Å **b** : 1000Å

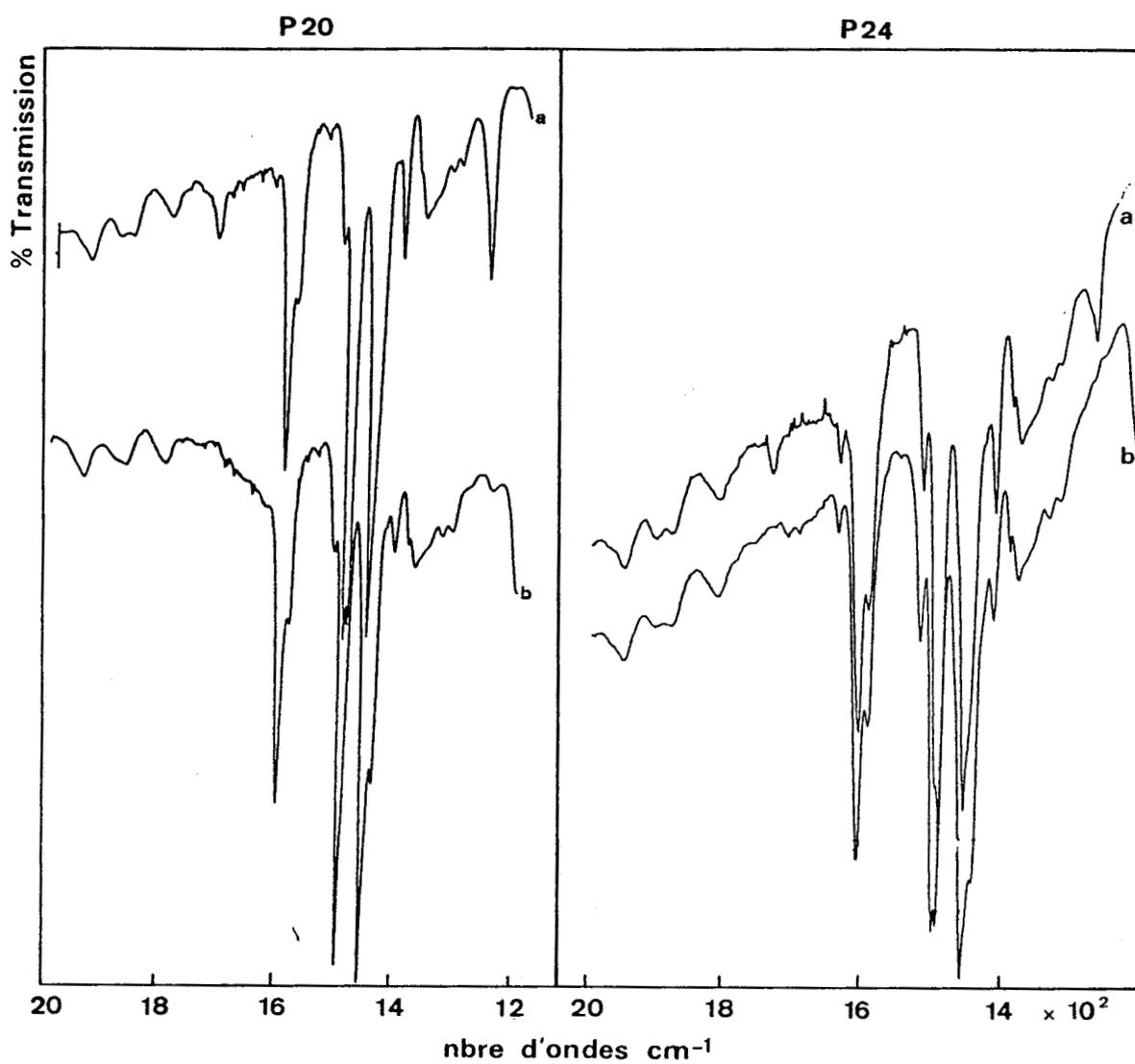


FIGURE 24 : Spectres infrarouge de P20 et P24
a : non phosphiné **b** : phosphiné

POLYMERE	Doubles liaisons meq/g		Brome meq/g			Phosphore meq/g	
	avant phos.	après phos.	avant phos.	après phos.		1	2
				1	2		
P20	0.35	0.22	1.20	0.38	0.41	0.48	0.52
P21	0.90	0.74	1.20	0.85	0.89	0.28	0.29
P22			1.20	0.70	0.73	0.28	0.29
P24			1.07	0.57	0.61	0.43	0.44
P25			1.10	0.67	0.70	0.22	0.23
P26			1.07	0.60	0.62	0.23	0.24
P23			1.17	0.80	0.83	0.23	0.24
P30	0.90	0.84	1.12	0.77	0.80	0.23	0.24
P15			1.02	0.75	0.80	0.35	0.38
P17	0.70	0.53	1.04	0.93	0.95	0.14	0.14

TABLEAU 13 : Résultats quantitatifs de l'analyse des groupes fonctionnels dans les polymères phosphinés

1: résultats expérimentaux

2: résultats corrigés ramenés au gramme de polymère de départ

*** Discussion**

De ce tableau , nous pouvons dégager plusieurs remarques très intéressantes:

- La quantité de vinyls pendants diminue avec la phosphination
- Le taux de phosphore fixé est, de manière générale, faible et toujours largement inférieur à la quantité de brome présente au départ. Nous remarquons, néanmoins, que ce taux de phosphore est un peu plus important pour trois polymères, le P20, le P24 et le

P15. Ces valeurs ne dépendent pas du volume poreux ou de la surface de ces trois polymères. Par contre, ces polymères ont en commun un rayon moyen de pores plus élevé que les autres polymères ($\bar{R} = 2V_p/S$).

- Il existe toujours une différence entre le taux de phosphore fixé et la quantité de brome ayant réagi ; deux comportements contraires se dégagent :

* pour les polymères synthétisés en présence de porogène précipitant, il y a plus de brome qui disparaît que de phosphore qui se fixe.

* Pour les polymères à porogène macromoléculaire, c'est le phénomène inverse qui se produit.

Tous ces résultats s'expliquent par l'existence de réactions secondaires. La nature et la proportion relative de ces dernières dépendent de la texture des différents polymères. La spectroscopie infrarouge ne nous permet pas de mettre en évidence ces réactions.

Des travaux antérieurs sur la phosphination nous permettent d'envisager trois types de réactions secondaires :

1) réduction du groupement -Br par LiP(Ph)_2 ; nous pensons que cette réaction peut avoir lieu par analogie avec d'autres travaux montrant la réduction de groupements chlorométhylés par du BuLi (18);

2) addition de LiP(Ph)_2 sur une partie des doubles liaisons pendantes (18);

3) réaction de postréticulation faisant intervenir les différents groupements fonctionnels (19,20).

Les réactions 1 et 2 peuvent expliquer les résultats d'analyse élémentaire. En effet, la réaction 1 conduit à une diminution plus importante de la quantité de brome que de phosphore fixé. La réaction 2 explique pourquoi dans certains cas, nous avons plus de phosphore fixé que de brome disparu.

Les réactions 2 et 3, quant à elles, peuvent être à l'origine de la diminution du taux de vinyls pendants.

II.2.2 Répartition spatiale des groupements fonctionnels

** Résultats*

Les doubles liaisons pendantes se sont révélées être réparties uniformément au sein de la bille, même après la phosphination.

La distribution spatiale du brome est en concordance avec les précédents résultats observés sur les terpolymères bromés. Les figures 26 et 27 représentant les images X du brome nous montrent en effet une distribution hétérogène du brome.

Les figures 28 et 29 nous montrent par contre que le phosphore se fixe de manière tout à fait inattendue. En effet, nous pensons voir le phosphore suivre la répartition du brome. Ce qui n'est pas le cas.

Il faut, comme pour les terpolymères bromés, distinguer deux types de polymères :

- * ceux synthétisés en présence de porogène macromoléculaire pour qui le brome est placé uniformément et le phosphore préférentiellement en périphérie de la bille (figures 26 et 28)

- * ceux synthétisés en présence de porogène précipitant, pour qui le brome est en plus forte proportion en périphérie, et le phosphore plus au centre (figures 27 et 29).

Ces résultats sont confirmés par l'analyse quantitative effectuée sur trois polymères, le P20P, le P26P et le P17P. Les courbes sont reportées sur la figure 30.

A



B

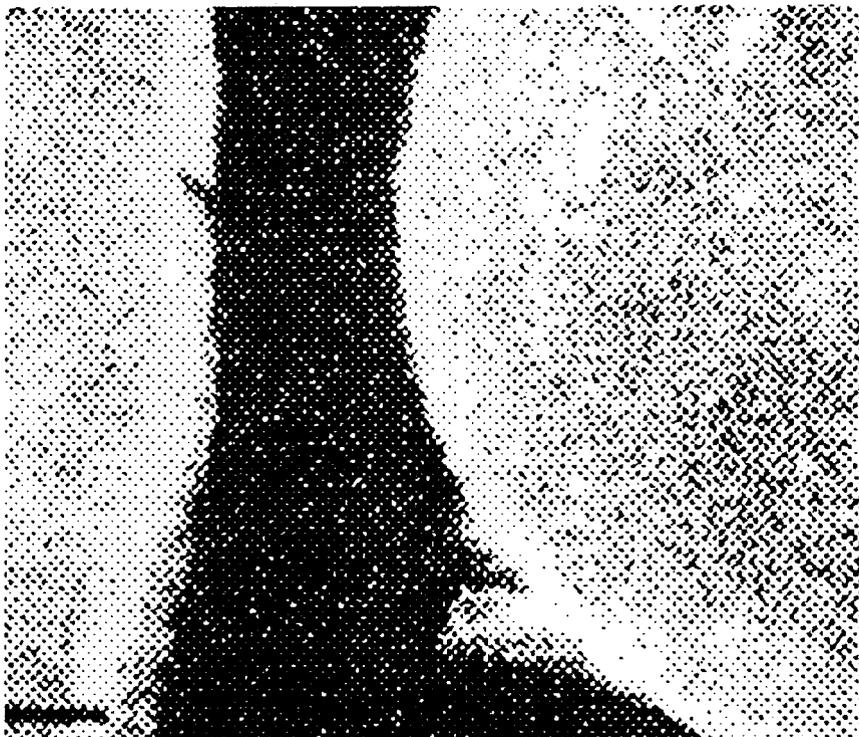


FIGURE 26 : Images X du brome pour deux polymères phosphinés
(porogène macromoléculaire)

A : P15P B : P17P

100 μ

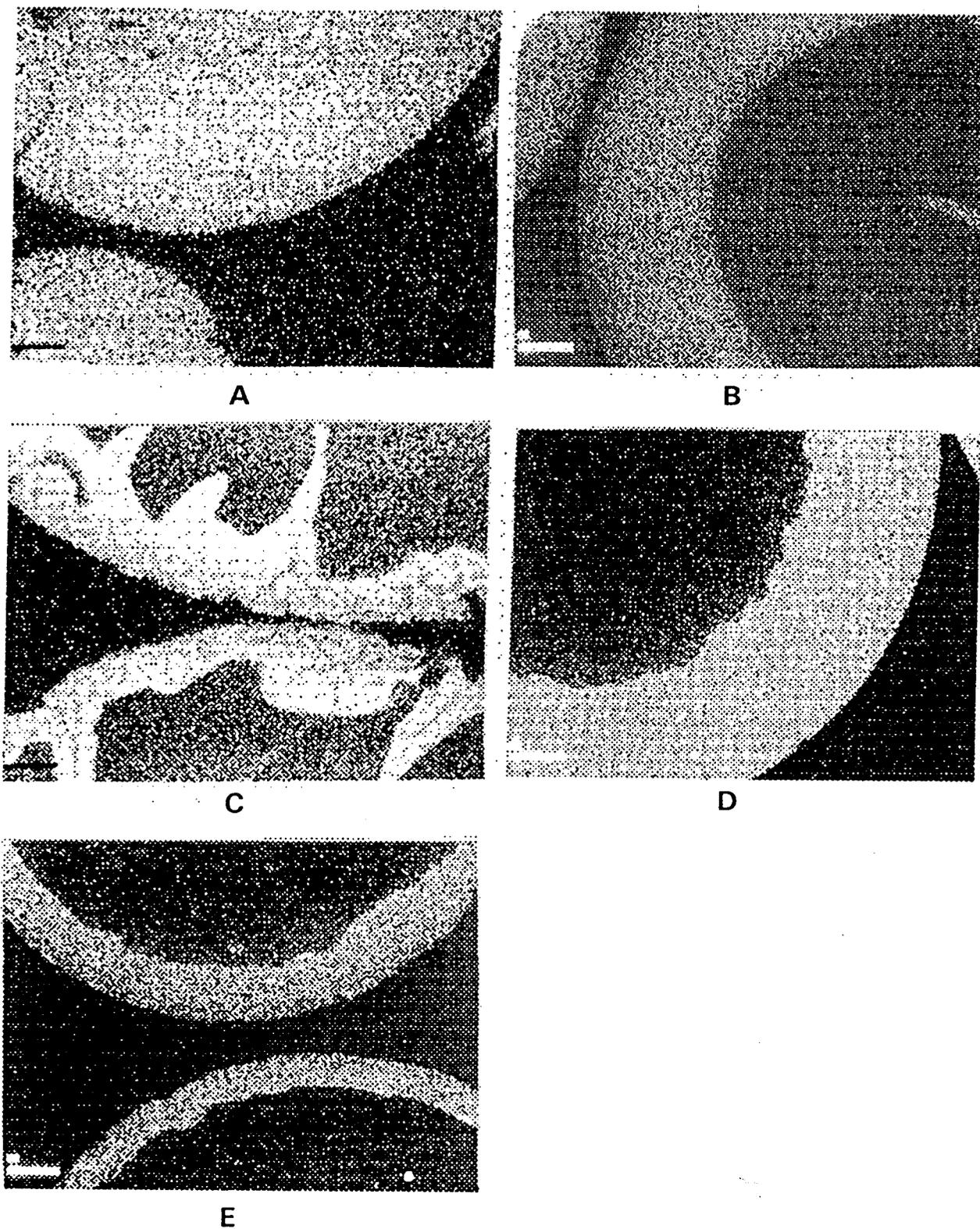


FIGURE 27 : Images X du brome pour des polymères phosphinés
(porogène heptane)

A : P20P **B** : P22P **C** : P23P **D** : P25P **E** : P26 P

100 μ

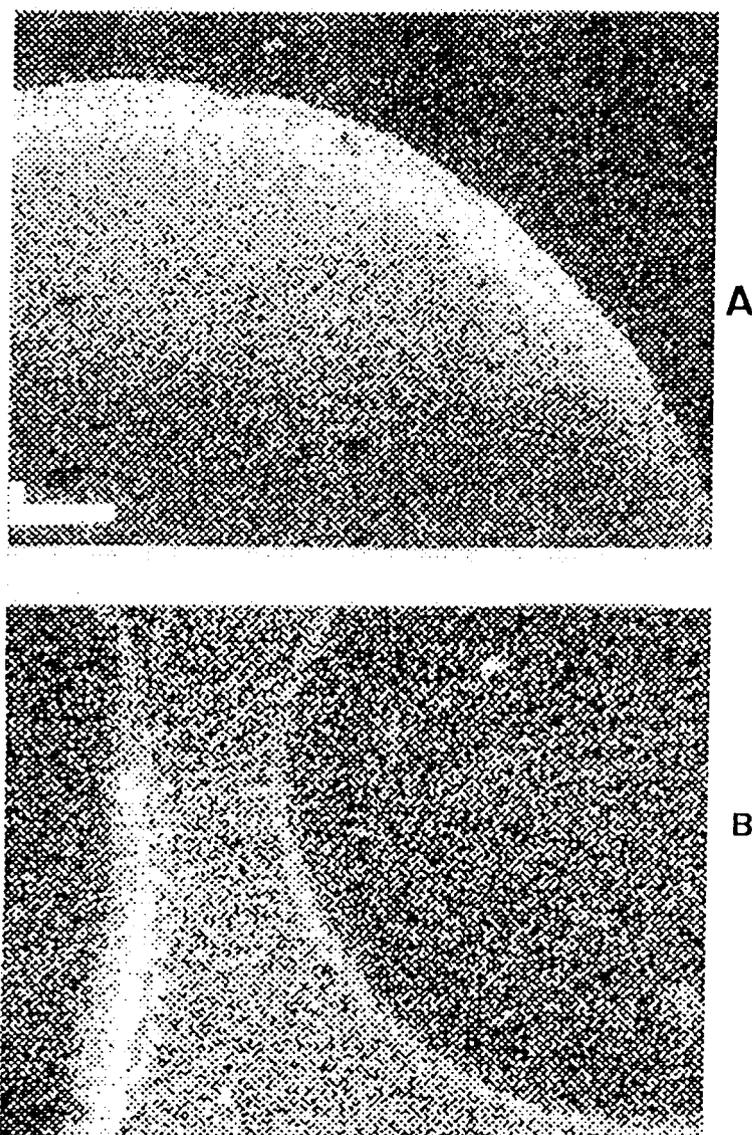


FIGURE 28 : Images X du phosphore pour deux polymères phosphinés
(porogène macromoléculaire)

A : P15P **B** : P17P

100 μ

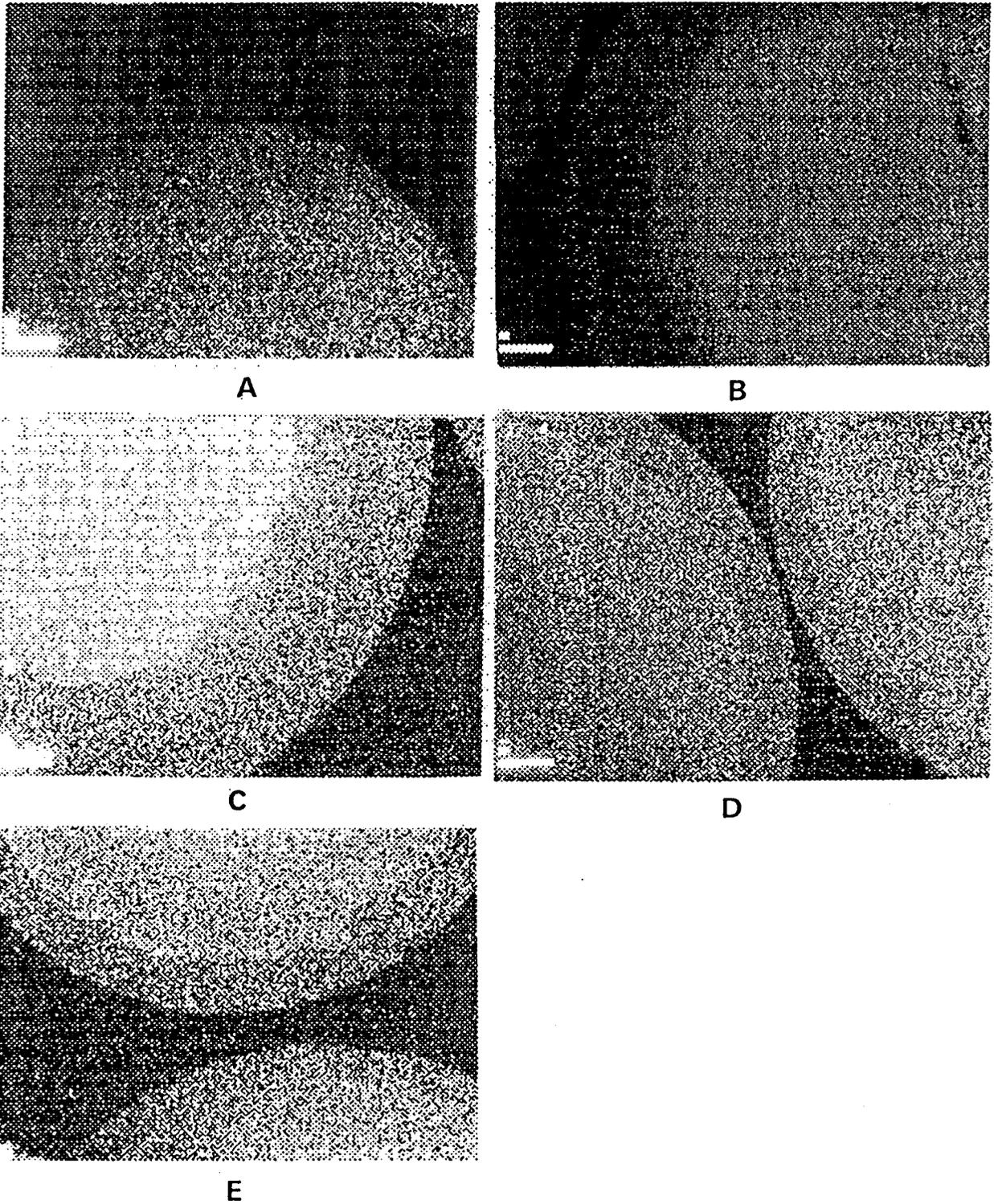


FIGURE 29 : Images X du phosphore pour des polymères phosphinés
(porogène heptane)

A : P20P **B** : P22P **C** : P24P **D** : P25P **E** : P26 P

100 μ

** Discussion*

Pour expliquer la distribution particulière du phosphore, nous avons envisagé la possibilité d'une gêne stérique ou chimique entre des groupements fonctionnels fixés ou non au polymère. Les interactions défavorables pourraient provenir de deux groupements phosphinés voisins ou d'un groupement phosphiné avec un groupement bromé.

