

I. INTRODUCTION

N-Vinyl-2-pyrrolidone (γ -butyrolactame) (NVP) est un monomère vinylique, qui présente une bonne solubilité à la fois dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques usuels.

La polymérisation de la NVP donne un matériau polymérique qu'on appelle: la polyvinylpyrrolidone ou povidone (PNVP).

Comme elle est copolymérisée avec des monomères eux mêmes hydrosolubles, comme l'épichlorohydrine (ECH) et l'oxyde de propylène (OP), permet d'accéder à une formulation type, directement utilisable dans les conditions habituelles de mise en oeuvre.

Des travaux ont été déjà réalisés sur la polymérisation de NVP [1-4] et sur sa copolymérisation avec certains monomères [5-7], La polyvinylpyrrolidone et ses copolymères sont largement utilisés dans des domaines variés en citant comme exemple: l'industrie pharmaceutique, la cosmétique, la médecine, les membranes d'ultrafiltration, le textile [8] et dans le domaine de biomédicales [9-13].

La polyvinylpyrrolidone a été très utilisée dans les applications biomédicales elle est également employée dans la fabrication des crèmes et autres produits cosmétiques.

La copolymérisation de NVP avec l'ECH ou l'OP qui sont utilisés couramment comme des élastomères [14], a été visé pour combiner les avantages de NVP avec celles de l'ECH et l'OP pour élargir le champ d'application du produit.

Le but principal de ce chapitre est la synthèse d'un copolymère par la copolymérisation du N-Vinyl-2-pyrrolidone avec l'épichlorohydrine en présence de la Maghnite- H^+ comme catalyseur.

Les produits résultants ont été caractérisés par, RMN 1H , RMN ^{13}C , IR et UV. Et pour trouver les meilleures conditions opératoires nous avons varié séparément

différents paramètres dont la température, la quantité de catalyseur, afin de connaître leur influence sur le rendement de la polymérisation.

II. SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DE POLY (NVP-CO-ECH)

II.1. Synthèse de poly (NVP-CO-ECH)

Nous avons effectué la copolymérisation du N-vinyl-2-pyrrolidone avec l'épichlorohydrine en présence de la Maghnite activée par l'acide sulfurique (0,23M), en masse et en solution selon le schéma suivant :

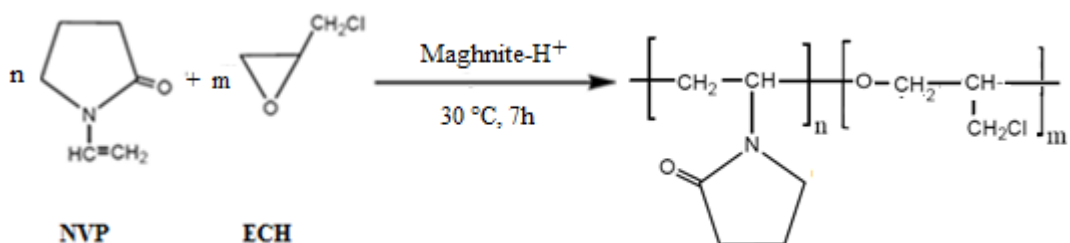


Schéma.1 : Copolymérisation du N-vinyl-2-pyrrolidone avec l'épichlorohydrine par la Maghnite- H^+ .

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.

Tableau.1 : Préparation du poly (NVP-CO-ECH) en présence de la Maghnite- H^+ en masse et en solution à $T=30^\circ\text{C}$ et temps = 7 h.

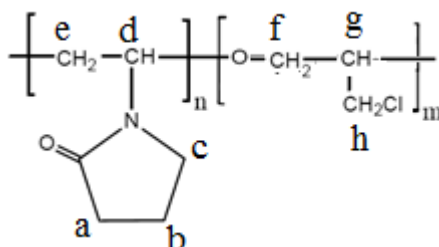
Exps	NVP (g)	ECH (g)	Mag- H^+ (% en poids)	T_R (°C)	Rdt (%)
A	0.5	0.41	20%	30	50.00
B	0.5	0.41	15%	30	24.00
C	0.5	0.41	10%	70	31.80

II.2. CARACTÉRISATION DU PRODUIT OBTENU

Plusieurs méthodes d'analyse ont été utilisées pour caractériser le copolymère obtenu. On cite la RMN 1H , RMN ^{13}C , IR et l'UV.

