

*République Algérienne Démocratique et Populaire*

*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



# MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

# MASTER

Spécialité : CHIMIE

Option : **Chimie Organique**

*Etude de la modification de poly-VBA par l'acétamide comme principe actif*

Présentée par :

**M<sup>elle</sup>. SAIDI BAKHTA**

Soutenu le : /09/2020

Devant le jury composé de :

Président :M<sup>r</sup>. Brahim Houari

MCA

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Encadreur :M<sup>r</sup>. Boutaleb Miloud

MCA

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Examineur :M<sup>r</sup>. Guendouzi Abdelkrim

MCA

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Examineur :M<sup>r</sup>. Ouici H-Boumedienne

MCA

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

*Année Universitaire 2019– 2020*

# ***REMERCIEMENTS***

Ce travail a été effectué au laboratoire de graduation de département de chimie à l'université Dr Taher Moulay de Saida.

Mes sincères remerciements vont tout d'abord à mon enseignant rapporteur Monsieur Miloud BOUTALEB, maître de conférences à l'université de Saida d'avoir dirigé ce travail avec compétence scientifique, patience, et encouragement. Sa passion et sa curiosité envers la recherche ont été une ligne de conduite permanente et une source de motivation quotidienne à la réalisation de ce mémoire. Je le remercie très chaleureusement

Je remercie vivement Monsieur Houari BRAHIM, maître de conférences à l'université de Saida d'avoir accepté de présider ce jury.

Je tiens à remercier Monsieur Abdelkrim GUENDOUI et Monsieur Houari-Boumedienne OUCI, maîtres des conférences à l'université de Saida pour leurs qualités humaines, ses conseils fructueux, ses soutiens et d'avoir bien voulu juger ce travail

Que Monsieur Mostefa BOUMEDIENNE, Docteur à l'université de Saida soit remerciée pour l'intérêt qu'il porte à ce travail.

.....Moi Touta SAIDI

# ***SOMMAIRE***

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

## ***CHAPITRE I***

I-1 Définitions de monomère .....	4
I-2 Isomères de constitution .....	5
I-2-1 Stéréoisomères .....	5
I-2-2 Isomères géométriques .....	5
I-2-3 Isomères optiques .....	5
I-3 Définition d'un polymère .....	6
I-4 Polymérisation radicalaire .....	7
I-4-1 Les différentes étapes d'une polymérisation radicalaire .....	8
I-5 Les étapes de polymérisation en chaîne .....	8
I-5-1 La première phase est la phase d'amorçage. ....	8
I-5-2 La deuxième phase est la phase de propagation.....	9
I-5-3 La troisième phase est la phase de terminaison.....	9
I-6 Les différents types de polymères .....	9
I-6-1. Les thermoplastiques .....	9
I-6-2. Les thermodurcissables .....	9
I-6-3 Les élastomères .....	10
I-7 Les copolymères .....	11
I-7-1 Copolymères à blocs .....	12
I-7-2 Copolymères statistiques .....	12
I-7-3 Copolymères alternés .....	12
I-7-4 Polymères ramifiés .....	12

I-8 Mise en œuvre des procédés de polymérisation .....	13
I-9 Greffage des polymères .....	13
Référence .....	15

## **CHAPITRE II**

II-1 Synthèse de polymères .....	16
II.1.Introduction .....	17
II.2. Réaction de Sommelet .....	18
II.3. Synthèse du monomère : m,p-Vinylbenzaldehyde (VBA).....	18
II.3.1 Mode opératoire .....	18
II.3.2. Les caractéristiques physico-chimiques .....	20
II.4. Synthèse du polymère : poly-m,p-Vinylbenzaldehyde (PVBA) .....	21
II.6 Spectre RMN <sup>1</sup> H du polymère m,p-Vinylbenzaldehyde (PVBA) .....	22
II-7 Thermo-gramme de poly-VBA .....	23
Référence .....	25

## **CHAPITRE III**

III-1 Introduction à la modification de polymère .....	26
III-2 Modification polymérique a des raisons électroniques .....	26
III-2-1 Exemple de modification d'un polymère pour l'optique non linéaire .....	27
III-3 Modification polymérique a des raisons chimiques .....	28
III-4 Modification polymérique a des raisons thérapeutiques .....	29
III-4-1 Libération du principe actif thérapeutique à partir d'un polymère modifié .....	29
III-5. Modification du Poly-VBA par l'acétamide .....	30
III-5.1 Mode opératoire .....	30
III-5.2. Synthèse du Poly-vinylbenzylaldéhyde modifié par l'acétamide ....	31

<b>III-6. Caractérisation du Poly-VBA modifié par l'acétamide .....</b>	<b>32</b>
<b>III-6.1 Calcul de la température de transition vitreuse Tg de polymère modifié .....</b>	<b>32</b>
<b>III-6.2 Spectre RMN<sup>1</sup>H de Polymère modifié .....</b>	<b>32</b>
<b>Référence .....</b>	<b>35</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>37</b>

# LISTE DES FIGURES

## CHAPITRE I

<b>Figure I-1</b> : Monomères utilisés pour la polymérisation .....	6
<b>Figure I-2</b> : Les différents types des polymères etc opolymères.....	7
<b>Figure I-3</b> : schéma réactionnel d'une polymérisation radicalaire conventionnelle.....	8
<b>Figure I-4</b> : Composition, Topologie, Fonctionnalité de matériaux polymères.....	11
<b>Figure I-5</b> : Structure Homopolymère ramifié et copolymère ramifié.....	13
<b>Figure I-6</b> :Trois méthodes courantes de synthèse des polymères greffés.....	14

## CHAPITRE II

<b>Figure II.1</b> : Structure développée de réactif principal chlorométhylstyrène C.M.S.....	17
<b>Figure II.2</b> : Structures développées de monomère vinylbenzaldéhyde V.B.A en position para et méta.....	18
<b>Figure II.3</b> : Schéma réactionnel de la synthèse de monomère VBA.....	19
<b>Figure II.4</b> : Spectre RMN <sup>1</sup> H du VBA monomère dans le CDCl <sub>3</sub> /TMS.....	19
<b>Figure II.5</b> : Spectre RMN <sup>1</sup> H du Poly-VBA dans le CDCl <sub>3</sub> /TMS.....	22
<b>Figure II.6</b> : Effet de la température sur le module d'élasticité d'un polymère linéaire amorphe .....	24
<b>Figure II.7</b> : Thermogramme de poly-VBA et calcul de Tg.....	24

## CHAPITRE III

<b>Figure III-1</b> : Principe de modification de poly-méthyle méthacrylate par un matériau d'un model push-pull.....	28
<b>Figure III-2</b> : Libération du principe thérapeutique à PH=3.5 et à T=37°C a partir de polymère modifié.....	30
<b>Figure III.3</b> : Schéma réactionnel de synthèse du PVBA modifié en acétamide. ....	31
<b>Figure III.4</b> : Thermo-gramme du PVBA modifié en acétamide.....	32
<b>Figure III.5</b> : Spectre RMN <sup>1</sup> H du Poly-VBA-mod dans le CDCl <sub>3</sub> /TMS.....	33

# LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau II.1</b> : Propriétés physico-chimiques du VBA.....	20
<b>Tableau II.2</b> : Attribution des principaux signaux .....	21
<b>Tableau II.3</b> : Attribution de principaux signaux de Poly-VBA .....	23

# LISTE DES ABRÉVIATIONS

## **A : amorceur**

**AIBN** : asobi-isobuturonitryl

**ATG** : analyse thermogravimétrie

**APTS** : acide para toluène sulfonique.

**Arom** : aromatique

**CDCl<sub>3</sub>** : Chloroforme deutéré.

**CMS** : chlorométhylstyrène

**DMSO** : Diméthylsulfoxyde.

**DMF** : Diméthyl formamide.

**FEPS** : polymères électroactifs fluorés

**HCl** : Acide chlorhydrique.

**HYMA** : Hexaméthyltétraamine.

**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** : Carbonate de sodium.

**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : Sulfate de sodium.

**pH** : Potentiel d'hydrogène.

**NaOH** : Hydroxyde de sodium.

**VBA** : Vinylbenzaldéhyde.

**PVBA** : polymère de Vinylbenzaldéhyde.

**TMS** : Tétraméthyl silane.

**TG** : Température de transition vitreuse

**IR** : Infra rouge.

**RMN** : Résonance magnétique nucléaire.

**UV** : Ultra violet.

**M** : monomère **nm** : nanomètre.

**MHz** : Mégahertz.

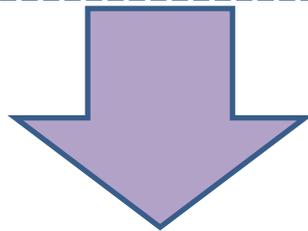
**Ppm** : la partie par million.

**ONL** :optique non linéaire

**PMMA** : polyméthylméthaacrylate

**°C** : degré de Celsius.

**Introduction générale**



## **Introduction générale**

**L**es matériaux polymères sont très attractifs de nos jours dans plusieurs domaines en sciences et technologies. Le contrôle des structures du point de vue de leur fonctionnalité à l'échelle nanométrique a suscité récemment un fort engouement. Diverses applications, telles que les techniques de séparation (chromatographie), des propriétés antimicrobiennes l'immobilisation d'enzymes (bioréacteurs), les techniques de nano-filtration (membranes sélectives) ou encore la catalyse supportée, illustrent la grande polyvalence qu'offrent ces matériaux dans des domaines en plein essor.

**L**es polymères fonctionnels organiques, possèdent des avantages qui les distinguent de leurs homologues inorganiques et qui se manifestent dans leurs bonnes propriétés mécaniques modulables dans une large gamme, leur facilité de fonctionnalisation et surtout leur réutilisation. Il est important de modifier les structures d'un polymère selon des caractéristiques sur mesure conçues pour des applications cibles. L'essentiel des efforts de recherche a été réservé à des tentatives pour transformer les polymères fonctionnels en produits à destination du domaine environnemental et biologique, la plupart de ces travaux ont impliqués l'usage de greffage, l'imprégnation, ou la technologie des mélanges. Tous ces procédés s'accompagnent d'une modification de la surface des polymères. La nature de cette surface est d'une grande importance parce que c'est la surface qui d'abord entre en contact avec l'extérieur et détermine donc toutes sortes d'interactions telles que la mouillabilité, l'adhérence et la réponse biologique....etc.

**L**e polymère pourrait présenter une surface tantôt hydrophile, tantôt hydrophobe, conductrice ou isolante, adhésive ou non selon l'environnement. Ces différentes raisons expliquent pourquoi le contrôle des propriétés de surface des polymères [3], la majorité des matériaux polymères sont inertes chimiquement et nécessitent une modification, notamment des méthodes chimiques, physiques et par plasma sont utilisées pour incorporer des fonctions réactives aux surfaces des polymères. En termes de fonctionnalité ou d'organisation, ce domaine en pleine expansion avec un champ d'application très large. Le traitement chimique de surface d'un polymère implique la réaction entre une substance chimique en solution et sa

surface, par l'incorporation de groupements de forte énergie de surface tels que les fonctions (amine, alcool, acide...etc.)

Une modification des polymères consiste à la modification de la nature des groupements réactifs portés par chaque motif unitaire d'une chaîne. Les mécanismes réactionnels de ces transformations sont, en général, assez proches de ceux de la chimie organique classique, mais une caractéristique essentielle de la transformation chimique des polymères est l'aspect topochimique de ces réactions. Si nous représentons par A le groupement fonctionnel porté par la chaîne qui, réagissant avec B, se transforme en groupement fonctionnel C, on peut écrire :



Si la transformation de A en C est partielle, les groupements C sont répartis aléatoirement le long de la chaîne. Le polymère ainsi obtenu présente une structure voisine de celle des copolymères statistiques. Seule la transformation totale des sites réactifs conduit à une structure définie. Une autre caractéristique de ces transformations est la différence de réactivité que l'on observe entre l'unité constitutive d'une chaîne et le modèle micromoléculaire correspondant. Cette différence de réactivité peut être due à l'existence d'interactions entre groupements fonctionnels portés par une même chaîne, ou bien à des particularités structurales liées à la nature macromoléculaire du substrat : tacticité, structure conformationnelle, etc. Mais, en général, la réactivité des systèmes macromoléculaires est fortement abaissée en raison de la difficulté d'approche des sites réactifs. L'encombrement de ces derniers, la faible solubilité des polymères, la viscosité élevée de leurs solutions, en sont responsables.

Dans ce contexte, notre contribution consiste à la préparation de polymère modifié dérivé du polyvinylbenzaldéhyde et portant la fonction aldéhyde qui présente une large gamme de fonctionnalités, afin de pouvoir l'utiliser dans des secteurs d'activités sensibles telles que le domaine écologique, électronique, pharmacologique et thérapeutique. Pour cela nous avons organisé ce travail comme suit :

**O**n commençant par une introduction générale sur les matériaux polymères et leurs utilisations dans divers domaines, le Premier chapitre présente une bibliographie approfondie sur la chimie des polymères et une analyse des données bibliographiques qui traite des diverses fonctionnalisations des polymères.