Nous avons effectué deux expériences pour contrôler ces hypothèses.

Premièrement , nous avons phosphiné du poly-4BrST dans les mêmes conditions expérimentales. Nous avons obtenu 100% de substitution . Il n'existe donc pas de gêne entre les différents groupements fonctionnels déjà fixés ou à fixer, ce qui aurait pu expliquer la plus grande concentration du phosphore dans les zones moins concentrées en brome (c'est-à-dire au centre de la bille).

Deuxièmement , nous avons étudié l'évolution de la distribution du phosphore en fonction du temps de réaction. Les résultats sont reportés sur la figure 31. Nous pouvons voir que la distribution hétérogène du phosphore est obtenue dès la première étape de la réaction. La diffusion du réactif jusqu'au sein de la bille est donc bonne.

Ceci vient confirmer aussi que la distribution du phosphore n'est pas liée à des interactions stériques ou chimiques.

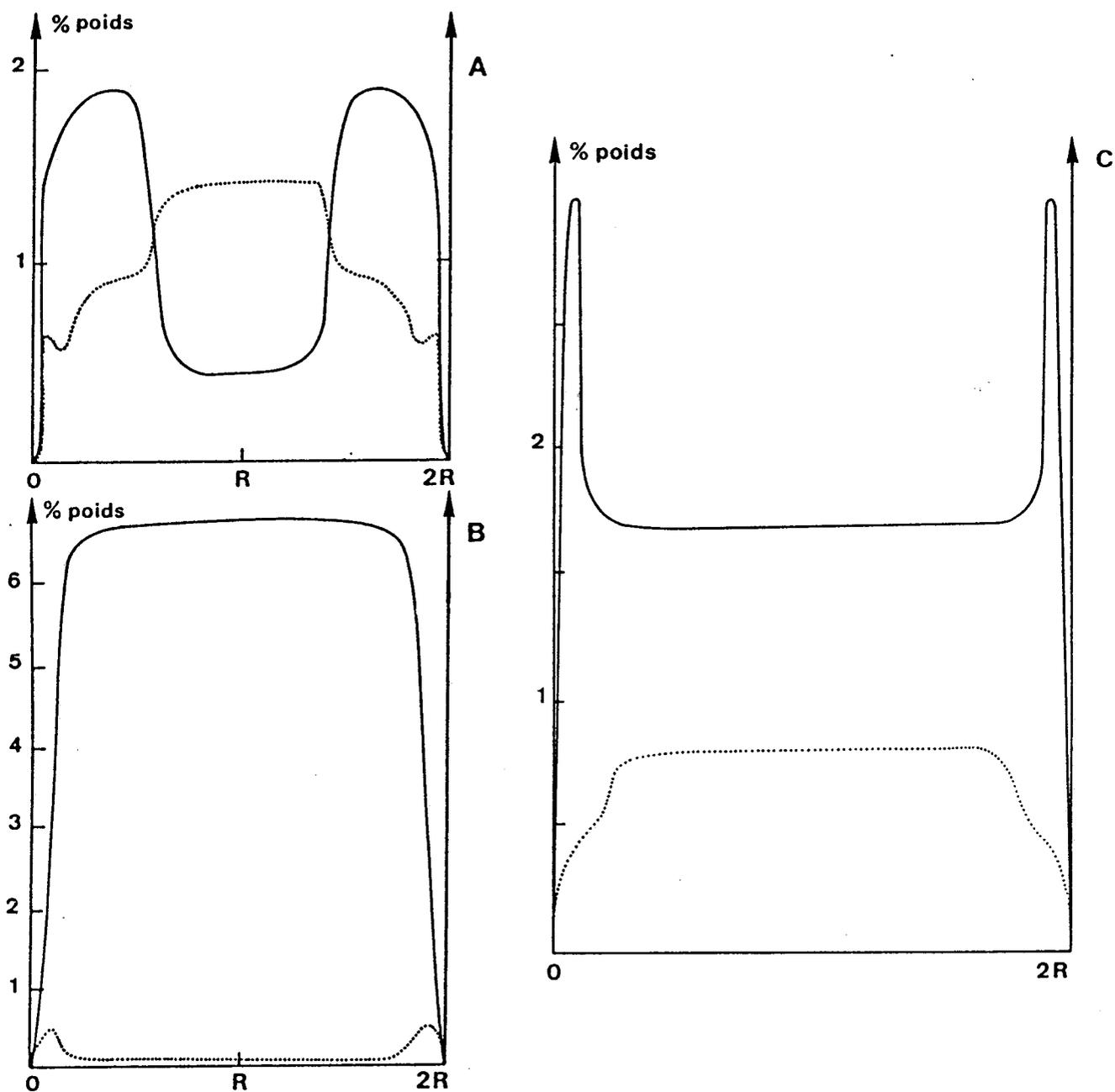


FIGURE 30 : Analyses quantitatives spatiales de
A : P20P B : P17P C : P26P

— Br
 P

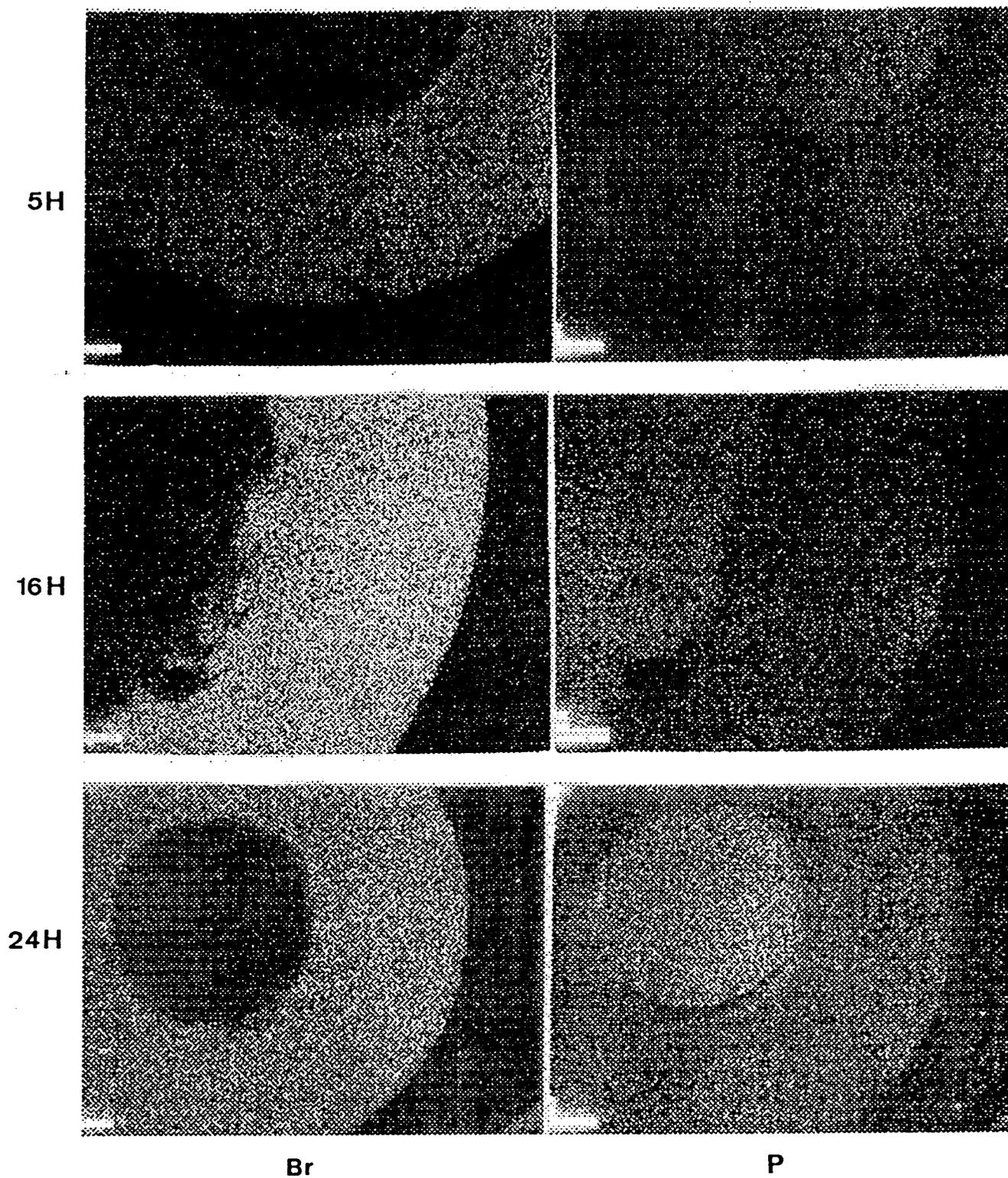


FIGURE 31 : Images X sur le P30P phosphiné à différents temps

100 μ

Une explication beaucoup plus probable, liée à la structure des particules noyaux, peut être donnée si l'on considère les "réactivités" relatives du BrST et du ST vis-à-vis du DVB.

Les paramètres de terpolymérisation du système BrST/DVB/ST ne sont pas connus mais il est possible de les calculer d'après la relation de T.C.Schwann et C.C.Price (21).

$$r_i = \exp \{-(q_i - q_j)/RT\} \exp\{ -7.23 \times 10^{20} e_i (e_i - e_j) / RT\}$$

Cette équation a été établie en utilisant deux paramètres q et e pour chaque monomère. Ces paramètres découlent des paramètres Q et E déterminés par Alfrey et Price (22).

* q , le facteur de résonance, est relié au facteur Q par la relation $Q = \exp \{-q/RT\}$.

* e , le facteur électronique, est relié au facteur E par la relation $E = e / (rDRT)^{1/2}$.

r représente la distance séparant les charges dans l'état de transition ; r est évaluée à 2.10^{-8} cm.

D , la constante diélectrique effective entre les charges, est égale à 1.

L'intérêt de ces deux paramètres q et e est qu'ils peuvent être utilisés dans n'importe quel domaine de température.

Cette équation a été établie dans le cas d'un système à deux monomères. Mais Fordyce et al (23) ont montré que l'on pouvait extrapoler ce type de calcul à un système à plusieurs monomères.

Les valeurs des paramètres q et e pour le para et méta DVB sont celles obtenues par G.Schwachula (24).

Les valeurs des différents rapports de réactivité calculées sont reportées dans le tableau 14.

Mon.i \ Mon.j	ST	BrST	pDVB	mDVB
ST	/	1.09	0.50	0.60
BrST	0.59	/	0.10	0.19
pDVB	0.14	0.05	/	/
mDVB	0.65	0.19	/	/

TABLEAU 14 : Rapports de réactivité r_{ij} dans le système ST/DVB/BrST. (Mon. = Monomère)

Les valeurs de ce tableau nous permettent de calculer les produits $r_{ij}.r_{ji}$. Ils sont regroupés dans le tableau 15.

Mon.i	Mon.j	$r_{ij}.r_{ji}$
ST	BrST	0.64
ST	mDVB	0.39
ST	pDVB	0.07
BrST	pDVB	0.005
BrST	mDVB	0.07

TABLEAU 15 : Produits $r_{ij}.r_{ji}$ dans le système ST/DVB/BrST

Nous nous apercevons que le produit $r_{ij}.r_{ji}$ est le plus petit et proche de zéro pour le couple BrST/pDVB, comparé au système ST/pDVB et il en est de même pour le couple BrST/mDVB comparé au couple ST/mDVB. Dans ces conditions, le système BrST/DVB a une plus grande disposition à s'alterner en comparaison du système ST/DVB.

D'une part, si nous supposons que le DVB se répartit de manière homogène au sein des gouttelettes de monomères (tout au début de la synthèse) - La distribution homogène des doubles liaisons résiduelles est un argument favorable à ce genre de supposition - la longueur entre deux points de réticulation décroîtra avec l'introduction du BrST. La distribution hétérogène du bromostyrène entraînera donc une séquence des monomères dans le réseau polymère différente, donc des hétérogénéités du "réseau" au sein même d'une bille.

D'autre part, la vitesse d'une réaction contrôlée par la diffusion des réactifs est proportionnelle à D^x , où D est le coefficient de diffusion : il est relié au coefficient de gonflement Q par la relation $D/D_0 = \{(Q-1)/(Q+1)\}^2$ (25,26). Ce coefficient de gonflement dépend essentiellement du paramètre d'interaction X entre la chaîne polymérique et le solvant, de la fonctionnalité f de la réticulation et du degré de polymérisation moyen N entre chaque noeud de réticulation (27,28).

En règle générale, Q diminue quand f augmente et N décroît.

Ces variations sont décrites pour des systèmes "gels" idéaux mais sont aussi vérifiées pour les gels obtenus par polymérisation en masse (29,30). Dans notre type de synthèse, l'introduction du BrST change l'agencement des monomères et par conséquent l'organisation de la réticulation : la distribution hétérogène de ce monomère entraîne une densité de réticulation également hétérogène. Etant données les fortes proportions en DVB, l'influence sur N est plus importante que sur f , et de ce fait Q et D diminuent.

La diminution du coefficient de diffusion D dans les parties de bille où la concentration en BrST est la plus importante, a pour conséquence une moins grande diffusion des réactifs dans les particules noyaux situées dans cette zone, ce qui se traduira par un taux de phosphore fixé plus faible, et globalement à une distribution du phosphore inverse de celle du brome.

III CONCLUSION

Lors de la phosphination de terpolymères ST/BrST/DVB, par réaction de $P(Ph)_2Li$ dans le tétrahydrofurane, les réactions secondaires suivantes se produisent :

- la réduction du brome
- des réactions d'addition sur les doubles liaisons pendantes
- des phénomènes de post-réticulation.

Ces réactions parasites n'entraînent pas de modifications importantes de la texture des différents supports étudiés.

Le fait le plus important vient de la distribution particulière du phosphore au sein des billes. Les supports obtenus en présence d'agent porogène précipitant présentent une distribution du groupe phosphiné opposée à celle du brome. Nous pouvons attribuer ce fait à une hétérogénéité texturale du polymère. Celle-ci est liée à l'introduction du BrST. En effet, ce monomère se caractérise par :

- une distribution hétérogène au sein de la gouttelette constituée de la phase organique. Du fait de sa plus grande hydrophilie comparée aux autres monomères, il se place préférentiellement en périphérie de gouttelette à l'interface phase organique et phase aqueuse comme nous l'avons montré précédemment ;

- un rapport de réactivité vis à vis du DVB différent de celui du ST vis-à-vis du DVB. De ce fait, une organisation du réseau différente a lieu là où la concentration en brome est plus importante. Ceci entraîne donc une hétérogénéité dans la formation de la réticulation.

En conséquence, pendant la modification chimique de la bille, la diffusion des réactifs au sein des particules noyaux se fera différemment à cause d'une réticulation hétérogène, ce qui conduit après réaction à une distribution également hétérogène du groupe fixé, en l'occurrence le phosphore.

CHAPITRE 3

-==--

**REACTION DE CHLOROMETHYLATION
DES POLYMERES ST-DVB**

Sept polymères poreux ST/DVB, synthétisés en présence d'heptane comme agent porogène, ont été chlorométhylés. Ces polymères diffèrent par les quantités de DVB et d'heptane utilisées lors de leur synthèse, afin de couvrir une gamme de supports de texture différente.

Ils sont rassemblés dans le tableau 16 .

POLYMERE	% DVB	% POROGENE
P1	20	35
P2	20	50
P4	10	35
P5	30	35
P6	40	35
P7	40	50
P8	10	50

TABLEAU 16 : Caractéristiques des polymères ST/DVB

Les courbes de répartition de pores des polymères de départ sont rassemblées sur la figure 32.

I RESULTATS

I.1 RESULTATS RELATIFS A LA TEXTURE

Ces résultats sont fonction du type de chlorométhylation choisie. Nous les relaterons cas par cas. Les polymères chlorométhylés seront notés PxCy.

I.1.1 Chlorométhylation par le diméthoxyméthane et HCl gazeux

Le polymère P1 a été chlorométhylé à 45°C pendant 12 H en présence de diméthoxyméthane et HCl. L'évolution de ses caractéristiques est mis en évidence dans le tableau 17.

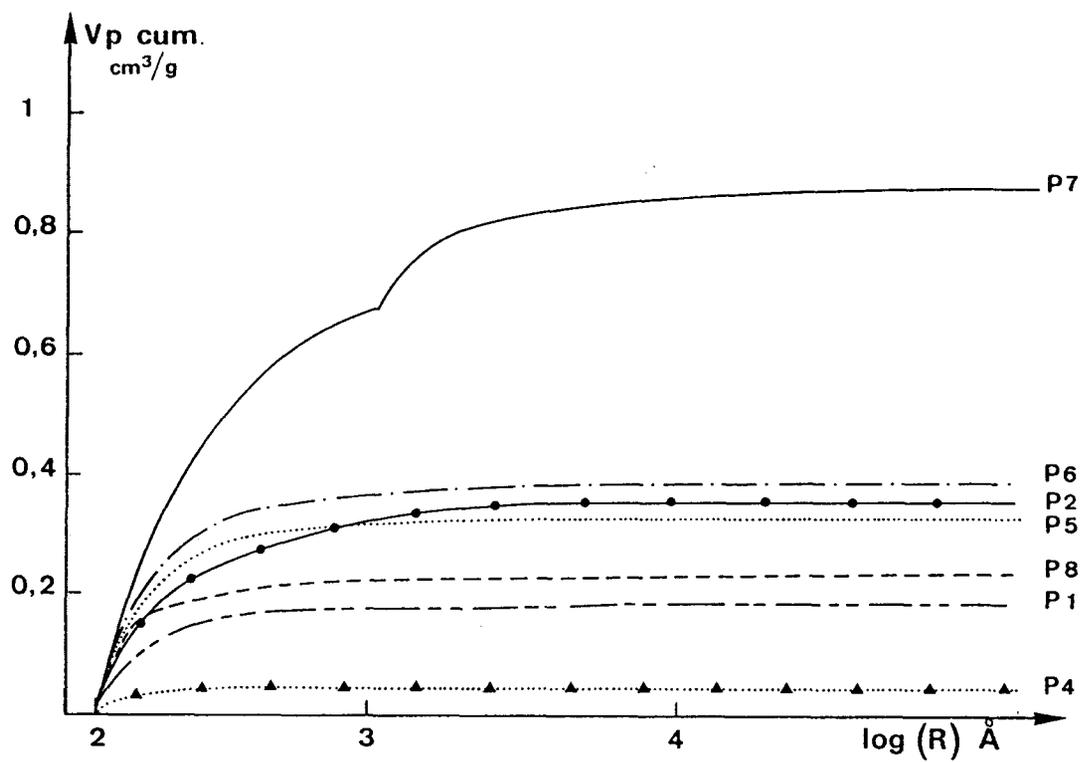


FIGURE 32 : Répartition des volumes poreux des polymères ST/DVB

POLYMERE	V _p cm ³ /g		S m ² /g		Cl meq/g
	1	2	1	2	
P1C2	0.192	0.209	182	77	0.41

TABLEAU 17 : Caractéristiques du polymère P1

1 : avant chlorométhylation

2 : après chlorométhylation

Le volume poreux semble peu affecté par ce type de chlorométhylation. Par contre, nous notons une diminution importante de la surface spécifique.

1.1.2 Chlorométhylation par le chlorométhylméthyléther(CMME)

Nous avons regroupé dans le tableau 18 les différents polymères chlorométhylés par le CMME avec des conditions de manipulation rigoureusement identiques pour tous (40°C pendant 10 heures).

