

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENNE  
(USTHB)

**FACULTE DE CHIMIE**



**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER  
EN: CHIMIE

**Spécialité : Chimie macromoléculaire**

Présenté par :

*M<sup>elle</sup> : DJAMILA KADA*

Thème

DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE REACTIVITE DU SYSTEME  
(STYRENE –co-N,N-DIETHYL-2-METHYL PROP-2-ENAMIDE).  
SYNTHESE, CARACTERISATION ET MODIFICATION CHIMIQUE  
DE POLYAMIDES

Soutenu publiquement le 24/05/2006, devant le jury composé de :

Mr. M. MOUZALI  
Mme. G. TABAK  
Mr. A. BENABOURA  
Mme. B. BOUTEMEUR  
Mr. M. CHATER

Professeur à l'USTHB  
Maître de conférences à l'USTHB  
Professeur à l'USTHB  
Maître de conférences à l'USTHB  
Professeur à l'USTHB

Président  
Directrice de thèse  
Examinateur  
Examinatrice  
Examinateur

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Synthèse Macromoléculaire et Thioorganique Macromoléculaire à L'Université des Sciences et de Technologie Houari Boumedienne (U.S.T.H.B), sous la direction de madame TABAK GHEZALLA, maître de conférence à l'U.S.T.H.B.*

*Je voudrais tout d'abord lui exprimer ma reconnaissance pour avoir dirigé ce travail mais aussi pour avoir participé grandement à sa réalisation. Le temps qu'elle a bien voulu me consacrer et sa rigueur scientifique m'ont été d'un réel soutien.*

*Je tiens à remercier et à témoigner ici ma reconnaissance à monsieur le professeur A. BENABOURA directeur de notre laboratoire pour son aide et d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.*

*Monsieur M. MOUZALI professeur à l'université de l'U.S.T.H.B, me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude.*

*Mes vifs remerciements vont également à Madame B. BOUTMEUR et Mr le professeur A. CHATER pour avoir accepté d'examiner ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.*

*Je tiens également à remercier monsieur S. Hadjout, Mr. M. Lamri, madame N. Khellafi, mademoiselle N. Chérifi et mademoiselle N. Bait pour leurs conseils pour leur aide précieux. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.*

*Je remercie tous les membres du laboratoire qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail et grâce à qui ces années sont passées de façon très agréable.*

*Enfin, je ne peux pas oublier de remercier toutes les personnes qui nous ont aidé dans ce travail par les analyses. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.*

## Dédicaces



*À mes très chers parents pour leur soutien sans faille depuis toujours.*

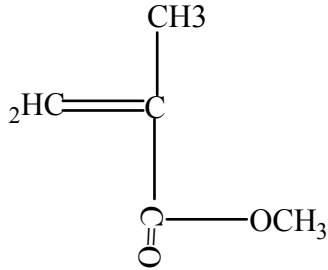
*À mes très chères sœurs et frères pour leur amour et leur soutien moral.*

*À toute ma famille, spécialement À ma très chère cousine HAKIMA pour son soutien moral malgré la distance.*

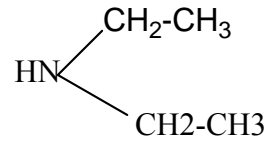
*À mes meilleurs amis pour leurs encouragements et leur affection.*

*Djamila*

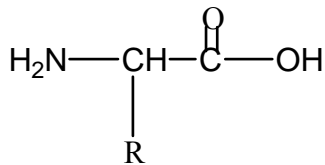
NOTA



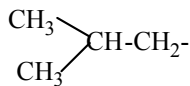
Méthacrylate de Méthyl (MMA)



N,N-Diéthylamine (DEA)



R= CH<sub>3</sub>

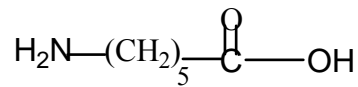


L-Alanine (Ala)

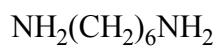
PhenylGlycine (PhG)

PhenylAlanine (PhAla)

Leucine (leu)

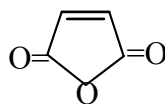


Acide-6-amino hexanoïque(AH)



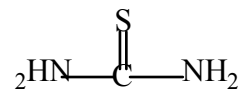
1,6-hexanediamine

(HDA)



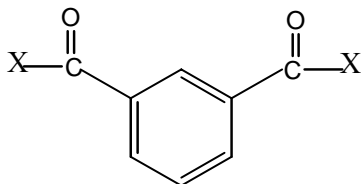
Anhydride maleique

(A)

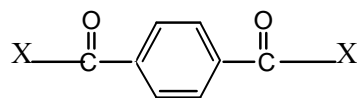


Thiourée

(T)



X = OH Acide isophtalique (AIP)  
 Cl Dichlorure isophtaloyle (DCIP)



X = OH Acide téréphtalique (ATP)  
 Cl Dichlorure téréphtaloyle(DCTP)

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

DEMA	N,N-diéthyl-2-méthyl prop-2-énamide
PDEMA	Poly (N,N-diéthyl-2-méthyl prop-2-énamide)
PSDEMA	Poly (styrène- <i>co</i> -N,N-diéthyl-2-méthyl prop-2-énamide)
PS	Polystyrène
PAla	Poly (L-alanine)
PAlaAH	Poly (alanine amino hexanoïque).
PPhGAH	Poly (phénylglycine amino hexanoïque)
PPhAlaAH	Poly (phenyl alanine amino hexanoïque)
PleuAH	poly (leucine amino hexanoïque)
AlaHDA	Alanine hexandiamine
PAlaHDATP	Poly (alanine hexandiamine téréphtalique)
AlaA	Alanine anydride maléïque
PAlaAHDA	Poly (alanine anydride maléïque hexanediamine)
PTAlaAH	Poly (alanine amino hexanoïque amino hexanoïque modifié en thioamide)
PTPT	poly (téréphtaloyle thiourée).
PIPT	Poly (isophtaloyle thiourée).

# SOMMAIRE

## ***Chapitre I : COPOLYMERISATION RADICALE DE (STYRENE -N,N-DIETHYL-2-METHYLPROP-2-ENAMIDE)***

Introduction générale

### **Partie bibliographique**

1. Généralité sur la polymérisation radicalaire	3
2. La copolymérisation radicalaire	4
3. Composition d'un copolymère	7
4. Calcul des taux réactivités	10
4.1 Méthode de Fineman -Ross	10
4.2 Méthode de Kelen -Tüdös	10
4.3 Méthode de Mayo-Lewis	11
5. Facteurs influençant la copolymérisation radicalaire	11
5.1.1 Influence de la polarité et tendance à l'alternance	12
5.1.2 Influence de la résonance	12
5.1.3 L'encombrement stérique	12
6. Polymérisation et copolymérisation des acrylamides et méthacrylamides	13

### **Partie expérimentale**

1. Synthèse des polymères	
Monomères et solvants	
1.1 Synthèse du monomère DEMA	15
1.2 Synthèse du Polystyrène et poly ( N,N-diéthyl-2-méthylprop-2-énomide)	15
1.3 Synthèse des copolymère poly (Styr-co-DEMA)	16
2. Techniques d'analyses et de caractérisation	
2.1 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	16
2.2 Analyse par Spectroscopie RMN	16
2.3 Analyse par Spectroscopie UV	17

### **Résultats et discussions**

1. Caractérisation du DEMA	18
----------------------------	----

1. 1.1	Par RMN <sup>1</sup> H	18
1.2	Par UV	20
1.3	Par FTIR	20
2.	Caractérisation du PDEM	22
2.1	Par RMN <sup>1</sup> H et RMN <sup>13</sup> C	22
2.2	Par FTIR	23
2.3	Par UV	23
3.	Caractérisation des copolymères poly(Styr-co-DEMA)	27
4.	Détermination de la Composition des copolymères	28
5.	Discussion de la composition des copolymères en fonction du milieu initial	29
6.	Calculs des taux de réactivité	33
6.1.	Fineman-Ross	33
6.2.	Kelen- Tüdös	33
6.3.	Mayo-Lewis	33
7.	Détermination de Q et e de DEMA	39
	<b>Conclusion</b>	40

## ***CHAPITRE II : SYNTHESSES ET CARACTERISATIONS DES POLYAMIDES***

### **Partie bibliographique**

	Introduction	41
1.	Acides aminés	42
2.	La polycondensation	42
3.	Méthodes de synthèses de polyamides	44
3.1	Polyamides à partir des Acides Aminés	44
3.1.1	Polycondensation des acides aminés	45
3.1.2	Autres polyamides contenant des acides aminés	45
3.2	Polymérisation des N-CarboxyAnhydrides (NCA)	47
3.2.1	Les NCA	
3.2.2	Mécanisme de polymérisation des N-CarboxyAnhydrides	47
3.3	Polymérisation des caprolactames	49
3.4	Polyamides à partir des diacides et diamines	50
3.4.1	Polyamides aliphatique	50

3.4.2 Polyamides aromatiques	51
3.4.2.1 Polyamides mixtes (ou semi aromatiques)	51
3.4.2.2 Polyamides entièrement aromatiques, ou aramides	52

## **Partie expérimentale**

### Solvants et Produits

1. Modes opératoires des polymères synthétisés	57
1.1 Synthèse du poly(L-alanines)	57
1.2 Synthèse des polyamides dérivés à partir de $\alpha$ -acides aminés et de l'acide 6-amino hexanoïque	58
1.3 Synthèse du polyamide dérivé de L- alanine,1,6- hexaméthylènediamine et acide téréphtalique( PAlaHDATP)	59
1.4 Synthèse du polyamide dérivé de L-alanine, anhydride maleïque et du 1,6-hexaméthylènediamine (PAlaAHDA)	60
2. Techniques d'analyses et de caractérisation	61
2.1 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	61
2.2 Analyse par Spectroscopie Ultra-Violette (UV)	61
2.3 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	61
2.4 Mesure de viscosité	61

## **Résultats et discussions**

1. Caractérisation du polyalanine	62
1.1 Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H	62
1.2 Analyse UV	64
1.3 Analyse FTIR	65
2. Caractérisation des polyamides dérivés à partir d' $\alpha$ -acide aminé et de l' acide 6- amino-hexanoïque	67
2.1 Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H et RMN <sup>13</sup> C	67
2.2 Analyse FTIR	71
2.3 Analyse UV	74
3. Caractérisation du PAlaHDATP et du PAlaAHDA	76
3.1 Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H et RMN <sup>13</sup> C	76
3.2 Analyse FTIR	81
3.3 Mesure de viscosité	84

## **Conclusion**

### ***CHAPITRES III : SYNTHÈSE DES POLYTHIOAMIDES***

#### **Partie bibliographiques**

1. Introduction	91
2. Réaction de thionation	91
2.1. Pentasulfure de phosphore	92
2.2. Réactif de Lawesson	92
2.3. Réactif de DAVY	92

#### **Partie expérimentale**

1. Modes opératoires :	
1.1. Modification chimique d'un polyamide en polythioamide	93
1.2. Synthèse de poly (amide-co-thioamide)s par polycondensation	93
2. Techniques d'analyses et de caractérisation	
2.1. Points de fusion	95
2.2. Spectroscopie FTIR	95
2.3. Analyse par RMN	95
2.4. Analyse par UV	95

#### **Résultats et Discussions**

1. Spectroscopie FTIR	96
2. Résonance Magnétique Nucléaire	100
3. Analyse UV	100
4. Points de fusions	105
4.5. Tests de solubilité	105

## **Conclusion**

Conclusion générale

Référence bibliographique

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure</b>	<b>Page</b>
I.1 Spectre RMN <sup>1</sup> H du monomère N,N-diéthyl-2, méthyl prop-2-énamide	19
I.2 Spectre UV du DEMA	21
I.3 Spectre FTIR du DEMA	21
I.4 Spectre RMN <sup>1</sup> H du PDEMA	24
I.5 Spectre RMN <sup>13</sup> C du PDEMA	24
I.6 Spectre UV du PDEMA	26
I.7 Spectre FTIR du PDEMA	26
I.8 Spectre FTIR du PSDEMA5	28
I.9 Courbe d'étalonnage du polystyrène à 260 nm dans le chloroforme Spectroscopique	29
I.10 Spectre UV des différent PSDEMA de concentration 0.15g/l dans le Chloroforme	29
I.11 Variation de la composition des copolymères PSDEMA en fonction de la composition du milieu initial	32
I.12 Détermination des taux de réactivité par la méthode de Fineman-Ross	34
I.13 Détermination des taux de réactivité par la méthode de Kelen-Tüdös	35
I.14 Détermination des taux de réactivité par la méthode de Mayo-Lewis	36
II.1 Spectre RMN <sup>1</sup> H dans D <sub>2</sub> O du polyalanine24h	63
II.2. Spectre RMN <sup>1</sup> H dans D <sub>2</sub> O du polyalanine53h	63
II.3 Spectre RMN <sup>1</sup> H dans D <sub>2</sub> O du polyalanine96h	64
II.4 Spectre UV de polyalanine	66
II.5. Spectre FTIR du polyalanine	66
II.6. Spectre RMN <sup>1</sup> H DU PAlaAH	69
II.7. Spectre RMN <sup>13</sup> C DU PAlaAH	70
II.8. Spectre FTIR du PAlaAH	72
II.9. Spectre FTIR du PPhAlaAH	72
II.10. Spectre FTIR du PLeuAH	73

II.11. Spectre FTIR du PPhGHA	73
II.12. Spectre UV du PPhAlaAH	75
II.13. Spectre UV du PPhGHA	75
II.14. Spectre RMN <sup>1</sup> H DU AlaHDA	78
II.15. Spectre RMN <sup>1</sup> H DU AlaA	78
II.16. Spectre RMN <sup>1</sup> H DU PAlaAHDA	79
II.17. Spectre RMN <sup>13</sup> C DU AlaHDA	79
II.18 Spectre RMN <sup>13</sup> C DU PAlaHDA	80
II.19 Spectre FTIR du AlaHDA	82
II.20 Spectre FTIR du PAlaHDATP	82
II.21 Spectre FTIR du AlaA	83
II.22. Spectre FTIR du PAlaAHDA	83
II.23 Viscosité réduite en fonction de la concentration de PPhGHA	87
II.24 Viscosité réduite en fonction de la concentration de PPhAlaAH	87
II.25 Viscosité réduite en fonction de la concentration de PLeuAH	88
II.26 Variation de l'inverse de la viscosité réduite en fonction de la racine carré de la concentration du PPhGHA	88
II.27. Variation de l'inverse de la viscosité réduite en fonction de la racine carré de la concentration du PPhAlaAH	89
II.28. Variation de l'inverse de la viscosité réduite en fonction de la racine carré de la concentration du PLeuAH	89
III.1 Spectre FTIR du PAlaAH (a) et PTAlaAH (b)	98
III.2 Spectre FTIR du PAlaAH (a) et PTAlaAH (b) dans la zone d'absorption 1700-400cm <sup>-1</sup>	98
III.3 Spectre IR de PTPT dans le NMP	99
III.4 Spectre IR de PIPT dans le DMSO	99
III.5 Spectre RMN <sup>1</sup> H du PIPT	101
III.6 Spectre RMN <sup>1</sup> H du PIPT dans la zone (7.5-8) ppm	101
III.7 Spectre RMN <sup>13</sup> C PTPT	102
III.8 Spectre UV du PTAla AH	103
III.9 Spectre UV du PalaAH	103
III.10 Spectre UV du PIPT	104
III.11 Spectre UV du PTPT	104

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
I.1 Les rapports de réactivité trouvés par Harwood et col.	14
I.2 Les conditions de synthèse des copolymères PSDEMA	17
I.3 Attributions des déplacements chimiques en RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ) de monomère DEMA	18
I.4 Les principales vibrations du N,N-diéthyl,2-méthylprop-2-ènamide en Spectroscopie IR	20
I.5 Attributions des déplacements chimiques en RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ) de PDEMA	22
I.6 Attributions des déplacements chimiques en RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> ) de PDEMA	22
I.7 Les principales vibrations du poly (N,N-diéthyl,2-méthylprop-2-ènamide) en Spectroscopie IR	23
I.8 Principales bandes des vibrations relatives au poly (styrène-co-DEMA)	27
I.9 Composition des poly(Styr -co -DEMA)	31
I.10 Détermination de rapport de réactivité pour la méthode de Fineman - Ross	37
I.11 Détermination de rapport de réactivité pour la méthode Kelen- Tüdös	37
I.12 Détermination de rapport de réactivité selon la Méthode de Mayo- Lewis	38
I.13 Taux de réactivité du DEMA avec le styrène à 60°C	38
II.1. Conditions de synthèse de poly (L-alanine)s.	58
II.2. Polyamides Synthèse des polyamides dérivés à partir de l'α-acide aminé et acide 6-amino hexanoïque	59
II.3. Attributions des déplacements chimiques en RMN <sup>1</sup> H (D <sub>2</sub> O) des polyalanines	62
II.4. Attributions des longueurs d'ondes des poly(l-alanine)s	64
II.5. Attributions des déplacements chimiques en RMN <sup>1</sup> H (D <sub>2</sub> O) du PAlaAH	68
II.6. Attributions des déplacements chimiques en RMN <sup>13</sup> C dans (D <sub>2</sub> O) déplacements du PAlaAH	68
II.7. Principales bandes de vibration des polyamides en IR	71
II.8. UV-visible des polyamides dans H <sub>2</sub> O distillée	74
II.9. Attributions des déplacements chimiques en RMN <sup>1</sup> H (D <sub>2</sub> O) du du PAlaAHDA	76
II.10. Attributions des déplacements chimiques en RMN <sup>13</sup> C dans (D <sub>2</sub> O)	

du AlaHDA, AlaA, PAlaAHDA	77
II.11. Principales bandes de vibration des polyamides en IR	81
II.12. Attributions des valeurs de viscosité des polyamides	86
III.1 Conditions opératoire de synthèse de polythioamide	94
III.2 Principale bandes des vibrations relatives au PTPT ET PIPT	97
III.3 Les principaux déplacements chimiques en RMN <sup>13</sup> C et RMN <sup>1</sup> H (DMSO-d6)	
des co poly (amide-thioamide)	100
III.4 UV visible du polythioamides es co poly (amide-thioamide)	100
III.5 Attribution des points de fusion des polythioamides	105
II.6 Solubilité des polythioamides	105

## INTRODUCTION GENERALE

Les polymères sont peut-être, plus que l'informatique, la révolution du XX<sup>ème</sup> siècle. Ils forment une famille chimique très diversifiée et omniprésente dans notre vie quotidienne. Un polymère est une longue molécule constituée de la répétition d'un motif moléculaire de base appelé monomère. Sous le terme générique de polymère, on regroupe un très grand nombre de matériaux aux propriétés très différentes les uns des autres.

La croissance exponentielle de l'industrie des polymères après la seconde guerre mondiale a conduit à la découverte de nouveaux matériaux présentant des propriétés spécifiques. Dans les prémices de ce développement, la recherche ne s'intéressait qu'aux matériaux biologiquement inertes.

Les polymères synthétiques réalisés à partir d'acides aminés naturels occupent, également, une place importante au sein de la grande famille des polymères biodégradables.

Les protéines, appelées peptides, sont formées de liaisons amides entre acides aminés et sont connus pour être dégradables par plusieurs types de microbes et d'enzymes. En revanche, les polyamides synthétiques avec la même liaison amide ont un bas taux de biodégradabilité. Cependant, les polymères qui contiennent des acides aminés ont la propriété d'être biodégradable à cause de l'incorporation d'acides aminés.

Beaucoup de polymères synthétiques, basés sur des acides aminés naturels où des liaisons peptidiques incluant les poly (ester-amide)s, poly (ester-uréthane)s et poly (ester-urea)s, ont été trouvés biodégradables .

L'intérêt de développer de nouveaux polymères biodégradables et biocompatibles, spécialement les polyesters et les polyamides, a largement encouragé l'usage des monomères qui se forment naturellement comme les carbohydrates et les aminoacides dans le but d'améliorer leurs propriétés mécaniques.

Suite à ces nombreux travaux de recherche, nous nous sommes intéressés dans le cadre de ce travail à la synthèse de polyamides biodégradables selon les deux principales méthodes de polymérisation où le monomère se distingue par son mécanisme d'addition à la chaîne en croissance.

- Croissance en chaîne (polymérisation radicalaire).
- Croissance en étape (polycondensation)

Ce mémoire de magister porte sur trois chapitres principaux.

- Chapitre I : Modification chimique de MMA en acrylamide selon une méthode rapportée dans la littérature. Le monomère N,N-diéthyl, 2-méthyl prop-2-èneamide ainsi résultant a été homopolymérisé puis copolymérisé après caractérisation par IR, UV, RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  avec le styrène à différentes compositions en DEMA et styrène. Les taux de réactivité des deux comonomères styrène et DEMA ont été déterminés selon les méthodes de : Mayo-Lewis, Kelen-Tüdös et Fineman-Ross .
- Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyamides à partir d'acides aminés par polycondensation en solution. Ces polyamides ont été caractérisés par IR, UV, RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ .
- Chapitre III : Modification chimique des polyamides en polythioamides en utilisant la méthode de Davy, ce résultat a été confirmé par IR. D'autres copoly (amide-thioamide)s ont été synthétisés par polycondensation de la thiourée et de dichlorures d'iso et de téréphthaloyle). Ces copoly (amide-thioamide)s ont été caractérisés par IR, UV, RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ .

# *CHAPITRE I*

*COPOLYMERISATION RADICALEIRE DU  
SYSTEME  
STYRENE-N,N-DIETHYL-2-METHYL PROP-2-ENAMIDE*

## PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

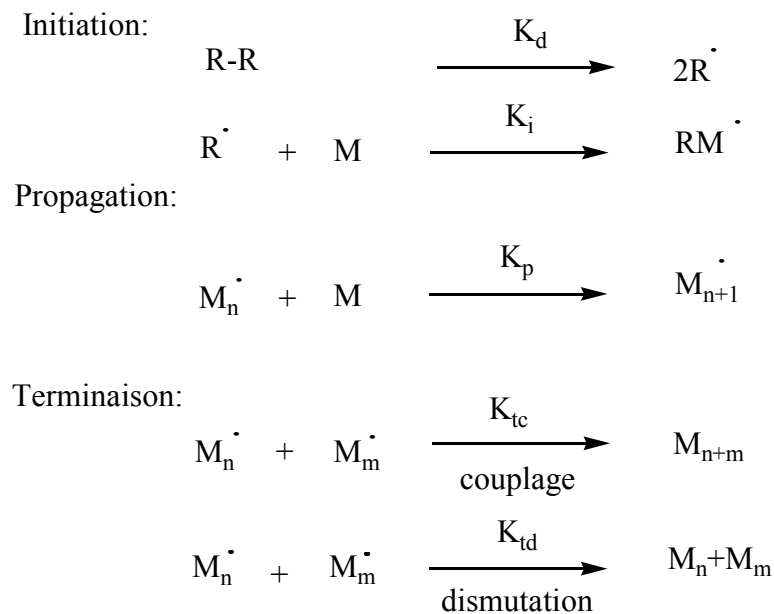
### 1. Généralités sur la polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est une polymérisation en chaîne, dont la croissance de la chaîne résulte de multiples réactions de propagation à partir d'un seul centre actif qui est ici un radical. Le mécanisme de ce type de polymérisation repose sur trois étapes élémentaires successives :

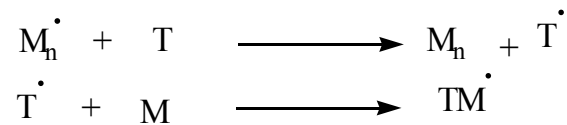
- L'initiation : au cours de la quelle des radicaux sont formés.
- La propagation : où à partir d'un radical, un nouveau radical est formé.
- La terminaison qui conduit à la disparition des espèces radicalaires.

L'étape de propagation est l'étape déterminante de ce type de mécanisme où chaque radical formé sera consommé.

Schéma cinétique :



En plus de la propagation et de la terminaison, un macroradical peut donner lieu à des réactions de transfert au monomère, au polymère, à un solvant ou un agent de transfert. Ces réactions mettent fin à la croissance du macroradical.



Réactions de transfert

La polymérisation radicalaire est une méthode de polymérisation très utilisée car, d'une part, elle s'applique à une grande variété de monomères éthyléniques et d'autre part, elle accepte des techniques et des conditions opératoires diverses.

Cinq grandes techniques sont couramment utilisées, présentant chacune des avantages et des inconvénients. Chaque monomère polymérisable par voie radicalaire peut faire appel à une ou à plusieurs techniques: polymérisation en masse, en solution; en dispersion; en émulsion et en suspension <sup>[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8,9]</sup>.

Dans notre cas, nous avons opté pour la polymérisation en solution, contrairement à l'industrie où elle n'est utilisée que pour obtenir des produits de grande pureté ou bien lorsque le solvant est l'eau (par exemple pour la polymérisation de l'acrylamide) <sup>[10,11,12,13]</sup>. Cette technique est fréquemment utilisée au laboratoire car elle permet d'atteindre des taux de conversion élevés sans risque d'effet de gel. Lors de ce procédé, les solvants utilisés doivent être inertes vis-à-vis des radicaux libres. Comme tous les constituants du mélange, l'amorceur doit être soluble dans le milieu réactionnel, lequel est donc homogène. En fin de polymérisation le polymère est récupéré par précipitation dans un non solvant.

## **2. La copolymérisation radicalaire**

Des polymérisations en chaînes peuvent évidemment être effectuées avec des mélanges de monomères plutôt qu'avec un seul monomère. Pour beaucoup de copolymérisations radicalaires par exemple le styrène et l'acrylamide, deux monomères sont employés dans le processus et le polymère synthétisé contiendra les deux structures dans la chaîne. Ce type de réaction qui utilise deux comonomères est appelé copolymérisation et le produit est un copolymère <sup>[14,15]</sup>. L'incorporation de deux monomères différents, ayant des propriétés physico-chimiques complémentaires ou

antagonistes dans la même chaîne polymérique à différentes proportions, mène à la formation de matériaux avec une grande importance scientifique et commerciale.

La copolymérisation est une des méthodes les plus réussies pour effectuer les changements systématiques des propriétés de polymères<sup>[3,14,16]</sup>.

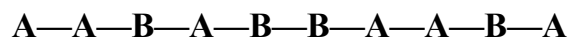
Les structures chimiques et les concentrations relatives des monomères influencent fortement la réactivité de ces derniers (comonomères) lors de la copolymérisation<sup>[5]</sup>.

Du point de vue technologique, la copolymérisation a été critiquée car elle produit un nombre illimité de séquences de différents arrangements. D'autre part, les changements des quantités relatives et des structures chimiques des monomères produisent des matériaux de différentes propriétés physico-chimiques.

Selon l'arrangement des deux monomères (motifs) A et B on peut distinguer différents types de copolymères<sup>[1,14]</sup> :

✓ Copolymères statistiques

Les unités constitutives A et B du copolymère sont réparties dans la chaîne d'une manière aléatoire.



✓ Copolymères alternés

Les unités constitutives A et B du copolymères sont réparties dans la chaîne avec une distribution régulièrement alternative.



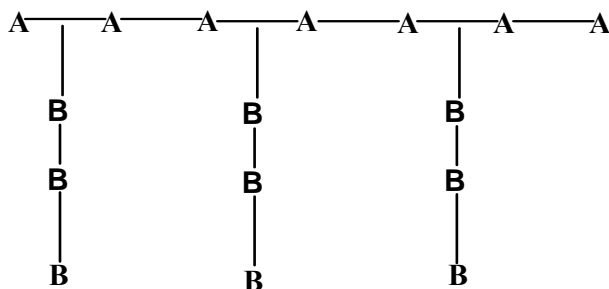
✓ Copolymères séquencés

Sont des composés à longues séquences, on distingue les copolymères biséquencés, triséquencés et multiséquencés.



✓ Copolymères greffés

Sont constitués d'une chaîne principale de monomère sur laquelle vient se greffer un ensemble de chaînes homogènes dérivées du monomère B.

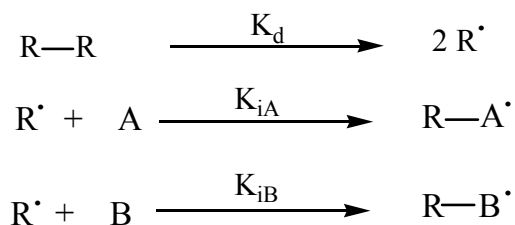


### Schéma cinétique

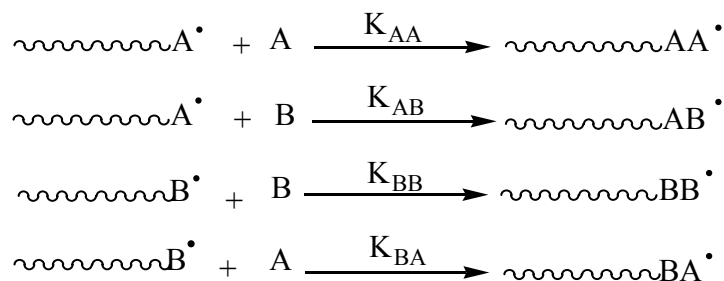
La cinétique de la copolymérisation est différente de celle de l'homopolymérisation car elle implique deux ou plusieurs espèces de monomère <sup>[3,5]</sup>.

#### Amorçage :

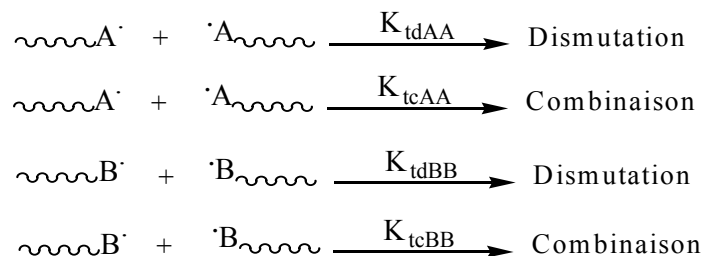
Ce premier implique la dissociation homolytique de l'initiateur, pour donner une paire de radicaux d'initiateur de la façon suivante:



#### Propagation :



#### Terminaison :



**Schéma 1 :** Schéma cinétique de polymérisation en chaîne par voie radicalaire

$K_{AA}$ ,  $K_{AB}$ ,  $K_{BA}$ ,  $K_{BB}$  représentent les constantes de vitesse de propagation.

$K_{td}$ ,  $K_{tc}$  constantes de vitesse de terminaison par dismutation et par combinaison.

**3. Composition d'un copolymère**

Le traitement statistique quantitatif le plus simple pour la détermination de la composition en copolymérisation est désigné généralement sous le nom du modèle terminal <sup>[17]</sup>, plus tard élucidés par d'autres auteurs <sup>[18]</sup>. Le modèle terminal est basé sur l'hypothèse que la réactivité chimique d'une chaîne de polymère en propagation est indépendante de la taille ou de la composition de la chaîne et elle est seulement influencée par le groupe actif de l'extrémité <sup>[1]</sup> (la nature de l'unité terminal).

Ainsi, quatre réactions de propagation sont impliquées (schéma1). Des modèles plus complexes supposent que la réactivité du macroradical est influencée par l'avant dernière unité monomère, c'est ce qu'on appelle l'effet pénultième <sup>[7,19]</sup>.

La vitesse de copolymérisation et la longueur de la chaîne cinétique sont fonction des trois étapes de la réaction (schéma1). La composition dépendra essentiellement de l'étape de propagation qui est l'étape principale du mécanisme.

La vitesse de disparition des monomères A et B s'exprime par les équations :

$$-\frac{dA}{dt} = K_{AA} [A^*] [A] + K_{BA} [B^*] [A] \dots\dots\dots(1)$$

$$-\frac{dB}{dt} = K_{BB} [B^*] [B] + K_{AB} [A^*] [B] \dots\dots\dots(2)$$

L'équation de composition <sup>[18]</sup> du copolymère statistique s'obtient en divisant les équations membre à membre.

$$\frac{-d[A]}{-d[B]} = \frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A] K_{AA} [A^*] + K_{BA} [B^*]}{[B] K_{BB} [B^*] + K_{AB} [A^*]} \dots\dots\dots(3)$$

La relation (3) donne la composition instantanée du copolymère.

En régime stationnaire la vitesse de disparition des espèces A<sup>\*</sup> par réaction avec B est égale à leur vitesse de formation par réaction des espèces B<sup>\*</sup> avec A.

$$K_{AB} [A^*] [B] = K_{BA} [B^*] [A] \dots\dots\dots(4)$$

En combinant (3) et (4) et en posant :  $r_A = K_{AA}/K_{AB}$      $r_B = K_{BB}/K_{BA}$  on obtient

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{r_A \frac{[A]}{[B]} + 1}{r_B \frac{[B]}{[A]} + 1} \dots\dots\dots(5)$$

dA et dB représentent les concentrations en unités A et B respectivement dans le copolymère.

La relation (5) donne à faible taux de conversion le rapport des concentrations des monomères A et B dans le copolymère en fonction du rapport des concentrations en monomères.

De façon générale, le rapport d [A]/d[B] est différent du rapport [A]/[B] mélange de monomères.

r<sub>A</sub> et r<sub>B</sub> sont les rapports de réactivité, ils mesurent la réactivité d'un centre actif pour l'addition d'un monomère du même type vis à vis de l'addition d'un monomère de l'autre type .

L'équation de copolymérisation (3) peut être exprimée en fonction des fractions molaires. En posant :

$$f_A = \frac{[A]}{[A]+[B]} = 1 - f_B \quad \text{et} \quad F_A = \frac{d[A]}{d[A]+d[B]} = 1 - F_B$$

f<sub>A</sub>, f<sub>B</sub> fractions molaires des monomères dans le mélange réactionnel initial.

F<sub>A</sub>, F<sub>B</sub> fractions molaires des monomères A et B dans le copolymère à un instant donné.

$$\frac{F_A}{F_B} = \frac{f_A \cdot (f_A \cdot r_A + f_B)}{f_B \cdot (f_B \cdot r_B + f_A)} \dots\dots\dots(6)$$

Suivant les valeurs du rapport des réactivités, différents comportements peuvent être observés en copolymérisation. En effet trois classes de polymérisation sont définies, selon que le produit r<sub>A</sub>r<sub>B</sub> soit supérieur, égal ou inférieur à l'unité :

- $r_A=0$  et  $r_B=0$  [3,20]

Les deux monomères sont incorporés en quantité équimolaires et forment un arrangement alterné le long de la chaîne. L'équation de composition sera alors :  $d[M_1]/d[M_2]=1$ .

### Copolymérisation idéale

- $r_A r_B = 1$ .

La copolymérisation est dite idéale lorsque les deux sites actifs A· et B· ont la même réactivité vis à vis des deux monomères. Si les rapports de réactivités sont différents, un des deux monomères est plus réactif que l'autre vis à vis des centres actifs. Le copolymère formé contient alors une proportion plus grande en monomère le plus réactif, placé aléatoirement le long de la chaîne.

### Copolymérisation non idéale

Différents cas sont à considérer en copolymérisation non idéale.

- $r_A r_B > 1$   $r_A > 1$  et  $r_B > 1$

Les monomères ont tendance à se polymériser séparément ou à former des copolymères à longues séquences (la copolymérisation tend à donner naissance à un copolymère à bloc).

- $r_A r_B < 1$   $r_A < 1$  et  $r_B < 1$

La propagation croisée est favorisée et les séquences homogènes sont très courtes dans ce type de copolymère. C'est le cas du styrène et du MMA :

$$r_{\text{MMA}} = 0.46, r_{\text{sty}} = 0.52 \text{ [8,21]}$$

Dans le cas limite où  $r_A$  et  $r_B$  tendent vers zéro, une tendance à l'alternance est observée [20], c'est le cas du styrène et de l'anhydride maléique ( $r_A=0.0095$ ,  $r_B=0$ )

- $r_A r_B < 1$   $r_A > 1$  et  $r_B < 1$

Ce cas est très fréquent en copolymérisation radicalaire. Il donne lieu à des copolymères statistiques où, la réactivité de l'un des monomères est prépondérante sur l'autre.

#### 4. Calcul des taux de réactivités :

La plupart des méthodes utilisées pour évaluer  $r_1$  et  $r_2$  reposent sur la détermination expérimentale des compositions des copolymères formés à partir de différentes compositions de comonomères dans le mélange.

Les copolymérisations sont effectuées à de faible taux de conversion  $< 10\%$  [22-24] et même  $< 5\%$  [5] afin que la composition du mélange reste inchangée.

$F_i$  et  $f_i$  sont les fractions molaires en monomère  $i$  respectivement dans le copolymère et le mélange réactionnel. Ces fractions peuvent être déterminées par UV, RMN  $H^1$ , RMN  $^{13}C$ , IR et par analyse élémentaire [25]. Il existe différentes méthodes de détermination des coefficients de réactivité parmi les quelles nous citons celles de Fineman-Ross [26], Kelen-Tüdös [27], Mayo Lewis [18]. Ces méthodes sont couramment utilisées pour la caractérisation des polymères [28-33] et pour la détermination des rapports de réactivité en copolymérisation [9,17, 22, 24, 30, 31,34-36].

##### 4.1. Méthode de Fineman –Ross [26] :

Selon la méthode de Fineman-Ross les rapports de réactivité des monomères peuvent être obtenus par l'équation:

$$\frac{H(1-h)}{h} = r_2 - \frac{H^2}{h} r_1 \dots\dots\dots(7)$$

Avec  $\frac{M_1}{M_2} = H$  et  $\frac{dm_1}{dm_2} = h$

Elle consiste à tracer  $\frac{H(1-h)}{h}$  en fonction de  $\frac{H^2}{h}$ .

La pente et l'ordonné à l'origine du graphe  $\frac{H(1-h)}{h} = f\left(\frac{H^2}{h}\right)$  correspondent respectivement à  $r_1$  et  $r_2$ .

##### 4.2. Méthode de Kelen -Tüdös [27]

La méthode de Kelen-Tüdös introduit un paramètre de normalisation  $\alpha$ , l'équation de polymérisation peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{H(1-h)}{H^2 + \alpha h} = (r_1 + \frac{r_2}{\alpha}) \left( \frac{H^2}{H^2 + \alpha h} \right) - \frac{r_2}{\alpha} \dots\dots\dots(8)$$

$$\alpha = (F_{\min} F_{\max})^{1/2} \quad ; \quad \alpha > 0 \quad \text{avec} : \quad F = \frac{H^2}{h}$$

$F_{\min}$  : valeur minimale de F.       $F_{\max}$  : valeur maximale de F.

En posant :

$$\mu = \frac{H(1-h)}{H^2 + \alpha h} \quad \text{et} \quad Z = \frac{H^2}{H^2 + \alpha h} \quad . \quad \text{L'équation devient} : \quad \mu = (r_1 + \frac{r_2}{\alpha})Z - \frac{r_2}{\alpha} .$$

**4.3. Méthode de Mayo-Lewis** <sup>[18]</sup>

Egalement connue comme " méthode des intersections ", elle a été d'abord décrite par Mayo et Lewis et elle est largement répandue pour le calcul des rapports de réactivité.

Elle consiste à tracer la variation de  $r_2$  en fonction de  $r_1$  donnée par l'équation (10) issue de l'équation de composition (3) :

$$\frac{dm_1}{dm_2} = \frac{M_1}{M_2} \left[ \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} \right] \dots\dots\dots (9)$$

$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left[ \frac{dm_2}{dm_1} \left( 1 + \frac{M_1}{M_2} r_1 \right) - 1 \right] \dots\dots\dots (10)$$

On posant ;  $\frac{M_1}{M_2} = H$  et  $\frac{dm_1}{dm_2} = h$  l'équation (10) devient :

$$r_2 = H \left[ \frac{1}{h} (1 + H r_1) - 1 \right]$$

A chaque composition étudiée correspond une droite. Toutes les droites devraient; en principe se couper en un point ayant une abscisse et une ordonnée respectivement égales à  $r_1$  et  $r_2$ .

