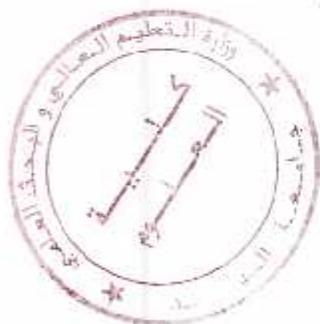


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Saâd Dahlab de Blida

Faculté des Sciences

Département de Chimie



-THESE-

Présentée pour l'obtention du grade de

MAGISTER en Chimie

Option : Chimie Physique des Polymères

Par : ***M^{me} EL YOUSFI ZAKIA née ZEFFOUNI***

***Application de l'alkylation homolytique
des bases hétéroaromatiques à la modification
chimique du PVC par la pyridine***

Soutenue devant la commission d'examen composée de :

M^r Rachid Belal	Maître de conférences à l'USDB	Président
M^r Mohamed Mouzali	Professeur à l'USTHB	Examineur
M^r Mohamed Zouikri	Maître de conférences à l'USDB	Examineur
M^r Saâd Moulay	Maître de conférences à l'USDB	Rapporteur

2003

Dédicaces



Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents, aucune phrase ne peut exprimer ma sincère gratitude pour tout ce qu'ils ont fait pour moi. Je les remercie pour leur patience leur soutien moral et pour m'avoir aidé à franchir le premier pas dans la recherche.

A mon cher frère Mahmoud et ma chère sœur Hadjer Djazia

A mon cher époux Maâmar qui m'a toujours encouragé

A toute ma famille

A mon cher promoteur Mr Saâd Moulay qui a été un professeur et un deuxième père.

A tous mes professeurs

A mes amies et collègues : Fatima, Fethia, Ibtissem, M^{me} Khouli, Razika et Fatiha .

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie- Physique Moléculaire et Macromoléculaire à l'Université Saâd Dahled de Blida, sous la direction de monsieur Saâd Moulay. Je tiens à le remercier pour l'honneur qu'il m'a fait en m'accueillant au sein de son laboratoire, pour avoir dirigé ce travail avec beaucoup de patience, d'efficacité et d'intérêt, pour les conseil qu'il m'a sans cesse prodigués et surtout pour m'avoir fait découvrir le domaine des polymères et leur intérêt. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude et ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements vont particulièrement à monsieur Rachid Belal, maître de conférences à l'Université de Blida, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Ses conseils m'ont été d'un grand apport.

Je tiens également à remercier monsieur Mohamed Mouzali, Professeur à l'USTHB et monsieur Mohamed Zouikri, maître de conférence à l'Université de Blida , pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime mes vifs remerciement pour monsieur Brahim Errahmani, Chef du Département de Chimie, qui m'a aidé au cours de ce travail.

Je remercie vivement tous les membres de notre laboratoire pour l'ambiance conviviale et l'esprit d'équipe qui y régnait, en particulier mes amies et collègues M^{elles} M'Zyène Fatima, , Ben Merad Fethia, El Mehdi Ibtissem , M^{mes} Khouli Kheira et Mehdaoui Razika

Pour terminer, je remercie M^{rs} Hadidi Nabil, Belkacem et Rachid, techniciens au laboratoire pour les différentes analyses et leur aide précieuse.

Résumé :

Le présent travail se divise en deux parties : la première consiste en la modification chimique du polychlorure de vinyle (PVC) en deux étapes, par les ions iodures, puis par la pyridine selon un mécanisme radicalaire. L'ioduration du PVC réalisée à 50°C a donné un taux de substitution de l'ordre de 30%. Une dégradation partielle du polymère a été observée. La réaction de modification du PVC iodé par la pyridine a été faite selon les conditions de Minisci. Un taux de substitution de l'ordre de 3% par rapport au motif C_2H_3I a été obtenu. Les différents produits polymères ont été caractérisés par IR, UV, la viscosimétrie et l'analyse enthalpique différentielle. La deuxième partie du travail est une élaboration d'une nouvelle méthode du dosage gravimétrique de la pyridine et ses dérivés.

Abstract :

The present work is divided in two parts : the first one is the chemical modification of polyvinyl chloride (PVC) by iodide ion, followed by pyridine through a homolytic mechanism. A degree of substitution of 30% was obtained in the case of iodide reaction at 50°C. A partial degradation of PVC was observed. The reaction of PVC-iodide with a pyridine was realized under Minisci conditions. The highest degree of substitution was about 3%. The polymeric products were characterized by FTIR, UV, viscosimetry and differential scanning calorimetry (DSC).

In the second part, we elaborated a new gravimetric method of estimation of pyridine and its derivatives.

Sommaire

Introduction Générale	
Chapitre 1 : Alkylation de la pyridine et ses dérivés selon la réaction de Minisci.....	1
A- Alkylation de la pyridine et ses dérivés :.....	1
A- 1 : Voie organométallique :.....	1
A- 2 : Alkylation par thermolyse des sels pyridiniums	2
A- 3 : Processus catalytique :.....	2
B- Substitution des bases hétéroaromatiques protonées par des radicaux centrés sur un carbone nucléophile.....	2
B- 1 : Alkylation homolytique des bases hétéroaromatiques par les peroxydes et les iodures d'alkyles :.....	4
Chapitre 2 : Dégradation du PVC	11
1- Principales causes de dégradation :	11
2- Mécanisme de la dégradation du PVC :	12
Chapitre 3 : Modification chimique du PVC	15
Chapitre 4 : Partie expérimentale	20
I- 1 ^{ère} Partie	20
I- 1 : Réactions de modification.....	20
I- 1- a : Réactions de l'ioduration du PVC :	20
I- 1- b : Réactions de modification du PVC ioduré par la pyridine	21
II- 2 ^{ème} Partie	22
II- 1 : Nouvelle méthode gravimétrique du dosage de la pyridine et ses dérivés.....	22
II-1- a : Procédure expérimentale typique.....	22
III- Caractérisation	24
III- 1 : Spectroscopie Ultraviolette (UV).....	24
III- 2 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	24
III- 3 : Etude viscosimétrique	24
III- 4 : Analyse enthalpique différentielle	25
III- 5 : Point de fusion	25

Chapitre 5 : Résultats et Discussion	26
I- Modification chimique du PVC :	26
I- 1 : Analyse du PVC	26
I- 2 : Réactions de modification	31
I- 2- 1 : Réaction de Conant- Finkelstein	32
a) Effet de solvant	32
b) Effet de la température	32
b- 1 : Le PVC modifié par l'iodure entre 60°C et 80°C	32
b- 2 : PVC modifié par l'iodure à 50°C	34
b- 3 : PVC modifié par l'iodure à 40°C	36
b- 4 : PVC modifié par l'iodure à 30°C	41
c) Le temps réactionnel :	45
I- 2- 2 : Application de la réaction de Minisci :	45
a) Modification chimique du PVCI-50°C	45
b) Modification chimique du PVCI-40°C	48
c) Modification chimique du PVCI-30°C	54
II- Dosage gravimétrique de la pyridine :	57
Conclusion	70
Bibliographie	

Abréviations utilisées

PVC : Polychlorure de vinyle.

PVCI : Polychlorure de vinyle ioduré.

PVCI-50 : Polychlorure de vinyle ioduré à 50°C.

PVCI-40 : Polychlorure de vinyle ioduré à 40°C.

PVCI-30 : Polychlorure de vinyle ioduré à 30°C.

PVCPy-50 : PVCI-50 modifié par la pyridine.

PVCPy-40 : PVCI-40 modifié par la pyridine.

PVCPy-30 : PVCI-30 modifié par la pyridine.

BPO : Peroxyde de benzoyle.

THF : Tetrahydrofuranne.

DSC : Analyse enthalpique différentielle.

FTIR : Infrarouge à transformée de Fourier.

Liste des figures

Figure 1 : Spectre UV du PVC dans le THF.....	27
Figure 2 : Spectre IR du PVC	28
Figure 3 : Courbe de viscosimétrie du PVC dans le THF.....	30
Figure 4 : Thermogramme de DSC du PVC	30
Figure 5 : Spectre IR du PVCI-70 (Pastille)	33
Figure 6 : Thermogramme de DSC du PVCI-70	33
Figure 7 : Evolution du taux de modification en fonction de la température	35
Figure 8 : Spectre UV du PVCI-50 dans le THF	35
Figure 9 : Spectre IR du PVCI-50.....	37
Figure 10 : Courbe de viscosimétrie du PVCI-50 dans le THF	38
Figure 11 : Thermogramme de DSC du PVCI-50	38
Figure 12 : Spectre UV du PVCI-40 dans le THF	39
Figure 13 : Spectre IR du PVCI-40 (Film)	39
Figure 14 : Courbe de viscosimétrie du PVCI-40 dans le THF	40
Figure 15 : Thermogramme de DSC du PVCI-40	40
Figure 16 : Spectre UV du PVCI-30 dans le THF	42
Figure 17 : Spectre IR du PVCI-30	43
Figure 18 : Courbe de viscosimétrie du PVCI-30 dans le THF	44
Figure 19 : Thermogramme de DSC du PVCI-30	44
Figure 20 : Evolution du taux de modification de la réaction de l'ioduration en fonction du temps (T= 50°C)	46
Figure 21 : Evolution de la concentration des doubles liaisons en fonction du temps ..	46
Figure 22 : Spectre UV du PVCPy-50 dans le THF	47
Figure 23 : Courbe d'étalonnage de différentes concentrations du motif 2-vinylpyridine en fonction de l'absorbance	47
Figure 24 : Spectre IR du PVCPy-50	49
Figure 25 : Courbe de viscosimétrie du PVCPy-50 dans le THF	50
Figure 26 : Thermogramme de DSC du PVCPy-50	50
Figure 27 : Spectre UV du PVCPy-40 dans le THF	51

Figure 28 : Spectre IR du PVCPy-40	52
Figure 29 : Courbe de viscosimétrie du PVCPy-40 dans le THF	53
Figure 30 : Thermogramme de DSC du PVCPy-40	53
Figure 31 : Spectre UV du PVCPy-30 dans le THF	55
Figure 32 : Spectre IR du PVCPy-30	55
Figure 33 : Courbe de viscosimétrie du PVCPy-30 dans le THF	56
Figure 34 : Thermogramme de DSC du PVCPy-30	56
Figure 35 : Evolution du taux de modification en fonction des rapports molaires de la pyridine pour 1 mole du PVCl	58
Figure 36 : Spectre UV du CF_3COONa étalon et le CF_3COONa expérimental	58
Figure 37 : Spectre IR du CF_3COONa	59
Figure 38 : Spectre UV du sel trifluoroacétate de pyridinium dans le THF	61
Figure 39 : Spectre UV du sel de l'iodure de pyridinium dans le THF	61
Figure 40 : Spectre UV du sel jaune dans l'eau	63
Figure 41 : Spectre UV du polymère électrolyte	68
Figure 42 : Spectre IR du polymère électrolyte	68

Liste des tableaux

Tableau I : Exemples illustratifs de l'alkylation homolytique des bases hétéroaromatiques	9
Tableau II : Conditions opératoires de l'ioduration du PVC.....	20
Tableau III : Conditions opératoires de la réaction de modification du PVCII par la pyridine	21
Tableau IV : Conditions opératoires du dosage de la pyridine à différentes concentrations	22
Tableau V : Conditions opératoires du titrage gravimétrique de quelques composés azotés	23
Tableau VI : Bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du PVC	26

Introduction générale

L'intérêt pour les réactions de modification chimique des polymères comme une voie pour l'amélioration des performances des matériaux déjà existants sur le marché, et pour la synthèse de nouveaux polymères dont le coût serait relativement faible, ne cesse de croître.

L'amélioration des performances des polymères se fait, de nos jours, par de nombreuses voies :

- 1 Insertion des molécules organiques jouant différents rôles, « stabilisant » et « plastifiant »
- 2 Incorporation d'un plastifiant dans la matrice du polymère (plastifiant interne) lors de la fabrication du polymère (polymérisation)
- 3 Synthèse des réseaux interpénétrés
- 4 Mélange physique des polymères (blend)
- 5 Copolymérisation
- 6 Transformation chimique des polymères, etc.

A propos des plastifiants externes et stabilisants (ou autres molécules), il est bien connu qu'avec le temps et sous l'effet de la chaleur, ces additifs tendent à migrer à la surface du film de polymère vers le milieu extérieur présentant des phénomènes d'exsudation. En plus, ils sont extractibles au contact des liquides. Pour cela, leur utilisation est devenue peu efficace et non définitive. Afin de palier à de telles difficultés, une approche actuelle consiste en un greffage de fonctions chimiques sur la chaîne des polymères.

Le polychlorure de vinyle, PVC, est l'un des matériaux commerciaux les plus sensibles à la chaleur et aux rayonnements ultraviolets. L'instabilité thermique du PVC est due à la présence de nombreux défauts de structure formés lors de sa polymérisation. Ces sites de défection tels que les chlores allyliques, les chlores tertiaires, les structures oxygénées, les branchements, les résidus d'amorceur, la tacticité et les structures tête -à- tête ont été considérés comme sites potentiels d'amorçage de la déshydrochloruration. La présence des chlores labiles dans le PVC a été détectée par **Frye et Horst** en 1959.

Plusieurs travaux sur sa dégradation thermique et photochimique ont montré les phénomènes suivants

- Deshydrochloruration par élimination de HCl des atomes de chlore allyliques et tertiaires en présence ou en absence de l'oxygène
- Formation des polyènes
- Formation des peroxydes par oxydation des polyènes en présence de l'oxygène
- Formation des radicaux libres qui attaquent les motifs répétitifs intacts et initient une autre élimination de HCl

Afin de limiter l'ampleur de tels problèmes, des fonctions chimiques peuvent être greffées sur la chaîne du polymère par une substitution partielle des atomes de chlores labiles. Toutes les méthodes de modification chimique du PVC sont de nature ionique, et rares sont celles de nature radicalaire

Dans ce présent travail, le polychlorure de vinyle PVC est modifié par la pyridine selon un mécanisme radicalaire

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

Nombreux sont les travaux concernant cette substitution, et dont les plus récents sont relatés dans la partie théorique. Les méthodes de substitution utilisées dans les travaux nécessitent des équipements à haute température et haute pression, et donnent généralement de faibles rendements

Il s'est avéré que la voie homolytique faisant intervenir des radicaux alkyles, est plus efficace en terme de rendement et de sélectivité. Le mécanisme radicalaire est considéré comme le plus probable dans certains processus biologiques. En effet, certaines maladies humaines et animales sont le résultat d'un processus radicalaire. A ce sujet, **William Pryor** de Louisiana State University (USA) disait [*Many foods, pollutants and chemicals cause free radicals to be formed in the human body, where the molecule fragments can produce diseases- including cancer- and are partially responsible for ageing*]. **Francesco Minisci** de Dipartimento di Chimica del Politecnico di Milano (Italie) et ses collaborateurs ont, depuis 1970, élaboré une nouvelle méthode d'alkylation homolytique des bases hétéroaromatiques protonées. Cette voie reste à nos jours, la meilleure de toutes sans conteste. Le succès de cette réaction est la combinaison de la nucléophilie du radical centré sur l'atome du carbone et le caractère déficitaire en électron de la base protonée

L'ultime objectif de ce travail est l'application de la réaction de **Minisci** dans la modification chimique du PVC. Des noyaux pyridiniques se substituent aux atomes de chlore par voie radicalaire, ainsi un PVC modifié à la pyridine serait obtenu. Le copolymère de chlorure de vinyle et de 2-vinylpyridine est difficilement préparé, il serait donc intéressant de mettre au point ce type de copolymère pour la première fois par la voie proposée.

Différentes applications de ce matériau peuvent être envisagées. Par exemple, en faisant réagir le copolymère avec un iodure d'alkyle, on obtient un sel d'ammonium quaternaire, classe dans la famille des polyelectrolytes qui sont des produits efficaces dans l'épuration des eaux et l'élimination des polluants organiques. L'emploi, de nos jours, des polyelectrolytes à base de sels d'ammonium quaternaire comme sensibilisateurs de pH (pH sensors) est versatile. De plus, la combinaison du sel pyridinium et la présence des atomes de chlore dans la chaîne du polymère valorise ce dernier en tant que surfactant et matériau ignifuge.

Le présent mémoire comporte cinq chapitres. Le premier chapitre traite la réaction d'alkylation homolytique des bases hétéroaromatiques protonées selon **Minisci**. Dans le deuxième, les phénomènes de dégradation du PVC sont succinctement décrits. Le troisième chapitre présente les différentes réactions de modification chimique du PVC. La méthodologie expérimentale (synthèse et caractérisation des échantillons) est décrite dans le quatrième chapitre. Enfin, les résultats expérimentaux et leur interprétation sont donnés dans le dernier chapitre.

Chapitre 1 :

Les substances hétéroaromatiques telles que la pyridine, la quinoléine, la picoline, la quinoxaline, etc. sont douées d'une réactivité chimique, ce qui les rend susceptibles à la substitution par d'autres groupements engendrant ainsi de nouvelles molécules. L'alkylation figure parmi les différents types de substitution les plus étudiées. Plusieurs réactions d'alkylation de ces hétérocycles ont été mises au point à l'échelle laboratoire. Ces voies font intervenir la substitution nucléophile ou la substitution homolytique. Par contre, la substitution électrophile via l'alkylation de **Friedel-Crafts** est pratiquement impossible car l'hétéroatome (azote) réagit sur l'agent alkylant par une substitution nucléophile [1].

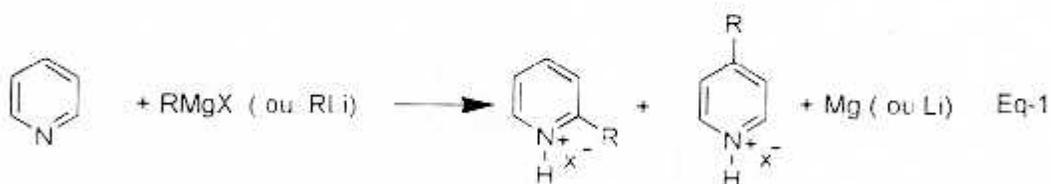
Un aperçu sur les voies d'alkylation des noyaux pyridiniques est donné ci-dessous :

A-Alkylation de la pyridine et ses dérivés :

A-1 : Voie organométallique :

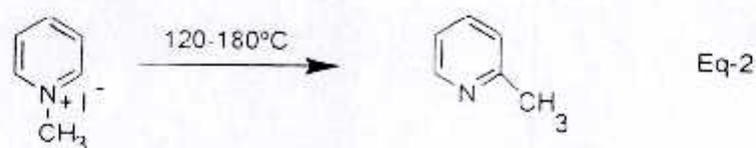
Le noyau pyridinique peut être alkylé directement en utilisant des composés organométalliques. **Bryce-Smith** et ses collaborateurs [2,3] ont mené une étude rigoureuse sur l'alkylation de la pyridine à l'aide des organométalliques. Dans cette étude, les rendements de l'alkylation par les organomagnésiens (RMgX , R= alkyle) et les organolithiens (RLi) à une température de 40- 50°C sont 5 et 10% respectivement. Avec les organolithiens, le 2-alkylpyridine et le 4-alkylpyridine ont pu être détectés dans un rapport de 1/25 (2-alkyl/ 4-alkyl).

L'inconvénient de cette méthode réside dans la cherté des composés organométalliques et leur sensibilité à l'humidité, en plus elle donne de très faibles rendements.



A-2 : Alkylation par thermolyse des sels pyridiniums :

Les alkyropyridines sont obtenus par une transposition thermique des ammoniums quaternaires de pyridine. **Ladenberg** [4] a pu mettre en évidence la formation du méthylpyridine par la transposition de l'iodure de méthyle pyridinium comme le montre la réaction (Eq-2) :



A-3 : Processus catalytique :

Sur le plan industriel, les préparations les plus attractives impliquent des procédés catalytiques dont deux sont décrits ci-dessous [5]

Le premier met en œuvre la réaction des alcools (ROH, R=alkyle) avec la pyridine en présence du catalyseur « borophosphate » à 200- 250 atm et à 300- 500°C.

La seconde méthode catalytique consiste en la réaction de la pyridine avec les alcools à pression atmosphérique jusqu'à des pressions élevées sur des catalyseurs d'alumine ou d'aluminosilicate. La réaction à pression atmosphérique fournit un mélange des trois isomères de picoline en quantités égales, avec une polysubstitution. Aux pressions élevées la substitution a lieu sélectivement en position-3 avec de faibles conversions.

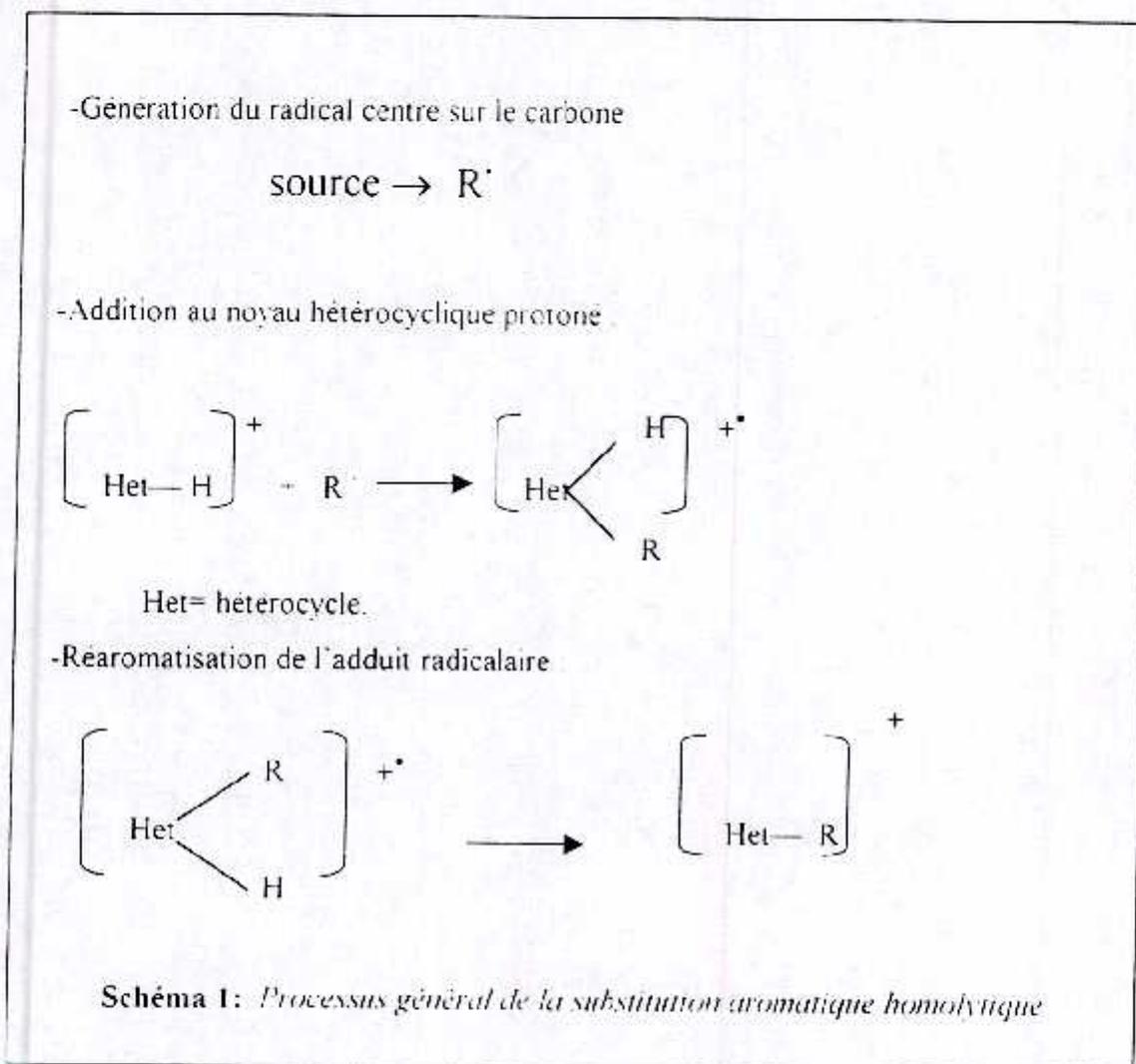
L'inconvénient de ces processus est qu'ils nécessitent des équipements à haute température et haute pression. En plus, les produits obtenus sont parfois difficiles à purifier.

B – Substitution des bases hétéroaromatiques protonées par des radicaux centrés sur un carbone nucléophile:

Les bases hétéroaromatiques non protonées sont généralement aussi réactives et sélectives envers les radicaux libres que les dérivés du benzène, c'est-à-dire, toutes les positions sont susceptibles à l'attaque. Il s'est avéré que, la protonation de ces bases améliore nettement la sélectivité et la réactivité, particulièrement, pour les radicaux alkyles et carbonyles.

En 1970, **Minisci** et ses collaborateurs ont élaboré une nouvelle méthode d'alkylation homolytique des bases hétéroaromatiques protonées. La substitution homolytique des bases hétéroaromatiques protonées par les radicaux libres centrés sur un carbone à caractère nucléophile est considérée, jusqu'à nos jours, la meilleure méthode de substitution aromatique. De plus, la procédure est simple, et donne de bons rendements.

Pour toutes les substitutions aromatiques homolytiques, le processus est caractérisé par trois étapes figurant dans le Schéma 1 [6] :



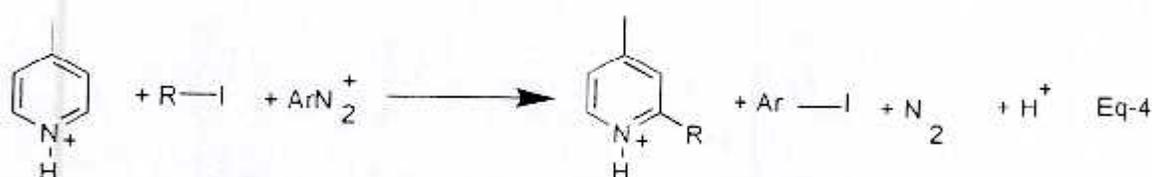
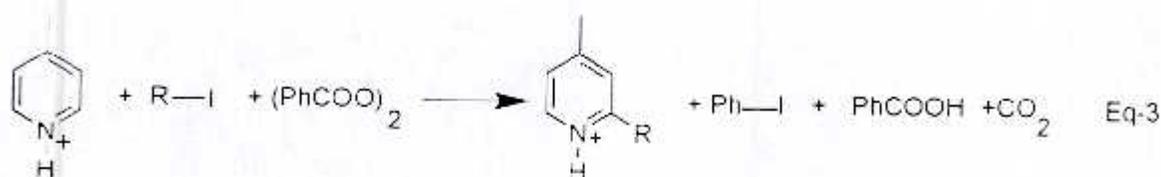
Les radicaux centrés sur le carbone sont des espèces réactives. Ils réagissent de différentes manières telles que l'abstraction de l'hydrogène et des halogènes, l'addition oléfinique, l'oxydation, la réduction, l'isomérisation etc. Ils peuvent aussi réagir avec le solvant utilisé dans la synthèse.

Plusieurs procédés sont proposés par Minisci et al. dont l'un est soigneusement explicité dans ce qui suit.

B-1 : Alkylation homolytique des bases hétéroaromatiques par les peroxydes et les iodures d'alkyles :

La faible énergie de dissociation de la liaison C-I (de 56.5 pour le CH_3I à 52.1 Kcal mol^{-1} pour le *t*-BuI) [7] rend les iodures d'alkyles particulièrement utilisables comme source de radicaux alkyles.

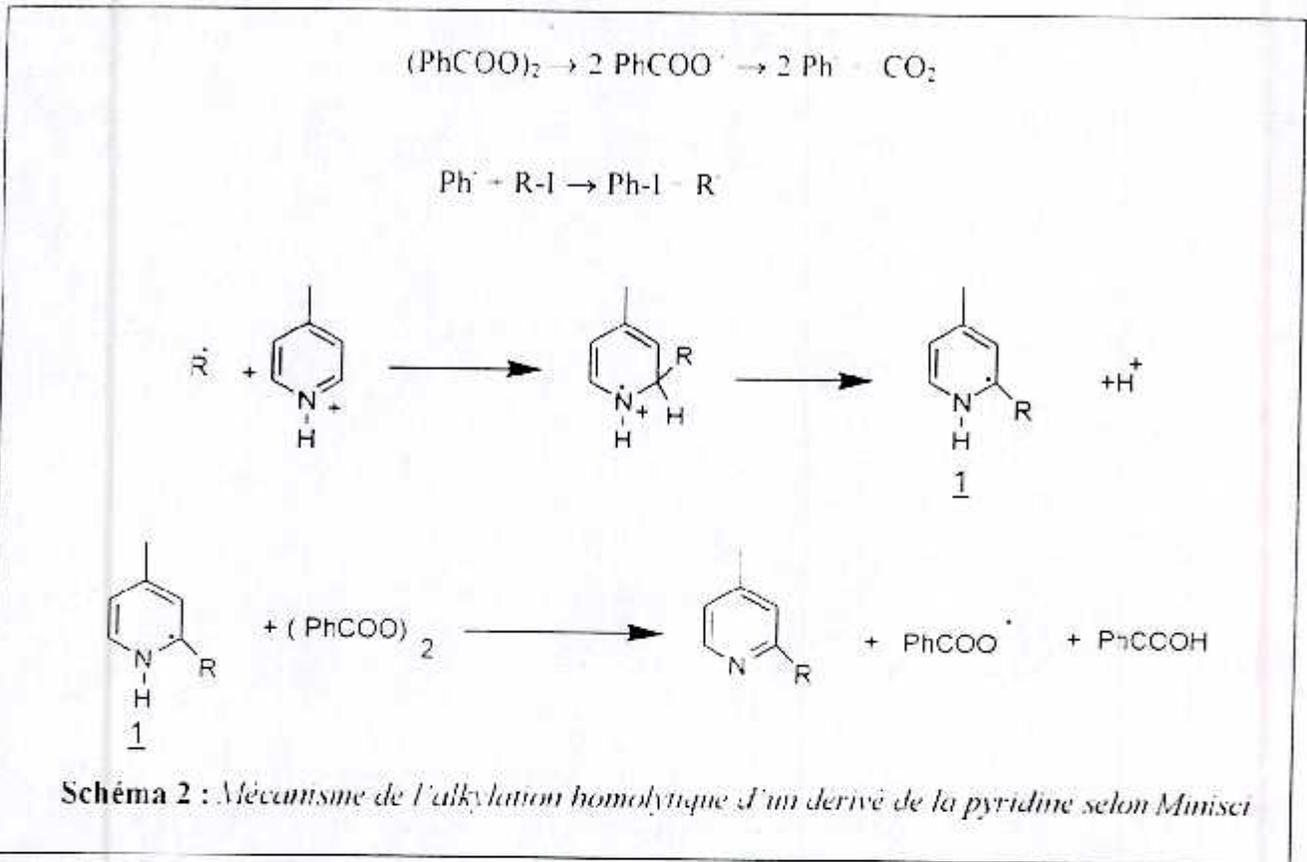
Au début, **Minisci** et al ont utilisé le peroxyde de benzoyle (BPO) et les sels diazonium pour generer des radicaux alkyles à partir des iodures d'alkyles dans l'alkylation des bases heteroaromatiques illustrée par les Eqs-3, 4 [8]



La pyridine protonée avec l'acide trifluoroacétique CF_3COOH réagit avec un iodure d'alkyle R-I en présence du BPO dans un solvant tel que l'acétonitrile ou le benzene à une température comprise entre 60 et 80°C [9]. La réaction peut être accélérée en présence d'une faible quantité d'un sel ferreux Fe(II) .