POLYMERE	V _p cm ³ /g		S m ² /g		Cl meq/g
	1	2	1	2	
P1C1	0.192	0.193	182	91	2.40
P4C1	0.042	0.062	14	6	2.57
P5C1	0.330	0.306	222	178	1.41
P6C1	0.392	0.325	357	233	1.47

TABLEAU 18 : Caractéristiques des polymères

1 : avant chlorométhylation

2 : après chlorométhylation

La surface spécifique diminue de manière importante pour les quatre polymères.

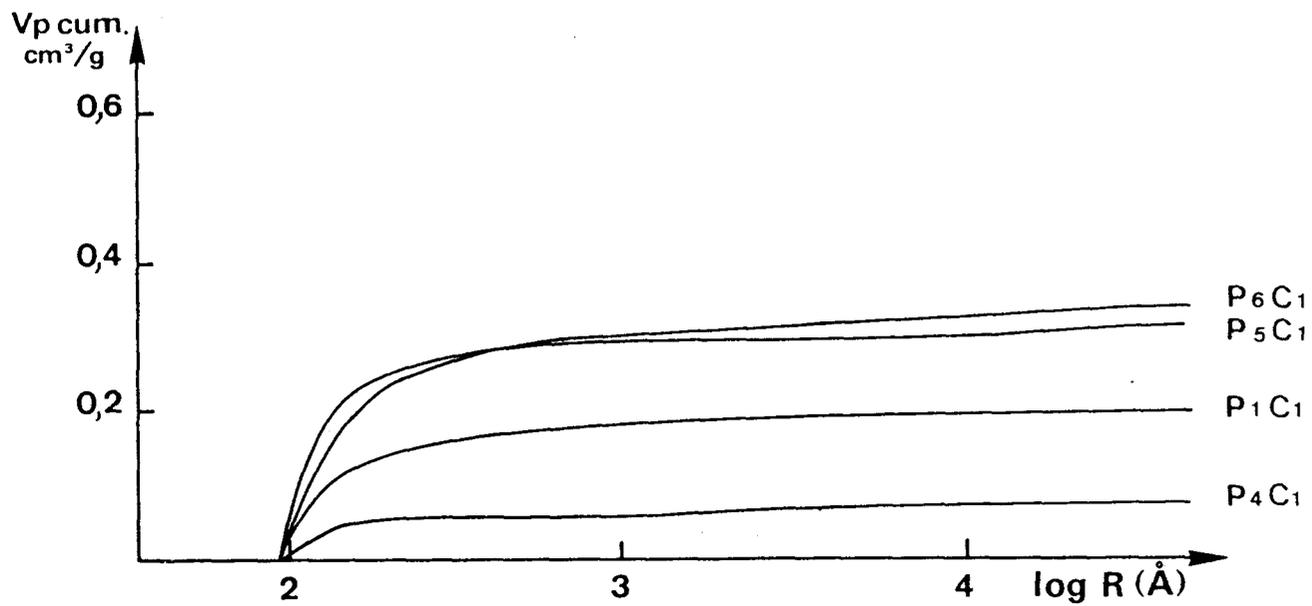
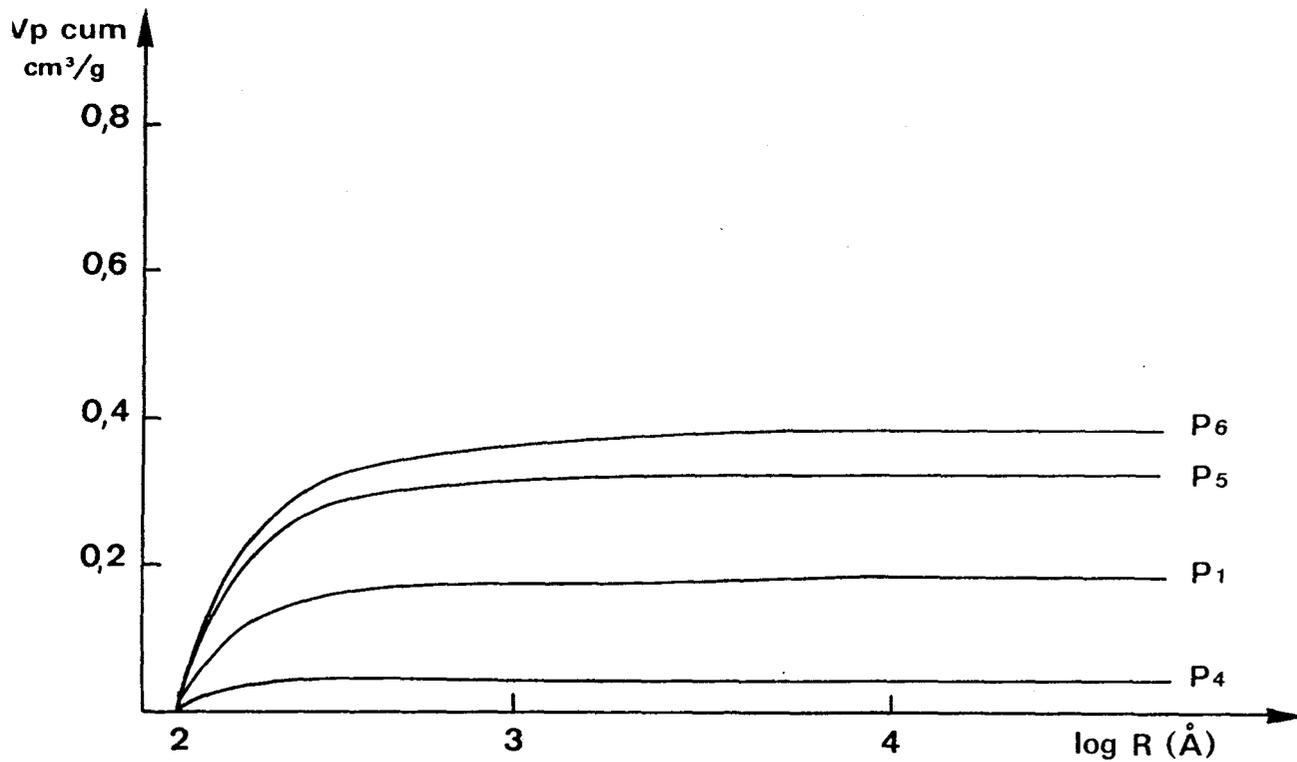


FIGURE 33 : Répartition des volumes poreux des polymères ST/DVB avant et après chlorométhylation par le CMME

Le volume poreux, quant à lui, présente trois comportements différents

- dans le cas du polymère P1, il reste constant
- dans les cas des polymères P5 et P6, il diminue légèrement
- dans le cas du polymère P4, il augmente.

Les courbes de distribution de pores ont été déterminées avant et après chlorométhylation ; elles sont reportées sur la figure 33.

Aucune variation de la distribution des rayons des pores avec la chlorométhylation ne se produit.

1.1.3 Chlorométhylation par le formaldéhyde et HCl

La liste des polymères chlorométhylés (à 60°C) est reportée dans le tableau 19. Dans ce type de chlorométhylation, les temps de réaction diffèrent pour certains polymères.

POLYMERE	V _p cm ³ /g		S m ² /g		Cl meq/g	Temps heures
	1	2	1	2		
P2C1	0.358	0.381	200	237	0.80	24
P7C1	0.871	1.056	307	345	0.23	4
P7C2	"	1.088	"	326	0.40	16
P7C4	"	0.983	"	338	0.83	48
P8C1	0.240	0.257	59	63	1.05	24

TABLEAU 19 : Caractéristiques des polymères

1 : avant chlorométhylation

2 : après chlorométhylation

Nous observons une légère augmentation du volume poreux et de la surface spécifique lors de la chlorométhylation de tous ces polymères.

Les courbes de répartitions de pores (figure 34) montrent une évolution avec le taux de modification des proportions des différentes catégories de pores (P7).

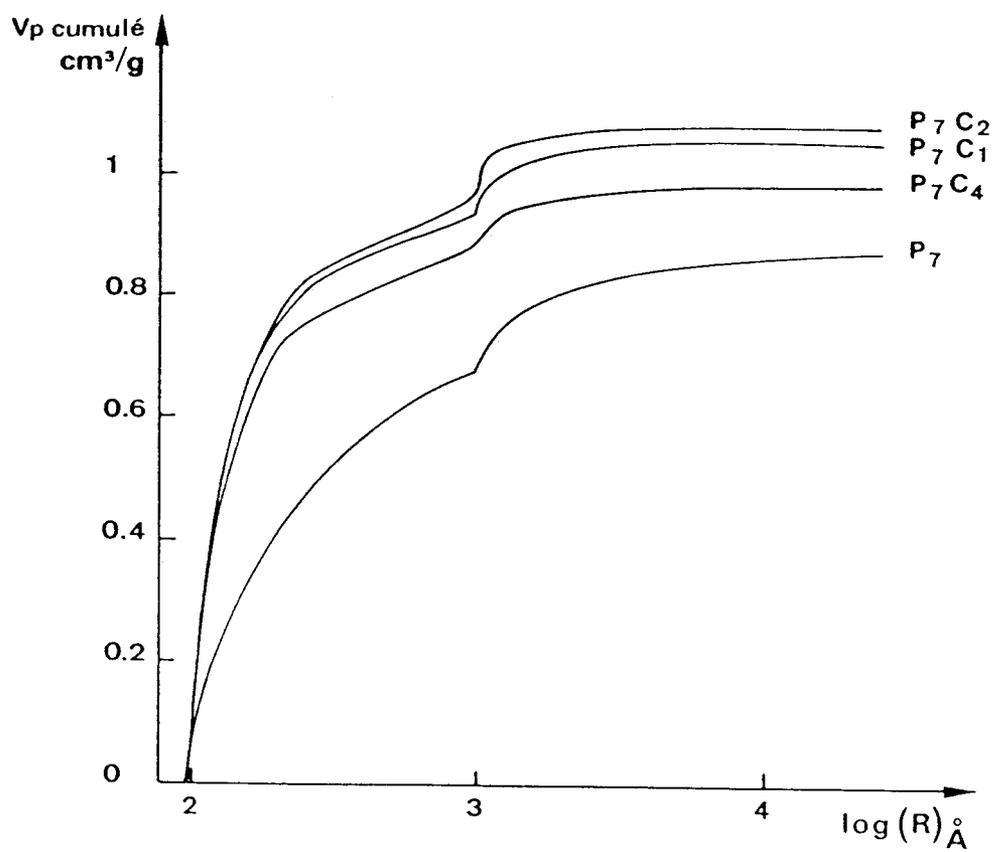


FIGURE 34 : Répartition des volumes poreux du polymère P7 avant et après chlorométhylation

1.2 RESULTATS RELATIFS AUX CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

1.2.1 Teneur globale en chlore

Comme le montrent les trois tableaux 16,17 et 18, la chlorométhylation par le CMME conduit à des taux de modification supérieurs à ceux obtenus par les deux chlorométhylations mettant en jeu l'acide chlorhydrique.

La figure 35 et 36 nous montrent respectivement que le taux de modification diminue lorsque le pourcentage de DVB augmente et croît avec le temps de réaction jusqu'à atteindre une valeur asymptotique.

1.2.2 Distribution spatiale du chlore au sein des billes de polymère.

Six polymères différents ont été analysés par microsonde électronique. Nous en avons représenté trois exemples sur la figure 37. Les photos *a* représentent les images optiques de la section des billes. Elles nous montrent qu'il existe une "couronne" dans la partie extérieure des billes. Cette observation est confirmée au vue des images électroniques (photos *b*).

Tous les polymères étudiés présentent cette couronne où l'on observe également la plus importante concentration en chlore (photos *c*).

Parallèlement une analyse quantitative a été menée sur ces mêmes polymères. Les résultats sont regroupés sur les figures 38 et 39. Il est nécessaire de souligner qu'il n'est pas possible de comparer, dans le cas de ce type de composé, les résultats d'analyse quantitative effectuée au moyen de la microsonde électronique et ceux obtenus par une analyse chimique classique. En effet, les théories conventionnelles d'analyse quantitative à la microsonde ont été développées pour les composés minéraux et métalliques (toujours épais et massifs) et se révèlent insuffisantes pour les composés très poreux, notamment quand l'échantillon analysé est voisin (apparenté) d'un composé "biologique". Cependant, la comparaison entre les résultats fournis par une même technique est réalisable.

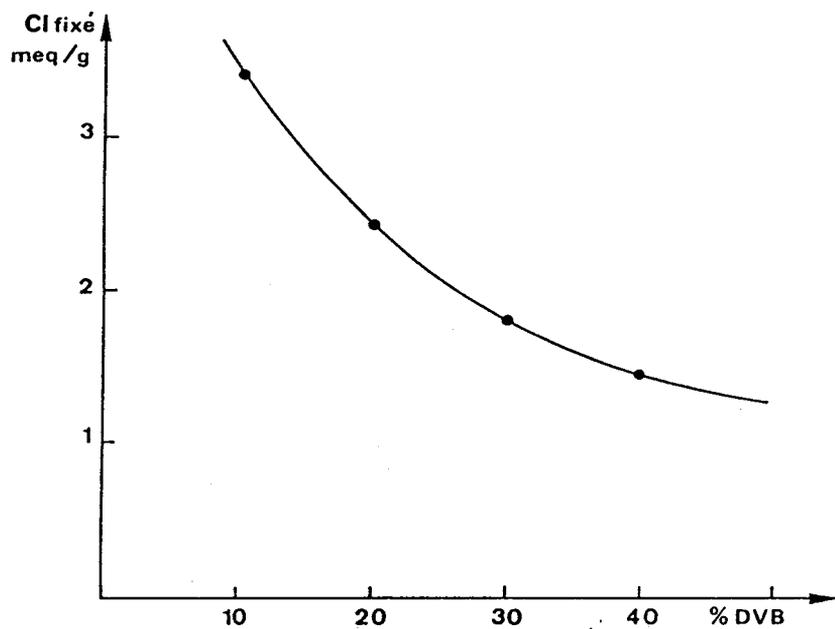


FIGURE 35 : Taux de modification en fonction du % de DVB

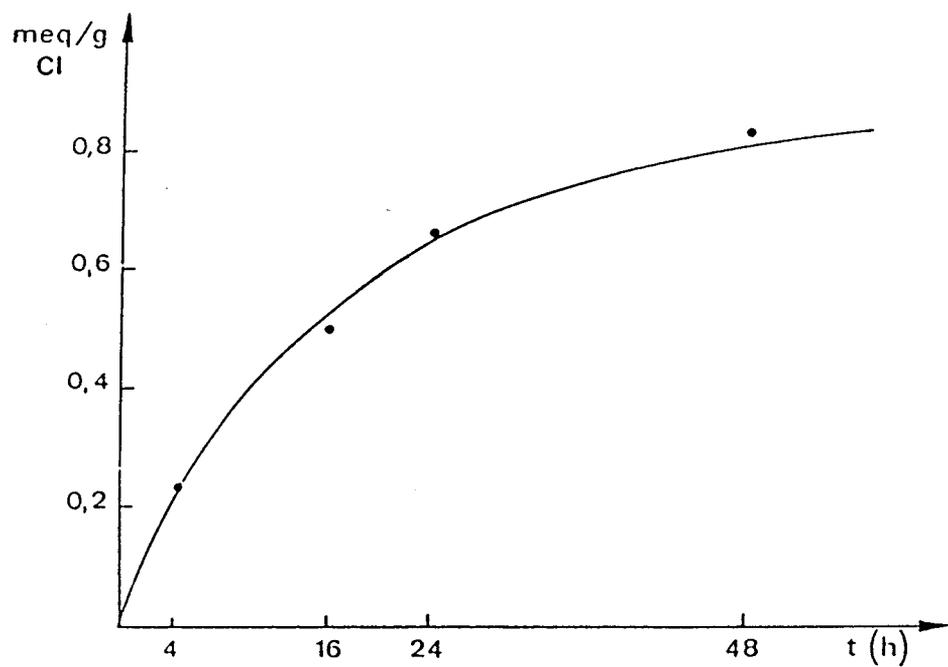
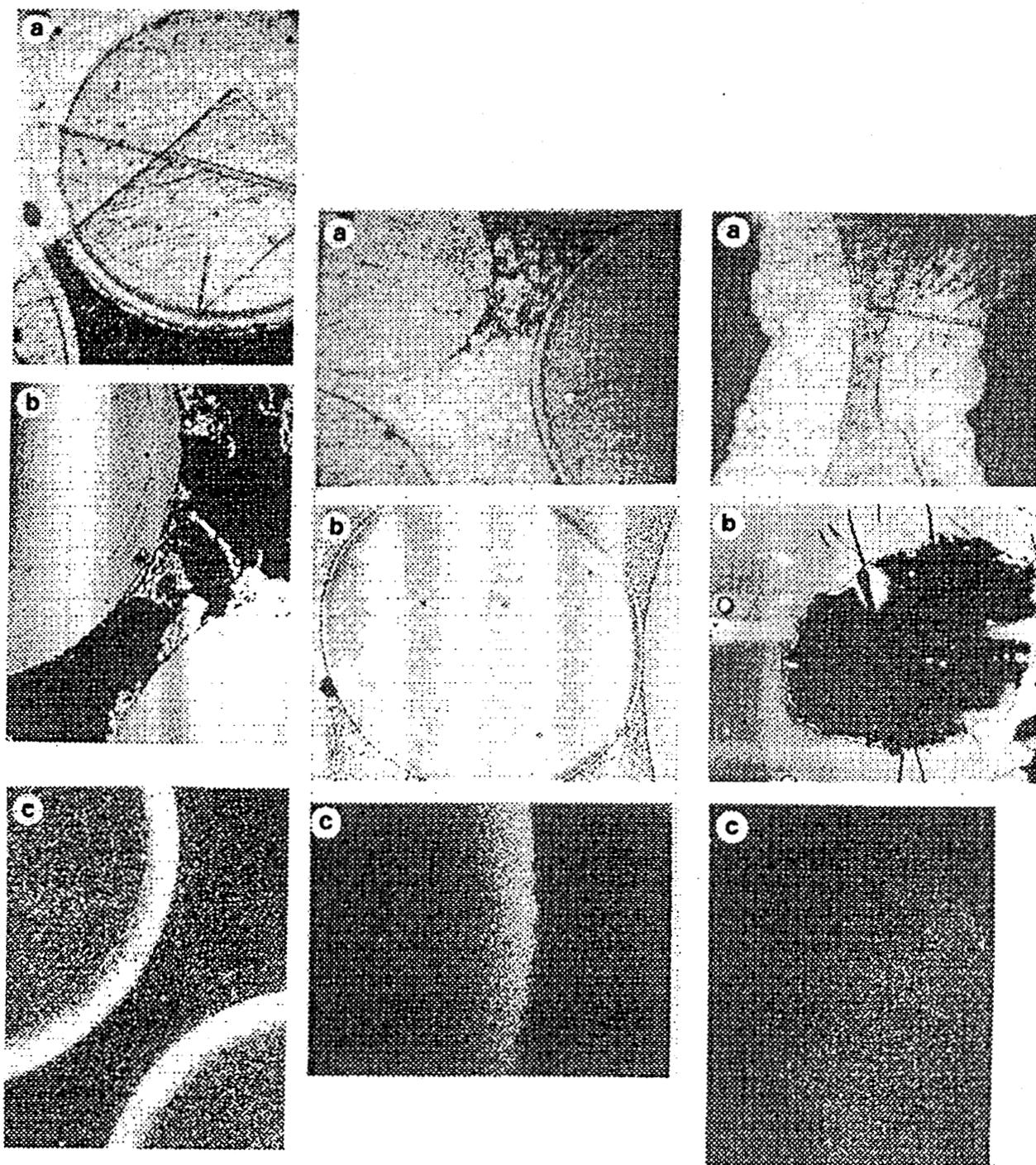


FIGURE 36 : Taux de modification en fonction du temps



P5C1

P4C1

P7C2

FIGURE 37 : Images de polymères chlorométhylés
a : optique **b :** électronique **c :** X du chlore 100μ