II.2.A. Analyse par RMN 1H

L'analyse par RMN 1H dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$) du produit obtenu a permis d'observer les signaux des différents protons du copolymère (**Figure 1**).



Le spectre relatif au **poly (NVP-CO-ECH)** dans le $CDCl_3$ montre l'apparence d'un

- Signal à 1.414 ppm correspond au proton (**e**)
- Signal à 1.90 ppm correspond au proton (**b**)
- Signal à 2.11 ppm correspond au proton (**a**)
- Signal à 3.391 ppm correspond au proton (**c**)
- Signal à 3.485 ppm correspond au proton (**g**)
- Signal à 3.50 ppm correspond au proton (**f**)
- Signal à 3.70 est attribué aux protons (**h**)
- Signal à 4.48 ppm correspond au proton (**d**)
- Signal centré à 7.01 ppm correspond au $CDCl_3$

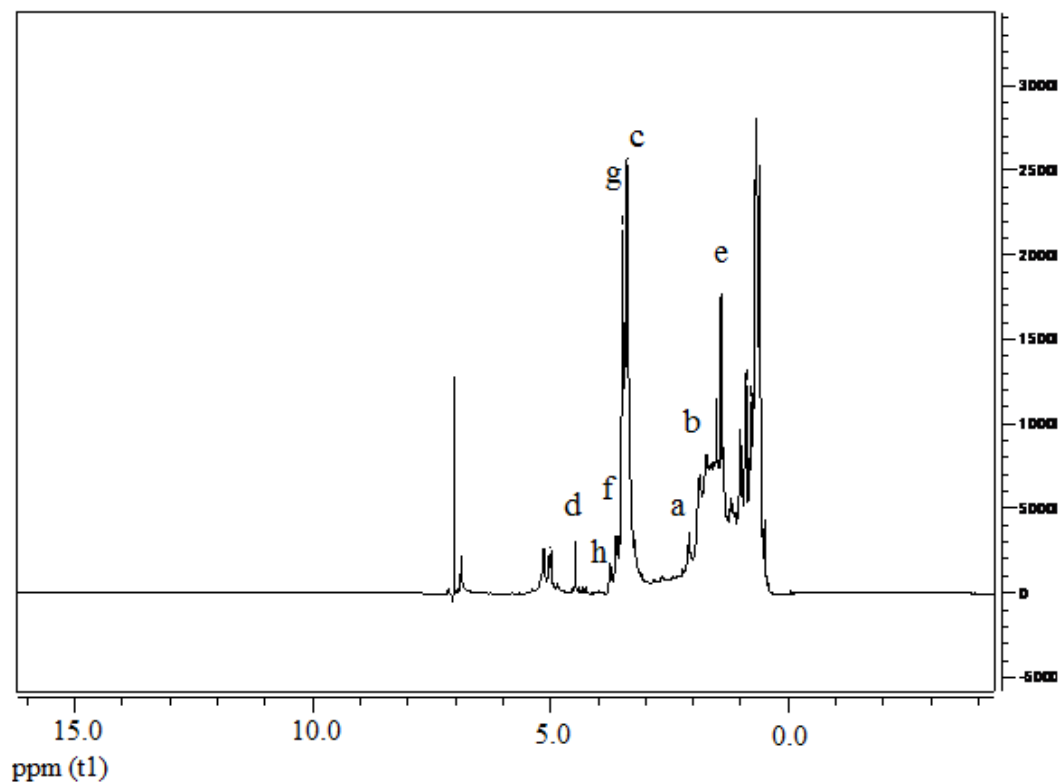
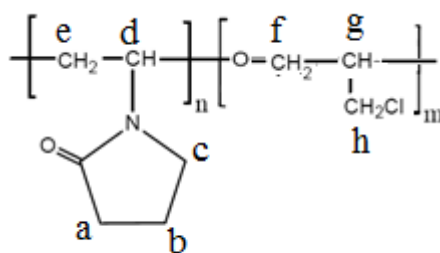


Figure 1: RMN 1H (200 MHz) du poly (NVP-CO-ECH)

II.2.B. Analyse par RMN ^{13}C

L'analyse RMN ^{13}C indique la présence des principaux carbones correspondant au poly (MOX-CO-NVP) (**Figure 2**).



