

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة ابن خلدون – تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



كلية علوم المادة
Faculté des sciences de la matière
قسم الكيمياء
Département de chimie

Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de master

Filière : Chimie

Option : Chimie organique

Présenté par :

Ahlem HEMAID
Sara BELHASSOUS

Thème

Synthèse et caractérisation du polystyrène par voie radicalaire contrôlée.

Soutenu le : 07/09/ 2020

Devant le Jury :

Président	B.DAHO	MCB	Université de Tiaret
Examineur	L.BOUHADJAR	MCA	Université de Tiaret
Promotrice	I. ABDELMALEK	MCB	Université de Tiaret
Co-promotrice	L. BENNABI	MCB	Université de Tiaret

Année Universitaire : 2019/2020

Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu tout puissant de m'avoir accordé la puissance et la volonté pour achever ce travail.

*J'adresse mes sincères remerciements à **Mme ABDELMALEK ILHAM**, MCB à l'Université IBN Khaldoun –Tiaret- Encadreur du Mémoire pour son suivi, ses conseils judicieux et ses discussions qui m'ont beaucoup aidé au cours de mes recherches.*

*J'adresse mes sincères remerciements à **Mlle BENNABI LAMIA**, MCB à l'Université IBN Khaldoun –Tiaret-, Co-Encadreur du Mémoire pour son aide, ses précieux conseils.*

*Je remercie également Monsieur **DAHO BOUABDELLAH**, MCB à l'Université IBN Khaldoun –Tiaret- d'avoir accepté de présider le jury.*

*Je tiens également à présenter mes remerciements à Monsieur **LARABI BOUHADJAR**, MCA à l'Université IBN Khaldoun –Tiaret- d'avoir accepté d'être examinateur de notre travail.*

Je remercie vivement l'ensemble des membres du laboratoire d'Ecologie et Foresterie de la Faculté des Sciences de la Nature et de Vie, qui nous ont aidés durant la période de notre expérimentation chez eux.

Je remercie vivement l'ensemble des membres du laboratoire de Chimie de notre Faculté, qui m'ont accueillie durant plusieurs semaines.

Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicace

A mes parents, aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler .que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mes frères et ma sœur.

A mon binôme Ahlem et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

BELHASSOUS SARA

Dédicace

A ma chère mère,

A mon cher père,

Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières a mon égard, de me soutenir

Et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

Ames frères, et mes sœurs,

Pour ses soutiens moral et leurs conseils précieux tout au long de mes études.

A ma chère binôme, Sara,

Pour sa entente et sa sympathie.

A mes chères amies,

Pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.

A toute ma famille.

HEMAID AHLEM

Synthèse et caractérisation du polystyrène par voie radicalaire contrôlée.

Résumé :

Dans ce travail, la technique de polymérisation radicalaire contrôlée par conversion de chaîne en utilisant le diiode comme agent de contrôle pour polymériser le styrène a été réalisée avec succès. L'évaluation de cette polymérisation a été étudiée en suivant les masses moléculaires du polymère en fonction de la variation des concentrations molaires du monomère au cours du temps de la réaction.

La fonctionnalisation du polymère a été ainsi faite par réaction de quaternisation.

Une application de plastification du polymère a été ensuite réalisée et les tests de dégradation thermique et biologique ont donné des résultats positifs.

Mots clés : Polymérisation radicalaire contrôlée – Styrène – plastique - dégradation

Abstract:

In this work, the technique of controlled radical polymerization by chain conversion using iodine as a control agent to polymerize styrene was successfully carried out. The evaluation of this polymerization was studied by following the molecular masses of the polymer as a function of the variation of the molar concentrations of the monomer over the time of the reaction.

The functionalization of the polymer was thus carried out by quaternization reaction.

An application of plasticization of the polymer was then released and the thermic and biological degradation gives a positive results.

Key words : controlled radical polymerization – styrene – plastic – degradation

ملخص:

في هذا العمل ، تم تنفيذ توتيرة البلورة الجذرية المتحكم بها عن طريق التحويل التسلسلي باستخدام اليود كعامل تحكم لبلورة الستيرين بنجاح. تمت دراسة تقييم هذه البلورة بانتاع الكتل الجزيئية للبوليمر كدالة لتغير التركيزات المولية للمونومر خلال وقت التفاعل. و قد تم تنفيذ عملية تفهول البوليمر عن طريق تفاعل رباعي.

ثم بعد ذلك تم تليين البوليمر و قد اعطى التحلل الحراري والبيولوجي للبالستيك نتائج إيجابية.

الكلمات المفتاحية: البلورة الجذرية المتحكم بها – ستيرين – بالستيك - التحلل

Liste des abréviations

ABS : Absorbance

DBN : di-tert-butyl nitroxyde

DMAPMA : N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide

DMC : Dichlorométhane

DPE : Diphényléthylène

DP_n : Le degré de polymérisation

FTIR : La spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier

GPC : La chromatographie de perméation sur gel

Ip : Indice de polymérisation

MMA : Méthacrylate de méthyle

M_n : La masse molaire en nombre

M_v : La masse viscosimétrique

PMMA : Poly (méthacrylate de méthyle)

PRC : Polymérisation radicalaire contrôlée

PS : Polystyrène

PSSNa : Poly (styrène sulfonate de sodium)

RMN : La spectroscopie de Résonance magnétique nucléaire

SSNa : Styrene sulfonate de sodium

Liste des figures

Numéro	Légende	Page
I.1	Schéma représentatif des voies, types et procédés de polymérisation.	03
I.2	Les réactions de terminaison de la polymérisation radicalaire.	08
I.3	Exemple de réaction de transfert au polymère de la polymérisation radicalaire.	10
I.4	Les réactions de transfert au monomère de la polymérisation radicalaire.	10
I.5	Exemples de réactions de transfert au solvant de la polymérisation radicalaire.	11
II.1	Montage de polymérisation.	24
II.2	Présentation des prélèvements.	24
II.3	Spectre UV-Vis du styrène dans le toluène.	25
II.4	Courbe d'étalonnage du styrène.	25
II.5	Viscosimètre Ubbelohde	27
II.6	Montage pour la réaction de quaternisation.	28
II.7	plastique préparé à base du polystyrène.	29
II.8	Repiquages des souches bactériennes	30
II.9	Dépôt des films dans les boites pétris	31
III.1	Spectre FTIR du Polystyrène.	32
III.2	Droite viscosimétrique du 5eme prélèvement de polymérisation.	34
III.3	Variation des masses viscosimétriques en fonction de la conversion.	36
III.4	Spectre FTIR du polystyrène quaternisé.	37
III.5	L'évolution des masses des plastiques en fonction de la température.	37

III.6	L'évolution des Δm des plastiques en fonction de la température.	38
III.7	L'évolution des masses des plastiques en fonction du temps à $T=150^{\circ}\text{C}$.	38
III.8	L'évolution des Δm des plastiques en fonction du temps à $T=150^{\circ}\text{C}$.	39
III.9	Zones d'hydrolyse créées par <i>staph.A et Ecoli</i> .	40

Liste des schémas

Numéro	Légende	Page
I.1	Equilibre de terminaison réversible.	11
I.2	Mécanisme par transfert dégénératif.	13
I.3	Mécanisme d'addition fragmentation à partir de macromonomère (PMMA)	14
I.4	Agent de transfert thiocarbonylthio	14
I.5	Mécanisme d'addition/fragmentation réversible.	15
I.6	Mécanisme d'une PRC dans le cas d'une polymérisation en présence de DPE.	16
I.7	Mécanisme par transfert d'atome.	16
I.8	Structure du TEMPO.	17
I.9	Structure du DBN.	17
I.10	Proxyl et dérivés.	18
I.11	Structure des Morphones.	18
I.12	Nitroxydes proposés par Yamada.	18
I.13	Structure des Nitroxydes proposés par Nakamura.	19
I.14	Structure des imidazolidinones.	19
I.15	Structure du SG1.	19
I.16	Structure de la Dialcoxyamine.	20
I.17	Structure du TIPNO.	20
I.18	Structure proposés par Catala.	21
I.19	Structure du TEISO.	21
II.1	Réaction de polymérisation.	24
II.2	Réaction de quaternisation du polystyrène.	28
III.1	Mécanisme réactionnel de la polymérisation du polystyrène en présence d'I ₂ .	33

Liste des tableaux

Numéro	Légende	Page
I.1	Comparaison entre les polymérisations classique et contrôlée	12
III.1	Résultats viscosimétriques du 5eme prélèvement de polymérisation.	34
III.2	Les masses viscosimétriques des polymères prélevés au cours du Temps	35
III.3	Les concentrations restantes du monomère et la conversion en monomères au cours du temps.	35

Remerciements
Liste des Abréviations
Liste des figures
Liste des schémas
Liste des tableaux

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Rappels Bibliographiques	
I.1.Introduction.....	2
I.2.Les voie de polymérisation.....	3
I.2.1. La polycondensation.....	3
I.2.2.La polymérisation en chaîne.....	3
I.3.Polymerisation radicalaire.....	4
I.3.1.Formation du centre actif.....	5
I.3.1.a. Amorceur thermique.....	5
I.3.1.b. Amorceur redox.....	6
I.3.1.c. Amorceurs de type radiations ionisantes	6
I.3.1.d. Conditions d'utilisation de l'amorceur	6
I.3.2.Propagation.....	7
I.3.3.Terminaison.....	8
I.4.Polymérisation radicalaire contrôlée	11
I.4.1.Classification mécanistique des principaux systèmes en PRC	13
I.4.1.a. Mécanisme par transfert dégénératif	13
I.4.1.b. Mécanisme par transfert d'atome	16
I.5.Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes	17
I.6.La polymérisation radicalaire contrôlée en présence d'I ₂	21
Chapitre II : Partie Expérimentale	
II.1.Introduction	23
II.2.Produit	23
II.3.Mode opératoire	23
II.3.1. Polymérisation du styrène	23

II.3.2. Analyse des échantillons prélevés	24
II.3.3. la quaternisation du polystyrène	27
II.3.4. Plastification du polystyrène	28
II.3.5. Étude thermique de la dégradation des films	29
II.3.6. Tests biologiques	29
II.3.6.1. Les micro-organismes	30
II.3.6.2. Milieux de culture	30
II.3.6.3. Repiquage des souches bactériennes	30
II.3.6.4. Préparation des précultures	31
II.3.6.5. Test d'Activité antibactérienne des films	31
Chapitre III : Résultats et Discussions	
III.1.Introduction	32
III.2.Polymérisation du styrène en présence d'I ₂	32
III.3. Masses viscosimétriques	34
III.4. Réaction de quaternisation :	36
III.5. Dégradation thermique des films préparés.	37
III.6. Tests biologiques	39
III.7. Conclusion	40
Conclusion générale	41

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

La polymérisation radicalaire contrôlée permet de combiner les avantages d'une polymérisation radicalaire conventionnelle (purification des réactifs non nécessaire, large gamme de monomères polymérisables, synthèse en milieu aqueux possible, conditions opératoires peu difficiles et applicables à l'échelle industrielle) à ceux d'une polymérisation ionique vivante (obtention de polymère vivant, contrôle de la polymérisation, obtention de copolymères à blocs). L'application de cette méthode s'est élargie à de nombreux domaines de recherche **(1-5)**.

La polymérisation radicalaire contrôlée est le sujet de nombreuses applications dans des domaines aussi variés tels que le biomédical, les cosmétiques ou les revêtements. Depuis plusieurs décennies, différentes techniques de polymérisation radicalaire contrôlée se sont développées en milieu homogène avec de nombreuses études sur les mécanismes de polymérisation et l'architecture des polymères **(6,7)**.

Ce travail de recherche s'inscrit dans le but de développer la technique de polymérisation radicalaire contrôlée par conversion de chaîne en utilisant le diiode comme agent de contrôle pour polymériser le styrène. L'évaluation de cette polymérisation sera réalisée par le suivi des masses moléculaires du polymère en fonction de la variation des concentrations molaires du monomère au cours du temps de la réaction.

Le polymère obtenu est ensuite plastifié en présence et en absence d'un deuxième polymère commercial « PEG ». Cette application a été faite pour voir l'effet de notre polymère sur la résistance du plastique. Les plastiques préparés ont été ensuite soumis à une dégradation thermique et biologique. Les résultats obtenus sont satisfaisants.

Ce travail sera présenté par en trois chapitres :

- Chapitre I traitera les concepts de différentes réactions de polymérisation, les principaux mécanismes des polymérisations contrôlées, et les travaux récents effectués au niveau de la polymérisation radicalaire contrôlée en présence de diiode.
- Le Chapitre 2 se focalisera sur la synthèse de polystyrène par PRC en présence de diiode, la description de cinétique de polymérisation, la réaction de quaternisation,

Introduction Générale

la plastification du polymère synthétisé et l'étude de la dégradation thermique et biologique des plastiques préparés.

- Le Chapitre 3 concerne la description et l'interprétation des résultats obtenus.
- Et on termine la présentation de notre travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

Références

- 1) Cours : « Odian G., “la polymérisation : principes et application“, 1999, édition pilytechnica, page 29-45
- 2) B. J.Polym.Sci: Part A: Polym.Chem. 2001, 39, 1232.
- 3) Chaibi W., Bennabi L., Boukhouya I., Guemra K, Acta Chemica Iasi, 2019, 27-2, 185-202.
- 4) Miura, Y.; Nakamura, N.; Taniguchi, I. Macromolécules 2001, 34, 447.
- 5) Chong, Y.K.; Ercole, F.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. Macromolecules 1999, 32, 6895.
- 6) Benoit, D.; Grimaldi, S.; Finet, J.P.; Tordo, P.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. in “Controlled/Living Radical Polymerization”, ACS Symp.Series 685, K.Matyjaszewski Ed. 1998, 225.
- 7) Robin, S.; Guerret, O.; Couturier, J-L.; Pirri, R.; Gnanou, Y. Macromolecules, 2002, 35, 3844.

CHAPITRE I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Introduction

La polymérisation, également appelée réaction de formation de polymère, est un terme collectif général pour les réactions synthétiques qui convertissent des monomères similaires ou différents en polymères. En tant que terme collectif pour les polymérisations techniques dans la littérature, le mot poly-réaction est parfois utilisé (1). Il existe deux grandes voies de polymérisation : la polymérisation en chaîne et la polycondensation.

