

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences**

Département de Chimie

## **MEMOIRE DE MAGISTER**

Spécialité : Chimie – Physique des Matériaux Polymères

**MODIFICATION CHIMIQUE DE L'ACIDE POLYACRYLIQUE  
PAR L'ALCOOL PIPERONYLIQUE :  
APPLICATION A L'ADSORPTION METALLIQUE (\*)**

Par

**M<sup>me</sup> KHALFAOUI Nadjia épouse BOUTOUMI**

Devant le jury composé de :

Mr.M.KHODJA	Maître de Conférences, U.S.D.B	Président
Mr. M. KREA	Maître de Conférences, C.U. Médéa	Examineur
Mme. A. HADJ-ZIANE	Maître de Conférences, U.S.D.B	Examineur
Mr. S. MOULAY	Professeur, U.S.D.B	Rapporteur

(\*) : Ce travail a fait l'objet d'une publication dont le titre et le journal sont les suivants:  
Poly(Acrylic Acid)-Bound Piperonyl/3,4-Dihydroxybenzyl Units : Metallic  
Adsorption And pH-Metric Studies, Macromolecules an Indian Journal, Vol. 3,  
Issue 1, 2007

Blida, le 09/07/2007

## ملخص

يهدف هذا العمل أساسا إلى تحقيق أسترة حمض البولي أكريليك (PAA) ليصبح حاملا على سلسلته البنزوديوكسول , للحصول في الأخير على بوليمير يحمل وظيفة الكاتكول (catéchol), استعملت طريقتين لهذا الغرض. الأولى و هي أسترة حمض الأكريليك (AA) بكحول البيبيرونيل (APP) . مردود التفاعل قدر ب82%. بلمرته هذا الأخير لم تتم باستخدام محفزات البلمرة الجذرية السائر استعمالها. الثانية و هي أسترة حمض البولي أكريليك (PAA) مباشرة بكحول البيبيرونيل (APP) في وسط مذيب عضوي باستعمال تجهيزين مغلق و مفتوح (Dean-Stark).

التجهيز المغلق أعطى مردود أسترة محدود مقدر ب32% بتطبيق الشروط الملائمة لذلك من درجة حرارة °C 110, مدة تفاعل 3 سا و نسبة مولية 4 [APP]: [PAA]. أما التجهيز المفتوح فقد أعطى مردود أسترة مقدر ب72% كنسبة قصوى للتفاعل وذلك لنسبة مولية 1 [APP]: [PAA] لنفس درجة الحرارة و لمدة 5,5 سا.

أسترة حمض البولي أكريليك (PAA) بكحول البيبيرونيل (APP) في الماء المقطر كوسط مذيب أعطى مردود أسترة مقدر ب4% و هذا راجع لخصائص البوليمير عامة.

ظاهرة غير مرتقبة وجدت في محاليل البوليمير المؤستر (PAA-APP) , وهي لزوجة هذه الأخيرة المرتفعة و قد أرجعت أساسا إلى تشكل روابط هيدروجينية بين سلاسل البوليمير.

الأستر المحصل عليه بمردود التفاعل المقدر ب72% (PAA-APP<sub>72</sub>) اجري له تفاعل مع  $PCl_5$  للحصول في الأخير على (PAAC).

النواتج المحصل عليها تم الكشف عنها بالطرق التالية: اختبار الذوبان, IR, UV-visible, viscosimétrie و التحليل الذرى (l'analyse élémentaire).

دراسة مفصلة أجريت لمعايرة محاليل البوليمير PAA و PAAC و محلول ال catéchol (27,80 mM) بقاعدة NaOH (0,1N).

خاصية امتزاز محاليل البوليمير PAA و PAAC لشوارد النحاس و الكاديوم ( $Cd^{2+}, Cu^{2+}$ ) في الماء قد تمت أيضا دراستها بحيث حصلنا على مردود ازالة من طرف ال PAAC لهذه الشوارد مقدر ب48,52% و 71,43% على التوالي. أما مردود ازالة شوارد النحاس من طرف ال PAA فقد قدر ب58%.

## RESUME

Le présent travail consiste, en premier lieu, à synthétiser l'acrylate de pipéronyle en estérifiant l'acide acrylique (AA) par l'alcool pipéronylique (APP). La polymérisation de ce monomère par voie radicalaire en utilisant des amorceurs radicalaires ordinaires n'a pas eu lieu. En deuxième lieu, l'acide polyacrylique (PAA) a été estérifié par l'APP dans un milieu organique (dioxane). L'optimisation de cette réaction a été étudiée en fonction du temps et du rapport molaire [PAA]/[APP]. Deux systèmes ont été adoptés pour cette étude : système ouvert et fermé. Le système ouvert a fourni un taux de substitution de 72% pour un rapport molaire [APP]/[PAA] de 1 et un temps de réaction de 5,5 h, tandis que le système fermé a fourni seulement 32 % pour un rapport molaire [APP]/[PAA] de 4. La réaction d'estérification du PAA par l'APP dans l'eau a été effectuée; la modification a eu lieu mais a fourni un taux de substitution limité, 4%. Un phénomène inattendu de la viscosité intrinsèque du produit estérifié a été observé ; cette viscosité dépassait celle correspondant à une substitution totale, qu'on a pu expliquer par la formation d'une série de chaînes polymères entrelacées par des ponts d'hydrogènes. Le PAA ainsi estérifié a subi une réaction de déblocage de la fonction benzodioxole pour libérer la fonction catéchol. Ce déblocage a réussi et a donné un matériau hydrosoluble.

Tous les produits, PAA, PAA estérifié (PAA-APP) et polymère déblocqué (PAAC) ont été caractérisés par leur solubilité, l'analyse élémentaire, la spectroscopie IR, UV-visible et la viscosimétrie.

Le comportement pH-métrique du PAA, du polymère déblocqué et de la catéchol, en absence et en présence de  $\text{Cu}^{2+}$  et de  $\text{Cd}^{2+}$ , a été étudié.

L'étude de la capacité du PAA et celle de PAAC d'éliminer les ions métalliques lourds des eaux tels que le cuivre et le cadmium par adsorption a été effectuée et les taux d'adsorption ont été déterminés par la technique de dithizone. Les taux d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  par le PAAC sont de 48,52 % et 71,43%, respectivement. Par ce faire, l'effet de la catéchol dans la matrice de PAA sur la capacité d'adsorption de ce dernier a été examiné.



## ABSTRACT

This work consists first in synthesizing the piperonyl acrylate by esterification of acrylic acid (AA) with piperonyl alcohol (APP). The polymerization of this monomer using radical initiator did not succeed. Second, polyacrylic acid (PAA) was esterified with piperonyl alcohol, in an organic medium. The optimization of this reaction was carried out as a function of time and molar ratio. Two systems were adopted for this study: open and closed systems. A degree of esterification of 72% was obtained for the open system for [APP]/[PAA] of 1 at a time of 5.5 h, but only 32 % was reached for the closed system, for [APP]/[PAA] of 4. The reaction of esterification of the PAA with APP in water was carried out; the modification provided a limited degree of substitution, 4%. An unexpected phenomenon of the intrinsic viscosity of the esterified product was observed; this viscosity exceeded that corresponding to a total substitution, which can be explained by the formation of a series of polymeric chains interlaced through hydrogen bonds. Treatment of the piperonyl-modified PAA with  $\text{PCl}_5$ , followed by hydrolysis, afforded a copolymer of 3,4-dihydroxybenzyl acrylate and acrylic acid (PAAC). This cleavage succeeded, giving a water-soluble material.

All the products, PAA, esterified PAA and freed polymer (PAAC) were characterized by solubility, elemental analysis, IR spectroscopy, UV-visible spectrophotometry and viscosimetry.

The pH-metric behavior of the PAA, the freed polymer and the catechol, in absence and in the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ , was studied.

The study of the capacity of the PAA and that of PAAC to eliminate the heavy metallic ions from water such as copper and cadmium by adsorption was carried out and the degrees of adsorption were estimated by the dithizone technique. The degrees of adsorption of the ions  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  ions by PAAC were found to be 48,52 % and 71,43%, respectively. The effect of the catechol in the matrix of PAA on the capacity of adsorption of the latter was examined.



## REMERCIEMENTS

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

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie-physique moléculaire et macromoléculaire, faculté des sciences de l'USDB.

Je tiens à présenter mes plus vifs remerciements à mon directeur de thèse, monsieur Saâd Moulay, pour m'avoir initiée à la recherche avec un sujet aussi passionnant et pour m'avoir aidée à développer un raisonnement et une rigueur scientifique, pour ses conseils judicieux, son soutien moral et surtout sa patience. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je remercie particulièrement Monsieur M<sup>ed</sup>. KHODJA, maître de conférence à l'USDB, pour avoir accepté d'examiner ce travail, en me faisant l'honneur de présider ce jury.

Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur M<sup>ed</sup>. KREA, maître de conférence à l'Université de Médéa et à Madame A. ZAFOUR, maître de conférence à l'USDB. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent aussi à Monsieur R. BELAL pour son soutien, ses conseils et son encouragement.

Je tiens à remercier vivement mon époux Hocine de m'avoir tant aidée pour la réalisation de ce mémoire et surtout pour son soutien moral et ses encouragements qui ont été réconfortants à tout instant.

Mes remerciements vont également à mes chers parents et mes beaux parents qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont tant aidée et soutenue et. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude et ma profonde reconnaissance.

Que mes sœurs, mon frère, belles-sœurs et beaux-frères, croient en ma sincère reconnaissance, pour leur soutien et encouragement.

Je ne saurai oublier de remercier mes copines, mes amies, mes collègues, qui ont été toujours là à me procurer l'aide qu'il fallait.

Mes remerciements vont aussi à ceux qui, de près ou de loin, ont l'amabilité de m'aider et ont contribué à la réalisation de ce travail.

A la fin je dédis ce travail à ce que j'ai de plus chers au monde : Mes chers parents ; mon époux et mon enfant Mouad.



## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Adsorption du $Cd^{2+}$ par le copolymère poly (MA-co-GMA-IDA).....	19
Figure 1.2	Complexe de PMGly- $Cu^{2+}$ et de PMGly- $Mn^{2+}$ .....	20
Figure 1.3	Réaction d'estérification du Cassave-g-acide polyacrylique par le polyéthylène glycol.....	21
Figure 1.4	Résine redox par réaction de Friedel-Crafts.....	22
Figure 1.5	Réactions de synthèse de la résine N-(3.4-dihydroxybenzyl) maleimide.....	23
Figure 1.6	Schéma réactionnel de la réaction de la lignine avec la catéchol..	24
Figure 1.7	Polymères catalyseurs (a) et (b).....	30
Figure 1.8	Structure chimique du polystyrène modifié par un groupement sulfonate. (a)Poly(styrène sulfonyl et chlorosulfonyl) réticulé, (b) Poly(styrène chlorosulfonyl) réticulé et (c) Poly(styrène sulfonate de sodium.).....	32
Figure 2.1	(a) Structure chimique de PAA modifié par HEMA; (b) Photoreactivité de PAA-HEMA et l'hydrogel photoréticulé PAA-HEMA.....	34
Figure 2.2	Mesure expérimentale de la nature de solution en terme de Potentiel.....	36
Figure 2.3	Réaction de modification chimique de PAA et PMA par La benzoquinone.....	38
Figure 2.4	Acide polyacrylique modifié à la cystéine.....	40
Figure 2.5	Organigramme expérimental pour la formation des cavités sphériques de silice.....	42
Figure 2.6	Modèle de formation de cavité sphérique de silice.....	42
Figure 2.7	Nanocomposite réticulée de PAA/ $Fe_3O_4$ .....	43
Figure 3.1	Montage de type Dean-Stark.....	52
Figure 4.1	Etapes du projet.....	67
Figure 4.2	Schéma réactionnel de pipéronylation de l'acide acrylique (AA) passant le chlorure d'acryloyle.....	68
Figure 4.3	Spectre UV du PPA dans le méthanol.....	69
Figure 4.4	Spectres IR du PPA.....	70
Figure 4.5	Spectre UV du PAA dans le dioxanne (C=0,97 g/L).....	71
Figure 4.6	Spectre UV du PAA dans l'eau de (C=2,15 g/L).....	72

Figure 4.7	Spectre IR de PAA (film).....	73
Figure 4.8	Courbe de viscosimétrie du PAA dans l'eau.....	74
Figure 4.9	Courbe de viscosimétrie du PAA dans le dioxanne.....	75
Figure 4.10	Courbe de variation de viscosité réduite en fonction de la concentration de PAA-APP (3,89%) dans le dioxanne.....	77
Figure 4.11	Spectre UV de PAA-APP (3,89%) dans le dioxanne, C=0,28 g/L..	78
Figure 4.12	Spectre IR de PAA-APP (3,89 %).....	79
Figure 4.13	Courbe de variation de taux d'estérification en fonction du rapport molaire [PAA] : [APP]. Eau, temps de 3 h, T=110 °C...	80
Figure 4.14	Courbe de variation de taux d'estérification en fonction. du temps ;eau ; [PAA] : [APP], 1 :2 ; T=110 °C.....	81
Figure 4.15	Spectres UV de PAA-APP dans le dioxanne pour différents rapports molaires [PAA] : [APP], (Système fermé)....	82
Figure 4.16	Taux d'estérification en fonction du rapport molaire (Système fermé).....	83
Figure 4.17	Courbe de variation de la viscosité intrinsèque en fonction du taux d'estérification de PAA-APP (Système fermé).....	83
Figure 4.18	Spectre UV de PAA-APP de C = 0,13 g/L dans le dioxanne.....	85
Figure 4.19	Spectres UV du PAA-APP à différents temps (Système ouvert) [PAA] : [APP], 1 :1; dioxanne.....	86
Figure 4.20	Variation du taux d'estérification de PAA-APP en fonction du temps dans le dioxanne; [PAA] : [APP], 1 :1 ; (Système ouvert)....	86
Figure 4.21	Variation de la viscosité intrinsèque en fonction du taux d'estérification de PAA-APP dans le dioxanne [PAA] : [APP], 1 :1; (Système ouvert).....	87
Figure 4.22	Spectre IR du PAA-APP à 72 % d'estérification (film).....	88
Figure 4.23	Variation du taux d'estérification de PAA par l'alcool benzylique (Système ouvert) en fonction du temps. Solvant : dioxanne ; T=110 °C ; [PAA] : [AB], 1 :1.....	89
Figure 4.24	Spectres UV représentant la variation du taux d'estérification de PAA-AB (Système ouvert) en fonction du temps . Dioxanne, C=1g/L.....	90
Figure 4.25	Variations de viscosité intrinsèque en fonction du taux d'estérification de : a)PAA-AB ; temps de 17 h, b) PAA-APP ; temps de 4,75 h ; (Système ouvert) à Température de 110 °C.....	91
Figure 4.26	Spectre UV de PAA-AB dans le dioxanne à C=1 g/L.....	93
Figure 4.27	Spectre IR de PAA-AB (film).....	94
Figure 4.28	Spectre IR de PAACT (Film). PAA-APP utilisé est de 3,89 %.....	96
Figure 4.29	Spectre IR de PAAT (Film).....	97

Figure 4.30	Variation de la viscosité réduite de PAACT en fonction de la concentration dans l'eau.....	98
Figure 4.31	Variation de viscosité de PAAT en fonction de la concentration dans l'eau.....	98
Figure 4.32	Spectres UV du PAACA avant hydrolyse dans le méthanol.....	101
Figure 4.33	Spectre IR de PAACA (film).....	102
Figure 4.34	Spectres UV de : a) Catéchol dans l'eau (C=1 g/L), b) PAAC dans l'eau (C=1 g/L).....	105
Figure 4.35	Spectre IR de PAAC (film).....	106
Figure 5.36	Courbe de viscosimétrie du PAAC dans l'eau.....	107
Figure 4.37	Dosage du PAA (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17 °C.....	108
Figure 4.38	Dosage du PAAC (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) à T= 17 °C.....	108
Figure 4.39	Dosage du catéchol (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) à T= 17 °C.....	109
Figure 4.40	Dosage du PAA (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) en présence d'une solution de CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O (0,1 N) à T= 17 °C.....	111
Figure 4.41	Dosage du PAAC (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) en présence d'une solution de CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O (0,1 N) à T= 17 °C.....	111
Figure 4.42	Dosage du catéchol (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) en présence d'une solution de CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O (0,1 N) à T= 17 °C.....	112
Figure 4.43	Dosage du PAA (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) en présence d'une solution de CdCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (0,1 N) à T= 17 °C.....	113
Figure 4.44	Dosage du PAAC (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) en d'une solution de CdCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (0,1 N) à T= 17 °C.....	113
Figure 4.45	Dosage du catéchol (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) en présence d'une solution de CdCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (0,1 N) à T= 17 °C.....	114
Figure 4.46	Spectre FTIR de PAA-Cu (pastille).....	116
Figure 4.47	Spectre FTIR de PAAC-Cd (pastille).....	117
Figure 4.48	Spectre FTIR de PAAC-Cu (pastille).....	118
Figure B.1	Spectre UV de l'acide acrylique dans le méthanol.....	121
Figure B.2	Spectre IR de L'acide acrylique en solution.....	123
Figure C.1	Exemple de calcul de R <sub>f</sub> .....	125

Figure C.2	Appareillage pour chromatographie sur colonne.....	126
Figure A	Courbe d'étalonnage du benzodioxole dans le dioxanne distillé à 284 nm .....	127
Figure B	Courbe d'étalonnage de de l'alcool benzylique dans le dioxanne distillé à 258 nm .....	127
Figure C	Courbe d'étalonnage du cadmium à 515 nm.....	128
Figure D	Courbe d'étalonnage de cuivre à 450 nm.....	128
Tableau 3.1	Formules chimiques et marques des produits utilisés.....	45
Tableau 3.2	Résultats de l'estérification de PAA par l'APP dans l'eau en fonction du rapport molaire [PAA]/ [APP]. T=110 °C pendant 3 h .....	48
Tableau 3.3	Résultats de l'estérification de PAA par l'APP dans l'eau en fonction du temps, T=110 °C et [PAA]/ [APP]= 1/2.....	48
Tableau 3.4	Pourcentages massiques obtenus par analyse élémentaire du PAA.....	49
Tableau 3.5	Résultats de l'estérification de PAA par l'APP dans le dioxanne (système fermé) en fonction du rapport molaire [PAA]/ [APP]. T=110 °C ; pendant 3 h.....	50
Tableau 3.6	Résultats de l'estérification de PAA par l'APP dans le dioxanne (système fermé) en fonction du temps. [PAA]/ [APP]=1 :4 ;T=110 °C.....	50
Tableau 3.7	Résultats de l'estérification de PAA par d'APP dans le dioxanne (système ouvert) à T=110 °C, rapport molaire. [PAA]/ [APP]=1 :4 stoechiométrique.....	51
Tableau 3.8	Pourcentages massiques obtenus par analyse élémentaire du PAA-APP <sub>72</sub> .....	51
Tableau 3.9	Résultats de l'estérification de PAA par l'alcool benzylique dans le dioxanne à T=110°C pour un rapport molaire stoechiométrique dans un système ouvert.....	53
Tableau 3.10	Pourcentages massiques obtenus par analyse élémentaire du PAACA.....	54
Tableau 3.11	Pourcentages massiques obtenus par analyse élémentaire du PAAC.....	55
Tableau 4.1	Bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du PAA. 72	
Tableau 4.2	Résultats de l'analyse élémentaire du PAA.....	75
Tableau 4.3	Résultats de l'analyse élémentaire du PAACA.....	85
Tableau 4.4	Résultats de l'analyse élémentaire du PAAC.....	103
Tableau 4.5	Bandes caractéristique des groupements fonctionnels du AA....	122

## TABLE DES MATIERES

RESUME.....	1
REMERCIEMENTS.....	4
TABLE DES MATIERES.....	6
LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAFIQUES ET TABLEAUX.....	10
INTRODUCTION.....	14
1. Modification chimique des polymères.....	16
1.1. Quelques réactions sur les polymères.....	17
1.1.1. Isomérisation .....	17
1.1.2. Chélation.....	18
1.1.3. Halométhylation.....	20
1.1.4. Estérification.....	21
1.1.5. catécholation.....	22
1.1.6. Fullerénation.....	26
1.1.7. Polymères fonctionnels.....	27
1.1.8. Différentes familles des polymères fonctionnels.....	27
1.1.8.1. Polymères réactifs.....	28
1.1.8.2. Polymères porteurs.....	28
1.1.8.3. Polymères catalyseurs.....	30
1.1.8.4. Polymères spécifiques.....	31
2. Modification chimique et applications de l'acide polyacrylique.....	33
2.1. Modification chimique du PAA.....	33
2.1.1 Polymères acryliques.....	33
2.1.2 Modification chimique de l'acide polyacrylique par le méthacrylate de 2-hydroxyethyl (HEMA).....	34
2.1.3 Synthèse d'un polyélectrolyte de PAA protoné par l'imidazole.....	35
2.1.4 Copolymère de N-vinylpyrrolidinone et acide acrylique.....	35
2.1.5 Greffage de PAA sur une surface.....	36
2.1.6 Synthèse de polymères réactifs à base du PAA.....	37
2.1.7 Synthèse de polymères rédox à base du PAA.....	37

2.2. Applications des polymères acryliques.....	38
2.2.1 Hydrogels.....	38
2.2.2 Batteries.....	39
2.2.3 Comprimés à base de l'acide polyacrylique thiolé.....	40
2.2.4 Renforcement du papier.....	40
2.2.5 Biodétecteurs.....	41
2.2.6 Cavités sphériques .....	41
2.2.7 Nanoparticules.....	42
2.2.8 Microcapsules.....	43
3. PARTIE EXPERIMENTALE.....	45
3.1 Produits chimiques utilisés.....	45
3.2 Synthèse de l'acrylate de pipéronyle.....	46
3.2.1 Réaction de chloration de l'acide acrylique.....	46
3.2.2 Réaction d'estérification du chlorure acrylique par l'alcool pipéronyle (APP).....	46
3.2.3 Tentative de polymérisation de l'acrylate de pipéronyle.....	47
3.3 Estérification de l'acide polyacrylique par l'alcool pipéronyle.....	47
3.3.1 Polymérisation de l'acide acrylique.....	47
3.3.2 Estérification de l'acide polyacrylique par l'alcool pipéronyle dans l'eau.....	47
3.4 Réaction de déblocage de polyacrylate de pipéronyle (à 3.89%) par le fluorure de tetra n-butylammonium.....	48
3.5 Synthèse de l'acide polyacrylique à bas poids moléculaire .....	49
3.6 Estérification du PAA par l'alcool pipéronyle dans le dioxanne.....	49
3.6.1 Système fermé.....	49
3.6.2 Système ouvert (en utilisant le montage de Dean-Stark).....	50
3.7 Estérification de l'acide polyacrylique par l'alcool benzylique dans un système ouvert.....	53
3.8 Réaction de déblocage de polyacrylate de pipéronyl par le fluorure de tetra n-butylammonium.....	54
3.9 Réaction de déblocage de l'ester polyacrylique par le pentachlorure de phosphore.....	54
3.9.1 Etape I.....	54
3.9.2 Etape II.....	55
3.10 Etude pH métrique.....	55

3.10.1 Dosage du PAA (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17 °C.....	55
3.10.2 Dosage du PAAC (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17 °C.....	56
3.10.3 Dosage du catechol (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17 °C.....	57
3.10.4 Dosage du PAA (27,8 mM, 10 mL) avec une solution de CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O (0,1 N, 10 mL) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17 °C.....	57
3.10.5 Dosage du PAAC (27,8 mM, 10 mL) en présence d'une solution de CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O (0,1 N, 10 mL) par une solution (0,1 N) à de NaOH T=17 °C.....	58
3.10.6 Dosage du catechol (27,8 mM, 10 mL) en présence d'une solution de CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O (0,1 N, 10 mL) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17 °C.....	58
3.10.7 Dosage du PAA (27,8 mM, 10 mL) en présence d'une solution de CdCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (0,1 N, 10 mL) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17 °C.....	59
3.10.8 Dosage du PAAC (27,8 mM, 10 mL) en présence d'une solution de CdCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (0,1 N, 10 mL) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17 °C.....	59
3.10.9 Dosage du catéchol (27,8 mM, 10 mL) en présence d'une solution de CdCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (0,1 N, 10 mL) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17 °C.....	60
3.11 Adsorption des ions métalliques.....	60
3.11.1 Etalonnage de la solution de cadmium et de cuivre.....	60
3.11.2 Technique de dithizone pour la détermination du rendement d'adsorption des métaux.....	61
3.11.2.1 Procédure de la technique de dithizone.....	61
3.12 Caractérisation.....	63
3.12.1 Spectroscopie ultraviolette (UV).....	63
3.12.2 Spectroscopies infrarouge (FTIR).....	63
3.12.3 Etude viscosimétrique.....	64
3.12.4 pH mètrie.....	65
3.12.5 Réfractométrie.....	65
3.12.6 Analyse élémentaire.....	65
4. RESULTATS ET DISCUSSION.....	66
4.1 Synthèse de l'acrylate de pipéronyle.....	66
4.2 Polymérisation de l'acrylate de pipéronyle.....	71

4.3 Estérification du PAA.....	71
4.3.1 Estérification du PAA par l'APP dans l'eau.....	76
4.3.1.1 Effet du rapport molaire.....	80
4.3.1.2 Effet du temps réactionnel.....	80
4.3.2 Estérification du PAA par l'alcool pipéronyle dans le dioxanne.....	81
4.3.3 Estérification du PAA par l'alcool benzylique (AB) dans le dioxanne.....	89
4.4 Réaction de déblocage de polyacrylate de pipéronyle (PAA-APP).....	95
4.4.1 Réaction de déblocage de poly(acrylate de pipéronyle) par le fluorure de tétra n-butylammonium (TBAF).....	95
4.4.2 Réaction de déblocage de poly(acrylate de pipéronyle) par le pentachlorure de phosphore (PCl <sub>5</sub> ).....	99
4.5 Etude pH métrique.....	107
4.5.1 Dosage du PAA, PAAC et du catéchol (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17°C.....	107
4.5.2 Dosage du PAA, PAAC et du catéchol (27,8 mM, 10 ml) en présence d'une solution de CuSO <sub>4</sub> .5 H <sub>2</sub> O (0,1 N, 10 mL) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17°C.....	109
4.5.3 Dosage du PAA, PAAC et du catéchol (27,8 mM, 10 ml) en présence d'une solution de CdCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O (0,1 N, 10 mL) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17°C.....	112
4.6 Adsorption des ions métalliques.....	114
CONCLUSION.....	119
APPENDICES.....	120
A. Liste des abréviations.....	120
B. Caractérisation de l'acide acrylique (AA).....	121
C. Méthode de purification de l'acrylate de pipéronyle.....	124
ANNEX.....	127
REFERENCES.....	129



## Introduction

A partir de l'année 1940, beaucoup de matériaux d'utilisation courante et conventionnels ont commencé à être remplacés par des produits à base de polymères. L'industrie des polymères exige souvent la modification des propriétés des polymères par des réactions chimiques [1]. Les propriétés des polymères peuvent être améliorées par modification chimique afin d'élargir leur domaine d'applications et pour l'obtention d'autres matériaux doués de propriétés différentes.

La synthèse des polymères contenant l'entité catéchol par greffage sur une matrice polymères d'origine naturelle comme la cellulose, la lignine....etc [2,3], ou synthétique, permet leur utilisation potentielle comme polymères redox, antioxydants, conducteurs électriques, électrodes de détection et inhibiteurs de corrosion, agents complexons des métaux lourds, afin de protégé l'environnement de tout élément toxique [4].

L'acide polyacrylique est l'un des polymères qui ont reçu des applications dans plusieurs domaines. La fonction acide lui confère des caractéristiques importantes telles que la force d'adhérence, la conductivité électrique, le caractère d'un faible électrolyte conduisant à des applications dans différents domaines (des matériaux composites, biomédicaux, pharmaceutiques, électrochimiques .....etc).

La modification de l'acide polyacrylique a fait l'objet de plusieurs recherches afin d'améliorer ses propriétés et de synthétiser d'autres matériaux ayant des propriétés différentes pour des applications divers surtout dans le domaine de la protection de l'environnement.

C'est dans cette optique que s'est orienté notre travail. Il s'agissait de modifier l'acide polyacrylique par réaction d'estérification avec l'alcool pipéronylique. L'optimisation de cette réaction a été réalisée. La deuxième étape était de débloquer la fonction benzodioxole pour libérer la fonction catéchol, l'entité susceptible d'adsorber les ions métalliques. Le pouvoir d'adsorption de l'acide polyacrylique modifié par la catéchol a été comparé à celui de l'acide polyacrylique.

Le présent mémoire comporte quatre chapitres. Le premier décrit la modification chimique des polymères. La modification chimique de l'acide polyacrylique, ainsi que ses applications, sont traitées dans le deuxième chapitre. Le troisième contient la partie expérimentale. L'interprétation des résultats expérimentaux est traitée dans le quatrième chapitre, suivie d'une conclusion générale.

## CHAPITRE 1

### MODIFICATION CHIMIQUE DES POLYMERES

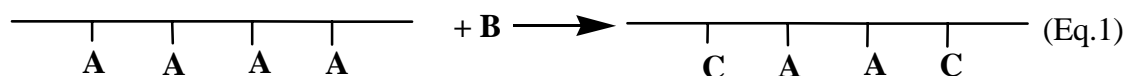
#### Introduction

Les polymères sont des macromolécules naturelles ou synthétiques, formées par la répétition d'un même motif, ou unité de base. La notion de macromolécule a été confirmée par les travaux de H. Staudinger, K.H. Meyer et H. Mark, et d'autres [5].

La chimie des polymères englobe de nombreux sujets de recherche tels que la synthèse de nouveaux matériaux, leur modification chimique et l'étude de leurs propriétés ainsi que les études physico-chimique de ces derniers.

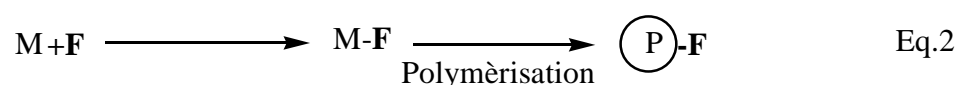
La modification chimique des polymères est une transformation de leurs structures moléculaires (dégradation, réticulation, fullerénation, estérification, isomérisation, etc...). Les mécanismes réactionnels de ces transformations sont, en général, assez proches de ceux de la chimie organique classique. Cependant, elles se différencient par leur aspect topo-chimique.

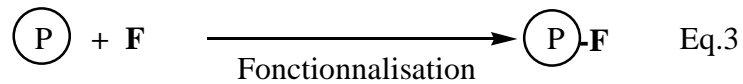
Dans une modification chimique, le groupement fonctionnel **A** porté initialement par la chaîne réagit avec **B**, se transforme en groupement fonctionnel **C**, (Eq.1) :



Ces modifications chimiques ont pour but d'élargir la variété des matériaux polymères disponibles, améliorer et optimiser leurs propriétés chimiques et mécaniques et impliquer une vaste applicabilité.

La fonctionnalisation de ces polymères est obtenue soit par modification chimique du monomère (Eq.2), ou du polymère (Eq.3)





**F** : Agent de fonctionnalisation

Ces polymères fonctionnels représentent une classe importante des matériaux polymères possédant des groupements fonctionnels dans les chaînes principales ou latérales.

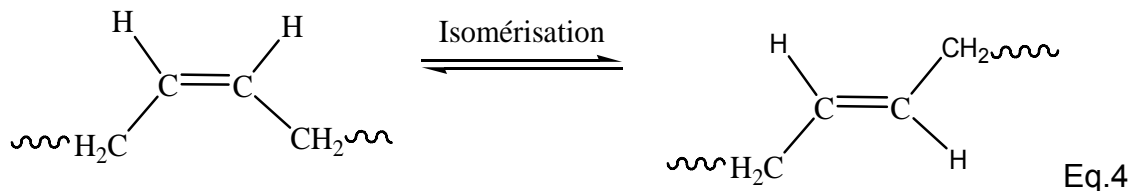
Cependant, la modification chimique du polymère est la plus fréquemment utilisée du fait de la facilité de séparation des produits de la réaction par une simple filtration (après précipitation du polymère).

## 1.1 Quelques réactions sur les polymères

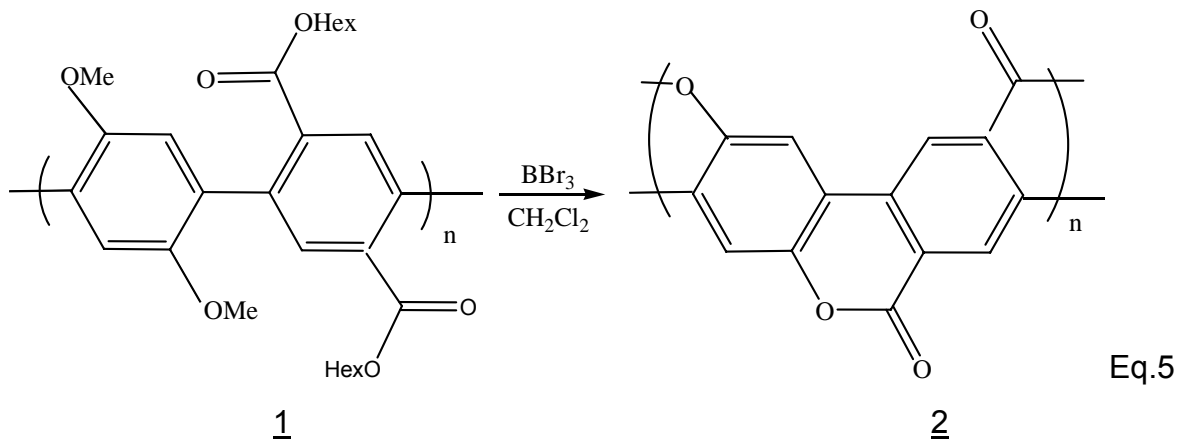
### 1.1.1 Isomérisation

L'isomérisation est un changement pouvant se produire avec ou sans modification du squelette carboné de la chaîne. Il y a trois types d'isomérisation :

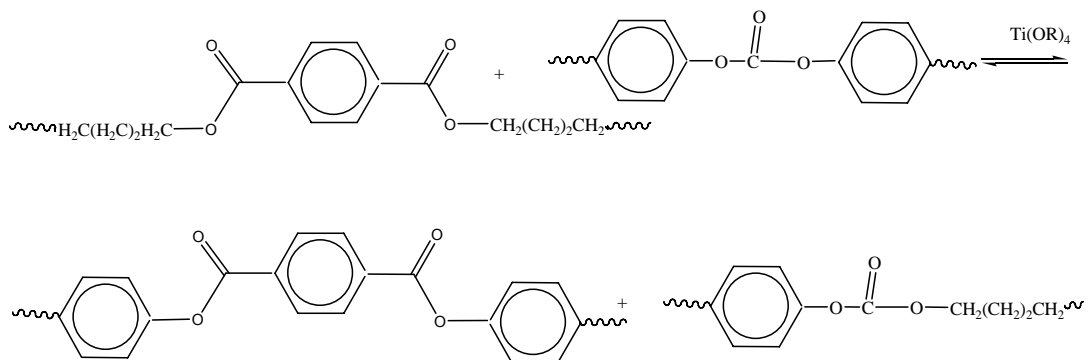
- Isomérisation configurationnelle : C'est le cas de l'isomérisation *cis/ trans* des polydiènes [6] (Eq.4) :



- Cyclisation : Elle est appliquée pour la synthèse des semi-conducteurs organiques à structure plane et à bas coût, ayant une vaste application dans le domaine électronique [7-10]. Récemment, Kim et coll. ont rapporté la cyclisation du motif du polymère 1 en présence de  $\text{BBr}_3$ , donnant un matériau de structure type 2 comme illustré dans l'équation Eq.5 [11].



- Isomérisation par réaction d'échange : c'est une réaction d'échanges de segments polymères ; cette réaction d'échange est classique avec les polyesters, les polyamides, les polydiméthylsiloxanes et les polyuréthanes. Par exemple, la réaction indiquée dans l'Eq.6 correspond à la transestérification entre le poly (carbonate de bisphénol) et le poly (terephthalate de butylène) en utilisant le tétraalkoxyde de titane ( $Ti(OR)_4$ ) comme catalyseur. La réaction peut être arrêtée à différents taux de conversion par addition de phosphite de diphenyle, car ce dernier forme un complexe avec  $Ti(OR)_4$ . Ce copolymère à bloc permet d'obtenir des matériaux stables ayant une structure bien caractérisée [6].



### 1.1.2 Chélation

Les polymères chélatants sont estimés par leur tendance à former des liaisons de coordination avec un ion métallique. Plusieurs travaux récents sur ces polymères d'oxydo-réduction montrent leurs vastes applications comme inhibiteurs de corrosion, conducteurs électriques, antioxydants .....etc. [4].

L'adsorption de cadmium par la microsphère constituée de copolymère 3 (Figure 1.1) a été l'objectif de Wang et coll. afin d'obtenir des nanocomposites utilisés dans le domaine de semi-conducteurs [12].

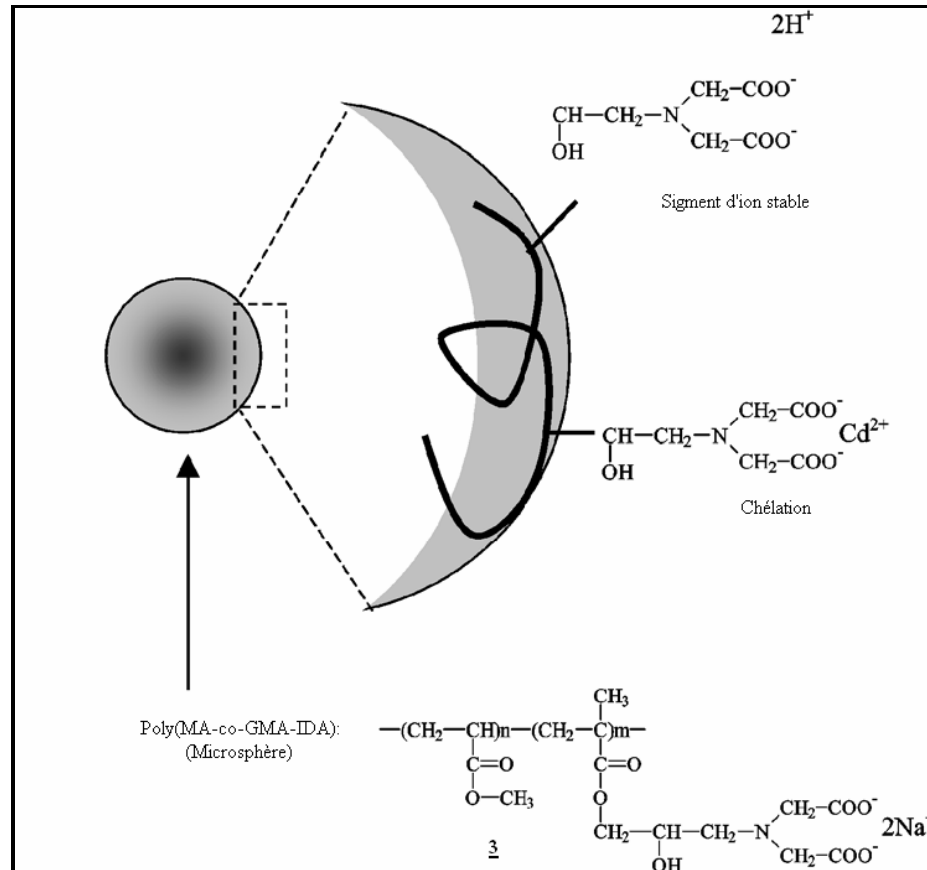


Figure 1.1 : Adsorption du  $\text{Cd}^{2+}$  par le copolymère poly (MA-co-GMA-IDA).

Un autre exemple de chélation est celui du complexe polyméthacryloglycine (PMGly) qui forme un cycle à cinq et à sept chaînons avec les ions cuivriques et manganèse 4 et 5 (Figure 1.2). Masuda et coll. ont trouvé que le PMGly a la même tendance à adsorber les ions métalliques tels que le  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ , que l'acide polyacrylique. Le polyméthacryloglycine présente des constantes de formation différentes avec les ions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  que celles de l'acide polyacrylique [13].

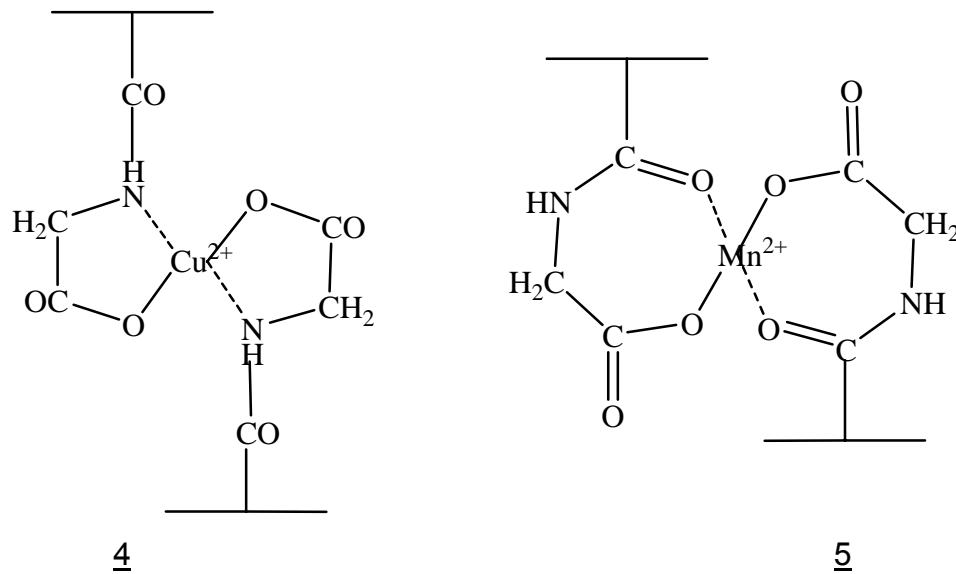
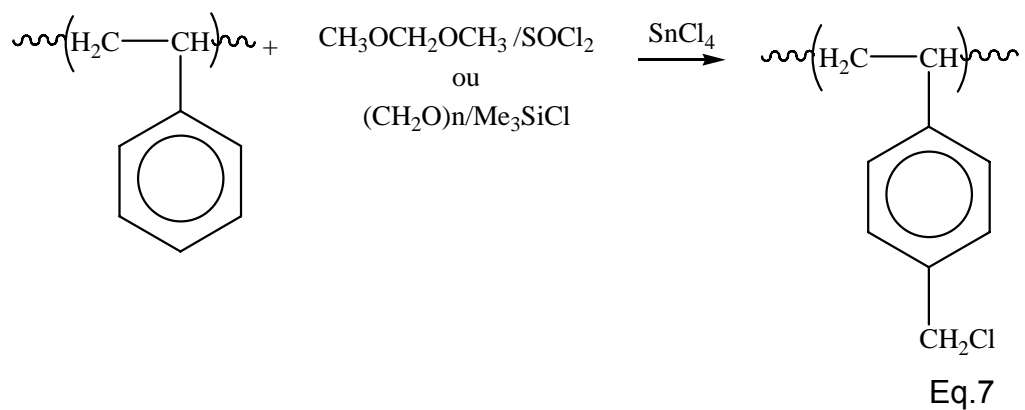


Figure 1.2 : Complexe de PMGly-Cu<sup>2+</sup> et de PMGly-Mn<sup>2+</sup>.

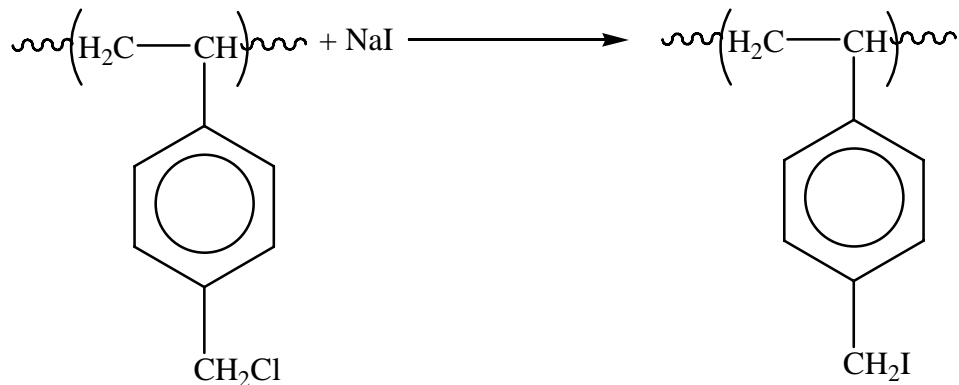
### 1.1.3 Halométhylation

La réaction de chlorométhylation consiste à greffer des groupements chlorométhylés (-CH<sub>2</sub>Cl) sur les noyaux aromatiques des chaînes d'un polymère tel que le polystyrène par un agent ou un système de chlorométhylation.