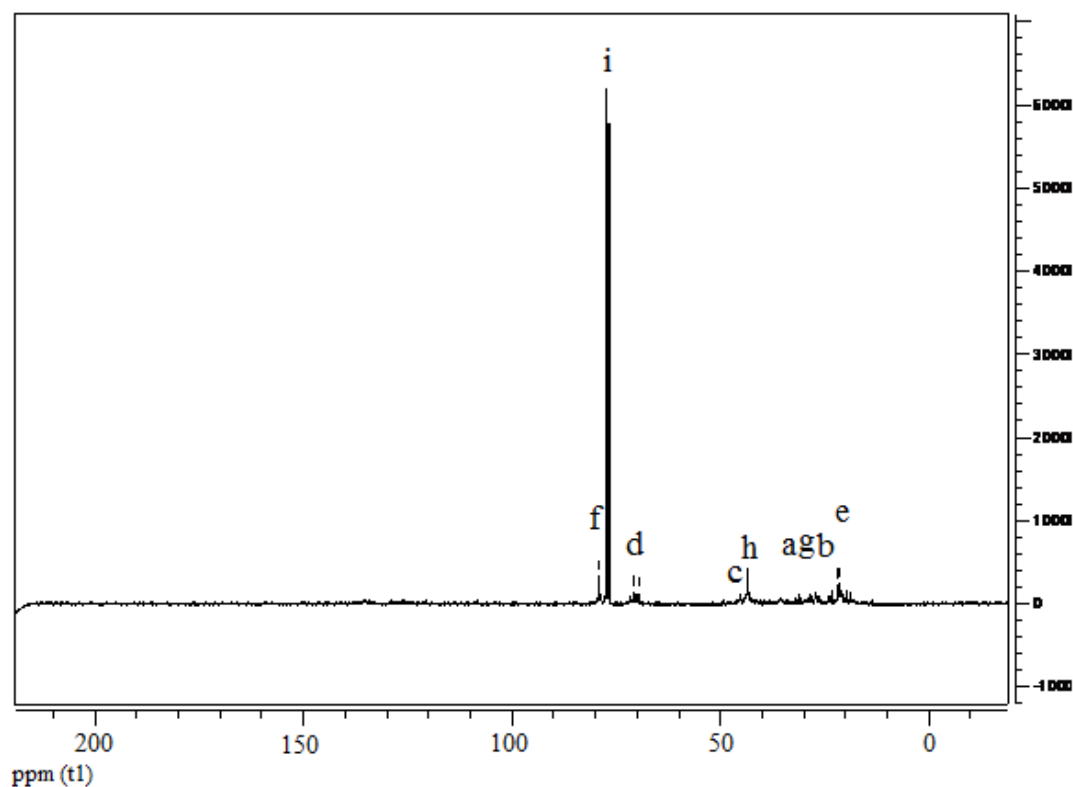


Figure 2: RMN ^{13}C (200 MHz) du poly (NVP-co-ECH)

- Un pic (e) à 21.469 ppm correspond au (CH₂-CH-N).
- Un pic (b) à 22 ppm convient au (CH₂-CH₂-CH₂-).
- Un pic (g) à 27 ppm correspond au (CH-CH₂-O).
- Un pic (a) à 30.025 ppm attribué au (CH₂-C=O).
- Un pic (h) à 43.439 ppm correspond au (CH₂-Cl).
- Un pic (c) à 44.100 ppm correspond au (CH₂-N)
- Un pic (d) à 70.860 ppm correspond au (CH₂-CH-N).
- Un pic (f) à 79.062 ppm correspond au (CH₂-O).
- Un pic (i) entre 77.452 et 76.684 ppm est attribué CDCl₃.

