

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté des sciences**

Département de chimie

## **MEMOIRE DE MAGISTER**

Option : Chimie physique des polymères

### **MODIFICATION CHIMIQUE DU POLYSTYRENE PAR LA PYRIDINE MOYENNANT UNE VOIE HOMOLYTIQUE**

Par

**M<sup>elle</sup> MEHDI Nadia**

devant le jury composé de :

Mr. H. KHALAF	Professeur, U. de Blida	Président
Mr. M. KHODJA	Maître de conférence, U. de Blida	Examineur
Mr. N. MOULAI MOSTAFA	Professeur, U. de Médéa	Examineur
Mr. M. ZOUIKRI	Maître de conférence, U. de Blida	Examineur
Mr. S. MOULAY	Professeur, U. de Blida	Rapporteur

Blida, avril 2005

## RESUME

L'ultime objectif de ce travail est l'application de la réaction de Minisci dans la modification chimique du polystyrène par la pyridine moyennant un mécanisme homolytique. Ainsi, le polystyrène a été chlorométhylé par deux méthodes différentes, l'une à base de méthylal/ chlorure de thionyle, et l'autre à base de paraformaldehyde/ chlorure de triméthylsilane. Des degrés de substitution de 89 et 42% ont été obtenus par les deux méthodes, respectivement. L'influence des paramètres comme le rapport molaire de réactifs, la quantité de catalyseur, la température et le temps réactionnel a été étudiée afin de déterminer les conditions donnant un taux optimal de greffage tout en minimisant les réactions secondaires de réticulation. La deuxième étape consistait à substituer les atomes de chlore par les atomes d'iode moyennant la réaction de Conant-Finkelstein. Un taux de substitution de 96% a été atteint, cette substitution étant toujours accompagnée d'un degré de réticulation. En dernier, le polystyrène iodométhylé soluble a été pyridiné dans les conditions de Minisci donnant une résine insoluble ou partiellement soluble "polyélectrolyte". Les différents produits ont été caractérisés par UV-Visible, Infrarouge, Viscosimétrie et Analyse enthalpique différentielle.

## **ABSTRACT**

The ultimate objective of this work is the application of the reaction of Minisci to the chemical modification of polystyrene by pyridine via a homolytic mechanism. Thus, polystyrene was chloromethylated by two different methods: methylal / thionyl chloride, paraformaldehyde/ chlorotrimethylsilane. Degrees of substitution of 89 and 42% were obtained for the two methods, respectively. The influence of the following parameters: the molar ratio of the reagents, the quantity of catalyst, the temperature and the reaction time, was studied in order to determine the conditions giving an optimal grafting while minimizing the secondary reaction of crosslinking. The second step consisted in substituting the atoms of chlorine by the atoms of iodine using the reaction of Conant-Finkelstein. An extent of substitution of 96 % was reached, this substitution being always accompanied by some crosslinking. Finally, the soluble iodomethylated polystyrene was pyridinated under the conditions of Minisci giving an insoluble resin or partially soluble "polyelectrolyte". The various products were characterized by UV Visible, IR, Viscometry and DSC.



## **REMERCIEMENTS**

Je remercie tout d'abord, notre vénéré Allah, le  
Tout puissant, à qui nous devons le tout.

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire de chimie physique moléculaire et macromoléculaire, faculté des sciences, Université Saâd Dahlab de Blida.

Je tiens à exprimer à monsieur Saâd Moulay ma très vive gratitude, pour m'avoir permise d'entreprendre cette recherche, pour l'intérêt avec lequel il a suivi ces travaux, pour ses conseils précieux qui m'ont très bien orientés, son soutien moral et surtout pour sa patience.

Je remercie Monsieur H. KHALAF, professeur à l'Université de Blida, pour avoir accepté d'examiner ce travail, et qui m'a fait l'honneur de présider la commission d'examen.

J'adresse mes sincères remerciements à Messieurs M. KHODJA et M. ZOUIKRI, maîtres de conférence, à l'Université de Blida, à Monsieur N. MOULAI MOSTAFA, professeur à l'Université de Médéa d'avoir aimablement accepté d'être membre du jury et de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail.

Je tiens à remercier également le Dr. R. BELAL pour les efforts qu'il a fait pour nous aider, pour sa gentillesse et sa modestie.

Je tiens à remercier vivement M<sup>r</sup> BRAHIM ERRAHMANI, chef de département de chimie de l'Université de Blida, qui était toujours disponible à nous procurer l'aide qu'il fallait.

Je ne saurais oublier de remercier mes chers parents qui étaient toujours à mes côtés et m'ont tant aidée et soutenue. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude et ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent également à mon frère Merouane de m'avoir gentiment aidée pour la réalisation de ce mémoire.

Je tiens à remercier profondément mon fiancé Nacim de m'avoir tant aidée, surtout pour son soutien moral et ses encouragements qui ont été réconfort de tous les instants.

Mes remerciements s'orientent également à ma sœur Ouafia et ma belle sœur Ibtissem pour leurs encouragements.

Que mes copines et mes collègues croient en ma sincère reconnaissance pour leur soutien et leur encouragement, particulièrement M<sup>me</sup> Mouici Fethia qui était toujours là à me procurer l'aide qu'il fallait pour mes débuts.

Enfin, je souhaiterais exprimer mes remerciements à ceux qui, de près ou de loin, ont eu l'amabilité de m'aider et ont contribué à la réalisation de ce travail.

## TABLE DES MATIERES

RESUME	2
REMERCIEMENTS	5
TABLE DES MATIERES	7
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	9
INTRODUCTION	13
1. LE POLYSTYRENE	
1.1 Historique.	15
1.2 Types de polystyrène	15
1.3 Procédés de fabrication	16
1.4 Propriétés du polystyrène	18
1.5 Applications du polystyrène	19
1.6 Polystyrène et Environnement	19
1.7 Polystyrène en chiffres	20
2. LES POLYMERES FONCTIONNELS	
MODIFICATIONS CHIMIQUES DU POLYSTYRENE	
2.1 Introduction	21
2.2 Applications des polymères fonctionnels dans la synthèse organique	24
2.3 La chlorométhylation du polystyrène	26
2.4 Principales applications de la modification chimique	31
2.5 Principales réactions de modification sur le polystyrène	36
3. ALKYLATION DES BASES HETEROAROMATIQUES PROTONEES	
3.1 Substitution des bases hétéroatomiques protonées par les radicaux centrés sur un carbone nucléophile	43
4. PARTIE EXPERIMENTALE	
4.1 Réactions de modification du polystyrène	51
4.2 Caractérisation	56

5. RESULTATS ET DISCUSSION	
5.1 Projet proposé	61
5.2 Caractérisation du polystyrène	63
5.3 Réactions de modification du polystyrène	68
CONCLUSION	124
APPENDICE	
Liste des symboles et des abréviations	126
REFERENCES	127



## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 2.1	Principe de la synthèse peptidique de Merrifield	25
Figure 2.2	Schéma réactionnel de la réaction de chlorométhylation du PS	30
Figure 2.3	Représentation schématique d'un système médicament/ polymère	34
Figure 2.4	Obtention d'un système médicament/ polymère	35
Figure 2.5	Schéma réactionnel de la modification du groupe sulfonique	39
Figure 3.1	Mécanisme de la substitution aromatique homolytique	44
Figure 3.2	Mécanisme de l'alkylation homolytique d'un dérivé de la pyridine selon Minisci	45
Figure 4.1	Test de pyridine	55
Figure 5.1	Projet initial	61
Figure 5.2	Spectre UV du PS dans le chloroforme	63
Figure 5.3	Spectre IR du polystyrène (film)	64
Figure 5.4	Courbe de viscosimétrie du polystyrène dans le $\text{CHCl}_3$	66
Figure 5.5	Variations du $(\text{Ln } \eta_r)/C = f(C)$ du PS	66
Figure 5.6	Thermogramme DSC du polystyrène.	67
Figure 5.7	Le mécanisme réactionnel de la chlorométhylation à base de paraformaldehyde/ chlorure d'hydrogène	70
Figure 5.8	Courbe IR du PS modifié par chlorométhylation à base de paraformaldehyde/ chlorure d'hydrogène	71
Figure 5.9	Courbe de viscosimétrie du PS modifié par chlorométhylation à base de paraformaldehyde/ chlorure d'hydrogène dans le $\text{CHCl}_3$	72
Figure 5.10	Spectre UV du PSC (33%) à base de methylal/ $\text{SOCl}_2$ dans le $\text{CHCl}_3$	75
Figure 5.11	Spectre UV du PSC (79%) à base de methylal/ $\text{SOCl}_2$ dans le $\text{CHCl}_3$	75
Figure 5.12	Comparaison entre les différents spectres IR du PSC à différents taux de substitution a) PSC 89%      c) PSC 69% b) PSC 76%      d) PSC 55%	76
Figure 5.13	Spectre IR du PSC 89% (b) (Film) comparé avec celui du PS (a) (film).	77
Figure 5.14	Courbe de viscosimétrie du PSC dans le chloroforme	78

Figure 5.15	Variations du $(\text{Ln } \eta_r)/C = f(C)$ du PSC	78
Figure 5.16	Thermogramme DSC du PSC (33%) à base de Methylal/ $\text{SOCl}_2$	79
Figure 5.17	Thermogramme DSC du PSC (34%) à base de Methylal/ $\text{SOCl}_2$	79
Figure 5.18	Thermogramme DSC du PSC (55%) à base de Methylal/ $\text{SOCl}_2$	80
Figure 5.19	La $T_g$ du PSC en fonction du taux de substitution	81
Figure 5.20	Taux de modification du PS par la réaction de chlorométhylation à base de méthylal/ $\text{SOCl}_2$ en fonction du ( $T=20^\circ\text{C}$ )	81
Figure 5.21	Le mécanisme réactionnel de la réaction de chlorométhylation à base de paraformaldehyde/ $\text{Me}_3\text{SiCl}$	84
Figure 5.22	Spectre IR du PS modifié par chlorométhylation à base de paraformaldehyde/ $\text{Me}_3\text{SiCl}$ (film)	86
Figure 5.23	Spectre IR du PSC à base de $(\text{CH}_2\text{O})_n$ / $\text{Me}_3\text{SiCl}$ (42%) (film)	87
Figure 5.24	Evaluation du taux de modification de la réaction de chlorométhylation à base de paraformaldehyde/ $\text{Me}_3\text{SiCl}$ en fonction du temps ( $T=50^\circ\text{C}$ )	88
Figure 5.25	Spectre UV du PSC à base de $(\text{CH}_2\text{O})_n$ / $\text{Me}_3\text{SiCl}$ (42%) dans le $\text{CHCl}_3$ ( $C=1\text{g/L}$ )	89
Figure 5.26	Courbe de viscosimétrie du PSC (42%) dans le chloroforme (réaction de chlorométhylation à base de paraformaldehyde/ $\text{Me}_3\text{SiCl}$ )	89
Figure 5.27	Thermogramme DSC du PSC (42%)	90
Figure 5.28	Spectre IR du PSC réticulé à base de paraformaldehyde/ $\text{Me}_3\text{SiCl}$ (pastille)	91
Figure 5.29	Thermogramme DSC du PSC réticulé à base de paraformaldehyde/ $\text{Me}_3\text{SiCl}$	90
Figure 5.30	Spectre UV du PSCI- $80^\circ\text{C}$ dans le THF	95
Figure 5.31	Spectre IR du PSCI- $80^\circ\text{C}$ (pastille)	96
Figure 5.32	Courbe de viscosimétrie du PSCI- $80^\circ\text{C}$ dans le $\text{CHCl}_3$	97
Figure 5.33	Thermogramme DSC du PSCI- $80^\circ\text{C}$	97
Figure 5.34	Taux de modification de la réaction d'ioduration en fonction de la température ( $t=20$ heures)	99
Figure 5.35	Spectre UV du PSCI- $50^\circ\text{C}$ dans le THF	99
Figure 5.36	Spectre IR du PSCI- $50^\circ\text{C}$ (pastille)	100
Figure 5.37	Courbe de viscosimétrie du PSCI- $50^\circ\text{C}$ dans le $\text{CHCl}_3$	101
Figure 5.38	Spectre UV du PSCI- $40^\circ\text{C}$ dans le THF	103

Figure 5.39	Spectre IR du PSCI-40°C (film)	103
Figure 5.40	Spectre IR du PSCI-40°C (film) comparé avec celui du PSC 76% (film)	104
Figure 5.41	Spectre IR du PSCI-40°C réticulé	105
Figure 5.42	Courbe de viscosimétrie du PSCI-40°C dans le CHCl <sub>3</sub>	105
Figure 5.43	Thermogramme DSC du PSCI-40°C	107
Figure 5.44	Spectre UV du PSCI-30°C dans le THF	107
Figure 5.45	Spectre IR du PSCI-30°C (pastille)	108
Figure 5.46	Courbe de viscosimétrie du PSCI-30°C dans le CHCl <sub>3</sub>	108
Figure 5.47	Spectre UV du PSCI-20°C dans le THF	109
Figure 5.48	Spectre IR du PSCI-20°C (pastille)	109
Figure 5.49	Courbe de viscosimétrie du PSCI-20°C dans le CHCl <sub>3</sub>	111
Figure 5.50	Thermogramme DSC du PSCI-20°C	111
Figure 5.51	Evaluation du taux de modification de la réaction d'ioduration en fonction du temps (T=40°C)	113
Figure 5.52	Spectre IR du PSCP <sub>y</sub> -60°C (traité avec 10% de NaOH dans le méthanol) (pastille)	114
Figure 5.53	Spectre IR du PSCP <sub>y</sub> -60°C (traité avec 20% de NaOH dans le méthanol) (pastille)	114
Figure 5.54	Thermogramme DSC du PSCP <sub>y</sub> -60°C	116
Figure 5.55	Spectre IR du PSCP <sub>y</sub> -60°C réticulé provenant du PSCI-40°C réticulé. (pastille)	116
Figure 5.56	Spectre UV du PSCP <sub>y</sub> -45°C dans le THF	117
Figure 5.57	Courbe de viscosimétrie du PSCP <sub>y</sub> -45°C dans le CHCl <sub>3</sub>	117
Figure 5.58	Spectre IR du PSCP <sub>y</sub> -45°C (traité avec 10% de NaOH dans le méthanol). (pastille)	118
Figure 5.59	Spectre IR du PSCP <sub>y</sub> -30°C (traité avec 10% de NaOH dans le méthanol). (pastille)	120
Figure 5.60	Spectre IR du PSCP <sub>y</sub> -30°C (traité avec 20% de NaOH dans le méthanol). (pastille)	120
Figure 5.61	Spectre IR du poly (2-vinyl pyridine-co-styrène) (film)	122
Figure 5.62	Spectre IR du poly (2-vinyl pyridine-co-styrène) protoné (pastille)	122
Figure 5.63	Courbe de viscosimétrie du poly (2-vinyl pyridine-co-styrène) protoné dans le THF	123

Figure 5.64	Spectre IR du poly (2-vinyl pyridine-co-styrène) protoné (traité avec 10% de NaOH dans le méthanol) (pastille)	123
Tableau 2.1	Modification du polystyrène chlorométhylé	22
Tableau 2.2	Fonctionnalisation du polystyrène lithié	23
Tableau 2.3	Fonctionnalisation du polystyrène par d'autres voies	23
Tableau 4.1	Conditions opératoires de chlorométhylation par le système Methylal/ SOCl <sub>2</sub>	52
Tableau 4.2	Conditions opératoires de chlorométhylation par le système paraformaldehyde/ chlorure de triméthyl silane	54
Tableau 4.3	Conditions opératoires de l'ioduration du PSC	56
Tableau 4.4	Conditions opératoires de la réaction de modification du PSCI-40°C par la pyridine	57
Tableau 5.1	Bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du polystyrène	62

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

PS	: polystyrène
PSC	: polystyrène chlorométhylé
PSCI	: polystyrène chlorométhylé iodométhylé
PSCI-80°C	: polystyrène chlorométhylé iodométhylé à 80°C
PSCI-50°C	: polystyrène chlorométhylé iodométhylé à 50°C
PSCI-40°C, PSCI-40	: polystyrène chlorométhylé iodométhylé à 40°C
PSCI-30°C	: polystyrène chlorométhylé iodométhylé à 30°C
PSCI-20°C	: polystyrène chlorométhylé iodométhylé à 20°C
PSCP <sub>Py</sub> -60°C	: PSCI-40°C modifié par la pyridine à 60°C
PSCP <sub>Py</sub> -45°C	: PSCI-40°C modifié par la pyridine à 45°C
PSCP <sub>Py</sub> -30°C	: PSCI-40°C modifié par la pyridine à 30°C
BPO	: Peroxyde de benzoyle
THF	: Tetrahydrofuranne
DSC	: Analyse enthalpique différentielle
T <sub>g</sub>	: Température de transition vitreuse
FTIR	: Infrarouge à transformée de fourier
UV	: Ultra violette
CHCl <sub>3</sub>	: Chloroforme
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	: Dichloromethane

## ملخص

الهدف الأساسي من هذا العمل هو تطبيق تفاعل Minisci في التغيير الكيميائي للبوليستيران عن طريق ميكانيزم جذري . بحيث أننا قمنا بتثبيت الجزيء  $CH_2Cl$  على البوليستيران و ذلك بطريقتين مختلفتين : الأولى عن طريق المزيج ميتيلال / كلورير الثيونيل ، و الثانية بالمزيج برفورملدهيد / كلورير ثلاثي ميتيل سيلان. مردود التغيير قدر ب 89 و 42 % تحصلنا عليهما بالطريقتين على التوالي .

تأثير العوامل كالنسبة المولية للمتفاعلات، كمية المحفز ، درجة الحرارة و مدة التفاعل درست بهدف الحصول على المردود الأفضل و ذلك بإنقاص تفاعل التشبيك.

المرحلة الثانية تتمثل في استبدال ذرات الكلور بذرات اليود عن طريق تفاعل Conant-Finkelstein مردود التغيير المحصل عليه يقدر بـ 96 %.

المرحلة الأخيرة تستبدل ذرات اليود بذرات البيريدين في شروط Minisci ، تحصلنا على صمغ غير قابل للذوبان أو ذو ذوبان جزئي .

النواتج المحصل عليها تم الكشف عنها عن طريق : UV-Visible ، IR ، Viscosimétrie و DSC .

## INTRODUCTION

L'industrie des polymères ne cesse de croître, et ce à un rythme des plus rapides. Des efforts soutenus consacrés à la recherche et au développement ont mené à la création de nouvelles générations de matériaux polymères qui représentent des propriétés des plus intéressantes comme en témoigne leur utilisation dans la plupart des secteurs industriels. En effet, le développement des matériaux polymères avancés, la mise au point, l'optimisation, et le contrôle des procédés de mise en forme et de fabrication sont au cœur des travaux des spécialistes dans ce domaine. L'expertise développée couvre de nombreux champs d'activités.

L'utilisation commerciale des polymères exige souvent la modification des propriétés des polymères par réactions chimiques [1]. La modification chimique des polymères est un procédé de polymérisation qui est employé dans certaines situations : pour améliorer et optimiser les performances et les propriétés chimiques et mécaniques des matériaux déjà existants sur le marché et pour la synthèse de nouveaux polymères dont le coût serait relativement faible.

Le polystyrène est un thermoplastique dur et bon marché. Il est devenu omniprésent dans notre vie quotidienne. Sa grande facilité de mise en œuvre et son faible coût en font l'un des polymères les plus appréciés par les industriels dans les secteurs de l'électronique grand public, de l'électroménager et du bâtiment. Le polystyrène trouve la majorité de ses applications dans l'emballage alimentaire. L'utilisation du polystyrène a d'ailleurs permis de réduire de 50% le poids des emballages au cours des vingt dernières années.

Plusieurs réactions de modification ont été entreprises sur le polystyrène. La réaction de chlorométhylation demeure la fonctionnalisation la plus courante. De nos jours les supports chlorométhylés sont des intermédiaires incontournables pour la préparation de nombreux polymères fonctionnels qui ont un grand nombre d'applications [2,3].

Dans ce travail le polystyrène est modifié par la pyridine selon un mécanisme radicalaire. En fait il s'est avéré que la voie homolytique faisant intervenir des radicaux alkyles, est plus efficace en terme de rendement et de sélectivité.

Les substances hétéroaromatiques telles que la pyridine, la quinoléine, la picoline, ...etc. sont douées d'une réactivité chimique, ce qui les rend susceptibles à la substitution par d'autres groupements.

Francesco Minisci de Dipartimento di Chimica del Politecnico di Milano (Italie) et ses collaborateurs ont depuis 1970 élaboré une nouvelle méthode d'alkylation homolytique des bases hétéroaromatiques protonées. Cette voie reste à nos jours la meilleure de toutes sans conteste.

L'ultime objectif de ce travail est l'application de la réaction de Minisci dans la modification chimique du polystyrène. Des noyaux pyridiniques se substituent aux atomes de chlore par l'intermédiaire des atomes d'iode. Les chlores ont été introduits par une réaction de chlorométhylation du polystyrène, par une des deux méthodes : l'une à base de methylal/ chlorure de thionyle, l'autre à base de paraformaldehyde/ chlorure de trimethyl silane.

Le présent mémoire comporte cinq chapitres. Le premier décrit les propriétés du polystyrène, ainsi que ses applications ; la modification chimique du polystyrène est traitée dans le deuxième chapitre ; le troisième contient l'alkylation des bases hétéroaromatiques ; la partie expérimentale est décrite dans le quatrième chapitre ; et enfin l'interprétation des différents résultats expérimentaux sont traités dans le dernier chapitre.



# CHAPITRE 1

## LE POLYSTYRENE

### 1.1 Historique

Le polystyrène est l'une des premières résines de synthèse. Sa découverte remonte à 1839, mais son exploitation à grande échelle en Allemagne et aux États-Unis date des années 1930 (première fabrication industrielle : 1933). Les premiers procédés utilisés étaient de type polymérisation en suspension, fonctionnant en "discontinu". Ces procédés ne sont utilisés que pour produire certaines résines de polystyrène de masse moléculaire élevée. Dès les années 1940 apparaissaient des procédés de polymérisation "en masse", continus ou discontinus. Le procédé "masse continu" triompha dans les années 1960, grâce notamment aux progrès technologiques permettant d'évacuer la chaleur produite par la polymérisation (environ 710 kJ/kg).

Le polystyrène expansé a été inventé en 1944 par Ray Mc Intire [4] alors qu'il travaillait pour Dow Chemical sur les caoutchoucs flexibles. Cette découverte fût le fruit du hasard : l'idée de départ était de copolymériser du styrène et de l'isobutène sous pression. Le styrène fût le seul à se polymériser et l'isobutène se vaporisa, s'immisçant dans la matrice du polymère. Commercialisé sous le nom de Syrofoam, ce matériau rigide de faible densité a été d'abord utilisé comme isolant thermique pour le bâtiment.

Le polystyrène est un thermoplastique dur et bon marché, et probablement est à l'exception du polyéthylène, il est plus commun dans la vie quotidienne.

### 1.2 Types de polystyrène

On distingue trois types de polystyrènes : le polystyrène "cristal" (PS, non cristallin mais portant ce nom à cause de son aspect transparent), le polystyrène "choc" et le polystyrène expansé (PSE) [5]. Sans aucun ajout, le polystyrène est solide à 20 °C et pâteux à 120°C et sa fusion s'opère entre 150 et 170 °C. Le polystyrène est généralement

inflammable et combustible et sa dégradation commence à 300 °C. D'une densité réelle de 1,03 à 1,05, le polystyrène est soluble dans les hydrocarbures chlorés et aromatiques.

### 1.3 Procédés de fabrication

#### 1.3.1 Polystyrène cristal

Le procédé mettant en œuvre une suspension aqueuse est encore utilisé pour obtenir des masses molaires élevées. En milieu aqueux et sous azote, et en présence d'un plastifiant (fluidifiant, par exemple : huile minérale) et d'un catalyseur peroxydique (peroxyde de benzoyle ou hydroperoxyde de *tertio*-butyle), le monomère, structuré sous forme de gouttelettes dans la suspension grâce à l'action d'un surfactant (polyalcool vinylique + phosphate tricalcique), se polymérise sous forme de perles. La polymérisation (plusieurs étapes de 95 à 120 °C) atteint généralement une conversion de 99,95 %.

Le procédé "masse continue" consiste à effectuer la polymérisation en présence en plus du catalyseur et du plastifiant, d'un diluant et de l'éthylbenzène (0 à 15 % en masse) qui diminue la viscosité du milieu réactionnel et permet un meilleur contrôle de chaleur dégagée.

#### 1.3.2 Polystyrène "choc" (HIPS: high impact polystyrene)

C'est un matériau non transparent, doué d'une bonne résistance aux chocs. Il est obtenu en ajoutant au milieu réactionnel de 2 à 10 % masse de polybutadiène. Le polystyrène choc est un copolymère greffé : une chaîne de polystyrène sur laquelle des chaînes de polybutadiène sont greffées. La matrice polystyrène, dure et résistante, donne au copolymère sa longévité et les chaînes de polybutadiène (un caoutchouc) lui donne une résilience que le polystyrène normal n'a pas. Cela le rend plus résistant, moins fragile, et capable de supporter des impacts plus forts que le polystyrène normal.

Le polystyrène est aussi un des composants d'un caoutchouc dur appelé poly (styrène-butadiène-styrène), ou SBS. Le SBS est fabriqué par une polymérisation anionique "vivante". Le SBS est un copolymère bloc. Ce dernier est un thermoplastique élastomère utilisé pour les semelles de chaussures et les pneus et possède de propriétés exceptionnelles : transparence, facilité de coloration, cohésion et adhésion, résistance aux chocs et à l'abrasion, facilité de mise en œuvre, dispersabilité et compatibilité avec les autres polymères.

### 1.3.3 Polystyrène expansé (PSE)

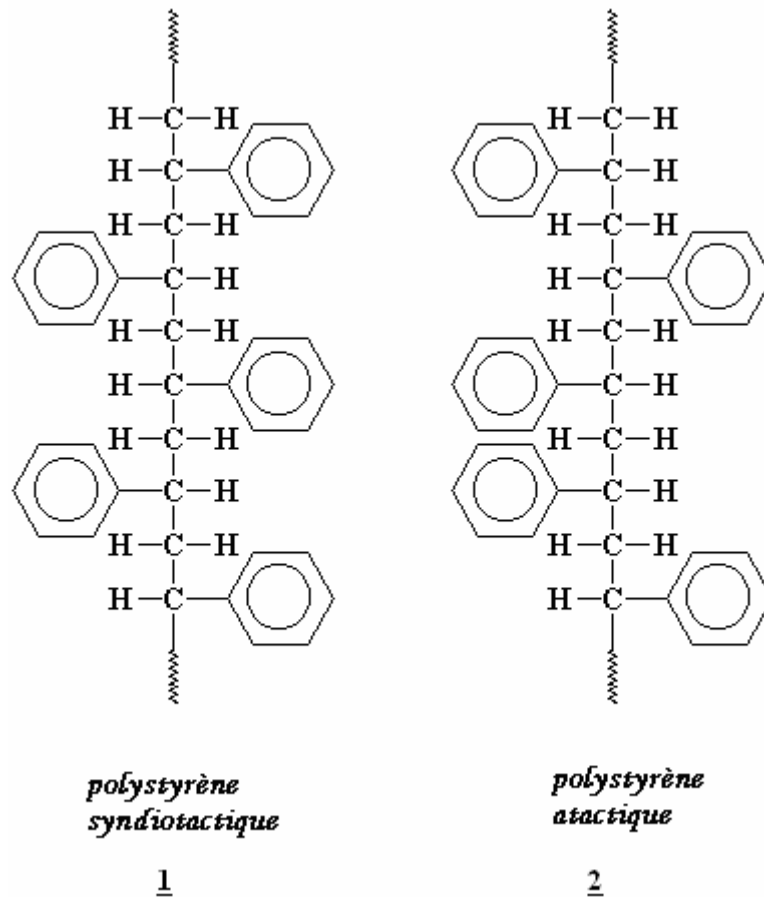
Il existe deux types de PSE : les polystyrènes expansés moulés (PSE-M) et les polystyrènes expansés extrudés (PSE-E).

Le PSE-M est obtenu à partir d'un polystyrène "expansible" qui n'est rien d'autre qu'un polystyrène cristal auquel on a ajouté, en cours de polymérisation, un agent d'expansion (pentane,  $T_{\text{ébullition}} = 35^{\circ}\text{C}$ ). Une pré-expansion est opérée à la vapeur d'eau puis une période de stabilisation permet aux perles de PS pré-expansées de perdre leur excédent d'eau. Enfin, dans un moule, on les expande et les moule à la vapeur.

Le PSE-E est obtenu lors de l'extrusion (mise en forme à la chaleur) par injection sous pression d'un gaz (les HCFC ont été remplacés par le pentane) dans le polymère cristal fondu.

### 1.3.4 Polystyrène syndiotactique (SPS)

Il existe un nouveau type de polystyrène, appelé polystyrène syndiotactique. Il est différent de l'autre car les groupes phényles de la chaîne du polymère sont attachés alternativement d'un côté et de l'autre de la chaîne principale **1**. Dans le polystyrène "normal" ou atactique **2**, les groupes phényles sont attachés de façon aléatoire d'un côté ou de l'autre de la chaîne principale. Le polystyrène syndiotactique est fabriqué par polymérisation catalytique, en effet l'utilisation des catalyseurs métallocènes a par ailleurs permis l'élaboration d'un PS syndiotactique permettant des applications techniques. Le SPS, plastique technique cristallin, est doté d'une résistance thermique accrue (point de fusion =  $270^{\circ}\text{C}$ ) et d'une résistance chimique élevée. Il trouve des applications dans l'électronique, les équipements électriques et l'automobile.



#### 1.4 Propriétés du polystyrène

Le polystyrène est devenu omniprésent dans notre vie quotidienne. Sa grande facilité de mise en oeuvre et son faible coût en font l'un des polymères les plus appréciés par les industriels dans les secteurs de l'emballage alimentaire, de l'électronique grand public, de l'électroménager et du bâtiment.

Comme l'ensemble des matières plastiques, le polystyrène possède de propriétés exceptionnelles :

- physiques : transparence sous forme " cristal ", brillance, grande légèreté, possibilité de décoration et de collage ;
- mécaniques : rigidité, bonne résistance aux chocs, sécabilité, facilité de mise en oeuvre, possibilité d'obtenir des design variés.
- chimiques : le polystyrène est un polymère inerte et non toxique, il n'a aucun effet sur l'environnement puisque il est détruit avec les ordures ménagères sans dégagement de fumée toxique.

### 1.5 Applications du polystyrène

Qu'il soit " cristal " ou " choc " le polystyrène répond à de nombreuses applications :

- Emballage (45% du marché du polystyrène) : conditionnement des produits laitiers et produits " frais " (barquettes pour plats cuisinés, fruits, légumes, viandes, etc.), vaisselle à usage unique.
- Electronique grand public : structures de téléviseurs, cassettes, boîtiers de cassettes et de disques compacts, de DVD, etc.
- Electroménager : façades de machine à laver, cuves et contre-portes de réfrigérateurs, aspirateurs, sèche-cheveux, etc.
- Bâtiment : plaques d'isolation, de luminaires et de profilés.
- Articles de maison : cintres, rasoirs, jouets, etc.
- Bureautique : photocopieurs, télécopieurs, etc.

### 1.6 Polystyrène et Environnement

Les déchets plastiques ne sont pas solubles dans l'eau et ne se dégradent que très lentement. Lorsqu'ils sont mis dans les décharges, ils apportent surtout une pollution "visuelle" en se dispersant au gré du vent. Ils peuvent être source d'énergie et de matière première.

Le polystyrène offre de nombreuses possibilités de valorisation après usage :

#### 1.6.1 Valorisation énergétique ou thermique

On procède à une incinération avec récupération d'énergie. La combustion des matières plastiques dégage beaucoup de chaleur, utilisée ensuite pour le chauffage urbain et industriel.

#### 1.6.2 Valorisation " matière " (pour la fabrication d'articles ménagers, par exemple)

Les déchets thermoplastiques "purs" sont refondus puis entrent dans la chaîne de transformation des matières plastiques. Certains mélanges de déchets plastiques sont combinés à d'autres matériaux pour donner des produits composites (bancs publics, piquets,...).

### 1.6.3 Valorisation chimique

Les déchets sont traités chimiquement afin d'obtenir les molécules de base de l'industrie chimique. Cette voie commence à se développer avec :

- la pyrolyse, décomposition par chauffage en l'absence de l'oxygène (utilisée pour le polystyrène);
- la dépolymérisation, utilisée pour le polyméthacrylate de méthyle ;
- l'hydrogénation, la gazéification, ...

### 1.7 Polystyrène en chiffres

- En 1993, La consommation mondiale de polystyrène est de 12 millions de tonnes/an (dont près de 3 millions en Union Européenne et 300 000 tonnes en France) [6].
- La production mondiale par type de polystyrène : fin 1993 en milliers de t [6]:

Pays	PS	PSE
Union Européenne (UE)	2 459	621
États-Unis (EU)	2 510	469
Japon	1 360	136

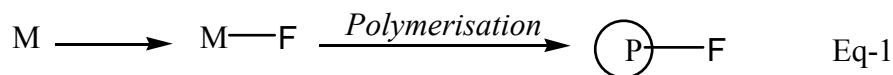
- En 1996, la France a produit 341 kt de PS et 186 kt de PSE.
- L'utilisation du polystyrène a permis de réduire de 50% le poids des emballages au cours des 20 dernières années. A titre d'exemple, le poids d'un pot de yaourt vide en polystyrène est passé de 6,5 g en 1968 à 3,3 g en 1991.
- En France, 30% des déchets plastiques ménagers font l'objet d'une valorisation énergétique.

**CHAPITRE 2**  
**LES POLYMERES FONCTIONNELS :**  
**MODIFICATIONS CHIMIQUES DU POLYSTYRENE**

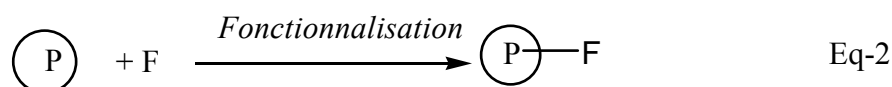
2.1 Introduction

Les polymères fonctionnels représentent une classe importante des matériaux polymères qui contiennent les groupements fonctionnels dans les chaînes principales ou latérales. Leur synthèse se fait soit par une polymérisation des monomères fonctionnels (Eq-1), soit par la modification chimique de quelques polymères (Eq-2). Cependant, dans beaucoup de cas, la modification chimique est la plus fréquemment utilisée [7,8].

Ainsi, le groupement fonctionnel F désiré est obtenu soit par modification chimique d'un monomère, Eq-1 :



soit par une modification chimique d'un polymère déjà préparé, Eq-2:



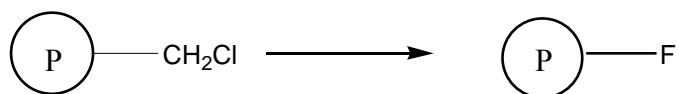
La présence des noyaux benzéniques sur le polystyrène rend la fonctionnalisation de celui-ci par une substitution électrophile la voie la plus fréquente. En effet, nombreuses sont les réactions de substitutions électrophiles élaborées sur cette résine, qui sont : chlorométhylation, bromation, lithiation, sulfonation, formylation,....etc.

Il convient de rappeler que la réactivité de ces noyaux augmente de manière importante en introduisant des groupements donneurs d'électrons. Ainsi, cette réactivité augmente de 100 fois en incorporant un groupement méthoxy [9]. L'effet de la fonctionnalisation (chlorométhylation, lithiation, bromation, sulfonation.....) des poly (dialcoxystyrène)s élaborée par Moulay et Daly confirme cette amélioration de réactivité [10,11].

Le polystyrène chlorométhylé subit d'autres modifications chimiques par le biais des groupements chlorométhylés. Le tableau 2.1 compile un nombre limité de ces polystyrènes modifiés. De même, le polystyrène lithié peut être fonctionnalisé à l'aide de réactifs

électrophiles (Tableau 2.2) ou directement fonctionnalisés par des réactifs électrophiles (Tableau 2.3).

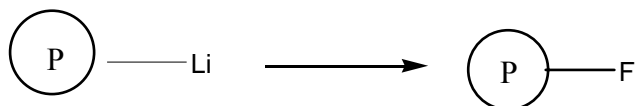
Tableau 2.1 : Modification du polystyrène chlorométhylé



F	Références
-CH <sub>2</sub> I	12
-CH <sub>2</sub> S <sup>+</sup> Me <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup>	12,13
-CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> R <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	14
-CH <sub>2</sub> P <sup>+</sup> R <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	15
-CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	16
-CH <sub>2</sub> -NHR , -CH <sub>2</sub> -NR <sub>2</sub>	17
-CH <sub>2</sub> -OH → -CH <sub>2</sub> OCOCl	18, 19
-CHO	20
-CH <sub>2</sub> -P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	21
$\begin{array}{l} \nearrow -\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{CH}_2\text{COCl} \\ \searrow \\ -\text{CH}_2\text{CN} \\ \quad \searrow \\ \quad \quad -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$	22
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CHO} \end{array}$	23
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{S} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OH} \end{array}$	24
	25



Tableau 2.2: Fonctionnalisation du polystyrène lithié



F	Références
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	26
-CO <sub>2</sub> H	26
-SH	26
-SCH <sub>3</sub>	26
-B(OH) <sub>2</sub>	26
-CONH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	26
-P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	26
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	26
-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> OH	26
-Sn(Cl) <sub>2</sub> Bu, -SnH <sub>2</sub> Bu	27

Tableau 2.3 : Fonctionnalisation du polystyrène par d'autres voies :

$\text{P} \text{---} \text{F}$	Références
$\text{P} \text{---} \text{COCH}_3 \longrightarrow \text{P} \text{---} \text{COCH}_2\text{Br}$	18b
$\text{P} \text{---} \text{SO}_3\text{H} \longrightarrow \text{P} \text{---} \text{SO}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{P} \text{---} \text{SO}_2\text{N}_3$	12
$\text{P} \text{---} \text{NO}_2 \longrightarrow \text{P} \text{---} \text{NH}_2$	28

## 2.2 Applications des polymères fonctionnels dans la synthèse organique

Les polymères fonctionnels sont conçus dans diverses applications surtout dans la synthèse organique comme supports de réactif, de substrats ou de catalyseur, soit en phase hétérogène en utilisant les résines insolubles, soit en phase homogène moyennant des polymères solubles [29,30].

Dans de nombreux travaux, le choix du support polymère soluble s'est porté particulièrement sur le polystyrène linéaire et le poly (éthylène glycol) [30]. Les polymères supports insolubles sont en majorité des résines réticulées à base de copolymères de styrène et de divinylbenzène. Ce dernier choix est dû principalement à la stabilité chimique et mécanique de la résine, sa fonctionnalisation facile et sa bonne compatibilité avec un grand nombre de solvants organiques.

En effet le choix du polymère s'est rapidement porté sur le polystyrène. Près de 90 % des exemples d'utilisation de polymères fonctionnels en synthèse organique font appel au polystyrène [31].

Parmi les avantages issus de l'emploi des polymères dans la synthèse organique on cite : la facilité de séparation des espèces en solution et sur le polymère par une simple filtration, ce qui permet de réutiliser de réactifs coûteux, comme, par exemple, les auxiliaires chiraux, des complexes de certains métaux de transition ou des systèmes enzymatiques. En plus, les polymères réticulés étant insolubles, des réactifs toxiques ou malodorants peuvent être utilisés plus facilement après leur fixation sur tels supports.

### 2.2.1 Principe de la synthèse peptidique de Merrifield

Depuis l'introduction de la synthèse du peptide en phase solide, les avancées cumulatives ont rendu possible la synthèse des peptides et polypeptides moyennant des polymères comme supports pour l'immobilisation des substrats ou des réactifs.

Le principe de la synthèse peptidique consiste à fixer sur un polymère, et par sa fonction carboxylique, un acide aminé N- protégé : une séquence répétitive de réactions de couplage avec un autre acide aminé et de N- déprotonation permet de construire la chaîne peptidique qui est décrochée du support par une hydrolyse finale (Figure 2.1). Cette technique a été mise au point en 1963 par Merrifield, et pour laquelle il fut le lauréat du Prix Nobel en 1984 [32].

