

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

Option : Génie des Procédés

MODIFICATIONS CHIMIQUES DE L'ALCOOL POLYVINYLIQUE : TOSYLATION, AZIDURATION, ET FULLERENATION

Par

M^{elle} GOUCEM Ouzena

Devant le jury composé de

H.KHALAF	Professeur, U. de Blida	Président
A.TOUATI	Maître de conférence, ENS, Kouba	Examineur
M.KHODJA	Maître de conférence, U. de Blida	Examineur
S.MOULAY	Professeur, U. de Blida	Rapporteur

Blida, Avril 2008

ABSTRACT

Poly(vinyl alcohol) (PVA) underwent a reaction of tosylation using two tosylating agents: *p*-toluenesulphonic acid (TsOH) and tosyl chloride (TsCl). The reaction proceeded in the presence of an amine as a base (triethylamine and pyridine). The extent of modification was optimized according to the molar ratio [vinyl alcohol] / [tosylating agent] and to the reaction time. The optimal degree of modification of the PVA by TsOH was 34,4 % under the following conditions: molar ratio = 1/4 and t = 48 h. However, the optimal degree of modification using TsCl was 67,07 % under the following conditions: molar ratio = 1/2,5 and t = 24 h. The different products were characterized by spectroscopic methods such as IR and UV. The viscosimetric measurements and the tests of solubility in various solvents showed the impact of the modification on the molecular weight and the hydrophilic/hydrophobic character of the polymer.

The azidation of the tosylated PVA by sodium azide in water and in DMF led to a quantitative substitution of the tosylate groups by the azide groups, accompanied by an elimination reaction.

The fullerenation of the highly azidated product gave a fullerenated water-soluble polymer with a modification extent not exceeding 2 %.

RESUME

L'alcool polyvinylique (PVA) a subi une réaction de tosylation en utilisant deux agents de tosylation: l'acide *p*-toluènesulfonique (TsOH) et le chlorure de tosyloxy (TsCl). La réaction s'est déroulée en présence d'une base aminée (triéthylamine et pyridine). Le taux de modification a été optimisé en fonction du rapport molaire [alcool vinylique]/ [agent de tosylation] et en fonction du temps de la réaction. Le taux optimal de modification du PVA par TsOH était de 34,4 % dans les conditions suivantes: rapport molaire = 1/4 et t = 48 h. Alors, le taux optimal pour celui tosylé par TsCl était de 67,07 % dans les conditions suivantes: rapport molaire = 1/2,5 et t = 24 h. Les différents produits ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques telles que l'IR et l'UV. L'étude viscosimétrique et les tests de solubilité dans les différents solvants ont montré l'impact de la modification sur le poids moléculaire et sur le caractère hydrophile/hydrophobe du polymère.

L'aziduration du PVA tosylé par l'azidure de sodium dans l'eau et dans le DMF a conduit à une substitution quantitative des groupements tosylates par les groupements azotures, accompagnée d'une réaction d'élimination.

La fullerénation du PVA par condensation des groupements azotures du produit aziduré dans l'eau pendant 72 h avec le fullerène C₆₀ a conduit à un polymère fulleréné hydro-soluble avec un taux de modification ne dépassant pas les 2 %.

ملخص

تعرض كحول متعدد الفينيل لتفاعل التوزلة (tosylation) باستعمال عاملين : حمض الباراطولوين سلفونيك (TsOH) و كلوريد الطوسيل (TsCl). تم التفاعل بوجود قاعدة أمينية (أمين ثلاثي الإثيل و البيريدين) كما تم كذلك تحديد الشروط الملائمة للتفاعل بدلالة النسبة المولية [كحول الفينيليك] \ [عامل التغيير] و بدلالة زمن التفاعل. نسبة تغير كحول متعدد الفينيل بواسطة TsOH قاربت 34,4% في الظروف التالية : نسبة مولية تعادل 4\1 بزمن يساوي 48 ساعة. في حين أن نسبة التغير بواسطة TsCl وصلت إلى 67,07% في الظروف التالية : نسبة مولية تعادل 2,5\1 بزمن يساوي 24 ساعة. تم الكشف عن نواتج التفاعل باستعمال المطيافية فوق بنفسجية (UV) و تحت الحمراء (IR)، و تم إظهار أثر التغير الكيميائي على الوزن المولي للمتماثر و خصائصه في الماء (محب للماء/كاره الماء) و ذلك بواسطة دراسة لزوجة و ذوبان المتماثر في مذيبات عضوية مختلفة.

تطبيق تفاعل الأزدر (aziduration) بواسطة أزيد الصوديوم في الماء و في ثنائي مثيل الفورماميد (DMF) على نواتج تفاعل التوزلة أدى إلى استبدال كل المجموع كالتوزيلية بمجموع كازيد، يصحب هذا التفاعل بتفاعل حذف.

إجراء تفاعل الفلرنة (fullerènation) على كحول متعدد الفينيل بتكثيف شوارد الأزيد لنواتج تفاعل الأزدر في الماء لمدة 72 ساعة مع الفولرين C₆₀ أدى إلى الحصول على متماثر مفلرن بنسبة لا تتعدى 2%، قابل للذوبان في الماء.

REMERCIEMENTS

Je remercie ALLAH, le
Tout Puissant, à qui nous devons tout.

Mes sincères remerciements vont à mes chers parents qui étaient toujours à mes côtés et m'ont tant aidée et soutenue. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude et de ma profonde reconnaissance. Que mes frères et ma sœur croient en ma sincère reconnaissance pour leur soutien et leur encouragement.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de chimie-physique moléculaire et macromoléculaire, Faculté des Sciences de l'USDB.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements et ma sincère gratitude à mon directeur de thèse, monsieur Saâd Moulay, pour l'honneur qu'il m'a fait en m'accueillant au sein de son équipe, pour m'avoir initiée à la recherche et m'avoir aidée à développer un raisonnement et une rigueur scientifique, pour ses conseils précieux qui m'ont toujours orientée, et surtout pour son soutien moral et sa patience. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier monsieur H.KHALAF, professeur à l'USDB, pour avoir accepté d'examiner ce travail, et en me faisant l'honneur de présider le jury.

Mes sincères remerciements s'adressent à monsieur A.TOUATI, maître de conférence à l'ENS (Kouba), et monsieur M.KHODJA, maître de conférence à l'USDB, d'avoir aimablement accepté d'examiner mon travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire de chimie-physique moléculaire et macromoléculaire, sous la direction du professeur R.BELAL, pour leur soutien et pour l'ambiance conviviale et l'esprit d'équipe y régnants.

Je tiens à remercier tout le personnel administratif de l'Institut de Chimie Industrielle ainsi que tous les techniciens et ingénieurs de laboratoire, en particulier l'équipe du laboratoire d'analyse, pour m'avoir aidée, soutenue, et facilité le travail.

Que mes amies et mes collègues croient en ma sincère reconnaissance pour leur aide, leur soutien et leur encouragement.

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

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 2.1	Influence du taux d'hydrolyse du PVA sur sa solubilité dans l'eau	27
Figure 2.2	Déshydratation du PVA	28
Figure 2.3	Phosphorylation du PVA	29
Figure 2.4	Tosylation du PVA	30
Figure 2.5	Structure du copolymère PVA-gel-polyNTBA	31
Figure 2.6	Oxydation du PVA par l'acide chromique	31
Figure 2.7	Préparation de billes de résine en PVA réticulé	32
Figure 2.8	Synthèse de copolymères d'alcool vinylique contenant les groupements carboxylates	34
Figure 2.9	PVA glycosylé : a) poly (6-O-vinyladipoyl-D-glucose), b) PVA contenant le N-acetyl-D-glucosamine	35
Figure 3.1	Structure du C ₆₀	39
Figure 3.2	Spectre IR du C ₆₀ dans le KBr	41
Figure 3.3	Spectre UV-Visible du C ₆₀ dans l'hexane	42
Figure 3.4	Différents types de polymères dérivés du C ₆₀	44
Figure 3.5	Polyester et polyuréthane contenant du C ₆₀	46
Figure 3.6	Préparation d'un polymère fullerène soluble	46
Figure 3.7	Réaction du fullerène avec un polymère contenant le groupement azoture	47
Figure 3.8	Réaction de fullerénation du poly (oxyde d'éthylène)	48
Figure 5.1	Spectre IR du PVA (Film)	69
Figure 5.2	Spectre UV du PVA dans l'eau bidistillée à 25 °C; C= 0,1 g/L	70
Figure 5.3	Courbe de viscosité du PVA, $\eta_{red} = f(C)$	71

Figure 5.4	Sels obtenus par réaction du TsCl avec : a) TEA, b) pyridine	72
Figure 5.5	Spectre IR du PVA-ts (Film). [AV]/ [TsCl], 1/2,5; t = 48 h	73
Figure 5.6	Mécanisme réactionnel de la réaction de tosylation du PVA : a) en présence de TEA, b) en présence de pyridine	74
Figure 5.7	Spectres UV du PVA-ts dans l'eau bidistillée pour différents rapports molaires [AV]/ [TsCl]; 48 h de réaction, C = 0,016 g/L	75
Figure 5.8	Spectre UV du TsOH dans l'eau bidistillée; C = 0,015 g/L	76
Figure 5.9	Variation du taux de tosylation et de l'indice d'ester du PVA-ts en fonction du rapport molaire [AV]/ [TsCl]	76
Figure 5.10	Courbes de viscosité des produits tosylés $\eta_{red} = f(C)$ pour différents rapports molaires [AV]/ [TsOH]; 48 h de réaction	77
Figure 5.11	Variation de la viscosité intrinsèque et du taux de modification du PVA-ts en fonction du rapport molaire [AV]/ [TsCl]	77
Figure 5.12	Variation de la température de dissolution du PVA-ts dans l'eau en fonction du rapport molaire [AV]/ [TsCl]	78
Figure 5.13	Spectres UV du PVA-ts dans l'eau bidistillée pour différents temps de réaction. [AV]/ [TsCl] = 1/2,5; C = 0,016 g/L	79
Figure 5.14	Courbes de viscosité du PVA-ts $\eta_{red} = f(C)$ pour différents temps de réaction. [AV]/ [TsOH] = 1/2,5	79
Figure 5.15	a) Spectre IR du PVA-ts (Film). [AV]/ [TsCl], 1/2,5; t = 24 h, b) Agrandissement de zone 1355-1385 cm^{-1}	80
Figure 5.16	Spectres UV du PVA-ts dans l'eau bidistillée pour différents rapports molaires [AV]/ [TsOH] ; 48 h de réaction; C = 0,01 g/L	81
Figure 5.17	Variation du taux de tosylation et de l'indice d'ester du PVA-ts en fonction du rapport molaire [AV]/ [TsOH]	82
Figure 5.18	Spectre IR du PVA-ts (Film). [AV]/ [TsOH], 1/4; t = 48 h	83
Figure 5.19	Courbes de viscosité $\eta_{red} = f(C)$ pour différents rapports molaires [AV]/[TsOH]	84
Figure 5.20	Variation de la viscosité intrinsèque en fonction du rapport molaire [AV]/ [TsOH]	84
Figure 5.21	Variation de la viscosité intrinsèque et du taux de tosylation en fonction du rapport molaire [AV]/ [TsOH]	85

Figure 5.22	Variation de la viscosité intrinsèque en fonction du taux de tosylation	85
Figure 5.23	Variation de la température de dissolution du PVA-ts dans l'eau en fonction du rapport molaire [AV]/ [TsOH]	86
Figure 5.24	Spectres UV du PVA-ts dans l'eau bidistillée pour différents temps de réaction. [AV]/ [TsOH], 1/ 4; C = 0,01 g/L	87
Figure 5.25	Variation du taux de tosylation et de l'indice d'ester du PVA-ts en fonction du temps réactionnel; [AV]/ [TsOH], 1/4	87
Figure 5.26	Courbes de viscosité du PVA-ts $\eta_{red} = f(C)$ pour différents temps de réaction; [AV]/ [TsOH], 1/ 4	88
Figure 5.27	Variation de la viscosité intrinsèque en fonction du temps réactionnel; [AV]/ [TsOH], 1/4	88
Figure 5.28	Variation de la viscosité intrinsèque en fonction du taux de tosylation pour différents temps de réaction; [AV]/ [TsOH], 1/4	89
Figure 5.29	Variation de la température de dissolution du PVA-ts dans l'eau en fonction tu temps; [AV]/ [TsOH], 1/4	89
Figure 5.30	Spectre UV du PVA-ts dans l'eau bidistillée (pyridine comme amine utilisée)	91
Figure 5.31	Spectre IR du PVA-ts par le TsCl (pyridine comme amine utilisée) (Film). [AV]/ [TsCl], 1/3; t = 65 h	93
Figure 5.32	Spectre IR du PVA-ts préparé en présence de LiCl (Film)	95
Figure 5.33	Spectre IR de l'amidon (pastille) : a) avant réaction, b) après réaction	96
Figure 5.34	Spectres IR du PVA-ts (Film) : a) sous argon; b) à l'air ambient	98
Figure 5.35	Chromatogramme du produit de l'oxydation de l' <i>iso</i> -propanol : a) acétone (étalon); b) 0 h de réaction; c) 3 h de réaction	100
Figure 5.36	Chromatogramme du produit de l'oxydation du butanol-2 : a) 0 h; b) étalon du butanone-2; c) 3 h de réaction	101
Figure 5.37	Chromatogramme du produit de l'oxydation du cyclohexanol : a) cyclohexanone (étalon); b) 0 h; c) 3 h de réaction	102
Figure 5.38	Chromatogramme du produit de l'oxydation du cyclooctanol : a) cyclooctanone + DMF (étalons); b) 0 h; c) 3 h de réaction	103

Figure 5.39	Chromatogramme du produit de l'oxydation de l'hexanol-2 : a) hexanone-2 (étalon); b) 0 h; c) 3 h de réaction	104
Figure 5.40	Chromatogramme du produit de l'oxydation de l'octanol-2 : a) octanone-2 (étalon); b) 0 h; c) 3 h de réaction	105
Figure 5.41	Chromatogramme du produit de l'oxydation de l' <i>iso</i> -propanol : a) en absence de LiCl; b) en présence de LiCl	107
Figure 5.42	Spectre IR du PVA-az (H ₂ O) issu du PVA-ts 4'-e (Film)	110
Figure 5.43	Spectre IR du PVA-az24 (H ₂ O) issu du PVA-ts 4-b (Film)	111
Figure 5.44	Spectre IR du PVA -az72 (H ₂ O) issu du PVA-ts 4-b (Film)	112
Figure 5.45	Spectre IR du PVA-az (DMF) issu du PVA-ts 4'-e (Film)	113
Figure 5.46	Spectre IR du PVA-az (DMF) issu du PVA-ts 4-b (Film)	114
Figure 5.47	Réaction d'aziduration du PVA-ts : a) réaction de substitution nucléophile, b) réaction d'élimination	115
Figure 5.47	Courbes de viscosité $\eta_{red} = f(C)$ des produits azidurés (TsOH)	116
Figure 5.48	Courbes de viscosité $\eta_{red} = f(C)$ des produits azidurés (TsCl)	116
Figure 5.49	Réaction de fullerénation	117
Figure 5.50	Courbe de viscosité $\eta_{red} = f(C)$ dans le DMSO du polymère fulleréné	118
Figure 5.51	Courbe de viscosité $\eta_{red} = f(C)$ dans le THF du polymère fulleréné	118
Figure 5.52	Spectre IR du PVA-C ₆₀ (Film), agrandissement de la zone 500-600 cm ⁻¹	119
Figure 5.53	a) Spectre UV du PVA-C ₆₀ dans le THF; C = 0,09 g/L, b) Spectre UV du C ₆₀ dans le chlorobenzène	120

Tableau 4.1	Formules chimiques et marques des produits utilisés	50
Tableau 4.2	Caractéristiques des grades du PVA	51
Tableau 4.3	Conditions opératoires de la tosylation du PVA	52
Tableau 4.4	Résultats de la tosylation du PVA en fonction du rapport molaire [AV]/ [TsCl] pour 48 h de réaction	53
Tableau 4.5	Résultats de la tosylation du PVA en fonction du temps [AV]/ [TsCl]= 1/2,5	53
Tableau 4.6	Température de dissolution (°C) des produits tosylés par TsCl dans quelques solvants	54
Tableau 4.7	Résultats de la tosylation du PVA par TsCl en présence de pyridine	55
Tableau 4.8	Conditions opératoires de la tosylation du PVA par TsOH	55
Tableau 4.9	Résultats de la tosylation du PVA en fonction du rapport molaire [AV]/ [TsOH] pour 48 h de réaction	56
Tableau 4.10	Résultats de la tosylation du PVA en fonction du temps, [AV] / [TsOH] = 1/4	56
Tableau 4.11	Température de dissolution (°C) des produits tosylés par TsOH dans H ₂ O et DMSO	57
Tableau 4.12	Résultats de l'oxydation des alcools	60
Tableau 4.13	Conditions opératoires de la réaction d'aziduration dans l'eau	61
Tableau 4.14	Masses des produits tosylés prises pour la réaction d'aziduration et leurs températures de dissolution dans le DMF	62
Tableau 5.1	Bandes caractéristiques (spectre IRTF) des groupements fonctionnels du PVA	70

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

AV	: Alcool vinylique
C ₆₀	: Buckminsterfullerène C ₆₀
CPG	: Chromatographie en phase gazeuse
DMA	: N,N-diméthylacétamide
DMF	: N,N-diméthylformamide
DMSO	: Diméthylsulfoxyde
Hy (%)	: Taux d'hydrolyse
IE	: Indice d'ester
IRTF	: Infra rouge à transformée de Fourier
LiCl	: Chlorure de lithium
NaN ₃	: Azidure de sodium
PhCl	: Chlorobenzène
PVA	: Alcool polyvinylique
PVA-az (H ₂ O)	: Alcool polyvinylique aziduré dans l'eau
PVA-az24 (H ₂ O)	: Alcool polyvinylique aziduré dans l'eau durant 24h
PVA-az72 (H ₂ O)	: Alcool polyvinylique aziduré dans l'eau durant 72h
PVA-az (DMF)	: Alcool polyvinylique aziduré dans le DMF
PVA-C ₆₀	: Alcool polyvinylique modifié au fullerène
PVA-ts	: Alcool polyvinylique tosylé
PVA-ts (4'-e)	: Alcool polyvinylique tosylé issu de l'essai 4'-e
PVA-ts (4-b)	: Alcool polyvinylique tosylé issu de l'essai 4-b
T _{dis}	: Température de dissolution
TEA	: Triéthylamine
THF	: Tetrahydrofuranne
TsCl	: Chlorure de tosylo
TsOH	: Acide <i>p</i> -toluènesulfonique
TT (%)	: Taux de tosylation
UV	: Ultra violette
[]	: Viscosité intrinsèque
red	: Viscosité réduite

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION.....	13
1. MODIFICATIONS CHIMIQUES DES POLYMERES	
1.1 Principales applications de la modification chimique.....	16
1.2 Réactions de modification sur les polymères.....	17
1.3 Exemples de modification chimique.....	19
2. L'ALCOOL POLYVINYLIQUE ET SES MODIFICATIONS CHIMIQUES	
2.1 Synthèse du PVA.....	25
2.2 Solubilité du PVA.....	26
2.3 Dégradation et biodégradation du PVA.....	27
2.4 Imperméabilité au gaz.....	28
2.5 Réactions de modification chimique du PVA.....	28
2.6 Copolymères du PVA.....	33
2.7 Mélanges et composites à base de PVA.....	35
2.8 Applications de l'alcool polyvinylique	36
3. FULLERENES ET POLYMERES FULLERENES	
3.1 Fullerènes.....	38
3.2 Polymères modifiés au fullerène.....	43
4. PARTIE EXPERIMENTALE	
4.1 Produits chimiques utilisés.....	50
4.2 Sélection du PVA.....	51

4.3 Tosylation.....	51
4.4 Aziduration.....	61
4.5 Fullerénation.....	62
4.6 Caractérisation.....	63
5. RESULTATS ET DISCUSSION	
5.1 Choix du grade PVA et caractérisation.....	68
5.2 Tosylation du PVA.....	71
5.3 Oxydation des alcools.....	99
5.4 Aziduration du PVA-ts.....	107
5.5 Fullerénation.....	117
CONCLUSION.....	121

INTRODUCTION

Les matériaux polymères représentent un axe de recherche en plein essor, vu le rythme impressionnant de la croissance de leur industrie. Beaucoup d'efforts et de moyens sont déployés afin de parvenir à de nouvelles générations de matériaux polymères ayant de nouvelles propriétés, ce qui leur ouvre la voie à plusieurs domaines d'application.

La polymérisation donne un nombre restreint de polymères qui possèdent certaines propriétés, mais elle ne facilite pas leur contrôle. Heureusement, il existe une autre voie utilisée pour l'obtention de polymères élaborés à propriétés spécifiques, contrôlées ou optimisées, c'est la modification chimique.

La modification chimique permet la transformation de la structure moléculaire des polymères. Elle est le seul moyen d'obtenir des matériaux dérivés des polymères naturels (cellulose, caoutchouc naturel, amidon, chitine et protéines) ou des polymères dont les monomères n'existent pas tels que l'alcool polyvinylique, ce qui permet de générer des structures inaccessibles ou trop coûteuses par la voie de polymérisation.

L'alcool polyvinylique (PVA) est un polymère linéaire, semicristallin, hydrosoluble et biodégradable. Il trouve des applications dans plusieurs domaines tels que les produits pharmaceutiques, cosmétiques, peintures.....etc. A cause des contraintes thermodynamiques, ce polymère ne peut pas être synthétisé à partir de son monomère, ce qui fait que la modification de ses propriétés physico-chimiques doit passer par la modification chimique du polymère préalablement synthétisé.

Pour le PVA, le réel défi dans sa modification chimique réside dans le fait de cibler et de contrôler de nouvelles propriétés tout en essayant de garder ses propriétés originelles et d'éviter sa dégradation.

Plusieurs travaux de recherche ont entrepris la modification chimique du PVA afin d'améliorer ses propriétés et de l'utiliser comme matériau de départ pour d'autres polymères ayant des propriétés différentes.

Dans cette optique, notre travail a comporté les étapes suivantes:

- Sélection du grade de PVA le plus approprié aux réactions de modification ciblées.
- Modification chimique du PVA via une réaction de condensation dite "tosylation", cette réaction a fait l'objet d'une optimisation.
- Substitution des groupements tosylates par des groupements azotures via une réaction dite "aziduration" ou "azoturation".
- Condensation des groupements azotures greffés sur le PVA avec le fullerène C₆₀ par une réaction de fullerénation.

Ce travail a aussi comporté l'étude de la tosylation de l'amidon ainsi que l'application des conditions de tosylation à l'oxydation d'une série d'alcools.

Le présent mémoire comporte cinq chapitres. Le premier est consacré à la description des modifications chimiques appliquées aux polymères. Le second traite de l'alcool polyvinylique et de ses modifications chimiques. Le troisième décrit le fullerène et les polymères fullerénés. La méthodologie expérimentale (synthèse et caractérisation des échantillons) est décrite dans le quatrième chapitre. La discussion et l'interprétation des différents résultats expérimentaux sont données dans le cinquième chapitre. On termine par une conclusion générale.

CHAPITRE 1

MODIFICATIONS CHIMIQUES DES POLYMÈRES

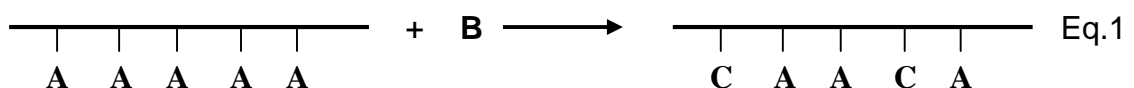
Introduction

La définition la plus généralement acceptée pour un polymère est celle d'un système formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande dimension, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées unités (ou motifs) monomères [1].

La transformation de la structure moléculaire des polymères est une voie d'accès à des polymères originaux et qui est largement utilisée sur le plan industriel, pour accroître la variété des matériaux polymères disponibles. Elle est mise en œuvre tant sur les polymères naturels pour donner des polymères artificiels, que sur les polymères synthétiques pour générer des structures inaccessibles (ou trop coûteuses) par la voie de polymérisation.

La modification chimique du polymère est la plus fréquemment utilisée du fait de la facilité de séparation des produits de réaction par simple filtration (après précipitation du polymère). La fonctionnalisation des polymères est obtenue par modification chimique du monomère ou du polymère.

Dans une modification chimique (Eq.1), le groupement **A** porté initialement par la chaîne réagit avec un réactif **B**, pour donner un nouveau groupement fonctionnel **C**.



Dans le domaine de la modification chimique des polymères, il est délicat de formuler des règles générales car chaque réaction est un cas particulier. On peut classer les réactions effectuées sur les polymères en deux grandes catégories :

- La première catégorie est celle des réactions qui ne modifient pas les dimensions du squelette macromoléculaire, même si parfois elles le fragilisent. Elles sont, le plus souvent, volontaires, mais aussi, parfois, subies dans des environnements agressifs.
- La seconde catégorie regroupe les réactions qui provoquent soit des coupures de chaîne et sont appelées dégradations soit, au contraire, une réticulation qui transforme un polymère monodimensionnel en un système tridimensionnel dont les propriétés, mécaniques en particulier, sont totalement modifiées.

1.1 Principales applications de la modification chimique [2]

La modification chimique est le seul moyen d'obtenir des matériaux dérivés des polymères naturels (cellulose, caoutchouc naturel, amidon, chitine et protéines) ou des polymères dont les monomères n'existent pas tels que le poly (alcool vinylique).

1.1.1 Réactifs macromoléculaires

Un réactif macromoléculaire possède à la fois les propriétés d'un polymère et celles des groupements réactifs qui lui sont attachés. Ils sont utilisés dans les synthèses organiques classiques : substitutions, halogénations, réactions rédox,... etc. L'utilisation de réactifs liés à des polymères présente de nombreux avantages tels que la possibilité de les diluer dans la chaîne polymère, c'est-à-dire de les placer dans une situation analogue à celle de la molécule en solution à très faible concentration, cela évite les réactions entre les groupements fonctionnels. Cette séparation des sites actifs présente un très grand intérêt dans le cas des catalyseurs sur support polymère. On peut citer la fixation du titanocène (bon

catalyseur d'hydrogénation) sur un réseau tridimensionnel de styrène ou du divinylbenzène pour empêcher sa dimérisation. Ces réactifs macromoléculaires peuvent être ioniques ou covalents.

1.1.2 Protection des sites réactionnels

Il est possible de modifier un groupement fonctionnel en le rendant temporairement inerte; il est ainsi protégé lors d'une réaction au cours de laquelle un autre groupement conserve son activité. Les liaisons mises en jeu doivent pouvoir être aisément rompues pour libérer les fonctions temporairement protégées; elles sont de type ester, amide, acétal,...etc. Le blocage se fait souvent par réaction avec un polymère.

1.1.3 Polymères porteurs de groupements ayant une activité spécifique

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

1.1.4 Polymères à adsorption spécifique

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

1.2 Réactions de modification sur les polymères [2]

1.2.1 Isomérisations

- Isomérisations configurationnelles: C'est le cas de l'isomérisation équilibrée des formes *cis* et *trans* des polydiènes.

- Cyclisations: on peut prendre l'exemple de l'acrylonitrile qui dans certaines conditions peut donner un polymère dit « en échelle » résultant seulement de la cyclisation, sans modification du squelette hydrocarboné.
- Isomérisation par réaction d'inter-échange: certaines réactions entre chaînes consistent en des échanges de segments de polymère; cela est classique avec les polyesters mais aussi avec les polyamides, les polydiméthylsiloxanes et les polyuréthanes.

1.2.2 Additions

Les réactions d'addition sont les mêmes pour le polymère et pour une molécule modélisant le monomère; leurs mécanismes peuvent être radicalaires, ioniques, ou concertés.

1.2.3 Chélation

Les polymères chélatants sont estimés par leur tendance à former des liaisons de coordination avec les ions métalliques. De nombreux polymères complexants ont été étudiés, on peut citer les polymères porteurs de fonctions amine et de ligands macrocycliques (éthers couronnes).

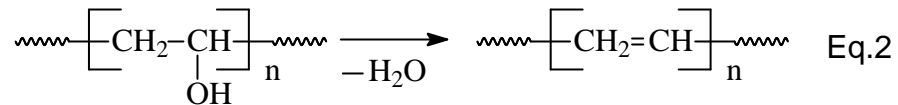
1.2.4 Substitutions

Il existe une vaste gamme de réactions de modification chimique par substitution; on peut citer la chloration, l'estérification et l'hydrolyse, la réduction, l'amination et la quaternisation, les réactions de Friedel-Crafts, la métallation et la sulfonation.

1.2.5 Eliminations

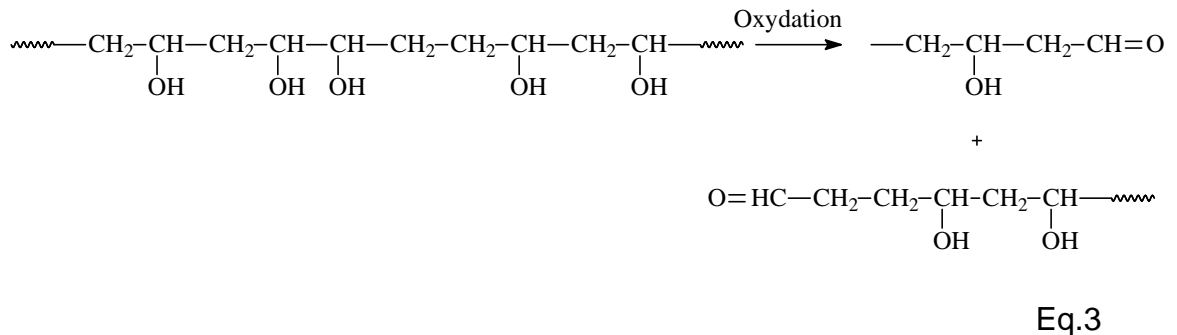
On peut citer plusieurs exemples de réactions d'élimination tels que la déshydrochloration du poly(chlorure de vinyle), la déshydrochloration du

poly(chlorure de vinylidène), et la déshydratation du poly(alcool vinylique) (PVA) (Eq.2).



1.2.6 Coupures de chaîne

Les coupures non contrôlées relèvent de la dégradation des polymères [3]. Il existe quelques exemples de coupures spécifiques; c'est le cas pour les polymères renfermant des OH en têtes tels que la cellulose ou le PVA (structure tête à tête) (Eq.3) [2].



1.3 Exemples de modification chimique

1.3.1 Conversion du OH en nucléofuge par une tosylation

La tosylation est une réaction de condensation en milieu basique qui permet de convertir la fonction OH en groupement tosylate, qui est un excellent groupement partant. Il est connu que les meilleurs nucléofuges sont des bases faibles, ce sont les bases conjuguées d'acides ayant des pKa inférieurs à 8 (le pKa de l'acide *p*-toluène sulfonique est de -0,6).

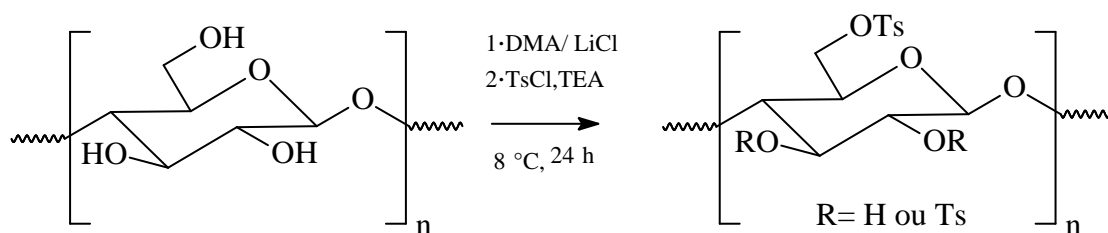
Le groupement OH n'est pas un bon nucléofuge. Par sa conversion en tosylate, le substrat peut subir des réactions de substitution nucléophile ou d'élimination [4]. Les agents de tosylation les plus utilisés sont : le chlorure de *p*-toluènesulfonyle (chlorure de tosyte, TsCl) et l'acide *p*-toluène sulfonique (TsOH).

Le chlorure de tosylo a été utilisé comme agent de condensation très efficace pour la synthèse d'anhydrides, esters et amides [5,6].

La tosylation est une réaction qui nécessite un milieu réactionnel basique, cette basicité provient de l'ajout d'amines. Les amines sont les nucléophiles puissants exposés à réagir avec TsCl, ainsi leur utilisation directe peut mener à des produits secondaires [7].

Plusieurs travaux ont traité de la tosylation des alcools et des polyalcools. La plupart de ces travaux portent sur la tosylation de la cellulose.

RAHN et coll. [8] ont synthétisé le *p*-toluènesulfonate de cellulose dans le système DMA/LiCl (Eq.4). Ils ont d'abord solubilisé la cellulose dans le mélange DMA/LiCl dans des conditions appropriées, puis ils l'ont fait réagir avec le chlorure de tosylo en présence d'un mélange TEA/DMA (10/7, v/v). Le mélange est agité à 8 °C pendant 24 h.



Eq.4

HEINZE et RAHN [9] ont préparé un polysaccharide amphiphile réactif via la tosylation de la cellulose en milieu homogène, suivie de la sulfonation par le complexe SO₃-pyridine dans le DMA, pour aboutir à des polymères solubles dans l'eau et le DMSO.

LIU et BAUMANN [10] ont développé une nouvelle méthode régiosélective pour la synthèse de 6-amino-6-déoxycellulose, ainsi que son 6-N-sulfonaté et ses dérivés 6-N-carboxyméthylés, et ceci sans employer des groupements protecteurs. Les conditions de réaction ont été optimisées pour préparer le

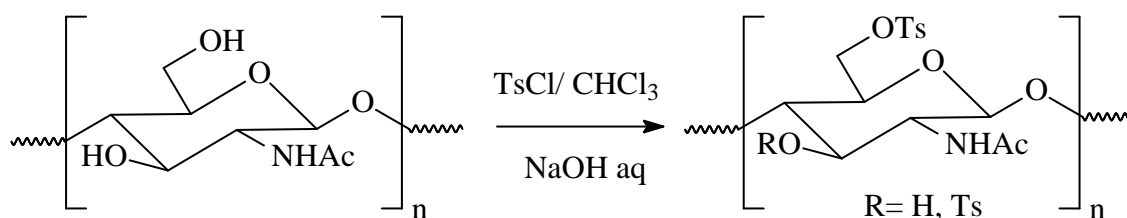
tosylate de cellulose avec tosylation totale à C-6 et tosylation partielle aux C-2 et C-3.

EHRENFREUND-KLEINMAN et coll. [11] ont étudié les dérivés tosylates, pour la conjugaison des médicaments contenant des groupements amines aux polysaccharides.

ALBAYRAK et YANG [12] ont étudié l'immobilisation de l'enzyme *Aspergillus oryzae* -galactosidase sur le coton activé par le chlorure de *p*-toluenesulfonyl (chlorure de tosylo).

BOEYKENS et coll. [13] ont proposé une ioduration en deux étapes pour modifier le scleroglucan, en suivant un procédé rapporté pour l' α -cyclodextrine (Iwakura et coll. 1975). La première étape ou 'activation' comprend l'introduction du *p*-toluenesulfonyl, qui est remplacé *in situ* par l'iodure, dans la deuxième étape.

KURITA [14] a étudié la tosylation de la chitine. Il a fait réagir la chitine avec le chlorure de tosylo en milieu hétérogène dans la pyridine à 100 °C. Cette réaction s'avérant très lente, l'auteur a donc opté pour une réaction à l'interface entre une solution alcaline de chitine et une solution de chlorure de tosylo dans le chloroforme; ainsi, le groupement tosylo est introduit à la position (C-6) la moins encombrée du polymère (Eq.5).



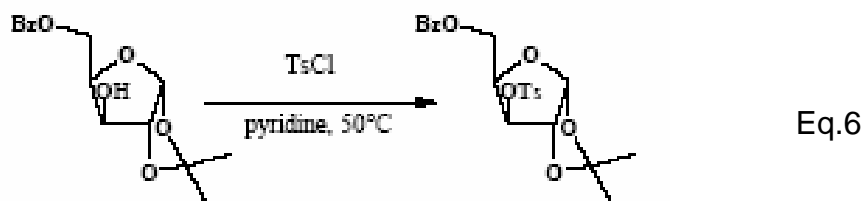
Eq.5

MOMTAZ et coll. [15] ont travaillé sur l'activation des groupements hydroxyles d'une membrane de poly(fluorure vinylidene), par leur transformation en esters sulfoniques en employant le chlorure de *p*-toluenesulfonyl (TsCl). La

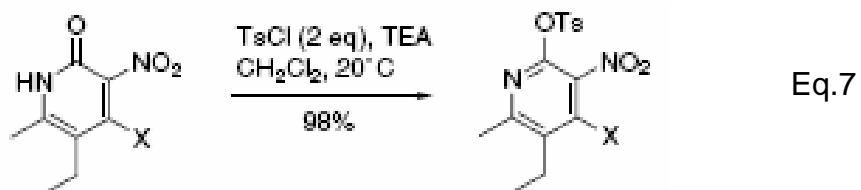
réaction avec le chlorure de tosylo (TsCl) a été conduite dans une solution organique (acétate d'éthyle), en présence d'un équivalent de pyridine.

MUDERAWAN et coll. [16] ont étudié une nouvelle méthode fiable pour l'introduction de groupements amines aux positions 2 ou 6 de α -cyclodextrine et de perméthyl- α -cyclodextrine. Elle implique la tosylation sélective des groupements OH, suivie de la substitution des groupements tosylates par les groupements azotures, ensuite la réduction presque quantitative par la triphénylphosphine et enfin l'hydrolyse de l'intermédiaire phosphinimine.

ROY [17] a réalisé la tosylation de la fonction alcool primaire du 5-O-benzoyl-1,2-O-isopropylidène- α -D-xylofuranose. Le rendement atteint 74%, en présence de 2,5 équivalents de TsCl dans la pyridine à 50 °C pendant une nuit (Eq.6).

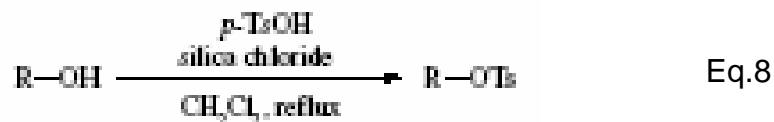


STORCK et coll. [18] ont utilisé la tosylation comme étape d'activation du 4-hydroxy-3-nitro-2-pyridinones, pour la synthèse du dihydropyrido [3,4-*b*]benzo[*f*][1,4]thiazepin-1-one (Eq.7), qui est le constituant de base pour la préparation d'un agent anti-HIV.



DAS et coll. [19] ont utilisé le chlorure de silice comme catalyseur efficace facilitant la tosylation des alcools par l'acide *p*-toluenesulfonique (Eq.8). Cette réaction se déroule dans le chlorure de méthylène sous reflux. Ce processus est

beaucoup plus associé à la tosylation sélective des alcools secondaires en présence d'alcools primaires.



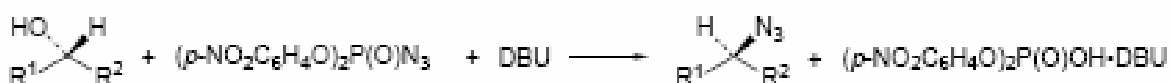
VELUSAMY et coll. [20] ont étudié la tosylation des alcools aliphatiques et aromatiques par l'acide *p*-toluènesulfonique, en utilisant le chlorure de cobalt (II) hexahydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) comme catalyseur.

CHOUDARY et coll. [21] ont utilisé Fe^{3+} -montmorillonite comme catalyseur de la réaction de tosylation des alcools par TsOH.

1.3.2 Aziduration (azoturation)

Les azidures ont une utilisation extensive en synthèse organique, spécialement pour l'introduction de groupements amines primaires et la construction de structures hétérocycliques [22].

MIZUNO et SHIOIRI ont étudié la conversion régiosélective de différents alcools en leurs azotures d'allyle correspondants, en utilisant le bis (*p*-nitrophenyl) phosphorazidate et le DBU (Eq.9)[23].