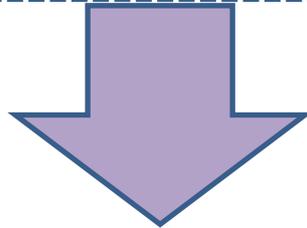
**L**e deuxième chapitre porte sur la synthèse organique des matériaux, d'abord le monomère support qui est le vinylbenzaldéhyde ensuite la polymérisation de ce monomère pour avoir la forme de polymère qui sera ensuite modifiée.

**L**e troisième chapitre est consacré à la modification de polymère vinylistérique par l'acétamide et l'étude de la caractérisation de ce polymère modifié.

**L**e manuscrit est clôturé par une conclusion générale portant l'essentiel des résultats et les acquis de ce modeste travail.

# Chapitre I

*Généralités sur les Polymères*



La notion de macromolécule est introduite pour la première fois par le chimiste allemand Hermann Staudinger en 1922, il a découvert que cette matière comportant plusieurs milliers à plusieurs centaines de milliers d'atomes. Cette notion permet de poser les bases de l'étude des polymères, composants essentiels des matières plastiques et des élastomères. Ces polymères ont des structures diverses, dépendant de la nature des monomères utilisés, de leur méthode de fabrication, et d'autres facteurs encore. Ils ont en commun un point particulier (parmi d'autres) : leur masse moléculaire est très élevée (deux ou trois ordres de grandeur de plus que celles des molécules monomères que nous avons étudiées). C'est dire que leurs structures seront très différentes de ce que nous avons vu jusqu'ici. En conséquence, leurs propriétés physico-chimiques le seront également. La fabrication industrielle des polymères commença en 1933 et le procédé utilisé fut perfectionné au cours des décennies suivantes.

Les polymères, appelés communément "matières plastiques", sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités : des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires. Le plus souvent synthétiques, quelquefois naturels, ils doivent cet essor à leur large gamme de caractéristiques, durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage, toujours légers. C'est la nature particulière de leurs molécules en forme de chaîne, ainsi que la variété des modes d'assemblage qu'elles adoptent, qui est à l'origine de cette diversité.

Ces matériaux aux multiples applications sont notamment utilisés sous forme expansée pour l'emballage et l'isolation. De très nombreuses techniques de transformation des matières plastiques brutes permettent d'obtenir toute une gamme de produits finis adaptés à l'usage. On apprécie leur maniabilité, leur esthétique, leur façonnage aisé pour le design, leurs qualités, qui ont font souvent des concurrents de l'acier et des autres métaux notamment grâce à leur légèreté à l'absence de corrosion et à la tenue dans le temps.

### **I-1 Définitions de monomère :**

En chimie, un monomère est une substance, le plus souvent organique, utilisée dans la synthèse des oligomères et des polymères au cours d'une réaction d'oligomérisation ou de polymérisation [1]. Le mot monomère vient du grec monos, un seul ou une seule, et meros, partie. Un monomère peut contenir une ou plusieurs fonctions chimiques susceptibles de

participer à la réaction de polymérisation. Chaque groupe fonctionnel d'une molécule de monomère contient un ou plusieurs sites réactifs (ou sites actifs) capables de former une liaison chimique avec une autre molécule de monomère. La fonctionnalité d'un monomère est égale au nombre de sites réactifs que comporte chacune de ses molécules [2].

Le monomère en chimie est expliqué par la notion d'isomérisation qui est capitale en chimie organique. Elle tient compte du fait qu'à une formule brute donnée peuvent correspondre plusieurs composés ou espèces chimiques définies (isomères). Ainsi deux substances sont dites isomères lorsqu'elles ont même formule brute mais des formules développées et des propriétés différentes. On distingue les isomères de constitution et les stéréoisomères.

**I-2 Isomères de constitution** : On appelle isomères de constitution les composés qui ont même formule brute mais qui diffèrent par la séquence des atomes ou des liaisons entre ces atomes. Dans cette catégorie on peut citer plus particulièrement les régiosomères. Ce sont des composés qui possèdent les mêmes fonctions mais la position de ces fonctions le long de la chaîne carbonée est différente.

**I-2-1 Stéréoisomères** : Les stéréoisomères sont des composés de même formule de composition (même fonction, même position de ces fonctions) mais dont les structures diffèrent par l'agencement spatial des atomes. On différencie alors les isomères géométriques et les isomères optiques.

**I-2-2 Isomères géométriques** : On peut citer comme isomères géométriques l'exemple des *cis* et *trans* alcènes.

**I-2-3 Isomères optiques** : On distingue deux cas ; les stéréoisomères qui sont images l'un de l'autre par rapport à un miroir et non superposables. Ce sont des énantiomères. Les autres stéréoisomères sont appelés diastéréoisomères.

Plus généralement, la plupart des monomères vinyliques y compris l'acétate de vinyle (schéma 16) peuvent être polymérisés de façon contrôlée en présence d'agents de transfert RSC (=S) Z appropriés.[3,4]

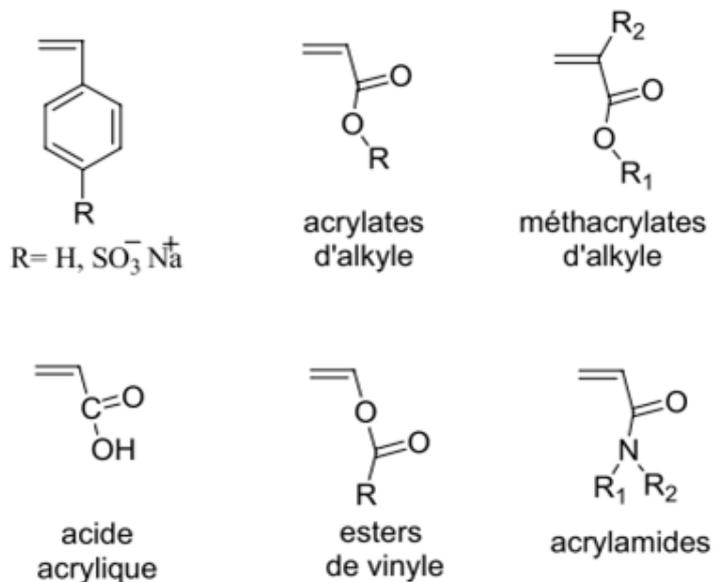


Figure I-1. Monomères utilisés pour la polymérisation

**I-3 Définition d'un polymère :** Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomères. La figure (I-1) montre un exemple d'un polymère vinylique, l'un des plus importantes classes des polymères industrielles. Dans l'unité de répétition, X est l'un des unités monofonctionnelles comme H, CH<sub>3</sub>, Cl, et C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (phényl). [5] parmi les synthèses de polymérisation les plus connues sont les polymérisations radicalaires.

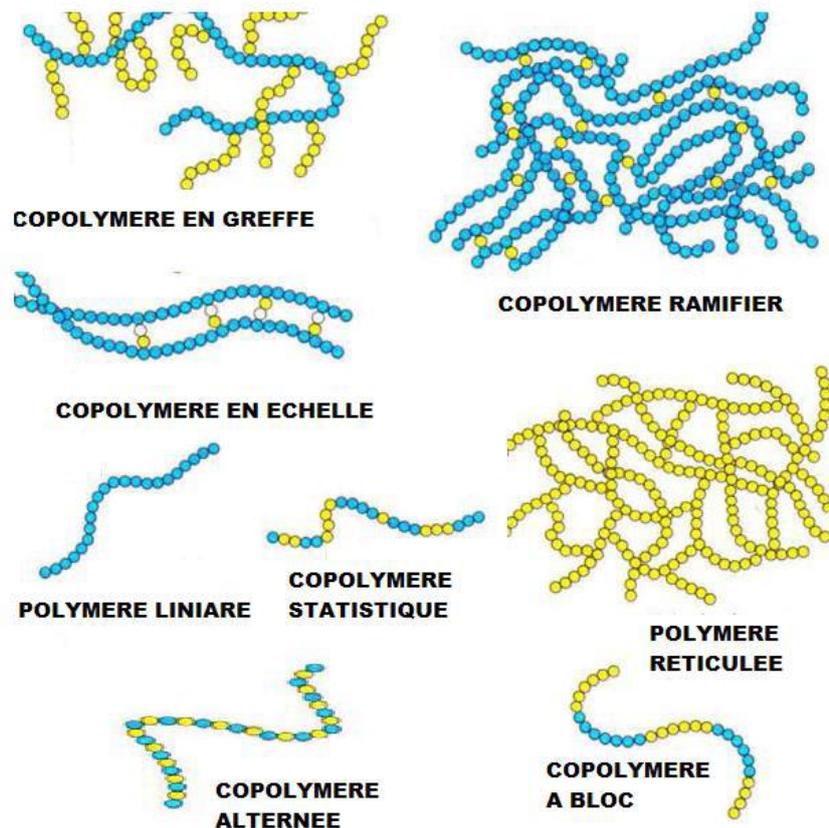


Figure I-1 Les différents types des polymères et copolymères.

#### I-4 Polymérisation radicalaire :

La polymérisation radicalaire est le mode de polymérisation le plus utilisé industriellement avec plus de 50% des matériaux polymères obtenus par cette voie. La production annuelle de polymères et copolymères vinyliques par voie radicalaire atteint des dizaines de millions de tonnes (Polystyrène : En 1993, Production Mondiale annuelle, en milliers de tonnes : 12050). Entre autres avantages liés aux polymérisations radicalaires, on peut citer leur applicabilité à la plupart des monomères vinyliques et leur grande facilité de mise en oeuvre, par rapport notamment, aux polymérisations procédant par voie ionique. En polymérisation radicalaire, les espèces propagatrices ne sont pas sensibles vis à vis de l'eau ou des solvants protiques organiques. Ainsi, les réactions peuvent-elles être conduites en masse, en solution, en suspension ou en émulsion à des températures modérées, généralement comprises entre 40 et 150°C. En revanche, il vaut mieux éviter la présence de l'oxygène moléculaire, connu pour provoquer des réactions de transfert, voire une inhibition de la polymérisation.

Une chaîne peut également être stoppée dans sa croissance par une réaction de transfert, dont le produit est un nouveau radical, capable lui-même d'amorcer une nouvelle chaîne. Ce transfert peut se produire sur une espèce volontairement introduite dans le milieu réactionnel (agent de transfert) ou sur l'une des espèces déjà présentes (amorceur, solvant, monomère, polymère).

**I-4-1 Les différentes étapes d'une polymérisation radicalaire** : sont décrites dans le schéma suivant.

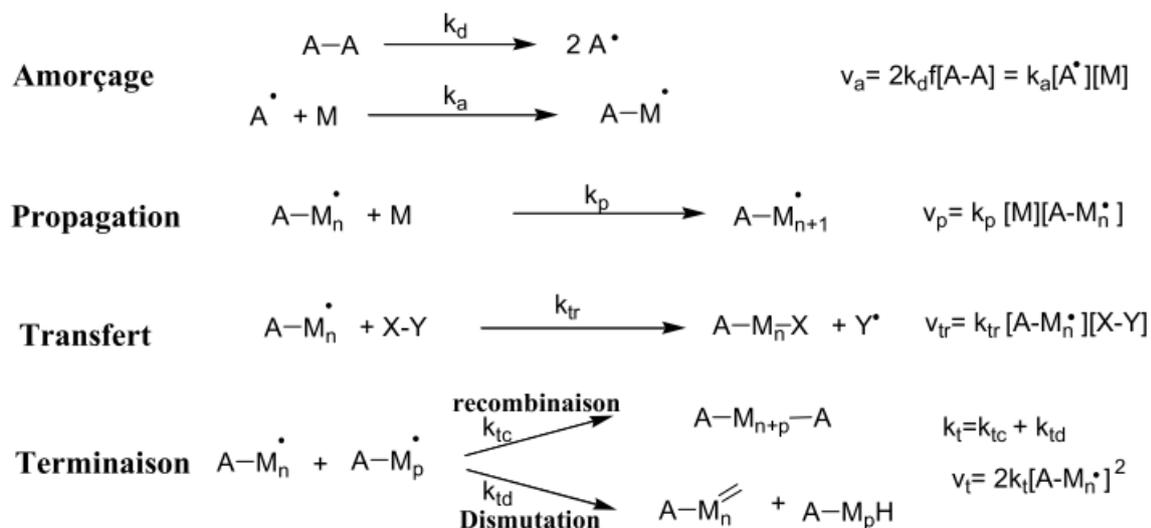


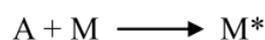
Figure I-2 : schéma réactionnel d'une polymérisation radicalaire conventionnelle.

### I-5 Les étapes de polymérisation en chaîne :

La principale caractéristique de cette polymérisation en chaîne est qu'elle se déroule en trois phases. Elles ne se déroulent pas les unes à la suite des autres dans le temps mais on assiste à un mélange des étapes.

#### I-5-1 La première phase est la phase d'amorçage.

Elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère. L'activation d'un monomère M se fait grâce à un amorceur A. Ainsi le début de l'équation de polymérisation en chaîne est de la forme :



$M^*$  est le monomère activé ou centre actif.

### I-5-2 La deuxième phase est la phase de propagation.

Elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères. L'activité de ce monomère activé se propage à d'autres monomères.



Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation :



Pour symboliser  $M_nM^*$ , on va écrire simplement  $M^*$ . Cela veut dire que le monomère activé  $M^*$  est équivalent du point de vue thermodynamique ou cinétique au polymère terminé par  $M^*$  ( $M_nM^*$ ).

On s'aperçoit que la réactivité de ces deux espèces est absolument identique, ce qui va nous permettre la simplification des calculs de cinétique. En effet, les équations cinétiques ne vont pas dépendre de la longueur de la chaîne.

### I-5-3 La troisième phase est la phase de terminaison.

Elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé en bout de chaîne et d'une espèce qui désactive ce monomère.



Ainsi, l'écriture du polymère est identique à celle du monomère.  $CH_2=CH_2$  et  $-(CH_2-CH_2)_n-$ . Le polymère a donc la même structure chimique que le monomère dans la polycondensation en chaîne.

## I-6 Les différents types de polymères :

On divise les polymères en 3 classes en fonction de leurs propriétés. Ces dernières étant intimement liées à l'architecture moléculaire, les critères de distinction sont essentiellement d'ordre structural.

### I-6-1. Les thermoplastiques :

Une matière thermoplastique est une matière ayant la propriété de se ramollir (parfois on observe une fusion franche) lorsqu'elle est chauffée suffisamment, mais qui, se refroidissant, redevient dure. Une telle matière conserve donc toujours de manière réversible sa thermoplasticité initiale. L'état de ramollissement permet leur

déformation mécanique, cette déformation étant figée par le refroidissement. Cette matière conserve de façon réversible sa thermo-plasticité initiale. Exemple : PE, PVC, PP....

### **I-6-2. Les thermodurcissables :**

La transformation d'un matériau thermodurcissable fait intervenir une polymérisation, laquelle est irréversible et conduit à un produit fini solide, généralement rigide. Ce dernier est infusible donc non transformable, ce qui empêche son recyclage. Il est souvent préparé par réticulation, deux ingrédients, dont l'un est typiquement une « résine », réagissent sous l'action de la chaleur en présence de réactifs (catalyseur et accélérateur de polymérisation). La structure tridimensionnelle (réseau) formée, stable, présente une résistance thermomécanique et chimique.

### **I-6-3 Les élastomères :**

Ce sont des matériaux amorphes, mais avec quelques pontages entre les chaînes macromoléculaires linéaires, ces liaisons sont assurées par des atomes C, S ou O. La réaction permettant d'établir ces liaisons covalentes est la vulcanisation. Cette opération confère aux élastomères une structure tridimensionnelle très souple et très déformable, car le taux de réticulation est faible. Au-delà de leur Tg, les caoutchoucs ont une grande capacité de déformation réversible qui peut dépasser 1000%. Les pontages assurent la mémoire de l'état initial.[5]

La polymérisation radicalaire comme un outil de synthèse est contrôlé de plusieurs façons on cite :

- La polymérisation radicalaire contrôlée par l'amorçage. [6]
- La polymérisation radicalaire contrôlée par l'activation thermique. [7]
- la polymérisation radicalaire contrôlée par addition-fragmentation. [8]
- la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne à l'ingénierie. [9]

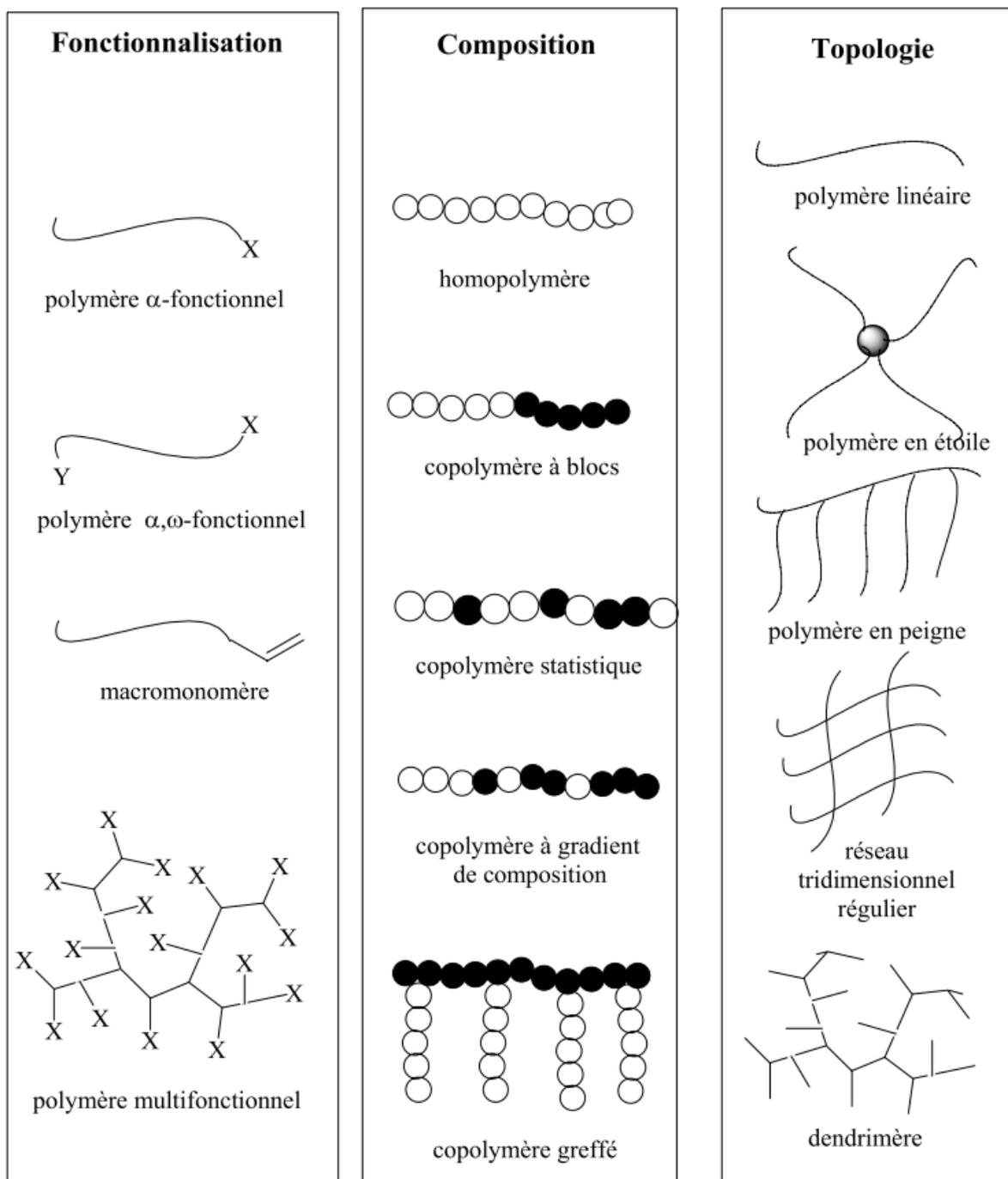


Figure I-3 Composition, Topologie, Fonctionnalité de matériaux polymères. [10, 11]

### I-7 Les copolymères :

Un copolymère est un polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomère, chimiquement différents, appelés comonomères. Il est donc formé d'au moins deux motifs de répétition. Le terme copolymère s'oppose à homopolymère. L'intérêt des copolymères se trouve dans leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques qui sont

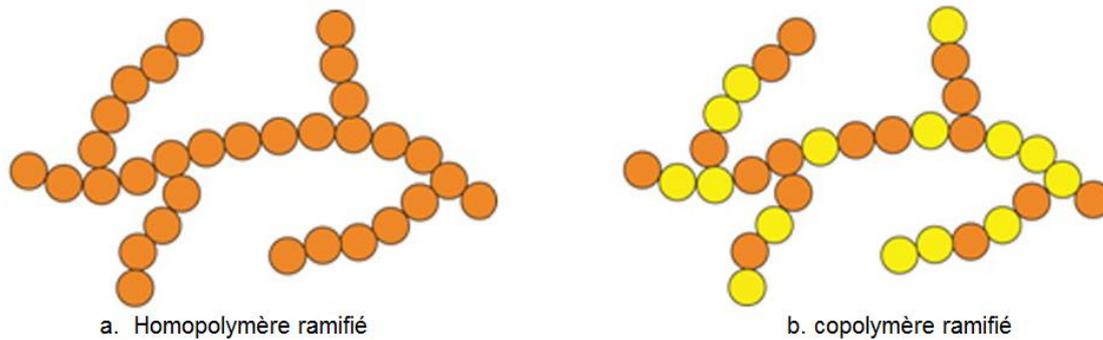
intermédiaires avec celles obtenues sur les homopolymères correspondants. On distingue plusieurs sortes de copolymères. [12,13]

**I-7-1 Copolymères à blocs** : Par exemple, la polymérisation du méthacrylate de méthyle nécessite l'utilisation d'un agent possédant un groupe partant tertiaire. Par conséquent, un macro-agent de transfert à base de polystyrène ne permettra pas de générer des blocs PS-PMMA. En revanche, un macro-agent de transfert à base de PMMA sera lui capable d'induire la polymérisation radicalaire contrôlée du styrène. En d'autres termes, la synthèse d'un copolymère à blocs via RAFT/MADIX implique de préparer en premier le bloc dont la fragmentation de l'extrémité de la chaîne sera la plus aisée. [14]

**I-7-2 Copolymères statistiques** : La préparation d'un copolymère statistique par copolymérisation radicalaire contrôlée permet de réguler la composition du copolymère. Dans un processus contrôlé, toutes les chaînes propagent simultanément et la dérive de composition due à la différence de réactivité entre les deux monomères est du second ordre et se reflète sur toutes les chaînes, contrairement à ce qui se produit dans le cas d'une copolymérisation au sens conventionnel [15,16, 17].

**I-7-3 Copolymères alternés** : De Brouwer et coll.79 ont montré que la copolymérisation du styrène et de l'anhydride maléique effectuée à 60°C avec de l'AIBN en présence de dithiobenzoate de cyanoisopropyle conduit à un copolymère alterné.

**I-7-4 Polymères ramifiés** : Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires. [18]



FigureI-4 : Structure Homopolymère ramifié et copolymère ramifié.

### I-8 Mise en œuvre des procédés de polymérisation :

Les réactions de polymérisations sont nombreuses, elles sont réalisées de plusieurs comportements pour que la polymérisation s'effectue en conditions nécessaires. On peut citer les synthèses souvent utiles et que chaque synthèse a son propre protocole de fabrication :

1. Polymérisation en milieu aqueux. [19]
2. Polymérisation en milieu dispersé. [20]
3. Polymérisation en emulsion. [21]
4. Polymérisation sous haute pression. [22]

### I-9 Greffage des polymères :

Les polymères greffés sont des copolymères segmentés d'un squelette linéaire d'un composite et distribuées de façon aléatoire les branches d'un autre composite. L'image étiquetée « polymère greffé » montre comment chaînes greffées des espèces B sont liés de manière covalente à des espèces de polymère A. Bien que les chaînes latérales sont structurellement distinctes de la chaîne principale, les chaînes individuelles greffés peuvent être des homopolymères ou des copolymères. Les polymères greffés ont été synthétisés depuis de nombreuses décennies et sont en particulier utilisés comme matériaux résistant aux chocs, des élastomères thermoplastiques, des agents de compatibilité ou des émulsifiants pour la préparation de mélanges ou d'alliages stables. Un des exemples les plus connus d'un polymère greffé est un polystyrène à impact élevé, qui est constitué d'un squelette de polystyrène greffé avec des chaînes de polybutadiène. [23, 2']

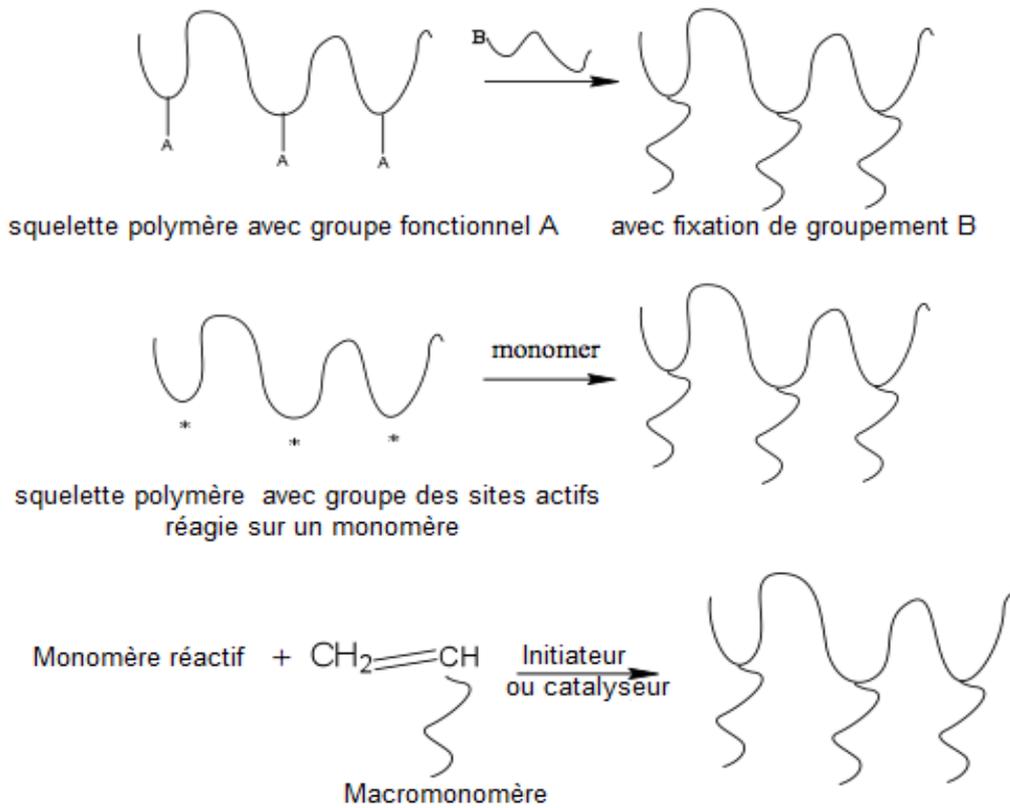


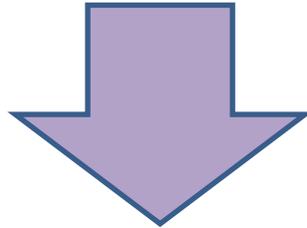
Figure I-5 Trois méthodes courantes de synthèse des polymères greffés