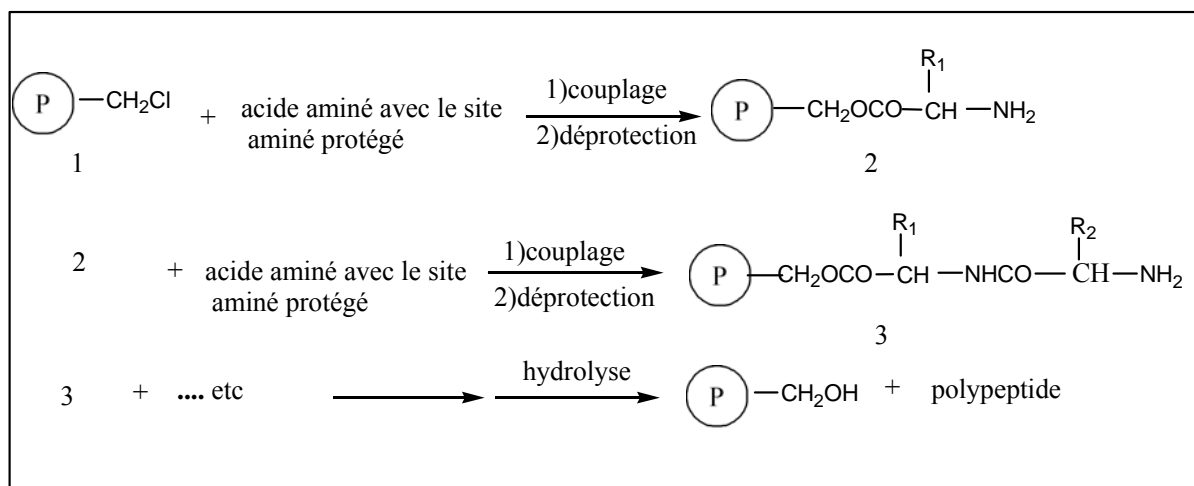


Figure 2.1 : Principe de la synthèse peptidique de Merrifield

Le succès de cette voie est dû en grande partie à la nature du polymère support utilisé par Merrifield, en l'occurrence le copolymère du styrène et du divinylbenzène ou encore appelé «la résine de Merrifield». Il faut rappeler que c'est par la synthèse peptidique moyennant un support polystyrénique que les polymères sont devenus un arsenal de valeur pour le chimiste organicien.

La chimie a connu un grand progrès depuis les travaux de Merrifield, en particulier de nouveaux réactifs de couplage et de nouveaux polymères acryliques plus hydrophiles que le polystyrène ont été utilisés avec succès. En effet, plusieurs problèmes de synthèse liés au système hétérogène divinylbenzène-polystyrène (DVB-PS) [33] sont révélés, ce qui a nécessité le développement de polymères supports avec des propriétés physico-chimiques optimales et une bonne solvatisation.

Pendant la dernière décennie, les polymères supports avec des agents hydrophiles ont suscité beaucoup d'attention [34].

Les études systématiques et quantitatives des polymères supports ont conduit au développement des supports flexibles hydrophiles. Ces dernières propriétés améliorent nettement les caractéristiques de solvatisation et augmentent la réactivité des groupements fonctionnels attachés au polymère.

Ajikumar et Devaky ont utilisé le polystyrène réticulé par l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA-PS) comme support pour la synthèse des peptides [35]. Cette résine présente un bon gonflement dans un grand nombre de solvant, polaires et non polaires, utilisés dans la synthèse de peptides.

### 2.3 Chlorométhylation du polystyrène

L'intérêt porté sur les polymères fonctionnels ne cesse de croître depuis les années 1950. La réaction de chlorométhylation demeure la fonctionnalisation la plus courante [31]. Cette réaction consiste à greffer des groupements chlorométhylés ( $-CH_2Cl$ ) sur les noyaux aromatiques des chaînes de polystyrène, mais elle présente l'inconvénient d'être accompagnée par une réaction secondaire de réticulation.

Auparavant les groupements chlorométhylés étaient le plus souvent introduits par une alkylation de Friedel-Crafts avec le chlorométhyl méthyl éther (CMME) [36] ou le chlorométhyl éthyl éther (CMEE) [37,38], en présence d'un acide de Lewis approprié. Ces réactifs sont chimiquement très efficaces mais malheureusement ces chlorométhyl éthers sont fortement cancérigènes. Le fait que le CMME et CMEE sont relativement volatiles exacerbe le problème. Par conséquent, divers réactifs de chlorométhylation ont été testés pour remplacer ces substances toxiques. Par exemple, Warshawsky et al. ont utilisé le chlorométhyl octyl comme agent de chlorométhylation des copolymères styrène divinylbenzène; le chlorométhyl octyl ether étant moins volatil et moins toxique [39]. Ceci a également incité un intérêt pour les réactifs qui produisent du (CMME) in situ [40]; Gelizi et Bursano- Busto ont breveté la méthode de chlorométhylation des copolymères réticulés styrène divinylbenzène avec un mélange de methylal et le chlorure de thionyle [41,42]. Ce procédé de chlorométhylation a été aussi bien employé par d'autres auteurs [40].

La combinaison de chlorure de methoxyacetyl (MAC) et le trichlorure d'aluminium dans le nitromethane conduit à la synthèse du (CMME) lui-même [43].

#### 2.3.1 Importance des dérivés chlorométhylés

Plusieurs sources attribuent la découverte de la réaction de chlorométhylation à Grassi et Masselli en 1898, mais on ne s'est sérieusement intéressé à cette réaction qu'au début des années 1950, au moment où on a commencé à développer la synthèse des résines échangeuses d'anions à base de copolymères du styrène vers les années 1960. L'importance des supports chlorométhylés a encore augmenté quand Merrifield les a utilisés pour révolutionner la synthèse des polypeptides et ouvrir ainsi la voie à un grand nombre d'applications.

De nos jours, les supports chlorométhylés sont des intermédiaires incontournables pour la préparation de nombreux polymères fonctionnels qui ont un grand nombre

d'applications (Tableau 2.1, p.22). La différence fondamentale entre ces matériaux, réside dans la nature des groupements qui remplacent le chlore du groupement chlorométhylé. L'importance des dérivés chlorométhylés est bien illustrée par le nombre élevé de supports auxquels ils peuvent donner naissance.

Ces matériaux ont de nombreux domaines d'utilisation. Ils peuvent être des échangeurs d'ions, des supports en chromatographie liquide, des polymères redox, des polymères chélatants pour la récupération des métaux, des catalyseurs de transfert de phase, ou des polymères réactifs pour certaines synthèses organiques. Les substituants greffés par le soufre peuvent aussi donner naissance à des polymères conducteurs et à des anti-oxydants industriels.

D'autres matériaux ont été obtenus en substituant le chlore par le brome ou l'iode dans le but d'augmenter la réactivité du polymère vis-à-vis de certaines substitutions ultérieures. Les groupements chlorométhylés ont rarement été oxydés pour donner des groupements ( $PS-CHO$ ). Ces supports sont des intermédiaires dans la synthèse de certains polymères réactifs.

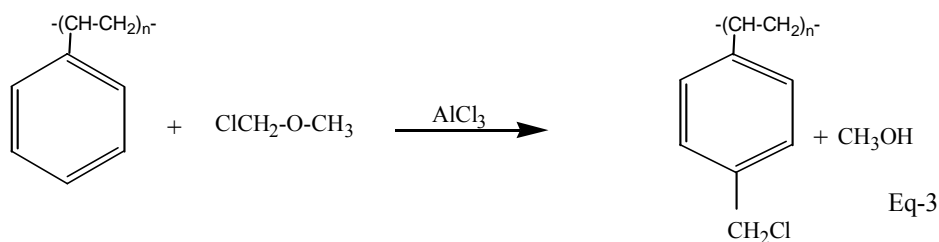
### 2.3.2 Méthodes de chlorométhylation

Le but de chaque méthode est d'obtenir un taux de chlorométhylation maximal, en produisant le moins possible de réticulation secondaire.

En plus de la méthode utilisant le CMME, d'autres méthodes de chlorométhylation, sont citées ci-dessus :

#### 2.3.2.1 Chlorométhylation avec le chlorométhyl méthyl éther (CMME)

Cette méthode de chlorométhylation est plus répandue. Elle a été initialement introduite par Mc.Burney et utilise le chlorométhyl méthyl éther (CMME) en présence d'un acide de Lewis comme catalyseur tel que  $AlCl_3$  [36], (Eq-3).



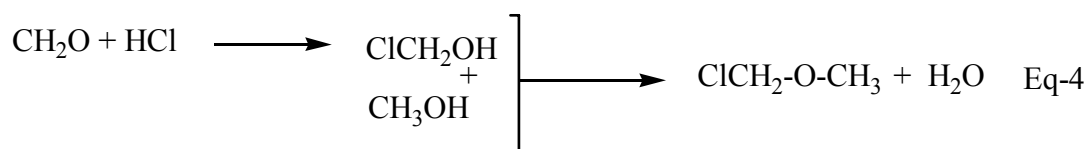
Une teneur élevée en catalyseur, un temps de réaction prolongé et une température élevée sont les conditions qui donnent un taux de chlorométhylation important, mais qui favorisent aussi la réaction secondaire de réticulation.

### 2.3.2.2 Chlorométhylation par production du CMME in situ

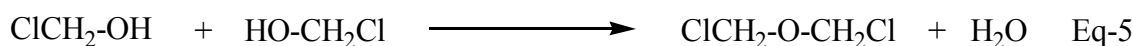
Ces méthodes ont pour but de réduire les dangers des vapeurs du CMME ( $T_{eb} = 58^{\circ}\text{C}$ ) :

- Méthode à base de formaldéhyde

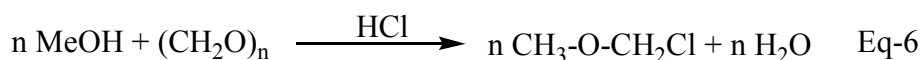
Le CMME peut être synthétisé à partir d'un mélange de formaldéhyde et de méthanol, en solution aqueuse saturée en acide chlorhydrique (Eq-4).



Dans le cas où le méthanol n'est pas présent, l'alcool chlorométhyle réagit sur lui-même pour donner le bis chlorométhyl éther (BCME) qui est encore plus nocif que le CMME (Eq-5).



La méthode utilisant le paraformaldéhyde peut être considérée comme une des variantes de la méthode décrite ici, ainsi l'étape initiale de la réaction avec le paraformaldéhyde consiste en la décomposition de ce dernier en formaldéhyde (Eq-6).

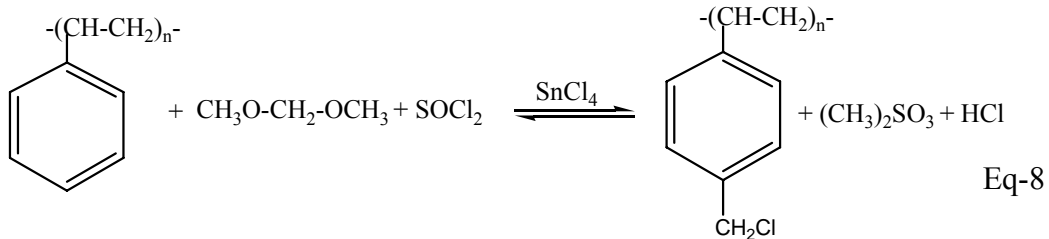


- Chlorométhylation à base de methylal

Le diméthoxyméthane (methylal) constitue l'un des réactifs le plus utilisé pour la chlorométhylation des substrats aromatiques, en présence de chlorure de thionyle ( $\text{SOCl}_2$ ) et du chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_4$ ) comme catalyseur. La première étape de la chlorométhylation consiste à la production de CMME in situ par la décomposition du methylal en présence du chlorure de thionyle [44], selon la réaction suivante (Eq-7) :



La réaction globale est l'Eq-8 :



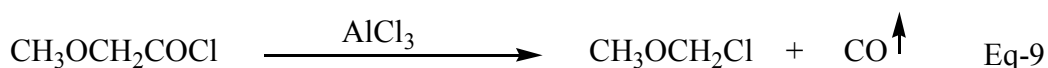
De bons taux de greffage sont obtenus avec un rapport molaire  $\text{SnCl}_4$ / PS/ Methylal/  $\text{SOCl}_2$  de 0,05/ 1/ 10/ 10, un temps réactionnel de 2h30 mn et une température de 20°C. Le seul inconvénient pour cette méthode réside dans le fait qu'elle est souvent accompagnée de réaction de réticulation [44].

- Méthode à base de chlorure de méthoxyacétyle

Le chlorure de méthoxyacétyle (MAC) a été initialement utilisé par Mc.Killop [45], pour la chlorométhylation d'un certain nombre de composés aromatiques ayant un bas poids moléculaire, en présence de trichlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) et dans des solvants comme le nitrométhane et le disulfure de carbone.

La première étape consiste en la production de CMME en présence de  $\text{AlCl}_3$ , cependant la décomposition du MAC (Eq-9) est relativement difficile et le CMME est généré à une vitesse relativement lente et cela donne le temps aux groupements chlorométhylés déjà fixés, de réagir pour former des réticulations secondaires comme le montre la réaction 2 dans la figure (2.2) [43].

Les bons rendements en CMME nécessitent l'utilisation du chlorure d'aluminium et des temps de réaction prolongés.



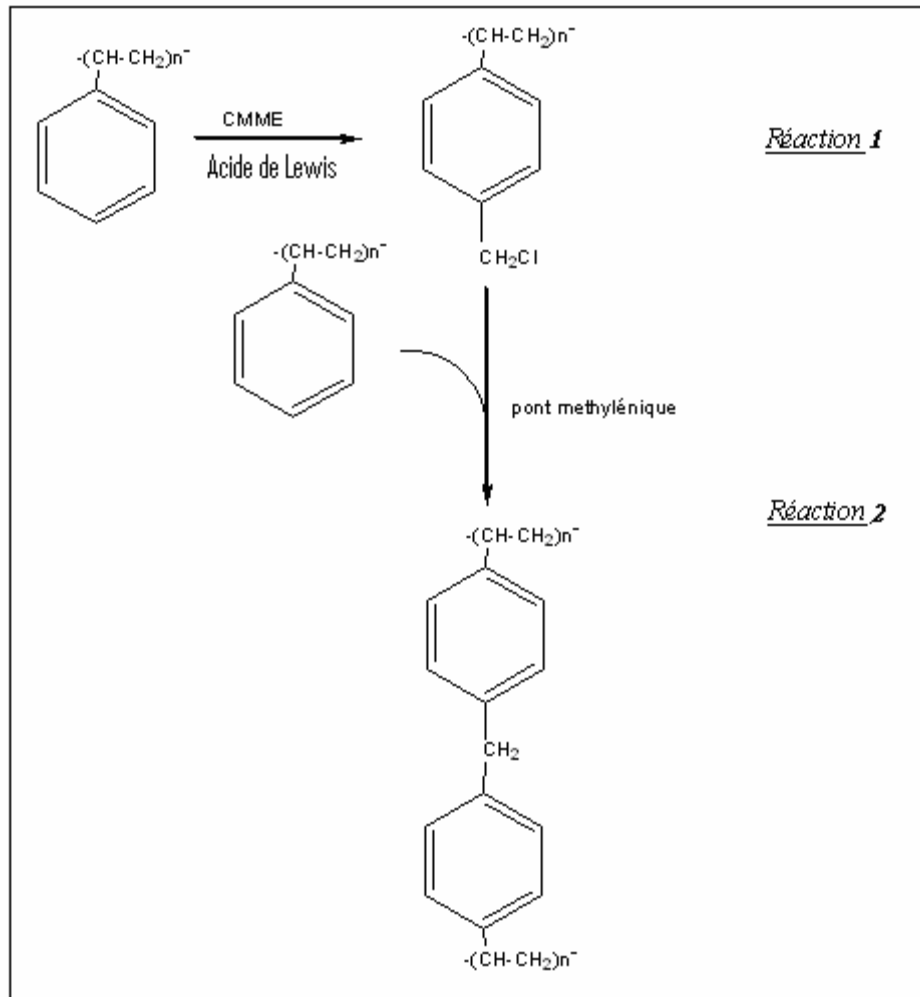


Figure 2.2 : Schéma réactionnel de la réaction de chlorométhylation du PS :  
 Réaction 1 : la chlorométhylation ; Réaction 2 : la réaction de réticulation.



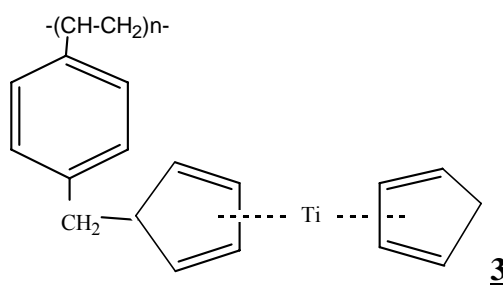
## 2.4 Principales applications de la modification chimique

La modification chimique des polymères a été l'objet de nombreuses études. C'est le seul moyen d'obtenir des matériaux dérivés des polymères naturels (cellulose, protéines) ou des polymères dont le monomère n'existe pas tels que l'alcool polyvinylique. C'est cependant pour la production de polymères ayant des propriétés très spécifiques que la modification chimique est de plus en plus employée.

### 2.4.1 Réactifs macromoléculaires

Un réactif macromoléculaire possède à la fois les propriétés d'un polymère et celle des groupes actifs qui lui sont attachés. Les réactifs macromoléculaires sont utilisés dans les synthèses organiques classiques : substitutions, halogénations, réactions redox,...etc. Le polymère peut être organique ou inorganique et les groupes réactifs sont liés au polymère par des liaisons chimiques ou par des interactions physiques.

L'utilisation de réactifs liés à des polymères présente de nombreux avantages tels que la possibilité de les diluer dans la chaîne polymère, c'est-à-dire de les placer dans une situation analogue à celle de molécules en solution à concentration très faible ; l'avantage est d'éviter les réactions entre les groupements fonctionnels. Cette séparation des sites actifs présente un très grand intérêt dans le cas des catalyseurs sur support polymère. Ainsi le titanocène est un bon catalyseur d'hydrogénation mais se dimérise rapidement, ce qui diminue son activité. Alors s'il est fixé sur un réseau tridimensionnel du styrène et du divinylbenzène **3**, cette dimérisation se produit peu car la plupart des sites réactionnels sont isolés et ne peuvent se dimériser.

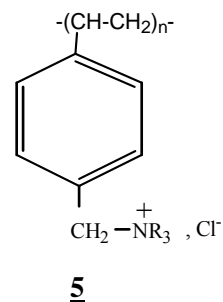
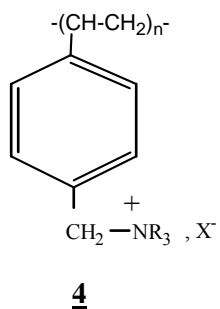


#### 2.4.1.1 Réactifs macromoléculaires ioniques

La molécule **4** en est un exemple ; elle est disponible sous la forme commerciale **5**. Les applications de la molécule **4** sont très diverses, parmi les principales on peut citer :

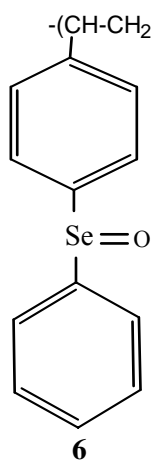
- les oxydations ( $X^-$  = groupe  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{ClCrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ) ;

- les réductions ( $X^- = \text{groupe } \text{BH}_4^-$ ) ;
- les halogénures ( $X^- = \text{groupe } \text{ICl}_4^-, \text{Br}_3^-$ ).

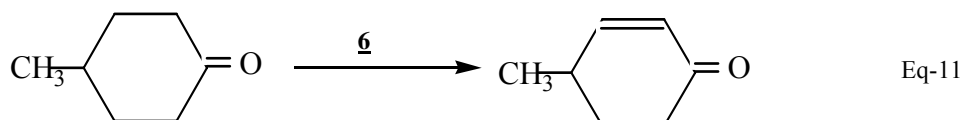
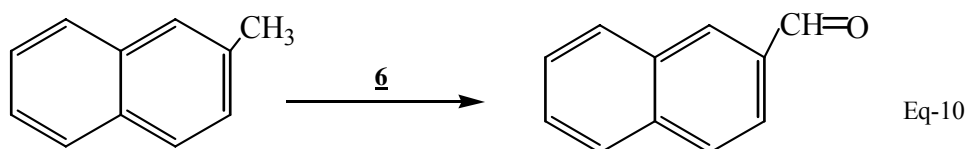


#### 2.4.1.2 Réactifs macromoléculaires covalents :

Ils sont moins utilisés que les réactifs ioniques. Le fait de fixer un catalyseur sur une chaîne peut éliminer les dangers liés à sa toxicité. Ainsi des catalyseurs à base de sélénium tels que **6** ont été fixés sur le polystyrène :

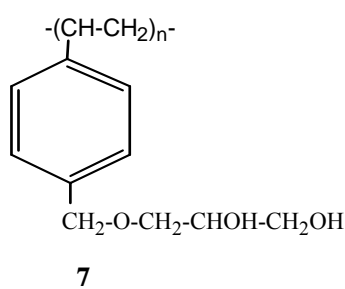


Ils donnent des oxydations très sélectives (Eqs-10,11) :



### 2.4.2 Protection des sites réactionnels

Il est possible de modifier un groupe fonctionnel en le rendant temporairement inerte ; il est protégé lors d'une réaction au cours de laquelle un autre groupe de la molécule conserve son activité. Les liaisons mises en jeu doivent être aisément protégées ; elles sont de type ester, amide, acétal, etc. le blocage se fait souvent par réaction avec un polymère. Ainsi pour bloquer une des deux fonctions aldéhydes du téréphtaldéhyde, on peut, par exemple, le faire réagir avec le polymère **7**, ce qui donne une fonction acétal avec un des deux groupes aldéhyde, l'autre restant libre. La fonction aldéhyde bloquée peut être libérée par hydrolyse.



### 2.4.3 Polymères à absorption sélective

La modification chimique des polymères permet de préparer des échangeurs d'ions, des absorbeurs d'ions métalliques, des membranes à propriétés complexantes ou chirales.

Le phénomène d'échange d'ions dans le sol a été identifié par Tompson en 1850, mais c'est Way qui en a donné le premier mécanisme correct [46,47]. Les premiers étaient des silicoluminates, suivis des échangeurs obtenus par modification des polymères naturels et ensuite par les produits de polycondensation de formaldéhyde avec des dérivés phénoliques ou polyamines aromatiques. L'utilisation des supports styréniques a été introduite par D'Alerio en 1944 [48]. Les résines échangeuses d'ions ont fait l'objet d'un nombre considérable de travaux et le nombre des résines échangeuses d'ions est très élevé ; certaines sont fabriquées à la demande pour des usages particuliers. Les résines sont donc utilisées pour le traitement d'eau industrielle et domestique, la production d'eau ultra pure dans l'industrie électronique, dans les applications alimentaires et pharmaceutiques, comme catalyseur dans différents procédés industriels et pour le traitement des effluents. Cette technologie est présente dans les peintures, les adhésifs, les produits d'entretien ménager, les ordinateurs, les matériaux de construction. Ces résines se présentent sous forme de petites billes.

#### 2.4.4 Polymères porteurs de groupes ayant une activité spécifique

Les médicaments fixés sur polymère peuvent être à la fois « ciblés » c'est-à-dire amenés à un endroit donné de l'organisme, et relargués de façon contrôlée dans le milieu vivant. Plusieurs molécules ont une efficacité thérapeutique faible, ce qui exige des doses élevées de médicament, donc augmente sa toxicité. Cette difficulté peut être surmontée par les médicaments temporairement fixés sur une macromolécule dont le mécanisme de libération est montré dans la figure 2.3.

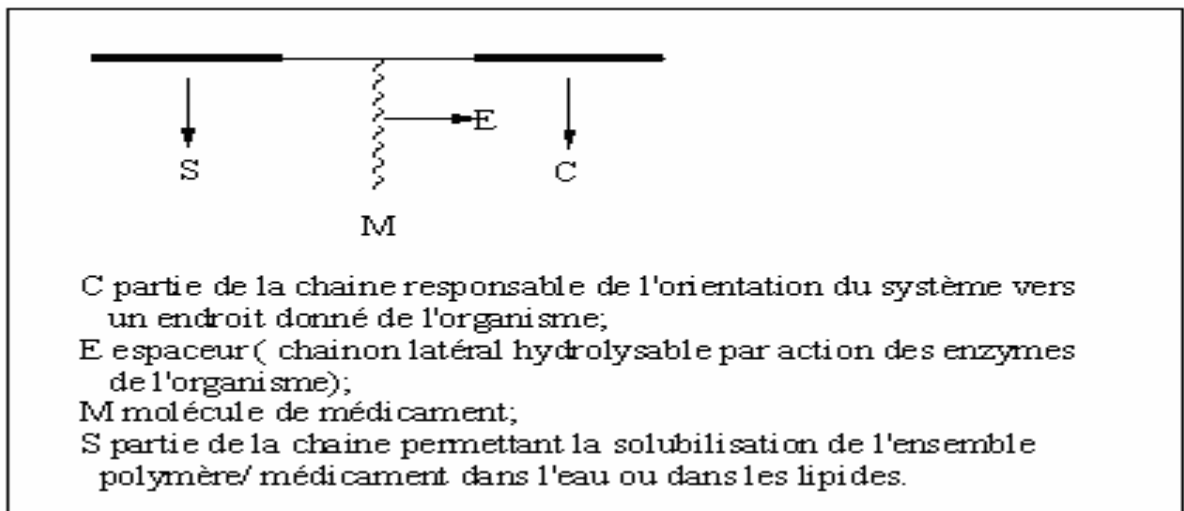


Figure 2.3 : Représentation schématique d'un système médicament/ polymère

Le schéma réactionnel (figure 2.4) montre comment on peut construire une molécule du même type de celle décrite dans la figure 2.3 [49].

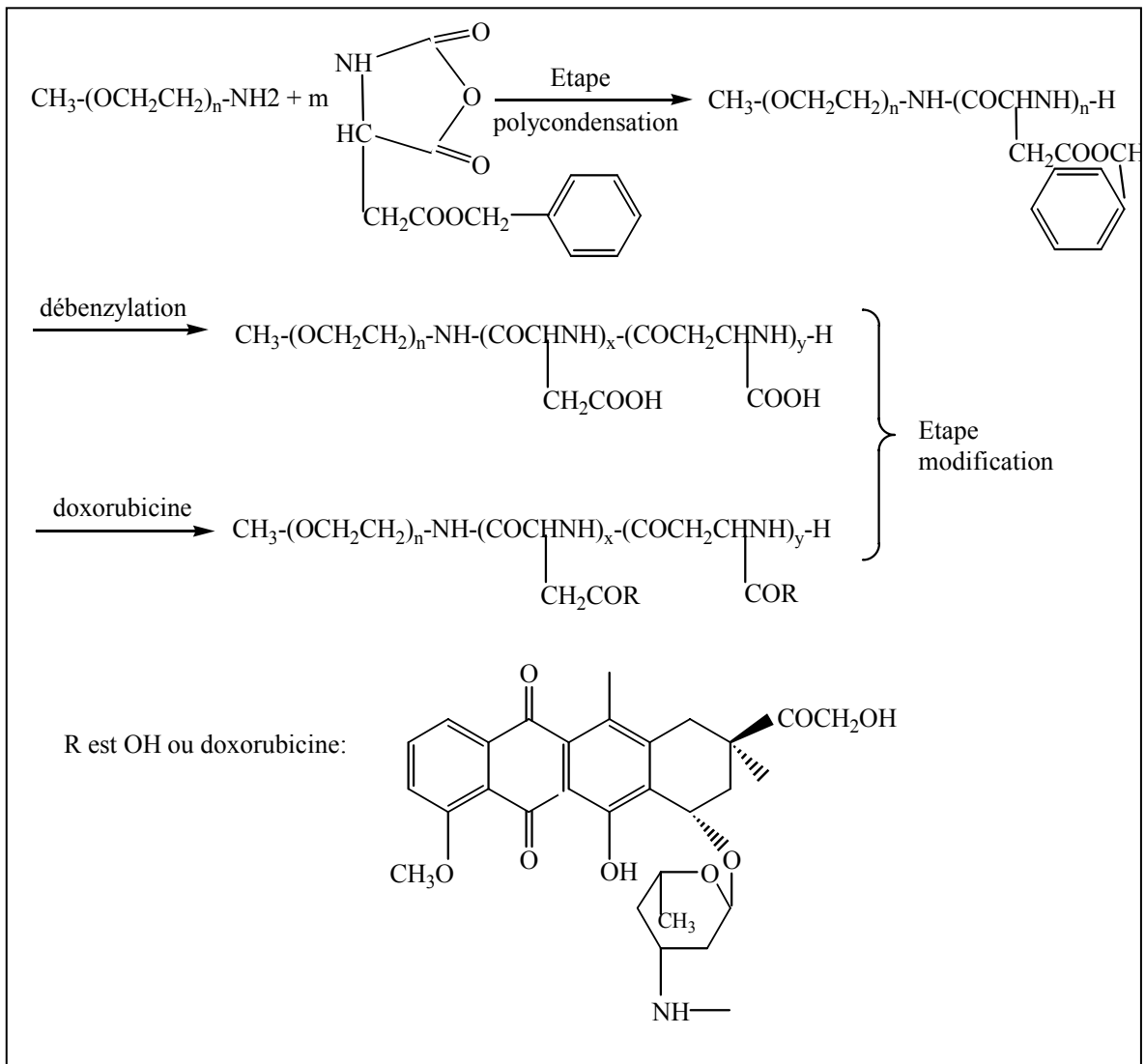


Figure 2.4 : Obtention d'un système médicament/ polymère.

Un nouveau type d'enrobage de pilule pouvant remplacer les injections pour le traitement de nombreuses maladies a été développé par les Anglais. Cet enrobage utilise un polymère récemment synthétisé capable de résister au transit dans l'appareil digestif, et ne se libérant qu'une fois le colon atteint. Le polymère finalement sélectionné pour le projet était de type disulfure. L'ajout d'un agent favorisant l'absorption, en augmentant la perméabilité de la paroi cellulaire du colon au médicament, pourrait permettre l'administration par voie orale plutôt que par injection de médicaments aussi essentiels que l'insuline.

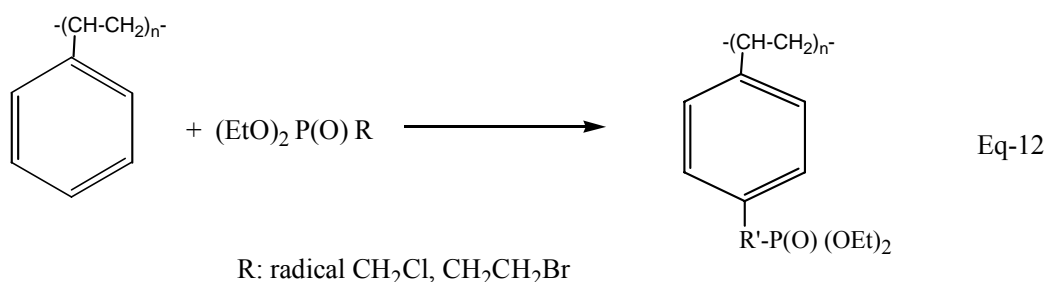
Parallèlement, le projet a également conduit au développement d'autres technologies d'administration des médicaments ayant un bon potentiel commercial. Il s'agit notamment d'un enrobage basé sur des polymères plus traditionnels, utilisant des polymères "entériques" déjà disponibles qui ne se dissolvent pas sous l'action des acides de l'estomac mais se libèrent lentement dans les intestins, et de la formulation d'une nouvelle pilule pour le traitement des maladies du colon.

## 2.5 Principales réactions de modification sur le polystyrène

- Réaction de Friedel-Crafts

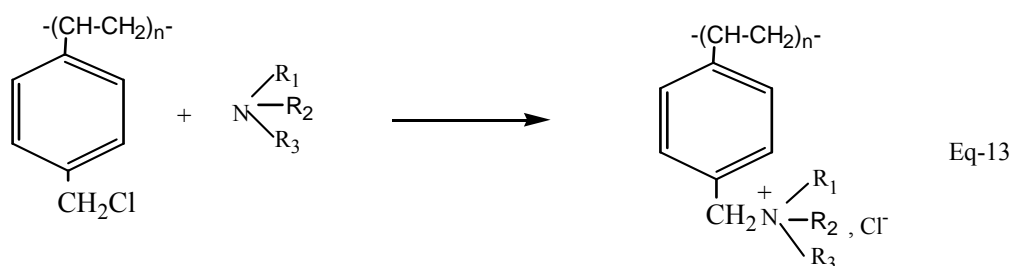
Ces réactions, très utiles en synthèse macromoléculaire, ont été beaucoup étudiées ; leur contrôle est difficile car elles sont souvent accompagnées de réactions de réticulation. La chlorométhylation du polystyrène illustrée par l'Eq-3, constitue un exemple de réaction de Friedel-Crafts.

A l'aide de réaction de Friedel-Crafts, le polystyrène peut être phosphoalkylé comme le montre l'Eq-12 :



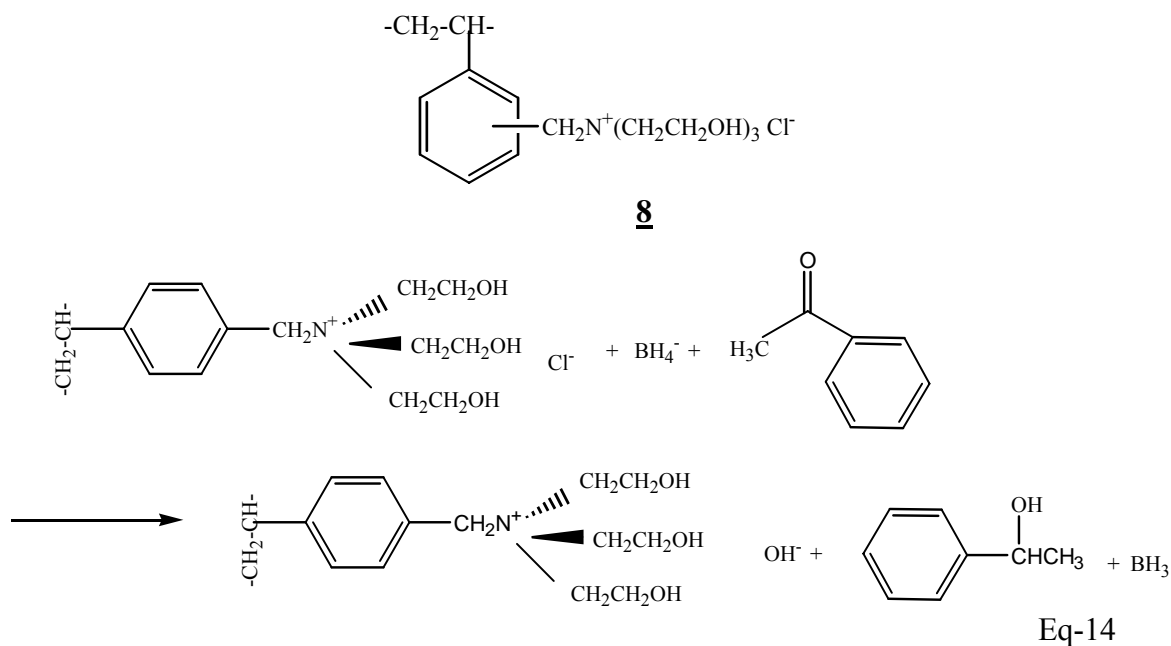
- Quaternisation

En principe, le schéma réactionnel est simple et se fait selon la réaction de Menshutkin, et donne des résines échangeuses d'anion (Eq-13) :



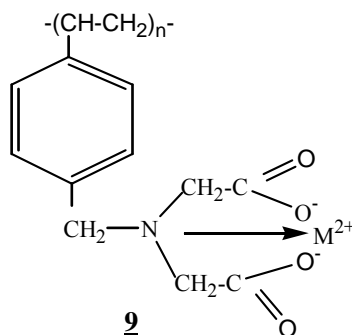
Mais, dans certains cas, le sel d'ammonium quaternaire peut se réarranger en d'autres espèces chimiques.

Les sels d'ammonium quaternaires supportés par le polystyrène sont souvent utilisés comme catalyseurs du transfert de phase dans la synthèse organique [50], tel que la substitution nucléophile [51], l'oxydation [52], et la réduction [53]. Par exemple, pour la réduction de l'acétophénone par l'hydruure de bore nécessite une résine échangeuse d'anion, ainsi un catalyseur de transfert de phase a été synthétisé à base de polystyrène (**8**) [54], et la réaction a eu lieu selon l'Eq-14 :



- Chélation

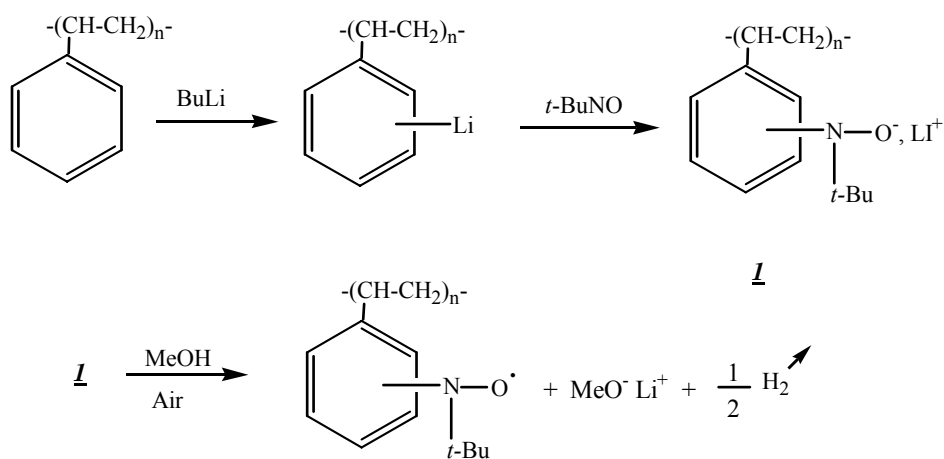
Bien que les chélation s'apparentent souvent à des additions, elles peuvent, dans certains cas, constituer des substitutions (remplacement d'un ion métallique  $M^{n+}$  par l'ion  $M^{p+}$ ). Les groupements amines portés par les copolymères du styrène, chlorostyrène et divinylbenzène peuvent être modifiés par des acides halogénoacétiques pour former des structures capables de complexer les ions métalliques telles que **9** [49].



De nombreux autres polymères complexants, à groupements ioniques ou non, ont été préparés. Parmi les plus étudiés, on peut citer les polymères porteurs de fonctions amine, de groupements colorants et de ligands macrocycliques (éthers de couronnes).

- Métallation

De nombreuses études ont été faites sur la métallation du polystyrène. Ainsi les études sur la microstructure des polymères par résonance paramagnétique électronique sont souvent très fructueuses ; elles exigent cependant que des marqueurs de spin soient liés aux chaînes. Ainsi, des polystyrènes porteurs de spin ont été préparés par métallation du polystyrène à l'aide de butyllithium puis réaction avec du *tertio*-butylnitroxide (*t*-BuNO), I, suivi d'une oxydation [49] (Eq-15)



Eq-15

- Sulfonation

La sulfonation du polystyrène et des copolymères styrène/divinyl-benzène a été très étudiée. La modification du groupe sulfonique permet d'obtenir des polymères très divers [49] (figure 2.5).



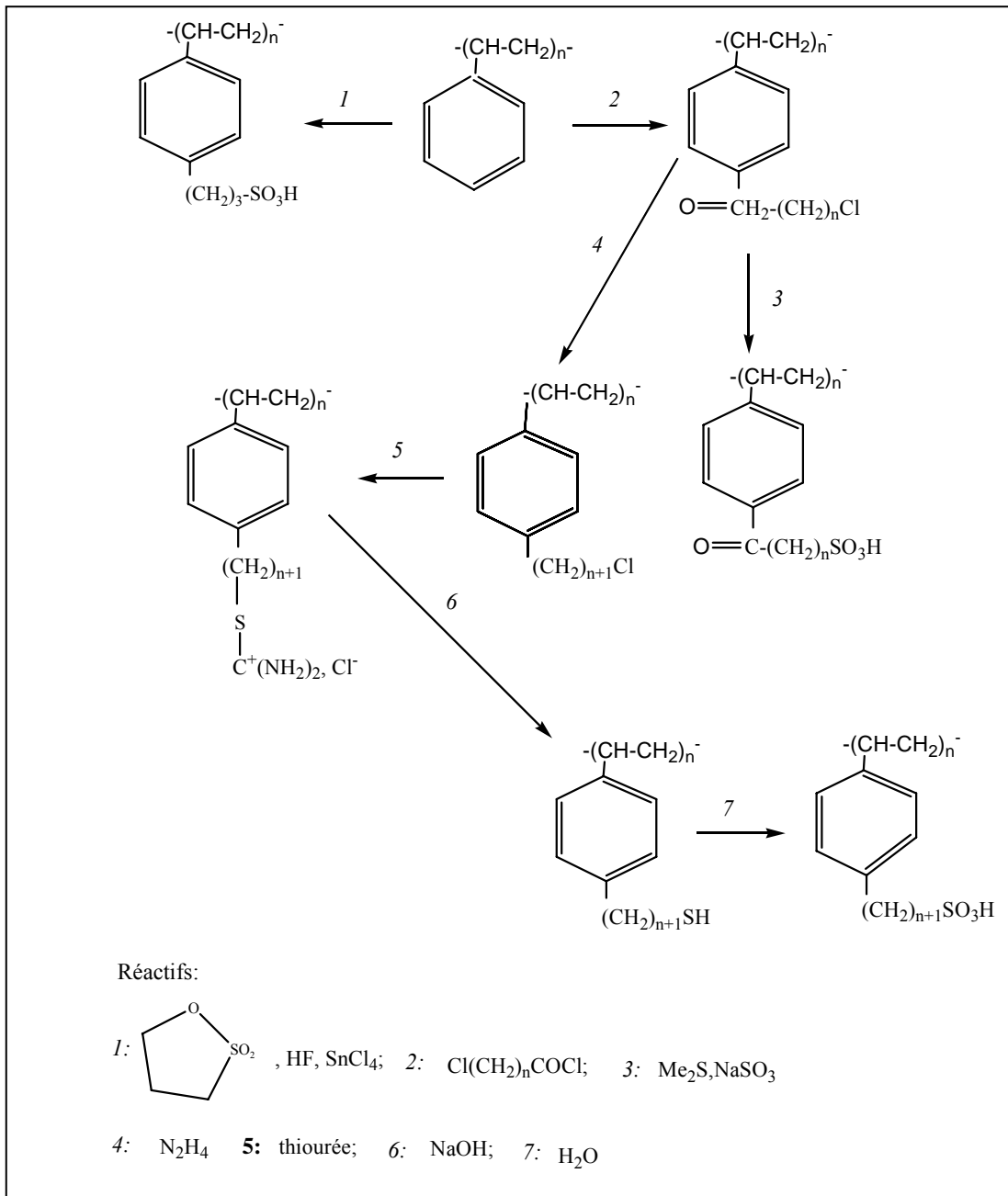


Figure 2.5 : Schéma réactionnel de la modification du PS par le groupement sulfonique.