Le mecanisme proposé est décrit dans le Schema 2

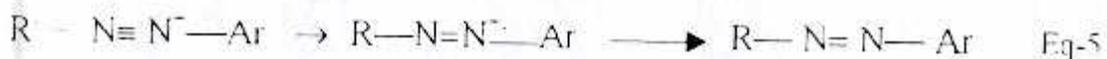
La première étape est la décomposition du peroxyde de benzoyle. La seconde étape est l'abstraction de l'iode, une réaction très rapide, et trois à quatre fois plus grande en magnitude que l'abstraction de l'hydrogene du radical phenyle ($k > 10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$). La troisième étape est l'attaque du radical R' sur le noyau pyridinique et la formation du radical pyridinium **1**. La quatrième étape est la décomposition induite du peroxyde de benzoyle par le radical pyridinyle **1** fortement nucléophile. La vitesse de décomposition du peroxyde de benzoyle est quatre à cinq fois plus rapide en présence d'une base protonée. Ces réactions sont inhibées par la présence de l'oxygène. Les rendements de cette réaction varient de 80 à 100%.



De même, le sel diazonium génère un radical Ar^\cdot qui réagit avec l'iodure d'alkyle. Cette méthode donne des produits alkylés en position 2 et 4 avec un rendement qui varie de 76 à 98%.

Bien que ces deux réactions (Eqs 3 et 4) donnent de bons rendements, certaines réactions parasites réduisent l'efficacité ces deux sources radicalaires. Le peroxyde de benzoyle réagit avec les iodures tertiaires (iodures de *t*-alkyle), mais il ne donne pas de radicaux *t*-alkyles à cause de sa participation dans des réactions compétitives de nature ionique. De plus, la décomposition induite ou thermique des peroxydes de benzoyle produit des radicaux benzyloxy $\phi\text{-COO}^\cdot$ qui réagissent avec plusieurs substrats (composés aromatiques actifs, oléfines, alcools, éthers, amines) au lieu de générer des radicaux phényles ϕ^\cdot par décarboxylation.

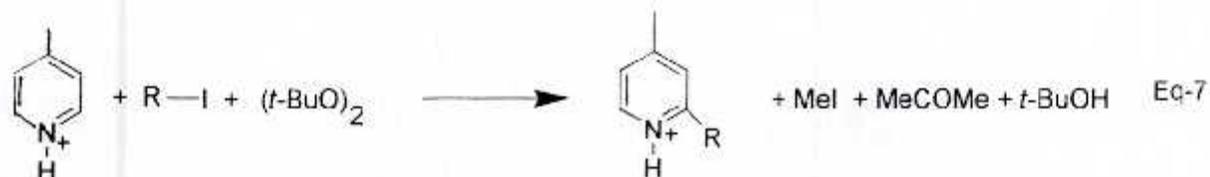
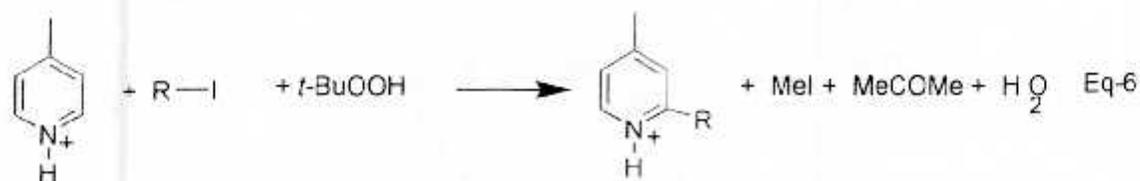
L'inconvénient principal avec le sel diazonium est la grande vitesse d'addition des radicaux nucléophiles sur le groupement diazonium menant à une réaction de couplage radicalaire (Eq-5).



Cette réaction de compétition peut être réduite par l'ajout d'une faible quantité de sel diazonium durant la réaction d'alkylation des bases hétéroaromatiques.

Pour surmonter ces difficultés, **Minisci** et al. ont développé une nouvelle procédure pour générer des radicaux alkyles par le moyen de l'abstraction de l'iodure avec le radical méthyle [10].

L'hydroperoxyde de *t*-butyle et le peroxyde de di-*t*-butyle sont utilisés comme sources de radical méthyle dans la substitution de la base hétéroaromatique par les iodures d'alkyles selon les Eqs-6, 7 :



La déprotonation des alkyropyridiniums se fait par un lavage avec une solution aqueuse contenant 10% de NaOH.

Le succès de cette synthèse est le résultat de la combinaison du facteur enthalpique qui gouverne l'équilibre de la réaction de l'abstraction de l'iodure, et l'effet polaire qui gouverne la réactivité des radicaux alkyles avec le noyau hétéroaromatique protoné.

Sachant que le radical méthyle Me^\cdot est le moins stable des radicaux alkyles et que l'énergie de liaison carbone- iode varie de 56.5 pour le CH_3I à 52.1 Kcal/ mol pour le *t*-BuI, il est possible de générer des radicaux alkyles selon l'équilibre donné dans l'Eq-8 [7].



La sélectivité chimique de la réaction (Eq-8) est grande, due au fait que d'autres réactions de compétition du radical méthyle (abstraction de l'hydrogène, addition aux oléfines ou aux composés aromatiques homocycliques etc...) sont deux à trois fois plus faibles en magnitude [11].

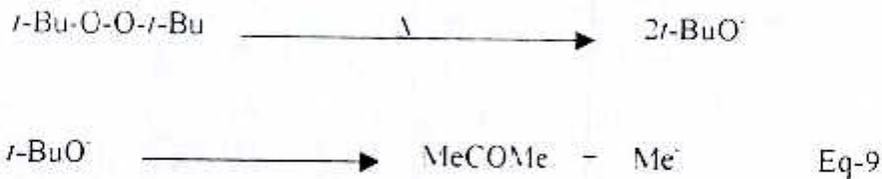


Quand le facteur enthalpique gouverne la reactivite des radicaux alkyles comme pour la reaction (Eq-8), le radical méthyle est plus reactif que les radicaux alkyles primaires, secondaires, tertiaires et généralement les radicaux alkyles substitués en position α ; cela peut déplacer l'équilibre vers la droite.

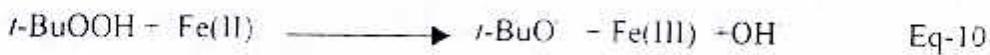
La source du radical devient sélective quand les effets polaires sont importants. Ainsi les vitesses d'addition des radicaux alkyles aux bases hétéroaromatiques protonées sont fortement affectées par leur caractère nucléophile.

Rappelons que tous les radicaux primaires et secondaires sans groupements attracteurs d'électrons, en position α , sont plus nucléophiles que le radical méthyle.

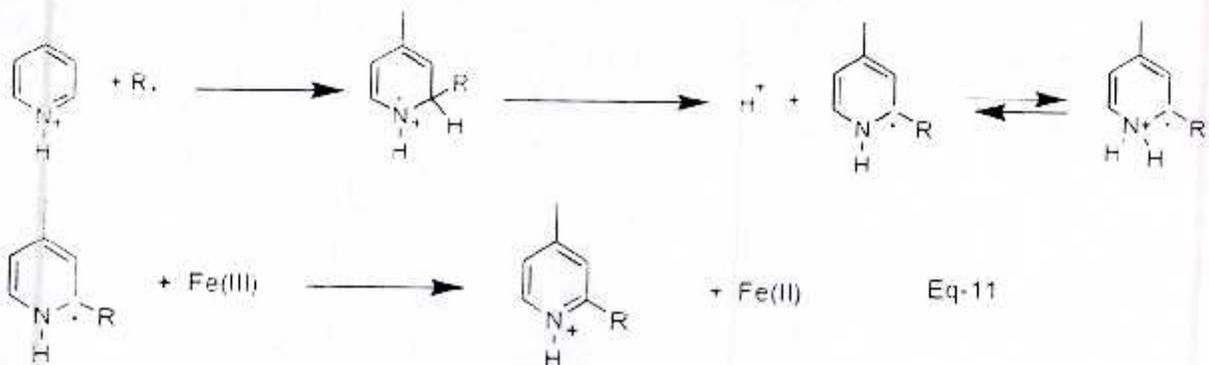
Avec le peroxyde de di-*t*-butyle, le radical méthyle est formé par une β -scission du radical *t*-BuO (Eq-9).



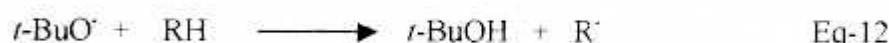
Avec le *t*-BuOOH, le radical alkoxy est obtenu par une décomposition redox avec un sel Fe(II) (Eq-10) :



Le radical alkyle attaque sélectivement le noyau hétérocyclique, le sel Fe(II) consommé dans l'Eq-10 est régénéré via une réduction de l'ion ferrique par le radical pyridinique selon le mécanisme suivant (Eq-11)



Deux réactions compétitives du radical $t\text{-BuO}^\cdot$: l'abstraction de l'hydrogène de la liaison C—H dans le système réactionnel Eq-12 et la réduction par le sel de Fe(II) Eq-13.

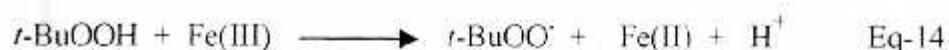


Dans le souci de minimiser la probabilité de la réaction Eq-12, les effets du solvant et de la température ont été pris en considération. L'influence du solvant et de la température sur la réaction de compétition entre l'abstraction de l'hydrogène (Eq-12) et la décomposition (Eq-13) du radical $t\text{-BuO}^\cdot$ a été longtemps connue [12].

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

D'autre part, pour minimiser la réaction Eq-13, il est important de maintenir constante la concentration du sel Fe(II) dans le système réactionnel. Cela est possible par l'utilisation d'une faible quantité d'acétate de Fe(II) comme catalyseur.

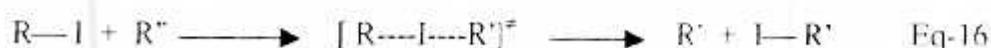
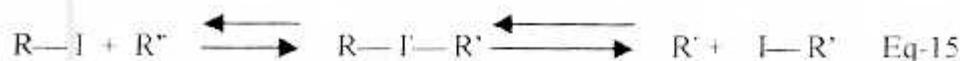
Cependant, aucune réaction n'aura lieu dans les mêmes conditions en absence du sel Fe(III), Eq-14 :



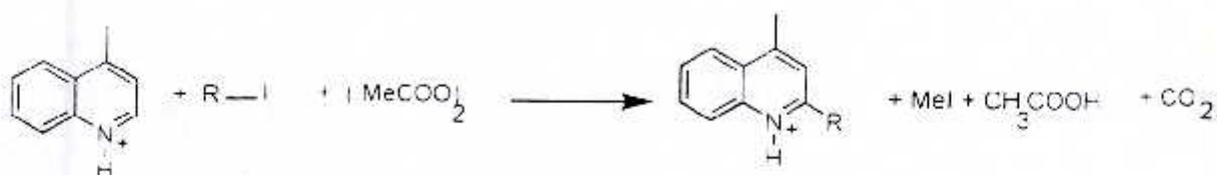
La grande sélectivité de ce processus est démontrée par la compétition d'un iodure d'alkyle primaire et un autre secondaire dans un rapport équimolaire, seulement l'alkylation par le radical alkyle secondaire est observée.

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

De même, **Minisci** et al. [13] ont suggéré que cette grande sélectivité peut être expliquée par le fait que le mécanisme de l'abstraction de l'iodure pourrait être un processus d'addition-élimination (Eq-15) au lieu d'un processus de transfert de charge classique (Eq-16)



Ces mêmes chercheurs ont effectivement utilisé le peroxyde de di-méthyle $(\text{MeCOO})_2$ selon l'Eq-17 [6].



Eq-17

L'avantage dans l'utilisation du $(\text{MeCOO})_2$ comparé au $(\text{PhCOO})_2$ est que le radical MeCOO^\cdot se decarboxyle plus rapidement que le PhCOO^\cdot . Le seul inconvénient est que le $(\text{MeCOO})_2$ n'est pas un produit commercial car il est dangereux. Cependant, les solutions du $(\text{MeCOO})_2$ dans MeCOOH peuvent être préparées facilement à partir d' Ac_2O et Na_2O_2 . Il faut utiliser cette solution avec beaucoup de précaution dans la substitution hétéroaromatique.

Quelques aspects fondamentaux de la réaction de Minisci sont :

1. Les bases non protonées sont généralement aussi réactives et sélectives que les dérivés du benzène (toutes les positions sont susceptibles à l'attaque). La protonation cause une grande augmentation de la réactivité et la sélectivité des radicaux alkyles et carbonyles sans groupements attracteurs en position α qui attaquent exclusivement en position α et γ des bases hétéroaromatiques. Les radicaux alkyles avec un groupement attracteur en position α (COOR , NO_2 , CN etc) ne réagissent pas avec les bases hétéroaromatiques protonées.
2. La vitesse d'addition des radicaux alkyles et acyliques sur la base hétéroaromatique protonée est plus grande que les autres réactions de compétition de ces radicaux, particulièrement avec les molécules du solvant.

Quelques exemples illustratifs de l'alkylation homolytique des bases hétéroaromatiques sont compris dans le Tableau I

Tableau 1 :

Base heteroaromatique	Agent alkylant	Initiateur	Orientation (%)	Conversion (%)	Rendement (%)	Ref
4-cyano pyridine	<i>t</i> -Pr-I	BPO	2(66) . 2,6(34)	72	100	[9]
4-méthyl quinoleine	2-Iodo pentane	BPO	2(100)	98	85	[9]
4-cyano pyridine	<i>t</i> -Pr-I	<i>t</i> -BuOOH	2(71) . 2,6(29)	78	81	[10]
Quinoleine	Bul	<i>t</i> -BuOOH	2(30) . 4(32) . 2,4(38)	79	94	[10]
4-cyano pyridine	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁ l	(<i>t</i> -BuO) ₂	2(45) . 2,6(55)	88	83	[10]
Quinoxaline	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁ l	(<i>t</i> -BuO) ₂	2(100)	72	78	[10]
Quinoleine	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁ l	ArN ₂	2(44) . 4(56)	-	93	[8]
Isoquinoleine	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁ l	ArN ₂	1(100)	-	90	[8]



Chapitre 2 :

Dégradation du PVC :

1-Principales causes de dégradation :

Le polychlorure de vinyle, PVC, est l'un des polymères commerciaux les plus utilisés. Toutefois, la faible stabilité thermique de ce polymère demeure le principal inconvénient. A cet effet, l'étude de la dégradation thermique et photochimique, ainsi que de la stabilisation du PVC a fait l'objet de nombreux travaux.

Selon un grand nombre d'études [14-17], la dégradation non oxydative du PVC est due aux nombreux sites de défection formés lors de sa polymérisation, tels que les chlores allyliques, les chlores tertiaires, les ramifications les structures oxygénées et les structures tête-à-tête. Ces sites sont considérés comme structures anormales dans le PVC. Ainsi, un départ de HCl en chaîne est observé dès qu'on chauffe le polymère à 80°C, alors que sa température de transformation est généralement comprise entre 180°C et 200°C [18]. Le même phénomène se produit lorsqu'on expose le PVC aux radiations ultraviolettes [19]. Il en résulte l'apparition d'une coloration jaune indésirable due à la formation de séquences de doubles liaisons conjuguées. On doit compter un minimum de sept doubles liaisons conjuguées pour cette coloration [20-23].

Néanmoins, la corrélation quantitative entre les structures anormales présentes dans le PVC et sa stabilité n'a pas été rapportée dans la littérature, probablement à cause des difficultés rencontrées dans l'estimation quantitative de ces structures. En plus, le fait que le nombre de ces sites soit faible dans le PVC, ceci met en doute leur considération comme cause exclusive de l'instabilité du polymère.

Il a été trouvé que les bouts de chaînes insaturés, les résidus d'amorceur et les structures tête-à-tête n'ont pas une influence significative dans le mécanisme de la dégradation [14,24]. Les études sur ces modèles ont montré que les chlores allyliques associés aux doubles liaisons internes sont plus instables que toutes les structures anormales présentes aux extrémités et que les chlores tertiaires sont plus instables que les chlores secondaires [25].

La distribution de la tacticité dans le PVC influence sur le mécanisme de la dégradation thermique [26-30]. Il a été démontré que les séquences isotactiques et syndiotactiques favorisent la propagation de la réaction d'élimination entraînant une perte séquentielle de HCl. Un degré de tacticité élevé engendrera une longueur de séquences polyènes élevée. Cet effet est plus prononcé avec les polymères syndiotactiques [26-28]. Les polymères qui n'ont pas de séquences tactiques prononcées, due au processus de la polymérisation obéissant à la propagation Bernoullienne statistique, ont un grand degré de stabilité thermique et un nombre de séquences polyéniques relativement faibles après dégradation.

De même, la faible stabilité d'un polymère non Bernoullien favorisé par un emplacement isotactique, est accompagnée par l'initiation d'un grand nombre de sites relatifs au polymères non Bernoulliens syndiotactiques [30].

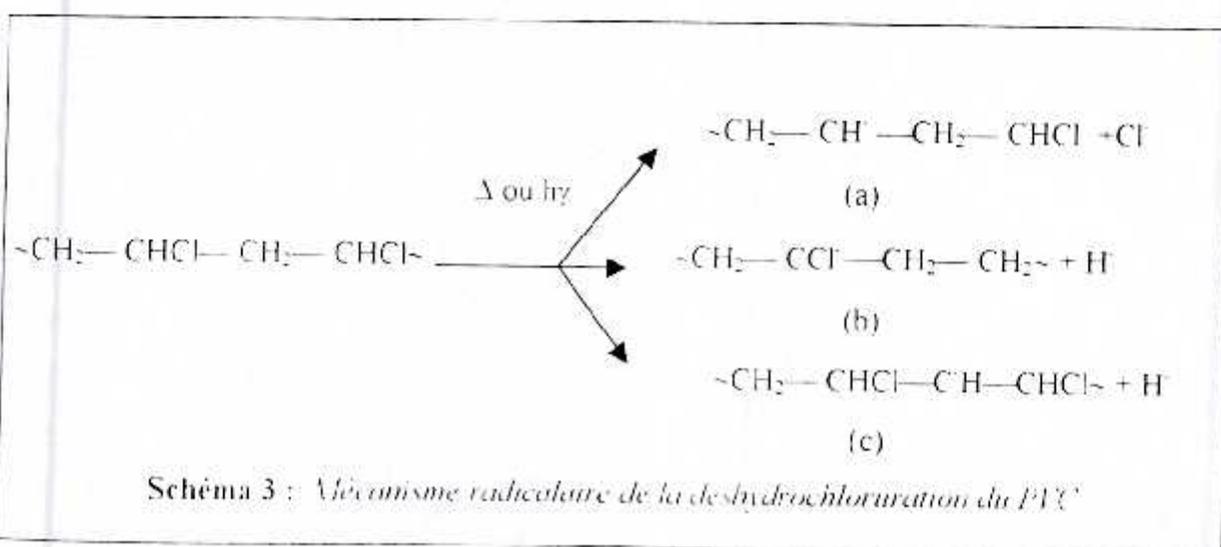
Quant aux défauts oxygénés, leur influence semble plus importante. Il a été démontré que la vitesse d'amorçage de la deshydrochloruration ne dépend pas seulement des teneurs en chlores allyliques et tertiaires, mais aussi des sites oxygénés [31].

2-Mécanisme de la dégradation du PVC :

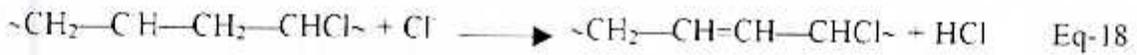
Le chauffage ou l'exposition aux radiations du PVC s'accompagne d'une émanation progressive de HCl et une formation de polyènes conjugués. Le produit absorbera dans le Visible.

La décomposition thermique du PVC est un processus à deux étapes. 1) Au-dessous de 400°C, la dégradation du PVC s'accompagne d'une perte de HCl et d'une formation de petites quantités de composés aromatiques non substitués. 2) A des températures plus élevées, la décomposition et la pyrolyse des résidus de la première étape auront lieu.

Le Schéma 3 illustre le mécanisme radicalaire de la deshydrochloruration du PVC [19].



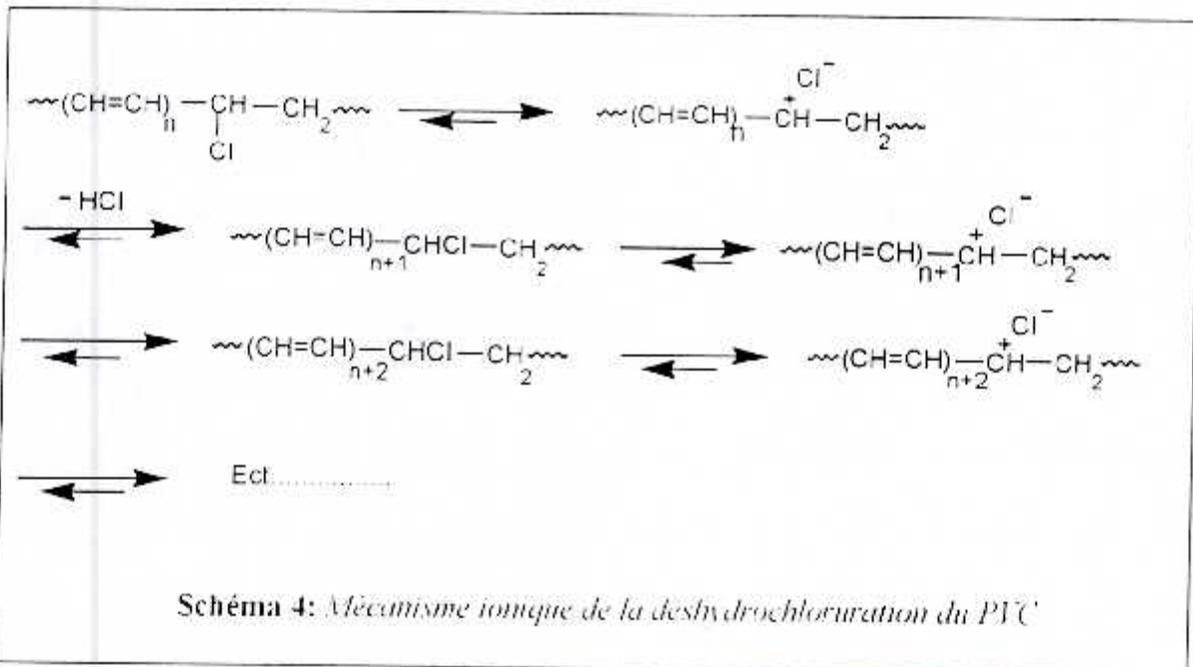
L'étape la plus probable, responsable de la formation d'une liaison insaturée dans la chaîne principale, est l'attaque du radical chlorure Cl^\cdot sur le macroradical résiduel (a) :



Tevetkov et al [32] et Charlesby [33] ont étudié indépendamment le spectre e.s.r du PVC exposé aux radiations γ . ils ont trouvé que les radicaux (2) et (3) sont formés à partir des macroradicaux (b) et (c) par une élimination de HCl



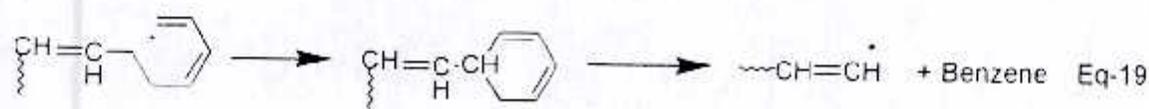
Un autre mécanisme ionique proposé par Starnes est représenté dans le Schéma 4 [34]



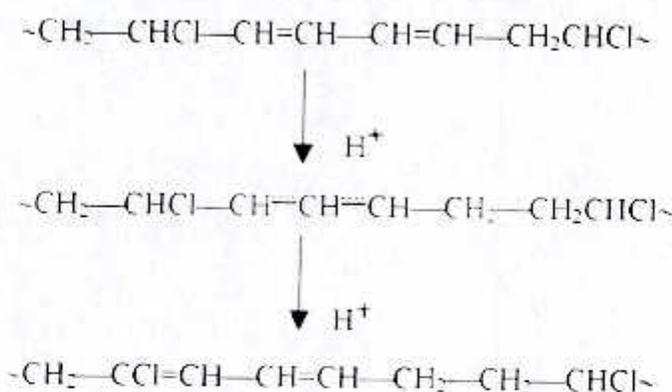
Le mécanisme de la décomposition thermique du PVC a été suivi par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR) sur un intervalle de températures comprises entre 140°C et 330°C [35]. Durant la première étape de pyrolyse, entre 140°C et 270°C, le changement principal dans la structure du PVC est dû aux liaisons les plus réactives dans le polymère. Dans le spectre IR, seules les bandes correspondantes aux atomes de chlores qui se sont déplacées. La deshydrochloruration du PVC a lieu avec la formation des composés aromatiques tels que le benzène, le naphthalène et l'anthracène [36-39]. Ces composés aromatiques sont le résultat de la rupture et la réticulation (inter et intramoléculaire) des chaînes du polymère.

Pour élucider le rôle de l'oxygène dans la dégradation, surtout la formation du benzène du PVC, **Matsusaka** et ses collaborateurs ont procédé à son traitement thermique à différentes températures (250-450°C), en un premier lieu à l'air libre et en un deuxième lieu sous atmosphère d'hélium [40]. Leurs résultats révèlent que la quantité du benzène formée au cours du traitement augmente avec la durée de ce dernier jusqu'à atteindre une valeur limite. Cette valeur est plus importante pour les températures élevées, elle est plus faible en atmosphère inerte qu'en atmosphère oxydante pour les températures inférieures à 320°C. Par contre, les quantités du benzène sont d'environ 6% de la masse du PVC à des températures au-delà de 450°C.

Un mécanisme de formation du benzène a été proposé par **Bellenger** et al. [41] (Eq-19) :



Il a été trouvé que la présence du HCl accélère la dégradation et la photodégradation du PVC [19, 42]. Il a été montré que l'action catalytique du HCl facilitait la création d'ions polyényles dont la migration le long de la chaîne du polymère résulte en la formation de polyènes plus longs selon le mécanisme suivant (Schéma-5)



Et par conséquent



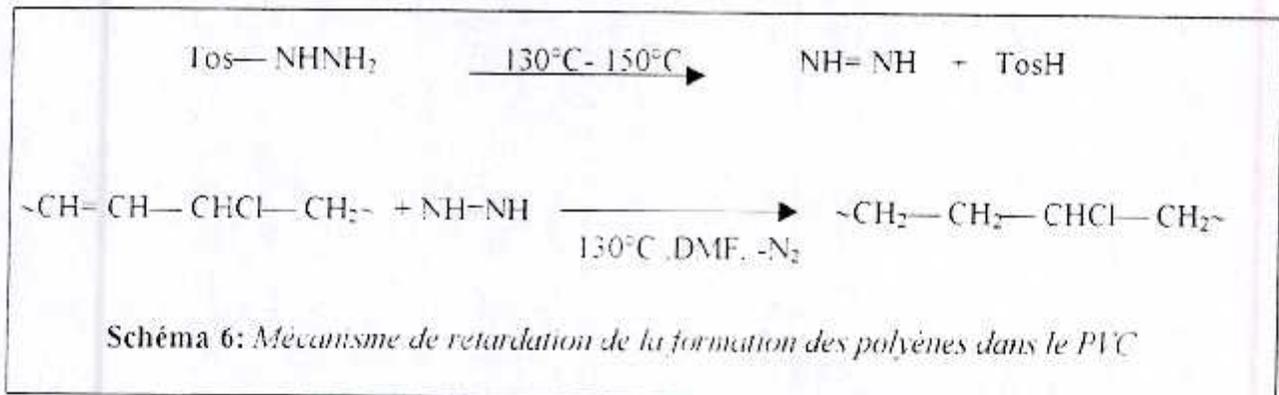
Schéma 5: Mécanisme de l'action catalytique du HCl dans la formation des séquences polyéniques plus longs sur le PVC.

Chapitre 3

Modification chimique du PVC

Il est admis que l'instabilité thermique du PVC est due à la présence de certains chlorures labiles dans la chaîne du polymère. Ainsi, leur substitution par d'autres groupements fonctionnels est conçue comme l'une des solutions pour améliorer ses propriétés thermiques. Pour cela, plusieurs réactions de modification chimique du PVC telles que la substitution, la réduction, l'élimination et la dégradation ont été traitées et revues par différents auteurs [43-63]

Okawara et Ochiai ont choisi la réduction du PVC avec le diimide $\text{NH}=\text{NH}$ comme moyen de retardation de la formation des polyènes [43]. L'hydrazide de *p*-toluène sulfonyle (PSH) a été utilisé comme source de diimide pour saturer les doubles liaisons selon le Schéma 6.



D'autres réactions de réduction sur le PVC ont été réalisées avec l'hydruure d'aluminium et de lithium (LiAlH_4) par **Braun et al** [44] et **Millan et al** [45], et avec l'hydruure de tributylétain ($n\text{-Bu}_3\text{SnH}$) par **Starnes et al** [46].

Pourahmady et al ont étudié la microstructure des copolymères éthylène-chlorure de vinyle (EVC) obtenus par une réduction partielle du PVC avec différents réactifs en utilisant la spectroscopie RMN- ^{13}C [47]. La réduction du PVC avec l'hydruure de tributylétain ($n\text{-Bu}_3\text{SnH}$) a fourni des copolymères ayant un grand degré d'unités monomères alternées. Dans ce cas, l'absence des blocs du PVC élimine le problème de la déshydrochloruration et la formation des séquences de liaisons insaturées. Les copolymères obtenus de la réduction du PVC avec le LiAlH_4 ont une distribution aléatoire, et ceux obtenus avec l'hydruure de triéthylbore et de lithium ($\text{Li}(\text{Et})_2\text{BH}$) sont des copolymères en bloc.