**Référence :**

- [1] :J.P Mercier, P. Godard, Chimie organique- Une initiation, PPUR, 1995, p. 240-241 (ISBN 2-88074-293-5).
- [2] : G.Mazura, Les matières plastiques, Bulletin de l'union des physiciens, n° 790, vol. 91, 1997, p. 93-94.
- [3]: Quinn, J. F, C. ; Barner, L. ; Rizzardo, E. ; Davis, T. P. J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem. 2002, 40, 19-25
- [4]: Barner-Kowollik, C. ; Vana, P. ; Quinn, J. F. ; Davis, T. P. J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem. 2002, 40, 1058-1063.
- [6] : T. ; Yoshida, M. Tazaki, T. Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1982, 3,133
- [7]: T. ; Yoshida, M. Makromol. Chem. Rapid. Commun. 1982, 3,127
- [8] : Bledski, A. ; Braun, D. Makromol. Chem. 1981, 195, 1047
- [9] : Bledski, A. ; Braun, D. ; Titzschau, K. Makromol. Chem. 1983, 184, 745
- [10] : Brouwer, H. ; Schellekens, M. A. J. ; Klumperman, B. ; Monteiro, M. J. German A. L. J. Polym. Sci. , Part A : Polym. Chem.2000, 38, 3596-3603.
- [11] : Chong, B. Y. K.; Le, T. P. T.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E. ; Thang, S. H. Macromolecules 1999, 32, 2071.
- [12]: Kato, S.; Ishida, M. Sulfur Reports 1988, 8, 155.
- [13]:F.; Moad, K.; Moad, G.; Thang, S. H. Macromol. Symp. 1999, 143, 291.
- [14] :Feng, X. S.; Pan, C. Y. Macromolecules 2002, 35, 4888.
- [15]: Shinoda, H. ; Matyjaszewski, K. Macromol. Rapid. Commun. 2001, 22, 1176-1181.
- [16] : Kirci, B. ; Lutz, J. F. ; Matyjaszewsky, K. Macromolecules 2002
- [17] : Afchar-Momtaz, J. ; Polton, A. ; Tardi, M. ; Sigwalt, P. Eur. Polym. J. 1985, 21, 1067-1073
- [18] : Ogolnik R., Picard B. : Les composites. Encycl. Med. Chir. (Paris-France),Odontologie. 23065 E10 , 9-1988, 12p.
- [19] : Lonsalot, M. ; Farcet, C. ; Charleux, B. ; Vairon, J. P. ; Pirri, R. Macromolecules 1999, 32, 7354
- [20] : Cunningham, M. F. ; Prog. Polym. Sci. 2002, 27, 1039.
- [21] : Monteiro, M. J.; Hodgson, M. ; de Brouwer, H. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2000, 38, 3864.
- [22] : Rzayev, J. ; Penelle, J. Macromolecules, 2002, 35, 1489
- [23] :Auzias F.,Bonnell A., Pot D. : Evolution des ciments dentaires: du ciment aux orthophosphates au ciment au ionomère de verre. Encycl. Med. Chir.Odontologie, 23065 K10 , 9-1989: 14p.
- [24] : Deterre R., Froyer G. : Introduction aux matériaux et polymères. Technique et documentations, 1997, Paris

# **Chapitre II**

*Synthèse de polymère*



Depuis quelques années, la conception de matériaux polymères se développe et devient de plus en plus élaborée. Un des concepts concerne la mise au point de réseaux réticulés thermoréversibles. Sous l'effet de la température, ce réseau peut se scinder en monomères, en oligomères ou en polymères non réticulés. Dans ce dernier cas, le polymère aux propriétés non conventionnelles est thermodurcissable à basse température et peut être recyclé à de plus hautes températures tel un polymère thermoplastique. [1, 2]

### *II-1 Synthèse de polymères :*

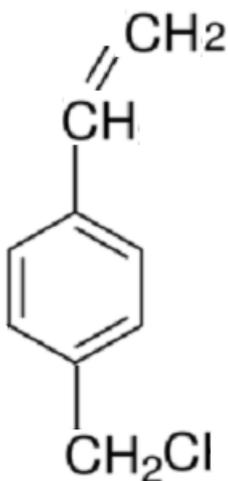
Les polymères linéaires peuvent être synthétisés par réaction entre des monomères bifonctionnels de type AA et BB ou à partir d'un monomère de type AB portant à la fois les deux fonctions diène et diénophile. Nous essayons de synthétiser le monomère vinylbenzaldehyde noté VBA. Le comportement du styrène vis-à-vis des réactions de polymérisation est assez inhabituel : il peut subir des polymérisations de type radicalaire, tout comme des polymérisations anioniques ou cationiques. Il peut ainsi co-polymériser avec du chlorure de fer par polymérisation cationique. [3] Le styrène seul polymérise par un mécanisme radicalaire pour former le polystyrène. Cette dernière réaction est initiée plus facilement en présence d'un catalyseur (plus exactement un initiateur dans le cas du polystyrène), de type peroxyde la plupart du temps. [4]

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques)

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide. Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux. [5, 6]

## II.1.Introduction :

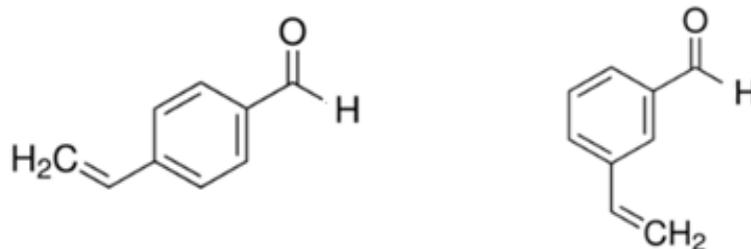
Le vinyl benzaldéhyde noté VBA est un monomère issu de réactif principale chlorométhylstyène (CMS), se composé de départ qui est le chlorométhylstyène est un réactif délicat qu'on doit le conservé a froid et loin de la lumière. Ce réactif est facilement polymérisable.



**C.M.S**

*Figure II.1 : Structure développée de réactif principal chlorométhylstyène C.M.S*

Le VBA est préparé par la réaction de Sommelet. C'est un liquide huileux de couleur jaune pale, d'odeur axfixiante. Ce composé est stocké pour le conservé en abrit et à une température inferieur de 10 °C. C'est un aldéhyde aromatique de formule brute C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O. Il est obtenue généralement sous forme un mélange en méta et para vinyl benzaldéhyde, la séparation de ce mélange est difficile, elle se faite généralement par une chromatographie haute performance.



para-vinylbenzaldéhyde

méta-vinylbenzaldéhyde

Figure II.2 : Structures développées de monomère vinylbenzaldéhyde V.B.A en position para et méta.

## II.2. Réaction de Sommelet :

La réaction de Sommelet, découverte par Marcel Sommelet en 1913[7], est une réaction de chimie organique au cours de laquelle un halogénure de benzyle est converti en aldéhyde par l'action d'hexamine et d'eau [8][9].

La réaction de Sommelet s'est révélée très utile pour la préparation des aldéhydes à partir d'amines et d'halogénures. Elle permet la synthèse de différentes espèces de composés aromatiques hétérocycliques, ainsi que de quelques aldéhydes et amines aliphatiques. [10]

## II.3. Synthèse du monomère : m,p-Vinylbenzaldehyde (VBA) :

### II.3.1 Mode opératoire :

Suivant la méthode de Sommelet, 0.3 mole de Chlorométhylstyrène (CMS) fraîchement distillé sont placés dans un bicol de 500 ml équipé d'un réfrigérant. On ajoute 0.6 mole d'Hexaméthyltétramine (HMTA). On verse dans le mélange 125 ml d'acide acétique glacial, et 125 ml d'eau avec quelques traces d'antioxydant (2,6 ditertiobutylcathécol). Le mélange est maintenu à reflux à 100 °C pendant deux heures sous forte agitation. On ajoute ensuite 100 ml de HCl concentré et on continue à chauffer à reflux pendant encore 15 min. La phase organique extraite à l'éther est lavée plusieurs fois avec une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 10 % et avec de l'eau jusqu'à pH neutre. La phase organique neutre est ensuite séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre pour éliminer les traces d'eau. Après élimination de l'éther au rotavapor, on récupère une huile de VBA.

Le rendement de cette synthèse est un peu faible ne dépasse pas les 40 % théoriquement nous avons obtenu un volume de 5.7 ml ( soit 31% en rendement). [11]

Nous avons obtenus une huile jaunâtre, d'odeur fixée et axfixsiente apparue comme celle des aldéhydes aromatiques. Le huile est ensuite récupérée et conservé à l'abrit sous température de 10°C.

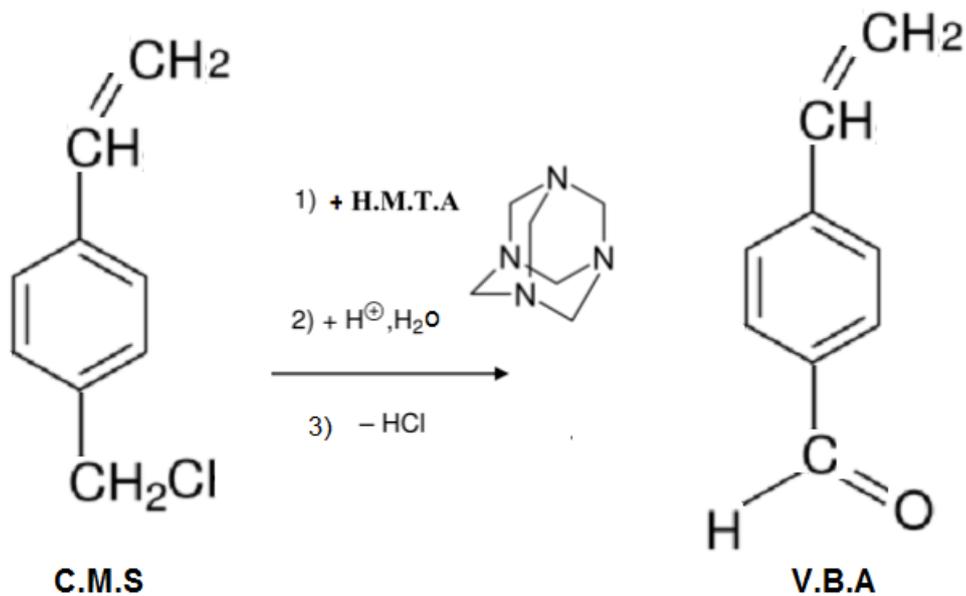


Figure II.3 : Schéma réactionnel de la synthèse de monomère VBA

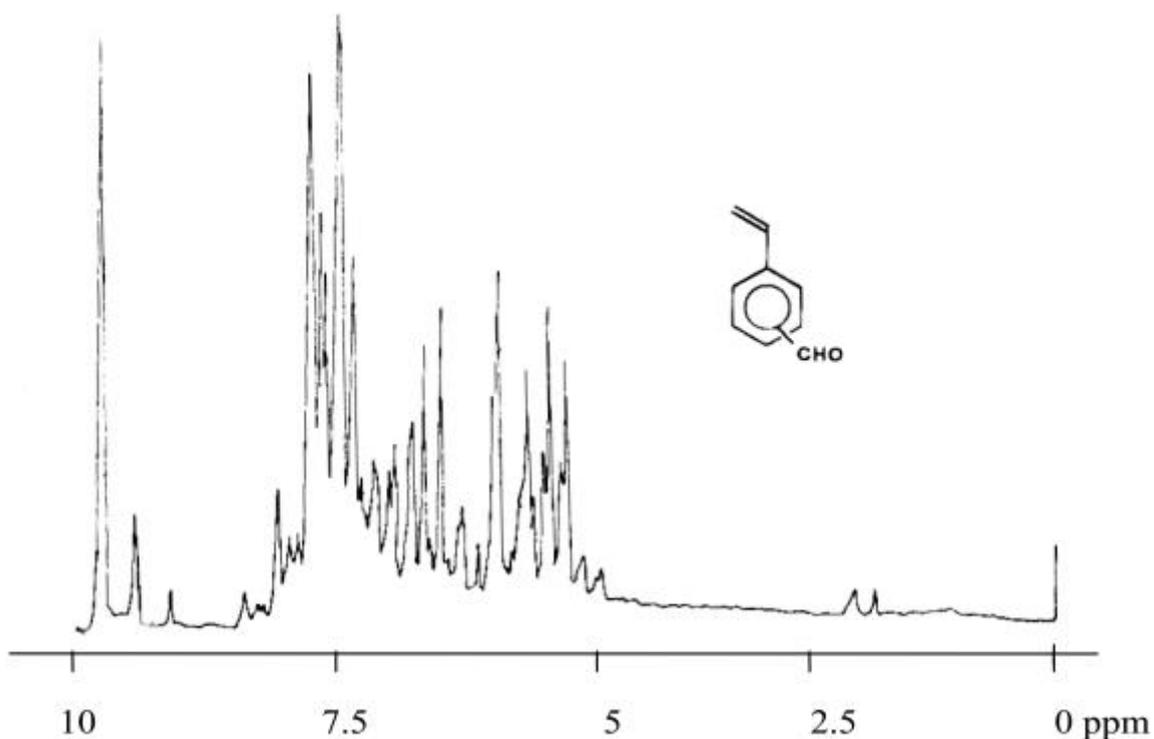
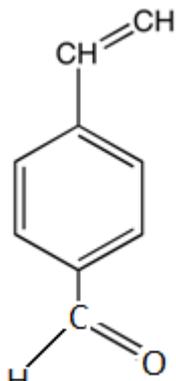


