

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID - TLEMCEM  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

**Mémoire**

Pour l'obtention du diplôme de

**Magister en chimie**

Option: Chimie et Physico-Chimie Organique Macromoléculaire

Présenté par

**M<sup>elle</sup> Djamaà Zoulikha**

Etude cinétique du poly(4-vinylpyridine) de différentes tailles modifiées par des chaînes alkyles. Application à la rétention du chrome hexavalent

Soutenu publiquement le

2010 devant la commission d'examen composée de:

|                                    |              |                       |                       |
|------------------------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| M <sup>r</sup> Mansri Ali          | Président    | Professeur            | Université de Tlemcen |
| M <sup>me</sup> Kara Slimane Sofia | Examinatrice | Maître de Conférences | Université de Tlemcen |
| M <sup>r</sup> Medjahed Kouider    | Examinateur  | Maître de Conférences | Université de Tlemcen |
| M <sup>r</sup> Tennouga Lahcène    | Examinateur  | Maître de Conférences | Université de Tiaret  |
| M <sup>me</sup> Sid Lakhdar Esma   | Encadreur    | Maître de Conférences | Université de Tlemcen |

*Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques  
(LAEPO)*

*À mes Parents*

*À mes sœurs*

*À mes frères*

*À tous ceux qui me sont chers et proches*

*À tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail*

*Zoulikha*

## Remerciements

*Ce travail a été effectué dans le Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) à l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen. Sous la direction de Monsieur le Professeur Ali Mansri.*

*Tout d'abord je remercie le Dieu le tout puissant de la bonne santé, la volonté et de la patience qu'il m'a donné pour réaliser ce travail.*

*Je remercie très sincèrement mon encadreur de ce travail Madame Esma SID LAKHEDAR, Maître de conférences à l'université de Tlemcen, pour sa permanente disponibilité, ses conseils pertinents, ses orientations judicieuses, sa patience et diligence, ses suggestions et critiques qui ont grandement facilité ce travail.*

*Mes vifs remerciements et ma reconnaissance vont à Monsieur le professeur Ali Mansri, le Directeur du Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) à l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.*

*Je tiens à remercier également l'ensemble des membres de mon jury, Mr Ali Mansri en tant que président de jury, M<sup>me</sup> Sofia Kara Slimane, Kouider Medjahed et Lahcène Tennouga pour avoir mobilisé de leur temps pour examiner et juger ce travail, en tant qu'examineurs.*

*Je remercie sincèrement, Monsieur le Professeur Redouane Bachir directeur du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique de l'université de Tlemcen ainsi que tous les membres de son équipe de nous avoir permis d'utiliser le spectrophotomètre UV-Visible.*

*Je remercie, Monsieur Mohammed Makhloufia le chef de Département de Chimie de l'université de Saïda d'avoir bien voulu me faire les analyses Infrarouge à Transformation de Fourier.*

*Je voudrais remercier également Monsieur Mourad Boufateh le responsable technique du Laboratoire de Département de Chimie à l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen pour toute aide.*

*Je remercie Monsieur Mohammed Belbachir Professeur à l'université d'Oran pour m'avoir permis d'effectuer un spectre RMN. Un deuxième spectre a été réalisé au sein du laboratoire de recherche sur les Matériaux Polymères de l'université de Pau et des Pays de l'Adour dont je remercie vivement leur directeur.*

*Tous mes biens sincères remerciements vont à tous mes enseignants de la graduation à l'université de Saïda, pour leurs conseils et leurs encouragements.*

*Mes remerciements vont à tous mes enseignants de la post graduation à l'université de Tlemcen, pour leurs conseils.*

*Je tiens à remercier, également, tous les membres du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO), je citerais particulièrement, S. Belmiloud, N. Bouchikfi, S. Bouhadjar, C. Ghazwali, F. Mehamedi, W. Benadem, B. Bouras, M. Bekouche, Bouziane, A. Zitouni, F. Dergal, A. Kara, O. Baba, qui ont su créer une ambiance chaleureuse de camaraderie et de travail d'équipe.*

*Je dis un grand merci à tous mes collègues et mes amis, L. Momni, D. Bouzaida, H. Bouras, I. Aoues Z. Mrabet, H. Mahboubi pour m'avoir soutenues moralement et encouragées à tout moment.*

## LISTE DES SYMBOLES

VP: Vinylpyridine

P4VP: Poly(4-vinylpyridine)

P4VP1: Poly(4-vinylpyridine) synthétisé de  $M_v = 53,35 \cdot 10^4$  g/mole

P4VP2: Poly(4-vinylpyridine) synthétisé de  $M_v = 20,77 \cdot 10^4$  g/mole

P4VP3: Poly(4-vinylpyridine) synthétisé de  $M_v = 11,59 \cdot 10^4$  g/mole

P4VP3': Poly(4-vinylpyridine) commerciale de  $M_v = 3 \cdot 10^4$  g/mole

P4VP4: Poly(4-vinylpyridine) synthétisé de  $M_v = 2,60 \cdot 10^4$  g/mole

P4VP4' : Poly(4-vinylpyridine) commerciale de  $M_v = 0,75 \cdot 10^4$  g/mole

P4VP5: Poly(4-vinylpyridine) synthétisé de  $M_v = 0,60 \cdot 10^4$  g/mole

P4VP6: Poly(4-vinylpyridine) synthétisé de  $M_v = 0,50 \cdot 10^4$  g/mole

P4VP6' : Poly(4-vinylpyridine) commerciale de  $M_w = 0,75 \cdot 10^4$  g/mole

P2VP: Poly(2-vinylpyridine)

C<sub>2</sub>Br: 1-bromométhane

C<sub>3</sub>Br: 1-bromopropane

C<sub>4</sub>Br : 1-bromobutane

C<sub>6</sub>Br: 1-bromohexane

C<sub>8</sub>Br: 1-bromooctane

C<sub>10</sub>Br: 1-bromodécane

C<sub>12</sub>Br: 1-bromododécane

C<sub>16</sub>Br: 1-bromohexadécane

AgNO<sub>3</sub>: Nitrate d'argent

DMF: Diméthylformamide

DMSO: Diméthylsulfoxyde

TMS: Tétraméthylsilane

EtOH: Ethanol absolu

$\text{CDCl}_3$ : Chloroforme deutéré

RMN: Résonance magnétique nucléaire

UV: Ultra-violet- Visible

IRTF: Infrarouge à Transformation de Fourier.

$\eta$ : Viscosité

$\eta_{\text{red}}$ : Viscosité réduite

$[\eta]$ : Variation de la viscosité intrinsèque

$k_H$ : Variation de la constante de Huggins

Mv: Masse molaire moyenne viscosimétrique

$C_{\text{P4VP}}$ : Concentration du poly(4-vinylpyridine) en monomères

T: Température

k: Constante de cellule conductimétrique

$\sigma$ : Conductivité

$\delta$ : Déplacement chimique

K: Constante du capillaire

$\epsilon$ : Constante diélectrique

$\lambda$ : Longueur d'onde

A: Absorbance

$\bar{\nu}$  : Nombre d'onde

T % : Taux de la quaternisation.

$T_{\text{max}}$  : Taux de la quaternisation maximum

$k_0$ : Constante de vitesse initiale

## TABLE DES MATIERES

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| INTRODUCTION GENERALE .....       | 1 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ..... | 4 |

### **PARTIE I: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLY(4-VINYLPYRIDINE)(S)**

#### *Chapitre 1: Etude bibliographique*

|  |    |
|--|----|
| I.1.1. Introduction.....                       | 5  |
| I.1.2. Polymérisations des vinylpyridines..... | 5  |
| I.1.3. Applications.....                       | 9  |
| I.1.4. Conclusion.....                         | 10 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....               | 11 |

#### *Chapitre 2: Etude expérimentale*

|  |    |
|--|----|
| I.2.1. Introduction.....                                 | 13 |
| I.2.2. Synthèse des poly(4-vinylpyridine)(s).....        | 13 |
| I.2.3. Solubilité des poly(4-vinylpyridine)(s).....      | 14 |
| I.2.4. Fractionnement.....                               | 15 |
| I.2.5. Caractérisation des poly(4-vinylpyridine)(s)..... | 17 |
| I.2.6. Conclusion.....                                   | 21 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....                         | 22 |

### **PARTIE II: ETUDE CINÉTIQUE DE LA QUATERNISATION DES POLY(4-VINYLPYRIDINE)(S) DE DIFFÉRENTES TAILLES**

#### *Chapitre 1: Etude bibliographique*

|   |    |
|---|----|
| II.1.1. Introduction.....   | 23 |
| II.1.2. Les paramètres influençant la cinétique de quaternisation des PVP.....    | 23 |
| II.1.3. Nature des effets gouvernant la cinétique de quaternisation des PVP ..... | 27 |
| II.1.4. Conclusion.....   | 28 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....  | 29 |

## ***Chapitre 2: Etude expérimentale***

|   |    |
|---|----|
| II.2.1. Introduction.....   | 30 |
| II.2.2. Produits utilisés.....  | 30 |
| II.2.3. Suivi cinétique de la quaternisation des P4VP(s) par les alkyles bromés.....                          | 31 |
| II.2.4. Suivi conductimétrique de la cinétique de quaternisation<br>des P4VP(s) avec les alkyles bromés ..... | 32 |
| II.2.5. Effet de la taille du P4VP sur le taux maximum de la quaternisation par C <sub>8</sub> Br             | 37 |
| II.2.6. Effet de la taille du P4VP sur la cinétique de quaternisation par le C <sub>8</sub> Br.....           | 39 |
| II.2.7. Effet du solvant sur la cinétique de la quaternisation du P4VP par C <sub>8</sub> Br.....             | 41 |
| II.2.8. Effet de la longueur de la chaîne alkylant sur la cinétique de la quaternisation .....                | 43 |
| II.2.9. Préparation des copolymères P4VP- C <sub>8</sub> Br.....  | 44 |
| II.2.10. Caractérisation des copolymères P4VP- C <sub>8</sub> Br.....   | 45 |
| II.2.11. CONCLUSION.....  | 52 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES   | 53 |

## **PARTIE III: RETENTION DU CHROME HEXAVALENT PAR LE POLY(4-VINYLPYRIDINE) QUATERNISE PAR LE BROMOOCANE**

### ***Chapitre 1: Etude bibliographique***

|   |    |
|---|----|
| III.1.1. Introduction.....  | 54 |
| III.1.2. Généralités sur le chrome.....   | 54 |
| III.1.3. Principales sources d'exposition.....  | 55 |
| III.1.4. Toxicologie chronique.....   | 55 |
| III.1.5. Prédominance des espèces du chrome hexavalent en fonction du pH.....                       | 55 |
| III.1.6. Rappels bibliographique sur l'application du P4VP modifié<br>à la rétention du Cr(VI)..... | 57 |
| III.1.7. Conclusion.....  | 57 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....  | 58 |

## ***Chapitre 2: Etude expérimentale***

|  |    |
|--|----|
| III.2.1. Introduction.....   | 59 |
| III.2.2. Partie expérimentale.....   | 59 |
| III.2.3. Résultats et discussions.....   | 60 |
| III.2.3.1. Dosage UV-vis des ions Cr(VI) dans le K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> .....   | 62 |
| III.2.3.2. Suivi par UV-vis en phase liquide l'effet de la taille du P4VP-C <sub>8</sub> Br<br>sur l'absorbance des ions du Cr (VI)..... | 63 |
| III.2.3.3. Suivi cinétique de la rétention du Cr(VI) par P4VP-C <sub>8</sub> Br.....   | 64 |
| III.2.3.4. Suivi par UV-vis en phase solide l'effet de la taille du P4VP-C <sub>8</sub> Br<br>sur l'absorbance des ions du Cr (VI).....  | 70 |
| III.2.3.5. Caractérisation par Infrarouge P4VP1-C <sub>8</sub> Cr.....   | 72 |
| III.2.4. Conclusion .....  | 74 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....   | 75 |
| CONCLUSION GENERALE.....   | 76 |
| ANNEXES.....   | 78 |

# *INTRODUCTION GENERALE*



L'univers de la chimie des polymères s'est développé à un niveau tel qu'il ouvre désormais d'immenses possibilités à la créativité des chimistes. Nous pouvons maintenant synthétiser et préparer de nouvelles substances macromoléculaires et les caractérisés par leur masse molaire et leur structure.

Les progrès actuels et les développements récents des polymères fonctionnels dictés par les besoins du marché sont énormes. Le champ d'applications s'étend considérablement, sans cesse et chaque jour. L'efficacité des matériaux fonctionnels répond aux nouvelles exigences des mondes industriel, médical, agricole et de l'environnement. La demande en polymères connaît une croissance continue depuis de longues années. Elle est tous les jours enrichie par de nouvelles applications de matériaux macromoléculaires spécifiques.

La macromolécule la plus simple est une séquence d'un nombre élevé de groupes chimiques liés entre eux dans une chaîne par des liaisons covalentes. Dans les chaînes macromoléculaires où tous les monomères sont identiques, la macromolécule est appelée homopolymère. Les chaînes composées de monomères différents sont appelées copolymères. Dans le présent travail, les polymères utilisés sont les poly (4-vinylpyridine) (s) noté P4VP.

Le poly (4-vinylpyridine) et ses dérivées sont des polymères présentant de très grands intérêts de part le nombre important d'applications auxquelles ils ont donné lieu [1-14]. Du point de vue chimique c'est un très bon polymère complexant avec un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu.

Les poly (4-vinylpyridine)(s) ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. La faible basicité de la pyridine rend possible diverses réactions sur les poly (vinylpyridine)(s) ouvrant un large domaine aux modifications. Notre laboratoire a une grande expérience de ce polymère aussi bien au niveau de la maîtrise de sa synthèse que l'étude de ses propriétés en solution [4-8].

Le P4VP quaternisé par de courtes chaînes aliphatiques (éthyle, propyle et butyle...) est soluble dans l'eau. Les propriétés physicochimiques telles que la viscosité en solution aqueuse [9], la pression osmotique, la cinétique de la quaternisation [10], la transition conformationnelle, conductivité électrique ... ont été largement étudiées [11]. Par contre, il y a peu de travaux [12] décrivant les propriétés du P4VP quaternisé par des chaînes latérales longues telles que le 1-bromooctane ( $C_8Br$ ) et le 1-bromododécane ( $C_{12}Br$ ).

L'étude de la cinétique de quaternisation du P4VP permet de préparer des copolymères à structure prédéterminées. Les paramètres influençant la cinétique de la quaternisation sont liés à la nature du solvant, la nature du quaternisation, les effets stériques, les effets électrostatiques...[5,15,16].

La cinétique de la quaternisation du P4VP de différentes tailles par le polyoxyde d'éthylènebromé et le 3-bromopropanol a été réalisée dans le diméthyleformamide. Les taux maximum de la quaternisation trouvés sont très supérieurs à 100 %. Le diméthyleformamide présente l'inconvénient d'être réactif vis-à-vis des sites azotés du P4VP [5].

Notre intérêt est d'étudier:

- L'effet de la taille du P4VP sur la cinétique de la quaternisation par le 1-bromooctane ( $C_8Br$ ) dans l'éthanol;
- L'effet du solvant sur la cinétique de la quaternisation du P4VP;
- L'effet de la taille de la chaîne alkylant sur la cinétique de la quaternisation du P4VP par 1-bromooctane ( $C_8Br$ ) et le 1-bromododécane ( $C_{12}Br$ ), ainsi une comparaison avec une étude réalisée au laboratoire par le 1-bromohéxadécane ( $C_{16}Br$ ) [6].

Le suivi cinétique a été réalisé par conductimétrie. La détermination du taux maximum de la quaternisation a été effectuée par conductimétrie et confirmée par RMN<sup>1</sup>H.

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (métaux, hydrocarbures, colorants...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. Actuellement, beaucoup de travaux s'intéressent au problème de pollution et aux meilleurs moyens destinés à éliminer certaines substances nuisibles rejetées dans la nature.

La présence des métaux lourds dans l'environnement suscite une préoccupation majeure pour les chercheurs. L'industrie du chrome constitue des menaces sérieuses pour les organismes vivants. Les émissions des particules de chrome dans l'air et dans l'eau proviennent principalement des industries de tannage, de plastique, d'adhésifs et des revêtements par chromage [13].

L'adsorption est une méthode efficace pour la rétention des métaux lourds. R'ios et coll. [14] ont utilisé une seule taille du P4VP de masse moyenne viscosimétrique  $M_v = 30\,000$  g/mole quaternisé par le 1-bromohexane ( $C_6Br$ ), le 1-bromooctane ( $C_8Br$ ) ou le 1-bromodécane ( $C_{10}Br$ ) pour la rétention du chrome hexavalent Cr (VI) en solution aqueuse. Ils ont étudié l'effet de la taille de la chaîne alkyle sur la rétention du Cr (VI).

Mansri et coll. [3] ont utilisé des supports sels de polyvinylpyridinium – bentonite pour l'élimination du chrome hexavalent Cr (VI) en solution aqueuse. Ils ont utilisé un P4VP de masse moyenne viscosimétrique  $M_v = 64\,000$  g/mole.

Dans ce travail nous allons étudier l'influence de la taille de la chaîne macromoléculaire du P4VP quaternisé par le 1-bromooctane ( $C_8Br$ ) sur la rétention du chrome hexavalent. Ce qui n'a pas encore été détaillé dans la littérature.

Ce mémoire est divisé en trois parties.

- ❖ La première partie est consacrée à la synthèse et la caractérisation des P4VP de différentes tailles.
- ❖ La deuxième partie concerne le suivi cinétique de la quaternisation du P4VP en fonction des paramètres tels que la masse macromoléculaire, la nature de l'alkylant, et l'effet du solvant.
- ❖ La troisième partie décrit l'influence de la taille macromoléculaire du P4VP sur la rétention du chrome hexavalent Cr (VI).

Nous terminons par une conclusion générale ainsi que des perspectives. Les techniques expérimentales utilisées sont rassemblées en annexes.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Shyluk WP., J. Polymer Sci 1969, 7, 24.
- [2] Frechet J., Am Chem. Soc Div. Polym Chem 1983, 24, 340.
- [3] Mansri A., Benabadji K. I., François J., Désalination Journal 2009, 45, 95.
- [4] Chetouani K., Medjahed K., Sid Lkhdar E., Hammouti B., et Mansri A., corrosion science 2004, 46, 1421.
- [5] Choukchou-Braham E., Mémoire de Magister. Algérie: Sidi Belabess; 1999.
- [6] Bouhadjar S., Mémoire de Magister. Algérie: Tlemcen; 2007.
- [7] Benabadji I., Mémoire de Magister. Algérie: Oran; 2000.
- [8] Choukchou-Braham E., Benabadji I., Mansri A., François J., Eur Polym J 2003, 39, 297.
- [9] Fuoss R.S., Strauss U.P., J. Polym Sci 1949, 4, 457.
- [10] Boucher E.A., Mollett C.C., J. Chem. Soc., Faraday Trans 1982, 78.
- [11] Hara M., editor. Polyelectrolytes science and technology. New York: Marcel Dekker 1993. Chapter 3.
- [12] Marat O.G., Sergey G.S., Macromol. Chem. Phys 2007, 208, 164.
- [13] Lawrence M.M., Environ. Sci. Technol 1981, 15, 1482.
- [14] Toral M.I., Ríos H.E., European Polymer Journal 2009, 45, 730.
- [15] Alfrey T., Lloyd W.O., J. Chem. Phys., 1963, 38, 318.
- [16] Grammain P., Navarro R. D., Frere Y., J. Polym. Sci, Polym. Chem. ed 1992, 30, 2587.

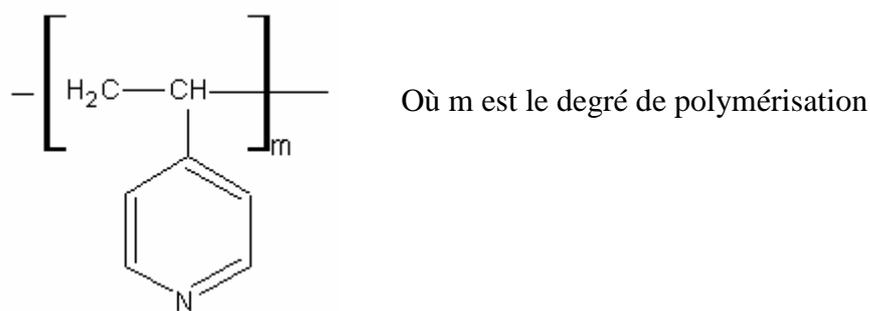
*PARTIE I:*  
*SYNTHESE ET CARACTERISATION*  
*DES POLY(4-VINYLPYRIDINE)(S)*

### I.1.1. INTRODUCTION

Les polymères sont omniprésents dans notre environnement quotidien et ils représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux, grâce à leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées, leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels) et leur possibilité de recyclage.

La chimie des polymères consiste à l'étude des propriétés locales (à l'échelle des molécules) qui dépendent fortement de leur nature chimique. Tandis que la physique des polymères décrit ces propriétés: solubilité, configuration, élasticité, viscosité, etc.

La macromolécule est une séquence d'un nombre élevé de groupes chimiques liés entre eux dans une chaîne par des liaisons covalentes. Dans le présent travail, nous allons synthétiser les *poly(4-vinylpyridine)(s)*: *P4VP de différentes tailles* (chap. 2 partie 1) qui sont des homopolymères, ces derniers sont quaternisés par des alkyles bromés (chap. 2 partie 2).



**Figure I.1:** Structure des poly(4-vinylpyridine)(s)

D'un point de vue fondamental, les poly(4-vinylpyridine)(s) appartiennent à la famille des polymères vinyliques dont le squelette est semblable ou proche de celui du polystyrène.

### I.1.2. Polymérisations des vinylpyridines

#### I.1.2.1. Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques est une réaction en chaîne. La polymérisation du 4-vinylpyridine est similaire à celle du styrène. Elle est amorcée par une espèce réactive  $R^\bullet$  produite à partir d'un composé I appelé initiateur:

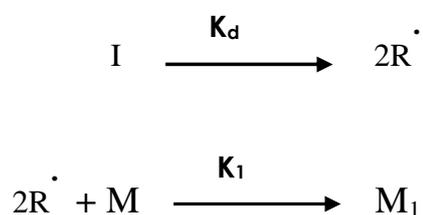


Cette espèce réactive est un radical libre pour la polymérisation radicalaire. Il se fixe sur une molécule de monomère au niveau de la liaison C = C pour former un nouveau radical. Ce processus se répète et permet l'addition successive de nombreuses molécules de monomères sur la chaîne radicalaire en croissance. Ceci constitue la phase de propagation. A un moment donné, la croissance de la chaîne se termine par disparition du centre réactif radicalaire.

La polymérisation radicalaire comporte trois étapes classiques: l'amorçage, la propagation et la terminaison.

#### *Etape d'amorçage*

Dans cette étape initiale, nous assistons à la formation du radical par dissociation de l'initiateur et la réaction de ces radicaux avec les premiers monomères. Ces deux étapes sont estimées par les deux constantes de vitesse  $k_d$  et  $k_1$  respectivement.



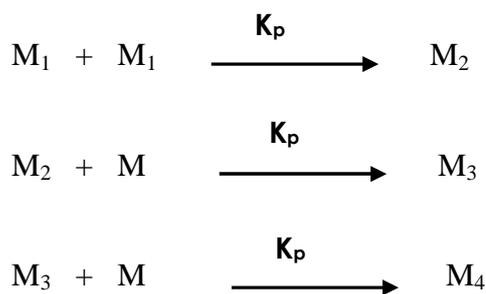
où M: monomère

$k_d$ : constante de vitesse de dissociation homolytique de l'initiateur

$k_1$ : constante de vitesse de l'attaque des  $R^{\cdot}$  aux premiers monomères.

#### *Etape de propagation*

La propagation constitue l'étape de croissance des radicaux monomères  $M_i$ . Chaque addition de monomère crée un nouveau radical de même nature que le précédent, mais dont la taille est plus grande puisqu'il possède une unité monomère de plus. Les additions successives peuvent être représentées par:



et plus généralement par



où  $k_p$  est la constante de vitesse de propagation.

#### *Etape de terminaison*

La terminaison se produit par la disparition des radicaux par recombinaison ou par réactions de dismutations bimoléculaires.



où  $k_{tc}$ : constante de vitesse de terminaison par recombinaison.

La dismutation consiste en un transfert d'un atome hydrogène situé en  $\beta$  du centre radicalaire sur un autre radical. Ceci engendre la formation de deux molécules de polymère, l'une saturée et l'autre portant une insaturation terminale.

#### **1.1.2.2. Polymérisation anionique ou par coordination**

La haute électronégativité de l'azote active le monomère 4-vinylpyridine vis-à-vis de l'attaque du carbanion. La polymérisation anionique du vinylpyridine est donc très grande par rapport à celle du styrène. D'autre part, le carbanion formé à partir du vinylpyridine est moins réactif que l'anion styryle.

Les vinylpyridines (VP) se polymérisent par voie anionique. Ils se polymérisent également par coordination. Si la position de l'atome d'azote dans le cycle des VP est sans influence sur la technique anionique, elle devient un facteur déterminant l'efficacité de la technique de coordination. En effet, la position de l'azote dans la 2VP favorise la

polymérisation par coordination en présence des métaux tels que le magnésium, le béryllium et le lithium. La polymérisation du 4-vinylpyridine par cette technique est très difficile à cause de l'éloignement des atomes d'azote du groupe vinyle induisant une très faible coordination des métaux par le monomère 4VP [1].

### **I.1.2.3. Copolymérisation**

Les copolymères greffés et les blocs des monomères du vinylpyridine sont d'importants agents émulsifiants [2], des thermoplastiques [3] et des membranes [4]. Les copolymères en blocs sont généralement préparés par addition séquentielle des monomères aux initiateurs anioniques. La 4-vinylpyridine se copolymérise avec un grand nombre de monomères vinyliques.

Le poly(4-vinylpyridine) peut être utilisée dans la synthèse de blocs des copolymères; citons poly(4-vinylpyridine) avec polystyrène [5] et ainsi poly(4-vinylpyridine) avec poly(N-isopropylacrylamide)[6].

### **I.1.2.4. Formation des complexes**

La 4-vinylpyridine est un bon donneur d'électrons. Il forme facilement des liaisons de coordination avec les métaux [7]. Les complexes sont généralement insolubles et infusibles lorsque plus de deux groupes pyridines sont attachés à l'atome de métal. Les liaisons par coordination réticulent le polymère par la formation d'un réseau macromoléculaire.

### **I.1.2.5. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly(4-vinylpyridine)**

Les vinylpyridines se polymérisent en présence des acides [8-10]. La structure des polymères chargés dépend des conditions de la polymérisation. Nous pouvons modifier les propriétés des P4VP par greffage de nombreux substituants. La quaternisation de la pyridine, des pyridines substituées et des polyvinylpyridines (PVP) par des halogénures d'alkyles, a fait l'objet de nombreuses études [11-17]. La cinétique de la quaternisation du polyvinylpyridine, fut étudiée en premier lieu par Fuoss et coll. [13]. Par la suite, plusieurs auteurs ont poursuivi ces études en faisant varier divers paramètres : la position de l'azote, la taille de l'agent alkylant, la nature du solvant, etc....

Notre objectif est d'étudier l'effet de la taille des chaînes macromoléculaires du P4VP sur la cinétique de la quaternisation par le 1-bromooctane  $C_8Br$ , l'effet de la taille des chaînes alkyles et l'effet du solvant.

#### **I.1.2.6. Polymérisation spontanée**

La polymérisation spontanée des sels de vinylpyridinium N-alkylé a fait l'objet de nombreuses études [18-20]. Elle fournit des polymères totalement quaternisés quelques soient les concentrations en 4VP utilisées.

#### **I.1.3. Applications**

L'application importante du poly(vinylpyridine) repose sur son utilisation comme polymère support dans des réactions catalytiques d'oxydation et de réduction [21]. Nous pouvons fabriquer des membranes à base des P4VP. Ces derniers ont une excellente stabilité thermique (décomposition thermique entre 270 et 350 °C) et une très bonne conductivité [22]. Des poly (4-vinylpyridine) (s) réticulés par le 1,4-dibromobutane ont été greffés sur du charbon noir et utilisés comme adsorbants d'humidité [23].

Les copolymères dérivés des VP ont des utilisations dans les produits synthétiques, dans les caoutchoucs et dans la teinture des fibres acryliques. Les polyélectrolytes à bases des vinylpyridines sont utilisés comme échangeurs d'ions, des flocculants ou des émulsifiants [16,17]. Les copolymères VP-acide acrylique où acide méthacrylique sont destinée à l'utilisation pharmaceutique [24].

