

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENNE (U S T H B)



LABORATOIRE DE CHIMIE DES POLYMERES

THESE

Présentée à l'USTHB pour l'obtention du grade de :

MAGISTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par

Madame LERARI DJAHIDA épouse ZINAI

Thème

**CONTRIBUTION A LA POLYMERISATION DE MONOMERES
VINyliQUES α , β -DISUBSTITUES
SYNTHESE ET CARACTERISATION DE COPOLYMERES A
BASE D'ALCOOL CINNAMIQUE ET DE SON ESTER**

Soutenue publiquement le 19 mai 2004 devant le jury composé de :

Mr M. MOUZALI	Professeur à l'USTHB	Président
Mr S. DJADOUN	Professeur à l'USTHB	Examineur
Mr A. BENABOURA	Professeur à l'USTHB	Examineur
Mr H.A. BADJA	Professeur à l'USTHB	Examineur
Mr A. BOUDAH	Professeur à l'USTHB	Examineur
Mme G. TABAK	Maître de conférences à l'USTHB	Examinatrice
Mr F. AMRANI	Professeur à l'USTHB	Directeur de Thèse

A la mémoire du Défunt Professeur "AMRANI Farouk", que Dieu lui accorde

Sa Miséricorde et l'accueille en Son Vaste Paradis.....

Dédicaces

*A mes très chères parents ; je ne saurai jamais assez leur exprimer
ma grande reconnaissance ni leur témoigner mon profond amour
pour tout ce qu'ils ont fait pour moi*

A mon époux Mohamed , qui m'a beaucoup aidé

A mes très chères frères et sœurs

A toutes mes copines

Djahida

AVANT –PROPOS

*Ce travail constitue une partie des travaux de recherches qui ont été menés au laboratoire de Chimie des Polymères, sous la direction scientifique du défunt **Monsieur F. Amrani** dont sa bonne volonté et ses perpétuelles encouragements m'ont été précieux pour mener à bien mon travail pendant son absence .*

Sa sagesse, sa patience et son savoir faire me serviront de repères dans mon future.

*J'exprime ma profonde reconnaissance et mes remerciements les plus respectueux à **Monsieur S.Djadoun** pour avoir poursuivi la finalisation scientifique de ce travail avec beaucoup de patience et pour avoir accepté de présider ce jury.*

*Que **Madame H. Ferfera** et **Mademoiselle N.Bait** trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude pour avoir suivi ce travail avec beaucoup d'efficacité et pour les conseils avisés qu'elles n'ont cessé de me prodiguer.*

*Mes remerciements s'adressent aussi, à Monsieur le Professeur **A.Benaboura**d'avoir accepté d'examiner ce travail*

Je tiens à remercier vivement les membres du laboratoire qui m'ont beaucoup soutenu .

SOMMAIRE

	<i>Page</i>
1. INTRODUCTION	
2. PARTIE THEORIQUE	
2.1 Polymérisation radicalaire des monomères vinyliques α , β -disubstitués	6
2.1.1 Cas d'une homopolymérisation	6
2.2.2 Cas d'une copolymérisation	7
2.2 Cas particulier des monomères allyliques	11
2.3 Détermination des taux de réactivité	13
2.3.1 Equation de composition des copolymères	13
2.3.2 Schéma Q-e	14
2.3.3 Etude statistique des chaînes polymériques	16
3. PARTIE EXPERIMENTALE	
3.1 Réactifs et solvants	18
3.2 Synthèse du monomère méthacrylate de cinnamyle	18
3.3 Synthèse de copolymères	19
3.4 Instrumentation	25
	27
4. ESTIMATION DE LA REACTIVITE DE L'ALCOOL CINNAMIQUE	
4.1 Rendements des réactions de copolymérisation	27
4.1.1 Système styrène /alcool cinnamique(S/AIC)	27
4.1.2 Système alcool cinnamique /anhydride maléïqueAIC/AM)	28
4.2 Etude par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier	31
4.2.1 Etude du système poly(styrène –co- alcool cinnamique)	31
4.2.2 Etude du système poly(alcool cinnamique-co-anhydride maléïque)	32

4.3	<i>Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire du Proton(RMN ¹H)</i>	42
4.4	<i>Etude des spectres d'absorption</i>	50
4.5	<i>Etude Viscosimétrique des copolymères PSAIC3 et PAICAM5</i>	53
4.6	<i>Conclusion</i>	56
5.	MODIFICATION CHIMIQUE DE L'ALCOOL CINNAMIQUE	
5.1	<i>Caractérisation du méthacrylate de cinnamyle</i>	58
5.1.1	<i>Caractérisation par RMN ¹H</i>	58
5.1.2	<i>Caractérisation par FTIR</i>	62
5.2	<i>Caractérisation des réactions de copolymérisation du système méthacrylate de cinnamyle - méthacrylate d'éthyle</i>	67
	<i>Discussion des rendements</i>	67
5.2.2	<i>Etude du système méthacrylate de cinnamyle/ méthacrylate d'éthyle par FTIR</i>	71
5.3	<i>Détermination de la composition des copolymères</i>	78
5.3.1	<i>Etude par spectroscopie Ultra Violette</i>	78
5.3.2	<i>Discussion de la composition des copolymères en fonction du milieu initial</i>	78
5.4	<i>Calcul des taux de réactivités</i>	83
5.4.1	<i>Méthode de Mayo –Lewis</i>	83
5.4.2	<i>Méthode de Kelen –Tudos</i>	84
5.4.3	<i>Méthode de Fineman-Ross</i>	85
5.5	<i>Etude statistique des chaînes polymériques</i>	92
5.5.1	<i>Calcul des fractions des diades et des triades</i>	92
5.5.2	<i>Détermination de la longueur des séquences cinnamiques</i>	92

5.6	<i>Etude viscosimétrique</i>	101
5.7	<i>Coclusion</i>	104
6.	COCLUSION GENERALE	
7.	BIBLIOGRAPHIE	

1. INTRODUCTION

Il est établi que l'élaboration de nouveaux matériaux polymériques continue d'être une approche d'actualité et reste l'objectif principal de plusieurs travaux de recherches récents.

Les premiers polymères ont été synthétisés à partir de molécules simples telles que le styrène et l'éthylène, dans des conditions plus ou moins faciles à réaliser.

Les besoins sans cesse grandissants de la vie courante et la diversité d'applications de ces matériaux ont imposé l'utilisation de monomères dont la complexité de structure a rendu les conditions opératoires simples infructueuses et engendré des problèmes de synthèse.

La littérature révèle qu'afin de palier à ce problème, les investigations ont convergé vers la performance des méthodes de polymérisation, parmi lesquelles nous citons la polymérisation radicalaire par transfert de groupe GTRP ^[1-4], et la polymérisation radicalaire par transfert d'atome ATRP ^[5-9].

Un autre point sur lequel se sont penchés les chercheurs est l'utilisation de complexes inorganiques ^[10-11] comme amorceurs, en remplacement à ceux traditionnellement utilisés. Cependant, et bien que ces nouvelles méthodes aient résolu les problèmes imposés par certains monomères, la polymérisation radicalaire garde sa position primordiale en raison de l'importance de son utilisation sur le plan industriel.

En effet, plus de 70% des polymères disponibles continuent d'être obtenus par cette méthode bien que de nombreux aspects de ce processus demeurent encore obscurs ^[12].

Actuellement, malgré l'essor important qu'a connu la chimie macromoléculaire, les tentatives de polymérisation de monomères α , β -

disubstitués s'avèrent dans la majorité des cas non concluantes. Ceci a été le plus souvent attribué à la sévérité de l'encombrement stérique induit par la position des substituants^[13,14].

Afin d'améliorer et d'enrichir la multitude de travaux portant sur l'élaboration de nouveaux matériaux à base de monomères disubstitués, des investigations ont été menées dans le but de dégager toutes les potentialités de ce type de monomères dont le comportement s'est avéré complexe.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à étudier la réactivité d'un monomère α , β - disubstitué en l'occurrence le 3-phényl prop2-énol, appartenant à la famille des allyles, communément dénommé alcool cinnamique (AIC).

Pour cela nous avons, dans une première étape :

- ☞ tenté de l'homopolymériser selon le processus radicalaire conventionnel.
- ☞ estimé sa réactivité, à travers un processus de copolymérisation radicalaire vis à vis de deux types de comonomères, à savoir le styrène (S) et l'anhydride maléïque (AM).

A cet effet, nous avons synthétisé puis caractérisé qualitativement par Résonance Magnétique Nucléaire du Proton (RMN ^1H), Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et Viscosimétrie les copolymères poly (styrène -co- alcool cinnamique), (PSAIC), et poly (anhydride maléïque -alt- alcool cinnamique), (PAICAM), à différentes compositions en alcool cinnamique.

Dans une deuxième étape, nous avons tenté de rapprocher le comportement de l'alcool cinnamique à celui des acrylates, monomères extrêmement réactifs via la polymérisation radicalaire, par suite nous avons procédé à la modification chimique de l'alcool cinnamique par estérification avec le chlorure de méthacryloyle selon une méthode reportée dans la littérature^[15-17]. Le monomère méthacrylate de 3-phénylprop -2-ényle, appelé méthacrylate de cinnamyle (MCI) ainsi résultant, a été homopolymérisé puis copolymérisé,

après caractérisation, avec le méthacrylate d'éthyle (EMA) à différentes compositions en méthacrylate de cinnamyle (MCI).

Les copolymères poly (méthacrylate de cinnamyle –co- méthacrylate d'éthyle) (PMCIEMA) ainsi obtenus ont été caractérisés par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), Spectroscopie Ultra- Violette (UV) et Viscosimétrie, techniques largement utilisées dans le domaine de la chimie macromoléculaire.

Mettant à profit les théories des rapports de réactivité ^[18-26], et afin de compléter notre étude, nous avons calculé les taux de réactivité de la paire méthacrylate de cinnamyle - méthacrylate d'éthyle. De plus nous avons mené une analyse statistique de l'enchaînement des unités monomériques au sein des copolymères par le calcul des fractions des diades et de triades basées sur la théorie de Harwood^[27, 28].

2. PARTIE THEORIQUE

La polymérisation radicalaire homogène demeure la méthode de synthèse la plus importante sur le plan industriel, en raison de sa tolérance à l'existence de traces d'eau et d'impuretés, son application à une variété de monomères, dans différents solvants et au-delà d'un large intervalle de température. Cependant elle manifeste le problème de contrôle du poids moléculaire et la polymolécularité du polymère obtenu.

Afin de palier à cette limitation et en vue de minimiser la perte des produits et de réduire le coût, des investigations aussi bien théoriques qu'expérimentales ont convergé vers la performance des techniques de polymérisation préexistantes et la mise au point d'autres, et ce dans le but de trouver les conditions de synthèse optimales pour toutes les familles de monomères.

De ce fait, la polymérisation vivante, caractérisée par l'absence des réactions de transfert et de terminaison fournit un degré de contrôle optimal pour la synthèse de polymères ayant un poids moléculaire contrôlé, une faible polydispersité et pourvus d'une architecture bien définie ^[29].

Ainsi, il n'est pas surprenant que beaucoup d'efforts continuent à être dirigés vers le développement de nouveaux systèmes de polymérisation vivante. Ceci inclut différents types de mécanismes parmi lesquels nous citons : anionique, cationique, coordinative, radicalaire, transfert de groupe, ouverture de cycle ^[30].

Il est intéressant de mentionner que, les travaux portant sur la polymérisation radicalaire vivante ou contrôlée ont été couronnés par un nombre considérable de publications vue la simplicité de la procédure, la réalisation dans un large domaine de température [60-130°C] et même en présence d'eau et d'alcools, la diversité des monomères utilisés tels que le

styrène, les méthacrylates, les acrylates, et la possibilité d'offrir des polymères téléchelics ^[31] multibranchés (stars) ^[32], à bouts fonctionnels, copolymères en blocs et greffés ^[9].

Ces innovations reposent sur l'utilisation de nouveaux systèmes d'initiation. Parmi lesquels nous pouvons citer les catégories suivantes :

- ☞ Famille des radicaux nitroxides stables dont le radical TEMPO (2,2,6,6- tetramétyl piperidine -1-oxyl) est le plus extensivement utilisé.
- ☞ Systèmes halogénures d'alkyles R-X (initiateurs) / complexes de métaux de transition (catalyseurs), donnant lieu au processus de polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) ^[33, 34].
- ☞ Systèmes de combinaison d'un initiateur radical conventionnel tel que l'AIBN avec :
 - Iodure d'alkyles R-I comme agent de transfert induisant un processus de transfert dégénératif ^[35].
 - Composés de métaux de transition (état d'oxydation le plus élevé) complexé par d'excellents ligands. ^[36]
 - Composés nitroso conduisant à la formation in situ du radical nitroxyde. ^[37]

Ainsi, la réalisation de la polymérisation radicalaire vivante a été longuement attendue aussi bien sur le plan académique qu'industriel. Cependant le succès de ces polymérisations n'est pas généralisé à tous les monomères vinyliques ^[38] tels que l'acétate de vinyle, le chlorure de vinyle, le butadiène, l'éthylène et d'autres monomères industriellement importants , particulièrement ceux pourvus de substituants polaires et/ou induisant un état de conjugaison du système.

Il en ressort que la mise au point d'une méthode de synthèse simple, générale, rationnelle, applicable à tous les monomères, et intéressante sur le plan industriel reste encore un objectif non atteint par les chercheurs de ce domaine.

2.1 Polymérisation radicalaire des monomères vinyliques α, β -disubstitués

La synthèse de nouveaux polymères est régie par plusieurs facteurs que nous pouvons classer en deux groupes.

- ☞ Le choix du mécanisme et des conditions opératoires.
- ☞ La stéréochimie et la structure électronique des monomères.

En effet, si le choix des conditions opératoires les plus optimales et le mécanisme le plus adéquat pour réaliser avec succès une polymérisation reste un objectif difficile à atteindre, la sélection des méthodes de synthèse pour chaque famille de monomères est tout aussi difficile. Ceci étant lié en grande partie à la nature chimique du monomère mis en jeu.

2.1.1 Cas d'une homopolymérisation

Les monomères vinyliques monosubstitués tels que le styrène, le vinyle pyridine et les acrylates ont toujours marqué une tendance à la polymérisation, dans des conditions très simples, des temps relativement courts.^[39- 41]

Des problèmes sont apparus lors du passage aux monomères α, β -disubstitués dont l'homopolymérisation radicalaire demeure inaccessible dans plusieurs cas.

Ceci nous laisse supposer que l'échec de l'homopolymérisation de ce type de monomères, peut être attribué à leur stéréochimie, leur taille et/ou leur degré de substitution. Citons à titre d'exemple le cas d'un monomère vinylique carbonylé qui est le benzylideneacetone (ϕ -CH=CH COCH₃).^[42- 44] A. Mizote et al ^[45] ont constaté que les tentatives de la polymérisation radicalaire du 2-phénylvinyllalkylether (ϕ -CH=CHOR) a failli produire un

homopolymère, mais sa synthèse, en fait n'a eu lieu que par amorçage cationique.

Par ailleurs, l'existence d'une symétrie dans la structure de la molécule est la raison pour laquelle certains monomères n'homopolymérisent pas. A titre d'exemple la structure symétrique des monomères vinyliques tels que le stilbene ($\phi\text{CH}=\text{CH}\phi$), le tétraphényléthylène ($\phi_2\text{C}=\text{C}\phi_2$), et l'anhydride maléique a été longtemps une justification de la non polymérisation [46, 47].

ependant, si cet argument explique majoritairement l'échec d'homopolymérisation de ce type de monomères, il reste invalide dans maints cas. En effet, des travaux entrepris, par la suite, sur le vinylenecarbonate [48] ont confirmé l'occurrence de la polymérisation radicalaire malgré la structure symétrique de la molécule. De même pour l'anhydride maléique qui par la suite a pu être homopolymérisé durant la fusion- ctionnalisation du polypropylène [49].

2.1.2 Cas d'une copolymérisation

Lors d'une copolymérisation, des facteurs liés à la structure chimique du monomère sont déterminants dans sa réactivité et celle du radical correspondant dans la chaîne en croissance vis à vis des différents monomères co-existants. Ces facteurs peuvent être classés en trois types :

Le facteur onance

La réactivité des monomères vinyliques et des radicaux correspondants, pourvus de groupements susceptibles de provoquer une délocalisation des électrons π , est étroitement liée à l'effet de stabilisation par résonance.

Cette stabilisation est juste plus marquée dans le radical que dans son monomère, faisant ainsi obstacle à l'addition du radical sur le monomère lors de la réaction de propagation. De ce fait, la vitesse de propagation qui est l'étape déterminante, dépend de la stabilité du radical attaquant et du radical formé [50]. Il en découle deux cas de figures à considérer : 

- Si le radical produit dans la chaîne en croissance jouit d'une stabilité par résonance plus élevée que celle du radical additionné, la propagation sera favorisée.
- Si la stabilité par résonance du radical formé est défavorisée lors de la réaction d'addition, la propagation sera alors retardée ou même inhibée.

Cet état de fait est illustré par le cas du système styrène – acétate de vinyle. ^[51] En effet, le styrène est cinquante fois plus réactif que le comonomère acétate, tandis que le radical styryle, par effet de stabilisation par résonance, voit sa réactivité diminuer de mille fois par rapport à celle du radical acétate. Par conséquent, l'existence de traces de monomère styrène retarde ou même inhibe la polymérisation de l'acétate de vinyle.

Il est aussi important de signaler que la grande stabilité par résonance de l'état de transition, dans le cas des monomères aromatiques tels que le vinylnaphthalène ou  anthracène par rapport à celui du styrène ou du α -methylstyrène, oléfines munies d'un seul groupement phényle, explique clairement la faible réactivité relative de ces derniers en comparaison aux deux autres ^[52].

Le facteur polaire

F.M. Lewis ^[53] et par la suite C.C. Price et al ^[54-56] ont mis en évidence l'influence des polarités antagonistes des comonomères vinyliques sur leur tendance à se copolymériser aisément en donnant naissance à des copolymères alternés. Citons à titre d'exemple la paire trans-stilbène/ anhydride maléique ^[57-59]  ces deux monomères qui n'homopolymérisent pas à cause de leur structure symétrique, alors que l'effet électronique donneur du stilbène et accepteur de l'anhydride maléique permettent la fixation de l'un des radicaux sur l'autre comonomère, donnant lieu à un copolymère alterné

Par ailleurs, F.R. Mayo et ses collaborateurs ^[51] ont signalé l'influence de l'augmentation du pouvoir électron-donneur des radicaux en croissance sur la réactivité des monomères vinyliques α , β - disubstitués lors de la réaction de propagation. En effet, les dérivés fumarates tels que le fumarate d'éthyle et le fumaronitrile sont plus réactifs que les dérivés acryliques tels que l'acrylate d'éthyle et l'acrylonitrile respectivement vis à vis d'un même radical à pouvoir donneur élevé tel que le styryle. Cette réactivité s'inverse en présence d'un radical à faible pouvoir donneur comme dans le cas de l'acétate de vinyle.

Le facteur stérique

Monomères α,α -disubstitués

Les substituants dans les monomères réduisent, le plus souvent, la vitesse de la réaction d'homopolymérisation. Il a été observé ^[60] dans certains monomères α,α -disubstitués tels que le méthacrylonitrile ou le α -chloronitrile, une réduction de la réactivité du radical correspondant. En effet, lors de l'addition d'un nouveau monomère, de fortes tensions stériques se produisent entre le carbone porteur du radical et celui de l'unité pré-terminale. Il en résulte par conséquent, une compétition entre la vitesse de polymérisation et de dépolymérisation. Des constatations similaires ont été rapportées pour la paire méthacrylate de méthyle / α -benzylacrylate de méthyle ^[61].

Monomères α , β - disubstitués

Y.Katagiri et al ^[62]  montré l'influence de ce type de substitution sur la réactivité de certains monomères vinyliques.

Souvent, les interactions stériques développées entre les substituants du carbone adjacent au site radicalaire dans la chaîne en croissance et du monomère à additionner se manifestent au détriment du bon déroulement de la polymérisation comme dans le cas du crotononitrile et du cinnamionitrile ^[60].

Notons aussi que la réussite de l'homopolymérisation de l'acénaphthylène^[63] est attribuée à la disparition des tensions stériques préexistantes dans sa structure lors de la réaction de rupture de la liaison vinylique.

Il en est de même pour les polymères du N-(alkylphényle) maleimides (RphMIs) ortho substitués qui voient leurs réactivités, donc leurs masses moléculaires et leurs rendements, diminuer avec l'augmentation de la gêne stérique imposée par l'accroissement du volume du groupement o-alkyles du méthyle au tertibutyle^[64].

De ce qui précède, il résulte que la cinétique de la réaction est régie essentiellement par l'un des facteurs cités précédemment qui marque sa prédominance sans toutefois se distinguer totalement des autres.

Notons à titre d'exemple la copolymérisation du furanne avec l'anhydride maleïque^[65]. En effet, la substitution de l'hydrogène en position 2 dans la structure du furanne par un méthyle induit par son effet inductif donneur une augmentation de la différence de polarité entre les deux comonomères. Il en résulte un accroissement simultané de la stabilité du complexe de transfert de charge et de la vitesse de réaction.

Par ailleurs, l'introduction d'un autre méthyle en position 5, qui accroît le pouvoir donneur du monomère furanne, laisse supposer une augmentation prononcée de la vitesse de propagation. Or, cette deuxième substitution impose des contraintes stériques déstabilisantes qui prédominent et expliquent bien la diminution de la réactivité de deux fois. De plus, la substitution en position β , marque la prédominance du facteur stérique avec une chute de la réactivité envers ces radicaux.

