

Les macromonomères est une appellation donnée à une classe de polymères de faible masse molaire portant à leurs extrémités des groupements polymérisables. La synthèse de macromonomère peut se faire suivant plusieurs mécanismes, selon la nature du monomère utilisé.

Les macromonomères de la polyéthylèneimine [nom IUPAC : poly (iminoéthylène)] est préparée industriellement à partir de l'éthylèneimine (hétérocycle azoté à trois chaînons) et utilisée dans le traitement du papier et des textiles, mais elle n'est plus fabriquée aux Etats-Unis à cause de la grande toxicité du monomère. La polymérisation s'accompagne de la formation de ramifications, comme l'indique la présence de groupes amine primaire, secondaire et tertiaire dans des proportions voisines de 1 :2 :1. Le mécanisme est très compliqué, car il fait intervenir de nombreux équilibres de transfert de proton entre les différents types de groupes aminés présents.

La polymérisation de l'éthylèneimine est aussi accompagnée de réactions de cyclisation qui proviennent de l'attaque nucléophile intramoléculaire des amines primaires et secondaires sur le groupe iminium, et qui conduisent à la formation d'oligomères et de polymères cycliques.

Les polymères de polyoxazoline sont des polymères contenant des fonctions amide et présentant des propriétés intéressantes de non toxicité et de biocompatibilité similaires à celles du poly (oxyde d'éthylène). Il y a actuellement peu d'études concernant les applications biomédicales des systèmes à base de polyoxazoline et pourtant il y a un réel besoin de diversifier les matériaux servant à élaborer les vecteurs nanoparticulaires.

La Maghnite-H<sup>+</sup>, un nouveau catalyseur à base de Montmorillonite, qui a été développé au Laboratoire, a montré des capacités catalytiques remarquables vis-à-vis des réactions de polymérisations de plusieurs monomères vinyliques et hétérocycliques. La Maghnite-H<sup>+</sup> a été largement utilisée en tant que générateur de

protons pour des réactions impliquant un mécanisme réactionnel cationique. Le professeur M. Belbachir et ses collaborateurs [1-5] ont caractérisé la Maghnite par plusieurs techniques expérimentales (IR, RMN,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , BET, DRX, Fluorescence).

A la vue des propriétés intéressantes des oxazolines et les résultats encourageants quant à l'amélioration des propriétés catalytiques de la Maghnite [1], il nous est apparu intéressant de préparer des macromonomères de polyéthylèneimine par la Maghnite- $\text{H}^+$ .

Parmi les nombreux types de monomères imino éthers cyclique notre choix s'est porté sur les 2-oxazolines de type 2-méthyl-2-oxazoline car elle est susceptible de polymériser par de nombreuses types d'initiateurs cationique, le monomère 2-méthyl-2-oxazoline a fait l'objet de nombreuses études [6-9], grâce à leurs excellentes propriétés.

L'objectif initial de ce travail était de préparer un macromonomère de polyéthylèneimine avec un groupe terminal allylique, hautement hydrophiles, par polymérisation cationique par ouverture de cycle de la 2-méthyl-2-oxazoline, en utilisant la " Maghnite- $\text{H}^+$ " comme catalyseur et le chlorure d'allyle comme initiateur.

D'autre part, nous avons fait la synthèse des copolymères par la polymérisation cationique de N-vinyl-2-pyrrolidone avec la 2-méthyl-2-oxazoline et l'épichlorohydrine ainsi que la copolymérisation de 2-méthyl-2-oxazoline avec  $\epsilon$ -caprolactone pour améliorer les propriétés chimiques et physiques de leurs polymères. La copolymérisation de ces monomères à été largement étudiée, **C. Legros et al** [10] ont synthétisé le poly [(2-méthyl-2-oxazoline)-co-(2-[3-(1,3)-dioxolan-2-ylpropyl]-2-oxazoline)]. Ainsi, **M. I. Ferrahi et al** [11] ont préparé le poly (épichlorhydrine-co-styrène) en présence de la Maghnite- $\text{H}^+$ , **L. Russo et al** [12] ont étudié le greffage d'unité de galactose sur l' $\epsilon$ -caprolactone.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres:

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique, qui a été menée, pour recueillir le maximum d'information concernant la polymérisation cationique par ouverture de cycle, les Macromonomères, ainsi qu'une présentation de quelques polymérisations cationiques catalysées par la Maghnite- $H^+$ .