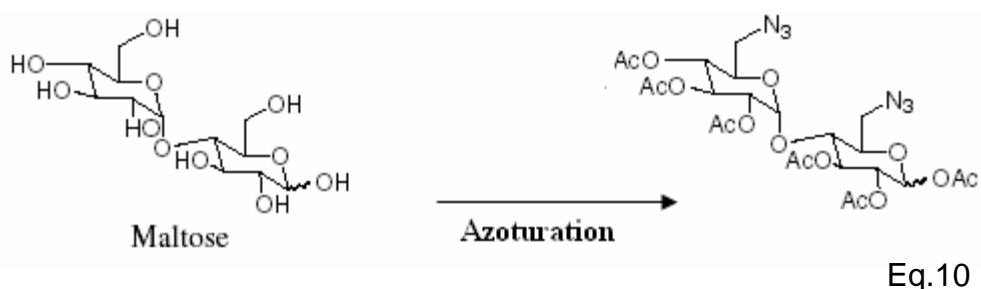


Eq.9

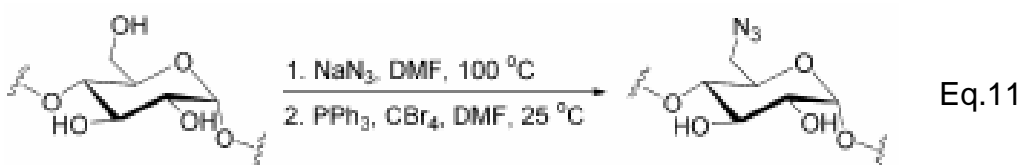
BARROS et coll. [24] ont pu synthétiser plusieurs mono et diamino- polyols optiquement actifs, par une aziduration sélective des alcools correspondantes via la substitution $\text{S}_{\text{N}}2$ de Mitsunobu.

GOUIN et KOVENSKY [25] ont décrit une procédure pour la synthèse régiosélective directe des sucres polyazidurés (Eq.10), qui demandent habituellement une synthèse à multi-étapes. Ils utilisent le système

$\text{PPh}_3/\text{CBr}_4/\text{NaN}_3$ pour azidurer les carbohydrates, via un protocole permettant de moduler le degré d'azoturation obtenu lorsque le rapport réactif/ substrat change.



SHEY et coll. [26] ont décrit l'utilisation de l'aziduration en vue de la réticulation de l'amidon. Ils ont synthétisé les dérivés azidurés de différents grades d'amidon en utilisant l'azidure de sodium (NaN_3). Le temps de la réaction est 1 h et le DMF s'est avéré un solvant idéal (Eq.11). Les résultats révèlent que l'amidon aziduré se réticule par simple chauffage.



Les réactions d'aziduration sont généralement effectuées sans chauffage, car les azidures se décomposent facilement [22]. D'une façon générale, l'azoture peut être thermolysé ou photolysé pour produire le nitrene et l'azote [26]. Pour éviter ce problème, PARK [27] a élaboré une méthode simple pour l'accélération de l'aziduration des dérivés tosylés de divers types d'alcools par micro-onde. Par exemple, l'azidure de cyclohexyle est préparé par chauffage du tosylate correspondant pendant 12 h dans le DMF à 90 °C en présence de NaN_3 , le rendement de la réaction est de 91%. En transposant cette procédure dans un micro-onde domestique, il a obtenu ce même rendement après 5 min de réaction.

LIU et BAUMANN [10] ont préparé la cellulose azidurée en faisant réagir les dérivés tosylés de la cellulose avec l'azidure de sodium dans le DMF; la réaction se déroule pendant 24 h à 50 °C sous atmosphère inerte.

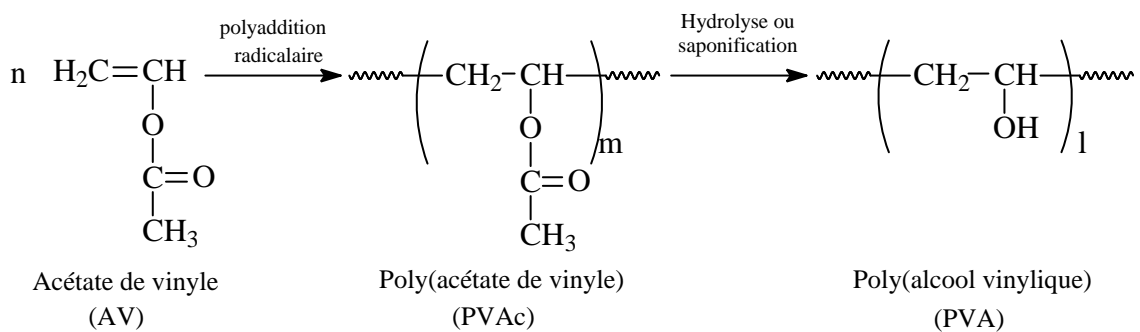
CHAPITRE 2

L'ALCOOL POLYVINYLIQUE ET SES MODIFICATIONS CHIMIQUES

2.1 Synthèse du PVA

L'alcool polyvinylique (PVA) est une résine thermoplastique synthétisée pour la première fois en Allemagne en 1925. Elle est formée de macromolécules ne renfermant que des radicaux méthiniques et des groupements hydroxyles secondaires qui, à priori, pourraient s'alterner régulièrement ou se succéder de manière aléatoire [28].

Le PVA n'est pas synthétisé par polymérisation directe du monomère correspondant, car l'alcool vinylique, et pour des raisons thermodynamiques, se transforme par tautomérisation en acétaldéhyde [29]. Le PVA est donc obtenu par hydrolyse (ou saponification) du poly (acétate de vinyle) (PVAc), selon le schéma suivant :



Eq.7

L'alcool polyvinylique est classé selon son poids moléculaire (viscosité) en trois grades [28]:

- PVA à poids moléculaire variant entre 170000 et 220000 (viscosité élevée).
- PVA à poids moléculaire variant entre 120000 et 135000 (viscosité moyenne).

- PVA à poids moléculaire variant entre 30000 et 35000 (viscosité faible).

Selon son taux d'hydrolyse (ou taux d'ester résiduel), on considère deux grades de PVA :

- Un PVA partiellement hydrolysé: il représente les produits hydrolysés à 87-89 %.
- Un PVA complètement hydrolysé: il est hydrolysé à >99%.

La variation du taux d'hydrolyse (% Hy) influe sur les propriétés du PVA.

2.2 Solubilité du PVA

Les différents grades de PVA sont solubles dans les solvants très polaires (DMSO, DMF, glycols.....) à haute température. Ils résistent très bien aux hydrocarbures ainsi qu'à la plupart des solvants non polaires. Le diéthylènetriamine et le triéthylènetetramine sont parmi les rares solvants organiques qui dissolvent le PVA à température ambiante [1,28].

Le PVA est un polymère soluble dans l'eau; son hydrosolubilité est influencée par son poids moléculaire et son taux d'hydrolyse [28,30]. Les grades complètement hydrolysés sont considérés comme hydrosolubles à chaud et insolubles à froid, alors que les grades partiellement hydrolysés sont hydrosolubles à chaud et à froid [28]. Sous forme d'acétate (PVAc), le polymère n'a pas de groupements hydrophiles qui le rendent soluble dans l'eau; toutefois, les groupements OH sont capables de former des liaisons hydrogènes. Ainsi, plus les groupements acétates sont convertis en groupements OH, plus la nature hydrophile du polymère s'affirme [30], atteint un maximum pour un taux d'hydrolyse avoisinant les 88 % et diminue à proximité de l'état d'hydrolyse complète (figure 2.1) [28,30].

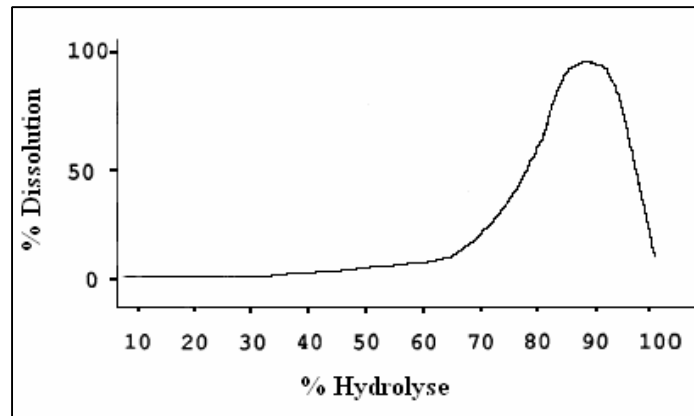


Figure 2.1 : Influence du taux d'hydrolyse du PVA sur sa solubilité dans l'eau.

2.3 Dégradation et biodégradation du PVA

La dégradation du poly (alcool vinylique) peut être considérée sous deux aspects :

- l'un négatif, c'est celui de la dégradation thermique selon un schéma commun à tous les polymères vinyliques [1]; la dégradation thermique du PVA commence à 150 °C ou plus, et ceci dépend du grade de PVA (% Hy, pH). Le processus de dégradation de la matrice polymère génère de l'eau accompagnée de produits de dégradation tels que l'acide acétique (pour les polymères partiellement hydrolysés) [29]. L'élimination de l'eau conduit à la formation d'insaturations ou de réticulations de type éther entre les chaînes du polymère. La déshydratation génère un polymère conjugué (figure 2.2); cette conjugaison est responsable de l'assombrissement de sa couleur [30].

- le second aspect, plus positif, concerne la biodégradabilité du PVA. En effet, il est le seul polymère vinylique réellement biodégradable, puisqu'il se transforme totalement en CO₂ et H₂O, et ceci sous l'action de multiples bactéries et selon un mécanisme complexe [1].

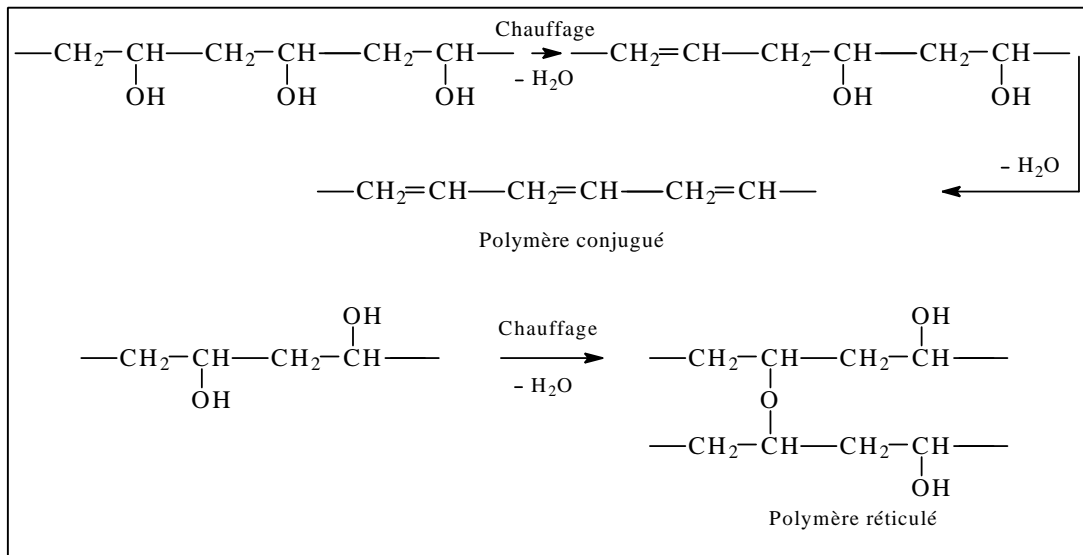


Figure 2.2 : Déshydratation du PVA.

2.4 Imperméabilité au gaz

L'une des propriétés uniques de l'alcool polyvinylique est sa propriété barrière aux gaz. Le film de PVA peut être considéré comme imperméable à tous les gaz, à l'exception de l'humidité et de l'ammoniac. En absence d'humidité, il possède des propriétés barrière vis-à-vis de l'oxygène supérieures à celles de tous les autres polymères [28].

2.5 Réactions de modification chimique du PVA

Le PVA est un polymère qui trouve une large utilisation dans le domaine des hydrogels, polyélectrolytes, optique et biomatériaux. Pour atteindre quelques propriétés spéciales, la modification chimique du PVA est essentielle. A cette fin, plusieurs approches ont été adoptées: 1) l'incorporation des entités acide phosphorique procure au PVA une habilité de conduction ionique [31], 2) l'introduction des groupements uréthanes sur la chaîne du PVA procure au polymère une grande activité interfaciale et surfacique [32], et 3) une propriété retardatrice de flamme du PVA est prouvée par transformation d'un certain nombre de groupements hydroxyles en carbonyles [33,34].

2.5.1 Phosphorylation du PVA

LIU et CHIU [35] ont modifié le PVA par oxydation suivie d'addition nucléophile (figure 2.3). D'abord, Ils ont oxydé PVA par le KMnO_4 pour former les unités méthylène cétone le long de la chaîne polymère, ensuite, les carbonyles des unités méthylène cétone réagissent avec le nucléophile 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxyde (DOPO); ainsi, les groupements DOPO sont attachés au carbone de la chaîne polymère plutôt qu'aux groupements hydroxyles restants du PVA. Le PVA ainsi modifié révèle des propriétés très intéressantes telles que la stabilité thermique, la solubilité dans les solvants organiques et le pouvoir ignifuge (retardateur de flammes).

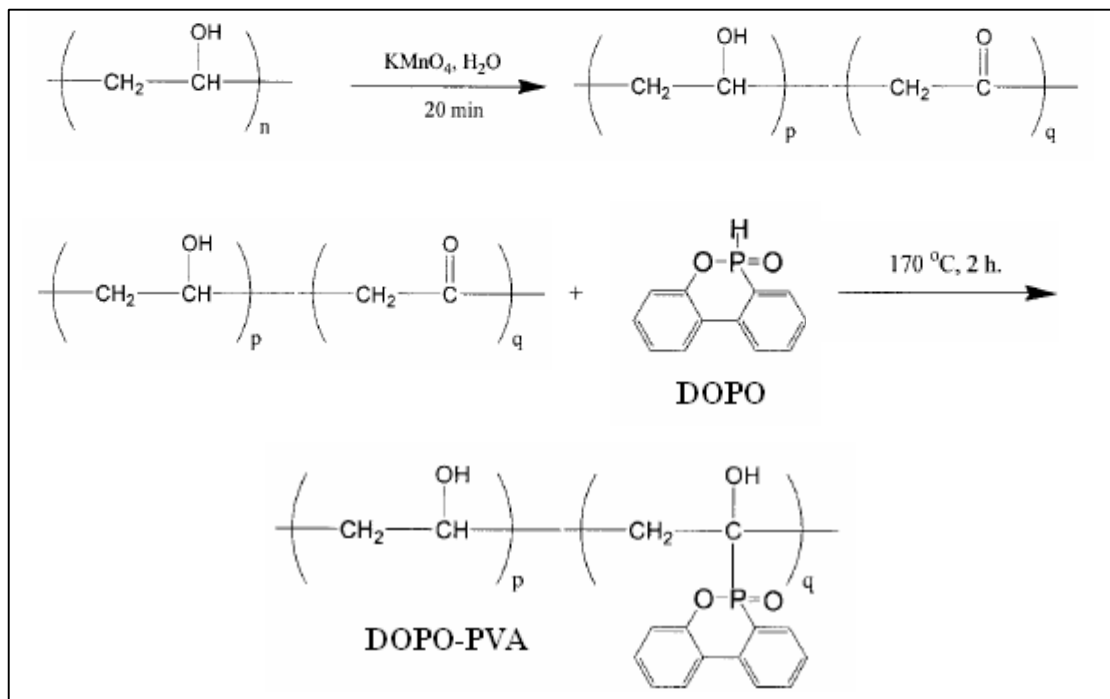


Figure 2.3 : Phosphorylation du PVA.

2.5.2 Tosylation du PVA

Des polyacrylates biodégradables insolubles dans l'eau sont produits par une série de nouvelles techniques de copolymérisation et/ou réticulation en utilisant des entités PVA modifiées. ARGADE et PEPPAS [36] ont fonctionnalisé le PVA via une réaction de tosylation et/ou détosylation. Ensuite, le PVA modifié est copolymérisé et/ou réticulé avec l'acide acrylique pour donner un polyacrylate réticulé qui gonfle dans l'eau. Expérimentalement, Ils ont condensé le PVA (type Elvanol, $\overline{M}_n = 52800$; taux d'hydrolyse, 99,2%) avec le TsCl en présence de

greffage radicalaire du N-*tertiobutyle* acrylamide (NTBA) sur le PVA. Ils ont évalué l'accroissement de l'hydrophobie avec l'augmentation de la teneur en NTBA par les mesures de l'angle de contact.

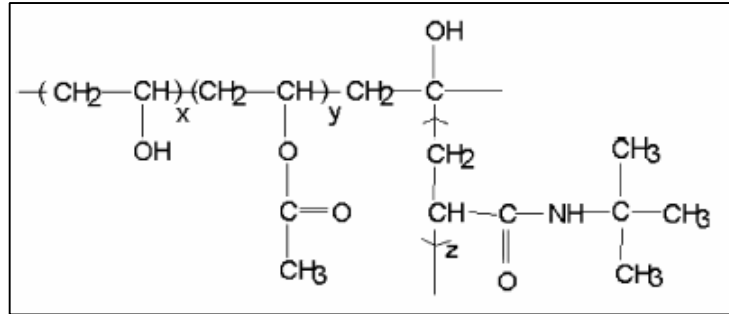


Figure 2.5 : Structure du copolymère PVA-gel-polyNTBA.

2.5.5 Oxydation du PVA par l'acide chromique

ABDEL-HAMID et coll. [39] ont étudié la cinétique et le mécanisme de l'oxydation du PVA par l'acide chromique dans l'acide perchlorique aqueux (figure 2.6). Ils ont prouvé que cette réaction est à catalyse acide, et ont mis en évidence la formation d'un complexe intermédiaire entre l'acide chromique et le PVA.

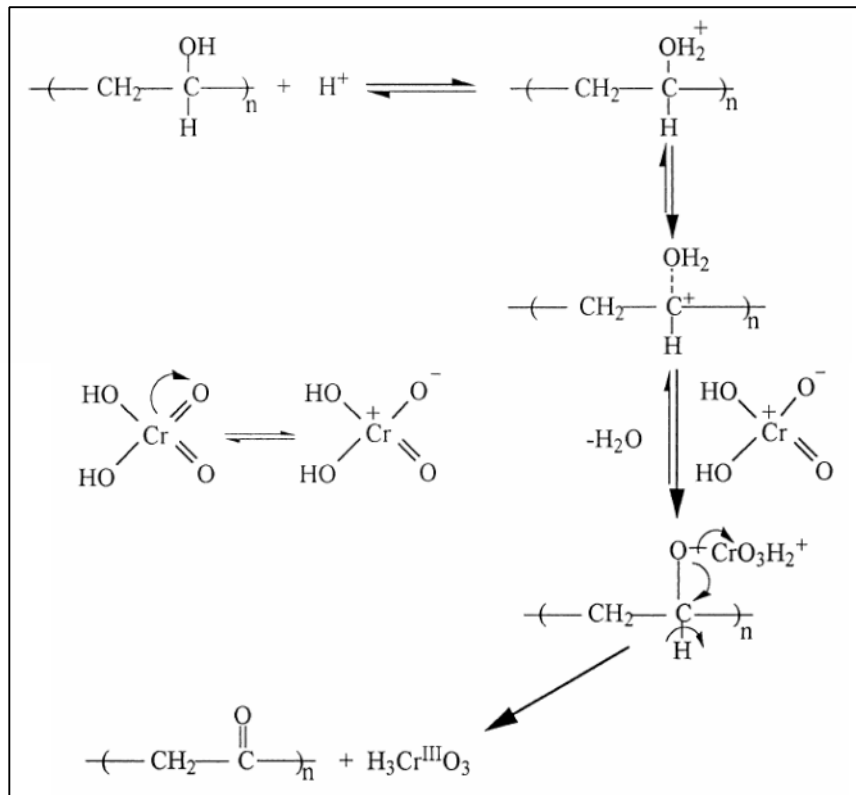


Figure 2.6 : Oxydation du PVA par l'acide chromique.

2.5.6 Résines réticulées à base de PVA

Des billes de résine réticulée poreuse de PVA ont été préparées par WAN et coll. [40]. Cette résine a été préparée via une réaction de préréticulation, suivie d'une réticulation en suspension en utilisant l'épichlorohydrine comme agent de réticulation (figure 2.7). Les diverses applications de ce type de matériaux sont: polymères supports de synthèse organique, l'absorption, la séparation chimique et la catalyse en phase solide.

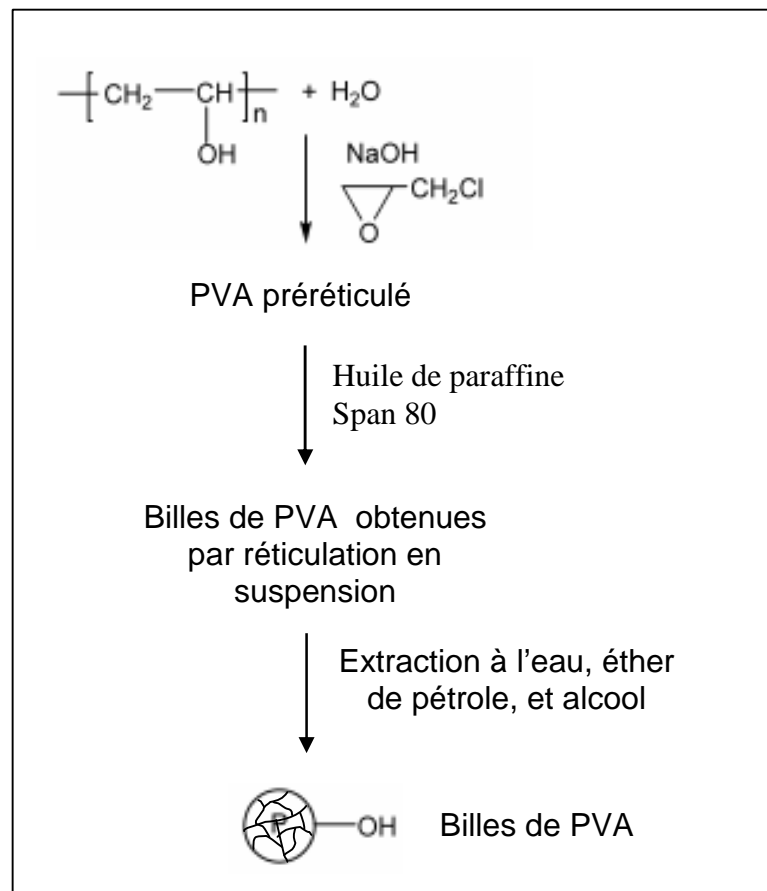


Figure 2.7 : Préparation de billes de résine en PVA réticulé.

2.6 Copolymères du PVA

2.6.1 Copolymères (carboxylate-alcool vinylique)

Les polycarboxylates à haut poids moléculaires, tels que le polyacrylate de sodium, sont utilisés comme agents dispersants pour remplacer les polyphosphates, qui sont des agents d'eutrophisation. Or, les polycarboxylates sont connus pour être non biodégradables, ce qui présente un risque environnemental majeur. Par conséquent, beaucoup d'efforts sont employés pour développer des copolymères contenant des segments de PVA, afin d'obtenir des polycarboxylates hydrosolubles et biodégradables. Plusieurs copolymères hydrosolubles à base de PVA ont été mis au point par copolymérisation radicalaire (figure 2.8) [41– 43].

2.6.2 Copolymères (acide acrylique–alcool vinylique)

Le caractère hydrophile du PVA est exploité pour la synthèse de polyacrylates potentiellement biodégradables. Le polymère vinylique a été utilisé comme agent de réticulation dans la conception de matériaux absorbants, utilisables dans les produits hospitaliers, et d'agents épaississants [36].

2.6.3 Copolymères (éthylène- alcool vinylique)

Les copolymères (éthylène-alcool vinylique) sont synthétisés par hydrolyse du poly(éthylène-acétate de vinyle)(EVOH). Ce dernier est synthétisé dans le méthanol par voie radicalaire à partir de l'éthylène et de l'acétate de vinyle [44]. Ces copolymères sont actuellement utilisés dans les emballages alimentaires pour leurs propriétés barrière vis-à-vis des gaz.

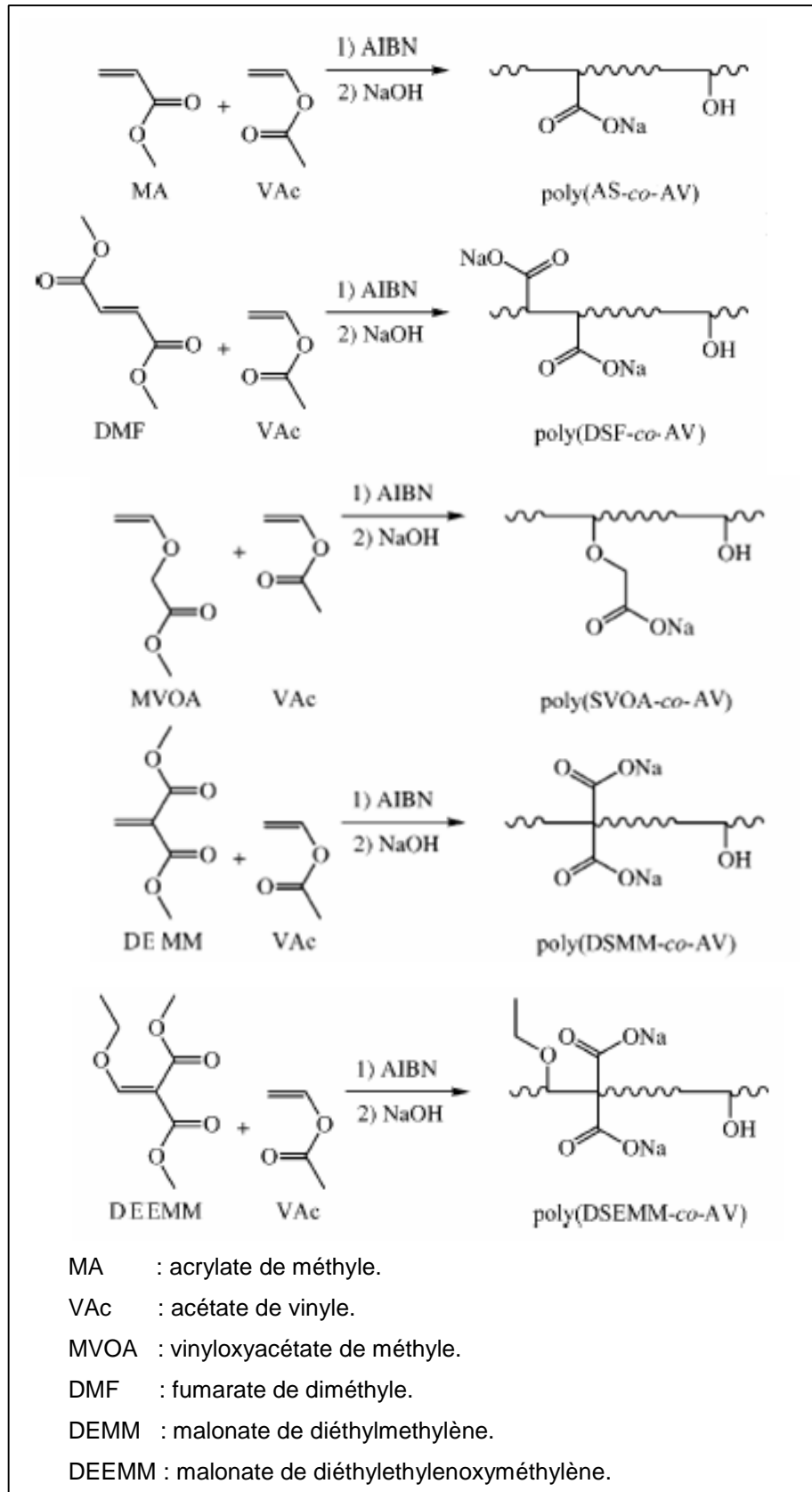


Figure 2.8 : Synthèse de copolymères d'alcool vinylique contenant les groupements carboxylates [41– 43].

2.6.4 Glycosylation du PVA

La synthèse par voie enzymatique de polymères branchés à base de glucose a récemment été reportée [45]. Ces polymères se composent de glucose, d'acides carboxyliques (exemple : acides gras) et de PVA.

La chaîne principale du PVA est estérifiée par l'acide adipique qui forme une longue entretoise se terminant par une entité glucose. Pour former cette structure, il faut d'abord passer par la synthèse enzymatique du 6-O-vinyladipoyl-D-glucose, qui est ensuite polymérisé dans un mélange DMF/eau pour donner le poly (6-O-vinyladipoyl-D-glucose) (figure 2.9, a) [46].

Le PVA modifié contenant le N-acetyl-D-glucosamine (GlcNAc) a été synthétisé par glycosylation (figure 2.9, b) [46,47]. Le polymère résultant montre des propriétés thermiques et une solubilité différentes de celles du PVA [47].

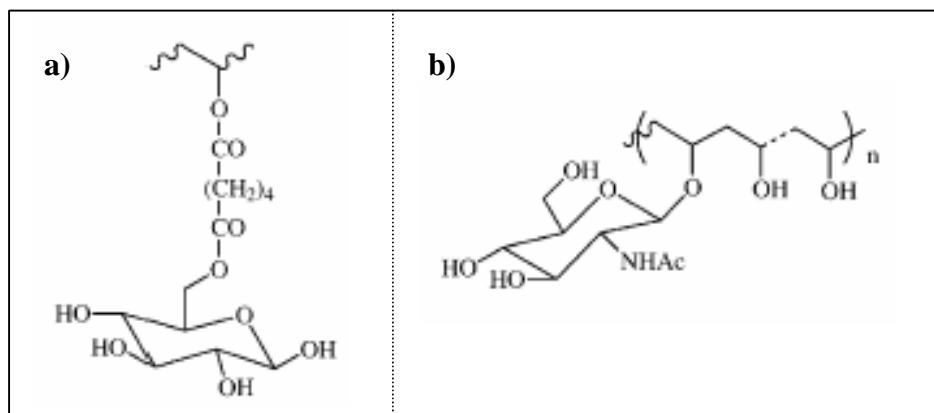


Figure 2.9 : PVA glycosylé : a) poly (6-O-vinyladipoyl-D-glucose), b) PVA contenant le N-acetyl-D-glucosamine.

2.7 Mélanges et composites à base de PVA [2]

Ces dernières années, les plastiques biodégradables attirent une grande attention, grâce à leur utilisation potentielle pour remplacer les plastiques non dégradables issus du pétrole.

Les propriétés rhéologiques du PVA, particulièrement sa capacité à former des films résistants et son caractère hydrophile, expliquent l'amélioration des propriétés mécaniques et des performances des polymères naturels lorsque ils lui sont mélangés. Plusieurs études traitent des propriétés rhéologiques et de la caractérisation structurale des matériaux, obtenus en mélangeant le PVA, en solution ou par fusion, à plusieurs polymères naturels d'origine végétale ou animale tels que la cellulose, la lignine, l'amidon, la soie, la gélatine, la chitine et le chitosane.

2.8 Applications de l'alcool polyvinylique [1]

Grâce à ses propriétés spécifiques, le PVA jouit de plusieurs applications. On peut en citer les suivantes :

- Colle : l'alcool polyvinylique est utilisé pour préparer les colles à papier. L'ajout de faibles proportions de PVA permet d'augmenter la puissance et la résistance à l'eau des colles à base d'amidon et de dextrine. Lorsqu'une résistance maximale à l'eau est nécessaire, on utilise les grades complètement hydrolysés de PVA.
- Liant : le PVA est un liant très efficace pour une large variété de matériaux incluant les fibres textiles. Il est utilisé comme liant pour plateaux catalyseurs, liège, plâtre, et céramiques.
- Agent émulsifiant : le PVA se comporte comme un émulsifiant non-ionique. C'est un protecteur de colloïdes qui tolère une forte concentration d'électrolytes. Le PVA peut être utilisé pour émulsifier diverses substances incluant les huiles végétales, les huiles minérales, les solvants, les plastifiants, la cire, et les résines.
- Film : les films de PVA sont utilisés comme emballage hydrosoluble pour les savons, sels de douche, insecticides, et désinfectants. Actuellement, il est utilisé pour la fabrication d'emballages imperméables à l'oxygène.

- Revêtements de protection : le PVA est utilisé comme revêtement de protection temporaire pour certains substrats, afin d'éviter les égratignures des métaux, après leur polissage. Il est aussi utilisé pour la protection des métaux contre le ternissement dû aux gaz.
- Cosmétiques : des émulsions très stables d'huiles naturelles et de matières grasses peuvent être préparées en utilisant un PVA partiellement hydrolysé.

CHAPITRE 3

FULLERÈNES ET POLYMÈRES FULLERENÉS

3.1 Fullerènes

3.1.1 Dates importantes dans l'histoire des fullerènes

1966: David Jones considère la possibilité de l'existence de cages de carbone [48].

1970: La symétrie icosaédrique d'un agrégat formé de soixante atomes de carbone est suggérée par Eiji Osawa [49]. La structure des fullerènes est alors proposée.

1985: Découverte des fullerènes par Harold Kroto (University of Sussex, Brighton, UK), Robert F.Curl et Richard E.Smalley (Rice University, Houston, USA) en analysant la composition chimique du milieu interstellaire [50]. Ils découvraient aussi leur formation en focalisant un rayon de laser pulsé sur une cible en graphite [51] et mettent en évidence leur stabilité. Les études théoriques concernant les fullerènes sont réalisés peu après cette date [52].

1990: Donald Huffman et Wolfgang Krätschmer rapportèrent la préparation des quantités macroscopiques du buckminsterfullurène (C_{60}) [53], les importants travaux d'investigations qui suivirent cette découverte ont permis d'établir la structure (en forme de ballon de football) du fullerène C_{60} [54].

1991: Découverte des nanotubes de carbone (fullerènes tubulaires) au Japon par Sumio Iijima [55].

1996: Prix Nobel de chimie décerné à Kroto, Curl et Smalley pour leurs travaux sur les fullerènes et leurs découvertes [56].

3.1.2 Structure de C_{60}

Le plus populaire des fullerènes est le C_{60} ; il est à la fois le plus stable et le plus abondant des fullerènes (85%) [57]. C_{60} est nommé buckminsterfullurène, [5,6]-

fullerene-60-1h ou [60] fullerène. C'est en raison de sa ressemblance avec les dômes géodésiques imaginées et créées par l'architecte Buckminster Fuller que le C_{60} a été nommé Buckminsterfullerène, et le terme fullerène a été par la suite appliqué à tous les représentants de la famille [58].

Le buckminsterfullerène (C_{60}) est le plus petit fullerène stable. Ce composé a la forme d'un icosaèdre tronqué, c'est en fait la réplique exacte d'un ballon de football (Figure 3.1-a). Formé de 12 pentagones et 20 hexagones, chaque pentagone étant entouré de 5 hexagones. Le C_{60} est une molécule très symétrique dans laquelle tous les atomes de carbone sont équivalents [58].

La faible délocalisation des électrons entraîne l'existence de deux types de liaisons carbone-carbone bien distinctes dans cette molécule (figure 3.1-b) :

- les liaisons doubles (au nombre de 30) appelées liaisons [6,6], situées à la jonction de deux hexagones (1,38 Å).
- les liaisons simples (au nombre de 60) appelées liaisons [5,6] situées, quant à elles, à la jonction d'un hexagone et d'un pentagone (1,45 Å) [57].

Cette localisation des électrons résulte de la pyramidalisation des atomes de carbone sp^2 du fait de la structure sphérique empêchant un bon recouvrement orbitalaire. Le C_{60} n'est donc pas une molécule aromatique [58]. Cette localisation des doubles liaisons de la sphère est très importante au niveau de la réactivité chimique du fullerène.

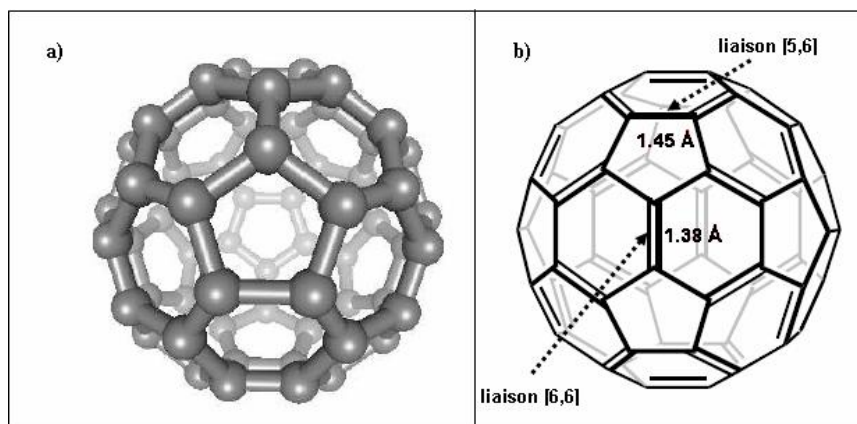


Figure 3.1 : Structure du C_{60} [58].

3.1.3 Propriétés physico-chimiques du buckminsterfullerène

- Solubilité

Des études systématiques ont été menées afin de déterminer la solubilité du C_{60} dans une large gamme de solvants organiques. Il s'est révélé insoluble dans les solvants polaires comme l'acétone, les alcools, ainsi que le tétrahydrofurane, le diéthyléther ou encore le diméthylsulfoxyde, et faiblement soluble dans les hydrocarbures tels que le pentane, l'hexane ou le cyclohexane. Les solvants les plus adéquats à la solubilisation du C_{60} demeurent les solvants aromatiques tels le benzène (1,7 mg/mL), le toluène (2,8 mg/mL), le chlorobenzène (7 mg/mL), l'*o*-dichlorobenzène (27 mg/mL) ou encore le 1-chloronaphthalène (51 mg/mL). Il peut être noté que les solutions de C_{60} ont une couleur mauve-magenta caractéristique [57,58].

La solubilité du C_{60} dans les solvants organiques, bien que suffisante pour permettre sa manipulation, a été rapidement jugée insuffisante pour envisager de réaliser des dispositifs incorporant du C_{60} pur. Un autre problème réside dans la tendance des molécules de fullerène à s'agréger les unes aux autres, ce qui modifie leurs propriétés. Pour ces raisons, la chimie du fullerène s'est ingéniée à trouver des réactions permettant de lier de manière covalente des groupes solubilisants à la sphère de carbone [58].

- Propriétés photo-physiques

Parmi les propriétés physico-chimiques tout à fait remarquables du C_{60} , notons la non linéarité optique (NLO) et ses qualités en matière de limitation optique [59]. En effet, l'absorption de lumière par le C_{60} dans le domaine du visible est faible si la molécule est éclairée par de faibles intensités lumineuses. Cependant, l'absorption augmente considérablement quand l'intensité lumineuse devient plus importante: l'absorption est non-linéaire. Ce phénomène peut-être utilisé pour la protection d'un détecteur optique (une caméra, l'oeil humain...) contre une agression laser sans pour autant empêcher son utilisation sous de faibles radiations comme la lumière du jour [58].

- Propriétés électrochimiques

C'est en 1992, dans certaines conditions (mélange toluène/ acétonitrile : 5/1 à 10 °C), que le groupe de ECHEGOYEN a réussi à générer et détecter par des étapes distinctes six espèces anioniques C_{60}^{n-} [60]. En termes plus simples, cette molécule devrait avoir un caractère accepteur d'électrons et, en principe, pourrait accepter jusqu'à 6 électrons (par six réductions monoélectroniques successives [61]) pour former un hexaanion C_{60}^{6-} , il est à noter que les anions obtenus sont stables pendant plusieurs jours à basse température. Toutefois, C_{60} reste une espèce facilement réductible (du moins pour la première réduction conduisant à l'anion C_{60}^-) alors qu'il est très difficilement oxydable. En réduction, il est important de bien éliminer toute trace d'oxygène, dans le cas contraire des films polymères de C_{60} peuvent être obtenus [62].

Ces résultats se révèlent particulièrement importants car ils offrent une première indication sur la réactivité chimique du C_{60} . En effet, l'électronégativité du C_{60} laisse supposer que cette molécule serait plutôt un électrophile, pouvant être le siège de réactions d'addition par attaque d'un nucléophile.

3.1.4 Caractérisations spectroscopiques du buckminsterfullerène

La caractérisation du C_{60} par spectroscopie infra-rouge révèle 4 bandes d'absorption: 1428, 1183, 577 et 527 cm^{-1} , en accord avec le haut niveau de symétrie de la molécule [63,64] (figure 3.2).

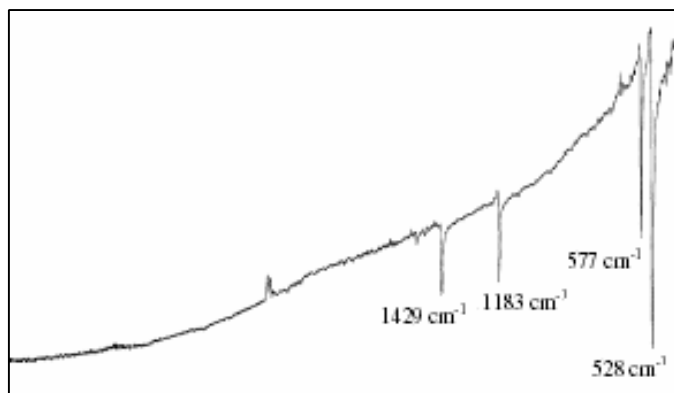


Figure 3.2 : Spectre IR du C_{60} dans le KBr [65].