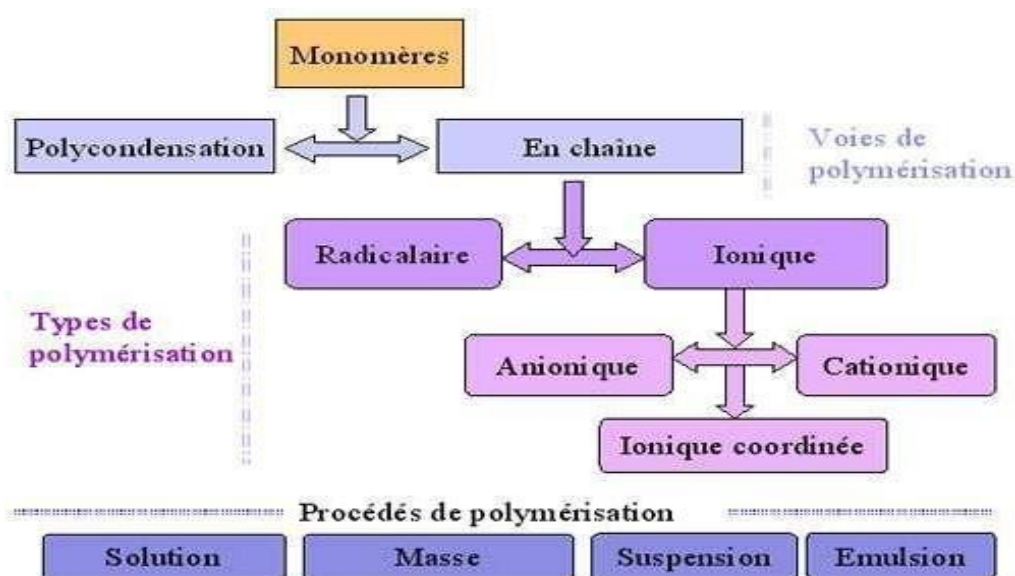


Figure I.1 : Schéma représentatif des voies, types et procédés de polymérisation.

Les voies de polymérisation

Il existe deux voies de polymérisation :

La polycondensation La polycondensation est également désignée par le terme «polymérisation **par** étapes». La formation de la macromolécule se fait par des réactions de condensation successives entre les fonctions chimiques des monomères di ou polyfonctionnels. Ces réactions s'accompagnent généralement de l'élimination de petites molécules telles que H₂O, fonction des monomères en présence. Dans cette voie de polymérisation, la chaîne grossit soit par addition de monomères, soit par additions d'oligomères. Cette polymérisation est longue et peut durer plusieurs heures.

La Polymérisation en chaîne Les réactions en chaîne font intervenir un nombre réduit de centres actifs mais ces derniers sont très réactifs. Il s'établit entre 1000 et 10000 réactions primaires pendant la durée de vie d'un radical (0,1 seconde).

Chapitre I : Rappels bibliographiques

Les réactions en chaîne se déroulent suivant 3 grandes étapes :

- L'amorçage qui conduit à la formation du premier centre actif.
- La propagation pendant laquelle les macromolécules croissent.
- La terminaison qui correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes.

Les terminaisons déterminent la taille des chaînes. En polymérisation radicalaire, cette terminaison se fait par la réaction de deux radicaux macromoléculaires. Cette réaction peut être soit une addition conduisant à une très longue chaîne macromoléculaire soit une dismutation conduisant à deux chaînes macromoléculaires l'une contenant une fin de chaîne saturée et l'autre contenant une fin de chaîne insaturée.

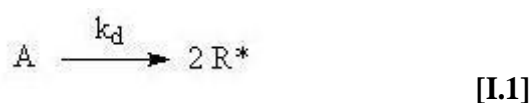
La polymérisation en chaîne regroupe la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique. Cette dernière peut être anionique, cationique ou ionique coordinée. La polymérisation ionique coordinée se fait en présence de catalyseurs régiosélectifs de type Ziegler et Natta (prix Nobel partagé de chimie 1963) à base d'halogénures de métaux de transition. Elle permet le contrôle de la structure moléculaire des polymères et permet l'obtention de polymères de très hautes masses molaires (2).

Polymérisation radicalaire

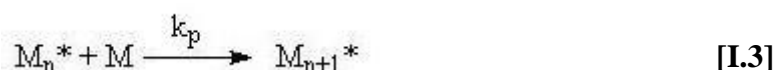
Cette polymérisation en chaîne est activée par une espèce réactive: un radical libre (3).

La polymérisation se déroule en plusieurs étapes successives:

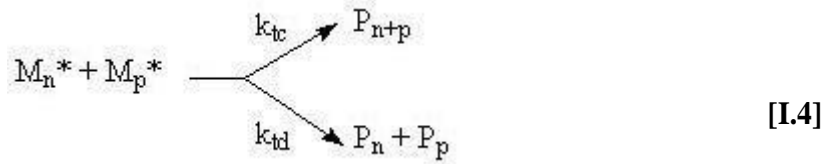
- Amorçage en 2 étapes : activation de l'amorceur en radical et transfert du radical sur un premier monomère.



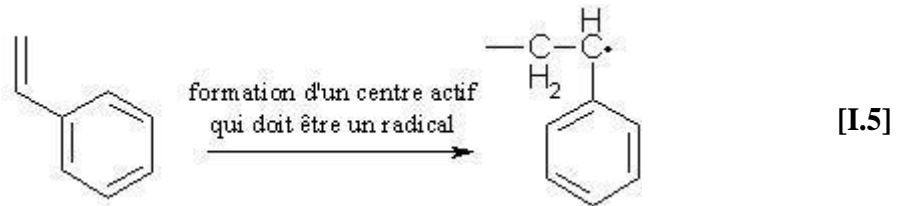
- Propagation de la chaîne = Addition successive du radical sur les monomères.



- Destruction du radical par réaction de terminaison ou transfert du radical de la chaîne polymère en croissance.



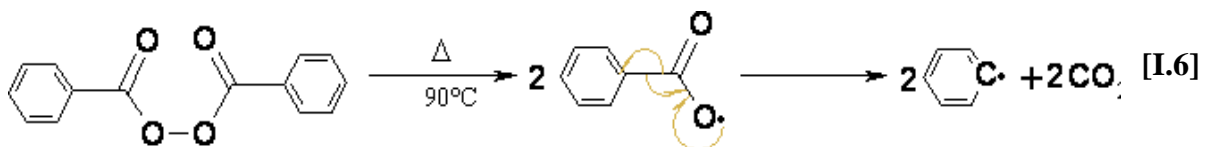
Formation du centre actif Pour former les centres actifs, nous avons besoin d'un amorceur qui va faire apparaître le radical.



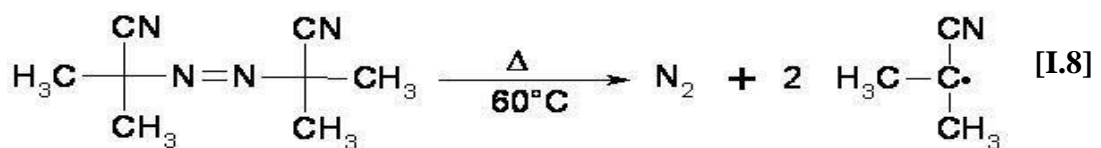
Il existe plusieurs types d'amorceur.

Amorceur thermique C'est une molécule qui, quand on la chauffe, se décompose en radicaux. Les radicaux sont alors capables de transférer leurs électrons au monomère.

Exemple avec le peroxyde de benzoyle :

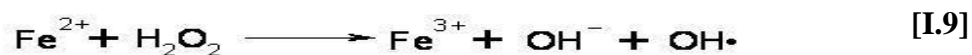


Un autre amorceur couramment utilisé est l'azobisisobutyronitrile (AIBN) :



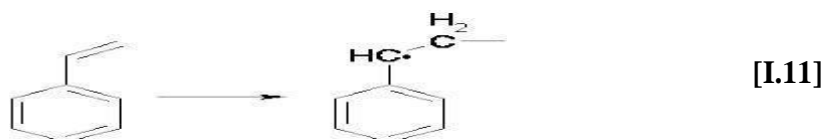
Chapitre I : Rappels bibliographiques

Amorceur redox Ces catalyseurs sont utilisés dans le cas de polymérisation radicalaire en milieu aqueux. Le polymère forme alors avec l'eau une émulsion.



Cette catégorie d'amorceur est très importante.

Amorceurs de type radiations ionisantes Les radiations ionisantes utilisées sont les rayons X, γ et α . Dans ce cas, on observe des amorçages directs. Les mécanismes réactionnels ne sont pas complètement connus dans ce type d'amorçage.



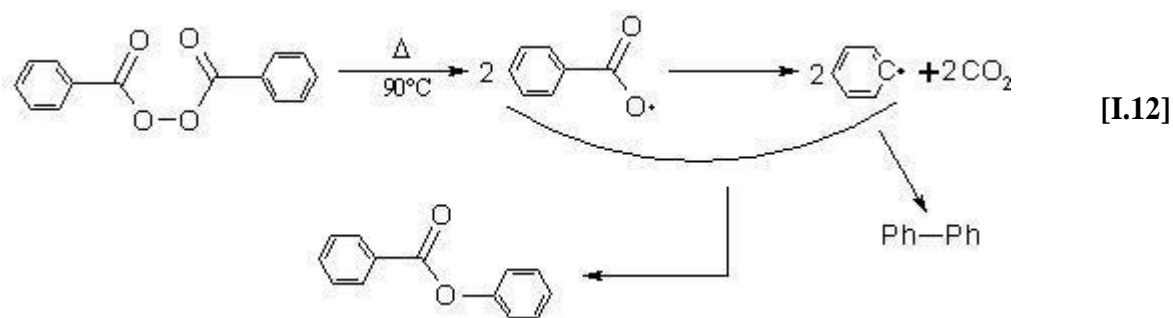
L'avantage de ce type d'amorceur est que l'on ne rajoute pas une espèce chimique en bout de chaîne.

Conditions d'utilisation de l'amorceur Dans une réaction, la concentration en amorceur est de 10^{-6} à 10^{-8} mol L⁻¹ de radical pour 0,5 à 10 mol L⁻¹ de monomère.

Quand on polymérise en masse, on utilise une convention propre au calcul de polymérisation. On parle alors de concentration d'un monomère même si celui-ci est en masse. Ainsi, si on part de 0,5 L de styrène, on va pouvoir calculer sa masse grâce à sa densité ($m = d \times V$). De cette masse, on va pouvoir en tirer le nombre de moles grâce à la masse molaire ($n = m/M$). On obtient alors la concentration du styrène ($c = n/V$).

Un amorceur n'est jamais efficace à 100%. En effet, la recombinaison des radicaux diminue l'efficacité réelle de l'amorceur.

Chapitre I : Rappels bibliographiques



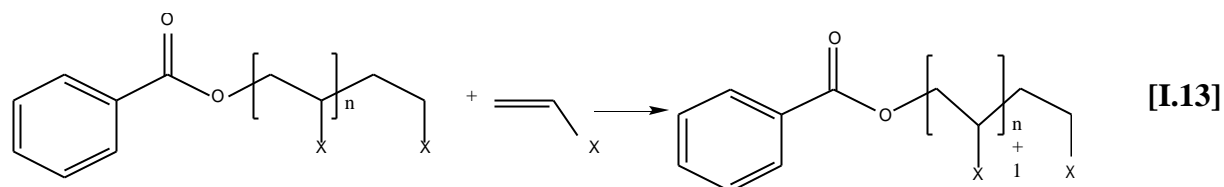
Ainsi, seule une fraction de l'amorceur est efficace. Appelons cette fraction f .

Si la réaction est efficace à 100%, $f=1$. Dans la réalité, 30 à 80% de l'amorceur est efficace donc f appartient à $[0,3 ; 0,8]$. Ce facteur tient compte des pertes par désactivation.

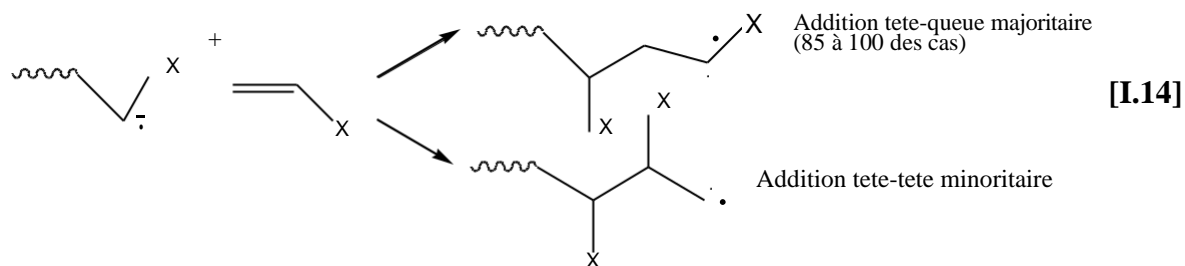
Dans le cas, d'un rayonnement, il n'y a pas de perte d'efficacité car chaque rayon de lumière entraîne la formation d'un radical.

Pour compenser les pertes, on rajoute donc en cours de manipulation de l'amorceur(4).

Propagation : La réaction de propagation constitue l'étape principale de la polymérisation. L'accroissement de la chaîne s'effectue par addition successive de molécules de monomères sur le centre actif de la chaîne.



L'addition peut être tête à tête (mode TàT) addition sur le plus substitué ou bien tête à queue (mode TàQ) addition sur le moins substitué. Le mode TàT génère un radical peu stabilisé car non substitué en comparaison au mode TàQ.

