



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par :

Mr Torchi Mohammed

Sur le thème

Etude potentiométrique et thermodynamique d'un polymère en solution

Soutenu publiquement le 08 octobre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr MEDJAHED Kouider	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr TENNOUGA Lahcene	Professeur	Ecole (ESSA) Tlemcen	Encadreur
Mr BOURAS Brahim	M.C.A	Université de Tlemcen	Examineur
Mr HOCINE Tayeb	M.C.B	Université de Tlemcen	Examineur

Année Universitaire : 2019 ~ 2020

***A* ma mère**

***A* mon père**

***A* mon frère**

***A* ma sœur**

***A* mes familles et amis**

Remerciements

Je tiens remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon mémoire de master et qui m'ont aidée lors de sa rédaction .

Je voudrais dans un premier temps remercier , mon directeur de mémoire L. Tennouga , professeur à l'école supérieur en sciences appliquées de Nemcen , pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion .

Je remercie également Madame W. Bensaleh qui ma suivi mon travail étape par étape. Elle a partagé ses connaissances et expériences dans ce milieu .

Je remercie ensuite l'ensemble des membres du jury, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir étudier avec attention mon travail : Mr K. Medjahed pour avoir accepté d'être le président de jury ; B. Brahim et J. Hocine pour avoir accepté d'examiner cette thèse et pour m'avoir aidé et bien accueilli.

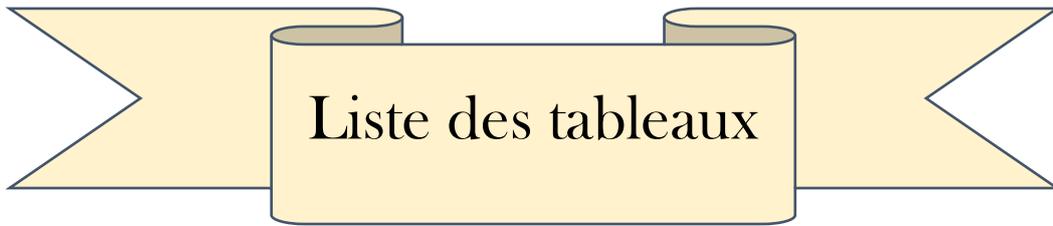
Je tiens remercier tous l'équipe de recherche de laboratoires d'applications des électrolytes et de polyélectrolytes organiques (LAEPO) , mes enseignants K. Medjahed d'avoir accepté d'être président de jury . B. Brahim , J. Hocine , J. benabadji , S. Belkaid de qui nous avons beaucoup appris pour arriver à cet étape .

Mes collègues , mes amis qui ont moi aidée pour terminer cette mémoire Gafour keir-eddine , Zennaki Med ElAmine , Abdessacui Imane merci beaucoup et bon courage au votre soutenance .

*À la fin un grand merci é mes familles , mes parent , mon frère , ma sœur pour
leur encouragement .*

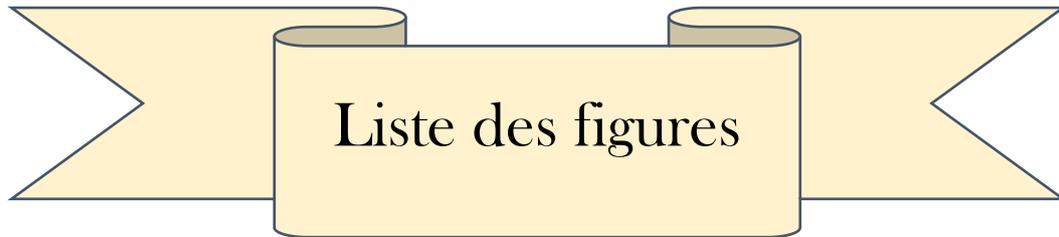
Ton frère

Torchi Mohammed



Liste des tableaux

Tableau III.1: Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la concentration du copolymère



Liste des figures

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

Figure I.2 : Les polymères

Figure I.3 : les molécules modèle

Figure I.4 : Type de courbe $F(T) = f(t)$ Figure

Figure II.1 : pH-mètre Denver Instruments Model 225

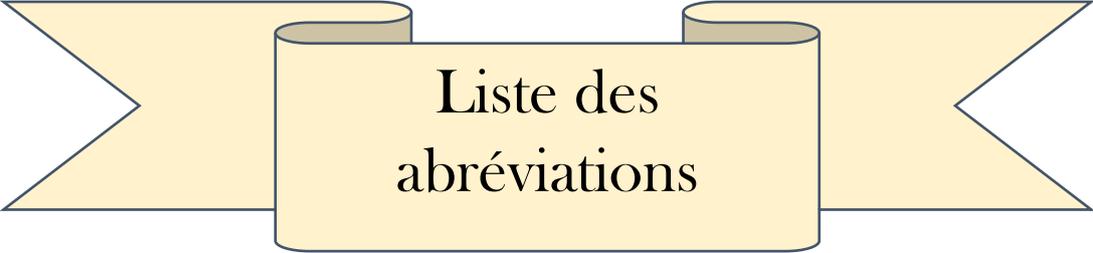
Figure III.1 : Polymérisation radicalaire de 4-vinylpyridine

Figure III.2 : Schéma général d'une réaction de quaternisation

Figure III.3 : Variation de l'énergie de Gibbs ΔG vs degré de neutralisation α du
P4VPC₈Br20%

Figure III.4 : Conformation de transition du Poly(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide)
en solution aqueuse avec HCl et l'effet thermodynamique

Figure III.5 : Enthalpies de dissociation ΔH^0 et changement d'entropie de dissociation
 ΔS^0 en fonction de la concentration du copolymère P4VPC₈Br 20%



Liste des abréviations

VP	Vinylpyridine
4VP	4-vinylpyridine
2VP	2-vinylpyridine
P4VP	Poly(4-vinylpyridine)
P4VPC ₈ Br	Poly (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium
PAA	Polyacideacrylique
AAM	N,N-methyl-bisacrylamide
Ṙ	Radical
α	Degré de neutralisation
k_d	Constante de vitesse de dissociation de l'amorceur
K_p	Constante de vitesse de propagation
K_{tc}	Constante de vitesse de terminaison
ϵ	La permittivité du milieu
C ₂ H ₆ O	Ethanol
CHCl ₃	Chloroforme
C ₆ H ₁₄	Hexane
AgNO ₃	Nitrate d'argent
C ₄ H ₁₀ O	Etherdiéthylique
C ₇ H ₈	Toluène
CH ₄ O	Méthanol
C ₁₄ H ₁₀ O ₄	Le peroxyde de benzoyle

HCl	Acide chlorhydrique
T_{eb}	Température d'ébullition
T_f	Température de fusion
M	Masse molaire
d	Densité
R	Rendement
pH	Acidité ou l'alcalinité de la solution
ATG	Analyse thermogravimétrique
ΔG_{diss}	Energie libre de Gibbs de dissociation d'une mole de protons (Joule/mole)
pKa	Constante de dissociation apparente
pK ₀	Constante de dissociation intrinsèque
ΔH°	Variation de l'Enthalpie (Joule/mol)
ΔS°	Variation de l'Entropie (Joule/mole K)

Table des matières

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Rappel sur le poly(4-vinylpyridine)	4
I.1.1. Introduction.....	4
I.1.2 Polymérisations des vinylpyridines.....	6
I.1.1.2 Polymérisation radicalaire.....	6
I.1.1.3. Polymérisation anionique ou par coordination.....	7
I.1.1.4. Copolymérisation.....	8
I.1.1.5. Formation des complexes.....	8
I.1.1.6. Polymères stéréoréguliers.....	8
I.1.1.7. Polymérisation spontanée.....	8
I.1.2. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly(4-vinylpyridine)	9
I.1.2.1. Les paramètres influençant la cinétique de quaternisation des PVP.....	10
I.1.3. Applications.....	13
Références bibliographiques.....	15

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II. Potentiométrie.....	18
-------------------------	----

II.1. Rappel théorique.....	18
II.2. Appareillage utilisé.....	21
Références bibliographiques.....	22

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Préparation de copolymères poly (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium).	23
III.1.1. Synthèse des P4VPC₈Br.....	23
III.2. Etude potentiométrique et thermodynamique de poly (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium).....	26
III.2.1. Introduction.....	26
III.2.2. Etude potentiométrique.....	27
III.2.3 Préparations des solutions.....	29
III.2.4. Etude thermodynamique.....	29
Références bibliographiques.....	37
Conclusion.....	39

***INTRODUCTION
GENERALE***

Introduction générale

Ces dernières années l'usage de polymères s'est répandue, cette expansion est due à la multiplicité des applications des matériaux polymères dans différents domaines industriels, médicales, spatiales, agricoles et environnement.

Les matériaux macromolécules ont plusieurs propriétés que ne trouvent pas dans les matériaux traditionnels comme les métaux et les matériaux les minéraux. A cause de ces propriétés les macromolécules ont de grands intérêts scientifiques, économiques, industriels et autres. Les chimistes sont développés des méthodes pour la synthèse de nouveaux polymères qui ont les voir dans des applications pratiques mécaniques, thermiques, électriques, optiques etc...[1].

Les polyélectrolytes ce sont des polymères très utiles dans l'industrie son rôle est de protéger les surfaces métalliques comme le cas de poly(4-vinylpyridine) et ces dérivés, ces matériaux sont ajoutés aux solutions acides empêche la corrosion par formation d'une couche mince sur les surfaces métalliques [2-4]. Ils ont utilisé aussi comme des agents épaississants ou gélifiants dans les solutions aqueuses à cause de son propriétés rhéologiques [5].

L'étude des polymères hydrosolubles s'est développée considérablement au cours des années et l'utilisation de ces polymères a été élargie à de nombreux domaines.

Les nouvelles recherches demande d'utiliser les polyélectrolytes dans des procédés ou des formulations diverses au place des solvants organiques, en particulier les polymères amphiliques se sont placés en premières lignes [6].

Les polymères amphiliques ont des séquences ou des groupements qui ont une différente polarité. Cette caractérisation donne une affinité très différente pour les solvants et en particulier pour l'eau. Par conséquent ces polymères ont des propriétés originales d'organisation en solution aqueuse et aux interfaces impliquant une phase aqueuse [7].

Le poly(4-vinylpyridine) et ses dérivées présentent de très grands intérêts grâce au le nombre important d'applications [8,9]. Donc les chimistes montrent que ce polymère est un très bon polymère complexant qui a un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu.