Récemment, la chlorométhylation du polystyrène a été effectuée par les systèmes méthylal/ chlorure de thionyle et paraformaldehyde/ triméthylsilane comme illustrées dans l'équation Eq.7 [14] ; le taux de chlorométhylation pouvait atteindre 89%.



Le polystyrène iodométhylé a pu être obtenu par une réaction de substitution nucléophile sur le polystyrène chlorométhylé moyennant l'ion iodure comme nucléophile (Eq.8) ; un taux d'ioduration de 96% a été obtenu [14].



Eq.8

#### 1.1.4 Estérification

L'introduction du groupement ester sur une chaîne polymère est effectuée par la condensation d'un alcool avec un acide, l'un des deux peut être un polymère ou les deux.

Un exemple est l'estérification de l'amidon Cassave-*g*-acide polyacrylique avec le poly (éthylène glycol) pour obtenir un matériau miscible avec les films de polyéthylène afin de les rendre biodégradables (Figure1.3) [15].

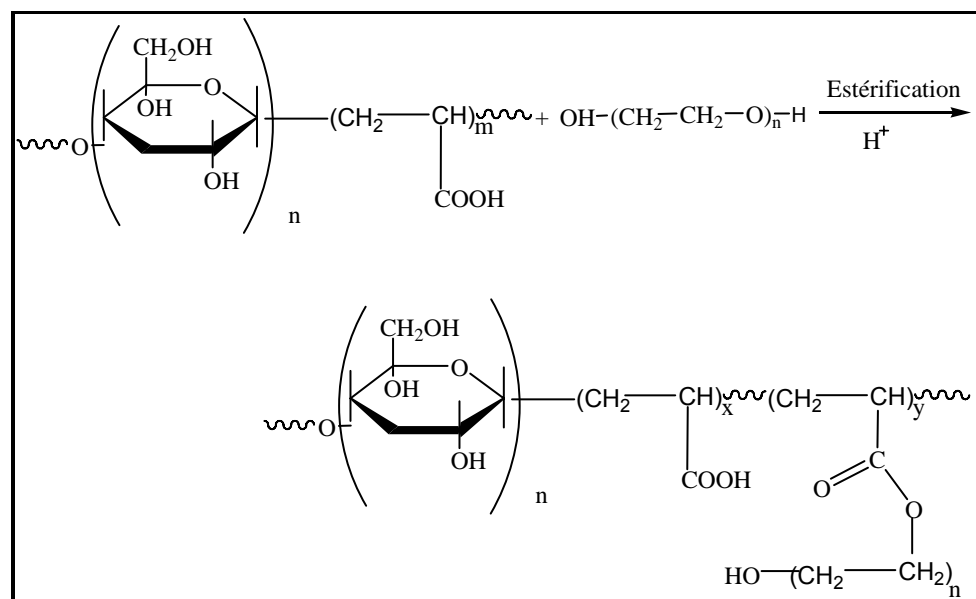


Figure 1.3 : Réaction d'estérification du Cassave-*g*-acide polyacrylique par le polyéthylène glycol.



### 1.1.5 catécholation

Les polymères contenant l'entité catéchol ont fait l'objet de plusieurs recherches. Généralement les polymères redox peuvent être préparés à base des polymères chlorométhylés par réaction avec des unités redox telles que l'hydroquinone, la benzoquinone, L'ion pyridinium/ dihydropyridine et la thiol/ disulfure [16, 17]. Le taux de modification est généralement faible, c'est-à-dire, un nombre très important de motifs chlorométhylés restent inactifs [18].

Iwabuchi et coll. ont synthétisé la résine redox macroréticulée à base de polystyrène, moyennant la réaction de Friedel-Crafts (Figure 1.4). La résine redox synthétisée adsorbe sélectivement les ions  $Hg^{2+}$  [19].

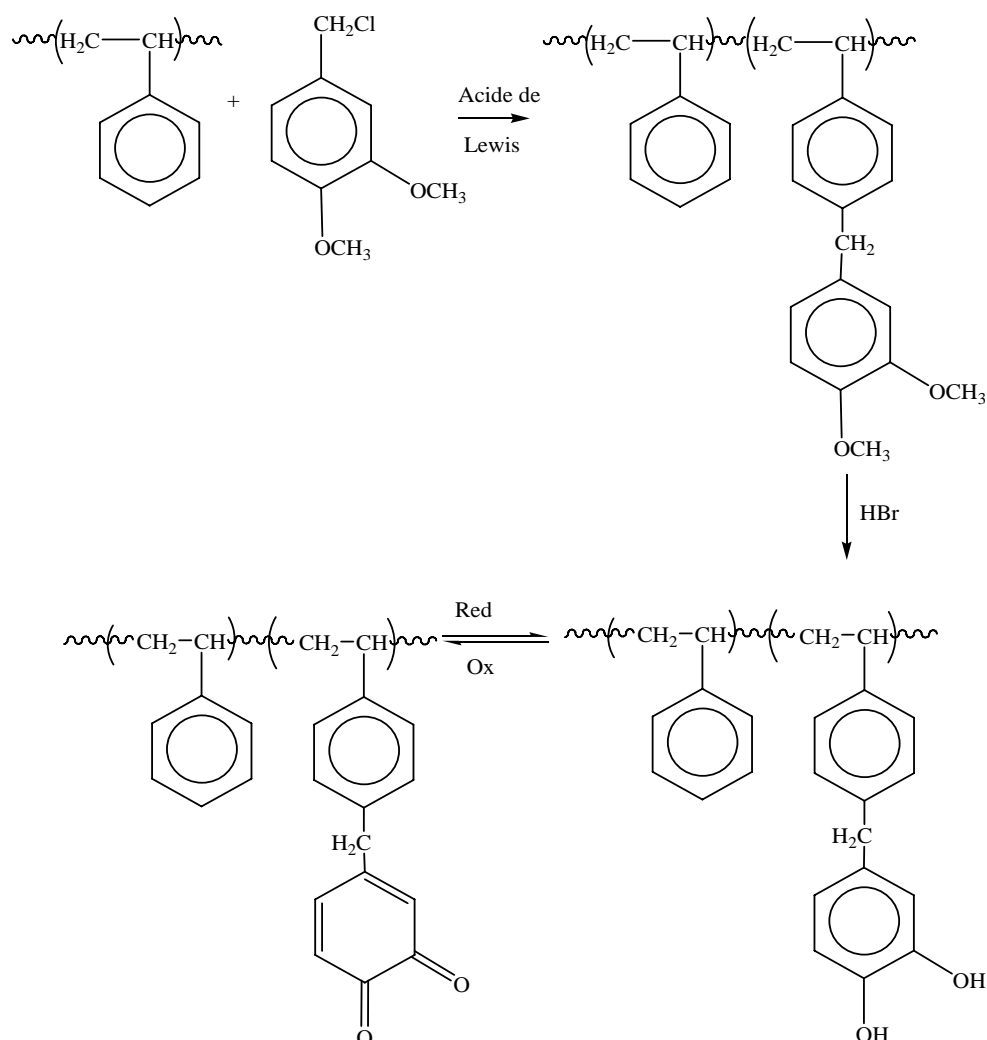


Figure 1.4 : Résine redox par réaction de Friedel-Crafts.

Fish et coll. ont synthétisé les résines réticulées du catécholamide et la catéchol sulfonate, afin de les appliquer pour l'élimination des ions métalliques dans les solutions aqueuses [20]. Deleuze et coll. ont synthétisé la résine N-(3,4-dihydroxybenzyl) maleimide contenant l'entité catéchol (Figure 1.5) par une terpolymérisation, suivie d'un déblocage de N-(*p*-acetoxyphenyl) et le *n*-(pipéronyle) maleimide [21]. Les dérivés à faibles poids moléculaires de ce polycatéchol forment des composés chélatants avec les ions métalliques.

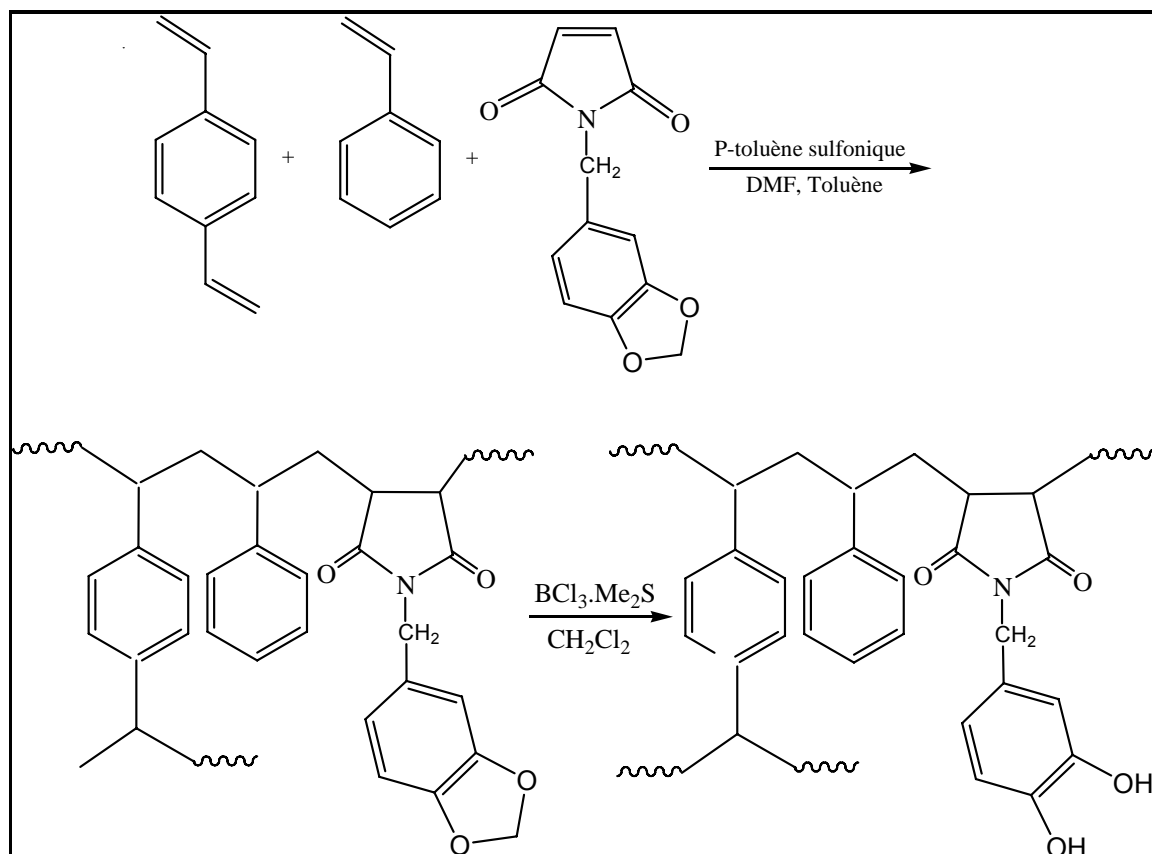
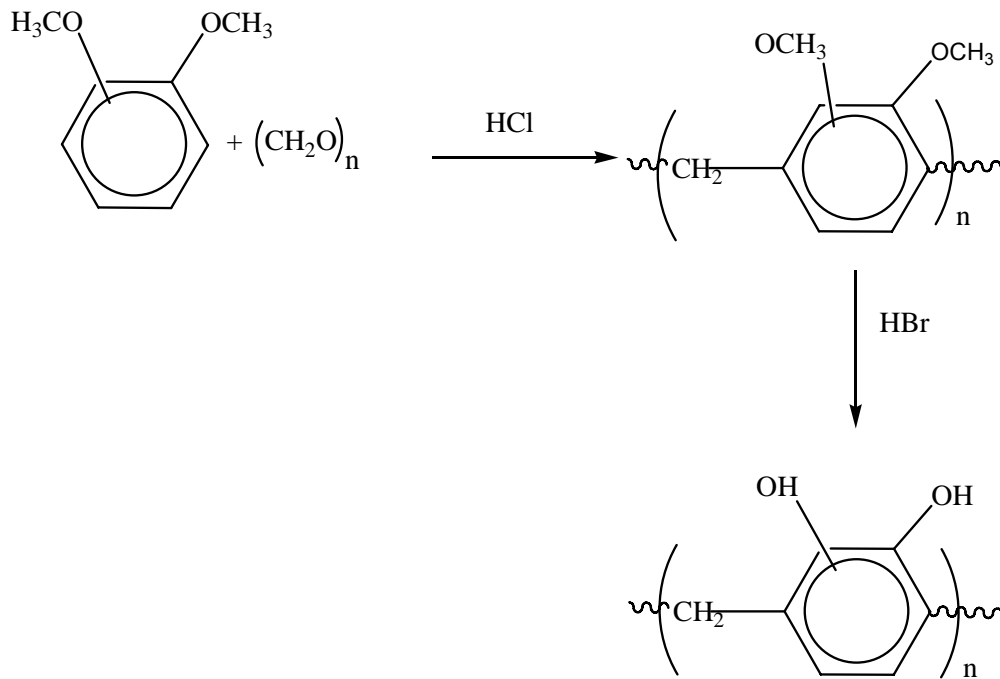


Figure 1.5 : Réactions de synthèse de la résine N-(3,4-dihydroxybenzyl) maleimide.

Moulay et Mzyène ont synthétisé des polymères de condensation à caractère redox, moyennant la chlorométhylation (Eq.9), poly (3,4-dihydroxy-*o*-tolylène) [22] et poly (2,5-dihydroxy-*p*-tolylène) [23]. Leur capacité redox a été estimée par un dosage potentiométrique.



Récemment, Parajuli et coll. ont préparé le polymère lignocatéchol réticulé à base de lignine, un polymère naturel d'origine végétale. Sa structure moléculaire est très complexe. Elle est constituée principalement de motifs phénylpropane di- et trisubstitués par des fonctions méthoxyles et hydroxyles. La lignine a été modifiée par la catéchol selon la méthode de Funaoka et coll. (Figure1.6) afin de l'utiliser pour l'adsorption des ions métalliques tels que le  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  et le  $Pb^{2+}$  [3].

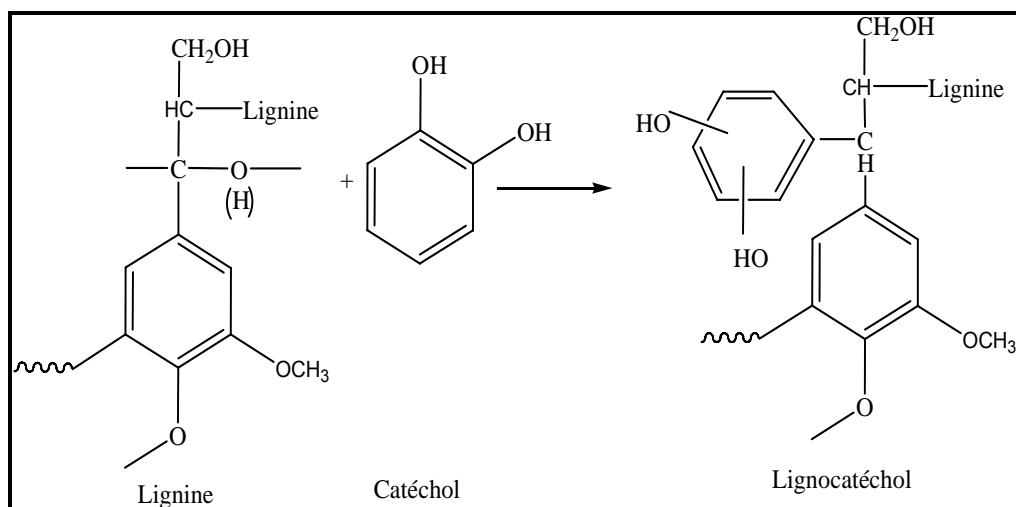
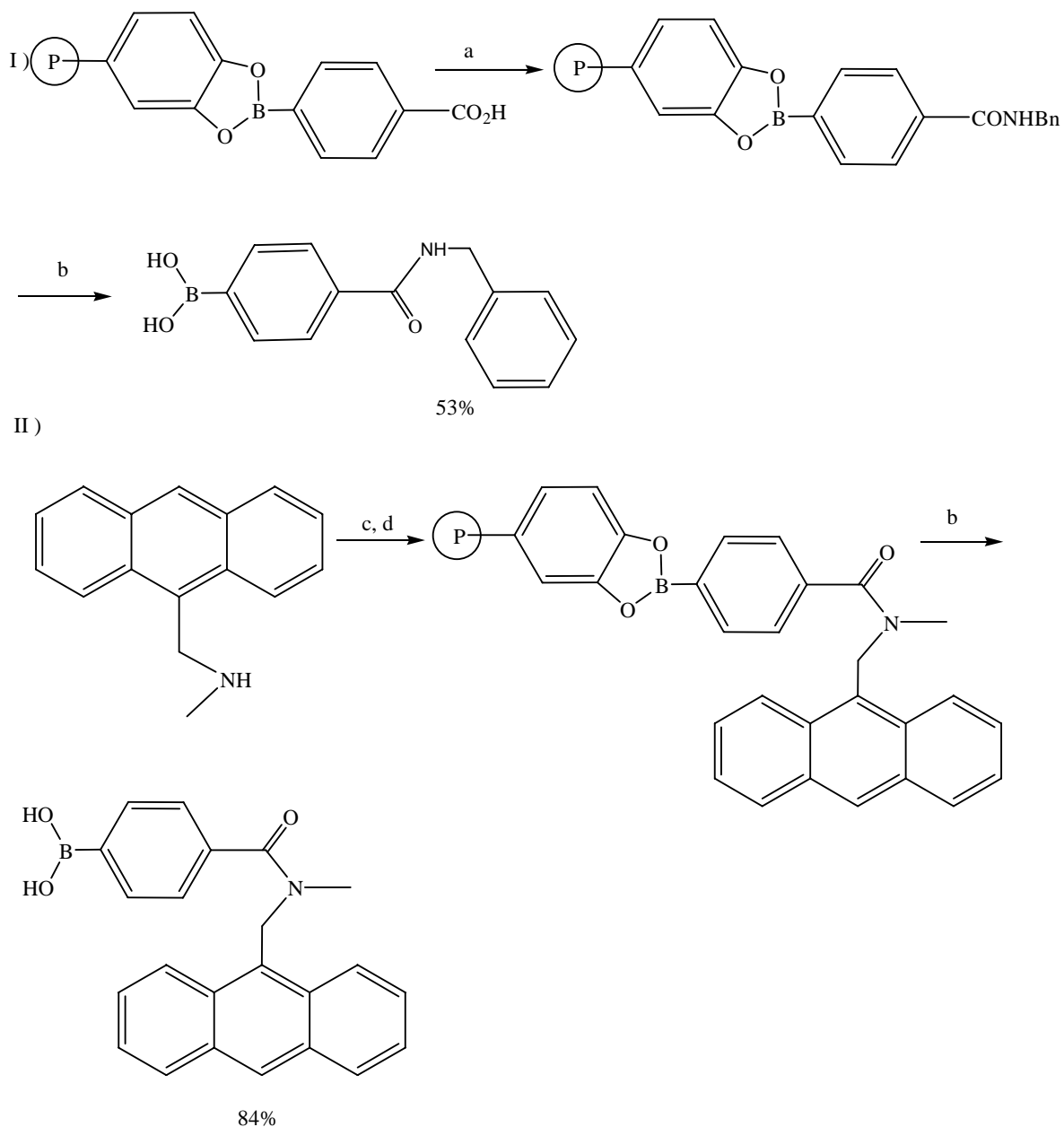


Figure1.6 : Schéma réactionnel de la réaction de la lignine avec la catéchol.

Wang et coll. ont pu fixer l'entité catéchol sur la résine de Merrifield [24]. La catéchol a été assujettie à la réaction avec des acides boroniques,  $RB(OH)_2$ , pour produire des résines à catécholborane. Les résines ainsi formées sont utilisées dans les réactions à phase solide. Un exemple de ce type de réactions est illustré dans l'Eq.10

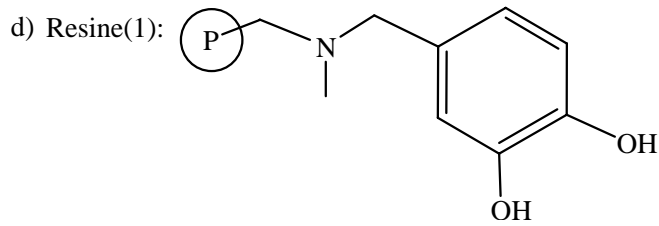


Eq.10

a): Benzylamine, Carbodiimide, Hydroxybenzotriazole (HOBT), DMF.

b) : THF,  $H_2O$ , Acide acétique.

c) : Acide p-carboxyphenylboronique, dichloromethane, Hydroxybenzotriazole (HOBT).

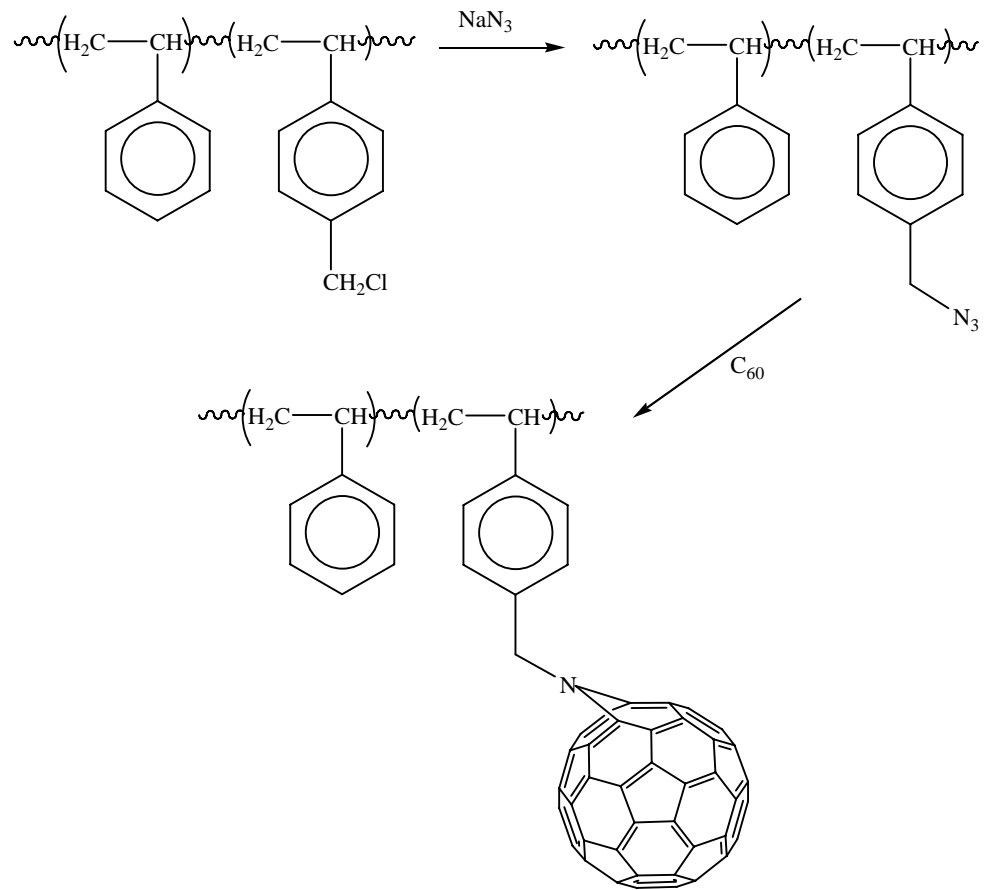


### 1.1.6 Fullerènation

La synthèse des polymères contenant des unités fullerènes  $C_{60}$  est d'un intérêt fondamental pour l'élaboration des matériaux ayant des propriétés mécaniques, électroniques, magnétiques, optiques ou catalytiques remarquables [25], ce qui en font des composants de choix pour la préparation des matériaux photoconducteurs dont l'intérêt économique est évident .

La modification chimique du polystyrène par fullerènation a fait l'objet de plusieurs travaux. La résine du polystyrène contenant le  $C_{60}$  avec une fraction de masse de 2,9, 6,7 et 11%, présente une augmentation de photoconductivité en fonction du pourcentage massique de  $C_{60}$  contenu sur la chaîne latérale du polystyrène [25].

L'aziduration est une étape préliminaire nécessaire [26,27] pour greffer le groupement azoture sur le polystyrène chlorométhylés. Le fullerène forme deux liaisons avec le groupement azidométhyle afin d'obtenir un polystyrène fulléré. (Eq.11).



Eq.11

### 1.1.7 Polymères fonctionnels

Les polymères fonctionnels sont des plastiques aux nombreuses possibilités de synthèse dont l'application dépasse le domaine classique des polymères techniques. Ils améliorent la qualité de vie par l'intermédiaire d'application dans les différents domaines tels que les domaines médicaux, électroniques, matériaux composites....etc.

La maîtrise des propriétés fonctionnelles et d'usage des matériaux polymères repose sur :

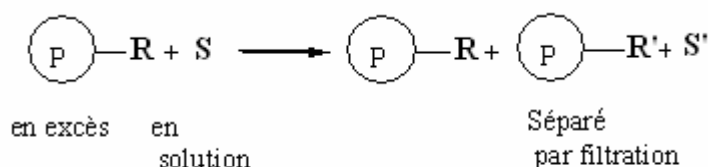
- La synthèse bien contrôlée des architectures moléculaires.
- L'établissement d'interactions intermoléculaires spécifiques.
- L'obtention de caractéristiques morphologiques particulières.
- L'amélioration des propriétés chimique et physico-chimique.

### 1.1.8 Différentes familles des polymères fonctionnels :

Il y a quatre grandes familles des polymères fonctionnels :

### 1.1.8.1 Polymères réactifs

Une molécule d'un substrat **S** qui doit subir une modification fonctionnelle est mise en présence d'un excès de polymère portant un groupement fonctionnel réactif **R**. l'excès de réactif ainsi que le réactif consommé restent attachés sur le polymère (Eq.12). Ils sont séparés du milieu réactionnel final qui ne contiendra que les produits de la réaction.



Eq.12

Les polymères d'oxydo-réduction sont une classe de ces polymères réactifs. Les polymères renfermant l'hydroquinone, la catéchol ou leurs benzoquinones correspondants appartiennent à la classe des polymères d'oxydo-réduction. Ces polymères peuvent transférer des électrons au contact d'une molécule ou d'un ion réactif. Ils sont susceptibles d'être oxydés ou réduits sous l'action d'agent oxydant ou réducteur. Ces polymères sont caractérisés par leurs propriétés redox et leur tendance à adsorber des ions métalliques. Cette adsorption d'ions métalliques est due à la présence des groupements hydroxyles phénoliques comme dans le cas de l'alcool polyvinylique [28]. Les polymères renfermant des groupements hydroxyles sont réactifs. Cette réactivité, leur confère des propriétés très particulières, et des applications diverses comme antioxydants, conducteurs électriques et inhibitrices de corrosion [4].

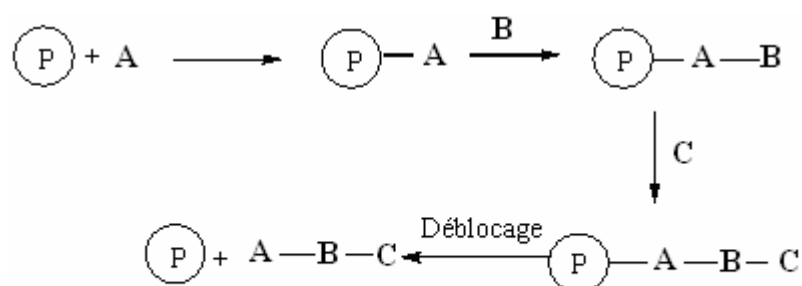
Trois voies de synthèse sont possibles pour avoir un polymère d'oxydo-réduction :

- 1-La polycondensation des monomères appropriés.
- 2-La polyaddition des monomères vinyliques ayant des entités redox.
- 3-La fixation des groupements redox sur un support polymère par une réaction chimique.

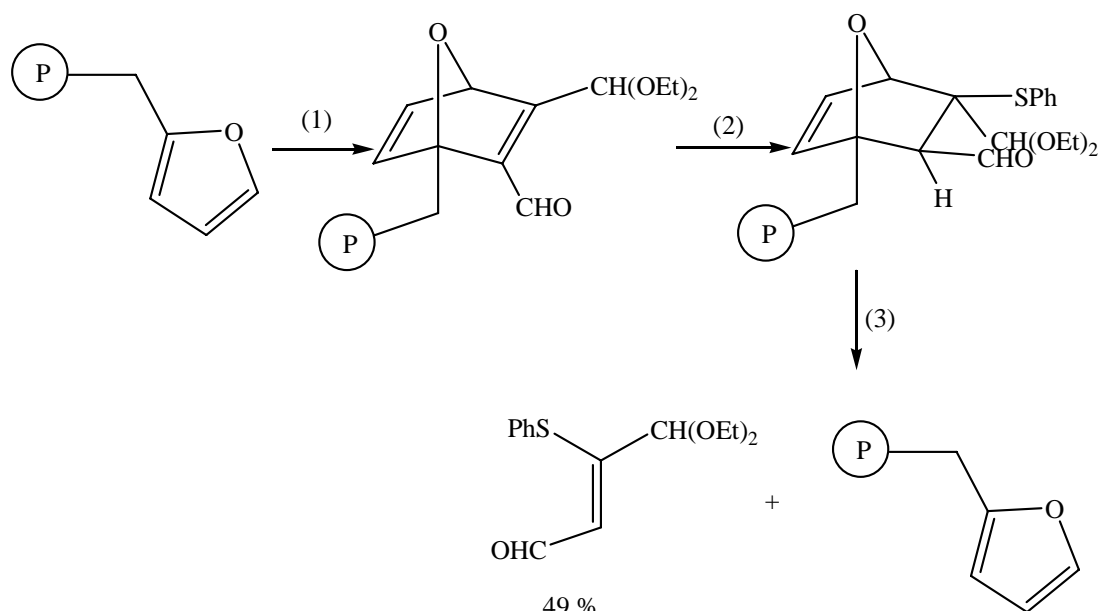
### 1.1.8.2 Polymères porteurs

Les polymères porteurs sont très importants pour le développement des nouvelles stratégies en chimie organique. La molécule **A** à transformer (Eq.13) est

préalablement fixée sur le polymère au moyen d'une liaison labile. Le polymère substrat ainsi obtenu est mis en réaction avec le réactif **B** existant en solution et le polymère issu de cette dernière modification réagit avec le réactif **C**. Ce procédé nécessite une étape supplémentaire pour la libération de la molécule finale [29]. Ce procédé est utilisé dans la réaction de Diels-Alder pour la synthèse d'un aldéhyde  $\alpha, \beta$  insaturé. Par exemple, Albert et coll. ont utilisé une résine porteuse de 3-benzylate de furanne dans la réaction illustrée par Eq.14 [30].



Eq.13



(1):  $(\text{EtO})_2\text{HC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Toluène,  $90\text{ }^\circ\text{C}$

(2):  $\text{PhSH}$ ,  $\text{NaH}$ , THF,  $-35\text{ }^\circ\text{C}$

(3): THF,  $-2\text{ }^\circ\text{C}$

Eq.14



### 1.1.8.3 Polymères catalyseurs

Certaines espèces reconnues par leur activité catalytique, peuvent être fixées sur un polymère en vue d'une réutilisation. En principe, toute espèce chimique reconnue pour avoir une quelconque activité catalytique en solution peut être fixée sur un polymère par une liaison ionique, covalente ou par coordination [31,32]. C'est le cas des catalyseurs acido-basiques (tels que les acides et les bases de Lewis), des enzymes et des complexes des métaux de transition.

L'hétérogénéisation d'un catalyseur homogène par sa fixation sur une matrice polymère, répond au souci de séparer facilement le catalyseur en fin de réaction ou de permettre la mise au point d'un procédé en continu.

Récemment, Doherty et coll. ont synthétisé deux polymères catalyseurs recyclables à base de polystyrène avec une grande efficacité (figure 1.7). Ils sont utilisés pour l'hydrogénation asymétrique de diméthylitaconate et de l'acide dihydroamine [33].

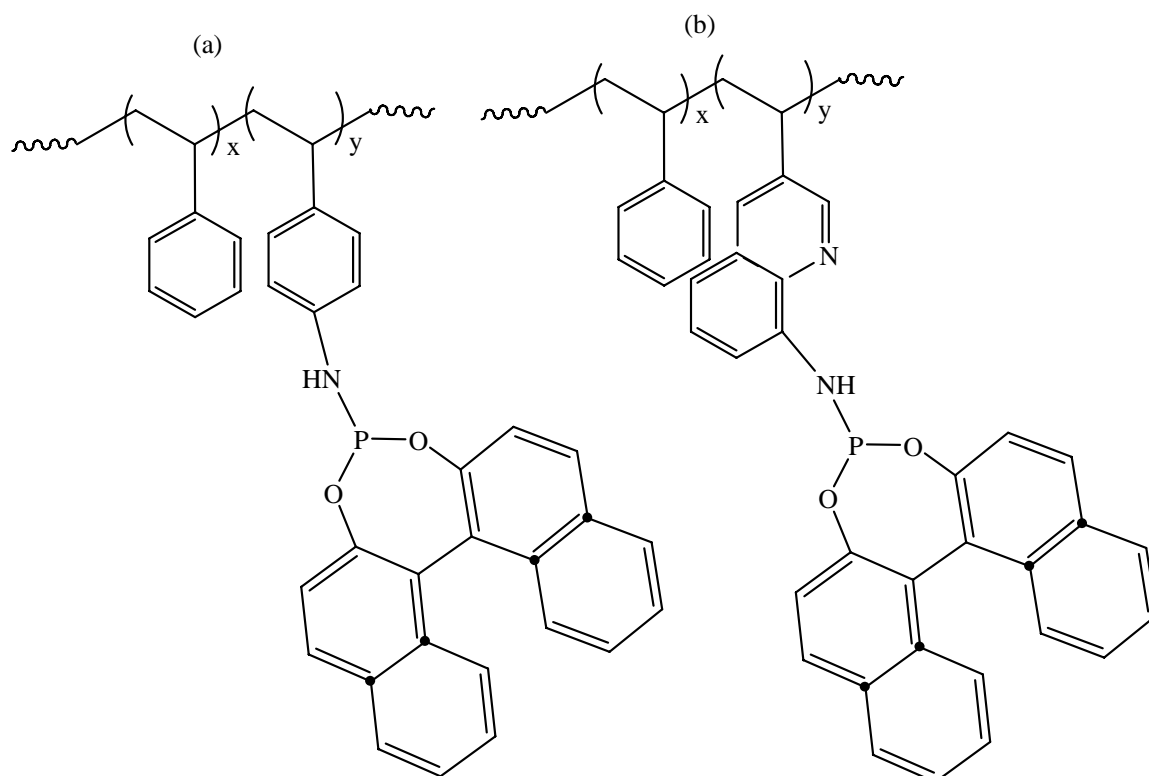
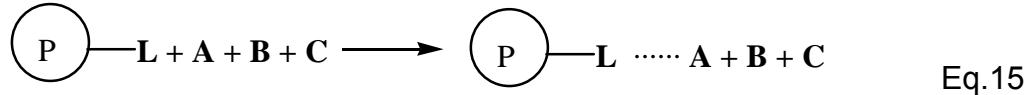


Figure 1.7 : Polymères catalyseurs (a) et (b)

#### 1.1.8.4 Polymères spécifiques

L'existence d'interaction suffisamment forte entre un motif du polymère et des espèces en solution peut provoquer la formation de complexes (Eq.15). Les principales applications sont : l'activation anionique à l'aide de motifs solvants dipolaires, la fixation (hydrométallurgie) ou séparation (chromatographie) de cations métalliques et dédoublement de racémique à l'aide de supports chromatographiques chiraux.



Un exemple de polymères spécifiques est celui illustré dans la figure 1.8. [34]. Dans ce cas, le polystyrène modifié joue un rôle important comme phase stationnaire dans la chromatographie liquide pour la séparation des biomolécules. Le groupement sulfonate est celui qui confère à ce polymère l'adsorption des protéines sur le matériel polymère. La synthèse de ce polymère se fait en faisant greffer sur le noyau aromatique de la matrice hydrophobe le groupement fonctionnel sulfoné qui a été choisi sur la base des moléculaires biospécifiques.

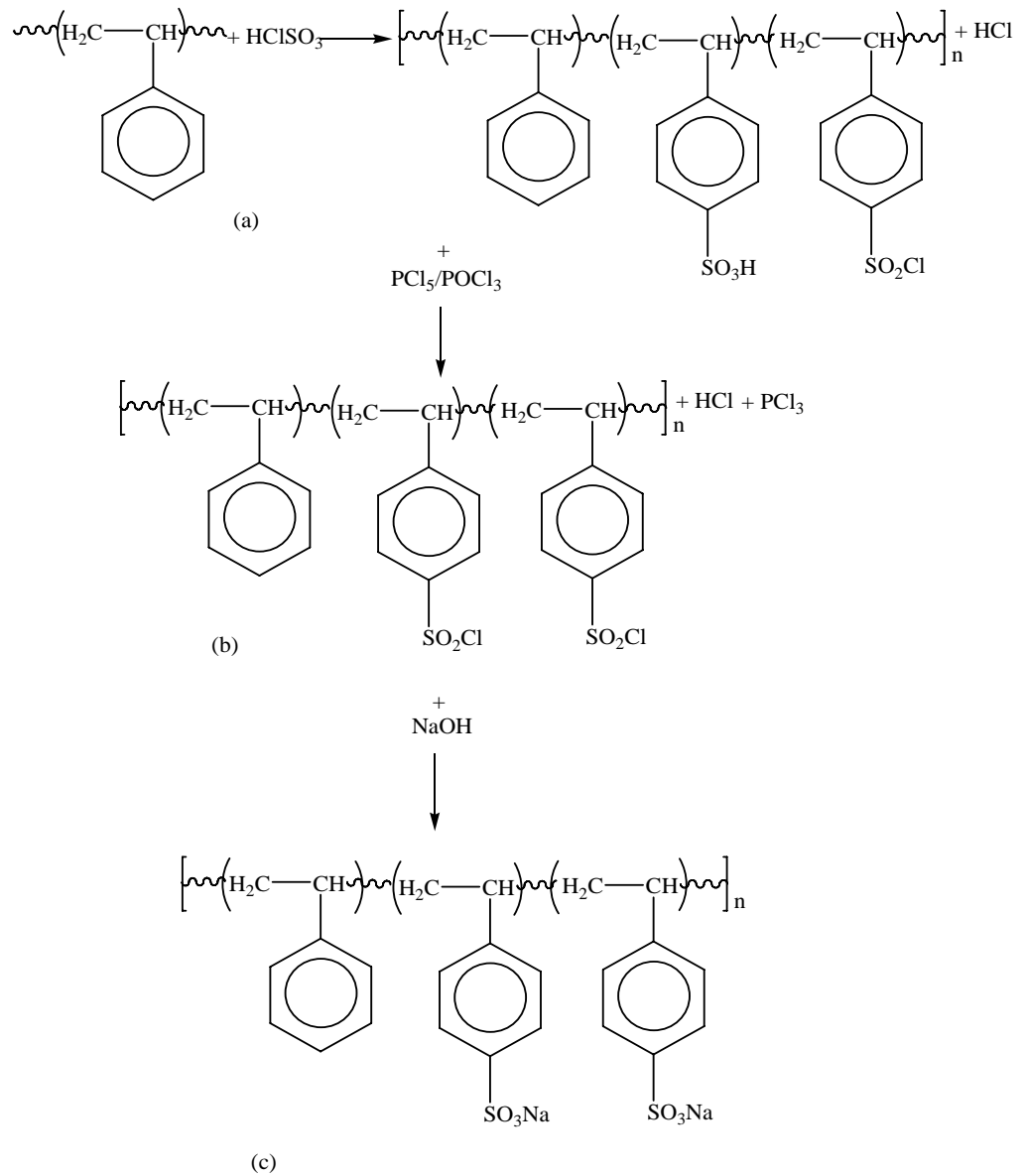


Figure 1.8 : Structure chimique du polystyrène modifié par un groupement sulfonate. (a) Poly(styrène sulfonyl et chlorosulfonyl) réticulé, (b) Poly(styrène chlorosulfonyl) réticulé et (c) Poly(styrène sulfonate de sodium.).

## CHAPITRE 2

### MODIFICATION CHIMIQUE ET APPLICATIONS DE L'ACIDE POLYACRYLIQUE

#### 2.1. Modification chimique du PAA

##### 2.1.1 Polymères acryliques

Les polymères acryliques sont de formule générale  $-(CH_2CHCOOR)_n-$ . Il s'agit d'une grande famille dont les propriétés des membres qui la composent sont très variées et dont l'importance économique est en pleine expansion. Les polymères dérivés de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique sont essentiellement obtenus par la voie radicalaire [35], malgré l'obtention de certains dérivés par polymérisation anionique. En 1948, les premières fibres acryliques [36] ont vu le jour, et deux ans après, commençait la production industrielle de ces fibres. L'Orlon est l'un des noms commerciaux du polyacrylonitrile fabriqué aux Etats-Unis, suivi par la production de l'acrilan en 1952.

L'acide polyacrylique (PAA) est hydrosoluble et biodégradable [37]. L'acide acrylique (AA) se polymérise soit en masse, soit en solution ou bien en milieu dispersé inverse. Le processus est amorcé par des générateurs de radicaux libres ; le polymère résultant possède une propriété atactique avec une tendance à la syndiotacticité.

Les propriétés de PAA sont étroitement liées à la présence des fonctions acides, induisant ainsi une grande sensibilité de ce polymère au pH. Le PAA est un faible polyélectrolyte dont le degré d'ionisation dépend du pH et la force ionique de la solution aqueuse; il devient chargé à  $pH \geq 8$ . La déshydratation du PAA conduit à la formation d'une résine par réticulation. Les polymères à base du PAA sont largement utilisés comme agents épaississants des solutions aqueuses, agents de suspension et de dispersion, floculants, résines échangeuses d'ions et inhibiteurs de dépôt de sels [38] ....etc.

### 2.1.2 Modification chimique de l'acide polyacrylique par le méthacrylate de 2-hydroxyethyl (HEMA)

Le polymère réticulé obtenu par réaction d'estérification du PAA avec le méthacrylate de 2-hydroxyethyl est un hydrogel utilisé comme adhésif dermatologique pour un traitement curatif et efficace. Il sert aussi comme polymère porteur potentiel dans les systèmes de la libération de drogue [39, 40]. Onuki et coll. ont synthétisé un hydrogel photoréticulé par irradiation UV moyennant une photopolymérisation inter et intramoléculaire (Figure 2.1.a) de l'acide polyacrylique modifié par le méthacrylate de 2-hydroxyethyl (HEMA), et étudié l'influence du degré de modification du PAA par le HEMA sur les propriétés dermatologiques [41]. Les pionniers de la synthèse de cet hydrogel PAA-HEMA avec différents degrés de modification par le HEMA sont Matsuda et coll. [42]. L'hydrogel en question est capable de maintenir un taux d'hydratation supérieur à 85% par effet de refroidissement topique.

Le mécanisme de photogélatinisation du PAA réticulé par une polymérisation inter et intramoléculaire du groupement HEMA est représenté dans la figure 2.1.b.