Le deuxième chapitre concerne la synthèse d'un nouveau macromonomère de PMOX-Allyle en présence de la Maghnite- $H^+$ , puis nous avons développé une étude cinétique de cette synthèse par la variation des paramètres suivants : la quantité du catalyseur, le temps de la réaction, la température, nature du solvant, quantité d'initiateur, et voir leurs influence sur le rendement et la viscosité intrinsèque.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse d'un copolymère par copolymérisation de 2-méthyl-2-oxazoline (MOX) avec le N-vinyl-2-pyrrolidone (NVP), puis nous avons fait une étude cinétique par la variation des paramètres suivants : la quantité du catalyseur, le temps de la réaction, la température, nature du solvant, quantité d'initiateur, le rapport molaire entre les monomères et voir leurs influence sur le rendement.

Le quatrième chapitre porte sur la copolymérisation de N-vinyl-2-pyrrolidone (NVP) avec l'épichlorohydrine (ECH), en présence de la Maghnite- $H^+$ , ainsi que l'étude des effets des différents paramètres de synthèse ont été réalisés.

Le dernier chapitre est consacré à la copolymérisation de 2-méthyl-2-oxazoline avec l' $\epsilon$ -caprolactone (CL), catalysées par la Maghnite- $H^+$ , ainsi les effets des différents paramètres de synthèse ont été réalisés.

Les produits obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyses : RMN  $^1H$ , RMN  $C^{13}$  l'UV, GPC, MALDI-TOF et la spectroscopie infrarouge (IR) qui ont confirmé les structures des produits synthétisés.

**Références bibliographiques**

- [1] **M. Belbachir et A. Ben Saoula**  
U.S Patent 6. 274, 527 B1. Aug 14, (2001).
- [2] **A.Yahiaoui, M. Belbachir et A. Hachemaoui**  
Int. J. Mol. Sci. 4, 572-585, (2003).
- [3] **M. I. Ferrahi et M. Belbachir**  
Int. J. Mol. Sci. 4, 312, (2003).
- [4] **A. Yahiaoui, A. Hachemaoui et M. Belbachir**  
Int. J. Appl.Polym.Sci, vol 104, 1792–1800, (2007).
- [5] **R. Meghabar, A. Megherbi et M. Belbachir**  
Polymer. 44, 4097-4100, (2003).
- [6] **A. Cirpan et al**  
Eur. Polymer. J. 37, 2225-2229, (2001).
- [7] **C. Guis et H. Cheradame**  
Eur. Polymer. J. 36, 2581-2590, (2000).
- [8] **G. David et al**  
Eur. Polymer. J. 37, 1353-1358, (2001).
- [9] **J. Kadokawa et al**  
Eur. Polymer. J. 38, 7-11, (2002).
- [10] **C. Legros, M. C De Pauw-Gillet, K. C. Tam, S. Lecommandoux et D. Taton**  
Eur. Polymer. J, 62, 322–330, (2015).
- [11] **L. Russo, T. Russo, C. Battocchio, F. Taraballi, A. Gloria, U. D’Amora, R. De Santis, G. Polzonetti, F. Nicotra, L. Ambrosio et L. Cipolla**  
Carbohydrate Research 405, 39–46 (2015)
- [12] **M. I. Ferrahi, M. Benadda, A. Benyoucef, M. Belbachir**  
Open. Access. J, 243-247 (2012)