Aurélien et coll. [25] ont étudié l'influence de l'ajout des poly(4-vinylpyridine)(s) sur les propriétés physico-chimiques des complexes de poly(4-vinylpyridine)(s)/ADN. Cette étude a été faite dans le but d'optimiser la quantité de poly(4-vinylpyridine) et de voir son impact sur le don de cellules.

Les poly(4-vinylpyridine)(s) ont été largement utilisés dans la rétention des métaux lourds. Wu et coll. [26] ont étudié l'adsorption des ions Cd, Pb et Zn par des copolymères de styrene-divinylbenzene contenant le poly(4-vinylpyridine). L'élimination des ions Ni(II), Pb(II), Cd(II) et Cu (II) par le P4VP réticulé avec le divinylbenzene [27]. Des résines à base du P4VP et le 1,8-dibromo 3,6 dioxaoctane ont été utilisées pour retenir le cuivre (II) [28].

Des gels à base de poly(4-vinylpyridine) ont été utilisés en chromatographie phase liquide pour séparer des polymères aromatiques cycliques [29]. Des copolymères greffés à base de la 4-vinylpyridine, le polyéthylène et le poly(tetrafluoroéthylène) forment des complexes avec différents ions métalliques. Ces derniers sont utilisés comme catalyseurs pour l'hydrogénation et l'oxydation des alcènes, des sulfates, des alcools et des aldéhydes [30].

#### **I.1.4. Conclusion**

L'étude bibliographique montre que les polyvinylpyridines peuvent être polymérisés et/ou co-polymérisés par voie radicalaire, par voie anionique ou par voie spontanée. Les polymères obtenus sont des chaînes carbonées flexibles et ont des masses molaires très variables et portant un cycle aromatique rigide et fonctionnel. Le poly(4-vinylpyridine) et leurs dérivés ont plusieurs applications dans plusieurs domaines.

Dans le chapitre 2 de cette partie, nous nous sommes intéressés à la synthèse des homopolymères du poly(4-vinylpyridine) de différentes tailles et dans la deuxième partie à la préparation des copolymères à base du P4VP.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Tardi M., Rouge D., Sigwalt P., Eur Polym J 1967, 3, 85.
- [2] Ishizu K., Kashi Y., Fukotomi T., Kakurai T., Makromol Chem 1982, 183, 3099.
- [3] Crivello J., Lee J., Conlon D., J. Polym Sci. Polym Chem Ed 1986, 24, 1251.
- [4] Ishizu J., Inagaji K., Bessho K., Fukutomi T., Makromol Chem 1984, 185, 1169.
- [5] Yang R., Wang Y., Wang X., He W. and Panc C., Eur Polym J 2003, 39, 2029.
- [6] Xu Y., Shi L., Ma R., Zhang W., An Y. and Zhu X., Polymer 2007, 22, 1.
- [7] Malynych S., Luzinov I., Chumanov G., J. Phys Chem 2002, B106, 1280.
- [8] Patrikeeva T., Nechaeva T., Mustafaev I., Kabanov V. and Kargin V., Vysokomolekul. Soedin 1967, A9, 332.
- [9] Kabanov V., Petrovskaya V., Vysokomolekul Soedin 1986, B10, 797.
- [10] Kabanov VA, Aliev KV, Kargin VA. Vysokomolekul Soedin 1986, A10, 1618.
- [11] Josri R., Krasnec L., Lacko I., Helvetica Chim Acta 1971, 54, 112.
- [12] Kosower E., Skorcs J., J.A.C.S 1960, 82, 2195.
- [13] Fuoss R., Coleman B., J.A.C.S 1955, 77, 5472.
- [14] Choukchou-Braham E. Mémoire de Magister Algérie: Sdi Bel-Abbès; 1999.
- [15] Bouhadjar S., Mémoire de Magister. Algérie: Tlemcen; 2007.
- [16] Shyluk W., J. Polym Sci 1969, 6 (A-2), 2009.
- [17] Shyluk W., J. Polym Sci 1969, 7 (A-2), 27.
- [18] Benmansour K. Thèse de Doctorat. Algérie: Tlemcen; 2004.
- [19] Chetouani K., Medjahed K., Sid Lkhdar E., Hammouti B., Benkaddoum M. et Mansri A., corrosion science 2004, 46, 1421.
- [20] Gouasmi A., Thèse Doctorat. France: Strasbourg; 1998.
- [21] Frechet, J. Polym Prepr Am Chem Soc. Div Polym Chem 1983, 24, 340.
- [22] Kerres J., Andreas U., Meier F. and Haring T., Solid State Ionics 1999, 125, 243
- [23] Yang L., Honga L., Yousi C., Wang H., Lu X. and Yang M., Sensors and Actuators. 2007, B 123, 554.
- [24] Ida T., Kirshi S., Takahashi S. and Utsumi I., J. Pharm Sci 1962, 51, 1061.
- [25] Aurélie S., Letourneur D. and Izumrudov V., Bioconjugate Chem 2007 ,18, 922.

- [26] Wu R. and Lau T. C., *Marine Pollution Bulletin* 1996,5, 391.
- [27] Rivas B. L., Quilodrán B. and Quiroz E., *J. Appl. Polym. Sci* 2004,92, 2908.
- [28] Benabadji I., *Mémoire de Magister*. Algérie: Oran; 2000.
- [29] Gautam U., Shundo A., Gautam M. P., Takafuji M. and Ijara H., *J. of Chromatography* 2008, 189, 77.
- [30] Turmanova S., Vassilev K. and Boneva S., *Reactive and Functional Polymers* 2008, 68, 759.

### I.2.1. Introduction

Après une riche étude bibliographique qui nous a fournie des renseignements aussi importants qu'indispensables sur les poly(4-vinylpyridine)(s). Nous nous sommes intéressés à la synthèse par voie radicalaire des poly(4-vinylpyridine)(s) de différentes tailles et à leurs caractérisations.

### I.2.2. Synthèse des poly(4-vinylpyridine)

#### I.2.2.1. Produits utilisés

**1. 4VP:**  $C_7H_7N$ , (Aldrich, 95 %)

$M = 105,14 \text{ g}\cdot\text{mole}^{-1}$ ,  $T_{eb} = 113 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 0,98$ . C'est un liquide transparent miscible avec les alcools, les esters, et les cétones.

**2. Toluène:**  $C_7H_8$ ,

$M = 92,14 \text{ g}\cdot\text{mole}^{-1}$ ,  $T_{eb} = 110,58 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 0,87$ . C'est un liquide incolore, d'odeur caractéristique miscible avec l'éthanol, l'acétone, l'hexane et le dichlorométhane.

**3. Peroxyde de benzoyle :**  $C_{14}H_{10}O_4$ ,

$M = 242,20 \text{ g}\cdot\text{mole}^{-1}$ ,  $T_f = 105 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 1,3$ . Il apparait sous forme de cristaux blancs ou en poudre.

**4. Hydroxyde de potassium:** KOH,

$M = 56,1 \text{ g}\cdot\text{mole}^{-1}$ ,  $T_f = 380 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 2,04$ . C'est un solide blanc, deliquescent, inodore, soluble dans l'eau.

**5. Hydroxyde de sodium:** NaOH,

$M = 39,99 \text{ g}\cdot\text{mole}^{-1}$ ,  $T_f = 318 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 2,1$ . C'est un solide de formes variables, blanc, déliquescent, inodore.

**6. Ethanol:**  $C_2H_6O$ ,

$M = 46,06 \text{ g}\cdot\text{mole}^{-1}$ ,  $T_{eb} = 79 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 1,02$ . C'est un liquide incolore, d'odeur caractéristique, miscible avec l'eau, l'acétone et l'éther.

**7. Chloroforme :**  $CHCl_3$ ,

$M = 119,30 \text{ g}\cdot\text{mole}^{-1}$ ,  $T_{eb} = 62 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 1,48$ . C'est un liquide incolore, volatil, d'odeur caractéristique.

**8. Hexane:**  $C_6H_{14}$ ,

$M = 86,17 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $T_{eb} = 68,73 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 0,66$ . C'est un liquide incolore, volatile, d'odeur caractéristique.

**9. Ether diéthylique:**  $C_4H_{10}O$ ,

$M = 74,12 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $T_{eb} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 0,71$ . C'est un liquide incolore très volatil, d'odeur caractéristique.

Où  $M$  : masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$

$d$  : densité

$T_{eb}$  : température d'ébullition

$T_f$  : température de fusion

***1.2.2.2. Modes opératoires***

***1.2.2.2.1. Mode opératoire 1***

Dans un ballon tricol, sous courant d'azote, nous plaçons 450 ml de toluène, nous ajoutons 50 ml de 4VP après chauffage à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ; puis nous additionnons le peroxyde de benzoyle ( $0,5 \cdot 10^{-3}$  mole). Le polymère est obtenu après 72 h. La filtration et le séchage du produit obtenu a été réalisé sous vide. L'opération de solubilisation – précipitation est répétée plusieurs fois dans différents solvants-non solvants.

***1.2.2.2.2. Mode opératoire 2***

Même mode opératoire sauf que nous remplaçons le toluène (solvant de la réaction) par le chloroforme. Ceci pour avoir les courtes chaînes.

***1.2.3. Solubilité des poly(4-vinylpyridine) (s)***

Le P4VP est soluble dans beaucoup de solvants et il est possible de le précipiter pour le purifier dans des non solvants comme les éthers linéaires ou les hydrocarbures aliphatiques. Le Tableau I.1 rassemble les principaux tests de solubilité réalisés.

**Tableau I.1.** : Tests de solubilité du P4VP à 25 °C.

| <b>solvant</b>            | <b>P4VP</b> |
|---------------------------|-------------|
| <b>Ethanol</b>            | Soluble     |
| <b>Méthanol</b>           | Soluble     |
| <b>Chloroforme</b>        | Soluble     |
| <b>Diméthyl formamide</b> | Soluble     |
| <b>Etherdiéthylique</b>   | Insoluble   |
| <b>Hexane</b>             | Insoluble   |
| <b>Eau</b>                | Insoluble   |

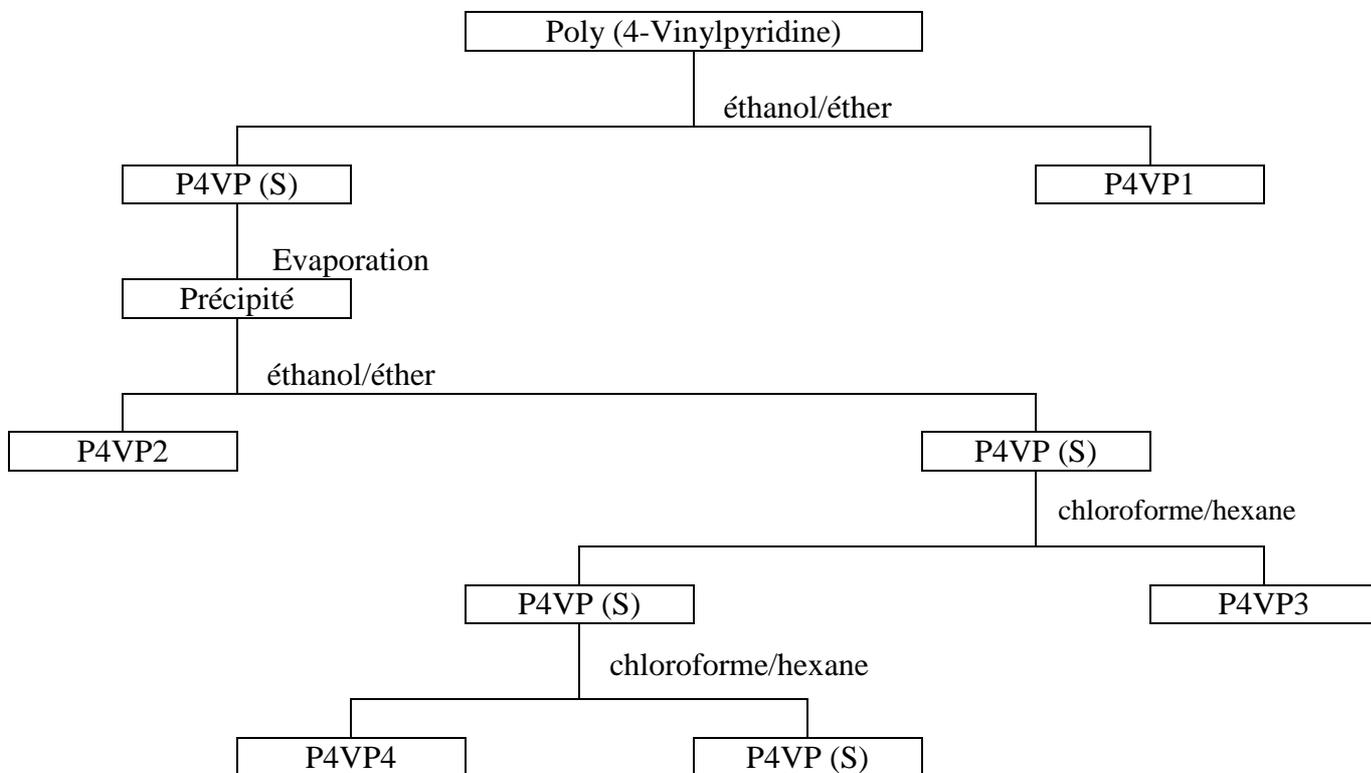
#### **I.2.4. Fractionnement**

Le P4VP obtenu est fractionné par précipitation dans des mélanges de solvants. Les polymères sont généralement des mélanges d'homologues qui diffèrent par leurs poids moléculaires. Le fractionnement est un moyen utilisé pour séparer les différents poids moléculaires du polymère. L'indice de polymolécularité est une grandeur qui renseigne sur l'hétérogénéité de la macromolécule. Le fractionnement utilisé dans notre cas est basé sur la précipitation du polymère par addition de la solution de polymère dans un non-solvant (précipitant). Nous précipitons ainsi les longues chaînes qui sont séparées des plus courtes chaînes. Ces dernières restent en solution. Les différentes masses en P4VP classés par ordre décroissant en taille sont notés P4VP1, P4VP2, P4VP3, P4VP4, P4VP5 et P4VP6.

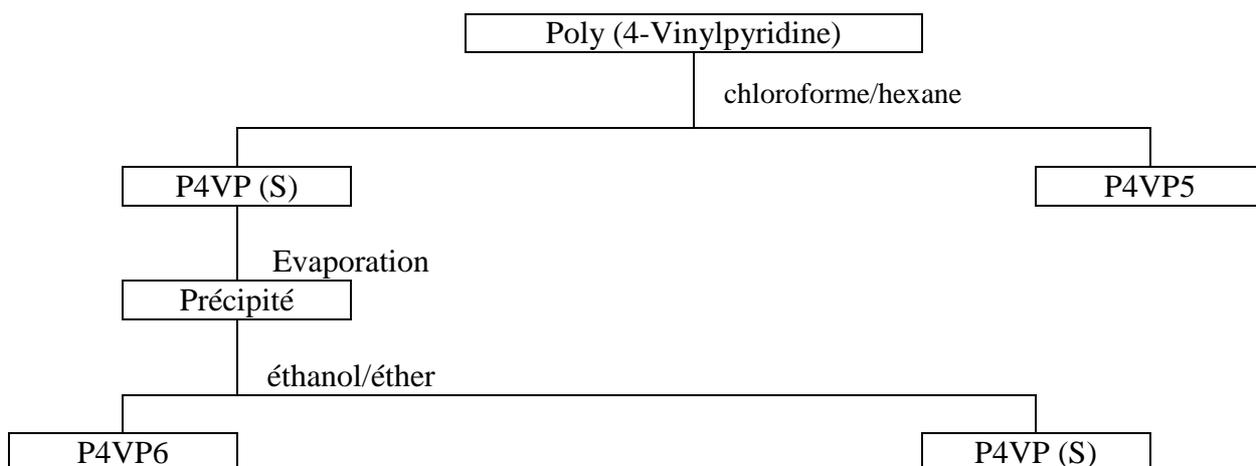
Où P4VP1 : la plus forte taille du P4VP synthétisé.

P4VP6 : la plus faible taille du P4VP synthétisé.

I.2.4.1. Fractionnement du P4VP obtenu à partir du mode opératoire 1



I.2.4.2. Fractionnement du P4VP obtenu à partir du mode opératoire 2



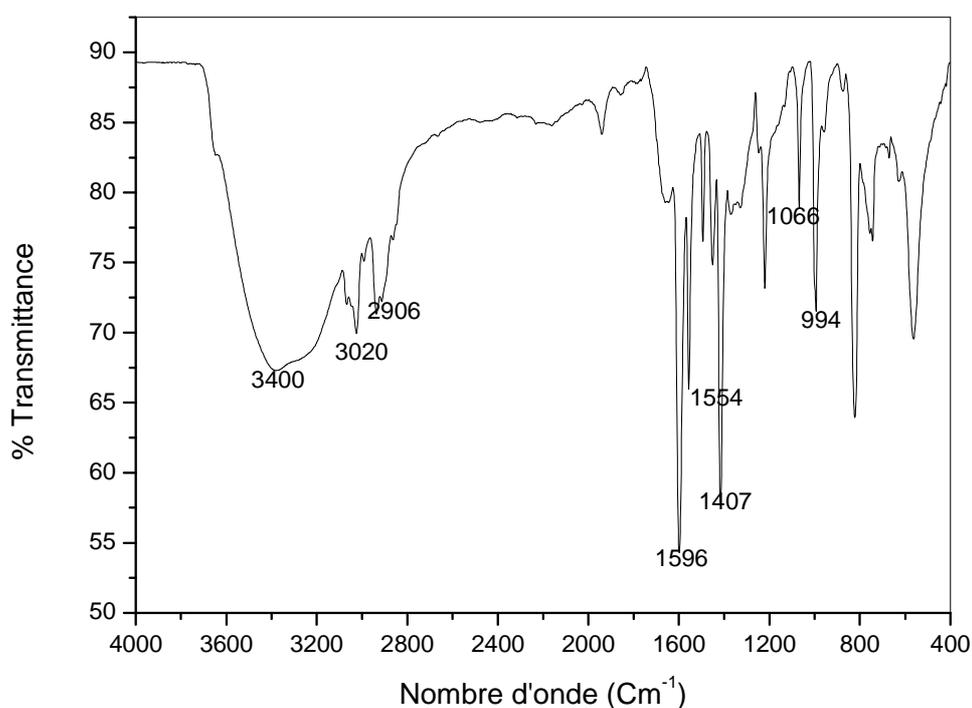
## I.2.5. Caractérisation des poly(4-vinylpyridine)(s)

### I.2.5.1. Analyse par Infra-Rouge

Les spectres IRTF des P4VP ont été étudiés dans la région  $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , ils ont été réalisés sur pastille de KBr à l'aide d'un spectromètre SHIMADZU TFIR- 8300 (voir annexes).

Les spectres obtenus avec P4VP1, P4VP2, P4VP3, P4VP4, P4VP5 et P4VP6 sont identiques et la figure I.2 représente celui obtenu avec le P4VP1

Nous retrouvons sur le spectre (figure I.2) les bandes caractéristiques du P4VP1. Ce spectre montre les bandes d'absorption des liaisons présentes.



**Figure I.2** : Spectre Infra-rouge du P4VP1

La bande à  $1596 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la liaison (C=N) dans une amine aromatique. Les bandes successives à  $1407$  et à  $1554 \text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques du noyau aromatique. Les liaisons C-C aliphatiques saturées apparaissent à  $994 - 1066 \text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $2906 \text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation des C-H aliphatiques.

Le tableau I.2 regroupe les bandes principales caractéristiques du monomère qui est la 4-vinylpyridine.

**Tableau I.2** : Attributions des bandes Infra-rouge de la 4-vinylpyridine [1].

| Nombre d'onde<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Intensité | Attribution                  |
|---------------------------------------|-----------|------------------------------|
| 760                                   | Moyenne   | $\text{CH}_2$                |
| 822                                   | Intense   | CH cycle (hors du plan)      |
| 925                                   | Intense   | CH de la liaison vinylique   |
| 995                                   | Intense   | CH de la liaison vinylique   |
| 1000                                  | Intense   | CH cycle                     |
| 1073                                  | Moyenne   | (élongation)                 |
| 1200 à 1370                           | Moyennes  | $\text{CH}_2$                |
| 1400 à 1550                           | Intenses  | C=C cycle                    |
| 1595                                  | Intense   | C=N cycle                    |
| 1640                                  | Moyenne   | C=C liaison vinylique        |
| 2900                                  | Moyenne   | $\text{CH}_2$ et CH (chaîne) |
| 2929                                  | Moyenne   | $\text{CH}_2$ et CH (chaîne) |
| 3020                                  | Moyenne   | CH cycle                     |
| 3400                                  | intense   | $\text{H}_2\text{O}$         |

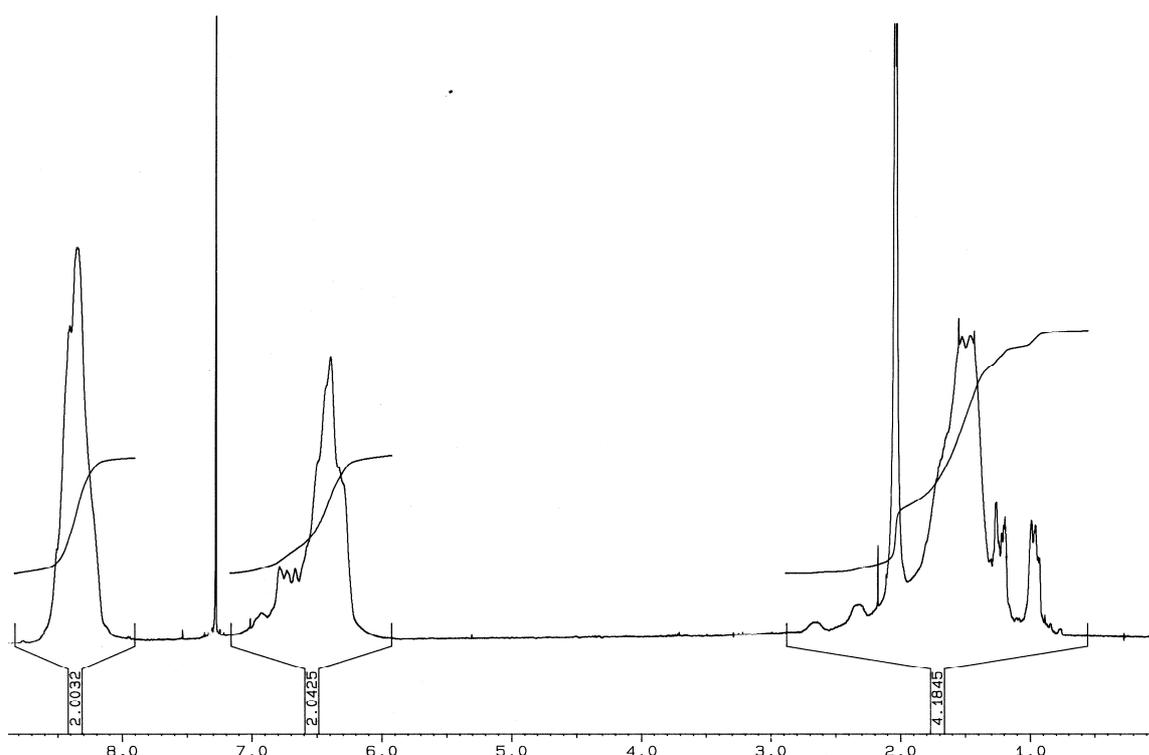
Les bandes à 925 et à 995  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées au CH de la liaison vinylique. La bande à 1640  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la liaison (C=C) vinylique. La bande à 1595  $\text{cm}^{-1}$  est correspond à la liaison (C=N) dans une amine aromatique. Les bandes à 1400 et à 1550  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristique de la liaison (C=C) du cycle aromatique. Les bandes à 2900 et à 2929  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à CH aliphatique.

Nous remarquons que le spectre du P4VP présente les mêmes bandes que son monomère, à l'exception des bandes à 1640 et 925  $\text{cm}^{-1}$ . Ces deux bandes, caractéristiques de la liaison vinylique qui ont disparu pour le spectre IR du P4VP (Figure I.2).

### I.2.5.2. Spectroscopie RMN $^1H$

Les analyses RMN du proton, en phase liquide ont été enregistrées à 400 MHz sur un spectromètre Bruker Advanced AM400 (voir annexes).

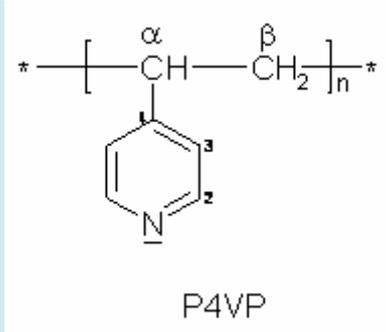
Les spectres obtenus avec P4VP1, P4VP2, P4VP3, P4VP4, P4VP5 et P4VP6 sont identiques et la figure représente celui obtenu avec le P4VP1 dans le chloroforme deutéré. Il indique la présence des différents protons de la structure du P4VP1.



**Figure I.3 :** Spectre RMN $^1H$  du P4VP dans le chloroforme deutéré.

Les déplacements chimiques sont regroupés dans le tableau I.3. Ces valeurs sont en accord avec ceux décrits par Yang [2].

**Tableau I.3:** Caractéristiques RMN  $^1\text{H}$  du P4VP.

| Structure   | $\delta$ (ppm),<br>Intensité | attributions   |
|---|------------------------------|----------------|
|  <p style="text-align: center;">P4VP</p> | (8,39 ; m ; 2H)              | H <sub>2</sub> |
|   | (6,38 ; m ; 2H)              | H <sub>3</sub> |
|   | (2,07 ; m ; 1H)              | H <sub>α</sub> |
|   | (1,55 ; m ; 2H)              | H <sub>β</sub> |

Les signaux sont sous forme de massifs, C'est l'une des caractéristiques des polymères en RMN $^1\text{H}$ . Les protons saturés ont un déplacement dans l'intervalle de 0,98 - 2,03 ppm. Entre 2,03 et 2,7 ppm apparaissent des signaux sous forme de petits massifs relatifs aux déplacements chimiques des C-H de la chaîne. Ces protons sont déblindés vers les faibles champs par l'effet du cycle aromatique. Le solvant donne un déplacement chimique de 7,27 ppm. Les protons aromatiques du cycle azoté sont très déblindés et apparaissent entre 6,38 et 8,39 ppm. Le déblindage est causé par le phénomène de résonance et la forte électronégativité de l'atome d'azote.

### 1.2.5.3. Viscosimétrie

Les masses moyennes viscosimétriques (M<sub>v</sub>) ont été déterminées par viscosimétrie dans l'éthanol.

Les masses moyennes viscosimétriques de P4VP1 à P4VP6 ont été déterminées à partir de la valeur de la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  en utilisant les équations (I.1 et I.2) proposées dans notre laboratoire par Mansri et coll. [3,4] pour le système P4VP dans l'éthanol à 25 °C pour les faibles et les fortes masses macromoléculaires respectivement.

$$[\eta] = 2,35 \cdot 10^{-5} M_v^{0,90} \quad (\text{I.1})$$

$$[\eta] = 6,08 \cdot 10^{-4} M_v^{0,61} \quad (\text{I.2})$$

Le tableau I.4 regroupe les différentes masses moyennes viscosimétriques des P4VP1 à P4VP6.

**Tableau I.4:** Masses moyennes viscosimétriques pour différentes tailles de P4VP (s)

| P4VP  | $M_v \cdot 10^{-4}$ (g/mole) |
|-------|------------------------------|
| P4VP1 | 53,35                        |
| P4VP2 | 20,77                        |
| P4VP3 | 11,59                        |
| P4VP4 | 2,60                         |
| P4VP5 | 0,60                         |
| P4VP6 | 0,50                         |

### I.2.6. Conclusion

Six tailles de P4VP (P4VP1, P4VP2, P4VP3, P4VP4, P4VP5 et P4VP6) ont été synthétisées par voie radicalaire et parfaitement caractérisées par IRTF et RMN1H. Les masses moyennes ont été déterminées par viscosimétrie. La masse moyenne viscosimétrique varie entre 53 3500 et 5 000 g/mole, un rapport de 106,7.

Dans la deuxième partie du mémoire, un suivi cinétique de la quaternisation du P4VP par le 1-bromooctane (C8Br) et le 1-bromododécane (C12Br) sera effectué en fonction de la taille macromoléculaire du P4VP, la longueur de la chaîne alkyle et le solvant.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Lee J., Conlon D., J. Amer. Chem. Soc 1967, 14, 397.
- [2] Yang R., Wang Y., Wang X., He W. and Panc C., Eur Polym J. 2003, 39, 2029.
- [3] Choukhou B.E., Benabadji I., Mansri A. and François J., Eur Polym J. 2003, 39, 297.
- [4] a: Graw-Hill Mc., Hand Book of Industrial Process Design ed Oxford University  
Cambridge 2006, 16,  
b: Speight JG. Hand Book of Petroleum Analysis. Ed WileyInterscience 2005, 358.

