

50376
1991
186

65918

50376
1991
186

N° d'ordre : 751

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES & TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES -ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire

par

Ludovic JANUS



**COPOLYMERES A BASE DE VINYLAMINE : SYNTHESE,
CARACTERISATION, APPLICATION A LA
CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE ET UTILISATION COMME
RESINES CHELATANTES**

Soutenue le 2 Juillet 1991 devant la commission d'examen

Membres du Jury :

B. SEBILLE,	Professeur	Président, Rapporteur
C. CAZE,	Professeur	Rapporteur
C. LOUCHEUX,	Professeur	Examineur
J. C. FISCHER,	Professeur	Examineur
Y. LEKCHIRI,	Maître Assistant	Examineur
M. MORCELLET,	Professeur	Examineur

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, U.R.A. CNRS n° 351, où, Monsieur le Professeur C.LOUICHEUX a bien voulu m'accueillir. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude.

Monsieur M.MORCELLET, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I, m'a initié à la recherche et a veillé sur ma formation de chercheur. Ses conseils, son aide, ses encouragements et son dynamisme m'ont été précieux pour le développement de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de mes plus vifs remerciements.

Je suis très honoré de la présence dans ce jury de Monsieur B.SEBILLE, Professeur à l'Université du Val de Marne, et lui suis très reconnaissant d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail et d'assurer la présidence du jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur C.CAZE, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I, qui a bien voulu accepter de juger ce travail et pour l'honneur qu'il me fait de participer au jury.

Monsieur J. C. FISCHER Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I, m'a fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail et de participer au jury. Qu'il veuille bien accepter mes vifs remerciements.

Je suis très heureux que Monsieur Y.LEKCHIRI, Maître-Assistant à l'Université d'OUJDA ait accepté de participer au jury. Je tiens à lui exprimer mes remerciements les plus sincères pour ses judicieux conseils et pour l'attention critique et constructive qu'il a portée au bon déroulement de la partie de cette étude concernant la chromatographie HPLC.

Je suis également heureux de remercier Mesdames J.MORCELLET et M.DELPORTE. Leurs conseils, leurs suggestions et leur aide m'ont été un apport des plus profitables pour mener à bien ce travail.

Je remercie tout particulièrement Madame A.M.CAZE pour la réalisation des dosages potentiométriques, Madame M.GLORIAN qui a réalisé avec soin et patience la dactylographie de ce mémoire ainsi que Madame N.MOLLET qui s'est chargée de son impression.

Que mes camarades et amis du Laboratoire trouvent ici l'assurance de ma très grande sympathie.

GLOSSAIRE

Polymérisation

- f_a : fraction molaire du monomère A dans le mélange réactionnel
- F_a : fraction molaire du monomère A dans le copolymère
- r_a : rapport de réactivité ou de copolymérisation du monomère A

Polymères poreux

- V_p : volume poreux
- S_{sp} : surface spécifique
- \bar{r} : rayon moyen des pores

Spectroscopie UV

- ε : coefficient d'extinction molaire
- λ : longueur d'onde d'absorption
- D_o : densité optique (mesure d'absorption)

Complexation

- C : capacité de fixation d'un métal par un polymère

Synthèses

- AIBN : Azo bis isobutyronitrile
- β CD : β cyclodextrine
- β CDOTs: mono 6 p toluène sulfonyle β cyclodextrine
- DS : degré de substitution par la cyclodextrine

Chromatographie HPLC

- t_r : temps de rétention
- N : nombre de plateaux théoriques
- H : hauteur d'un plateau théorique
- RS : facteur de résolution
- R' : résolution de deux composés
- o : isomère ortho
- p : isomère para
- m : isomère méta
- NP : nitrophénol

NOMENCLATURE

monomères

NVTBC	:	N. vinyl- t- butylcarbamate
VA	:	vinylamine
VA,HCl	:	vinylamine chlorhydratée
VP	:	vinylpyrrolidone
MMA	:	méthacrylate de méthyle
AM	:	acide méthacrylique
St	:	styrène
DVB	:	divinylbenzène
DMG	:	diméthacrylate d'éthylène glycol

polymères linéaires

PNVTBC	:	poly. N. vinyl-t-butylcarbamate
PVA	:	polyvinylamine
PVA.H	:	polyvinylamine obtenue à partir de la dégradation d'Hofmann du polyacrylamide
PVP	:	polyvinylpyrrolidone
PMMA	:	polyméthacrylate de méthyle
PAM	:	acide polyméthacrylique
PSt	:	polystyrène
VA-MMA	:	copolymères vinylamine-méthacrylate de méthyle
VA-VP	:	copolymères vinylamine-vinylpyrrolidone
VA-St	:	copolymères vinylamine-styrène

polymères poreux

GV.XX	:	copolymères macroporeux à base de vinylamine et de vinylpyrrolidone, réticulés par du DMG
GM.XX	:	copolymères macroporeux à base de vinylamine et de méthacrylate de méthyle, réticulés par du DMG
GA.XX	:	copolymères macroporeux à base de vinylamine et d'acide méthacrylique, réticulés par du DMG
G.XX	:	copolymères macroporeux à base de vinylamine et de styrène, réticulés par du DMG
G.60 a; b; c; d	:	pourcentages en DMG et heptane respectifs: 30/30; 30/20; 20/40; 40/40
GD.XX	:	copolymères macroporeux à base de vinylamine et de styrène, réticulés par un mélange DMG/DVB
GD.70 a ou GD.70 10 10	:	mélange 10% DMG / 10% DVB
GD.70 b ou GD.70 20 5	:	mélange 20% DMG / 5% DVB
D.XX	:	copolymères macroporeux à base de vinylamine et de styrène, réticulés par du DVB
P.U.X	:	résine polyuréthane, type gel, contenant de la cyclodextrine (143)
X.A.D.2	:	résine macroporeuse commerciale à base de styrène (Amberlite)
X.A.D.7	:	résine macroporeuse commerciale à base d'esters acryliques (Amberlite)

polymères modifiés

PVA β CD	:	polyvinylamine porteuse de β cyclodextrine
VP VA β CD	:	copolymère vinylpyrrolidone-vinylamine porteur de β cyclodextrine
MMA VA β CD	:	copolymère méthacrylate de méthyle-vinylamine porteur de β cyclodextrine
GD.XX β CD	:	copolymères macroporeux à base de vinylamine et de styrène , réticulés par un mélange DMG/DVB, porteurs de β cyclodextrine
GD 70 a 1,2,3 ou GD 70 β CD 1,2,3	:	copolymère macroporeux GD 70 a porteur de différents taux de cyclodextrine
G 70 1,2,3 ou G 70 β CD 1,2,3	:	copolymère macroporeux G 70 porteur de différents taux de cyclodextrine

supports de chromatographie

Si PVA β CD	:	billes de silice enrobées du polymère PVA β CD
Si VP VA β CD	:	billes de silice enrobées du polymère VP VA β CD
Si PVA	:	billes de silice enrobées de l'homopolymère PVA
Si PVA H	:	billes de silice enrobées de l'homopolymère PVA H
Si PVP	:	billes de silice enrobées de l'homopolymère PVP
Si 100	:	billes de silice sans enrobage

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : SYNTHÈSE ET CARACTERISATION	4
Introduction	5
A) Synthèse du N- vinyl-t-butyl carbamate : NVTBC	6
1) Conversion du chlorure d'acryloyle en azide d'acryloyle	7
2) Conversion de l'azide d'acryloyle en NVTBC	8
3) Remarques relatives aux réactifs utilisés	9
4) Caractérisation du NVTBC	11
B) Polymères et copolymères hydrosolubles	14
1) Synthèse	15
a) Réactifs	15
b) Polymérisation	15
c) Solvolyse	16
2) Caractérisation	17
a) Copolymères avant solvolyse	17
b) Copolymères après solvolyse	17
3) Résultats	20
a) Rendements de copolymérisation	20
b) Rapports de réactivité	22
c) Rendements de solvolyse	26
d) Titrations potentiométriques	30
e) Conclusion	32
C) Polymères macroporeux	33
1) Technique de polymérisation	38
a) Réactifs	38
* Monomères	38
* Monomères réticulants	39
* Agent amorceur	39
* Agent porogène	39
* Agent dispersant	39
* Agent protecteur	40
* Milieu de suspension	40
b) Synthèse	40
* Montage expérimental	40
* Mode opératoire	40

* Extraction de l'agent porogène	48
* Séchage et tamisage	48
c) Solvolyse	48
2) Caractérisation	48
a) Caractérisation chimique	48
* Avant solvolyse	48
* Après solvolyse	50
b) Caractérisation physique	55
α) Evolution des paramètres structuraux en fonction des monomères	55
* Evolution des paramètres structuraux de la serie GV	55
* Evolution des paramètres structuraux en fonction du comonomère	56
* Evolution des paramètres structuraux en fonction de la composition des copolymères	66
β) Evolution des paramètres structuraux en fonction de la taille des billes	73
* Echantillons sans NVTBC	73
* Echantillons avec NVTBC	80
3) Conclusion	87
D) Conclusion du chapitre I	91
CHAPITRE II : PROPRIETES COMPLEXANTES	92
Introduction	93
A) Complexation du cuivre	95
1) Rappels théoriques	95
2) Polymères hydrosolubles	99
a) Polyvinylamine	100
b) Copolymères vinylpyrrolidone - vinylamine	104
c) Copolymères méthacrylate de méthyle - vinylamine	106
d) Conclusion	110
3) Polymères macroporeux	114
a) Mode opératoire	114
b) Copolymères macroporeux à base de vinylpyrrolidone	115
c) Capacité de fixation en fonction du comonomère	115
d) Capacité de fixation en fonction des caractéristiques texturales	120

e) Conclusion	129
B) Complexation de l'uranium	133
1) Mode opératoire	134
a) Complexation	134
* Produits utilisés	134
* Polyvinylamine	134
* Polymères macroporeux	135
b) Détermination de la quantité d'uranium fixé	135
* Caractéristiques des complexes uranyle-Arsenazo III	135
* Dosage de l'uranium fixé par les échantillons	136
* Calcul de la quantité d'uranium fixé	136
2) Résultats	137
a) Polyvinylamine	137
b) Polymères macroporeux	139
3) Conclusion	142
C) Conclusion du chapitre II	146
CHAPITRE III : POLYMERES PORTEURS DE β CYCLODEXTRINE	147
Introduction	148
A) la β cyclodextrine : généralités	150
1) Historique	150
2) obtention de la cyclodextrine	151
3) Propriétés physico-chimiques de la β CD	153
a) Structure	153
b) Complexes d'inclusion	156
4) Applications industrielles de la β CD	158
a) Applications industrielles	158
b) Applications pharmaceutiques	159
* Médicaments oraux	160
* Stabilité physico-chimique des médicaments	160
* Médicaments peu solubles	160
* Mode d'action des médicaments	161
c) Chimie fine	161
* Activité enzymatique	161
* Activité catalytique	162
* Chromatographie liquide	162
B) Fixation de la β cyclodextrine sur supports polymères	163

1) Tosylation de la β cyclodextrine	163
a) Mode opératoire	163
b) Caractérisation	164
* Point de fusion	164
* RMN du carbone 13	164
* Analyse élémentaire	164
* RMN du proton	164
* Degré de pureté	165
* Type de fonctions hydroxyles tosylées	165
2) Préparation de supports à base de silice	168
a) Fixation de la β CD sur polymères linéaires	168
* Fixation sur la PVA : mode opératoire	168
* Fixation sur les copolymères : mode opératoire	169
b) Passivation de la silice	170
* Mode opératoire	170
* Remarque	171
3) Préparation de supports à base de macroporeux	171
a) Fixation de la β CD sur microbilles	171
b) Fixation de la β CD sur macroporeux classiques	172
C) Caractérisation des supports	175
1) Technique d'étude et méthodes de dosage	175
a) Quantité de β CD fixée sur polymères	175
* Oxydation périodique	176
* Complexation de la phénol phtaléine	177
* Polarimétrie	180
* Dosage des sucres réducteurs par le bleu de tetrazolium	181
b) Masse de polymère déposé sur silice	183
c) Surface spécifique	183
d) Epaisseur de la couche de polymère déposée sur silice	183
e) Liaison polymère-silice	185
2) Résultats	186
a) Quantité de β CD fixée	186
* Polymères hydrosolubles	186
* Billes de silice	188
* Microbilles	190
* Macroporeux classiques	190

* Remarques	194
b) Variations de la surface spécifique	195
* Influence du polymère sur la surface spécifique des billes de silice	195
* Influence du degré de substitution par la β CD sur la surface spécifique des échantillons macroporeux	200
c) Liaison polymère-silice	205
D) Conclusion du chapitre III	210
CHAPITRE IV : APPLICATIONS	212
Introduction	213
A) Application chromatographique	214
I) Technique HPLC	218
a) Appareillage	218
b) Supports	218
c) Conditionnement des supports	219
d) Solvants d'éluion	220
e) Echantillons	220
f) Grandeurs mesurées	222
II) Supports à base de silice	224
a) Isomères du nitrophénol	224
1) Colonnes Si PVA β CD	224
2) Colonne Si VP VA β CD	237
3) Colonnes Si PVA et Si 100	240
4) Tests de reproductibilité	245
b) Isomères du crésol	250
1) Efficacité	250
2) Influence de la phase organique	255
c) Essais de résolution énantiomérique	255
III) Supports à base de macroporeux	258
B) Application à la dépollution de l'eau	260
I) Mode opératoire	261
II) Résultats	261
C) Conclusion du chapitre IV	267
CONCLUSION GENERALE	269

ANNEXES	271
Annexe I : Mesure de la surface spécifique	272
Annexe II : Mesure du volume poreux	278
Annexe III : Spectrométrie RAMAN	284
Annexe IV : Remplissage des colonnes HPLC	290
Annexe V : Appareillage HPLC	295
BIBLIOGRAPHIE	297

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères fonctionnels réticulés, plus communément appelés résines, ont depuis le milieu des années soixante un intérêt croissant pour la chimie organique, tant leurs domaines d'applications sont variés :

On peut citer par exemple :

- la catalyse homogène supportée
- les résines échangeuses d'ions
- la purification des eaux
- la récupération sélective de cations métalliques
- la séparation chromatographique d'isomères.

Ce travail, outre qu'il décrit la synthèse et la caractérisation de polymères contenant la fonction amine primaire comme groupe fonctionnel, est une étape charnière entre deux thèmes de recherche assez différents.

Dans un premier temps, nous utiliserons les propriétés chélatantes de ces polymères, vis-à-vis d'un métal de transition particulier : le cuivre.

Dans un deuxième temps, après avoir greffé sur les fonctions amines de ces polymères un groupement réactif susceptible d'apporter de nouvelles propriétés, nous les appliquerons à la chromatographie liquide d'affinité.

Les polymères fonctionnels étudiés ont la particularité d'être réticulés et poreux. Ils sont obtenus par addition au mélange des monomères d'un agent porogène, qui, extrait du polymère en fin de réaction, provoque l'apparition de la porosité. Cette porosité est principalement définie par le volume poreux et la surface spécifique des échantillons obtenus.

Comme nous venons de le préciser, la première partie de ce travail conclut un thème de recherche axé sur les propriétés complexantes de polymères macroporeux, qui fit l'objet d'un rapport de thèse (1). Ainsi, la recherche des rapports de réactivité de copolymères hydrosolubles qui débute le premier chapitre est une étude menée en parallèle avec le travail de thèse de Monsieur Hamid TBAL.

Nous avons ensuite synthétisé une série de copolymères macroporeux à base de N-vinyl-t-butyl carbamate (précurseur de la fonction amine) et de vinylpyrrolidone.

L'étude des caractéristiques physiques et des propriétés complexantes de ces copolymères est venue utilement compléter la somme des résultats obtenus à partir des séries de copolymères synthétisées lors du travail précité. L'interprétation de ces résultats mène à des conclusions assez intéressantes en ce qui concerne la complexation du cuivre.

Les copolymères macroporeux se présentent sous forme de billes de diamètre variant de 0,16 à 3,15 mm, ce qui leur confère un caractère de fragilité qui ne convient pas à des systèmes utilisant des grandes quantités de résine. Dans le but de remédier à cet inconvénient, nous nous sommes lancés dans la fabrication de billes de très petite taille et de granulométrie restreinte. La résine obtenue est donc mieux définie et peut, le cas échéant, être utilisée en chromatographie liquide haute performance après modification chimique (greffage de β cyclodextrine sur les fonctions amines).

Les essais en chromatographie de ces polymères, ne donnant pas des résultats concluants, notamment pour des raisons de polydispersité de taille, nous nous sommes tournés vers la technique maintenant bien connue dite du "coating" ou enrobage de billes de silice. Nous avons donc repris des polymères hydrosolubles porteurs de β cyclodextrine et nous en avons enrobé des billes de silice.

Les essais concluants menés avec ces échantillons en HPLC augurent des résultats très prometteurs si l'on élargit la gamme des polymères applicables à cette technique de préparation de supports chromatographiques.

Chapitre I
SYNTHESE ET CARACTERISATION

Introduction

Il existe deux voies principales de synthèse de polymères fonctionnels.

On peut effectuer une copolymérisation avec un monomère portant la fonction désirée. Le polymère obtenu est prêt à l'emploi et ne nécessite aucune autre transformation.

Cette méthode présente les avantages suivants :

- Contrôle aisé du taux de fonctionnalisation,
- Meilleure distribution des groupements fonctionnels ,
- Diminution du temps de préparation du polymère,
- Dans certains cas, suppression de la manipulation de produits toxiques.

Mais on préfère en général utiliser une méthode moins onéreuse qui consiste à fonctionnaliser un "prépolymère", l'avantage étant d'obtenir des polymères à sites actifs plus accessibles.

Notre but est d'étudier des polymères à base de vinylamine. La méthode que nous avons choisie pour les obtenir tient à la fois de ces deux méthodes. Nous commençons par une copolymérisation avec un monomère précurseur, que nous transformerons ensuite en fonction amine primaire.

Nous nous sommes tout d'abord attachés à synthétiser la polyvinylamine (PVA). Il s'agit d'un polymère soluble dans l'eau, et, de plus, la réactivité chimique de la fonction amine permet nombre d'applications et de modifications ultérieures du polymère. C'est pour ces deux raisons que ce polymère doué d'un potentiel d'applications considérable est très étudié depuis quelques années.

Le monomère vinylamine n'est pas disponible, la synthèse de la PVA nécessite donc la préparation d'un polymère précurseur dont la modification ultérieure permettra d'obtenir une polyamine.

La méthode de synthèse la moins onéreuse de la PVA est probablement la dégradation d'Hofmann du polyacrylamide (2). Mais la réaction n'est pas totale, et donne des réactions secondaires (formation de groupements carboxyliques).

Récemment, une méthode utilisant la transformation de l'acide polyacrylique par la réaction de Schmidt (3-5) a été utilisée, mais elle est incomplète et donne des copolymères de vinylamine et d'acide acrylique.

Les méthodes suivantes consistent à utiliser des polymères précurseurs qui par simple réaction de clivage ou d'hydrolyse donnent la PVA :

- hydrazinolyse du poly(N-vinylphthalimide) (6-7)
- ou du poly(N-vinylsuccinimide) (8)
- hydrolyse du poly(N-vinylacétamide) (9)

Ces méthodes conduisent à de la PVA pure à plus de 95%.

La meilleure méthode de synthèse de la PVA à ce jour est celle proposée par HART (10-13) qui consiste en l'hydrolyse du poly(N-vinyl-t-butyl carbamate). Cette méthode conduit à une PVA pure à 100%.

C'est cette dernière méthode que nous avons choisie et dont nous allons détailler les étapes au fil des pages suivantes.

A/ Synthèse du N-vinyl-t-butyl carbamate : NVTBC

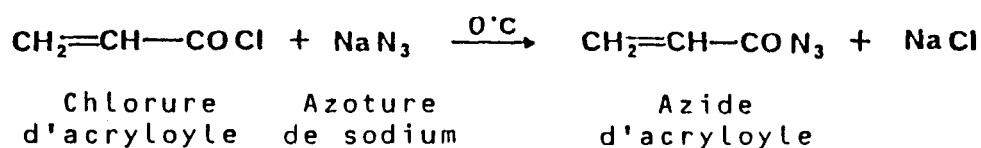
(Précurseur de la vinylamine)

Le NVTBC a été synthétisé selon la méthode de HART (10-13) adaptée par Hugues et St Pierre (14) sans modifications notables. Il est obtenu en deux étapes à partir du chlorure d'acryloyle.

La première étape consiste à transformer le chlorure d'acryloyle en azide d'acryloyle, et la seconde étape permet la formation du NVTBC à partir de l'azide.

1) Conversion du chlorure d'acryloyle en azide d'acryloyle

Le chlorure d'acryloyle réagit avec l'azoture de sodium pour donner l'azide d'acryloyle. Cette réaction s'effectue à froid :



Mode opératoire :

Dans un ballon tricol de 1 litre équipé d'un agitateur à pales, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, on dissout 125 g d'azoture de sodium dans 300 ml d'eau à 0°C. A cette solution, on ajoute goutte à goutte un mélange froid de 125 ml de chlorure d'acryloyle et de 350 ml de toluène sec.

L'addition doit se faire suffisamment lentement pour que la température du mélange réactionnel n'excède pas 5°C (sinon risque de décomposition de l'azide).

Quand l'addition est terminée, on continue l'agitation pendant une heure et on laisse reposer la solution pendant trois heures, tout ceci à 0°C.

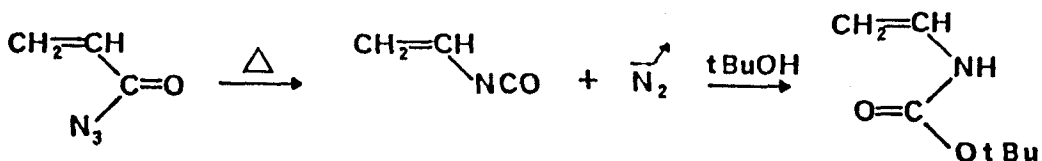
On sépare alors la phase aqueuse de la phase organique et on lave cette dernière deux fois avec 250 ml d'une solution froide de Na₂CO₃ à 10%, puis avec de l'eau froide jusqu'à pH neutre.

La solution toluénique est ensuite séchée sur chlorure de calcium et stockée à 0°C.

2) Conversion de l'azide d'acryloyle en NVTBC

L'azide d'acryloyle perd son azote pour conduire à l'isocyanate d'acryloyle lorsqu'il est chauffé dans un solvant inerte. Cette réaction, appelée transposition de Curtius, passe par l'intermédiaire d'un réarrangement mettant en jeu la migration du groupe vinyle.

L'isocyanate ainsi obtenu n'est pas isolé et réagit au sein du montage expérimental avec le tertibutanol pour donner le N-vinyltertiobutyl carbamate.



La figure I-1 montre le montage expérimental.

Toutes les pièces de verrerie de ce montage doivent être parfaitement sèches (séjour préalable en étuve à 160°C). Lorsque le montage est réalisé, il est mis sous courant d'azote sec avant et après l'introduction des différents réactifs, à savoir :

Ballon A : 25 ml de toluène sec
et 3,5 g de métadinitrobenzène

Ballon B : 250 ml de t-butanol
et 3,5 ml de pyridine

Ballon C : 125 ml de t-butanol
et 2,5 ml de pyridine

La solution froide d'azide d'acryloyle est ajoutée très lentement, goutte à goutte dans le ballon A en chauffant légèrement ce dernier. Lorsque le débit de gaz issu du ballon A est suffisant, il n'est plus nécessaire ni de chauffer, ni d'envoyer d'azote sec. La réaction est démarrée et s'entretiendra d'elle-même exothermiquement jusqu'à la fin de l'addition de l'azide, la circulation d'azote étant assurée par la décomposition de ce dernier.

En fin de réaction, l'agitation dans les ballons B et C est maintenue pendant deux heures, on laisse reposer ensuite toute une nuit à température ambiante.

On ajoute goutte à goutte la solution alcoolique à un mélange de 1 kg de glace pilée et de 2,5 litres d'eau froide fortement agité. Le précipité de NVTBC est récupéré par filtration et lavé plusieurs fois à l'eau froide. Il est ensuite séché sous vide à température ambiante.

Le rendement de la réaction, calculé à partir du chlorure d'acryloyle est de 60%.

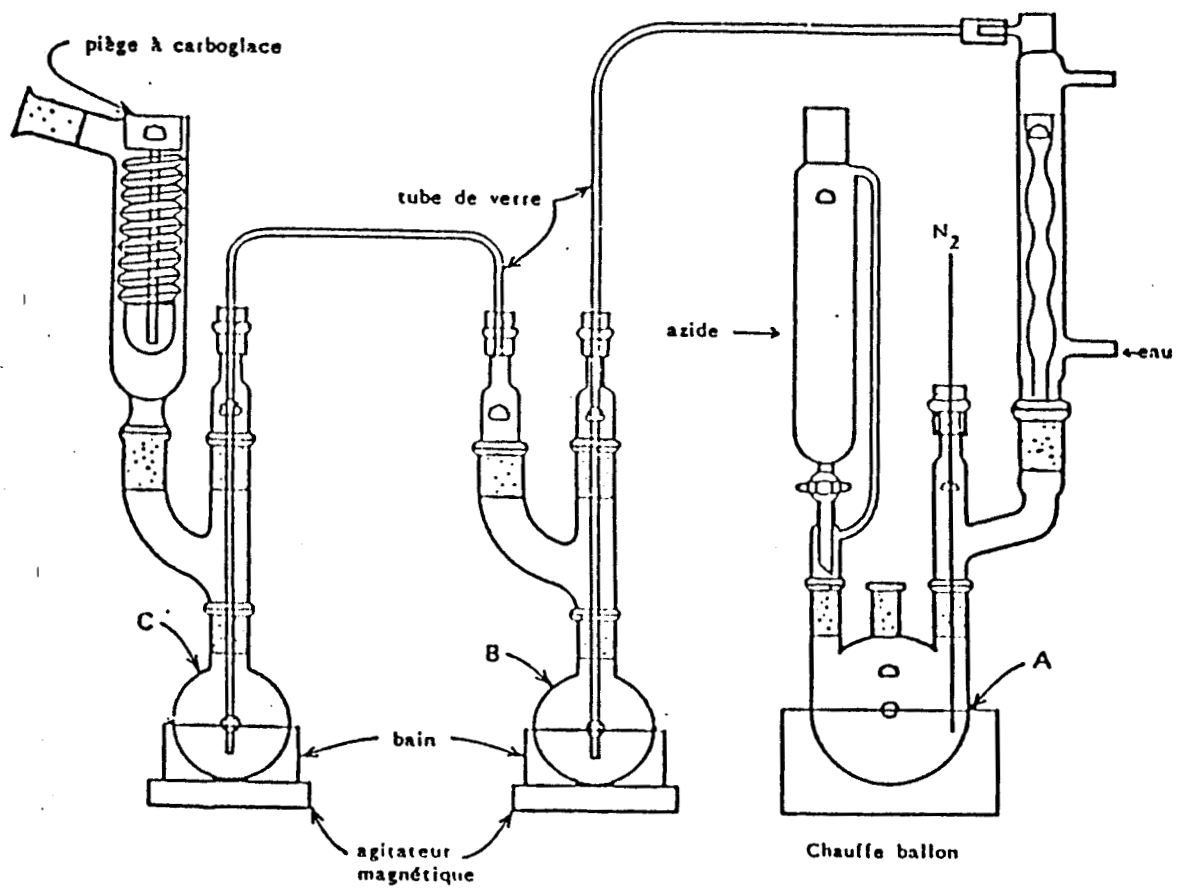
3) Remarques relatives aux réactifs utilisés

* Le chlorure d'acryloyle est pur à 98% (stabilisé), il doit être utilisé avec précaution car très lacrymogène.

* L'azoture de sodium est pur à 99%.

* La pyridine est pure à 99,5%.

Figure I-1 : Montage pour la conversion de l'azide en NVTBC



* Le toluène : qualité pour analyse (99,5%).

Tous ces produits sont commerciaux : Origine Janssen

* Le métadinitrobenzène est d'origine R.A.L. (Kuhlman)

Le produit intermédiaire, isocyanate d'acryloyle, est particulièrement toxique. Il est donc impératif d'éviter sa sortie du montage, d'où la présence de deux ballons de t-butanol en série et d'un piège à carboglace en fin de montage.

4) Caractérisation du NVTBC

Le point de fusion mesuré sur un appareil Buchi SMP-20 est de 65°C (Littérature (14) : 63-65°C).

* Analyse élémentaire

	C	O	H	N
% expérimental	57,43	22,27	8,92	9,86
% théorique	58,74	22,38	9,09	9,79

* La figure I-2 présente le spectre de RMN du proton dans l'acétone deutéré. Le tableau suivant en résume les caractéristiques.

Groupes de protons	1	2	3	4
δ (ppm) exp.	1,3	4,3	6,7	8,3
δ (ppm) litt. (14)	1,46	4,40	6,60	8,10
Nature	sing.	quad.	mult.	large
Intensité	9	2	1	1
		Système ABX		

* La figure I-3 présente le spectre infrarouge du NVTBC (disque de KBr).

Les bandes remarquables sont : 3320 (ν_{N-H}) ; 1680 ($\nu_{C=O}$) 1640 ($\nu_{C=C}$)
et 1365, 1400 cm^{-1} : doublet caractéristique du groupement t-butyle.

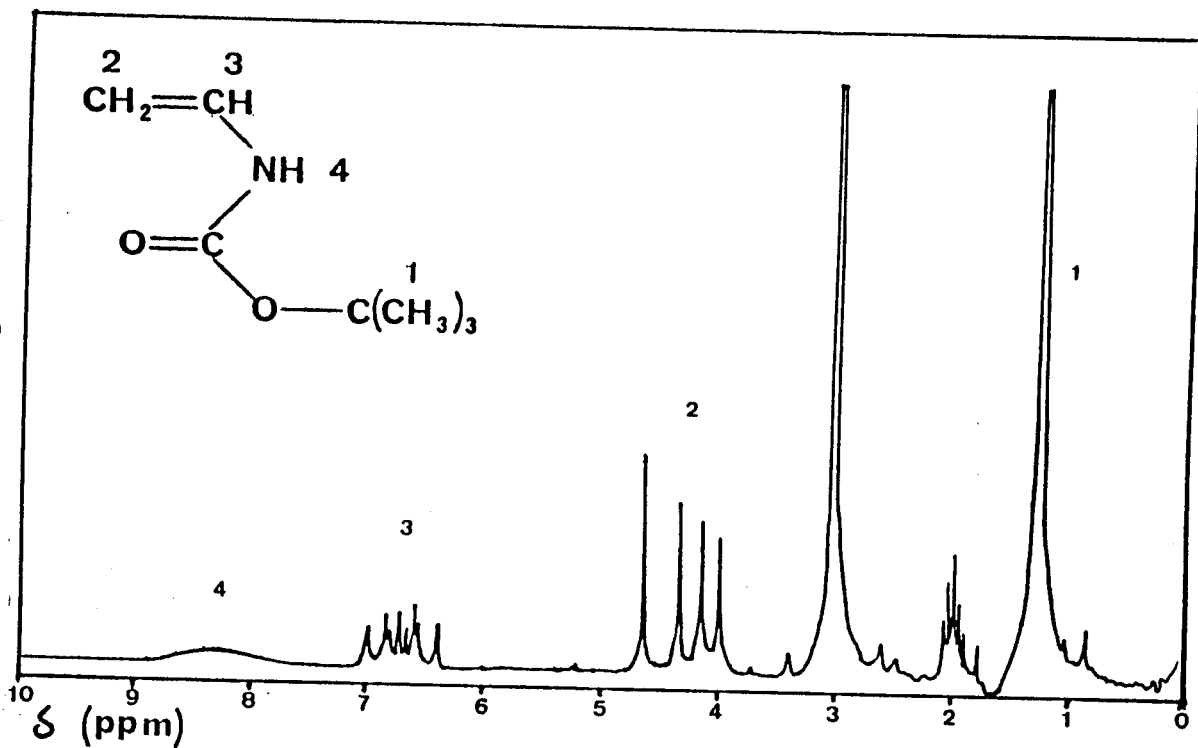


Figure I-2 : Spectre de RMN du proton du NVTBC dans l'acétone deutéré.

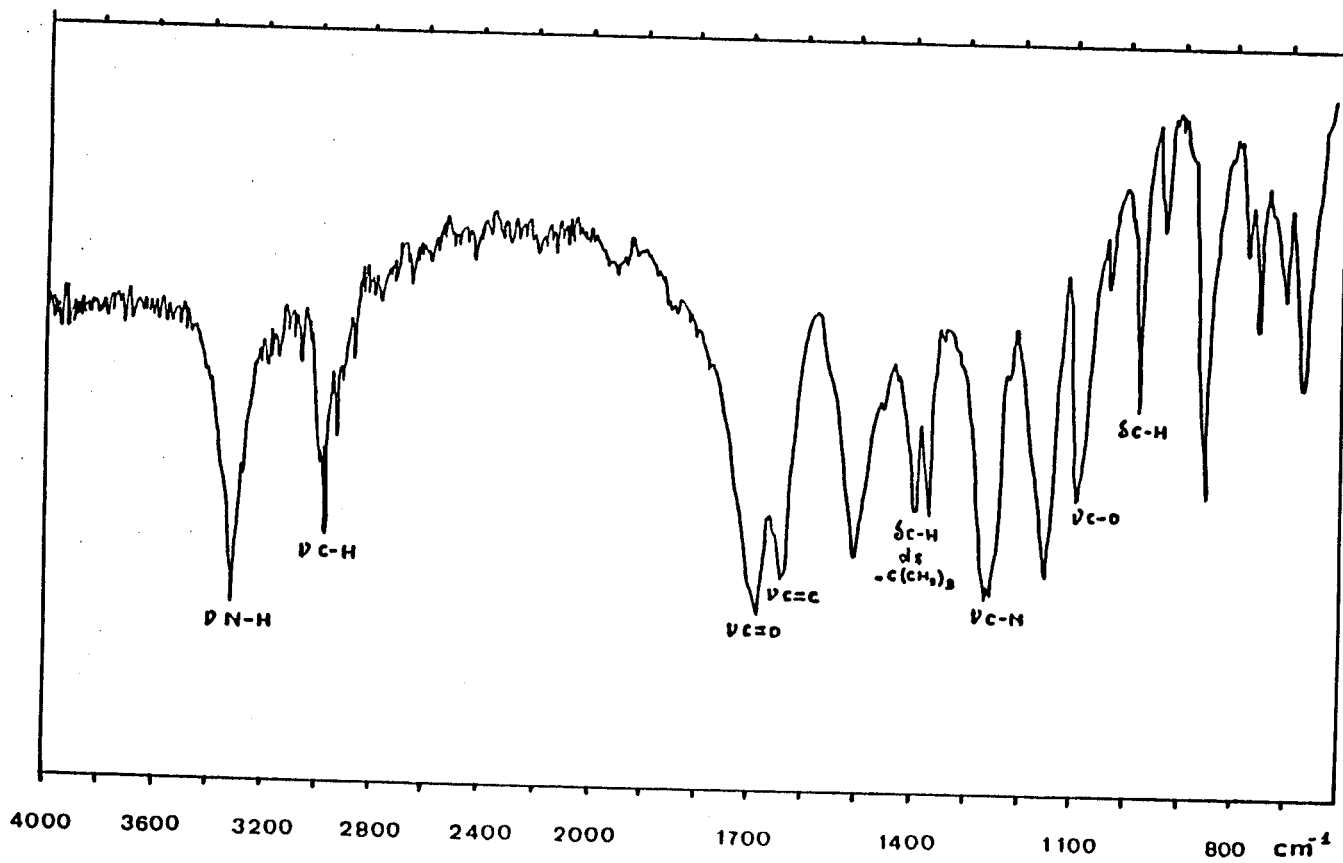


Figure I-3 : Spectre I.R. du NVTBC

Ces résultats d'analyse, comparés aux résultats tant théoriques, que publiés (14) prouvent que le NVTBC préparé, bien que non recristallisé ou sublimé, n'en est pas moins un produit suffisamment pur pour servir aux synthèses qui vont suivre.

B/ Polymères et Copolymères Hydrosolubles

Les amines polymériques et spécialement les polymères contenant de la vinylamine succitent un grand intérêt depuis quelques années. Ces polymères présentent des propriétés intéressantes comme par exemple la solubilité dans l'eau, la grande basicité des groupements amines et la capacité de complexer des ions métalliques.

La synthèse de la polyvinylamine est maintenant bien connue (15-16). Sa synthèse sera traitée sous forme de simple rappel, et elle sera utilisée, après modification chimique, pour la fabrication de supports chromatographiques.

La copolymérisation de la vinylamine avec d'autres monomères semble être tout aussi intéressante, mais à notre connaissance, seules quelques copolymérisations ont été publiées pour l'instant.

Des copolymères vinylamine vinylsulfonate de sodium ont été préparés par hydrolyse de copolymères à base de N-vinylacétamide et de vinylsulfonate de sodium (17). Plus récemment, des copolymères de vinylamine et de vinylalcool ont été obtenus à partir de l'hydrolyse de copolymères de NVTBC et de N-vinylacétate (18-19). Dans ces deux cas, les rapports de réactivité des prémonomères ont été déterminés. Lors d'un travail précédent, le même copolymère a été préparé à partir du N-vinylphthalimide et du N-vinylacétate, mais les rapports de réactivité n'ont pas été déterminés (20-21).

La synthèse de copolymères macroporeux à base de vinylamine selon un procédé de polymérisation en suspension en présence d'agent porogène a déjà été décrite au cours d'un travail précédent (1-22). Il a été montré que la quantité de résidus VA dans les billes dépend de la nature des comonomères, de la nature de l'agent réticulant (divinylbenzène (DVB) ou diméthacrylate d'éthylène glycol (DMG)) et du rendement de la solvolysse des motifs NVTBC en résidus vinylamine.

Il a donc paru nécessaire d'étudier la copolymérisation linéaire du NVTBC avec le styrène et le méthacrylate de méthyle (MMA) considéré comme un homologue du DMG, et la solvolysse des copolymères résultants.

Des copolymères à base de vinylpyrrolidone (VP) ont aussi été étudiés, ceci dans le but d'obtenir des copolymères solubles dans l'eau après solvolysse, quelle que soit la proportion de VP présente dans le copolymère, la PVP étant un polymère parfaitement soluble dans l'eau.

Enfin, un dernier essai de copolymérisation a été tenté entre le NVTBC et la 4-vinylpyridine (4VP) dans le but d'obtenir après solvolysse un copolymère complexant le fer.

1) Synthèse

a) Réactifs

Le NVTBC a été synthétisé selon la méthode décrite précédemment. Les autres monomères sont des produits commerciaux stabilisés. Ils sont distillés sous pression réduite avant utilisation.

L'initiateur, l'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) est utilisé sans modification.

b) Polymérisation

La copolymérisation est menée dans des tubes scellés, avec une concentration en initiateur de 1%. Le mélange réactionnel est dégazé au préalable par des cycles de congélation, pompage sous vide et décongélation.

Comme les deux monomères doivent être solubles dans le milieu de polymérisation, la température et le solvant de copolymérisation sont dépendants de la nature des monomères : 60°C dans le toluène pour le système NVTBC-styrène ; 50°C dans le méthanol pour le système NVTBC-MMA ; 60°C dans le dioxane pour le système NVTBC-4-VP.

La durée de la copolymérisation doit rester limitée dans le but de pouvoir déterminer les rapports de réactivité, néanmoins, pour obtenir des quantités de copolymères suffisantes pour l'étude de la complexation du cuivre (Chapitre II), il a été nécessaire d'étendre le temps de réaction à une vingtaine d'heures.

Les polymères sont isolés par précipitation du mélange réactionnel dans un large excès d'hexane et séchés sous vide. La polymérisation du NVTBC se fait de la même façon que les copolymérisations, avec une concentration en initiateur de 0,5%, à 65°C dans l'hexane pendant 33 heures. La masse blanchâtre obtenue est dissoute dans l'acétone, et le PNVTBC est isolé par précipitation dans un large excès d'hexane.

c) Solvolyse

Les copolymères dissouts dans l'acide acétique pur sont ajoutés goutte à goutte à de l'acide chlorhydrique concentré en excès (20 fois en mole par rapport aux motifs NVTBC). Le mélange est agité pendant 6 heures à température ambiante. Les copolymères solvolysés sont récupérés par précipitation dans l'acétone, l'éthanol, ou l'acétate d'éthyle. Les échantillons vinylamine vinylpyrrolidone (VA-VP) sont très hydroscopiques. Le PNVTBC est dissout dans l'éthanol et ajouté goutte à goutte à de l'acide chlorhydrique concentré (en excès de 20 fois comme pour les copolymères). Le mélange est agité pendant 6 heures à température ambiante. La polyvinylamine (PVA) est récupérée par filtration, lavée avec de l'acétone et séchée sous vide à 60°C.

2) Caractérisation

a) Copolymères avant solvolyse

Les monomères incorporés dans les copolymères ont été caractérisés par leurs bandes infrarouges caractéristiques (Figure I-4) à savoir :

- 3400 cm^{-1} (N-H) pour le NVTBC
- 3000-3100 cm^{-1} (C-H aromatiques) pour le styrène
- 1240-1160 cm^{-1} (C-O) pour le MMA
- 1290 cm^{-1} (C-N) pour la VP
- 1600 cm^{-1} (C=N) pour la 4-VP.

Le pourcentage de NVTBC incorporé dans les copolymères a été calculé à partir des données d'analyse élémentaire de l'azote et de l'oxygène.

b) Copolymères après solvolyse

Les spectres I.R. de la figure I-5 nous permettent de constater la disparition des bandes caractéristiques du NVTBC:

- vers 1360 cm^{-1} : disparition de la vibration de déformation de la liaison C-H dans le motif t-butyle.
- vers 1170 cm^{-1} : disparition de la vibration de valence de la liaison ester $\text{Csp}_2\text{-O}$.

Les copolymères sont obtenus sous forme chlorhydratée : NH_3^+Cl^- . Les bandes caractéristiques de ce motif apparaissent vers 1610 et 3400 cm^{-1} .

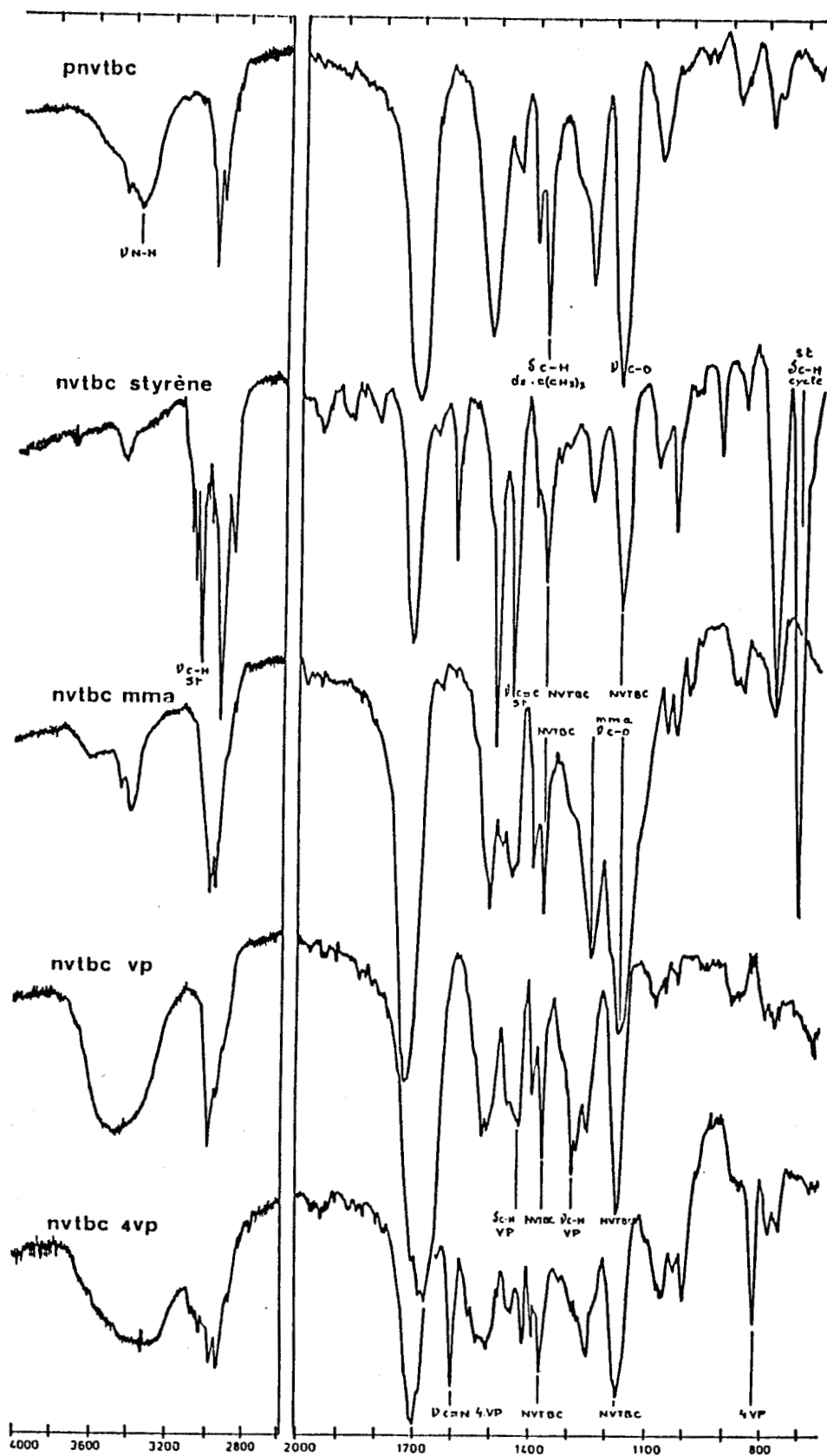


Figure I-4 : Spectres I.R. des copolymères

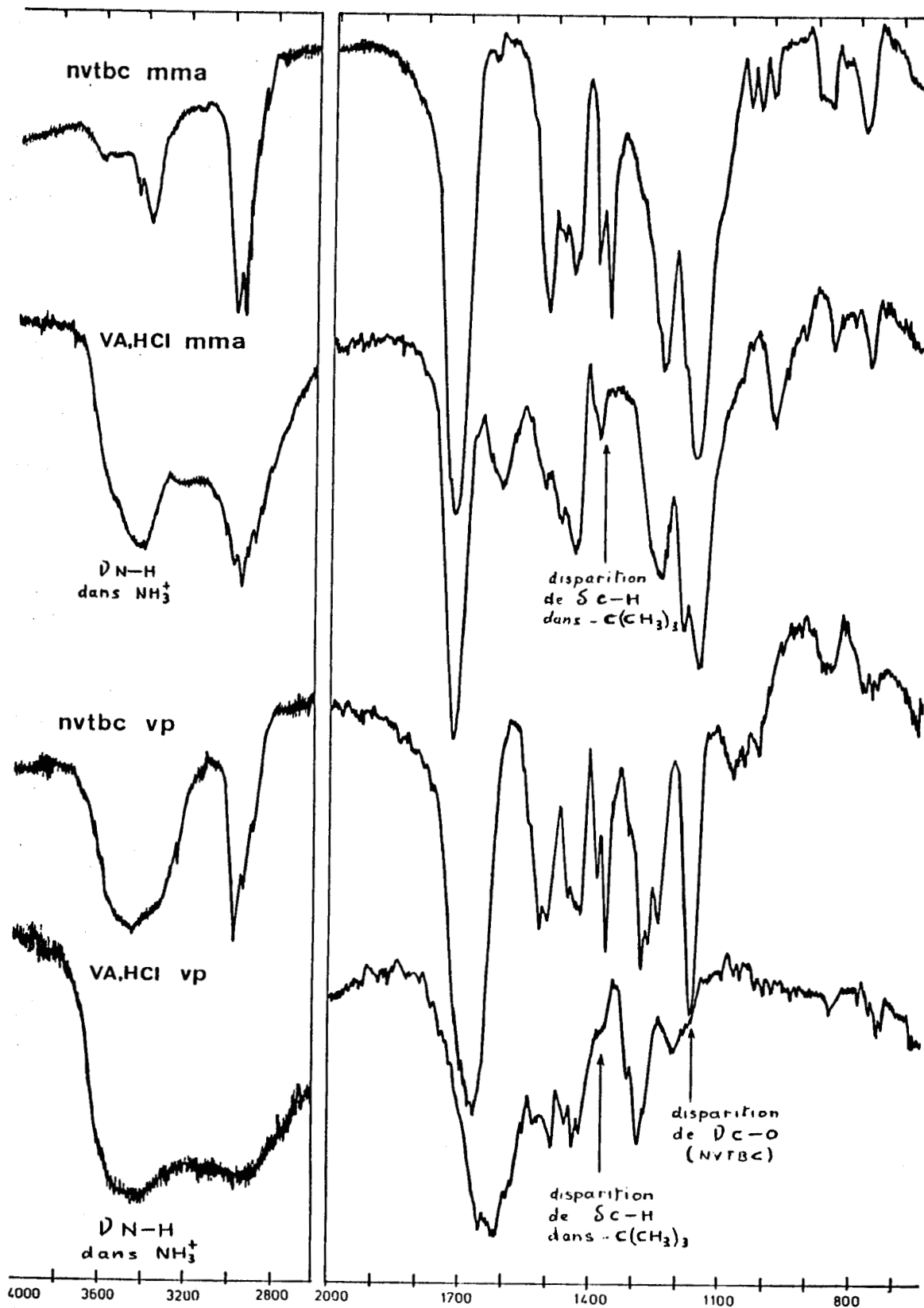


Figure I-5 : Spectres I.R. des copolymères solvolysés

Le rendement de solvolyse peut être déterminé de deux manières différentes. Les ions H^+ peuvent être dosés par conductimétrie avec de la soude. Une analyse élémentaire du chlore permet de déterminer le nombre de motifs vinylamine chlorhydratée.

La répartition des groupes amines le long de la chaîne polymérique peut être connue par titration potentiométrique. Dans ce but, les fonctions vinylamine chlorhydratées sont converties en motifs vinylamine par l'intermédiaire d'une résine échangeuse d'anions. Des solutions contenant à peu près 0,3 millimoles de groupes $NH_3^+Cl^-$ sont mélangées avec 5 g d'amberlite IRA 401 et mises sur agitation pendant 24 heures. Après filtration, les solutions sont titrées avec de l'HCl 0,03N en présence d'NaCl 2M.

3) Résultats

a) Rendements de copolymérisation (Tableau I-1)

Les copolymères NVTBC-MMA et NVTBC-VP sont obtenus avec de bons rendements (respectivement : 60 et 80%) en 20 heures. A l'inverse, la copolymérisation du NVTBC avec le styrène ou la 4-VP donne des rendements n'excédant pas 20% même en 40 heures, malgré les différents changements de conditions opératoires opérés (solvant ; temps de polymérisation ; nature du solvant).

f _A (%)	Solvant	T(°C)	Temps (h)	AIBN (%)	R (%)	F _A (%)
NVTBC-SYTRENE						
30	Toluène	60	2	0,5	18	1,6
50	Toluène	70	20	0,5	14,5	7,6
50	Toluène	70	23	1	18	8,3
50	Dioxane	70	40	0,5	21	5,8
50	Dioxane	70	40	1	21	-
50	Heptane	70	39	1	13	-
80	Toluène	60	2	0,5	0	-
NVTBC-MMA						
10	Méthanol	50	18	1	68	5,3
30					40	15,1
50					60	28,3
70					47	40,4
90					38	70,8
95					29,5	81
NVTBC-VP						
30	Dioxane	60	19	1	82	53,4
50					83	69,5
70					63	78,2
90					57	95,8
NVTBC-4-VP						
50	Méthanol	50	26	1	14	50
82					12	68

Tableau I-1 : Conditions opératoires et rendements de copolymérisation (R)

f_A : Fraction molaire du NVTBC dans le mélange réactionnel

F_A : Fraction molaire du NVTBC dans le copolymère

b) Rapports de réactivité

La composition des copolymères a été déterminée en fonction du pourcentage en mole de NVTBC dans le mélange de monomères. En vue de déterminer les rapports de réactivité, le taux de conversion a été limité.

La figure I-6 montre la teneur en NVTBC des copolymères : F_A en fonction de la teneur en NVTBC du mélange de départ f_a .

Lorsque l'on utilise le styrène comme comonomère, la teneur du copolymère en NVTBC est très faible. Avec le MMA, l'incorporation du NVTBC est meilleure, mais F_A est toujours inférieur à f_a . A l'inverse, les copolymères NVTBC-VP contiennent de grandes quantités de NVTBC. Après transformation des résidus NVTBC en groupes vinylamine, il sera alors possible d'obtenir des copolymères solubles dans l'eau contenant une grande densité de groupements fonctionnels.

Les copolymères avec la 4-VP étaient gommeux, d'aspect coloré et donc suspectés d'avoir subi des transformations chimiques durant la polymérisation ou la précipitation. Pour cette raison, ils ne furent pas étudiés plus profondément malgré leur grande quantité de NVTBC incorporé ($F_A = 0,5$ pour $f_a = 0,5$).

La détermination des rapports de réactivité va nous permettre de chiffrer la capacité d'incorporation des monomères pour les copolymères NVTBC-MMA et NVTBC-VP.

Soit r_A le rapport de réactivité du NVTBC et r_B celui du comonomère. Ces rapports de réactivité sont déterminés par la méthode de Fineman et Ross (23) qui met en jeu F_A , F_B , f_a et f_b , les fractions molaires des monomères A et B respectivement dans le copolymère (F) et dans le mélange réactionnel (f).

La composition relative du copolymère F_A/F_B peut être exprimée par l'équation de Lewis et Mayo :

$$\frac{F_A}{F_B} = \frac{f_A}{f_B} \cdot \frac{r_A f_A + f_B}{r_B f_B + f_A}$$

La linéarisation de cette équation conduit à :

$$\frac{f_A}{f_B} \frac{F_B}{F_A} - 1 = r_B - r_A \frac{f_A^2 F_B}{f_B^2 F_A}$$

Equation du type : $y = r_B - r_A X$

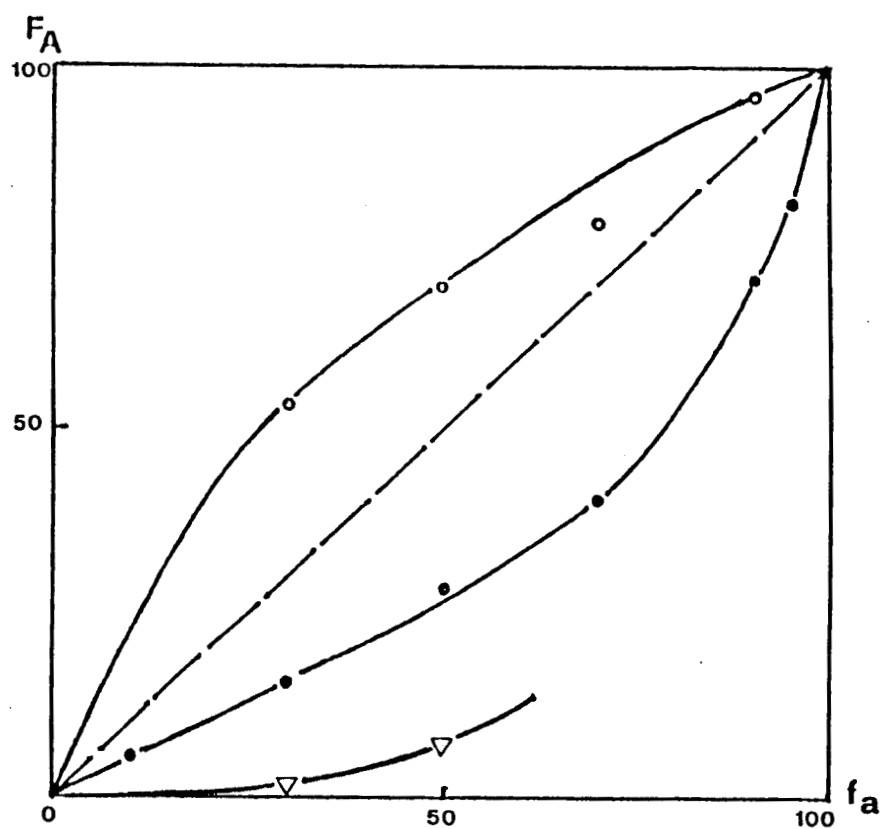
En traçant la droite Y en fonction de X, on peut alors accéder à r_A (pente de la droite) et r_B (ordonnée à l'origine).

Figure I-6 : Copolymérisation du NVTBC avec le styrène (∇) le MMA (\bullet)
et la VP (\circ).

Fraction molaire du NVTBC :

F_A : dans le copolymère

f_a : dans le mélange initial



Ce calcul a été fait uniquement pour les systèmes NVTBC-MMA et NVTBC-VP :

	r_A	r_B
NVTBC-MMA	$0,17 \pm 0,10$	$1,87 \pm 0,20$
NVTBC-VP	$2,4 \pm 0,5$	$0,4 \pm 0,06$

Pour le système NVTBC-MMA, les valeurs de r_A et r_B indiquent que le copolymère est moins riche en NVTBC que le mélange initial, comme l'indiquait la Figure I-6, alors qu'à l'inverse, les copolymères NVTBC-VP sont plus riches en NVTBC que le mélange de départ.

Dans le cas des copolymères NVTBC styrène, l'incorporation du NVTBC était trop faible pour permettre des mesures précises.

Ceci clôt l'étude des copolymères avant solvolysse. Ces résultats nous seront utiles pour interpréter certains faits observés lors de l'étude des copolymères macroporeux dans la troisième partie de ce chapitre.

c) Rendements de solvolyse

Le tableau I-2 et la figure I-7 présentent les caractéristiques chimiques des copolymères solvolysés et les rendements de solvolyse obtenus à partir de l'analyse élémentaire du chlore.

La transformation des groupes NVTBC en résidus NH_3^+Cl^- (VA) est presque complète pour les copolymères NVTBC-MMA (plus de 90%). Pour la série NVTBC-VP et le copolymère NVTBC-styrène, les rendements de solvolyse vont de 60 à 70%. Dans ce cas, des terpolymères sont obtenus. Il est à noter que les mêmes conditions opératoires de solvolyse ont été utilisées pour les trois séries de copolymères. Il semblerait donc à priori que l'encombrement des cycles phényle et pyrrolidone empêchent d'obtenir une solvolyse quantitative.

Nous avons donc procédé à un essai de solvolyse plus poussée du copolymère VP VA, HCl ; $f_A = 50\%$ solvolysé à 57% (durée prolongée à 30 heures et augmentation de la quantité d'acide chlorhydrique). Le résultat de l'analyse élémentaire donne alors un rendement de solvolyse de 100%.

Dans le but de s'assurer que la solvolyse n'affecte pas d'autres fonctions que la fonction carbamate au sein des copolymères, nous avons procédé à la "solvolyse" du polyméthacrylate de méthyle et de la polyvinylpyrrolidone dans les mêmes conditions que celles des copolymères. On ne décelle aucune différence sur les spectres infrarouge de ces polymères avant et après solvolyse.

Figure I-7 : Solvolyse. Pourcentage de vinylamine (VA%) en fonction du pourcentage de NVTBC des copolymères.

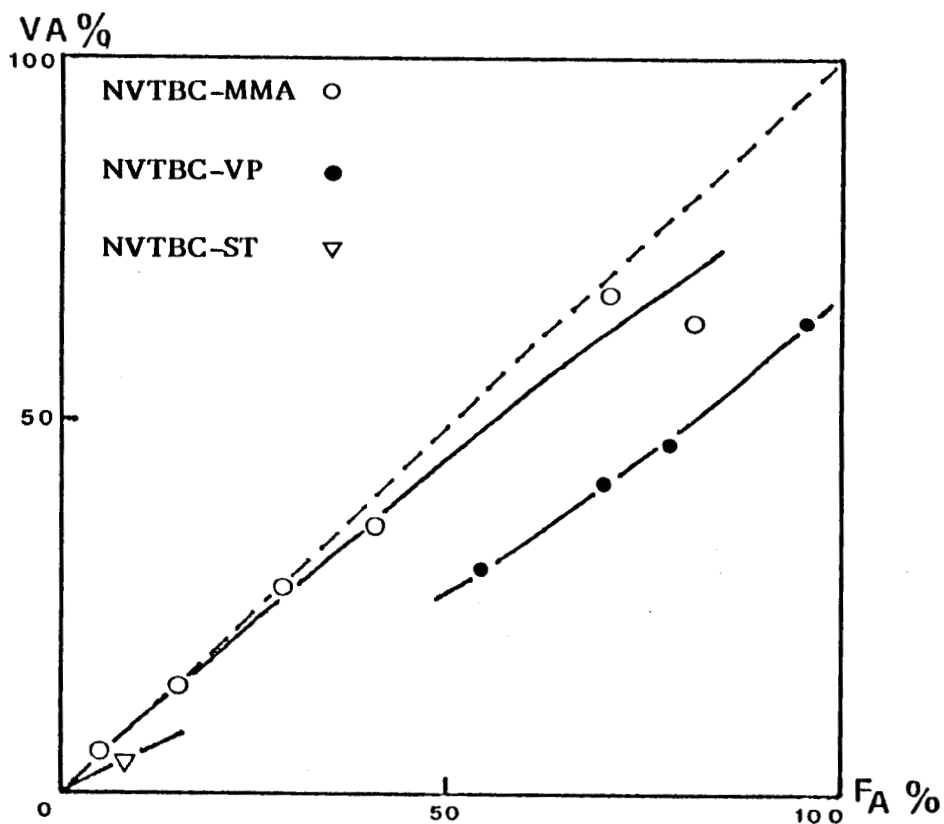
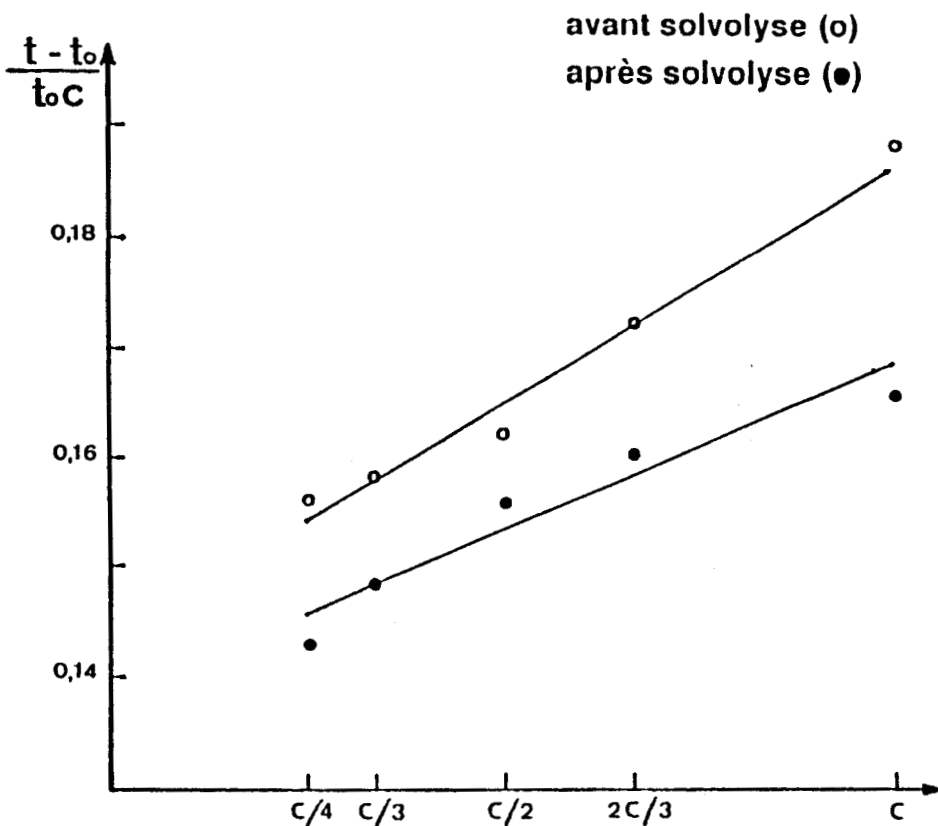


Figure I-8 : Viscosité de la polyvinylpyrrolidone (PVP) (solution à 1% dans l'eau).



De plus, nous avons mesuré la viscosité de solutions de polyvinylpyrrolidone dans l'eau avant et après solvolysé à l'aide d'un viscosimètre à écoulement (Figure I-8).

Les variations de viscosité parfaitement linéaires démontrent l'absence d'effets polyélectrolytes. L'inverse aurait été la preuve de la présence de fonctions NH_2^+Cl^- sur la chaîne de polymère et donc la preuve de l'ouverture du cycle pyrrolidone.

Ainsi, l'inertie à la solvolysé des motifs VP et MMA est démontrée.

$f_A(\%)$	$F_A(\%)$	Rendement de solvolyse (%)	Pourcentage molaire de résidus VA	Solubilité dans l'eau
NVTBC-MMA				
10	5,3	100	5,3	-
30	15,1	95	14,3	-
50	28,3	99	28	+
70	40,4	88	36	+
90	70,8	95	67	+
95	81	78	63,2	-
NVTBC-VP				
30	53,4	58	31	+
50	69,5	60	42	+
70	78,2	60,5	47,3	+
90	95,8	66	63,2	+
NVTBC-St				
50	8,4	52	4,5	-

Tableau I-2 : Rendements de solvolyse et caractéristiques chimiques des copolymères solvolysés.

f_A et F_A : Fractions molaires du NVTBC dans le mélange réactionnel et dans le copolymère.

d) Titrations potentiométriques

Les copolymères VA-MMA et VA-VP ont été soumis à une titration potentiométrique avec de l'acide chlorhydrique en milieu NaCl 2M. Dans ces conditions, les interactions électrostatiques à longue distance sont neutralisées par le sel ajouté en grande quantité et seules les interactions à courte distance entre groupements voisins sont reflétées dans la forme de la courbe de titration.

La figure I-9 montre les variations du PH avec le degré de neutralisation des unités NH_2 : a (rapport volume d'HCl ajouté sur volume d'HCl ajouté à l'équivalence). La comparaison des courbes 1 et 4 montre l'effet progressif des interactions électrostatiques. L'échantillon 1 présente une courbe de titration ressemblant à celle d'une petite molécule basique.

Cet échantillon pauvre en groupements amines est donc une molécule fortement basique. Ceci semble indiquer que les groupes NH_2 sont bien isolés le long de la molécule, de ce fait chacun d'entre eux possède une grande basicité.

Ceci est d'ailleurs corroboré par le fait que la valeur de r_A pour cette série indique que la répartition des séquences de groupes amines n'est pas statistique.

Quand la quantité de vinylamine augmente au sein des molécules (Courbes 1 à 4), les interactions entre groupes NH_2 voisins augmentent et ces derniers deviennent moins basiques (à valeur de a constante, le pK apparent et le pH diminuent de plus en plus vite se rapprochant du comportement de la polyvinylamine pure (4).

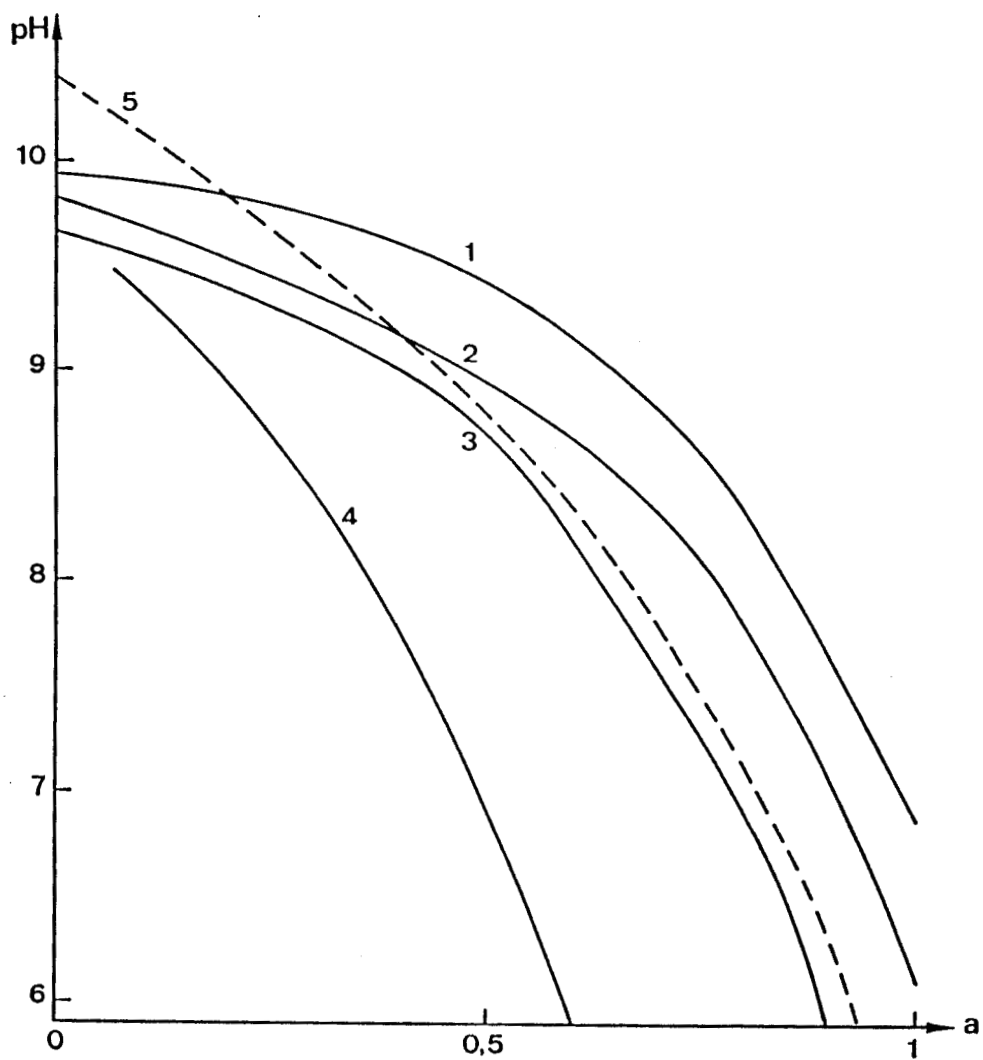
La comparaison des courbes (2) et (5) est intéressante. Les deux échantillons ont à peu près la même quantité de groupes NH_2 (40%), néanmoins le comportement de l'échantillon (5) est plus proche de celui des échantillons (3) et (4) qui sont plus riches en groupements NH_2 que l'échantillon (2).

Figure I-9 : Courbes de titration des copolymères :

Vinylamine MMA (Fraction molaire de groupes NH_2 : (1) : 0,28 ; (2) : 0,36 ; (3) : 0,67).

Vinylamine VP (5) : Fraction molaire de groupes NH_2 : 0,32.

Vinylamine pure (4).



Ceci n'est pas dû à la nature du comonomère, car le remplacement du MMA par la VP qui est plus hydrophyle et a une constante diélectrique plus élevée devrait avoir l'effet opposé.

C'est la valeur de r_A pour le NVTBC dans les copolymères NVTBC-VP qui va nous fournir l'explication de cette contradiction : effectivement $r_A = 2,4$ implique des séquences de NVTBC assez longues. On a donc de ce fait un copolymère dont le comportement se rapproche de celui de la vinylamine pure.

e) Conclusion

Lors de cette étude, nous avons constaté que le NVTBC copolymérise bien avec la VP, moins bien avec le MMA et très mal avec le styrène. Ce résultat nous sera utile lors de l'étude des copolymères macroporeux.

Du point de vue de la solvolysse, la transformation du NVTBC en vinylamine se fait avec un bon rendement pour la série de copolymères à base de MMA et beaucoup moins bien pour les séries à base de styrène et de vinylpyrrolidone.

Les rapports de réactivité et la titration potentiométrique nous indiquent que les fonctions NH_2 sont isolées dans les copolymères à base de MMA et regroupées en séquence dans ceux à base de VP.

Les copolymères solubles dans l'eau feront l'objet d'une étude de complexation par spectrométrie visible dans le chapitre II.

C/ Polymères macroporeux

Les supports macromoléculaires poreux sont, la plupart du temps, des copolymères. Les monomères sont très souvent le styrène et le divinyl benzène qui joue le rôle d'agent réticulant.

La texture poreuse est obtenue par addition au mélange des monomères d'un agent porogène, qui, extrait du polymère en fin de réaction provoque l'apparition de la porosité.

La texture finale d'un support poreux dépend des conditions de préparation : proportion d'agent réticulant, nature et quantité d'agent porogène.

Il existe trois sortes d'agents porogènes :

- les porogènes solvants qui conduisent à la formation de micropores (rayon moyen 25 Å)
- les porogènes précipitants (rayon moyen des pores : 100 Å)
- les porogènes macromoléculaires (pores de grande taille)

La Figure I.10 présente une vue schématique de la microstructure des résines macroporeuses avec les différents niveaux structuraux.

Lors de cette étude, deux types de polymères ont été synthétisés en prenant dans les deux cas le même porogène : l'heptane. Il s'agit d'un porogène précipitant, ce qui signifie qu'il est un bon solvant des monomères et un mauvais solvant du polymère.

Nous avons choisi ce porogène dans le but d'avoir des pores de taille moyenne et une bonne surface spécifique, l'heptane étant un des porogènes précipitants donnant la meilleure surface spécifique [25]

La première série de polymères a été synthétisée à base des deux monomères : NVTBC et vinylpyrrolidone (VP), dans le but de compléter une série synthétisée par H. TBAL [1] (séries G, GA et GM avec respectivement les comonomères : styrène, acide Méthacrylique et Méthacrylate de méthyle). De la même façon, nous avons nommé cette série GV : V pour Vinylpyrrolidone et G pour DMG (Diméthacrylate d'éthylène glycol) : le monomère réticulant.

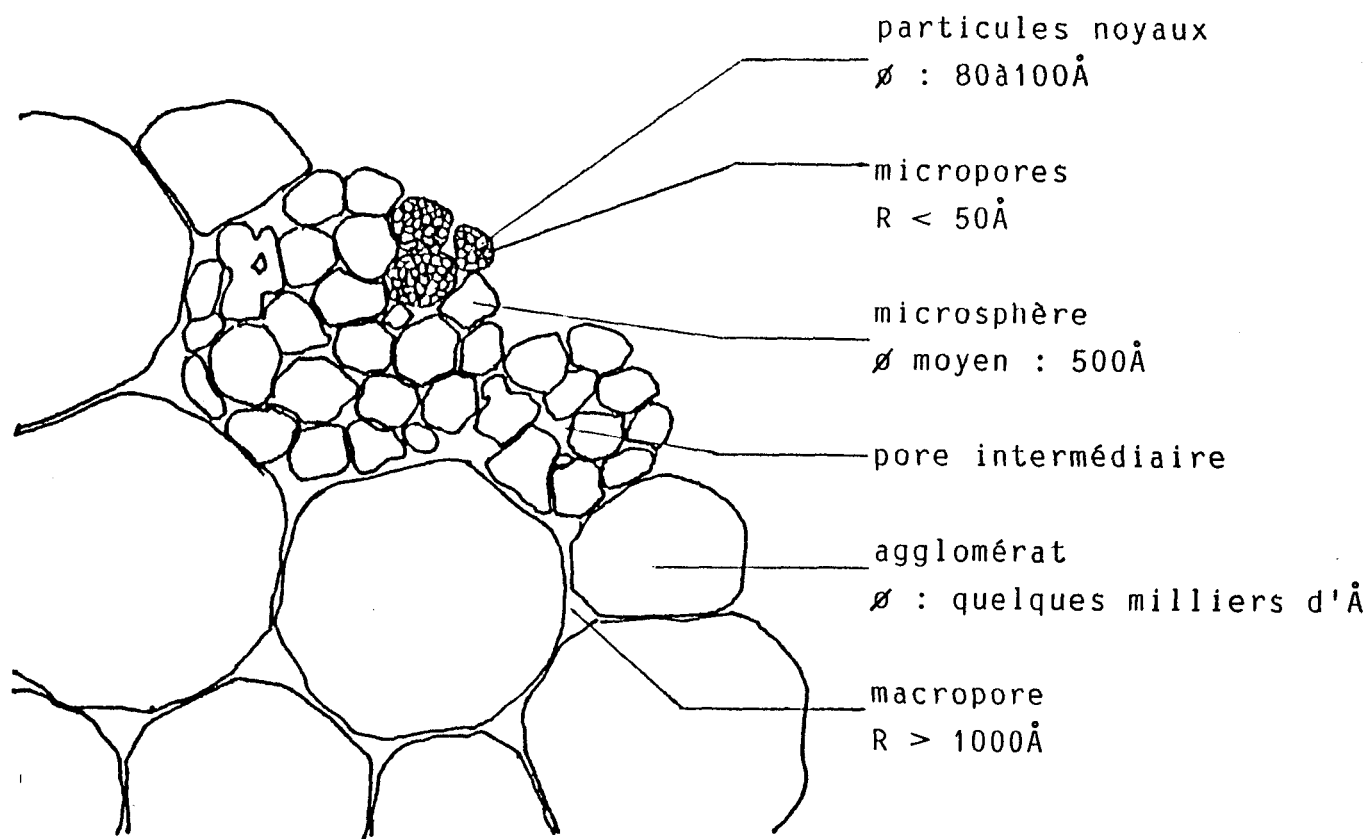


Figure I.10 : vue schématique de la microstructure des résines macroporeuses avec les différents niveaux structuraux

Rappel: Système Divinyl benzène / Porogène précipitant.

Lors d'une étude systématique de ce système, H.JACOBELLI (25), a pu définir plusieurs zones de porosité en faisant varier les proportions relatives de DVB et de porogène.

Grâce aux mesures des caractéristiques texturales, il a pu mettre en évidence l'influence du DVB et du porogène sur l'évolution de la texture, texture qu'il a pu analyser par microscopie électronique à balayage. Il a pu expliquer les valeurs de surface spécifique et de volume poreux par la présence de pores de différentes tailles séparant les différentes sous unités structurales: particules noyaux; microsphères; agglomérats de microsphères.

Ainsi un copolymère préparé avec des taux de DVB et de porogène inférieurs à la limite d'apparition des microsphères se présente sous forme de billes homogènes de type gel. Une augmentation du taux de DVB provoque la formation de microsphères. Celles-ci sont encore de type gel donc homogènes et les caractéristiques texturales d'un tel copolymère ne sont fournies que par les pores intermédiaires (40 à 400 Å) séparant ces microgels.

Quand le taux de DVB s'élève, ces microgels se rassemblent sous forme d'agglomérats, donnant naissance à la deuxième catégorie de pores intermédiaires (400 à 1000 Å) séparant ces agglomérats entre eux. Le volume poreux voit donc sa valeur croître sans que celle de la surface spécifique en soit affectée particulièrement.

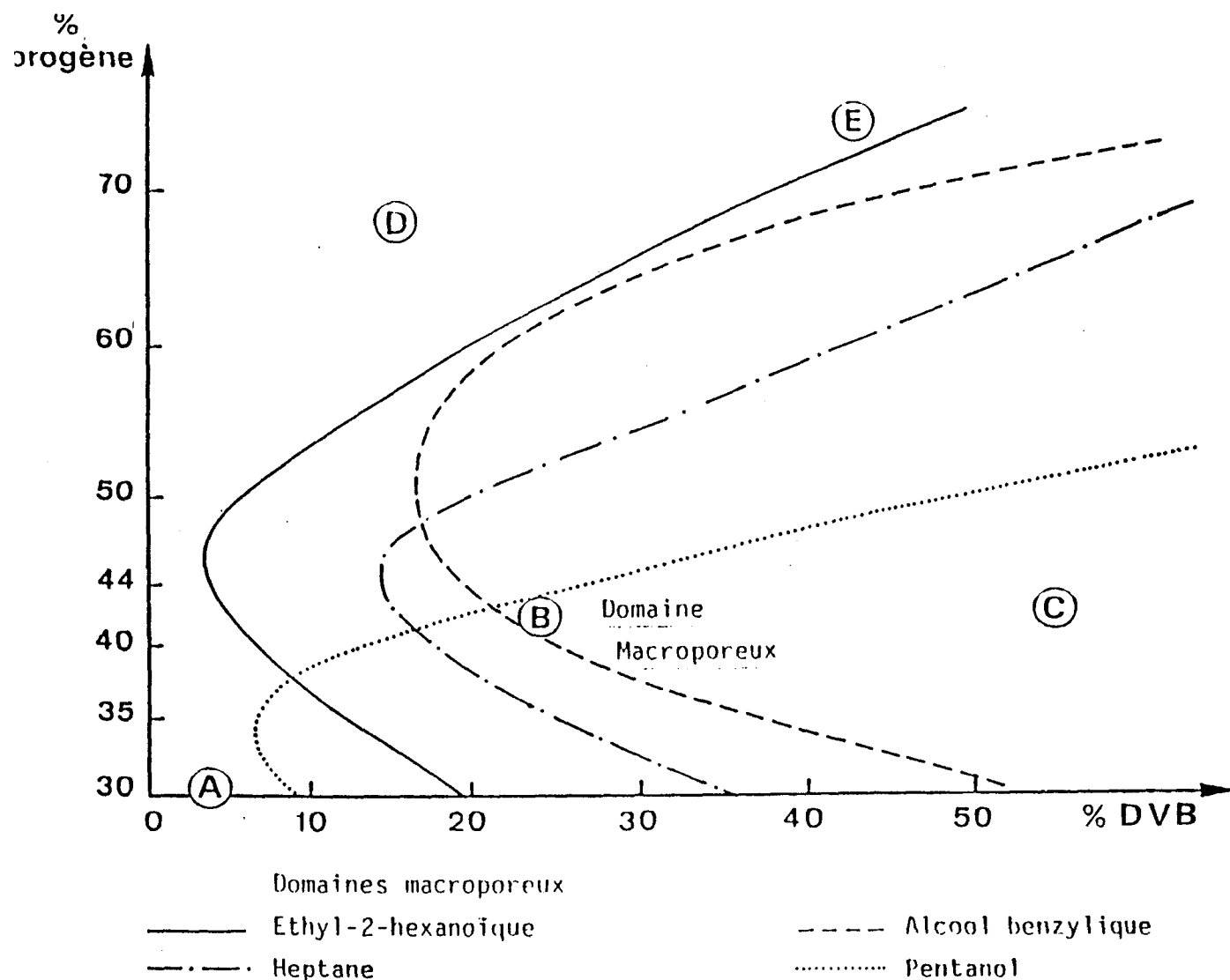
Enfin, si la concentration en DVB dépasse ce seuil et s'élève très fortement, les microsphères ne sont plus des microgels mais des agglomérats de particules noyaux, créant ainsi des micropores séparant ces noyaux à l'intérieur des microsphères.