II.2.C. Analyse par IR

Le spectre IR du copolymère représenté dans la **Figure 3** montre les bandes caractéristiques suivantes :

- Une bande d'absorption qui apparaît vers 1043.54 cm^{-1} , qui correspond à la vibration de valence de (-C-O-C-) ce qui prouve qu'on a une polymérisation d'épichlorohydrine par ouverture du cycle.
- une bande apparaît vers 846.97 cm^{-1} qui correspond à la vibration de valence de la liaison (C-Cl).
- on remarque une bande qui sort entre 2891.12 et 2953.32 cm^{-1} correspond à la vibration de valence de la liaison (C-H)
- une bande de forte intensité qui apparaît à 1656 cm^{-1} est observée sur le spectre du PECH (Figure 4) et celui de poly (NVP-co-ECH). Elle serait donc caractéristique de la liaison C=O, avec un petit décalage des pics du à la présence des motifs de PECH. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par **TANG et al [15]**
- on observe dans le spectre aussi une bande autour de 1000 cm^{-1} qui caractérise la liaison C-N.
- on remarque sur le spectre des bandes entre 1329.19 et 1500 cm^{-1} correspondent aux groupements méthylènes du cycle.
- on remarque une bande vers 1227.22 cm^{-1} qui caractérise la liaison C-C.
- on observe aussi une bande large, intense située à 3504 cm^{-1} correspondant à la liaison OH, ce qui peut expliquer que la chaîne de copolymère se termine par des groupements hydroxyles.

Et enfin on récapitule les principales fréquences du produit obtenu dans le tableau 2.

Tableau 2: vibrations en cm^{-1} des bandes des groupements caractéristiques de Poly (NVP-co-ECH).

Groupements caractéristiques du produit	fréquences en cm^{-1}
C-C	1227.22
C-O-C	1043.54
C-N	1000
C=O	1656
C-Cl	846.97
C-H	Entre 2891.12 et 2953.32

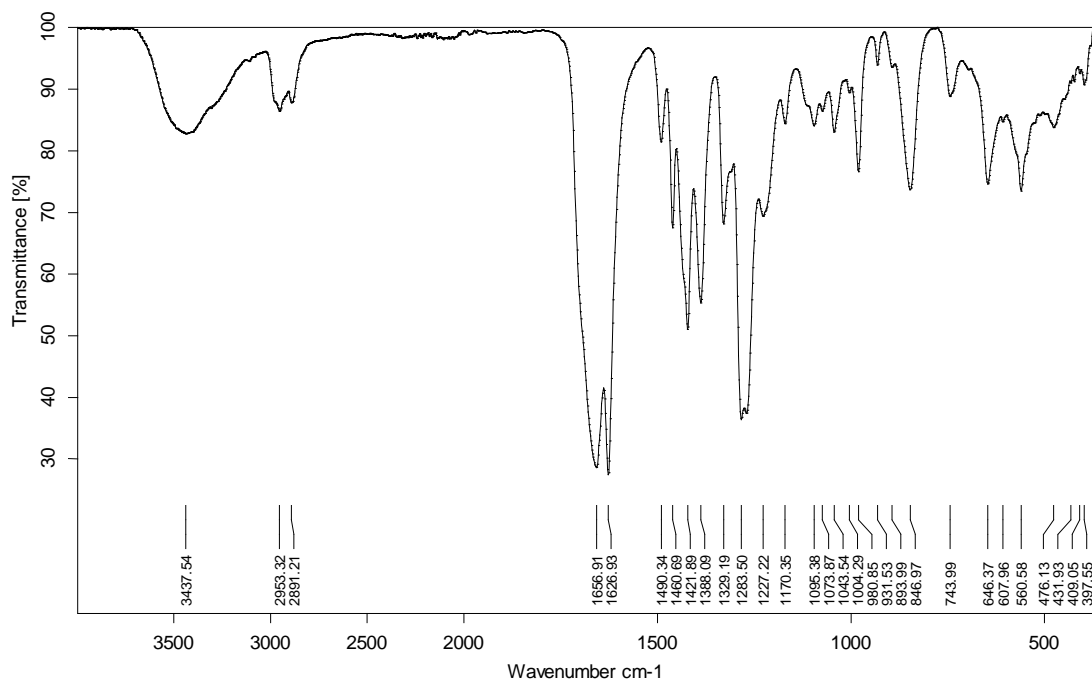


Figure 3: Spectre infrarouge ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) du poly (NVP-co-ECH).