Figure II.4 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du VBA monomère dans le CDCl<sub>3</sub>/TMS[33]

### II.3.2. Les caractéristiques physico-chimiques :

Le vinyl-benzaldéhyde à son état monomère est caractérisé par les propriétés physico-chimiques regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau II.1** : Propriétés physico-chimiques du VBA.

<b>Formule brute</b>	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O
<b>Formule développée</b>	
<b>Masse molaire</b>	132.16 g/mole
<b>Point d'ébullition</b>	98°C
<b>Couleur</b>	Jaunâtre
<b>Odeur</b>	Asphyxiante
<b>Etat</b>	Huile
<b>Densité</b>	1.036

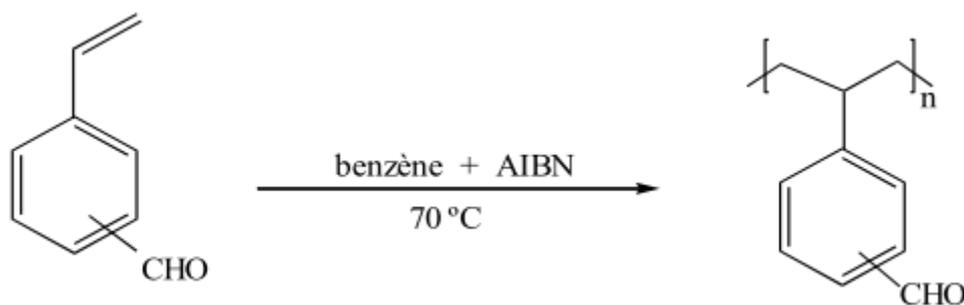
D'après le spectre enregistré du monomère de vinylbenzaldéhyde nous avons identifié les signaux dans le tableau II.2 :

Tableau II.2 : Attribution des principaux signaux :

Attribution	Déplacement( $\delta$ en ppm)	Nombre H
$\delta$ CH <sub>2</sub> -	5.0 – 5.9 ppm	2H
$\delta$ CH-	7 – 7.8 ppm	1H
$\delta$ H (arom)	7.0 – 8.5 ppm	4H
$\delta$ CHO-	10.0 – 10.5 ppm	1H

#### II.4. Synthèse du polymère : poly-m,p-Vinylbenzaldehyde (PVBA) :

Nous essayons de polymériser notre monomère afin d'obtenir le poly- m,p-Vinylbenzaldehyde (PVBA) selon le schéma réactionnel suivant :



Le solvant de polymérisation choisi est le benzène pur. On prend 02 g (soit 02 ml) de VBA avec 02 ml de benzène pur. On verse la solution dans un tube à bouchon (jupe) rabatteur, en présence de 1 % d'AIBN (l'asobis iso butyro nitrile). On fait barboter de l'azote liquide environ 10 mn, on ferme bien le tube puis on le place dans un bain d'huile équipé d'un homogénéateur de température et d'un thermomètre porté à 70 °C pendant 15 heures. On fait précipiter ensuite le polymère dans du chloroforme puis on le recristallise dans le méthanol

absolu plusieurs fois. Le produit est porté à sécher à une température de 25 °C jusqu'à une masse constante. On obtient un taux de conversion de 50-60 %.

Les polymères obtenus sont des solides blancs très solubles dans divers solvant (THF ou Chlorure de méthylène).

## II.6 Spectre RMN<sup>1</sup>H du polymère : poly- m,p-Vinylbenzaldehyde (PVBA) :

La caractérisation spectroscopique du polymère est réalisée par l'étude du spectre RMN<sup>1</sup>H. Les signaux observés correspondant parfaitement à la structure de polymère, on note les déplacements chimiques caractéristiques suivants :

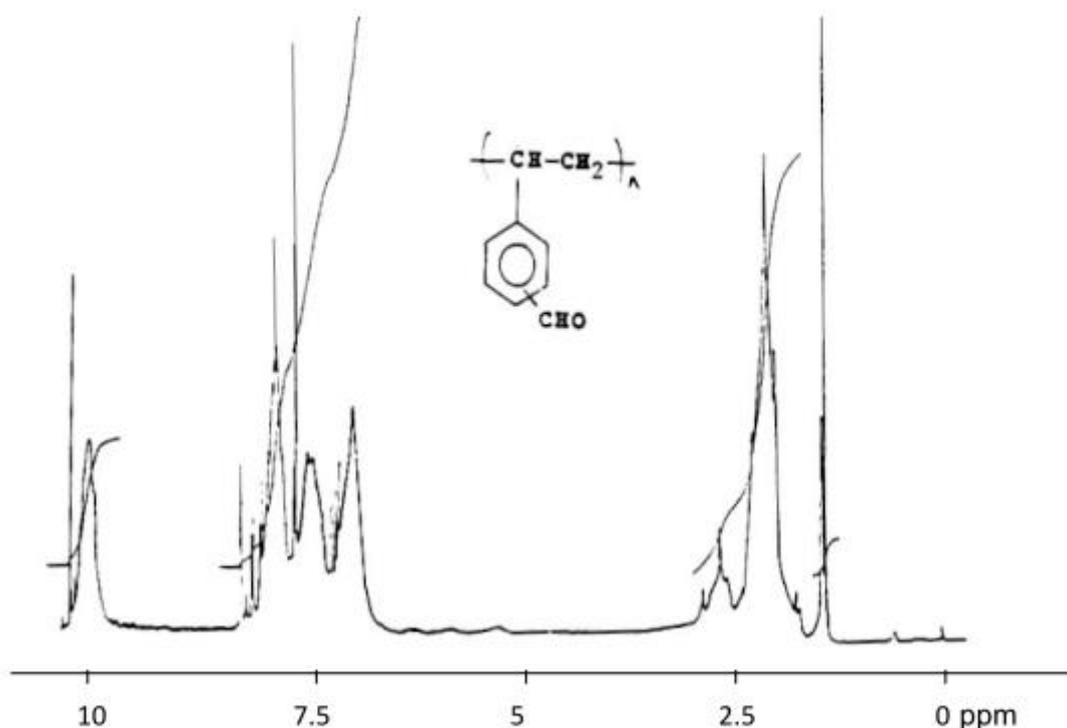


Figure II.5 : Spectre RMN <sup>1</sup>H du Poly-VBA dans le CDCl<sub>3</sub>/TMS.

Les principaux signaux observés pour la macromolécule poly-VBA et qui sont enregistrés sur le tableau II.3 sont noté au-dessus :

Tableau II.3 Attribution de principaux signaux de Poly-VBA

Attribution	Déplacement( $\delta$ en ppm)	Nombre H
$\delta$ -CH <sub>2</sub> -	2.0 – 2.5 ppm	2H
$\delta$ -CH-	2.5 – 3.1 ppm	1H
$\delta$ -H (arom)	7.0 – 8.5 ppm	4H
$\delta$ -CH- aldéhyde	10.0 – 10.5 ppm	1H

### II-7 Thermo-gramme de poly-VBA :

En termes de propriétés physiques, la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) d'une matière est souvent décrite comme représentant l'intervalle de température à travers lequel la matière passe d'un état caoutchouteux à un état vitreux, solide (rigide).

La température de transition vitreuse reste l'un des principaux mystères de la science des matériaux. C'est un paramètre difficile à cerner. Aucune théorie (dont celle fondée sur le volume libre, sur la thermodynamique, sur la cinétique, ou plus récemment sur des statistiques complexes, sur un modèle de paysage d'énergie) ne parvient à expliquer entièrement le phénomène macroscopique qui se produit au voisinage de  $T_g$ . La température de transition vitreuse dépend de nombreux facteurs, dont la structure moléculaire ; sa mesure exacte n'est pas aisée. La ( $T_g$ ) d'un polymère dépend aussi de nombreux facteurs (doubles liaisons, polarité des chaînes, microstructure, etc.) [cf. C'est elle qui définit le comportement d'un élastomère par rapport à un plastomère (non cristallin). En règle générale si  $T_g$  est supérieure à la température ambiante, on a affaire à un plastomère

Une méthode classique pour déterminer la  $T_g$  consiste à observer une propriété thermodynamique (ex. :  $T$ ) par rapport au volume spécifique  $v$ . On observe une augmentation brutale de la pente de la courbe ( $v=f(T)$ ) et par extrapolation des deux segments, on en déduit la  $T_g$ . La vitesse de chauffage ou de refroidissement influence la valeur de la  $T_g$  ainsi déterminée.  $\diamond$  Les longues molécules enchevêtrées ne peuvent répondre instantanément à un changement de  $T^\circ$ . (il faut un certains temps pour que les molécules adoptent une nouvelle configuration d'équilibre pour une  $T^\circ$  donnée) - Il est donc difficile de faire des mesures thermodynamiques sur des polymères. - Les mesures de  $T_g$  se font très lentement (chauffage

très lents) pour permettre aux molécules d'adopter en même temps leur configuration d'équilibre.

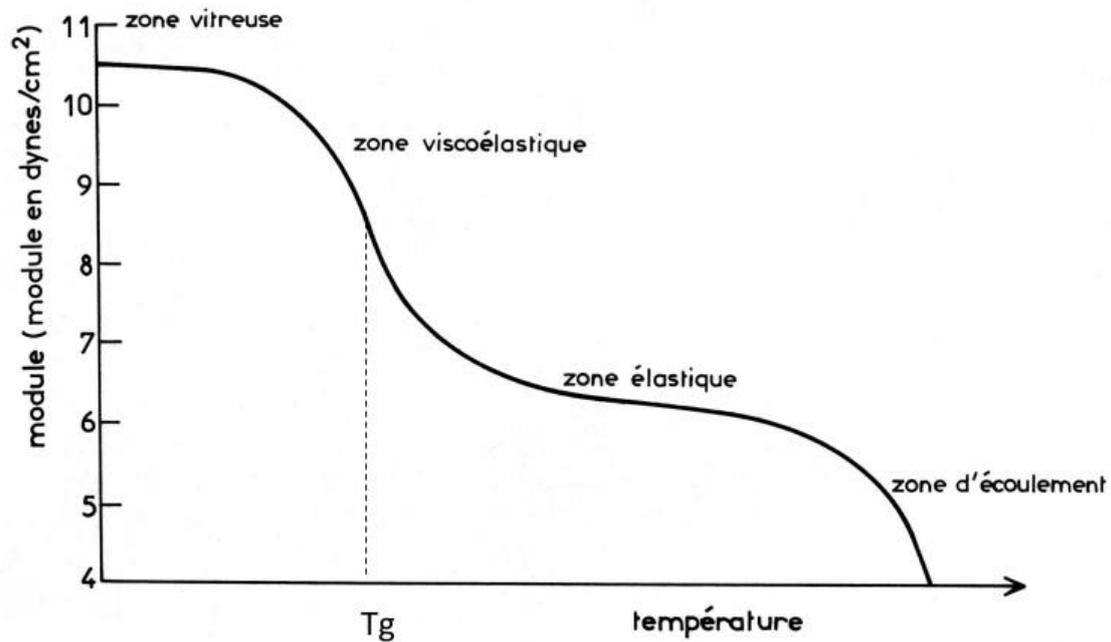


Figure II.6 : Effet de la température sur le module d'élasticité d'un polymère linéaire amorphe

