

117-340-37-02

LA REPUBLIQUE ALGERINNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des sciences

Département de chimie



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Master

En : Chimie moléculaire

Option : Chimie organique

Par : BOUSSAADIA IMENE

Thème

**Dégradation de l'acide polyacrylique aux cours de sa
modification par l'hydroquinone.**

Soutenu le 13 / 10 / 2013, devant le jury composé de :

Mr. M. ZOUIKRI	Professeur à USDB	Président
Mme O. MOUHAMED I	Professeur à USDB	Examinatrice
Mr S. MOULAY	Professeur à USDB	Rapporteur

Laboratoire de chimie – physique Moléculaire et Macromoléculaire

2013

MA-540-57-1

REMERCIEMENTS



Je remercie tout d'abord, notre vénéré ALLAH, Le

Tout puissant, à qui nous devant le tout.

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie physique moléculaire et macromoléculaire, au département de chimie, Faculté des sciences, université de Blida, sous la direction scientifique de Mr Saâd Moulay. Je tiens à le remercier pour avoir dirigé ce travail.

Je remercie Mme F. BENMERED pour avoir dirigé ce travail.

Je remercie Mr. M. ZOUIKRI pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de ce travail.

Je remercie Mme O. MOUHAMEDI professeur à USDB, qui a bien voulu accepter d'examiner ce travail.

Je remercie Mr. R. Belal pour les efforts qu'il a fait pour nous aider, pour sa gentillesse et sa modestie.

Je remercie mes parents, mes frères et sœurs, qui étaient toujours à mes côtés, et m'ont tant aidée et soutenue. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude et ma profonde reconnaissance.

Que mes amis et collègues croient en ma sincère reconnaissance pour leur soutien et leur encouragement.

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

Résumé

La méthode d'alkylation de Minisci est appliquée à la modification chimique de l'acide polyacrylique (PAA) par le 1,4-benzoquinone. Cette modification du PAA se fait par le 1,4-benzoquinone sous atmosphère inerte, entre 70- 80°C, utilisant un rapport molaire BQ/PAA égal 1,25 et après 6 heures, a donné un taux de substitution de l'ordre de 31, 56 %.

Les différents produits polymères ont été caractérisés par l'UV, IR et la viscosimétrie.

Mots clés: Acide acrylique (PAA) - modification chimique – 1,4-benzoquinone (BQ) viscosimétrie.

Abstract

The method of alkylation of Minisci was applied to the chemical modification of the polyacrylic acid (PAA) by 1,4-benzoquinone. This modification of the PAA by 1,4-benzoquinon under inert atmosphere, at 70-80 °C, using a molar ratio BQ/PAA of 1,25 and time of 6 hours, gave au exter of substitution of about 31, 56 %.

The various polymeric products were characterized by UV, IR and viscosimetry.

Keywords: Polyacrylic acid (PAA) - chemical modification - 1,4-benzoquinone (BQ) - viscosimetry.

Sommaire

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

Partie théorique

Chapitre I : Modification de l'acide polyacrylique

I- Généralités sur la modification chimique des polymères.....	3
II- Modification de l'acide polyacrylique PAA.....	4

Chapitre I : Réaction de Minisci

I- Alkylation des composés hétérocycliques.....	7
I-1 Alkylation de la pyridine et ses dérivés.....	7
a-Voie organométallique	7
b-Processus catalytique	8
c-Alkylation par thermolyse des sels pyridiniums.....	8
II- Réaction de Minisci.....	9

Partie expérimentale

I- Purification des matières premières	13
II-Synthèse de l'acide polyacrylique (PAA).....	13
III-Modification chimique de PAA par le 1,4-benzoquinone.....	14
IV-Caractérisation.....	15
IV-1 Spectroscopie UV-visible.....	15
IV-2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	18
IV-3 Etude de la viscosité	18

Résultats et Discussion

I- Modification chimique de l'acide polyacrylique PAA.....	19
II- Caractérisation des polymères modifiés.....	19
II- 1 Etude par la spectroscopie UV-visible.....	21
II-2 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	23
II-3 Etude de la viscosité.....	25
Conclusion.....	28
Bibliographie.....	29

LISTE DES SYMBOLE ET DES ABREVIATIONS

AA	: Acide acrylique.
PAA	: Acide Polyacrylique.
AIBN	: 2,2' Azobisisobutylronitrile.
MeOH	: Méthanol.
BQ	: 1,4-benzoquinone.
HQ	: Hydroquinone.
HQ-PAA	: Acide Polyacrylique greffé par l'hydroquinone.
M	: Masse moléculaire moyenne.
C	: Concentration.
Ts	: Taux de substitution.
η	: Viscosité intrinsèque.
η_{red}	: Viscosité réduite.
t	: temps.
\textcircled{P}	: Radical polymère PAA:

Liste des tableaux

Tableau 1 : purification des produits chimiques (p13).

Tableau 2 : Condition de modification du PAA à différents rapport molaires en BQ (p16).

Tableau 3 : Le Ts de l'HQ en fonction du rapport molaire à $t = 3$ h (p17).

Tableau 4: Le Ts de l'HQ en fonction du rapport molaire à $t = 6$ h (p17).

Tableau 5 : Masse moléculaire du PAA (p25).

Tableau 6 : Masses moléculaires du HQ-PAA à $t = 3$ h (p25).

Tableau 7: Masses moléculaires du HQ-PAA à $t = 6$ h (p25).

Liste des figures

Figure 1 : Courbe d'étalonnage de l'hydroquinone (p15).

Figure 2 : vinyl hydroquinone (p16).

Figure 3: spectre UV : (a) PAA, (b) HQ-PAA dans l'eau distillée (p17).

Figure 4: Taux de substitution (Ts) de HQ-PAA en fonction du rapport molaire (p23).

Figure 5: spectre FTIR de (a) : PAA (film) ; (b) : HQ-PAA (film) (p24).

Figure 6 : courbe de viscosimétrie (a) PAA, (b) HQ-PAA (p26).

Figure 7 : Variations de viscosité intrinsèque en fonction du taux de substitution de HQ-PAA à $t = 3h$ et à $t = 6h$ (p27).

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

A partir de l'année 1940, beaucoup de matériaux d'utilisation courante et conventionnelle ont commencé à être remplacés par des produits à base de polymères. L'industrie des polymères exige souvent la modification des propriétés des polymères par des réactions chimiques [1]. Les propriétés des polymères peuvent être améliorées par modification chimique afin d'élargir leur domaine d'application et pour l'obtention d'autres matériaux doués de propriétés différentes.

L'acide polyacrylique est l'un des polymères qui ont reçu des applications dans plusieurs domaines. La fonction acide lui confère des caractéristiques importantes telles que la conductivité électrique et le caractère d'un faible électrolyte conduisant à des applications dans des différents domaines (des matériaux composites, biomédicaux, pharmaceutiques, électrochimiques... etc)

La modification de l'acide polyacrylique a fait l'objet de plusieurs recherches afin d'améliorer des propriétés et de synthétiser d'autres matériaux ayant des propriétés différentes pour des applications divers surtout dans le domaine de la protection de l'environnement.

Vu la grande importance des substances hétérocycliques alkylées, de nombreuses voies d'alkylation ont été étudiées tel que des composés organiques [2], alkylation par thermolyse des sels pyridiniums [3]... etc.

Une voie d'alkylation a été mise au point depuis 1970 par FRANCESCO MINISCI et ses collaborateurs de Dipartimento di Chimica del Politecnico (Italie) [4].

Cette voie faisant intervenir l'action des radicaux alkyles sur les composés hétéroatomiques reste à nos jours la meilleure de toutes sans controverse. Le succès de cette réaction est la combinaison de la nucléophilie du radical centré sur l'atome de carbone et le caractère déficitaire en électrons des substrats tels que les quinones et les bases hétéroatomiques protonés.

Les polymères candidats à subir des modifications doivent être réactifs, c'est-à-dire ayant des fonctions organiques. Le PAA contenant des fonctions acides pouvant réagir comme agent d'alkylation polymères présentant des propriétés avec le 1,4-

benzoquinone pour former de copolymère présentant des propriétés physico-chimiques intéressantes.

Le travail présenté dans ce mémoire comporte quatre chapitres. Le premier chapitre présente des généralités sur la modification chimique de l'acide polyacrylique. Le deuxième chapitre traite la méthode d'alkylation homolytique du 1,4-benzoquinone et les bases hétéroatomiques protonés selon MINISCI. La partie expérimentale (synthèse de l'acide polyacrylique, modification par le 1,4-benzoquinone et caractérisation) est décrite dans le troisième chapitre. L'interprétation des résultats expérimentaux est traitée dans le quatrième chapitre, suivie d'une conclusion générale.

PARTIE THEORIQUE

Modification de l'acide polyacryliqueI- Généralités sur la modification chimique des polymères :

La transformation chimique des polymères consiste à une modification de la nature des groupements réactifs portés par chaque motif unitaire d'une chaîne. Les mécanismes réactionnels de ces transformations sont en générale assez proches de ceux de la chimie organique classique, où le groupement fonctionnel porté sur la chaîne représenté par A réagit avec B et se transforme en groupement fonctionnel C, comme le montre l'équation (1).