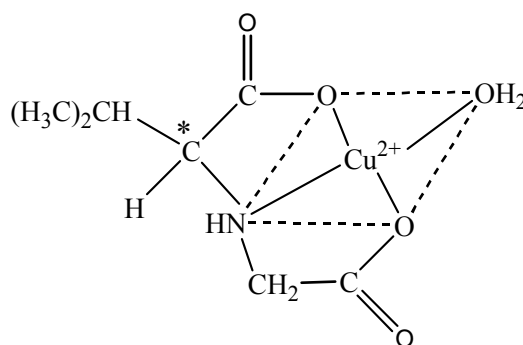
Le copolymère polystyrène- divinylbenzène peut être utilisé dans beaucoup d'applications, parmi celles-ci on cite :

- ❖ La résolution partielle d'acides aminés par chromatographie sur colonne sur une résine de polystyrène qui contient un complexe de cuivre (II) optiquement actif :

Des résolutions chromatographiques des acides aminés optiquement actifs ont été entrepris sur une grande variété de sorbants asymétriques [55,56]. Rogozhin et Davankov [57] ont rapporté la résolution complète de la D,L-proline sur un sorbant contenant un complexe de cuivre (II) : Cu(L-proline) lié à un copolymère de styrène-divinylbenzène.

Avec la résolution de proline D, L, les résultats montrent que la résolution partielle de plusieurs acides aminés est possible sur sorbants qui contiennent un complexe du métal, labile et optiquement actif.

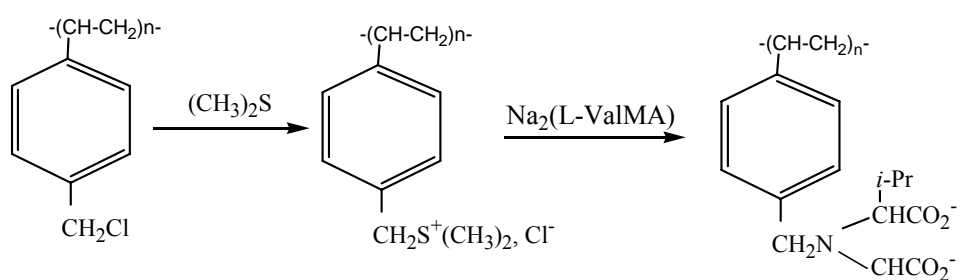
D'autre part, il a été rapporté que le complexe (N-carboxymethyl-L-valine) cuivre (II) Cu(L-ValMA), (**10**), montre une stéréosélectivité vis-à-vis des acides aminés optiquement actifs . Ainsi le complexe (N-carboxymethyl-L-valine) cuivre (II) peut coordonner L-amino acides plus fortement que leurs énantiomères de D, ce complexe a été chimiquement lié à un copolymère de styrène-divinylbenzène. Le ligand d'échange résultant a été employé en chromatographie pour résoudre partiellement plusieurs acides aminés optiquement actifs. Finalement, dans tous les cas étudiés sur la résine Cu(L-ValMA), les énantiomères D se sont élués d'abord, et le degré de résolution augmente avec une augmentation de la longueur de la chaîne latérale sur le carbone  $\alpha$  de l'acide aminé [12].



**10**

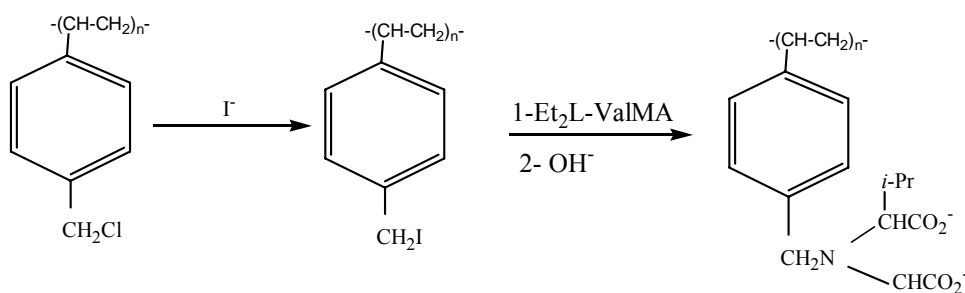
L'introduction du ligand dans le copolymère styrène divinylbenzène chlorométhylé pourrait être accomplie par une des deux méthodes suivantes :

La première méthode consiste à la substitution des chlorures par le sel du dimethylsulfonium qui est plus compatible avec le 2 propanol - eau pour dissoudre le sel  $\text{Na}_2(\text{L-ValMA})$  (Eq-16).



Eq-16

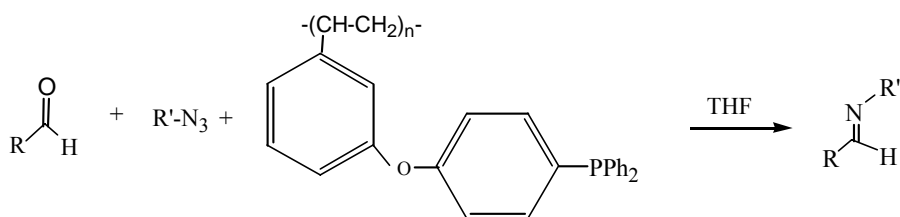
La deuxième méthode exige la substitution des chlorures par les iodures suivi d'une réaction avec l'ester du diethyl de L-ValMA, ensuite le groupement ester est hydrolysé par NaOH afin d'obtenir la résine voulue (Eq-17).



Eq-17

- ❖ Application à la réaction de Staudinger/ Aza-Wittig : Synthèse du triphenyl phosphine sur du PS linéaire (non réticulé) :

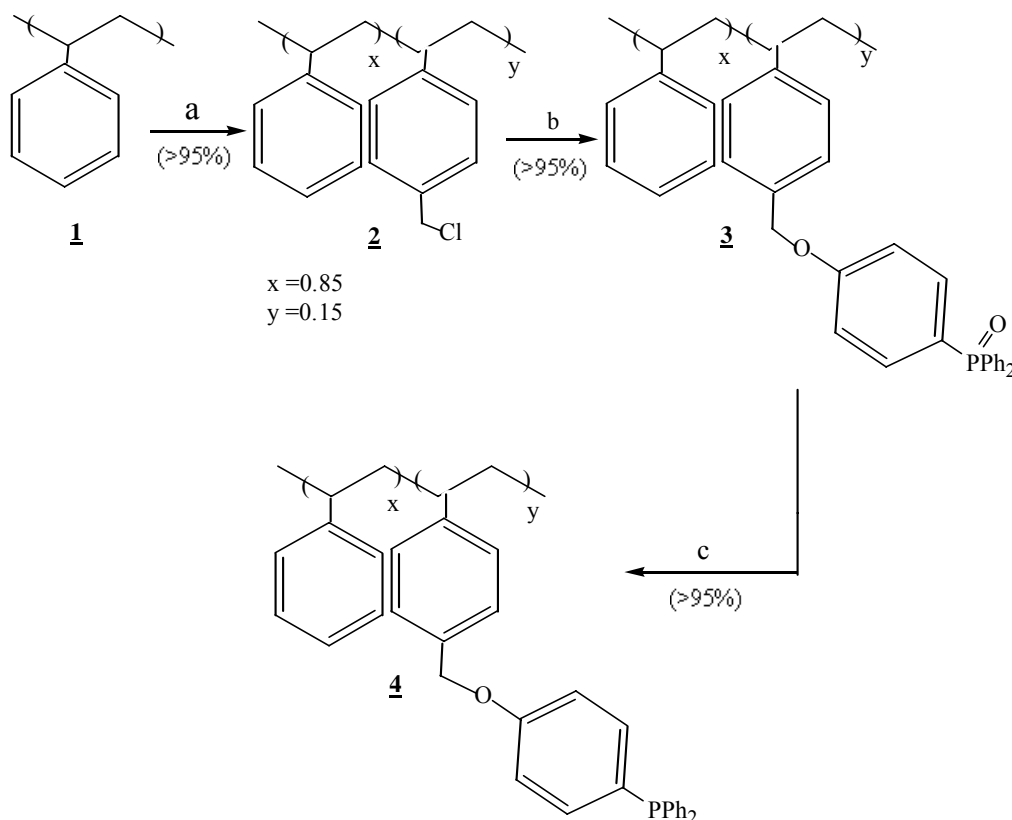
Un nouveau réactif triphenyl phosphine lié au PS linéaire a été synthétisé [58]. La réactivité de ce dernier est très grande, par conséquent il peut réagir rapidement avec les azides pour produire des imino phosphoranes qui pourraient réagir avec les aldéhydes pour donner des imines avec de bons rendements et grande pureté (Eq-18).



Eq-18

Le triphenyl phosphine est l'un des réactifs les plus utilisés en synthèse organique et cela pour beaucoup de types de transformation tel que la réaction de Mitsunobu [59], Wittig [60] et la réaction de Staudinger. Cependant, l'oxyde du triphenyl phosphine, qui habituellement un sous-produit dans toutes ces réactions, est très difficile de l'isoler du produit de la réaction désiré. Une solution possible est d'utiliser un polymère support polystyrène fonctionnalisé **4**. Ainsi, l'enlèvement du sous-produit l'oxyde du triphenyl phosphine peut être réalisé par une simple précipitation/filtration ou par une procédure d'extraction.

Le polymère support **4** a été synthétisé en trois étapes à partir du polystyrène linéaire soluble selon l'Eq-19 :



(a) MOMCl, SnCl<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>;

(b) Oxide de *p*-hydroxyphenyldiphenylphosphine, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF, 60°C;

(c) HSiCl<sub>3</sub>, *N,N*-dimethylaniline, *p*-dioxane, 100°C.

Eq-19

### CHAPITRE 3

#### ALKYLATION DES BASES HÉTÉROAROMATIQUES PROTONÉES

Les substances hétéroaromatiques telles que la pyridine, la quinoléine, la picoline, la quinoxaline,.... etc. sont douées d'une réactivité chimique, ce qui les rend susceptibles à la substitution par d'autres groupements engendrant ainsi de nouvelles molécules. L'alkylation figure parmi les différents types de substitutions les plus étudiées. Vu la grande importance des substances hétérocycliques alkylées, de nombreuses voies d'alkylation ont été mises à l'échelle laboratoire telles que l'utilisation des composés organométalliques [61,62], la thermolyse des sels pyridinium [63], le processus catalytique [64].....etc.

En 1970 Minisci et ses collaborateurs [65] ont élaboré une nouvelle méthode d'alkylation homolytique des bases hétéroaromatiques en faisant intervenir l'action des radicaux alkyles sur les composés hétéroatomiques protonés.

#### 3.1 Substitution des bases hétéroatomiques protonées par les radicaux centrés sur un carbone nucléophile

Il est avéré que la protonation des bases hétéroaromatiques améliore nettement la sélectivité et la réactivité. Particulièrement pour les radicaux alkyles et carbonyles.

La substitution homolytique des bases hétéroaromatiques protonées par les radicaux libres centrés sur un carbone à caractère nucléophile a attiré récemment l'intérêt synthétique et théorique. Elle est devenue l'une des méthodes les plus importantes pour la substitution aromatique [66,67]. De plus la procédure est simple et donne de bons rendements.

Pour toutes les substitutions aromatiques homolytiques, le mécanisme global est caractérisé par trois étapes [68] comme le montre la figure 3.1. Les radicaux centrés sur le carbone,  $R^\bullet$ , sont des espèces réactives et réagissent rapidement dans une grande variété d'interactions telles que l'abstraction de l'hydrogène et des halogènes, l'addition

oléfinique, l'oxydation, la réduction, l'isomérisation.....etc. En particulier ils peuvent aussi réagir avec le solvant utilisé dans la synthèse organique.

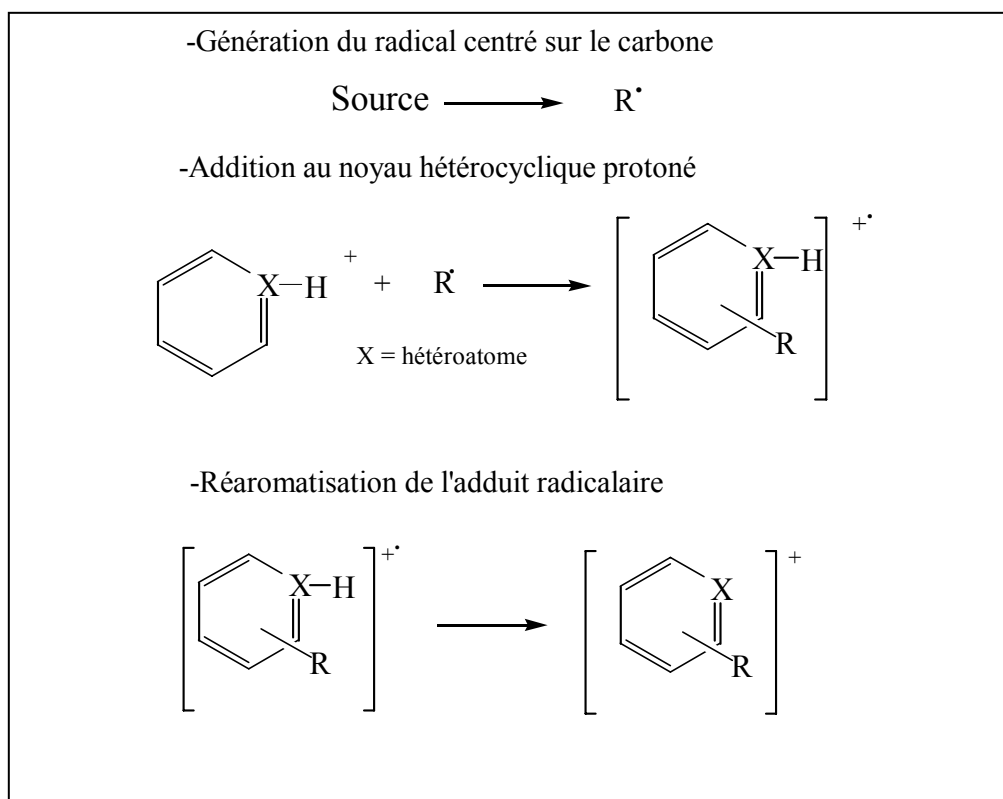


Figure 3.1 : Mécanisme de la substitution aromatique homolytique.

Plusieurs procédés ont été développés par Minisci dont les principaux sont :

### 3.1.1 Alkylation homolytique des bases hétéroaromatiques

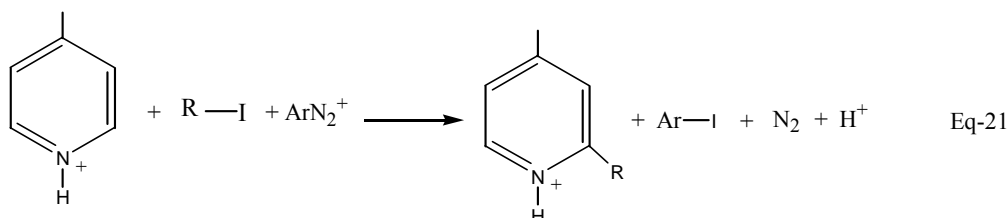
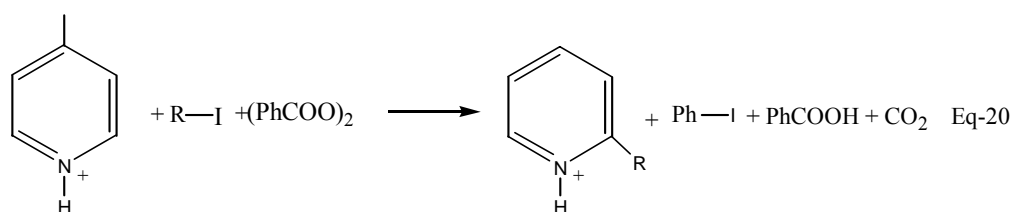
- En présence du BPO et ArN $_2^+$

Les iodures d'alkyle et le peroxyde de benzoyle (BPO) fournissent une nouvelle méthode générale d'alkylation homolytique des bases hétéroaromatiques protonées. Les rendements sont bons et la substitution est sélective en position *ortho* et *para* à l'hétéroatome.

A l'échelle laboratoire le procédé est très simple : la pyridine protonée avec l'acide trifluoroacétique CF $_3$ COOH réagit avec un iodure d'alkyle R-I en présence du BPO dans un solvant tel que l'acétonitrile, acide acétique ou benzène à une température comprise entre 60 et 80°C jusqu'à la décomposition complète du peroxyde de benzoyle. La réaction est plus rapide en présence de faibles quantités d'un sel ferreux Fe (II), mais elle se produit également en son absence [69].

Vu la faible énergie de dissociation de la liaison C-I (de 56,5 pour le CH<sub>3</sub>I à 52,1 kcal.mol<sup>-1</sup> pour le *t*-BuI) [70] rend l'utilisation d'iodures d'alkyles comme source de radicaux alkyles appréciable.

Au début, Minisci et al. ont utilisé le peroxyde de benzoyle (BPO) et les sels diazonium (ArN<sub>2</sub><sup>+</sup>) pour générer des radicaux alkyles à partir des iodures d'alkyles dans l'alkylation des bases hétéroaromatiques Eqs-20, 21 [71]



Le mécanisme de la réaction d'Eq-20 est décrit dans la figure 3.2.

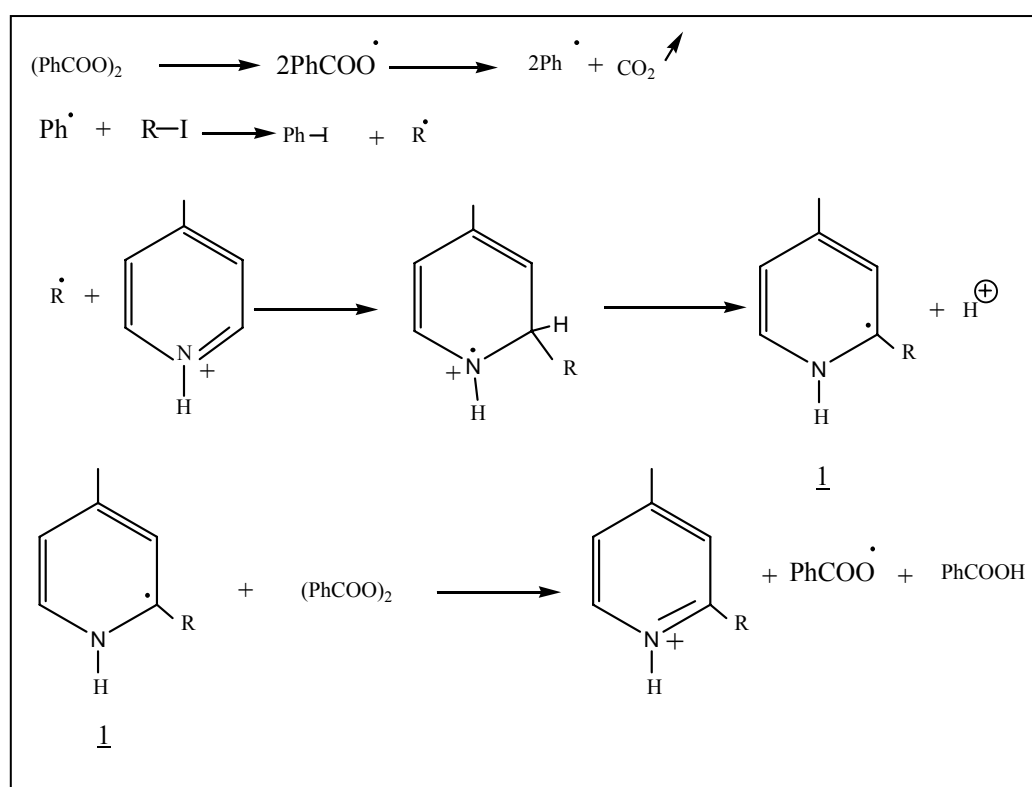


Figure 3.2 : Mécanisme de l'alkylation homolytique d'un dérivé de la pyridine selon Minisci.

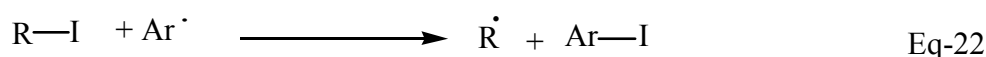
La première étape est la décomposition du peroxyde de benzoyle. La seconde étape est l'abstraction de l'iode, une réaction très rapide; elle est trois à quatre fois plus grande en magnitude que l'abstraction de l'hydrogène du radical phényle ( $k > 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ), donc cette étape prédomine sur les autres réactions compétitives possibles du radical phénylique. La troisième étape est l'attaque du radical sur le noyau pyridinique et la formation du radical pyridinyl 1. La quatrième étape est la décomposition induite du peroxyde de benzoyle par le radical pyridinyl 1 fortement nucléophile. La vitesse de décomposition du peroxyde de benzoyle est quatre à cinq fois plus rapide en présence d'une base protonée.

Des quantités stoechiométriques d'acide benzoïque sont formées. La réaction est empêchée en présence de l'oxygène et les rendements varient de 80 à 100%.

Les iodures d'alkyle primaire et secondaire donnent de bons rendements et une grande sélectivité. Avec l'iodure de méthyle, la réaction a lieu plus lentement en raison de son bas point d'ébullition. Tandis qu'avec l'iodure de *t*-alkyle les rendements sont plutôt bas, dû aux réactions compétitives entre le peroxyde et les iodures de *t*-alkyle qui n'impliquent pas de radicaux phényles. De plus la décomposition thermique ou induite des peroxydes de

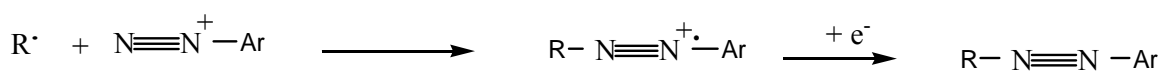
benzoyle produit des radicaux benzyloxy  $\text{Ph-COO}^\bullet$  qui réagissent avec plusieurs substrats (composés aromatiques activés, oléfines, alcools, éthers, amines) au lieu de générer des radicaux phényles par décarboxylation.

De même pour le sel diazonium, il y a la génération d'un radical  $\text{Ar}^\bullet$  qui réagit avec l'iodure d'alkyle selon l'Eq-22:



L'alkylation par le sel diazonium donne un rendement variant entre 76 et 98%.

L'inconvénient principal rencontré avec le sel diazonium est la grande vitesse d'addition des radicaux nucléophiles du groupement diazonium menant à une réaction de couplage radicalaire [72] (Eq-23).



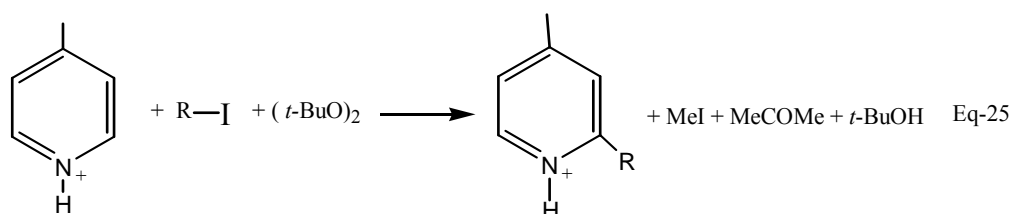
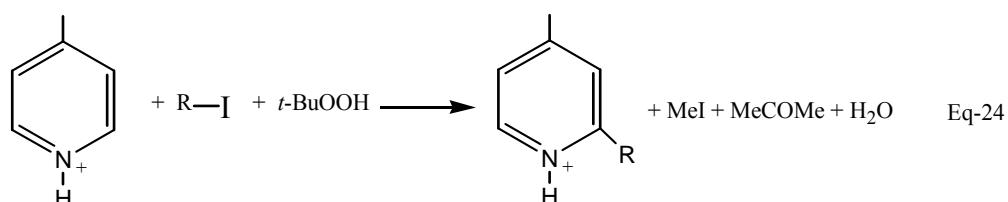
Eq-23

Bien que les deux réactions ont donné de bons résultats dans beaucoup de ces cas, quelques limitations sont rencontrées avec ces deux sources radicalaires.



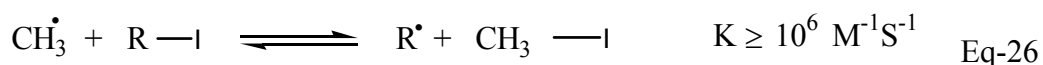
- En présence du  $t\text{-BuOOH}$  et  $(t\text{-BuO})_2$

Afin de franchir les difficultés suscitées, des nouveaux processus ont été développés par Minisci, en utilisant les iodures d'alkyles, l'hydropéroxyde de  $t$ -butyle ou le peroxyde de di- $t$ -butyle comme sources de radicaux d'alkyles. Les deux processus généraux sont basés sur la génération du radical méthyle des peroxydes et sur l'abstraction d'iode de l'iodure d'alkyle par le radical méthyle [73] (Eqs-24,25) :



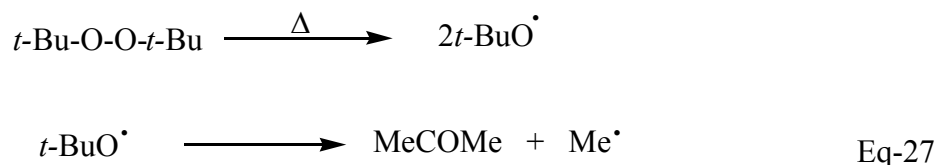
Le succès de cette synthèse est le résultat de la combinaison du facteur enthalpique qui régit l'équilibre de l'abstraction d'iode, tandis que l'effet polaire régit la réactivité des radicaux d'alkyles avec le noyau hétéroatomique protoné.

Puisque le radical méthyle est le moins stable des radicaux alkyles et que l'énergie de liaison C-I varie de 56,5 pour le  $\text{CH}_3\text{I}$  à 52,1  $\text{kcal. mol}^{-1}$  pour le  $t\text{-BuI}$  [70], il est possible de générer n'importe quel genre de radical alkyle selon l'équilibre illustré dans l'Eq-26 :

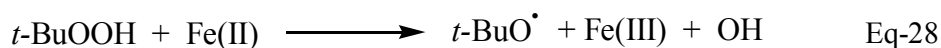


La sélectivité chimique de la réaction (Eq-26) est grande, étant donné que d'autres réactions concurrentielles possibles du radical méthyle (abstraction de l'hydrogène, addition aux oléfines ou aux composés aromatiques homocycliques, etc.) sont deux à trois fois plus faibles en magnitude [74].

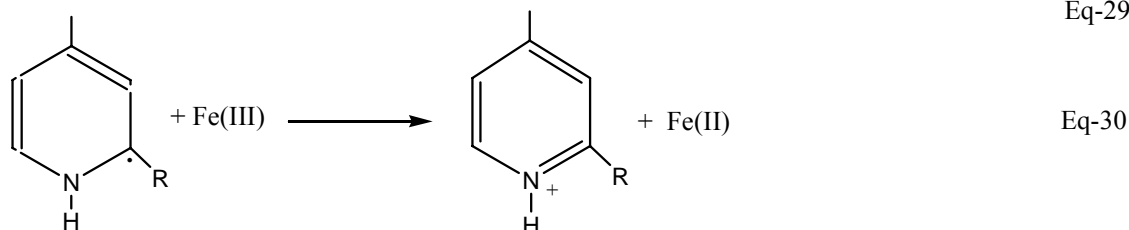
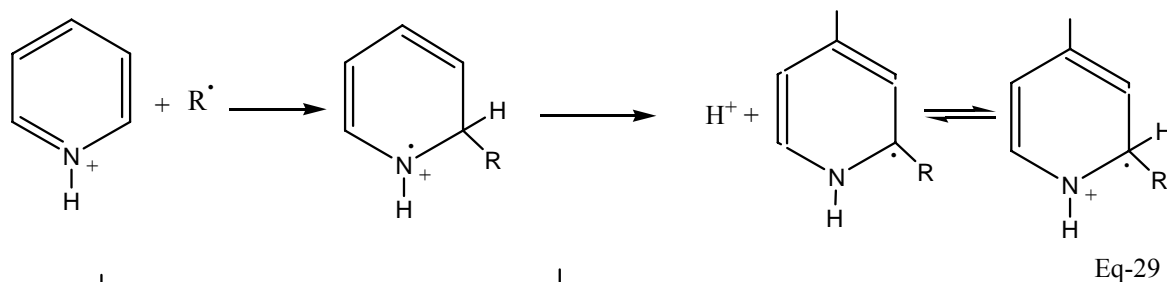
Pour les deux sources radicalaires, l'hydropéroxyde de  $t$ -butyle et le peroxyde de di- $t$ -butyle, le radical méthyle est le résultat d'une  $\beta$ -scission du radical  $t\text{-BuO}^\bullet$  (Eq-27)



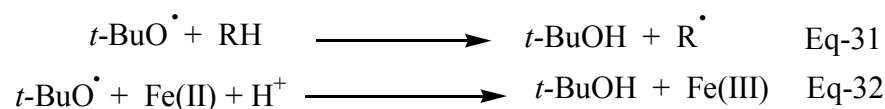
Avec le *t*-BuOOH, le radical alkoxy peut être aussi obtenu par une décomposition redox avec un sel ferreux (Eq-28) :



Le radical méthyle formé en Eq-27 arrache l'iode de l'iodure d'alkyle selon l'équilibre d'Eq-26. Ainsi le radical alkyle attaque sélectivement le noyau hétérocyclique produisant une chaîne redox, Eqs-29, 30. Le sel Fe (II) consommé dans l'Eq-28 est généré dans la réduction de l'ion ferrique par le radical pyridinique, (Eq-30) :



Pour rendre l'Eq-27 efficace, il est nécessaire de réduire au minimum les deux réactions compétitives du radical *t*-BuO<sup>•</sup> : l'abstraction de l'hydrogène de la liaison C-H dans le système réactionnel (Eq-31) et la réduction par le sel de Fe(II), (Eq-32) :

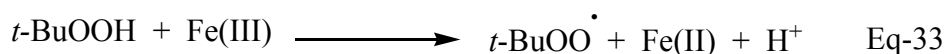


Pour réduire au minimum la probabilité de la réaction (Eq-31), les effets du solvant et de la température ont été pris en considération. L'influence du solvant et de température sur la réaction de compétition entre l'abstraction d'hydrogène (Eq-31) et la décomposition du radical *t*-BuO<sup>•</sup> (Eq-32) a été connue depuis longtemps [75].

Les résultats obtenus suggèrent que l'acide acétique à reflux serait particulièrement favorable parce que l'abstraction de l'hydrogène de l'acide acétique est un processus lent à cause des effets polaires.

D'autre part pour réduire au minimum la réaction (Eq-32) il est important de maintenir constante la concentration du sel Fe(II) dans le système réactionnel. Cela a été réalisé en employant un peu d'acétate de Fe(II) comme catalyseur.

Cependant, la réaction n'aura pas lieu en présence du sel Fe(III), Eq-33 :

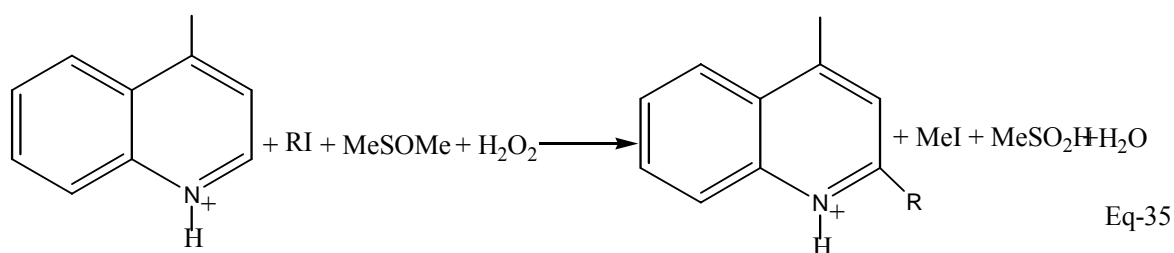
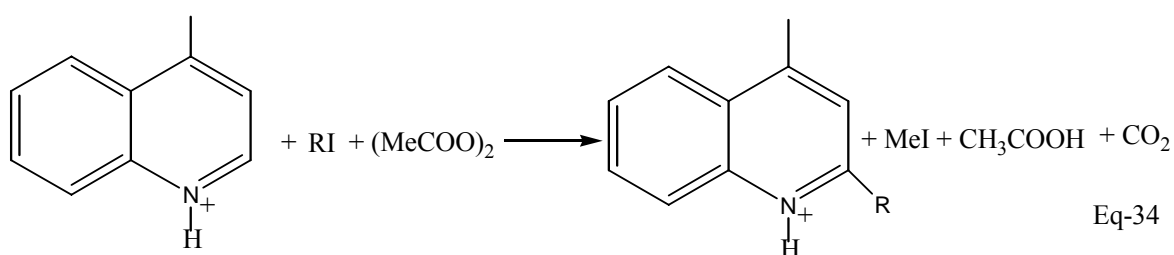


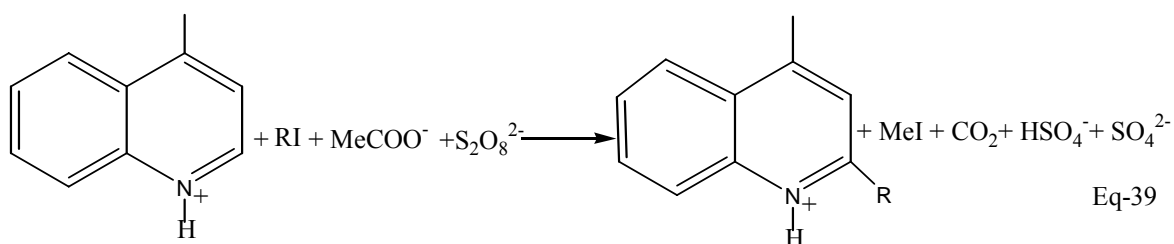
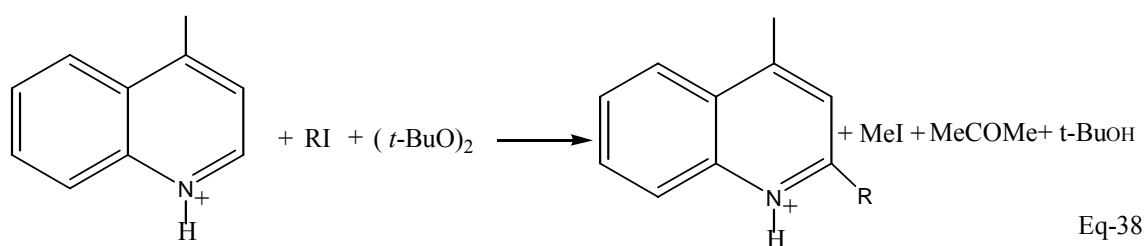
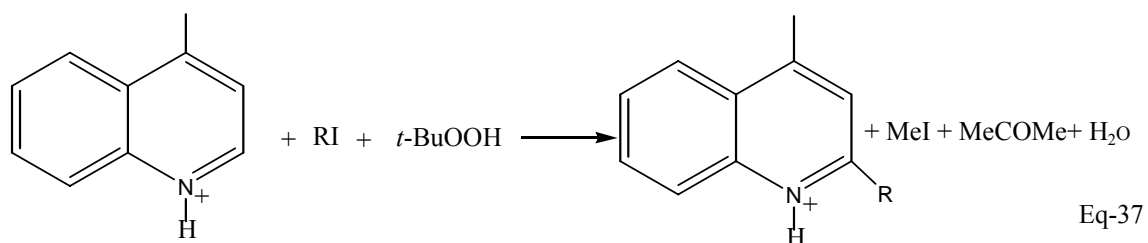
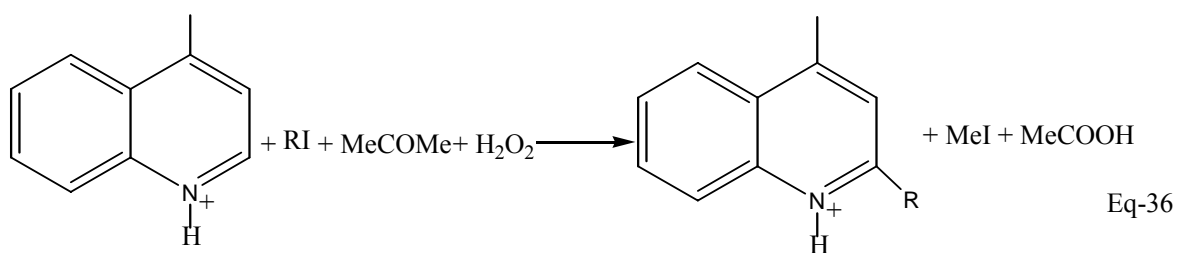
La grande sélectivité de ce processus est démontrée par la compétition entre les iodures d'alkyles primaires et secondaires, en employant un rapport équimolaire des deux iodures, seule l'alkylation par le radical alkyle secondaire a été observée.

Ces résultats confirment que la combinaison de l'effet enthalpique et les effets polaires contribuent à la haute sélectivité du processus global.

De cette façon Minisci et al. ont développé un procédé simple et efficace pour l'alkylation des bases hétéroaromatiques avec les iodures d'alkyles primaires et secondaires, le procédé est moins approprié aux iodures de *t*-alkyle, en raison des réactions compétitives qui ne mènent pas aux radicaux d'alkyle correspondants.

Il existe différentes sources simples et moins coûteuses de radical méthyle pour l'alkylation des bases hétéroaromatiques avec les iodures d'alkyle [68] (Eqs-34,39)





## **CHAPITRE 4**

### **PARTIE EXPERIMENTALE**

Tous les solvants (chloroforme, dichloromethane, méthanol, tétrahydrofurane, l'acétone...etc.), sont de source d'Aldrich et de Fluka, et ont été utilisés sans distillation préalable. Chloroforme et THF utilisés pour analyse UV/ Visible ont été bidistillés.

Le peroxyde de benzoyle (BPO) est de source Acros Organics, il a été purifié par recristallisation dans le méthanol. L'iodure de sodium (NaI), l'acide fluoroacétique ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ), le methylal ( $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ ), le chlorure de thionyle ( $\text{SOCl}_2$ ), le paraformaldehyde ( $\text{CH}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> et le chlorure de triméthyle silane ( $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ) ont été fournis par Aldrich, Fluka, Avocado, Riedel-deHaen, Aldrich et Fluka respectivement, et ont été utilisés sans purification.

Le polystyrène (PS) utilisé dans les réactions de modification a été fourni par ENPC (Sétif).

#### 4.1 Réactions de modification du polystyrène

##### 4.1.1 Chlorométhylation du polystyrène linéaire

###### 4.1.1.1 Chlorométhylation par le système de paraformaldehyde/ chlorure d'hydrogène

On fait dissoudre 0,72g de paraformaldehyde dans 10 ml d'HCl concentré dans un ballon tricol. A cette solution 150 ml d'acide acétique sont ajoutées. Tout en maintenant l'agitation on ajoute 2,5g de polystyrène (purifié par dissolution/ précipitation dans le système  $\text{CHCl}_3$ / méthanol) et 1,308g de chlorure de zinc. A une température de 60-70°C, on fait barboter le système par du HCl gazeux provenant de la réaction NaCl avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Le mélange est maintenu sous agitation pendant 24 heures.