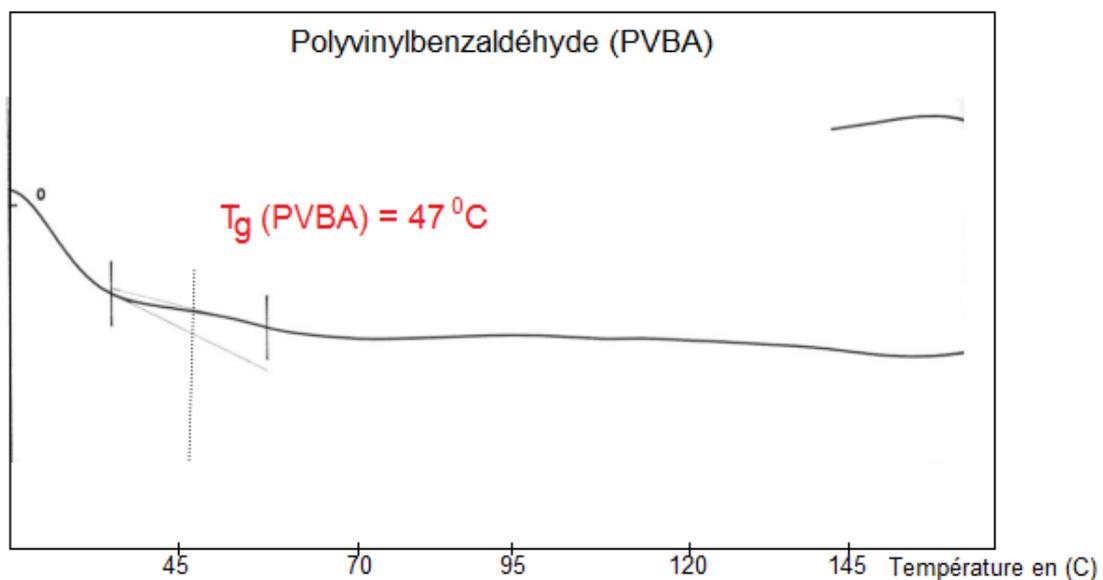


Figure II.7 : Thermogramme de poly-VBA et calcul de Tg.

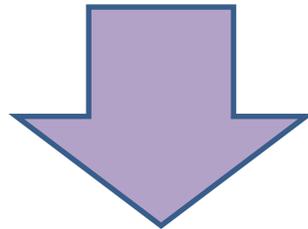
Donc le poly-VBA marque une température de transition qui varie dans le domaine paré-ambient, elle de 47°C.

**Référence :**

- [1]: Prakash, G.K.S., Smart, M.C., Wang, Q.-J., Atti, A., Pleyne, V., Yang, B., McGrath, K., Olah, G.A., Narayanan, S.R., Chun, W., Valdez, T., and Surampudi, S., High efficiency direct methanol fuel cell based on poly(styrenesulfonic) acid (PSSA)-poly(vinylidene fluoride) (PVDF) composite membranes. *J. Fluorine Chem.*, 2004. 125 p. 1217-1230.
- [2]: Cho, K.-Y., Jung, H.-Y., Shin, S.-S., Choi, N.-S., Sung, S.-J., Park, J.-K., Choi, J.-H., Park, K.-W., and Sung, Y.-E., Proton conducting semi-IPN based on Nafion and crosslinked poly(AMPS) for direct methanol fuel cell. *Electrochim. Acta* 2004. 50 p. 589-593.
- [3] : Kenneth J. Anusavice : Phillip's Science of Dental Materials, Saunders Elsevier Science USA.
- [4] : Ogolnik R., Picard B. : Les composites. *Encycl. Med. Chir. (Paris-France), Odontologie.* 23065 E10 , 9-1988, 12p.
- [5]: Moszczynski, P., Kalita, M., Parzuchowski, P., Siekierski, M., and Wieczorek, W., Interpenetrating ionomer-polymer networks obtained by the in situ polymerization in pores of PVdF sponges as potential membranes in PEMFC applications. *J. Power Sources* 2007. 173 p. 648-656.
- [6] : Vanherle G., Smith D. C. Monomer systems and polymerization, *Posterior Composite Resin Dental.* Netherland : Peter Szulc Publishing Co., 1985 : 109- 135.
- [7] : Marcel Sommelet, « Sur un mode particulier de réarrangement intramoléculaire », *C. r. hebdomadaire des séances Acad. sci.*, vol. 205, juillet 1937, p. 56-58.
- [8] : Simon W. Kantor et Charles R. Hauser, « Rearrangements of Benzyltrimethylammonium Ion and Related Quaternary Ammonium Ions by Sodium Amide Involving Migration into the Ring », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, n° 9, 1951, p. 4122-4131.
- [9] : Jerry March, *Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms, and Structure*, New York, Wiley, 1985.
- [10] : Wallace R. Brasen et Charles R. Hauser, « 2-Methylbenzyl dimethylamine [Benzylamine, N,N,O-trimethyl-] », *Organic Syntheses*, vol. 34, 1954, p. 61
- [11]: R. Arshady et A. Ledwith, *Ibid.*, 179(3), 819 .1978.

# **Chapitre III**

*Modification de polymère*



### III-1 Introduction à la modification de polymère :

En présence d'air et sous l'action de divers stimuli, des réactions d'oxydation se produisent au sein de la matière et provoquent le vieillissement des matériaux organiques. Au tout début de l'oxydation, les modifications chimiques qui accompagnent ce processus sont peu importantes, mais elles peuvent déjà avoir des répercussions fortes sur les propriétés physiques. D'une manière générale, les chaînes macromoléculaires vont être sujettes soit à des coupures de chaînes, soit à des recombinaisons, mais plus généralement les deux processus coexistent de façon concomitante ou chronologique. S'il peut être assez facile de mettre en évidence les coupures de chaînes par un indicateur chimique comme la mesure de l'apparition d'un groupe carbonyle (par spectroscopie infrarouge), la recombinaison des chaînes qui peut aller jusqu'à la réticulation l'est beaucoup moins car le seul indicateur chimique sera une liaison carbone-carbone. Rajoutons à cela que les techniques d'analyse chimique ont une plage de sensibilité de l'ordre du % alors que l'on doit mesurer des changements de l'ordre du ‰ ! L'utilisation de la rhéologie et en particulier de mesures viscoélastiques à l'état fondu est alors d'un intérêt scientifique majeur pour mettre en évidence et quantifier l'oxydation et ses conséquences en terme d'évolution moléculaire. [1-4]

### III-2 Modification polymérique a des raisons électroniques :

Pour que l'électronique organique trouve des applications plus larges dans le monde réel, trois classes de matériaux doivent être optimisées. Il s'agit des conducteurs, des semi-conducteurs et des diélectriques, qui constituent les trois éléments de tout appareil électronique. Alors que les conducteurs et les semiconducteurs organiques ont attiré une attention particulière au cours des 40 dernières années, la recherche sur des isolants à constante diélectrique élevée et donc de haute performance est en retard. La famille de matériaux isolants organiques ayant la constante diélectrique la plus élevée sont les polymères électroactifs fluorés (FEPS). Les FEPS peuvent être classés en deux groupes différents avec des propriétés électroniques très différentes. Ces groupes sont les ferroélectriques et les ferroélectriques relaxeurs. Les polymères ferroélectriques, dont le plus connu est le copolymère P(VDF-TrFE), trouvent des applications dans des dispositifs électroniques tels que les capteurs, les actionneurs, les mémoires non volatiles et les générateurs d'énergie. D'autre part, les polymères relaxeurs-ferroélectriques, dont le système le plus connu est le terpolymère P(VDFTrFE-CTFE), sont des

matériaux isolants à haute performance et trouvent, entre autres, une application dans l'électronique comme couches diélectriques, dans des dispositifs tels que les condensateurs, les transistors organiques à effet de champ, les écrans souples et dans des dispositifs de refroidissement électrocaloriques. Bien que les polymères mentionnés ci-dessus soient compatibles avec une grande variété de techniques d'impression, leur compatibilité limitée avec la photolithographie, qui est la méthode de choix pour la production d'électronique à grande échelle, limite leur potentiel de réalisation. L'un des principaux objectifs de cette thèse était de modifier la chimie de ces polymères, de manière à les rendre directement compatibles avec la photolithographie, tout en maintenant leurs propriétés électroniques. Pour ce faire, il a fallu mettre au point une méthode permettant d'introduire des groupes fonctionnels supplémentaires sur les FEP. Cependant, en raison de l'excellente stabilité chimique des polymères fluorés, la mise au point d'un tel procédé était une tâche ardue. Pour contourner cette difficulté, l'idée est d'exploiter l'existence de groupes susceptibles de réagir lors d'une substitution nucléophile sur le squelette du polymère, tout en utilisant des FEPS disponibles dans le commerce. Tout d'abord, des fonctions azotures, connues pour réticuler lors d'une irradiation UV, ont été fixés sur des terpolymères de relaxeur ferroélectrique P(VDF-TrFE-CTFE). Les terpolymères portant ces fonctions ont pu être directement utilisées comme résine photosensible négative dans les procédés de photolithographie classiques et ont conservé un constant diélectrique très élevée. Dans un second temps, pour des raisons de sécurité et de stabilité, une approche plus générale a été développée. Cette approche consiste à greffer des photo-amorceurs de type II (basés sur des arylcétones) sur le relaxeur-ferroélectrique P(VDF-TrFE-CTFE) et le ferroélectrique P(VDF-TrFE). Des polymères exceptionnellement stables ont été obtenus, avec dans certains cas, des propriétés électro-actives bien meilleures que celles des matériaux purs. Ces modifications chimiques nous ont conduits à une étude de cas particulière où des FEP comportant des doubles liaisons (réaction secondaire de la modification chimique) ont montrés une amélioration remarquable des propriétés électro-actives. Cette méthode très simple de fonctionnalisation de FEPs ouvre la voie à de nombreuses avancées dans le domaine.[5]

### III-2-1 Exemple de modification d'un polymère pour l'optique non linéaire :

Pour certains polymères, comme les polyoléfines, polyacrylates, poly-méthacrylates, polychloroacrylates ou polysiloxane et les polystyrène par exemple, les groupements responsables de l'activité optique non linéaire liés à la chaîne de polymère sont centrosymétriques et ont une forte hyperpolarisabilité  $\beta$ . Ces groupements doivent être

non centrosymétriques et sont le plus souvent des groupements conjugués à transfert de charge dont l'orientation au sein du matériau par un champ électrique de polarisation rendant le matériau non centrosymétrique. Celui-ci possède alors une susceptibilité quadratique ( $\chi^2$ ) non nulle sur lesquels étaient greffés de groupement polaires à transfert de charge [6, 7].

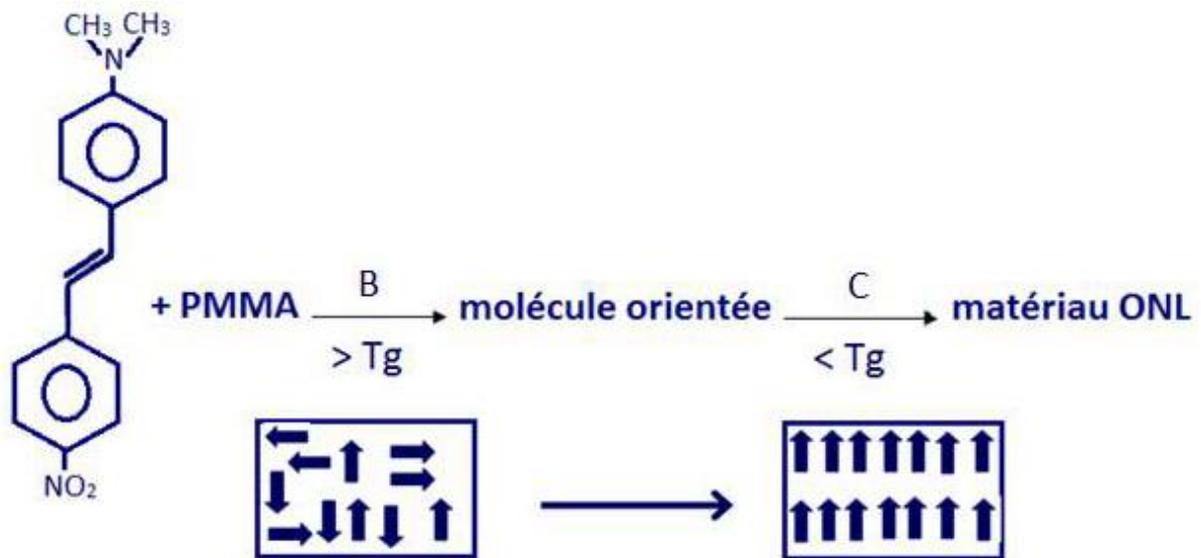


Figure III-1: Principe de modification de poly-méthyle méthacrylate par un matériau d'un model push-pull.[8]

### III-3 Modification polymérique a des raisons chimiques :

La maitrise polymérique est constituée d'un polymère d'organe naturelle « chitosane » qui sera modifiée chimiquement par réticulation avec l'épichlorohydrine (ECH) au H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et sur laquelle sera greffé un copolymère èbese d'acide crotonique au acrylique les cigne heques d'adsorption de polluants (Cr<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup> ou N<sup>2+</sup>) aussi que l'un colorant organique nouvel (bleue de méthylène ) à partir de solutions acquises seront étudiées l'influence de paramètres expérimentaux (PH, la concentration du copolymère et celle de polluant nous permettra optimiser le processus d'absorption. [9]