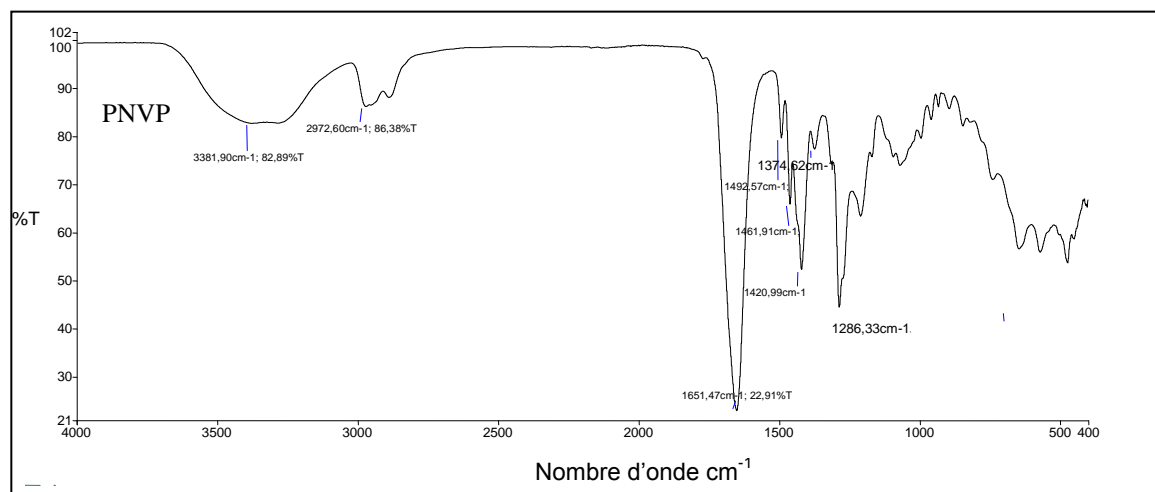


Figure 4: Spectre infrarouge (4000-400 cm⁻¹) du PNVP.

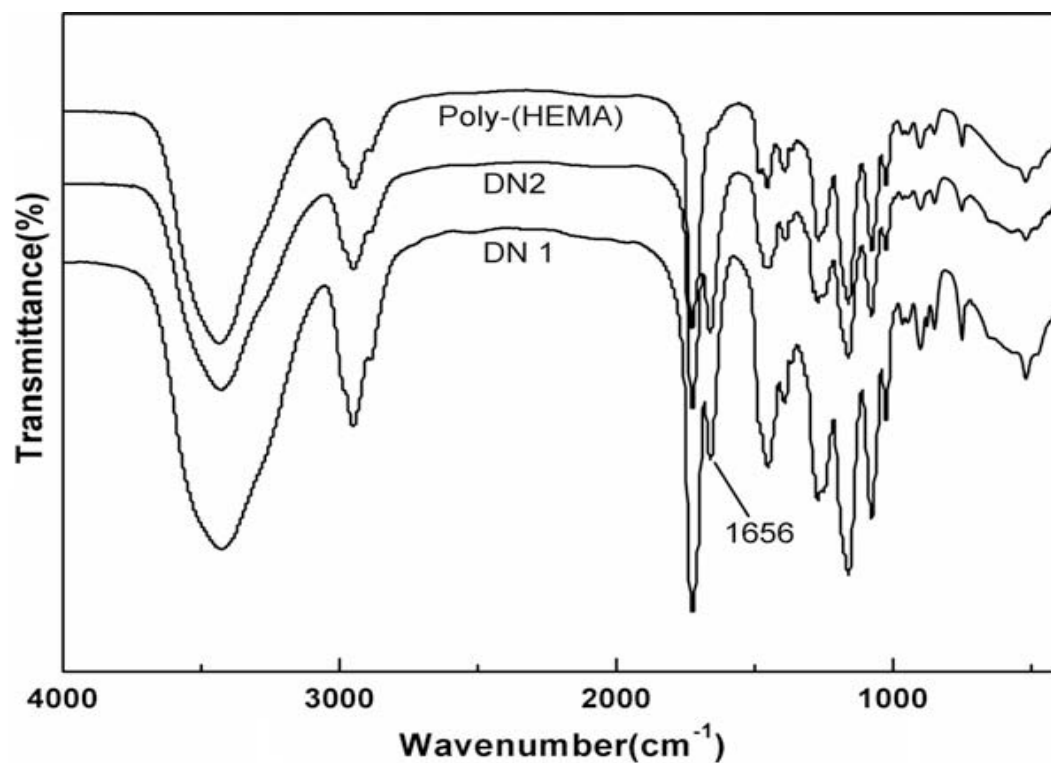


Figure.5: Spectre infrarouge PHEMA/PNVP [15]

II.2.D. Analyse par UV

Le spectre d'absorption UV du poly (NVP-CO-ECH) dans le chloroforme (**Figure 6**) montre :

L'apparition d'une bande d'absorptions située à 244 nm correspondant au chromophore C=O du PNVP.