*PARTIE II:*  
*ETUDE CINETIQUE DE LA QUATERNISATION*  
*DES POLY(4-VINYLPYRIDINE)(S)*  
*DE DIFFERENTES TAILLES*

### **II.1.1. Introduction**

Les effets réalisés sur la quaternisation des poly(4-vinylpyridine)(s) sont nombreux. En effet, la modification de ces polymères par greffage de nouveaux substituants introduit de nouvelles propriétés chimiques dans ces macromolécules. Plusieurs paramètres tels que la nature du solvant, la taille de l'agent alkylant, le rapport [agent alkylant]/[P4VP] influent sur la cinétique de quaternisation du P4VP. Cependant, dans tous les cas, la réaction de la quaternisation suit une cinétique du second ordre au début de la réaction, puis une déviation par rapport à cet ordre est observée.

Fuoss et coll. [1] ont attribué ces effets à la formation de charges en cours de la réaction, puis Arends [2] a évoqué des effets stériques probables. Tsuchida et coll. [3] ont approfondi le travail de Fuoss et ont déduit la déviation de la cinétique est due à des effets électrostatiques. Boucher et coll. [4] ont repris les théories mathématiques esquissées par Aflrey [5], en développant un modèle qui repose sur des effets stériques de courte distance. Grammain et coll. [6] ont développé un modèle mathématique basé non plus sur un effet stérique local, mais globalement dépendant de la conformation des macromolécules.

Le diméthyleformamide (DMF) est un mauvais solvant de la quaternisation, il présente l'inconvénient d'être réactif vis-à-vis des sites azotés du P4VP. Ceci a été prouvé lors d'une étude de la cinétique de la quaternisation du P4VP de différentes tailles par le polyoxyde d'éthylènebromé (POEBr) et 3-bromopropanol dans le DMF [7].

Les copolymères à base de poly(4-vinylpyridine) et le 1-bromohexadécane ont été préparés à différentes taux de quaternisation. Ils ont été immobilisés sur la bentonite et les ont appliqués à la rétention des polluants organiques [8].

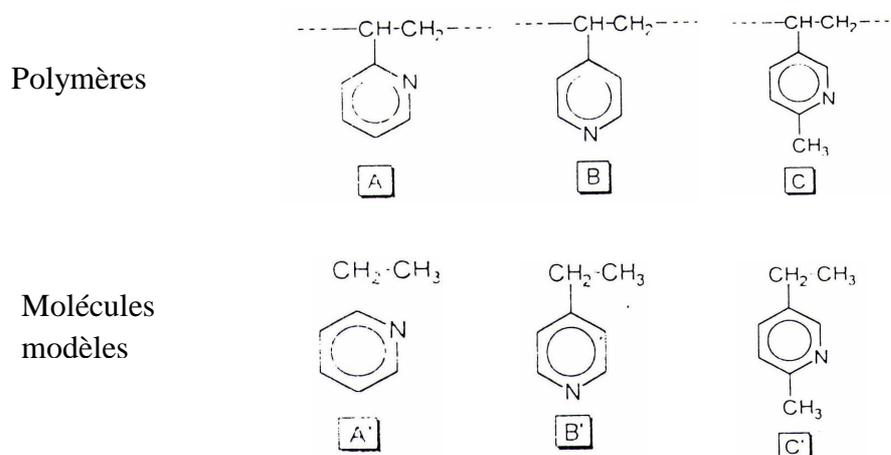
### **II.1.2. Les paramètres influençant la cinétique de quaternisation des PVP**

#### ***II.1.2.1. Influence de la position de l'atome d'azote***

Loucheux et coll. [9] ont étudié la cinétique de quaternisation des PVP par des alkyles bromés et les ont comparés à la cinétique des monomères correspondants. Les réactions de quaternisation des petites molécules A', B' et C' dans le sulfolane suivent toutes une cinétique du second ordre jusqu'à conversion complète, mais elles ont des constantes de vitesse différentes.

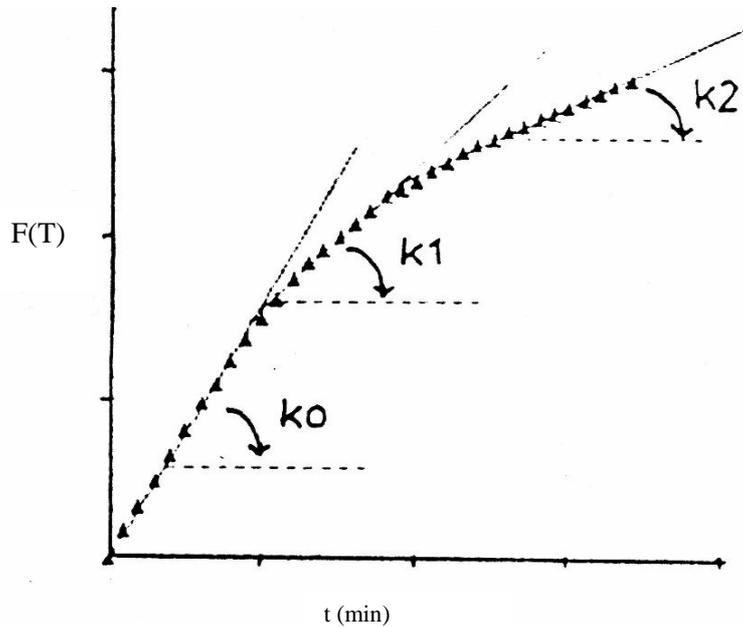
Le groupe éthyle ou méthyle ne favorise la basicité de l'azote que si ce dernier est placé en position ortho ou para. La faible réactivité de la molécule ne peut être expliquée que par les effets stériques.

Lors de la quaternisation du PVP, le monomère dont l'azote est en position para suit une cinétique d'ordre 2 plus longtemps que celui dont l'azote est en position méta. Lui même suivant une cinétique d'ordre 2 plus longtemps que celui dont l'azote est en position ortho [9]. Il est constaté que plus l'amine est accessible, plus la plage de linéarité est importante



### II.1.2.2. Influence de la taille de l'agent alkylant

Boucher et Coll. [4,10] ont étudié la quaternisation de la poly (4-vinylpyridine) par les bromures d'éthyle, de N-propyle et de N-butyle dans le sulfolane. Ils ont constaté dans tous les cas, une décélération de la vitesse de réaction après un certain taux de conversion, et des taux de conversion d'environ 95 %. Ils ont remarqué que les courbes  $F(T) = f(t)$  se composent en trois parties correspondant à trois constantes de vitesse différentes  $k_0$ ,  $k_1$  et  $k_2$  (figure II.1).



**Figure II.1 :** Type de courbe  $F(T) = f(t)$ . [4]

Détermination des constantes de vitesses

Aux temps très courts, lorsque tous les groupements pyridines ont la même probabilité de réagir, la cinétique peut être considérée de second ordre:

$$\frac{d x}{d t} = k_0 (a - x) (b - x) \tag{II.1}$$

Où a: la concentration du P4VP

b: la concentration du quaternisant

x: concentration molaire en  $\text{Br}^-$

$k_0$ : constante de vitesse de la réaction

En intégrant nous trouvons :

$$\frac{1}{b - a} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)} = k_0 t \tag{II.2}$$

En introduisant le taux de quaternisation  $T = \frac{x}{b}$ , on obtient

$$F(t) = \frac{1}{a - b} \ln \frac{1 - \frac{b}{a} T}{1 - T} = k_0 t. \tag{II.3}$$

Dans notre cas  $a = b$ , on obtient donc :

$$F(t) = \frac{T}{(1-T)b} = k_0 t \quad (\text{II.4})$$

Gramain et coll. [6] ont étudié l'influence de la taille de l'agent alkylant sur la quaternisation de poly (4-vinylpyridine) par les bromures de  $\omega$ (4' méthoxy - 4 - biphenyloxy) alkyle dans le sulfolane. Ils ont constaté que la longueur de la chaîne alkyle n'influe que très peu sur la réactivité et que les valeurs de  $k_0$  sont pratiquement identiques.

### II.1.2.3. Influence du solvant

Fuoss et coll. [1] ont étudié la réaction de quaternisation des poly(vinylpyridine) par des halogénures d'alkyles dans différents solvants à constante diélectrique élevée et notamment dans le sulfolane ( $\epsilon = 42$  à  $50$  °C).

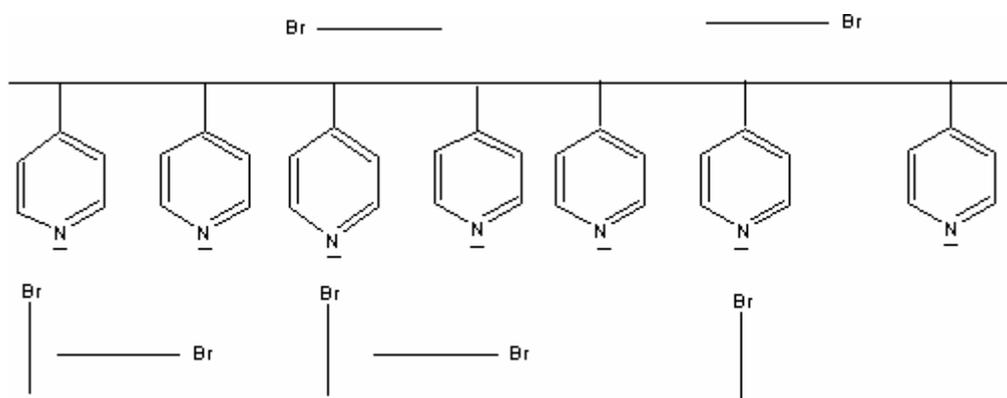
Le solvant doit être polaire et de préférence aprotique [11]. Il doit également solubiliser le polymère neutre, le polymère quaternisé et le quaternisant. Le sulfolane est le meilleur solvant utilisé pour la quaternisation. Il pourrait éviter les réactions parasites qui se produisent lors de l'utilisation du DMF ou DMSO, qui sont pourtant des solvants couramment utilisés pour les réactions de quaternisation.

### II.1.2.4. Influence du rapport quaternisant / P4 VP

Le rapport (agent alkylant / base) joue un rôle important dans la vitesse quaternisation. Loucheux et coll. [9] ont remarqué, lors de la quaternisation du polyvinylpyridine par les bromures d'éthyle, de propyle et de benzyle dans le sulfolane, que plus la teneur en agent alkylant est forte, plus la constante de vitesse est faible. Par contre, lors de la quaternisation de la polyvinylpyridine Boucher et Coll. [4] n'ont pas remarqué de variation significative de  $k_0$  lors de la modification du rapport  $a/b$ .

### II.1.3. Nature des effets gouvernant la cinétique de quaternisation des poly(vinylpyridine)

Les effets gérant la cinétique de quaternisation des polymères sont d'ordres stériques, électrostatiques ou sont liés à la solvation des systèmes polymères-agent alkylant. Dans le cas de la quaternisation des PVP avec les halogénures d'alkyles, ces derniers peuvent se déplacer librement dans la solution. La réactivité des pyridines, imbriquées dans le polymère, diminue après que l'un des deux cycles voisins, ou les deux, ont réagi, conduisant alors à un ralentissement de la réaction. Ce phénomène est appelé « ralentissement par l'effet de proches voisins » [10].



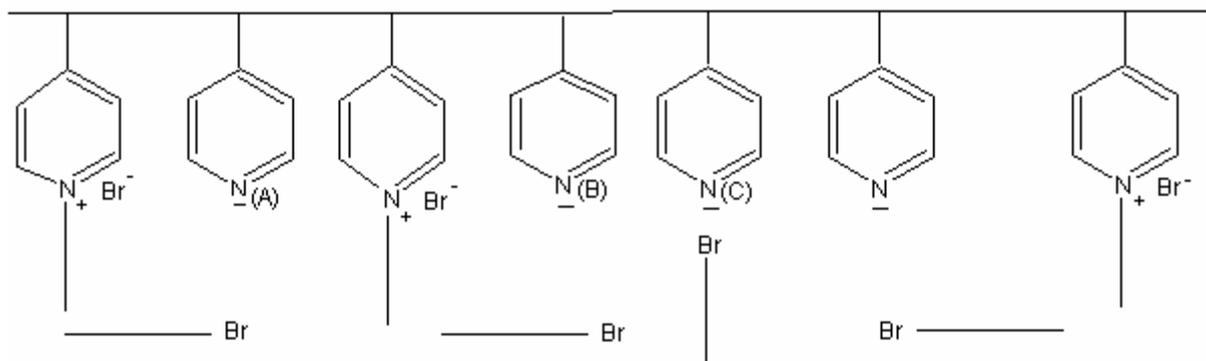
**Figure II.2:** Greffage aléatoire

A temps (t) égal zéro, tous les motifs pyridiniques ont la même probabilité de réagir, ce qui conduirait en principe à un greffage tout à fait aléatoire.

Cependant, à partir du moment où il y a formation de polysel, la probabilité de réagir pour les noyaux libres voisins n'est plus la même. Dans les premiers instants de la réaction, les pyridines qui réagissent sont très éloignées les unes des autres.

Expérimentalement la vitesse de réaction dans cette étape pour le polymère est similaire à celle des petites molécules analogues, l'effet voisin est donc nul. Tout se passe comme si les cycles pyridines étaient des entités indépendantes dans la chaîne. Ensuite, trois types de noyaux peuvent être identifiés et classés suivant leur susceptibilité à la quaternisation.

- (A) - Ceux dont les deux voisins ont déjà réagi.
- (B) - Ceux dont l'un des voisins a déjà réagi.
- (C) - Ceux dont les deux voisins n'ont pas encore réagi.



**Figure II.3:** Greffages possibles sur des noyaux pyridiniques

Les noyaux de type (C) sont les plus aisément greffables selon la cinétique caractérisée par  $k_0$ . D'après Tsuchida et coll. [3] et Fuoss [12], les charges électrostatiques des pyridiniums formés empêchent les pyridines voisines de réagir librement. D'autres études montrent que ce sont plutôt les effets stériques qui jouent le rôle principal dans le ralentissement de la réaction [5,13].

#### II.1.4. Conclusion

La cinétique de la quaternisation du poly(4-vinylpyridine) est l'un des aspects les plus étudiés. Nous nous sommes intéressés à l'étude de la cinétique de la quaternisation pour l'intérêt qu'elle présente dans la préparation des copolymères à structures prédéterminées car celle-ci apporte des informations sur la distribution de la quaternisation dans les polymères partiellement greffés.

Dans le chapitre 2 de cette partie, nous allons préparer des copolymères à base du poly(4-vinylpyridine) de différentes tailles quaternisé par le bromooctane et le bromododécane. Pour cela un suivi cinétique a été réalisé pour voir l'influence de la masse moyenne du polymère, la taille de l'agent alkylant et de voir l'effet de solvant.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Fuoss R.M., Coleman B.D., J. Amer. Chem. Soc 1955, 11, 5472.
- [2] Arends C.B., J. Chem. Phys., 1963, 39, 1903-1904.
- [3] Tsuchida E., Irie S., J. Polym. Sce, Polym. Chem. Ed., 1973, 11, 789.
- [4] Boucher E.A., Grovis J. A., Mollett C.C., Fletchen P.W., J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1977,73, 1629.
- [5] Alfrey T., Lloyd W.O., J. Chem. Phys., 1963, 38, 318.
- [6] Grammain P., Navarro R. D., Frere Y., J. Polym. Sci, Polym. Chem. ed 1992, 30, 2587.
- [7] Choukchou-Braham E. Mémoire de Magister Algérie: Sdi Bel-Abbès; 1999.
- [8] Bouhadjar S., Mémoir de Magister. Algérie: Tlemcen; 2007.
- [9] Morcellet J., Loucheux C., Makromol. Chem 1975; 176, 315.
- [10] Boucher E.A., Mollett C.C., J. Chem. Soc., Faraday Trans 1982,78, 75.
- [11] Menshutkin N., Z. Physik. Chem., 1980, 6, 41.
- [12] Fuoss R.M., Watanabe M., Coleman B.D., J. Polym Sci 1960, 5, 319.
- [13] Loucheux C., Thèse de Doctorat. France: Lille ; 1994.

### **II.2.1. Introduction**

Les poly(4-vinylpyridine)(s) ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. La faible basicité de la pyridine rend possible diverses réactions sur les poly(vinylpyridine)(s) notamment celles avec les acides et les agents quaternisants.

Dans ce chapitre notre objectif principal est:

- Le suivi cinétique de la quaternisation du P4VP par le 1-bromooctane ( $C_8Br$ ) et le 1-bromododécane ( $C_{12}Br$ ) dans l'éthanol à 70 °C;
- L'effet de la taille du P4VP sur la cinétique de la quaternisation par le 1-bromooctane ( $C_8Br$ ) dans l'éthanol.
- L'effet de la taille de la chaîne alkylant sur la cinétique de la quaternisation du P4VP par le 1-bromooctane ( $C_8Br$ ), le 1-bromododécane ( $C_{12}Br$ ) et aussi une comparaison avec une étude réalisée au laboratoire par le 1-bromohéxadécane ( $C_{16}Br$ ) [1].
- Comparaison de l'effet du solvant sur la cinétique de la quaternisation du P4VP en utilisant le sulfolane [2] et en utilisant l'éthanol.

Pour cela les diagrammes de solubilités des copolymères ont été établis en fonction du pourcentage eau/ éthanol et des techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser les différents copolymères préparés.

### **II.2.2. Produits utilisés**

**1. P4VP** de différentes tailles (voir synthèse partie I chapitre 2 p.14).

#### **2. Les alkyles bromés**

Les alkyles bromés utilisés sont le bromooctane et le bromododécane

**2.1. Le bromooctane**  $C_8H_{17}Br$ , (Aldrich),

$M = 193,16$  g/mole,  $T_{eb} = 201$  °C,  $d = 1,118$ . C'est un liquide limpide incolore, immiscible avec l'eau, miscible avec l'éther et les alcools.

**2.2. Le bromododécane**  $C_{12}H_{25}Br$ , (Aldrich),

$M = 249,23$  g/mole,  $T_{eb} = 276$  °C,  $d = 1,038$ . C'est un liquide incolore immiscible avec l'eau, miscible avec l'éther et les alcools.

#### **3. Les solvants**

Les solvants utilisés sont l'éthanol, le chloroforme et l'hexane.

**3.1. Ethanol**  $C_2H_6O$ ,  $M = 46,06$  g/mole,  $T_{eb} = 79$  °C,  $d = 1,025$ .

C'est un liquide incolore d'odeur caractéristique, miscible avec l'eau, acétone et éther.

**3.2. Chloroforme**  $\text{CHCl}_3$ ,

$M = 119,3 \text{ g/mol}$ ,  $T_{\text{eb}} = 62 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 1,48$ . C'est un liquide incolore, volatil, d'odeur caractéristique.

**3.3. Hexane:**  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,

$M = 86,17 \text{ g/mol}$ ,  $T_{\text{eb}} = 68,73 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 0,66$ . C'est un liquide incolore, volatil, d'odeur caractéristique.

**4. Le nitrate d'argent**  $\text{AgNO}_3$ ,

$T_f = 212 \text{ }^\circ\text{C}$ . Il est sous forme de cristaux, très solubles dans l'eau, il est très sensible aux poussières ambiantes.

Où  $M$ : masse molaire en g/mole

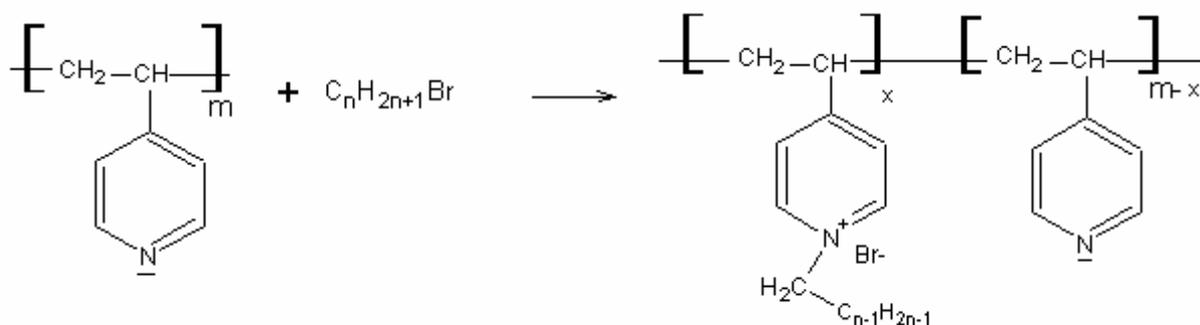
$d$ : densité en

$T_{\text{eb}}$ : température d'ébullition

$T_f$ : température de fusion

### II.2.3. Suivi conductimétrique de la cinétique de quaternisation des P4VP(s) par les alkyles bromés

#### II.2.3.1. Réaction chimique



#### II.2.3.2. Préparation des copolymères P4VP - alkyl bromé

##### a) Préparation des copolymères P4VP - $\text{C}_8\text{Br}$

Nous dissolvons 0,01 mole (1,3 g) de P4VP de différentes tailles (P4VP1, P4VP2, P4VP3, P4VP4, P4VP5 ou P4VP6) dans 12,5ml d'éthanol absolu. Nous dissolvons 0,01mol d'alkyl bromé le 1-bromooctane ( $\text{C}_8\text{Br}$ ) ou le 1-bromododécane ( $\text{C}_{12}\text{Br}$ ) dans 12,5ml d'éthanol absolu. Nous plaçons le mélange dans un bain thermostaté à  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le suivi cinétique de la réaction de la quaternisation est de 17 jours.

***b) Préparation des copolymères P4VP –C<sub>12</sub>Br***

Même mode opératoire sauf que nous utilisons qu'une seule taille de P4VP: le P4VP3 (M<sub>v</sub> = 115 900 g/mole) et nous remplaçons le 1-bromooctane (C<sub>8</sub>Br) par le 1-bromododécane (C<sub>12</sub>Br).

**II.2.4. Suivi conductimétrique de la cinétique de quaternisation des P4VP(s) par les alkyles bromés**

Plusieurs méthodes sont susceptibles de renseigner sur les concentrations et les motifs quaternisés [1-5]. Nous avons choisi le dosage des ions Br<sup>-</sup> par conductimétrie en utilisant une solution de nitrate d'argent de molarité 10<sup>-1</sup> M.

Nous suivons l'avancement de la réaction de la quaternisation par des prélèvements de 0,2 ml du mélange réactionnel de différentes tailles des copolymères du P4VP- alkyle bromé et à des intervalles de temps précis.

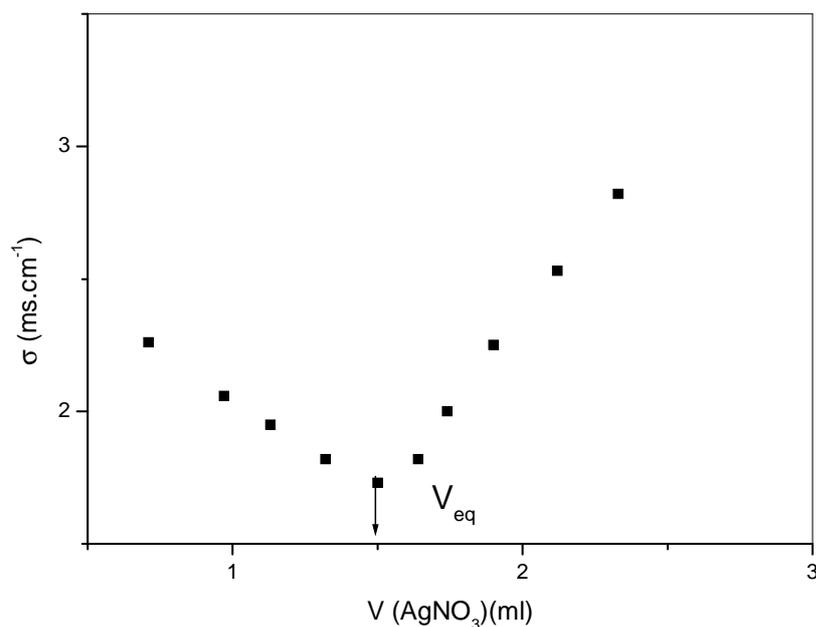
Le volume de 0,2 ml prélevé est solubilisé dans un mélange eau-éthanol et dosé par le nitrate d'argent à l'aide d'une micro-burette. Le volume équivalent de la solution d'AgNO<sub>3</sub> permet de calculer la concentration en ions bromures de chaque prélèvement.

Pour le calcul du volume équivalent et le taux maximum de la quaternisation, nous choisissons comme exemples le copolymère obtenu à partir de la plus forte et la plus faible taille du P4VP quaternisé par le C<sub>8</sub>Br respectivement P4VP1-C<sub>8</sub>Br et le P4VP6-C<sub>8</sub>Br.

**II.2.4.1. Suivi conductimétrique de la cinétique de quaternisation du P4VP1 par C<sub>8</sub>Br**

La figure II.1 représente la courbe du titrage conductimétrique des ions bromures du copolymère P4VP1- C<sub>8</sub>Br après 6 h.

La figure II.1 montre que la conductivité ionique de la solution du copolymère P4VP1-C<sub>8</sub>Br diminue avec l'ajout du nitrate d'argent puis elle augmente après un volume équivalent de 1,5 ml. La valeur du V<sub>eq</sub> utilisé pour le calcul du taux de la quaternisation est la moyenne après trois mesures.



**Figure II.1 :** Courbe du titrage conductimétrique du copolymère P4VP1-C<sub>8</sub>Br après 6 h.

**Calcul du taux de la quaternisation après 6 h**

$V_{eq}$  : Volume équivalent nécessaire pour doser les  $Br^-$  en solution est égale à 1,5 ml.

$C_{AgNO_3}$  : Concentration d' $AgNO_3$  égal à  $10^{-1}$  M.

**Calcul du nombre de mole quaternisé**

$$n_{Br^-} = V_{eq} C_{AgNO_3}$$

**A.N :**  $n_{Br^-} = 1,5 * 10^{-3} * 10^{-1}$

$$n_{Br^-} = 1,5 * 10^{-4} \text{ mole}$$

**Calcul de la masse de P4VP quaternisée  $m_q$**

$$m_q = n_{Br^-} * 298 \text{ (1 motif P4VP quaternisé)}$$

**A.N :**  $m_q = 1,5 * 10^{-4} * 298$

$$m_q = 4,47 * 10^{-2} \text{ g}$$

**Calcul de masse de P4VP non quaternisée**

$$m_{nq} = (\text{masse initiale}) - (\text{masse quaternisée})$$

**A.N :**  $m_{nq} = 0,2 - 4,47 * 10^{-2}$

$$m_{nq} = 0,155 \text{ g}$$

Calcul de nombre de mole de P4VP non quaternisée  $n_{nq}$

$$n_{nq} = m_{nq}/105 \text{ (1 motif P4VP non quaternisé)}$$

**A.N :**  $n_{nq} = 0,155 / 105$

$$n_{nq} = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

$$\% \text{ Quaternisation} = \frac{\text{Nombre de mole quaternisé}}{\text{Nombre de mole total}}$$

**A.N :**  $T\% = 9,2 \%$ .

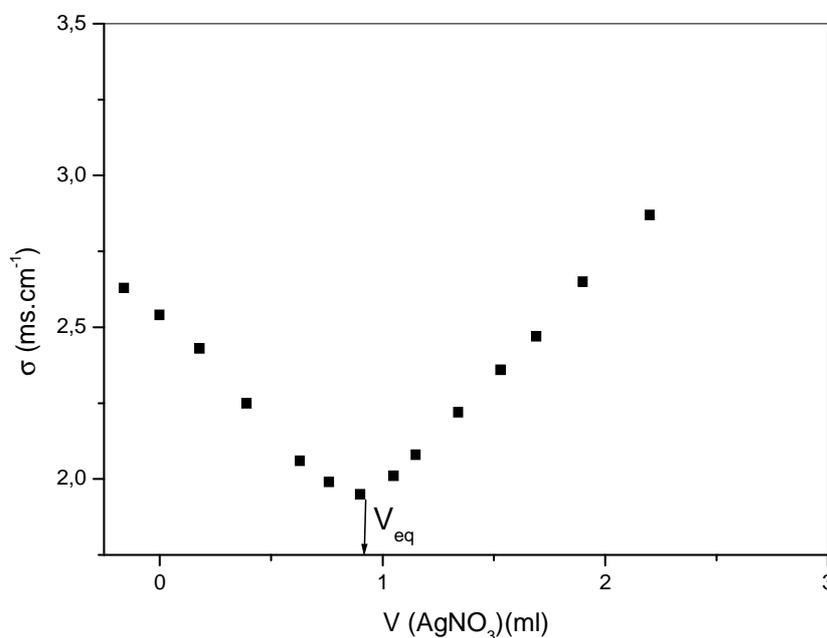
**Tableau II.1:** Variation des volumes équivalents et des taux de quaternisation en fonction du temps pour le copolymère P4VP1-C<sub>8</sub>Br.

| t (h) | V <sub>eq</sub> (ml) | T(%)  |
|-------|----------------------|-------|
| 6     | 1,50                 | 09,20 |
| 75    | 4,00                 | 34,20 |
| 200   | 5,40                 | 59,19 |
| 360   | 6,23                 | 82,01 |
| 600   | 6,23                 | 82,01 |
| 1100  | 6,23                 | 82,01 |

Le tableau II.1 regroupe la variation des volumes équivalents et des taux de quaternisation en fonction du temps pour le copolymère P4VP1-C<sub>8</sub>Br. Le tableau montre que le volume équivalent et le taux de la quaternisation augmente avec le temps jusqu'à une valeur critique de 360 h où elle devient constante. Le taux de la quaternisation atteint sa valeur maximale  $T_{max} = 82,01 \%$  à 360 h. Après 360 h le taux de la quaternisation devient constant quelque soit la taille du P4VP.