**5. Facteurs influençant la copolymérisation radicalaire :**

La composition du copolymère est fonction de la valeur des paramètres  $r_1$  et  $r_2$ . Les facteurs structuraux qui affectent la réactivité des monomères lors de la copolymérisation peuvent être classés en trois types :

### 5.1. Influence de la polarité et tendance à l'alternance.

On peut s'attendre à ce que des monomères de polarité opposée aient une plus grande tendance à réagir l'un vers l'autre et que l'alternance soit d'autant plus marquée. Le produit  $r_1.r_2$  peut être considéré comme une mesure inverse de la tendance à l'alternance.

Alfrey et Price <sup>[37]</sup> ont essayé d'établir une prédiction quantitative des rapports de réactivité à partir de valeurs propres aux monomères. Ils expriment la constante de vitesse  $K_{AB}$  par  $P_A.Q_A.exp(-e_A.e_B)$

$P_A$  est proportionnel à la réactivité du radical A.

$Q_A$  est proportionnel à la réactivité du radical B.

$e_A$  est proportionnel à la polarité du radical ou du monomère A.

$e_B$  est proportionnel à la polarité du radical ou du monomère B.

La polarité d'une double liaison est déterminée par la structure des substituants, un substituant électroattracteur polarisera positivement la double liaison, un substituant électrodonneur la polarisera négativement. Le sens de polarisation sera le même pour le radical et pour le monomère. Une valeur positive de  $e$  s'interprète comme un retrait d'électrons de la double liaison comparable à un effet attractif désactivant.

$$r_1.r_2 = \exp(-(e_A - e_B)^2)$$

Plus la différence entre  $e_A$  et  $e_B$  sera grande et plus  $r_1.r_2$  sera petit.

### 5.2. Influence de la résonance

Elle est caractérisée par la grandeur  $Q$ , et elle est essentielle pour expliquer la réactivité des monomères et des radicaux. Si le radical résultant de l'addition du monomère sur le radical initial est fortement stabilisé par résonance, le monomère aura une forte tendance à s'ajouter au radical.

On dira que c'est un monomère très réactif pour lequel  $Q$  est très grand. Les monomères vinyliques renfermant des doubles liaisons conjuguées sont plus réactifs que les monomères non conjugués.

La réactivité relative d'un radical  $A\cdot$  envers un monomère B, par comparaison avec son propre monomère peut être estimée à partir du rapport de réactivité  $K_{AB}/K_{AA}$ . La réactivité varie en général dans l'ordre suivant des substituants :



Cet ordre correspond à un accroissement de la stabilisation par résonance du radical formé après l'addition du monomère en question.

Donc un monomère qui porte un substituant capable de stabiliser par résonance le radical produit par sa polymérisation est d'autant plus réactif que le radical produit est stable. Si on compare la réactivité de différents radicaux vis à vis d'un même monomère, la conclusion inverse s'impose : ce sont les radicaux les plus stabilisés par résonance qui sont les moins réactifs <sup>[3,5]</sup>.

### 5.3. L'encombrement stérique

L'effet stérique joue un rôle important dans la réaction radicalaire, la réaction de propagation la plus ordinaire est l'addition tête à queue, l'addition tête à tête se produit très difficilement. Cet effet se marque surtout au niveau de la copolymérisation d'oléfines 1-2-disubstituées. On note également qu'un changement dans l'isomérisie cis et trans modifie d'une manière sensible la réactivité des monomères 1-2-disubstitués <sup>[3,5]</sup>.

## **6. Polymérisation et copolymérisation des acrylamides et methacrylamides**

Harwood et ses collaborateurs <sup>[7,15]</sup> ont procédé à la copolymérisation du styrène avec l'acrylamide par voie radicalaire dans différents solvants.

Les taux de réactivité ont été déterminés par 3 méthodes différentes, Minsk et al, Mortimer Tidwel et Kelen-Tüdös.

(le tableau I.1 regroupe les valeurs de leurs résultats). Les rapports de réactivité obtenus diffèrent avec le solvant et la méthode utilisée.

**Tableau I.1** : les rapports de réactivité trouvés par Harwood et col pour le styrène ( $M_1$ ) et l'acrylamide ( $M_2$ ) dans différents solvants.

Solvant	Mortimer-Tidwel		Kelen- Tüdös		Minsk et all	
	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$
Benzène	0,7	25	0,4	11,8	0,25	12,5
Ethanol	1,7	0,2	1,5	0,2	1,44	0,30
DMSO	3,4	1,4	2,1	0,1	2,01	0,13

R.M. Choate et ses collaborateurs <sup>[38]</sup> ont polymérisé le N-méthyl acrylamide et le N-méthyl méthacrylamide, en masse, en présence d'AIBN dans différents solvants avec des bis(alkylacrylamide) afin d'obtenir des matériaux poreux..

D'autres auteurs Lochon, Clément <sup>[23]</sup> ont copolymérisé les N substitués méthacrylamides (DMA) avec le 1-vinyl pyrrolidone (NVP) et ont déterminé les coefficients de réactivité :  $r_{DMA}=5,67$ ,  $r_{NVP}=0,37$ . Ces résultats montrent que le DMA s'incorpore très fortement dans le copolymère. Ces copolymères sont aussi utilisés dans la préparation des membranes.

Ibrahim Erol et Cengiz Soykan <sup>[16]</sup> ont copolymérisé en solution dans le DMSO à 60°C le styrène et le 2-((5-méthyl-3-yl) amino)-2-oxoéthyl méthacrylate (IAOEMA). Les coefficients de réactivité déterminés par les méthodes Finneman-ross et Kelen-Tüdös sont :  $r_1 \text{ sty} = 1,36$   $r_2 \text{ IAOEMA} = 0,42$ .

Ces valeurs montrent d'une part que la réactivité du radical IAOEMA mesurée par  $1/r_2$  plus grande que celle du monomère styrène, d'autre part que le copolymère contient un grand nombre de motifs styrène.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### 1. Synthèse de polymères

#### Monomères et Solvants

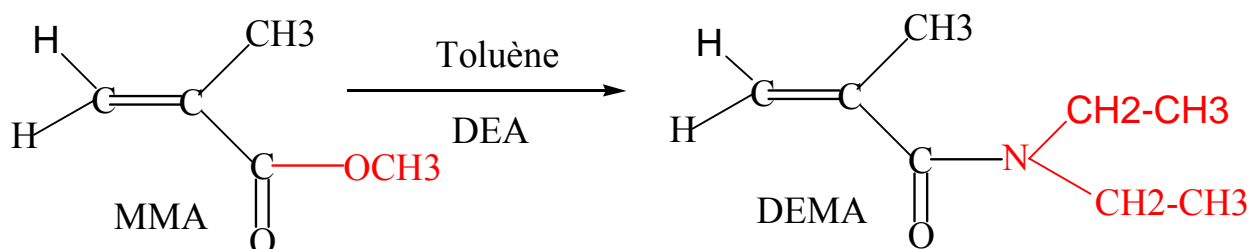
- Les monomères styrène (Aldrich, 99%) et 2-méthylacrylate de méthyle MMA (Fluka ) ont été purifiés par distillation sous vide à des pressions très faibles avant leurs utilisations .
- La diéthylamine (Fluka) a été utilisée sans purification préalable.
- L'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN), utilisé comme agent amorceur a été purifié par recristallisation dans le méthanol.
- Les solvants et précipitants tels que le chloroforme (Prolobo 99,2%), le méthanol (Fluka, 99,5%), l'heptane (Cheminova, 99%) et le toluène ont été utilisés sans purification préalable.

#### Synthèse du DEMA

Le N,N-diéthyl-2-méthylprop-2-énamide (DEMA) a été préparé à partir du 2-méthyl acrylate de méthyle et du diéthylamine en utilisant une procédure similaire a celle rapportée par Shea et al <sup>[38]</sup>.

Dans un ballon tricol, on met le MMA dans le toluène. A travers l'ampoule à brome, on verse goutte à goutte le diéthylamine (45,55ml). Le temps de versement du DEA et de 4 heures 30 minutes au cours du quel la couleur de la solution passe du transparent au rose foncé, puis au jaune. La solution est maintenue sous agitation à température ambiante pendant 24 heures.

Le produit obtenu a été purifié par distillation sous vide à une faible pression. On obtient un produit huileux transparent.



**Schéma 2** : Description schématique de la synthèse du DEMA.

## **1.2. Synthèse du polystyrène et poly (N,N-diéthyl, 2-méthyl prop-2-ènamide)**

Les homopolymères PS et PDEMA ont été synthétisés en solution par voie radicalaire. Des quantités appropriées de monomère, d'initiateur et de solvant ont été introduites dans un ballon tricol de 100 ml, muni d'un réfrigérant, et d'une arrivée d'azote .

L'oxygène de l'air a été déplacé par barbotage d'azote pendant une vingtaine de minutes avant de placer le mélange réactionnel dans un bain thermostaté à 60°. Un faible débit d'azote est assuré pendant toute la durée de polymérisation qui est arrêtée après un temps déterminé par un rapide refroidissement sous eau courante.

Le polymère est récupéré par précipitation dans un excès de non solvant (dans un volume huit fois en excès de non solvant). La purification des polymères est effectuée par dissolution de la solution polymérique dans le chloroforme, puis par précipitation dans un excès de non solvant.

Afin d'assurer une bonne purification des polymères obtenus, une deuxième précipitation a été effectuée après redissolution dans le chloroforme. Ces polymères ont été séchés à l'air libre pendant 48 heures puis dans une étuve à vide à 40°C pendant 48 heures.

## **1.3.Synthèse des copolymères poly (styrène-co-N,N-diéthyl-2,méthyl pro-2-ènamide) poly (S-co-DEMA)**

La copolymérisation des deux comonomères a été réalisée à différentes compositions en comonomères, en solution dans le toluène, par amorçage radicalaire en utilisant des quantités appropriées d'amorceur AIBN (1‰ masse des comonomères) à une température de 60°C et à des temps appropriés, de manière à ne pas dépasser les 10% en taux de conversion. Les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau (I.2).

## **2. Techniques d'analyses et de caractérisation**

### **2.1. 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<sup>-1</sup> et un nombre de balayage égal à 64. Les échantillons ont été analysés sous forme de films étalés sur des pastilles KBr,

obtenus à partir de quantités appropriées dissoutes dans le chloroforme puis étalés sur des pastilles KBr, sous forme de films. Afin d'éliminer toute trace de solvant, un séchage sous vide des différents films a été effectué à une température de 40 °C durant plusieurs jours.

### **2.2. Analyse par Spectroscopie RMN**

La caractérisation qualitative des produits a été réalisée par Résonance Magnétique Nucléaire du sur un appareil Bruker (300Mhz), en utilisant le chloroforme comme solvant et le tétraméthylsilane (TMS) comme référence.

### **2.3. Analyse par Spectroscopie UV**

L'analyse UV des solutions a été effectuée à l'aide d'un spectromètre UV visible de type Lambda-20 Perkin Elmer, à température ambiante, utilisant le chloroforme spectroscopique comme solvant.

**Tableau I.2** : conditions opératoires de synthèse des homopolymères et des copolymères.

polymères	Monomères (g)	Initiateur (mg)	Temps (h)	Solvant	Précipitant	Rendement %
PS	DEMA: 0 S:30	30	4	toluène	methanol	8.2
PDEMA	DEMA:3 S: 0	3	5	toluène	methanol	3.8
PSDEMA1	DEMA: 8 S: 22	30	3	toluene	methanol	1
PSDEMA2	DEMA: 14 S: 16	30	5	toluène	méthanol	2
PSDEMA3	DEMA: 17 S:13	30	5	toluène	Heptane	2.8
PSDEMA4	DEMA: 20 S: 10	30	5	toluène	Heptane	2.6
PSDEMA5	DEMA: 25 S: 5	30	5	toluène	Heptane	1.8

## RESULTATS ET DISCUSSION

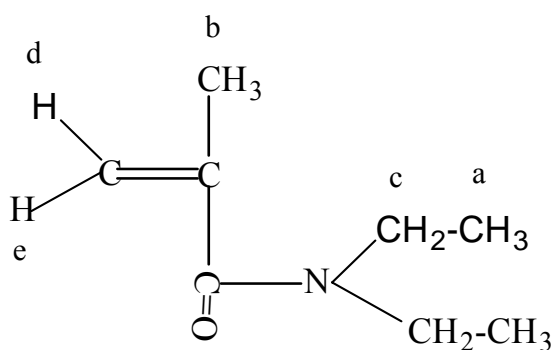
### 3.1. Caractérisation du N,N-diéthyl, 2-méthyl prop-2-énamide

#### 3.1.1. Spectroscopie RMN<sup>1</sup>H

Le spectre RMN<sup>1</sup>H du DEMA dans le chloroforme deutérié est donné à la figure (I.1).

Les déplacements chimiques des protons sont regroupés dans le tableau (I.3)

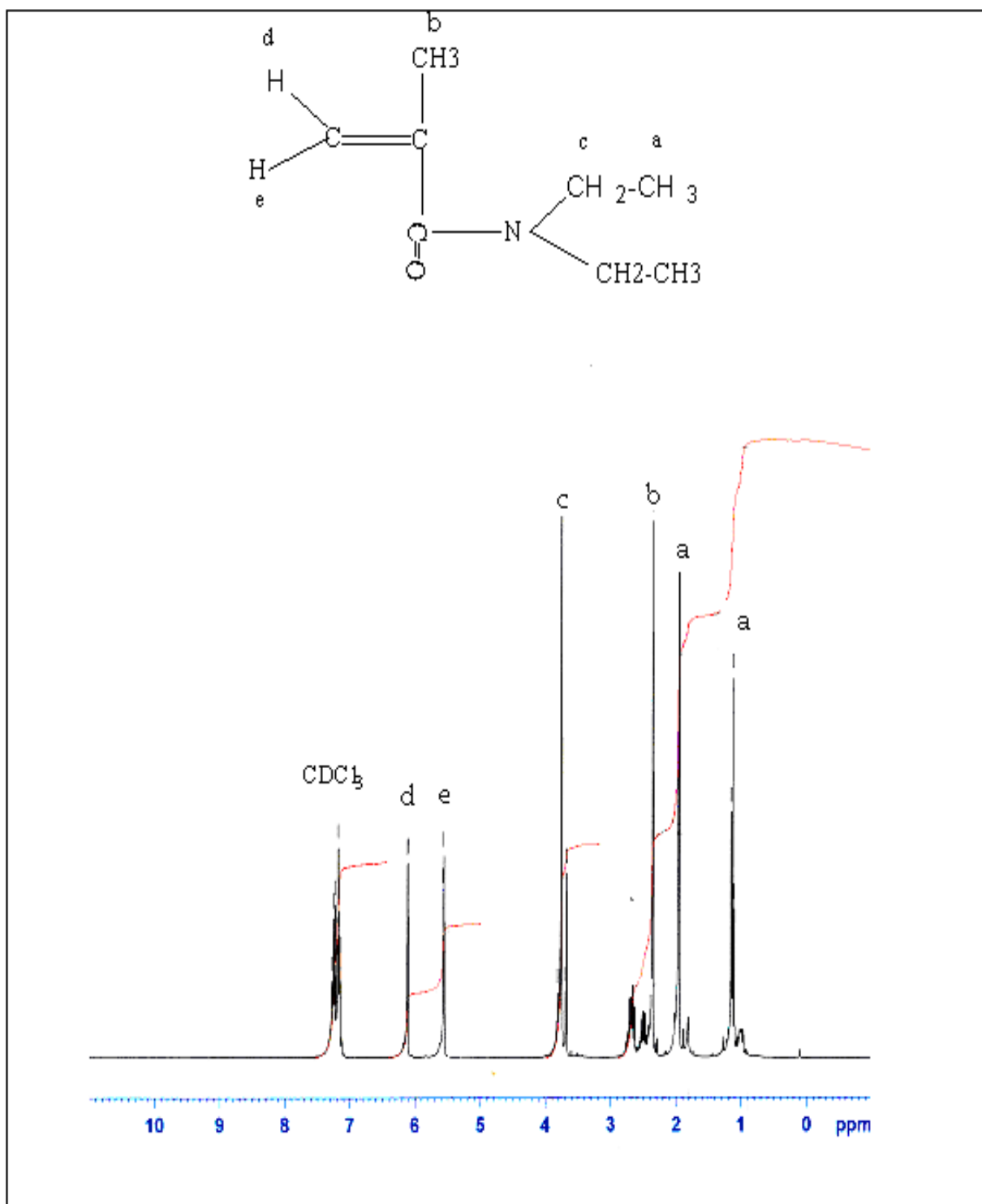
Les déplacements caractéristiques des protons du monomère sont en bon accord avec les données bibliographiques [10,38].



**Schéma 3:** Unité du N,N-diéthyl-2-méthylprop-2-énamide

**Tableau I.3 :** Attributions des déplacements chimiques en RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) du monomère DEMA.

Région du signal observé (ppm)	Proton
1.2 - 1.9	(a , 6H, CH <sub>3</sub> )
2.2 – 2.6	(b, 3H, C=C-CH <sub>3</sub> )
3.8	(c, 4H, m, -N-CH <sub>2</sub> )
5.6	(d, 1H, s, =CH <sub>2</sub> )
6.1	(e, 1H, s, =CH <sub>2</sub> )
7.2	CDCl <sub>3</sub>



**Figure I.1** : Spectre RMN $^1\text{H}$  du monomère N,N-diéthyl, 2-méthyl prop-2-énamide.

### 3.1.2 Spectroscopie UV

Le spectre UV du monomère DEMA donnée en figure (I.2) montre une bande d'absorption principale, cette bande correspond à une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  à 295 nm.

### 3.1.3 Spectroscopie IR

La modification chimique du MMA en DEMA est vérifiée par le passage de la bande C=O ester du MMA  $1732 \text{ cm}^{-1}$  [39] vers le C=O de l'amide à  $1709 \text{ cm}^{-1}$  qui apparaît dans le spectre figure (I.3).

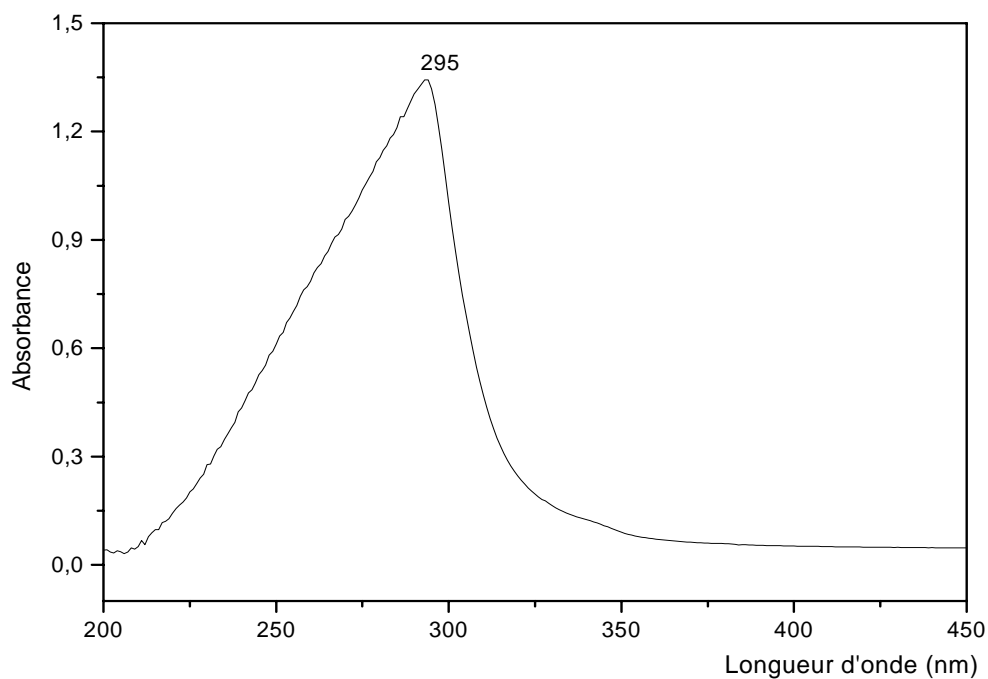
Les bandes 1390, 1265 et 1137 sont attribués aux vibrations d'élongation de liaisons carbone azote (C-N) des fonctions amide

Le spectre IR du N,N-diéthyl-2-méthyl prop-2-ènamide est montré en figure (I.3) les principales vibrations sont résumées dans le tableau (I.4)

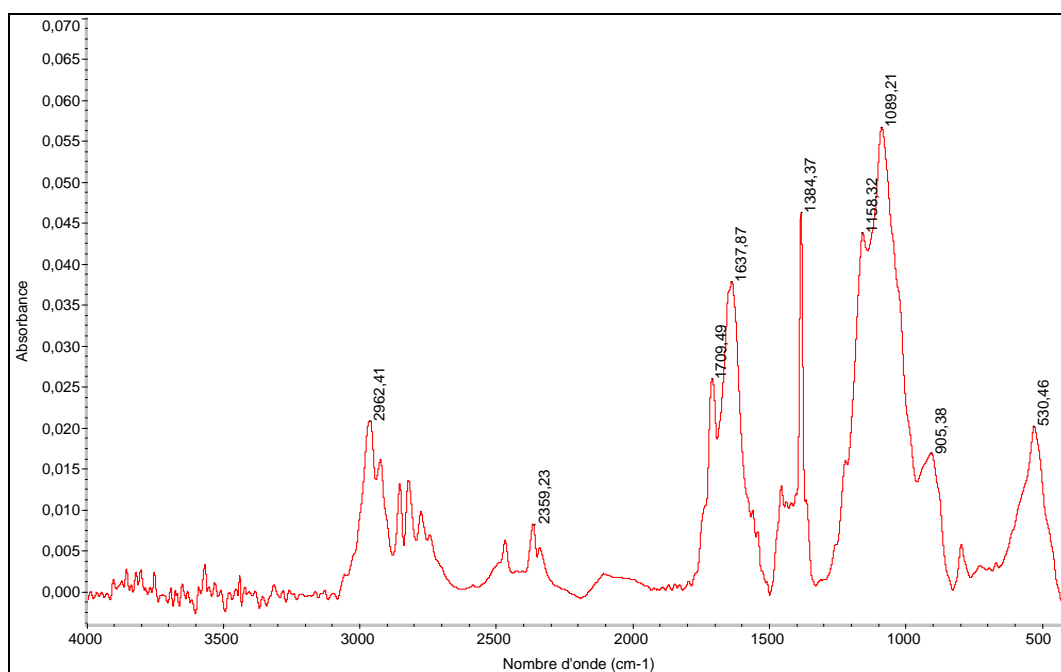
Les valeurs des fréquences observées sont en bon accord avec les données bibliographiques du monomère N,2-diméthyl prop-2-ènamide [38].

**Tableau I.4 :** Les principales vibrations du N,N-diéthyl, 2-méthyl prop-2-ènamide en spectroscopie IR.

Bandes et pics observés ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attributions
2962-2359	$\delta\text{CH}_2$ alcène, $\delta\text{CH}_3$
1709	$\nu\text{C}=\text{O}$ fonction amide bande amide I.
1637	$\nu\text{C}=\text{C}$ alcène conjuguais avec le C=O
1384, 1158, 1089, 905	$\nu\text{C}-\text{N}$ bande amide III



**Figure I.2** : Spectre UV du DEMA.



**Figure I.3** : Spectre FTIR du DEMA

### 3.2 Caractérisation du poly (N,N-Diéthyl, 2-méthyl prop-2-énamide )

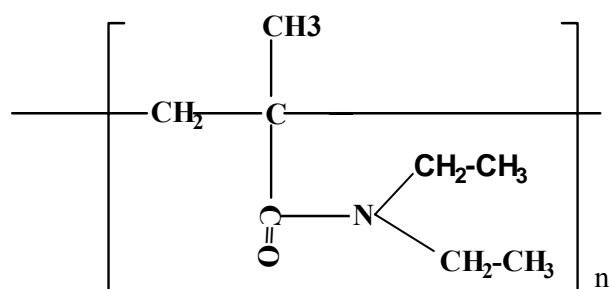


Schéma 4 : unité répétitive du poly (N,N-diéthyl 2-méthyl prop-2-énamide)

#### 3.2.1. Spectroscopie RMN

Les spectres RMN<sup>1</sup>H et RMN<sup>13</sup>C du PDEMA sont donnés dans les figures (I.4-I.5).

Les tableaux I.5 et I.6 regroupent les attributions des signaux observés respectivement aux spectres RMN<sup>1</sup>H et RMN<sup>13</sup>C du PDEMA

**Tableau I.5 :** Attributions des déplacements chimiques en RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) du PDEMA.

Région du signal observé (ppm)	Proton
0.8-1.2	(a , 9H, CH <sub>3</sub> )
1.7-1.8	(b, 2H, CH <sub>2</sub> -C)
3.5-3.9	(c, 4H, m, -N-CH <sub>2</sub> )
7.27-7.23	CDCl <sub>3</sub>

**Tableau I.6 :** Attributions des déplacements chimiques en RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) du PDEMA

Région du signal observé (ppm)	Proton
17	CH <sub>3</sub>
19	CH <sub>3</sub>
44	CH <sub>2</sub> -C
51	-N-CH <sub>2</sub>
53	C-C=O
178	C=O

### 3.2.2 Spectroscopie UV

Le spectre UV du monomère PDEMA montre une bande d'absorption principale, cette bande correspond à une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  à 325 nm.

Le spectre UV du poly (N,N-diéthyl-2- méthyl prop-2-ènamide) est donné en figure I.6

### 3.2.3 Spectroscopie IR

La figure (I.7) donne le spectre FTIR du PDEMA. Les principales vibrations en Infra Rouge de ce polymère sont regroupées dans le tableau I.7.

**Tableau I.7** : Les principales vibrations du PDEMA en spectroscopie IR.

Bandes et pics observés (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3003, 2947, 2366, 1475, 1450 1729 1420, 1405, 1358, 1271.81	CH <sub>3</sub> alcane νC=O fonction amide bande amide I. C-N amide bande III

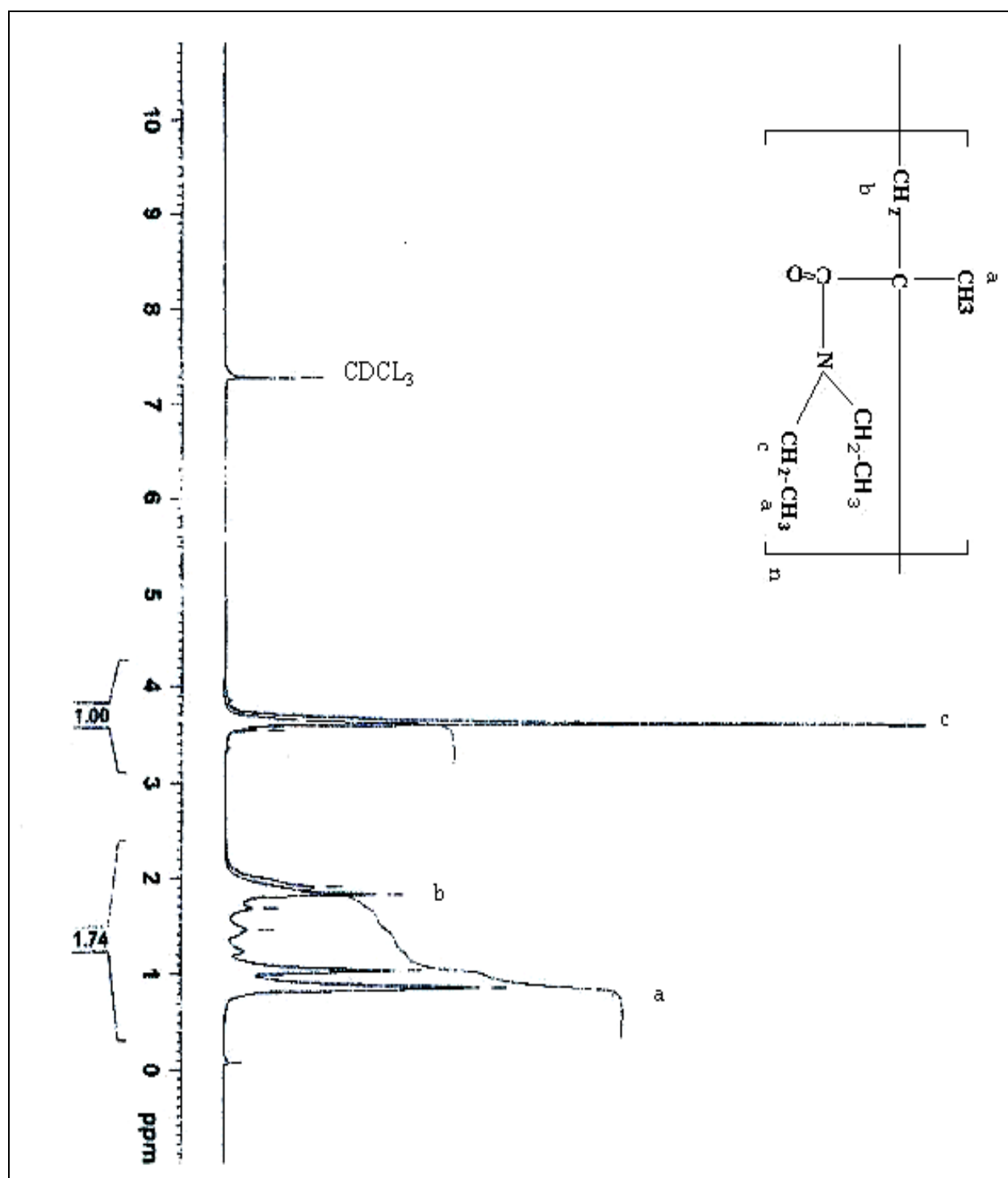


Figure I.4 : Spectre RMN $^1\text{H}$  du PDEMA.

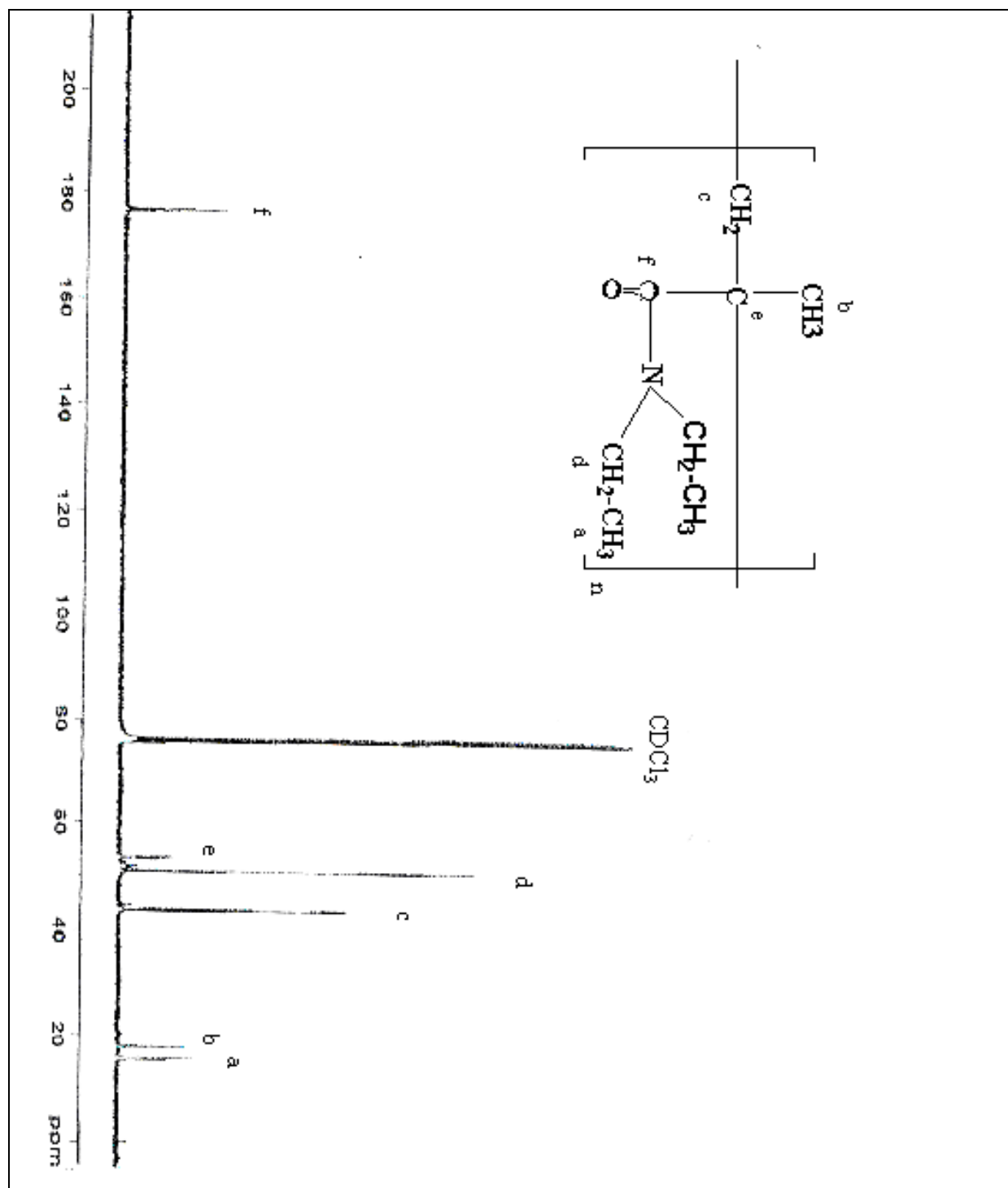
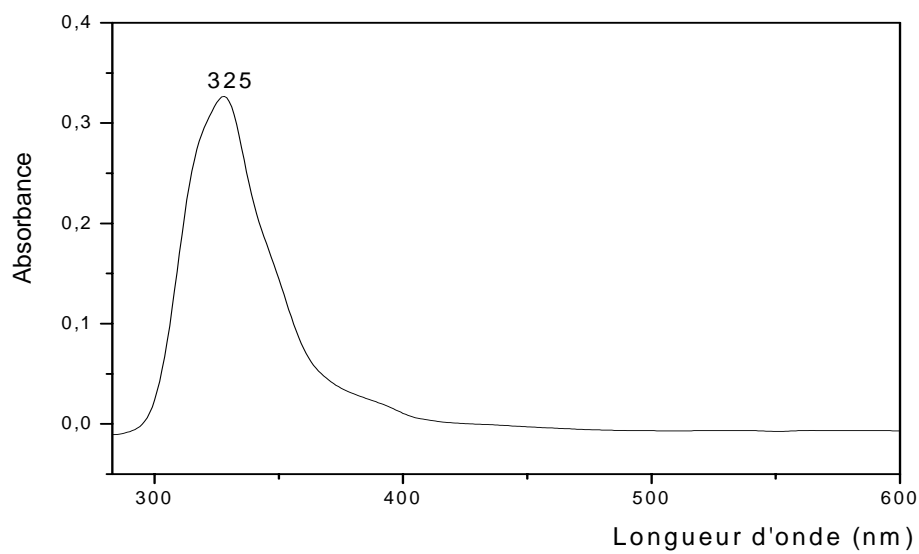
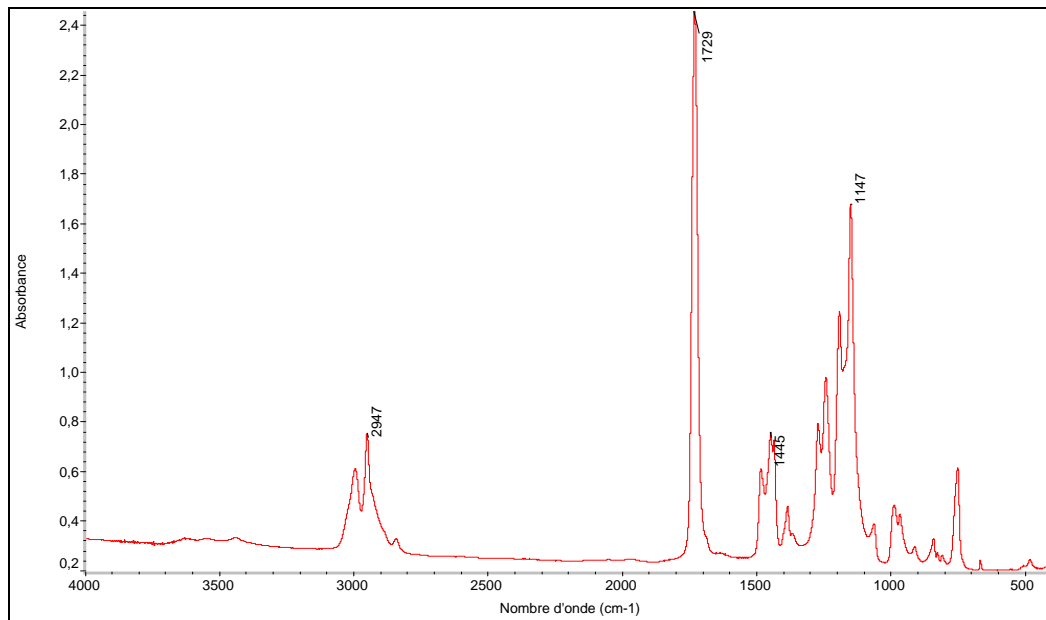


Figure I.5 : Spectre  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  PDEMA



**Figure I.6 :** Spectre UV du PDEMA



**Figure I.7 :** Spectre IR du PDEMA

### **3.3. Caractérisation des poly (styrène-co- DEMA)**

#### **Etude par Spectroscopie Infra Rouge**

Le spectre du PSDEMA5 est illustré dans la figure (I.8).

Les principales bandes caractéristiques des copolymères PSDEMA sont identifiées et regroupées dans le tableau (I.8).

**Tableau I.8** : principales bandes des vibrations relatives au poly (styrène-co-DEMA)

Bandes et pics observés (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3016.92	Vibrations élongation (=C-H) du phényle.
2359.23	Elongation symétrique et asymétrique des C-H des méthyles, des méthylène et CH <sub>3</sub> alcane.
1724.55	vC=O fonction amide bande amide I.
1631	Vibrations d'élongation des C=C aromatique.
1486, 1384,1162	Vibrations d'élongation des liaisons (C-N) de la fonction amide.
1083, 1025	Vibrations de déformation (=C-H) aromatique dans et hors du plan.
776, 730, 696	Vibrations de déformation du cycle aromatique hors du plan.