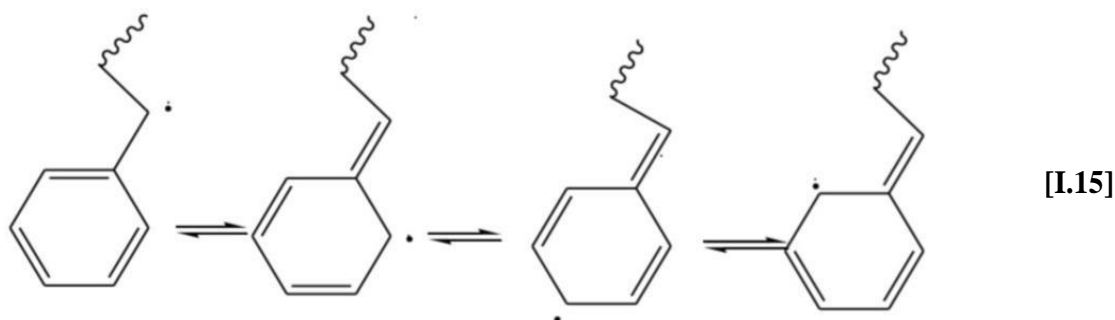


Le mode TàQ est de loin le plus majoritaire. En général, l'addition TàT représente moins de 10% de la macromolécule. Plusieurs facteurs influencent ce pourcentage.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

La présence de substituant X stabilisant favorise grandement le mode TàQ par effet de résonance des radicaux formés. Ainsi pour le styrène, le taux d'addition TàQ atteint pratiquement 100%.

Ex: stabilisation par résonance du styrène



D'autres facteurs, comme l'encombrement stérique ou la polarité, sont également importants.

Terminaison : La réaction de terminaison, c'est à dire la destruction du radical en extrémité de chaîne active, se fait essentiellement par combinaison ou par dismutation.

Lors de la réaction de combinaison souvent majoritaire (surtout pour les monomères à un seul substituant), il y a formation d'une liaison sigma entre 2 macromolécules en formation. Il se forme alors une seule chaîne avec un enchaînement TàT au milieu. Si un proton est transféré d'une macromolécule active vers une autre, il y a dismutation. Il se forme 2 macromolécules dont une est terminée par une insaturation.

La proportion combinaison/dismutation varie en fonction du monomère (ex: styrène 100% combinaison) et de la température.

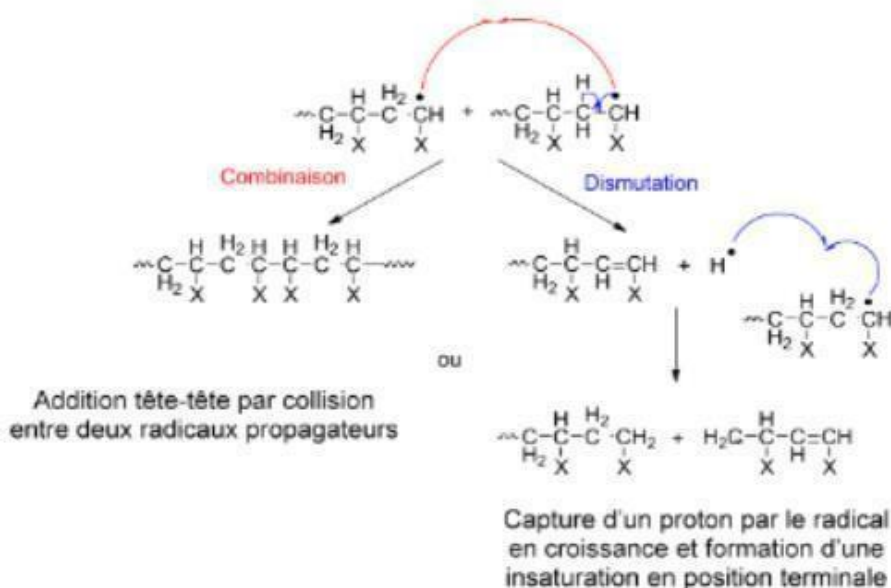


Figure I.2: Les réactions de terminaison de la polymérisation radicalaire.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

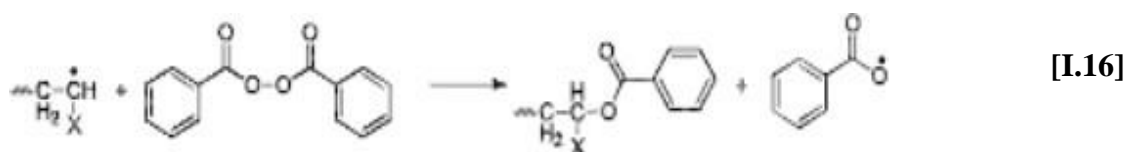
A côté des 3 étapes principales, il en existe une quatrième non négligeable consistant au transfert du centre actif (radical) entre la chaîne macromoléculaire et différentes espèces moléculaires ou agent de transfert T présents dans le milieu : amorceur, monomère, solvant.

Le plus souvent, cette réaction donne lieu à l'activation de l'agent de transfert qui peut alors amorcer la croissance d'une autre chaîne. Il y a donc peu de conséquence sur la polymérisation.

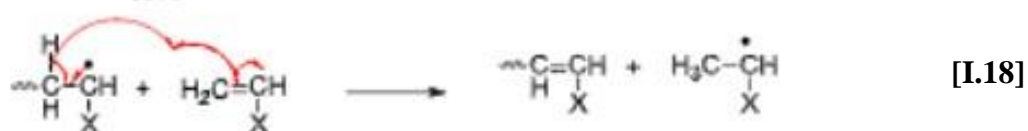
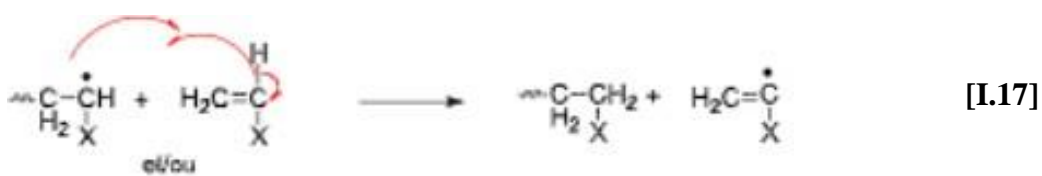
Cependant ce processus provoque l'interruption de la chaîne initiale avec une conséquence sur la masse moyenne du polymère, en effet plus il y a de transferts, plus la masse molaire sera limitée.

Il existe différents types de transfert :

- La réaction de transfert à l'amorceur s'apparente à la décomposition induite décrite précédemment dans les cas des peroxydes. Dans ce cas, la chaîne terminale est fonctionnalisée par un ester. La réaction n'a pas lieu lorsque l'amorceur est un dérivé azoïque.



- Le monomère peut également donner lieu à une réaction de transfert (transfert au monomère). On obtient en général 2 types de macromolécule en fonction du mécanisme de dismutation considéré (transfert d'un proton).



- De la même manière, il y a transfert (transfert au polymère) de proton entre 2 chaînes en croissance (mécanisme intermoléculaire) ou entre 2 méthyles d'une même chaîne (mécanisme intramoléculaire). On aboutit souvent par ce biais à des radicaux en milieu de chaîne (en Opposition aux radicaux en fin de chaîne) très stabilisé.

L'addition d'un monomère sur ce nouveau centre entraîne la formation de ramifications.

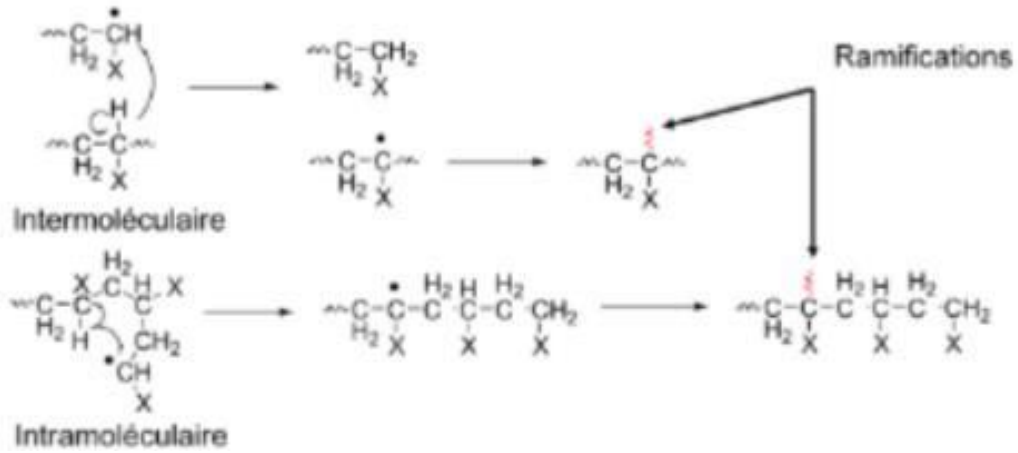


Figure I.3: exemple de réaction de transfert au polymère de la polymérisation radicalaire.

Certains monomères comme l'acétate de vinyle donnent lieu à des mécanismes plus spécifiques (transfert au polymère et au monomère). Ce dernier présente une substitution de l'acétate qui

- Stabilise faiblement le radical libre en position terminal. Il peut alors se produire un transfert de radical proton entre le polymère et un monomère et/ou une autre molécule de polymère. Le nouveau radical formé s'ajoute sur le monomère pour donner une ramification.

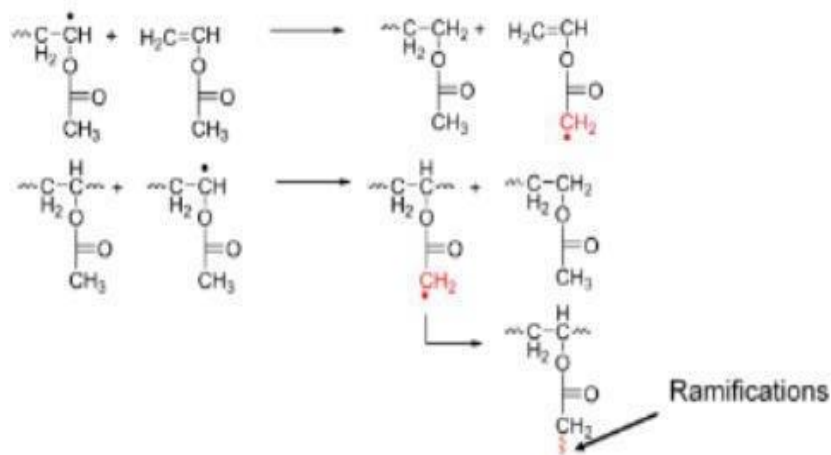


Figure I.4: Les réactions de transfert au monomère de la polymérisation radicalaire.

- La réaction de transfert au solvant se déroule en 2 étapes. Dans une première étape, il y a capture d'un atome Y du solvant par la chaîne en formation et génération d'un nouveau radical S. Ce dernier est suffisamment réactif pour réamorcer dans une seconde étape une nouvelle chaîne de polymères.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

centres actifs à 10^{-8} - 10^{-9} mol/L, tout en maintenant une concentration élevée en chaînes polymères potentiellement actives de l'ordre de 10^{-2} - 10^{-3} mol/L. L'équilibre implique ainsi une augmentation globale du temps de vie de la chaîne propageante, qui passe d'une durée inférieure à une seconde pour une polymérisation radicalaire classique à une durée supérieure à l'heure voire plus dans le cas d'une PRC.

De ce fait, les réactions de terminaison peuvent être minimisées et les chaînes propageantes peuvent conserver leur activité sur une longue période, ce qui permet leur extension possible par un nouvel ajout de monomère.

Si de plus, la phase d'amorçage est courte devant la durée de la polymérisation et l'échange entre chaînes actives et dormantes rapide par rapport à la vitesse de propagation, toutes les chaînes vont pouvoir croître de manière simultanée et les polymères obtenus auront la même taille. Les masses molaires sont dans ces conditions bien définies et leur distribution étroite.

Le tableau suivant compare différents paramètres d'une polymérisation radicalaire classique et contrôlée(5).

Tableau I.1 : Comparaison entre les polymérisations classique et contrôlée

	Polymérisation classique	PRC
Températures(°C)	60°C	60-120
Amorçage	Lent	Rapide
Etat de chaînes	Mortes	Dormantes
[P [*]] mol/l	10^{-7} - 10^{-9}	10^{-8} - 10^{-9}
[Chaînes polymères] mole/l	10^{-7} - 10^{-9}	10^{-2} - 10^{-3}
Temps de vie global d'un radical	~1s	>1heure

Chapitre I : Rappels bibliographiques

On peut noter qu'en polymérisation radicalaire classique, on se place dans des conditions expérimentales (amorçage lent) telles que la concentration en chaînes actives soit faible.

En PRC, la quantité de chaînes créées dans un court laps de temps par l'amorceur est immédiatement piégée pour ne laisser qu'une très faible concentration en radicaux polymères P^\bullet dans le milieu. Finalement, leur concentration est comparable dans les deux systèmes.

Idéalement, dans un système contrôlé, le degré de polymérisation est prédéterminé par le rapport de la concentration en monomère consommé sur celle de l'amorceur ou de l'agent de contrôle selon les systèmes (DP_n). Le meilleur moyen d'évaluer la qualité du contrôle dans un tel système consiste à suivre les cinétiques de polymérisation et l'évolution des masses molaires en nombre (M_n), les indices de polydispersité (I_p) ainsi que du taux de fonctionnalité avec la conversion. Et c'est notre objectif de travail.

Classification mécanistique des principaux systèmes en PRC

Les réactions réversibles d'activation/désactivation les plus connues en polymérisation radicalaire contrôlée peuvent être classées selon deux mécanismes différents :

Mécanisme par transfert dégénératif

Le principe est de mettre à profit les réactions classiques de transfert et de les transposer dans un processus réversible. De ce fait, au lieu de créer une chaîne morte, l'agent de transfert donne naissance à une espèce dormante capable d'être réactivée, comme la montre la figure ci-dessous :

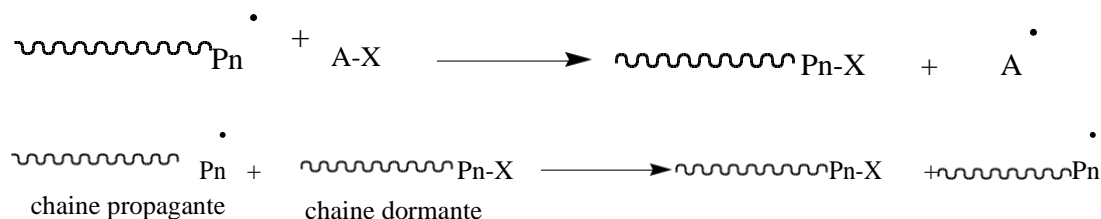


Schéma I.2: Mécanisme par transfert dégénératif.