Dans une autre étude portant sur le chlorure de vinyle^[66], il convient de constater que l'introduction d'un second chlore en position α , stabilise par résonance le monomère qui s'additionnera plus aisément aux radicaux des comonomères sélectionnés lors de cette étude, à savoir l'acrylamide, le styrène et l'acétate de vinyle. Cependant, une β substitution engendre la prédominance de l'effet stérique et par conséquent, une chute de sa réactivité de deux à dix fois vis à vis des radicaux des comonomères.

Dans le cas des β -alkoxystyrène / anhydride maléique, [67- 69] effets électroniques antagonistes sont favorisés par les groupements alkoxy, le phényle et les carbonylés, mais l'effet stérique entre en jeu et prédomine en influant négativement sur la vitesse de la réaction. Des résultats similaires ont été observés avec la paire N-phenylmaleimide - anhydride maléique. [70]

Il est aussi intéressant de mentionner que la différence des résultats des vitesses de réaction de propagation de la polymérisation radicalaire des monomères vinyliques aromatiques, substitués par des groupements alkyles en position ortho et/ou para, tels que les isomères du diméthylphényle méthacrylate [71], est attribuée aux effets cumulés stériques et électroniques, imposés par la taille des substituants alkyles et leurs positions, ainsi que le facteur résonance du noyau aromatique qui tend à délocaliser l'électron du radical en croissance.

En conclusion, nous pouvons considérer que la réactivité des monomères et de leurs radicaux correspondants n'est que le résultat de l'additivité ou de la compétitivité de tous les facteurs cités précédemment.

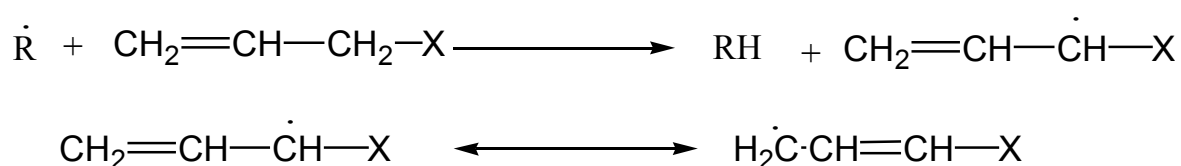
Toutefois, il en ressort que l'étendue de l'effet stérique demeure, a priori, le plus significatif.

2.2 Cas particulier des monomères allyliques

Comparée à la polymérisation des monomères vinyliques, la revue de la bibliographie [72 – 75] a montré que celle des allyliques n'a pas bénéficié d'un aussi grand intérêt malgré son importance industrielle majeure.

La polymérisation radicalaire des allyliques est régie –comme la vinylique– par les trois étapes classiques : l'initiation, la propagation et la terminaison. Les monomères allyliques polymérisent difficilement en présence d'initiateurs de radicaux libres, donnant lieu à des polymères de bas poids moléculaires constitués dans leur majorité d'oligomères(dimères et trimères), comme c'est le cas de l'alcool allylique.

Cette difficulté est attribuée, a priori, à leur structure chimique qui favorise des réactions de transfert au monomère. En fait, comme illustré par le schéma ci-dessous, au lieu que la chaîne en croissance s'additionne sur le monomère, il y a transfert de l'hydrogène de ce dernier vers la chaîne en croissance, il en résulte non seulement l'inhibition de la propagation de la chaîne mais aussi la terminaison de la réaction, en particulier lorsque le radical monomère est stabilisé par résonance.



Avec : X = COOH, OH.....etc.

Schéma 2.1 : Réaction de transfert au monomère.

Cette dégradation explique bien le bas poids moléculaire et les faibles rendements des réactions de polymérisation des allyliques.

De plus, ces derniers copolymérisent difficilement même en présence de monomères extrêmement réactifs, formant ainsi un mélange d'homopolymère du monomère le plus réactif et de copolymère dans la mesure où la réaction est poussée à des conversions élevées.

Toutefois malgré ces difficultés, les polymères allyliques trouvent leurs applications dans des domaines aussi divers que la préparation des résines thermodurcissables, l'optique, et les circuits électriques en raison de leur grande stabilité électrique et hydrolytique .

2.3 Détermination des taux de réactivité.

Il est bien établi que l'amorçage radicalaire conventionnel reste le procédé de polymérisation le plus utilisé sur le plan industriel. Ce processus comporte trois étapes classiques, qui sont : l'initiation, la propagation, et la terminaison. Cependant, la composition du polymère est définie en processus de propagation étant donné que c'est l'étape déterminante.

Sur la base des facteurs régissant la réactivité des monomères lors d'une copolymérisation, plusieurs travaux de recherche ont été établis afin de quantifier cette réactivité et de l'élucider dans des termes mathématiques généraux.

2.3.1 Equation de composition des copolymères

L'évaluation de l'équation de composition molaire d'un copolymère formé instantanément dans le mélange réactionnel a été proposée par Mayo et Lewis, Wall, et Alfery et Goldfinger^[76-78].

Elle peut se mettre sous la forme générale :

$$\frac{dm_1}{dm_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{(r_1[M_1] + [M_2])}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (1)$$

Avec : $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ et $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$

r_1, r_2 : Taux de réactivité des monomères

$[M_1]$ et $[M_2]$: Concentration molaire des monomères 1 et 2 dans le milieu initial.

dm_1 et dm_2 : Concentration molaire en motif 1 et 2 dans le copolymère.

En posant: $\frac{dm_1}{dm_2} = F$ et $\frac{M_1}{M_2} = f$

l'équation (1) se réduit à :

$$F = \frac{f(r_1 f + 1)}{r_2 + f} \quad (2)$$

2.3.2 Schéma Q-e

Le schéma Q-e a été proposé par Alfrey et Price pour une large variété de systèmes de monomères vinyliques en vue de cerner les deux principaux facteurs qui influencent la réactivité des monomères lors de la réaction de copolymérisation exprimée par l'équation (1).

Pour la réaction entre un radical (espèce 1) et un monomère (espèce 2), la constante de vitesse k_{12} , est donnée par l'équation (3)

$$k_{12} = Q_1 Q_2 \exp. (-e_1 e_2) \quad (3)$$

Où le paramètre Q est associé à la stabilisation par résonance et e correspond à la polarité de la double liaison du monomère ou du radical correspondant en propagation.

Le développement mathématique de l'équation (3) permet d'évaluer les taux de réactivité moyennant la connaissance pour chaque comonomère des valeurs de Q et e.

Les équations (4) et (5) sont destinées à cet effet.

$$r_1 = (Q_1 / Q_2) \exp [-e_1 (e_1 - e_2)] \quad (4)$$

$$r_2 = (Q_2 / Q_1) \exp [-e_2 (e_2 - e_1)] \quad (5)$$

Notons toutefois que ce modèle est empirique, dans lequel les approximations suivantes sont le plus souvent non fondées^[25] :

- ☞ La similitude entre la polarité du monomère et celle du radical correspondant.
- ☞ La séparation entre les deux effets polaire et résonance.
- ☞ Les valeurs des Q et e sont indépendantes de la nature du solvant utilisé lors de la réaction de copolymérisation.
- ☞ La négligence de l'effet stérique, ce qui exclut toute possibilité à l'application de ce schéma aux monomères α , β - disubstitués.

Cependant, des travaux portant sur l'estimation des valeurs Q et e constituent une importante base de données dans l'étude des monomères vinyliques. En effet, des corrélations entre ces valeurs et des données théoriques ont été établies,^[79] par application des méthodes de calculs quantiques basées sur la structure électronique des monomères.

D'autres chercheurs se sont intéressés à l'investigation des méthodes spectroscopiques usuelles.^[80, 81] Ainsi, ils ont pu relever une relation linéaire entre les valeurs de Q et e avec la longueur d'onde λ en UV, la fréquence d'absorption des vibrations d'élongation en IR et le déplacement chimique en RMN du ^{13}C .

2.3.3 Etude statistique des chaînes polymériques

La copolymérisation de deux monomères peut donner lieu à une variété de copolymères qui diffèrent dans leur composition et leur arrangement.

La connaissance de la composition et de la distribution des séquences est nécessaire pour l'investigation des mécanismes de copolymérisation et les propriétés des copolymères.

L'étude quantitative de la distribution des séquences dans les chaînes polymériques, adoptée par Harwood et Ritchey ^[27, 28] repose sur la détermination de la constante R (run number) et la composition molaire des copolymères en unités monomériques M₁ et M₂ .

La constante R est définie comme étant le nombre moyen de séquences de monomères ininterrompues au sein d'une chaîne formée de cent unités monomériques.

L'équation (6) permet d'évaluer la valeur de R moyennant la connaissance, pour chaque monomère des rapports de réactivité (r₁ et r₂) et le pourcentage molaire des comonomères dans le milieu de polymérisation (F₁ et F₂)

Les expressions des équations (7) – (11) sont citées à titre d'exemples pour le calcul des fractions de diades et de triades par rapport au comonomère 1 dans la paire 1-2.

$$R = \frac{200}{2 + r_1 \left(\frac{F_1}{F_2} \right) + r_2 \left(\frac{F_2}{F_1} \right)} \quad (6)$$

$$f_{11} = f_1 - \left(\frac{R}{200} \right) \quad (7)$$

$$f_{21} = \frac{R}{100} \quad (8)$$

$$f_{111} = \frac{\left[f_1 - \left(\frac{R}{200} \right) \right]^2}{f_1^2} \quad (9)$$

$$f_{121} = \frac{\left[\frac{R}{200}\right]^2}{f_2^2} \quad (10)$$

$$f_{112} = \frac{R}{100} \frac{\left[f_1 - \left(\frac{R}{200}\right)\right]}{f_1^2} \quad (11)$$

3. PARTIE EXPERIMENTALE

3.1 Réactifs et solvants

- Les solvants et précipitants tels que l'heptane (Cheminova, 99%), le dioxane (Fluka, 99.5%), le méthanol (Fluka, 99%), l'éther de pétrole ont été utilisés sans purification préalable lors des synthèses des copolymères.
- Le styrène (Aldrich) et le chlorure de méthacryloyle ont été purifiés par distillation sous vide. La température et la pression de passage sont 19° C et 2 mbar respectivement.
- L'alcool cinnamique (AIC) (Aldrich, 98%), l'anhydride maleïque (AM) (Aldrich, 99%) et l'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN), utilisé comme agent initiateur, ont été recristallisés à partir de solution dans l'heptane, le chloroforme et le méthanol respectivement.

3.2 Synthèse du monomère méthacrylate de cinnamyle

Nous présentons dans ce qui suit le mode opératoire concernant l'estérification de l'alcool cinnamique.

La recherche bibliographique ^[82] montre que le produit en considération n'a pas été synthétisé auparavant. De ce fait, nous avons adopté la méthode de synthèse standard soulevée dans la littérature, relative à l'estérification du 4-hydroxybenzophenone et du 1-(2-anthryl)éthanol avec le chlorure de méthacryloyle. ^[15-17]

Dans un montage à reflux, nous avons dissous 30g d'alcool cinnamique dans 300 ml d'acétonitrile, puis nous avons ajouté 20g de triéthylamine (Et₃N).

Le mélange est maintenu sous agitation pendant 2 heures environ, dans l'intervalle de température [40°- 45 °C].

Ensuite, nous avons ajouté goutte à goutte, par le biais d'une ampoule à décanter, un volume de 21ml de chlorure de méthacryloyle, et maintenu le mélange réactionnel sous reflux pendant 6 heures avec agitation .

L'évolution de la réaction a été suivie par chromatographie sur couche mince (CCM).

Le sel d'ammonium formé est éliminé par dissolution dans l'eau distillée. Après cette étape, nous avons obtenu une séparation de deux phases :

- Une phase organique de couleur jaunâtre.
- Une phase aqueuse légèrement jaunâtre.

La phase organique du mélange réactionnel est extraite à l'éther plusieurs fois, jusqu'à ce que la phase aqueuse devienne limpide et incolore .

L'extrait étheré ainsi obtenu a été séché sous agitation pendant quelques heures avec du carbonate de sodium (Na_2CO_3)

Le solvant a été éliminé par évaporation sous vide à l'aide d'un rotavapeur.

Le produit obtenu à aspect huileux a été purifié par distillation sous pression réduite puis conservé à basse température et à l'abri de l'humidité.

La figure 3.1 illustre le mécanisme réactionnel .

3.3 Synthèse de copolymères

Les polymères :

- ✓ poly (styrène -co- alcool cinnamique) (PSAIC)
- ✓ poly (alcool cinnamique -co- anhydride maléique) (PAICAM)
- ✓ poly (méthacrylate de cinnamyle-co- méthacrylate d'éthyle) (PMCIEMA)

de différentes compositions initiales en alcool ou en ester ont été synthétisés en solution dans le dioxane, par amorçage radicalaire, utilisant des quantités appropriées de monomères et d'amorceur AIBN (1‰ en poids des comonomères) à une température de 60°C et pour des temps appropriés, de manière à ne pas dépasser de faibles taux de conversion.

Avant introduction du mélange réactionnel dans un bain thermostaté à 60°C, il est mis sous barbotage d'azote pendant une vingtaine de minutes afin de déplacer tout l'oxygène de l'air qui inhibe les réactions de polymérisation. L'arrêt de la réaction est réalisé par refroidissement rapide du ballon sous eau courante.

Les copolymères ainsi synthétisés ont été précipités dans un excès de non-solvant, et sous agitation vigoureuse, puis récupérés par simple filtration.

Les copolymères récupérés par précipitation puis filtration sont purifiés par redissolution et reprécipitation dans la paire solvant / non solvant adéquate, séchés à l'air libre pendant 48 heures, puis dans une étuve sous vide à 40°C pendant au moins 72 heures jusqu'à poids constant.

Les conditions de synthèse des différents polymères sont résumées dans les tableaux 3.1- 3.3 .

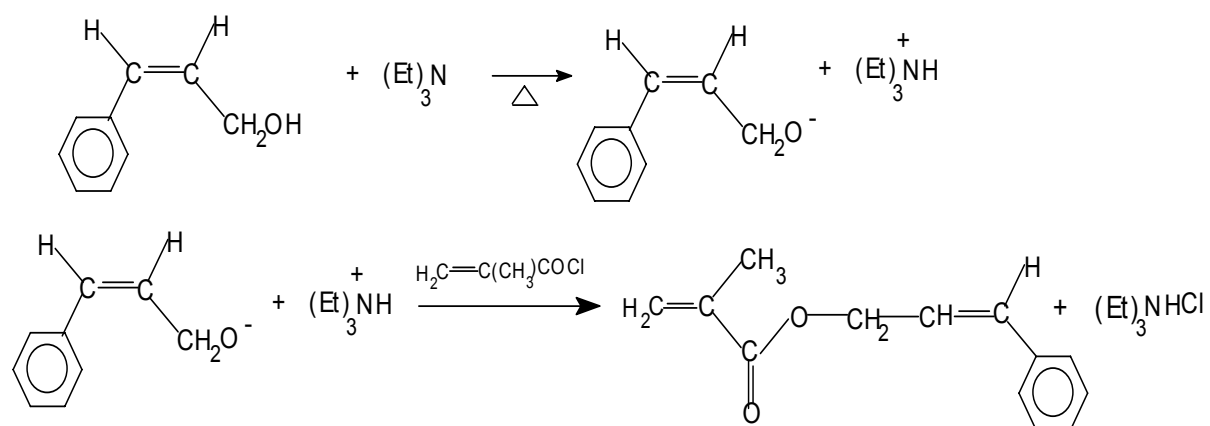


Figure 3.1

Mécanisme réactionnel de la synthèse du méthacrylate de cinnamyle

Tableau 3.1 : Conditions de polymérisation des poly (styrène -co- alcool cinnamique)

Polymère	Monomère (g)	AIBN (mg)	Solvant (ml)	Durée (h)	Précipitant (ml)	Rendement (%)
PAIC	25	25	Dioxane 25	32	Méthanol 400	0
PSAIC 1	S : 16,5 AIC: 8,5	25	Dioxane 25	23	Méthanol 400	15
PSAIC 2	S: 12,5 AIC: 12,5	25	Dioxane 25	23	Méthanol 400	5,15
PSAIC 3	S : 8,5 AIC: 16,5	25	Dioxane 25	23	Méthanol 400	3,12

Tableau 3.2 : Conditions de polymérisation des poly (alcool cinnamique -co- anhydride maléique).

Polymère	Monomère (g)	AIBN (mg)	Solvant (ml)	Durée (h)	Précipitant (ml)	Rendement (%)
PAICAM 1	AM : 21 AIC : 4	25	Dioxane 25	21	Diethyl ether 400	2,50
PAICAM 2	AM : 19 AIC : 6	25	Dioxane 25	28	Diethyl ether 400	3,77
PAICAM 3	AM : 15,5 AIC : 9,5	25	Dioxane 25	32,5	Diethyl ether 400	4,00
PAICAM 4	AM : 12,5 AIC : 12,5	25	Dioxane 25	44,5	Diethyl ether 400	5,60
PAICAM 5	AM : 6 AIC : 19	25	Dioxane 25	49	Diethyl ether 400	4,50
PAICAM 6	AM : 4 AIC : 21	25	Dioxane 25	57	Diethyl ether 400	3,54

Tableau 3.3 : Conditions de polymérisation des poly (méthacrylate de cinnamyle -co- méthacrylate d'éthyle).

Polymère	Monomère (g)	AIBN (mg)	solvant (ml)	Durée (h)	Précipitant (ml)	Rendement %
PEMA	EMA : 25 MCI : 0	25	Dioxane 25	3,5	Ether de pétrole 400	76,21
PMCIEMA1	EMA: 21 MCI : 4	25	Dioxane 25	2,66	Méthanol 400	1,47
PMCIEMA2	EMA : 14 MCI : 11	25	Dioxane 25	3,33	Méthanol 400	6,12
PMCIEMA3	EMA : 9 MCI : 16	25	Dioxane 25	8	Méthanol 400	13,51
PMCIEMA4	EMA : 3 MCI : 22	25	Dioxane 25	16	Méthanol 400	8,53
PMCIEMA5	EMA : 1,5 MCI : 23,5	25	Dioxane 25	19	Méthanol 400	7,20
PMCI	EMA : 0 MCI : 25	25	Dioxane 25	20	Méthanol 400	5,70

3.4 Instrumentation

3.4.1 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du Proton (RMN ^1H)

La caractérisation qualitative des différents copolymères a été réalisée par Résonance Magnétique Nucléaire du Proton (RMN ^1H) à l'aide d'un spectromètre Varian (300 MHz), utilisant le chloroforme et le DMSO deutérés comme solvants et le tétraméthylsilane (TMS) comme référence.

3.4.2 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les copolymères synthétisés ont été caractérisés qualitativement par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), à l'aide d'un appareil de marque Nicolet 560, avec une résolution de 2 cm^{-1} et un nombre de balayages égal à 64.

Les copolymères ont été analysés sous forme de films, préparés dans le tétrahydrofurane THF à la concentration de 1g/dl, et étalés sur des pastilles de KBr. Afin d'éliminer toutes traces de solvant, un séchage sous vide des différents films a été effectué à une température de 40°C durant plusieurs jours.

3.4.3 Analyse par spectroscopie Ultraviolette (UV)

L'analyse U.V des solutions a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type Lambda -20 Perkin Elmer, à température ambiante, utilisant le THF spectroscopique comme solvant.

Les spectres obtenus ont été traités dans la région d'absorption des phényles.

3.4.4 Caractérisation par Viscosimétrie

Les mesures viscosimétriques sur les solutions polymériques dans le dioxane, de concentration initiale de 0,5 g/dl, ont été menées à 25°C à l'aide d'un viscosimètre automatique de type Schott-Geräte, comportant :

- Une AVS 360 pour la mesure des temps d'écoulement avec une précision de 0,01 %
- Une burette à piston Visco-Doser, AVS 20, qui offre la possibilité d'exécuter des dilutions automatiques avec une précision de 0,01 %.
- Un bain muni d'un cryostat permettant la régulation de la température à $\pm 0,01$ %.
- Un tube Ubbelohde de 75 ml de capacité.

4. ESTIMATION DE LA REACTIVITE DE L'ALCOOL CINNAMIQUE

4.1 Rendements des réactions de copolymérisation

Dans un premier lieu, nous avons tenté de polymériser par voie radicalaire l'alcool cinnamique. Pour ce faire, nous avons balayé un intervalle de temps allant de 8 à 60 heures.

Les résultats des synthèses révèlent que ce monomère α , β - disubstitué ne s'homopolymérise pas par voie radicalaire. Cette difficulté de polymérisation peut être attribuée, a priori aux gênes stériques développés entre les substituants du carbone porteur du site radicalaire de la chaîne en croissance et celui du monomère à additionner, tels que les monomères cinnamionitrile et crotonitrile ^[60].

Nous supposons aussi que même si l'étape d'amorçage a eu lieu, l'ouverture de la liaison vinylique n'a produit aucune diminution ou compensation des tensions stériques préexistantes pour permettre l'addition, comme dans le cas de l'acénaphthylène ^[63].

De plus, l'alcool cinnamique possède un caractère allylique dans lequel des réactions de transfert au monomère pourraient avoir lieu, impliquant ainsi un retardement ou même une inhibition de la propagation.

4.1.1 Système styrène / alcool cinnamique (S /AIC)

L'examen des valeurs des taux de conversion du couple alcool cinnamique /styrène montre que :

- ☞ Les rendements sont globalement assez faibles vu le temps mis en jeu. Ces valeurs sont similaires à celles obtenus lors de l'étude d'un

autre α , β - disubstitué, l'acide cinnamique avec le même comonomère styrène ^[83].

- ☞ Les rendements obtenus pour le système S/AIC (tableau 4.1) marquent une diminution progressive avec l'augmentation de la fraction d'alcool dans le milieu réactionnel initial.