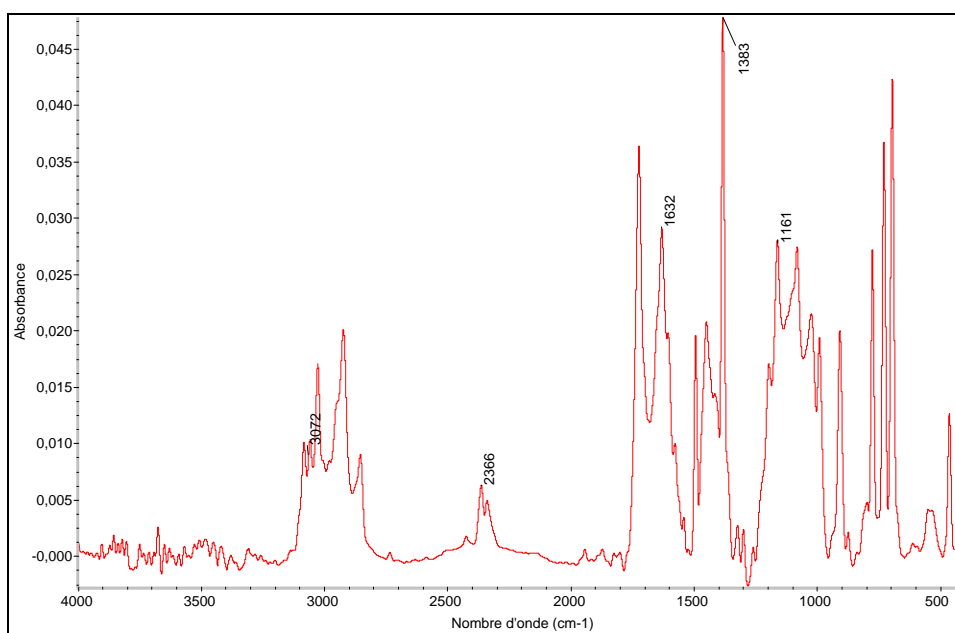


Figure I.8: Spectre IR du PSDEMA5.

### 3.4 Détermination de la composition des copolymères

Nous avons déterminé la courbe d'étalonnage du polystyrène par spectroscopie UV figure (I.9), sachant que le styrène absorbe à 260 nm et que le coefficient d'extinction molaire et de  $\epsilon = A/c.l = 2.39055 \text{ g}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$

Le pourcentage en comonomère styrène dans les cinq copolymères a été déterminé par spectroscopie UV figure (I.10). Le styrène absorbe à 260 nm, sachant que le DEMA est transparent dans ce domaine, le pourcentage en DEMA est obtenu par simple différence. Les compositions des copolymères synthétisés en styrène et en DEMA sont données dans le tableau (I.9).

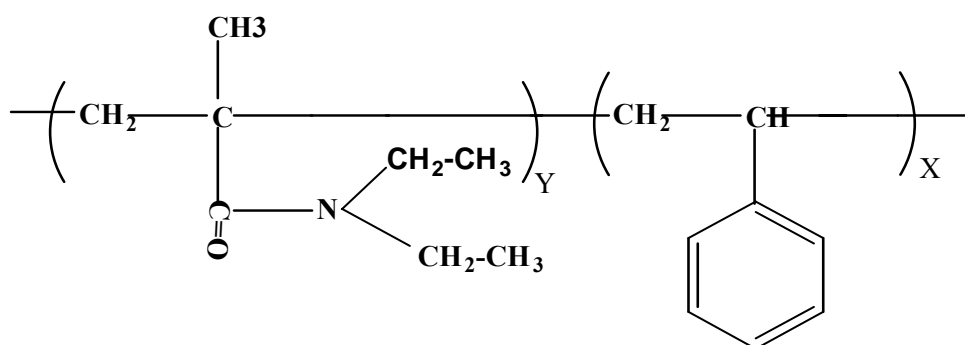


Schéma 5 : Unité répétitive du copolymère poly (sty-co-DEMA)

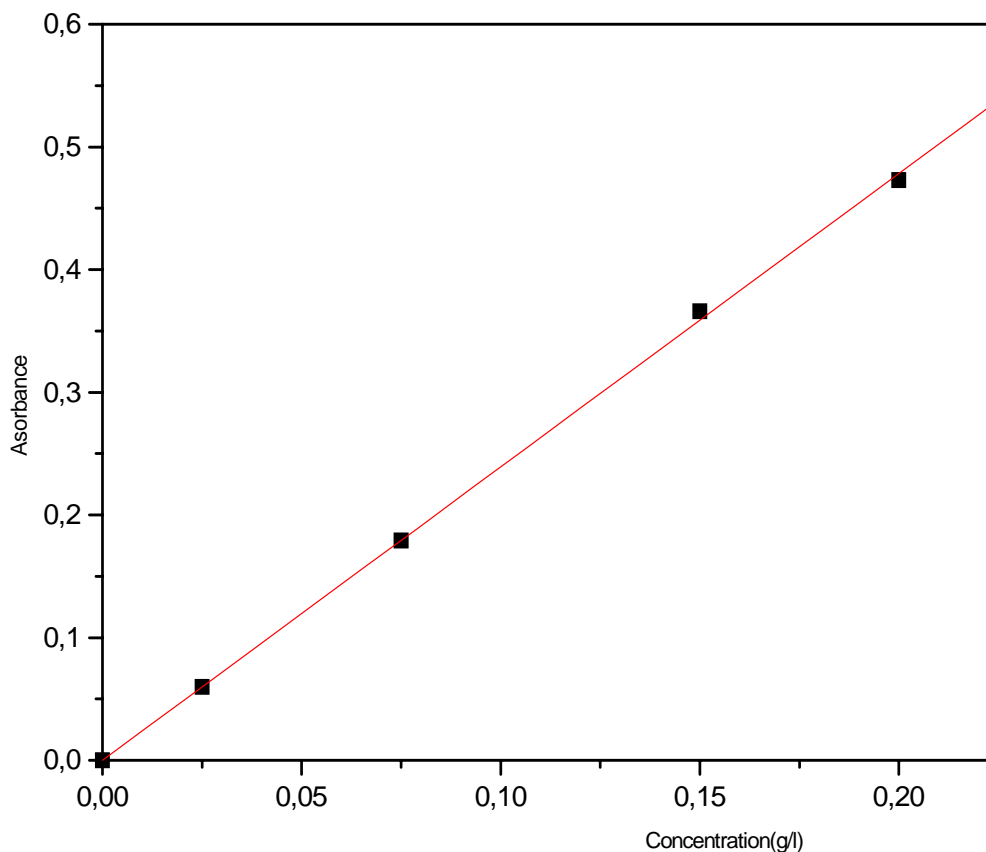
### 3.5. Discussion de la composition des copolymères en fonction du milieu initial

Le tracé de la courbe de la variation de la composition des copolymères PSDEMA en fonction des fractions molaires initiales dans le milieu de polymérisation est représenté en figure (I.11).

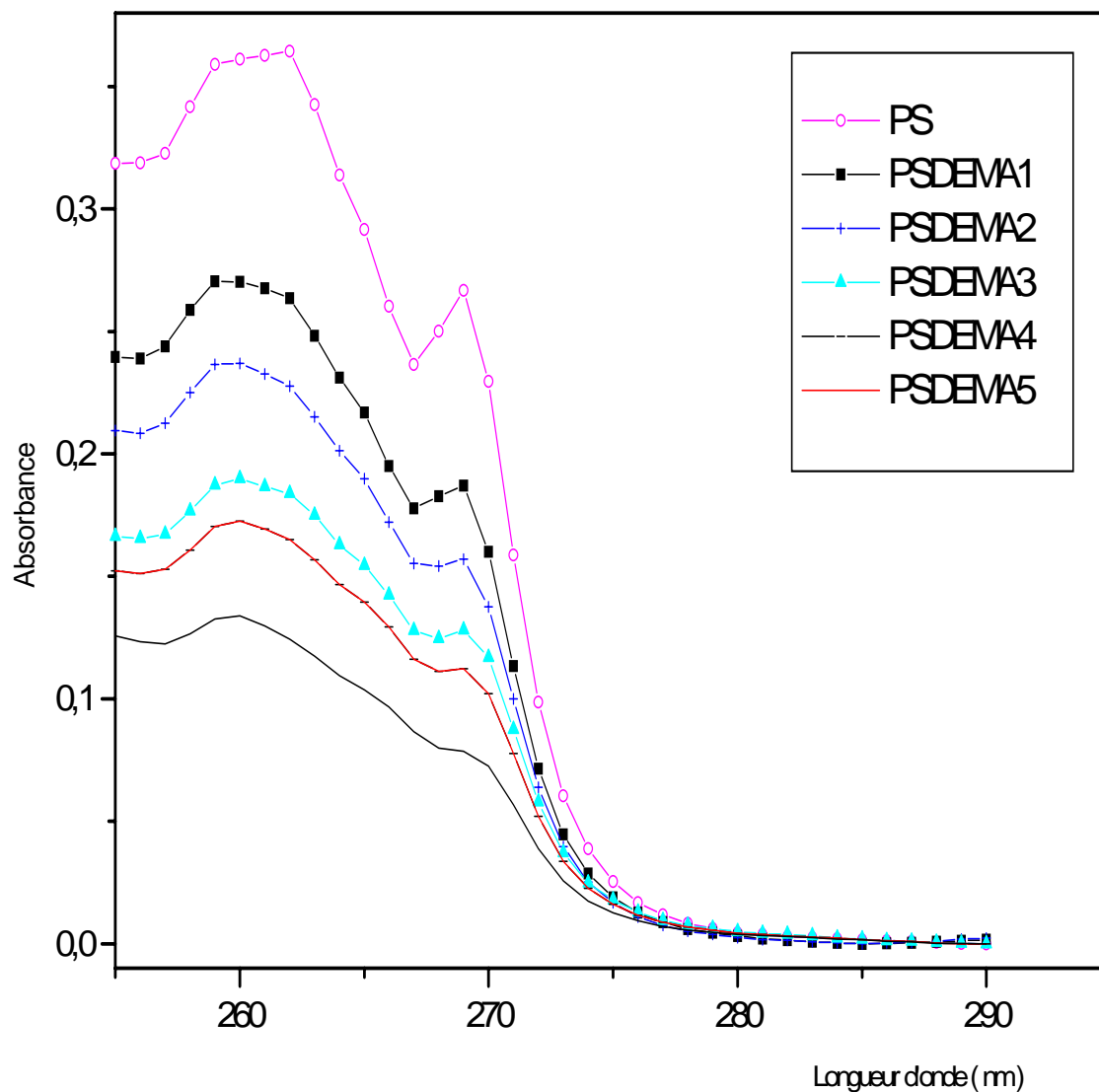
Les valeurs de la fraction molaire en DEMA dans les copolymères sont relativement faibles même pour des fractions élevées en DEMA.

Donc le DEMA marque une faible incorporation dans la chaîne polymérique à cause de l'encombrement stérique des groupements éthyles.

Les unités styrènes semblent donc présenter plutôt une préférence pour additionner le monomère styrène plus que le monomère DEMA. .



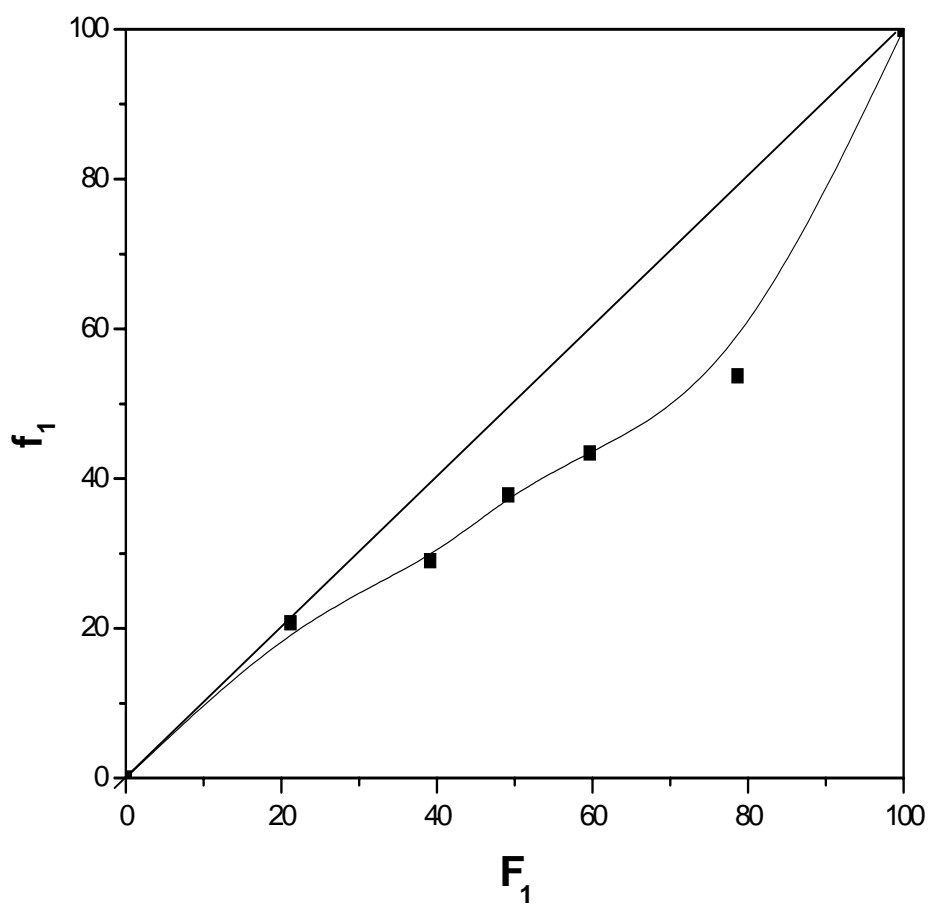
**Figure I.9:** Courbe d'étalonnage du polystyrène à 260 nm dans le chloroforme spectroscopique.



**Figure I.10:** Spectre UV des différents PSDEMA de concentration 0.15g/l dans le Chloroforme spectroscopique.

**Tableau I.9** : composition des poly (Styr -*co* -DEMA).

<i>Copolymères</i>	Absorbance	Mélange de monomère (%en mole)		Composition par UV (%en mole)	
		Styrène	DEMA	Styrène	DEMA
PSDEMA 1	0.265	78.81	21.19	79.26	20.74
PSDEMA 2	0.231	60.87	39.13	70.99	29.01
PSDEMA 3	0.195	50.81	49.19	62.20	37.80
PSDEMA 4	0.179	40.34	59.66	57.60	42.40
PSDEMA 5	0.139	21.33	78.67	46.28	53.72



**Figure I.11** : Variation de la composition des copolymères PSDEMA en fonction de la composition du milieu initial.

### 3.6. Calcul des taux de réactivité

L'évaluation de la réactivité du N,N-diéthyl, 2-méthyl prop-2-ènamide dans les copolymères PSDEMA a été effectuée par la détermination des rapports de réactivité de  $r_1$  et  $r_2$  selon les trois méthodes de Mayo-Lewis<sup>[18]</sup>, Fineman-Ross<sup>[26]</sup> et Kelen – Tüdös<sup>[27]</sup> qui se basent sur la détermination de la composition des copolymères par une méthode d'analyse (UV, RMN<sup>1</sup>H, microanalyse) à partir de différentes proportions dans le mélange initial.

#### 3.6.1 Méthode de Fineman -Ross<sup>[26]</sup>

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

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

Les résultats obtenus par cette méthode sont montrés en figure (I.12) et tableau (I.10).

#### 3.6.2. Méthode de Kelen -Tüdös<sup>[27]</sup>

$r_a$  et  $r_b$  ont été déterminé à partir du tracé  $\mu = f(Z)$  la figure (I.13) et le tableau (I.11) illustrent les résultats obtenus par cette méthode.

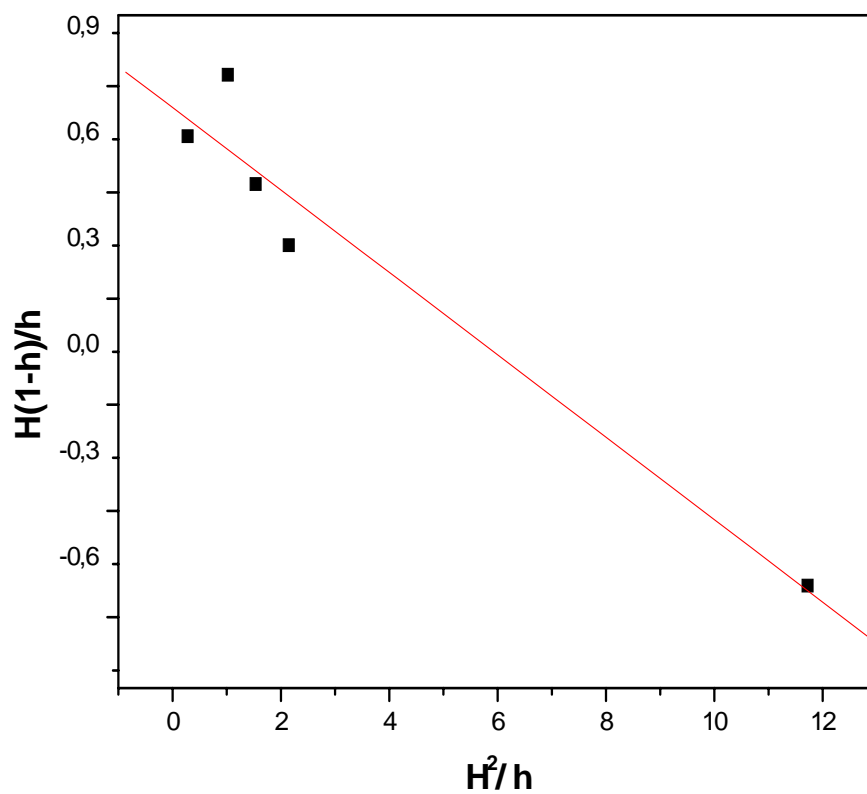
#### 3.6.3 Méthode de Mayo-Lewis<sup>[18]</sup>

Elle consiste à tracer la variation de  $r_2$  en fonction de  $r_1$  donnée par l'équation (14).

L'intersection des droites détermine la valeur des rapports de réactivité.

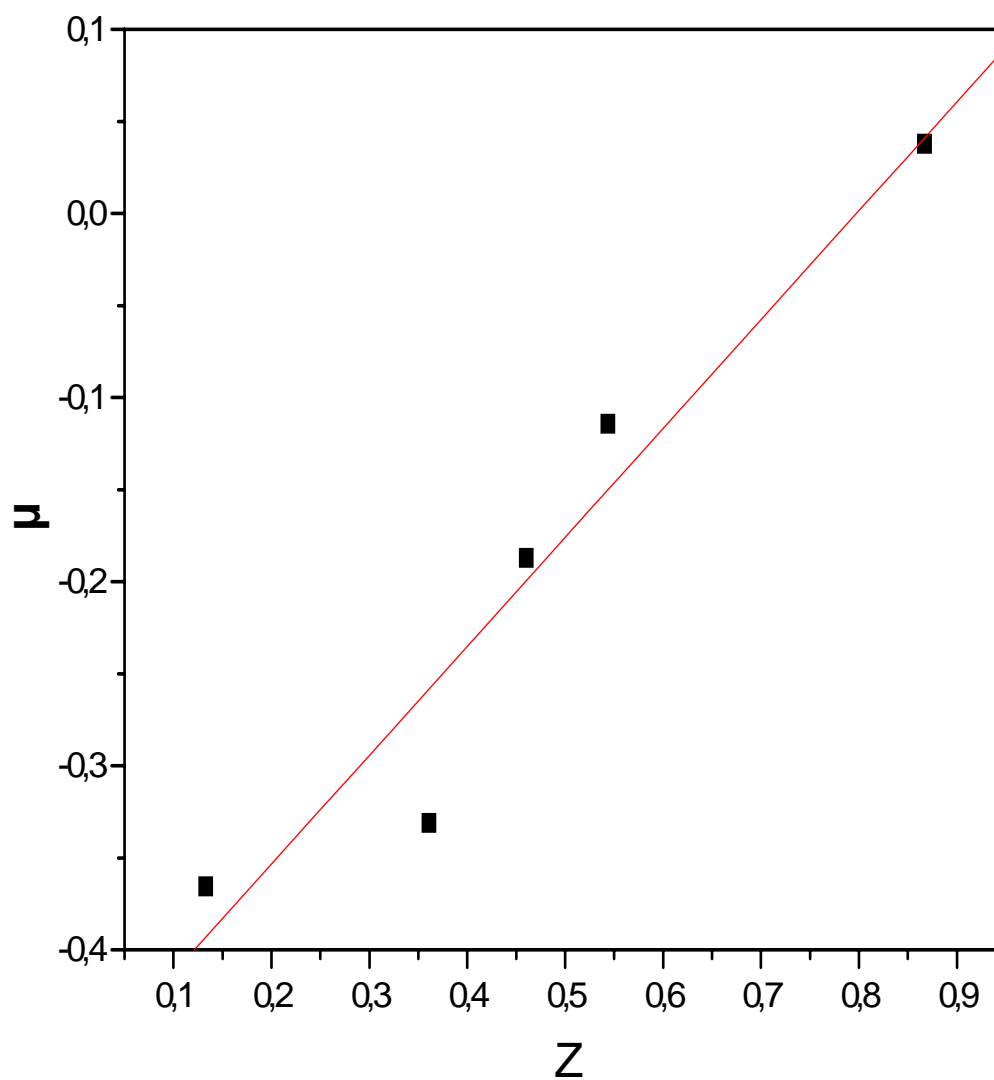
Les résultats obtenus par cette méthode sont montrés en figure (I.14) et tableau (I.12).

Le tableau (I.13) englobent les résultats des calculs pour chaque méthode.



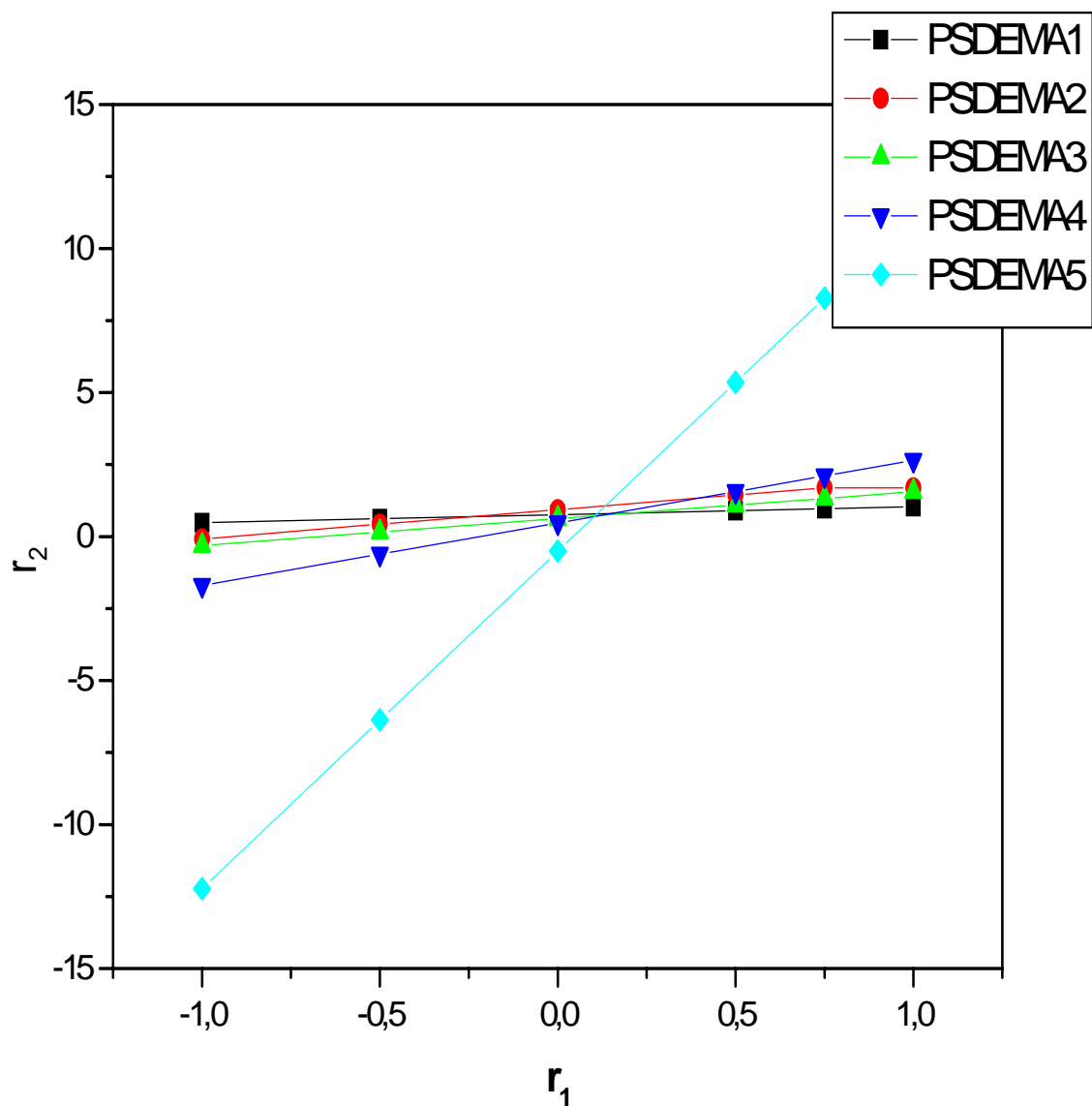
**Figure I.12** : Détermination des taux de réactivité par la méthode de Fineman –Ross.

$r_1$ (DEMA)	$r_2$ (styrène)
0,1162	0,8388



**Figure I.13** : Détermination des taux de réactivité par la méthode de Kelen-Tüdös.

$r_1$ (DEMA)	$r_2$ (styrène)
0.1196	0.8486



**Figure I.14:** Détermination des taux de réactivité par la méthode de Mayo - Lewis.

$r_1$ (DEMA)	$r_2$ (styrene)
0.1123	0.8610

**Tableau I.10** : Détermination des rapports de réactivité par la méthode de Fineman - Ross

Copolymères	$F_2$	$f_2$	$H = F_1/F_2$	$h = f_1/f_2$	$(1-h)H/h$	$H^2/h$
PSDEMA 1	78.81	79.26	0,26887451	0,261670	0,75865	0,27627
PSDEMA 2	60.87	70.99	0,64414	0,40864	0,93213	1,01536
PSDEMA 3	50.81	62.20	0,96579	0,60771	0,62342	1,53485
PSDEMA 4	40.34	57.60	1,25582	0,73611	0,45020	2,14247
PSDEMA 5	21.33	46.28	3,68823	1,16076	-0,51080	11,71909

**Tableau I.11** : Détermination des rapports de réactivité par la méthode *Kelen- Tüdös*

Copolymères	$\alpha$	$Z$	$\mu$
PSDEMA 1	<b>1,7993649</b>	0,13310	-0,36550
PSDEMA 2		0,36073	-0,33116
PSDEMA 3		0,46033	-0,18697
PSDEMA 4		0,54352	-0,11421
PSDEMA 5		0,86689	0,03778

**Tableau I.12** : Détermination des rapports de réactivité selon la Méthode de Mayo-Lewis

<b>H = 0,26887, h = 0,26167</b>						
<b>r<sub>1</sub></b>	-1	-0.5	0	0.5	0.75	1
<b>r<sub>2</sub></b>	0,48237	0,62051	0,75865	0,89679	0,965864	1,03493
<b>H = 0,64414, h = 0,40864</b>						
<b>r<sub>1</sub></b>	-1	-0.5	0	0.5	0.75	1
<b>r<sub>2</sub></b>	-0,0832232	0,424457	0,932138	1,4398197	1,693660	1,9475006
<b>H = 0,96579, h = 0,60771</b>						
<b>r<sub>1</sub></b>	-1	-0.5	0	0.5	0.75	1
<b>r<sub>2</sub></b>	-0,30947	0,15690	0,62328	1,08966	1,32285	1,55604
<b>H = 1,25582, h = 0,73611</b>						
<b>r<sub>1</sub></b>	-1	-0.5	0	0.5	0.75	1
	-1,698281	-0,612292	0,473696	1,5596861	2,1026807	2,64567
<b>H = 3,68823, h = 1,16076</b>						
<b>r<sub>1</sub></b>	-1	-0.5	0	0.5	0.75	1
<b>r<sub>2</sub></b>	-12,22985	-6,37033	-0,51081	5,34869	8,27845	11,20821

**Tableau I.13**: Taux de réactivité du N,N-diéthyl-2-méthylpropénamide avec styrène à 60°C.

<i>Méthode</i>	<i>Fineman-Ross</i>	<i>Kelen- Tüdős</i>	<i>Mayo-lewis</i>
<b>r<sub>1</sub></b>	0,1162	0.1196	0.1123
<b>r<sub>2</sub></b>	0,8388	0.8486	<b>0.8610</b>
<b>r<sub>1</sub>*r<sub>2</sub></b>	0.0975	0.1015	0.0966

Les rapports de réactivité trouvés pour notre système sont comparable aux rapport de réactivité trouvés pour les systèmes suivants :

Styrène (2), acrylamides (1) <sup>[40]</sup>  $r_2 = 1.05$  et  $r_1 = 0.2$ .

Styrène (2), N,N-diméthylacrylamides (1) <sup>[41]</sup>,  $r_2 = 1.23$  et  $r_1 = 0.23$ .

### 3.7. Détermination de Q et e de DEMA

Les monomères utilisés en copolymérisation radicalaire sont des monomères porteurs groupements électrodonneurs styrene, et N,N-diéthyl-2-méthylprop-2-énamide ou N,N-diéthyl méthylacrylamide .

On observe une forte tendance à l'alternance si on associe des monomères de polarités opposées ce qui n'est pas le cas. Le produit  $r_1 r_2 < 1$  on a donc des polymères statistiques  $r_1 = 0.1$  et  $r_2 = 0.86$  d'où  $r_1 r_2 = 0.094$ .

Alfrey et Price <sup>[37]</sup> ont tenté de prévoir quantitativement la valeur des constantes de réactivité  $r_1$  et  $r_2$  en tenant compte de l'effet d'alternance. Ils expriment les constantes de vitesse de propagation de la manière suivante  $k_{12} = P_1 \cdot Q_2 \exp(-e_1 \cdot e_2)$

$P_1$  et  $Q_1$  sont deux grandeurs qui mesurent respectivement la stabilisation par résonance du radical  $M_1$  et du monomère  $M_2$  et les valeurs  $e_1$  et  $e_2$  caractérisent leur polarité.

$$r_A = \frac{Q_A}{Q_B} \exp(-e_A(e_A - e_B)) \quad (2)$$

$$r_B = \frac{Q_B}{Q_A} \exp(-e_B(e_B - e_A)) \quad (3)$$

$$r_A r_B = \exp[-(e_A - e_B)^2]$$

Pour le styrene on pose arbitrairement  $Q = 1$  et  $e = -0,8$ . On peut déterminer la valeur des coefficients de réactivité moyennant la connaissance, pour chaque monomère, d'un paramètre Q qui caractérise la stabilisation par résonance du monomère et d'un paramètre e qui décrit sa polarité. Les valeurs de Q et e pour le DEMA sont :

$$Q = 0.34 \text{ et } e = 0.74$$

## Conclusion

- \* Cette partie du travail porte sur la synthèse du monomère du poly (N,N-diéthyl, 2-méthyl prop-2-énomide) et élaboration du système (styrène -*co*- N,N-diéthyl, 2-méthyl prop-2-énomide).
- \* La modification de la fonction ester du 2-méthyl acrylate de méthyle en amide a permis d'obtenir un nouveau monomère qui fait partie de la famille des acrylamides.
- \* La caractérisation de ce monomère a été mise en évidence par analyse spectrale telle que RMN<sup>1</sup>H, IR et UV.
- \* La technique de spectroscopie ultraviolette a permis une caractérisation quantitative du système (styrène-*co*-N,N-diéthyl, 2-méthyl prop-2-énomide) par l'évaluation de la composition des différents copolymères synthétisés.
- \* La valeur de  $r_{\text{styrène}}$  est plus élevée que celle  $r_{\text{DEMA}}$  ce qui, signifie qu'une préférence cinétique existe pour l'incorporation du styrène dans la chaîne polymérique.
- \* Les valeurs des taux de réactivité calculées montrent que les unités monomériques montrent une tendance vers un enchaînement statistique au sein des chaînes polymériques.



*CHAPITRE II*

*SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION  
DES POLYAMIDES*

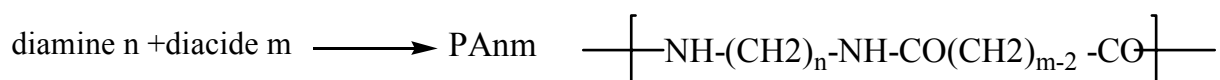
## **PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

### Introduction

Dans les années 30 du 20<sup>ème</sup> siècle, les travaux de Carothers pour la compagnie Du Pont, ont abouti à la synthèse d'une molécule de haute masse molaire à partir de l'acide adipique et de l'hexaméthylène diamine: le polyamide 6-6. Les polyamides (PA), plus connus sous le terme générique de Nylon, ont connu un développement rapide car, ce sont les premiers polymères obtenus sous la forme semi cristalline, ils possèdent une température d'utilisation élevée et de bonnes propriétés mécaniques. D'abord les produits sont sous forme de fibres, leur usage s'est ensuite étendu aux résines techniques. Il existe aujourd'hui une très grande variété de polyamides ou copolymères polyamides.

La nomenclature des polyamides aliphatiques linéaires dépend de leur mode de synthèse. Ils sont obtenus soit par polycondensation d'un acide dicarboxylique avec une diamine (type AABB) ou d'un  $\omega$ -aminoacide, soit par polyaddition par ouverture de cycle lactames (type AB). Les lettres A et B représentent respectivement les groupes amine et acide.

#### **type AABB**



#### **type AB**



Les polyamides aliphatiques sont identifiés par les nombres n et m qui indiquent le nombre d'atomes de carbone dans le(s) monomère(s) de départ. De manière plus générale, suivant la parité des indices n et m on parle de polyamide pair, impair, pair-pair, pair-impair, impair- pair<sup>[1,2,6,42-47]</sup>.

## 1. Acides aminés

Le terme acide aminé, ou aminoacide désigne des composés où on retrouve à la fois une fonction amine et une fonction acide carboxylique. La fonction amine peut être primaire ou secondaire et la position relative des deux fonctions peut varier. Les plus importants acides aminés sont :

- Les  $\omega$ -aminoacides, où les deux groupes fonctionnels (amine et acide) sont situés aux deux extrémités de la chaîne, leur polycondensation conduit aux polyamides.
- Les  $\alpha$ -aminoacides, où les deux groupes fonctionnels sont contigus et jouent un rôle essentiel dans la constitution de la matière vivante.

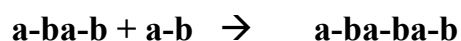
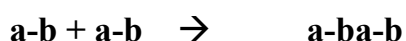
En ce qui concerne leurs propriétés physico-chimiques les acides aminés sont des solides à point de fusion élevé et qui par suite de la présence de groupes polaires, doivent être insolubles dans les solvants organiques mais solubles dans l'eau <sup>[47-50]</sup>.

## 2. La polycondensation

La polycondensation est un processus qui implique au départ un ou plusieurs monomères portant au moins deux groupes fonctionnels réactifs, avec élimination d'une petite molécule. Il s'agit le plus souvent de molécules d'eau, d'alcool, d'ammoniac ou d'hydracide etc.

Ces monomères réagissent entre eux pour donner des oligomères ayant toujours des groupes fonctionnels et donc capables de réagir à nouveau pour former des produits de masse molaire croissante. Cette voie de synthèse se fait par étape ou par couplage de segments (blocs) de longueurs variés.

Considérons une réaction du type :



- ✓ **a** et **b** sont les groupes fonctionnels
- ✓ **ab** est le nouveau groupe fonctionnel formé
- ✓ **a-b** est le motif de répétition

Les polymères de polycondensats tels que les polyamides possèdent propriétés mécaniques, telles que : la dureté, la rigidité et une haute résistance aux températures élevées plus fortes que celles des polyoléfinés et autres polymères de dérivés vinyliques. Indépendamment de leur emploi comme matières textiles, les polyamides trouvent de nombreuses applications comme matières thermoplastiques de moulage. Ils sont également utilisés comme revêtements, adhésifs, films pour l'emballage, etc. Dans les solvants ils ont une application particulière comme laques, vernis <sup>[52-56]</sup>.

### Technique de polycondensation

#### Polycondensation en solution

La polycondensation en solution peut se dérouler à basse ou à haute température elle se fait en présence d'une base (pyridine ou triméthylamine) qui fixe l'acide éliminé lors de la réaction.

#### Polycondensation en masse

La polycondensation en masse se réalise à haute température. La difficulté qui caractérise cette réaction est la très haute viscosité atteinte dans le milieu réactionnel durant les dernières étapes de la réaction.

#### Polycondensation interfaciale

La polycondensation interfaciale met en jeu un système diphasique liquide. Les deux monomères sont en solution dans deux phases séparées, dans la plupart des cas l'une des phases est organique, l'autre est aqueuse contenant une base (généralement du NaOH) pour piéger le proton. La réaction se déroule à l'interface des deux phases liquides, elle peut être catalysée par un agent de transfert.

### 3. Méthodes de synthèse de polyamides

#### 3.1. Polyamides à partir des acides Aminés

Les poly (aminoacide)s et les copolymères synthétiques d'aminoacides ont été étudiés intensivement comme modèles de polypeptides et de protéines entre 1930 et 1975<sup>[57,58]</sup>. La synthèse de poly ( $\alpha$ -acide aminé)s peut être préparé par deux méthodes principales : soit la polycondensation des acides aminés et plus conventionnellement par polymérisation des  $\alpha$ -acide aminé NCAs<sup>[59]</sup>.

Les protéines sont formées de liaisons amides entre acides aminés, connues sous le nom de liaisons peptidiques. Elles sont bien connues pour être dégradables par beaucoup de microbes et d'enzymes, le polymère qui contient des acides aminés a donc la capacité de biodégradabilité à cause de l'incorporation d'acides aminés<sup>[59-61]</sup>. A titre d'exemple, les polymères basés sur des acides aminés naturels avec liaisons peptidiques incluant les poly (ester – amide)s, poly (ester– uréthane)s et poly(ester-urée)s, ont été synthétisés et ont été trouvés biodégradable<sup>[63-65]</sup>.

Tous, les polypeptides et nylons 7, 9,10 sont des polymères formés d'acides aminés synthétiques<sup>[66]</sup>. Ces polypeptides sont constitués de résidus R d' $\alpha$ -acides aminés liés par des liaisons peptidiques (liaisons amides) (schéma5).

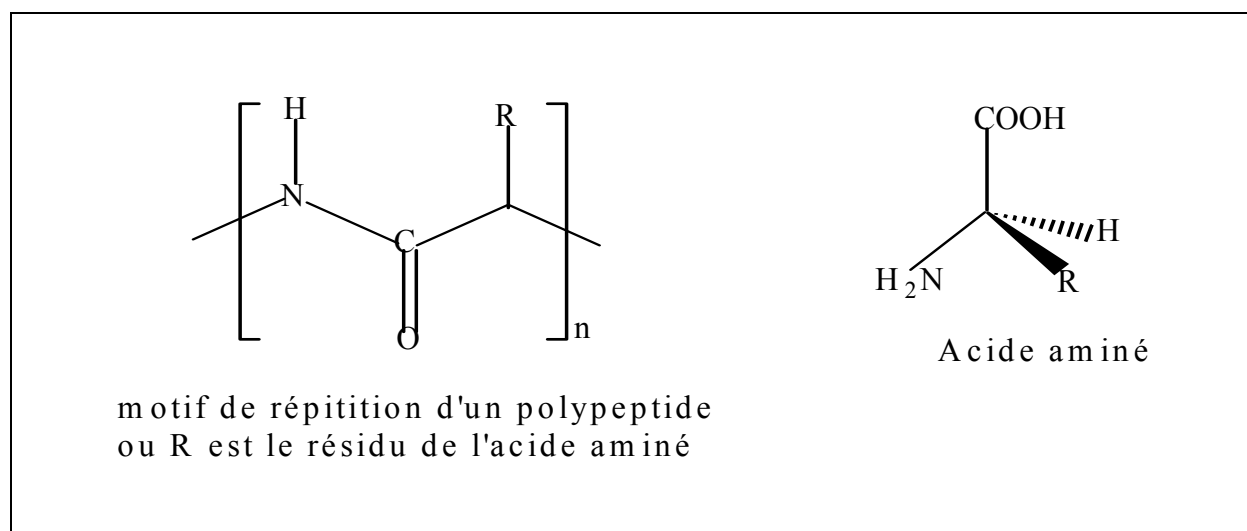


Schéma 6

Les polyamides, sont d'un grand intérêt pour le chimiste. Certains d'entre eux peuvent être étirés sous forme de fibres ou formés sous forme de films ou solubilisés dans des solvants polaires ou apolaires. Néanmoins, leur intérêt principal réside dans leur utilisation comme modèle des protéines naturelles, en particulier par l'étude de leurs propriétés physico-chimiques <sup>[6]</sup>.