Ce type de polymérisation se fait par la présence de différents types d'agents de contrôle. Ci-après, on cite les principaux agents utilisés :

- **PRC en présence d'iodure d'alkyle**

Les premières tentatives de contrôle d'une polymérisation radicalaire par un processus de transfert dégénératif ont été décrites par Matyjaszewski (6,7) avec des iodures d'alkyle comme agents de transfert. Les masses molaires des polystyrènes synthétisés étaient limitées à 10 000g/mol et les indices de polymolécularité relativement élevés de l'ordre de 1,4-1,6.

- **PRC en présence d'un macromonomère**

Rizzardo (8,9) a aussi utilisé ce concept dans un processus réversible d'addition/fragmentation avec des macromonomères possédant une double liaison à base de méthacrylates pour la synthèse de copolymères à blocs PMMA-*b*-poly méthacrylate. Les indices de polymolécularité restent relativement élevés, de l'ordre de 1,3.

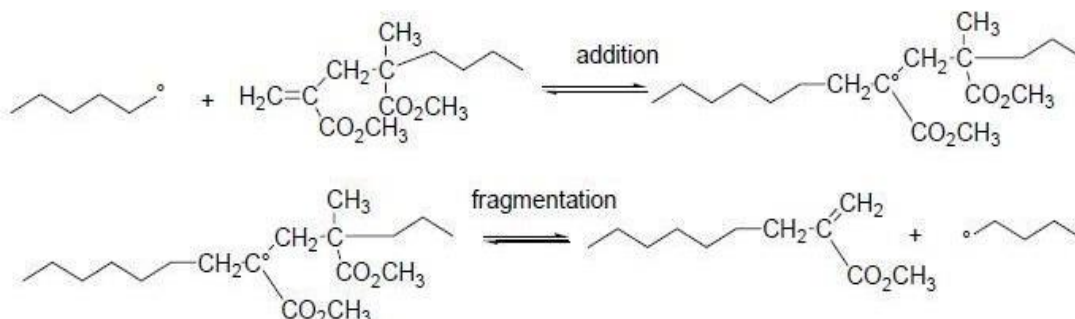


Schéma I.3 : Mécanisme d'addition fragmentation à partir de macromonomères (PMMA).

- **Mécanisme par RAFT**

Plus récemment, le concept de transfert réversible par addition/fragmentation a été appliqué par le même auteur avec plus de succès. En effet, il s'avère qu'une molécule possédant une entité thiocarbonylthio (S=C-S) est beaucoup plus efficace pour ce type de mécanisme. On distingue 4 types d'agents thiocarbonylthio: les dithioesters (Z=alkyle, aryle), les trithiocarbonates (Z=thioalkyle), les xanthates (Z=alkoxy) et les dithiocarbamates (Z=Nalkyle).

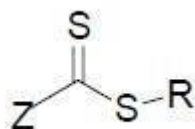


Schéma I.4 : Agent de transfert thiocarbonylthio.

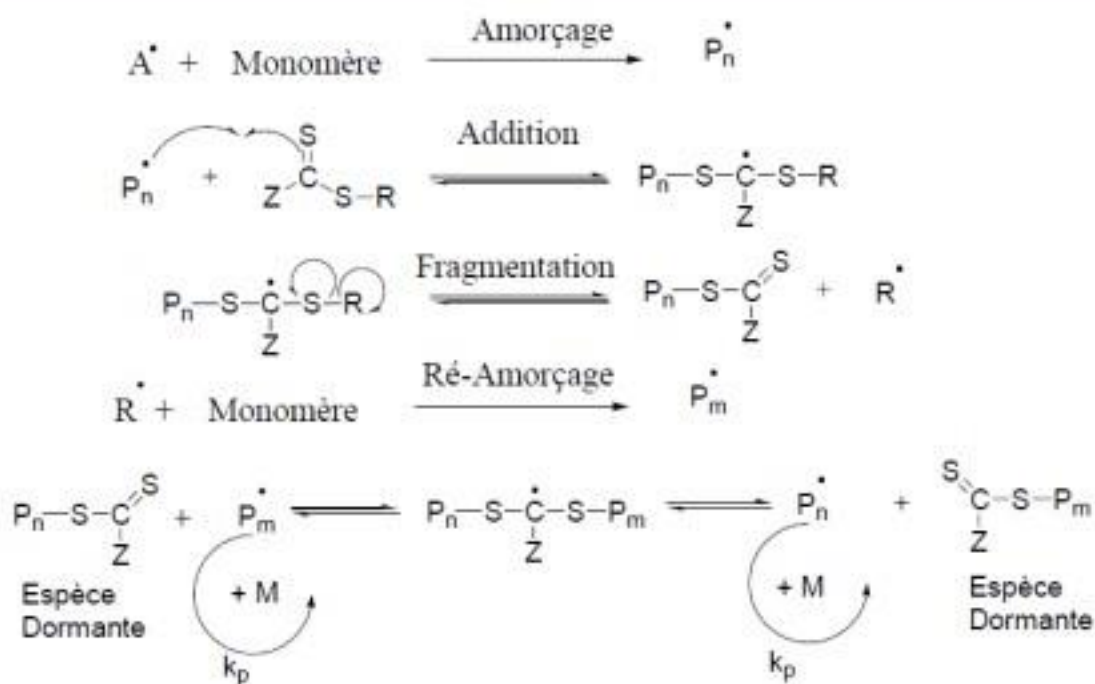


Schéma I.5 : Mécanisme d'addition/fragmentation réversible.

La polymérisation est mise en œuvre par simple addition d'un agent de transfert à un mélange classique de polymérisation radicalaire. Les radicaux formés au cours de la réaction d'amorçage s'additionnent sur le double liaison $-C=S$ de l'agent de transfert. L'espèce radicalaire intermédiaire formée subit une fragmentation donnant lieu à un agent polymère RAFT et à un nouveau radical capable de réamorcer rapidement des chaînes. Par la suite, le transfert dégénératif assure un équilibre dynamique entre des chaînes propageantes et dormantes. Pour que la fraction de chaînes mortes soit peu élevée, il est nécessaire que le nombre de radicaux créés par l'amorceur (A°) soit négligeable devant celui créés par R° .

Ainsi, on doit avoir $[A] \lll [At]$, At étant l'agent de transfert, et les masses molaires visées sont alors calculées par rapport à la concentration en agent de transfert. En fin de réaction, la majorité des chaînes portent le groupement dithiocarbonylthio à leur extrémité et sont capables d'être réactivées en vue d'une extension de chaîne. Des copolymères à blocs bien définis possédant une distribution étroite des masses ($I_p < 1,1$) ont ainsi pu être préparés.

- **PRC en présence du Diphényléthylène (DPE):**

Nuykenet Wieland (10,11) ont montré que l'addition d'une faible quantité de diphényl éthylène (0,3% molaire par rapport au monomère) lors d'une polymérisation radicalaire induit

Chapitre I : Rappels bibliographiques

un certain contrôle des masses molaires avec des indices de polymolécularité de l'ordre de 1,7, pour des températures de réaction comprises entre 70 et 110°C.

Des copolymères à blocs PMMA-*b*-PS ont été obtenus ainsi que des copolymères amphiphiles de type PS-*b*-P(N-vinylpyrrolidone) par exemple.

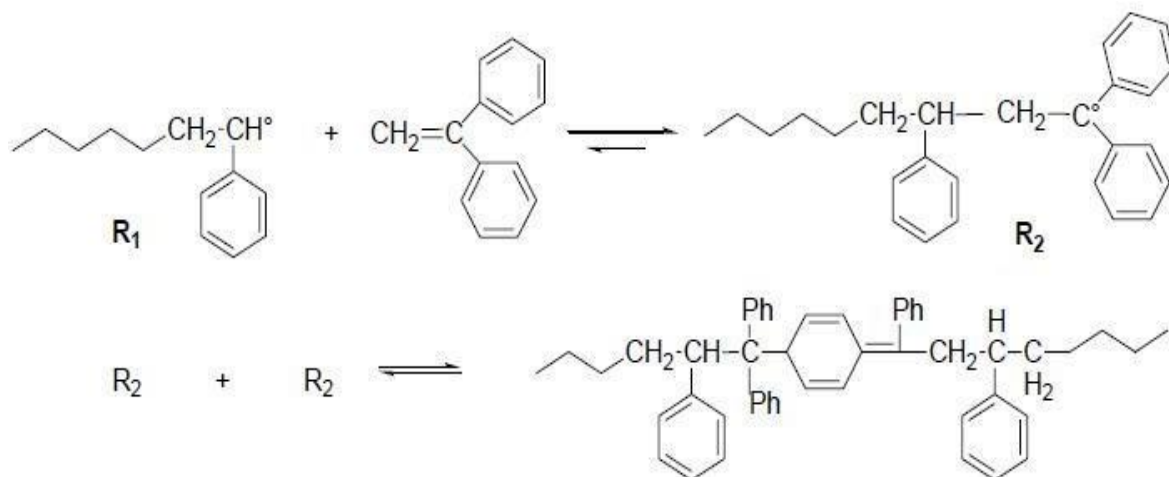


Schéma I.6 : Mécanisme d'une PRC dans le cas d'une polymérisation en présence de DPE.

Mécanisme par transfert d'atome

Le principe repose sur un équilibre entre des espèces covalentes et des espèces en croissance en présence d'un catalyseur. il s'agit de la réduction d'un composé halogéné par un complexe métallique qui s'oxyde par capture de l'halogène (12).

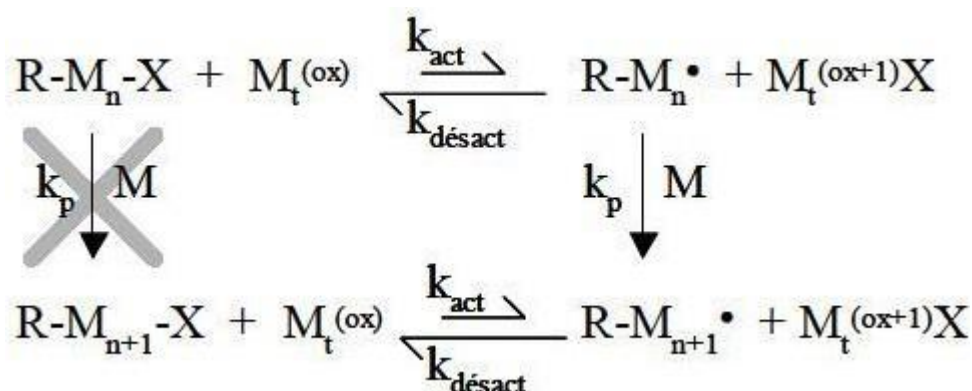


Schéma I.7: Mécanisme par transfert d'atome.

Le complexe formé au degré d'oxydation (n+1) peut transférer à nouveau son halogène initial au radical en croissance. La transposition du principe de l'addition radicalaire procédant par transfert d'atome à un processus de polymérisation est influencé par plusieurs

Chapitre I : Rappels bibliographiques

paramètres tel que la nature et l'effet de chaque constituant à savoir le métal de transition (ruthénium, fer, cuivre, ...), l'amorceur, le ligand à base d'azote ou de phosphore, ou le solvant (13).

Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes

Dans ce contexte, on fait appel à l'utilisation des nitroxydes comme agent de transfert de chaîne dans la polymérisation radicalaire contrôlée.

Solomon et Rizzardo (14) ont été les premiers à montrer les capacités des radicaux nitroxydes à se recombinaient de manière réversible avec des radicaux polystyrènes pour former des oligomères de polystyrène en présence de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO). Autres chercheurs ont pu l'utiliser pour synthétiser le polystyrène bien définie à des masses élevées de l'ordre de 20 à 30 000g/mol et un indice de polymolécularité de 1,2 (15).

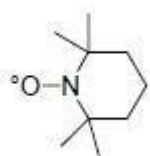


Schéma I.8 : Structure du TEMPO.

Une nouvelle structure de nitroxydes différent du TEMPO a été proposée par Catala (16) « le di-*tert*-butyle » nitroxyde, un composé acyclique (DBN). Il a synthétisé des polystyrènes bien définis entre 80 et 100°C en présence de DBN jusqu'à des masses de 70000g/mol avec un indice de polymolécularité de 1,2. Parce que la liaison C-ON est plus labile que celle du TEMPO, le DBN a pu être utilisé pour polymériser l'acrylate de *tert*-butyle (17) jusqu'à des masses molaires de 10 000g/mol.

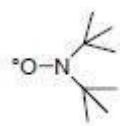


Schéma I.9 : Structure du DBN.

Des composés cycliques à 5 chaînons ont été synthétisés (18,19) et l'efficacité de différents Proxyl a été étudiée. Selon la nature des substituants du cycle, les vitesses de polymérisation sont plus (par exemple R1=R2=Ph, R3=R4=H) ou moins (R1=R2=R3=R4=H)

Chapitre I : Rappels bibliographiques

élevées que celles observées en présence du TEMPO. Alors que le contrôle des masses molaires est vérifié avec le styrène, un élargissement important des distributions est observé en début de polymérisation ($I_p=2,2$ jusqu'à 25% de conversion).

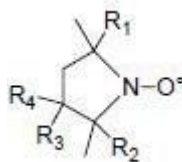


Schéma I.10 : Proxyl et dérivés.

Puts(20) avait développé des nitroxydes cycliques à 5 chaînons « **les morpholones** » en incorporant une fonction ester dans le cycle. Ces molécules se sont capables de contrôler la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle. Alors que la vitesse de polymérisation est relativement rapide, les échantillons synthétisés ne sont pas bien définis ($I_p=1,7$).

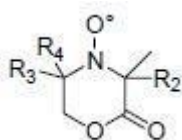


Schéma I.11 : Structure des Morpholones.