La modification chimique de polymères de faible masse moléculaire, portant des groupements fonctionnels le long de la chaîne permet l'obtention de nouveaux composés macromoléculaires dont la synthèse directe ne peut pas être envisagée par les processus classiques de polymérisation. La synthèse de polymères possédant des fonctions chloroformiates a été réalisée à partir de squelettes polydiéniques, par une double réaction de modification. La réactivité des fonctions nouvellement créées a été mise à profit dans des réactions ultérieures permettant la fixation sur la chaîne polymérique de divers squelettes organiques. Dans les polymères résultants la fixation du reste organique est assurée par

l'intermédiaire de liaisons carbonates, uréthanes ou thiolcarbonates suivant la nature du réactif, alcool, amine ou thiol ayant été amené à réagir avec la fonction chloroformiate. [10]

### III-4 Modification polymérique a des raisons thérapeutiques :

L'introduction en chaîne latérale d'un résidu acide aminé au sein de polymères à propriétés pharmacologiques a été envisagée. Deux voies ont été prospectées : synthèse d'un monomère portant l'entité drogue-acide aminé puis polymérisation ; modification chimique d'un support polymère par l'entité drogue-acide aminé. Le résidu acide aminé introduit en chaîne latérale est la L-lysine. La préparation du motif drogue-acide aminé est réalisée par réaction du dérivé chloroformiate du stéroïde sur la fonction amine en de la lysine après blocage de la fonction  $\alpha$  acide aminé sous forme de complexe cuivrique. Le monomère méthacrylique est obtenu par réaction du chlorure de méthacryloyle sur le motif drogue acide aminé. [11]

Les polymères résultants sont actuellement en cours visant à mettre en évidence un effet retard à un relâchement progressif de la drogue seule ou du motif drogue acide aminé par hydrolyse chimique ou enzymatique au sein de l'organisme vivant auquel ces prodrogues macromoléculaires auront été administrées.

Aussi bien au cours des dix dernières années, la pratique clinique du remplissage vasculaire a été considérablement modifiée. La plupart des cliniciens ont éliminé toute utilisation du plasma frais congelé et les solutions colloïdales naturelles ou synthétiques sont largement utilisées. Bien que les habitudes cliniques soient variables d'une institution à l'autre, une augmentation considérable de la consommation d'albumine humaine a été constatée, notamment au cours des cinq dernières années. Les conséquences économiques de cette stratégie sont considérables et justifient la recherche de solutions économiques et sûres pour remplacer l'albumine humaine. Les hydroxyéthylamidons de bas poids moléculaire (HEA BPM) sont, par leurs propriétés pharmacologiques, les colloïdes de synthèse les plus proches de l'albumine humaine. [12]

#### III-4-1 Libération du principe actif thérapeutique à partir d'un polymère modifié :

La libération du benzamide en milieu acide et a température de 37°C à partir de polymère modifié a été suivie par l'intermédiaire de la spectroscopie UV-Visible. Le mécanisme d'hydrolyse des imides styréniques permet de libérer l'amide sous forme de cations

organiques qui seront ensuite transformés en amide à la neutralisation. L'analyse par spectroscopie Infrarouge des substances libérées après l'hydrolyse et extraction dans des solvants organiques révèle la présence de bande d'absorption vers  $3480\text{ cm}^{-1}$  relative à la fonction amide. L'analyse confirme la diffusion des quantités de principe actif thérapeutique dans le milieu a des masses progressives jusqu'à la saturation qui exprime la fin de la libération. L'appareil utilisé est calibré préalablement à la longueur d'onde max de la molécule libérée. [13]

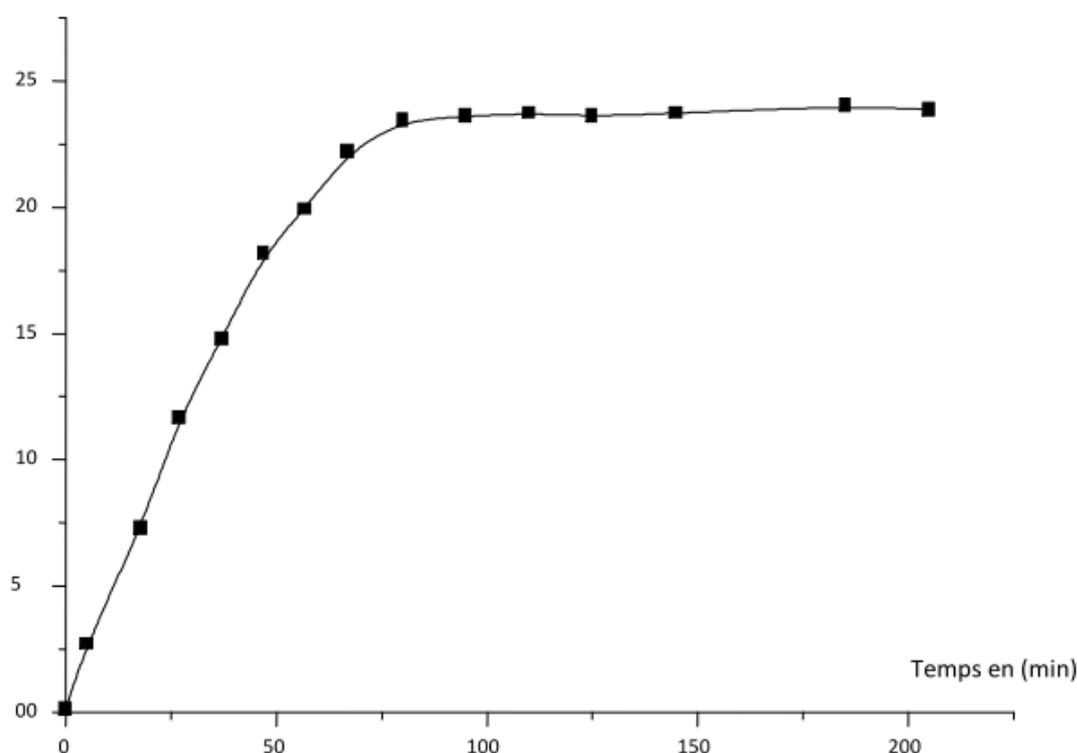


Figure III-2- Libération du principe thérapeutique à PH=3.5 et à T=37°C a partir de polymère modifié. [14]

### III-5. Modification du Poly-VBA par l'acétamide :

#### III-5.1 Mode opératoire :

Un mélange stoechiométrique de 0.02 mole de poly-vinyl-benzaldéhyde (PVBA) fraîchement distillé et d'amide acétique est chauffé à reflux dans un benzène anhydre en présence de traces de l'acide paratoluènesulfonique. Le système est équipé d'un Dean-Starck qui permettra de recueillir l'eau entraînée par le benzène. Le chauffage dure jusqu'à l'obtention de la quantité d'eau théorique compatible avec la réaction totale. Après refroidissement on élimine le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif, le résidu est une pate blanche, il est

recristallisé plusieurs fois dans le méthanol puis lavé avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH 0.1N) pour éliminer toutes les traces d'APTS en solution. Le produit est séché à l'étuve (à une température de 30 à 40°C).

Le produit obtenu est une pâte jaune soluble dans le DMSO, acétone et insoluble dans les solvants : Chloroforme, tétra chlorure de carbone, THF, DMF, éthanol, benzène et le toluène.

### III-5.2. Synthèse du Poly-vinylbenzylaldéhyde modifié par l'acétamide :

La réaction est conseillée d'être contrôlée pendant le chauffage et récupération de produit final doit être attentive vu la pâte fixant du produit, le rendement de cette synthèse est très sensible au mode de récupération et au lavage de recristallisation aux solvants préalables. Nous avons obtenus un rendement de près de 10% vus la faible quantité utilisée au départ.

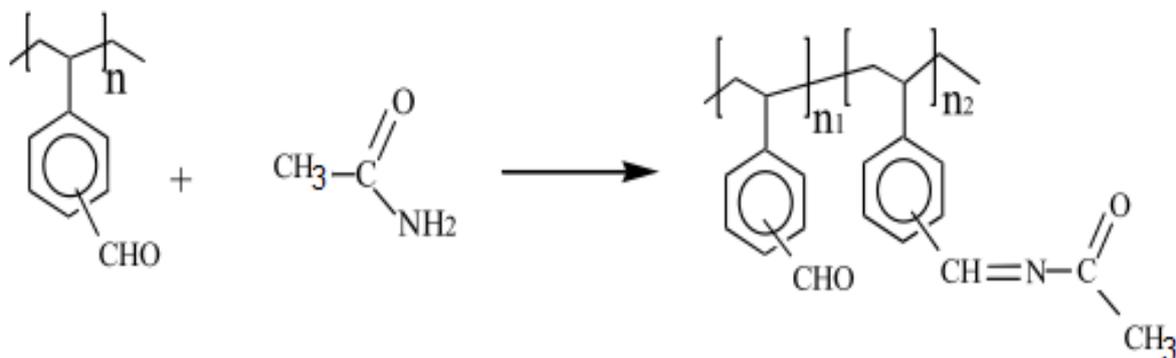


Figure III.3 : Schéma réactionnel de synthèse du PVBA modifié en acétamide.

Les terms n1 et n2 désigne le nombre de chaine respectivement non réagi et relement réagi dans la chaine principale de polymère réactif utilisé. Ceci est détecté par analyse performante de spectroscopie de masse et HPLC chromatographie haute performance.

### III-6. Caractérisation du Poly-VBA modifié par l'acétamide :

#### III-6.1 Calcul de la température de transition vitreuse Tg de polymère modifié :

L'analyse du thermo-gramme de polymère modifié (PVBA-mod) à montrer une température de transition vitreuse vers 72°C et que l'allure de courbe du thermo-gramme est totalement différente par rapport au polymère pur non modifié qui marque sa température de transition vitreuse au 47°C. Donc le polymère modifié présente une couche plus rigide que le polymère non modifié et que cette rigidité est fortement concentrée dans un intervalle faible de [60°C à 80°C] que le polymère modifié commence à être plus solide.

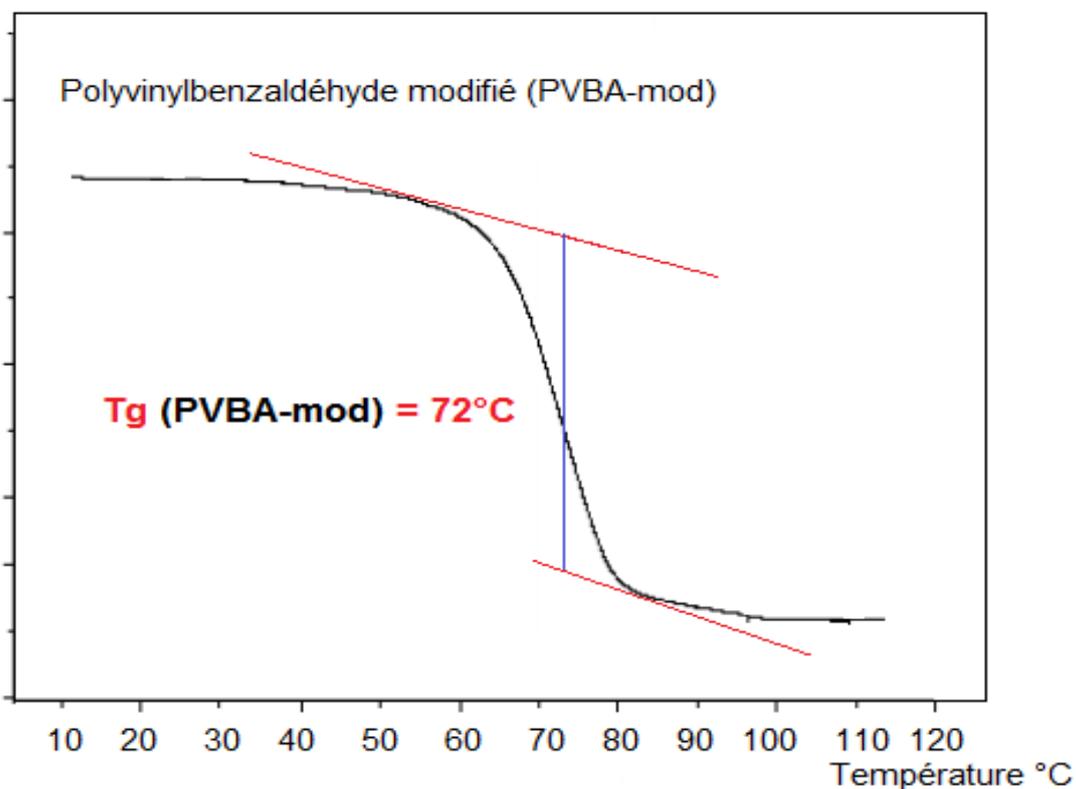


Figure III.4 : Thermo-gramme du PVBA modifié en acétamide.