L'influence de l'agent porogène est concrétisée par la séparation des agglomérats de microsphères d'une part et par la formation de macrosphères résultant de la fusion des microsphères à l'intérieur d'un agglomérat d'autre part.

A faible taux de DVB, la texture des copolymères évolue, en fonction du taux de porogène, d'une agglomération de microgels à l'isolement de macrosphères, par remplacement progressif des pores intermédiaires séparant les macrosphères toujours de type gel. On observe donc en même temps une diminution de la surface spécifique et une augmentation du volume poreux.

Au taux de DVB où l'on observe l'apparition de particules noyaux l'augmentation du taux de porogène au dessus d'un certain seuil dépendant de la nature du porogène (60% pour l'acide éthyl 2 hexanoïque et l'alcool benzylique, 50% pour l'heptane et moins de 50% pour le pentanol) provoque l'apparition de macropores, voisinant alors avec des pores intermédiaires et responsable d'une triple distribution de pores (micropores, pores intermédiaires et macropores).

Ces différents types de porosité sont regroupés dans le schéma suivant (d'après JACOBELLI):



Suivant le taux de porogène et de DVB, les polymères peuvent acquérir différentes textures.

Texture A:

On obtient des copolymères de type gel, ils ont une surface spécifique et un volume poreux nuls.

Texture B:

Le copolymère obtenu est formé de microgels séparés par des pores intermédiaires pouvant conduire à des surfaces spécifiques moyennes (jusqu'à 200 m²/g). L'augmentation du taux de porogène conduit à une augmentation de volume poreux par séparation des microgels. On observe aussi cette augmentation lorsque le taux de DVB croît, ce qui correspond à une agglomération de ces microgels.

Texture C:

On observe une agglomération de microsphères formées elles mêmes par agglomération de particules noyaux, on obtient ainsi une double distribution de pores :

- micropores à l'intérieur des microsphères
- pores intermédiaires entre les microsphères ou entre les agglomérats de microsphères.

Si l'on augmente le taux de porogène, on observe des agglomérats mieux séparés, on a de ce fait augmentation du volume poreux.

Texture D :

Ces copolymères ne font plus partie du domaine macroporeux, les microgels ont fait place à des macrogels séparés par des macropores. Les copolymères possèdent alors un volume poreux élevé et des surfaces spécifiques qui diminuent fortement et tendent vers zéro. Dans cette zone il est difficile d'obtenir des billes de polymère, la texture devenant friable.

Texture E :

Cette zone se situe dans une région frontière, trois cas peuvent se présenter :

- Triple distribution si l'on se situe encore dans le domaine macroporeux.
- Double distribution, micropores dus aux particules noyaux, macropores si les agglomérats de microsphères sont fondus en macrosphères.
- Simple distribution, formation de macropores (texture D).

Si le système DVB (Divinylbenzène)/heptane a fait l'objet d'études détaillées [25 - 26 - 27], le système DMG/heptane n'a encore jamais fait l'objet d'une étude systématique. Néanmoins, lors du travail de H. TBAL, nous avons pu constater le même type de comportement que dans le système DVB/heptane, à savoir, à taux de DMG constant et taux de porogène diminuant ou, à taux de porogène constant et taux de DMG diminuant, une disparition des macropores au profit des pores intermédiaires.

La deuxième série de polymères est beaucoup plus particulière : il s'agit d'essais pour avoir des billes d'une taille moyenne de 10 μ dans la perspective d'une utilisation comme support de chromatographie HPLC. Pour cela, nous avons choisi comme monomères, outre le NVTBC, un monomère qui a donné de bons résultats du point de vue de la tenue mécanique des billes : le styrène. Le système réticulant est un mélange DMG/DVB (20 % en DMG, 10 % en DVB : pourcentages en poids par rapport à l'ensemble des monomères), nous avons donc nommé cette série GD (G pour DMG et D pour DVB).

L'utilisation de ce mélange DMG/DVB représente un compromis entre les qualités de ces deux monomères. Effectivement le DVB donne des échantillons pauvres en NVTBC mais à surface spécifique élevée et le DMG mène à une bonne incorporation du NVTBC mais donne des échantillons de faible surface spécifique [1].

1) Technique de polymérisation en suspension

a) Réactifs

* monomères

- Le N-vinyltertiobutylcarbamate (NVTBC) : c'est un produit non commercial dont les détails de la synthèse ont été donnés au début de ce chapitre.
- La Vinyl1pyrrolidone2 : c'est un produit commercial Merck pur à plus de 98 % stabilisé avec 10 ppm de N, N' di.sec butyl-phenylène 1-4 diamine.

- Le styrène : produit commercial Janssen pur à 99 % ; il contient 0,5 % de méthylbenzène et des quantités infimes de divers produits (éthylbenzène, toluène, benzène,...) et 10 à 15 ppm de stabilisant (4-tertiobutyl pyrocathéchol).

* monomères réticulants

- le diméthacrylate d'éthylène glycol (DMG) : produit commercial Merck pur à plus de 98 %, stabilisé par 50 ppm d'éther monoéthylique de l'hydroquinone.

- le divinyl benzène (DVB) : produit commercial Aldrich pur à 60 %. Sa composition est la suivante :

- . divinyl benzène (para et méta) : 60 %
- . éthylvinyl benzène : 35 %
- . méthylvinyl benzène
- . diéthyl benzène
- . naphtalène
- . stabilisant : 0,2 % de 4-tertiobutyl-4-pyrocathéchol

Tous ces produits sont utilisés sans purification préalable.

* Agent amorceur : on utilise l'azobisisobutyronitrile, produit commercial Merck pur à 98 %. Sa concentration dans tous les cas est de 1 % de la masse totale des monomères. Il est utilisé sans purification.

* Agent porogène : l'heptane, produit commercial merck pur à 99 % utilisé sans purification. Sa concentration est exprimée en pourcentage de la masse totale de la phase organique (monomère et porogène).

* Agent dispersant : sel ammoniacal du copolymère alterné styrène-anhydride maléique (c s a m)) en solution dans l'eau. Cette solution est préparée en ajoutant 5 cm³ d'ammoniaque à 32 % à 9,3 g de copolymère, le tout étant ramené à 1 litre avec de l'eau distillée.

Cette solution est ajoutée de façon à représenter 1 à 5 % du volume d'eau (milieu de suspension) selon la taille de bille désirée.

* Agent protecteur : gomme arabique (Merck). On l'utilise comme agent de suspension à la concentration de 1,25 à 4 % de la masse d'eau utilisée, toujours selon la taille de bille désirée.

* Le milieu de suspension est l'eau : son volume est de 4 fois le volume de la phase organique.

b) Synthèse

* Montage expérimental (Figure I.11)

La réaction de copolymérisation est effectuée dans un réacteur thermostatique à double paroi muni d'un couvercle possédant différentes entrées qui permettent l'agitation du mélange réactionnel, la condensation des vapeurs, l'introduction des réactifs, le prélèvement d'échantillons et la mise sous atmosphère inerte (azote). Le système d'agitation comprend un palier d'agitation étanche, un ensemble tige et ancre d'agitation et un bloc moteur (agitateur Bioblock digital 2000 à réglage continu de la vitesse avec tachymètre numérique).

* Mode opératoire :

La technique de polymérisation utilisée est identique à celle mise au point par Guyot et Coll. [28], avec des modifications dues tout d'abord à des problèmes d'ordre pratique :

- L'un des monomères, le NVTBC, solide à température ambiante n'est pas soluble dans le mélange monomères + parogène à l'ambiante.
- D'autre part, le diméthacrylate d'éthylène glycol réagit plus rapidement que le divinylbenzène à 80°C. Le point de collage est alors très rapproché du point de suspension, ce qui peut faire facilement échouer la polymérisation par collage des billes entre elles.
- Enfin, dans le but de synthétiser des billes de petite taille, nous avons dû mener toute une série d'essais introduisant quelques petites modifications.

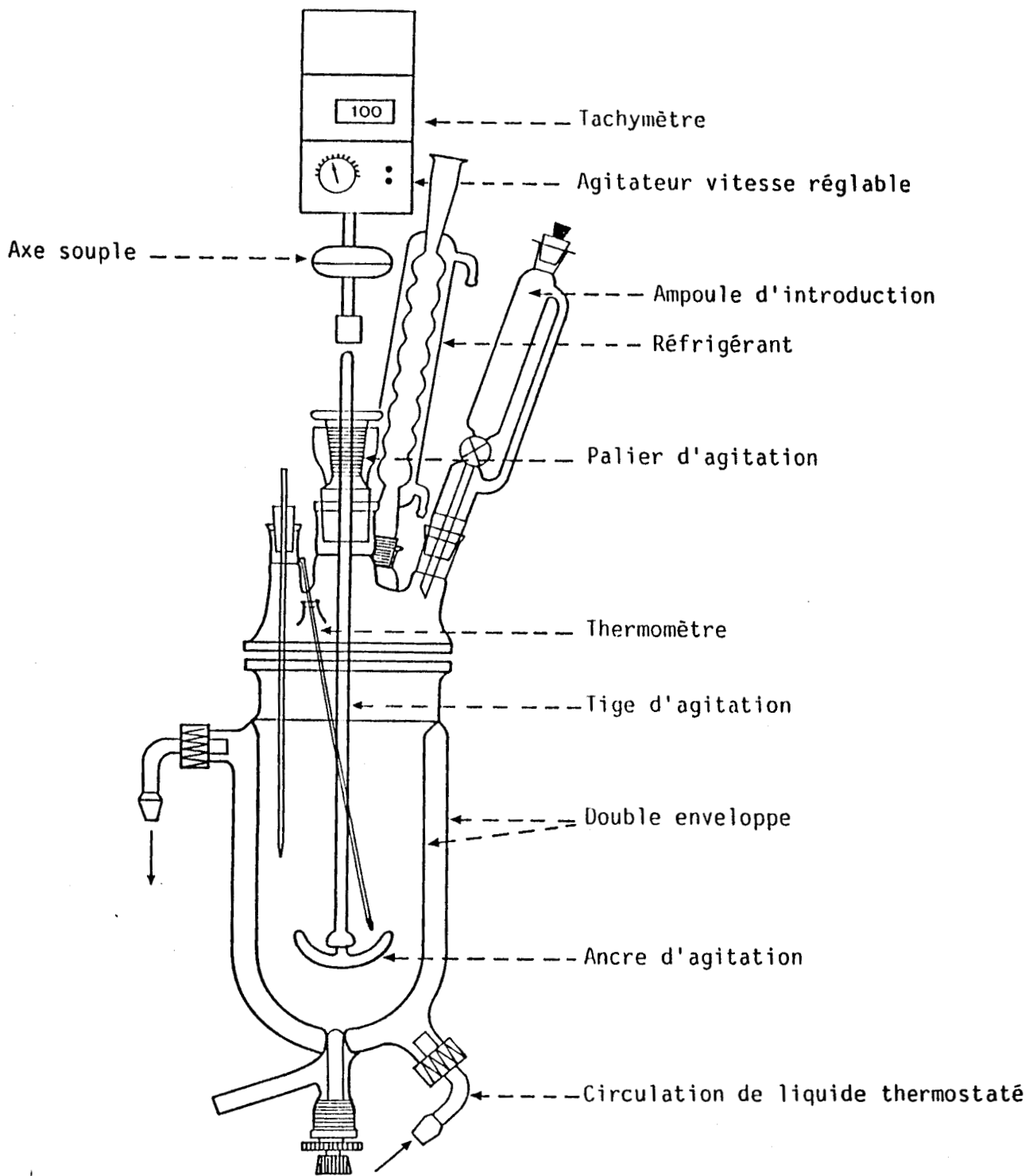


Figure I.11 : montage pour la préparation des copolymères poreux.

Ces points étant précisés, nous allons détailler la technique de polymérisation en suspension dans l'eau pour les séries GV et GD.

- Série GV :

L'établissement de la suspension se fait à 70°C. L'eau est introduite dans le réacteur avec la gomme arabique et on agite à 200 tr/mn. Dès que la solution devient limpide, la vitesse d'agitation est réduite à 60 tr/mn, et on ajoute le NVTBC dans le réacteur. Au bout de quelques secondes, le NVTBC est totalement fondu et on ajoute le mélange monomère, porogène et amorceur préparé à part. On augmente alors la vitesse d'agitation à 200 tr/mn. Quand la suspension est devenue stable (au bout d'environ 3 minutes), on augmente la température jusqu'à 80°C et on ajoute le csam. Le point de collage (moment où les gouttes liquides de monomères deviennent des billes de polymère) intervient très rapidement. On augmente alors sans tarder la vitesse d'agitation jusqu'à 350 tr/mn. Cette vitesse est maintenue tant que les billes prélevées donnent des filaments gluants lorsqu'elles sont comprimées et relâchées (10 mn environ). Quand les billes ne collent plus, la vitesse d'agitation est réduite à 200 tr/mn. Le point de gel est alors atteint (20 % de conversion). On laisse la réaction se poursuivre pendant 4 heures après le temps zéro (ajout du NVTBC)) pour avoir une conversion totale. La cuisson demande encore 4 heures : les billes acquièrent alors leurs propriétés mécaniques définitives.

Ces dernières sont décantées et tamisées sous courant d'eau distillée (tamis 0,16 mm).

- Série GD :

Dans le but d'obtenir des microbilles, nous avons tout d'abord procédé à une série d'essais sans le monomère NVTBC très onéreux et long à obtenir.

Nous avons utilisé le mélange de monomères suivant :

<i>Styrène</i>	70 %
<i>DVB</i>	10 %
<i>DMG</i>	20 % (pourcentages en masse)

Il est évident que lors de cette manipulation, la taille des billes obtenues est régie par l'établissement de la suspension : les gouttelettes produites par l'agitation de la phase organique dans la phase aqueuse sont en fait les futures billes que l'on obtient en fin de polymérisation.

Le premier paramètre à modifier, si l'on veut obtenir des microbilles, est donc la vitesse d'agitation lors de l'établissement de la suspension.

Nous avons donc doublé cette vitesse par rapport à la manipulation précédente. Nous avons donc également doublé les pourcentages de csam et de gomme arabique (respectivement 2 % et 2,5 % contre 1 % et 1,25 % pour la série GV) car ils sont responsables du maintien de la suspension en évitant l'agglomération des gouttelettes de phase organique.

Nous avons nommé ce premier essai GD01, le zéro indiquant l'absence de NVTBC. Le déroulement de la polymérisation est à peu près identique au précédent. Lorsque la gomme arabique est dissoute, on introduit le mélange styrène, DMG, DVB, AIBN et on augmente l'agitation à 400 tr/mn pendant 5 mn. On la réduit ensuite à 200 tr/mn pour ajouter le csam et passer à 80°C. 15 minutes après, le point de collage apparaît et on passe à 350tr/mn pendant 30 mn pour revenir ensuite à 200 tr/mn.

Pour le deuxième essai (GDO2), nous avons remplacé les agents de suspension habituels par le mélange suivant :

Carbonate de calcium (1 %)

Sulfate de sodium (6 %)

Gélatine (0,06 %)

(pourcentages en masse par rapport à l'eau).

Le mélange de monomères était le même que précédemment, et nous avons adjoint de l'heptane (40 % en masse par rapport à la phase organique) comme porogène. La suspension fut établie de même à 400 tr/mn.

La taille des billes obtenues lors de ces deux essais se situe entre 0,16 et 1 mm et n'est donc pas très différente des tailles obtenues habituellement.

Lors du troisième essai (GDO3), nous avons repris les agents de suspension classiques : csam et gomme arabique en augmentant leurs proportions respectives jusqu'à 5 et 4 %, ceci dans le but d'utiliser une vitesse d'établissement de suspension de 800 tr/mn. Après l'introduction du mélange de monomères (sans porogène), la vitesse d'agitation est amenée à 800 tr/mn pendant 5 mn. Le csam est ajouté, la température amenée à 80°C et l'agitation est rétablie à 800 tr/mn pendant 25 mn.

Cette fois, l'essai fut concluant : le diamètre des billes obtenues variait entre 5 et 70 μm .

Les deux essais suivants : GDO4 et GDO5 sont des tests avec porogènes (30 % d'heptane pour GDO4 et 30 % d'alcool benzylique pour GDO5).

Le déroulement de la synthèse est exactement identique au précédent.

Les diamètres obtenus pour l'échantillon GDO4 vont de 5 à 80 μm et ceux de l'échantillon GDO5 vont de 1 à 50 μm .

L'alcool benzylique donne donc des billes de diamètre très réduit, mais nous verrons par la suite que la surface spécifique de cet échantillon est beaucoup trop faible pour les applications envisagées.

Après ces différents essais, il ne nous restait plus qu'à envisager l'introduction du NVTBC dans la copolymérisation, ce qui fut fait avec l'essai suivant, intitulé GD4OA.

- 40 représente le pourcentage de NVTBC dans le mélange de monomères (NVTBC : 40 % ; styrène : 30 % ; DVB : 10 % ; DMG : 20 %)

- A symbolise l'absence de porogène.

Les proportions d'agents de suspension sont les mêmes que précédemment.

Le déroulement de la polymérisation est le même que pour les trois essais précédents jusqu'à la phase d'introduction du csam. Effectivement, après 25 mn d'agitation à 800 tr/mn, nous avons remarqué un début d'agglomération lorsque nous sommes revenus à 200 tr/mn. Nous sommes donc restés à 800 tr/mn pendant 50 mn supplémentaires.

Les quatre essais précédents, tous concluants, nous ont permis d'envisager la synthèse de la série GDXX (XX pourcentage massique de NVTBC dans le mélange de monomères), avec toujours les mêmes proportions en mélange DVB/DMG et en agents de suspension, avec des proportions croissantes en NVTBC (Tableau I.3) et une concentration en heptane de 30 %.

Le processus expérimental précédent a été repris : après l'introduction du mélange monomères-heptane - AIBN : agitation à 800 tr/mn pendant 5 minutes ; après l'introduction du csam et passage à 80°C : agitation pendant 75 minutes à 800 tr/mn pour terminer à 200 tr/mn.

Tous ces essais sont rassemblés dans le tableau I.3

Références	Monomères (% en masse)			Agents réticulants (% en masse)		Porogène % en masse de phase organique
	NVTBC	VP	St	DMG	DVB	
Série GVX	X	70-X	-	30	-	Heptane 30 %
GD01						-
GD02						Heptane 40 %
GD03	-		70			-
GD04						Heptane 30 %
GD05		-		20	10	Alcool benzylique 30 %
GD40A	40		30			-
GD40	40		30			
GD60	60		10			Heptane 30 %
GD70	66		5	19		

Tableau I.3 a : Polymérisation en suspension
composition du mélange réactionnel

Références	Agents de suspension		Vitesse d'agitation (établissement de la suspension) tour/mn	Diamètre des billes	Rendements Pondéraux
	csam % en V	gomme arabique % en m			
	par rapport à l'eau				
Série GVX	1	1,25	200	0,16 << 3,15 mm	50 %
GD01	2	2,5	400	0,16 << 2 mm	80 %
GD02	- *	- *	400	0,16 << 2 mm	98 %
GD03	5	4	800	5 << 70 rm	73 %
GD04				5 << 80 rm	83 %
GD05				1 << 50 rm	70 %
GD40A				1 << 20 rm	55 %
GD40				2 << 60 rm	63 %
GD60				2 << 60 rm	70 %
GD70				2 << 40 rm	71 %

Tableau I.3 b : polymérisation en suspension

paramètres pour l'établissement de la suspension, taille des billes
et rendements pondéraux

* csam et gomme arabique remplacés par le mélange gélatine, Ca CO₃, Na₂ SO₄

* extraction de l'agent porogène

Lorsque la polymérisation a été menée en présence de porogène, les billes de polymère sont introduites dans une cartouche et extraites au Soxhlet par le méthanol pendant 24 heures (environ 20 cycles)

* séchage et tamisage

Les billes de polymère sont séchées 24 heures sous vide primaire à 60°C. Elles sont ensuite tamisées dans un jeu de tamis allant de 0,16 à 3,15 mm pour la série GV et allant de 5 μ à 40 μ pour la série GD.

c) Solvolyse

La solvolyse est menée de la même manière pour tous les échantillons contenant du NVTBC.

La concentration en acide chlorhydrique est de 20 fois le nombre de moles de NVTBC à solvolyser. Le solvant, l'éthanol absolu, est ajouté à raison de 4 ml par gramme d'échantillon. La solvolyse dure 24 heures à température ambiante. Les billes sont ensuite lavées à l'eau distillée, puis extraites au soxhlet à l'eau, avec renouvellement de l'eau tous les trois cycles jusqu'à PH 5 (PH de l'eau distillée).

Après un dernier lavage au soxhlet au méthanol pendant 16 heures, les échantillons sont séchés en étuve à 60°C sous vide primaire.

2) Caractérisation

a) Caractérisation chimique

* avant solvolyse

Comme pour les polymères linéaires, la composition chimique des résines macroporeuses est déterminée par analyse élémentaire.

Pour la série GV, les deux monomères incorporés, NVTBC et Vinylpyrrolidone, contiennent tous deux de l'Azote et de l'Oxygène. Bien qu'il soit théoriquement parfaitement possible de résoudre le système d'équations qui en découle, les résultats obtenus sont totalement erronés. Effectivement, le NVTBC et la Vinylpyrrolidone comportant le même élément dans la même stoechiométrie (l'Azote en l'occurrence), la détermination de la quantité de cet élément ne souffre aucune imprécision. Or, les erreurs d'expérience lors de l'analyse de cet élément, bien que mineures, suffisent à rendre la détermination des quantités de monomères incorporés impossible. Pour cette série, seule la quantité de Vinylamine chlorhydratée pourra être déterminée après solvolysé à partir de l'analyse du chlore.

Pour la série GDXX, l'analyse élémentaire des éléments Azote et Oxygène nous donne accès sans problèmes aux taux de NVTBC et de DMG incorporés.

A la vue des résultats du tableau I.4, nous pouvons constater que, au sein de la série GDXX, quand le pourcentage de NVTBC augmente dans le mélange réactionnel, l'incorporation du DMG reste approximativement constante, tandis que le taux de NVTBC incorporé augmente notablement.

Ceci s'explique facilement par la baisse du pourcentage de styrène dans le mélange de départ.

Effectivement, nous avons constaté lors de l'étude des polymères linéaires qui précède, que le NVTBC s'incorpore mal quand on lui adjoint le styrène comme comonomère.

La comparaison du GD40A avec le GD40 est intéressante, car elle nous permet de constater que sans porogène, le DMG s'incorpore mieux et le NVTBC moins bien qu'avec porogène.

Il est aussi intéressant de comparer les caractéristiques chimiques de deux types de polymères différant par la taille de leurs billes.

Pour ce faire, nous avons repris un échantillon déjà exploité lors du travail de Hamid TBAL [1] : le GD70205 dont les billes ont un diamètre moyen de 2 mm, et nous en avons comparé les caractéristiques chimiques avec celles de l'échantillon GD70 (tableau I.5).

Si l'on considère les proportions de réactifs dans le mélange réactionnel comme approximativement identiques, on constate une meilleure incorporation du NVTBC pour le GD70 que pour le GD70205 et inversement pour le DMG.

Il semble donc que le mode de préparation des petites billes, favorise l'incorporation du NVTBC au dépend du DMG à l'inverse du mode de préparation classique. Il serait néanmoins nécessaire de faire une étude plus approfondie de ce phénomène pour en tirer des conclusions plus sûres.

* après solvolyse

La détermination du taux de solvolyse passe, comme pour les polymères linéaires, par la détermination quantitative des motifs vinylamine chlorhydratée (VA, HCl) par analyse élémentaire du chlore. C'est pourquoi nous avons dû effectuer de nombreux lavages des polymères macroporeux solvolysés, dans le but d'avoir des échantillons exempts d'HCl résiduel.

Le tableau I.6 donne les caractéristiques chimiques des polymères solvolysés.

Réf.	mélange (avant polymérisation)					Billes			
	% en masse					% en masse incorporation			
	NVTBC	ST	DMG	DVB	%Hept	DMG	NVTBC	DMG(%)	NVTBC(%)
GD40A	40	30	20	10	0	29	16	80	22
GD40	40	30	20	10	30	22,5	25	71	39
GD60	60	10	20	10	30	19	50	66	58
GD70	66	5	19	10	30	18	58	67	62

Tableau I.4 : caractéristiques chimiques des polymères de la série GDXX

Réf.	mélange (avant polymérisation)					Billes (après polymérisation)			
	% en masse					% en masse incorporation			
	NVTBC	ST	DMG	DVB	%Hept	DMG	NVTBC	DMG(%)	NVTBC(%)
GD70205	70	5	20	5	40	24,3	57,5	86	58
GD70	66	5	19	10	30	18	58	67	62

Tableau I.5 : comparaison des caractéristiques chimiques de deux polymères différant par la taille des billes.

Le pourcentage de solvolysé de la série GV ne peut être déterminé étant donné l'absence d'indications au sujet de la quantité de NVTBC incorporé dans les polymères de cette série.

Néanmoins, les proportions de VA, HCl déterminées vont nous permettre de déterminer approximativement ces proportions de NVTBC incorporé. Ces valeurs nous seront utiles lors de l'étude des caractéristiques physiques de ces échantillons.

Prenons comme exemple l'échantillon GV 10 : il contient $0,18 \cdot 10^{-3}$ équivalents par gramme de VA, HCl après solvolysé. L'échantillon avant solvolysé contenait donc au moins 2,57 % en masse de NVTBC.

Mais il faut tenir compte du fait que la solvolysé de ces échantillons n'est probablement pas totale.

Effectivement, lors de l'étude des polymères linéaires, nous avons observé une solvolysé incomplète des copolymères de la série VP (60 % en moyenne).

D'autre part, il faut tenir compte du fait que la solvolysé d'un macroporeux est inférieure d'environ 20 % à la solvolysé d'un copolymère linéaire.

On peut donc espérer au maximum une solvolysé de 40 % en moyenne pour la série GV.

Connaissant la quantité de VA, HCl obtenue après solvolysé et le rendement supposé de solvolysé, on peut déterminer la quantité supposée de NVTBC incorporé : à savoir $0,45 \cdot 10^{-3}$ eq/g, soit 6,4 % en masse.

Référence	avant solvolysé		après solvolysé	
	NVTBC % en masse	NVTBC m eq/g	VA.HCl m eq/g	% de solvolysé
GV 10	6,4	0,45	0,18	40 %
GV 20	15	1,05	0,43	40 %
GV 40	40	2,8	1,19	40 %
GV 60	60	4,2	1,67	40 %
GD 40	25	1,75	1,45	74 %
GD 60	50	3,5	3,29	73 %
GD 70	58	4,05	4,16	76 %

Tableau I.6 : caractéristiques chimiques des copolymères solvolysés

Référence	avant solvolysé		après solvolysé	
	NVTBC % en masse	NVTBC m eq/g	VA.HCl m eq/g	% de solvolysé
GD7010 10	46,6	3,26	2,35	57 %
GD7020 5*	57,5	4,02	4,29	79 %

Tableau I.7 : Solvolysé des copolymères de la série GD 70 XX

* La numérotation correspond à la composition du mélange de départ :
70 % en NVTBC, 10 % en DMG, 10 % en DVB, 10 % en styrène pour le
GD7010 10 et 70 % en NVTBC, 20 % en DMG, 5 % en DVB, 5 % en styrène
pour le GD7020 5 (pourcentages en masse)

Le même calcul appliqué aux GV20, GV40 et GV60 donne respectivement les teneurs en NVTBC suivantes : 15 %, 40 % et 60 %.

Ces valeurs sont très approximatives, mais elles nous permettent d'avoir une idée de la composition de ces copolymères avant solvolysse qui nous sera utile pour la comparaison avec d'autres copolymères du point de vue caractéristiques texturales, dans le prochain paragraphe.

Le tableau I.7 présente des résultats de solvolysse d'échantillons macroporeux de taille classique obtenus lors du travail de thèse de H. TBAL. Il est très intéressant de comparer ces résultats avec ceux de la série GDXX, car nous sommes en présence d'échantillons de même nature chimique, différant par la taille.

Ainsi, les échantillons GD70205 et GD701010 présentent un taux de solvolysse fonction du pourcentage de motifs NVTBC dans le copolymère : il augmente quand le taux de fonctions carbamates augmente. Ce phénomène a été attribué à un effet d'autocatalyse des fonctions ammoniums formées lors de la solvolysse, qui jouent le rôle de catalyseur de solvolysse envers les fonctions carbamates non transformées.

On ne constate pas le même phénomène pour les microbilles de la série GD : la solvolysse est toujours incomplète, mais on a le même taux de solvolysse quel que soit la quantité de NVTBC de l'échantillon.

L'interprétation proposée pour rendre compte de ce comportement repose sur l'étude des caractéristiques texturales de ces échantillons (thème qui sera développé en détail dans le paragraphe suivant). Effectivement, cette étude nous permet de constater que les échantillons de type GD7020X comportent majoritairement des pores de taille moyenne et des micropores, alors que les microbilles, d'après les résultats d'une étude menée en porosimétrie au mercure, comportent presque exclusivement des macropores. L'accessibilité des réactifs de solvolysse aux fonctions carbamates serait donc plus facile dans le cas des microbilles de la série GDXX. Il ne serait donc pas nécessaire que ce phénomène d'autocatalyse intervienne pour avoir une solvolysse conséquente, même pour les échantillons ne comportant pas beaucoup de NVTBC.

b) Caractérisation physique

Les caractéristiques texturales d'une résine macroporeuse sont : la surface spécifique (Ssp), le volume poreux (Vp), le rayon moyen des pores (\bar{r}), défini par la relation $\bar{r} = 2 Vp/Ssp$ et le rayon maximal des pores (rayon des pores lorsque 95 % du volume poreux est occupé).

La surface spécifique des échantillons est mesurée par la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmet et Teller) (29). Elle est basée sur l'adsorption physique de molécules gazeuses à la Température de l'azote liquide à la surface des échantillons, le gaz pouvant être l'Argon, le Krypton, l'Azote... Dans notre cas, on a utilisé un mélange constitué d'un gaz adsorbable (l'Azote) et d'un gaz non adsorbable (l'Hélium). Le principe consiste à déterminer la quantité de gaz adsorbé par l'échantillon pour en déduire sa surface spécifique.

Le volume poreux est déterminé par porosimétrie au mercure (30). Cette technique consiste à compresser un volume de mercure contenant l'échantillon poreux de façon à remplir progressivement les pores de ce dernier. Les pores de l'échantillon étant de tailles différentes, les variations du volume du mercure en fonction de la pression appliquée, renseignent non seulement sur le volume poreux total, mais aussi sur la répartition des pores selon leur taille.

Toutes les précisions relatives à ces techniques, aux appareils utilisés et aux mesures sont données en annexe.

α - Evolution des paramètres structuraux en fonction des monomères

* Evolution des paramètres structuraux de la série GV

En considérant le tableau I.8, on observe, pour la série GV, que malgré les proportions constantes d'agent réticulant et de porogène, la surface spécifique est faible et assez variable d'un échantillon à un autre, à l'inverse du volume poreux qui reste constant. Le rayon moyen des pores (\bar{r}) est constant, excepté pour le GV40.

La figure I.12 présente un spectre de répartition des pores, caractéristique d'une distribution à pores de grande taille : l'ensemble des pores dont le rayon est compris entre 3500 et 25000 Å contribue à plus des trois quarts du volume poreux total pour toute la série.

La distribution des pores du GV40 présente un mode très important centré sur les pores de 12430 Å (54 % du VPt) alors que les modes des autres échantillons sont centrés sur des pores de taille légèrement inférieure (4500 Å pour le GV10 et le GV60 ; 5800 Å pour le GV 20).

Ceci explique la valeur élevée du rayon moyen des pores du GV40.

Les échantillons GV sont donc pourvus d'une distribution assez étroite, presque exclusivement composée de macropores.

* Evolution des paramètres structuraux en fonction du comonomère

Dans le but d'étudier l'influence du comonomère sur les caractéristiques texturales des copolymères macroporeux à base de NVTBC, nous avons comparé les résultats de la série GV avec ceux de séries de copolymères à base de Méthacrylate de méthyle, d'acide méthacrylique et de styrène, synthétisés lors d'un précédent travail (1).

Afin de comparer des polymères aux caractéristiques chimiques identiques, nous avons sélectionné dans le tableau I.9 des polymères issus de chacune des quatre séries ayant approximativement le même taux de NVTBC incorporé.

Référence	Diamètre moyen	S sp m ² /g	Vp cm ³ /g	\bar{r} (Å)	r max (Å)
GV10	1,65 mm	6,4	1,6	5000	> 25000
GV20	1,65 mm	8,3	1,6	3855	25000
GV40	1,65 mm	3,6	1,6	8888	> 25000
GV60	1,65 mm	5,1	1,2	4706	> 25000

Tableau I.8 : Caractéristiques texturales des copolymères macroporeux de la série GV

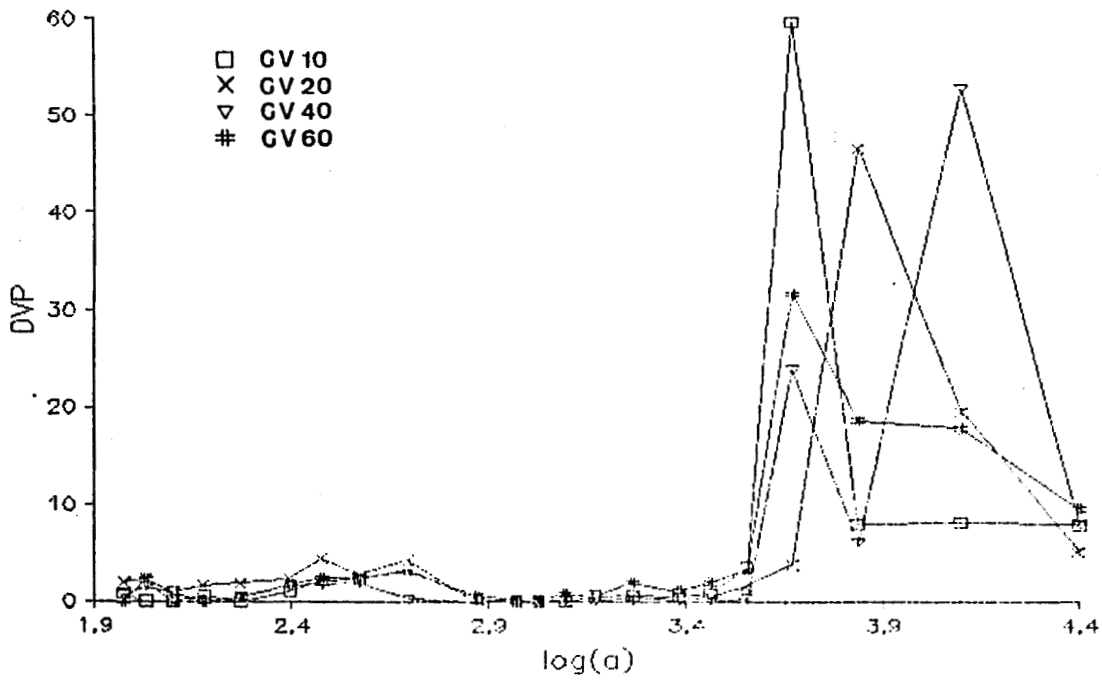
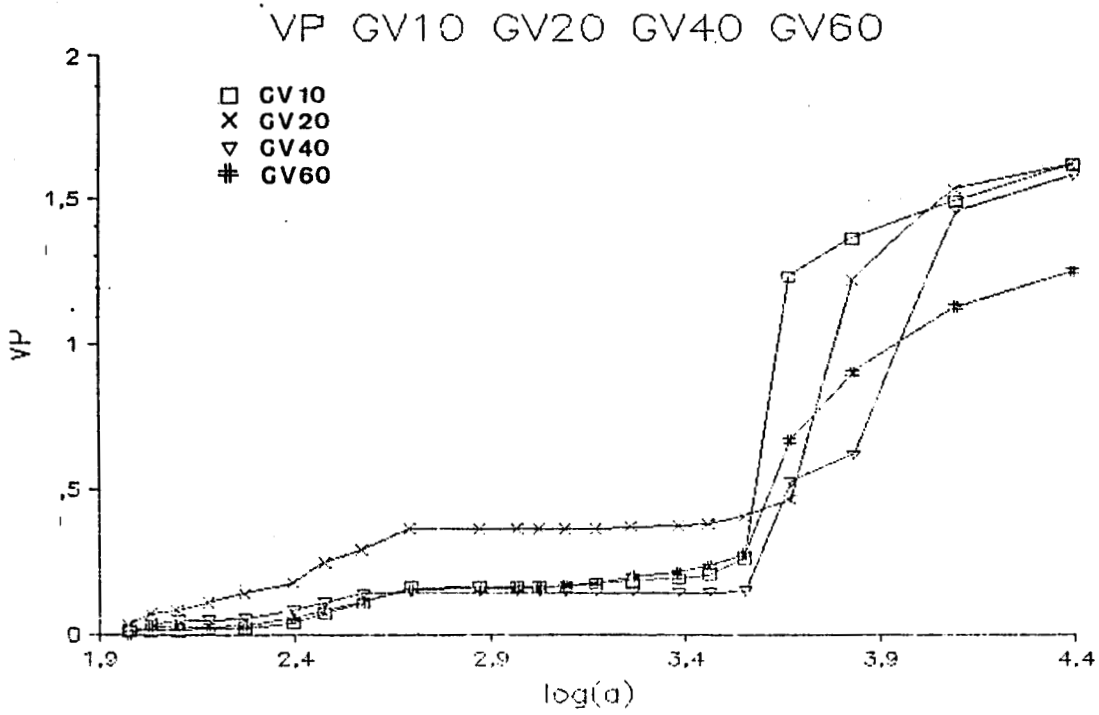


Fig I.12 : Spectres de répartition des tailles de pores pour la série GV

DVP : pourcentages du Volume Poreux Total occupé par les pores de rayon a

Vp : cumul des pourcentages du VPt occupé par les pores de rayon a

Réf.	DMG % en masse	Hept % en m de ph.orga	NVTBC incorporé % en masse	S sp m ² /g	Vp cm ³ /g	r (Å)	r max (Å)
GV10	30	30	6,4 *	6,4	1,6	5000	> 25000
GV20	30	30	15 *	8,3	1,6	3855	25000
GV40	30	30	40 *	3,6	1,6	8888	> 25000
GV60	30	30	60 *	5,1	1,2	4706	> 25000

GA40	30	40	7	6,5	1,73	5323	25000
GA60	30	40	16	8	2,28	5700	25000

GM40	30	40	30	2,5	1,27	10160	> 25000
GM60	30	40	48	19	1,69	1779	25000

G20	30	40	10,6	39	1	513	1471
G40	30	40	28	55	0,29	105	497
G60	30	40	33,5	23	1,6	1391	12500
G70	30	40	55	28	1,49	1064	> 25000

* pourcentages calculés théoriquement

Tableau I.9 : Caractéristiques physico-chimiques de 4 séries de copolymères à base de NVTBC et des comonomères suivants :

- Vinylpyrrolidone (V)
- Méthacrylate de méthyle (M)
- Acide méthacrylique (A)
- Styrène (-)

Les figures I.12a à I.15a résument sous forme de graphiques les principaux paramètres structuraux des différents groupes de copolymères ainsi définis.

Les figures I.12b à I.15b présentent le spectre de répartition des pores selon leur taille de ces mêmes groupes. Leur observation peut être résumée de la façon suivante :

- Les séries GV et GA, ainsi que le GM40 présentent presque exclusivement des macropores ($3500 < a < 25000 \text{ \AA}$)
- Le GM60 et le G60 présentent une distribution plus étalée ($250 < a < 25000 \text{ \AA}$)
- le G20 présente des pores de petite taille ($80 < a < 2500 \text{ \AA}$) ainsi que le G40 ($80 < a < 800 \text{ \AA}$)

Les paramètres taille de pore (a), surface spécifique (S_{sp}) et rayon moyen (\bar{r}) sont étroitement liés (un échantillon comportant en majorité des pores de plus de 4500 \AA de rayon, aura une surface spécifique faible et un grand rayon moyen de pores). Dans le but de simplifier l'exposé qui suit, nous ne parlerons donc que de tailles de pores.

Les figures I.12 a et b résumant les caractéristiques texturales des copolymères GV40, GM60 et G60 (40 % de NVTBC incorporé en moyenne) nous montrent que le monomère VP donne un polymère à macropores, tandis que les monomères MMA et Styrène donnent des copolymères à large distribution de taille de pores et donc à grande S_{sp} et petit \bar{r} .

Le volume poreux est le même pour les trois échantillons.

Les figures I.13 a et b concernent des polymères à 30 % de NVTBC incorporé. Elles nous montrent que le MMA donne des polymères à larges pores, et que le Styrène donne des polymères à petits pores. Les volumes poreux sont cette fois-ci assez différents.

Les figures I.14 a et b, concernant des polymères à 15 % de NVTBC incorporé, montrent que VP et AM donnent tous deux des polymères à larges pores mais à volumes poreux différents.

La même constatation peut être faite à partir des figures I.15 a et b, concernant les mêmes polymères avec 7 % de NVTBC incorporé, avec toutefois des VP égaux pour les deux échantillons.

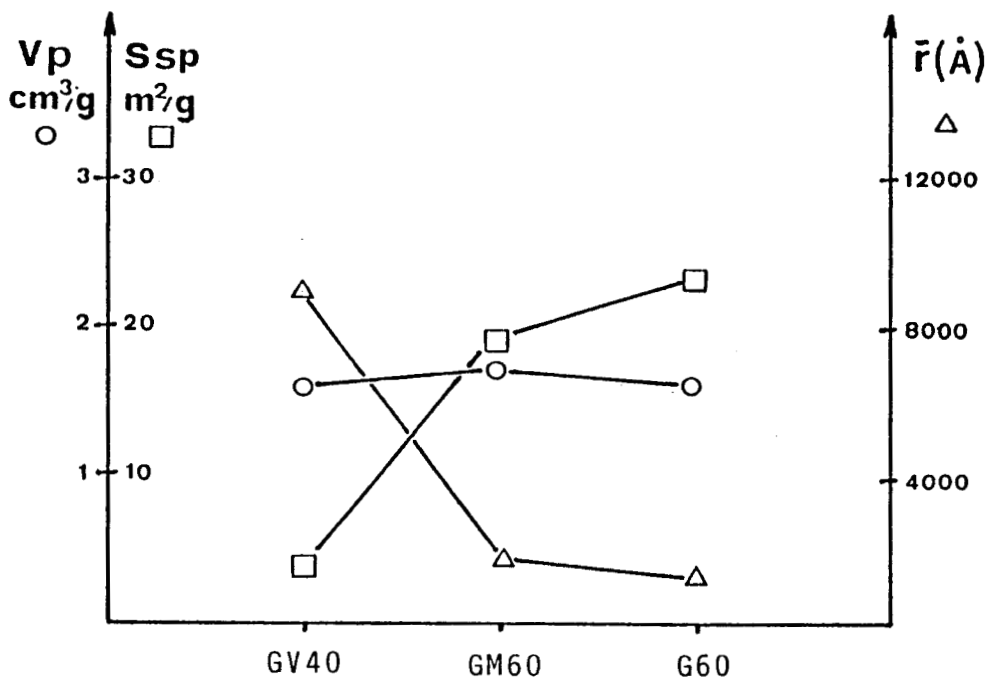


Figure I.12 a : paramètres structuraux des copolymères à base de VP (GV), MMA (GM) et Styène (G) comportant 40 % de NVTBC en masse.

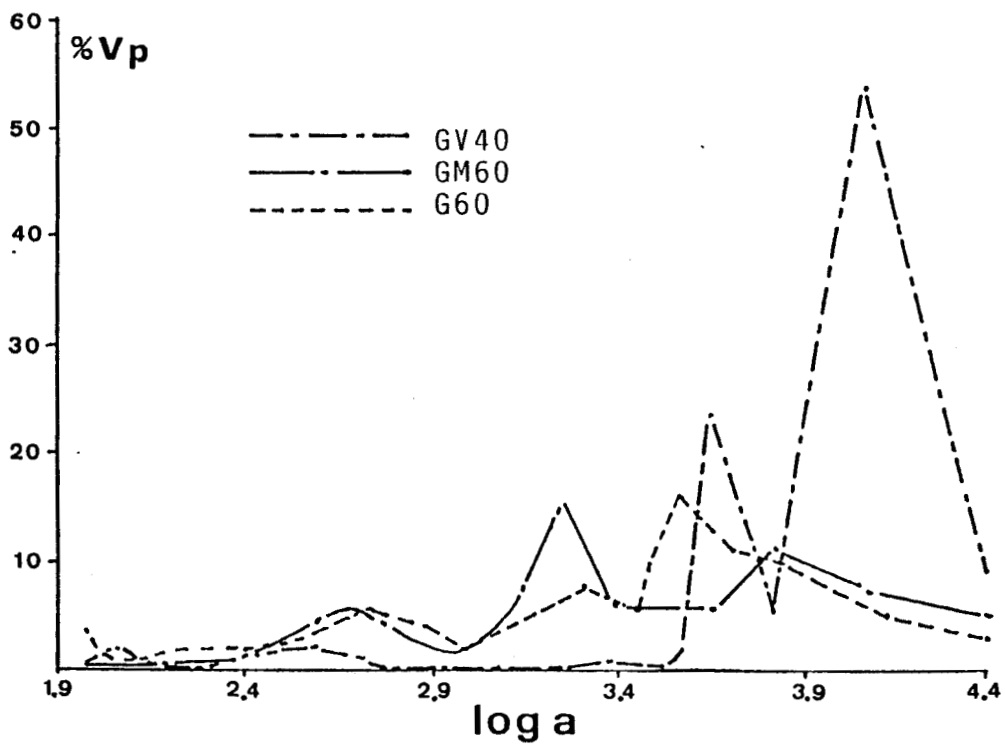


Figure I.12 b : spectres de répartition des pores des copolymères précédents.

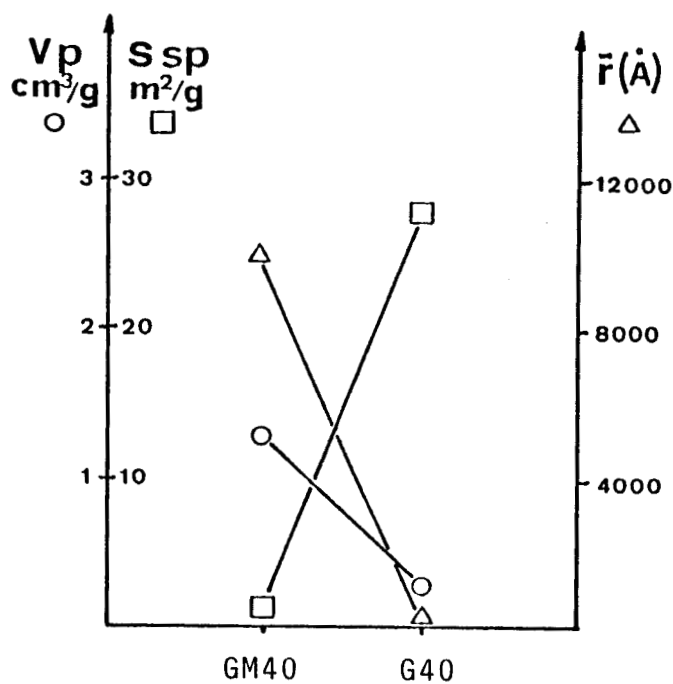


Figure I.13 a : paramètres structuraux des copolymères à base de MMA (GM) et de Styrene (G) comportant 30 % de NVTBC en masse

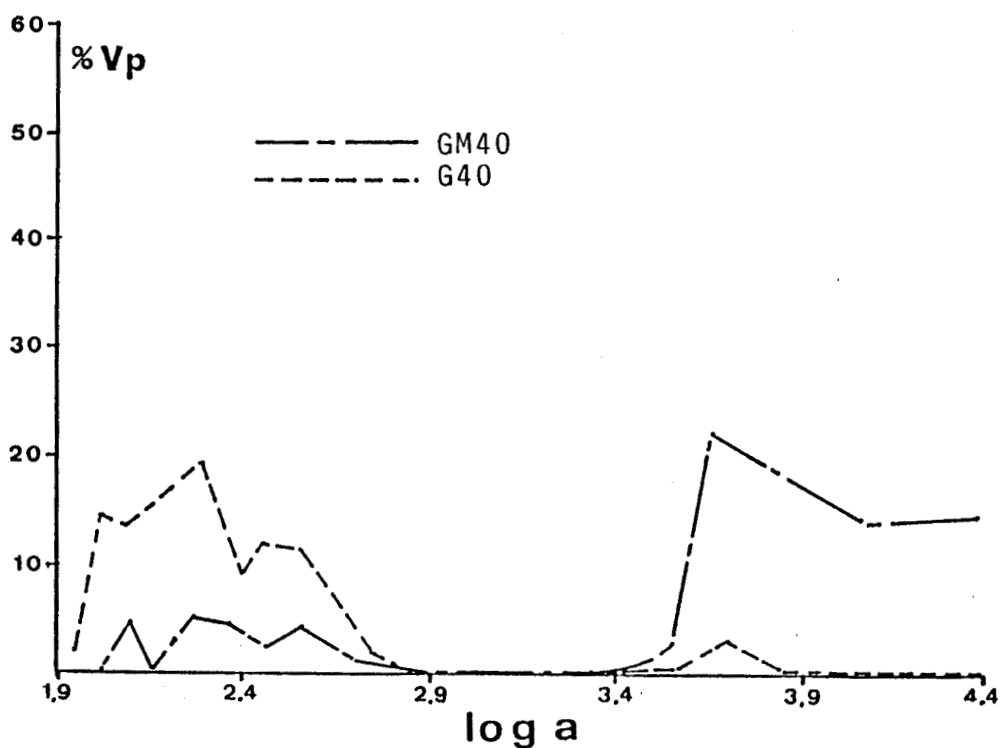


Figure I.13 b : spectres de répartition des pores des copolymères précédents.

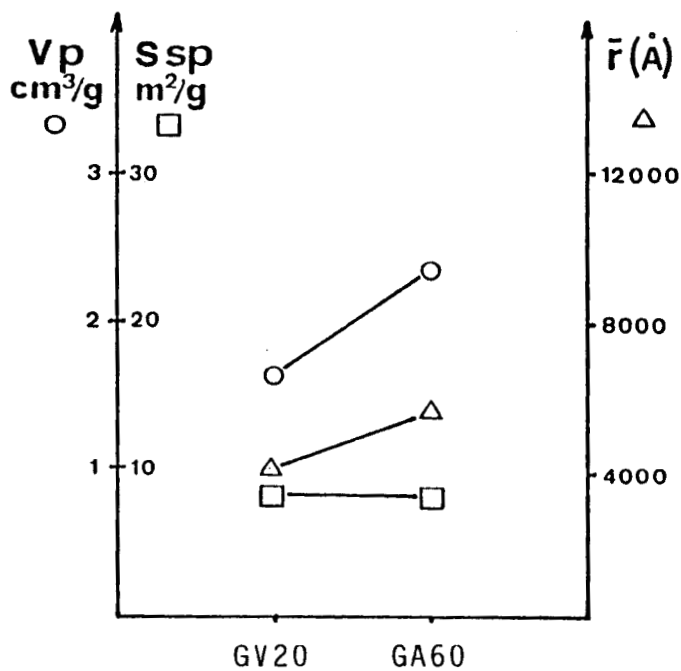


Figure 1.14 a : paramètres structuraux des copolymères à base de VP (GV) et d'AM (GA) comportant 15 % de NVTBC en masse

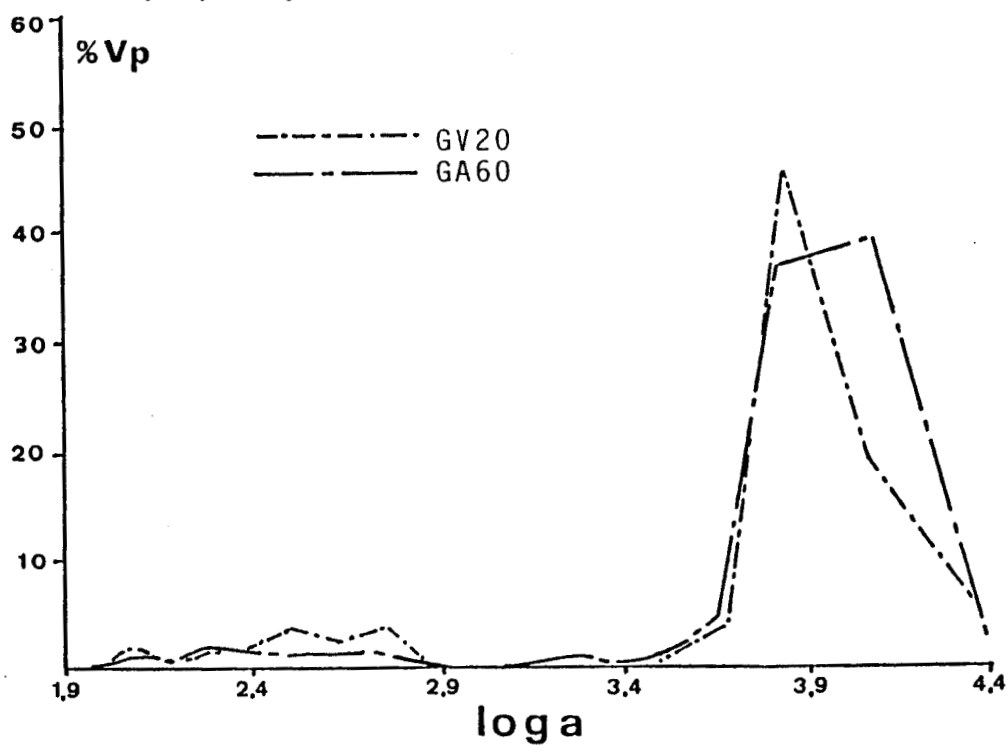


Figure 1.14 b : spectres de répartition des pores des copolymères précédents.

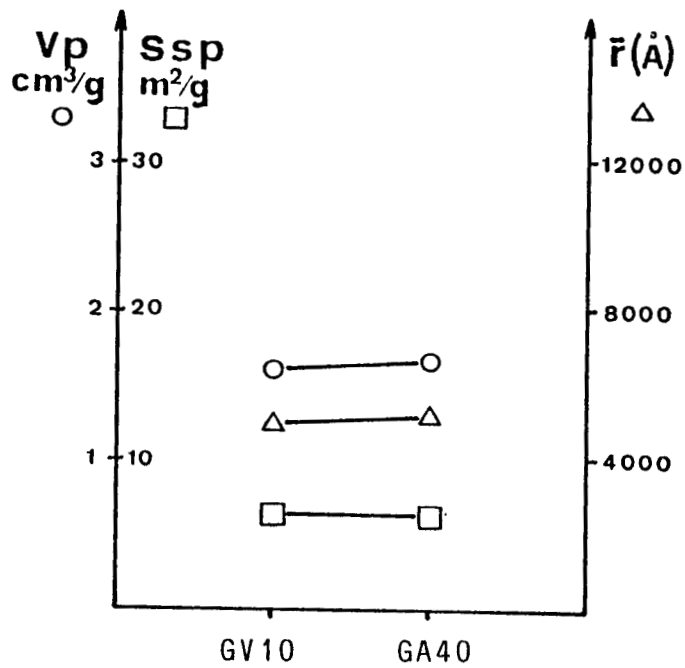


Figure 1.15 a : paramètres structuraux des copolymères à base de VP (GV) et d'AM (GA) comportant 7 % de NVTBC en masse

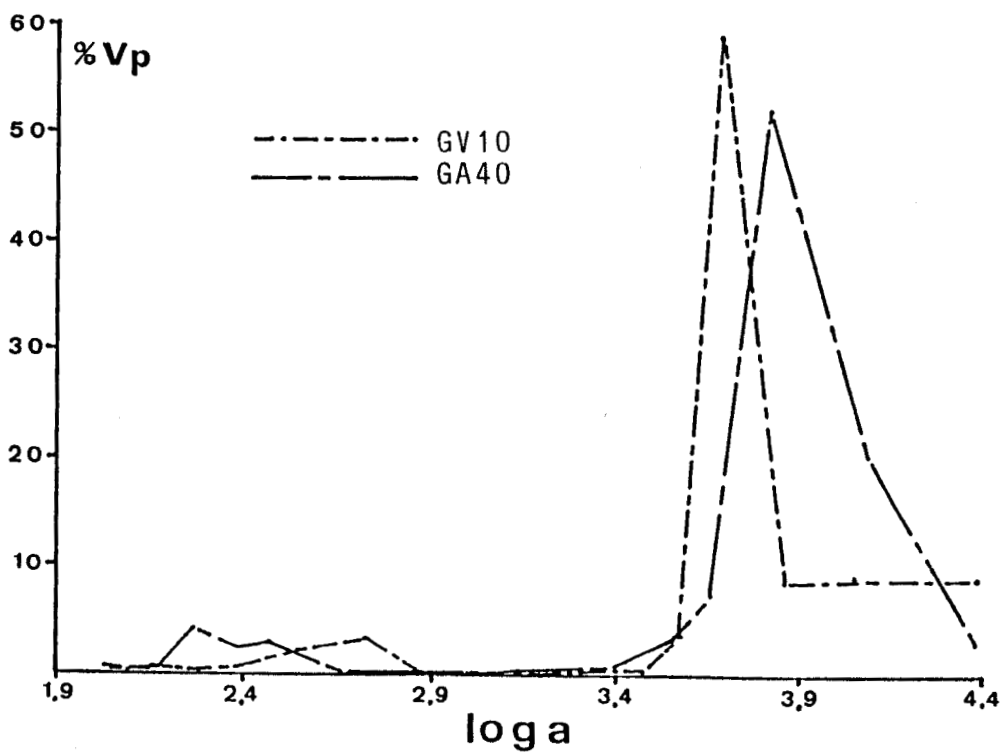


Figure 1.15 b : spectres de répartition des pores des copolymères précédents.

L'enseignement principal à tirer de cette comparaison est le suivant :

Si l'on considère les copolymères à moins de 40 % de NVTBC, les monomères VP, MMA et AM donnent des échantillons principalement macroporeux, alors que le monomère Styrène donne plutôt des échantillons à micropores.

Seuls les échantillons les plus riches en NVTBC (40 %) des séries GM et G présentent une gamme de taille de pores plus complète que les échantillons à pourcentage inférieur en NVTBC.

Pour pouvoir interpréter ce comportement, il est nécessaire de prendre en compte le porogène et son action au sein du milieu de polymérisation.

TAGER et collaborateurs, étudiant l'influence de l'heptane sur la texture des polymères poreux (31) ont remarqué une augmentation de la porosité avec la détérioration de la qualité de solvant du porogène.

Nous allons donc prendre en considération la polarité des monomères et des polymères correspondants, en effectuant le classement suivant, du plus polaire au moins polaire :



l'affinité envers l'heptane (hydrophobe) variera donc de la façon suivante :



La qualité de solvant de l'heptane envers les polymères correspondants variera donc de la même façon :



De ce fait, la théorie de TAGER explique parfaitement les variations de la porosité observées.

Les échantillons à base de Styrène présenteront essentiellement des micropores. Les échantillons à base de MMA ou de Styrène, riches en NVTBC, présenteront une gamme de pores de taille moyenne et les échantillons à base de VP et d'AM présenteront essentiellement des macropores.

* Evolution des paramètres structuraux en fonction de la composition des copolymères

Après avoir étudié l'évolution des paramètres structuraux en fonction du comonomère, il nous a semblé intéressant d'étudier l'évolution de ces paramètres au sein d'une même série en fonction de la composition des copolymères.

- Série G

L'évolution des paramètres texturaux de la série G en fonction des monomères incorporés (figures I.16 a, b et c) est assez spectaculaire : la surface spécifique passe brusquement d'un maximum de 55 m²/g (G40) à un minimum de 23 m²/g (G60) pour une différence de NVTBC ou de Styrène incorporé très faible.

La figure I.17 donnant le spectre de répartition des pores va nous aider à interpréter ces variations du point de vue textural :

L'échantillon G20 comporte exclusivement des pores de taille intermédiaire (140 Å à 2500 Å)

L'échantillon G40 comporte presque exclusivement des micropores (80 Å à 450 Å).

On a donc lors du passage du G20 au G40, une augmentation importante de la surface spécifique et une baisse du volume poreux tout-à-fait symétriques qui traduisent le passage de pores de taille moyenne à des micropores.

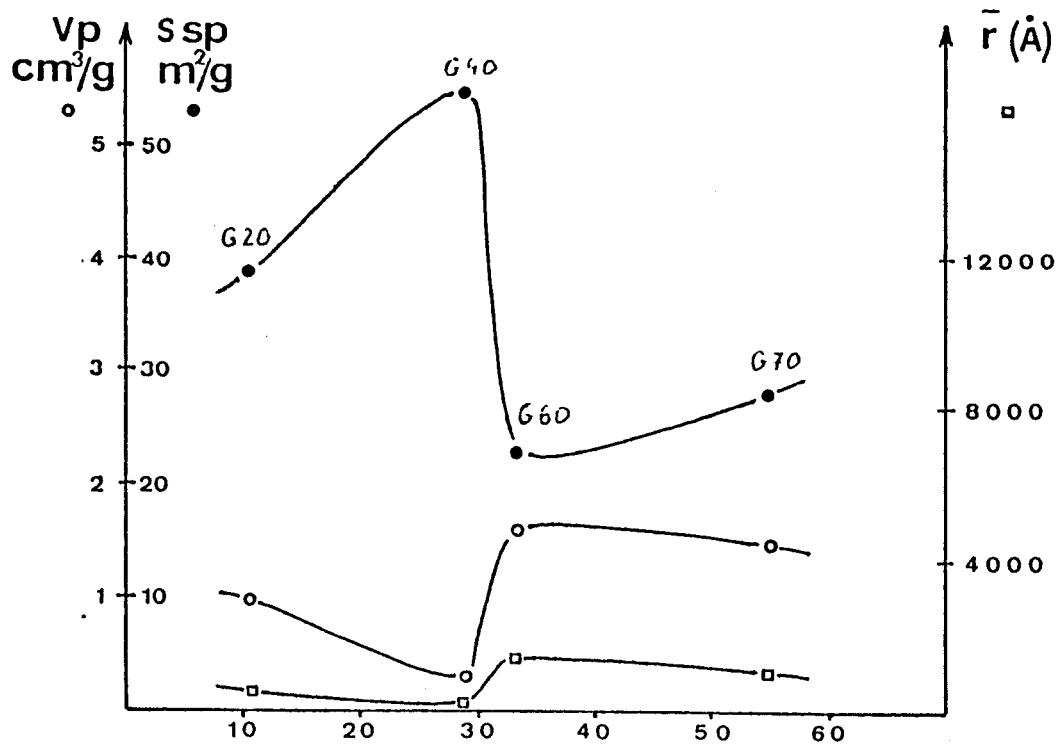


Figure I.16 a : Evolution des paramètres texturaux de la série G en fonction du pourcentage en masse de NVTBC.

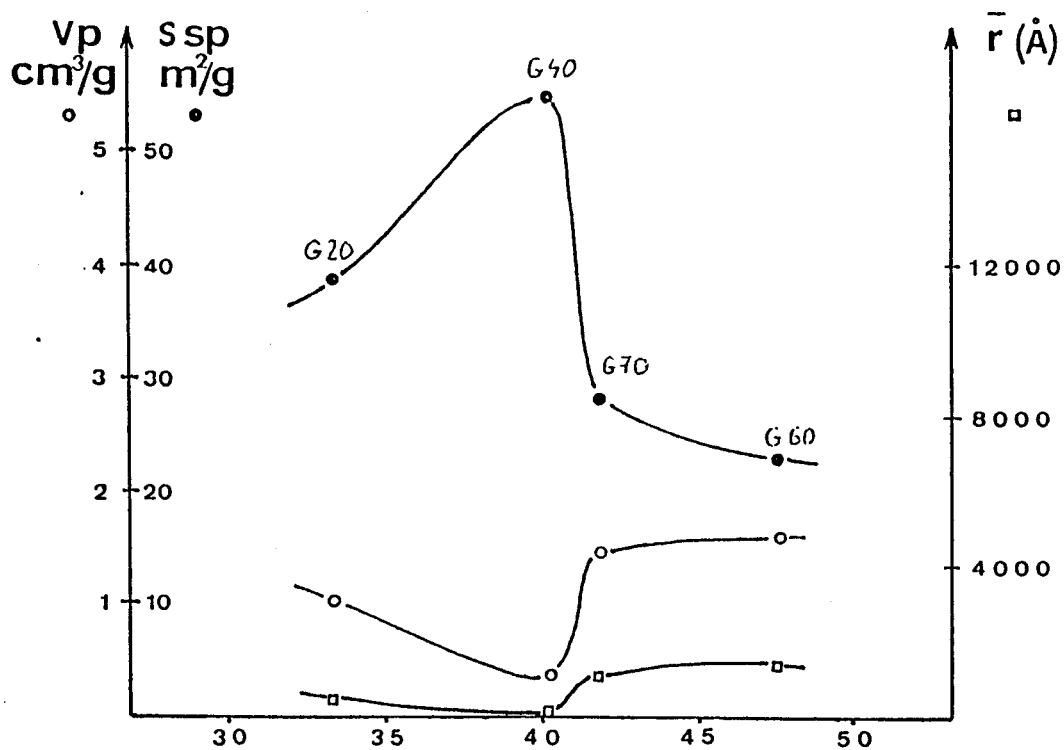


Figure I.16 b : Evolution des paramètres texturaux de la série G en fonction du pourcentage en masse de DMG

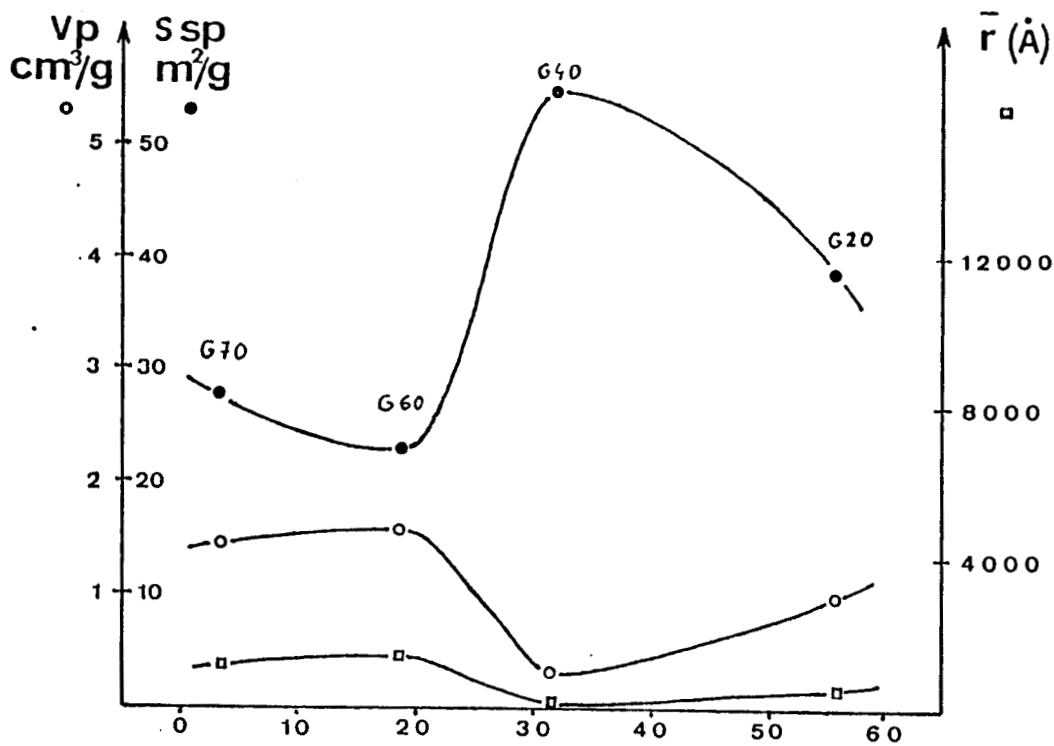


Figure I.16 c : Evolution des paramètres texturaux de la série G en fonction du pourcentage en masse de Styène

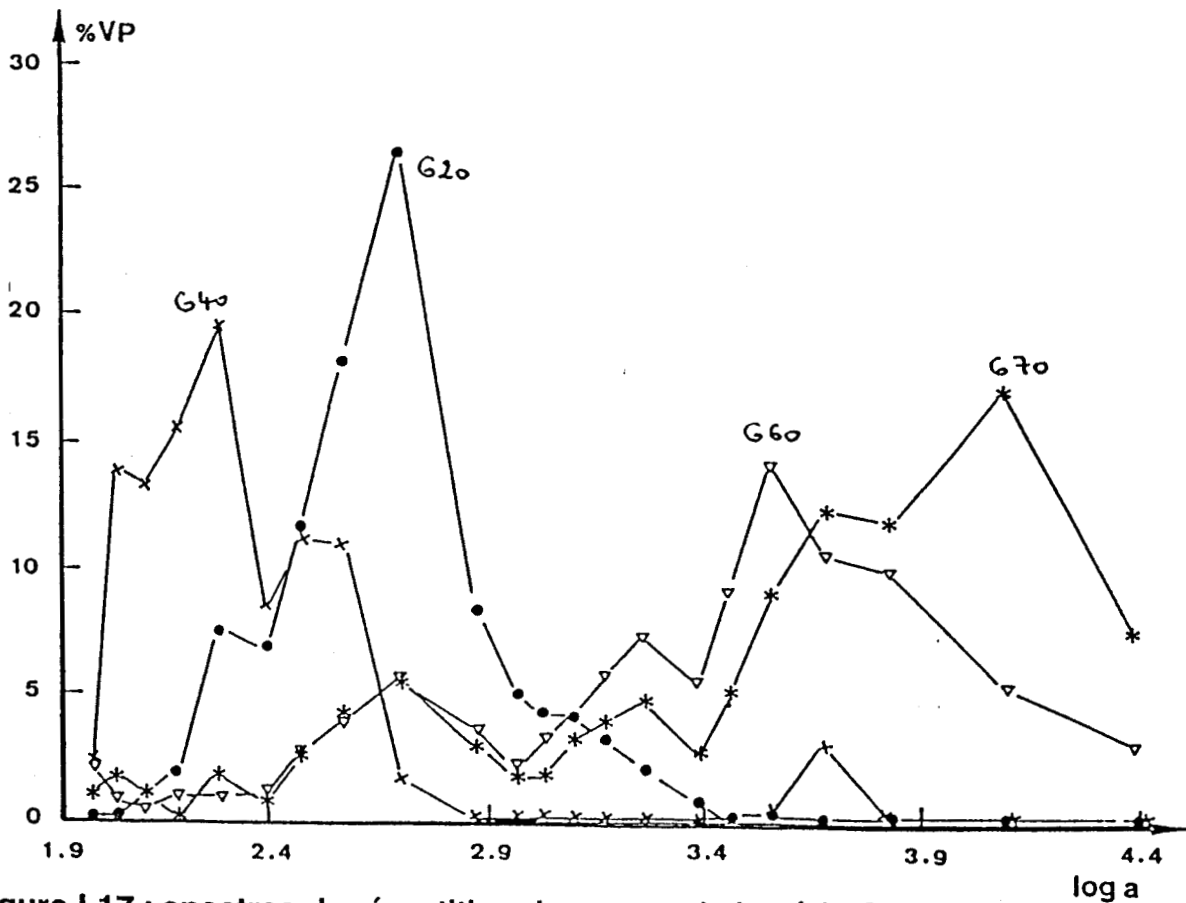


Figure I.17 : spectres de répartition des pores de la série G

Lorsque l'on passe au G60, on constate une chute très brusque de la surface spécifique et une remontée du volume poreux due à la présence de macropores (2500 à 23000 Å) qui sont majoritaires dans la répartition, d'ailleurs très large, des tailles de pore de cet échantillon.

L'échantillon G70 présente une répartition de taille de pores à peu près identique à celle du G60 et ses caractéristiques texturales varient donc peu par rapport à ce dernier.

Nous sommes donc en présence d'un système à trois constituants dont les proportions relatives sont responsables des fluctuations des caractéristiques texturales. Bien qu'il ne soit pas possible de dégager une relation directe entre les variations de ces proportions et l'évolution des paramètres texturaux, on peut néanmoins, à la vue de ces résultats, émettre l'hypothèse que le G40 (32 % de Styrène, 40 % de DMG, 28 % de NVTBC incorporés) représente le seuil d'apparition des agglomérats dans la structure fine des billes.

Pour des pourcentages de NVTBC et de DMG respectivement inférieurs à 28 et 40 % et un pourcentage de Styrène supérieur à 32 %, les billes sont composées de microsphères et de particules noyaux, et présentent donc des micropores et des pores intermédiaires.

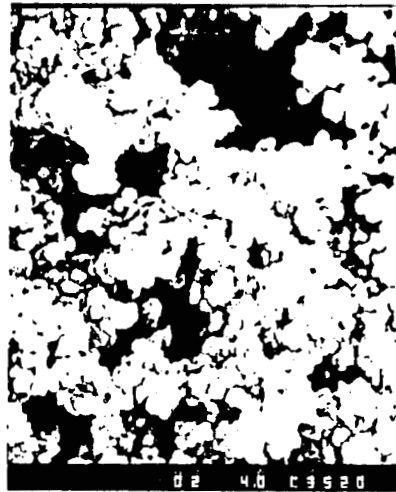
Pour un pourcentage de NVTBC supérieur à 28 %, de DMG supérieur à 40 % et de Styrène inférieur à 32 %, les billes sont composées de microsphères agencées en agglomérats, ce qui donne une texture à pores intermédiaires et à macropores.

La présence d'agglomérats dans la structure de l'échantillon G70 est confirmée par les clichés de microscopie électronique à balayage de la planche I.1

extérieur



intérieur



2,5 μ



1 μ



0,5 μ

Planche I.1 : microscopie électronique à balayage de l'échantillon G70

- Série GV

L'évolution des paramètres structuraux de la série GV (figure I.18) est à peu près identique à celle de la série G. Effectivement, la surface spécifique et le rayon moyen, bien que ne variant pas aussi brusquement que pour la série G, présentent le même type de fluctuation.

La surface spécifique présente un maximum pour 15 % de NVTBC incorporé (GV20) et un minimum pour 40 % de NVTBC incorporé (GV40).

Ces fluctuations sont à corrélérer avec les spectres de répartition des tailles de pores (figure I.12) qui nous permettent de constater que tous les échantillons ont le même type de porosité (macropores en majorité). Ceci explique donc les faibles variations observées sur la figure I.19. L'échantillon contenant le plus de macropores est le GV40 (40 % de NVTBC incorporé), ce qui explique la faible surface spécifique de l'échantillon (minimum de la courbe S sp).

Les échantillons GV10 et GV20 comportent des pores de taille légèrement inférieure à ceux du GV40. On retrouve donc des surfaces spécifiques supérieures à celles du GV40 (maximum de la courbe S sp)

On retrouve donc pour les deux séries G et GV, le même type de variations de la structure poreuse. Ceci se traduit pour la surface spécifique par exemple, par un minimum et un maximum séparés par une limite fixée à 30 % environ de NVTBC incorporé.

Mais ces variations sont nettement plus significatives pour la série G, où l'on passe des micropores (G40) aux macropores (G60 et G70), que pour la série GV où ces variations se traduisent par des nuances de taille de macropores.

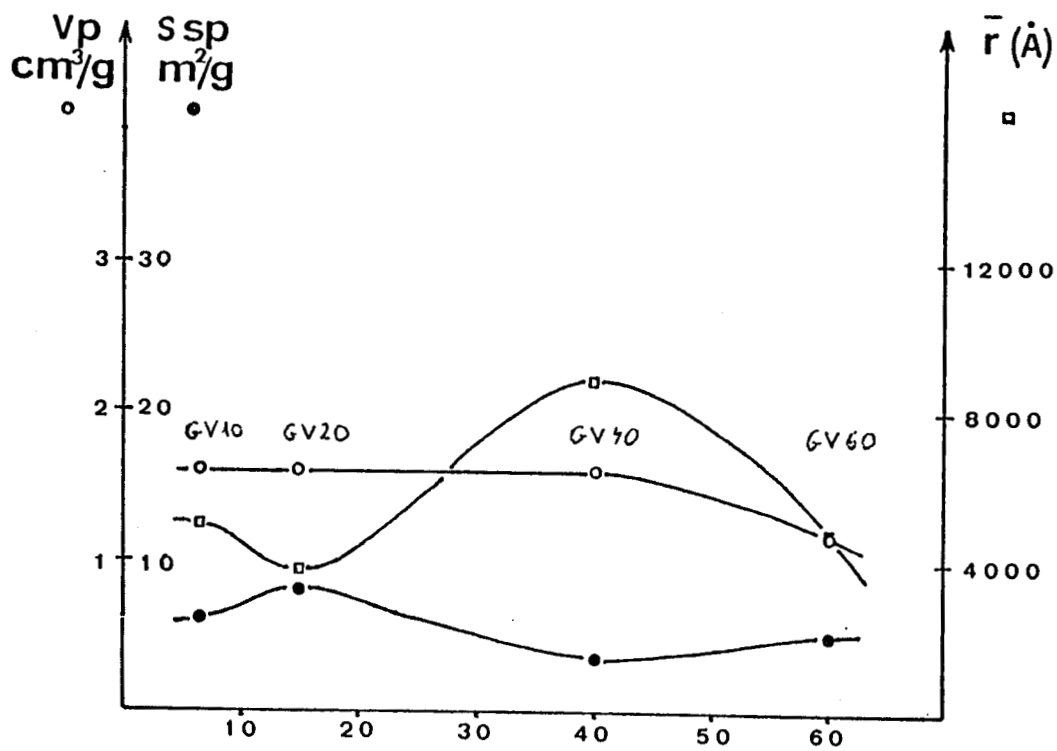


Figure I.18 : Evolution des paramètres texturaux en fonction du pourcentage en masse de NVTBC pour la série GV

β - Evolution des paramètres structuraux en fonction de la taille des billes

* Echantillons sans NVTBC : GD02, GD04 et GD05

Les caractéristiques texturales des échantillons GD02 et GD04 sont données par le tableau I.12. Ces deux échantillons ne diffèrent que par la taille. Effectivement, du point de vue composition chimique (tableau I.10), hormis une légère différence de quantité de porogène, ils ont été préparés à partir de mélanges réactionnels équivalents. On peut donc, à priori, considérer qu'ils sont de même composition chimique, bien qu'il ne nous ait pas été possible de le vérifier par analyse élémentaire.

Malgré cela, des différences importantes sont à noter dans la texture de ces échantillons. Les valeurs globales de surface spécifique, le volume poreux et le rayon moyen des pores semblent indiquer que l'on a une baisse de la porosité lorsque l'on passe du GD02 au GD04. Pourtant, les spectres de répartition des pores (figures I.19 et I.20) ainsi que les valeurs de rayon maximum indiquent une baisse de la proportion des pores de petite taille, une disparition des pores intermédiaires, et l'apparition de macropores de très grande taille.