Le spectre d'absorption UV-Visible de C_{60} dans l'hexane (figure 3.3) présente une absorption dans l'UV, à des bandes caractéristiques 211, 256, 328 nm (les valeurs varient légèrement selon le solvant utilisé) et une très faible absorption dans le visible (bandes d'intensité et de largeur variables de 440 à 635 nm attribuées aux transitions interdites) [66].

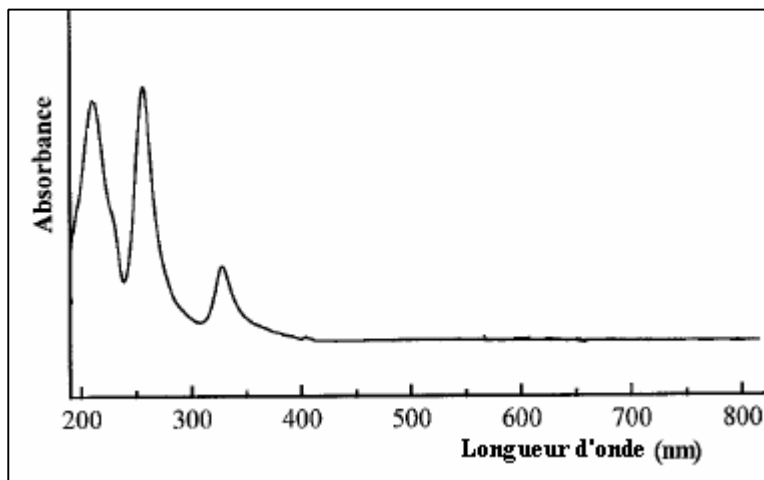


Figure 3.3 : Spectre UV-Visible du C_{60} dans l'hexane [67].

3.1.5 Propriétés Chimiques du buckminsterfullerène

La modification chimique du C_{60} présente un premier intérêt, celui de l'amélioration de sa solubilité. Les dérivés sont ainsi nettement plus faciles à manipuler. D'autre part, de nombreux groupements possédant une fonction spécifique ont pu être greffés sur le C_{60} pour l'obtention de molécules à propriétés originales. Les réactions de fonctionnalisation de C_{60} sont très nombreuses, une étude détaillée a été réalisée par HIRSCH [68,69]. De par la faible délocalisation des électrons, C_{60} présente une réactivité dont l'enjeu est le contrôle de sa mono-ou polyfonctionnalisation [57]. Du fait de l'existence de deux types de liaisons : les liaisons [5,6] et les liaisons [6,6], C_{60} se comporte comme une oléfine déficiente en électrons et réagit aisément avec les espèces riches en électrons, c'est un bon électrophile qui peut être siège de réactions d'addition nucléophile [57,58].

3.1.6 Toxicité des nanoparticules

Le fullerène C_{60} fait partie des nanoparticules. Les propriétés toxicologiques reliées aux nanoparticules ont fait l'objet de plusieurs études. Quoique celles-ci demeurent fragmentaires en ce qui concerne les divers aspects toxicologiques et la diversité des nanomatériaux qui ont été évalués, de nombreux effets délétères ont été mesurés, notamment chez l'animal. Les nanoparticules insolubles ou peu solubles sont les plus préoccupantes et plusieurs études ont démontré que certaines peuvent franchir les différentes barrières de protection des organismes vivants. Ainsi, ces nanoparticules inhalées peuvent se retrouver dans le sang en ayant franchi tous les mécanismes de protection respiratoire ou gastro-intestinale et se distribuer ainsi dans les différents organes et s'accumuler à certains sites spécifiques. Plusieurs des nanoparticules ont démontré d'importants effets toxiques. Les études disponibles ont démontré plusieurs effets chez l'animal en fonction du type de nanoparticules. Parmi ceux-ci, on a identifié des effets toxiques au niveau des reins, de la reproduction et de la génotoxicité. De plus, certaines particules causent des granulomes, de la fibrose et des réactions tumorales au niveau pulmonaire [70]. L'estimation des doses toxiques en nanoparticules chez l'humain, spécialement le fullerène C_{60} , est toujours au stade de recherche.

3.2 Polymères modifiés au fullerène

3.2.1 Classification des polymères contenant du fullerène

Le greffage du C_{60} sur le polymère conduit au changement des propriétés de ce dernier et de nouvelles propriétés peuvent apparaître, en même temps, et contrairement au fullerène, les polymères fullerénés sont solubles dans les solvants usuels.

La maîtrise de la modification des polymères par le C_{60} peut conduire à des polymères avec différentes structures. Les matériaux contenant des entités fullerène dans leurs structures peuvent être classés comme suit (figure 3.4) :

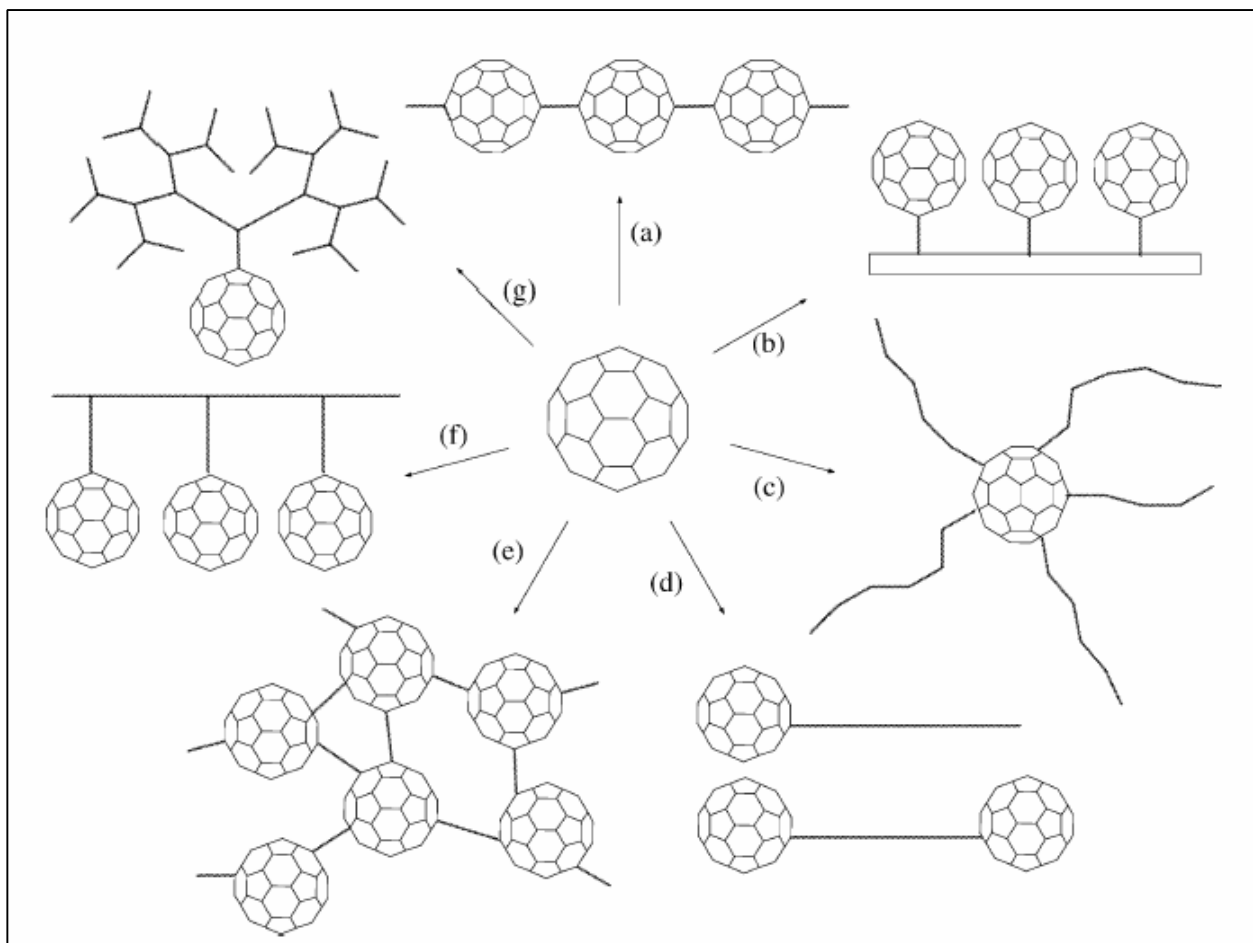


Figure 3.4 : Différents types de polymères dérivés du C_{60} [71].

La classification est la suivante :

- (a) : polymères dont la chaîne principale contient du fullerène.
- (b) : fullerène immobilisé sur la surface d'un solide.
- (c) : polymères fullerénés ayant la forme d'une étoile.
- (d) : polymères possédant un fullerène terminal.
- (e) : polymère réticulés du fullerène.
- (f) : polymères possédant des fullerènes latéraux.
- (g) : dendimère à base de fullerène.

- Polymères possédant des fullerènes latéraux

La première tentative pour produire des polymères possédant des fullerènes comme groupements latéraux est celle de WULD et coll. [72]. Ils ont fonctionnalisé le fullerène en préparant le dihydroxy fullerène, ensuite, par polycondensation, pour obtenir un polyester ou un polyuréthane contenant du fullerène (figure 3.5). A cause de l'encombrement stérique dû au fullerène, le degré de polymérisation est très bas.

En utilisant différentes stratégies, GECKELER et HIRSCH ont préparé le premier polymère possédant des fullerènes latéraux [73]. Ils ont commencé par préparer un amino-polymère qu'ils ont fait, ensuite, réagir avec le C₆₀ (figure 3.6). Une méthode similaire a été adoptée pour synthétiser un polymère à base de fullerène en liant le fullerène à un polymère hydrocarboné contenant des groupements amines. Certains de ces polymères sont solubles dans l'hexane et le THF alors que le fullerène y est insoluble.

HAWKER a réussi à préparer un polymère linéaire possédant des entités fullerène pendantes par des ponts d'azote [74] (figure 3.7). Dans ce type de polymères, la teneur en C₆₀ peut être contrôlée en utilisant les unités azidométhyl dans le polymère initial. Le groupement azoture est facilement introduit dans la chaîne du polymère et sa réaction avec C₆₀ peut être contrôlée, cette méthode est largement utilisée [75,76].

En utilisant la réaction du groupement azidure avec le fullerène, des monomères contenant du fullerène peuvent être préparés. SATO et coll. [68] ont préparé le monomère méthacrylate contenant du fullerène, pour être copolymérisé avec le *t*-butyl méthacrylate par voie radicalaire, donnant un copolymère avec des entités fullerènes greffées.

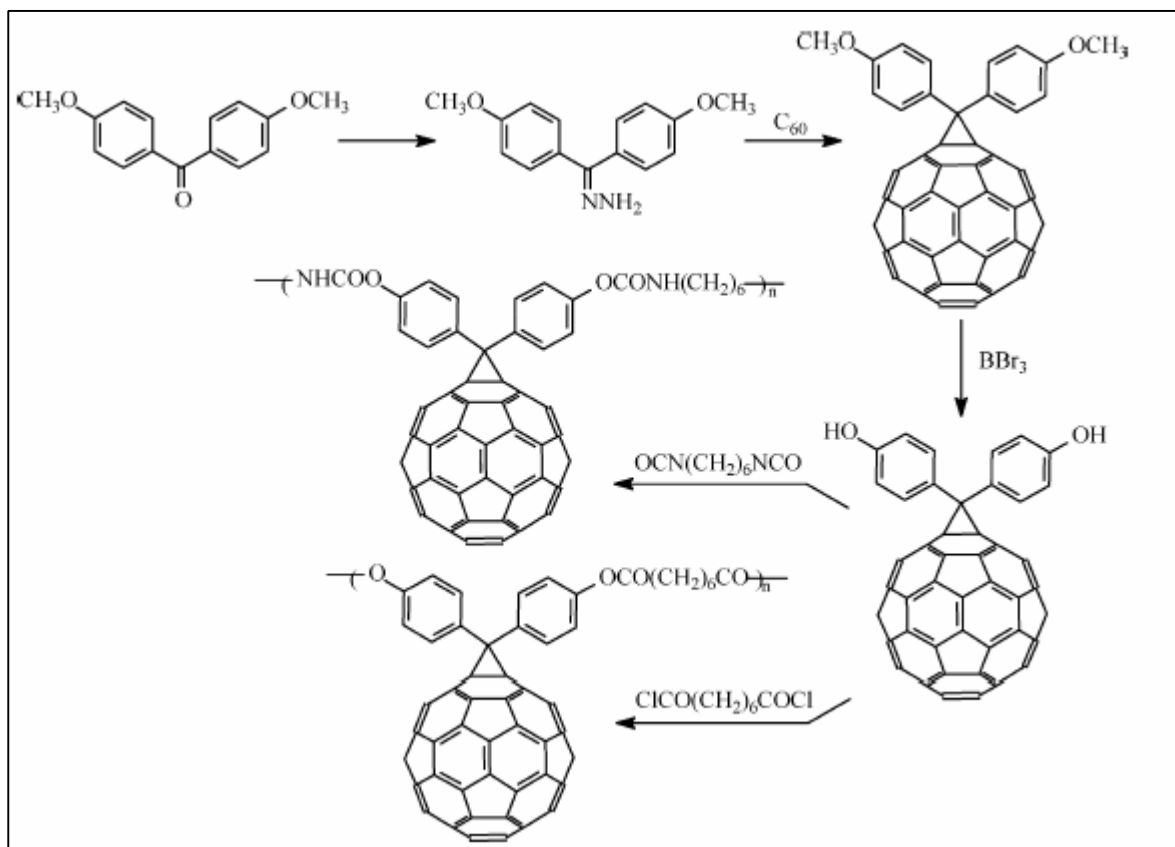


Figure 3.5 : Polyester et polyuréthane contenant du C₆₀ [72].

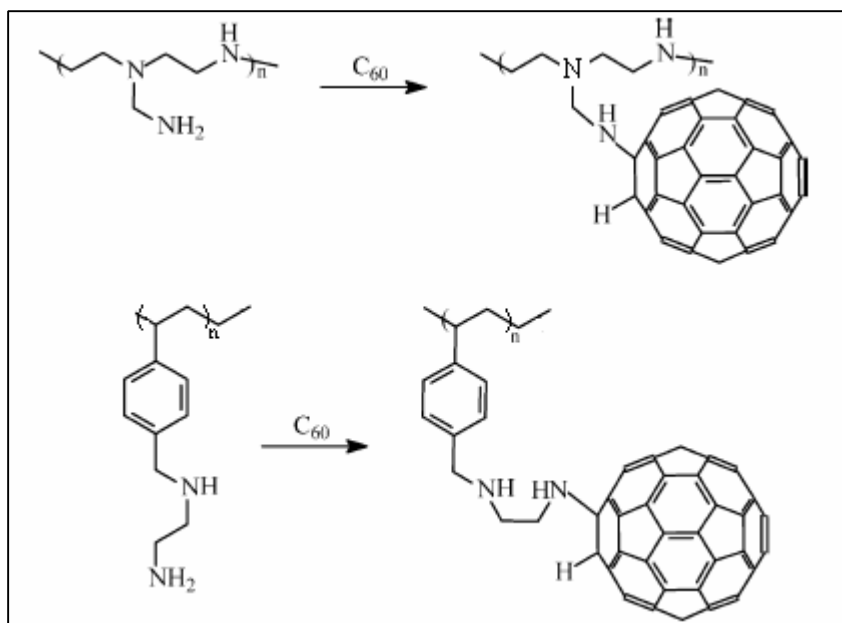


Figure 3.6 : Préparation d'un polymère fullerène soluble [73].

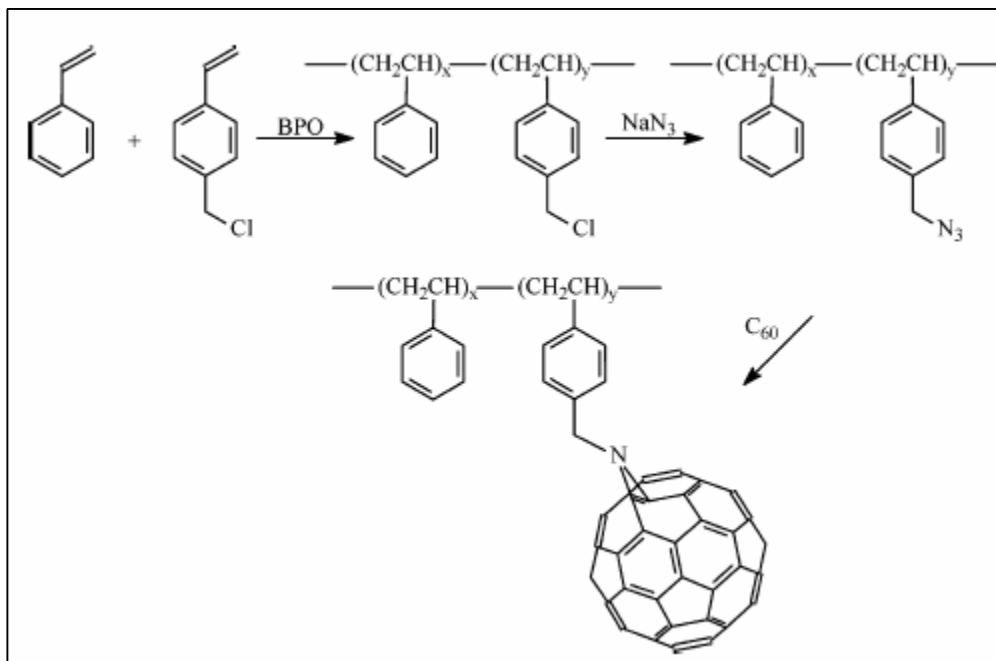


Figure 3.7 : Réaction du fullerène avec un polymère contenant le groupement azoture [74].

La cycloaddition est une autre méthode très intéressante pour la préparation de ces polymères fullerénés. On peut citer l'exemple de la réaction du benzocyclobutenone (BCBO)-PSt avec C_{60} sous reflux dans le 1,2-dichlorobenzène [77]. En utilisant la même réaction, le fullerène peut être introduit dans le poly(diméthylsiloxane) [78] pour donner un polymère avec d'excellentes propriétés filmogènes. Des polycarbonates fullerénés peuvent être préparées par réaction directe avec le C_{60} en utilisant AlCl_3 comme catalyseur [79,80].

Le C_{60} peut être directement incorporé dans le polystyrène non réticulé, comme rapporté par Liu et coll. [81]; le polymère PS – C_{60} a été préparé en utilisant la réaction de Friedel–Crafts. CHEN et coll. [82,83] ont illustré la préparation de polymères fullerénés solubles en faisant réagir des carbanions des chaînes de polymère avec des fullerènes. En utilisant des carbanions sur une chaîne de polymère, DAI et coll. [84,85] ont attaché avec succès le C_{60} aux chaînes du 1,4-polydiène.

- Polymères dont la chaîne principale contient du fullerène

Le premier polymère possédant du fullerène dans chaîne principale a été préparé par BENINCORI et coll. [86] par l'intermédiaire d'une polymérisation électrochimique.

Le premier véritable polymère possédant du fullerène dans la chaîne principale a été synthétisé par TAKI et coll. [87] en faisant réagir le bisphénol C₆₀ avec une quantité équimolaire de dichlorure d'acide dibasique à température ambiante pour avoir des polyesters linéaires contenant la partie de fullerène dans la chaîne principale.

- Polymères possédant un fullerène terminal

Le premier polystyrène-C₆₀ a été préparé par réaction de polystyrène possédant une fonction amine terminale avec le C₆₀ [88]. HUANG et GOH ont synthétisé le (polyoxyde d'éthylène)-C₆₀. Ils ont d'abord synthétisé le PEO-N₃ qu'ils ont mélangé au C₆₀ sous reflux dans le chlorobenzène [67,89] (figure 3.8). LI et coll. ont synthétisé un polystyrène-C₆₀ via une polymérisation par transfert d'atome (ATRP) [90].

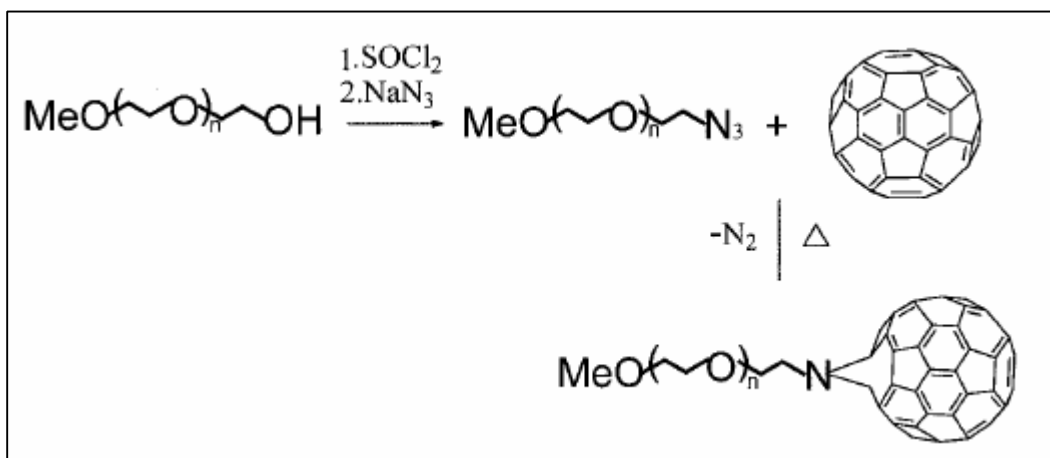


Figure 3.8 : Réaction de fullerénation du poly (oxyde d'éthylène) [67].

3.2.2 Applications des polymères modifiés au fullerène

Les polymères contenant le C_{60} ont plusieurs domaines d'application, tels que la photoconductivité, la photoréfraction, les cellules photovoltaïques [91], les photodiodes et la limitation optique [71].

La photoconductivité d'un polymère conducteur peut être nettement améliorée par l'introduction du C_{60} dans sa structure. Les performances de matériaux tels que le PVK- C_{60} (PVK: poly(N-vinylcarbazole)), PMPS- C_{60} (PMPS: polyméthylphenylsilane) et OO-PPV- C_{60} (poly(2,5-dialkoxyp-phenylène vinylène)) sont comparables à celles de certains photoconducteurs disponibles, comme les agrégats de colorant à base de thiapyrylium.

Les conditions de photoréfractivité peuvent être remplies par un composé organique contenant simultanément des composants photoconducteurs et électro-optiques. C'est dans cette optique que les polymères modifiés au C_{60} ont été intensivement étudiés au cours de cette dernière décennie. Les matériaux photoréfractaires sont potentiellement utilisés dans les dispositifs de stockage de données.

Les polymères modifiés au C_{60} sont des candidats potentiels pour des applications nécessitant la non linéarité optique (NLO), ceci en raison de leurs propriétés NLO, leur seuil de dommages optique élevé, et la facilité de leur mise en œuvre [71].

3.2.3 Notre objectif

Dans la perspective de préparer un matériau polymère renfermant du fullerène dans sa structure et possédant les propriétés citées dans le paragraphe précédant, et vu l'impossibilité du greffage directe du C_{60} sur le PVA, on a adopté un procédé renfermant plusieurs étapes réactionnelles: la tosylation, l'aziduration, et la fullerénation.

CHAPITRE 4

PARTIE EXPERIMENTALE

4.1 Produits chimiques utilisés

L'alcool polyvinylique et les différents produits chimiques ont été utilisés sans purification préalable. Les solvants utilisés (N,N-diméthylformamide (DMF), éthanol, N,N-diméthylacétamide (DMA), méthanol, acétone purifié par distillation, diméthylsulfoxyde (DMSO), tétrahydrofurane (THF), chloroforme, chlorobenzène) sont de source Fluka, Panreac ou Reidel-de Haën.

Tableau 4.1 : Formules chimiques et origines des produits utilisés.

Produit	Formule	Source
Acide chlorhydrique	HCl	Panreac
Acide <i>p</i> -toluènesulfonique	C ₇ H ₈ SO ₃	Panreac
Alcool polyvinylique Rhodoviol 4/20	-(C ₂ H ₅ O) _n	Prolabo
Alcool polyvinylique Rhodoviol 25/140	-(C ₂ H ₅ O) _n	Prolabo
Alcool polyvinylique PVA 72.000	-(C ₂ H ₅ O) _n	Fluka
Amidon soluble (soluble starch)	/	Reidel-de Haën
Azidure de sodium	NaN ₃	Prolabo
Buckminsterfullerène C ₆₀	C ₆₀	Fluka
Chlorure de lithium	LiCl	Panreac
Chlorure de <i>p</i> -toluènesulfonyle (97%)	C ₇ H ₇ SO ₂ Cl	Fluka
Chlorure de <i>p</i> -toluènesulfonyle (98%)	C ₇ H ₇ SO ₂ Cl	Aldrich
Pyridine	C ₅ H ₅ N	Panreac
Triéthylamine (TEA)	C ₆ H ₁₅ N	Panreac

4.2 Sélection du PVA

Trois grades de PVA sont disponibles au niveau du laboratoire (LCPMM) : Rhodoviol 4/20, Rhodoviol 25/140 et PVA 72.000. Afin de choisir le plus approprié aux réactions de modifications ciblées, les différents grades sont sélectionnés selon leurs indices d'ester (IE), leurs taux d'hydrolyse (%Hy) et leurs températures de dissolution (T_{dis}) dans l'eau et le DMF (Tableau 4.2).

Tableau 4.2 : Caractéristiques des grades du PVA.

PVA	Rhodoviol 4/20	Rhodoviol 25/140	PVA 72.000
%Hy	98,2	86	99,6
IE (mg KOH/g)	11,13	120	4,2
T_{dis} (°C) DMF	135	105	>165
T_{dis} (°C) H ₂ O	85	ambiante	95

Au vu de ces résultats, le PVA sélectionné est le Rhodoviol 4/20.

4.3 Tosylation

4.3.1 Tosylation du PVA par le chlorure de *p*-toluènesulfonyle (TsCl) en présence de TEA

Dans un ballon de 250 mL muni d'un réfrigérant, 1 g de PVA (0,0227 mole d'unités alcool vinylique (AV)) est mélangé à 24 mL de DMF, le mélange est ensuite porté à 135 °C sous agitation à l'aide d'un barreau magnétique jusqu'à la dissolution complète du polymère. Après refroidissement à la température ambiante, on ajoute un mélange de 11,4 mL de TEA (0,0819 mole) et 7,8 mL de DMF (10/7, v/v) et on agite le tout pendant deux heures. Ensuite, on maintient la température du mélange dans la gamme 15-20 °C et on ajoute goutte à goutte une solution de TsCl dans le DMF (Voir tableau 4.3). Dès l'ajout des premières gouttes, le mélange devient épais et on remarque un changement de couleur du blanc vers le jaune ensuite un virage vers l'orange ou le rouge brique. On

enregistre une augmentation de température qui dure plus de dix minutes avant de revenir à la température initiale. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Conditions opératoires de la tosylation du PVA.

Rapport molaire [AV]/ [TsCl]	Solution de TsCl		Aspect final du mélange réactionnel	Solubilité du produit dans H ₂ O
	TsCl, g (mole)	DMF (mL)		
1/1	4,46 (0,0227)	6,4	visqueux, orange	soluble
1/1,5	6,69 (0,03405)	9,6	visqueux, orange	soluble
1/2	8,92 (0,0454)	12,8	visqueux, rouge brique	soluble
1/2,5	11,15 (0,05675)	16	visqueux, rouge brique	soluble
1/3	13,38 (0,0681)	19,2	très visqueux, rouge noirci	insoluble
1/4	17,84 (0,0908)	25,6	très visqueux, rouge noirci avec une couche de cristaux à la surface	insoluble
1/5	22,3 (0,1135)	32	très visqueux, rouge noirci avec une couche de cristaux à la surface	insoluble

Les produits sont récupérés par précipitation dans l'acétone et filtration sur papier filtre, suivie par plusieurs lavages alternés à l'eau distillée et l'acétone. Les solutions de lavage sont récupérées et testées par une solution de AgNO₃ (pour détecter le résidu de TsCl); le lavage s'arrête lorsque le test est négatif.

Les polymères purifiés sont sous forme de gels oranges. Ils sont étalés sur des plaquettes en verre et séchés dans une étuve à 40 °C jusqu'à poids constant.

Après séchage, tous les polymères se présentent sous forme de films oranges transparents, résistants et très souples. Les produits sont caractérisés par UV, IR, viscosimétrie, tests de solubilité et indice d'ester. Les produits des rapports 1/3, 1/4 et 1/5 sont très peu solubles dans l'eau et insolubles dans les solvants organiques, leurs films sont analysés seulement par IR.

L'évolution du taux de tosylation est étudiée en fonction du rapport molaire [alcool vinylique]/ [TsCl] et du temps de réaction. Les résultats de l'optimisation des essais figurent sur les tableaux 4.4 et 4.5.

Tableau 4.4 : Résultats de la tosylation du PVA en fonction du rapport molaire [AV]/ [TsCl] pour 48 h de réaction; T=15-20 °C.

Essai	Rapport molaire [AV]/ [TsCl]	Indice d'ester, IE (mg KOH/g)	Viscosité intrinsèque, [η] (dL/g)	Taux de tosylation, TT (%)
0	1/0	11,13	0,2777	0
1	1/1	64,51	0,3663	17,59
2	1/1,5	58,9	0,2652	16,09
3	1/2	67,32	0,5955	27,75
4	1/2,5	69,4	0,4160	32,25
5	1/3	/	/	/
6	1/4	/	/	/
7	1/5	/	/	/

Tableau 4.5 : Résultats de la tosylation du PVA en fonction du temps [AV]/ [TsCl] = 1/2,5; T=15-20 °C.

Essai	Durée de la réaction (h)	Indice d'ester, IE (mg KOH/g)	Viscosité intrinsèque, [η] (dL/g)	Taux de tosylation, TT (%)
4 -a	8	67,0	0,5378	25,73
4 -b	24	70,12	0,3314	67,07
4 -c	48	69,4	0,4160	32,25

Le taux de tosylation correspond au pourcentage de substitution des groupements hydroxyles du PVA par les groupements tosylates provenant du TsCl, il a été calculé moyennant une courbe d'étalonnage de l'acide *p*-toluène sulfonique dans l'eau distillée à $\lambda = 222$ nm.

La modification chimique peut changer la solubilité des polymères, cet aspect a été étudié par la détermination de la température de dissolution des PVA tosylés dans l'eau, DMF et DMSO (voir tableau 4.6).

Tableau 4.6 : Température de dissolution (°C) des produits tosylés par TsCl dans quelques solvants.

Essai	T _{dis} (H ₂ O), °C	T _{dis} (DMF), °C	T _{dis} (DMSO), °C
0	85	135	45
1	100	***	*
2	60	115	*
3	75	105	*
4-a	95	100	*
4-b	80	95	*
4-c	95	95	*
5	**	***	**
6	**	**	**
7	**	**	**

* : Polymère soluble à température ambiante.

** : Polymère insoluble.

*** : Gonflement du polymère à haute température sans solubilisation.

4.3.2 Tosylation du PVA par le chlorure de *p*-toluènesulfonyle (TsCl) en présence de pyridine

Le même protocole opératoire de tosylation est adopté sauf qu'on substitue le volume de TEA par un même volume de pyridine (excès). La couleur du mélange réactionnel devient immédiatement orange et la température du mélange réactionnel s'élève de plus de 30 °C.

La récupération du produit se fait de la même manière que pour la TEA. Les produits sont sous forme de films transparents de couleur miel. Ils sont caractérisés par UV, IR et viscosimétrie. Les résultats figurent sur le tableau 4.7.

Tableau 4.7 : Résultats de la tosylation du PVA par TsCl en présence de pyridine.

Rapport molaire [AV]/ [TsCl]	Temps de la réaction (h)	Viscosité intrinsèque, [η] (dL/g)	Température de dissolution dans H ₂ O (°C)	Taux de tosylation, TT (%)
1/1	24	0,2706	55	18,22
1/2	24	0,2137	64	43,91
1/3	65	0,1615	118	77,83

4.3.3 Tosylation du PVA par l'acide *p*-toluènesulfonique (TsOH)

On suit le même protocole opératoire que la tosylation au TsCl/TEA en substituant le TsCl par le TsOH. L'ajout de la solution de TsOH au mélange réactionnel n'engendre aucun changement de température ou de couleur. Les conditions opératoires figurent sur le tableau 4.8 :

Tableau 4.8 : Conditions opératoires de la tosylation du PVA par TsOH.

Rapport molaire [AV]/ [TsOH]	Solution de TsOH	
	TsOH, g (mole)	DMF (mL)
1/1	4,4 (0,0227)	6,4
1/2	8,8 (0,0454)	12,8
1/3	13,2 (0,0681)	19,2
1/4	17,6 (0,0908)	25,6
1/5	22 (0,1135)	32

Les produits sont récupérés par précipitation dans l'acétone suivie par une filtration sur papier filtre. Le produit est ensuite dispersé dans le DMF pour enlever le résidu de TsOH, filtré, remis dans l'acétone sous agitation et finalement filtré. Cette dernière étape est refaite quatre fois. Les produits frais se présentent sous forme de gels blancs très denses, ils sont étalés sur des plaquettes en verre et séchés dans une étuve à 40 °C jusqu'à poids constant. Les polymères modifiés sont sous forme de pastilles transparentes et très brillantes.

L'évolution du taux de tosylation est étudiée en fonction du rapport molaire [AV]/ [TsOH] et du temps de réaction. Les résultats de l'optimisation des essais figurent sur les tableaux 4.9, 4.10 et 4.11.

Tableau 4.9 : Résultats de la tosylation du PVA en fonction du rapport molaire [AV]/ [TsOH] pour 48 h de réaction; T=15-20 °C.

Essai	Rapport molaire [AV]/[TsOH]	Indice d'ester, IE (mg KOH/g)	Viscosité intrinsèque, [η] (dL/g)	Taux de tosylation, TT (%)
0'	1/0	11,13	0,2777	0
1'	1/1	12,13	0,2234	13,94
2'	1/2	16,87	0,2125	14,37
3'	1/3	21,09	0,2071	30,13
4'	1/4	27,42	0,1683	34,40
5'	1/5	20,65	0,1763	27,28

Tableau 4.10 : Résultats de la tosylation du PVA en fonction du temps, [AV] / [TsOH] = 1/4; T=15-20 °C.

Essai	Temps de la réaction (h)	Indice d'ester, IE (mg KOH/g)	Viscosité intrinsèque, [η] (dL/g)	Taux de tosylation TT (%)
4' -a	4	17,93	0,2027	12,65
4' -b	8	22,14	0,2401	14,61

4' -c	16	22,67	0,2183	14,61
4' -d	24	26,36	0,1847	29,93
4' -e	48	27,42	0,1683	34,40

Le taux de tosylation a été calculé moyennant une courbe d'étalonnage de l'acide *p*-toluènesulfonique dans l'eau distillée à $\lambda = 222$ nm.

Tableau 4.11 : Température de dissolution (°C) des produits tosylés par TsOH dans H₂O et DMSO.

Essai	T _{dis} (H ₂ O), °C	T _{dis} (DMSO), °C
0'	85	45
1'	45	40
2'	55	ambiante
3'	60	ambiante
4'-a	55	ambiante
4'-b	55	ambiante
4'-c	60	ambiante
4'-d	60	ambiante
4'-e	65	ambiante
5'	75	ambiante

4.3.4 Tosylation du PVA dans le système DMA / TsCl / TEA

Dans un ballon de 250 mL muni d'un réfrigérant, 1 g de PVA est mélangé à 24 mL de DMA, le mélange est porté à 100 °C sous agitation jusqu'à la dissolution complète du polymère. Après refroidissement à la température ambiante, on ajoute un mélange de 11,4 mL de TEA et 7,8 mL de DMA (10/7, v/v) et on agite le tout pendant deux heures. Ensuite, on maintient la température du mélange dans la gamme 15-20 °C et on ajoute goutte à goutte une solution de 8,92 g (0,0454 mole) de TsCl dans 12,8 mL de DMA et on agite pendant 65 h.

La récupération du produit de cette réaction est impossible car le polymère ne précipite dans aucun des milieux essayés.

4.3.5 Tosylation du PVA dans le système DMF / TsCl / TEA / LiCl

Dans un ballon de 250 mL muni d'un réfrigérant, 1 g de PVA est mélangé à 24 mL de DMF, le mélange est porté à 135 °C sous agitation jusqu'à la dissolution complète du polymère. On refroidit le mélange jusqu'à 100 °C puis on ajoute 4,25 g de chlorure de lithium (20% d'excès en masse de LiCl) tout en maintenant une forte agitation pendant 15 min. Après retour à la température ambiante, on ajoute un mélange de 11,4 mL de TEA et 7,8 mL de DMF et on agite pendant 2 h. Ensuite, on ajoute goutte à goutte une solution de 11,15 g (0,05675 mole) de TsCl dans 16 mL de DMF. Après quelques minutes, le mélange réactionnel devient très visqueux, suite auquel on ajoute 30 mL de DMF et on maintient la température à 30 °C pendant 24 h.

Le produit est récupéré par précipitation dans l'acétone et filtration sur papier filtre, suivie par plusieurs lavages alternés à l'eau et l'acétone. Les solutions de lavage sont récupérées et testées par une solution de AgNO₃ (pour détecter le résidu de TsCl et LiCl); le lavage s'arrête lorsque le test est négatif.

Le produit frais purifié se présente sous forme d'une pâte consistante très collante de couleur moutarde qui flotte à la surface de l'eau froide. Le produit est étalé sur une plaquette en verre et séché dans une étuve à 40 °C jusqu'à poids constant. Le produit séché est sous forme d'un film souple et transparent, il est analysé par IR.

4.3.6 Tosylation de l'amidon

L'amidon dont on dispose est soluble dans l'eau à 135 °C et insoluble dans le DMF. Sa tosylation a été réalisée en suspension dans le DMF avec un rapport molaire [amidon]/ [TsCl] = 1/2,5.

Dans un ballon de 250 mL on mélange 3,68 g d'amidon (0,0227 mole) avec 24 mL de DMF et on agite pendant 1 h, ensuite on ajoute un mélange de 11,4 mL de TEA et 7,8 mL de DMF et on maintient l'agitation pendant 2 h. Puis, on ajoute goutte à goutte une solution de 11,15 g (0,05675 mole) de TsCl dans 16 mL de DMF. La température passe de 15 à 25 °C avant de rechuter à 15 °C. La couleur vire du blanc vers le jaune, l'orange et enfin le rouge brique au bout de 2 h. La réaction dure 24 h.

Le produit est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois à l'acétone et à l'eau distillée, et séché dans une étuve à 40 °C pendant 48 h. Le produit purifié est analysé par IR sous forme de pastille de KBr.

4.3.7 Application des conditions de la tosylation à l'oxydation des alcools

- Identification du système oxydant

Les résultats expérimentaux de la réaction de tosylation du PVA par le TsCl dans le DMF en présence de TEA ou de pyridine montrent qu'elle est toujours accompagnée par une réaction d'oxydation qui s'opère sur les groupements hydroxyles du PVA.

Afin d'étudier cette oxydation et de déterminer si son origine est le milieu réactionnel ou la présence de l'oxygène de l'air dans ce milieu, on effectue deux réactions de tosylation sur le PVA, l'une sous barbotage de gaz inerte (argon) et l'autre en absence de barbotage. Ces réactions sont menées pour un rapport molaire $[AV]/ [TsCl] = 1/2$ et durent 4 h. Après récupération des produits, purification et séchage, les films obtenus sont caractérisés par IR.

Dans les deux cas de figure, l'oxydation ainsi que la tosylation ont lieu. L'oxydation est donc due au milieu réactionnel "DMF/TsCl/TEA". Vu la grande réactivité de la pyridine par rapport à la TEA, on a axé notre étude sur le système oxydant DMF/TsCl/pyridine.

- Oxydation des alcools par le système solvant/catalyseur /agent de tosylation.

La réaction de tosylation (d'oxydation) est appliquée à une série d'alcools secondaires et primaires. Le rapport molaire $[alcool]/ [agent\ de\ tosylation] = 1$, le temps réactionnel est de trois heures et la température est maintenue dans la gamme 15-20 °C. Les résultats des différentes réactions figurent sur le tableau 4.12.