On lave le précipité obtenu abondamment avec le méthanol, avant de l'isoler et le sécher à l'air libre. A la fin le polymère obtenu est caractérisé par les différentes techniques d'analyse.

#### 4.1.1.2 Chlorométhylation par le système Methylal/ Chlorure de thionyle

Dans un ballon tricol plongé dans un bain marie, muni d'un réfrigérant et d'un thermocouple, on introduit les quantités appropriées du polystyrène solubilisé dans le dichloromethane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), puis on ajoute goutte à goutte le mélange methylal-chlorure de thionyle préparé a une température comprise entre 10 -15°C. Enfin on ajoute une solution de  $\text{SnCl}_4$  dans le dichloromethane. Les conditions opératoires de la chlorométhylation du PS à base de Methylal/  $\text{SOCl}_2$  sont résumées dans le tableau 4.1.

Les différents produits sont ensuite récupérés par une simple filtration s'ils sont insolubles, ou par précipitation dans le méthanol s'ils sont solubles. Ces derniers sont purifiés par dissolution/ précipitation dans le système  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / méthanol, par contre ceux qui sont insolubles sont lavés abondamment avec le méthanol avant leur récupération et leur séchage à l'air libre jusqu'à un poids constant.

Les polymères modifiés ont été caractérisés par les différents types d'analyse (UV, IR et DSC).

Tableau 4.1 : Conditions de chlorométhylation par le système Methylal/  $\text{SOCl}_2$

<i>Essai</i>	<i>PS : Methylal</i>	<i>SnCl<sub>4</sub> : PS</i>	<i>Temps</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Observation</i>	<i>Taux de Substitution (%)</i>
1	1 :1	0,05 :1	30mn	20	Gel	/
2	1 :5	0,05 :1	45mn	20	Gel	/
3	1 :10	0,5 :1	15mn	18	Gel	/
4	1 :10	0,05 :1	3h30mn	18	+	76
5	1 :10	0,05 :1	2h30mn	20	+	32
6	1 :10	0,05 :1	3h	20	+	69
7	1 :10	0,05 :1	3h15mn	20	±	89
8	1 :10	0,05 :1	3h30mn	20	±	55

9	1 :10	0.005 :1	3h30mn	20	+	10
10	1 :10	0,07 :1	2h45mn	20	±	34
11	1 :10	0,07 :1	2h15mn	20	+	33

- les rapports utilisés sont des rapports molaires.
- + : polymère soluble.
- ± : polymère partiellement soluble.
- Le rapport molaire Methylal/ SOCl<sub>2</sub> est 1.

#### 4.1.1.3 Chlorométhylation par le système de paraformaldehyde/ chlorure de trimethyl silane

Dans un ballon tricol plongé dans un bain marie, muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit les quantités appropriées du polystyrène solubilisé dans du chloroforme, puis on ajoute goutte à goutte un mélange de paraformaldehyde/ chlorure de trimethylsilane. Enfin on ajoute le SnCl<sub>4</sub> solubilisé dans le chloroforme. Les conditions opératoires de la réaction de chlorométhylation du PS à base de paraformaldehyde/ Me<sub>3</sub>SiCl sont résumées dans le tableau 4.2.

Les différents produits sont ensuite récupérés par une simple filtration s'ils sont insolubles, ou par précipitation dans le méthanol s'ils sont solubles. Ces derniers sont purifiés par dissolution /précipitation dans le système CHCl<sub>3</sub>/ méthanol, par contre ceux qui sont insolubles sont lavés abondamment avec le méthanol avant leur récupération et leur séchage à l'air libre jusqu'à un poids constant.

Les polymères modifiés ont été caractérisés par les différents types d'analyse (UV, IR et DSC).

Tableau 4.2 : Conditions de chlorométhylation par le système paraformaldehyde/  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ 

<i>Essai</i>	<i><math>\text{SnCl}_4</math> : PS</i>	<i>Temps</i>	<i>Conc. du PS (%)</i>	<i>Observations</i>	<i>Taux de Substitution (%)</i>
1	0,10	24h	2	+, (blanc)	0
2	0,12	5h	2	+, (blanc)	0
3	0,16	4h	2	+, (blanc)	0
4	0,18	30mn	6	Gel, (rose clair)	/
5	0,18	45mn	4	Gel, (rose clair)	/
6	0,18	24h	1,8	Gel, (rose clair)	/
7	0,18	7h	1,8	+, (blanc)	28
8	0,18	11h	1,8	+ (blanc)	42
9	0,18	15h	1,8	+, (blanc)	42
10	0,23	4h30mn	2	Gel, (rose clair)	/
11	0,46	24h	2	-, (marron)	/

- Les rapports utilisés sont des rapports molaires.
- + : polymère soluble.
- - : polymère insoluble.
- Le rapport molaire  $\text{PS} : \text{Me}_3\text{SiCl} : (\text{CH}_2\text{O})_n$  est (1 :3 :3)
- $T=50^\circ\text{C}$

#### 4.1.2 Test de pyridine

Ce test est effectué pour mettre en évidence l'existence ou non du produit chlorométhylé :



- Les étapes de ce test sont illustrées dans la figure 4.1

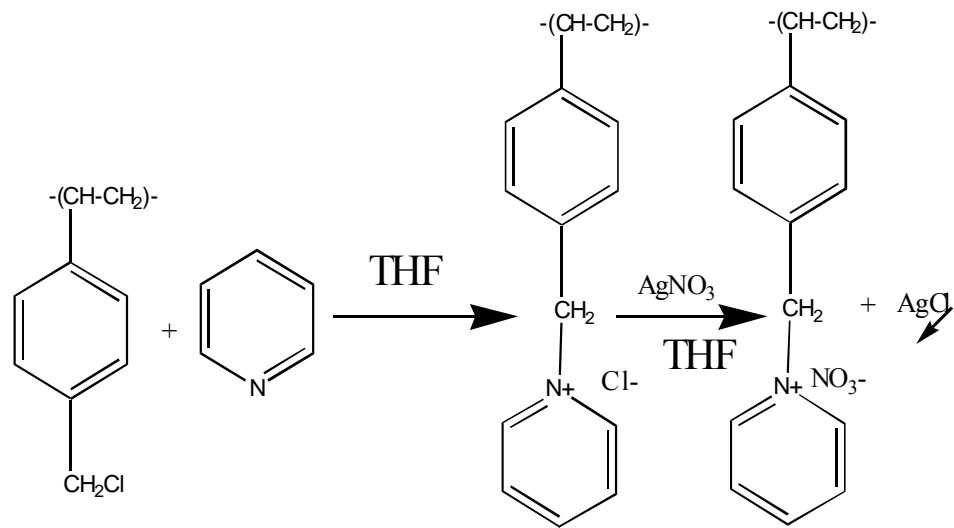


Figure 4.1 : Test de pyridine.

Le dépôt du précipité blanc de  $AgCl$  indiquera l'existence d'un produit chlorométhylé.

- Mode opératoire

Dans un ballon de 50 ml on mélange 10 ml d'une solution du produit à tester dans le THF à une concentration arbitraire, avec 10 ml de la pyridine. On chauffe le mélange sous reflux à  $40^\circ C$  et sous agitation jusqu'à la précipitation d'un sel.

La réaction dure presque 2 heures. On fait dissoudre le sel par ajout de l'eau, après on sépare la phase aqueuse de la phase organique par décantation, On prend la phase aqueuse et on ajoute goutte à goutte une solution de  $AgNO_3$  jusqu'à l'apparition d'un précipité blanc de  $AgCl$  dans le cas de l'existence du produit chlorométhylé.

#### 4.1.3 Réaction de l'ioduration du polystyrène chlorométhylé

##### Réaction de Conant Finkelstein

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'une arrivée d'azote ou d'argon et plongé dans un bain marie. On introduit des quantités appropriées du polystyrène chlorométhylé solubilisé dans le THF et de NaI solubilisé dans l'acétone. Les conditions opératoires de la réaction d'ioduration sont compilées dans le tableau 4.3.

Les différents polymères sont ensuite récupérés par précipitation dans le méthanol purifiés par dissolution/ précipitation dans le système THF/ méthanol avant récupération et séchage à l'air libre jusqu'à un poids constant. Les polymères modifiés sont caractérisés par les différentes techniques d'analyse (UV, IR et DSC).

Tableau 4.3 : Conditions de la réaction d'ioduration du PSC :

<i>Essai</i>	<i>T(°C)</i>	<i>Taux de substitution du PSC utilisé (%)</i>	<i>Temps réactionnel (heures)</i>	<i>Aspect du polymère obtenu</i>	<i>Taux de substitution (%)</i>
1	80	55	6	± , (Jaune très clair)	74
2	50	42	20	+, (blanc)	61
3	40	34	6	+, (blanc)	57
4	40	34	16	+, (blanc)	80
5	40	42	20	+, (blanc)	94
6	40	55	24	+, (blanc)	96
7	30	42	20	+, (blanc)	63
8	20	42	20	+, (blanc)	38

- Le rapport molaire PS/ NaI utilisé est 1.
- Le rapport volumique THF/ Acétone (1 : 2).
- + : polymère soluble.
- ± : polymère partiellement soluble.

#### 4.1.4 Réaction de modification du polystyrène iodométhylé (PSCI-40°C) par la pyridine

Dans un ballon tricol, muni d'un réfrigérant, d'une arrivée d'azote ou d'argon et d'un thermomètre, on introduit le polystyrène iodométhylé (PSC-I-40°C) dissous dans le THF. A cette solution on ajoute la pyridine, le CF<sub>3</sub>COOH et le BPO. Le mélange est maintenu sous agitation pendant t heures. Les conditions opératoires de la réaction de modification du PSCI-40°C sont données dans le tableau 4.4.

Les polymères modifiés sont ensuite récupérés soit par précipitation dans le mélange méthanol/ H<sub>2</sub>O contenant 10% en masse du NaOH, soit par évaporation du solvant. Les produits sont ensuite lavés abondamment avec le méthanol avant leur récupération et leur séchage à l'air libre jusqu'à un poids constant.

Les polymères modifiés ont été caractérisés par les différents types d'analyse (UV, IR et DSC).

Tableau 4.4 : Condition de la réaction de modification du PSCI-40°C par la pyridine

<i>Agents de modification</i>	<i>T (°C)</i>	<i>t (heures)</i>	<i>Aspect du polymère obtenu</i>
PSCI-40 :Py :CF <sub>3</sub> COOH : BPO (1 :1 :1 :1)	60	24	marron
PSCI-40 :Py :CF <sub>3</sub> COOH : BPO (1:1:1:1)	45	24	marron
PSCI-40 :Py :CF <sub>3</sub> COOH : BPO (1:1:1:1)	30	48	beige

- Les rapports utilisés sont des rapports molaires.

## 4.2 Caractérisation

Le polystyrène et les polystyrènes modifiés ont été caractérisés par les techniques disponibles suivantes :

### 4.2.1 Estimation du taux de substitution de la réaction de chlorométhylation par les masses moléculaires moyennes avant et après réaction

Soient  $M_{PS}$  et  $M_{PSC}$  les masses moléculaires moyennes du polystyrène et polystyrène chlorométhylé, respectivement. La masse totale des groupements chlorométhylés,  $CH_2Cl$ , est  $M_{PSC}-M_{PS}$  sachant que le polystyrène ne subit aucune dégradation, c'est-à-dire la longueur de la chaîne est constante, autrement dit le degré de polymérisation  $\bar{X}$  reste constant. Le nombre de  $CH_2Cl$  est  $(M_{PSC}-M_{PS})/49,5$ , 49,5 est la masse moléculaire du groupement  $CH_2Cl$ . Le taux de substitution est calculé comme étant le nombre de  $CH_2Cl$  présent sur le degré de polymérisation  $\bar{X}$ ,  $\bar{X}$  est  $M_{PS}/104$ .

### 4.2.2 Spectroscopie ultraviolette (UV)

Les mesures ont été effectuées sur un spectrophotomètre UV Visible de marque SHIMADZU de type 1201. Les échantillons ont été analysés en solution dans une cellule en quartz de 1cm d'épaisseur, utilisant le chloroforme ou THF bidistillés comme solvant.

### 4.2.3 Spectroscopie infrarouge

Les produits obtenus ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à l'aide d'un appareil FTIR du type GENESIS II. Les échantillons ont été introduits soit sous forme de films minces étalés sur des plaques en verre soit sous forme de pastilles de KBr spectroscopique. L'étude a été effectuée avec une résolution de  $4cm^{-1}$  et un nombre de balayage égal a 40 dans le domaine  $4000-400 cm^{-1}$ .

### 4.2.4 Etude viscosimétrique

Les mesures de viscosité du polystyrène et des polystyrènes modifiés ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre de marque SCHOTT GERATE de type Avs 310, à une température de  $25^{\circ}C$  dans le chloroforme ou THF.

Les viscosités intrinsèques  $[\eta]$  des différents polymères ainsi que leurs constantes de Huggins,  $K_H$ , ont été déterminées à partir des tracés de la variation de la viscosité réduite  $\eta_{red}$  en fonction de la concentration :

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/C = [\eta] + K_H[\eta]^2 C$$

Où  $K_H$  : la constante de Huggins

$C$  : la concentration en g/dL

$[\eta]$  : la viscosité intrinsèque en dL/g

La viscosité réduite  $\eta_{red}$  est définie par la relation :

$$\eta_{red} = \frac{t - t_0}{t_0 C}$$

$t_0$  et  $t$  : Les temps d'écoulement du solvant et de la solution respectivement.

La constante de Kraemar,  $K_k$ , a été calculée à partir des tracés de  $(\ln \eta_r)/C$  en fonction de la concentration :

$$(\ln \eta_r)/C = [\eta] - K_k[\eta] C$$

Où  $\eta_r$  : La viscosité relative est calculée à partir de la relation  $\eta_r = \frac{t}{t_0}$ . Le  $K_k + K_H$  a été trouvée de l'ordre de 0,5.

Les valeurs des paramètres  $k$  et  $a$ , nous permettent de calculer les masses viscosimétriques des différents polystyrènes en utilisant la relation de Mark -Houwink-Sakurada :

$$[\eta] = k M^a$$

Avec  $k$  et  $a$  sont des constantes pour un système: polymère-solvant - température.

Les valeurs de  $k$  et  $a$  du PS, dans le  $\text{CHCl}_3$  à 25°C, sont  $7,16 \cdot 10^{-5}$  dL/g et 0,76 respectivement [76].

#### 4.2.5 Analyse enthalpique différentielle

Les thermogrammes DSC du polystyrène et les polystyrènes modifiés ont été enregistrés à l'aide d'un appareil du type SETARAM.DSC (Labsys. DSC16). Dans un creuset en platine, un échantillon de masse entre 19-25 mg est placé et chauffé sous azote jusqu'à 70°C à une vitesse de 300°C/min, puis refroidi jusqu'à 20°C avec une vitesse de 500°C/min.

La température de transition vitreuse  $T_g$  a été estimée au cours du deuxième chauffage à une vitesse de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  allant jusqu'à  $180^\circ\text{C}$ , et déterminées selon la méthode des tangentes.

#### 4.2.6 Méthode du dosage gravimétrique par les nitrates de plomb

Les nitrates de plomb  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  réagissent avec les ions iodures  $\text{I}^-$  et donnent le sel  $\text{PbI}_2$  sous forme de précipité de couleur jaune canari [77]. En utilisant cette méthode du dosage gravimétrique sur les ions  $\text{I}^-$  non réagis, nous avons estimé le taux de substitution des ions chlorures par les ions iodures lors de la réaction de Conant-Finkelstein.

## CHAPITRE 5

### RESULTATS ET DISCUSSION

#### 5.1 Projet proposé

Le projet initialement conçu est tracé dans la figure 5.1 :

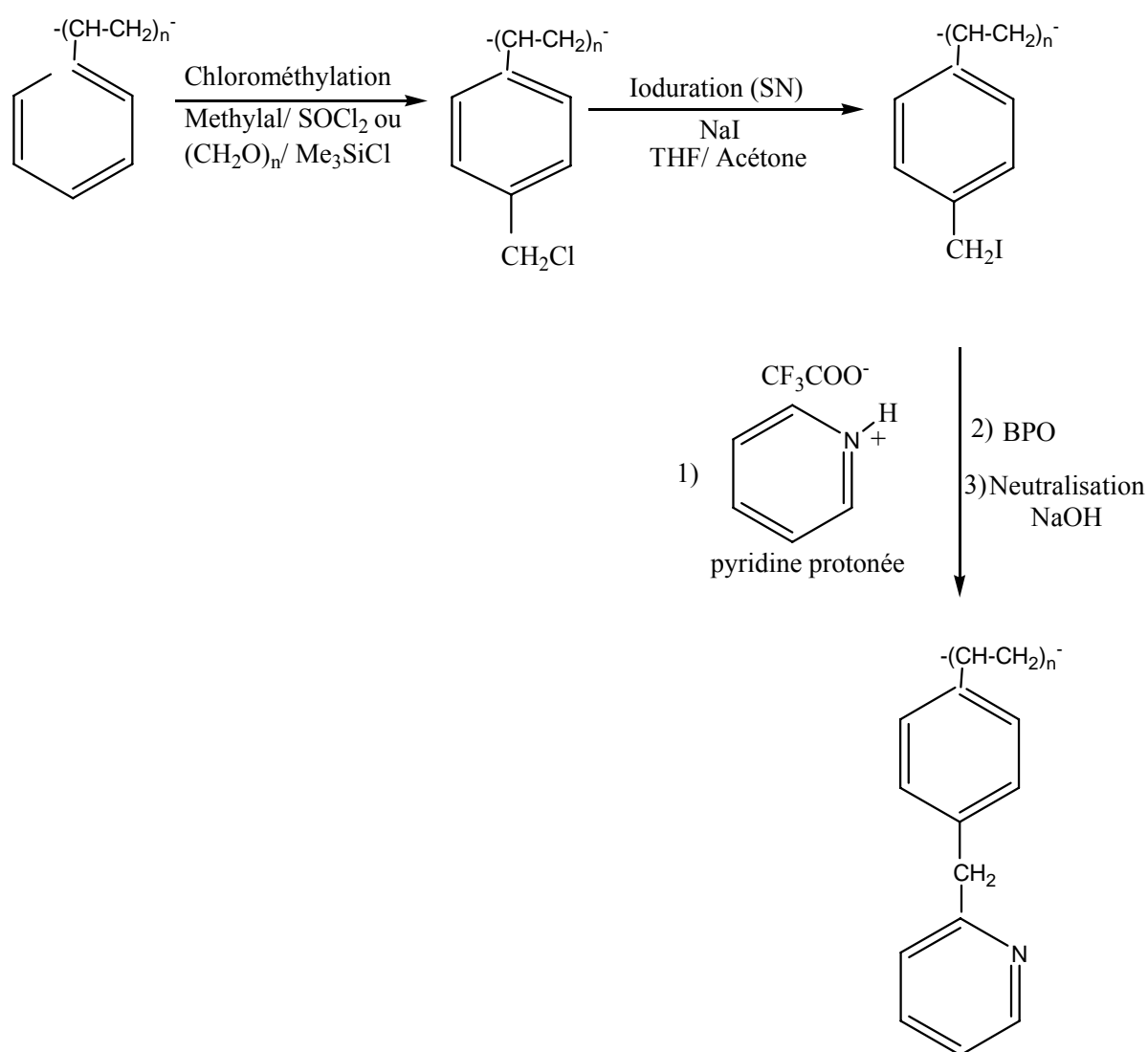


Figure 5.1 : projet initial

## 5.2 Caractérisation du polystyrène

Le spectre UV d'une solution de polystyrène dans le chloroforme à 25°C (C=2 g/L) montre une absorbance de 0,52 à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}=272$  nm (Figure 5.2), due à la présence du noyau du benzène.

Le spectre FTIR du polystyrène sous forme d'un film (Figure 5.3) est semblable à celui révélé dans la littérature [78]. Les différentes bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du polystyrène sont rassemblées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1: Bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du polystyrène.

Bandes caractéristiques (cm <sup>-1</sup> )	Attributions
755-700-540	Vibration des groupements =C-H aromatiques.
1067	Elongations des C-H des cycles aromatiques monosubstitués et déformation des C-H dans le plan.
1368-1182-1067	Déformation hors du plan des groupements -CH <sub>2</sub> -
1597-1491-1450	Vibration des groupements -C=C-
2850-2920	Elongations symétriques des C-H des groupements méthylènes -CH <sub>2</sub> -
3024-3070	Vibration des groupements =C-H aromatiques des cycles phényles monosubstitués.



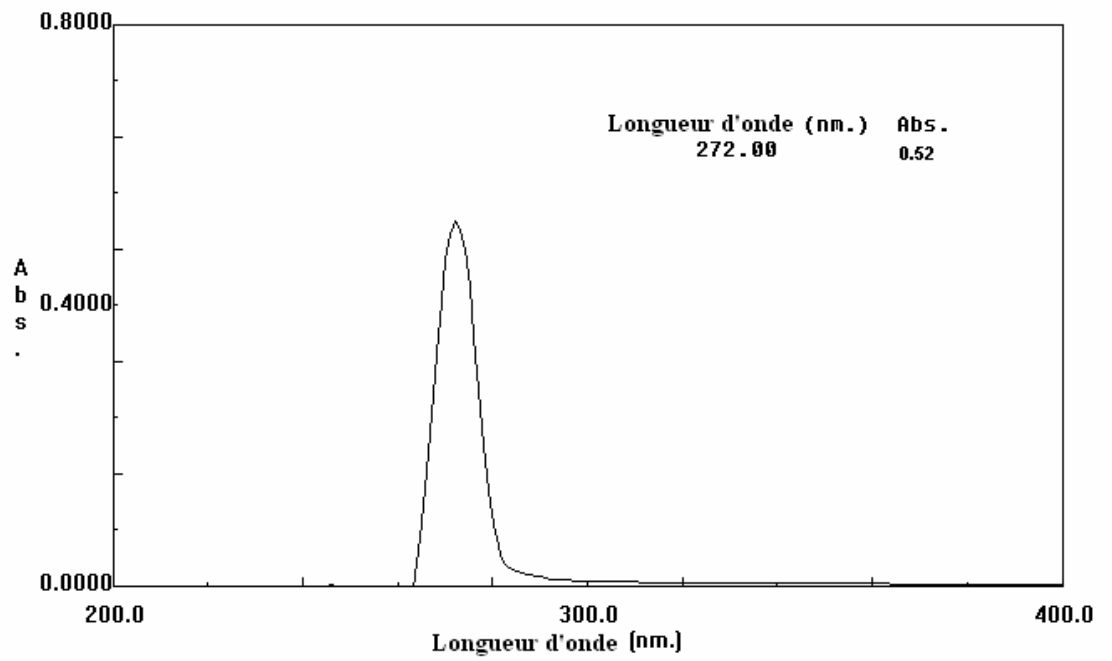


Figure 5.2 : Spectre UV du PS dans le CHCl<sub>3</sub> (C=2g/L)



La viscosité intrinsèque du polystyrène ainsi que la constante de Huggins,  $K_H$ , ont été déterminées à partir des tracés de la variation de viscosité réduite en fonction de la concentration tandis que la constante de Kraemer,  $K_K$ , a été calculée à partir des traces de  $(\ln \eta_r)/C$  en fonction de la concentration. Ainsi l'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration (Figure 5.4) nous a permis de déterminer par extrapolation à dilution infinie la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  du PS à partir des solutions du PS de concentration initiale 1g/dL dans le  $\text{CHCl}_3$  à 25°C.

La valeur de la viscosité intrinsèque est égale à 0,83 dL/g qui correspond à une masse moléculaire de l'ordre de 223000. La constante de Huggins,  $K_H$ , calculée est de 0,18 ; de même la constante de Kraemer,  $K_K$ , est de 0,24 (Figure 5.5). Ainsi la somme des deux constantes  $K_H+K_K=0,42$ , est une valeur proche de celle relevée dans la littérature [76].

Le thermogramme de DSC du polystyrène (Figure 5.6) présente une température de transition vitreuse de 100°C, cette valeur prise à partir du deuxième chauffage à une vitesse de 15°C/ minute est conforme aux normes retenues pour le polystyrène entre 90-100°C.

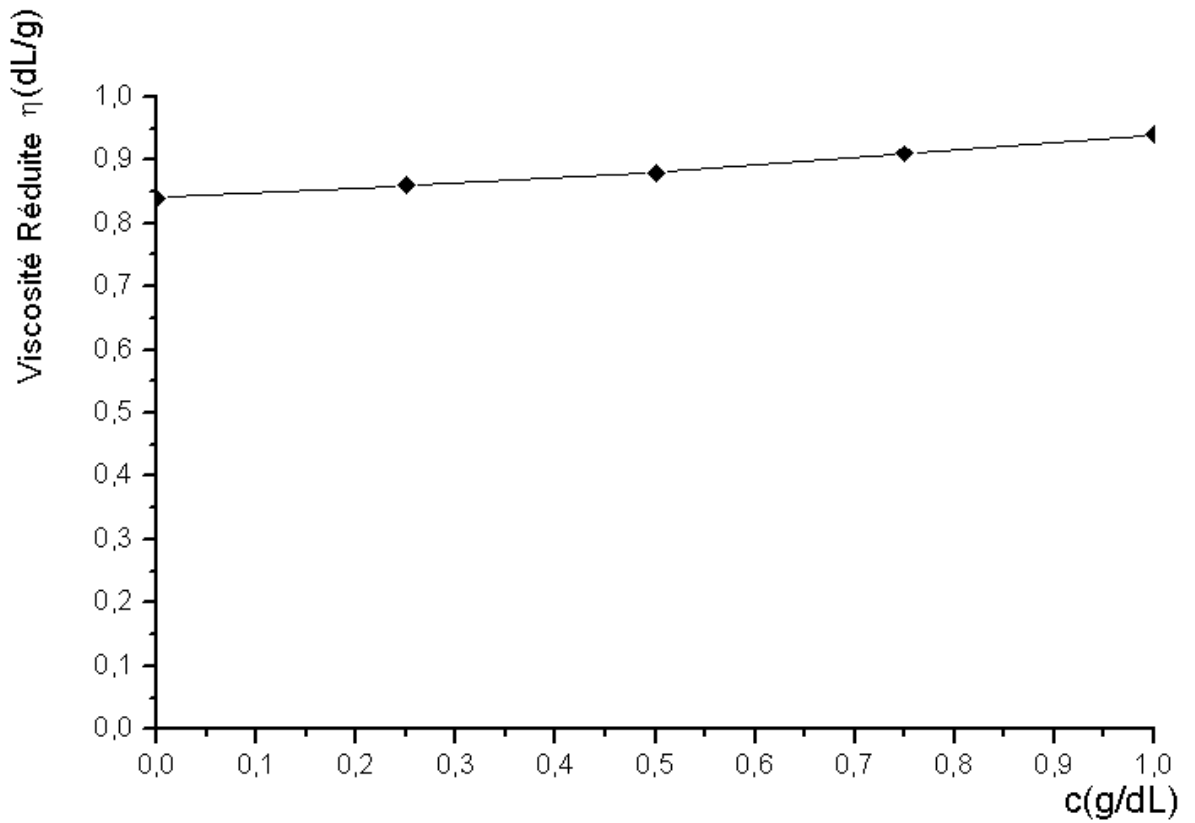


Figure 5.4 : Courbe de viscosimétrie du PS dans le chloroforme.

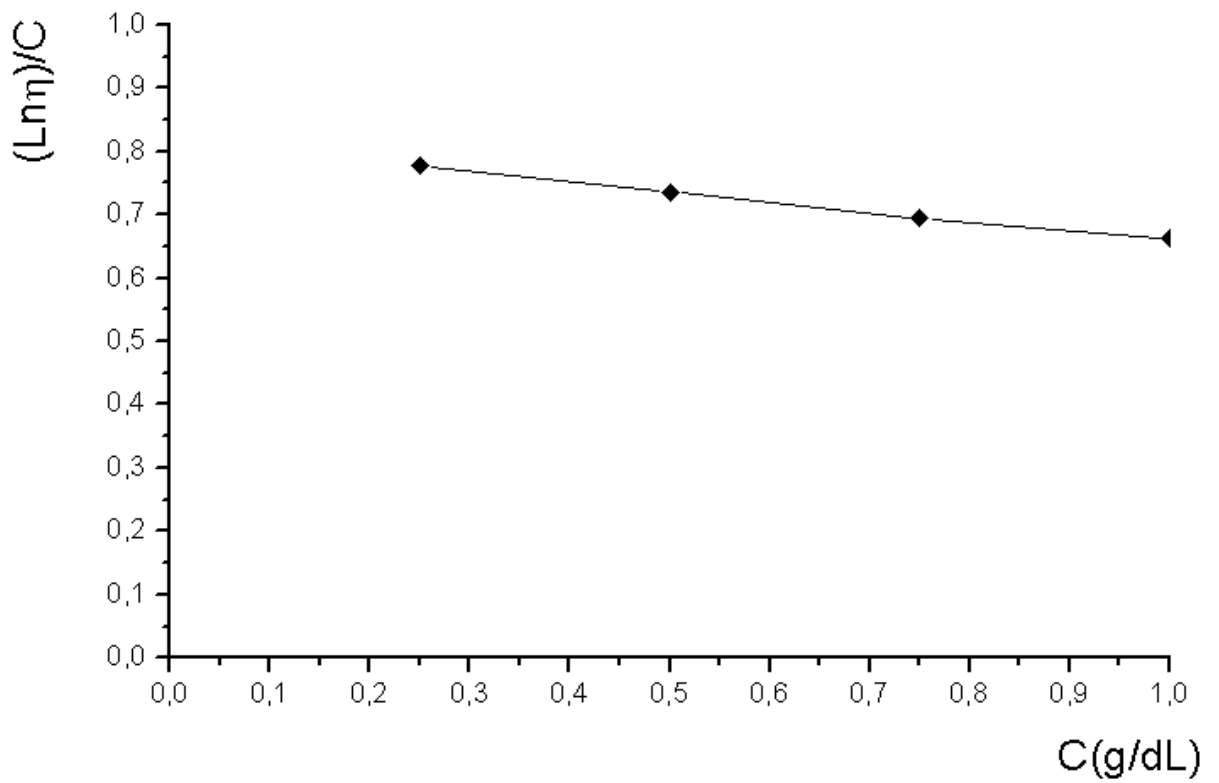
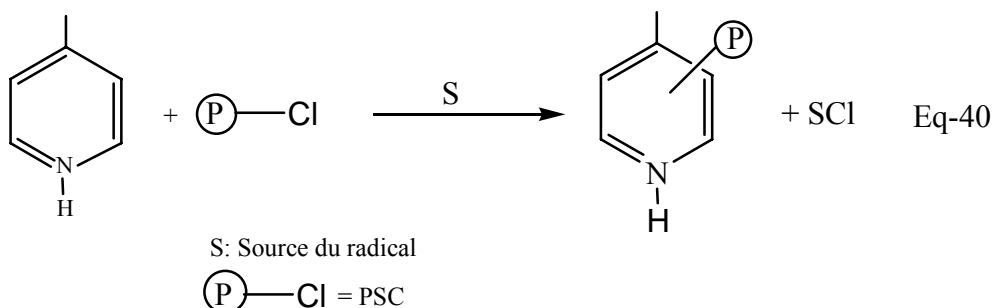


Figure 5.5 : Variations du  $(\ln \eta_r)/C = f(C)$  du PS



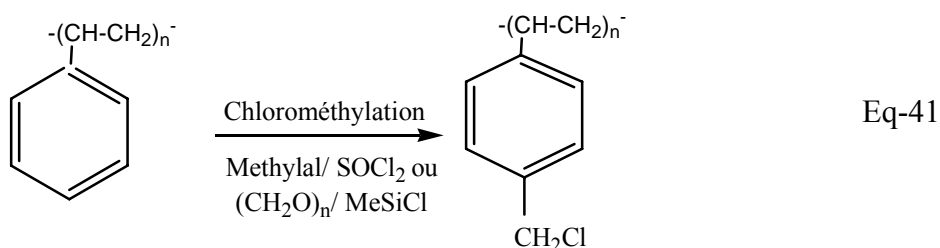
### 5.3 Réactions de modification du polystyrène

La réaction chimique de base est l'alkylation homolytique de la pyridine protonée par le PSC comme modèle d'halogénure d'alkyle (R-X) selon la réaction de Minisci (Eq-40) :

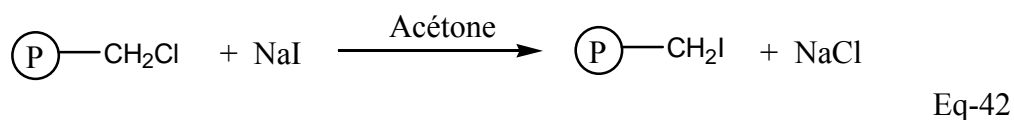


La différence de la réactivité des halogénures d'alkyle est due à la variation de l'énergie de la liaison carbone-halogène de l'ordre de 81, 68 et 52 kcal. mol<sup>-1</sup> respectivement pour les liaisons carbone-chlore, carbone-brome et carbone-iodure. A vu de ces valeurs, il apparaît évident la facilité de l'abstraction de l'iodure des iodures d'alkyle et par conséquent, la génération du radical R•. Cette labilité relative de la liaison carbone-iodure constitue l'un des paramètres du succès de l'alkylation des bases hétéroatomiques protonée élaborée par Minisci et ses collaborateurs [73].

Comme notre but est de modifier chimiquement le PS par l'intermédiaire du PSC via la réaction de Minisci, où le PSC joue le rôle du chlorure d'alkyle, nous avons estimé important de procéder en premier lieu à la chlorométhylation du polystyrène linéaire par un agent de chlorométhylation selon la réaction suivante (Eq-41) :



Ensuite on s'oriente à la substitution des chlores du PSC par les iodures selon la réaction de Conant-Finkelstein (Eq-42) :



Une solution de l'iodure de sodium NaI dans l'acétone représente les conditions favorables pour une substitution nucléophile d'ordre 2 ( $S_N2$ ) de l'halogénure d'alkyle par les iodures. La précipitation du NaCl insoluble dans le milieu réactionnel confirme la faisabilité de la réaction.

### 5.3.1 Réaction de chlorométhylation

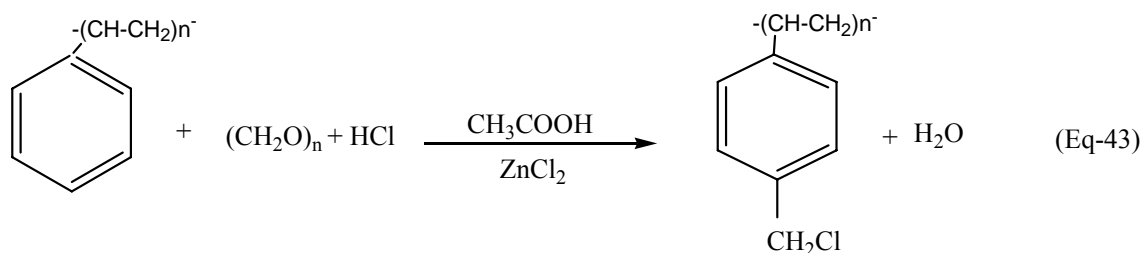
Cette réaction consiste à greffer des groupements chlorométhylés ( $-CH_2Cl$ ) sur les noyaux aromatiques, mais elle présente l'inconvénient d'être accompagnée par des réactions secondaires de réticulation. La littérature indique que la chlorométhylation est efficace sur la plupart des composés aromatiques, mais délicate dans le cas des composés phénoliques ou aminés car elle donne souvent des polymères [79].

Dans les premiers temps de la modification chimique du PS, la chlorométhylation se faisait généralement selon une alkylation de Friedel-Crafts avec le chlorométhylméthylether (CMME). Depuis qu'on s'est rendu compte des propriétés cancérogènes de ce composé et de son contaminant inévitable le bis-chlorométhyléther (BCME) [80], de nombreuses recherches ont été entreprises dans ce domaine et on abouti au développement de plusieurs autres méthodes de chlorométhylation moins dangereuses. Parmi celles-ci nous avons choisi les méthodes utilisant les mélanges méthylal / chlorure de thionyle et paraformaldehyde/ chlorure de triméthylsilane pour la chlorométhylation du polystyrène linéaire. L'influence des paramètres de réaction comme le rapport molaire de réactifs, la quantité de catalyseur, la température et le temps de réaction a été étudiée afin de déterminer les conditions donnant un bon taux de greffage, tout en minimisant les réactions secondaires de réticulation.

#### 5.3.1.1 Chlorométhylation par le système paraformaldehyde/ chlorure d'hydrogène

Dans un premier temps, on a utilisé la méthode classique utilisant le formaldéhyde et le chlorure d'hydrogène, malgré sa toxicité, vu la disponibilité de ces derniers au niveau de notre laboratoire. Le milieu était hétérogène jusqu'à la fin de la réaction.

Au cours de la chlorométhylation du polystyrène linéaire par le système paraformaldehyde/ chlorure d'hydrogène, on s'attend à obtenir ce polymère à l'état chlorométhylé selon l'équation (Eq-43) :



le mécanisme réactionnel proposé est le suivant:

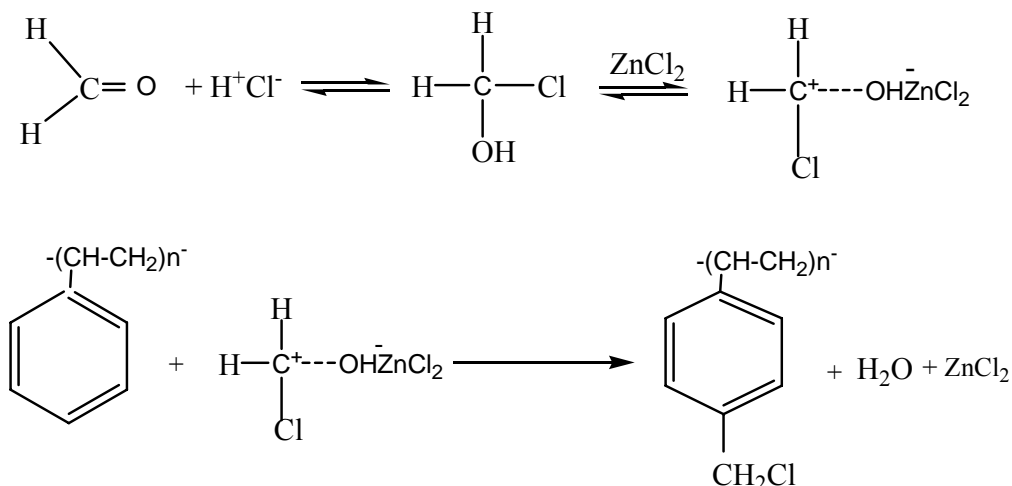


Figure 5.7 : Le mécanisme réactionnel de la chlorométhylation à base de paraformaldehyde/ chlorure d'hydrogène.

Le produit résultant de la chlorométhylation du polystyrène linéaire est de couleur blanche. En examinant le spectre FTIR de ce dernier, on remarque l'apparition des bandes principales caractérisant le PS (Tableau 5.1, p.62) et l'absence des bandes caractérisant les groupements  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  (Figure 5.8). Aussi le test de pyridine effectué sur ce produit était négatif ; ce qui indique que la réaction de chlorométhylation n'a pas eu lieu, et cela du fait de l'hétérogénéité du système car le PS n'était pas soluble dans le milieu réactionnel.

La courbe de la variation de la viscosité réduite du produit obtenu de la réaction de chlorométhylation à base de paraformaldehyde/ chlorure d'hydrogène en fonction de la concentration (Figure 5.9), conduit à une viscosité intrinsèque de 0,85 dL/g et une masse moléculaire moyenne de l'ordre 229000 de même grandeur de celle du PS initial. Cela confirme que le PS a subi une très faible substitution, soit 5,64%. Toutefois, on remarque que la bande à  $754\text{ cm}^{-1}$  a diminué d'intensité, alors que la bande à  $534\text{ cm}^{-1}$  a augmenté.