A la vue de ces dernières observations, on peut donc émettre l'hypothèse que l'échantillon GD04 comporte des microsphères très grandes (ce qui explique la présence de micropores), plus grandes que les agglomérats habituels, d'où la disparition des pores intermédiaires au profit de macropores très grands.

Les clichés de microscopie électronique à balayage de la planche I.2 ne permettent pas de vérifier cette dernière hypothèse.

Le premier cliché présente la vue d'ensemble d'une bille dont la surface paraît peu accidentée et granuleuse. Néanmoins, à un grossissement supérieur (2ème cliché), on ne peut que constater l'absence d'agglomérats du type de ceux observés fréquemment sur les échantillons de taille classique (planche I.1).

Réf	Styrène (% en masse)	DMG	DVB	Porogène (% en m)
GD02	70	20	10	Heptane (40)
GD04	70	20	10	Heptane (30)
GD05	70	20	10	Alcool Benzylque (30)

Tableau I.10 : composition du mélange réactionnel de la série GDOX

Réf	NVTBC (% en masse incorporé)	DMG	DVB/St	Porogène (% en m)
GD40	25	22,5	52,5	Heptane (30)
GD60	50	19	31	Heptane (30)
GD70	58	18	24	Heptane (30)

Tableau I.11 : composition chimique des copolymères de la série GDXX

Réf	Diamètre moyen	S sp m ² /g	Vp cm ³ /g	\bar{r} (Å)	r max (Å)
GD02	1,08 mm	51,6	1,1	426	2419
GD04	42 μ m	82	0,45	110	>> 25000
GD05	25 μ m	2	0,65	6500	>> 25000
GD40	31 μ m	41	0,4	195	>> 25000
GD60	31 μ m	68	0,7	206	>> 25000
GD70	21 μ m	79,6	0,9	226	>> 25000

Tableau I.12 : caractéristiques texturales des copolymères macroporeux de la Série GD

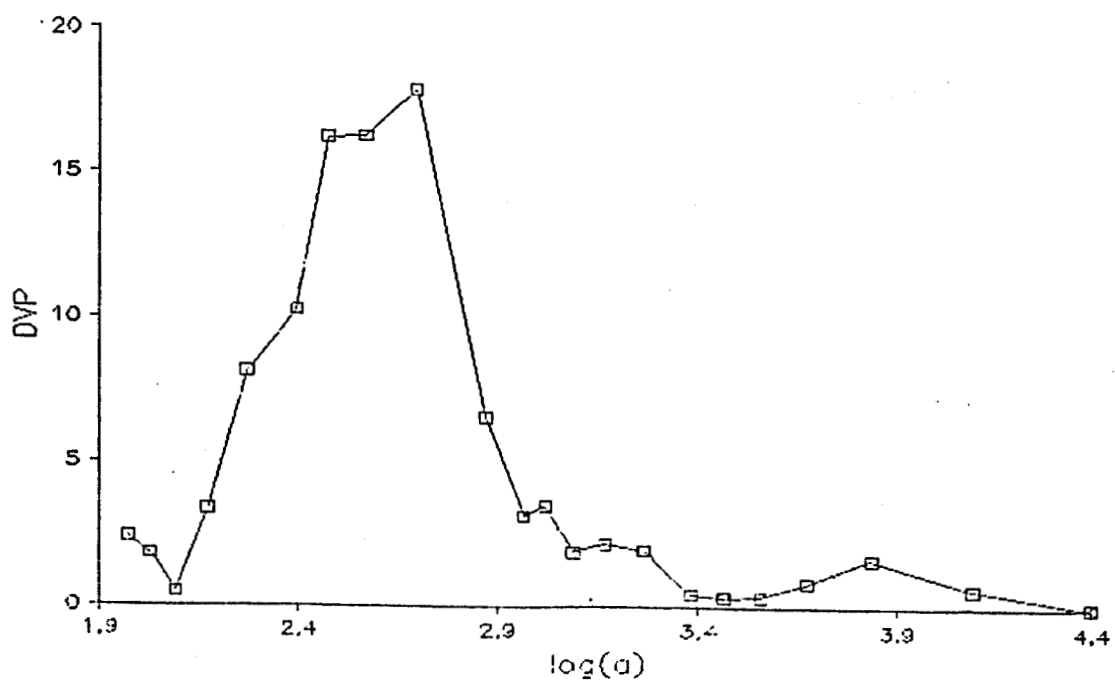
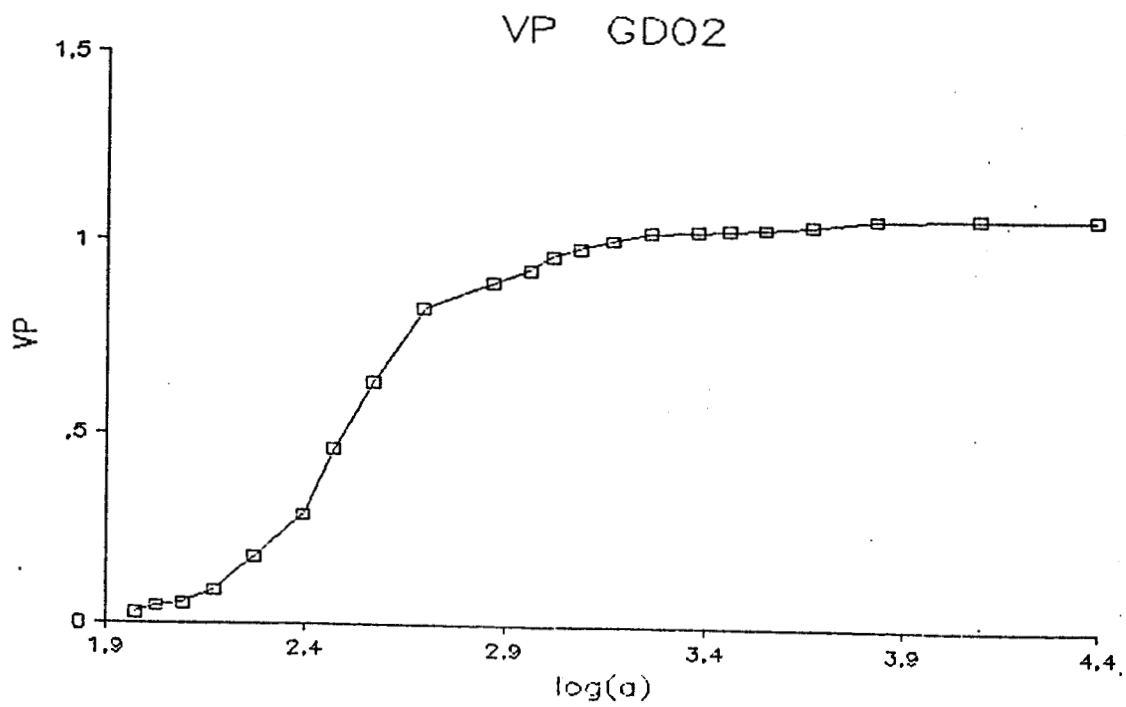


Fig. I.19 : spectres de répartition des tailles de pores du copolymère GD02

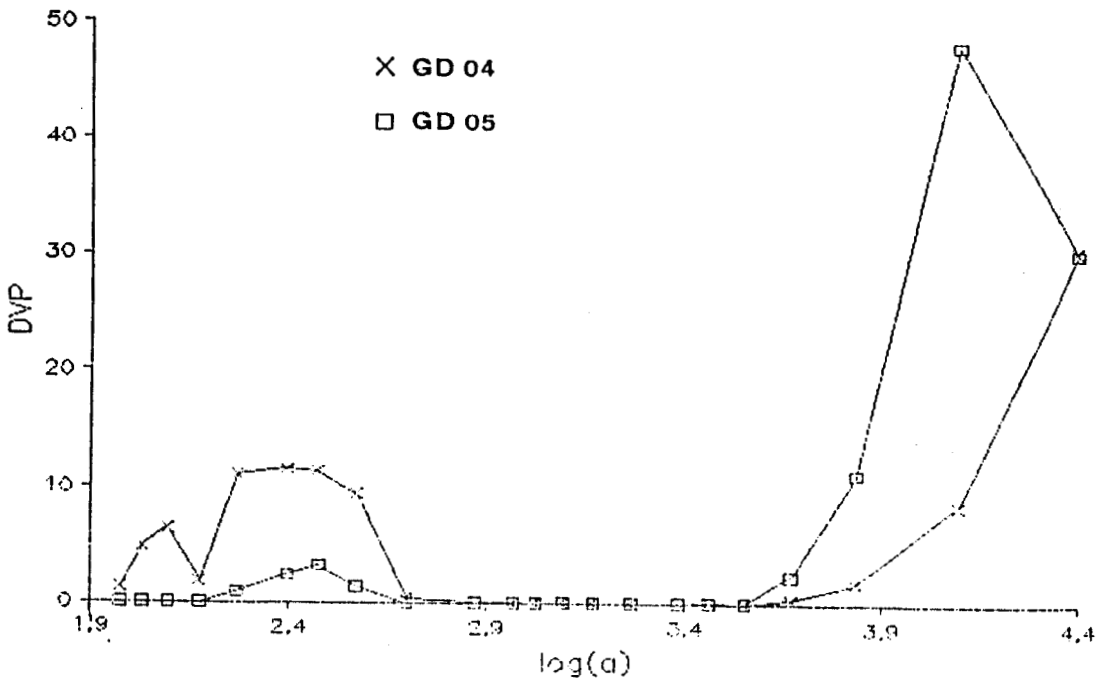
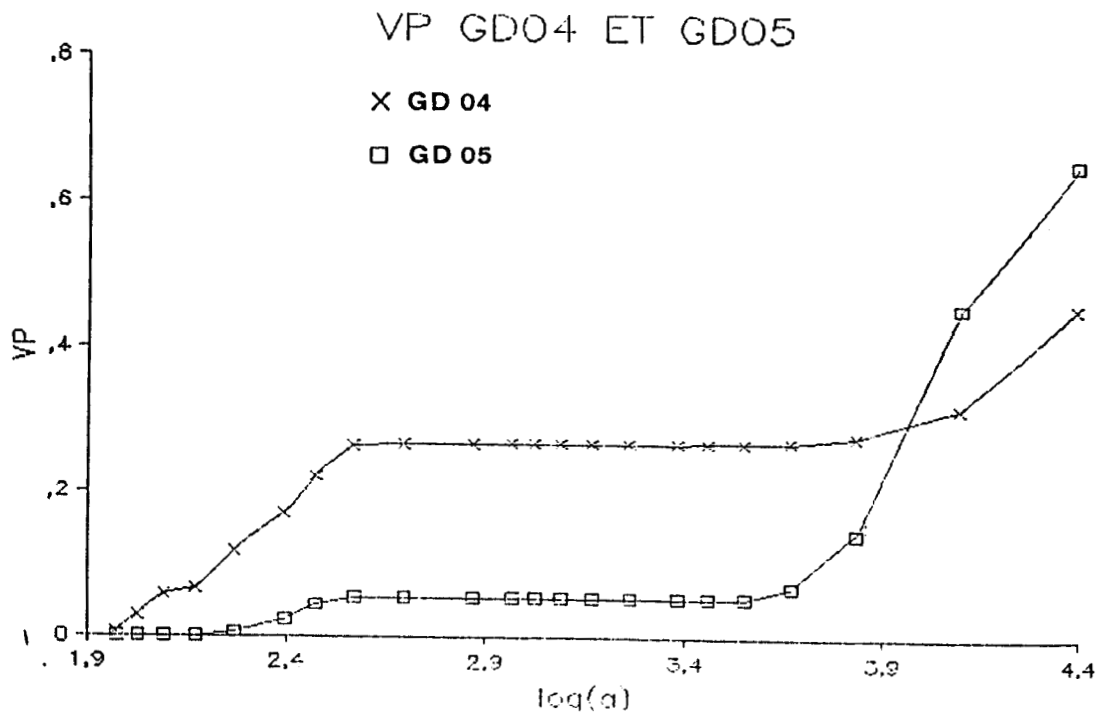


Fig. I.20 : spectres de répartition des tailles de pores des copolymères GD04 et GD05

Les échantillons GD04 et GD05 ne diffèrent que par le porogène à l'aide duquel ils ont été préparés (tableau I.10). Lorsque l'on passe du GD04 au GD05, c'est-à-dire de l'heptane à l'alcool benzylique, on observe une nette augmentation de la porosité : la surface spécifique diminue, VP et \bar{r} augmentent (tableau I.12) et on observe une nette diminution des micropores au profit des macropores qui deviennent nettement majoritaires pour le GD05 (Fig I.20)

Les limites d'apparition des macropores déterminés par H. JACOBELLI (25), pour l'heptane et l'alcool benzylique, sont respectivement de 50 % et 60 % (ceci concernant des copolymères styrène-DVB de taille classique : Fig I.21). Or, dans le cas présent, nous sommes à 30 % de porogène, et on observe déjà la présence de macropores. Le DMG présent dans nos copolymères est probablement en partie responsable de cette tendance précoce à la macroporosité. Effectivement, des études précédentes (1) ont montré que les copolymères préparés à partir de DMG ou de mélange DMG/DVB, avaient une nette tendance à la macroporosité.

Comme nous l'avons rappelé précédemment, la limite d'apparition des macropores pour les copolymères styrène-DVB de JACOBELLI est plus haute pour l'alcool benzylique (60 %) que pour l'heptane (50 %). Or, dans notre cas, à taux de porogène identique (30 %), on a plus de macropores avec l'alcool benzylique qu'avec l'heptane.

Il semblerait donc, qu'en raison du mode de préparation spécifique aux microbilles, ou de l'adjonction du DMG, on ait inversion des seuils limites d'apparition de la macroporosité des deux porogènes.

Ces dernières observations et conclusions sont bien entendu, basées uniquement sur les mesures physiques de porosité et de surface spécifique, l'observation en Microscopie électronique n'ayant pas confirmé la présence effective de macropores.

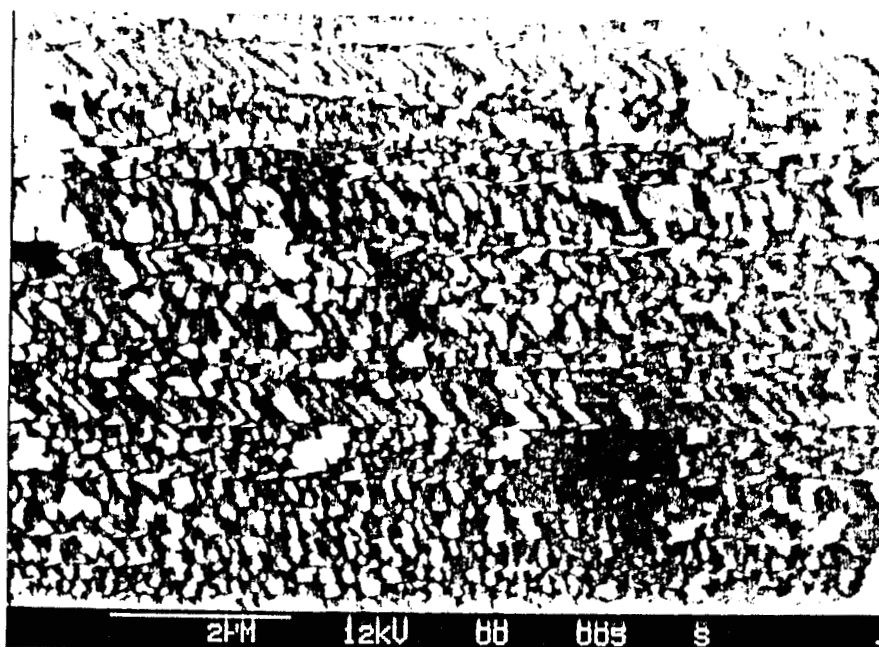
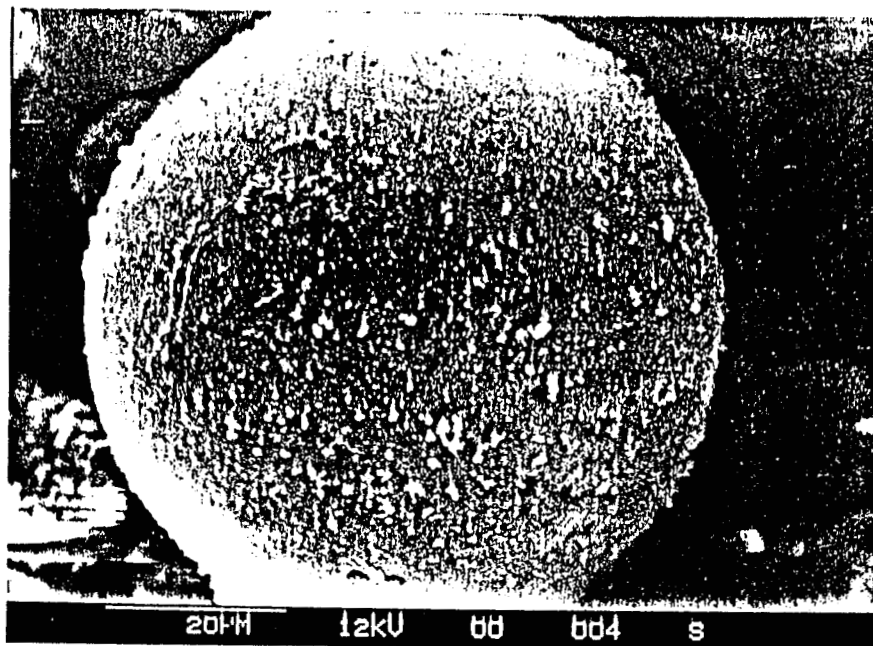


Planche I.2 : microscopie électronique à balayage de l'échantillon GD04.

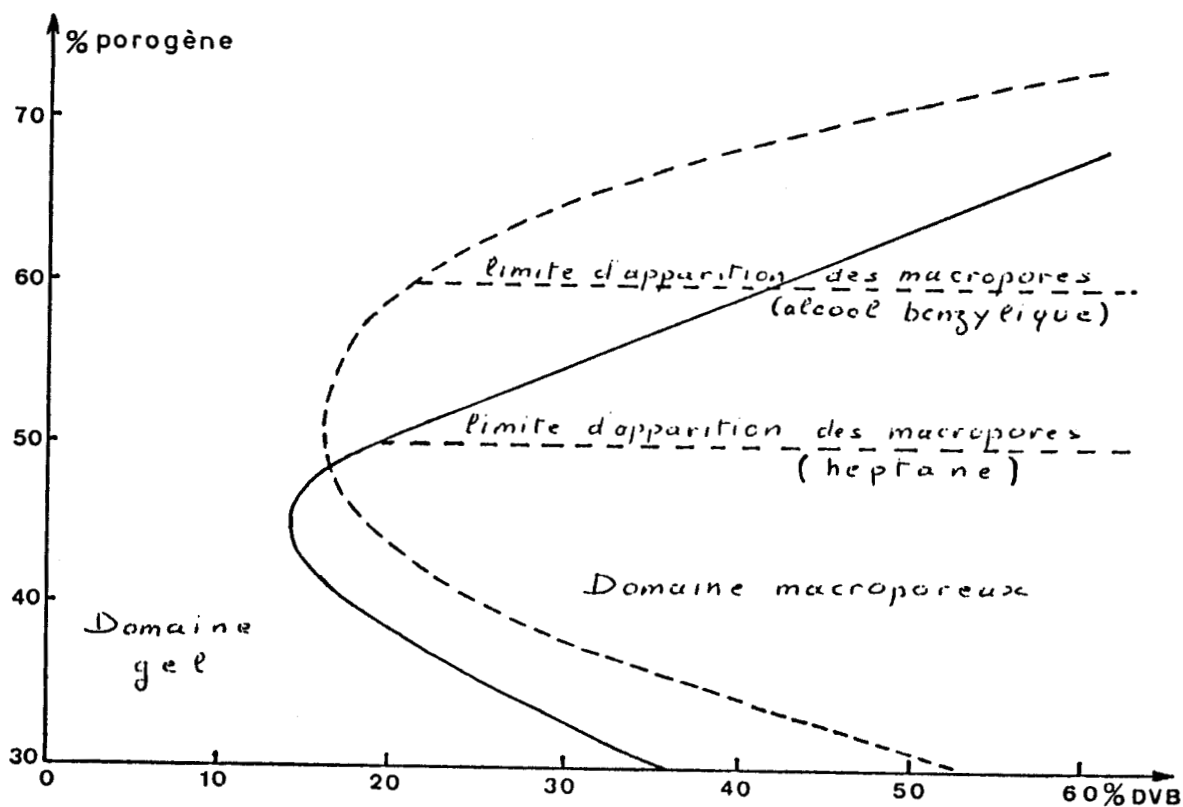


Fig. I.21 : domaines macroporeux des copolymères Styène-DVB de JACOBELLI

pour les porogènes : heptane —————

et alcool benzylique - - - - -

* Echantillons avec NVTBC : série GDXX

L'étude des échantillons de la série GDXX, en porosimétrie au mercure, mène aux spectres de répartition des pores de la figure I.22. Comme dans le cas des échantillons GD04 et GD05, on constate une faible proportion de micropores, une absence totale de pores intermédiaires et une majorité de pores de grande taille.

Lors de la caractérisation chimique des copolymères macroporeux, nous avons entrepris de comparer les échantillons GD70 (microbilles) et GD70205 (macroporeux classiques). Nous allons maintenant entreprendre la comparaison des caractéristiques texturales de ces deux échantillons.

Le tableau I.13 nous montre que ces deux copolymères ont une composition chimique à peu près équivalente (quantité égale de NVTBC incorporé, et quantité de DMG incorporé ne différant que de 6 %). La seule différence notable réside dans la quantité de porogène utilisée lors de la synthèse : 10 % d'heptane en plus pour l'échantillon GD70205 par rapport au GD70. Donc, à priori, la porosité du GD70 devrait être inférieure à celle du GD70205. Cette hypothèse est vérifiée du point de vue volume poreux, rayon moyen des pores et surface spécifique (tableau I.13), mais pas du point de vue spectre de répartition des tailles de pores. On constate effectivement, sur la figure I.23 que pour le GD70205, les pores intermédiaires sont majoritaires, et que pour le GD70, ce sont les macropores qui sont majoritaires.

L'étude en microscopie électronique de l'échantillon GD70205 (planche I.3) permet la mise en évidence très nette des différentes sous-unités structurales : des agglomérats de 10000 Å à 40000 Å de diamètre, bien définis, surtout sur les vues extérieures, et des microsphères d'un diamètre moyen de 1600 Å. Par contre, les clichés de l'échantillon GD70 (planches I.4 et I.5) montrent une surface ridée, sans granulosité ni sous-unités structurales véritablement discernable : pas d'agglomérats, pas de microsphères, pas de porosité à première vue.

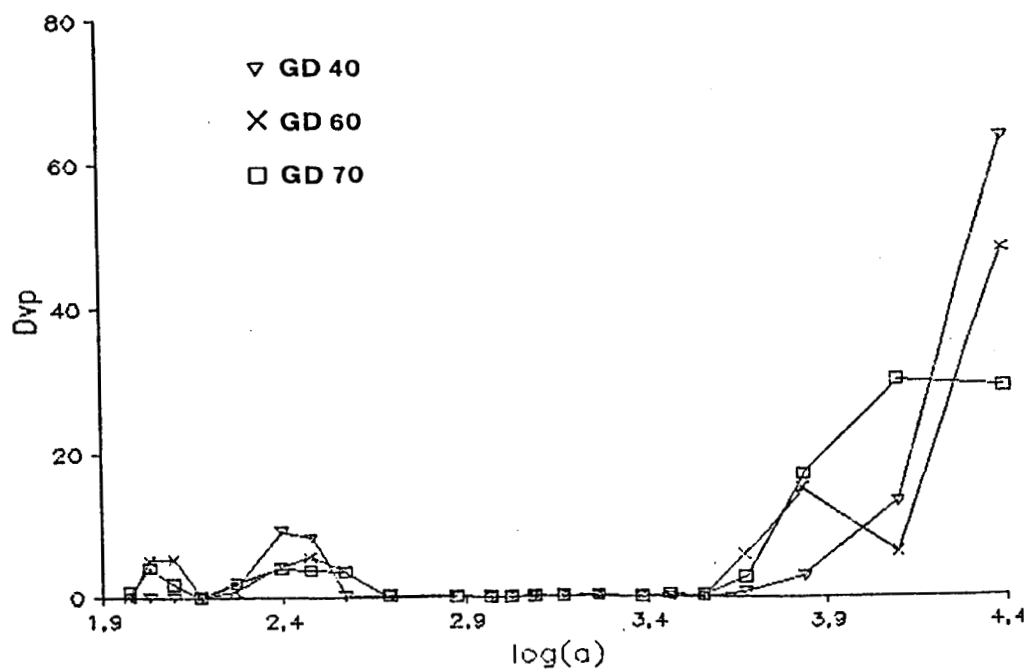
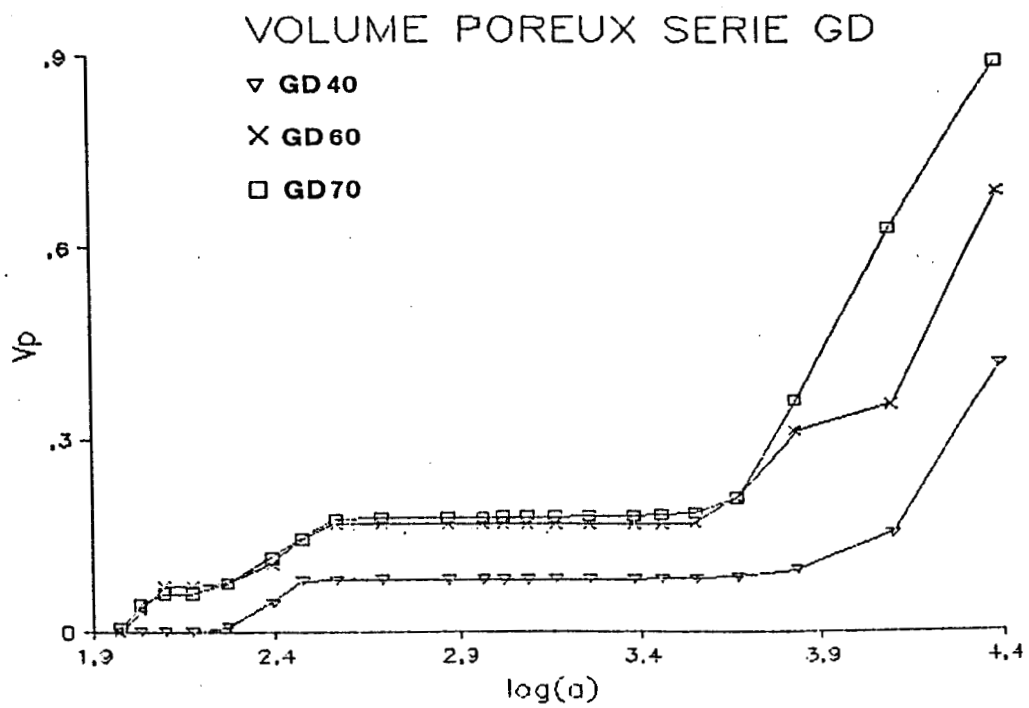


Fig. I.22 : spectres de répartition des tailles de pores de la série GDXX

Réf	NVTBC (% en masse incorporé)	DMG	DVB/St	Heptane (% en m)	S sp m ² /g	Vp cm ³ /g	\bar{r} (Å)	r max (Å)
GD70205	57,5	24,3	18,2	40	55	1,22	444	12500
GD70	58	18	24	30	79,6	0,9	226	25000

Tableau I.13 : caractéristiques chimiques et texturales des copolymères
GD70205 et GD70

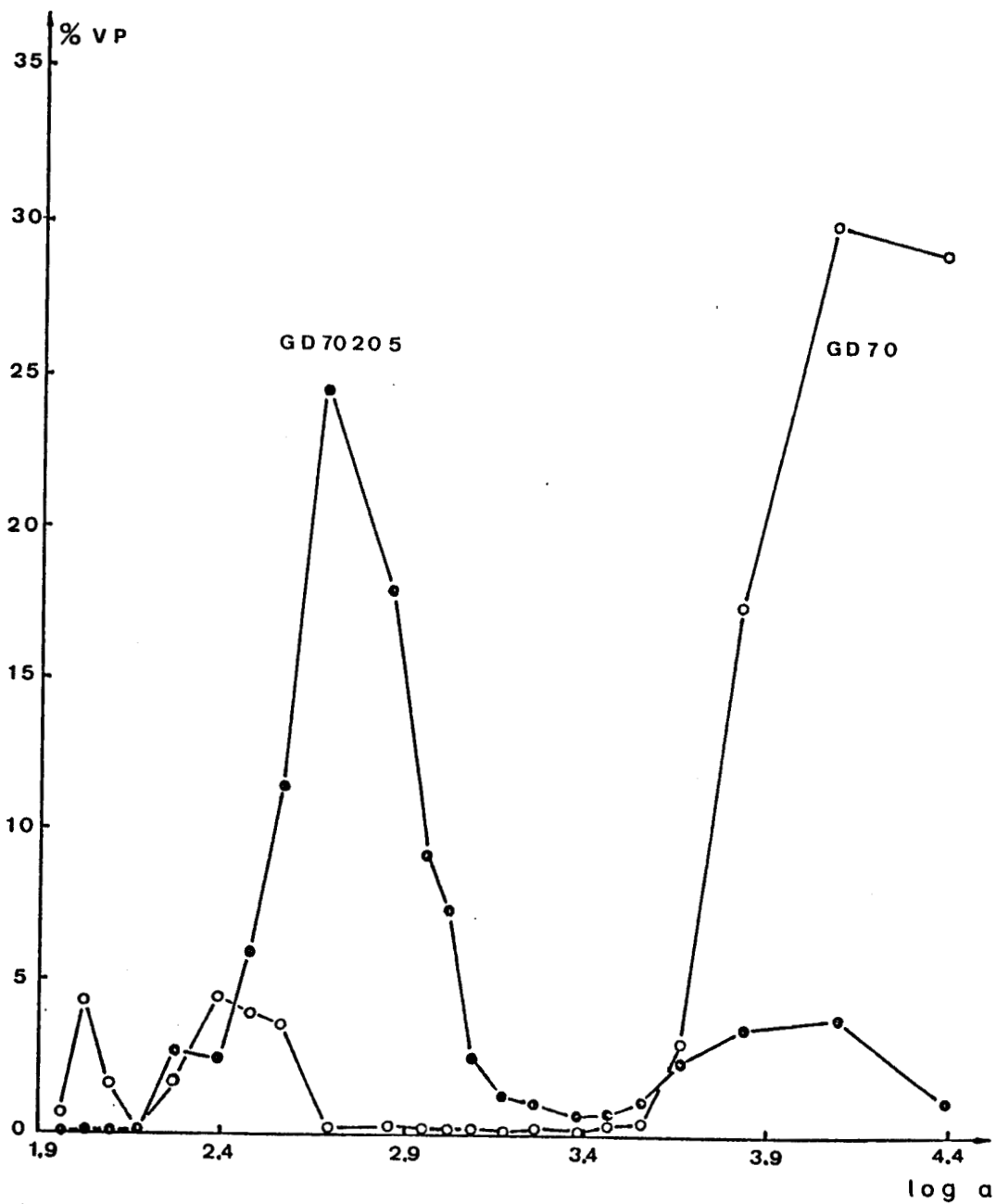


Fig. I.23 : spectres de répartition des tailles de pores des copolymères GD70205 et GD70

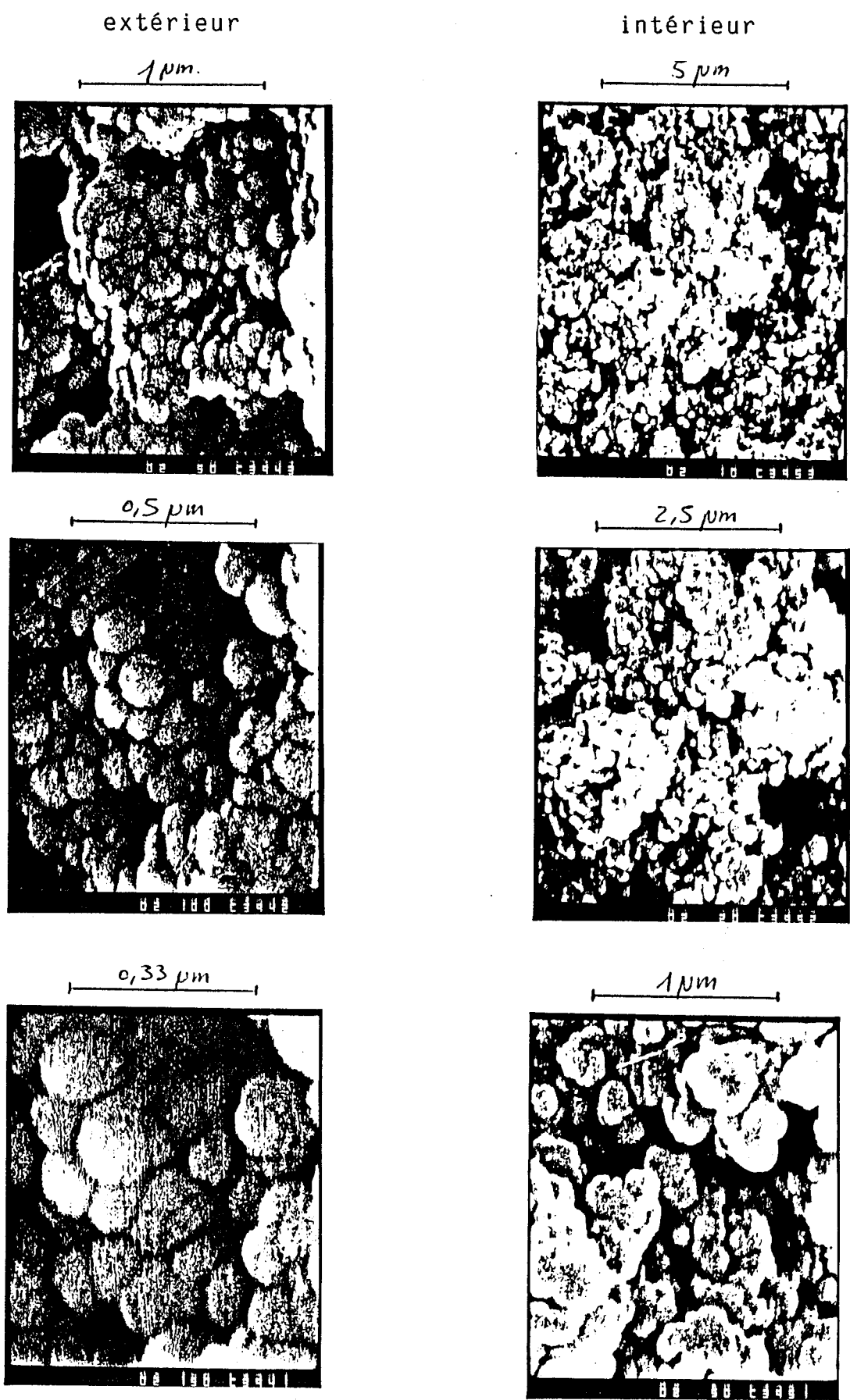


Planche I.3 : microscopie électronique à balayage de l'échantillon GD70205

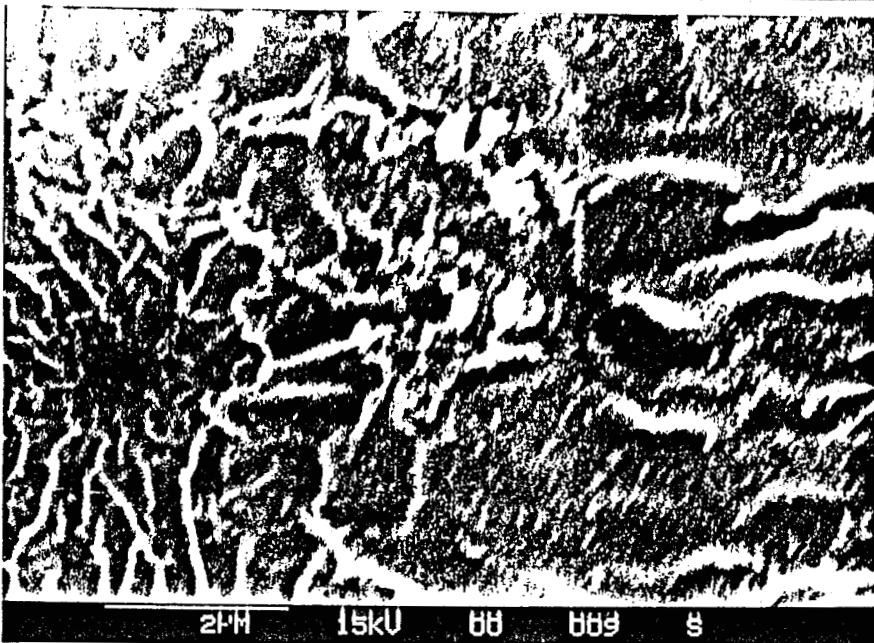
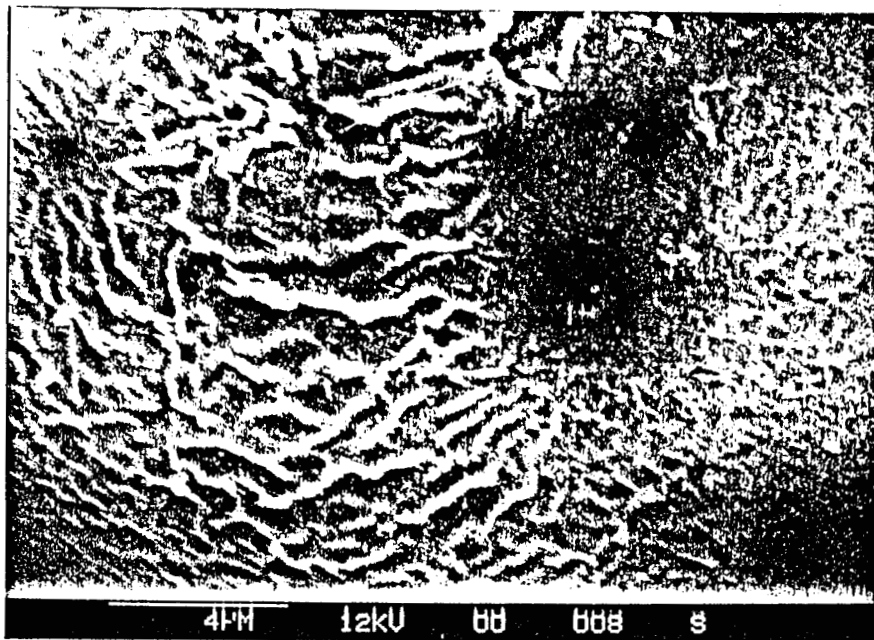
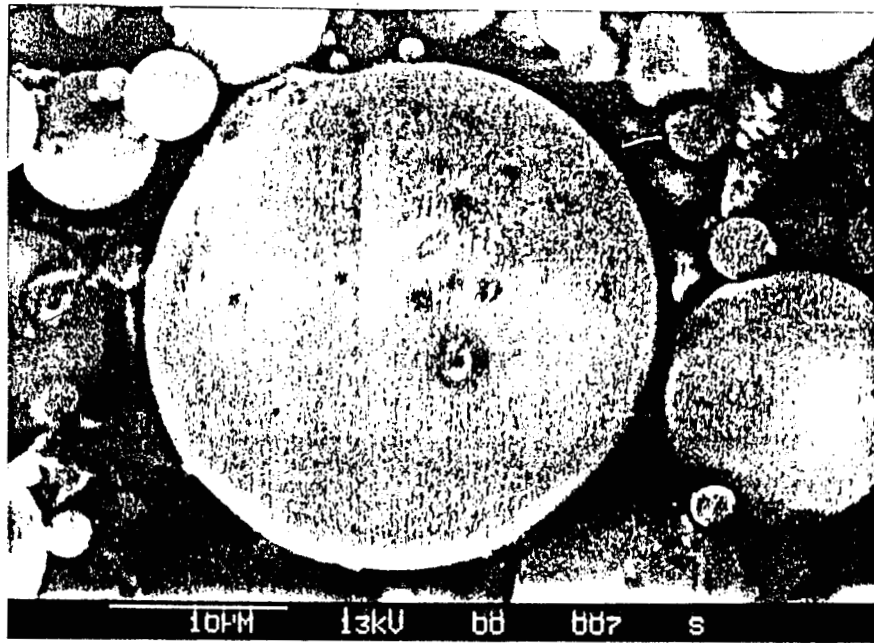


Planche I.4 : microscopie électronique à balayage de l'échantillon GD70

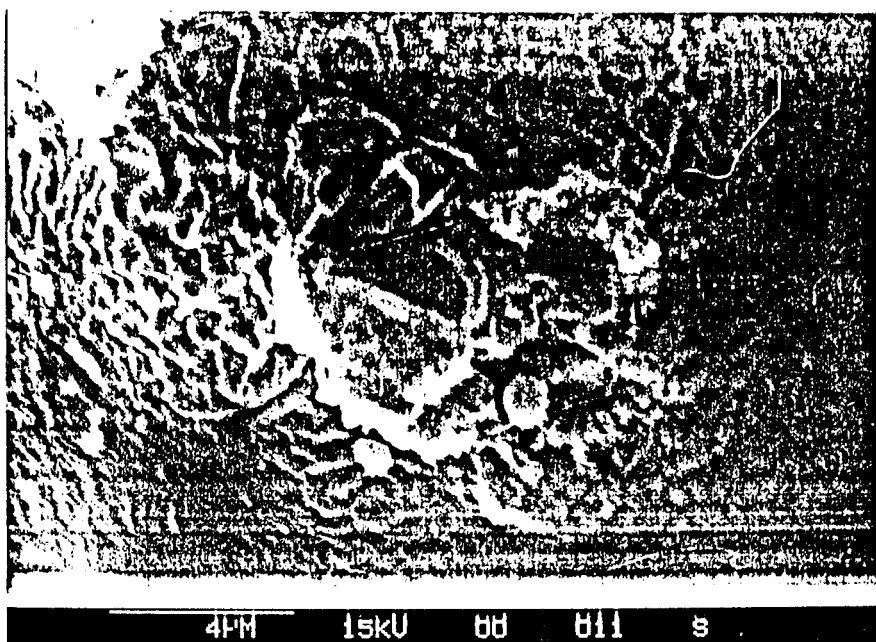
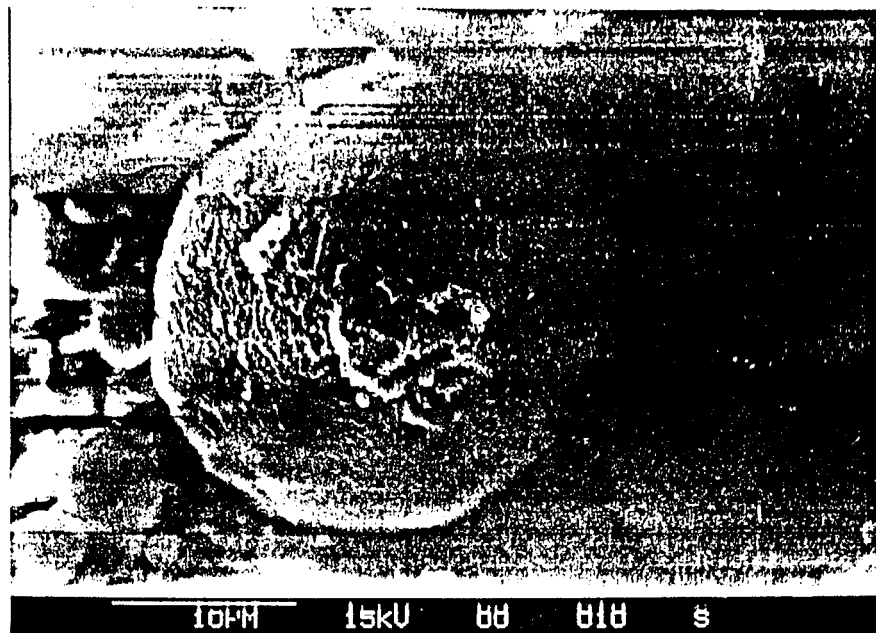


Planche I.5 : microscopie électronique à balayage de l'échantillon GD70

Il existe donc une contradiction entre les résultats donnés par la porosimétrie au mercure, et ceux de microscopie électronique. Cette dernière semble indiquer l'absence de macropores, voire même une absence totale de porosité. Pourtant, le volume poreux obtenu par porosimétrie au mercure est non négligeable.

La seule hypothèse qui peut être émise pour interpréter cette contradiction est la suivante : le volume poreux mesuré par la porosimétrie au mercure ne serait en fait que le résultat du remplissage progressif des interstices séparant les microbilles plus ou moins agglomérées sur les parois du dilatomètre lors des mesures, interstices qui ne seraient pas remplis lors de l'introduction du mercure dans le dilatomètre, alors que dans le cas des échantillons macroporeux classiques, le remplissage de ces interstices séparant les billes se fait sans problèmes.

3) Conclusion

Les principales observations à retenir de la caractérisation des copolymères macroporeux synthétisés sont les suivantes :

La caractérisation chimique des polymères de la série GDXX (microbilles) a permis de constater une augmentation du taux d'incorporation du NVTBC avec l'augmentation du pourcentage de NVTBC dans le mélange de départ. Ce comportement est facilement explicable quand on sait que l'augmentation du pourcentage de NVTBC se fait aux dépens du styrène dans le mélange de départ, ce dernier étant défavorable à la copolymérisation avec le NVTBC.

La comparaison des caractéristiques chimiques des échantillons solvolysés nous a permis de constater que les échantillons de la série GDXX présentaient le même taux de solvolyse, quelle que soit la quantité initiale de NVTBC de l'échantillon, alors que dans le cas des macroporeux classiques, le taux de solvolyse augmente quand le taux de NVTBC augmente.

L'évolution des caractéristiques texturales des différents échantillons macroporeux a pu être étudiée en fonction de différents facteurs. En particulier, l'étude de la porosité en fonction du comonomère a permis de mettre en évidence dans le cas des macroporeux classiques, l'importance des interactions porogène/monomères : plus l'heptane est solvant de l'homopolymère correspondant, plus les échantillons obtenus comportent des pores de petite taille ; plus l'heptane est un mauvais solvant de l'homopolymère correspondant, plus les échantillons obtenus comportent des pores de grande taille.

Enfin, l'étude de la porosité en fonction de la taille, par porosimétrie au mercure semble indiquer que les échantillons de petite taille (série GD) comportent presque exclusivement des macropores. Mais cette observation n'a pu être confirmée par la microscopie électronique à balayage.

La caractérisation physique des échantillons issus des séries GV, GA et GM mène à des surfaces spécifiques faibles (2 à 20 m²/g) et à des volumes poreux assez élevés (1,3 à 2,3 cm³/g).

Si nous devons définir ces échantillons du point de vue structural, au vu de ces valeurs et des spectres de répartition des tailles de pore (fig 1.12 à 1.15) , nous ne pouvons pas les considérer comme des échantillons macroporeux au vrai sens du terme. Ils ne présentent pas les différentes sous unités structurales requises (particules noyaux, microsphères, agglomérats) pour être considérés comme tels.

Ces valeurs de volume poreux élevées, ces surfaces spécifiques faibles, et la friabilité de ces échantillons semblent indiquer que les microsphères de ces échantillons ne sont pas des agglomérats de particules noyaux, mais des macrogels séparés par des macropores.

Si l'on considère les échantillons de la série GD (GD XX et GD 70 20 5), on peut constater une légère augmentation de surface spécifique (40 à 80 m²/g) et une baisse du volume poreux (0,4 à 1,2 cm³/g). Le spectre de répartition des pores du GD 70 20 5 (fig 1 23), quant à lui, montre que les différents types de pores sont représentés, avec une majorité de pores intermédiaires.

les valeurs de surface spécifiques sont encore trop faibles pour considérer ces échantillons comme des macroporeux vrais. Ils seraient donc plus probablement à situer à la frontière entre le domaine macroporeux et la zone de double distribution caractérisée par des micropores dus aux particules noyaux et des macropores dus aux agglomérats de microsphères fondues en macrosphères.

La différence de texture de ces deux séries d'échantillons est à mettre au compte du DVB qui entre dans la composition du mélange réticulant de la série GD.

Les échantillons comportant du DVB sont donc plus fortement réticulés que ceux ne comportant que du DMG comme monomère réticulant.

Effectivement, il a été démontré lors d'études sur la copolymérisation en suspension du MMA et du DMG (145, 146) ou du méthacrylate de 2,3, époxypropyle et du DMG (147), que le DMG était à l'origine de réactions parasites de cyclisation intervenant au sein d'une même chaîne. La proportion de DMG cyclisé sur lui même au sein de ces systèmes a été évaluée à 50%.

Les groupements vinyliques pendants entrant en jeu lors de ces cyclisations sont donc perdus pour la réticulation, d'où l'obtention d'échantillons faiblement réticulés, friables, et de faible surface spécifique lorsqu'ils comportent le DMG seul comme agent réticulant , aux taux utilisés dans cette étude.

D/ Conclusion du Chapitre I

La caractérisation chimique des copolymères hydrosolubles a rendu possible la détermination des rapports de copolymérisation des monomères VP et MMA. Nous avons pu ainsi montrer que la Vinylpyrrolidone est favorable à l'incorporation du NVTBC, alors que le Méthacrylate de méthyle l'est moins.

A l'aide de ces rapports de copolymérisation et d'une étude potentiométrique, nous avons pu être renseignés sur la répartition relative des monomères au sein de la chaîne polymère, et constater que les copolymères VP.VA présentaient des résidus vinylamine regroupés en séquences, et que les copolymères MMA.VA présentaient des résidus vinylamines isolés.

Ces observations nous seront très utiles lors de l'interprétation des résultats relatifs à la complexation du cuivre par les copolymères hydrosolubles au Chapitre II.

La caractérisation physico-chimique des copolymères macroporeux nous a donné accès à des paramètres chimiques (pourcentage de vinylamine) et texturaux (volume poreux, surface spécifique,...) très importants pour l'interprétation des résultats de complexation du cuivre par les macroporeux (Chapitre II) et pour l'interprétation des résultats de la fixation de la β cyclodextrine sur ces polymères (Chapitre III).

Chapitre II
PROPRIETES COMPLEXANTES

Introduction

Le développement de l'hydrométallurgie (récupération de métaux dissouts dans un milieu aqueux) est dû aux nombreux avantages que cette technique présente :

- les réactions en phase liquide sont rapides et faciles à réguler,
- les liquides sont faciles à véhiculer,
- les procédés sont sélectifs et menés au voisinage de la température ambiante.

Les résines échangeuses d'ions, particulièrement adaptées au traitement de grands volumes de solutions diluées, permettent de concentrer de façon très significative les eaux de rinçage de galvanoplastie, les eaux de drainage des mines, des eaux résiduelles diverses.

Afin d'anticiper la diminution des réserves uranifères terrestres, la récupération de l'Uranium se trouvant dans l'eau de mer a reçu ces vingt dernières années une attention accrue. (32-46).

Dans l'eau de mer, l'Uranium se trouve sous forme d'un complexe tricarbonato-uranyle $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ stable, à une concentration variant entre 2,7 et 3,3 mg/m³ (47-49), ce qui représente une quantité totale de 4 billions de tonnes d'Uranium (plus de mille fois les réserves terrestres).

La concentration d'Uranium étant très faible, l'extraction d'une quantité économiquement significative nécessite la manipulation d'un énorme volume d'eau (10 millions de m³ pour une tonne d'Uranium).

L'adsorption par des composés organiques, et plus particulièrement par des polymères réticulés, paraît être la meilleure méthode à ce jour pour récupérer l'Uranium (34, 43, 50-52).

Le principe de fonctionnement d'une résine échangeuse d'ion repose sur un ajustement judicieux du PH de la solution aqueuse traitée.

Par exemple, pour une solution comportant un mélange de métaux dissouts, en se plaçant dans la zone de PH caractéristique de la complexation d'un des métaux, il est possible de fixer sélectivement les cations de ce métal. Pour récupérer ce dernier, il suffit de faire passer une solution ayant un PH situé hors de la zone de PH de complexation de ce métal (relargage).

Les résines à base de Vinylamine synthétisées et étudiées dans le premier chapitre vont donc pouvoir complexer des cations métalliques grâce à leurs fonctions amines et les relarguer ensuite, tout cela en jouant sur le PH du milieu contenant la résine.

Dans la première partie de cette étude, nous nous intéresserons tout particulièrement à la complexation de cations cuivriques, facilement complexés par les fonctions amines, dans le but de pouvoir comparer les capacités de fixation des polymères de la série GV avec celle de polymères comportant d'autres comonomères.

Dans la seconde partie, nous étudierons la complexation de l'Uranium (en fait, un sel d'Uranyle) par la polyvinylamine, dont nous comparerons la capacité de fixation avec celle de copolymères macroporeux.

Mais tout d'abord, nous allons nous intéresser à la complexation du cuivre par les polymères linéaires à base de VP et de MMA. Ces polymères, non réticulés, et donc solubles dans l'eau, vont permettre une étude en spectroscopie visible de la complexation du Cuivre, riche en enseignement au sujet de la nature des complexes formés.

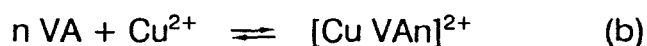
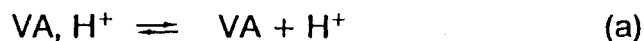
A/ Complexation du Cuivre

Il est tout d'abord nécessaire de répondre à une question que ne manquera pas de se poser le lecteur du présent ouvrage : pourquoi complexer le cuivre en particulier ?

Dans un premier temps, il nous est paru plus sage d'étudier une complexation de cation métallique qui se fait facilement.

Une étude potentiométrique nous a permis de faire le choix du métal de transition à complexer.

Effectivement, la formation d'un complexe en milieu aqueux se traduit toujours par un abaissement du PH dû à un déplacement des équilibres d'ionisation suivants :



(VA : motif vinylamine inclus dans un polymère)

L'équilibre (b) (complexation) provoque un afflux d'ions H^+ dans la solution en déplaçant l'équilibre (a) vers la dissociation. Ainsi, par mesure du PH en fonction d'ajouts de soude successifs dans une solution de PVA en présence d'ions métalliques, on peut déterminer le métal qui sera complexé le plus fortement : le cuivre en l'occurrence (figure II.1).

1) Rappels théoriques

L'étude et la caractérisation des complexes cuivriques formés va se faire par spectroscopie visible. Nous allons donc brièvement rappeler les différentes transitions électroniques des complexes cuivriques :

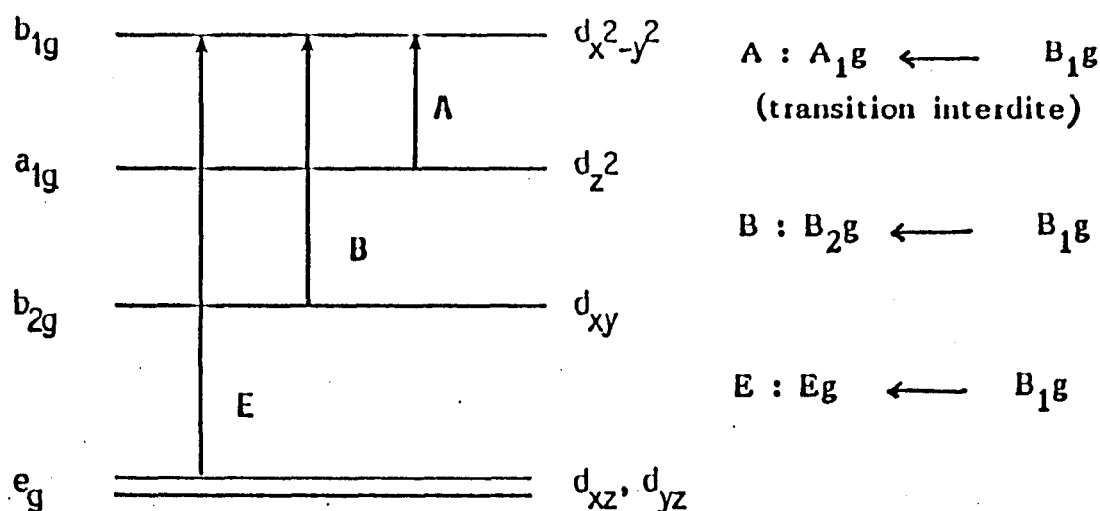
Pour l'atome ou l'ion libre du cuivre II, les cinq orbitales d ont toutes la même énergie (orbitales dégénérées). La présence autour du cation des charges dues aux ligands lève cette dégénérescence.

L'éclatement des niveaux d'énergie de l'ion complexé est une mesure de la symétrie de son environnement chimique.

Dans nos systèmes, les complexes cuivriques présentent une symétrie D4h avec une distorsion tétragonale, les deux positions axiales étant occupées.

Le diagramme énergétique des orbitales d de ce cation métallique, ainsi que sa symétrie sont représentés sur la figure II.2.

Les spectres d'absorption dans la région visible et du proche UV sont dus aux transitions suivantes :



Les maxima d'absorption pour les bandes d-d du Cu^{II} sont situés entre 500 et 850 nm. Ceux-ci dépendent surtout de la nature et du nombre des groupes liants. Pour les complexes cuivriques, il existe une relation empirique établie à partir de complexes peptidiques prévoyant la longueur d'onde du maximum d'absorption exprimée en nm (53,54) :

$$\lambda_{\max} = 10^3 / (1,18 + 0,052 n_{\text{coo}^-} + 0,14 n_{\text{imd}} + 0,166 n_{\text{NH}_2} + 0,2 n_{\text{amide}})$$

Le premier terme intervenant au dénominateur (1,18) représente la contribution de 4 molécules d'eau. Les termes suivants représentent la contribution supplémentaire de chaque groupe complexant (acide, imidazole, amine et amide ionisé) remplaçant une des 4 molécules d'eau. Cette équation n'est pas valable pour les interactions apicales.

Dans le tableau II.1 sont rassemblées quelques valeurs de λ_{\max} calculées pour différents complexes.

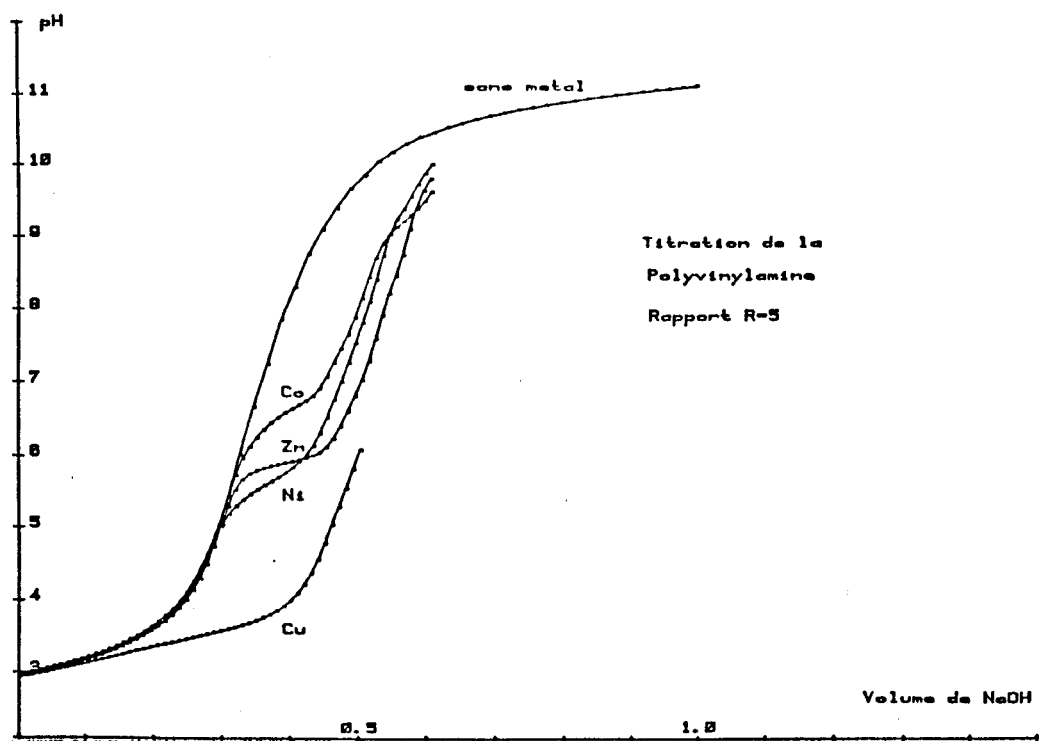


Figure II.1 : titration potentiométrique de la Polyvinylamine en présence de différents ions métalliques

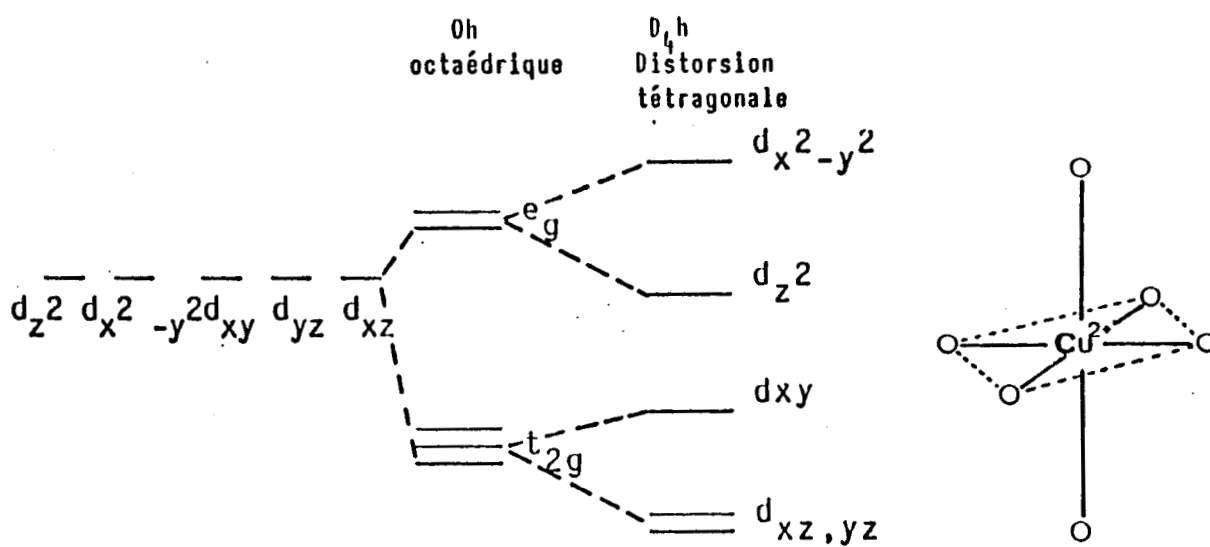


Figure II.2 : diagramme énergétique des orbitales d et symétrie des complexes cuivriques.

Groupes complexants	λ_{max} calculée (nm)
4 H_2O	847
1 H_2O , 3 NH_2	596
4 NH_2	542

Tableau II.1 : quelques valeurs de λ_{max} calculées pour les complexes cuivriques.



2) Polymères hydrosolubles

Le mode opératoire et la stratégie expérimentale qui suivent, seront employés pour la Polyvinylamine et pour les copolymères VP.VA et MMA.VA.

Le mode opératoire consiste à mettre en présence en solution aqueuse, le polymère et le sel de cuivre : $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, mélange caractérisé par le rapport $R = [\text{VA}]/[\text{Cu}^{2+}]$.

Un sel indifférent (Na ClO_4) est ajouté en excès, afin de stabiliser la force ionique du milieu en tamponnant les variations de force ionique dues aux réactions de complexation.

Le PH de la solution est ensuite ajusté à l'aide de solutions de soude et d'acide chlorhydrique diluées. Lorsque le PH est stabilisé, la densité optique est mesurée entre 400 et 800 nm.

Plusieurs PH sont ainsi traités de façon à déterminer :

- * la zone de PH de complexation maximale,
- * la longueur d'onde d'absorption maximale de façon à avoir une idée de la stoechiométrie du ou des complexes obtenus,
- * les variations du coefficient d'absorption molaire par rapport au cuivre (ϵ_{Cu}) en fonction du PH, qui nous donnent les zones de PH de stabilité des complexes obtenus.

Enfin, nous confirmerons la stoechiométrie des complexes déterminée précédemment, par la méthode de Job [55].

Cette méthode consiste à mélanger les deux composants du complexe dans des proportions différentes en gardant la somme de ces dernières constante.

Pour chaque mélange, on mesure la Densité optique à la longueur d'onde maximale d'absorption du complexe. Le maximum de la courbe D_o en fonction des compositions du mélange (rapport R) ainsi obtenue donne directement la stoechiométrie du complexe.

a) Polyvinylamine

La capacité de complexation du cuivre par la Polyvinylamine a déjà été soigneusement étudiée par BAYER [55] et TEYSSIE [56]. Néanmoins, ils n'ont jamais pu isoler de complexes clairement définis du point de vue stoechiométrique. De plus, les capacités de fixation qu'ils ont pu déterminer étaient toujours nettement inférieures aux capacités calculées sur la base de la quantité totale de groupements amines présents.

TEYSSIE, par des études spectrophotométriques et potentiométriques a montré que deux types de complexes cuivriques étaient présents en solution aqueuse : un complexe "simple" Cu-PVA, et un complexe hydroxo. Ce dernier apparaît à des valeurs de PH supérieures à 7. Dans le cas du complexe Cu.PVA, la stoechiométrie est très variable en fonction du PH, et TEYSSIE parle de complexes cuivriques pouvant avoir de deux à six groupements amines comme ligandes. Néanmoins, ses titrations potentiométriques donnent la préférence à la formation d'un complexe à quatre ligandes NH_2 .

Dans le but de clarifier la situation, nous avons procédé à une étude systématique de la complexation du cuivre par la PVA à l'aide des techniques spectroscopiques précédemment décrites.

La figure II.3 donne les variations de la densité optique en fonction de la longueur d'onde dans le domaine du visible pour un mélange caractérisé par le rapport $R = VA/Cu$ égal à 10.

On constate l'apparition d'une bande d'absorption dès PH 3,4 à une longueur d'onde de 580 nm. Lorsque le PH augmente, la longueur d'onde d'absorption maximale se déplace légèrement vers le rouge pour atteindre 600 nm vers PH 7.

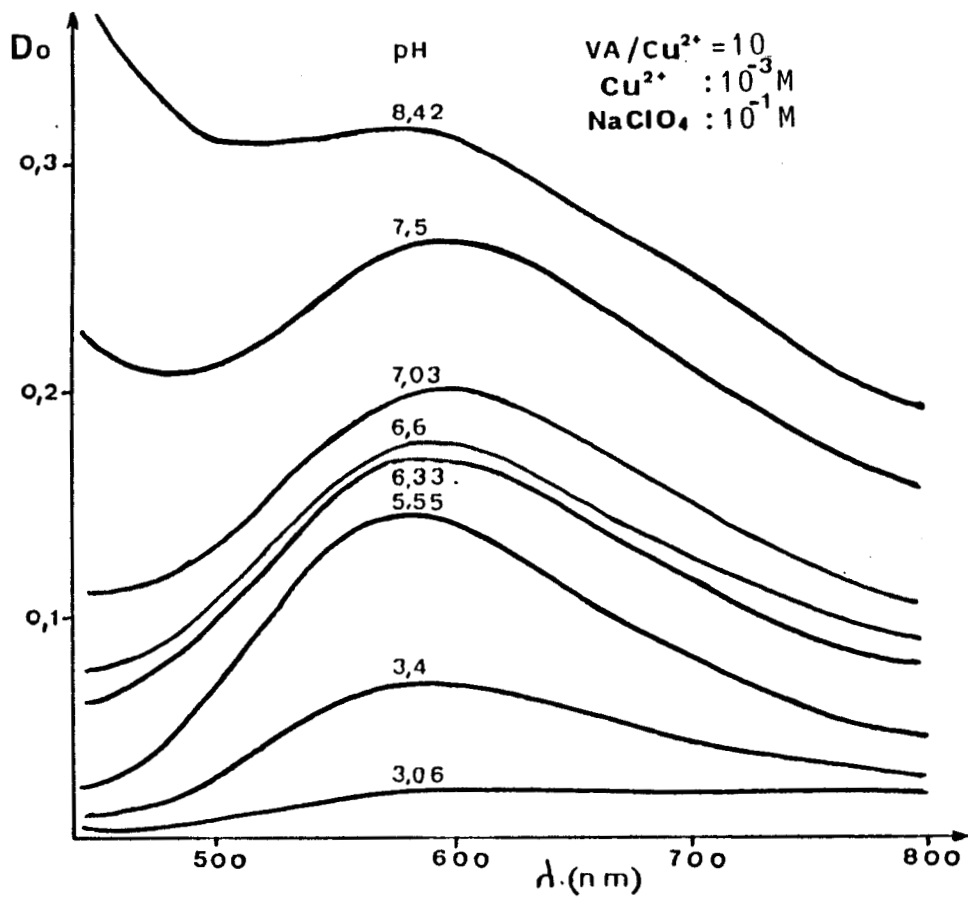


Fig II.3 : spectre visible de la complexation du cuivre par la PVA

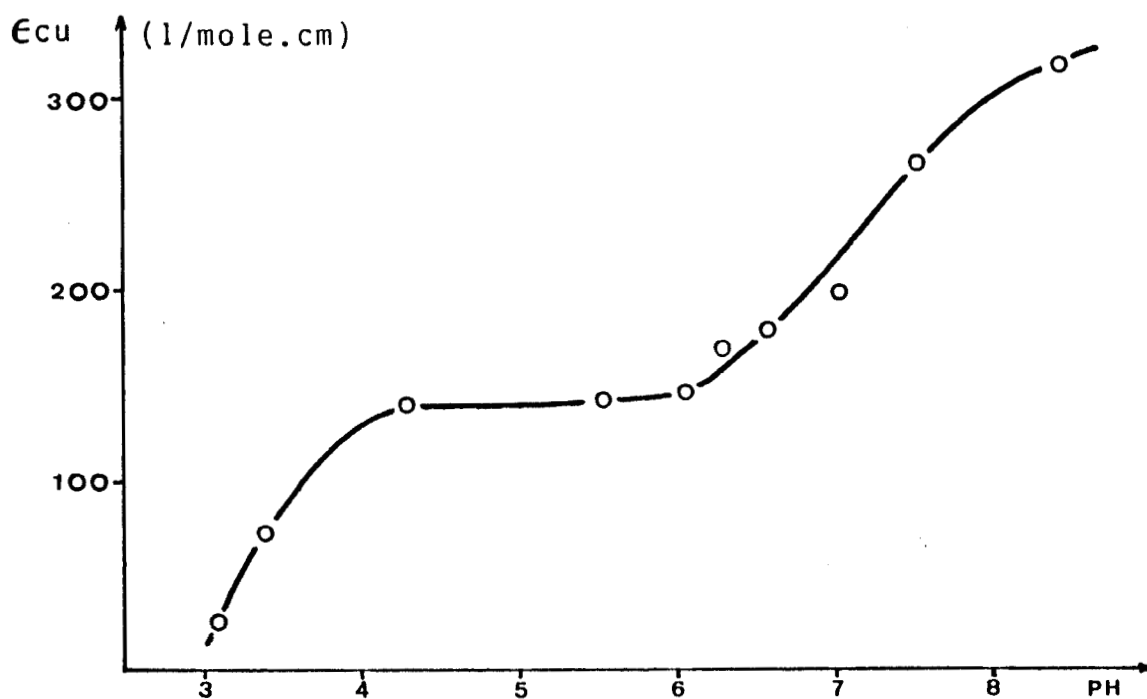


Fig II.4 : coefficient d'extinction molaire du cuivre en fonction du PH à 590 nm

Pour un PH supérieur à 8,4 , il y a formation d'un précipité qui rend toute spectroscopie impossible. Ce phénomène peut avoir plusieurs causes : le complexe peut se former au sein d'une même chaîne, mais aussi entre plusieurs chaînes, d'où formation d'agrégats précipitants. Par ailleurs, la déchlorhydratation de la PVA due aux additions de soude rend cette dernière progressivement insoluble.

La position de ces bandes d'absorption semble indiquer la présence d'un complexe cuivrique à trois ligandes NH_2 et un ligande H_2O . En effet, la longueur d'onde d'absorption maximale calculée à l'aide de la formule empirique, pour ce type de complexe, donne une valeur de 596 nm, valeur proche des valeurs observées (580 à 590 nm).

La figure II.4 donne les variations en fonction du PH du coefficient d'extinction molaire du cuivre calculé à partir de la densité optique à 590 nm. On remarque sur cette courbe la présence d'un palier entre PH 4,5 et 6, caractérisant la présence d'une espèce stable ne se modifiant pas dans cette zone de PH. Avant et après cette zone, les variations de ϵ_{Cu} indiquent une transformation continue, du point de vue stoechiométrie, des complexes présents en solution.

Il reste à préciser la stoechiométrie des complexes formés, à l'aide de la méthode de Job.

Afin de déterminer la stoechiométrie des différents complexes présents aux alentours de la zone de stabilité, nous avons choisi de mener notre étude à des PH encadrant cette zone : PH 4,3 et 6,5 (fig. II.5).

Nous constatons pour PH 4,3 , un maximum entre les rapports 3 et 4, et pour PH 6,5 , la présence d'un maximum entre les rapports 4 et 5.

Nous pouvons donc conclure, à la vue de ces résultats, à la présence d'un complexe à trois ligandes NH_2 à des PH inférieurs à 4,3 , se transformant progressivement en un complexe à quatre NH_2 dont le domaine de stabilité se situe entre PH 4,3 et PH 6. Pour un PH supérieur à 6, le complexe à quatre NH_2 se transforme à son tour en complexe à cinq NH_2 (fig. II.6).

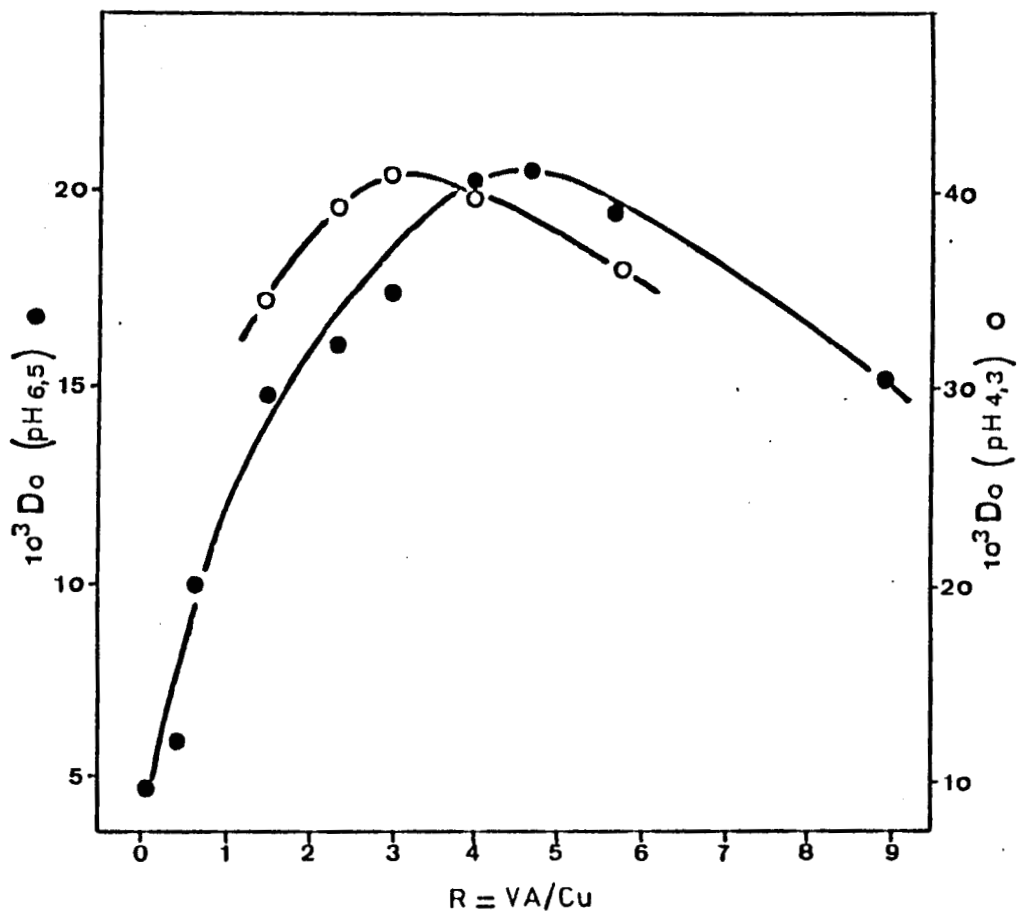


Fig II.5 : complexation du cuivre par la PVA : méthode de Job

$[Cu^{2+}] + [PVA] = 1.10^{-2} \text{ m/l}$

. PH = 6,5 ; D_0 à 600 nm

. PH = 4,3 ; D_0 à 580 nm ; addition de $NaClO_4$ 0,1 M

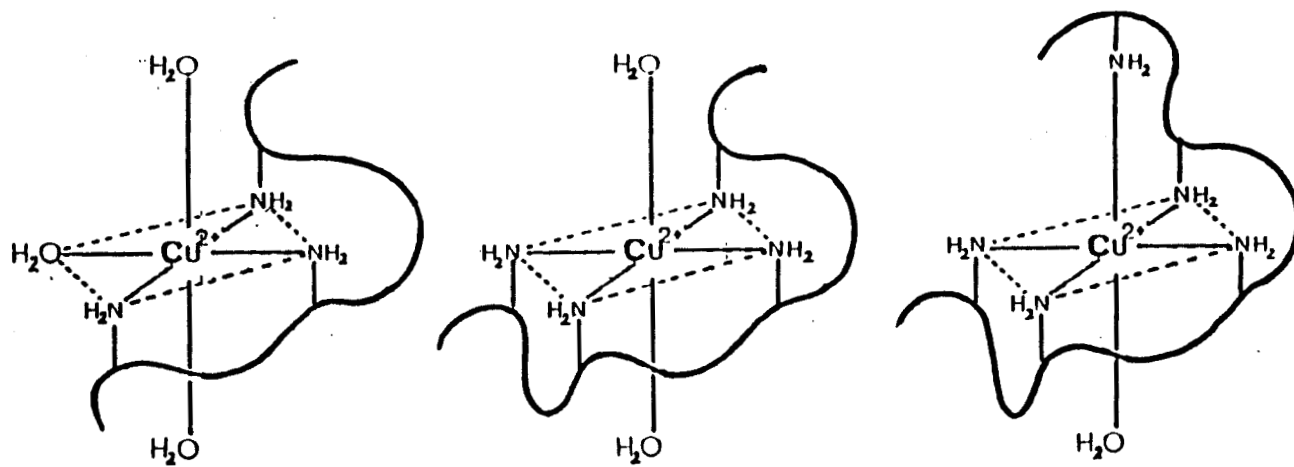


Fig II.6 : les différents types de complexes obtenus par complexation du cuivre par la PVA.

b) Copolymères vinylpyrrolidone-vinylamine

Nous venons de déterminer dans le cas de la polyvinylamine pure, la présence d'un mélange de complexes à 3, 4 et 5 NH_2 , avec un domaine de PH à l'intérieur duquel seul le complexe à 4 NH_2 est stable.

Nous allons maintenant étudier le comportement des copolymères VP.VA lors de la complexation du cuivre afin de voir si la copolymérisation de la vinylamine avec un autre monomère modifie son comportement lors de la complexation.

Chacun des quatre copolymères de la série a été traité de la même manière que la PVA pure, avec toutefois un rapport VA/Cu de 4, plus approprié, la stoechiométrie des complexes cuivriques de la PVA étant de 4 NH_2 pour un ion cuivrique en moyenne.

Nous avons déterminé les variations de la densité optique entre 800 et 400 nm en fonction du PH pour chacune des quatre solutions (tableau II.2).

L'étude est limitée du point de vue PH par un phénomène de précipitation qui intervient très tôt (vers PH 4) pour les polymères $f_A = 50$ et $f_A = 70$ (respectivement 42 % et 47 % de motifs VA). Par contre, les comportements des polymères $f_A = 90$ et $f_A = 30$ sont plus intéressants à étudier, car ils sont utilisables sur une gamme assez large de PH, la précipitation du cuivre non complexé sous forme $\text{Cu}(\text{OH})_2$ n'intervenant qu'après PH 6,5.

D'autre part, le copolymère $f_A = 90$ comportant 63 % de motifs VA, voit sa longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) varier de 580 nm à 560 nm, tandis que le copolymère $f_A = 30$ (31 % de motifs VA) conserve une λ_{max} constante sur toute la gamme de PH.