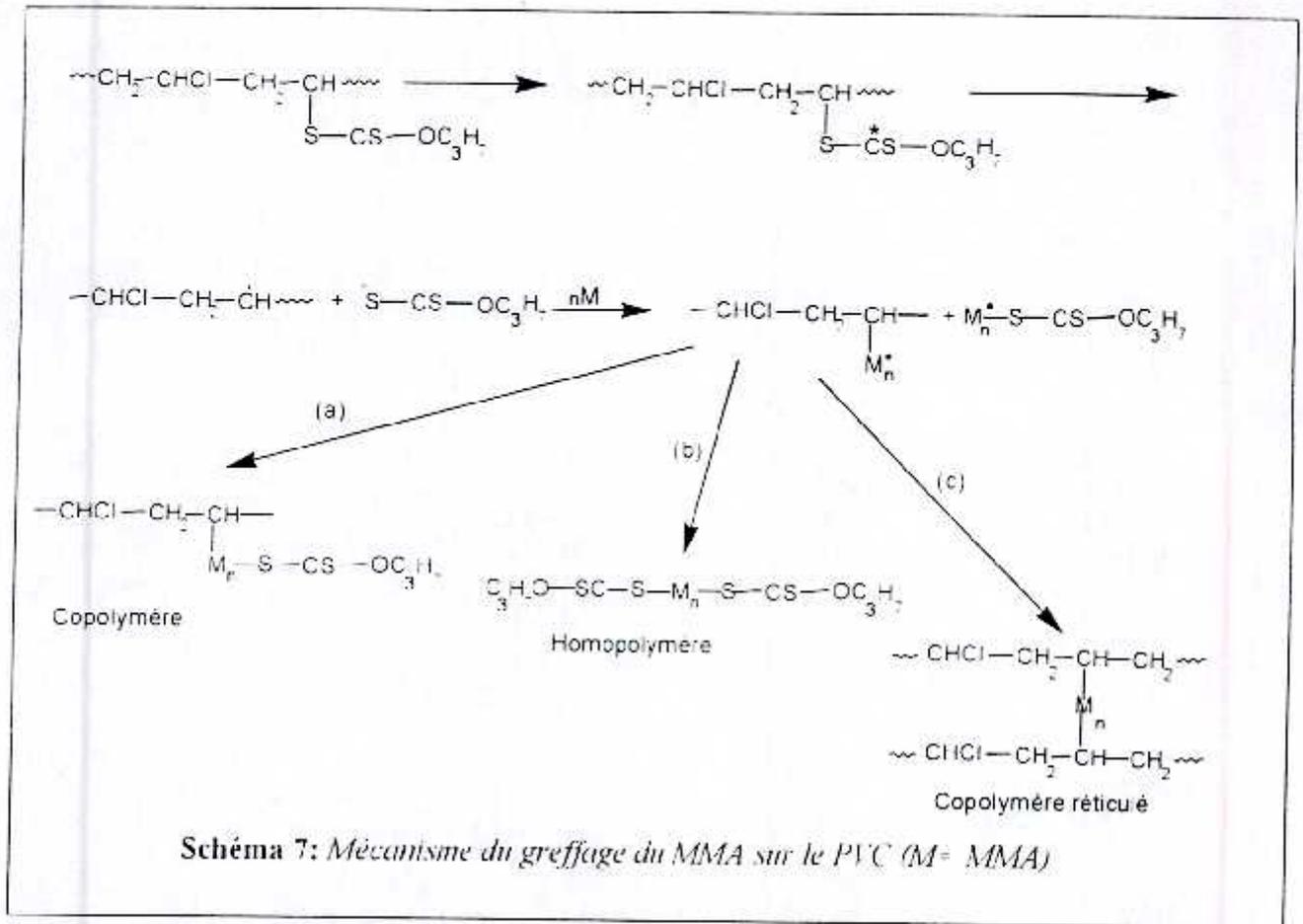
Dans la série des copolymères obtenus avec le $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$, l'amélioration des propriétés thermiques est proportionnelle en unités éthylènes (E) jusqu'à un maximum de 40% en E. Au delà de cette valeur, le polymère devient instable. **Naqvi** a expliqué ce phénomène par l'introduction des groupements éthylènes non polaires sur la chaîne polaire du PVC, la stabilité du copolymère est due à la présence des interactions polaires à l'intérieur de la matrice du polymère [48]. La stabilité diminue à une composition critique (supérieure à 40% en mole de E) à cause de l'apparition de deux phases séparant les segments d'éthylène non polaires et les segments des chlorures de vinyle polaires.

Dans les dernières années, un grand nombre de travaux a été réalisé sur la substitution des chlores du PVC par des nucléophiles. Ces agents de modification ont un caractère fortement nucléophile et faiblement basique, et ce dans le but de minimiser la réaction de déshydrochloruration du PVC.

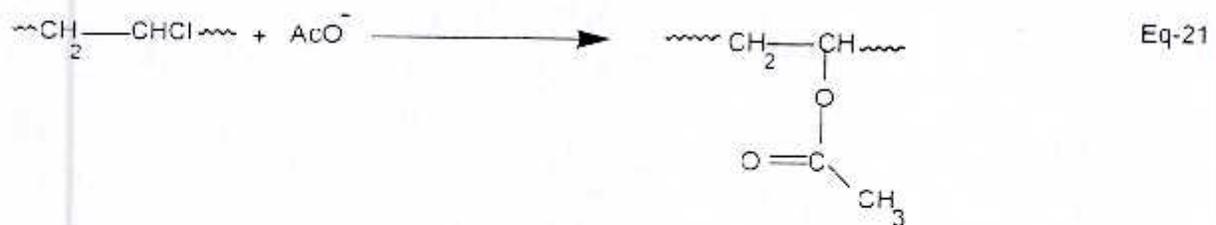
L'effet de la substitution du PVC par le N-méthylthiocarbamate (MD) sur sa stabilité aux radiations γ a été étudié par **Nagakawa et al.** [49]. Des échantillons du PVC contenant entre 2 et 11% en mole de N-méthylthiocarbamate (PMD) ont été irradiés avec des rayons γ à 40°C. La stabilité des PVC modifiés augmente considérablement avec le degré de substitution.

Dans le but de réaliser la réticulation du PVC et la co-réticulation du PVC avec le NBR (acrylonitrile butadiène rubber) sous les radiations UV, **Yang et al.** ont modifié le PVC par le N,N-diéthylthiocarbamate de sodium $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CS}-\text{SNa}$ [50]. Le polymère obtenu (PVC-SR) a été exposé aux radiations UV. Les résultats ont montré que le PVC-SR et le mélange PVC-SR avec le NBR sont facilement réticulés et co-réticulés respectivement sous les radiations UV. Cependant, ces réactions n'ont pas lieu avec le PVC, NBR ou le mélange PVC avec le NBR. Le spectre UV a montré que le PVC-SR se dissocie en macroradicaux à chaînes latérales sulfurées. Ces radicaux sont responsables dans les réactions de réticulation.

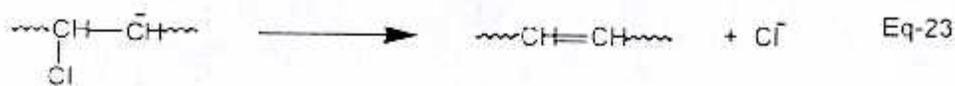
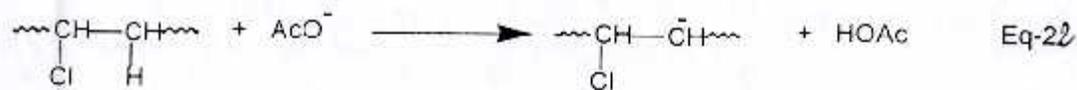
Les PVC-(*n*-propyl xanthate) (PVC-nPX) ont été préparés par **Huskić et al.** à partir du PVC et *n*-propyl xanthate de potassium [51]. Le méthylméthacrylate (MMA) est greffé sur le macroinitiateur PVC-nPX en utilisant une lampe d'UV à différentes longueurs d'ondes. Le greffage est plus efficace à $\lambda=302\text{ nm}$. Le Schéma 7 représente le mécanisme du greffage du MMA sur le PVC-nPX.



Lewis et al. ont montré que les éthers couronnés catalysent la réaction de substitution du PVC par les acétates de potassium selon les réactions (Eqs 20 et 21) [52] :



Pour les faibles quantités d'éther couronné, le taux de greffage est proportionnel à la concentration initiale du catalyseur. Pour les concentrations élevées d'éther couronné, la quantité de l'anion acetate greffé est proportionnelle à la racine carrée du catalyseur. Cette réaction s'accompagne d'une réaction d'élimination due aux ions acetates libres. Le mécanisme de la dégradation est probablement due à une élimination de H en compétition avec la substitution comme le montre les réactions (Eqs 22, 23)



Millan et al. furent les premiers à mener une étude approfondie sur la substitution nucléophile du PVC prenant en compte les aspects cinétiques, mécanistiques et microstructuraux [53]. Ces auteurs ont utilisé le thiophenate de sodium comme agent de substitution dans le cyclohexanone à basse température (-15°C). Le remplacement des chlores se fait selon un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$. Ils ont mis en évidence, d'une part, la stéréosélectivité de cette réaction sur les atomes de carbone centraux (-CHCl-) des triades iso et hétérotactiques, et d'autre part, l'amélioration de la stabilité thermique liée à ce greffage du fait de l'élimination des atomes de chlores labiles.

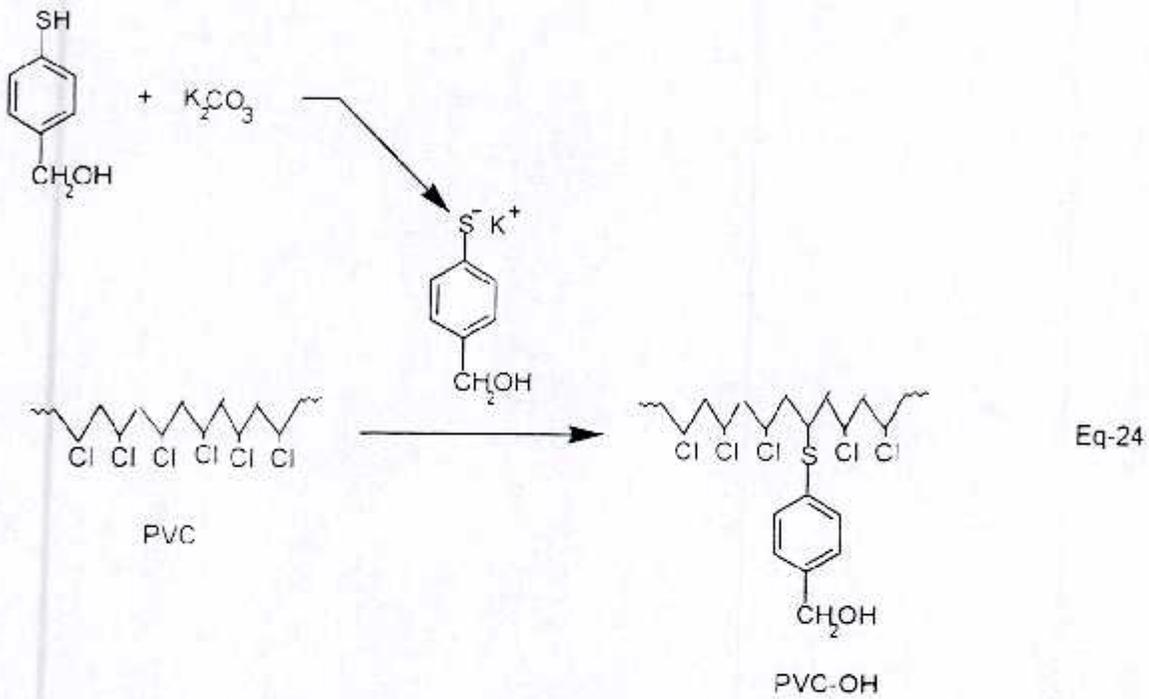
Plusieurs travaux effectués par les mêmes auteurs sur l'étude de la réaction de substitution du PVC par les thiophénates de sodium [54, 55]. Ils ont montré que la réaction de substitution s'effectue sur les triades iso et hétérotactiques, alors que sur les triades syndiotactiques aucune substitution n'est observée.

La réaction du PVC avec le phénate de sodium, catalysée par les halogénures d'ammonium quaternaires, conduit à la déshydrochloruration du PVC quand elle est menée dans le THF, ou des polymères insaturés et substitués si l'eau est présente dans le système [56]. Le degré d'élimination de HCl dépend de la nature et de la concentration du catalyseur, ainsi que du temps et de la température de la réaction. La cinétique de la réaction de substitution du PVC dépend de la nature du nucléophile et des conditions de la réaction, tandis que la structure chimique des polymères ne dépend que du degré de substitution [57].

Le PVC modifié par le di(2-éthylhexyl)dithiophosphate de sodium a donné la formation d'un gel stable capable de séparer sélectivement les ions métalliques sous les conditions de l'extraction chromatographique [58].

L'introduction des groupements hydrophiles dans le PVC a été réalisée par **Hidalgo** et al., obtenu par la modification du PVC avec l'alcool *p*-mercaptobenzyle [59]. Le caractère sélectif de la modification par le groupement thiol et la présence des groupements hydroxyles libres dans le polymère ont été confirmés par la RMN- ^1H .

La réaction est schématisée par la réaction (Eq-24)



L'alcool 4-mercaptobenzyle contient deux groupements fonctionnels. le groupement mercapto qui se greffe sur le polymère par une substitution des atomes de chlores et le groupement hydroxyle qui réagira facilement avec le 1,6-hexaméthylène diisocyanate (HMDI) pour donner des réseaux réticulés [60]

La réaction de modification du PVC avec les dérivés de la pyridine a été aussi enregistré par **Reinecke** et al. [61, 62] La réaction de substitution du PVC a été réalisée sans dégradation avec le 2-mercapto pyridine, le 4-mercapto pyrimidine, le 4-mercapto-N,N-diméthylaniline et le 4-mercapto pyridine. Les composés mercapto substitués en position *para* sont plus réactifs que les produits correspondants substitués en position *ortho*, avec un taux de substitution élevé.

La réactivité des groupements amino envers l'attaque électrophile et la formation des sels d'ammonium quaternaire avec l'iodure de méthyle est testée avec les polymères modifiés. Cette réaction donne de bons rendements avec les PVC modifiés par le 4-mercapto pyridine et le 4-mercapto-N,N-diméthylaniline, par contre les PVC aminés avec des atomes d'azote en position *ortho* ne réagissent pas avec les iodures de méthyle à cause de l'empêchement stérique par les chaînes du polymère.

Chapitre 4

Partie expérimentale

Tous les solvants liquides fournis par Fluka, Prolabo ou Aldrich tels que la pyridine, le tétrahydrofurane (THF), le méthanol et l'acétone, la quinoline, le 2-vinylpyridine, le 4-vinylpyridine, le 2,4,6-triméthylpyridine, l'iodométhane ont été distillés avant utilisation. Le peroxyde de benzoyle (BPO) a été purifié par recristallisation dans le méthanol. L'iodure de sodium (NaI) et l'acide trifluoroacétique (CF₃COOH) ont été utilisés sans purification préalable. Le polychlorure de vinyle (PVC) et le copolymère poly(2-vinylpyridine-co-styrène) fournis par Aldrich ont été utilisés dans les réactions de modification sans purification.

I- 1^{ère} partie expérimentale :

I-1 : Réactions de modification :

I-1-a : Réactions de l'ioduration du PVC :

Dans un ballon tricol, muni d'un réfrigérant, d'une arrivée d'azote ou d'argon et plongé dans un bain-marie, on introduit les quantités appropriées du PVC solubilisé dans le THF et du NaI solubilisé dans l'acétone. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau II :

Tableau II : Conditions opératoires de l'ioduration du PVC.

Agents de modification (rapports molaires)	Température (°C)	Solvant (rapports volumiques)	Temps réactionnel (heures)	Observations
PVC/ NaI (1 :1)	80	THF/ Acétone (1 :2)	24	Dégradation
PVC/ NaI (1 :1)	80	THF/ Acétone (1 :2)	4	Dégradation
PVC/ NaI (1 :1)	80	THF/ Acétone (1 :2)	4	Dégradation
PVC/ NaI (1 :1)	60	THF/ Acétone (1 :2)	20	Polymère jaune
PVC/ NaI (1 :1)	50	THF/ Acétone (1 :2)	20	Polymère blanc
PVC/ NaI (1 :1)	50	THF/ Acétone (1 :2)	6	Polymère blanc
PVC/ NaI (1 :1)	40	THF/ Acétone (1 :2)	20	Polymère blanc
PVC/ NaI (1 :1)	30	THF/ Acétone (1 :2)	20	Polymère blanc

Les différents polymères sont ensuite récupérés par précipitation dans le mélange (méthanol/ H₂O : 2V/ 1V), purifiés par dissolution/ précipitation dans le système THF/ méthanol avant de l'isoler et de le sécher dans une étuve à 40°C jusqu'à un poids constant. A la fin, les polymères modifiés sont caractérisés par les différents types d'analyse (UV, IR et la DSC).

I-1-b : Réaction de modification du PVC ioduré par la pyridine :

Dans un ballon tricol, muni d'un réfrigérant, d'une arrivée d'azote ou d'argon, et d'un thermomètre maintenu à 60°C, on introduit le PVC ioduré (PVC-I) dissous dans le THF. A cette solution, on ajoute la pyridine, le CF₃COOH et le BPO. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 24 heures. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau III :

Tableau III : Conditions opératoires de la réaction de modification du PVC-I par la pyridine.

Agents de modification (rapports molaires)	Température (C)	Solvant	Temps de réaction (heures)	Observations
PVCl/ pyridine/ CF ₃ COOH/ BPO (1:1:1:1)	60	THF	24	Polymère beige
PVCl/ pyridine/ CF ₃ COOH/ BPO (1:2:2:1)	60	THF	24	Polymère beige
PVCl/ pyridine/ CF ₃ COOH/ BPO (1:2:2:2)	60	THF	24	Polymère beige

Les polymères modifiés sont ensuite récupérés par précipitation dans le mélange méthanol/ H₂O contenant 10% en masse du NaOH. Purifiés par dissolution/ précipitation dans le système THF/ méthanol avant de l'isoler et de le sécher dans une étuve à 40°C jusqu'à un poids constant. A la fin, les polymères sont caractérisés par les différents types d'analyse.



II- 2^{ème} partie expérimentale :

II-1 : Nouvelle méthode gravimétrique du dosage de la pyridine et ses dérivés :

II-1- a) : Procédure expérimentale typique :

Dans un ballon, la pyridine (0,8 mL, 10 mmol) dans le THF (40 mL) est protonée par l'acide trifluoroacétique (0,76 mL, 10 mmol) à température ambiante et sous agitation pendant une heure. A cette solution, on ajoute le NaI (1,5 g, 10 mmol) dissous dans le THF. La solution prend une couleur jaune- rouge avec la précipitation instantanée d'un sel de couleur blanche. Le précipité a été filtré, lavé plusieurs fois avec le THF, séché dans l'étuve pendant deux jours et pesé ($m = 1,36\text{g}$). Cette masse correspond à 10 mmol du CF_3COONa .

La température de fusion du précipité blanc a été estimé à 210°C avec décomposition (Lit. 205- 210°C avec décomposition) [64].

D'autre part, la solution filtrée a été distillée sous vide et le solide récupéré de couleur rouge-noir est hygroscopique, soluble dans l'eau et les alcools, sa température de fusion est de 130°C .

Cette procédure a été évaluée, premièrement avec différentes concentrations de la pyridine puis appliquée sur tous les composés qui contiennent de l'azote.

Les conditions opératoires du dosage de la pyridine à différentes concentrations sont résumées dans le Tableau IV.

Tableau IV: Les conditions opératoires du dosage de la pyridine à différentes concentrations.

Quantité de la pyridine mL (mmol)	Volume du THF mL	Volume du CF_3COOH mL (mmol)	Masse du NaI g (mmol)	Volume du THF mL	Masse du CF_3COONa obtenue g(mmol)
0,8 (10)	40	0,76 (10)	1,5 (10)	40	1,36 (10)
1,2 (15)	20	1,147 (15)	2,25 (15)	40	2,11 (15.5)
0,4 (5)	30	0,38 (5)	0,75 (5)	30	0,63 (4.6)
1 (12,4)	40	0,95 (12,4)	1,5 (10,5)	40	1,44 (10,5)

En deuxième lieu, le titrage gravimétrique a été appliqué sur différents composés tels que la collidine (2,4,6-triméthylpyridine), la quinoleine, le 2-vinylpyridine (2-VP), le 4-vinylpyridine (4-VP) et le copolymère poly(2-vinylpyridine-co-styrène). Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau V.

Tableau V: Conditions opératoires du titrage gravimétrique de quelques composés azotés.

Agents de réaction (rapports molaires)	Solvant	Observation
Collidine/ CF ₃ COOH/ NaI (1 : 1 : 1)	THF	Précipitation du CF ₃ COONa (50 à 66% en masse)
Quinoleine/ CF ₃ COOH/ NaI (1 : 1 : 1)	THF	Précipitation d'un sel jaune différent du CF ₃ COONa
2-VP/ CF ₃ COOH/ NaI (1 : 1 : 1)	THF	Précipitation d'un sel jaune en poudre qui se transforme à l'air libre en produit résineux
4-VP/ CF ₃ COOH/ NaI (1 : 1 : 1)	THF	Précipitation d'un sel jaune en poudre qui se transforme à l'air libre en produit résineux
Poly(2-vinylpyridine-co-styrène)/ CF ₃ COOH/ NaI (1 : 1 : 1)	THF	Précipitation d'un sel jaune en poudre qui se transforme à l'air libre en produit résineux

Les sels obtenus ont été caractérisés par la spectroscopie UV, IR et par leurs températures de fusion. Les polymères électrolytes ont été récupérés, puis caractérisés par la spectroscopie UV et FTIR. Cette méthode de dosage s'est révélée négative avec les amines primaires, secondaires et tertiaires.

III- Caractérisation :

Le PVC et les PVC modifiés, les sels et les résines ont été caractérisés par les techniques disponibles suivantes :

III-1 : Spectroscopie Ultraviolette (UV) :

Les maxima d'absorption des différents produits sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU, en solution dans le solvant approprié dans des cellules en quartz de 1cm d'épaisseur. Les spectres d'UV sont traités à l'aide d'un logiciel PC1201.

III-2 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Les spectres FTIR du PVC et les PVC modifiés ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Genesis II FTIR™. Des films minces ont été étalés sur des plaques en verre ou sur des pastilles de KBr spectroscopique à partir de solutions diluées contenant 2 à 3% en masse des polymères dans le THF. Après évaporation du solvant à l'air libre, les échantillons ont été séchés dans une étuve à 40°C pendant deux jours. Les spectres expérimentaux ont été obtenus à une résolution de 1cm⁻¹ et moyennant 60 balayages dans le domaine 4000- 400 cm⁻¹.

Tous les spectres sont de qualité acceptable et l'absorbance est dans le domaine où la loi de Beer-Lambert est vérifiée. Le logiciel Grams/ 386 (Galactic Ind. Corp) a été utilisé dans le traitement des spectres.

III-3 : Etude viscosimétrique :

Les mesures viscosimétriques des solutions polymères de concentration initiale de 1g/dL ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre Ubbelohé de SCHOTT GERATE de type AVS 310 à une température de 25°C dans le THF. Les viscosités intrinsèques $[\eta]$ des différents polymères ainsi que leur constantes de Huggins K_{H1} ont été déterminées à partir des tracés de la variation de la viscosité réduite η_{red} en fonction de la concentration.

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/C = [\eta] + K_{H1} [\eta]^2 C$$

K_{H1} représente la constante de Huggins

C la concentration en g/dL

$[\eta]$ la viscosité intrinsèque

La viscosité réduite η_{red} est définie par la relation

$$\eta = \frac{t - t_0}{t_0 C}$$

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

Les valeurs des paramètres K et a sont de $16.3 \cdot 10^{-5}$ dL/g et 0,766 respectivement pour le PVC dans le THF à 25°C [65], nous permettent de calculer les masses viscosimétriques des différents PVC en utilisant la relation de Mark- Houwink- Sakurada $[\eta] = KM^a$.

III-4 : Analyse enthalpique différentielle :

Les mesures calorimétriques du PVC et les PVC modifiés ont été enregistrées à l'aide d'un appareil Labsys DSC 16. Les échantillons des différents PVC de masse comprises entre 12 et 18 mg ont été chauffés jusqu'à 95°C sous azote à une vitesse de 20°C/ minute, puis refroidis jusqu'à 25°C avec une vitesse de 200°C/ minute. Les valeurs des températures de transition vitreuse, T_g , ont été estimées au cours du deuxième chauffage à une vitesse de 15°C/ minute allant jusqu'à 200°C, et déterminées selon la méthode des tangentes.

III-5 : Point de fusion :

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un appareil Melting Point Apparatus SMP3. Le produit en poudre est introduit dans un tube capillaire qui sera chauffé jusqu'à sa température de fusion.

Chapitre 5

Résultats et Discussions :

I- Modification chimique du PVC :

Avant d'entamer la modification chimique du PVC, nous avons procédé à la caractérisation de ce polymère. Les techniques d'analyse disponibles dans le laboratoire telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la détermination des masses des polymères et l'analyse enthalpique différentielle ont été mises à profit dans l'étude de ce polymère. Les polymères modifiés ont été également caractérisés par ces types d'analyse.

I- 1 : Analyse du PVC :

Le spectre UV d'une solution de PVC dans le THF à 25°C ($C = 2\text{g/L}$) (Figure 1) montre une absorbance de 0.22 à une longueur d'onde $\lambda = 280\text{nm}$, probablement due à la présence de doubles liaisons résiduelles dans sa structure chimique. La concentration des doubles liaisons calculée en utilisant le coefficient d'extinction molaire d'un polyène à trois doubles liaisons de $34500\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [66] est de $6,37 \cdot 10^{-6}\text{ mol/L}$ correspondant à un nombre moyen d'insaturations de 0.2 insaturations dans 1000 unités répétitives.

Le spectre FTIR du PVC sous forme d'un film (Figure 2) est conforme à celui relevé dans la littérature [67]. Les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du PVC sont rassemblées dans le Tableau suivant (Tableau VI)

Tableau VI : Bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du PVC.

Bandes (cm^{-1})	Attributions
600- 700	Vibrations d'elongation de C- Cl
920- 960	Vibrations de déformation de CH_2
1033- 1064	Vibrations d'elongation de C-C
1250- 1350	Vibrations d'elongation des C-H dans le CHCl
1420- 1480	Vibrations de déformation des liaisons $-\text{CH}_2-$
2800- 3000	Vibrations d'elongation de C-H des $-\text{CH}_2-$ et des $-\text{CH}_3$

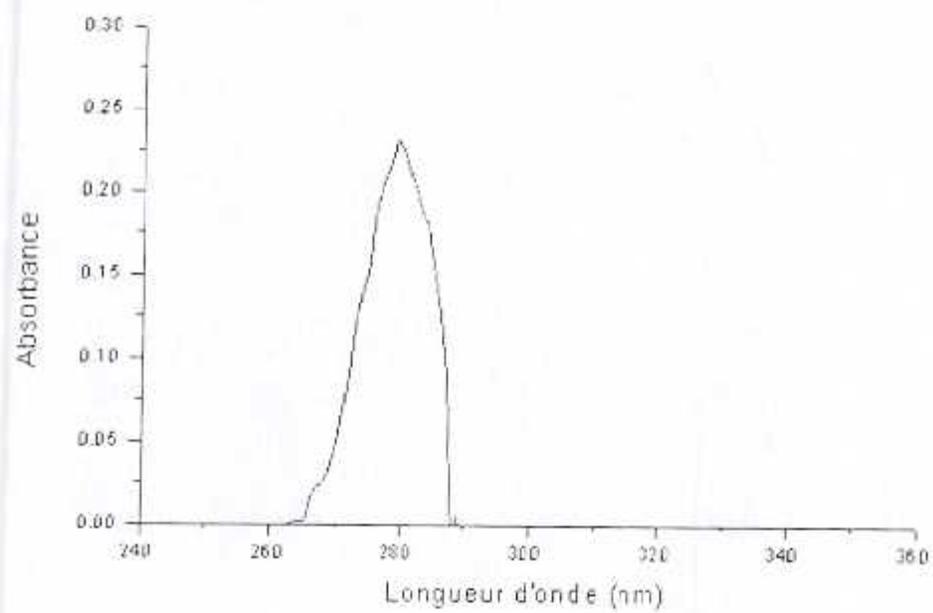


Figure 1 : *Spectre UV du PTC dans le THF (C = 2g/L)*

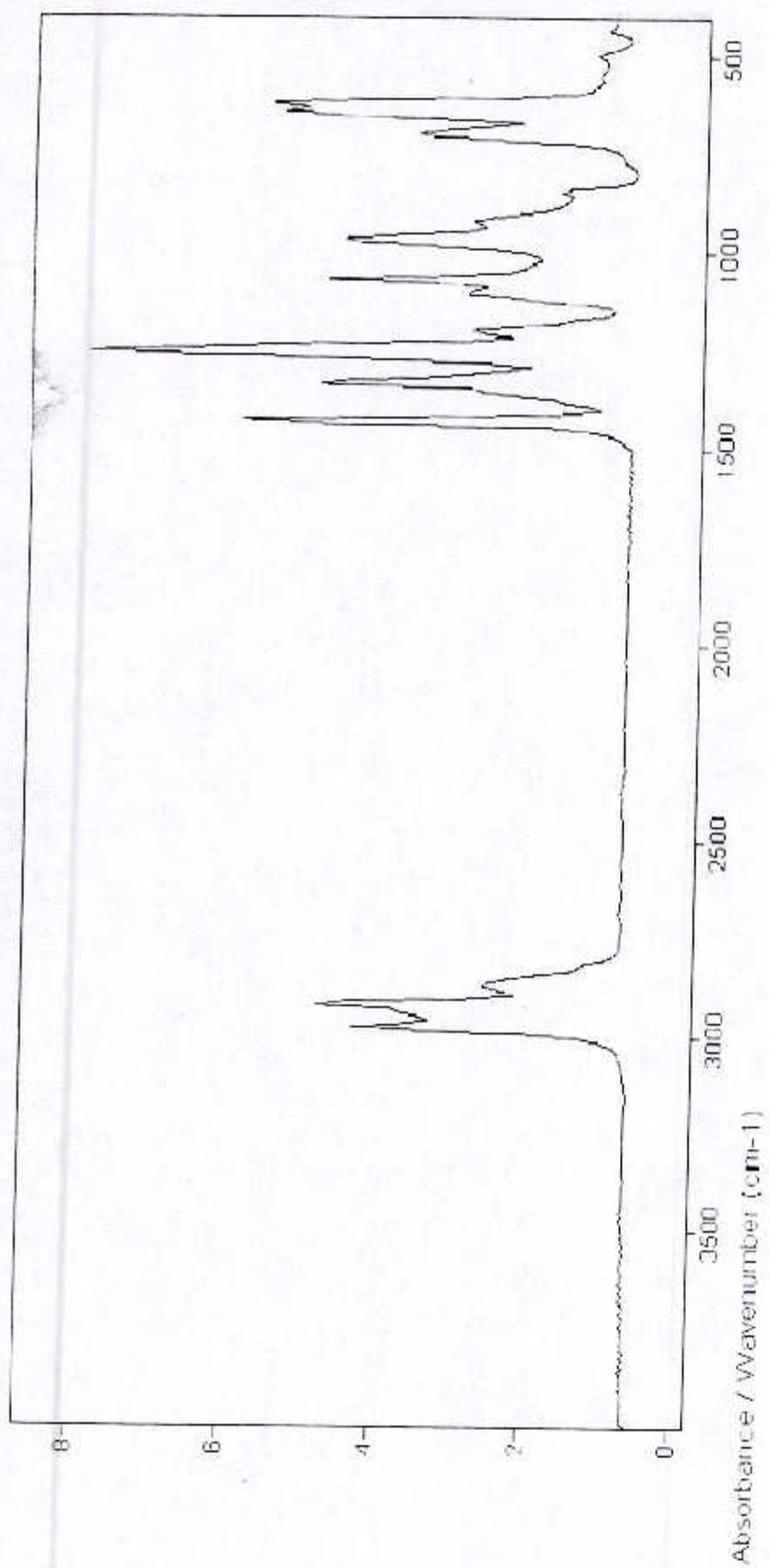


Figure 2 : Spectre IR du PIC (Film)

Les intensités des bandes de vibration de déformation de CH_2 à 1427 cm^{-1} et 1434 cm^{-1} nous ont permis de déterminer le taux de la syndiotacticité, P_s , dans le PVC à partir de la relation suivante (Eq-26) : [68]

$$P_s = \frac{1 + e^{-\frac{\Delta G}{RT}}}{1 + \frac{\lambda}{\gamma_{\text{corr}}}} \quad \text{Eq-25}$$

ou $\lambda_{\text{corr}} = \frac{1 - \gamma_{\text{corr}}}{1 - \beta_{\text{corr}}}$ et $\lambda = \frac{A_{1434}}{A_{1427}}$

$\beta_{\text{corr}} = \gamma_{\text{corr}} = 0,34$ termes de correction pour la superposition des bandes

$\Delta G = 8400 \text{ J. mol}^{-1}$ différence d'énergie entre deux conformères de rotation d'éléments structuraux primaires liés syndiotactiquement

$R = 8,314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{degre}^{-1}$ constante des gaz parfaits.