Eq 1

Cette transformation est généralement partielle où le groupement C seront répartis d'une manière aléatoire et le polymère obtenu aura une structure voisine à celle des copolymères statistiques. Dans le cas idéal, elle peut être totale et le polymère aura une structure bien définie et différentes de celle du polymère initiale. L'état polymère ne favorise pas généralement une modification totale.

Ces transformation sont influencées par certains facteurs tels que : la différence de réactivité entre le motif unitaire de la chaîne macromoléculaire et le modèle moléculaire correspondant. Cette différence de réactivité peut être due à l'existence d'interactions entre les groupements fonctionnels portés par une chaîne, où bien à des particularités structurales liées à la nature macromoléculaire du substrat : tacticité, structure conformationnelle...etc. Mais en général, la réactivité du système macromoléculaire est fortement abaissée en raison de la difficulté d'accès aux sites réactionnels. La taille des polymères et leurs faibles solubilités sont en partie responsables [5].

II- Modification de l'acide polyacrylique PAA :

Les polymères acryliques sont de formules générales $-(CH_2CHCOOR)_n$. Il s'agit d'une grande famille dont les propriétés des membres qui la composent sont très variées et dont l'importance économique est en pleine expansion. Les polymères dérivés de l'acide acryliques sont essentiellement obtenue par la voie radicalaire [6], malgré l'obtention de certains dérivés par polymérisation anionique. En 1948, les premières fibres acryliques [7] ont vu le jour, et deux ans après, commençait la production industrielle de ces fibres. L'Orlon et l'un des noms commerciaux du polyacrylonitrile fabriqués aux états- Unis, suivi par la production de l'acrilan en 1952.

L'acide polyacrylique (PAA) est hydrosoluble et biodégradable [8]. L'acide acrylique (AA) se polymérise soit en masse, soit en solution ou bien en milieu dispersé inverse. Le processus est amorcé par des générateurs de radicaux libres ; le polymère résultant possède une propriété atactique avec une tendance à la syndiotacticité.

Les propriétés de PAA sont étroitement liées à la présence des fonctions acides, induisant ainsi une grande sensibilité de ce polymère au pH. Le PAA est un faible ployélectrolyte dont le degré d'ionisation dépend du pH et la force ionique de la solution aqueuse ; il devient chargé à $pH \geq 8$. La déshydratation du PAA conduit à la formation d'une résine par réticulation. Les polymères à base de PAA sont largement utilisés comme agent épaississants des solutions aqueuses, agents de suspension et de dispersion, floculants, résines échangeuses d'ions et inhibiteurs de dépôt de sels [9]....ect.

Le polymère solide provenant de l'acide acrylique et sels sont des matériaux durs, cassant, fragiles, avec une excellente clarté.

Le PAA est soluble dans les solvants polaires tels que le méthanol, l'éthanol, le dioxane, mais insoluble dans les solvants non polaires tels que l'hexane, le benzène, le toluène et d'autres solvants.

L'acide polyacrylique et ses homologues sont préparés directement par polymérisation du monomère approprié ; la polymérisation la plus connue est celle

qui s'effectue dans le méthanol en présence de l'amorceur AIBN, à une température de 60 °C.

La viscosité de la solution d'un tel polymère linéaire est directement liée au poids moléculaire de ce polymère. D'autres voies de polymérisation peuvent être envisagées selon le choix de solvant et de l'initiateur.

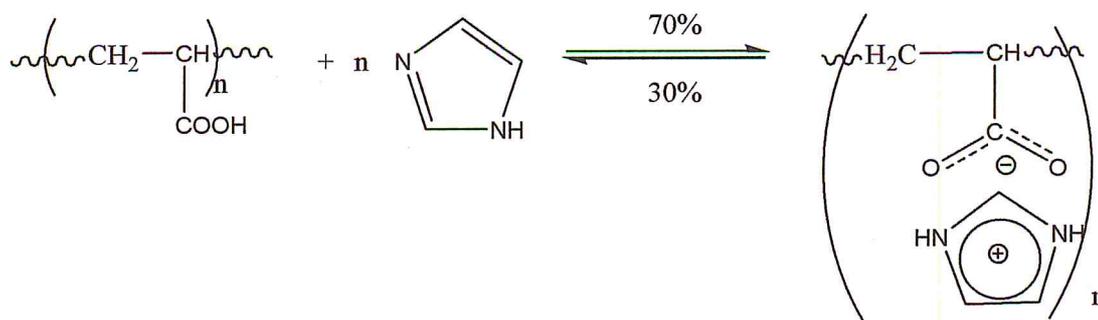
La transformation chimique de PAA peut leur conférer de nouvelles propriétés physico-chimiques très intéressantes et augmenter leur domaine d'utilisation.

Bien que la fonction carboxylique présente de dans le motif peut subir des réactions telles que l'estérification avec un alcool, l'amidation avec une amine...etc. on cite quelque réaction de modification effectué sur le PAA.

a- Synthèse d'un polyélectrolyte de PAA protoné par l'imidazole

Les polymères électrolytes commencent à occuper une place importante dans le domaine électrochimique grâce au développement des membranes sulfoniques perfluorées. C'es dans ce contexte que l'acide polyacrylique protoné anydre a été préparé par l'occlusion de l'imidazol sur la chaine du polymère PAA [10] (Eq 2). Ce polyélectrolyte est chimiquement stable jusqu'à environ 200 °C.

Les hétérocycles tel que l'imidazole sont employés comme sites de protonation. Leurs azotes peuvent agir comme accepteurs ou donneurs dans les réactions de transfert de protons [11].

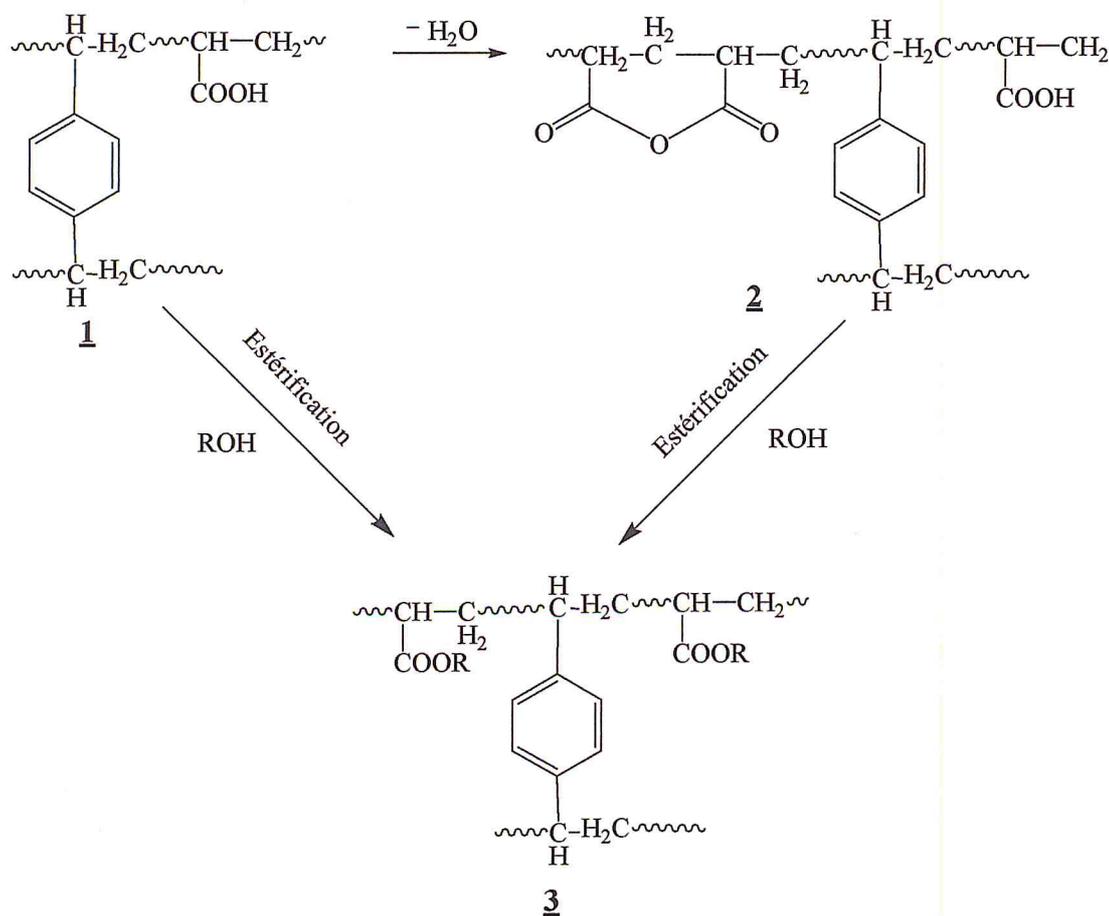


Eq 2

b- Synthèse de polymère réactif à base de PAA

Le copolymère réticulé poly (acide acrylique- divinylbenzène) **1** subit une déshydratation, suivi d'une estérification de l'acide polyacrylique contenue dans la résine (Eq 3). Une série d'alcools aliphatiques (C₁ – C₄) ont été utilisés dans la réaction d'estérification engendrant le remplacement de la liaison ionique par une liaison covalente. La réticulation est obtenue par la déshydratation du copolymère.