Les courbes ϵ_{Cu} en fonction du PH (fig. II.7) nous montrent, pour $f_A = 90$, un palier à partir de PH 4,8 et pour $f_A = 30$, la faiblesse des variations de ϵ_{Cu} nous laisse à peine deviner la présence d'un palier vers PH 5,5.

fA											
30 (31 % VA)			50 (42 % VA)			70 (47 % VA)			90 (63 % VA)		
PH	λ_{\max} (nm)	Do	PH	λ_{\max} (nm)	Do	PH	λ_{\max} (nm)	Do	PH	λ_{\max} (nm)	Do
4,75	570	0,030	3,67	560	0,025	3,56	580	0,027	3,98	580	0,050
5,14	570	0,033	3,86	550	0,035	3,70	560	0,040	4,32	570	0,100
5,84	570	0,040	4,08	540	0,052	3,78	560	0,055	4,83	560	0,160
6,55	570	0,042				3,86	560	0,057	5,97	560	0,170

Tableau II.2 : Variation de la densité optique en fonction du PH lors de la complexation du cuivre pour les copolymères de la série VP.VA

(VA/Cu = 4 ; Cu²⁺ : 10⁻³M ; Na ClO₄ : 10⁻¹M)

. fA : fraction molaire du NVTBC dans le mélange de départ

. entre parenthèses : fraction molaire des motifs vinylamine obtenus après solvolysse

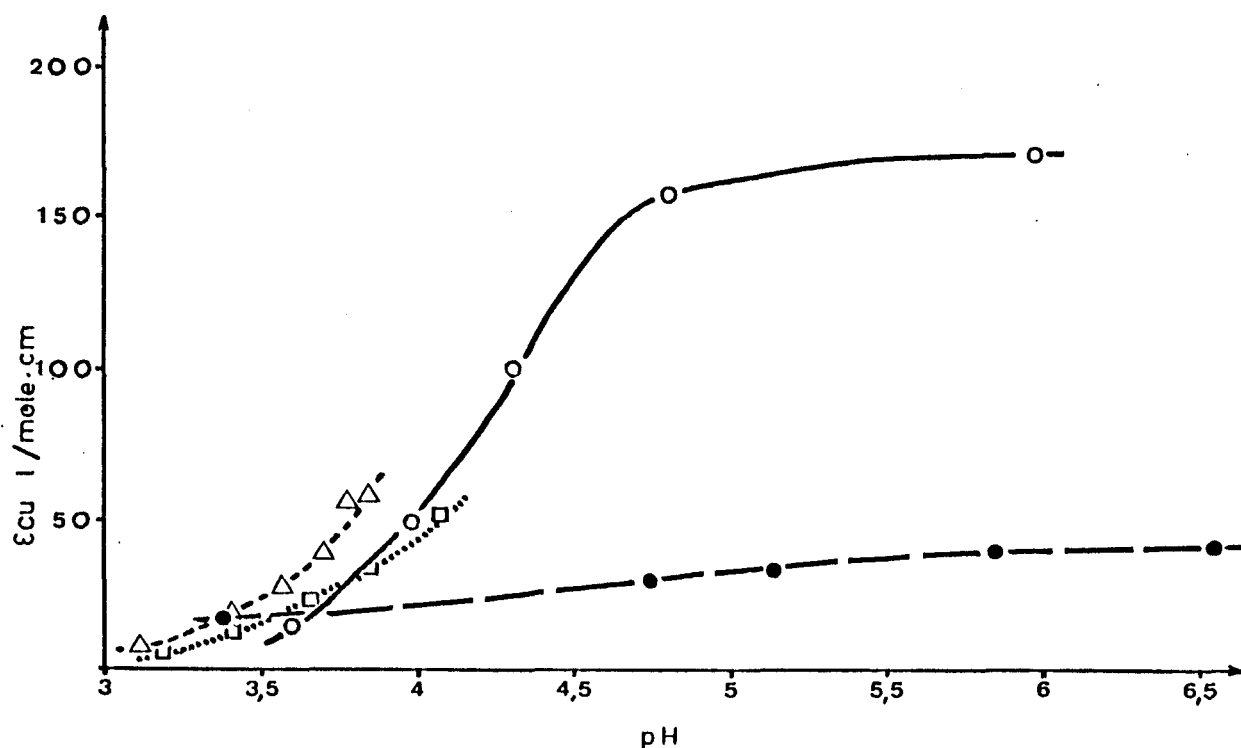


Fig II.7 : coefficient d'extinction molaire du cuivre en fonction du PH à 570 nm pour les copolymères de la série VP.VA

Les observations précédentes, pour le copolymère $f_A = 90$, nous permettent d'affirmer que nous sommes en présence d'un comportement analogue à celui de la PVA pure, à savoir : un mélange de complexes à PH inférieur à 4,8 , se transformant en un complexe stable à partir de PH 4,8 .

Pour le copolymère $f_A = 30$, la faiblesse de ϵ_{cu} indique une faible capacité de complexation due bien évidemment à la faible proportion de motifs VA dans ce polymère. Toutefois, la présence du palier vers PH 5,5 illustre un comportement analogue à celui précédemment décrit.

Il ne nous reste plus qu'à déterminer la stoechiométrie des complexes formés à l'aide de la méthode de Job (fig. II.8).

Cette étude a été menée sur le copolymère $f_A = 90$ à un PH de 4,3 , et pour une longueur d'onde de 565 nm. Nous constatons sur cette courbe un maximum de densité optique pour les rapports 3 et 4.

D'autre part, nous avons vu lors de la complexation, que la longueur d'onde d'absorption maximale passe de 580 nm à 560 nm quand le PH augmente.

Nous pouvons donc conclure, pour les copolymères VP.VA, à la transformation d'un complexe à trois ligandes NH_2 (λ_{max} calculée : 596 nm) en un complexe à quatre ligandes NH_2 (λ_{max} calculée : 542 nm), et ceci dans la même zone de PH que la PVA pure.

c) Copolymères méthacrylate de méthyle-vinylamine

Les copolymères de la série MMA-VA ont été traités dans les mêmes conditions que les copolymères VP.VA. Les résultats de l'étude spectroscopique sont consignés dans le tableau II.3.

Les copolymères $f_A = 70$ et $f_A = 50$ présentaient des maxima d'absorption trop peu résolus pour être exploités. Seuls les spectres des copolymères $f_A = 95$ et $f_A = 90$ présentaient des bandes d'absorption exploitables, mais nous sommes toujours limités par un phénomène de précipitation qui ne nous permet pas de dépasser un PH de 7,6. Comme dans le cas des copolymères à base de VP, on peut constater une légère dérive de la longueur d'onde d'absorption vers le bleu.

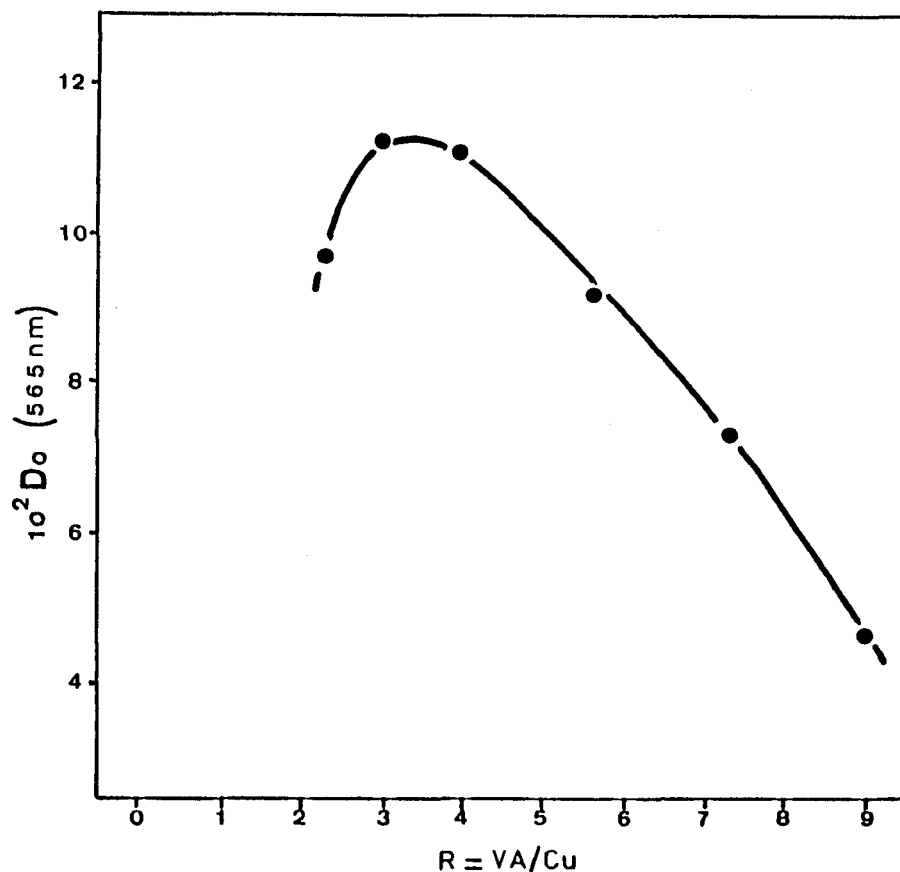


Fig. II.8 : Méthode de Job pour le copolymère VP.VA $f_A = 90$

$[Cu^{2+}] + [PVA] = 4,16 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$

PH = 4,3 ; D_0 à 565 nm ; addition de $NaClO_4$ 0,1 M

f _A					
95 (81 % VA)			90 (71 % VA)		
PH	λ max (nm)	Do	PH	λ max (nm)	Do
4,07	585	0,056	3,5	590	0,040
4,13	585	0,060	4,37	590	0,057
4,17	585	0,066	4,41	590	0,058
4,20	585	0,070	4,48	590	0,079
4,25	585	0,075	4,55	585	0,082
4,38	585	0,083	4,60	585	0,087
4,42	580	0,092	4,62	585	0,099
4,62	575	0,107	4,70	580	0,093
4,73	575	0,112	4,90	580	0,106
5,02	575	0,114	4,96	580	0,109
5,50	580	0,124	5,70	580	0,116
6,48	580	0,127	6,50	580	0,134
6,85	580	0,131	6,75	580	0,134
7,58	585	0,132	7,66	580	0,153

Tableau II.3 : variation de la densité optique en fonction du PH lors de la complexation du cuivre pour les copolymères de la série MMA.VA (VA/Cu = 4 ; cu²⁺ : 10⁻³ M ; Na Cl O₄ : 10⁻¹ M)

f_A : fraction molaire du NVTBC dans le mélange de départ
entre parenthèses : fraction molaire des motifs vinylamine obtenus après solvolysse

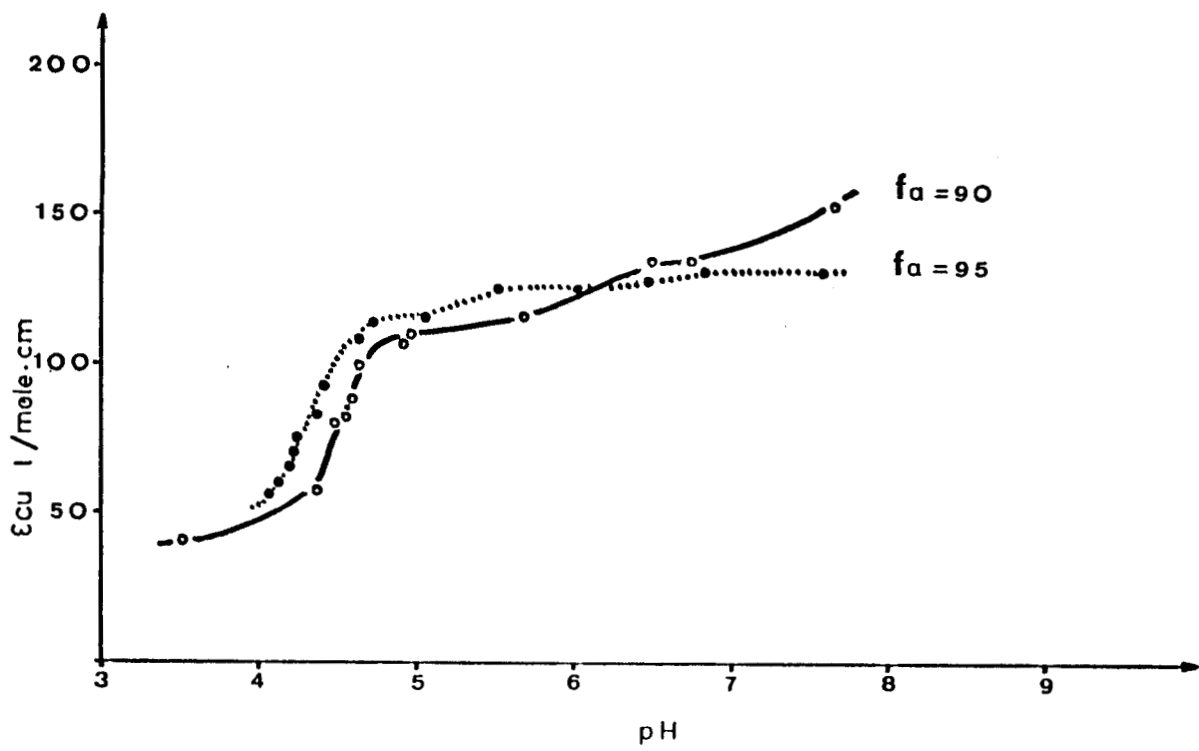


Fig II.9 : coefficient d'extinction molaire du cuivre en fonction du PH à 585 nm pour les copolymères de la série MM.VA.

On peut donc constater une baisse des capacités de complexation des copolymères MMA.VA par rapport aux copolymères VP.VA, car ces derniers bien que plus pauvres en motifs vinylamine présentaient tous des bandes d'absorption caractéristiques de la complexation du cuivre.

Nous avons vu dans le premier chapitre que les copolymères à base de VinylPyrrolidone présentent des séquences de groupements NH_2 . Les copolymères VP.VA présentent donc des séquences de polyvinylamine même pour les moins riches en VA. Ceux-ci ont donc tous un comportement s'approchant de celui de la PVA lors de la complexation du cuivre. Par contre pour les copolymères MMA.VA, seuls les plus riches en VA peuvent présenter une ressemblance de comportement avec la PVA lors de la complexation du cuivre. Ceci explique donc que seuls les copolymères MMA.VA $f_A = 95$ et 90 complexent le cuivre.

Les variations de ϵ_{cu} en fonction du PH (fig. II.9) sont très proches de celles des copolymères à base de VP : on retrouve la phase croissante et le palier des courbes approximativement dans les mêmes zones de PH que dans le cas du copolymère VP.VA $f_A = 90$.

Pour des PH supérieurs à 6, on peut même retrouver la phase croissante de la courbe ϵ_{cu} en fonction du PH, de la PVA pure, ce qui n'avait pu être observé pour les copolymères VP.VA, la zone de PH exploitable en spectroscopie étant limitée à PH6 pour ces derniers.

Ces dernières observations nous ont paru suffisantes pour conclure à la formation des mêmes complexes que dans le cas des copolymères VP.VA : à savoir, des complexes à 3 et 4 ligandes NH_2 .

d) Conclusion

Les mêmes types de complexes à 3 et 4 groupements NH_2 sont donc formés à partir des trois types de polymères hydrosolubles que nous venons d'étudier.

Par contre, les capacités de complexation deviennent nettement différentes selon le type de comonomère utilisé.

Pour les copolymères VP.VA, même si la capacité de complexation baisse notablement en fonction de la fraction molaire de vinylpyrrolidone incorporée, la complexation a lieu pour toute la gamme des copolymères, même pour les plus pauvres en vinylamine. A l'inverse, seuls les plus riches en vinylamine des copolymères à base de MMA complexent le cuivre.

L'explication retenue pour interpréter ce phénomène est la suivante : dans les copolymères à base de MMA, les résidus vinylamine sont dispersés et dans les polymères pauvres en VA, les groupes complexants NH_2 sont trop espacés pour pouvoir complexer correctement (la complexation des cations Cu^{2+} nécessite trop de repliements de la chaîne). A l'inverse, dans les copolymères à base de VP, les résidus vinylamine sont regroupés en séquences. La complexation des ions cuivriques ne nécessite donc pas de contorsions de la part de la chaîne polymère, et même les copolymères les plus pauvres en VA sont capables de complexer le cuivre.

Vu les résultats satisfaisants de complexation des copolymères VP.VA, on peut se demander si le résidu vinylpyrrolidone, contenant lui aussi un atome d'Azote, ne participe pas lui aussi à la complexation.

Nous avons donc procédé à des essais de complexation avec de la Polyvinylpyrrolidone pure et de la Polyvinylpyrrolidone ayant subi une solvolysse, bien que, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la PVP ne subisse aucune modification lors de la solvolysse.

20 mg de PVP (masse molaire moyenne 27 500 g/mole), soit $1,8 \cdot 10^{-2}$ mole de motifs VP, furent mis en solution dans 25 ml de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 10^{-2}$ M, et laissés sur agitation pendant 24 heures en réajustant à intervalles réguliers le PH à 5.

La figure II.10 donne les spectres de ces solutions dans le domaine du visible. On ne constate quasiment pas de différence entre les spectres concernant le mélange PVP - cuivre et celui concernant la solution de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$. De plus, il n'y a

aucune bande d'absorption dans le domaine de longueur d'onde : 550 - 600 nm, qui caractériserait la présence de complexes cuivriques.

Nous venons donc de démontrer l'inertie des motifs Vinylpyrrolidone lors de la complexation du cuivre pour les copolymères VP.VA. D'autre part, vu les résultats obtenus, ils ne gênent en aucune manière la formation des complexes et les copolymères macroporeux à base de vinylpyrrolidone et de vinylamine devraient donc à priori fournir de bons supports pour la complexation du cuivre en solution.

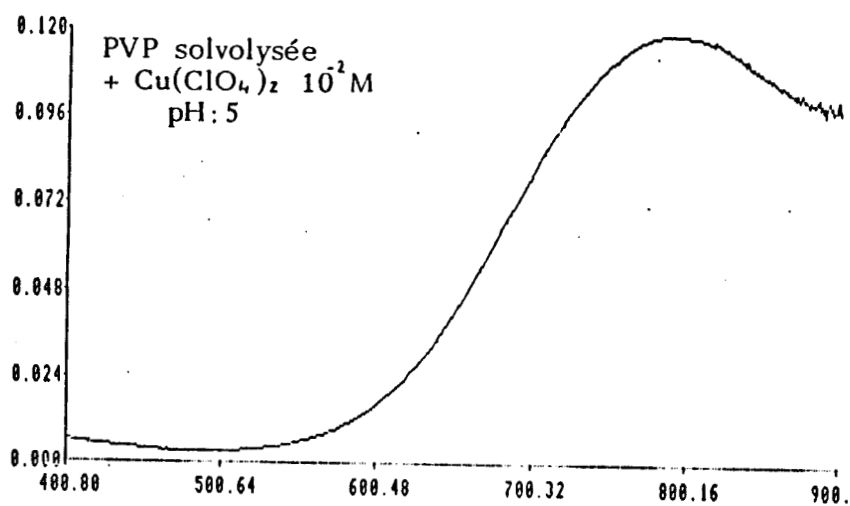
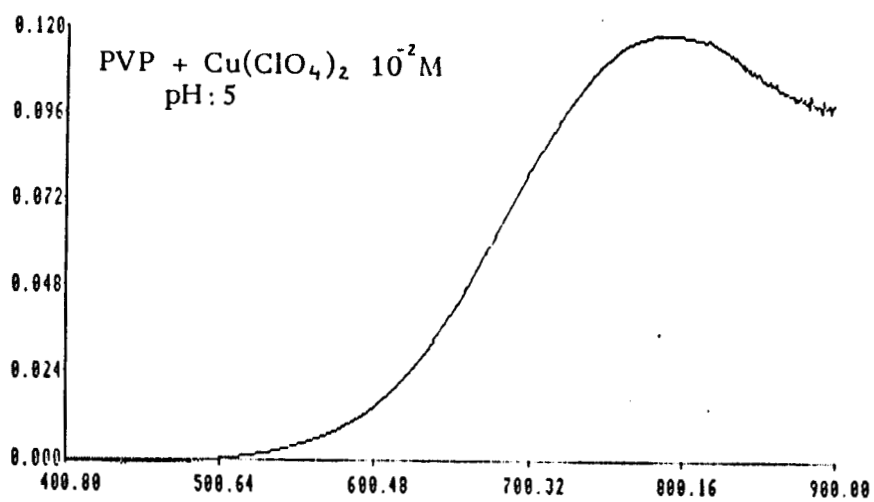
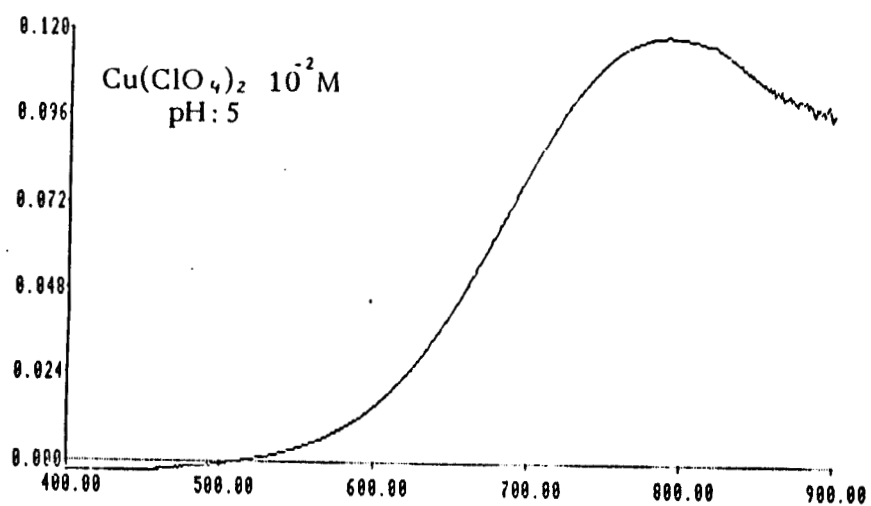


Fig II.10 : tests de complexation du cuivre par la Polyvinylpyrrolidone.

3) Polymères macroporeux

Nous allons maintenant voir si les conclusions précédentes peuvent nous aider à interpréter les comportements des copolymères macroporeux utilisant les mêmes monomères, lors de la complexation du cuivre.

Dans cette étude, nous avons utilisé les copolymères macroporeux de la série GV pour complexer le cuivre, et nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux d'une étude précédente (1) concernant des copolymères à base de MMA (série GM) et de styrène (série G).

a) mode opératoire

Dans une première étape, on procède à la complexation proprement dite : 50 mg de billes dans 25 ml de solution cuivrique sont mises sur agitation jusqu'à ce que le PH soit stabilisé. Entre temps, le PH est ajusté à la valeur désirée à l'aide de solutions d'acide chlorhydrique ou de soude, molaires.

La deuxième étape consiste à relarguer le cuivre fixé sur les résines afin de pouvoir déterminer la capacité de fixation.

Pour cela, les billes sont récupérées par filtration, lavées à l'eau plusieurs fois et mises sur agitation dans 10 ml d'acide chlorhydrique M pendant 24 heures. Enfin, les billes sont séparées par filtration, et le filtrat contenant le cuivre est traité comme suit : un prélèvement de 2 ml est additionné de 8 ml d'eau et de 1 ml d'ammoniaque concentré. La solution obtenue est passée en spectroscopie visible afin de déterminer la densité optique du maximum d'absorption.

La capacité de fixation (exprimée en gramme de cuivre par gramme de billes) est proportionnelle à cette densité optique.

Les variations de la capacité de fixation pour chaque échantillon de la série sont déterminées en fonction du PH. On obtient alors la capacité maximale de fixation de l'échantillon qui apparaît pour des PH de 5 à 6. On peut alors obtenir les

variations de cette capacité maximale de fixation, en fonction du pourcentage en masse de VA, pour la série entière.

*b) Copolymères macroporeux à base de Vinylpyrrolidone
(série GV)*

Les profils capacité/PH de la série GV (fig. II.10) présentent une phase croissante suivie d'un début de palier à partir de PH 5, qui rappellent les courbes ϵ_{cu} en fonction du PH des copolymères de la série VP.VA (fig. II.7).

La vinylamine des copolymères macroporeux semble donc se comporter de la même façon que celle des polymères hydrosolubles linéaires.

Les copolymères GV20 et GV10 ne sont pas présents sur cette figure : leurs capacités de fixation restant nulles sur toute la gamme de PH.

A l'aide de cette étude, nous pouvons obtenir le profil capacité maximale de fixation en fonction du pourcentage en VA (fig. II.11) qui nous permet de constater qu'il existe un seuil limite de complexation compris entre 3 et 5 % en masse de VA, en deçà duquel la complexation ne se fait pas.

c) Capacité de fixation en fonction du comonomère

La fig. II.12 présente la comparaison des profils capacité PH de deux échantillons comportant un pourcentage en masse de vinylamine approximativement équivalent de 13 % environ (tableau II.3). On constate une capacité de fixation deux fois plus importante pour l'échantillon GV60 à base de vinylpyrrolidone que pour le GM40 à base de méthacrylate de méthyle.

Là encore, on retrouve le même comportement que pour les copolymères hydrosolubles : VP.VA et MMA.VA.

La figure II.13 présente une comparaison entre un polymère à base de MMA et un polymère à base de styrène ayant tous deux un pourcentage en masse de VA de 23 %. On constate une meilleure capacité de fixation du polymère à base de styrène, surtout à bas PH.

Il ne nous est hélas pas possible de savoir si ce comportement est identique à celui des polymères hydrosolubles, puisque les copolymères linéaires à base de styrène ont été obtenus en quantité trop faible pour pouvoir mener une étude de complexation.

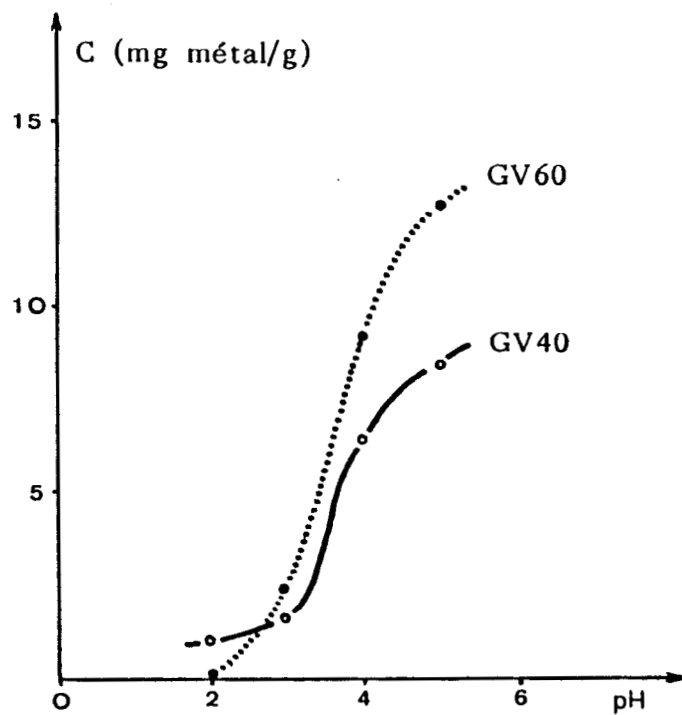


Fig II.10 : capacité de fixation du cuivre en fonction du PH pour la série GV

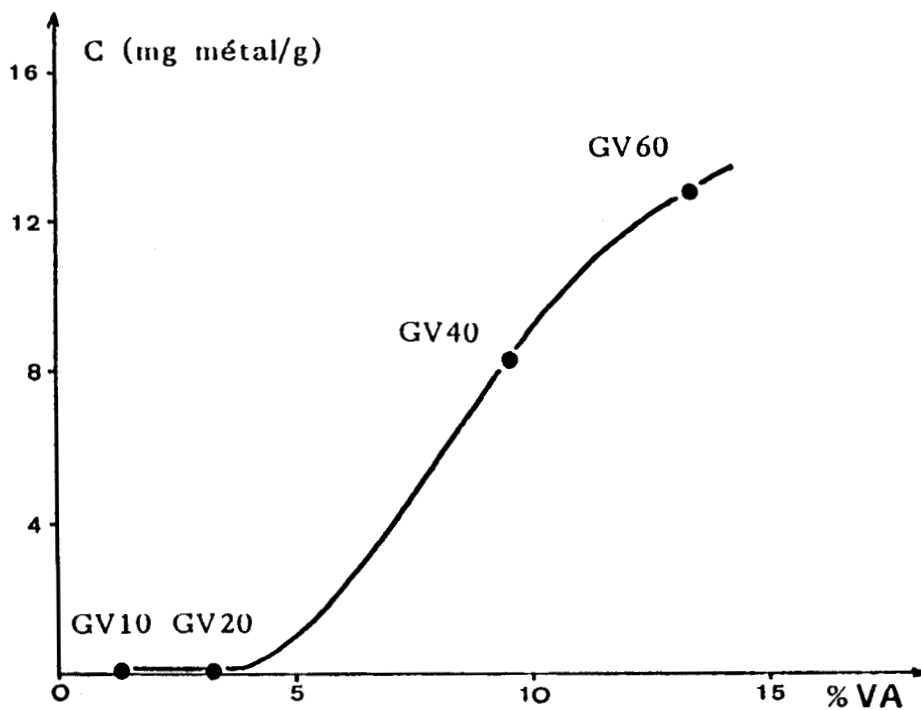


Fig II.11 : capacité maximale de fixation du cuivre en fonction du pourcentage en masse de vinylamine à PH 5 pour la série GV

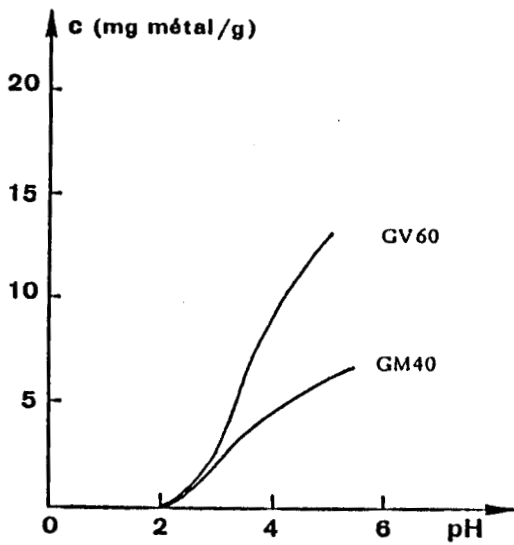
Référence	DMG (% en masse mis au départ)	Heptane	VA		C max mg métal/g à PH 5
			meq/g	% en masse	
Série GV GV10 GV20 GV40 GV60	30 30 30 30	40 40 40 40	0,18 0,43 1,19 1,67	1,43 3,42 9,46 13,3	0 0 8,26 12,7
Série GM GM40 GM60	30 30	40 40	1,53 2,8	12,2 22,2	6 32
Série G G60c G60d G70	20 40 30	40 40 40	2,33 2,95 3,75	18,5 23,4 29,8	14 34 46,5

Tableau II.3 : capacité maximale de fixation du cuivre pour trois séries de copolymères :

série GV : comonomère Vinylpyrrolidone

série GM : comonomère Méthacrylate de Méthyle

série G : comonomère Styrène



Comparaison de la capacité de fixation du cuivre en Fonction du PH

Fig. II.12 : pour les échantillons
GV60 et GM40
(VA : 13 % en masse)

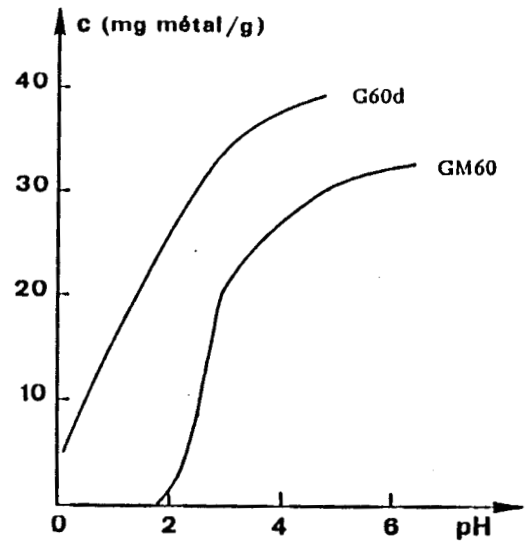


Fig. II.13 : pour les échantillons
G60d et GM60
(VA : 23 % en masse)

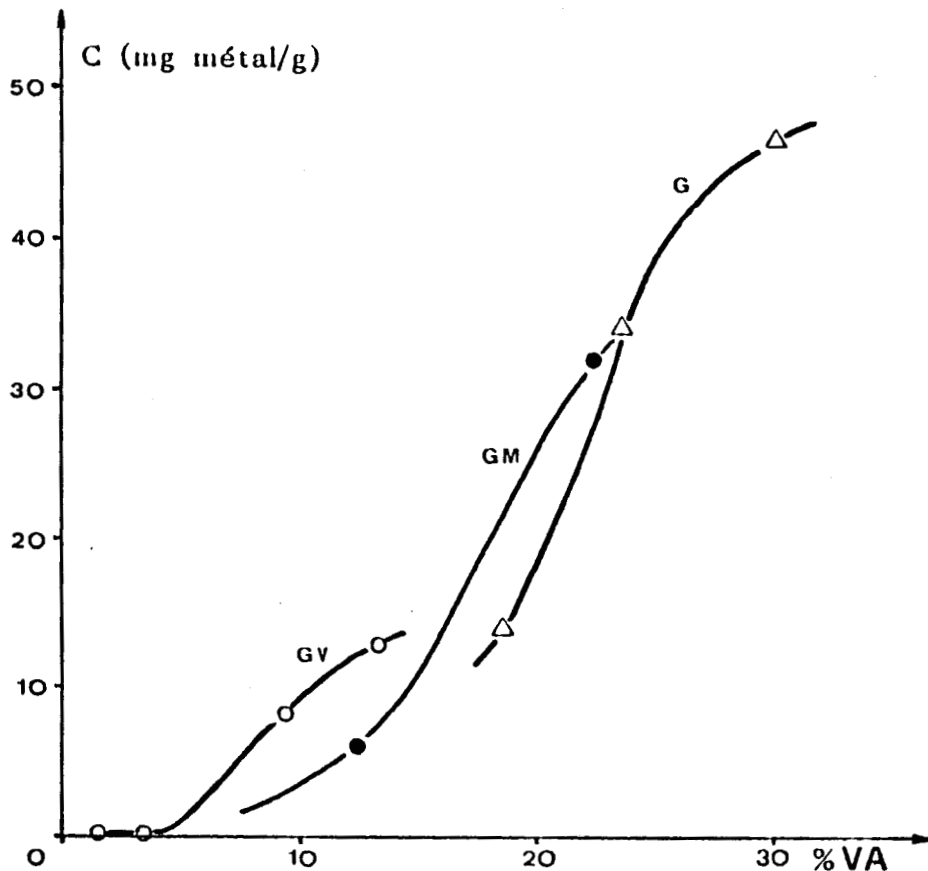


Fig. II.14 : capacité maximale de fixation du cuivre en fonction du pourcentage en masse de VA à PH 5 pour les séries GV (Vinylpyrrolidone), GM (Méthacrylate de Méthyle) et G (Styrène)

Réf.	DMG/DVB % en masse (départ)	Heptane % en masse	VA.HCl % en masse	S sp m ² /g	\bar{r} (Å)	C max mg métal/g à PH 5	R	NH ₂ /Cu
GV40	30 -	40	9,5	3,5	10162	8	0,11	9
GV60	30 -	40	13,3	5	7697	13	0,12	8
GM40	30 -	40	12,2	2	13800	6	0,06	16
GM60	30 -	40	22,2	17	2012	32	0,18	6
G60a	30 -	30	31,4	35	457	41	0,16	6
G60b	30 -	20	26,5	17	141	20	0,09	10
G60c	20 -	40	18,5	14	816	14	0,09	10
G60d	40 -	40	23,4	16	1562	34	0,18	6
G70	30 -	40	29,8	16	1650	46,5	0,19	5
GD70a	10 10	40	18,7	163	205	39	0,26	4
GD70b	20 5	40	34	48	529	67	0,25	4
D60	- 20	40	5	370	104	9	0,23	4
D80	- 10	40	15,5	173	198	32,5	0,26	3

Tableau II.4 : caractéristiques physico-chimiques des échantillons utilisés pour la complexation du cuivre :

GV : série à base de Vinylpyrrolidone
GM : série à base de Méthacrylate de Méthyle
G, D et GD : série à base de Styrène
G pour DMG ; D pour DVB

La numérotation indique le pourcentage en masse de NVTBC dans le mélange de départ

Mais ces comparaisons sont trop ponctuelles pour pouvoir représenter le comportement général d'une série de copolymères : il n'est effectivement pas aisé de trouver au sein de chaque série des polymères ayant approximativement le même taux de Vinylamine.

Nous avons donc entrepris, sur la Figure II.14 de comparer les profils capacité maximale-pourcentage de VA des trois séries étudiées.

On s'aperçoit alors que la capacité de fixation est étroitement liée à la quantité de VA, et que ses variations que l'on croyait à priori dépendantes du comonomère, dépendent en fait du taux de VA présente dans le copolymère et donc du pourcentage de solvolysé.

Ceci est vrai en particulier pour les séries GM et G, par contre, pour la série GV, l'allure de la courbe semble indiquer que la capacité de fixation sera toujours inférieure à celle des deux autres séries, même si l'on parvenait à obtenir un copolymère très riche en VA.

Cette dernière étude révèle donc finalement que le comportement de la vinylamine, en présence des comonomères VP et MMA, est différent lorsque l'on passe de copolymères linéaires, à des copolymères réticulés. Les copolymères à base de MMA ont donc une capacité de fixation supérieure à celle des copolymères à base de VP lorsqu'ils sont sous forme macroporeuse, alors que l'on avait constaté l'inverse lorsqu'ils étaient sous forme hydrosoluble non réticulée.

Ceci nous amène donc à prendre en considération un paramètre supplémentaire qui intervient lorsque l'on est en présence de copolymères macroporeux : la texture des copolymères.

d) Capacité de fixation en fonction des caractéristiques texturales

Dans cette étude, nous avons essayé de déterminer les tendances générales des variations de la capacité de fixation du cuivre en fonction des paramètres surface spécifique (Ssp) et rayon moyen des pores (\bar{r}).

Pour cela, nous avons considéré un ensemble d'échantillons de nature différente comportant les comonomères VP, MMA et Styrène et des agents réticulants différents : DMG, DVB et mélanges DVB/DMG.

Le tableau II.4 rassemble les caractéristiques physico-chimiques de ces différents échantillons.

La Figure II.15 représente les variations de la capacité maximale de fixation du cuivre en fonction de la surface spécifique pour l'ensemble des échantillons.

La capacité de fixation de la plupart des échantillons tend à être proportionnelle à la surface spécifique, à l'exception des échantillons GD70a, D80 et D60, (à base de DVB), qui pour des surfaces spécifiques de 170 à 370 m²/g ont la même capacité de fixation que des échantillons ayant une surface spécifique moyenne de 10 m²/g.

Mais la remarque la plus intéressante peut être faite en considérant les profils capacité-pourcentage de vinylamine de l'ensemble de ces échantillons (Fig. II.16) et l'évolution de la surface spécifique en fonction du pourcentage en vinylamine (Fig. II.17).

On s'aperçoit, effectivement, en considérant cette dernière que la surface spécifique est proportionnelle au pourcentage en vinylamine pour la plupart des échantillons. Il est donc difficile, pour ces échantillons de dire qui, de la surface spécifique ou du pourcentage en vinylamine est responsable de l'augmentation de la capacité de fixation.

Par contre, si l'on considère les échantillons GD70a, D60 et D80, on s'aperçoit que, malgré un pourcentage en vinylamine moyen, la capacité de fixation est assez grande, et sachant que ces échantillons ont une grande surface spécifique, on peut dire, dans ce cas particulier, que cette dernière joue probablement un rôle dans la capacité à fixer le cuivre.

Réf.	DMG/DVB % en masse (départ)	Heptane % en masse	VA.HCl % en masse	S sp m2/g	\bar{r} (Å)	C max mg métal/g à PH 5	R	NH2/Cu
GV40	30 -	40	9,5	3,5	10162	8	0,11	9
GV60	30 -	40	13,3	5	7697	13	0,12	8
GM40	30 -	40	12,2	2	13800	6	0,06	16
GM60	30 -	40	22,2	17	2012	32	0,18	6
G60a	30 -	30	31,4	35	457	41	0,16	6
G60b	30 -	20	26,5	17	141	20	0,09	10
G60c	20 -	40	18,5	14	816	14	0,09	10
G60d	40 -	40	23,4	16	1562	34	0,18	6
G70	30 -	40	29,8	16	1650	46,5	0,19	5
GD70a	10 10	40	18,7	163	205	39	0,26	4
GD70b	20 5	40	34	48	529	67	0,25	4
D60	- 20	40	5	370	104	9	0,23	4
D80	- 10	40	15,5	173	198	32,5	0,26	3

Tableau II.4 : caractéristiques physico-chimiques des échantillons utilisés pour la complexation du cuivre :

GV : série à base de Vinylpyrrolidone
GM : série à base de Méthacrylate de Méthyle
G, D et GD : série à base de Styrène
G pour DMG ; D pour DVB

La numérotation indique le pourcentage en masse de NVTBC dans le mélange de départ

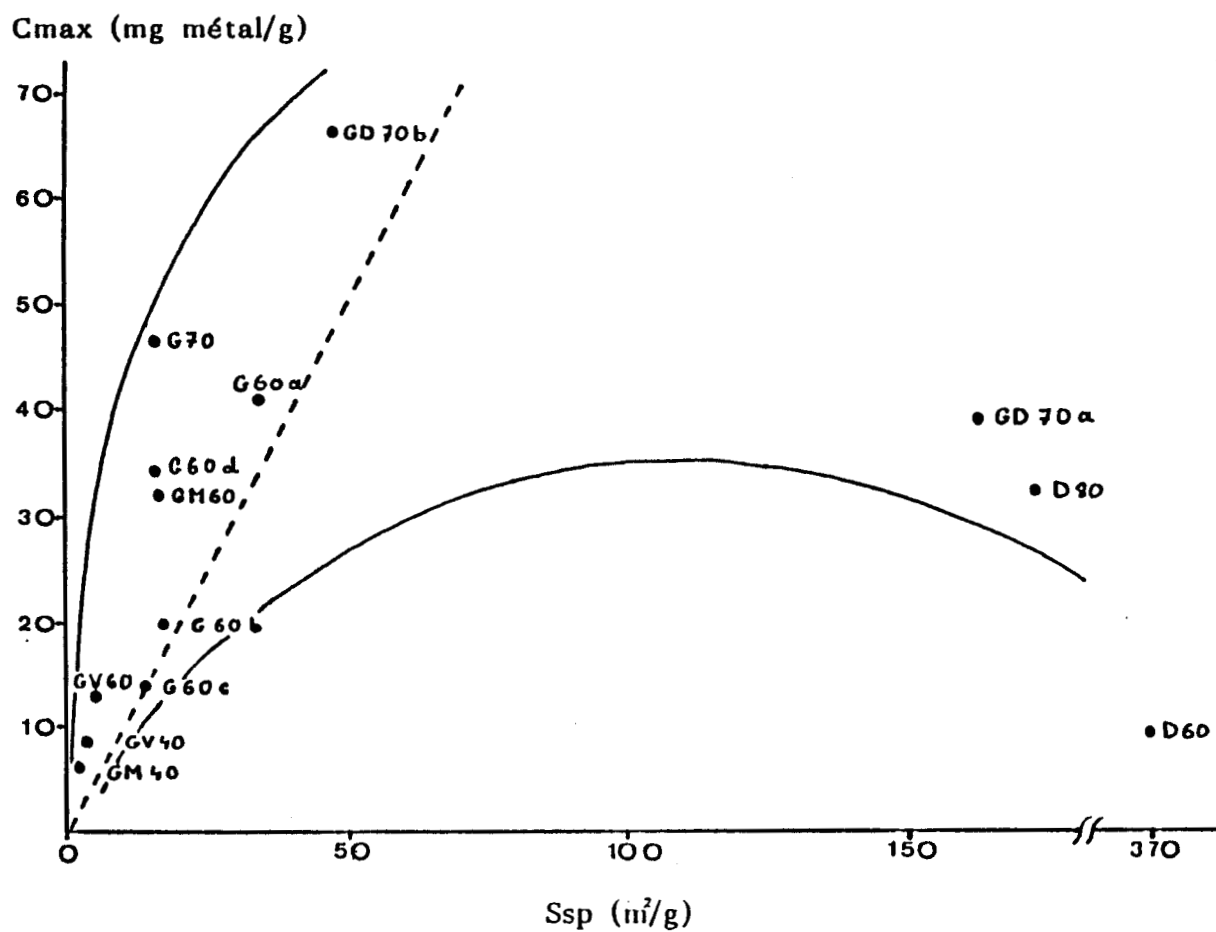


Fig II.15 : capacité maximale de fixation du cuivre en fonction de la surface spécifique

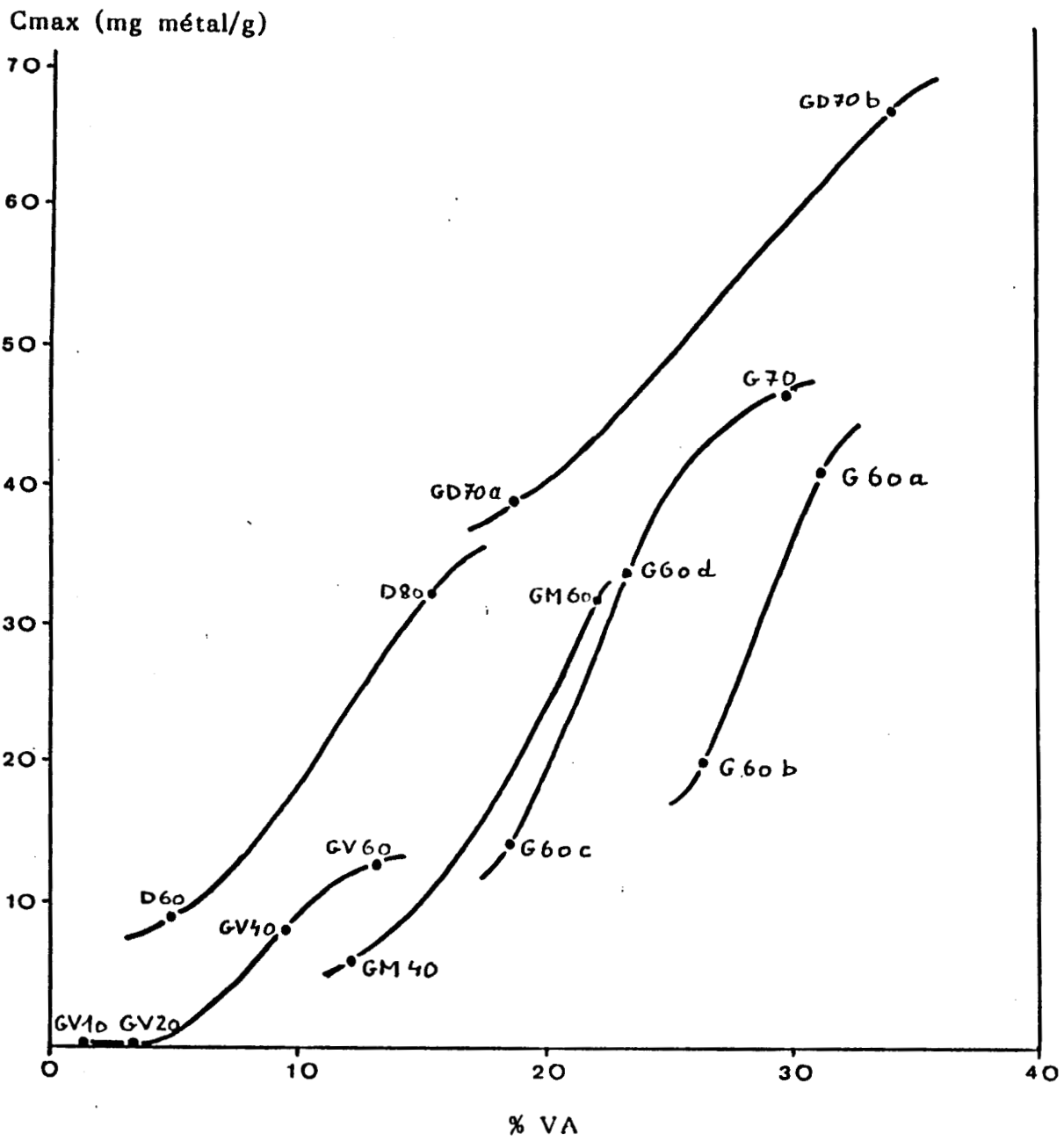


Fig II.16 : capacité maximale de fixation du cuivre en fonction du pourcentage en masse de VA.

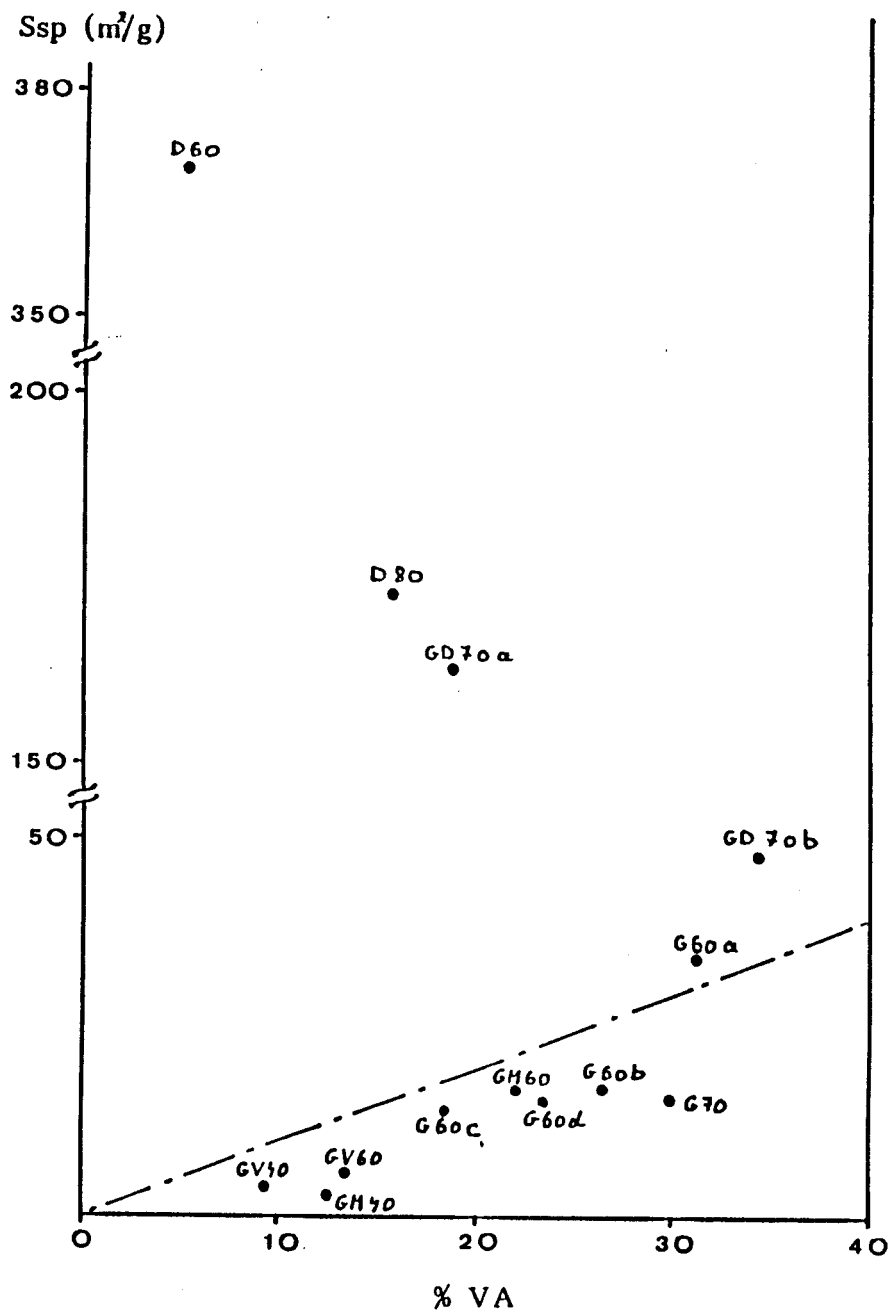


Fig II.17 : évolution de la surface spécifique en fonction du pourcentage en masse de VA.

Nous allons maintenant nous intéresser à un autre paramètre textural qui semble jouer un rôle assez important dans la fixation du cuivre : le rayon moyen des pores : \bar{r} .

L'examen de la Figure II.18 nous fournit un encadrement de la valeur optimale de rayon de pores pour laquelle la capacité de fixation est la meilleure.

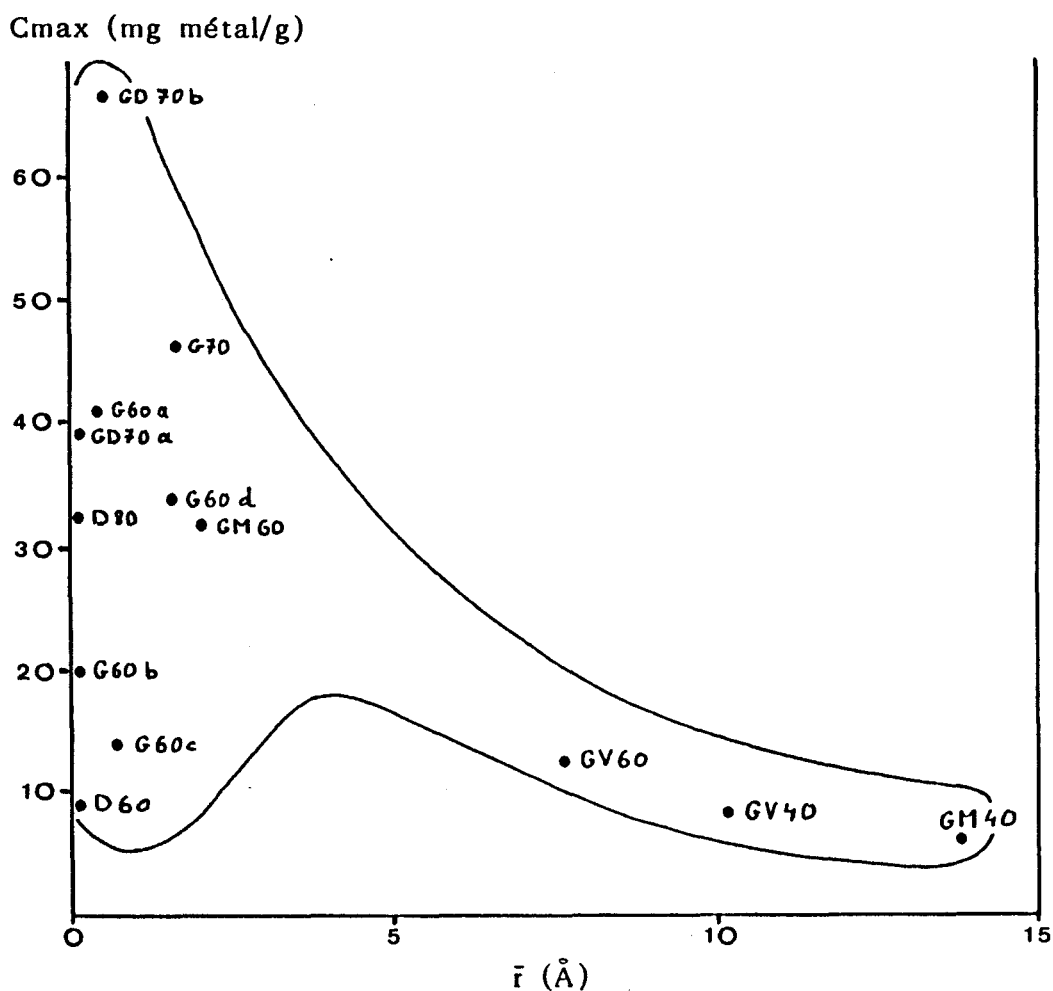


Fig II.18 : capacité maximale de fixation du cuivre en fonction du rayon moyen des pores

Effectivement, les échantillons ayant la meilleure capacité de fixation comportent des pores ayant un rayon moyen compris entre 100 et 3000 Å. Pour des rayons de pores supérieurs à 5000 Å, on constate une très nette baisse de la capacité de fixation.

Les conclusions de l'étude de la complexation du cuivre par les polymères linéaires nous avaient amené à affirmer que les complexes formés à PH 5 étaient des complexes à 4 ligandes NH₂.

Partant de cette conclusion, il nous a semblé intéressant de définir le rapport : quantité de cuivre fixé sur nombre de NH₂ disponibles, dont le calcul se fait comme suit :

$$R = \frac{C_{\max} \text{ (mg métal/g)}}{M \text{ Cu} \times VA.HCl \text{ (m eq/g)}}$$

avec M Cu = 63,54 g/mole

Les résultats de ce calcul (Tableau II.4) nous ont permis de déterminer le nombre moyen de fonctions NH₂ utilisées par chaque ion cuivrique complexé au sein de chaque échantillon (Fig II.19). On s'aperçoit ainsi, compte tenu que les complexes formés sont à 4 NH₂, que ce sont les échantillons des séries GD et D qui voient tous leurs groupements NH₂ utilisés par le cuivre (4 NH₂/Cu) lors de la complexation. Viennent ensuite les échantillons G60a et d, le G70 et le GM60 qui présentent 5 à 6 NH₂ par cuivre.

Or, il s'avère que tous ces échantillons sont ceux qui présentent les rayons moyens de pores optimaux pour la complexation du cuivre.

Les échantillons GV60, GV40 et GM40 quant à eux, voient respectivement 8,9 et 16 de leurs groupements NH₂ utilisés pour un cuivre (il reste donc 4, 5 et 12 NH₂ inutilisés). Or, ce sont aussi ces échantillons qui présentent les rayons moyens de pores les plus grands.

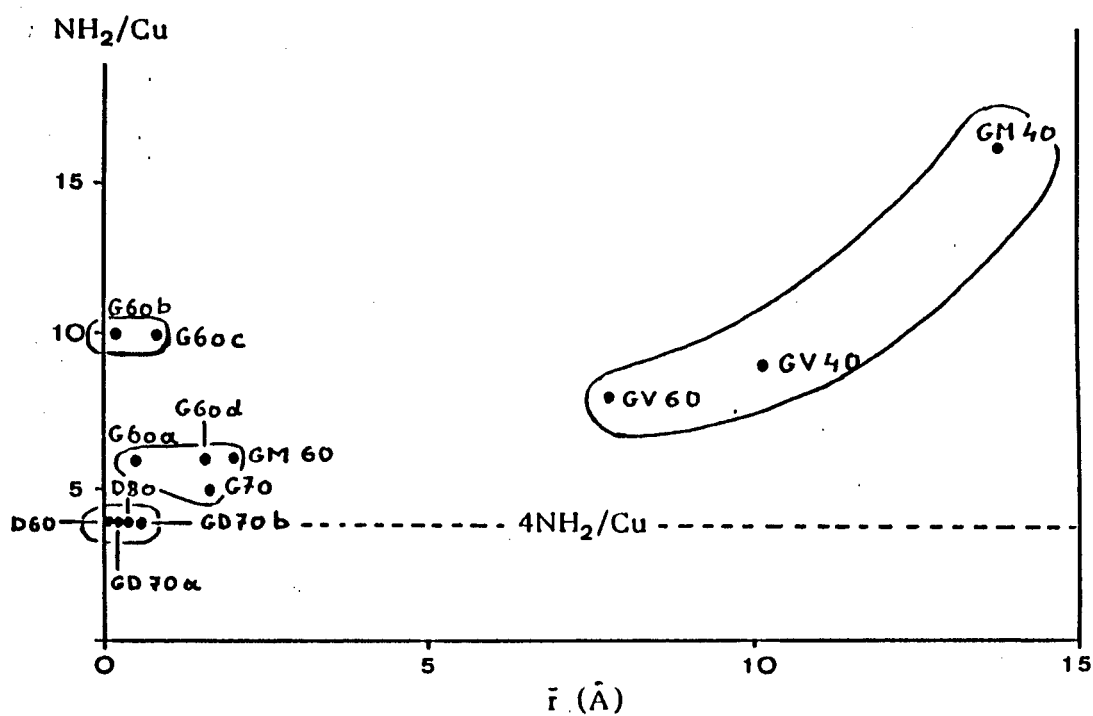


Fig II.19 : nombre de fonctions amine pour un ion Cu^{2+} , en fonction du rayon moyen des pores, pour chaque échantillon à son maximum de capacité.

Il semblerait donc que la configuration figée des groupements NH_2 au sein du réseau macroporeux soit un obstacle à la complexation du cuivre. Les pores de grande taille, où les groupements NH_2 sont trop éloignés les uns des autres, voient de nombreux groupements NH_2 inutilisés, et ne contiennent pas beaucoup plus d'ions cuivriques que les pores de taille suffisamment restreinte pour pouvoir présenter des groupements NH_2 assez proches les uns des autres pour complexer les ions cuivriques sans qu'il reste trop de groupements NH_2 inutilisés (Fig. II.20)

e) Conclusion

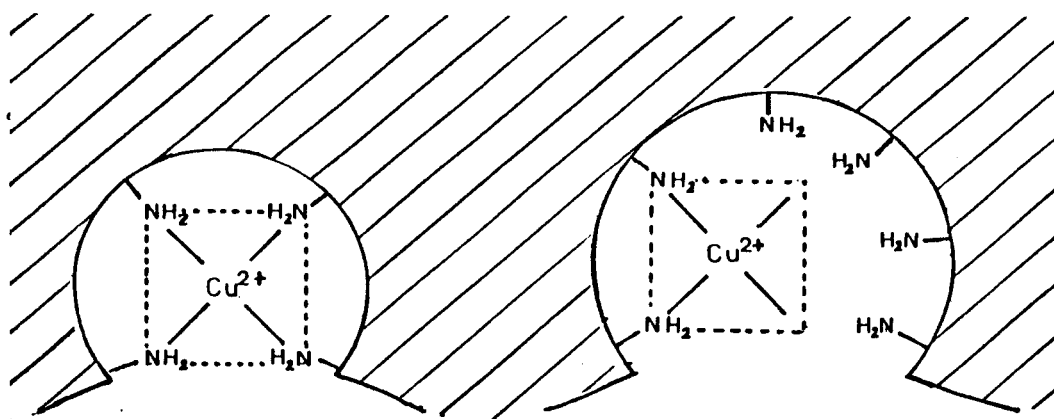
L'étude de la complexation du cuivre par les copolymères linéaires nous avait appris que la capacité de fixation à PH 5 des copolymères VP.VA était supérieure à celle des copolymères MMA.VA.

L'étude des échantillons macroporeux à base des mêmes comonomères, montre, quant à elle, que la capacité de fixation à PH 5 des échantillons à base de VP (série GV) est inférieure à celle des échantillons à base de MMA (série GM).

Il y a donc une modification du comportement de la VA lorsque l'on passe de polymères linéaires à des polymères macroporeux.

Nous avons cherché à expliquer cette différence de comportement en étudiant la capacité de fixation des échantillons macroporeux en fonction de leurs caractéristiques texturales.

Il est difficile de déterminer dans la plupart des cas lequel des deux paramètres Surface Spécifique ou pourcentage en VA est responsable de la capacité de fixation des échantillons, sauf pour les échantillons à base de DVB, qui malgré des pourcentages en VA inférieures à ceux d'échantillons à base de DMG ont une capacité de fixation équivalente, sinon supérieure, et cela sans doute à cause de leur grande surface spécifique. Il s'avère donc qu'une grande surface spécifique et un pourcentage en VA élevé sont tous deux facteurs d'une bonne capacité de fixation.



$100 < \bar{r} < 3000 \text{ \AA}$
 tous les NH_2
 sont utilisés

$\bar{r} > 5000 \text{ \AA}$
 4NH_2 inutilisés

Fig II.20 : vue schématique du comportement de deux pores de taille différente lors de la complexation d'un ion cuivrique.

L'étude des capacités de fixation en fonction du rayon moyen des pores, nous apporte un renseignement encore plus intéressant, à savoir, l'existence d'une valeur optimale de rayon moyen de pores pour une bonne fixation du cuivre, celle-ci étant comprise entre 100 et 3000 Å. Ceci est confirmé par le fait qu'à l'intérieur de pores de cette taille, chaque cuivre est complexé en moyenne par quatre NH_2 , ce qui répond à la stoechiométrie des complexes cuivriques à PH 5 déterminée précédemment, alors que dans des pores plus larges, chaque cuivre est environné en moyenne par sept à seize NH_2 . Il existe donc dans ce dernier cas des fonctions amines inutilisées : la complexation se fait mal.

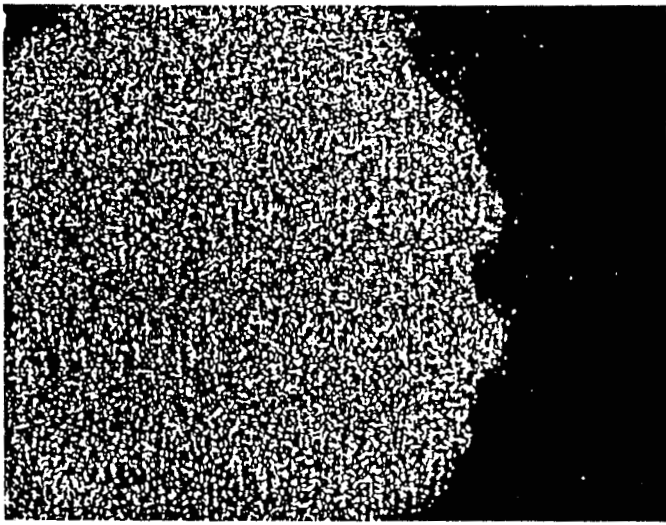
Il est bien entendu que cette conclusion n'est valable que si les fonctions amines sont présentes non seulement en surface de la bille mais aussi à l'intérieur. Il faut aussi que ces dernières soient accessibles aux ions cuivriques lors de la complexation.

La Figure II.21 présente une étude de la répartition du chlore (donc des fonctions amines chlorhydratées) et du cuivre au sein de quelques échantillons macroporeux, à l'aide d'une microsonde électronique.

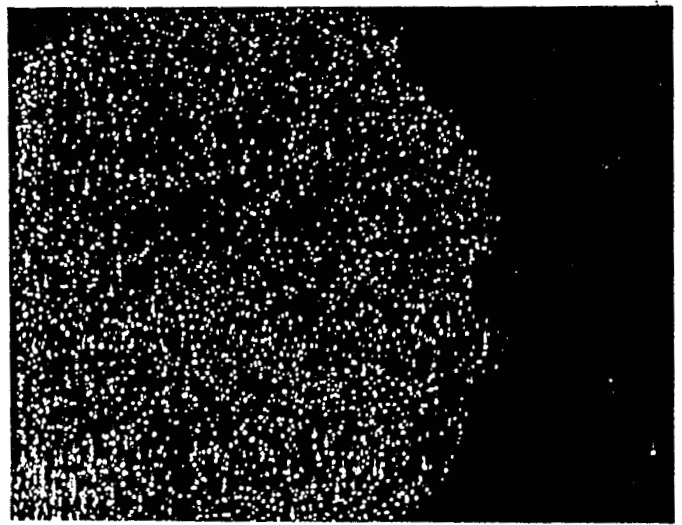
Les photographies de gauche prouvent que les fonctions NH_2 sont présentes aussi bien en surface qu'à l'intérieur de la bille et celles de droite démontrent que les fonctions du coeur de la bille sont accessibles puisque le cuivre est présent de la périphérie au centre des billes.

La différence de comportement constatée entre les échantillons macroporeux à base de VP et ceux à base de MMA peut donc être expliquée de la même façon que dans le cas des polymères linéaires non réticulés. Dans ce dernier cas, nous avons démontré que la raison de la bonne capacité de fixation des échantillons VP.VA tenait au fait que dans ces polymères, les résidus VA étaient regroupés en séquences, donc proches les uns des autres.

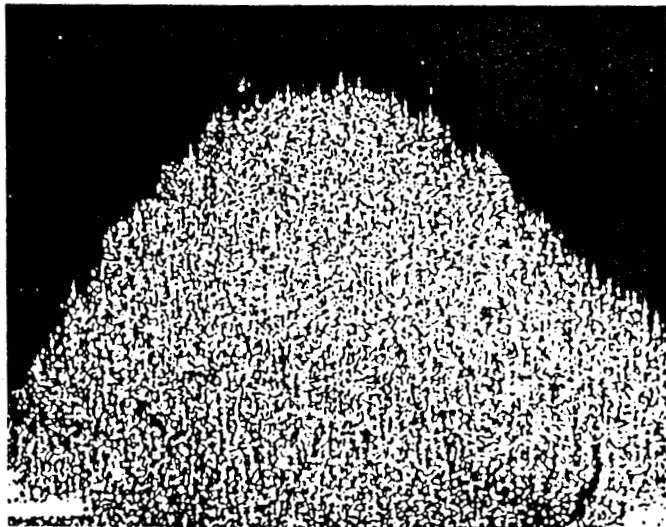
De même dans le cas des macroporeux, les échantillons ayant une bonne capacité sont ceux présentant des pores de taille suffisamment restreinte pour présenter des groupements NH_2 proches les uns des autres.



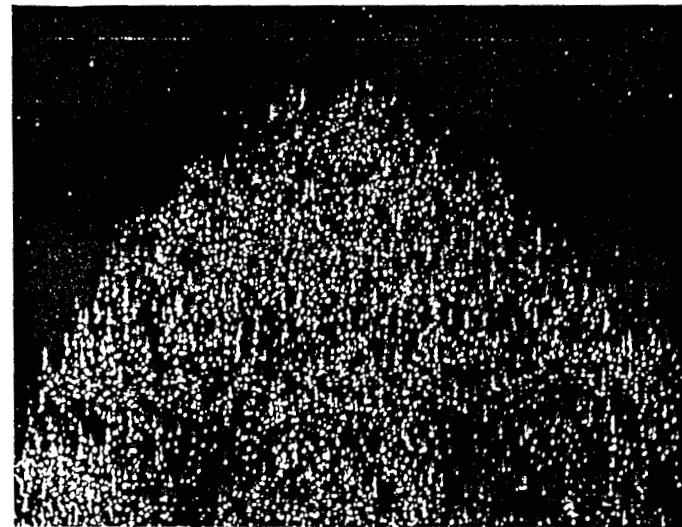
D80 : chlore



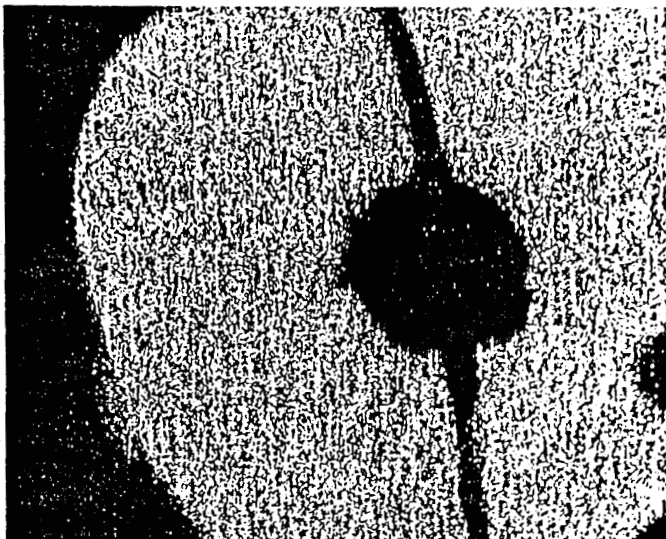
D80 : cuivre



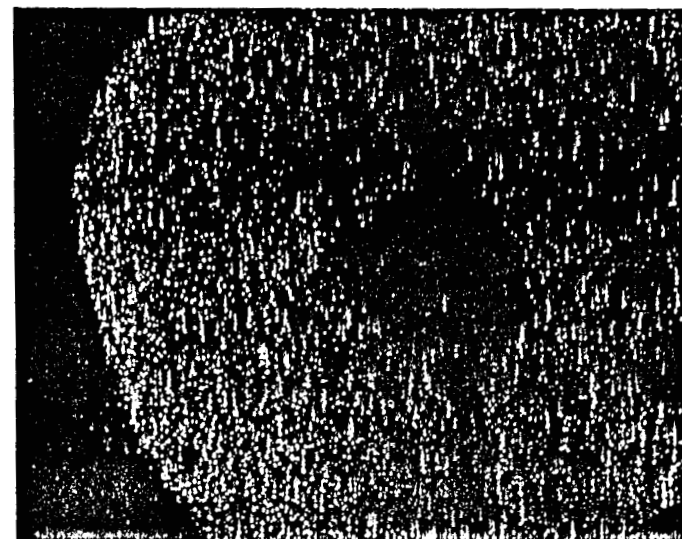
G70 : chlore



G70 : cuivre



GD70b : chlore



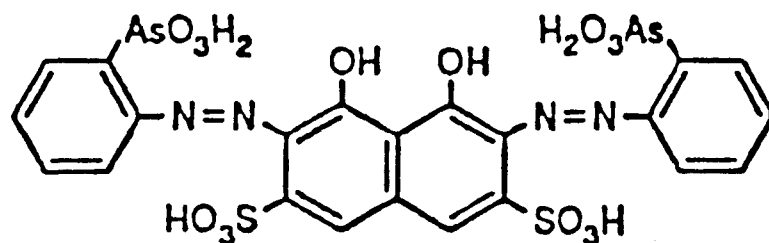
GD70b : cuivre

Fig II.21 : répartition massique du chlore et du cuivre au sein des macroporeux

B/ Complexation de l'Uranium

La complexation de l'Uranium (sous forme d'ions uranyles UO_2^{2+} par les polymères hydrosolubles ou macroporeux se fait, du point de vue mode opératoire, de la même façon que pour le cuivre. Par contre, la caractérisation en spectroscopie visible du complexe formé est impossible, l'espèce UO_2^{2+} complexée par des ligandes NH_2 n'absorbant que dans l'UV lointain. Il ne sera donc pas possible de déterminer le type de complexes formé, mais nous pourrons accéder à la capacité de fixation en traitant l'Uranium relargué par les échantillons en milieu acide, de façon à obtenir un complexe coloré.

Cette méthode a été mise au point par SAVVIN [57 - 59]. Elle consiste à former des complexes colorés entre des ions métalliques et un ligande particulier : l'Arsenazo III :



qui ne forme que des complexes 1/1 avec les cations divalents. Or, l'absorption des complexes de l'Arsenazo III avec une gamme d'éléments, dépend du rayon ionique de ces éléments, et les complexes colorés de cations divalents sont observés à partir d'un rayon ionique de 1 Å.

Cette méthode est donc tout particulièrement adaptée à l'étude des ions de métaux lourds tels l'ion Uranyle ($2,5 \times 6 \text{ \AA}$).

1) Mode opératoire

a) Complexation

* Produits utilisés :

Le sel d'Uranyle utilisé est de l'acétate d'Uranyle dihydraté, pur à plus de 99 %, d'origine MERCK.

Le réactif de complexation Arsenazo III est d'origine JANSSEN, pur à plus de 99,9 %.

L'acide perchlorique (70 %) et le Chlorhydrate d'hydrazine (pureté : 98 %), réactifs intervenants lors de la complexation par l'Arsenazo III sont d'origine JANSSEN.

* Polyvinylamine

La technique utilisée pour la complexation du cuivre n'est désormais plus applicable. Il est maintenant nécessaire d'isoler le polymère hydrosoluble en fin de complexation pour pouvoir déterminer sa capacité de fixation.

Pour cela, nous avons utilisé des membranes de dialyse. Ces dernières se présentent sous forme de tubes que l'on peut remplir d'une solution de polymère dans l'eau, et tremper dans une solution contenant les ions uranyles qui peuvent passer au travers de la membrane, alors que le polymère lui ne le peut pas.

Les membranes utilisées retiennent les poids moléculaires à partir de 12000 à 14000 g/mole.

La membrane contenant 10 ml de solution de PVA à 1,2 gr/l (soit 0,15 millimoles de fonctions NH_2), est plongée dans un volume déterminé d'une solution d'acétate d'Uranyle à 178 mg/l (soit 0,42 millimole/l) de façon à satisfaire aux rapports VA/U suivants : 2, 3 et 4, ce qui correspond respectivement à des solutions

contenant 0,074 ; 0,049 et 0,037 millimoles d'ions UO_2^{2+} . Il est à noter que la PVA utilisée lors de cette manipulation a été préalablement dialysée afin d'éliminer les molécules de masses molaires inférieures à 12000.

Quand le PH, contrôlé pendant toute la durée de la complexation, devient stable, cette dernière est stoppée. Le PH varie d'ailleurs très peu (0,8 unité en moyenne) et reste donc aux alentours de PH 5. En fin d'opération, le contenu de la membrane est récupéré et traité par l'Arsenazo III, de façon à pouvoir doser, en spectroscopie visible, l'Uranium fixé par la PVA.

* Polymères macroporeux

On ajoute 50 mg d'échantillon macroporeux à 25 ml d'une solution d'acétate d'uranyle $8,4 \cdot 10^{-4} \text{M}$. Au fur et à mesure de l'avancement de la complexation, le PH est ajusté à la valeur désirée à l'aide d'H Cl M ou de Na OH M.

Quand le PH est stabilisé, les échantillons sont séparés de la solution par filtration, lavés, puis traités de façon à obtenir leur capacité de fixation.

b) Détermination de la quantité d'Uranium fixée

* Caractéristiques des complexes Uranyle-Arsenazo III (U.Az)

Afin de pouvoir doser les complexes Uranyle-Arsenazo III, par spectroscopie visible, il est nécessaire d'en déterminer le coefficient d'absorption molaire : ϵ U.Az.

Une série de solutions d'acétate d'uranyle de faible concentration (1 à $10 \cdot 10^{-6}$ mole/l) ont été préparées puis traitées à l'Arsenazo III. La densité optique des solutions de complexes U.Az a été mesurée entre 500 nm et 750 nm (λ caractéristique du complexe : 670 nm) et la pente du graphe Do en fonction de C (m/l) nous donne la valeur d' ϵ U.Az : 48000 l/mole.cm ou 113,47 l/g.cm

*** Dosage de l'Uranium fixé par les échantillons**

Pour la polyvinylamine, la solution initiale et la solution finale diluées à 25 ml par de l'eau distillée, reçoivent le traitement suivant : à un prélèvement de 0,5 ml sont ajoutés successivement :

10 ml d' HClO_4 à 70 %,

1 ml de chlorhydrate d'hydrazine à 10 %,

2 ml d'Arsenazo III en solution dans l'eau à 0,02 %.

La densité optique de cette solution est mesurée à 670 nm.

Pour les échantillons macroporeux, les billes extraites par filtration de la solution d'uranyle sont ajoutées à 10 ml d'acide chlorhydrique M, ce qui permet de libérer l'Uranium fixé.

Après filtration, la solution obtenue est traitée à l'Arsenazo III comme précédemment.

*** Calcul de la quantité d'Uranium fixé :**

Le calcul de la quantité d'Uranium fixé par la PVA est très particulier, car la membrane, en fin de complexation, contient aussi bien de l'Uranium complexé par la PVA, que de l'Uranium libre.

On peut néanmoins obtenir la quantité d'Uranium fixée de la façon suivante :

$$Q_f = Q_t - C_f^m (V_i^e + V_i^m)$$

Q_f : quantité d'Uranium fixé (mole)

Q_t : quantité d'Uranium totale (mole)

C_f^m : concentration de la solution finale à l'intérieur de la membrane (m/l)

V_i^e : volume initial de la solution d'Uranium (ml)

V_i^m : volume initial de la solution de PVA (10 ml) contenu dans la membrane.

Tous ces paramètres sont connus excepté c_p^m , mesuré par spectroscopie visible à l'aide de la méthode à l'Arsenazo III.

2) Résultats

a) Polyvinylamine

La recherche de la capacité de fixation de l'Uranium a été menée sur la base de trois mélanges de départ différents caractérisés par les rapports VA/U : 2, 3 et 4.

Le tableau II.4 résume toutes les caractéristiques du comportement de la PVA lors de la complexation de l'Uranium.

On peut tout d'abord constater une stagnation du pourcentage de fixation à partir du rapport 3. Ceci est probablement dû aux différences de PH du milieu réactionnel pour les différents rapports.

Mais la remarque la plus intéressante peut être faite au sujet de l'augmentation de la capacité de fixation pour des rapports VA/U décroissants (Fig. II.21).

En général, avec ce type de courbe, on peut arriver à déterminer la stoechiométrie du complexe formé, mais les valeurs de capacité pour les rapports VA/U inférieurs à 2 sont difficilement accessibles.