T : la température de la polymérisation du PVC, est de 58°C .

Le taux de syndiotacticité, P_s , calculé à l'aide de la relation (Eq-25) est de l'ordre de 50,5 %.

L'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration (figure 3) nous a permis de déterminer par extrapolation à dilution infinie la viscosité intrinsèque $[\eta]$ du PVC à partir des solutions du PVC de concentration initiale 1 g / dL dans le THF à 25°C . La valeur de la viscosité intrinsèque égale à $0,47 \text{ dL / g}$ qui correspond à une masse moléculaire moyenne de l'ordre de 32900. La constante de Huggins calculée à partir de la pente de la droite $\eta_{\text{red}} = f(C)$ est de 0,549.

Le comportement thermique du PVC a été suivi par la DSC (Figure 4) selon le protocole opératoire décrit ci-dessus, la valeur de la T_g prise à partir du deuxième chauffage à 15°C/minute est comprise entre $80\text{-}81^\circ\text{C}$, conforme aux normes retenues pour le PVC variant entre 75°C et 100°C

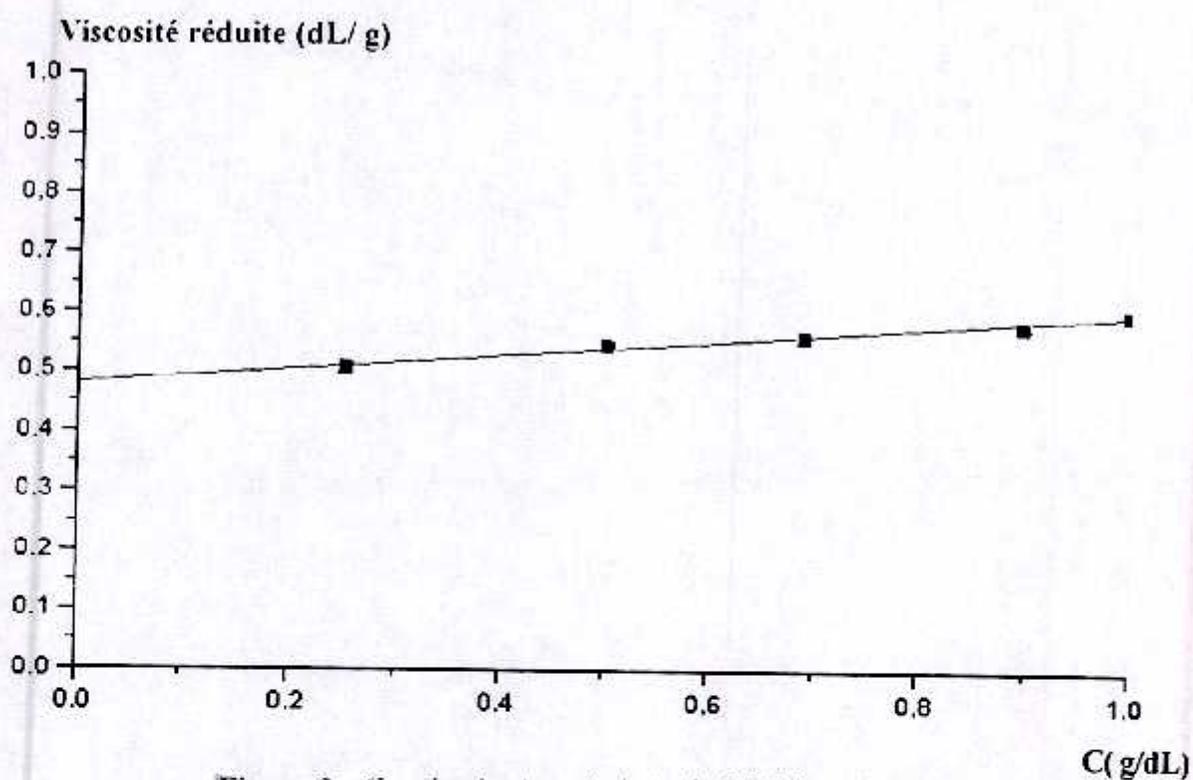


Figure 3 : Courbe de viscosimétrie du PVC dans le THF

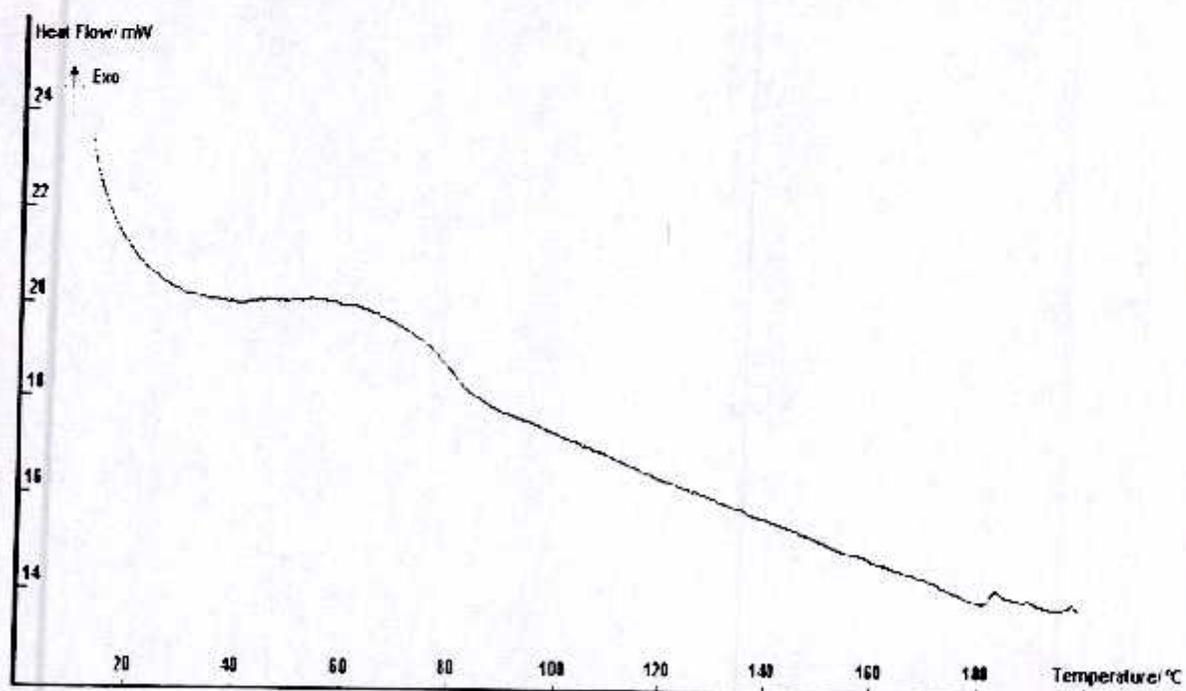
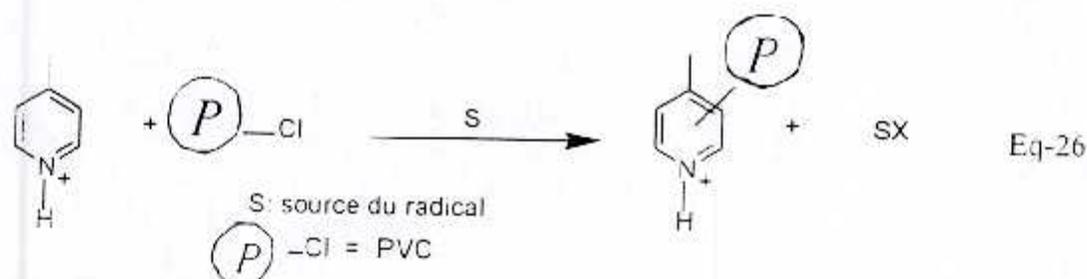


Figure 4 : Thermogramme de DSC du PVC

I- 2 : Réactions de modification :

La réaction chimique de base est l'alkylation homolytique de la pyridine protonée par le PVC comme modèle d'halogénure d'alkyle (R- X) selon la réaction de **Minisci** (Eq-26) :



La différence de la réactivité des halogénures d'alkyle est due a la variation de l'énergie de la liaison carbone- halogène de l'ordre de 81. 68 et 52 Kcal. mol⁻¹ respectivement pour les liaisons carbone- chlore, carbone- brome, carbone- iode. A vu de ces valeurs, il apparaît évident la facilité de l'abstraction de l'iode des iodures d'alkyle et par conséquent, la génération du radical R. Cette labilité relative de la liaison carbone- iode constitue l'un des paramètres du succes de l'alkylation des bases hétéroaromatiques protonées élaborée par **Minisci** et ses collaborateurs [10]

Comme notre but est de valoriser la modification chimique du PVC via la réaction de **Minisci**, où le PVC joue le rôle du chlorure d'alkyle, nous avons estimé important de procéder a la substitution des chlores du PVC par les iodures selon la réaction de **Conant-Finkelstein** (Eq-27)



Du fait que la substitution nucléophile entreprise sur le PVC comme décrite dans la partie théorique (chapitre 3) par différents nucléophiles de nucléophilicité *n* (*n* est la nucléophilicité de **Pearson**) supérieure ou inférieure a celle de l'ion iodure (*n* = 7,24 [I⁻], 9,92 [φ-S⁻], 5,75 [φ-O⁻], 5,78 [N₃⁻], 5,35 [NO₃⁻] [69]), nous avons pensé que la substitution de l'iode se déroulerait plus facilement.

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

1- 2- 1 : Réaction de Conant- Finkelstein :

Afin de retrouver les conditions optimales pour la substitution nucléophile des chlorures labiles et non labiles du PVC par les iodures, plusieurs réactions ont été réalisées en fonction de la température, le temps réactionnel et le solvant.

a)- Le solvant :

Contrairement à la littérature [65], et à notre surprise nous avons constaté que les grades du PVC utilisés dans ce travail sont insolubles dans l'acétone quelque soient les conditions. Pour cela, nous avons testé la faisabilité de cette réaction dans différents mélanges de solvant tels que le cyclohexanone/ acétone, le dioxane/ acétone et le THF/ acétone. Nous avons remarqué que l'oxygène favorise la réaction de l'oxydation des ions I^- solubilisés dans les mélanges cyclohexanone/ acétone et dioxane/ acétone en iode I_2 . La réaction d'oxydation est instantanée. Nous avons confirmé la présence de l'iode I_2 par deux techniques. 1) L'empois d'amidon qui prend une couleur violette en présence de I_2 . 2) Le polyvinyl alcool (PVOH) hydrolysé à 88% qui prend une couleur grenat [70].

Dans le mélange THF/ acétone, la réaction d'oxydation est minimisée si le volume de l'acétone est doublé par rapport au THF et en travaillant sous atmosphère inerte.

b)- La température :

Dans le but d'optimiser le taux de substitution, la réaction de l'ioduration a été effectuée à différentes températures variant de 30°C jusqu'à 80°C.

b)- 1 : PVC modifié par l'iodure entre 60°C et 80°C :

La réaction de modification chimique du PVC par les iodures entre 60°C et 80°C provoque la formation d'un gel jaune insoluble qui augmente en masse en fonction de la température et du temps de la réaction. La partie soluble récupérée par précipitation se dégrade à l'air libre après des mois en prenant une couleur rouge-noir. Ce polymère est insoluble dans tous les solvants, preuve d'une grande cristallinité.

Le spectre FTIR du PVC iodé à 70°C (PVC-I-70) sous forme de KBr (Figure 5) montre une destruction de la structure du PVC. La disparition totale des pics à 630 cm^{-1} , 690 cm^{-1} et 960 cm^{-1} relatifs aux liaisons C-Cl, la diminution de l'intensité des pics à 2800 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} des vibrations d'élongations de C-H des méthyles et des

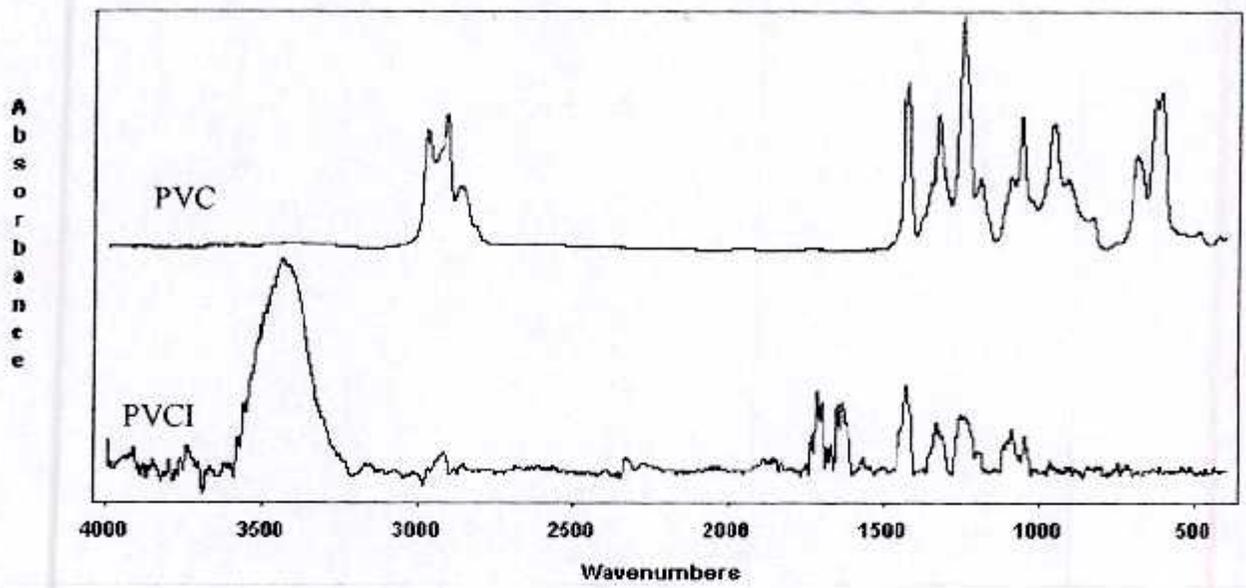


Figure 5 : Spectre IR du PVCI-70 (Pastille) comparé avec celui du PVC (Film)

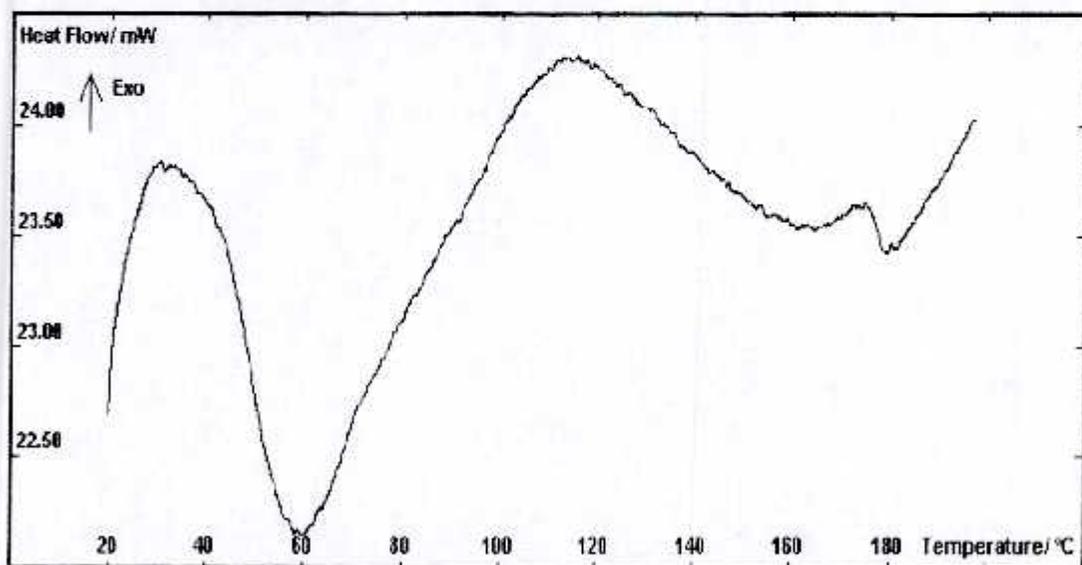


Figure 6 : Thermogramme de DSC du PVCI-70

methylenes et l'apparition du pic caractéristique des doubles liaisons à 1670 cm^{-1} en plus d'autres pics entre 1640 cm^{-1} et 1690 cm^{-1} , et le pic à 1720 cm^{-1} de la fonction carbonyle prouve la réaction de déshydrochloruration du PVC. Le pourcentage de la syndiotacticité n'a pas été calculé à cause de l'alteration importante dans la structure du PVC.

La formation du gel au cours d'une réaction de modification du PVC par les azides a été observée par **Gilbert** [71]. Le phénomène de gélification a été attribué à la formation de doubles liaisons à cause du caractère basique de l'azide de sodium, ceci a été confirmé par la présence d'un pic à 1670 cm^{-1} dans le spectre IR attribué aux doubles liaisons conjuguées.

Le comportement thermique du PVCI-70 (Figure 6) est différent de celui du PVC. Le thermogramme de DSC des deux polymères montre une température de fusion à 60°C . D'après la littérature, la valeur de la température de fusion d'un polyacétyle substitué est de l'ordre de $40\text{-}60^\circ\text{C}$ est en parfait accord avec notre résultat [72], ce qui nous laisse penser qu'une bonne partie du PVC s'est transformée en polyacétyle par des réactions d'élimination. La température de transition vitreuse de ce polymère n'a pas été déterminée parce que l'appareil de DSC ne peut pas aller à des températures inférieures à 20°C .

b)- 2 : PVC modifié par le NaI à 50°C :

La preuve de la faisabilité de la réaction d'ioduration du PVC est la précipitation du NaCl insoluble dans le milieu réactionnel. Le polymère obtenu (PVCI-50) est soluble dans le THF avec l'apparition d'une faible quantité d'un gel jaune qui se solubilise difficilement dans le THF à température ambiante. En plus, une augmentation nette du poids du polymère a été notée à cause de la substitution des atomes de chlore par des iodures plus lourds. Les nitrates de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ réagissent avec les ions iodures I^- et donnent le sel PbI_2 de couleur jaune canari faiblement soluble ($K_s = 7.1 \cdot 10^{-9}$) [73]. En utilisant cette méthode du dosage gravimétrique sur les ions I^- non réagis, nous avons trouvé que le taux de modification à 50°C atteint 30,5% (Figure 7)

Le spectre UV du PVCI-50 ($C = 0,25\text{ g/L}$) (Figure 8) présente une absorbance de 0,71 à une longueur d'onde $\lambda = 295\text{ nm}$, correspondant à un polyène d'ordre 3 [66]. La concentration du triène calculée, en utilisant un coefficient d'absorption molaire de $34500\text{ l. mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, est de $2.05 \cdot 10^{-5}\text{ mol/l}$ soit 7,5 insaturations par 1000 unités répétitives

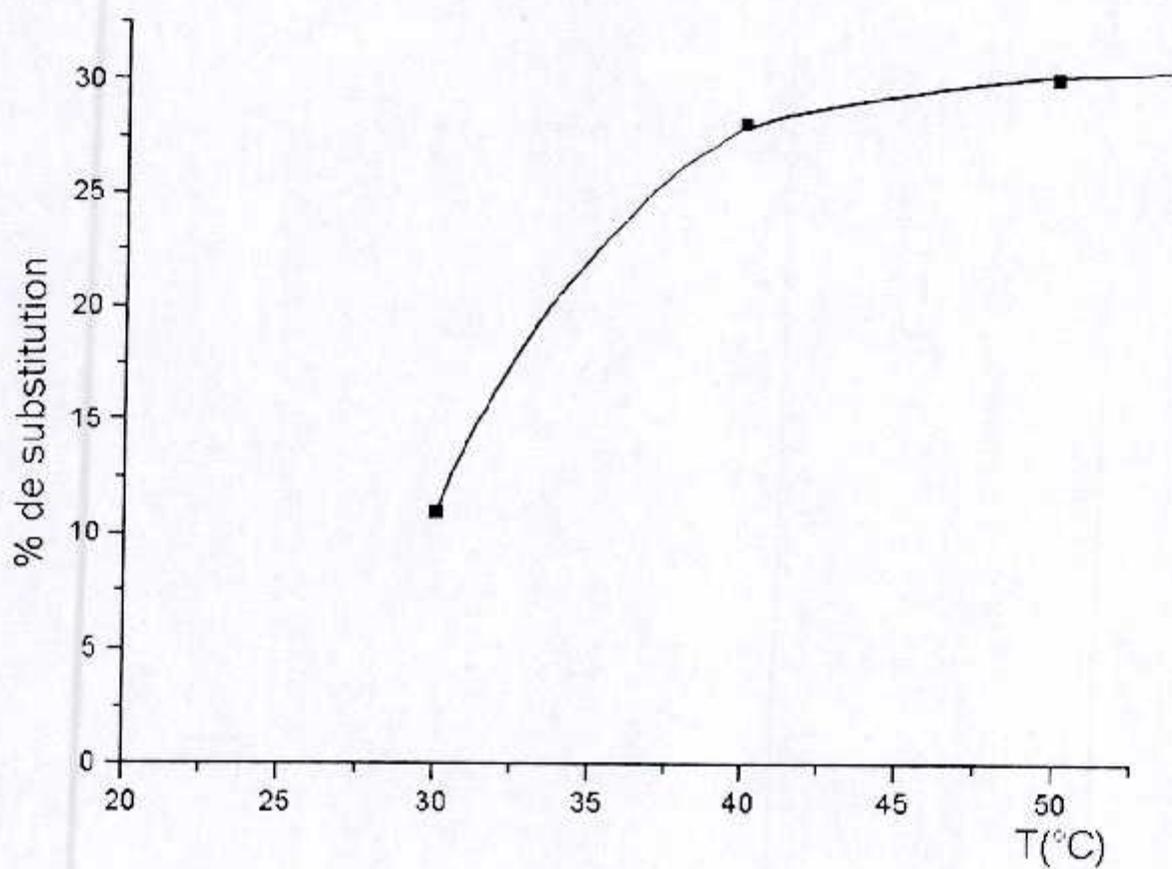


Figure 7 : Evolution du taux de modification en fonction de la température ($t = 20$ heures)

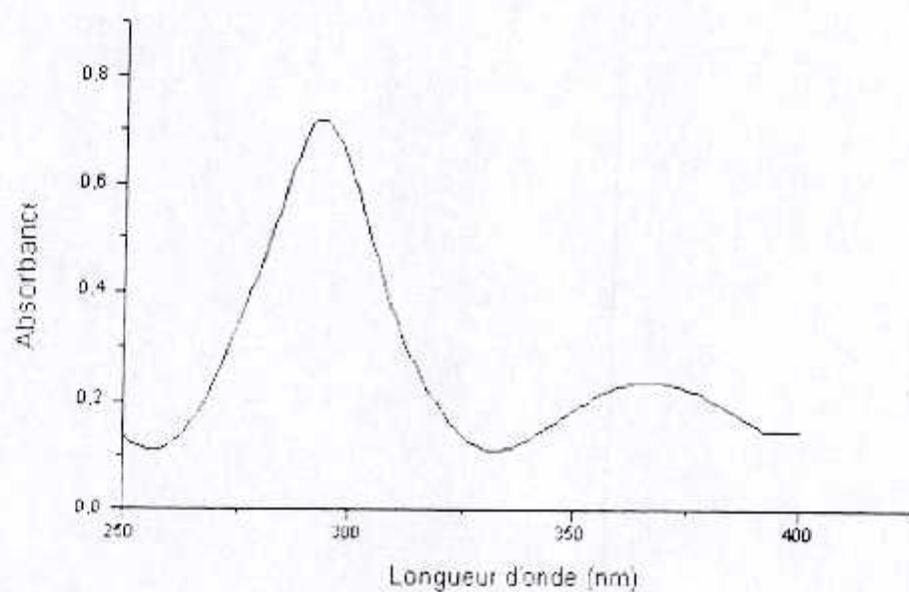


Figure 8 : Spectre UV du PVCl-50 dans le THF ($C = 0,25$ g/L)

La présence des doubles liaisons dans le PVCI-50 est confirmée par le spectre FTIR (Figure 9) qui donne le pic caractéristique de la double liaison conjuguée vers 1640 cm^{-1} . En plus, deux bandes apparaissent à 1720 cm^{-1} et 1770 cm^{-1} attribuées à la formation des carbonyles.

La courbe de la variation de la viscosité réduite du PVCI-50 en fonction de la concentration (Figure 10) conduit à une viscosité intrinsèque de $0,4\text{ dL/g}$ et une masse moléculaire moyenne de l'ordre de 26700 inférieure à celle du PVC, probablement à cause des réactions de coupure de chaînes.

L'étude du comportement thermique du PVCI-50 par l'analyse thermique différentielle (Figure 11) montre une transition vitreuse du polymère à $84,57^\circ\text{C}$ légèrement supérieure à celle du PVC initial.

b)- 3 : PVC modifié par l'iodure à 40°C :

La précipitation du NaCl insoluble dans le milieu réactionnel prouve l'ioduration du PVC. Le polymère obtenu PVCI-40 est soluble dans le THF avec l'apparition d'un gel jaune qui se solubilise difficilement à température ambiante. Le taux de substitution estimé par la méthode du dosage des iodures Γ non réagis par les nitrates de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [73], est de l'ordre de 27% (Figure 7). Le spectre UV du PVCI-40 ($C = 1\text{g/L}$) (Figure 12), montre une absorbance de $0,86$ à une longueur d'onde de 295 nm correspondant à un triène [66]. La concentration de ce polyène calculée en utilisant un coefficient d'extinction molaire de $34500\text{ l. mol}^{-1}.\text{ cm}^{-1}$ est de $2,49 \cdot 10^{-5}\text{ mol/L}$ soit $2,16$ insaturations par 1000 unités répétitives.

Le spectre FTIR du PVCI-40 (Figure 13) révèle la présence d'une bande à 1640 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation des liaisons $\text{C}=\text{C}$ et deux pics à 1720 cm^{-1} et 1770 cm^{-1} relatifs aux carbonyles.

L'étude viscosimétrique du PVCI-40 (Figure 14) a permis la détermination d'une viscosité intrinsèque de l'ordre de $0,39\text{ dL/g}$ et une masse viscosimétrique de 25800 légèrement inférieure à celle du PVC. Même à cette température, les réactions de coupure de chaînes sont en compétition avec la réaction de substitution.

La température de transition vitreuse, déduite du thermogramme de DSC (Figure 15), de 83°C est légèrement supérieure à celle du PVC.