La vitesse de conversion rapide avec un rendement de 80 % est obtenue avec le méthanol est le copolymère contenant la fonction anhydre, du fait de la difficulté de pénétration des alcools (C₂ – C₄) dans les macropores du gel formé. Cette résine peut être utilisée comme phase stationnaire dans la chromatographie [12].



R: CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉

Eq 3

Réaction de Minisci

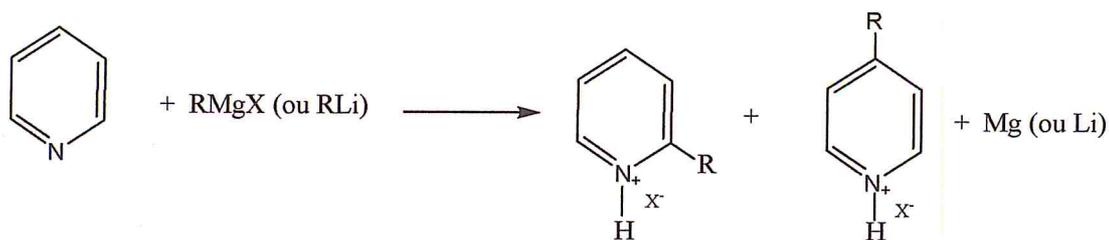
I- Alkylation des composés hétérocycliques :

Vu la grande importance des substances hétérocycliques, de nombreuses voies d'alkylation ont été mises au point à l'échelle laboratoire. Ces voies font intervenir la substitution nucléophile ou la substitution homolytique ; par contre la substitution électrophile via d'alkylation de Friedel-Crafts est pratiquement impossible car l'hétéroatome réagit sur l'agent alkylant par une substitution nucléophile [13]. La benzoquinone et la pyridine et leurs dérivés ont fait l'objet de plusieurs études.

I-1 Alkylation de la pyridine et ses dérivés :

a-Voie organométallique :

Le noyau pyridinique peut être alkylé directement en utilisant des composés organométalliques. Bryce-Smith et ses collaborateurs [2, 14] ont mené une étude rigoureuse sur l'alkylation de la pyridine à l'aide des organométalliques. Dans cette étude, les rendements de l'alkylation par les organomagnésiens (RMgX , $\text{R} = \text{alkyle}$) et les organolithiens (RLi) à une température de $40\text{-}50^\circ\text{C}$ sont 5 et 10% respectivement. Avec les organolithiens, le 2-alkylpyridine et le 4-alkylpyridine ont pu être détectés dans un rapport de 1/25 (2-alkyl/4-alkyl).



Eq 4

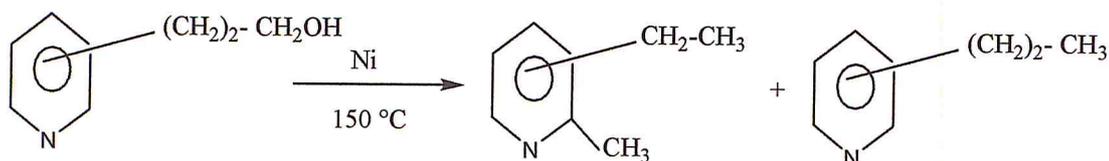
b-Processus catalytique :

Malgré le succès de tous les procédés préparatoires des alkylpyridines, les processus catalytiques resteront les plus importants sur le plan industriel. Trois procédés sont cités ci-dessous.

Le premier procédé consiste à alkyler la pyridine par les alcools d'alkyles catalysée par le borophosphate à pression 200-250 atm et une température entre 300 et 500°C [15].

Le deuxième procédé utilise les mêmes réactifs d'alkylation mais en présence de catalyseur d'alumino-silicate [16].

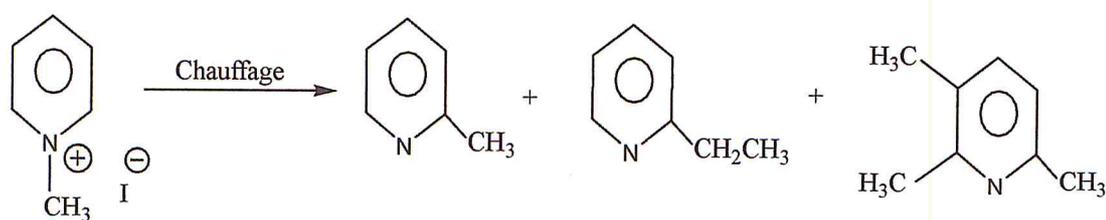
Pour le troisième processus, une nouvelle technique d'alkylation utilisant de divers catalyseurs de nickel a été réalisée pour la première fois en 1964 [17] et consiste à la transposition de l'hydroxypropyl-3 pyridine en dérivés pyridiniques méthylés.



Eq 5

c -Alkylation par thermolyse des sels pyridiniums :

La thermolyse des sels pyridinium consiste à une transposition thermique des ammoniums quaternaires de pyridine. En se basant sur ce principe, Ladenburg [3] a pu mettre en évidence la formation de la picoline par la transposition de l'iodure de methylpyridinium. L'obtention de la pyridine monométhylée s'accompagne par d'autres composés pyridiques diméthylés et éthylés.

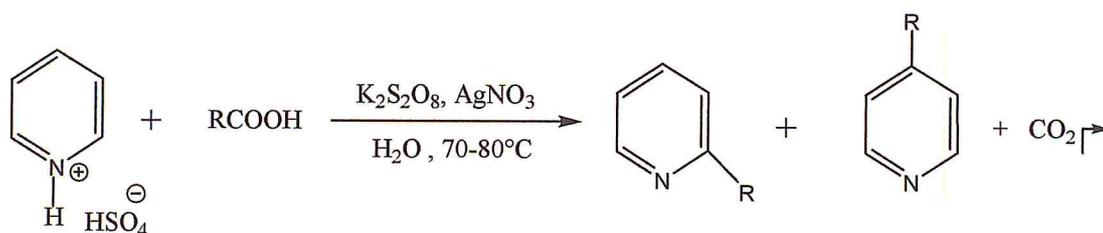


II- Réaction de Minisci :

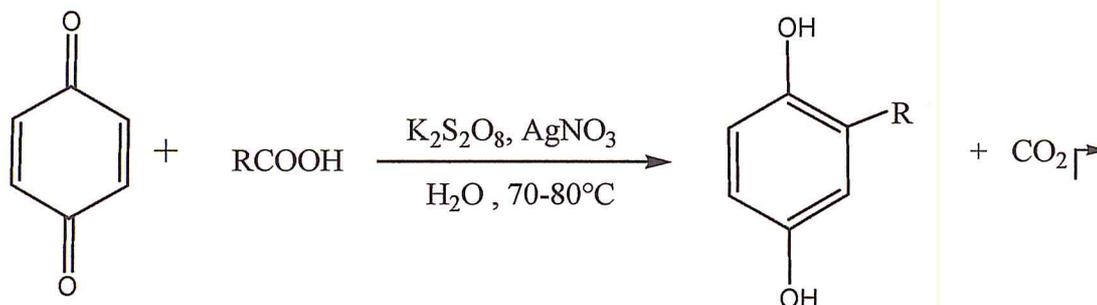
Les travaux de Minisci et ses collaborateurs sur les bases hétéroatomiques ont été valorisés par leur réussite en la mise au point d'une nouvelle voie d'alkylation qui permet l'utilisation des radicaux libres carbonés dans la substitution des hétéroatomiques [4]. Le succès de cette réaction revient essentiellement au caractère déficitaire en électrons des bases hétéroatomiques et la nucléophilie des radicaux libres. La réactivité et la sélectivité sont nettement améliorées, particulièrement envers les radicaux alkyles et les carbonyles. Par contre ce déficit électronique n'est plus exploité dans l'alkylation ionique [4].

Minisci a utilisé plusieurs bases hétéroatomiques dont deux sont citées ci-dessous.

Dans la première réaction le radical alkyl s'additionne à la pyridine protonée en présence de persulfate de potassium et le nitrate d'argent selon l'équation (7) :

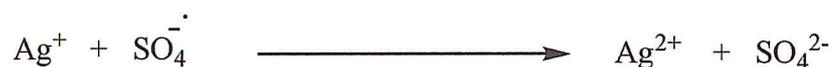


Dans la deuxième réaction le radical alkyle s'additionne avec le 1,4-benzoquinone en présence de persulfate de potassium et le nitrate d'argent selon l'équation (8) :



Eq 8

Pour ces deux réactions Anderson a proposé le mécanisme suivant [18] :



Pour une mole de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ produit deux mole de groupe alkyles.