VA/U	Pourcentage de fixation de l'Uranium de départ	Capacité mg U/g PVA, HCl	PH initial	PH final
2	40 %	620	6	5,4
3	43 %	366	3,2	4,9
4	33 %	224	5,7	5,5

Tableau II.4 : complexation de l'Uranium par la PVA

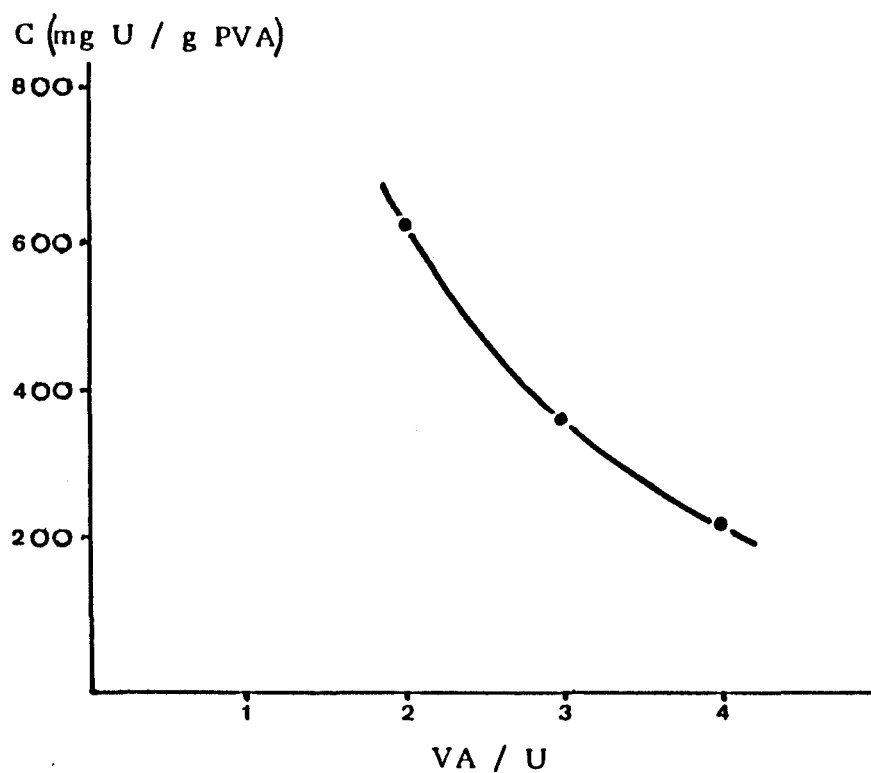
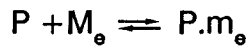


Fig. II.22 : capacité de fixation de l'Uranium par la PVA

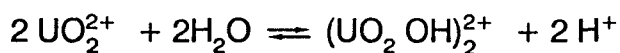
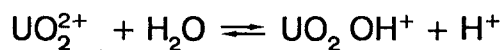
Effectivement, cette courbe est régie par un équilibre classique du type :



P : Polymère

M_e : Métal

et présente un aspect facilement explicable par la loi d'action de masse. Mais il existe des équilibres se superposant à l'équilibre précédent :



et des problèmes de précipitation en fonction du PH, ainsi que des problèmes de polycondensation, qui ne permettent pas d'observer le type de courbe à palier classique pour ce type de manipulation.

On peut donc juste supposer que les complexes formés ont une stoechiométrie métal/ligande de 1/2 ou 1/1, puisque le palier n'intervient pas avant le rapport 2.

b) Polymères macroporeux

Le tableau II.5 regroupe les capacités de complexation de l'Uranium pour les échantillons ayant servi à la complexation du cuivre.

La première remarque qui peut être faite concerne la difficulté à déterminer en fonction de quels paramètres, texturaux ou chimiques, cette capacité varie.

Effectivement, on ne peut relever aucune relation tangible entre l'évolution de la capacité et la surface spécifique, le rayon moyen des pores, le pourcentage de VA ou le rapport VA/U.

D'autre part, on peut remarquer la faible étendue de la zone de variation de la capacité de fixation de l'Uranium : 20 à 50 mg d'Uranium par gramme de support (35 mg/g en moyenne) alors que pour le cuivre, cette zone est beaucoup plus étendue (0 à 70 mg de cuivre par gramme de support).

Réf.	VA.HCl % en masse	S sp m ² /g	\bar{r} Å	c max mg U/g (PH 6)	VA/U
GM40	12,2	2	13800	42,5	3,7
GM60	22,2	17	2012	47,5	6,7
GA40	0,9	6	6400	34	0,3
GA60	1,3	7	5857	25	0,4
G60a	31,4	35	457	35	9,5
G60b	26,5	17	141	32	8,1
G60c	18,5	14	816	21	5,7
G60d	23,4	16	1562	36	7,1
G70	28,5	16	1650	31	8,6
GD70a	18,7	163	205	49,5	5,7
GD70b	34	48	529	47	10
D60	5	370	104	25,5	1,5
D80	15,5	173	198	24	4,6

Tableau II.5 : complexation de l'Uranium par les polymères macroporeux caractéristiques physicochimiques et capacité maximale de fixation

M : Méthacrylate de méthyle
A : Acide méthacrylique
- : Styrène (série G, GD et D)
G : DMG
D : DVB

Il nous est donc paru intéressant de comparer la complexation de l'Uranium avec celle du cuivre.

Des études effectuées à l'aide d'une microsonde électronique sur des coupes de billes ayant complexé le cuivre, montrent que ce dernier est présent de la périphérie au coeur de la bille, alors que dans les billes ayant complexé l'Uranium, on constate la présence de l'Uranium sous forme d'une couronne à la périphérie de la bille, et son absence totale au coeur même de la bille (Fig. II.22).

Cette dernière observation nous permet d'envisager un essai d'explication du comportement des macroporeux lors de la complexation de l'Uranium.

Comme il a été précisé dans le paragraphe concernant la PVA, la chimie de l'ion Uranyle en milieu aqueux est très riche en espèces ioniques condensées (uranates, polyuranates, non solubles).

On peut donc émettre l'hypothèse que l'uranium qui s'adsorbe à la surface de la bille en début de complexation donne un précipité composé d'ions uranyles complexés et condensés, voire même polycondensés, qui colmate les pores en surface de la bille, si bien que la pénétration des ions UO_2^{2+} à l'intérieur de la bille est gênée et rendue impossible, d'où la présence d'une couronne en surface de la bille.

3) Conclusion

Lors de cette étude, nous avons pu constater que la PVA non réticulée a une capacité de fixation de l'Uranium nettement supérieure à celle des échantillons macroporeux (600 mg contre 40 mg par gramme de support).

D'autre part, alors que le cuivre pénètre à l'intérieur des billes, l'Uranium reste en surface sous forme d'une couronne. On peut donc supposer que si l'intérieur de la bille était accessible à l'Uranium, la capacité de fixation serait augmentée d'autant.

Néanmoins, les résultats obtenus sont équivalents sinon supérieurs à ceux des résines commerciales macroporeuses à base de polystyrène réticulé au DVB (tableau II.6), bien que l'on n'ait pas procédé à des transformations chimiques des fonctions amines.

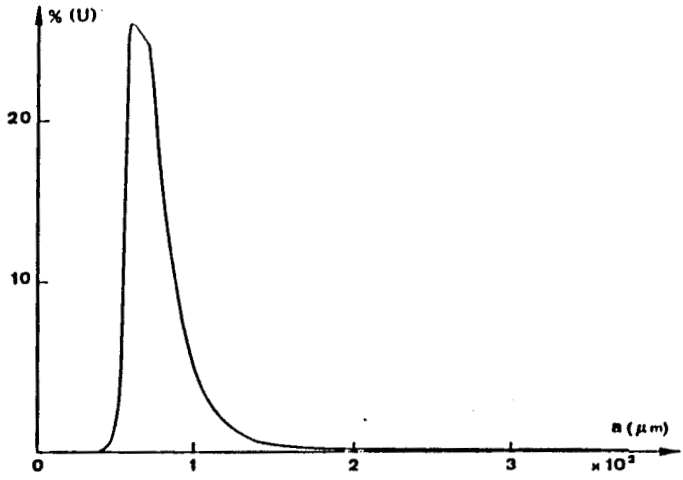
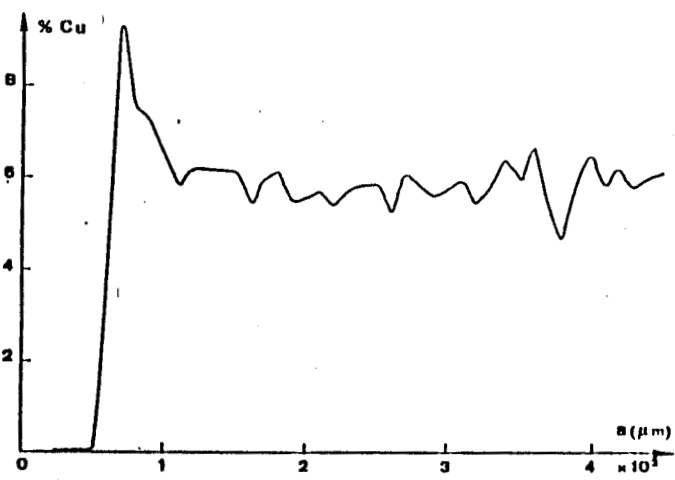
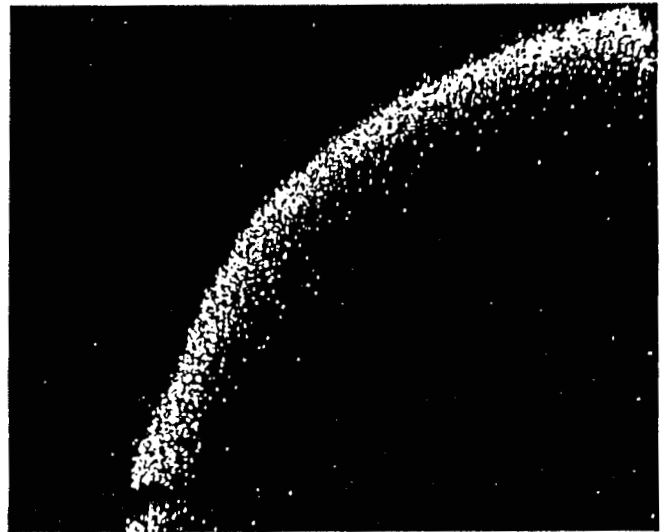
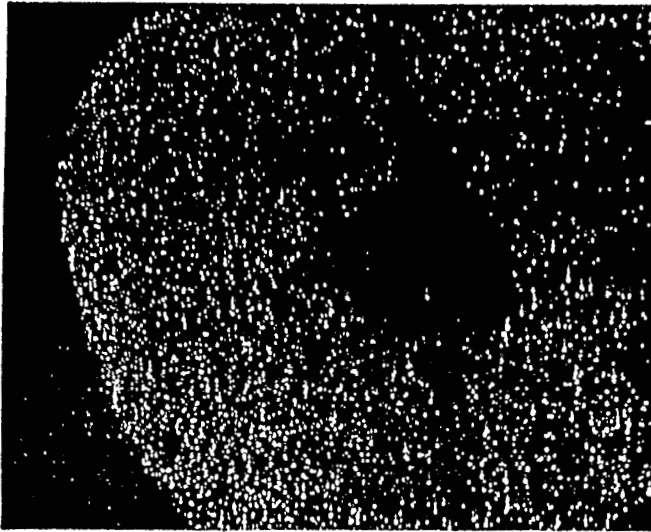


Fig II.22 : échantillon GD70b : répartition massique du Cuivre et de l'Uranium

Référence	Groupement Fonctionnel	C max (mg U/g) PH 6
C 467	amino phosphonique	13
ES 465	dithio carbamate	39
ES 466	amino diacétique	29

Tableau II.6 : capacités de fixation de l'Uranium de résines commerciales
(polystyrène macroporeux réticulé au DVB)

C/ Conclusion du Chapitre II

Les principales conclusions à tirer de ce chapitre, concernant la complexation du cuivre, sont les suivantes :

Les copolymères hydrosolubles non réticulés forment avec le cuivre à PH 5 essentiellement des complexes à quatre NH_2 .

A l'aide de cette observation, nous avons pu déterminer, pour les copolymères macroporeux, l'existence d'une valeur optimale de rayon de pores pour avoir la meilleure capacité de fixation du cuivre, cette valeur étant comprise entre 100 et 3000 Å.

Au sujet de l'Uranium, nous avons pu constater que la PVA avait une grande capacité de fixation. Mais cette dernière baisse notablement lorsque l'on considère des copolymères macroporeux à base de VA. De plus, l'Uranium semble rester bloqué en surface et se présente sous forme d'une couronne à la périphérie des billes.

Ce comportement a été expliqué par un phénomène de colmatage des pores de surface par des condensats et polycondensats des espèces ioniques de l'Uranium lorsqu'elles sont complexées par les fonctions amines.

Malgré cela, les résultats de capacité de fixation de l'Uranium par nos échantillons semblent rester tout-à-fait honorables par rapport aux résultats obtenus avec des résines commerciales.

Chapitre III

POLYMERES PORTEURS DE β CYCLODEXTRINE

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la complexation d'espèces minérales (ions métalliques) par nos polymères.

Moyennant une modification chimique appropriée, les mêmes supports vont pouvoir complexer des molécules organiques.

Cette modification chimique consiste à fixer une molécule très particulière et très étudiée ces dernières années : la cyclodextrine.

Cette cyclodextrine fait partie de la famille des molécules dites "cages" car elle comporte au sein de sa structure, une cavité indéformable qui lui permet d'emprisonner d'autres molécules organiques.

Cette propriété, comme nous le verrons dans la première partie de ce chapitre, permet de très nombreuses applications pour cette molécule qui possède aussi les qualités non négligeables d'hydrophilie et de non toxicité : multiples applications dans les industries alimentaires et pharmaceutiques, la catalyse, la dépollution et l'analyse chromatographique.

Ces deux dernières applications nous concernent tout particulièrement, car nous allons maintenant mettre au point des supports polymériques porteurs de cyclodextrine applicables à la chromatographie liquide haute performance (HPLC) et à la dépollution des eaux.

Nos polymères, ainsi modifiés, ne complexeront plus des métaux, mais des molécules organiques.

Ces applications feront l'objet du quatrième chapitre. Nous allons maintenant décrire la préparation des supports et leur caractérisation.

Deux types de supports assez différents vont être préparés, utilisant les deux types de polymères synthétisés au premier chapitre : les polymères linéaires hydrosolubles, et les polymères macroporeux.

Les polymères linéaires porteurs de cyclodextrine seront utilisés pour enrober (ou "passiver") des billes de silice. Nous obtiendrons ainsi un support de chromatographie typique à base de silice.

Les microbilles porteuses de cyclodextrine sont, à priori, directement utilisables comme support de chromatographie sans modification préalable, à condition que leur tenue mécanique soit suffisamment élevée pour supporter les fortes pressions d'éluants au sein du système HPLC.

Quant aux macroporeux classiques, en raison de leur grande taille (1 à 2 mm), ils ne pourront pas être utilisés comme support de chromatographie, mais ils trouveront une application sous forme de résine destinée à la dépollution des eaux après modification par la cyclodextrine.

A/ La β cyclodextrine : généralités

1) Historique

Les premières informations relatives à la cyclodextrine remontent à 1891, quand VILLIERS rapporte qu'il a isolé une substance cristalline d'une culture de *Bacillus Amylobacter* se développant sur un milieu contenant de l'amidon (60).

VILLIERS nomme ce produit cristallisé "cellulosine" en raison de légères similitudes avec la cellulose (relative stabilité envers l'hydrolyse par exemple) et observe même l'existence de deux différentes sortes de "cellulosines".

SCHARDINGER entre 1903 et 1911, au cours de ses études sur des micro-organismes résistant à la chaleur et responsables d'empoisonnements alimentaires, observe que la cellulosine de VILLIERS se forme fréquemment sur des milieux à base d'amidon contenant des micro-organismes putréfiants (61-62). Il arrive à isoler un bacille, qu'il nomme *Bacillus Macérans*, et qui reste toujours à l'heure actuelle, le moyen de production de la cyclodextrine le plus employé.

Au cours des 24 années suivantes, c'est PRINGSHEIM qui joue le premier rôle dans les recherches sur la cyclodextrine. Il publie abondamment, et bien que ses écrits contiennent quelques contradictions et erreurs, on lui doit la découverte des propriétés complexantes de la cyclodextrine.

De 1934 aux années 70, la structure de la cyclodextrine fut élucidée par FREUDENBERG, les propriétés complexantes furent étudiées, de nombreux dérivés préparés et les propriétés de modélisation des enzymes découvertes. Durant cette période, deux noms émergent plus particulièrement parmi les nombreux scientifiques concernés par ces découvertes : CRAMER et FRENCH.

La période actuelle est caractérisée par la seconde génération des cyclodextrines : la production et l'utilisation industrielle des cyclodextrines modifiées.

Les nombreux dérivés de la β cyclodextrine notamment (alkylés, hydroxyalkylés, polymérisés,...) ouvrent de nombreux horizons et possibilités.

Le premier brevet fut déposé en 1953 par FREUDENBERG, CRAMER et PLIENINGER. Jusqu'à la fin des années 60, le rythme des brevets et publications fut assez lent, passa à une dizaine par an au début des années 70 et augmente régulièrement depuis (100 en 1979, plus de 400 en 1987,...)

2) Obtention de la cyclodextrine

La cyclodextrine, ou plutôt les cyclodextrines, sont des oligomères cycliques du glucose issus de la dégradation enzymatique de l'amidon (plus précisément de l'amylose) par la Cyclo Glicosyl Transférase (CGTase) produite par la bactérie *Bacillus Macérans*.

Les cyclodextrines sont composées d'un nombre bien défini d'unités glucopyranose reliées par des liaisons α , 1 - 4. La lettre grecque qui précède leur nom indique le nombre d'unités glucose qui composent le cycle : α pour 6, β pour 7 et γ pour 8 pour les trois plus connues d'entre elles (Fig. III.1).

La dégradation de l'amidon par la CGTase mène majoritairement à ces trois dernières et à des cycles à nombre de glucoses pouvant aller jusqu'à 12, en plus petite quantité. Après traitement du mélange obtenu, les différentes cyclodextrines sont isolées.

La β cyclodextrine (β CD) est la plus produite, son prix de revient est donc le moins élevé. C'est l'une des raisons pour lesquelles nous avons choisi cette cyclodextrine en particulier, pour mener notre étude.

Notre choix a aussi été guidé par le type de produits à séparer en HPLC (dérivés benzéniques). De plus, la β CD est la moins soluble des trois dans l'eau. Elle est donc la plus facile à purifier par recristallisation.

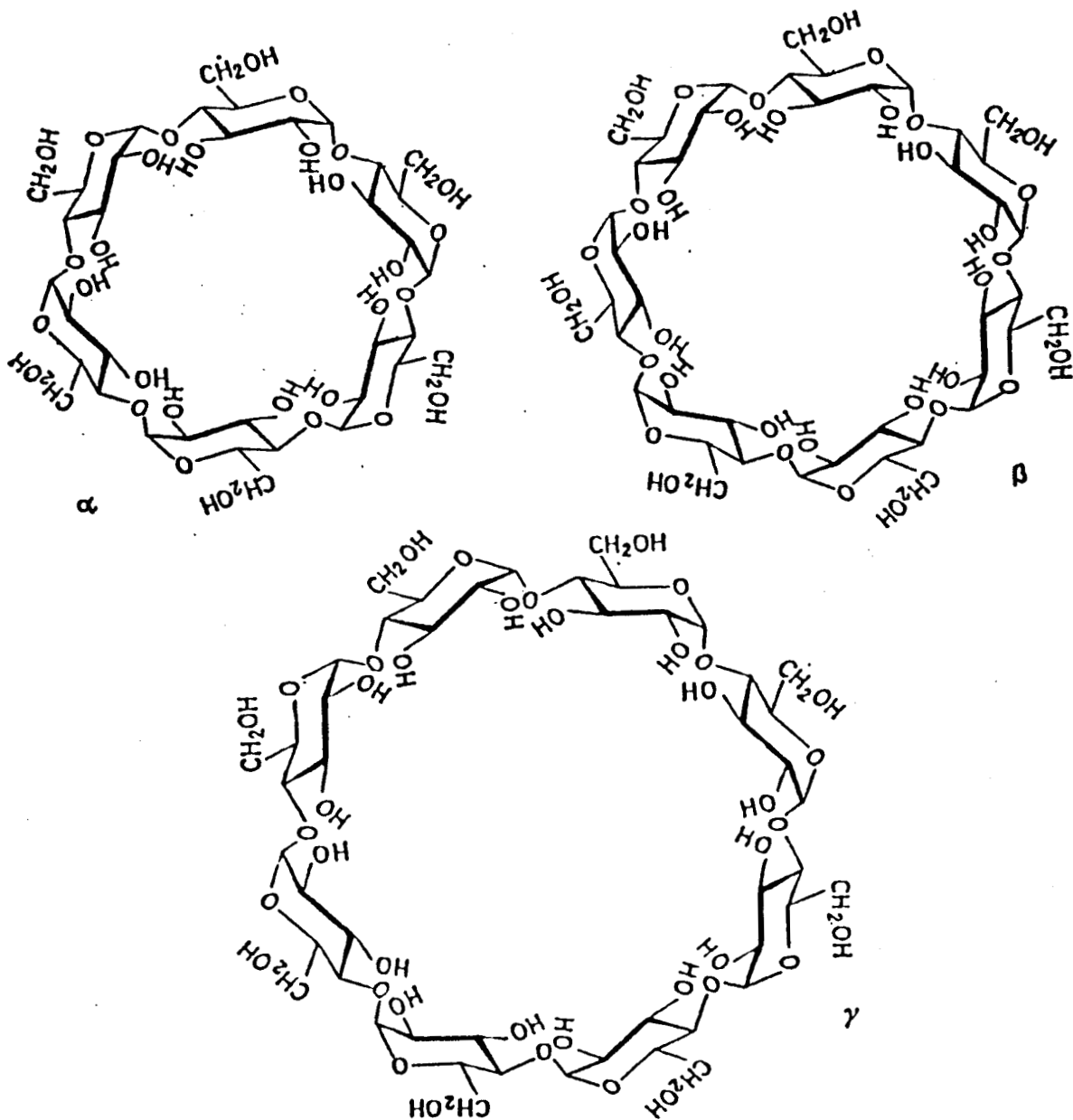


Fig. III.1 : les trois principales cyclodextrines : α , β et γ CD

3) Propriétés physico-chimiques de la β CD

a) Structure

La figure III.2 met en évidence la forme conique tronquée de la molécule de β cyclodextrine.

Le schéma central, présentant en perspective la vue latérale de la β CD, permet de se rendre compte de la rigidité de la molécule, les unités glucose étant figées dans leur conformation chaise. Il permet aussi de situer la répartition des fonctions hydroxyles sur la molécule.

On peut donc représenter schématiquement la β CD sous la forme d'un godet dont la partie supérieure est garnie de fonctions hydroxyles secondaires et dont la base est constituée de fonctions hydroxyles primaires (schéma fonctionnel du bas).

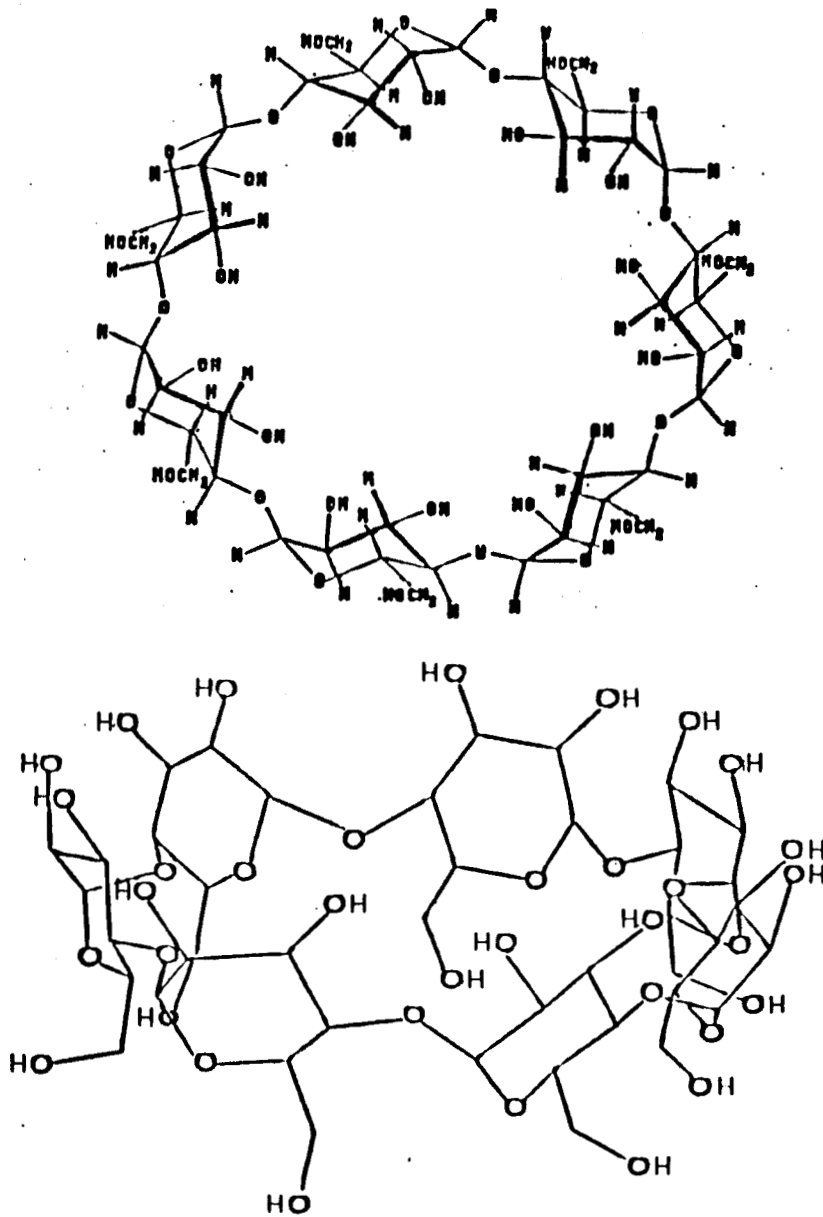
L'intérieur de la cavité, tapissé d'atomes d'hydrogène, et d'atomes d'oxygène constituant les ponts glycosidiques, est relativement apolaire comparativement à l'eau.

La figure III.3 donne les dimensions approximatives des α , β et γ cyclodextrines, et le tableau III.1 leurs principales caractéristiques.

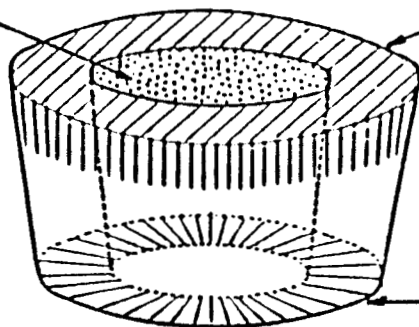
	α	β	γ
nombre d'unités glucose	6	7	8
masses molaires	972	1135	1297
solubilité dans l'eau à 25°C (g/100 ml)	14,5	1,85	23,2
$[\alpha]^{25}_D$	150 \pm 0,5	162,5 \pm 0,5	177,4 \pm 0,5
Volume approximatif de la cavité (Å ³)	174	262	427

Tableau III.1 : principales caractéristiques des cyclodextrines

Fig III.2 : différentes vues schématiques de la β cyclodextrine



ponts oxygènes
glycosidiques
(haute densité
électronique)



hydroxyles
secondaires

hydroxyles
primaires

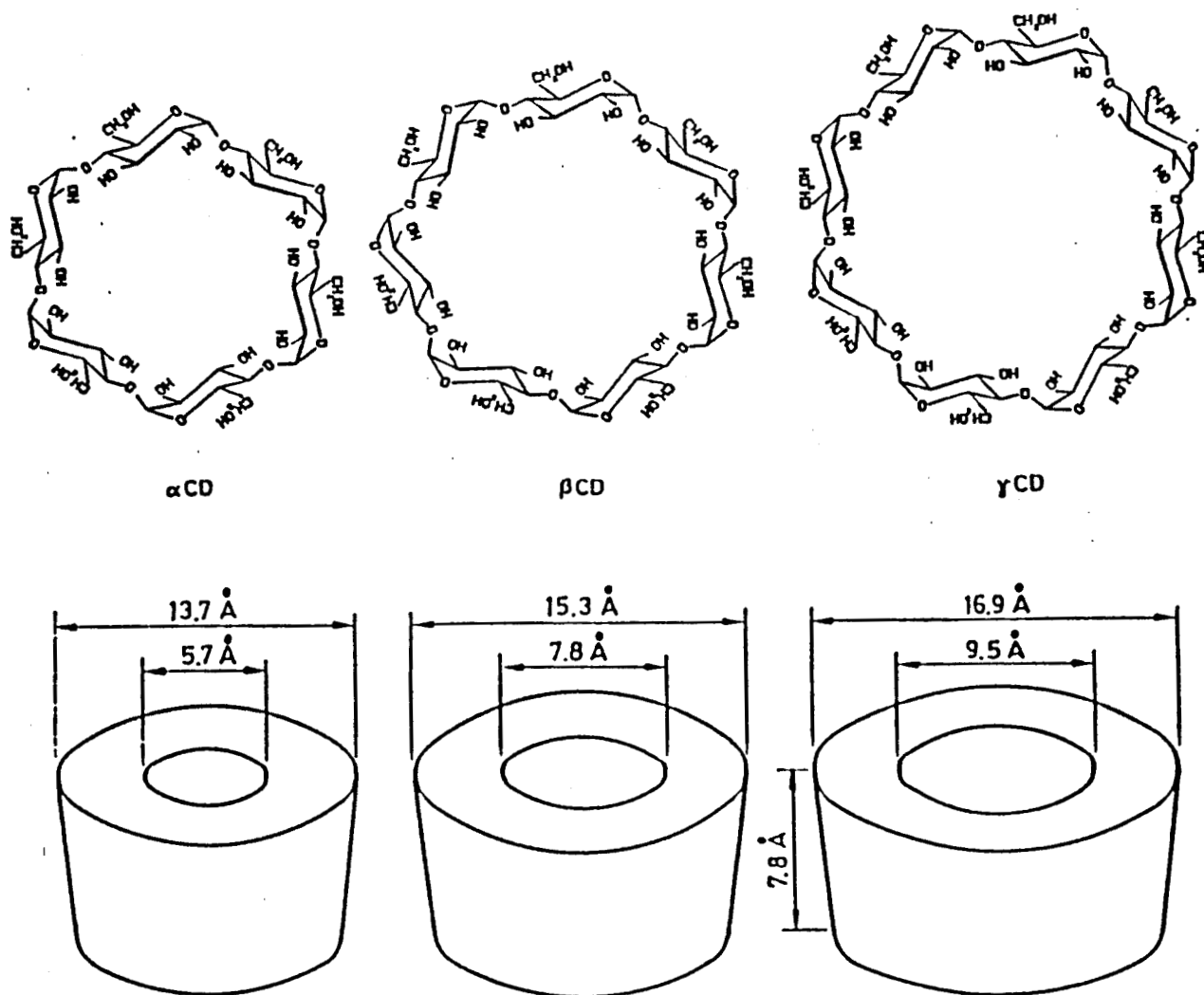


Fig III.2 : dimensions des cyclodextrines

On remarque la faible solubilité dans l'eau de la β CD par rapport aux deux autres. Ceci peut être expliqué par l'établissement d'une ceinture secondaire de liaisons hydrogènes qui unit les hydroxyles secondaires de chaque unité glucose deux à deux. Cette ceinture secondaire de liaisons hydrogènes n'est pas, ou moins observable, dans les α et β cyclodextrines, car la taille des cycles de ces deux dernières est soit trop petite (α), soit trop grande (γ), pour pouvoir observer ce phénomène (63).

b) Complexes d'inclusion

Les cyclodextrines sont capables d'interagir avec toute une variété d'espèces ioniques et moléculaires pour donner des composés d'inclusion type "host-guest" dont la stoechiométrie est généralement 1/1.

Plusieurs conditions influent sur la formation de ces complexes parmi lesquelles :

- * La complémentarité stéréoélectronique des sites de liaison de la cyclodextrine et de la molécule "invitée". Néanmoins, il n'existe pas de liaison covalente entre cyclodextrine et substrat et l'équilibre dissociation-association en solution est une des principales caractéristiques de cette association.

- * La compatibilité géométrique : le substrat doit avoir une taille compatible avec les dimensions de la cavité. Les facteurs géométriques sont beaucoup plus décisifs que les facteurs chimiques dans la détermination de la capacité des cyclodextrines à complexer les différents types de substrats qui peuvent se présenter (tableau III.2).

Le Naphtalène est trop gros pour l' α CD et l'antracène n'entre que dans la γ CD par exemple.

* La polarité du substrat : les molécules fortement hydrophiles et les groupements fortement hydratés ou ionisés ne sont pas ou peu complexables. Seules les molécules moins polaires que l'eau sont complexables (ceci est dû, bien entendu, à la faible polarité de l'intérieur de la cavité par rapport à l'eau, comme nous l'avons précisé dans le paragraphe précédent).

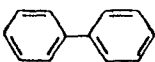

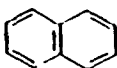
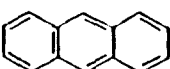
	α -CD	β -CD	γ -CD
Propionic acid $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$	+	-	-
Butyric acid $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	+	+	-
Biphenyl 	+	+	+
Cyclohexane 	+	+	+
Naphthalene 	-	+	+
Anthracene 	-	-	+
Cl_2	+	-	-
Br_2	+	+	-
I_2	+	+	+

Tableau III.2 : capacité des cyclodextrines à former des complexes avec quelques substrats (63)

* Solvant : la formation des complexes cyclodextrine/substrat en solution aqueuse est très rapide. Cependant, les substances fortement solubles sont généralement faiblement complexées. Le substrat idéal doit être faiblement soluble dans l'eau.

Si l'obtention de l'équilibre en solution aqueuse demande trop de temps, on peut dissoudre le substrat dans un solvant organique. Mais la gamme des solvants utilisables est plutôt restreinte, car excepté les solvants fortement hydrophiles comme le Méthanol, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, la glycérine..., la plupart ne peuvent pas être utilisés car ils forment des complexes stables avec la cyclodextrine (ex. : pyridine-toluène).

4) Applications industrielles de la β CD

L'inclusion d'une molécule dans la cyclodextrine constitue une micro-encapsulation moléculaire susceptible de modifier considérablement les propriétés physico-chimiques, voir biologiques de la molécule piégée.

Ainsi, la cyclodextrine peut permettre la solubilisation de molécules lipophiles en solution aqueuse, la stabilisation de substances sensibles à la lumière ou à l'oxygène, la fixation de substances très volatiles, etc...

Le potentiel des applications est donc très vaste, et nous allons ici passer en revue succinctement les différentes applications de la cyclodextrine.

a) Applications industrielles

Les cyclodextrines sont utilisées dans l'industrie des produits alimentaires, cosmétiques et hygiéniques, principalement dans le but de préserver les arômes et les parfums lors du stockage ou de leur manipulation (les entités

actives sont protégées par la cyclodextrine contre l'oxydation, les réactions photochimiques, la décomposition due à la chaleur, les pertes par volatilité ou par sublimation,...).

La cyclodextrine peut aussi permettre d'envisager l'élimination ou la réduction des odeurs, des goûts indésirables, de la contamination bactériologique, des fibres ou autres composés indésirables.

Les avantages de l'utilisation de la cyclodextrine peuvent aussi être simplement technologiques : la stabilité et la standardisation de la composition des produits obtenus, facilitent leur dosage et leur manipulation.

Ainsi, parmi de nombreux exemples :

- * dans l'industrie alimentaire, la cyclodextrine peut aider à la stabilisation et à l'amélioration du goût des plats déshydratés. Elle permet de prolonger la durée gustative des chewing-gum,

- * dans l'industrie des cosmétiques, elle améliore la solubilité dans l'eau de certaines substances qui peuvent alors être plus facilement émulsionnées. Elle permet la stabilisation du goût et de la couleur des dentifrices, la réduction de l'irritation des yeux due aux shampooings,

- * dans l'industrie des tabacs, des additifs sont souvent utilisés afin de parfaire les goûts. Ces arômes artificiels, souvent volatils, sont piégés par la cyclodextrine, et ne sont libérés que lors de la combustion du tabac.

La cyclodextrine peut aussi complexer la nicotine et les goudrons, et donc augmenter notablement l'efficacité des filtres,

- * l'industrie des produits destinés à l'agriculture utilise la cyclodextrine dans les herbicides, fongicides et hormones afin d'améliorer leur temps d'action.

b) Applications pharmaceutiques

L'introduction de la cyclodextrine dans la chimie pharmaceutique a permis de réels progrès quant à l'élargissement et à la commodité des applications des médicaments.

A condition d'avoir une taille compatible avec celle de la cavité apolaire de la cyclodextrine, le médicament pourra être complexé par celle-ci.

Les qualités du complexe formé peuvent apporter des améliorations dans les domaines suivants :

* Médicaments oraux

Certains composés liquides peuvent être transformés, grâce à la complexation par la cyclodextrine, en produit cristallisé plus pratique pour l'élaboration de comprimés.

La complexation par la cyclodextrine peut atténuer la mauvaise odeur où le goût désagréable de certains médicaments.

Le mélange de composés incompatibles est rendu possible grâce à la complexation de leurs sites réactifs.

Les cyclodextrines et leurs complexes ne sont pas hygroscopiques.

* Stabilité physico-chimique des médicaments

La stabilité des complexes à base de cyclodextrine, permet de diminuer la sensibilité de certains médicaments, à la lumière, à l'acidité gastrique et à l'oxydation.

La complexation par la cyclodextrine permet de stabiliser les composés volatiles et de diminuer le taux de dégradation chimique.

* Médicaments peu solubles

La complexation par la cyclodextrine de ces derniers, augmente leur solubilité dans l'eau, ce qui aboutit à un meilleur taux de passage dans le sang de ces médicaments. D'autre part, l'obtention de solutions aqueuses stables, permet d'éviter l'utilisation de solvants organiques.

L'introduction de polymères de cyclodextrine à haut pouvoir gonflant permet une désintégration aisée des comprimés en milieu aqueux par gonflement du polymère.

* Mode d'action des médicaments

La formation de complexes médicaments/cyclodextrine peut permettre d'envisager la libération retardée des médicaments au sein de l'organisme ainsi que la réduction de certains effets secondaires (irritations locales)

c) Chimie fine

Malgré les nombreuses applications très concrètes qui viennent d'être exposées, la cyclodextrine reste un sujet d'étude très sollicité dans le domaine de la recherche.

* Activité enzymatique

Ainsi, dans le secteur de la recherche pharmaceutique, on a souvent pour finalité d'imiter l'action des enzymes naturels. Cependant, la complexité de leur structure représente un inconvénient majeur lorsqu'il s'agit de reproduire artificiellement ces molécules. Aussi, a-t-on pensé à imiter l'activité enzymatique en reproduisant simplement le site actif de ces enzymes en utilisant des systèmes modèles, tels que les calixarènes, les molécules cages ou encore les cyclodextrines

modifiées. La chimie supramoléculaire dont les résultats ne sont pas encore comparables aux rendements des processus naturels, représente néanmoins une nouvelle ère potentielle de la chimie industrielle.

* Activité catalytique

Dans plusieurs cas, des réactions peuvent se produire entre le substrat et les groupes hydroxyles de la périphérie de la molécule de cyclodextrine et donner lieu à un phénomène de catalyse de certaines réactions : en présence de l' α CD, l'hydrolyse de l'acétate de métatributylephényle s'effectue à une vitesse 260 fois supérieure à celle de la réaction sans cyclodextrine (64).

* Chromatographie liquide

Différentes de toutes les phases stationnaires classiques de chromatographie liquide, les phases contenant de la cyclodextrine peuvent faire la distinction entre des composés très similaires, ne différant que par l'orientation géométrique et spatiale de leurs substituants.

La cyclodextrine permet ainsi de faire la séparation d'isomères de structure. La séparation est due à la formation de complexes d'inclusion dont la stabilité est différente selon la géométrie de l'isomère complexé.

Le complexe le plus stable est habituellement retenu le plus longtemps, tandis que le composé formant le complexe le moins stable est élué en premier.

C'est ce point particulier des applications de la β CD que nous avons choisi d'étudier dans le présent travail. Il sera traité en détail dans le dernier chapitre. Pour le moment, nous allons nous contenter de décrire la synthèse et la caractérisation de supports de chromatographie à base de β cyclodextrine.

B/ Fixation de la β cyclodextrine sur supports polymères

La fixation de la β CD sur les fonctions amines des polymères nécessite de passer par l'intermédiaire d'un dérivé tosylé de la β CD : le mono-6-p-toluène sulfonyle β cyclodextrine (β CD OT_s). Par simple substitution nucléophile des fonctions amines primaires sur la β CD tosylée, nous pourrions ainsi obtenir des polymères porteurs de β CD.

1) Tosylation de la β cyclodextrine

A priori, la principale difficulté de l'opération est d'obtenir un dérivé monotosylé de la cyclodextrine, car, l'obtention d'un dérivé di, tri ou poly-substitué mènerait à une réticulation des polymères linéaires lors de la fixation de la β CD sur ces derniers.

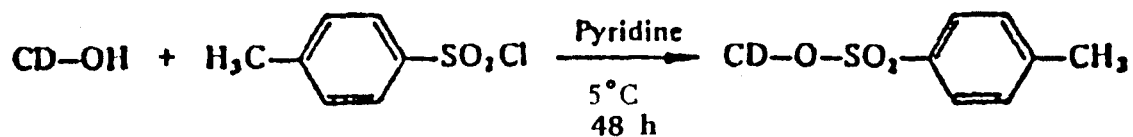
a) Mode opératoire (74)

18 g de β CD (16 millimoles) sont dissous dans 120 ml de pyridine. 12 g (58 millimoles) de chlorure de paratosyle sont ajoutés en petites portions, en maintenant une agitation vigoureuse. Ces proportions correspondent à 3,5 équivalent de chlorure de paratosyle par équivalent de β CD.

Après complète dissolution des réactifs, le mélange est laissé 48 heures à 5°C.

100 ml d'eau distillée sont ajoutés. La pyridine est évaporée au rotavapor. On obtient finalement une huile visqueuse au sein de laquelle le β CD OT_s précipite par ajout d'eau distillée glacée.

Le précipité est récupéré par filtration, lavé à l'eau froide et mis à sécher à 60°C sous vide pendant 24 heures (rendement : 40 %).



b) Caractérisation

* Point de fusion : 173°C ;Littérature: 168-170°C (66); 173°C (74).

* La RMN du carbone 13 permet de retrouver les pics caractéristiques de la β cyclodextrine, et ceux du groupement tosylo (tableau III.3).

Ces conditions opératoires sont sensées mener à une monotosylation de la β CD. Afin de vérifier la monosubstitution du produit, nous avons procédé aux tests suivants :

* Analyse élémentaire :

	C	H	S
% théoriques du produit monosubstitué	45,6	5,9	2,5
% expérimentaux	45,9	6,9	2,1

* RMN du proton (fig. III.4)

Ce spectre RMN du β CD OT_s dans le DMSO deutéré montre un quadruplet caractéristique des protons du cycle benzénique à 7,53 ppm. Le massif situé à 4,8 ppm est attribué aux protons anomériques des cycles glucose.

L'intégration de ces pics donne 4 protons benzéniques pour 7 protons anomériques, ce qui caractérise bien la monosubstitution de la β CD (65).

* Le degré de pureté du β CD OT_s a été déterminé par HPLC (Fig III.5). On observe des traces de di et de tri substitués très minoritaires (respectivement 4,8 % et 3,4 %). Le monosubstitué, majoritaire, représente 91,8 % du mélange.

On peut également doser par spectroscopie UV la quantité de groupements tosyloxy attachés à la β CD en déterminant la densité optique d'une solution de β CD OT_s de concentration connue, à une longueur d'onde particulière : 263 nm (longueur d'onde d'absorption maximale du tosylate d'éthyle dont le coefficient d'extinction molaire est de 537 l/mole-cm dans l'éthanol à 95°).

* Il nous reste à préciser le type de fonction hydroxyle (primaire ou secondaire) entrant en jeu lors de la tosylation de la β cyclodextrine.

Normalement, la réactivité des hydroxyles primaires est supérieure à celle des hydroxyles secondaires. Mais cette différence de réactivité peut être modifiée par la nature du solvant utilisé lors de la tosylation.

Une monotosylation régiospécifique de l'un des hydroxyles secondaires en solution aqueuse à PH 11 avec un rapport de 6 à 10 équivalents de chlorure de paratosyle par équivalent de β CD a été rapportée (66). La formation d'un complexe entre le chlorure de paratosyle et la β CD a été rendue responsable de la monotosylation.

Par contre, la réaction de 6 à 9 équivalents de chlorure de paratosyle par β CD, dans la pyridine, provoque la tosylation de tous les groupes hydroxyles primaires, sans aucune tosylation des hydroxyles secondaires (67-68).

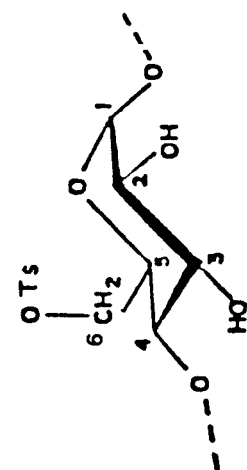
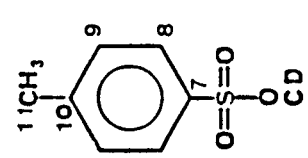
δ (ppm)	101,8	81,4	72,9	72,3	71,9	59,8	144,6	132,5	129,7	127,4	21,0	
Attribution	C1	C4	C3	C2	C5	C6	C10	C8	C9	C7	C11	
												

Tableau III.3 : RMN du ^{13}C de la β cyclodextrine tosylée dans le DMSO-d_6 (spectre large bande).
Déplacements chimiques par rapport au TMS

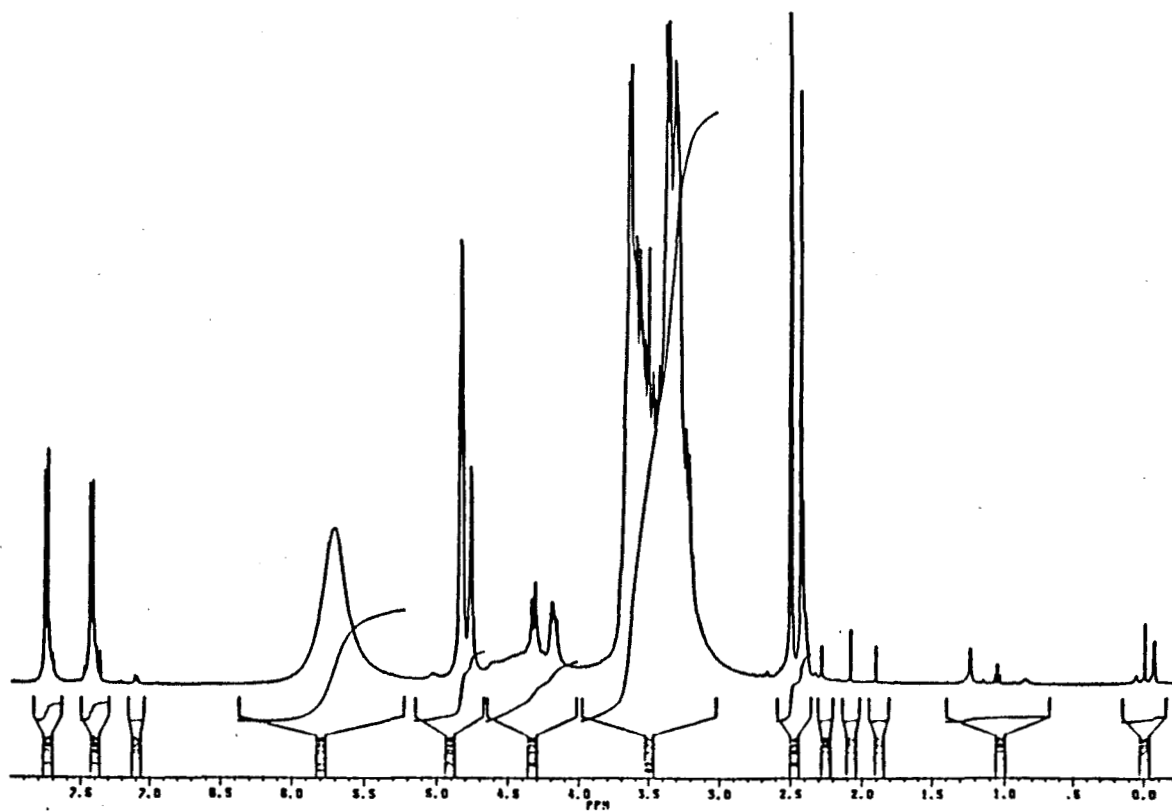


Fig III.4 : RMN du proton de la β cyclodextrine tosylée dans le DMSO deutéré

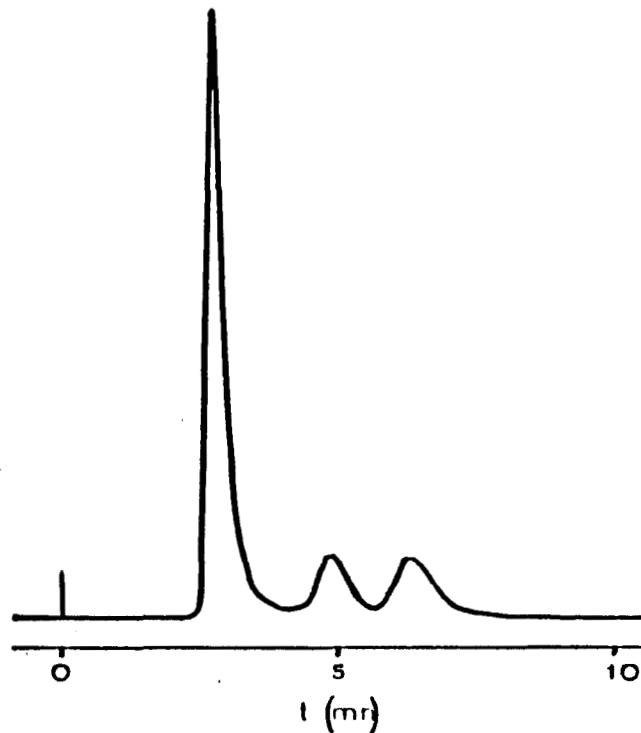


Fig III.5 : chromatogramme HPLC du β CD OT_s à 260 nm sur colonne phase inverse C₁₈ (mélange Méthanol-eau : 50/50)

Dans ce cas, le chlorure de tosylo se trouve en compétition avec la pyridine pour former des complexes avec la β CD, et de ce fait, il réagit préférentiellement avec les groupes hydroxyles primaires plus réactifs que les secondaires.

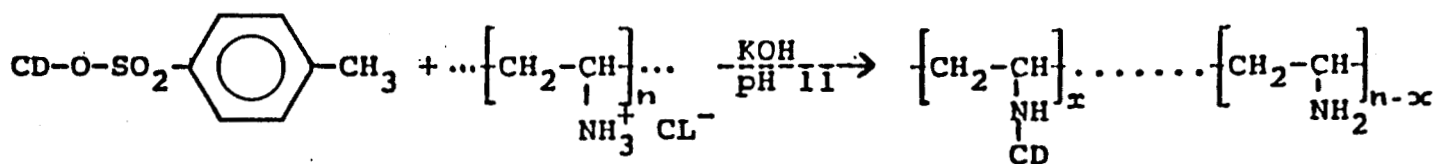
Puisque notre mode opératoire de tosylation utilise la pyridine comme solvant, le chlorure de Tosyle s'attaque aux hydroxyles primaires, mais le fait de ne mettre en présence que 3,5 équivalents de chlorure de Tosyle par équivalent de cyclodextrine semble suffisant pour obtenir des dérivés monotosylés en majorité, malgré l'absence de la formation de complexes entre le chlorure de Tosyle et la Cyclodextrine.

2) Préparation de supports à base de silice

a) Fixation de la β CD sur polymères linéaires (69)

Dans le cadre de notre étude, la β CD a été fixée sur la Polyvinylamine et sur les copolymères VP.VA et MMA.VA les plus riches en vinylamine (respectivement : 67 % et 81 % de résidus VA).

* Fixation sur la PVA : mode opératoire



Trois PVA porteuses de β CD ont été préparées : elles diffèrent entre elles par le degré de substitution de leurs fonctions amines par la β CD. Pour cela, nous avons mis en présence des quantités de polymère et de cyclodextrine tosylée définies par les rapports molaires VA/CD OT_s : 7 ; 4 et 2.

VA/CD OT _s	7	4	2
Référence	PVA.β CD.7	PVA.β CD.4	PVA.β CD.2
PVA.HCl (g)	2	1,5	1
β CD OT _s (g)	4,6	6,09	8,1
eau (ml)	100	75	50

La PVA chlorhydratée est dissoute dans le volume correspondant d'eau distillée. Le β CD OT_s est ensuite ajouté par petites portions. Le PH du milieu est ajusté à 11 avec une solution d'hydroxyde de Potassium à 1 M. La solution est chauffée à 60°C sur agitation pendant 24 heures.

En fin de réaction, la solution devenue limpide est dialysée (membrane cellulosique 4000-6000) afin d'éliminer le β CD OT_s en excès, et le polymère porteur de β CD est récupéré par lyophilisation.

* Fixation sur les copolymères : mode opératoire

Le rapport molaire VA/β CD OT_s choisi est de 5,4. Les quantités mises en présence sont les suivantes :

Référence	VP.VA.β CD	MMA.VA.β CD
Copolymère (g)	1,5	0,63
β CD OT _s (g)	2,4	1,46
Eau (ml)	60	25

La solution après avoir été ajustée à PH 11 est mise sur agitation pendant 6 heures à 60°C. Elle est ensuite dialysée et lyophilisée.

b) Passivation de la silice

La passivation de la silice ou "coating" consiste à enrober des billes de silice avec un polymère linéaire hydrosoluble.

Afin de différencier l'influence de la β CD de l'influence du polymère porteur lors des séparations chromatographiques ultérieures, nous avons produit des supports à base de polymères porteurs de β CD et des supports à base d'homopolymères correspondants : Polyvinylamine et Polyvinylpyrrolidone pures.

* Mode opératoire

Une quantité de 0,4 g de polymère est dissoute dans 8 ml d'eau distillée, filtrée sur membrane (0,45 μ m de porosité). Le polymère doit être parfaitement dissout. Le PH de la solution est ajusté à 7 avec de l'HCl N, avant l'introduction de 1 g de silice Lichrosphère Si 100 poreuse (surface spécifique : 350 m²/g), d'origine MERCK ; diamètre moyen : 10 μ m.

La solution est passée aux ultra-sons, sous vide, pendant 5 minutes, afin de dégazer la silice. Elle est ensuite agitée pendant 24 heures à l'aide d'un agitateur vibrant.

Enfin, les billes de silice enrobées sont récupérées par filtration sur membrane (porosité 0,45 μ m) et rincées à l'eau et à l'éthanol filtrés sur membrane.

Le séchage se fait sous vide à température ambiante.

* Remarque

Le polymère MMA.VA. β CD s'est avéré insoluble lors de la préparation de la solution à 5 % de départ. Il n'a donc pu être utilisé pour réaliser le coating.

La raison de cette insolubilité réside probablement dans le fait que le nombre de fonctions amine libre, après substitution par la β CD, devient trop faible pour que ce copolymère reste soluble (les motifs MMA n'étant pas solubles dans l'eau, contrairement aux motifs VP du copolymère VP.VA. β CD)

3) Préparation de supports à base de macroporeux

a) Fixation de la β CD sur microbilles

Il existe deux modes opératoires pour la fixation de la β CD sur les polymères macroporeux :

Le premier est quasiment identique à celui utilisé pour les polymères linéaires. Il consiste à mélanger des quantités de polymère macroporeux et de β CD OT_s, de façon à avoir le rapport molaire VA/ β CD OT_s voulu, dans un volume d'eau égal à 3,33 fois la masse de β CD OT_s utilisée. Le PH est ajusté à 11 avec une solution de K OH 1M. Le milieu réactionnel est ensuite mis sous agitation à 70°C pendant la durée voulue.

Les billes sont récupérées par filtration sur membrane, rincées à l'eau et à l'éthanol, et séchées sous vide à 60°C.

La seconde utilise comme solvant de réaction un mélange Méthanol Diméthyl acétamide 2/1 et une déchlorhydratation préalable des fonctions amines.

La déchlorhydratation se fait en milieu potassique par addition d'une quantité d'hydroxyde de potassium en excès (4 fois en mole) par rapport à la quantité de résidus VA de l'échantillon, dans un volume d'eau égal à 38 fois la masse de l'échantillon polymérique.

Ce mélange est mis sous agitation à froid pendant 40 heures. Les billes sont ensuite rincées à l'eau distillée sur membrane jusqu'à neutralité du filtrat, et séchées sous vide à 60°C.

L'échantillon polymérique est alors additionné à un mélange méthanol-Dmac 2/1 (le volume de méthanol est égal à 4,25 fois la masse de cyclodextrine tosylée qui va être ajoutée).

Une quantité de β CD OT_s qui correspond au rapport molaire VA/CD OT_s choisi est ensuite ajoutée et le mélange est mis sous agitation à 50°C pendant 24 heures. Les billes sont récupérées et traitées de la même façon que précédemment.

Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau III.4.

b) Fixation de la β CD sur macroporeux classiques

Deux types de copolymères macroporeux ont été utilisés. Ceux-ci diffèrent par la nature de leurs agents réticulants, ce qui leur donne des caractéristiques physico-chimiques différentes.

Le premier : G70 est obtenu à partir d'un mélange contenant 30 % de DMG et 70 % de NVTBC, l'agent porogène étant l'heptane (40 % de la phase organique).

Le second : GD70a, a déjà été utilisé dans le chapitre précédent, lors de la complexation du cuivre et de l'uranium. Il est issu d'un mélange contenant 70 % de NVTBC, 10 % de DMG, 10 % de DVB et 10 % de styrène. L'agent porogène est toujours l'heptane (40 % de la phase organique).

Pour fixer la β CD, nous avons utilisé le second mode opératoire, décrit précédemment. Mais nous avons essayé d'optimiser cette méthode en faisant varier la quantité de β CD OT_s et la durée de réaction. Ces différents paramètres sont résumés dans le tableau III.5.

Référence	VA/CD OTs	Solvant	T (°C)	t (h)
GD60 β CD 1	1,7	eau	70	25
GD60 β CD 2	1,7	eau	70	48
GD70 β CD 0,5	0,5	Me OH/Dmac	50	24
GD70 β CD 1	1	Me OH/Dmac	50	24
GD70 β CD 2,7	2,7	Me OH/Dmac	50	24

Tableau III.4 : conditions opératoires de fixation de la β CD sur échantillons macroporeux (microbilles)

Réf.	G70.1	G70.2	G70.3	GD70a.1	GD70a.2	GD70a.3
VA/CD OTs	5	5	2	5	5	2
t (h)	24	48	48	24	48	48

Tableau III.5 : conditions opératoires pour la fixation de la β CD sur les macroporeux de taille classique (solvant : Méthanol/Dmac - température : 50°C)

C/ Caractérisation des supports

Ces supports, de par leur composition chimique assez composite, possèdent de nombreuses caractéristiques qui nécessitent la mise en oeuvre de nombreuses méthodes de caractérisation très différentes les unes des autres.

1) Techniques d'étude et méthodes de dosage

Les principales caractéristiques de ces supports sont les suivantes :

. pour l'ensemble des supports :

- quantité de β CD fixée,
- surface spécifique

. Dans le cas des billes de silice :

- masse de polymère déposé,
- épaisseur de la couche polymérique,
- liaison polymère-silice.

Nous allons donc, dans un premier temps, passer en revue les différentes techniques d'étude utilisées.

a) *Quantité de β CD fixée sur polymère*

Plusieurs méthodes de dosage de la β CD existent, mais dans notre cas, il est nécessaire de mettre au point une méthode de dosage de la β CD fixée sur des polymères solubles ou insolubles.

Les diverses caractéristiques physico-chimiques de la β CD permettent l'utilisation d'un certain nombre de méthodes de dosage parmi lesquelles nous avons testé :

- l'oxydation périodique des α glycols,
- la complexation de la phénol phtaléine,
- la polarimétrie,
- le dosage des sucres réducteurs issus de l'hydrolyse de la β CD.

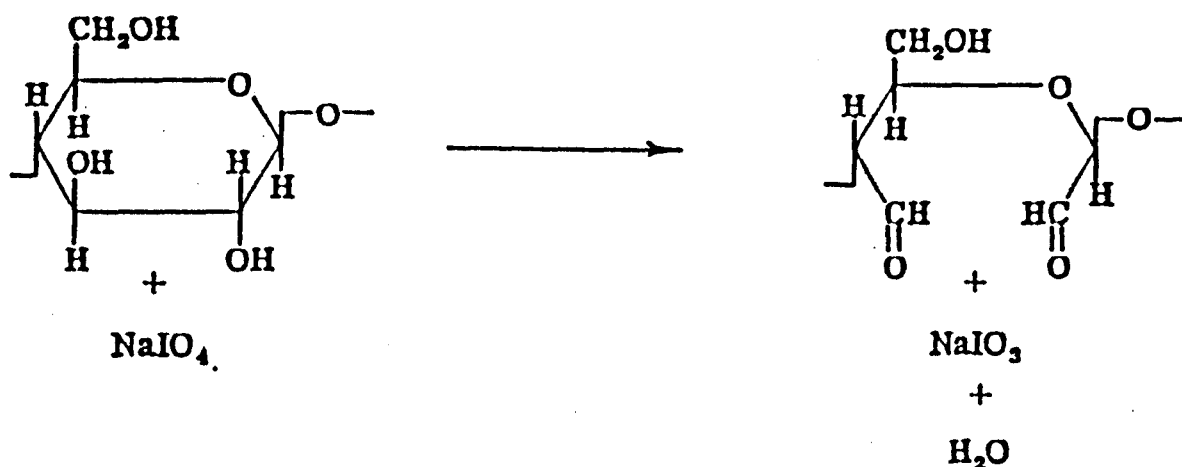
Nous verrons que chacune des méthodes aura une efficacité plus ou moins grande sur les différents supports.

La plupart de ces méthodes s'appliquent à des solutions de cyclodextrine non modifiée. Les essais préliminaires effectués vérifient leur validité, mais nous nous sommes heurtés à certaines limites lorsque nous avons tenté de les utiliser sur la β CD fixée sur support, soluble ou insoluble, car le polymère interagit soit en subissant les attaques chimiques des réactifs, soit en adsorbant ceux-ci.

* Oxydation périodique (70)

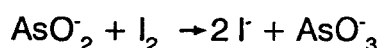
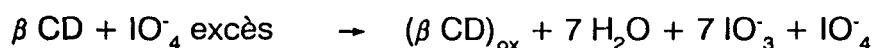
L'oxydation par le périodate est une réaction spécifique aux α glycols. C'est une méthode de dosage des sucres, mais également un moyen de mise en évidence de la structure des polysaccharides.

L'action du périodate sur la cyclodextrine se caractérise par la coupure de la liaison $C_2 - C_3$ de chacune des unités glucose. L'oxydation complète de la β CD nécessitera donc 7 équivalents de périodate.



La quantité de périodate en excès est dosée par la méthode de FLEURY-LANGE qui permet le dosage des ions IO_4^- en présence des ions IO_3^- résultant de la réaction de coupure.

Elle consiste à réduire le périodate en iodate par l'action de l'ion arsénite (AsO_2^-) en excès, en solution à PH 8, avec l'ion iodure comme catalyseur. L'excès d'ions AsO_2^- est dosé en retour par une solution d'iode titrée.



L'action du périodate sur des solutions étalons de cyclodextrine libre donne des résultats quantitatifs satisfaisants ; cependant, lorsque celle-ci est fixée sur polymères, les résultats obtenus deviennent aléatoires, l'ion IO_4^- réagissant également sur les fonctions amines libres du support.

Cette méthode a donc dû être abandonnée.

* Complexation de la Phénol Phtaléine (71)

La phénol-phtaléine forme un complexe stable, incolore, de stoechiométrie 1.1 avec les différentes cyclodextrines (α , β et γ), en solution aqueuse à PH 10,5. Pour la β cyclodextrine, la constante de stabilité du complexe avec la phénol-phtaléine dans une solution de Na_2CO_3 10^{-3} M à PH 10,5 est de : $2,16 \cdot 10^4$ l/m.

Il existe un domaine de concentration en cyclodextrine, au sein duquel la diminution de l'intensité de la couleur de la phénol-phtaléine est proportionnelle à la concentration en cyclodextrine. Pour la β CD, ce domaine va de 0 à $4 \cdot 10^{-5}$ m/l.

Ceci va nous permettre de mesurer les variations de la densité optique d'une solution de phénol-phtaléine en fonction de la concentration en cyclodextrine dans ce domaine de concentration (fig. III.6).

Le tracé de $Do_1 - Do_x$ en fonction de la concentration en β cyclodextrine nous donne une droite pouvant faire office de courbe d'étalonnage.

Do_1 : densité optique à 550 nm de la solution de phénol-phtaléine à $2,5 \cdot 10^{-5}$ m/l initiale (courbe 1)

Do_x : densité optique de la même solution contenant des quantités de β CD croissantes à 550 nm (courbes suivantes)

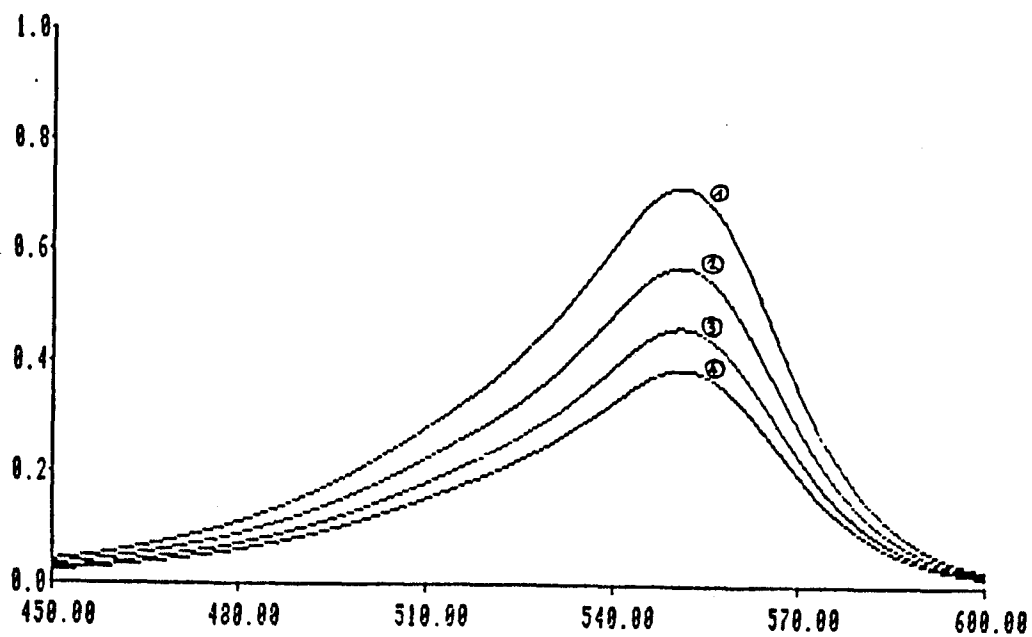


Fig. III.6 : variations de la densité optique en fonction de la concentration en cyclodextrine pour le domaine $0,3,75 \cdot 10^{-5}$ m/l
[PP] = $2,5 \cdot 10^{-5}$ m/l

[β CD] = 0 m/l	1
= $1,25 \cdot 10^{-5}$ m/l	2
= $2,5 \cdot 10^{-5}$ m/l	3
= $3,75 \cdot 10^{-5}$ m/l	4

Il est donc possible, à priori, de déterminer quantitativement la proportion de β CD fixée sur polymère :

Dans 20 ml d'une solution de phénol-phtaléine à $2,5 \cdot 10^{-5}$ m/l, on introduit 20 mg d'échantillon ; on met sur agitation une dizaine de minutes ; on filtre et on mesure la densité optique du filtrat à 550 nm.

La différence $Do_1 - Do$ (échantillon) donne directement la concentration en β CD grâce à la courbe d'étalonnage.

L'existence de phénomènes d'adsorption parasites de la phénol-phtaléine par les supports (silice ou polymère) ne nous a pas permis d'adopter définitivement cette méthode de dosage bien qu'elle soit d'un emploi relativement aisé et instantané.

* Polarimétrie

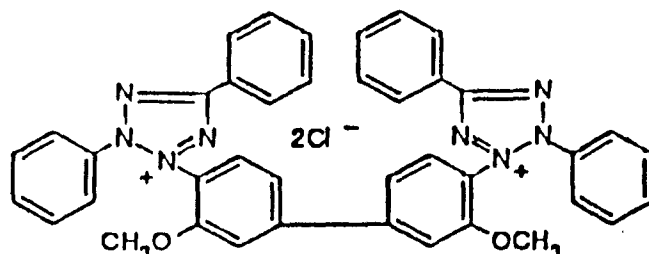
Chaque unité glucose de la β CD possède cinq centres optiques actifs, la β cyclodextrine est donc chirale. Son angle de rotation spécifique $[\alpha]^{25}_D$ est de $162,5^\circ$.

Ceci permet de déterminer la concentration de solutions de cyclodextrine avec une sensibilité pouvant aller jusqu'à 10^{-4} m/l.

Cette méthode devrait donc être fiable avec les polymères hydrosolubles. Cependant, elle ne peut être utilisée dans le cas de nos polymères porteurs de cyclodextrine car nous nous sommes heurtés à des problèmes de purification de ces derniers. Effectivement, ces polymères contiennent une certaine quantité de cyclodextrine tosylée résiduelle non négligeable, et la quantité de cyclodextrine dosée par polarimétrie donne des résultats par excès.

* Dosage des sucres réducteurs par le bleu de tétrazolium (72,88)

Le bleu de tétrazolium :



est un agent colorimétrique capable d'oxyder les sucres. Sa forme réduite est alors détectable par spectrophotométrie visible.

Lors de nos dosages de cyclodextrine, nous aurons des quantités très faibles de glucose à déterminer. Or, des quantités de sucre de l'ordre de la nanomole peuvent être détectés grâce au bleu de tétrazolium modifié par l'addition de tartrate de sodium et de potassium (72).

Le réactif est une solution à 0,1 % de bleu de tétrazolium dans la soude 0,05 M contenant du tartrate de potassium et de sodium (0,5 M). La présence de ce dernier améliore la sensibilité et la stabilité du réactif, ainsi que la rapidité de la réaction chromogène.

Il est évident que la cyclodextrine des échantillons à doser va devoir être hydrolysée en glucose avant de pouvoir être traitée par le bleu de tétrazolium. Pour ce faire, une quantité de support (20 mg) broyé dans 30 ml d'acide sulfurique 0,5 M est mise à reflux pendant 7 heures à 100°C. Après neutralisation par de la soude et filtration des résidus, on complète à 100 ml ; on prélève alors 1 ml de cette solution, que l'on mélange à 4 ml de réactif et que l'on met au bain-marie à 100°C pendant 3 minutes.

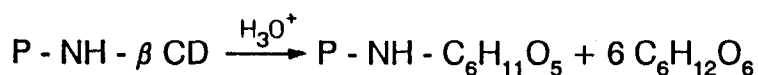
Afin de pouvoir exploiter le résultat du dosage spectrophotométrique, il est nécessaire d'établir une gamme étalon. Celle-ci sera composée de 7 échantillons de glucose dont la concentration va de 0 à 10 µg/ml. On prélève 1 ml

de chaque échantillon que l'on mélange à 4 ml de réactif. Cette gamme étalon est ensuite passée au bain-marie à 100°C pendant 3 minutes comme les échantillons à doser.

Le dosage proprement dit est alors effectué en spectrophotométrie visible à 690 nm contre une référence : le témoin blanc de la gamme étalon.

Remarque :

La liaison qui unit la cyclodextrine au support ne subit pas l'hydrolyse. Par conséquent, il reste une entité glucose attachée au polymère que l'on ne retrouve pas en solution.



La formule suivante tient compte de cette remarque et donne directement la quantité de β CD contenue dans le support :

$$\frac{x \cdot 10^5}{1080 \cdot m} \quad \mu \text{ mole } \beta \text{ CD/g d'échantillon}$$

m : masse d'échantillon pesée (mg)

x : valeur trouvée à partir de la mesure de densité optique et de la courbe d'étalonnage (μ g de glucose)

Cette dernière méthode constitue le dosage le plus reproductible de toutes les méthodes qui viennent d'être inventoriées. C'est donc à l'aide de celle-ci que nous doserons la β CD contenue dans les échantillons macroporeux et les billes de silice enrobées.

b) Masse de polymère déposé sur silice

On peut obtenir ce résultat directement par analyse élémentaire du carbone sur le support de silice enrobée, à condition de connaître l'analyse élémentaire du carbone du polymère lui-même.

A l'aide de ces deux résultats, on accède à la quantité de polymère déposé en mg/g de support de la façon suivante :

$$m = \frac{\% C_{s_i} \times 1000}{\% C_p}$$

avec $\% C_{s_i}$ pourcentage de carbone du support de silice enrobée
 $\% C_p$ pourcentage de carbone du polymère

c) Surface spécifique

Cette technique (méthode BET) a été présentée au Chapitre I (caractérisation physique des échantillons macroporeux). Elle est applicable aux supports de silice enrobée. Les précisions relatives à cette technique et à l'appareil utilisé sont données en annexe.

d) Epaisseur de la couche de polymère déposée sur silice

La mesure de ce paramètre nécessite la connaissance des deux caractéristiques précédentes : surface spécifique S et masse de polymère déposée : m

La silice utilisée lors de notre étude est d'origine Merck, il s'agit de la lichrospher Si100. Elle est constituée de billes de silice poreuse obtenues par action d'un acide sur un silicate métallique et dont la granulométrie est relativement restreinte, axée sur une moyenne de 10 μ de diamètre.

Considérons la masse moyenne d'une bille de silice : m_{si} , en gramme. Connaissant la surface spécifique S en m^2/g des billes de silice enrobée déterminée précédemment, nous accédons alors à la surface de la couche de polymère en cm^2 :

$$S_p = S \times m_{si} \times 10^4$$

Nous connaissons aussi la masse de polymère déposée sur la silice (m_p) en mg/g de support. Si par approximation nous considérons que la densité du polymère déposé est de 1 g/cm^3 , nous obtenons alors le volume de polymère déposé en cm^3/g de support

$$V_p = m_p \cdot 10^{-3}$$

soit pour une bille de silice :

$$V_p = m_p \times m_{si} \times 10^{-3} \text{ (cm}^3\text{)}$$

L'épaisseur de la couche de polymère déposée : h est alors obtenue par division du volume de polymère déposé : V_p par la surface de la couche de polymère : S_p

$$\text{soit : } h = \frac{m_p}{S} \times 10 \text{ (\AA)}$$

avec m_p : masse de polymère déposé en mg par g de support

et S : surface spécifique en m^2 par g de support.

Il ne s'agit pas là, bien entendu, d'une mesure précise, mais plutôt d'une évaluation de l'épaisseur de la couche de polymère de manière à pouvoir comparer le comportement de différents polymères lors de l'enrobage de la silice.

e) Liaison polymère - silice

Dans le cas de billes de silice revêtues d'une couche de polymère, les forces qui lient cette dernière à la silice sont souvent de type ionique ou liaison H.

Selon la force de cette liaison, le support de silice enrobée aura un comportement plus ou moins fiable en HPLC : si la liaison est faible, le revêtement polymérique aura tendance à se détacher de la silice au fur et à mesure du passage des solvants d'élution.

Il est donc indispensable d'être renseigné sur la force des liaisons polymère-silice pour pouvoir prévoir le comportement du support en HPLC. Pour cela, il est nécessaire de déterminer quelles sont les fonctions chimiques du polymère qui entrent en jeu dans la liaison polymère-silice.

La spectroscopie Raman va nous être d'une grande utilité lors de cette investigation.

Toutes les précisions relatives à la Technique Raman et à l'appareil utilisé sont données en annexe.

Dans la mesure où le polymère adsorbé possède des fonctions, participant à l'interaction avec la silice, fortement actives en diffusion Raman, nous allons pouvoir observer une modification des bandes Raman entre le spectre du polymère adsorbé sur silice et celui du polymère seul. Nous pourrions ainsi déterminer les fonctions chimiques des polymères qui interviennent dans la liaison polymère-silice.

2) Résultats

a) Quantité de β CD fixée

* Polymères hydrosolubles

Comme nous l'avons déjà signalé, il n'a pas été possible de doser la cyclodextrine des polymères hydrosolubles. Effectivement, ces polymères, après le greffage de la β CD, contenaient toujours de la cyclodextrine tosylée malgré la dialyse. Ceci a été vérifié par analyse élémentaire (présence de soufre) et par spectrophotométrie UV (fig. III.7).

Des tentatives de purification des échantillons PVA. β CD sur gel séphadex (69) sont restées infructueuses.

La masse molaire du β CD OT_s est de 1288 g/mole et celle de la PVA déterminée par viscosimétrie ($[\eta] = 232$ ml/g) est de 157500 g (masse molaire moyenne en nombre). Nous avons donc choisi le gel sephadex G50 médium dont la zone de fractionnement en poids moléculaire va de 500 à 10000, de façon à retenir la cyclodextrine tosylée, le polymère étant élué en premier.

L'évolution de la densité optique à 261 nm et 300 nm, longueurs d'onde caractéristiques respectives du β CD OT_s et du polymère (fig. III.8) nous montre que les deux espèces sont éluées en même temps.

A la vue de ce résultat, nous avons supposé que la masse moléculaire du polymère était en fait inférieure à 10000, contrairement à ce que nous pensions. Il se peut, effectivement, que le polymère ait subi des coupures lors des différents traitements de fixation de la β CD.

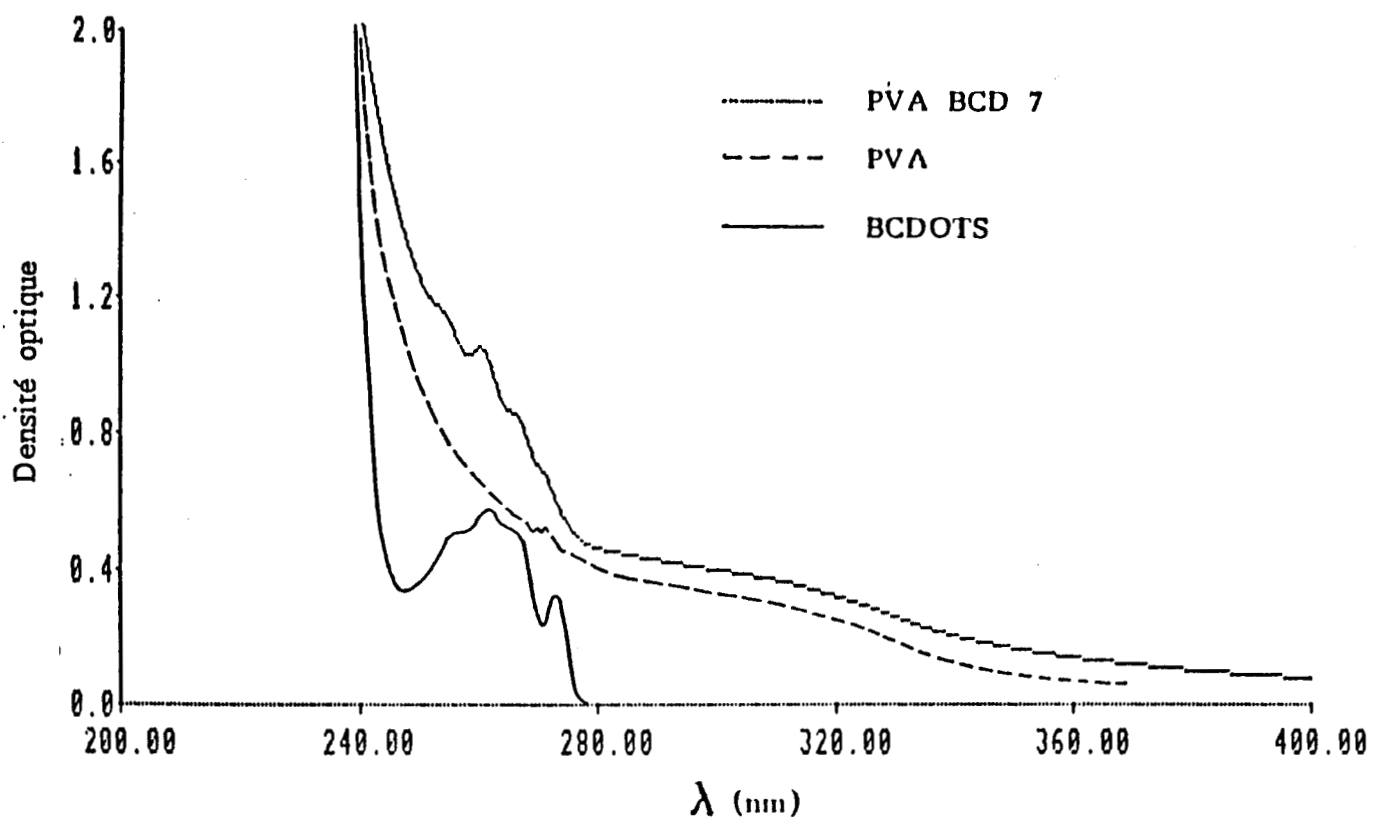


Fig III.7 : spectres UV de la PVA porteuse de β CD, de la PVA pure et de la β CD tosylée

Un deuxième essai a donc eu lieu sur séphadex G10 (zone de fractionnement : 1 à 700) afin d'éluer le β CD OT_s en premier et de retenir les chaînes polymériques de faible masse molaire. Mais cette tentative a été tout aussi infructueuse que la précédente (fig. III.8).