Ces polymères sont sensibles aux acides où ils deviennent hydrosolubles et adoptent un comportement polyélectrolyte, ils ont des propriétés variables et du taux de charge, du taux de

sels, de la force ionique et d'autres paramètres. Il y a plusieurs recherches qui ont étudié le comportement de poly(4-vinylpyridine) en solution [10] .

Ce polymère passe par plusieurs synthèses de modification comme la réaction de quaternisation (greffage des nouveaux substituants) pour améliorer ou modifier ces propriétés. Les résultats de ces modifications montrent une variation notable de sa température de transition vitreuse et de son comportement associatif ou thermoassociatif [11].

Dans notre travail on va étudier le poly (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium), c'est un copolymère formé à partir de greffage d'un agent réticulant (octyl bromés) avec le poly(4-vinylpyridine).

Dans le 1^{er} chapitre on va donner un rappel sur la poly(4-vinylpyridine), sa définition, sa synthèse et ces applications. Dans le 2^{ème} chapitre on va donner un rappel sur la méthode potentiométrie et dans le 3^{ème} chapitre on va présenter la synthèse de quaternisation et les applications de ce produit, puis les résultats obtenus à partir d'une étude potentiométrique et thermodynamique de notre copolymère.

Références bibliographiques

- [1] P. Lalanne, S. Rey, F. Cansell, T. Tassaing, and M. Besnard, *J. Supercrit. Fluids*, vol. 19, no. 2, pp. 199–207, 2001.
- [2] S. Belkaid, K. Tebbji, A. Mansri, A. Chetouani, and B. Hammouti, *Res. Chem. Intermed.*, vol. 38, no. 9, pp. 2309–2325, 2012,
- [3] A. Mansri, B. Bouras, B. Hammouti, I. Warad, and A. Chetouani, “*Res. Chem. Intermed.*”, vol. 39, no. 4, pp. 1753–1770, 2013.
- [4] Abed, Y., Arrar, Z., Hammouti, B., Aouniti, A., Kertit, S., & Mansri, A. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 96(8), 1347-1355.1999.
- [5] D. Saha and S. Bhattacharya, *J. Food Sci. Technol.*, vol. 47, no. 6, pp. 587–597, 2010, doi: 10.1007/s13197-010-0162-6.
- [6] B.Bouras , thèse de doctorat , Université Tlemcen, pp. 2, 2013.
- [7] Soraya BELKAID, , thèse de doctorat, Université Tlemcen, pp. 3, 2013.
- [8] A. San Juan, D. Letourneur, and V. A. Izumrudov, *Bioconjug. Chem.*, vol. 18, no. 3, pp. 922–928, 2007.
- [9] U. G. Gautam, A. Shundo, M. P. Gautam, M. Takafuji, and H. Ihara, *J. Chromatogr. A*, vol. 1189, no. 1–2, pp. 77–82, 2008.
- [10] L. Tennouga, W. Bensalah, and A. Mansri, *E-Polymers*, vol. 18, no. 6, pp. 551–558, 2018.
- [11] S. Turmanova, K. Vassilev, and S. Boneva, “*React. Funct. Polym.*”, vol. 68, no. 3, pp. 759–767, 2008.

***SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE***

I.1.1. Introduction

Les polymères ont une grande importance dans notre environnement quotidien car ils sont des matériaux les plus utilisés. 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, ils ont concouru les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux et organiques [1].

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. Donc il est possible maintenant de fabriquer sur mesure de nouvelles substances macromoléculaires qu'ont différentes caractéristiques comme la masse molaire, la structure et les propriétés en phase ou en solution.

Les chimistes ont trouvé que les matériaux polymères naturels ou synthétiques ont une grande variété de propriétés pour appliquer dans les pratiques mécaniques, thermiques, électriques, optiques, etc... le centre de grands intérêts scientifiques, économiques, industriels et autres. Ainsi, les chimistes développent des méthodes pour la synthèse de nouveaux polymères, pour cette raison les macromolécules ont un grand intérêt scientifiques et économiques dans l'industrie [2].

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. Pour les chaînes macromoléculaires où les monomères sont identiques, la macromolécule est appelée homopolymère. Pour les chaînes qui sont composées de différents monomères ils sont appelées copolymères[3]. Le polymère qu'on va utiliser est le poly(4-vinylpyridine).

Les poly(4-vinylpyridine)(s) ont des spéciaux caractéristiques à cause de l'existence de l'atome d'azote du noyau pyridinique. La faible basicité de la pyridine en présence de cet atome rend possible diverses réactions sur les poly(vinylpyridine)(s) notamment celles avec les acides et les agents quaternisants. Ces caractéristiques permettent que cette polymère d'avoir plusieurs applications. Sa faible basicité permette que ce polymère fasse différentes réactions avec les acides et les agents quaternisants.

Le poly (4-vinylpyridine) est un polymère qui présente un grand intérêt pour les chercheurs vu le nombre important d'applications auxquelles il a donné lieu. Il a de très bonnes propriétés mécaniques et filmogène. 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 [4].

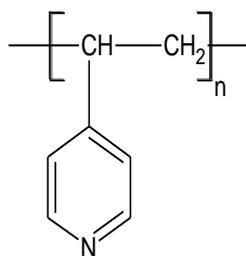


Figure I.1: Structure des poly (4vinylpyridine) (s)

Le P4VP est utilisé aussi avec les acides, comme catalyseurs non toxiques, dans les synthèses organiques, en raison de sa compatibilité avec l'environnement. L'utilisation de ce support a présenté des avantages importants tel que: bonne stabilité, bonne réactivité, possibilité d'application en tant que catalyseur solide dans des autres réactions organiques [5]. Le P4VP est utilisé aussi pour la rétention du cuivre [6], dans la fabrication des membranes [7] et pour la préparation des microgels [8].

Par ailleurs le copolymère de P4VP et le polystyrène PS ont permis de synthétiser un polymère mémoire. La structure de ce dernier et tant que semi-conducteur organique, permet de réaliser des circuits et des dispositifs de mémoires intégrés dans des applications électroniques en plastiques moins coûteuses [9].

La stabilité des dispersions de ces microgels trouve son origine principalement à partir des groupes pyridiniums se trouvant à la surface [10]. La 4-vinylpyridine a la possibilité de faire des coordinations avec les ions métalliques [11-13].

Par exemple, le $[P4VP^+-C_4BF_4^-]$ a été utilisé comme matrice pour l'adsorption du Cr(VI). Le taux d'élimination était de 72.2% et ce résultat peut être attribué à l'interaction de la charge positive présente dans la chaîne principale [14].

I.1.2 Polymérisations des vinylpyridines

La polymérisation de les vinylpyridines peut ce fait de deux manières soit par polymérisation radicalaire soit par polymérisation anionique. La polymérisation radicalaire de ce polymère est similaire à celle du styrène.

I.1.1.2 Polymérisation radicalaire

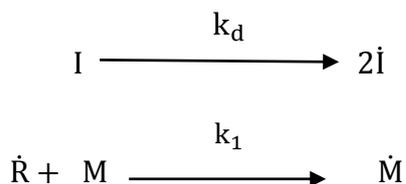
La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques est une réaction en chaîne. Elle est amorcée par une espèce réactive R^* produite à partir d'un composé I appelé initiateur :



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.

- a. 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 respectivement k_d et k_1 .



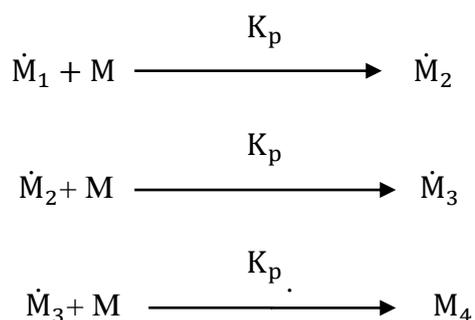
M : Monomère.

k_d : Constante de vitesse de dissociation homolytique de l'initiateur.

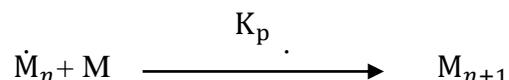
k_1 : Constante de vitesse de l'attaque des R aux premiers monomères.

b. Etape de propagation : La propagation constitue l'étape de croissance des radicaux monomères. 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 comme suit :

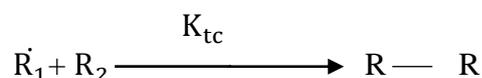


Et plus généralement par



Où K_p est la constante de vitesse de propagation.

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



K_{tc} : est la constante de vitesse de terminaison par recombinaison.

I.1.1.3. Polymérisation anionique ou par coordination

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 contrairement au 4-vinylpyridine 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 [15].

I.1.1.4. Copolymérisation

Les copolymères greffés et les copolymères à blocs du vinylpyridine sont d'importants agents émulsifiants [16], des thermoplastiques [17] et des membranes [18]. Les copolymères en block sont généralement préparés par addition séquentielle des monomères aux initiateurs anioniques. La 4-vinylpyridine se copolymérise avec un grand nombre de monomères vinyliques non acides.

Le P4VP peut être utilisée dans la synthèse de block des copolymères; citons poly(4-vinylpyridine) et polystyrène [19] et le block copolymères poly(N-isopropylacrylamide-block-(4-vinylpyridine)), ce dernier a un comportement hydrophile et une étroite polydispersité [20].

I.1.1.5. Formation des complexes

Le 4-vinylpyridine est un bon donneur d'électrons. Il forme facilement des liaisons de coordination avec les métaux [13]. 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.1.1.6. Polymères stéréoréguliers

La polymérisation radicalaire du 4VP fournit exclusivement des polymères P4VP atactiques [21]. La formation de liaisons par interactions intermoléculaires dans le cas des 4VP est plus importante que celle du 2VP.

I.1.1.7. Polymérisation spontanée

La polymérisation spontanée des sels de vinylpyridinium N-alkylé a fait l'objet de nombreuses études [22,23]. Elle fournit des polymères 100 % quaternisés quelques soient les concentrations en 4VP utilisées.

I.1.2. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly(4-vinylpyridine)

Les vinylpyridines se polymérisent en présence des acides [24,25]. La structure des polymères chargés dépend des conditions de la polymérisation. Nous pouvons modifier les propriétés des P4VP par greffage de nombreux substituants. Les études ont fait sur la quaternisation de la pyridine, des pyridines substituées et des polyvinylpyridines (PVP) utilisant des halogénures d'alkyles.