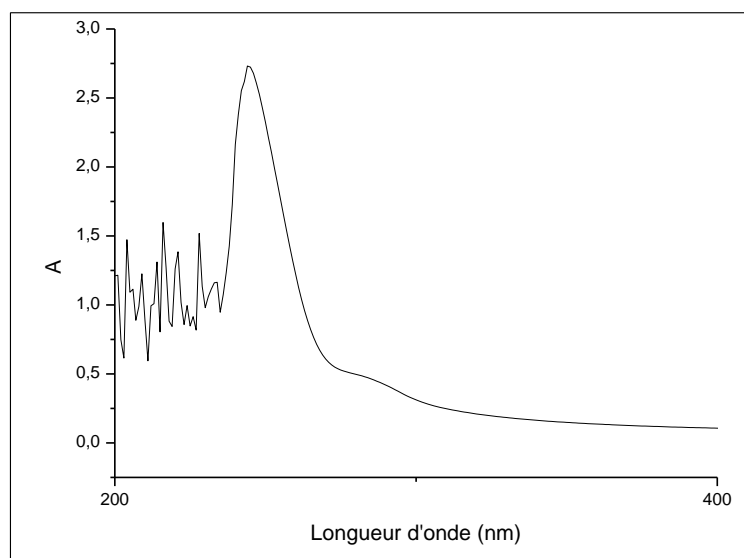


Figure.6: Spectre d'absorption en UV du poly (MOX-CO-NVP).

III. ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA POLYMÉRISATION

III.1. Influence du rapport $\text{Mag-H}^+/\text{M}$ sur le rendement de la polymérisation

Dans le but de trouver les conditions opératoires optimales, nous avons effectué une série d'expériences dans lesquelles, nous avons fait varier la proportion du catalyseur par apport à la masse globale (M).

- *Description de l'expérience*

La copolymérisation du NVP avec l'ECH a été effectuée en masse, catalysée par la Maghnite activée par l'acide sulfurique (0.23M), à température de 30°C, pendant 7h. Les proportions molaires des monomères étaient de 50% de NVP et 50% ECH.

Les résultats sont illustrés sur le tableau 3 et la figure 7.

Tableau 3. Effet du rapport $\text{Mag-H}^+ / \text{M}$ sur le rendement de la polymérisation.

Mag-H^+ / M (%)	10	12	15	17	20
Rendements (%)	15.00	19.79	24.00	41.48	50.00

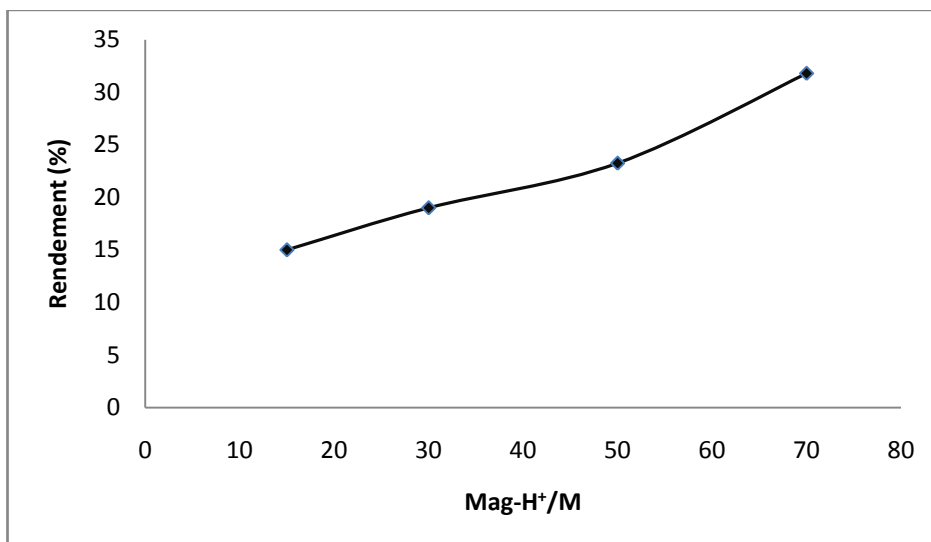


Figure.7 : Effet du rapport $\text{Mag-H}^+ / M$ sur le rendement de la polymérisation.