Pour la pyridine :

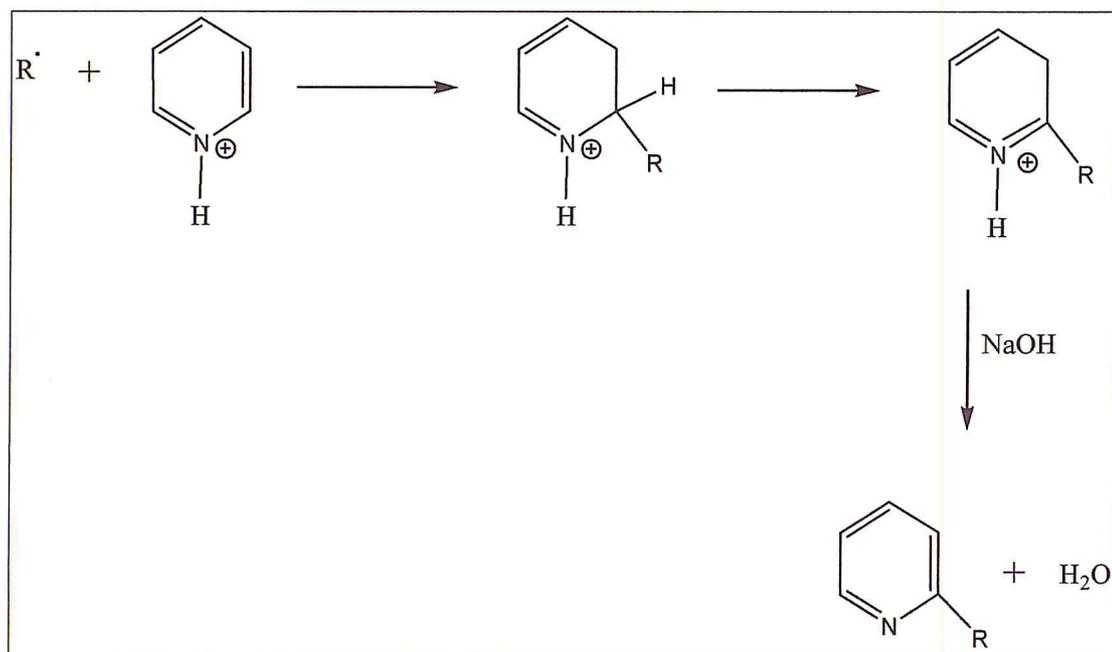


Schéma1 : L'attaque des espèces nucléophiles sur la pyridine

Pour le 1,4 benzoquinone :

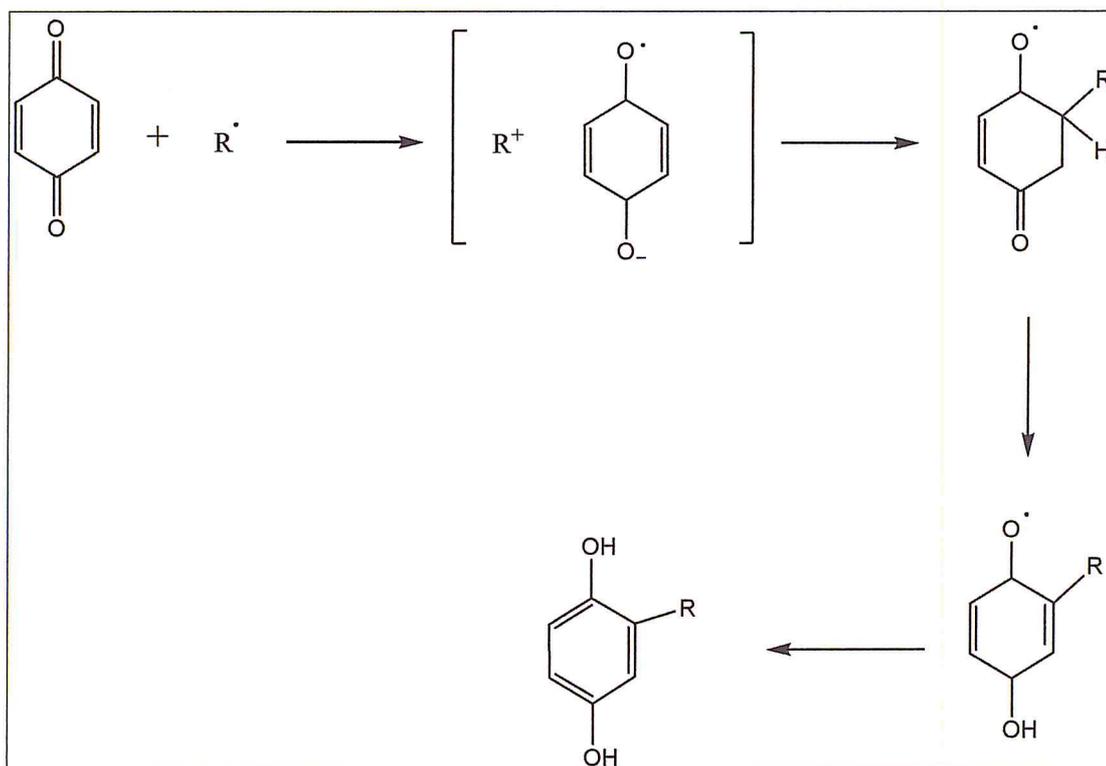


Schéma 2 : L'attaque des espèces nucléophiles sur le 1,4-benzoquinone.

PARTIE EXPERIMENTALE

Partie expérimentale

I- Purification des matières premières :

Les différents produits chimiques et les solvants utilisés dans ce travail sont fournis par Aldrich, Fluka, Prolabo ou Panreac. Les produits liquides sont purifiés par distillation et les produits solides par recristallisation.

Tableau 1 : purification des produits chimiques.

Produit	Point d'ébullition à 760 mmHg en (°C)	Technique de purification
Acide acrylique	141,3	Distillation sous vide en présence d'une quantité catalytique de l'hydroquinone 0,002 g (qui joue le rôle d'un inhibiteur).
2,2 asobis iso butyronitrile AIBN	/	Recristallisation
Persulfate de potassium $K_2S_2O_8$	/	Recristallisation
1,4 benzoquinone	/	/

II-Synthèse de l'acide polyacrylique (PAA) :

Dans un ballon tricol de 500 ml, on introduit 20 g de monomère (AA), 100 ml de méthanol (utilisé comme milieu solvant) et 0,02 g d'AIBN (utilisé comme initiateur).

L'oxygène dissous dans le milieu réactionnel est éliminé par barbotage avec de l'azote. Le mélange est porté à une température de 60 °C pendant deux heures. La polymérisation est arrêtée par refroidissement brusque dans la glace. Le polymère est ensuite récupéré par précipitation dans le toluène, purifié par la dissolution-

précipitation dans le système méthanol / toluène, filtré et séché à l'étuve à 40 – 45 °C jusqu'à un poids constant pendant cinq jours.

III-Modification chimique de PAA par le 1,4-benzoquinone :

Dans un ballon de 500 ml muni d'un réfrigérant, on introduit 1 g de PAA, solubilisé dans 50 ml d'eau distillée, suivi par l'addition de 1,5 g du BQ solubilisé dans 50 ml de méthanol (dans le cas d'un rapport molaire BQ/ PAA égal à 1. On ajoute à ce mélange 0,079 g de nitrate d'argent, ensuite on complète avec une quantité d'eau distillée jusqu'à 150 ml. Le mélange est porté à une température de 70 -80 °C sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique. L'oxygène dissous dans le milieu réactionnel est éliminé par barbotage avec de l'azote.

Dès que la température désirée est atteinte on ajoute une solution saturée de persulfate de potassium 3,76 % goutte à goutte durant la réaction.

Une fois la réaction est achevée, le contenu du ballon est refroidi à l'air libre pendant une nuit. Le polymère est récupéré comme suit :

- Evaporation du méthanol.
- Ajout de 50 ml d'eau distillée au mélange. Après 24 heures, la BQ non réagit se précipite.
- Elimination du BQ non réagit par filtration.
- Etalement de la solution polymère filtrée et évaporation de l'eau dans l'étuve à 40 - 45 °C pendant 6 jours.
- Récupération du polymère.

Le polymère modifié sera abrégé par HQ-PAA.

IV-Caractérisation :

L'acide polyacrylique est soluble dans le tétrahydrofuranne (THF), le diméthylformamide (DMF), le dioxanne, le méthanol, l'éthanol et l'eau et insoluble dans le chloroforme, le dichlorométhane, le cyclohexane et le benzène.

Le HQ-PAA est une résine de couleur marron foncé, souple et malléable.

Le PAA et son produit modifié ont été caractérisés par les techniques disponibles suivantes :

IV-1 Spectroscopie UV-visible

Les maxima d'absorption des différents PAA, HQ-PAA sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV – Visible SHIMADZU, en solution dans l'eau distillée dans des cellules en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les spectres d'UV sont traités à l'aide d'un logiciel PC1201.