### **3.1.1. Polycondensation des acides aminés**

Les méthodes de synthèse des polyacides aminés par polycondensation des acides aminés ne sont pas très efficaces et ne permettent pas de synthétiser des polyacides aminés de masses molaires élevées en raison de réactions secondaires importantes, et des températures élevées nécessaire pour la réaction (150-200°C). Une méthode de choix pour obtenir de tels polymères consiste à polymériser des N- carboxyanhydrides (NCA).

On ne peut pas appliquer aux  $\alpha$ -acides aminés la méthode de polycondensation en masse ou en solution des acides aminés ayant la fonction acide et la fonction amine éloignée de plus de 5 carbones <sup>[67]</sup>. Cette méthode de synthèse des polyamides a été mise au point par Carothers en 1931 <sup>[68]</sup>. En effet, à température élevée, (150-200°C) les acides aminés et les peptides subissent des réactions secondaires telles que des décarboxylations ou des déaminations conduisant ainsi à la formation de composés de dégradation de faibles masses et mettant fin à la polymérisation.

### **3.1.2. Autres polyamides contenant des acides aminés**

A.Okamura <sup>[69]</sup> a synthétisé de nouveaux polyamides biodégradables contenant des acides aminés par polycondensation du succinyl sarcosine et de l'éthylène diamines par polycondensation en solution dans H<sub>2</sub>O à la température de 10 à 20 °C.

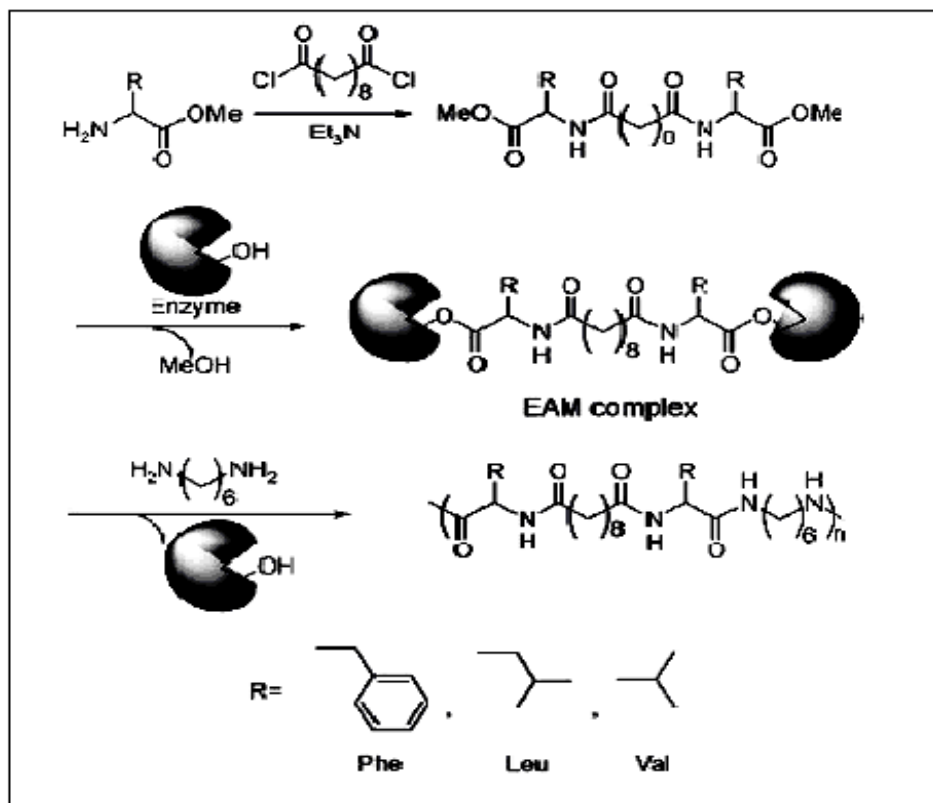
Le poids moléculaire des polyamides obtenus dépend de la concentration des monomères et atteint un maximum de plus de 200,000.

De la même manière il a synthétisé des copolymères du succinylisoleucine suite à l'augmentation du taux de l'acide aminé succinylisoleucine, les polyamides obtenus montrent des points de fusion plus bas, haute dégradabilité enzymatique, et des taux d'adhérence plus élevés.

Il a également synthétisé des polyamides contenant des dérivés élastiques (elastin – derives) pentapeptides VPGVG, succinylsarcosine et succinylisoleucine. Ces polyamides peuvent être des matériaux intelligents utiles pour la pharmacologie et la médecine. Le rendement des polyamides synthétisés est faible, les polyamides contenant le succinylsarcosine se décomposent à 208-212 °C

Yujian. Fan <sup>[60]</sup> a synthétisé des polyamides contenant des résidus d'acides aminés par polycondensation enzymatique. Ces polyamides contiennent deux bandes d'amides et des esters d'acides aminés (R= phe, leu ou val) aux deux extrémités. Ils sont synthétisés par la réaction de Schotten-Baumann, dont plusieurs enzymes ont été utilisées dans cette polycondensation enzymatique. La polymérisation du phénylalanine a donné le meilleur résultat.

La polymérisation s'est produite dans divers solvants. Sachant que la teneur d'eau dans les solvants organiques affecte le rendement. Le poids moléculaires de ces polymères est approximativement de 7000.



**Schéma 7** : Description schématique de la polymérisation par aminolyse spécifique de l'ester d'acides aminés <sup>[60]</sup>.

### 3.2. Polymérisation des N-CarboxyAnhydrides (NCA)

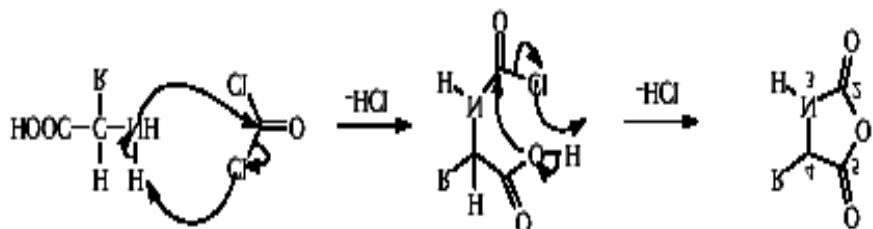
C'est en 1906 qu'a été présenté le premier article sur la synthèse et la polymérisation d'un NCA <sup>[56]</sup>. En 1920, après l'avènement de la chimie macromoléculaire, l'étude de la synthèse, la purification et la polymérisation des NCA prit de l'ampleur <sup>[67]</sup>.

Dès que furent polymérisés, les NCA, qui permettaient de synthétiser des polypeptides avec des configurations en hélice, on a réussi à obtenir des masses molaires élevées (100 000g/mol) <sup>[70]</sup>.

Des polypeptides de masses molaires élevées ont été développés, en particulier le polyglutamate, développé au Japon en tant qu'analogue synthétique de la soie sous forme de fibre de textile <sup>[71]</sup>.

Les polymères obtenus à partir des NCA <sup>[59,72]</sup> ont servi en outre de modèle à l'étude des protéines car c'est la seule voie permettant d'obtenir des polypeptides de haute masse molaire sans racémisation.

La synthèse des NCA s'effectue en faisant réagir un  $\alpha$ -acide aminé avec du phosgène ( $\text{Cl}_2\text{CO}$ ). Cette réaction (schéma 7) s'accompagne d'un dégagement de HCl.



**Schéma 8** : Schéma de synthèse d'un NCA à partir d'un acide aminé et de phosgène <sup>[67]</sup>.

### Mécanisme de polymérisation des N-CarboxyAnhydrides

Les NCA peuvent être polymérisés en masse ou en solution. La polymérisation en masse est généralement réalisée à haute température et donne des polypeptides de faible degré de polymérisation. Au contraire la polymérisation en solution peut être réalisée à faible température, elle peut être contrôlée et permet d'obtenir des peptides de masses molaires élevées. Cette dernière technique a ainsi remplacé les méthodes utilisant la polymérisation en masse. Il est en revanche essentiel d'utiliser des solvants inertes purs comme le diméthylformamide, le dioxane, le tétrahydrofurane) pour les polymérisations en solution afin d'obtenir des polymères aux masses molaires élevées et sans impuretés <sup>[59]</sup>. Il est à noter qu'on peut utiliser des solvants tels que l'eau (qui réagit avec les N-CarboxyAnhydrides), car la vitesse de polymérisation est bien supérieure à la vitesse d'hydrolyse.

La polymérisation des NCA dans des solvants inertes ne démarre qu'en présence de l'amorceur. Les réactions mettant en jeu les NCA dépendent beaucoup de la nature de cet amorceur. Il a été montré que ni les radicaux, ni les cations, ni les acides ne peuvent amorcer la polymérisation des NCA.

Les 4 principales classes d'amorceurs sont les nucléophiles protiques, les nucléophiles aprotiques, les bases aprotiques et les composés organométalliques.

Pour amorcer la polymérisation des NCA, trois classes de nucléophiles protiques sont possibles : les amines primaires, les amines secondaires et l'eau. A savoir que l'eau a été le premier composé utilisé dans ce but, comme le montre le schéma 9, l'étape d'amorçage correspond à la décomposition hydrolytique du NCA (schéma 9).

L'étape de propagation (Schéma 9) correspond au mécanisme classique de propagation de la polymérisation des NCA.

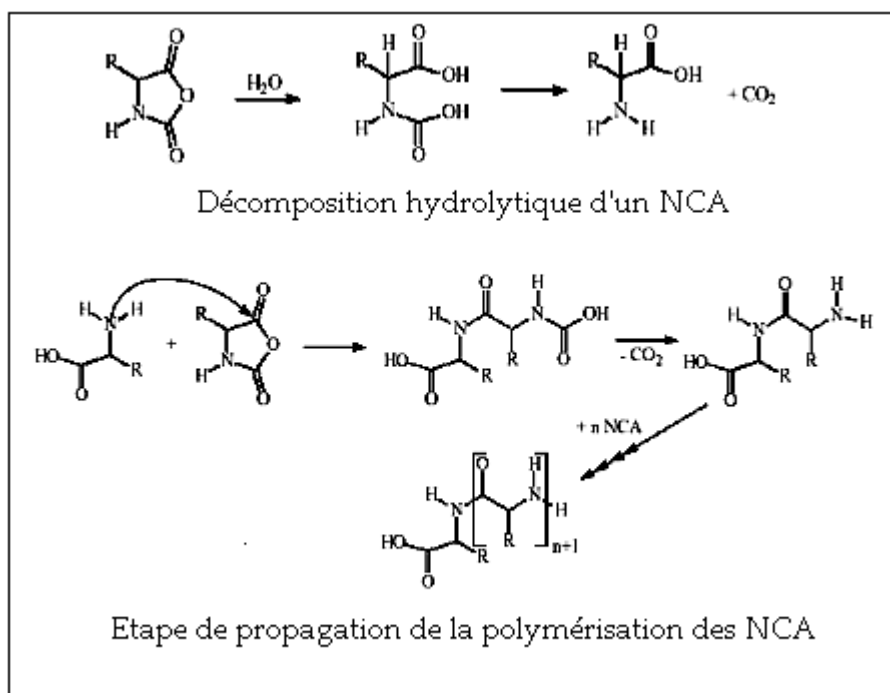
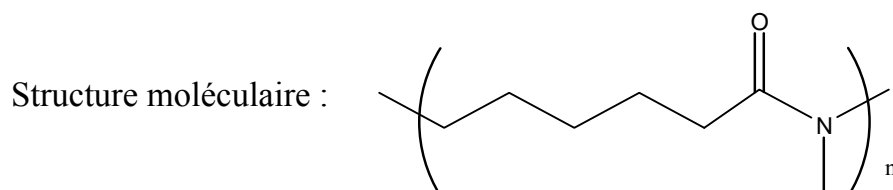
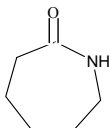


Schéma 9

### 3.3 Polymérisation du caprolactame



Le caprolactame monomère  est préparé à partir du toluène, soit à partir du benzène, leur polymérisation peut être faite par deux méthodes :

- a) Hydrolyse du caprolactame de façon à générer l'acide  $\epsilon$ -aminocaproïque dont la polycondensation conduit au PA-6.

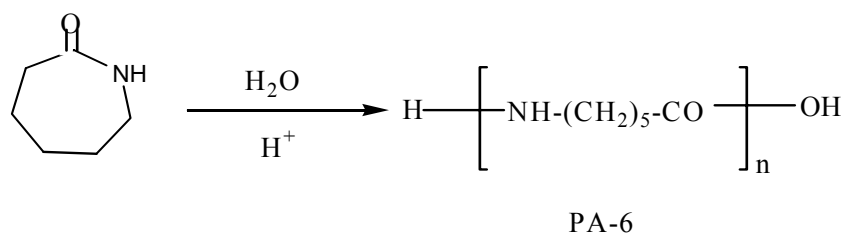
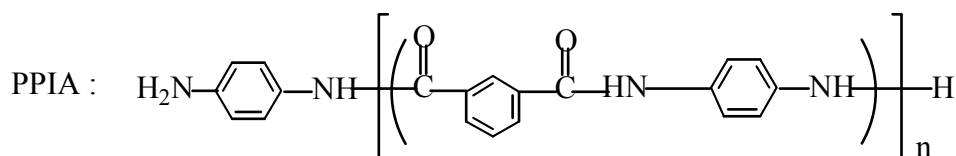


Schéma 10

- b) Par polymérisation anionique de l'hétérocycle et cette méthode autorise la préparation de copolymères statistiques, par exemple avec lauryllactame, monomère du PA-12.

La température de fusion du PA-6 est de 215°C sa transition vitreuse se produit à 52°C <sup>[42]</sup>.

Pour étudier la stabilité et la dégradation thermique du polycaprolactame PA-6 on introduit une amine terminale aromatique rigide dans le block polymère PA-6-PPIA-PA6 <sup>[74]</sup>.



Le polyamide 11 (le nom commercial de Rilsan ou Nylon 11) <sup>[45]</sup> est préparé par condensation de  $\omega$ -amino undécanoïque, sous azote, à une température de 250°C environ. Les taux de conversion atteints sont généralement élevés.

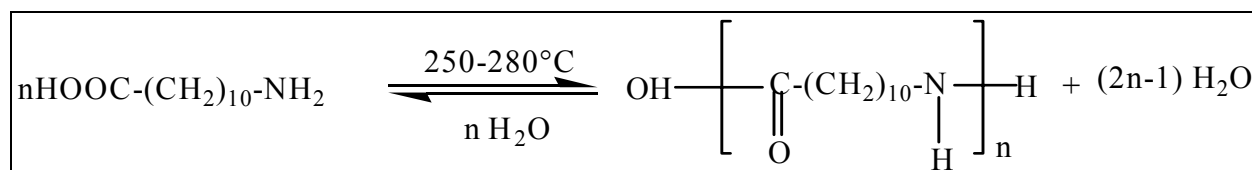


Schéma 11 : Réaction de polycondensation du PA11

Dans une même série de polyamides PA, le point de fusion est d'autant plus élevé que le rapport « groupes amides /groupes aliphatiques » au sein du motif constitutif de la chaîne est plus important. Les températures de fusion des PA dépendent de leur structure (longueur et arrangement des chaînes ). La température de fusion du PA11 varie entre 182°C et 200°C.

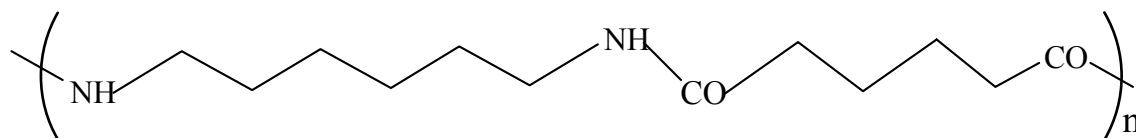
La température de transition vitreuse (Tg) est déterminée par la phase amorphe, elle est estimée entre 30 et 42°C.

### **3.4 Polyamides à partir des diacides et diamines**

Cette famille inclut les polyamides aliphatiques linéaires connus souvent sous le nom nylon et les polyamides aromatiques ou aramides <sup>[43]</sup>.

#### **3.4.1. Polyamides aliphatique**

Le polyhexaméthylènadipamide (**PA-66**) de Structure moléculaire



est obtenu par polycondensation directe entre l'acide adipique et l'hexaméthylènediamine. Peut être obtenu pur avec la stœchiométrie parfaite désirée,

par recristallisation dans l'eau. Son taux de cristallinité avoisine 50%. Sa température de fusion se situe à 260 °C et sa température de transition vitreuse à 57°C <sup>[42]</sup>.

#### **3.4.2 Polyamides aromatiques**

Comme pour les polyesters, l'introduction de noyaux aromatique dans les chaînes de polyamides, modifie profondément leurs caractéristiques physico-chimiques. Cette famille de polyamides est composée de :

### 3.4.2.1 Polyamides mixtes (ou semi aromatiques)

Les nylons aliphatiques-aromatiques peuvent être considérés comme des copolymères. Ces polyamides sont appelés nylons *m.n*. La composante diamine, *m* est un segment aliphatique alors que la composante diacide, *n* est formée du groupe rigide téréphtalamide, (T). Ces nylons sont appelés nylons nT où le n cette fois est le nombre de groupe méthylène du segment aliphatique <sup>[43]</sup>.

Ces polyamides ont été préparés par condensation des diacides aromatiques avec des diamines aliphatiques ou l'inverse, un exemple de ce type est le nylon 6T, très cordialement formé par une polycondensation interfaciale de chlorure de téréphtaloyle et l'hexaméthylène diamine.

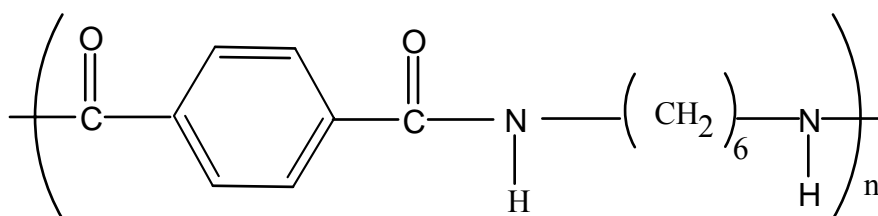


Schéma 12

Ce polyamide <sup>[6]</sup> présente une grande stabilité, il fond à 370°C.

Si l'hexaméthylène diamine est remplacé par le tétraméthylène diamine, le point de fusion augmente à 430°C. Le produit de polycondensation de l'acide isophtalique et le tétraméthylène fond à 250°C.

De nouvelles unités d'amide à haute température de fusion, et de cristallinité résistante ont été préparées par copolymérisation des segments uniformes de biester et de diamines on obtient les tétra-amides TxTxT ou (T est le téréphtalate de diméthyle et  $x = (\text{CH}_2)_n$  le ( $n=2-8$ )).

Ces segments sont basés sur la répétition de deux et demi de l'unités répétitif du nylon -x, T <sup>[75-77]</sup>.

Les polyamides Tx  $x=10$  ont été préparés au laboratoire, ainsi que le produit de polycondensation de l'acide isophtalique et de décanediamine. Ces polyamides présentent un caractère d'électrolyte <sup>[29]</sup>.

### 3.4.2.2 Polyamides entièrement aromatiques, ou aramides

Ils sont préparés par polycondensation au moyen de la réaction de Schotten-Baumann. Cette réaction fait intervenir le chlorure de phtaloyl et la phénylènediamine (ou son chlorhydrate). Elle est effectuée à basse température afin d'éviter des réactions secondaires [42,78,79].

La polycondensation en solution dans le diméthylacétamide à partir du chlorure d'isophtaloyl et la m-phénylènediamine a donné un polymère.

Le poly (p-phénylènediamine téréphtalique) a également été polymérisé au niveau de notre laboratoire à 60°C, le point de fusion du composé est >350°C d'où sa grande stabilité [29].

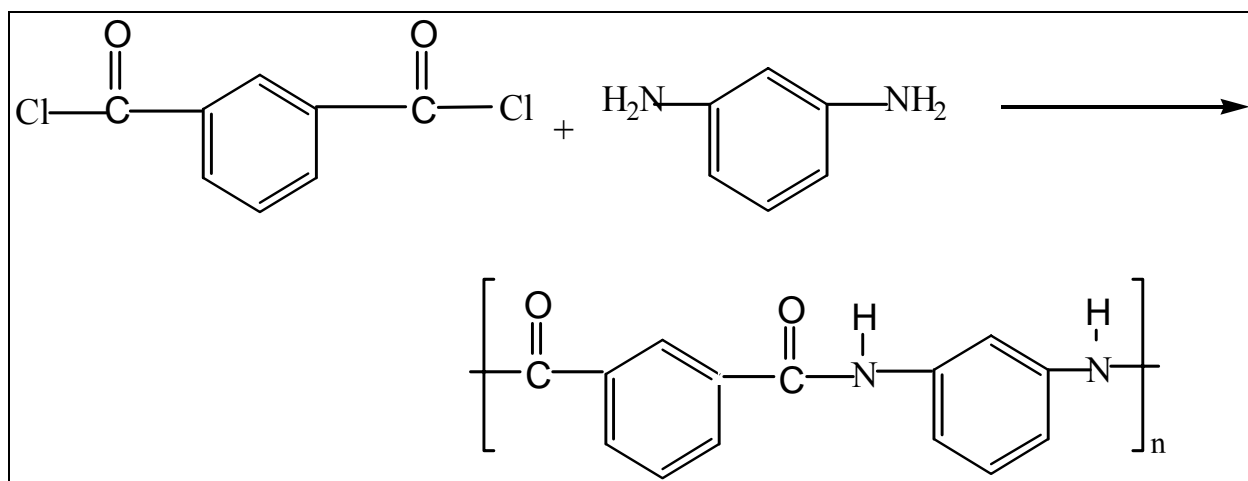


Schéma 13

Les polyamides complètement aromatiques sont bien connus par leurs propriétés mécaniques élevées, bonne résistance chimique, et excellente stabilité thermique. Cependant, il est difficile que les aramides soient employés en couches minces et enduits parce qu'ils sont insolubles dans presque tous les solvants disponibles excepté l'acide sulfurique concentré. Ils ont de très hautes températures de transition vitreuse [80-84].

De divers changements structuraux ont été faits dans la chaîne polymérique d'aramide [85-87], afin d'obtenir de nouvelles propriétés pour différentes applications.

Ainsi l'incorporation de groupes d'éther, d'aryléther, de sulfone éther <sup>[73]</sup> ou des groupements volumineux ou flexibles qui présentent des unités d'hétérocycles dans les chaînes principales comme l'imidazole ou la benzimidazole <sup>[81]</sup> a été utilisée.

La copolycondensation <sup>[88,89]</sup> modifie les propriétés des polymères et conduit généralement à l'amélioration significative de la solubilité, de la thermoplasticité, et à des  $T_g$  plus élevées pour les polyamides non modifiés des aramides.

Sheng-Huei Hsiao <sup>[83]</sup> a synthétisé une nouvelle série de polyamides aromatiques contenant la structure asymétrique de diaryléther. Ces polymères ont été obtenus avec des rendements élevés. Leur viscosité inhérente est modérément élevée (0.74-1.36 dl/g). Ces polyamides sont solubles dans plusieurs solvants organiques ; leur température de transition vitreuse varie de 220°C à 288°C.

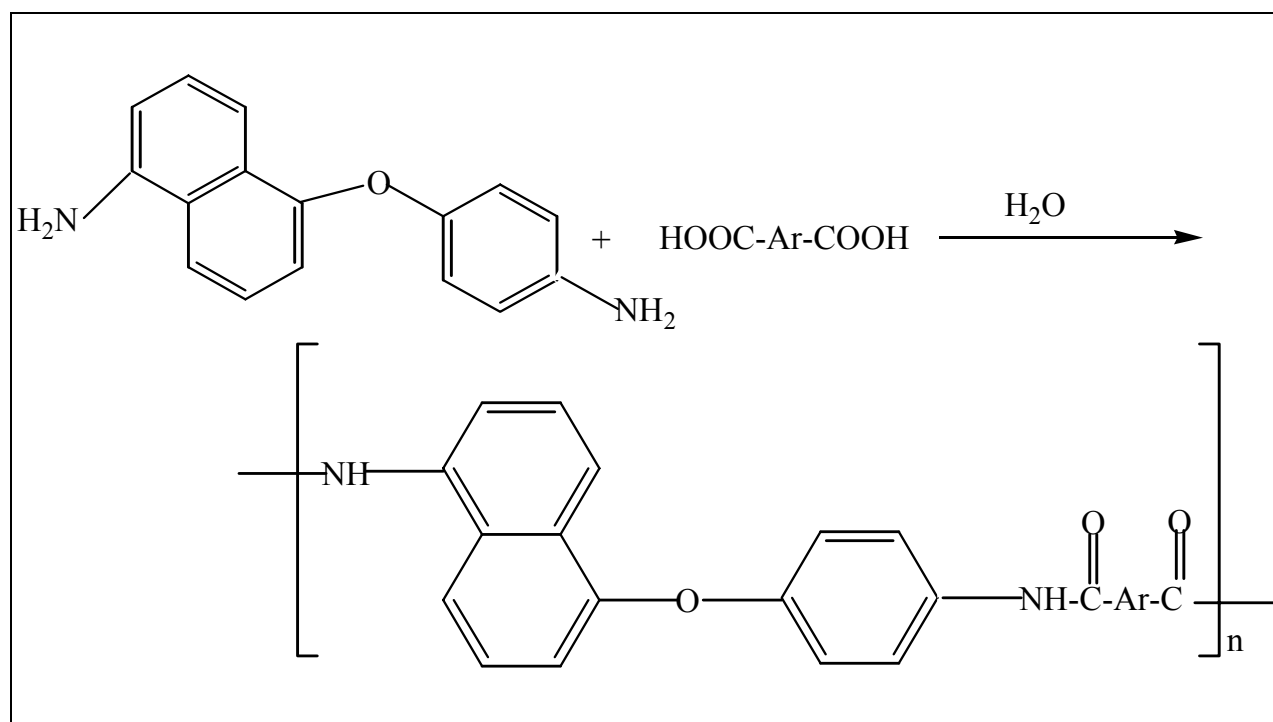


Schéma 14

Ying -Ling Liu <sup>[73]</sup> a préparé des polyamides aromatiques à partir des diacides carboxyliques aromatiques (ADA1-ADA7) et une nouvelle diamine contenant deux substituents (9,10dihydro -9-oxa-10-oxide-10- phosphaphenanthrene-10-yl) (DOPO). L'incorporation du groupe DOPO dans ces polyamides a donné des polymères avec des

viscosités inhérentes allant de 0.33 à 0.81 dl/g. A l'exception de PA-3, ces polymères montrent une transition vitreuse élevée qui varie entre 230-251°C.

Ces polyamides sont solubles dans les solvants polaires comme le NMP, DMF et DMac à température ambiante.

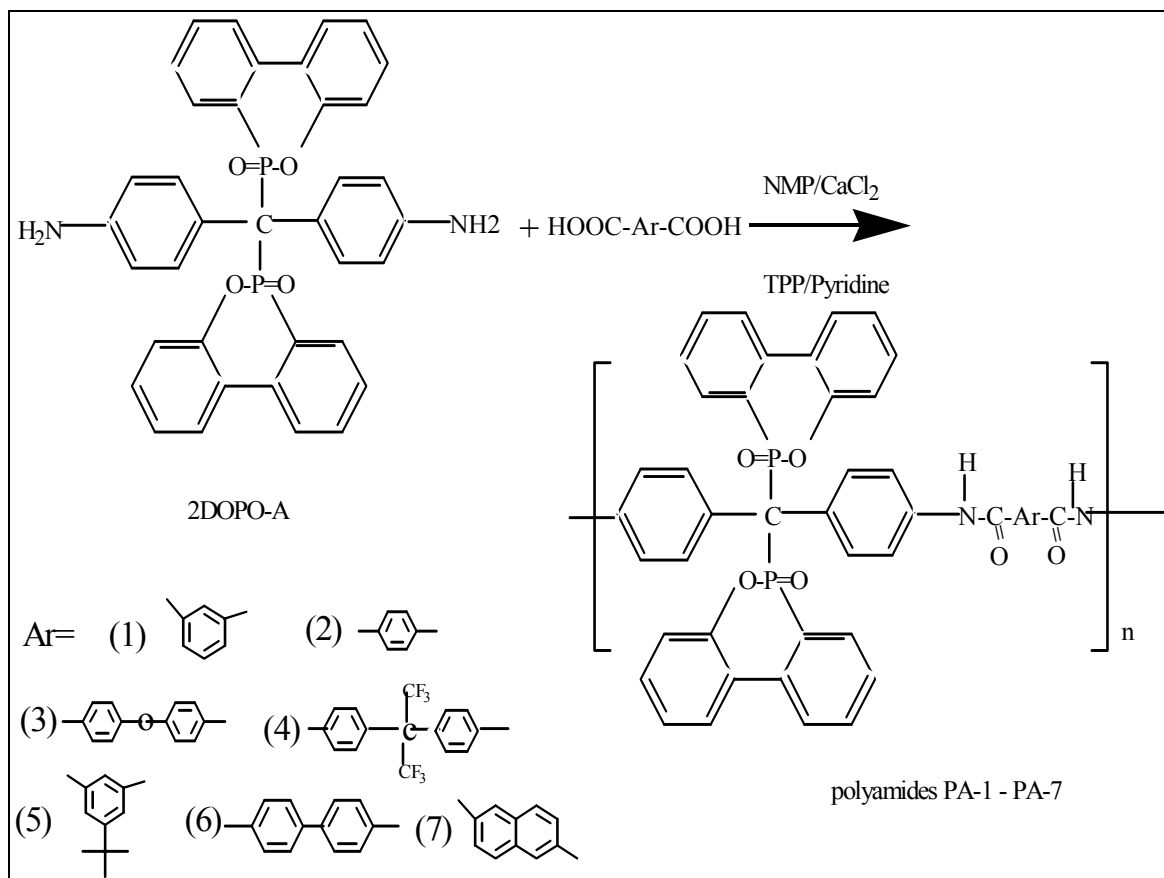


Schéma 15

De nouveaux polyamides <sup>[90-93]</sup>, contenant l'azo bis et des groupes hydantoïnes sont synthétisés sous irradiation micro-onde domestique à partir de la réaction de polycondensation du chlorure 4,4'azodibenzoyl ou [l'acide 4,4'azobenzoïque]. La polycondensation a lieu rapidement par comparaison à la polycondensation en masse ou en solution. Le temps de la polycondensation est de 7 à 12 mn. Leur viscosités varie entre 0,35 à 0.60 dl /g. Ces polyamides sont solubles à température ambiante dans le DMac, DMF, DMSO, THF et le NMP.

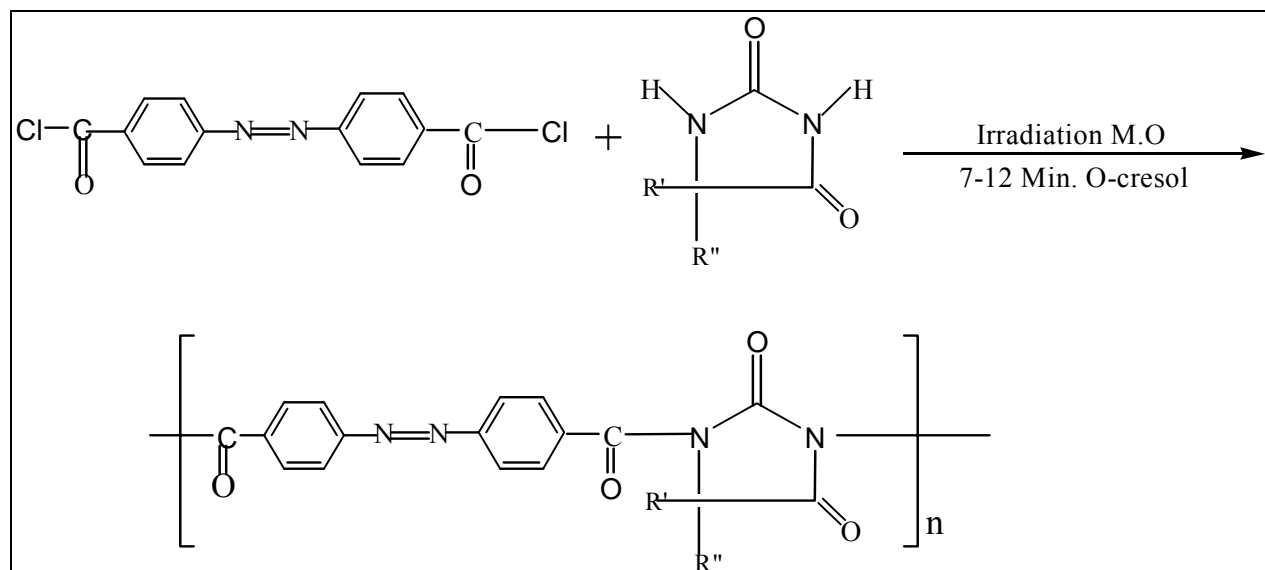


Schéma 16

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Solvants et Produits

Les solvants utilisés sont : l'eau distillée, pyridine, trimethyl amine et l'acétone, ils sont utilisés sans purification préalable.

- les acides aminés utilisés : L-alanine( Fluka AG), phenylglycine( Fluka AG), L-phenylalanine ( Fluka AG), DL-leucine ( Fluka AG), acide 6-amino hexanoïque ( Sigma Ultra) 99% ont été utilisés sans purification préalable.
- 1,6 hexane diamine (Merck) a été utilisé sans purification préalable.
- L'acide téréphtalique (Merck) a été utilisé sans purification préalable.
- L'anhydride maleïque (AM) (Aldrich, 99%) également.

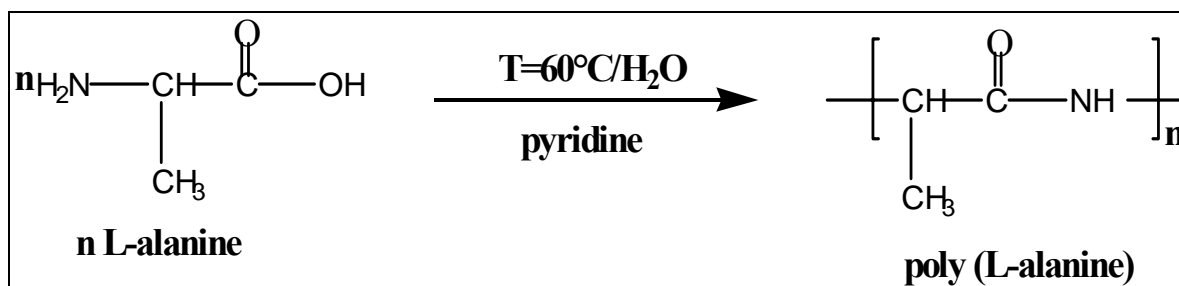
### 1. Synthèse des polymères

#### 1.1. Synthèse du poly (L-alanine):

Dans un ballon tricol muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, et d'une entrée d'azote, on introduit 3g ( $8 \cdot 10^{-3}$  mol) de L- alanine solubilisé dans 18ml de l'eau, puis on ajoute 2ml de la pyridine, la réaction est maintenue sous agitation à une température de 60°C, la réaction est faite à différents temps.

Une solution transparente est obtenue que l'on précipite dans l'acétone. Le précipité blanc formé est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois à l'acétone puis séché à l'air libre pendant 48 heures.

Les conditions de synthèse de différents polymères sont résumées dans le tableau 1.



**Schéma 16** : Réaction de polycondensation de poly (L-alanine).

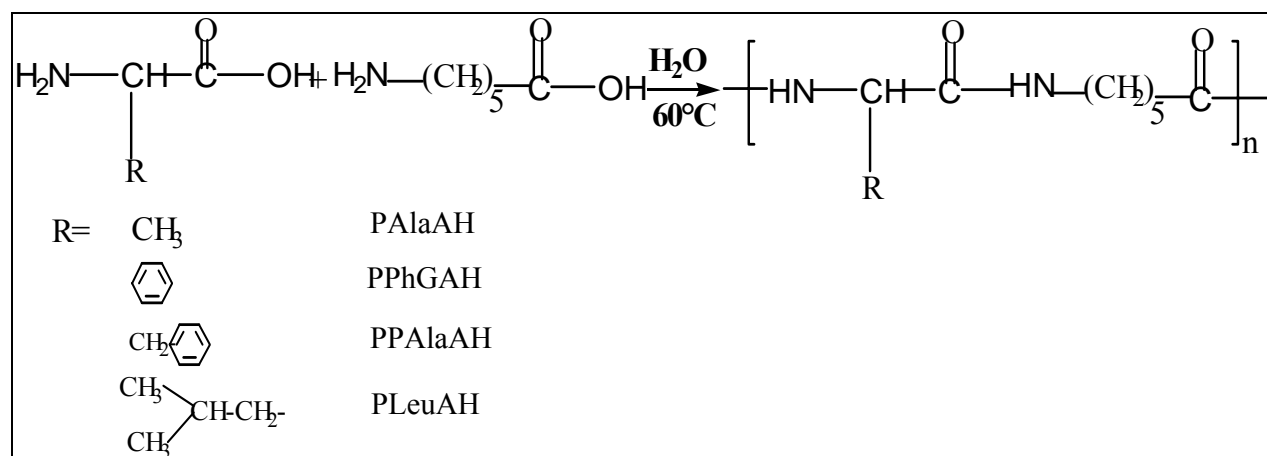
**Tableau II.1** : conditions de synthèse de poly (L-alanine)s

Polymère	Monomère	Solvant	Durée de polymérisation (h)	Précipitant	Rendement %
PAIa24h	L-alanine	H <sub>2</sub> O	24	acétone	62
PAIa53h	L-alanine	H <sub>2</sub> O	53	acétone	61
PAIa96h	L-alanine	H <sub>2</sub> O	96	acétone	67

### 1.2 Synthèse des polyamides dérivés de l' $\alpha$ -acide aminé et d'acide 6-amino-hexanoïque.

Le même mode opératoire (1.3.1) a été appliqué pour la synthèse des polyamides dérivés de  $\alpha$ -acide aminé et d'acide 6-amino-hexanoïque.

Le tableau (2) résume les conditions opératoires.



**Schéma 17** : Réaction de polycondensation de l' $\alpha$ -acide aminé et l'acide 6-amino hexanoïque

**Tableau II.2**: Conditions de synthèse de polyamides dérivés de  $\alpha$ -acides aminés et d'acide 6-amino-hexanoïque.