Strauss et al. [26,27] sont les premiers qui faisaient la quaternisation du poly(2-vinylpyridine) par le 1-bromododécane, le produit finale a un taux de conversion faible (33,7% dans le nitroéthane pendant 15 jours à 80°C), mais la quaternisation de poly(4-vinylpyridine) donnée un taux de conversion de (46,4%) suite d'un certain effet stérique sur la réaction. Sur le même polymère, l'effet du milieu réactionnel a été étudié en opérant dans des solvants ayant des constantes diélectriques élevées comme le sulfolane [28]. Ce polymère atteint ainsi une alkylation quasi-complète (95%) dans le cas d'un groupe n-propyle, greffon encore peu volumineux. Pour autre réactions d'alkylations avec différents bromures d'alkyles et bromures d'arylalkyles les chercheurs ont trouvé que la diminution de réactivité due à un effet stérique et que l'importance de cet effet augmente avec la taille du réactif bromé.

Gramain et al.[29] reprennent le problème et partent de l'hypothèse que la réaction de quaternisation du poly(4-vinylpyridine) suit une cinétique du deuxième ordre comme dans le cas de la pyridine. Ils ont utilisé le diméthylformamide, le nitrométhane, le carbonate de propylène, le 2,4 diméthylsulfolane et le sulfolane comme solvants (le sulfolane a la constant diélectrique la plus élevé par conséquent donne le taux de quaternisation le plus fort -40.5% avec le 1-bromobutane). Cette étude est faite pour avoir l'importance d'effet de solvant sur la réaction de quaternisation. Les solvants cités précédemment montrent un phénomène de ralentissement de la quaternisation après 20 à 30% de conversion. Donc ils ont prendre en considération l'influence de la

nature du solvant sur les conformations prises par le polymère en solution et par la suite sur le taux de conversion en ajoutant des quantités progressives du méthanol au mélange réactionnel à base de sulfolane [30].

A partir d'une teneur de 10% lorsque on ajoute le dernier solvant la disparition des associations globulaires denses formées en présence du sulfolane. Le méthanol diminue les interactions intermoléculaires, par conséquent il facilite la diffusion de l'agent alkylant dans la structure macromoléculaire. Donc il explique pourquoi la réaction de la quaternisation est plus vite dans le méthanol.

En conclusion, ce travail montre que la réaction de quaternisation est gouvernée par l'effet stérique de l'agent alkylant et la conformation du polymère en solution. Pour obtenir un taux de quaternisation quasi quantitatif. Fischer et al. [31] ont synthétisé par polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) des polymères diblocs, un des blocs étant le poly(4-vinylpyridine). Ensuite, ils quaternisent ensuite les motifs répétitifs de ce bloc par une chaîne alkyle en C_{16} . Plus tard la quaternisation de copolymères poly(4-vinylpyridine) a fait utilisant la même chaîne alkyl C_{16} dans l'éthanol pendant 70 heures à 70 °C, le résultat donne un taux de quaternisation de 75% [32].

I.1.2.1. Les paramètres influençant la cinétique de quaternisation des PVP

a. Influence de la position de l'atome d'azote

Loucheux et al. [33] 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 se font dans le sulfolane jusqu'à conversion complète pour les petites molécules A', B' et C', cette réaction a une cinétique du second ordre, mais les constantes de vitesse sont différentes.

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

La cinétique de la quaternisation de PVP est d'ordre 2 puisque l'atome d'azote est en position para, la réaction suivit cet ordre plus longtemps que l'azote est en position méta. Et plus longtemps que l'azote est en position ortho[33]. Il est constaté que plus l'amine est accessible, plus la plage de linéarité est importante.

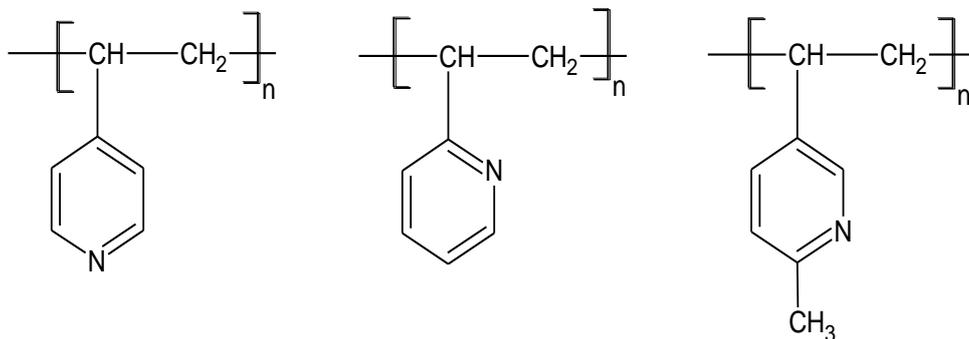


Figure I.2 : Les polymères

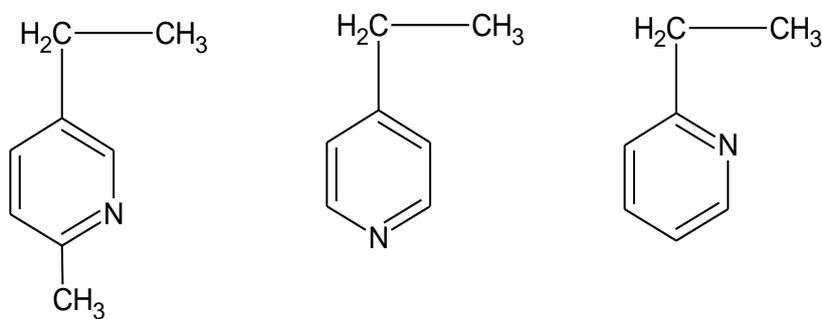


Figure I.3 : les molécules modèles

b. Influence de la taille de l'agent alkyle

La quaternisation du poly(4-vinylpyridine) a été étudié utilisant comme quaternisants les bromures d'éthyle, de N-propyle et de N-butyle dans le sulfolane. Les chercheurs ont remarqué que la vitesse de la réaction ralentie 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 I.4) [28,34].

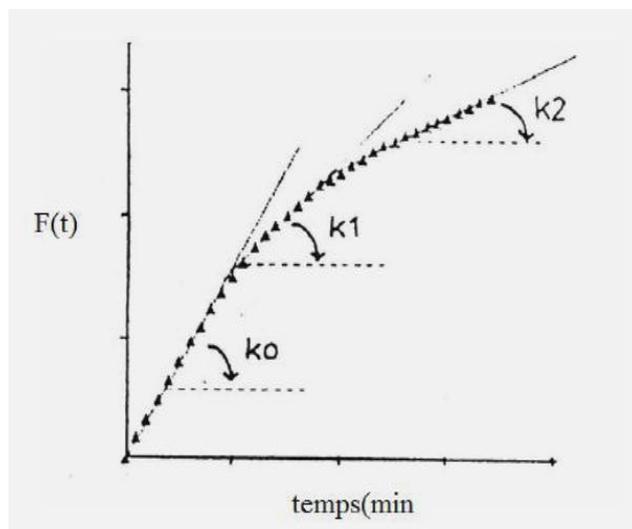


Figure I.4 : Type de courbe $F(T) = f(t)$ [34]

c. Influence du solvant

Les halogénures d'alkyles sont utilisés pour la quaternisation des poly(vinylpyridine) dans des solvants différents à constante diélectrique élevée et notamment dans le sulfolane ($\epsilon = 42$ à 50 °C) [35].

Le solvant doit être polaire et de préférence aprotique [36]. Il doit également solubiliser le polymère neutre, le polymère quaternisé et le quaternisant. Le sulfolane contrairement au DMF ou DMSO (des solvants couramment utilisés pour la réaction de quaternisation) est peut éviter les réactions parasites au cours de la réaction. Par conséquent, il est le meilleur solvant utilisé pour la quaternisation.

d. Influence du rapport quaternisant / P4VP

Le rapport (agent alkylant / base) joue un rôle important dans la vitesse de quaternisation. Lors de la quaternisation du polyvinylpyridine par les bromures d'éthyle, de propyle et de benzoyle dans le sulfolane, les remarques tirées présentent que plus la teneur en agent alkylant est forte, plus la constante de vitesse est faible [33]. Mais par

contre, lors de la quaternisation de la polyvinylpyridine les remarques clarifient une variation significative de k_0 lors de la modification du rapport a/b [28].

I.1.3. Applications

Les copolymères dérivés des vinylpyridine sont utilisés dans les produits synthétiques, dans les caoutchoucs et dans la teinture des fibres acryliques. Les polyélectrolytes à base des vinylpyridines sont utilisés comme échangeurs d'ions, des flocculants ou des émulsifiants [37].

Les copolymères vinylpyridines-acide acrylique où acide méthacrylique sont solubles dans l'eau dans tout le domaine du pH. On peut les voir dans les domaines pharmaceutiques car ils ont une couche amphotère, peut être préparée à partir de ces copolymères. Dans les réactions d'oxydation et de réduction, le poly(vinylpyridine) joue un rôle important, il est utilisé comme un polymère support. Les membranes à base des P4VP ont une excellente stabilité thermique (décomposition thermique entre 270 et 350 °C) et une très bonne conductivité [2].

Le 4-vinylpyridine est utilisé dans la synthèse de poly(4-vinylpyridine-co-acide crotonique-co-divinylbenzène) car il améliore nettement la stabilité thermique du copolymère mieux que l'utilisation de l'acide crotonique en présence du divinylbenzène tout seul [38].

Le 1,4-dibromobutane est utilisé comme un réticulant des poly(4-vinylpyridine)(s). Les produits obtenus sont greffés sur du charbon noir et utilisés comme adsorbants d'humidité [39].

Les poly(4-vinylpyridine)(s) sont ajoutés aux complexes de poly(4-vinylpyridine)(s)/ADN. Cette addition a affecté les propriétés physico-chimiques de ces complexes. Le but d'étudier cette réaction est pour optimiser la quantité de poly(4-vinylpyridine) et de voir son impact sur le don de cellules [40].

Dans la chromatographie en phase liquide les gels à base de poly(4-vinylpyridine) sont utilisés pour séparer les polymères aromatiques cycliques [41].

Dans la réaction d'hydrogénation et l'oxydation des alcènes, des sulfates, des alcools et des aldéhydes les chimistes utilisent des complexes à base des

copolymères [4-vinylpyridine, polyéthylène et poly(tetrafluoroéthylène)]; avec différents ions pour catalyser cette réaction [42].