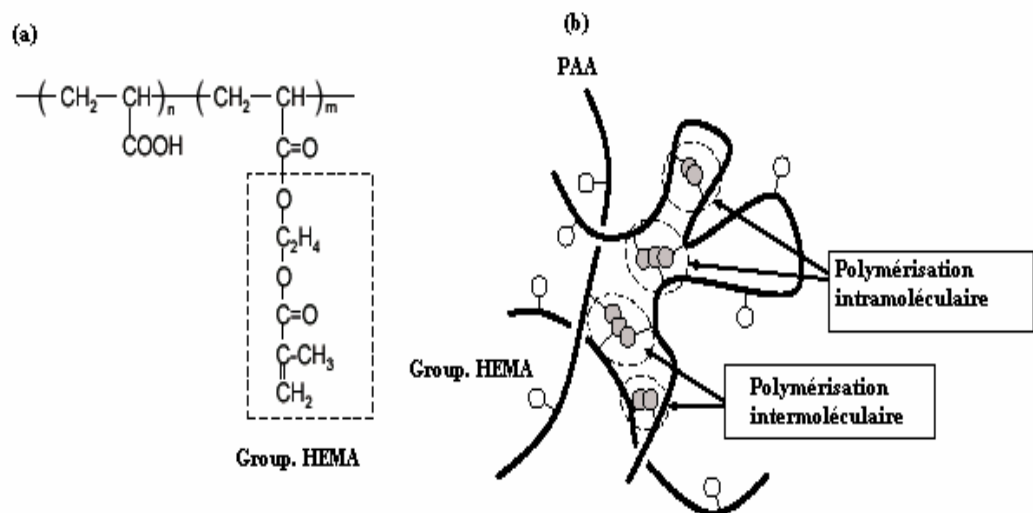
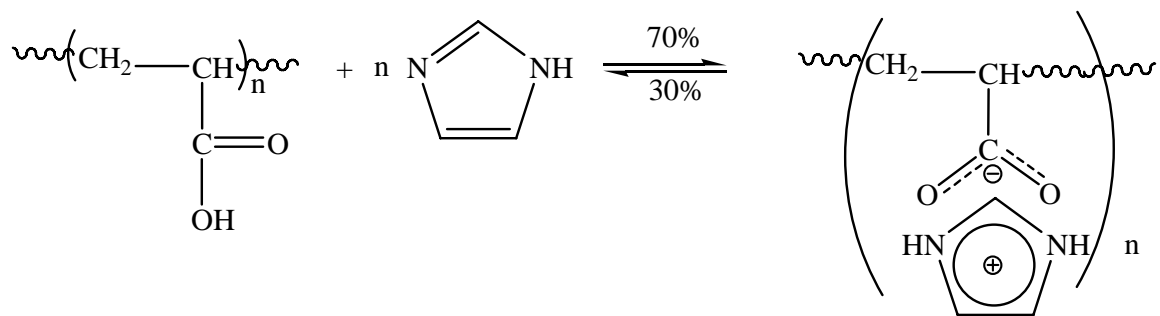


Figure 2.1: (a) Structure chimique de PAA modifié par HEMA; (b) Photoreactivité de PAA-HEMA et l'hydrogel photoréticulé PAA-HEM.

### 2.1.3 Synthèse d'un polyélectrolyte de PAA protoné par l'imidazole

Les polymères électrolytes commencent à occuper une place importante dans le domaine électrochimique grâce au développement des membranes sulfoniques perfluorées. C'est dans ce contexte que l'acide polyacrylique protoné anhydre a été préparé par l'occlusion d'imidazole sur la chaîne du polymère PAA [43] (Eq. 2.1). Ce polyélectrolyte est chimiquement stable jusqu'à environ 200 °C. Les hétérocycles tels que l'imidazole sont employés comme sites de protonation. Leurs azotes peuvent agir comme accepteurs ou donneurs dans les réactions de transfert de protons [44].



Eq. 2.1

### 2.1.4 Copolymère de N-vinylpyrrolidinone et acide acrylique

Devine et coll. ont préparé un copolymère hydrogel à partir de N-vinylpyrrolidone et l'acide acrylique, pour une éventuelle application dans le domaine biomédical [45].

Les études effectuées au cours de la dissolution des agents actifs tels que la paracétamol et l'aspirine incorporés dans ces polymères montrent un changement du profil de dissolution dans les différents milieux de dissolution.

Ces hydrogels sont capables de promouvoir la libération des agents actifs dans des milieux et des endroits bien ciblés. La gamme variée de pH des milieux des solutions offre une utilisation simple par voie orale du principe actif à l'endroit précis. Les résultats obtenus montrent que la paracétamol est complètement délivré après 24 h alors que l'aspirine nécessite plus du temps pour se libérer (72 h) dans des conditions de pH et de concentration bien définies. Ces hydrogels favorisent la cytotoxicité en induisant ainsi la génotoxicité. A côté de ces

avantages, certaines applications très intéressantes peuvent être citées : les enduits médicaux et le traitement des blessures.

### 2.1.5 Greffage de PAA sur une surface

Plusieurs recherches ont été effectuées sur le greffage de PAA sur une surface bien définie. Un exemple récent d'une membrane de cellulose greffée par l'acide polyacrylique (Eq. 2.2). Cette membrane a la capacité de détecter la nature d'une solution quelconque (acide organique, acide minéral, sel, substance de goût amère ou sucré). La membrane est sous forme d'une électrode liée à un voltamètre digital qui donne directement le signal de chaque substance (figure 2.2) [2].

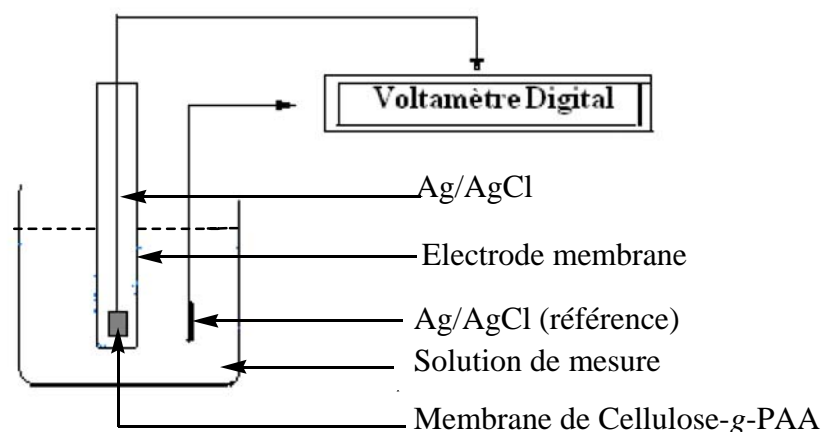
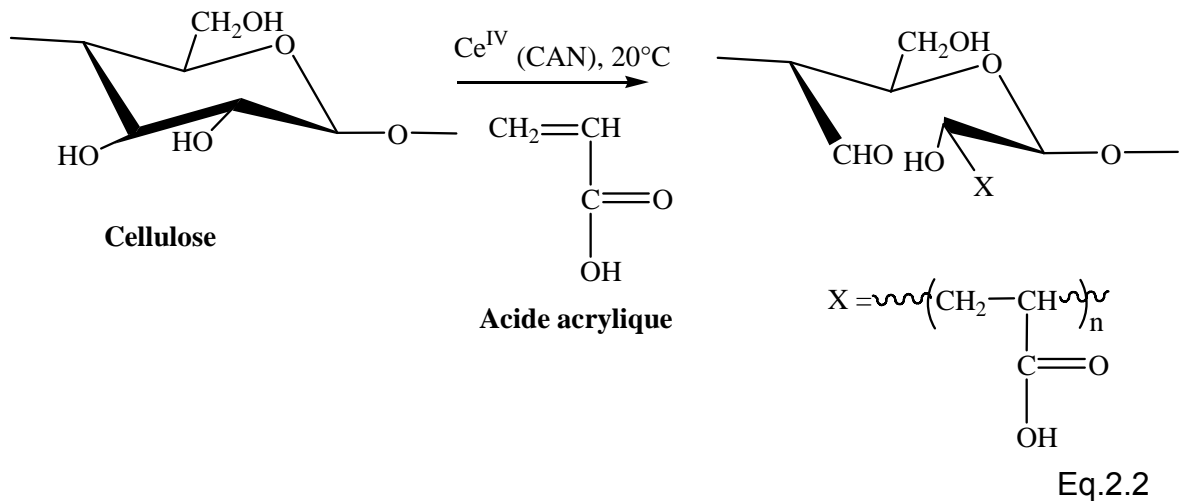
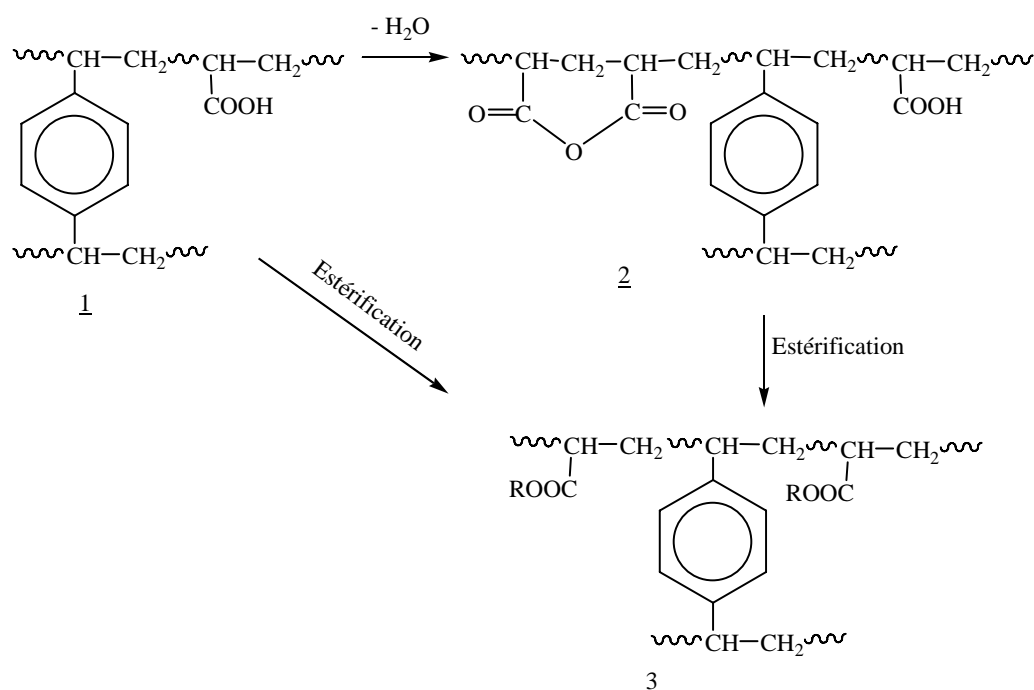


Figure 2.2 : Mesure expérimentale de la nature de solution en terme de potentiel.

### 2.1.6 Synthèse de polymères réactifs à base du PAA

Le copolymère réticulé poly(acide acrylique- divinylbenzène) 1 subit une déshydratation, suivie d'une estérification de l'acide polyacrylique contenu dans la résine (Eq.2.3). Une série d'alcools aliphatiques (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ont été utilisés dans la réaction d'estérification engendrant le remplacement de la liaison ionique par une liaison covalente. La réticulation est obtenue par la déshydratation du copolymère. La vitesse de conversion rapide avec un rendement de 80% est obtenue avec le méthanol et le copolymère contenant la fonction anhydride, du fait de la difficulté de pénétration des alcools (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) dans les macropores du gel formé. Cette résine peut être utilisée comme phase stationnaire dans la chromatographie [46].



R: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

Eq. 2.3

### 2.1.7 Synthèse de polymères rédox à base du PAA

Moulay et Mehdaoui ont modifié les acides polyacrylique (PAA) et polyméthacrylique par l'hydroquinone/catéchol en utilisant les conditions de Minisci (Figure 2.3) afin d'étudier les propriétés rédox de ce polymère fonctionnel [4,47].



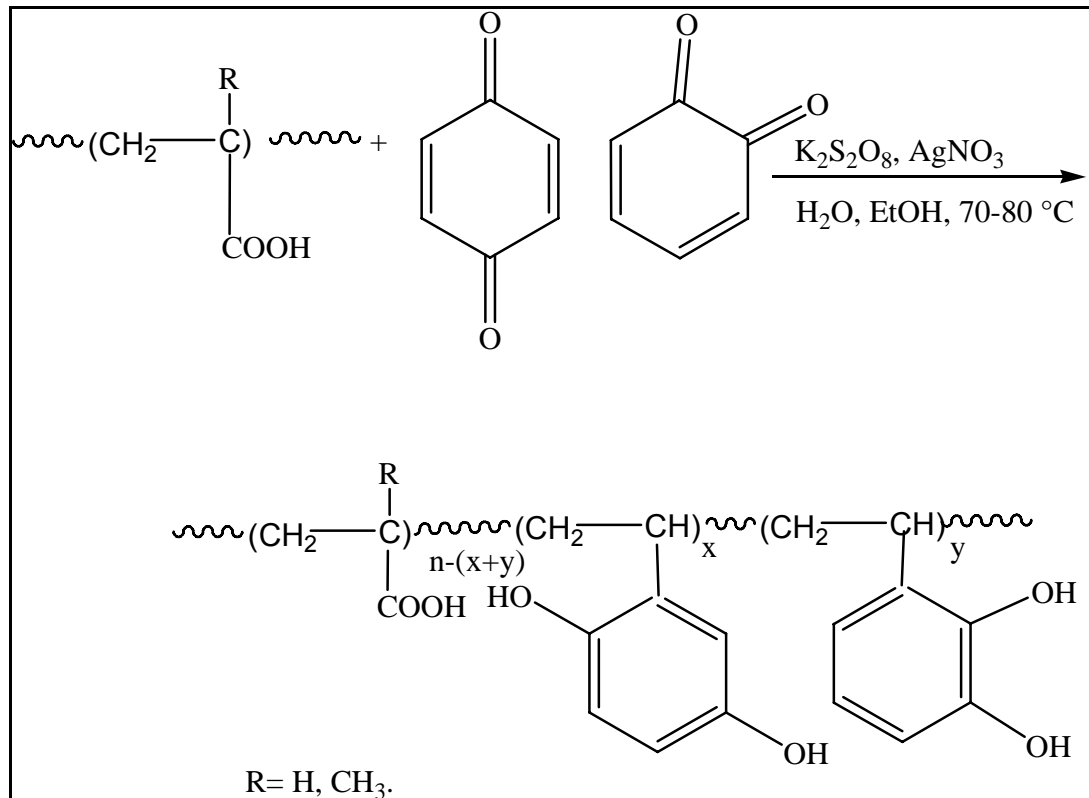


Figure 2.3 : Réaction de modification chimique de PAA et PMA par l'hydroquinone/ catéchol.

## 2.2. Applications des polymères acryliques

Les polymères acryliques ont de nombreux et diverses applications dans différents domaines : médical, électrochimique, matériaux composites.....etc, justifiant ainsi leur importance. Nous citons ci-dessous quelques exemples :

### 2.2.1 Hydrogels

L'hydrogel d'acide polyacrylique- polyacrylate de sodium a été utilisé pour l'extraction de l'argent à partir des solutions aqueuses diluées. L'importance de ces gels réside principalement dans l'aptitude que possèdent les ligands localisés sur leur réseau macromoléculaire à capter des ions métalliques de valences différentes sur les sites fonctionnels, provoquant ainsi un dégonflement du gel par neutralisation des charges et/ou par autoréticulation [48,49].

L'intérêt principal est la protection de l'environnement en étudiant l'extraction de l'argent du milieu nitrate par cet hydrogel. Les gels chargés en

argent sont ensuite appliqués à l'élimination des ions chlorures en milieux aqueux. Les résultats expérimentaux montrent que les gels chargés en argent, mis en contact avec des solutions de NaCl, ont la capacité de fixer les ions  $\text{Cl}^-$  qui dépasse 95% [50].

Paxton et coll. ont synthétisé l'hydrogel d'acide polyacrylique- polyacrylate de sodium pour une application optique. Les propriétés optiques dépendent de la quantité de l'agent de réticulation (N, N- méthylène bis acrylamide) utilisé en fonction de la masse des monomères. Ces propriétés optiques sont importantes avec la diminution de la densité de réticulation du gel, une transmittance moyenne de 91% est obtenue pour une masse d'agent de réticulation de 150 mg qui correspondent à une masse totale de monomères de 2,52 g [51].

Le changement de volume d'un hydrogel sous l'effet des paramètres comme la variation du pH, la nature des solvants, la force ionique, la température et le champ électrique permet d'élargir son spectre d'applications telles que les matériaux biologiques (muscles artificiels et biodétecteurs), les robotiques et les sondes) [52,53]. L'acide polyvinyle sulfonique (APVS) sous l'effet d'un champ électrique met en évidence l'existence d'une charge négative attribuée aux groupements sulfonés, tandis que l'acide polyacrylique (PAA) est sensible à la variation du pH et au champ électrique ; ceci est dû à la répulsion ionique entre ses groupements anioniques. Les groupements carboxyliques du PAA deviennent ionisés à une valeur de  $\text{pK}_a$  de 4,7 [54]. Le copolymère de PAA-APVS sous forme d'hydrogel est très sensible au champ électrique. Lorsqu'il est placé entre une paire d'électrode en platine et soumis à un champ électrique il change de longueur. Sous l'action d'un champ électrique, l'hydrogel ainsi obtenu subit une dilatation due aux répulsions des deux membres du copolymère. Cette propriété est exploitée pour l'élaboration des matériaux biologiques (des biodétecteurs) et boutons de commandes [55].

### 2.2.2 Batteries

Le PAA est utilisé en suspension avec les particules de graphite, de la cellulose carboxyméthylate de sodium et du copolymère styrène/butadiène pour la fabrication des batteries à l'ion lithium. Les électrodes de graphite fabriquées en utilisant le PAA sont caractérisées par gravimétrie et densité volumétrique

d'énergie de plus de  $340 \text{ mAh g}^{-1}$  et  $560 \text{ mAh cm}^{-3}$ , respectivement. Cependant, elle devient recyclable. La force d'adhérence de l'électrode de graphite sur le substrat de cuivre est un facteur principal pour améliorer le cycle de vie de la batterie. L'addition du PAA augmente la stabilité de la suspension utilisée [56].

### 2.2.3 Comprimés à base de l'acide polyacrylique thiolé

Gaggi et coll. ont examiné l'influence du pH sur les propriétés mucoadhésives et cohésives de l'acide polyacrylique et l'acide polyacrylique thiolé. Cette étude a été effectuée pour l'amélioration des systèmes non envahissants de la livraison des macromolécules hydrophiles basés sur tels polymères [57]. Un exemple du PAA-cystéine illustrer dans la figure 2.4.

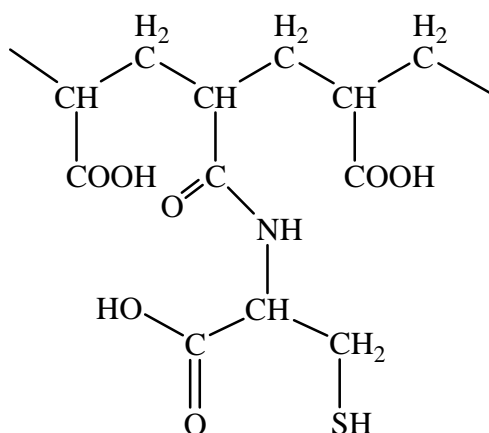


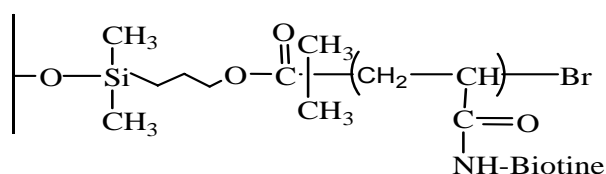
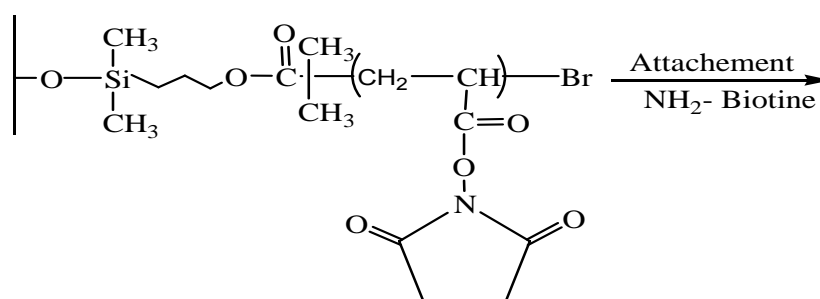
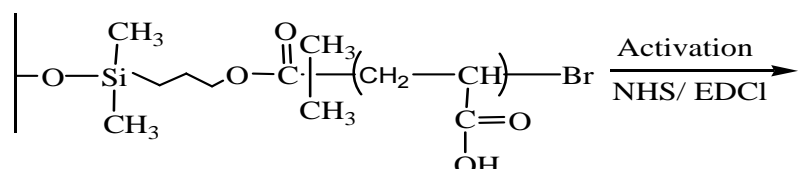
Figure 2.4 : Acide polyacrylique modifié à la cystéine.

### 2.2.4 Renforcement du papier

L'acide polyacrylique (PAA) et le polyallylamine (PAH) ont été employés pour accumuler les multicouches des polyélectrolytes sur les fibres du bois et sur les surfaces d'oxyde de silicium afin d'améliorer la qualité du papier (résistance des feuilles contre les coupures) et de le renforcer. Eriksson et coll. ont étudié l'influence de la charge de PAA et de PAH en fonction du pH sur la force et l'habillage des multicouches du papier [58]. Les couches les plus épaisses et les plus approximatives se forment quand le PAH et le PAA sont adsorbés à pH de 7,5 et 3,5, respectivement. Les surfaces les plus minces et les plus douces ont été trouvées quand les deux polyélectrolytes PAH et PAA sont adsorbés à pH de 6,0 et 7,5, respectivement.

### 2.2.5 Biodétecteurs

L'acide polyacrylique greffé sur une surface d'oxyde de silicone donne un polymère linéaire et ramifié. Le groupement carboxylique du PAA est activé par le N- hydroxysuccinimide (NHS) avec la présence de hydrochlorure de 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide (EDCI). L'acide activé réagit avec l'amino biotine (Eq.2.4). Ces molécules sont largement utilisées comme biodétecteur de plateformes [59].



Eq.2.4

### 2.2.6 Cavités sphériques

Les cavités sphériques ont été préparés en utilisant le PAA-chitosane (PAA-CS) [60,61]. La silice colloïdale négativement chargée était adsorbée sur la surface chargée des particules du PAA- CS pour former une structure de noyau-coquille afin d'avoir la formation de la cavité sphérique de silice (Figures 2.5 et 2.6).

Les cavités sphériques sont récemment étudiées pour plusieurs applications telles que les produits de beauté, système de la libération de drogue, catalyseurs, colorants, encres, cellules artificielles et comme matériaux protecteurs lorsque il est rempli d'agents sensibles [62]. Le diamètre extérieur de

dimension particulaire, l'épaisseur de la coquille, la surface spécifique, le diamètre du pore et le volume de pore de la cavité sphérique finale de silice sont environ 200 nm, 20 nm,  $350,95 \text{ m}^2 / \text{g}$ , 5,4078 nm et  $0,516 \text{ cm}^3 / \text{g}$ , respectivement.

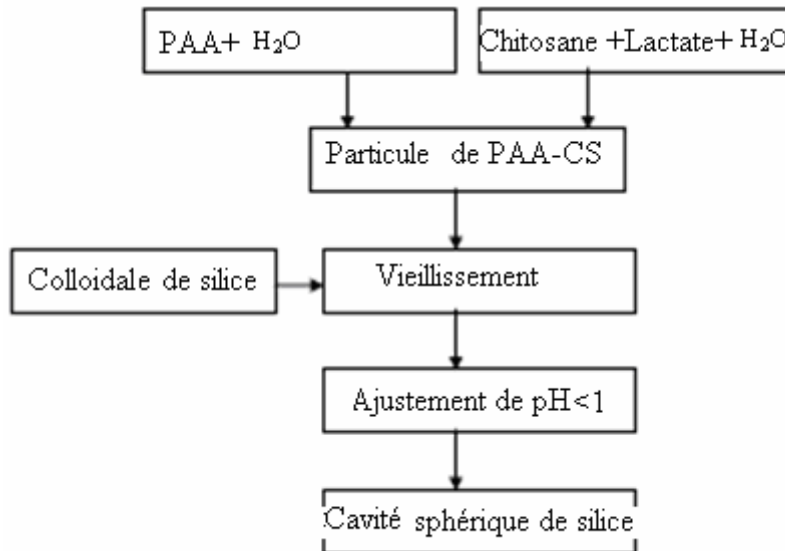


Figure 2.5 : Organigramme expérimental pour la formation des cavités sphériques de silice.

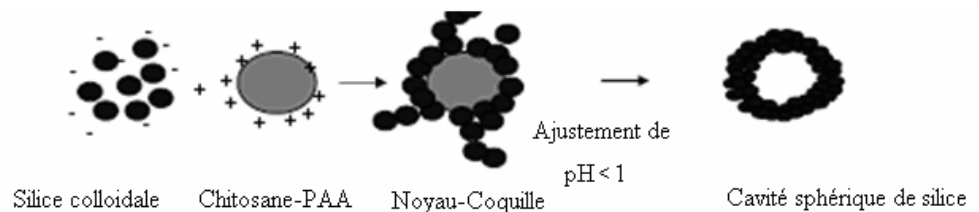


Figure 2.6 : Modèle de formation de cavité sphérique de silice.

### 2.2.7 Nanoparticules

L'acide polyacrylique peut réagir sur les surfaces des nano particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , formant une structure de réseau par l'intermédiaire des liaisons de coordination (Figure 2.7). Le comportement rhéologique peut nous indiquer les changements microstructuraux intérieurs pendant le processus de formation du réseau. Il a été constaté que la viscosité de la suspension augmente avec le temps de réaction jusqu'à la formation d'un gel. L'affinité entre le polymère et les

particules inorganiques ont été améliorées principalement en augmentant les interactions physiques ou en formant des liaisons chimiques entre les deux composants. Il est bien connu que le comportement rhéologique d'une suspension peut être affecté par plusieurs facteurs, tels que le poids moléculaire, le type de chaînes moléculaire (linéaire ou ramifié), les propriétés des particules (taille), le volume des particules et la concentration ionique. L'importance pratique de ces macromolécules réside dans la synthèse des peintures, les adhésifs et les encres. Les particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sont largement utilisées dans les domaines de magnétique, la jonction liquide, et l'absorption des ondes des peintures [63].

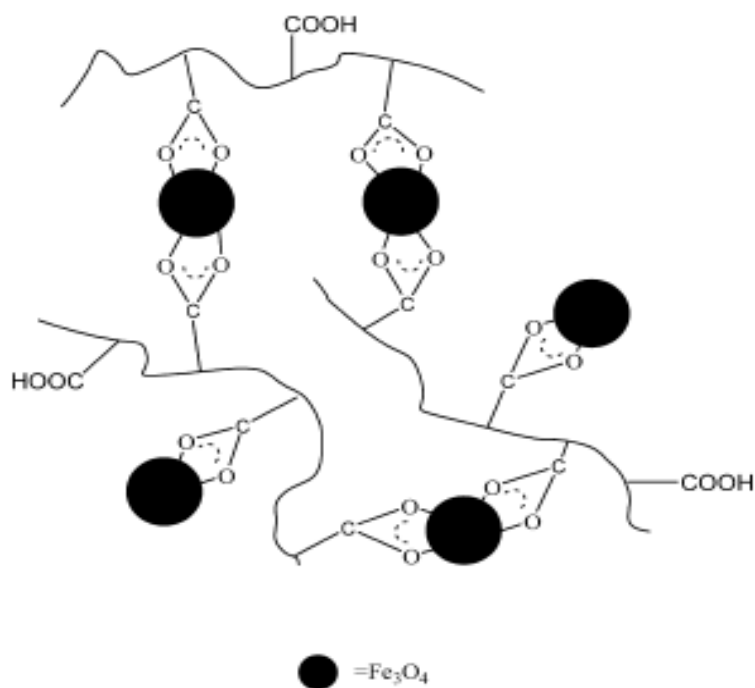


Figure 2.7 : Nanocomposite réticulée de PAA/  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### 2.2.8 Microcapsules

Pour un certain nombre d'applications, la stabilité des microcapsules d'alginate de baryum est un facteur critique. Gaumann et coll. ont examiné les propriétés physiques des microcapsules d'alginate de baryum afin de trouver les conditions optimales pour améliorer la stabilité mécanique par un dépôt de multicouches de polyéthylèneimine (PEI) et d'acide polyacrylique (PAA) [64]. Les

microcapsules ainsi stabilisées sont utilisées dans l'implantation des cellules, des bactéries, des enzymes et des cellules mammifères et comme fermenteurs.

## CHAPITRE 3

### PARTIE EXPERIMENTALE

#### 3.1 Produits chimiques utilisés

L'acide acrylique (AA) et le 2,2-azobis (2-méthyl-propionitrile) (AIBN) ont été purifiés par distillation et recristallisation dans l'éthanol, respectivement. Les autres produits ont été utilisés sans purification.

Les solvants utilisés (l'acétate d'éthyle, le chloroforme, le cyclohexane, le dioxanne purifié par une distillation, l'éthanol, le méthanol, le tétrahydrofurane (THF), le toluène...etc.) sont de source Aldrich et Fluka.

Tableau 3.1 : Formules chimiques et marques des produits utilisés.

Produit	Formule chimique	Source
Acide acrylique (AA)	$C_3H_4O_2$	Prolabo
2,2'-Azobis (2-méthyl-propionitrile) (AIBN)	$C_8 H_{12} N_4$	Acros Organics
Alcool benzylique	$C_7H_8O$	BDH chemicals LTD
Alcool pipéronyle (APP)	$C_8H_8O_3$	Aldrich
Benzodioxole	$C_7H_5O_2$	Aldrich
Catéchol	$C_6H_6O_2$	Merck-Schuchardt
Chlorure de cadmium hydraté	$CdCl_2.2H_2O$	Fluka
Chlorure de sodium	NaCl	Prolabo
Chlorure de thionyle	$SOCl_2$	Riedel-deHaen
Dithizone	$C_{13} H_{12} N_4 S$	Prolabo
Fluorure de tetrabutyl ammonium	$(C_4H_9)_4NF$	Avocado
Gel de silice 60 mesh	-	Riedel-deHaen
Hydroxide de sodium	NaOH	Prolabo
Pentachlorure de phosphore	$PCl_5$	Riedel-deHaen
Sulfate de cuivre hydraté	$CuSO_4.5H_2O$	Prolabo
Sulfate de magnésium anhydre	$MgSO_4$	Merck
Tartrate double de sodium et de potassium (sel de Seignette)	$NaOOCCH(OH)CH(OH)COOK$	Panréac



### 3.2 Synthèse de l'acrylate de pipéronyle

#### 3.2.1 Réaction de chloration de l'acide acrylique

7,4 g (0,1 mole) d'acide acrylique sont mélangés avec 10,90 mL (0,15 mole) de chlorure de thionyle. Le mélange est chauffé dans un ballon de 100 mL, muni d'un réfrigérant et surmonté d'un tube sécheur, pendant les première 24 h à température ambiante et à température de 50 °C pour les dernière 24 h. La fin de la réaction est indiquée par un arrêt de dégagement de chlorure d'hydrogène, moyennant un papier pH [65]. L'excès du chlorure de thionyle est récupéré par distillation sous vide dans un évaporateur rotatif. Le résidu du ballon, formé essentiellement de chlorure acrylique, est conservé à l'abri de l'humidité pour la suite de la réaction.

#### 3.2.2 Réaction d'estérification du chlorure acrylique par l'alcool pipéronyle (APP)

15,2 g (0,1 mole) d'APP sont ajoutés par petites portions au chlorure d'acryloyl. La réaction est violente et exothermique avec un dégagement du chlorure d'hydrogène. Après l'addition de toute la quantité d'APP, le mélange réactionnel est agité à l'abri de l'humidité pendant 96 h à température ambiante. Le précipité obtenu est filtré, lavé et séché. Sa masse est égale à 0,173 g. Le filtrat, un liquide de couleur marron, est versé dans une ampoule à décanter contenant une solution à 5% (pourcentage massique) de bicarbonate de sodium pour neutraliser l'acide acrylique non réagi. Après ce lavage on y ajoute de l'éther diéthylique. Après récupération de la phase étherée, une quantité de sulfate de magnésium anhydre est ajoutée pour éliminer les traces d'eau. Après cette opération de déshydratation, l'éther est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit obtenu est un liquide marron avec une masse de 17,32 g.

Le produit est ensuite chromatographé dans une colonne contenant le gel de silice 60 mesh, en utilisant le système THF/cyclohexane (30/70) comme éluant. Le rendement de la séparation est de 88,37%. Le produit pur est caractérisé par IR et UV et son indice de réfraction qui est de  $\eta_D^{20}=1,56890$  (celui de AA de  $\eta_D^{20}=1,42350$ ).

### 3.2.3 Tentative de polymérisation de l'acrylate de pipéronyle

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, on introduit 1,5 g du monomère, 15 mL de chloroforme et 0,015 g d'AIBN (utilisé comme amorceur de polymérisation). L'oxygène dissous dans le milieu réactionnel est éliminé par barbotage avec de l'azote pendant une heure. Une fois le dégazage est achevé, le mélange est porté à une température de 60°C pendant deux heures. La polymérisation est arrêtée par refroidissement brusque dans la glace. L'acrylate de pipéronyle ne pouvait se polymériser dans ces conditions.

## 3.3 Estérification de l'acide polyacrylique par l'alcool pipéronyle

### 3.3.1 Polymérisation de l'acide acrylique

Dans un ballon tricol de 500 mL, on introduit 20 g de monomère (AA), 100 mL de méthanol (utilisé comme solvant) et 0,02 g d'AIBN (utilisé comme initiateur). L'élimination de l'oxygène est faite en barbotant le système avec de l'azote (purifié dans l'acide sulfurique à 98%) pendant 1 h. Le mélange est ensuite porté à une température de 60 °C pendant deux heures. La polymérisation est arrêtée par refroidissement brusque dans la glace. Le polymère est ensuite récupéré par précipitation dans le toluène et purifié par dissolution / précipitation dans le système méthanol / toluène, filtré et séché dans l'étuve à 40 °C jusqu'à un poids constant. La masse du PAA obtenu est 15,058 g, de masse moléculaire de 298000 et d'une couleur transparente.

Le polymère est ensuite caractérisé par IR, UV et viscosimétrie

### 3.3.2 Estérification de l'acide polyacrylique par l'alcool pipéronyle dans l'eau

Dans un ballon de 250 mL muni d'un réfrigérant et d'un thermocouple, on introduit 1 g de PAA solubilisé dans 50 mL d'eau distillée. On ajoute à ce mélange 2,11 g (quantité stoechiométrique) d'APP et quelques gouttes d'acide sulfurique à 1% comme catalyseur. L'agitation est maintenue pendant deux heures de réaction à une température de 110 °C, l'estérification est ensuite achevée par refroidissement brusque dans la glace.

Le produit résultant se précipite au fond du ballon. Le produit est récupéré et purifié par dissolution / précipitation dans le système méthanol / toluène, filtré et

séché dans l'étuve à 40 °C, de masse de 1,0595 g et de masse moléculaire de 564300 avec un taux d'estérification de 3,01%.

Les différents essais d'estérification sont regroupés dans les tableaux 3.2 et 3.3 :

Tableau 3.2 : Résultats de l'estérification de PAA par l'APP dans l'eau en fonction du rapport molaire [PAA]/ [APP]. T=110 °C pendant 3 h.

<b>Essai</b>	<b>PAA : APP (rapport molaire)</b>	<b>Taux d'estérification (%)</b>
1	1 :1	3,12
2	1 :1,4	3,20
3	1 :1,6	3,43
4	1 :2	3,44
5	1 :3	1,74
6	1 :4	1,02

Tableau 3.3 : Résultats de l'estérification de PAA par l'APP dans l'eau en fonction du temps, T=110 °C et [PAA]/ [APP]= 1 :2.

<b>Essai</b>	<b>Temps (h)</b>	<b>Taux d'estérification (%)</b>
1	1	1,92
2	1,5	2,47
3	2	3,21
4	3	3,44
5	4	3,59
6	5	3,89

#### 3.4 Réaction de déblocage de polyacrylate de pipéronyle (à 3.89%) par le fluorure de tetra n-butylammonium

Dans un ballon de 250 mL muni d'un réfrigérant, on introduit 1 g ( $4,67 \cdot 10^{-4}$  mole de motif ester) de PAA modifié par estérification dans l'eau (3,89%)

solubilisé dans 50 mL de THF. On ajoute à ce mélange 0,93 mL ( $9,34 \cdot 10^{-4}$  mole) du fluorure de tetra n-butylammonium, un précipité blanc s'est formé immédiatement avec une masse de 1,025 g.

Le polymère obtenu est ensuite caractérisé par IR, UV et viscosimétrie

### 3.5 Synthèse de l'acide polyacrylique à bas poids moléculaire

Dans un ballon tricol de 500 mL, on introduit 20 g de monomère (AA), 100 mL de méthanol (utilisé comme solvant) et 0,02 g d'AIBN (utilisé comme initiateur). L'élimination de l'oxygène est faite en barbotant le système avec de l'azote (purifié dans l'acide sulfurique à 98 %) pendant une heure. Le mélange est ensuite porté à une température de 60 °C pendant 45 mn. La polymérisation est arrêtée par refroidissement brusque dans la glace. Le polymère est ensuite récupéré par précipitation dans le toluène et purifié par dissolution / précipitation dans le système méthanol / toluène, filtré et séché dans l'étuve à 40 °C jusqu'à un poids constant. La masse du PAA étant de 14 g et de masse moléculaire de 190000.

Le polymère est ensuite caractérisé par IR, UV et viscosimétrie.

La composition en carbone, hydrogène de PAA a été déterminée par analyse élémentaire et les résultats sont donnés dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Pourcentages massiques obtenus par analyse élémentaire du PAA.

PAA	C	H
Pourcentages trouvés (%)	47,08	5,20

### 3.6 Estérification du PAA par l'alcool pipéronyle dans le dioxanne

#### 3.6.1 Système fermé :

Dans un ballon de 250 mL plongé dans un bain d'huile, muni d'un réfrigérant et d'un thermocouple, on introduit 1 g de PAA de masse molaire moyenne de 190000 dans 40 mL de dioxanne. Après dissolution, on y ajoute les quantités appropriées d'APP. Après homogénéisation du mélange, on ajoute 0,1 mL d'acide sulfurique à 98%. On chauffe le système à 110 °C pendant 3 h tout en maintenant l'agitation.

L'étude du taux d'estérification a été effectuée en fonction du : rapport molaire [PAA]/ [APP] et du temps.

Les conditions opératoires sont résumées dans les tableaux suivants avec un temps de 3 h en fonction du rapport molaire [PAA]/ [APP] et du temps à une température de 110 °C.

Tableau 3.5 : Résultats de l'estérification de PAA par l'APP dans le dioxanne (système fermé) en fonction du rapport molaire [PAA]/ [APP]. T=110 °C ; pendant 3 h.

<b>Essai</b>	<b>PAA : APP (rapport molaire)</b>	<b>Viscosité intrinsèque [<math>\eta</math>] (dL.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Taux d'estérification (%)</b>
1	0	0,3325	0
2	1 :1	0,5632	24,72
3	1 :2	0,6165	28,32
4	1 :3	0,7280	29,53
5	1 :4	0,7315	31,80

Tableau 3.6 : Résultats de l'estérification de PAA par l'APP dans le dioxanne (système fermé) en fonction du temps. [PAA]/ [APP]=1 :4 ; T=110 °C.

<b>Essai</b>	<b>Temps (heures)</b>	<b>Viscosité intrinsèque [<math>\eta</math>] (dL.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Solubilité</b>	<b>Taux d'estérification (%)</b>
1	0	0,3325	Soluble	0
2	3	0,7315	Soluble	31,80
3	4	/	Insoluble	/
4	5	/	Insoluble	/
5	6	/	Insoluble	/

### 3.6.2 Système ouvert (en utilisant le montage de Dean-Stark)

Dans un ballon tricol plongé dans un bain d'huile, muni d'un Dean-Stark et surmonté d'un réfrigérant (Figure 3.1), on fait dissoudre 5,3 g (0,073 mole) de PAA

de masse moléculaire de 190000 dans 200 mL de dioxanne, on y ajoute 11,42 g (0,073 mole) d'APP. Après homogénéisation on ajoute 0,5 mL de l'acide sulfurique à 98%, Le mélange est mis sous agitation à une température de 110 °C.

Un prélèvement est effectué chaque heure et le polymère est ensuite récupéré par précipitation dans l'acétate d'éthyle (pour les trois premiers prélèvements) et dans l'éthanol (pour les deux derniers).

La purification de tous les échantillons est faite par dissolution / précipitation dans le système dioxanne /non solvant. Les échantillons ont été par la suite caractérisés par les différentes méthodes d'analyse (UV, IR et viscosimétrie).

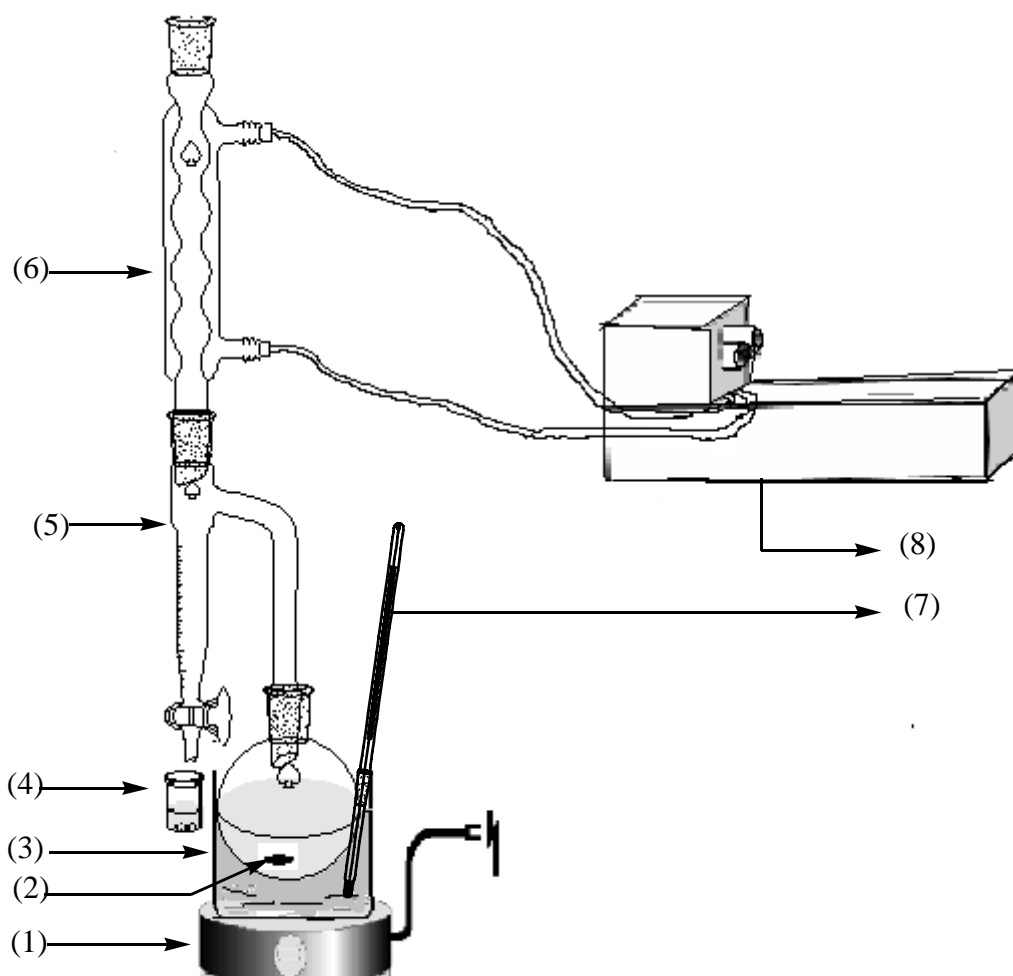
Tableau 3.7 : Résultats de l'estérification de PAA par d'APP dans le dioxanne (système ouvert) à T=110 °C, rapport molaire. [PAA]/ [APP]=1 :1 stoechiométrique.

<i>Essai</i>	<i>Temps (heures)</i>	<i>Viscosité intrinsèque [<math>\eta</math>] (dL.g<sup>-1</sup>)</i>	<i>Taux d'estérification (%)</i>
1	0	0,3325	0
2	1	0,6592	20,70
3	2	0,6796	25,50
4	3	0,6864	29,72
5	4	0,7030	36,02
6	4,75	0,7253	61,85
7	5,5	/	72,27

Les taux d'estérifications de PAA par l'APP ont été calculés moyennant une courbe d'étalonnage de benzodioxole dans le dioxanne distillé à  $\lambda=284$  nm. Les résultats de l'analyse élémentaire sous forme de pourcentages massiques du composé PAA-APP<sub>72</sub> sont regroupés dans le tableau 3.8.

Tableau 3.8 : Pourcentages massiques obtenus par analyse élémentaire du PAA-APP<sub>72</sub>

PAA-APP <sub>72</sub>	C	H
Pourcentages trouvés (%)	58,81	5,43



(1) : Plaque chauffante et agitatrice, (2) : Barreau magnétique, (3) : Bain d'huile, (4) : Bêcher, (5) : Dean-Stark, (6) : Réfrigérant, (7) : Thermomètre, (8) : Bain Marie.