Il en ressort que les monomères S et AIC sont très peu réactifs l'un vis à vis de l'autre, malgré la mise à profit de temps de réaction relativement élevés.

Tenant compte de l'inaptitude de l'alcool cinnamique à l'homopolymérisation, le résultat précédant laisse supposer, que ce dernier agit comme un retardateur de la réaction de polymérisation du styrène.

4.1.2 Système alcool cinnamique / anhydride maléique (AIC/AM)

La revue bibliographique ^[57-59] montre que les monomères α , β -disubstitués qui demeurent quasiment incapables de se fixer sur un radical de leur propre type, peuvent néanmoins jouir d'une réactivité entre eux, lorsqu'ils sont pourvus de caractères polaires antagonistes.

Etant donné que les comonomères AIC et S sont tous deux à caractère polaire donneur, nous avons opté pour la substitution du styrène par l'anhydride maléique. Ce choix a été motivé par le fait que c'est un α , β -disubstitué qui ne s'homopolymérise pas par voie radicalaire, et possédant le caractère accepteur.

 Examen des valeurs des temps de réaction, et des rendements correspondants pour la paire alcool cinnamique / anhydride maléique montre que :

- ☞ Les rendements tels qu'ils sont montrés dans le tableau 4.2 sont inférieurs à 10%, valeurs très faibles malgré la mise à profit de durées de polymérisation de plus en plus longues, allant jusqu'à 57 heures.
- ☞ Les taux de conversion diminuent avec l'enrichissement du milieu réactionnel en comonomère aromatique pour de longues durées de polymérisation. Ainsi, une durée de 28 heures a été nécessaire pour obtenir une conversion de 3,77% pour l'échantillon PAICAM 2. L'augmentation de

la composition initiale en AIC dans l'échantillon PAICAM 5 a imposé pratiquement le double de cette durée, temps qui s'est avéré d'un effet minime sur la valeur du rendement obtenu, qui reste relativement proche du premier.

Il est à noter que ces réactions sont relativement très lentes, comparées à celles déjà établies mettant en jeu l'anhydride maléique avec des monomères α , β -disubstitués.

L'étude comparative des taux de conversion entre les deux systèmes révèle clairement que pour une même composition du milieu réactionnel en alcool cinnamique, les rendements paraissent plus importants pour le système S /AIC que pour le AM /AIC, et ce pour des temps plus courts comme le montrent les échantillons PSAIC 1 et PAICAM 3. 

Tableau 4.1: Valeurs des taux de conversion du poly (styrène -co- alcool cinnamique) à différentes compositions en AIC

Copolymère	% molaire initial du monomère AIC	Durée de polymérisation (h)	Taux de conversion (%)
PSAIC 1	28	23	15
PSAIC 2	43	23	5,15
PSAIC 3	60	23	3,12

Tableau 4.2 : Valeurs des taux de conversion du poly (alcool cinnamique -co- anhydride maléïque) à différentes compositions en AIC

Copolymère	% molaire initial du monomère AIC	Durée de polymérisation (h)	Taux de conversion (%)
PAICAM 1	10	21	2,50
PAICAM 2	20	28	3,77
PAICAM 3	30	32	4,00
PAICAM 4	42	44	5,60
PAICAM 5	69	49	4,50
PAICAM 6	80	57	3,54

4.2 Etude par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

4.2.1 Etude du système poly (styrène -co- alcool cinnamique)

L'examen des spectres du copolymère poly (styrène -co- alcool cinnamique) PSAIC à différentes compositions en alcool ^[80, 81], (figure 4.1) permet de constater l'apparition d'une vibration additionnelle par rapport à celles du polystyrène.

Cette vibration (figure 4.2) apparaît sous forme d'une bande large caractéristique des vibrations d'élongation des hydroxyles ν_e (OH).

Cette bande englobe les vibrations d'élongation des hydroxyles libres à $3640 - 3590 \text{ cm}^{-1}$ et des hydroxyles associées centrées autour de 3446 cm^{-1} .

Notons que cette bande n'est apparente que pour des compositions en alcool supérieures à 33 % dans le milieu réactionnel et elle s'intensifie légèrement avec l'augmentation du taux d'alcool dans le milieu initial de polymérisation. Nous supposons que la chaîne en croissance s'enrichit en unités alcool et que cette incorporation n'est pas très marquée.

Cette étude confirme la faible réactivité de l'alcool cinnamique vis-à-vis du styrène. En effet, il est bien établi que le styrène s'additionne aisément à un site radicalaire de son espèce alors que le AIC comme le montre la quasi absence de sa réaction d'homopolymérisation, en est incapable. Cet état de fait est probablement dû à deux effets défavorisant le déroulement de la réaction.

En effet en plus de la stabilité par résonance de radicaux issus de l'alcool qui ralentit la réaction de propagation des chaînes en croissance, s'ajoute le caractère allylique de ce dernier qui engendre des réactions secondaires, en l'occurrence les réactions de transfert aux monomères qui terminent la réaction de copolymérisation.

Cette interprétation corrobore parfaitement nos suppositions concernant les faibles taux de conversion retrouvés pour les fractions initiales en alcool les plus élevées.

De ce fait, l'introduction du comonomère alcool au sein des chaînes polymériques en croissance a pour effet de retarder ou même d'inhiber la réaction.

Nous supposons que dans le cas d'un milieu initial à faible composition en alcool, nous assistons plutôt à une homopolymérisation ralentie du styrène.

Les différentes attributions des principales vibrations pour ce système sont rassemblées dans le tableau 4.3

4.2.2 Etude du système poly (alcool cinnamique -co- anhydride maléique)

La présence simultanée des comonomères alcool cinnamique et anhydride maléique dans la structure des PAICAM est illustrée par les spectres de la figure 4.3.

Tenant compte de la structure chimique de monomères alcool cinnamique et anhydride maléique, nous nous sommes intéressés à trois zones du spectre global du PAICAM dans le domaine de l'infrarouge.

☞ Domaine (3700-2200 cm^{-1})

Cette zone du spectre d'absorption en infrarouge montre essentiellement les vibrations d'élongation des liaisons (=C-H) du phényle dans la région 3120-2800 cm^{-1} enfouies sous la forte vibration d'élongation des groupements hydroxyles (OH), comme l'illustre la figure 4.4. Cette vibration apparaît sous forme d'une bande large dont l'intensité marque une augmentation progressive avec l'enrichissement du milieu initial en comonomère alcool.

En plus de ces vibrations caractérisant le déroulement de la réaction de copolymérisation, nous remarquons l'apparition d'un épaulement centré autour de 2578 cm^{-1} caractérisant les associations entre les C=O de l'anhydride et l'hydroxyle.

☞ Domaine (2000-1400 cm^{-1})

Nous observons dans cette région (figure 4.5) une bande centrée autour de 1850 cm^{-1} et le recouvrement de deux bandes, une première centrée autour de

1775 cm^{-1} et une deuxième autour de 1726 cm^{-1} caractérisant les vibrations d'élongation des liaisons C=O de la fonction anhydride cyclique.

De plus, nous soulevons les pics et les bandes des vibrations d'élongation des liaisons -C=C- des phényles à 1601 cm^{-1} , 1583 cm^{-1} , 1495 cm^{-1} et 1454 cm^{-1} .

☞ Domaine (1400-600 cm^{-1})

Cette région montre essentiellement les vibrations de déformation en dehors du plan des liaisons =C-H du cycle aromatique à 705 et 764 cm^{-1} dont l'intensité augmente avec l'augmentation du taux de l'alcool dans le milieu de polymérisation (figure 4.6).

Nous avons aussi relevé les bandes de vibrations d'élongations des liaisons -C-O-C- de la fonction anhydride cyclique dans les régions 969 - 930 cm^{-1} et 1400 - 1133 cm^{-1} .

Le tableau 4.4 regroupe les différentes attributions.

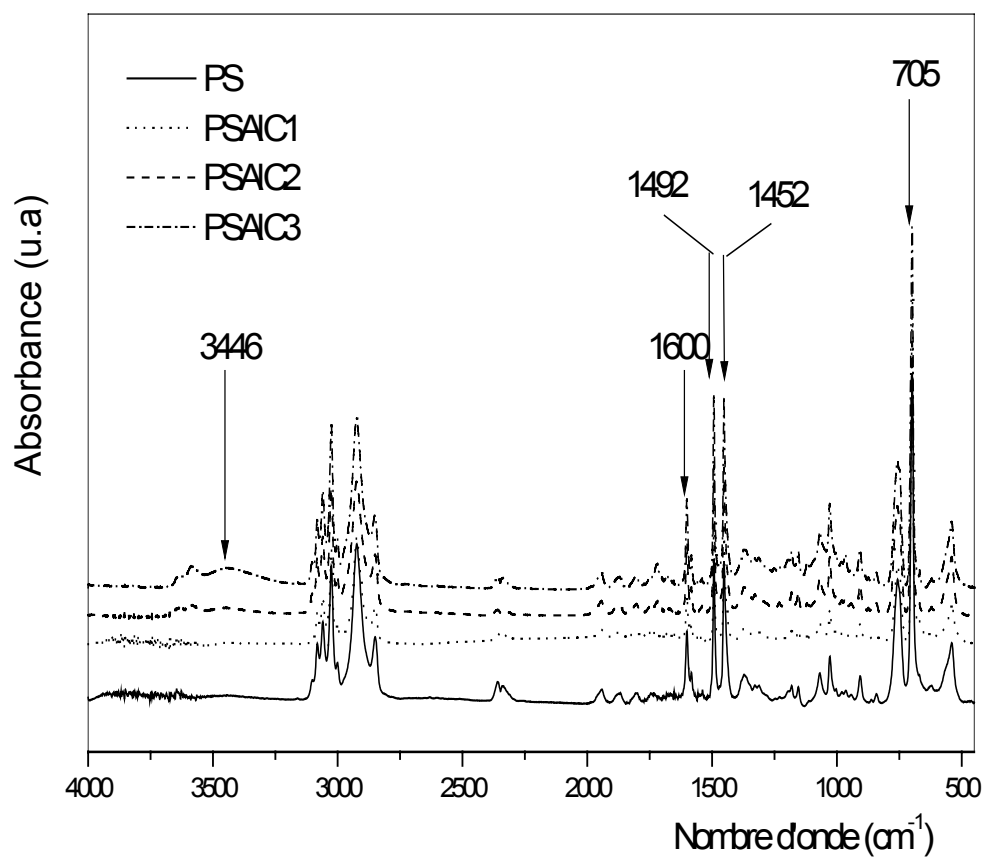


Figure 4.1

Spectres FTIR globaux du PSAIC à différentes compositions en alcool cinnamique

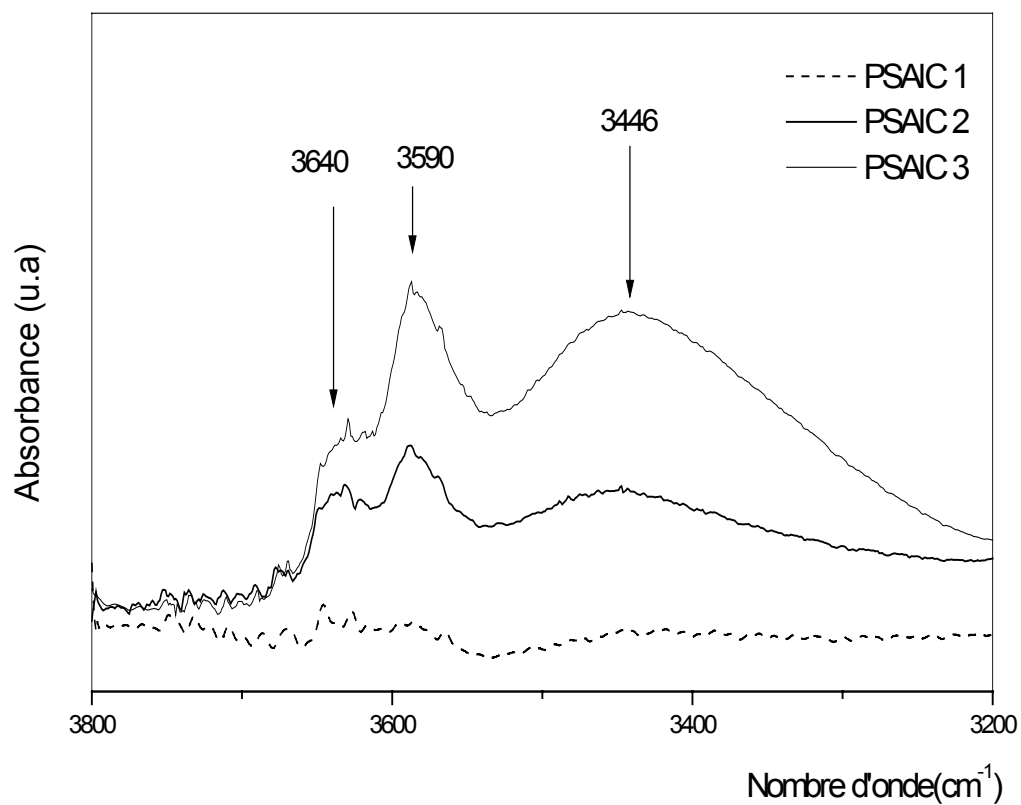


Figure 4.2
Spectres FTIR du PSAIC à différentes compositions en alcool cinnamique
dans la région 3800 -3200 cm^{-1}

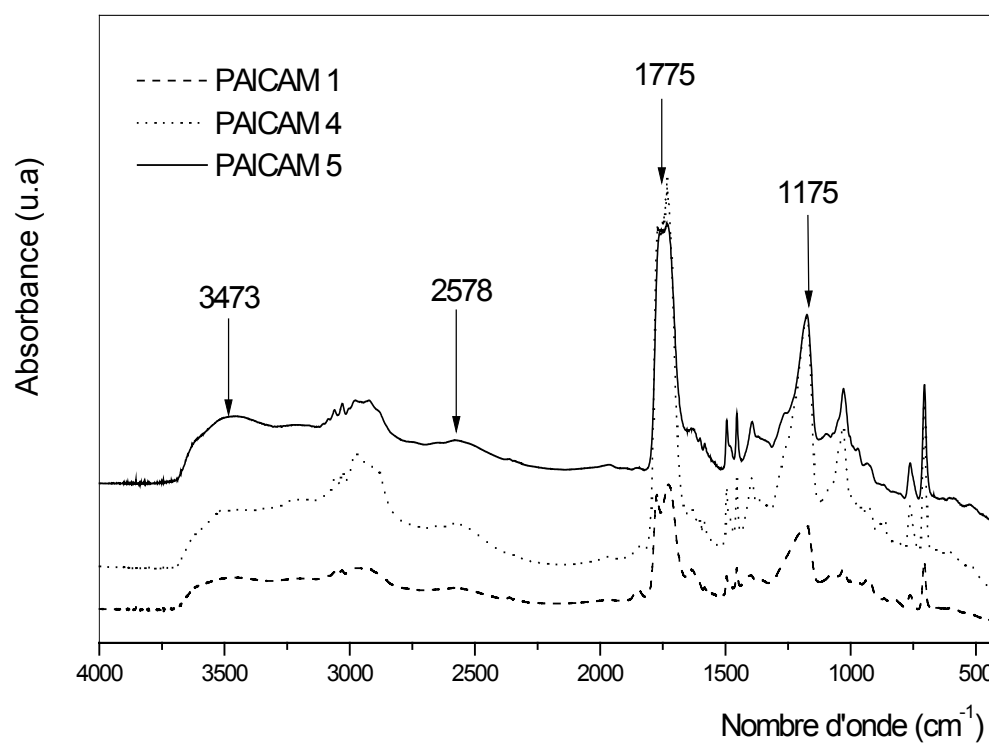


Figure 4.3

Spectres FTIR globaux du PAICAM à différentes compositions en alcool cinnamique

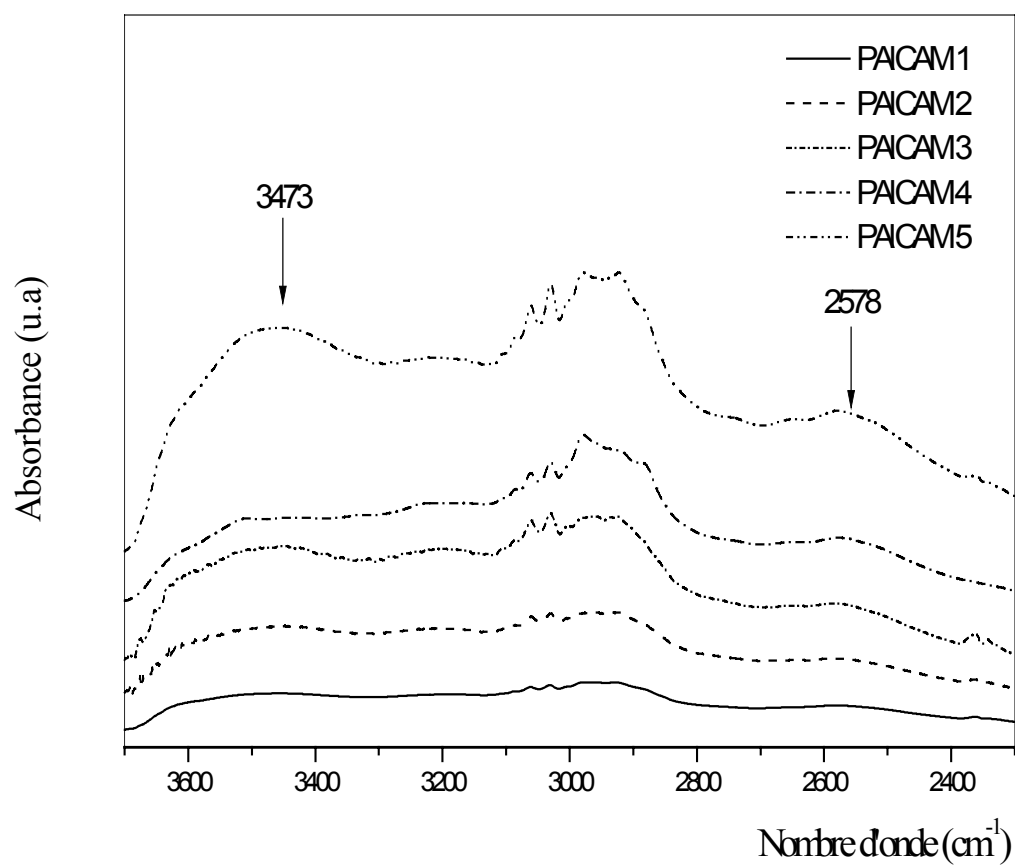


Figure 4.4

Spectre FTIR du PAICAM à différentes compositions en alcool cinnamique
dans la région $3700\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$

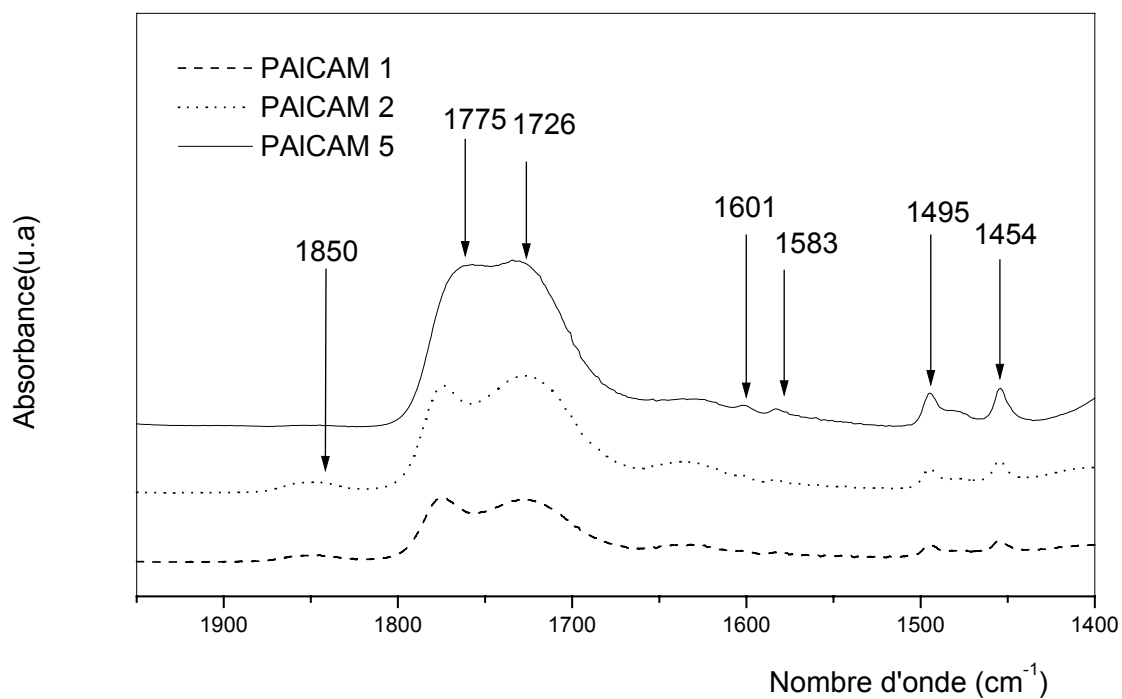


Figure 4.5

Spectre FTIR du PAICAM à différentes compositions en alcool cinnamique
dans la région 2000-1400 cm^{-1}

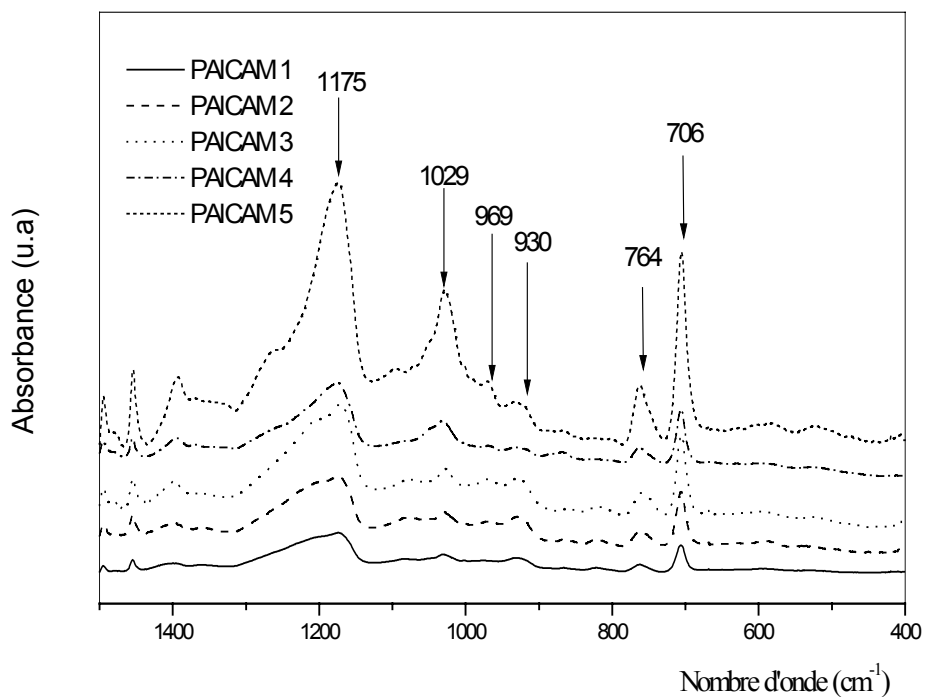


Figure 4.6

Spectres FTIR du PAICAM à différentes compositions en alcool cinnamique
dans la région $1600\text{-}600\text{ cm}^{-1}$

Tableau 4.3 : Les principales vibrations du poly (styrène -co- alcool cinnamique) en Spectroscopie IR.