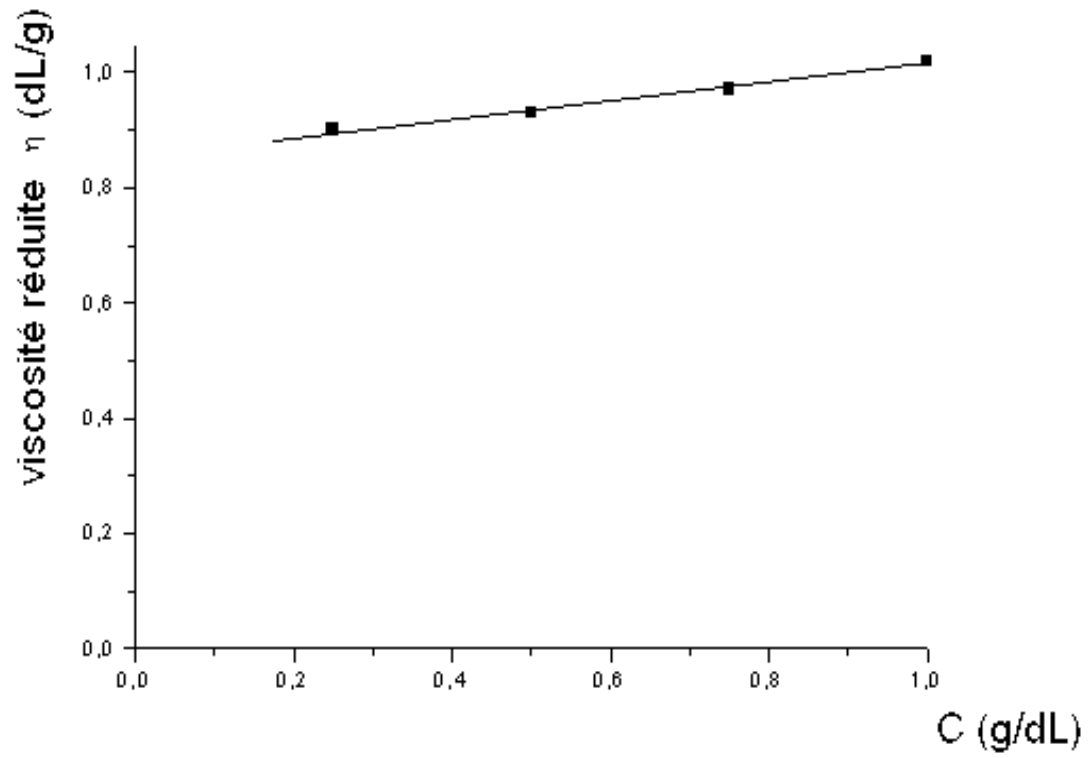


Figure 5.9 : Courbe de Viscosimétrie du PS modifié par chlorométhylation à base de paraformaldehyde/ chlorure d'hydrogène dans le chloroforme.

### 5.3.1.2 Chlorométhylation à base de méthylal/ chlorure de thionyle

Le mélange méthylal/ chlorure de thionyle constitue une autre alternative à l'utilisation des dangereux CMME et BCME [81]. La chlorométhylation par cette méthode est réalisée en présence d'un catalyseur de Friedel-Crafts selon le mécanisme (Eq-8) [82]. Le chlorure de thionyle et le méthylal se mélangent et forment le CMME (Eq-7).

Il est avéré que la vitesse de chlorométhylation du polystyrène dépend du rapport molaire entre le méthylal et le chlorure de thionyle [43]. Cependant le polystyrène chlorométhylé ainsi formé peut réagir avec une autre molécule de polystyrène pour former le produit réticulé (gel), produit insoluble dans tous les solvants organiques. La formation d'un produit réticulé dépend principalement du rapport molaire du polystyrène/ méthylal, de la nature et la quantité du catalyseur et du temps [43]. Le mécanisme réactionnel de la réaction secondaire de réticulation est illustré dans la figure (2.2 : réaction 2 p.30).

- Caractérisation des produits obtenus

Le spectre UV d'une solution de polystyrène modifié à un taux de substitution de 33% (Figure 5.10) montre une absorbance de 0,554 à une longueur d'onde  $\lambda_{\max}=274$  nm, celui d'une solution de polystyrène modifié à un taux de substitution de 76% (Figure 5.11) montre une absorbance de 1,33 à une longueur d'onde  $\lambda_{\max}=275$  nm.

Les spectres FTIR des PS modifiés (polymères solubles ou partiellement solubles) montrent les bandes principales caractérisant le PS et l'apparition d'un pic mince et intense vers  $1262\text{ cm}^{-1}$  jusqu'au  $1264\text{ cm}^{-1}$  relatif au groupement chlorométhylé  $-CH_2Cl$  ainsi qu'un pic à  $830\text{ cm}^{-1}$  du au vibration de la liaison C-Cl aliphatique (Figures 5.12 et 5.13). Il est intéressant de remarquer que la bande à  $754\text{ cm}^{-1}$  a nettement diminué ; cette bande est caractéristique des hydrogènes aromatiques.

Aussi le test de pyridine effectué sur tous ces produits était positif cela confirme que le PS est chlorométhylé.

L'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration (Figure 5.14) nous a permis de déterminer la valeur de la viscosité intrinsèque, elle est égale à 1,04 dL/g, ce qui correspond à une masse moléculaire moyenne de l'ordre de 300000 supérieure à celle du PS initial, cela est probablement du aux groupements chlorométhylés  $-CH_2Cl$  greffés sur la chaîne polymérique. La constante de Huggins  $K_H$  calculée à partir de la droite  $\eta_{\text{red}}=f(C)$  est de 0,31 ; de même la constante de Kraemar  $K_K$  calculée à partir de la droite  $(\ln \eta_r)/C =f(C)$  (Figure 5.15) est de 0,18, ainsi la somme des deux constantes  $K_H + K_K=0,49$ , est une valeur proche de celle révélée dans la littérature [76].

L'étude du comportement thermique du PSC (33%), PSC (34%) et PSC (55%) par L'analyse thermique différentielle DSC (Figure 5.16, 5.17 et 5.18) montrent des températures de transition vitreuse de 110,65, 111,70 et 113,90 °C respectivement, des valeurs supérieures à celle du PS initial.

La (Figure 5.19) montre la variation du  $T_g$  en fonction du taux de modification de la réaction de chlorométhylation à base de methylal/  $SOCl_2$ . On remarque que la  $T_g$  augmente avec le taux de substitution.

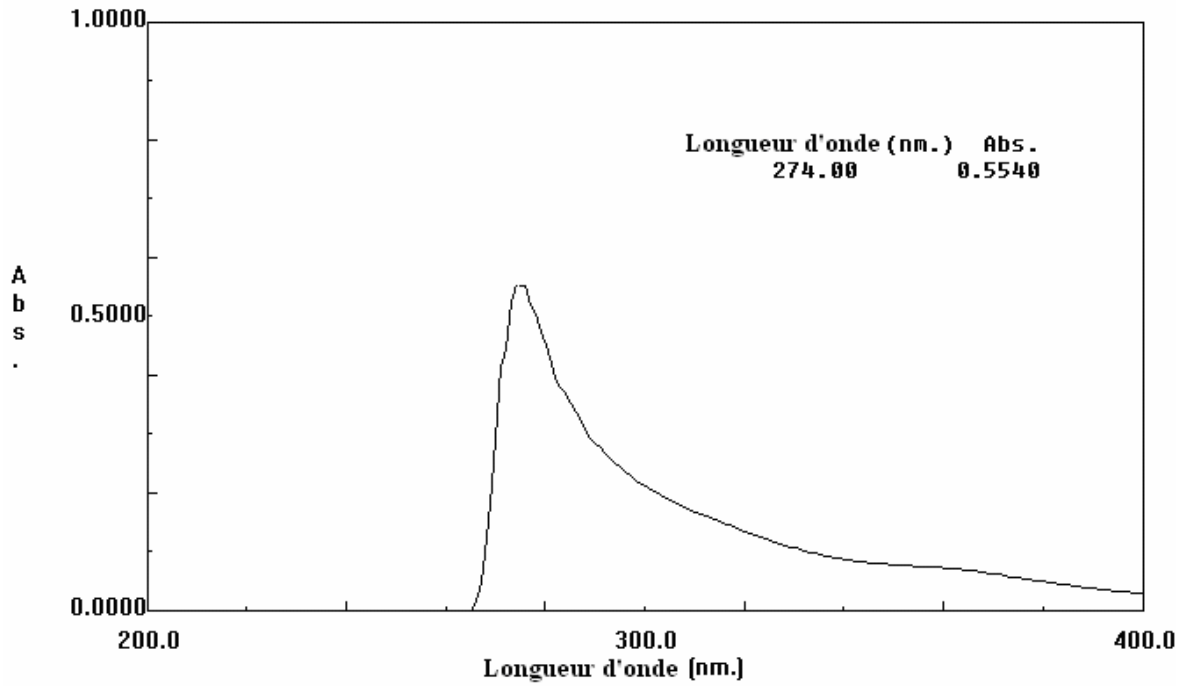


Figure 5.10 : Spectre UV du PSC à base de Methylal/  $\text{SOCl}_2$  (33%)  
dans le  $\text{CHCl}_3$  ( $C=0,1\text{g/L}$ )

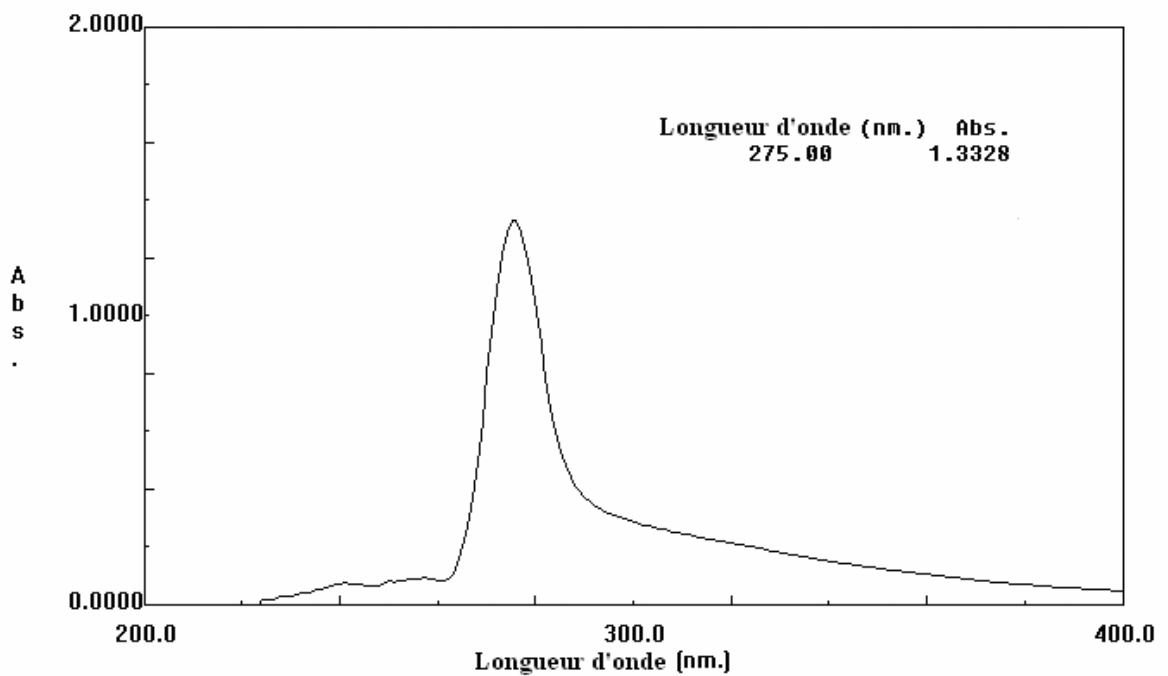


Figure 5.11 : Spectre UV du PSC à base de Methylal/  $\text{SOCl}_2$  (76%)  
dans le  $\text{CHCl}_3$  ( $C=2\text{g/L}$ )





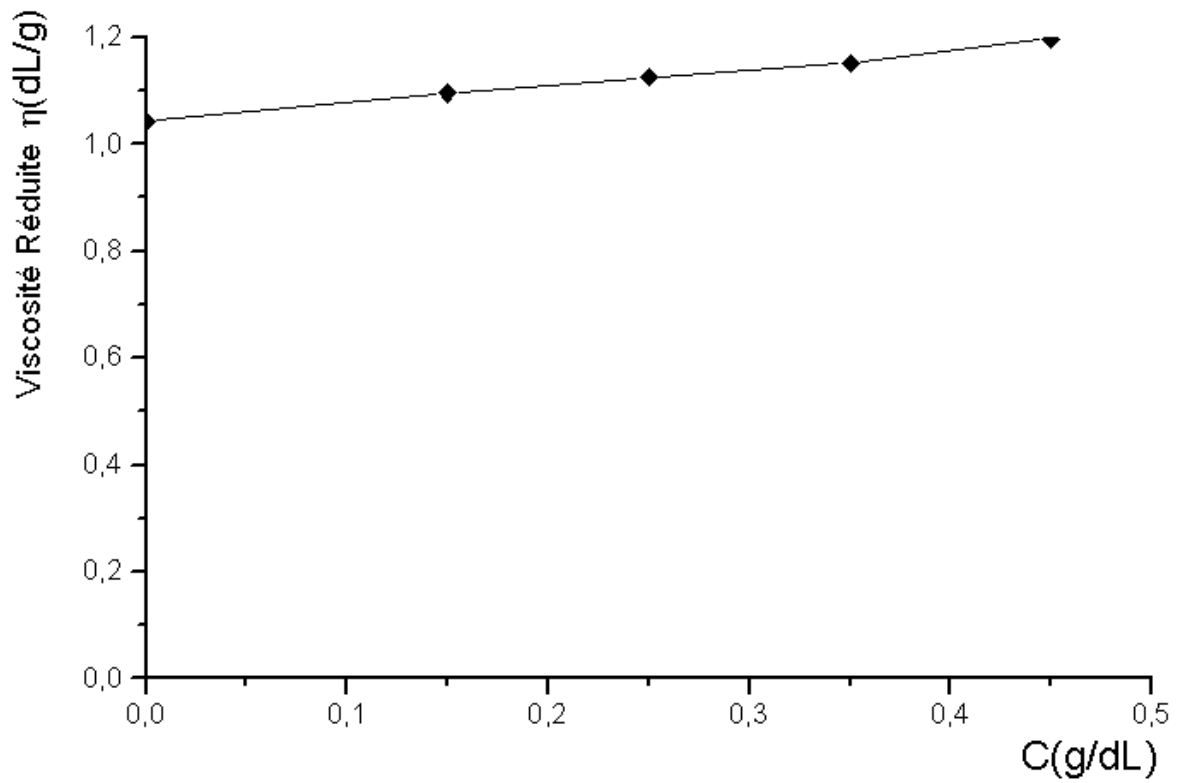


Figure 5.14 : Courbe de viscosimétrie du PSC dans le Chloroforme.

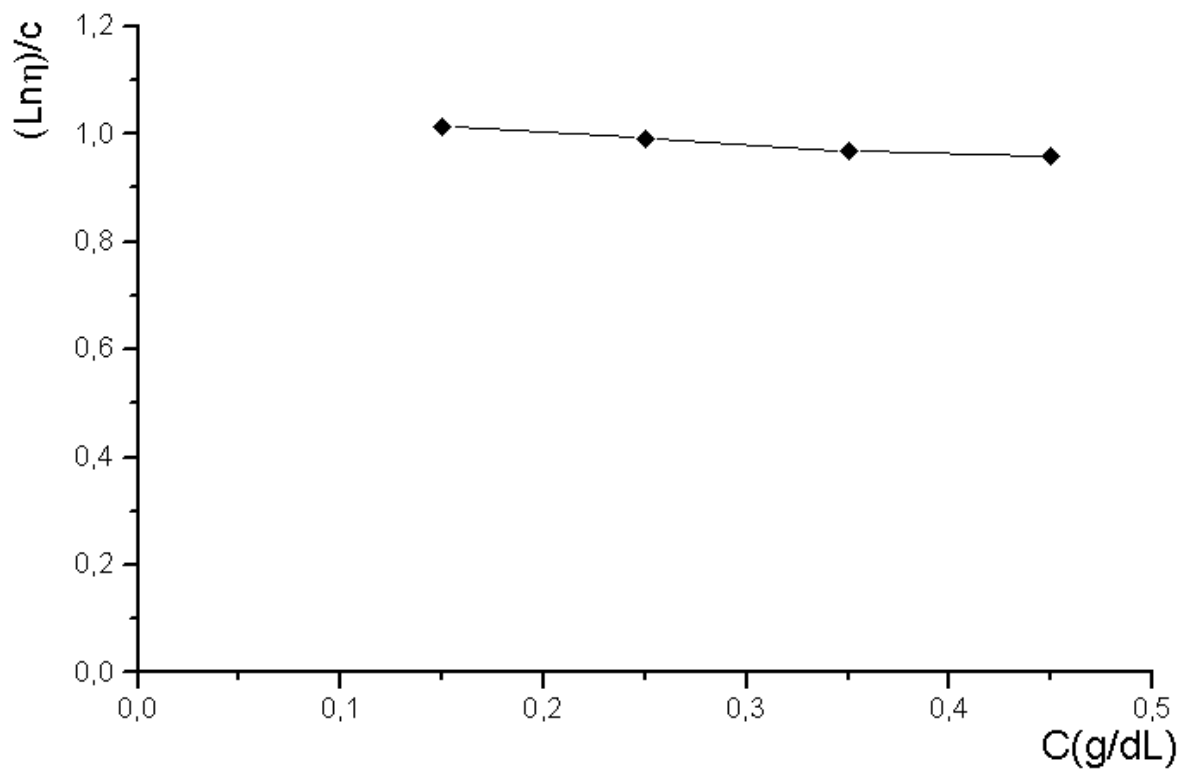


Figure 5.15 : Variations du  $(\ln \eta)/C = f(C)$  du PSC



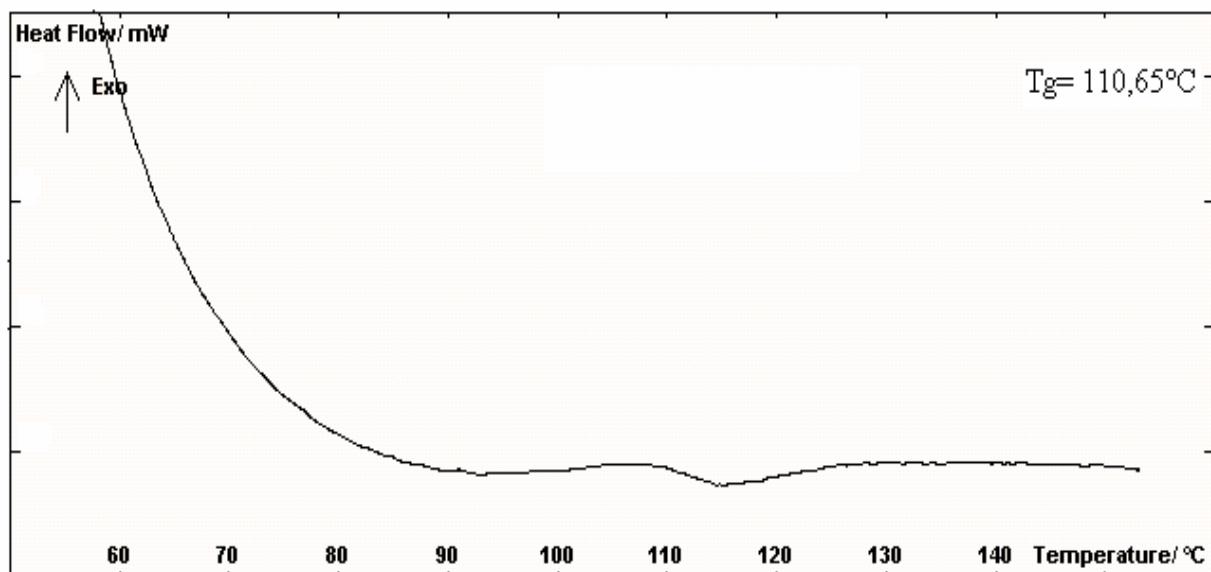


Figure 5.16 : Thermogramme DSC du PSC (33%) à base de Methylal/  $\text{SOCl}_2$

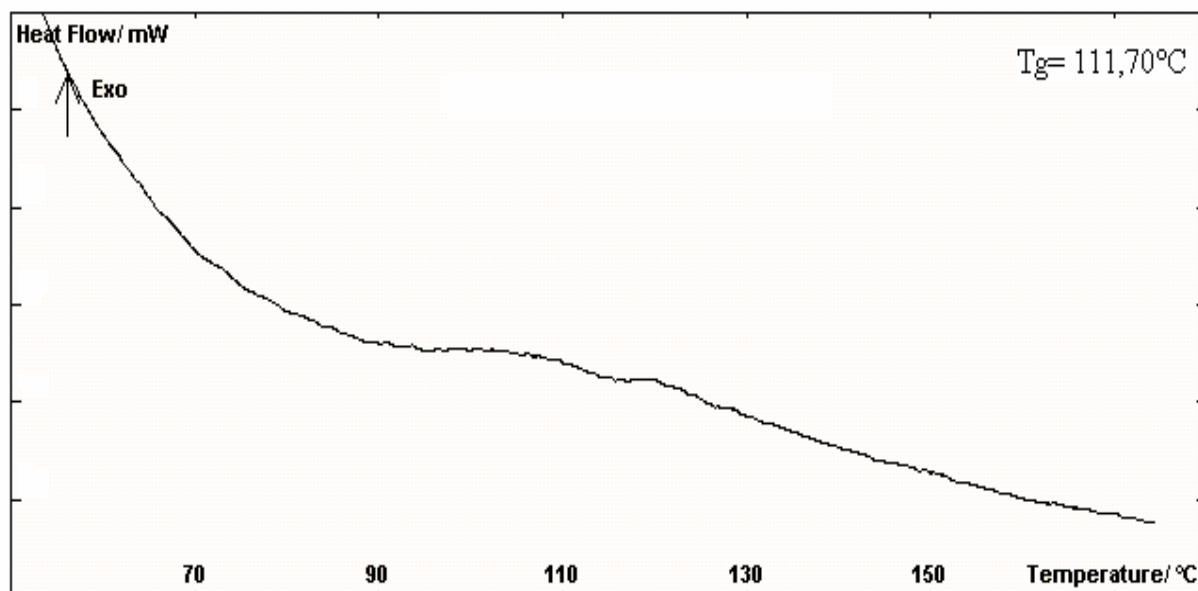


Figure 5.17 : Thermogramme DSC du PSC (34%) à base de Methylal/  $\text{SOCl}_2$

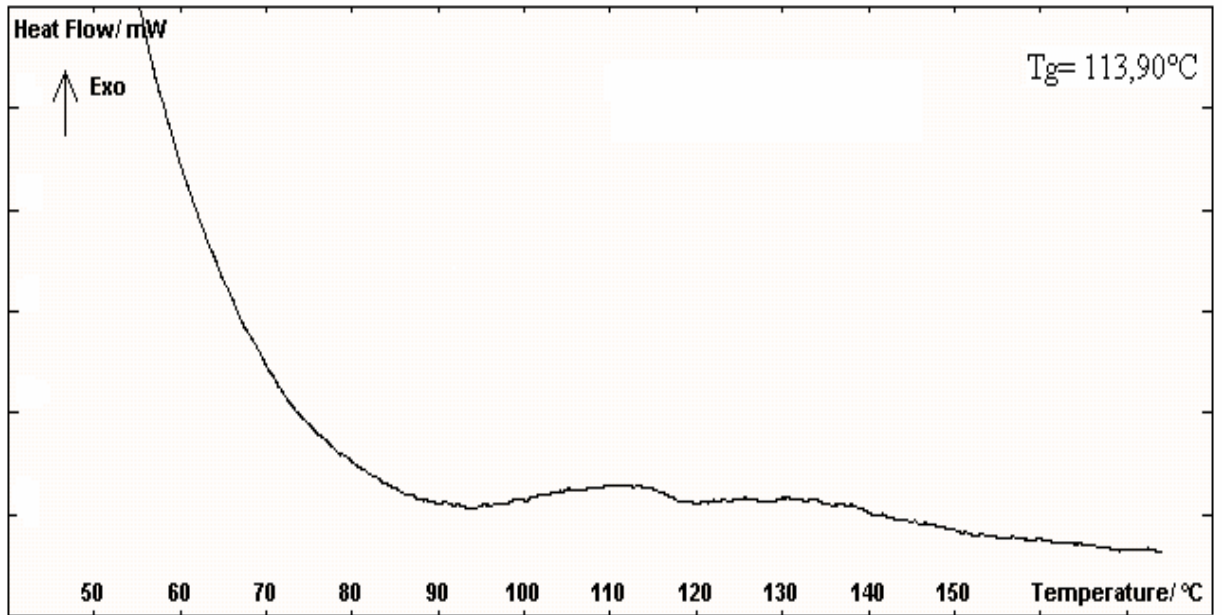


Figure 5.18 : Thermogramme DSC du PSC (55%) à base de Methylal/ SOCl<sub>2</sub>

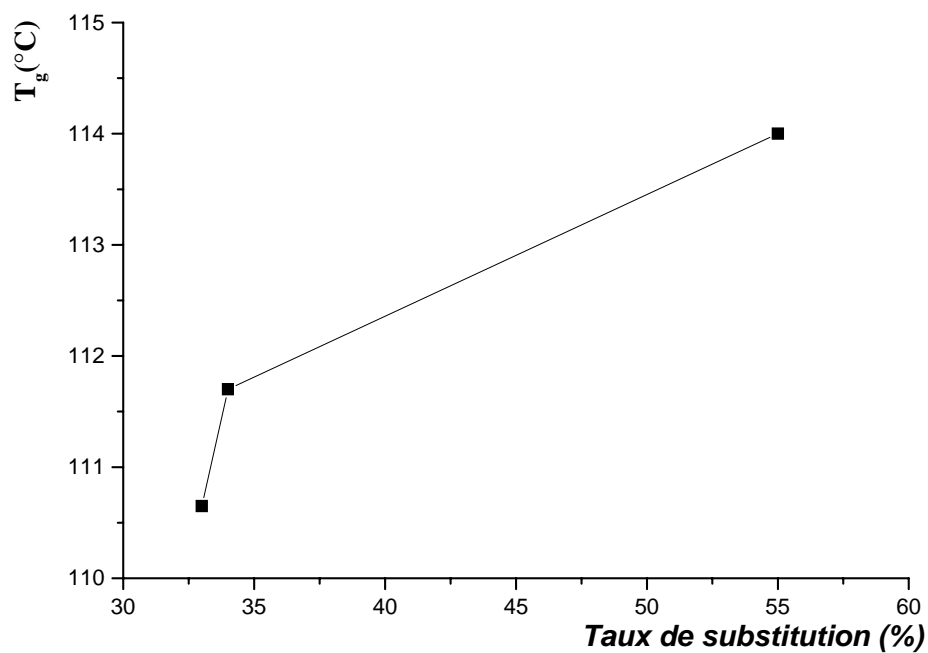


Figure 5.19 : variation du T<sub>g</sub> en fonction du taux de modification de la réaction de chlorométhylation à base de methylal/ SOCl<sub>2</sub>.

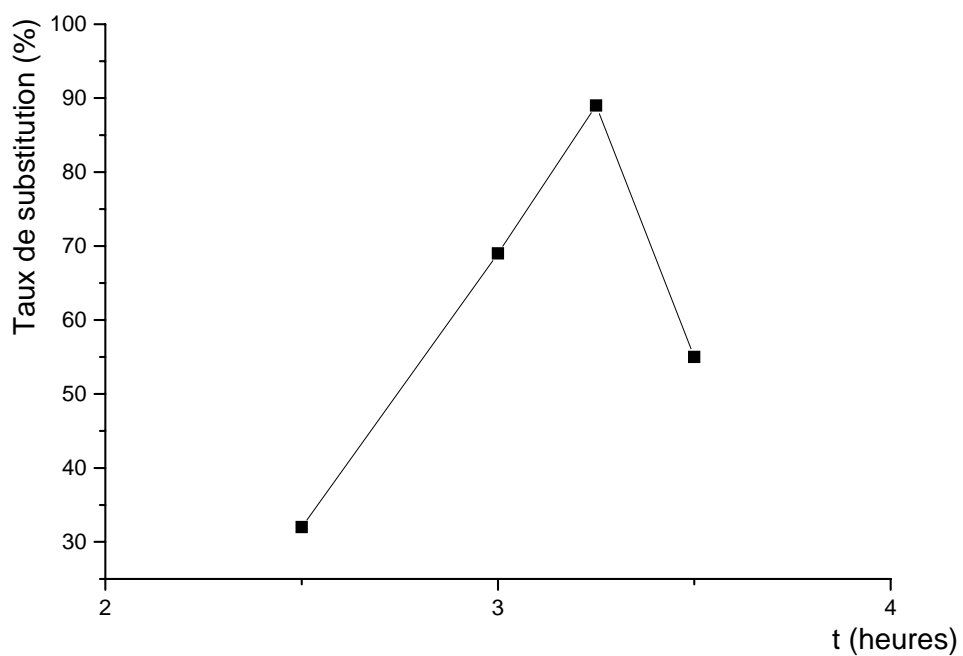


Figure 5.20 : Taux de modification de la réaction de chlorométhylation à base de méthylal/ SOCl<sub>2</sub> en fonction du temps (T=20°C).  
PS/ Methylal/ SnCl<sub>4</sub> (1 : 10 : 0.05)

Afin de déterminer les conditions optimales pour la chlorométhylation du polystyrène par le mélange methylal/ chlorure de thionyle, plusieurs réactions ont été réalisées en fonction des paramètres de réaction comme le rapport molaire de réactifs, la quantité de catalyseur, la température et le temps de réaction. L'étude a été faite pour un rapport methylal/  $\text{SOCl}_2$  égal à 1.

➤ Effet du rapport molaire PS/ Methylal

Les réactions de chlorométhylation effectuées pour des rapports molaires PS/ Methylal (1 :1) et (1 :5) ont abouti à la formation d'un gel grena dès les 30 premières minutes. Ce gel est insoluble dans tous les solvants organiques.

La réaction de chlorométhylation effectuée pour un rapport molaire PS/ Methylal (1 :10) provoque la formation d'un polymère blanc beige très claire soluble ou partiellement solubles selon d'autres paramètres de réaction (Tableau 4.1 pp.52, 53). Les taux de substitution obtenus sont élevés et peuvent dépasser les 80%.

➤ Effet de la quantité de catalyseur : rapport molaire ( $\text{SnCl}_4$ / PS)

Pour un rapport molaire PS/ methylal (1 :10), des quantités de catalyseur ( $\text{SnCl}_4$ ) : 0,5%, 5%, 7% et 50% du nombre d'équivalent de styrène, ont été utilisées dans cette étude.

Les résultats obtenus ont montré que pour une concentration de 0,005 mol  $\text{SnCl}_4$  / mol de PS, (0,5%), un faible taux de substitution à été atteint, 10%, alors que pour des concentrations plus importantes 0,05 mol  $\text{SnCl}_4$  / mol de PS et 0,07 mol  $\text{SnCl}_4$  / mol de PS, (5% et 7%), des polymères solubles ou partiellement solubles ont été obtenus avec des taux de substitution plus ou moins important.

Cependant un produit réticulé à été obtenu avec une quantité de catalyseur de 0,5 mol  $\text{SnCl}_4$  / mol de PS (50%) dès les 15 premières minutes.

➤ Effet du temps réactionnel

Cette étude à été effectuée pour des rapports molaires PS/ methylal (1 : 10) et  $\text{SnCl}_4$ / PS (0,05 :1).

Les résultats obtenus sont contenus dans le tableau 4.1 (essai 4, 5,6, 7 et 8, p.52) , ces derniers affirment que pour une  $T=20^\circ\text{C}$  et des temps réactionnels de 2h 30mn et 3h, des polymères solubles sont obtenus avec des taux de substitution de 32% et 69%,

respectivement. Alors que pour des temps réactionnels de 3h15mn et 3h30mn, des polymères partiellement solubles (partiellement réticulé) sont obtenus avec des taux de substitution de 89% et 55% respectivement.

Une représentation graphique de ces résultats est donnée par la (Figure 5.20) qui représente le taux de modification de la réaction de chlorométhylation à base de methylal/ $\text{SOCl}_2$  en fonction du temps ( $T=20^\circ\text{C}$ ).

#### ➤ Effet de la température

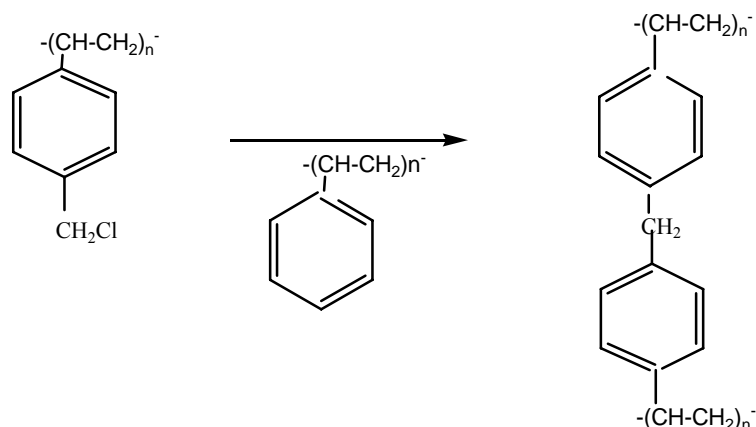
Les réactions réalisées ont été effectuées pour deux valeurs de température  $18^\circ\text{C}$  et  $20^\circ\text{C}$ .

Les résultats obtenus ont montré qu'un bon taux de greffage est atteint, 76%, à une température de  $18^\circ\text{C}$ . Alors que pour une température de  $20^\circ\text{C}$ , le taux de substitution est plus élevé, 89%, mais la réticulation est plus favorisée. Donc une élévation de la température conduit à un bon taux de substitution mais favorise une réticulation concomitante.

#### 5.3.1.3 Chlorométhylation par le système paraformaldehyde / chlorure de trimethylsilane

Le mélange paraformaldehyde / chlorure de trimethylsilane constitue une autre méthode pour la chlorométhylation du polystyrène linéaire. La chlorométhylation par cette voie conduit à des polymères chlorométhylés solubles avec un taux de substitution relativement élevé et la réaction de réticulation est plus contrôlable.

Dans certaines conditions (le rapport molaire  $\text{SnCl}_4/\text{PS}$  élevé, une concentration élevée en PS et un temps plus long) la réaction secondaire de réticulation est compétitive et consécutive à la réaction de chlorométhylation (Tableau 4.2, essai 4, 5, 6, 10 et 11, p.54) il s'agit d'une réaction d'alkylation entre le groupement chlorométhylé et le polystyrène non substitué donnant ainsi une chaîne macromoléculaire ou polymère insoluble selon le schéma réactionnel suivant (Eq-44) :



Le mélange paraformaldehyde / chlorure de trimethylsilane avec un rapport équimolaire est utilisé comme agent de chlorométhylation du polystyrène linéaire ainsi que le tétrachlorure d'étain  $\text{SnCl}_4$  comme catalyseur [83,84].

Le degré de substitution dépend des rapports molaires  $\text{SnCl}_4/\text{PS}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{PS}$  et du temps. Le mécanisme réactionnel de la réaction de chlorométhylation à base de paraformaldehyde/  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  est le suivant (Figure 5.21) :

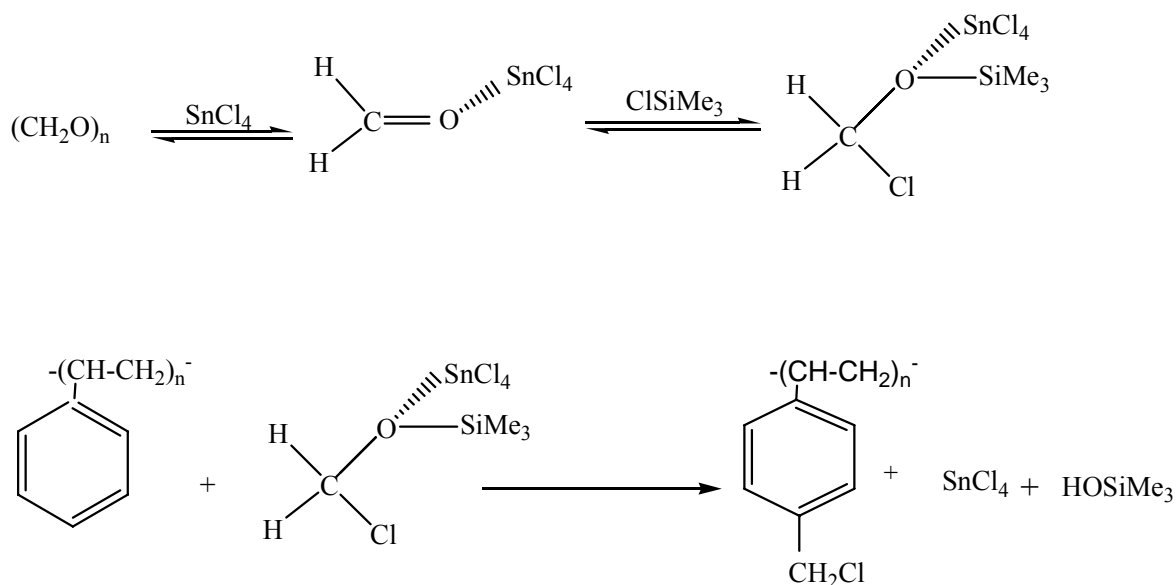


Figure 5.21 ; Le mécanisme réactionnel de la réaction de chlorométhylation à base de paraformaldehyde/  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

- Caractérisation des produits obtenus

Pour des quantités de catalyseur entre 0,10- 0,16 mole  $\text{SnCl}_4$ / mole PS, les spectres IR ne présentent aucune modification, ce qui indique que les polymères obtenus dans ces conditions ne sont pas chlorométhylés (Figure 5.22). Alors que, pour des quantités de 0.18 mole  $\text{SnCl}_4$ / mole PS, et un temps de 7h, 11h et 15h, les spectres FTIR des PS modifiés, montrent l'apparition d'un pic mince d'une faible intensité vers  $1264 \text{ cm}^{-1}$  relatif aux groupements chlorométhylés  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ , et des bandes principales caractérisant le PS (Figure 5.23). Le test de pyridine effectué sur ces polymères modifiés était positif confirmant le succès de la chlorométhylation.

La figure (5.24) montre le taux de modification de la réaction de chlorométhylation à base de paraformaldehyde/  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  en fonction du temps ( $T=50^\circ\text{C}$ ). Un taux maximum de modification, 42%, est obtenu après 11h de réaction.

Le spectre UV d'une solution de PSC (42%) dans le  $\text{CHCl}_3$  ( $C= 1\text{g/L}$ ) (Figure 5.25), montre une absorbance de 0,708 à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}= 274 \text{ nm}$ , attribué au noyau benzénique.

La courbe de la variation de la viscosité réduite du PSC (42%) en fonction de la concentration (Figure 5.26) conduit à une viscosité intrinsèque de 0,96 dL/g et une masse moléculaire moyenne de l'ordre de 270000 supérieure à celle du PS, cela est probablement dû aux groupements chlorométhylés  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  présents sur la chaîne polymérique.

L'étude du comportement thermique du PSC (42%) à base de paraformaldehyde/  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  par l'analyse thermique différentielle (Figure 5.27) montre une transition vitreuse du polymère à  $111,51^\circ\text{C}$  supérieure à celle du PS initial.

Une quantité de 0,46 mole  $\text{SnCl}_4$ / mole PS conduit à un polymère insoluble de couleur marron foncé. Son spectre FTIR, (Figure 5.28), indique l'apparition du pic caractéristique des groupements  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  et le pic à  $822 \text{ cm}^{-1}$  relatif à la liaison C-Cl aliphatique. Notons que ces deux pics sont relativement de grandes intensités. Ces résultats prouvent le succès de la réaction de chlorométhylation mais cette dernière a été gênée par la réaction de réticulation.

Le comportement thermique du PSC réticulé a été suivi par la DSC et a montré une température de transition vitreuse du polymère chlorométhylé réticulé de  $127,13^\circ\text{C}$  extrêmement supérieure à celle du PSC soluble (Figure 5.29). La réticulation d'un polymère fait augmenter sa  $T_g$  et que celle-ci augmente avec le degré de réticulation [85].