L'élimination des ions Ni(II), Pb(II), Cd(II) et Cu (II) se fait par l'utilisation des copolymères qui produisent à partir de divinylbenzene et le poly(acideacrylique) (PAA) avec leN,N-methylene-bisacrylamide (PAAM) avec l'ajout de P4VP comme réticulant, mais pour les ions Cu(II) et les ions Cd (II) ils ont utilisé de PAA pour les éliminer [43]. Le poly(4-vinylpyridine) quaternisé avec le 2-chloroacetamide a été utilisé pour la rétention sélective du mercure [44].

Références bibliographiques

- [1] V. Massardier, *Comptes Rendus Chim.*, vol. 5, no. 6, pp. 507–512, 2002.
- [2] P. Lalanne, S. Rey, F. Cansell, T. Tassaing, and M. Besnard, *J. Supercrit. Fluids*, vol. 19, no. 2, pp. 199–207, 2001.
- [3] R. A. Durst, A. J. Bäumner, R. W. Murray, R. P. Buck, and C. P. Andrieux, *Pure Appl. Chem.*, vol. 69, no. 6, pp. 1317–1323, 1997.
- [4] W. Bensalah, thèse de doctorat. Université de Tlemcen 2019.
- [5] K. J. Borah, P. Dutta, and R. Borah, *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 32, no. 1, pp. 225–228, 2011.
- [6] K. I. Benabadji, E. Choukchou-Braham, L. Tennouga, M.F. Guimon, J. Francois, A. Mansri, *Physical & chemical news*, (21), 30-33, 2005.
- [7] H. Bessbousse *et al.*, *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 118, pp. 48–54, 2014.
- [8] Q. Chen, X. Shen, and H. Gao, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 275, no. 1–3, pp. 45–49, 2006.
- [9] W. L. Leong *et al.*, *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 12, pp. 2325–2331, 2008.
- [10] H. In and T. H. E. Microgels, vol. 23, no. 6, pp. 635–642, 2005.
- [11] A. Mansri, K. I. Benabadji, J. Desbrières, and J. François, *Desalination*, vol. 245, no. 1–3, pp. 95–107, 2009.
- [12] M. Rams *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 4, pp. 3232–3243, 2017.
- [13] S. Malynych, I. Luzinov, and G. Chumanov, *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 6, pp. 1280–1285, 2002.
- [14] X. Briones O. *et al.*, *React. Funct. Polym.*, vol. 124, pp. 64–71, 2018, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2018.01.003.
- [15] M. Tardi and D. Rougi, vol. 3, no. 7, pp. 85–99, 1967.
- [16] K. Ishizu, Y. Kashi, T. Fukutomi, and T. Kakurai, “ *Die Makromol. Chemie*, vol. 183, no. 12, pp. 3099–3107, 1982.
- [17] V. Crivello, J. L. Lee, and D. A. Conlon, “ vol. 1279, pp. 1251–1279, 1986.
- [18] K. Ishizu, K. Inagaki, K. Bessho, and T. Fukutomi, *Die Makromol. Chemie*, vol. 185, no. 6, pp. 1169–1175, 1984,

- [19] R. Yang, Y. Wang, X. Wang, W. He, and C. Pan, *Eur. Polym. J.*, vol. 39, no. 10, pp. 2029–2033, 2003,
- [20] Y. Xu, L. Shi, R. Ma, W. Zhang, Y. An, and X. X. Zhu, “ *Polymer (Guildf).*”, vol. 48, no. 6, pp. 1711–1717, 2007,
- [21] K. Matsuzaki, T. Matsubara, and T. Kanai, “ *J Polym Sci Polym Chem Ed*”, vol. 15, no. 7, pp. 1573–1583, 1977,
- [22] K. Benmansour, K. Medjahed, L. Tennouga, and A. Mansri, “ *Eur. Polym. J.*”, vol. 39, no. 7, pp. 1443–1449, 2003,
- [23] A. Chetouani, K. Medjahed, K. E. Sid-Lakhdar, B. Hammouti, M. Benkaddour, and A. Mansri *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 10, pp. 2421–2430, 2004.
- [24] K. Fujimori, G. T. Trainor, and M. J. Costigan, “ *J. Polym. Sci. A1.*”, vol. 22, no. 10, pp. 2479–2487, 1984.
- [25] W. K. Fife, P. Ranganathan, and M. Zeldin, no. 14, pp. 5610–5613, 1990.
- [26] U. P. Strauss and E. G. Jackson, “ *J. Polym. Sci.*”, vol. 6, no. 5, pp. 649–659, 1951.
- [27] U. P. Strauss, S. J. Assony, E. G. Jackson, and L. H. Layton, “ *J. Polym. Sci.*”, vol. 9, no. 6, pp. 509–518, 1952.
- [28] W. Fletcher, pp. 1629–1635, 1977.
- [29] Y. Frère and P. Gramain, *Macromolecules*, vol. 25, no. 12, pp. 3184–3189, 1992.
- [30] C. Chovino and P. Gramain, “ *Macromolecules*”, vol. 31, no. 20, pp. 7111–7114, 1998.
- [31] A. Fischer, A. Brembilla, and P. Lochon, *Polymer (Guildf).*, vol. 42, no. 4, pp. 1441–1448, 2001.
- [32] A. Mansri and S. Belkaid, *Desalin. Water Treat.*, vol. 54, no. 2, pp. 405–411, 2015
- [33] C. Loucheux, . vol. 331, pp. 102–110, 1973.
- [34] E.A. Boucher, C.C. Mollett, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.78*, 75 (1982)
- [35] B. D. Coleman and R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, no. 21, pp. 5472–5476, 1955.
- [36] N. Menshutkin, *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 6U, no. 1, 2017.
- [37] Soraya BELKAID, thèse de doctorat. Université tlemcen” p. 191, 2013.
- [38] C. Soykan, R. Coşkun, and A. Delibaş, “ *Thermochim. Acta*”, vol. 456, no. 2, pp. 152–157, 2007.

- [39] Y. Li, L. Hong, Y. Chen, H. Wang, X. Lu, and M. Yang, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 123, no. 1, pp. 554–559, 2007.
- [40] A. San Juan, D. Letourneur, and V. A. Izumrudov, *Bioconjug. Chem.*, vol. 18, no. 3, pp. 922–928, 2007.
- [41] U. G. Gautam, A. Shundo, M. P. Gautam, M. Takafuji, and H. Ihara, *J. Chromatogr. A*, vol. 1189, no. 1–2, pp. 77–82, 2008.
- [42] S. Turmanova, K. Vassilev, and S. Boneva, *React. Funct. Polym.*, vol. 68, no. 3, pp. 759–767, 2008.
- [43] B. L. Rivas, B. Quilodrán, and E. Quiroz, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 92, no. 5, pp. 2908–2916, 2004.
- [44] H. B. Sonmez and N. Bicak, *React. Funct. Polym.*, vol. 51, no. 1, pp. 55–60, 2002.

***TECHNIQUES
EXPERIMENTALES***

II. Potentiométrie

II.1. Rappel théorique

La présence de nombreux sites ionisables sur une même chaîne macromoléculaire exerce une influence sur la dissociation de chaque fonction. Cette action résulte à la fois des effets provoqués par les sites immédiatement voisins de la fonction considérée, et également par les charges les plus éloignées. L'ionisation des polyacides et des polybases met en œuvre des phénomènes dont la mesure expérimentale est relativement aisée. L'interprétation des courbes obtenues dépend des dimensions et de la forme des polymères étudiés.

De nombreuses études expérimentales et théoriques ont été consacrées à la variation du pKa des polyacides et des polybases avec le taux d'ionisation α . Les changements de conformations observés quand α augmente sont interprétés en termes d'interactions à courtes et longues portées qui modifient la longueur de persistance des chaînes et leur gonflement.

Quand le pH d'une solution de polybase diminue, on observe généralement une diminution du pKa. Ce dernier paramètre a tendance à se stabiliser quand le paramètre de charge dépasse la valeur critique de condensation ionique définie par Manning ξ [1]. La diminution du pH permet le passage de pelote compacte à une pelote expansée. Lorsqu'on ajoute de l'acide, des groupements basiques externes sont ionisés en priorité et quand le nombre de charges créées à l'intérieur de la chaîne atteint une valeur critique, la structure s'ouvre [2]. L'état de dissociation est en équilibre thermodynamique avec le solvant [3,4] et les ions peuvent se dissocier ou se recombiner librement.



L'équilibre est déterminé par la constante K_b définie par les différences de potentiels chimiques [23].

$$\text{p}K_b = -\log(K_b) = \frac{1}{K_B T} (\mu_B + \mu_{M^+} - \mu_{\text{BH}^+}) \quad (\text{II. 1})$$

Où

μ_i : potentiel chimique du groupe i.

K_B : constante de Boltzmann.

T : température.

K_b : constante d'équilibre

La dissociation de la base et la fraction de charge moyenne sur la chaîne sont liées au pH de la solution par la relation (1):

$$\text{pH} = \frac{\mu_{\text{H}^+}}{K_B T} = -\log ([\text{H}^+]) \quad (\text{II.2})$$

Si les interactions électrostatiques n'avaient qu'un rôle négligeable, le comportement d'une polybase ne serait pas fondamentalement différent de celui d'une monobase de même concentration.

Une méthode classique pour mesurer les constantes d'équilibre consiste en la titration du polymère par une solution d'acide de concentration connue. Les polyacides et les polybases ont été extensivement étudiés par des techniques telles que le titrage et la viscosimétrie. Ils ont une transition discontinue entre la phase effondrée avec un degré d'ionisation faible et la phase étirée avec une charge nettement grande [5]. Soit ΔG la variation de l'enthalpie libre provoquée par l'ionisation d'un site. Cette énergie est la somme de l'enthalpie libre d'ionisation de la chaîne monomérique ΔG° et l'énergie électrostatique ΔG_{el} nécessaire pour insérer le proton dans le champ du polyion.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \Delta G_{el} \quad (\text{II.3})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_0 \quad (\text{II.4})$$

Où K_0 : constante de dissociation intrinsèque correspondant à un site isolé.

$$\Delta G = -RT \ln K_b \quad (\text{II.5})$$

Où K_b : constante de dissociation du polymère.

$$-RT \ln K_b = -RT \ln K_{b_0} + \Delta G_{el} \quad (\text{II.6})$$

$$pK_b = pK_{b_0} + 0.434 \frac{\Delta G_{el}^{\circ}}{RT} \quad (II.7)$$

$$pK_a = pK_0 - 0.434 \frac{\Delta G_{el}^{\circ}}{RT} \quad (II.8)$$

L'influence de la conformation sur la dissociation et l'accessibilité des sites fonctionnels est loin d'être négligeable au cours du titrage. Ceci a d'ailleurs été vérifié dans le cas des molécules flexibles. Dans le cas des polybases, le terme d'interaction est appelé ($-\Delta pK_a$) :

$$-\Delta pK_a = \frac{0.4343}{RT} \Delta G_{el}^{\circ} \quad (II.9)$$

Les monobases sont caractérisées par une constante de dissociation K_a indépendante du degré d'ionisation α . Par contre dans le cas des polybases, K_a augmente avec α , ce phénomène est attribué pour la première fois par Overbeek [6] au potentiel électrostatique.