Polymère	PAlaAH	PPAlaAH	PPhGAH	PLeuAH
Acide 6-Amino hexanoïque (mmol)	7.6	12.1	12.1	12.1
Acide aminé (mmol)	L-alanine 7.6	L-Phenylalanine 12.1	L-phenylglycine 12.1	DL-leucine 12.1
Solvant	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
Rendement (%)	62.5	40	57	39

### **1.3 Synthèse du polyamide dérivé de L-alanine, 1,6- hexaméthylènediamine et de l'acide téréphtalique (PAlaHDATP) <sup>[69]</sup>**

Dans une première étape, le monomère AlaHDA est synthétisé. Dans un ballon tricol de 100 ml muni d'une agitation magnétique et sous atmosphère inerte d'azote, On introduit ( $8 \cdot 10^{-2}$  mole, 9.28g) de 1,6-hexaméthylènediamine solubilisée dans H<sub>2</sub>O. A travers une ampoule à brome on ajoute goutte à goutte du L- alanine ( $1.12 \cdot 10^{-3}$  mole, 0.89g) très dilué dans H<sub>2</sub>O pendant 4 heure et 30 minutes. La solution obtenue est concentrée au évaporateur, un solide blanc obtenu. Le AlaHDA obtenu purifié par plusieurs lavages avec le chloroforme puis séché sous vide jusqu'à poids constant  $R_{dt} = 58\%$ .

La deuxième étape consiste à polymériser ce produit. Le AlaHDA est polymérisé par polycondensation avec l'acide téréphtalique (ATP) 1.33g ( $8.02 \cdot 10^{-3}$  mole) en quantités stœchiométriques dans 7ml du toluène pendant 24 heures. Un solide blanc est récupéré par filtration. Le solide est lavé à plusieurs reprises avec du chloroforme puis séché sous vide jusqu' à poids constant ( $R_{dt} = 72\%$ ).

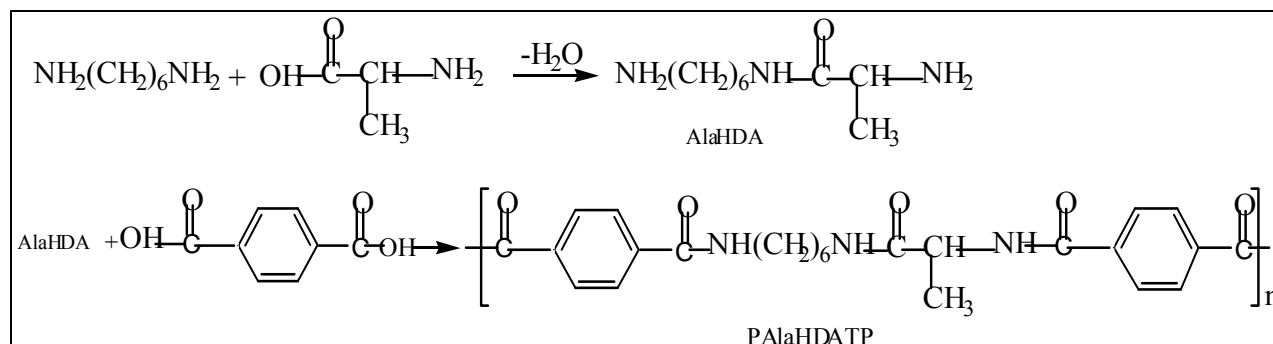


Schéma 18 : Réaction de polycondensation de PAlaHDATP

#### 1.4 Synthèse du polyamide dérivé de L-alanine, anhydride maléique 1,6-hexaméthylènediamine (PAlaAHDA) <sup>[69]</sup>

Dans un ballon tricol de 100 ml muni d'une agitation magnétique et sous atmosphère inerte d'azote, on introduit ( $40 \cdot 10^{-3}$  mole, 3,56g) de L- alanine et ( $40 \cdot 10^{-3}$  mole, 3,92g) d'anhydride maléique solubilisés dans  $\text{H}_2\text{O}$ . La couleur de la solution passe du transparent au jaune puis à l'orange. Le PH de la solution est égal à  $\text{pH}=2$ , puis ajusté à  $\text{pH}=7$  par l'ajout d'une solution de NaOH (4N), et laissée sous agitation pendant 1heure et 30 minutes. Un solide blanc est formé, (AlaA) est récupéré par la suite par filtration ( $R_{\text{dt}}=45\%$ ).

En deuxième partie de l'expérience on fait réagir  $10^{-3}$  mole de (AlaA) avec  $10^{-3}$  mole de 1,6- hexane diamine dans  $\text{H}_2\text{O}$ , le pH est ajusté à  $\text{pH}=7$  par l'ajout de HCl. Le mélange est laissé sous agitation et sous azote pendant 24h.

Une solution transparente est obtenue, qui précipité dans l'acétone ( $R_{\text{dt}}=41\%$ ).

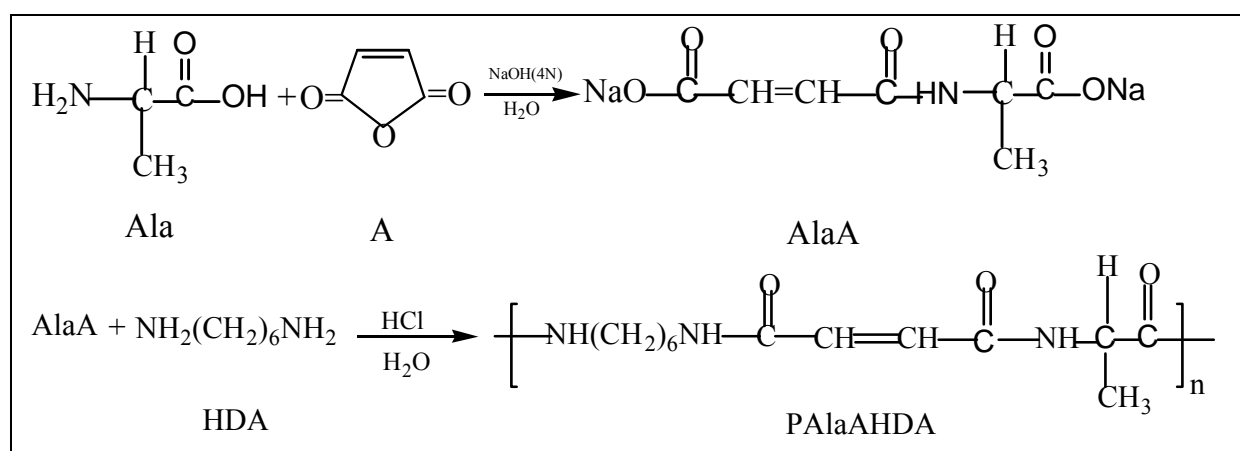


Schéma 19 : Réaction de polycondensation de PAlaAHDA

## **2. Techniques d'analyse et de caractérisation**

### **2.1 La Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN) :**

La caractérisation quantitative des différents polymères a été réalisée par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN<sup>1</sup>H) à l'aide d'un spectromètre VARIAN (300MHZ). D'autres spectres RMN<sup>1</sup>H et RMN <sup>13</sup>C sont enregistrés sur un appareil à transformée de Fourier modèle Bruker ac 300, en utilisant l'eau deutérié comme solvant.

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétramethylsilane (TMS) utilisé comme référence interne. Cette technique nous a permis de calculer le degré de polymérisation.

### **2.2 La Spectroscopie Ultraviolette(UV) :**

Les spectres UV-visible ont été enregistrés sur un spectromètre UV- Visible de type Lambda –20 Perkin Elmer, à température ambiante, le solvant utilisé est H<sub>2</sub>O.

### **2.3 La Spectroscopie Infrarouge à Transforme De Fourier (FTIR) :**

L'analyse FTIR est réalisée à l'aide d'un appareil de marque Nicolet 560, avec une résolution de 2cm<sup>-1</sup> et un nombre de balayage égal à 60.

Les échantillons de polyamides ont été préparés sous forme de pastilles solides de KBr à 3% en polymères, puis séchés dans une étuve à vide.

### **2.4 Mesures viscosimétrique :**

Les mesures de la viscosité ont été réalisées manuellement à l'aide d'un tube viscosimétrique de type Ubbelohde thermostaté à 25°C à partir d'une concentration initiale de 0.5g/dl en polymère dans l'acide sulfurique concentré (98 %) comme solvant.

## **RESULTATS ET DISCUSSION**

### **1. Caractérisation du poly (L-alanine)**

#### **1.1 Spectroscopie RMN<sup>1</sup>H**

Les spectres résultants de l'analyse RMN du proton dans (D<sub>2</sub>O+TMS ) des poly (L-alanine) PAla24h , PAla53h et PAla96h sont portés dans les figures (II.1, II.2, II.3). Ces spectres ont montré que les réactions de terminaison n'ont lieu que pour un temps t= 53 heures.

Le degré de polymérisation de PAla53h (à faible poids moléculaire) a été déterminé à partir des données d'intégration relatives au spectre RMN<sup>1</sup>H.

Selon la littérature <sup>[94]</sup>, l'attribution des déplacements chimiques des protons de l'acide aminé L-alanine dans D<sub>2</sub>O a été faite pour les groupements CH et CH<sub>3</sub>.

Le proton de NH<sub>2</sub> n'a pas été attribué car le H de H<sub>2</sub>O et celui de NH sortent au même pic à 4,5ppm.

- les déplacements chimiques des groupements du L-alanine selon la littérature <sup>[94]</sup> :

**CH<sub>3</sub>.....1. 49 ppm**

**CH.....3.79 ppm**

- Les déplacements caractéristiques des protons du monomère et des polymères synthétisés sont regroupés dans le tableau II.3 :

**Tableau II. 3 :** Attributions des déplacements chimiques en RMN<sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O) du PAla

	CH(ppm)	CH <sub>3</sub> (ppm)	CH(ppm) terminal	CH <sub>3</sub> (ppm) terminal	DP
<b>alanine</b>	3.5	1.3	-	-	-
<b>PAla24h *</b>	3.6	1.3	-	-	Non déterminé
<b>PAla53h</b>	3.5	1.2	3.39	1	5-6
<b>PAla96h</b>	3.5	1.2	3.39	1	5-6

(\*) La réaction terminale n'a pas eu lieu.

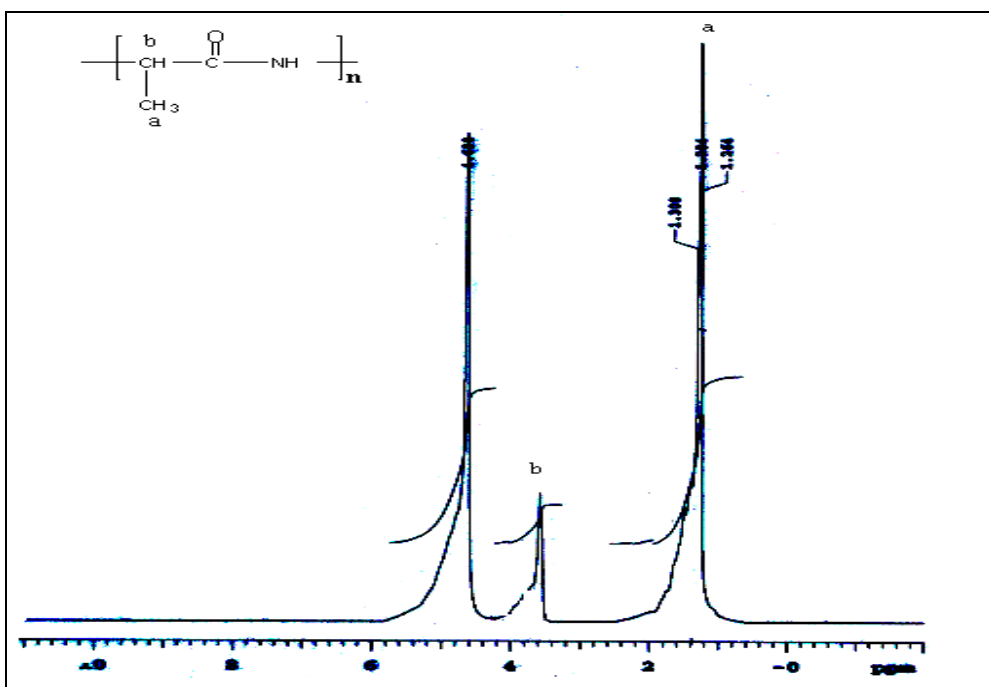


Figure II.1 : Spectre RMN<sup>1</sup>H dans le D<sub>2</sub>O du PA1a24h

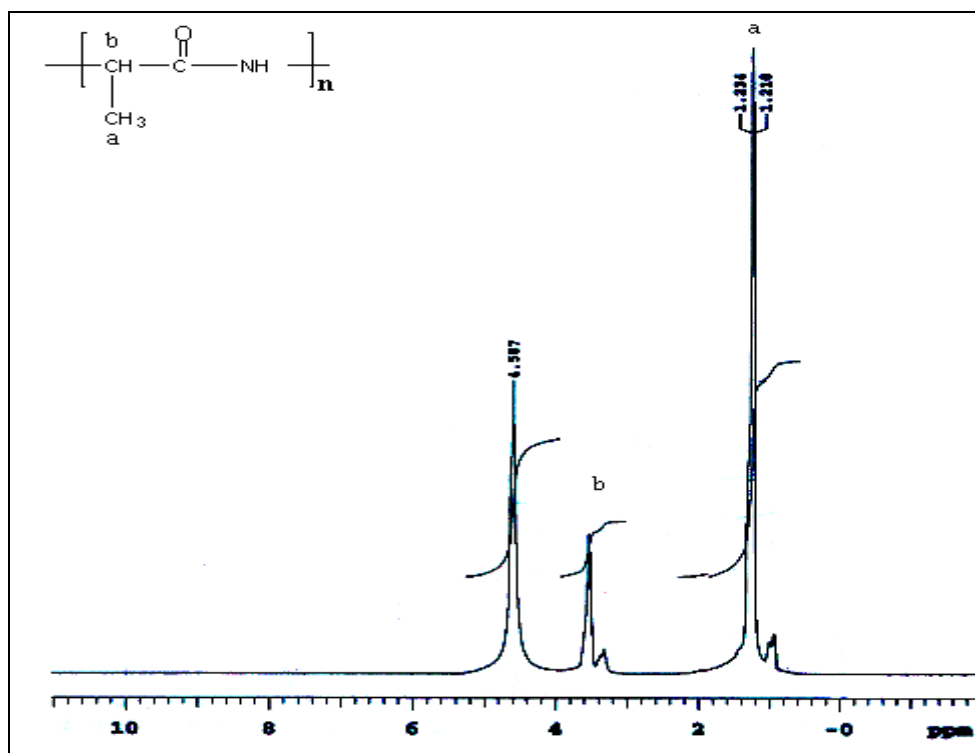


Figure II.2: Spectre RMN<sup>1</sup>H dans le D<sub>2</sub>O du PA1a53h

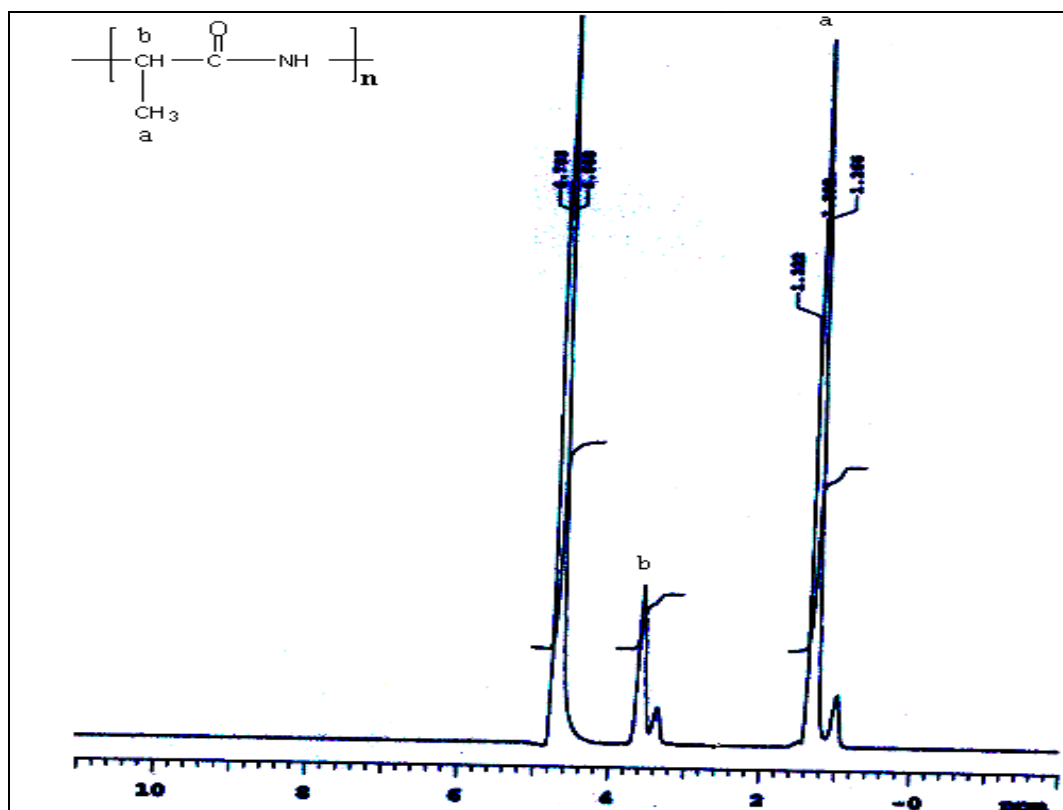


Figure II.3: Spectre RMN1H dans le D2O du PAla96H

### 1.2 analyse Ultrat-Violet :

Selon la littérature <sup>[95]</sup>, le poly (L-alanine)<sub>n</sub> absorbe entre 180 nm et 240 nm en fonction de la chaîne peptidique (n varie de (5 à 6)).

L'examen des spectres d'absorption UV du PAla24h, PAla53h et PAla96h montrent une bande d'absorption principale à 204 nm.

**Tableau II. 4 :** Les bandes d'Absorptions des poly (L-alanine).

Le polymère	alanine	PA24h	PA53h	PA96h
Longueur d'onde en nm	-	204	204	204

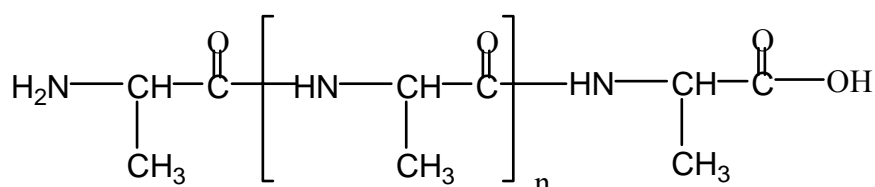
### 1.3 Analyse FTIR <sup>[96]</sup> :

Les vibrations d'élongation de la liaison  $\gamma$ N-H se traduisent généralement sous la forme d'un doublet (bandes amides A et B) autour de  $3250\text{ cm}^{-1}$ . Le mode de vibration associé à la bande amide I est observé vers  $1650\text{ cm}^{-1}$  est essentiellement attribuable à une élongation du groupement  $\gamma$ C=O.

L'élongation hors phase de la liaison C-N ainsi que la déformation du groupement C-C-N participe à la vibration amide I. Une légère contribution du balancement de la liaison N-H permet d'expliquer un faible déplacement de la bande amide I vers les basses fréquences lorsque l'hydrogène des groupements peptidiques est remplacé par un deutérium. La bande amide II localisée entre  $1510$  et  $1580\text{ cm}^{-1}$  caractérise principalement une combinaison hors phase du balancement dans le plan du groupement  $\delta$ N-H et l'élongation C-C et N-C contribuent faiblement à la bande amide II. Ce mode de vibration est très sensible à la deutération de la liaison N-H. La bande amide III  $\gamma$ C-N qui se situe entre  $1200$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Les acides aminés des protéines présentent aussi des contributions dans cette région.

Les polymères synthétisés présentent trois modes de vibration qui présentent les fréquences des groupes actifs :

- Une bande forte N-H caractérisant la fonction amide à  $3455\text{ cm}^{-1}$ .
- Une bande forte C=O fonction amide I (secondaire) à  $1623\text{ cm}^{-1}$ .
- Une bande forte N-H amide II à  $1592\text{ cm}^{-1}$ .
- Une bande forte C-N bande amide III (secondaire) à  $1411, 1234\text{ cm}^{-1}$ .



**Schéma 20** : Chaîne de poly (L-alanine) avec motif terminale

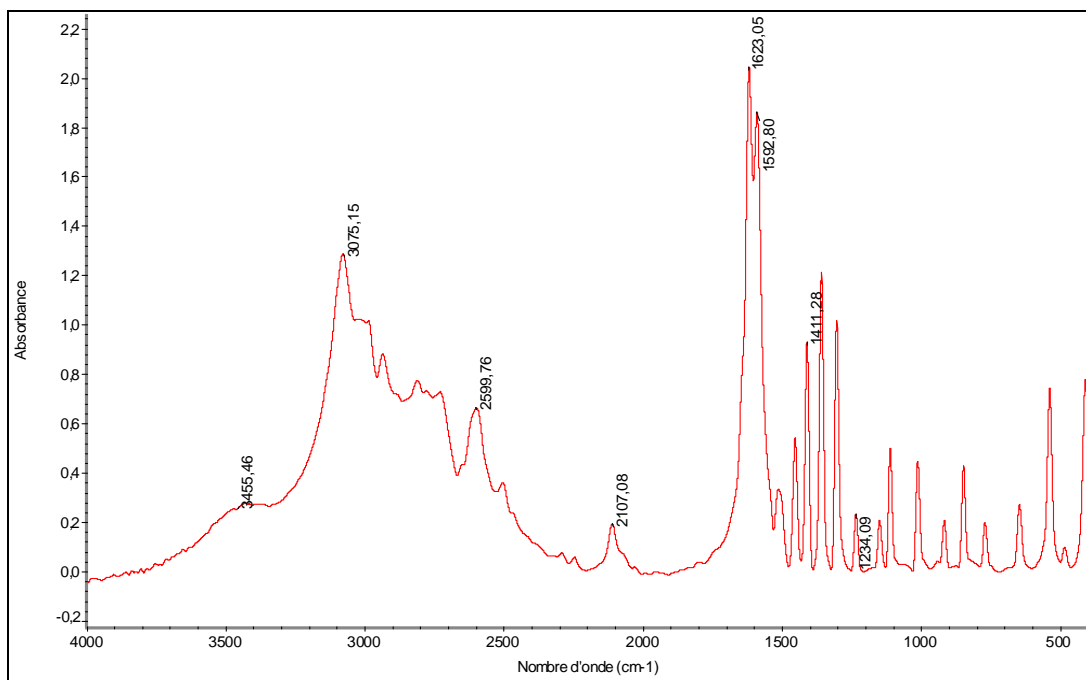


Figure II.5 : Spectre FTIR du poly(L-alanine).

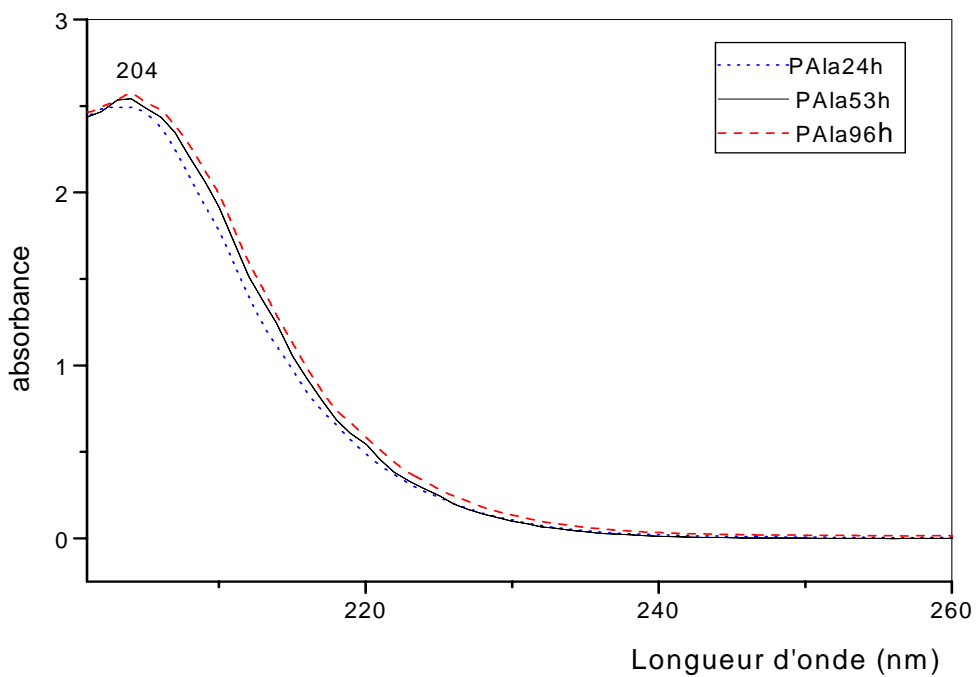


Figure II. 4 : Spectre UV des poly (L-alanine)s

*Par conséquent :*

- Le degré de polymérisation du polymère PAla24h n'a pas pu être déterminé car
- la réaction de terminaison n'a pas eu lieu.
- Les groupements terminaux sur la chaîne polymérique n'ont lieu que pour  $t = 53h$  ou  $t > 53$  heures, le degré de polymérisation reste constant même pour des temps supérieurs (dès que les réactions de terminaison ont lieu sur la chaîne polymérique le degré de polymérisation reste constant).

## 2. Caractérisation des polyamides dérivés à partir de l' $\alpha$ -acide amine et 6-amino hexanoïque

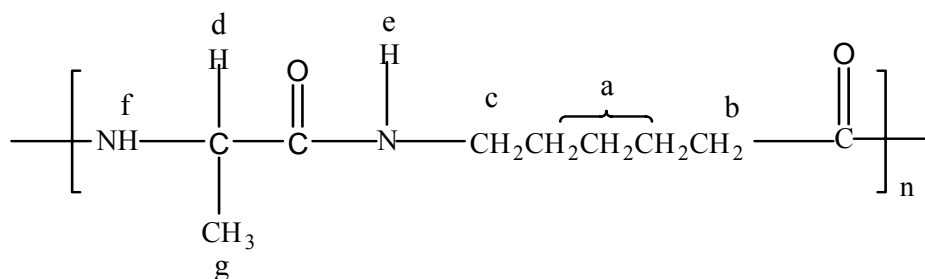
### Caractérisation du poly(AlaAH)

La détermination de la structure chimique du motif du polymère obtenu repose sur les données spectroscopiques : RMN  $^1H$ , RMN  $^{13}C$  infra-rouge et ultra-violet.

#### 2.1 Spectroscopie RMN :

Les tableaux (5 et 6) regroupent les attributions des signaux observés respectivement aux spectres RMN  $^1H$  et RMN  $^{13}C$  du PAlaAH :

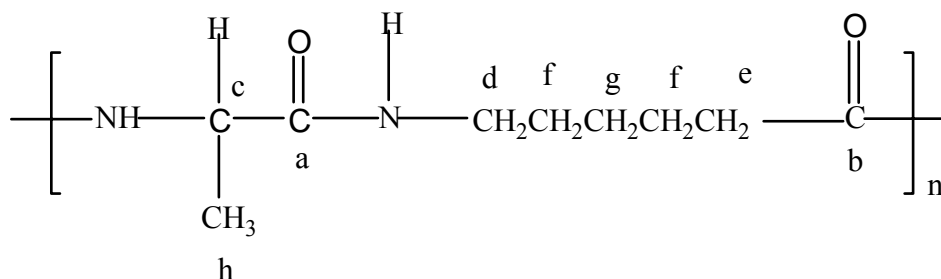
**a- RMN  $^1H$ :**



**Tableau II.5 :** Attributions des déplacements chimiques en RMN<sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O) du PAlaAH

Région du signal observé en (ppm)	Le proton
1.2 (d)	g-CH <sub>3</sub>
1.3 à 1.5 (m)	a- (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
2	b-CH <sub>2</sub>
2.8	c-CH <sub>2</sub>
3.6	d-C-H
4.66	e, f-N-H

**b- RMN <sup>13</sup>C:**



**Tableau II.6 :** Attributions des déplacements chimiques en RMN<sup>13</sup>C dans (D<sub>2</sub>O) déplacements du PAlaAH.

Région du signal observé en ( ppm)	Le carbone
183	a- C=O
175	b- C=O
52	c- C-H
40	d- NH-CH <sub>2</sub>
38	e- CH <sub>2</sub> -C=O
27	f- CH <sub>2</sub>
25	g- CH <sub>2</sub>
15	h-CH <sub>3</sub>

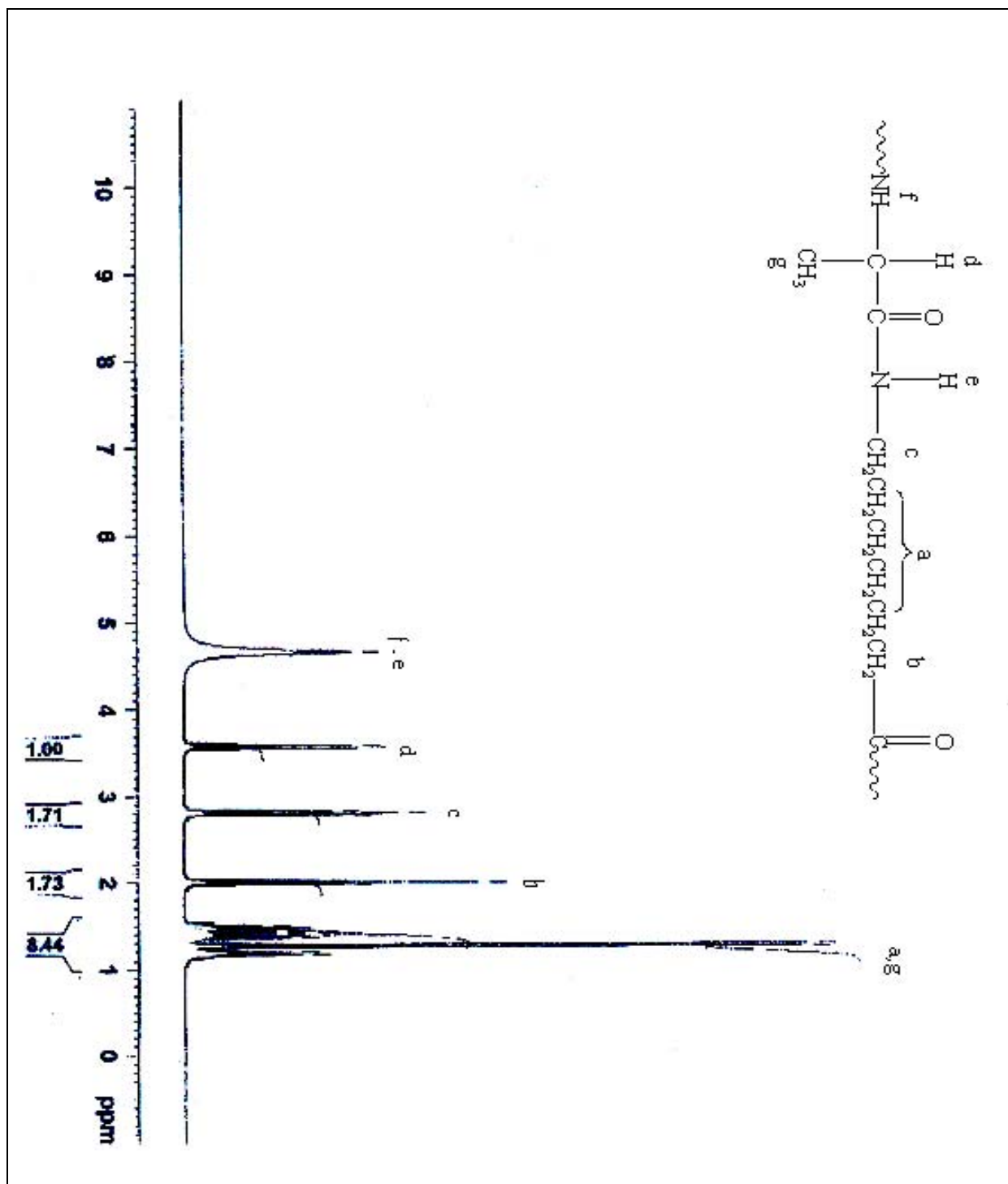


Figure II.6: Spectre RMN<sup>1</sup>H du polyamide PA1aAH

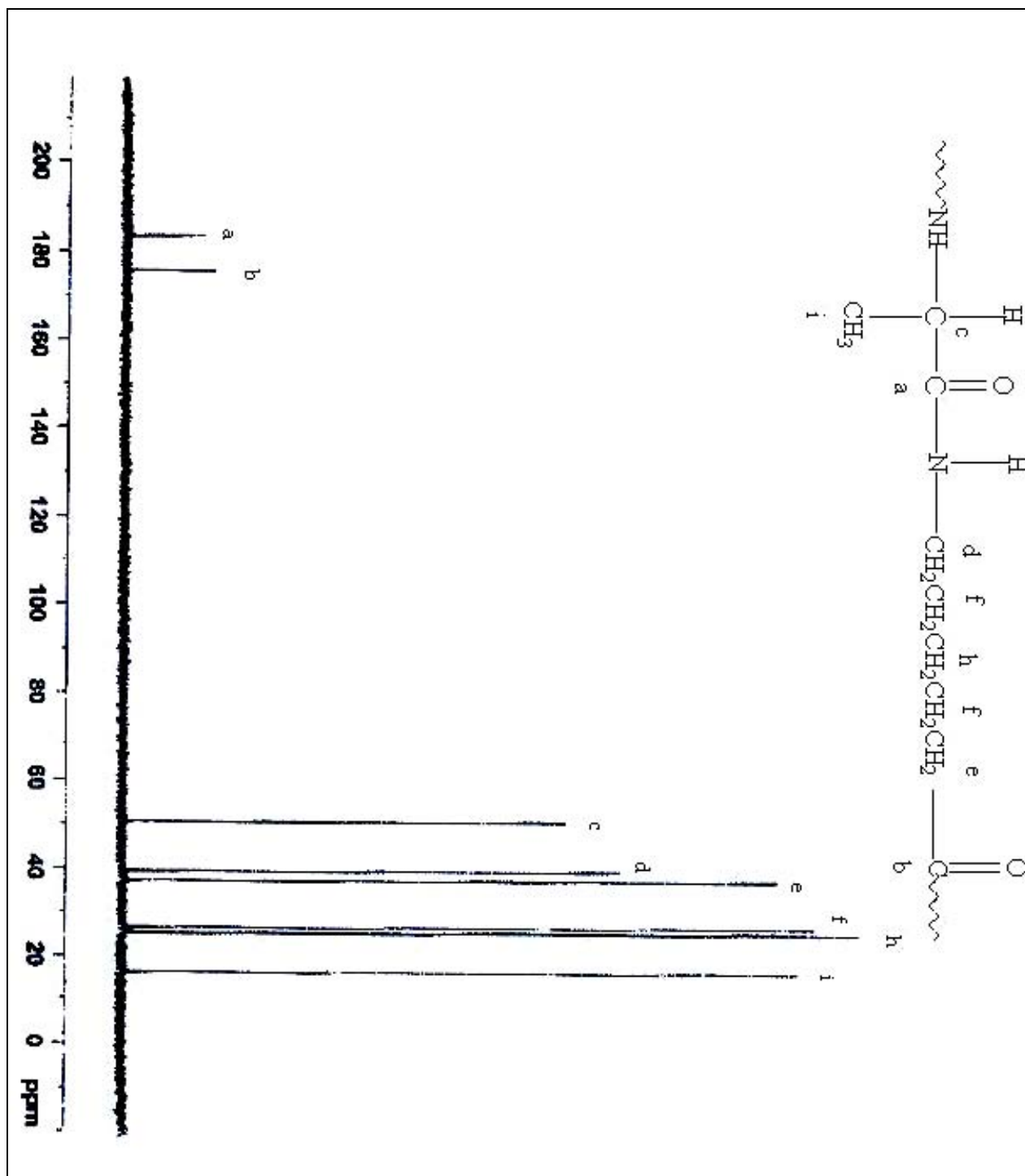


Figure II.7 : Spectre RMN $^{13}\text{C}$  du polyamide PAIaAH

**2.2 Analyse FTIR :**

**Tableau II.7 :** Principales bandes de vibration des polyamides par spectroscopie FTIR préparés sur des pastilles KBr.

Le polymère	Bandes et pics observés (cm <sup>-1</sup> )
PAlaAH	3474 (v N-H) ; 3055 (v C-H aliphatique) ; 1632 (v C=O fonction amide) ; 1556 (δ N-H bande amide secondaire) ; 1452, 1417 ;1230 (v C-N) .
PPhAlaAH	3455 (v N-H) ; 3067 (v C-H aromatique) ; 2963.84, 2742 (v C-H aliphatique) ; 1626 (v C=O) amides ; 1562 (δ NH bande amide secondaire) ; 1494, 1410, 1225(v C-N).
PLeuAH	3468(v N-H) ; 3150, 2954, 2863, 2158(v C-H aliphatique), 1617(v C=O) ; 1587 (δ N-H bande amide secondaire) ; 1415.21, 1238(v C-N) ; 1175-1125(v C-H isopropyle)
PPhGAH	3451 (v N-H) ; 2931, 2568, 2215 (v C-H aliphatique) ; 1625.78 (v C=O) ; 1564 (δ NH bande amide secondaire) ; 1453, 1265(v C-N).

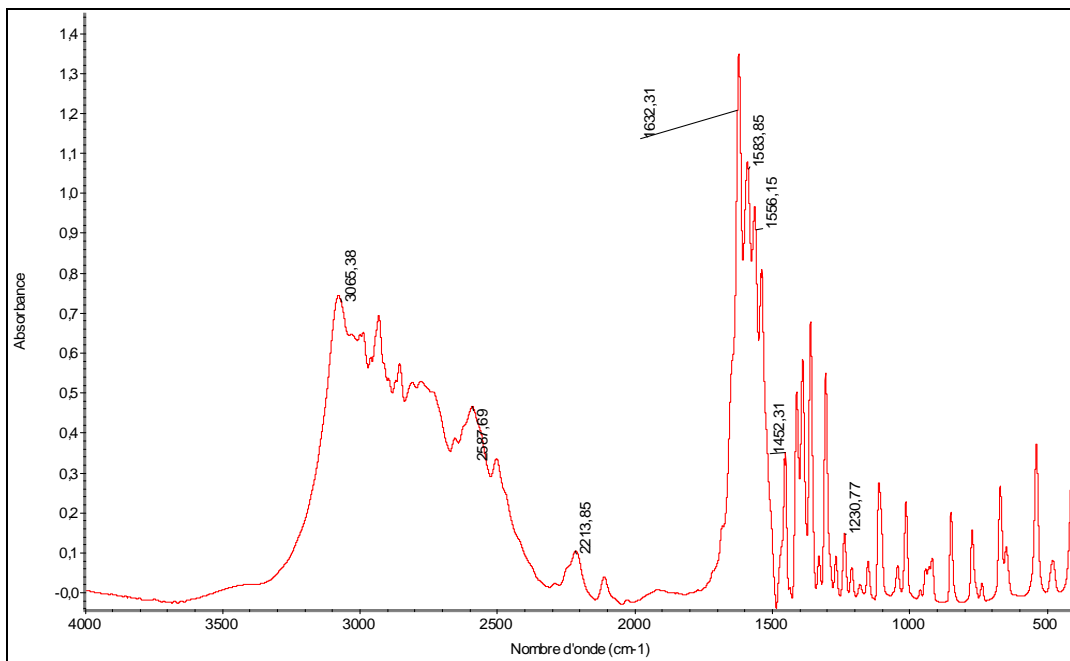


Figure II. 8 : Spectre FTIR du PAlaAH.