Yamada et al (21) ont présenté un nouveau type de nitroxydes cycliques dans le but de polymériser le styrène à de plus basses températures qu'avec le TEMPO (110°C) pour ainsi minimiser la contribution due à l'autoamorçage thermique. Le premier nitroxyde empêche la polymérisation du styrène d'avoir lieu en raison d'une liaison C-ON trop forte alors que pour le second, c'est l'autoamorçage du styrène qui conditionne la vitesse de polymérisation.

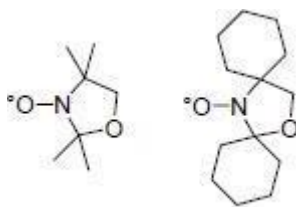


Schéma I.12 : Nitroxydes proposés par Yamada.

L'équipe de Nakaruma (22) a proposé d'autres nitroxydes, à structure spirale. Leur efficacité semble plus intéressante puisque des polystyrènes de masses molaires atteignant

Chapitre I : Rappels bibliographiques

100 000g/mol avec des indices de polymolécularité de l'ordre de 1,15 ont été synthétisés à des températures comprises entre 70 et 110°C.

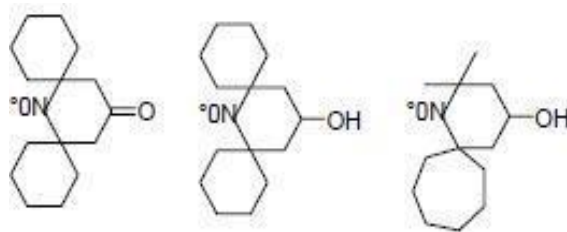


Schéma I.13 : Structures des Nitroxydes proposés par Nakamura.

Une nouvelle famille de nitroxydes « les imidazolidinones » ont été testé dans les PRC(23). Ces nitroxydes s'avèrent contrôler la polymérisation du styrène à des vitesses plus rapides que celles observées en présence de TEMPO. En revanche, une trop forte proportion de réactions de terminaison est à déplorer dans le cas de la polymérisation de l'acrylate de tert-butyle stoppant cette dernière à 40% de conversion. Pour celle du méthacrylate de méthyle à 90°C, la croissance des chaînes ne dépasse guère 20-30% de conversion avec des indices de polymolécularité de 1,4-1,7.

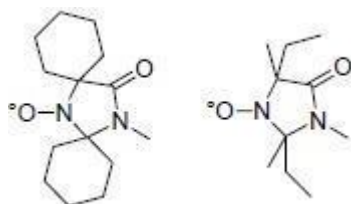


Schéma I.14 : Structures des imidazolidinones.

Un nouveau nitroxyde portant en position β de l'atome d'azote un groupe phosphonate, le N-tert-butyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl nitroxyde dénommé commercialement par ATOFINA « SG1 » (24), s'est révélé efficace pour contrôler la polymérisation du styrène et de l'acrylate de n-butyle à 123°C dans des temps raisonnables (de l'ordre de 3h).

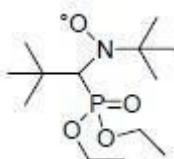


Schéma I.15 : Structure du SG1.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

L'utilisation d'une dialcoxyamine (**25**) à deux extrémités SG1 a permis de synthétiser de manière contrôlée des copolymères tribloccopoly(styrène-*b*-acrylate de *n*-butyle-*b*-styrène) avec un indice de polymolécularité de 1,4.



Schéma I.16: Structure de la dialcoxyamine.

Parmi une série de nouveaux nitroxydes testés, le 2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azahexane-3-oxy (TIPNO) (**26,27**) s'est révélé « universellement » efficace en PRC. Même si les temps de polymérisation sont relativement longs (échelle de 10h), ce nitroxyde peut valablement être utilisé pour contrôler la polymérisation du styrène à 123°C avec un indice de polymolécularité de l'ordre de 1,1 ainsi que celle de l'acrylate de *n*-butyle en présence d'un léger excès de nitroxyde libre (5% molaire); les masses molaires théoriques concordent bien avec celles expérimentales. Hawker⁸⁷ a montré par la suite qu'en fonctionnalisant le TIPNO par des groupes hydroxyles et en formant ainsi des liaisons H intramoléculaires, la vitesse de polymérisation pouvait être largement augmentée. La variété des monomères pouvant être polymérisée de manière contrôlée en présence de TIPNO s'est élargie aux acrylamides et acrylonitriles ainsi qu'aux 1,3-diènes tels l'isoprène ou le 1,3-butadiène. Des copolymères à blocs PABu-*b*-PS ou à base de poly(isoprène) ainsi que des architectures étoilées ou des copolymères statistiques poly(styrène-co-anhydride maléique) bien définis, ont pu être synthétisés.

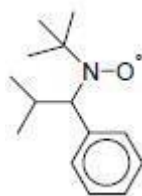


Schéma I.17 : Structure du TIPNO.

Catala et al (**28**) ont proposé une structure nitroxyde dotée de groupes phosphonates dans le but de polymériser le styrène à basses températures. A 90°C, il s'avère que le groupement tert-octyle est à la source d'une dégradation du nitroxyde alors que celui portant

Chapitre I : Rappels bibliographiques

le groupe tert-butyle assure un certain contrôle des masses jusqu'à 160000g/mol. Les vitesses de polymérisation sont légèrement supérieures à celles en présence de TEMPO (18% de conversion en 17h) et les distributions des masses molaires plutôt larges ($I_p=1,6$).

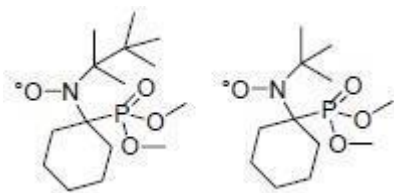


Schéma I.18 : Structure proposés par Catala.

Un nouveau nitroxyde plus encombré, le 1,1,3,3-tetraethylisoindoline-2-oxynitroxyde (**TEISO**) a été proposé par Zetterlund (**29**). La polymérisation du styrène en sa présence démontre une croissance linéaire des masses molaires jusqu'à 50 000g/mol à 80% de conversion et à 110°C. La distribution des masses molaires obtenues est relativement étroite ($I_p=1,1-1,2$). En revanche, le contrôle de la polymérisation des méthacrylates s'est révélé infructueux.

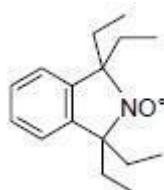


Schéma I.19: Structure du TEISO.

La polymérisation radicalaire contrôlée en présence d'I₂

Dans ce travail, on s'intéresse à l'utilisation d'I₂ comme agent de contrôle dans la polymérisation du styrène. Pour cela, il est nécessaire de faire un rappel sur les travaux utilisant cet agent de contrôle citant son intérêt dans la PRC.

Une méthode connue d'une PRC a été utilisée par Braja et al (**30**) pour la polymérisation contrôlée du chlorure de vinylbenzyle. Ses résultats illustrent la nature polyvalente de la polymérisation, basée sur l'utilisation d'iode moléculaire I₂ comme réactif pour générer les agents de transfert. Les homopolymères bien définis de poids moléculaires contrôlés ont été préparés dans ce travail. Plusieurs copolymères diblocs à base de PVBC ou PS avec différentes compositions ont été aussi synthétisés dans ce travail. De plus, une modification chimique du groupe chlorométhyle par réaction avec la triéthylamine a été réalisée. Cette

Chapitre I : Rappels bibliographiques

modification a fourni des copolymères diblocs amphiphiles cationiques. Ceci est le premier rapport sur la synthèse de ce genre de copolymères diblocs par une telle polymérisation radical contrôlé simple.

Le polystyrène à terminaison iodée et le poly (acrylate de méthyle) (PMA-I) ont été synthétisés par polymérisation par transfert d'iode inverse **(31)**. Ces polymères ont été préparés par couplage radicalaire par transfert d'atome en utilisant des catalyseurs Cu (I). L'efficacité de la réaction de couplage est discutée en fonction de divers facteurs, à savoir, la taille des particules de Cu, le nombre d'azote présent dans la structure du ligand, le type d'halogène associé à Cu(I), la nature du polymère et la nature des extrémités de chaîne.

Des copolymères blocs amphiphiles de méthacrylate de méthyle (MMA) et de styrène sulfonate de sodium (SSNa) ont été synthétisés avec succès par polymérisation radicalaire par transfert d'atome direct **(32)**. Premièrement, le poly (styrène sulfonate de sodium) (PSSNa) ou le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) macroinitiateurs ont été préparés en utilisant des systèmes PRC appropriés pour chaque cas. Les macro-initiateur sont été caractérisés et ensuite utilisés pour synthétiser des copolymères blocs PSSNa / PMMA, en utilisant des combinaisons de solvants appropriées, telles que N, N-diméthylformamide/eau ou méthanol/eau à des rapports volumiques appropriés, afin d'assurer la solubilité du produit copolymères amphiphiles synthétisés. Le poids moléculaire des copolymères a été déterminé par GPC, et ils ont été caractérisés par RMN ^1H , le FTIR et la thermogravimétrie. La structure chimique et la composition du copolymère ont été ainsi déterminées. Les copolymères blocs étaient solubles dans eau, formant des domaines hydrophiles/ hydrophobes en solution aqueuse, le comportement de leur micellisation a ensuite été étudié par sonde de fluorescence pyrène.

La copolymérisation par homo ou dibloc radicalaire par transfert d'iode de N-[3-(diméthylamino)propyl] méthacrylamide (DMAPMA) avec méthyle méthacrylate en présence de I₂ et l'azobis(isobutyronitrile) comme agent de transfert de chaîne et initiateur ont été réalisés **(33)**. Les polymères synthétisés ont été caractérisés par FTIR et RMN H^1 , le comportement d'auto-assemblage des copolymères diblocs dans l'eau a été étudié par les techniques de viscosimétrie et de tensiométrie. La technique de diffusion dynamique de la lumière a été réalisée sur une large gamme de concentration pour déterminer la taille hydrodynamique des agrégats.

CHAPITRE II

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Introduction

Les polymères sont des molécules de grande taille (macromolécules) constituées par un assemblage de motifs élémentaires répétés un grand nombre de fois, ces motifs sont les produits de la transformation de monomères. Quant au sujet de notre mémoire, nous préparons le polystyrène par voie radicalaire contrôlée à partir des styrènes que nous choisissons comme un monomères. Cette méthode de polymérisation permet de obtenir des polymères à architecture et masse contrôlées. Ce procédé met généralement en œuvre un transfert réversible de chaîne par addition/fragmentation employant typiquement des agents de contrôle (dits également de transfert réversible).

Produits

Le styrène et le peroxyde de benzoyle sont fournis par Sigma Aldrich, USA.

Le NaOH, carbonate de potassium anhydre et le diiode sont d'origine de Charbonneaux Brabant, Reims, France.

Toluène et Dichlorométhane sont fournis par Fluka, Chine

Ether diéthylique est fourni par Aldrich, France.

Mode opératoire

Polymérisation du styrène

La réaction de polymérisation a été réalisée dans le Laboratoire d'écologie et foresterie de la faculté des Sciences de la nature et de la vie.

Avant de réaliser la polymérisation, il était nécessaire de faire la purification du styrène car il contient une faible quantité de stabilisant, le 4- tertbutylcathecol, inhibiteur de réactions radicalaires. Pour cela, on procède la technique suivante :

Dans une ampoule à décanter, on introduit 15 mL de styrène et 10mL de soude (1mole/M). On agite, on dégaze puis on élimine la phase aqueuse. On recommence le lavage avec 15 mL d'eau distillé deux fois, on laisse couler 2 à 4 gouttes de styrène dans le dernier lavage. Le styrène est ensuite séché sur carbonate de potassium anhydre et récupéré par filtration.

La polymérisation du styrène a été réalisée en présence d'I₂ pour contrôler la conversion de chaîne. La polymérisation a été effectuée dans un montage à reflux en présence d'argon (Ar) et en absence de lumière. En partant par 8g de styrène, 120mg du peroxyde de benzyle et 100mg de diiode dans le toluène (20mL), le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à une température de 80°C pendant 30h. Des prélèvements de 1mL ont été faits pour suivre l'évolution des masses viscosimétriques.

Chapitre II : Partie Expérimentale

Initialement, le spectre UV-Vis du styrène a été effectué dans le toluène, et sa courbe d'étalonnage a été tracée en déterminons les absorbances de différentes concentrations (10^{-4} - 10^{-5} mole/L) des solutions de styrène.

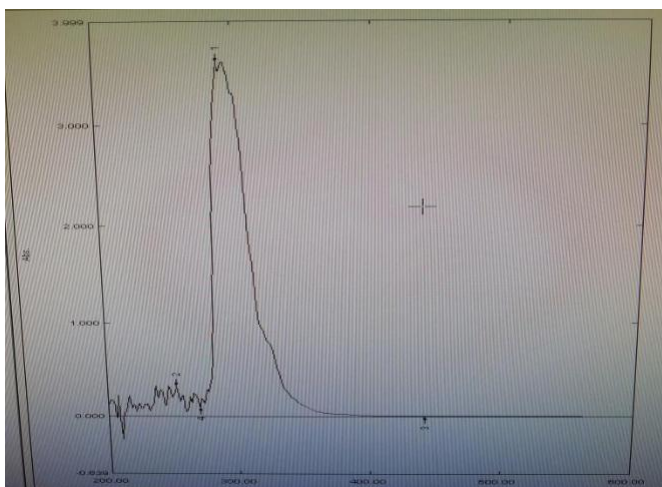


Figure II.3 : Spectre UV-Vis du styrène dans le toluène.