La neutralisation se traduit par une augmentation de la densité de charge du polyion et crée un potentiel électrostatique. C'est ainsi que l'expression du pK_a contient un terme d'énergie libre électrostatique (ΔG_{el}°). Il est bien connu que la formation de charges positives ou négatives pour les macromolécules conduit à modifier le pK_a , qui augmente pour les polyacides et diminue pour les polybases. En plus, l'addition d'un sel neutre tend à augmenter la basicité et l'acidité. Le pK_a [apparent] pour les polybases est décrit par :

$$pK_a = pK_0 + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} = pK_0 - \frac{\Delta G_{el}^{\circ}}{2.3 RT} \quad (II.10)$$

Où

α : fraction d'amine quaternisée.

K_a : constante interne de dissociation de l'acide cationique conjugué.

G_{el}° : enthalpie libre électrostatique

Les titrages potentiométriques permettent de suivre la variation de l'énergie électrostatique et d'obtenir des informations sur la conformation locale du polyion.

I.2. Appareillage utilisé

Les études potentiométriques ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre Denver Instruments Model 225 en utilisant une électrode de verre combinée, comme il est représenté sur la figure II.1 :

Figure II.1 : pH-mètre Denver Instruments Model 225



Références bibliographiques

- [1] G. S. Manning, *J. Chem. Phys.*, vol. 51, no. 3, pp. 924–933, 1969.
- [2] G. Patterson, *Physical chemistry of macromolecules*. 2007.
- [3] E. V. Anufrieva, T. M. Birshtein, T. N. Nekrasova, O. B. Ptitsyn, and T. V. Sheveleva, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, vol. 16, no. 6, pp. 3519–3531, 1967.
- [4] D. R. Brooks and E. O. Wiley, *Pubmedcentralnihgov*. 1986.
- [5] J. Wittmer, A. Johner, and J. F. Joanny, “*Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*,” vol. 86, no. C, pp. 85–89, 1994.
- [6] J. T. G. Overbeek, *Bull. des Sociétés Chim. Belges*, vol. 57, no. 4–6, pp. 252–261, 2010.

***RESULTATS ET
DISCUSSIONS***

III.1. Préparation de copolymères poly (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium)**III.1.1. Synthèse des P4VPC₈Br****• Produits utilisés****a. P4VP**

Le poly(4-vinylpyridine) est le produit de la polymérisation radicalaire de monomère 4-vinylpyridine. Cette réaction se fait en présence plusieurs types d'amorceurs, comme les persulfates, les peroxydes et les composés azoïques tels que l'AIBN. Le produit obtenu a des masses macromoléculaires variables [1] en fonction de la température, de la concentration du monomère et des conditions opératoires[2-4], en jouant sur le rapport monomère/amorceur. Le poly(vinylpyridine) est pu se comporte comme un hydrogel est un cette caractéristique est dépendue de pH. La transition critique de le poly (4-vinyl pyridine) (P4VP) a une valeur de pH 4,7 [2].

❖ Solvants et réactifs

La 4-vinylpyridine: La distillation sous vide est mise sur la potasse et à l'abri de la lumière. Pour empêcher la polymérisation de ce monomère. Cette opération se fait en présence d'hydroquinone. Il perde facilement sa transparence au profit d'une coloration jaune même à très basse température (-18), donc il faut l'utiliser immédiatement. Ce monomère est nocif et ses vapeurs irritent la peau, les yeux et les voies respiratoires.

$M = 104 \text{ g/mole}$, $T_{eb} = 110 \text{ °C}$, $d = 0,98$ [3].

Le peroxyde de benzoyle: $C_{14}H_{10}O_4$, $M = 242,20 \text{ g/mole}$, $T_f = 105 \text{ °C}$, $d = 1,3$.

C'est l'initiateur de la polymérisation.

Il est sous forme de cristaux blancs ou en poudre.

On a utilisé comme solvant :

L'éthanol: C_2H_6O , $M = 46,06 \text{ g/mole}$, $T_{eb} = 79 \text{ °C}$, $d = 1,025$.

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

Le Méthanol: CH_4O , $M = 32,06 \text{ g/mole}$, $T_{eb} = 64,7 \text{ °C}$, $d = 0,791 \text{ g/cm}^3$.

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

Le Toluène: C_7H_8 , $M = 92,14 \text{ g/mole}$, $T_{eb} = 110,58 \text{ °C}$, $d = 0,87$.

C'est un liquide incolore, d'odeur caractéristique miscible avec l'éthanol, l'acétone, l'hexane et le dichlorométhane distillé sous vide.

L'étherdiéthylique: $C_4H_{10}O$, $M = 74$, 12 g/mole , $T_{eb} = 35 \text{ °C}$, $d = 0,71$.

C'est un liquide incolore très volatil, d'odeur caractéristique.

Où

M: masse molaire en g/mole.

d : la densité.

T_{eb} : température d'ébullition.

T_f : température de fusion.

Le toluène est le seul solvant qui passe par une purification avant l'utilisation pour éviter les réactions secondaires qui sont provoquées par les impuretés.

❖ Mode opératoire

On met dans un ballon tricol, sous courant d'azote, 180 mL de toluène, on ajoute 40ml de 4VP, puis on additionne l'amorceur qui est le peroxyde de benzoyle (2.5% massique /4VP). Ensuite on place le ballon dans un bain d'huile thermostat à 100 °C et sous agitation pendant 72h [4].

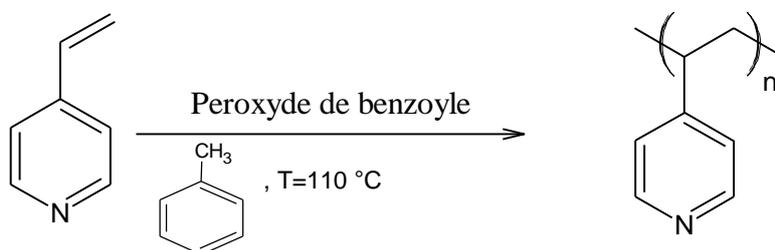


Figure III.1 : Polymérisation radicalaire de 4-vinylpyridine

Le produit final est une poudre fine jaune, il est récupéré par une simple filtration. Il est séché sous vide et a dissous dans le chloroforme. L'observation montre

que le produit ne se dissout pas totalement dans le chloroforme. L'élimination des courtes chaînes se fait par solubilisation et précipitation de la partie liquide dans l'hexane. Le reste est séché sous vide et il a été mis dans le méthanol et a précipité dans l'éther diéthylique cette opération a été faite plusieurs fois. Séchage le produit obtenu jusqu'à masse constante.

Le rendement R de cette réaction était de :

$$m_i = 38.09 \text{ g}$$

$$m_f = 30 \text{ g}$$

$$R = \frac{m_f}{m_i} = 78,76 \quad (\text{III. 1})$$

Le rendement de cette réaction est élevé.

b. L'alkyle bromé utilisé c'est le bromure d'octane $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$, (Aldrich).

$M = 193,16 \text{ g/mole}$, $T_{\text{eb}} = 201 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 1,118$.

C'est un liquide limpide incolore, immiscible avec l'eau, miscible avec l'éther et les alcools.

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

Ethanol: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; $M = 46,06 \text{ g/mole}$, $T_{\text{eb}} = 79 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 1,025$.

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

Chloroforme: CHCl_3 ; $M = 119,3 \text{ g/mole}$, $T_{\text{eb}} = 62 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 1,48$. C'est un liquide incolore, volatil, d'odeur caractéristique.

Hexane: C_6H_{14} ; $M = 86,17 \text{ g/mole}$, $T_{\text{eb}} = 68,73 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 0,66$. C'est un liquide incolore, volatil, d'odeur caractéristique.

Le nitrate d'argent : AgNO_3 ; $T_f = 212 \text{ }^\circ\text{C}$. Il est sous forme de cristaux, très soluble dans l'eau, il est très sensible aux poussières ambiantes.

❖ Mode opératoire

On prend un ballon bicol sec de 250ml, et on met le P4VP qui a été déjà synthétisé et le 1-bromo-octane (C_8Br), qui ont déjà été dissous dans l'éthanol absolu.

Ce mélange est placé dans un bain thermostat à 70 °C. Le suivi cinétique de la réaction de la quaternisation est de 25 jours [5].

On chasse l'excès de solvant sous vide puis on dissout le copolymère dans un excès de chloroforme et on le précipite dans l'hexane. Ensuite on passe par filtration et séchage sous vide. Cette opération (dissolution-précipitation) faut répète dans le couple de solvant chloroforme/hexane deux fois afin d'obtenir un copolymère pur.

Le produit obtenu est séché dans l'étuve à 70°C [3].

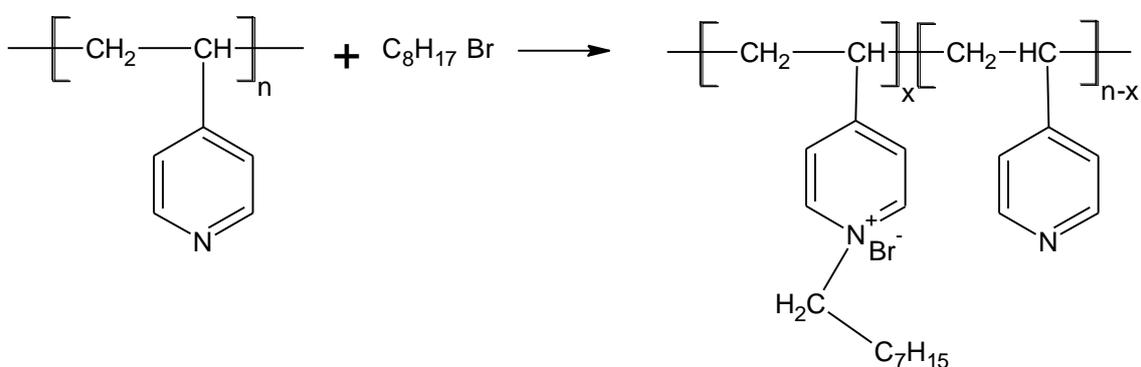


Figure III.2 Schéma général d'une réaction de quaternisation

III.2. Etude potentiométrique et thermodynamique de poly (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium)

III.2.1. Introduction

Les solutions de polyélectrolytes présentent de nombreux points d'intérêt en chimie physique et en biochimie. Les solutions de polymères et des électrolytiques sont investies en termes de dissociation électrolytique et de comportement des polymères [6].