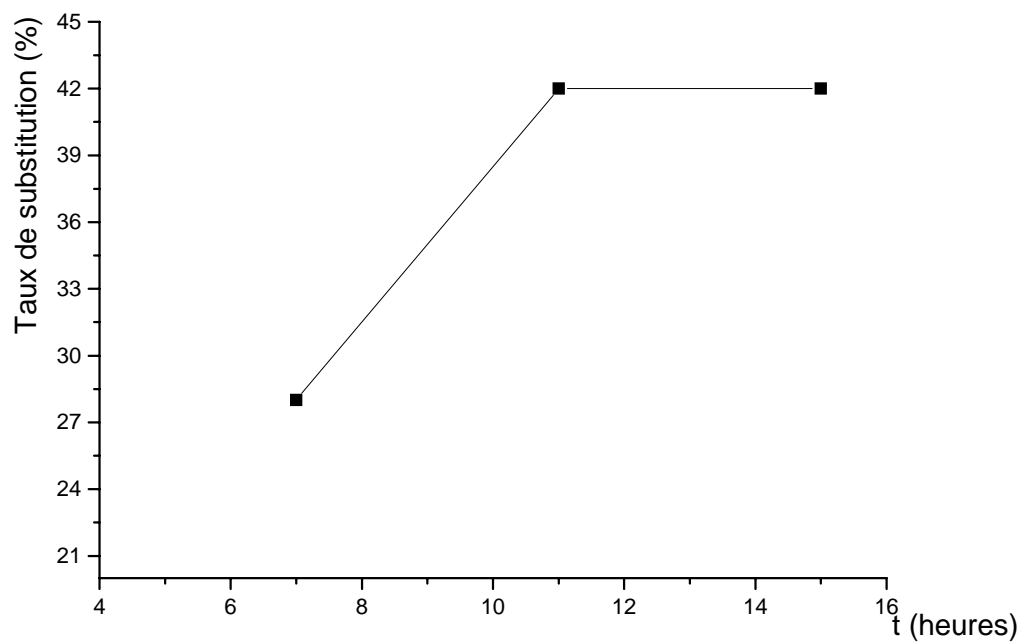


Figure 5.24: Evaluation du taux de modification de la chlorométhylation à base de paraformaldehyde/  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  en fonction du temps ( $T=50\text{ }^\circ\text{C}$ ).

(PS/  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  /  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  /  $\text{SnCl}_4$ ).

(1: 3: 3: 0.18).

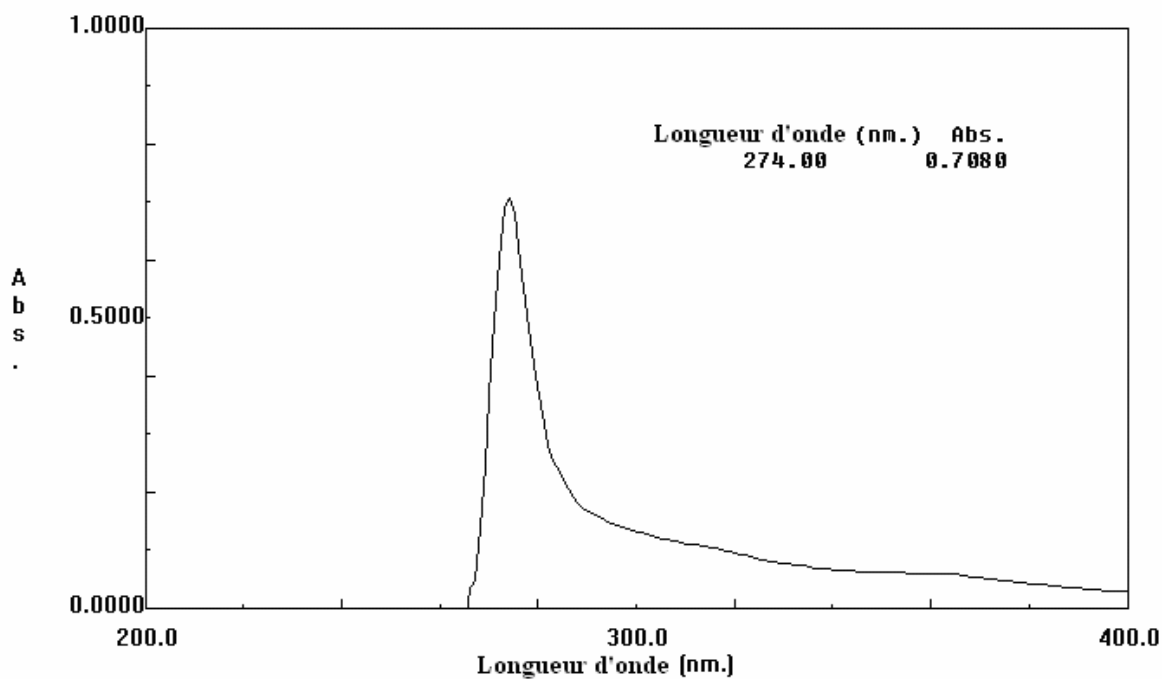


Figure 5.25 : Spectre UV du PSC à base de  $(\text{CH}_2\text{O})_n/\text{Me}_3\text{SiCl}$  (42%) dans le  $\text{CHCl}_3$  ( $C=1\text{g/L}$ ).

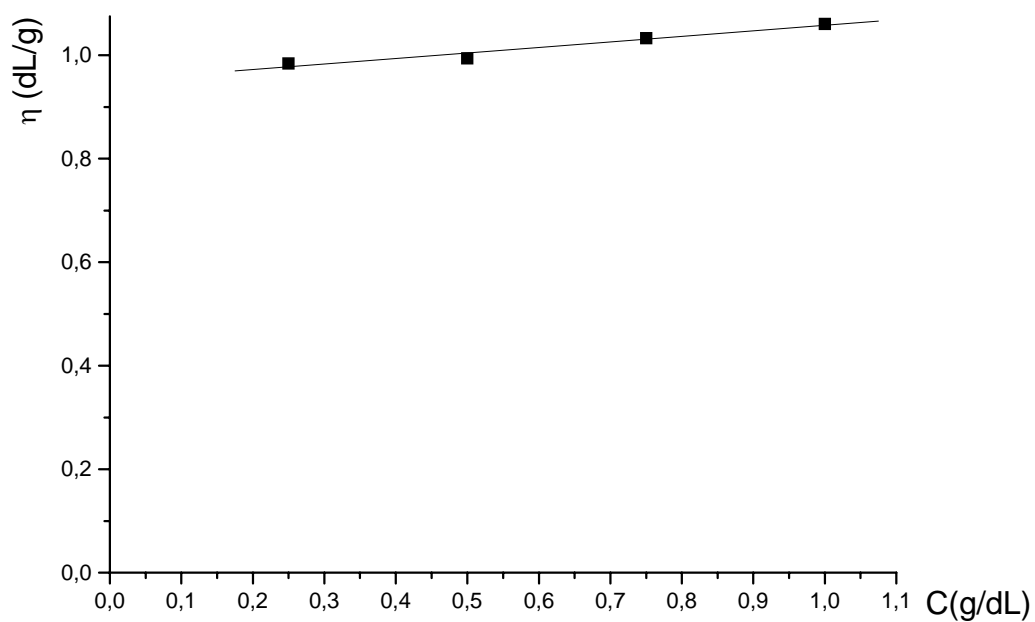


Figure 5.26 : Courbe de viscosimétrie du PSC (42%) dans le chloroforme (Réaction de chlorométhylation à base de paraformaldehyde/  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ).

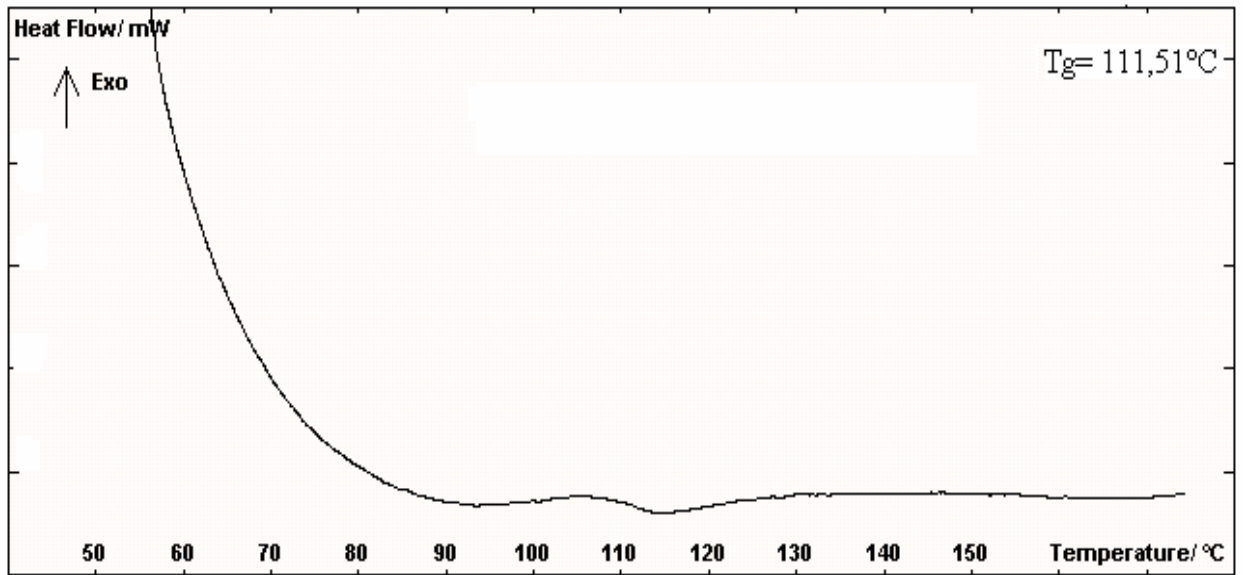


Figure 5.27 : Thermogramme DSC du PSC (42%) à base de paraformaldehyde/  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

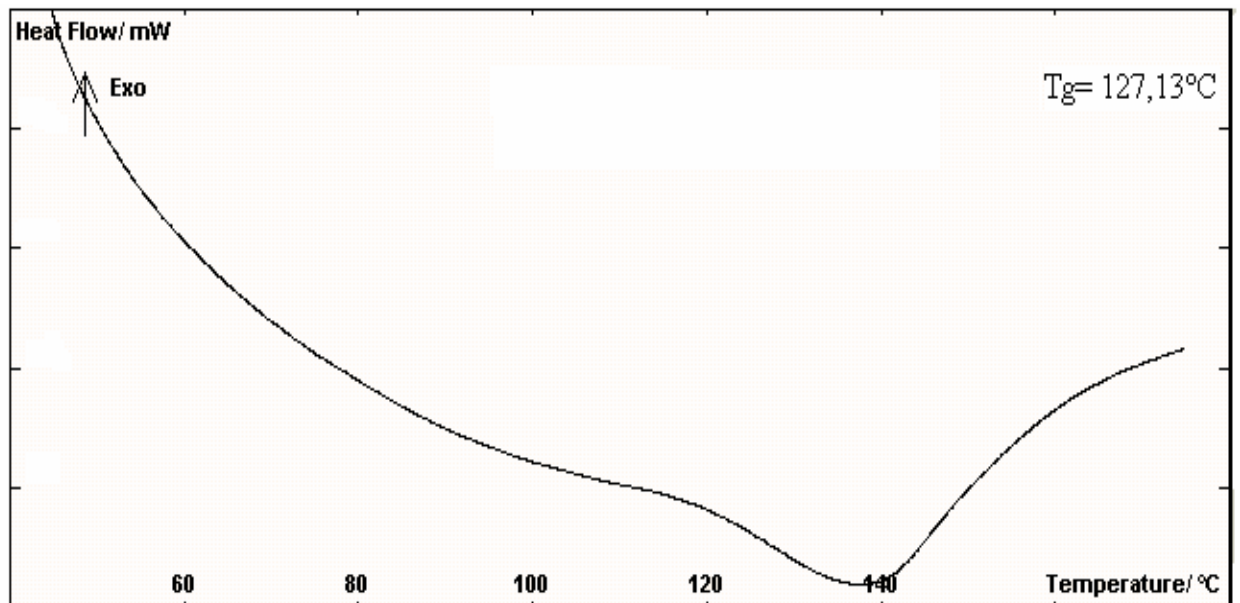


Figure 5.29 : Thermogramme DSC du PSC réticulé à base de paraformaldehyde/  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .



D'après les résultats obtenus, on a pu déduire qu'une faible concentration du PS dans le chloroforme (1,8%) et un excès de paraformaldehyde/  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  sont nécessaires pour obtenir un polymère soluble. Une augmentation du taux de substitution a été observée en augmentant la quantité de catalyseur dans le milieu réactionnel; ainsi une quantité de catalyseur inférieur à 0,18 mole/ mole de PS conduit à un polymère soluble mais non chlorométhylé, cependant une quantité supérieure à 0,23 mole/ mole de PS favorise la réticulation.

Par conséquent, un rapport molaire PS/  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ /  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  de 1 :3 :3, une quantité de catalyseur égale à 0.18 mole  $\text{SnCl}_4$  / mole PS, une température de 50 °C, un temps de 11h et une concentration de 1.8% en PS, présentent les conditions optimales donnant un polymère soluble chlorométhylé avec un taux de substitution de 42%. Au-delà de 24h et sous les mêmes conditions (Tableau 4.2, essai 6 p.54), le polystyrène chlorométhylé devient réticulé, insoluble et coloré (gel rose).

- Comparaison entre les deux méthodes de chlorométhylation

L'étude des deux méthodes de chlorométhylation (methylal/ chlorure de thionyle et paraformaldehyde/ chlorure de trimethylsilane) sur le polystyrène linéaire nous a permis d'optimiser certains paramètres intervenant dans ces réactions et de mettre en évidence certains phénomènes qui se produisent lors de ces réactions.

Dans le cas du mélange methylal / chlorure de thionyle de très bons taux de greffage, 89%, sont obtenus avec un rapport molaire  $\text{SnCl}_4$ / PS/ Methylal/  $\text{SOCl}_2$  : 0.05/ 1/ 10/ 10, un temps de réaction de 3h15mn à une température de 20 °C. Le seul inconvénient pour cette méthode réside dans le fait qu'elle est souvent accompagnée de réactions de réticulation.

Avec le mélange paraformaldehyde/ chlorure de trimethylsilane, la réaction secondaire de réticulation est plus contrôlable. Les meilleurs résultats sont obtenus avec un rapport molaire PS/  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ /  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ /  $\text{SnCl}_4$  : 1/ 3/ 3/ 0,18, un temps de réaction de 11 heures et une température de 50 °C.

En nous basant sur les valeurs des taux de greffage obtenus, on peut affirmer que la première méthode utilisant le mélange methylal/ chlorure de thionyle donne de meilleurs résultats que ceux obtenus utilisant le mélange paraformaldehyde/ chlorure trimethylsilane, mais elle présente l'inconvénient d'être accompagnée par des réactions secondaires.

### 5.3.2 Réaction de Conant-Finkelstein

Afin de trouver les conditions optimales pour la substitution nucléophile des chlores du PSC par les iodes, la réaction du PSC avec NaI a été entreprise en fonction de la température et du temps.

La réaction de modification a été faite dans le système THF/ acétone du fait que le PS chlorométhylé est partiellement soluble dans l'acétone. Dans ce système la réaction d'oxydation des ions  $\Gamma$  en  $I_2$  est minimisée et particulièrement si le volume de l'acétone est doublé par rapport au THF et travaillant sous atmosphère inerte.

#### 5.3.2.1 La température

Dans le but d'optimiser le taux de substitution, la réaction de l'ioduration a été effectuée à différentes températures variant de 20 °C jusqu'à 80 °C.

##### 5.3.2.1.1 PSC (55%) modifié par l'iodure à T=80 °C

La précipitation du NaCl insoluble dans le milieu réactionnel prouve l'ioduration du PSC. Cependant, la réaction de modification du PSC par les iodures à 80 °C provoque la formation d'un gel orange insoluble dans les solvants organiques. La partie soluble récupérée par précipitation dans le méthanol est d'une très faible quantité et de couleur jaune très clair. Ce polymère est d'une solubilité très partielle dans le THF et le  $CHCl_3$ .

Les nitrates de plomb  $Pb(NO_3)_2$  réagissent avec les ions  $\Gamma$  et donnent le sel  $PbI_2$  de couleur jaune canari faiblement soluble ( $K_S = 7,1 \cdot 10^{-9}$ ). En utilisant cette méthode du dosage gravimétrique aux ions  $\Gamma$  non réagis, nous avons estimé que le taux de modification à 80 °C atteint 74%.

Le spectre UV d'une solution de PSC iodé à 80°C (PSCI-80°C) dans le THF ( $C=2g/L$ ) (Figure 5.30) présente une absorbance de 0,75 à une longueur d'onde  $\lambda_{max}=280$  nm. En passant du chlore au iode, sachant que la transition impliquée doit être  $\sigma \rightarrow n^*$ , on trouve les électrons n dans les principaux niveaux énergétiques élevés (les nombres quantiques principaux sont 3 et 5 respectivement) les électrons deviennent ainsi plus éloignés de la force d'attraction du noyau et enfin, les électrons peuvent être excités facilement.

Le spectre FTIR du PSCI-80°C, sous forme de pastille, (Figure 5.31) montre la disparition totale des pics à  $830\text{ cm}^{-1}$  et  $1262\text{ cm}^{-1}$  relatifs aux liaisons C-Cl et aux groupements chlorométhylés  $-CH_2Cl$  respectivement et l'apparition d'un pic à  $1153\text{ cm}^{-1}$  relatif aux

groupements iodométhylés  $-CH_2I$ , en plus les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du polystyrène.

La courbe de la variation de la viscosité réduite du PSCI-80°C en fonction de la concentration (Figure 5.32) conduit à une viscosité intrinsèque de 0,29 dL/ g ce qui correspond à une masse moléculaire moyenne de l'ordre de 56000 inférieure à celle du PSC probablement à cause des réactions de coupure de chaînes.

L'étude du comportement thermique du PSCI-80°C (Figure 5.33) par l'analyse thermique différentielle montre une transition vitreuse du polymère à 116,54°C supérieure à celle du PSC utilisé (55%) (Figure 5.18), du fait que les atomes de l'iode sont plus volumineux et plus lourd que les chlores d'où la mobilité des chaînes du polymère est plus difficile donc une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) élevée.



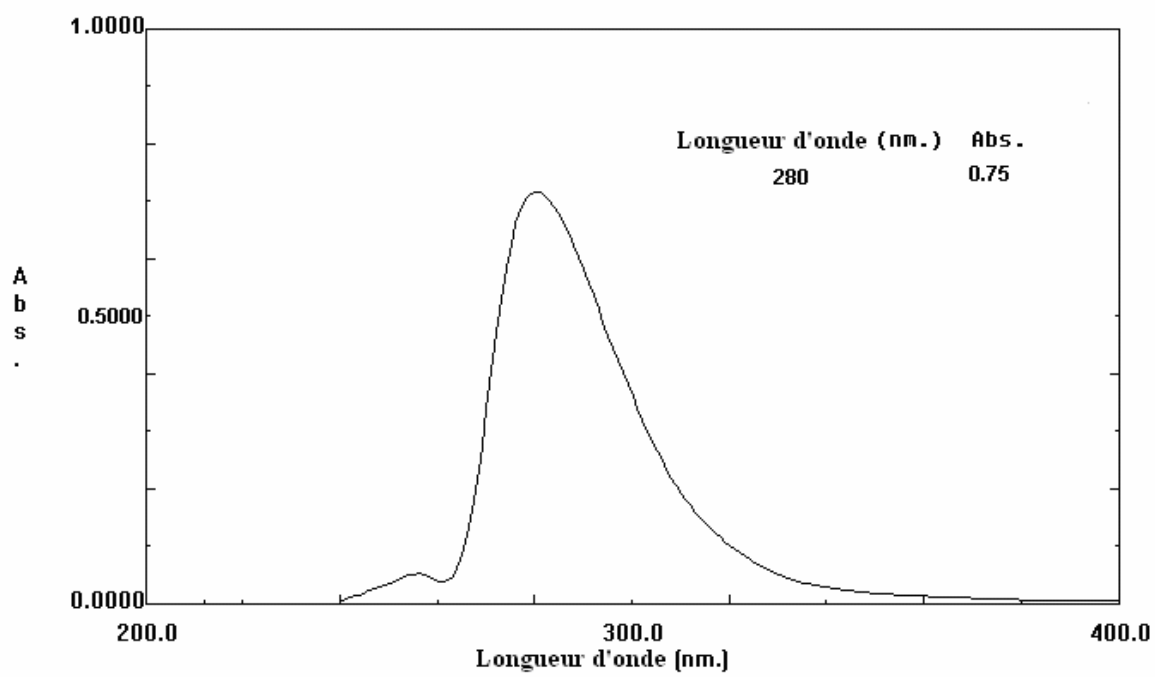


Figure 5.30 : Spectre UV du PSCI-80°C dans le THF (C=2g/L).



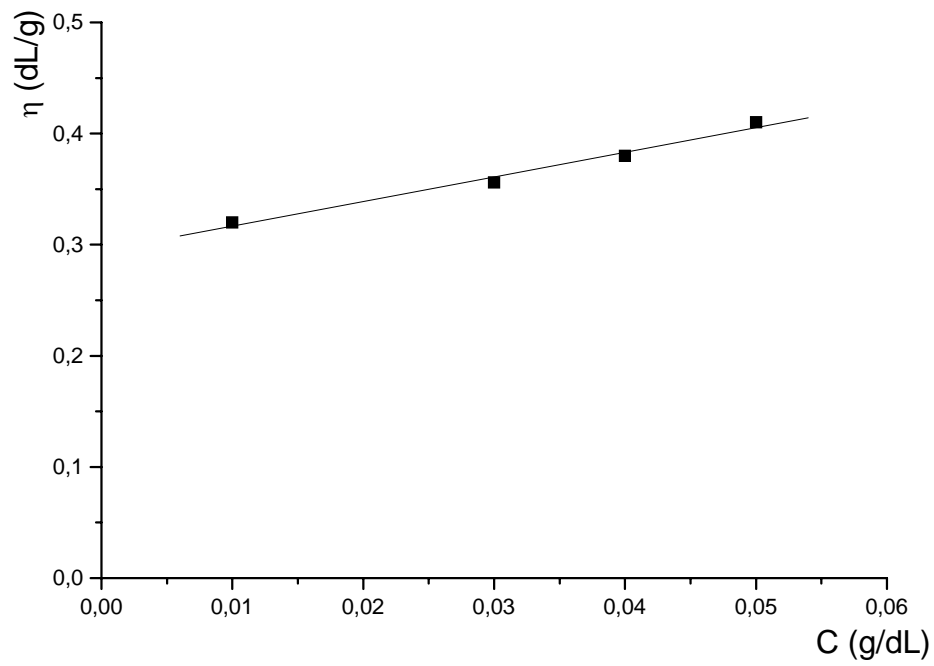


Figure 5.32 : Courbe de viscosimétrie du PSCI-80°C dans le chloroforme.

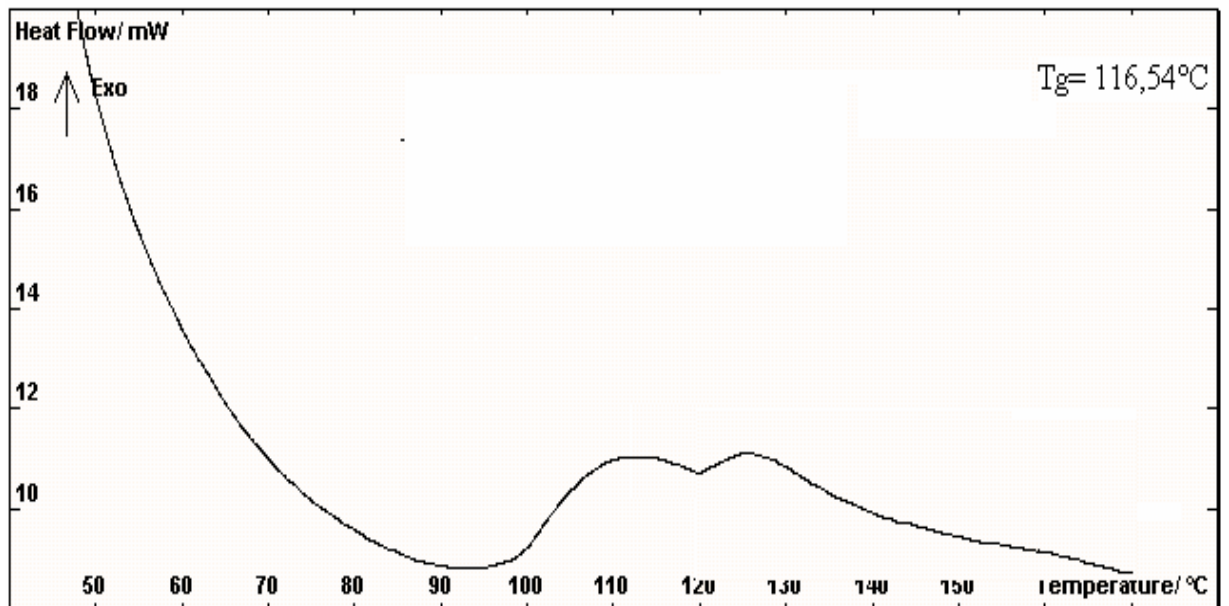


Figure 5.33 : Thermogramme DSC du PSCI-80°C.

### 5.3.2.1.2 PSC (42%) modifié par l'iodure à T=50 °C

La preuve de la faisabilité de la réaction d'ioduration du PSC est la précipitation du NaCl insoluble dans le milieu réactionnel (THF/ Acétone). Le polymère obtenu (PSCI-50°C) est de couleur blanche, soluble dans le THF ainsi que l'apparition d'une quantité d'un gel orange insoluble. Le taux de substitution estimé par la méthode du dosage des iodures I<sup>-</sup> non réagis par les nitrates de plomb Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, est de l'ordre de 61% (Figure 5.34).

Le spectre UV du PSCI-50°C (C=2g/ L) (Figure 5.35) montre une absorbance de 1,29 à une longueur d'onde de 280 nm.

Le spectre FTIR du PSCI-50°C (Figure 5.36) montre l'apparition d'un pic caractérisant les groupements  $-CH_2I$  vers 1156 cm<sup>-1</sup>.

L'étude viscosimétrique du PSCI-50°C (Figure 5.37) a permis la détermination d'une viscosité intrinsèque de l'ordre de 0,336 dL/g et une masse viscosimétrique de 70000 inférieure à celle du PSC probablement à cause des réactions de coupure de chaînes.

### 5.3.2.1.3 PSC modifié par l'iodure à T=40 °C

La précipitation du NaCl insoluble dans le milieu réactionnel et le gain en masse de 79% du polymère récupéré prouvent l'ioduration du PSC; à cause de la substitution des atomes de chlore par les iodes plus lourds. Le polymère obtenu (PSCI-40°C) est soluble dans le THF, une faible quantité d'un gel jaune orange insoluble a été obtenu. Le taux de substitution estimé par la méthode du dosage des iodures I<sup>-</sup> non réagis par les nitrates de plomb Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, est de l'ordre de 94% (Figure 5.34) pour un temps réactionnel de 20h.

Le spectre UV du PSCI-40°C dans le THF (t=20h) (C=2g/ L) (Figure 5.38) montre une absorbance de 0,67 à une longueur d'onde de 280 nm.

Le spectre FTIR du PSCI-40°C soluble (Figure 5.39 et 5.40) montre l'apparition des bandes caractérisants le PS ainsi qu'un pic caractérisant les groupements  $-CH_2I$  vers 1154 cm<sup>-1</sup>.

Le spectre FTIR du PSCI-40°C réticulé (t=20h) (Figure 5.41) montre l'apparition d'un pic caractérisant les groupements  $-CH_2I$  vers 1152 cm<sup>-1</sup>.

L'extrapolation à dilution infinie, de la viscosité réduite du PSCI-40°C (t=20h) (Figure 5.42) conduit à une viscosité intrinsèque de 0,373 dL/ g et une masse viscosimétrique de 80000 inférieure à celle du PSC probablement à cause des réactions de coupure de chaînes.

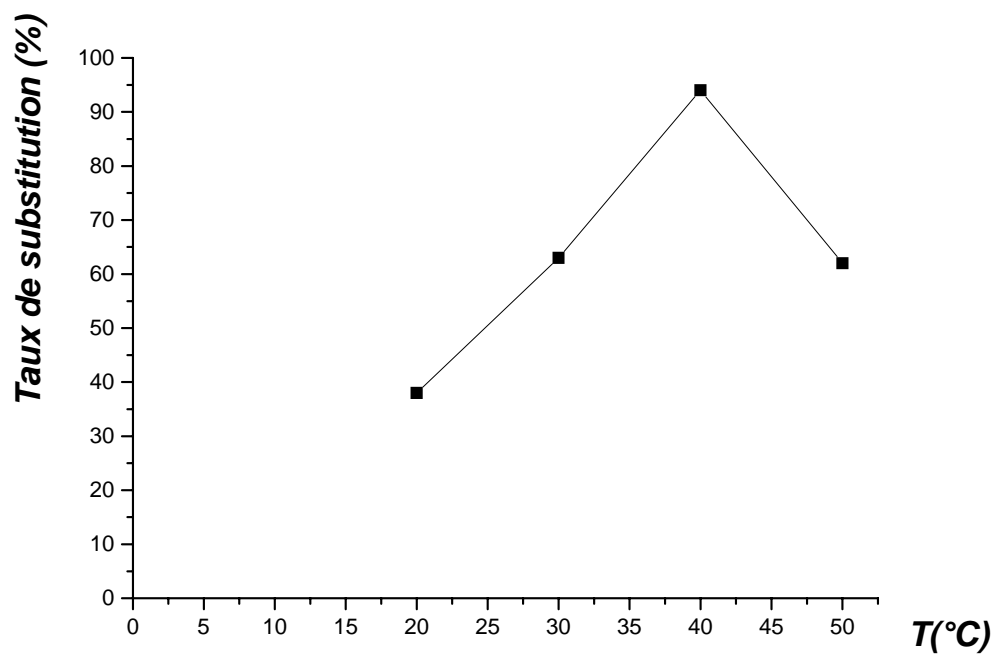


Figure 5.34 : Evaluation du taux de modification de la réaction d'ioduration en fonction de la température (t=20 heures).

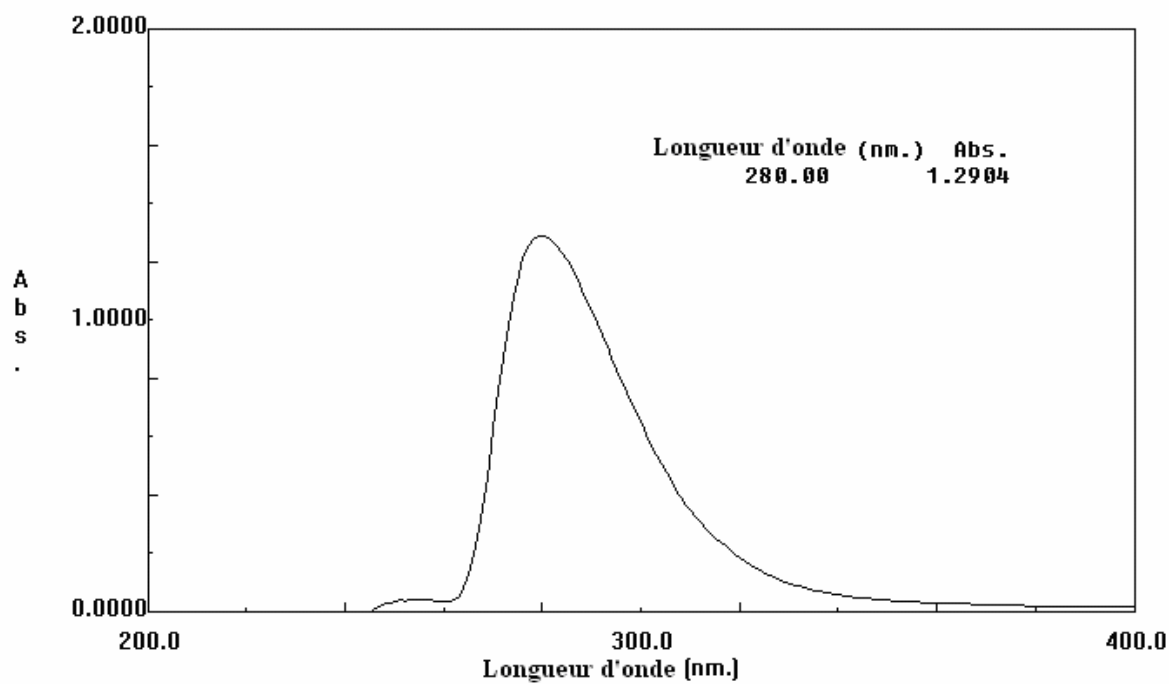


Figure 5.35 : Spectre UV du PSCI-50°C dans le THF (C=2g/L).



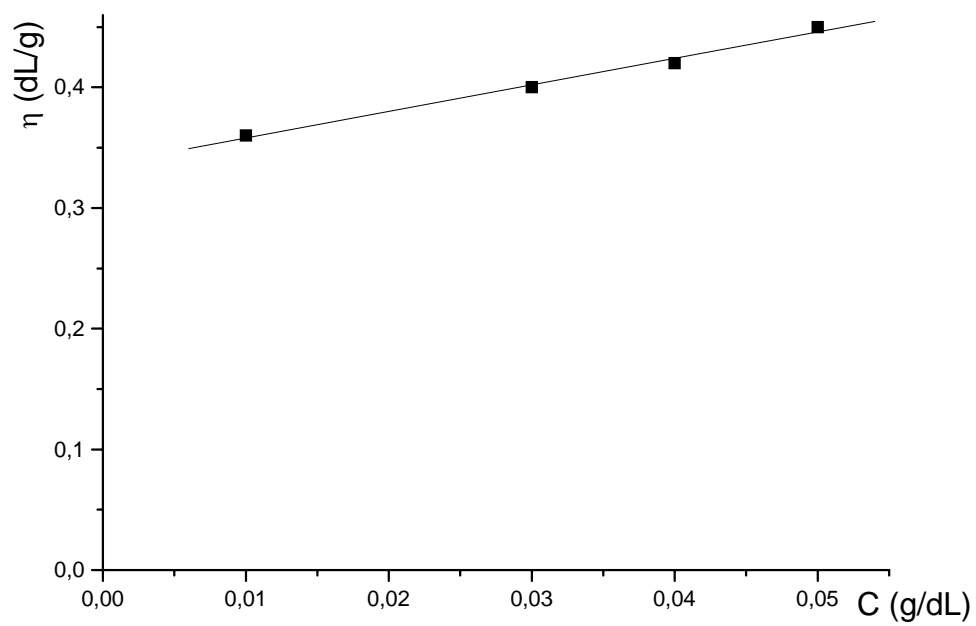


Figure 5.37 : Courbe de viscosimétrie du PS-CH<sub>2</sub>I 50°C dans le chloroforme.

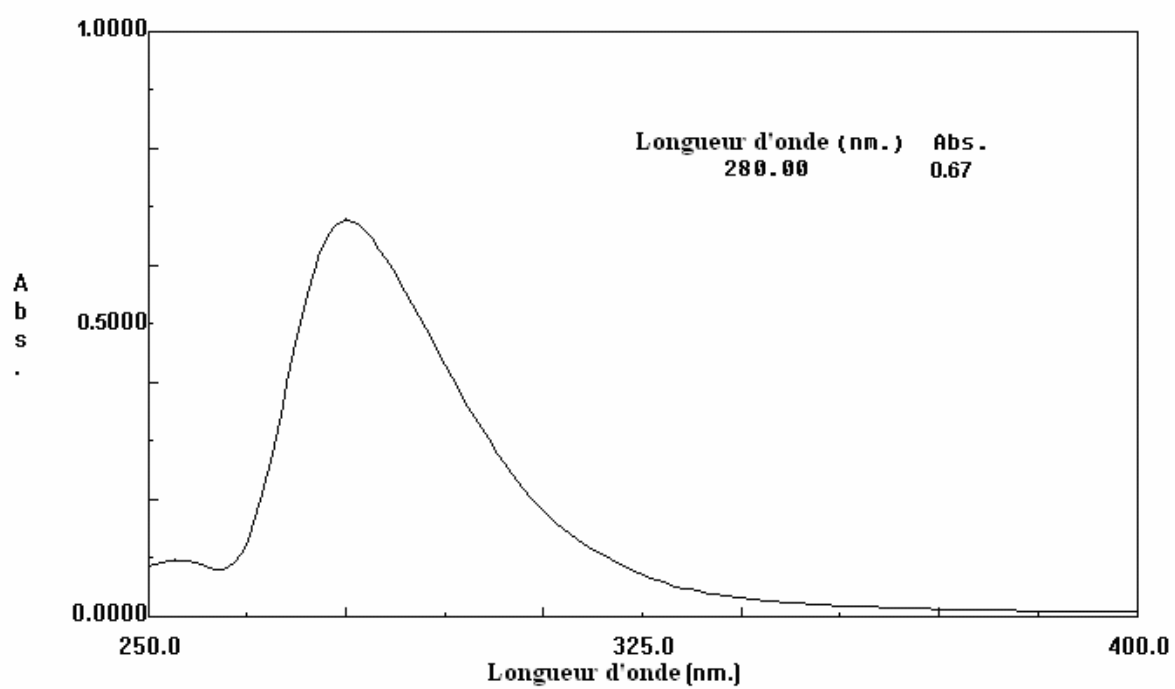


Figure 5.38 : Spectre UV du PSCI-40°C (t=20h) dans le THF (C=2g/ L).







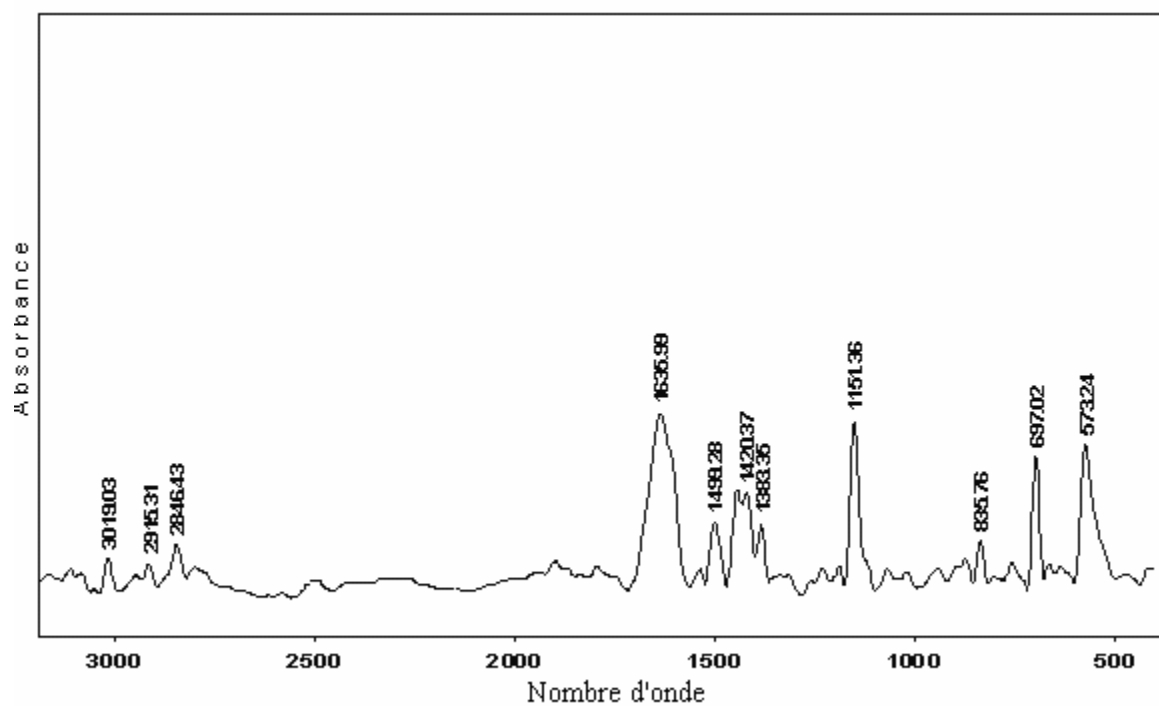


Figure 5.41 : Spectre IR du PSCI-40°C réticulé.  
(pastille)

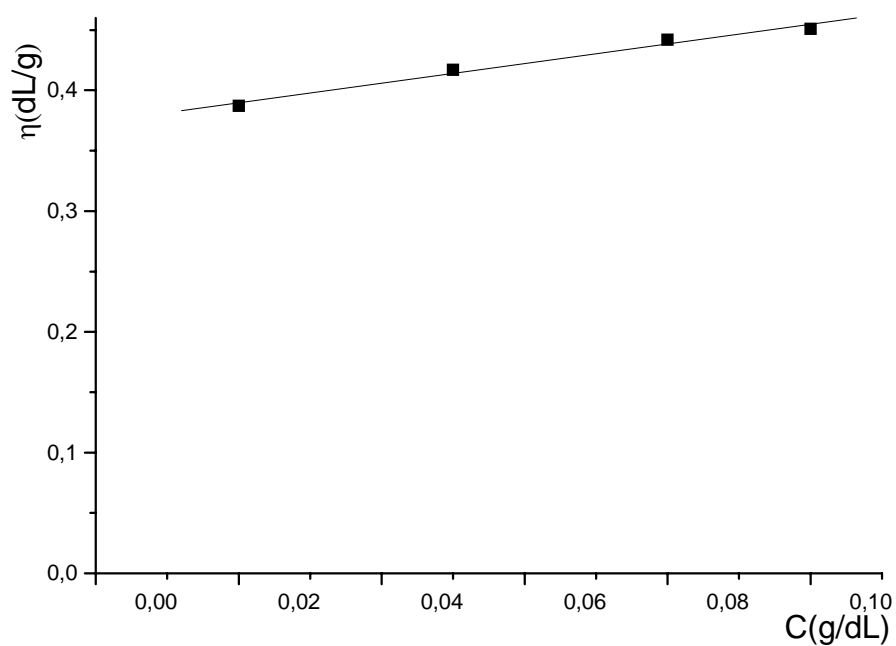


Figure 5 42 : Courbe de viscosimétrie du PSCI-40°C dans le chloroforme.