Figure 3.1 : Montage de La réaction d'estérification (Système ouvert).

### 3.7 Estérification de l'acide polyacrylique par l'alcool benzylique dans un système ouvert

On fait dissoudre 3,1 g (0,043 mole) de PAA de masse moléculaire de 90000 dans 121,5 mL de dioxanne dans un ballon tricol muni d'un Dean-Stark surmonté d'un réfrigérant (Figure 3.1). Tout en maintenant l'agitation, on ajoute à

ce mélange 4,656 g (0.043 mole) de l'alcool benzylique et 0,45 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 98%. La température est de 110 °C. Un prélèvement chaque deux heures a été effectué, et les différents produits sont ensuite récupérés par une précipitation dans l'acétate d'éthyle. Le 6<sup>ème</sup> prélèvement se précipite dans l'éthanol. Leur purification est faite par dissolution/ précipitation dans le système dioxanne/ non solvant. Ils sont séchés dans l'étuve à 40 °C jusqu'à un poids constant.

Les polymères récupérés sont de couleur beige, et ont été caractérisés par les différents types d'analyse (UV, IR et viscosimétrie).

Tableau 3.9 : Résultats de l'estérification de PAA par l'alcool benzylique dans le dioxanne à T=110°C pour un rapport molaire stoechiométrique dans un système ouvert.

<i>Essai</i>	<i>Temps (heures)</i>	<i>Viscosité intrinsèque [η] (dL.g<sup>-1</sup>)</i>	<i>Taux d'estérification (%)</i>
1	0	0,2280	0
2	2	0,3780	2,48
3	4	0,5947	3,89
4	6	0,5857	5,30
5	8	0,7597	7,97
6	10	0,9997	29,19
7	17	1,0780	62,62

- les taux d'estérifications de PAA par l'alcool benzylique ont été calculés moyennant une courbe d'étalonnage de l'alcool benzylique dans le dioxanne distillé à λ=258 nm.

### 3.8 Réaction de déblocage de polyacrylate de pipéronyl par le fluorure de tetra n-butylammonium

Dans un ballon de 100 mL muni d'un réfrigérant, on introduit 0.3 g (13,36.10<sup>-4</sup> mole de motif ester) de PAA modifié par estérification dans le dioxanne (72,27%) solubilisé dans 15 mL de dioxanne. On ajoute à ce mélange 2,67 mL (26,72.10<sup>-4</sup> mole) du fluorure de tetra n-butylammonium, sous reflux tout en



maintenant l'agitation ; deux produits sont formés, un précipité beige insoluble dans le dioxane de masse de 0,0182 g et l'autre soluble de masse de 0,170 g, après récupération, purification et séchage.

Les produits récupérés ont été caractérisés par les différents types d'analyse (UV, IR et viscosimétrie).

### 3.9 Réaction de déblocage de l'ester polyacrylique par le pentachlorure de phosphore

La réaction de déblocage se fait en deux étapes séparées.

#### 3.9.1 Etape I :

4 g de l'ester polyacrylique avec un taux d'estérification de 72,27% dissoute dans 25 mL de dioxane sont ajoutés à un mélange de 21,6 g de pentachlorure de phosphore dans 75 mL de dioxane. Le mélange est maintenu sous agitation à une température de 60 °C pendant 16 h. Le mélange est ensuite versé dans 400 mL d'eau distillée glacée et laissé reposer pendant une nuit. Le polymère formé se précipite dès qu'on verse le mélange dans l'eau glacée. La purification est effectuée en changeant l'eau glacée. Le produit purifié de couleur miel et de masse de 2.6 g est caractérisé par UV et IR.

La composition en carbone et en hydrogène de PAACA a été déterminée par analyse élémentaire et les résultats sont donnés dans le tableau 3.10.

Tableau 3.10 : Pourcentages massiques obtenus par analyse élémentaire du PAACA

PAACA	C	H
Pourcentages trouvés (%)	44,47	4,73

#### 3.9.2 Etape II :

L'étape II consiste à hydrolyser le produit formé en étape I.

2,3 g de produit obtenu en étape I sont ajoutés à 160 mL d'eau distillée dans un ballon de 250 mL muni d'un réfrigérant. Le système est chauffé sous reflux pendant 48 h et maintenu sous agitation continue. La dissolution de ce produit augmente avec le temps jusqu'à l'homogénéisation du système.

Le produit final est récupéré par précipitation dans une solution saturée de NaCl (80 g de NaCl dans 260 mL d'eau distillée), et la purification se fait par lavage avec le THF, puis séchage dans l'étuve à 40 °C jusqu'à un poids constant.

Le produit obtenu de couleur noir, de masse est caractérisé par UV, IR, et viscosimétrie.

Les résultats de l'analyse élémentaire sous forme de pourcentages massiques du composé PAAC sont regroupés dans le tableau 3.11.

Tableau 3.11 : Pourcentages massiques obtenus par analyse élémentaire du PAAC

PAAC	C	H
Pourcentages trouvés (%)	37,13	4,11

### 3.10 Etude pH métrique :

#### 3.10.1 Dosage du PAA (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17 °C

V <sub>NaOH</sub> (mL)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
pH	3,42	5,21	6,35	7,27	8,88	11,46	11,89	12,08	12,23

V <sub>NaOH</sub> (mL)	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
pH	12,36	12,45	12,51	12,55	12,60	12,63	12,67	12,69	12,72

V <sub>NaOH</sub> (mL)	9,0	10,0	10,5
pH	12,47	12,78	12,80

3.10.2 Dosage du PAAC (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17 °C

V <sub>NaOH</sub> (mL)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1
pH	2,59	2,75	2,87	3,06	3,2	3,5	3,73	3,95	4,12	4,30	4,48	4,64

V <sub>NaOH</sub> (mL)	1,2	1,3	1,4	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4
pH	4,80	4,95	5,07	5,28	5,46	5,59	5,70	5,82	5,92	6,04	6,15	6,26

V <sub>NaOH</sub> (mL)	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7
pH	6,40	6,66	6,74	6,86	7,02	7,16	7,36	7,44	7,64	7,78	8,10	8,42

V <sub>NaOH</sub> (mL)	3,8	3,9	4,0	4,1	4,2	4,3	4,4	4,5	4,6	4,7
pH	9,07	10,04	10,57	10,89	11,00	11,25	11,38	11,52	11,53	11,61

V <sub>NaOH</sub> (mL)	4,8	4,9	5,0	5,1	5,2	5,3	5,4	5,5	6,0	6,5
pH	11,68	11,74	11,84	11,88	11,92	11,96	11,99	12,01	12,10	12,22

V <sub>NaOH</sub> (mL)	7,0	7,5	9,5	10,5
pH	12,29	12,37	12,52	12,58

3.10.3 Dosage du catechol (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1N) à T=17 °C

V <sub>NaOH</sub> (mL)	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1
pH	5,94	8,36	8,46	8,65	8,78	8,82	8,89	9,01	9,09	9,10	9,21	9,28

V <sub>NaOH</sub> (mL)	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,8	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
pH	9,33	9,40	9,49	9,56	9,60	9,73	9,25	9,58	9,87	10,25	11,08

V <sub>NaOH</sub> (mL)	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	8,0	9,0	9,5	10,0
pH	11,64	11,88	12,01	12,15	12,23	12,29	12,39	12,43	12,46

V <sub>NaOH</sub> (mL)	10,5	11,0
pH	12,52	12,54

3.10.4 Dosage du PAA (27,8 mM, 10 mL) avec une solution de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O (0,1 N, 10 mL) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17 °C

V <sub>NaOH</sub> (mL)	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
pH	2,88	3,00	3,35	3,91	4,46	4,89	5,06	5,10	5,03	5,06	5,06

V <sub>NaOH</sub> (mL)	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
pH	5,06	5,06	5,02	5,02	5,02	5,03	5,05	5,06	5,09	5,13

3.10.5 Dosage du PAAC (27,8 mM, 10 mL) en présence d'une solution de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,1 N, 10 mL) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17 °C

$V_{\text{NaOH}}$ (mL)	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,9	1,0	1,1
pH	2,72	2,75	2,78	2,80	2,82	2,84	2,87	2,90	2,93	2,94	2,94

$V_{\text{NaOH}}$ (mL)	1,5	2,0	2,5	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
pH	2,99	3,15	3,48	4,13	4,45	4,75	4,94	5,02	5,09	5,16	5,20

$V_{\text{NaOH}}$ (mL)	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
pH	5,22	5,25	5,28	5,31	5,35	5,37

3.10.6 Dosage du catechol (27,8 mM, 10 mL) en présence d'une solution de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,1 N, 10 mL) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17 °C

$V_{\text{NaOH}}$ (mL)	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,5
pH	4,07	4,26	4,38	4,5	4,53	4,59	4,63	4,66	4,70	4,72	4,75	4,89

$V_{\text{NaOH}}$ (mL)	2,0	2,5	3,5	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0
pH	4,99	5,10	5,17	5,25	5,31	5,42	5,49	5,53	5,60	5,60	5,61	5,61

3.10.7 Dosage du PAA (27,8 mM, 10 mL) en présence d'une solution de CdCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (0,1 N, 10 mL) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17 °C

V <sub>NaOH</sub> (mL)	0,0	0,5	1,0	1,5	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
pH	2,25	2,52	2,80	3,62	5,01	5,66	6,10	6,50	6,72	7,36	7,43

V <sub>NaOH</sub> (mL)	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5	11,5	12,5	13,5	14,5	15,5
pH	7,54	7,66	7,75	7,86	7,98	8,14	8,37	8,74	10,88	11,98

V <sub>NaOH</sub> (mL)	16,5	17,5	18,5	19,5	20,5
pH	12,30	12,48	12,58	12,66	12,66

3.10.8 Dosage du PAAC (27,8 mM, 10 mL) en présence d'une solution de CdCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (0,1 N, 10 mL) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17 °C

V <sub>NaOH</sub> (mL)	0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
pH	2,24	2,47	2,64	3,80	4,13	4,60	5,10	5,56	7,25	7,61

V <sub>NaOH</sub> (mL)	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	18,0	20,0
pH	7,81	7,94	8,06	8,20	8,41	8,78	10,16	11,83	12,20	12,38

### 3.10.9 Dosage du catéchol (27,8 mM, 10 mL) en présence d'une solution de CdCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (0,1 N, 10 mL) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17 °C

V <sub>NaOH</sub> (mL)	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
pH	4,44	4,71	7,02	7,19	7,26	7,34	7,42	7,48	7,55	7,62	7,69

V <sub>NaOH</sub> (mL)	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0
pH	7,77	7,87	7,97	8,08	8,24	8,38	8,59	8,86	9,28	10,12	11,21

V <sub>NaOH</sub> (mL)	20,0
pH	11,81

### 3.11 Adsorption des ions métalliques

Le but de cette partie du travail est d'évaluer les capacités d'adsorption métallique de PAA, PAAC et de la catéchol. Les ions métalliques expérimentaux sont le cadmium et le cuivre.

Notre choix s'est porté sur le cadmium et le cuivre vu leurs caractères nocifs pour l'environnement et susceptibles de polluer les eaux.

La méthode de dithizone est l'une des meilleures méthodes de détection des traces d'ions métalliques par complexation [66].

#### 3.11.1 Etalonnage de la solution de cadmium et de cuivre

La méthode consiste à préparer une solution mère de cadmium ou de cuivre de concentration de 10 mg/L, à partir de laquelle nous préparons par dilution successive une série de solutions de concentrations connues. La solution de cadmium étant incolore, et celle de cuivre étant bleue, on procède alors à la complexation du cadmium, qui est de couleur rose claire, alors que celle de cuivre est de couleur violette.

On dispose d'une série d'ampoules à décanter de 250 mL, contenant respectivement :

1. 10 mL de solution de cadmium ou de cuivre

2. 20 mL de NaOH 2,5 M.
3. 5 mL de tartrate de sodium et de potassium (10 % massique, prendre 10 g de ce composé et le compléter à 100 g avec de l'eau distillée).
4. 20 ml de solution de dithizone (200 mg de dithizone dans 1000 mL de chloroforme).

Après une agitation vigoureuse, le mélange est laissé décanter jusqu'à la séparation des deux phases. La phase organique est recueillie. Celle-ci est par la suite analysée par spectrophotométrie UV-Visible, ce qui nous permettra de tracer la droite d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration, au maximum de la bande d'adsorption,  $\lambda = 515$  nm pour le cadmium et  $\lambda = 450$  nm pour le cuivre. Ces valeurs sont obtenues par balayage préalable entre 200 et 800 nm.

### 3.11.2 Technique de dithizone pour la détermination du rendement d'adsorption des métaux

#### 3.11.2.1 Procédure de la technique de dithizone

La méthode consiste à préparer des solutions de PAA et de PAAC de concentration de 27,8 mM ainsi que des solutions d'ions métalliques. Celle de cuivre est de concentration de 0,1 N tandis que celles du cadmium sont de concentrations respectives de 0,1 N et 1 N.

10 mL de la solution du Polymère (PAA ou PAAC) sont ajoutés à 10 mL de la solution d'ion métallique, le précipité ainsi formé est éliminé et le filtrat est récupéré pour analyse.

Une solution mère est préparée par dilution de 1 mL du filtrat dans 100 mL d'eau distillée.

De cette solution mère, on prélève :

➤ Du filtrat de cuivre :

1 mL de la solution mère de PAA ou de PAAC est complété jusqu'à 10 mL.

➤ Du filtrat de cadmium :

-Pour la concentration de 0,1 N de cadmium, 0,1 mL de la solution mère du PAAC est complété jusqu'à 10 mL.

-Pour la concentration de 1 N de cadmium :

10 mL du filtrat du PAA ou de PAAC directement sans aucune dilution.



Chacune des solutions est ajoutée à :

1. 20 mL de NaOH 2,5 M.
2. 5 mL de tartrate de sodium et de potassium (10 %)
3. 20 ml de solution de dithizone

Ce mélange est agité dans une ampoule à décanter et la phase chloroformique est récupérée pour l'analyse spectrophotométrique

a) Adsorption du cuivre

	pH	Temps de précipitation (mn)	Concentration du polymère en (mM)	Volume du $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,1 N) (mL)	Taux d'adsorption (%)
PAA	2,88	1	27,8	10	58,50
PAAC	2,72	5	27,8	10	48,52

b) Adsorption du cadmium

b.1) Concentration de  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  C=0.1N; T=17°C :

	pH	Temps de précipitation (h)	Concentration du polymère en (mM)	Volume du $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1 N) (mL)	Taux d'adsorption (%)
PAA	2,25	/	27,8	10	Pas de précipité
PAAC	2,24	24	27,8	10	71,43

b.2) Concentration de CdCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (C=1N), T=17°C

	pH	Temps de précipitation (jour)	Concentration du polymère en (mM)	Volume du CdCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (1 N) (mL)	Taux d'adsorption (%)
PAA	5,21	2	27,8	10	99,80

3.12 Caractérisation

Le PAA, les PAA modifiés, le AA et le AA modifié ont été caractérisés par les techniques disponibles suivantes :

3.12.1 Spectroscopie ultraviolette (UV) :

Les maxima d'absorption des produits de la première partie sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible mono faisceau de marque SHIMADZU, en solution dans une cellule en quartz de 1 cm d'épaisseur, utilisant le dioxanne distillé comme solvant. Les produits de la seconde partie sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau de marque TECHNICOMP 8500, en utilisant le dioxanne ou le méthanol distillés comme solvants.

3.12.2 Spectroscopies infrarouge (FTIR) :

Les produits obtenus ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier à l'aide d'un appareil FTIR du type PARAGON 1000 PC. Les échantillons ont été introduits soit sous forme de pastilles de KBr spectroscopique avec une résolution de 8 cm<sup>-1</sup>, soit sous forme de films minces étalés sur des plaques en téflon avec une résolution de 2 cm<sup>-1</sup>, ou en solution en utilisant des fenêtres en KBr avec une résolution de 2 cm<sup>-1</sup> moyennant 40 balayage dans le domaine 4000-400 cm<sup>-1</sup>.

### 3.12.3 Etude viscosimétrique

Les mesures viscosimétriques du PAA et de PAA modifiés ont été faites à l'aide d'un viscosimètre capillaire Ubbelohde de marque SCHOTT GERATE de type Avs 310, à une température de 30°C dans le dioxanne ou dans l'eau distillée.

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  $K_H$  : constante de Huggins

$C$  : concentration en g/dL

$[\eta]$  : 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  $t$  : temps d'écoulement du solvant et de la solution, respectivement.

La constante de Kraemer,  $K_k$ , 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  $\eta_r$  est la viscosité relative, 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  $a$ , ont permis de calculer les masses viscosimétriques de PAA et de PAA modifiés 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  $a$  prises de la littérature [67] du PAA, dans le dioxanne à 30 °C, sont  $76 \cdot 10^{-5}$  dL/g et 0,5, respectivement.

#### 3.12.4 pH mètre :

L'étude du comportement du PAA, PAA modifiés et du catéchol en solution et en présence d'un métal en fonction du pH a été effectuée à l'aide d'un pH-mètre de type INOLAB pH level L.

#### 3.12.5 Réfractométrie :

L'indice de réfraction de AA et de AA modifié a été effectué à l'aide d'un réfractomètre Abbé de marque Carl- Zeiss- Jena.

#### 3.12.6 Analyse élémentaire

Tous les produits synthétisés ont été caractérisés par analyse élémentaire. L'appareil utilisé est de type LECO CHN-900 muni d'un détecteur infrarouge. Elle est basée sur la combustion de l'échantillon à analyser. Après la combustion du composé synthétisé, les gaz obtenus passent à travers une cellule infrarouge entre deux fenêtres de  $\text{CaF}_2$  où ils vont être détectés.

## CHAPITRE 4

### RESULTATS ET DISCUSSION

L'objectif de ce travail est de modifier l'acide polyacrylique (PAA) par une pipéronylation engendrant ainsi un copolymère d'acide acrylique et de pipéronylacrylate. Le produit obtenu subira une opération de déblocage de la fonction formol, afin de le valoriser dans l'adsorption métallique. Les différentes étapes de ce projet sont résumées dans la figure 4.1.

Il y a lieu de signaler que le PAA est un polymère de grande envergure industrielle et un produit de bon marché.

En premier, il a été jugé judicieux de synthétiser le poly (acrylate de pipéronyle) via la polymérisation de son monomère, l'acrylate de pipéronyle, et ceci pour une comparaison avec les produits de modification du PAA par le pipéronyle. La pipéronylation du PAA a été conçue par une réaction d'estérification avec l'alcool pipéronyle, comme indiqué par la première étape dans la figure 4.1.

#### 4.1 Synthèse de l'acrylate de pipéronyle

L'estérification de l'acide acrylique par l'alcool pipéronylique dans un système fermé en présence de traces d'acide sulfurique à 10 %, à température de 50 °C pendant 6 jours a donné l'acrylate de pipéronyle en très faible rendement, du fait que l'ester s'hydrolyse rapidement (<10 %). Pour obtenir un meilleur rendement en travaillant toujours dans un système clos, la synthèse de l'acrylate de pipéronyle a été conçue par le biais du chlorure d'acryloyle selon la figure 4.2.

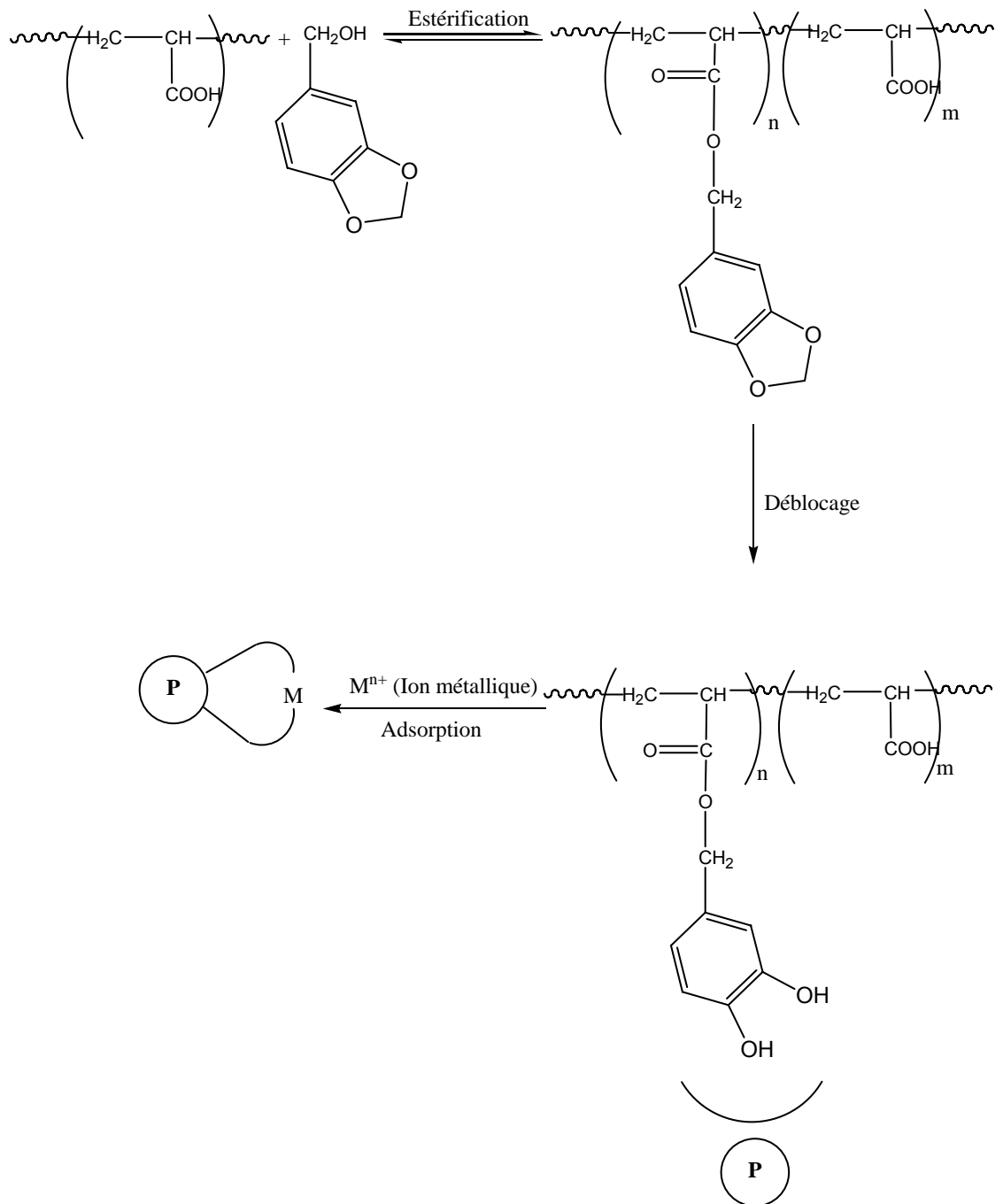


Figure 4.1 : Etapes du projet.

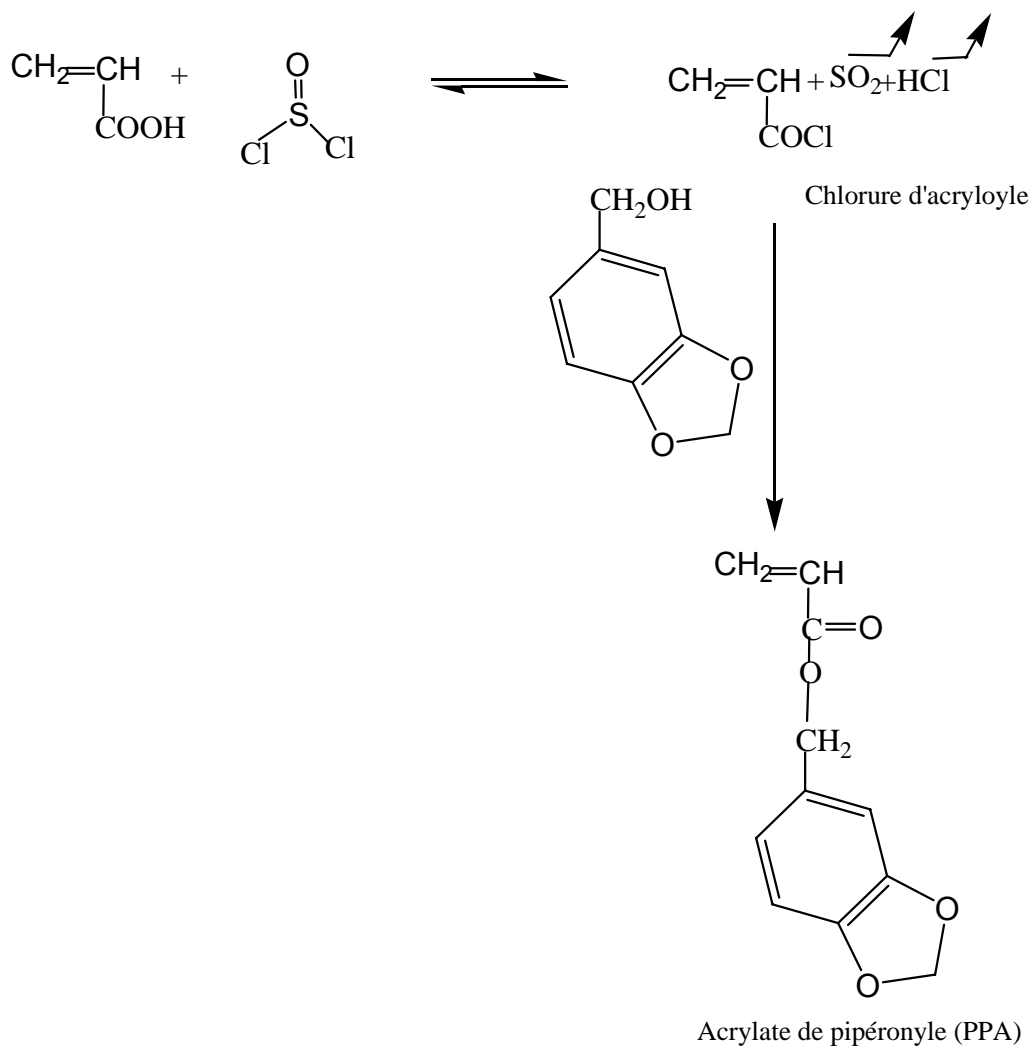


Figure 4.2 : Schéma réactionnel de pipéronylation de l'acide acrylique (AA) passant par le chlorure d'acryloyle.

La réaction du chlorure d'acryloyle avec l'alcool pipéronylique a permis de donner l'acrylate de pipéronyle monomère, et ce, après un temps de réaction de 96 heures à 17 °C ; il y a lieu de signaler que cette réaction est exothermique. Le produit après purification par chromatographie sur colonne, a un aspect liquide jaune, plus visqueux que l'acide acrylique, non miscible avec l'eau. Sa température de congélation a été trouvée inférieure à 0 °C et son indice de réfraction  $\eta_D^{20}=1,5689$ , un indice comparable à celui de l'acrylate de  $\beta$ -phenoxyethyle qui est de 1,5198 [68].

L'analyse UV d'une solution de l'acrylate de pipéronyle (PPA) dans le méthanol à 25 °C (Fig.4.3), montre deux bandes à  $\lambda_{\max}=237$  et  $\lambda_{\max}=290$  nm, attribuables au

groupement pipéronyle.

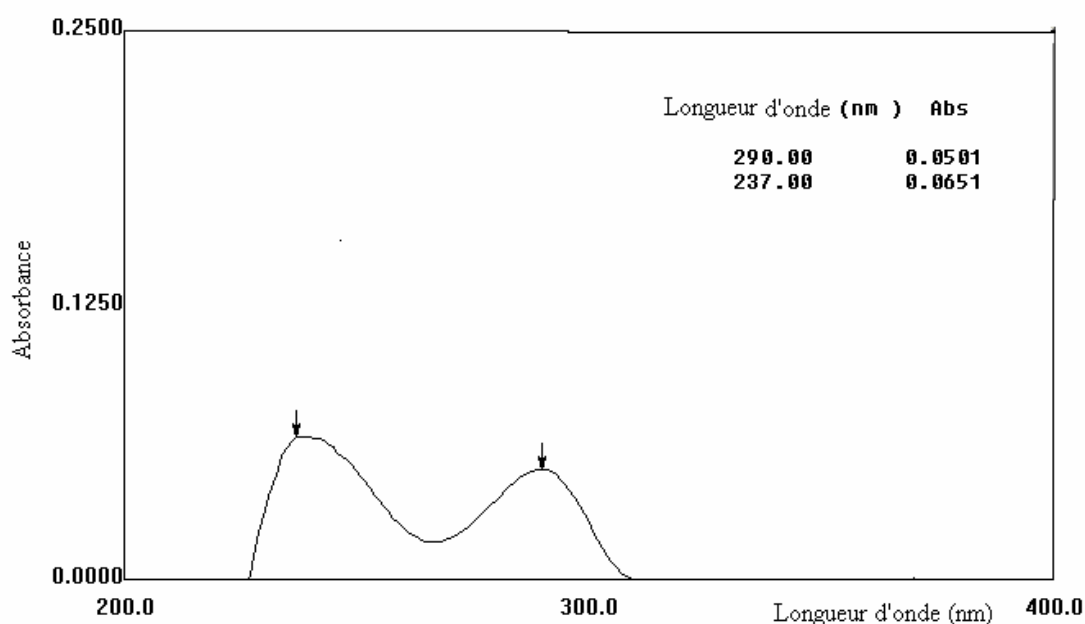


Figure 4.3 : Spectre UV du PPA dans le méthanol.

Le spectre IR de l'acrylate de pipéronyle (PPA) (figure 4.4) révèle les bandes principales caractérisant l'acide acrylique (AA) et l'apparition des bandes caractérisant le monomère (PPA).

-Les bandes à  $1038,6$  et  $1250,8 \text{ cm}^{-1}$  correspondent au groupement méthylène [18].

-L'apparition d'une bande à  $1125 \text{ cm}^{-1}$  fortement couplée à la liaison C-C correspond à l'élongation C-O-C [69].

-Les bandes à  $1365$  et  $1407 \text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques de l'oscillation du groupement (-O-CH<sub>2</sub>-).

-La bande à  $1732 \text{ cm}^{-1}$  indique la présence du groupement ester.



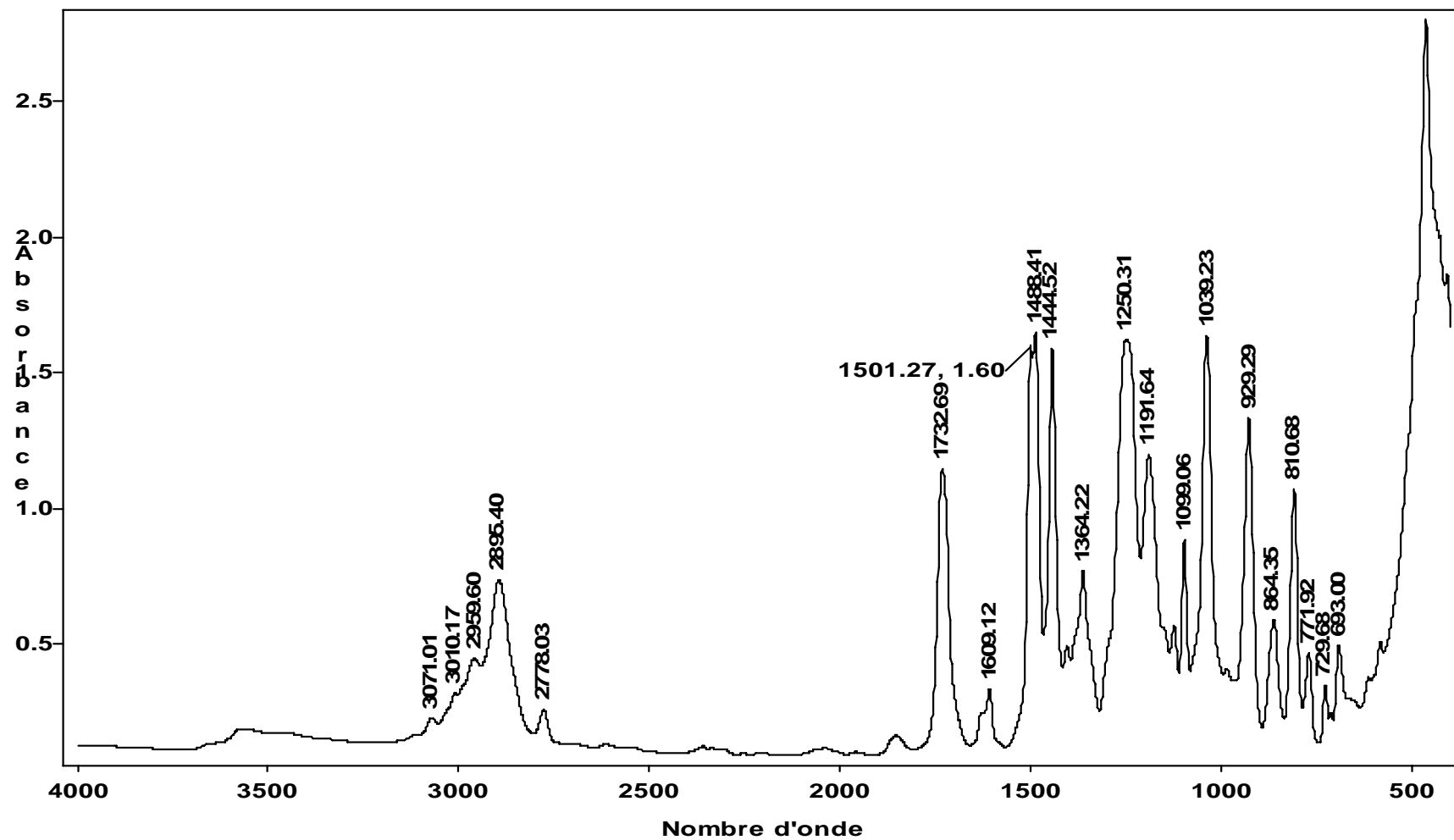


Figure 4.4 : Spectres IR du PPA.

#### 4.2 Polymérisation de l'acrylate de pipéronyle

En utilisant AIBN comme initiateur, la polymérisation de l'acrylate de pipéronyle (PPA) dans les conditions décrites dans la partie expérimentale n'a pas eu lieu. Il s'avère que le *tri*-(*n*-butyl) borane (TBB) est le seul initiateur radicalaire qui convient pour ce type de polymérisation radicalaire [70].

#### 4.3 Estérification du PAA

L'acide polyacrylique (PAA) a été synthétisé à partir de son monomère, l'acide acrylique (AA), par une polymérisation radicalaire en utilisant AIBN comme initiateur. La caractérisation de PAA est comme suit :

- ❖ Le PAA est soluble dans les solvants polaires tels que l'eau, le dioxanne, le méthanol, le THF, l'acétone, DMF...etc, et insoluble dans le toluène, le chloroforme, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle...etc.
- ❖ Le spectre UV de PAA dans le dioxanne à 25 °C (C=0,97 g/L) montre une absorbance à une longueur d'onde  $\lambda_{\max}=241$  nm correspondant à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ , elle est due aux carbonyles C=O de la fonction acide (figure 4.5).
- ❖ Le spectre UV de PAA dans l'eau à 25 °C (C=2,15 g/L) montre une absorbance à une longueur d'onde  $\lambda_{\max}=200$  nm (figure 4.6).

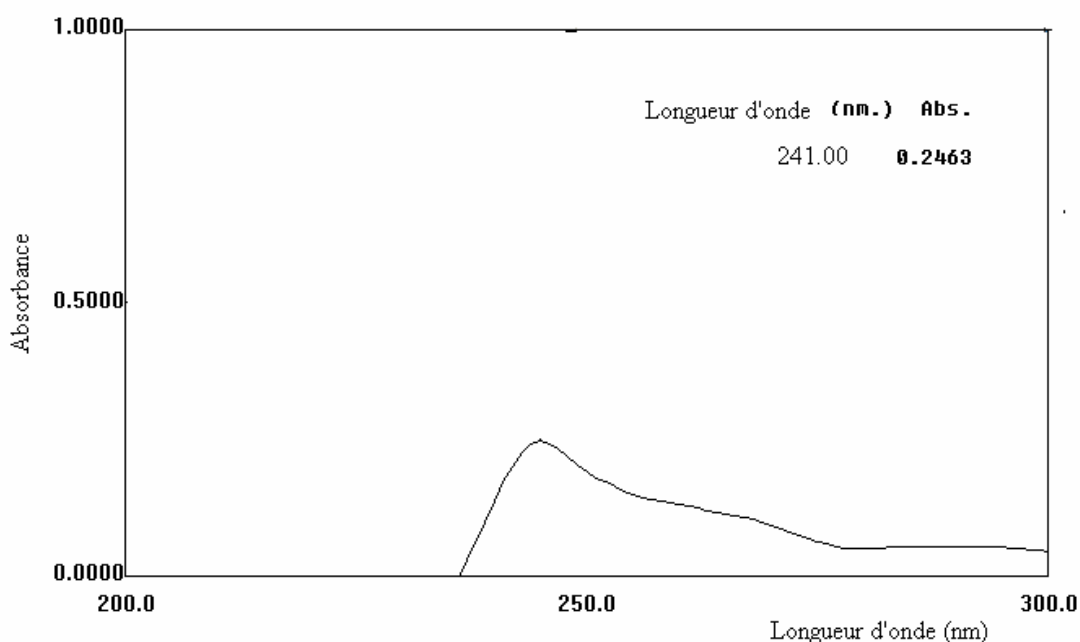


Figure 4.5 : Spectre UV du PAA dans le dioxanne (C=0,97 g/L).

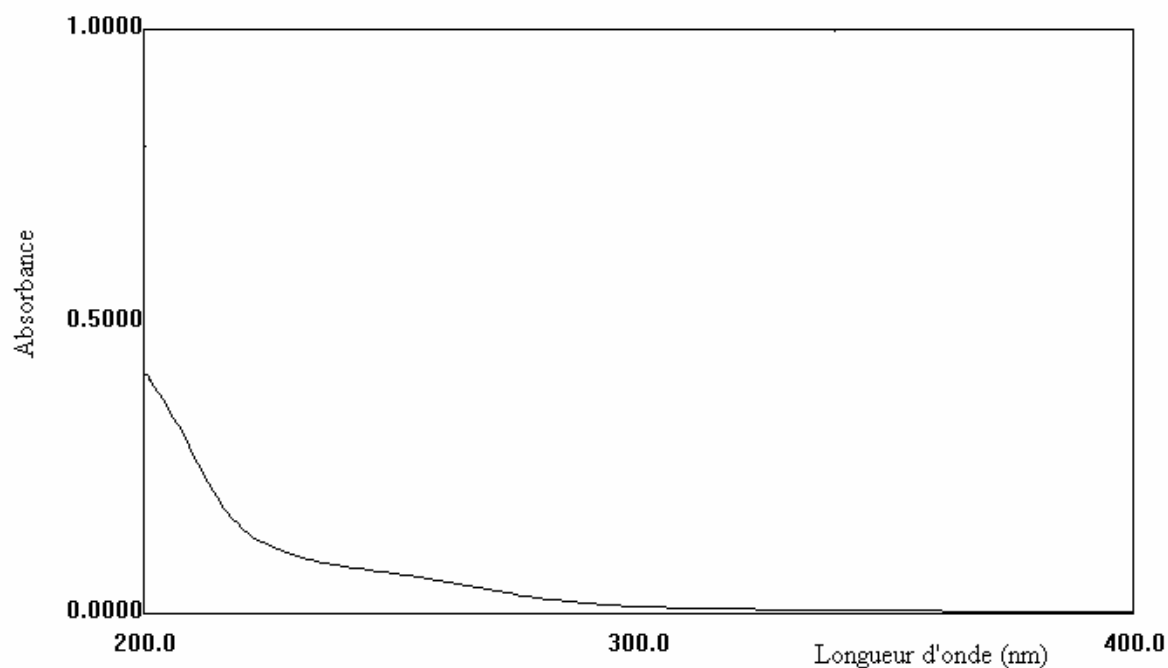


Figure 4.6 : Spectre UV du PAA dans l'eau de (C=2,15 g/L).

- ❖ Le spectre IR de PAA illustré dans la figure 4.7 montre les bandes spécifiques des différents groupements fonctionnels de ce polymère. Les bandes caractéristiques du PAA sont illustrées dans le tableau suivant (tableau 4.1) :

Tableau 4.1 : Bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du PAA.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration et attribution
620	Vibration de déformation angulaire C=C hors du plan.
802	Vibration de déformation de CH <sub>2</sub> .
1170-1265	Déformation hors du plan des groupements -CH <sub>2</sub> -.
1417-1453	Déformation angulaire C-O-H dans le plan.
1710	Vibration d'élongation C=O du groupement carboxylique.
2500-3700	Large bande caractéristique du pont d'hydrogène intermoléculaire et les vibrations d'élongations des OH du groupement carboxylique.

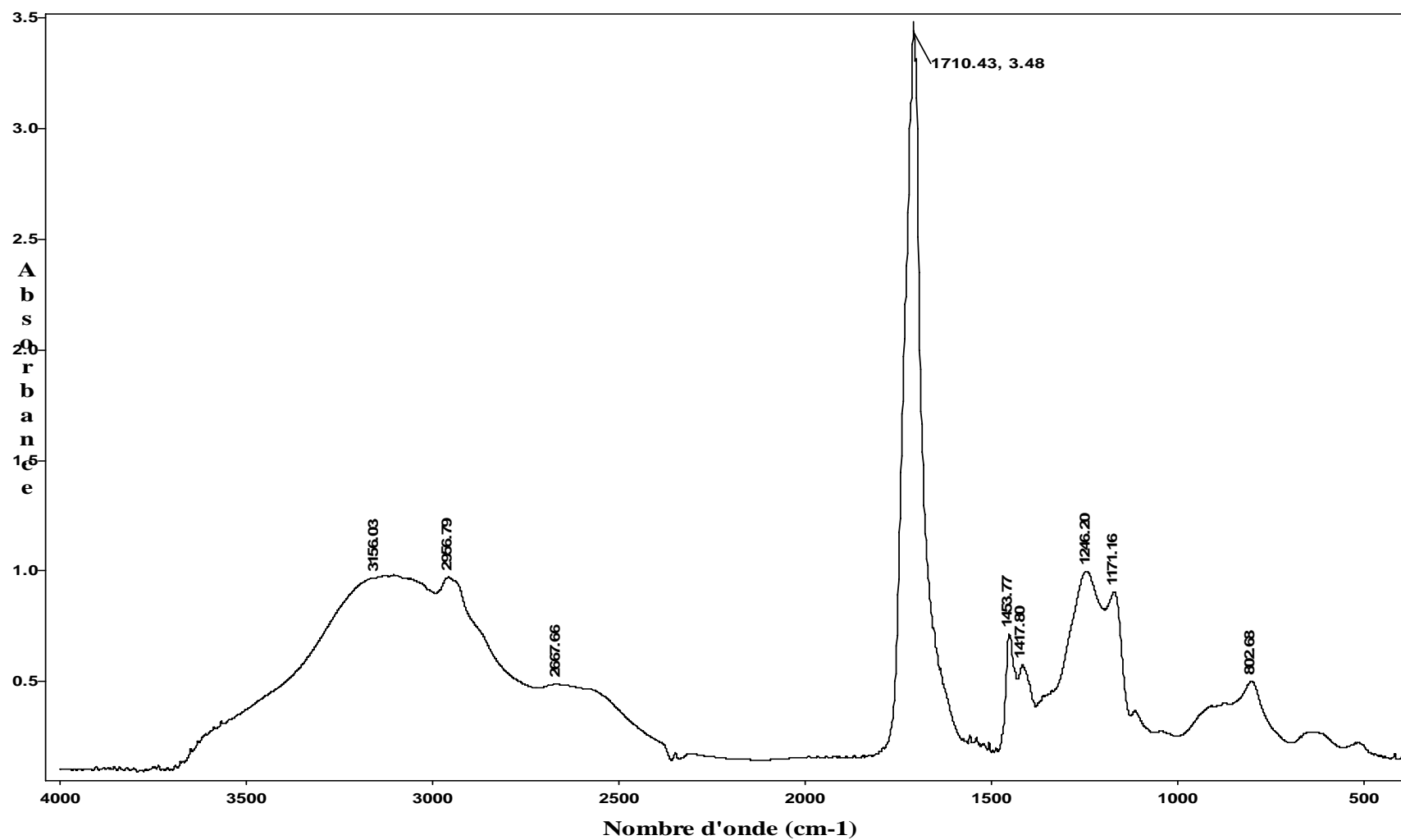


Figure 4.7 : Spectre IR de PAA (film).