Le poly(4-vinylpyridine) a été étudié comme un polyélectrolyte. Ces études montrent que les interactions électrostatiques influent sur les propriétés des polymères par deux façon, la diminution du degré d'ionisation par rapport aux analogue de monomère, modification des énergies libres de conformation et les fonctions de distribution du groupe conformationnel de la macromolécule [7,8].

La constante de dissociation pK_a , qui est une fonction sensible de la capacité électrostatique des polymères protoniques, est évaluée en modifiant le degré de protonation et en atteignant les valeurs de pH [9,10].

Le degré de protonation de la macromolécules sur sa charge totale dans la protonation des bases polymères influe sur les paramètres thermodynamiques [11]. La transition de conformation d'un polyélectrolytes dans l'eau a été étudié par Kogej [12] qui a fait une analyse thermodynamique pour déterminer les changements d'énergies libre, l'entropie et l'enthalpie.

Fuoss et Strauss ont été étudié le titrage potentiométrique de P4VP en milieu aqueux. Ils ont suivi la variation du pK_a pour le P4VP partiellement quaternisé en fonction du degré de neutralisation pour un α compris entre 0 et 0.5 [13]. Les résultats du titrage ptotiométrique de P4VP dans le mélange eau / éthanol montrent que le pK_a ($\alpha = 0.5$) et pK_0 ($\alpha = 0$) de ce dernier sont inférieur par rapport au pK_a de l'éthylpyridyne [14]. Roach [15] a été étudié les différent aspects des interactions des polyélectrolytes et des contre-ions utilisant le titrage potentiométrique. Prat [16] a donné une explication probable des effets thermodynamiques sur l'hydratation hydrophobe comme la convergence entropique. Pour étudier les interactions hydrophobe du polymère en solution aqueux il faut déterminer les paramètres thermodynamiques comme l'énergie libre ΔG , l'enthalpie ΔH^0 et l'entropie ΔS^0 car ils ont justifie ces interactions.

Notre objectif est d'étudier par titrage potentiométrique et analyse thermodynamique le copolymère poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) en solution aqueuse.

III.2.2. Etude potentiométrique

W.Bensaleh [3] a été étudié le comportement de neutralisation de deux copolymère bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium à différent taux de charges P4VPC₈Br72% et P4VPC₈Br 48.8 %.par la technique potentiométrique.

A partir du diagramme de phase, elle a choisi un intervalle de concentration [$0.6 \cdot 10^{-4}$ g/L- $3 \cdot 10^{-4}$ g/L] d'une manière que les deux copolymères sont solubles dans l'eau. On calcule le degré de neutralisation α avec l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{[P]} \quad (III.2)$$

La titration potentiométrique des solutions polyélectrolytes est généralement traitée en termes du logarithme négatif de la constante de dissociation apparente (pKa) qui est définie par les équations suivantes :

$$pKa = pH + \log \left[\frac{\alpha}{1-\alpha} \right] \quad (III.3)$$

$$pKa = pKa_0 + 0.43 \frac{\Delta G(\alpha)}{RT} \quad (III.4)$$

Où

pKa_0 : est la constante de dissociation intrinsèque.

pH : est l'acidité ou l'alcalinité de la solution.

α : le degré de protonation.

T : la température absolue.

R : la constante du gaz.

ΔG : l'énergie libre de Gibbs de dissociation d'une mole de protons.

pKa est la somme des deux termes :

$$pKa = pKa_0 + 0.434 \frac{dG_{tr}}{RTd\alpha} \quad (III.5)$$

Où

pKa_0 : est la constante de dissociation intrinsèque indépendante de α .

R : est la constante des gaz parfait.

T : la température absolue.

ΔG_{diss} : est l'énergie électrostatique de Gibbs qui correspond à l'énergie requise pour surmonter la force électrostatique pour extraire un proton d'un polycation chargé [11,17].

ΔG_{diss} de ($\alpha=0$ à 1) est obtenue à partir de l'intégration graphique de l'équation suivante :

$$\Delta G_{\text{diss}} = 2.303 \int_0^1 [\text{pK}_{(\alpha)} - \text{pK}_0] d\alpha \quad (\text{III.6})$$

$$\Delta G_{\text{diss}} = \frac{2.303RT(\text{pK}_{(\alpha)} - \text{pK}_0)}{\alpha} \quad (\text{III.7})$$

Les valeurs du pK_0 ont été obtenues par l'extrapolation des courbes de titration.

III.2.3 Préparations des solutions

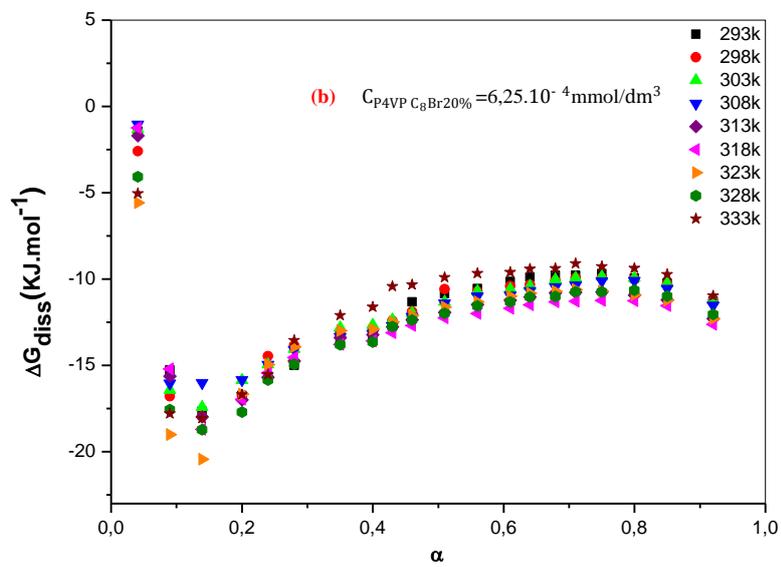
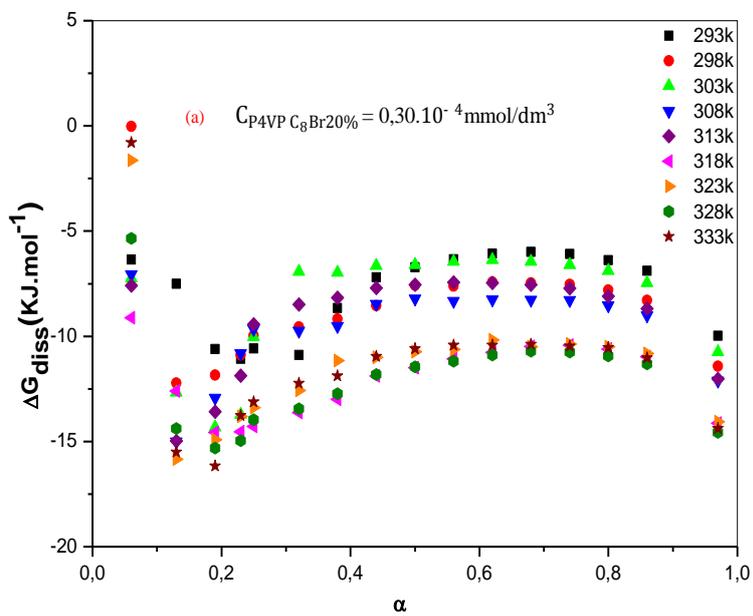
On prend 20mL de solution P4VPC₈BrX% et on le mis dans une cellule à double paroi thermostatée à 25°C puis on le titré. Le titrage ce fait par l'acide chlorhydrique de concentration $C = 10.C_{\text{P4VP}}$.

Pour notre travail on a choisi un copolymère de pourcentage de quaternisation P4VPC₈BrX% où X= 20%. On prend une quantité considérable de ce copolymère et on la mise dans l'eau pendant 24h avant chaque utilisation. On mélange la solution de copolymère avec l'éthanol pendant 72h sous une agitation lente jusqu'à le mélange devienne homogène puis on récupère la solution finale par dilution. Le choix de concentration d'acide chlorhydrique de telle façon que le copolymère ne précipite pas.

III.2.4. Etude thermodynamique

L'objectif de cette partie est d'étudier le copolymère poly(bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) par titrage potentiométrique on prendra en considération les paramètres thermodynamiques.

Les résultats de l'étude potentiométrique sont représentés dans la figure (III.3) expliquant la variation de l'enthalpie de Gibbs ΔG en fonction du degré de neutralisation α du P4VPC₈Br20% à plusieurs températures variant entre 293 et 333K.