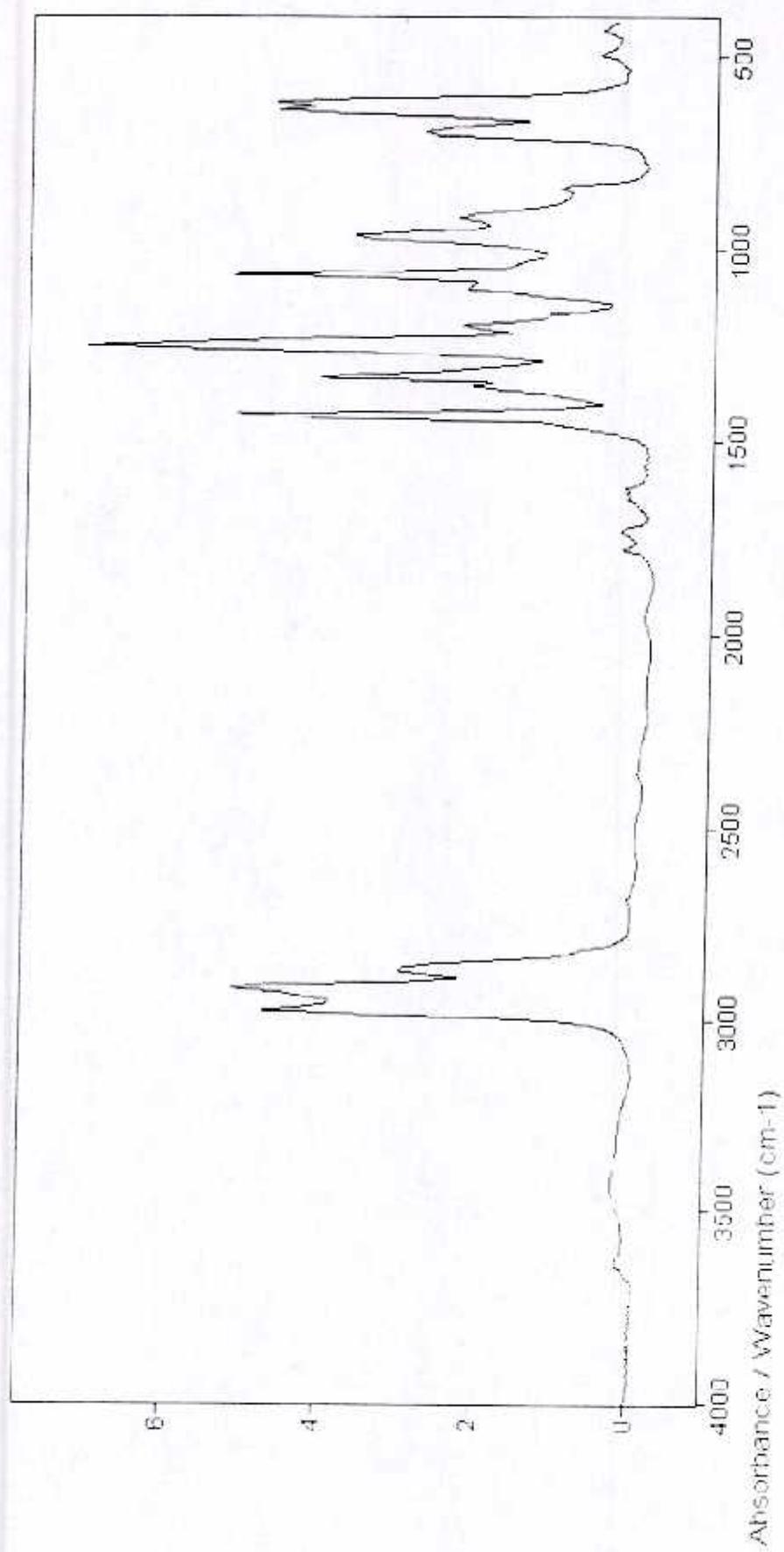


Figure 9 : Spectre FTIR du PVC-50

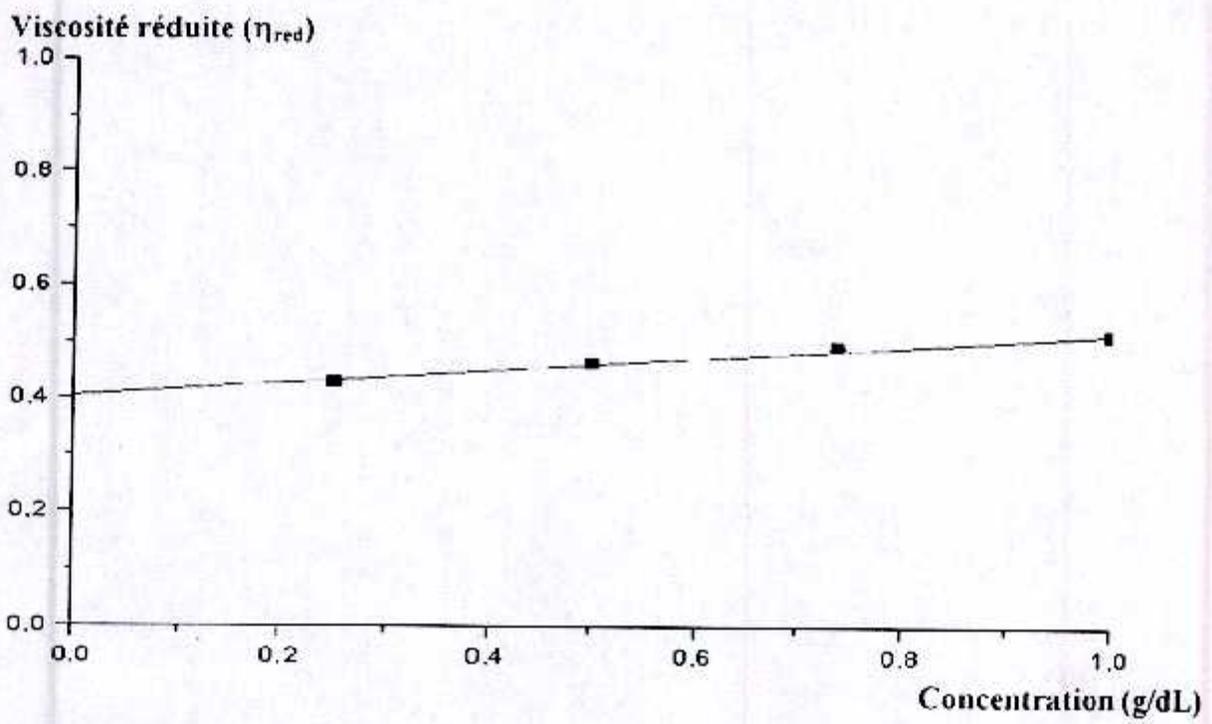


Figure 10 : Courbe de viscosimétrie du PVC1-50 dans le THF

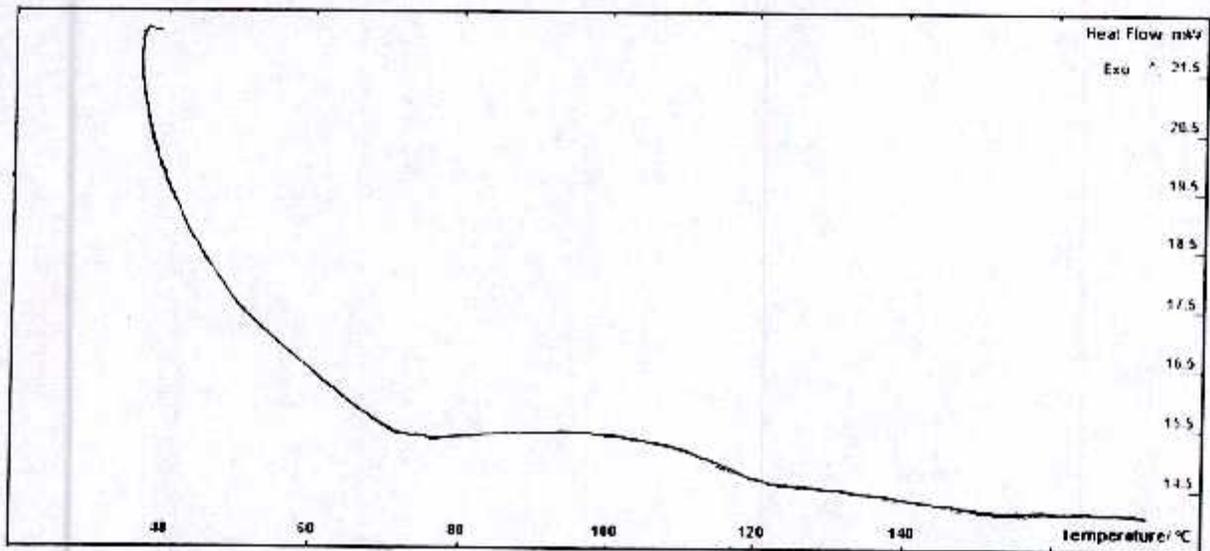


Figure 11 : Thermogramme de DSC du PVC1-50

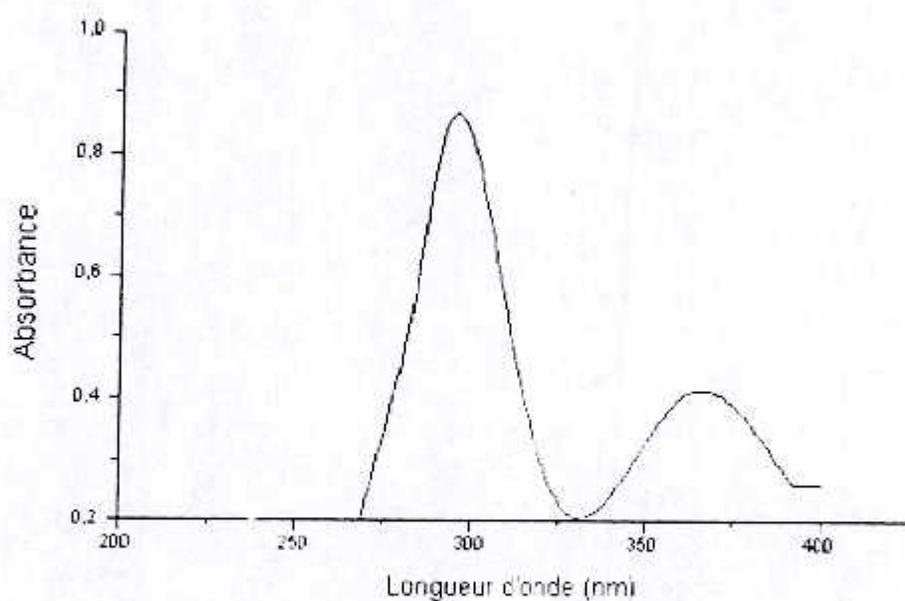


Figure 12 : *Spectre UV du PVC1-40 dans le THF (C = 1g L)*

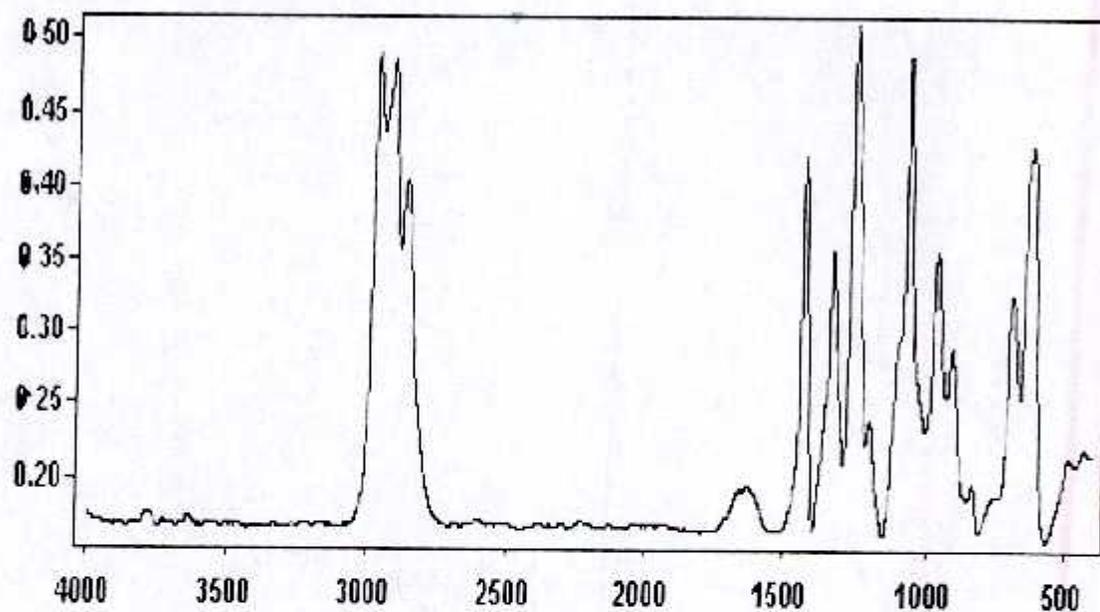


Figure 13 : *Spectre IR du PVC1-40 (Film)*

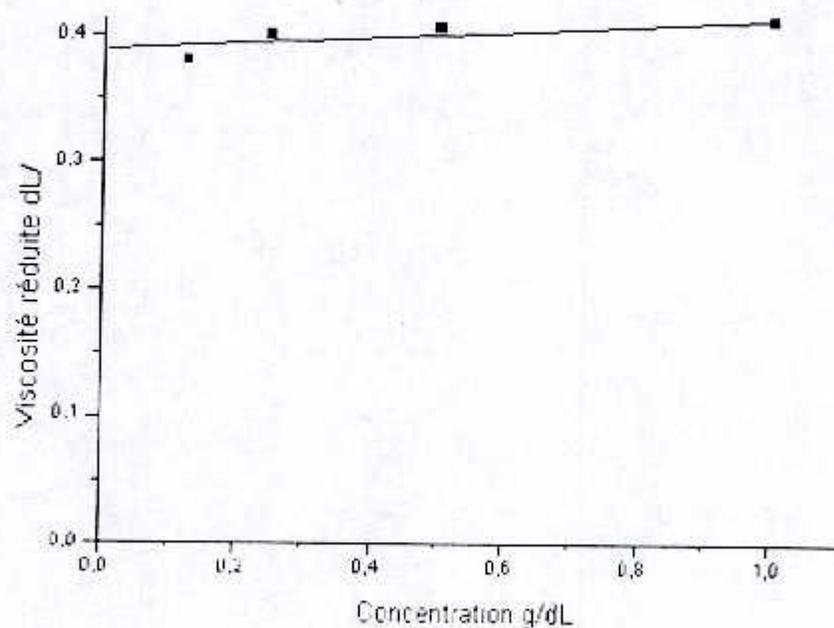


Figure 14 : Courbe viscosimétrie du PVCl-10 dans le THF

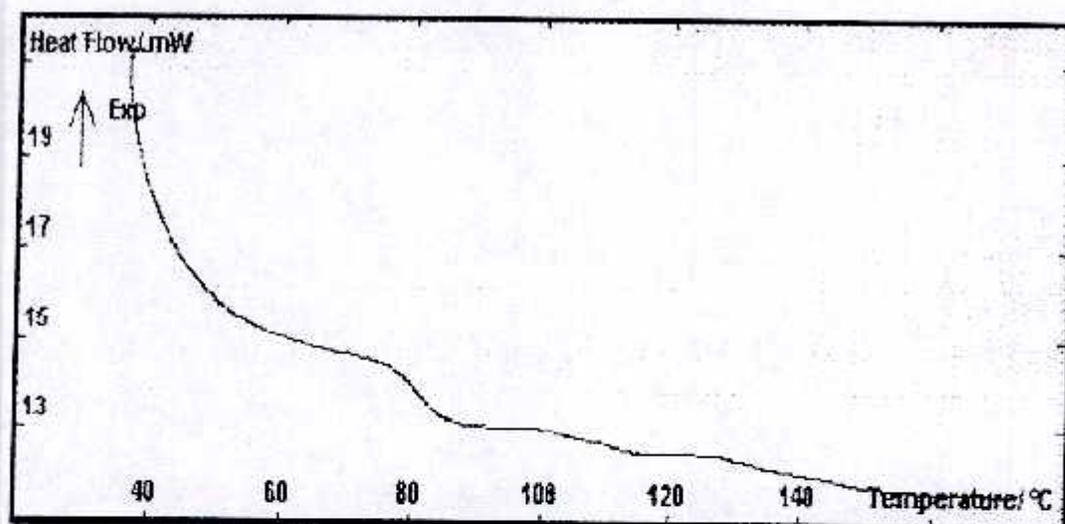


Figure 15 : Thermogramme de DSC du PVCl-40

b)- 4 : PVC modifié par l'iodure à 30°C :

Comme les réactions précédentes, la précipitation du NaCl dans le milieu et le gain de la masse du polymère récupéré confirme la substitution des chlorure du PVC par les iodures. Un taux de modification de 11% a été confirmé par le dosage des iodures non réagis (Figure 7).

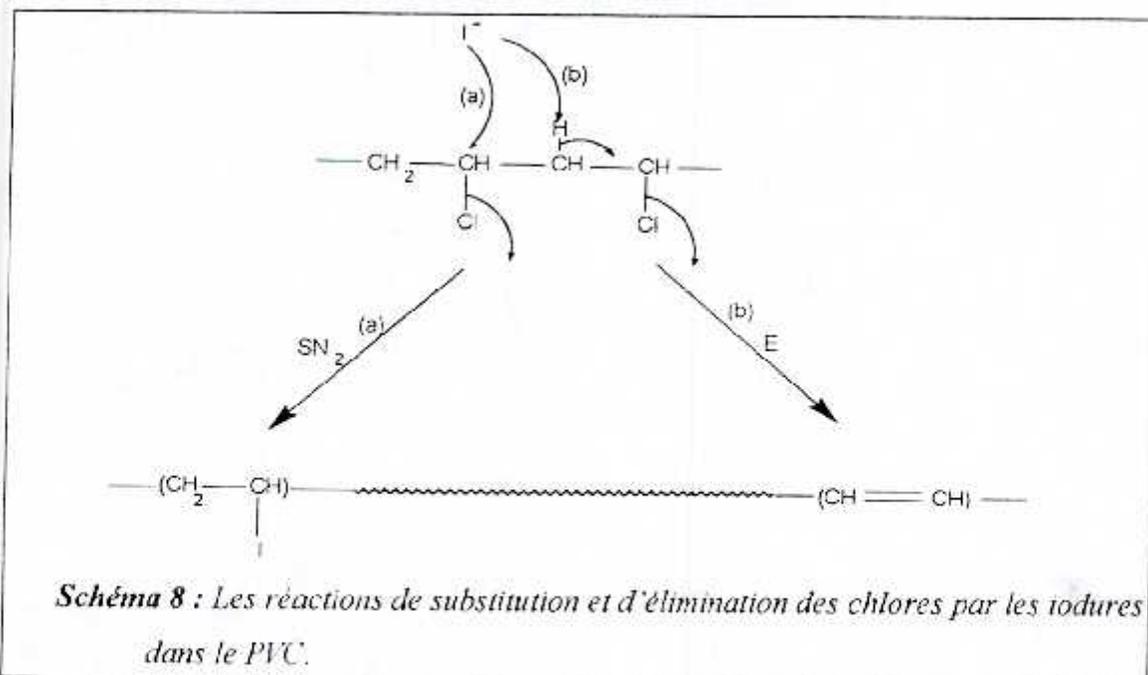
Le spectre UV du PVCI-30 ($C = 2\text{g/L}$) (Figure 16) présente une absorbance de 1,26 à la longueur d'onde de 296 nm. La concentration du triène présent dans le PVCI-30 est de $3,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ en utilisant le coefficient d'extinction molaire de $34500 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, soit 1,14 insaturations par 1000 unités répétitives.

Le spectre FTIR du PVCI-30 (Figure 17) montre des pics entre 1640 cm^{-1} et 1680 cm^{-1} dus à la formation de doubles liaisons C=C. L'absence des pics à 1720 cm^{-1} et à 1770 cm^{-1} confirme la non-scission des chaînes du polymère.

L'extrapolation à dilution infinie, de la viscosité réduite du PVCI-30 (Figure 18) conduit à une viscosité intrinsèque de 0,5 dl/g et une masse viscosimétrique de 35700 supérieure à celle du PVC initial.

Le suivi du comportement thermique par analyse enthalpique différentielle (Figure 19) montre une transition vitreuse à $84,27^\circ\text{C}$ légèrement supérieure à celle du PVC.

Le mécanisme de la réaction de l'ioduration est illustré dans le Schéma 8 :



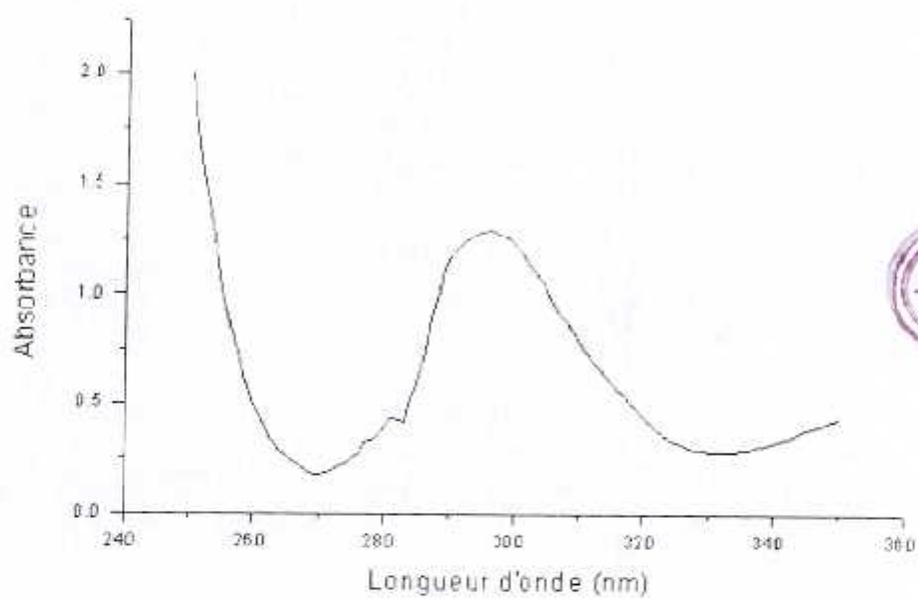


Figure 16 : Spectre UV du PVT-30 dans le THF ($C = 2 \text{ g/L}$)

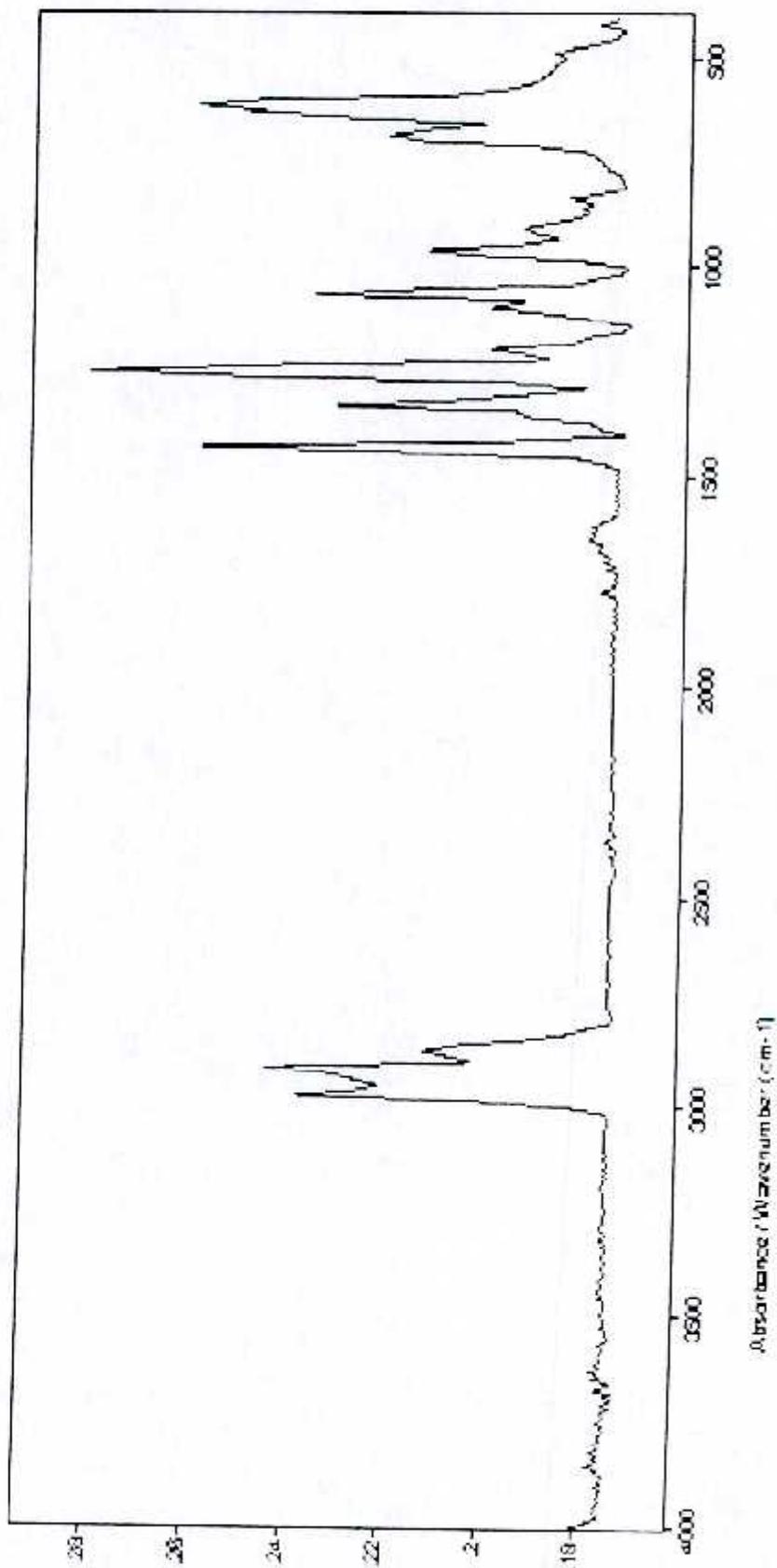


Figure 17 : Spectre IR du PVC1-30 (Film)

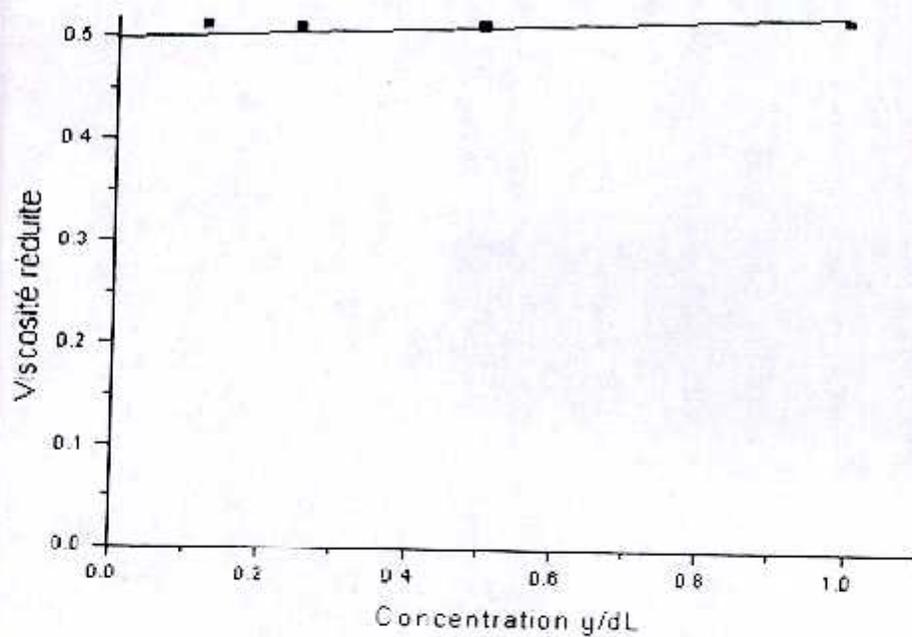


Figure 18 : Courbe de viscosimétrie du PVC1-30 dans le THF

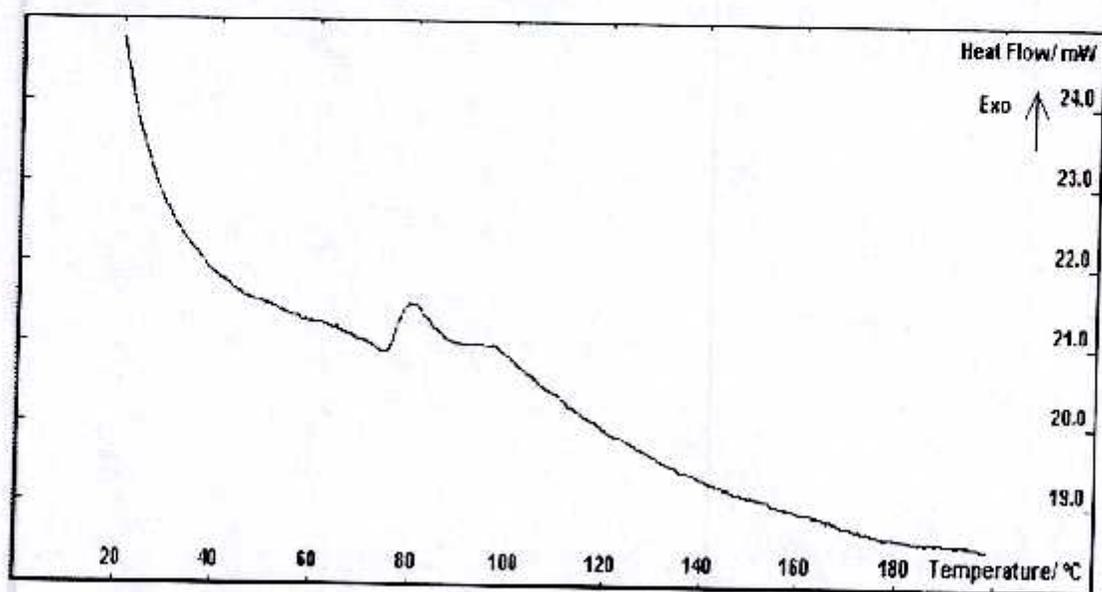


Figure 19 : Thermogramme du DSC du PVC1-30

c)- Le temps réactionnel :

Il s'est avéré que le taux de modification le plus élevé atteint une valeur maximale de 30% après un temps égale à 5 heures (Figure 20). La Figure 21 montre l'évolution de la concentration des doubles liaisons du PVCI-50 en fonction du temps de la réaction.

I- 2- 2 : Application de la réaction de Minisci :

Nous avons procédé à l'application de la réaction de **Minisci** sur les PVC iodures préparés à un $t = 6$ heures.

a)- Modification chimique du PVCI-50°C :

L'analyse par UV du PVCPy-50 (Figure 22) ($C = 10\text{g/L}$) présente deux absorbances de 1.41 et 2.10 à des longueurs d'ondes de 295 nm et 256 nm respectivement correspondant à la structure polyenes et le motif vinylpyridine. La concentration des triènes présents dans le polymère en utilisant un coefficient d'extinction molaire de $34500 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ est de $4,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ [66]. Le taux de greffage de la pyridine sur le PVC a été calculé en utilisant une courbe d'étalonnage(Figure 23) faite à partir de différentes concentrations du copolymère poly(2-vinylpyridine-co- styrène) contenant 70% du motif 2-vinylpyridine dans le THF. Une absorbance de 2.10 correspond à une concentration de 0.057 g/l du motif vinyl pyridine soit un taux de substitution égale à 2,79%.