- ❖ Le PAA est un faible polyélectrolyte hydrosoluble. En effet, L'allure de la courbe de  $\eta_{red}=f(C)$  du PAA dans l'eau présentée dans la figure 4.8, est celle d'un polyélectrolyte. Par contre dans le dioxanne (figure.4.9), son allure est une droite décroissante, l'allure ordinaire, qui donne une viscosité intrinsèque  $[\eta]=0,3325$  dL/g, c'est-à-dire un poids moléculaire de 190000.

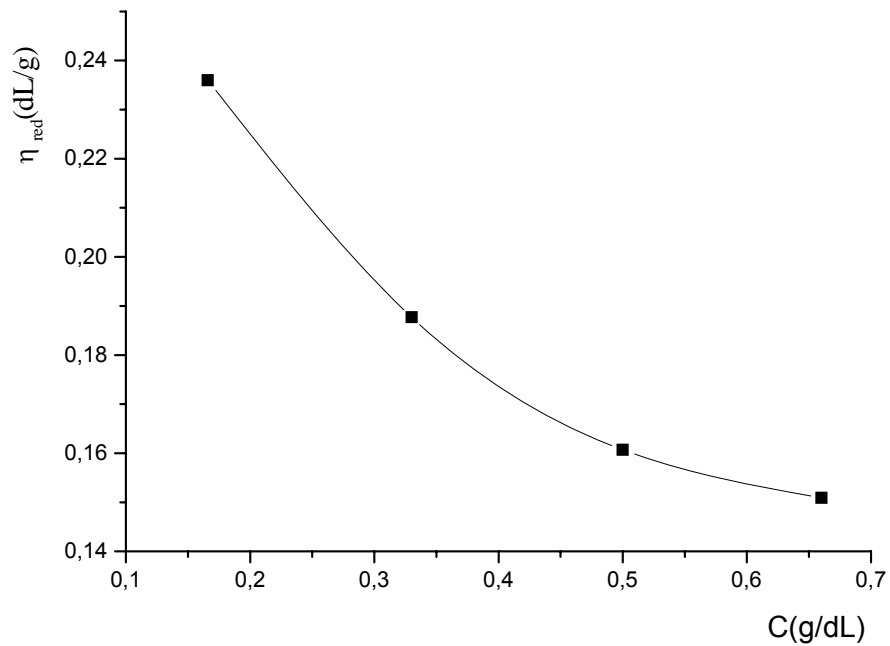


Figure 4.8 : Courbe de viscosimétrie du PAA dans l'eau.

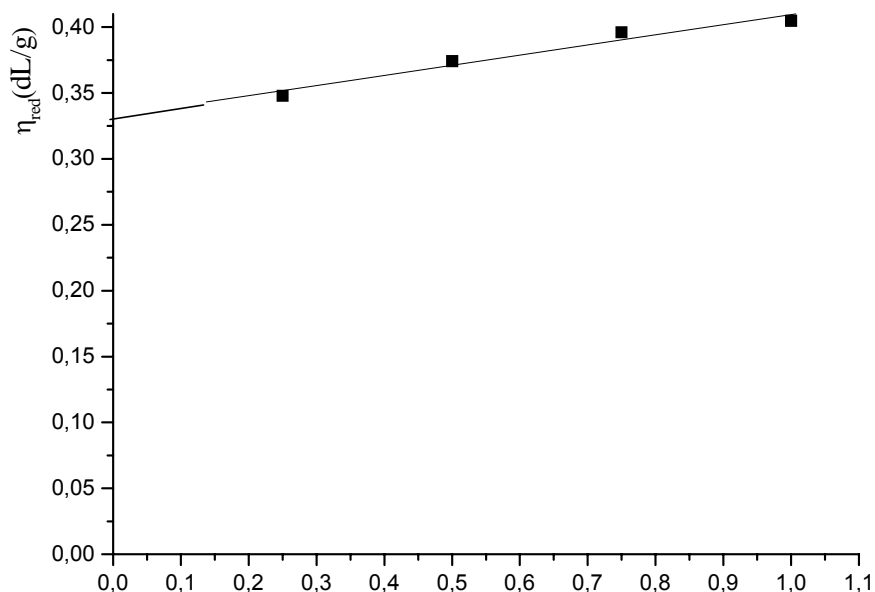


Figure 4.9 : Courbe de viscosimétrie du PAA dans le dioxanne.

- ❖ Pour vérifier la formule brute du PAA nous avons procédé à l'analyse élémentaire. Les pourcentages donnés par cette dernière (tableau 4.2) vérifient la masse molaire théorique et la formule brute du PAA.

Tableau 4.2 : Résultats de l'analyse élémentaire du PAA.

	%C	%H
Pourcentages trouvés	47,08	5,20
Pourcentages calculés	50,00	5,55

L'estérification de PAA par l'alcool pipéronylique (APP) a été réalisée dans l'eau et le dioxanne. Sachant bien que l'eau n'est pas un milieu réactionnel adéquat pour une réaction d'estérification, on a voulu montrer l'effet de polymère sur l'estérification du PAA dans l'eau.

Les taux d'estérification ( $t_{ester}$ ) de la fonction acide de PAA par l'alcool pipéronylique et l'alcool benzylique ont été calculés en utilisant la méthode suivante :

$$t_{ester} = \frac{n_{\text{motif ester}}}{n_{\text{motif ester}} + n_A}$$

$n_{\text{motif ester}}$  : Nombre de moles de motif ester contenant l'entité benzodioxole ou benzylique calculé à partir de la courbe d'étalonnage du benzodioxole ou de l'alcool benzylique dans le dioxanne.

$n_A$  : Nombre de moles d'acide polyacrylique qui non pas réagit dans une masse  $m$  de PAA-APP ou PAA-AB.

Calculons  $n_A$  :

$$m_{\text{motif ester}} = n_{\text{benz}} * M_{\text{motif ester}}$$

$$m_A = m - m_{\text{motif ester}}$$

$$n_A = m_A / M_A$$

Où  $m_A$  : masse de l'acide acrylique.

$M_A$  : masse molaire de l'acide acrylique.

$m_{\text{motif ester}}$  : masse de motif ester.

$M_{\text{motif ester}}$  : masse molaire de motif ester.

$n_{\text{benz}}$  : nombre de mole de benzodioxole ou d'alcool benzylique calculé à partir de la concentration trouvé dans la courbe d'étalonnage

( $n_{\text{benz}} = C * V / M_{\text{benz}}$ ).

$V$  : Volume de la solution de PAA-APP ou PAA-AB utilisé pour l'analyse UV.

#### 4.3.1 Estérification du PAA par l'APP dans l'eau

Comme attendu, la réaction d'estérification dans l'eau a eu lieu et à faible taux de substitution du fait de l'hydrolyse de l'ester formé.

Les analyses du produit obtenu sont :

- L'acide polyacrylique modifié, PAA - APP, est insoluble dans l'eau (solution trouble) et l'acétone.
- Une viscosité intrinsèque  $[\eta]$  de 0,5709 dL/g d'une solution de PAA-APP à 3,89 % (Figure 4.10).

➤ L'analyse UV de PAA-APP dans le dioxanne de  $C=0,28$  g/L (figure 4.11) révèle les bandes suivantes :  $\lambda_1=241$  nm,  $\lambda_2=287$  nm, caractéristique du groupement pipéronyle.

➤ Le spectre IR de PAA-APP (fig. 4.12) révèle les bandes caractéristiques suivantes :

-Les bandes à  $1039,6$  et  $1247,6$   $\text{cm}^{-1}$ , correspondants au groupement méthylène [18].

-L'apparition de la bande à  $1116$   $\text{cm}^{-1}$ , fortement couplée à la liaison C-C, correspond à l'élongation C-O-C.

-Les bandes à  $1446$  et  $1493$   $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations des groupements (-C=C-) aromatiques.

- L'élargissement de la bande à  $1710$   $\text{cm}^{-1}$ , bande caractéristique du groupement C=O libre de l'acide, chevauchant avec l'apparition d'une deuxième bande à  $1725$   $\text{cm}^{-1}$ , indique un faible taux d'estérification.

-Les bandes à  $2780$ ,  $2918$  et  $2958$   $\text{cm}^{-1}$ , correspondent à la vibration d'élongation des C – H de  $\text{CH}_2$ .

-Les bandes à  $3030$  et  $3060$   $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques à la vibration d'élongation des CH aromatiques.

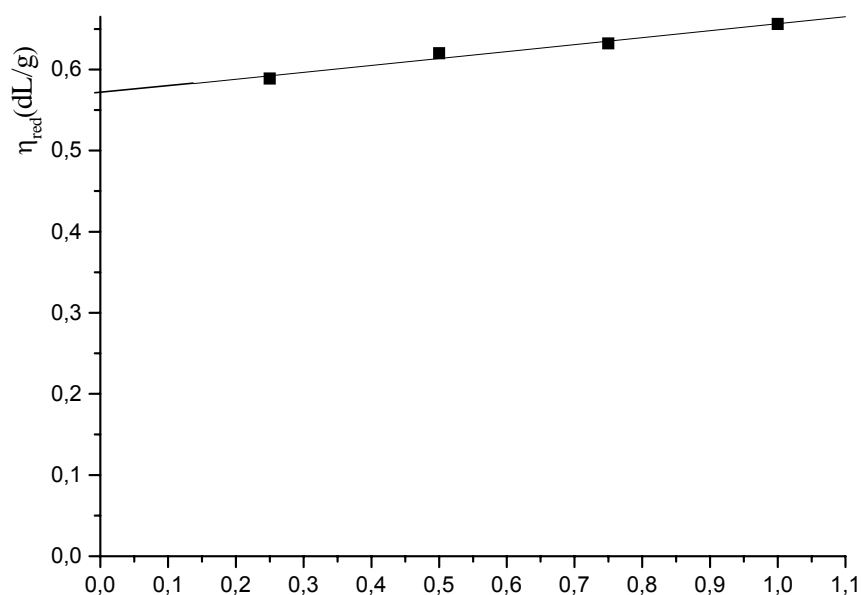


Figure 4.10 : Courbe de variation de viscosité réduite en fonction de la concentration de PAA-APP (3,89%) dans le dioxanne.



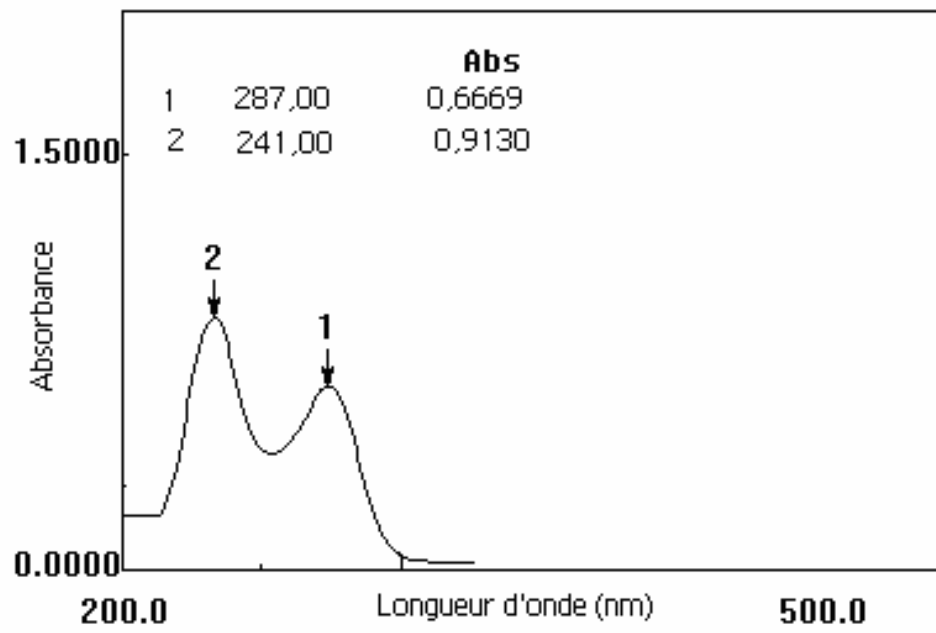


Figure 4.11 : Spectre UV de PAA-APP (3,89%) dans le dioxanne, C=0,28 g/L.

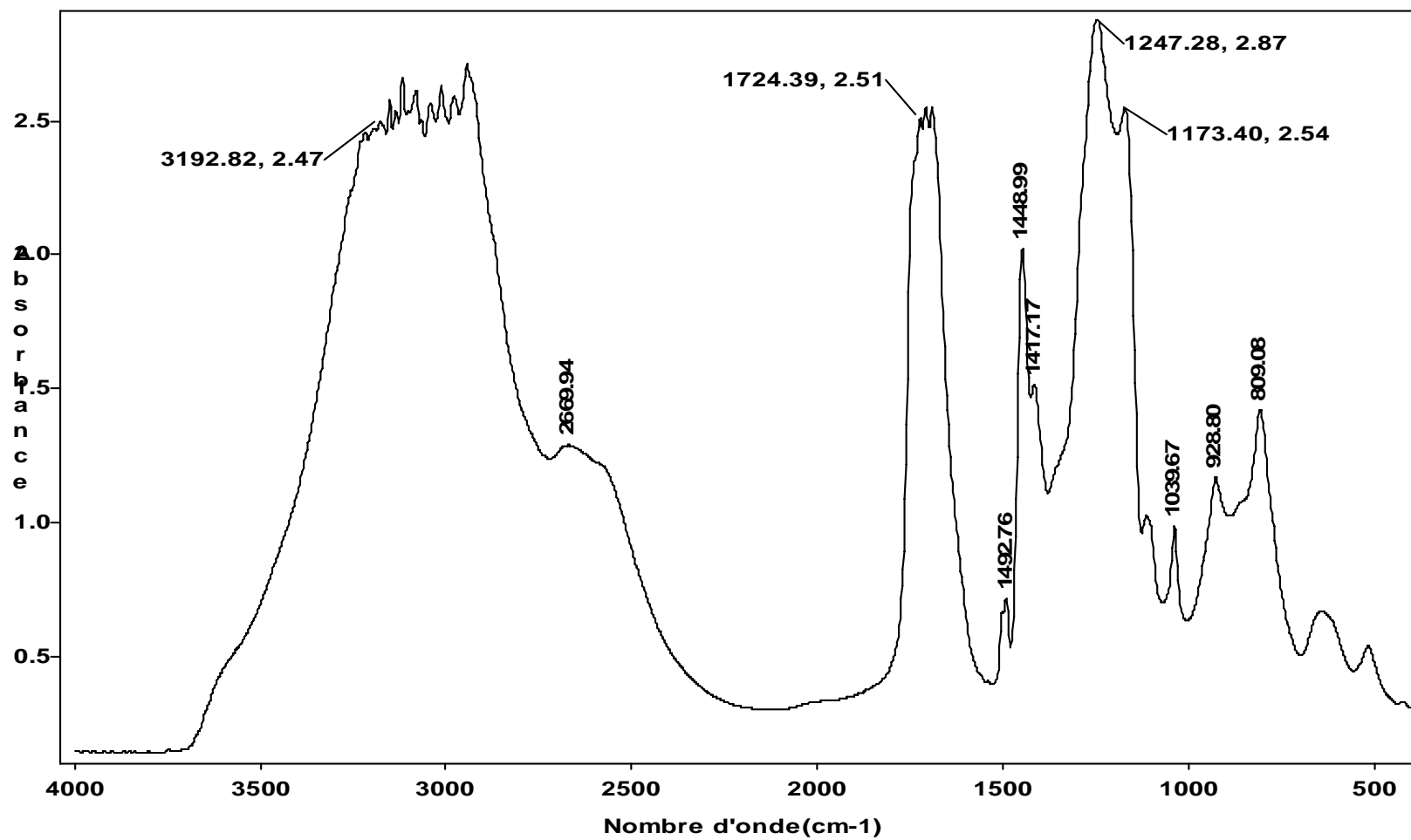


Figure 4.12 : Spectre IR de PAA-APP (3,89 %).

#### 4.3.1.1 Effet du rapport molaire

L'effet du rapport molaire [PAA] : [APP] sur le taux d'estérification a été étudié dans les conditions suivantes : temps de réaction, 3 h ; température, 110 °C. Le résultat est illustré dans la figure 4.13. Cette figure montre qu'il y a une augmentation du taux d'estérification en augmentant la concentration de l'alcool pipéronyle dans le milieu réactionnel jusqu' à un rapport de 1 :2 correspondant à un taux de substitution de 3,44 %. Au delà de ce rapport, le taux a chuté jusqu'à une valeur de 1,02 % pour un rapport de 1 :4.

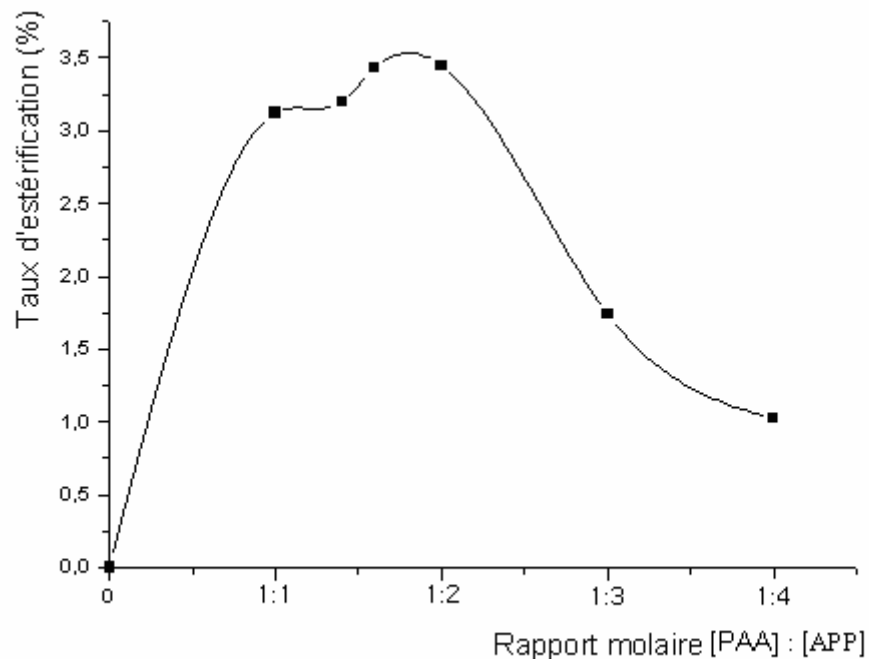


Figure 4.13 : Courbe de variation de taux d'estérification en fonction du rapport molaire [PAA] : [APP]. Eau, temps de 3 h, T=110 °C.

#### 4.3.1.2 Effet du temps réactionnel

Le taux d'estérification a été étudié en fonction du temps pour un rapport molaire [PAA] : [APP] 1 :2. Le résultat est illustré dans la figure 4.14. Cette dernière révèle l'augmentation du taux avec le temps de réaction .Au delà de 3h de réaction, le taux demeure plus au moins inchangé . En effet, un taux optimal de 3,89 % est obtenu pour une durée de 5 h.

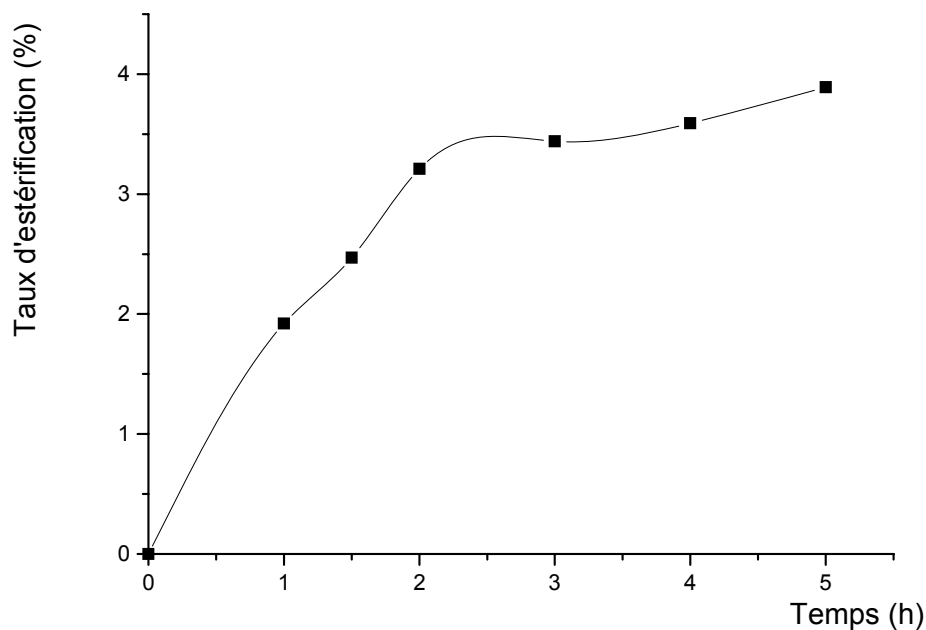


Figure 4.14 : Courbe de variation de taux d'estérification en fonction du temps. Eau ; [PAA] : [APP], 1 :2 ; T=110 °C.

#### 4.3.2 Estérification du PAA par l'APP dans le dioxanne

##### a) Système fermé :

Dans un système fermé, l'eau formée existe toujours dans le milieu réactionnel, conduisant à l'hydrolyse du produit ester et par conséquent, limitant le taux d'estérification à 32 %. En faisant augmenter le rapport molaire [PAA] : [APP], le taux d'estérification subit une augmentation ne dépasse pas les 10 % (figure 4.15, Figure 4.16) ; l'excès du APP déplace l'équilibre vers la formation du produit, selon la loi de Le Châtelier. La viscosité intrinsèque en fonction du taux d'estérification est illustrée dans la figure 4.17.

Pour un rapport optimal [PAA] : [APP] de 1 :4, les échantillons prélevés en fonction du temps sont insolubles dans les solvants suivants :

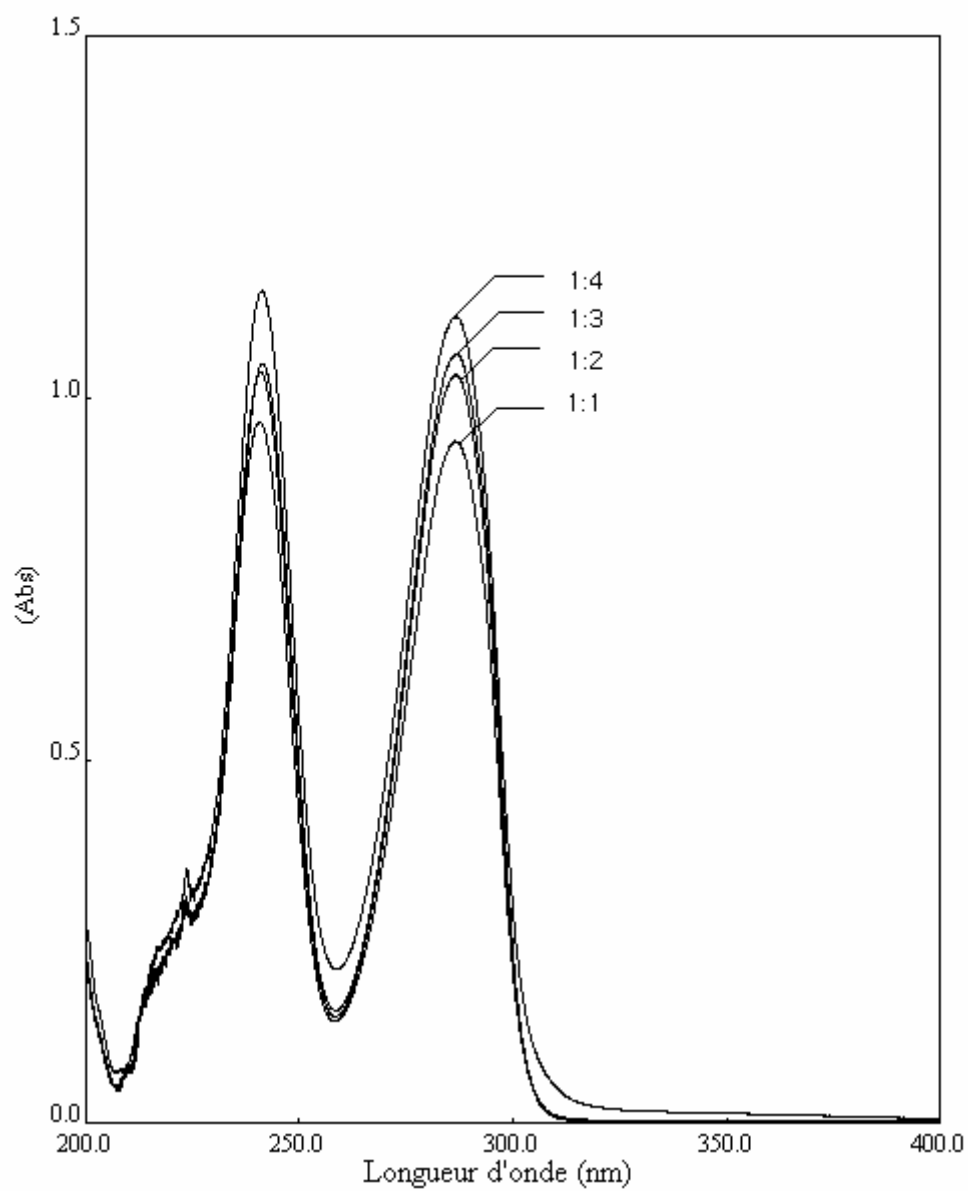


Figure 4.15 : Spectres UV de PAA-APP dans le dioxanne pour différents rapports molaires [PAA] : [APP], (Système fermé).

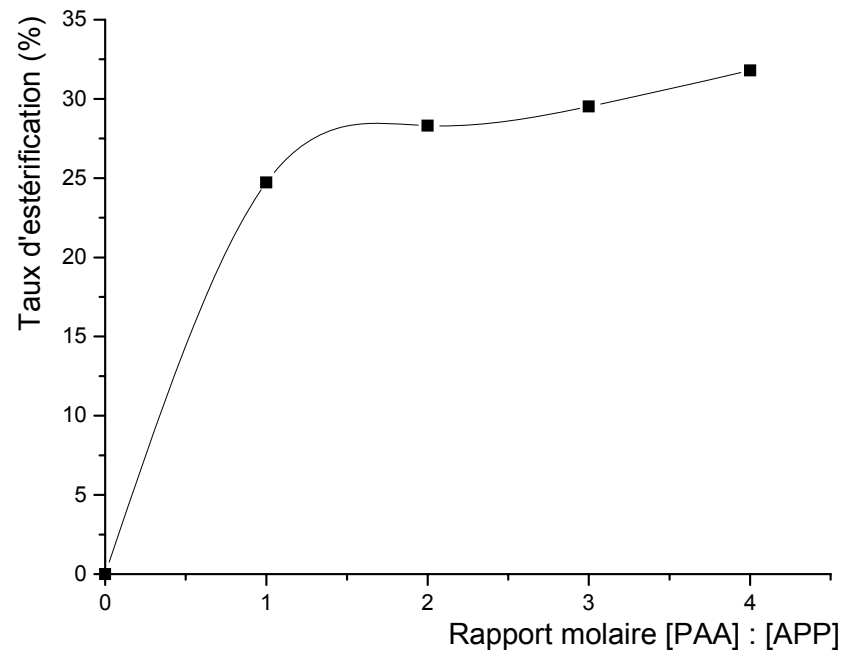


Figure 4.16 : Taux d'estérification en fonction du rapport molaire (Système fermé).

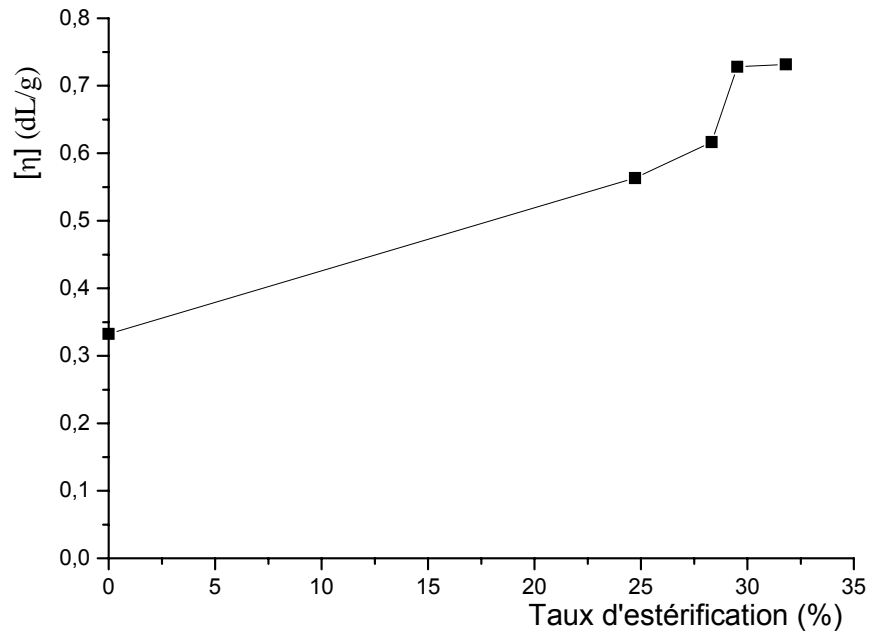


Figure 4.17 : Courbe de variation de la viscosité intrinsèque en fonction du taux d'estérification de PAA-APP (Système fermé).

### b) Système ouvert :

Le taux d'avancement maximum de l'estérification est atteint lorsqu'on empêche la réaction inverse. L'utilisation d'un système ouvert (Dean-Stark) permet l'élimination continue d'eau formée au cours de la réaction.

La modification chimique du PAA par estérification provoque un changement de solubilité intéressant. Selon le taux le PAA-APP est soluble dans l'acétone, le méthanol, le dioxane, le THF, le DMF et le DMSO et insoluble dans l'eau, l'éthanol, le dichlorométhane, le chloroforme avec un non solvant qui est l'acétate d'éthyle jusqu'au 36 %, au-delà de ce pourcentage Les produits obtenus sont insolubles dans le méthanol, ils se précipitent dans l'éthanol.

Le spectre UV du PAA-APP révèle les deux bandes à 241nm et 287 nm caractérisant l'ester (figure 4.18).

### Effet du temps réactionnel

Le taux d'estérification a subi une augmentation en fonction du temps (Figure 4.18, Figure 4.19), jusqu'au pourcentage de 72 % de motif ester dont le produit forme un trouble avec les solvants de solubilisation (l'acétone, le dioxane, le DMF et le THF).

La viscosité des produits formés lors de l'estérification augmente en fonction du taux (Figure 4.19), une viscosité de 0,7253 dL/g pour un taux de 61,85 %.

Le spectre IR de PAA-APP<sub>72</sub> (figure 4.20) révèle les bandes principales caractérisant le PAA et l'apparition des pics caractérisant l'ester.

- Les bandes à 1039,6 et 1253,6  $\text{cm}^{-1}$  correspondent au groupement méthylène [18].

- L'apparition du bande à 1119.6  $\text{cm}^{-1}$  fortement couplée à la liaison C-C, correspond à une élongation C-O-C.

- Les bandes à 1367 et 1407  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques de l'oscillation du groupement (-O-CH<sub>2</sub>-).

- Les bandes à 1446, 1490 et 1503  $\text{cm}^{-1}$  correspondent au vibration des groupements (-C=C-) aromatiques.

- Le déplacement de l'absorption du groupement C=O vers  $1732\text{ cm}^{-1}$ , celle-ci est caractéristique du groupement C=O de l'ester.

-Les bandes à  $2780$ ,  $2918$  et  $2958\text{ cm}^{-1}$  correspondent de la vibration d'élongation des C – H de  $\text{CH}_2$ .

-Les bandes à  $3030$  et  $3060\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques de la vibration d'élongation des C-H aromatiques.

- D'après les résultats donnés par l'analyse élémentaire sur le tableau 4.3, on remarque que la composition centésimale en carbone de PAA-APP<sub>72</sub> est plus grande que celle du PAA. L'augmentation de la teneur en carbone pour le PAA-APP<sub>72</sub> est due au greffage de l'entité benzodioxole sur la chaîne macromoléculaire du PAA.

Tableau 4.3 : Résultats de l'analyse élémentaire du PAAC.

	% C	% H
Pourcentages Trouvés	58,81	5,43

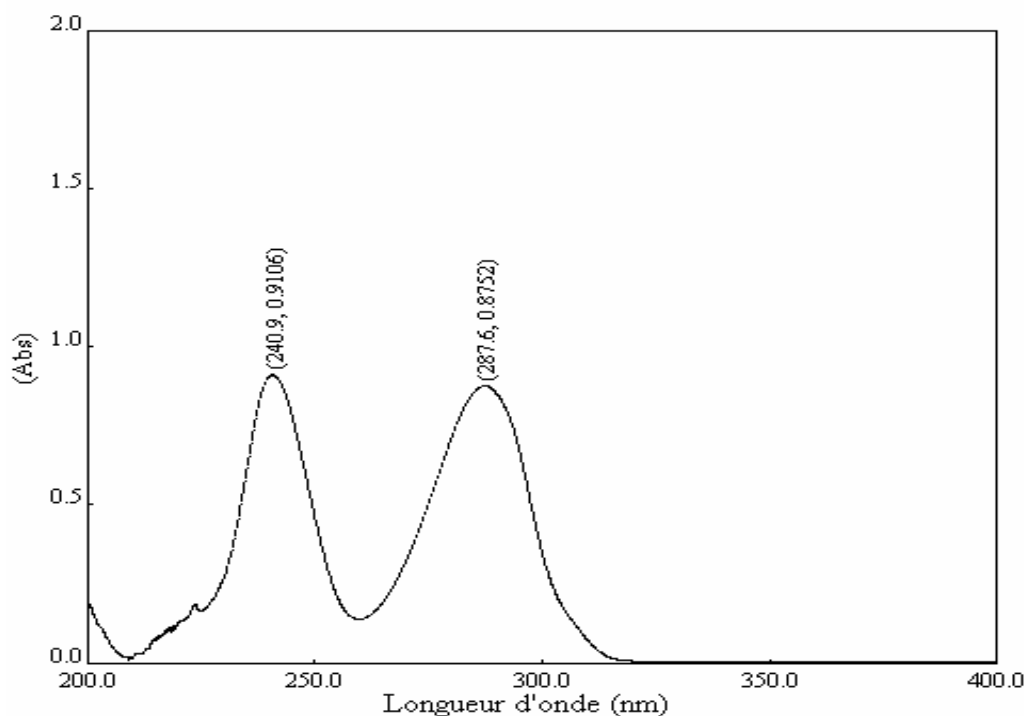


Figure 4.18 : Spectre UV de PAA-APP de C = 0,13 g/L dans le dioxanne.



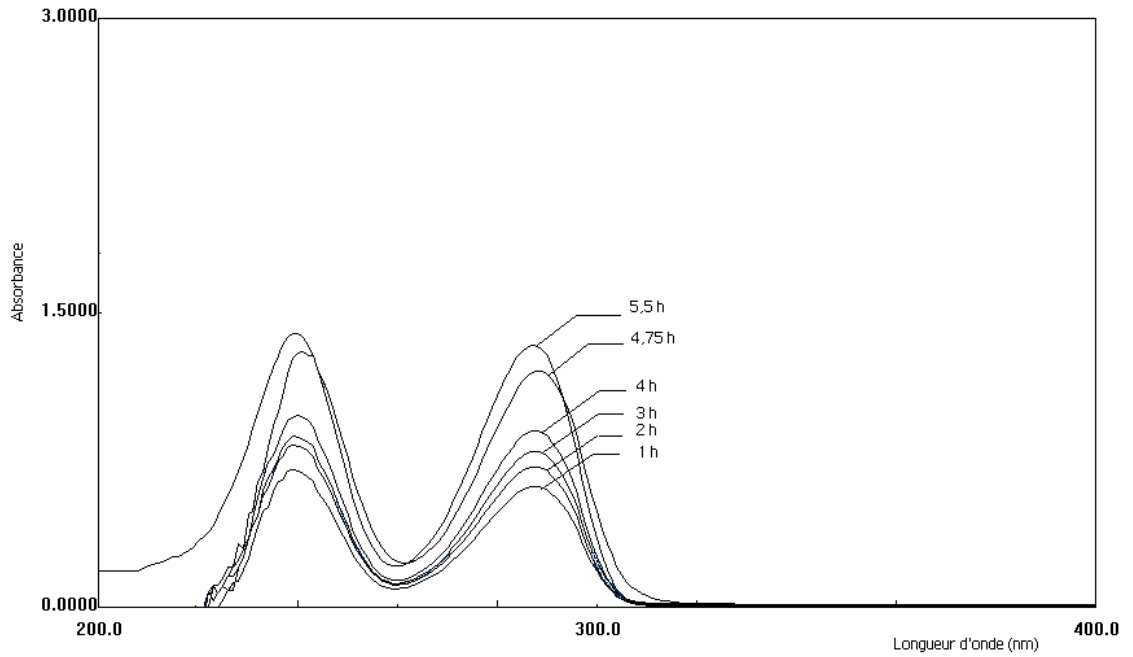


Figure 4.19 : Spectres UV du PAA-APP à différents temps (Système ouvert) [PAA] : [APP], 1 :1; dioxanne.

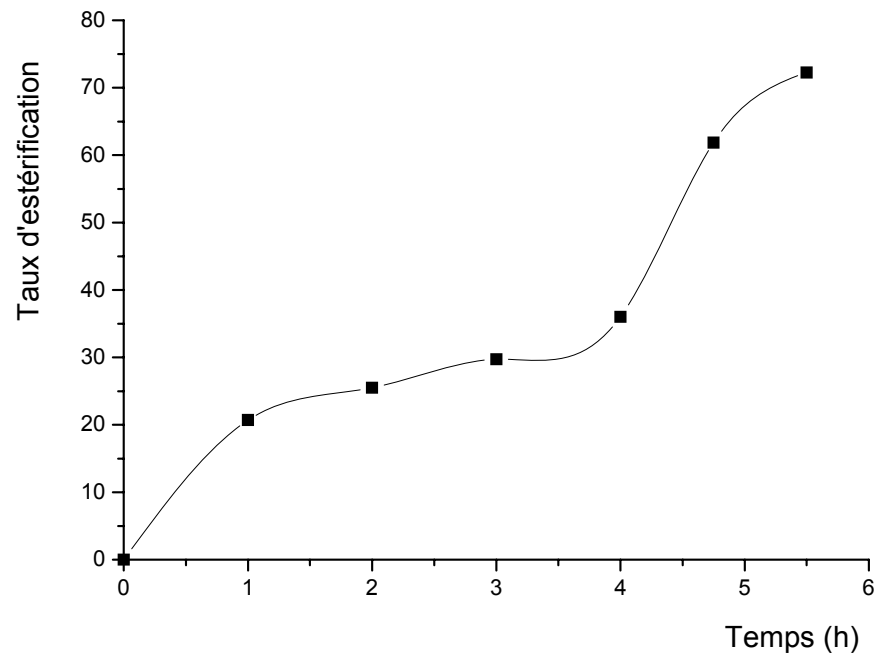


Figure 4.20 : Variation du taux d'estérification de PAA-APP en fonction du temps dans le dioxanne; [PAA] : [APP], 1 :1 ; (Système ouvert).

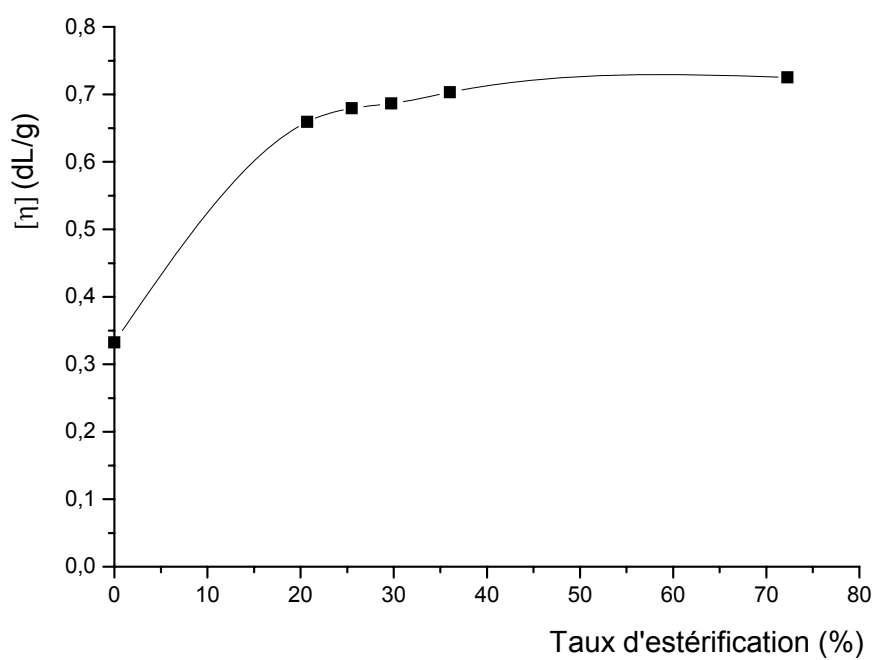


Figure 4.21 : Variation de la viscosité intrinsèque en fonction du taux d'estérification de PAA-APP dans le dioxane; [PAA] : [APP], 1 :1; (Système ouvert).

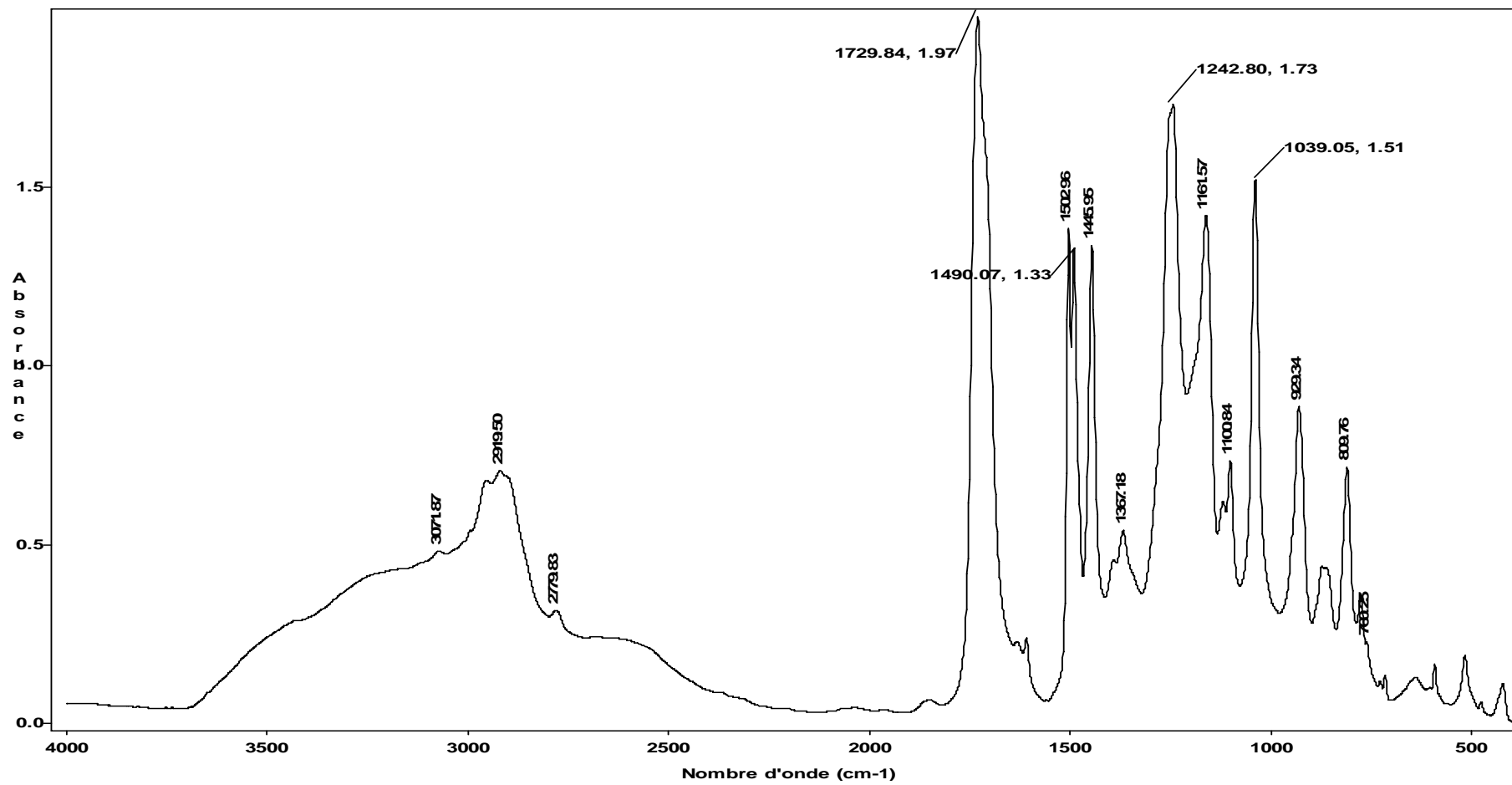


Figure 4.22 : Spectre IR du PAA-APP à 72 % d'estérification (film).