Tableau 4.12 : Résultats de l'oxydation des alcools.

Alcool	Solvant	Catalyseur	Agent de tosylation	produit	%
<i>iso</i> -propanol	DMF	pyridine	/	/	0,0
<i>iso</i> -propanol	DMF	pyridine	TsCl	acétone	73
<i>iso</i> -propanol	DMF	pyridine	TsCl/LiCl	acétone	5,0
<i>iso</i> -propanol*	DMA	pyridine	TsCl	/	0,0
<i>iso</i> -propanol	DMF	TEA	TsOH	/	0,0
Butanol-2	DMF	pyridine	TsCl	butanone-2	57
Butanol-2	DMF	TEA	TsOH	/	0,0
Cyclohexanol	DMF	pyridine	TsCl	cyclohexanone	49,1
Cyclohexanol	DMF	TEA	TsOH	/	0,0
Octanol-2	DMF	pyridine	TsCl	non identifié (I)	61,5
Cyclooctanol	DMF	pyridine	TsCl	non identifié	31,3
Hexanol-2	DMF	pyridine	TsCl	non identifié (II)	49,7
Pentanol-2	DMF	pyridine	TsCl	/	0,0
Pentanol-3	DMF	pyridine	TsCl	/	0,0
Cyclopentanol	DMF	pyridine	TsCl	/	0,0
<i>n</i> -Propanol	DMF	pyridine	TsCl	/	0,0
<i>n</i> -Butanol	DMF	pyridine	TsCl	/	0,0
Alcool benzylique	DMF	pyridine	TsCl	/	0,0

On a tenté d'identifier les produits (I) et (II) par deux méthodes différentes :

1. Aziduration des produits (I) et (II), en supposant que ces produits sont des alcools tosylés (voir 4.4 aziduration).
2. Comparaison de leurs temps de rétention à ceux de l'octène-2 et de l'hexène-2. Ces derniers ont été synthétisés par déshydratation des alcools correspondants dans l'acide sulfurique (98%).

4.4 Aziduration

4.4.1 Aziduration dans l'eau

Dans un ballon de 250 mL muni d'un réfrigérant, on mélange le polymère tosylé avec 80 mL d'eau distillée. Le mélange est porté à la température de dissolution du polymère pendant 1 h sous agitation. Ensuite, on maintient la température du mélange à 20 °C et on ajoute goutte à goutte une solution aqueuse d'azidure de sodium (0,475 g, i.e. 7,15 mmoles, dans 5 mL d'eau distillée). Le reste des conditions opératoires figure sur le tableau 4.13.

Tableau 4.13 : Conditions opératoires de la réaction d'aziduration dans l'eau.

Polymère tosylé (essai)	Masse du polymère tosylé (g)	Température de dissolution dans H ₂ O (°C)	Temps de la réaction (h)	Rapport molaire (nombre de motifs tosylés/NaN ₃)
4-b	0,68	80	24	1/2,5
4-b	0,68	80	72	1/3
4'-e	0,79	65	24	1/2,4

Chaque produit est précipité dans l'acétone, filtré, dispersé dans 40 mL de méthanol, filtré puis lavé plusieurs fois à l'acétone. Le polymère frais est étalé sur une plaquette en verre et mis à sécher dans une étuve à 40 °C pendant deux jours. On obtient un film souple et transparent. Le produit est caractérisé par IR et viscosimétrie.

4.4.2 Aziduration dans le DMF

Dans un ballon de 250 mL muni d'un réfrigérant, on mélange le polymère tosylé avec 40 mL de DMF, le mélange est porté à la température de dissolution du polymère pendant 1 h sous agitation. Après retour à la température ambiante, on ajoute goutte à goutte une solution d'azidure de sodium dans le DMF (0,475 g,

i.e. 7,15 mmoles, dans 5 mL de DMF), et on porte le mélange à 90 °C pendant 24 h. Le reste des conditions opératoires figure sur le tableau 4.14.

Tableau 4.14 : Masses des produits tosylés prises pour la réaction d'aziduration et leurs températures de dissolution dans le DMF.

Polymère tosylé (essai)	Masse du polymère tosylé (g)	Température de dissolution dans le DMF (°C)
4-b	0,68	95
4'-e	0,79	120

La récupération des produits et leurs caractérisations sont faites de façon similaire à celle de l'aziduration dans l'eau.

4.5 Fullerènation

Dans un ballon de 100 mL muni d'un réfrigérant, le produit aziduré (0,04 g) est mélangé à 20 mL de DMF, le mélange est ensuite chauffé sous agitation jusqu'à la dissolution complète du polymère. Après refroidissement à la température ambiante, on soumet la solution à un barbotage d'argon à fort débit pendant 5 min. Ensuite, on maintient le barbotage à faible débit et on ajoute goutte à goutte une solution préparée avec 0,02 g de fullerène dans 2 mL de chlorobenzène, et le mélange est ensuite porté à 130 °C sous forte agitation pendant 30 h. le mélange réactionnel est de couleur marron noirci avec l'existence d'un léger précipité au fond du ballon.

Le produit est récupéré en suivant les étapes suivantes :

- 1) Filtration du mélange réactionnel sur papier filtre pour récupérer le précipité (fullerène non réagi).
- 2) Concentration de la solution à l'aide d'un évaporateur rotatif.
- 3) Dissolution de la solution concentrée dans 50 mL de THF afin de précipiter le résidu de fullerène non réagi sous forme de suspension dans le DMF.
- 4) Filtration sur papier filtre.

- 5) Précipitation du produit dans le chloroforme.
- 6) Filtration et récupération du produit.

Les étapes 2 et 3 sont refaites au moins deux fois pour assurer la pureté du produit obtenu.

En fin de purification, on récupère un produit sous forme de pâte collante de couleur marron. On l'étale sur une plaquette en verre et on le met à sécher dans une étuve à 40 °C pendant 2 jours. Le film obtenu est transparent, rigide et de couleur brune, il est caractérisé par IR, UV et analyse viscosimétrique.

4.6 Caractérisation

Le PVA et les différents produits de réactions sont caractérisés par les techniques disponibles suivantes :

4.6.1 Spectroscopie Ultraviolette (UV)

Les maxima d'absorption des différents produits sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à mono faisceau de marque Technicomp 8500. Les polymères sont analysés en solution dans un solvant approprié avec une cellule en quartz de 1 cm d'épaisseur.

Le taux de tosylation TT(%) est estimé moyennant une courbe d'étalonnage UV- visible de TsOH dans l'eau distillée à $\lambda = 222$ nm, à partir de l'équation suivante :

$$TT(\%) = \frac{n_{VTs}}{n_{VTs} + n_{AV}}$$

n_{AV} est calculé à partir de l'équation suivante :

$$n_{AV} = \frac{m - n_{VTs} M_{VTs}}{M_{AV}}$$

n_{AV} et n_{VTs} sont les nombres de moles des unités monomères, l'alcool vinylique (AV) et le tosylate de vinyle (VTs), respectivement; M_{AV} et M_{Ts} sont les masses

molaires de AV et VTs, respectivement; m est la masse du PVA tosylé utilisée dans la solution pour l'analyse UV-visible.

Le taux de fullerénation est estimé moyennant une courbe d'étalonnage UV- visible du fullerène dans le chlorobenzène à $\lambda = 330$ nm. Il est calculé à partir des mêmes équations précédentes en remplaçant n_{VTs} par n_{VF} (nombre de moles de motifs fullerénés), et M_{Ts} par M_{VF} (masse molaire du motif fulleréné), en prenant en considération que le motif fulleréné est le vinyle-N-C₆₀.

4.6.2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les différents produits sont analysés sous forme de films minces préparés en étalant des solutions diluées contenant 3 à 4% en masse de polymère sur des plaquettes en verre. Les films sont séchés dans une étuve à 40 °C pendant 48 h.

Les spectres IRTF sont enregistrés à l'aide d'un appareil de type SHIMADZU de type FTIR 9800 muni du logiciel Hyper, la résolution est de 4 cm⁻¹ moyennant 40 balayages dans le domaine 4000 – 400 cm⁻¹. Le logiciel BIO-RED IR SearchMaster a été utilisé pour le traitement des spectres obtenus.

4.6.3 Etude viscosimétrique

Les mesures viscosimétriques des solutions polymères de concentration initiale 1 g/dL sont effectuées à l'aide d'un viscosimètre à capillaire Ubbelohde de marque SCHOTT GERATE de type Avs 310, à une température de 30 °C généralement dans l'eau.

Les viscosités intrinsèques [η] des différents polymères sont déterminées à partir des tracés de la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration :

$$\eta_{red} = [\eta] + K_H \cdot [\eta]^2 \cdot C \text{ (relation de Huggins)}$$

Où

K_H : constante de Huggins.

C : concentration en g/dL.

[η] : viscosité intrinsèque.

La viscosité intrinsèque est définie par la relation :

$$[\eta] = \frac{t - t_0}{t \cdot C}$$

Où t et t_0 représentent les temps d'écoulement du solvant et de la solution, respectivement.

Les masses volumétriques du PVA et des PVA modifiés sont calculées en utilisant la relation de Mark – Houwink - Sakurada :

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

k et a sont des constantes du système polymère- solvant – température, leurs valeurs pour le PVA dans l'eau à 30 °C sont, respectivement, $4,28 \cdot 10^{-4}$ dL/g et 0,64 ; ces valeurs sont prises de la littérature [92].

4.6.4 Tests de solubilité

Pour mettre en évidence l'impact de la modification chimique sur le caractère hydrophile du PVA, plusieurs tests de solubilité sont effectués dans divers solvants organiques et dans l'eau.

La température de dissolution du polymère dans un solvant est évaluée comme suit : une quantité appropriée de polymère est introduite dans un ballon tricol de 100 mL muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre. On y ajoute 10 mL du solvant à tester, et le mélange est mis ensuite sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Dans le cas où le polymère est insoluble, on augmente la température du mélange à l'aide d'un bain d'huile chauffé, et on fait en sorte que cette augmentation se fait par des paliers qui ne dépassent pas 3 à 5 °C; le mélange est maintenu au minimum 30 min à chaque température.

4.6.5 Indice d'ester (dosage volumétrique)

L'indice d'ester représente le nombre d'esters résiduels dans un échantillon de PVA, exprimé en quantité de KOH en milligrammes nécessaire pour saponifier un gramme d'alcool polyvinylique.

Pour déterminer l'indice d'ester, 1 g de PVA est introduit dans un ballon tricol de 250 mL, auquel on ajoute 70 mL d'eau distillée et 30 mL d'éthanol. Le mélange est porté à reflux jusqu'à dissolution totale du PVA. Après refroidissement, on mesure le pH et on ajuste au neutre à l'aide d'une solution de KOH décimale. Ensuite, on ajoute 50 mL de la solution de KOH et on remet à reflux pendant une heure.

L'excès de KOH est titré au retour à l'aide d'une solution décimale d'acide chlorhydrique en utilisant une solution de phénolphaléine à 1% dans l'éthanol comme indicateur coloré. L'indice d'ester (IE) est estimé à l'aide de l'équation suivante :

$$IE = \frac{(V_m - V_b) \times 56,1 \times 0,1 \times F}{M}$$

V_m : volume en mL de la solution 0,1 N de KOH pour l'échantillon.

V_b : volume en mL de la solution 0,1 N de KOH pour le test à blanc.

M : masse de l'échantillon en gramme.

F : facteur de normalité.

Le test à blanc consiste à mélanger 70 mL d'eau distillée avec 30 mL d'alcool éthylique et 50 mL de la solution de KOH décimale. Le KOH est titré au retour à l'aide d'une solution décimale d'acide chlorhydrique après avoir ajouté quelques gouttes de phénolphaléine comme indicateur.

Le facteur de normalité de la solution de KOH est déterminé en dosant une solution de 1,5 g d'acide benzoïque dissous dans 70 mL de méthanol à l'aide de la solution à 0,1 N de KOH en présence de quelques gouttes de phénolphaléine.

L'équation suivante est utilisée pour calculer F :

$$F = \frac{m}{122,12 \times V \times 0,1}$$

m : masse de l'acide benzoïque.

V : volume de la solution de KOH en mL.

Le taux d'hydrolyse (Hy) du PVA est mesuré en déterminant la teneur en groupements hydroxyles. Il est calculé comme suit:

$$\text{Hy}(\%) = \frac{100 - 0,1335 \times \text{IE}}{100 - 0,0749 \times \text{IE}} \times 100$$

Si la réaction d'hydrolyse est incomplète, le PVA renferme encore des groupements acétyles dont la proportion (Ac) peut être déduite comme suit :

$$\text{Ac} = \text{IE} \times 0,0767$$

4.6.6 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Les produits des réactions d'oxydation des alcools sont caractérisés par chromatographie en phase gazeuse en utilisant un appareil de marque SHIMADZU de type GC-17A muni d'un détecteur FID et d'un intégrateur. La colonne utilisée est une colonne capillaire très polaire de type FSCW de 25 m de long, son diamètre externe est de 0,38 mm, son diamètre interne est de 0,25 mm et l'épaisseur du film de phase stationnaire déposée est de 0,25 µm. Le volume des échantillons injectés est de 0,2 µL; le gaz vecteur est l'azote et les étalons sont en majorité de grade analytique.

Les résultats sont représentés sous forme de chromatogrammes intégrés qui permettent d'une part de distinguer les différents composés séparés en comparant leurs temps de rétention avec ceux des étalons, et d'autre part, de calculer le taux de conversion des alcools en cétones selon la relation suivante :

$$\% \text{Conversion} = \frac{\text{pourcentage molaire du produit}}{\text{pourcentage molaire du produit} + \text{pourcentage molaire de l'alcool non réagi}}$$

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSION

5.1 Choix du grade PVA et caractérisation

Le Rhodoviol 4/20 a été sélectionné parmi trois grades de PVA: Rhodoviol 4/20 (PVA A), Rhodoviol 25/140 (PVA B) et PVA 72.000 (PVA C); le choix effectué s'est basé sur trois points :

La détermination du taux d'hydrolyse montre que le PVA (B) est partiellement hydrolysé (86%), le PVA (C) est totalement hydrolysé (99,6%) alors que le PVA (A) possède un taux d'hydrolyse intermédiaire (98,2%).

Les températures de dissolution des PVA dans l'eau confirment les résultats du taux d'hydrolyse, le PVA (A) est hydrosoluble à chaud (85 °C) ainsi que le PVA (C) (95 °C), alors que le PVA (B) est hydrosoluble à température ambiante.

Le point crucial sur lequel s'est basé notre choix est la température de dissolution du PVA dans le DMF, car c'est le solvant idéal pour la première réaction de modification chimique que le polymère va subir. On a constaté que le PVA (C) est soluble dans le DMF à une température qui dépasse 165 °C; la couleur de la solution devient jaune, pouvant indiquer une dégradation du polymère. Le PVA (B) est soluble à 105 °C mais il se gélifie lors du retour à la température ambiante, ce qui rend son utilisation impossible. En revanche, le PVA (A) se dissout dans le DMF à 135 °C, et malgré sa légère précipitation après retour à la température ambiante, il nous offre un milieu réactionnel favorable pour d'éventuelles réactions chimiques à des températures modérées.

Le spectre IRTF du PVA (A) présenté dans la figure 5.1, révèle les bandes spécifiques des différents groupements fonctionnels. Les bandes caractéristiques et leur attribution figurent dans le tableau 5.1.

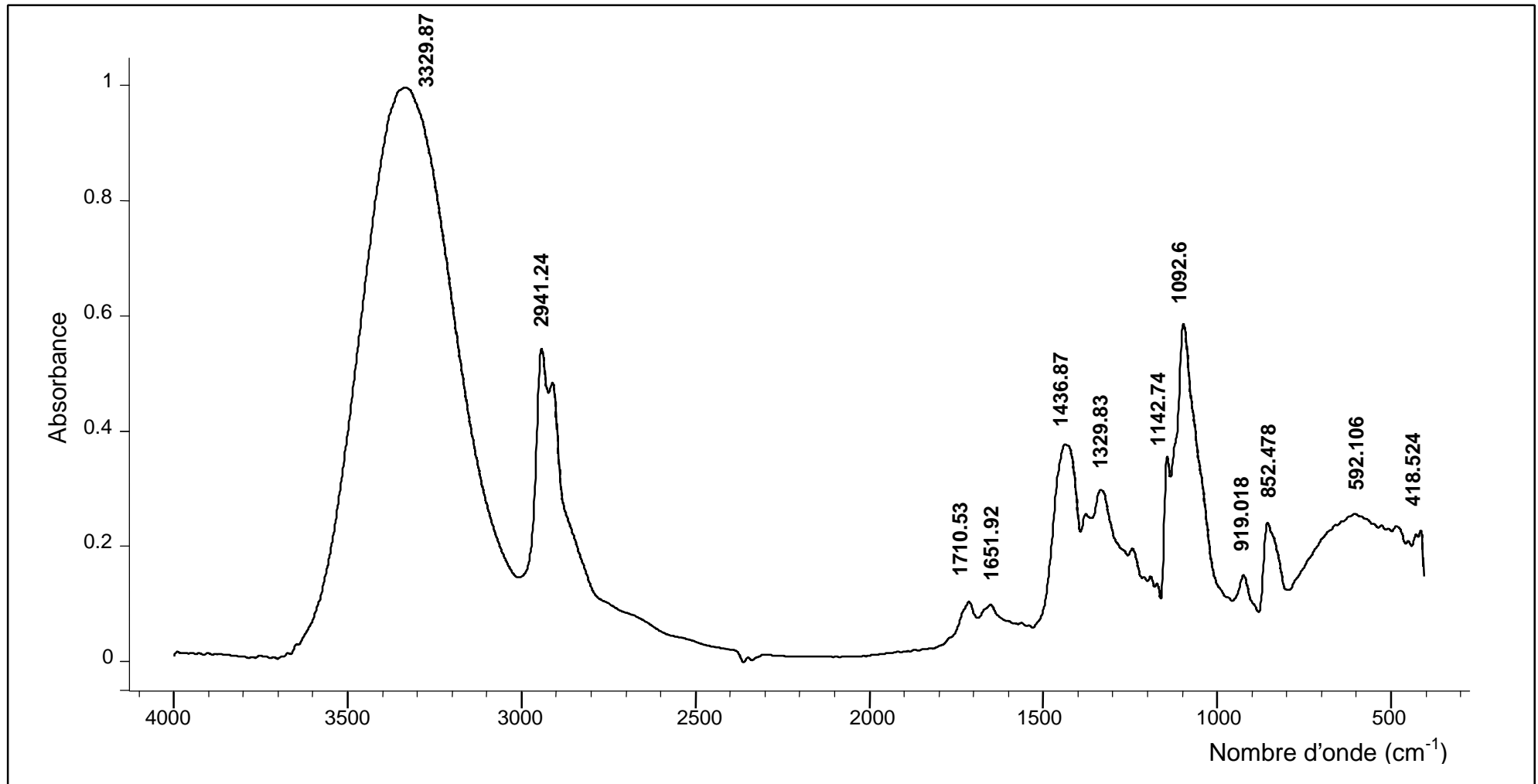


Figure 5.1 : Spectre IR du PVA (Film).

Le spectre UV du PVA (figure 5.2) montre une seule bande caractéristique apparente à 193 nm.

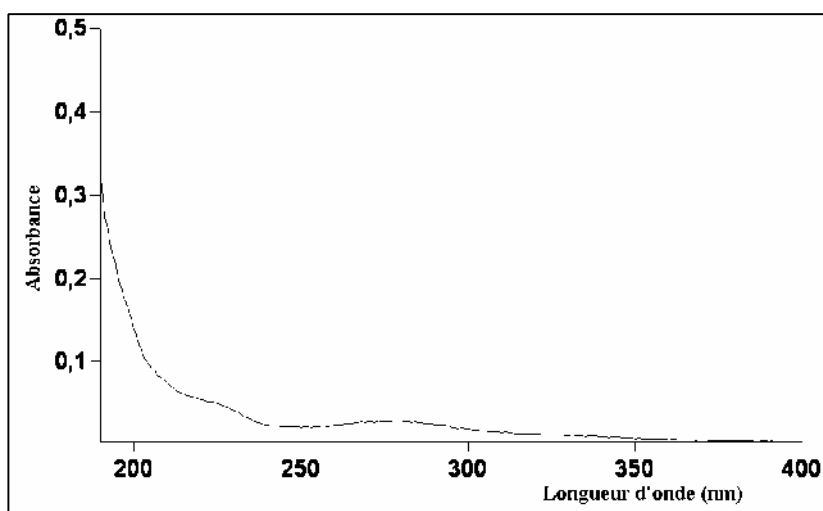


Figure 5.2 : Spectre UV du PVA dans l'eau bidistillée à 25 °C; C = 0,1 g/L.

Tableau 5.1 : Bandes caractéristiques (spectre IRTF) des groupements fonctionnels du PVA.

Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
800-1000	Vibrations de déformation de la liaison C-H des groupements -CH ₂
1142,74 1329,83	Vibrations d'allongement de la liaison C-O
1092,60	Vibration de déformation de la liaison -OH de l'alcool secondaire
1436,87	Vibration de déformation de la liaison -CH ₂ -
1654,80	Vibration d'allongement de la liaison C=C (dû probablement à une déshydratation au cours de la production du PVA)
1710,53	Vibrations d'allongement de la liaison C=O de l'ester résiduel (acétate de polyvinyle)
2910,40 2941,24	Vibrations d'allongement de la liaison C-H
3200-3500	Vibrations d'allongement de la liaison O-H

L'évolution de la viscosité réduite (η_{red}) en fonction de la concentration (C) (figure 5.3) nous a permis de déterminer, par extrapolation à dilution infinie, la

viscosité intrinsèque [] du PVA dont la valeur a été trouvée égale à 0,2777 dL/g. Elle correspond à un poids moléculaire moyen de l'ordre de 24000, ce qui place ce PVA dans la gamme des polymères à faible poids moléculaire.

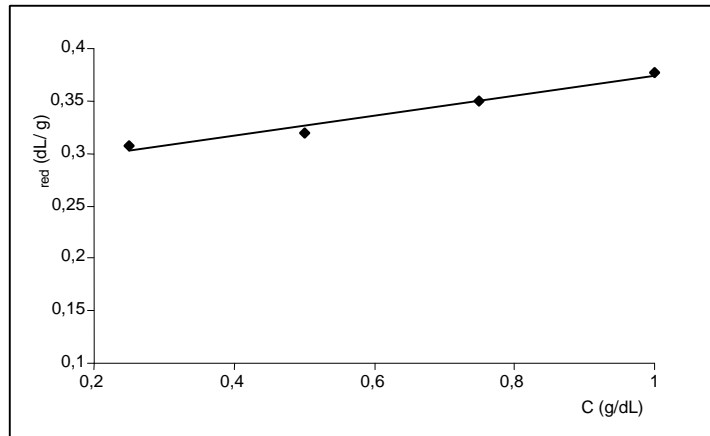
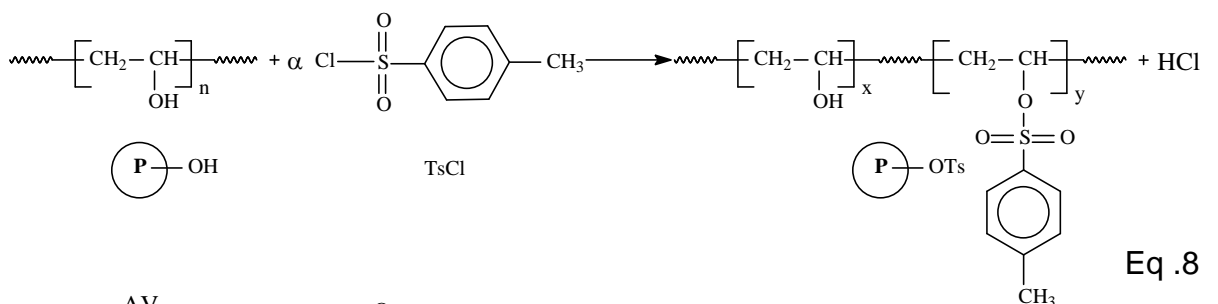


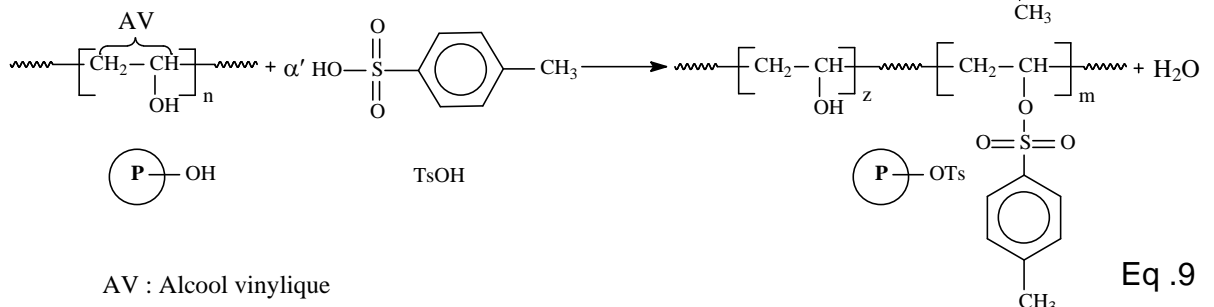
Figure 5.3 : Courbe de viscosité du PVA, $\eta_{red} = f(C)$.

5.2 Tosylation du PVA

La tosylation est une réaction de condensation en milieu basique qui a pour but la formation du groupement tosylate (OTs) qui est un excellent groupement partant. Deux agents de tosylation peuvent être utilisés : l'acide *p*-toluène sulfonique (TsOH) et le chlorure de tosylo (TsCl), selon le schéma suivant (Eqs.8 et 9) :



Eq .8



Eq .9

AV : Alcool vinylique

5.2.1 Tosylation du PVA par le TsCl

Lors de la procédure expérimentale, l'ajout de la solution de TsCl provoque une augmentation de température dans le mélange réactionnel, cette augmentation peut atteindre les 30 °C. Cette augmentation est probablement due à la formation de sels complètement dissous [19] par réaction du chlorure de tosyloyle avec la base (TEA ou pyridine), initialement ajoutée pour neutraliser le HCl formé lors de la réaction [93] (Figure 5.4).

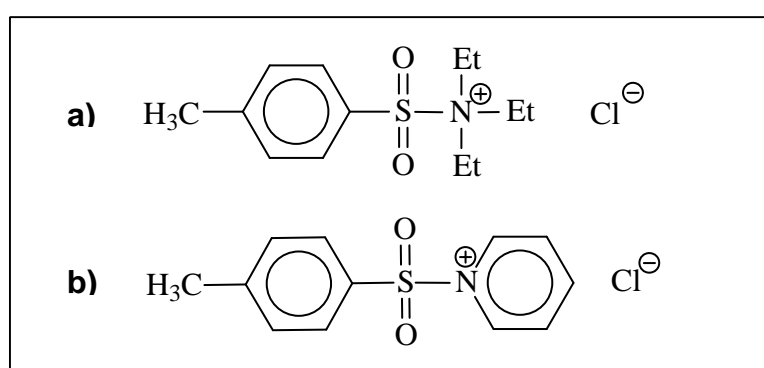


Figure 5.4 : Sels obtenus par réaction du TsCl avec : a) TEA, b) pyridine.

L'évaporation de l'eau des solutions de lavage des différents échantillons laisse un résidu sous forme d'un réseau lamellaire brillant et très hygroscopique. La présence du sel est mise en évidence par un test à l'AgNO₃; ces sels sont totalement hydrosolubles.

Les spectres IR des polymères tosylés (PVA-ts) (figures 5.5 et 5.15) montrent une bande à 1186 - 1188 cm⁻¹ attribuée aux vibrations symétriques des groupements SO₂, et parfois une bande à 1362 cm⁻¹ attribuée aux vibrations asymétriques des groupements SO₂ (voir figure 5.15). On constate aussi l'apparition d'une bande distincte aux environs de 1716-1717 cm⁻¹ attribuable au groupement C=O de la fonction cétone. Cette dernière est probablement due à une réaction d'oxydation en parallèle qui s'opère sur les groupements hydroxyles du PVA. On va essayer de mettre cette réaction en évidence dans la section "oxydation des alcools".

Dans le but d'optimiser la tosylation, c.a.d un taux de tosylation maximal, on a joué sur : le rapport molaire [Alcool vinylique]/ [TsCl] et le temps de la réaction.

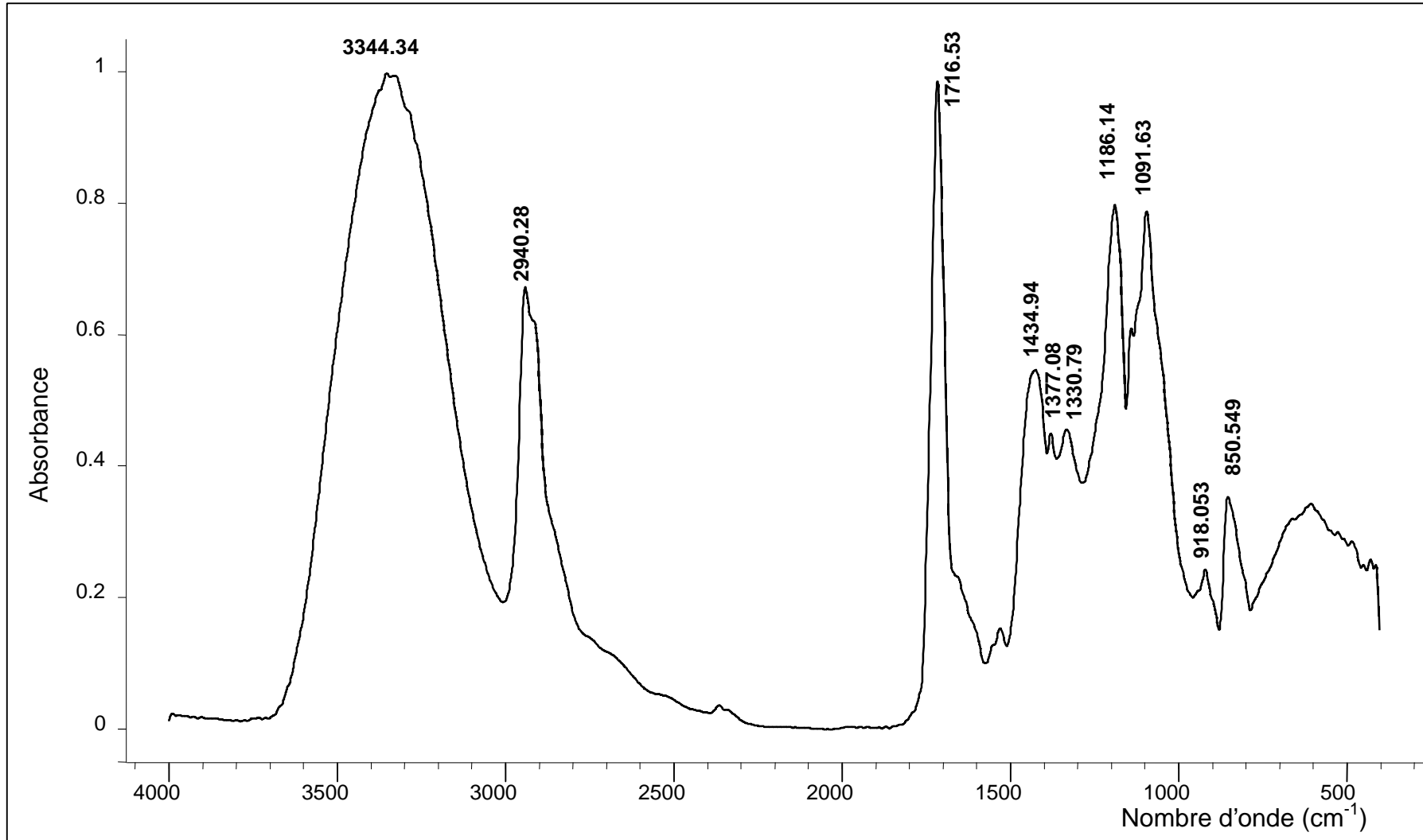


Figure 5.5 : Spectre IR du PVA-ts (Film). [AV]/ [TsCl], 1/2,5; t = 48 h.

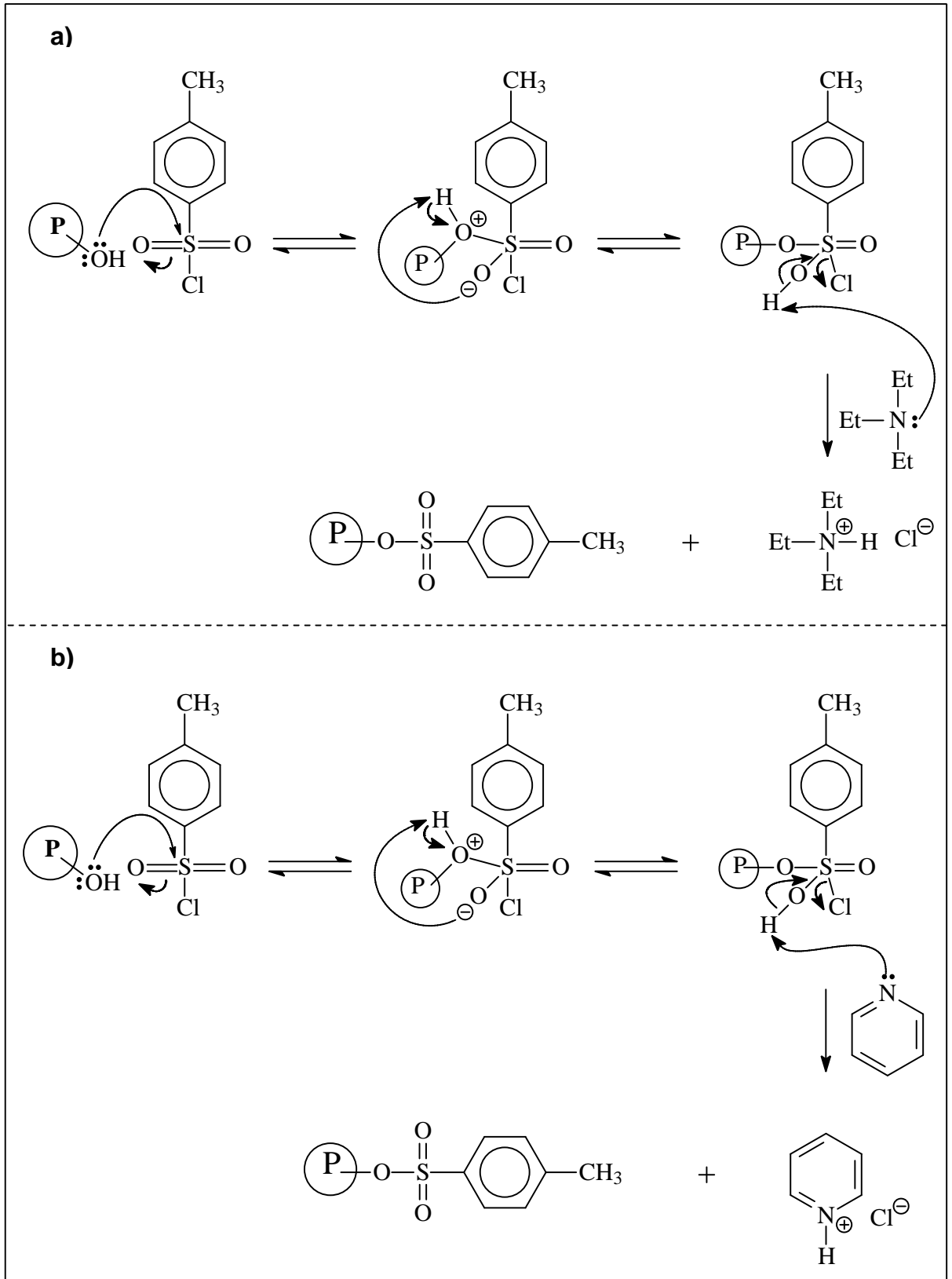


Figure 5.6: Mécanisme réactionnel de la réaction de tosylation du PVA:
a) en présence de TEA, b) en présence de pyridine.

- Effet du rapport molaire [AV]/ [TsCl]

Des rapports molaires [AV]/ [TsCl] allant de 1/1 à 1/5 ont été étudiés. On a constaté qu'à partir du rapport 1/3, les produits récupérés sont insolubles dans tous les solvants testés.

Les spectres UV du PVA-ts (figure 5.7) montrent l'existence de bandes caractéristiques à 193, 222, 260 nm correspondants, respectivement, aux transitions : $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ du chromophore tosyloxy, et $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle benzénique. Pour l'estimation du taux de tosylation (TT%), l'absorbance de la bande à 222 nm est mesurée et comparée à une courbe d'étalonnage préparée avec l'acide *p*-toluène sulfonique (figure 5.8).

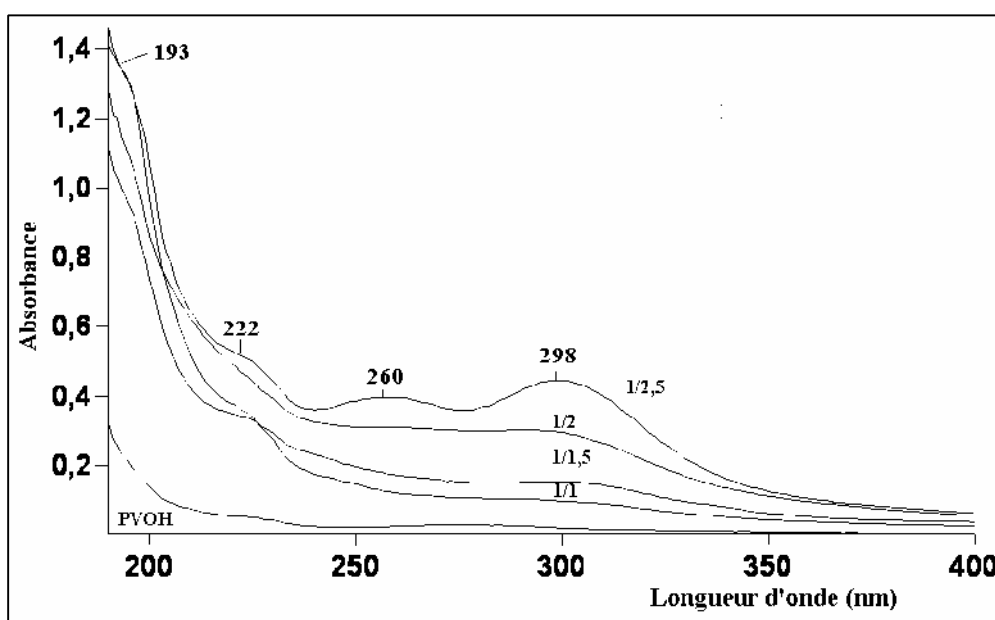


Figure 5.7 : Spectres UV du PVA-ts dans l'eau bidistillée pour différents rapports molaires [AV]/ [TsCl]; 48 h de réaction, C = 0,016 g/L.

L'effet du rapport molaire sur le taux de substitution (TT (%)) a été étudié pour un temps réactionnel de 48 heures, et les résultats sont illustrés dans la figure 5.9. On peut conclure que le TT (%) augmente avec l'augmentation du rapport molaire, le maximum est atteint pour un rapport [AV]/ [TsCl] = 1/2,5, qui correspond à un taux de tosylation de 32,25%. L'évolution de l'indice d'ester (IE) correspond exactement à celle du TT (%), ce qui s'explique par le fait que les groupements tosylates sont des esters (figure 5.9); l'IE du rapport optimal est de 69,4 mg KOH/g.

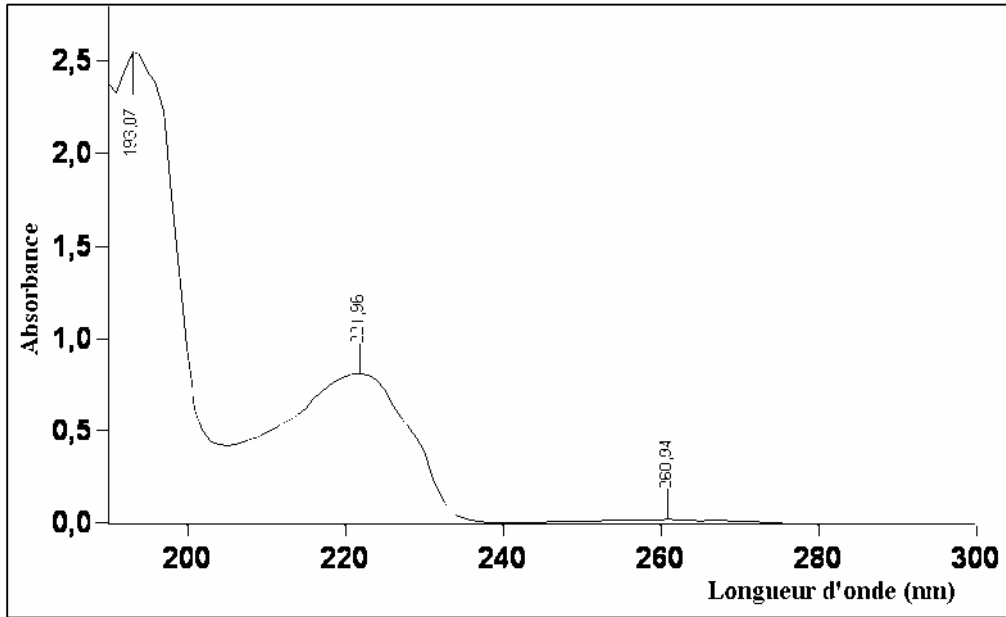


Figure 5.8 : Spectre UV du TsOH dans l'eau bidistillée; C = 0,015 g/ L.