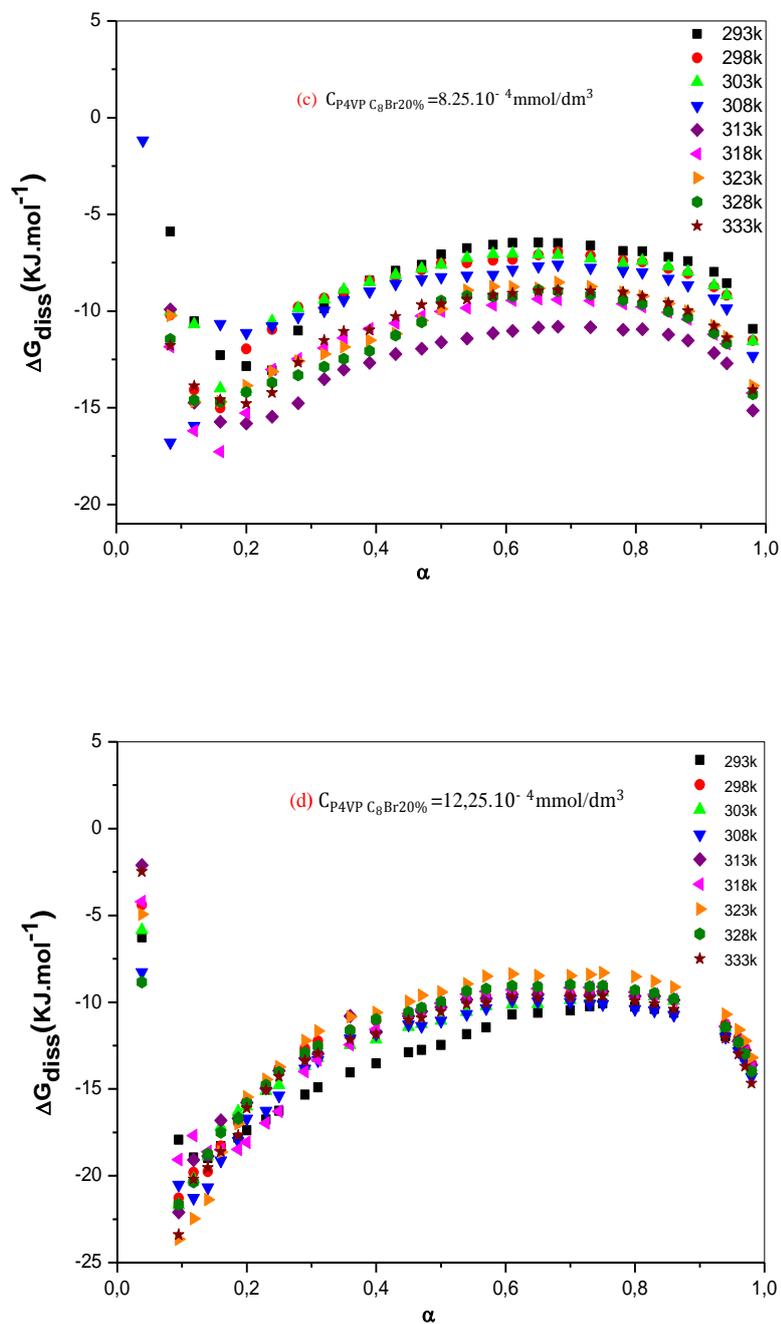


Figure III.3 : Variation de l'énergie de Gibbs ΔG vs degré de neutralisation α du P4VPC₈Br20%

(a) $C_{P4VPC_8Br20\%} = 0,30 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$; (c) $C_{P4VPC_8Br20\%} = 8,25 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$

(b) $C_{P4VPC_8Br20\%} = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$; (d) $C_{P4VPC_8Br20\%} = 12,25 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$

A partir de ces courbes on observe qu'ils ont les mêmes allures, donc on peut distinguer 2 phases :

- **1^{er} Phase** : α compris entre 0 et 0.1 : Il y a une diminution considérable semi-linéaire de l'enthalpie. Ce résultat peut s'expliquer par la dissociation partielle du copolymère dans l'eau ($\Delta G \leq 0$).
- **2^{ème} Phase** : α compris entre 0.1 et 1 : On observe une augmentation de l'enthalpie, ensuite une faible diminution pour toutes les concentrations ($-20 \text{ KJ. mol}^{-1} \leq \Delta G \leq -14 \text{ KJ. mol}^{-1}$).

La solubilité de copolymère due à une contribution non électrostatique de l'énergie de Gibbs [18]. Les forces hydrophobes ont causé les variations négatives de la capacité thermique de tous les systèmes [19].

Dans le cas du copolymère P4VPC₈Br20%, le manque de nombre de chaînes hydrophobes provoque la dissociation partielle de ce dernier. Donc on peut prouver que les interactions électrostatiques et les caractéristiques hydrophobe-hydrophobe sont plus fortes que celles hydrophile-hydrophile [20].

Les interactions du copolymère avec HCl (H⁺) va charger les groupes pyridinium qui vont de même provoquer une transition de conformation du copolymère. Le phénomène de neutralisation du copolymère est formé à partir de la réduction de l'atome d'azote non chargé (à cause de l'effet stérique entre les chaînes alkyles et l'effet de contre ion). Cette neutralisation provoque une réduction des interactions électrostatiques entre les motifs chargés de polyélectrolyte dans l'eau.

Donc à partir de cette étude on confirme que l'énergie de neutralisation ΔG_{diss} a atteint un intervalle des valeurs statiques indépendantes du taux de quaternisation, la concentration et la température dans un environnement dilué.

Ces phénomènes précédents ont provoqué une transition de conformation sur la structure du copolymère [11].

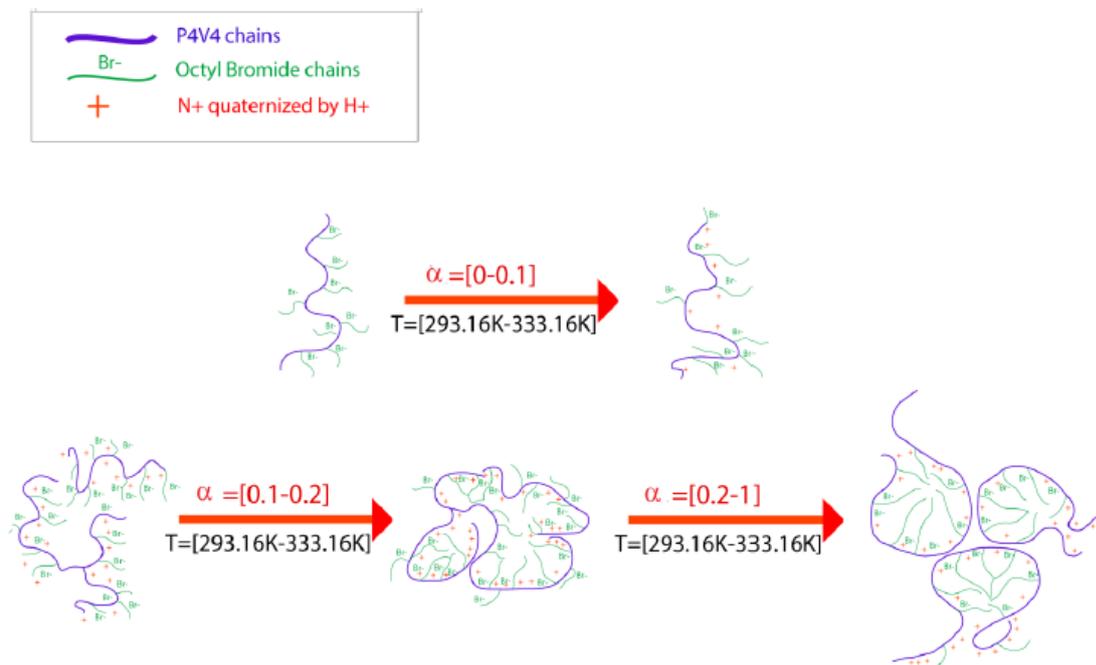


Figure III.4 : Conformation de transition du Poly(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide) en solution aqueuse avec HCl et l'effet thermodynamique [8]

L'équation suivante a expliquée l'interférence de la transition de conformation avec l'association intermoléculaire de P4VPC₈Br avec HCl.

$$\Delta G^0 = \Delta H_{\text{diss}}^0 - T \Delta S_{\text{diss}}^0 \quad (\text{III. 8})$$

Où

ΔH_{diss}^0 : est l'enthalpie de protonation.

ΔS_{diss}^0 : est l'entropie de la dissociation.

Cette équation détermine le changement de l'énergie de Gibbs d'une réaction. L'enthalpie et l'entropie influent sur l'énergie de Gibbs.

L'équation précédente nous permet de déterminer les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie, cette détermination se fait graphiquement par extrapolation linéaire. Elle est basée sur l'observation expérimentale [6,7].

La méthode d'extrapolation linéaire a été prouvée lors du développement théorique de la thermodynamique par utilisation de l'équation (III.8) précédente [21]. Les résultats obtenus de ΔH° et ΔS° sont représentés dans le tableau suivant.

Tableau III.1 : Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la concentration du copolymère

C_{P4VPC_8Br} (mmol/dm ³)	ΔH° P4VPC ₈ Br 20%	ΔS° P4VPC ₈ Br 20%
3.10^{-4}	0,03567	0,0508
$3.25.10^{-4}$	0,678	0,0498
$5.25.10^{-4}$	0,978	0,0501
$6.25.10^{-4}$	1,0764	0,0523
$7.25.10^{-4}$	2,9876	0,05987
$8.25.10^{-4}$	4,564	0,0665
0,001	4,5784	0,0756
0,00123	4,789	0,0776

On traduit ce tableau en courbe qui va décrire la variation de l'enthalpie et l'entropie en fonction de la concentration du copolymère on prendra en considération neuf températures avec un changement du degré de neutralisation.

A partir de ce tableau on observe que les valeurs de ΔH° et ΔS° restent positives tandis qu'il y a un changement de concentration et de vitesse de quaternisation.

D'après la figure (III.5), on remarque qu'il y a une spontanéité pour les deux courbes (pour un système endothermique ou $\Delta H^\circ > 0$ et $\Delta S^\circ > 0$) ainsi que pour toutes les températures dans lesquelles l'exothermicité devient moins importante. Les deux parties enthalpiques et entropiques sont mesurées par l'énergie potentielle moyenne de l'interaction des molécules et les corrélations d'ordre ou intermoléculaires en ordre [22].

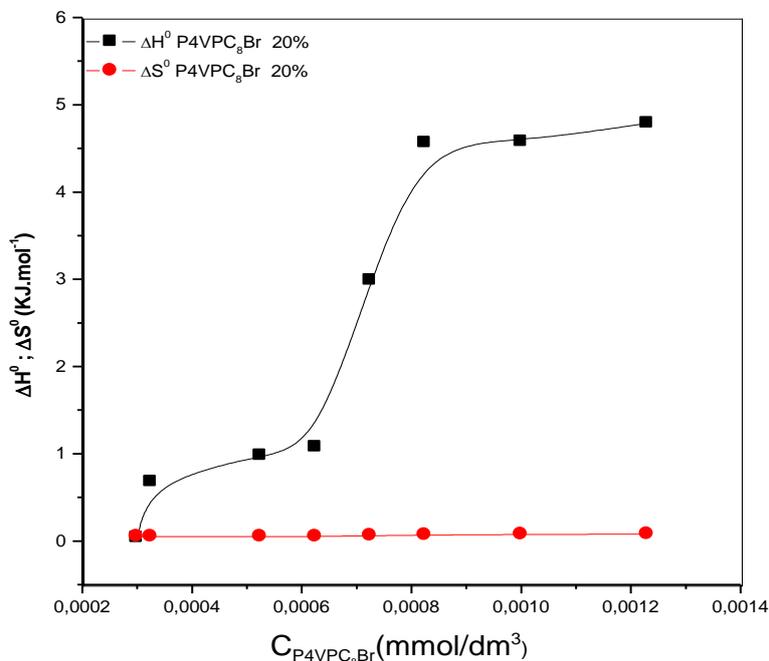


Figure III.5 : Enthalpies de dissociation ΔH^0 et changement d'entropie de dissociation ΔS^0 en fonction de la concentration du copolymère P4VPC₈Br 20%

Dans notre cas où la réaction est endothermique on peut diviser les allures des courbes en trois phases :

- **1^{er} phase :** pour une concentration inférieure à $6,475 \cdot 10^{-4}$ mmol/dm³ il y a une stabilité linéaire d'entropie où il y a une augmentation d'une manière graduelle et négligeable (semi-stable) pour l'enthalpie. On confirme le changement de la transition de conformation en présence de H⁺, ce phénomène provoque une interaction polymère-polymère due à la dissociation du polymère dans l'eau.
- **2^{ème} phase :** pour une concentration comprise entre $6,475 \cdot 10^{-4}$ et $8,1 \cdot 10^{-4}$ mmol/dm³ les valeurs des entropies sont nulles donc l'enthalpie augmente différemment en quantités tangentielles inégales.