Bandes et pics observés (cm ⁻¹)	Attributions
3640 – 3590	Vibrations d'élongation des hydroxyles libres
3446	Vibrations d'élongation des hydroxyles associés
3082,3059	Vibrations d'élongation (=C-H) du phényle.
2925,2852	Vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des (C-H) des méthyles et méthylènes.
1600,1582,1492	Vibrations d'élongation (C=C) aromatiques.
1452	Vibrations de déformation des (CH ₂)
1155	Vibrations de déformation des (=C-H) aromatiques dans le plan
1093	Vibrations d'élongation des (C-O) de l'alcool
906	Vibrations de déformation des (=C-H) aromatiques hors du plan
764	Vibrations de déformation (5H) hors du plan
705	Vibrations de déformation du cycle aromatique hors du plan

Tableau 4.4 : Les principales vibrations du poly (alcool cinnamique -co- anhydride maléique) en Spectroscopie IR.

Bandes et pics observés (cm^{-1})	Attributions
3680-3300	Vibrations d'élongation des hydroxyles libres et associés
3090, 3058	Vibrations d'élongation (=C-H) du phényle.
1850,1775	Vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons (C=O) de la fonction anhydride cyclique
1601,1583,1495	Vibrations d'élongation (C=C) aromatiques dans le plan.
1454	Vibrations de déformation des (CH ₂)
1400 – 1133	Vibrations d'élongation des liaisons (-C-O-C-) de la fonction anhydride cyclique
764	Vibrations de déformation (5H) hors du plan
705	Vibrations de déformation du cycle aromatique hors du plan

4.3 Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire du Proton(RMN 1H)

L'examen des spectres résultants de l'analyse RMN du proton dans ($CDCl_3$ +TMS) des copolymères PSAIC1, PSAIC2, PSAIC3 représentés dans les figures 4.9, 4.10, et 4.11 confirme l'occurrence de la réaction de copolymérisation.

L'analyse qualitative ^[86], nous a permis de distinguer essentiellement, un massif dans la zone de résonance des protons saturés à 1,5-2 ppm, un large multiplet à 7ppm relevant des protons aromatiques. Les intensités de ces deux massifs sont proportionnelles l'une par rapport à l'autre.

La structure supposée (figure 4.7) concorde parfaitement avec les différents types de signaux relevés dans les spectres.

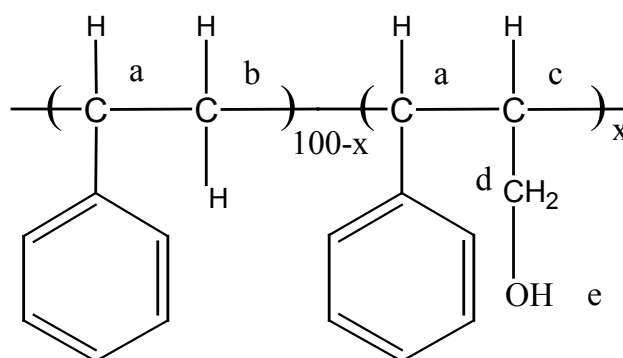


Figure 4.7 : Unité répétitive du copolymère poly (styrène -co- alcool cinnamique).

Les déplacements chimiques enregistrés sur les spectres RMN des copolymères PAICAM1, PAICAM2, et PAICAM3 dans le DMSO deutéré par rapport au TMS pris comme référence sont montrés dans les figures 4.12- 4.14

Les spectres exhibent une large résonance autour de 7,5 ppm attribuée aux protons phényles de l'alcool. Le pic sortant à 3,8 ppm est attribué aux protons saturés des deux unités monomériques.

Ces observations sont en bon accord avec la structure du copolymère (figure 4.8).

Rappelons que le signal relevant des protons hydroxyles s'affiche sur un large domaine d'apparition, car il est affecté par la concentration, la nature du solvant en développant des réactions d'échanges avec les solvants polaires tel que le DMSO, et la possibilité de formation des liaisons Hydrogène ^[84].

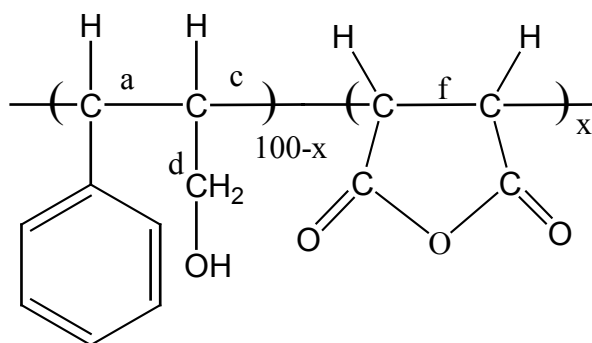


Figure 4.8 : Unité répétitive du copolymère poly (alcool cinnamique -co- anhydride maléïque).

L'identification des signaux des différents protons méthyles, méthylènes et aromatiques est illustrée dans les tableaux 4.5 et 4.6.

Tableau 4.5 : Caractérisation du PSAIC par RMN

Région du signal observé	Proton
1,1 à 1,6 ppm 1,9 à 2,3 ppm 6,5, 7,1 ppm	a –CH , b –CH ₂ et c –CH d –CH ₂ noyau aromatique, e –O-H

Tableau 4.6 : Caractérisation du PAICAM par RMN

Région du signal observé	Proton
2,7 ppm 7,1 à 7,9 ppm	a –CH , c –CH, d –CH ₂ et f –CH noyau aromatique

4.4 Etude des spectres d'absorption

Nous avons effectué une analyse par Spectroscopie Ultraviolette pour le système alcool cinnamique / anhydride maléique. Des solutions de poly (alcool cinnamique -co- anhydride maléique) à différentes compositions en alcool cinnamique ont été préparées.

Suite à la structure chimique du comonomère alcool cinnamique, nous nous sommes attendus à une similitude entre les spectres UV de ce dernier et ceux du comonomère styrène. Or l'examen des spectres d'absorption donnés par la figure 4.15 montre une bande principale centrée autour de 250 nm attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du noyau aromatique.

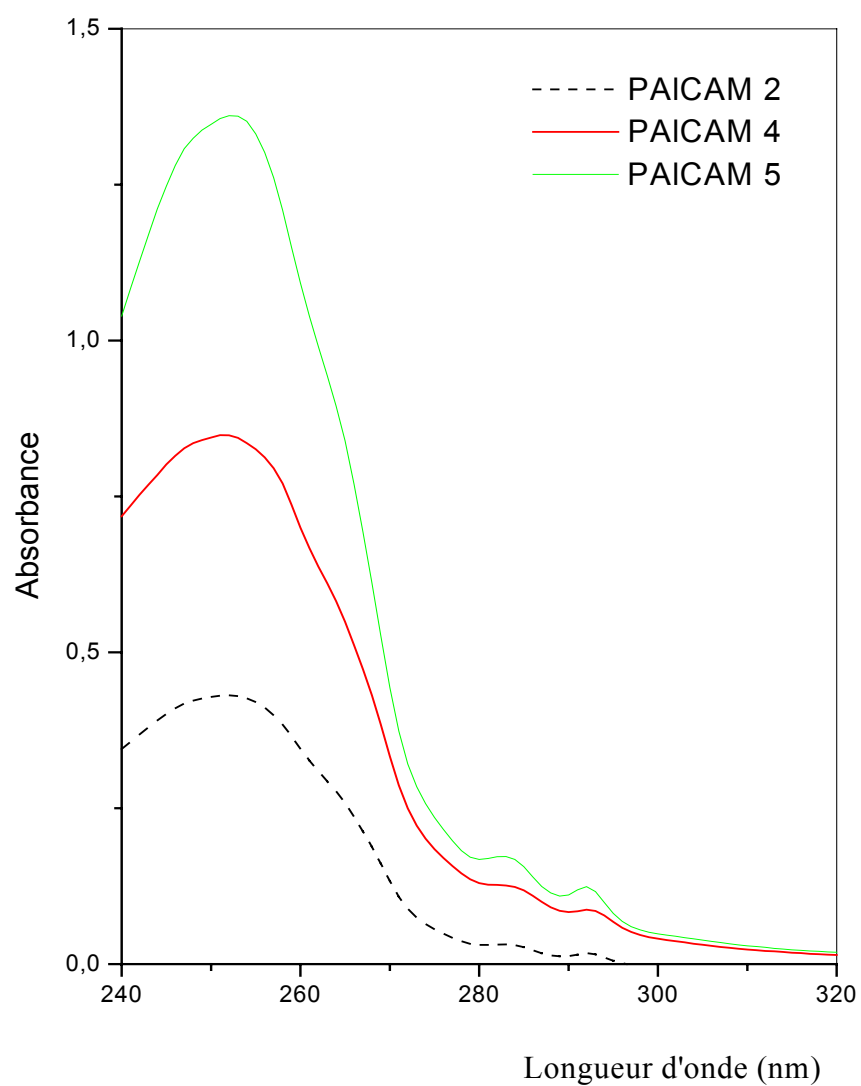


Figure 4.15
Spectre UV des différents PAICAM de
concentration 0.01 g/l dans le THF spectroscopique

Cette valeur est nettement inférieure à celle du styrène qui elle apparaît à une longueur d'onde de 262 nm en plus d'une élévation prononcée des valeurs de l'absorbance par rapport à celles du noyau du polystyrène.

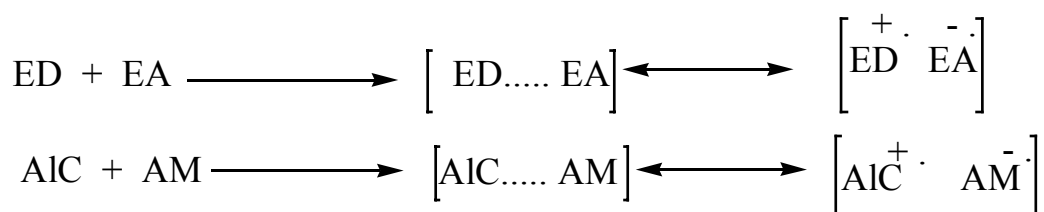
Etant donné que dans notre cas seules les unités aromatiques absorbent en UV, nous supposons que ce déplacement de la bande, avec des absorbances prononcées, n'est dû qu'à un changement de la structure du chromophore suite à son engagement dans des interactions type complexe de transfert de charge ^[87, 88] (CTC).

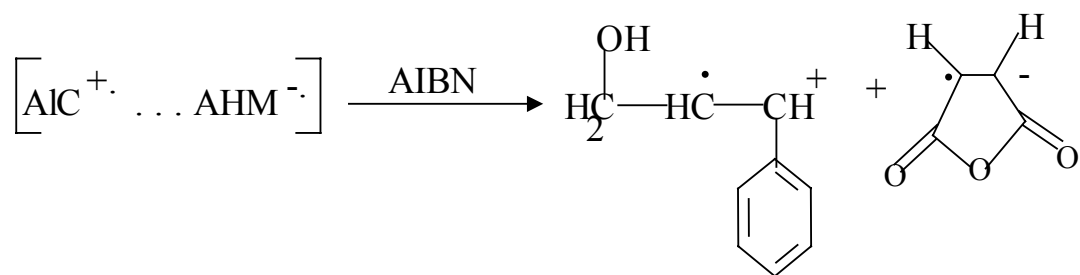
La formation de ce complexe résulte du développement d'interactions entre un élément électrodonneur (ED) et un élément accepteur (EA) issues d'un transfert partiel ou complet d'un électron du donneur vers l'accepteur et dont la formation se marque par l'apparition d'une bande large et non structurée

Dans notre cas nous pouvons considérer que la copolymérisation se produit à travers un complexe de transfert de charge (C.T.C), comme dans le cas du copolymère styrène -anhydride maléique et vinyltoluène- anhydride maléique ^[87].

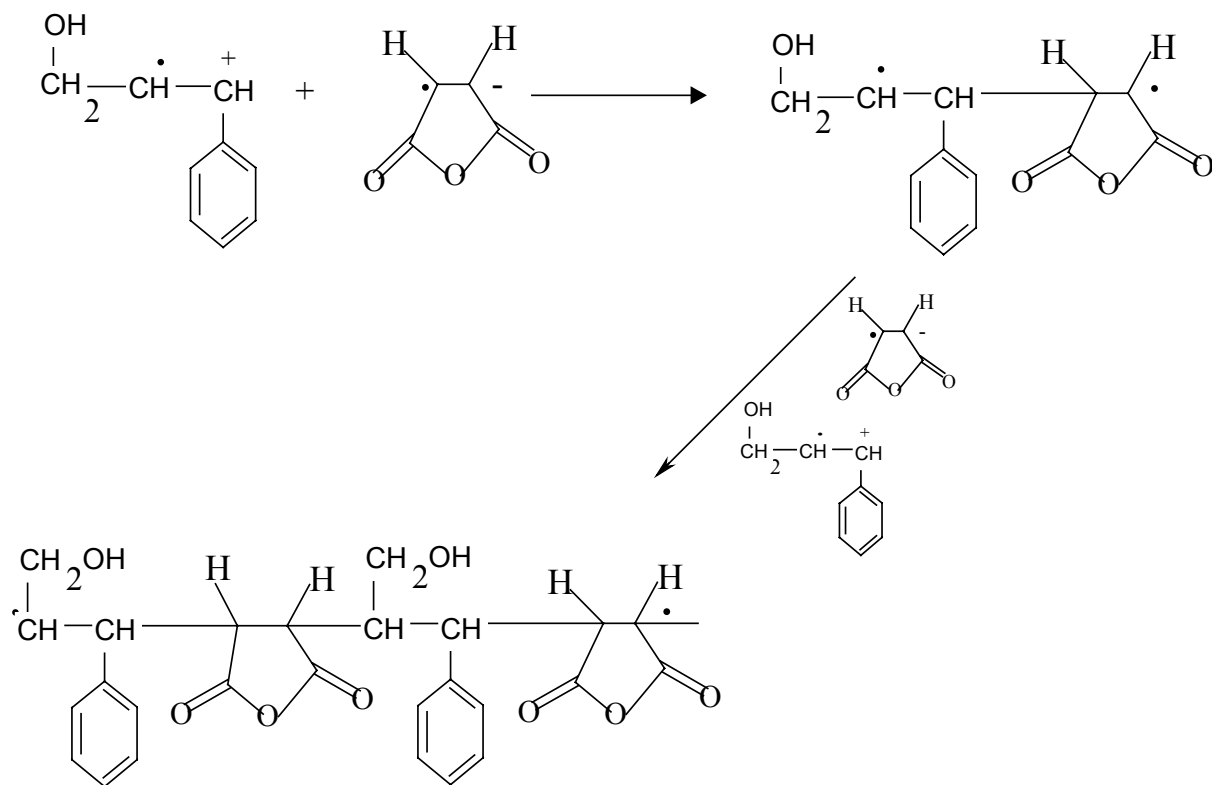
En effet, à l'état de transition, l'espèce formée initialement est stabilisée par différentes structures de résonance possibles. La portion de l'anhydride est stabilisée par la formation d'un ion énolate, et la portion de l'alcool cinnamique est stabilisée par ses différentes structures de résonance comme l'illustre le schéma ci-dessous 

Dans l'étape d'initiation le complexe formé sera amorcé par l'AIBN donnant lieu à des ions radicaux.





La propagation de la chaîne se déroule comme suit :



La formation de ce complexe de transfert de charge (C.T.C) rend la loi de Beer-Lambert non satisfaisante. De ce fait, il est devenu impossible dans notre cas d'utiliser cette technique pour déterminer la composition de nos polymères.

4.5 Etude Viscosimétrique des copolymères PSAIC3 et PAICAM5

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ des solutions polymériques est déterminée à partir des diagrammes : variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration de la solution polymérique régie par la relation de Huggins^[85-87].

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{C} = [\eta] + K_H [\eta]^2 C \quad (12)$$

Avec :

$[\eta]$: Viscosité intrinsèque du polymère.

K_H : Constante de Huggins qui rend compte de la qualité du solvant pour un polymère donné.

η_{red} étant calculée à partir de l'équation suivante :

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta - \eta_0}{C} = \frac{t - t_0}{t_0 C} \quad (13)$$

t : Temps d'écoulement de la solution.

t_0 : Temps d'écoulement du solvant.

η : Viscosité absolue de la solution.

η_0 : Viscosité absolue du solvant.

Le tracé $\eta_{\text{red}} = f(c)$ des polymères PSAIC3 et PAICAM5 dans le dioxane (figure 4.16) présente une variation linéaire dont son extrapolation à dilution infinie exprime la viscosité intrinsèque $[\eta]$.

Les valeurs calculées pour ces deux copolymères respectivement ($[\eta] = 0,0422$ dl/g, $[\eta] = 0,0356$ dl/g) sont du même ordre de grandeur que celle obtenue lors de la copolymérisation du benzylidèneacétone avec l'anhydride maléique ^[42].

Ces valeurs assez faibles des viscosités intrinsèques des deux copolymères riches en comonomère alcool pourraient être associées à de faibles masses moyennes de copolymères. Cependant cette affirmation ne peut être catégorique en absence des valeurs de K et a qui permettent de déterminer les masses à partir des valeurs de la viscosité intrinsèque.

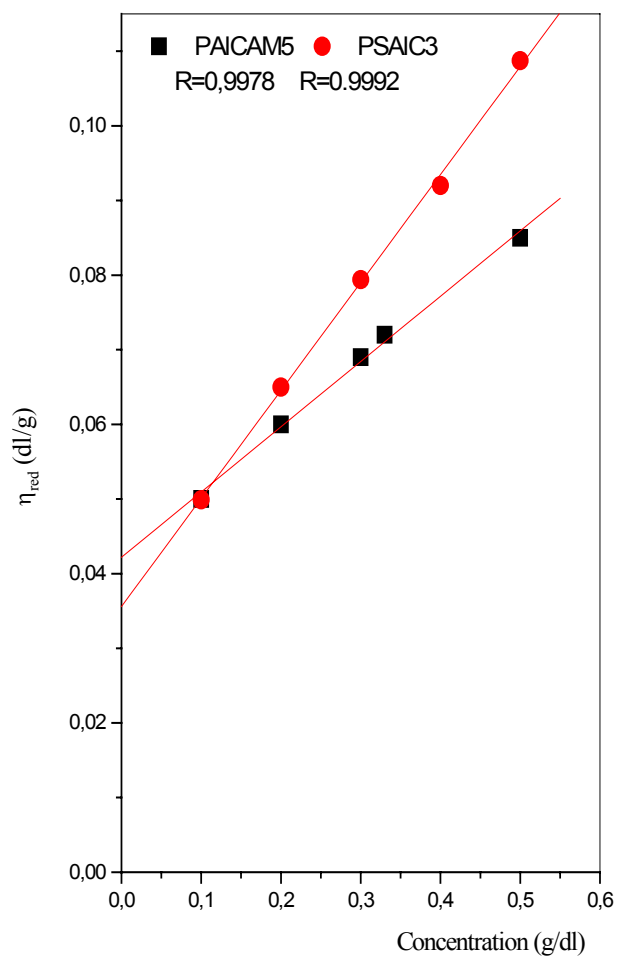


Figure 4.16

Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration
du PSAIC 3 et PAICAM 5

4.6 Conclusion

- ❖ Les tentatives d'homopolymérisation de l'alcool cinnamique, ont permis, pour la première fois à notre connaissance, de confirmer la non-polymérisation de ce dernier par voie radicalaire. Cet échec de polymérisation est dû à sa structure α , β - disubstitué en plus de son caractère allylique.
- ❖ La discussion des résultats des taux de conversion pour le système styrène - alcool cinnamique montre la faible réactivité de chaque monomère l'un vis à vis de l'autre.
- ❖ La sélection d'un deuxième monomère qui ne s'homopolymérise pas par voie radicalaire et possédant avec l'alcool des effets électroniques antagonistes a motivé notre choix de l'anhydride maléique.
- ❖ Les résultats de l'analyse ultraviolette nous ont permis de supposer que cette copolymérisation peut se dérouler à travers un complexe de transfert de charge (CTC). En plus, nous avons pu conclure que l'alcool cinnamique peut être considéré comme un monomère très peu réactif.
- ❖ Les mesures viscosimétriques sur les deux copolymères riches en monomère alcool cinnamique nous ont permis de déduire que les deux systèmes ont un bas poids moléculaire.