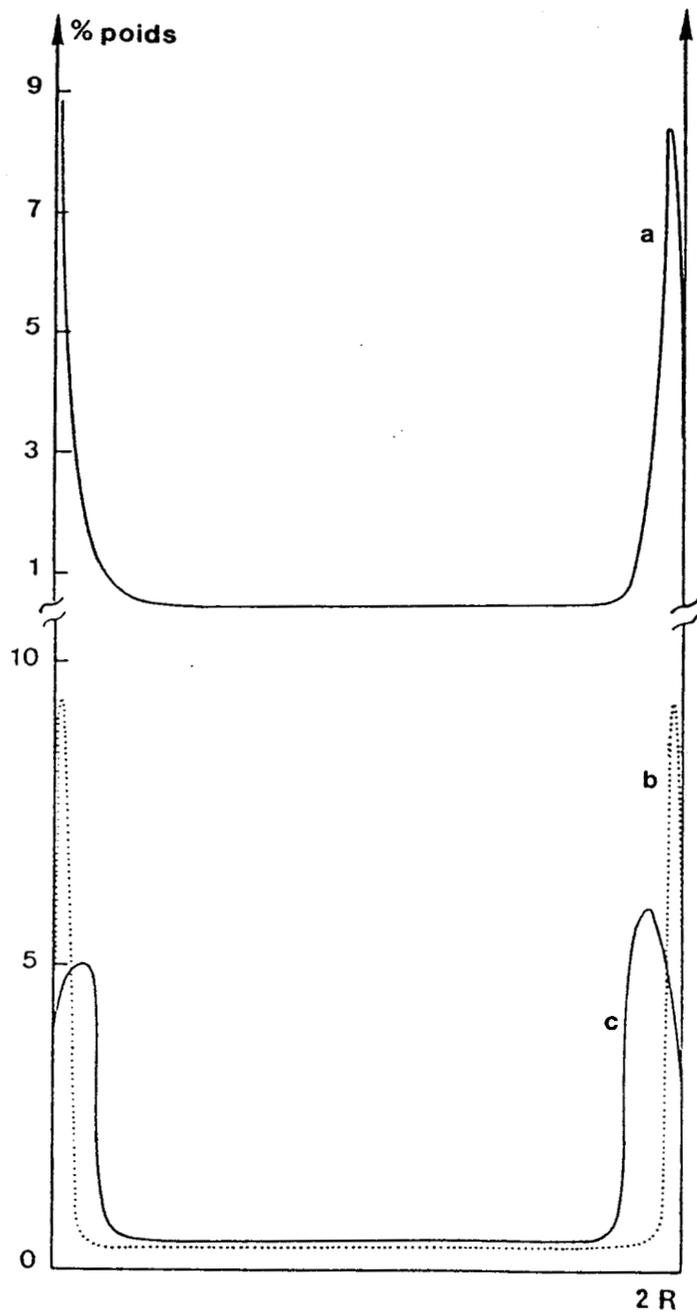


FIGURE 38 : Analyse quantitative spatiale du chlore
a : P4C1 **b:** P5C1 **c :** P1C2

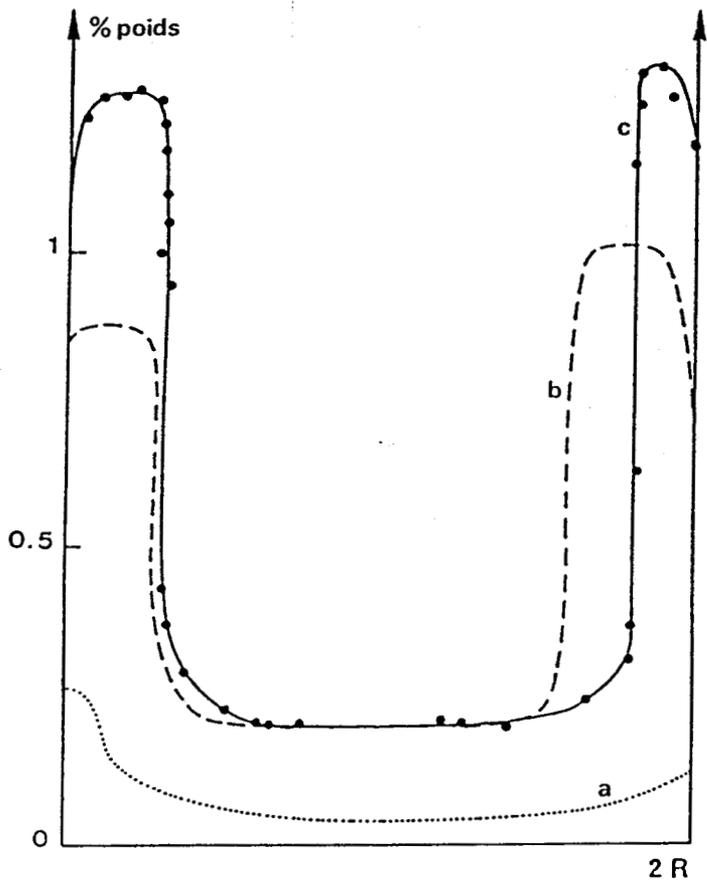


FIGURE 39 : Analyse quantitative spatiale du chlore du polymère P7

a : P7C1 **b** : P7C2 **c** : P7C4

Les figures 38 et 39 nous montrent que quel que soit le type de chlorométhylation utilisé, l'hétérogénéité de la distribution du chlore se retrouve. La cassure entre le centre moins fonctionnalisé et la périphérie plus riche en chlore est toujours nette et brutale, quel que soit le polymère. L'épaisseur de cette couronne diffère pourtant d'un polymère à l'autre. Le tableau 20 nous permet de voir qu'il existe une relation entre l'épaisseur de cette couronne et le volume poreux du polymère.

POLYMERE	CL fixé meq/g	Epaisseur de la couronne	V _p cm ³ /g
P7C1	0.18	8R/100	1.056
P7C2	0.40	17R/100	1.088
P7C4	0.83	14R/100	0.983
P5C1	1.41	9R/100	0.306
P1C2	0.32	5R/100	0.209
P4C1	2.57	3R/100	0.062

TABLEAU 20 : Relation entre l'épaisseur de la couronne et le volume poreux pour divers polymères chlorométhylés

Hormis le polymère P7C1, qui semble ne pas obéir à la règle, la taille de la couronne plus riche en chlore augmente avec le volume poreux. Par contre, comme nous pouvons le vérifier dans le tableau 20, il n'est pas possible de corrélérer l'épaisseur de la couronne à la quantité de chlore fixé.

La figure 39 nous fournit quelques renseignements concernant l'influence du temps de réaction sur l'aspect de la couronne. Pour le P7C1, le chlore se fixe en léger excès à la périphérie. Par contre pour les P7C2 et P7C4, le chlore vient se fixer principalement en surface. La concentration au centre de la bille ne change plus à partir d'un certain temps de réaction (elle est la même pour le P7C2 et le P7C4). Passé un certain délai, le chlore ne se fixe plus qu'en surface, dans une couronne de taille pratiquement constante.

1.2.3 Analyse des vinyls pendants

La microsonde Mole nous a permis, quand les phénomènes de fluorescence n'étaient pas trop importants, de déterminer la distribution spatiale de vinyls pendants au sein de différents polymères. Le tableau 21 regroupe les résultats obtenus.

POLYMERE	VINYLS PENDANTS meq/g		Cl fixé meq/g
	centre	périphérie	
P1	0.51	0.51	0
P5	0.66	0.66	0
P7	1.50	1.50	0
P7C1	1.34	1.22	0.18
P7C2	0.83	0.68	0.40
P7C4	0.72	0.40	0.83

TABLEAU 21 : Quantification spatiale des vinyls pendants

De ce tableau nous pouvons dégager les constatations suivantes :

- à propos *des polymères initiaux* ST/DVB (P1, P5, P7)

La répartition des vinyls pendants est homogène pour ces polymères. La quantité de doubles liaisons résiduelles croît avec la quantité de DVB. Cette observation concorde avec les travaux de Jacobelli (14) et Bartholin (31), qui par analyse infrarouge, ont montré que ces taux étaient de 0.5 et de 2.3 meq/g pour des pourcentages respectifs de DVB de 20 et 60 %.

- à propos *des polymères chlorométhylés*

Dans ce cas, nous notons une diminution des groupes vinyls pendants. Cette diminution, qui devient plus importante lorsque le temps de la réaction augmente (P7C1, P7C4), est plus prononcée à la périphérie qu'au centre de la bille.

La quantité de vinyls pendants ayant disparu au cours de la chlorométhylation est supérieure au taux de chlore fixé.

II DISCUSSION

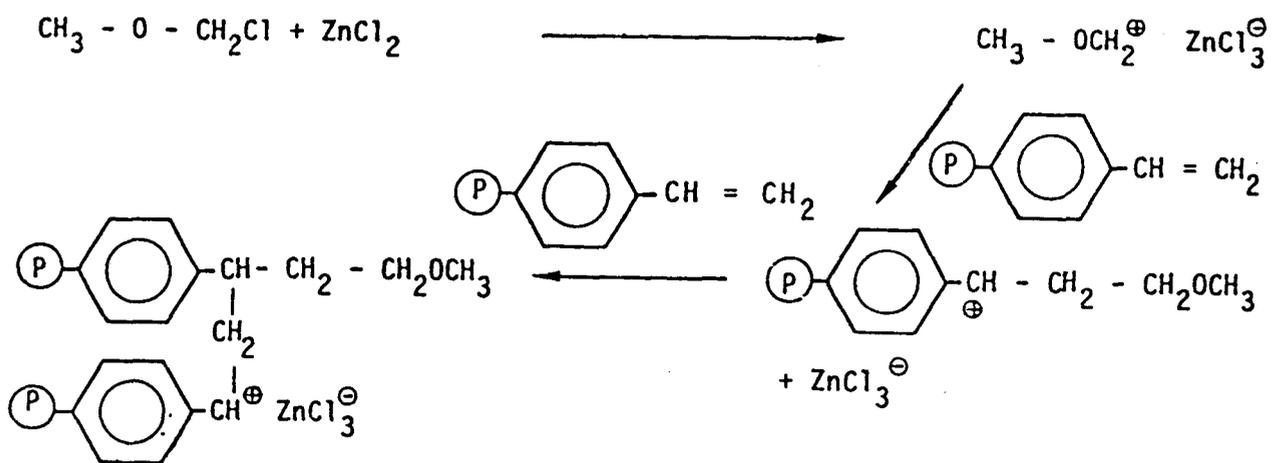
Il est intéressant d'examiner les études récentes déjà effectuées sur la réaction de chlorométhylation des polymères ST/DVB.

Hauptmann et ses collaborateurs (32) ont suggéré que durant la chlorométhylation par le CMME de résines ST/DVB type gel, des réactions secondaires de pontages inter et intra chaînes avaient lieu : un groupement benzylchlorure formé participe lui-même à une substitution électrophile sur un autre noyau benzénique. Ces pontages ont été mis en évidence par RMN (33).

Guyot et Bartholin (18) ont étudié la chlorométhylation de résines poreuses ST/DVB par le CMME en présence de $ZnCl_2$. Ils ont observé les faits suivants :

- la réaction est initialement très rapide pour une résine à haut taux de DVB (45 %) mais s'arrête après quelques minutes. La quantité maximale de chlore fixé diminue quand le taux de DVB croît. Il passe de 22% à 8% en fonction de la quantité de DVB; ces valeurs dépendent aussi de la température.

- parallèlement à la chlorométhylation, une polymérisation cationique des doubles liaisons résiduelles a lieu de la manière suivante :



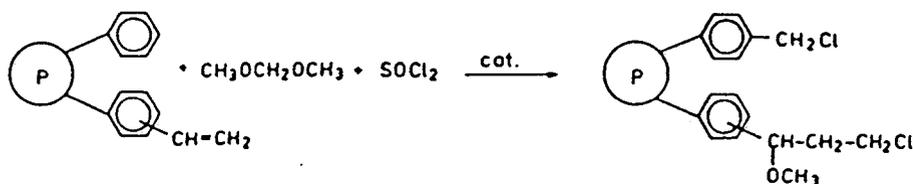
Les auteurs émettent l'hypothèse que cette postréticulation inhibe la chlorométhylation à l'intérieur des particules noyaux.

- des changements texturaux importants apparaissent durant la chlorométhylation :

*une diminution importante de la surface spécifique pour des polymères dont le taux de DVB est inférieur à 16% et supérieur à 40% (la quantité de porogène est constante et égale à 44%). Pour les valeurs intermédiaires, la surface spécifique diminue très peu et parfois augmente.

*une diminution du volume poreux plus importante pour les polymères à faible taux de DVB.

Bootsma et ses collaborateurs (34) avaient montré que, durant la chlorométhylation (par un mélange de diméthoxyméthane et de chlorure de thionyle en présence de $ZnCl_2$ comme catalyseur) de résines ST/DVB de haute densité de réticulation, une réaction secondaire mettant en jeu les doubles liaisons résiduelles avait lieu. L'addition de CMME, formé in situ, sur les groupements vinyls donnait naissance à des groupements aliphatiques chlorés.



Les groupements $-CH_2-CH_2-Cl$ et la fonction éther sont mis respectivement en évidence en infrarouge par des bandes à 650 et 1120 cm^{-1} .

I.1 EXPLICATION DES CHANGEMENTS TEXTURAUX

Dans notre cas, la **chlorométhylation par le CMME** conduit à

- une diminution de la surface spécifique importante pour le P1 et le P4, correspondant à des taux de 20 et 10% de DVB, moins importante pour le P5 et le P6, respectivement à 30 et 40% de DVB.

- une diminution du volume poreux pour les polymères P5 et P6, un maintien pour le P1 et le P4. Comme le montre la figure 33, nous n'observons aucun changement significatif dans les courbes de distribution de pores.

Nos résultats rejoignent ceux de Guyot. Les tendances (diminution ou maintien) en fonction de la quantité de DVB sont les mêmes.

La **chlorométhylation par le diméthoxyméthane et HCl** menée sur le polymère P1 conduit à un maintien du volume poreux et une diminution de la surface spécifique. Cete réaction peut être apparentée à celle utilisant le CMME (les composés chimiques sont de nature très voisines). D'ailleurs Bootsma indiquait la formation in situ de CMME à partir des mêmes réactifs.

La **chlorométhylation par le formaldéhyde et HCl** se distingue des deux précédentes. Même si les évolutions texturales sont peu significatives dans ce cas, elles vont toutes dans le sens d'une augmentation du volume poreux et de la surface, quel que soit le polymère. La figure 34 et le tableau 22 (P7 avant et après chlorométhylation) montrent une nette évolution de la proportion des différentes catégories de pores avec le taux de chlore fixé. Nous avons obtenu le tableau 22 en divisant les courbes de la figure 33 en trois zones.

POLYMERE	VOLUME POREUX du aux pores dont		
	100Å<R<220Å	220Å<R<1000Å	R>1000Å
P2	0.20	0.12	0.04
P8	0.13	0.11	0
P7	0.40	0.27	0.20
P7C1	0.75	0.19	0.11
P7C2	0.76	0.19	0.10
P7C4	0.70	0.18	0.10

TABLEAU 22: Volume poreux attribué aux trois catégories de pores pour les polymères chlorométhylés par le formaldéhyde/HCl.

Nous voyons d'après ce tableau que, dans le cas du polymère P7 les grands pores et mésopores diminuent au profit des pores de rayon R tel que $100\text{Å} < R < 220\text{Å}$, ces pores par définition contribuent de manière non négligeable au volume poreux et à la surface spécifique.

* Discussion

Pour les chlorométhylations utilisant le CMME et le diméthoxyméthane, il est

possible d'expliquer les changements texturaux de la manière suivante :

Les polymères P1 et P4 sont des polymères à faible taux de DVB (<20%) . Leurs courbes de répartition de pores (figure 32) montrent d'ailleurs la quasi-inexistence de "macropores" ($R > 1000 \text{ \AA}$) . La diminution de la surface spécifique doit être reliée à des réactions de postréticulation des vinyls pendants au niveau des particules noyaux (la surface spécifique est essentiellement due aux pores présents entre les particules noyaux). La diminution du taux de vinyls pendants est un argument en faveur de cette explication.

Cette postréticulation a pour effet de modifier la taille des pores . Dans le cas des polymères P1 et P4 , qui présentent peu de moyens et grands pores responsables en général de la porosité , il y a peu de variation du volume poreux, par contre pour les polymères P5 et P6 (taux de DVB >20 %) qui ont des pores de plus grande taille (jusqu'à environ 2000 Å) le volume poreux diminue .

Pour la chlorométhylation utilisant le formaldéhyde et HCl, la modification différente des caractéristiques texturales doit à notre avis, provenir de deux facteurs :

- une texture bien spécifique des polymères précurseurs. Ils sont tous synthétisés avec une grande quantité d'agent porogène (50%) et possèdent une certaine proportion de macropores.

- des conditions de chlorométhylation différentes des deux précédentes (nous n'avons pas de CMME dans le milieu).

II.2 NATURE DES REACTIONS SECONDAIRES

Différents types de réactions secondaires peuvent être envisagés.

***Une addition sur les doubles liaisons pendantes**

Bootsma a mis en évidence cette réaction par infrarouge.

Nous avons donc effectué une étude spectroscopique sur plusieurs polymères .

Premièrement par Raman : nous avons examiné la zone 700-600 cm^{-1} . Nous avons dû procéder à des accumulations de spectres, étant données les faibles intensités des bandes dans cette zone. Les spectres du polymère P7 avant et après chlorométhylation sont regroupés sur la figure 40 .

Les polymères P7, P7C2 et le P7C4 présentent les bandes à 622 et 644 cm^{-1} caractéristiques des vibrations de déformation C-H du benzène substitué. Le polymère

P7C4 présente une bande supplémentaire faible à 675 cm^{-1} , caractéristique d'un chlore benzylique ($\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}$). Aucun des polymères n'absorbe à 650 cm^{-1} , absorption caractéristique d'un chlore aliphatique $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$.

- Deuxièmement par infrarouge : il n'a pas été possible de mettre en évidence une fonction éther étant donné que le polymère de départ présente déjà une bande à cet endroit. Le spectre du polymère P4C1, accumulé 50 fois, dans la zone $800-600\text{ cm}^{-1}$, est donné à titre d'exemple sur la figure 41. Un épaulement à 675 cm^{-1} apparaît pour les polymères à faible taux de chlore, cette absorption devient plus intense lorsque le taux de chlor augmente. Nous n'observons à aucun moment la bande à 650 cm^{-1} caractéristique d'un chlore aliphatique.

Les études Raman et infrarouge effectuées sur nos différents polymères, montrent que, pour les trois chlorométhylations, nous n'avons pas de réaction secondaire de formation de chlore aliphatique par addition sur les vinyls pendants.

*** Un pontage par réaction de Friedel et Crafts**

Les ponts $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ peuvent être caractérisés en spectroscopie infrarouge par des bandes à 2820 et 2890 cm^{-1} (35).

La superposition des spectres avant et après chlorométhylation (exemple donné sur la figure 42) semble indiquer l'absence de ces ponts.