**II.2.4.2. Suivi conductimétrique de la cinétique de quaternisation du P4VP6 par C<sub>8</sub>Br**

La figure II.2 représente la courbe du titrage conductimétrique des ions bromures dans du copolymère P4VP6- C<sub>8</sub>Br après 6 h.



**Figure II.2 :** Courbe du titrage conductimétrique du copolymère P4VP6-C<sub>8</sub>Br après 6 h.

La figure II.2 montre que la conductivité ionique de la solution du copolymère P4VP6-C<sub>8</sub>Br diminue avec l'ajout du nitrate d'argent puis elle augmente après un volume équivalent de 0,9 ml. La valeur du V<sub>eq</sub> utilisé pour le calcul du taux de la quaternisation est la moyenne après trois mesures.

**Calcul du taux de la quaternisation après 6 h**

V<sub>eq</sub> : Volume équivalent nécessaire pour doser les Br<sup>-</sup> en solution égal à 0,9 ml.

C<sub>AgNO<sub>3</sub></sub> : Concentration d'AgNO<sub>3</sub> égal à 10<sup>-1</sup> M.

Calcul du nombre de mole quaternisé

$$n_{\text{Br}^-} = V_{\text{eq}} C_{\text{AgNO}_3}$$

**AN:**  $n_{\text{Br}^-} = 0,9 * 10^{-3} * 10^{-1}$

$$n_{\text{Br}^-} = 0,9 * 10^{-4} \text{ mole}$$

Calcul de la masse de P4VP quaternisée m<sub>q</sub>

$$m_q = n_{Br^-} * 298 \text{ (1 motif P4VP quaternisé)}$$

**A.N :**  $m_q = 0,9 * 10^{-4} * 298$

$$m_q = 2,68 * 10^{-2} \text{ g}$$

*Calcul de masse de P4VP non quaternisée*

$$m_{nq} = (\text{masse initiale}) - (\text{masse quaternisée})$$

**A.N :**  $m_{nq} = 0,2 - 2,68 * 10^{-2}$

$$m_{nq} = 0,173 \text{ g}$$

*Calcul de nombre de mole de P4VP non quaternisée  $n_{nq}$*

$$n_{nq} = m_{nq} / 105 \text{ (1 motif P4VP non quaternisé)}$$

**A.N :**  $n_{nq} = 0,173 / 105$

$$n_{nq} = 1,65 * 10^{-3} \text{ mole}$$

$$\% \text{ Quaternisation} = \frac{\text{Nombre de mole quaternisé}}{\text{Nombre de mole total}}$$

**A.N :**  $T\% = 5,17 \%$ .

**Tableau II.2 :** Variation des volumes équivalents et des taux de quaternisation en fonction du temps pour le copolymère P4VP6-C<sub>8</sub>Br.

| t (h) | V <sub>eq</sub> (ml) | T(%)  |
|-------|----------------------|-------|
| 6     | 0,90                 | 05,17 |
| 75    | 3,50                 | 27,74 |
| 200   | 5,20                 | 54,80 |
| 360   | 5,60                 | 64,00 |
| 600   | 5,60                 | 64,00 |
| 1100  | 5,60                 | 64,00 |

Le tableau II.2 regroupe la variation des volumes équivalents et des taux de quaternisation en fonction du temps pour le copolymère P4VP6-C<sub>8</sub>Br. Le tableau montre que le volume équivalent et le taux de la quaternisation augmente avec le temps jusqu'à une valeur critique de 360 h où elle devient constante après ce temps. Le taux de la quaternisation atteint

sa valeur maximale  $T_{\max} = 64\%$  à 360 h. Après 360 h le taux de quaternisation devient constant quelque soit la longueur de la chaîne alkyle.

**Tableau II.3 :** Les volumes équivalents et les taux de quaternisation pour P4VP1-C<sub>8</sub>Br et P4VP6-C<sub>8</sub>Br.

| Temps (h)                 | 6                       |                         | 75                      |                         |
|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>copolymères</b>        | P4VP1-C <sub>8</sub> Br | P4VP6-C <sub>8</sub> Br | P4VP1-C <sub>8</sub> Br | P4VP6-C <sub>8</sub> Br |
| <b>Ve<sub>q</sub>(ml)</b> | 01,50                   | 00,90                   | 04,00                   | 03,50                   |
| <b>T(%)</b>               | 09,20                   | 05,17                   | 34,20                   | 27,74                   |
| <b>Temps (h)</b>          | 200                     |                         | 360                     |                         |
| <b>Ve<sub>q</sub>(ml)</b> | 05,40                   | 05,20                   | 06,23                   | 05,60                   |
| <b>T%</b>                 | 59,19                   | 54,80                   | 82,01                   | 64,00                   |
| <b>Temps (h)</b>          | 600                     |                         | 1100                    |                         |
| <b>Ve<sub>q</sub>(ml)</b> | 06,23                   | 05,60                   | 06,23                   | 05,60                   |
| <b>T(%)</b>               | 82,01                   | 64,00                   | 82,01                   | 64,00                   |

Tableau II.3 rassemble les volumes équivalents et les taux de quaternisation des copolymères obtenus à partir de la quaternisation du P4VP de forte taille et de faible taille par le C<sub>8</sub>Br; P4VP1-C<sub>8</sub>Br et P4VP6-C<sub>8</sub>Br respectivement après 6, 75, 200, 360, 600 et 1100 h. Le tableau montre que les volumes équivalents et les taux de quaternisation augmentent avec la taille du P4VP. Le temps critique pour la quaternisation des P4VP par C<sub>8</sub>Br est de 360 h est indépendant de la masse moyenne du P4VP

### **II.2.5. Effet de la taille du P4VP sur le taux maximum de la quaternisation par C<sub>8</sub>Br**

Les taux maximum de la quaternisation pour différentes tailles du P4VP par C<sub>8</sub>Br sont regroupés dans le tableau II.4.

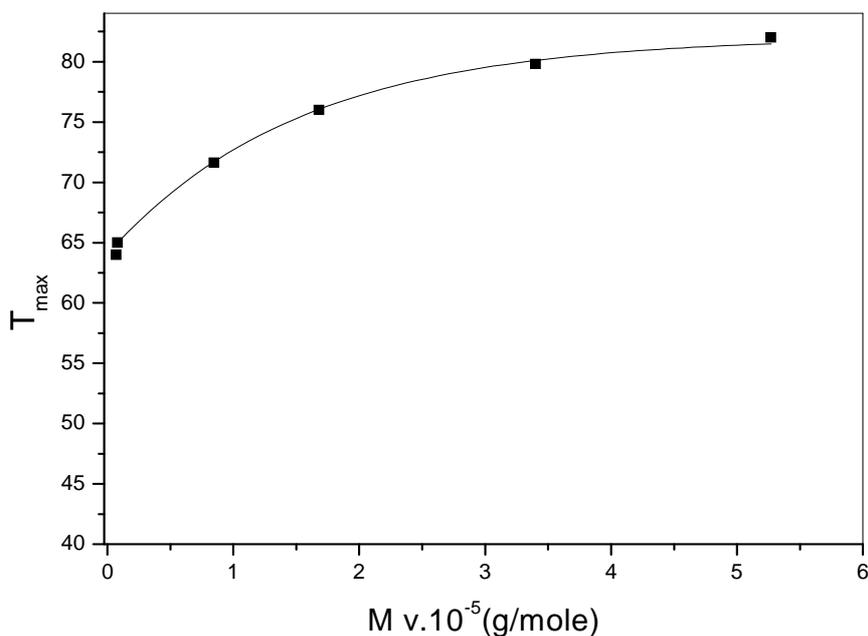
Le tableau II.4 montre un taux maximum de 82,01 % en utilisant le P4VP1 de masse moyenne viscosimétrique égale à  $53,35 \cdot 10^4$  g/mole, et un taux maximum de 64 % en utilisant le P4VP6 de masse moyenne viscosimétrique égale à  $0,50 \cdot 10^4$  g/mole de faible masse. Le taux maximum de la quaternisation augmente avec la taille du P4VP.

La taille du P4VP influe sur le taux maximum de la quaternisation si l'écart entre les masses macromoléculaires est suffisamment élevé.

La figure II.3 illustre la variation du taux maximum de la quaternisation du P4VP par le  $C_8Br$  dans l'éthanol en fonction de la masse macromoléculaire du P4VP.

**Tableau II.4 :** Les taux maximums de la quaternisation ( $T_{max}$ ) du P4VP de différentes tailles par  $C_8Br$  dans l'éthanol.

| P4VP  | $M_v \cdot 10^{-4}$<br>(g/mole) | $T_{max}(\%)$ |
|-------|---------------------------------|---------------|
| P4VP1 | 53,35                           | 82,01         |
| P4VP2 | 20,77                           | 75,71         |
| P4VP3 | 11,59                           | 74,10         |
| P4VP4 | 2,60                            | 70,00         |
| P4VP5 | 0,60                            | 65,20         |
| P4VP6 | 0,50                            | 64,00         |



**Figure II.3:** Effet de la taille du P4VP sur le taux maximum de la quaternisation par  $C_8Br$ .

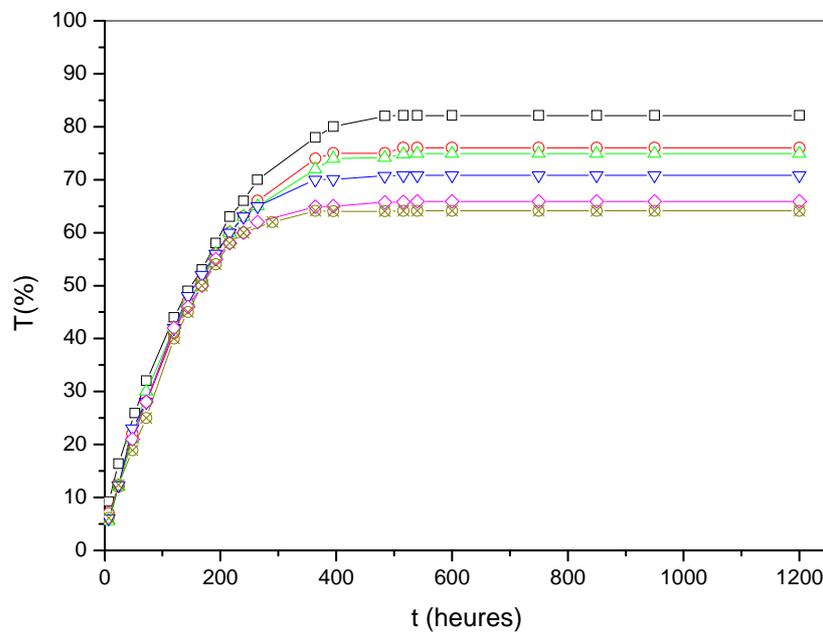
A partir de la figure II.3, nous constatons que le taux maximum de la quaternisation augmente avec la masse macromoléculaire du P4VP jusqu'à devenir constante à partir d'une

valeur de  $M_v$  est égale à  $33,5 \cdot 10^4$  g/mole avec une valeur de  $T_{\max} = 80$  %. Cette augmentation est représentée par la fonction exponentielle suivante :

$$T_{\max} = 81,87 - 17,21 \exp\left(\frac{-M_v}{1,5 \cdot 10^5}\right) \quad R^2 = 0,999 \quad (\text{II.5})$$

### II.2.6. Effet de la taille du P4VP sur la cinétique de sa quaternisation par le $C_8Br$

La figure II.4 représente la variation du taux de quaternisation en fonction du temps de différentes tailles de P4VP par  $C_8Br$  dans l'éthanol à 70 °C.



**Figure II.4:** Variation du taux de quaternisation sur la cinétique de la quaternisation de P4VP de différentes tailles par le bromooctane dans l'éthanol.

□: P4VP1, ○: P4VP2, △: P4VP3, ▽: P4VP4, ◇: P4VP5, ⊗: P4VP6.

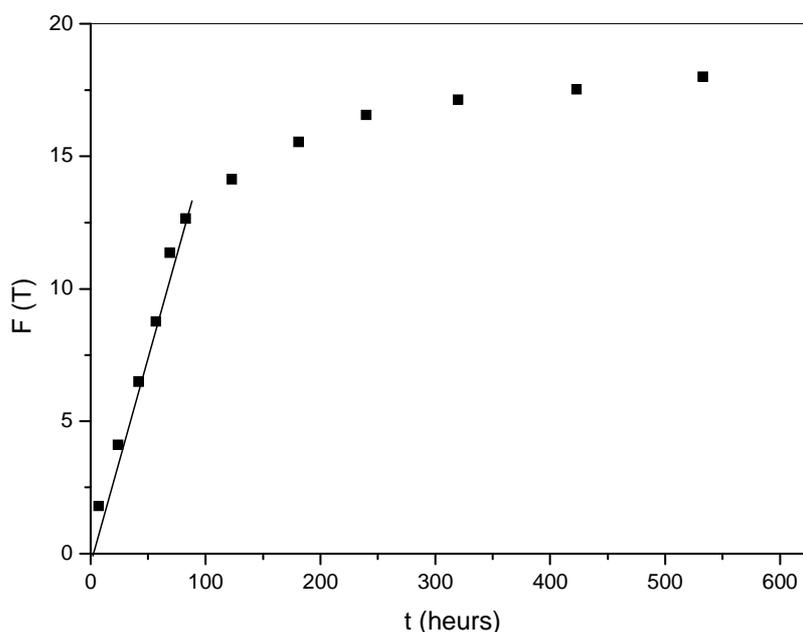
La figure II.4 montre que le taux maximum de la quaternisation augmente avec les masses macromoléculaires du P4VP. Cette augmentation est bien observée si l'écart entre les masses macromoléculaires de P4VP est suffisamment important. Cette variation du taux de greffage pourrait nous sembler contraire à la logique, puisque la chaîne étant plus longue, elle devrait avoir tendance à se replier sur elle-même, et dans ce cas introduire un encombrement stérique supplémentaire.

A partir de ce résultat, nous déduisons que l'accès du quaternisant aux motifs pyridiniques non réagi est plus facile dans le cas des fortes masses que dans le cas des faibles masses du P4VP. Ceci peut être dû au fait que dans l'éthanol nous avons une séparation des charges importantes ceci favorise l'association des chaînes en agrégats. Cette association est plus facile pour les petites masses que pour les grandes masses. Il aurait donc apparition d'un effet stérique supplémentaire dans le cas des petites chaînes, d'où des taux de quaternisation plus élevés dans le cas de grandes masses.

#### Détermination des constantes de vitesses

Les constantes de vitesses initiales ont été calculées en utilisant l'équation (II.6) (chapitre 1 partie II). La variation du  $F(T) = f(t)$  pour la quaternisation du P4VP1 par  $C_8Br$  dans l'éthanol est représenté sur la figure II.5.

$$F(t) = \frac{T}{(1-T)b} = k_0 t \quad (II.6)$$



**Figure II.5:** Variation de  $F(T)$  en fonction du temps pour la quaternisation du P4VP1 par  $C_8Br$  dans l'éthanol.

Nous constatons, une décélération de la vitesse de réaction après un certain taux de quaternisation. En portant  $F(T)$  en fonction de  $t$  pour des temps courts, nous obtenons une droite dont la pente est la constante de vitesse  $k_0$ .

**Tableau II.5 :** Constantes de vitesses initiales  $k_0$  pour la quaternisation du P4VP par  $C_8Br$  dans l'éthanol.

| P4VP  | $k_0 (1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})10^5$ |
|-------|---|
| P4VP1 | 4,8   |
| P4VP2 | 4,2   |
| P4VP3 | 3,96  |
| P4VP4 | 3,3   |
| P4VP5 | 2,6   |
| P4VP6 | 2,52  |

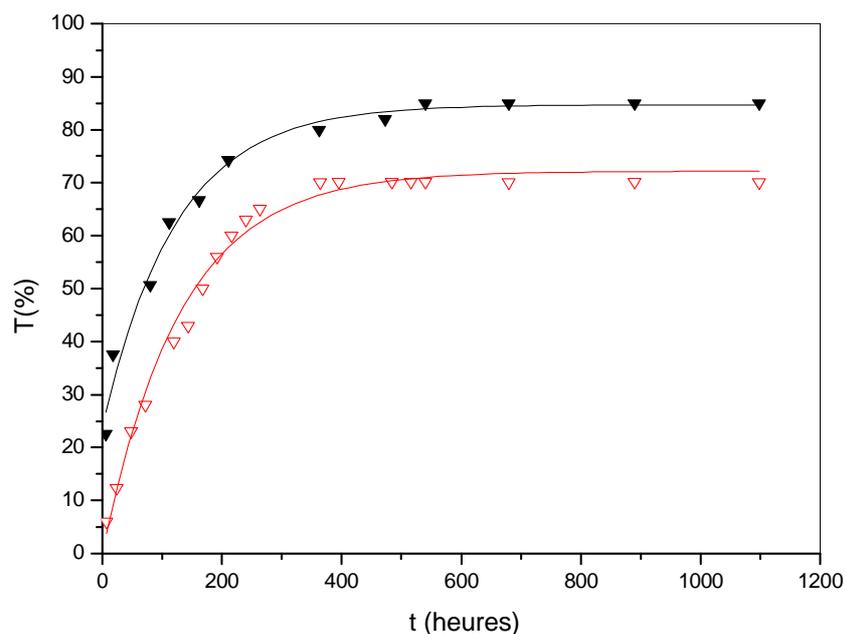
Le tableau II.5 montre que la constante de vitesse initiale pour la cinétique réalisée avec le P4VP1 de masse moyenne viscosimétrique égale à  $53,35 \cdot 10^4$  g/mol est de l'ordre de  $4,8 \cdot 10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et pour la cinétique réalisée avec le P4VP6 de masse moyenne viscosimétrique égale à  $0,50 \cdot 10^4$  g/mol est de l'ordre de  $2,52 \cdot 10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Cette différence illustre l'effet de la taille du P4VP sur les  $k_0$ .

Ce phénomène est observé lors de la cinétique de la quaternisation dans le sulfolane sur les deux échantillons P4VP4' ( $M_v = 30\,000$  g/mole) et P4VP6' ( $M_v = 4\,000$  g/mole) avec le  $C_8Br$  et ont trouvé des constantes de vitesse initiale de l'ordre de  $1,07 \cdot 10^{-3}$  et  $9,83 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  respectivement [2].

L'étude de la cinétique de quaternisation du P4VP de différentes tailles par le polyoxyd'ethylènebromé (POE164Br) dans le DMF [6] ne montre aucune différence significative concernant les constantes de vitesse.

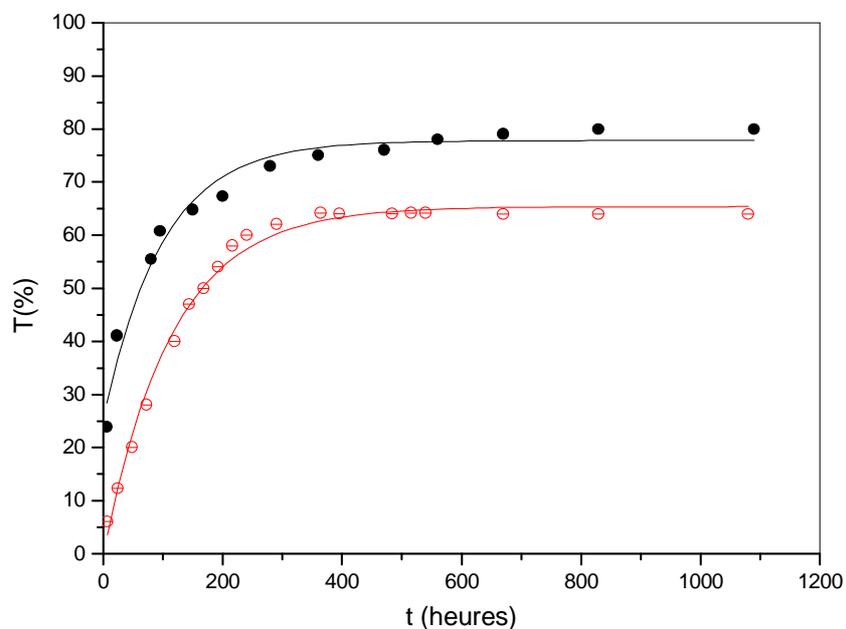
### II.2.7. Effet du solvant sur la cinétique de la quaternisation du P4VP par $C_8Br$

Les figures II.6 et II.7 représentent l'effet du solvant sur la cinétique de la quaternisation du P4VP4 et P4VP6 par le bromooctane dans deux différents solvants (éthanol et sulfolane).



**Figure II.6 :** Effet du solvant sur la cinétique de la quaternisation de P4VP4 par le bromooctane.

▼: P4VP4' dans le sulfolane[2], ▽: P4VP4 dans l'éthanol,



**Figure II.7 :** Effet du solvant sur le taux de la quaternisation du P4VP6 par le bromooctane

● : P4VP6' dans le sulfolane[2] , ⊙ : P4VP6 dans l'éthanol.

Les figures II.6 et II.7 nous permettent de constater que la cinétique dans le sulfolane ( $\epsilon = 42$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) est plus rapide que celle se déroulant dans l'éthanol ( $\epsilon = 24$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ). De plus, le taux maximum dans le sulfolane est supérieur à celle dans l'éthanol cela est dû à la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) élevée du sulfolane. La constante de vitesse initiale pour la cinétique de quaternisation du P4VP4 par le  $\text{C}_8\text{Br}$  dans l'éthanol est égale à  $1,07 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et pour le P4VP4' par le  $\text{C}_8\text{Br}$  réalisé dans le sulfolane est égale  $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

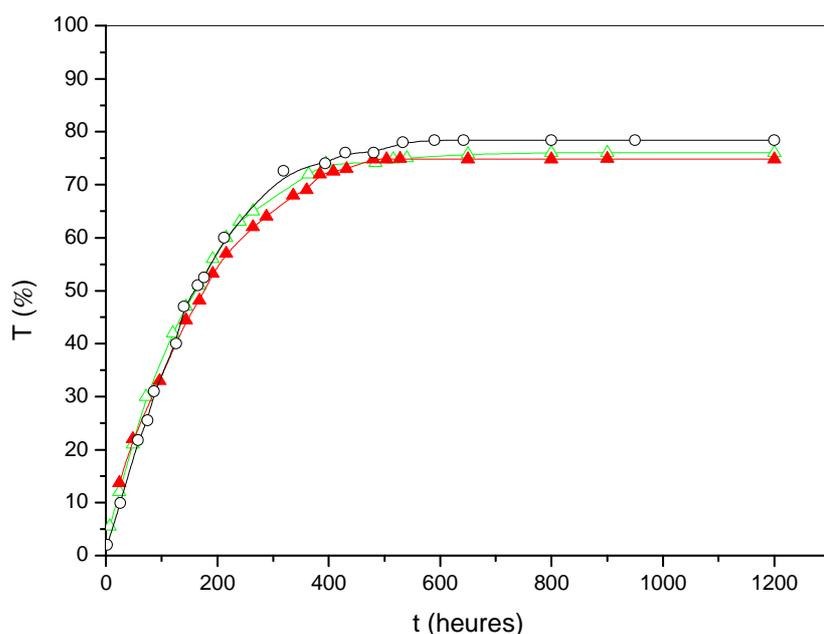
Au début de la réaction de la quaternisation, les unités pyridiniques sont solvatés par le bromooctane. Puis une évolution de la solvation préférentielle s'opère, car la concentration en agent alkylant diminue, et les unités quaternisés qui apparaissent sont très bien solvatés par le solvant. Ainsi, une diminution de solvation par le bromooctane des groupes qui n'ont pas réagi a lieu, et il en découle une diminution de la constante de vitesse en cours de la réaction de quaternisation ainsi qu'un blocage de la quaternisation lorsque les unités pyridiniques ne sont plus accessibles.

Dans le DMF, les taux maximums sont supérieurs à 100 %. Le DMF présente l'inconvénient d'être réactif vis-à-vis des sites azotés du P4VP [6].

### ***II.2.8. Effet de la longueur de la chaîne alkylant sur la cinétique de la quaternisation***

La figure II.8 illustre l'effet de la longueur de la chaîne alkylant sur la cinétique de la quaternisation de P4VP3 par le  $\text{C}_8\text{Br}$ ,  $\text{C}_{12}\text{Br}$  dans l'éthanol comparé à un travail effectué dans notre laboratoire de P4VP3' par le  $\text{C}_{16}\text{Br}$  [1].

La figure II.8 montre que la longueur de la chaîne alkyle n'influe ni sur la cinétique ni sur le taux max de la quaternisation du P4VP3 par le  $\text{C}_8\text{Br}$ ,  $\text{C}_{12}\text{Br}$  et  $\text{C}_{16}\text{Br}$  dans l'éthanol à  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Les constantes de vitesse initiale sont  $3,96 \cdot 10^{-5}$ ,  $3,92 \cdot 10^{-5}$  et  $3,94 \cdot 10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement. Par contre Boucher et coll. [3,7,8] ont constaté lors de la quaternisation du P4VP3' par le 1-bromoethane ( $\text{C}_2\text{Br}$ ), le 1-bromopropane ( $\text{C}_3\text{Br}$ ) et le 1-bromobutane ( $\text{C}_4\text{Br}$ ) dans le sulfolane, des différences significatives dans les constantes de vitesse initiale. Ils ont trouvé respectivement  $91,02 \cdot 10^{-5}$ ,  $31,57 \cdot 10^{-5}$  et  $27,47 \cdot 10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Les constantes de vitesses initiales augmentent avec la longueur des chaînes alkyles pour les courtes chaînes puis se stabilisent pour les fortes chaînes à partir de  $\text{C}_8$  à  $\text{C}_{16}$ .



**Figure II.8 :** Effet de la longueur de la chaîne alkylante sur le taux maximum de la quaternisation du P4VP3 dans l'éthanol à 70°C.

○ : P4VP3' par C<sub>16</sub>Br[1] , △ : par C<sub>8</sub>Br, ▲ : par C<sub>12</sub>Br.

### II.2.9. Préparation des copolymères P4VP- C<sub>8</sub>Br

Nous dissolvons 0,01 mole (1,3 g) de P4VP de différentes tailles (P4VP1, P4VP2, P4VP3, P4VP4, P4VP5 ou P4VP6) dans 12,5ml d'éthanol absolu. Nous dissolvons 0,01 mole du 1-bromooctane (C<sub>8</sub>Br) dans 12,5 ml d'éthanol absolu. Nous plaçons le mélange dans un bain thermostaté à 70 °C. La cinétique de la réaction de la quaternisation pendant 17 jours.

Nous chassons l'excès de solvant. La solubilisation des copolymères a été réalisée dans un excès de chloroforme. La précipitation a été effectuée dans l'hexane. La filtration du produit obtenu a été réalisée sous vide. L'opération de solubilisation précipitation est répétée plusieurs fois.