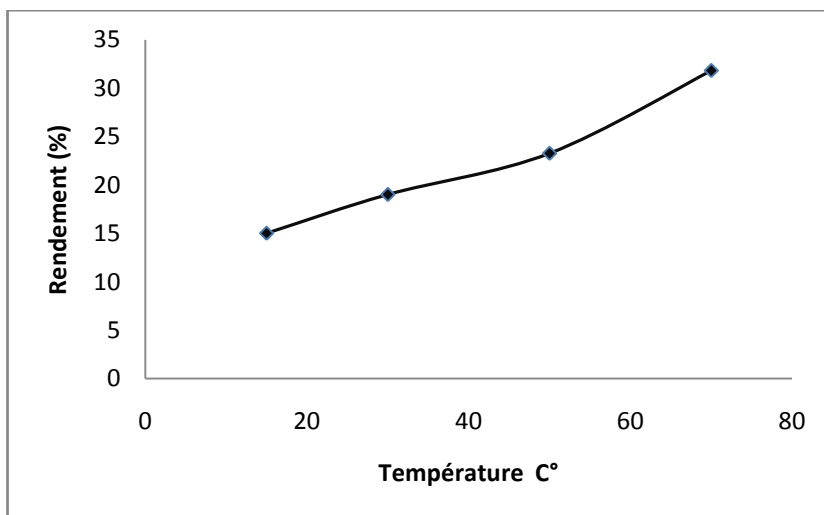
Dans le cas de la polymérisation du NVP avec l'ECH par la Maghnite- H^+ , on remarque que si on augmente la quantité de catalyseur à concentration en monomère constante, cela entraîne effectivement une augmentation du rendement en copolymère (**Tableau 3** et **Figure 7**). Ce phénomène est probablement le résultat du nombre de sites actifs responsable de l'induction de la polymérisation, ce nombre étant lié à la quantité de catalyseur utilisée (surface de réaction mise en jeu). Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par **YAHIAOUI [16]** dans le cas de la polymérisation de l'ECH par la Maghnite- H^+ .

III.2. Influence de la température sur le rendement de la polymérisation

Dans le but d'étudier l'influence de la température sur le rendement de synthèse de notre copolymère, nous avons réalisé des réactions catalysées par 25% de Maghnite- H^+ , pendant sept heures et à des températures variables. On calcule à chaque fois le rendement dont la variation portée dans le tableau 4 et la figure 8.

Tableau 4. Effet de la Température sur le rendement de la polymérisation.

Température (°C)	15	30	50	70
Rendements (%)	15.00	19.00	23.25	31.80

**Figure.8:** Effet de la Température sur le rendement de la polymérisation.

D'après la **figure 8** on constate que la température exerce une influence considérable sur la polymérisation, par conséquent, une augmentation de température entraîne une augmentation du rendement.

IV. ESSAIS DE SOLUBILITÉ

Les résultats obtenus pour les tests de solubilité effectués sur le copolymère sont regroupés dans le tableau suivant :

Solvant	Poly (NVP-CO-ECH)
Dichlorométhane	+
Chloroforme	+
Méthanol	-
Ethanol	-
Acétone	+
Eau	-
Diéthyléther	-
Toluène	-
Acétonitrile	+

(+) : soluble; (-) : insoluble

V. CONCLUSION

Dans cette partie nous avons étudié la copolymérisation cationique de (NVP) avec (ECH) catalysée par la Maghnite- H^+ , activée par l'acide sulfurique 0.23M, en masse et en solution, cette étude montre l'efficacité de ce catalyseur, nos résultats montre que :

- Le rendement croît avec l'augmentation de la quantité de la Maghnite- H^+
- l'augmentation de la température provoque un accroissement de rendement.

Les copolymères obtenus sont caractérisés par plusieurs méthodes de caractérisation RMN¹H, RMN¹³C, IR et UV qui confirme la structure du copolymère.