De ce fait, et suite aux résultats obtenus, nous avons opté pour la modification de l'alcool en ester afin d'obtenir un monomère cinnamique ayant une meilleure réactivité.

5. MODIFICATION CHIMIQUE DE L'ALCOOL CINNAMIQUE

Afin de pallier au problème de synthèse engendré par la structure disubstituée et le caractère allylique de l'alcool cinnamique, nous avons opté pour la modification chimique de ce dernier. Le nouveau monomère obtenu est synthétisé pour la première fois à notre connaissance.

Ce chapitre, rapporte les conditions de modification et la mise en évidence de celle ci par les techniques spectrales telles que la RMN et l'IRFT .

Le monomère méthacrylate de cinnamyle, objet de cette dernière partie de notre étude a été obtenu à partir de la réaction de condensation du chlorure de méthacryloyle avec l'alcool cinnamique en milieu basique.

5.1 Caractérisation du méthacrylate de cinnamyle

5.1.1 Caractérisation par RMN ^1H

Les spectres RMN ^1H de l'alcool cinnamique et méthacrylate de cinnamyle dans le chloroforme deutéré sont donnés par les figures 5.1 et 5.2.

Les déplacements caractéristiques des protons des deux monomères sont regroupés dans les tableaux 5.1, 5.2.

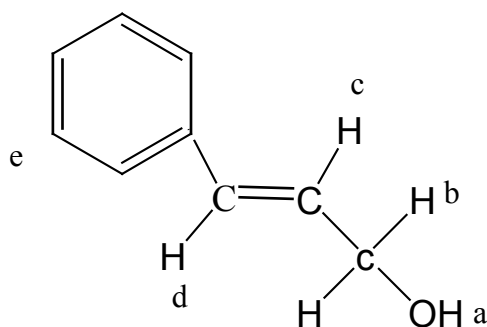


Tableau 5.1 : Caractérisation de l'alcool cinnamique par RMN

Région du signal observé	Proton
3,993 ppm	a-OH (s)
4,20 ppm	b-CH ₂ (d)
6,240 ppm	c-CH (m)
6,494 ppm	d-CH (d)
7,2 ppm	e-CH phényles (m)

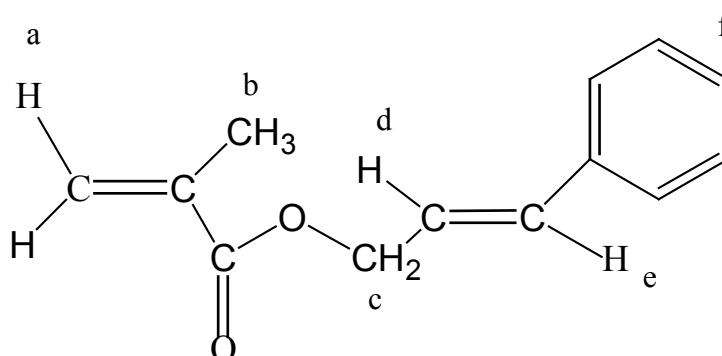


Tableau 5.2 : Caractérisation du méthacrylate de cinnamyle par RMN.

Région du signal observé	Proton
1,1 ppm	b-CH ₃ (s)
4,5 ppm	c-CH ₂ (d)
6,2 ppm	a-CH ₂ (s)
6,5 ppm	d-CH (m)
7,2 ppm	e-CH phényles (m)

Les signaux observés à 4,7 ppm et 2,9 ppm sont probablement dus aux résidus des solvants.

Notons que l'existence de traces de solvants dans les réactions de polymérisation radicalaire n'influe pas sur le déroulement de cette dernière.

Figure 5.1
Spectre RMN ^1H dans le chloroforme deutéré à 300 MHz de l'alcool cinnamique

Figure 5.2
Spectre RMN ^1H dans le chloroforme deutéré à 300 MHz du cinnamyle
méthacrylate

5.1.2 Caractérisation par FTIR

L'effet de la modification chimique de l'alcool cinnamique sur les principales vibrations du spectre d'absorption en Infrarouge, a été mise en évidence par usage de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier par le biais d'une étude comparative des spectres FTIR de l'alcool cinnamique et celui du méthacrylate de cinnamyle^[80, 81] résultat de la réaction d'estérification. Les spectres globaux, ainsi que les principales vibrations du produit et du réactif sont donnés par les figures 5.3 et 5.4 et les tableaux 5.3, 5.4 respectivement.

Cette comparaison a révélé l'apparition de bandes caractéristiques de la fonction ester dans la région des 1730 cm^{-1} , et disparition d'une bande dans la région des 3600 cm^{-1} - 3300 cm^{-1} attribuée à la fonction alcool, ce qui confirme notre conclusion quant à la modification.

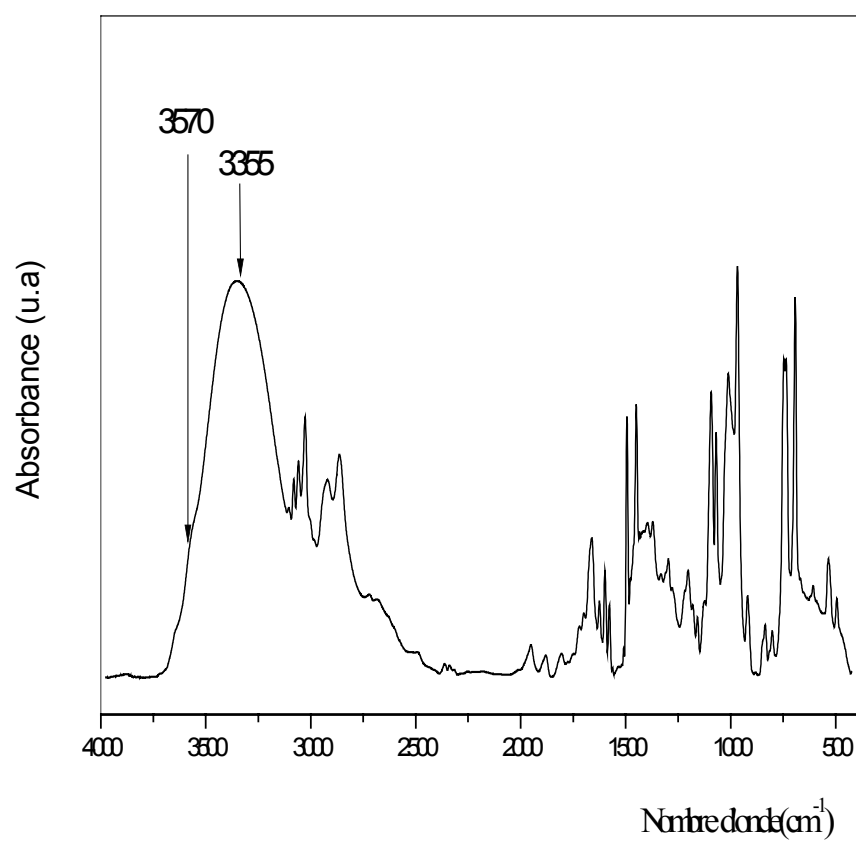


Figure 5.3
Spectre FTIR de l'alcool cinnamique

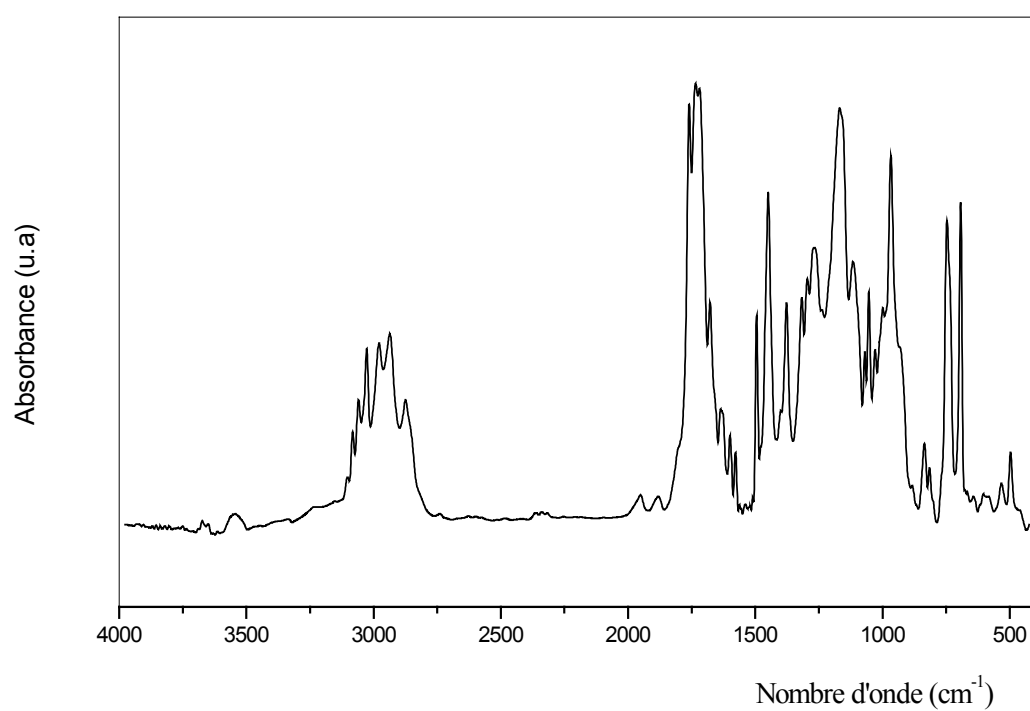


Figure 5.4
Spectre FTIR du méthacrylate de cinnamyle

Tableau 5.3 : Les principales vibrations de l'alcool cinnamique en spectroscopie IR

Bandes et pics observés (cm ⁻¹)	Attributions
3355	Vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (OH) dimériques
3570	Vibrations d'élongation des groupements (OH) monomériques
3081,3059	Vibrations d'élongation (=C-H) du phényle.
2925,2863	Vibrations d'élongation symétriques et asymétriques des (C-H) des méthyles et méthylènes.
1600,1577,1494	Vibrations d'élongation (C=C) aromatiques.
1450	Vibrations de déformation des (CH ₂)
967	Vibrations de déformation (=C-H) aromatiques hors du plan
746	Vibrations de déformation (5H) hors du plan
693	Vibrations de déformation du cycle aromatique hors du plan.

Tableau 5.4 : Les principales vibrations du méthacrylate de cinnamyle en spectroscopie IR.

Bandes et pics observés (cm ⁻¹)	Attributions
3081,3059	Vibrations d'élongation (=C-H) du phényle.
2925,2863	Vibrations d'élongation symétriques et asymétriques des (C-H) des méthyles et méthylènes.
1730	Vibrations d'élongation des (C=O)
1599,1577,1494	Vibrations d'élongation (C=C) aromatiques.
1450	Vibrations de déformation des (CH ₂)
1210- 1165	Vibrations d'élongation des (CCO-O)
967	Vibrations de déformation (=C-H) aromatiques hors du plan
746	Vibrations de déformation (5H) hors du plan
693	Vibrations de déformation du cycle aromatique hors du plan

5.2 Caractérisation des réactions de copolymérisation du système méthacrylate de cinnamyle - méthacrylate d'éthyle

5.2.1 Discussion des rendements

La structure chimique du méthacrylate de cinnamyle montre que ce monomère possède deux insaturations. Une première insaturation en α du groupement carbonyle de l'ester, et une deuxième en α du groupement phényle. De ce fait, le méthacrylate de cinnamyle peut être considéré comme un monomère α , β - disubstitué ou un α , α - disubstitué.

L'existence de ces deux insaturations nous permet d'envisager trois sites d'attaque possibles et qui sont :

- Le comonomère s'additionne sur les deux sites d'attaques en même temps
- La propagation de la chaîne se déroule au niveau du carbone en position α du phényle seul.
- Le carbone en position α de la fonction ester est le seul site d'attaque .

Cependant, et tenant compte des résultats déjà obtenus concernant la réactivité du monomère alcool cinnamique, c'est à dire celle de la double liaison existant en α du noyau aromatique , et qui se résume en :

- ☞ L'échec d'homopolymérisation de l'alcool cinnamique par voie radicalaire.
- ☞ La difficulté de l'addition de monomères réactifs ou très peu réactifs tels que le styrène ou l'anhydride maléïque sur le radical issu de l'alcool.

Nous supposons qu'en présence de monomères très réactifs tel que le méthacrylate d'éthyle, la liaison vinylique de l'alcool cinnamique ne peut constituer un site d'attaque. Par conséquent les deux premières possibilités

d'attaques sont à écarter et la propagation de la chaîne se déroule au niveau de la double liaison en α du groupement carbonyle.

Rappelons qu'étant donné que le monomère alcool cinnamique est un α , β -disubstitué, à caractère allylique, la propagation des chaînes sera probablement inhibée par les réactions de transfert au monomère. Par contre, le monomère méthacrylate de cinnamyle synthétisé homopolymérise par voie radicalaire malgré que c'est un dérivé cinnamique, mais il réagit difficilement par rapport aux monomères méthacrylates; qui eux se polymérisent dans des temps de l'ordre de 3 à 5 heures.

Le tableau 5.5 regroupe les valeurs des taux de conversion des diverses réactions de copolymérisation ainsi que les temps correspondants.

L'examen des valeurs obtenues montre qu'à mesure que le milieu initial de polymérisation s'enrichit en comonomère aromatique, les rendements diminuent considérablement malgré la mise à profit de durées de polymérisation de plus en plus longues. Ainsi, une durée de 19 heures a été nécessaire pour obtenir une conversion de 7,20% pour l'échantillon PMCIEMA5 alors que 2,66 heures seulement ont été suffisantes pour obtenir un rendement de 6,65% pour le PMCIEMA1.

L'examen des temps de réactions des copolymères synthétisés à base d'alcool cinnamique et de méthacrylate de cinnamyle montre que l'emplacement du groupement cinnamique influe considérablement sur les rendements et les temps de réactions. En effet, lorsque l'unité cinnamique existe comme groupement pendant dans la chaîne polymérique, comme dans le cas du système MCI-EMA, les rendements paraissent plus importants, pour des durées plus courtes que dans les systèmes où elle existe au sein de la chaîne, exemple du système AIC-AM.

En effet, il est bien établi que le méthacrylate d'éthyle s'additionne aisément à un site radicalaire de son espèce alors que le méthacrylate de cinnamyle, comme le démontre le temps mis pour sa polymérisation, réagit plus lentement malgré sa structure de monomère méthacrylate.

Toutefois, ses radicaux marquent une gêne stérique, attribué à la taille du substituant porté par le radical carbone,  rapport à ceux du méthacrylate d'éthyle. Par conséquent, l'étape de propagation de la chaîne en croissance sera ralentie au fur et à mesure que le milieu réactionnel s'enrichit en monomère aromatique  De plus, nous pensons que le groupement phényle, malgré sa position éloignée par rapport au centre actif, crée un encombrement stérique dans le milieu, impliquant par conséquent des rendements assez faibles.

Tableau 5.5 : Valeurs des taux de conversion des poly (méthacrylate de cinnamyle -co- méthacrylate d'éthyle).

Dénomination	Pourcentage molaire du monomère MCI	Durée de Polymérisation (heures)	Taux de Conversion (%)
PEMA	-	3,00	76,21
PMCIEMA 1	10	2,66	6,65
PMCIEMA 2	30	3,5	6,12
PMCIEMA 3	50	8	13,51
PMCIEMA 4	79	16	8,53
PMCIEMA 5	90	19	7,20
PMCI	100	20	5,70

5.2.2 Etude du système méthacrylate de cinnamyle/ méthacrylate d'éthyle par FTIR

Les copolymères synthétisés ont été caractérisés dans les mêmes conditions soulignées ultérieurement. L'examen des spectres correspondants dans les différents domaines permet de confirmer nos déductions concernant le déroulement des copolymérisations.

L'attribution des différentes vibrations caractéristiques des unités répétitives de chaque copolymère est rassemblée en tableau 5.6.

La structure chimique des comonomères mis en jeu a motivé la considération de trois zones dans le domaine de l'infrarouge, comme l'illustrent les figures 5.5 - 5.8.

☞ Domaine (3800-2400 cm^{-1})

Cette région marque essentiellement les vibrations d'élongation des liaisons =C-H aromatiques et d'élongation des C-H des méthyles et méthylènes.

Le spectre de la figure 5.6 montre la perturbation de la forme de cette bande introduite par l'augmentation du taux du MCI dans le milieu réactionnel.

☞ Domaine (1800-1600 cm^{-1})

Les spectres de la figure 5.7 montrent essentiellement une bande large centrée autour de 1728 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation des C=O de l'ester.

Celle ci devient de plus en plus large lors de l'enrichissement du milieu en ester aromatique .

Nous suggérons que l'incorporation des unités MCI au sein de la chaîne polymérique a pour effet d'introduire des interactions qui sont à l'origine de cet élargissement.

☞ Domaine (1600-600 cm^{-1})

En plus des vibrations d'élongation des différents méthyles et méthylènes, nous soulignons essentiellement les vibrations de déformation du noyau aromatique du MCI à 762 cm^{-1} et 730 cm^{-1} et d'élongation des C=C aromatiques à 1495 , 1584 , 1602 cm^{-1} .

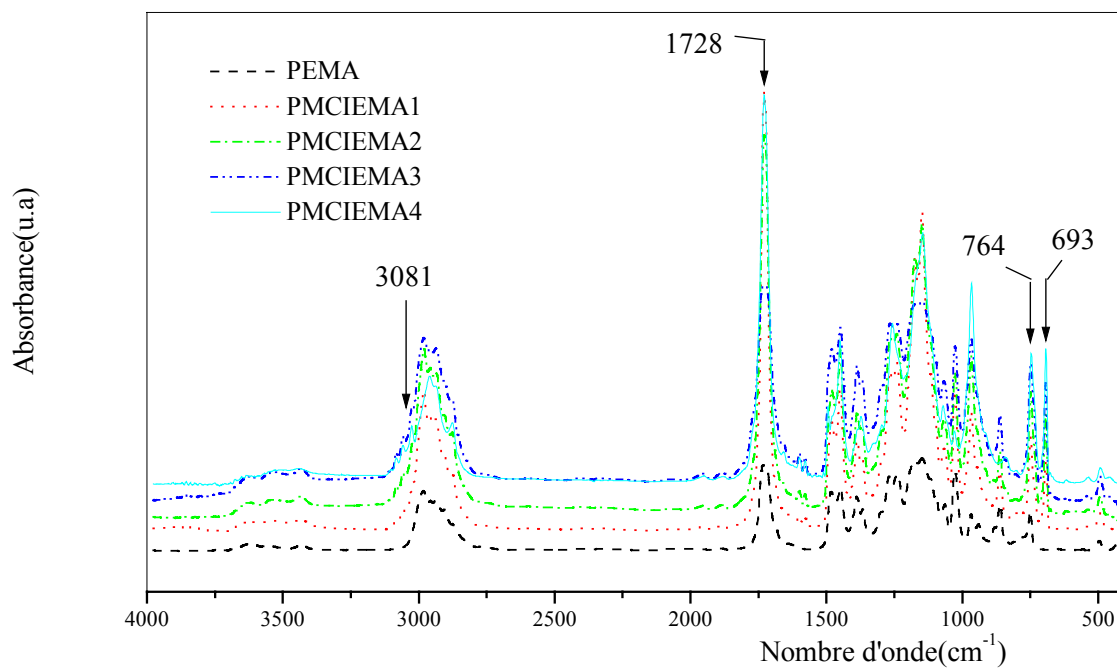


Figure 5.5
Spectres FTIR globaux du PMCIEMA à différentes compositions
en méthacrylate de cinnamyle

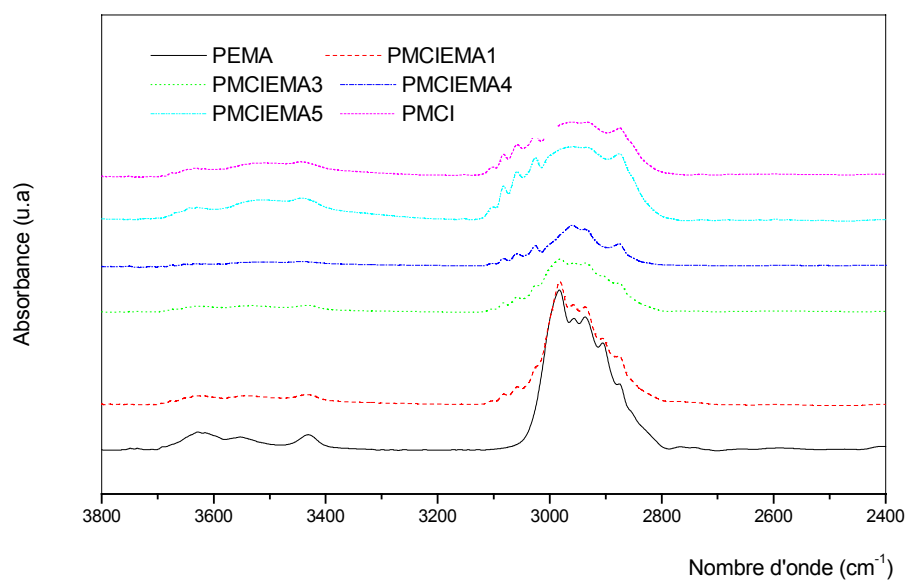


Figure 5.6
Spectre FTIR du PMCIEMA à différentes compositions en MCI
dans la région 3800-2400 cm^{-1}