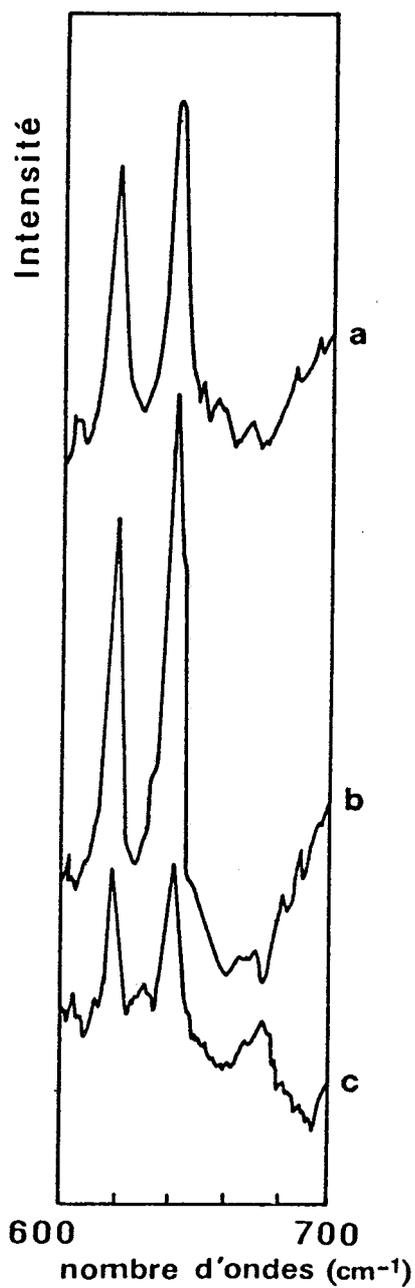


FIGURE 40 : Spectres Raman du polymère P7
a : P7 b : P7C1 c : P7C4

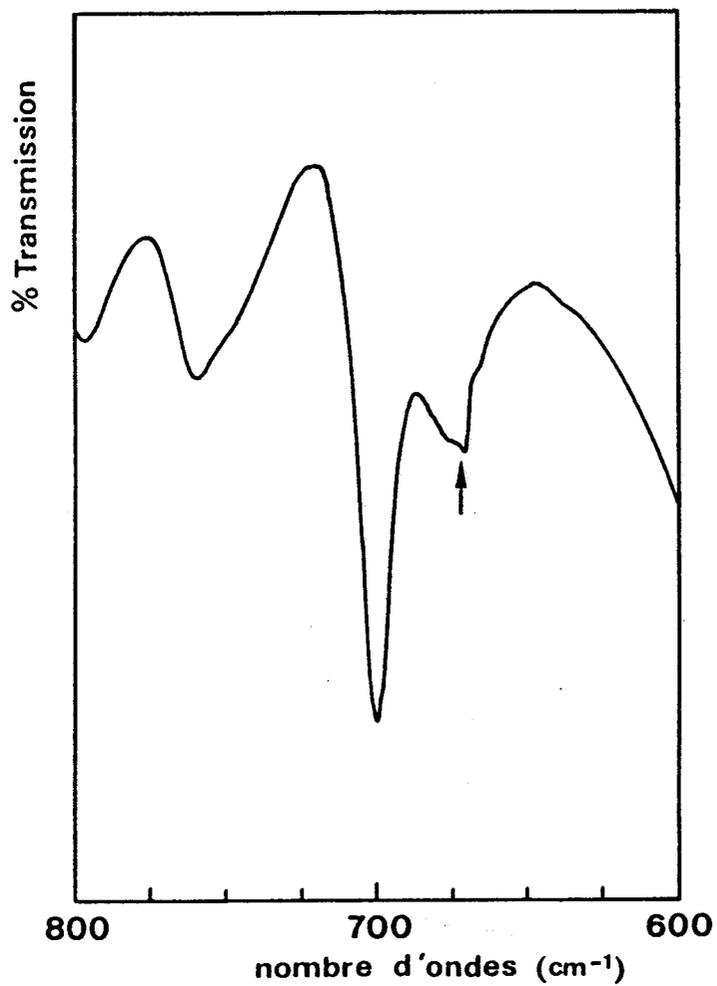


FIGURE 41 : Spectre infrarouge du polymère P4C1

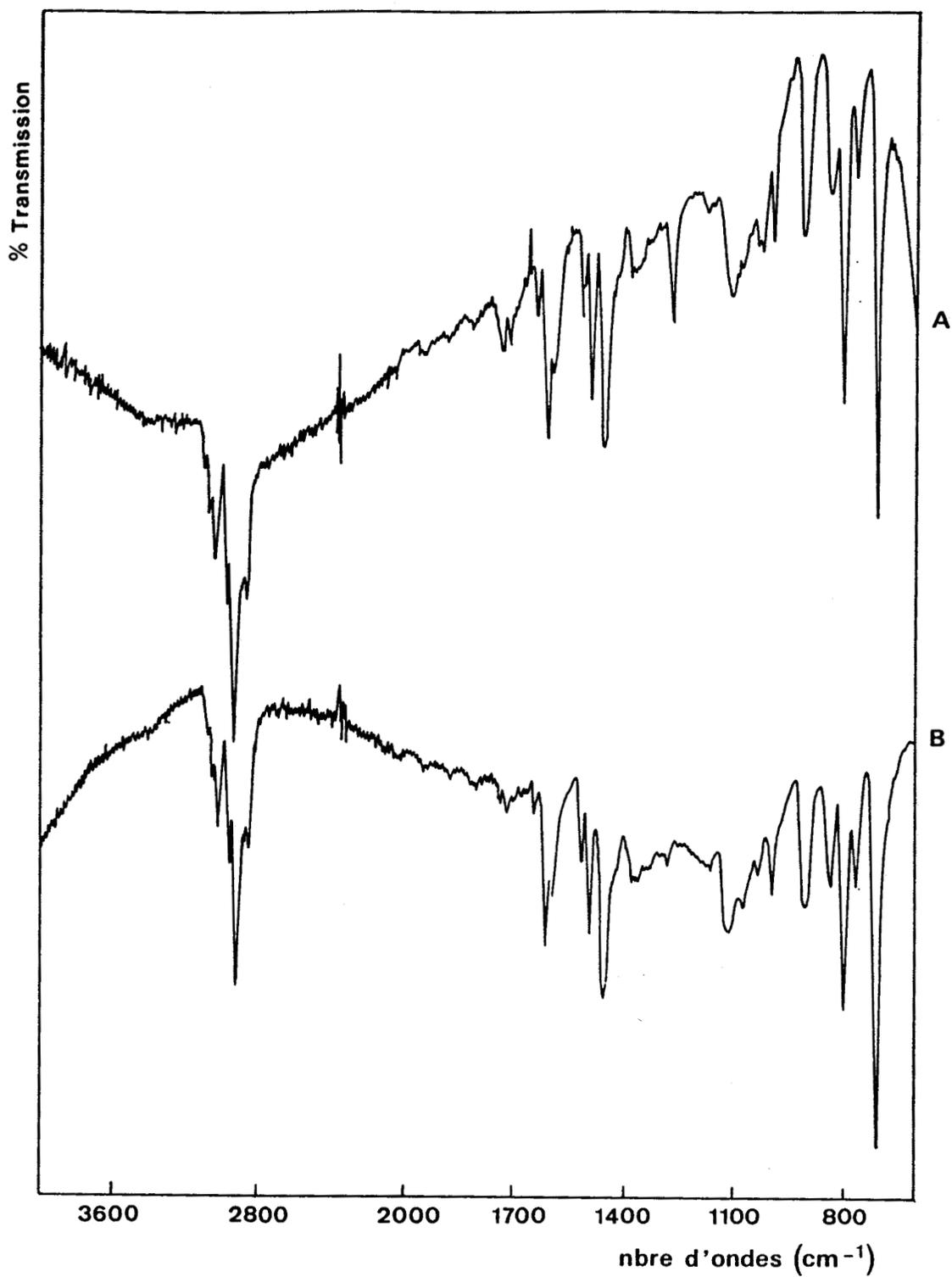


FIGURE 42: spectre infrarouge du polymère P7
A : avant chlorométhylation
B : après chlorométhylation

* Polymérisation cationique des doubles liaisons pendantes

Cette réaction a été envisagée pour expliquer la diminution du taux de vinyls pendants dans le cas de la chlorométhylation en présence de CMME. Il est tout à fait raisonnable de penser que le même type de réaction a lieu pour les deux autres chlorométhylations.

En fait, il est impropre de parler de postpolymérisation. En effet, étant donnée la rigidité du réseau, cette réaction ne doit mettre en jeu que quelques doubles liaisons, conduisant à une postréticulation.

II.3 EXPLICATION DES HETEROGENEITES

Les distributions du chlore et des vinyls pendants dans les polymères se sont révélées être hétérogènes.

En fait, ces deux phénomènes sont étroitement liés. En effet, la post-réticulation est conditionnée par la capacité du milieu réactionnel à bien pénétrer au sein des billes. Cette imprégnation en profondeur du polymère libère les doubles liaisons "encagées" ou "gelées" et permet ainsi à celles-ci de réagir. Il faut donc considérer que l'accessibilité aux sites réactionnels par les réactifs ne se fait pas de manière homogène tout au long d'une bille. Nous pouvons envisager deux explications à cela :

1) si le temps de contact n'est pas suffisant, la diffusion des réactifs sera incomplète. Cette hypothèse n'est pas vérifiée car, pour tous les polymères, la chlorométhylation ainsi que la postréticulation ont lieu également au centre.

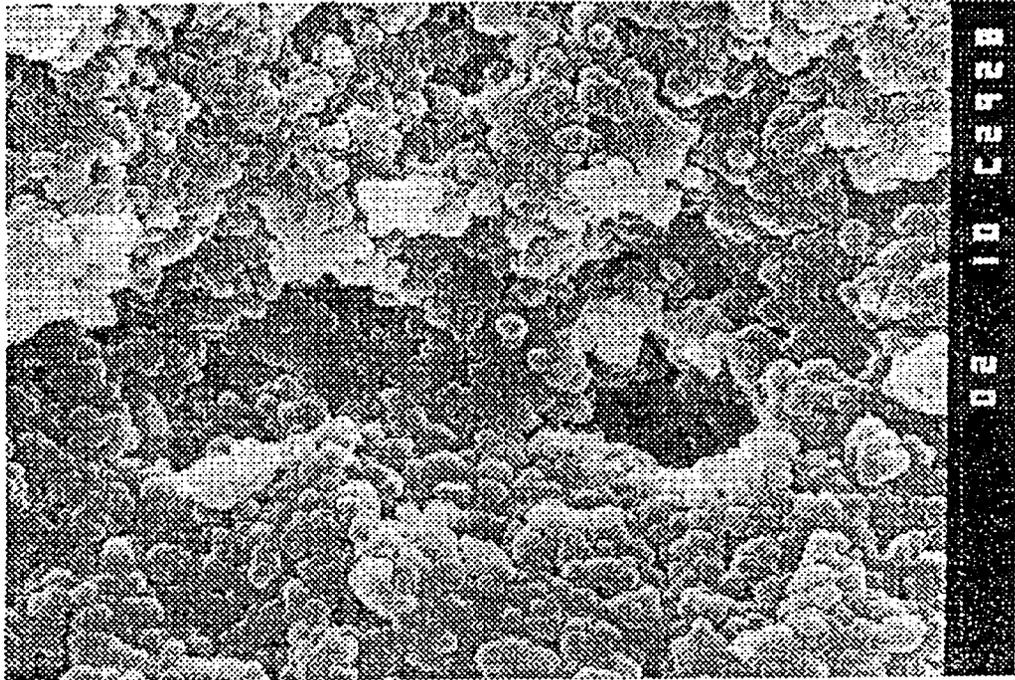
2) si la distribution des pores n'est pas homogène au sein d'une bille, la postréticulation se fera de manière hétérogène.

La microscopie à balayage du polymère P7 a, par ailleurs, révélé la présence des macropores essentiellement en périphérie de bille comme le montrent les photos a et b de la figure 43. Ces photos nous permettent également d'observer une plus grande densité des microsphères au centre que sur le bord de la bille.

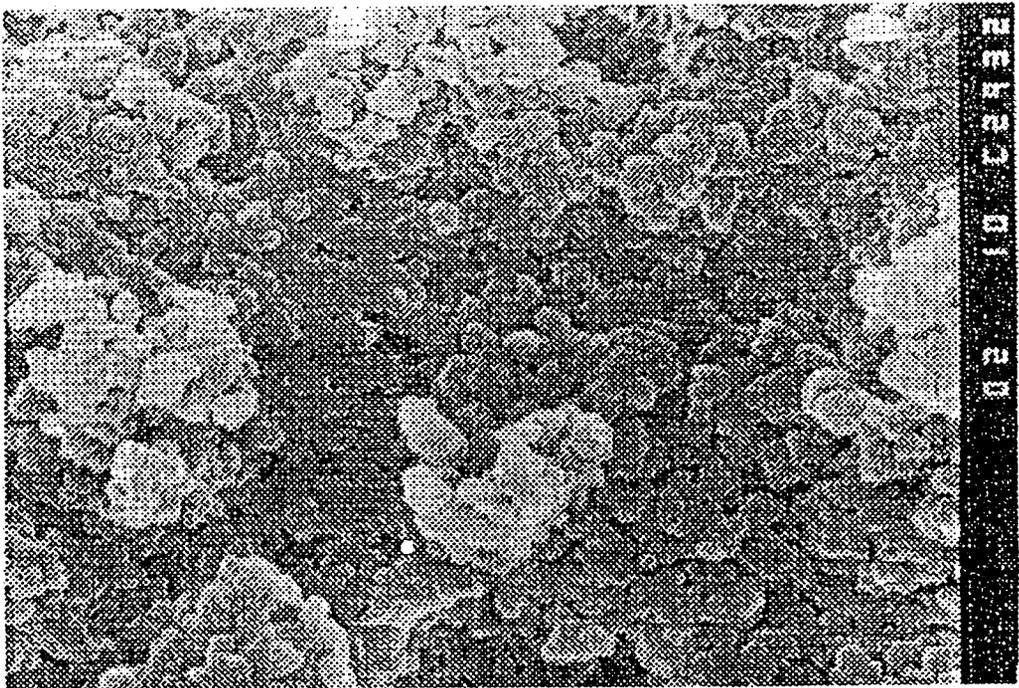
Autre fait confirmant l'hétérogénéité texturale du polymère : nous avons inclus des billes de polymère P7 dans de la résine époxy (dans le but, à l'origine, de la couper à froid sans modification de la texture), puis nous l'avons observée en M.E.B. La photo reportée sur la figure 44 montre une diffusion de la résine époxy seulement dans la

couronne de la bille. Cette diffusion est favorisée en périphérie par la présence de plus grands pores. Cette "couronne de diffusion " représente 20% du rayon de la bille et correspond exactement en taille à celle de concentration en chlore.

L'hétérogénéité texturale nous permet donc d'expliquer l'hétérogénéité dans la distribution du chlore et celle des vinyls pendants. En effet, le milieu réactionnel diffuse au sein de la bille, mais la vitesse de réticulation étant reconnue être plus rapide que celle de la chlorométhylation (14), très vite cette diffusion est bloquée au niveau d'une barrière correspondant à la différence de porosité entre la périphérie et le coeur. Les réactions de chlorométhylation et de postréticulation, conditionnées par la diffusion des réactifs ne se feront plus que dans la couronne extérieure, plus poreuse.



a



b

FIGURE 43 : Microscopie à balayage du polymère P7
a : périphérie b : centre 10000Å

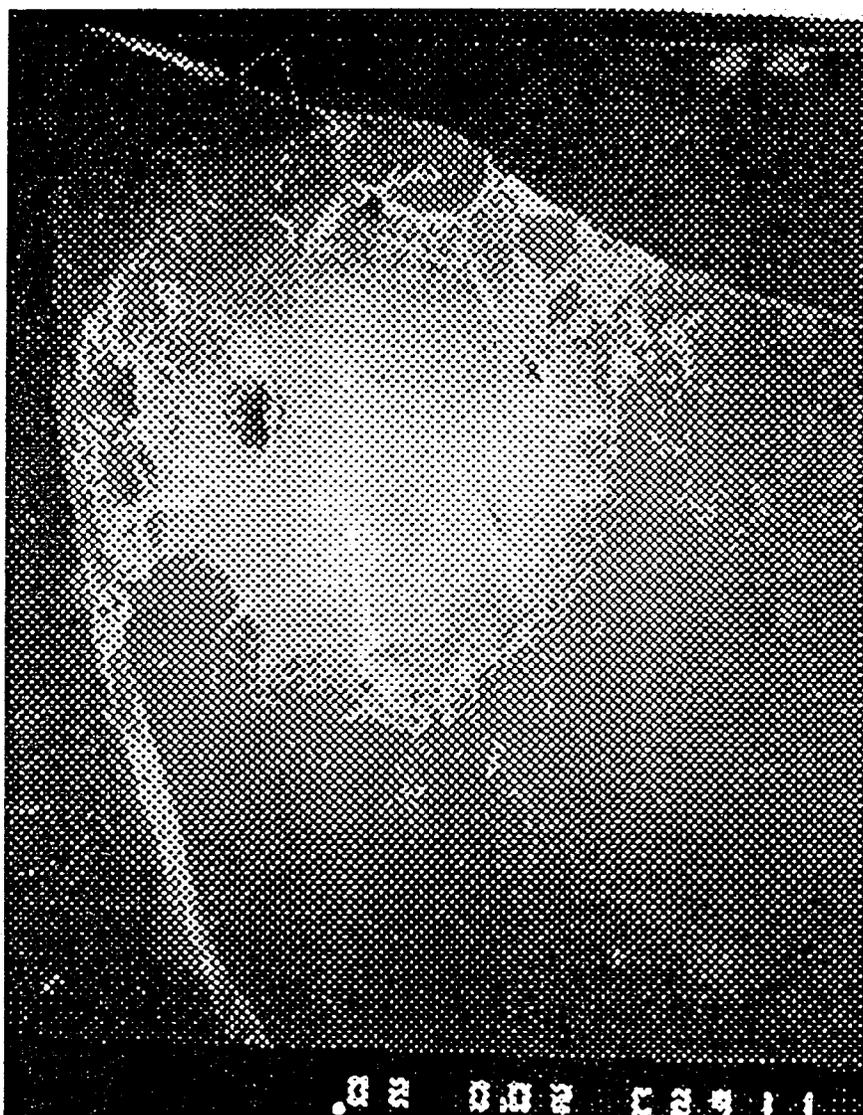


FIGURE 44 : Microscopie à balayage du polymère P7 inclus dans de la résine
époxy. 0.2 mm

CONCLUSION

-==--==--

Nous avons donc procédé à l'étude de trois types de chlorométhylation de plusieurs polymères ST/DVB. Nous avons observé les faits principaux suivants :

- une évolution texturale caractérisée essentiellement par une diminution significative de la surface spécifique et sensible du volume poreux, excepté pour le système mettant en jeu le formaldéhyde et l'acide chlorhydrique ;
- une distribution hétérogène du chlore fixé ;
- une diminution des vinyls pendants, celle-ci étant plus importante à la périphérie de la bille.

L'ensemble des faits expérimentaux peut s'expliquer en faisant intervenir une hétérogénéité texturale des polymères précurseurs ainsi qu'une réaction secondaire de postréticulation par l'intermédiaire des doubles liaisons pendantes. La postréticulation a pour effet principal de bloquer la diffusion des réactifs dans les parties de la bille qui présentent la plus faible porosité.

Nous avons pu montrer que les polymères précurseurs présentent une plus forte porosité dans la périphérie des billes, où par conséquent la diminution des vinyls pendants ainsi que la concentration en chlore fixé seront plus importantes.

CHAPITRE 4

REACTION DE CHLOROSULFONATION DE POLYMERES ST/DVB

La réaction de chlorosulfonation de polymères ST/DVB est une réaction très utilisée. Les polymères chlorosulfonés obtenus servent de précurseurs pour l'obtention de différents supports, par exemple :

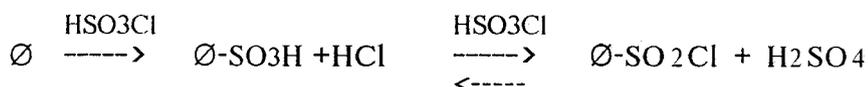
- des polymères de la forme P-SO₂N₃ utilisés comme réactifs de transfert de motifs "diazo" sur des composés α-β dicarboxylés (36)
- des polymères P-SO₂NHNH₂ utilisés comme source de diimide (N₂H₂) et appliqués à l'hydrogénation d'alcènes substitués (37).

Dans notre laboratoire, ces supports polymères chlorosulfonés servent d'intermédiaires dans la synthèse de polymères portant un bras "espaceur" de nature "SO₂NH(CH₂)₃N(CH₃)₂".

Les polymères de départ sont des copolymères poreux ST/DVB synthétisés avec l'heptane comme agent porogène, et un polymère commercial, le XE 305 de type gel.

Quelques travaux ont déjà été menés à propos de la chlorosulfonation des systèmes aromatiques.

Notamment, il a été montré (38) que cette réaction se décompose en deux étapes, la deuxième étant équilibrée. Le schéma réactionnel proposé est le suivant :



Du fait de cet équilibre, il est possible dans certaines conditions d'obtenir des groupements sulfonés. D'autres auteurs (38) ont mis en évidence la création de ponts sulfones Ø-SO₂-Ø.

A notre connaissance, la réaction de chlorosulfonation de polymères ST/DVB n'a pas encore été étudiée.