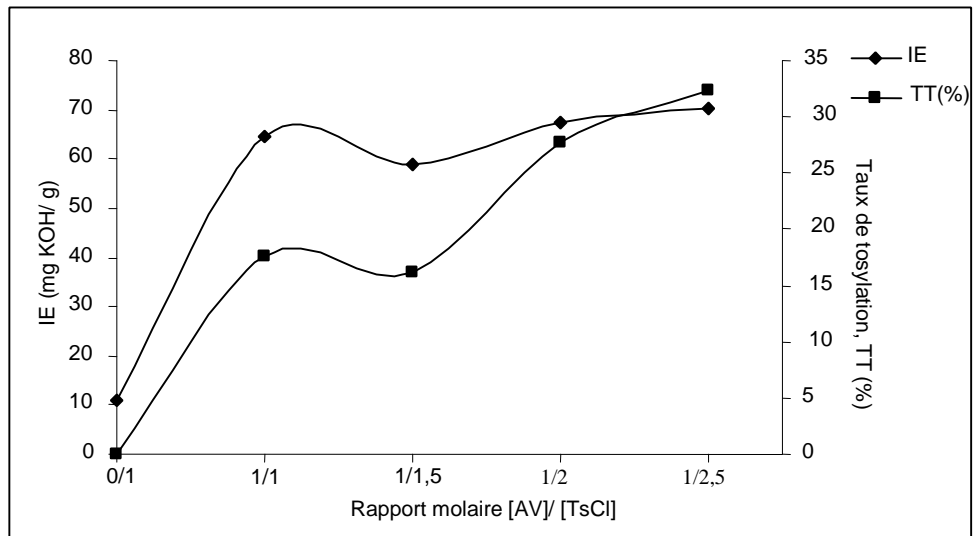


Figure 5.9 : Variation du taux de tosylation et de l'indice d'ester du PVA-ts en fonction du rapport molaire [AV]/ [TsCl].

La variation de la viscosité intrinsèque (donc du poids moléculaire) du PVA-ts est illustrée dans la figure (5.11), on constate que cette variation n'est pas exclusivement gérée par la variation du taux de modification, ceci peut être dû l'existence de plusieurs facteurs qui peuvent influencer tels que la dégradation du polymère via les réactions de ruptures de chaînes, et l'existence de plusieurs réactions secondaires et parasites qui modifient davantage le polymère. La viscosité intrinsèque du rapport optimal []_{1/2,5} est de 0,416 dL/g.

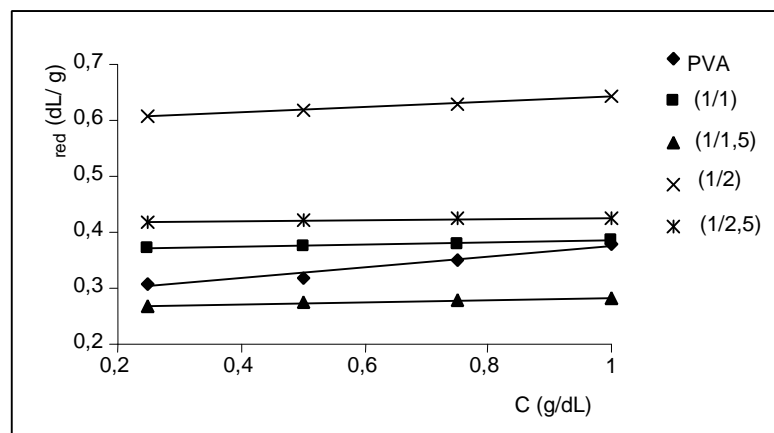


Figure 5.10 : Courbes de viscosité des produits tosylés $\eta_{red} = f(C)$ pour différents rapports molaires [AV]/ [TsOH]; 48 h de réaction.

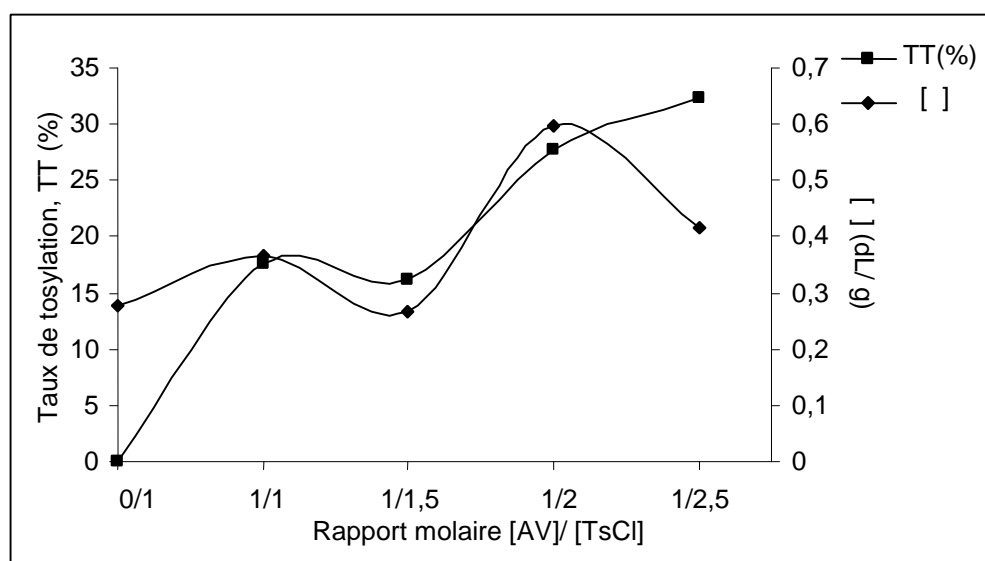


Figure 5.11 : Variation de la viscosité intrinsèque et du taux de modification du PVA-ts en fonction du rapport molaire [AV]/ [TsCl].

La tosylation du PVA provoque entre autre un changement de solubilité très intéressant. En effet, le PVA-ts reste soluble dans les mêmes solvants que le PVA : H_2O , DMF et DMSO; c'est la température de dissolution qui diffère. Alors que le PVA est soluble dans le DMSO à 45 °C, le PVA-ts y est soluble à température ambiante. On constate aussi que la température de dissolution du PVA-ts dans le DMF diminue avec l'augmentation du taux de substitution (voir tableau 4.6, p.54).

L'étude de la variation de la température de solubilité du PVA-ts dans l'eau ($T_{\text{dis}}(\text{H}_2\text{O})$) en fonction du rapport molaire $[\text{AV}]/[\text{TsOH}]$ (figure 5.12) montre que cette température atteint 100 °C pour le rapport 1/1; ceci est dû à l'accentuation du caractère hydrophobe du polymère par greffage de groupements organiques (tosylate). La T_{dis} diminue sensiblement pour le rapport 1/1,5. Cette diminution est peut être due à la rupture des liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires du PVA causée par la présence des entités tosylates sur la chaîne du polymère, provoquant un écartement de ses chaînes et facilitant ainsi la pénétration des molécules de solvant entre elles, ce qui diminue la température de dissolution. L'origine de cette diminution peut être aussi la dégradation du polymère. Pour les rapports molaires supérieurs, on constate que la température de dissolution augmente avec l'augmentation du TT (%), vu l'accroissement du nombre d'entités tosylates (groupements organiques) sur la chaîne du polymère, ce qui accentue son caractère hydrophobe.

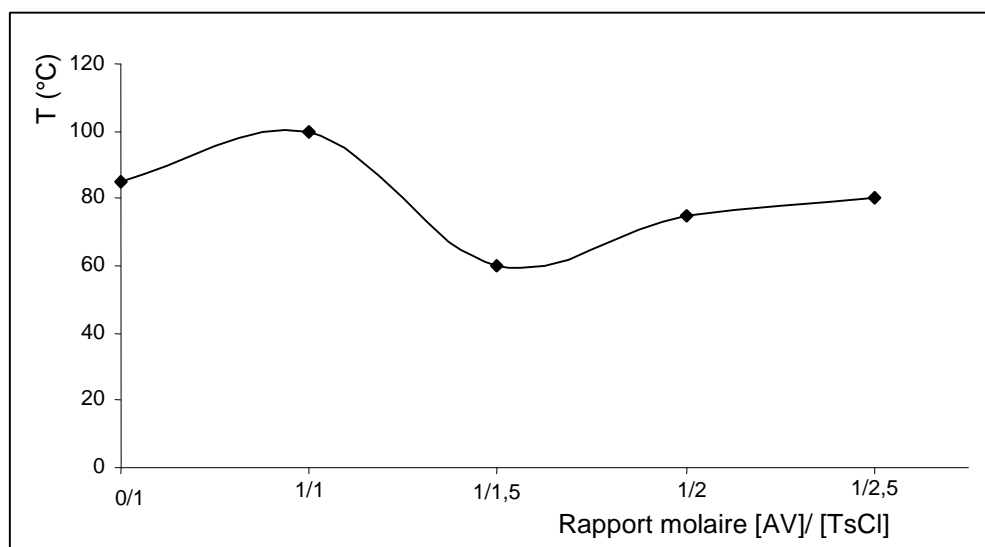


Figure 5.12 : Variation de la température de dissolution du PVA-ts dans l'eau en fonction du rapport molaire $[\text{AV}]/[\text{TsCl}]$.

- Effet du temps de réaction

Pour le rapport optimal 1/2,5, les différents spectres UV en fonction du temps (figure 5.13) montrent qu'un maximum de modification est atteint pour 24 heures de réaction, $TT=67,07\%$, $IE=70,12 \text{ mg KOH/g}$ et $[\eta] = 0,3314 \text{ dL/g}$.

On constate que la viscosité intrinsèque du rapport optimal pour 24 heures de réaction est faible par rapport à celles des deux autres polymères tosylés pour 8 h et 48 h (figure 5.14).

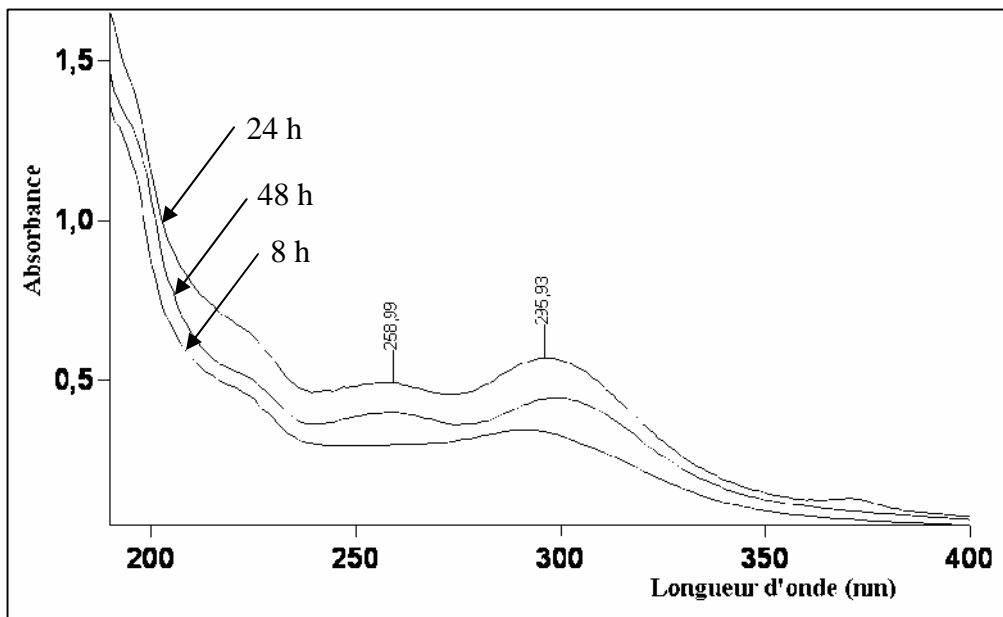


Figure 5.13 : Spectres UV du PVA-ts dans l'eau bidistillée pour différents temps de réaction. $[AV]/[TsCl] = 1/2,5$; $C = 0,016 \text{ g/L}$.

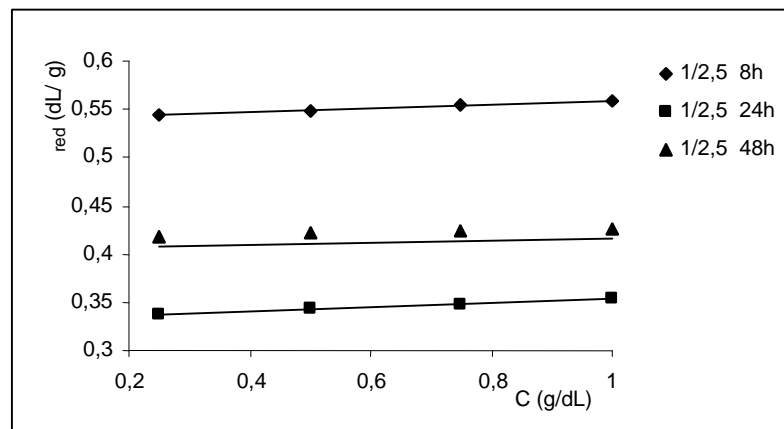


Figure 5.14 : Courbes de viscosité du PVA-ts $\eta_{red} = f(C)$ pour différents temps de réaction. $[AV]/[TsOH] = 1/2,5$.

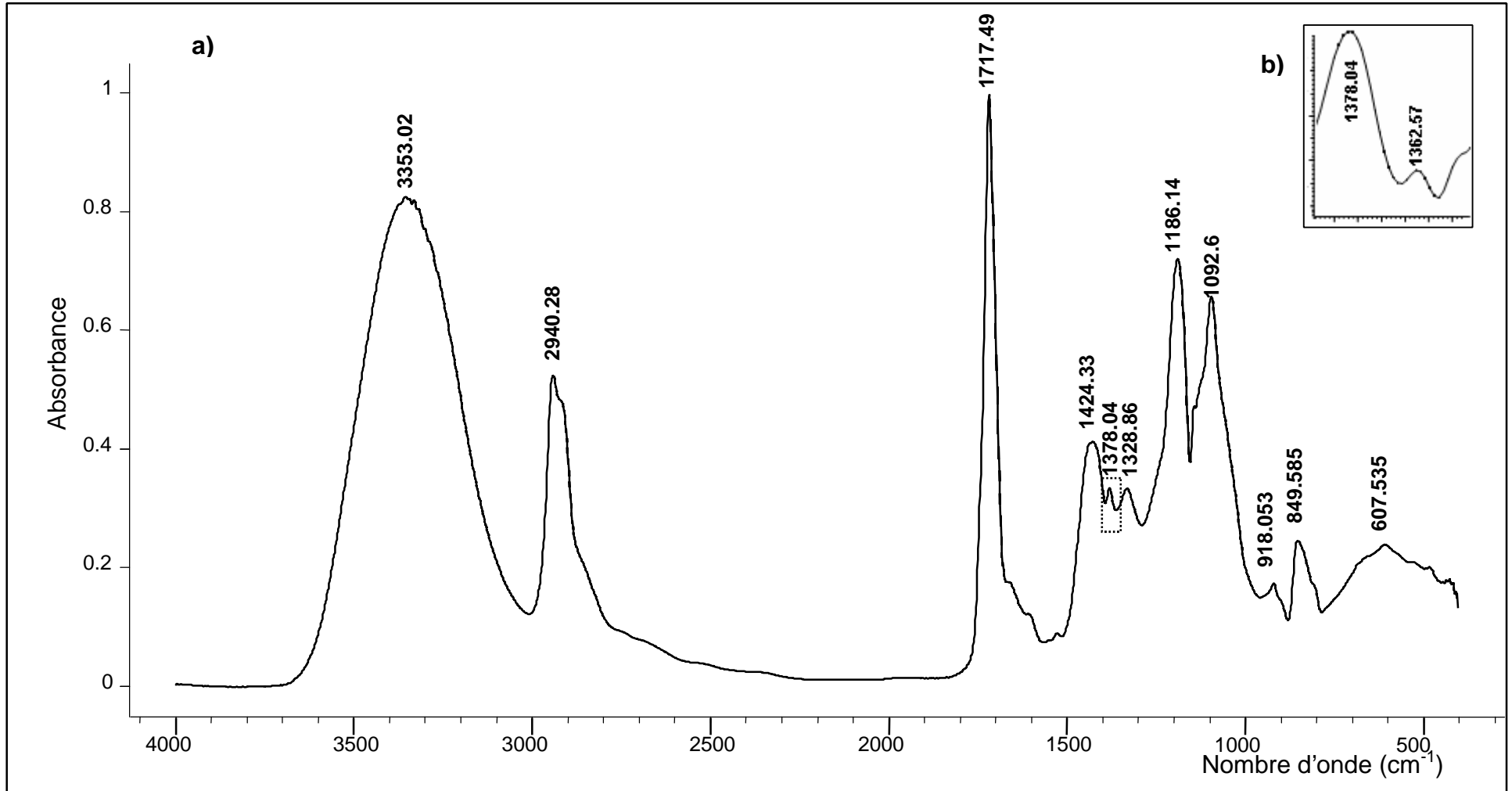


Figure 5.15 : a) Spectre IR du PVA-ts (Film). [AV]/ [TsCl], 1/2,5; t = 24 h, b) Agrandissement de zone 1355-1385 cm⁻¹.

5.2.2 Tosylation du PVA par le TsOH

Le TsOH est considéré comme un agent de tosylation peu réactif si on le compare au TsCl. Plusieurs travaux relatent l'utilisation du TsOH comme agent de tosylation des alcools [19-21].

Dans notre travail, on a tenté d'étudier la tosylation du PVA par le TsOH et de voir l'effet de deux facteurs indépendants sur le taux de modification du polymère, à savoir, le rapport molaire $[AV]/[TsOH]$ et le temps de la réaction.

- Effet du rapport molaire $[AV]/[TsOH]$

Des rapports molaires $[AV]/[TsOH]$ allant de 1/1 à 1/5 ont été étudiés pour un temps réactionnel de 48 h. Les spectres UV des PVA-ts montrent l'existence de deux bandes d'absorption caractéristiques à 193 nm et 222 nm (figure 5.16) correspondants, respectivement, aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ du chromophore tosyloxy. On a utilisé la bande à 222 nm qui est une bande caractéristique du TsOH pour l'évaluation du taux de tosylation.

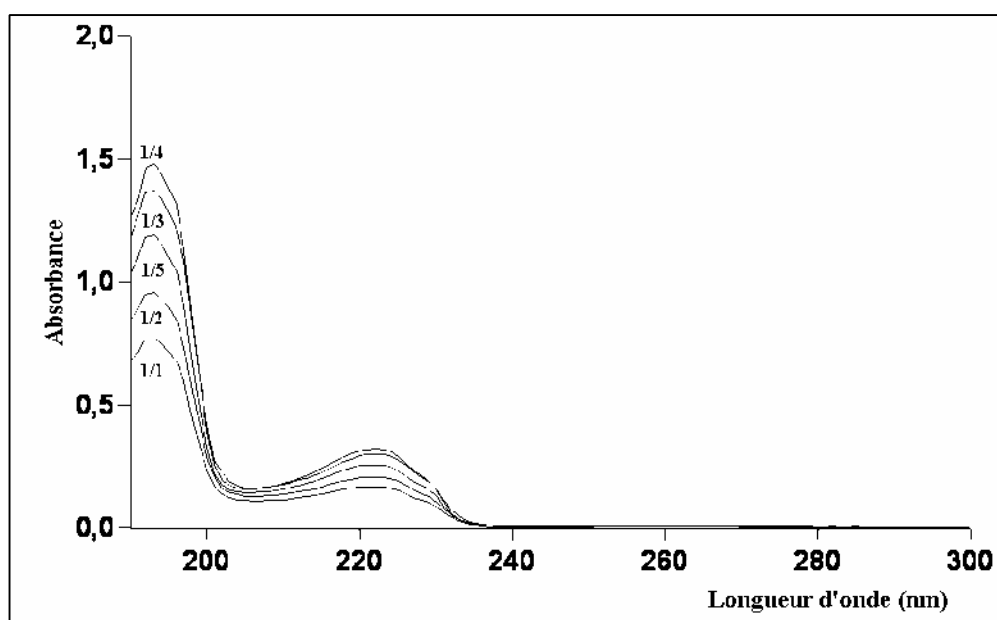


Figure 5.16 : Spectres UV du PVA-ts dans l'eau bidistillée pour différents rapports molaires $[AV]/[TsOH]$; 48 h de réaction; $C = 0,01$ g/L.

L'étude de la variation du TT (%) en fonction du rapport molaire [AV]/[TsOH] (figure 5.17) montre que le maximum de modification a été atteint pour un rapport 1/4. Le taux de modification calculé d'après l'analyse UV est d'environ 34,4%. On constate que l'évolution de l'indice d'ester est similaire à celle du TT(%), l'IE du rapport 1/4 est de 27,42 mg KOH/g; la viscosité intrinsèque du rapport optimal est $[\eta]_{1/4} = 0,1683$ dL/g.

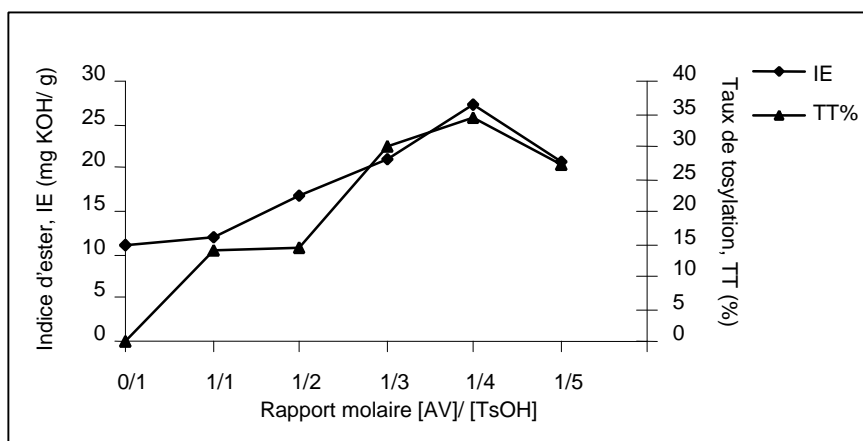


Figure 5.17 : Variation du taux de tosylation et de l'indice d'ester du PVA-ts en fonction du rapport molaire [AV]/ [TsOH].

Le spectre IR du PVA-ts (figure 5.18) révèle les bandes principales caractérisant le PVA et l'apparition des pics caractérisant le groupement tosylate :

Les bandes à 3061 et $818,72$ cm^{-1} correspondent aux vibrations du C-H aromatique.

Les bandes à 1600 et $1446,51$ cm^{-1} correspondent aux vibrations de la liaison C-C aromatique.

La bande à $1176,5$ cm^{-1} correspond aux vibrations symétriques du groupement SO_2 .

Les bandes à $683,71$ et $1010,63$ cm^{-1} correspondent, respectivement, aux vibrations symétriques et asymétriques de la liaison S-O du groupement SO_2 .

La bande à $1034,74$ cm^{-1} correspond au groupement méthylène.

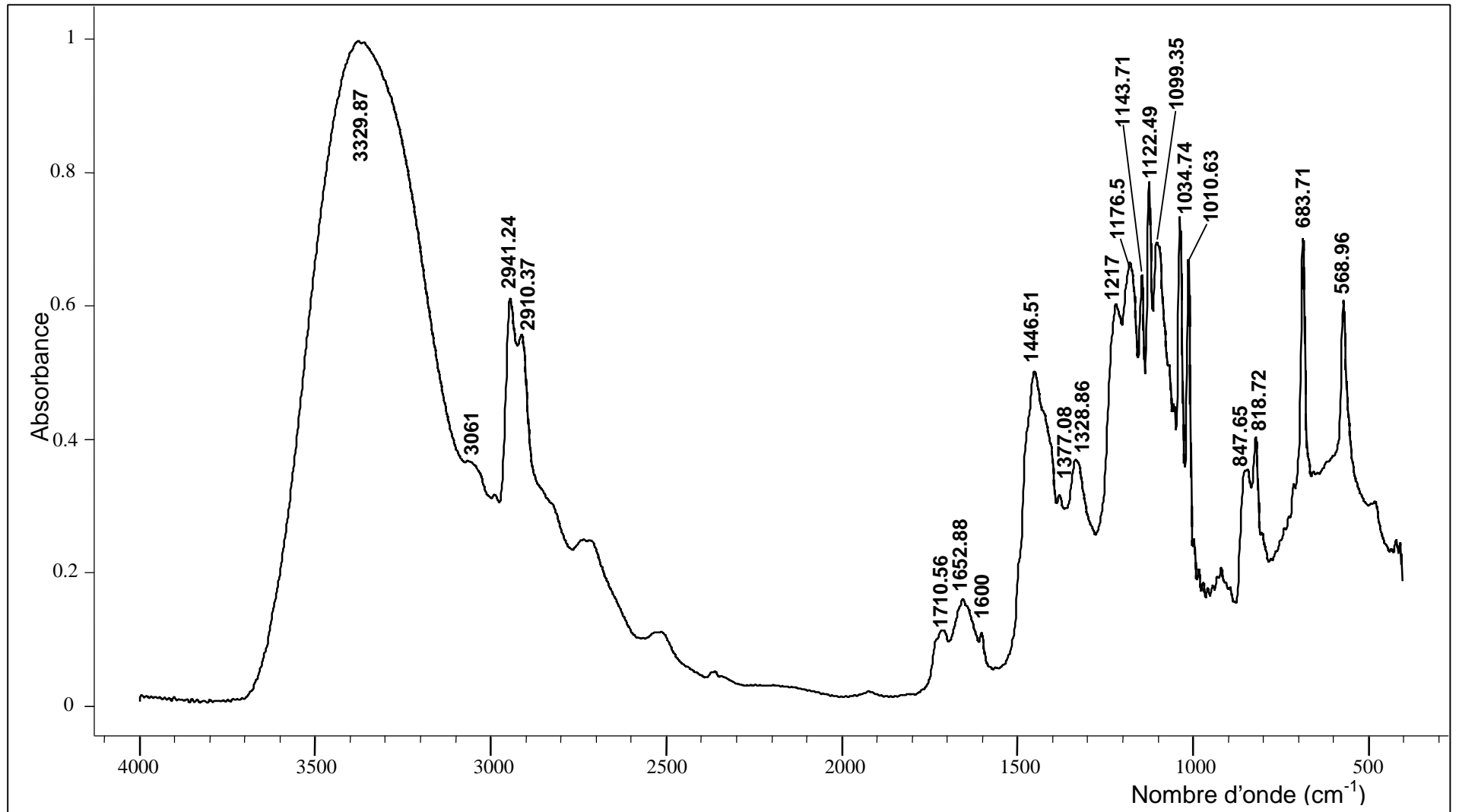


Figure 5.18 : Spectre IR du PVA-ts (Film). [AV]/ [TsOH], 1/4; t = 48 h.

La détermination de la viscosité intrinsèque donne une idée sur le poids moléculaire des polymères tosylés. Les figures 5.19 et 5.20 mettent en évidence la diminution de la viscosité intrinsèque (donc du poids moléculaire) avec l'augmentation du rapport molaire $[AV]/[TsOH]$. Les figures 5.21 et 5.22 montrent que, globalement, le poids moléculaire du polymère modifié diminue avec l'augmentation du taux de tosylation, ceci peut avoir deux raisons:

- Dégradation du polymère via les réactions de coupure de chaînes.
- Changement des forces d'interactions entre les chaînes macromoléculaires par l'introduction de groupements latéraux.

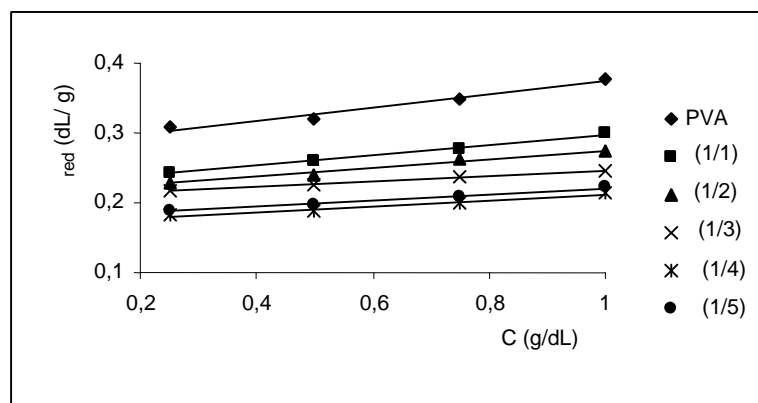


Figure 5.19 : Courbes de viscosité $red = f(C)$ pour différents rapports molaires $[AV]/[TsOH]$.

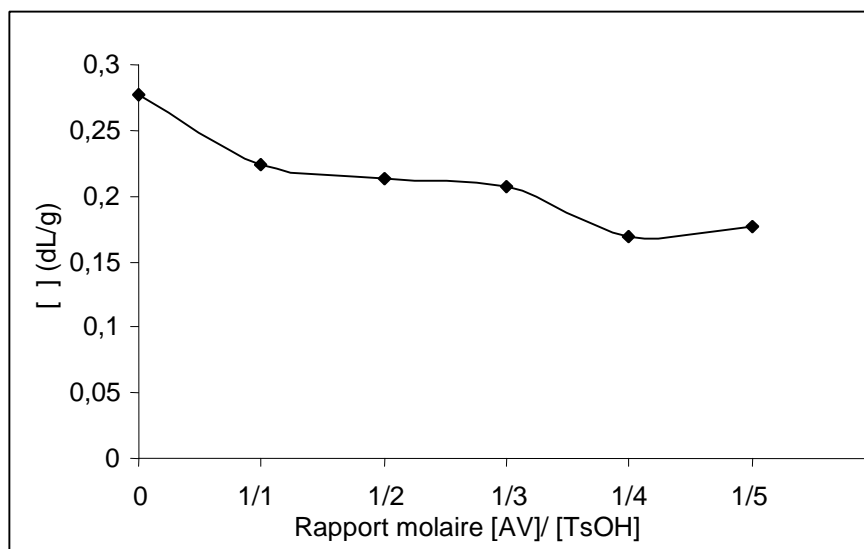


Figure 5.20 : Variation de la viscosité intrinsèque en fonction du rapport molaire $[AV]/[TsOH]$.

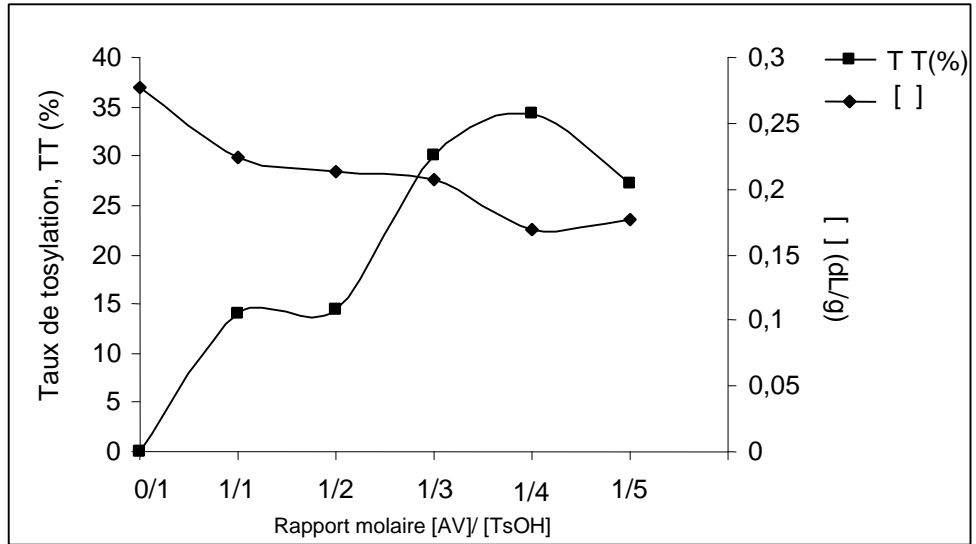


Figure 5.21 : Variation de la viscosité intrinsèque et du taux de tosylation en fonction du rapport molaire [AV]/ [TsOH].

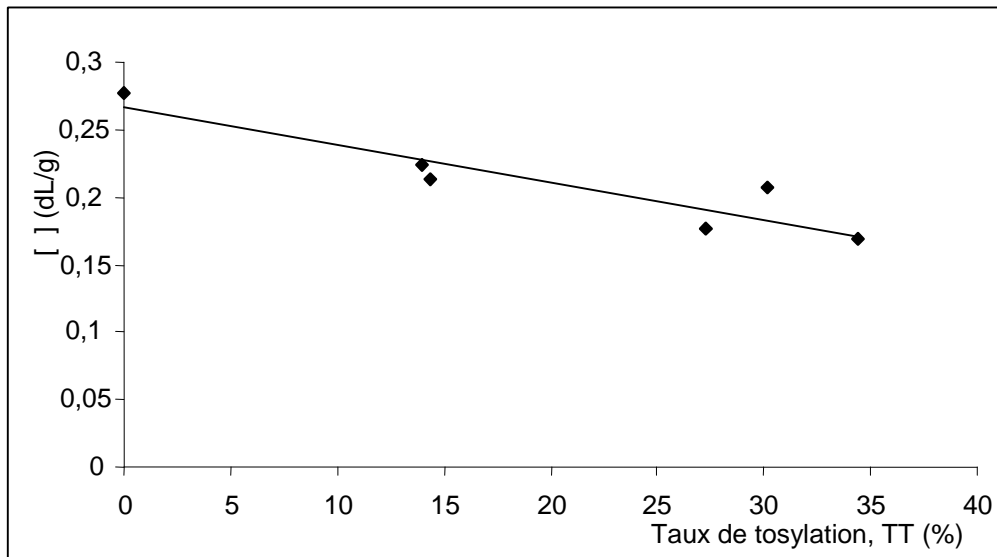


Figure 5.22 : Variation de la viscosité intrinsèque en fonction du taux de tosylation.

La tosylation du PVA par TsOH engendre un changement de sa solubilité. En effet, alors que le PVA est soluble dans le DMSO à 45 °C, le PVA-ts y est soluble à température ambiante, à l'exception du rapport 1/1 qui y est soluble à 40 °C.

L'étude de la variation de la température de solubilité du PVA-ts dans l'eau ($T_{\text{dis}}(\text{H}_2\text{O})$) en fonction du rapport molaire [AV]/ [TsOH], illustrée dans la figure

5.23, montre que les températures de dissolution de tous les polymères tosylés sont inférieures à celle du PVA, $T_{\text{dis}}(\text{H}_2\text{O})$ chute à 45 °C pour le rapport 1/1 puis augmente avec l'augmentation du rapport molaire. On peut en déduire l'existence d'une compétition entre les réactions de dégradation, qui diminuent la température de dissolution par abaissement du poids moléculaire, et d'augmentation du nombre de motifs tosylés (par augmentation du rapport molaire $[\text{AV}]/[\text{TsOH}]$), qui élèvent la température de dissolution par accentuation du caractère hydrophobe du polymère.

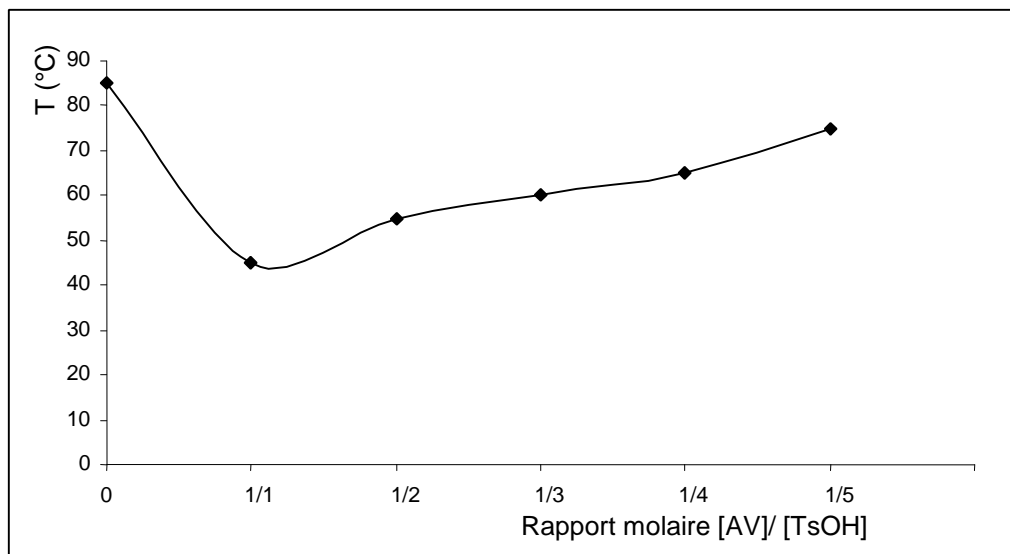


Figure 5.23 : Variation de la température de dissolution du PVA-ts dans l'eau en fonction du rapport molaire $[\text{AV}]/[\text{TsOH}]$.

- Effet du temps de réaction

On a étudié l'effet du temps sur le taux de tosylation du rapport optimal 1/4. Les spectres UV pour différents temps de réaction sont illustrés sur la figure 5.24. L'évaluation du taux de modification en fonction du temps (figure 5.25) montre que pour des temps allant de 4 à 16 h, le taux de tosylation stagne aux environs de 14% (IE=17-22 mg KOH/g), ensuite augmente rapidement pour 24 heures de réaction (TT=29,93 % ; IE= 26,36 mg KOH/g) et atteint 34,4% pour 48 heures de réaction (IE= 27,42 mg KOH/g).

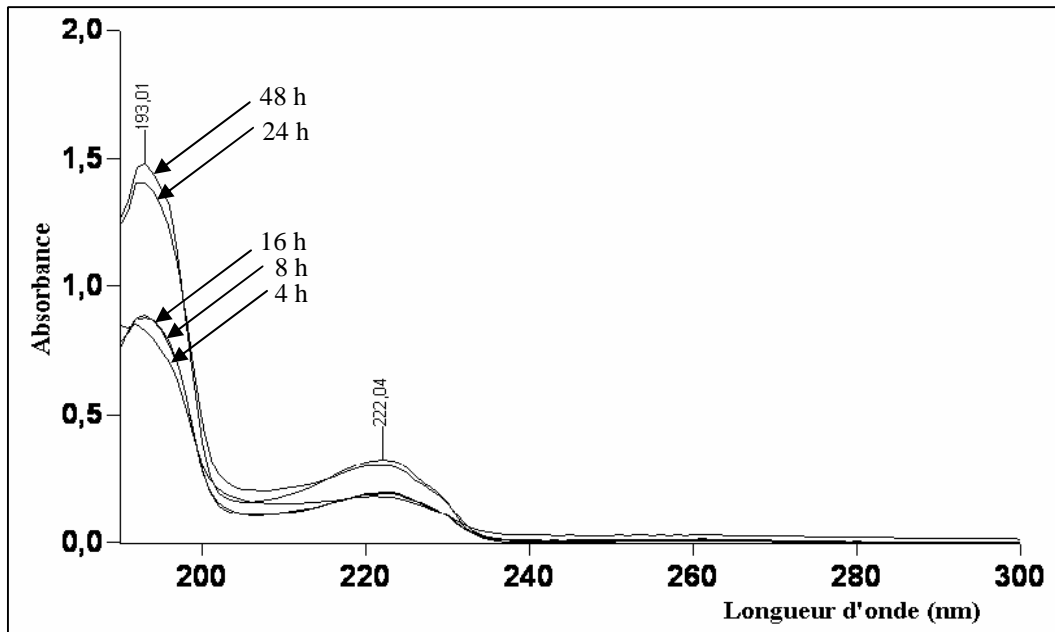


Figure 5.24 : Spectres UV du PVA-ts dans l'eau bidistillée pour différents temps de réaction. $[AV]/ [TsOH]$, 1/ 4; $C = 0,01$ g/L.