Les concentrations en hydroquinone dans les polymères PAA modifiés ont été déterminées à partir des maxima d'absorption de ces polymères à 288 cm^{-1} moyennant une courbe d'étalonnage d'hydroquinone dans l'eau distillée présentée par la figure 1.

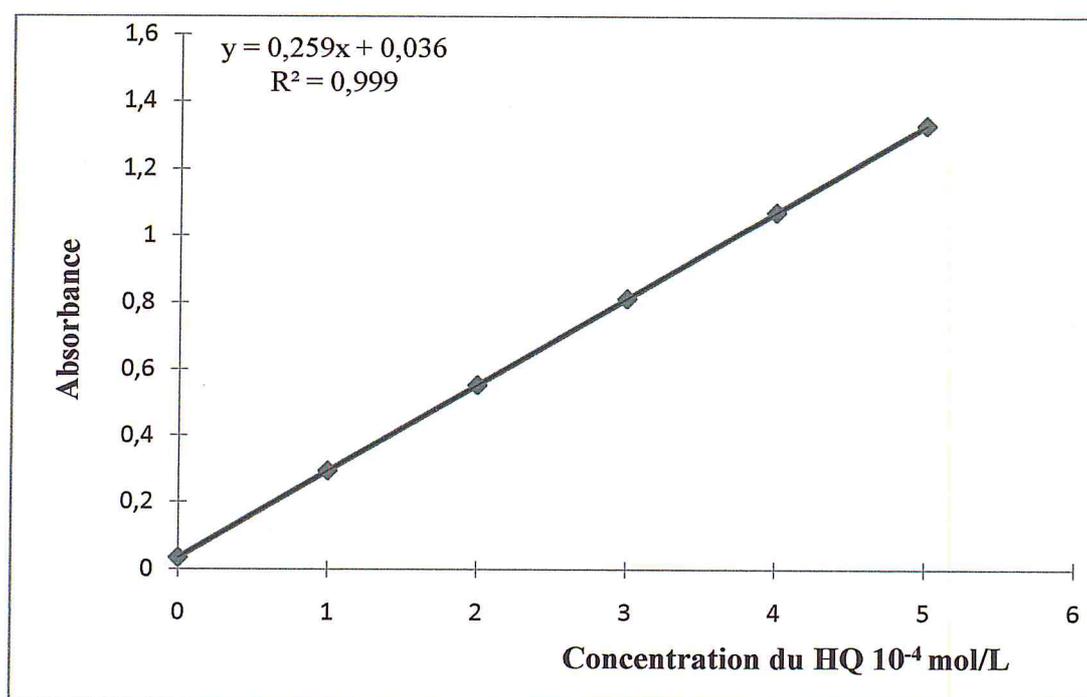


Figure 1 : Courbe d'étalonnage de l'hydroquinone.

▪ **Calcul du taux de substitution pour le PAA modifié par HQ :**

Le taux de substitution T_s de la fonction acide par l'HQ a été calculé en utilisant les équations suivantes :

$$T_s = (n_{HQ}) / (n_{HQ} + n_{AA}) \quad (1)$$

$$n_{AA} = [m - (n_{HQ} \times M_{VHQ})] / M_{AA} \quad (2)$$

Avec :

n_{HQ} : le nombre de moles de l'hydroquinone présent dans le HQ-PAA estimé par UV.

n_{AA} : le nombre de moles de l'acide acrylique présent dans le HQ-PAA calculé par l'équation (2).

m : la masse d'échantillon de HQ-PAA utilisé pour la mesure de l'UV.

M_{AA} et M_{VHQ} : les masse moléculaire de l'acide polyacrylique et du vinyl hydroquinone respectivement.

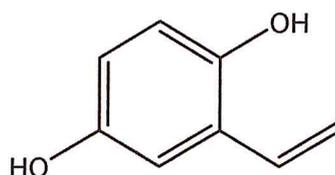


Figure 2 : vinyl hydroquinone.

Tableau 2 : Condition de modification du PAA à différents rapport molaires en BQ.

Rapport molaire BQ/PAA	Masse du PAA (g)	Masse du BQ (g)	Masse AgNO ₃ (g)	Masse du K ₂ S ₂ O ₈ (g)
0,25	1	0,37	0,079	0,94
1	1	1,5	0,079	3,76
1,25	1	1,87	0,079	4,7

- La variation du Ts de l'HQ dans le PAA modifié en fonction du rapport molaire est résumée dans les tableaux 3 et 4.

Tableau 3 : Le Ts de l'HQ en fonction du rapport molaire à $t = 3$ h.

Rapport molaire BQ/PAA	0,25	1	1,25
Absorbance	1,62	1,75	1,79
Concentration en HQ ($\times 10^{-4}$) (mol/L)	6,11	6,62	6,77
Ts (%)	27,35	30,24	31,11

Tableau 4 : Le Ts de l'HQ en fonction du rapport molaire à $t = 6$ h.

Rapport molaire BQ/PAA	0,25	1	1,25
Absorbance	1,64	1,76	1,81
Concentration en HQ ($\times 10^{-4}$) (mol/L)	6,19	6,66	6,85
Ts (%)	27,79	30,47	31,56

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

Les spectres FTIR du PAA et les PAA modifiés ont été enregistrés sur un appareil Genesis II FTIRTM. Des Films minces ont été étalés sur des plaques en téflon ou sur des pastilles de KBr spectroscopique à partir de solutions diluées contenant 1 à 2 % en masse des polymères dans le méthanol. Après évaporation du solvant à l'air libre, les spectres des échantillons ont été obtenus à une résolution de 1 cm⁻¹ en moyennant 60 balayages dans le domaine 4000 – 400 cm⁻¹.

IV-3 Etude de la viscosité :

Les mesures viscosimétriques des solutions polymères ont été faites à l'aide d'un viscosimètre capillaire à niveau suspendu de type Ubbelohde, de marque SCHOTT GERATE (CT 1650) à une température de 30 °C, dans le dioxane pour (PAA, PAA modifiés).

Les viscosités intrinsèques $[\eta]$ des différents polymères ainsi que leurs constantes de Huggins K_H ont été déterminées à partir des tracés de la variation de la viscosité réduite η_{red} en fonction de la concentration.

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

ou K_H représente la constante de Huggins

C : la constante en g/dL

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

$$\eta_{red} = (t - t_0) / t_0 C$$

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

Les valeurs des paramètres K et a, prises dans la littérature [19] sont de 76. 10⁻⁵ dL/g et 0,5 pour le PAA dans dioxane à 30°C, nous permettant de calculer les masses moléculaires moyennes du PAA et HQ-PAA en utilisant la relation de Mark-Houwink-Sakurada :

$$[\eta] = K \times M_v^a$$

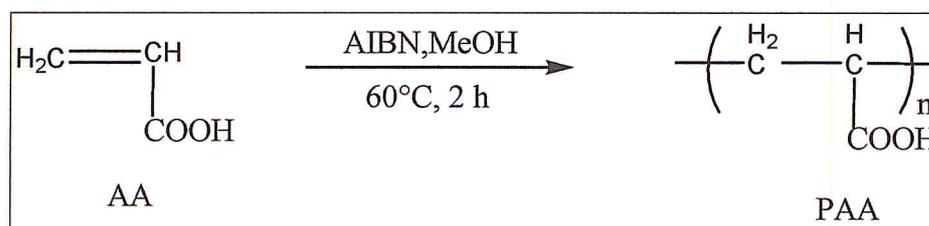
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Résultats et Discussions

I- Modification chimique de l'acide polyacrylique PAA

Cette partie du travail a été consacrée à la modification de l'acide polyacrylique (PAA) en étudiant la faisabilité de l'alkylation homolytique de Minisci [20]. La réaction d'alkylation a été appliquée afin de greffer l'hydroquinone sur la matrice du polymère à partir des produits à base du 1,4 benzoquinone.

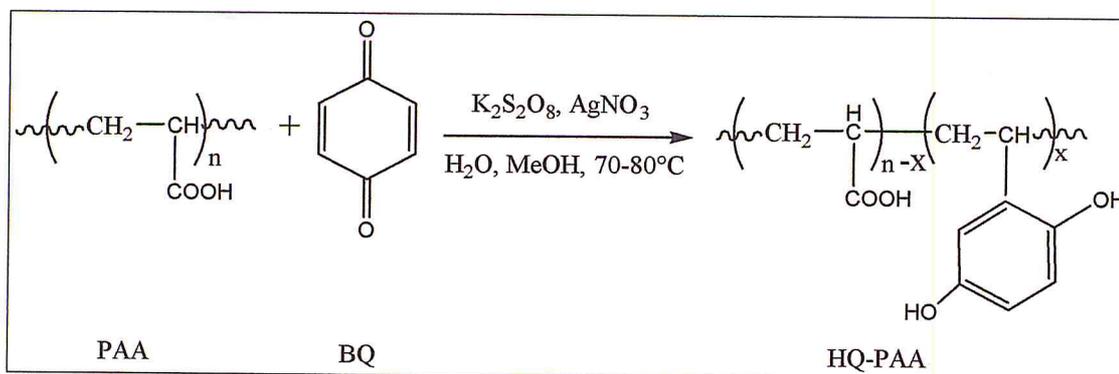
Le PAA a été synthétisé par une polymérisation radicalaire conventionnelle de l'acide polyacrylique (AA), comme illustrée par la réaction 1.