I ETUDE TEXTURALE

I.1 EXPOSE DES RESULTATS

Les polymères ainsi que leurs caractéristiques sont regroupés dans le tableau 23. Ils seront notés SXC

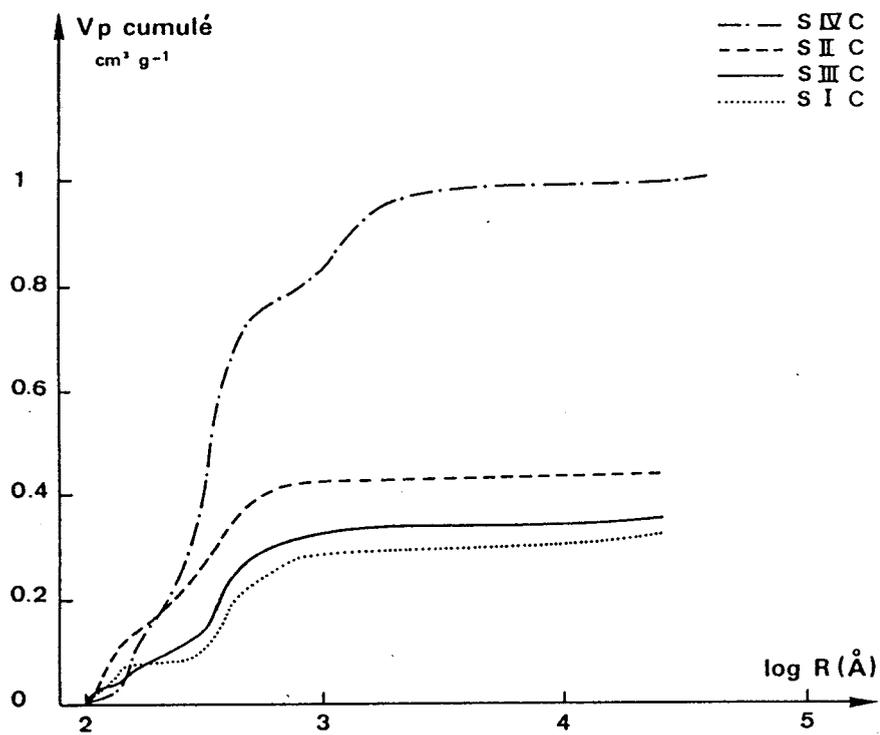
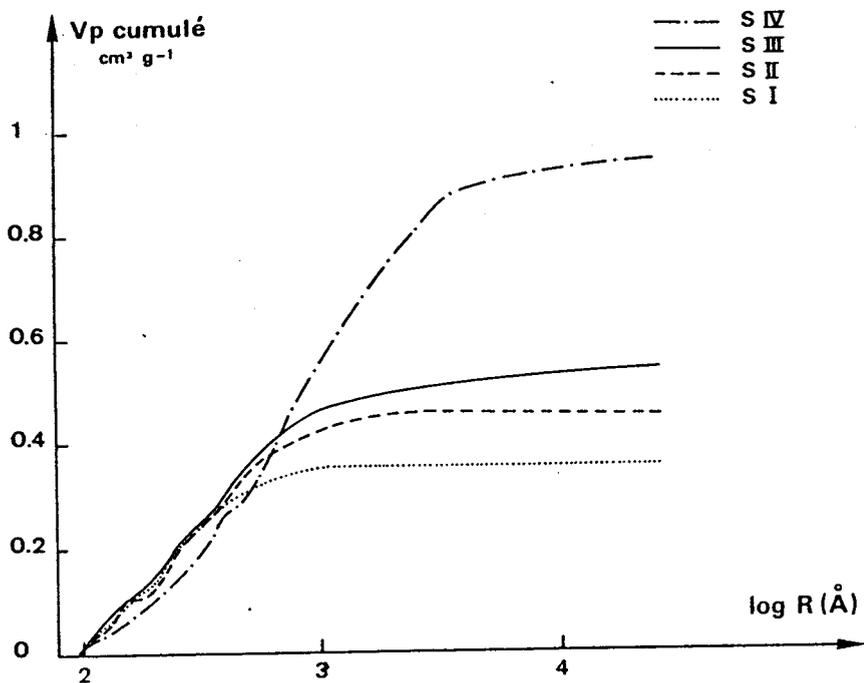


FIGURE 45 : Répartition du volume poreux des polymères ST/DVB avant et après chlorosulfonation

POLYMERE	DVB %	POROGENE %	S m ² /g		V _p cm ³ /g	
			1	2	1	2
S I	15	35	129	116	0.35	0.33
S II	30	35	259	157	0.45	0.45
S III	40	35	367	168	0.54	0.37
S IV	20	50	125	87	0.93	1.01

TABLEAU 23 : Caractéristiques texturales des polymères ST/DVB

1 : avant chlorosulfonation

2 : après chlorosulfonation

Les courbes de répartition de volume poreux des 4 polymères avant et après chlorosulfonation sont reportées sur la figure 45.

1.2 DISCUSSION

Ce type de fonctionnalisation entraîne une diminution importante de la surface spécifique, surtout pour les polymères S II et S III à teneurs élevées en DVB.

Les surfaces spécifiques élevées sont dues essentiellement à la présence d'interstices entre les particules noyaux (50 Å) ayant pour effet de les isoler. Nous pouvons donc attribuer la diminution importante de la surface spécifique à la disparition (ou "colmatage") des très petits pores entraînant une fusion des particules noyaux, durant la réaction de chlorosulfonation.

Le volume poreux cumulé, quant à lui, est très peu affecté par la fonctionnalisation. Les différentes proportions de catégories de pores sont rassemblées dans le tableau 24.

POLYMERE	% VOLUME POREUX dû aux pores dont					
	100Å < R < 220Å		220Å < R < 1000Å		R > 1000Å	
	1	2	1	2	1	2
S I	40	23	60	64	0	13
S II	24	38	69	56	7	6
S III	24	26	61	65	15	9
S IV	11	16	48	67	41	17

TABLEAU 24 : Proportion des trois catégories de pores pour les polymères
1 : avant chlorosulfonation
2 : après chlorosulfonation

Nous constatons que pour le S I, la proportion des petits pores diminue contrairement à celle des macropores qui augmente.

Pour le S II et le S III, la distribution des pores est peu modifiée.

Pour le S IV, synthétisé en présence de 50 % de porogène, la chlorosulfonation entraîne une diminution importante des macropores en faveur des mésopores (ou pores intermédiaires).

Il est difficile de dégager une évolution de la porosité propre à la chlorosulfonation. Elle n'affecte pas de manière équivalente les quatre polymères.

II ETUDE DES MODIFICATIONS CHIMIQUES

II.1 QUANTIFICATION DES GROUPES FONCTIONNELS FIXES

II.1.1 Exposé des résultats

Les résultats d'analyse élémentaire du soufre, du chlore, de l'oxygène et de l'H₂O sont reportés dans le tableau 25.

POLYMERE	SOUFRE	CHLORE	O tot.	H ₂ O	O #H ₂ O	S/Cl	O/S
SIC	4.3	1.9	15.8	4.7	11.1	2.3	2.6
SIIC	3.9	1.0	19.3	8.5	10.8	3.9	2.8
SIIC	4.0	1.0	18.6	7.2	11.4	4.0	2.8
SIVC	4.0	1.2	19.0	8.1	10.9	3.3	2.7
XE305C	4.0	3.8	14.3	3.6	10.7	1.05	2.7

TABLEAU 25 : Analyse élémentaire des différents éléments (en meq/g) présents dans les polymères sulfonés

Du S I au S IV , le temps réactionnel est de 40 H, pour le XE 305 il est de 3H.

II.1.2 Discussion

La chlorosulfonation conduit dans le cas des polymères poreux à un rapport expérimental S/Cl très éloigné de la valeur théorique attendue de 1. Seul le polymère gel a le comportement attendu. La quantité de soufre fixé est sensiblement identique pour les cinq polymères.

Plus le polymère contient de DVB, plus le rapport S/Cl augmente. Ces rapports sont de 2.2 et 4 pour des pourcentages respectifs de DVB de 15 % et 40 % .

Le rapport O/S est lui aussi différent de la théorie (la valeur attendue est de 2). Ce rapport a été calculé en prenant en compte l'oxygène autre que celui de l'eau (les polymères se révèlent en effet très hygroscopiques) ; quelque soit le polymère, l'oxygène est en excès par rapport à la valeur attendue.

II.2 ETUDE INFRAROUGE

Nous avons procédé à une étude infrarouge détaillée de tous les polymères afin de mettre en évidence les différents groupements fonctionnels résultants de la chlorosulfonation, et présents dans la résine.

La zone caractéristique des groupements $-SO_2R$ se situe entre 1000 et 1200 cm^{-1} .

Nous avons, grâce aux spectres infrarouge de composés organiques simples choisis en tenant compte des réactions secondaires possibles, mis en évidence les absorptions caractéristiques suivantes.

$\text{Ø-SO}_2\text{Cl}$: 1180 et 1190 cm^{-1} et 1360 cm^{-1}

$\text{Ø-SO}_2\text{-Ø}$: 1145 cm^{-1}

$\text{Ø-SO}_3\text{H}$: 1130 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} et une bande très large centrée vers 1800 cm^{-1}

Les spectres sont rassemblés sur la figure 46.

Nous avons étudié le même domaine d'absorption pour tous les polymères chlorosulfonés y compris le gel Xe 305.

Ils possèdent tous la bande à 1800 cm^{-1} caractéristique de $\text{Ø-SO}_3\text{H}$. Les spectres de la figure 47 nous révèlent en plus les bandes à $1180\text{-}1190\text{ cm}^{-1}$ et 1360 cm^{-1} caractéristiques de $\text{Ø-SO}_2\text{Cl}$. L'absorption à 1145 cm^{-1} due aux ponts sulfones est absente.

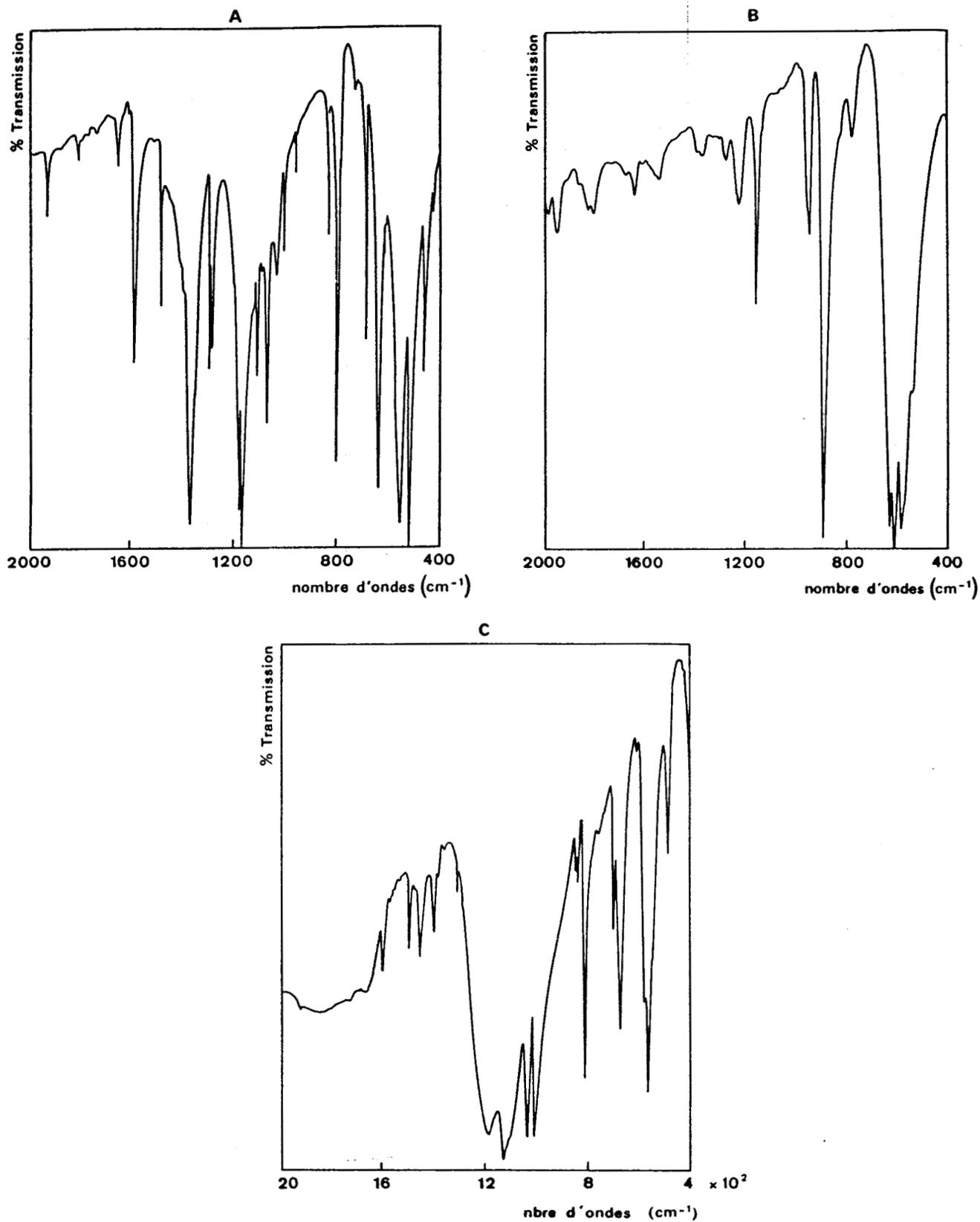


FIGURE 45 : Spectres infrarouge de
A : chlorure d'acide p-toluène sulfonique
B : diphenylsulfone
C : acide p-toluène sulfonique

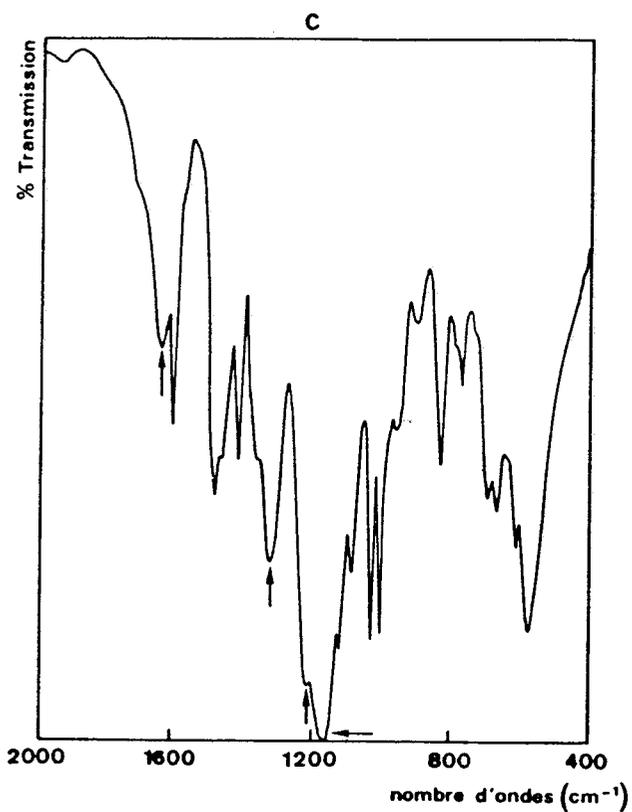
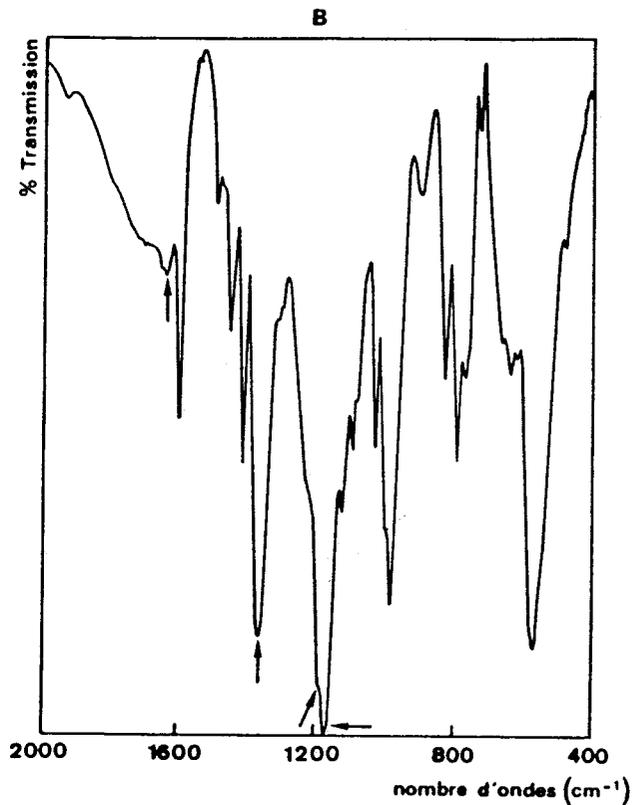
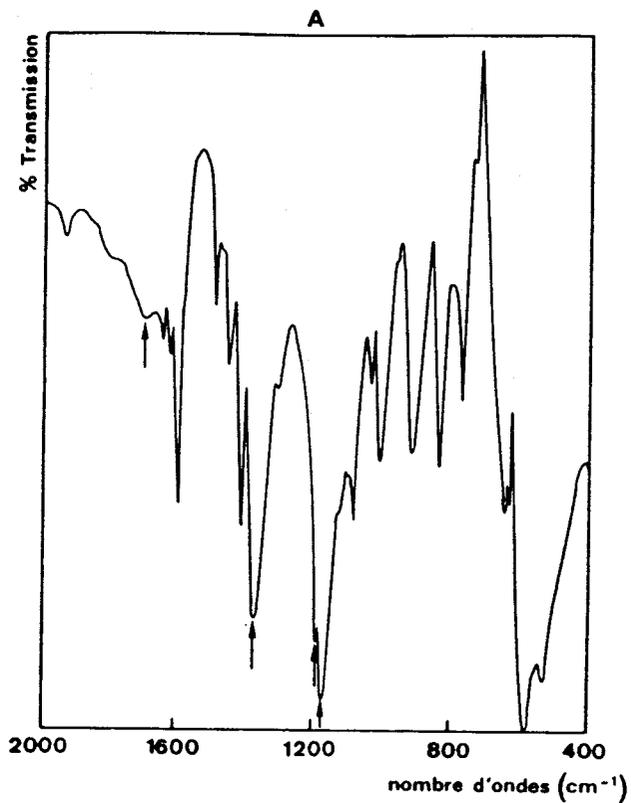


FIGURE 46 : Spectres infrarouge de

A : XE 305C

B : SIC

C : SIVC

II.3 DISTRIBUTION SPATIALE DES GROUPES FONCTIONNELS

Quelque soit le type de polymère étudié, gel ou macroporeux (à faible ou fort taux de DVB), les répartitions de soufre et de chlore sont respectivement les mêmes, à savoir homogène pour le soufre et hétérogène pour le chlore. Ce dernier se place préférentiellement à la périphérie. Toutes les images sont regroupées sur la figure 47.

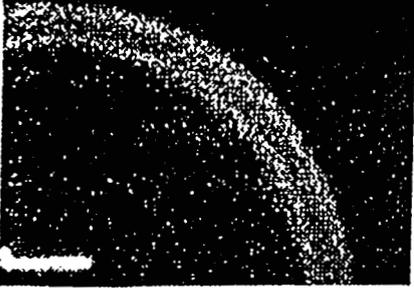
La figure 48 reportant l'analyse quantitative spatiale du soufre et du chlore pour le polymère SIII confirme les conclusions déduites des images X. Elle permet de plus la quantification du rapport S/Cl ; celui-ci est de 1.2 à la périphérie et de 8 au centre.

III DISCUSSION

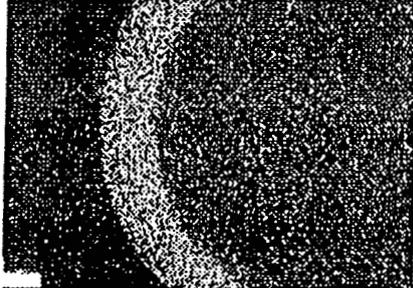
Il est possible d'expliquer les écarts obtenus en analyse élémentaire du soufre, du chlore et de l'oxygène avec les valeurs théoriques, en faisant intervenir le mécanisme de la chlorosulfonation c'est-à-dire un équilibre entre des motifs sulfoniques et chlorosulfoniques.

Des motifs $-SO_3H$ peuvent donc subsister, d'où une teneur plus importante en soufre qu'en chlore et un taux d'oxygène plus que deux fois supérieur à celui du chlore. Le tableau 26 nous montre la comparaison entre les valeurs du taux d'oxygène expérimental et les valeurs calculées en considérant que nous sommes en présence d'un mélange $-SO_2Cl$ (taux déduit de l'analyse du chlore) et de $-SO_3H$ (taux calculé par rapport à l'excédent de soufre).