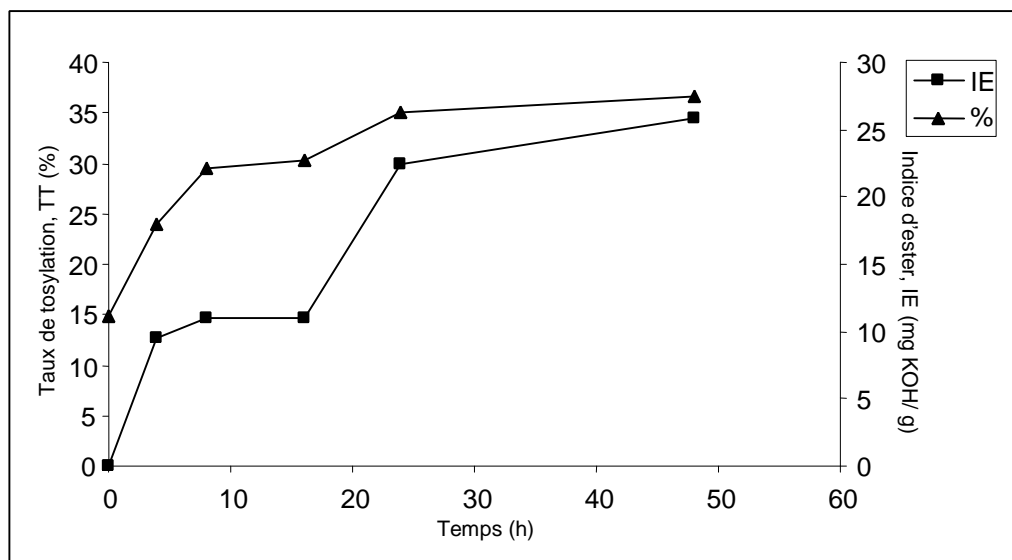


Figure 5.25 : Variation du taux de tosylation et de l'indice d'ester du PVA-ts en fonction du temps réactionnel; $[AV]/ [TsOH]$, 1/4.

L'étude viscosimétrique (figures 5.26, 5.27 et 5.28) donne des valeurs de viscosités intrinsèques inférieures à celle du PVA. Globalement, on peut dire que la viscosité intrinsèque diminue avec l'augmentation du taux de modification par augmentation du temps de réaction, cette diminution est probablement due à la dégradation des chaînes du polymères par le milieu réactionnel.

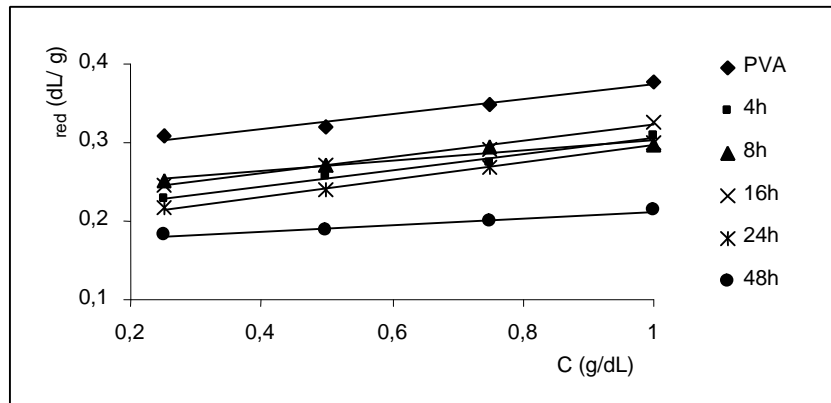


Figure 5.26 : Courbes de viscosité du PVA-ts $\eta_{red} = f(C)$ pour différents temps de réaction; $[AV]/[TsOH]$, 1/4.

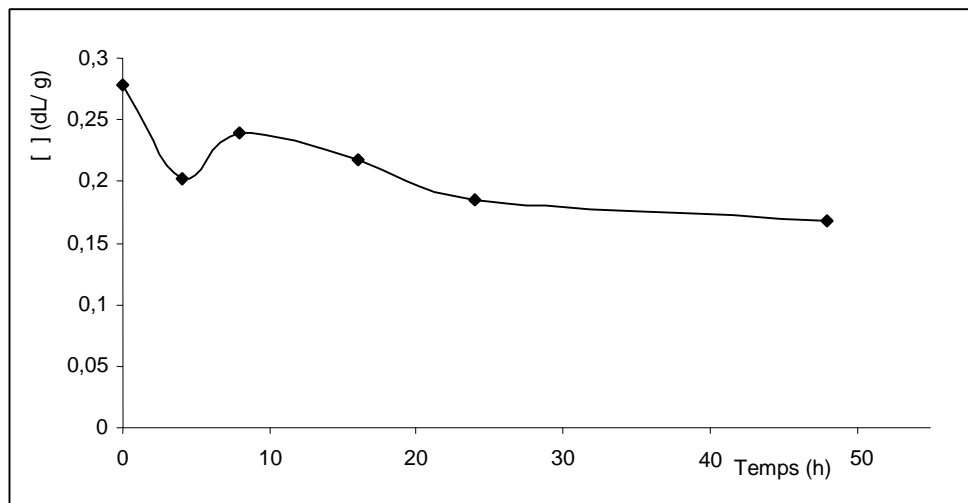


Figure 5.27 : Variation de la viscosité intrinsèque en fonction du temps de réaction; $[AV]/[TsOH]$, 1/4.

L'étude de la variation de la température de dissolution dans l'eau des polymères tosylés en fonction du temps (figure 5.29), révèle de manière apparente que ces polymères ont des températures de dissolution inférieures à celle du PVA. La température de dissolution augmente avec l'augmentation du temps réactionnel. On peut en déduire l'existence d'une réelle compétition entre les réactions de dégradation, qui diminuent la température de dissolution par abaissement du poids moléculaire, et la vitesse de fixation des groupements tosylates, qui augmentent la température de dissolution par accroissement du caractère hydrophobe du polymère

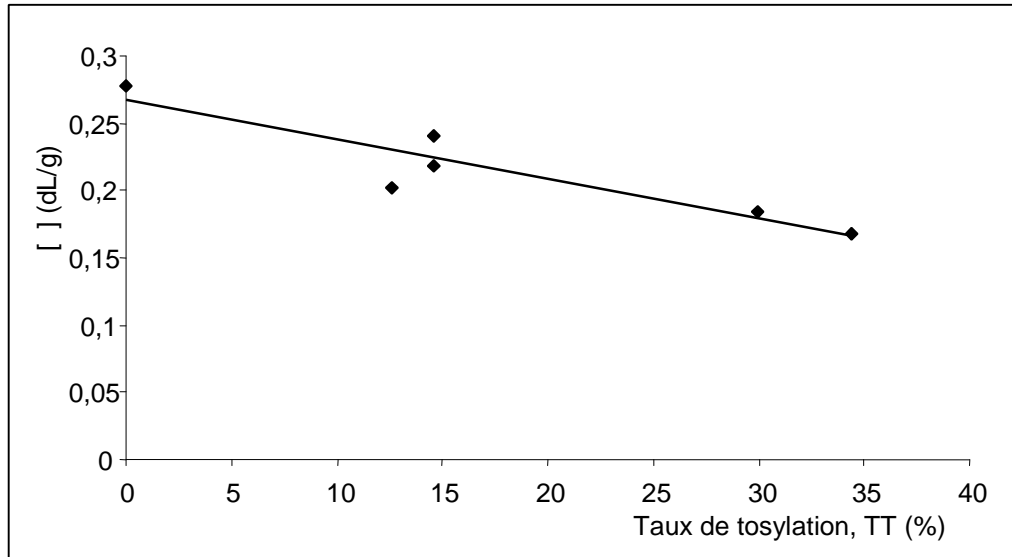


Figure 5.28 : Variation de la viscosité intrinsèque en fonction du taux de tosylation pour différents temps de réaction; $[AV]/ [TsOH], 1/4$.

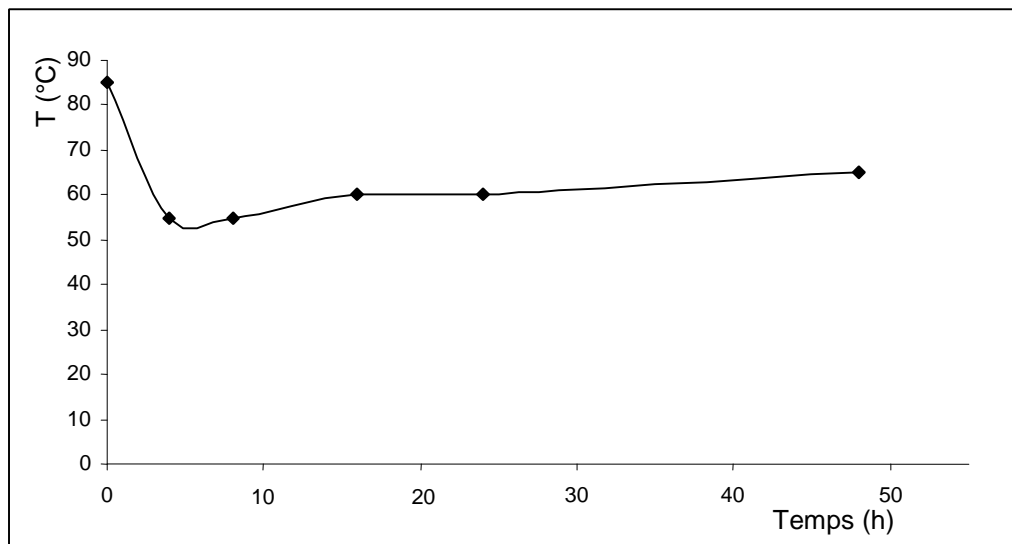


Figure 5.29 : Variation de la température de dissolution du PVA-ts dans l'eau en fonction du temps; $[AV]/ [TsOH], 1/4$.

5.2.3 Tosylation du PVA par TsCl en présence de pyridine

La substitution de la TEA par la pyridine dans le mélange réactionnel, provoque une augmentation du taux de modification du PVA (Voir tableau 4.7, p.55), mais aussi la formation de quantités très importantes de sels et une très forte dégradation du polymère. Si on compare les polymères tosylés par les deux agents de tosylation en présence de TEA, avec les polymères modifiés au TsCl en présence de pyridine, on constate ce qui suit :

- Comparaison des taux de modification
 - ✓ Pour un rapport molaire $[AV]/ [Agent\ de\ tosylation] = 1$, le meilleur taux de modification est obtenu pour le polymère modifié en utilisant la pyridine comme base, TT =18,22% (pour seulement 24 h de réaction), alors qu'il est de 17,59% pour l'essai 1 (voir tableau 4.4, p.53), et 13,94% pour l'essai 1' (voir tableau 4.9, p.56).
 - ✓ Pour un rapport molaire $[AV]/ [Agent\ de\ tosylation] = 1/2$, le taux de modification du PVA en présence de pyridine atteint 43,91 % (24 heures de réaction), alors qu'il est de 27,75% pour l'essai 2 et 14,37 % pour l'essai 2'.
 - ✓ le TT% du PVA en présence de pyridine atteint 77,83 % pour un rapport molaire $[AV]/ [Agent\ de\ tosylation]$ de 1/3 et 65 heures de réaction, alors que les taux de modification optimaux pour les polymères modifiés en présence de TEA sont de 67,07% pour l'essai 4-b (tableau 4.5, p.53) et 34,40 % pour l'essai 4'-e (tableau 4.10, p.56).
- Comparaison des viscosités intrinsèques

La tosylation du PVA en présence de pyridine cause une grande diminution de viscosité intrinsèque, donc du poids moléculaire. Pour le PVA tosylé pour un rapport molaire 1/3 et 65 heures de réaction, la viscosité intrinsèque est de 0,1615 dL/g (TT= 77,83%). Si le polymère n'était pas sujet à une dégradation, sa viscosité devrait être nettement supérieure à celle du PVA ($[\eta]=0,2777$ dL/g). Pour le même

rapport molaire en présence de TEA (essai 3'), la viscosité intrinsèque est de 0,2071 dL/g pour un taux de modification de 30,13%.

On peut conclure que la tosylation du PVA en présence de pyridine donne des taux de modification supérieures qu'en présence de TEA, mais les réactions parasites (oxydation et formation de sels) ainsi que la dégradation du polymère deviennent plus sérieuses. On aboutit à un polymère de très faible poids moléculaire, qui ne peut pas être engagé dans d'autres réactions de modifications sous risque de dégradation totale.

Le spectre UV (figure 5.30) donne les mêmes bandes caractéristiques que l'acide *p*-toluènesulfonique : 193, 222 et 260 nm.

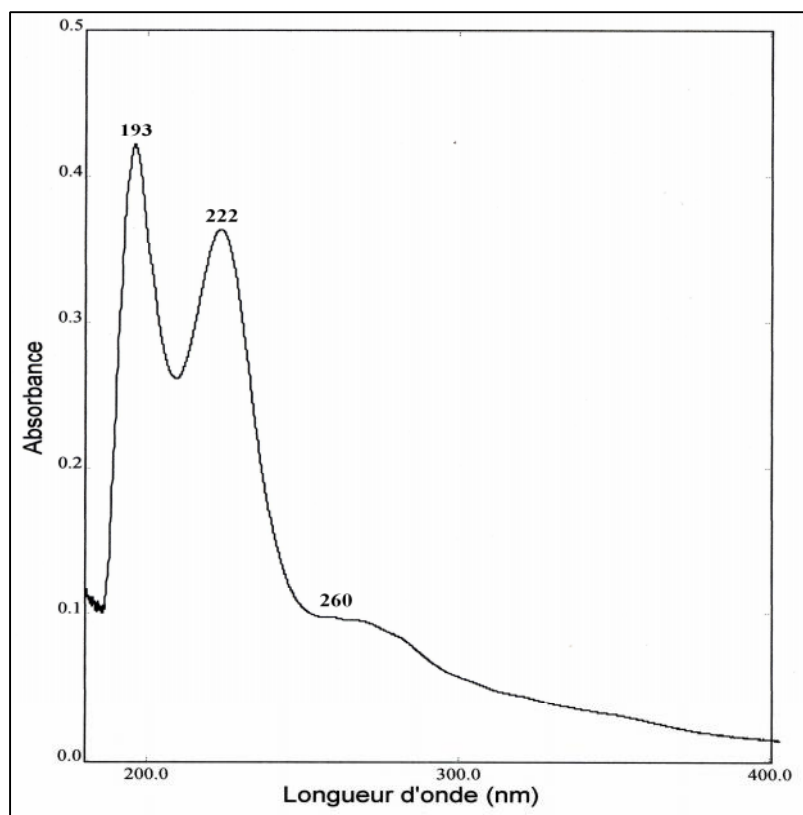


Figure 5.30 : Spectre UV du PVA-ts dans l'eau bidistillée (pyridine comme amine utilisée).

Le spectre IR du PVA-ts en présence de pyridine (figure 5.31) révèle les bandes principales caractérisant le PVA et l'apparition des bandes caractérisant le groupement tosylate :

Une bande à $1187,1 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux vibrations symétriques du groupement SO_2 .

Les bandes à $684,68$ et $1010,63 \text{ cm}^{-1}$ qui correspondent respectivement aux vibrations symétriques et asymétriques de la liaison S-O du groupement SO_2 .

Une bande à $1034,74 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond au groupement méthylène.

Une bande à $1715,56 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à une fonction cétone.

5.2.4 Tosylation du PVA dans le DMA

On a tenté de remplacer le DMF (solvant aprotique polaire) par un autre solvant similaire utilisé dans la tosylation de la cellulose : le DMA [8,9]. La réaction est étudiée pour un rapport molaire $[\text{AV}]/[\text{TsCl}] = 1/2$ et un temps réactionnel de 65 heures.

Lors de l'étape de précipitation, le polymère ne précipite dans aucun solvant testé, ce qui indique que le polymère pourrait être totalement dégradé par le milieu réactionnel.

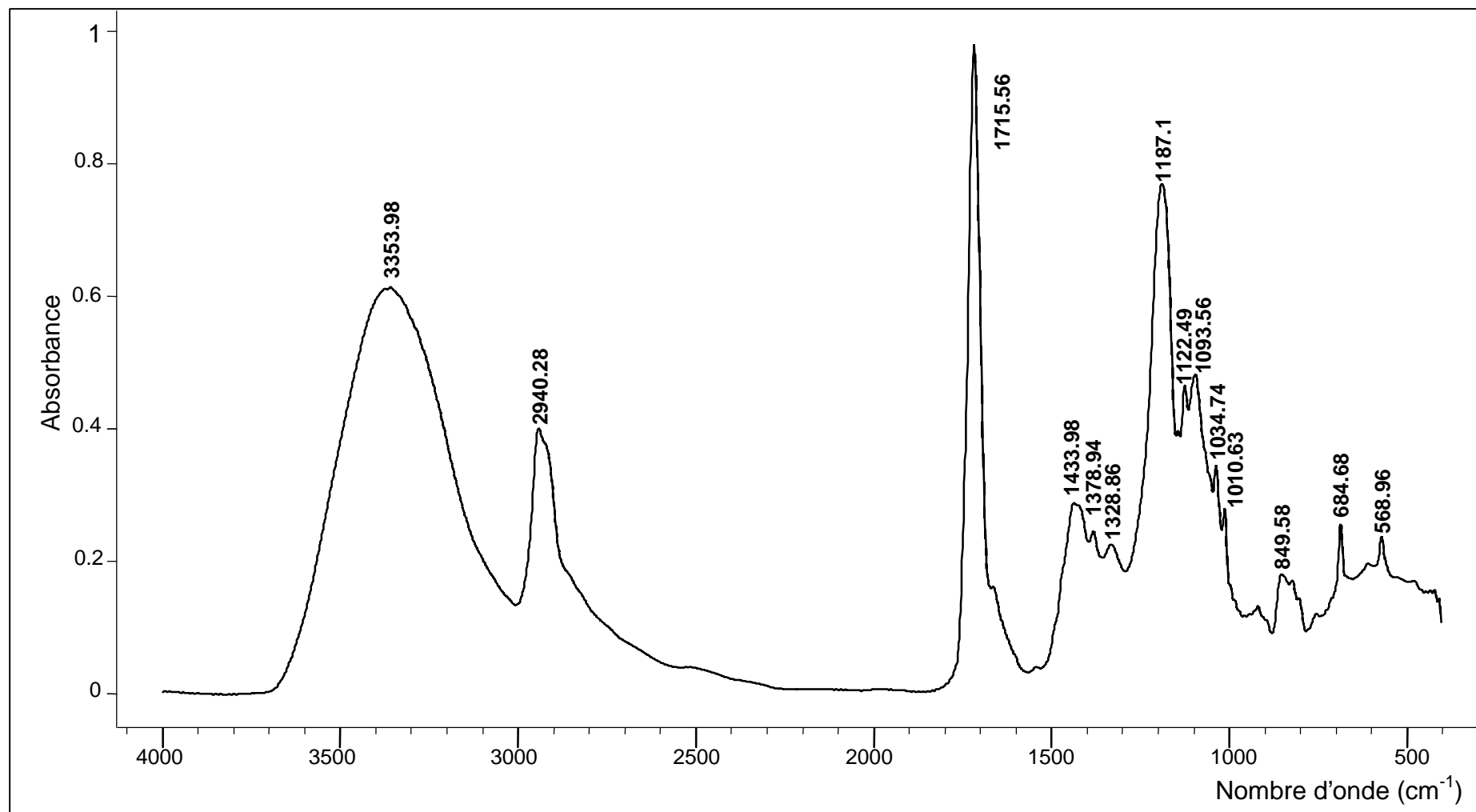


Figure 5.31 : Spectre IR du PVA-ts par le TsCl (pyridine comme amine utilisée) (Film). [AV]/ [TsCl], 1/3; t = 65 h.

5.2.5 Tosylation du PVA dans le système DMF / TsCl / TEA / LiCl

La cellulose a été tosylée dans le système DMA / TsCl / TEA / LiCl [8,9] sans qu'il y ait la réaction d'oxydation. On a pensé que le LiCl pourrait inhiber l'oxydation. Dans notre cas, puisque le DMA dégrade totalement le PVA, on a utilisé le système de tosylation DMF / TsCl / TEA / LiCl afin d'étudier l'effet inhibiteur du chlorure de lithium vis-à-vis de l'oxydation des groupements hydroxyles du PVA.

La tosylation du PVA par le système DMF / TsCl / TEA / LiCl a été réalisée pour les conditions optimales ($[AV]/[TsCl] = 1/2,5$; $t = 24$ h).

Le spectre IR du produit purifié (figure 5.32) montre un grande diminution de l'intensité de la bande à $1717,49\text{ cm}^{-1}$, correspondante à la fonction cétone résultant de l'oxydation des OH du PVA. On remarque aussi une diminution critique de l'intensité de la bande à $1188,08\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux groupements tosylates.

On peut conclure que la présence du LiCl conduit, effectivement, à la limitation de la réaction d'oxydation des groupements hydroxyles du PVA en groupements cétones, mais en revanche, la présence du LiCl conduit aussi à une grande diminution dans le rendement de la réaction de tosylation.

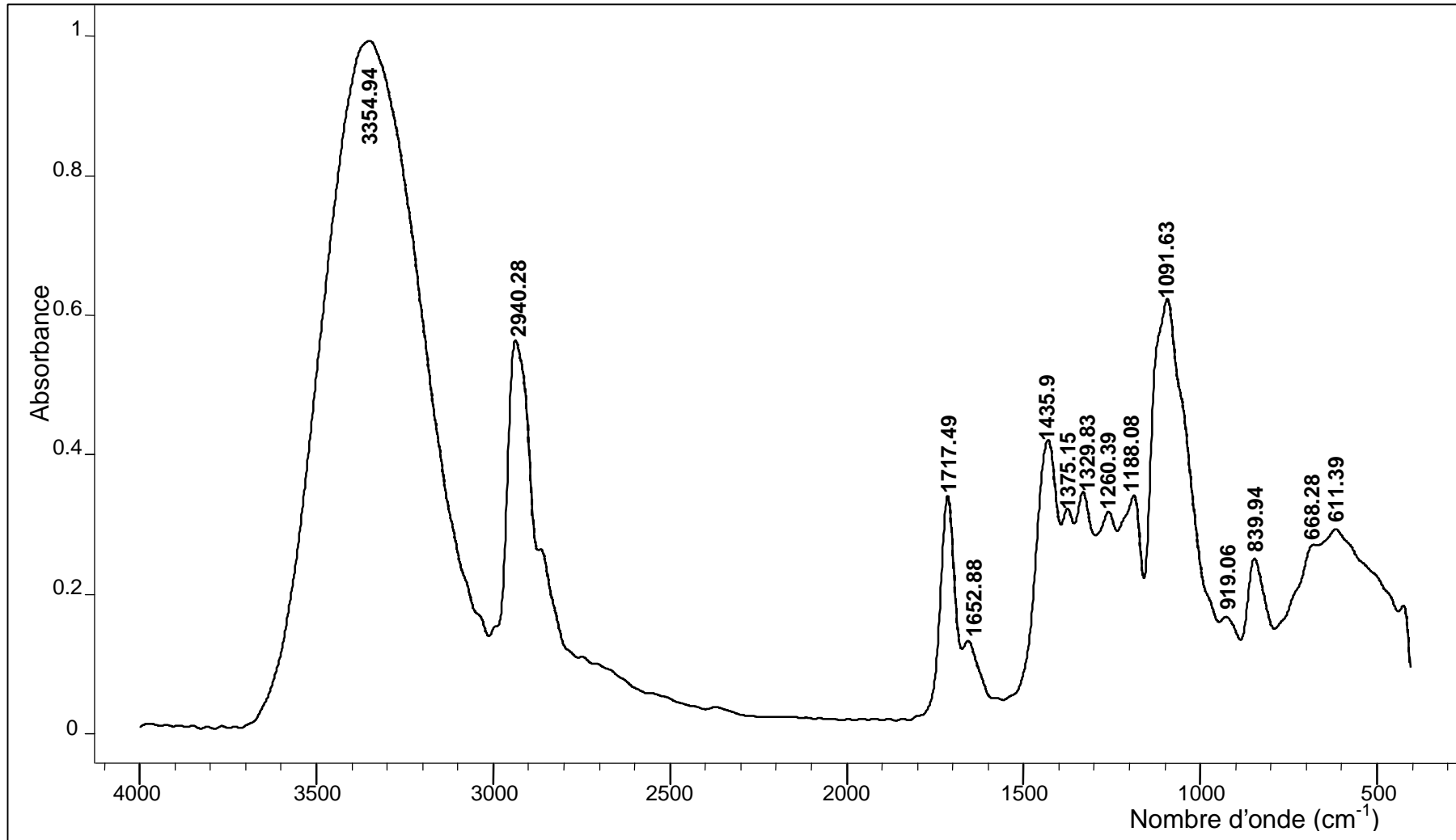


Figure 5.32 : Spectre IR du PVA-ts préparé en présence de LiCl (Film).

5.2.6 Tosylation de l'amidon

On a voulu appliquer les conditions optimales, trouvées à partir de la réaction de tosylation du PVA par le TsCl, à un autre polyalcool, à savoir, l'amidon. Les spectres IR de l'amidon avant et après réaction (figure 5.33) montrent que la modification n'a pas eu lieu, ceci peut être dû à l'insolubilité de l'amidon dans le système réactionnel.

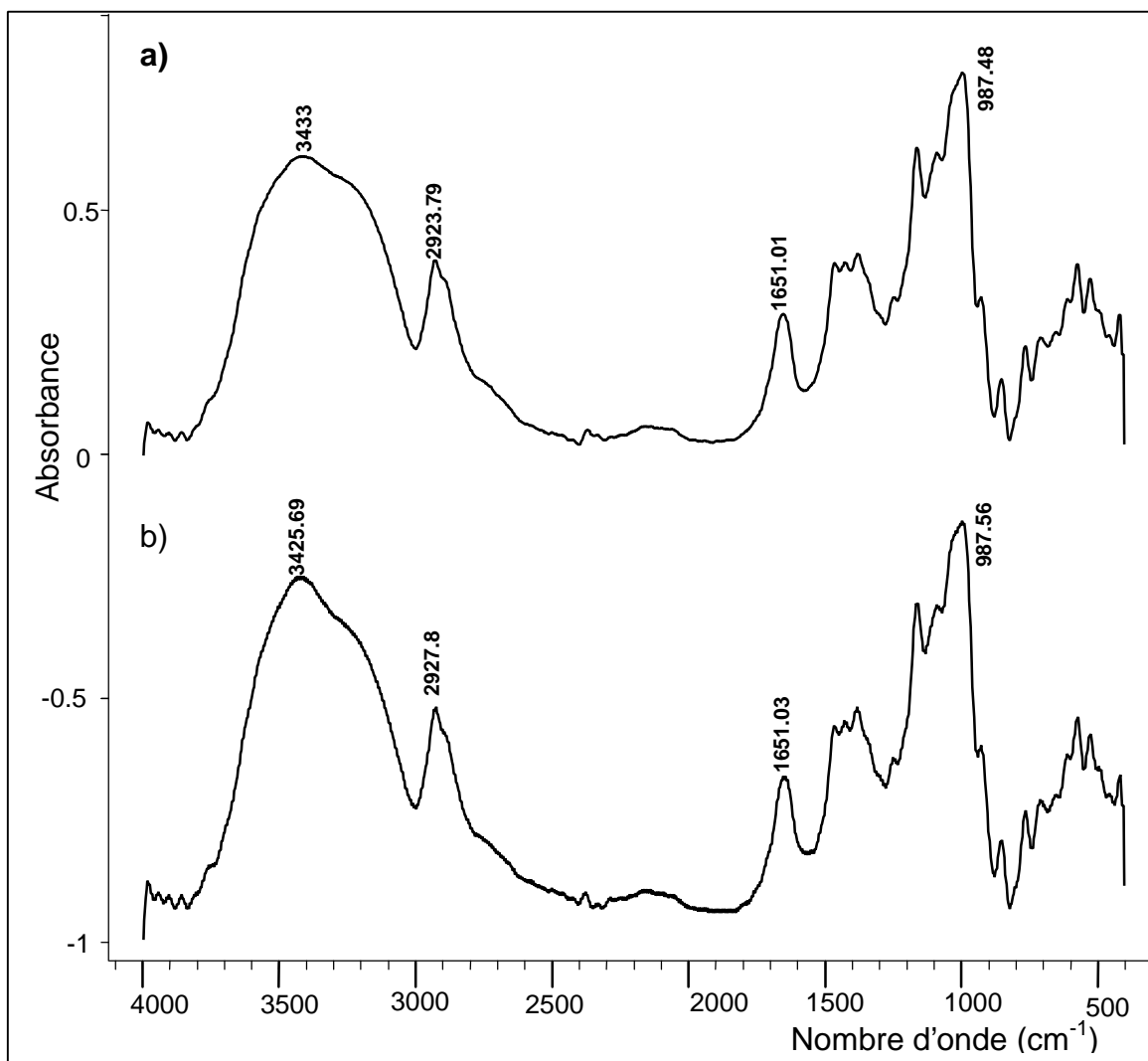


Figure 5.33 : Spectre IR de l'amidon (pastille) : a) avant réaction, b) après réaction.

5.2.7 Identification de l'origine de l'oxydation du PVA

La première idée qu'on a eu est que l'origine de l'oxydation des groupements hydroxyles du PVA est la présence de l'oxygène de l'air dans le

milieu réactionnel. Afin de vérifier cette hypothèse, on a préparé deux polymères tosylés: l'un a été préparé sous atmosphère ambiante et l'autre sous atmosphère inerte. Ces réactions ont été menées pour un rapport molaire $[AV]/[TsCl] = 1/2$ et un temps réactionnel de 4 heures.

Les spectres IR des deux polymères (figure 5.34) montrent l'existence d'une bande intense à 1716 cm^{-1} dans les deux cas, ce qui prouve que l'origine de l'oxydation du PVA n'est pas la présence de l'oxygène dans le milieu réactionnel, l'oxydation est donc due au milieu réactionnel lui même. Le milieu réactionnel va être noté " système oxydant DMF/TsCl/TEA".

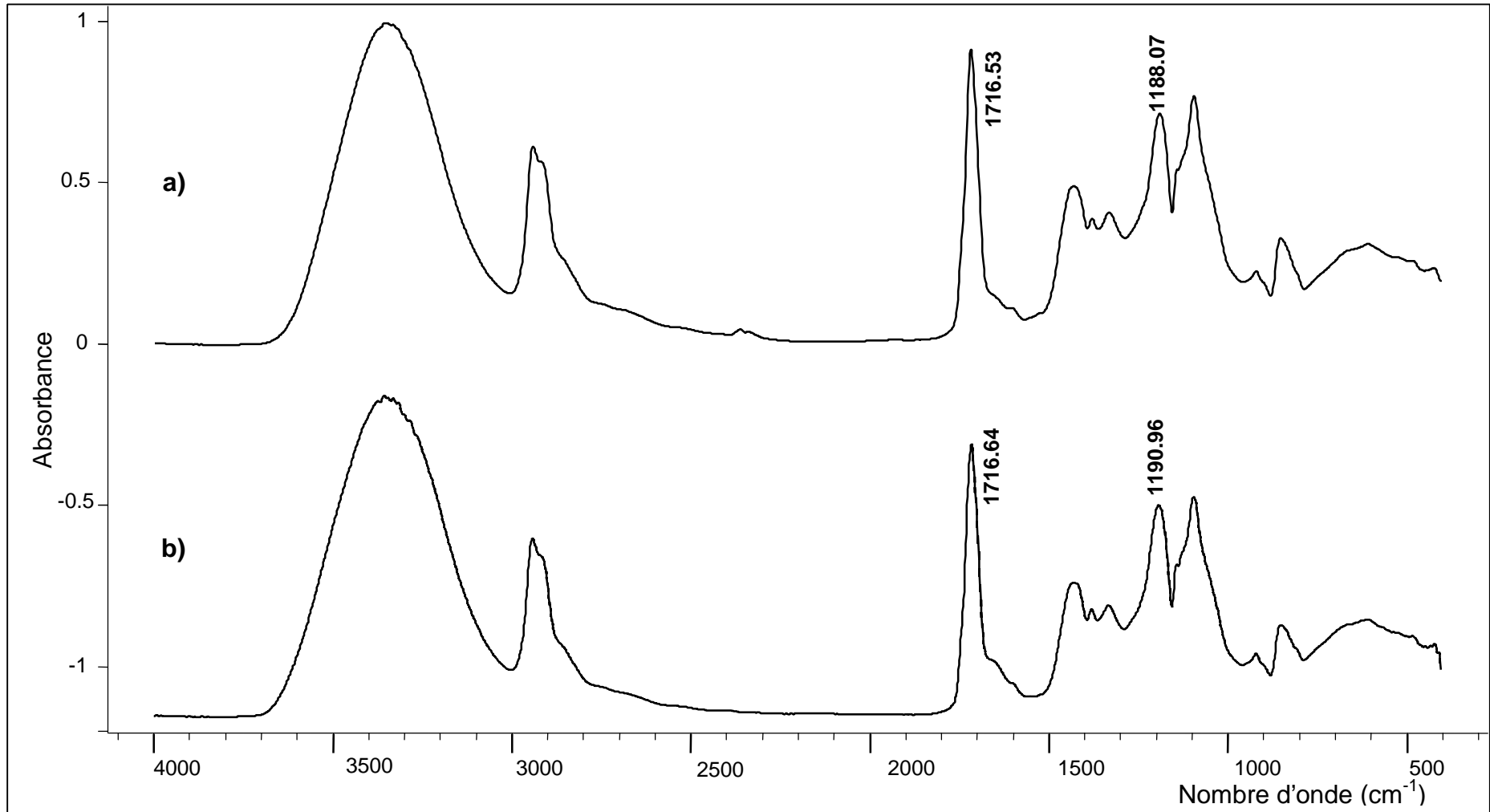


Figure 5.34 : Spectres IR du PVA-ts (Film) : a) sous argon; b) à l'air ambiant.

5.3 Oxydation des alcools

Les groupements hydroxyles du PVA ont été oxydés par le système DMF/TsCl/TEA. Parmi les systèmes étudiés, à savoir : DMF/ TsCl/ pyridine, DMF/ TsCl /pyridine/ LiCl, DMF/TsOH/TEA, et DMA/ TsCl/ pyridine. Notre choix est porté sur le système DMF/ TsCl/ pyridine.

Ce dernier système est appliqué à une série d'alcools secondaires et primaires (voir tableau 4.12, p.60). Le rapport molaire [alcool]/ [agent de tosylation] est de 1, le temps de réaction est de 3 h et la température est maintenue dans la gamme 15-20 °C.

Des prélèvements sont effectués toutes les demi-heures, et ce à partir du moment précédant l'injection de l'agent de tosylation (0 h) sur une période s'étalant sur 3 heures de réaction. Les chromatogrammes des échantillons analysés ont été comparés à ceux des étalons correspondants.

5.3.1 Système DMF/ TsCl/ pyridine

Les résultats peuvent être classés en 4 catégories :

- Les alcools secondaires oxydés.
 - Les alcools secondaires non oxydés donnant des produits non identifiés.
 - Les alcools secondaires qui n'ont pas réagi.
 - Les alcools primaires.
- Les alcools secondaires oxydés

Dans cette catégorie on trouve les alcools suivants : *iso*-propanol, butanol-2 et cyclohexanol.

a) *iso*-propanol

Les chromatogrammes de l'*iso*-propanol et du prélèvement à 0 h (figure 5.35, a et b), montrent que les temps de rétention pour l'acétone, *iso*-propanol, pyridine et DMF, respectivement, sont 1,002 min; 1,163 min; 3,113 min; 5,586 min.

La comparaison des chromatogrammes obtenus à partir des prélèvements effectués pour 0 h et 3 h de réaction, montre l'apparition d'un nouveau pic pour un temps de rétention de 0,988 min qui correspond au temps de rétention de l'acétone. Donc l'alcool est oxydé en cétone.

L'estimation du taux de conversion de l'*iso*-propanol en acétone à partir des pourcentages molaires donnés par le chromatogramme, donne un taux de 73%.

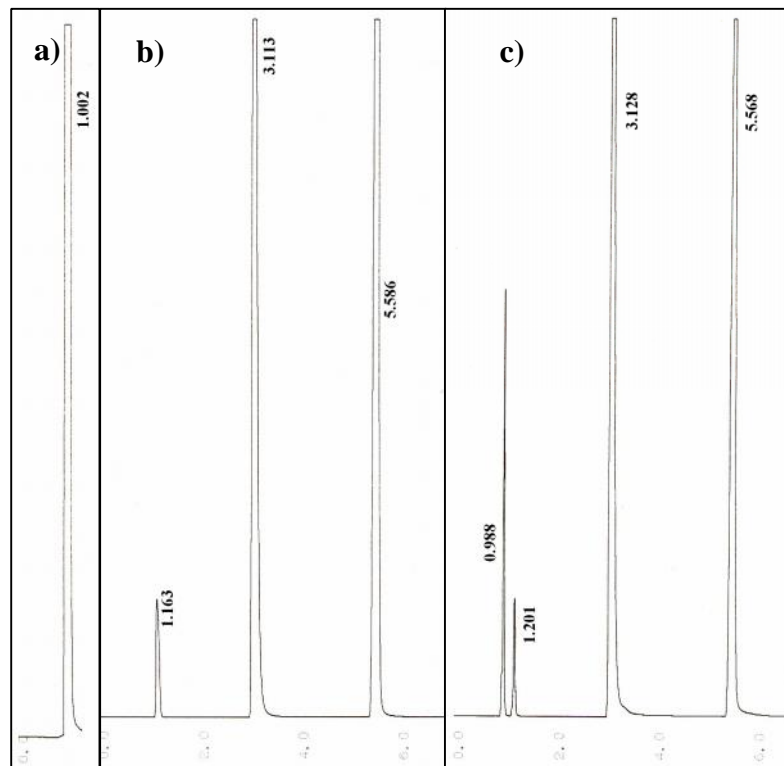


Figure 5.35 : Chromatogramme du produit de l'oxydation de l'*iso*-propanol : a) acétone (étalon); b) 0 h de réaction; c) 3 h de réaction.

b) Butanol-2

Les chromatogrammes des étalons de la réaction du butanol-2 (figure 5.36, a et b), montrent que les temps de rétention pour butanone-2, butanol-2, pyridine et DMF, respectivement, sont 1,014 min; 1,384 min; 2,246 min; 3,936 min.

La comparaison des chromatogrammes obtenus à partir des prélèvements effectués pour 0 h et 3 h de réaction (figure 5.36, a et c), montre l'apparition d'un

nouveau pic pour un temps de rétention de 1,098 min correspondant au temps de rétention du butanone-2. L'alcool est réellement oxydé en cétone. Le taux de conversion du butanol-2 en butanone-2 est de 57%.

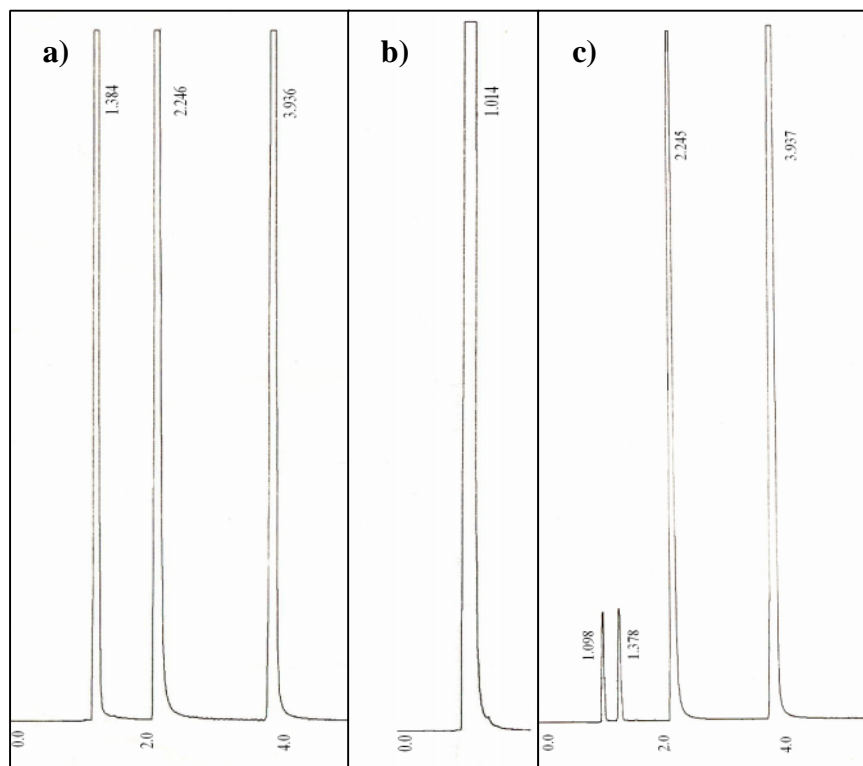


Figure 5.36 : Chromatogramme du produit de l'oxydation du butanol-2 :a) 0 h; b) étalon du butanone-2; c) 3 h de réaction.

c) Cyclohexanol

Les chromatogrammes des étalons de la réaction du cyclohexanol (figure 5.37, a et b), montrent que les temps de rétention pour cyclohexanone, cyclohexanol, pyridine et DMF, respectivement, sont 3,008 min; 4,359 min; 2,245 min; 3,935 min.