Réaction 1

Une modification chimique a été étudiée (Réaction 2) : une modification par le 1,4-benzoquinone pour obtenir le HQ-PAA.

Le PAA modifié a montré la même tendance de solubilité que le polymère original ; le HQ-PAA a été soluble dans les solvants polaires tels que l'eau, le méthanol, le dioxanne, le tétrahydrofurane et le diméthylformamide et insoluble dans les solvants organiques non polaire.



Réaction 2

Le mécanisme proposé de telles modifications chimiques est illustré par le schéma 1. Le système $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{AgNO}_3$ induit la formation d'un radical polymère PAA. Étant un emplacement électron-riche et se comportant comme un alkyl nucléophile. Le dernier radical pourrait facilement attaquer le BQ, considéré comme une espèce déficitaire en électrons. Par le biais de ce mécanisme, Minisci a pu alkyler homolytiquement la pyridine, la benzoquinone et ses dérivés, en mettant en évidence l'attaque préférentielle de l'atome de carbone du composé de BQ par le radical alkyl nucléophile [18-21-22].

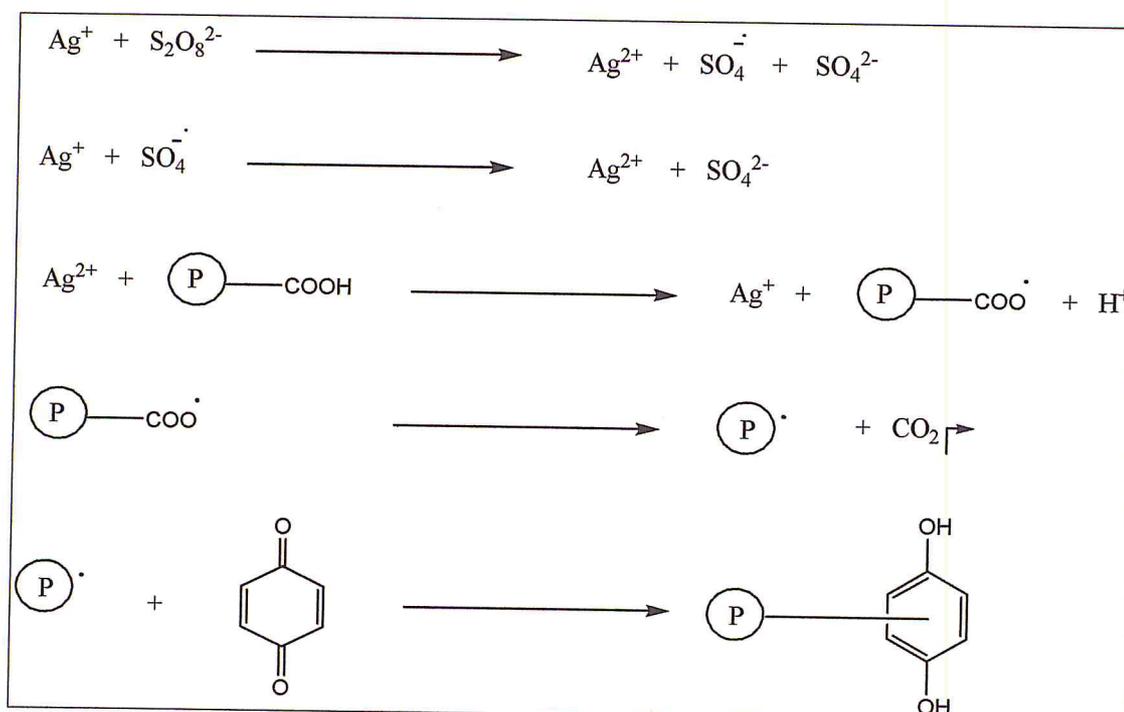


Schéma1 : Greffage du HQ sur le PAA [23].

II- Caractérisation des polymères modifiés

II- 1 Etude par la spectroscopie UV-visible

Le spectre UV de PAA solubilisé dans l'eau distillée à 25 °C montre une absorbance de $\lambda = 200$ nm. Le spectre obtenu de HQ-PAA dans l'eau distillée à 25 °C montre une bande à $\lambda = 288$ nm due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de l'hydroquinone [24] (figure 3). La présence de cette dernière bande prouve que la réaction a eu lieu, la réaction de Minisci, nous a permis de changer la structure chimique initiale du polymère aussi la réduction de la fonction cétone de la molécule 1,4-benzoquinone en groupe hydroxyle, donnant ainsi l'hydroquinone.

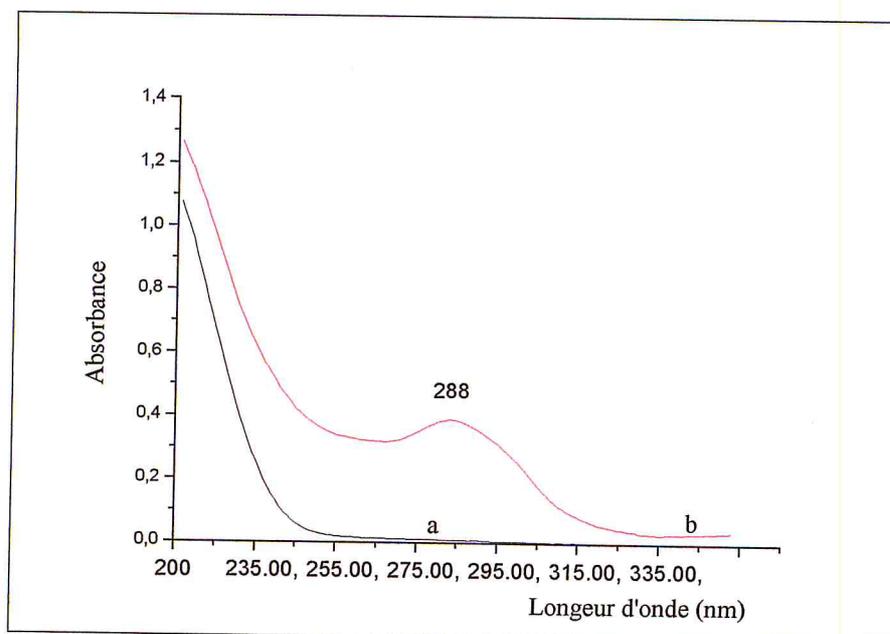


Figure 3: spectre UV : (a) PAA, (b) HQ-PAA dans l'eau distillée.

➤ **Effet de la variation du rapport molaire [BQ]/[PAA] sur le taux de substitution (Ts) :**

L'effet du rapport molaire [BQ]/[PAA] sur le taux de substitution (Ts) pour la modification de PAA a été envisagé à 70-80 °C en étudiant deux temps de réaction 3h et à 6h. Le Ts a été estimé par l'absorbance d'UV en utilisant la courbe d'étalonnage présentée par la (figure 1).

Pour optimiser le Ts, nous avons effectué des réactions de modification à différents rapport molaires [BQ]/[PAA] (les conditions opératoires sont données dans le tableau 2).

Le rapport molaire [BQ]/[PAA] varie de 0,25 à 1,25. Les tableaux 3, 4 et la figure 4 montrent qu'un taux maximum en HQ est obtenu pour un rapport molaire de 1,25 ; un Ts de 31,11 % pour un temps de 3h, de 31,56 % pour un temps de 6h. On remarque que la prolongation du temps de réaction de 3h à 6h n'a pas amélioré le taux de substitution de manière significative.

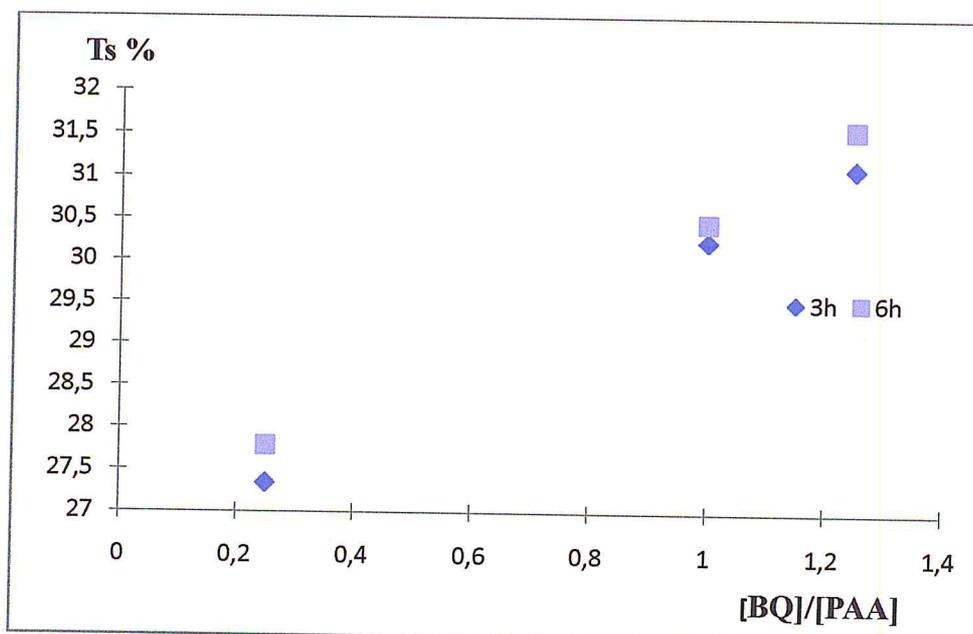


Figure 4: Taux de substitution (Ts) de HQ-PAA en fonction du rapport molaire.