#### 4.3.3 Estérification du PAA par l'alcool benzylique dans le dioxanne

A titre de comparaison de viscosité intrinsèque entre le PAA estérifié par l'alcool pipéronyle et celui estérifié par l'alcool benzylique, on a procédé à une série de réactions en utilisant un système ouvert. Les résultats qu'on a obtenus ont montré que la présence de l'entité benzoate est responsable de l'élévation de la valeur de la viscosité intrinsèque, du fait de l'éloignement des chaînes macromoléculaires par l'introduction de ce motif, avec une augmentation progressive du taux d'estérification en fonction du temps (Figure 4.23). Pendant les premières huit heures de réaction, l'estérification semble être lente ; le taux d'estérification n'a pas dépassé les 10 %. Par contre, l'estérification devient rapide après les huit heures de réaction ; un taux d'estérification de 65 % est atteint après 18 heures de réaction. L'effet du groupement benzodioxole sur la cinétique de l'estérification du PAA est clair.

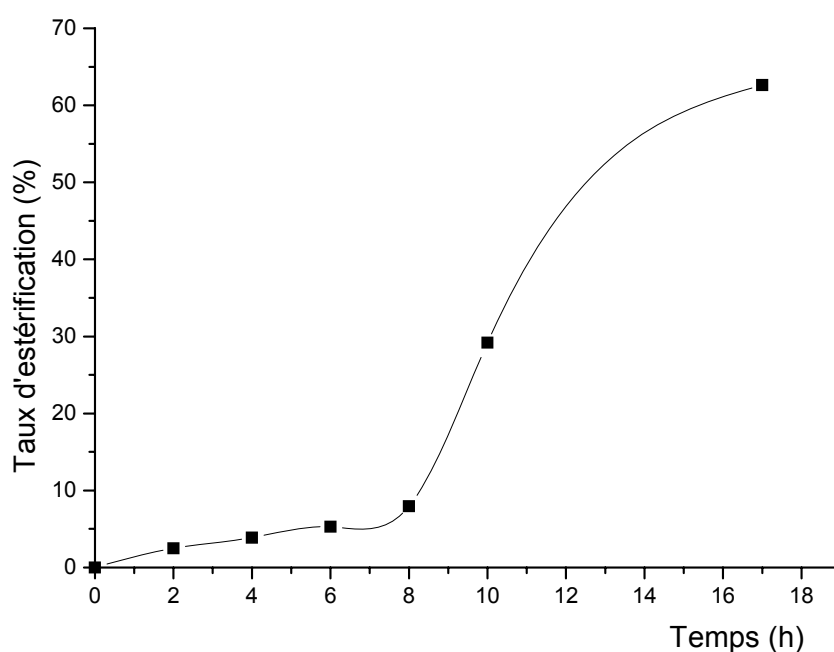


Figure 4.23 : Variation du taux d'estérification de PAA par l'alcool benzylique (système ouvert) en fonction du temps. Solvant : dioxanne ;  $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $[\text{PAA}] : [\text{AB}]$ , 1 :1.

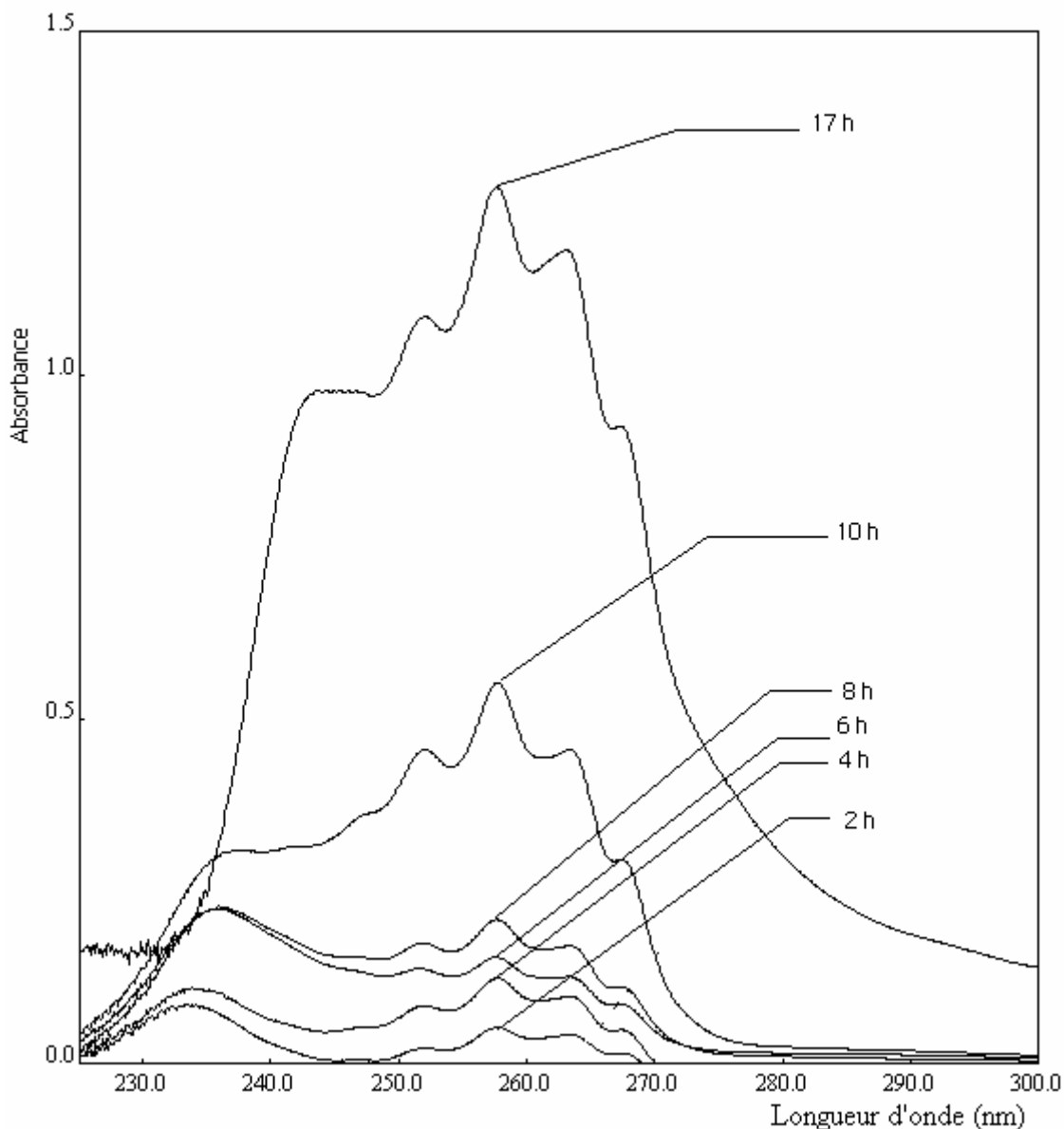


Figure 4.24 : Spectres UV représentant la variation du taux d'estérification de PAA-AB (Système ouvert) en fonction du temps. Dioxanne, C=1 g/L.

Les spectres UV des produits de PAA-AB (C=1 g/L) dans le dioxanne pour différents temps de réaction illustrés dans la figure 4.24 montrent l'augmentation de l'absorbance en fonction du temps, ce qui explique l'augmentation du taux d'estérification de PAA par l'alcool benzylique.

La viscosité intrinsèque ne donne pas une idée sur la masse moléculaire de ces produits. La grande valeur de la viscosité peut être expliquée par le changement de forces d'interactions entre les chaînes macromoléculaires par l'introduction de groupements latéraux.

Par comparaison des résultats de la viscosité intrinsèque de PAA-APP et de PAA-AB (PAA modifié par l'alcool benzylique) (figure 4.25), on remarque que les deux courbes sont de même allure et les viscosités de PAA-AB sont nettement supérieures à celles de PAA-APP au-delà de 10 % d'estérification . Il est important de signaler que la viscosité intrinsèque de PAA-AB a été trouvée, en effet, assez élevée.

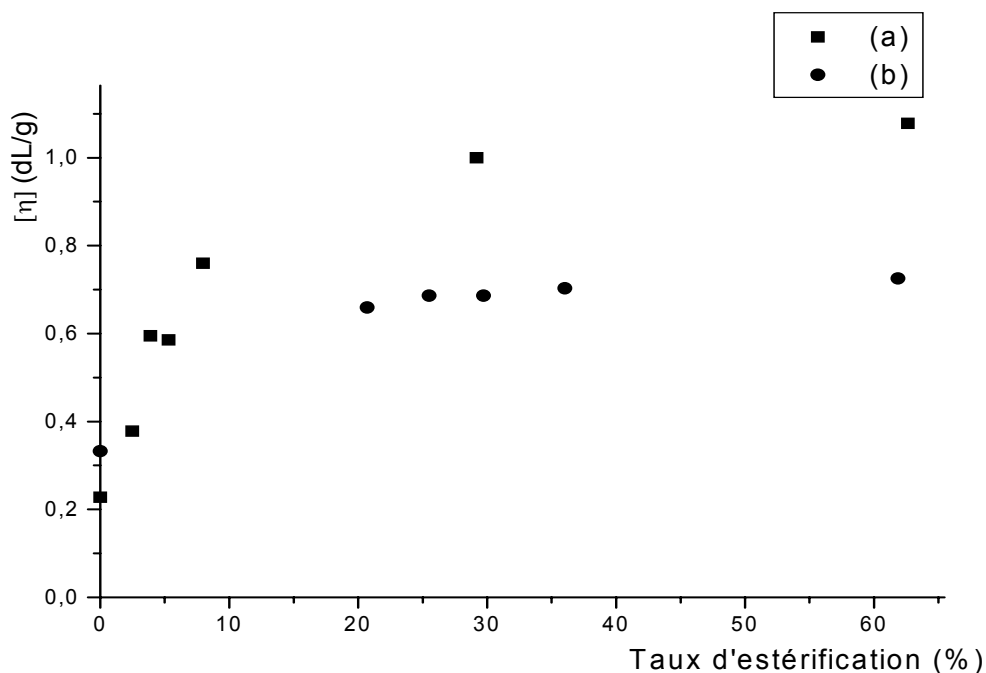


Figure 4.25 : Variations de viscosité intrinsèque en fonction du taux d'estérification de : a) PAA-AB ; temps de 17 h, b) PAA-APP ; temps de 4,75 h ; (système ouvert) à Température de 110 °C.

### Caractérisation du PAA-AB

Les différents résultats des analyses de PAA-AB sont les suivants :

- L'analyse UV d'une solution de PAA-AB dans le dioxane , (C=1 g/L) (Figure 4.26), montre une bande à  $\lambda_{\max}=237,8$  nm qui correspond à la transition du type  $\pi \rightarrow \pi^*$  ; elle est due aux carbonyles C=O. Les trois bandes à 251,9, 257,8 et 263,5 nm représentent les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  du cycle benzénique du groupement benzyloxycarbone.
- Le spectre IR (Figure 4.27), présente les bandes caractérisant le PAA avec l'apparition de nouvelles bandes de l'entité benzoate :

- L'examen des bandes d'absorption des basses fréquences révèle la présence des bandes à 698 et 750  $\text{cm}^{-1}$ , relatives aux deux modes de déformations hors du plan pour 5 hydrogènes adjacents, ce qui affirme la monosubstitution du cycle benzénique.

-La bande à 1160,6  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'élongation de C-O-C, fortement couplée avec la vibration d'élongation de la liaison C-C adjacent.

-L'élongation C-O est à 1210  $\text{cm}^{-1}$ .

-La bande à 1257  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une élongation C-O-C asymétrique.

-Les bandes 1453,4 et 1497  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration des groupements (-C=C-) aromatiques.

- L'apparition de la bande du groupement C=O à 1734  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique du groupement C=O libre de l'ester, avec l'existence de la bande à 1710  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond au groupement C=O de la fonction acide ; cette dernière bande a une intensité plus faible que celle de l'ester du fait que l'estérification est d'un taux de 62,62%.

-La bande à 2956  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation des C – H de  $\text{CH}_2$ .

-Les bandes à 3030 et 3060  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques de la vibration d'élongation des C-H aromatiques.

-La diminution de la largeur et de l'intensité de la bande d'élongation des O-H indique l'estérification.

- Il y a une augmentation de la viscosité intrinsèque en augmentant le nombre de motifs ester dans la chaîne macromoléculaire (figure 4.25). Après 16 h de réaction on obtient un taux de modification de 62,62 % avec une viscosité intrinsèque de 1,0780 dL/g, comparable à celle de PAA-APP de 61,85 % de modification, avec une viscosité intrinsèque de 0,7253 dL/g mais après 4,75 h.

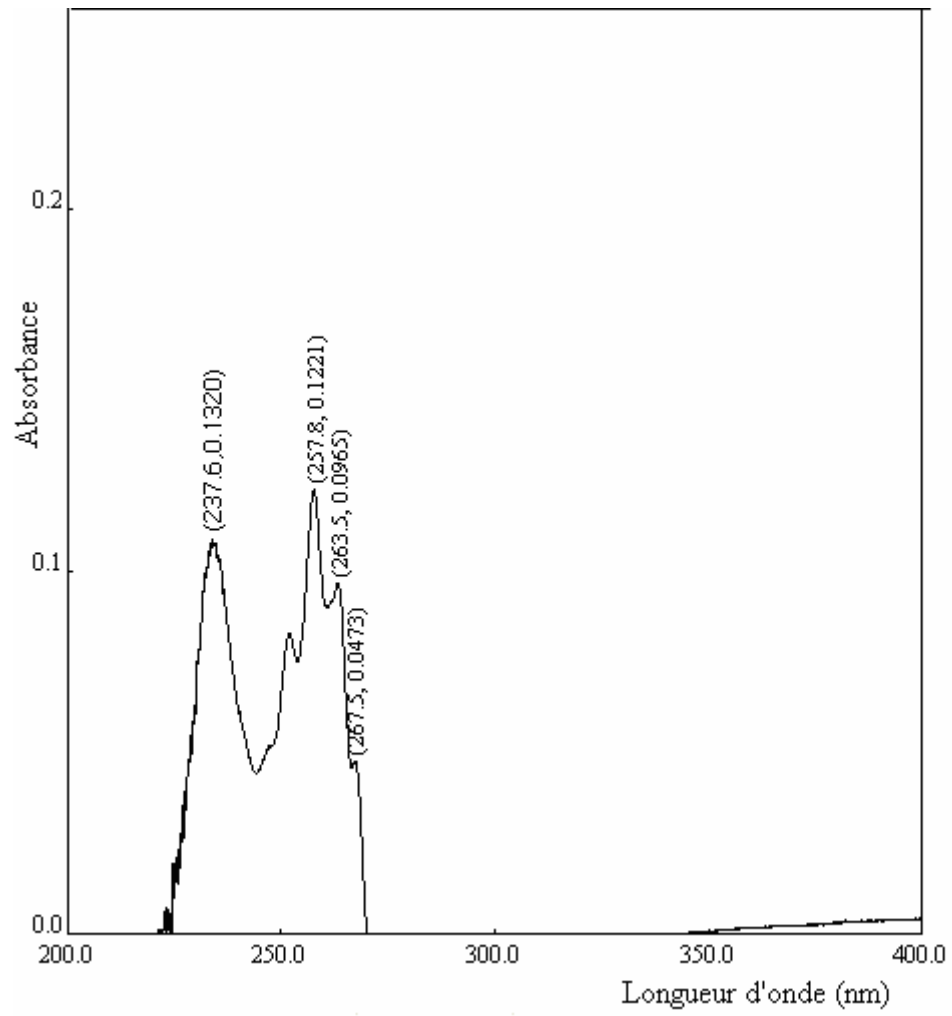


Figure 4.26 : Spectre UV de PAA-AB dans le dioxanne à C=1 g/L.



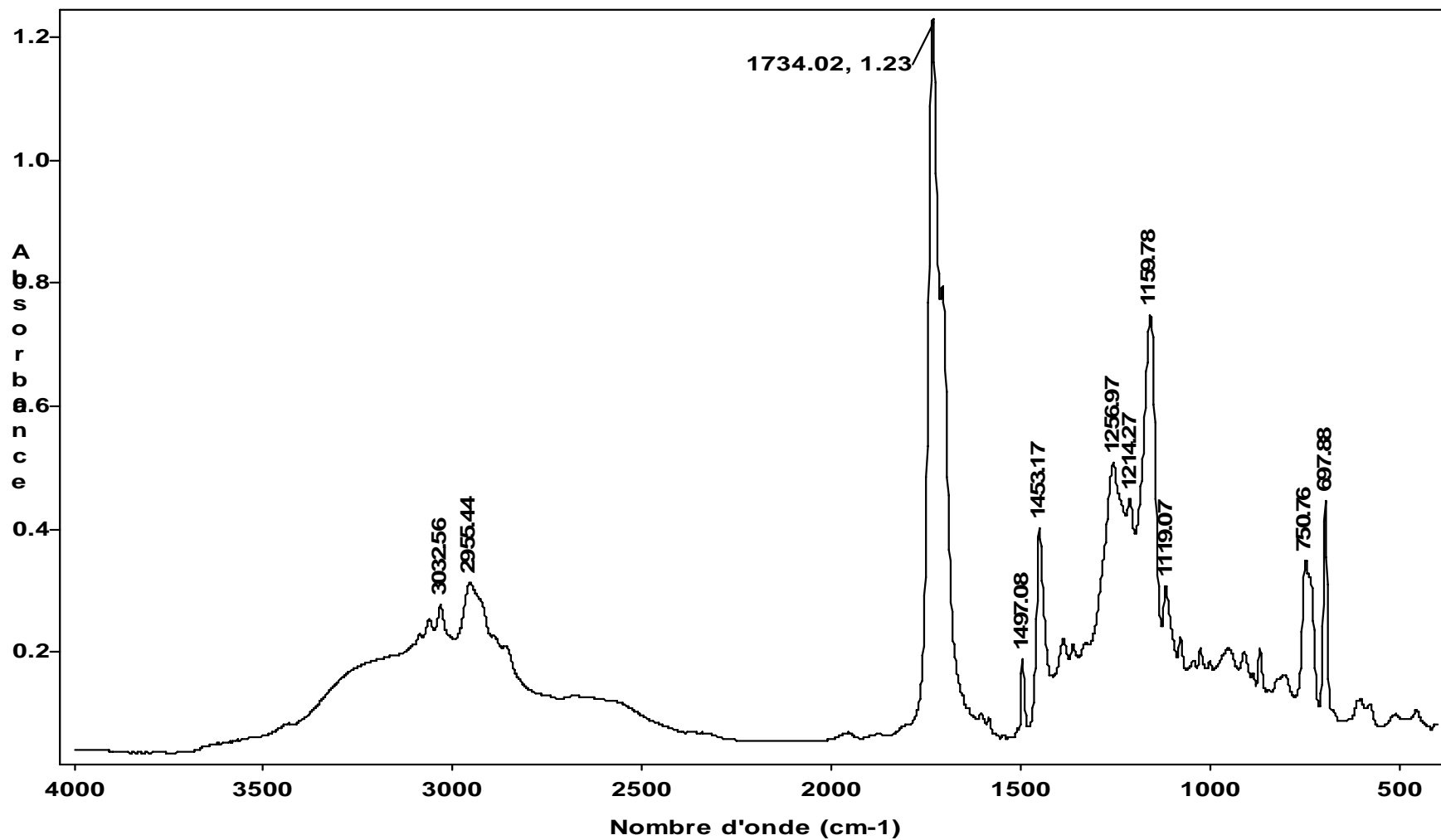


Figure 4.27 : Spectre IR de PAA-AB (film).

#### 4.4 Réaction de déblocage de polyacrylate de pipéronyle (PAA-APP)

##### 4.4.1 Par le fluorure de tetra n-butylammonium (TBAF)

- Cas du PAA-APP<sub>4</sub>:

La réaction de PAA-APP<sub>4</sub> avec le TBAF comme agent de déblocage a donné lieu à un polyélectrolyte qui peut être expliqué par la formation d'un sel, le polycarboxylate. L'ajout d'une même quantité de TBAF à une solution de PAA a donné un précipité, confirmant ainsi l'hypothèse de polycarboxylate.

Le produit de déblocage est soluble dans l'eau et se précipite dans le THF.

L'analyse UV du produit de la réaction de PAA-APP<sub>4</sub> avec le TBAF (PAACT) dans le dioxane révèle deux bandes à 241 et 287 nm, caractéristiques de l'entité benzodioxole.

Le spectre FTIR de PAACT (Figure 4.28) montre la diminution de l'intensité des bandes à 809 et 928 cm<sup>-1</sup>, correspondant à la déformation angulaire hors du plan de la liaison O-H, qui est expliquée par la disparition du groupement O-H.

L'existence d'une bande à 1036,28 cm<sup>-1</sup>, qui correspond au groupement méthylène ce qui signifie la présence de l'entité benzodioxole et par suite le déblocage n'a pas eu lieu ; et un autre produit s'est formé, un sel de polycarboxylate d'ammonium.

Une élévation symétrique de l'anion carboxylate apparaît vers 1385 cm<sup>-1</sup> et l'élévation asymétrique vers 1550 cm<sup>-1</sup> [71] qui apparaît également dans le spectre FTIR du produit de la réaction de PAA avec le TBAF (PAAT) (Figure 4.29). La diminution de la largeur et de l'intensité de la bande d'élévation des O-H, avec l'apparition des bandes vers 2877 et 1961 cm<sup>-1</sup> correspondent à l'élévation des C-H aliphatiques de tetrabutyl ammonium.

La bande "ammonium" apparaît entre 2700 et 2200 cm<sup>-1</sup>.

L'étude viscosimétrique de PAACT (Figure 4.30) et PAAT (Figure 4.31) révèlent l'allure d'un polyélectrolyte. Une remarque intéressante est que pour une même concentration, la viscosité réduite du PAACT est de 1,7 à 2 fois plus grande que celle de PAAT ; le résultat démontre l'effet d'un faible taux de pipéronyl sur la viscosité du PAA.

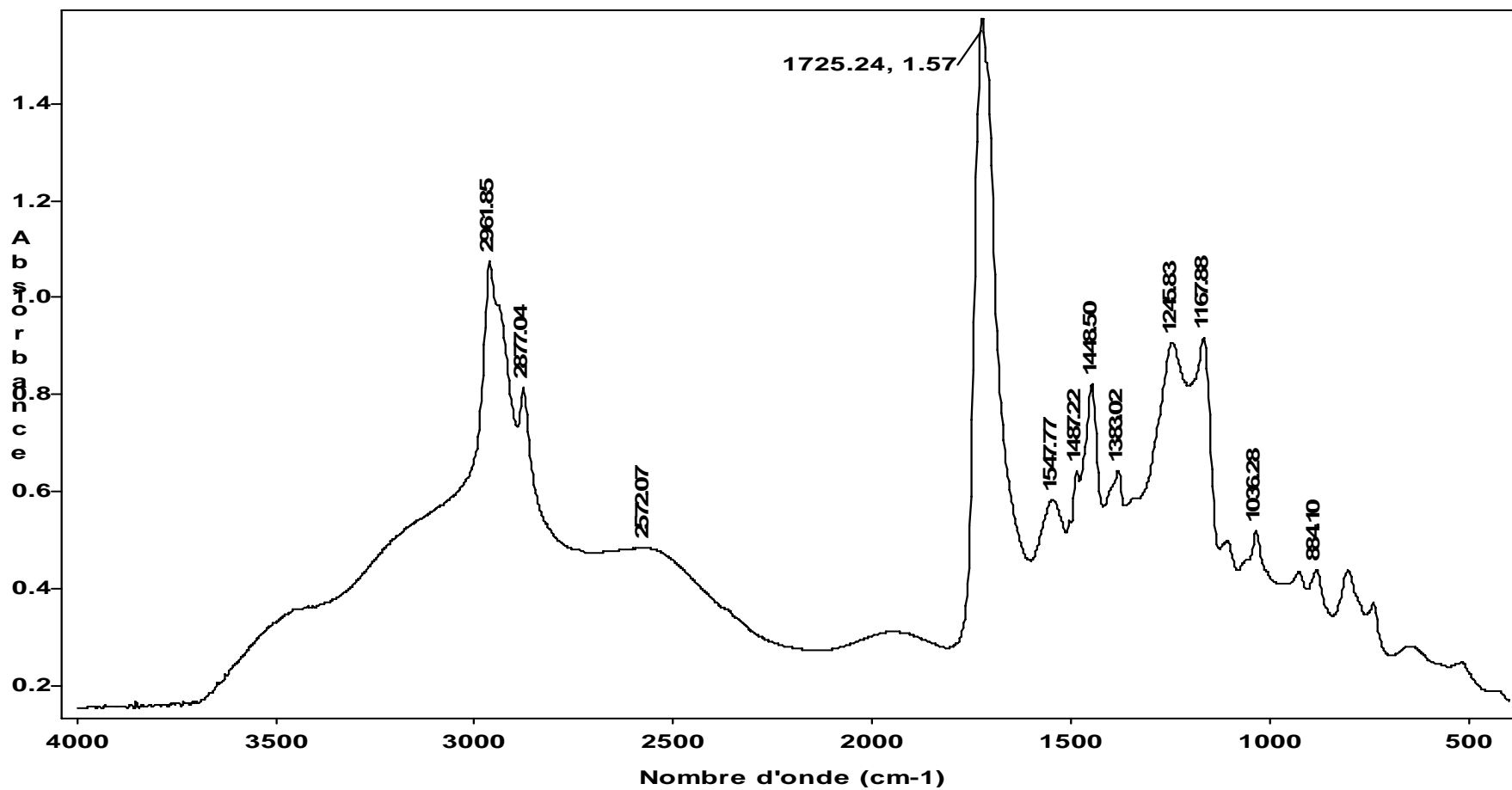


Figure 4.28 : Spectre IR de PAACT (Film). PAA-APP utilisé est de 3,89 %.

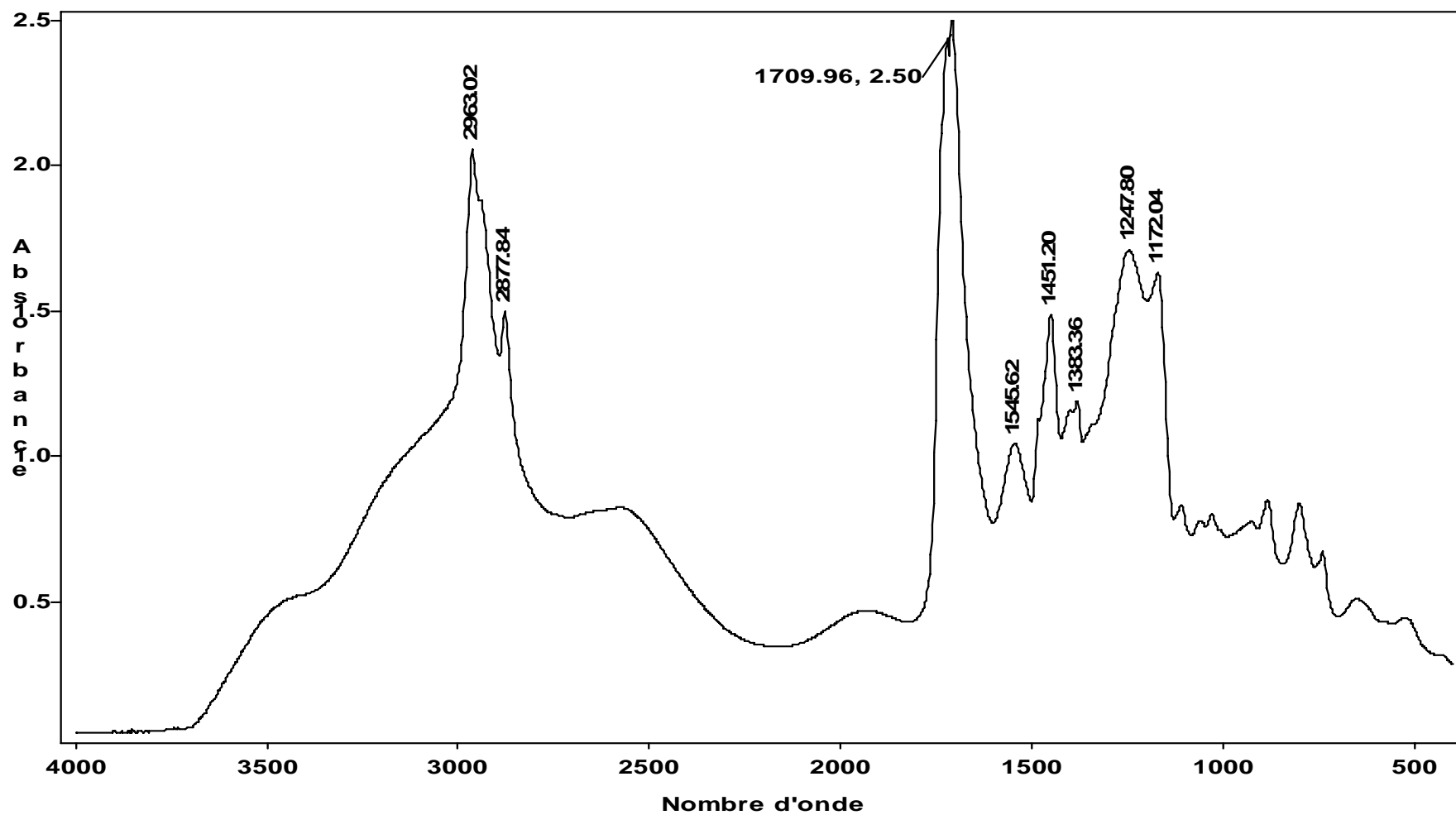


Figure 4.29 : Spectre IR de PAAT (Film).

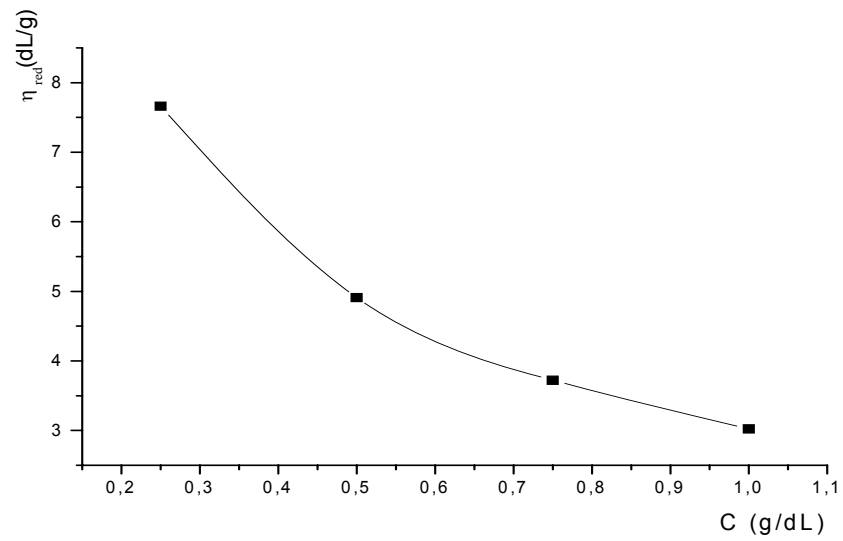


Figure 4.30 : Variation de la viscosité réduite de PAACT en fonction de la concentration dans l'eau.

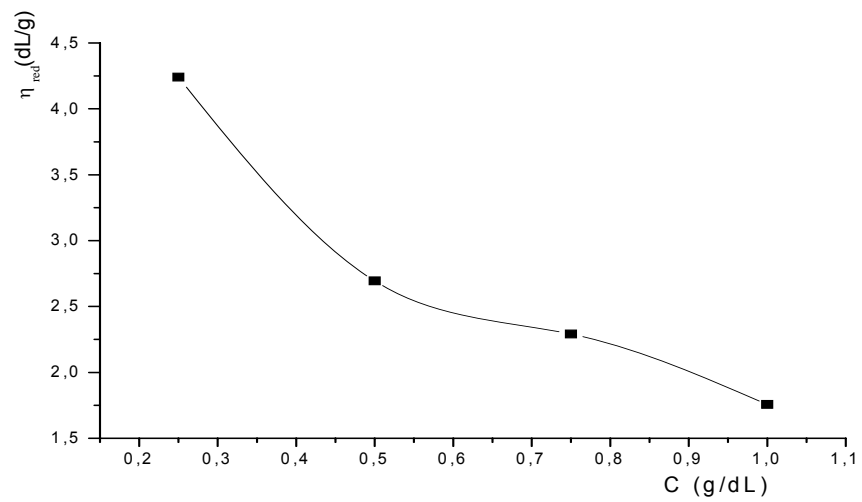


Figure 4.31 : Variation de viscosité de PAAT en fonction de la concentration dans l'eau.

- Cas du PAA-APP à 72,27 % (PAA-APP<sub>72</sub>) :

La réaction de déblocage de PAA-APP<sub>72</sub> moyennant le fluorure de tetrabutylammonium (TBAF) a fourni du PAAC avec un très faible rendement. Par contre le déblocage avec le PCl<sub>5</sub> a été quantitatif.

#### 4.4.2 Réaction de déblocage de poly(acrylate de pipéronyle) par le PCl<sub>5</sub>

Le produit de la réaction du PAA-APP<sub>72</sub> avec le PCl<sub>5</sub> (Eq.1) a conduit à un produit de couleur miel avec un rendement de 65 %. Sa solubilité est partielle dans les solvants suivants : le méthanol, l'acétone et le dioxane. Il est insoluble dans le chloroforme, l'eau et l'hexane et forme un gel dans le THF. Son spectre UV (Figure 4.32) montre l'apparition des bandes à 209,6, 226,2 nm correspondent au carbonyle et 286,3 nm correspondant à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du cycle benzénique. Son spectre FTIR (figure 4.33) révèle :

-Une bande à 1607 cm<sup>-1</sup> correspond à une vibration des O-H.

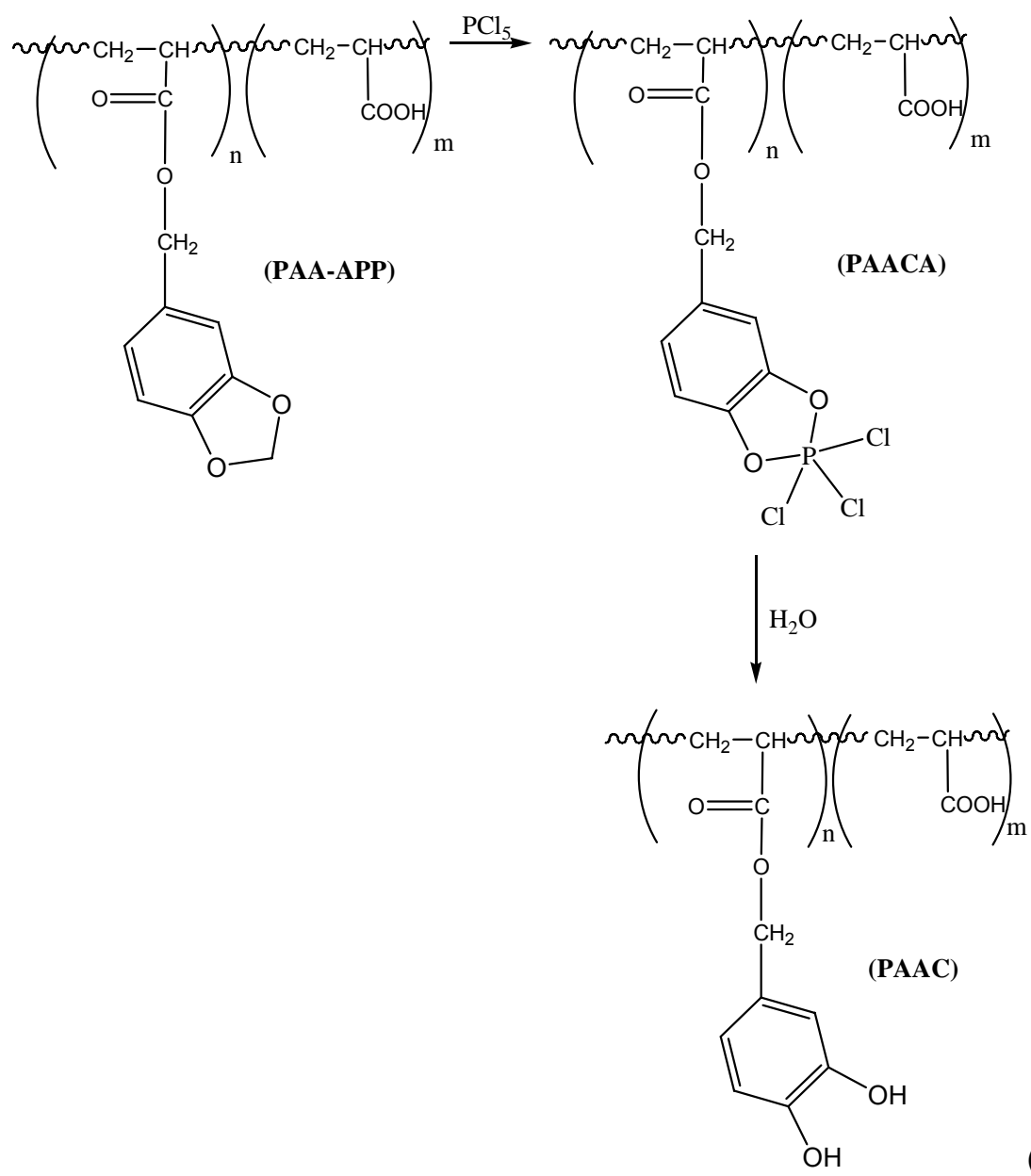
- Un déplacement de la bande de 1729 vers 1722,52 cm<sup>-1</sup>, ainsi qu'un élargissement de la bande à 2700-3500 cm<sup>-1</sup> qui peut être expliqué par une hydrolyse de quelques motifs ester.

-La disparition de la bande à 1039 cm<sup>-1</sup>, correspondant au groupement méthylène.

L'analyse élémentaire du PAACA, dont les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous sont en accord avec la formation de ce produit % C=44,47, avec la dégradation du polymère indiquée par la diminution du pourcentage du carbone (tableau 4.3).

Tableau 4.3 : Résultats de l'analyse élémentaire du PAACA

	% C	% H
Pourcentages Trouvés	44,47	4,73



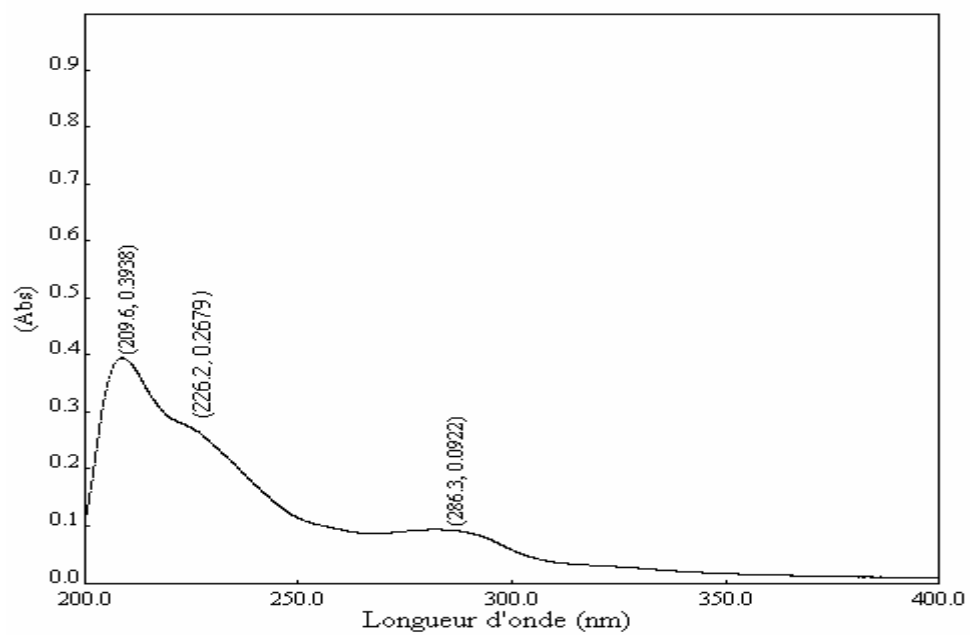


Figure 4.32 : Spectres UV du PAACA avant hydrolyse dans le méthanol.



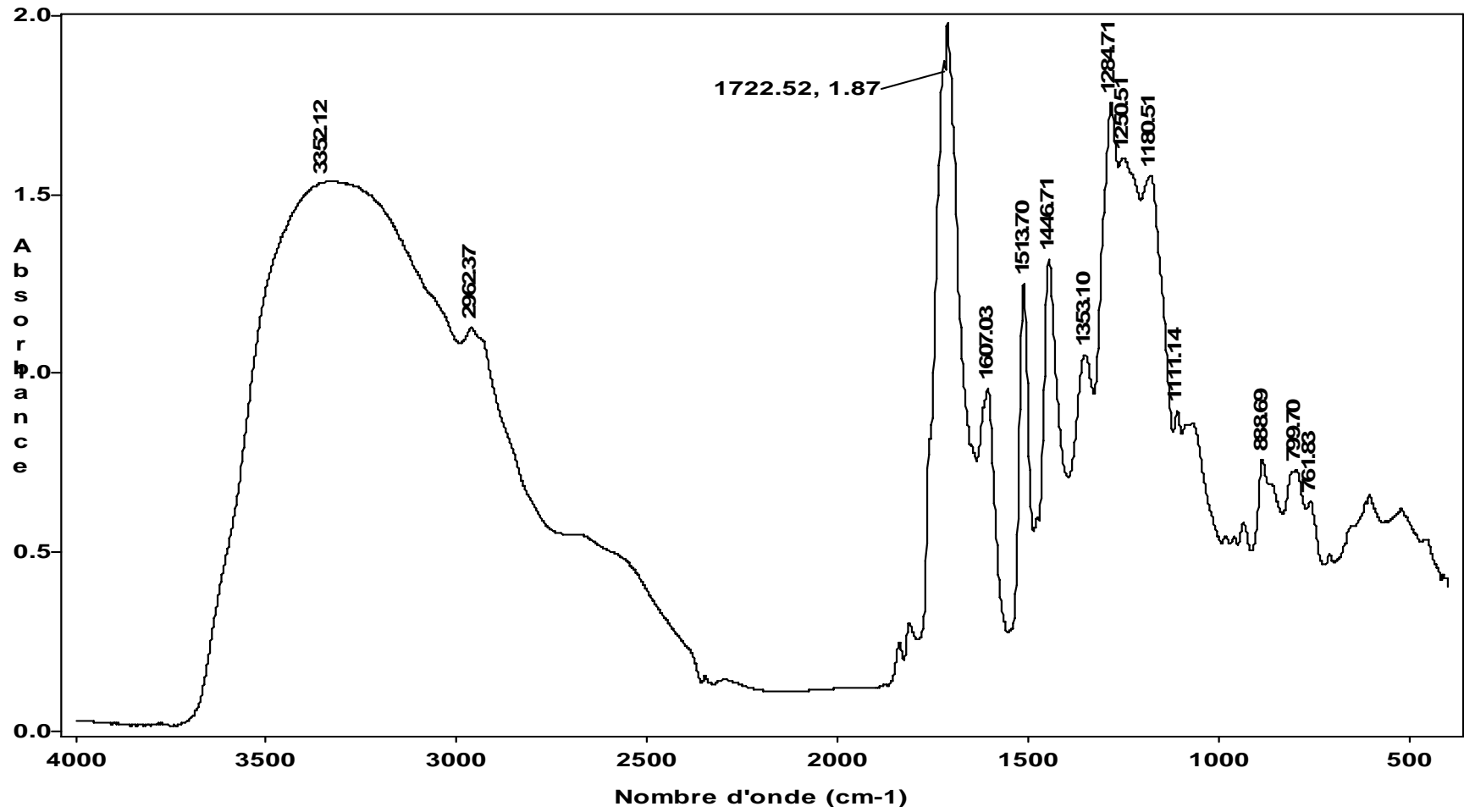


Figure 4.33 : Spectre IR de PAACA (film).