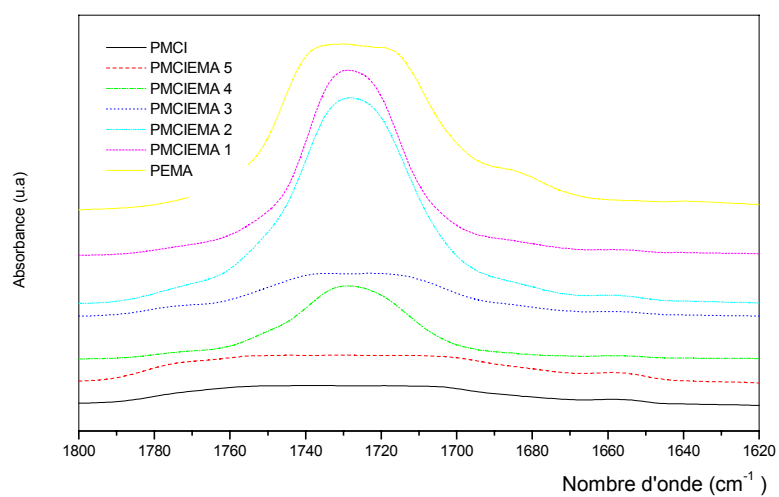


Figure 5.7
Spectre FTIR du PMCIEMA à différentes compositions en MCI
dans la région ($1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$)

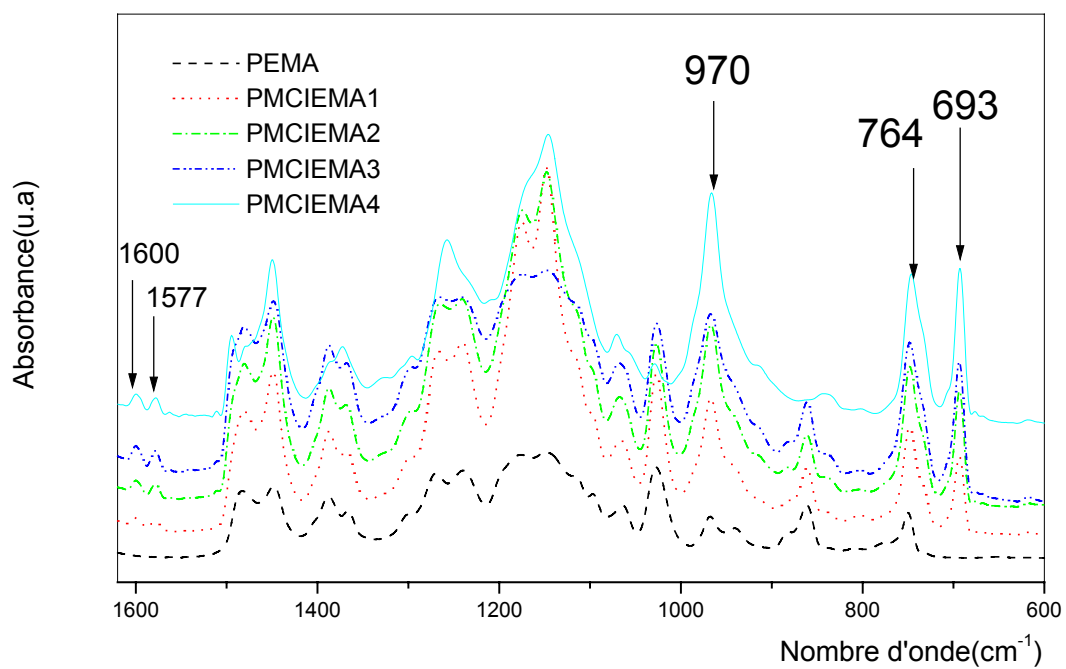


Figure 5.8
Spectre FTIR du PMCIEMA à différentes compositions en MCI
dans la région (1620-600 cm^{-1})

Tableau 5.6 : Les principales vibrations du poly (méthacrylate de cinnamyle - co- méthacrylate d'éthyle) en Spectroscopie IR.

Bandes et pics observés (cm ⁻¹)	Attributions
3081, 3056	Vibrations d'élongation (=C-H) du phényle.
2930, 2863	Vibrations d'élongation symétriques et asymétriques des (C-H) des méthyles et méthylènes.
1728	Vibrations d'élongation des (C=O)
1600,1577,1494	Vibrations d'élongation (C=C) aromatiques.
1450	Vibrations de déformation des (CH ₂)
764	Vibrations de déformation (5H) hors du plan
693	Vibrations de déformation du cycle aromatique hors du plan.

5.3 Détermination de la composition des copolymères

5.3.1 Etude par spectroscopie Ultra Violette

Le pourcentage en comonomère méthacrylate d'éthyle dans les différents copolymères a été déterminé par spectroscopie UV par détermination du coefficient d'extinction ($\epsilon = 60,736 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{l}$) calculé à partir de la courbe d'étalonnage du poly méthacrylate de cinnamyle (figure 5.9) et des maxima d'absorption de ces copolymères à 254 nm (figure 5.10).

Sachant que les motifs EMA sont transparents dans ce domaine, la composition des copolymères est obtenue par une simple différence. Les résultats des calculs sont illustrés dans le tableau 5.7.

5.3.2 Discussion de la composition des copolymères en fonction du milieu initial

Le tracé de la courbe de la variation de la composition des copolymères PMCIEMA en fonction des fractions molaires initiales dans le milieu de polymérisation est représenté en figure 5.11.

Les valeurs de la fraction molaire en MCI dans les copolymères sont relativement élevées même pour des fractions initiales pauvres en méthacrylate de cinnamyle. En effet, pour des fractions initiales riches en MCI, le milieu réactionnel présente plus de gênes stériques issues du substituant.

Donc, le comonomère MCI marque une faible incorporation dans la chaîne polymérique.

Cet état de fait confirme les résultats obtenus pour les taux de conversion.

De plus, la stabilité du radical aromatique associée à la gêne stérique du monomère MCI réduit la probabilité de trouver deux unités MCI voisines.

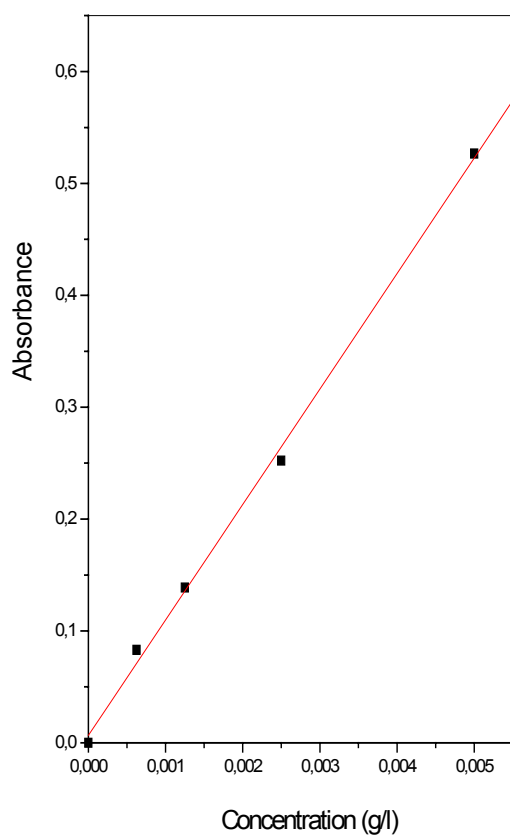


Figure 5.9

Courbe d'étalonnage du poly (méthacrylate de cinnamyle) à 254 nm
dans le THF spectroscopique

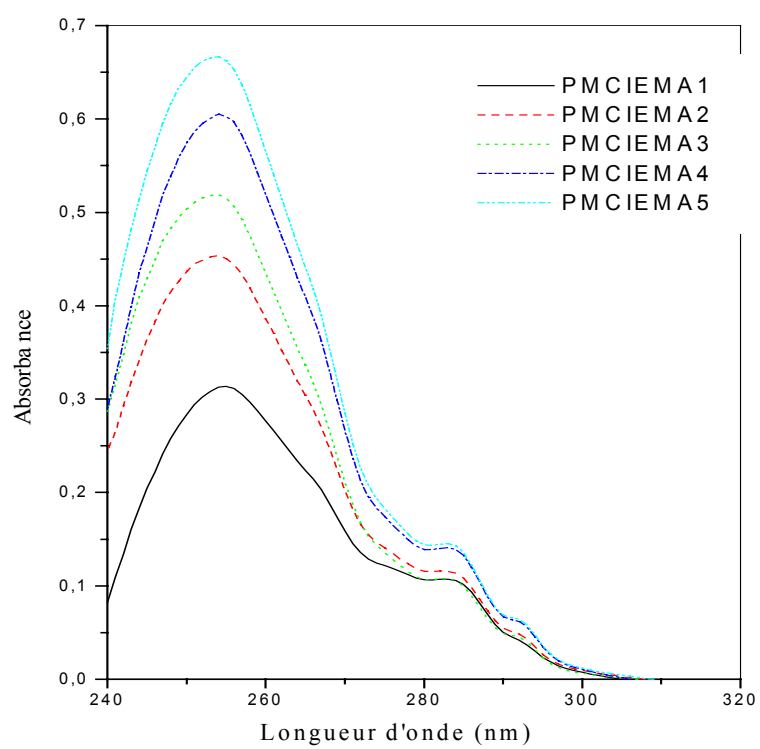


Figure 5.10
spectres UV des différents PMCIEMA de
concentration 0.01 g/l dans le THF spectroscopique

Tableau 5.7 : Composition des poly (méthacrylate de cinnamyle -co-méthacrylate d'éthyle).

Notation	Absorbance	MCI (% mole)	MCI (% mole) dans le milieu initial
PMCIEMA 1	0,31537	31,971	10
PMCIEMA 2	0,45581	51,914	30
PMCIEMA 3	0,51897	65,704	50
PMCIEMA 4	0,60871	81,433	79
PMCIEMA 5	0,67028	98,515	90

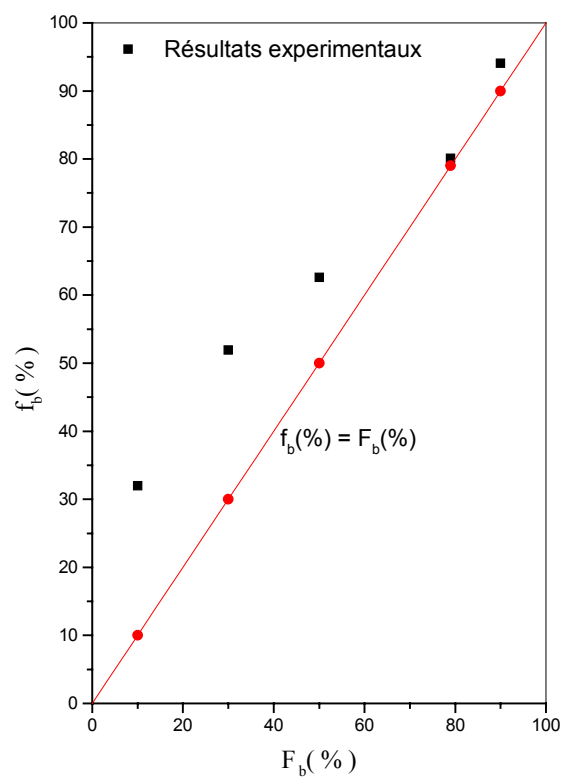


Figure 5.11

Variation de la composition des copolymères
PMCIEMA en fonction de la composition du milieu initial

5.4 Calcul des taux de réactivité

L'évaluation de la réactivité du méthacrylate de cinnamyle vis à vis du méthacrylate d'éthyle dans les copolymères PMCIEMA a été effectuée par la détermination des rapports de réactivité r_1 , r_2 , selon les trois méthodes de: Mayo –Lewis, Kelen -Tudos et Fineman –Ross^[20-24].

5.4.1 Méthode de Mayo –Lewis

Elle consiste à tracer la variation de r_2 en fonction de r_1 donnée par l'équation (14) issue de l'équation de composition (1) ci- dessous :

$$\frac{dm_1}{dm_2} = \frac{(M_1)}{(M_2)} \frac{[r_1(M_1) + (M_2)]}{r_2(M_2) + (M_1)} \quad (1)$$

$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left[\frac{dm_2}{dm_1} \left(1 + \frac{M_1}{M_2} r_1 \right) - 1 \right] \quad (14)$$

On posant ; $(M_1) / (M_2) = H$ et $dm_1 / dm_2 = h$; l'équation (14) devient :

$$r_2 = H \left[\frac{1}{h} (1 + Hr_1) - 1 \right] \quad (15)$$

L'intersection de l'ensemble des droites détermine la valeur des taux de réactivité.

En pratique, l'intersection de ces droites (figure 5.12) donne une petite surface qui exprime l'exactitude des mesures.

Le tableau 5.8 regroupe les résultats de ces calculs.

5.4.2 Méthode de Kelen -Tudos

L'évolution de la réactivité du système selon cette méthode fait intervenir un paramètre α déterminé comme suit :

$$\alpha = \sqrt{F_{\min} * F_{\max}}$$

$$\text{Avec : } F = \frac{H^2}{h}$$

$$\frac{H(h-1)}{H^2 + \alpha h} = \left[r_1 + \left(\frac{r_2}{\alpha} \right) \right] \frac{H^2}{H^2 + \alpha h} - \left(\frac{r_2}{\alpha} \right) \quad (16)$$

$$\text{En posant : } \mu = \frac{H(h-1)}{H^2 + \alpha h} \quad \text{et} \quad Z = \frac{H^2}{H^2 + \alpha h}$$

L'équation (14) devient :

$$\mu = \left[r_1 + \left(\frac{r_2}{\alpha} \right) \right] Z - \left(\frac{r_2}{\alpha} \right) \quad (17)$$

Les résultats obtenus par cette méthode sont montrés en figure 5.13 et tableau 5.9.

5.4.3 Méthode de Fineman-Ross

Elle consiste à tracer : $\frac{H(1-h)}{h}$ en fonction de $\frac{H^2}{h}$ à partir de la relation suivante :

$$\frac{H(1-h)}{h} = r_2 - \left(\frac{H^2}{h} \right) r_1 \quad (18)$$

La figure 5.14 et le tableau 5.10 illustrent les résultats obtenus par cette méthode.

Les valeurs des taux de réactivité selon les trois méthodes sont regroupées dans le tableau 5.11.

La faible réactivité du monomère MCI à l'égard de son propre radical est accentuée par la grande réactivité du comonomère EMA. Ce comportement peut être expliqué, comme souligné antérieurement par la taille du groupement cinnamyle. En effet, le volume du substituant crée un encombrement stérique dans le milieu réactionnel et minimise par conséquent la probabilité pour que le radical MCI s'ajoute sur la chaîne en croissance au cours de la propagation.

Un résultat similaire est observé dans le cas du couple benzilideneacetone/ acide acrylique ^[40].

Le produit des rapports de réactivité laisse supposer une tendance vers un enchaînement statistique des unités monomériques au sein des chaînes polymériques qui demeurent riches en ce constituant.

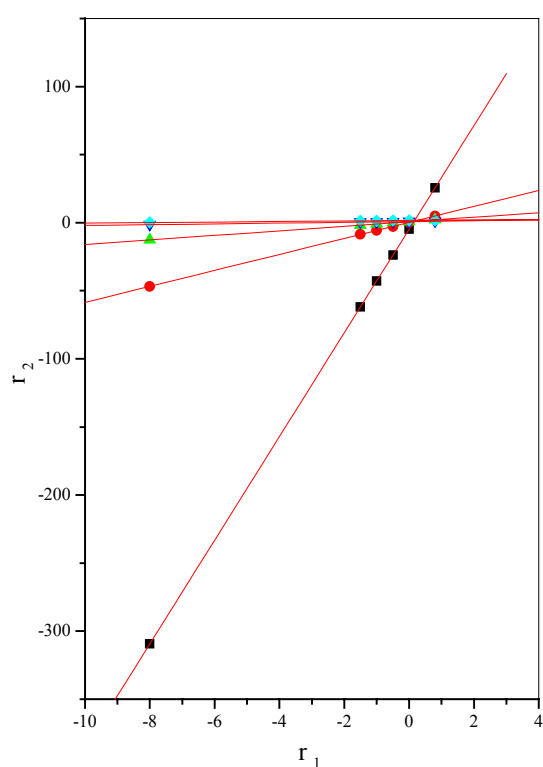


Figure 5.12

Détermination des taux de réactivité par
la méthode de Mayo-Lewis

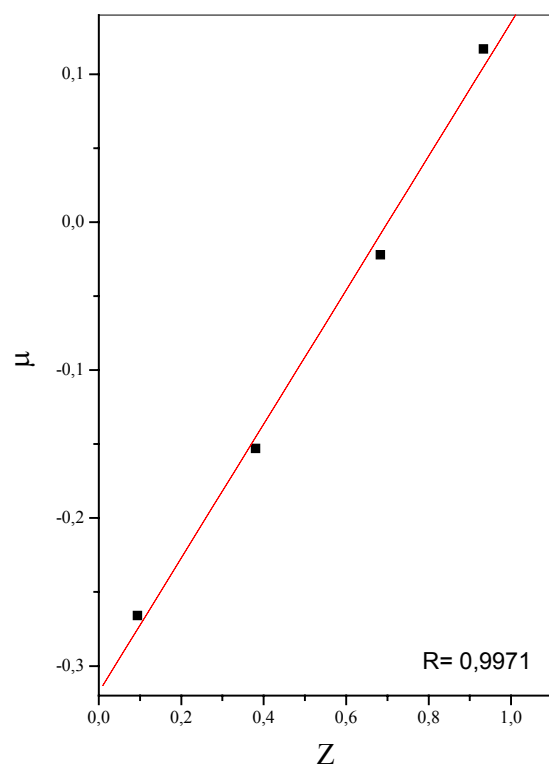


Figure 5.13

Détermination des taux de réactivité par
la méthode de Kelen-Tudos

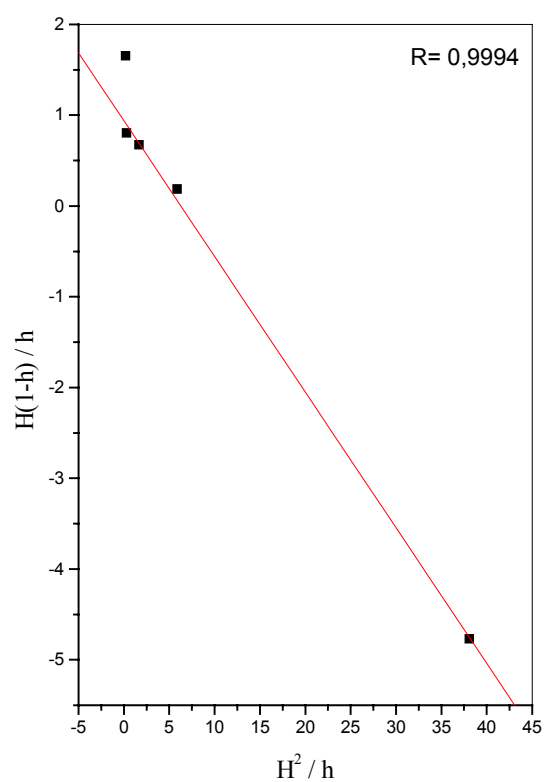


Figure 5.14
Détermination des taux de réactivité par
la méthode de Fineman-Ross

Tableau 5.8 : Application du calcul des r_1 et r_2 par la méthode de Mayo-Lewis sur le PMCIEMA x.

H = 9,000 h = 2,128						
r_1	-8,000	-1,500	-1,000	-0,500	0,000	0,800
r_2	-309,309	-61,871	-42,838	-23,804	-4,770	25,684
H = 2,333 h = 0,926						
r_1	-8,000	-1,500	-1,000	-0,500	0,000	0,800
r_2	-46,837	-8,631	-5,692	-2,753	0,186	4,888
H = 1,000 h = 0,598						
r_1	-8,000	-1,500	-1,000	-0,500	0,000	0,800
r_2	-12,708	-1,836	-1,000	-0,164	0,673	2,011
H = 0,2666 h = 0,249						
r_1	-8,000	-1,500	-1,000	-0,500	0,000	0,800
r_2	-1,471	0,377	0,520	0,662	0,804	1,031
H = 0,111 h = 0,063						
r_1	-8,000	-1,500	-1,000	-0,500	0,000	0,800
r_2	0,085	1,361	1,459	1,557	1,655	1,812

Tableau 5.9 : Détermination des taux de réactivité par la méthode de Kelen - Tudos.

Denomination	F ₂ (%)	f ₂ (%)	H	h	F	G	α+ F	Z	μ
PMCIEMA1	10	31,971	9,000	2,128	38,067	4,770	40,800	0,933	0,117
PMCIEMA2	30	51,914	2,333	0,926	5,878	-0,186	8,611	0,683	-0,022
PMCIEMA3	50	65,704	1,000	0,598	1,673	-0,673	4,406	0,380	-0,153
PMCIEMA4	79	81,433	0,266	0,249	0,284	-0,804	3,017	0,094	-0,266
PMCIEMA5	90	98,515	0,111	0,063	0,196	-1,655	2,929	0,067	-0,565

$$\alpha = 2,733065$$

Tableau 5.10 : Détermination des rapports de réactivité par la méthode de Fineman -Ross.