Le suivi du comportement thermique par analyse enthalpique différentielle (Figure 5.43) montre une transition vitreuse à 118.43°C supérieure à celle du PSC (42%) utilisé, du fait que les atomes de l'iode sont plus volumineux et plus lourd que les chlorures d'où la mobilité des chaînes du polymère est plus difficile donc une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) élevée.

#### 5.3.2.1.4 PSC (42%) modifié par l'iodure à T=30 °C

La précipitation du NaCl insoluble dans le milieu réactionnel prouve l'ioduration du PSC. Un taux de substitution de 63% a été confirmé par le dosage des iodures  $I^-$  non réagis par les nitrates de plomb  $Pb(NO_3)_2$  (Figure 5.34).

Le spectre UV du PSCI-30°C (C=2g/ L) (Figure 5.44) présente une absorbance de 1,12 à une longueur d'onde de 279 nm.

Le spectre FTIR du PSCI-30°C sous forme de pastille (Figure 5.45) montre l'apparition d'un pic caractérisant les groupements  $-CH_2I$  vers  $1153\text{ cm}^{-1}$ .

L'étude viscosimétrique du PSCI-30°C (Figure 5.46) a permis la détermination d'une viscosité intrinsèque de l'ordre de 0,535 dL/ g et une masse viscosimétrique de 125000 inférieure à celle du PSC probablement à cause des réactions de coupure de chaînes.

#### 5.3.2.1.5 PSC (42%) modifié par l'iodure à T=20 °C

Comme les réactions précédentes, la précipitation du NaCl dans le milieu réactionnel confirme la substitution des chlorures du PSC par les iodures. Un taux de modification de 38% a été confirmé par le dosage des iodures  $I^-$  non réagis par les nitrates de plomb  $Pb(NO_3)_2$  (Figure 5.34).

Le spectre UV du PSCI-20°C (C=2g/ L) (Figure 5.47) présente une absorbance de 0,68 à une longueur d'onde de 280 nm.

Le spectre FTIR du PSCI-20°C sous forme de pastille (Figure 5.48) montre à la fois le pic caractérisant les groupements  $-CH_2I$  vers  $1154\text{ cm}^{-1}$  et l'existence du pic caractérisant le groupement  $-CH_2Cl$  vers  $1262\text{ cm}^{-1}$  cela confirme que le taux de substitution est relativement bas.

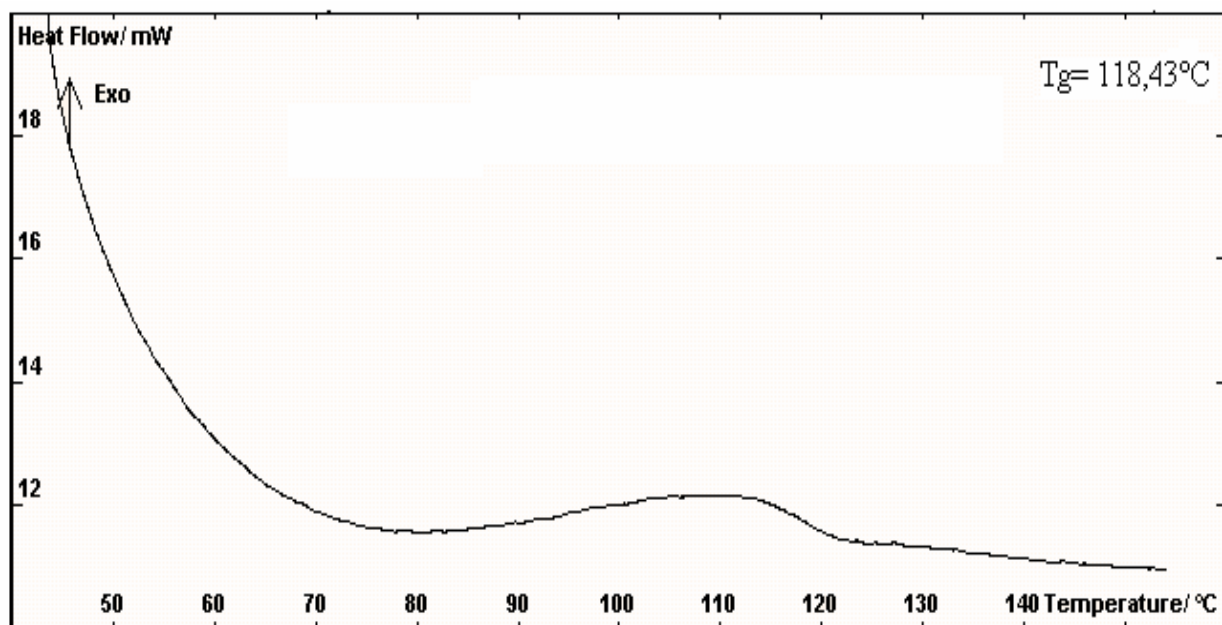


Figure 5.43 : Thermogramme DSC du PSCI-40°C

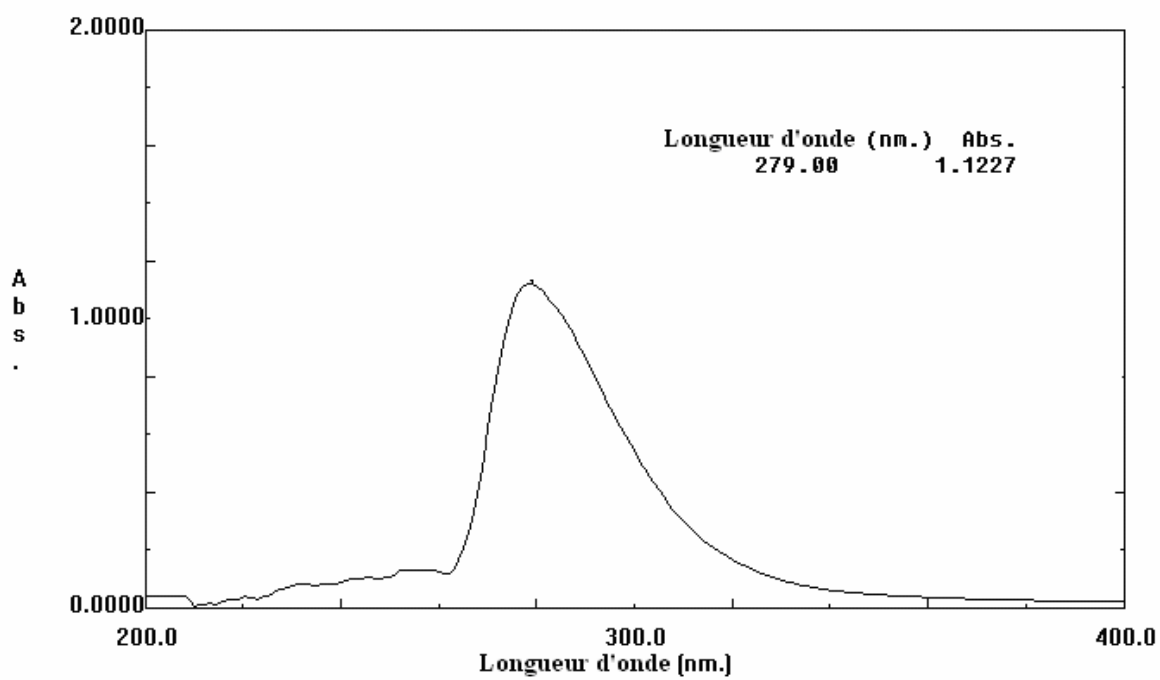


Figure 5.44 : Spectre UV du PSCI-30°C dans le THF (C=2g/L).

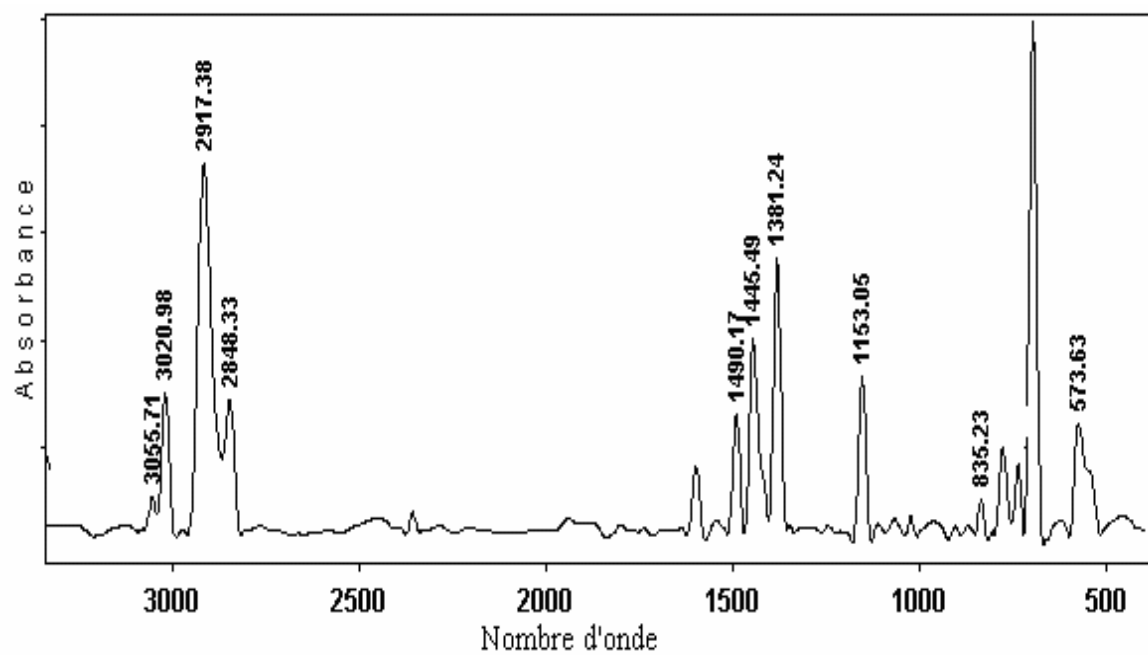


Figure 5.45: Spectre IR du PSCI-30°C (pastille).

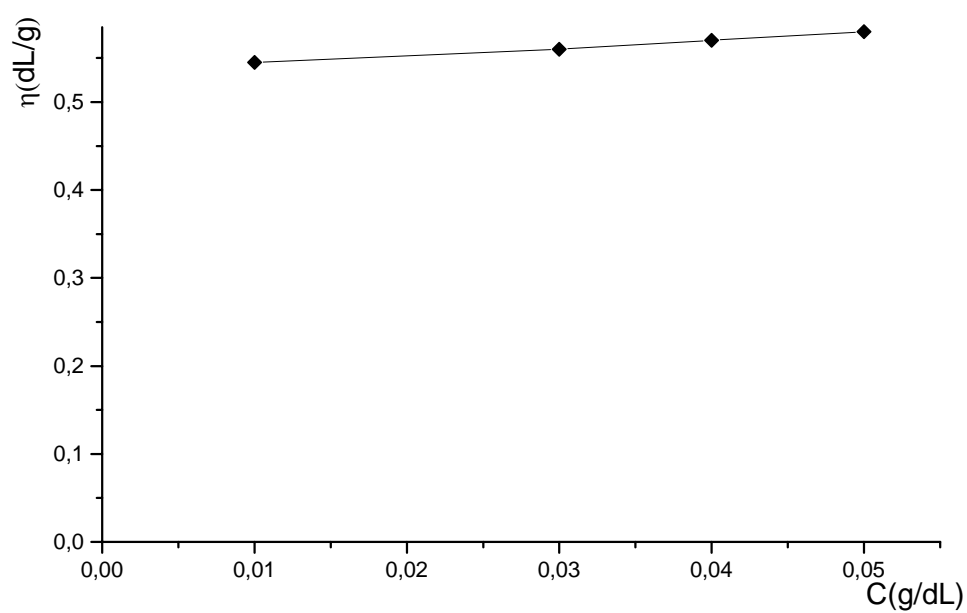


Figure 5.46 : Courbe de viscosimétrie du PS-CH<sub>2</sub>I 30°C dans le chloroforme

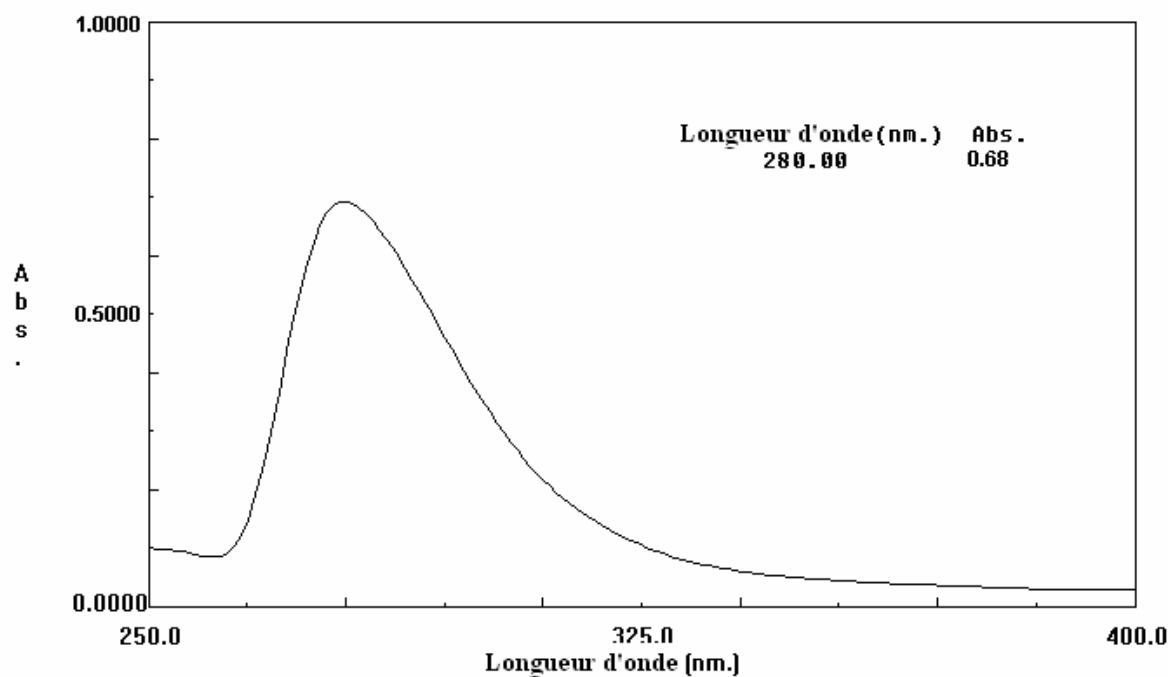


Figure 5.47 : Spectre UV du PSCI-20°C dans le THF (C=2g/L).

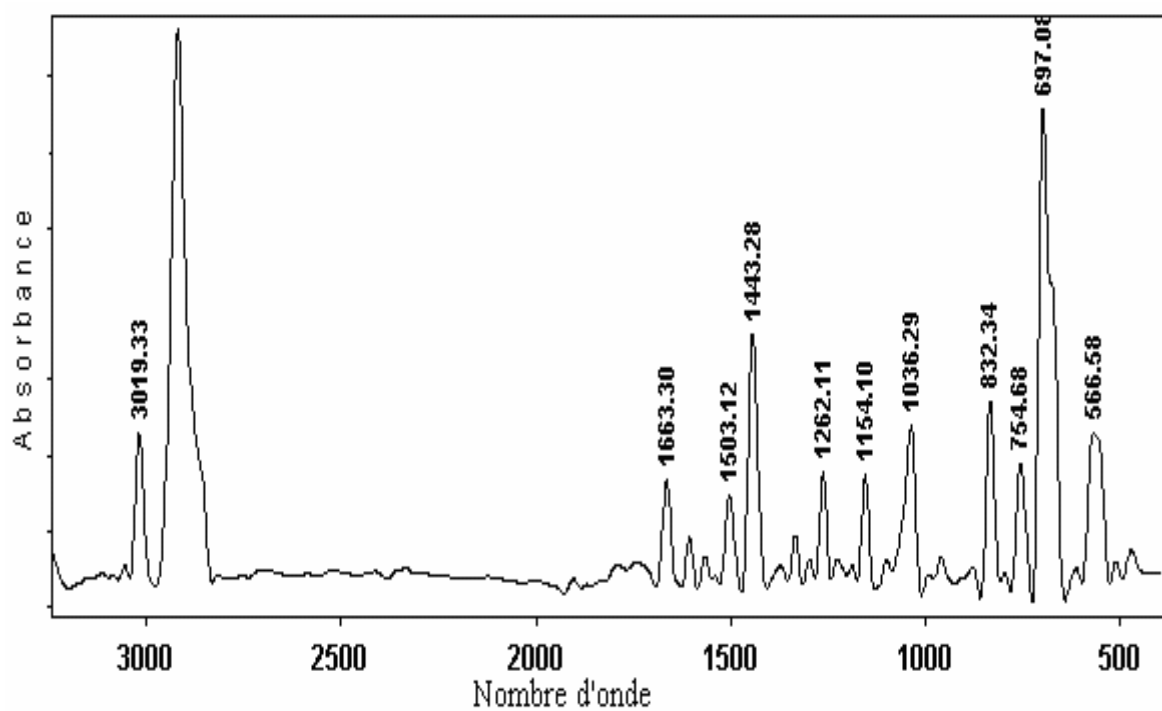


Figure 5.48: Spectre IR du PSCI-20°C (pastille).

La courbe de la variation de la viscosité réduite du PSCI-20°C en fonction de la concentration (Figure 5.49) conduit à une viscosité intrinsèque de 0,77 dL/g et une masse moléculaire moyenne de l'ordre de 200000 inférieure à celle du PSC probablement à cause des réactions de coupure de chaînes.

L'étude du comportement thermique du PSCI-20°C par analyse thermique différentielle (Figure 5.50) montre une transition vitreuse du polymère à 119,23 °C supérieure à celle du PSC utilisé.

#### 5.3.2.2 Le temps réactionnel

Il est avéré qu'un très bon taux de modification est atteint 96% à une température de 40 °C et après un temps de 24h, ainsi la (figure 5.51) montre l'évolution du taux de modification de la réaction d'ioduration en fonction du temps (T=40 °C).



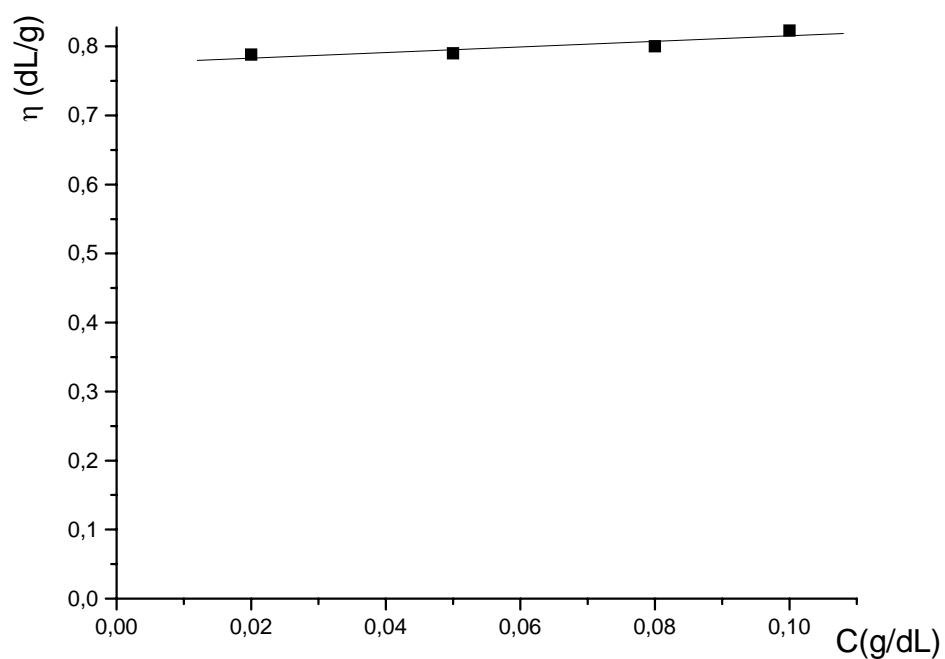


Figure 5.49 : Courbe de viscosimétrie du PSCI-20°C dans le chloroforme.

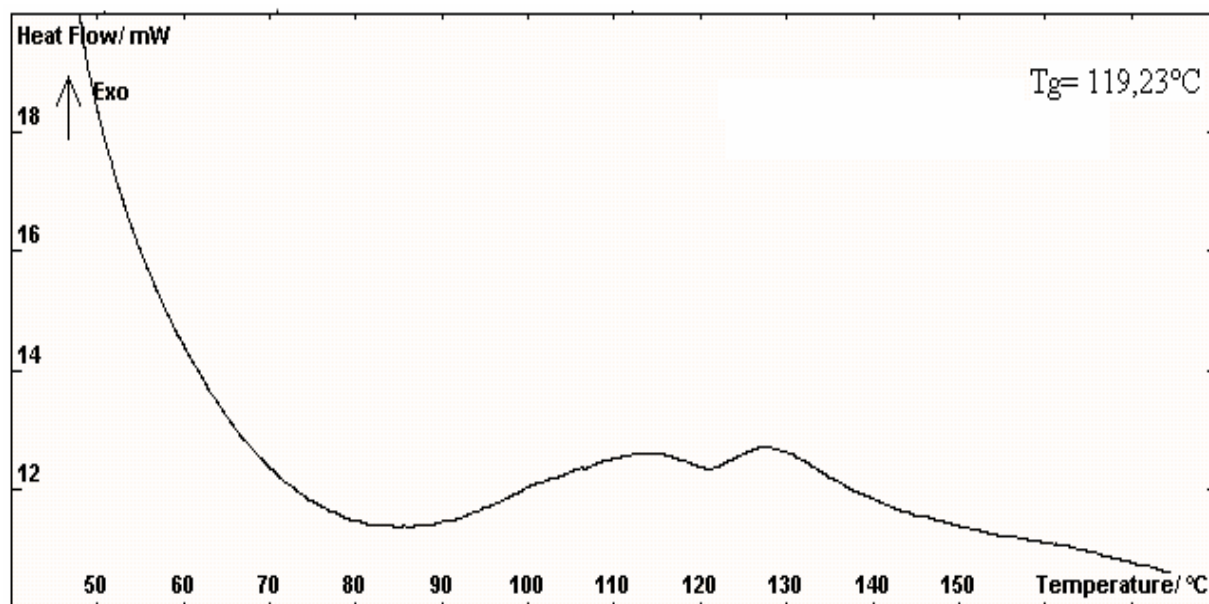


Figure 5.50 : Thermogramme DSC du PSCI-20°C.

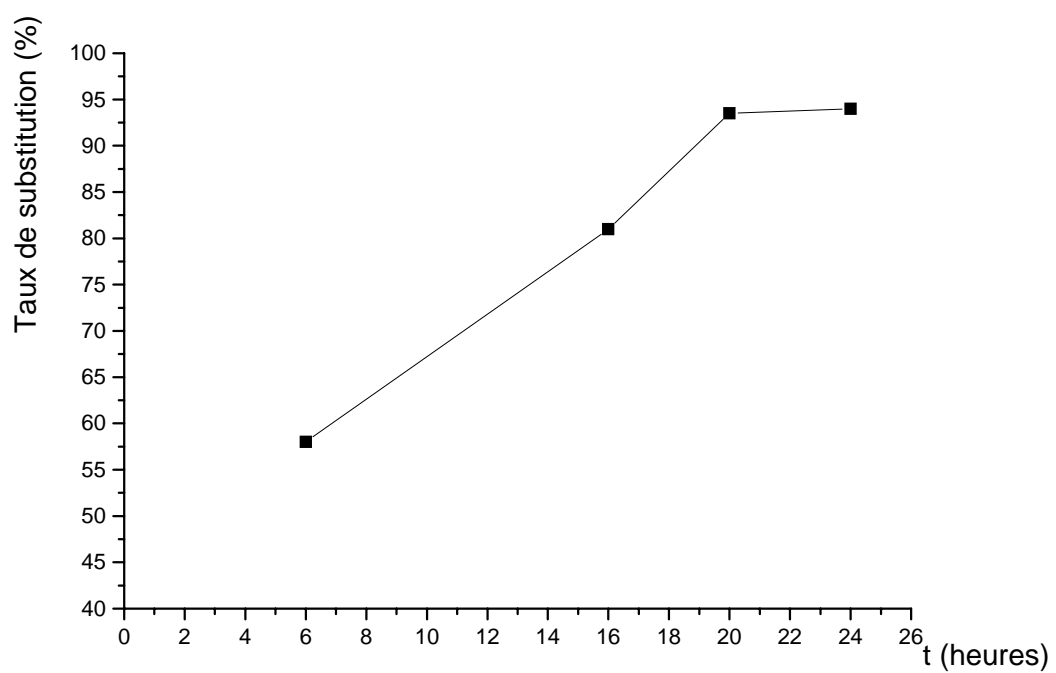
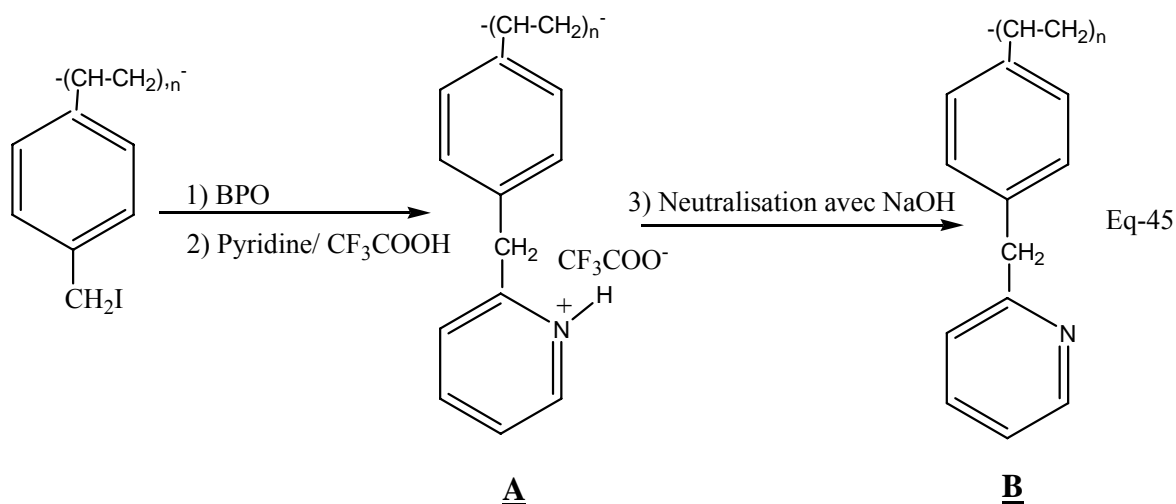


Figure 5.51 : Evaluation du taux de modification de la réaction d'ioduration en fonction du temps ( $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

### 5.3.3 Application de la réaction de Minisci

#### Réaction de modification du PSCI-40 par la pyridine

Nous avons procédé à l'application de la réaction de Minisci sur le PSC ioduré préparé à  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$  et un temps  $t=20$  heures selon la réaction chimique suivante (Eq-45) :



#### 5.3.3.1 PSCI-40 modifié à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Le produit obtenu est de couleur marron insoluble dans le THF, le  $\text{CHCl}_3$ , le méthanol et l'eau. Le greffage de la pyridine est confirmé par le spectre FTIR (Figure 5.52) qui montre un pic situé à  $1634\text{ cm}^{-1}$  attribué à la vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}=\text{N}$  du noyau pyridinique et l'apparition d'un pic intense vers  $1680\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de l'anion  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  [86, 87]. On remarque l'absence du pic vers  $1782\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de l'acide trifluoroacétique ce qui confirme que la protonation de la pyridine était complète.

Les bandes enregistrées dans la région  $1128\text{-}1383\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformation dans le plan de  $\text{C}-\text{H}$  du cycle pyridinique.

Les deux bandes enregistrées à  $1448\text{ cm}^{-1}$  et  $1488\text{ cm}^{-1}$  sont relatives aux vibrations d'élongation de la liaison  $\text{C}-\text{C}$  aromatique. Le pic vers  $1602\text{ cm}^{-1}$  est dû aux liaisons  $\text{C}=\text{C}$ , des cycles benzénique et pyridinique.

L'apparition du pic vers  $1680\text{ cm}^{-1}$  nous laisse penser qu'il s'agit du polyélectrolyte **A** (Eq-45). Ainsi, les 10% en masse de NaOH dans le mélange méthanol/  $\text{H}_2\text{O}$  sont insuffisants pour neutraliser la pyridine protonée. Par conséquent, un deuxième traitement avec une solution de 20 % de NaOH a été effectué, le spectre IR du produit résultant est représenté par la Figure (5.53), elle montre la disparition du pic caractérisant l'anion  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  ce qui indique que le polyélectrolyte **A** a été neutralisé par une solution contenant 20% de NaOH et donnant ainsi le copolymère **B**.

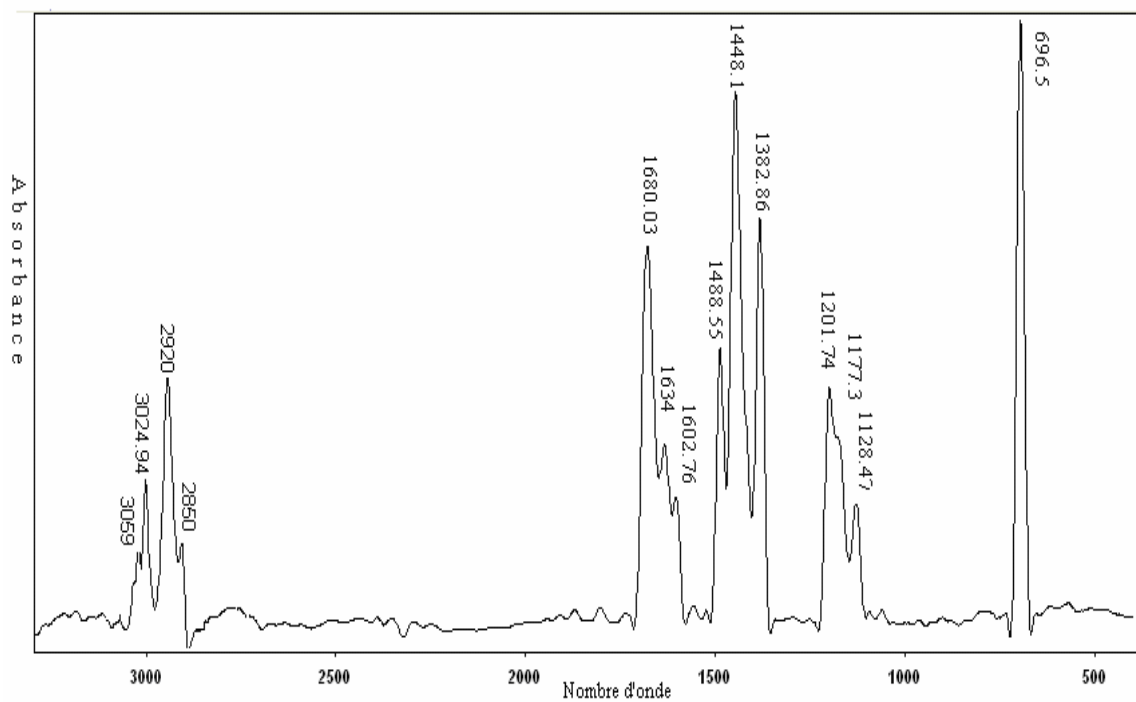


Figure 5.52 : Spectre IR du PSCPy-60°C (traité avec 10% de NaOH dans le méthanol) (pastille).

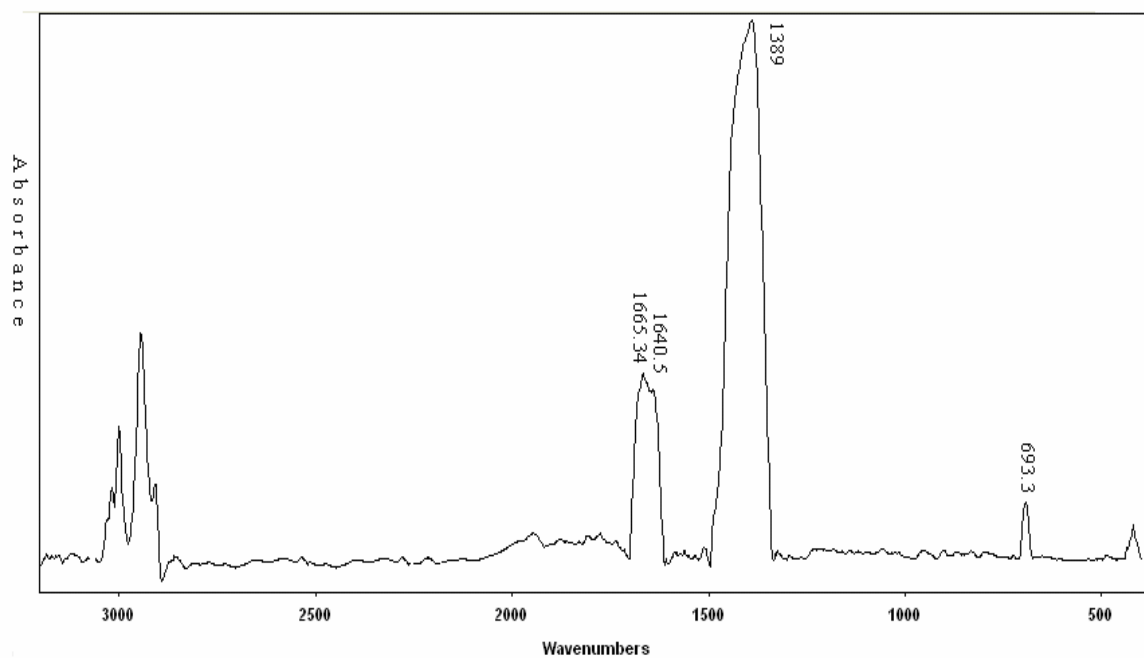


Figure 5.53 : Spectre IR du PSCPy-60°C (après 2<sup>ème</sup> traitement avec 20% de NaOH dans le méthanol) (pastille).

L'étude du comportement thermique du PSCP<sub>Py</sub>-60°C par l'analyse thermique différentielle DSC montre une température de transition vitreuse de 113 °C inférieure à celle du PSCI-40°C (Figure 5.54).

La réaction de Minisci effectuée sur le PSCI-40°C réticulé (hétérogène) provoque la formation d'un produit marron insoluble dans le THF et dans le CHCl<sub>3</sub>.

Le spectre FTIR (Figure 5.55) du produit résultant présente un pic vers 1682 cm<sup>-1</sup> caractéristique de l'anion CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, un épaulement vers 1630 cm<sup>-1</sup> dû à la vibration d'élongation de la liaison C=N du noyau pyridinique, donc il s'agit du même type de polyélectrolyte **A**.

#### 5.3.3.2 PSCI-40 modifié à 45 °C

Le produit obtenu est de couleur marron très partiellement soluble dans le THF, le CHCl<sub>3</sub>, le méthanol et insoluble dans l'eau. Le polymère est instantanément attiré vers le verre lors de sa précipitation dans le méthanol. Cette attraction peut être attribuée à la présence de charges électriques dans le polymère, donc un effet électrostatique s'est produit entre le polymère et le verre. Ce phénomène d'attraction vers les parois d'un verre a été observé par Zeffouni [88]. Donc, nous avons affaire à un polymère électrolyte ou un polymère ionomère.

L'analyse UV du PSCP<sub>Py</sub>-45°C dans le THF (Figure 5.56) présente deux absorbances de 0,71 et 0,25 à des longueurs d'onde 290 et 257 nm caractérisant respectivement le noyau benzénique et le motif pyridine.

L'étude viscosimétrique du PSCP<sub>Py</sub>-45°C révèle une allure différente à celle du PSCI-40°C, (Figure 5.57), ainsi l'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration nous a permis de déduire que le polymère obtenu est un polyélectrolyte du type **A**. les polyélectrolytes se comportent généralement comme indiqués dans la figure 5.57

Le spectre IR (Figure 5.58) du polymère électrolyte, a donné un pic à 1681 caractéristique à l'anion CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, ainsi qu'un épaulement vers 1642 cm<sup>-1</sup> dû à la vibration d'élongation de la liaison C=N du noyau pyridinique.

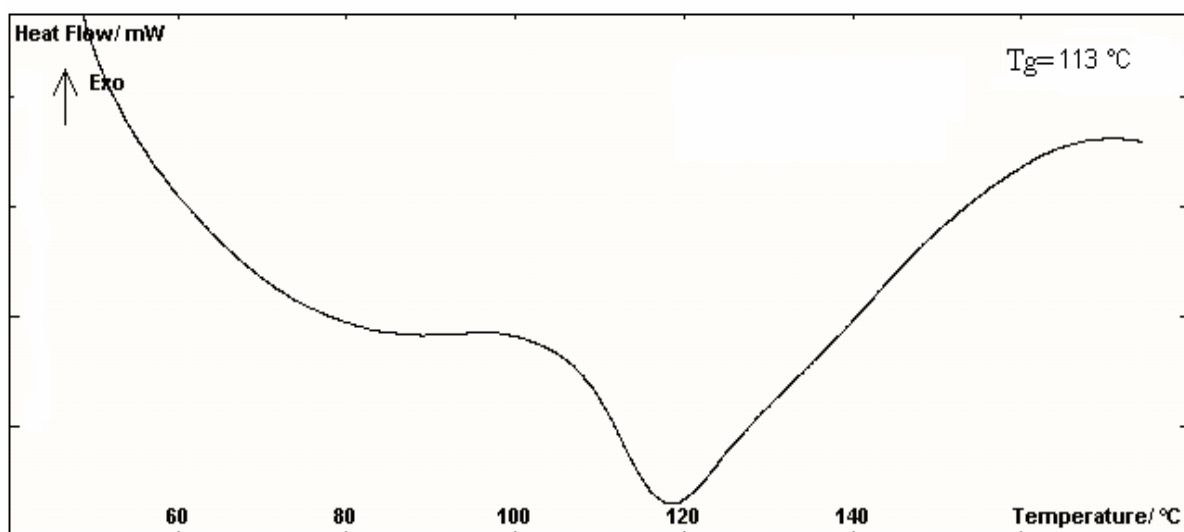


Figure 5.54 : Thermogramme DSC du PSCPy-60°C.

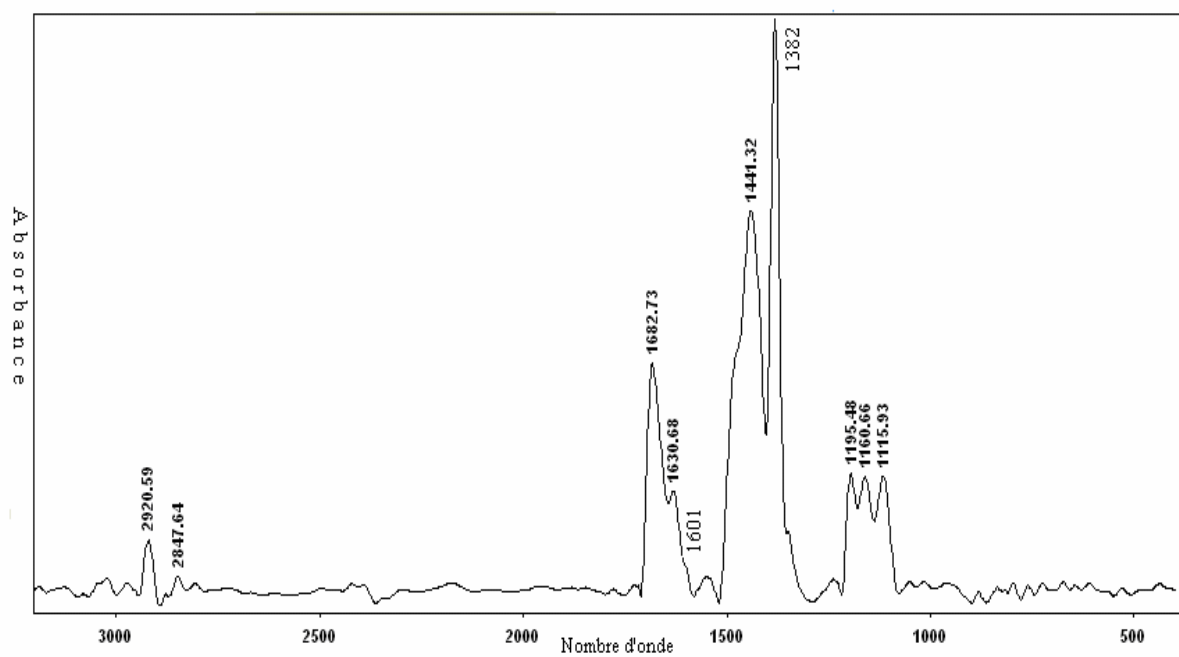


Figure 5.55 : Spectre IR du PSCPy-60°C réticulé provenant du PSCI-40°C réticulé.  
(pastille).