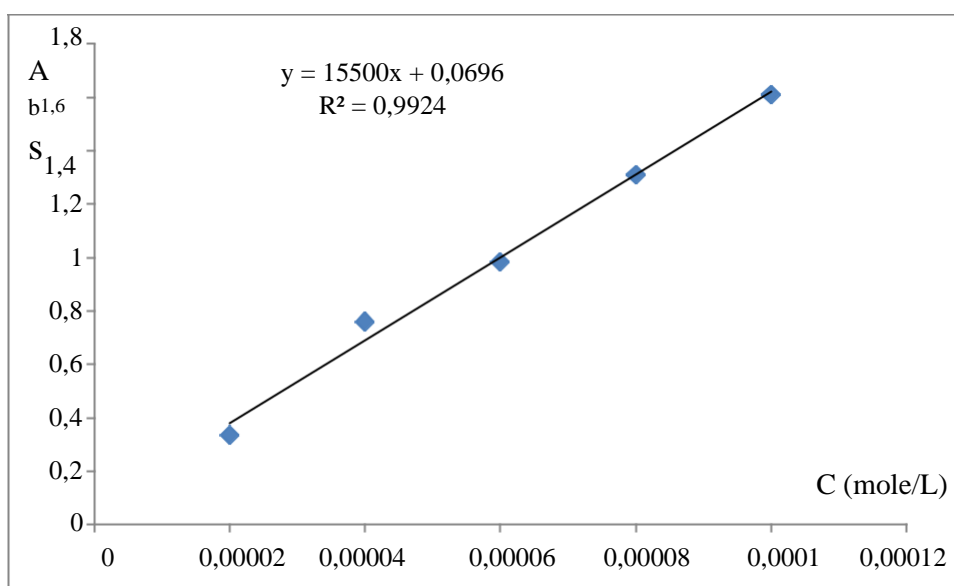


Figure II.4 : Courbe d'étalonnage du styrène.

Les prélèvements ont été analysés à $\lambda_{\max}=310\text{nm}$ pour déterminer la concentration du styrène restante à chaque instant utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$(D.O)_{\max} = \epsilon_{\max} \cdot l \cdot C \quad [\text{II.1}]$$

D'où :

- ϵ_{\max} : le coefficient d'absorption spécifique ($\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mole}^{-1}$).
- C : la concentration en mole/L de la solution.

- l : la longueur de la cellule en quartz (1cm).

Les échantillons sont ensuite précipités dans l'heptane, et les produits solides récupérés sont soumis à l'analyse viscosimétrique.

- **Masse viscosimétrique:**

Les mesures viscosimétriques M_v ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre capillaire type Ubbelohde

Nous avons évalué les masses moléculaires viscosimétriques M_v des polymères à l'aide du viscosimètre Ubbelohde de diamètre ($d = 0,63\text{mm}$) plongé dans un bain thermostaté réglé à $30 \pm 1^\circ\text{C}$. Les solutions polymériques dans le DCM à différentes concentrations sont utilisées pour le tracé des droites viscosimétriques $\eta_{red} = f(C \text{ g/mL})$.



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

La viscosité η est mesurée à l'aide du temps d'écoulements t de la solution dans le tube du viscosimètre selon la relation :

$$\eta = \frac{\pi r^4}{8LV} \Delta P t = K \rho t \quad \text{[II.2]}$$

La viscosité spécifique η_{sp} de chaque solution polymérique est calculée à l'aide de l'équation :

$$\eta_{sp} = \frac{\rho t - \rho_0 t_0}{\rho_0 t_0} \quad \text{[II.3]}$$

Ou :

ρ est la masse volumique de la solution polymérique étudiée,

ρ_0 est la masse volumique du solvant dichlorométhane pur.

t le temps d'écoulement de la solution étudiée et t_0 le temps d'écoulement du solvant.



Détermination de la masse molaire viscosimétrique moyenne :

On trace pour chaque échantillon, la droite de la viscosité réduite ($\eta_{red} = \eta_{sp}/C$) en fonction de la concentration C en polymère. On détermine par régression linéaire la viscosité

intrinsèque $[\eta]$ qui est relié à la masse moyenne viscosimétrique par l'équation de Mark-Houwink :

$$[\eta] = K M_v^a \quad \text{[II.4]}$$

Où **K** et **a** sont des paramètres caractéristiques d'un système « polymère/solvant ».

Dans notre cas nous avons retenu comme paramètres $K = 6,76 \cdot 10^{-3}$ / $a = 0,71$ « cas du polystyrène » de l'équation de Mark-Houwink(34)

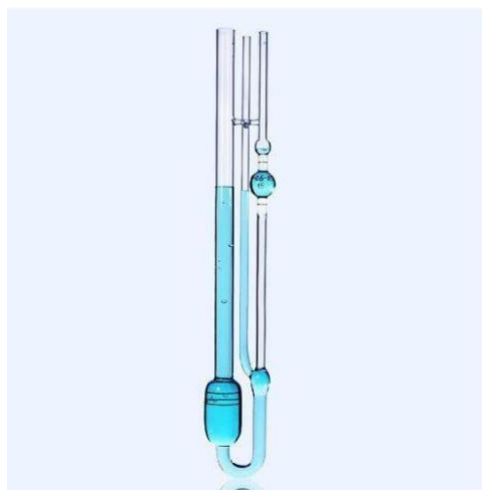


Figure II.5 : Viscosimètre Ubbelhode

la quaternisation du polystyrène

La réaction de quaternisation a été effectuée pour le dernier échantillon prélevé. Dans un montage à reflux, 0,7g du polymère a été solubilisé dans 14mL de dichlorométhane (DCM), et on ajoute en excès le triéthylamine (Et₃N). Le montage est maintenu sous agitation à température de 25°C pendant 48h.

Le polymère a été récupéré par précipitation dans le diéthylerther suivie par une filtration puis un séchage à 30°C pendant 24h.



Figure II.6 : Montage pour la réaction de quaternisation.

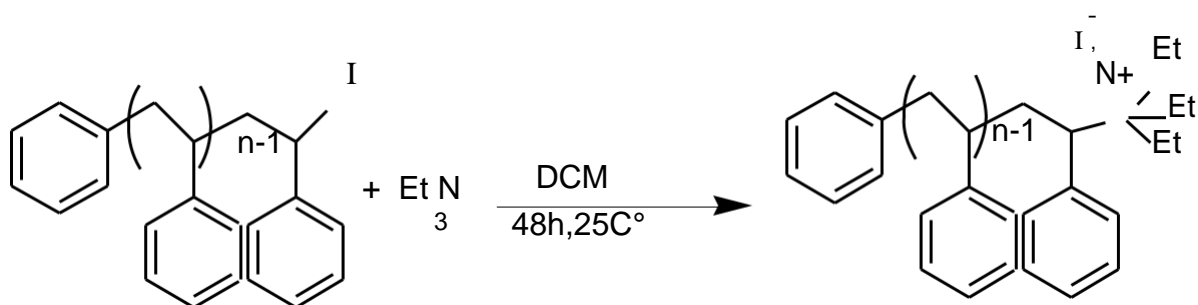


Schéma II.2 : Réaction de quaternisation du polystyrène.

Plastification du polystyrène

La plastification du polystyrène a été réalisée en suivant les étapes suivantes :

- Introduire dans un bécber des quantités désirées de polystyrène (1g), polyéthylène glycol (PEG) (0,5g), de glycérol (1,5mL), de l'acide acétique (1mL) et 5mL d'eau distillé.
- Chauffer la solution au bain marie sur plaque chauffante préalablement réglée à 150°C pendant 10 min toute en agitant avec une baguette d'agitation en verre.
- On ajoute ainsi un 1 mL de NaOH (1N)
- On verse la solution sur une plaque en verre contenant le talc pour éviter le collage du film sur la plaque.
- Laisser le produit se refroidie à l'air libre et le placer à l'étuve à une température de 90C° pendant 1h.

Le même protocole a été utilisé pour la préparation du plastique à base du PEG en partant de 0,5g de ce polymère. Ce plastique a été préparé pour le comparer avec notre plastique du polystyrène.

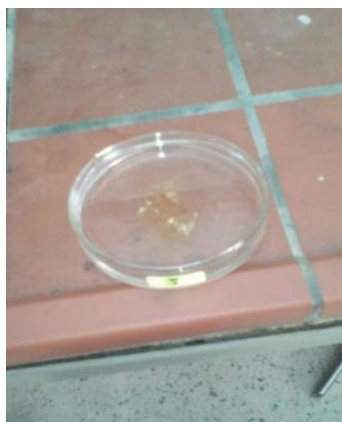


Figure II.7: plastique préparé à base du polystyrène.

Les plastiques préparés sont nommés PPEG et PPS-PEG

Étude thermique de la dégradation des films

Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'analyse de l'effet de la chaleur sur les propriétés des films préparés et de consulter le rôle du polystyrène. Elle se fait par deux méthodes :

- ✚ Deux échantillons (PPEG et PPS-PEG) de masse de 0,06g ont été préalablement coupés et mesurés. Les échantillons sont soumis à différentes températures (30°C-50°C-100°C-150°C-200°C-250°C) dans un étuve. A chaque température, on laisse les échantillons pendant 30min, et on note la perte de masse par pesée.
- ✚ Nous avons réalisés un suivi cinétique pondéral, on mettait deux échantillons (PPEG et PPS-PEG) de même masse à une température fixe de 150°C. Chaque une heures, on pèse les échantillons pour noter la perte de masse.

Tests biologiques

Le but de cette partie est de réaliser une étude antibactérienne des plastiques synthétisés à base du polystyrène et PEG. La méthode employée vis-à-vis les deux souches « *Staphylococcus aureus* à Gram positif et une souche à gram négatif *Escherichia coli* » est la diffusion sur disque.

Les micro-organismes

Les souches bactériennes choisies pour cette étude sont des bactéries pathogènes impliquées fréquemment dans la contamination et l'altération des denrées alimentaires.

Les souches sélectionnées sont : bactéries à Gram positif (*Staphylococcus aureus*) et une bactérie à Gram négatif (*Escherichia coli*).

Milieux de culture

Les milieux de culture doivent contenir les nutriments nécessaires au développement et au métabolisme des micro-organismes choisis. Ils doivent ainsi contenir au moins une source azotée, une source carbonée, une source de phosphore, ainsi que des micros et macronutriments (sels minéraux), éventuellement des facteurs de croissance. Les milieux de culture peuvent être solides ou liquides, synthétiques ou complexes, riches ou pauvres.

Le choix d'un milieu de culture dépend des espèces à cultiver et l'objectif de l'étude à réaliser, pour cela nous avons utilisé un milieu de culture général « Milieu Gélose nutritive ».

Repiquage des souches bactériennes

Les différentes souches bactériennes ont été repiquées par la méthode des stries, puis incubées à l'étuve à 37°C pendant 24 heures afin d'obtenir une culture jeune et des colonies isolées (des cellules bactériennes à leur phase exponentielle de croissance). Les colonies isolées ont servi à préparer l'inoculum.

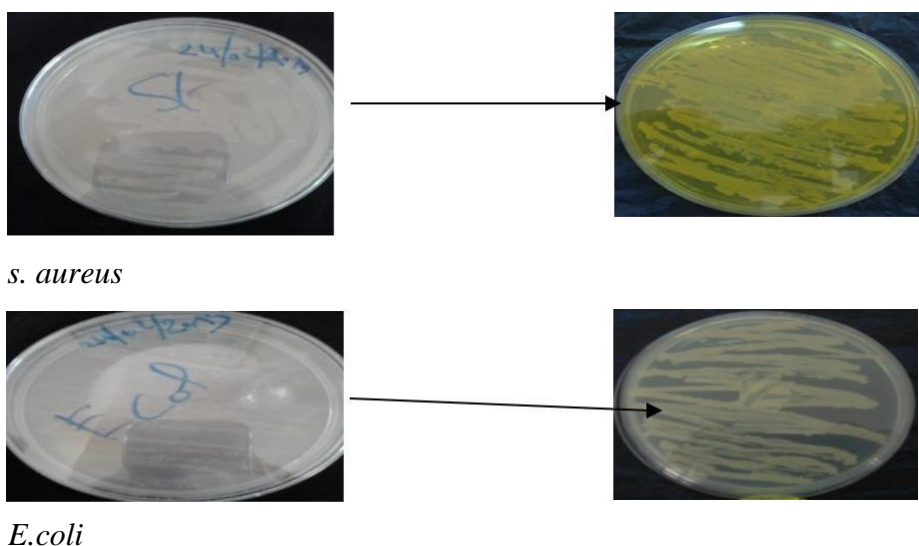


Figure II.8: Repiquages des souches bactériennes

Préparation des précultures

Les souches sont ensemencées par stries dans un milieu de gélose nutritive, après incubation 24h à 37⁰C, des colonies bien isolées sont prélevées et émulsionnées dans 50 mL d'eau physiologique stérile (0,9 % NaCl). Afin de standardiser la suspension bactérienne l'inoculum est ajusté à 0,5 Mc Farland correspondant à une densité optique de (0,08 à 0,10) à 625 nm. La concentration finale de l'inoculum est de 10⁷ UFC/mL.

Test d'Activité antibactérienne des films

L'activité antibactérienne des films a été évaluée à l'aide de la méthode de diffusion de gélose. Le test de zone claire sur le milieu solide a été réalisé pour la détermination de la biodegradation des films à base PEG et PEG-PS contre deux bactéries à Gram positif (*Staphylococcus aureus* et une bactérie à Gram négatif (*Escherichia coli*)).

Les films plastiques ont été découpés en forme carrée (de même masse), stérilisé et ensuite placés sur gélose nutritive, qui été précédemment ensemencée avec l'inoculum contenant environ 10⁵- 10⁶ UFC / mL de bactéries testées. Les boîtes pétries ont été incubé à 37°C pendant 48h. Après incubation, l'activité antimicrobienne se traduit par un halo translucide autour des films



Figure II.9: Dépôt des films dans les boîtes pétris.

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Dans notre travail, on a choisi d'utiliser le diiode comme un agent de contrôle. Ce dernier conduit de façon bien connue à la formation de chaînes polymères qui croissent sensiblement toutes à la même vitesse, ce qui se traduit par une augmentation linéaire des masses moléculaires avec la conversion et une distribution des masses réservée, généralement avec un nombre de chaînes sensiblement pendant toute la durée de la réaction. Ce processus permet de contrôler très aisément la masse moléculaire moyenne du polymère synthétisé.

Polymérisation du styrène en présence d'I₂

Le polymère obtenu est un solide marron et il était caractérisé par spectroscopie FTIR.

- **Mécanisme de polymérisation**

La polymérisation se fait selon le protocole décrit sur le schéma **III.1** d'où on a un équilibre entre la formation des chaînes dormantes et les chaînes propageante, ce dernier permet de contrôler la croissance des chaînes polymériques.