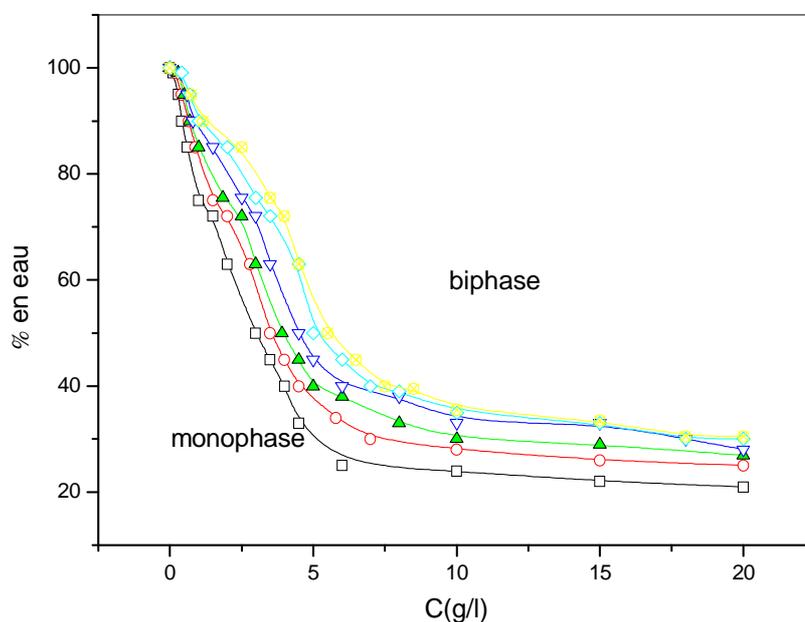
## II.2.10. Caractérisation des copolymères P4VP- C<sub>8</sub>Br

### II.2.10.1. Diagramme de phases

Les diagrammes de phases ont été effectués afin d'estimer la capacité du P4VP-C<sub>8</sub>Br à se dissoudre dans l'eau.

Nous préparons une solution mère de copolymère P4VP-C<sub>8</sub>Br dans l'éthanol absolu à une concentration de 25 mg/ml. Des solutions de diverses concentrations ont été préparées par dilution des solutions mères. Les dilutions ont été faites à partir d'un mélange eau/ éthanol. Six tailles de P4VP-C<sub>8</sub>Br : P4VP1-C<sub>8</sub>Br, P4VP2-C<sub>8</sub>Br, P4VP3-C<sub>8</sub>Br, P4VP4-C<sub>8</sub>Br, P4VP5-C<sub>8</sub>Br et P4VP6-C<sub>8</sub>Br ont été choisies pour voir l'influence de la taille de P4VP-C<sub>8</sub>Br sur sa solubilité dans le mélange eau-éthanol. Les diagrammes de phases ont été établis par observation visuelle des échantillons. Des observations ont été faites entre 1 et 3 jours.

Les diagrammes de phase ont été réalisés dans un intervalle de concentration en copolymère (0,01 mg/ml – 20 mg/ml). Les diagrammes de phases apparaissent en reliant sur la figure II.9 les points représentant la variation du pourcentage en eau dans le mélange eau/éthanol en fonction de la concentration pondérale des copolymères.



**Figure II.9:** Diagrammes de phases des copolymères P4VP-C<sub>8</sub>Br en fonction du % eau dans un mélange eau-éthanol.

□: P4VP1, ○: P4VP2, △: P4VP3, ▽: P4VP4, ◇: P4VP5, ☆: P4VP6.

La figure II.9 représente le diagramme de phases des copolymères P4VP-C<sub>8</sub>Br en fonction du pourcentage en eau dans le mélange eau/éthanol. La figure montre un domaine à une seule phase et un domaine à deux phases (précipité - solution) pour les six copolymères.

Les solutions ne sont homogènes que pour de très faibles concentrations en copolymère. Le tableau II.6 regroupe les différentes valeurs critiques de la solubilité et les pourcentages d'eau pour les différents copolymères utilisés.

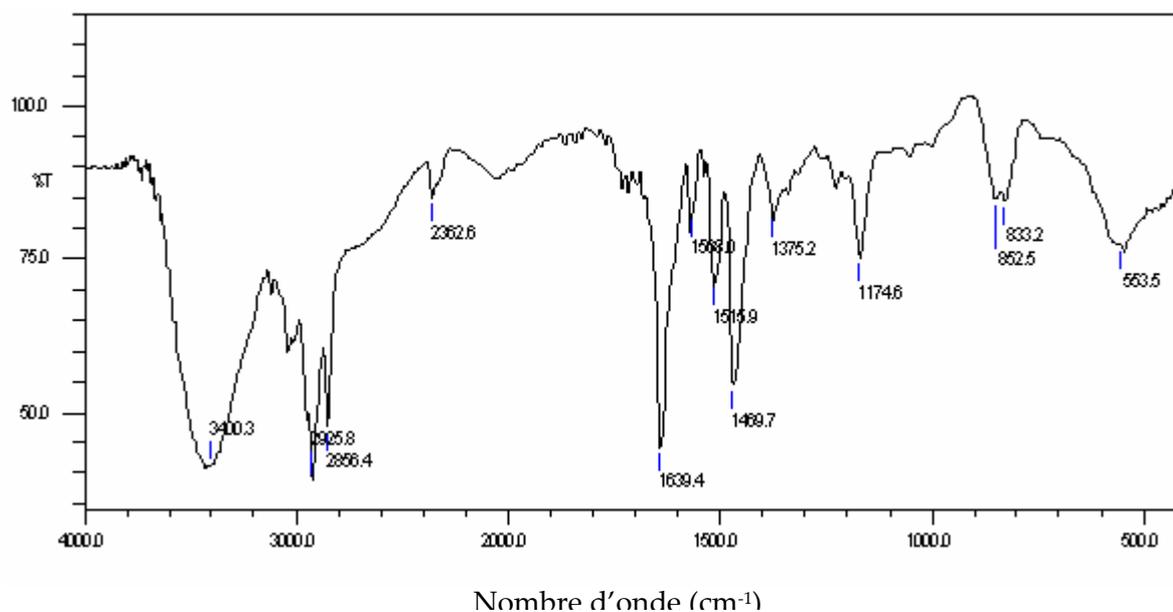
**Tableau II.6 :** Les valeurs critique de la solubilité pour les différents copolymères

| Copolymères             | C (g/l) | % eau |
|-------------------------|---------|-------|
| P4VP1-C <sub>8</sub> Br | 5       | 30    |
| P4VP2-C <sub>8</sub> Br | 7       | 31    |
| P4VP3-C <sub>8</sub> Br | 8       | 33    |
| P4VP4-C <sub>8</sub> Br | 9       | 34    |
| P4VP5-C <sub>8</sub> Br | 10      | 36    |
| P4VP6-C <sub>8</sub> Br | 10      | 36    |

Tableau II.6 décrit l'effet de la taille du P4VP-C<sub>8</sub>Br sur leur solubilité et montre que la solubilité diminue avec de la taille des chaînes macromoléculaires qui n'est pas le cas pour P4VP homopolymère ou la solubilité est indépendante de la longueur de la chaîne macromoléculaire [6]. Ceci nous permet de dire que le caractère hydrophobe est responsable de la solubilité car le mécanisme de ce dernier est affecté par la balance hydrophile/hydrophobe du système. Le taux de quaternisation et la solubilité évoluent dans le sens inverses en fonction de la taille donc les sites chargés ne sont pas responsables de la solubilité.

#### II.2.10.2. Analyse par Infrarouge des copolymères P4VP-C<sub>8</sub>Br

La figure II.10 représente le spectre IR du copolymère P4VP2-C<sub>8</sub>Br. Le spectre montre la présence de fonctions azotés libres et azotés quaternisés. Les principales bandes caractéristiques sont données dans le tableau II.7.



**Figure II.10:** Spectre Infra-rouge du P4VP2-C<sub>8</sub>Br.

**Tableau II.7 :** Caractéristiques Infra-rouge du copolymère P4VP2-C<sub>8</sub>Br.

| Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | Attributions                        |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 1640                              | Pyridine quaternisée                |
| 1375                              | Liaisons C-N d'amines tertiaires    |
| 1469                              | Liaisons C-C du noyau aromatique    |
| 2925                              | Liaisons C-H vibration d'élongation |

Le spectre du P4VP2-C<sub>8</sub>Br est caractérisé par l'apparition d'une bande d'absorption à 1640 cm<sup>-1</sup> correspondant à la pyridine quaternisée. Ceci a été confirmé par les données de R'ios et coll. [9,10].

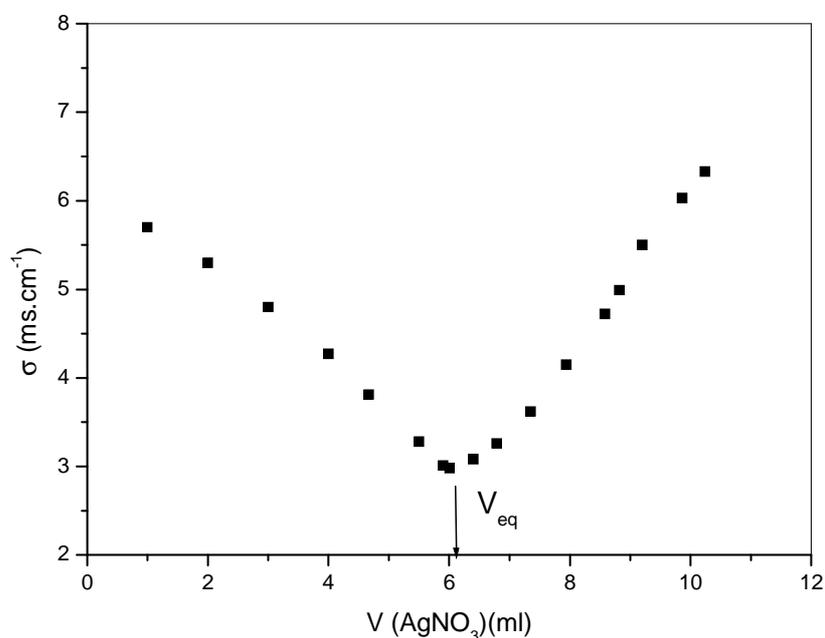
Les bandes à 1469 et 1569 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques du noyau aromatique. Les liaisons C-C aliphatiques saturées apparaissent à 1174 cm<sup>-1</sup>. Les bandes à 2925 et 2856 cm<sup>-1</sup> correspondent à l'élongation des C-H des groupements CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> dans la chaîne principale, et dans la chaîne latérale [11,12].

Les spectres de P4VP1-C<sub>8</sub>Br, P4VP2-C<sub>8</sub>Br, P4VP3-C<sub>8</sub>Br, P4VP4-C<sub>8</sub>Br, P4VP5-C<sub>8</sub>Br et P4VP6-C<sub>8</sub>Br sont identiques. Nous avons confirmé que l'IR ne donne pas de renseignements sur l'effet de la taille et le taux maximum de la quaternisation car l'infrarouge est une étude qualitative.

### II.2.10.3. Détermination du taux maximum de la quaternisation du copolymère P4VP2-C<sub>8</sub>Br

#### II.2.10.3.1. Par conductimétrie

Nous dissolvons 50 mg du copolymère dans 10 ml d'éthanol absolu, nous complétons à 50 ml avec de l'eau. Le dosage se fait dans 25 ml de la solution par AgNO<sub>3</sub> 10<sup>-2</sup> M, le volume équivalent correspond à la quantité total de bromure et nous déduisons le taux maximum de quaternisation. La figure II.11 représente la courbe du titrage conductimétrique d'un échantillon de P4VP2-C<sub>8</sub>Br.



**Figure II.11:** Courbe du titrage conductimétrique d'un échantillon P4VP2-C<sub>8</sub>Br.

#### *Calcul du pourcentage de quaternisation du P4VP2-C<sub>8</sub>Br*

Nous choisissons comme exemple pour le calcul P4VP2-C<sub>8</sub>Br.

V<sub>eq</sub> : Volume équivalent nécessaire pour doser les Br<sup>-</sup> en solution est égale à 6,03 ml.

C<sub>AgNO<sub>3</sub></sub> : Concentration d'AgNO<sub>3</sub> égal à 10<sup>-1</sup> M.

*Calcul du nombre de mole quaternisé*

$$n_{\text{Br}^-} = V_{\text{eq}} C_{\text{AgNO}_3}$$

**AN:**  $n_{Br^-} = 6,03 * 10^{-3} * 10^{-1}$

$$n_{Br^-} = 6,03 * 10^{-4} \text{ mole}$$

*Calcul de la masse de P4VP quaternisée  $M_q$*

$$M_q = n_{Br^-} * 298 \text{ (1 motif P4VP quaternisé)}$$

**A.N :**  $M_q = 6,03 * 10^{-4} * 298$

$$M_q = 0,179 \text{ g}$$

*Calcul de masse de P4VP non quaternisée*

$$M_{nq} = (\text{masse initiale}) - (\text{masse quaternisée})$$

**A.N :**  $M_{nq} = 0,2 - 0,179$

$$M_{nq} = 2,03 * 10^{-2} \text{ g}$$

*Calcul de nombre de mole de P4VP non quaternisée  $n_{nq}$*

$$n_{nq} = M_{nq} / 105 \text{ (1 motif P4VP non quaternisé)}$$

**A.N :**  $n_{nq} = 2,03 * 10^{-2} / 105$

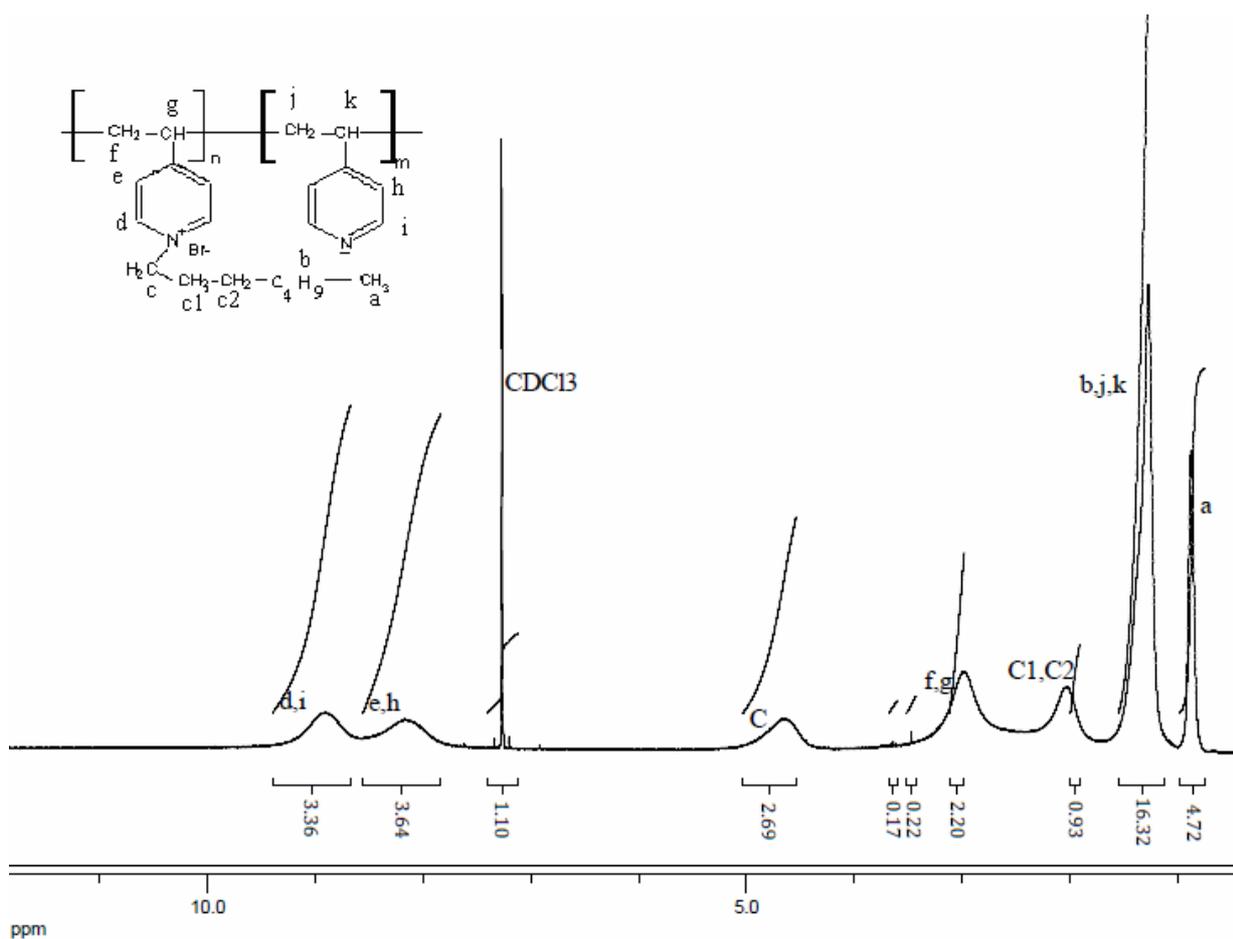
$$n_{nq} = 1,93 * 10^{-4} \text{ mole}$$

$$\% \text{ Quaternisation} = \frac{\text{Nombre de mole quaternisé}}{\text{Nombre de mole total}}$$

**A.N :**  $T \% = 75,71 \%$ .

### **II.2.10.3.2. Par RMN<sup>1</sup>H**

L'analyse RMN du proton, en phase liquide a été enregistrée à 300 MHz sur un spectromètre Bruker (voir annexes). La figure II.12 représente le spectre de P4VP2-C<sub>8</sub>Br obtenu dans le chloroforme deutéré (CDCl<sub>3</sub>). Il indique la présence des différents protons dans la structure du P4VP-C<sub>8</sub>Br sans aucun pic supplémentaire visible (Tableau II.8).



**Figure II.12 :** Spectre RMN<sup>1</sup>H du P4VP2-C<sub>8</sub>Br dans le chloroforme deutéré.

**Tableau II.8 :** Attributions des signaux caractéristiques des protons des copolymères P4VP2- C<sub>8</sub>Br.

| $\delta$ (ppm) | Attributions        | Intégration |
|----------------|---------------------|-------------|
| 0,90           | H <sub>a</sub>      | 4,72        |
| 1,27-1,5       | H <sub>b,j,k</sub>  | 16,32       |
| 2,96-3,21      | H <sub>f,g</sub>    | 2,20        |
| 4,46-4,59      | H <sub>c</sub>      | 2           |
| 1,92-2,01      | H <sub>c1, c2</sub> | 2           |
| 7,5-8,2        | H <sub>e,h</sub>    | 3,64        |
| 8,6-8,8        | H <sub>d,i</sub>    | 3,36        |

Nous remarquons que les signaux sont sous forme de massifs. C'est l'une des caractéristiques des polymères en RMN<sup>1</sup>H. Pour les protons benzéniques, ils apparaissent sous forme massif entre 7,5 - 8,2 et 8,6 - 8,8 ppm.

Les signaux à 4,46 - 4,59 et 1,92 - 2,01 ppm sont attribués aux protons du groupe octyl qui sont plus proche du cycle pyridinium.

Les signaux à 2,96 - 3,21 ppm sont attribués aux protons radicalaire -CH<sub>2</sub>-CH- du copolymère liés aux cycles des pyridines quaternisés.

Les signaux à 1,32 - 1,5 ppm sont attribués aux protons du reste du squelette carboné de l'agent quaternisant, et aux protons radicalaires -CH<sub>2</sub>-CH- du copolymère, liés aux cycles des pyridines non quaternisés.

Le pic très étroit obtenu pour un déplacement chimique de 0,9 ppm correspond au proton du groupe méthyle CH<sub>2</sub> de l'agent quaternisant.

Nos résultats sont conformes avec ceux obtenus par Marat et coll [11,12] lorsqu'ils ont utilisé un P4VP3' quaternisé par le bromooctane pour étudier les interactions ente P4VP3'-C<sub>8</sub>Br et les surfactants anionique.

#### ***Calcul du pourcentage de quaternisation du copolymère P4VP2- C<sub>8</sub>Br***

$20x + 3y = 27,98$  ; (4,72 + 16,32 + 2,20 + 1 + 1 + 2,69) c'est l'intégration des protons aliphatique lié au cycle de la pyridine quaternisé et les protons aliphatique lié au cycle pyridinique non quaternisé

$4x + 4y = 7$  ; (3,64 + 3,36) c'est l'intégration des protons du cycle pyridine quaternisé et non quaternisé. Ou x= proton quaternisé et y= proton non quaternisé

A partir de ces deux équations le pourcentage de la quaternisation se calcule comme suit :

$$X\% = (x/x+y)*100$$

$$Y\% = (y/x+y)*100$$

Donc : X % = 76,43 %.

Les deux valeurs du taux maximum du copolymère P4VP2-C<sub>8</sub>Br calculés par conductimétrie et RMN<sup>1</sup>H sont comparables  $T_{\max} = 76 \%$ .

Les résultats de la caractérisation des copolymères P4VP1-C<sub>8</sub>Br, P4VP3-C<sub>8</sub>Br, P4VP4-C<sub>8</sub>Br, P4VP5-C<sub>8</sub>Br et P4VP6-C<sub>8</sub>Br par RMN<sup>1</sup>H et ATG (Analyse Thermogravimétrique) ne sont pas encore disponibles.

### **II.2.11. CONCLUSION**

Ce chapitre vient de décrire comment ont été préparés et caractérisés des copolymères à base de P4VP quaternisé par des chaînes alkyles bromés.

L'étude cinétique nous a permis de conclure que:

- Le taux maximum de la quaternisation et les constantes de vitesses initial  $k_0$  sont liés à la taille du P4VP ;
- Le temps critique pour la quaternisation des P4VP par  $C_8Br$  est de 360 h est indépendant de la masse moyenne du P4VP
- La longueur de la chaîne alkyle à partir de  $C_8Br$  n'influe ni sur la cinétique ni sur le taux maximum de la quaternisation du P4VP dans l'éthanol contrairement aux petites chaînes alkyles;
- La cinétique de la quaternisation est influencée par le choix du solvant ;
- La solubilité diminue avec la taille des chaînes macromoléculaires qui n'est pas le cas pour P4VP homopolymère. Le caractère hydrophobe est responsable de la solubilité ;
- Le taux de quaternisation et la solubilité évoluent dans le sens inverse en fonction de la longueur de la chaîne. Les sites chargés ne sont pas responsables de la solubilité.
- Les taux maximums de la quaternisation déterminés par conductimétrie et RMN<sup>1</sup>H sont voisins pour le P4VP2- $C_8Br$ .

Dans la troisième partie, nous utilisons les copolymères préparés dans la deuxième partie de P4VP de différentes tailles quaternisés par le bromooctane à la rétention du Cr (VI).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Bouhadjar S., Mémoire de Magister. Algérie: Tlemcen; 2007.
- [2] Mandon H., Thèse Doctorat. France: Strasbourg; 1994.
- [3] Boucher E., Mollett C., J. Chem. Soc. Faraday Trans 1982, 78, 75.
- [4] Noller C.R., Dinsmore R., J. Amer. Chem. Soc 1952, 54, 7253.
- [5] Metelko M., Zupan M., J. Macromol. Sci. Chem 1990, A27, 289.
- [6] Choukchou-Braham E., Mémoire de Magister. Algérie: Sidi Belabess; 1999.
- [7] Boucher E., Mollett C., J. Polym. Sci. Part. B Polym. Phys 1977,15, 283.
- [8] Boucher E., Khosravi E., Mollet C., J. Chem. Soc. Faraday Trans 1979,175, 1728.
- [9] Ríos H., Marcela D.U., Polym Int 2003, 52, 735.
- [10] Ríos H., Ligia G., Beatriz M., Polym Int 2001, 50, 858.
- [11] Marat O.G., Sergey G.S., Macromol. Chem. Phys. 2007, 20,164.
- [12] Marat O.G., Sergey G.S., Alexei R.K., Macromol. Rapid Commun. 2006, 30,146.

*PARTIE III:*

*RETENTION DU CHROME HEXAVALENT PAR  
LE POLY(4-VINYLPYRIDINE) QUATERNISE  
PAR LE BROMOOCCTANE*

### **III.1.1. Introduction**

L'eau, cette source précieuse est plus ou moins menacée par la pollution (métaux lourds, engrais, colorants...).

La présence des métaux lourds dans l'environnement suscite une préoccupation majeure pour les chercheurs. Leur présence est responsable de la toxicité dans les différentes formes de la vie. La majorité des métaux lourds ne se dégrade pas totalement. C'est pour cette raison que leurs concentrations doivent être réduites et contrôlées en continu. L'industrie du chrome constitue des menaces sérieuses pour les organismes vivants. Les émissions des particules de chrome dans l'eau proviennent principalement des industries de tannage, de plastique, d'adhésifs et des revêtements par chromage [1].

Les eaux de rejet contenant de faibles concentrations en chrome sont traitées avec des résines échangeuses d'ions mais celles-ci restent chères pour des utilisations en continu [2].

L'adsorption est une méthode efficace pour la rétention des métaux lourds. Plusieurs adsorbants naturels et de faible coût comme le coton [3] et les biomasses [4] ont été utilisés pour la rétention du chrome. Ces adsorbants naturels manifestent un faible taux d'adsorption et une cinétique lente vis-à-vis du chrome. Il était nécessaire de développer des adsorbants de faible coût mais avec une forte affinité vers le chrome et une cinétique plus rapide.

### **III.1.2. Généralités sur le chrome**

Le chrome est un élément métallique de symbole Cr. Il appartient au groupe (VIB) de la classification périodique des éléments. Il a été découvert en 1797 par Vauquelin et isolé pour la première fois en 1798. Le chrome existe dans la nature sous forme de minerai, le plus important est la chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). Le chrome est bleu-bleuâtre, inodore et à réseau cubique centré. Il est dur et ductile à température ambiante. Il possède 27 isotopes dont 4 stables:  $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$  et  $^{54}\text{Cr}$  [5].

Les états d'oxydation du chrome se situent entre +2 et +6, mais les principales formes, présentes dans l'environnement sont les formes trivalentes et hexavalentes. Cependant, la forme hexavalente du chrome est 500 fois plus toxique que la forme trivalente.

Le chrome pénètre dans l'air, l'eau et le sol sous les formes chrome (III) et chrome (VI) lors d'un processus naturel et aussi du fait de l'activité humaine.

Le chrome (III) est un élément essentiel pour les organismes, une carence en chrome peut interrompre le métabolisme du sucre et provoquer des problèmes au cœur. Par ailleurs, l'adsorption excessive de ce métal peut aussi provoquer des éruptions cutanées.

### **III.1.3. Principales sources d'exposition**

Le chrome est présent dans l'environnement. Il s'agit d'un élément largement distribué dans la croûte terrestre. Le chrome est principalement concentré dans les roches. Le chrome hexavalent est introduit dans l'environnement par les activités industrielles. Les principales sources d'émission du chrome dans l'atmosphère sont l'industrie chimique, la combustion de gaz naturel, de l'huile et du charbon.

Les eaux provenant des installations de chromage peuvent contenir du chrome (VI). Le tannage du cuir, l'industrie textile, la fabrication des teintures et des pigments peuvent également libérer du chrome (III) et du chrome (VI).

La majeure partie du chrome présent dans les sols ne se dissout pas facilement dans l'eau. La faible fraction soluble se propage en profondeur vers les eaux souterraines.

### **III.1.4. Toxicologie chronique**

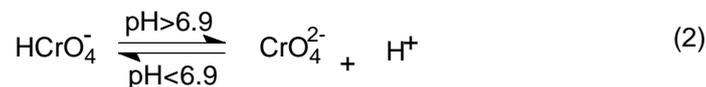
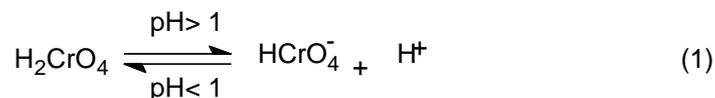
Le chrome (VI) est présent dans la vie quotidienne puisqu'il est utilisé dans plusieurs industries [6]. Il est considéré comme étant le plus dangereux des métaux nocifs pour la survie des organismes vivants. Cela est dû à sa grande toxicité, il peut altérer le système génétique et provoquer des cancers

Les irritations cutanées, les cancers de poumon et les intoxications gastriques sont les principales formes de maladies causées par contact, inhalation ou ingestion du chrome hexavalent [7].