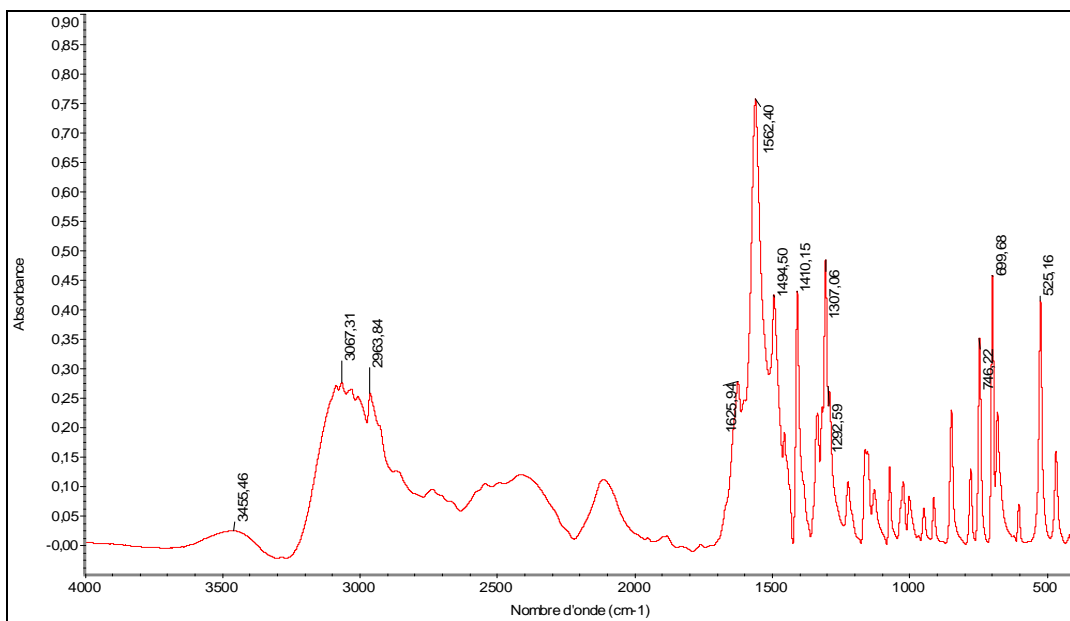


Figure II. 9 : Spectre FTIR du PPhAlaAH.

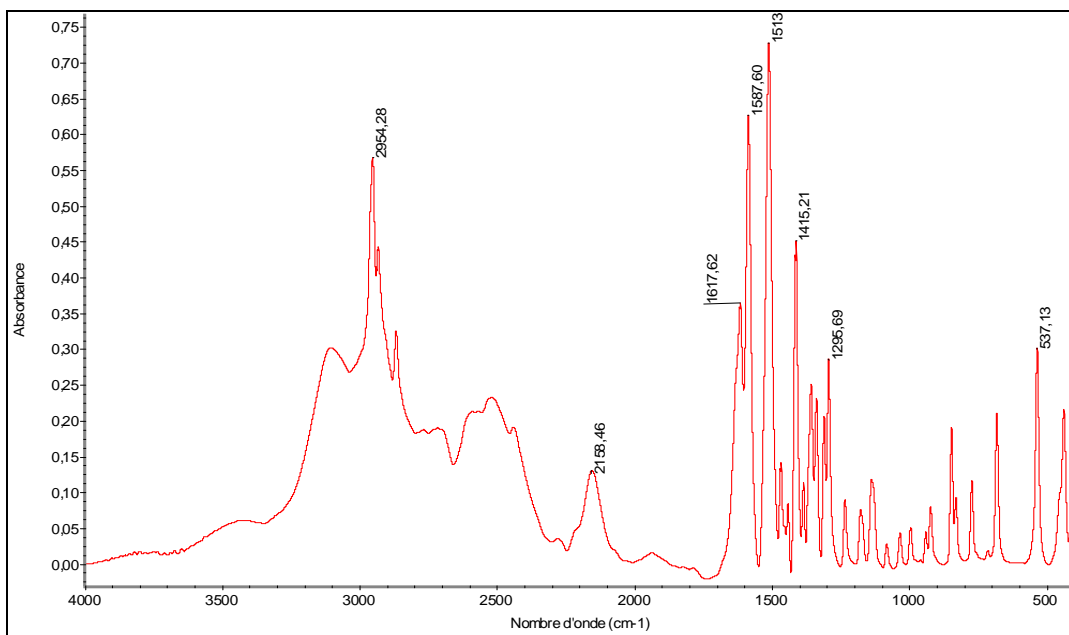


Figure II.10 : Spectre FTIR du PLuAH.

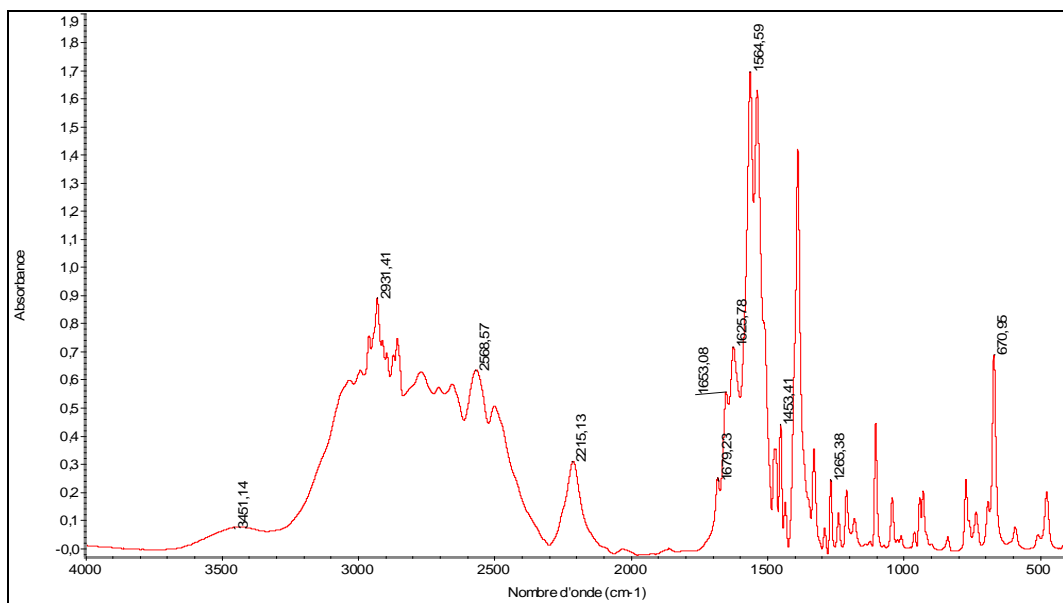


Figure II.11 Spectre FTIR du PPhGHA.

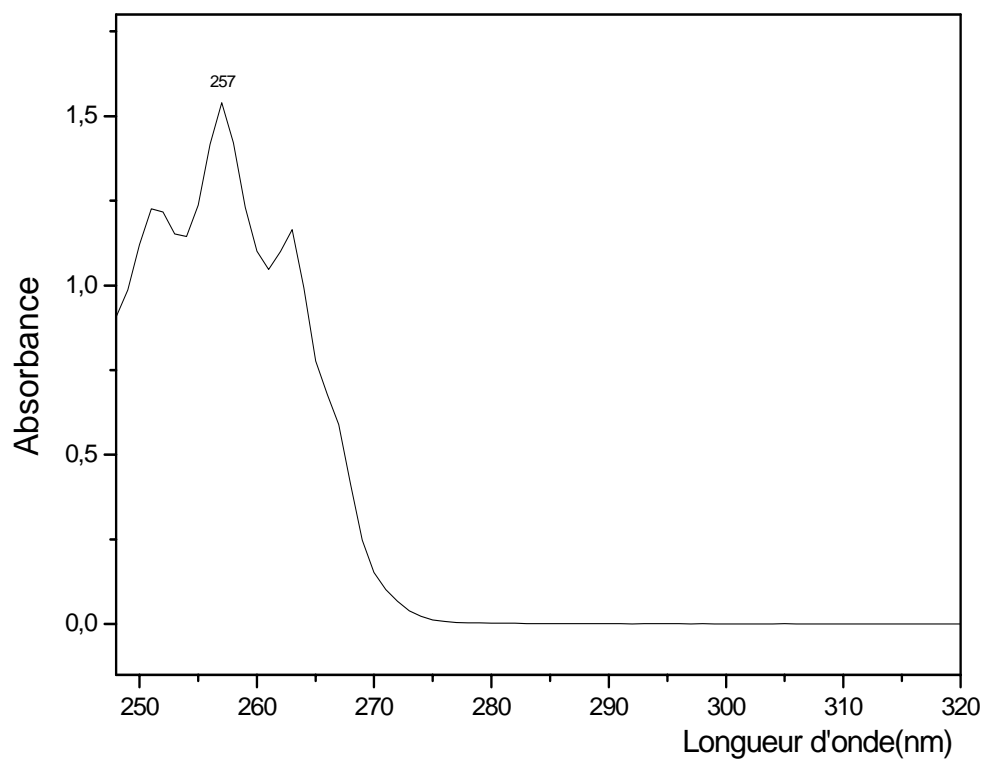
### 2.3 Analyse UV :

Les bandes d'absorption trouvées pour les polyamides synthétisés sont illustrées dans le tableau (II.8)

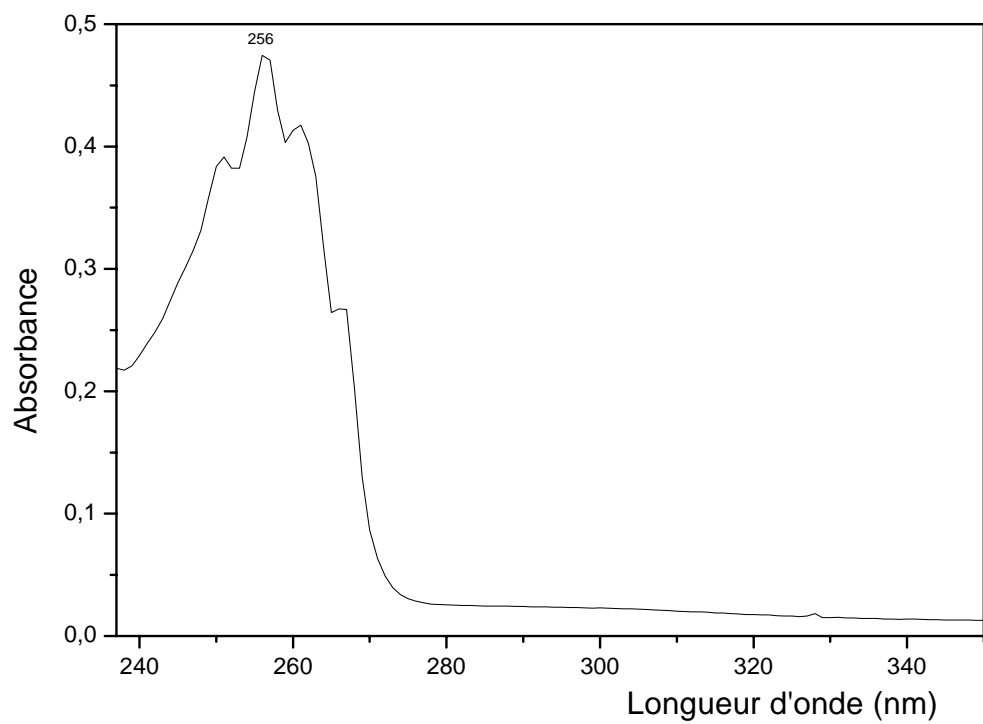
**Tableau II.8:** principales transitions  $\pi \longrightarrow \pi^*$  par UV- visible des polyamides dans H<sub>2</sub>O distillé.

Polyamide	longueur d'onde $\lambda$ (nm)
PAla	204
PAlaAH	199
PPhAlaAH	257
PLeuAH	nd
PPhGAH	256

nd :non déterminé.



**Figure II.12** : Spectre UV du PPhAlaAH

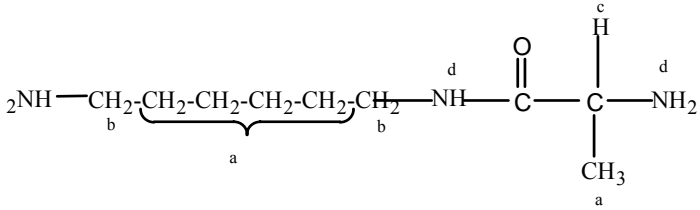
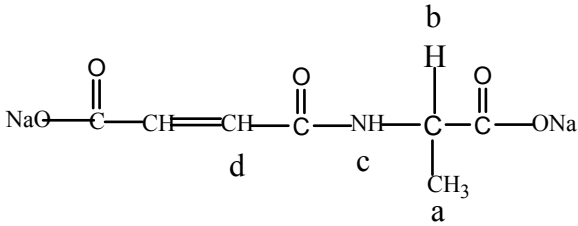
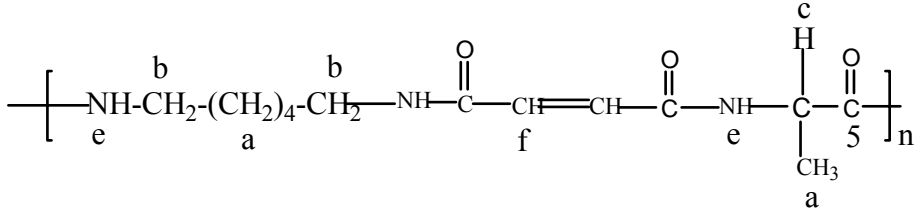


**Figure II.13** : Spectre UV PPhGAH

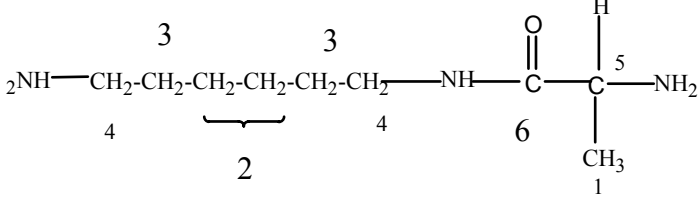
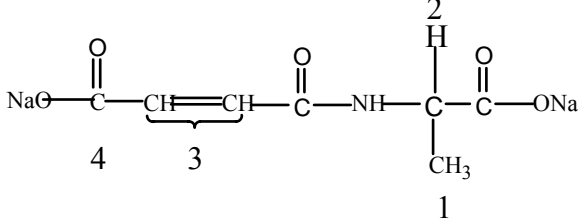
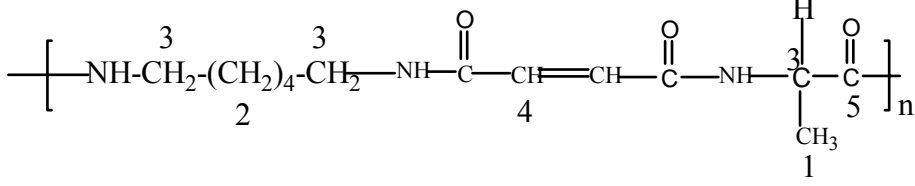
### 3. Caractérisation du PAlaHDATP et du PAlaAHDA

#### 3.1 Spectroscopie RMN<sup>1</sup>H et RMN<sup>13</sup>C

**Tableau II.9 :** Attributions des déplacements chimiques en RMN<sup>1</sup>H dans D<sub>2</sub>O.

<u>Polymère</u>	<u>Formules et attributions des déplacements chimiques (ppm)</u>
AlaHDA	
	(a) 1.27-1.47 (m, 11H, -(CH <sub>2</sub> )-, CH <sub>3</sub> ); (b) 2.82 (m, 4H, -(CH <sub>2</sub> )-NH); (c) 3.59 (1H, C-H); (d) 4.75 (N-H+H <sub>2</sub> O solvant)
AlaA	
	(a) 1.33 (3H, CH <sub>3</sub> ); (b) (3.67 (CH-N)); (c) 4.7 (N-H+H <sub>2</sub> O); (d) 6.11(S, 2H, CH=CH-C=O)
PAlaAHDA	
	1.26(a) (m, CH <sub>3</sub> ); 1.53(a) (m -(CH <sub>2</sub> )-); 2.9(b) (m, 4H, -(CH <sub>2</sub> )-N); (c) 3.5 (C-H); (e) 4.73 (N-H+H <sub>2</sub> O); (f) 6.26 (S, 2H, CH=CH-C=O)

**Tableau II.10** : Attributions des déplacements chimiques en RMN<sup>13</sup>C dans D<sub>2</sub>O.

<i>Polymère</i>	<b>Formule et attributions des déplacements chimiques (ppm)</b>
AlaHDA	<div style="text-align: center;">  </div> <p>(1) 16.70 (CH<sub>3</sub>); (2) 25.30 (2CH<sub>2</sub>); (3) 26.69 (2CH<sub>2</sub>); (4) 39.73 (CH<sub>2</sub>N); (5) 51.09 (H-C-N); (6) 170.87(C=O).</p>
AlaA	<div style="text-align: center;">  </div> <p>(1) 24.80 CH<sub>3</sub>; (2) 50.00 CH; (3) 134.59 (CH=CH); (4) 171.446, 170.350(C=O) amide</p>
PAlaAHDA	<div style="text-align: center;">  </div> <p>(1) 24.85 (CH<sub>3</sub>); (2) 27 (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; (3) 39;46 (CH<sub>2</sub>N); 53 C-H, (4) 134 (C=C); (5)171 (C=O) amide.</p>

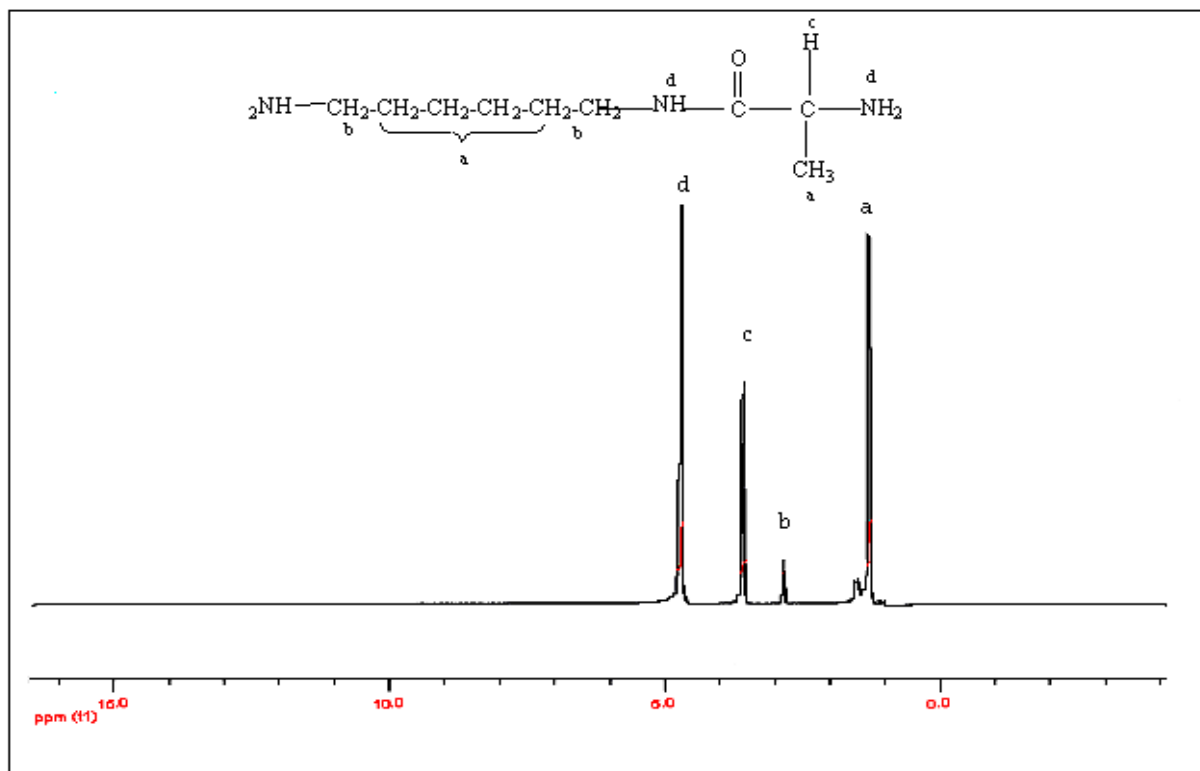


Figure II. 14 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du AlaHDA

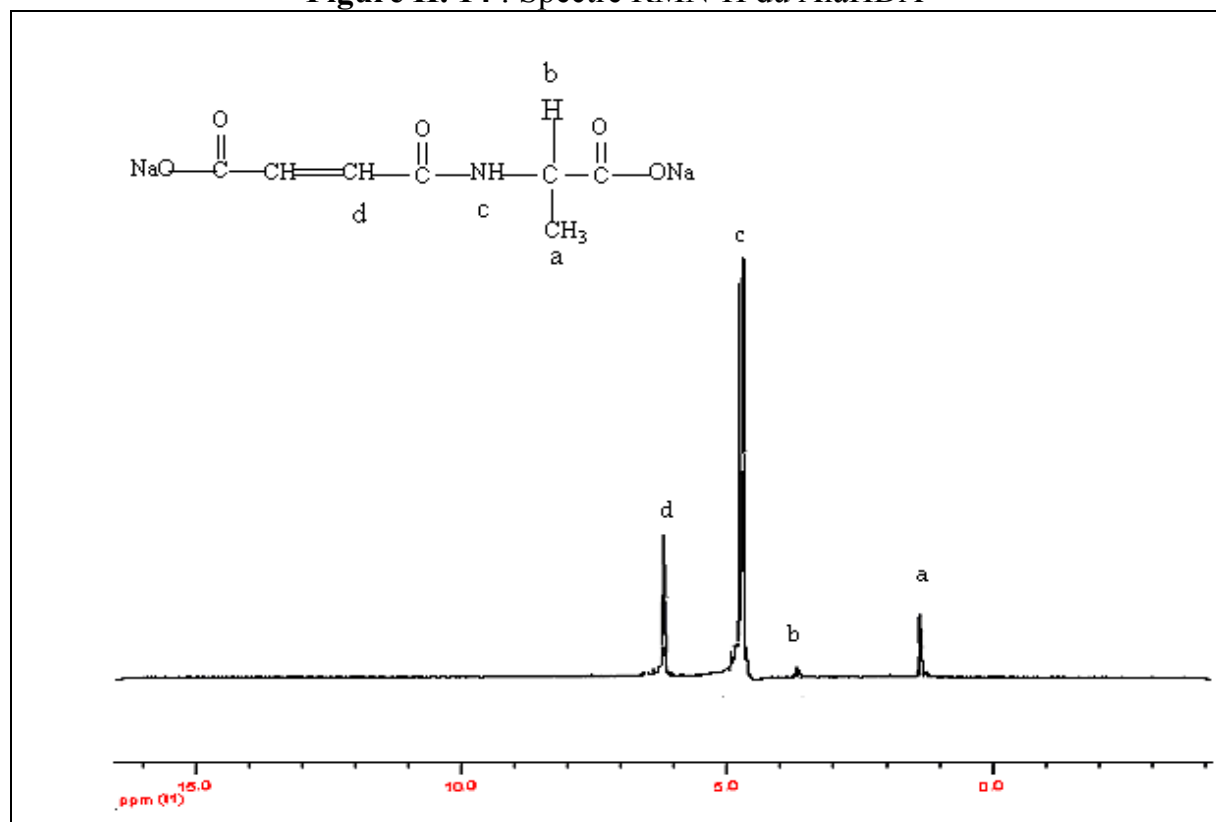


Figure II.15: Spectre RMN<sup>1</sup>H du AlaA

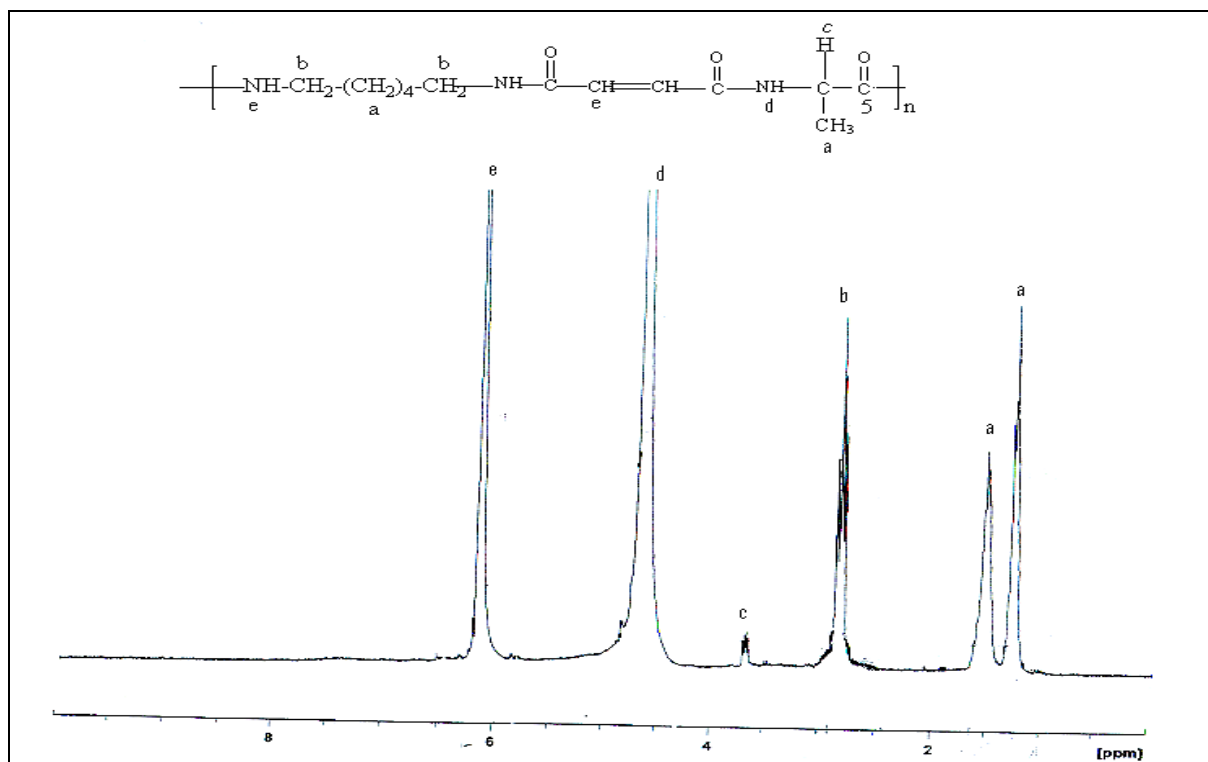


Figure II.16 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du PalaAHDA

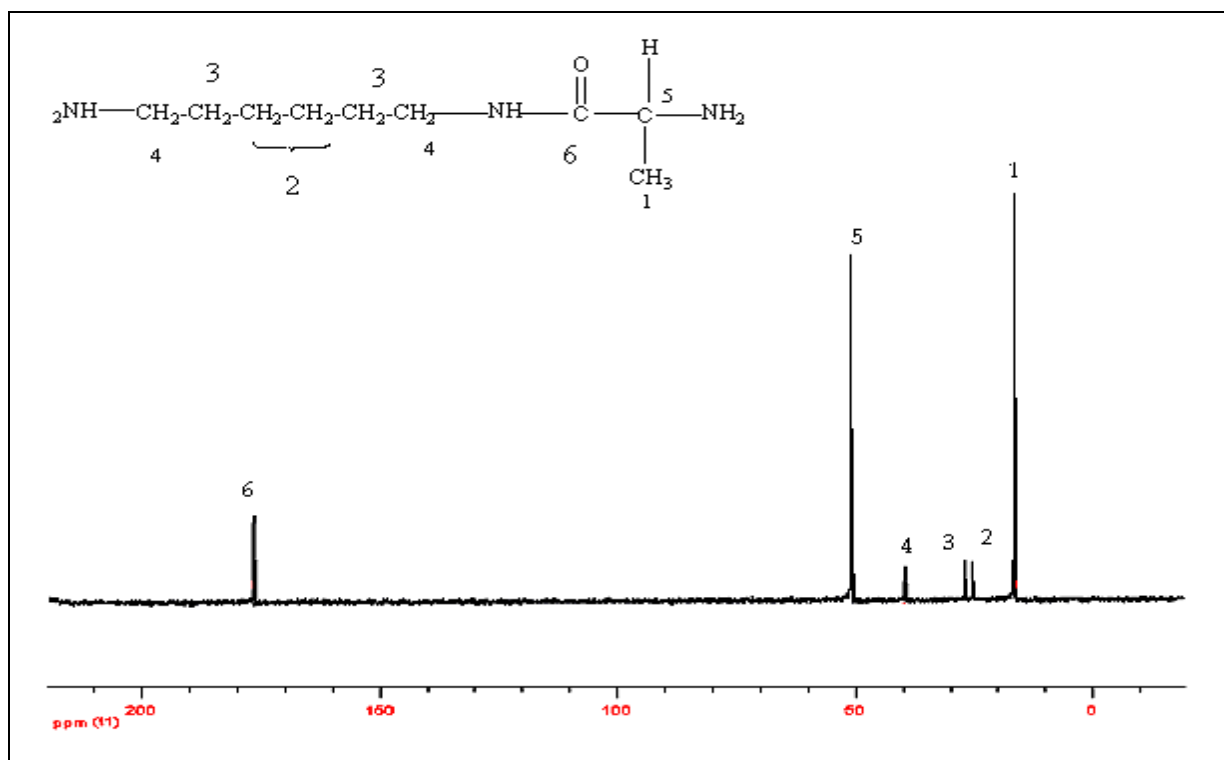


Figure II.17: Spectre RMN<sup>13</sup>C du AlaHDA

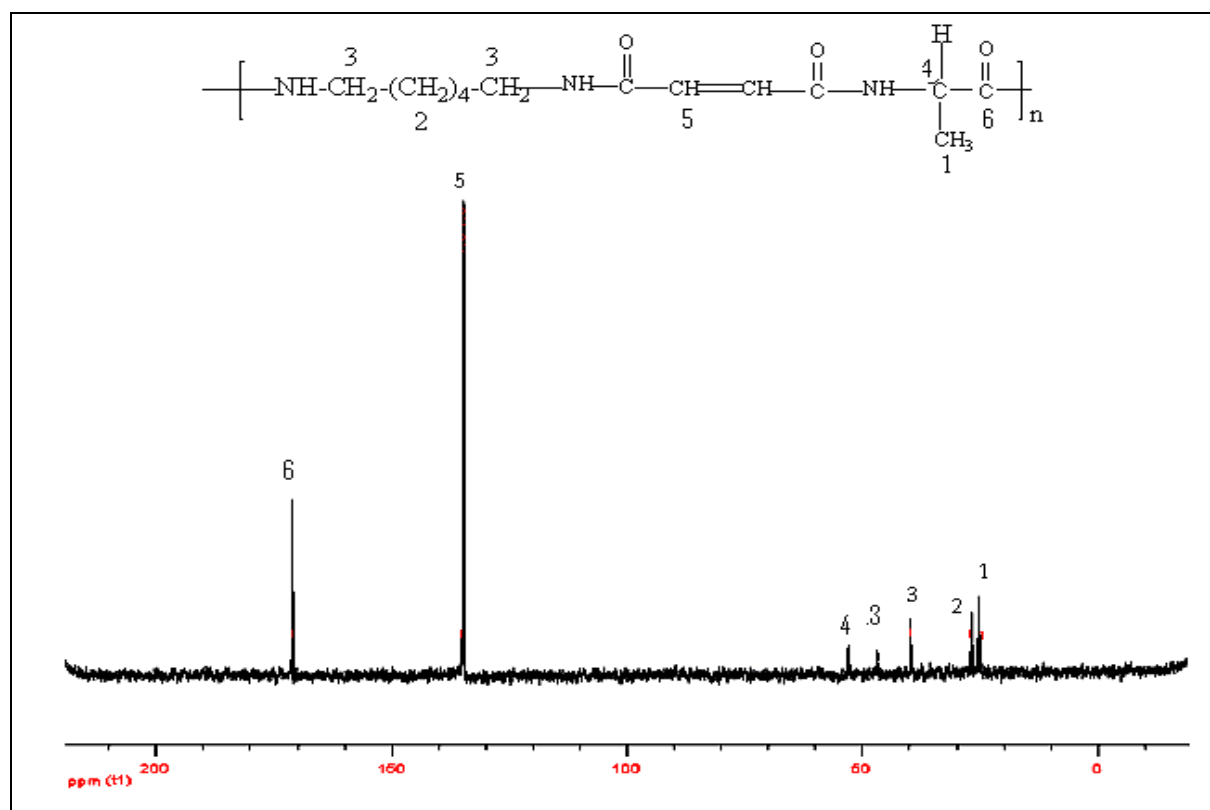


Figure II.18 : Spectre RMN $^{13}\text{C}$  du PalaAHDA.

### Remarque

On n'a pas pu interpréter les spectres RMN $^{13}\text{C}$  et RMN $^1\text{H}$  du PalaHDATP pour confirmer la formation du polymère. Néanmoins le AlaHDA utilisé dans la polycondensation avec l'acide téréphtalique a été bien obtenu et caractérisé par RMN $^{13}\text{C}$  et RMN $^1\text{H}$ .

### 3.2 Analyse Infrarouge à Transformé de Fourier :

**Tableau II.11:** principales bandes de vibration des polyamides par spectroscopie FT IR préparé sur des pastilles KBr :

Polymère	Principale bande de vibration (cm <sup>-1</sup> )
AlaHDA	3460(v N-H) ; 3084, 2933.85 (v C-H aliphatique) ; 1623,1592 (v C=O) amides ; 1515(δ N-H ;1362(v CH <sub>3</sub> ) ; 1411, 1236(v C-N).
PAlaHDATP	3480 (v N-H) ; 3078 (v C-H aromatique) ; 2932(v C-H aliphatique) ;1690(v C=O)amide ; 1620(v C=O) amide ; 1591(v C=C noyau aromatique ) ;1509(δ N-H) ; 1362(v CH <sub>3</sub> ),1412, 1236 (v C-N).
AlaA	3511(v N-H) ; 1705(v COO carboxylate acide) ; 1670 (v C=O) Amides ; 1580 (v C=C oléfine) ; 1579.83 (δ N-H) ; 1382(v CH <sub>3</sub> ) ; 1216(v C-N).
PAlaAHDA	3485 (v N-H) ; 2924, 2974-2838 (v C-H aliphatique) ;1666(v C=O) Amides ;1584 (δ N-H) ; 1381(v CH <sub>3</sub> ) ;1203(v C-N).

La comparaison des spectres des polymères et des monomères confirme la structure des polymères synthétisés :

- On remarque que dans le spectre PAlaHDATP, il y a apparition d'une vibration à 1690 cm<sup>-1</sup> attribuée au C=O amide.
- Le spectre Infra Rouge du PAlaAHDA est surtout caractérisé par la disparition de la fonction carboxylate à 1705cm<sup>-1</sup> et apparition de la bande (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> aliphatique à 2974-2838 cm<sup>-1</sup>.