La comparaison des chromatogrammes obtenus à partir des prélèvements effectués pour 0 h et 3 h de réaction (figure 5.37, b et c), montre l'apparition d'un nouveau pic pour un temps de rétention de 3,005 min correspondant au temps de rétention du cyclohexanone. Le taux de conversion du cyclohexanol en cyclohexanone est de 49,1%.

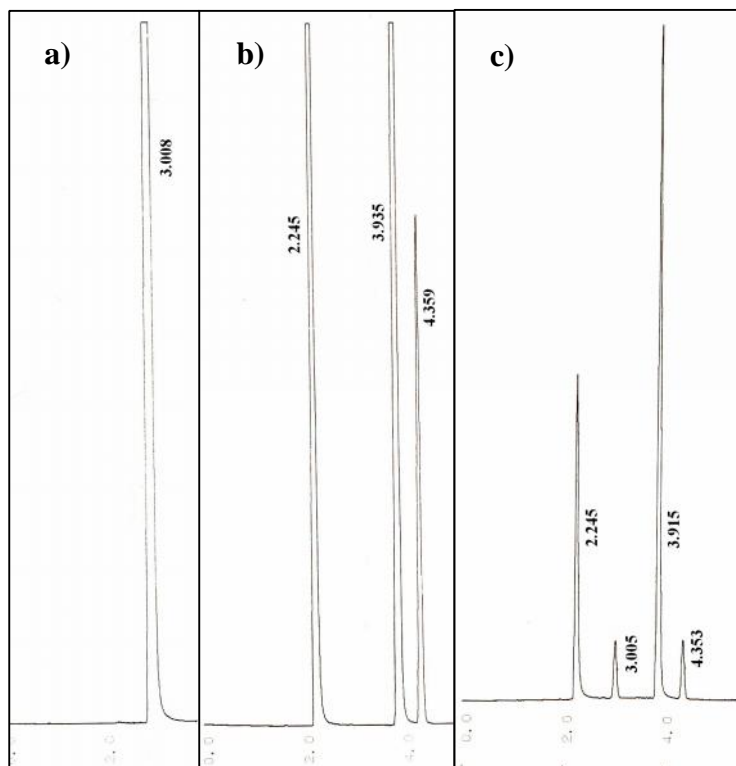


Figure 5.37 : Chromatogramme du produit de l'oxydation du cyclohexanol : a) cyclohexanone (étalon); b) 0 h; c) 3 h de réaction.

- Les alcools secondaires donnant des produits non identifiés

a) Cyclooctanol

Les chromatogrammes des étalons de la réaction du cyclooctanol (figure 5.38, a et b), montrent que les temps de rétention pour le cyclooctanone, cyclooctanol, pyridine et DMF, respectivement, sont 5,516 min; 7,664 min; 2,228 min; 3,921 min.

La comparaison des chromatogrammes obtenus à partir des prélèvements effectués pour 0 h et 3 h de réaction (figure 5.38, b et c), montre l'apparition d'un nouveau pic pour un temps de rétention de 6,133 min qui ne correspond pas au temps de rétention de cyclooctanone. Le taux de conversion en ce produit est de 31,3 %.

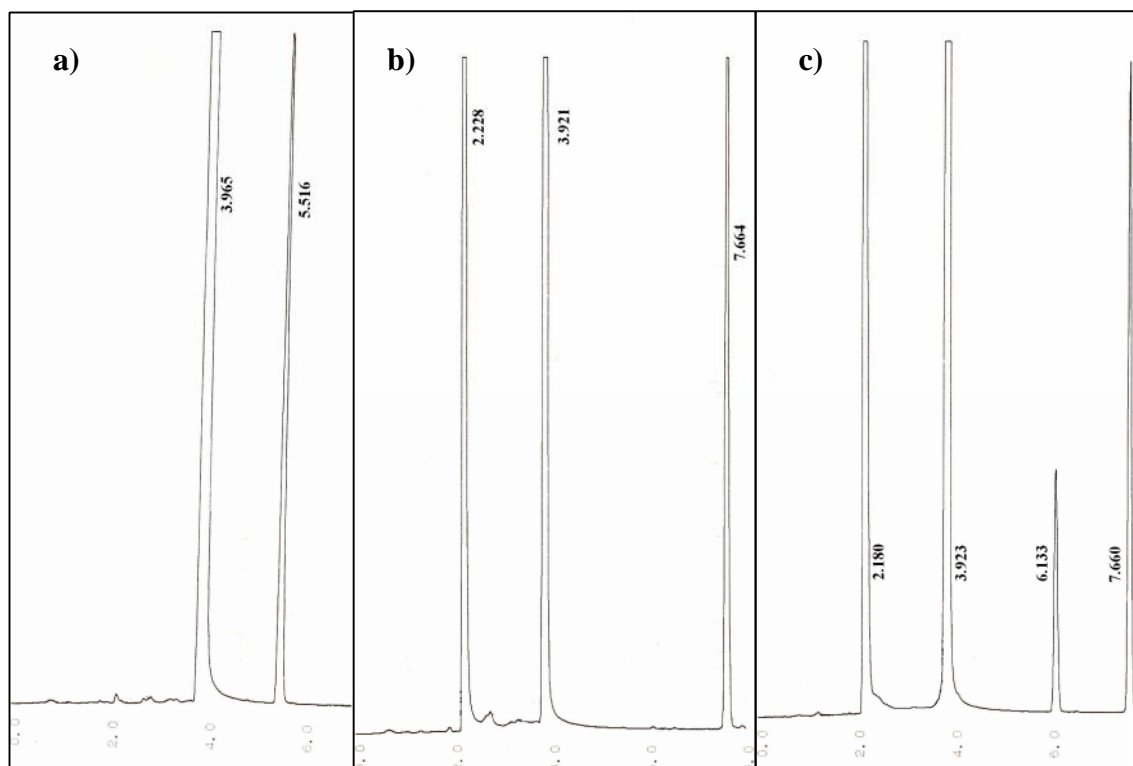


Figure 5.38 : Chromatogramme du produit de l'oxydation du cyclooctanol : a) cyclooctanone + DMF (étalons); b) 0 h; c) 3 h de réaction.

b) Hexanol-2

Les chromatogrammes des étalons de la réaction de l'hexanol-2 (figure 5.39, a et b), montrent que les temps de rétention pour l'hexanone-2, hexanol-2, pyridine et DMF, respectivement, sont 1,469 min; 2,449 min; 2,148 min; 3,777 min.

La comparaison des chromatogrammes obtenus à partir des prélèvements effectués pour 0 h et 3 h de réaction (figure 5.39, b et c), montre l'apparition d'un nouveau pic pour un temps de rétention de 1,710 min qui ne correspond pas au temps de rétention de l'hexanone-2. Le taux de conversion en ce produit est de 49,7 %.

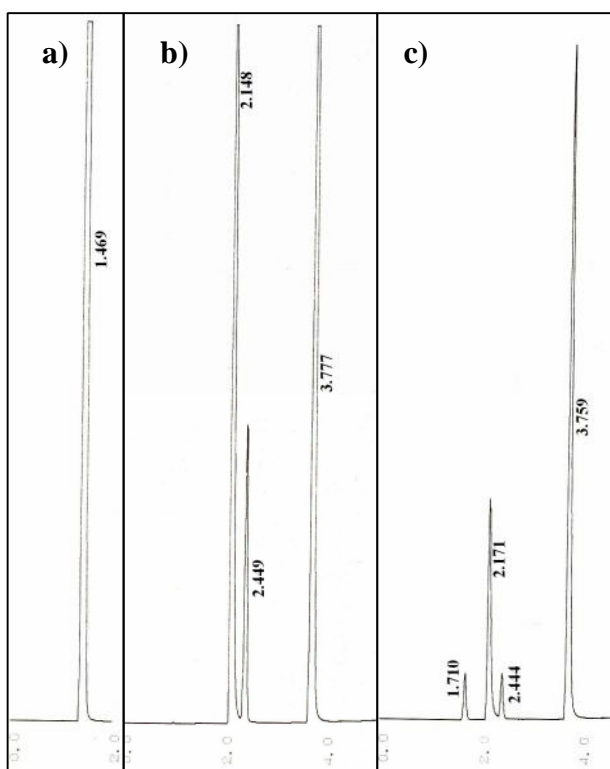


Figure 5.39 : Chromatogramme du produit de l'oxydation de l'hexanol-2: a) hexanone-2 (étalon); b) 0 h; c) 3 h de réaction.

c) Octanol-2

Les chromatogrammes (figure 5.40, a et b) des étalons de la réaction de l'octanol-2, montrent que les temps de rétention pour l'octanone-2, octanol-2, pyridine et DMF, respectivement, sont 3,014 min; 4,692 min; 2,267 min; 3,977 min.

La comparaison des chromatogrammes obtenus à partir des prélèvements effectués pour 0 h et 3 h de réaction (figure 5.40, b et c), montre l'apparition d'un nouveau pic pour un temps de rétention de 3,480 min qui ne correspond pas au temps de rétention de l'octanone. Le taux de conversion en ce produit est de 61,5 %.

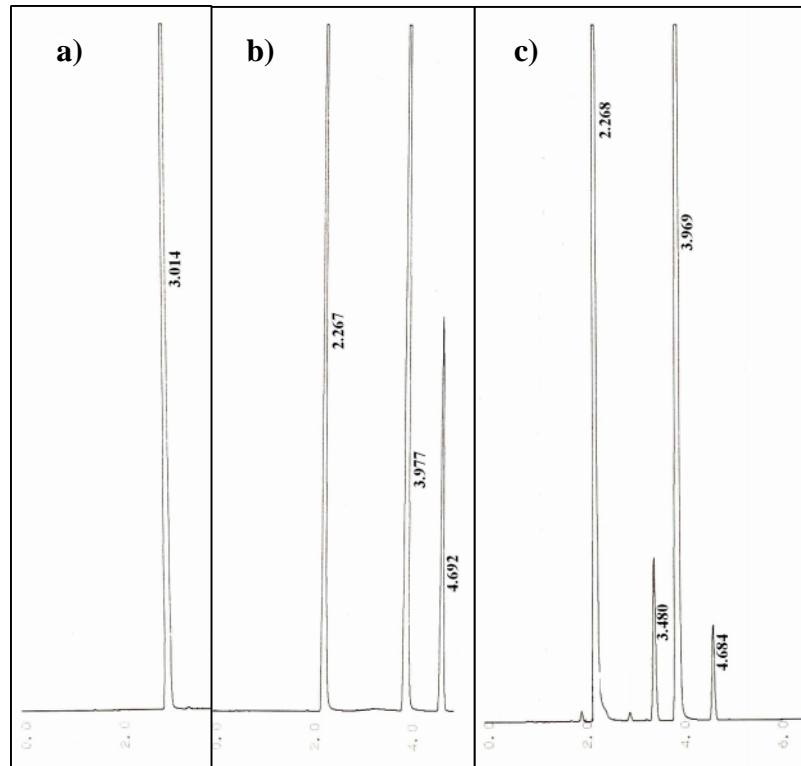


Figure 5.40 : Chromatogramme du produit de l'oxydation de l'octanol-2:a) octanone-2 (étalon); b) 0 h; c) 3 h de réaction.

✓ Tentative d'identification des produits inconnus

On a tenté d'identifier les produits obtenus moyennant deux méthodes :

- 1- en partant de l'hypothèse que ces produits pourraient être des alcènes résultants d'une élimination *in situ*, on a synthétisé l'hexène-2 et l'octène-2 par déshydratation des alcools correspondants dans l' H_2SO_4 (98%). L'analyse par CPG des alcènes obtenus montre que leurs temps de rétention sont totalement différents de ceux des produits non identifiés. Ces produits ne sont donc pas des alcènes.
- 2- en partant de l'hypothèse que les produits non identifiés sont des alcools tosylés, on leur a fait subir une réaction d'aziduration dans les mêmes conditions appliquées au polymère (voir 4.4 aziduration, p.61). En comparant les chromatogrammes avant et après aziduration, on a constaté

l'absence de tout changement. Les produits non identifiés ne sont pas des alcools tosylés.

- Les alcools secondaires qui n'ont pas réagi

Les alcools secondaires qui n'ont pas réagi sont : pentanol-2, pentanol-3 et cyclopentanol.

- Les alcools primaires

Pour savoir si le système DMF/ TsCl/ pyridine est capable d'oxyder les alcool primaires en aldéhydes, trois alcools primaires ont été étudiés, à savoir :

n-propanol, *n*-butanol et alcool benzylique. Ces réactions n'ont donné aucun produit.

5.3.2 Système DMF/ TsCl /pyridine/ LiCl

Pour voir l'effet de la présence de LiCl sur la réaction d'oxydation des alcools, le système DMF/ TsCl/ pyridine /LiCl a été utilisé pour l'oxydation de l'*iso*-propanol. Le choix est porté sur l'*iso*-propanol car c'est l'alcool qui a donné le meilleur taux de conversion en cétone (73%).

La présence du chlorure de lithium dans le milieu réactionnel conduit à une grande diminution dans le taux de conversion de l'*iso*-propanol en acétone. Le taux de conversion qui était de 73% en absence de LiCl (figure 5.41, a), chute à 5% en présence de LiCl (figure 5.41, b), ce qui prouve l'effet inhibiteur du LiCl vis-à-vis de la réaction d'oxydation.

5.3.3 Autres systèmes

On a étudié deux autres systèmes : DMF/ TsOH /TEA et DMA/ TsCl /pyridine, pour voir si les alcools peuvent être oxydés ou voir même tosylés

Les différents chromatogrammes montrent l'absence de nouveaux pics, ce qui prouve que ces systèmes n'ont aucun effet sur les alcools.

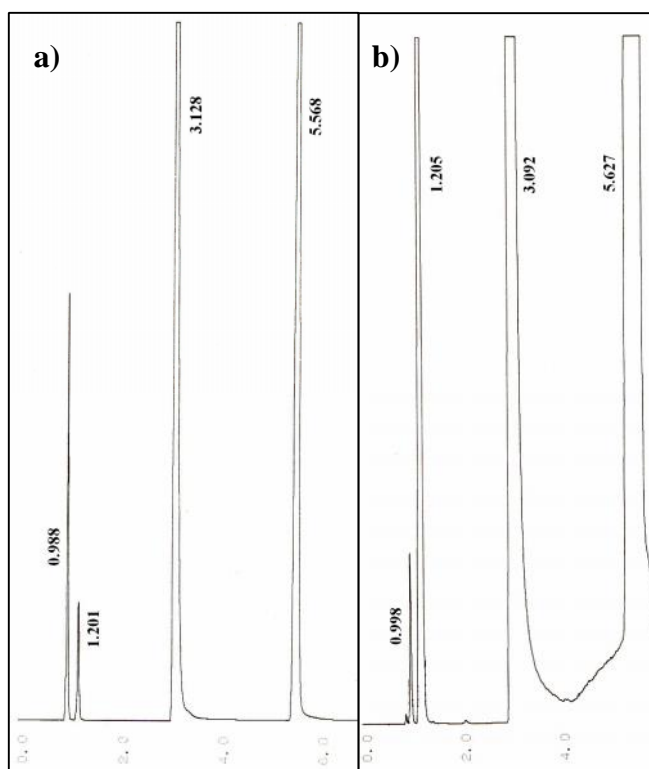


Figure 5.41 : Chromatogramme du produit de l'oxydation de l'*iso*-propanol :a) en absence de LiCl; b) en présence de LiCl.

5.4 Aziduration du PVA-ts

La réaction d'aziduration est une réaction de substitution nucléophile, dans laquelle on a tenté de remplacer les groupements tosylates du PVA-ts par les groupements azotures, selon l'équation 10 :



Cette réaction peut se dérouler dans plusieurs solvants. On choisit l'eau et le DMF pour deux raisons :

- ✓ Ils favorisent les substitutions nucléophiles.
- ✓ Ce sont des solvants du PVA-ts.

La réaction d'aziduration est appliquée aux polymères issus des conditions optimales de la tosylation (voir tableaux 4.13 et 4.14, p.61 et p.62).

5.4.1 Caractérisation par IRTF

a) PVA-ts aziduré dans l'eau

▪ Aziduration durant 24 h du PVA-ts (4'-e)

Le PVA-ts obtenu avec le TsOH est un polymère qui ne contient que des groupements hydroxyles et des groupements tosylates (absence des groupements cétones). Le polymère aziduré a l'aspect d'un film transparent légèrement jaunâtre ; il est soluble dans l'eau distillée et le DMSO.

Le spectre IR du PVA aziduré (PVA-az) (figure 5.42) montre la disparition totale de la bande de vibration des groupements tosylates, et l'apparition d'une nouvelle bande à $2038,62\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations des groupements azotures (N_3), avec la présence des bandes caractéristiques du PVA.

▪ Aziduration durant 24 h du PVA-ts (4-b)

Le PVA-ts (4-b), issu de la tosylation du PVA par le TsCl, est un polymère possédant des groupements tosylates et des groupements cétones. Le polymère aziduré a l'aspect d'un film orange transparent; il est soluble dans l'eau distillée et le DMSO.

Le spectre IR du PVA aziduré durant 24 h (PVA-az24) (figure 5.43) montre la diminution de l'intensité de la bande des groupements tosylates ($1188,96\text{ cm}^{-1}$) avec l'apparition d'une bande de faible intensité à $2038,62\text{ cm}^{-1}$ attribué aux groupements azoture. On remarque aussi la présence d'une bande à $1596,95\text{ cm}^{-1}$ attribuable à des C=C conjugués.

▪ Aziduration durant 72 h du PVA-ts (4-b)

Le polymère aziduré a l'aspect d'un film orange transparent; il est soluble dans l'eau distillée, le DMF et le DMSO.

Le spectre IR du PVA aziduré durant 72 h (PVA-az72) (figure 5.44) montre ce qui suit :

- Apparition des bandes caractéristiques du PVA.
- Persistance de la bande à $1716,88 \text{ cm}^{-1}$ attribuable à la fonction cétone.
- Disparition de la bande des groupements tosylates (1188 cm^{-1}).
- Apparition d'une bande à $1654,81 \text{ cm}^{-1}$ attribuable aux vibrations des C=C non conjugués.
- Apparition d'un épaulement à 1596 cm^{-1} attribuable aux vibrations des C=C conjugués.

b) PVA-ts aziduré dans le DMF

▪ Aziduration durant 24 h du PVA-ts (4'-e)

Le polymère aziduré a l'aspect d'un film transparent et légèrement jaunâtre; il est soluble dans l'eau distillée et le DMSO.

Le spectre IR du polymère issu de l'aziduration dans le DMF du PVA-ts issu de l'essai 4'-e (figure 5.45), montre la disparition totale de la bande de vibration des groupements tosylates, et l'apparition d'une nouvelle bande à $2038,62 \text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations des groupements azotures ($-\text{N}_3$).

▪ Aziduration durant 24 h du PVA-ts (4-b)

Le polymère aziduré a l'aspect d'un film orange transparent; il est soluble dans l'eau distillée et le DMSO.

Le spectre IR du polymère issu de l'aziduration dans le DMF du PVA-ts issu de l'essai 4-b (figure 5.46), montre ce qui suit :

- Apparition d'une bande à $1203,5 \text{ cm}^{-1}$ attribuable aux groupements tosylates résiduels.
- Apparition d'une nouvelle bande à $2038,62 \text{ cm}^{-1}$ attribuable aux groupements azotures.
- Apparition de deux bandes à $1595,02$ et $1656,74 \text{ cm}^{-1}$ attribuables aux liaisons C=C.

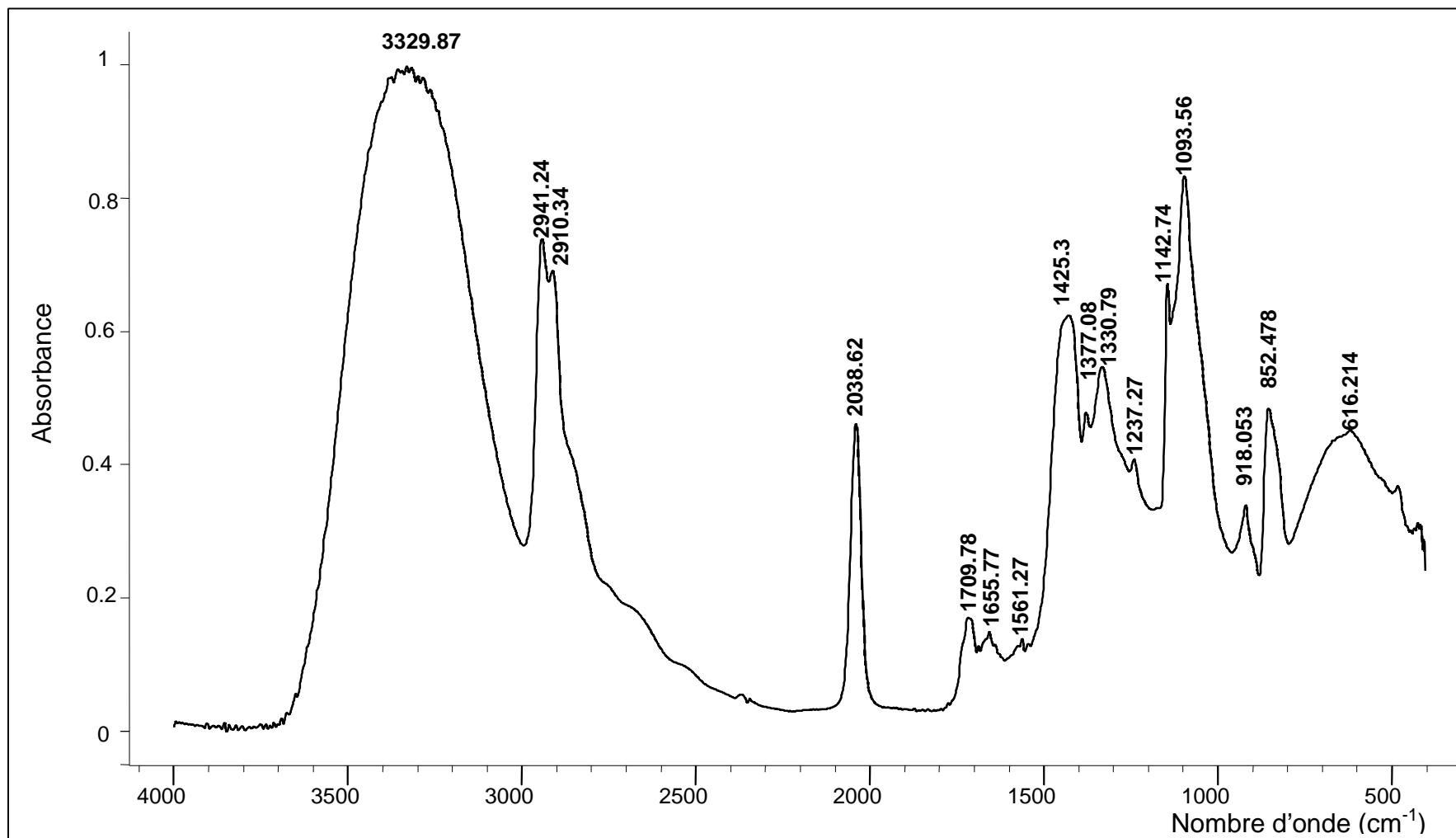


Figure 5.42 : Spectre IR du PVA-az (H₂O) issu du PVA-ts 4^e (Film).

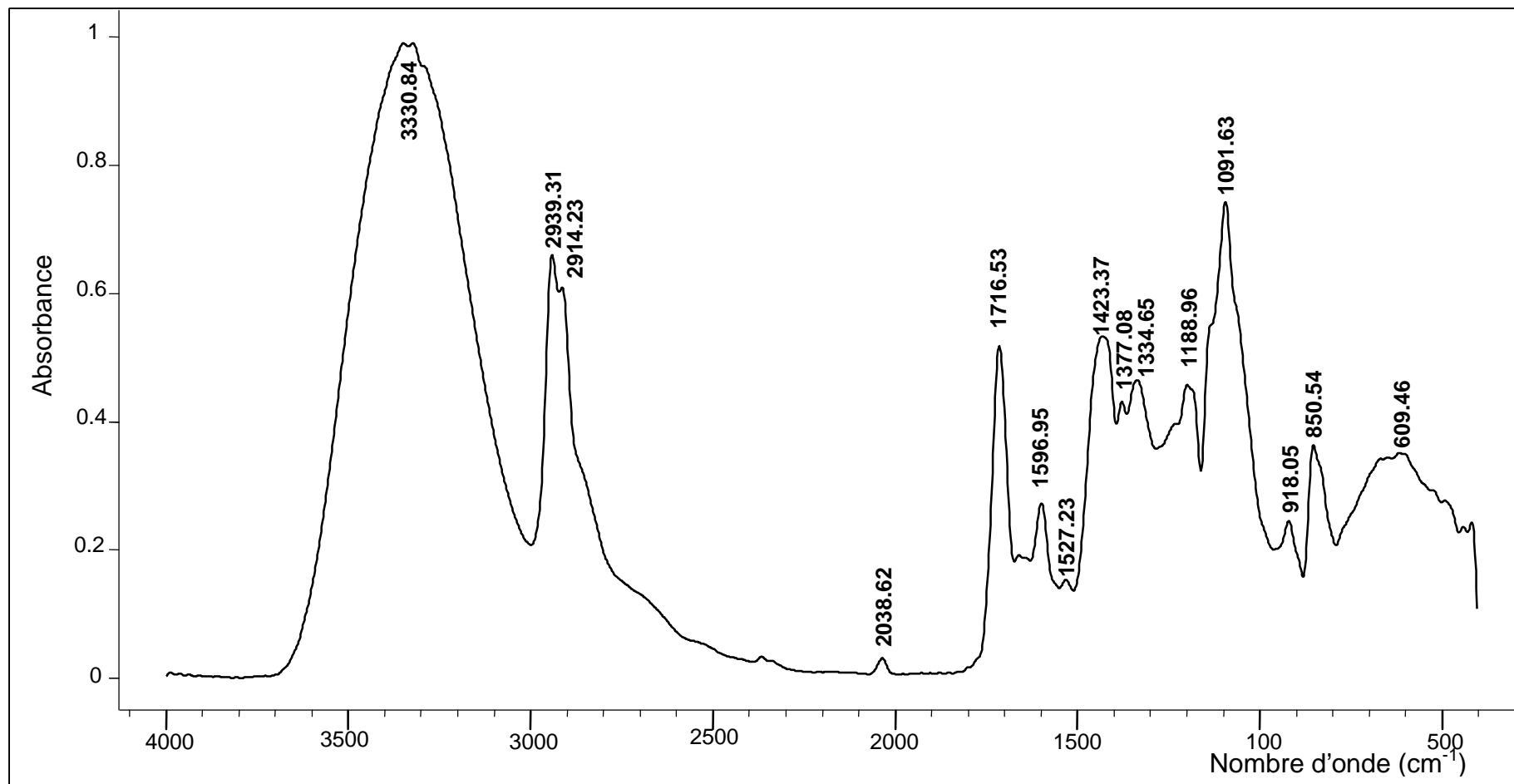


Figure 5.43 : Spectre IR du PVA-az24 (H₂O) issu du PVA-ts 4-b (Film).

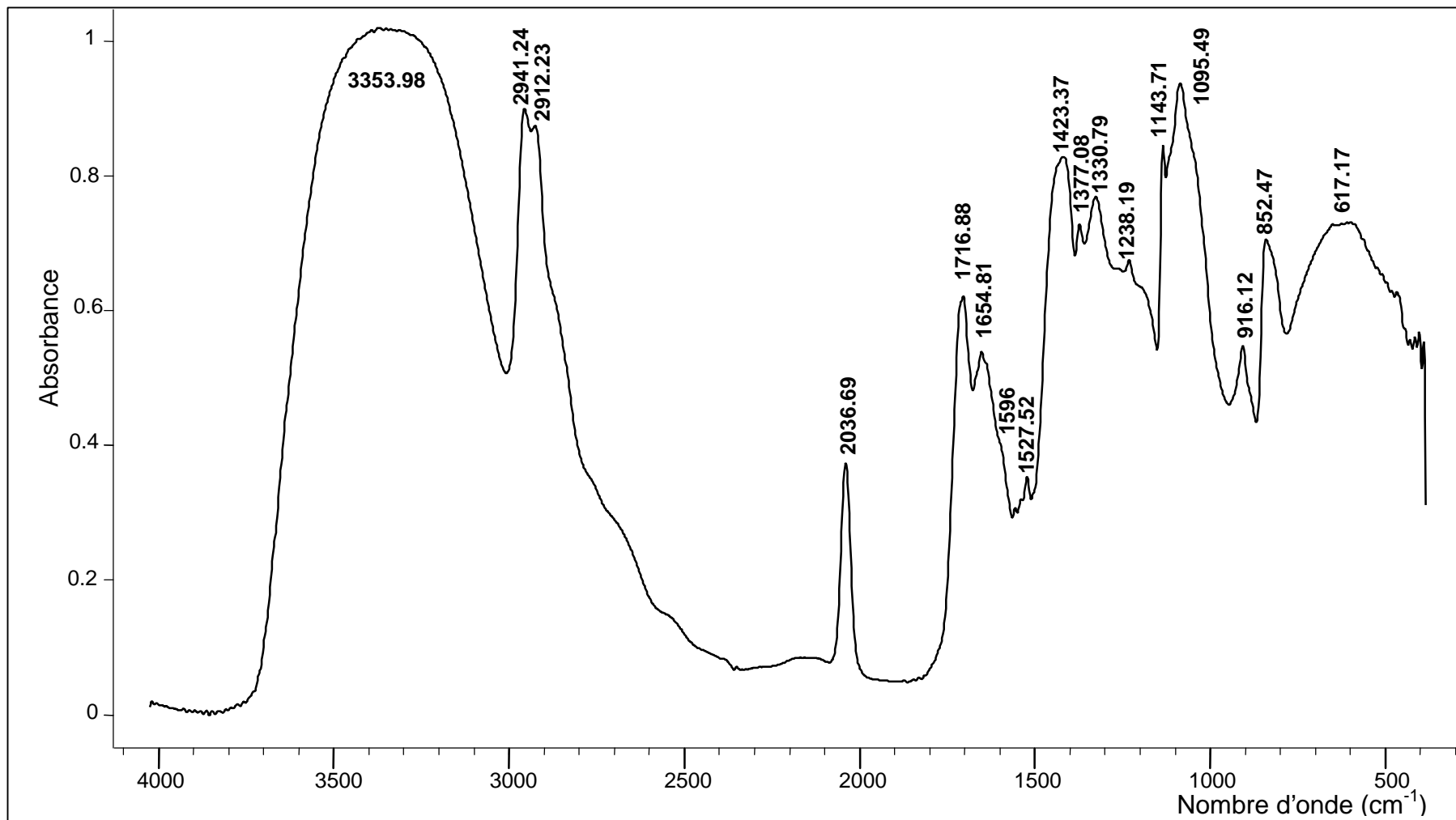


Figure 5.44 : Spectre IR du PVA -az72 (H₂O) issu du PVA-ts 4-b (Film).

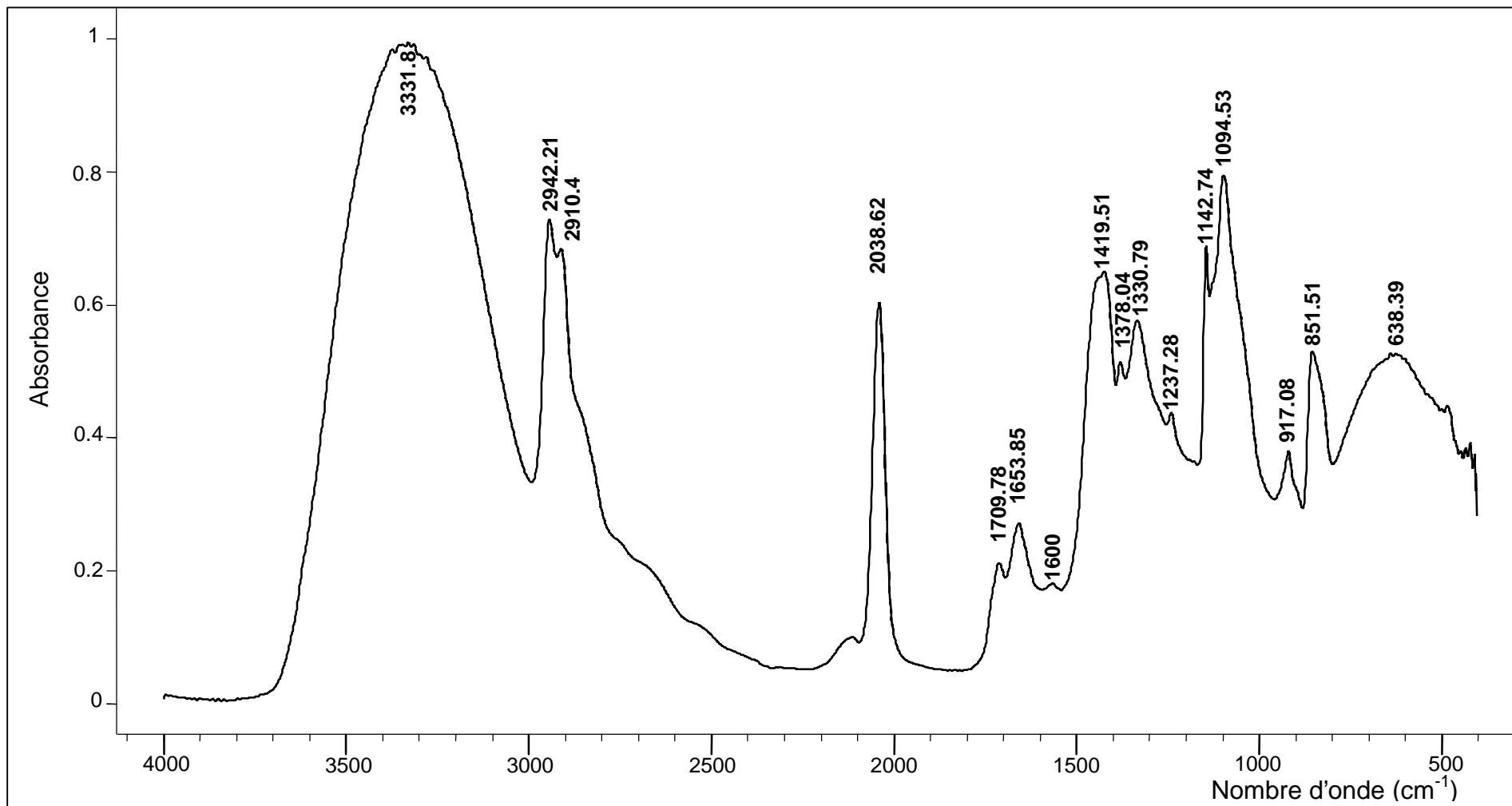


Figure 5.45 : Spectre IR du PVA-az (DMF) issu du PVA-ts 4'-e (Film).

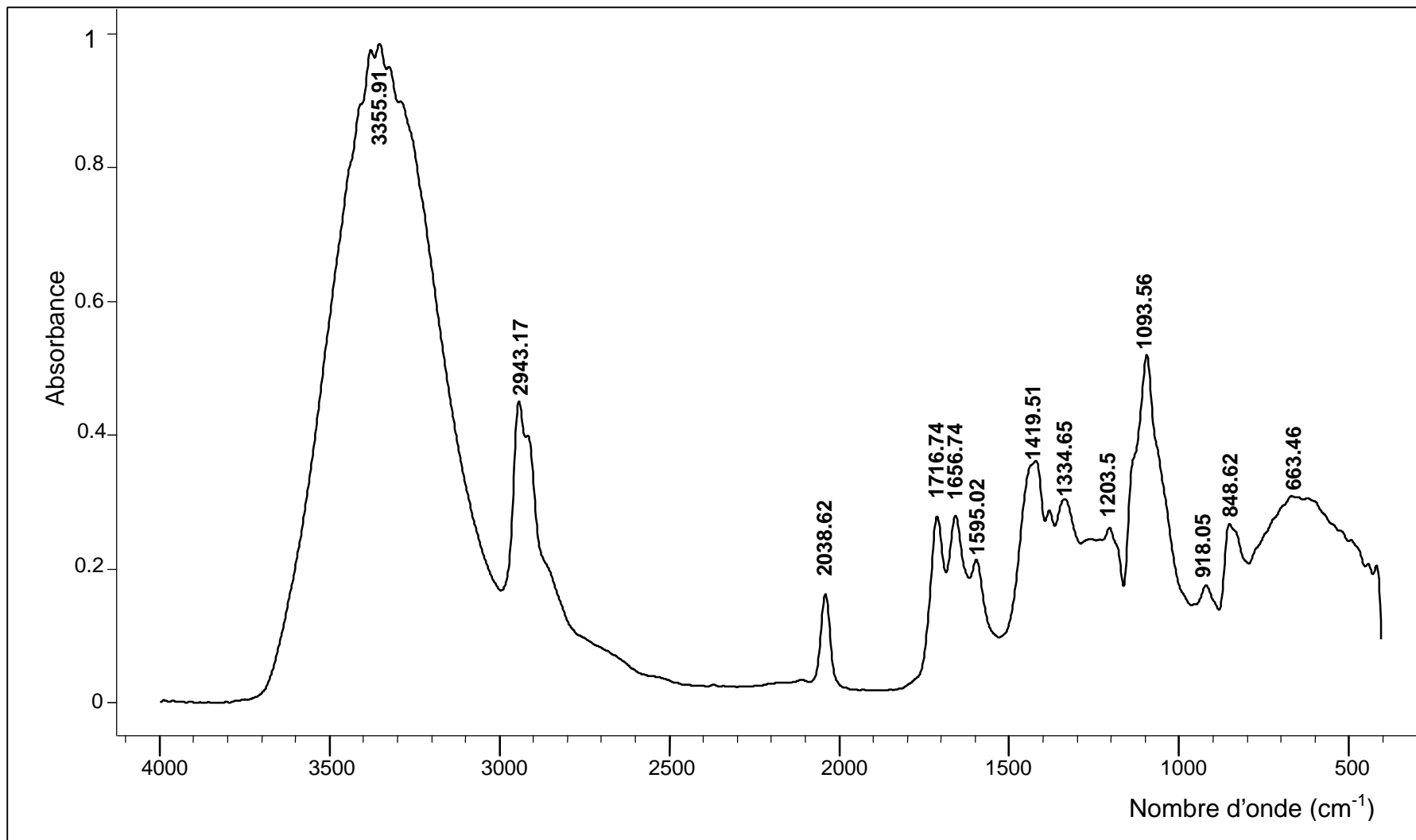


Figure 5.46 : Spectre IR du PVA-az (DMF) issu du PVA-ts 4-b (Film).