A



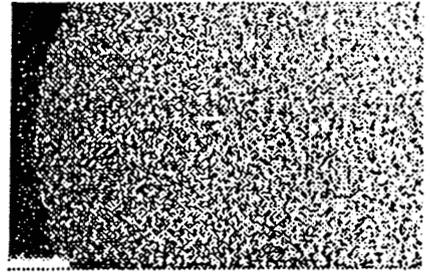
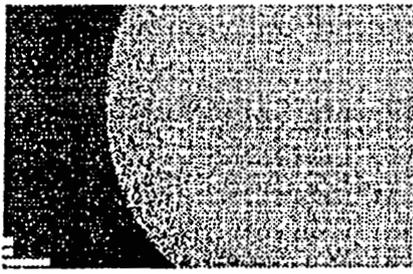
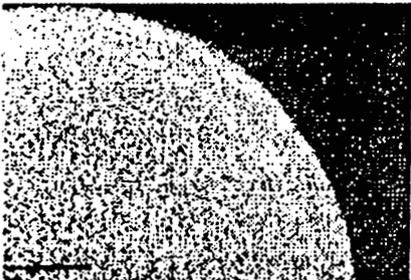
B



C



Chlore



Soufre

FIGURE 47 : Images X du chlore et du soufre sur
A : XE 305C B : SIC C : SIVC
100 μ

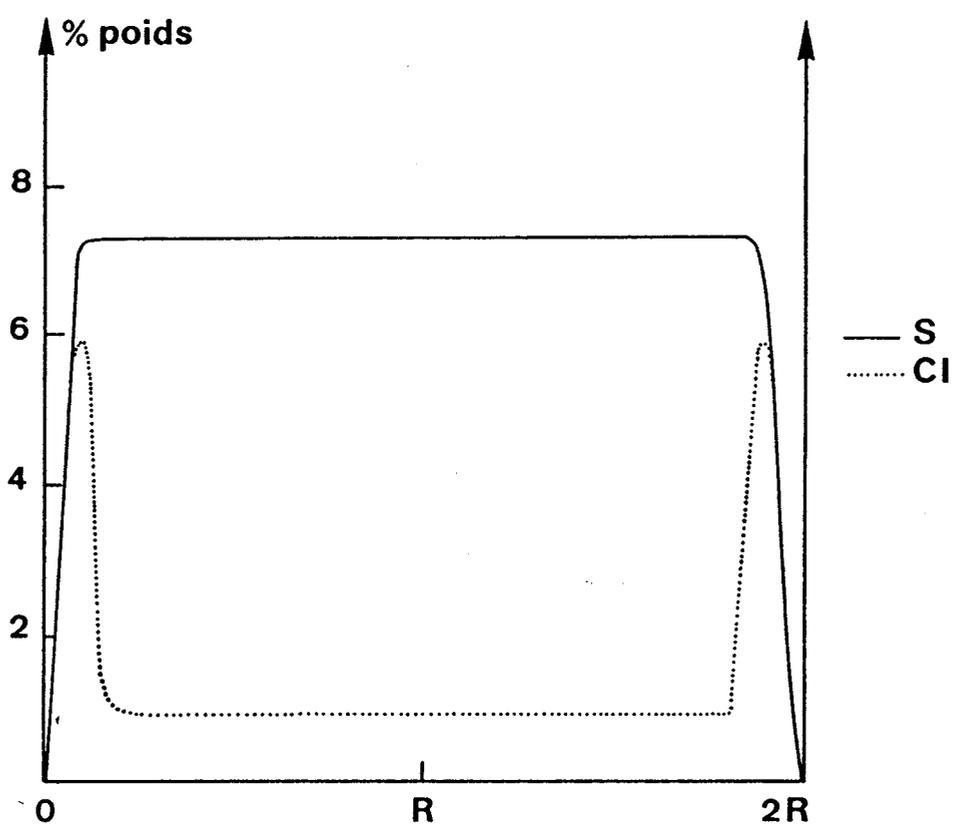


FIGURE 48 : Analyse quantitative spatiale du polymère SIIC

POLYMERE	SOUFRE	CHLORE	SOUFRE (-SO ₃ H)	SOUFRE (-SO ₂ Cl)	OXYGENE calculé	OXYGENE dosé
S IC	4.3	1.9	2.4	1.9	11.0	11.1
S IIC	3.9	1.0	2.9	1.0	10.7	10.8
S IIIC	4.0	1.0	3.0	1.0	11.0	11.4
S IVC	4.0	1.2	2.8	1.2	10.8	10.9
XE 305C	4.0	3.8	0.2	3.8	8.2	10.5

TABLEAU 26 : Comparaison entre l'oxygène calculé et l'oxygène dosé

L'accord entre les valeurs calculées et dosées est excellent pour les quatre polymères poreux, une légère différence apparaît pour le polymère de type gel.

Nous avons par ailleurs effectué une étude du rapport S/Cl pour un polymère donné (le S III), en fonction du temps de reflux dans le milieu réactionnel. Les résultats sont regroupés dans le tableau 27.

S/Cl	3.55	3.54	3.28
Temps en heures	5	20	40

TABLEAU 27 : S/Cl en fonction du temps de reflux dans HSO₃Cl pour le polymère S III

Ce tableau montre que le rapport S/Cl élevé s'établit dès les premières heures et se maintient ensuite. L'équilibre réactionnel s'établit donc très rapidement et n'est pas modifié avec le temps.

Cet équilibre peut se déplacer dans le sens de la formation de groupes chlorosulfonés si l'acide chlorosulfonique est apporté en excès et si les produits de la réaction (notamment H_2SO_4) sont éliminés du milieu.

Dans notre cas, l'acide chlorosulfonique est bien en excès mais par contre la diffusion vers l'extérieur de l'acide sulfurique, formé au coeur de la bille, est probablement difficile. Cette supposition semble vérifiée par l'évolution du rapport S/Cl en fonction du taux de DVB, donc en fait du taux de réticulation.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, l'augmentation du taux de réticulation a pour effet de diminuer le coefficient de diffusion, ce qui limite les possibilités d'élimination de l'acide sulfurique formé.

La chlorosulfonation des polymères poreux doit sans doute s'effectuer de la manière suivante :

- au départ le milieu réactionnel diffuse très bien jusqu'au sein de la bille (puisque le soufre est réparti de façon homogène). Cette diffusion est identique pour tous les polymères, elle est indépendante de leur texture. La première étape de la réaction, correspondant à la sulfonation des noyaux benzéniques, a lieu dans toute la bille.

- la deuxième étape, correspondant à l'équilibre de formation de $P-\text{O}-SO_2Cl$, semble par contre se faire différemment au centre et à la périphérie de la bille. Au centre, le déplacement de l'équilibre dans le sens de la formation du composé chlorosulfoné est minoritaire.

Pour expliquer ce fait, nous pouvons supposer que :

1) les produits de réaction, participant à l'équilibre comme par exemple H_2SO_4 , seraient moins bien éliminés du centre que de la périphérie de la bille. De ce fait, l'équilibre au centre serait peu déplacé dans le sens de la formation de $P-\text{O}-SO_2Cl$.

2) des réactions de postréticulation, qui se produiraient en cours de réaction et qui pourraient être favorisées par les acides libérés, diminueraient le coefficient de diffusion et rendraient à la fois l'élimination des produits de réaction et l'accès de HSO_3Cl aux sites réactionnels difficiles. La postréticulation permet également d'expliquer la diminution de la surface spécifique.

Seule la périphérie, pour des raisons de proximité ou peut-être d'hétérogénéité texturale au niveau de la densité de réticulation, serait moins affectée par ce problème de diffusion des réactifs et des produits de la réaction.

IV CONCLUSION

La réaction de chlorosulfonation des polymères ST/DVB s'accompagne des faits suivants:

1) le volume poreux évolue peu et la surface spécifique diminue de manière significative;

2) la fixation de $-SO_2Cl$ se fait mieux pour les polymères à taux d'agent réticulant plus faible;

3) la réaction de chlorosulfonation se décompose en deux étapes .

La première étape correspondant à la fixation de $-SO_3H$, a lieu uniformément jusqu'au sein de la bille.

La fixation de $-SO_2Cl$ a lieu dans une deuxième réaction équilibrée, elle est favorisée par une meilleure élimination des produits de réaction et un excès de HSO_3Cl . Cette fixation se fait très mal au centre de la bille. Nous l'expliquons par des réactions de postréticulation se produisant en cours de fonctionnalisation du polymère, qui gênent la diffusion ultérieure du réactif HSO_3Cl dans un sens et l'élimination des acides formés dans l'autre sens.

Le fait que la chlorosulfonation se produise de manière presque totale à la partie extérieure de la bille peut être dû à :

- un effet de proximité entre le bord de la bille et le milieu réactionnel
ou bien

- une postréticulation qui aboutirait à une hétérogénéité dans la texture. La densité de la réticulation serait plus élevée ou différente au centre de la bille.

Il aurait été intéressant de pouvoir vérifier ce phénomène de postréticulation par l'étude de la distribution spatiale des vinyls pendants avant et après chlorosulfonation. Malheureusement, la fluorescence intrinsèque des polymères chlorosulfonés ne nous a pas permis d'effectuer le dosage des vinyls pendants par diffusion Raman, de même qu'il est impossible de le réaliser en spectroscopie infrarouge à cause de la trop faible intensité de leurs bandes caractéristiques ainsi que de la présence d'autres bandes (dûe aux $-SO_3H$) venant les masquer .

CHAPITRE 5

-==--

CONDENSATION DE LA 3 DIMETHYLAMINOPROPYLAMINE SUR DES POLYMERES ST-DVB CHLOROSULFONES

Les polymères chlorosulfonés étudiés dans le chapitre précédent, ont été "post-fonctionnalisés" pour obtenir des polymères du type $[P] - \text{O} - \text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3$; nous les appellerons polymères sulfoamidés. Ils ont été synthétisés dans le but de les utiliser comme support d'agent réducteur.

Ces polymères sont, bien sûr, beaucoup moins utilisés que tous les polymères que nous venons d'étudier. Mais de la même manière que dans les cas précédents, nous avons voulu analyser les conséquences provoquées par la fonctionnalisation sur les caractéristiques texturales et chimiques.

I ETUDE TEXTURALE

I.1. EXPOSE DES RESULTATS

Le tableau 28 regroupe les caractéristiques texturales des quatre polymères fonctionnalisés. Nous les noterons SxN

POLYMERE	DVB %	POROGENE %	S m ² /g		V _p cm ³ /g	
			1	2	1	2
S IN	15	35	116	71.5	0.33	0.19
S IIN	30	35	157	126	0.45	0.43
S IIIN	40	35	168	140	0.37	0.28
S IVN	20	50	87	75	1.01	1.07

TABLEAU 28 : Caractéristiques texturales des polymères ST/DVB

1 : chlorosulfonés

2 : sulfoamidés

Les courbes de répartition du volume poreux sont reportées sur la figure 49.

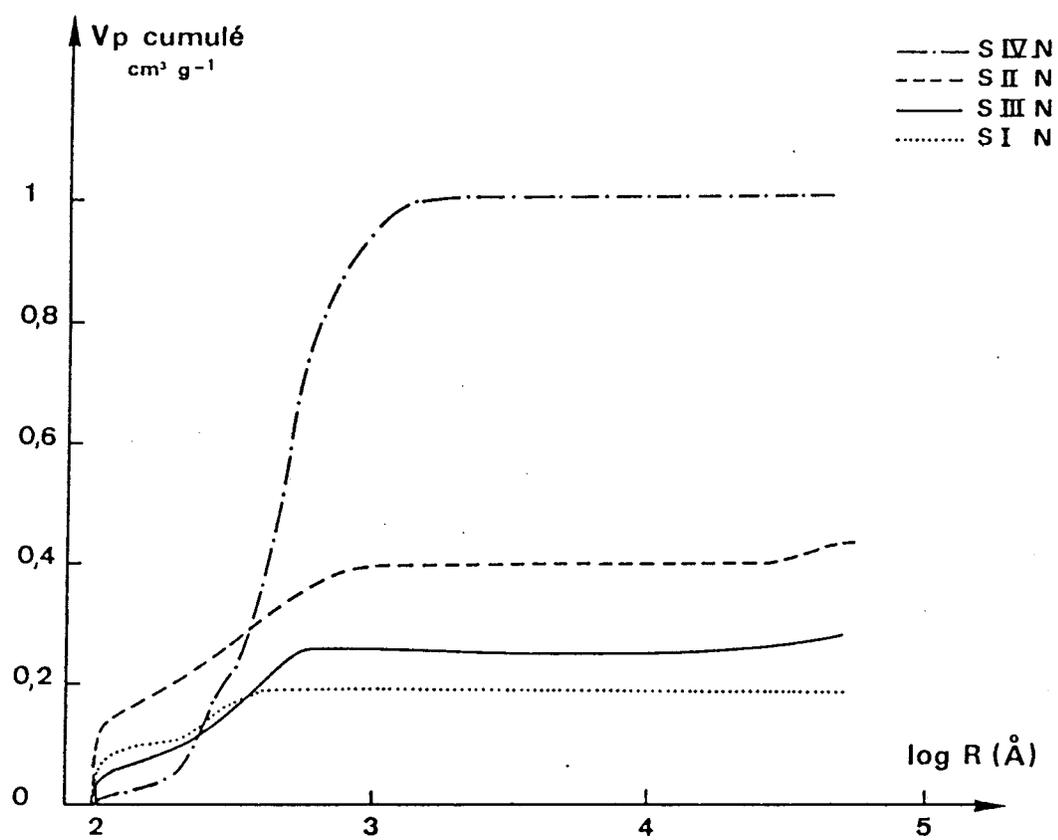


FIGURE 49 : Répartition du volume poreux pour les polymères
 ST/DVB sulfoamidés

Nous avons également étudié la distribution des très petits pores de deux polymères de départ non fonctionnalisés et leurs correspondants fonctionnalisés (le S IIN et le S IVN). Les courbes sont reportées sur la figure 49.

I.2.DISCUSSION

En règle générale, la surface spécifique diminue légèrement avec la réaction de sulfoamidation.

Le volume poreux est, quant à lui, affecté différemment suivant le polymère :

- pour le S I et le S III, il diminue
- pour le S II et le S IV, il reste à peu près constant.

La figure 48 nous montre que la fonctionnalisation entraîne une disparition des petits pores. Nous n'observons plus les pores de rayon $R = 30\text{\AA}$ pour le polymère S II, et de rayons 60 et 90 \AA pour le polymère S IV.

II ANALYSE CHIMIQUE

II.1.ANALYSE GLOBALE DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS

Les analyses élémentaires du soufre, du chlore, de l'azote et de l'H₂O ont été effectuées.

II.1.1 Résultats

Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 29.

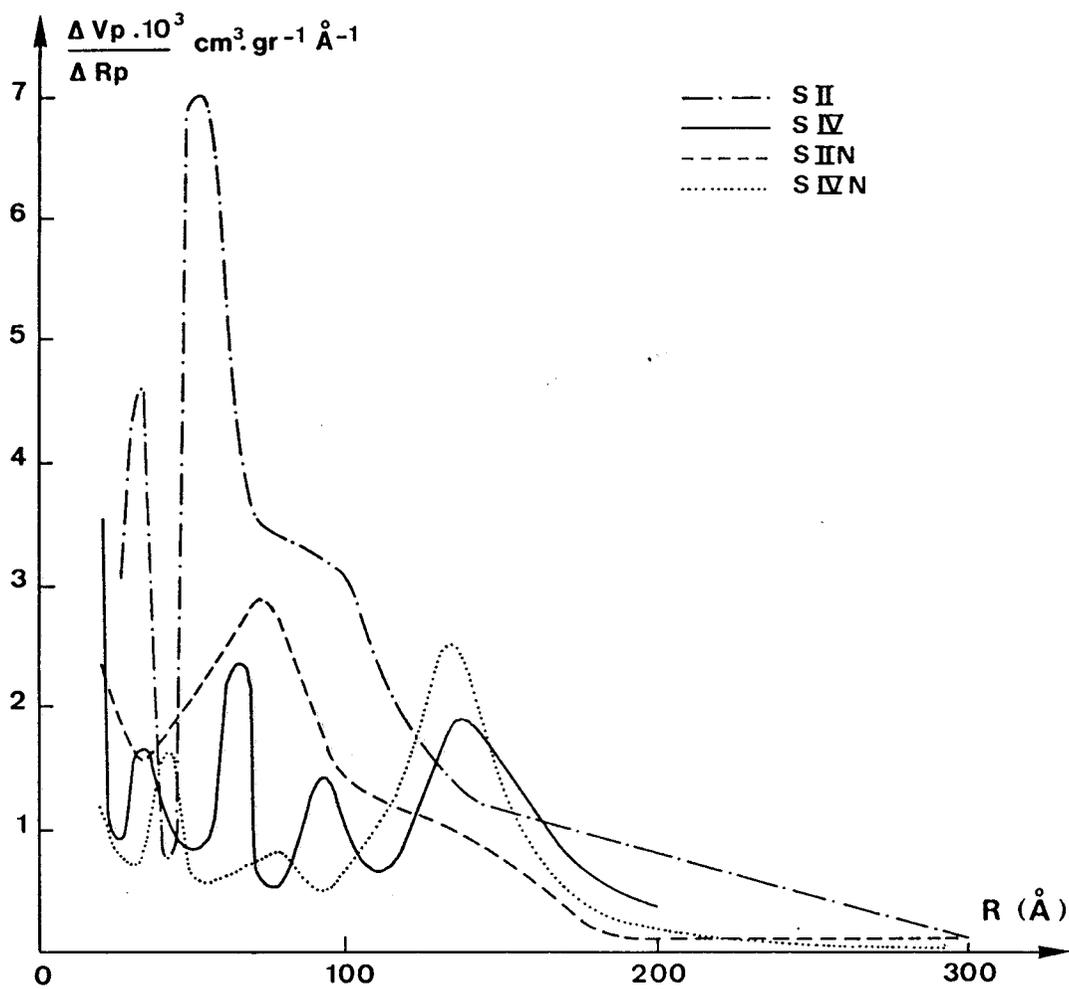


FIGURE 48 : Répartition des petits pores pour les polymères S II et S IV avant et après fonctionnalisation

POLYMERE	[P]-Ø-SO ₂ NH(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₃ meq/g					[P]-Ø-SO ₂ Cl meq/g		
	S	Cl	N	H ₂ O	O	S	Cl	O
S IN	3.9/4.7	0.2/0.2	3.8	2.4	12.3/14.7	4.3	1.9	11.1
S IIN	3.9/4.5	0.5/0.6	2.8	2.0	11.0/12.6	3.9	1.0	10.8
S IIIN	3.3/4.0	1.2/1.5	3.6	4.4	11.4/13.9	4.0	1.0	11.4
S IVN	3.7/4.2	0.5/0.6	2.6	1.3	12.5/14.1	4.0	1.2	10.9

TABLEAU 29 : Résultats d'analyse élémentaire.

Les chiffres en indice correspondent aux teneurs corrigées ramenées au gramme de polymère précurseur chlorosulfoné

II.1.2.DISCUSSION

D'après ces résultats, les seules choses que nous puissions affirmer, sont que

- tout le chlore n'est pas substitué, la réaction ne se fait donc que partiellement ;
- la quantité d'azote fixée est toujours supérieure à celle calculée en considérant la substitution d'un chlore par l'amine utilisée (déterminé par rapport au double de la différence entre le chlore initial et le chlore restant) .

Ces résultats sont assez surprenants. En effet, nous avons calculé les teneurs corrigées en tenant compte de la substitution du chlore par la 3-diméthylaminopropylamine. Dans tous les cas, les teneurs en soufre et en chlore corrigées (exprimées en meq/g de polymère chlorosulfoné) sont supérieures aux valeurs théoriques (correspondant aux taux existant dans le polymère chlorosulfoné).

C'est donc que l'hypothèse consistant à ne considérer que la réaction de substitution du chlore par l'amine n'est pas vérifiée. Il faut supposer l'existence de réactions secondaires.

Les teneurs plus élevées en azote pour tous les polymères s'expliquent si on suppose l'existence, en plus de la réaction de sulfoamidation, la réaction suivante :



La réaction de sulfoamidation à partir de l'acide sulfonique et de l'amine n'est pas envisageable (39).

II.2. ANALYSE INFRA-ROUGE

La réaction de sulfoamidation par elle-même est très difficile à mettre en évidence, étant données la complexité et la similitude entre les bandes des groupes $-\text{SO}_2\text{Cl}$ restants et $\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3$ créés.

Les bandes caractéristiques des amines sont les suivantes:

- pour l'amine secondaire, une bande large de valence N-H vers 3400 cm^{-1} et une bande de déformation des N-H vers $1550-1650 \text{ cm}^{-1}$
- pour l'amine tertiaire, une bande de valence C-N vers $1310-1360 \text{ cm}^{-1}$, qui seule permet de l'identifier.

Comme nous le montre la figure 49, les bandes présentes dans le polymère de départ ST/DVB chlorosulfoné rendent difficiles l'observation des bandes dues aux amines.