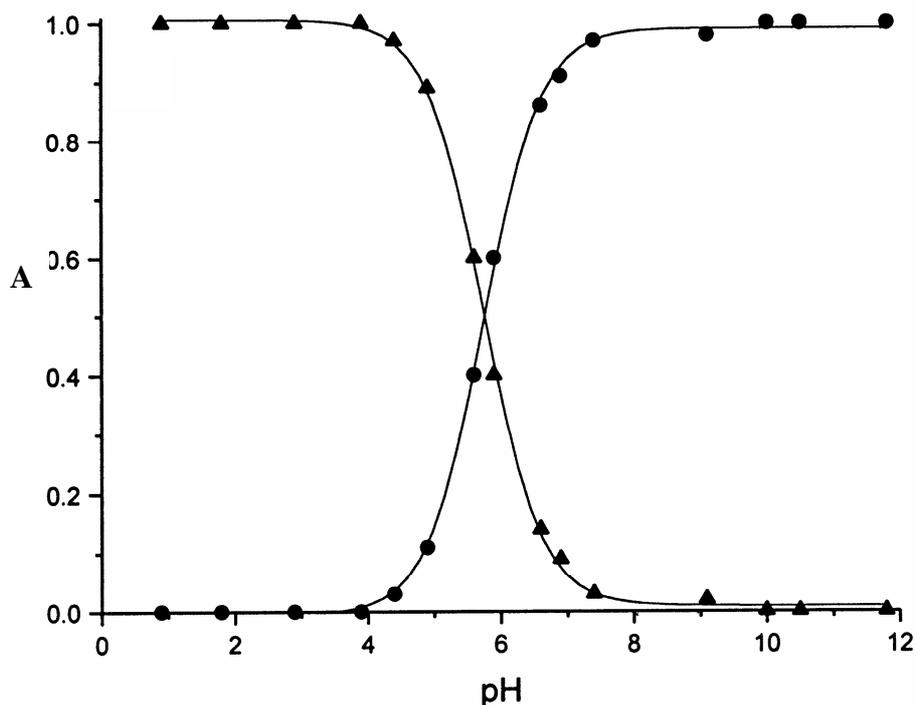
### **III.1.5. Prédominance des espèces du chrome hexavalent en fonction du pH**

Les espèces de chrome (VI) présentes en solution aqueuse sont les ions bichromate ( $HCrO_4^-$ ), les ions chromate ( $CrO_4^{2-}$ ) et les ions dichromate ( $Cr_2O_7^{2-}$ ). L'acide chromique,  $H_2CrO_4$ , existe dans des domaines de très faible pH (<1) [8].

Les équilibres suivants montrent la prédominance des différentes formes en fonction du pH.



La figure III.1 représente le diagramme de prédominance des espèces du chrome hexavalent en fonction du pH d'après Marcelo [9].



**Figure III.1 :** Diagramme de prédominance des espèces du Cr(VI) en fonction du pH [9].

[Cr(VI)] =  $3,3 \times 10^{-4}$  mole/l. (▲) ions bichromate (●) ions chromate

La figure III.1 montre que l'acide chromique ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) existe seulement dans des solutions de pH inférieur à 1. Les ions bichromate ( $\text{HCrO}_4^-$ ) prédominent dans un domaine de

pH compris entre 1 et 6,9. A des pH supérieurs à 8, le Cr(VI) existe seulement sous la forme des ions chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ).

Pour des concentrations supérieures à  $10^{-3}$  mole/l en Cr(VI), l'espèce dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) coexiste.

### **III.1.6. Rappels bibliographique sur l'application du P4VP modifié**

#### **à la rétention du Cr(VI)**

La rétention du chrome hexavalent par différents polymères et résines a fait l'objet de plusieurs études [10-12].

Les résines 4-vinylpyridine-divinylbenzene quaternisées par réaction avec l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ont été servies à retenir le chrome à partir des rejets industriels [13].

Des supports sels de polyvinylpyridinium-bentonite ont été utilisés pour l'élimination des ions chrome hexavalent [Cr(VI)] en solutions aqueuses [14]. Ils ont trouvé que ces supports sont efficaces pour la rétention du chrome hexavalent et le temps d'équilibre est de 3 heures pour réduire  $1,5 \cdot 10^{-5}$  M du Cr (VI).

R'ios et coll. [15] ont utilisé le P4VP de masse moyenne viscosimétrique  $M_v$  égale à 30 000 g/mole quaternisé par le 1-bromohexane, le 1-bromooctane et le 1-bromodécane pour la rétention du Chrome hexavalent Cr (VI) en solution aqueuse. Ils ont trouvé que la rétention augmente lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. La capacité de rétention est de 97,3 % après six minutes de contact.

### **III.1.7. Conclusion**

L'analyse bibliographique montre que le chrome (VI) est considéré comme étant le plus dangereux des métaux nocifs pour la survie des organismes vivants. Il est présent dans la vie quotidienne puisqu'il est utilisé dans plusieurs industries. Notre intérêt est d'améliorer les méthodes de purification des eaux usées et polluées essentiellement par les industries chimiques ou l'agriculture.

Les copolymères à base du P4VP quaternisé par le 1-bromooctane ont été utilisés pour la rétention des ions de chrome hexavalent. Notre objectif est d'étudier l'effet de la taille de la chaîne macromoléculaire du P4VP dans le copolymère P4VP-C<sub>8</sub>Br pour la rétention des ions Cr(VI).

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Lawrence M.M., Environ. Sci. Technol 1981, 15, 1482.
- [2] Gang D., Banerji S.K., and Clevenger T.E., Pract. Periodical. Hazard. Toxic. Radioact. Waste. Manage 2000, 4, 105.
- [3] Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M. and Adrian D.D., Water. Res 1999, 33, 2469.
- [4] Dakiky M., Khamis M., Manassra A. and Mereb M., Adv. Environ. Res 2002, 6, 533.
- [5] Lide D.R, Handbook of chemistry and physics 2002.
- [6] Alguacil F.G., Lopez-Delgada A., Alonso M.et. Sastre M, Chemosphere 2004, 57, 813.
- [7] Département américain de la santé, Public Health Service Agency for Toxic substances and Diseases Registry, Washington, DC 1991.
- [8] Namasivayam C., Sureshkumar M.V., Bioresour Technol 2008, 99, 18.
- [9] Marcelo Sena M., Scarminio S., Collins E., and Collins H., Talanta 2000, 53, 453.
- [10] Gode F., and Pehlivan E., Hazard J. Mater 2005,119, 178.
- [11] Lauwerys R.R., Masson Eds 1999,188.
- [12] Yamahara M., Tokumaru A., Japan Patent 1976, 76, 114.
- [13] Piskin E., Kesinci K. I., Genc O., J.Appl.polym Sci 1996, 59, 109.
- [14] Mansri A., Benabadji K. I., François J., Désalination Journal 2009, 45, 95.
- [15] Toral M.I., Ríos H.E., European Polymer Journal 2009, 45, 730.

### III.2.1. Introduction

Parmi les problèmes que notre planète affronte, l'un des plus cruciaux est lié à la quantité et la qualité de l'eau disponible pour une population sans cesse croissante.

Ce travail se situe dans le cadre des études concernant les méthodes de purification des eaux usées et polluées essentiellement par les industries chimiques ou l'agriculture. Parmi les espèces les plus polluantes et dangereuses pour la santé que rejettent dans l'eau ces industries, figurent en bonne place le chrome hexavalent.

Dans cette présente étude, des copolymères à base du P4VP de différentes tailles quaternisés par le 1-bromooctane ont été utilisés pour l'élimination du chrome hexavalent en solutions aqueuses. Notre objectif est d'étudier l'effet de la taille du P4VP quaternisé par C<sub>8</sub>Br et l'effet du temps d'adsorption sur la rétention du Cr (VI) par analyse UV-vis. La caractérisation des copolymères est réalisée par analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

### III.2.2. Partie expérimentale

#### III.2.2.1. Produits utilisés

- Les copolymères (P4VP-C<sub>8</sub>Br) ont été synthétisés (*partie II chap.2 p.2*).
- Le chromate de potassium, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, M = 194,19 g/mole, T<sub>eb</sub> = 965 °C, d = 2,73.
- L'hydroxyde de sodium NaOH, M = 39,99 g/mole, T<sub>f</sub> = 318 °C, d = 2,1.

Où M: la masse molaire en g/mole.

d: densité

T<sub>eb</sub>: température d'ébullition

T<sub>f</sub>: température de fusion.

#### III.2.2.2. Modes opératoires

##### a) Préparation des solutions du K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>

Des solutions de chromate de potassium K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> à différentes concentrations sont initialement préparées dans des fioles jaugées de 100 ml. Le pH de ces solutions a été soigneusement ajusté à 8,5 par ajout de quantités d'hydroxyde de sodium 0,1 M pour que le Cr(VI) soit sous forme CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

##### b) Préparation des solutions du P4VP-C<sub>8</sub>Cr pour analyse UV-vis

Pour déterminer l'effet de la taille du P4VP-C<sub>8</sub>Br sur la rétention du Cr(VI), nous avons préparé quatre solutions de Cr (VI) de 2.10<sup>-4</sup> M et nous ajoutons respectivement 0,2 g

de P4VP1-C<sub>8</sub>Br, P4VP3-C<sub>8</sub>Br, P4VP4-C<sub>8</sub>Br, P4VP6-C<sub>8</sub>Br. Les mélanges ont été agités pendant 30 min et la phase liquide a été analysé par UV-vis en fonction du temps et ceci après filtration.

Pour déterminer l'absorbance du Cr (VI) adsorbé dans la phase solide, nous introduisons 0,2 g du P4VP-C<sub>8</sub>Br avec des solutions de Cr (VI) à concentration  $8 \cdot 10^{-6}$  M. Nous agitions les mélanges pendant 10 min. La phase solide a été filtrée et séchée sous vide. Nous analysons l'échantillon obtenu par UV-vis solide.

### *c) Préparation des solutions du P4VP-C<sub>8</sub>Cr pour analyses Infra-rouge*

La caractérisation IR de la phase solide a été réalisée pour les copolymères en absence et en présence du Cr (VI). La rétention du chrome a été déterminée avec une solution de  $10^{-3}$  M du Cr (VI) à pH = 8,5 avec un temps d'agitation de 10 min. Après ce temps, la phase solide a été séchée et mélangée au KBr puis compactés sous forme de pastille ( $\Phi = 8$  mm, épaisseur = 0,5mm) sur un appareil de marque Shimadzu FTIR 8300 (voir annexes).

## **III.2.3. Résultats et discussions**

### *III.2.3.1. Dosage UV-vis des ions Cr(VI) dans le K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>*

La figure III.2 donne les spectres UV-vis des solutions de chromate de potassium. Les solutions ont été préparées dans des fioles jaugées et dosées immédiatement pour éviter la réduction des ions Cr(VI) en ions Cr(III).

Les concentrations des solutions varient entre 15 et 60 mg/l et à pH = 8,5. Il apparaît clair sur cette courbe qu'il existe deux bandes intenses l'une à 280 nm et l'autre à 373 nm.

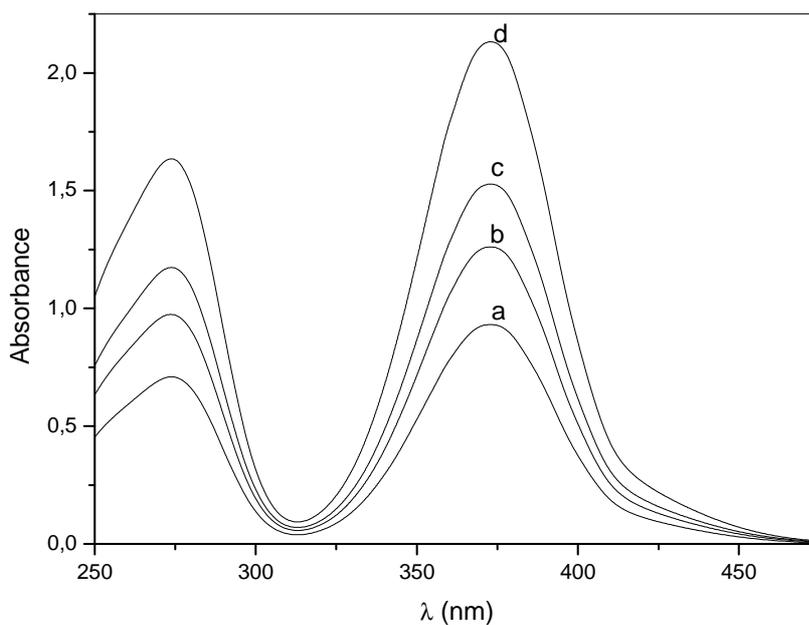
Les spectres de la figure III.2 obtenus en milieu basique à pH = 8,5, qui correspond à la présence du Cr(VI) sous forme de  $\text{CrO}_4^{2-}$ . La bande principale apparaît à 373 nm.

La forme de la courbe d'étalonnage (figure III.3) à  $\lambda = 373$  nm suit l'équation d'une droite passant par l'origine:

$$A = 0,05 C \quad (\text{III.1})$$

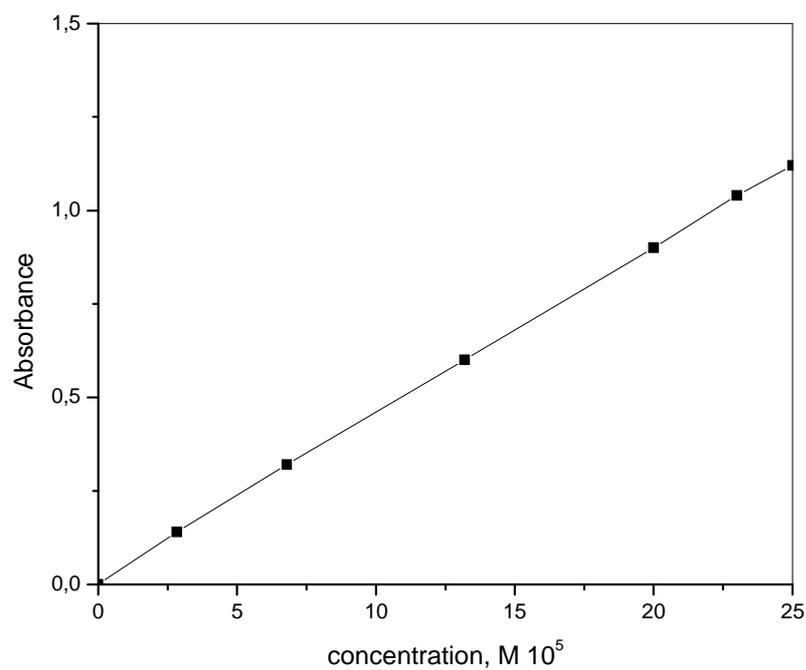
Où C: la concentration du K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

Nos résultats sont en accord avec ceux de Toral et coll. [1] et ceux de Mansri et coll. [2].



**Figure III.2 :** Spectre UV-vis des solutions de chromate de potassium à pH = 8,5

(a) 15, (b) 20, (c) 40, (d) 60 mg/l



**Figure III.3 :** Courbe d'étalonnage d'une solution de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

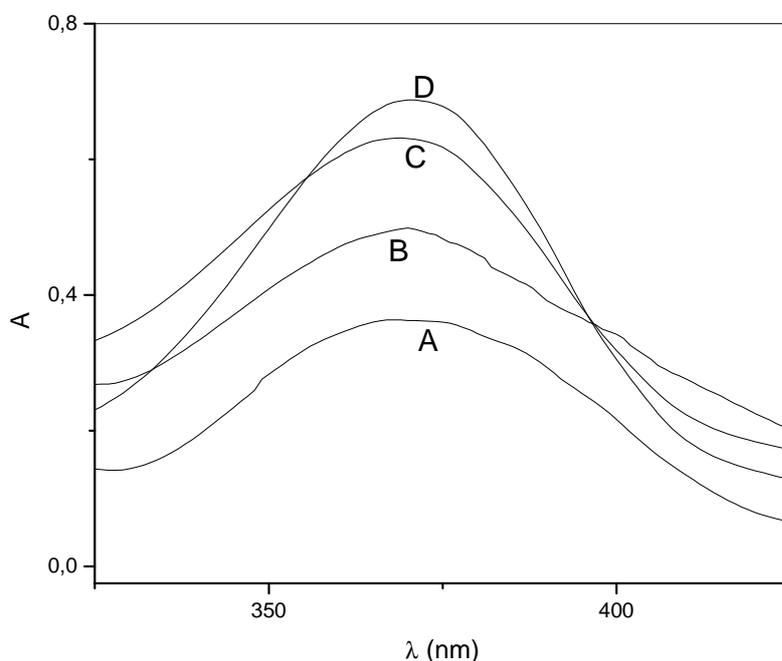
### III.2.3.2. Suivi par UV-vis en phase liquide l'effet de la taille du P4VP-C<sub>8</sub>Br sur l'absorbance des ions du Cr (VI)

Nous avons utilisé P4VP1-C<sub>8</sub>Br, P4VP3-C<sub>8</sub>Br, P4VP4-C<sub>8</sub>Br et P4VP6-C<sub>8</sub>Br pour la rétention du Cr(VI). Ces copolymères solides ont été ajoutés à des solutions de chromate de concentration égal à  $2.10^{-4}$  M à pH = 8,5. L'absorbance de la phase liquide a été mesurée en fonction du temps. Les résultats sont illustrés dans les figures III.4, III.5 et III.6.

Les figures III.4, III.5 et III.6 représentent les spectres UV-vis du Cr (VI) restant en solution après l'ajout des copolymères P4VP-C<sub>8</sub>Br à différentes tailles: P4VP1-C<sub>8</sub>Br, P4VP2-C<sub>8</sub>Br, P4VP4-C<sub>8</sub>Br et P4VP6-C<sub>8</sub>Br.

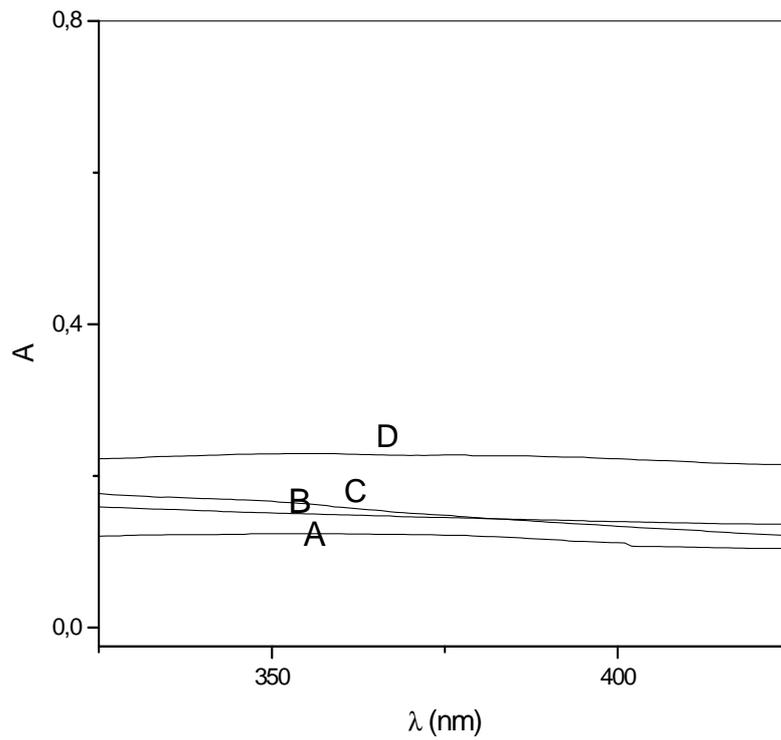
Les figures montrent que l'absorbance du Cr (VI) diminue dans la solution aqueuse en fonction du temps d'agitation. Elles confirment que les ions du Cr (VI) ont été bien adsorbés sur les copolymères du P4VP-C<sub>8</sub>Br.

Nous avons constaté que si la taille du copolymère augmente l'absorbance des ions du Cr (VI) diminue dans la solution aqueuse. L'efficacité de l'adsorption augmente avec la taille du copolymère utilisé.



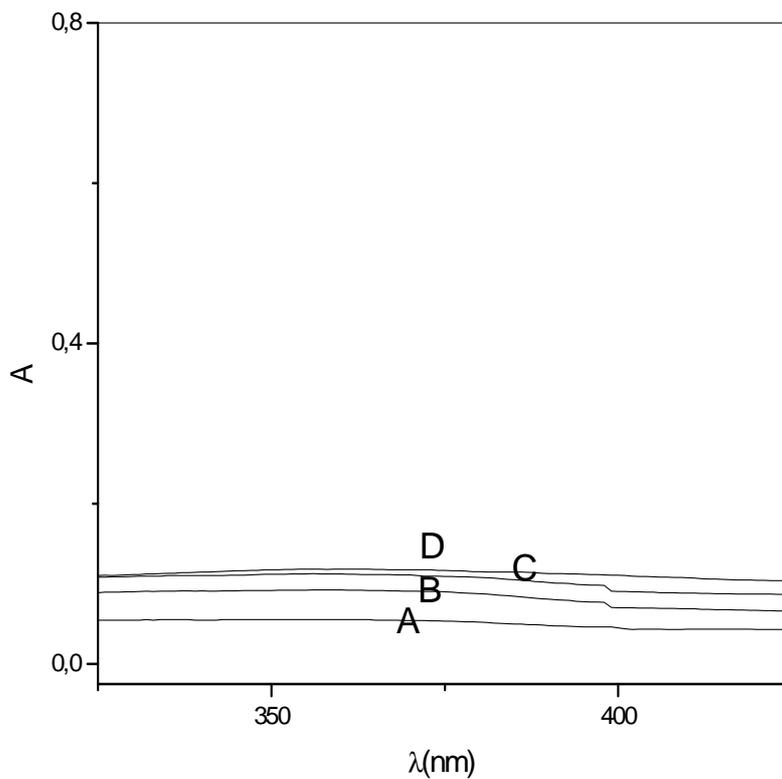
**Figure III.4 :** Spectre de Cr (VI) restant en solution dès le premier contact.

A: P4VP1-C<sub>8</sub>Br, B: P4VP3-C<sub>8</sub>Br, C: P4VP4-C<sub>8</sub>Br, D: P4VP6-C<sub>8</sub>Br



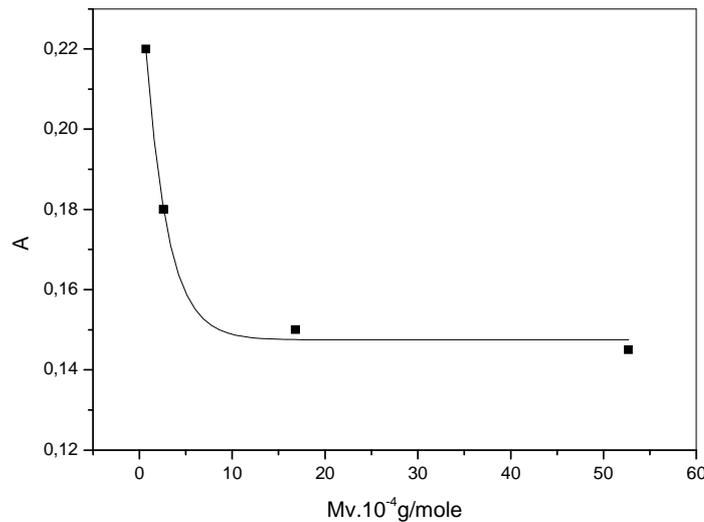
**Figure III.5 :** Spectre de Cr (VI) restant en solution après 10 mn.

A: P4VP1-C<sub>8</sub>Br, B: P4VP3-C<sub>8</sub>Br, C: P4VP4-C<sub>8</sub>Br, D: P4VP6-C<sub>8</sub>Br



**Figure III.6 :** Spectre de Cr (VI) restant en solution après 30 mn.

A: P4VP1-C<sub>8</sub>Br, B: P4VP3-C<sub>8</sub>Br, C: P4VP4-C<sub>8</sub>Br, D: P4VP6-C<sub>8</sub>Br



**Figure III.7:** Variation de l'absorbance du Cr (VI) en solution en fonction de la taille du P4VP après 10 mn.

La figure III.7 représente la variation de l'absorbance du Cr (VI) en solution en fonction de la taille du P4VP. La figure montre que l'absorbance des ions du Cr (VI) restant en solution aqueuse diminue avec la taille du P4VP puis il reste constant pour les fortes tailles. L'équation (III.2) illustre cette variation:

$$A = 0,15 + 0,1 \exp - Mv/ 2,34 \quad (\text{III.2})$$

### III.2.3.3. Suivi cinétique de la rétention du Cr(VI) par P4VP-C<sub>8</sub>Br

Le temps d'adsorption a été analysé en mesurant la quantité des ions Cr(VI) adsorbé à différents temps d'équilibre selon la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t).V}{m} \quad (\text{III.3})$$

C<sub>0</sub> (mg/L): Concentration initiale.

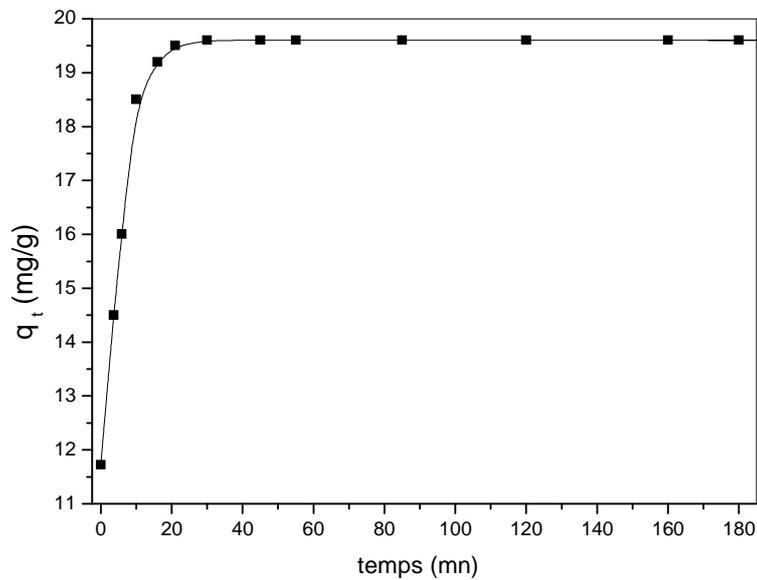
C<sub>t</sub> (mg/L): Concentration au temps t des ions Cr(VI).

V: volume en (L).

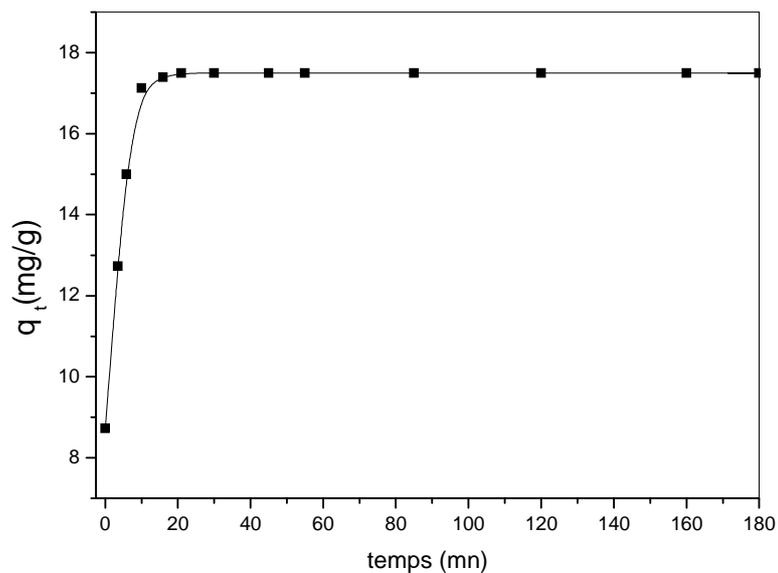
m: la masse sèche en (g) du copolymère utilisé.

### III.2.3.3.1. Détermination du temps d'adsorption

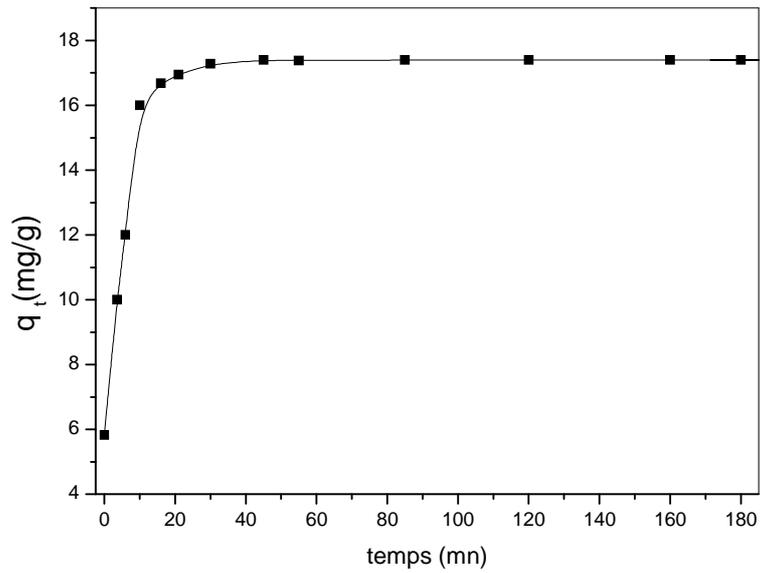
Les figures III.8, III.9, III.10 et III.11 illustrent la variation de la quantité du Cr (VI) adsorbé sur les copolymères utilisés en fonction du temps à pH = 8,5 et à 25 °C.