Le greffage de la pyridine est confirmé par le spectre FTIR (Figure 24) qui présente une bande de faible intensité à 3060 cm^{-1} attribuée au noyau pyridinique ainsi qu'un pic à 800 cm^{-1} dû aux vibrations de déformation de la liaison C-H, deux bandes à 1480 cm^{-1} et 1575 cm^{-1} relatives aux vibrations d'élongation des liaisons C-C aromatiques, un pic à 1540 cm^{-1} correspondant à la présence de la liaison de valence C-N. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par **Reinecke** et al. [61]. Le pic caractéristique à 1597 cm^{-1} de la bande de vibration du motif pyridinyle est conforme à celui relevé dans la littérature [74]. En plus, des pics entre 1640 cm^{-1} et 1680 cm^{-1} relatifs aux liaisons C=C et des pics à 1720 cm^{-1} et 1770 cm^{-1} dus à la formation des carbonyles.

L'étude viscosimétrique du PVCPy-50 (Figure 25) révèle une viscosité intrinsèque de 0,38 dL/g et une masse viscosimétrique de l'ordre de 25000 inférieure à celle du PVCI-50 à cause de la substitution des atomes des iodes par les groupements pyridinyles.

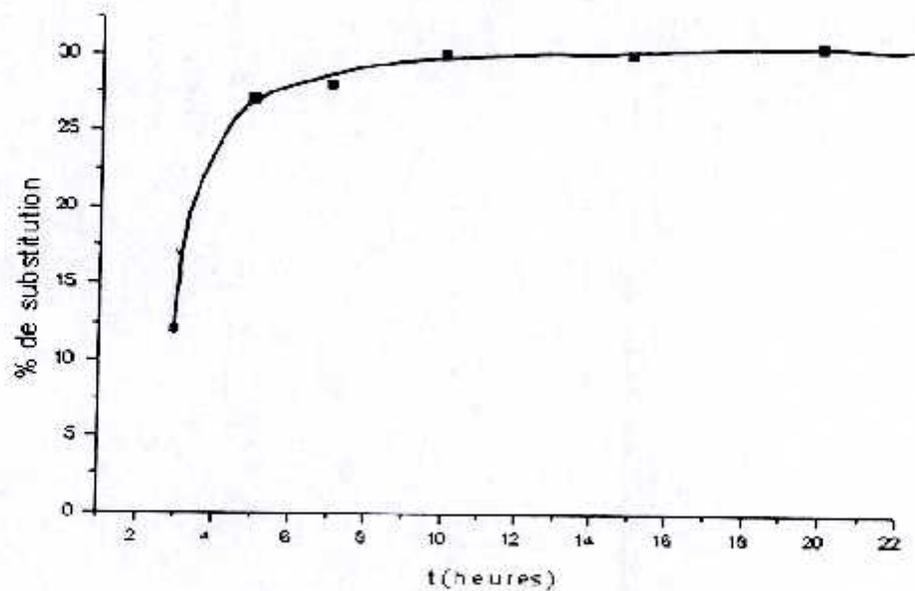


Figure 20 : Evolution du taux de modification de la réaction de l'ioduration en fonction du temps (T= 50°C)

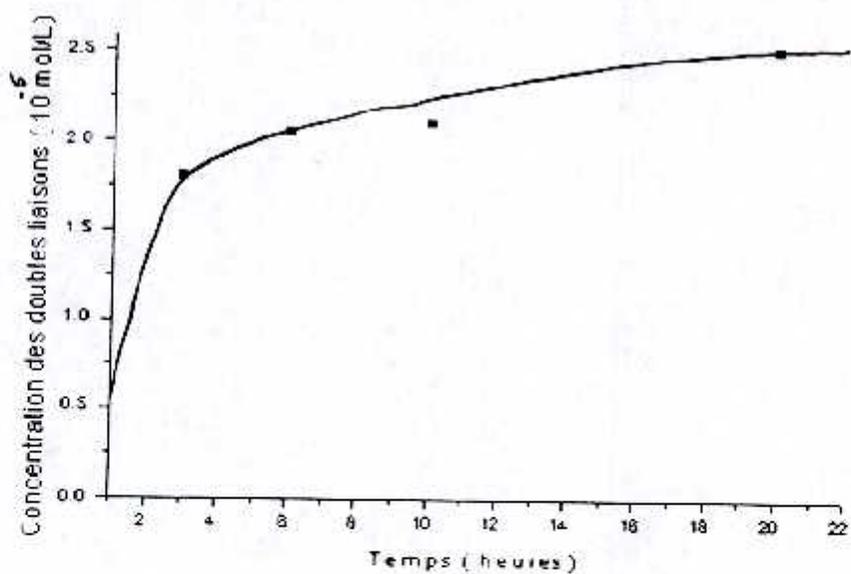


Figure 21 : Evolution de la concentration des doubles liaisons en fonction du temps.

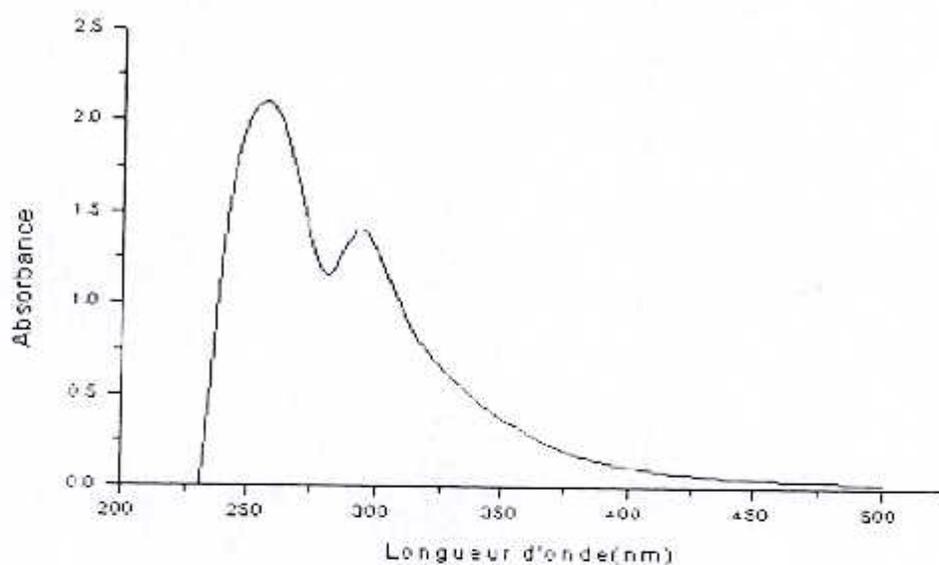


Figure 22 : Spectre UV du PVCpy-50 dans le THF ($C = 10 \text{ g/L}$)

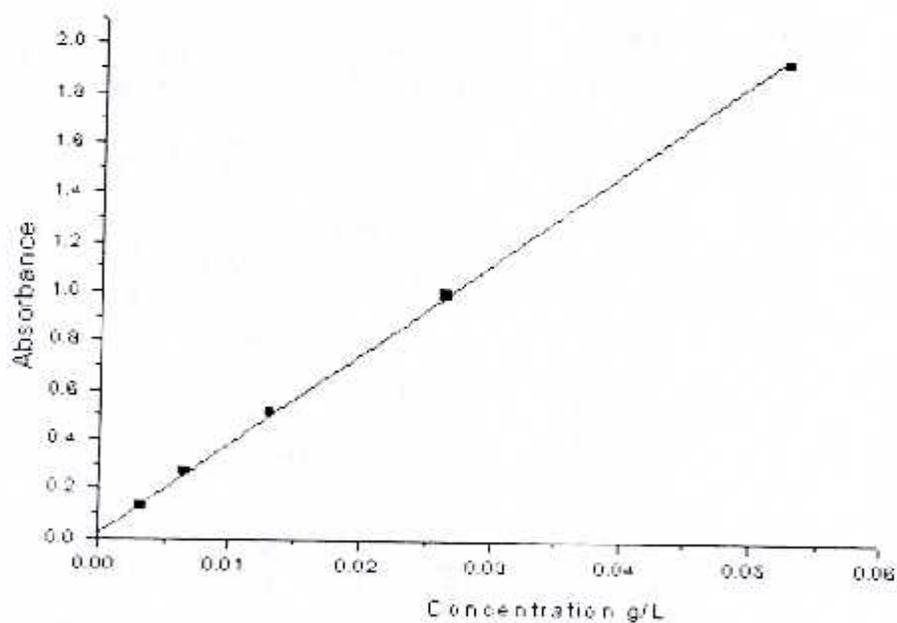


Figure 23 : Courbe d'étalonnage de différentes concentrations du motif 2-vinylpyridine en fonction de l'absorbance.

L'étude thermique différentielle (Figure 26) nous a permis de déduire une température de transition vitreuse de 106°C nettement supérieure à celle du PVC initial. Il convient de noter que la valeur théorique de la T_g , en utilisant l'équation de Flory- Fox pour des copolymères statistiques, est de 109°C pour un PVC totalement transformé.

b)- Modification chimique du PVC1-40°C :

Le spectre UV du PVCPy-40 (Figure 27) ($C = 15 \text{ g/L}$) montre deux absorbances de 1.66 et 2.03 à des longueurs d'onde de 295 nm et 256 nm respectivement correspondant à la structure polyénique formée lors de la dégradation du polymère et le motif vinylpyridine.

La concentration des structures polyéniques a été calculée en utilisant un coefficient d'extinction molaire de $34500 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, est de $4,81 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ [66]. De même, le taux de substitution de la pyridine sur la matrice du polymère a été évalué à partir de la courbe d'étalonnage du copolymère poly(2-vinylpyridine-co- styrene) est 1.78% sachant qu'une absorbance de 2.03 correspond à une concentration de 0,055 g/L.

Le spectre FTIR du PVCPy-40 (Figure 28) présente un faible épaulement à 3060 cm^{-1} relatif au noyau pyridinique confirmant ainsi le faible taux de modification (évalué par UV). Les autres bandes de la pyridine sont masquées par celles du PVC sauf le pic à 800 cm^{-1} des vibrations de déformation des liaisons C-H ; deux pics à 1480 cm^{-1} et 1575 cm^{-1} dus aux vibrations d'élongation des liaisons C-C aromatiques , un pic à 1540 cm^{-1} correspondant à la présence de la liaison de valence C-N ; le pic caractéristique du motif vinyle pyridine apparu à 1597 cm^{-1} est de faible intensité. En plus, des bandes attribuées aux liaisons C=C à 1640 cm^{-1} et C=O à 1720 cm^{-1} et 1770 cm^{-1} .

L'évolution de la viscosité du PVCPy-40 en fonction de la concentration (Figure 29) a donné une viscosité intrinsèque de 0,36 dL.g. pour une masse viscosimétrique de l'ordre de 23200 inférieure à celle du PVC1-40.

Le suivi du comportement thermique du PVCPy-40 (Figure 30) révèle une température de transition vitreuse de $92,87^{\circ}\text{C}$ supérieure à celle du PVC.

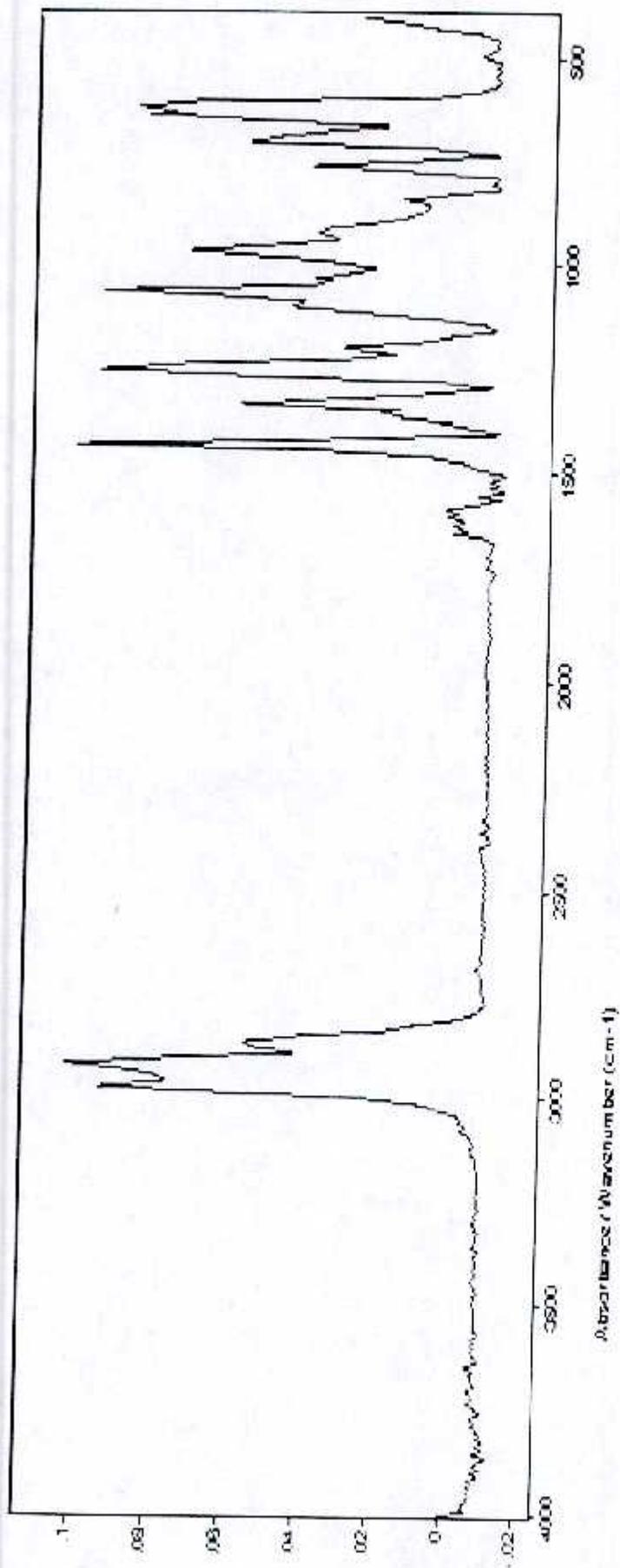


Figure 24 : Spectre IR du PTCPy-50 (Film)

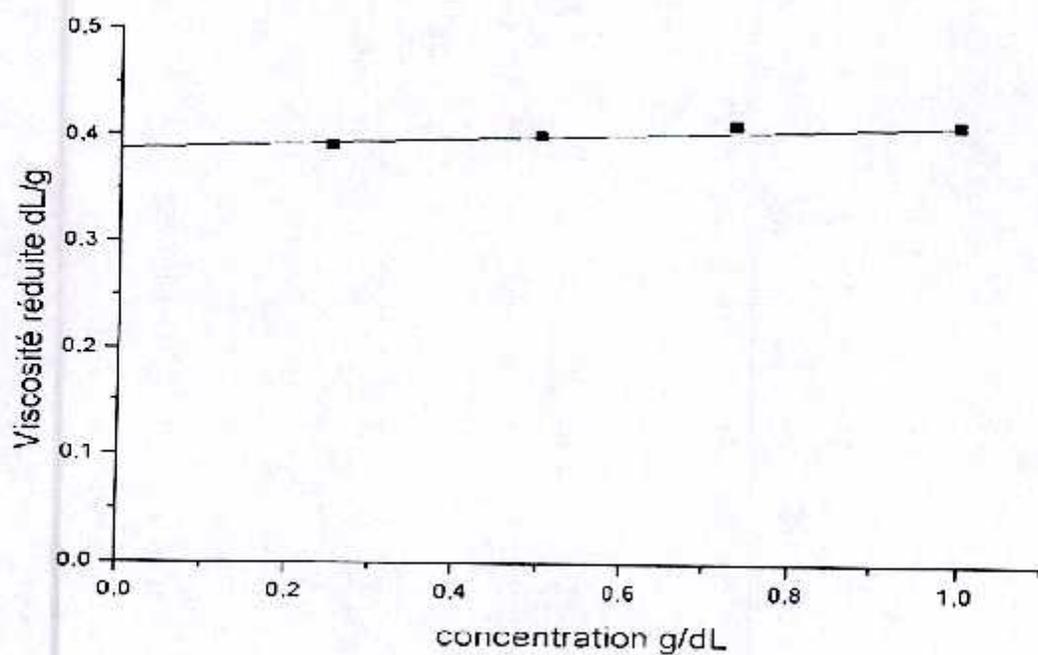


Figure 25 : Courbe de viscosimétrie du PVCPy-50 dans le THF

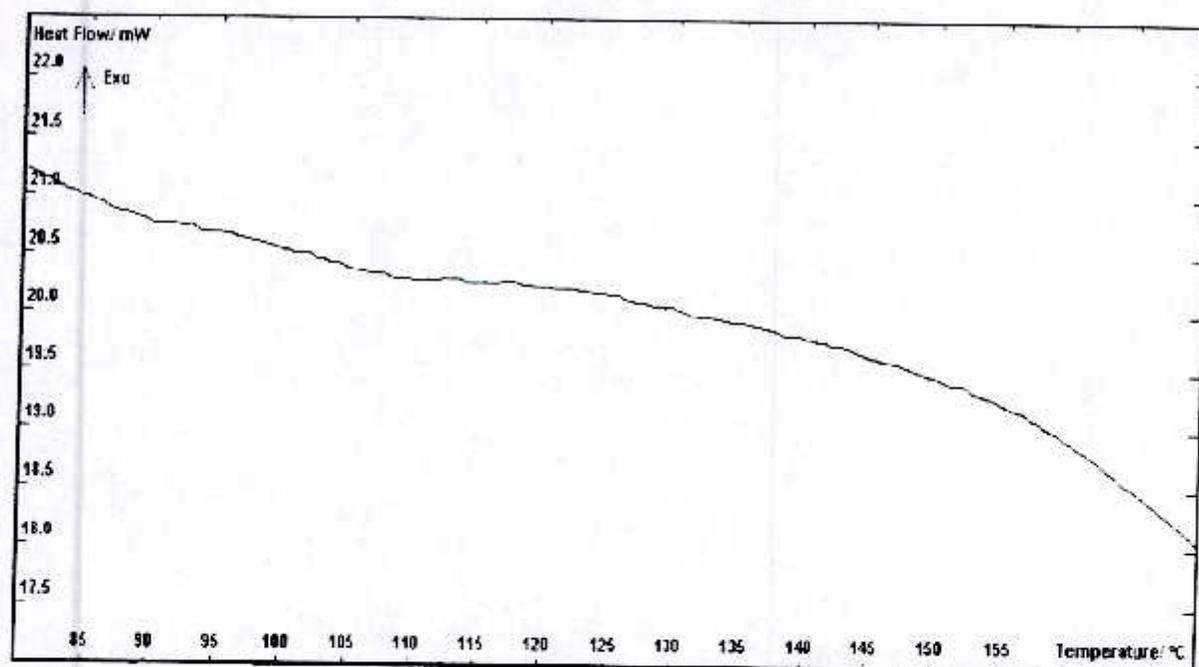


Figure 26 : Thermogramme du DSC du PVCPy-50

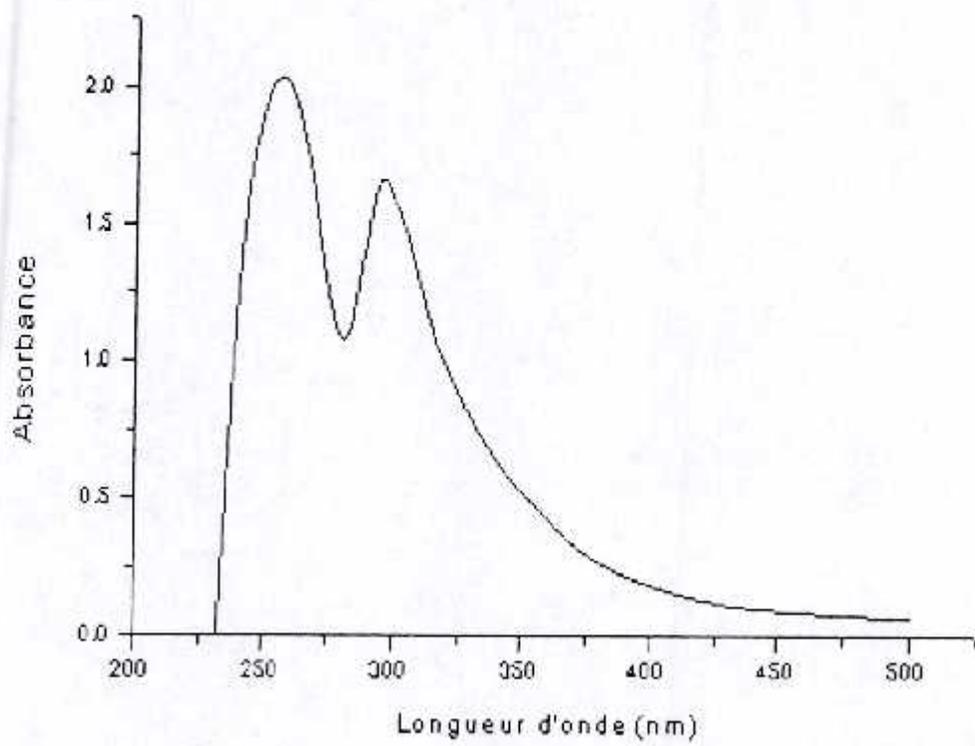


Figure 27 : *Spectre UV du PVCPy-40 dans le THF (C = 15 g/L)*

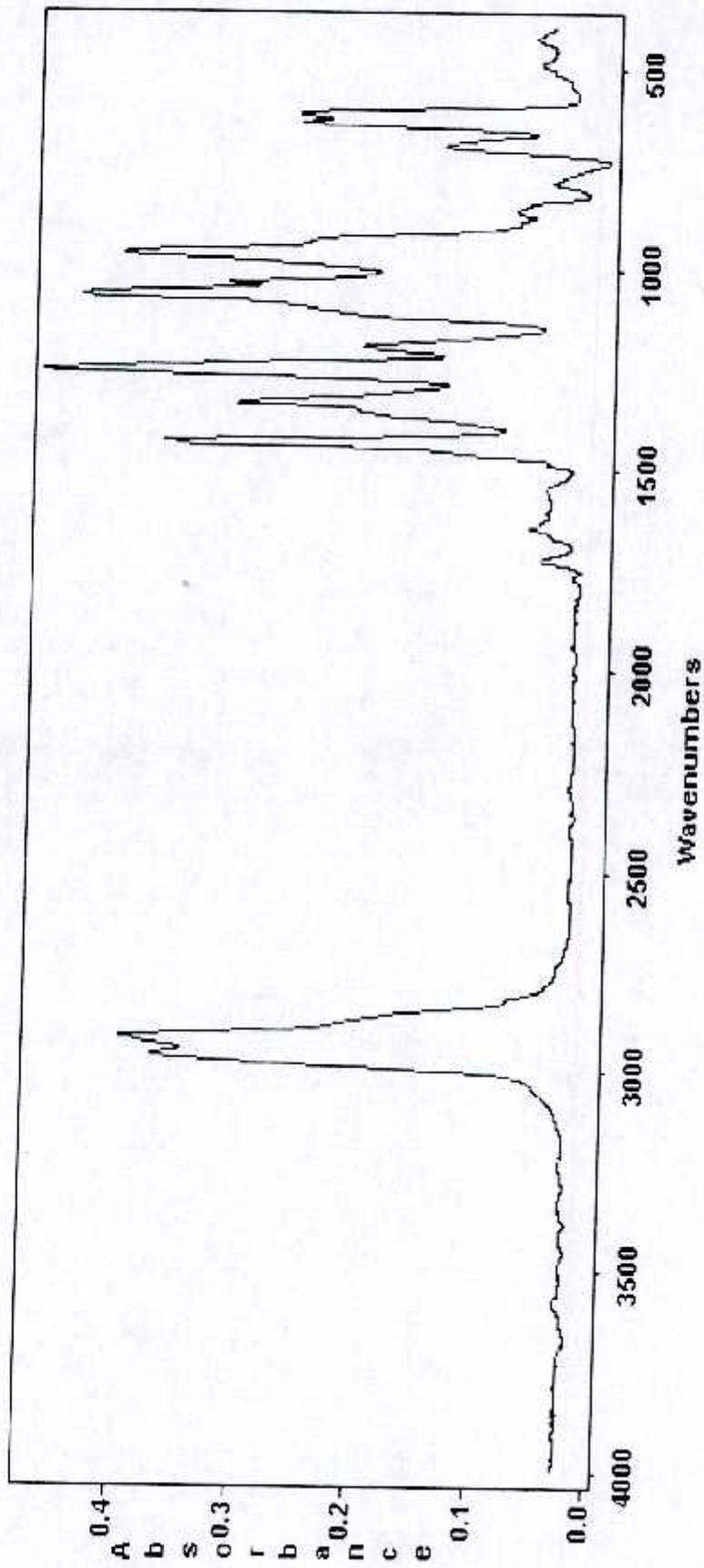


Figure 28 : Spectre IR du PI(CPy)₄₀ (Film)

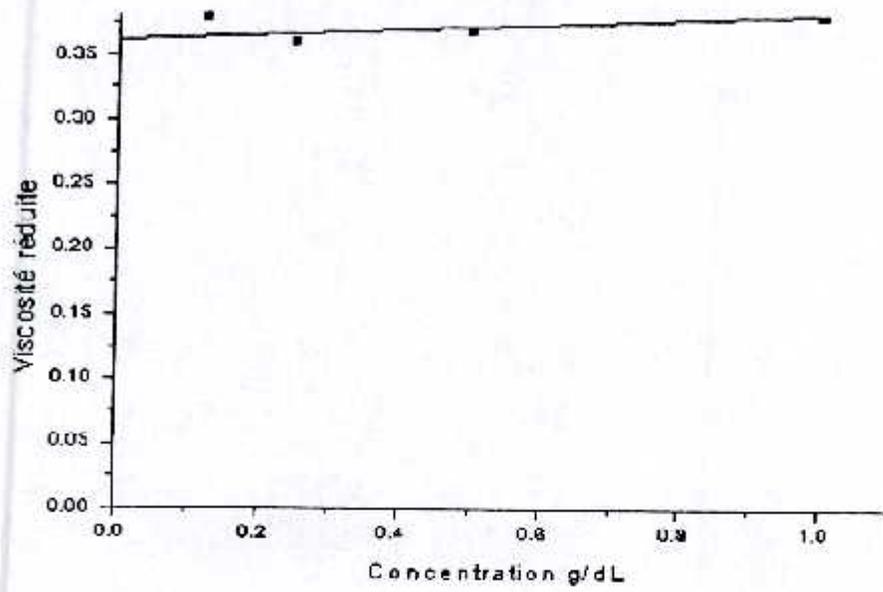


Figure 29 : Courbe de viscosimétrie du PVCPy-40 dans le THF

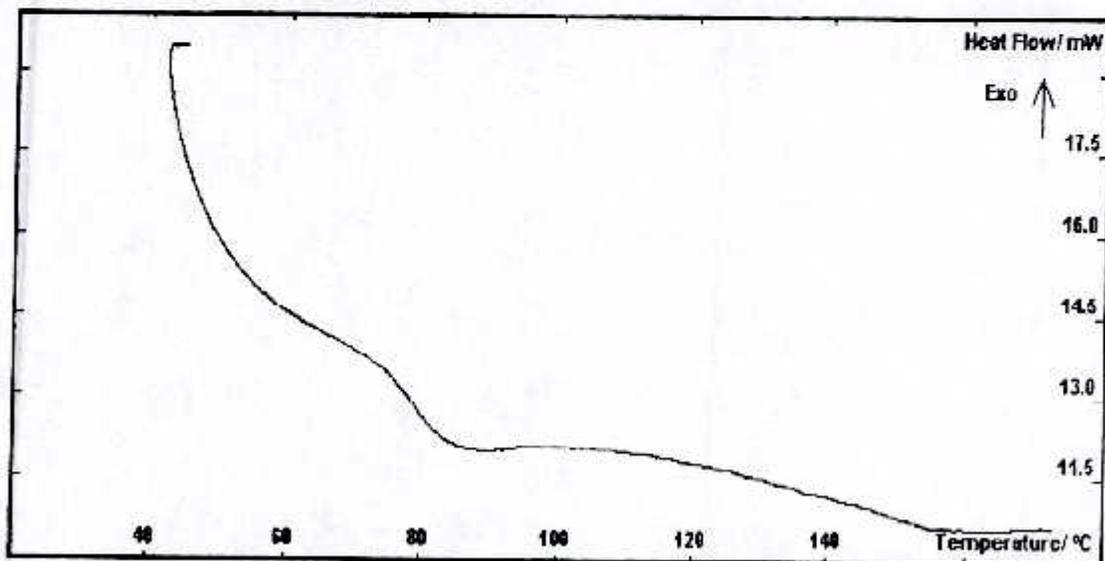


Figure 30 : Thermogramme de DSC du PVCPy-40

c)- Modification chimique du PVCl-30°C :

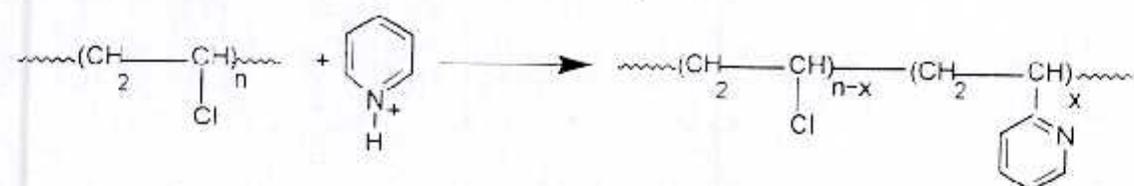
L'analyse par UV du PVCPy-30 de concentration 25 g/L (Figure 31) montre deux absorbances de 1,102 et 1,408 à des longueurs d'onde de 293 nm et 256 nm respectivement. La première est attribuée à la formation des doubles liaisons au cours de la modification, leur concentration a été calculée en utilisant le coefficient d'extinction molaire de $34500 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [66], est de $4,08 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$. Le taux de substitution de la pyridine sur le PVC en utilisant la courbe d'étalonnage du copolymère poly(2-vinylpyridine-co-styrène) est 0,45%.

Le spectre FTIR du PVCPy-30 (Figure 32) montre un faible épaulement à 3060 cm^{-1} relatif aux noyaux de la pyridine. Les pics à 1480 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} , 1575 cm^{-1} et 1597 cm^{-1} apparaissent avec de faibles absorbances, ce qui confirme le faible taux de substitution.

La viscosité intrinsèque déterminée par extrapolation de la viscosité réduite à dilution infinie (Figure 33) est de 0,46 dL/g pour une masse viscosimétrique de l'ordre de 32000 inférieure à celle du PVCl-30.

La température de transition vitreuse évaluée à partir du thermogramme de DSC du PVCPy-30 (Figure 34) est de l'ordre de 91°C supérieure à celle du PVC.