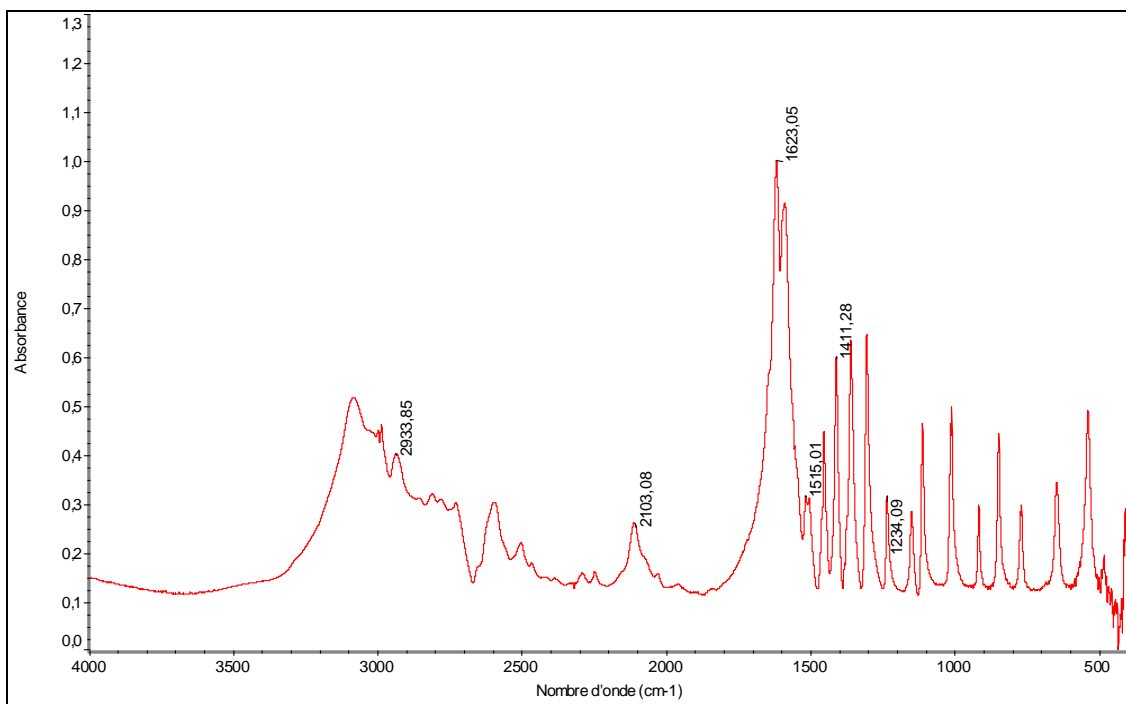


Figure II.19: Spectre FTIR du AlaHDA

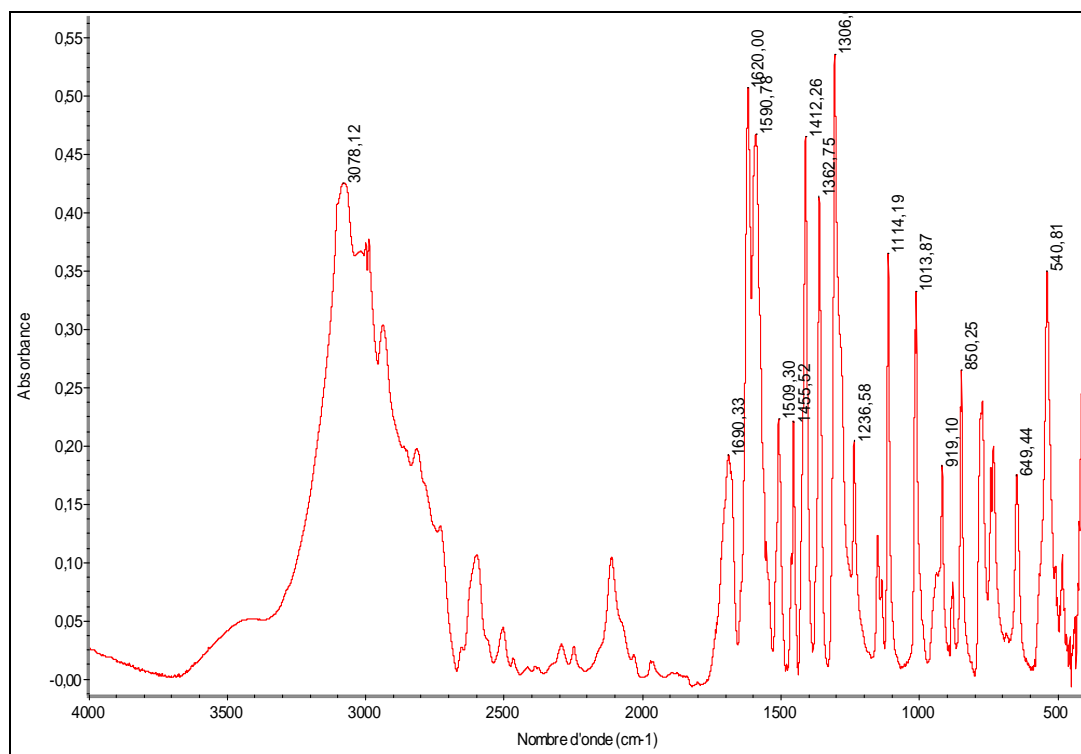


Figure II.20: Spectre FTIR du PAlaHDATP

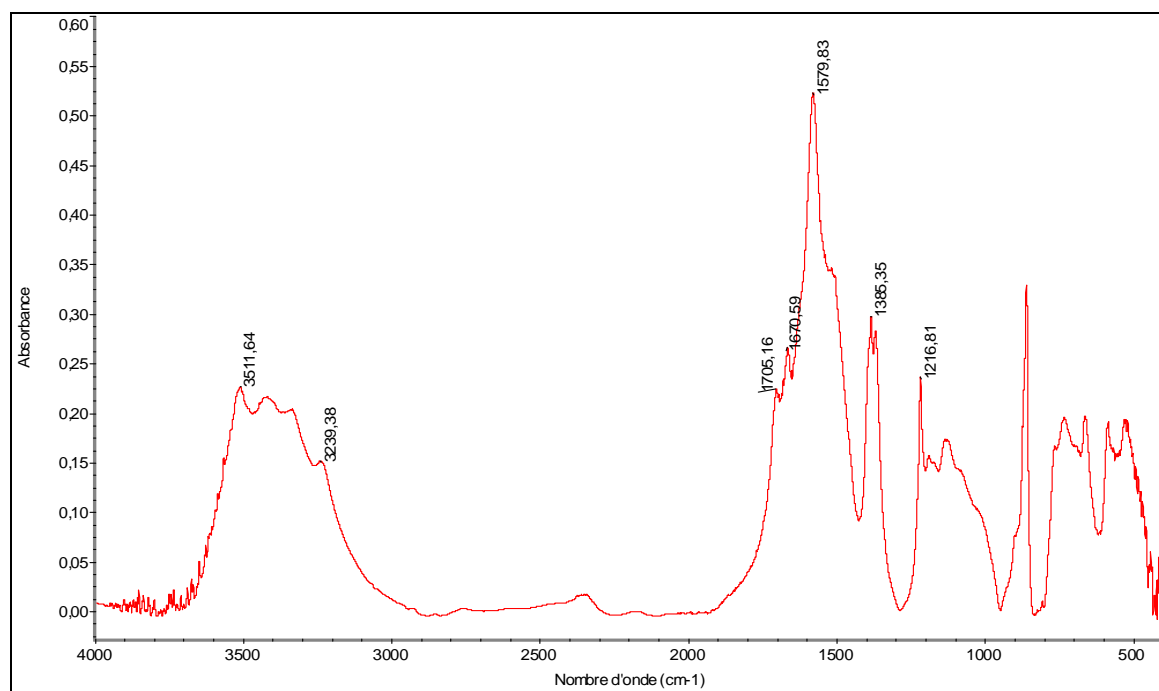


Figure 21: Spectre FTIR du AlaA

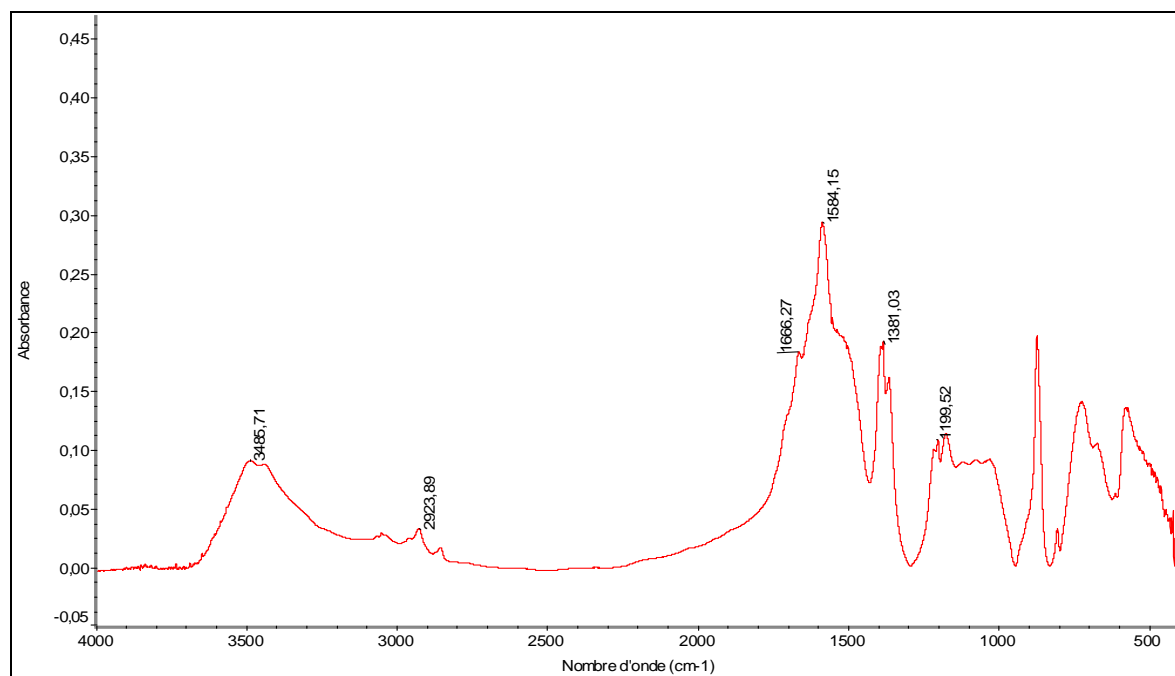


Figure 22: Spectre FTIR du PAlaAHDA

### 3.3 Mesure de viscosité

La viscosité intrinsèque de chaque polymère a été évaluée après plusieurs mesures de la viscosité spécifique.

En effet, la viscosité d'un polymère en solution varie en fonction de sa concentration et peut être déterminée par la mesure du temps d'écoulement d'une solution de polymère ( $t$ ) et du solvant pur ( $t_0$ ).

La viscosité réduite  $\eta_{red}$  est donnée par l'expression :

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o C} = \frac{t - t_o}{t_o C}$$

Où :  $t$ : temps d'écoulement de la solution.

$t_0$ : temps d'écoulement du solvant.

$\eta$ : viscosité absolue de la solution.

$\eta_o$  : viscosité absolue du solvant.

Le tracé  $\eta_{red} = f(C)$  présente pour la plupart de nos polymères deux régions distinctes (figures II.23, II.24, II.25).

- Domaine des concentrations relativement élevées [0.3-0.5g/dl] : le tracé présente une variation linéaire.
- Domaine des concentrations inférieures à 0.3g/dl où une déviation positive est observée. Celle ci traduit un effet « polyélectrolyte » dans ce domaine de concentrations.

Des résultats similaires furent trouvés pour le poly (p-phénylène téréphtalamide) et autres dans différents solvants<sup>[97]</sup>. Des explications ont été données pour ce phénomène :

- Les associations inter chaînes .
- Les interactions inter chaînes<sup>[98]</sup>.
- L'effet polyelectrolyte<sup>[99]</sup>.

Le tracé  $\eta_{red}$  en fonction de la concentration (figures : II.23 ; II.24 ; II.25) dans ce cas ne peut être extrapolé à dilution infinie pour la détermination de la viscosité intrinsèque. Ce problème peut être résolu par l'ajout d'une faible quantité de sels de bas poids moléculaires où par l'application des approches proposées par différents auteurs

- Fuoss <sup>[100-102]</sup> en traçant la courbe  $\frac{1}{\eta_{red}} = f(\sqrt{C})$

Dont la valeur de l'ordonnée à l'origine représente l'inverse de la viscosité intrinsèque du polymère.

- Fedors <sup>[103]</sup> qui propose l'examen de la variation de la viscosité relative en fonction de l'inverse de la concentration, cette dernière étant exprimée par la relation .

$$\frac{1}{2}(\eta_{rel}^{1/2} - 1) = f(1/c)$$

Avec :  $\eta_{rel} = \eta / \eta_0 = t/t_0$

Les valeurs de viscosité intrinsèques ont été tirées à partir des diagrammes

$\frac{1}{\eta_{red}} = f(\sqrt{C})$  illustrés par les figures (II.26, II.27, II.28), obtenus par application de l'équation de la linéarisation de Fuoss dans le domaine de concentration inférieure à 0.3g/dl.

Le tableau II.12 regroupe ces valeurs.

**Tableau II.12** : valeurs des viscosités intrinsèques des polyamides dans le domaine des concentrations inférieurs à 0.3 g/dl déterminées par l'application de l'approche de Fuoss :

Polyamide	$\eta$ (dl/g)
PPhGAH	1
PHTP <sup>[26]</sup>	0.66
PLeuAH	0.41
PPhAlaAH	0.19
Polyester amides avec alanine <sup>[59]</sup>	1.05-0.56
Polyester amides avec glycine <sup>[59]</sup>	0.77-0.45
Polyester amides avec lysine <sup>[59]</sup>	0.5-0.8

D'une manière générale les viscosités intrinsèques des polyamides contenant des chaînes aliphatiques sont plus faibles que celle des polyamides contenant des groupent phényl, exception faite pour l'alanine ou le contraire est observé ce qui ne peut être expliqué que par la grande solubilité de L-alanine par rapport à la phényl alanine .

(PHTP <sup>[29]</sup> : poly (hexanediamine-téréphtalique)

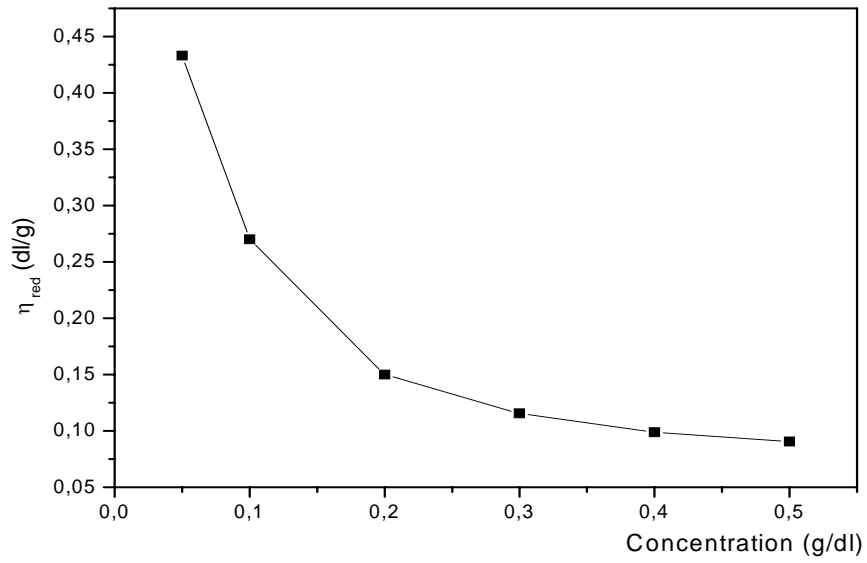


Figure II.23 : Viscosité réduite en fonction de la concentration de PPhGAH

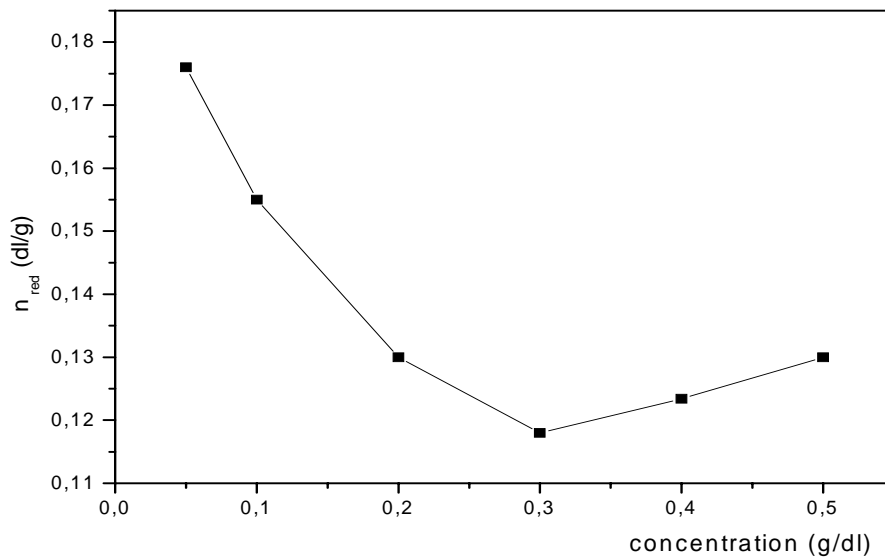


Figure II.24 : Viscosité réduite en fonction de la concentration de PPhAlaAH.

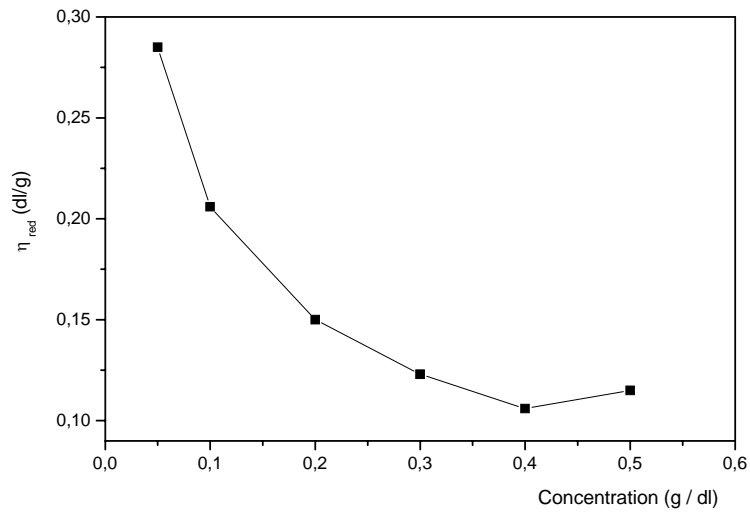


Figure II.25 : Viscosité réduite en fonction de la concentration de PLeuAH.

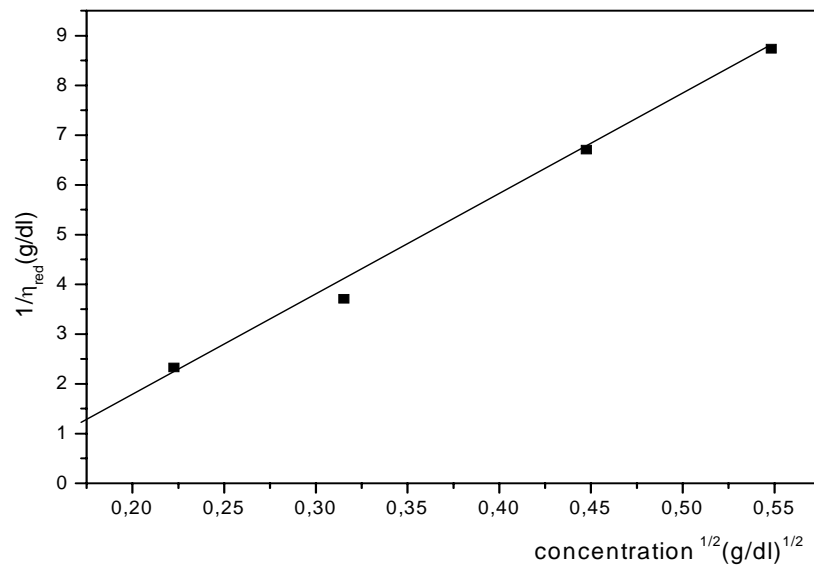
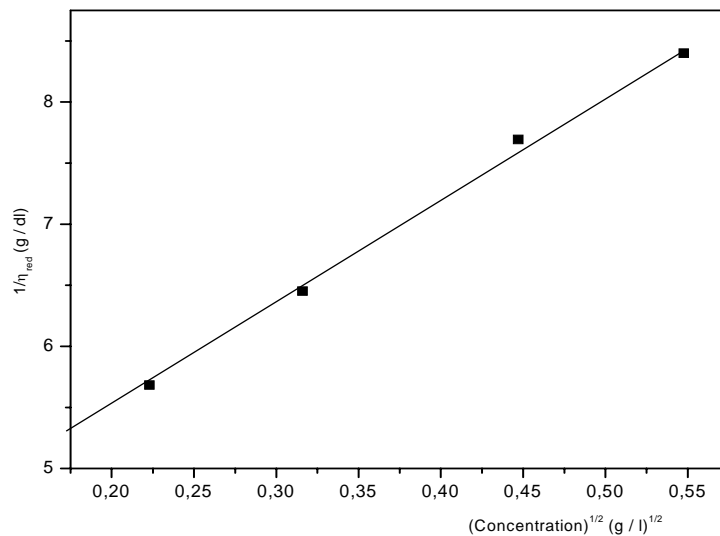
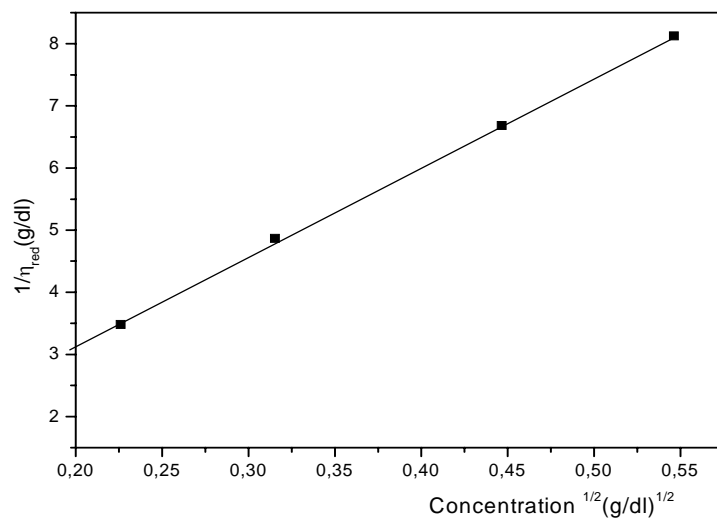


Figure II.26 : variation de l'inverse de la viscosité réduite en fonction de la racine carré de la concentration du PPhGAH.



**Figure II.27 :** variation de l'inverse de la viscosité réduite en fonction de la racine carré de la concentration du PPhAlaAH.



**Figure II.28:** variation de l'inverse de la viscosité réduite en fonction de la racine carré de la concentration du PLeuAH.

## **CONCLUSION**

- \* Dans cette partie, nous avons d'abord synthétisé l'homopolymère de L-alanine dont le degré de polymérisation a été déterminé par RMN<sup>1</sup>H.
- \* Puis Nous avons préparés des polyamides par polycondensation de deux acides aminés : un acide aminé et l'acide 6-amino hexanoïque.
- \* Des composés bifonctionnels contenant le L-alanine (AlaHDA et AlaA) ont été synthétisés et ont été polymérisés avec de l'acide téréphtalique et avec l'hexaméthylène diamine.
- \* Ces polymères et les macromonomères correspondants ont été caractérisés par RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup> C et spectrométrie UV et FTIR.
- \* Les polyamides obtenus sont solubles dans l'eau (hydrosolubles).
- \* Le macromonomère AlaA pourra être utilisé en copolymérisation radicalaire.

## *CHAPITRE III*

### *SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYTHIOAMIDES*

## RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

### 1. Introduction

Contrairement au polyamides, l'étude des polythioamides où l'oxygène du carbonyle est remplacé par le soufre, volontairement on très peu étudié [104-106].

Les premières macromolécules polythioamides ont été synthétisées par Ogata et Coll [107]. Leon et Coll [108] ont décrit, très succinctement, la synthèse de quelques polythioamides de type aliphatique et semi aromatique en milieux aqueux.

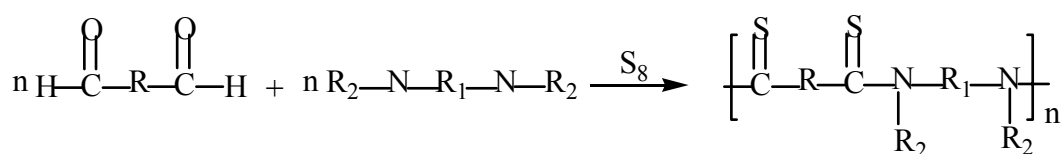
Gressier et Levesque [109-111] ont synthétisé des polythioamides de types aliphatiques, aromatiques et semi aromatiques en milieux aqueux à partir de bis dithioesters et de diamines entre 0°C et 30°C, en phase homogène dans le mélange DMF/toluène. Généralement, ces polythioamides présentent un point de fusion et de transition vitreuse plus faible que leurs homologues polyamides.

Takaki Kanbara [112] a préparé des polythioamides à partir de dialdéhydes et diamines avec le soufre en utilisant la réaction de willgerodt-kindler. Les polythioamides obtenus ont montré une faible stabilité thermique mais une bonne solubilité par rapport aux polyamides analogues.

### Réaction de Willgerodt-Kindler

Elle est utilisée dans la synthèse des thioamides. Dans cette réaction les réactifs sont les aldéhydes ou les cétones réagissent avec les amines en présence de soufre.

C'est une méthode importante de synthèse de thioamide à partir d'aldéhyde ou de cétone et d'amine en présence du soufre [112].





## ***PARTIE EXPERIMENTALE***

### **1. Produits et solvants**

- Le chlorure d'isophthaloyle et le chlorure de téréphtaloyle ont été purifiés par recristallisation dans l'hexane.
- La thiourée (Merck) a été utilisée sans purification préalable.
- Le DMSO ; NMP (1-méthylpyrrolidon-(2)); acétone ; éthyl éther ont été utilisés sans purification préalable.

### **2. Modes opératoires**

#### **2.1. Modification chimique d'un polyamide en polythioamide** <sup>[113]</sup>

Dans un ballon tricol de 100 ml muni d'un agitateur magnétique, on introduit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> (4.44g, 0.01 mole), 10 ml de toluène, puis le méthanol (2.9 ml).

Le tricol est muni d'une garde relié à un tube en plastique qui plonge dans de l'eau de javel pour recueillir H<sub>2</sub>S dégagé au cours de la formation du réactif de DAVY.

- a- On chauffe à 40°C puis à 120°C puis à 170°C pendant 10 à 15 minutes jusqu' à ce que le dégagement de H<sub>2</sub>S cesse.
- b- On ajoute PAlaAH (1g, 0.005mole) à 100°C. On chauffe à cette température pendant quelques minutes, puis 10 à 15 minutes à 130°C. La solution se colore en rose.
- c- On ajoute à 130°C P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> (2.2g, 0.005mole) puis on chauffe à 160°C pendant 20 à 30 minutes.

Le produit est solubilisé dans le NMP puis précipité dans H<sub>2</sub>O.

#### **2.2. Synthèse de co poly (amide- thioamide)s par polycondensation**

Dans un ballon tricol muni d'une entrée d'azote, d'un réfrigérant et sous agitation magnétique on met  $2.5 \cdot 10^{-3}$  mole de thiourée, de l'acide phtalique, le dichlorure d'isophthaloyle ou le dichlorure de téréphtaloyle en quantité stœchiométrique dans 7ml de solvant, on ajoute 3ml de triméthyl amine, le mélange réactionnel est maintenu sous agitation et sous azote à 60°C pendant 24h.

Dans le cas de PIPT, on obtient une solution de couleur jaune. On récupère le polymère par précipitation dans H<sub>2</sub>O.

Pour le PTPT, la couleur de la solution change du jaune clair au blanc laiteux. Quelques minutes après, on ajoute 3cc de triéthyl amine, la couleur change encore une fois au jaune rouge.

A la fin de la réaction, on obtient une solution jaune orangé trouble et apparition d'un précipité au fond du ballon. On filtre la solution et on obtient un solide jaune. Le filtrat est précipité dans H<sub>2</sub>O, on obtient encore une fois un solide jaune.

Le précipité, obtenu après filtration, est lavé plusieurs fois à l'éther et à l'acétone. Après séchage, le polymère est purifié par redissolution dans le DMSO puis reprécipitation dans l'eau, lavé à l'acétone et ensuite séché sous vide jusqu'à poids constant.

Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau III.1.

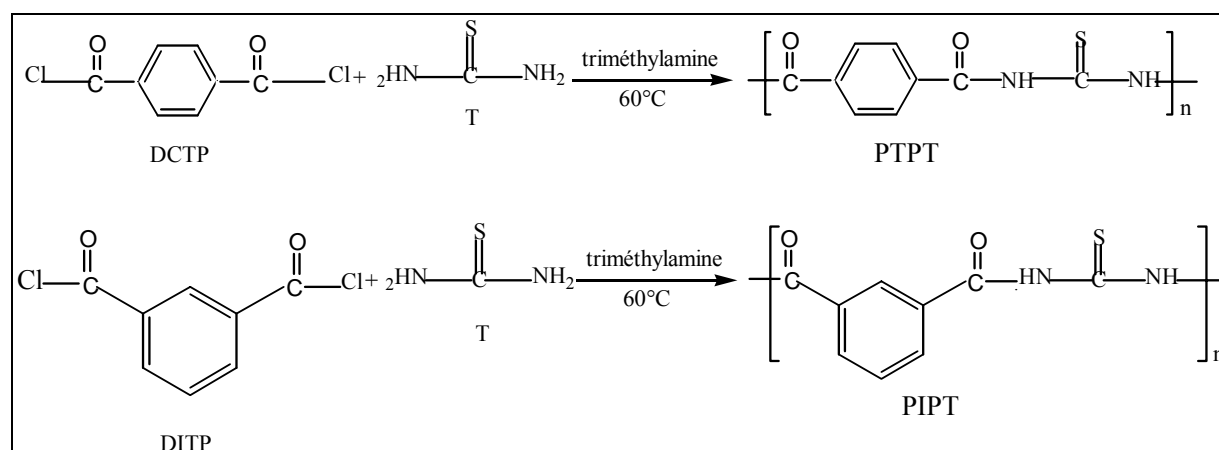


Schéma 19

Tableau III.1

N°	Acides 10 <sup>-3</sup> mole	Thiourée 10 <sup>-3</sup> mole	La base et volume	solvant	Température (°C)	Temps (h)	Rondement %
1	PIPT 2.5	2.5	Trimethyl-Amine (3cc)	DMSO	60	24	49
2	PTPT 2.5	2.5	Trimethyl-Amine (3cc)	NMP	60	24	30
3	Phtalique 2.5	2.5	Trimethyl-Amine (3cc)	NMP	60	24	--
4	Phtalique 2.5	2.5	Pyridine (3cc)	NMP	60C	24h	--

### **3. Caractérisation**

#### **3.1. Points de fusion**

Les points de fusion des polyamides synthétisés ont été mesurés à l'aide d'un appareil Stuart Scientifique SMP3.

#### **3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)**

L'analyse par FTIR est réalisée sur un appareil de marque Nicolet 560, avec une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$  et un nombre de balayage égal à 60.

Les échantillons des polythioamides ou de co poly (amide-thioamide) ont été préparés sous forme de pastilles KBr à 3 % en polymère, puis séchés dans une étuve à vide.

#### **3.3. Analyse par RMN**

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés à 300 MHz. Les produits sont dissous dans le diméthyl sulfoxyde deutérié et le TMS comme référence interne.

#### **3.4. Spectroscopie UV-Visible**

Les spectres d'absorption dans l'ultrat-violet et visible, ont été réalisés en solution dans le DMSO et le NMP à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type Lambda-20 Perkin Elmer, à température ambiante.



## RESULTATS ET DISCUSSIONS

### 1. Spectroscopie IR

a. La figure III.1 représente deux spectres FTIR du PTAlaAH et du PAlaAH dans la zone d'absorption  $1700-400\text{ cm}^{-1}$ . Par comparaison des deux spectres FTIR on note pour le spectre PTAlaAH la disparition du pic C=O à  $1630\text{ cm}^{-1}$  et l'apparition d'une large bande qui correspond à la vibration du groupement thiocarbonyl qui est représentée par une ou plusieurs absorptions dans la zone  $1400-800\text{ cm}^{-1}$ .

Selon la recherche bibliographique <sup>[114,115]</sup>, parmi ces bandes, une ou plusieurs bandes peuvent être attribuées aux groupement C=S des thioamides :

$1400, 1238, 1055\text{ et }885\text{ cm}^{-1}$ .

Marwell, Radzitzky et Brader <sup>[116]</sup> ont proposé l'intervalle  $1265-1180\text{ cm}^{-1}$  pour les thioamides. Les principales bandes de notre polythioamide apparaissent à :

$\gamma\text{C-N} : 1536\text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma\text{C=S} : 1253, 1149, 969\text{ cm}^{-1}$ .

b. Les spectres FTIR (figure III.3, III.4) confirment pour les deux structures PTPT et PIPT la présence du groupement N-H amide et thioamide par une absorption assez intense comprise entre  $3474-3500\text{ cm}^{-1}$ . La bande (C=O) des amides  $1687\text{ et }1692\text{ cm}^{-1}$  et la disparition de la bande à  $1700\text{ cm}^{-1}$  de C=O au dichlorure d'iso et téréphthaloyle. On note également la vibration du squelette de noyau aromatique aux environs de  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

Plusieurs bandes d'absorption existent dans la région  $1300-1000\text{ cm}^{-1}$  dont certaines peuvent être liées à la présence de la double liaison C=S :

( $1421, 1238, 1184$  pour le PIPT et  $1425, 1290, 1108$  pour le PTPT)

Les principales bandes caractéristiques de ces polymères sont regroupés dans le Tableau III.2

Les spectres FTIR du PTPT et du PIPT sont illustrés dans les figures ( III.3 ,III.4).

**Tableau III.2** : principales bandes des vibrations relatives au PTPT et PIPT.

Le polymère	Nombre d'onde en (cm <sup>-1</sup> )
PTPT	3443 (v N-H) ; 3065 (v C-H aromatique ) ; 1686 (v C=O)amides ; 1612 (v C=C noyau aromatique ) ; 1540 (v N-H) ; 1425, 1234 (v C-N) ; 1106 (v C=S).
PIPT	3474 (v N-H) ; 3010(v C-H aromatique ) ; 1692(v C=O)amide ; 1611(v C=C noyau aromatique ), ;1421, 1283 (v C-N) ;1164 (v C=S).

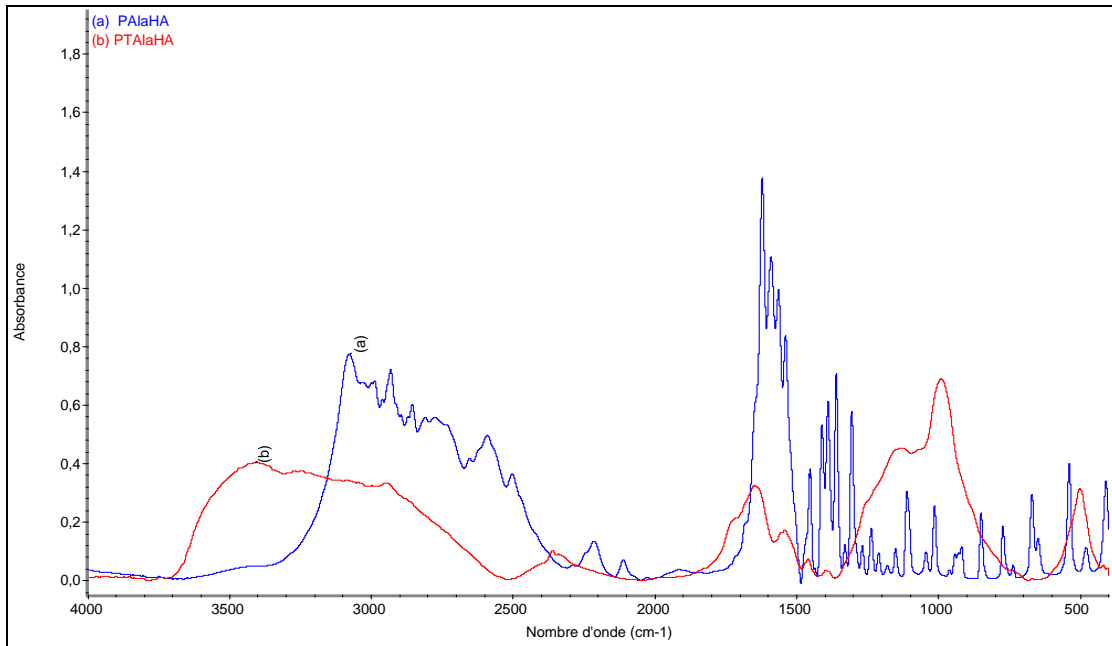


Figure III.1: Spectre FTIR du PalaAH (a)et PTalaAH (b) .

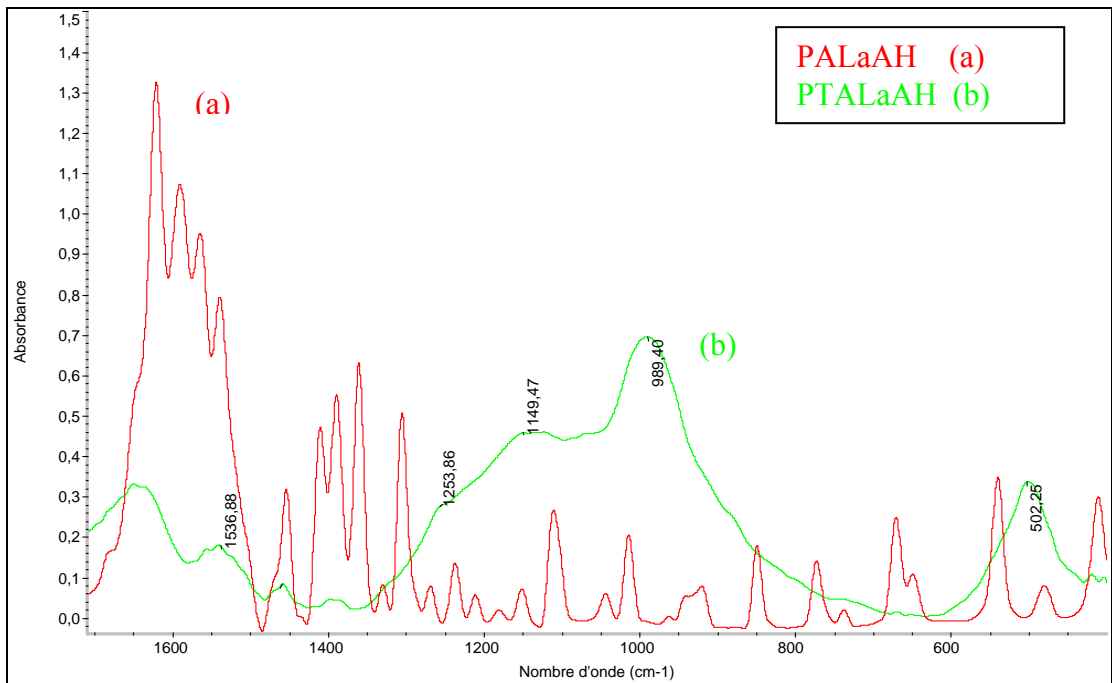


Figure III.2 : Spectre FTIR du PalaAH (a) et PTalaAH (b) dans la zone d'absorption 1700-400cm<sup>-1</sup> .

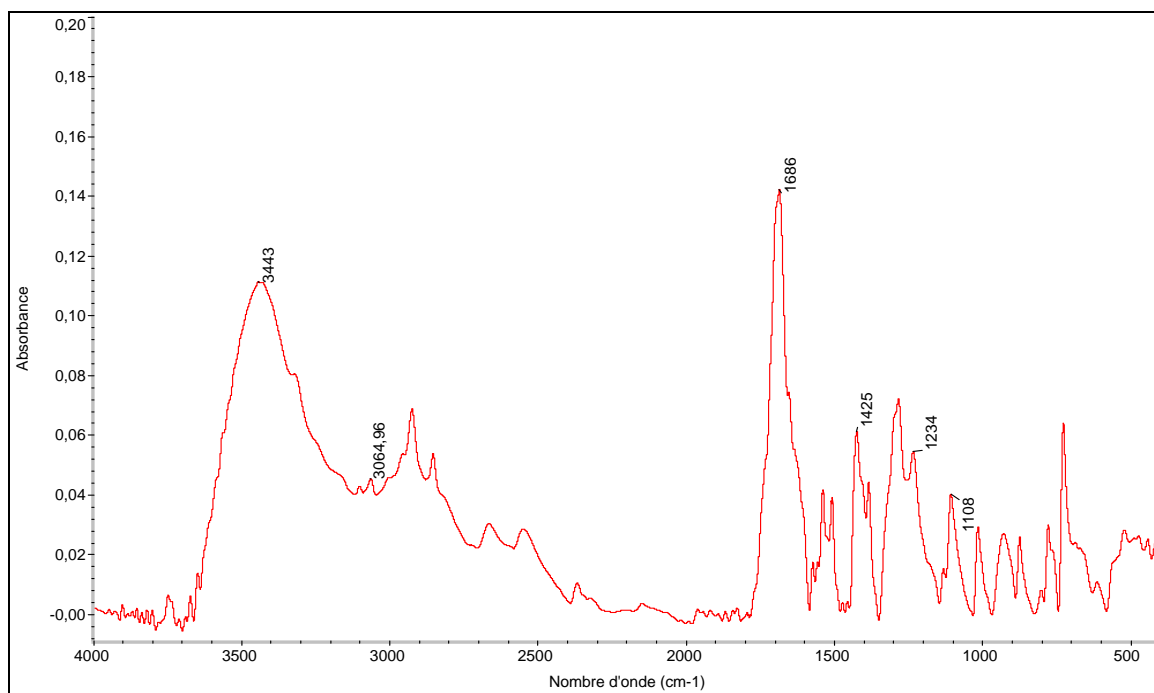


Figure III.3 : Spectre IR de PTPT dans le NMP.