L'hypothèse selon laquelle le polymère porteur de β CD et la cyclodextrine tosylée ont des masses moléculaires équivalentes semblant peu réaliste, et de toute façon, infirmée par le résultat précédent, nous avons émis l'hypothèse d'une complexation de l'espèce β CD OT_s par la cyclodextrine du polymère, ou d'une interaction forte (liaison H) entre les fonctions sulfoxydes du groupement tosylo et les fonctions amines des polymères menant à la formation d'un complexe très stable qui empêcherait l'élimination du β CD OT_s par la dialyse.

Des essais de solubilisation sélective dans différents solvants n'ont pas non plus donné de résultats, pas plus que des rinçages, des dialyses ou des extractions au Soxhlet, avec du méthanol.

Nous ne pourrions donc être renseignés sur les proportions relatives de β CD contenues dans les différents polymères greffés par la cyclodextrine qu'en dosant cette dernière directement sur les supports de silice, seul moyen de s'affranchir du β CD OT_s résiduel.

* Billes de silice

Le tableau III.6 résume les conditions opératoires de fixation de la β CD sur les polymères, et les résultats du dosage au bleu de tétrazolium effectué sur les billes de silice.

La durée de réaction a été gardée constante pour les trois échantillons de polyvinylamine pendant que le rapport VA/CD OT_s variait.

La figure III.9 nous montre que la quantité de β CD fixée augmente rapidement avec la quantité de β CD OT_s mise en jeu.

Ce comportement est probablement dû à un phénomène d'autocatalyse de la réaction : la cyclodextrine fixée sur le polymère complexe la cyclodextrine tosylée libre ; de ce fait, les fonctions amines voisines qui n'ont pas encore réagi sont en contact étroit avec le réactif β CD OT_s et réagissent d'autant plus facilement.

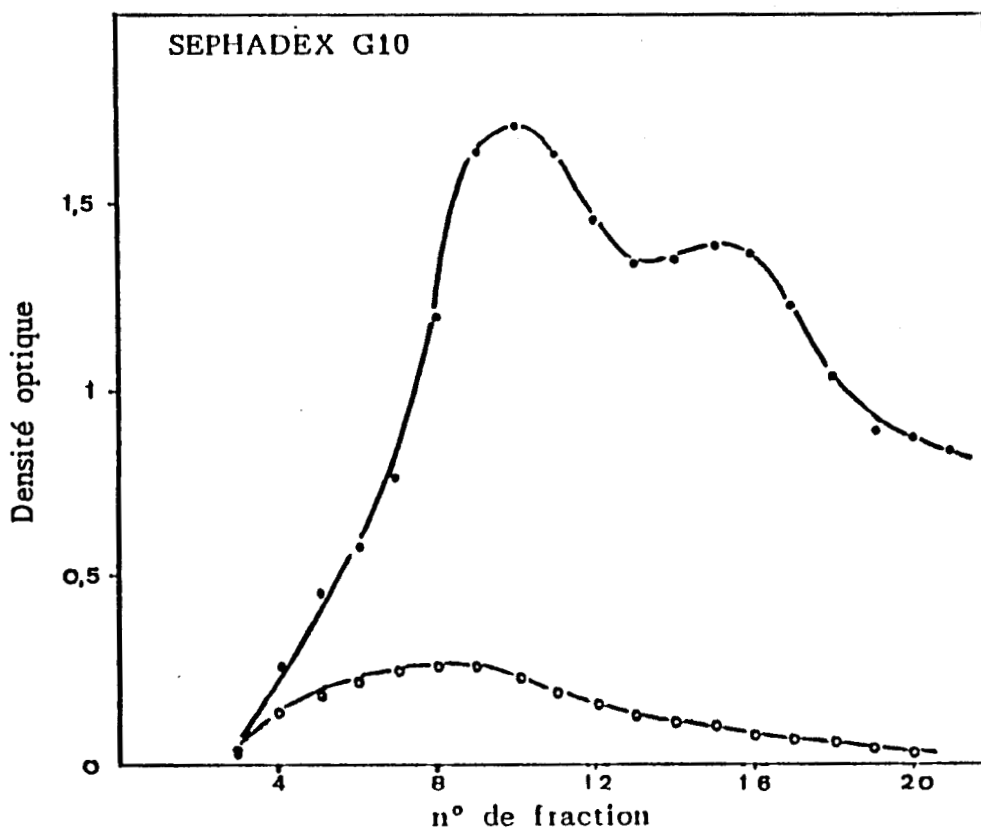
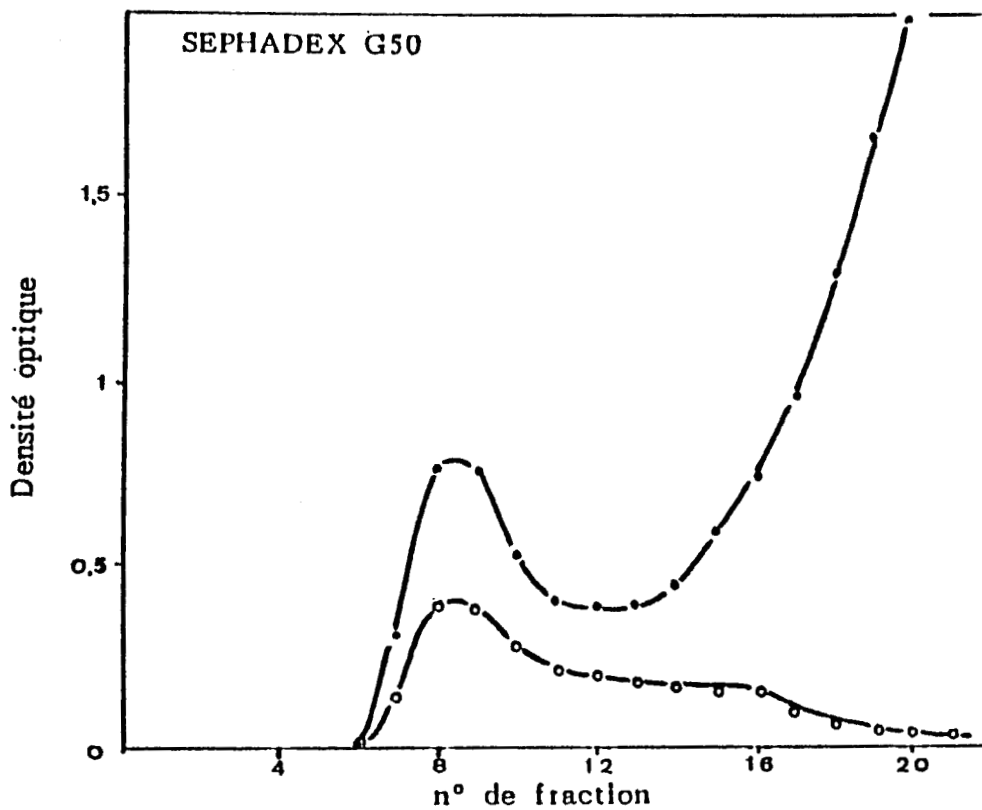


Fig. III.8 : Essais de purification sur gels sephadex du polymère PVA β CD 7
 Colonne 74 cm x 2,5 cm, débit 0,5 ml/mn
 Eluant : NH_4OH 0,1 M
 ● : Do à 261 nm (β CD OT_S) ○ : Do à 300 nm (PVA β CD 7)

Il apparaît d'autre part, que jusqu'à un rapport VA/CD OT_s de 2, l'encombrement stérique de la molécule de β CD n'est pas un frein à la fixation de cette dernière sur le polymère.

* Microbilles

La première remarque qui peut être faite à partir du tableau III.7 concerne la très grande différence de quantité de β CD fixée en fonction du solvant de réaction : le mélange Méthanol/Dmac multiplie par un facteur 10 les rendements de fixation par rapport à l'eau. Effectivement, le β CD OT_s est bien plus soluble dans le mélange Méthanol/Dmac que dans l'eau.

La figure III.10, concernant les échantillons GD70 β CD nous montre le même type de comportement que dans le cas des échantillons à base de silice : la quantité de β CD fixée augmente de façon exponentielle avec la quantité de β CD OT_s mise en jeu.

Là encore, nous retiendrons l'hypothèse d'une autocatalyse de la réaction de fixation de la β CD sur les fonctions amines, par complexation de l'espèce β CD OT_s par les résidus de β CD déjà fixés, car bien que le milieu réactionnel soit cette fois-ci organique, l'affinité de la cyclodextrine sera toujours plus grande pour le noyau phényle de la cyclodextrine tosylée que pour le Méthanol ou le Dmac.

* Macroporeux classiques

On note toujours l'influence du rapport VA/CD OT_s et du temps de réaction sur la quantité de β CD fixée (tableau III.8).

Si nous nous intéressons aux degrés de substitution (rapport du nombre de résidus VA β CD sur le nombre de résidus VA de départ : DS), on peut constater que ce dernier est assez semblable pour les deux types de polymères.

Afin d'interpréter cette observation, nous allons nous intéresser aux caractéristiques texturales et chimiques de ces deux polymères (tableau III.9).

Référence	Conditions opératoires de la réaction			β CD μ mole/g
	VA/CD OTs	temps (h)	Solvant	
Si PVA β CD 2	2	24	eau	53
Si PVA β CD 4	4	24	eau	15
Si PVA β CD 7	7	24	eau	7
Si VP VA β CD	3	6	eau	4

Tableau III.6 : conditions opératoires de fixation de la β CD sur polymère et quantité de β CD portée par les billes de silice

Référence	Conditions opératoires de la réaction			β CD μ mole/g	DS (%)
	VA/CD OTs	temps (h)	Solvant		
GD60 β CD 1	1,7	25	H ₂ O	11	0,33
GD60 β CD 2	1,7	48	H ₂ O	16	0,48
GD70 β CD 2,7	2,7	24	MeOH/Dmac	177	4,25
GD70 β CD 1	1	24	MeOH/Dmac	242	5,8
GD70 β CD 0,5	0,5	24	MeOH/Dmac	420	10,1

Tableau III.7 : conditions opératoires de fixation de la β CD sur macroporeux (microbilles) et quantité de β CD fixée

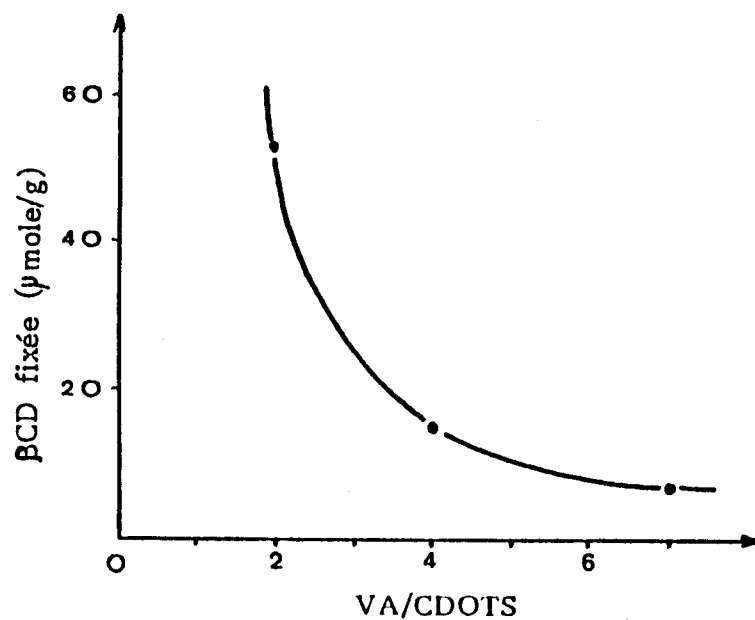


Fig III.9 : quantité de β CD fixée sur les billes de silice (série Si PVA β CD) en fonction. du rapport VA/CD OT_s de départ

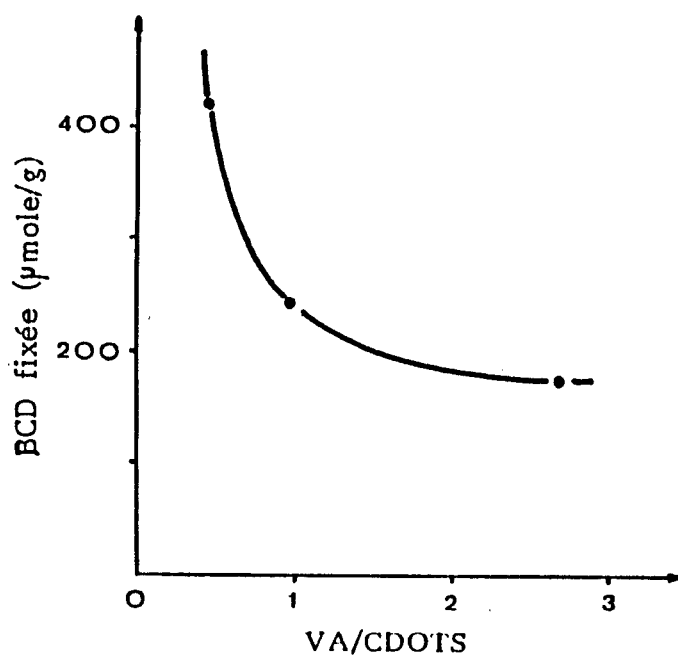


Fig III.10 : quantité de β CD fixée sur les macroporeux (série GD70 β CD) en fonction du rapport VA/CD OT_s de départ

Référence	VA/CD OTs	temps (h)	CD ($\mu\text{mole/g}$)	DS (%)
G70 1	5	24	45,1	1,2
G70 2	5	48	50	1,3
G70 3	2	48	84,6	2,2
GD70 a 1	5	24	7,2	0,3
GD70 a 2	5	48	32,2	1,37
GD70 a 3	2	48	59,7	2,5

Tableau III.8 : fixation de la β CD sur macroporeux classiques
(solvant : Méthanol/Dmac)

Référence	VP (cm^3/g)	S (m^2/g)	VA HCl (m eq/g)
G70	1,32	16	3,75
GD70a	1,67	163	2,35

Tableau III.9 : caractéristiques texturales et chimiques des macroporeux précédents.

On constate que le GD70a possède une surface spécifique dix fois supérieure à celle du G70. Celle-ci n'influe donc pas sur le degré de substitution de ces échantillons.

L'étude des courbes de porosimétrie (fig. III.11) nous montre que la majorité des pores du GD70a ont un rayon compris entre 100 et 800 Å, tandis que la majorité des pores du G70 ont un rayon compris entre 2500 Å et 25000 Å. Si l'on considère la taille de la β CD (15 Å), on peut prévoir que celle-ci accédera avec une égale facilité dans les pores des deux types de macroporeux, d'où l'équivalence des degrés de substitution.

Enfin, si l'on compare les quantités respectives de cyclodextrine fixées par gramme de polymère (tableau III.8), on note que le G70, dans les mêmes conditions, fixe plus de cyclodextrine que le GD70a.

Le rapport des quantités de β CD fixée est de 0,67 entre les deux polymères, rapport comparable au rapport des quantités de VA libre de départ qui est de 0,62.

On peut donc conclure, à la vue de toutes ces observations, que la quantité de cyclodextrine fixée est fonction de la quantité de VA libre de départ et non des caractéristiques texturales des macroporeux.

* Remarques

Dans les mêmes conditions opératoires (excepté la durée de réaction), les microbilles GD70 β CD 2,7 mènent à un degré de substitution de 4,25, alors que les échantillons macroporeux classiques G70 3 et GD70a 3 ont des degrés de substitution respectifs de 2,2 et 2,5, bien que la durée de réaction soit double par rapport à celle de l'échantillon précédent.

La taille des billes semble donc avoir une influence sur le degré de substitution des échantillons : une diminution de taille mène à une augmentation du degré de substitution.

D'autre part, une fixation de β CD sur une polyallylamine, en milieu Méthanol/Dmac, relevée dans la littérature (74), mène à un degré de substitution maximum de 52 %. Dans notre cas, la fixation de la β CD sur la PVA mène à un degré de substitution maximum estimé à 5,6 %.

Bien que notre réaction ait été menée dans l'eau, qui est, comme nous l'avons vu, un solvant de réaction moins favorable, il paraît surprenant d'atteindre un degré de substitution de 52 % sur un homopolymère, ce qui impliquerait un encombrement stérique extrême de la chaîne polymérique.

On peut donc soupçonner, là aussi, un problème de purification du polymère porteur de β CD.

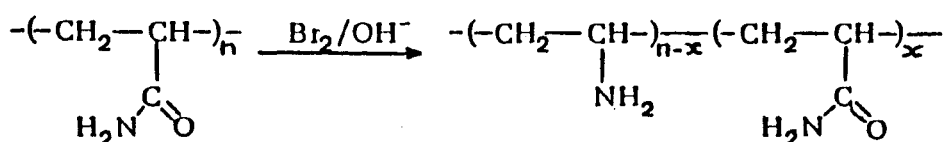
b) Variation de la surface spécifique

* Influence du polymère sur la surface spécifique des billes de silice

Dans un premier temps, nous avons voulu tester l'influence des polymères sans cyclodextrine sur la surface spécifique des billes de silice.

Pour cela, trois essais ont été menés avec des homopolymères différents : deux polyvinylamines obtenues par des voies différentes (PVA et PVA.H), et une polyvinylpyrrolidone (PVP).

PVA.H a été obtenue par la dégradation d'HOFMANN du polyacrylamide



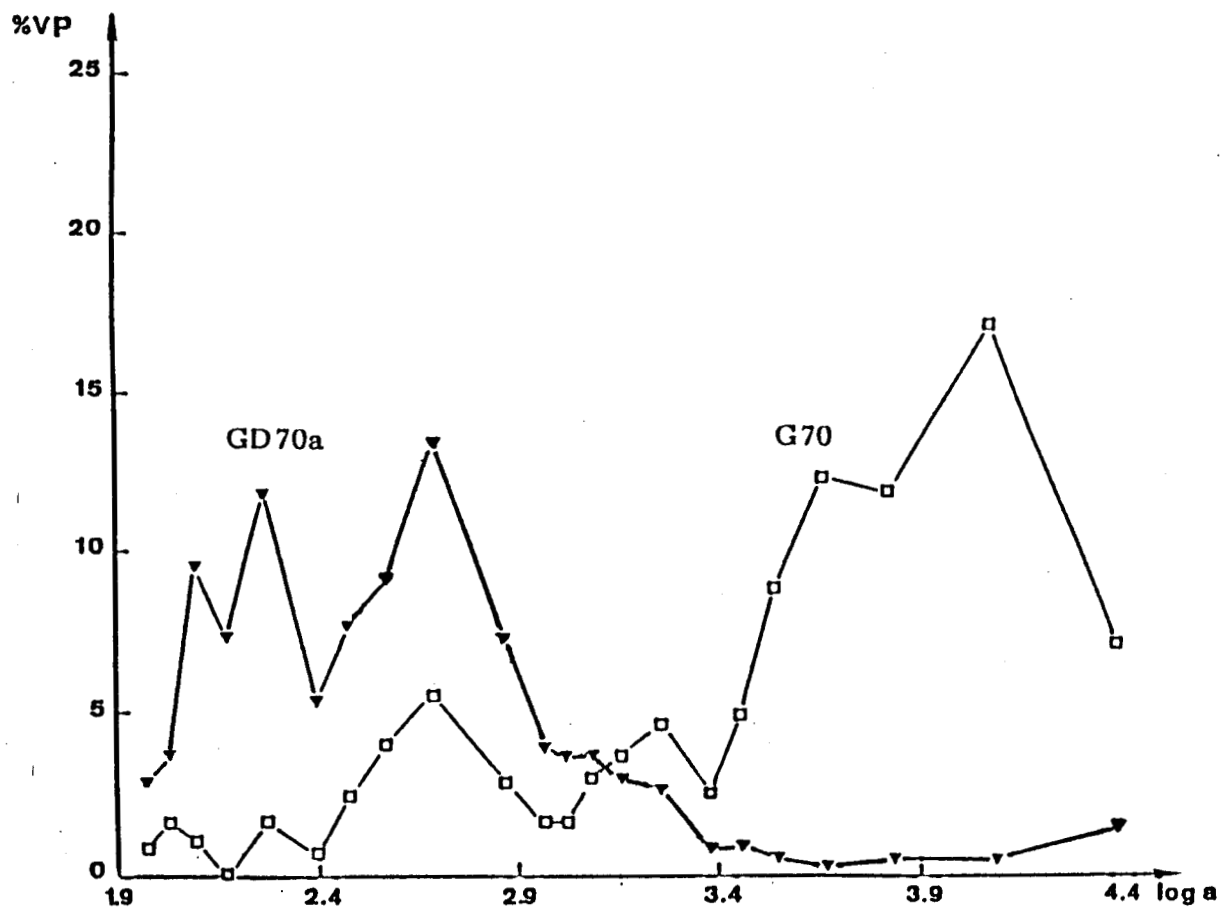


Fig. III.11 : spectres de répartition des pores des échantillons GD70a et G70

La réaction n'est pas totale, et on obtient, en fait, un copolymère de vinylamine et d'acrylamide.

PVA est la polyvinylamine classique obtenue par la méthode décrite au premier chapitre (solvolysé du PNVTBC).

PVP est un produit commercial d'origine Merck de poids moléculaire 25000 à 30000.

Pour chacun des trois échantillons, nous avons déterminé la masse de polymère déposée par analyse élémentaire, et la surface spécifique des billes enrobées. A l'aide de ces deux résultats, nous avons calculé l'épaisseur de la couche de polymère adsorbée à la surface des billes.

Les résultats sont consignés dans le tableau III.10.

L'évolution du paramètre surface spécifique est le reflet presque parfait de l'évolution de la masse de polymère déposé et de l'épaisseur de la couche de polymère (fig. III.12).

Ce résultat est parfaitement logique : plus la couche de polymère déposé est épaisse, plus la porosité de la surface de la bille de silice est estompée : il y a colmatation des pores par le polymère, donc une baisse de la surface spécifique.

Il reste maintenant à expliquer pourquoi cette évolution de masse de polymère déposé se fait dans l'ordre PVA, PVA.H, PVP.

La réponse à cette question nous sera donnée lors de l'étude en spectroscopie Raman de ces supports dans le paragraphe suivant.

Nous allons maintenant tester l'influence des polymères porteurs de β CD sur la surface spécifique des billes de silice (tableau III.11).

Référence	Si PVA	Si PVA.H	Si PVP
masse de polymère déposé (mg/g de support)	93,3	120	177
surface spécifique (m ² /g de support)	272	261	237
épaisseur de la couche de polymère (Å)	3,4	4,6	7,5

Tableau III.10 : caractéristiques des billes de silice enrobées par les homopolymères PVA, PVA.H et PVP

Référence	β CD (μ mole/g)	S (m ² /g)
Si PVA β CD 2	53	227
Si PVA β CD 4	15	266
Si PVA β CD 7	7	305
Si VP.VA β CD	4	300

Tableau III.11 : caractéristiques des billes de silice enrobées par les polymères porteurs de β CD

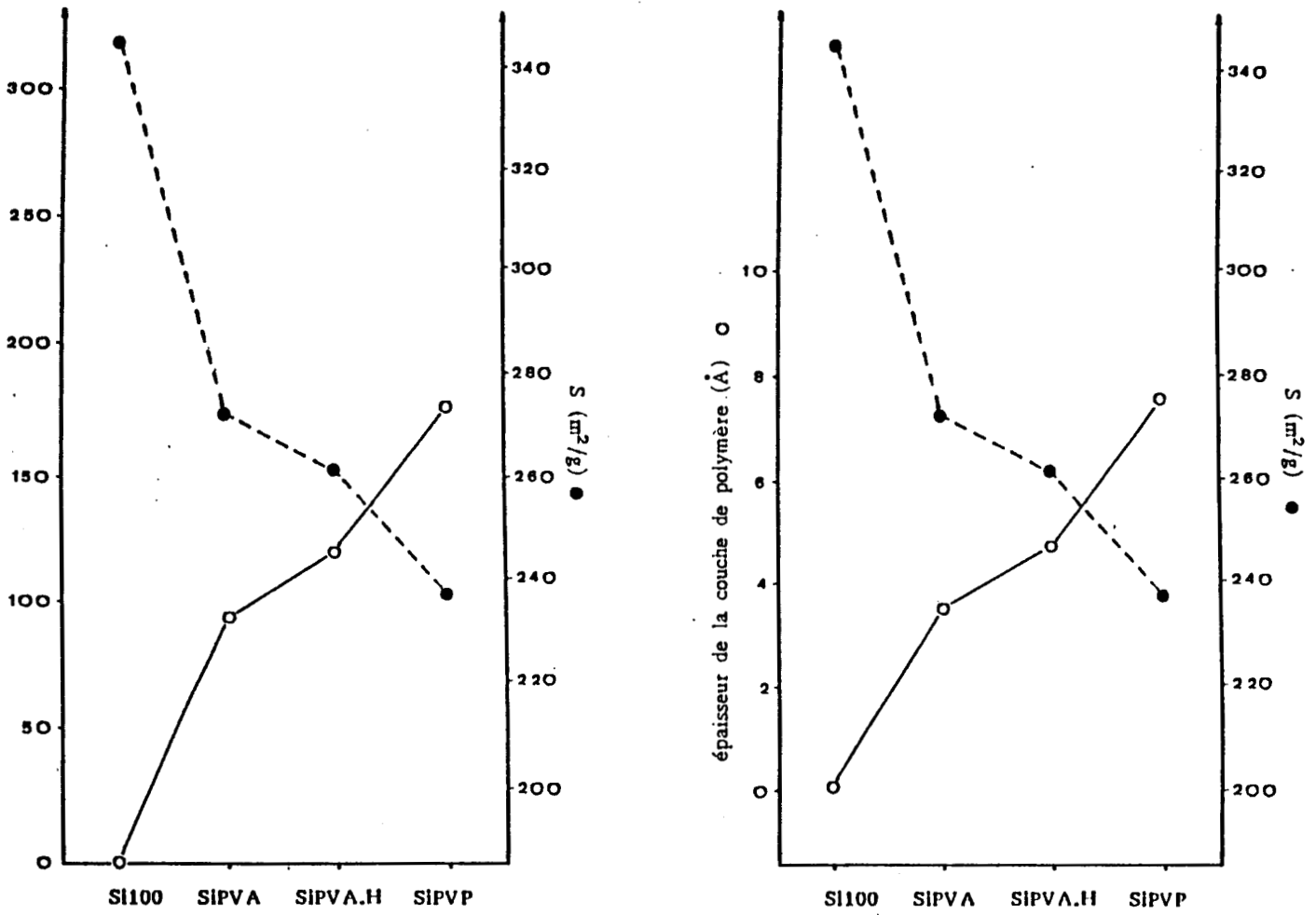


Fig. III.12 : évolution de la surface spécifique en fonction de la masse de polymère déposé et de l'épaisseur de la couche de polymère

Plus la quantité de β CD portée par le polymère est grande, plus la surface spécifique baisse (fig. III.13 : cas des échantillons Si PVA β CD).

Par contre, si l'on considère le passage de l'échantillon sans cyclodextrine (Si PVA), aux échantillons avec cyclodextrine, on constate une brusque augmentation de la surface spécifique pour l'échantillon Si PVA β CD 7.

La seule explication possible à priori pour ce comportement fait intervenir une différence de solubilité des deux types de polymère. Le polymère PVA β CD 7, plus soluble dans l'eau que la PVA pure, donc mieux solvatée, se dépose moins abondamment sur la silice lors du coating. La masse de polymère déposée est alors moins importante et la surface spécifique plus grande dans le cas de l'échantillon Si PVA β CD 7 que dans le cas de l'échantillon Si PVA.

Quant à la baisse de surface spécifique qui intervient lorsque la quantité de β CD greffée augmente, elle pourrait être le résultat de repliements de la chaîne polymérique à la surface de la silice, les fonctions amines mobilisées par la β CD ne pouvant plus servir à l'encrage sur la silice.

* Influence du degré de substitution par la β CD sur la surface spécifique des échantillons macroporeux (tableau III.12)

Le comportement de ces échantillons (fig. III.14) du point de vue surface spécifique diffère selon la quantité de β CD fixée : pour des faibles quantités de β CD (0 à 100 μ mole/g), on constate une décroissance brutale de surface spécifique, ceci dans le cas des échantillons de taille classique (GD70a β CD) comme dans le cas des microbilles (GD60 β CD).

Par contre, pour des quantités de β CD fixées supérieures à 150 μ mole/g, on observe une croissance de la surface spécifique (échantillons GD70 β CD).

Si la baisse de surface spécifique des échantillons faiblement substitués par la β CD peut facilement s'expliquer par le remplissage progressif des pores par la cyclodextrine encombrante et volumineuse, il est en revanche malaisé d'expliquer l'augmentation de surface spécifique pour les grandes quantités de β CD.

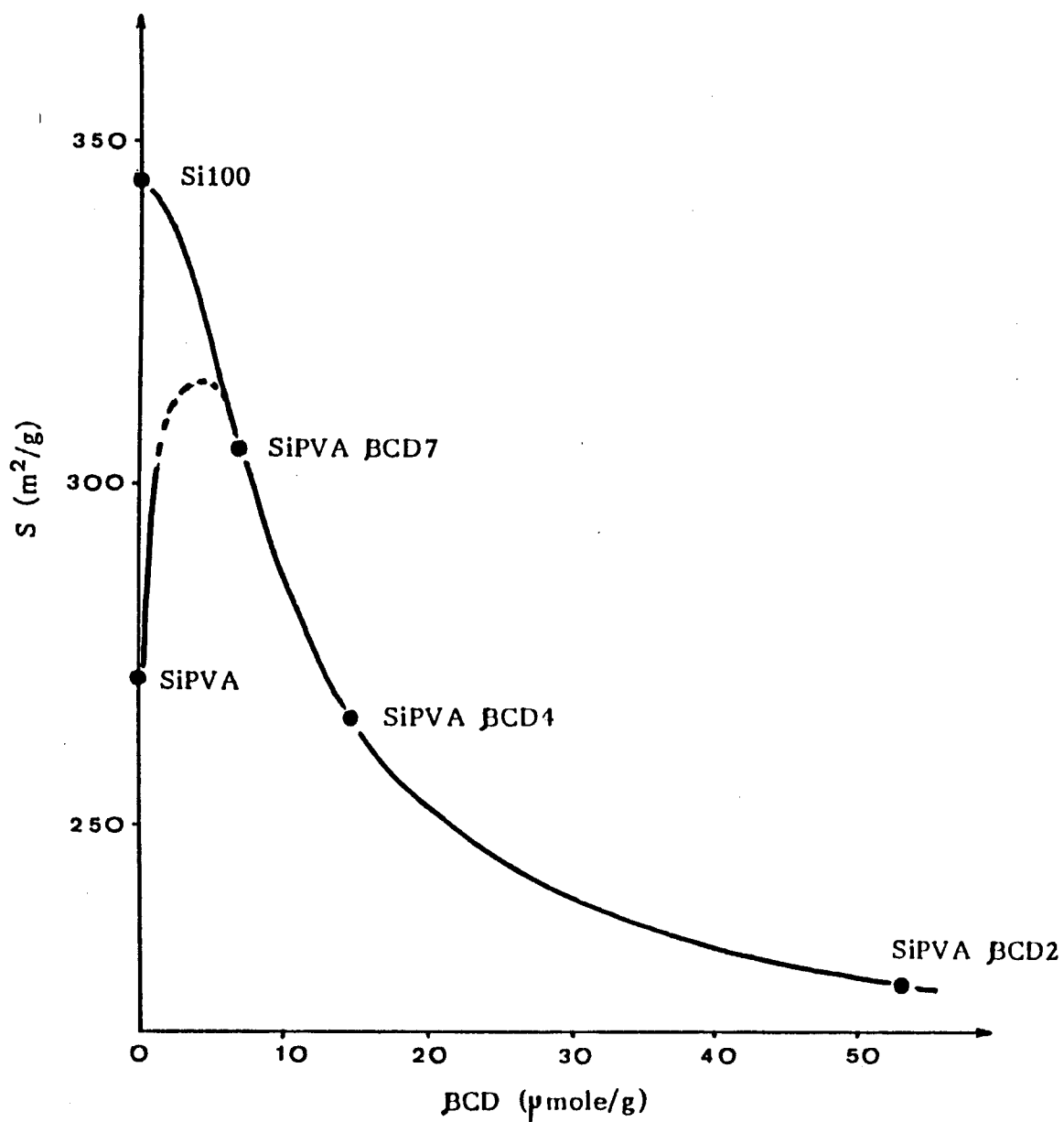


Fig III.13 : variation de la surface spécifique en fonction de la quantité de β CD fixée (billes de silice enrobées).

Référence	β CD (μ mole/g)	DS (%)	S (m ² /g)
GD60 β CD 1	11	0,33	64
GD60 β CD 2	16	0,48	9
GD70 β CD 2,7	177	4,25	13
GD70 β CD 1	242	5,8	32
GD70 β CD 0,5	420	10,1	42
GD70a β CD 1	7	0,3	103
GD70a β CD 2	32	1,37	85
GD70a β CD 3	60	2,5	77

Tableau III.12 : surface spécifique des différents échantillons macroporeux modifiés par la β CD

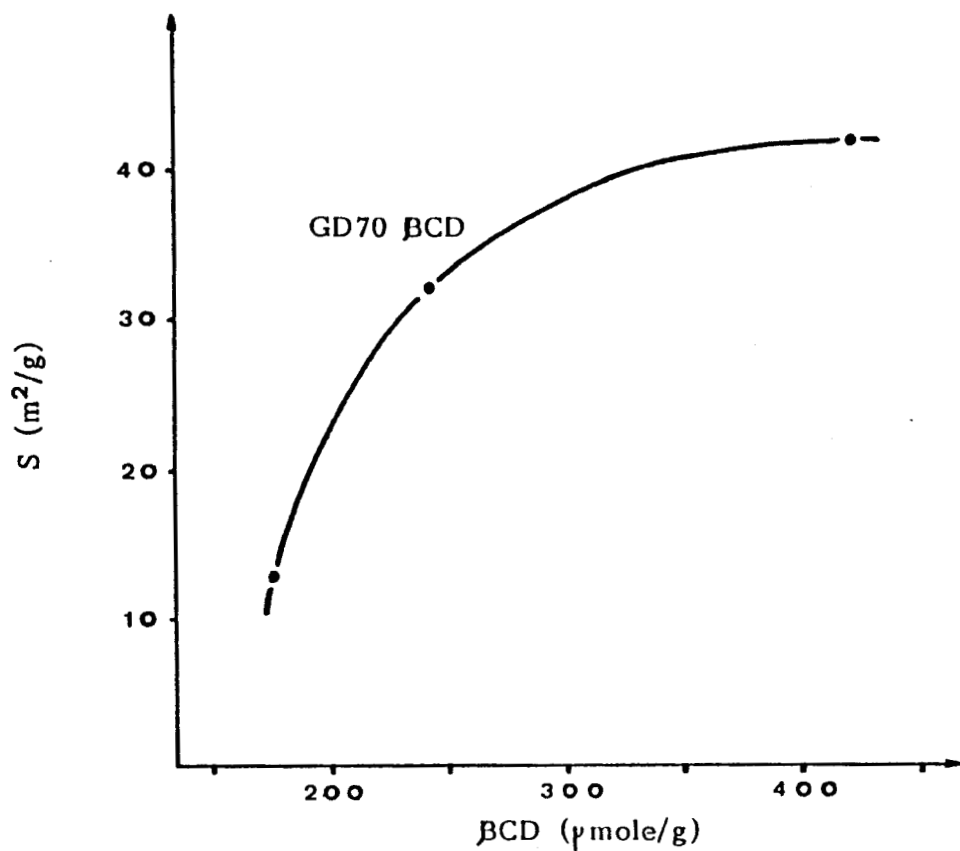
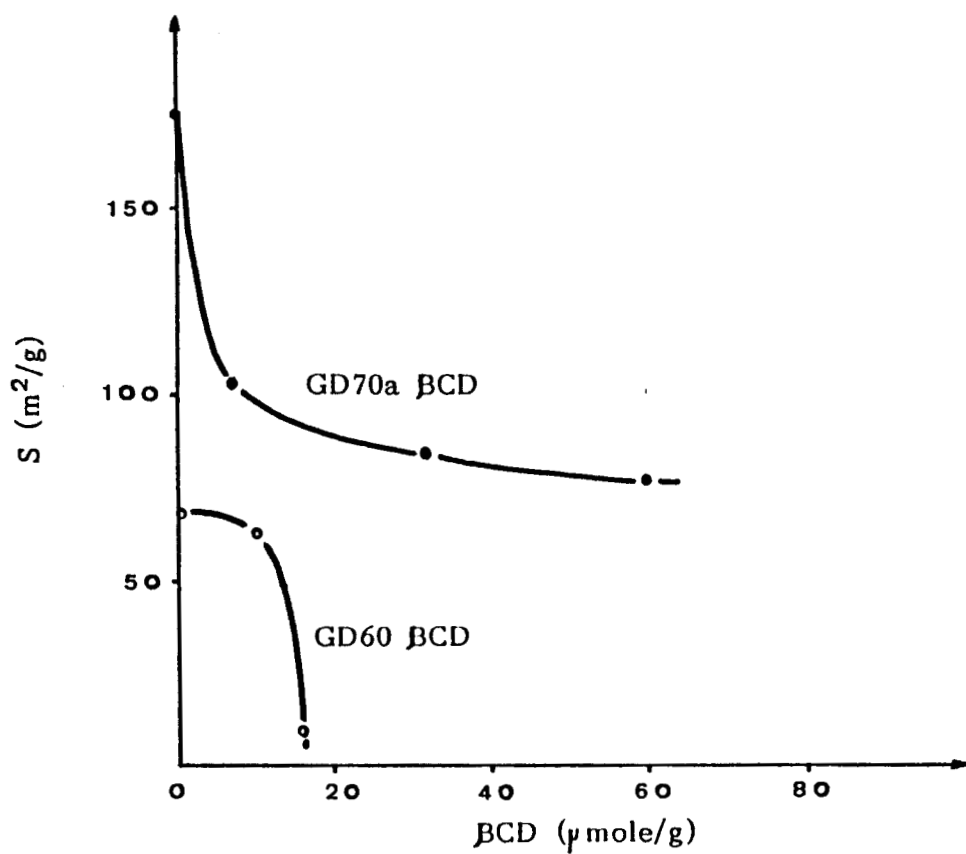


Fig III.14 : Variations de la surface spécifique en fonction de la quantité de βCD fixée (échantillons macroporeux)

c) Liaison polymère-silice

La spectroscopie Raman va nous aider à identifier les fonctions chimiques qui interagissent avec la silice lors du coating.

Néanmoins, seuls les échantillons à base de PVA et de PVP ont pu être analysés en Raman. Les échantillons à base de PVA.H n'ont pu l'être pour cause de fluorescence, pas plus que ceux à base de polymère porteurs de β CD, pour cause de dégradation.

Pour chacun des deux échantillons Si PVA et Si PVP, deux spectres ont été tirés. L'un concerne le polymère seul, l'autre le polymère porté par la silice. De la comparaison de ces deux spectres, nous pourrions tirer le rôle des fonctions chimiques des polymères dans la liaison avec la silice.

La figure III.15 donne le spectre Raman de la PVA seule. Les principales vibrations de valence observées sont :

. à 3375 et 3300 cm^{-1}	:	$\nu_a \text{NH}_2$ et $\nu_s \text{NH}_2$
. à 2950 et 2900 cm^{-1}	:	$\nu_a \text{CH}_2$ et $\nu_s \text{CH}_2$
. à 1075 et 950 cm^{-1}	:	$\nu \text{C-N}$ et $\nu \text{C-C}$

Les vibrations de déformation sont :

. à 1600 cm^{-1}	:	δNH_2
. à 1450 et 1400 cm^{-1}	:	$\delta_s \text{CH}_2$ et $\delta_t \text{CH}_2$

Sur la figure III.16 concernant la PVA sur silice, on peut constater, à 3300 cm^{-1} , un net élargissement de la bande de vibration de valence de la fonction NH_2 . La partie droite du spectre est profondément modifiée par les bandes caractéristiques de la silice ; néanmoins, on ne constate pas de changements particuliers dans les bandes observées précédemment.

Nous pouvons conclure de l'observation de ces spectres que les fonctions amines de la PVA jouent un rôle particulier dans la fixation du polymère à la surface de la silice.

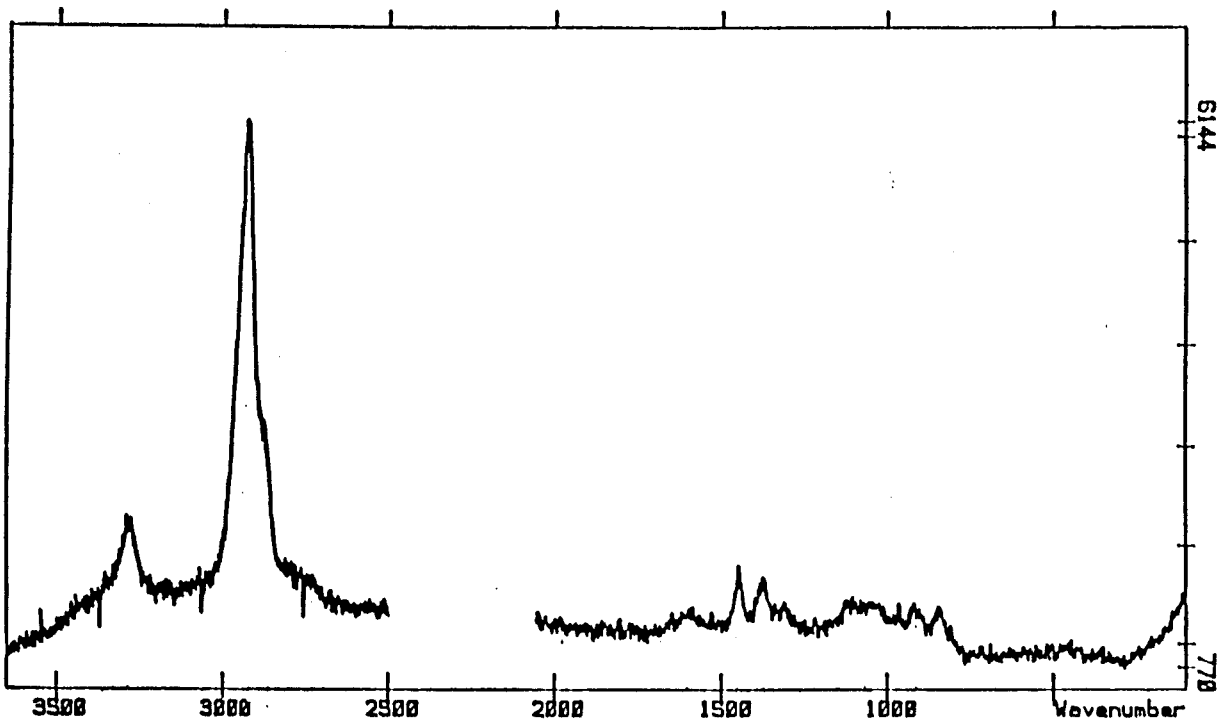


Fig III.15 : spectre Raman de la PVA

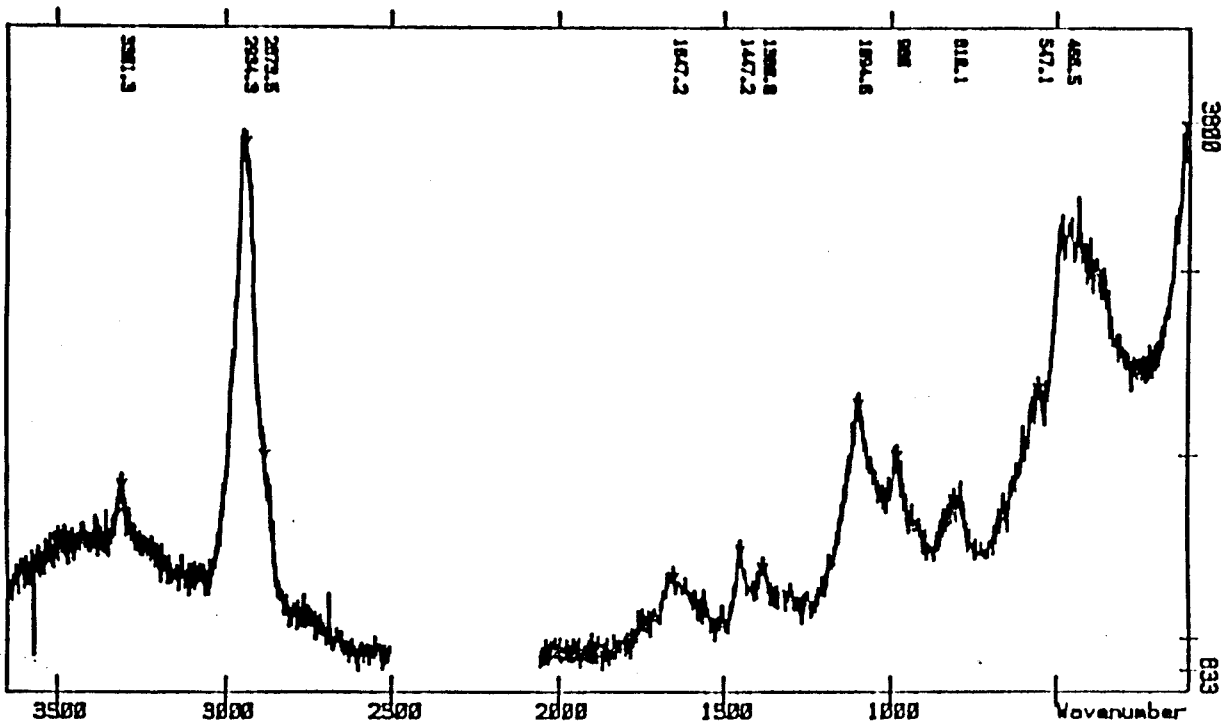


Fig III.16 : spectre Raman de la PVA sur silice

La figure III.17 concernant la PVP voit la disparition des bandes caractéristiques de la fonction NH_2 et l'apparition d'une bande nouvelle à 1700 cm^{-1} : la vibration de valence du groupement carbonyle ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)

Sur la figure suivante (III.18), on découvre le dédoublement de la bande précédente à 1650 et 1800 cm^{-1} . Nous sommes donc en présence, dans le cas de la PVP sur silice, de deux populations de groupements carbonyles : une population de groupements $\text{C}=\text{O}$ en interaction avec la silice, et une population de groupements $\text{C}=\text{O}$ libres.

Dans le cas des billes de silice enrobées par la PVA, nous sommes donc en présence de liaisons NH_2 silice, et dans le cas des échantillons Si-PVP, nous sommes en présence de liaisons $\text{C}=\text{O}$ silice.

Il est toutefois difficile de dire si la PVP est plus fortement liée que la PVA à la silice. Pourtant, nous avons désormais un élément de réponse à la question posée dans le paragraphe précédent : pourquoi la masse de polymère déposée sur silice est plus grande dans le cas de la PVP que dans le cas de la PVA.

Effectivement, le fait que la PVP présente des carbonyles ne participant pas à l'ancrage sur la silice, nous permet d'émettre l'hypothèse de repliements de la chaîne polymérique à la surface de la silice. De ce fait, la couche de polymère est beaucoup plus épaisse dans le cas des billes enrobées de PVP que dans le cas des billes enrobées de PVA où la couche est relativement plaquée à la silice puisque tous les groupements amines semblent participer à la liaison avec la silice. Ceci n'est bien entendu, valable que si l'on considère que le polymère se dépose uniquement sous forme de monocouches.

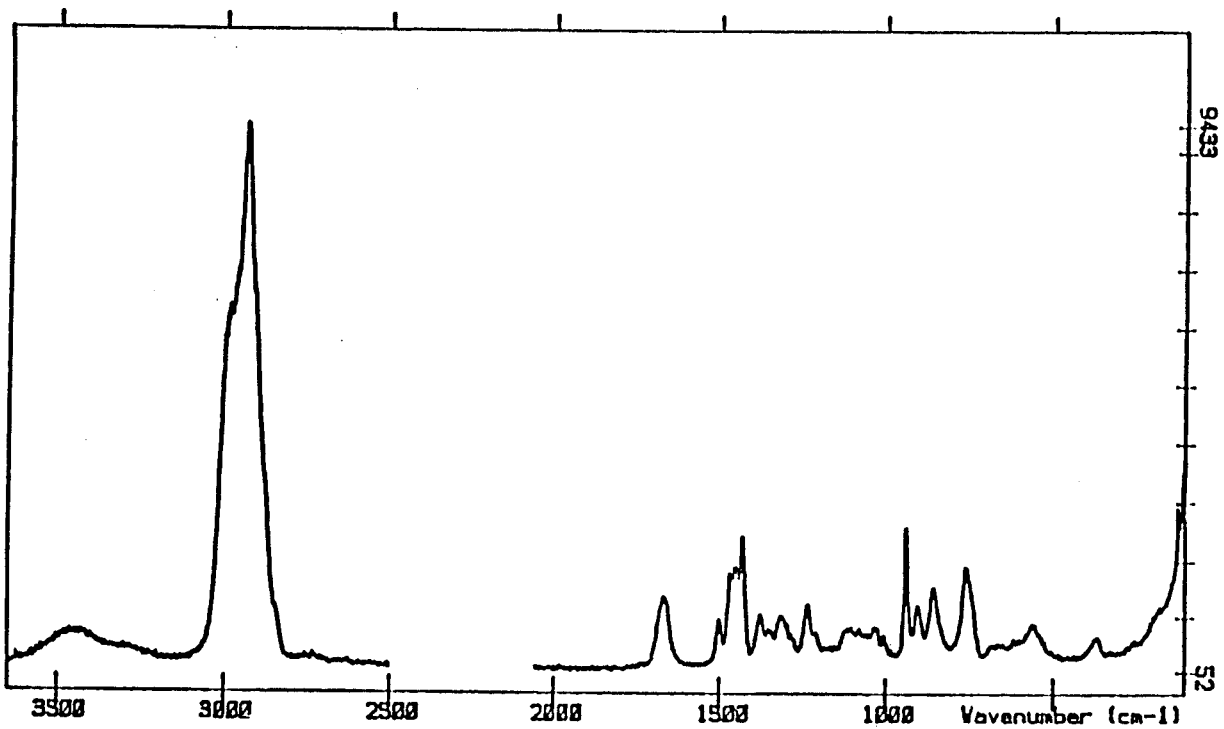


Fig III.17 : spectre Raman de la PVP

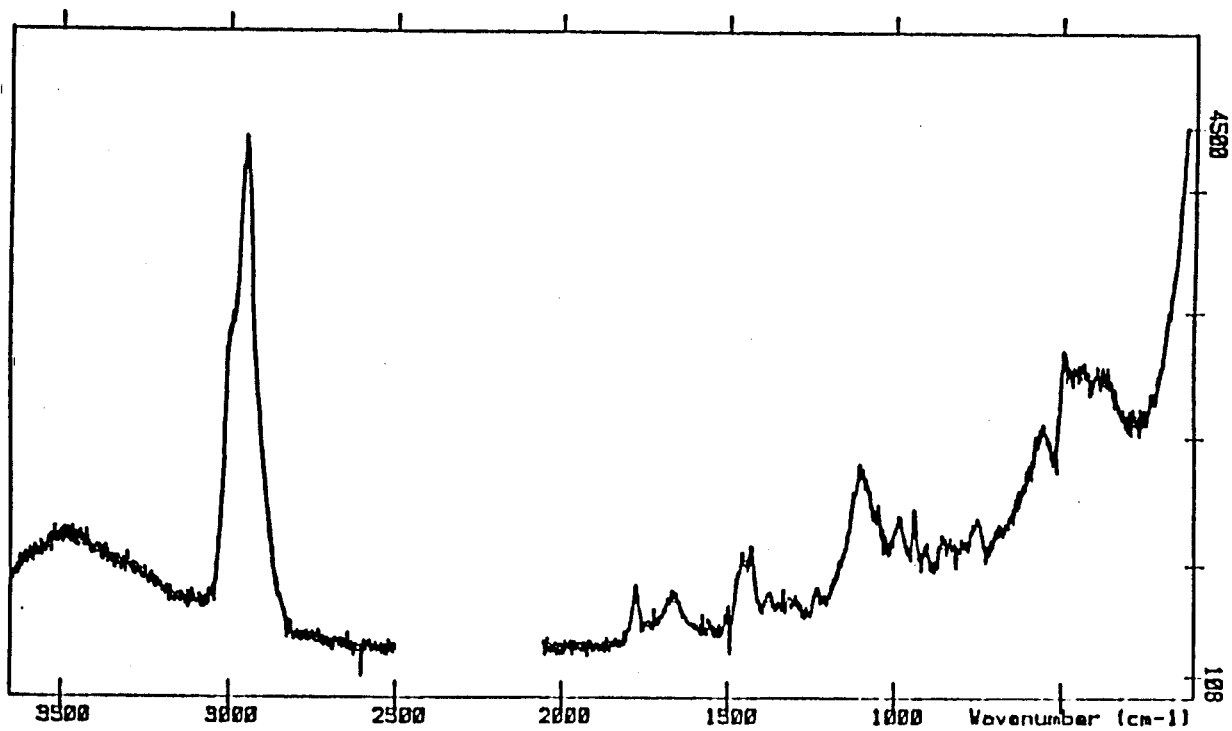


Fig III.18 : spectre Raman de la PVP sur silice

D/ Conclusion du Chapitre III

Nous venons de mettre au point une série de supports à base de polymères porteurs de β cyclodextrine. Il était indispensable de bien caractériser ces supports avant d'en envisager une quelconque application.

Malgré quelques difficultés dans la caractérisation chimique des polymères hydrosolubles porteurs de β CD, nous avons pu tirer les tendances générales de ces supports dans les domaines suivants :

- Quantité de β CD fixée

Le degré de substitution moyen des échantillons macroporeux classique est de 1,5 %, tandis que celui des microbilles est de 4 %. Les échantillons de silice enrobée, quant à eux, comportent des taux variables de β CD allant de 4 à 53 $\mu\text{mole/g}$, ce qui correspond approximativement à des degrés de substitution de 0,2 à 5,6 %.

Ces degrés de substitution restent donc assez faibles, mais il n'est pas nécessaire d'avoir des degrés de substitution importants pour avoir des résultats en chromatographie.

D'autre part, il ne faut pas espérer pouvoir substituer la majorité des groupements amine étant donné l'encombrement stérique de la molécule de β CD. Un degré de substitution de 50 % comme celui rencontré lors du greffage de la β CD sur de la PAA (74) pourrait être une illustration supplémentaire des problèmes de purification rencontrés lors de la caractérisation chimique des polymères solubles substitués par la β CD.

- Surface spécifique

De manière générale, la substitution par la β CD fait chuter la surface spécifique pour les échantillons à base de silice (baisse de 125 m²/g) comme pour les échantillons macroporeux (baisse de 60 à 100 m²/g avec une exception pour les échantillons GD70 β CD qui voient leur surface spécifique légèrement augmentée de 30 m²/g).

- Liaison polymère-silice

Les interactions polymère-silice mises en évidence sont relativement fortes puisqu'elles sont détectables en spectroscopie Raman.

Nous pouvons donc espérer que lors de l'utilisation de ces supports en HPLC, l'enrobage sera suffisamment stable pour résister au passage des solvants d'éluion.

Chapitre IV

APPLICATIONS

Introduction

La capacité des cyclodextrines à former des complexes d'inclusion avec toute une variété de composés insolubles, partiellement solubles, ou solubles dans l'eau, et la sélectivité de ces processus d'inclusion sont les principaux facteurs qui rendent ces substances si attractives comme matériel chromatographique en général et comme support de chromatographie HPLC en particulier.

Mais dans ce dernier cas, il est nécessaire de développer un garnissage de colonne stable à l'hydrolyse et à la pression du flux du solvant d'éluion, pour pouvoir utiliser tout le potentiel de milieu de séparation des cyclodextrines.

Dans le précédent chapitre, nous avons décrit la préparation de garnissages de colonnes HPLC répondant à ces conditions.

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons tester leur capacité de séparation, tout d'abord sur des isomères de position de molécules simples, puis, suivront quelques tentatives de résolution d'énantiomères.

Les polluants organiques, spécialement les composés aromatiques, sont toxiques, même à faible concentration dans l'eau. Il est donc nécessaire de disposer d'adsorbants capables d'éliminer totalement ces composés de l'eau.

Des polymères macroporeux substitués par la β cyclodextrine ont été étudiés et caractérisés dans le chapitre précédent. Leurs capacités d'adsorption envers des polluants organiques comme le phénol ou le benzène, vont être testées et discutées en terme de polarité et d'interaction spécifique dans la deuxième partie de ce chapitre.

A/ Application chromatographique

Les cyclodextrines naturelles, solubles dans l'eau ou les solvants polaires, doivent être converties en matrices insolubles par modification ou polymérisation pour être utilisées comme phase stationnaire. Ainsi, les premières tentatives d'utilisation des cyclodextrines en chromatographie ont fait intervenir ces dernières sous forme de gels insolubles.

La découverte de l'affinité et de la spécificité stérique des cyclodextrines pour les isomères de composés aromatiques a développé la production de gels de cyclodextrine permettant la séparation de nombreux composés aromatiques.

Parmi les nombreuses phases stationnaires à base de cyclodextrine qui furent produites, la première décrite, et la plus communément utilisée est, sans conteste, la résine obtenue par réticulation d'un mélange de cyclodextrines ou d'une cyclodextrine particulière, par de l'épichlorhydrine.

Le gel ainsi obtenu est capable de séparer les isomères ortho et para du nitrophénol, alors qu'ils ne sont pas séparables sur séphadex (75,76). Il peut aussi séparer des acides aminés aromatiques (76,77,78), des parfums (77,78), des acides chlorobenzoïques substitués (77), des acides nucléiques (79,80)...

La cyclodextrine polymérisée avec de l'éthylène-glycol diépoxypropyléther, en présence de polyvinyl-acétate permet la séparation des acides aminés naturels (81,82) : séparation aromatiques-non aromatiques ainsi que séparation au sein des aromatiques (séparation impossible sur des supports conventionnels comme le G25 séphadex).

Lors de ces séparations, un fait intéressant fut noté : l'ordre d'élution des substances suit les constantes de stabilité des complexes cyclodextrine-substrats correspondants. Le mécanisme de l'interaction est donc gouverné par la formation de complexes d'inclusion, ou un effet combiné de cette dernière avec l'adsorption, plutôt que par l'adsorption uniquement (83).

Des résines polyuréthanes contenant de l' α ou de la β cyclodextrine réticulée avec différents diisocyanates, ont permis elles aussi la séparation d'acides aminés aromatiques (84). Cette étude a montré que les temps de rétention dépendaient du réticulant (85), ce qui met en évidence l'existence d'interactions secondaires. Néanmoins, l'ordre d'élution est toujours fonction des interactions avec la cavité de la cyclodextrine.

Des gels greffés par la β cyclodextrine : β en-biogel et β en-agarose (86) ont permis la parfaite séparation des isomères ortho, méta et para de toute une série de dérivés disubstitués du benzène : nitroaniline, dinitrobenzène, toluidine, crésol, éthylphénol et acide aminobenzoïque, alors que la résolution sur ces mêmes gels sans cyclodextrine n'est que partielle. Les temps de rétention des différents isomères pour ces six composés varient dans le sens : méta < ortho < para.

Tous ces résultats sont, là aussi, explicables en terme de stabilité de complexes d'inclusion.

Mais le principal inconvénient de ces supports réside dans le fait que des temps d'élution trop longs sont nécessaires, car on ne peut pas utiliser un débit trop élevé (fragilité du gel de polymère). Afin de produire des supports utilisables en HPLC, il est nécessaire de remédier à cet inconvénient. Dans ce but, les cyclodextrines peuvent être immobilisées de manière covalente sur des gels de silice ou de polyacrylamide au moyen d'un bras espaceur qui peut être de nature chimique très variée (87 à 107).

La cyclodextrine a été fixée sur gel de silice par l'intermédiaire d'un bras éthylène diamine (87,88). Mais ce support s'est révélé instable en milieu aqueux, le degré de substitution par la cyclodextrine est resté limité, les groupements NH_2 du bras espaceur affectent la sélectivité, enfin, on a pu mettre en évidence la formation de nitrosyles durant la synthèse.

Des garnissages ne contenant pas d'azote dans le bras espaceur, plus largement utilisables, ont donc été développés, comme par exemple, un sel de sodium de β cyclodextrine non modifiée, couplé à de la silice portant des résidus 3 - glycidoxypropyles (89).

Une autre méthode pour obtenir des supports utilisables en chromatographie HPLC consiste à enrober des billes de silice par un polymère porteur de β CD. Ainsi, un support obtenu par "coating" de billes de silice avec de la polyéthylène imine greffée par de la β cyclodextrine a permis la complète séparation des isomères du nitrophénol avec élution dans l'ordre méta - ortho - para, ordre de la stabilité des complexes β cyclodextrine - nitrophénol (69).

Alors que les phases traditionnellement utilisées en chromatographie (silice et silice greffée normale ou inversée) séparent les solutés par des mécanismes d'adsorption ou de partage, les phases greffées par la cyclodextrine, comme nous l'avons déjà signalé, utilisent des mécanismes entièrement différents faisant intervenir la formation de complexes d'inclusion.

La formation de ces complexes d'inclusion implique des conditions d'affinité stérique entre les substrats et la cavité de la β cyclodextrine. Il peut donc y avoir des différences appréciables dans la stabilité des complexes formés à partir d'une paire d'énantiomères (100, 108, 119, 126).

La séparation chromatographique d'énantiomères est donc envisageable et peut se faire par différentes approches :

- utilisation d'additifs chiraux dans la phase mobile (110, 111, 113),
- molécules chirales liées chimiquement à la phase stationnaire (109, 110, 111, 114 à 118). L'interaction avec des énantiomères se fait alors par l'intermédiaire de complexes de transfert de charges, de liaisons H, liaisons π ou interactions dipole-dipole variées.
- protéines entières attachées à la phase stationnaire pour effectuer une résolution optique.

Les cyclodextrines, ont été, bien entendu, largement utilisées dans les deux premiers cas : des solutions aqueuses de β cyclodextrine ont été employées comme phases mobiles lors de la résolution (partielle) de quelques mélanges racémiques d'énantiomères, en HPLC sur phase inversée (120, 127) ; des gels

réticulés de cyclodextrines polymérisées ont été utilisés comme phases stationnaires lors de la résolution optique de dérivés d'acide mandélique et d'alcaloïdes indoliques (121, 122). La séparation du mélange D.L de l'ester méthylique de l'acide mandélique a pu être effectuée, la β CD et l' α CD donnant des complexes d'inclusion respectivement avec l'isomère L (+) et l'isomère D (-) (124).

Ces différentes méthodes présentent certains inconvénients : la nécessité d'une longue durée d'analyse due à une faible résistance mécanique des supports (88, 123) et une faible efficacité dans le cas de la β cyclodextrine employée dans la phase mobile (127). Des supports plus résistants (β cyclodextrine liée à un gel de silice par l'intermédiaire d'un bras espaceur) ont donc été produits (100).

Du point de vue du mécanisme, pour qu'une résolution énantiomérique soit possible, un complexe d'inclusion où la molécule invitée est étroitement encastrée dans la cavité de la cyclodextrine est indispensable. De ce fait, l'énantiosélectivité est meilleure pour des molécules de la taille d'un biphenyle ou d'un naphthalène, que pour de plus petites molécules. Les acides aminés non substitués et les dipeptides simples sont trop peu encombrants pour interagir solidement avec la cavité de la cyclodextrine, d'où l'utilisation d'acides aminés dansylés. De plus, le centre chiral doit être proche de l'entrée de la cavité, ou avoir un substituant orienté dans une direction spécifique, de façon à pouvoir entrer fortement en interaction avec les groupes hydroxyles secondaires présents à l'entrée de la cavité (112, 125).

En fait, l'énantiosélectivité semble requérir trois points d'interactions entre l'énantiomère et la cavité de la cyclodextrine (127, 128, 129) : au moins, un substituant de l'invité doit être en interaction étroite avec la cavité et, de plus, les substituants de l'atome assymétrique doivent être à proximité des hydroxyles du bord de la cavité, afin que deux autres points d'interaction interviennent (119, 130).

Ces observations sont en harmonie avec le concept très populaire des trois points d'interaction initialement introduit par DALGLIESH (110, 112) afin d'interpréter les résolutions optiques par chromatographie.

La description du mécanisme de la séparation d'énantiomères qui vient d'être faite permet d'envisager des perfectionnements applicables aux phases stationnaires comportant de la cyclodextrine.

Effectivement, la modification chimique des cyclodextrines modifie la profondeur et la capacité de donner des liaisons H de la cavité de la cyclodextrine (126). Ainsi la méthylation ou l'acétylation de l'hydroxyle secondaire porté par le C₂ apporte des changements dans le caractère hydrophobe et la sélectivité de la phase porteuse de cyclodextrine. Or, comme nous l'avons vu, les séparations chirales requièrent une pénétration complète du soluté dans la cavité de la cyclodextrine : le groupement acétyle rend la cavité plus hydrophobe et la pénétration se fait plus profondément. La séparation des isomères optiques du norgestrel a ainsi pu être menée à bien (131).

Après ce bref passage en revue des nombreux travaux ayant utilisé les cyclodextrines comme élément de base pour des séparations chromatographiques, nous allons exposer nos propres travaux et leurs résultats lors de la séparation chromatographique de dérivés benzéniques disubstitués (isomères de position) et mono-substitués (isomères optiques).

I) Technique HPLC

a) appareillage

Les précisions techniques relatives à l'appareillage HPLC sont données en annexe.

b) supports

Afin de tester l'efficacité de nos supports, les résultats chromatographiques obtenus à partir de ceux-ci seront comparés aux résultats obtenus avec une colonne C₁₈ Versapack (250 x 4,6 mm). Cette colonne contient une phase stationnaire dite "inversée" constituée de grains de silice de 10 µm de diamètre et de 200 m²/g de surface spécifique, greffés par des chaînes comportant 18 atomes de carbone. Les fonctions silanols résiduelles sont désactivées par substitution avec des groupements triméthylsilyles.

Les supports dont la synthèse a été décrite au chapitre précédent et dont les performances vont être maintenant testées sont à classer dans la catégorie des supports dits "à garnissage élevé". La désactivation des groupements silanols de la silice y est assurée par l'enrobage de polymère.

c) conditionnement des supports

Les supports greffés par la β CD sont conditionnés dans des colonnes d'acier inoxydable (100 x 4,6 mm) à l'aide d'un appareil de remplissage Touzart & Matignon (les précisions techniques relatives à cet appareil sont données en annexe).

La phase stationnaire (1 g) est mise en suspension dans 10 ml de CCl₄, puis versée dans la colonne surmontée d'une buse de remplissage. Le remplissage de cette dernière est achevé par du dichlorométhane (solvant contenu dans le réservoir de l'appareil). La buse est adaptée sur l'appareil et le tassement de la phase stationnaire dans la colonne se fait sous une pression de solvant de 200 bars.

Immédiatement après le remplissage, la colonne est rincée au méthanol pur, puis équilibrée avec un mélange méthanol-eau 50/50. Un dernier rinçage est effectué avec le solvant d'élution en vue d'une utilisation immédiate ou avec un mélange méthanol-eau 90/10 en vue d'un stockage.

d) Solvants d'élution

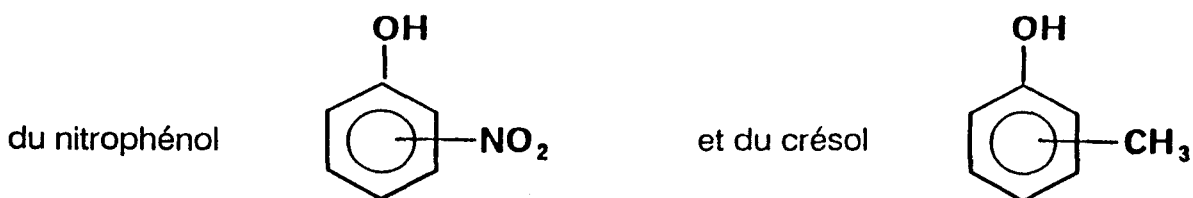
Les complexes d'inclusion de la cyclodextrine se forment usuellement en présence d'eau ou de solvants polaires comme le DMSO, le DMF, l'acétonitrile et les alcools.

Afin de moduler la polarité du solvant d'élution, nous utiliserons des mélanges d'eau et de méthanol en différentes proportions.

Afin de minimiser les artefacts du genre élargissement de pics et pics traînants dus à des temps de rétention trop longs, nous utiliserons un tampon acétate PH5 (67,8 ml d'acétate de sodium 0,1 M et 32,2 ml d'acide acétique 0,1 M).

e) échantillons

Les tests de séparation seront effectués sur des mélanges d'isomères ortho, méta et para



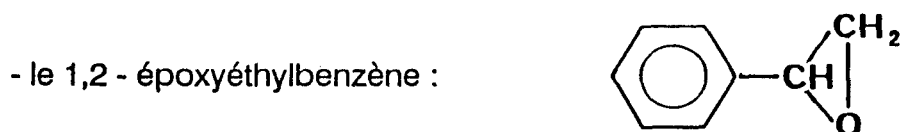
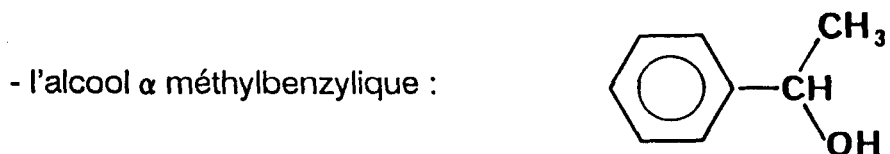
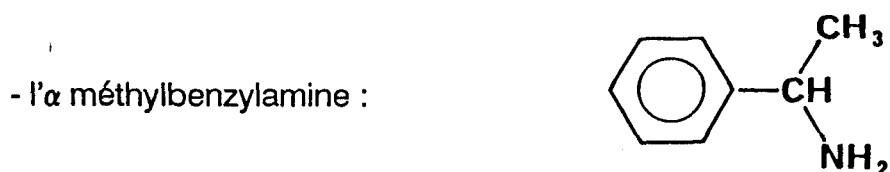
Les échantillons à chromatographier sont les suivants :

- une solution témoin de chaque isomère à 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$,
- un mélange des 3 isomères à 50 μg de chaque isomère par ml
(solvant : mélange méthanol-eau : 50/50)

Les volumes injectés de chacune de ces solutions sont de 20 μl pour les solutions témoins et de 60 μl pour les mélanges d'isomères.

Le détecteur UV est réglé sur la longueur d'onde caractéristique d'absorption des deux produits (280 nm)

Les essais de résolutions énantiomériques seront menés sur les isomères optiques des produits suivants :



Les échantillons à chromatographier sont préparés comme suit :

- une solution témoin de chacun des deux énantiomères à 1 mg/ml,
- une solution contenant un mélange des deux énantiomères à 0,5 mg de chaque énantiomère par ml
(solvant : méthanol)

Les volumes injectés de chacune de ces solutions sont de 20 μ l.

La longueur d'onde caractéristique d'absorption est de 280 nm comme dans le cas précédent.

f) grandeurs mesurées

Afin de déterminer l'efficacité de nos colonnes, les caractéristiques suivantes :

- nombre de plateaux théoriques,
- hauteur d'un plateau théorique,
- facteur de résolution et résolution,

seront déterminées à partir des chromatogrammes obtenus, et comparées à celles de la colonne de référence C₁₈

Ces caractéristiques sont définies de la façon suivante :

* nombre de plateaux théoriques :

$$N = 5,54 \frac{tR}{\delta}^2 \quad \text{avec } tR : \text{ temps de rétention en mm}$$

δ : largeur du pic à la mi-hauteur (mm)

* hauteur d'un plateau théorique :

$$H = \frac{L}{N} \quad \text{avec } L : \text{ longueur de la colonne en mm}$$

N : nombre de plateaux théoriques

Cette caractéristique permet de comparer les colonnes entre-elles, en s'affranchissant de leur longueur. Plus H est faible, plus la colonne est efficace.

* facteur de résolution :

Pour deux composés A et B, si le débit d'éluant est de 1 ml/mn :

$$R_s = \frac{(tR)_B - (tR)_A}{1/2 (\omega_A + \omega_B)} \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} tR : \text{ temps de rétention en mn} \\ \omega : \text{ largeur à la base du pic en mm} \end{array}$$

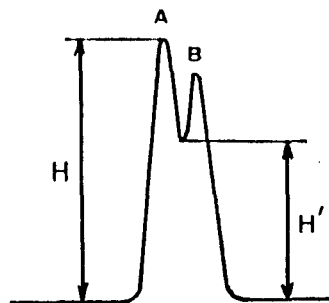
Plus R_s est grand, meilleure est la résolution des deux composés A et B

* résolution R' de deux composés A et B :

$$R' (\%) = \frac{H - H'}{H} \times 100$$

H : hauteur du premier pic d'élution

H' : hauteur de la vallée entre les deux pics



II) Supports à base de silice

a) isomères du nitrophénol

1) colonnes Si PVA β CD

Ces colonnes contiennent les supports à base de billes de silice enrobées par de la PVA à différents degrés de substitution par la β CD.

* ordre d'élution :

Les figures IV 1, 3 et 4 permettent de constater une parfaite séparation des isomères du nitrophénol dans l'ordre méta, ortho, para (fig IV.2).

Des essais préliminaires sur colonne Versapack C₁₈ phase inverse (fig IV.5 et 6) montrent une séparation de ces trois isomères dans un ordre tout-à-fait différent : ortho, para, méta.

Effectivement, l'ordre d'élution de la plupart des composés sur des supports à base de cyclodextrine peut être différent de celui habituellement observé sur des colonnes phase inverse, car dans le premier cas, la séparation chromatographique est assurée par la formation de complexes entre la β CD et le soluté, alors que, pour le support C₁₈, il s'agit d'un mécanisme exclusivement basé sur l'adsorption prioritaire de molécules faiblement polaires par des chaînes carbonées faiblement polaires.

Ainsi, le composé ortho nitrophénol, le plus acide, donc le plus polaire des trois isomères est élué en premier, alors que le composé méta nitrophénol, le moins acide donc le moins polaire, est élué en dernier, lors du passage sur la phase inverse C₁₈, d'où l'ordre d'élution observé : o, p, m.

Dans le cas de la phase Si PVA β CD, l'ordre d'élution suit l'ordre de stabilité des complexes nitrophénol - β CD, stabilité qui peut être chiffrée par la détermination des constantes de dissociation de ces complexes.

Ces dernières peuvent être déterminées par différentes méthodes (calorimétriques, spectroscopiques, HPLC (132, 133, 134). Une méthode polarographique développée par T. OSA (135) mène aux valeurs de constantes de dissociation suivantes :

méta NP	ortho NP	para NP
$6,8 \pm 2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \pm 3,2 \cdot 10^{-4}$

Le complexe le moins stable est donc celui concernant l'isomère méta qui sera élué en premier. Le complexe le plus stable se forme avec l'isomère para qui sera élué en dernier, d'où l'ordre d'élution : m, o, p rencontré sur ces phases à base de cyclodextrine.