#### III-6.2 Spectre RMN<sup>1</sup>H de Polymère modifié :

Le spectre RMN<sup>1</sup>H de polymère modifié enregistré est totalement différent à celui du polymère pur ce qui confirme que certain quantité d'acétamide est réellement fixé sur la surface de polymère et qui confirme la synthèse de modification en plus au couleur et à la malléabilité de la patte polymère obtenue. Le spectre RMN<sup>1</sup>H de polymère modifié donne plus de signaux

qui expliquent l'introduction des fonctions amide et carbonyle sur la chaîne de polymère modifié.

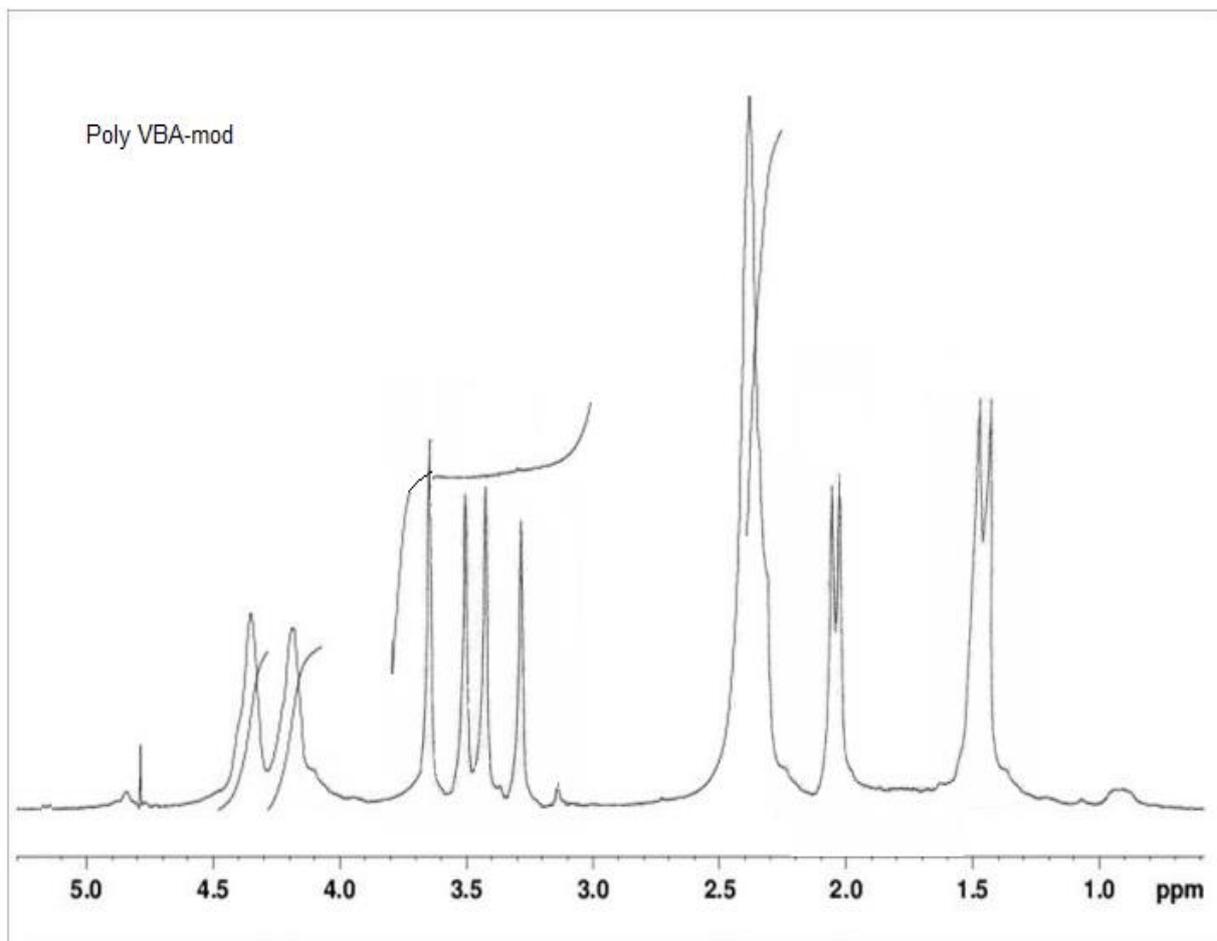


Figure III.5 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du Poly-VBA-mod dans le  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ .

Les principaux signaux enregistrés sur le spectre de polymère modifié sont marqués sur le singulier de l'hydrogène de la fonction aldéhyde apparu vers 2,4 ppm et les doublets des hydrogènes aromatiques enregistrés vers 1,4 et 2,1 ppm sur le spectre. Un quadruplet du groupement méthyle de l'acétamide lié est fixé vers 3,5 ppm.

Donc les deux spectres RMN $^1\text{H}$  de polyVBA et de polyVBA-mod exprimé la différence entre les deux composés de synthèse, ce qui exprime qu'il existe une quantité d'acétamide qui est fixée sur la chaîne de polymère. Cette quantité fixée est peut être calculé par des techniques d'analyses plus performés, on site ici la diffraction par les rayons X et la chromatographie haute performance.

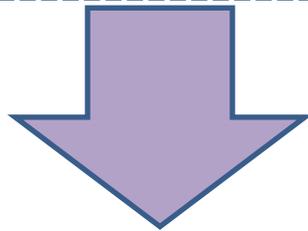
Ces analyse demande plus de précisions et de sévérité pour donner des résultats fiables et de calculé la masse exacte de principe actif thérapeutique lié au polymère pour modifié les propriétés de notre polymère thérapeutique.

L'amélioration des propriétés des matériaux comme les polymères agit directement au développement durable sur l'industrie et les économies des produits thérapeutiques et les produits électroniques et aux matériaux de construction ou les polymères construit une famille agréable dans ce contexte.

**Référence :**

- [1] : J.-P. trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, M. Piperaud, *Précis de matières plastiques*, Afnor/Nathan, 1993.
- [2] : C. Corbet, *Mémotech — matières plastiques*, Paris, Casteilla, 1995., p. 8
- [3] : J.-P. Oliva, *L'isolation écologique — Conception, matériaux, mise en œuvre*, Mens, Terre vivante, 2008, p. 47 à 92
- [4] : J.-L. Fanchon, *Guide des sciences et technologies industrielles*, Afnor, Nathan, 2001, p. 41.
- [5] : Vincent Ladmiral, Mark Geoghegan. Thèse de doctorat en Polymères, université de Bordeaux, 2019.
- [6] : Akila Bendjadi, mémoire de master, Etude des propriétés non linéaire des azophénols. Calcul de l'hyperpolarisabilité, Université de siada. 2011.
- [7] : Khedidja Souar, mémoire de master, étude de la fonctionnalité des dérivées vinylbenzylidène dans l'optique non linéaire. Université de siada. 2015.
- [8] : Kawter Boutchiche, mémoire de master, Etude des effets de la force de groupement sur les propriétés non linéaire des drivées Acrylazobenzène. Université de siada. 2019.
- [9] : HAFI, Nour El Imen, modification chimique des polymères, Université de Sidi Bel Abbès - Djillali Liabes. 2016.
- [10] : C.P.PinazziJ.C.RabadeuxA.PleurdeauEuropean Polymer Journal, Volume 12, Issue 1, 1976, Pages 5-7
- [11] : A.PleurdeauJ.C.RabadeuxH.GueniffeyC.LenuzEuropean Polymer Journal Volume 17, Issue 7, 1981, Pages 801-805
- [12] : J.F.BaronAnnales Françaises d'Anesthésie et de Réanimation, Volume 11, Issue 5, 1992, Pages 509-515
- [13] : Samiha Elyazid, Zineb Kaddi, Master en chimie. Synthèse, caractérisation et étude des propriétés des imides styréniques. Université de Saida. 2012.
- [14] : Ameer Meamar , Oumelkeir Boufadi, mémoire de master, Etude de la libération du principe actif thérapeutique à partir de poly VBA synthétisé.. Université de siada. 2014.

**Conclusion générale**



**L**es matériaux polymères présentent un intérêt économique qui se traduit par un marché en croissance constante, ce pendant il est nécessaire de penser à améliorer leurs propriétés notamment aux problématiques liées à l'industrie économique.

**L**es polymères représentent une branche de la chimie à part entière car avec des molécules dont la chimie est proche (les dérivés vinyliques avec la double liaison C=C), on obtient des polymères avec des propriétés physico-chimiques très différentes. Les uns sont des thermoplastiques solubles ou non dans l'eau, les autres des thermoplastiques insolubles et infusibles. C'est la connaissance des mécanismes de « prise » et de la chimie des polymères des matériaux polymères, d'une façon simple et schématique, qui permet aux praticiens de discuter avec les fabricants et de choisir au mieux le matériau adapté à chaque cas tout en connaissant leurs limites et les précautions à prendre pour optimiser le résultat.

**L'**intérêt majeur de l'utilisation des matériaux polymères dans divers domaines d'activité comme le domaine électronique, thérapeutique et médical exige la modification des propriétés de ces polymères par greffage par exemple. Cette modification facilite l'usage de l'utilisation de ces produits.

**L**a libération de principe actif thérapeutique à partir des médicaments nécessite le savoir comment et quand et les doses diffusées ainsi le pH et l'acidité et la basicité par laquelle se diffuse ce principe actif.

**D**onc nous avons proposé une synthèse polycondensation d'un polymère pour modifier leur structure par fixation d'un amide sur la chaîne de notre polymère. Il apparait par différents moyens utilisés à notre niveau que l'acétamide est facilement fixable et réagit rapidement avec le polymère pur. D'autres moyens non utilisés vu le manque d'appareillage et la pauvreté de notre laboratoire ont limité nos chances pour savoir comment et où se fixe l'acétamide et la quantité fixante. Ces techniques sont plus performées pour donner les rendements de modification en polymère et permis de répondre à quelle quantité se fixe l'amide sur la chaîne de polymère.

**L**a synthèse de Sommelet nous a permis d'élaborer un polymère modifié, nous trouvons une pâte de couleur différente et de maniabilité différente concernant le polymère pur.

**L'**analyse par thermogravimétrie et le calcul des températures de transition vitreuse a permis de noter deux températures différentes pour les deux composés ; le polymère à son état propre et le polymère modifié par l'acétamide.

**L'**analyse par spectroscopie RMN1H a donné deux spectres différents pour le polymère PVBA pur et pour le polymère modifié en acétamide, l'introduction des nouveaux signaux dans le spectre de poly-VBA-mod confirme la réaction d'acétamide sur le poly-VBA pour des raisons de changement de la structure de notre polymère et de lui introduire le principe actif en acétamide.

**N**os perspectives de calculer la quantité et le rendement de fixation de principe actif sur la chaîne de polymère par différents moyens d'analyse sont exigés pour améliorer la qualité de travail proposé.

## *Etude de la modification de poly-VBA par l'acétamide comme principe actif*

### **ملخص :**

يتنامى استخدام البوليمرات بشكل كبير بسبب تطبيقاتها العديدة ؛ لتلبية متطلبات الصناعة العلاجية والإلكترونية والميكانيكية ، يُنصح بتطوير هذه المواد حسب الاختيار و الطلب ، لذلك نحاول تعديل بنية البوليمر في سلسلتها باستخدام التفاعل الكيميائي. لقد صنعنا بوليمر فينيل بنزالدهيد ونقوم بتعديله باستخدام الأسيتاميد كمكون فعال. يتم تمييز البوليمر الناتج المعدل ومقارنته بالبوليمر النقي. يسمح لنا هذا التعديل بإدخال مادة جديدة للكيمياء العلاجية لاستخدامها كمصفوفة ربط لبعض الأدوية الفعالة والمكونات الإلكترونية.

**الكلمات الرئيسية:** Poly-VBA, Poly-VBA-mod ; العنصر النشط ؛ الاسيتاميد

### **Résumé :**

L'utilisation des polymères a connu un important essor en raison de leurs nombreuses applications ; pour répondre aux exigences de l'industrie thérapeutique, électronique et mécanique il est conseillé d'élaborer des matériaux au choix, pour cela nous essayons de modifier dans la structure de polymère sur leur chaîne par utilisation de la réaction chimique. Nous avons synthétisé le polymère Vinylbenzaldéhyde et nous le modifions par l'acétamide comme principe actif. Le polymère modifié résultant est caractérisé et comparé par le polymère pur. Cette modification, nous à permet d'introduire un nouveau matériau pour la chimie thérapeutique pour être utilisé comme matrice de fixation pour quelques principes actifs médicamenteuses et électroniques.

**Mots clés :** Poly-VBA ; Poly-VBA-mod ; principe actif ; acétamide

### **Summary :**

The use of polymers has grown significantly due to their applications; to meet the requirements of the therapeutic, electronic and mechanical industry, it is advisable to develop materials of choice, we try to modify the structure of the polymer on their chain by using the chemical reaction. We have synthesized the Vinylbenzaldehyde polymer and we are modifying it with acetamid as the active feature. The resulting modified polymer is characterized and compared by the pure polymer. This modification introduce a new material for therapeutic chemistry to be used as a binding matrix for some active drug and electronic devices.

**Keywords:** Poly-VBA; Poly-VBA-mod; active feature; acetamide