L'hydrolyse du produit (PAACA) obtenu par la réaction de PAA-APP<sub>72</sub> avec le  $\text{PCl}_5$  a donné le produit déblocqué avec un rendement de 64 % et le déblocage a été quantitatif. La caractérisation de ce produit a donné les résultats suivants :

- Le teste de solubilité de PAAC indique sa solubilité dans l'eau et le méthanol, et son insolubilité dans l'acétone, le chloroforme, le dioxanne, l'hexane et le THF.
- Le spectre UV de PAAC est caractérisé par la présence de trois bandes d'absorption :

Les deux premières sont situées à 208 et 280,6 nm dues aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  du cycle benzénique comparable à ceux du catéchol (Figure 4.34), cependant la troisième bande située à 332 nm relative à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  probablement due au groupement carbonyle [72]

- Le spectre FTIR révèle les bandes principales caractérisant le PAA-APP et l'apparition des bandes caractérisant le PAAC (figure 4.35) :

- La disparition des bandes à 1039,6 et 1253,6  $\text{cm}^{-1}$  correspondant au groupement méthylène indique le succès du déblocage [18].

- Les bandes de chélation vers 2360,7 et 2341  $\text{cm}^{-1}$  [73]

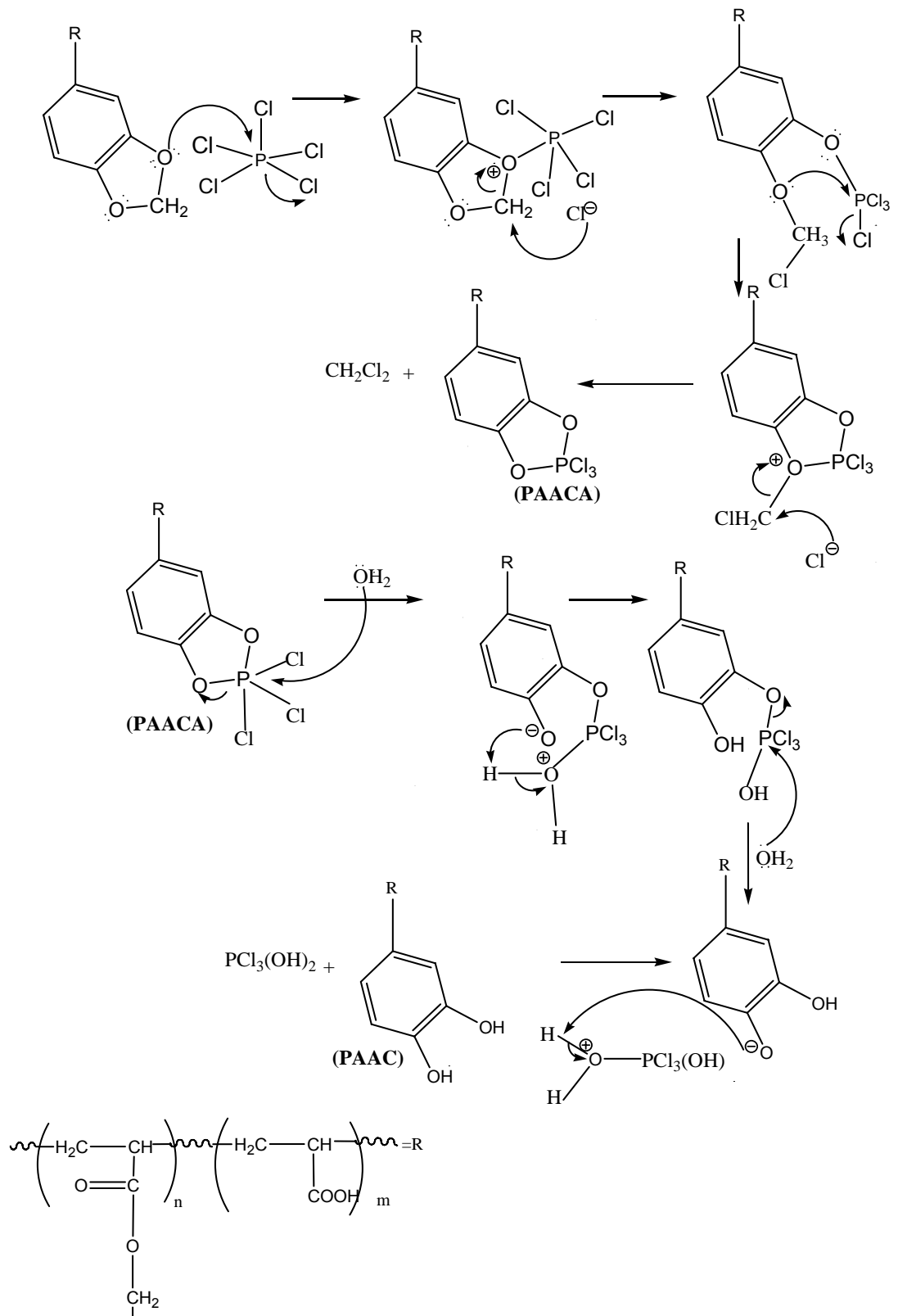
- L'étude viscosimétrique de PAAC montre son comportement de polyélectrolyte selon l'allure de la courbe de la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration (Figure 4.36).

L'analyse élémentaire du PAAC est en accord avec la formation de ce produit (tableau 4.4). Une diminution du pourcentage en carbone pour le PAAC (% C=37,13), elle est due probablement à une rupture de la chaîne polymère dans les deux étapes de déblocage.

Tableau 4.4 : Résultats de l'analyse élémentaire du PAAC.

	%C	%H
Pourcentages trouvés	37,13	4,11

- Le mécanisme proposé pour le déblocage est le suivant :



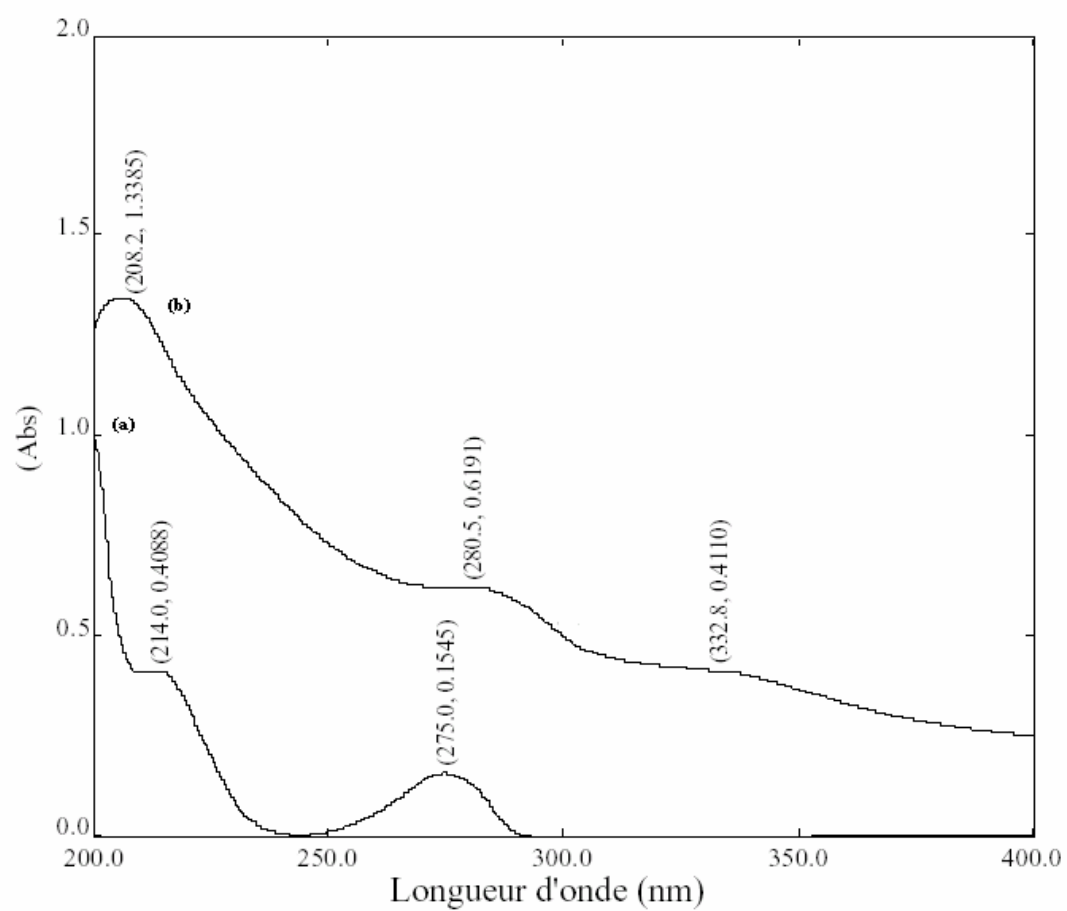


Figure 4.34 : Spectres UV de : a) Catéchol dans l'eau (C=1 g/L), b) PAAC dans l'eau (C=1 g/L).

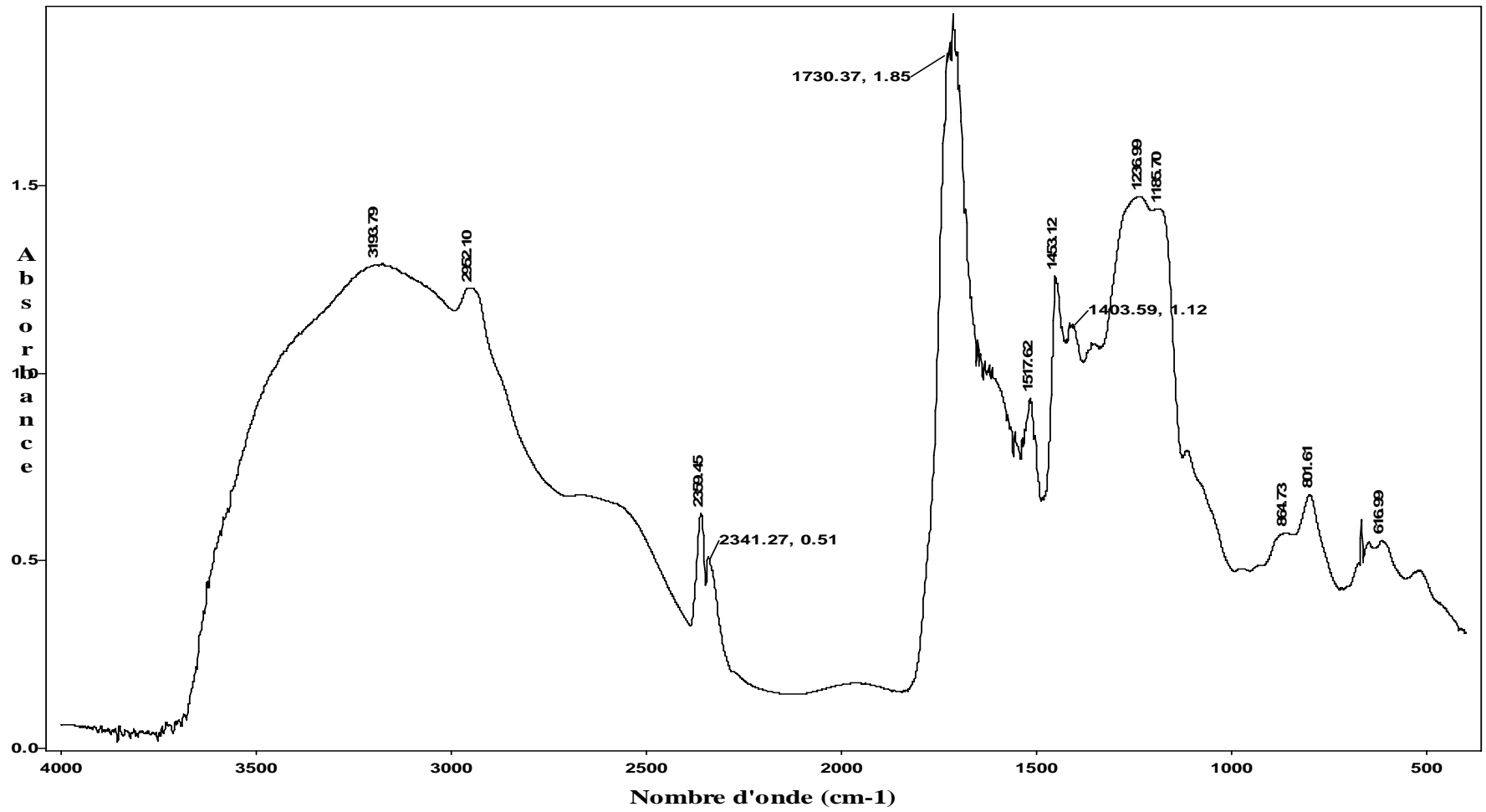


Figure 4.35 : Spectre IR de PAAC (film).

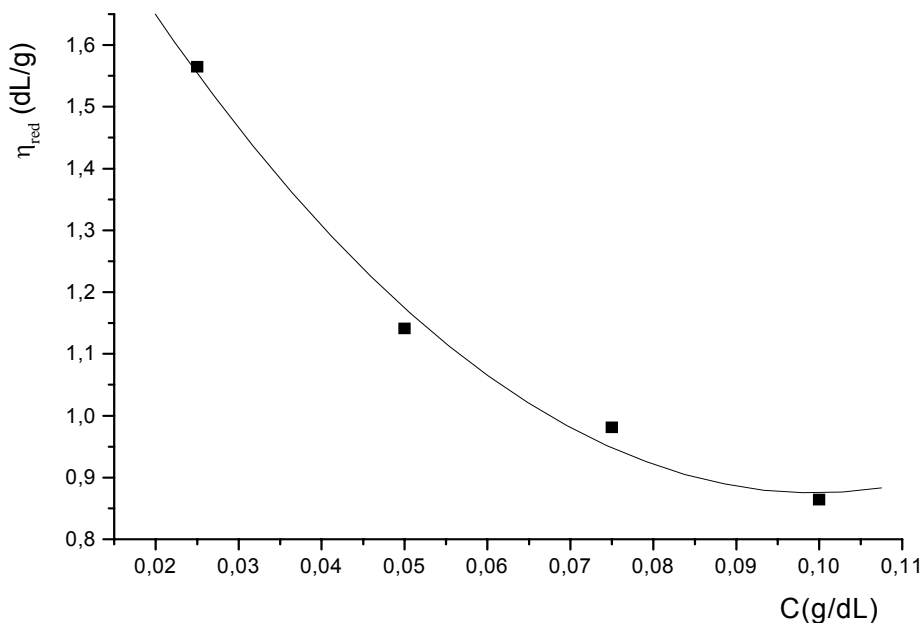


Figure 5.36 : Courbe de viscosimétrie du PAAC dans l'eau.

#### 4.5 Etude pH métrique :

L'étude pH métrique permettra d'évaluer le comportement du polymère en solution, pour son éventuelle application dans l'adsorption métallique.

A cet effet, l'évolution du pH des solutions du PAA, PAAC et du catéchol en fonction de volume de NaOH a été étudiée en absence et en présence des ions métalliques tels que le cuivre et le cadmium.

##### 4.5.1 Dosage du PAA, PAAC et du catéchol (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17 °C

L'analyse des courbes de neutralisation du PAA, PAAC et du catéchol (Figures 4.37, 4.38 et 4.39) respectivement, permettent de confirmer que ces polymères sont des acides faibles, dont les pHs de leurs solutions de C=27,8 mM sont respectivement, 3,42, 2,79 et 5,94.

De ces figures, il y a lieu de constater l'existence d'un seul point d'équivalence pour le PAA ( $V_{NaOH}=3,8$  mL, pH=9,5), et deux points d'équivalence pour le PAAC ( $V_{NaOH}=0,45$  mL, pH=3,3 ;  $V'_{NaOH}=3,9$  mL, pH'=9,9) comparables à ceux du catéchol ( $V_{NaOH}=0,1$  mL, pH=7,2 ;  $V'_{NaOH}=3,5$  mL, pH'=10,4).

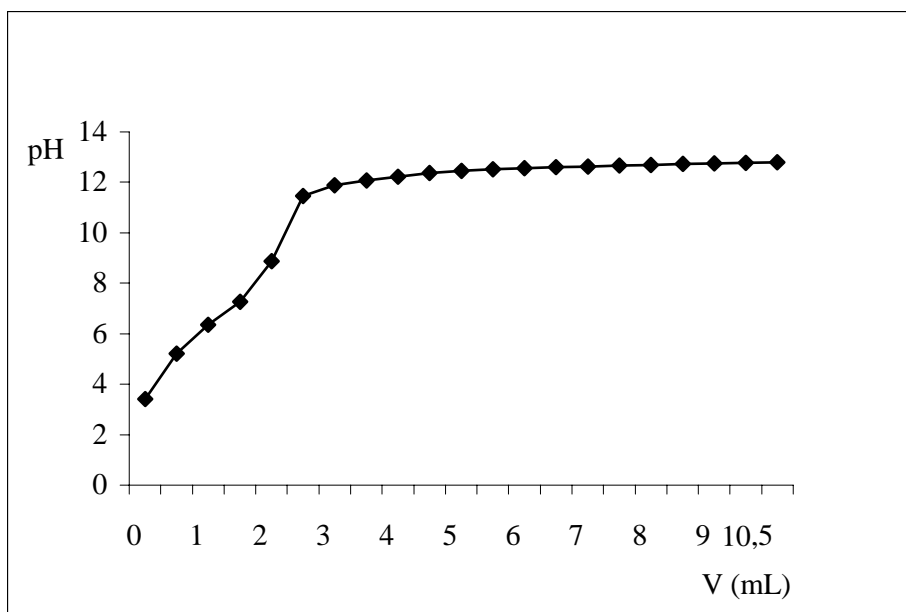


Figure 4.37 : Dosage du PAA (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17 °C.

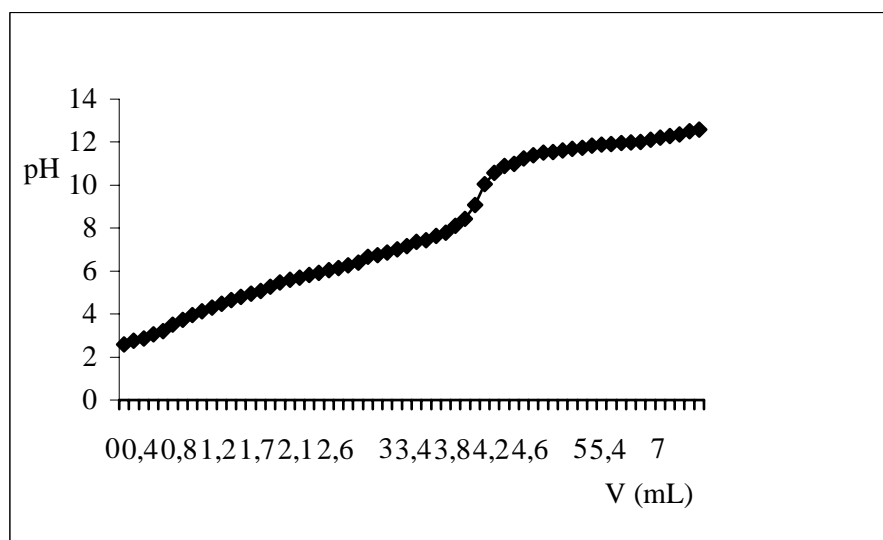


Figure 4.38 : Dosage du PAAC (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) à T= 17 °C.

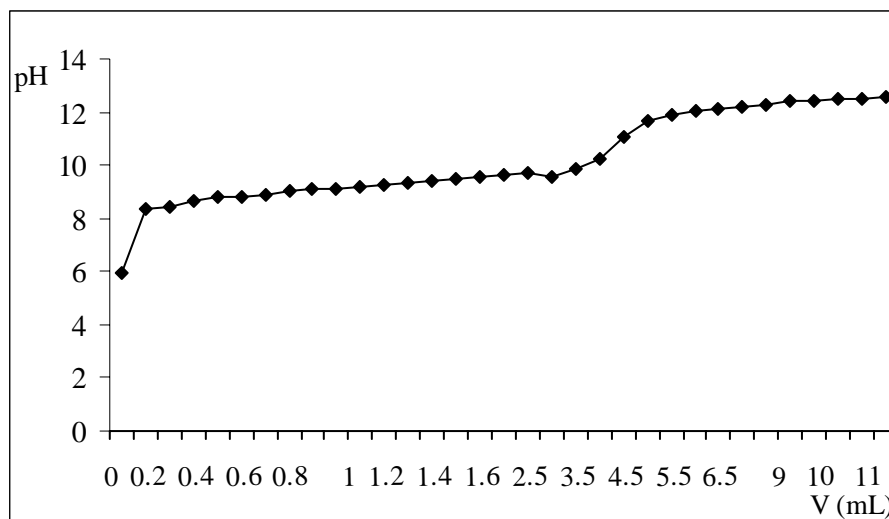
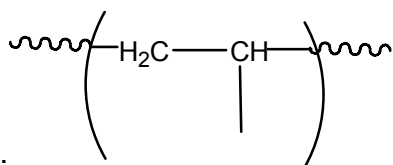
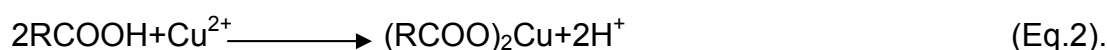


Figure 4.39 : Dosage du catéchol (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) à T= 17 °C.

4.5.2 Dosage du PAA, PAAC et du catéchol (27,8 mM, 10 mL) en présence d'une solution de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,1 N, 10 mL) par une solution de NaOH (0,1 N) à T=17 °C

- L'addition de la solution  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $V=10$  mL,  $C=0,1$  N) au PAA ( $V=10$  mL,  $C=27,8$  mM) provoque la précipitation instantanée du complexe PAA-Cu, qui peut être expliquée par la nécessité de deux chaînes portant chacune la fonction acide pour former le complexe, dans ce cas la précipitation est due au poids des deux chaînes.

Le PAA en présence des ions cuivriques a donné un précipité dont le pH de la solution a diminué ( $\text{pH}=2,88$ ), cela est expliqué selon Gregor et coll. [74]. par l'Eq.2 :



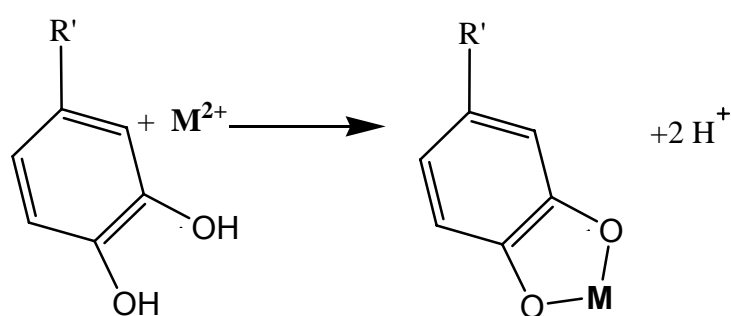
R:

Le dosage de cette dernière solution contenant le complexe et les ions cuivriques qui n'ont pas réagi avec le PAA (figure 4.40), en donnant le complexe  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , de couleur bleue qui se précipite en présence de la base NaOH.



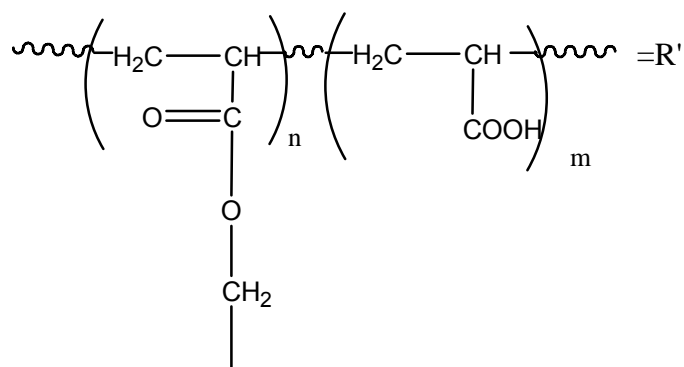
- Par contre, l'addition de la même solution au PAAC et au catéchol provoque la précipitation progressive et lente du complexe PAAC-Cu et catéchol-Cu respectivement, dont le cation métallique est lié seulement par le groupement catéchol.

Le PAAC et le catéchol en présence des ions cuivriques donnent lieu à un précipité dont le pH de la solution a diminué (pH=2,76, 4,07) respectivement (Figure 4.41, figure 4.42), ce résultat peut être expliqué selon Gregor et coll. [74] par l'équation Eq.3:



Eq.3

**M:**  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$



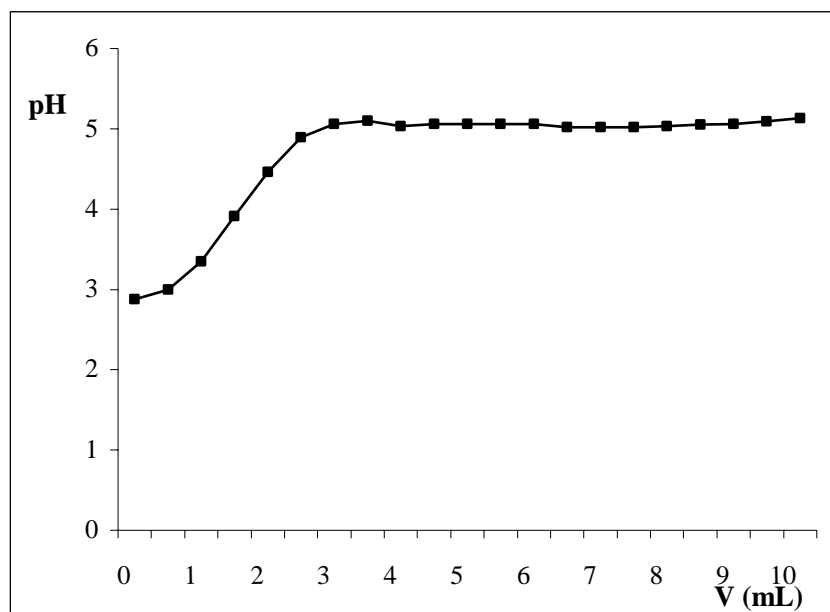


Figure 4.40 : Dosage du PAA (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) en présence d'une solution de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,1 N) à  $T = 17^\circ\text{C}$ .

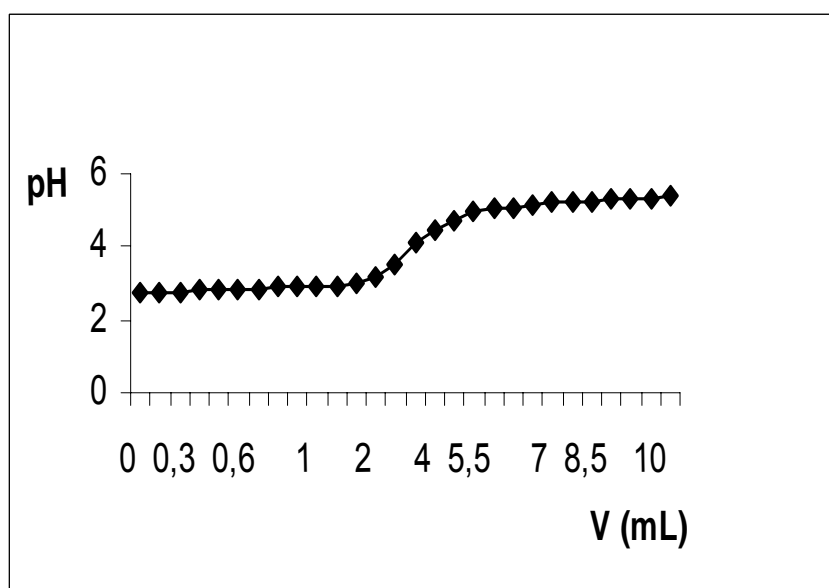


Figure 4.41 : Dosage du PAAC (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) en présence d'une solution de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,1 N) à  $T = 17^\circ\text{C}$ .

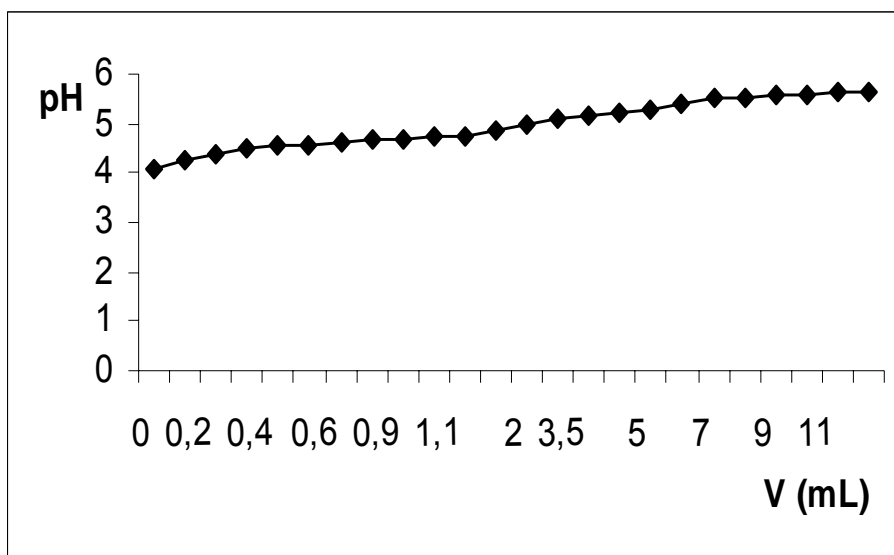


Figure 4.42 : Dosage du catéchol (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) en présence d'une solution de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,1 N) à  $T = 17^\circ\text{C}$ .

#### 4.5.3 Dosage du PAA, PAAC et du catéchol (27,8 mM, 10 mL) en présence d'une solution de $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1 N, 10 mL) par une solution de NaOH (0,1 N) à $T = 17^\circ\text{C}$

Le PAAC est très sensible à la présence de cadmium en solution puisque un précipité PAAC-Cd se forme instantanément. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas de PAA en présence de cadmium.

L'analyse des courbes de neutralisation alcaline du système de complexation (Figures 4.43, 4.44, et 4.45) révèle la présence de trois points d'inflexion. Ces dernières correspondent à la combinaison de cadmium résiduelle avec la solution de NaOH.

L'analyse complexométrique permet d'en déduire :

-Le PAAC possède un potentiel complexométrique plus important vis-à-vis du cadmium que celui du PAA.

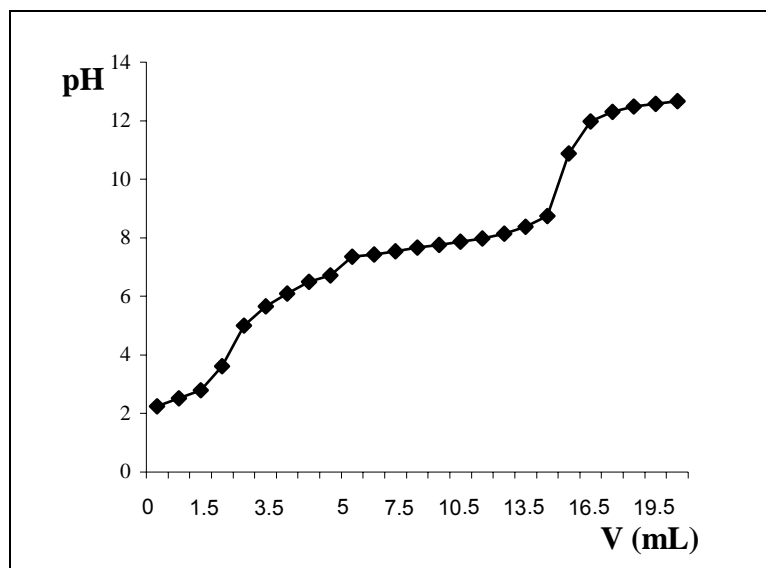


Figure 4.43 : Dosage du PAA (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) en présence d'une solution de  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,1 N) à  $T= 17\text{ }^\circ\text{C}$ .

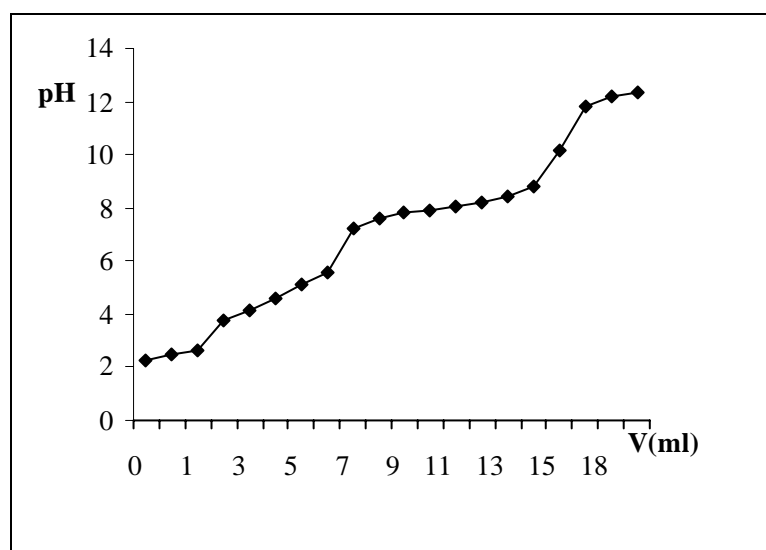


Figure 4.44 : Dosage du PAAC (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) en présence d'une solution de  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,1 N) à  $T= 17\text{ }^\circ\text{C}$ .

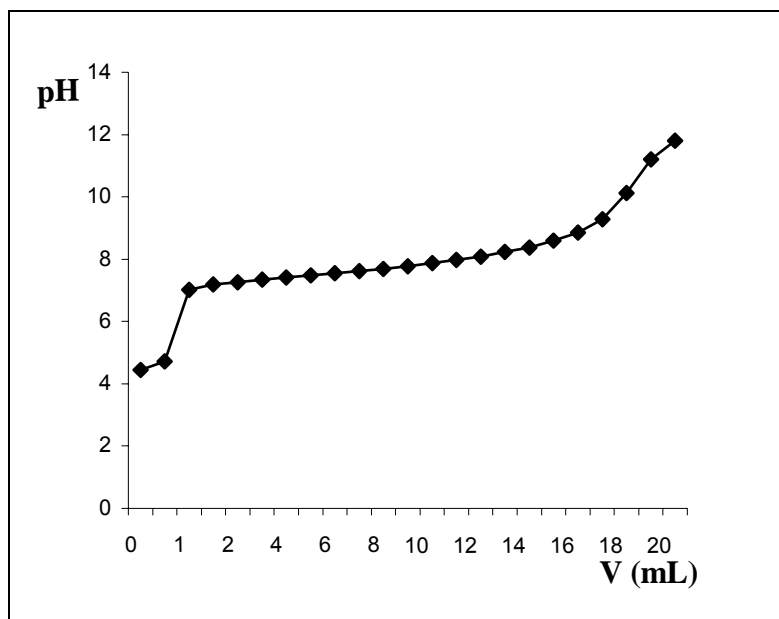


Figure 4.45 : Dosage du catéchol (27,8 mM) par une solution de NaOH (0,1 N) en présence d'une solution de  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,1 N) à  $T = 17^\circ\text{C}$ .

#### 4.6 Adsorption des ions métalliques

Un polychélate ou polymère de coordination organométallique a une structure qui comprend un atome métallique, généralement de transition, inséré par la liaison de coordination dans le réseau macromoléculaire, dont le métal seul est greffé sur la chaîne macromoléculaire car le ligand fait partie de celle-ci.

Le pourcentage du cadmium et du cuivre adsorbé dépend de plusieurs paramètres, tels que le temps, le pH, et la nature de l'adsorbant. Dans cette partie, nous nous limitons à l'étude de l'influence de la nature de l'adsorbant. En effet, il s'agit de l'étude de l'adsorption du cuivre et du cadmium par le PAA et le PAAC.

Pour une solution de PAA et de PAAC de concentration de 27,8 mM un taux d'adsorption de 58,5 et 48,52 % est obtenu respectivement pour l'ion métallique  $\text{Cu}^{2+}$ . En effet nous avons bien trouvé que le PAAC a une meilleure affinité envers le cadmium (71,43 %), alors que le PAA ne possède pas cette affinité (pas de précipité à  $C_{\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,1 \text{ N}$ ), il donne un précipité avec un taux d'adsorption de 99,43 % pour une concentration plus élevées en ion métallique  $\text{Cd}^{2+}$  ( $C_{\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ N}$ , 99,43 %).

Le PAA fixe l'ion métallique par la fonction carboxylate, alors que le PAAC le fixe par les deux anions phénolates du groupement catéchol sous forme de chélate, donc on peut déduire que le PAAC est sensible à l'adsorption des gros cations métalliques tels que le  $\text{Cd}^{2+}$  par rapport au PAA.

L'examen des spectres FTIR de PAA-Cu, PAAC-Cu et PAAC-Cd (Figures 4.46, 4.47 et 4.48) fait apparaître les résultats que nous présenteront comme suit :

-Les vibrations qui peuvent apparaître entre 600 et 2000 sont bloquées du fait de la complexation qui provoque une immobilité de la molécule.

-Les deux bandes de chélation vers 2360, 2340  $\text{cm}^{-1}$  sont devenues plus intenses. En effet l'augmentation de l'intensité des bandes est probablement due à la complexation des groupements OH avec les cations  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ . TABOADA et coll. [75], VARMA et coll.[76] ont montré l'adsorption du cuivre et du mercure sur le chitosane par le changement de la forme et de l'intensité des bandes correspondant aux groupements  $\text{NH}_2$  et OH.

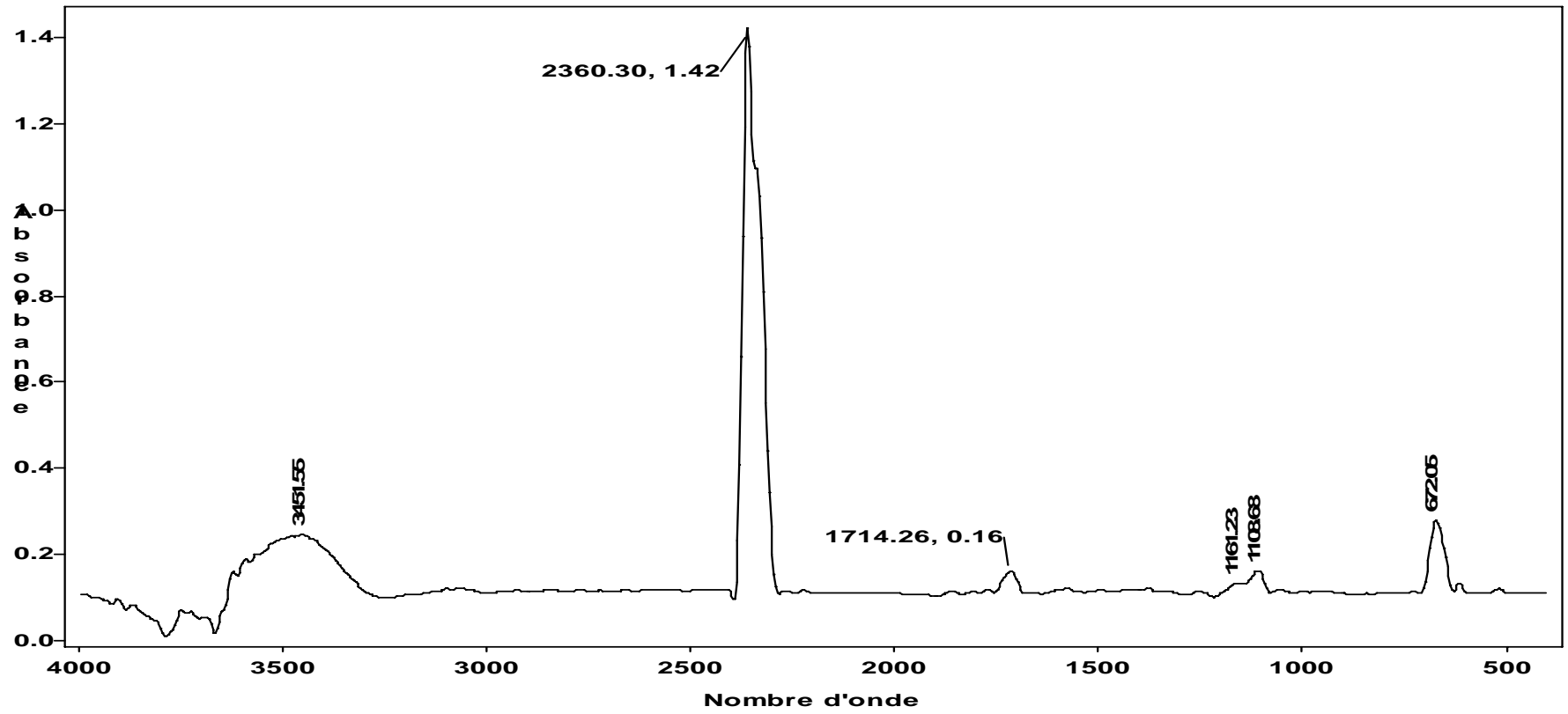


Figure 4.46 : Spectre FTIR de PAA-Cu (pastille).

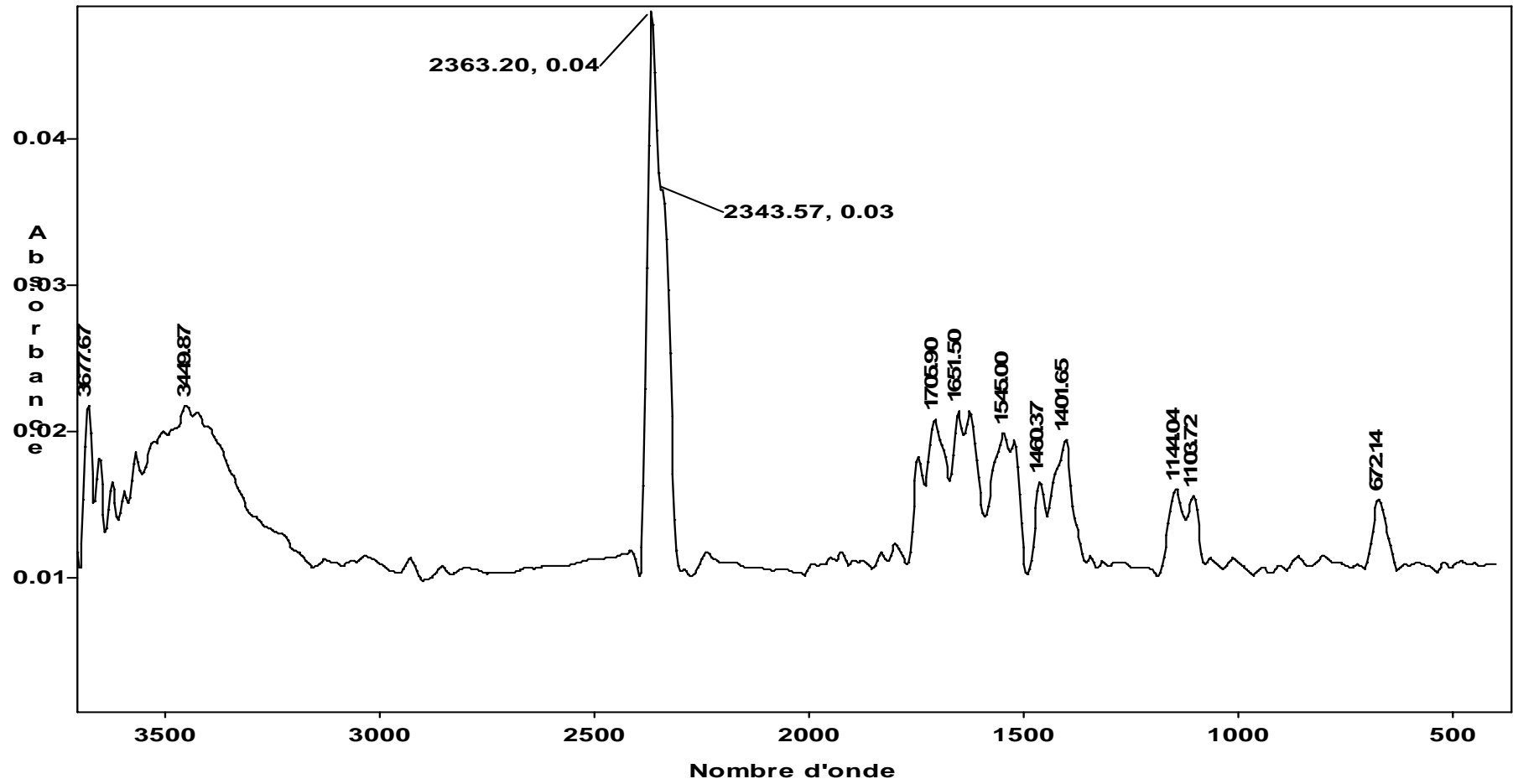


Figure 4.47 : Spectre FTIR de PAAC-Cd (pastille).