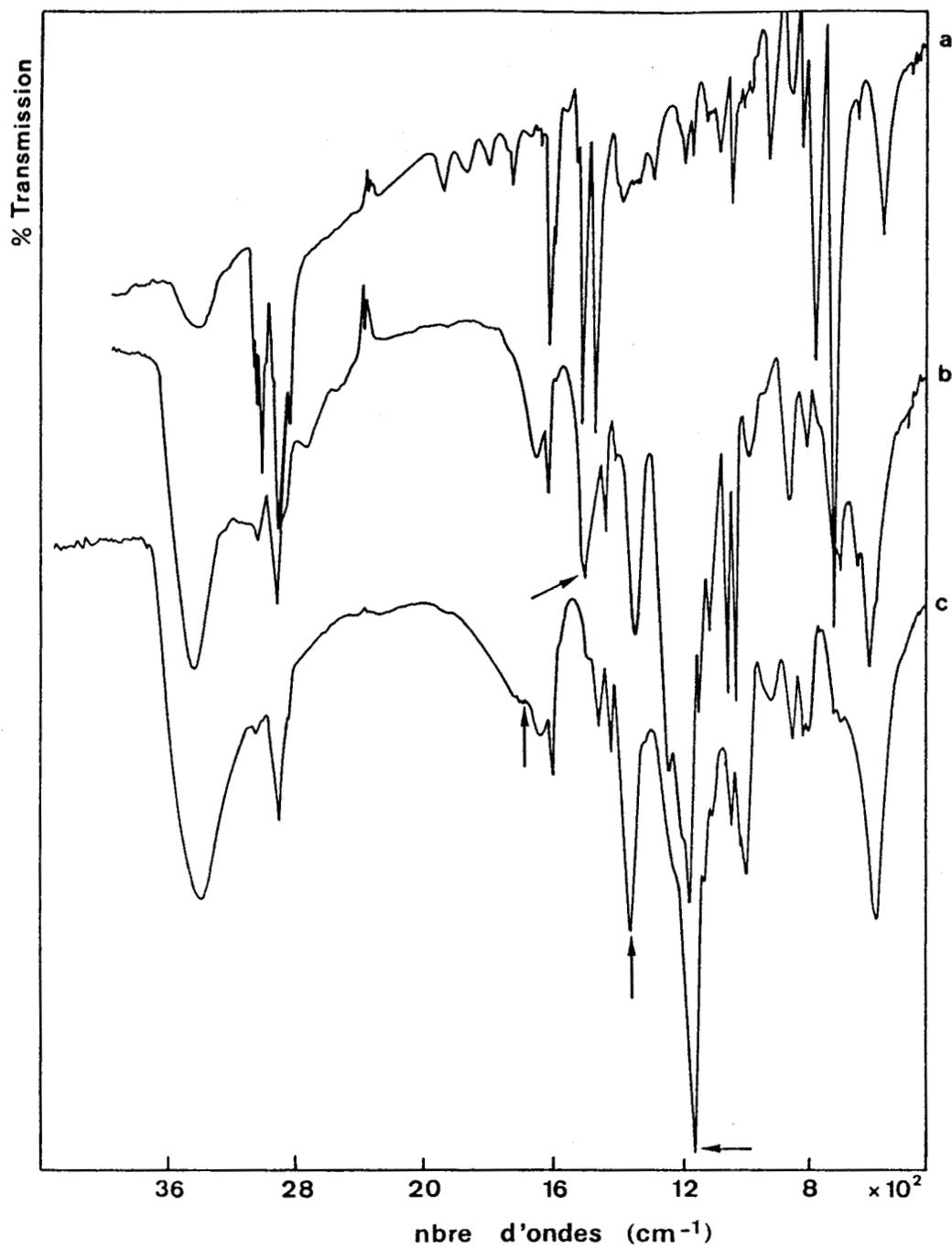
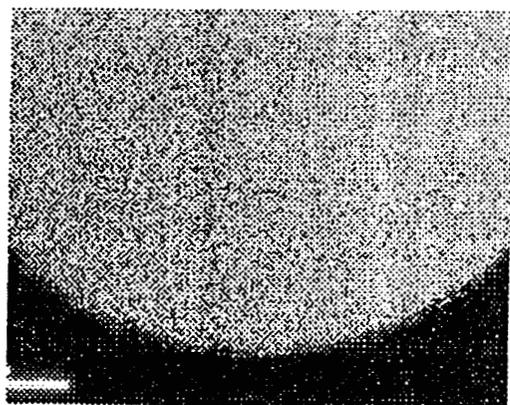
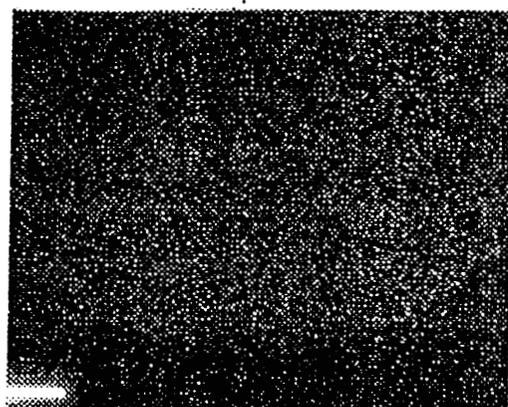


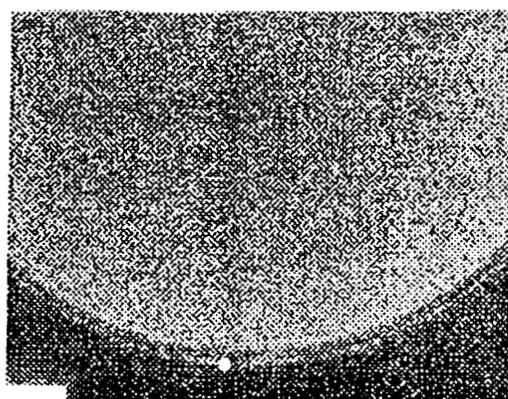
FIGURE 49 : Spectres infrarouge de
a : polymère ST/DVB b : polymère sulfoamidé c : polymère chlorosulfoné



S



N



Cl

FIGURE 50 : Images X du soufre, du chlore et de l'azote sur le polymère S IIN

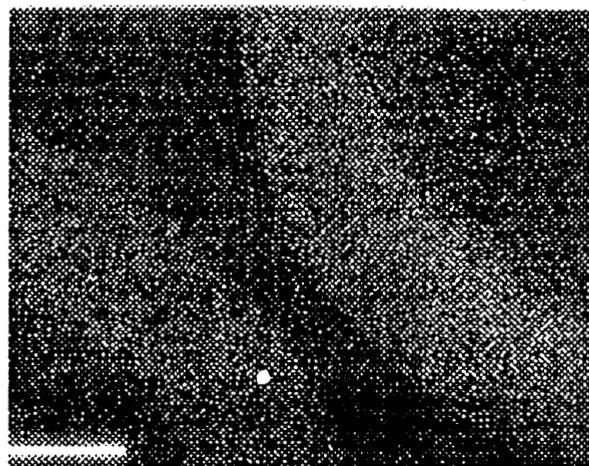
100 μ



N



S



Cl

FIGURE 51 : Images X du soufre, du chlore et de l'azote sur le polymère S IVN

100 μ

II.3 DISTRIBUTION SPATIALE DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS

II.3.1 Exposé des résultats

Nous avons observé les répartitions du soufre, de l'azote et du chlore dans les quatre polymères sulfoamidés. Les figures 50 et 51 nous représentent les polymères S IIN, et S IVN.

Quel que soit le polymère, le soufre et l'azote sont uniformément répartis. Le chlore, quand il est en concentration suffisante pour être observé, se place également de manière homogène tout au long de la bille ; néanmoins dans les cas du S IIN et du S IVN, il a une légère tendance à être plus concentré en périphérie.

III.3.2 Discussion

La répartition du soufre correspond bien à celle observée pour le polymère précurseur chlorosulfoné. Par contre, la répartition de l'azote ne suit pas celle du chlore existant dans les polymères initiaux (plus concentré en périphérie dans le polymère chlorosulfoné).

La répartition homogène de l'azote nous indique que l'amine se fixe aussi bien au centre qu'à la périphérie de la bille.

Mais puisque le chlore passe d'une concentration plus riche en périphérie à une concentration quasiment uniforme, nous pouvons supposer que la réaction de condensation entre $-SO_2Cl$ et une molécule d'amine a lieu de manière prépondérante en périphérie. Par contre, la réaction entre l'amine et le groupement $-SO_3H$ se produit préférentiellement au centre, endroit où le groupement sulfoné est en grand excès par rapport au groupement chlorosulfoné.

IV CONCLUSION

L'étude de la réaction de sulfoamidation des polymères chlorosulfonés est rendue assez difficile, étant donné le nombre important de groupements introduits. De plus les polymères précurseurs chlorosulfonés possédaient déjà deux types de groupements (des sulfonés et des chlorosulfonés). Malgré cela nous pouvons dégager les conclusions suivantes. L'amidation de ces polymères s'accompagne :

- de modifications texturales faibles
- d'une transformation des groupements SO_2Cl incomplète
- de réactions secondaires responsables des résultats d'analyse élémentaire et des distributions spatiales inattendus des différents éléments S, Cl et N.

Une réaction secondaire envisageable serait la réaction de condensation de l'acide sulfonique $[\text{P}]-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ avec une molécule d'amine. Celle-ci aurait lieu au centre de la bille où les groupements $-\text{SO}_3\text{H}$ sont plus nombreux. En périphérie, la réaction de condensation entre un groupement chlorosulfoné et l'amine serait favorisée par la plus grande concentration de $-\text{SO}_2\text{Cl}$.

Ces deux réactions conduisent à :

- un maintien de la répartition homogène du soufre
- la création d'une distribution homogène de l'azote
- une distribution du chlore tendant à devenir homogène.

Après deux modifications successives, à savoir la chlorosulfonation et la sulfoamidation de polymères ST/DVB, nous notons la création de nombreuses fonctions chimiques dues à des réactions secondaires ou incomplètes. En particulier, les polymères obtenus possèdent:

- de 0.2 à 1.2 meq/g de chlore provenant des groupes $-\text{SO}_2\text{Cl}$ résiduels (ce taux varie en fonction du polymère)
- de 11.0 à 12.5 meq/g d'oxygène répartis dans
 - * les groupes chlorosulfonés
 - * les groupes sulfonés
 - * d'autres fonctions chimiques (H_2O , formes oxydées...)
- de 3.3 à 3.9 meq/g de soufre répartis dans
 - * les groupes chlorosulfonés
 - * les groupes issus de la condensation avec l'amine
- de 2.6 à 3.8 meq/g d'azote répartis dans les différents motifs issus de la condensation de l'amine.

Comme nous pouvons le voir, le polymère possède un grand nombre de fonctions chimiques. La réaction initialement prévue de sulfoamidation doit sans doute être minoritaire. La fixation ultérieure d'agents réducteurs de type BH_4^- sur ces polymères sera plus complexe que prévue.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) JONES G.D.,
Ind.Eng.Chem., **44**, 2686 (1952)
- 2) KRAUS M.A., PATCHORNIK A.,
J.Polym.Sci.: Macromolecular Reviews, **15**, 55 (1980)
- 3) GELBARD G.,
"Actualité chimique" Fev. (1984).
- 4) FARALL M.J., FRECHET J.M.J.
J.Org.Chem, **41**, 3877-82 (1976).
- 5) OSBORN J.A., JARDINE F.H., WILKINSON G.,
J.Chem.Soc., **A**, 1574 (1966).
- 6) MONTELATICI J., VAN DER ENT A., OSBORN J.A., WILKINSON G.,
J.Chem.Soc., **A**, 1054 (1968).
- 7) WARSHAWSKY A., KALIR R., PATCHORNIK A.,
J.Am.Chem.Soc., **100**, 4544 (1978).
- 8) KOSTER H., CRAMER F.,
Liebig's Ann., Chem., **6**, 766 (1974).
- 9) HELFFERICH F.,
"Ion exchange", MacGraw Hill (1962).
- 10) ROUSH W.R., FEITLER D., REBEK J.,
Tetrahedron Lett., 1391 (1974)
- 11) COHEN B., KRAUS M.A., PATCHORNIK A.,
J.Am.Chem.Soc., **99**, 4165 (1977)

- 12) CARLU J.C.,
Thèse n°17, Université Lille (1985).
- 13) NEGRE M.,
Thèse 3^{ème} cycle n°701, Lyon (1978)
- 14) JACOBELLI H.,
"Thèse de docteur d'état" Université De Lyon (1976)
- 15) MAILLARD TERRIER M.C., CAZE C.,
Eur. Polym. J., **20**, 113, (1984).
- 16) BACQUET M., CAZE C., LAUREYNS J., BREMARD C.,
Reac. Polym., **9**, 147 (1988)
- 17) DANIEL J.C.,
Makromolek. Chem. Suppl., **10/11**, 359 (1985)
- 18) GUYOT A., BARTHOLIN M.,
Prog. Polym. Sci., **8**, 277 (1982).
- 19) GRUBBS R.H., SWEET E.M.,
Macromolécules, **8**, 241 (1975)
- 20) TATARSKY D., KOHN D.H., CAIS M.,
Polymers, J. Polym. Sci., Polym. Chem., **18**, 1387 (1980)
- 21) SCHWANN T.C. et PRICE C.C.
J. Polym. Sci. **40**, 457. (1959)
- 22) ALFREY T., PRICE C.C.,
J. Polym. Sci., **2**, 101 (1947)
- 23) FORDYCE, CHAPIN, HAM
J. Am. Chem. Soc., **70**, 2489 (1948).
- 24) SCHWACHULA G.
J. Polym. Sci. Symposia, **53**, 107 (1975)

- 25) MUHR A.H.et BLANSHARD J.M.V.,
Polymer ,**23**, 10012,(1982)
- 26) PAUL D.R.,GARCIN M. et GARMON W.E.
J.Appl.Polym.Sci. ,**20**, 609,(1976)
- 27) DUSEK K.,
J.Polym.Sci.C **42**., 713 (1973)
- 28) HAERINGER A. ,HILD G.,REMPP P.,BENOIT H.,
Makromol.Chem.,**169**, 249 (1973)
- 29) REINHART C.T. et NPEPPAS N.,
J.Membr.Sci.,**18**, 227 (1984)
- 30) RIETSCH F. et FROELICH D.,
Eur.Polym.J. ,**15**, 361 (1979)
- 31) BARTHOLIN M., BOISSIER G., DUBOIS J.,
Makromol.Chem., **182**, 2075 (1981)
- 32) HAUPTMANN R., WOLF F., WARNECKE D.,
Plaste und Kautschuk, 330 (1971)
- 33) FORD W.T, YACOUB S.A,
J.Org.Chem, **46**, 819 (1981)
- 34) BOOTSMA J.P.C.,ELING B.,CHALLA G.,
Reac. Polym.,**3**,17,(1984)
- 35) KLEIN J, WIDDECKE H.,BOTHE N.,
Makromol.Chem.Suppl.,**6**, 211-216 (1984)
- 36) ROUSH W.R., FEITLER D., REBEK J.,
Tetrahedron Lett. 1391 (1974)
- 37) D.W.EMERSON ,R.E.EMERSON ,J.E.TUREK,
J.Org.Chem.,**44**,4634 (1979)

38) GILMAN , BLATT

"Organic synthesis" Vol 1, Ed WILEY and sons , p 85 (1967)

39) ALLINGER

"Chimie organique " Ed Mc GRAW-HILL p 714 (1979)

CONCLUSION GENERALE

-!-!-!-!-!

Au fil de ces cinq chapîtres , nous avons pu étudier un éventail assez large de supports polymères poreux fonctionnalisés. La fonctionnalisation a été introduite

- soit par polymérisation d'un monomère fonctionnel
- soit par modification chimique .

Nous constatons que, dans le premier cas, le taux de fonctionnalisation correspond à celui présumé par contre, dans l'autre cas, ce taux est toujours inférieur à la valeur théorique. L'un des avantages de la polymérisation d'un monomère fonctionnalisé est d'obtenir des polymères à haut taux de fonctionnalisation. L'inconvénient est qu'une partie de ces groupes reste inaccessible aux réactifs ultérieurs parce qu'ils sont emprisonnés au coeur même du réseau.

Dans tous les cas, la fonctionnalisation s'est révélée plus complexe que prévue. Il est difficile de dégager un comportement commun à toutes les modifications chimiques étudiées.

Chaque type de fonctionnalisation présente des caractéristiques bien spécifiques vis-à-vis du polymère poreux. Chaque polymère a de plus un comportement particulier vis-à-vis de la même fonctionnalisation, lié principalement à ses caractéristiques texturales.

Malgré cette forte diversité, nous nous sommes aperçus que, dans tous les cas étudiés, la modification chimique des polymères poreux s'accompagne de :

1) Changements plus ou moins prononcés au niveau de la texture.

La chlorométhylation (par le CMME) et la chlorosulfonation provoquent toutes les deux une diminution importante de la surface spécifique.

En règle générale, le volume poreux diminue légèrement avec la fonctionnalisation. Il faut noter qu'une baisse importante de la surface spécifique ne s'accompagne pas forcément d'une diminution du volume poreux mesuré. En effet, le colmatage des interstices entre les particules noyaux (particules responsables de la grande surface spécifique) n'induit pas une variation du volume poreux mesuré en porosimétrie au mercure, cette technique étant appliquée à l'étude des rayons de pores supérieurs à 90 Å.

Les caractéristiques texturales varient beaucoup moins lors d'une deuxième fonctionnalisation surtout en ce qui concerne la surface spécifique, la fusion des particules noyaux étant presque complète à l'issue de la première fonctionnalisation.

Un autre fait important est qu'à l'intérieur d'une même bille de polymère, ce changement de texture peut se faire de manière hétérogène lorsque nous sommes en présence de :

- problèmes de diffusion des réactifs
- d'une non homogénéité texturale préexistante (cas du polymère P7 qui présente plus de macropores en périphérie).

Ces changements texturaux peuvent être liés :

- à une modification de l'environnement dûe au greffage des groupements fonctionnels
- de manière plus importante, à des réactions secondaires mettant en jeu, dans notre cas, essentiellement les doubles liaisons pendantes.

2) Des réactions secondaires.

Associées à des phénomènes de diffusion complexes, elles entraînent des distributions spatiales des différentes fonctions chimiques soit homogènes, soit hétérogènes. Dans les différents cas d'hétérogénéité observée, nous avons une plus forte concentration soit en périphérie de bille, soit au centre de la bille, mais pas de structure plus complexe.

Un fait intéressant et commun aux quatre fonctionnalisations étudiées est que, lorsqu'il y a hétérogénéité, la transition entre la partie plus riche en groupes fonctionnels et l'autre est brutale. Les analyses quantitatives n'ont jamais révélé de gradient de concentration linéaire. Cela semblerait vouloir dire que la bille de polymère réticulée est constituée de deux zones (une au centre, l'autre en périphérie) hétérogènes de par leur texture. Ce phénomène a été mis en évidence pour un polymère ST/DVB (le P7 à 40% de DVB et 50% d'heptane) et a été supposé pour d'autres polymères ST/DVB afin d'expliquer les faits accompagnant leur chlorosulfonation.

Les hétérogénéités observées (vinyliques pendantes, groupes fonctionnels, diamètre des pores) sont de l'ordre du micron. Néanmoins, il en existe une autre à l'échelle de quelques angströms, au niveau des particules noyaux que les techniques classiques ne permettent pas de mettre en évidence. Cette hétérogénéité se crée dans le cas où la polymérisation met en jeu des monomères de réactivités relatives différentes (ex : BrST vis-à-vis du ST et de la DVB).

Tout au long de ce travail, nous nous sommes rendus compte qu'il n'est pas évident de caractériser les phénomènes liés à la fonctionnalisation des polymères, en particulier de mettre en évidence les réactions secondaires accompagnant ces fonctionnalisations. Les polymères réticulés sont en effet très difficiles à étudier par les techniques spectroscopiques classiques, à cause de leur insolubilité. L'existence d'une microsonde infrarouge (présentant les mêmes avantages que la microsonde Raman,

sans les inconvénients de la fluorescence) serait d'un grand intérêt dans le cas de l'étude de matériaux insolubles comme le sont nos polymères poreux.

De même, l'étude de la texture est limitée par la résolution de la microscopie à balayage. Quant à l'hétérogénéité texturale au sein d'une bille, aucune technique ne permet actuellement de la mettre en évidence.

Nous avons pu, néanmoins, grâce à la conjonction de mesures déjà répandues (surface spécifique, volume poreux et microscopie) et d'autres qui le sont moins (microsonde Raman, microsonde électronique) avoir une meilleure connaissance des caractéristiques texturales et chimiques de ces polymères poreux ainsi que des fonctionnalisations dont ils ont fait l'objet.