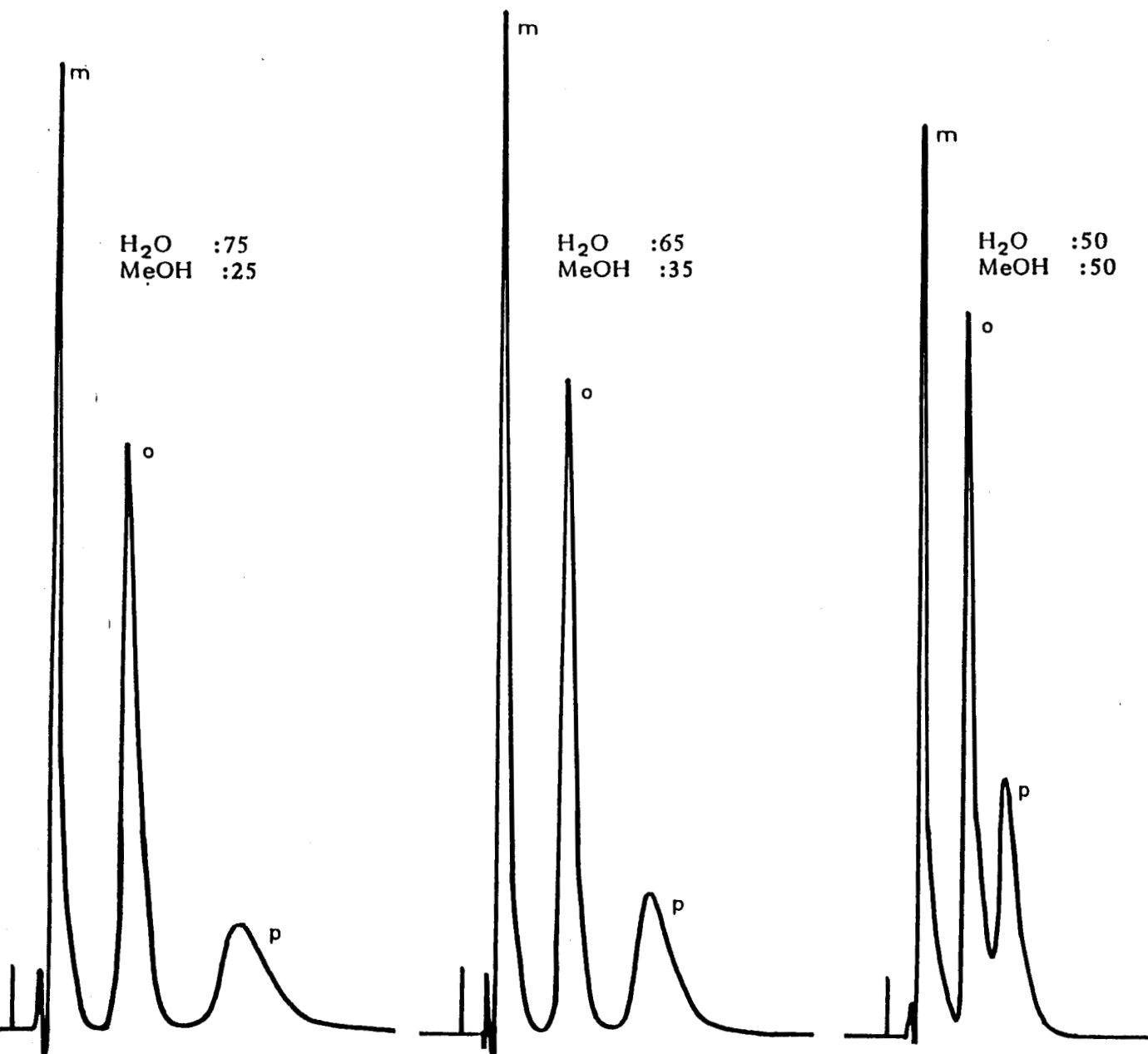
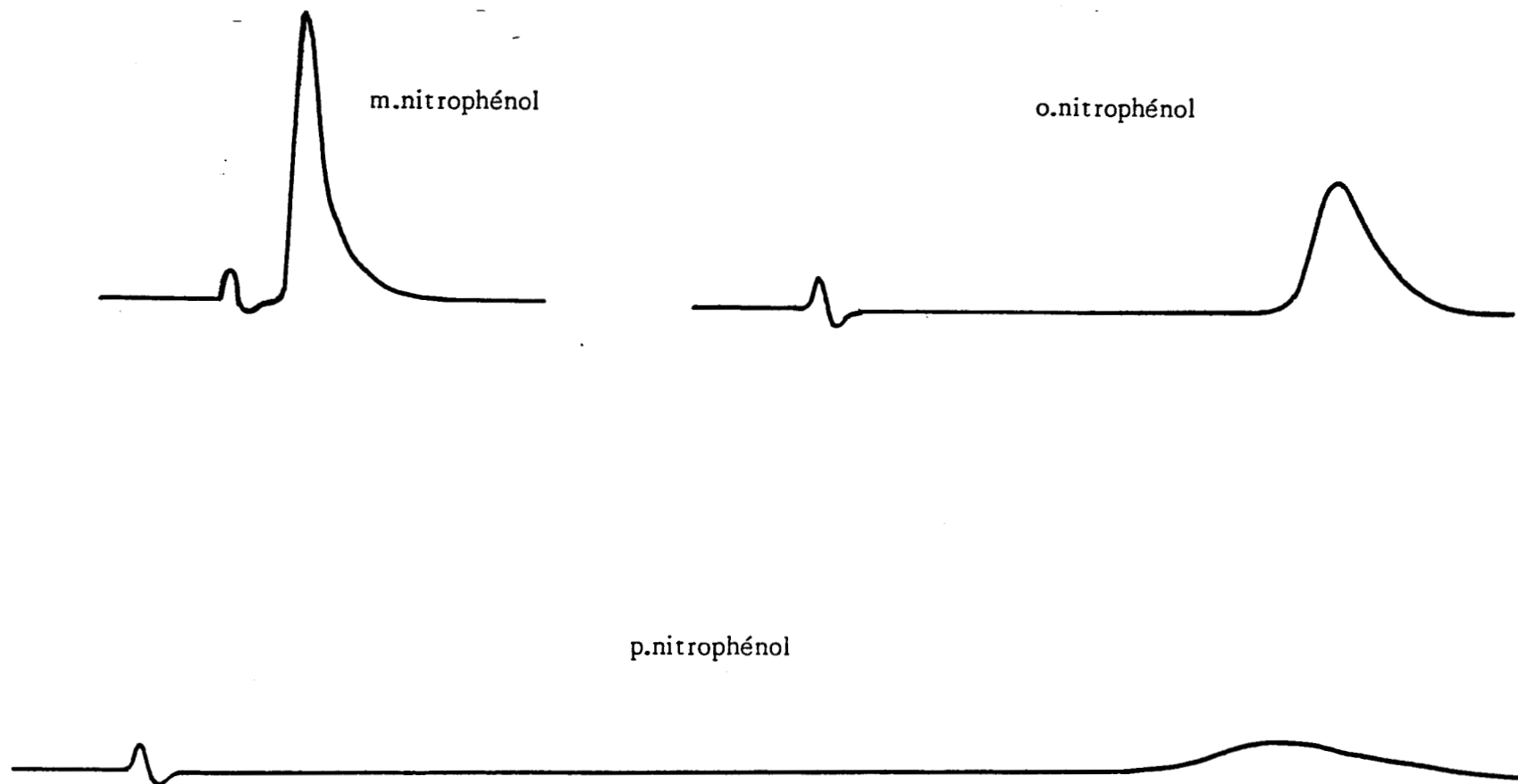


Fig IV.1 : Chromatogrammes HPLC du mélange d'isomères ortho, méta et para du nitrophénol

Colonne	:	Si PVA β CD 7
Débit	:	1 ml/mn
Vitesse de défilement	:	2,5 mm/mn
Sensibilité	:	0,05
Volume injecté	:	60 μ l

H₂O :75
MeOH :25



227

Fig IV.2 : Chromatogrammes HPLC des isomères ortho, méta et para du nitrophénol

Colonne	:	Si PVA B CD 7	Sensibilité	:	0,05
Débit	:	1 ml/mn	Volume injecté	:	50 μ l
Vitesse de défilement	:	10 mm/mn			

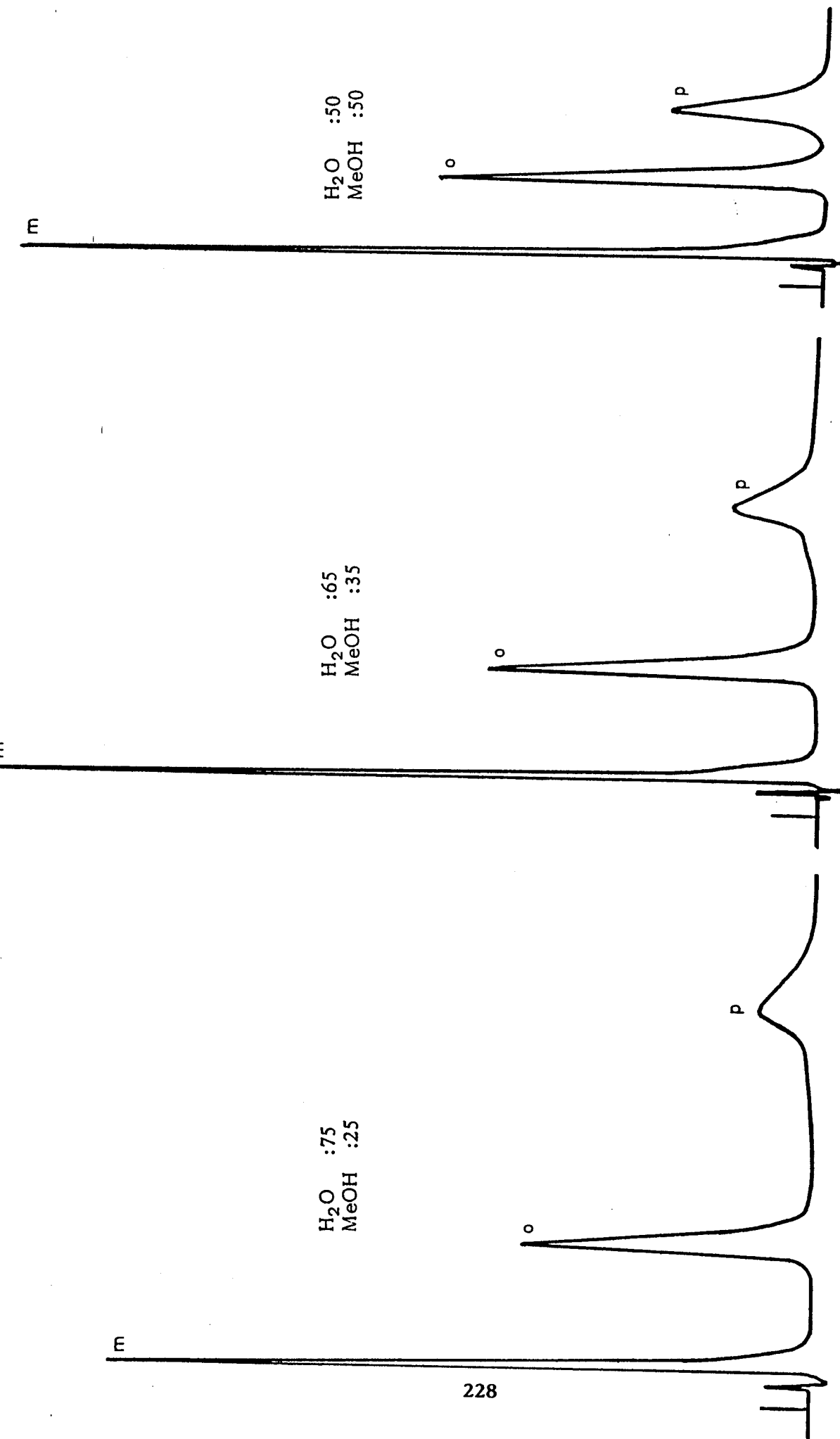


Fig IV.3 : Chromatogrammes HPLC du mélange d'isomères ortho, méta et para du nitrophénol

Colonne	:	Si PVA β CD 4	Vitesse de défilement	:	2,5 mm/mn
Débit	:	1 ml/mn	Sensibilité	:	0,05
Volume injecté	:	60 μl			

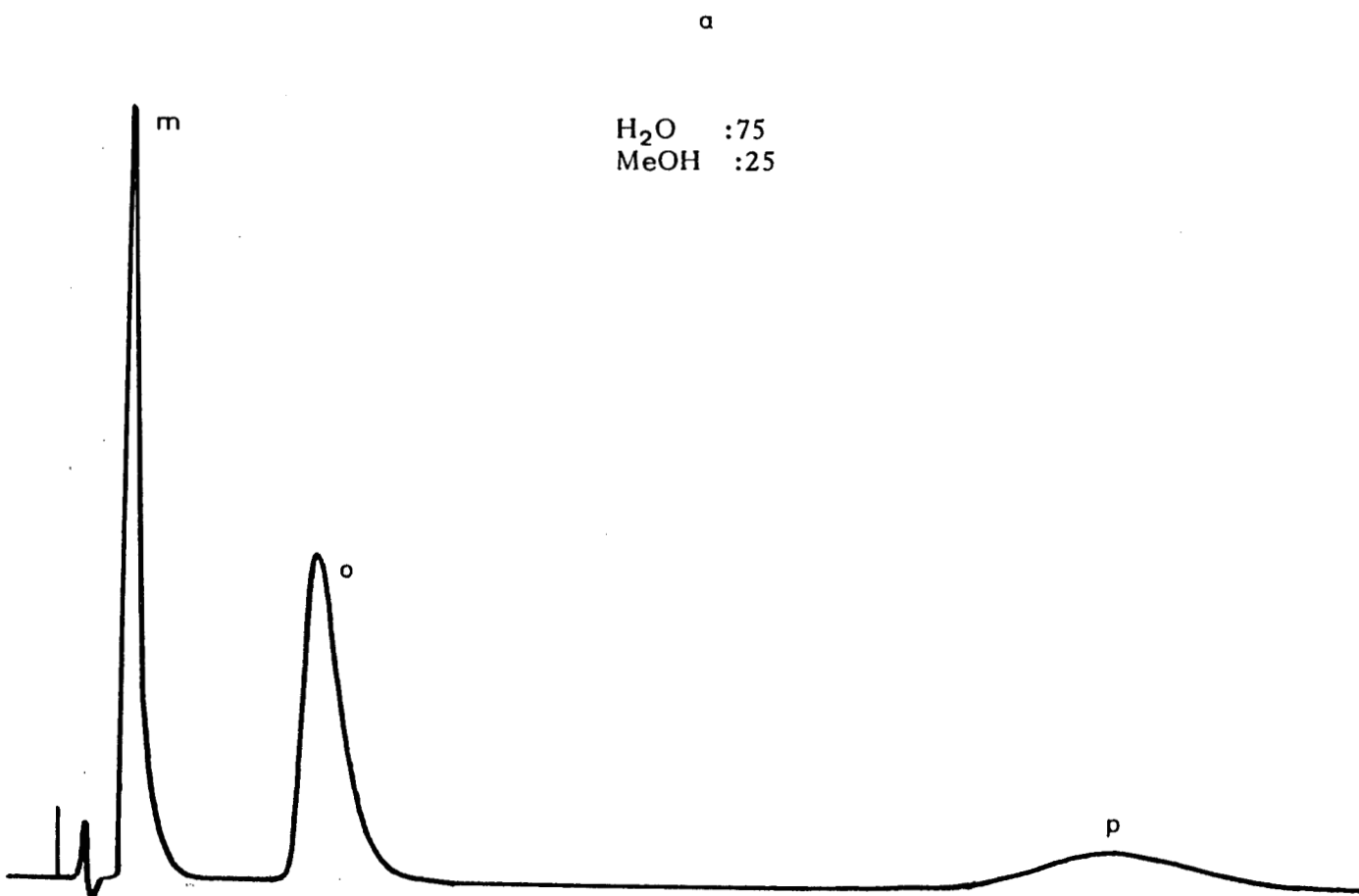
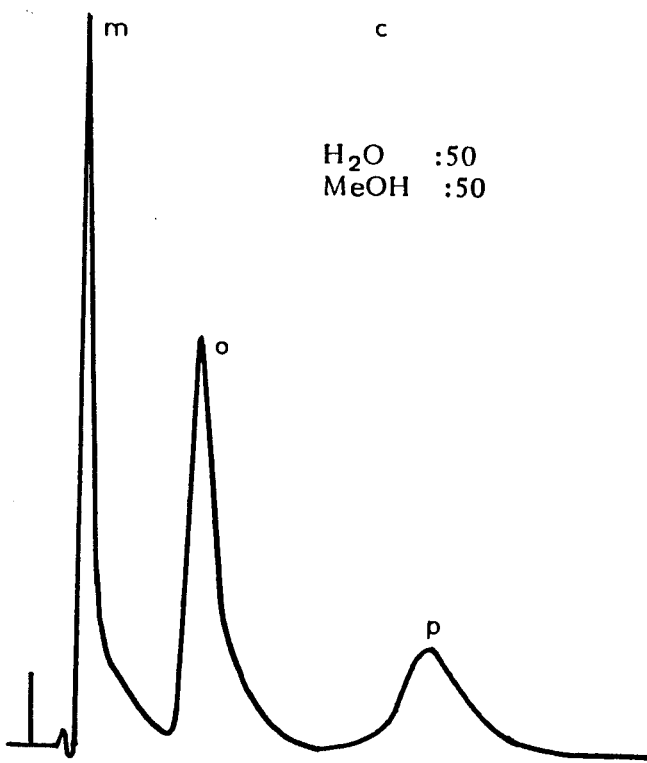
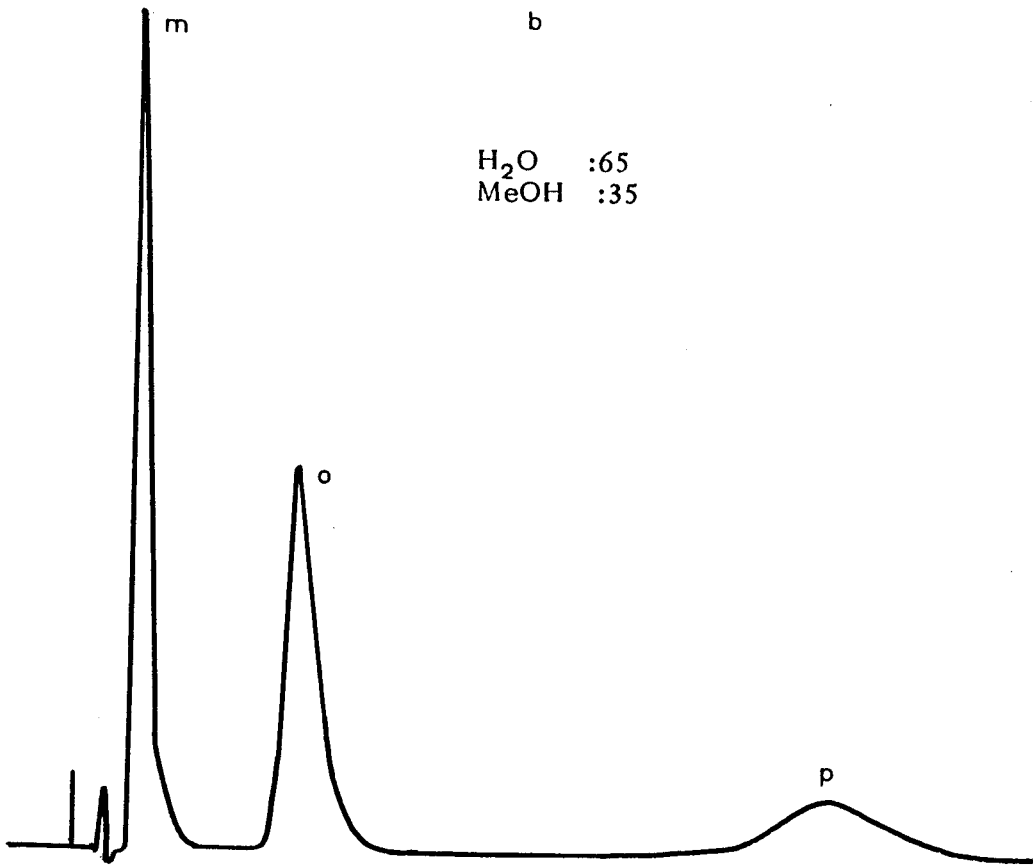


Fig IV.4 : a, b et c : Chromatogrammes HPLC du mélange d'isomères ortho, méta et para du nitrophénol

Colonne	:	Si PVA β CD 2
Débit	:	1 ml/mn
Vitesse de défilement	:	2,5 mm/mn
Sensibilité	:	0,05
Volume injecté	:	60 μ l



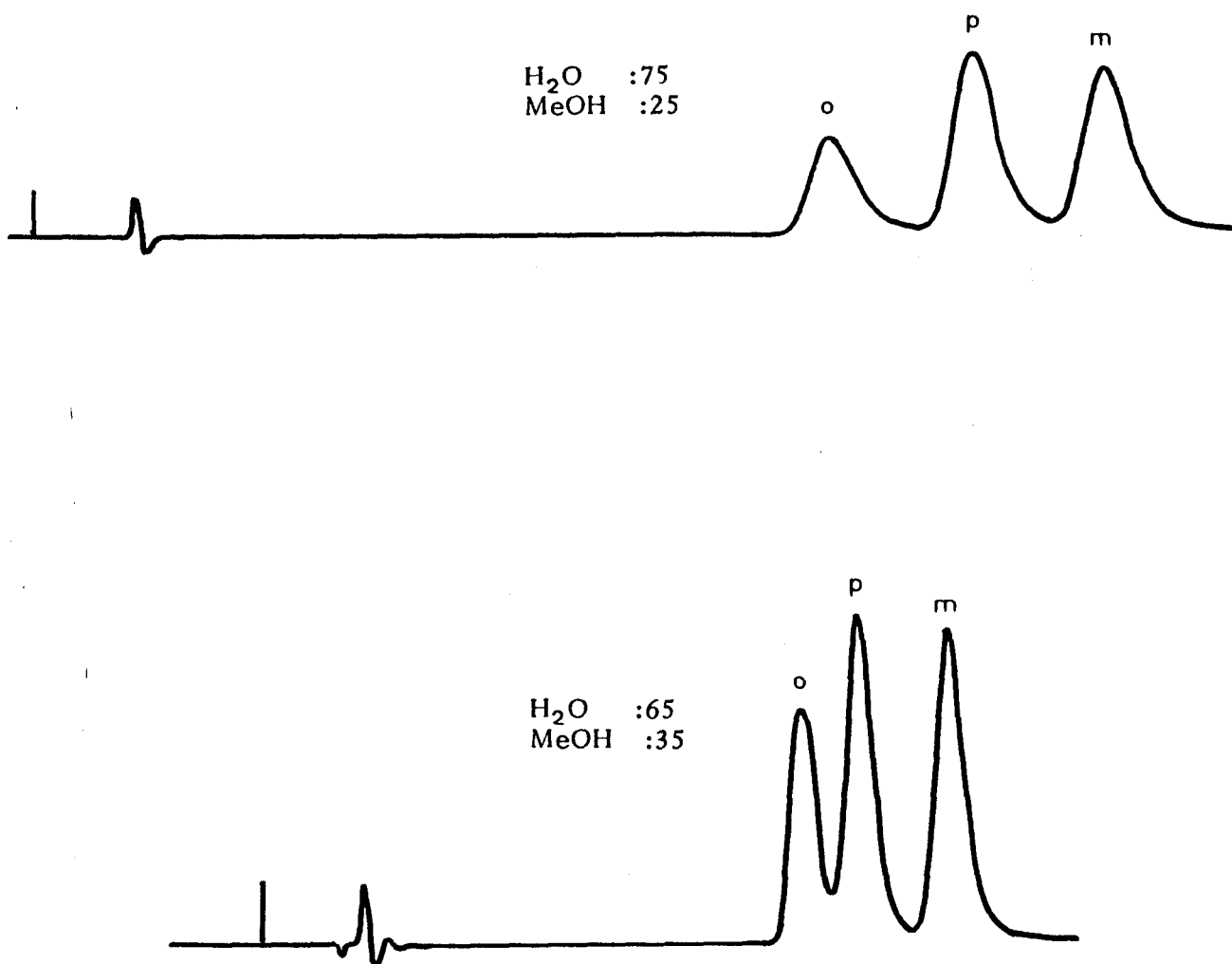


Fig IV.5 : Chromatogrammes HPLC du mélange d'isomères ortho, méta et para du nitrophénol

Colonne	:	Versapack C ₁₈
Débit	:	1 ml/mn
Vitesse de défilement	:	5 mm/mn
Sensibilité	:	0,1
Volume injecté	:	60 μ l

H₂O :75
MeOH :25

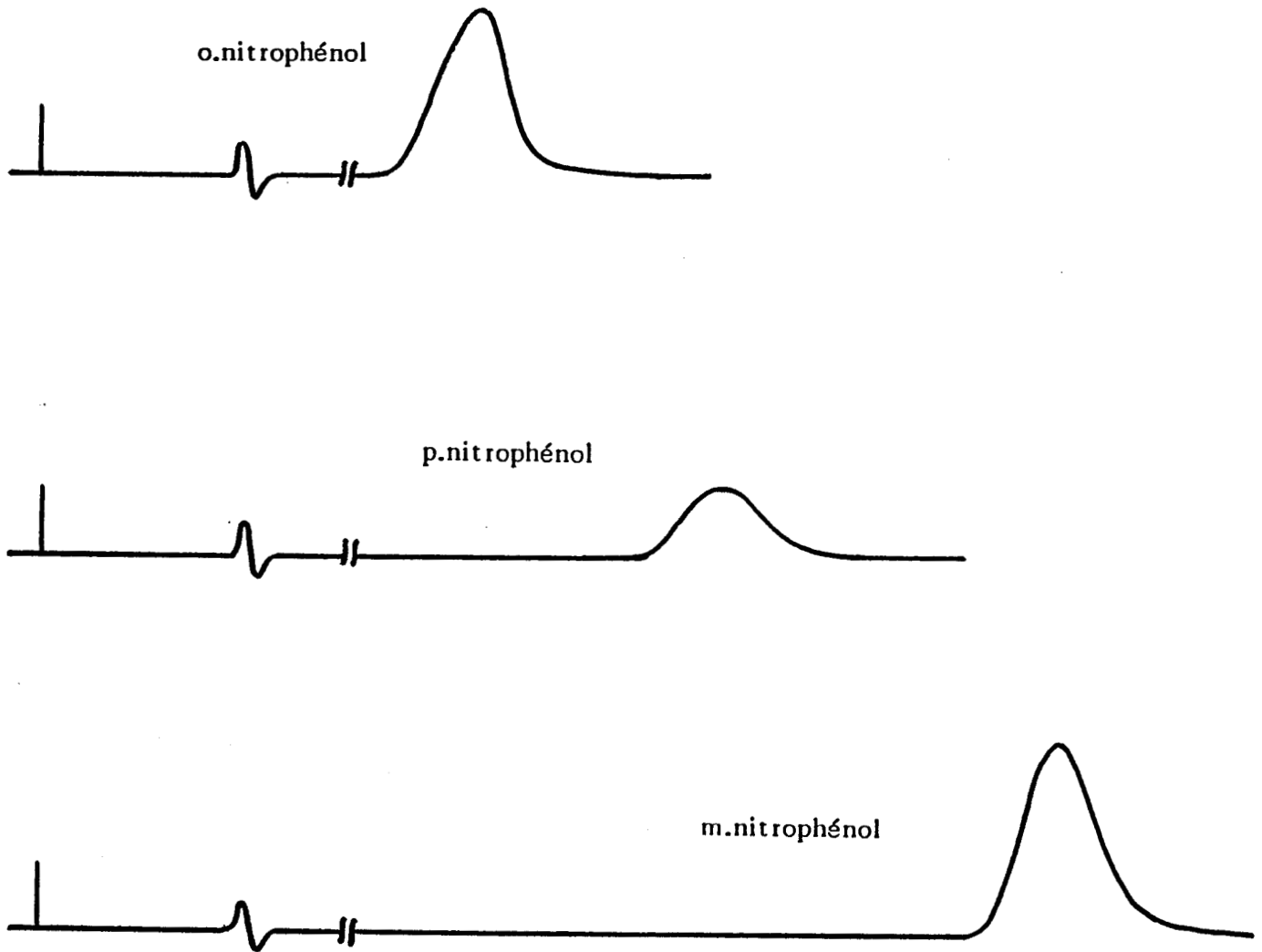


Fig IV.6 : Chromatogrammes HPLC des isomères ortho, méta et para du nitrophénol

Colonne	:	Versapack C ₁₈
Débit	:	1 ml/mn
Vitesse de défilement	:	10 mm/mn
Sensibilité	:	0,1
Volume injecté	:	20 μ l

* Efficacité

Le tableau IV.1 nous permet de constater que les colonnes à base de β CD sont moins performantes que la C_{18} du point de vue hauteur de plateaux théoriques. Par contre, si l'on considère le facteur de résolution, les colonnes Si PVA β CD sont plus efficaces que la C_{18} en ce qui concerne la résolution des isomères ortho et para.

La figure IV.7 permet de mettre l'accent sur une remarque intéressante au sujet de l'évolution des facteurs H et RS au sein de la série Si PVA β CD.

Effectivement, H passe par un minimum et RS par un maximum pour une quantité de β CD comprise entre 10 et 30 $\mu\text{mole/g}$. Il semblerait donc que l'efficacité dans les séparations chromatographiques ne nécessite pas des supports comportant des quantités importantes de cyclodextrine. Des taux de β CD compris entre 10 et 30 $\mu\text{mole/g}$ semblent être suffisants pour obtenir des supports chromatographiques performants, dans le cas particulier de ces supports pour le moins.

* Influence de la phase organique

La figure IV.8 donne les variations du temps de rétention de chaque isomère en fonction du pourcentage en méthanol de la phase éluante pour les trois colonnes à base de β CD.

Au fur et à mesure de la baisse du pourcentage en méthanol de la phase éluante, le temps de rétention de l'isomère para augmente rapidement, celui de l'isomère ortho augmente moins rapidement et celui du méta reste quasiment constant.

Caractéristiques	Nombre de plateaux théoriques N			Hauteur d'un plateau théorique H			Facteur de résolution R.S	
	o	m	p	o	m	p	o/p	m/o
* eau-méthanol (75/25) *								
C18	1319	2071	1824	0,19	0,12	0,14	0,32	-
Si PVA β CD 7	339	252	104	0,29	0,4	0,96	0,79	1,58
Si PVA β CD 4	435	312	290	0,23	0,32	0,34	1,5	2,43
Si PVA β CD 2	249	125	168	0,4	0,8	0,6	1,65	1,6
* eau-méthanol (65/35) *								
C18	2071	2963	2261	0,12	0,08	0,11	0,22	-
Si PVA β CD 7	354	216	127	0,28	0,46	0,79	0,77	1,49
Si PVA β CD 4	646	416	380	0,15	0,24	0,26	1,42	2,43
Si PVA β CD 2	281	88,6	178	0,35	1,13	0,56	1,48	1,56

Tableau IV.1 : Comparaison de l'efficacité des colonnes à base de β cyclodextrine avec celle de la colonne phase inverse C18

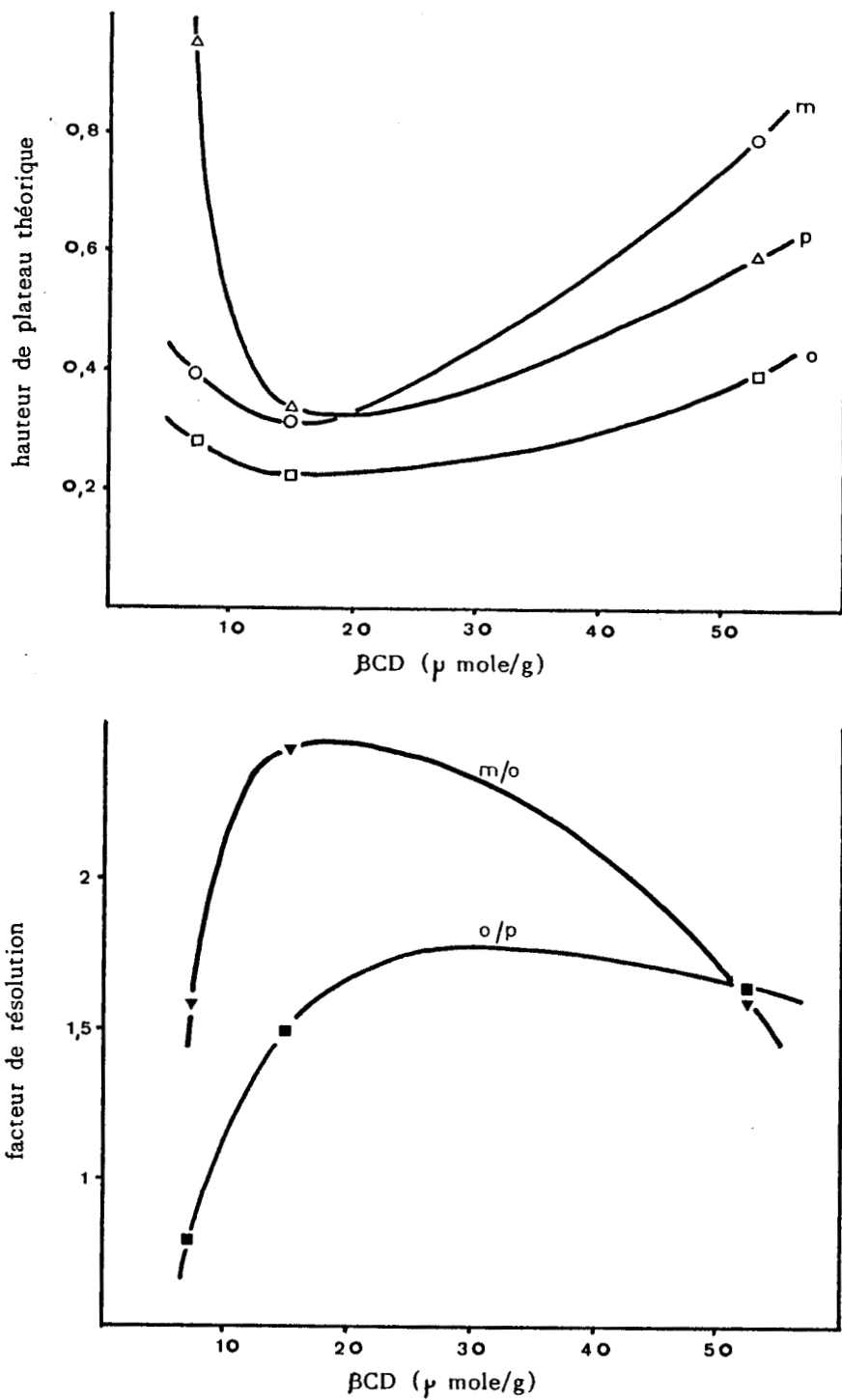


Fig IV.7 : hauteur de plateau théorique et facteur de résolution en fonction du taux de β CD des colonnes Si PVA β CD (mélange eau-méthanol 75/25)

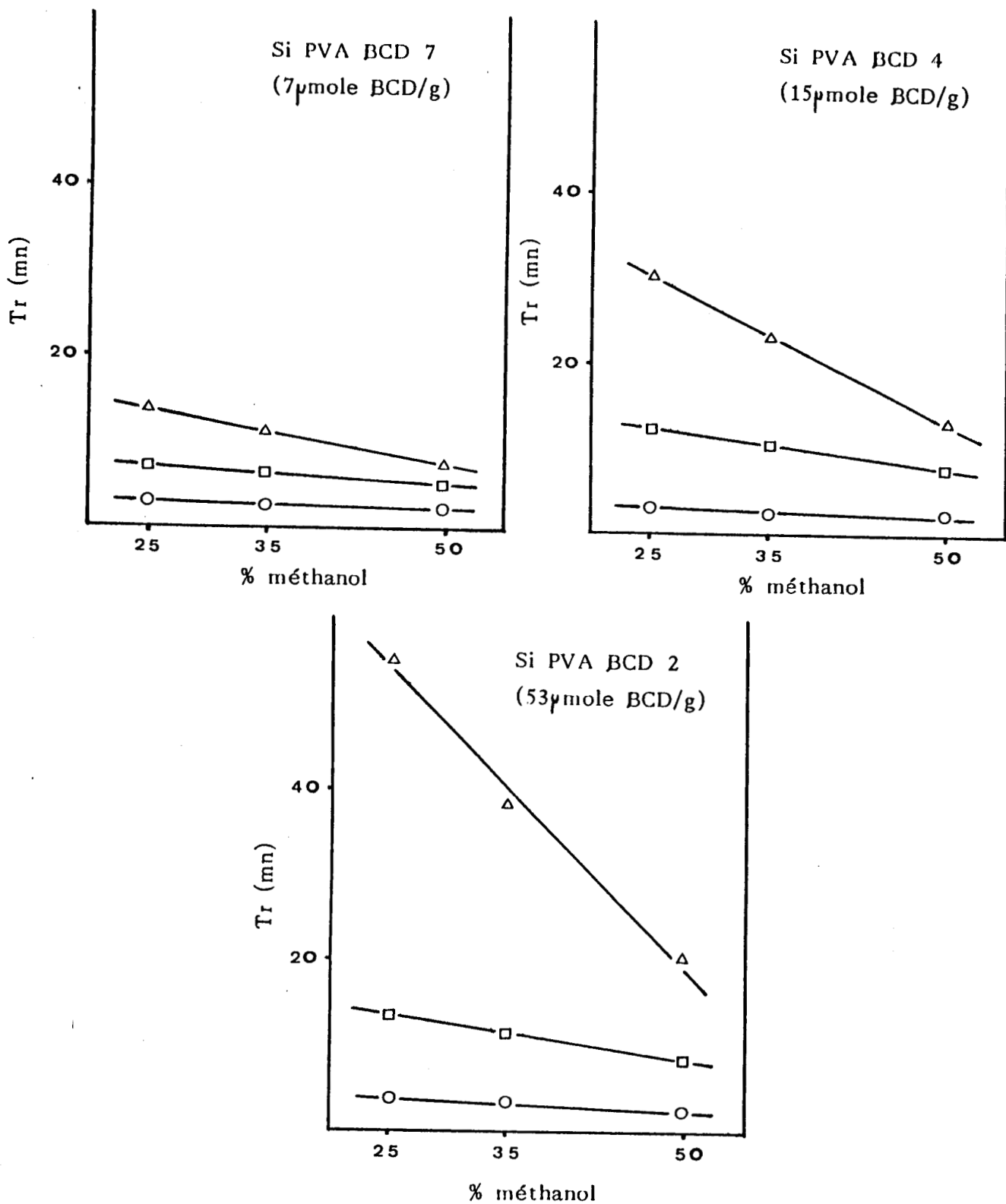


Fig IV.8 : influence de la phase organique sur le temps de rétention des isomères para (Δ), ortho (□) et méta (○) du nitrophénol

Effectivement, l'isomère para forme avec la β CD un complexe d'autant plus stable que le milieu d'élution est riche en eau. Le temps de rétention de cet isomère est donc très sensible à la proportion d'eau de la phase éluante. Par contre, le complexe formé entre la β CD et l'isomère méta, peu stable est beaucoup moins sensible à la composition de l'éluant. L'isomère méta est donc élué rapidement avec un temps de rétention constant quelle que soit la proportion de méthanol dans l'éluant.

Ces graphiques nous permettent également de constater que l'ordre d'élution est indépendant de la composition de la phase mobile.

Compte-tenu de la résolution des trois isomères et du temps d'analyse, la composition optimale du mélange méthanol-eau se situe vers 25/75 pour le support Si PVA β CD 7, vers 35/65 pour Si PVA β CD 4 et vers 50/50 pour Si PVA β CD 2.

2) Colonne Si VP VA β CD

Le support contenu dans cette colonne est constitué des billes de silice enrobées par le copolymère Vinylpyrrolidone-Vinylamine greffé par la β CD.

La figure IV.9 permet de constater une séparation des isomères du nitrophénol sans retour à la ligne de base. L'ordre d'élution est le même que dans le cas des colonnes Si PVA β CD.

La comparaison de la colonne Si VP VA β CD avec les colonnes précédemment étudiées (tableau IV.2) montre que cette dernière est la moins performante des cinq colonnes étudiées, du point de vue hauteur de plateau théorique. Elle est plus efficace que la C_{18} lors de la résolution des isomères ortho et para, mais reste moins efficace que la série des Si PVA β CD dans ce domaine.

La faible efficacité de cette colonne par rapport aux colonnes Si PVA β CD est probablement due à une interaction supplémentaire entre substrat et support qui n'existe pas pour les colonnes Si PVA β CD ; à savoir :

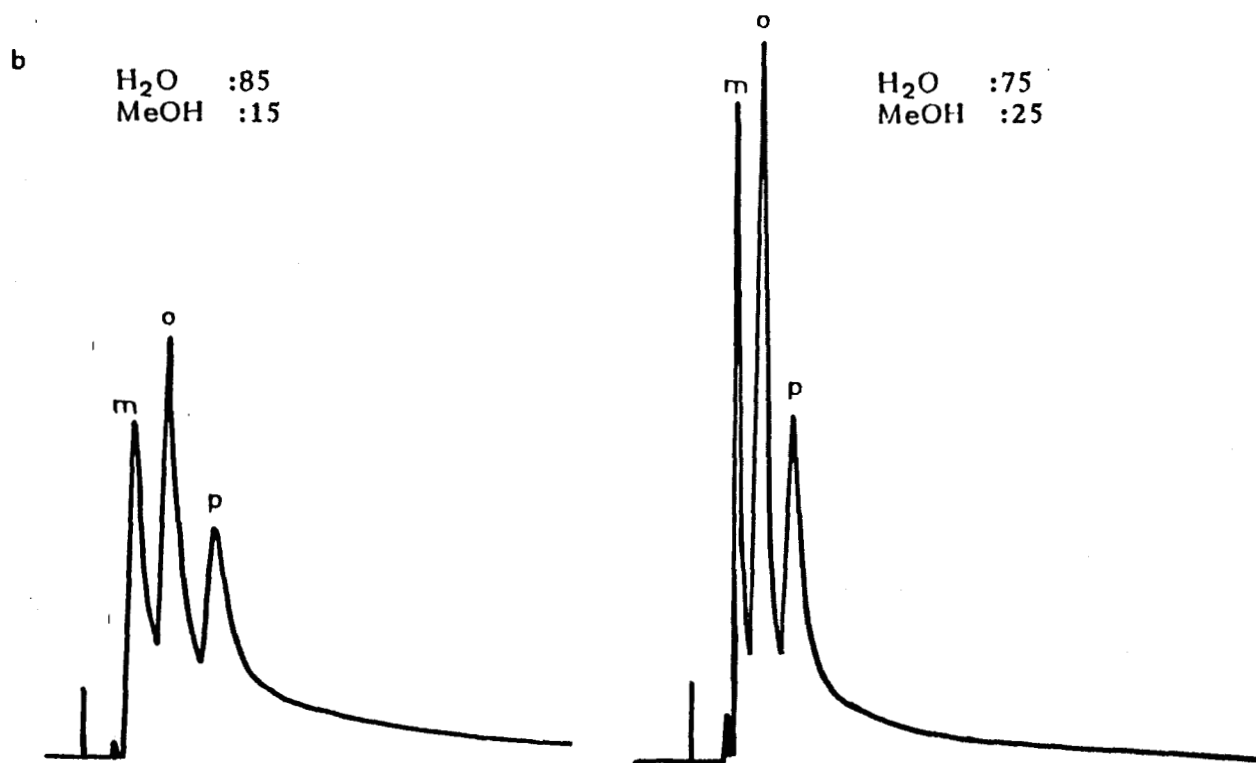
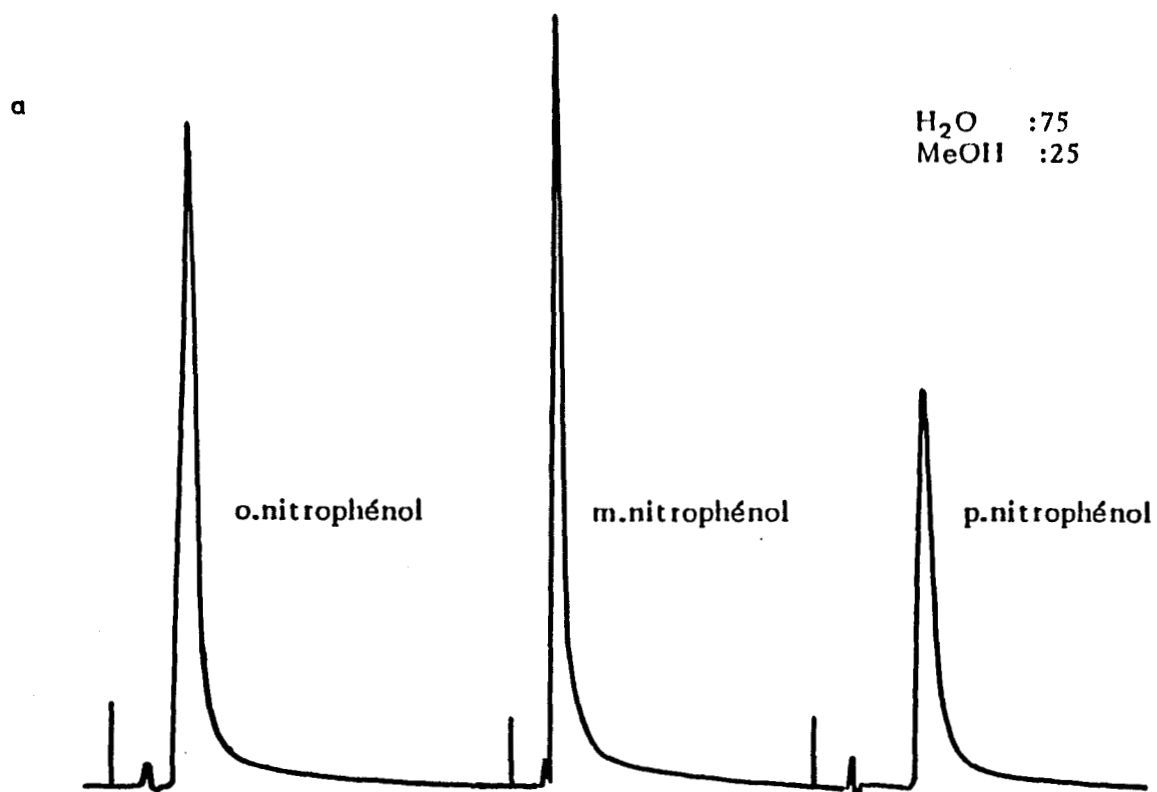


Fig IV.9 : chromatogrammes HPLC

a) des isomères

b) du mélange des isomères ortho, méta et para du nitrophénol

Colonne	: Si VP VA β CD	Sensibilité	: 0,05
Débit	: 1 ml/mn	Volume injecté	: 20 μl (a) ;
Vitesse de défilement	: 2,5 mm/mn		60 μl (b)

Caractéristiques	Quantité de β CD (μ mole β CD/g)	Hauteur d'un plateau théorique H			Facteur de Résolution R.S	
		o	m	p	o/p	m/o
Isomères						
C18	-	0,19	0,12	0,14	0,32	-
Si VP VA β CD	4	0,56	0,93	0,72	0,49	0,48
Si PVA β CD 7	7	0,29	0,4	0,96	0,79	1,58
Si PVA β CD 4	15	0,23	0,32	0,34	1,5	2,43
Si PVA β CD 2	53	0,4	0,8	0,6	1,65	1,6

Tableau IV.2 : efficacité comparée des colonnes C18, Si VP.VA. β CD et Si PVA β CD
(mélange eau-méthanol : 75/25)

Une interaction entre les carbonyles de la Vinylpyrrolidone et les groupements nitro ou hydroxyles du nitrophénol.

Dans une moindre mesure, le faible taux de β CD de ce support peut aussi être mis en cause.

3) Colonnes Si PVA et Si 100

La colonne Si PVA contient un support à base de silice enrobée par de la PVA, et la colonne Si 100 contient de la silice brute sans enrobage.

Ces deux colonnes ont été confectionnées dans le but de tester la participation de la silice et du polymère brut lors des séparations chromatographiques.

* Colonne Si PVA

Les chromatogrammes des figures IV.10 et 11 font apparaître l'existence d'une participation de la PVA lors de la séparation de l'isomère méta des isomères ortho et para.

Effectivement, le nitrophénol est un composé à caractère acide (Pka de l'isomère para : 7,14) et la PVA est un support basique. Les isomères ortho et para ont une acidité approximativement identique, alors que l'isomère méta, de par la position de son substituant NO_2 a un caractère légèrement moins acide que les deux autres isomères. C'est donc ce dernier qui sera élué en premier, les isomères ortho et para, plus acides étant élués en second sans être séparés.

Il existe donc des interactions acide-base qui donnent lieu à une séparation de la part de la PVA qui intervient simultanément avec la séparation due à la complexation par la cyclodextrine sur les supports Si PVA β CD.

* Colonne Si 100

Les chromatogrammes de la figure IV.12 dénotent une absence totale de participation de la part de la silice lors de la séparation des isomères du nitrophénol sur les supports du type Si PVA β CD.

H₂O :75
MeOH :25

H₂O :65
MeOH :35

H₂O :50
MeOH :50

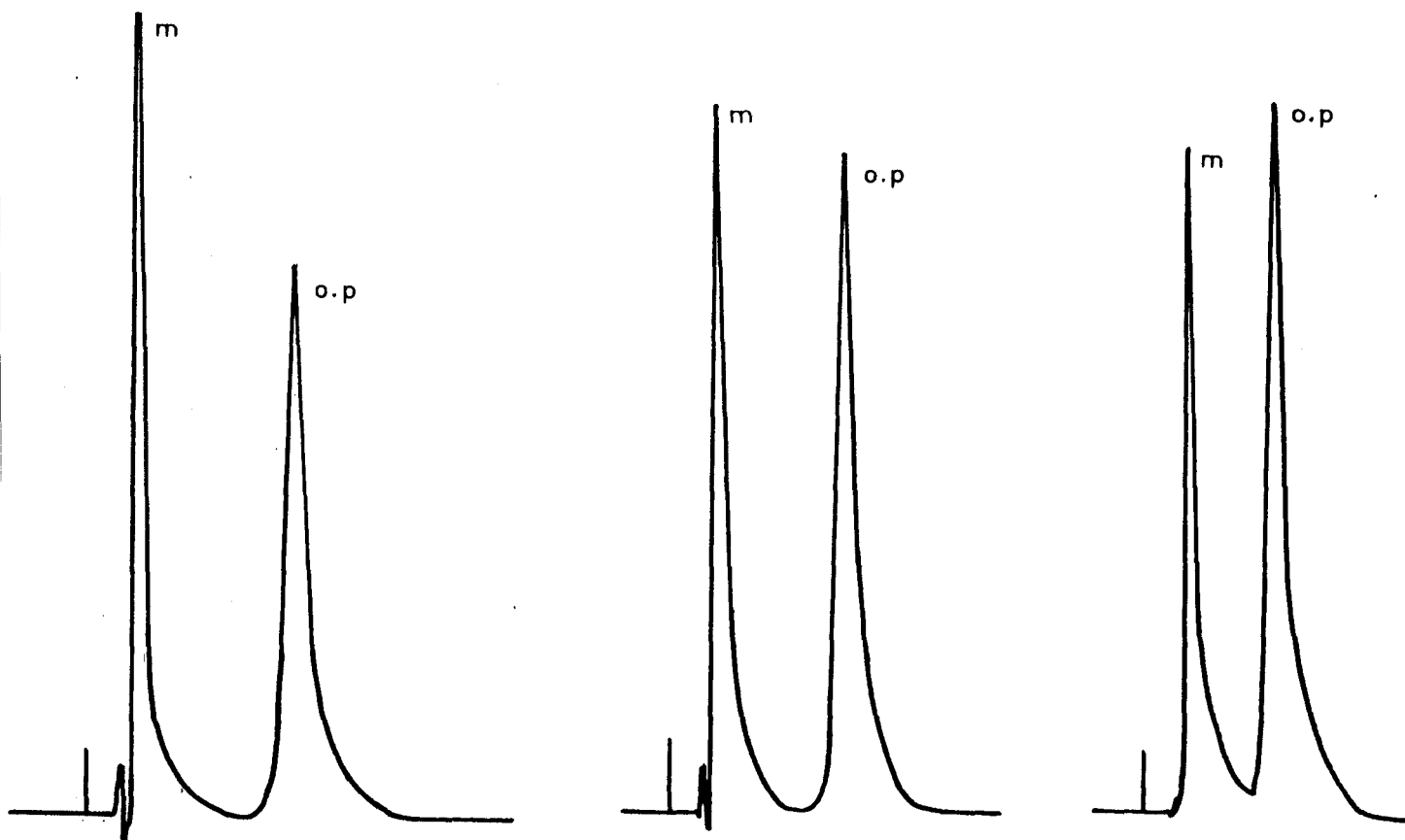


Fig IV.10 : chromatogrammes HPLC du mélange d'isomères ortho, méta et para du nitrophénol

Colonne : Si PVA
Débit : 1 ml/mn
Vitesse de défilement : 2,5 mm/mn
Sensibilité : 0,05
Volume injecté : 20 μ l

H₂O :75
MeOH :25



Fig IV.11 : chromatogrammes HPLC des isomères ortho, méta et para du nitrophénol

Colonne	: Si PVA
Débit	: 1 ml/mn
Vitesse de défilement	: 2,5 mm/mn
Sensibilité	: 0,05
Volume injecté	: 20 μ l

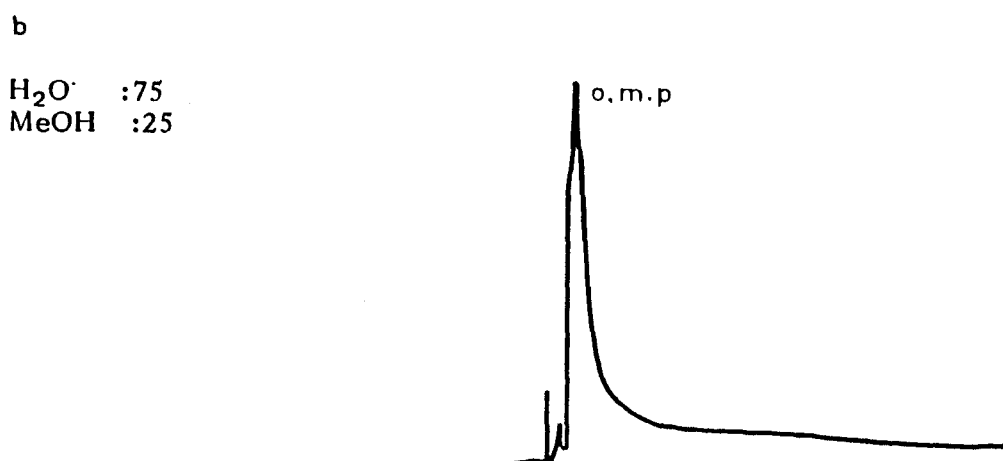
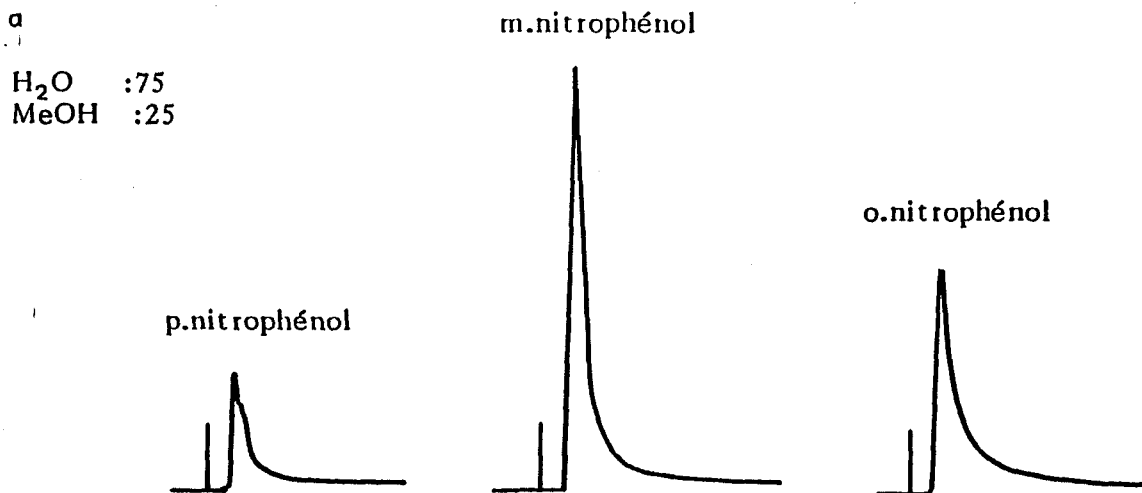


Fig IV.12 : chromatogrammes HPLC

a) des isomères

b) du mélange des isomères ortho, méta et para du nitrophénol

Colonne	: Si 100
Débit	: 1 ml/mn
Vitesse de défilement	: 2,5 mm/mn
Sensibilité	: 0,05
Volume injecté	: 20 μ l (a) ; 60 μ l (b)

4) Tests de reproductibilité

* Colonne Si PVA β CD 2 (figure IV.13 - tableau IV.3)

Les temps de rétention varient notablement au fur et à mesure des essais, pendant que les pics deviennent de plus en plus traînants.

Le même composé passé sur cette colonne avant et après un autre produit, peut aussi voir les temps de rétention de ses isomères nettement modifiés.

Il y a donc pour cette colonne un manque total de reproductibilité dû probablement à l'instabilité du revêtement polymérique des billes de silice.

Ce problème est actuellement en voie de résolution grâce à la mise au point de supports de silice enrobée par du polymère réticulé.

* Colonnes Si VP VA β CD (figure IV.14 - tableau IV.4)

Après huit essais successifs, on ne constate pas de variations significatives du temps de rétention des isomères du nitrophénol, ni de variation dans l'aspect des pics.

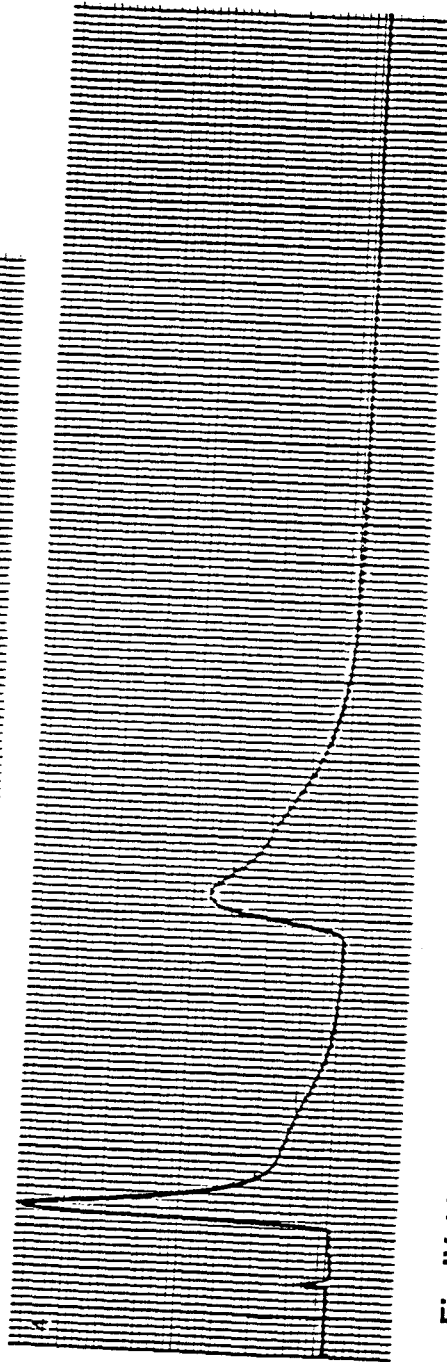
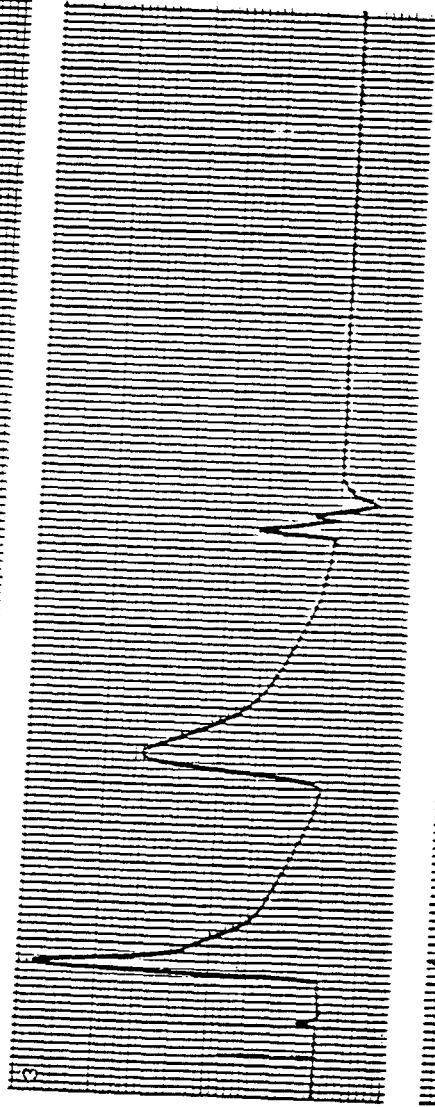
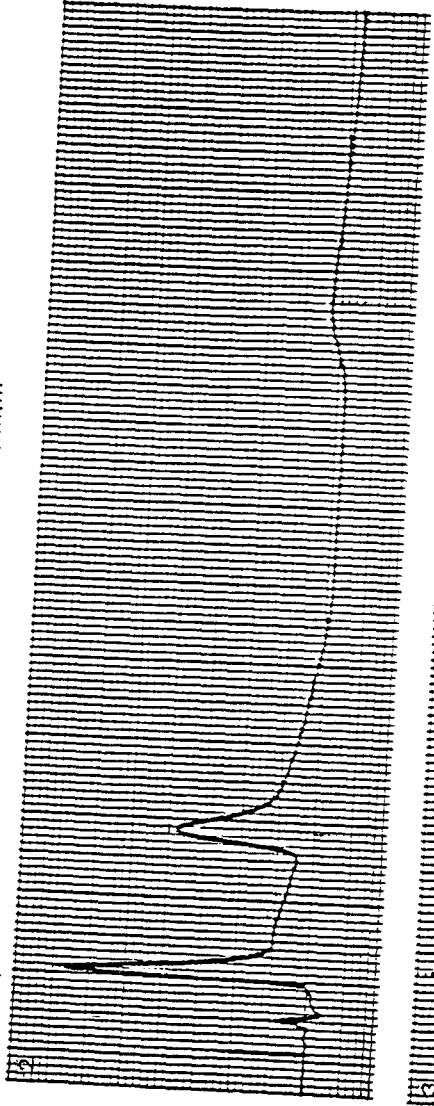
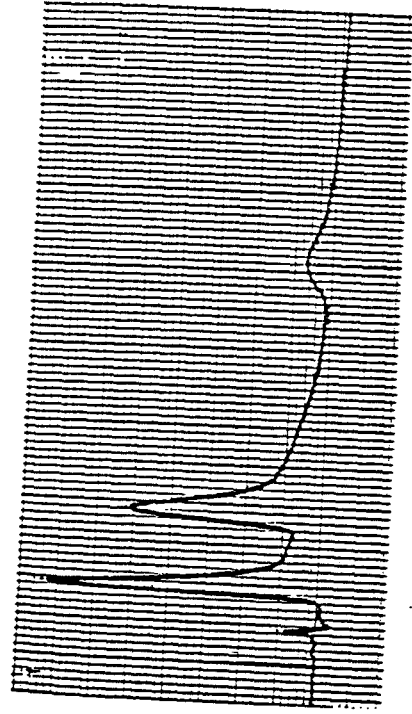
Il y a donc parfaite reproductibilité à court et moyen terme de ce type de colonne.

La différence de comportement constatée entre ces deux supports peut être mise en rapport avec l'étude en spectrométrie RAMAN du troisième chapitre.

Effectivement, cette étude montrait que dans le cas de la PVA, les groupements NH_2 jouent un rôle dans la fixation sur la silice, alors que dans le cas de la PVP, la fixation se fait par l'intermédiaire des groupements $\text{C} = \text{O}$. Mais nous étions dans l'incapacité de juger de la force relative de ces deux types de liaison.

Or, la reproductibilité des résultats chromatographiques observée dans le cas de la colonne Si VP VA β CD semble indiquer que le revêtement polymérique des billes de silice de ce support est nettement plus stable que dans le cas du support Si PVA β CD.

La liaison à la silice par l'intermédiaire de groupements $\text{C} = \text{O}$ est donc probablement plus forte que la liaison par l'intermédiaire de groupements NH_2 .



H₂O :75
MeOH :25

Fig IV.13 : test de reproductibilité sur colonne Si PVA β CD 2, mélange
o.m.p. nitrophénol

Débit : 1 ml/mn
Vitesse de défilement : 2,5 mm/mn
Sensibilité : 0,05
Volume injecté : ~~20~~ 24,7 μ l

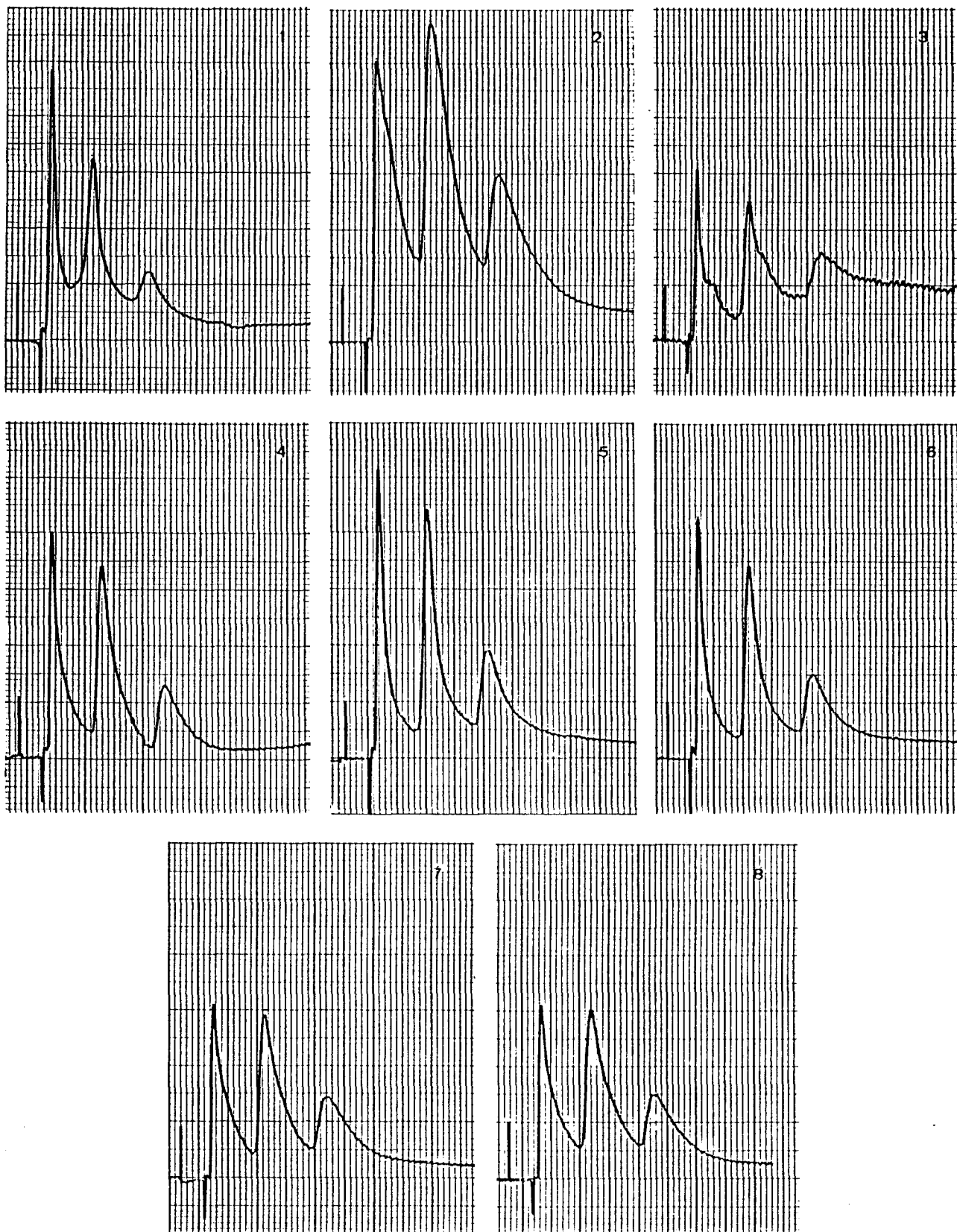


Fig IV.14 : test de reproductibilité sur colonne Si VP VA β CD, mélange

o.m.p. nitrophenol

Eluant : mélange $H_2O/MeOH$ (75/25)

Débit : 1 ml/mn

Vitesse de défilement : ²⁴⁸2,5 mm/mn

Sensibilité ; volume injecté : voir tableau IV.4

Essais	Temps de rétention (mn)		
	m	o	p
1	3,7	7,6	20,4
2	4	11,2	38
3	4,4	15	> 53
4	5,2	21	> 77

Tableau IV.3 : test de reproductibilité sur colonne Si PVA B CD 2
(valeurs tirées de la figure IV.14)

Essais	Volume injecté (μ l)	Sensibilité	Temps de rétention (mn)		
			m	o	p
1	20	0,05	2,3	5,1	9
2	40	0,05	2,3	6	10,6
3	10	0,02	2,2	5,8	10,8
4	20	0,05	2,2	5,7	10,1
5	20	0,05	2,3	5,8	9,8
6	20	0,05	2,2	5,6	10
7	20	0,05	2,2	5,7	10
8	20	0,05	2,2	5,6	10

Tableau IV.4 : test de reproductibilité sur colonne Si VP VA B CD
(valeurs tirées de la figure IV.15)

b) Isomères du crésol

Bien que la colonne Si PVA β CD 2 soit moins efficace que la colonne Si PVA β CD 4 du point de vue hauteur de plateaux théoriques et résolution, les temps de rétention des isomères ortho et para du nitrophénol obtenus sur cette colonne sont les plus longs. C'est pourquoi, nous avons préféré utiliser cette colonne pour les essais qui vont suivre.

1) Efficacité

Les chromatogrammes de la figure IV.15 ont donc été obtenus à partir de la colonne Si PVA β CD 2. Les trois isomères sont élués dans l'ordre ortho, méta, para, mais leur séparation reste partielle (tableau IV.5), surtout pour les isomères ortho et méta dont les pics restent confondus pour un pourcentage en eau inférieur à 75 % dans le mélange éluant. Pour les mélanges suivants, plus riches en eau, la résolution de ces deux isomères ne dépasse pas 30 %. La résolution des isomères méta et para va de 50 à 70 % pour des mélanges de plus en plus riches en eau.

La séparation des isomères du crésol sur ce support est donc assez médiocre. De plus, l'ordre d'éluion est différent de celui obtenu pour les isomères du nitrophénol. Ceci peut être dû à la disparition de l'interaction NO_2 (nitrophénol) - NH_2 (PVA), puisque le groupement NO_2 est remplacé par un CH_3 dans le crésol.

Néanmoins, les chromatogrammes de la figure IV.16, obtenus à partir de la colonne C_{18} , montrent que le mélange des isomères du crésol ne subit aucune séparation, bien que cette colonne mesure 25 cm, contre 10 cm pour la colonne Si PVA β CD 2.

La différence de polarité entre les trois isomères du crésol est donc trop faible pour pouvoir donner lieu à des associations substrat/support de forces suffisamment différentes pour aboutir à une séparation sur ce type de support.

Dans le cas présent, nos supports à base de cyclodextrine dont le mécanisme de séparation repose sur la formation de complexes, conviennent beaucoup mieux, car les différences stériques de ces trois isomères sont prises en compte par la cavité de la β CD alors que le support phase inverse C_{18} est insensible à la géométrie de ces trois isomères.

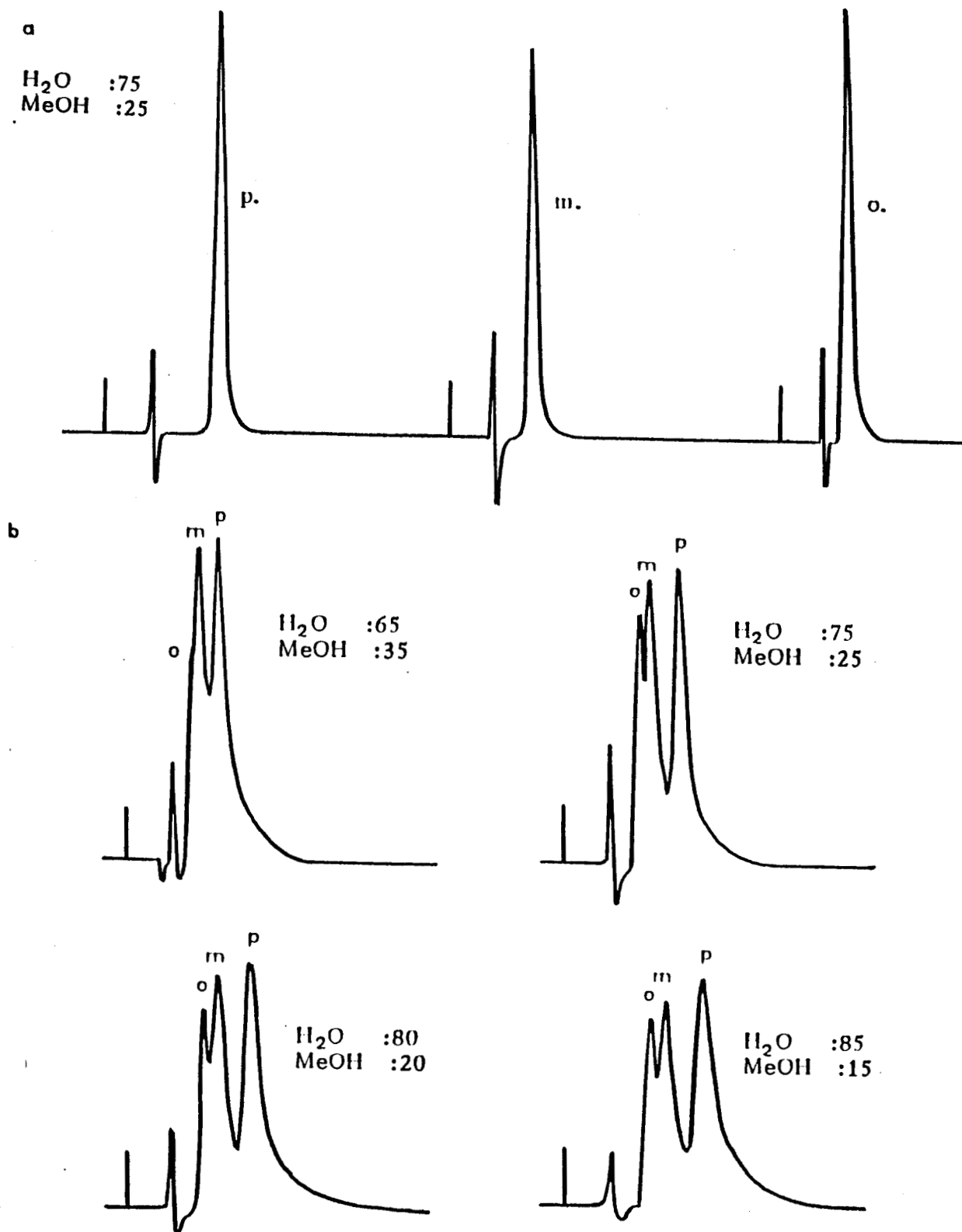


Fig IV.15 : chromatogrammes HPLC

a) des isomères

b) du mélange des isomères ortho, méta et para du crésol

Colonne : Si PVA β CD 2
 Débit : 1 ml/mn
 Vitesse de défilement : 5 mm/mn
 Sensibilité : 0,05
 Volume injecté : 20 μ l (a) ; 60 μ l (b)

Mélange éluant H ₂ O/MeOH	Résolution R' (%)	
	m.p	o.m
65/35	47,6	0
75/25	75	24,0
80/20	74,5	25,4
85/15	71,4	31,2

Tableau IV.5 : résolution des isomères du crésol sur colonne Si PVA β CD 2
(valeurs tirées de la figure IV.15)

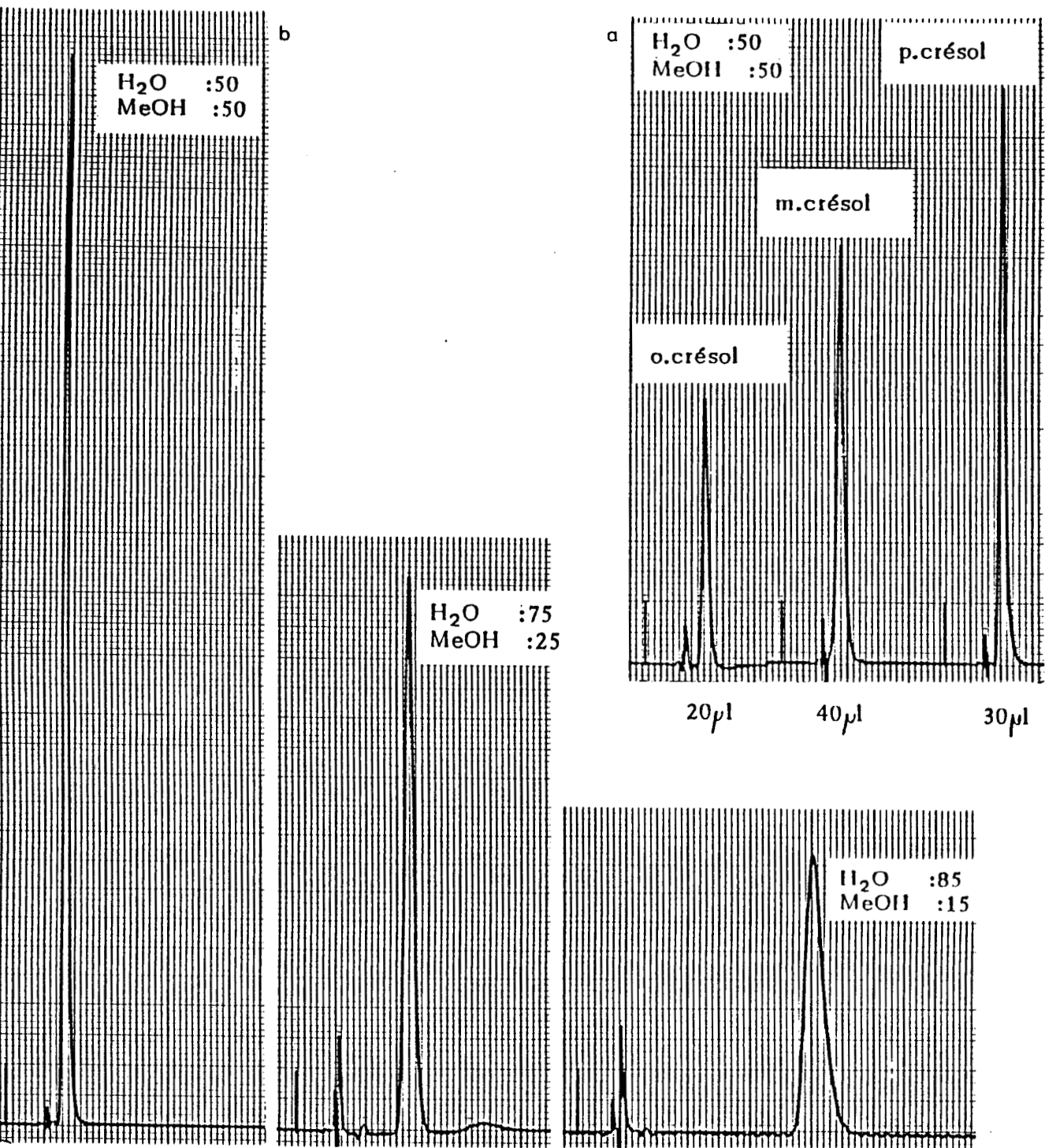


Fig IV.16 : chromatogrammes HPLC

a) des isomères

b) du mélange des isomères ortho, méta et para du crésol

Colonne : Versapack C₁₈

Débit : 1 ml/mn

Vitesse de défilement : 2,5 mm/mn

Sensibilité : 0,05

Volume injecté : 20 µl (b)

2) Influence de la phase organique (fig IV.17)

Contrairement au cas du nitrophénol (fig IV.8), le temps de rétention des trois isomères augmente à la même vitesse dans l'intervalle 15 - 25 % de méthanol. Les complexes β CD - crésol, formés à partir des trois isomères, semblent donc être, tous trois, aussi sensibles à la composition de l'éluant pour les mélanges les plus riches en eau.

Compte-tenu de la résolution des isomères ortho et méta, et du faible temps de rétention obtenu pour les trois isomères, la composition optimale du mélange éluant se situe dans le même intervalle de 15 à 25 % de méthanol.

c) Essais de résolution énantiomériques

Les essais de séparation d'énantiomères ont été menés sur la colonne Si PVA β CD 2, à l'aide d'un tampon acétate PH5 comme éluant (fig IV.18).

Mais aucune séparation n'a pu être constatée pour le mélange D L α méthylbenzylamine, ni pour les mélanges DL de l'alcool α méthylbenzylique et du 1-2 époxyéthylbenzène.

Ces résultats négatifs sont probablement à mettre au compte de la présence des atomes d'azote de la PVA.

Effectivement, les supports contenant de la β CD greffée sur des gels de silice par l'intermédiaire de liaisons amines [87] ou amide [88] (bras éthylènediamine par exemple [105,136]) sont connus pour être assez instables en milieu aqueux, et avoir une sélectivité affectée par la présence des atomes d'azote du bras espaceur.

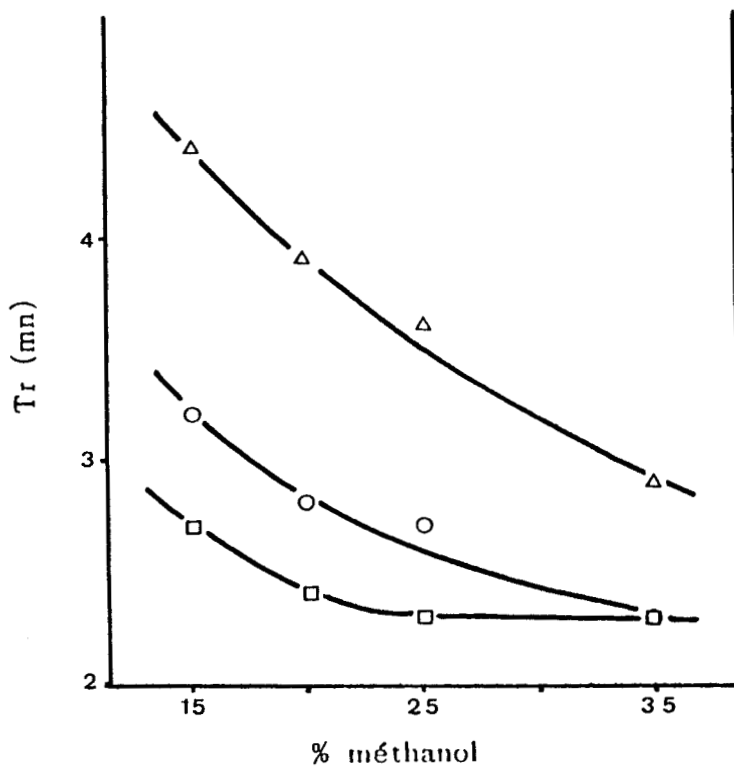
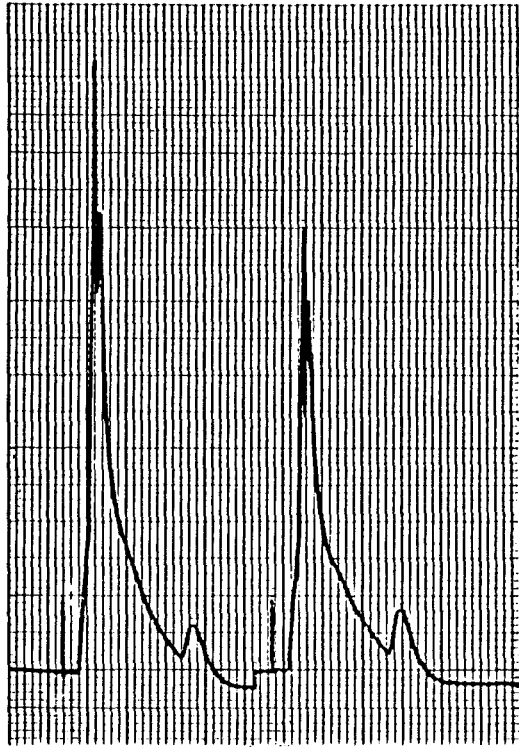
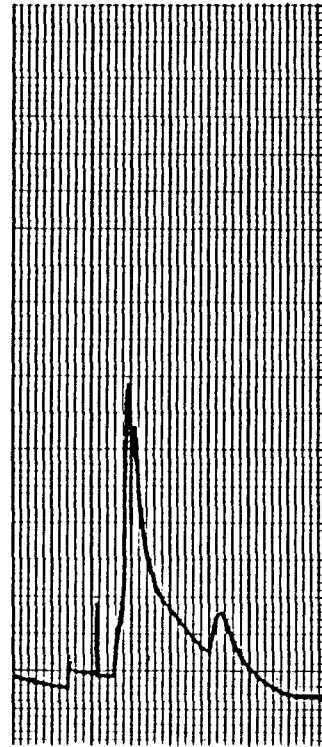


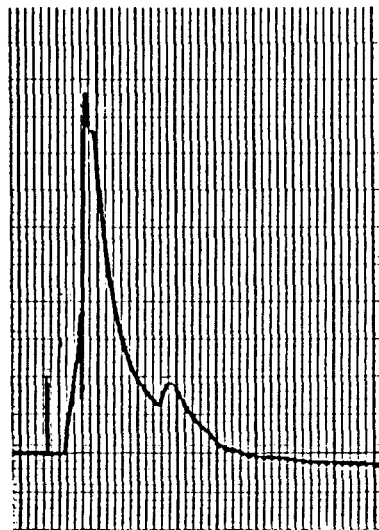
Fig IV.17 : influence de la phase organique sur le temps de rétention des isomères para (Δ), ortho (\square) et méta (o) du crésol (colonne Si PVA β CD 2)



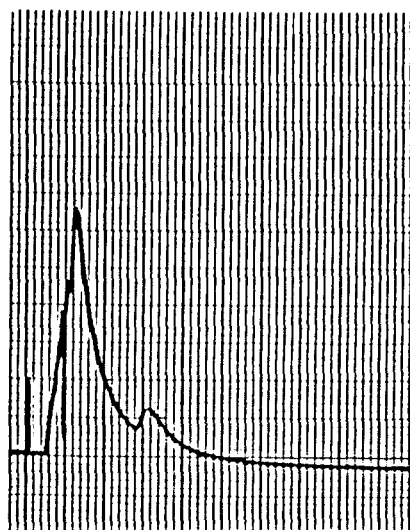
D(+)- α -méthylbenzylamine L(-)- α -méthylbenzylamine



mélange D(+),L(-) α -méthylbenzylamine



mélange D,L alcool α -méthylbenzylamine



mélange D,L 1,2.époxyéthylbenzène

Fig IV.18 : essais de résolutions énantiomériques

Colonne	: Si PVA β CD 2
Eluant	: tampon acétate, PH5, 100 %
Débit	: 1 ml/mn
Vitesse de défilement	: 2,5 mm/mn
Sensibilité	: 0,05
Volume injecté	: 20 μ l

III) Supports à base de macroporeux

Le premier essai a été mené avec le support GD60 β CD 2 (16 μ mole de β CD/g ; DS = 0,48 %).