Dénomination	H	h	H^2 / h	$H (1-h) / h$
PMCIEMA 1	9,000	2,128	38,067	-4,770
PMCIEMA 2	2,333	0,926	5,878	0,186
PMCIEMA 3	1,000	0,598	1,673	0,673
PMCIEMA 4	0,266	0,249	0,284	0,804
PMCIEMA 5	0,111	0,063	0,196	1,655

Tableau 5.11 : Taux de réactivité du méthacrylate de cinnamyle avec le méthacrylate d'éthyle déterminés par les différentes méthodes.

Méthode	Mayo –Lewis	Fineman -Ross	Kelen -Tudos
r_{MCI}	0,159	0,149	0,135
r_{EMA}	1,399	0,938	0,868
$r_{MCI} * r_{EMA}$	0,223	0,140	0,117

5.5 Etude statistique des chaînes polymériques

5.5.1 Calcul des fractions des diades et des triades

Nous avons utilisé la méthode de rwood pour étudier la distribution des unités monomériques et leurs enchaînements .

Cette distribution est représentée en figures 5.15 - 5.17.

L'analyse des valeurs calculées des diades (tableau 5.12) montre un rapprochement dans les valeurs des fractions des diades de type EMA- EMA et EMA- MCI.

Ces deux types d'enchaînement marquent une augmentation progressive à l'avantage des fractions $f_{MCI\ MCI}$ qui deviennent insignifiantes pour des compositions en unités aromatiques supérieures à 75% (figure 5.15).

En effet, la fraction des diades de type EMA- EMA ne dépasse pas la valeur de 67% pour des compositions allant jusqu'à 96%.

Par ailleurs, la comparaison des tracés des triades obtenus (figures 5.16, 5.17) montre que la concentration des séquences méthacrylates d'éthyles est nettement plus intense que celle des unités aromatiques, ce qui nous permet de supposer que les chaînes en propagation sont essentiellement constituées de séquences EMA quelquefois interrompues par les unités aromatiques (tableau 5.13).

5.5.2 Détermination de la longueur des séquences cinnamiques

La longueur des séquences aromatiques, ainsi que la longueur moyenne dans chaque copolymère sont calculées au moyen des tions (19) – (22)

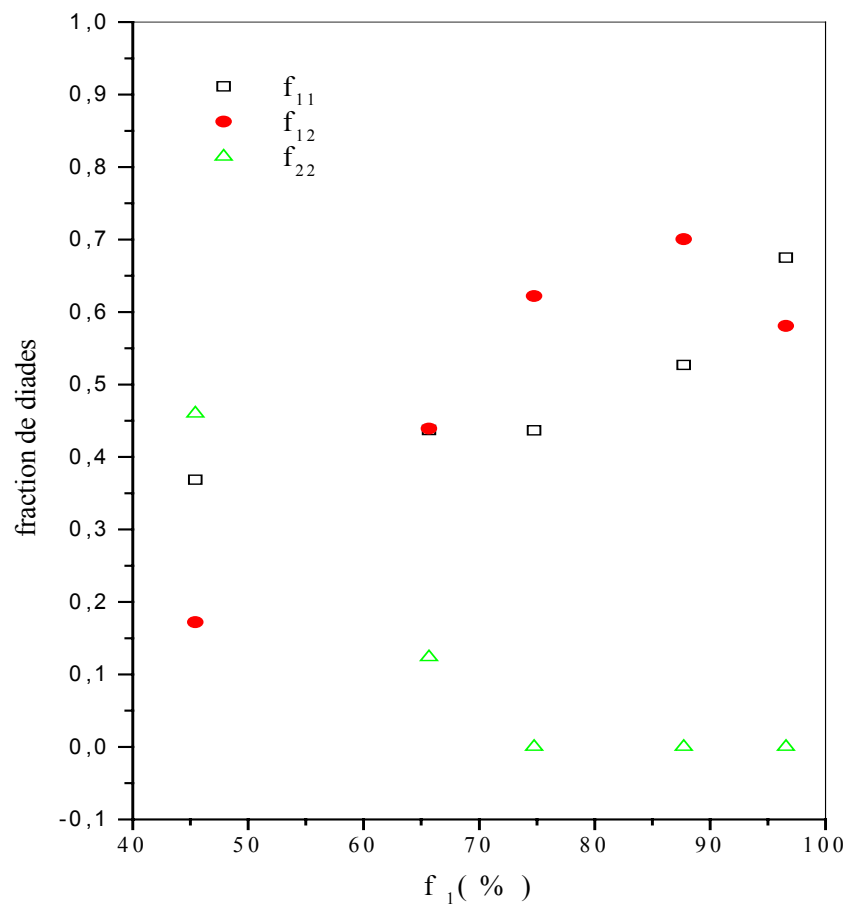


Figure 5.15
Distribution des fractions de diades en fonction de
la composition des copolymères PMCIEMA

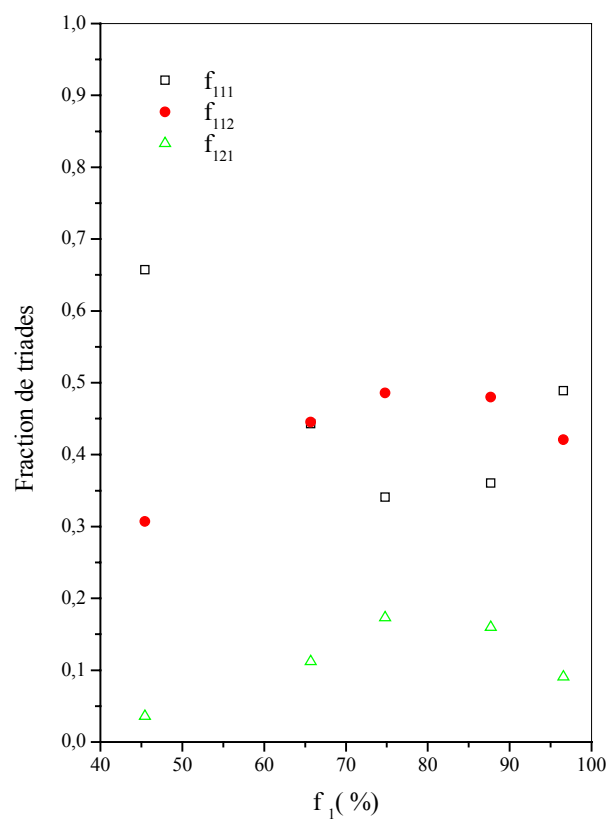


Figure 5.16

Distribution des fractions de triades en fonction de la composition des copolymères PMCIEMA

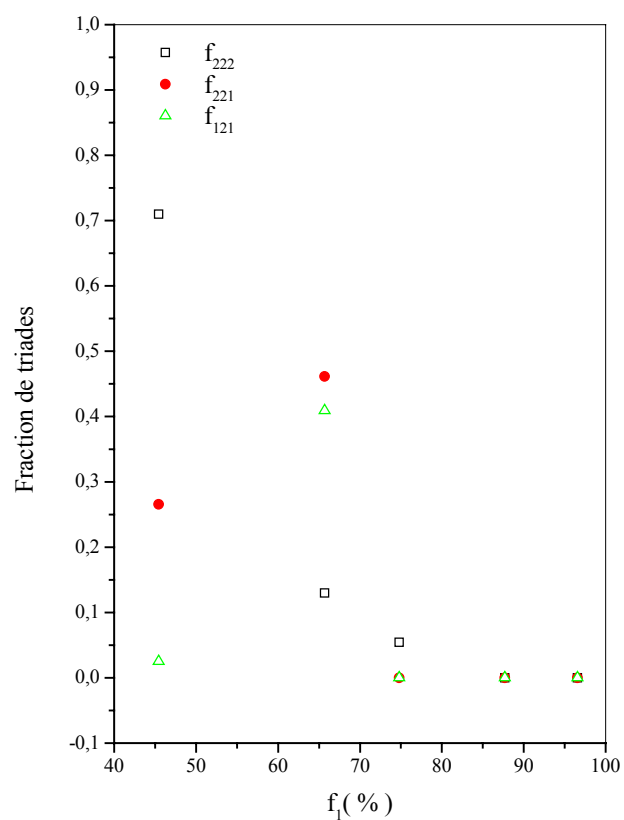


Figure 5.17

Distribution de fractions de triades en fonction de la composition des copolymères PMCIEMA

Tableau 5.12 : Distribution de la fraction des diades dans la structure des PMCIEMA.

Dénomination	f_{11}	f_{12}	f_{22}	R
PMCIEMA 1	0,368	0,172	0,460	17,1993
PMCIEMA 2	0,437	0,440	0,123	43,9078
PMCIEMA 3	0,436	0,622	0	62,2084
PMCIEMA 4	0,527	0,700	0	70,0525
PMCIEMA 5	0,675	0,581	0	58,1113

Rappelons que :

$$R = \frac{200}{2 + r_1 \left(\frac{F_1}{F_2} \right) + r_2 \left(\frac{F_2}{F_1} \right)}$$

Tableau 5.13 : Distribution de la fraction des triades dans la structure des PMCIEMA

Dénomination	f_{111}	f_{112}	f_{212}	f_{222}	f_{221}	f_{121}
PMCIEMA 1	0,657	0,307	0,036	0,710	0,265	0,025
PMCIEMA 2	0,443	0,445	0,112	0,130	0,461	0,401
PMCIEMA 3	0,341	0,486	0,173	0,054	0	0
PMCIEMA 4	0,361	0,480	0,159	0	0	0
PMCIEMA 5	0,489	0,421	0,090	0	0	0

$$P_{11} = \frac{r_1 * F_1}{(r_1 * F_1 + F_2)} \quad (19)$$

$$l_i = r_i \left(\frac{F_i}{F_j} \right) + 1 \quad (20)$$

$$P_{ix} = P_{ii}^{x-1} P_{ij} = P_{ii}^{x-1} (1 - P_{ij}) \quad (21)$$

$$R_x = \frac{x * P_{ix}}{\sum x * P_{ix}} \quad (22)$$

Où :

P_{ii} et P_{ij} : les probabilités d'addition des monomères i et j, au site radicalaire i d'une chaîne en croissance .

P_{ix} : la probabilité de formation d'une séquence de x unités de i.

R_x : la fraction en nombre d'unités i, dans une séquence de longueur x

l_i : la longueur moyenne des séquences de type i.

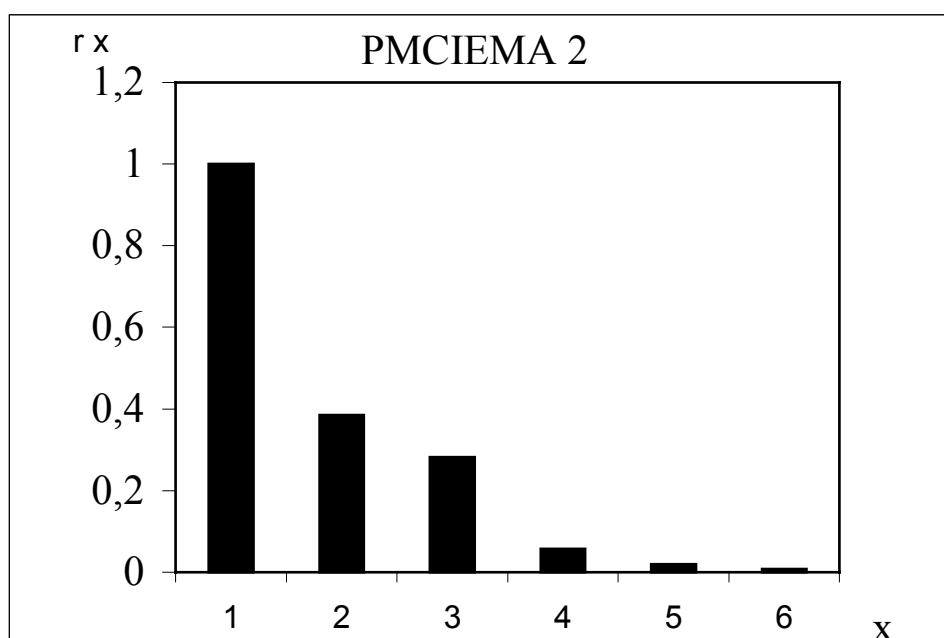
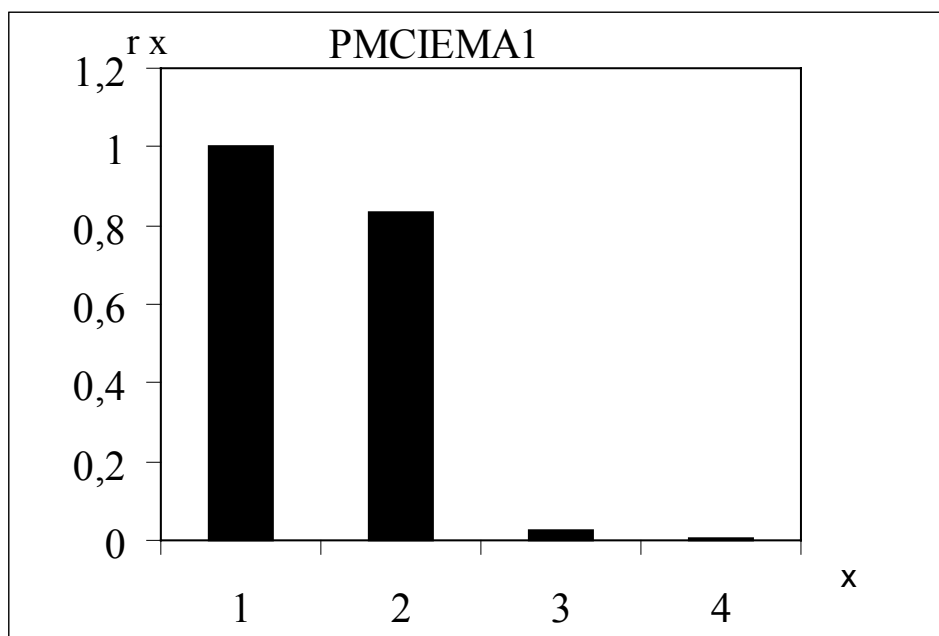
F_i : fraction molaire du monomère i dans le milieu de polymérisation

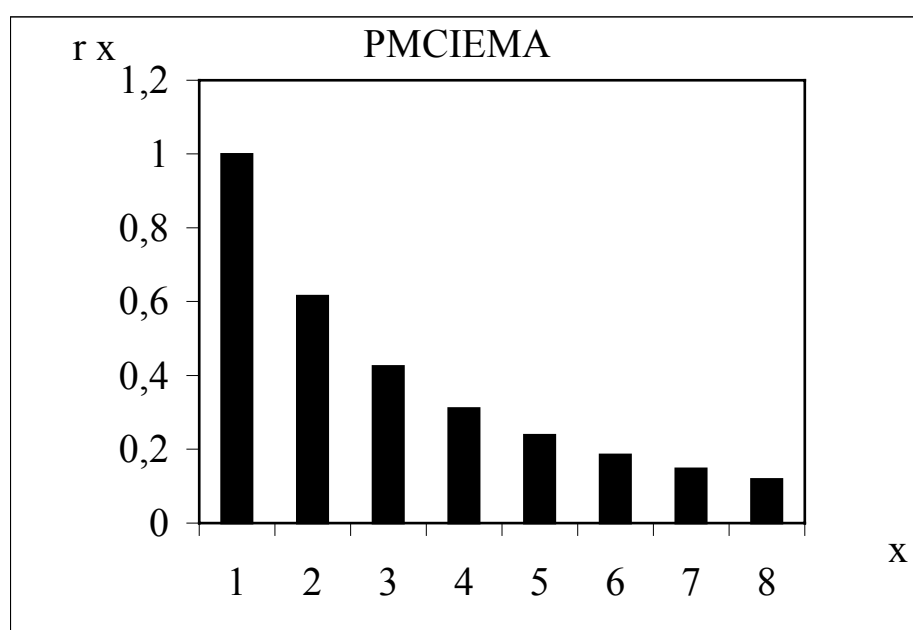
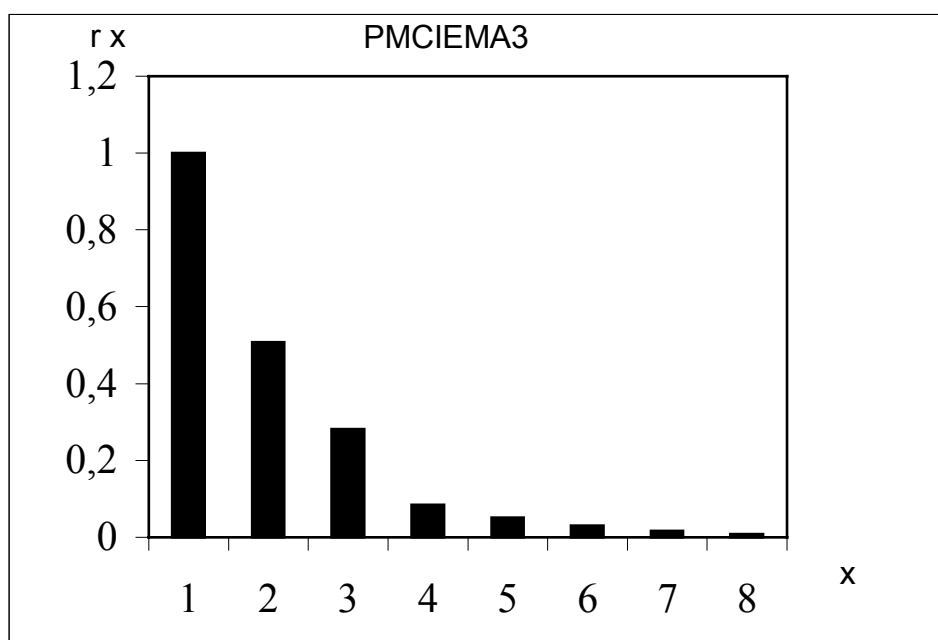
F_j : fraction molaire du monomère j dans le milieu de polymérisation

r_i : rapport de réactivité du monomère i.

Les résultats obtenus pour chaque copolymère sont représentés sous forme d'histogramme, (figure 5.18) dont l'examen permet de constater que la longueur des séquences de MCI est de 1 quel que soit le copolymère.

La fraction dimérique est assez importante de valeur minimale égale à 0.385. Nous remarquons que ces valeurs diminuent considérablement en allant de diades aux triades. Ces observations concordent et appuient nos résultats cités antérieurement.





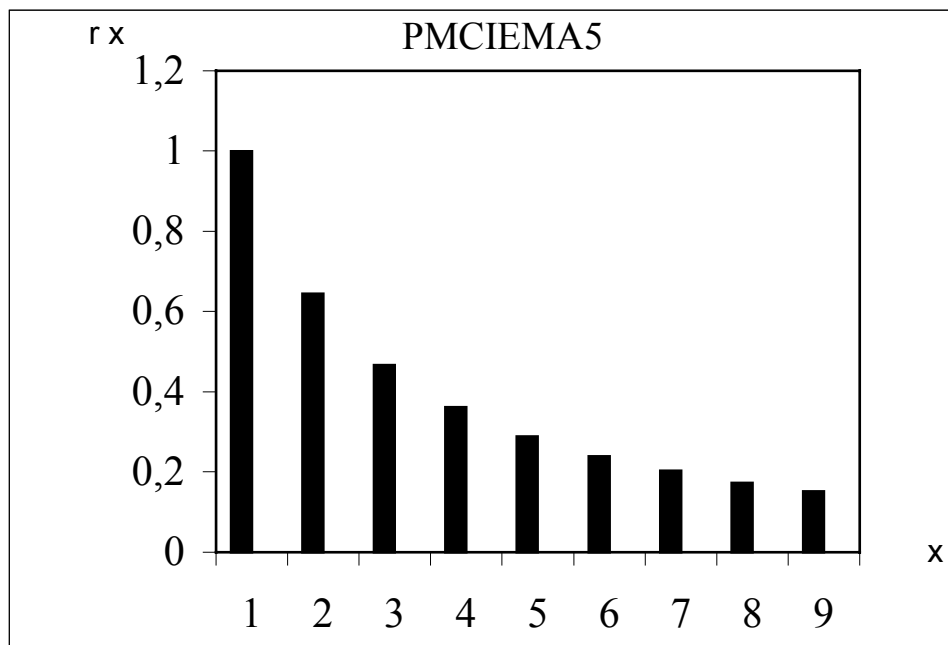


Figure 5.18

Histogrammes des copolymères PMCIEMA

5.6 Etude viscosimétrique

La figure 5.19 montre l'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration du copolymère PMCIEMA 5.

La valeur assez importante de la viscosité intrinsèque déduite par extrapolation de la droite $\eta_{\text{red}} = f(c)$ à dilution infinie ($[\eta] = \text{dl/g}$) ne traduit pas nécessairement l'existence de masses moyennes élevées pour ce système, étant donné que les valeurs des constantes K et a sont spécifiques à chacun des copolymères.