II-2 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

➤ Interprétation du spectre PAA :

1181 - 1250 cm^{-1} : associées aux vibrations d'élongation des CH.

1444 cm^{-1} : associées aux vibrations de déformation des liaisons CH_2 .

1723 cm^{-1} : associées aux vibrations d'élongation des (C=O) des carbonyles.

2700 – 3700 cm^{-1} : large bande caractéristique du pont d'hydrogène intramoléculaire et les vibrations d'élongation des OH des acides.

- Lorsqu'on compare le spectre IR de HQ-PAA celui de PAA on remarque des nouvelles bandes dans le spectre HQ-PAA. Ces bandes caractéristiques confirment la substitution de la fonction acide par l'hydroquinone, et sont parfait accord avec celles relevées dans la littérature [24].
- L'apparition de nouvelle bande à 587 cm^{-1} qui corresponde aux vibrations de déformation angulaire C=C hors du plan, un autre pic à 1065 cm^{-1} attribuable aux vibrations d'élongation C-O, les vibrations d'élongations C=C du cycle telles qu'à 1500,98 cm^{-1} et à 870 cm^{-1} qui prouvent l'apparition du noyau aromatique.

- La bande à 1714 cm^{-1} dans le spectre IR du HQ-PAA peut être due à l'existence des traces du groupement carbonyle.

Le succès de la modification chimique de PAA avec BQ, nous encourageons de dire que la réaction de Minisci est parfaitement réussie et le greffage du BQ a été réalisé avec succès. Les bandes caractéristiques de la molécule HQ est apparue clairement dans le spectre (figure 5).

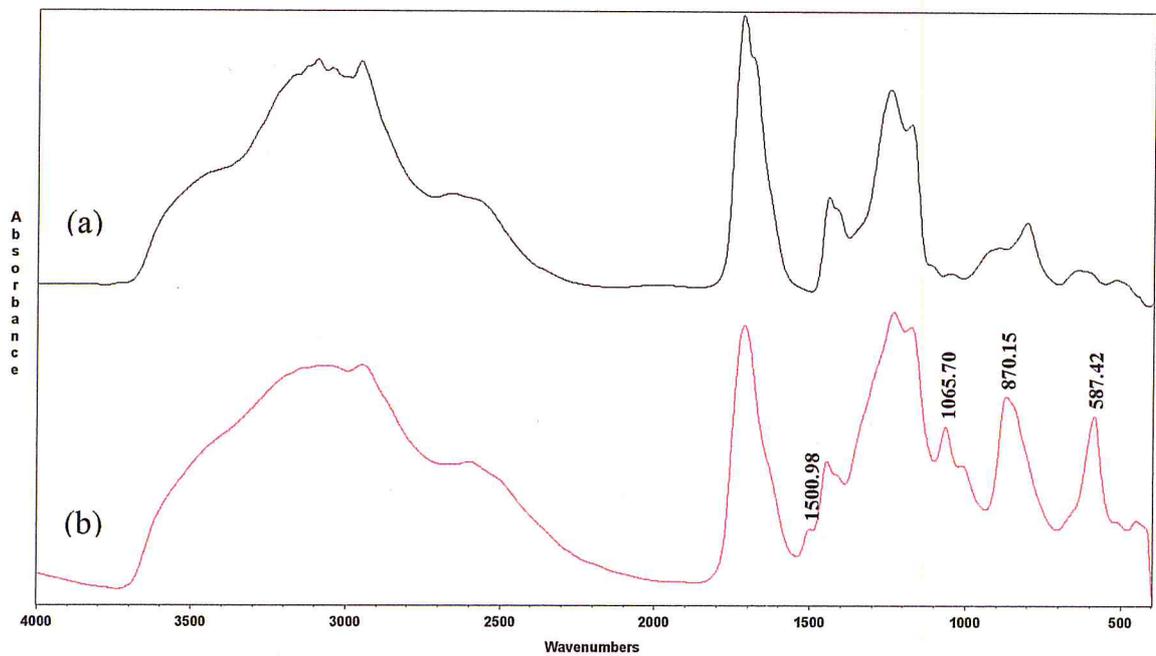


Figure 5: spectre FTIR de (a) : PAA (film) ; (b) : HQ-PAA (film).

II-3 Etude de la viscosité

L'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration a permis de déterminer par extrapolation à dilution infinie la viscosité intrinsèque $[\eta]$ du PAA et à partir des solutions de polymère dans le dioxanne à 30°C.

Les valeurs de la viscosité intrinsèque et celles des masses moléculaires moyennes sont représentées dans les tableaux 5, 6 et 7.

Tableau 5 : Masse moléculaire du PAA.

/	Viscosité intrinsèque dL/g	Masse moléculaire $M_v \times 10^5$ g/mol
PAA	0,337	1,97

Tableau 6 : Masses moléculaires du HQ-PAA à t = 3 h.

Rapport molaire PAA/BQ	Viscosité intrinsèque dL/g	Masse moléculaire $M_v \times 10^5$ g/mol
1 / 0,25	0,210	0,76
1 / 1	0,160	0,44
1 / 1,25	0,122	0,26

Tableau 7 : Masses moléculaires du HQ-PAA à t = 6 h.

Rapport molaire PAA/BQ	Viscosité intrinsèque dL/g	Masse moléculaire $M_v \times 10^5$ g/mol
1 / 0,25	0,179	0,55
1 / 1	0,142	0,35
1 / 1,25	0,108	0,20

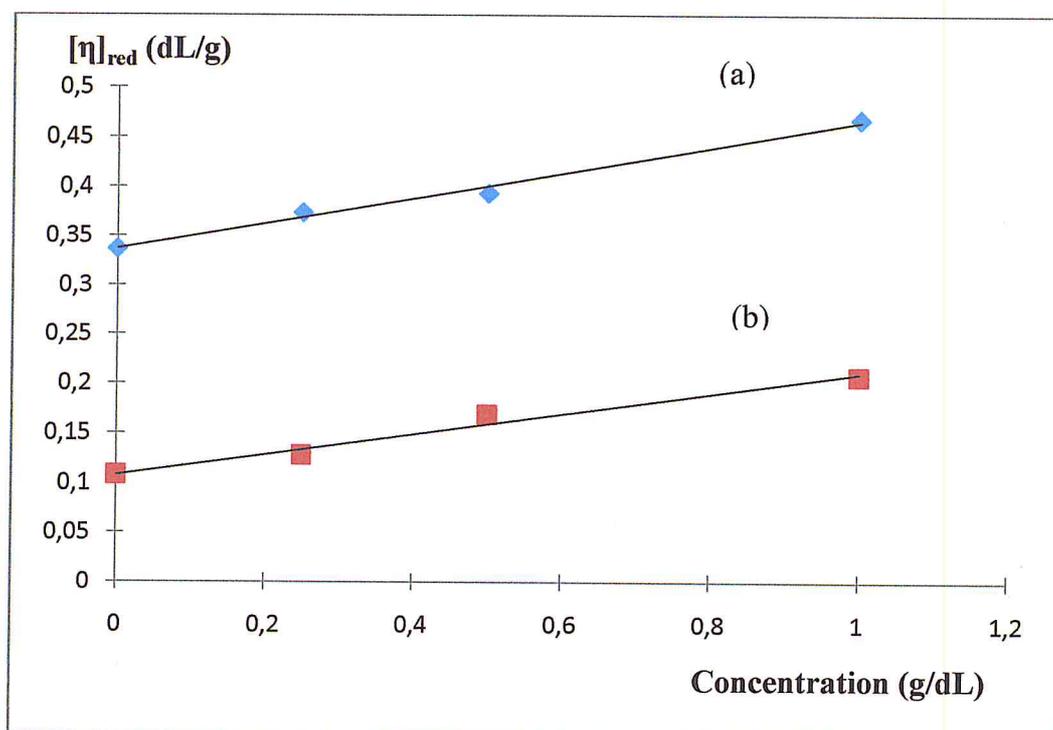


Figure 6 : courbe de viscosimétrie (a) PAA, (b) HQ-PAA.