La figure IV.19 présente les chromatogrammes obtenus lors de l'injection de 60 μ l d'une solution de l'isomère méta nitrophénol à 0,05 g/l.

Avec un mélange d'éluants méthanol-eau : 20/80, le pic d'éluion traduit une affinité très importante du substrat vis-à-vis de la phase stationnaire (mauvaise résolution, durée d'éluion trop longue : 20 mn).

D'autres mélanges plus riches en méthanol ont donc été testés afin de diminuer cette affinité.

L'éluant méthanol 100 % permet à peine de passer sous la barre des 10 mn de temps d'éluion.

A la vue de ces résultats, deux hypothèses peuvent être émises :

- Le substrat a une affinité plus prononcée pour le support polymérique que pour la cyclodextrine.

- La polydispersité de taille des billes constituant le support (2 à 60 μ m de diamètre) empêche une éluion correcte du substrat (une montée en pression très importante dans le circuit d'éluion a été notée lors de ces différents essais).

Afin de vérifier le bien fondé de la deuxième hypothèse, nous avons opéré un triage des billes du support GD60 β CD 1, et nous avons rempli une colonne à l'aide de la fraction $2 < \phi < 20 \mu$ m.

Lors de ce deuxième essai, la montée en pression dans le circuit HPLC fut telle qu'elle ne nous a pas permis d'injecter d'échantillons.

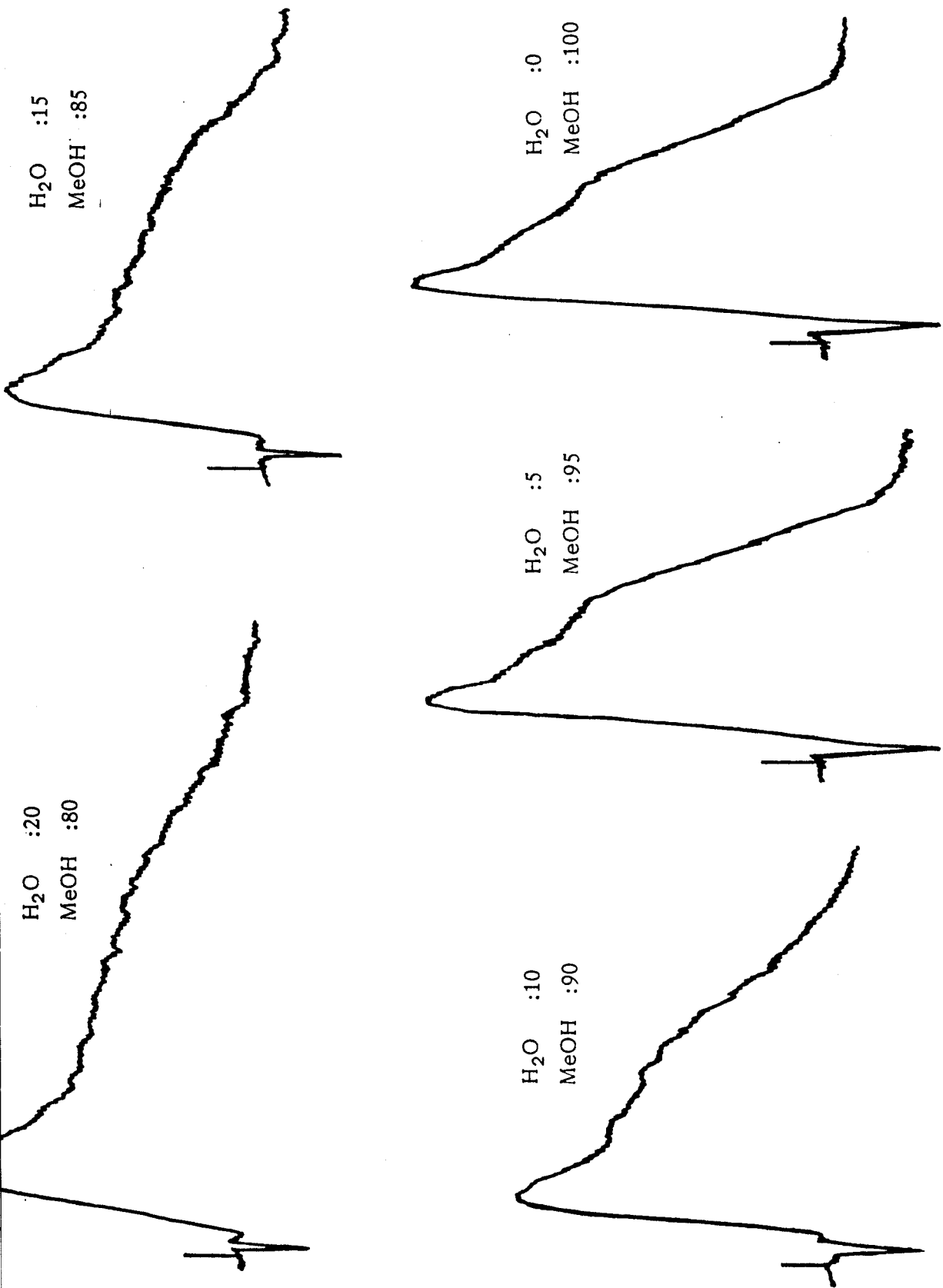


Fig IV.19 : chromatogrammes HPLC de l'isomère méta nitrophénol sur colonne GD 60 B CD 2
 débit : 1 ml/mn
 vitesse de défilement : 5 mm/mn
 Sensibilité : 0,02
 Volume injecté : 60 μ l

B/ Application à la dépollution de l'eau [73]

L'élimination des polluants organiques de l'eau, ou la concentration de solutions contenant des polluants organiques dans des buts d'analyses qualitatives et quantitatives, peuvent être assurées par des polymères poreux adsorbants commerciaux (Amberlite XAD [138,139], Tenax GC [139], Séparon [140], Hitachi gels [141]) déjà largement utilisés à cet effet.

Dans l'eau, les interactions entre des solutés organiques et ces polymères, qui sont pour la plupart hydrophobes, repose sur des interactions hydrophobes. Par conséquent, la capacité de ces adsorbants est étroitement liée à leur surface spécifique. De plus, il a été rapporté que le degré d'interaction entre les composés organiques et ces polymères augmente généralement avec l'augmentation de la température d'ébullition du soluté. De ce fait, il est difficile avec ces résines d'adsorber sélectivement certains composés organiques parmi d'autres [142].

Avec des solutés plus polaires (phénol par exemple), les résultats obtenus avec des adsorbants plus polaires, comme l'Amberlite XAD-7 contenant des esters acryliques sont meilleurs que ceux obtenus avec l'Amberlite XAD-2 à base de polystyrène [143].

Il est donc possible d'espérer une meilleure sélectivité, et dans le but d'accroître la sélectivité envers les composés aromatiques polaires, des résines contenant de la cyclodextrine réticulée avec des diisocyanates de nature variée, ont été proposées, et, l'efficacité des résines Cyclodextrine-polyuréthane résultantes a été comparée avec celle de l'Amberlite XAD [143].

Les polymères adsorbants dont la synthèse a été décrite dans le chapitre III combinent les propriétés suivantes :

- Une grande surface spécifique
- Un caractère polaire dû à la présence des groupements amines

- Des résidus cyclodextrines non directement intégrés au réseau polymère, dans le but de leur conférer une certaine flexibilité et une efficacité maximale dans la formation de complexes d'inclusion.

La capacité d'adsorption de ces polymères va maintenant être testée sur le Benzène et le Phénol, et comparée aux capacités d'adsorption des résines commerciales précédemment citées.

I/ Mode opératoire

Les capacités d'adsorption des polymères dont les caractéristiques sont rappelées dans le tableau IV.6, ont été déterminées par la méthode suivante :

. 20 mg de polymère ont été mélangés à 10 ml d'une solution aqueuse de benzène ou de phénol (concentration de l'ordre de 500 ppm), dans un flacon étanche, et mis sur agitation. A intervalles réguliers, la concentration résiduelle du composé organique a été déterminée par spectrophotométrie UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) et la capacité d'adsorption calculée.

II/ Résultats

Aucun des échantillons G70 β CD n'a été capable d'adsorber une quantité appréciable de benzène ou de phénol. Ce résultat est dû à la faible surface spécifique de ces échantillons (inférieure à $16 \text{ m}^2/\text{g}$).

Aussi, la discussion suivante ne concernera que les échantillons GD701010 β CD.

La figure IV.20 montre les variations en fonction du temps de la densité optique d'une solution de benzène en contact avec l'échantillon GD701010 β CD 3.

L'efficacité de cet adsorbant est grande durant les dix premières minutes. Ceci suggère que cet adsorbant serait très efficace lors d'expérimentations utilisant des colonnes.

Référence	S (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	β CD (μ mole/g)	DS %
G70	16	1,32	-	-
G70 β CD 1	-	-	45	1,2
G70 β CD 2	-	-	50	1,3
G70 β CD 3	-	-	85	2,2
GD701010	163	1,67	-	-
GD701010 β CD 1	103	-	7	0,3
GD701010 β CD 2	85	-	32	1,37
GD701010 β CD 3	77	-	60	2,5

Tableau IV.6 : caractéristiques physico-chimiques des polymères adsorbants.

Ce n'est pas le cas lorsque l'on utilise des solutions phénoliques (fig IV.21).

Le tableau IV.7 résume les résultats obtenus avec quelques adsorbants lors de l'adsorption du phénol.

Dans le cas de l'échantillon GD701010, il est surprenant de constater que la capacité maximale est obtenue avec l'adsorbant non modifié par la β CD. Ceci est en relation avec la baisse de la surface spécifique consécutive au greffage de la β CD. Lorsque la capacité d'adsorption est calculée par gramme d'adsorbant et par m^2 de surface d'adsorbant (dernière colonne du tableau), il est clair que l'incorporation de la β CD augmente fortement la capacité d'adsorption.

Nos résultats peuvent être comparés à ceux obtenus avec les résines Amberlite XAD-2 et XAD-7 et les résines polyuréthanes (tableau IV.7).

Tous nos adsorbants montrent de meilleures capacités d'adsorption absolues.

L'effet de la polarité de l'adsorbant apparaît clairement en comparant XAD-2, XAD-7 et GD701010.

XAD-7 a une capacité trois fois supérieure à celle d'XAD-2 grâce à ses fonctions esters polaires.

La capacité du GD701010 est encore plus grande grâce à la présence des groupements amines, et en dépit de sa surface spécifique inférieure.

Il est également très intéressant de comparer les comportements du GD701010 et de la résine polyuréthane de la référence [143], à base de butanediol réticulé par un diisocyanate, et ne contenant pas de β CD (PU.O). En dépit d'une nature hautement polaire et d'une surface spécifique plutôt acceptable, ce polymère est incapable d'adsorber le phénol.

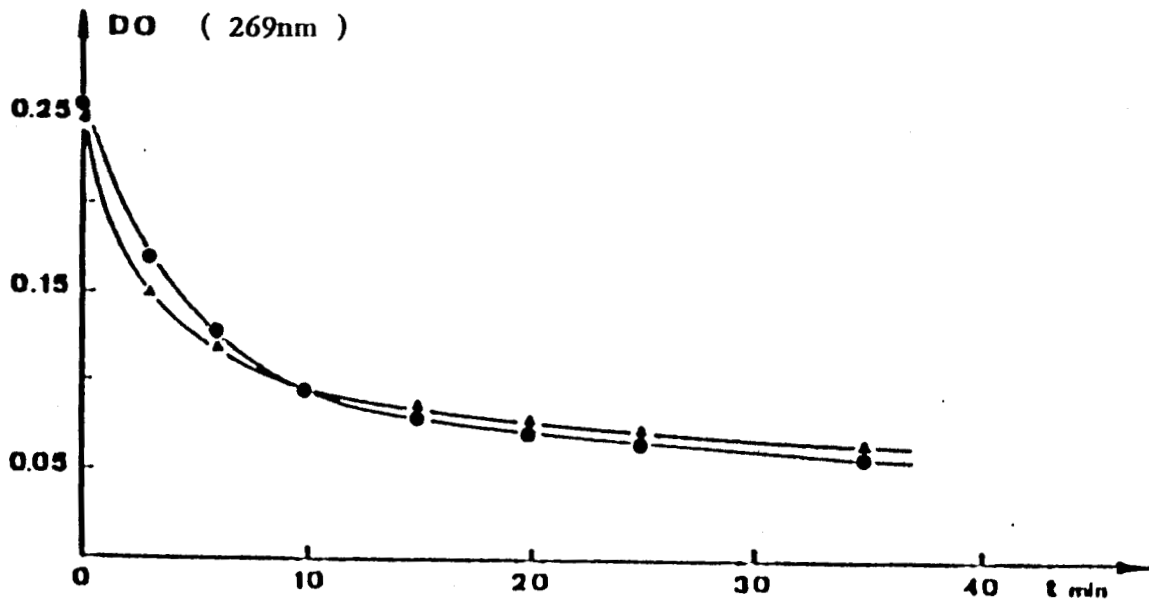


Fig IV.20 : variations de la densité optique d'une solution de benzène à 500 ppm (10 ml) en contact avec 20 mg d'adsorbant : ● GD701010 ▲ GD701010 β CD-3

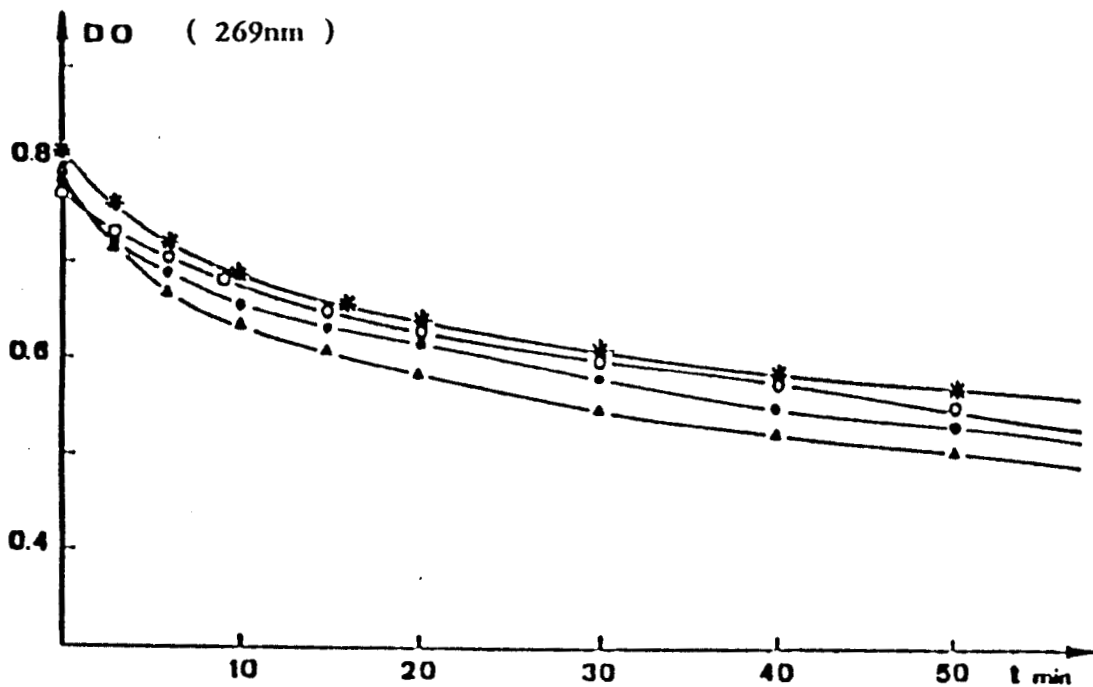


Fig IV.21 : variations de la densité optique d'une solution de phénol à 50 ppm (10 ml) en contact avec 20 mg d'adsorbant : ▲ GD701010 ● GD701010 β CD 1 * GD701010 β CD 2 ○ GD701010 β CD 3

Référence	S (m ² /g)	β CD (μ mole/g)	Phénol (μ mole/g)	Phénol (μ mole/g/m ²)
Amberlite				
XAD.2 (polystyrène)	330	-	28	0,085
XAD-7 (esters acryliques)	450	-	75	0,165
CD réticulée par des isocyanates				
PU-O	160	-	0	0
PU-1	250	750	60	0,24
PU-2	260	750	53	0,2
PU-3	170	750	55	0,32
GD701010	174	-	100	0,57
GD701010 β CD 1	103	7	88	0,85
GD701010 β CD 2	85	32	82	0,96
GD701010 β CD 3	77	60	80	1,03

Tableau IV.7 : adsorption du phénol par différentes résines

Cette différence peut être due à la texture de ces deux polymères : PU-O est un polymère de type gel, tandis que GD701010 a une structure macroporeuse, beaucoup plus rigide, rendant l'accès du solvant à l'intérieur des billes plus aisé.

Bien qu'elles contiennent plus de β CD que nos échantillons, les résines polyuréthane PU-1, 2 et 3 ($\approx 750 \mu\text{mole de } \beta \text{ CD/g}$) ont des capacités d'adsorption du phénol inférieures.

Dans les résines PU, près de 7 des 21 groupes OH des β CD sont impliqués dans la réticulation. Ceci réduit considérablement la mobilité de la cavité des β CD, alors que dans nos échantillons GD701010 β CD, la cyclodextrine n'est liée au support que par un OH.

Remarque :

Les adsorbants utilisés dans cette étude peuvent être aisément régénérés par lavage au soxhlet avec du méthanol, la capacité d'adsorption reste inchangée après ce traitement.

C/ Conclusion du Chapitre IV

* Supports à base de silice

Sur ces supports, les essais de séparation d'isomères géométriques sont concluants, et seront très prometteurs si l'on arrive à résoudre le problème de la stabilité du revêtement polymère des billes de silice.

Pour cela, des supports de silice enrobés de PVA porteuse de β CD ayant subi une post-réticulation à l'aide d'1-4 - Butyldiglycidyléther sont actuellement en préparation.

D'autre part, en raison de l'efficacité des phases greffées de β CD acétylée lors de la séparation d'énantiomères [137], des supports de silice enrobée de PVA réticulée porteuse de β CD acétylée sont actuellement en préparation afin de pouvoir étendre les performances de nos supports au domaine particulier de la séparation d'énantiomères.

Enfin, la synthèse d'un support ne contenant pas de groupements amines est en projet afin d'éliminer totalement tout risque d'interférence des atomes d'azote dans ce type de séparation.

* Supports à base de macroporeux

Il existe au sujet de ces supports un problème évident de polydispersité des tailles.

La préparation d'une colonne chromatographique HPLC nécessite une granulométrie très restreinte s'étalant sur une dizaine de μ tout au plus.

Ceci nécessite des moyens de triage beaucoup plus perfectionnés (élutriation) que ceux dont nous disposions.

* Supports adsorbants

Des observations faites au sujet de ces supports, il découle qu'un adsorbant efficace envers des solutés comme le phénol doit présenter les propriétés suivantes :

- être de type macroporeux plutôt que gel,
- avoir une surface spécifique aussi grande que possible,
- contenir des groupements polaires,
- lorsqu'il comporte de la β CD, cette dernière doit être attachée au support par un seul groupement hydroxyle afin que la cyclodextrine garde toute sa mobilité.

Dans le but d'accroître encore l'efficacité des adsorbants utilisés dans cette étude, les modifications suivantes peuvent être testées :

- remplacement du styrène par un autre comonomère afin d'éviter les interactions entre les cycles aromatiques du support et la cavité de la β CD,
- utiliser un matériel de départ possédant une surface spécifique plus grande, réticulé par du DVB pur au lieu d'un mélange DVB/DMG, par exemple,
- placer un bras espaceur entre la matrice polymère et la β CD afin d'en accroître la mobilité.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail consistait à synthétiser de nouveaux supports capables de chélater ou d'adsorber des espèces chimiques particulières dans des buts de purification, de récupération et d'analyse.

Dans ces trois domaines, les objectifs plus précisément visés étaient les suivants :

- Complexation de métaux de transition (récupération - purification)
- Adsorption de molécules organiques toxiques (purification)
- Séparations chromatographiques d'isomères (analyse)

Ces objectifs ont tous été atteints.

Les polymères macroporeux à fonctions amines libres nous ont permis de complexer le Cuivre et l'Uranium.

Les facteurs régissant la capacité de fixation du cuivre sont : le pourcentage en Vinylamine, la surface spécifique et le rayon moyen des pores. La capacité de fixation varie notablement en fonction de ces facteurs (6 à 47 mg de métal par gramme de support).

Dans le cas de l'Uranium, la capacité de fixation varie peu (36 mg/g en moyenne) en fonction des paramètres précédents, mais elle est équivalente sinon supérieure à celle des résines commerciales (25 à 50 mg/g contre 13 à 40 mg/g).

Dans le domaine de l'adsorption, les polymères macroporeux greffés par la β cyclodextrine présentent des capacités d'adsorption du phénol supérieures à celles obtenues avec les résines classiques Amberlite ou gel de cyclodextrine réticulés (0,6 à 1 $\mu\text{mole/g/m}^2$ contre 0,1 à 0,3 $\mu\text{mole/g/m}^2$).

Dans le domaine des séparations chromatographiques, les polymères linéaires substitués par la β cyclodextrine enrobant des billes de silice nous ont permis d'obtenir une parfaite séparation des isomères du Nitrophénol (avec une résolution supérieure à celle obtenue sur support phase inverse C_{18}) et une bonne séparation des isomères du crésol.

Les perspectives et projets à court et moyen terme concernent plus particulièrement le domaine de la chromatographie HPLC.

La stabilité et les performances des supports de silice enrobée vont être améliorées en procédant aux modifications suivantes :

- Post-réticulation du polymère déposé,
- acétylation de la β cyclodextrine
- mise au point d'un support ne contenant pas d'atomes d'Azote,

avec pour finalité la séparation de produits chiraux, d'acides aminés aromatiques ou non aromatiques sous forme dansylée.

ANNEXES

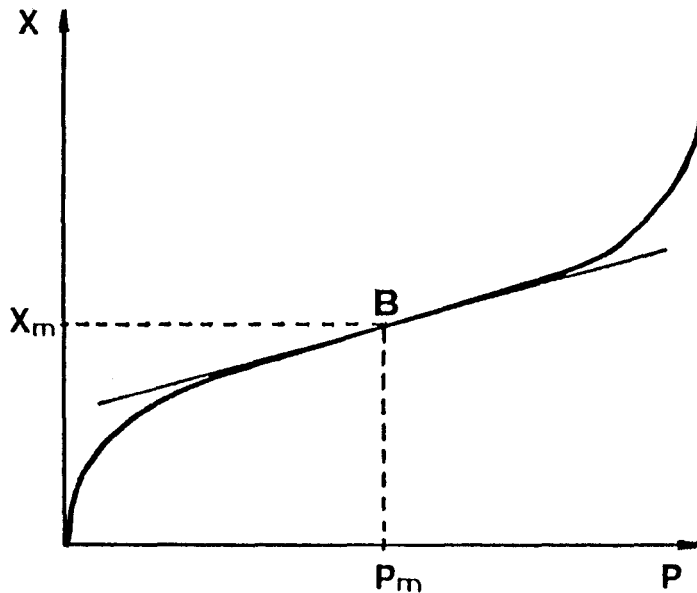
ANNEXE I

MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE

Les mesures de surface spécifique sont réalisées suivant la méthode B.E.T. (29). 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 ou, comme dans notre cas : l'Azote.

I/ Principe

L'adsorption des gaz à la surface des solides est un phénomène très général, peu spécifique et peu énergétique car essentiellement dû aux forces de Van der Waals (quelques kcal/mole)



La figure précédente représente la masse d'Azote adsorbée à la surface du solide en fonction de la pression partielle d'Azote.

Les différentes parties de cette courbe traduisent les phénomènes suivants :

L'adsorption augmente d'abord très vite : les molécules d'Azote recouvrent progressivement la surface du solide.

Le palier traduit le recouvrement complet de la surface du solide par une couche de molécules d'Azote.

La remontée qui suit, traduit l'apparition d'empilements de molécules à la surface du solide.

La méthode du point B, basée sur le graphe précédent, consiste à supposer que le point d'inflexion de la courbe correspond à l'obtention d'une monocouche complète. Cette méthode est évidemment très approximative car elle repose sur une hypothèse simpliste. En fait, la répartition des molécules d'azote sur l'adsorbant s'effectue probablement de manière quelconque, conduisant à la formation partielle soit de monocouches, soit de multicouches.

L'objectif de la méthode B.E.T. est de rendre compte d'une telle répartition.

Pour un mélange de gaz adsorbable et vecteur donné, l'équation B.E.T. s'écrit :

$$\frac{1}{X (P_0/p - 1)} = \frac{C - 1}{X_m C} \cdot \frac{P}{P_0} + \frac{1}{X_m C}$$

P : pression partielle d'Azote

P₀ : pression de vapeur saturante de l'azote

X : masse d'Azote adsorbée à la pression relative P/P₀

X_m : masse d'Azote adsorbée pour réaliser une monocouche

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

En portant $\frac{1}{X(P_0/P - 1)}$ en fonction de P/P_0 , on

obtient une droite de pente $S = \frac{C - 1}{X_m C}$ et d'ordonnée à l'origine :

$$I = \frac{1}{X_m C} \quad \text{d'où l'on tire } X_m = \frac{1}{S + I}$$

Par définition, la surface d'un adsorbant représente la surface recouverte par une monocouche, soit :

$$S_t = \frac{X_m \cdot N \cdot A}{M}$$

A : surface en coupe de la molécule d'Azote ($16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$)

N : nombre d'avogadro

M : masse molaire de l'Azote (28 g/mole)

La surface spécifique, ou surface par unité de masse du solide considéré est définie par :

$$S = \frac{St}{m} \text{ (m}^2\text{/g)}$$

m : masse de l'échantillon en grammes.

II/ Appareillage

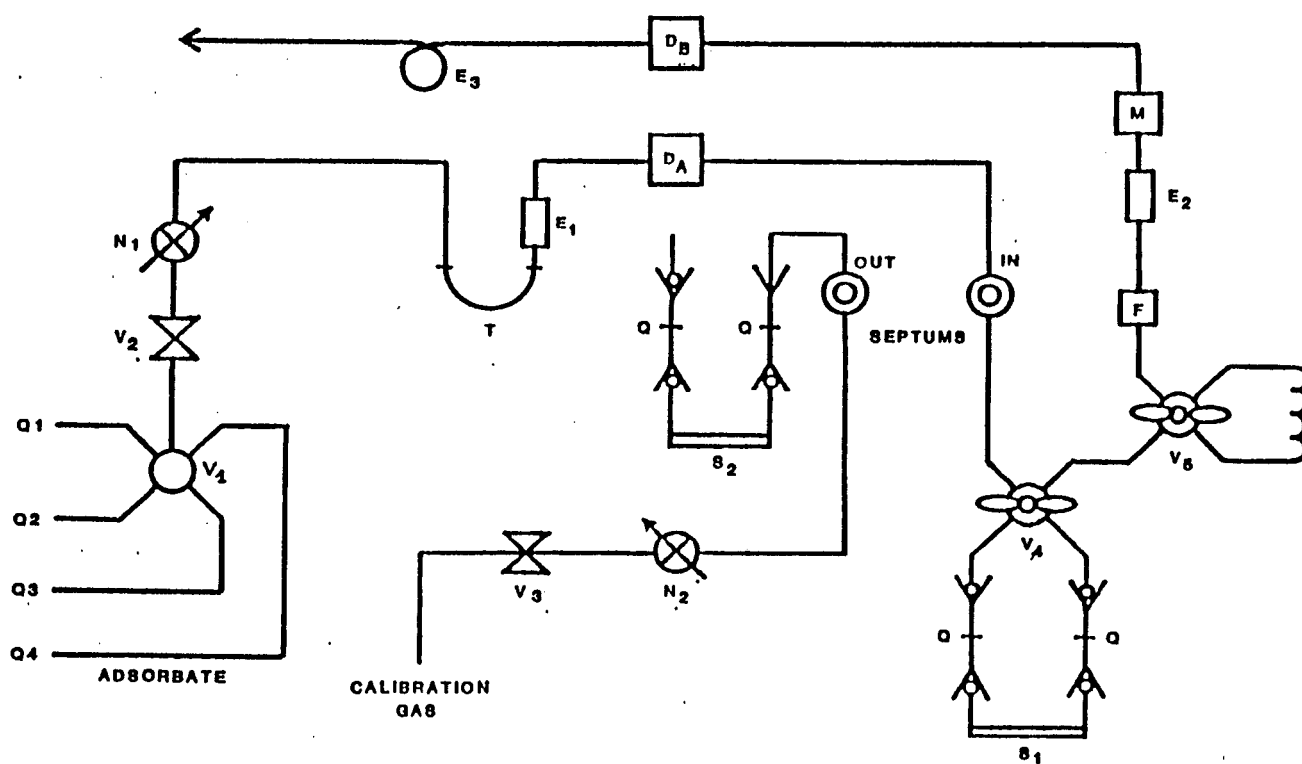
L'appareil utilisé pour la mesure des surfaces spécifiques est le Quantasorb-Jr.

Son fonctionnement repose sur les principes de la chromatographie en phase gaz, où le solide adsorbant (polymère macroporeux) maintenu à la température d'adsorption (Azote liquide) tient lieu de colonne et où le mélange Azote/Hélium tient lieu de phase mobile (le gaz adsorbable est l'Azote, l'Hélium, non adsorbable joue le rôle de gaz vecteur).

Le principe de la mesure consiste à déterminer la quantité de gaz adsorbé par l'échantillon, en déterminant les variations de la concentration d'Azote dans le mélange Hélium/Azote.

L'appareil comprend deux circuits gazeux : le circuit de mesure, et le circuit de calibrage (fig A.I). Un dégazage préalable de l'échantillon est nécessaire avant de commencer les mesures. Pour cela, l'échantillon chauffé à 110°C est placé dans le circuit de calibrage. Les gaz désorbés de l'échantillon sont entraînés par le gaz de calibration. Ensuite, l'échantillon mis à la température de l'Azote liquide est mis au contact du mélange Azote/Hélium. Ce mélange passe à débit constant sur l'échantillon, puis dans un appareil de mesure de concentration à conductivité thermique (catharomètre). L'échantillon, après avoir adsorbé de l'Azote, est ramené à température ambiante. La désorption du gaz adsorbé intervient dans les secondes qui suivent. Ces deux phénomènes se traduisent par des pics sur le diagramme d'enregistrement. L'étalonnage est effectué en injectant dans le flux gazeux, une quantité connue d'Azote, à l'aide de seringues à gaz, ce qui se traduit par un nouveau pic au niveau de l'enregistrement. Un dispositif intégrateur traitant le signal de sortie évalue l'aire des pics de l'enregistrement.

Fig A.I : schéma de fonctionnement du "Quantasorb-Jr"



circuit de mesure

V1,V2,N1 : valves de sélection et de régulation

V4 : valve d'isolation de l'échantillon

V5 : valve de sélection (circuit long)

M : mesure du flux d'adsorption

S1 : cellule de mesure

F : filtre

T : piège à froid

E : tubes d'équilibration thermique

D : ponts de conductibilité thermique

circuit de calibration

S2 : dégazage de l'échantillon

V3,N2 : valves de sélection et de régulation

III/ Expression des résultats

Pour établir un isotherme complet, on fait varier la pression partielle d'Azote dans le mélange gazeux du circuit de mesure.

Pour chaque mélange, la valeur de X (masse d'Azote adsorbée) est donnée par :

$$X = \frac{A}{A_{\text{cal}}} \cdot X_{\text{cal}}$$

A : aire du pic de désorption

A cal : aire du pic de calibrage

X cal : masse de gaz utilisé pour le calibrage

$$\text{Ce qui permet de tracer l'isotherme : } \frac{1}{X (P_0/P - 1)}$$

en fonction de P/P_0 , de pente S et d'ordonnée à l'origine I. La valeur de X_m donnée par $1/S+I$ donne accès à S_p , puis à S, surface spécifique de l'échantillon.

ANNEXE II

MESURE DU VOLUME POREUX

Le volume poreux est déterminé par porosimétrie au mercure (30).

I/ Appareillage

L'appareil utilisé est un porosimètre Carlo-Erba de la série 800. Il permet de mesurer la taille de pores de rayon supérieur à 93 Å.

L'échantillon est introduit dans un dilatomètre de 100^{cc} surmonté d'un capillaire de 0,3 mm de diamètre.

Afin de pouvoir remplir le dilatomètre de mercure et d'éliminer toute trace de gaz sur les échantillons, il est nécessaire de réaliser le vide dans le dilatomètre. La figure A.II donne le schéma de principe du dégazage et du remplissage du dilatomètre.

Le principe de base du porosimètre est la pénétration du mercure de façon sélective dans les pores de l'échantillon en fonction de la pression exercée.

Le porosimètre est composé de quatre parties :

* L'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 électriques sont assurés par une électrode de connexion située à la base du dilatomètre, et par une aiguille de contact mobile qui suit le niveau du mercure dans le capillaire du dilatomètre.

* Le système hydraulique

Une pompe hydraulique envoie de l'huile dans un système de trois pistons démultipliés installés en série de façon à atteindre des pressions importantes (jusqu'à 800 bars). Le dernier piston agit sur de l'éthanol, liquide de transmission de la pression à l'autoclave.

Des vannes d'entrée et de sortie d'éthanol permettent le remplissage ou la vidange de l'autoclave. Un capteur permet de suivre l'évolution de la pression dans l'autoclave.

* Le 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 relai. Tant que l'aiguille est au contact du mercure, la pompe hydraulique tourne, la pression augmente dans le dilatomètre et le mercure pénètre dans les pores de l'échantillon. Quand l'aiguille perd le contact avec le mercure, le relai bascule et déclenche la mise en marche de l'avance automatique d'une vis. L'aiguille pénètre alors dans le dilatomètre jusqu'à ce qu'elle retrouve le contact avec le mercure. Cet enfoncement de l'aiguille déclenche un "Top" dès que la vis a parcouru 1/5ème de tour (0,2 mm d'enfoncement).

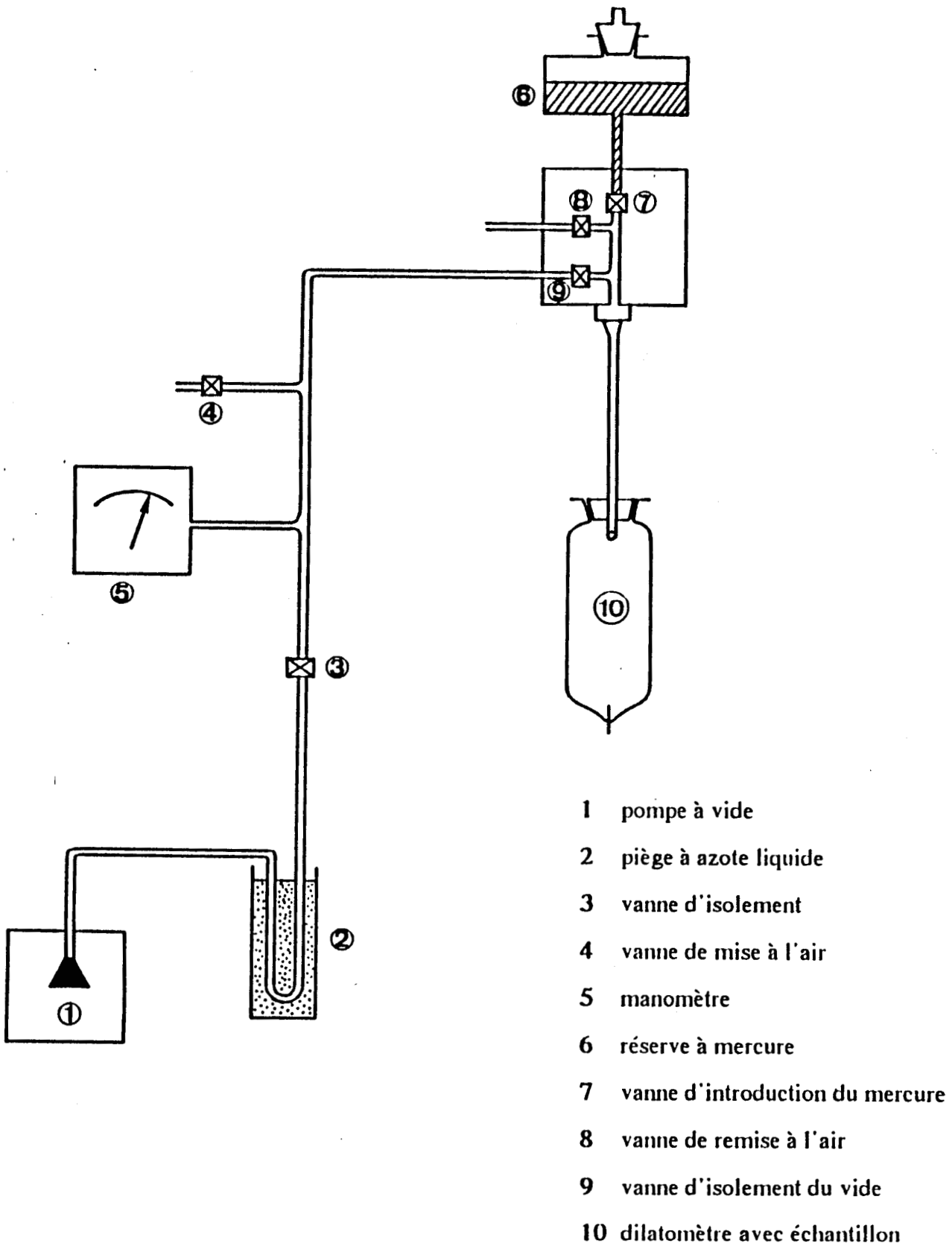


Fig A.II : dégazage de l'échantillon et remplissage du dilatomètre

* Enregistreur et traitement des résultats

Le signal de pression est transmis à un ordinateur TRS 80 (Tandy) dont l'acquisition automatique du signal est reliée au système d'enfoncement de l'aiguille. Dès que celle-ci s'est enfoncée de 1/5ème de tour, le top déclenché permet au signal préalablement amplifié d'atteindre l'ordinateur qui convertit cette tension en pression. Dès que la pression atteint une valeur égale à 800 bars, l'acquisition est arrêtée et le traitement des données commence.

Parallèlement à cela, le signal de pression est suivi sur un enregistreur SEFRAM dont l'avance automatique est reliée au système d'enfoncement de l'aiguille et déclenche l'avance d'un pas dès qu'un top est donné. Cet enregistreur sert à visualiser les anomalies qui peuvent survenir au moment de l'acquisition des données.

II/ Mode opératoire

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

Le dilatomètre est placé dans l'autoclave du porosimètre, on ajuste l'aiguille de contact au niveau du mercure, on règle le zéro de l'enregistreur et celui de l'appareil, et on peut alors lancer la programmation de pression (0 à 800 bars) que l'on suit avec le capteur de pression, et on démarre l'acquisition des données sur l'ordinateur et l'enregistreur.

III/ Expression des résultats

Pour une pression P donnée (entre 0 et 800 bars), on peut déduire le volume poreux correspondant :

$$VP = \frac{(h - h_0) \times S}{m}$$

h : enfoncement de l'aiguille (cm)

h₀ : enfoncement de l'aiguille dans le mercure seul (cm)

m : masse de l'échantillon (g)

S : section du capillaire (0,0707 cm²)

Connaissant la relation généralement utilisée en porosimétrie (144) :

$$a = \frac{75000}{P + 1} \quad (a \text{ en } \text{Å} \text{ et } P \text{ en bars})$$

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 ΔP. La variation de volume de mercure observée correspond au volume des pores dont les rayons sont compris entre :

$$\frac{75000}{P_i + 1} \quad \text{et} \quad \frac{75000}{P_i + 1 + \Delta P}$$

Ce traitement des résultats s'effectue de façon automatique sur ordinateur, à l'aide du logiciel de traitement des données.

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

$$100 \times \frac{VP_T - V_{Pi}}{VP_T} = f(\text{Log } a_i)$$

VP_T : volume poreux total

V_{Pi} : volume poreux correspondant au rayon a_i

On représente aussi la contribution en pourcentage des pores définis par leur rayon, au volume poreux total en fonction du logarithme des rayons de pores :

$$100 \times \frac{V_{Pi}}{VP_T} = f(\text{Log } a_i)$$

ANNEXE III

SPECTROMETRIE RAMAN

Alors que la technique de spectroscopie vibrationnelle la plus employée : la spectrométrie infra-rouge, est régie par des règles de sélection basées sur les variations du moment dipolaire avec les vibrations, la spectrométrie RAMAN possède des règles de sélection basées sur les variations de la polarisabilité en fonction des vibrations.

I/ Principe

Lorsque l'on irradie un matériau par une lumière monochromatique issue d'un laser, cette lumière sera :

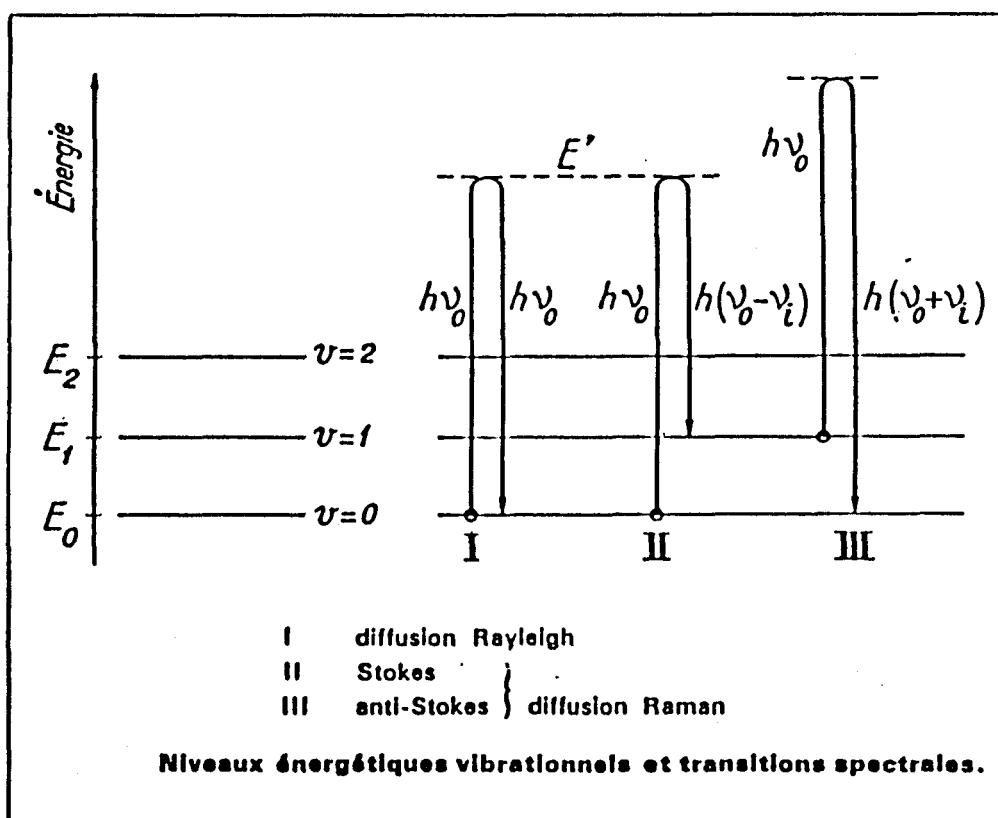
- soit réfléchi,
- soit absorbée,
- soit transmise sans modification de fréquence,
- soit diffusée.

Dans ce dernier cas, la diffusion peut se faire sans modification de fréquence du rayonnement incident (diffusion RAYLEIGH), ou 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, et 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 antistokes 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, et aux différents états de la matière.



II/ Description du microspectromètre RAMAN

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 d'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 micromètre.

Cette technique est à l'origine du développement de différents instruments de microspectrométrie RAMAN. Les appareils de première génération utilisant des détections monocanales sont représentés par la microsonde MOLE, commercialisée par JOBIN et YVON.

Nos spectres RAMAN ont été réalisés au L.A.S.I.R. (L.P. CNRS n° 2641) sur un microspectromètre de 2ème génération utilisant des détections monocanales ou multicanales à barrette de photodiodes, commercialisé par la Société DILOR.

Le schéma de principe est présenté sur la figure A.III.

- 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**

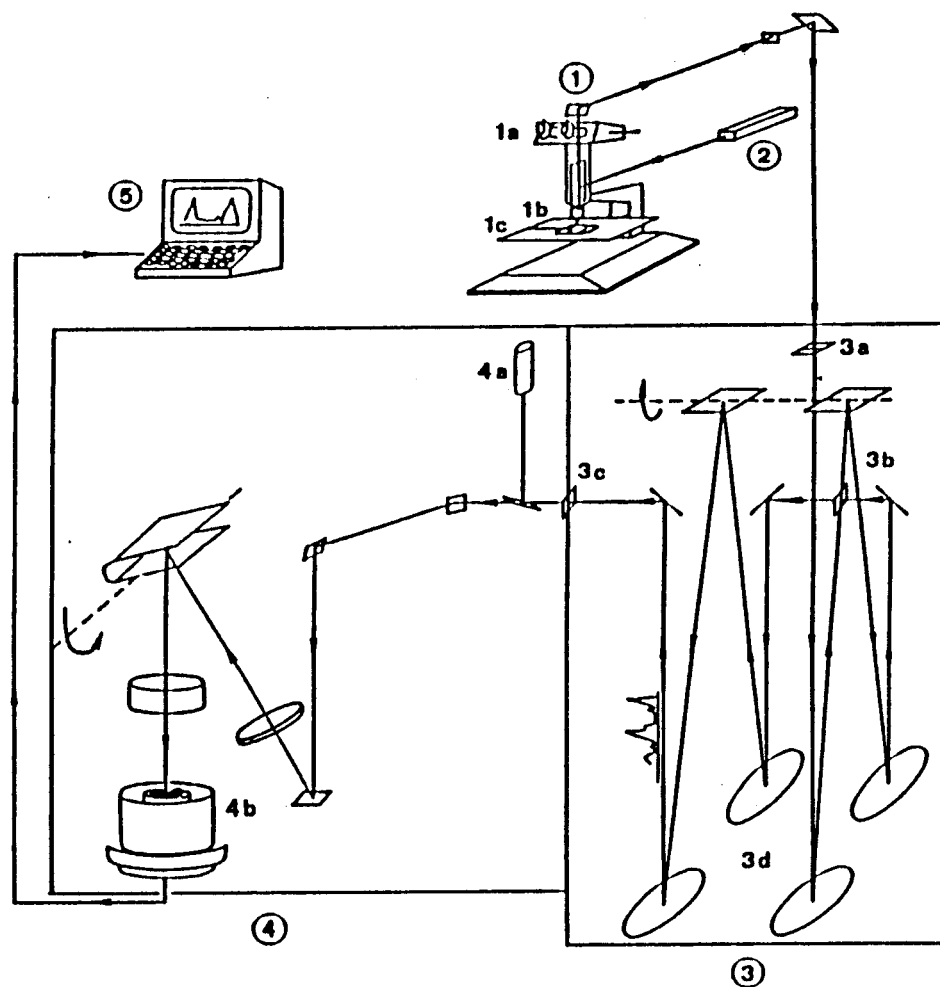


Fig A.III : schéma de principe du microspectromètre RAMAN

On y retrouve :

- le microscope (1) qui comprend deux optiques interchangeable :

* 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 monocanal : le photomultiplicateur (4a), ou multicanal : barrette de photodiodes intensifiées (4b),

- un tube intensificateur d'images suivi d'une caméra de télévision (5).

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 en atmosphère ambiante, 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 photo-chimique 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 bon 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'objectifs de microscope à grande ouverture, permet de diminuer la fluorescence parasite dans certains cas. Une autre possibilité consiste à utiliser une longueur d'onde qui ne provoque pas la fluorescence.

III/ Mode opératoire

Les analyses de billes de silice enrobées de polymère ont été menées à l'aide du système de détection multicanal à barrette de photodiodes intensifiées (1024 diodes).

Les mesures ont été effectuées en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 514,5 nm (Laser à Argon ionisé). Tous les spectres ont été tracés dans la zone $3500 - 500 \text{ cm}^{-1}$ avec une puissance de l'ordre de 1 mW au niveau de l'échantillon, au moyen d'un objectif X 160 Leitz d'ouverture numérique 0,95.

ANNEXE IV

REPLISSAGE DES COLONNES POUR HPLC

Les colonnes pour chromatographie liquide à haute performance possèdent actuellement des efficacités de plusieurs dizaines de milliers de plateaux, au mètre.

Pour cela, elles sont remplies généralement de supports (Silice, Alumine, Silices greffées,...) dont la granulométrie est comprise entre 5 et 10 μm .

Le remplissage de colonnes avec ce type de support nécessite une technique particulière de remplissage par voie humide, sous pression.

L'appareil présenté ici est conforme à la méthode de B. COQ, C. GONNET et J.L. ROCCA (J. of Chromatogr. Sci n° 106, p 249 à 262, 1975).

D'un usage simple, il permet à tout utilisateur de remplir, pour un prix de revient modique, ses propres colonnes.

I/ Appareillage (fig A.IV)

Il est composé d'un réservoir de solvant (2), d'une pompe pneumatique (3), d'un serpentin en acier inoxydable de 3/8" de diamètre (5), d'une vanne d'arrêt (6), d'une buse (7), et d'une précolonne (8).

* La pompe pneumatique fonctionne selon un principe simple : une pression de gaz est appliquée sur un piston dont la surface S_1 est 100 fois supérieure à celle (S_2) du piston qui pompe le solvant. Ainsi, une pression d'air comprimé de 4 bars alimentant la pompe permettra d'obtenir une pression de solvant de 400 bars.

* Le serpentin en tube d'acier inoxydable a une fonction de réserve d'énergie due à la compressibilité relative des liquides à 400 bars, à sa forme en serpentin et à sa longueur. Cette réserve de compressibilité permet d'améliorer la rapidité du tassement.

* Une vanne à ouverture rapide précède la buse de remplissage destinée à recevoir le support en suspension dans son solvant (bouillie de remplissage).

* La précolonne, destinée à recevoir la colonne est équipée d'un raccord union dont la profondeur de sertissage est adaptée à celle du raccord de haut de colonne.

* Au moment de l'ouverture de la vanne, le support est précipité dans la colonne par le solvant maintenu sous pression dans le serpentin.

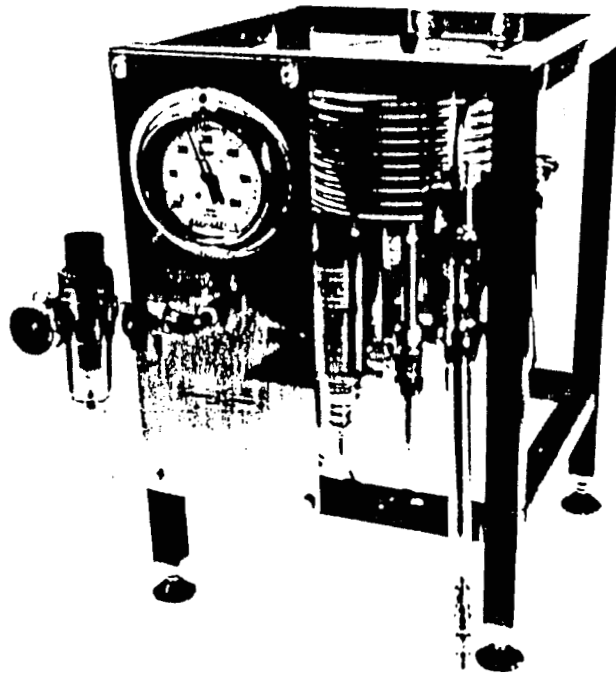
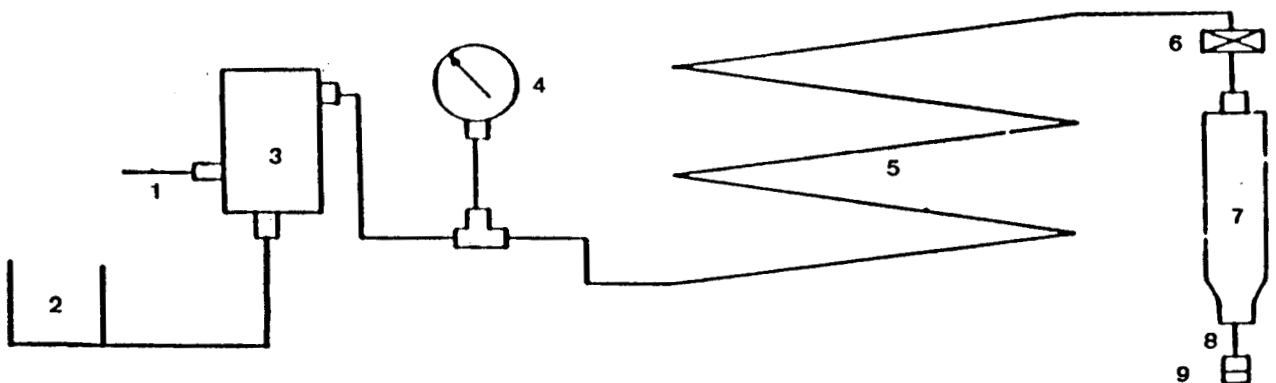


Fig A.IV : schéma du poste de remplissage



- 1 : alimentation en air comprimé
- 2 : réservoir de solvant
- 3 : pompe pneumatique
- 4 : manomètre (0-600 bars)
- 5 : serpentín inox

- 6 : vanne d'arrêt
- 7 : buse de remplissage
- 8 : précolonne
- 9 : raccord union (fixation de la colonne HPLC)

II/ Technique de remplissage

Après avoir purgé le système des bulles d'air qui pourraient s'y trouver, on sélectionne à l'aide du manomètre, une pression comprise entre 100 et 450 bars. On fixe la colonne vide sur la précolonne et on démonte ensuite, l'ensemble buse + colonne en dévissant le raccord à la sortie de la vanne d'arrêt. La bouillie (support + solvant) préparée à part est versée dans la buse. On complète le remplissage de cette dernière avec le même solvant que celui contenu dans le poste de remplissage. L'ensemble buse - colonne est remonté rapidement en évitant la formation de bulles d'air qui faisant office d'amortisseur diminueraient l'efficacité de la méthode ; on ouvre la vanne d'arrêt, la pression chute d'environ 100 bars, la pompe se remet en marche et en quelques secondes, la pression remonte à son point d'équilibre.

On laisse s'écouler un minimum de 100 à 150 ml de solvant afin de laisser la colonne s'équilibrer.

III/ Fabrication de la bouillie de remplissage

La quantité de support nécessaire dépend de la taille de la colonne. Pour de la silice 5 μm , une colonne de 15 cm de long et 4,7 mm de diamètre interne, il sera nécessaire d'utiliser environ 1,5 g + 0,2 g afin d'être certain d'être en excès.

Ce support est mis en suspension dans un solvant (voir tableau ci-dessous), dans un rapport d'environ 17 à 20 ml pour 1,7 g.

La qualité de la colonne dépendra de la qualité de la bouillie : il est très important d'éviter la formation d'agglomérats. Un passage de 1 à 2 minutes dans un bac à ultra-sons est recommandé.

Support	Solvant de suspension	Solvant du poste de remplissage
Silice Alumine Silice C18 Silice C8	CCl ₄	Heptane ou Hexane ou Isooctane ou Dichlorométhane
Silice NH ₂	eau	Méthanol
résines échangeuses d'ions	eau	phase mobile du système chromatographique

ANNEXE V

APPAREILLAGE HPLC

L'appareillage chromatographique HPLC utilisé (fig A.V), se compose des éléments suivants :

- Deux pompes WATERS modèle 510 permettant d'obtenir une gamme de débits variant de 0,1 à 9,9 ml/mn par paliers de 0,1 ml/mn. La limite des hautes pressions peut être ajustée de 0 à 414 bars.
- Un injecteur WATERS modèle U6K permettant des injections de 1 μ l à 2 ml.
- Un contrôleur automatique de gradient modèle 680 permettant l'automatisation de gradients isocratiques ou binaires.
- Un spectrophotomètre LAMBDA-MAX modèle 480 détectant dans l'UV entre 190 et 380 nm.

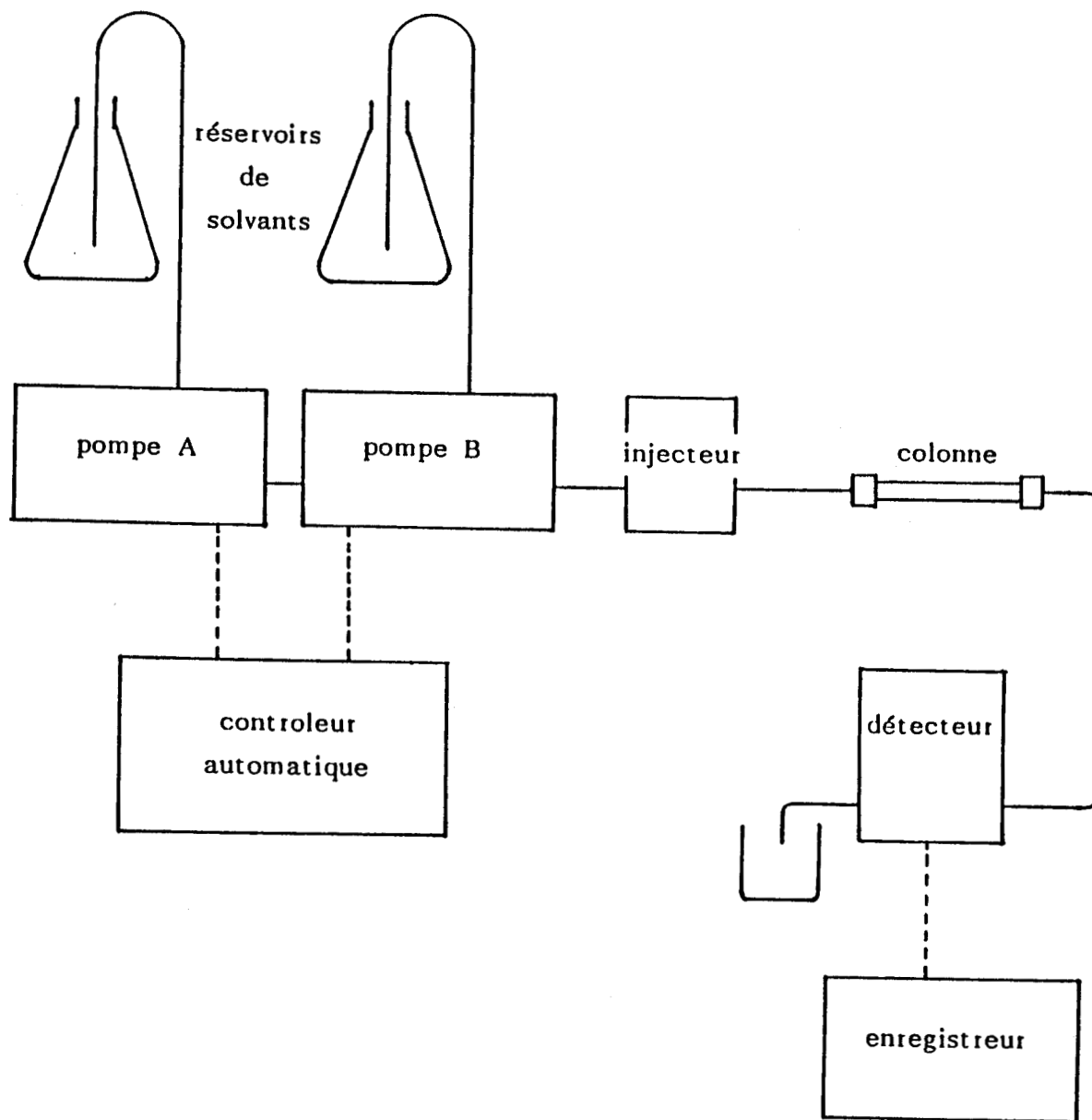


Fig A.V : schéma de l'appareillage HPLC

BIBLIOGRAPHIE

1/ H. TBAL

Thèse n° 403, LILLE (1989)

2/ H. TANAKA and R. SENJU

Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 2821, (1976)

3/ C. CHANG, D.D. MUCCIO and T. St. PIERRE

J. Polym. Sci. : Polym. Symp, 74, 17, (1986)

4/ T. St. PIERRE, G. VIGEE and A.R. HUGHES

Reactions on Polymers, Riedel, Boston, Mass, 61, (1973)

5/ H. RATH and E. HILSHER

German Pat., 1, 153, 528, (1963)

6/ D.D. REYNOLDS and W.O. KENYON

J. Am. Chem. Soc., 69, 911, (1947)

7/ A. KATCHALSKY, J. MASUR and P. SPITNIK

J. Polym. Sci., 23, 513, (1957)

8/ E. BAYER, K. GECKLER and K. WEINGARTNER

Makromol. Chem., 181, 585, (1980)

9/ D.J. DAWSON, R.D. GLESS and R.E. WINGARD Jr.

J. Am. Chem. Soc., 98, 5996, (1976)

10/ R. HART

Bull. Soc. Chim. Belg., 66, 229, (1957)

11/ R. HART

J. Polym. Sci., 29, 629, (1958)

12/ R. HART

Makromol. Chem., 32, 51, (1959)

13/ J.B. VAN TRESLONG and C.F.H. MORRA

Red. Trav. Chim. Pays-Bas, Belg., 94, 101, (1975)

14/ A.R. HUGHES and T. St. PIERRE

Macromolec. Synth., 6, 31, (1977)

15/ NITTO BOSEKI CO., Ltd

Technical Bulletin of Polyallylamine (1989)

16/ P. FERRUTI and R. BARBUCCI

Adv. in Polym. Sci., 58, 55, (1984)

17/ M. KRONSTADT, J. DAWSON and P.L. DUBIN

Am. Chem. Soc., Polym. Preprints., 19, 280, (1978)

18/ C.J. BLOYS VAN TRESLONG and B.J. JANSSEN

Eur. Polym. j., 19, 131, (1983)

19/ W.M. BROUWER, P. PIET and A.L. GERMAN

J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22, 2353, (1984)

**20/ A.F. NICOLAYEV, S.N. USMAKOV, L.P. VISHNEVETSKAYA and
N.A. VORONOVA**

Vysokomol. Soyed., 5, 547, (1963)

Polym. Sci. USSR, 4, 1221, (1963)

21/ K. KIMURA, Y. INAKI and K. TAKEMOTO

Makromol. Chem., 176, 2225, (1975)

22/ H. TBAL, J. MORCELLET, M. DELPORTE and M. MORCELLET

Eur. Polym. J., 25, 331, (1989)



23/ M. FINEMAN and S.D. ROSS

J. Polym. Sci., 5, 2, (1950)

24/ A.A. TAGER, M.V. TSILIPOTKINA, E.B. MAKOVSKAYA, Y.I. LYUSTGARTEN,
A.B. PASHKOV and M.A. LAGUNOVA

Vysokomol. Soyed, A13, 10, 2370, (1971)

25/ H. JACOBELLI

Thèse d'Etat n° 76-30, LYON (1976)

26/ K. HAUPKE and H. HOFMANN

Z. Chem., 8 (12), 463, (1968)

27/ K. HAUPKE and V. PIENKA

J. Chromatogr., 102, 117, (1974)

28/ H. JACOBELLI, M. BARTHOLIN and A. GUYOT

J. Appl. Polym. Sci., 23, 927, (1979)

29/ S. BRUNAUER, P.M. EMMET and E. TELLER

J. of Am. Chem. Soc., 60, 309, (1938)

30/ O.V. NECHAYEVA, M.V. TSILIPOTKINA, A.A. TAGER and T.P. NETIMENKO

Vysokomol., Soyed, A 17 : n° 10, 2347 , (1975)

31/ A.A. TAGER, M.V. TSILIPOTKINA, E.B. MAKOVSKAYA, A.B. PASHKOV,
Y.I. LYUSTGARTEN and M.A. PECHENKINA

Vysokomol., Soyed, A 10, n° 5, 1065, (1968)

32/ R.V. DAVIES, J. KENNEDY, R.W. Mc ILROY, R. SPENCE and K.M. HILL

Nature, 203, 1110, (1964)

33/ J. KENNEDY

Rep, AERE-R 5023, (1965)

34/ R.V. DAVIES, J. KENNEDY, J.W.A. PECKELL, B.K. ROBINSON and
R.J.W. STREETON

Rep. AERE-R5024, (1965)

35/ N.J. KEEN

J. Br. Nucl. Energy Soc., 7, 178, (1968)

36/ N.J. KEEN

Indian East. Eng., 112, 337, (1970)

37/ G.I.W. LIEWELYN

Atom (LONDON), 238, 214, (1976)

38/ N.J. KEEN

Chem. Ind., 579, (1977)

39/ Atoms in JAPAN, p. 27 (August 1980)

40/ L. BARACCO, S. DEGETTO, A. MARANI and U. CROATTO

Chim. Ind., 63, 257, (1981)

41/ H.G. BALS

Reps. UR 1366, (1976)

42/ H.G. BALS

Metall, 33, 401, (1976)

43/ H. SCHWOCHAV, L. ASTHEIMER, H.J. SCHENK and J. SCHMITZ

Rep. Jul 1415, (1977)

44/ K. SCHWOCHAN, L. ASTHEIMER, H.J. SCHENK and K. SCHWOCHAU

Chem. Ing. Tech, 51, A706, (1979)

45/ E.G. WITTE, L. ASTHEIMER, H.J. SCHENK and K. SCHWOCHAU

Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 1121, (1979)

46/ M.R. RODMAN, L.I. GORDON, A.C.T. CHEN, M.H. CAMPBELL and J.E. BINNEY
Rep XN-RT-14, (1979)

47/ R. SPENCE
TALANTA 15, 1307, (1968)

48/ J.D. WILSON, R.K. WEBSTER, G.W.C. MILNER, G.A. BARNETT and
A.A. SMALES
Anal. Chim. Acta, 23, 505, (1960)

49/ Y. MIYAKE, Y. SUGIMURA and M. MAYEDA
J. Oceanog. Soc. Jpn., 26, 123, (1970)

50/ L. ASTHEIMER, H.J. SCHENK and K. SCHWOCHAU
Chem. Ztg, 101, 544, (1977)

51/ E. KOGLIN, H.J. SCHENK and SCHWOCHAU
Appl. spectrosc., 32, 486, (1978)

52/ I. TABUSCHI, Y. KOBUE, K. ANDO, M. KISHIMOTO and E. OHARA
J. Am. Chem. Soc., 102, 5947, (1980)

53/ H. SIGEL, R.B. MARTIN
Chem. Rev., 82, 385-426, (1982)

54/ E. BILLO
J. Inorg. Nucl. Chem. Lett., 10, 613, (1974)

55/ E. BAYER, K. GECKELER and K. WEINGARTNER
Makromol. Chem., 181, 585, (1980)

56/ P. TEYSSIE, C. DECOENE and M.T. TEYSSIE
Makromol. Chem., 84, 51 (1965)

57/ S.B. SAVVIN

TALANTA, 8, 673, (1961)

58/ S.B. SAVVIN

TALANTA, 11, 1, 7 (1964)

59/ S.B. SAVVIN

Atomizdat, MOSCOW, 43, (1966)

60/ A. VILLIERS

Compt. Rend. Acad. PARIS, 112, 536, (1891)

61/ F. SCHARDINGER

Z. Unters. Nahrungs, Genußmittel, Gebrauchsgegenstände, 6, 865, (1903)

62/ F. SCHARDINGER

Zentr. Bakteriол. Parasitenk., 29, 188, (1911)

63/ J. SZEJTLI

Topics in inclusion science, cyclodextrin Technology (1988), ch. I

64/ R. BRESLOW, M. CZARNIECKI, J. EMERT and H. HAMAGUCHI

J. Am. Chem. Soc., 2/102, 762, (1980)

65/ Y. MATSUI, T. YOKOI and K. MOCHIDA

Chem. Lett., 1037, (1976)

66/ S. ONOZUKA, M. KOJIMA, K. HATTORI and F. TODA

Bull. Chem. Soc., Jpn., 53, 3221, (1980)

67/ R. BRESLOW and J. EMERT

J. Am. Chem. Soc., 97, 670, (1975)

68/ R. BRESLOW and M.F. CZARNIECKI

Ibid., 100, 7771, (1978)

- 69/ B. SEBILLE, N. THUAUD, J. PIQUION and N. BEHAR
Journal of Chromatography, 409, 61, (1987)
- 70/ R.D. GUTHRIE
Methods in carbohydrate chemistry, 1, 432
- 71/ M. VIKMON
Proc. 1st Int. Symp. on cyclodextrins, BUDAPEST, 69, (1982)
- 72/ C.K. JUE and P.N. LIPKE
J. of Biochem. and Biophys. Methods., 11, 109, (1985)
- 73/ B. MARTEL, M. DELPORTE, Y. LEKCHIRI, J. MORCELLET and M. MORCELLET
Bull. Soc. Chim. Belg., 99, n° 11-12, 875 (1990)
- 74/ T. SEO, T. KAJIHARA and T. LIJIMA
Makromol. Chem., 188, 2071, (1987)
- 75/ Société des Produits NESTLE, DUTCH. Pat., 6, 505, 361, (1964)
- 76/ E. FENYUESI, B. ZSADON, J. SZEJTLI and F. TUDOS
Ann. Univ. Sci. BUDAPEST, Sect. chim., 15, 13, (1970)
- 77/ N. WIEDENHOF
Starke, 21, 163 (1969)
- 78/ Société des Produits NESTLE S.A.
Chem. Abstr., 64, 16687a (1966)
- 79/ J.L. HOFFMAN
J. Macromol. Sci., -Chem., A7, 1147, (1973)
- 80/ J.L. HOFFMAN
Anal. Biochem., 33, 209, (1970)

- 81/ E. FENYUESI, B. ZSADON, J. SZJETLI, F. TUDOS and M. SZILASI
Starke, 31, 11, (1979)
- 82/ B. ZSADON, M. SZILASI, K.H. OTTA, F. TUDOS, E. FENYUESI and J. SZEJTLI
Acta. chim. acad. sci. Hong., 100, 263, (1979)
- 83/ B. ZSADON, M. SZILASI, F. TUDOS and J. SZEJTLI
J. Chromatogr., 208, 109, (1981)
- 84/ Y. MISOBUCHI, M. TANAKA and T. SHONO
J. Chromatogr., 208, 35, (1981)
- 85/ Y. MISOBUCHI, M. TANAKA and T. SHONO
J. Chromatogr., 194, 153, (1980)
- 86/ M. TANAKA, Y. MISOBUCHI, T. SONODA and T. SHONO
Anal. Lett., 14, 281, (1981)
- 87/ K. FUJIMURA, T. UEDA and T. ANDO
Anal. Chem., 55, 446, (1983)
- 88/ Y. KAWAGUCHI, M. TANAKA, M. NAKAE, K. FUNAZO and T. SHONO
Anal. Chem., 55, 1852, (1983)
- 89/ D.W. ARMSTRONG
U.S. Pat. 4539 399 (1985)
- 90/ C.A. CHANG, Q. WU and D.W. ARMSTRONG
J. Chromatogr., 354, 454, (1986)
- 91/ M. TANAKA, Y. KAWAGUCHI, T. SHONO, M. UEBORI and Y. KUGE
J. Chromatogr., 301, 345, (1984)
- 92/ M. TANAKA, Y. KAWAGUCHI, M. NAKAE, Y. MIZOBUCHI and T. SHONO
J. Chromatogr., 299, 341, (1984)

93/ M. TANAKA, Y. KAWAGUCHI, T. NIINAE and T. SHONO

J. Chromatogr., 314, 193, (1984)

94/ M. TANAKA, J. OKAZAKI, H. IKEDA and T. SHONO

J. Chromatogr., 370, 293, (1986)

95/ K. FUJIMURA, M. KITAGAWA, H. TAKAYANAGI and T. ANDO

J. Chromatogr., 350, 371, (1985)

96/ M. TANAKA, H. IKEDA and T. SHONO

J. Chromatogr., 398, 165, (1987)

97/ K. HATTORI, K. TAKAHASHI, M. MIKAMI and H. WATANABE

J. Chromatogr., 355, 383, (1986)

98/ W.L. HINZE, T.E. RIEHL, D.W. ARMSTRONG, W. DEMOND, A. ALAK and T. WARD

Anal. Chem., 57, 237, (1985)

99/ K. FUJIMURA, M. KITAGAWA, H. TAKAYANAGI and T. ANDO

J. Liq. Chromatogr., 9, 607, (1987)

100/ D.W. ARMSTRONG and W. DEMOND

J. Chromatogr. Sci., 22, 411, (1984)

101/ D.W. ARMSTRONG and W. DEMOND, A. ALAK, W.L. HINZE, T.E. RIEHL and K.H. BUI

Anal. Chem., 57, 234, (1985)

102/ M. TANAKA, Y. KAWAGUCHI and T. SHONO

J. Chromatogr., 267, 285, (1983)

103/ C.A. CHANG and Q. WU

Anal. Chim. Acta., 189, 293, (1986)

- 104/** C.A. CHANG and Q. WU
J. Liq. Chromatogr., 10, 1359, (1987)
- 105/** K.G. FEITSMA, J. BOSMAN, B.F.H. DRENTH and R.A. DE ZEEUW
J. Chromatogr., 333, 59, (1985)
- 106/** C.A. CHANG, Q. WU and M.P. EASTMAN
J. Chromatogr., 371, 269, (1986)
- 107/** H.J. ISSAQ
J. Liq. Chromatogr., 11, 2131, (1988)
- 108/** W.L. HINZE
Sep. Purif. Methods, 10, 159, (1981)
- 109/** I.W. WAINER, T.D. DOYLE
Liq. Chromatogr. Mag., 2, 88, (1984)
- 110/** V.A. DAVANOK, A.A. KURGANOV and A.S. BOCHKOV
Adv. Chromatogr., 22, 71, (1983)
- 111/** G. BLASCHKE
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 19, 13, (1980)
- 112/** D.W. ARMSTRONG
J. Liq. Chromatogr., suppl., 2, 353, (1984)
- 113/** J.N. LEPAGE, G.D. LINDNER, D.E. SEITZ and B.L. KARGER
Anal. Chem., 51, 433, (1979)
- 114/** G. DOTSEVI, Y. SOGAH and D.J. CRAM
J. Am. Chem. Soc., 97, 1259, (1975)
- 115/** W.H. PIRKLE, J.M. FINN, J.L. SCHREINER and B.C. HAMPER
J. Am. Chem. Soc., 103, 3964, (1981)

- 116/** V.A. DAVANOK and Y.A. ZOLOTREAREV
J. Chromatogr., 155, 285, (1978)
- 117/** N. OI, M. NAGASE, Y. INDA and T. DOL
J. Chromatogr., 265, 111, (1983)
- 118/** M. KASAL, C. FROUSSIOS and N. ZIFFER
J. Org. Chem., 48, 459, (1983)
- 119/** J. SZEJTLI : "Cyclodextrins and their Inclusion Complexes"
Akademial Kiado : BUDAPEST, Hungary, 1982
- 120/** J. DEBOWSKI, D. SYBILSKA and J. JURCZAK
J. Chromatogr., 237, 303, (1982)
- 121/** A. HARADA, M. FURUE and S. NOZAKURA
J. Polym. Sci., 16, 189, (1978)
- 122/** B. ZSADON, L. DECSEI, F. TUDOS and J. SZEJTLI
J. Chromatogr., 270, 127, (1983)
- 123/** K. FUJIMURA, T. UEDA and T. ANDO
Anal. Chem., 55, 446, (1983)
- 124/** A. HARADE, M. FURUKE and S.I. MOZAKORA
J. Polym. Sci., 16, 189, (1978)
- 125/** D.W. ARMSTRONG, W. DEMOND and B.P. CZECH
Anal. Chem., 57, 481, (1985)
- 126/** M.L. BENDER and M. KOMIYAMA : "Cyclodextrin Chemistry"
Springer-Verlag : NEW-YORK, 1978
- 127/** J. DEBOWSKI, D. SYBILSKA and J. JURCZAK
Chromatographia, 16, 198 (1982)

- 128/** M. MIKOLAJCZYK and J. DRABOWICZ
J. Am. Chem. Soc., 100, 2510, (1978)
- 129/** V. DAFTE and J. FASTREZ
J. Chem. Soc., PERKIN Trans., 2, 789, (1983)
- 130/** C.D. TRAN and J.H. FENDLER
J. Phys. Chem., 88, 2167, (1984)
- 131/** T.J. WARD and D.W. ARMSTRONG
J. of Liq. Chrom., 9, (2 & 3), 407, (1986)
- 132/** K. UEKAMA, F. HIRAYAMA, S. NASU, N. MATSUO and T. IRIE
Chem. Pharm. Bull., 26, 3477, (1978)
- 133/** J.P. HUMMEL and W.J. DREYER
Biochim. Biophys. Acta, 63, 530, (1962)
- 134/** C. LAGERCRANTZ, T. LARSSON and H. KARLSONN
Anal. Biochem., 99, 352, (1979)
- 135/** T. OSA, T. MATSUE and M. FUJIHIRA
Heterocycles, 6, n° 11, 1833, (1977)
- 136/** K.G. FEITSMA, B.F.H. DRENTH and .RA. DE ZEEUV
J.H.R.C. & C.C., 147, (1984)
- 137/** M. TANAKA, T. SHONO, D.Q. ZHU and Y. KAWAGUCHI
J. of Chromatogr., 469, 429, (1989)
- 138/** J.D. WHITE and D.P. SCHWARZ
J. Chromatogr., 196, 303, (1980)
- 139/** N. PICER
J. Chromatogr., 193, 357, (1980)

140/ Z. VOZNAKOVA and M. POPL
J. Chromatogr. Sci., 17, 682, (1979)

141/ L.M. MAJID and O. SAMUELSON
J. Chromatogr., 193, 197, (1980)

142/ Y. MIZOBUCHI, M. TANAKA and T. SHONO
J. Chromatogr., 194, 153, (1980)

143/ Y. KAWAGUCHI, Y. MIZOBUCHI, M. TANAKA and T. SHONO
J. Chem. Soc. Jpn, 55, 2611, (1982)

144/ A. DELSENY et G. SCHUEDECKER
B.I.S.T. Commissariat à l'Energie Atomique n° 195 (1934)

145/ M.GORDON and R.J.ROE.
j. of. polym. sci., 21, 27 (1956)

146/ M.GORDON and R.J.ROE.
j. of. polym. sci ., 21, 75 (1956)

147/ D.HORAK, F.SVEC, C.M.A.RIBEIRO and J.KALAL.
Angew. Makromol. Chemie N° 1345, 87, 127 (1980)