Tableau 5.14 : Valeurs des histogrammes

Dénomination	F _b (%)	r _b * F _b	P _{bb}	I _b
PMCIEMA1	10	10,068	0,100	1,112
PMCIEMA2	30	32,040	0,314	1,458
PMCIEMA3	50	53,400	0,516	2,068
PMCIEMA4	79	84,372	0,800	5,018
PMCIEMA5	90	96,120	0,906	10,612

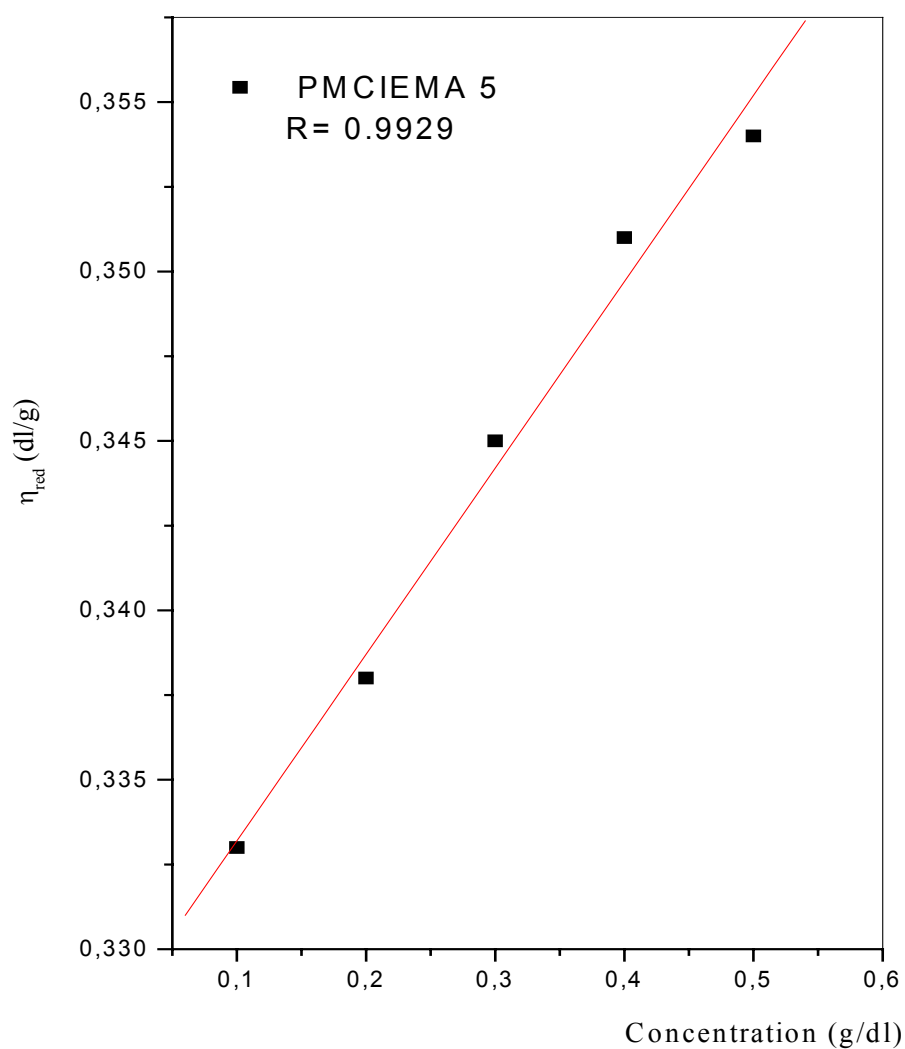


Figure 5.19
Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration
du PMCIEMA 5

5.7 Conclusion

Cette dernière partie porte sur la synthèse du monomère méthacrylate de cinnamyle et l'élaboration du système méthacrylate de cinnamyle –méthacrylate d'éthyle. De ces synthèses, nous avons relevé essentiellement :

- ❖ La modification de l'alcool cinnamique en ester nous a permis d'obtenir un nouveau monomère possédant la fonction cinnamique et ayant la structure des méthacrylates d'alkyles
- ❖ La caractérisation de ce monomère qui est le méthacrylate de cinnamyle a été mise en évidence par analyse spectrales tels que l'IRFT et RMN ^1H .
- ❖ L'analyse par Spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier a permis dans un premier temps , de confirmer le déroulement de la réaction de copolymérisation du méthacrylate de cinnamyle avec le méthacrylate d'éthyle .
- ❖ La technique de Spectroscopie Ultraviolette a permis une caractérisation quantitative du système méthacrylate de cinnamyle - méthacrylate d'éthyle par l'évaluation de la composition des différents copolymères synthétisé .
- ❖ Les valeurs des taux de réactivité calculées montrent que les unités monomériques marquent une tendance vers un enchainement statistique au sein des chaînes polymériques.
- ❖ L'analyse viscosimétrique du copolymère PMCIEMA 5 a permis de déduire que le système mis en jeu possède un poids moléculaire plus important que les copolymères synthétisés à base d'alcool cinnamique.

6. CONCLUSION GENERALE

Cette étude porte sur l'étude de la réactivité du monomère alcool cinnamique en vue de l'obtention de systèmes polymériques à base de dérivés cinnamiques.

- Dans cette optique nous avons dans un premier temps tenté d'homopolymériser ce monomère par voie radicalaire en solution. Dans un second temps nous avons copolymérisé par processus radicalaire conventionnel en solution cet alcool avec le styrène et l'anhydride maléique.
- Les techniques d'analyse : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, Résonance Magnétique Nucléaire du Proton et Viscosimétrie ont été mises à profit pour la caractérisation des PSAIC et PAICAM à différentes compositions en alcool.
- L'analyse des résultats des taux de conversion a révélé la faible incorporation des unités cinnamiques au sein des chaînes polymériques.

Afin d'avoir un monomère cinnamique ayant une réactivité meilleure, nous avons opté pour la modification de l'alcool cinnamique en ester.

- Le monomère méthacrylate de cinnamyle résultant de l'estérification de l'alcool cinnamique avec le chlorure de méthacryloyle a été caractérisé par les techniques spectrales usuelles.
- Les valeurs des rendements de sa copolymérisation avec le méthacrylate d'éthyle montrent que ce nouveau monomère est plus réactif que l'alcool et que l'existence de l'unité cinnamique comme groupement pendant dans la chaîne polymérique présente moins de gênes stériques que lorsque elle existe au sein de la chaîne.
- Les valeurs des rapports de réactivité ont révélé l'enchaînement statistique des chaînes polymériques avec une distribution riche en unités EMA.

Il est à envisager en perspective de poursuivre cette étude par la détermination structurale des copolymères obtenus ainsi que leurs utilisation dans des études de miscibilité.

7. BIBLIOGRAPHIE

1. O.W.Webster, W.R.Hertler, D.Y.Sogah, W.B.Farnham, T.V.RajanBabu J.Am.Chem.Soc, 105, 5706(1983).
2. M.Holderle, R.Mulhaupt, Acta Polymer, 46,226,(1995).
3. R.Zhuang,H.E.Muller, Macromolecules, 28,8035(1995).
4. R.Zhuang, H.E.Muller, Macromolecules, 28,8043 (1995).
5. H.Paik, M.Teodorescu,J.Xia,K.Matyjaszewski, Macromolecules, 32,7023(1999).
6. M.Cassebras, S.Pascual, A.Polton, M.Tardi, J.Vairon, Macromol, Rapid Commun. 20,261 (1999).
7. K. L. Beers, S.Boo, S.G.Gaynor, K.Matyjaszewski , Macromolecules. 32,5772(1999).
8. A.Marsh, A.Khan, D.M.Haddleton, M.J.Hannon, Macromolecules 32,8725 (1999).
9. X.Zhang, K.Matyjaszewski ,Macromolecules. 32,7349 (1999).
10. R.Imann,F.Bandemann,Macromol.Chem.Phys.197,921(1996).
11. B.Yu, E.Ruckenstein, J.Polym. Sci :Poly Chem 37,4191,(1999).
12. H.S.Bisht,A.K.Chatterjee, J.Macromol.Sci-Polymer Reviews.3,139(2001).
13. Y.Hirokawa, T.Higashimura, J.Polym. Sci :Poly Chem 17,3923(1979).
14. A.Citterio, F.Minisci, E.Vismara, J.Org.Chem,47,81(1982).
15. A.Tsuchida , M.Yamamoto, Macromolecules. 29,1589(1996).
16. M.Stolka , Macromolecules. 8, 1(1975).
17. S.Furniss,J.Hannaford,W.G.Smith,R.Tatchell,PracticalOrganic Chemistry, Longman Scientific and Technical, Fifth edition (1989).
18. T.Kelen,F.Tudos,Macromol.Sci.Chem .A9,1(1975).
19. F.R.Mayo,F.M.Lewis,J.Amer.Chem Soc. 66,1564(1944).
20. M.Fineman,S.D.Ross, J.Polym.Sci. 5,259(1950).
21. A.D.Jenkins, J.Polym. Sci:Poly Chem. 37,113(1999).
22. K.F.O'driscoll,P.M.Reilly,Makromol.Chem.Macromol .Symp.10,355 (1987).
23. J.Tanaka, A.Yamada, J.Macromol.Sci-Chem,19,453 (1983)

24. K.Matsuo,S.Machida, J.Polym.Sci.Part A,10,187 (1972)
25. C.A.Barson, J.Polymer Science, 62,129 (1962).
26. L.J.Young, J.Polymer Science, 54,411 (1961)
27. H.J.Harwood,Angrew,Chem,Internat Edit. 4, 394 (1965).
28. J.F.Kenney,J.Polymer. Science :Poly Chem. 14,113 (1976)
29. P.Imann, F.Benderman, H.G.Korth, Macromol.Chem.Phys,197,921 (1996)
30. A.Sebenik,Prog,Polym,Sci,23,875 (1998).
31. B.Gao,X.Chen,B.Ivan,J.Kops,W.Batsberg,Polymer Bulletin,39,559 (1997).
32. K.Y.Baek, M.Kamigaito, M.Sawamoto, PolymerScience: Polymer Chemistry, 40,633 (2002).
33. K.Matyjaszewski, J.L.Wang, T.Grimaud, D.A.Shipp, Macromolecules 31, 1527 (1998).
34. K.Matyjaszewski, M.Wei, J.Xia, N.E.Medermott, Macromolecules,30, 8161(1997).
35. S.G.Gaynor, J.S.Wang,K.Matyjaszewski,Macromolecules,28,8051(1995).
36. J.S.Wang, K.Matyjaszewski, Macromolecules, 28, 7572 (1995).
37. J.M.Catala, S.Jousset, J.P.Lamps, Macromolecules, 34, 8654 (2001).
38. M.Sawamoto, M.Kamigaito, Trip, 4, 11(1996).
39. Y.Miura, N.Nakamura, I.Taniguchi, A.Ichiquawa, Polymer, 44,3461(2003)
40. K.Ibrahim, B.Lofgren, J.Seppala,European Polymer Journal,39,939(2003)
41. T.Otsu, N.Toyoda, Polymer Bulletin, 11, 453 (1984).
42. H.Harrar,Thèse de Magister, USTHB, (1994).
43. M.Seno, M.Ishi, J.Polymer. Science :Poly Chem. 14,1287 (1976) .
44. G.Venkateshwarlu, B.Subrahmanyam, Proc.Indian Acad.Sci.99, 419 (1987).
45. Mizote,T.Higashimura,S.Okamura,J.Macromol.Sci.Chem,A2,717(1968).
46. D.B.V.Parker, Polymer Chemistry, Applied science.pub (1974) England.
47. J.R. Ebdon , B.J.Hunt, S.Hussein, J.Poly.British, 19,333 (1987).
48. N.G.Schnautz , J.Poly.Sci. poly .Chem. Ed. 14,1045 (1976).
49. B.De Rover, J.Devaux, R.Legras, J.Poly.Sci. poly .Chem,34,1195, (1996).
50. P.J.Flory, Principlesofpolymerchemistry,Cornell Univ1953,USA Presse
51. F.R.Mayo,F.M.Lewis,G.Walling, J.Amer.Chem.Soc , 70,1532 (1948) .
52. H.Yoshizawa,O.Ito,M.Matsuda,British.Polym J,20,441(1988) .

53. F.R.Mayo,F.M.Lewis,W.F.Hulse, J.Amer.Chem.Soc,67,1701 (1945) .
54. C.C. Price,J.Polym.Sci, 1,83 (1946) .
55. C.C. Price, Disc.Faraday Soc,,3,204 (1947).
56. C.C. Price,J.Polym.Sci,3,772 (1948).
57. J. Tanaka , A. Yamada , J.Macromol.Sci-Chem A19,453-471 (1983).
58. M.G.Mikhael,A.B.Padias,H.K.Hall,Jr,Macromolecules,26,5835 (1993)
59. G.Bauduin,B.Boutevin,F.Mallek, Eur.Polym.J. 28,1237-1239 (1992).
60. S.R.Sandler, W.Karo, Polymer Syntheses, 2nd edition,Academic Press (1992)
61. E.L.Madruga,J.Sanroman,M.A.Mavia,J.Poly.Sci.polyChem,22,801(1984).
62. H.Azuma,Y.Katagiri,S.Yamabe,J.Poly.Sci. poly .Chem,34,1407- (1996).
63. K.Behari,J.C.Bevington,T.N.Huckerby,Polymer,29,1867 (1988).
64. A.Matsumoto,Y.Oki, T.Otsu, Macromolecules,25,3323 (1992).
65. Y.A.Ragab,G.B.Butler, J.Poly.Sci. poly .Chem,19,1175 (1981).
66. J.P.Mercier,E.Maréchal,TraitédesMatériaux,Press.Poltechn..Romandes, (1983),Suisse.
67. R.Vukovic,V.Kuresevic,D.Fles, J.Poly.Sci. poly.Chem,15,2981 (1977)
68. R.Vukovic,V.Kuresevic,D.Fles,J.Poly.Sci. poly .Chem,17,3835 (1979)
69. D.Fleš, R.Vukovic,V.Kureševic, R.Radicevic, J.Poly.Sci. poly .Chem, 35 (1981).
70. R.Vukovic,V.Kuresevic,D.Fles,Croat.Chem.Acta,60,139 (1987).
71. L.Vrhovac,N.Djurasovic,J.Velickovic,J.Poly.Sci.poly.Chem,31,45,(1993).
72. A.Ravve,Principles of polymer chemistry,2nd edition ,Plenum Publishers, (2000) USA.
73. H.F.Mark, N.G.Gaylord, Encyclopedia of Polymer Science and Technology (1976) Jhon Wiley and Sons.
74. R.C.Laible,Chem.Rev,58,807 (1958).
75. J.L.Shafer,Mater.Design.Eng.54,99 (1961).
76. Mayo,F.R.Lewis,F.M,J.Am.Chem.Soc,66,1594 (1944).
77. Wall,F.T, J.Am.Chem.Soc,66,2050 (1944).
78. Alfrey,T.Goldfinger,G.J.Chem Phys,12,205 (1944).
79. O.A.Ivashkevich,P.N.Gaponik,O.N.Bubel,PolymerScience:Polymer Letters,25,407 (1987).

- 80.** K.Hatada,K.Nagata,H.Yuki,Bulletin of the Chemical Society of Japan,43,3267 (1970).
- 81.** J.K.Borchardt,E.D.Dalrymple,PolymerScience:PolymerChemistry,20, 1745 (1982).
- 82.** D.R.Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 78th edition, CRC Press (1998).
- 83.** N.Chérifi, Thèse de Magister, USTHB (2002).
- 84.** R.M.Silverstein, G.C. Bassler, T.C.Morrill, Spectrometric identification of organic compounds, 5^{eme} ed, Wiley Inc, 1991, New York.
- 85.** G.Socratess,Infrared Characteristic Group Frequencies, Jhon Wiley and Sons (1980).
- 86.** N.S.Bhacca, D.P.Hollis, L.F.Johnson, E.A.Pier, high resolution NMR spectra catalog , National Press, 1963, USA.
- 87.** R.K.Sadhir, J.D.B.Smith, P.M.Castel, J.Poly.Sci. poly.Chem,21,1315 (1983).
- 88.** D.Fleš, R.Vukovic,V.Kureševic,G.Bogdanic,Vestn.Slov.Kem.Drus 36, 381 (1989).
- 89.** M.L.Huggins, J.Am.Chem.Soc,64, 2716 (1942).
- 90.** A.Dondos, H.Benoit, 176, 3441 (1975).
- 91.** Y.Haiyang, Z.Pingping, W.Shiqiang, G.Qipeng, Eur.Polym.J, 34, 463 (1998).

LISTE DES FIGURES

<i>Figure</i>	<i>Page</i>
<i>e</i>	
2.1 Mécanisme réactionnel de la synthèse du méthacrylate de cinnamyle	21
4.1 Spectres FTIR globaux du PSAIC à différentes compositions en alcool cinnamique	34
4.2 Spectres FTIR du PSAIC à différentes compositions en alcool cinnamique dans la région 3800-3200 cm ⁻¹	35
4.3 Spectres FTIR globaux du PAICAM à différentes compositions en alcool cinnamique	36
4.4 Spectres FTIR du PAICAM à différentes compositions en alcool cinnamique dans la région 3700-2200 cm ⁻¹	37
4.5 Spectres FTIR du PAICAM à différentes compositions en alcool cinnamique dans la région 2000-1600 cm ⁻¹	38
4.6 Spectres FTIR du PAICAM à différentes compositions en alcool cinnamique dans la région 1600-600 cm ⁻¹	39
4.7 Unité répétitive du copolymère poly (styrène -co- alcool cinnamique).	42
4.8 Unité répétitive du copolymère poly (alcool cinnamique –co anhydride maléique)	43
4.9 Spectre RMN du proton du poly (styrène -co- alcool cinnamique) PSAIC 1	44

4.10	Spectre RMN du proton du poly (styrène -co- alcool cinnamique) PSAIC 2	45
4.11	Spectre RMN du proton du poly (styrène -co- alcool cinnamique) PSAIC 3	46
4.12	Spectre RMN du proton du poly (alcool cinnamique -co- anhydride maléique) PAICAM 1	47
4.13	Spectre RMN du proton du poly (alcool cinnamique -co- anhydride maléique) PAICAM 2.	48
4.14	Spectre RMN du proton du poly (Alcool cinnamique -co- anhydride maléique) PAICAM 3.	49
4.15	Spectre UV des différents PAICAM de concentration 0,01 g/l dans le THF spectroscopique	51
4.16	Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du PSAIC 3 et PAICAM 5	56
5.1	<i>Spectre RMN ^1H dans le chloroforme deutéré à 300 MHz de l'alcool cinnamique</i>	60
5.2	<i>Spectre RMN ^1H dans le chloroforme deutéré à 300 MHz du cinnamyle méthacrylate</i>	61
5.3	Spectre FTIR de l'alcool cinnamique	63
5.4	Spectre FTIR du méthacrylate de cinnamyle	64
5.5	Spectre FTIR du PMCIEMA à différentes compositions en méthacrylate de cinnamyle	73

5.6	Spectre FTIR du PMCIEMA à différentes compositions en MCI dans la région (3800-2400 cm ⁻¹)	74
5.7	Spectre FTIR du PMCIEMA à différentes compositions en MCI dans la région (1800- 1620 cm ⁻¹)	75
5.8	Spectre FTIR du PMCIEMA à différentes compositions en MCI dans la région(1600-600 cm ⁻¹)	76
5.9	Courbe d'étalonnage du poly (méthacrylate de cinnamyle) à 254 nm dans le THF spectroscopique	79
5.10	Spectres UV des différents PMCIEMA de concentration 0,01 g/l dans le THF spectroscopique	80
5.11	Variation de la composition des copolymères PMCIEMA en fonction de la composition du milieu initial	82
5.12	Détermination des taux de réactivité par la méthode de Mayo-Lewis	86
5.13	Détermination des taux de réactivité par la méthode de Kelen-Tudos	87
5.14	Détermination des taux de réactivité par la méthode de Finneman-Ross	88
5.15	Distribution des fractions de diades en fonction de la composition des copolymères PMCIEMA	93
5.16	Distribution des fractions de triades f_{111} , f_{112} et f_{121} en fonction de la composition des copolymères PMCIEMA	94
5.17	Distribution des fractions de triades f_{222} , f_{221} , f_{121} en fonction de la composition des copolymères PMCIEMA	95

5.18	Histogrammes des copolymères PMCIEMA	101
5.19	Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du PMCIEMA 5	103

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau</i>		<i>Page</i>
3.1	Conditions de polymérisation des poly (styrène -co- alcool cinnamique)	22
3.2	Conditions de polymérisation des poly (alcool cinnamique - co-anhydride maléique)	23
3.3	Conditions de polymérisation du poly (méthacrylate d'éthylte -co- méthacrylate de cinnamyle)	24
4.1	Valeurs des taux de conversion du poly (styrène -co- alcool cinnamique) à différentes compositions en AIC	30
4.2	Valeurs des taux de conversion du poly (alcool cinnamique - co- anhydride maléique) à différentes compositions en AIC	30
4.3	Les principales vibrations du poly (styrène -co- alcool cinnamique) en Spectroscopie IR.	40
4.4	Les principales vibrations du poly (alcool cinnamique -co- anhydride maléique) en Spectroscopie IR.	41
4.5	Caractérisation du PSAIC par RMN	50
4.6	Caractérisation du PAICAM par RMN	50
5.1	Caractérisation de l'alcool cinnamique par RMN	59
5.2	Caractérisation du méthacrylate de cinnamyle par RMN	59
5.3	Les principales vibrations de l'alcool cinnamique en spectroscopie IR	65

5.4	Les principales vibrations du méthacrylate de cinnamyle en spectroscopie IR.	66
5.5	Valeurs des taux de conversions des poly (méthacrylate de cinnamyle -co- méthacrylate d'éthyle).	70
5.6	Les principales vibrations du poly (méthacrylate de cinnamyle -co- méthacrylate d'éthyle) en Spectroscopie IR.	77
5.7	Composition des poly (méthacrylate de cinnamyle -co- méthacrylate d'éthyle)	81
5.8	Application du calcul des r_1 et r_2 par la méthode de Mayo-Lewis sur le PMCIEMA x.	89
5.9	Détermination des taux de réactivité par la méthode de Kelen-Tudos.	90
5.10	Détermination des rapports de réactivité par la méthode de Finneman -Ross	91
5.11	Taux de réactivité du méthacrylate de cinnamyle avec le méthacrylate d'éthyle déterminés par les différentes méthodes	91
5.12	Distribution de la fraction des diades dans la structure des PMCIEMA	96
5.13	Distribution de la fraction des triades dans la structure des PMCIEMA	97
5.14	Valeurs des histogrammes	102