D'après nos résultats, nous avons pu synthétiser un copolymère poly(2-vinyle pyridine-co-chlorure de vinyle) selon la réaction suivante (Eq- 28)



Eq-28

Nous avons préparé un PVC iodé à 50°C après 6 heures. Le polymère obtenu a été modifié par la pyridine à différentes concentrations. La figure suivante (Figure 35) montre la variation du taux de substitution évalué par UV en fonction de la concentration de la pyridine. D'après les résultats obtenus, nous avons remarqué que les agents de modification PVCl-50/ Pyridine/ CF₃COOH/ BPO dont les rapports molaires sont 1 : 2 : 2 : 3 fournissent le taux de substitution le plus élevé qui est de l'ordre de 3%.

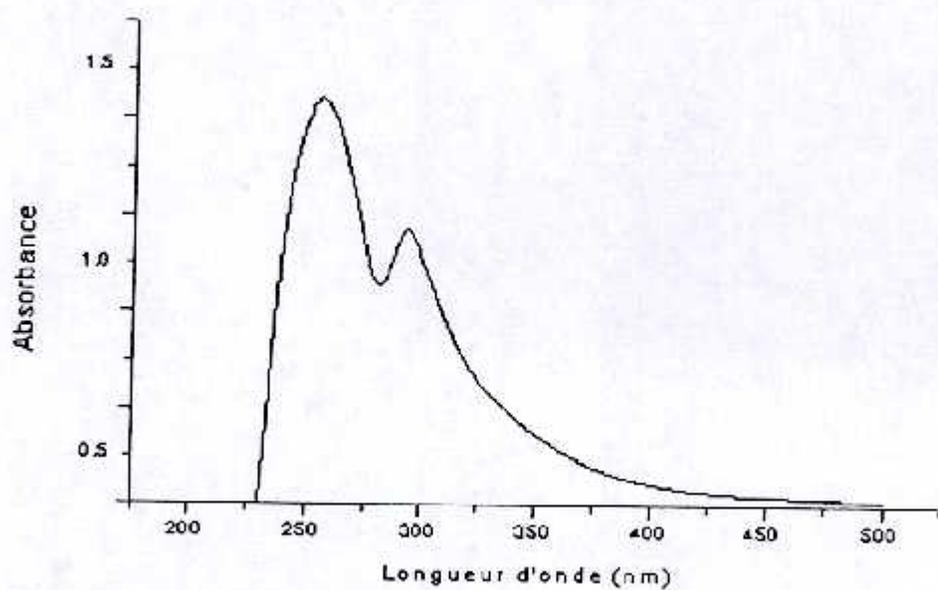


Figure 31 : Spectre UV du PVCpy-30 dans le THF ($C = 25 \text{ g/L}$)

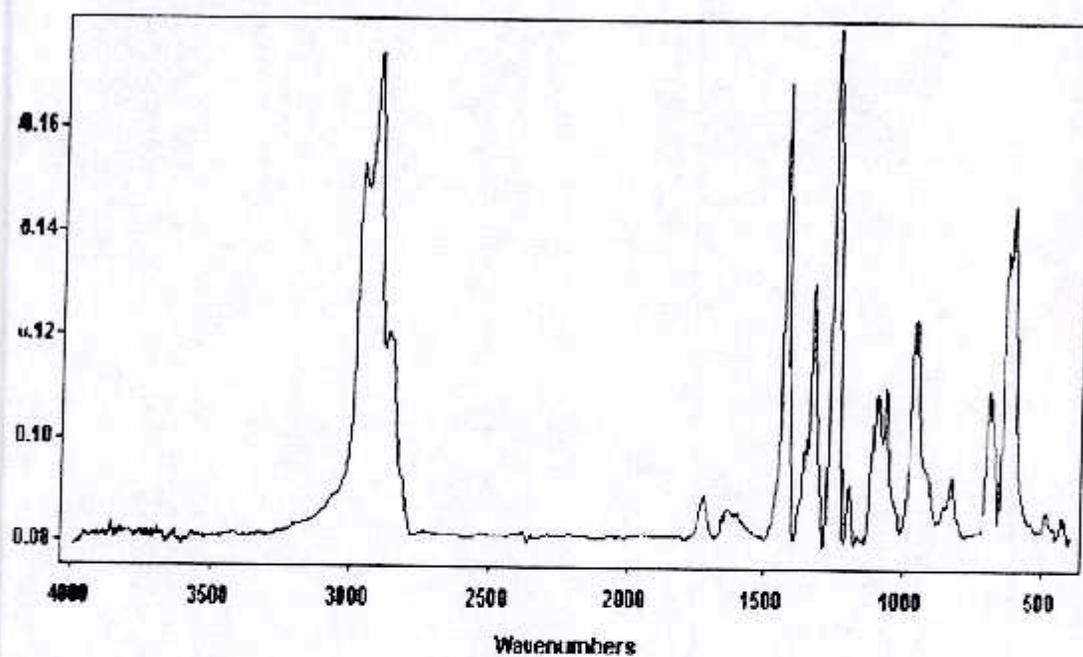


Figure 32 : Spectre IR du PVCpy-30 (Film)

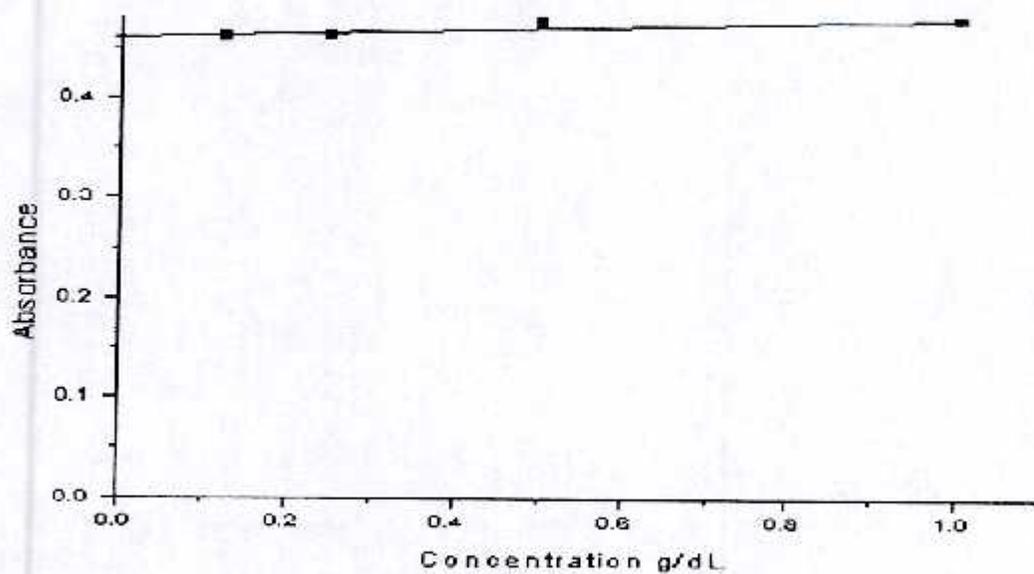


Figure 33 : Courbe de viscosimétrie du PVCpy-30 dans le THF

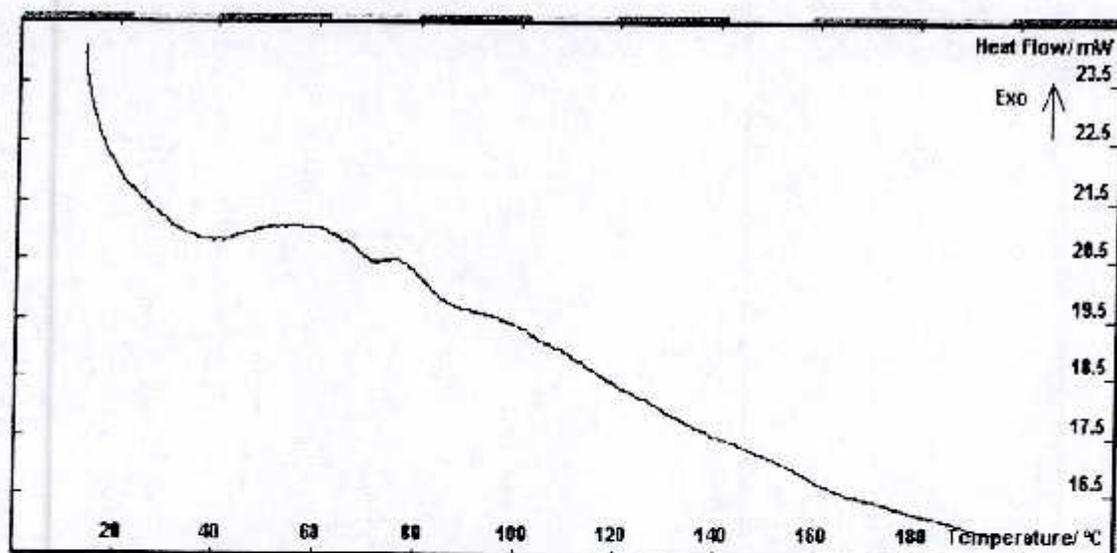
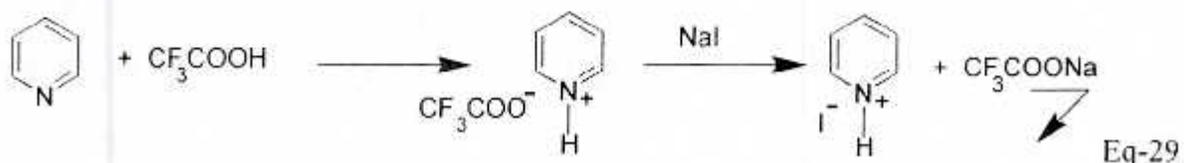


Figure 34 : Thermogramme de DSC du PVCpy-30

II- Dosage gravimétrique de la pyridine :

Au cours de notre travail sur la réaction de modification chimique du PVC par la pyridine, nous avons observé la précipitation instantanée d'un sel blanc en additionnant une solution du NaI dissout dans le THF à la pyridine protonée dans le même solvant. Cette découverte a été développée et considérée comme une nouvelle méthode gravimétrique dans l'estimation de la pyridine. Nous avons cherché dans la littérature, aucun travail n'a été publié sur cette méthode de dosage.

La procédure est décrite selon la réaction (Eq-29) dans laquelle la pyridine protonée échange son contre- ion le CF_3COO^- avec le contre ion I^- , il se forme ainsi le CF_3COONa qui se précipite instantanément.



La nouvelle méthode de dosage gravimétrique a été valorisée, premièrement sur différentes concentrations de la pyridine (Tableau IV), puis sur quelques composés qui contiennent dans leurs structures chimiques un noyau pyridinique (Tableau V).

Le test avec la pyridine à différentes concentrations s'est révélé positif en se basant dans nos interprétations sur les masses du CF_3COONa récupérés, et qui sont en parfait accord avec les rapports molaires initiaux de la pyridine protonée (Tableau IV).

Le CF_3COONa a été récupéré par filtration, lavé deux fois avec le THF, puis caractérisé par :

- 1- La température de fusion qui varie de 207 à 210°C avec décomposition(Lit. 205-210°C avec décomposition [64])
- 2- L'analyse par UV du CF_3COONa étalon préparé à partir du CF_3COOH et du NaOH dans l'eau donne une absorbance à la longueur d'onde 220 nm, le CF_3COONa expérimental donne une absorbance à 227 nm (Figure 36).
- 3- Les tests de solubilité sont en parfait accord avec le CF_3COONa pur, nous avons prouvé sa solubilité dans l'eau, le méthanol, l'éthanol, et son insolubilité dans le THF et le CHCl_3 .
- 4- La spectroscopie IR (Figure 37) : les principales fréquences IR des ions CF_3COO^- sont : 439, 460, 520, 729, 799, 862, 1565 et 1685 cm^{-1} . On retiendra particulièrement la dernière fréquence à 1685 cm^{-1} pour caractériser l'anion CF_3COO^- . Il convient de

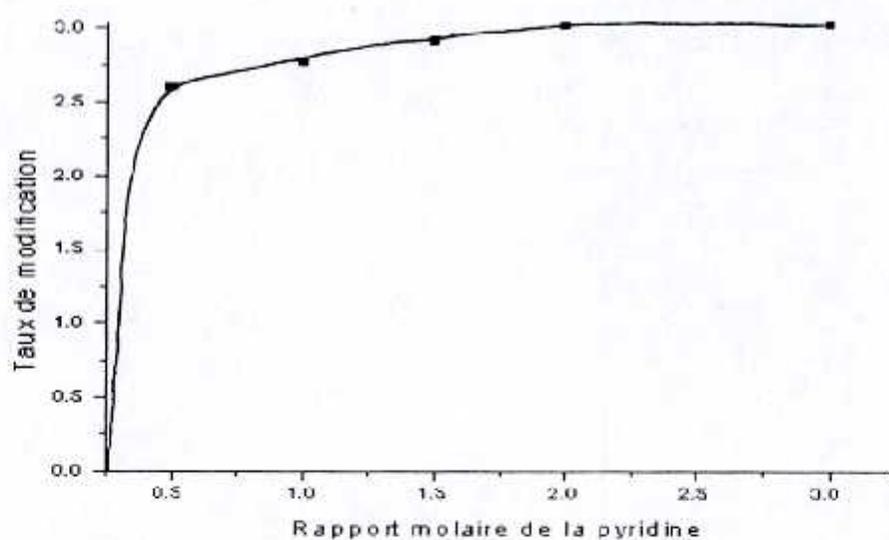


Figure 35 : Evolution du taux de modification en fonction des rapports molaires de la pyridine pour 1 mole du PVC

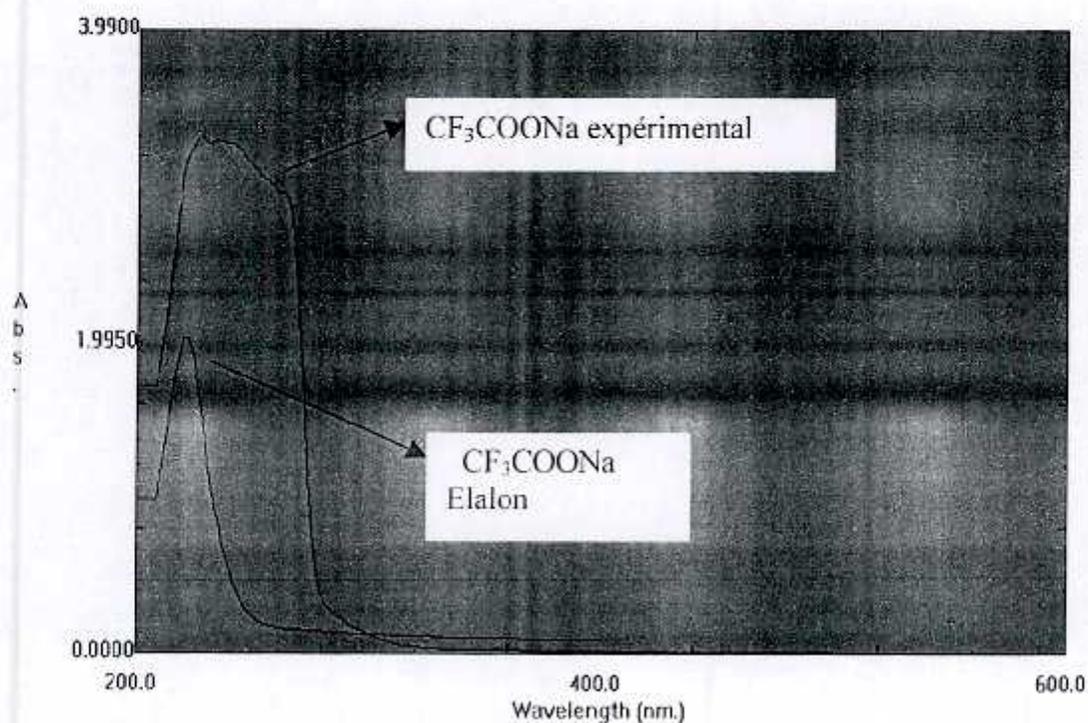
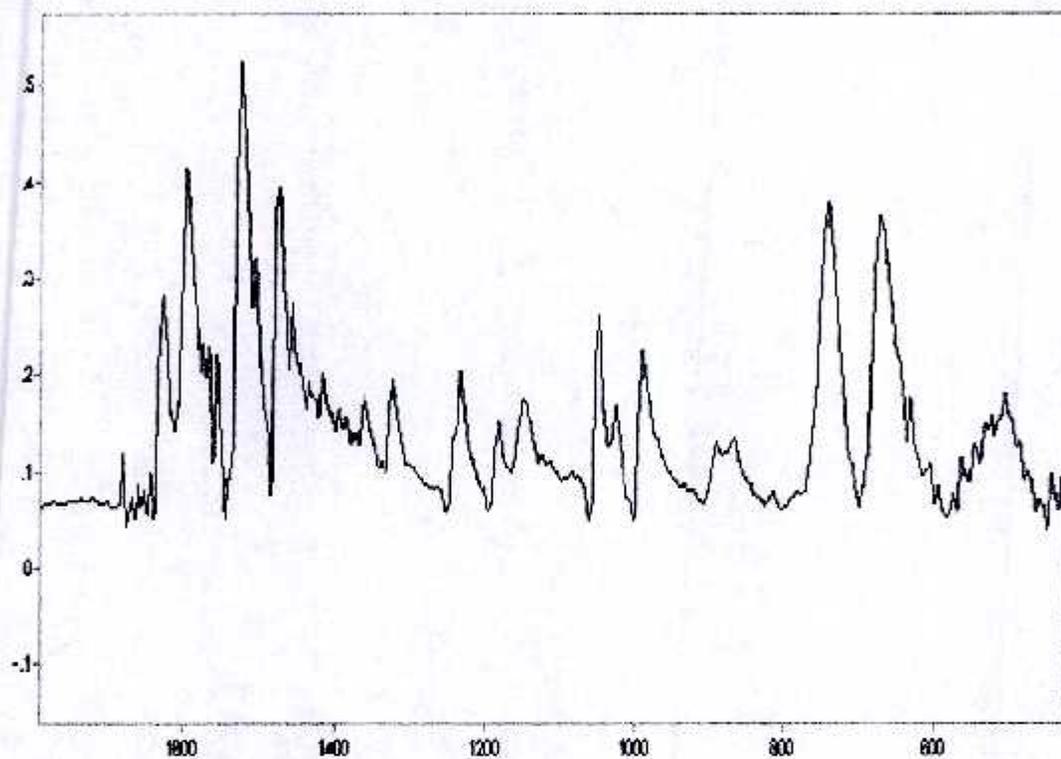


Figure 36 : Spectre UV du CF_3COONa étalon et le CF_3COONa expérimental dans l' H_2O

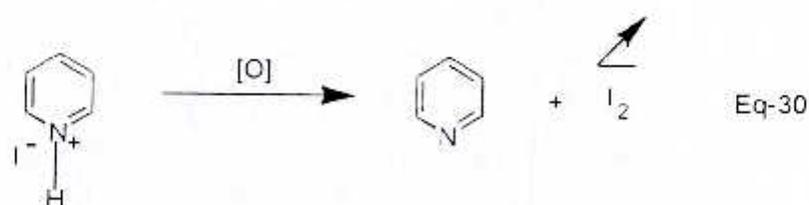


Absorbance/ Longueur d'onde (cm^{-1})

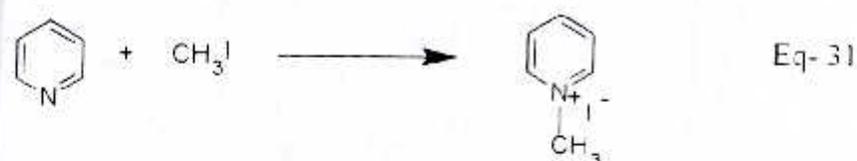
Figure 37 : *Spectre IR du CF₃COONa*

rappeler que les fréquences IR de l'acide trifluoroacétique CF_3COOH sont 450, 460, 520, 661, 700, 813, 1165, 1460, 1550, 1782 et 1810 cm^{-1} . La principale fréquence retenue pour caractériser le CF_3COOH est à 1782 cm^{-1} [75, 76], ce qui confirme que la protonation de la pyridine est complète.

L'iodure de pyridinium a été récupéré par évaporation du THF. Il est d'une couleur marron-rouge, hygroscopique, et s'oxyde à l'air libre en dégageant de l'iode I_2 selon la réaction suivante (Eq- 30).



Au cours de la réaction d'oxydation de l'iodure de pyridinium, une diminution de la masse du sel a été observée due à l'évaporation de I_2 . La formation de I_2 a été confirmée par 1) l'empois d'amidon qui forme un complexe violet avec l'iode, 2) le PVOH hydrolysé à 88% donnent une couleur grenat avec l'iode [70]. Par contre, si ce sel est conservé dans une atmosphère inerte, aucune réaction d'oxydation n'est aperçue. Pour confirmer l'instabilité des iodures de pyridinium à l'air libre, nous avons élaboré la réaction de **Menshutkin** de la pyridine avec l'iodométhane sous des conditions aérobiques pendant trois jours selon la réaction suivante (Eq-31).



Le test s'est révélé positif en suggérant la formation de l'iodure de N-méthylpyridinium et de l'iode I_2 . L'analyse du sel trifluoroacétate de pyridinium donne une température de fusion comprise entre $83\text{--}86^\circ\text{C}$. Le spectre UV du sel trifluoroacétate de pyridinium (Figure 38) donne une absorbance de forte intensité à la longueur d'onde 248 nm , et une autre absorbance de faible intensité à la longueur d'onde à 285 nm .

Le sel de l'iodure de pyridinium a une température de fusion de 130°C et son spectre UV (Figure 39) donne des absorbances à des longueurs d'onde 255 nm , 312 nm , 358 nm et 388 nm .

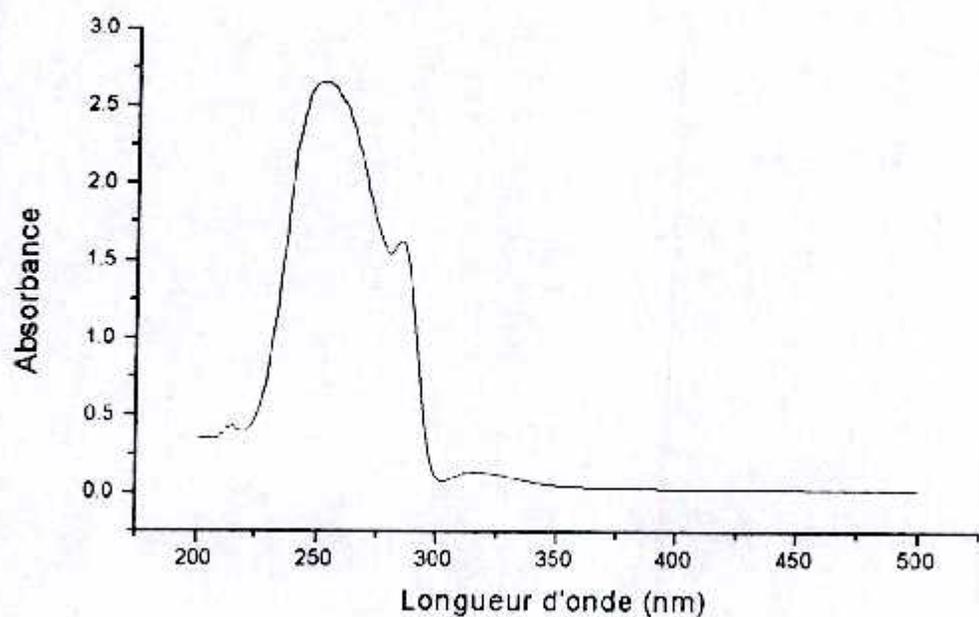


Figure 38 : *Spectre UV du sel trifluoroacétate de pyridinium dans le THF*

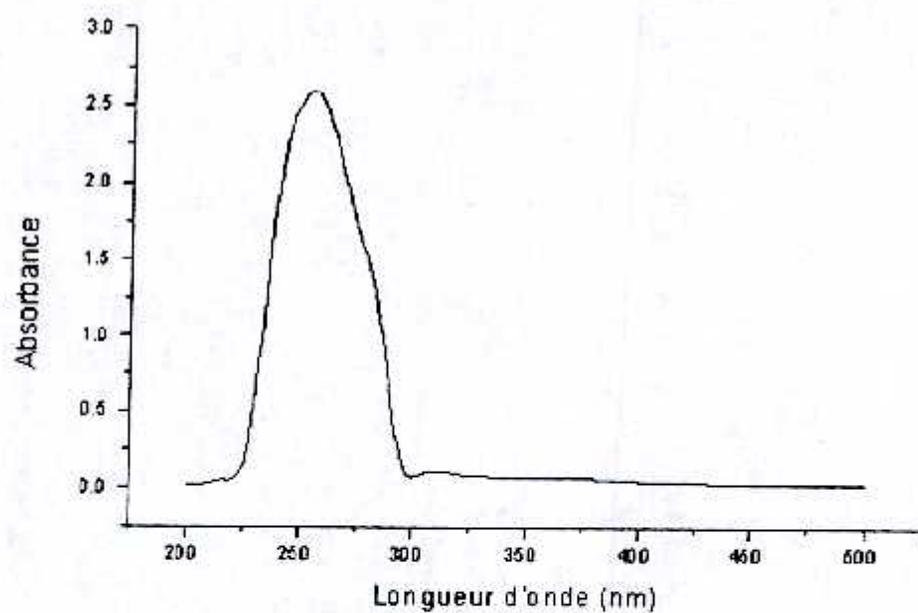
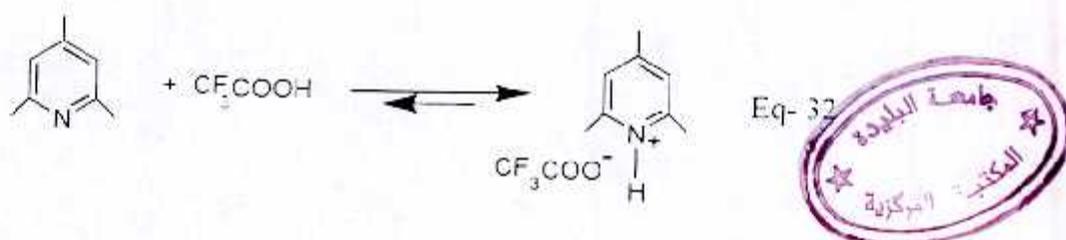


Figure 39 : *Spectre UV du sel de l'iodure de pyridinium dans le THF*

Nous avons essayé de généraliser cette procédure de dosage sur quelques composés disponibles dans le laboratoire et qui contiennent l'entité de la pyridine : la collidine (2,4,6-triméthylpyridine), la quinoléine, le 2-vinylpyridine (2-VP), le 4-vinylpyridine (4-VP) et le copolymère poly(2-vinylpyridine-*cis*-styrene).

Avec la collidine, le sel CF_3COONa s'est instantanément précipité avec un rendement de 60 à 66%. Nous avons pensé que la raison de ce faible rendement est la protonation incomplète de la collidine à cause de la présence de deux groupements méthyles adjacents au site de protonation selon la réaction (Eq-32)



Avec la quinoléine, d'autres phénomènes ont été observés. La protonation a été réalisée sous les mêmes conditions que la pyridine. L'ajout d'une solution de NaI solubilisé dans le THF vire la couleur de la solution de marron clair au jaune - rouge. Après quelques minutes, un précipité jaune apparaît. Le temps de l'apparition du précipité est en fonction de la durée de la protonation de la quinoléine (20 secondes pour une protonation durant 1 heure, et 60 secondes pour une protonation durant 2 minutes). Ce sel jaune se recristallise dans le THF à froid.

Le produit a été caractérisé par différentes méthodes d'analyse.

- 1- Les tests de solubilité ont révélé que ce sel est soluble dans l'eau, l'acétone, le méthanol, l'éthanol. Insoluble dans le THF et l'éther diéthylique.
- 2- Sa température de fusion est de 148- 150°C.
- 3- L'analyse par UV donne des absorbances à 271 nm, 231 nm et 311 nm dans l'eau (Figure 40). D'après la littérature [77], la quinoléine absorbe à 228, 270 et 315 nm. Ceci nous a fait croire que c'est une forme de sel quinoléinium.

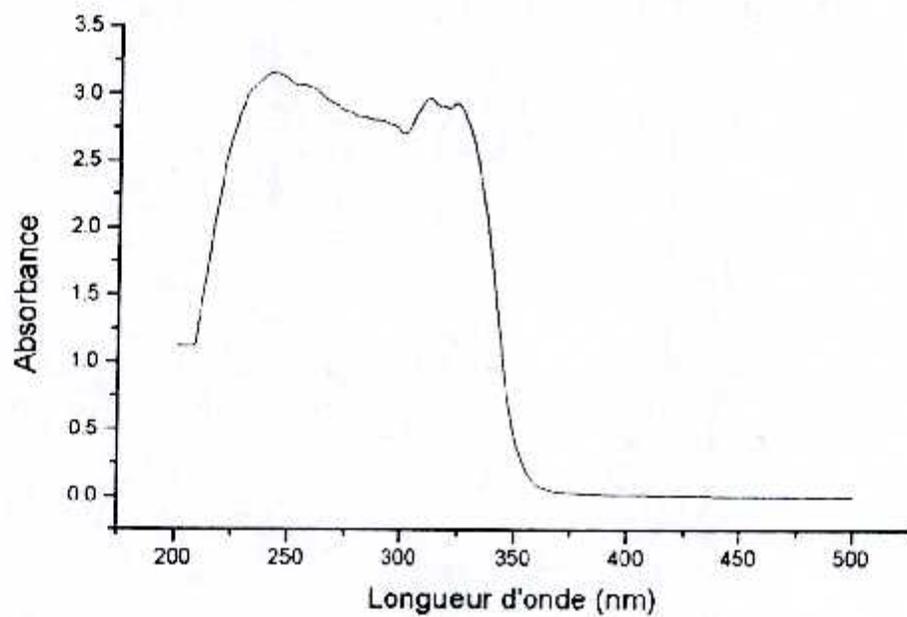


Figure 40 : *Spectre UV du sel jaune dans l'eau*

Ce sel est très instable dans le chloroforme. Il a été démontré qu'en solubilisant le sel dans le CHCl_3 , il se forme deux phases et, en évaporant le solvant, il ne reste que la quinoléine liquide. Ceci nous donne une idée sur la structure du sel qui ne peut être que le complexe quinoléine iode selon la réaction suivante (Eq-33) :



La formation de ce sel est due la protonation incomplète de la quinoléine qui favorise la réaction d'oxydation des ions I^- en iodes I_2 et la formation du complexe.