Discussion :

On remarque que les viscosités intrinsèques de HQ-PAA sont faibles par rapport à celle du PAA. En effet, la viscosité intrinsèque de HQ-PAA avec un Ts de 31,56 % (à $t = 6$ h) a été estimée à 0,108 dL/g. C'est-à-dire, la masse moléculaire modifiée a été trouvée 10 fois plus basse que la masse moléculaire du PAA. Ce phénomène est peut être expliqué par une grave dégradation au cours de la réaction de modification.

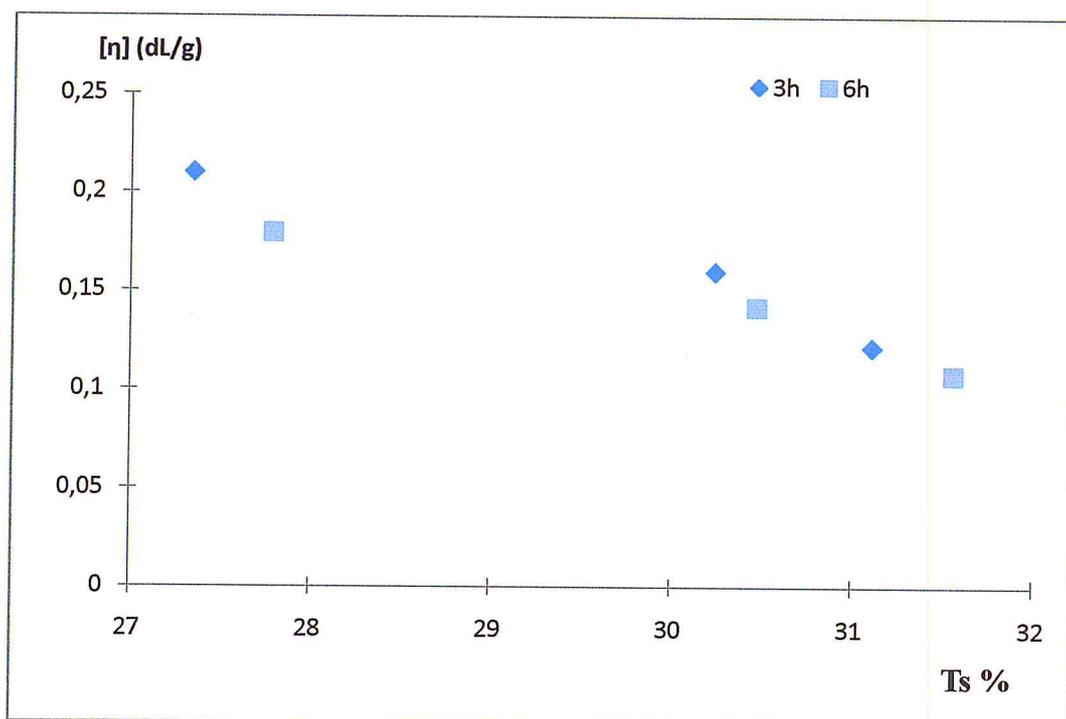


Figure 7 : Variations de viscosité intrinsèque en fonction du taux de substitution de HQ-PAA à $t = 3h$ et à $t = 6h$.

En comparant les résultats de la viscosité intrinsèque de HQ-PAA à $t = 3h$ et à $t = 6h$ (figure 7), on remarque que les deux courbes sont de même allure et les viscosités intrinsèques de HQ-PAA à $t = 3h$ sont légèrement supérieures à celles de HQ-PAA à $t = 6h$.

CONCLUSION

Conclusion

Dans cette étude, nous avons en premier lieu synthétisé l'agent d'alkylation polymère PAA suivi d'une caractérisation par la spectroscopie UV et IR et la viscosimétrie. Ces techniques en permis de déterminer l'absorbance de PAA à $\lambda = 200$ nm et d'évaluer une masse moléculaire moyenne de l'ordre de $1,97 \cdot 10^5$ g/mol.

La réaction de Minisci a été réalisée sur l'alkyle polymère PAA. La modification chimique de PAA par le 1,4-benzoquinone conduit à la formation de polymère rédox HQ-PAA. Ce polymère est caractérisé par les différents types d'analyses la spectroscopie UV et IR et la viscosimétrie.

Il faut noter que les conditions de modification chimique ont d'abord été mises en évidence, en étudiant l'effet de l'augmentation du rapport molaire et le temps de la réaction sur le taux de substitution de groupement hydroquinone.

Le taux de substitution maximal de l'ordre de 31,56 % a été atteint après un temps de 6 heures, à une température entre 70-80 °C sous atmosphère inerte et en utilisant un rapport molaire BQ/PAA égal 1,25.

Un résultat surprenant concernant les masses moléculaires moyennes trouvées, pour les polymères modifiés de l'acide polyacrylique (HQ-PAA) ont été basse que celles de l'acide polyacrylique de base (PAA). Ce résultat a été expliqué par une dégradation de masse au cours de la réaction.

En attendant de trouver des réactions plus pertinentes avec des propriétés bien définis des polymères à divers usage.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Odian, G., « polymers, Matériels Sciences and Industrial Chemistry, Principales of polymérisation », 4^{ème} édition, NewYork, **2004**.
- [2] D. Bryce- Smith, B. J. Wakefield, Tetrahedron Lett, 3895, **1964**.
- [3] A. Ladenberg, Ber., V.16, 1408, **1883**.
- [4] F. Minisci, Recent Aspects of Homolytic Aromatic substitution, V.17, **1975**.
- [5] M. Fontanille, J. P. Vairon, Technique de l'ingénieur, V.5, Traité plastique A, 3070, **1975**.
- [6] FantanilleM., Gnanou Y., « Chimie et physicochimie des polymères ISBN2100039822, Dunod, Paris, pp. 229-230, **2002**.
- [7] Acryliques». Microsoft® Encarta® 2006 [CD]. Microsoft Corporation, **2005**.
- [8] Chiellini, E., Corti, A.,D'Antone, S., Solaro, R., Biodégradation of poly(vinylAlcoh) Based Materials, Progress in polymer Science, V. 28, pp. 963-1014, **2003**.
- [9] Molay, S. , Boukherissa, M., Abdoune, F., Benabdelmoumene, F.Z. , « Low Molecular Weight poly(Acrylic Acid) as a Salat Scaling Inbitor in Oilfield Operation », Journalof Iranian Chemical Society, vol. 2 n°3, pp, 212-219, **2005**.
- [10] Bozkurt, A., Meyer, W. H., Wegner, G., « PAA/Imidazole-Based Proton Conducting polymer Electrolytes », Journal of power Sources, V. 123, pp.126-123, **2003**.
- [11] Kreuer, K. D., Fuchs, A., M., Spaeth, M., Maier, J., « Imidazole and pyrazole-based proton Conducting polymers and Liquids », Journal of Electrochemical Acta, V. 43, pp.1281-1288, **1988**.
- [12] Bogoczek, R., Pinkowska, H., « Covalent Reactions on Carboxylic Cation Exchangers poly(Acrylic Acid-dvb/Esters) », Reactive and Functional Polymers, V. 54, pp. 117-130, **2003**.
- [13] C. Wang, J. Horng, Bull. Inst. Chem. Acad. Simca, V.26, 67, **1979**.

- [14] D. Bryce-Smith, P. J. Morris et B. J. Wakefield, J. Chem. Soc., Perkin, 1976, 1976.
- [15] H. Molland, H. J. Vebel, German (East) patent, 54, 006, 1967, Chem. Abst., V.68, 594361, 1968.
- [16] N. M. Gullnane et al., Soc. Chem. Ind., V.67, 148, 1948.
- [17] M. G. Reinke, I. R. Kray, J. Am. Chem. Soc., V.86, 5355, 1964.
- [18] J. M. Anderson, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., V.92, 1651, 1970.
- [19] J. Brandrup, E. H. Immergut, « polymer Handbook », 2nd Edition, John-Wiley and Sons, New York, 1975.
- [20] Bertini .F, Caronna. T, Galli .R, Minisci .F, Porta .O., « New processes for the homolytic alkylation of protonated heteroaromatic basis », Chemica Industria (Milan), V.54, 425-426, 1972..
- [21] Minisci. F., « Recent Aspects of Homolytic Aromatic Substitutions », Topic in Current Chemistry, V.62, 1-48, 1976.
- [22] Minisci. F, Porto .O, « Advances in homolytic substitution of heteroaromatic compounds », in: Williams. G.H, (Ed), Advances in free radical chemistry, Heyden and Sons Ltd, London, V.6, 65-153, 1980.
- [23] Jakoby. W. B. Fredericks. J., « Reactions catalyzed by amidases acetamidases », Journal, of Biological Chemistry. V. 239, 1978-1982, 1964.
- [24] R. M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill, Identification Spectroscopique de Composés Organiques, 5^{ème} Edition, John Wiley and Sons, Inc., 1998.