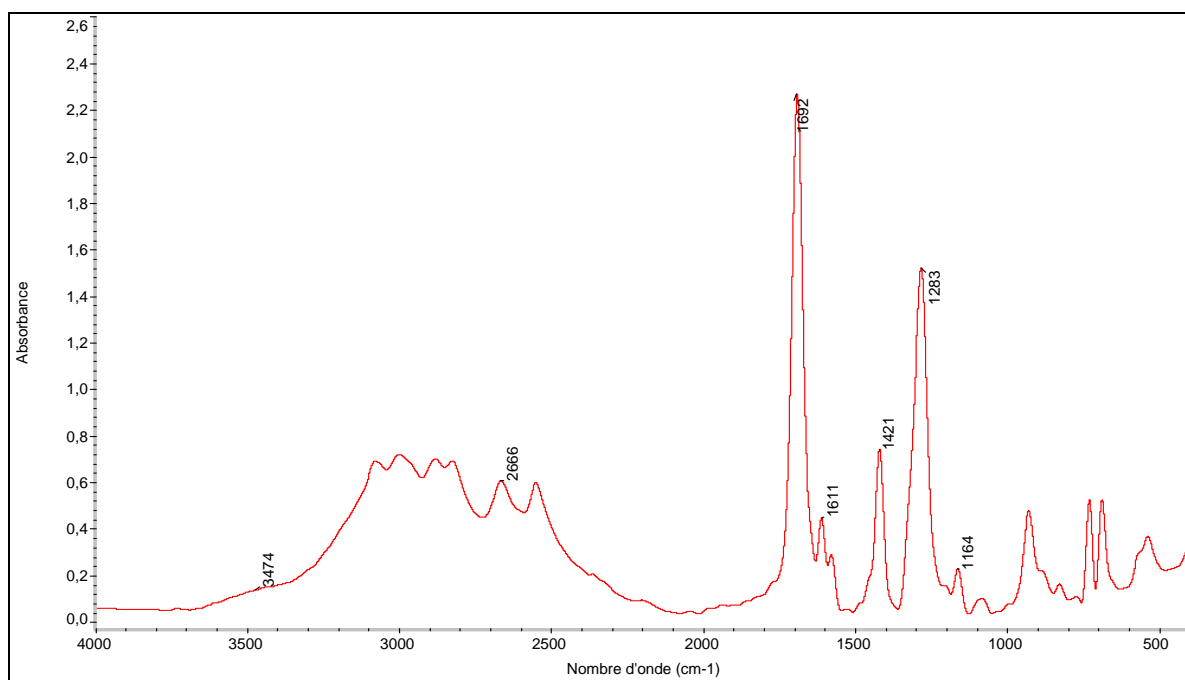


Figure III.4 : Spectre IR de PIPT dans le DMSO.

## 2. Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres RMN obtenus dans DMSO-d6 permettent d'identifier les protons caractéristiques de la structure co poly (amide-thioamide) (PTPT et PIPT).

Les spectres (RMN<sup>1</sup>H) PIPT et (RMN<sup>13</sup>C) PTPT sont illustrés dans les figures (III.4, III.5, III.6).

**Tableau III.3** : les principaux déplacements chimiques en RMN<sup>13</sup>C et RMN<sup>1</sup>H (DMSO-d6) des co poly (amide-thioamide).

Le polymère	Les déplacements chimiques en (ppm)
PTPT RMN <sup>13</sup> C	130,136,137.39(C aromatique); 167(C=O); 183(C=S)
PIPT RMN <sup>1</sup> H	7.58(tr, 1H, b); 8.12(d, 1H, c) ; 8.17(tr, 1H, a); 8.48(d,1H, a); 12.35(2H, N-H, e)

## 3. Analyse UV

Les bandes d'absorptions trouvées pour les polythioamides synthétisés sont illustrées dans le tableau (III.4)

Les spectres UV polythioamide et co poly (amide-thioamide) sont montrés en figures (III.8, III.10 et III.11).

**Tableau III.4** : UV- visible des polythioamides dans le DMSO et le NMP; Transition  $\pi \longrightarrow \pi^*$  et la Transition  $n \longrightarrow \pi^*$  respectivement.

Polythioamide	Solvant	Longueur d'onde $\lambda$ ( nm)	Longueur d'onde $\lambda$ ( nm)
PIPT	DMSO	271 - 285	-
PTPT	DMSO	280-287	328
PTAlaAH	NMP	-	310

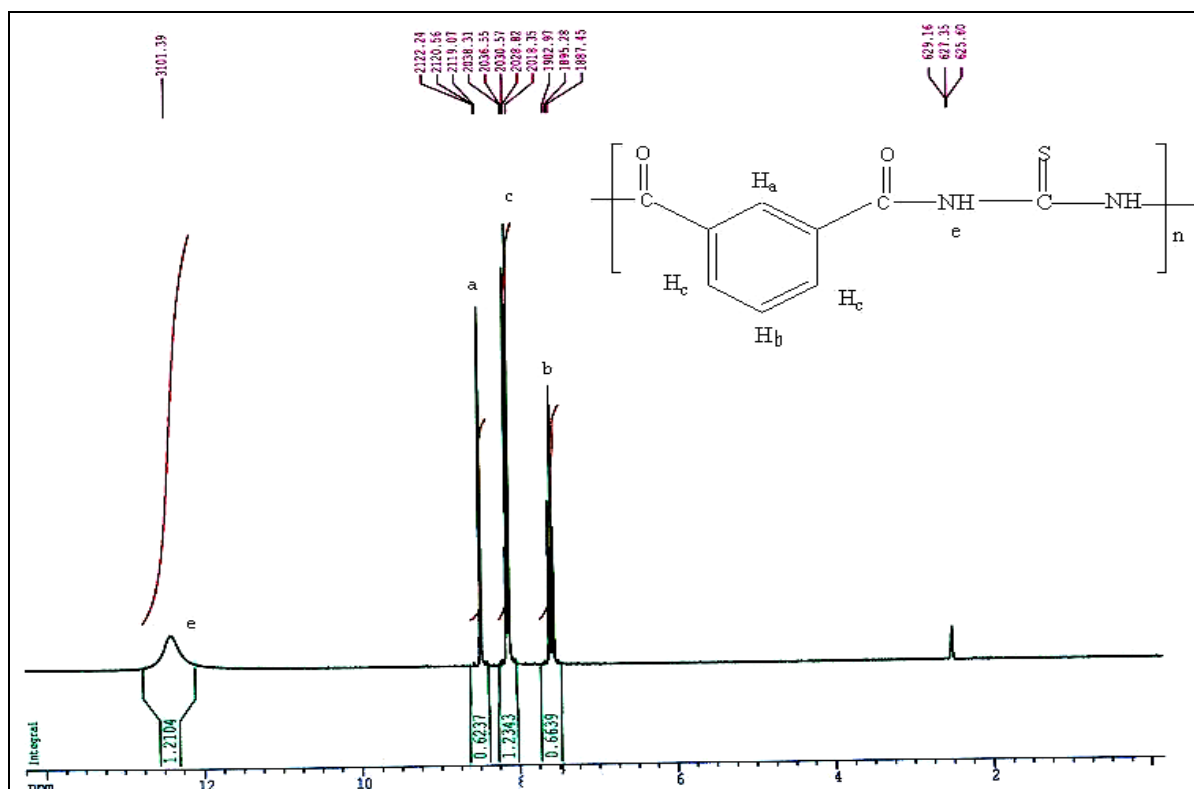


Figure III.5 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du PIPT.

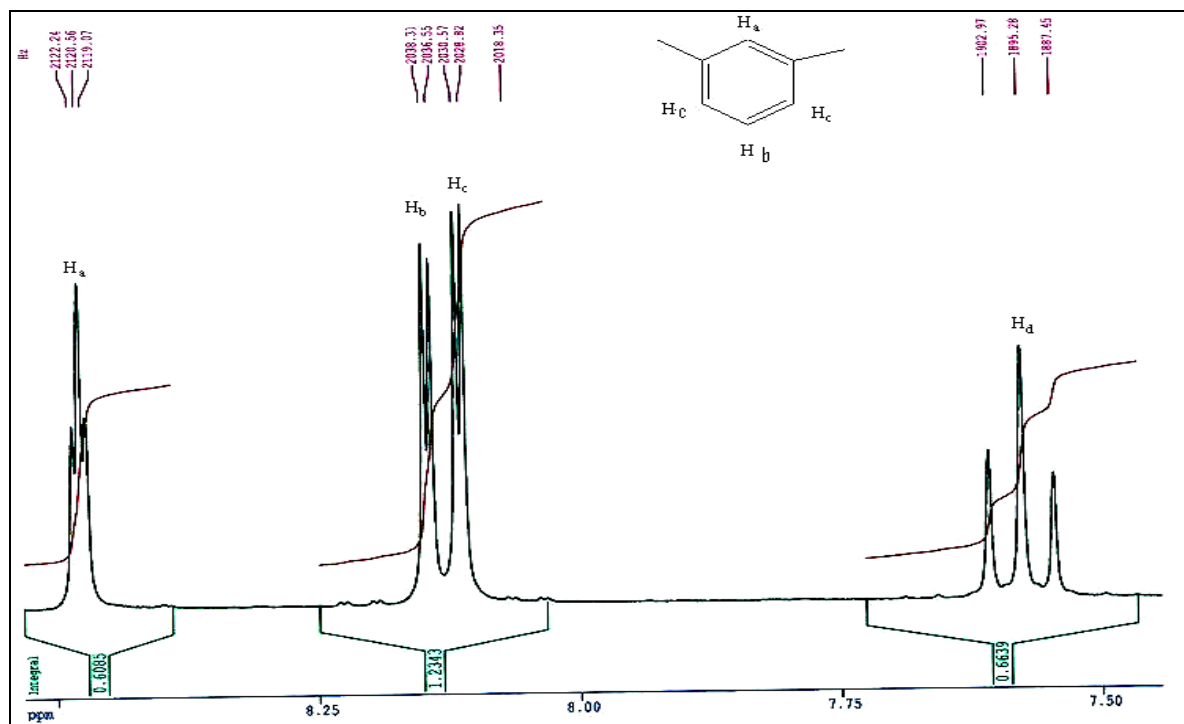


Figure III.6 : Spectre RMN<sup>1</sup>H du PIPT dans la zone (7.5-8.5 ppm).

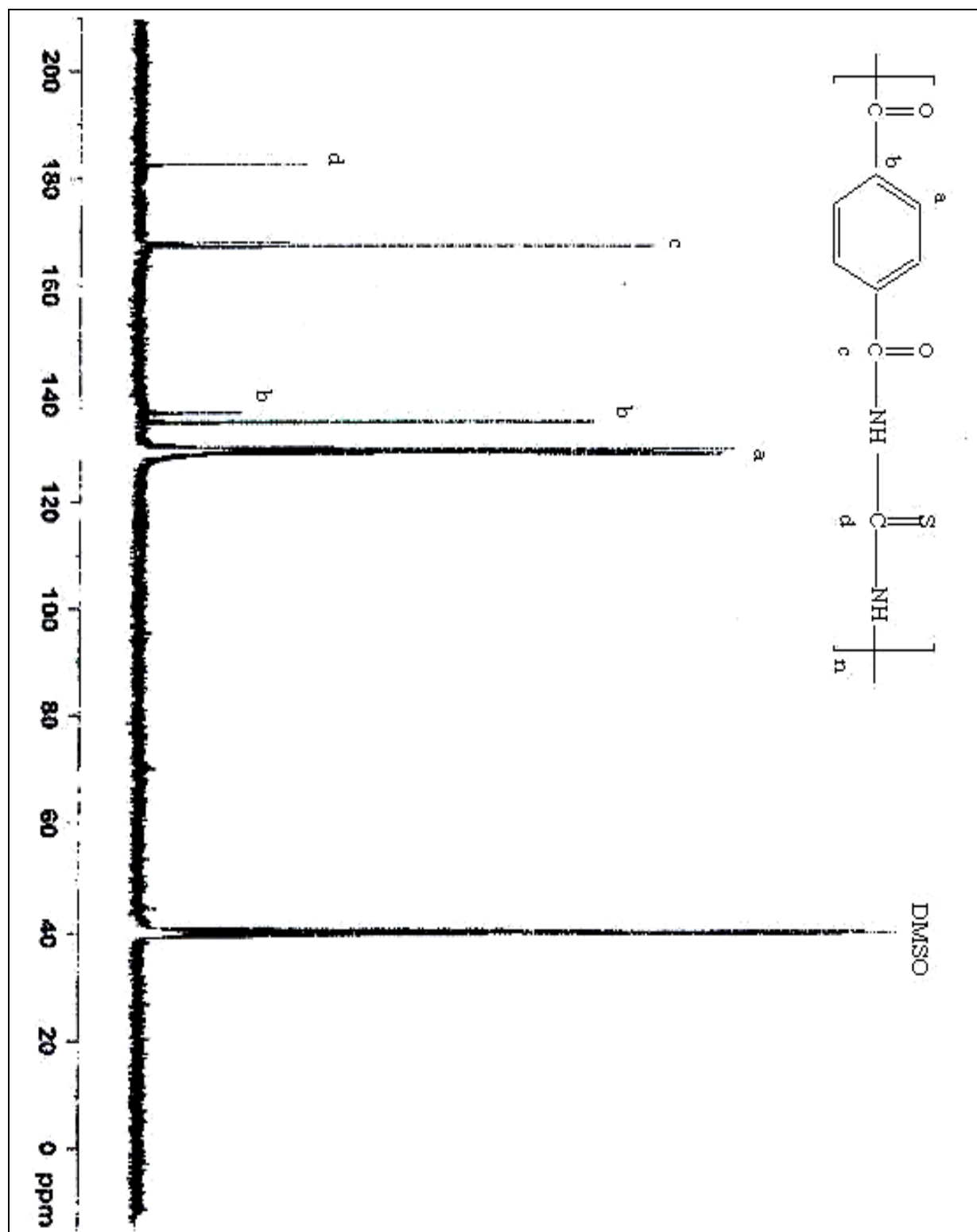
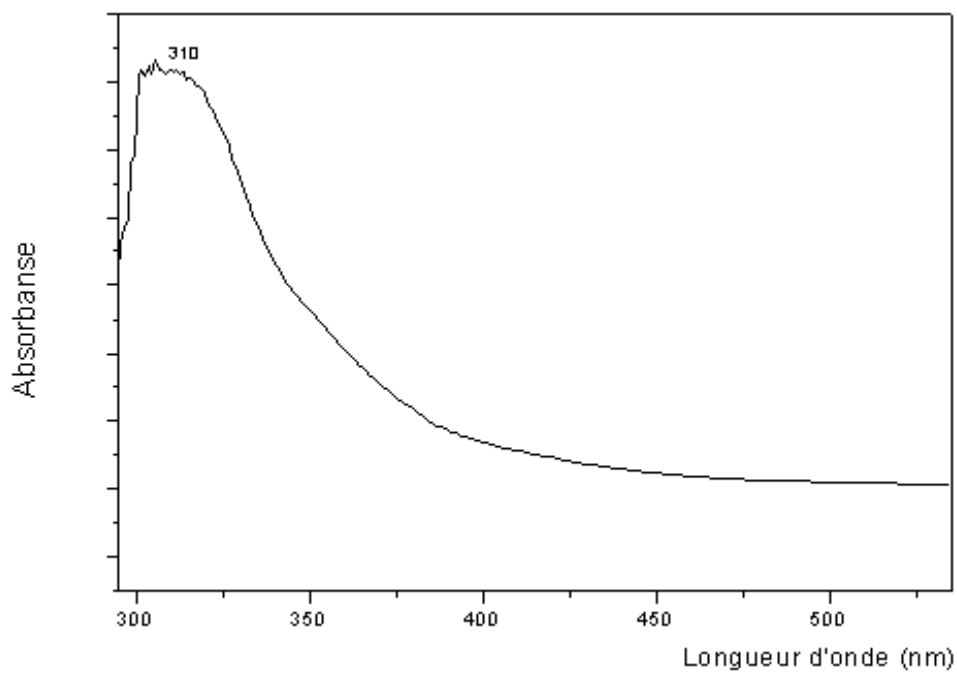
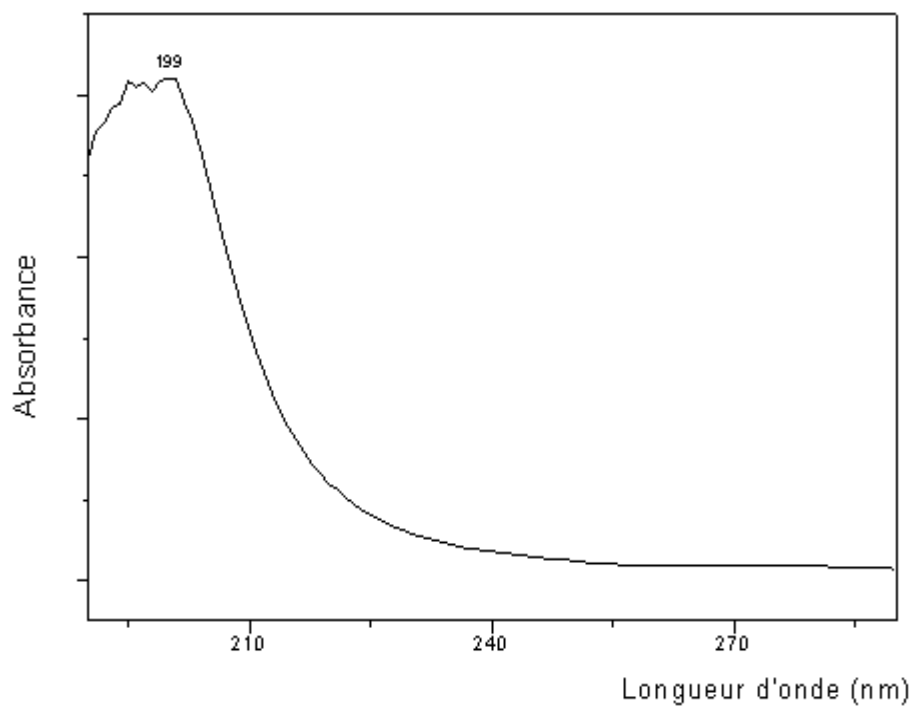


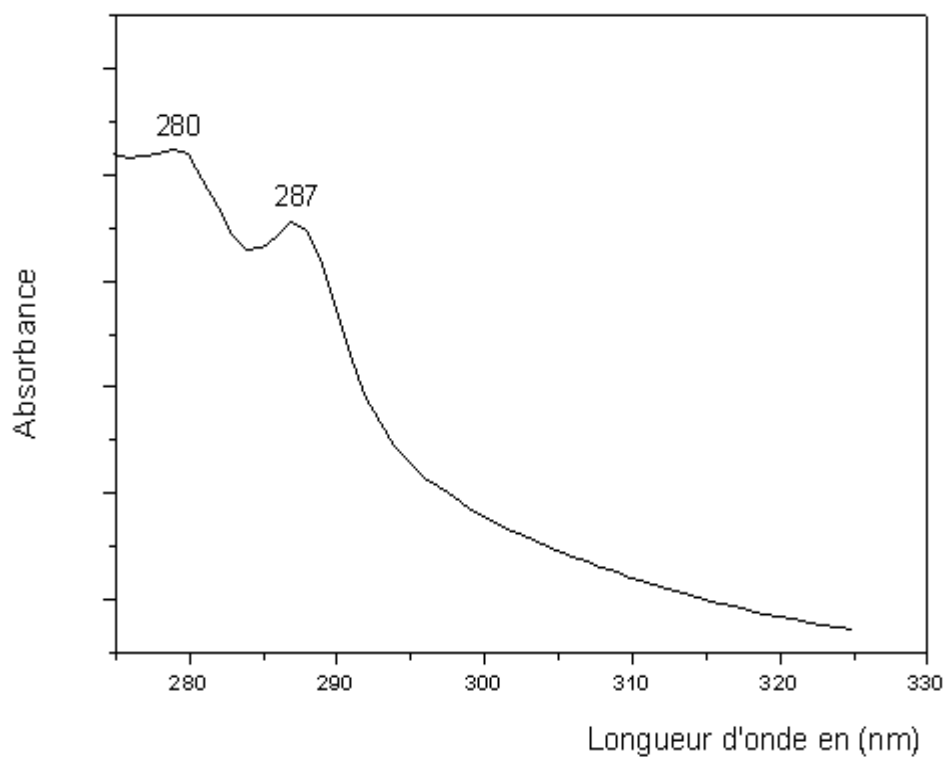
Figure III.7 : Spectre RMN $^{13}\text{C}$  PTPT.



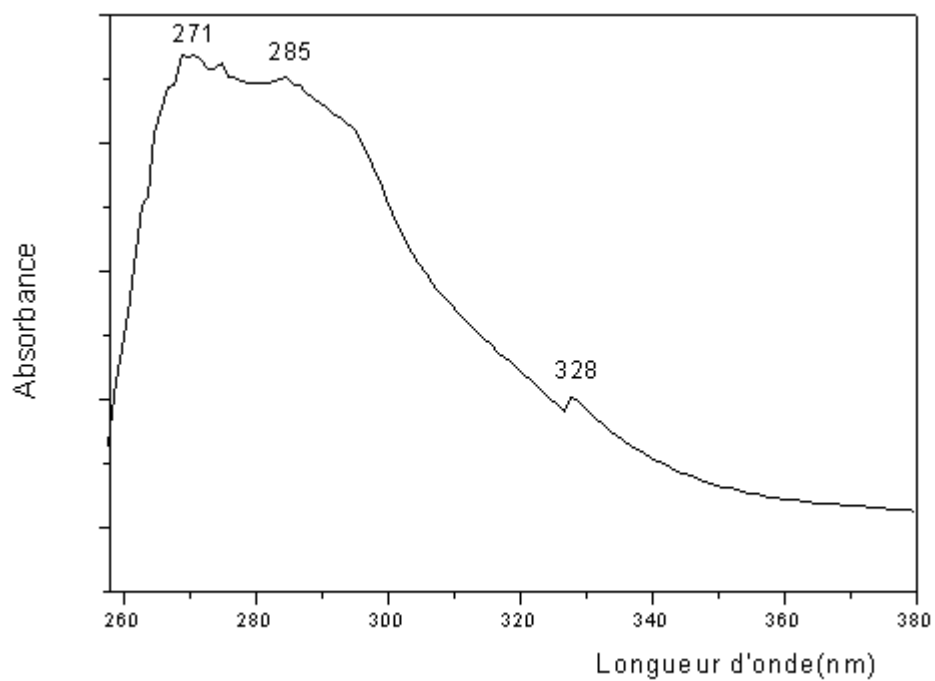
**Figure III.8** :Spectre UV du polythioamides PTAlaAH.



**Figure III.9** :Spectre UV du polyamide PAlaAH.



**Figure III.10** :Spectre UV du polythioamides PIPT



**Figure III.11**: Spectre UV du polythioamides PTPT.

#### 4. Points de fusions

Les points de fusion des polythioamides synthétisés sont donnés dans le tableau III.5

**Tableau III.5 :**

polymère	PTPT	PIPT	PTAlaAH	PAlaAH
T <sub>f</sub> (°C)	>300	>300	112	270

La température de fusion de polyamide PTAlaHA est inférieure à celle de son polyamide analogue PAlaHA ce qui confirme que les polythioamides sont moins stables thermiquement que les polyamides.

#### 5. Tests de solubilité

**Tableau III.6 :** solubilité des polythioamides.

Polymère	PTPT	PIPT	PTAlaAH	PAlaAH
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+	++	++	-
DMF	++	++	+	-
DMSO	++	++	++	-
NMP	(±)	++	++	-
Chlo	-	-	+	-
MeOH	-	-	+	-
H <sub>2</sub> O	-	-	-	++

(++) : Très soluble ; (+) : soluble ; (±) : peu soluble; (+,-) très peu soluble ;

(-) : insoluble

D'après le tableau le polythioamide PTAlaAH est plus soluble que son polyamide analogue PAlaAH qui est du principalement aux liaisons hydrogènes.

Les polyamides sont fortement associés par des forte liaisons intermoléculaires, par conséquent le N-H est plus fixé donc moins acide, alors que les liaisons d'hydrogène sont moins intenses dans le cas des polythioamides .

La solubilité des polythioamides sera également une conséquence de l'acidité élevée du proton N-H du thioamide. Ainsi, les thioamide sont des acides plus forts mais de bases plus faibles que les amides <sup>[112]</sup>.

Enfin il est possible que le soufre, plus volumineux que l'oxygène, exerce un effet modérateur sur la flexibilité des chaînes pour donner des produits plus solubles à des températures de fusion plus faibles que les amides <sup>[117]</sup>.

## **CONCLUSION**

- \* En conclusion, Au cours de ce chapitre, nous avons pu modifier le polyamide PAlaAH en polythioamide PTAlaAH par  $P_4S_{10}$  selon la méthode de Davy. La modification a été confirmée par les méthodes spectroscopiques IR, UV et  $T_f$ .
- \* Nous avons synthétisé deux co poly (amide-thioamide)s aromatiques par polycondensation de la thiourée et de dichlorure d'iso et de téréphthaloyle. Ces co poly (amide-thioamide)s ont été caractérisés par IR, UV, RMN<sup>1</sup>H et RMN<sup>13</sup>C.
- \* Pour l'acide phtalique, la réaction n'a pas eu lieu à cause de l'encombrement stérique, même si on utilise la pyridine comme base.



## CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce travail, nous avons dans une première étape préparé le monomère N,N-diéthyl-2-méthylprop-2-énamide par modification chimique de MMA en acrylamide. Le monomère N,N-diéthyl-2-méthylprop-2-énamide ainsi résultant, a été homopolymérisé puis copolymérisé après caractérisation par IR, UV, RMN<sup>1</sup>H et RMN<sup>13</sup>C avec le styrène selon le processus radicalaire conventionnel à différentes compositions en DEMA.

Les taux de réactivité des deux comonomères ont été déterminés. D'après ces valeurs le monomère DEMA est moins réactif que le styrène.

Dans la deuxième partie de notre travail nous avons d'abord synthétisé l'homopolymère de L-alanine dont le faible degré de polymérisation obtenu a été déterminé par RMN<sup>1</sup>H.

Puis Nous avons préparé des polyamides par polycondensation de deux acides aminés : l' $\alpha$ -acide aminé et l'acide 6-amino hexanoïque. Dans le cas des copolymères ont été obtenus avec un taux de conversion assez élevé.

Des composés bifonctionnels contenant le L-alanine (AlaHDA et AlaA) ont été synthétisés puis polymérisés avec l'acide téréphtalique ou avec l'hexaméthylène diamine. Ces polymères et les macromonomères ont été caractérisés par RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C, spectrométrie UV et IR.

L'étude viscosimétrique a mis en évidence l'effet polyélectrolyte de ces polyamides.

Dans une dernière étape, la fonction amide a été modifiée en thioamide par P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> selon la méthode de DAVY, ce résultat a été confirmé par IR.

D'autres (co) poly (amide-thioamide)s ont été synthétisés par polycondensation de la thiourée et de dichlorures d'iso ou de téréphtaloyle).

Ces (co) poly (amide-thioamide)s amides ont été caractérisés par IR,UV, RMN<sup>1</sup>H et RMN<sup>13</sup>C.

***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

1. J. P. Mercier, E. Maréchal, « Traité des Matériaux –Chimie des Polymère », (1993).
2. G. Champtier, Chimie Macromoléculaire. Vol1, Hermann. Paris, (1972).
3. K. Matyjazeuski, Hand Book Of Radical Polymerization, Unit States Of America, (1998).
4. G. W. Ehrenstein, F. Montagne, Matériaux Polymers, Paris, (2000).
5. M. Chanda , Advanced Polymer Chemistry, New York Basel, (2000).
6. A. Ravee, Principles of Polymer Chemistry (Ed), Plenum. Publishers, New York, (2000).
7. H. J. Harwood, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 10, 11, 331, (1987).
8. M. Teodorescu, European Polymer Journal, 38, 841, (2002).
9. G. Makrikosta, D. Geogas, E. Siakali-Kioulafa, M. Pitsikalis, European Polymer Journal, 41, 47, (2005).
10. H. Y. Liu, X. X. Zhu, Polymer, 40, 6985, (1999).
11. G. Zheng, C. Pan, Polymer, 46, 2802, (2005).
12. M. Onal, M. Celik, Materials Letters, 60, 48, (2006).
13. L. H. Gan, Wensheng Cai, K. C. Tam, European Polymer Journal, 37, 1773, (2001).
14. S. Bizet, Thèse doctorat, école doctorale matériaux de lyon, (2004).
15. K. Y. Park, E. R. Santee and H. J. Harwood, 23 march 1989.
16. C. Soykan, I. Erol, European Polymer Journal, 39, 2261, (2003).
17. L. M. Morris, T.P. Davis, R.P. Chaplin, Polymer, 42, 941, (2001).
18. F. R. Mayo et F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc, 66, 1594, (1944).
19. M. Switala-Zeliazkow, European Polymer Journal, 38, 1271, (2002).
20. N. G. Gaylord, A. Takhashi, Adv Chem. Sci. 91, 94, (1969).
21. E. Vidovic, K. Saric , Z. Janovic, Croatica Chemical Acta, 75, 3, 769, (2002) .
22. T. P. Davis, J. Polym. Sci.: Part A, 39, 597, (2001).
23. S. Touchal, A. Jonquieres, R. Clement, P. Lochon, Polymer, 45, 8311, (2004).

24. N. Pekel, N. Sahiner, O. Guven, Z. M. O. Rzaev, Eur. Polym. J. 37, 2443, **(2001)**.
25. R. M. Silverstein, Spectrometric Identification of Organique Compounds, John Wiley, **(1991)**.
26. M. Fineman et S. D. Ross, J. Polym. Sci, 5, 259, **(1950)**.
27. T. Kelen, F. Tudos, J. Macromol. Sci. chem, A9, 1, 505, **(1975)**.
28. H. Ferfara, Thèse de Magister, USTHB, **(1994)**
29. N. Khellafi, Thèse de Magister, USTHB, **(2005)**.
30. A. Petpetit, M. T. Gung et J. Néel, Eur. Polymer. J. 23, 7, 507, **(1987)**.
31. E. Larraz, C. Elvira, A. Gallardo, J. San Roman, polymer, 46, 2040, **(2005)**.
32. R. Balaji, D. Grande, S. Nanjundan, Polymer, 45, 1089, **(2004)**.
33. R. Coskun, C. Soykan, A. Delibas, European Polymer Journal, 42, 625, **(2006)**.
34. A. Dasgupta, European Polymer Journal, 32, 4, 475, **(1996)**.
35. W. Mormann, J. Ferbitz, European Polymer Journal, 39, 489, **(2003)**.
36. J. Ferbitz, W. Mormann, Polymer, 44, 527, **(2003)**.
37. T. Alfrey. J. R et G. Goldfinger, J. Chem. Phys., 12, 205, **(1944)**.
38. K. J. Shea, G. J. Stoddard, D. M. Shavelle, F. Wakui, and R. M. Choate, macromolecules, 23, 21, **(1990)**.
39. C. F. Huang, C. F. Chang, polymer, 44, 2965, **(2003)**.
40. H. K. Chung, Daehan Hwahak Hwojee 14, 333 (1970), From CA75, 118647.T (1971).
41. A. M. North, A. M. Scallan, polymer, 5, 447, **(1964)**.
42. Jean Marie Lehn, Chimie Et Physico-Chimie Des Polymères, Dunot, Paris, **(2002)**.
43. Annie Héroux, Thèse Doctorat, Université de Montréal, Avril **(1996)**.
44. J. L. Laflamme, Thesis Master science (engineering), Queen's university. Kingston, Canada, **(1997)**.
45. F. Poulard; Thèse Doctorat, l'Ecole Nationale Supérieure Des Mine De Paris; **(1998)**.
46. J. M. Berthelot, Matériaux Composites, 3<sup>ème</sup> Edition, Paris, **(1999)**.
47. E. C. Robert, R. Brusseau, J. Dubois, B. Jacques, N. Meijerink, T. Q. Nguyen, D. E. Niehaus, and W. A. Tobisch, Pure Appl. Chem., 76, 11, 2009, **(2004)**.

48. F. Sanda, H. Araki, T. Masuda, *Macromole*, Paris, (2004).
49. C. Cateviela, M. D. Diaz-De-Villegas, J. A. Galvez. and G. Su, *Tetrahedron* 60, 11923, (2004).
50. K. Peter, C. Vollhardt, *Traité de Chimie Organique*, (1999).
51. S. Kothakota, E. Yoshikawwa, O. J. Murphy, T. L. Mason, D. A. Tirrel, and M. j. Fournier, *J. Of Polymer Science: Part A : Polymer Chymistry*, 33, 1267, (1995).
52. J. Levisalles et M. Jazefowicz *Chimie Organique.*, Paris (1974).
53. M. Carrega, *Les polymères de la Molécules à l'Objet* Paris (1999).
54. B. H. Stuart, *Polymer Analysis*, Sydney, Australia, (2002).
55. P. Sigwalt, *Macromoles Synthétique*, (1967).
56. M. E. Rogers, T. E. Long, *Methods in Step-Growth Polymers*, (2003).
57. A. G. Walton, J. Blackwell, *Biopolymers*, Academic, Boston , MA, London, (1973).
58. Ch. M. Deber, V. J. Hruby, K. D. Kopple, *Peptides*, Pierce Chem. Co., Rockford, IL, USA, (1985).
59. H. R. Kricheldorf, A. V. Lossow, G. Schevarz, *Macromol. Chem. Phys.* 205, 918, (2004) .
60. Y. Fan, G. Chen, J. Tanaka, T. Tateishi, *Materials Science And Engineering*, 24, 791, (2004).
61. M. A. Majo, A. Alla, J. J. Bou, C. Herranz, S. Munoz –Guevra, *European Polymer Journal*, 40, 2699, (2004) .
62. S. Mallakpour, F. Rafiemanzelat, *Reactive and Functional Polymers*, 62, 153, (2005).
63. Y. Fan, M. Kobayashi, H. Kise, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 39, 1318, (2001).
64. Y. Fan, M. Kobayashi, H. Kise, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 40, 385, (2002).
65. E. Armelin, N. Paracuellos, A. Rodriguez-Galan, J. Puiggali, *polymer*, 42, 7923, (2001).
66. A. L. Bhuigan, *Polymer*, 25, 1699, (1984).
67. S. Caillol, *Thèse doctorat université de Bordeaux*, Octobre, (2002).
68. W. H. Carothers, *Chem. Rev.*, 8, 353, (1931).
69. A. Okamura, T. Hirai, M. Tanihara, T. Yamaoka, *Polymer*, 43, 3549, (2002).

70. E. R. Blout, R. H. Karlson, *J. A. C. S.*, 79, 3955, **(1956)**.
71. J. Noguchi, S. Tokura, N. Nishi, *Angew. Makromol. Chem.*, 22, 107, **(1972)**.
72. H. R Kricheldorf, *Macromol, Chem. Phys.* 180, 3287, **(1979)**.
73. Y. L. Liu , S. H. Tsai, *Polymer*, 43, 5757, **(2002)**.
74. Y. Zhang, K. Cheng , J. Xu, *Thermochimica Acta*, 425, 137, **(2005)**.
75. J. Krijgsman, D. husken, R.J. Gaymans, *Polymer*, 44, 7573, **(2003)**.
76. J. Krijgsman, D. husken, R. J. Gaymans, *Polymer*, 44, 7073, **(2003)**.
77. J. Krijgsman, R. J. Gaymans, *Polymer*, 45, 437, **(2004)**.
78. Y. P. Khanna, E. M. Pearce, B. D. Forman, D.A. Bini, *J. Polymer.Sci, Polym Chem Ed* , 19, 2799, **(1981)**.
79. Y. P. Khanna, E. M. Pearce, J. S. Smith, D. T. Burkitt, H. N. Juguna, D. M. Hinderlang, B. D. Forman, *J. Polymer. Sci, Polym Chem Ed*, 19, 2817, **(1981)**.
80. H. H. Yang, *Kevlar Aramid Fiber*. New York: Wiley; **(1993)**.
81. V. Ayala, E. M. Maya, J. M. Garcia, J. G. De La Campa, A. E. Lozano, J. De Abajo, *journal of polymer science: part a: polymer chemistry*, 43, 112, **(2005)**
82. A. Marcos-Fernandez, A. E .Lozano, J. de Abajo, José G. de la Campa, *Polymer*, 42, 7933, **(2001)**.
83. S. H. Hsiao, K. Ha. Lin, *polymer*, 45, 7877, **(2004)**.
84. C. P. Yang and J. J. Cherng, *J. Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 33, 2209, **(1995)**.
85. Wu SC, Shu CF. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 41, 1160, **(2003)**.
86. F. A. Bottino, G. Di Pasqual, L. Scalia, A. Pollinno, *Polymer*, 42, 3323, **(2002)**.
87. B. Tamami, H. Yeganeh, *Polymer*, 42, 415, **(2001)**.
88. S. Mehdipour-Ataei, Y. Sarrafi, M. Hatami, L. Akbarian –Feizi , *European Polymer Journal*, 41, 491, **(2005)**.
89. Sh. Mehdipour-Ataei, *European Polymer Journal*, 41, 65, **(2005)**.
90. K. Faghihi, M. Hagibeygi, *European Journal*, 39, 12, 2307, **(2003)**.
91. K. Faghihi , K. Zamani, A. Mirsamie, S. Mallakpour, *Journal Of Applied Polymer Science*, 39, 247, **(2003)**.
92. K. Faghihi , K. Zamani, A. Mirsamie, S. Mallakpour, *Journal Of Applied Polymer Science*, 91, 516, **(2004)**.

- 
- 93.** K. Faghihi , M. Hagibeygi, Journal Of Applied Polymer Science, 92, 3447, (2004).
  - 94.** M. Hesse, H. Mever, B. Zeeh, Méthodes Spectroscopiques Pour La Chimie Organique traduit de l'Allemand par Joalyre Sfez; Masson Paris (1997).
  - 95.** B. Kabouchi, C. Kenfack Assongo, Phys.Chem. News, 7, 77, (2002).
  - 96.** Dominique Bertrand, Eric Dufour, La Spectroscopie Infrarouge et Ces Applications analytiques, Londre – Paris –New York, (2000).
  - 97.** E. Y. Chu, Z. S. Xu, C. M. Lee, C. K. F. Sek, Y .okamoto, E. M. Pearce et J. K. Kwei, j. Polym. Sci., part b :polym.phys. 33, 71, (1995).
  - 98.** G. C. Berry, p. M. Cotts et s. G. Chu, br.polym. J., 13, 47, (1981).
  - 99.** D. B. Roitman, R. A. Wessling et J. Mc. Alister, Macromolecules, 26, 5174, (1993).
  - 100.** R. M. Fuoss, J. Strauss, J. Polym., 3, 603, (1948).
  - 101.** R. M. Fuoss, J. Strauss, J. Polym., 3, 246, (1948).
  - 102.** R. M. Fuoss, J. Strauss, J. Polym., 3, 96, (1949).
  - 103.** R. F. Fedors, Polym., 20, 225, (1979).
  - 104.** I. Delfanne, G. Levesque, Macromolécules, 22, 2589, (1989).
  - 105.** G. Tabak, T-N. Pham, G. Levesque, R. Harouabia, J Polym Sci Part A: Polym Chem, 36, 117, (1997).
  - 106.** M. Deletre, G. Levesque, Macromolécules, 23, 4876, (1990).
  - 107.** K. Sanui, Y. Kishimoto , N. Ogata, Polymer Journal, 2, 422, (1971).
  - 108.** N. H. Leon, D. Brodbent, Polymer letters edition, 12, 693, (1974).
  - 109.** J. C. Gressier et G. Levesque, European Polymer Journal, 16, 1101, (1980).
  - 110.** J. C. Gressier et G. Levesque, European Polymer Journal, 16, 1167, (1980).
  - 111.** J. C. Gressier et G. Levesque, European Polymer Journal, 17, 695, ( 1981).
  - 112.** T. kanbara, Y. Kawai, K. Hasegawa, H. Morita, T. Yamamota, Journal of Polymer Science :Part A : Polymer Chemistry, 39, 3739, (2001).
  - 113.** H. Davy, P. Mertzner, Chemistry and Industry, 16 December (1985).
  - 114.** H. O. Dresseen, B. J. Van Der Veken, M. A. Herman, Applied Spectroscopy, 32, 101, (1978).
  - 115.** G. Tabak, Thèse de Doctorat, USTHB, (1998).

**116.** C. S. Marwel, P. De Radzitzky, J. Brader, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5997, **(1955)**.

**117.** J.C. Gressier et G. Levesque, *European Polymer Journal*, 16, 1175, **(1980)**.