Avec le 2-VP et le 4-VP, la précipitation instantanée du CF_3COONa n'a pas eu lieu. Cependant, l'évaporation du THF révèle la présence d'un résidu coloré adhérent au verre. La polymérisation cationique du vinylpyridine en présence d'une quantité catalytique du CF_3COOH a été réalisée dans le méthanol dans le but de synthétiser le polyvinylpyridine, mais aucun polymère n'a été obtenu.

Pour cela, on a estimé que l'obtention de ce matériau nécessite des quantités stœchiométriques du CF_3COOH et du vinylpyridine.

Ainsi, un mélange de 2-vinylpyridine et du CF_3COOH en rapport stœchiométrique a été réalisé dans le méthanol à température ambiante. Le polymère se précipite facilement dans l'eau froide. A notre surprise, le polymère est instantanément attiré vers le verre lors de sa précipitation dans l' H_2O . Cette observation caractérise les différents mécanismes de la formation du polymère. Quand la précipitation s'effectue dans un récipient en plastique (polypropylène), aucune attraction n'a été observée, le polymère précipité surnage l'eau au milieu du récipient.

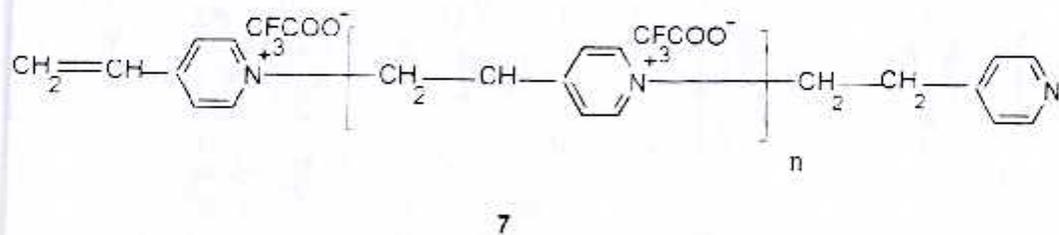
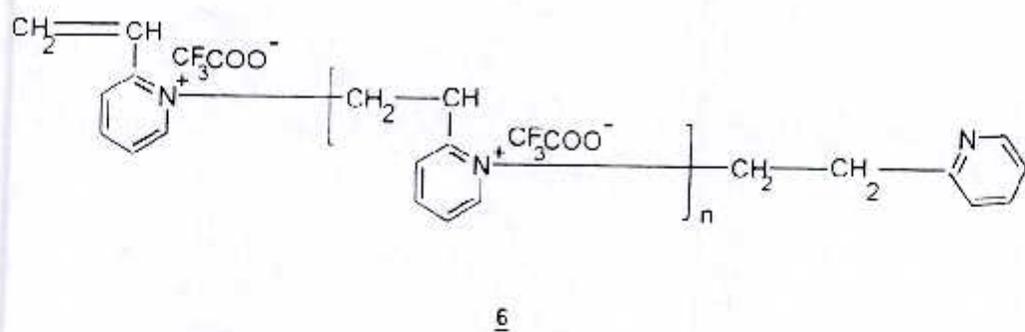
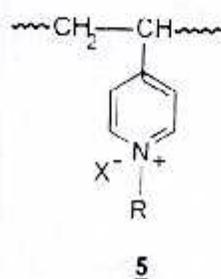
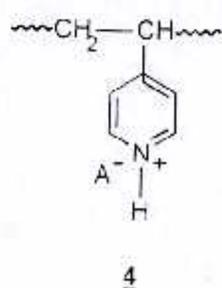
L'attraction peut être attribuée à la présence de charges électriques dans le polymère, donc un effet électrostatique s'est produit entre le polymère et le verre. Donc, nous avons affaire à un polymère électrolyte ou un polymère ionique.

En cherchant dans la littérature des travaux qui confirment nos suppositions, nous avons trouvé un travail qui a été fait en 1967- 1970 par **Kabanov** en URSS et **Salamone** en USA.

Kabanov a décrit ce type de mécanisme à « une polymérisation des monomères activés chimiquement » et « la polymérisation matricielle » [78, 79, 80]

Il a mentionné que l'alkylation des monomères vinylpyridines selon la réaction de **Menshutkin** et leur protonation avec des acides forts au dessus de 5°C ne donne pas les sels vinylpyridiniums correspondants mais la formation instantanée de polymères avec les structures 4 (protonée) et 5 (alkylée).

Avec les acides protoniques, **Salamone** a proposé différents mécanismes menant aux structures 6 et 7 dans lesquelles la partie pyridinium réagit pour former un polymère matriciel [81, 82]



Il est clair que les bouts des polymères 6 et 7 constituent des sites de propagation de la réaction et en conséquence, ils sont appelés des « polymères vivants ».

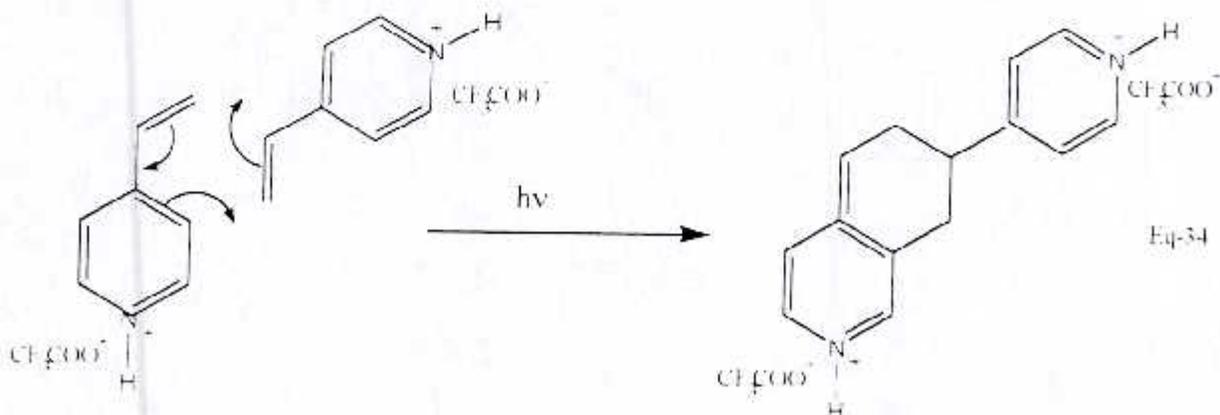
Dans le but de réaliser la réaction de polymérisation et favoriser l'échange d'ion $\text{CF}_3\text{COO}^-/\text{I}^-$, une solution du CF_3COOH dans le THF est ajoutée à un mélange de 2-VP et du NaI dans le même solvant. Le résultat est la précipitation d'une poudre jaune, nous étions certains que c'est du CF_3COONa contaminé avec le sel iodure du 2-vinylpyridinium.

Après filtration du produit jaune poudre, il s'est transformé à l'air libre, en produit résineux brun. Il n'y a aucun doute qu'il s'agit d'un polymère qui contient de la pyridine mais possédant une structure probablement différente de **6** à cause de la précipitation du polymère dans le THF et sa solubilité dans l'eau.

Le polymère électrolyte obtenu a été caractérisé par UV (Figure 41) qui donne deux absorbances à des longueurs d'onde 239 nm et 268 nm dans l'eau.

Le spectre IR (Figure 42) du polymère électrolyte sous forme de film solubilisé dans l' H_2O a donné un pic à 1685 cm^{-1} caractéristique de l'anion CF_3COO^- [75, 76], un pic à 1607 cm^{-1} de la pyridine protonée et un autre à 3080 cm^{-1} des vibrations d'élongation de l'hydrogène du noyau pyridinique.

D'autre part, le 2-VP et le 4-VP protonés par le CF_3COOH exposés à la lumière d'une lampe (puissance 300 W) conduisent à la formation d'un sel jaune insoluble dans le THF. Ce sel se recristallise dans l'éther de pétrole et prend une couleur blanche. Sa température de fusion est de $185\text{--}187^\circ\text{C}$. S'agit-il d'une réaction de **Diels-Alder** (Eq-34). Pour confirmer qu'il s'agit d'un composé issu de la réaction de **Diels-Alder**, nous avons exposé le 2-VP et le 4-VP à la lumière puis nous l'avons protoné par le CF_3COOH , le sel jaune s'est précipité et s'est recristallisé dans l'éther de pétrole.



Le schéma suivant illustre le mécanisme de la formation des polymères électrolytes à partir du 2-vinylpyridine. (Schema 9)

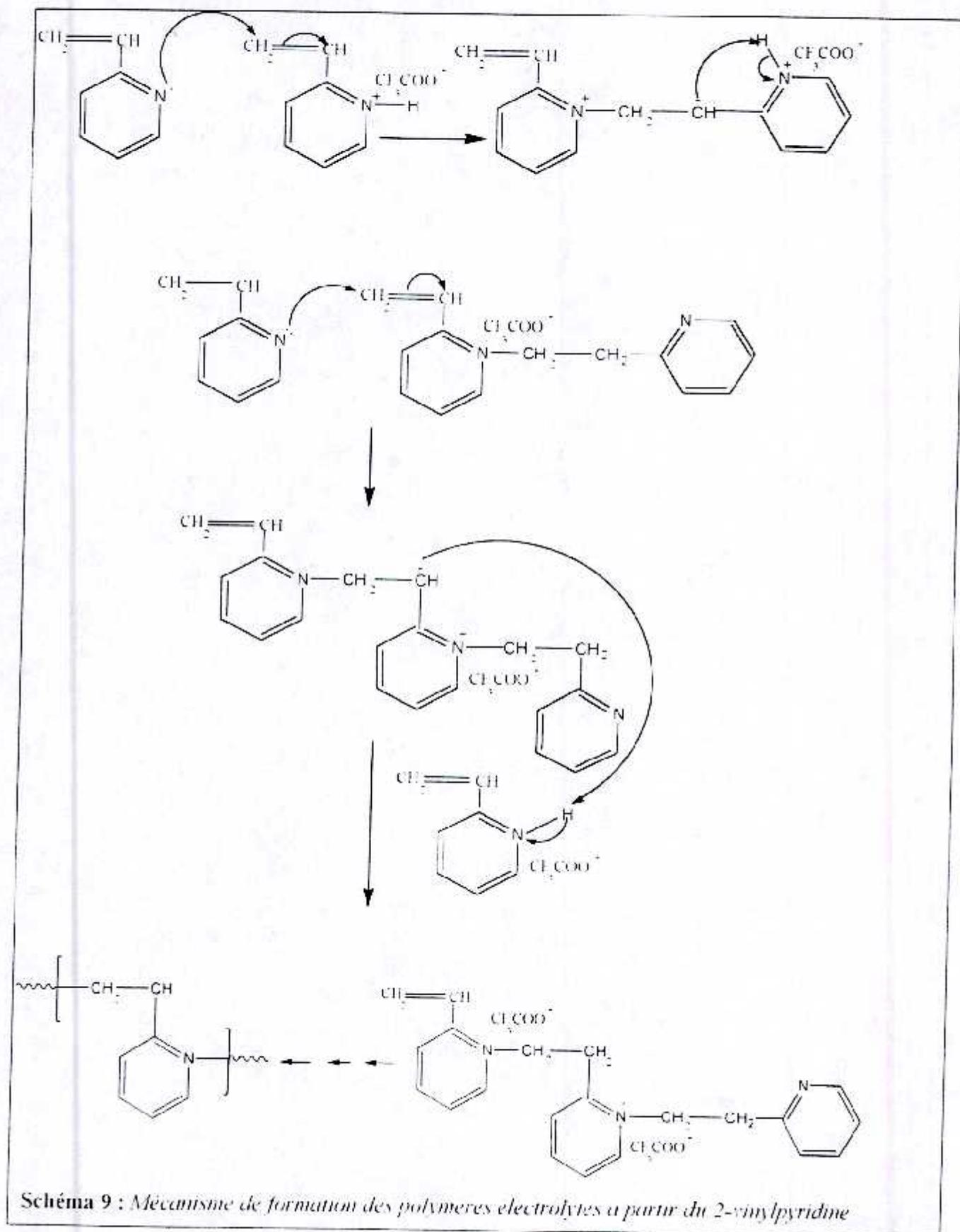


Schéma 9 : Mécanisme de formation des polymères électrolytes à partir du 2-vinylpyridine

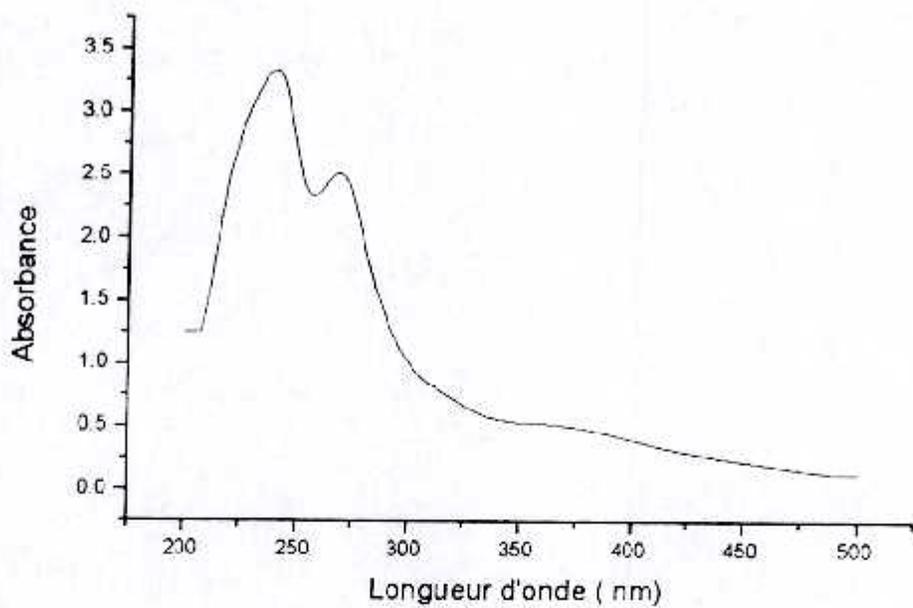


Figure 41 : Spectre UV du polymère électrolyte

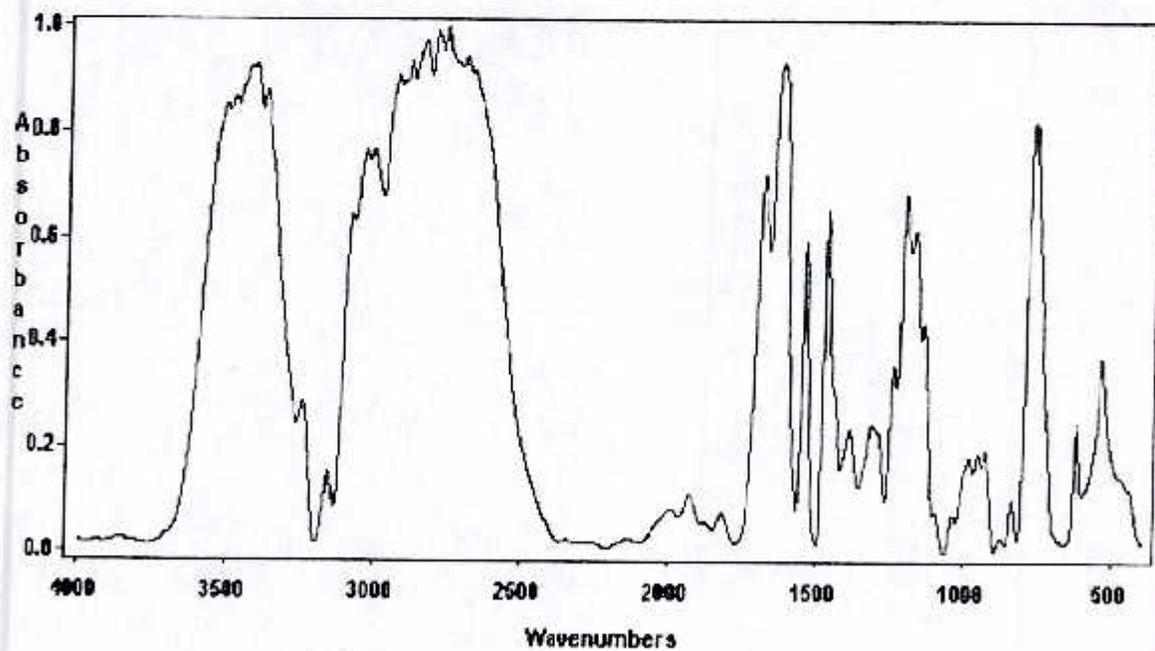


Figure 42 : Spectre IR du polymère électrolyte

Dans le but d'extrapoler cette méthode de dosage aux composés non hétérocyclique aminés, aniline et benzylamine ont été utilisés. Si le dosage n'a donné que 15 à 20% de CF_3COONa dans le cas de l'aniline, un rendement nul du CF_3COONa a été obtenu dans le cas du benzylamine. Il semble que la stabilité de l'ammonium engendrée par une mésomérie est imperative.

Conclusion

Dans cette étude, nous avons modifié le polychlorure de vinyle (PVC) par la pyridine moyennant une voie radicalaire.

Pour confirmer le greffage de la pyridine sur la matrice du polymère, nous avons en premier lieu, caractérisé le PVC fourni par Aldrich par la spectroscopie UV et IR, la viscosimétrie et l'analyse enthalpique différentielle. Ces techniques ont permis d'identifier et de quantifier le taux d'insaturations résiduelles dans le PVC (0,2 par 1000 unités répétitives) et l'évaluation d'une masse moléculaire moyenne de l'ordre de 32900. Une température de transition vitreuse comprise entre 80- 81°C a été estimée par l'analyse enthalpique différentielle.

L'ioduration du PVC à des températures supérieures à 60°C entraîne une importante altération dans la structure chimique de ce polymère, ce qui nous a laissé à penser qu'une bonne partie du PVC s'est transformée en polyacétylène par des réactions d'élimination.

Pendant qu'un taux de substitution de l'ordre de 30% a été atteint à 50°C, l'ioduration est accompagnée d'une réaction d'élimination et de coupure de chaînes.

L'application de la réaction de MINISCI a conduit à la formation du copolymère poly(chlorure de vinyle- *co*- 2 ou 4 vinylpyridine) avec un taux de substitution de l'ordre de 3% par rapport au motif C₂H₃I. Une amélioration nette des propriétés thermiques de ce polymère a été observée, malgré le faible taux de modification, et qui s'est traduit par une température de transition vitreuse de l'ordre de 103°C.

Dans un deuxième lieu, nous avons élaboré une nouvelle méthode gravimétrique du dosage de la pyridine et ses dérivés. La procédure appliquée sur différents composés a donné de bons résultats avec la pyridine (un rendement de 100%), des résultats non concluants avec la collidine (un rendement de 60- 66%) et l'aniline (un rendement de 15- 20%) et un résultat nul avec le benzylamine.

Un polymère a caractère électrolyte a été obtenu avec le 2- vinylpyridine , le 4- vinylpyridine et le copolymère poly(styrène- *co*- 2- vinyle pyridine). En présence de la lumière, la réaction de Diels- Alder a été favorisée avec les deux monomères, la précipitation du sel pourrait être utilisé pour prouver ce type de réaction.

Un autre phénomène observé avec la quinoléine, c'est l'apparition d'un sel jaune que nous avons pensé qu'il s'agit d'un complexe de quinoléine iode formé à partir de la réaction de l'oxydation des ions iodures en iode.

Ce travail sera complété pour une amélioration du taux de modification dans la réaction de Minisci, une étude plus approfondie sur le phénomène de transformation du PVC ioduré à des températures élevées en polyacétyleène ainsi qu'une recherche plus développée sur la structure et les propriétés des sels et des polymères électrolytes.

Bibliographie

- [1] D. T. Davis "Aromatic Heterocyclic Chemistry", Oxford University Press, 1st edition, London, **1992**.
- [2] D. Bryce-Smith et B. J. Wakefield, *Tetrahedron Lett.*, 3895, **1964**.
- [3] D. Bryce-Smith, P. J. Morris et B. J. Wakefield, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1976, **1976**.
- [4] A. Ladenburg, *Ber.*, 16, 1408, **1983**.
- [5] M. G. Reinke et L. R. Kray, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5355, **1964**.
- [6] F. Minisci, E. Vismara et F. Fontana, *Heterocycles*, 28, **1989**.
- [7] J. A. Hawari, J. M. Kanabus-Kaminska, D. D. Wayner et D. Griller, In: Viehe, H. G., Ed., *Substituent Effects in Radical Chemistry*, Reidel, Dordrecht, 81, **1986**.
- [8] F. Minisci, V. Tortelli, E. Vismara et G. Castaldi, *Tetrahedron Lett.*, 25, 3887, **1984**.
- [9] F. Minisci, V. Tortelli et E. Vismara, *Tetrahedron Lett.*, 25, 3897, **1984**.
- [10] F. Fontana, F. Minisci, M. C. Nogueira Barbosa et E. Vismara, *Acta Chimica Scandinavica*, 43, 995, **1989**.
- [11] Landolt-Bornstein, *Radical Reaction Rates in Liquids*, Springer Verlag, Berlin, 6, **1984**.
- [12] F. Fontana, F. Minisci et E. Vismara, *Tetrahedron Lett.*, 29, 1975, **1988**.
- [13] F. Minisci, E. Vismara et F. Fontana, *J. Org. Chem.*, (voir Réf 12).
- [14] Z. Mayer, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, C10, 263, **1974**.
- [15] G. Ayrey, B. C. Head et R. C. Poller, *J. Polym. Sci.*, D 8, 1, **1974**.
- [16] D. Braun, *Degradation and Stabilisation of Polymers*, Applied Science Publishers, London, 23, **1975**.
- [17] W. H. Starnes, Jr., *Adv. Chem. Ser.*, 169, 309, **1978**.
- [18] L. Nass, *Encyclopedia of PVC*, L. Marcel Dekker, New York, **1976**.

- [19] B. Ranby, J. F. Rabek, *Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilisation of Polymers. Principles and Applications*, 192, A Wiley-Interscience Publication, 1975.
- [20] N. Bensemra, *Stabilisation Thermique du PVC en solution. Influence des défauts de structure*, Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard- Lyon 1, France, 1989.
- [21] C. Forgacs. *Israel J. Chem.*, 7, 463, 1969.
- [22] V. D. Daniels et N. H. Rees, *Analysis of Ultraviolet- Visible Spectrum of Degraded Polyene Concentration*, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 12, 2115, 1974.
- [23] K. B. Abass et R. L. Laurence, *Polyene Sequence Distribution in Thermally Degraded PVC*, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 13, 1889, 1975.
- [24] D. Braun, *Thermal Degradation of Polyvinylchloride*, *Pure Appl. Chem.* 26, 173, 1971.
- [25] V. Chytrý, B. Obereigner et D. Krivinková, *Study of Thermal Decomposition of polyvinylchloride- Type Polymer with the use of model substances*, *Eur. Polym. J.* 9, 649, 1973.
- [26] J. Millan, E. L. Madruga, M. Bert et A. Guyot, *J. Polym. Sci.- Polym. Chem. Ed.*, 11, 3299, 1973.
- [27] J. Millan, E. L. Madruga et G. Martinez, *Angew. Macromol. Chem.*, 45, 177, 1975.
- [28] G. Martinez, J. Millan, M. Bert, A. Michel et G. Guyot, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A 12, 489, 1978.
- [29] G. Martinez, C. Mijangos, J. Millan, D. L. Gerrad et W. F. Maddams, *Macromol. Chem.*, 180, 2937, 1979.
- [30] J. Millan, G. Martinez et C. Mijangos, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 505, 1980.
- [31] N. Bensemra, T. V. Hoang et A. Guyot, *Thermal Dehydrochlorination and Stabilisation of Polyvinylchloride in solution - V- Influence of Structural Defects of Polymer*, *Polym. Degr. Stab.*, 28, 173, 1990.
- [32] Y. D. Tsvetkov, Y. N. Molin et V. V. Voevodskii, *Vysokomol. Soedin.*, 1, 1805, 1959.
- [33] A. Charlesby et M. G. Ormerod, *Fifth. Int. Symp., On Free Radicals*, Uppsala, Sweden, 1959.
- [34] W. H. Starnes, *Polymer Yearbook*, 12, 105, 1995.

- [35] M. Beltran et A. Marcilla, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy Applied to the Study of PVC Decomposition*, *Eur. Polym. J.* **33**, 1135, 1997.
- [36] G. Montaudo et C. Puglisi, *Polym. Degrad. Stab.*, **33**, 229, 1991.
- [37] K. S. Minsker, S. V. Kolesov et G. E. Zaikov, *Degradation and Stabilisation of vinyl Based Polymers*. Pergamon Press, Oxford, 1988.
- [38] K. S. Minsker, W. W. Lisitski, S. V. Kolesov et G. E. Zaikov, *J. Macromol.Sci.- Rev. Macromol. Chem.*, **C 20**, 243, 1981.
- [39] R. P. Lattimer et W. J. Kroenke, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 101, 1980.
- [40] T.A. Matsusaka et I. Murakami, *Polym.*, **25**, 1337, 1984.
- [41] V. Bellenger, I. B. Carette, E. Fontaine et J. Verdu, *Eur. Polym. J.*, **18**, 337, 1982.
- [42] E. D. Owen, I. Pasha et F. Moayyedi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2331, 1980.
- [43] M. Okawara et Y. Ochiai, *In Modification of Polymers. ACS. Symposium Series N° 121, American Chemical Society*, Washington DC, 121, Ch. 4, 1980
- [44] D. Braun et W. Schrek, *Angew. Makromol. Chem.*, **7**, 121, 1969 ; D. Braun, M. Thallmaier et D. Hepp, *Ibid.* **2**, 71, 1968.
- [45] J. Millan, F. Arranz et E. Pinzon, *Rev. Plast. Mod.*, **27**, 361, 1974.
- [46] W.H. Starnes Jr, R. L. Hartless, F. C. Schilling et F. A. Bovey, *Polym. Prepr.*, **18**, 499, 1977; *Ibid, Adv. Chem. Ser.*, **169**, 324, 1978.
- [47] N. Pourahmady, P. I. Bak et R. A. Kinsey, *J. M. S.- Pure Appl. Chem.*, **A 29**, 959, 1992.
- [48] M. K. Naqvi, *Polym. Degrad. Stab.*, **22**, 1, 1988 , *Ibid.*, **13**, 161, 1985.
- [49] T. Nakagawa, H. B. Hoppenberg et V. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 747, 1971.
- [50] W. Yang, J. Guan, W. Cui, S Ye et J. Shen, *Eur. Polym. J.*, **33**, 761, 1997.
- [51] M. Huskic et A. Sebenik, *J. M. S.- Pure Appl. Chem.*, **A 34**, 1143, 1997.
- [52] J. Lewis, M. K. Naqvi et G. S. Park, *Makromol. Chem., Rapid Commun*, **1**, 119, 1980.
- [53] G. Martinez, C. Mijangos et J. Millan, *J. Macromol. Sci.- Chem.*, **A 17**, 1129, 1982.
- [54] J. Millan, G. Martinez et C. Mijangos, *Polymer Bulletin* **5**, 407, 1981.
- [55] J. Millan, G. Martinez et C. Mijangos, *J. Polym. Sci.- Polym Chem. Ed.*, **23**, 1077, 1985.

- [56] C. I. Simionescu, V. Bulacovschi, D. Macocinschi, G. Stoica et I. Negulesu, *Polymer Bulletin* 19, 59, **1988**.
- [57] J. Millan, G. Martinez, C. Mijangos, A. Mendel, J. M. Gomez- EIVira et M. Gomez- Daza, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 20/ 21, 49, **1988**.
- [58] L. Bromberg et G. Levin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 1529, **1993**.
- [59] M. Hidalgo, H. Reinecke et C. Mijangos, *Polymer* 40, 3525, **1999**.
- [60] M. Hidalgo, H. Reinecke et C. Mijangos, *Polymer* 40, 3535, **1999**.
- [61] H. Reinecke et C. Mijangos, *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 2199, **1998**.
- [62] H. Reincke, D. Lopez et C. Mijangos, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 1178, **1999**.
- [63] S. Moulay, *Trends in the Chemical Modification of Poly(vinylchloride)*. *Khimiya Chemistry*, 11, 217, **2002**.
- [64] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 11th Edition, McGraw- Hill Book Company, Nw York, **1970**.
- [65] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, **1975**.
- [66] E. Simon, P. Fraysse et A. Perichaud, *J. M. S.- Pure Appl. Chem.*, A 29, 893, **1992**.
- [67] *Infrared Spectroscopy. Its Use in the Coatings Industry*, By Infrared Spectroscopy Committee of the Chicago Society For Paint Technology, **1969**.
- [68] E. Schroder, G. Muller, K. F. Arndt, *Polymer- Characterisation*, Hanser Publisher, Oxford University Press, , 246, **1989**.
- [69] F. Carey et R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*. 3rd Edition, Pleunm Press, **1990**.
- [70] T. Yoshinga, T. Shirakada, H. Dohtsu, H. Hiratsuka, M. Hasegawa, M. Kobayashi et T. Hoshi, *Analytical Sciences*, 17 , 333, **2001**.
- [71] Everett E. Gilbert, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 22, 3603, **1984**.
- [72] H. Shirakawa, E. I. Lewis, A. G. MacDiarmid, C. F. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 579, **1977**.
- [73] S. Ali Mokhnache, B. Messadi, *Etude et Application de quelques electrodes ioniques spécifiques au contrôle de la pollution des eaux*, (Office des Publications Universitaires), Alger.
- [74] M. B. Huglin, J. M. Rego, *Polymer*, 31, 1269, **1990**

- [75] P. Paillous, *Thèse de doctorat Es- Science*, Montpellier, 1973.
- [76] R. M. Silverstein, G. C. Basler et T. C. Morill, *Identification Spectroscopique de Composés Organiques*, 5^{ème} Edition, John Wiley and Sons, Inc., 1998.
- [77] V. A. Kabanov, *Pure and Applied Chemistry*, 15, 391, 1967.
- [78] V. A. Kabanov, K. V. Aliev, T. I. Patrikeeva, O. K. Kargina et V. A. Kargin, *J. Polym. Sci.*, C 16, 1079, 1967.
- [79] V. A. Kabanov, T. I. Patrikeeva, , O. K. Kargina et V. A. Kargin, *J. Polym. Sci.*, C 23, 357, 1967.
- [80] J. C. Salamone, B. Snider, E. J. Ellis et P. L. Dholakia, *Macromolecular Preprint Vol. II, XXIII International Congress of Pure Chemistry*, Boston, 1177, 1971.
- [81]] J. C. Salamone, B. Snider et W. Fitch, *Macromolecules*, 3, 703, 1970.



رقم الجرد
رقم الفاتورة
التاريخ
الأصل: دائرة العلوم
16/09/03
2998