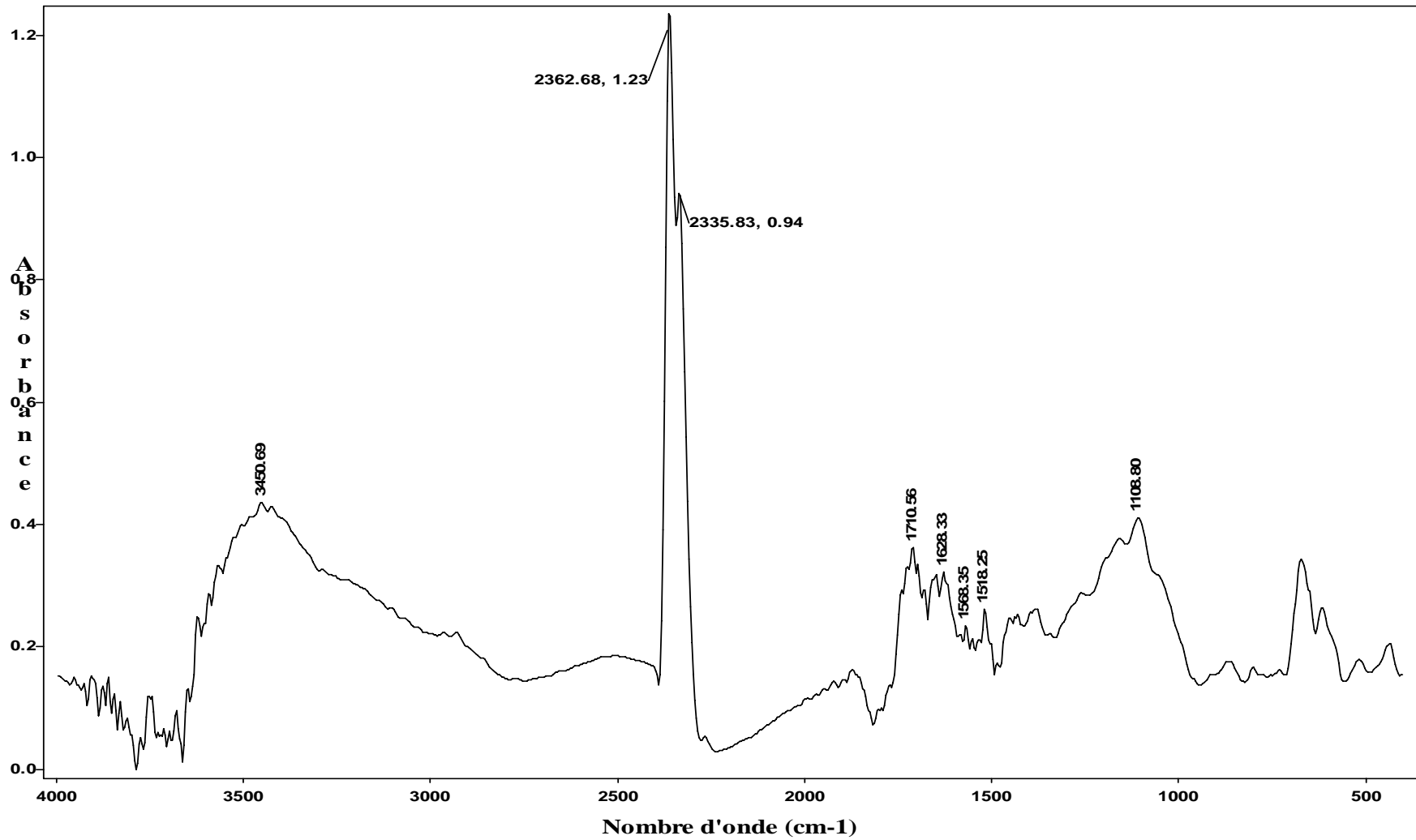


Figure 4.48 : Spectre FTIR de PAAC-Cu (pastille).



## Conclusion

L'objectif de ce travail était de synthétiser le polyacrylate contenant l'entité catéchol, en passant par une estérification suivie d'un déblocage. L'estérification se fait selon deux voies :

La modification de l'acide acrylique passant par le chlorure d'acryloyle suivi par une estérification. Le rendement de la réaction était de 82%. L'utilisation de la chromatographie sur colonne a permis d'isoler l'acrylate de pipéronyle avec une haute pureté, mais le monomère modifié ainsi obtenu ne pouvait se polymériser avec un initiateur radicalaire ordinaire.

La modification directe de l'acide polyacrylique a été réalisée avec succès moyennant un système ouvert (72% de modification).

Les conditions opératoires optimales ont été obtenues pour un rapport molaire stoechiométrique en PAA/ APP et une durée de réaction de 5h30 mn à une température de 110°C.

Les polymères obtenus jouissent des propriétés très intéressantes telles que la grande viscosité, provoquée par la formation d'une série de chaînes polymères entrelacées par des ponts d'hydrogène.

Le déblocage de la fonction formale a fourni un polymère contenant l'entité catéchol avec un rendement quantitatif, dont les propriétés intrinsèques ont été totalement modifiées. Sa solubilité dans l'eau a été largement améliorée en lui conférant un pH inférieur à celui du PAA ( $\text{pH}_{\text{PAA}}=3,42$ ,  $\text{pH}_{\text{PAAC}}=2,59$ ). Contrairement au polyacrylate, le polymère déblocqué est un polyélectrolyte.

Le PAAC présente une grande affinité d'adsorption (71,43 %) envers les ions  $\text{Cd}^{2+}$  par rapport au PAA.

**APPENDICE A**  
**LISTE DES ABREVIATIONS**

AA	Acide acrylique (acide propénoïque)
AB	Alcool benzylique
AIBN	2,2'-Azobis (2-méthyl-propionitrile)
APP	Alcool pipéronyle
PAA	.Acide polyacrylique
PAA-AB	.Polyacrylate de benzyle
PAA-APP <sub>x</sub>	Polyacrylate de pipéronyle, (x : Le taux d'estérification)
PAAC	Polyacrylate de 3,4-dihydroxy benzyle
PPA	Acrylate de pipéronyle.

## APPENDICE B

### CARACTERISATION DE L'ACIDE ACRYLIQUE (AA)

#### B.1 Caractérisation de l'acide acrylique (AA)

L'acide acrylique Commerciale est de nom systématique acide 2-propénoïque de formule chimique  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ . C'est un liquide incolore, soluble dans l'eau, sa température de cristallisation est de  $13^\circ\text{C}$  et son point d'ébullition d'environ  $141^\circ\text{C}$  (sous pression atmosphérique). L'indice de réfraction mesuré a donné la valeur  $n_D^{20}=1,4235$ .

L'acide acrylique naturel peut être extrait à partir des algues marines et il se trouve dans le fluide de rumination du mouton. Il se transforme en  $\text{CO}_2$  vu sa biodégradabilité.

Il a été caractérisé après purification (distillation pour éliminé l'inhibiteur de polymérisation) par les moyens d'analyses disponibles.

Le spectre UV d'une solution de AA dans le méthanol à  $25^\circ\text{C}$ , montre une absorbance à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}=214 \text{ nm}$  qui correspond à une transition interdite  $n \rightarrow \pi^*$  [71] (figure B.1.).

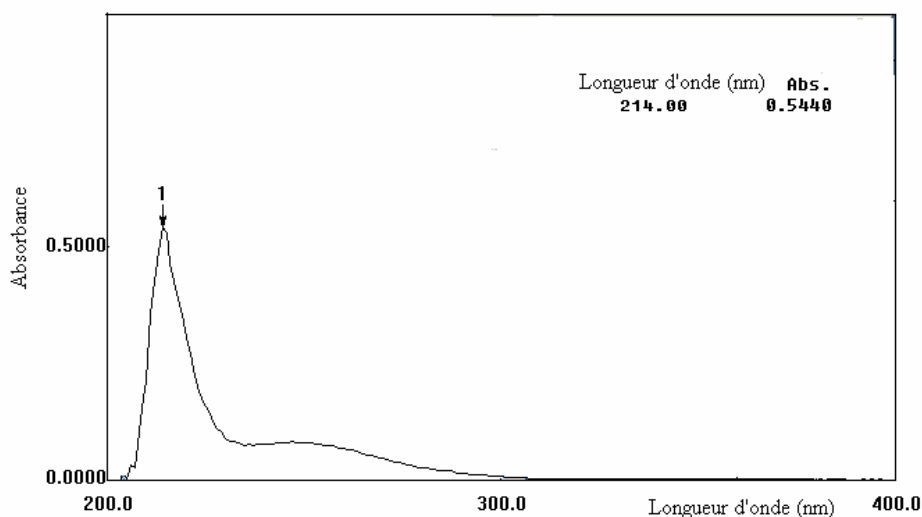


Figure B.1: Spectre UV de l'acide acrylique dans le méthanol.

- ❖ Le spectre IR de AA en solution (figure B.2) révèle les bandes caractéristiques suivantes :

Tableau B.1 : Bandes caractéristique des groupements fonctionnels du AA.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Mode de vibration et attribution
620	Vibration angulaire C=C hors du plan
982	Vibration de déformation de $\text{CH}_2$
1015-1067	Deux pics correspondent à la déformation dans le plan de la liaison C-H
1170-1265	Déformation hors du plan des groupements $-\text{CH}_2-$
1245-1298	Vibration d'élongation C-O
1433	Vibration d'élongation C-H et O-H
1615-1635	Elongation C=C
1701	Vibration d'élongation C=O de l'acide
2500-3700	Large bande caractéristique du pont d'hydrogène intermoléculaire et les vibrations d'élongations des OH des acides

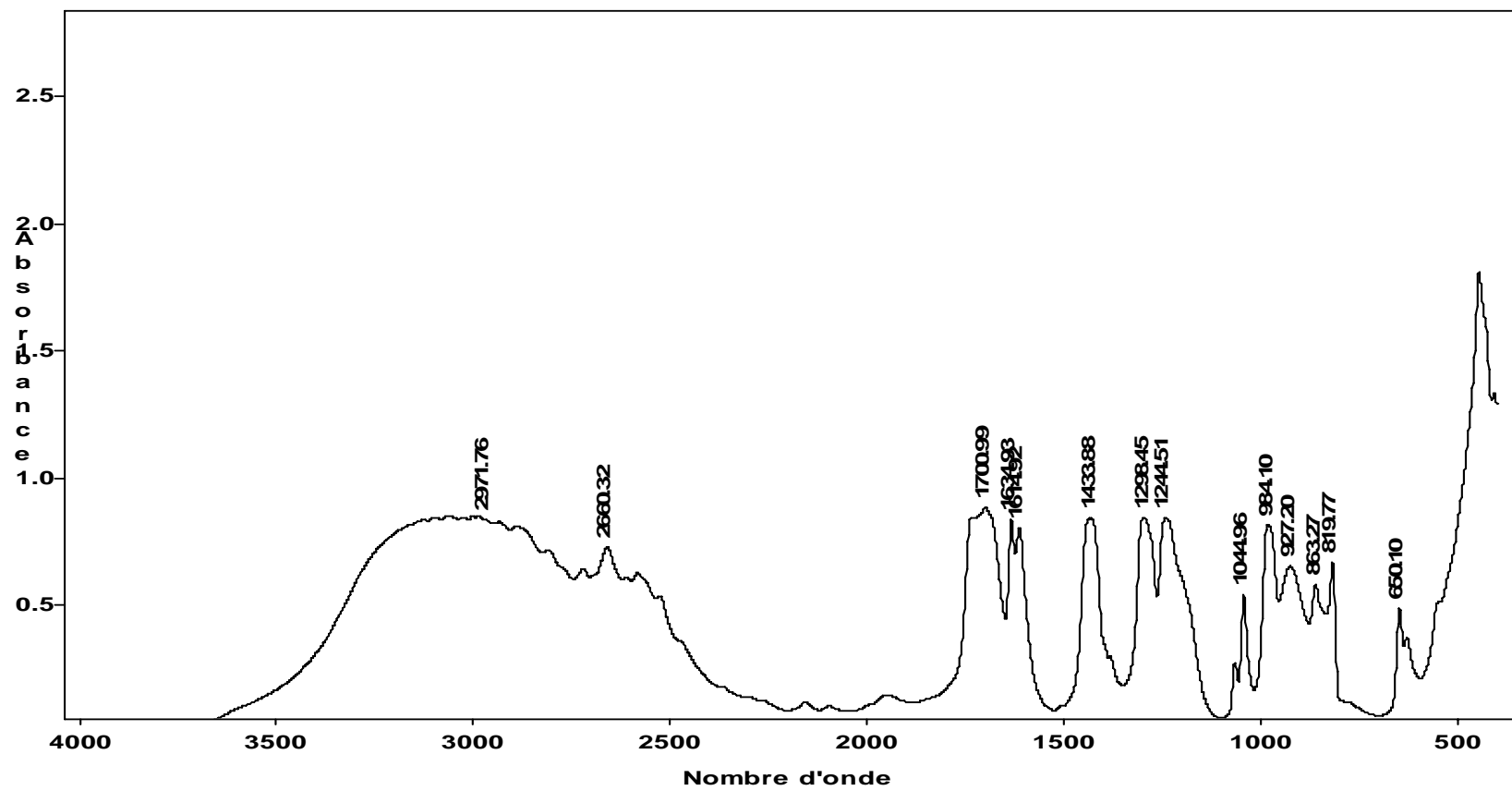


Figure B.2: Spectre IR de L'acide acrylique en solution.





## APPENDICE C

### METHODE DE PURIFICATION DE L'ACRYLATE DE PIPERONYLE

La purification de l'acrylate de pipéronyle est basée sur deux techniques.

#### C.1. Chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince (CCM) repose principalement sur des phénomènes d'adsorption. L'échantillon est mis en suspension dans un mélange de solvants très volatiles qui sont le THF/cyclohexane. la solution obtenue est déposée à l'aide d'un capillaire et perpendiculairement en un point de la plaque situé à 1cm de la partie inférieure et le diamètre de la tache doit être le plus faible possible pour avoir une bonne séparation (figure C.1). Le développement de la plaque a été effectué verticalement dans une cuve conçue pour la CCM et contenant une quantité de la phase mobile dont la hauteur ne doit pas dépasser le dépôt du produit sur la plaque. Les différents composés sont entraînés par la phase mobile et par capillarité vers le haut de la plaque à différentes vitesses. Cette vitesse dépend d'une part, des forces électrostatiques retenant le composé sur la phase stationnaire, et d'autre part de sa solubilité dans la phase mobile qui le porte sur la plaque.

#### ❖ Révélation

Pour la visualisation des différents produits nous avons utilisé une lampe UV. Sous la lampe UV toute la plaque est de couleur verte brillante sauf les taches des produits qui sont de couleur différentes.

#### ❖ Calcul de $R_f$

Pour calculer le Facteur de rétention  $R_f$  qui reste constant pour les mêmes conditions, on mesure d'abord la distance  $d_{\text{solV}}$ , parcourue par le front du solvant. On détermine ensuite les distances,  $d_{\text{sub}}$  parcourues par chaque substance durant

le développement. La mesure est effectuée à partir du centre de la tache, le  $R_f$  est donné par le rapport suivant:

$$R_f = \frac{d_{sub}}{d_{solv}}$$

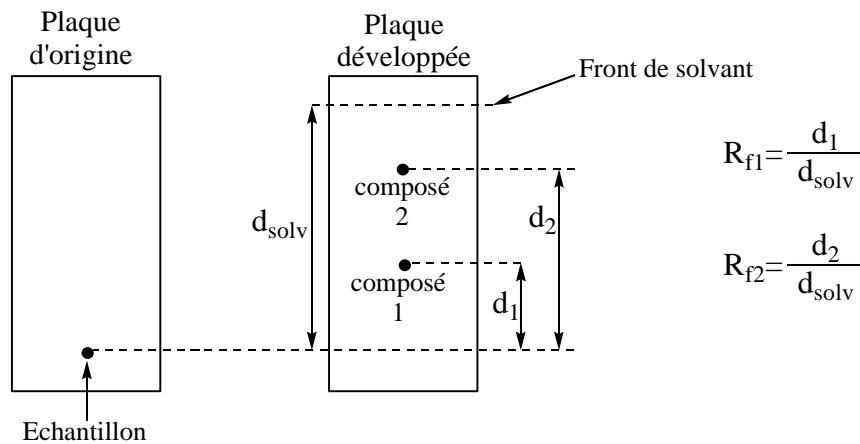


Figure C.1 : Exemple de calcul de  $R_f$

## C.2 Chromatographie sur colonne

La chromatographie sur colonne est une technique de purification et de séparation basée principalement sur les différences d'affinité des substances existant dans le mélange à séparer à l'égard de deux phases, l'une stationnaire et l'autre mobile. Elle s'apparente étroitement à la chromatographie sur couche mince. La phase solide que nous avons utilisée est le gel de silice 60 mesh tandis que la phase mobile est déduite à partir de la CCM des produits de la réaction.

### ➤ Remplissage de la colonne

Pour avoir le remplissage le plus homogène possible et sans bulle d'air nous avons choisi de remplir la burette par voie humide. Cette méthode consiste à préparer d'abord un mélange homogène du gel de silice avec le solvant le moins polaire des deux solvants employés pour le développement. Ce mélange doit se faire en ajoutant, par petite quantité à la fois la silice dans le solvant jusqu'à l'obtention d'une bouillie suffisamment fluide coulant facilement dans la colonne. On a utilisé 60 g de silicagel pour 2 g de produit à purifier.

Lorsque l'échantillon en solution concentrée est déposé au sommet de la colonne (figure C.2), il est aussitôt adsorbé en une zone cylindrique de faible

épaisseur. L'écoulement continu de l'éluant dans la colonne provoque alternativement la désorption et l'adsorption des molécules de l'échantillon. Les molécules sont entraînées vers le bas à des vitesses variables selon leur affinité pour l'adsorbant et leur solubilité dans l'éluant, le chromatogramme se développe en formant une succession de zones cylindriques qui se séparent en migrant vers le bas.

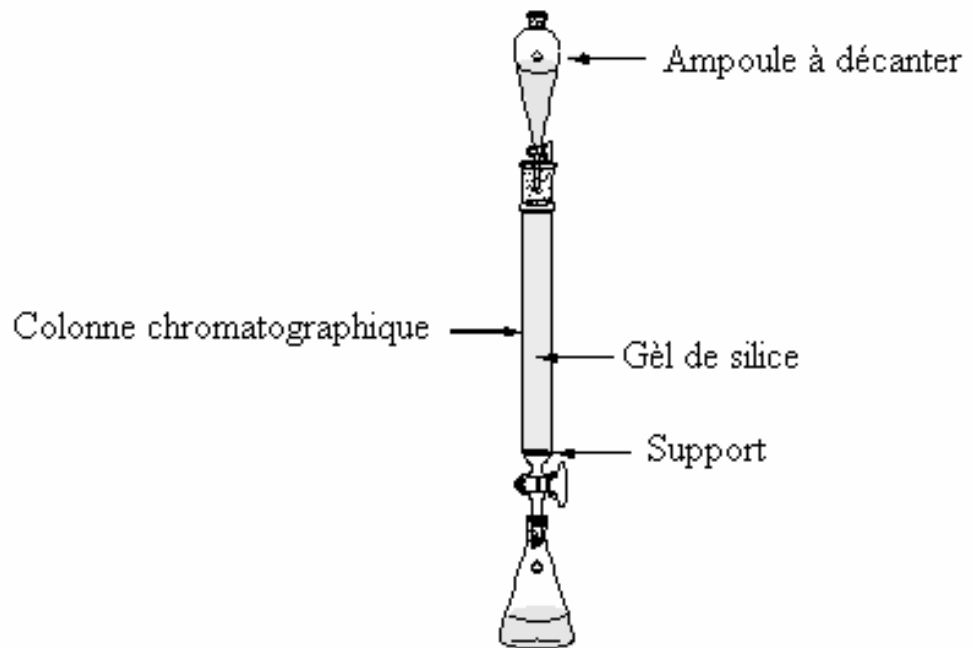


Figure C.2 : Appareillage pour chromatographie sur colonne

## ANNEXE

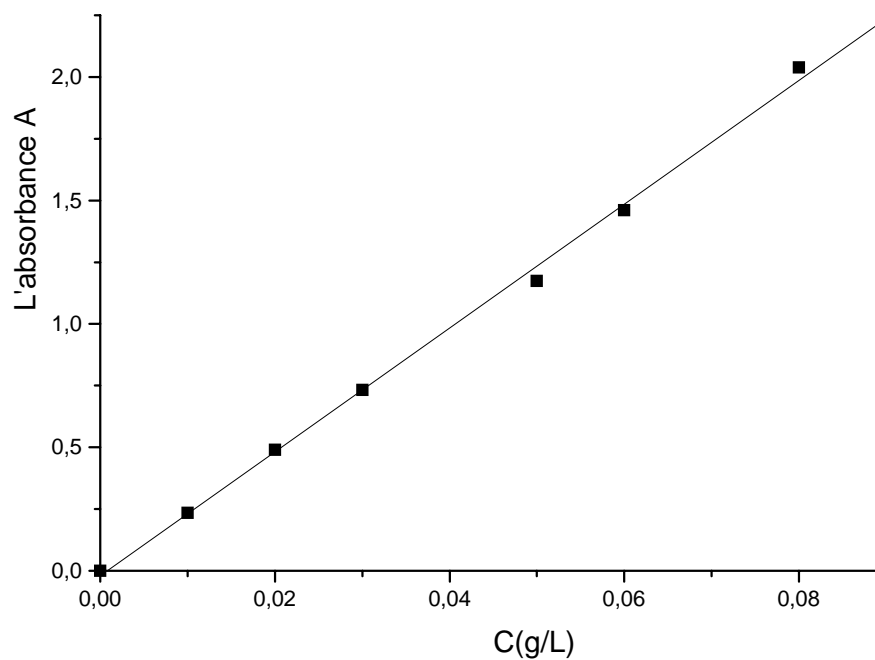


Figure A : Courbe d'étalonnage du benzodioxole dans le dioxanne à 284 nm

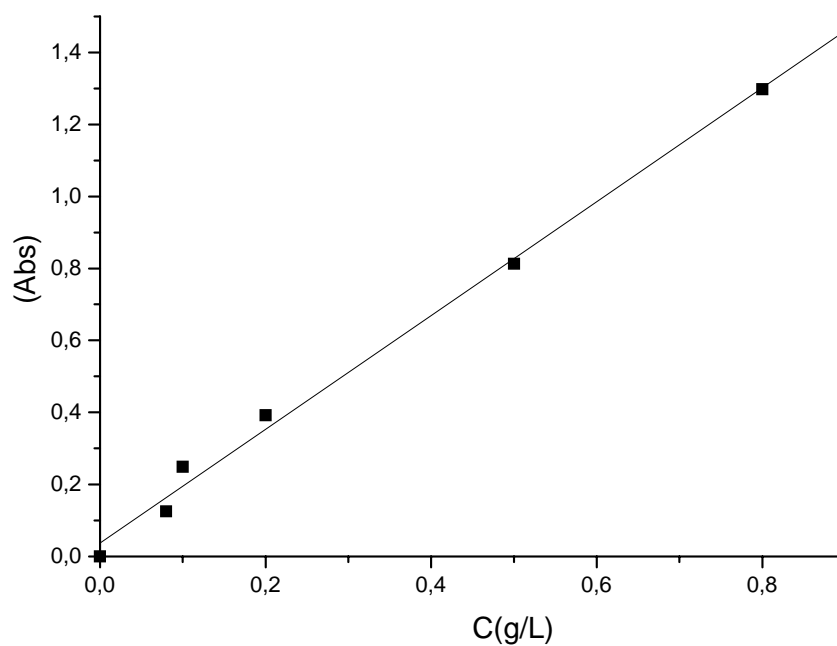


Figure B : Courbe d'étalonnage de l'alcool benzylique dans le dioxanne à 258 nm.

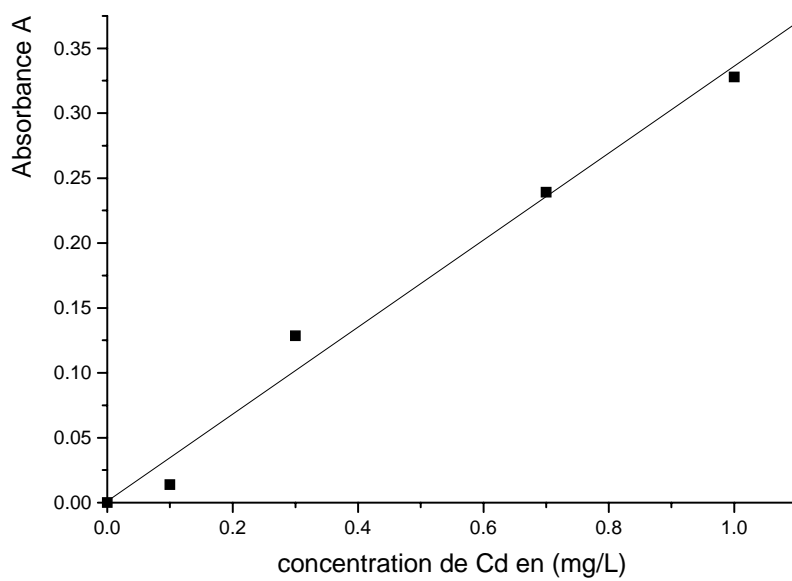


Figure C : Courbe d'étalonnage du cadmium à 515 nm.

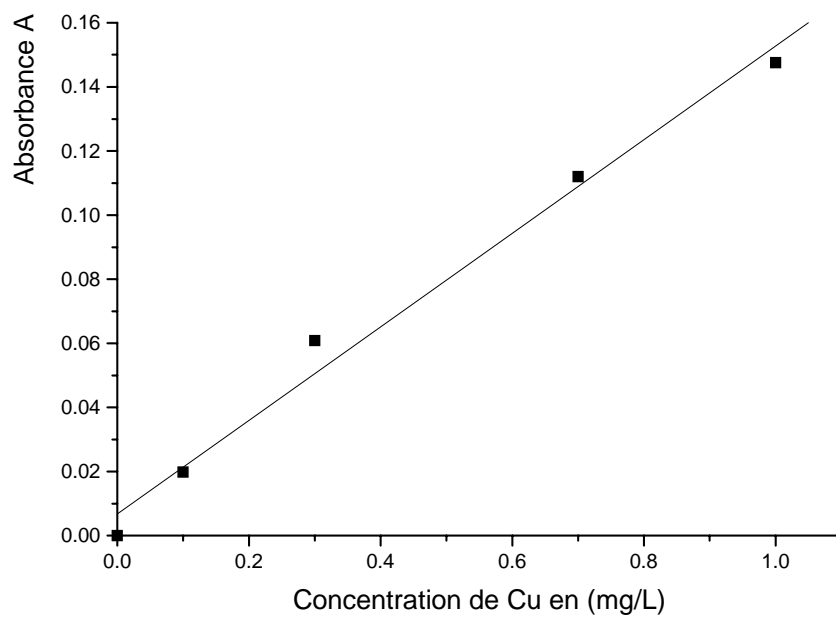


Figure D : Courbe d'étalonnage du cuivre à 450 nm.

## REFERENCES

1. Odian, G., «Polymers, Matériaux Science and Industrial Chemistry, Principales of Polymérisation», 4<sup>ème</sup> édition, New York, 2004.
2. Majumdar, S., Dey, J., Adhikari, B., «Taste Sensing with Polyacrylic Acid Grafted Cellulose Membrane», *Talanta*, vol. 69, 2006, pp.131-139.
3. Parajuli, D., Inoue, K., Ohto, K., Oshima, T., Murota, A., Funaoka, M., Makino, K., «Adsorption of Heavy Metals on Crosslinked Lignocathechol: A Modified lignin Gel», *Reactive & Functional Polymers*, vol. 62, 2005, pp. 129-139.
4. Moulay, S., Mehdaoui, R., «Hydroquinone/ Catechol-Bearing Polyacrylic Acid: Redox Polymer», *Reactive & Functional Polymers*, vol. 61, 2004, pp.265-275.
5. Champetier, G., Buvet, R., Néel, J., Sigwalt, P., «Chimie Macromoléculaire», Hermann, Paris, 1970, p.12.
6. Maréchal, E., TRAITE GENIE DES PROCEDES «Polycondensation, Polyaddition et Modification des Polymères», in, *Techniques de l'ingénieur*, Paris, 1996, J5831, pp.15-16.
7. Dimitrakopoulos, C. D., Malenfant, P. R. L., «Organic Thin Film Transistors», *Advanced Materials*, vol.14, 2002, pp.1867 - 1873
8. Sun, Y., Liu, Y., Zhu, D., «Advances in Organic Field-Effect Transistors», *Journal of Materials Chemistry*, vol.15, 2005, pp.53-65.
9. Bendikov, M., Wudl, F., Perepichka, D. F., «Tetrathiafulvalenes, Oligoacenes, and their Buckminsterfullerene Derivatives: the Brick and Mortar of Organic Electronics», *Journal of Materials Chemistry*, vol.104, N°11, 2004, pp.4891-946.
10. Ito, K., Suzuki, T., Sakamoto, Y., Kubota, D., Inoue, Y., Sato, F., Tokito, S., «Oligo(2,6-Anthrylene)s: Acene-Oligomer Approach for Organic Field-Effect Transistors», *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 42, 2003, pp.1159-62.
11. Kim, I., Kim, Tae-H., Kang, Y., Lim, Yong-B., «BBr<sub>3</sub>-Promoted Cyclization to

- Produce Ladder-Type Conjugated Polymer», *Tetrahedron Letters*, vol. 47, 2006, pp.8689-8692.
- 12 Wang, Cheng-Chien, Chen, An-Liu, Chen, I-Han, «Effect of Chelating Functional Polymer on the Size of CDS Nanocluster formation», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 293, 2006, pp.421-429.
  - 13 Masuda, S., Miyahara, T., Minagawa, K., Tanaka, M., «Polymerization and Complexation of Methacryloylglycine», *Journal of Polymer Science*, vol. 37, 1999, pp.1303-1309.
  - 14 Moulay, S., Mehdi, N., «Halomethylation of Polystyrene and Subsequent Pyridination via a Homolytic Pathway», *Chinese Journal of Polymer Science*, vol. 24 N°06, 2006, pp.627-635.
  - 15 Kiatkamjornwong, S., Thakeow, P., Sonsuk, M., «Chemical Modification of Cassava Starch for Degradable Polyethylene Sheets», *Polymer Degradation and Stability*, vol. 73, 2001, pp.363-375.
  - 16 Cassidy, H. G., Kun, K. A., «Oxidation-Reduction Polymers», Interscience, New York, 1965.
  - 17 Cohen, H. L., *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 14, 1976, p.863.
  - 18 Watanabe, Y., Master's Thesis, Chiba University, Japan, 1978.
  - 19 Iwabuchi, S., Nakahira, T., Ikebukuro, Y., Takada, T., Kojima, K., «Preparation of Macroreticular Redox Resins with Hydroquinone and Catechol Units as Pendant Groups and their Properties», *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 19, 1981, pp.785-793.
  - 20 Huang, S. P., Li, W., Franz, K. J., Allbright, R. L., Fish, R. H., «Polymer Pendant Ligand Chemistry. 3. A Biominimetic Approach to Selective Metal Ion Removal and Recovery from Aqueous Solution with Polymer-Supported Sulfonated Catechol and Linear Catechol Amide Ligands», *Inorganic Chemistry*, vol. 34, 1995, pp.2813-2819.
  - 21 Deleuze, H., Schultze, X., Sherrington, David C., «Synthesis of Porous Supports Containing *N*-(*p*-hydroxyphenyl) or *N*-(3-4-dihydroxybenzyl) Maleimide-Anchored Titanates and Application as Catalysts for Transesterification and Epoxidation Reactions», *Journal of Polymer Science*, vol. 38, 2000, pp.2879-2886.
  - 22 Moulay, S., M'zyene, F., «Synthesis of Soluble Poly(3,4-dihydroxy-*o*-tolylene):Redox Polymer», *Chinese Journal of Polymer Science*, , vol. 24, N°01, 2006, pp.41-46.

- 23 Moulay, S., M'zyene, F., «Synthesis of Soluble Poly(2,5-Dihydroxy-*p*-Tolylene): A Redox Polymer», *Journal de la Société Algérienne de Chimie*, vol. 16, N°01, 2006, pp.109-118.
- 24 Yang, W., Gao, X., Springsteen, G., and Wang, B., «Catechol Pendant Polystyrene for Solid-Phase Synthesis», *Tetrahedron Letters*, vol. 43, 2002, pp.6339–6342.
- 25 Wang, C., Guo, Z.-X., Fu, S., Wu, W., Zhu, D., «Polymers Containing Fullerene or Carbon Nanotube Structures», *Progress in Polymer Science*, vol. 29, 2004, pp.1079-1141.
- 26 Wang, C.C., Shu, C., Fu, S. K., «Synthesis of Polystyrene with C-60 in the Side Group», *Chemical Journal of Chinese Universities*, vol. 17, N°9, 1996, pp.1477-81.
- 27 Ferraris, J. P., Yassar, A., Loveday, D. C., Hemyene, M., «Grafting of Buckminster Fullerene onto Polythiophene: Novel Intramolecular Donor-Acceptor Polymers», *Optical Material*, vol. 9, 1998, pp.34-42.
- 28 Kuhn, W., *Angewandte Chemie*, vol. 70, 1958, p.314.
- 29 Beebe, X., Schore, Neil E. and Kurth, Mark J., «Polymer-Supported Synthesis of Cyclic Ethers: Electrophilic Cyclization of Isoxazolines», *Journal of Organic Chemistry*, vol. 60, 1995, pp.4196-4203.
- 30 Albert, S. E., Soret, A., Blanc, L., Deloisy, S., «Soluble and Polymer-Supported 2-and 3-Benzylated Furans for the Preparation of  $\alpha,\beta$ -Ethylenic Carbonyl Compounds», *Tetrahedron*, vol. 63, 2007, pp.2888-2900.
- 31 Bender, M. L., «Mechanism of Homogenous Catalysis from Proton to Protein», Wiley Interscience; New York, 1971.
- 32 Bender, M. L., Brubacher, L. J., «Catalysis and Enzyme Action», Me Graw-Hill; New York, 1973.
- 33 Doherty, S., Robins, E. G., Pàl, I., Newman, Colin R., Hardacre, C., Rooney, D., Mooney, D. A., «Polymer-Supported Phosphoramidites: Highly Efficient and Recyclable Catalysts for Asymmetric Hydrogenation of Dimethylitaconate and Dehydroamino Acids and Esters», *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 14, 2003, pp.1517-1527.
- 34 Belattar, B., «Affinity Adsorption of Human Vitamin K-Dependent Coagulation Factor IX onto Heparin-Like Poly (Styrene Sodium Sulfonate) Adsorbent»,



Materials Science and Engineering C, vol. 27, 2007, pp.849–854.

35. Fantanille M., Gnanou Y., «Chimie et Physico-Chimie des Polymères», ISBN2100039822, Dunod, Paris, 2002, pp.229-230.
36. Acryliques». *Microsoft® Encarta® 2006* [CD]. Microsoft Corporation, 2005.
37. Chiellini, E., Corti, A., D'Antone, S., Solaro, R., «Biodegradation of Poly(Vinyl Alcohol) Based Materials», *Progress in Polymer Science*, vol. 28, 2003, pp.963-1014.
38. Moulay, S., Boukherissa, M., Abdoune, F., Benabdelmoumene, F.Z., «Low Molecular Weight Poly(Acrylic Acid) as a Salt Scaling Inhibitor in Oilfield Operations», *Journal of Iranian Chemical Society*, vol. 2 N°3, 2005, pp.212-219.
39. Peppas N. A., Bures P., Leobandung W., Ichikwa H., «Hydrogels in Pharmaceutical Formulations», *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol. 50, 2000, pp.27-46.
40. Peppas N.A., Huang Y., Torres-Lugo M., Ward J.H., Zhang J., «Physicochemical, Foundations and Structural Design of Hydrogels in Medicine and Biology», *Annual Review of Biomedical Engineering*, vol. 2, 2000, pp.9-29.
41. Onuki Y., Hoshi M., Okabe H., Fujikawa M., Morishita M., Takayama K., «Formulation Optimization of Photocrosslinked Polyacrylic Acid Modified with 2-Hydroxyethyl Methacrylate Hydrogel as an Adhesive for a Dermatological Patch», *Journal of Controlled Release*, vol. 108, 2005, pp.331-340.
42. Okino, H., Nakayama, Y., Tanaka, M., Matsuda, T., «In Situ Hydrogelation of photocurable Gelatin and Drug Release», *Journal of Biomedical Materials Research*, vol.59, 2002, pp.233-245.
43. Bozkurt, A., Meyer, W. H., Wegner, G., «PAA/Imidazole-Based Proton Conducting Polymer Electrolytes», *Journal of Power Sources*, vol. 123, (2003), pp.126-131.
44. Kreuer, K. D., Fuchs, A., Ise, M., Spaeth, M., Maier, J., «Imidazole and Pyrazole-based Proton Conducting Polymers and Liquids», *Journal of Electrochemical Acta*, vol. 43, 1998, pp.1281-1288.
45. Devine, D. M., Devery, S. M., Lyons, J. G., Geever, L. M., Kennedy, J. E., Higginbotham, C. L., «Multifunctional Polyvinylpyrrolidinone-Polyacrylic Acid Copolymer Hydrogels for Biomedical Applications», *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 326, 2006, pp.50-59.

46. Bogoczek, R., Pinkowska, H., «Covalent Reactions on Carboxylic Cation Exchangers Poly(Acrylic Acid-dvb/Esters) », *Reactive & Functional Polymers*, vol. 54, 2003, pp.117-130.
47. Moulay, S., Mehdaoui, R., «Poly(Methacrylic Acid)-Bound Dihydroxybenzene Units: Redox Polymers», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 100, 2006, pp. 954 - 961
48. Ricka, J., Tanaka, T., *Macromolecules*, «Phase Transition in Ionic Gels Induced by Copper Complexation », vol. 18, 1985, pp.83-85.
49. Burrato, G., Carminati, S., Bonaccorsi, F., Lockhar, T.P., «Evidence for Molecular Cr<sup>3+</sup> Cross-Links in Cr<sup>3+</sup>/Polyacrylamide Gels», *Macromolecules*, vol. 23, 1990, pp.2402-2406.
50. Rifi, E.-H., Lakkis, D., Maurice Leory, J. F., « Extraction de l'Argent par des Gels d'Acide Polyacrylique-Polyacrylate de Sodium. Application à l'Élimination des Ions Chlorures», *Comptes Rendus de Chimie*, vol. 8, 2005, pp.917-921.
51. Paxton, R. A., Al-Jumaily, A. M., Easteal, A. J., «An Experimental Investigation on the Development of Hydrogels for Optical Application», *Polymer Testing*, vol. 22, 2003, pp.371-374.
52. Kim, I. H., Park, S. J., Kim, N. G., Kim, S. J., «Electroactive Polymer Hydrogels Composed of Polyacrylic Acid and Poly(Vinyl Sulfonic Acid) Copolymer for Application of Biomaterial», *Synthetic Metals*, vol. 155, 2005, pp.674-676.
53. Eriksson, Malin, Notley, S. M., Wagberg, L., «The Influence on Paper Strength Properties when Building Multilayers of Weak Polyelectrolytes onto Wood Fibres», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 292, 2005, pp.38-45.
54. Akkahat, P., Hoven, V. P., «Using Surface Tethered Poly(Acrylic Acid) Brushes as a Novel Precursor Layer for Biosensor Application», *Mtec. Or .Th. seminar Materials Science and Technology*, Thailand, 2006.
55. Guibal, E, «Heterogeneous Catalysis on Chitosan-Based Materials», *Progress in Polymer Science*, vol. 30, 2005, pp.71-109.
56. Lee, J.-H, Paik, U., Hackley, V. A., Choi, Y.-M., «Effect of Poly(acrylic acid) on Adhesion Strength and Electrochemical Performance of Natural Graphite Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 161, 2006, pp.612-616.
57. Gaggi, D., Marchütz, M. K., Bernkop-Schnürch, A., «Matrix Tablets Based on

- Thiolated Poly(Acrylic Acid): pH-Dependent Variation in Disintegration and Mucoadhesion», *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 274, (2004), 97-105.
58. Kim, S. J., Pak, S. J., Shin, M. S., Kim, S. I., «Thermal Characteristics of Poly(Vinyl Alcohol) and Poly(Vinylpyrrolidone)», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 86, 2002, pp.1844 - 1847.
59. Bar-Cohen, Y., in: Bar-Cohen, Y. (Ed), «Electroactive Polymer Actuators History, Current Status, and Infrastructure», SPIE Press, Washigton, Vol. PM98, 2001, pp.3-44.
60. Lee, J. H., Kim, S. S., Lee, Y. M., Lee, K. H., Kim, S. J., «Synthesis and Characteristics of Interpenetrating Polymer Network Hydrogel Composed of Chitosan and Poly(Acrylic Acid) », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 73, 1999, pp.113-120 .
61. Hu, H., Fiang, X., Ding, Y., Ge, H., Yung, Y., Yang, C., «Synthesis and Characterization of Chitosan–Poly(Acrylic Acid) Nanoparticles», *Biomaterials*, vol. 23, 2002, pp.3193-3201.
62. Tsai, M.-S., Li, M. J., «A Novel Process to Prepare a Hollow Silica Sphere via Chitosan- Polyacrylic Acid (CS-PAA) Template», *Journal of Non- Crystalline Solids*, vol. 352, 2006, pp.2829-2933.
63. Wei, S., Zhang, Y., Xu, J., «The Dynamic Rheology Behaviors of Reactive Polyacrylic Acid/Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Ethanol Suspension», *Colloids and surfaces*, vol. 296, 2007, pp.51-56.
64. Gaumann, A., Laudes, M., Jacob, B., Pommersheim, R., Laue, C., Vogt, W., Schrezenmeir, J., «Effet of Media Composition on Long-Terme in Vitro Stability of Barium Alginate and Polyacrylic Acid Multilayer Microcapsules», *Biomaterials*, vol. 21, 2000, pp.1911-1917.
65. Kollektiv authoren, «Organikum», 15 Ed, Germany, 1974, p.526-529.
66. Charlot, G., «Dosage des Eléments Cobalt, Nickel, Cuivre et Zinc et leur Distribution dans quelques types de Sols de Madagascar», O.R.S.T.O.M., Tananarive, 2004, p.238.
67. Brandrup, J., Immergut, E. H., «Polymer Handbook», 2<sup>ème</sup> edition John Wiley and Sons, New York, 1975.
68. Clarke, John T, «Ester of acrylic acid», Interscience Publishers, Inc., 1951, p 18.

69. Wiley, J. & Son., «Identification spectrométrique de composés organiques», 5 ED, France, (1998), p.303-304.
70. Iwabuchi, S., Nakahira, T., Ikebukuro, Y., Takada, T., Kojima, K., «Darstellung und Eigenschaften von 3, 4-Methylendioxybenzylemethacrylate und Seinen Polymeren Derivaten», *Macromolecules*, vol.182, 1981, pp.2715-2722.
71. Wiley, J. & Son., «Identification Spectrométrique de Composés Organiques», 5 ED, France, (1998), p.118-119.
72. Wiley, J. & Son., «Identification Spectrométrique de Composés Organiques», 5 ED, France, (1998), p.304-308.
73. Kollektiv authoren, «Organikum», 15 Ed, Germany, 1974, p.123.
74. Roma-Luciw, R., Sarraf, L., Morcellet, M., «Concentration Effects During the Formation of Poly (Acrylic Acid)-Metal Complexes in Aqueous Solutions», *Polymer Bulletin*, vol 45, N°4-5, 2000, pp.411-418 .
75. Taboada, E., Cabrera, G., «Retention Capacity of Chitosan for Copper and Mercury Ions», *Journal of Chilean Chemical Society*, vol. 48, N° 1, 2003, pp.1-8.
76. Varma, A. J., Deshpande, S. V., Kennedy, J. F., «Metal Complexation by Chitosan and its Derivatives: a Review», *Carbohydrate Polymers*, vol. 55, 2004, pp.77–93.