- **Spectroscopie FTIR**

Le polymère obtenu est caractérisé par spectroscopie IR sur un appareil FTIR-Schimadzu dans le Laboratoire de Génie Physique, ci-après, on donne le spectre correspond au polymère récupéré à la fin de la polymérisation.

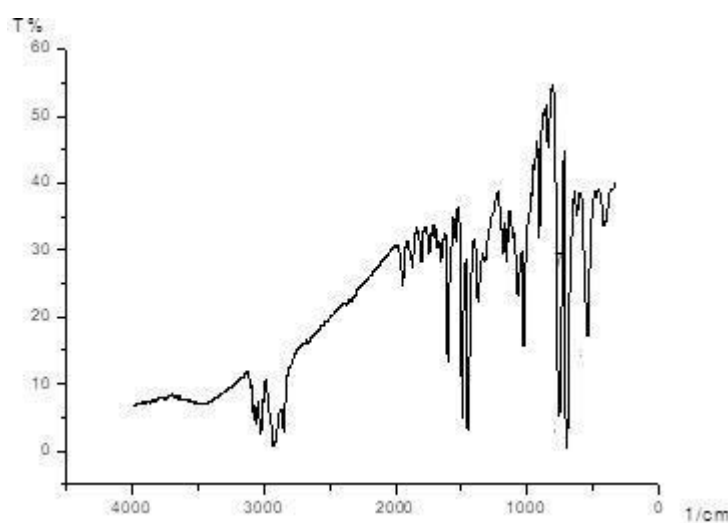


Figure III.1: Spectre FTIR du Polystyrène.

Masses viscosimétriques

On donne ci-après les résultats viscosimétriques du 5eme prélèvement, les résultats des autres prélèvements sont classés en annexe, on note que tous les tracés expérimentaux des résultats viscosimétriques sont des droites.

Tableau III.1: Résultats viscosimétriques du 5eme prélèvement de polymérisation.

C(g/mL)	t(s)	t ₀ (s)	$\eta_{sp} = t - t_0/t_0$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/C$
0,0023	7,3	6,68	0,093	40,35
0,002	7	6,68	0,048	23,95
0,0017	7,3	6,68	0,093	54,59
0,0015	7,2	6,68	0,078	51,89
0,0014	7,2	6,68	0,078	55,60
0,0013	7	6,68	0,048	36,85

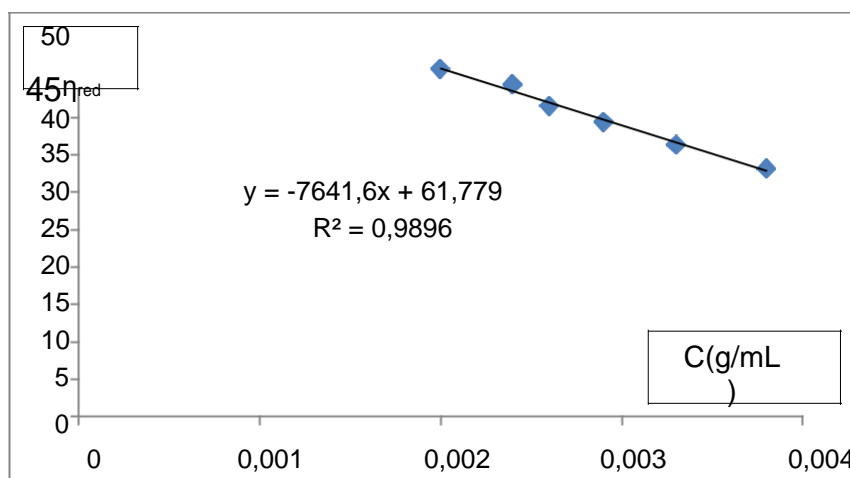


Figure III.2 : Droite viscosimétrique du 5eme prélèvement de polymérisation.

D'après les résultats viscosimétriques, on a calculé les masses moléculaires viscosimétriques utilisons la loi de de Mark-Houwink. Les masses trouvées sont présentées dans le tableau ci-après :

Tableau III.2: Les masses viscosimétriques des polymères prélevés au cours du temps

Numéro d'échantillon	t (h)	$[\eta_{red}]$	M_v
1	2	13,72	102680
2	4	21,51	130090
3	8	32,19	140860
4	23	36,25	166360
5	27	61,77	350850
6	30	67,77	399500

La variation de la masse viscosimétrique est tracée en fonction de la conversion. Cette dernière a été calculée par l'équation :

$$Q = \frac{[M_0] - [M_t]}{[M_0]} \quad \text{[III.1]}$$

$[M_0]$ présente la concentration initiale du monomère « styrènes »

$[M_t]$ présente la concentration du styrène à l'instant t. Cette concentration a été déterminée par analyse UV-Vis des prélèvements réalisés au cours du temps.

Les concentrations restantes du monomère à chaque instant sont classées dans le tableau suivant :

Tableau III.3: Les concentrations restantes du monomère et la conversion en monomères au cours du temps.

Numéro d'échantillon	t (h)	$[M_t]$ (mole/L)	Q
1	2	0,002606	31,41
2	4	0,002374	37,52
3	8	0,001923	49,41
4	23	0,00171	55,01
5	27	0,000103	97,28
6	30	1,29E-06	99,97

Ci-après, on donne l'allure du tracé de la variation des masses viscosimétriques en fonction de la conversion :

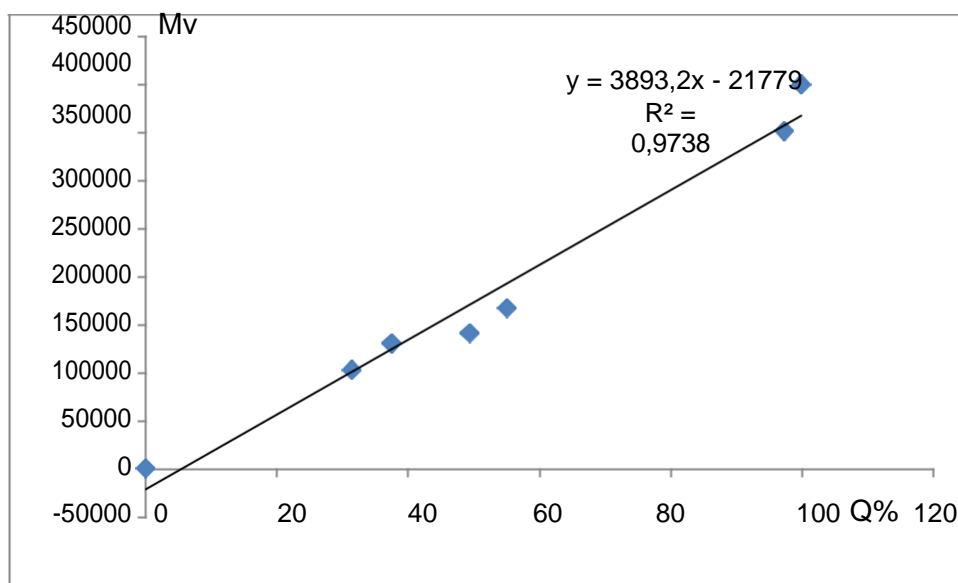


Figure III.3: Variation des masses viscosimétriques en fonction de la conversion.

On note que le tracé de la variation des masses viscosimétriques en fonction de la conversion présente une droite linéaire ce qui nous a permis de dire que la réaction de polymérisation réalisée en présence de diiode est contrôlée.

Réaction de quaternisation :

Le polymère quaternisé est une poudre beige, il était de même analysé par FTIR pour confirmer la quaternisation.

Spectroscopie FTIR

Le polymère quaternisé a été ensuite caractérisé par FTIR, on prélève les mêmes bandes caractéristiques du polystyrène déjà mentionné en haut avec l'apparition des nouvelles bandes caractéristiques correspond au triéthylamine qui est fixé à l'extrémité de la chaîne polymérique.

- La bande (C-N) apparaît à 1300 cm^{-1} ,
- La déformation des H hors plan du CH_3 apparaît alentours 700 et 900 cm^{-1} ,
- La bande N- CH_3 apparaît à 2700 cm^{-1} .

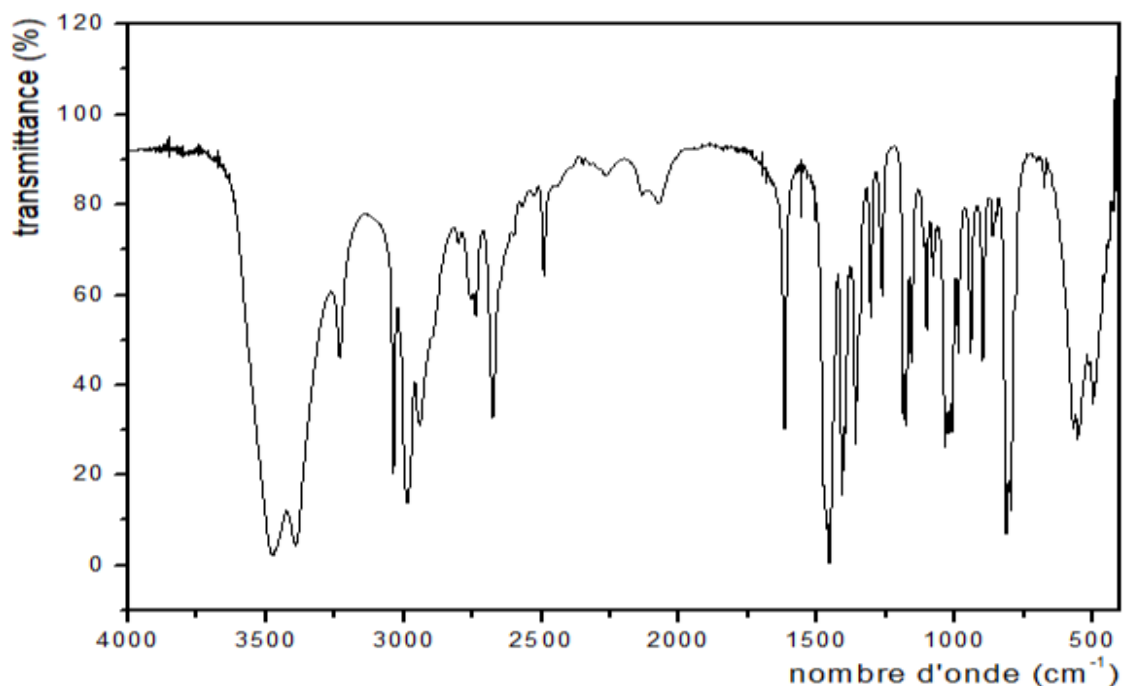


Figure III.4: Spectre FTIR du polystyrène quaternisé.

Dégradation thermique des films préparés.

Dans cette partie, on présente l'effet de la température sur les films préparés en suivant leurs masses au cours du temps. L'objectif de cette partie est de voir le rôle du polystyrène dans la dégradation thermique.

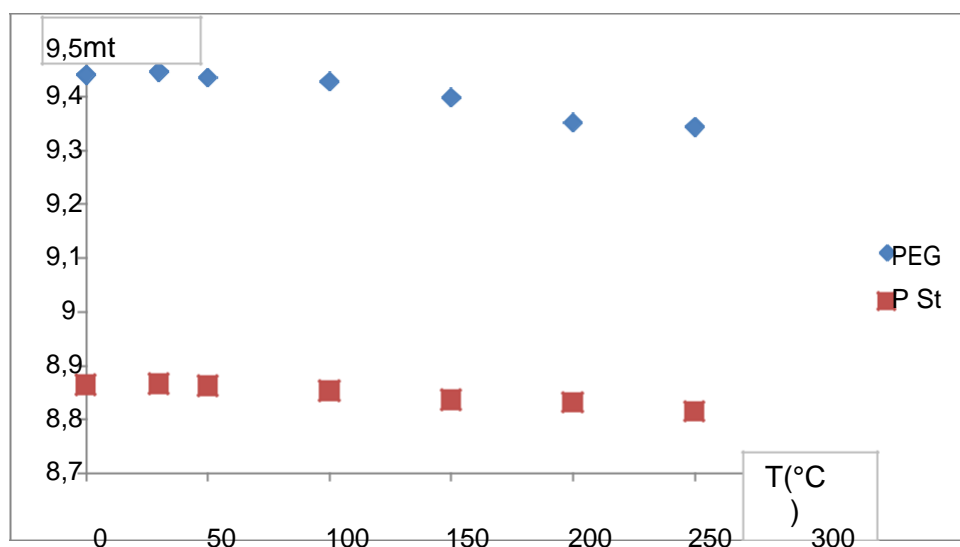


Figure III.5: L'évolution des masses des plastiques en fonction de la température.

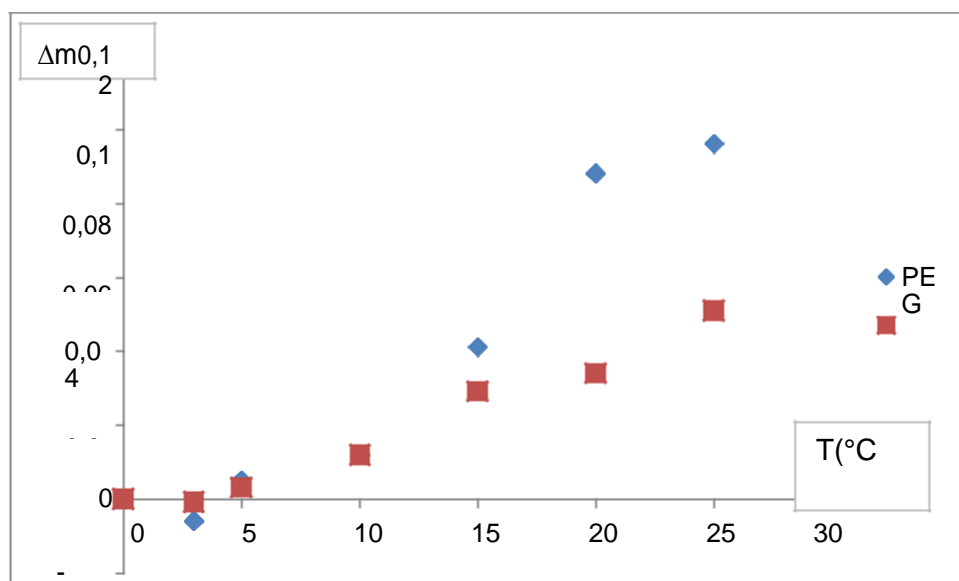


Figure III.6: L'évolution des Δm des plastiques en fonction de la température.