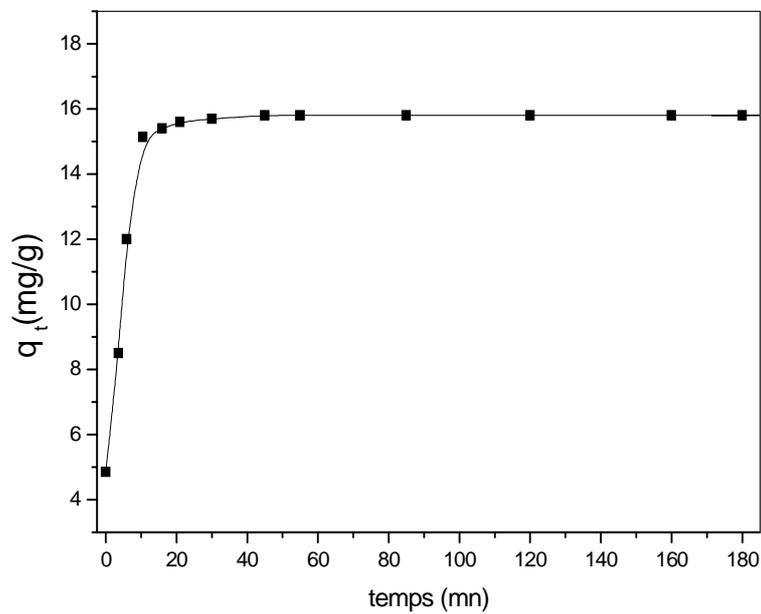
**Figure III.8:** Cinétique de l'adsorption des ions Cr(VI) sur le P4VP1-C<sub>8</sub>Br à pH = 8,5 et à 25 °C



**Figure III.9 :** Cinétique de l'adsorption des ions Cr(VI) sur le P4VP3-C<sub>8</sub>Br à pH = 8,5 et à 25 °C



**Figure III.10 :** Cinétique de l'adsorption des ions Cr(VI) sur le P4VP4-C<sub>8</sub>Br  
à pH = 8,5 et à 25 °C



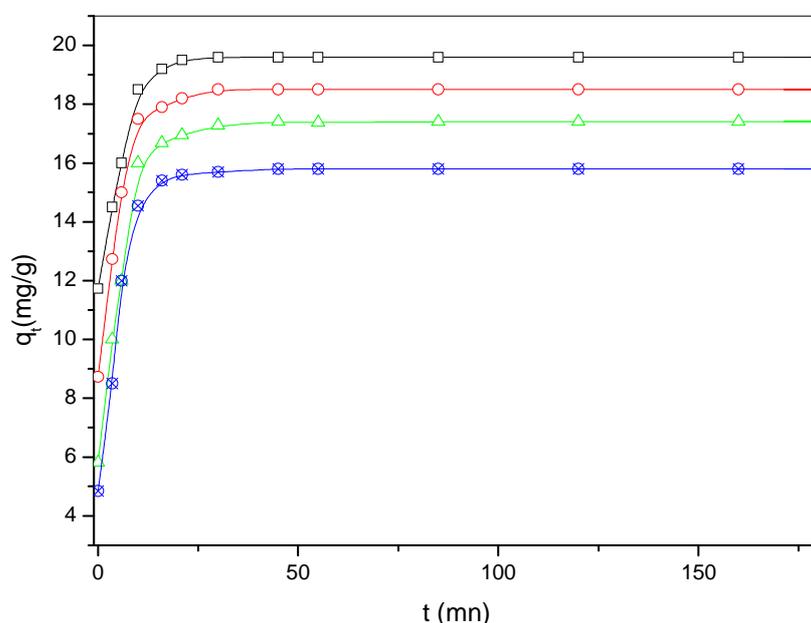
**Figure III.11 :** Cinétique de l'adsorption des ions Cr(VI) sur le P4VP6-C<sub>8</sub>Br  
à pH = 8,5 et à 25 °C

Ces courbes montrent que l'équilibre a été atteint au bout de 10 mn. Nous n'observons pas de changement significatif de la quantité adsorbée après 10 mn jusqu'à 3 h.

10 mn d'agitation est le temps choisi pour réaliser toutes les expériences de la rétention. Des comportements similaires étaient observés lors de la rétention du chrome hexavalent par le P4VP4' quaternisé avec le C<sub>6</sub>Br, C<sub>8</sub>Br et C<sub>10</sub>Br [1]. Un temps d'équilibre de 30 mn a été observé pour la rétention du Cr (VI) par des supports polymère-bentonite de forage et polymère-terre décolorante modifié [2].

Un temps de réaction de 50–350 h a été observé pour la rétention de chrome par une biomasse appelée *Aspergillus Niger* à une concentration initiale de 25-200 mg/l en chrome [3]. Des temps d'équilibre de 2 h et de 5 h ont été observés pour la rétention totale du chrome (concentration initiale 3 et 10 mg/l) par l'hydroxyde de fer adsorbé sur la pulpe de betterave et par le polyvinylpyridine adsorbé sur le gel de silice, respectivement [4,5].

En conclusion, nos copolymères sont de bons adsorbants pour les ions chromes hexavalents. La cinétique d'adsorption des ions Cr(VI) est très rapide en comparant avec les autres adsorbants. 10 mn d'agitation est le temps choisi pour réaliser toutes nos expériences de rétention.



**Figure III.12 :** Cinétiques de l'adsorption des ions Cr(VI) sur les différents copolymères à pH = 8,5.

□: P4VP1-C<sub>8</sub>Br, ○: P4VP3-C<sub>8</sub>Br, △: P4VP4-C<sub>8</sub>Br, ⊗: P4VP6-C<sub>8</sub>Br.

Figure III.12 rassemble les cinétiques d'adsorption du Cr (VI) restant en solution en utilisant les P4VP1-C<sub>8</sub>Br, P4VP3-C<sub>8</sub>Br, P4VP4-C<sub>8</sub>Br et P4VP6-C<sub>8</sub>Br. La quantité adsorbée atteint sa valeur maximale après 10 mn et puis reste constante au cours du temps. La figure montre que la quantité du Cr(VI) adsorbée sur le copolymère de forte taille après 10 mn est égale à 18,6 mg/g et celle avec le copolymère de faible taille est égale à 14,04 mg/g. La quantité adsorbée augmente avec la taille du copolymère.

### III.2.3.2.2. Effet de la taille du P4VP-C<sub>8</sub>Br sur la quantité des ions Cr(VI) adsorbé

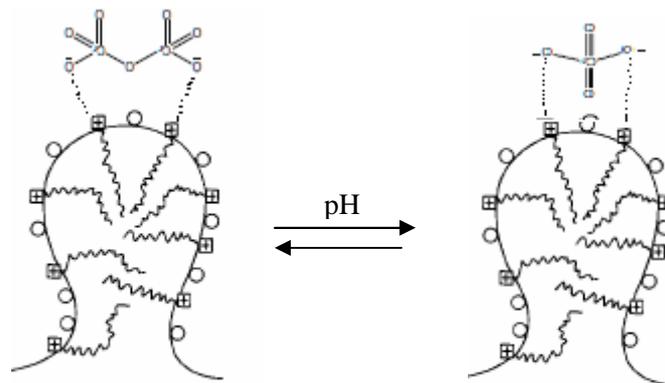
Les quantités des ions Cr (VI) adsorbé sur P4VP1-C<sub>8</sub>Br, P4VP3-C<sub>8</sub>Br, P4VP4-C<sub>8</sub>Br et P4VP6-C<sub>8</sub>Br à différentes temps d'agitation est regroupée dans le tableau suivant.

**Tableau III.1:** Variation des quantités des ions Cr(VI) adsorbées sur P4VP-C<sub>8</sub>Br en fonction de la taille des copolymères.

| t (mn)                |                         | 0                       |                         |                         |  |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--|
| copolymères           | P4VP1-C <sub>8</sub> Br | P4VP3-C <sub>8</sub> Br | P4VP4-C <sub>8</sub> Br | P4VP6-C <sub>8</sub> Br |  |
| q <sub>t</sub> (mg/g) | 11,73                   | 8,73                    | 5,82                    | 4,85                    |  |
| t (mn)                |                         | 3                       |                         |                         |  |
| copolymères           | P4VP1-C <sub>8</sub> Br | P4VP3-C <sub>8</sub> Br | P4VP4-C <sub>8</sub> Br | P4VP6-C <sub>8</sub> Br |  |
| q <sub>t</sub> (mg/g) | 14,52                   | 12,7                    | 9,92                    | 8,85                    |  |
| t (mn)                |                         | 5                       |                         |                         |  |
| copolymères           | P4VP1-C <sub>8</sub> Br | P4VP3-C <sub>8</sub> Br | P4VP4-C <sub>8</sub> Br | P4VP6-C <sub>8</sub> Br |  |
| q <sub>t</sub> (mg/g) | 17,75                   | 15,25                   | 12,82                   | 11,15                   |  |
| t (mn)                |                         | 10                      |                         |                         |  |
| copolymères           | P4VP1-C <sub>8</sub> Br | P4VP3-C <sub>8</sub> Br | P4VP4-C <sub>8</sub> Br | P4VP6-C <sub>8</sub> Br |  |
| q <sub>t</sub> (mg/g) | 18,58                   | 17,95                   | 16,08                   | 14,04                   |  |
| t (mn)                |                         | 15                      |                         |                         |  |
| copolymères           | P4VP1-C <sub>8</sub> Br | P4VP3-C <sub>8</sub> Br | P4VP4-C <sub>8</sub> Br | P4VP6-C <sub>8</sub> Br |  |
| q <sub>t</sub> (mg/g) | 18,6                    | 17,98                   | 16,12                   | 14,07                   |  |

Le tableau III.1 montre qu'au début de contact la quantité des ions Cr(VI) adsorbé ( $q_t$ ) augmente avec la taille du copolymère utilisé. Après 10 mn d'agitation, nous constatons que la quantité des ions Cr(VI) adsorbé ( $q_t$ ) varie que très peu.

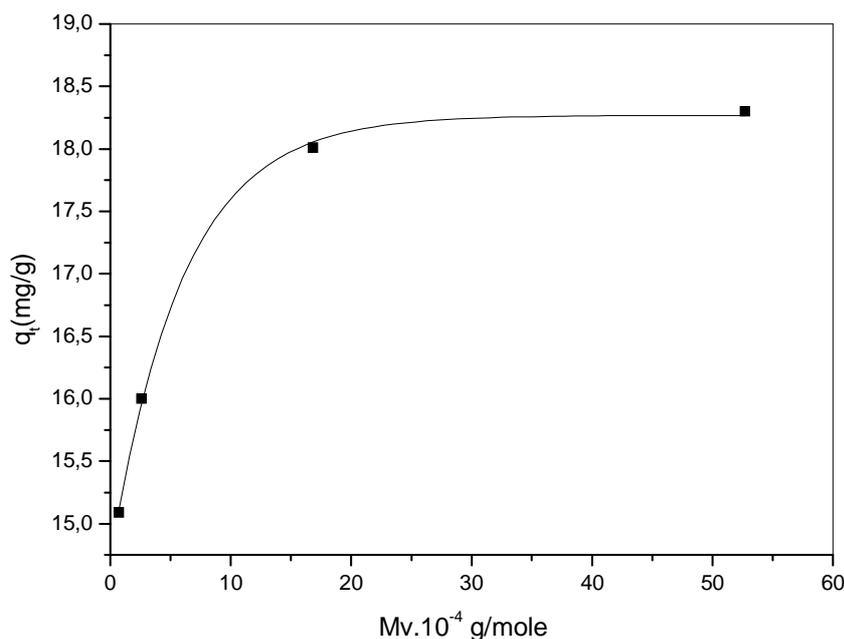
Cet effet de la taille du P4VP peut être expliqué en terme d'une balance hydrophobe/hydrophile du copolymère. En effet, quand le caractère hydrophobique du copolymère augmente, le copolymère acquiert une structure compacte [6,7]. De plus le copolymère en contact avec la phase aqueuse interagit avec le chromate formant une paire d'ions [2]. Il est clair que l'interaction entre les polyélectrolytes et le Cr(VI) est principalement de nature électrostatique. Ces interactions sont liées à la capacité d'exposer les groupes polaires de la pyridine dans l'eau. La figure III.13 représente le modèle proposé pour les interactions entre le copolymère et le Cr(VI).



**Figure III.13 :** Modèle proposé pour l'interaction entre le copolymère et le Cr(VI).

La figure III.14 représente la variation de la quantité adsorbée des ions Cr(VI) sur P4VP-C<sub>8</sub>Br de différentes tailles en solution aqueuse. La figure montre que la quantité adsorbée du Cr(VI) augmente avec la taille du copolymère. Cette variation peut être exprimée par la relation suivante:

$$q_t = 18,26 - 3,55 \exp - Mv/5,9 \quad (\text{III.4})$$

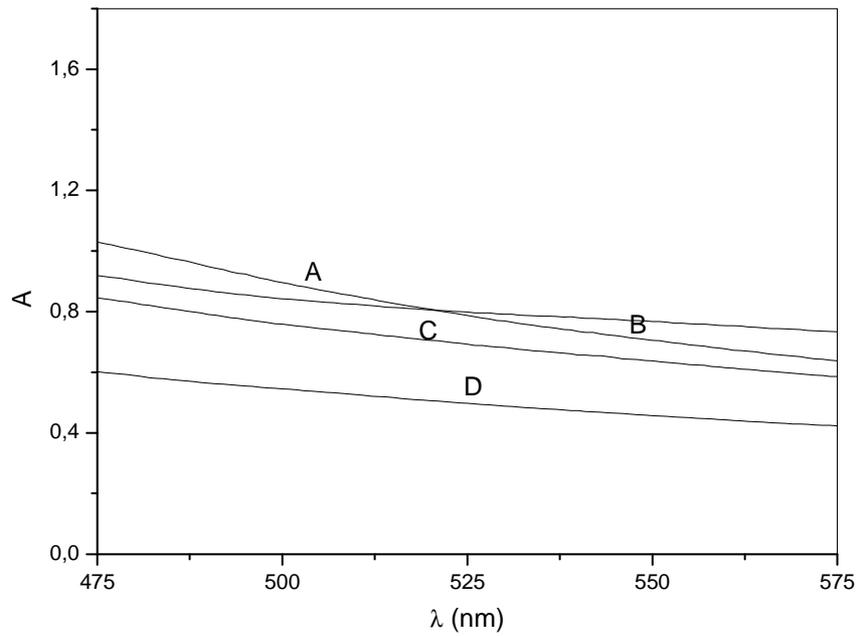


**Figure III.14:** Variation de la quantité adsorbée des ions Cr(VI) en solution aqueuse en fonction de la taille des copolymères.

#### III.2.3.4. Suivi par UV-vis en phase solide l'effet de la taille du P4VP-C<sub>8</sub>Br sur l'absorbance des ions du Cr (VI)

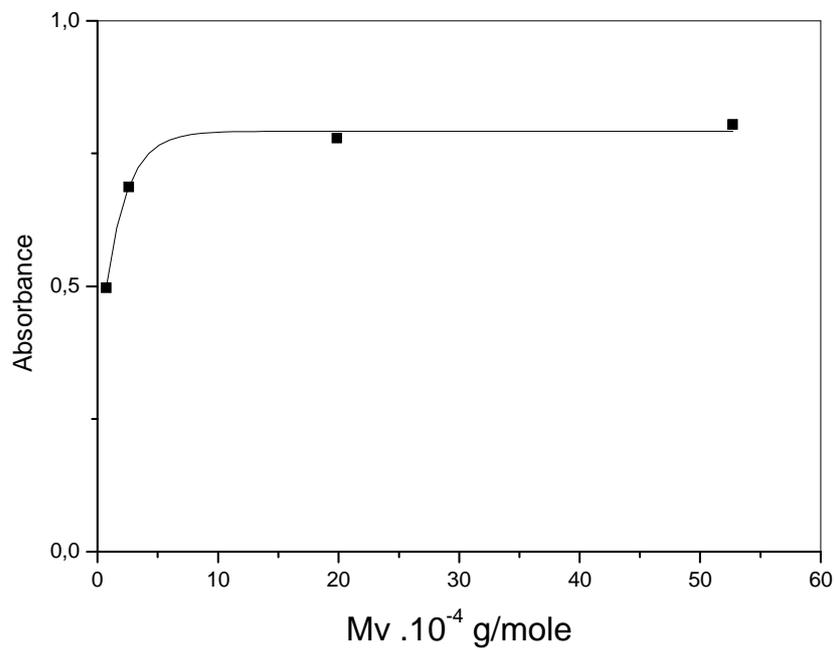
La figure III.15 représente les spectres UV-vis en phase solide du Cr (VI) de concentration égale à  $8 \cdot 10^{-6}$  M adsorbé sur P4VP1-C<sub>8</sub>Br, P4VP2-C<sub>8</sub>Br, P4VP4-C<sub>8</sub>Br et P4VP6-C<sub>8</sub>Br.

La figure III.15 illustre que l'absorbance du Cr (VI) existant dans le copolymère de forte taille (P4VP1C<sub>8</sub>Br) est supérieure à celle de l'absorbance du Cr (VI) existant dans le copolymère de très faible taille (P4VP6C<sub>8</sub>Br), donc le copolymère de taille forte adsorbe mieux le Cr(VI). La figure montre que la concentration des ions du chrome hexavalent adsorbé sur le copolymère de forte taille est supérieure à celle adsorbé sur le copolymère de faible taille. La variation de l'absorbance en fonction de la taille du P4VP à  $\lambda = 525$  nm est représentée sur la figure III.16.



**Figure III.15 :** Spectre du Cr(VI) adsorbé sur la phase solide pour  $[Cr(VI)] = 8.10^{-6}M$

A: P4VP1-C<sub>8</sub>Cr(VI), B: P4VP2-C<sub>8</sub>Cr(VI), C: P4VP4-C<sub>8</sub>Cr(VI), D: P4VP6-C<sub>8</sub>Cr(VI)



**Figure III.16 :** Variation de l'absorbance en fonction de la masse viscosimétrique du P4VP à  $\lambda = 525$  nm.

La figure III.16 montre que l'absorbance augmente avec la taille du P4VP puis il devient constant pour les fortes masses à partir de  $M_v = 8.10^4$  g/ mole. L'équation (III.5) illustre cette variation :

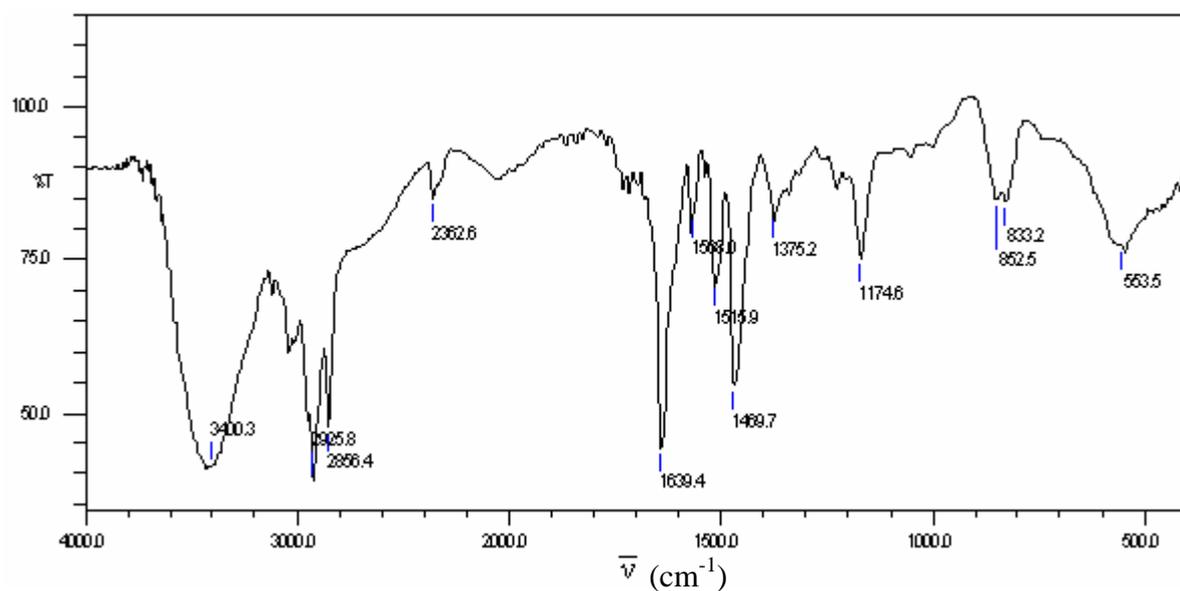
$$A = 0,8 - 0,44 e^{\left(\frac{-M_v}{1,82}\right)} \quad R^2 = 0,999 \quad (\text{III.5})$$

### III.2.3.5. Caractérisation par Infrarouge P4VP1-C<sub>8</sub>Cr

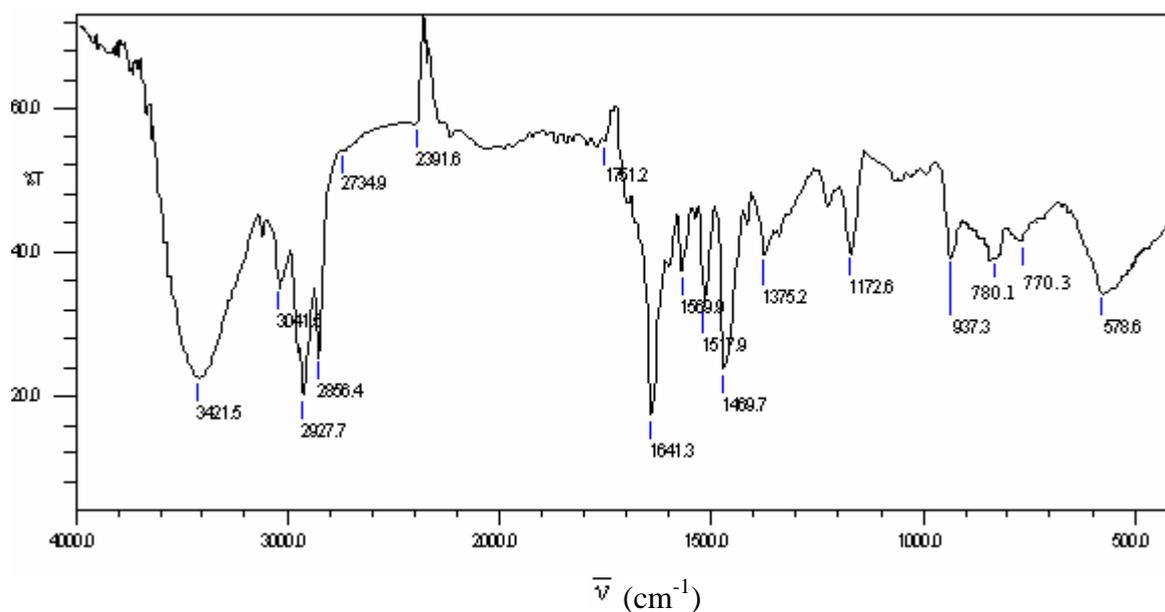
La figure III.17 représente les spectres IRTF pour le P4VP-C<sub>8</sub>Cr. Nous avons reporté de la partie II la figure II.10 pour pouvoir comparer le spectre du P4VP-C<sub>8</sub>Br avec celui du P4VP-C<sub>8</sub>Cr.

Le spectre de la figure III.17 présente des bandes entre 930 et 770 cm<sup>-1</sup> qui correspondent à l'existence du Cr(VI) sous forme CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et une bande à 780 cm<sup>-1</sup> correspond à l'existence de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>.

Ces résultats sont conformes avec ceux de R'ios et coll. [2] qui ont étudié la rétention du chrome par le P4VP4' en utilisant des alkyles bromés de différentes tailles.



**Figure II.10:** Spectre Infra-rouge du P4VP1-C<sub>8</sub>Br.



**Figure III.17:** Spectre Infra-rouge du P4VP-C<sub>8</sub>Cr.

#### **III.2.4. Conclusion**

Nos copolymères utilisés présentent une cinétique de rétention rapide vis-à-vis du Cr(VI) et sont de bons adsorbants pour les ions du Cr(VI). La cinétique d'adsorption des ions Cr(VI) est très rapide. Le temps nécessaire pour réduire presque complètement les ions du Cr(VI) de concentration  $10^{-4}$  M est 10 min. La taille des chaînes macromoléculaires a une influence déterminante sur la rétention du Cr(VI). La quantité de ce dernier adsorbée sur le copolymère de forte taille après 10 mn est égale à 18,6 mg/g et celle avec le copolymère de faible taille est égale à 14,04 mg/g. Ce rapport est lié à la capacité d'exposer les groupes polaires de la pyridine dans l'eau, où l'interaction prédominante qui se produit entre le Cr (VI) et les groupes de pyridinium est principalement de type électrostatique. La quantité adsorbée augmente avec la taille du copolymère.

Basé sur ces résultats, nous pouvons conclure que ce type de systèmes, particulièrement le P4VP-C<sub>8</sub>Br, présentent un potentiel fort d'être employé dans la chimie analytique et/ou les problèmes environnementaux.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Toral M.I., Ríos H.E., *European Polymer Journal* 2009, 45, 730.
- [3] Park D., Yun Y.S. and Park J.M., *Chemosphere* 2005, 60, 1356.
- [2] Mansri A., Benabadji K. I., François J., *Désalination Journal* 2009, 45, 95.
- [4] Altundogan H.S, *Process. Biochem.* 2005, 40, 1443.
- [5] Gang D., Banerji S.K. and Clevenger T.E., *Pract. Periodical. Hazard. Toxic. Radioact. Waste. Manage.* 2000, 4, 105–110.
- [6] Binana-Limbele W., Zana R., *Macromolecules* 1990, 23, 2731.
- [7] Cañete P., Ríos H.E., Vargas V., Ronco S., Isaacs M., Urzúa M.D., *J. Colloid Interface Sci* 2008; 318, 183.

*CONCLUSION GENERALE  
ET PERSPECTIVES*

Ce travail décrit la synthèse et la caractérisation par RMN<sup>1</sup>H et IR des P4VP de différentes tailles et des copolymères à base des P4VP de différentes tailles quaternisés par le 1-bromooctane ou le 1-bromododécane.

Le suivi cinétique de la quaternisation a été réalisé par conductimétrie pour les différentes tailles. Les taux maximum de la quaternisation ont été déterminés par conductimétrie et confirmés par RMN<sup>1</sup>H.

Un taux maximum de quaternisation de 82 % a été observé pour la plus forte masse et de 64 % le P4VP de courte chaîne. Le taux maximum de la quaternisation du P4VP par le C<sub>8</sub>Br augmente avec la taille des chaînes macromoléculaires.

La constante de vitesse pour la cinétique réalisée avec le P4VP de plus grande masse est égale à  $4,8 \cdot 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et elle est de l'ordre de  $2,52 \cdot 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le P4VP de faible masse. La cinétique de la quaternisation des fortes masses est plus rapide que la cinétique de la quaternisation des faibles masses.

L'analyse RMN<sup>1</sup>H des copolymères obtenus montre les mêmes valeurs du taux maximum de la quaternisation que la conductimétrie. Le taux maximum trouvé pour le P4VP2 ( $M_v = 20,77 \cdot 10^4 \text{ g/mol}$ ) par conductimétrie est égal à 75 % et par RMN<sup>1</sup>H est égal à 76 %.

L'effet du solvant sur la cinétique de la quaternisation du P4VP ( $M_v = 2,6 \cdot 10^4 \text{ g/mol}$ ) par le C<sub>8</sub>Br a été étudié. La constante de vitesse initiale est de l'ordre de  $9,83 \cdot 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en utilisant le sulfolane et elle est de l'ordre de  $3,31 \cdot 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en utilisant l'éthanol. Les taux maximum de la quaternisation sont respectivement 85 % et 70 %. Il s'avère qu'un solvant avec un constant diélectrique élevé donne des résultats satisfaisants.

L'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur la cinétique de la quaternisation a été étudiée. Il a été observé que les chaînes d'alkyles bromés plus longues le 1-bromooctane, le 1-bromododécane et le 1-bromohexadécane n'influencent pratiquement pas sur la cinétique de la quaternisation. Ce qui n'est pas le cas pour les chaînes alkyles courtes: le 1-bromoéthane, le 1-bromopropane et le 1-bromobutane.