L'existence des micro-domaines qui sont formés partiellement par une limite de solubilité ou une transition de phase. Dans cet état, il existe des interactions intrapolymère et polymère-solvant.

En plus, il existe des interactions polymère-polymère qui sont produites lorsque la concentration de récupération associée est dépassée.

- **3^{ème} phase :** la concentration comprise entre $8,1 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$ et $12,3 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$, on observe que les valeurs d'entropie sont nulles.

Pour l'enthalpie il y a une petite augmentation avec un coefficient tangentiel presque nul. Donc on dit que l'enthalpie est impliquée dans les changements de conformation, en plus de la protonation avec la déprotonation [23].

Les valeurs d'entropie du polymère de $0,0508$ à $0,0776 \text{ KJ.mol}^{-1}$ correspondent aux constantes de liaison habituellement trouvées pour les interactions de la formation et de l'association de nanoparticules [24].

Les valeurs de l'entropie sont positives indiquent le désordre de la réaction. L'existence de la balance hydrophile-hydrophile provoque ce phénomène. Cet équilibre est dû aux phénomènes stériques et électrostatiques des chaînes alkyles ainsi que des N chargés et des N non chargés du groupe pyridinium chargé par H^+ .

Références bibliographiques

- [1] Z. Djamaà, K. I. Benabadji, E. Choukchou-Braham, and A. Mansri, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 50, no. 7, pp. 679–684, 2013.
- [2] A. Arizaga, G. Ibarz, and R. Piñol, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 348, no. 2, pp. 668–672, 2010.
- [3] W. Bensaleh, thèse de doctorat, Université tlemcen, pp. 62-62, 2019.
- [4] E. Choukchou-Braham, I. Benabadji, A. Mansri, and J. François *Eur. Polym. J.*, vol. 39, no. 2, pp. 297–303, 2003.
- [5] A. Mansri and S. Belkaid, *Desalin. Water Treat.*, vol. 54, no. 2, pp. 405–411, 2015.
- [6] A. KATCHALSKY, *Biophys. Other Top.*, vol. VII, no. 4, pp. 3–22, 1976,
- [7] M. Yoshida, *Eur. Polym. J.*, vol. 33, no. 6, pp. 943–948, 1997,
- [8] D. E. Joyce and T. Kurucsev, *Polymer (Guildf.)*, vol. 21, no. 12, pp. 1457–1462, 1980.
- [9] Satoh, M., Kawashima, T., Komiyama, J., & Iijima, T. (1987). *Polymer journal*, 19(10), 1191 .
- [10] Satoh, M., Yoda, E., Hayashi, T., & Komiyama, J. (1989). *Macromolecules*, 22(4), 1808-1812.
- [11] R. Barbucci, M. Casolaro, N. Danzo, V. Barone, P. Ferruti, and A. Angeloni, *Macromolecules*, vol. 16, no. 3, pp. 456–462, 1983.
- [12] K. Kogej, *Polymers (Basel)*, vol. 8, no. 5, 2016.
- [13] Fuoss, R. M., & Strauss, U. P. (1948). *Journal of Polymer Science*, 3(2), 246-263.
- [14] Y. E. Kirsh, O. P. Komarova, and G. M. Lukovkin, *Eur. Polym. J.*, vol. 9, no. 12, pp. 1405–1415, 1973,
- [15] J. D. Roach, M. M. Bondaruk, A. Al-Abdulghani, and Z. Shahrורי, *Adv. Mater. Phys.*

- Chem.*, vol. 06, no. 09, pp. 249–261, 2016.
- [16] L. R. Pratt, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 53, pp. 409–436, 2002.
- [17] C. Wang, K. C. Tam, and R. D. Jenkins, *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 6, pp. 1195–1204, 2002.
- [18] L. Tennouga, A. Mansri, K. Medjahed, A. Chetouani, and I. Warad, *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 6, no. 10, pp. 2711–2716, 2015.
- [19] D. Bhowmik *et al.*, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 118, no. 1, pp. 461–473, 2014.
- [20] S. Garnier, A. Laschewsky, and J. Storsberg, *Tenside, Surfactants, Deterg.*, vol. 43, no. 2, pp. 88–102, 2006.
- [21] M. M. Santoro and D. W. Bolen, *Biochemistry*, vol. 27, no. 21, pp. 8063–8068, 1988.
- [22] S. P. Moulik and D. Mitra, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 337, no. 2, pp. 569–578, 2009.
- [23] R. Kun, M. Szekeres, and I. Dékány, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 96, no. 3, pp. 1009–1017, 2009.
- [24] A. Kyrili, M. Chountoulesi, N. Pippa, A. Meristoudi, S. Pispas, and C. Demetzos, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 127, no. 2, pp. 1381–1392, 2017.

***CONCLUSION
GENERALE***

Conclusion générale

Le but de notre travail est d'étudier le copolymère poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium). Ce copolymère a été déjà préparé avec un pourcentage de quaternisation de (20%). Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser ce produit tels que : ATG, RMN ^1H . Le taux de quaternisation a été déterminé par conductimétrie.

Par titrage potentiométrique associé avec une étude thermodynamique on a démontré la transition de conformation ce qui confirme l'existence des interactions hydrophobes-hydrophobe et hydrophile-hydrophile. A partir des courbes d'énergie libre en fonction du degré de neutralisation α on peut dire que la transition de conformation est stable au point où α est égale à 1. Pour les valeurs d'enthalpie et d'entropie qui sont positives ($\Delta H^0 > 0$ et $\Delta S^0 > 0$), le désordre de la réaction est spontané.

A partir de la variation de l'enthalpie ΔH^0 en fonction de la concentration on a déterminé une concentration critique au début de l'interaction intermoléculaire qui est le résultat d'une balance hydrophobe-hydrophile.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو القيام بمعايرة حمضية وحرارية للكوبوليمر بولي 4-فينيل-أكتان-بيريدينوم دو تربيع وظيفي يقدر ب 20% .
مر هذا العمل بتذكير لبولي-4-فينيلبييردين , طريقة تحضيره , والاستعمالات الخاصة به . الكوبوليمر هو الناتج عن تفاعل بولي-4-فينيل بييردين مع عامل ألكيلي . طريقة تحضيره تم ذكرها بصورة مبسطة , الكثير من التقنيات قمن بتميز هذا الكوبوليمر مثل ATG و RMN^1H .
المعايرة الحمضية مرفقة بالتحليل الحراري لـ $P4VPC_8BrX$ حيث $X = 20\%$ تمت بتراكيز مختلفة مع التغيير في درجة الحرارة . القيم لطاقة التفكك (ΔG_{diss}) بدلالة درجة التآين هي سالبة , هذا راجع إلى وجود فعل كهرومغناطيسي للسلاسل الألكيلية . القيم الإيجابية لـ ΔS^0 و ΔH^0 دلالة على وجود العفوية في هذا التفاعل .
تسببالتفاعلات الكارهة للماء والمحبة للماء انتقالات توافقياً
الكلمات المفتاحية : بولي-4-فينيلبييردين , $P4VPC_8BrX$, درجة التآين , التربيع الوظيفي .

Abstract

The objective of our work is to carry out a potentiometric and thermodynamic study on the poly (n-octyl-4 vinylpyridiniumbromide) copolymer with a percentage of quaternization equal 20%.

This work begins with a reminder on poly (4-vinylpyridine), its method of preparation and its applications. The copolymer is the product of a quaternization reaction of poly (4-vinylpyridine) and an alkylating agent, the synthesis has been detailed, several techniques have used to characterize this copolymer: ATG , 1H NMR.

The potentiometric titration associated with a thermodynamic analysis of $P4VPC_8BrX$ where $X = 20\%$ is done for different concentrations by varying the temperature. The values of dissociation energy (ΔG_{diss}) depending on the degree of neutralization are negative, its due to the steric and electrostatic effect of the alkyl chains. The values of enthalpy ΔH^0 and entropy ΔS^0 are positive; therefore the disorder of the reaction is spontaneous.

Hydrophobic-hydrophobic and hydrophilic-hydrophilic interactions cause conformational transition.

Keys words : P4VP, $P4VPC_8BrX$, degree of neutralization, quaternization rate.

Résumé

L'objectif de notre travail est de faire une étude potentiométrique et thermodynamique sur le copolymère poly(bromure de n-octyl-4 vinylpyridinium) avec un pourcentage de quaternisation de 20% .

Ce travail passe au début par un rappel sur le poly(4-vinylpyridine), sa méthode de préparation et ces applications. Le copolymère est le produit d'une réaction de quaternisation de poly(4-vinylpyridine) et un agent alkylant, la synthèse a été détaillée, plusieurs techniques pour caractériser ce copolymère : ATG , RMN^1H .

Le titrage potentiométrique associé a une analyse thermodynamique de $P4VPC_8BrX$ où $X=20\%$ ce fait pour des différentes concentrations et en variant la température. Les valeurs de l'énergie de dissociation (ΔG_{diss}) en fonction du degré de neutralisation sont négatives due à l'effet stérique et électrostatique des chaînes alkyles.

Les valeurs de l'enthalpie ΔH^0 et d'entropie ΔS^0 sont positives, par conséquent le désordre de la réaction est spontané.

Les interactions hydrophobes-hydrophobes et hydrophile-hydrophile causent la transition de conformation

Mots clés : P4VP, $P4VPC_8BrX$, degré de neutralisation, taux de quaternisation.