On remarque que la dégradation se fait à chaque température, et lorsque la température augmente, la perte de masse est élevée.

La perte de masse des films est liée avec la composition chimique d'où on note que la dégradation du film contenant le PEG seul est importante que le film contenant le PEG et le PS. On peut déduire que le polystyrène augmente la résistance thermique du film.

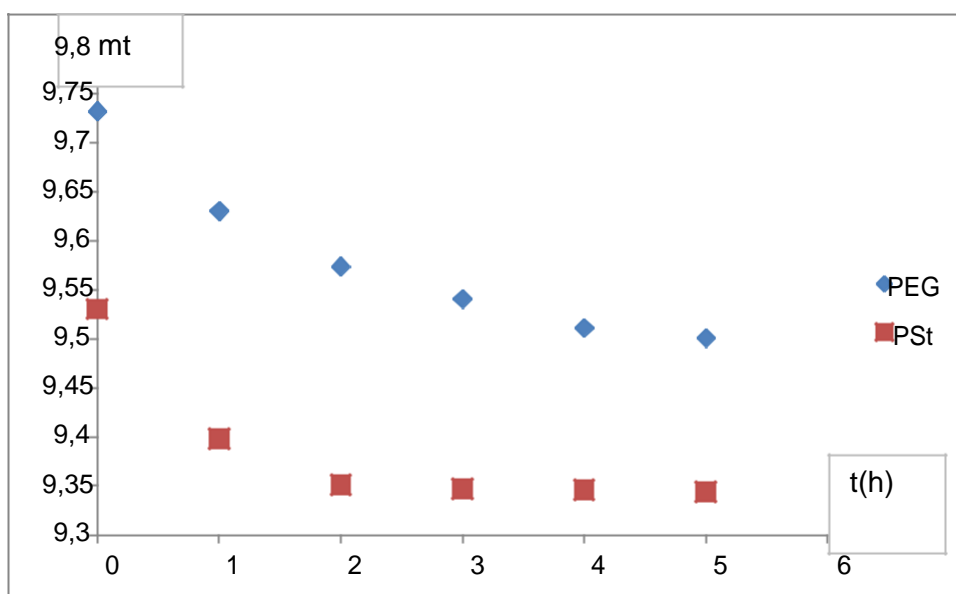


Figure III.7 : L'évolution des masses des plastiques en fonction du temps à $T=150^{\circ}\text{C}$.

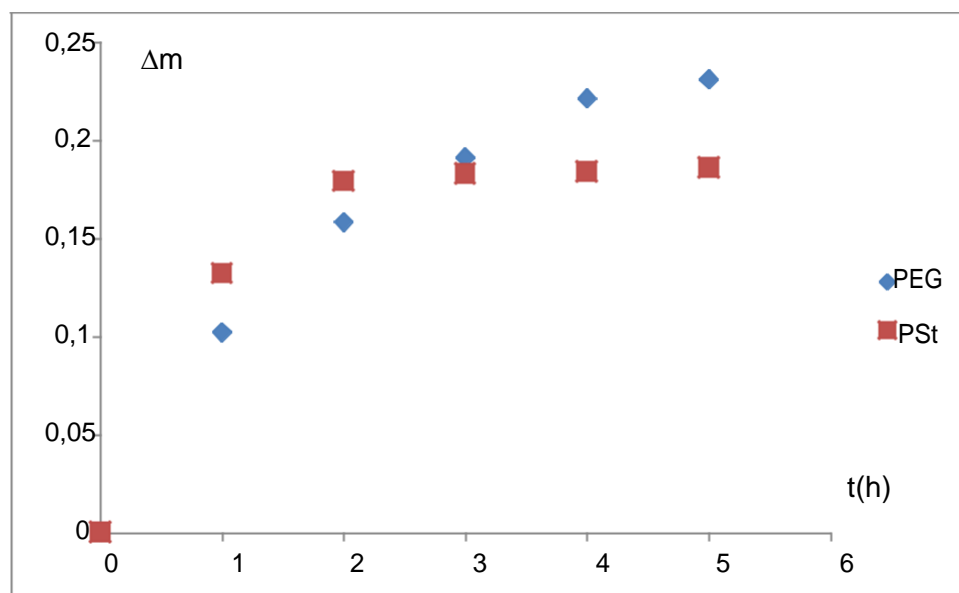


Figure III.8: L'évolution des Δm des plastiques en fonction du temps à $T=150^{\circ}\text{C}$.

A la température ($T=150^{\circ}\text{C}$), les films montrent une sensibilité donc une perte de masse pendant un temps large (5h).

On peut conclure, l'augmentation de la perte de masse est maintenue avec l'augmentation de temps de chauffage. La même remarque a été notée « le polystyrène augmente la résistance du film préparé ».

Tests biologiques :

Dans cette partie, on va présenter les résultats obtenus de la dégradation biologique des films préparés dans deux souches *staph.A* et *Ecoli*.

D'après les tests de diffusion sur gélose, la dégradation par les deux de souches a été clairement montrée par l'absence des colonies dans la région circulaire directement au-dessus des films dites la zone claire qui atteste que le film du PEG et le film PEG-PS.

On constate que les films à base PEG-PS présentent un grand pouvoir d'activité antibactérienne vis-à-vis *Ecoli*, et *Streptococcus*, ceci est dû à la composition des polymères qui exerce un effet croissant sur la biodégradation puisque la zone claire observé est légèrement plus grande que le PEG seul et ceci pour les deux souches. Les tests d'activité antibactérienne ont permis de mettre en évidence l'importance du mélange dans la biodégradation et une importante activité sur les différentes souches testées



Staph.A

E.Coli

Figure III.9: Zones d'hydrolyse créées par *staph.A* et *Ecoli*.

Conclusion

Le polystyrène a été synthétisé avec succès par voie radicalaire contrôlée. Il était quaternisé, plastifié et testé par dégradation thermique et biologique. Les résultats obtenus sont satisfaisantes.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Dans ce travail, la technique de polymérisation radicalaire contrôlée par conversion de chaîne en utilisant le diiode comme agent de contrôle pour polymériser le styrène a été réalisée avec succès. L'évaluation de cette polymérisation a été étudiée en suivant les masses moléculaires du polymère en fonction de la variation des concentrations molaires du monomère au cours du temps de la réaction.

La synthèse de polystyrène par voie radicalaire contrôlée en présence de diiode, le polymère obtenu à la fin a été caractérisé par FTIR montrant la formation des extrémités iode. Le contrôle de cette polymérisation a été confirmé par suivie cinétique des masses moléculaire ce chaque échantillons prélevés du fait que les tracé $M_v = f(Q)$ (Q =conversion) est une droite.

Un test de fonctionnalisation du polymère préparé a été ainsi réalisé par la réaction de quaternisation, la spectroscopie FTIR montre clairement la formation de la substitution du triéthyl amine quaternisé.

Finalement, on a essayé de vérifier l'application du polymère synthétisé dans la préparation d'un plastique. Cette application a donnée des résultats positifs en testant la dégradation du polymère plastifié par voie thermique ou la perte de masse a été notée et par voie biologique ou les plastiques préparés montrent une activité bactérienne.

Comme objectif de ce travail, différents polymérisation seront proposées pour qu'elles soient contrôlées par autres agents de contrôle tels que les nitroxydes, le diphényle éthylène ainsi le développement de suivi cinétique qui sera étudiier par RMN ou spectroscopie de masse.

Références:

- 1) <https://www.aquaportail.com/definition-6266-polymerisation.html>
- 2) Yvette .N-R, La polymérisation : les méthodes de polymérisation et application, journal Futura Sciences, 2015.
- 3) Cours : « Polymérisation radicalaire », Ecole Supérieur De chimie de Rennes, 1-20.
- 4) Odian G., "la polymérisation : principes et application", 1999, édition pilytechnica, page 29-45
- 5) Guillaume Delaittre, "Polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion et dispersion sans tensioactif",2010, 1er édition, amazon, France
- 6) Matyjaszewski K., Xia J., Chem.Rev, 200, 101, 2921.
- 7) Matyjaszewski K., Gaynor S., Wang J.S., Macromolecules, 1995, 28, 2093.
- 8) Cacioli, P.; Hawthorne, D.G.; Laslett, R.L.; Rizzardo, E.; Solomon, D.H. J.Macromol.Sci.-Chem. 1986, A23, 839
- 9) Krstina, J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Winzor, C.L. Macromolecules 1995, 28, 5381
- 10) Wieland, P.C.; Raether, B.; Nuyken, O. Macromol.Rapid.Commun. 2001, 22, 700.
- 11) Nuyken, O; Wieland, P.C.; Heischkel, Y.; Raether, B. Polym.Prepr. 2002, 43, 84.
- 12) Kharasch, M.S.; Jensen, E.V.; Urry, W.H. *Sciences* **1945**, *102*, 128.)
- 13) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. Macromolecules 1995, 28, 1721.
- 14) Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D.H. Macromolecules 1982, 15, 909.
- 15) Georges, M.K.; Veregin, R.P.N.; Kazmaier, P.M.; Hamer, G.K. Polym.Mat.Sci.Eng. 1993, 68, 6.
- 16) Drockenmuller, E. ; Catala, J.M. Macromolécules 2001, 35 ,2461.
- 17) Goto, A.; Fukuda, T. Macromolécules 1999, 32, 618.
- 18) Yamada, B.; Miura, Y.; Nobukane, Y.; Aota, M. in "Controlled/Living Radical Polymerization", ACS Symp.Series 685, K.Matyjaszewski Ed. 1998, 200.
- 19) Puts, R.D.; Sogah, D.Y. Macromolecules 1996, 29, 3323.
- 20) Puts, R.; Lai, J.; Nicholas, P.; Milam, J.; Tahilliani, S.; Masler, W.; Pourahmady, N. Polym.Prepr. 1999, 40,323.
- 21) Miura, Y.; Mibae, S.; Moto, H.; Nakamura, N.; Yamada, B. Polym.Bull. 1999, 42, 17.
- 22) Miura, Y.; Nakamura, N.; Taniguchi, I. Macromolécules 2001, 34, 447.

- 23) Chong, Y.K.; Ercole, F.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. *Macromolecules* 1999, 32, 6895.
- 24) Benoit, D.; Grimaldi, S.; Finet, J.P.; Tordo, P.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. in “Controlled/Living Radical Polymerization”, ACS Symp.Series 685, K.Matyjaszewski Ed. 1998, 225.
- 25) Robin, S.; Guerret, O.; Couturier, J-L.; Pirri, R.; Gnanou, Y. *Macromolecules*, 2002, 35, 3844.
- 26) Harth, E.; Van Horn, B.; Hawker, C.J. *Chem.Commun.* 2001, 823.
- 27) Harth, E.; Bosman, A.; Benoit, D.; Helms, B.; Fréchet, J.M.J.; Hawker, C.J. *Macromol.Symp.* 2001, 174, 85.
- 28) Jousset, S.; Catala, J.M. *Macromolécules* 2000, 33, 4705.
- 29) Cresidio, S.; Aldabbagh, F.; Busfield, W.K.; Jenkins, I.D.; Thang, S.H.; Zayas-Holdsworth, C.; Zetterlund, P.B. *J.Polym.Sci: Part A: Polym.Chem.* 2001, 39, 1232.
- 30) Braja N. P., Rayeroux D., Lacroix-Desmazes P., *Reactive&Functional Polymers*, 2010, 70, 408–413.
- 31) Nottelet B., Lacroix-Desmazes P., Boutevin B., *Polymer*, 2007, 48, 50-57.
- 32) Eudokia K., Elefterios K., Georgios B., Joannis K., *EuropeanPolymer Journal*, 2008, 44, 1857–1864.
- 33) Chaibi W., Bennabi L., Boukhouya I., Guemra K, *Acta Chemica Iasi*, 2019, 27-2, 185-202.
- 34) Brandrup J, Immergut E H, Grulke E H, « *Polymer hand book* » Vol II 1999; Wiley Interscience; Hoboken; New-Jersey USA.

Synthèse et caractérisation du polystyrène par voie radicalaire contrôlée.

Résumé :

Dans ce travail, la technique de polymérisation radicalaire contrôlée par conversion de chaîne en utilisant le diiode comme agent de contrôle pour polymériser le styrène a été réalisée avec succès. L'évaluation de cette polymérisation a été étudiée en suivant les masses moléculaires du polymère en fonction de la variation des concentrations molaires du monomère au cours du temps de la réaction.

La fonctionnalisation du polymère a été ainsi faite par réaction de quaternisation.

Une application de plastification du polymère a été ensuite réalisée et les tests de dégradation thermique et biologique ont donné des résultats positifs.

Mots clés : Polymérisation radicalaire contrôlée – Styrène – plastique - dégradation

Abstract:

In this work, the technique of controlled radical polymerization by chain conversion using iodine as a control agent to polymerize styrene was successfully carried out. The evaluation of this polymerization was studied by following the molecular masses of the polymer as a function of the variation of the molar concentrations of the monomer over the time of the reaction.

The functionalization of the polymer was thus carried out by quaternization reaction.

An application of plasticization of the polymer was then released and the thermic and biological degradation gives a positive results.

Key words : controlled radical polymerization – styrene – plastic – degradation

ملخص:

في هذا العمل ، تم تنفيذ تونزية البلورة الجذرية المتحكم بها عن طريق التحويل التسلسلي باستخدام اليود كعامل تحكم للبلورة السنثران بنجاح. تمت دراسة تقييم هذه البلورة بالتتابع الكتل الجزئية للبوليمر كدالة لتغير التركيزات المولية للموزومر خلال وقت التفاعل. وقد تم تنفيذ عملية تغيبول البوليمر عن طريق تفاعل رباعي.

ثم بعد ذلك تم تلبين البوليمر وقد اعطى التحلل الحراري والبولوجي للبالسنثريك نتائج ايجابية.

الكلمات المفتاحية: البلورة الجذرية المتحكم بها – سنثرين – بالسنثريك - التحلل