Les copolymères à base du P4VP de différentes tailles et le  $C_8Br$ , obtenus ont été utilisés pour la rétention des ions du chrome hexavalent à partir des solutions aqueuses. La taille des chaînes macromoléculaires a une influence déterminante sur la quantité adsorbée. Nos copolymères sont de bons adsorbants pour les ions du  $Cr(VI)$ . La cinétique d'adsorption des ions  $Cr(VI)$  est très rapide. Le temps nécessaire pour réduire presque complètement les ions du  $Cr(VI)$  de concentration  $10^{-4}$  M est 10 min. La quantité du  $Cr(VI)$  adsorbée sur le copolymère de forte taille après 10 mn est égale à 18,6 mg/g et celle avec le copolymère de faible taille est égale à 14,04 mg/g. La quantité adsorbée augmente avec la taille du copolymère.

Cette étude a permis de mieux comprendre l'influence de la taille macromoléculaire sur la cinétique de la quaternisation du P4VP par le  $C_8Br$  et la rétention des ions de  $Cr(VI)$ . Elle ouvre des perspectives aussi bien en quaternisation qu'en application à la rétention du  $Cr(VI)$ .

Notre étude pourrait en effet facilement être étendue en utilisant d'autres techniques d'analyse telles que l'analyse thermogravimétrique (ATG) pour déterminer le taux maximum de la quaternisation et pour savoir la stabilité des copolymères en absence et en présence du  $Cr(VI)$ .

L'étude tensiométrique de nos copolymères en solution aqueuse pourrait aussi apporter des informations précieuses sur leurs comportements amphiphile à l'interface eau/air, la fluorescence nous permet d'apporter des informations sur certaines propriétés des micro-domaines hydrophobes

La détermination de la capacité de la rétention du  $Cr(VI)$  en fonction la taille macromoléculaire des copolymères sera estimée.

L'étude des films Langmuir des copolymères obtenus sera effectuée par réalisation des isothermes de compression à l'aide d'une balance de Langmuir.

# *ANNEXES*

## I. LA VISCOSIMETRIE

### 1. Rappels théoriques

L'étude de la viscosité des solutions macromoléculaires est une méthode empirique très utile pour déterminer la masse macromoléculaire des polymères. En effet, les perturbations produites sur l'écoulement d'un fluide par la présence de grandes molécules dissoutes dans ce dernier se traduisent par une augmentation de la viscosité du système. Cet accroissement de la viscosité est d'autant plus important que le volume hydrodynamique des macromolécules est plus grand [1,2]. Outre la détermination des masses moléculaires moyennes, la mesure de cet accroissement viscosimétrique permet de connaître les dimensions macromoléculaires c'est-à-dire atteindre la conformation moyenne du polymère. Cette technique permet également d'obtenir des renseignements intéressants sur les interactions polymère-solvant. Elle est utilisée avec intérêt dans l'étude des polymères ramifiés, de la détermination de la polydispersité des échantillons et dans la mise en évidence des phénomènes d'agrégaions des chaînes en solution [3]. L'emploi intensif de cette méthode et son avantage résident dans la facilité et la rapidité de sa mise en oeuvre et dans la possibilité de l'utiliser dans un très grand domaine de masses moléculaires [4].

Une solution de viscosité  $\eta$ , de concentration  $C$  dans un solvant de viscosité  $\eta_0$  est caractérisée par sa viscosité intrinsèque  $[\eta]$  déduite de la viscosité réduite  $\eta_{red}$ , par extrapolation à concentration nulle, selon la relation suivante :

$$\eta_{red} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0 C} = ([\eta] + K[\eta]^2 C + \dots) \quad (1)$$

Les masses viscosimétriques sont calculées en utilisant l'équation de Mark Houwink [5].

$$[\eta] = k \overline{M}_v^a \quad (2)$$

Où  $[\eta]$  est la viscosité intrinsèque en (dl/g).

$k$ ,  $a$  sont les constantes de Mark Houwink pour un polymère et un solvant donnée à une température fixe.

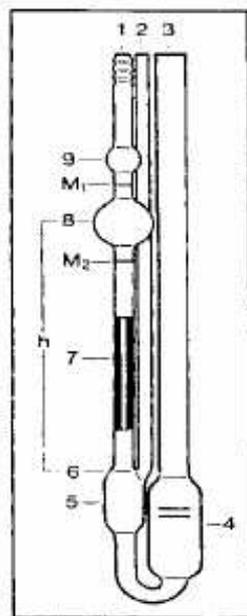
La viscosité absolue est très sensible au changement de la température. Le principe de la mesure est basé sur la détermination du temps d'écoulement d'un volume  $V$  de la solution.

## 2. Appareillage

Le viscosimètre utilisé est un viscosimètre à capillaire type Ubbelohde à écoulement de poiseuille du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO). La température est maintenue constante à l'aide d'un bain thermostaté à  $(25 \pm 0,1)$  °C. La viscosité absolue est très sensible au changement de la température. Nous avons utilisé le viscosimètre pour la détermination des masses molaire moyenne viscosimétrique.



**Figure 1:** Viscosimètre à capillaire utilisé type Ubbelohde



**Figure 2:** Schéma d'un capillaire pour viscosimètre type Ubbelohde

La figure 2 représente le schéma du viscosimètre selon Ubbelohd. Ce dernier est constitué principalement par les trois parties tubulaires (1, 2, 3), le tube capillaire (7) et la sphère de mesure (8). Les marques annulaires  $M_1$  et  $M_2$  sont imprimées sur le tube (1). Ces marques définissent non seulement le débit de l'échantillon mais aussi la pression hydrostatique moyenne  $h$ . Le tube capillaire (7) se termine dans la partie supérieure, réalisée comme calotte sphérique (6), du vase à niveau (5). Environ 15 ml de l'échantillon filtré est introduit dans le réservoir (4) par le tube large. Le volume du remplissage maximum est limité par les marques se trouvant dans le réservoir.

## II. CONDUCTIMETRIE

### 1. *Rappels théoriques*

La conductivité ionique s'explique par le déplacement des ions en solution, sous l'effet d'un champ électrique. Dans les solutions ioniques, les anions et les cations participent au transport du courant électrique, c'est le transport par migration des ions. Le sens de déplacement des cations donne le sens du courant électrique, les anions se déplacent en sens contraire. [6].

#### 1.1. *Principe de fonctionnement d'un conductimètre*

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. La mesure de la résistance  $R$  à l'aide d'une cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles et de même surface  $S$ , distantes d'une longueur  $l$ . Ces deux plaques sont des électrodes en platine recouvertes de noir de platine [6].

En imposant une différence de potentiel à ces électrodes, un courant électrique continu traverse la solution ionique. Sous l'action du champ électrique ainsi créé, les anions migrent vers l'anode et les cations vers la cathode. Il y a accumulation de charges électriques autour des électrodes (charges négatives autour de l'anode, charges positives autour de la cathode). Ce qui va créer un champ électrique antagoniste qui s'oppose au mouvement initial des ions.

#### 1.2. *Conductance et résistance*

La résistance de la solution électrolytique piégée dans la cellule de mesure du conductimètre s'exprime en fonction de la surface des électrodes et de la distance qui les sépare par la relation :

$$R = \rho.l/S \quad (3)$$

Le rapport  $K = l/S$  est appelé constante de cellule et a pour unité  $m^{-1}$  ou  $cm^{-1}$ .

La conductance est l'inverse de la résistance et se note G. L'inverse de la résistivité est appelé conductivité et noté  $\sigma$  ( $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )

$$G = 1/R = \sigma/K \quad (4)$$

### 1.3. Conductivité spécifique

Dans le cas d'un mono électrolyte en solution diluée, la conductivité spécifique  $\sigma$  est égale à la somme des conductivités de toutes les espèces ioniques présentes en solution :

$$1000 \sigma = \sum_i C_i \lambda_i \quad (5)$$

où  $\lambda_i$ : conductivité molaire exprimée en  $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$

Pour un polyelectrolyte en solution diluée et en absence de sel, on pourrait écrire en supposant un taux d'ionisation  $\alpha$  des charges égal à l'unité :

$$1000 \sigma = (\chi_c + \chi_p) C \quad (6)$$

où  $\chi_c$ : conductivité molaire du contre-ion

$\chi_p$ : conductivité du polyion (par monomère chargé)

C: concentration du polymère exprimée en moles d'unités monomères par litre

## 2. Appareillage

Toutes nos mesures ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre type CDM 210 (Radiometer, Meter Lab) du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO). Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de type CDC641T, sa constante  $K = 0,805 \text{ cm}^{-1}$ . Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . Nous mesurons directement la conductivité spécifique ( $\chi$ ) du volume de la solution (Fig.3).

Nous avons utilisé cette technique pour estimer le taux de quaternisation par le dosage des bromures et suivi la cinétique de la quaternisation des copolymères du P4VP de différentes quaternisé par des chaîne alkyles à l'aide d'une solution de nitrate d'argent.



**Figure 3:** *Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique.*

### III. Potentiometrie

Les mesures du pH ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre "DENVERT225" du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) en utilisant une électrode combinée de verre. Avant chaque mesure, le pH-mètre est étalonné à l'aide des solutions tampon (Titrisol Merck)  $\text{pH} = 7,00 \pm 0,02$  et  $\text{pH} = 4,00 \pm 0,02$ .

L'ajustement du pH des solutions du  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  a été effectué en ajoutant  $10 \mu\text{l}$  du NaOH (1 M) à l'aide d'une microburette. Les mesures sont faites à  $(25 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ . La mesure du pH est prise à agitation constante et après stabilisation.



**Figure 4 :** *potentiomètre utilisé avec sa cellule*

## IV. SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLET-VISIBLE

### 1. Principes

L'absorption moléculaire dans l'UV-Vis du spectre électromagnétique présente un très grand intérêt car elle dépend de la structure électronique de la molécule. Le domaine UV-Visible du spectre électromagnétique s'étend de 190 à 800 nm. Ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400nm) et au visible (400-800nm). Un spectre dans l'UV-Vis est une courbe précisant les variations d'absorption d'énergie pour une substance exposée à ces radiations. La courbe représente l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. La position du ou des maximums (s) d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ) correspond à la longueur d'onde de la radiation dont l'énergie provoque la transition électronique [7].

La spectroscopie d'absorption moléculaire est basée sur la mesure de l'absorbance A des solutions contenues dans des cellules transparentes ayant une longueur du trajet d'absorption égale à 1 cm selon l'équation de Beer-Lambert:

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.C \quad (7)$$

où: A: Absorbance

l: longueur du trajet d'absorption

C: concentration molaire

$\epsilon$ : coefficient d'extinction molaire

Le spectre, document de base fourni par le spectrophotomètre correspond au tracé des variations d'absorbance en fonction de la longueur d'onde exprimée en nm. Lorsque les atomes s'unissent pour former des molécules, des orbitales moléculaires apparaissent. A l'état fondamental, les électrons des liaisons occupent des orbitales dont les énergies sont les plus basses. L'absorption des photons se traduit par des transitions des électrons engagés dans les orbitales moléculaires et qui sont situées à la frontière entre les derniers niveaux occupés de l'état fondamental et les premiers niveaux non occupés des états excités [7].

Les transitions possibles sont:

#### - Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

La grande stabilité des liaisons  $\sigma$  des composés organiques se traduit par un écart important entre les niveaux orbitales frontières correspondants. Cette transition demande beaucoup d'énergie

### - Transition $n \rightarrow \pi^*$

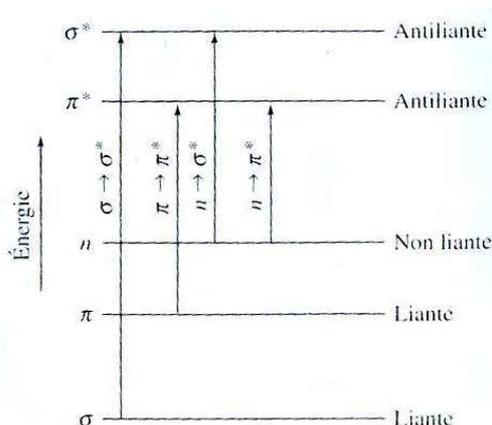
Cette transition est associée aux groupements tel que: carbonyle, nitroso. Elle résulte du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire liante  $n$  à une orbitale moléculaire antiliante  $\pi^*$ . Ce type de transition est rencontré dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un composé insaturé.

### - Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Le transfert d'un électron d'une paire libre (doublet  $n$ ) des atomes tels que O, N, S, X (halogène) à un niveau  $\sigma^*$ .

### - Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Les composés, qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption.



**Figure 5:** Représentation Schématique rassemblant les transitions dans les composés azotés

## 2. Appareillage

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre PERKIN ELMER LAMDA 800 du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique de l'université de Tlemcen. Les spectres d'adsorption ont été enregistrés à température ambiante en utilisant des cellules en quartz de traversée optique de 1 cm pour la phase liquide et une porte échantillon de longueur 0,4 cm et de largeur 0,6 cm pour la phase solide. La masse moyenne de l'échantillon est 0,06 g.



**Figure 6:** Appareil de l'Ultraviolet-visible, Lambda 800

Il faut pas les toucher avec les mains ou quoi se soit.



**Figure 7 :** compartiment du solide



**Figure 8 :** compartiment du liquide

## V. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF)

### 1. Principes

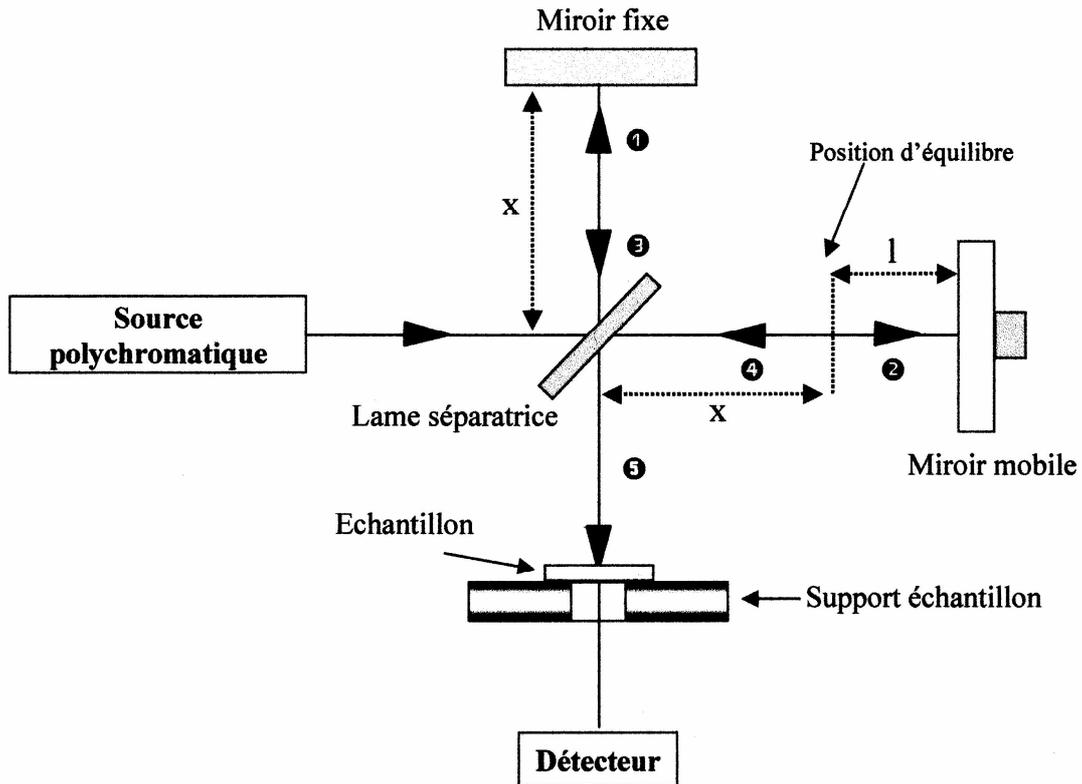
La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  (2,5-25  $\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Par conséquent un matériau de composition chimique et d'une structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde et les intensités de l'absorption, auxquelles le matériau absorbe. La figure 9 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

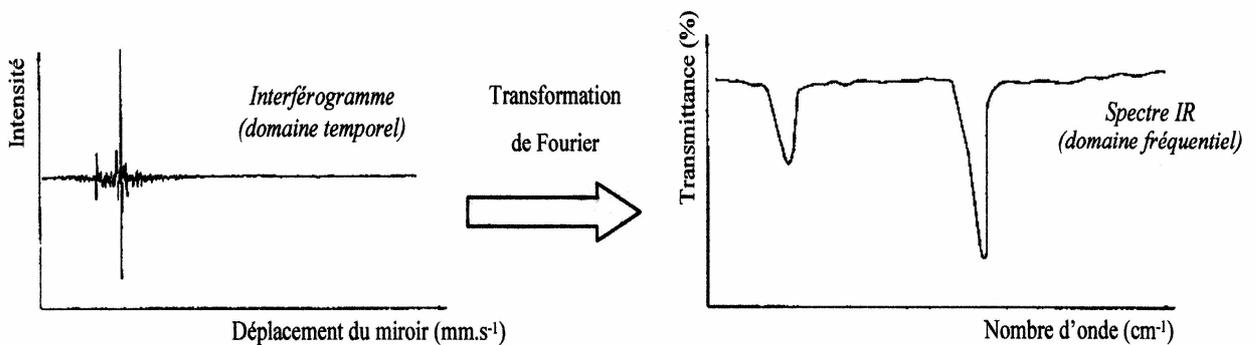
Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson (réalisé en 1891), (figure 9). Les radiations issues de la source rencontrent dans cet interféromètre une séparatrice (diviseur optique), formée d'un film de germanium déposé sur une lame de KBr. La semi-transparence de cette plaque permet de générer deux faisceaux dont l'un est dévié sur un miroir fixe (1) et l'autre sur un miroir mobile (2), dont on fait varier la distance à la séparatrice.

Cette plaque est de plus traitée pour laisser passer l'intégralité des signaux (3) et (4) issus des réflexions sur ces deux miroirs. L'interférence de ces deux signaux (constructive ou destructive, selon la position du miroir, se produit donc à ce niveau. Ces deux faisceaux, recombinaés sur le même trajet (5), traversent l'échantillon avant de venir frapper le détecteur qui mesure l'intensité lumineuse globalement reçue.



**Figure 9 :** Interféromètre de Michelson.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (figure 10), c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.



**Figure 10 :** Passage de l'interférogramme au spectre IR par transformation de Fourier.

## 2. Appareillage

Les spectres IRTF ont été réalisés à partir de poudre de KBr. Le mélange de notre échantillon sous forme solide avec le KBr permet, après passage sous presse, la synthèse de pastilles. Les pastilles ainsi formées sont ensuite placées dans le spectroscope SHIMADZU FIR- 8300 du laboratoire de département de chimie de l'université de Saida. L'analyse IRTF nous a permis de caractériser le P4VP synthétisé, les copolymères obtenus par la quaternisation du P4VP de différentes tailles par les alkyles bromés et les copolymères en présence des ions Cr(VI).

## VI. SPECTROSCOPIE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

### 1. Principe

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, décrite par son terme de spin nucléaire. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques. Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du noyau. D'où l'existence d'un champ magnétique interne. Ce dernier peut s'ajouter au champ extérieur: c'est le phénomène de déblindage ou s'opposer au champ extérieur: c'est le phénomène de blindage ou d'écran. Plus le blindage est intense, plus le noyau doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement des pics de résonance vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage. L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du noyau. Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent à la même valeur du champ: ils sont dits équivalents. Pour apprécier quantitativement le blindage que subit un proton, nous avons utilisé une référence. Nous utilisons par exemple le signal que donnent les protons du tétraméthylsilane - TMS -  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  que nous introduisons en petite quantité (1 à 2 %) dans l'échantillon. Cet étalon interne présente de nombreux avantages: les 12 protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal. Il est utilisable en faible quantité car son signal est intense et sa résonance a lieu à champ plus fort que dans la plupart des cas ainsi son signal est bien séparé des autres et à l'extrême droite de l'enregistrement. Il présente une grande inertie chimique vis-à-vis de la grande majorité des

échantillons. Il est très volatil ( $T_{eb} = 20\text{ °C}$ ) et s'évapore facilement de l'échantillon. Pour un proton, l'écart entre la valeur du champ pour lequel il résonne et cette origine constitue son déplacement chimique par rapport au TMS. Cette différence peut être exprimée soit en unités de fréquences (Hertz) soit avec une grandeur sans unité appelée le déplacement chimique ( $\delta$ ) qui s'exprime en ppm parties par million [7].

Nous avons utilisé la RMN  $^1\text{H}$  pour la caractérisation de nos échantillons P4VP (première partie) et pour déterminer le taux maximum de la quaternisation (deuxième partie)

## **2. Appareillage**

Nous avons utilisé un spectromètre Bruker Advanced 400 MHz du laboratoire de recherche sur les Matériaux Polymères de l'université de Pau et des Pays de l'Adour pour caractériser le P4VP et un spectromètre Bruker Advanced 300 MHz du laboratoire de recherche de monsieur Blbachir de l'université d'Oran.

## **VII. DIAGRAMMES DE PHASES**

### **1. Définition**

Un diagramme de phase est une représentation graphique, généralement à deux dimensions, représentant les domaines de l'état physique (ou phase) d'un système (corps pur ou mélange de corps purs), en fonction de variables, choisies pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés. Les diagrammes les plus simples concernent un corps pur pour des variables: la température et la pression; les autres variables souvent utilisées sont l'enthalpie, l'entropie, le volume massique, ainsi que la concentration en masse ou en volume d'un des corps purs constituant un mélange [8].

### **2. Techniques d'analyses de détermination des changements de phases**

Le diagramme de phases s'établit expérimentalement: on fait varier les conditions et l'on observe les changements de phases [8]

Les changements de phase peuvent s'observer de plusieurs manières:

- Certains produisent de la chaleur (par exemple la condensation ou une réaction chimique exothermique) ou en absorbant (par exemple la fusion ou des réactions chimiques endothermiques). Donc en mesurant les flux de chaleur, nous savons si un changement de phase a eu lieu; c'est l'analyse thermo différentielle (ATD);

- Certains induisent un changement de volume, une contraction (comme la condensation ou le réarrangement des atomes d'un solide dans une configuration plus compacte) ou une expansion (comme la vaporisation ou le réarrangement des atomes d'un solide dans une configuration moins compacte). Il suffit alors de mesurer les changements de volume, par exemple avec un piston mobile, la force étant imposée par le poids d'une masse ou bien par un système hydraulique;
- Nous pouvons à l'inverse observer les variations de pression, avec un manomètre, en imposant le volume avec un piston mobile;
- Observer à l'oeil nu l'état du système;
- Pour les différentes phases solides, nous pouvons reconnaître les différentes phases cristallines par diffraction aux rayons X.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Prud'Homme J., Prud'Homme R.E. Synthèse et Caractérisation des Macromolécules Canada: Montréal; partie B: 1981.
- [2] Flory P.J., Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press 1953; [chapitre 7].
- [3] Champetier G., Monnerie L. Introduction à la Chimie Macromoléculaire Hermann, Paris 1975; [chapitre 4]
- [4] Weill G., Quivoron C., Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaire 1 1970; [chapitre 5]
- [5] a: Mark H., Der Feste Korper, Hirzel, Leipzig. 1938, 103.  
b: Houwink M., J Prakt Chem 1940, 15, 157.
- [6] Milazzo G., Furlani C., Hilbert H., Lederer M., Levart E. Dunod, Paris 1969.
- [7] Skoog A., Holler F., Nieman A. Principes d'analyse Instrumentale France: De Boeck, Paris 2003.
- [8] Atkins P.W. Physical Chemistry. 6<sup>ème</sup> ed. Oxford University 1998.

## RESUME

Le poly (4-vinylpyridine) (P4VP) à différentes tailles a été synthétisé par voie radicalaire. Les masses moyennes ont été déterminées par viscosimétrie. Des copolymères à base de poly (4-vinylpyridine) à différentes tailles et le 1-bromooctane ou le 1-bromododécane [P4VP-C<sub>8</sub>Br ou P4VP-C<sub>12</sub>Br] ont été préparés dans l'éthanol à 70 °C. Afin de déterminer le seuil de solubilité de ces copolymères; des diagrammes de phases ont été établis en fonction du pourcentage en eau dans le mélange eau-éthanol. L'influence de la masse macromoléculaire sur la cinétique de quaternisation de P4VP par le C<sub>8</sub>Br a été étudiée par conductimétrie. Le taux maximum de la quaternisation du P4VP par le C<sub>8</sub>Br augmente avec la taille des chaînes macromoléculaires. Pour le P4VP de plus forte masse ( $M_v = 53,35.10^4$  g/mole) est de 82 % et pour le P4VP de plus faible masse ( $M_v = 0,5.10^4$  g/mole) est de 64 %. La cinétique de la quaternisation est plus rapide dans le cas des fortes chaînes que les courtes chaînes, les constantes de vitesse initiale sont respectivement  $4,8.10^{-5}$  l.mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> et  $2,52.10^{-5}$  l.mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. L'effet du solvant et la taille de la chaîne alkyle sur la cinétique de quaternisation ont été étudiées. Les copolymères obtenus ont été caractérisés par la résonance magnétique nucléaire du proton RMN<sup>1</sup>H et l'infrarouge transformation de Fourier IRTF. La RMN<sup>1</sup>H montre les même taux maximum de quaternisation que par conductimétrie. Le P4VP-C<sub>8</sub>Br a été utilisé pour la rétention du chrome hexavalent Cr(VI). Les résultats de l'UV-vis montrent bien que la rétention augmente avec la taille. L'analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier a clairement montré que le Cr(VI) a bien été adsorbé sur le P4VP-C<sub>8</sub>Br.

**Mots clés:** poly (4-vinylpyridine), quaternisation, cinétique, 1-bromooctane, conductimétrie, polyélectrolytes, adsorption, rétention, Cr(VI).

## ABSTRACT

The poly (4-vinylpyridine) (P4VP) with various sizes was synthesized by radicalize way. The viscosimetric average masses were determined by viscosimetry. Copolymers containing poly (4-vinylpyridine) with various sizes and the 1-bromooctane or the 1-bromododécane [P4VP-C<sub>8</sub>Br or P4VP-C<sub>12</sub>Br] were prepared in ethanol with 70 °C. In order to determine the solubility limit of copolymers; phase diagrams were established according to the water percentage in mixture water-ethanol. The influence of the macromolecular mass on the kinetics of the quaternisation of P4VP by C<sub>8</sub>Br or C<sub>12</sub>Br was studied by conductimetry. The copolymers obtained were characterized by NMR<sup>1</sup>H and TFIR. NMR<sup>1</sup>H shows the same highest rate of quaternisation as by conductimetry. The highest rate of the quaternisation increases with the increase of the size of P4VP. We thereafter used P4VP-C<sub>8</sub>Br for the retention of the ions of hexavalent chromium Cr (VI) from aqueous solutions. The results of the UV-vis show that the retention capacity increases with the size. The analysis by infra-red spectroscopy with transform of Fourier clearly showed that Cr (VI) was adsorbed on P4VP-C<sub>8</sub>Br.

**Key words:** poly (4-vinylpyridine), quaternisation, kinitic, 1-bromooctane, conductimetric, polyelectrolytes, adsorption, retention, Chromium VI.

## ملخص

تم تحضير الجزئ الضخم الـ P4VP بأطوال مختلفة عن طريق البلمرة الجذرية. تم تعيين الكتل النسبية للزوجة بواسطة قياس اللزوجة. تم تحضير الجزئ الضخم الـ P4VP-C<sub>8</sub>Br و P4VP-C<sub>12</sub>Br بواسطة الـ P4VP بأطوال مختلفة و 1-bromooctane او 1-bromododécane في الإيثانول و في درجة حرارة 70 درجة مئوية. لتحديد عتبة الذوبان قمنا برسم مخطط مجالات الذوبان و هذا بأخذ اعتبار نسبة الماء داخل خليط ماء-إيثانول. تم دراسة تأثير طول الـ P4VP على الجزئية التبريحية بواسطة C<sub>8</sub>Br عن طريق الناقلية. حددت بنية الجزئيات الضخمة المتحصل عليها بواسطة مطيافية التجاوب المغناطيسي النووية (RMN<sup>1</sup>H) و الأشعة ما فوق الحمراء IR. بين الـ RMN<sup>1</sup>H نفس النسب المتحصل عليها عن طريق الناقلية. النسبة القصوى للتبريحية تزداد مع طول الـ P4VP. استعمالنا لاحقاً الـ P4VP-C<sub>8</sub>Br من أجل التقاط ايونات الكروم السداسي من محاليل مائية. نتائج الأشعة ما فوق البنفسجية uv-vis أثبتت أن القدرة على الالتقاط تزداد مع طول الـ P4VP. اظهر التحليل بالأشعة ما فوق الحمراء IR التصاق الكروم السداسي علي الـ P4VP-C<sub>8</sub>Br.

**الكلمات المفتاحية:** الـ P4VP, التبريحية, الحركية, الناقلية, التقاط الكروم السداسي.