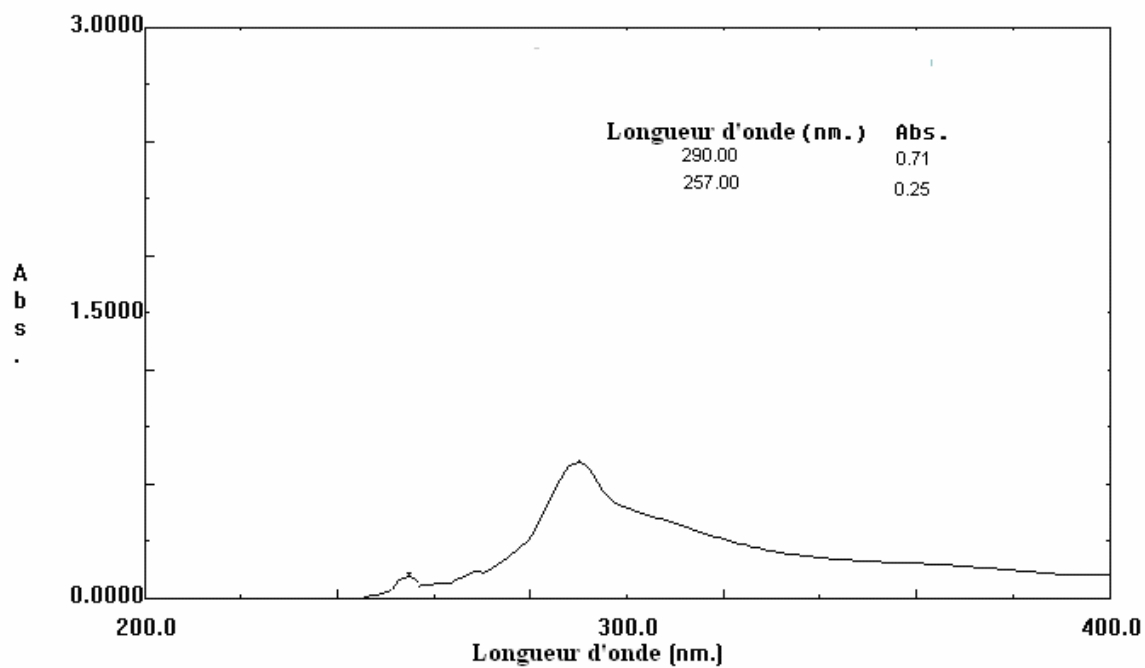


Figure 5.56 : Spectre UV du PSCPy-45 °C dans le THF.

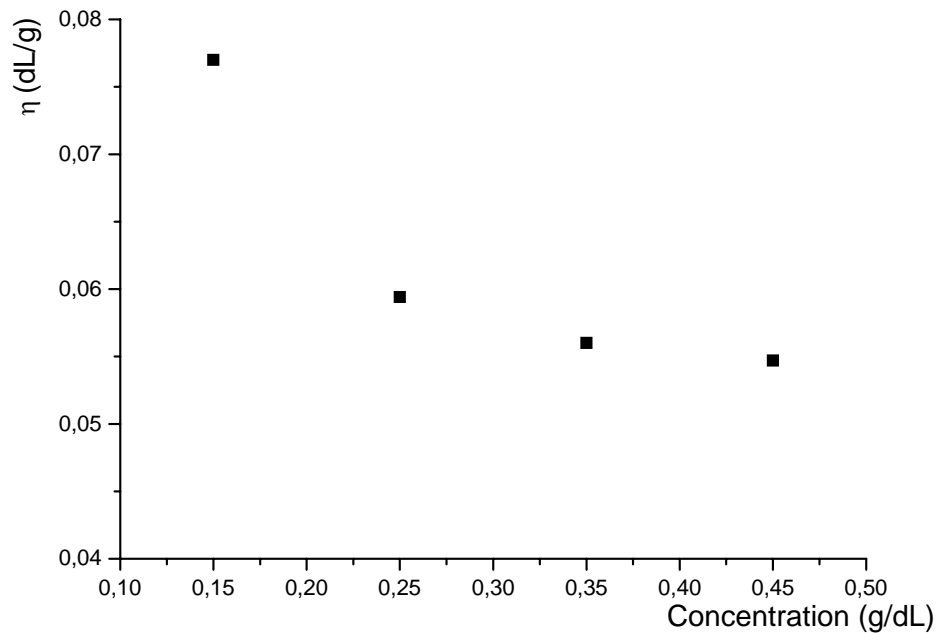


Figure 5.57 : Courbe de viscosimétrie du PSCPy-45°C dans le chloroforme, à T=25°C.

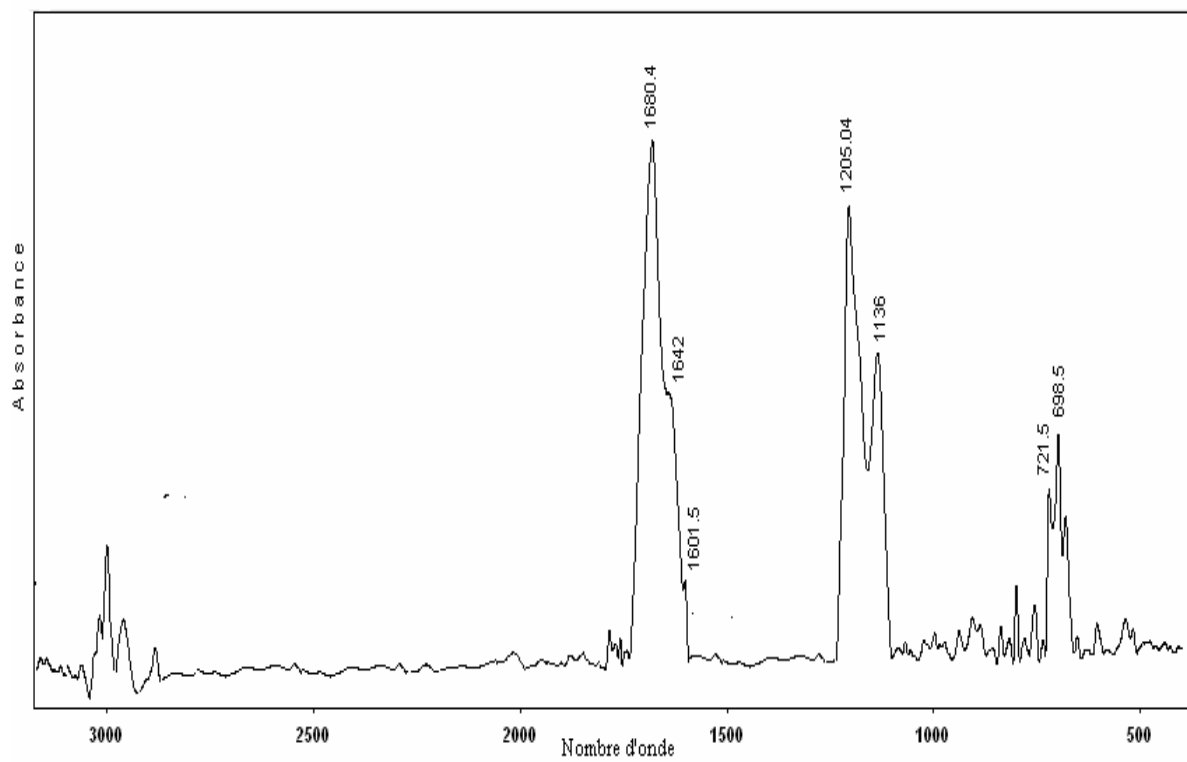


Figure 5.58 : Spectre IR du PSCPy-45 °C (traité avec 10% de NaOH dans le méthanol) (pastille).



### 5.3.3.3 PSCI-40 modifié à 30 °C

Le produit obtenu est de couleur marron très clair, insoluble dans tous les solvants organiques. Son spectre FTIR (Figure 5.59), montre la présence d'un pic vers  $1682\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de l'anion  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ , aussi qu'un épaulement à  $1640\text{ cm}^{-1}$  dû à la vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}=\text{N}$  du noyau pyridinique.

Un deuxième traitement avec une solution de 20 % de NaOH a été réalisé, le spectre IR du produit résultant est représenté par la Figure (5.60), cette dernière montre la disparition du pic caractérisant l'anion  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  ce qui indique que le polyélectrolyte **A** a été neutralisé par une solution contenant 20% de NaOH et donnant ainsi le copolymère **B**.

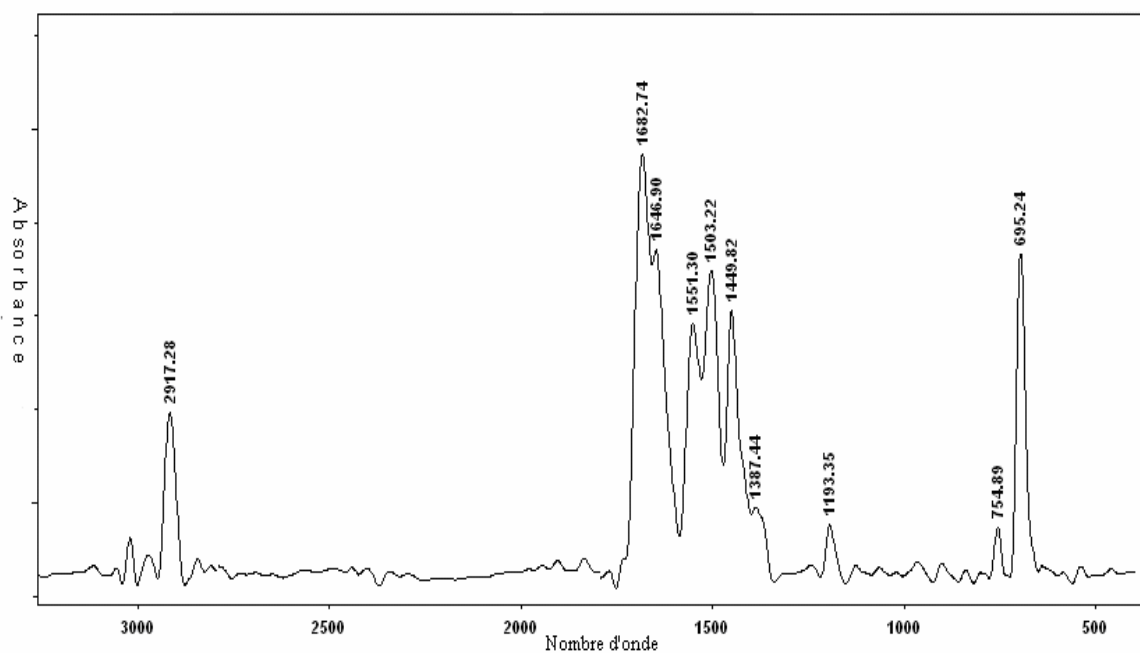


Figure 5.59 : Spectre IR du PSCPy-30 °C (traité avec 10% de NaOH dans le méthanol) (pastille).

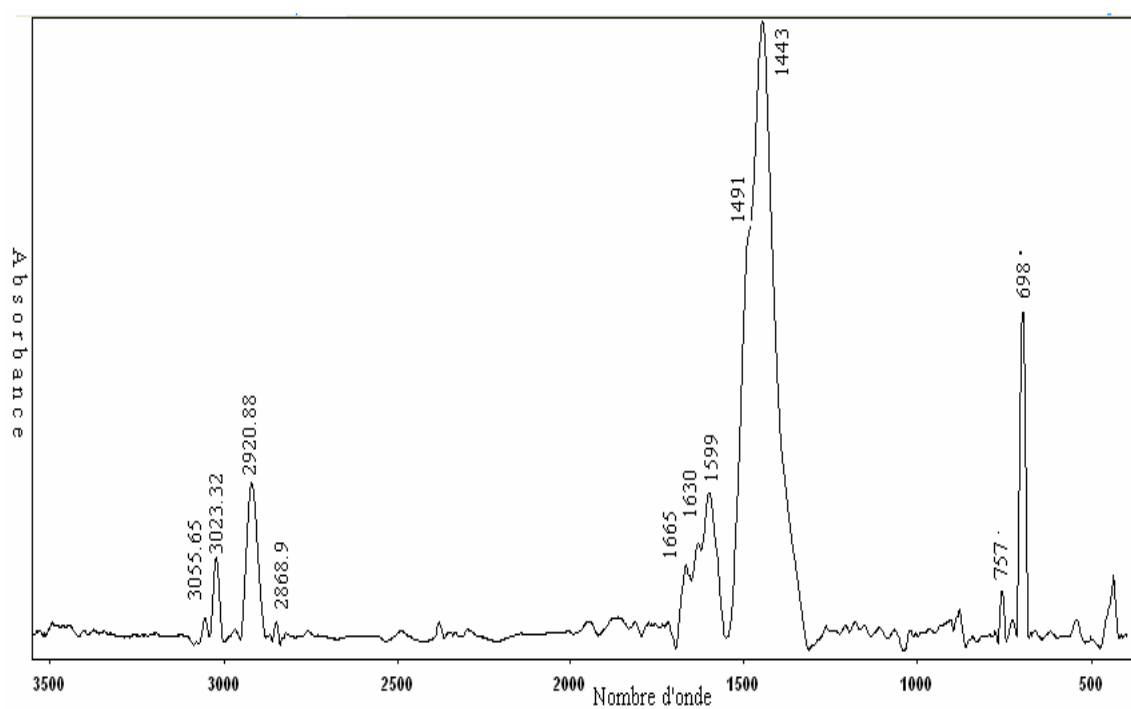


Figure 5.60 : Spectre IR du PSCPy-30 °C (traité avec 20% de NaOH dans le méthanol) (pastille).

#### 5.3.4 Comparaison avec le copolymère poly (2 vinyl pyridine-co- styrène)

Dans le but de confirmer qu'il s'agit de la formation présentée en (Eq-45), nous avons procédé à la protonation du copolymère poly (2 vinyl pyridine-co-styrène) avec l'acide trifluoroacétique.

Une solution de ce copolymère dans le THF avec une quantité de  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , le mélange est maintenue sous agitation pendant 2 heures à la température ambiante. Après précipitation dans le chloroforme, on récupère un produit jaune, collant au verre qu'on laisse séché à l'air libre.

Le spectre IR du poly (2 vinyl pyridine-co-styrène), (Figure 5.61), présente une bande de faible intensité à  $3074\text{ cm}^{-1}$  attribuée au noyau pyridinique, un pic à  $1634\text{ cm}^{-1}$  caractéristique à la vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}=\text{N}$ . Les bandes enregistrées entre  $1380\text{-}1468\text{ cm}^{-1}$  sont relatives aux vibrations d'élongation des liaisons  $\text{C}-\text{C}$  aromatiques. Le spectre IR du copolymère protoné (Figure 5.62) montre l'apparition du pic caractéristique de l'anion  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  vers  $1682\text{ cm}^{-1}$ .

L'étude viscosimétrique du copolymère protoné révèle une allure différente, (Figure 5.63), ainsi l'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration nous présente la forme électrolyte du poly (2 vinyl pyridine-co-styrène), ce qui confirme la forme électrolyte retrouvée dans la modification du PSCI-40 par la pyridine (**A**)

Un lavage avec une solution de 10 % de  $\text{NaOH}$  a été effectué, le copolymère obtenu est soluble dans le THF, le méthanol et insoluble dans l'eau. Le spectre IR du produit résultant est représenté par la Figure (5.64), cette dernière montre que ce copolymère présente toujours un pic vers  $1683\text{ cm}^{-1}$ , ce qui indique que les 10% de  $\text{NaOH}$  sont insuffisants pour neutraliser le copolymère électrolyte. Ce qui confirme les résultats obtenus lors de l'application de la réaction de Minisci sur le polystyrène ioduré.

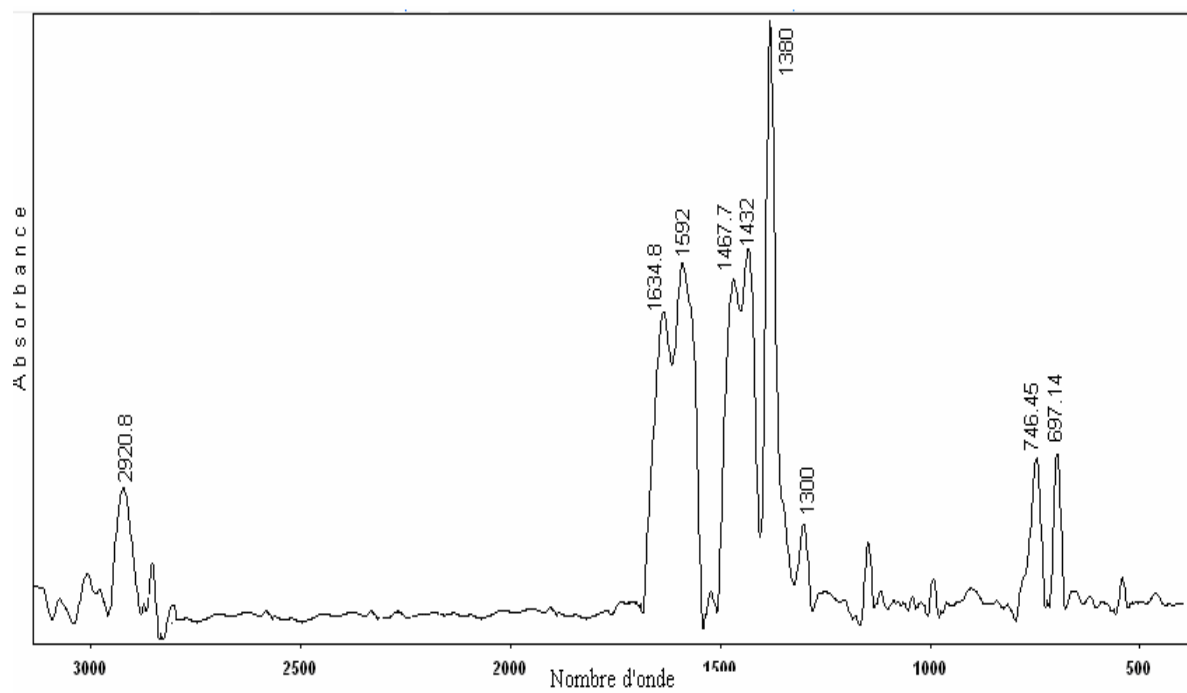


Figure 5.61 : Spectre IR du poly (2-vinyl pyridine-*co*-styrène)  
(film)

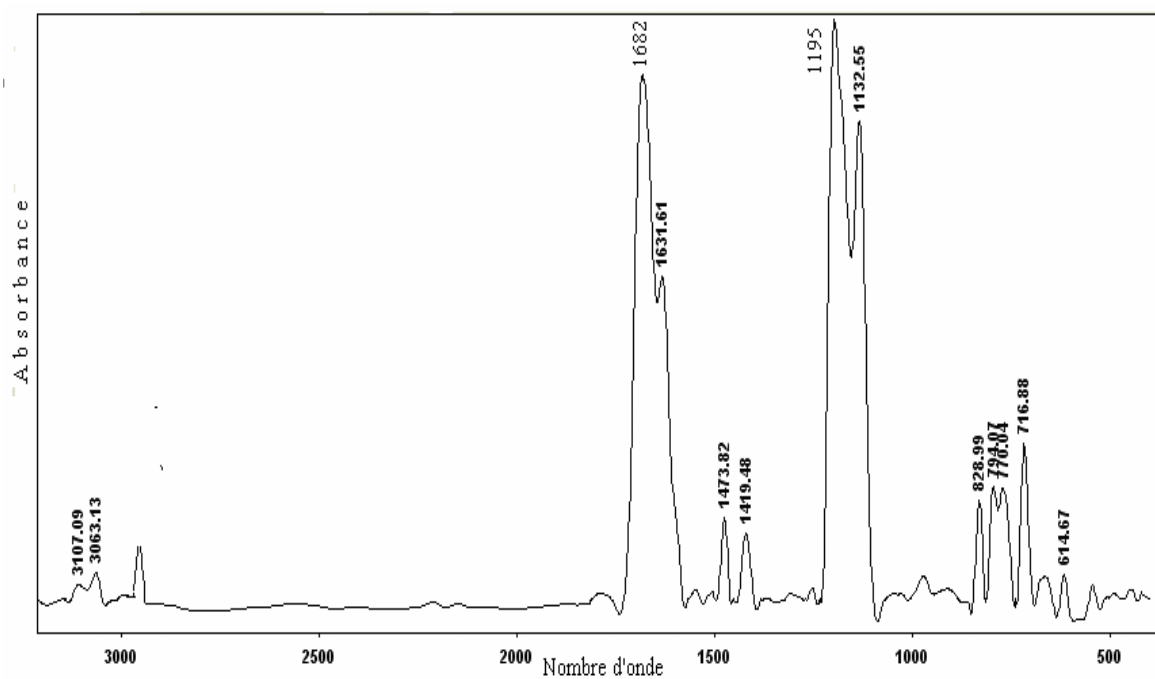


Figure 5.62 : Spectre IR du produit obtenu après agitation du poly (2-vinylpyridine-*co*-styrène) avec l'acide trifluoroacétique (CF<sub>3</sub>COOH) (film).

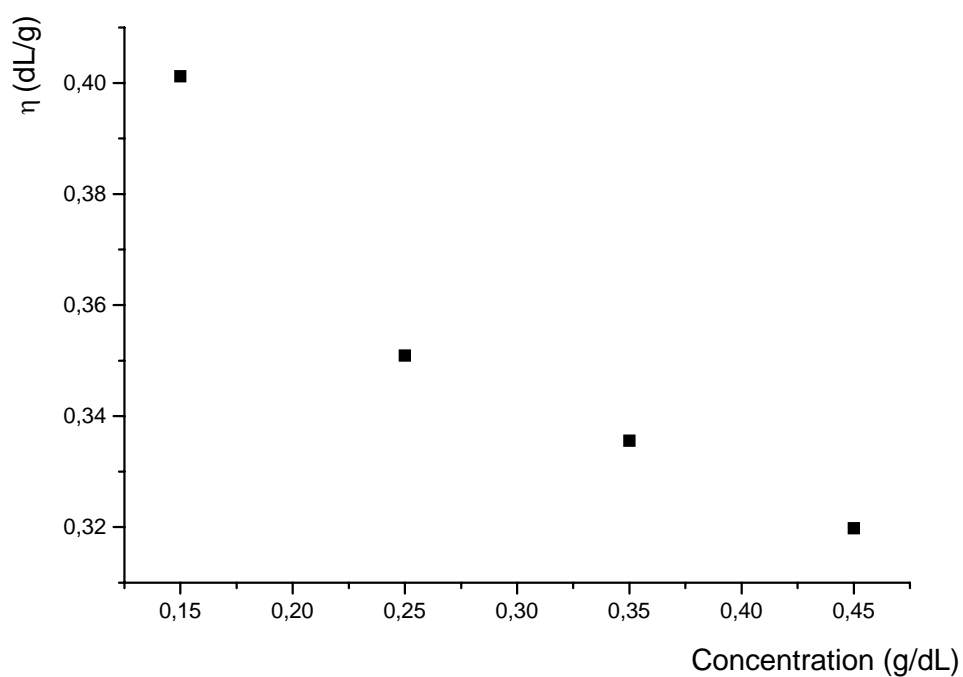


Figure 5.63 : Courbe de Viscosimétrie du poly (2 vinyl pyridine-*co*-styrène) protoné le  $\text{CHCl}_3$ .

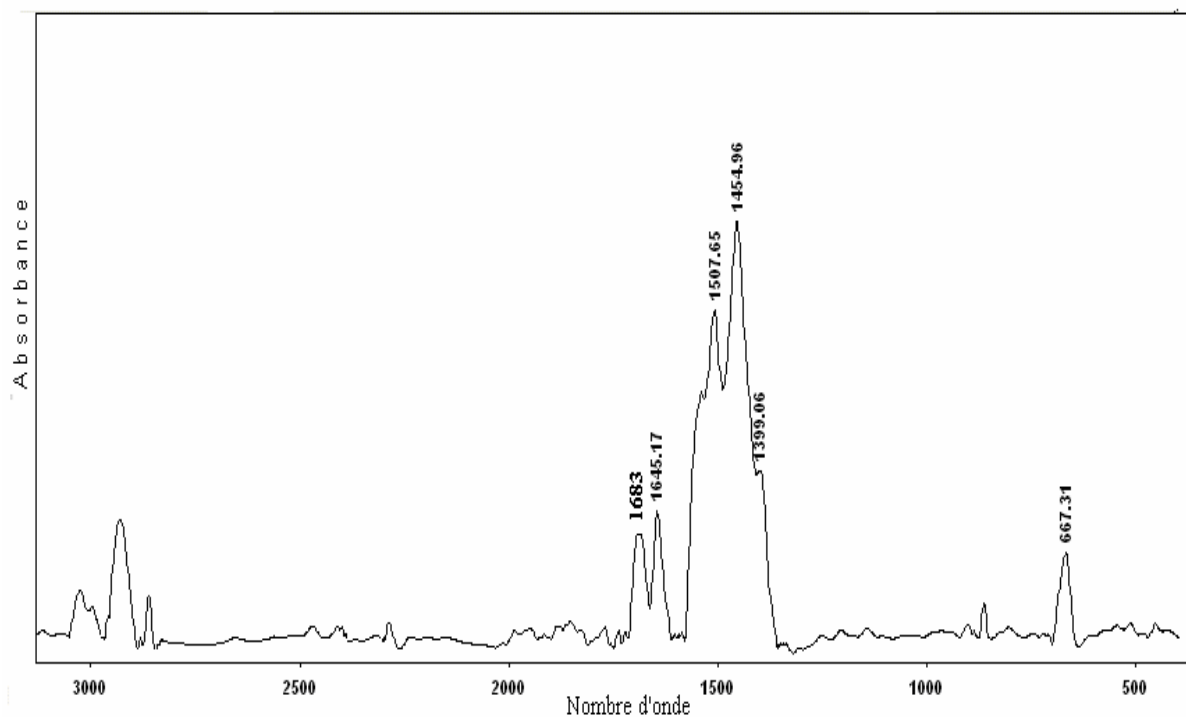


Figure 5.64 : Spectre IR du produit obtenu après agitation du poly (2-vinylpyridine-*co*-styrène) avec l'acide trifluoroacétique (traité avec 10% de NaOH dans le méthanol).

## CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons en premier lieu caractérisé le PS par les différentes techniques d'analyse : spectroscopie UV et IR, la viscosimétrie et l'analyse enthalpique différentielle. L'étude viscosimétrique du PS révèle une masse moléculaire moyenne de l'ordre de 223000, ainsi que le suivi du comportement thermique du PS par analyse enthalpique différentielle montre une température de transition vitreuse de 100 °C.

En deuxième lieu, le PS a été chlorométhylés, en lui greffant des groupements  $CH_2Cl$  sur le noyau aromatique et ceci par un agent de chlorométhylation ou un système pouvant donner des groupements chlorométhylés. La chlorométhylation a été étudiée en utilisant deux méthodes l'une à base de methylal/ chlorure de thionyle l'autre à base de paraformaldehyde/ chlorure de trimethylsilane.

Dans le cas du mélange methylal/ chlorure de thionyle de très bon taux de greffage (89%) sont obtenus avec un rapport molaire  $SnCl_4$ / PS/ methylal/  $SOCl_2$  0.05/ 1/ 10/ 10, un temps réactionnel de 3h15mn et une température de 20 °C. Le seul inconvénient pour cette méthode réside dans le fait qu'elle est souvent accompagnée de réaction de réticulation.

Avec le mélange paraformaldehyde/ chlorure de trimethylsilane la réaction de réticulation est plus contrôlable, un taux de substitution relativement bon est obtenu (42%) avec un rapport molaire PS/  $(CH_2O)_n$ /  $Me_3SiCl$ /  $SnCl_4$  1/ 3/ 3/ 0,18, un temps réactionnel de 11h à une température de 50 °C.

Pour les deux méthodes de chlorométhylation, une température de transition vitreuse comprise entre 111 et 113 °C a été estimée par l'analyse enthalpique différentielle.

Ensuite, la substitution nucléophile des chlorures du PSC par les iodures a été entreprise moyennant la réaction de Conant-Finkelstein, ainsi on a pu déduire que les conditions optimales pour la réaction d'ioduration du PSC sont à 40 °C dans un mélange de solvant (THF/ Acétone) de rapport volumique (1V/ 2V) pendant 24h, ainsi un très bon taux de modification a été obtenu (96%). Le pourcentage de modification a été estimé par dosage des iodures non réagis par  $Pb(NO_3)_2$ .

L'analyse enthalpique différentielle indique une température de transition vitreuse de 118 °C, supérieure à celle du PSC. La substitution a été toujours accompagnée d'une certaine réticulation et de réactions de coupure de chaîne. Une fois iodométhylé, le polystyrène a été pris comme un alkylant polymère dans la réaction de Minisci donnant une résine insoluble ou partiellement soluble, il s'agit d'un polyélectrolyte. Le taux de substitution ne peut être déterminé à cause de l'hétérogénéité du système et l'insolubilité des produits obtenus. Cependant une amélioration des propriétés thermiques de ce polymère a été observée, et qui s'est traduit par une température de transition vitreuse de l'ordre de 113 °C. Ces matériaux ont de nombreux domaines d'utilisation. Ils peuvent être des échangeurs d'ions, des supports en chromatographie liquide, ou des polymères réactifs pour certaines synthèses organiques.

## REFERENCES

1. Odian. G., Polymers, Materials Science and Industrial Chemistry, Principles of Polymerization, 4<sup>ème</sup> Edition, New York, (2004).
2. Min, K., Hu, J., Changchun, W., Elaissa, A., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., V. 40, 7, (2002), 892 p.
3. Vinod, K. G. S., Beena, M., J Appl. Polym. Sci., V. 92, 2, (2004), 1271p.
4. Postel, M., Durieux, F., Techniques de l'ingénieur, Paris, (1993), (1995).
5. plastique Moderne et Elastomères, 2, (1995), 47 p.
6. Situation économique des matières plastiques en France 1994, SPMP.
7. Sherrington, D. C., in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2<sup>nd</sup> Edition, V. 14, Wiley & Sons, New York, (1988), 130 p.
8. Ritter, H., in Macromol. Eng., Munmaya Mishra, Ed., Plenum, New York, (1995), 291 p.
9. Kamath, P. M., Haas, H. C., J. Polym. Sci., 24, (1975), 143 p.
10. Moulay, S., Daly, W. H., J. Soc. Alger. Chim., 7, (1997), 279 p.
11. Moulay, S., Daly, W. H., Eur. Polym. J., 33, (1997), 929 p.
12. Snyder, R.V., Angelici, R. J., Meck, R. B., J. Amer. Chem. Soc., 94, (1972), 2660 p.
13. Kawabe, H., Yanagita, H., Kogyo Kagaku Z., 61, (1958), 137 p.
14. Helfferich, F., "Ion Exchange", McGraw Hill, New York, (1962).
15. a) Fréchet, J. M. J., Schuerch, C., J. Amer. Chem. Soc., 93, (1971), 422 p.  
b) Regen, S. L., Angew Chem., Int. Ed., (1979), 18, 421 p.
16. Weinshenker, N. M., Shen, C.M., Tetrahedron Lett., (1972), 3281 p.
17. Collmann, J. P., Read, C. A., J. Amer. Chem. Soc., 95, (1973), 2048 p.
18. a) Shambhu, M. B., Digenis, G. A., J. Chem. Soc., Chem. Com.,(1974), 619 p.  
b) Letsinger, R. L., Kalus, I., J. Amer. Chem. Soc., 86, (1964), 3884 p.  
c) Felix, A. M., Merrifield, R. B., J. Amer. Chem. Soc., 92, (1970), 1385 p.
19. Shambu, M. V., Digenis, G.A., Tetrahedron Lett., (1973), 1627 p.; J. Org. Chem., 43, (1978), 4571 p.
20. Fréchet, J. M. J., Pelle, G., J. Chem. Soc., (1975), 225 p.
21. a) Grubbs, R.H., Kroll, L. C., J. Amer. Chem. Soc., 93, (1971), 3062 p.  
b) Chauvin, Y., Commereuc, D., Dawans, F., Progr. Polym. Sci., 5, (1977), 114 p.



22. a) Ayres, J. T., Mann, C.K., *Polym. Lett.*, 3, (1965), 505 p.  
b) Kusama, T., Hayatsu, H., *Chem. Pharm. Bull.*, 18, (1970), 319 p.
23. Fréchet, J. M. J., Farrall, M.J., Benezra, C., Cheminal, A., *ACS Polymer Preprints*, 21, (1980), 101 p.
24. Gibson, H. W., *Macromolecules*, 8, (1975), 89 p.
25. Flanigan, E., Marshall, G.R., *Tetrahedron Lett.*, (1970), 2403 p.
26. Farrall, M. J., Fréchet, J. M. J., *J. Org. Chem.*, 41, (1976), 3877 p.
27. Weinschenker, N. M., Crosby, G. A., Wong, J., *J. Org. Chem.*, 40, (1975), 1966 p.
28. Dowling, L. M., Stark, G. R., *Biochemistry*, 8, (1969), 4728 p.
29. Gelbard, G., *L'Actualité Chimique*, 7, février (1984), 7 p.
30. Toy, P. H., Janda, K. D., *Acc. Chem. Res.*, 33, (2000), 546 p.
31. Akelah, A., Sherrington, D. C., *Chem. Rev.*, 81, (1981), 577 p.
32. Merrifield, R.B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, (1963), 2149 p.
33. Pillai, V. N., Mutter, M., *Top. Curr. Chem.*, (1982), 106, 119.
34. Kempe, M., Barany, G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 118, (1996), 7083 p.
35. Ajikumar, P. K., Devaky, K. S., *Indian Acad. Sci.*, V.112, (2000), 465 p.
36. Pepper, K. W., Paisley, H. M., Young, M. A., *J. Chem. Soc.* (1953), 4097 p.
37. Fréchet, J. M. J., de Smet, M. D., Farrall, M. J., *J. Org. Chem.*, 44, (1979), 1774 p.
38. Sparrow, J. T., *Tetrahedron Lett.*, 16, (1975), 4637 p.
39. Warshawsky, A., Deshe, A., Gutman, R., *Br. Polym. J.*, V. 16, (1984), 234 p.
40. Bootsma, P.C., Eling, B., Challa, G., *React. Polym.*, V. 3, (1984), 17 p.
41. Gelizi, L. Bursano- Busto, FRG Patent 2455946.
42. Gelizi, L. Bursano- Busto, UK Patent 1482535
43. Abassi, F., Hodge, P., Khoshdel, E., *Polym. Commun.*, V. 29, (1988), 368 p.
44. Bylina, G. S., Nikolaeva, T. A., *Polym. Sci., Ser. B*, V. 39, Nos. 7-8, (1997), 288 p.
45. McKillop, A., Madjdabadi, F. A. *Tetrahedron Lett.*, 24, (1983), 1933 p.
46. Sadivan, L., *Les Résines Echangeuses d'Ions*, Dunod (1965).
47. Miller, J. R., *Mass Transfer and Kinetics of ion exchange*, Ed. Martinus Nijhoff, NATO ASI, Serie N°71, (1983), 1-22.
48. D'alelio, G. F., US. Patent, 2 366 007; Dec.26 (1944).
49. Postel, M., Durieux, F., *Techniques de l'ingénieur, Génie des procédés*, V. 5, Paris, (1993), 831 p.
50. Solaro, R., D'Antone, S., Chiellini, E., *React. Polym.*, 9, (1988), 155 p.
51. Regen, S. L., *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 5965 p.
52. Kobayashi, N., Iwai, *Macromol. Chem., Rapid. Commun.*, 2, (1981), 105 p.

53. Jinxia, H., Jiawei, C., Jilong, J., Xuebao, C., *Macromol. Chem., Rapid. Commun.*, V. 9, (1994), 399 p.
54. Mancai, X., Zhize, O., Zuoqing, S., Mincheng X., Haitao, L., Shanxin, Y., Binglin, H., *React. Funct. Polym.*, V. 48, (2001), 85 p.
55. Buss, D. R., Vermeulen, T., *Ind. Eng. Chem.*, 12 (8), (1968), 60.
56. Rogozhin, S. V., Davankov, V. A., *Russ. Chem. Rev.*, 37, (1968), 565 p.
57. Rogozhin, S. V., Davankov, V. A., *Chem. Commun.*, (1971), 490 p.
58. Charette, A. B., Boezio, A.A., Janes, M. K., *Org. Lett.*, V. 2, , No. 24, (2000), 3777 p.
59. Mitsunobu, O., *Synthesis* (1981), 1 p.
60. Maryanoff, R., *Chem. Rev.*, 89, (1989), 863 p.
61. Bryce-smith, D., Wakefield. B. J., *Tetrahedron Lett.*, (1964), 3895 p.
62. Bryce-smith, D., Morris, P. J., Wakefield, B. J., *J. Chem. Soc. Perkins 1*, (1976), 1976 p.
63. Ladenburg, A., *Ber.*, 16, (1883), 1408 p.
64. Reinke M. G., Kray, L. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, (1964), 5355 p.
65. Minisci, F., *Recent Aspects of Homolytic Aromatic Substitution*, 17, (1975).
66. Minisci, F., *Top. Curr. Chem.* 62, (1976), 1 p.
67. Vismara, E., *Chim. Ind. (Milan)*, 65, (1983), 34 p.
68. Minisci, F., Tortelli, V., Vismara, E., Fontana, F., *Heterocycles*, V. 28, (1989), 489 p.
69. Minisci, F., Tortelli, V., Vismara, E., *Tetrahedron Lett.*, V. 25, (1984), 3897 p.
70. Hawari, J. A., Kanabus-Kaminska, J. M., Wayner, D. D., Griller, D. In. Viehe, H. G., Ed., *Substituent Effects in Radical Chemistry*, Reidel, Dordrecht, (1986), 81 p.
71. Minisci, F., Tortelli, V., Vismara, E., Castaldi, G., *Tetrahedron Lett.*, V. 25, (1984), 3887 p.
72. Citterio, A., Minisci, F., *J. Org. Chem.*, 47, (1982), 1759 p.
73. Fontana, F., Minisci, F., Nogueira Barbosa, M. C., Vismara, E., *Acta Chem. Scand.* 43, (1989), 995 p.
74. Landolt- Bornstein, *Radical Reaction Rates in Liquids*, Springer-Verlag, Berlin, (1984), 6 p.
75. Fontana, F., Minisci, F., Vismara, E., *Tetrahedron Lett.*, V. 29, (1988), 1975 p.
76. Brandrup, J., Immergut, E. H., *Polymer Handbook*, 2<sup>ème</sup> edition John Wiley and Sons, New York, (1975).
77. Ali Mokhnache, S., Messadi, B., *Etude et Application de Quelques Electrodes Ioniques Spécifiques au Contrôle de la Pollution des Eaux*, (Office des Publications Universitaires), Alger, 112 p.
78. *Infrared Spectroscopy. Its Use in the Coatings Industry*, By Infrared Spectroscopy Committee of the Chicago Society For Paint Technology, (1969).

79. Roe, S., Sherrington, D. C., *Europ. Polym. J.*, 23, (1987), 195 p.
80. March, J., «Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, structure », Ed. J. March, Wiley-Interscience, (1987), 495 p.
81. Galeazzi, L., Bursano-Busto, A., *Ger. Offen.*, 2455946, (1975).
82. Elling, B., Challa, G., U.K.Pandit, *J.Polym.Sci.-Polym.Chem.Ed.*, 21, (1983), 1125 p.
83. Avram, E., Butuc, E., Luca, C., *J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem.*, A 34(9), (1997), 1701 p.
84. Avram, E., *Polym.-Plast.Technol. Eng.*, V. 40, (2001), 275 p.
85. Boyer, R. F., Transitions and Relaxations, dans Mark, H. F., Bikales, N. M. (Editeurs), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Supplement V.2*, Interscience publishers, New York, (1977), 745p.
86. Paillous, P., Thèse de doctorat Es- Science, Montpellier, (1973).
87. Silverstein, R. M., Basler, G. C., Morill, T. C., *Identification Spectroscopique de Composés Organiques*, 5<sup>ème</sup> Edition, John Wiley and Sons, Inc., (1998).
88. Zeffouni, Z., Mémoire de Magister : Application de l'alkylation homolytique des bases hétéroaromatiques à la modification chimique du PVC par la pyridine, Université Sâad Dahlab de Blida, (2003).