❖ Données de l'analyse par IRTF

Les différents spectres IR des polymères azidurés montrent la diminution ou, parfois, la disparition de la bande des groupements tosylates avec l'apparition d'une nouvelle bande à 2038 cm^{-1} correspondant aux groupements azotures. Au vu des spectres IR, on a noté l'apparition de bandes à $1595,02$ et $1656,74\text{ cm}^{-1}$ attribuables aux vibrations des groupements C=C. Ces bandes démontrent l'existence d'une réaction d'élimination accompagnant l'aziduration, selon le schéma suivant :

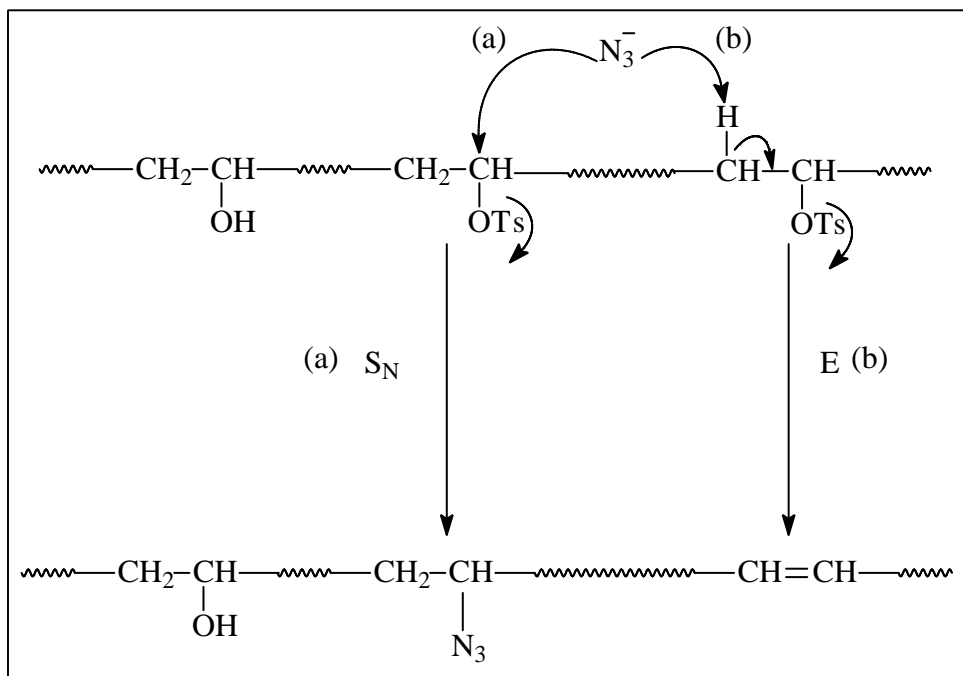


Figure 5.47 : Réaction d'aziduration du PVA-ts :

a) réaction de substitution nucléophile, b) réaction d'élimination.

5.4.2 Caractérisation viscosimétrique

a) Polymères azidurés issus des polymères tosylés par TsOH

L'étude du comportement de la viscosité des polymères est effectuée dans le DMSO (figure 5.47). Les viscosités intrinsèques du PVA, PVA-az (H_2O) et PVA-az (DMF) sont, respectivement, $0,5071$, $0,6882$ et $0,4982\text{ dL/g}$.

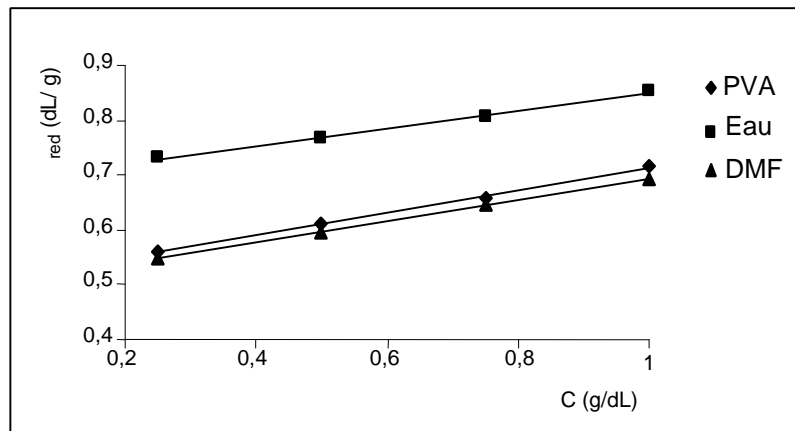


Figure 5.47 : Courbes de viscosité $\eta_{red} = f(C)$ des produits azidurés (TsOH).

b) Polymères azidurés issus des polymères tosylés par TsCl

L'étude du comportement de la viscosité des polymères est effectuée dans le DMSO (figure 5.48). Les viscosités intrinsèques du PVA, PVA-az24 (H₂O), PVA-az72 (H₂O) et PVA-az (DMF) sont, respectivement, 0,5071, 0,5371, 0,89 et 0,89 dL/g.

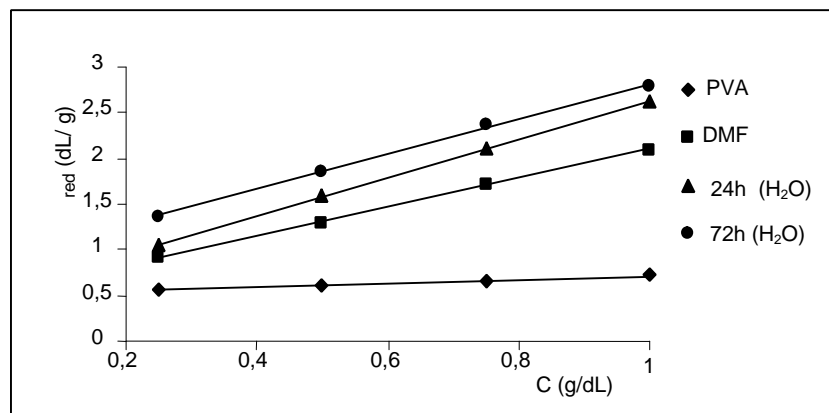


Figure 5.48 : Courbes de viscosité $\eta_{red} = f(C)$ des produits azidurés (TsCl).

❖ Données de l'analyse viscosimétrique

Les viscosités intrinsèques des polymères azidurés sont supérieures à celle du PVA. On peut constater que les polymères azidurés dans l'eau ont des viscosités intrinsèques supérieures à celles des polymères azidurés dans le DMF.

5.5 Fullerènation

Dans cette partie du travail, on a rencontré une énorme contrainte causée par les problèmes de solubilité. Le fullerène est très peu soluble dans la plupart des solvants organiques, il a fallu choisir un solvant ou un mélange de solvants capable de maintenir le polymère et le fullerène en solution.

Après une série de tests préliminaires, on a opté pour un mélange DMF/chlorobenzène 10/1 (v/v), ce mélange permet de maintenir le polymère aziduré ainsi que le fullerène en solution. La solubilité du C₆₀ dans le chlorobenzène est de 7 mg / mL [57]. Le polymère aziduré utilisé pour la réaction de fullerènation est le PVA–az72 (H₂O). Le polymère fulleréné est sous forme d'un film transparent, rigide et de couleur brune; il est soluble dans l'eau, le THF et le DMSO.

Lors de la réaction, il est important de bien éliminer toute trace d'oxygène, dans le cas contraire des films polymères de C₆₀ peuvent être obtenus [62].

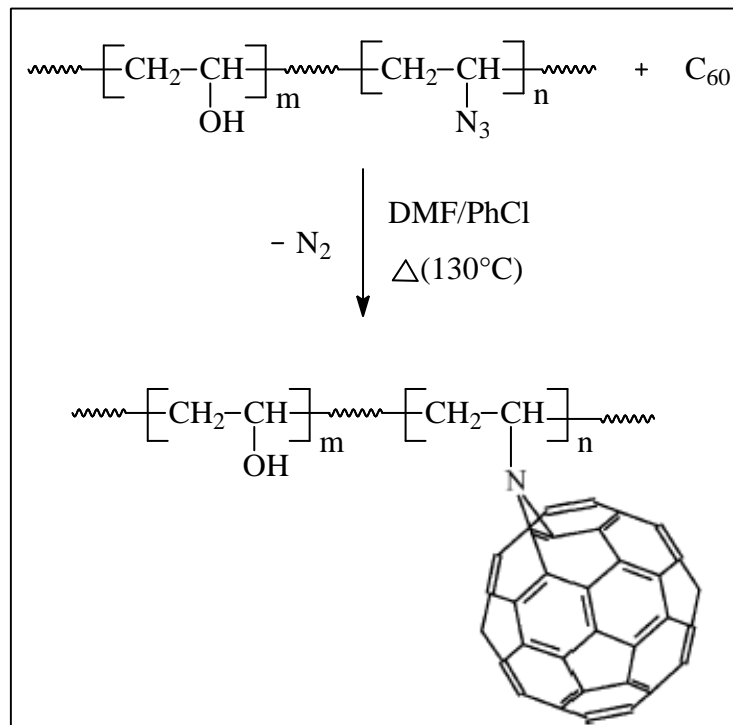


Figure 5.49 : Réaction de fullerènation.

Le spectre IR du produit modifié au fullerène (PVA-C₆₀)(figure 5.52) présente les bandes caractéristiques suivantes :

- Une bande à 1714,6 cm⁻¹ attribuable à la fonction cétone.
- Une bande à 1654,81 cm⁻¹ attribuable aux liaisons C=C.
- Les bandes du fullerène sont observées à 1421,4, 1186,2, 576 et 526,5 cm⁻¹.
- Deux bandes à 2362,6 cm⁻¹ et 2337,6 cm⁻¹ attribuables aux liaisons C-N en ortho des cycles benzéniques inclus dans la structure du fullerène
- Disparition de la bande à 2038 cm⁻¹ des groupements azotures.

L'analyse viscosimétrique dans le THF et le DMSO du polymère modifié au fullerène (PVA-C₆₀) (figures 5.50 et 5.51), montre que ce polymère a un comportement de polyélectrolyte qu'on n'a pas pu expliquer.

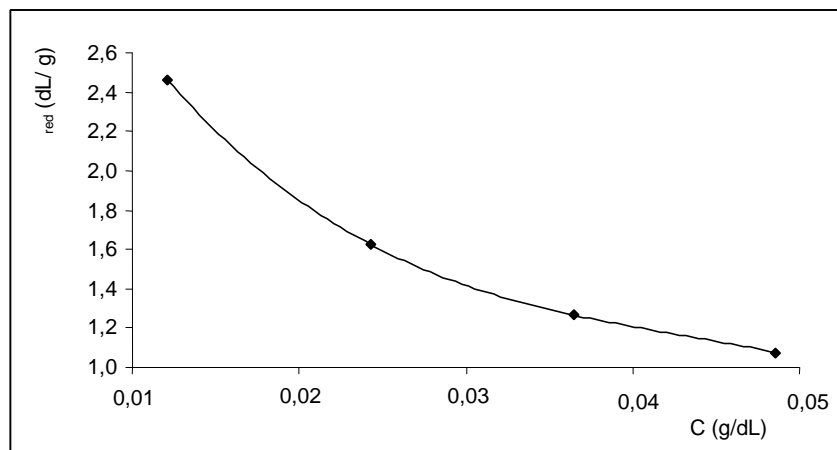


Figure 5.50 : Courbe de viscosité $red=f(C)$ dans le DMSO du polymère fulleréné.

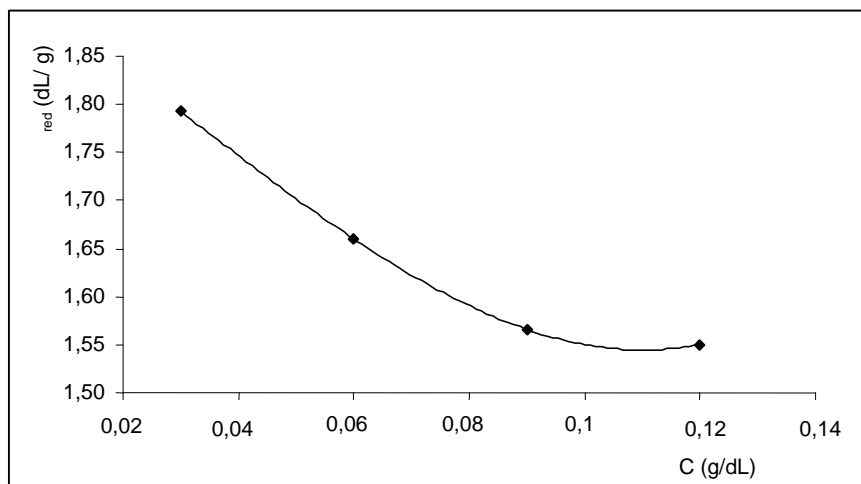


Figure 5.51 : Courbe de viscosité $red=f(C)$ dans le THF du polymère fulleréné.

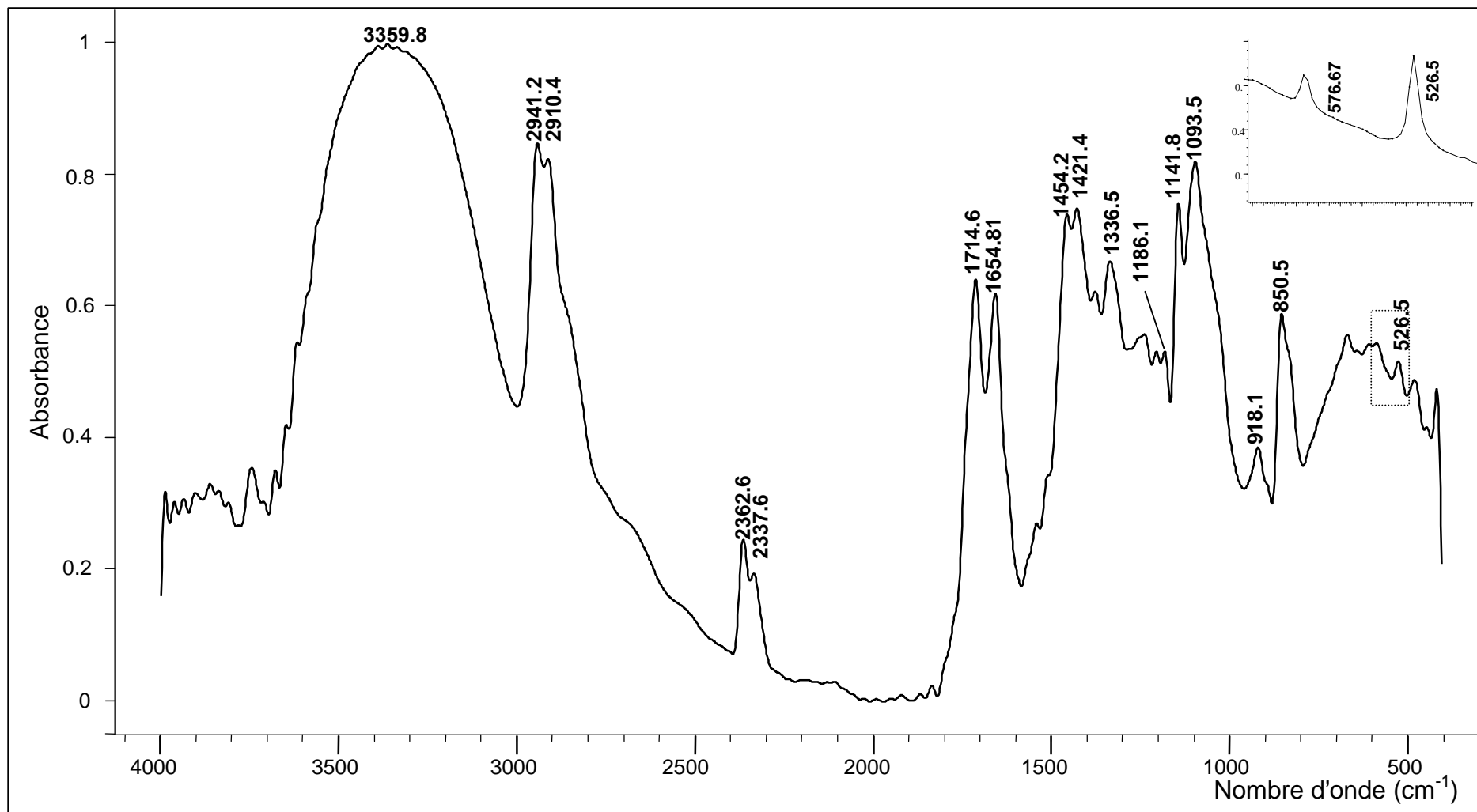


Figure 5.52 : Spectre IR du PVA-C₆₀ (Film), agrandissement de la zone 500-600 cm⁻¹.

Le spectre UV du PVA-C₆₀ dans le THF (figure 5.53) montre l'apparition des bandes caractéristiques du fullerène à 330, 258 et 212 nm.

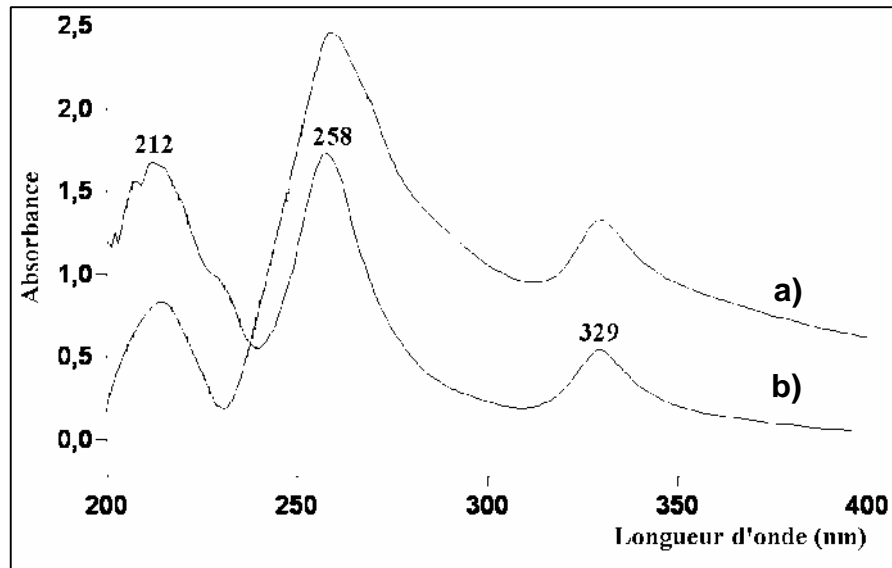


Figure 5.53 : a) Spectre UV du PVA-C₆₀ dans le THF; C = 0,09 g/L, b) Spectre UV du C₆₀ dans le chlorobenzène.

Le taux de fullerénation estimé en utilisant une courbe d'étalonnage de C₆₀ dans le chlorobenzène à 330 nm, est de 1,57%. Ce faible taux de modification est probablement dû aux raisons suivantes :

- Solubilité partielle du fullerène dans le milieu réactionnel.
- Elimination des groupements azotures et formation des liaisons C=C conjuguées. Cette élimination a probablement été causée par le chauffage qui accompagne la réaction de fullerénation.
- Taille des molécules de fullerène, engendrant un encombrement stérique rendant l'accès aux sites réactionnels du PVA-az très difficile. La majorité des groupements azotures pourraient être éliminés avant de pouvoir réagir avec le C₆₀.

CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons modifié le PVA moyennant trois réactions de modification, à savoir : la tosylation, l'aziduration et la fullerénation.

La tosylation du PVA dans le DMF moyennant l'acide *p*-toluènesulfonique et le chlorure de tosyloxy en présence de TEA, a donné des polymères tosylés avec de bons taux de modification. Les résultats confirment que le chlorure de tosyloxy est plus réactif que l'acide *p*-toluènesulfonique, mais au détriment de formation de quantités appréciables de sels parasites par sa réaction avec la TEA.

La tosylation du PVA a causé l'abaissement de son poids moléculaire et le changement de sa température de solubilité dans l'eau et les solvants organiques.

La substitution du DMF par le DMA a causé la dégradation totale du polymère, alors que la substitution de la TEA par la pyridine a permis d'atteindre des taux de tosylation très élevés, mais elle a causé une intensification des réactions parasites et parallèles (oxydation et formation de sels) et une forte dégradation du polymère.

La réaction de tosylation du PVA par le chlorure de tosyloxy s'est avérée toujours accompagnée par une réaction d'oxydation. L'application de la tosylation aux alcools a conduit à l'oxydation de l'*iso*-propanol, du butanol-2 et du cyclohexanol en leurs cétones correspondantes, alors que l'octanol-2, l'hexanol-2 et le cyclooctanol ont donné des produits qu'on n'a pas pu identifier. Les autres alcools secondaires et primaires testés n'ont donné aucun produit.

L'ajout du chlorure de lithium comme inhibiteur d'oxydation lors de la réaction de tosylation a conduit à la chute du degré de conversion des alcools en

cétones, et à la diminution de l'intensité d'oxydation du PVA. Cette diminution a été malheureusement accompagnée par une importante diminution du taux de tosylation.

L'aziduration du PVA-ts par l'azidure de sodium dans l'eau et le DMF, a donné lieu à une substitution complète des groupements tosylates par les groupements azotures; cette substitution a été accompagnée d'une réaction d'élimination (formation d'insaturations) et d'une grande augmentation de viscosité du polymère.

La fullerénation du produit aziduré dans un mélange DMF/ chlorobenzène sous atmosphère inerte, a conduit à un polymère faiblement substitué possédant des entités fullerènes greffées qui, et contrairement au fullerène, est soluble dans l'eau et le THF. Le faible taux de fullerénation est dû au fait que la réaction est concurrencée par une élimination des groupements azotures qui engendre la formation d'insaturations.

REFERENCES

1. Fantanille, M., Gnanou, Y., «Chimie et Physico-Chimie des Polymères», Dunod, Paris, 2002.
2. Maréchal, E., «Polycondensation, polyaddition et modification des polymères», Techniques de l'ingénieur, J5 831.
3. Mercier, J. P., Maréchal, E., «Chimie des polymères», Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1996, Lausanne.
4. Gingras, M., «Manuel du cours chimie organique fonctionnelle appliquée aux molécules biologiques L2 SV - 1^{er} semestre», Université de Nice-Sophia Antipolis, 2006, France.
5. Kazemi, F., Sharghi, H., Naseri, M. A., «A cheap, simple and efficient method for the preparation of symmetrical carboxylic acid anhydrides», Synthesis, 2004, pp.205-207.
6. Jaszay, Z. M., Petnehazy, I., Tock, L., «Phase-transfer catalyzed synthesis of amides and esters of carboxylic acids», Synthesis, 1989, pp.745-747.
7. Khala.-Nezhad, A., Parhami, A., Soltani Rad, M. N., Zarea, A., «Efficient method for the direct preparation of amides from carboxylic acids using tosyl chloride under solvent-free conditions», Tetrahedron Lett., vol.46, 2005, pp. 6879–6882.
8. Rahn, K., Diamantoglou, M., Klemm, D., Berghmans, H., Heinze, T., «Homogeneous synthesis of cellulose *p*-toluenesulfonates in N,N-dimethylacetamide/LiCl solvent system», Angew. Makromol. Chem., vol.238, 1996, pp.143-163.
9. Heinze, T., Rahn, K., «The first report on a convenient synthesis of novel reactive amphiphilic polysaccharides», Macromol. Rapid commun., vol.17, 1996, pp.675-681.
10. Liu, C., Baumann, H., «Exclusive and complete introduction of amino groups and their *N*-sulfo and *N*-carboxymethyl groups into the 6-position of cellulose without the use of protecting groups», Carbohydr. Research, vol.337, 2002, pp.1297–1307.

11. Ehrenfreund-Kleinman, T., Golenser, J., Domba, A. J., «Conjugation of amino-containing drugs to polysaccharides by tosylation: amphotericin B–arabinogalactan conjugates», *Biomater.*, vol.25, 2004, pp.3049–3057.
12. Albayrak, N., Yang, S.-T., « Immobilization of *Aspergillus oryzae* -galactosidase on tosylated cotton cloth», *Enzym. Microb. Tech.*, vol.31, 2002, pp.371–383.
13. Boeykens, S. P., Vazquez, C., Temprano, N., Rosen, M., «Study of a novel labelled scleroglucan macromolecule», *Carbohydr. Polym.*, vol.55, 2004, pp.129–137.
14. Kurita, K., «Controlled functionalization of the polysaccharide chitin», *Prog. Polym. Sci*, vol.26, 2001, pp.1921-1971.
15. Momtaz, M., Dewez, J.-L., Marchand-Brynaert, J., «Chemical reactivity assay and surface characterization of a poly(vinylidene fluoride) microfiltration membrane (“Durapore DVPP”)», *J. Membr. Sci.*, vol.250, 2005, pp.29–37.
16. Muderawan, I. W., Ong, T. T., Lee, T. C., Young, D. J., Ching, C. B., Ng, S. C., «A reliable synthesis of 2- and 6-amino- -cyclodextrin and permethylated- -cyclodextrin», *Tetrahedron Lett.*, vol.46, 2005, pp.7905–7907.
17. Roy, V., «Synthèse et caractérisation de nouvelles structures mono et dinucléosidiques à visées thérapeutiques», Thèse de doctorat, Université de Limoges, Limoges, France, 2004.
18. Storck, P., Aubertin, A.-M., Grierson, D. S., «Tosylation/mesylation of 4-hydroxy-3-nitro-2-pyridinones as an activation step in the construction of dihydropyrido [3,4-*b*] benzo [*f*] [1,4] thiazepin-1-one based anti-HIV agents», *Tetrahedron Lett.*, vol.46, 2005, pp.2919-2922.
19. Das, B., Reddy, V. S., Reddy, M. R., «An efficient and selective tosylation of alcohols with *p*-toluenesulfonic acid», *Tetrahedron Lett.*, vol.45, 2004, pp.6717 – 6719.
20. Velusamy, S., Kumar, J. S. K., Punniyamurthy, T., «Cobalt (II) catalysed tosylation of alcohols with *p*-toluenesulfonic acid», *Tetrahedron Lett.*, vol.45, 2004, pp.203 –205.
21. Choudary, B. M., Chowdari, N. S., Kantam, M. L., «Montmorillonite clay catalyzed tosylation of alcohols and selective monotosylation of diols with *p*-toluenesulfonic acid: an enviro-economic route », *Tetrahedron*, vol.56, 2000, pp.7291-7298.
22. Sheradsky, T., «The chemistry of the azido group», Ed. S. Patai, Interscience, New York, 1971, p.331.

23. Mizuno, M., Shioiri T., «Efficient method for the one-pot azidation of alcohols using bis(*p*-nitrophenyl) phosphorazidate», *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1997, pp.2165- 2166.
24. Barros, M. T., Charmier, M. A. J., Maycock, C. D., Michaud, T., «Stereoselective synthesis of optically active mono and diaminoalcohols», *Tetrahedron*, vol.61, 2005, pp.7960–7966.
25. Gouin, S. G., Kovensky, J., «Direct azidation of unprotected carbohydrates with $\text{PPh}_3 / \text{CBr}_4 / \text{NaN}_3$. Modulation of the degree of substitution», *Tetrahedron Lett.*, vol.48, 2007, pp.2875 –2879.
26. Shey, J., Holtman, K. M., Wong, R., Gregorski, K. S., Klamczynski, A. P., Orts, W. J., Glenn, G. M., Imam, S. H., «The azidation of starch», *Carbohydr. Polym.*, vol.65, 2006, pp.529 –534.
27. Park, S. H., «Acceleration of azidation by microwave irradiation», *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 24, 2003, pp. 253-255.
28. Argana, C. P., Polyvinyl alcohol, in: «Water-soluble resins», Davidson, R. L., and Sittig, M., Eds. Reinhold Publishing Corporation, Chapman & Hall, New York, 1962, p.88-109.
29. Chiellini, E., Corti, D'Antone, A., S., Solaro, R., «Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials», *Prog. Polym. Sci.*, vol.28, 2003, pp.963–1014.
30. Tomasino, C., «Chemistry and technology of fabric preparation and finishing», College of textile North Carolina State University, 1992.
31. Takada, N., Koyama, T., Suzuki, M., Kimura, M., Hanabusa, K., Shirai, H., Miyata, S., «Ionic conduction of novel polymer composite films based on partially phosphorylated poly(vinyl alcohol)», *Polymer*, vol.43, 2002, pp.2031-2037.
32. Yahya, G. O., Ali, S. K. A., Hamad, E. Z., «Surface and interfacial activities of hydrophobically modified poly(vinyl alcohol)(PVA)», *Polymer*, vol.37, 1996, pp.1183-1188.
33. Zaikov, G. E., Lomakin, S. M., «Innovative type of low flammability varnish based on poly(vinyl alcohol)», *Polym. Degrad. Stab.*, vol.57, 1997, pp.279-282.
34. Zaikov, G. E., Lomakin, S. M., «New aspects of ecologically friendly polymer flame retardant systems», *Polym. Degrad. Stab.*, vol.54, 1996, pp.223-233.
35. Liu, Y.-L., Chiu, Y.-C., «Novel approach to the chemical modification of poly(vinyl alcohol):phosphorylation», *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry*, vol.41, 2003, pp.1107 –1113.

36. Argade, A. B., Peppas, N. A., «Poly(acrylic acid)–poly(vinyl alcohol) copolymers with superabsorbent properties», *J. App. Polym. Sci.*, vol. 70, 1998, pp.817–829.
37. Brosse, C., El Hamdaoui, A., Soutif, J.-C., Brosse, J.-C., «Synthèse de polyuréthanes utilisables pour des techniques de microencapsulation. I : Modification chimique d'alcool polyvinylique par des isocyanates d'alkyle», *Eur. Polym. J.*, vol. 31, 1995, pp. 425-429.
38. Gholap, S. G., Jog, J. P., Badiger, M. V., « Synthesis and characterization of hydrophobically modified poly(vinyl alcohol) hydrogel membrane», *Polymer*, vol.45, 2004, pp.5863–5873.
39. Abdel-Hamid, M. I., Ahmed, G. A.-W., Hassan, R. M., «Kinetics and mechanism of oxidation of poly(vinyl alcohol) molecule by chromic acid in aqueous perchloric acid», *Eur. Polym. J.*, vol.37, 2001, pp.2201-2206.
40. Wan, Y., Huang, W., Wang, Z., Zhu, X.X., « Preparation and characterization of high loading porous crosslinked poly(vinyl alcohol) resins», *Polymer*, vol.45, 2004, pp.71–77.
41. Matsumura, S., Tanaka, T., « Novel malonate-type copolymers containing vinyl alcohol blocks as biodegradable segments and their builder performance in detergent formulations», *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol.2, 1994, pp.89–97.
42. Matsumura, S., li, S., Shigeno, H., Tanaka, T., Okuda, F., Shimura, Y., Toshima, K., «Molecular design of biodegradable functional polymers. Part 3. Biodegradability and functionality of poly[(sodium acrylate)-co-(vinyl alcohol)]». *Makromol. Chem.*, vol.194, 1993, pp.3237–3246.
43. Matsumura, S., Shimura, Y., Toshima, K., «Molecular design of biodegradable functional polymers. Part 4. Poly(vinyl alcohol) block as biodegradable segment». *Macromol. Chem. Phys.*, vol.196, 1995, pp.3437–3445.
44. Okaya, T., Ikari, K., «Ethylene-vinyl alcohol copolymers». In: Finch CA, Editor. *Polyvinyl alcohol developments*. Chicester:Wiley, 1992, pp.195–268.
45. Kitagawa, M., Tokywa, Y., «Enzymic synthesis of polymerizable sugar ester and its chemical polymerization». *Carbohydr. Lett.*, vol.2, 1997, pp.343–348.
46. Tokiwa, Y., Fan, H., Hiraguri, Y., Kurane, R., Kitagawa, M., Shibatani, S., Maekawa, Y., «Biodegradation of a sugar branched polymer consisting of sugar, fatty acid, and poly(vinyl alcohol)», *Macromolecules*, 2000, vol.33, pp.1636–1639.
47. Takasu, A., Niwa, T., Itou, H., Inai, Y., Hirabayashi, T., « Chemical modification of hydroxyl groups of poly(vinyl alcohol) by a glycosidation reaction», *Macromol. Rapid. Commun.*, vol.21, 2000, pp.764–769.

48. Jones, D. E. H., «The inventions of dealalus», vol.118, Freeman, Oxford, 1982.
49. Yoshida, Z., Osawa, E., «Aromaticity», Eds. Kagakudojin, vol.174, Kyoto, 1971.
50. Howard, J. B., McKinnon, J. T., Makarovsky, Y., Lafleur, A. L., Johnson, M. E., «Fullerenes C₆₀ and C₇₀ in flames», Nature, vol.352, 1991, pp.139-141.
51. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R.E., «C₆₀: Buckminsterfullerene», Nature, vol.318, 1985, pp.162-163.
52. Curl, R. F., Smalley, R.E., «Probing C₆₀», Science, vol.242, 1988, pp.1017-1022.
53. Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K., Huffman, D. R., «Solid C₆₀: a new form of carbon», Nature, vol.347, 1990, pp.354-358.
54. Diederich, F., Whetten, R. L., «C₆₀: from soot to superconductors», Angew. Chem. Int. Ed., vol.103, 1991, pp.695-697.
55. Iijima, S., «Helical microtubules of graphitic carbon», Nature, vol.354, 1991, pp.54-59.
56. Curl, R. F., Kroto, H. W., Smalley, R.E., «Dawn of the fullerenes: experiment and conjecture», Rev. Mod. Phys., vol.69, 1997, pp.691-730.
57. Chopin, S., «Chimie du dianion C₆₀²⁻ : accès à de nouveaux dérivés fonctionnels du fullerène C₆₀. Application à la synthèse de dyades et triades, et études de leurs propriétés», Thèse de Doctorat, Université d'Angers, USF Sciences, Angers, France, 2004.
58. Cordilani, F., «Synthèse de nouveaux matériaux dérivés du C₆₀ et de complexes de métaux de transition à bande de transfert de charge», Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 2005.
59. Tutt, L. W., Kost, A., «Optical limiting performance of C₆₀ and C₇₀ solutions», Nature, vol.356, 1992, pp.225-225.
60. Negri, F., Orlandi, G., Zerbetto, F., «Low-lying electronic excited states of buckminsterfullerene anions», J. Am. Chem. Soc., vol.114, 1992, pp.2909-2913.
61. Xie, Q., Perez-Cordero, E., Echegoyen, L., «Electrochemical detection of C₆₀⁶⁻ and C₇₀⁶⁻ : enhanced stability of fullerides in solution», J. Am. Chem. Soc., vol. 114, 1992, pp.3978-3980.
62. Winkler, K., Costa, D. A., Fawcett, W. R., Blach, A. L., «Alteration of the electrochemistry of fullerene C₆₀ in the presence of dioxygen: formation of redox-active polymeric film», Adv. Mater., vol.9, 1997, pp.153-156.

63. Hare, J. P., Dennis, T. J., Kroto, H. W., Taylor, R., Allof, A. W., Balm, S., Walton, D. R. M., «The IR spectra of fullerene 60 and 70», J. Chem. Soc., Chem. Commun., N°.6, 1991, pp.412-413.
64. Cox, D. M., Behal, S., Disko, M., Gorun, S. M., Greaney, M., Hsu, C. S., Kollin, E. B., Millar, J., Robbins, J., Robbins, W., Sherwood, R. D., Tindall, P., «Characterization of C₆₀ and C₇₀ clusters», J. Am. Chem. Soc., vol.113, 1991, pp.2940-2944.
65. Wakai, H., Shinno, T., Yamauchi, T., Tsubokawa, N., «Grafting of poly(ethylene oxide) onto C₆₀ fullerene using macroazo initiators», Polymer, vol. 48, 2007, pp.1972-1980,
66. Leach, S., Vervloet, M., Desprès, A., Bréheret, E., Hare, J. P., Dennis, T. J., Kroto, W. H., Taylor, R., Walton, D. R. M., «Electronic spectra and transitions of the fullerene C₆₀», Chem. Phys., vol.160, 1992, pp.451-466.
67. Huang, X. D., Goh, S. H., Lee, S.Y., «Miscibility of C₆₀-end-capped poly(ethylene oxide) with poly(*p*-vinylphenol)», Macromol. Chem. Phys., vol. 201, 2000, pp.2660–2665.
68. Hirsch, A., «The chemistry of fullerenes», Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Germany, 1994.
69. Hirsch, A., «Fullerenes and related structures», vol.198, Eds. Weber, 1999.
70. Ostiguy, C., Lapointe, G., Trottier, M., Ménard, L., Cloutier, Y., Boutin, M., Antoun, M., Normand, C., «Les effets à la santé reliés aux nanoparticules», Etudes et Recherches, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), Québec, 2006.
71. Wang, C., Guo, Z-X., Fu, S., Wu, W., Zhu, D., «Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures», Prog. Polym. Sci., vol. 29, 2004, pp. 1079–1141.
72. Shi, S., Khemanikc, K. C., Li, Q. C., Wudl, F., «A polyester and polyurethane of diphenyl-C₆₀-retention of fulleroid properties in a polymer», J. Am. Chem. Soc., vol. 114, 1992, pp. 10656–10657.
73. Geckeler, K. E., Hirsch, A., «Polymer-bound C₆₀», J. Am. Chem. Soc., vol.115, 1993, pp. 3850–3851.
74. Hawker, C. J., «A simple and versatile method for the synthesis of C₆₀ copolymers», Macromolecules, vol. 27, 1994, pp. 4836–4837.
75. Wang, C. C., Shu, C., Fu, S. K., «Synthesis of polystyrene with C₆₀ in the side group», Chem. J. Chin. Univ., vol. 17, 1996, pp. 1477–81.

76. Ferraris, J. P., Yassar, A., Loveday, D. C., Hmyene, M., «Grafting of buckminsterfullerene onto polythiophene: novel intramolecular donor–acceptor polymers», *Opt. Mater.*, vol. 9, 1998, pp. 34–42.
77. Wang, Z. Y., Kuang, L., Meng, X. S., Gao, J. P., «New route to incorporation of [60] fullerene into polymers via the benzocyclobutenone group», *Macromolecules*, vol. 3, 1998, pp.5556–5558.
78. Kraus, A., Mullen, K., «[60] Fullerene-containing poly(dimethylsiloxane)s: easy access to soluble polymers with high fullerene content», *Macromolecules*, vol. 2, 1999, pp. 4214–4219.
79. Li, F. Y., Li, Y. L., Guo, Z. X., Zhu, D. B., Song, Y. L., Fang, G. Y., «Synthesis and optical limiting properties of polycarbonates containing fullerene derivative», *J. Phys. Chem. Solids.*, vol. 61, 2000, pp. 1101–1103.
80. Tang, B. Z., Leung, S. M., Peng, H., Yu, N. T., Su, K. C., «Direct fullerenation of polycarbonate via simple polymer reactions», *Macromolecules*, vol. 30, 1997, pp.2848–2852.
81. Liu, B., Bunker, C. E., Sun, Y. P., «Preparation and characterization of soluble pendant [60] fullerene-polystyrene polymers», *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, N°10, 1996, pp. 1241–1242.
82. Chen, Y., Cai, R. F., Huang, Z. E., Kong, S. Q., «A novel and versatile method for the synthesis of soluble fullerenated polymers», *Polym. Bull.*, vol.35, 1995, pp.705–710.
83. Cai, R. F., Bai, X., Chen, Y., Huang, Z. E., «Preparation and structural characterization of C₇₀ chemically modified poly(N-vinyl-carbazole)», *Eur. Polym. J.*, vol.34, 1998, pp.7–12.
84. Dai, L. M., Mau, A. W. H., Griesser, H. J., Spurling, T. H., White, J. W., «Grafting of buckminsterfullerene onto polydiene-a new route to fullerene-containing polymers», *J. Phys. Chem.*, vol.99, 1995, pp.17302–17304.
85. Dai, L. M., Mau, A. W. H., Zhang, X. Q., «Synthesis of fullerene- and fullerol-containing polymers», *J. Mater. Chem.*, vol. 8, 1998, pp. 325–330.
86. Benincori, T., Brenna, E., Sannicolo, F., Trimarco, L., Zotti, G., Sozzani, P., «The first charm bracelet conjugated polymer: an electroconducting polythiophene with covalently bound fullerene moieties », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 35, 1996, pp.648–651.
87. Taki, M., Takigami, S., Watanabe, Y., Nakamura, Y., Nishimura, J., «Synthesis of polyesters containing the [60] fullerene moiety in the main chain», *Polym. J.*, vol.29, 1997, pp.1020–1022.

88. Weis, C., Friedrich, C., Muelhaupt, R., Frey, H., «Fullerene-end-capped polystyrenes, monosubstituted polymeric C₆₀ derivatives», *Macromolecules*, vol. 28, 1995, pp.403–305.
89. Huang, X. D., Goh, S. H., «Interpolymer complexes through hydrophobic interactions: C₆₀-end-capped poly(ethylene oxide)/poly(methacrylic acid) complexes», *Macromolecules*, vol. 33, 2000, 8894–8897.
90. Li, L., Wang, C., Long, Z., Fu, S., «Synthesis of C₆₀ end-capped polymers from azide functional polystyrene via atom transfer radical polymerization», *J. Polym. Sci.*, vol.38, 2000, pp.4519-4523.
91. Segura, J. L., Giacalone, F., Gomez, R., Martin, N., Guldi, D. M., Luo, C., Swartz, A., Riedel, I., Chirvase, D., Parisi, J., Dyakonov, V., Sariciftci, N. S., Padinger, F., «Design, synthesis and photovoltaic properties of [60] fullerene based molecular materials», *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 25, 2005, pp.835 – 842
92. Brandrup, J., Immergut, E. H., «Polymer Handbook», 2^{ème} edition, John Wiley and Sons, New York, 1975.
93. Nilsson, K., Mosbach, K., «Tosyl chloride activated support for enzyme immobilization», *Meth. Enzymol.*, vol.135, 1987, pp.65–77.