

## I. INTRODUCTION

La copolymérisation est une réaction chimique entre deux ou plusieurs monomères de structure différente, conduisant à un produit dit copolymère. On peut faire varier, dans de très larges proportions, les propriétés physiques et les caractéristiques technologiques des matériaux polymères par copolymérisation des monomères ayant des structures chimiques différentes [1].

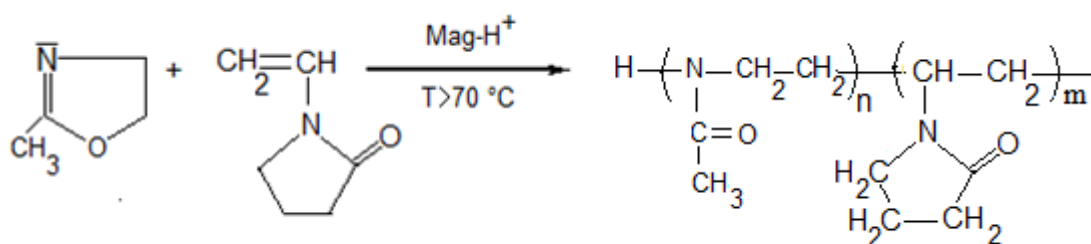
Notre choix s'est porté sur la synthèse de copolymère poly (MOX-co-NVP) par la copolymérisation entre un monomère hétérocyclique (2-méthyl-2-oxazoline) et un autre vinylique (N-vinyl-2-pyrrolidone) en présence de la maghnite- $H^+$ .

Les produits résultants ont été caractérisés par **GPC**, **RMN<sup>1</sup>H**, **RMN<sup>13</sup>C**, **IR** et **UV**. Et pour trouver les meilleures conditions opératoires nous avons varié séparément différents paramètres dont la température, la quantité de catalyseur, le temps de la réaction et la nature du solvant, afin de connaître leur influence respective sur le rendement de la polymérisation.

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

### II.1. Synthèse de poly (MOX-co-NVP)

Nous avons effectué la copolymérisation de la 2-méthyl-2-oxazoline (MOX) avec le N-vinyl-2-pyrrolidone (NVP) en présence de la Maghnite activée par l'acide sulfurique (0,23M), à haute température, en masse et en solution selon le schéma suivant :



**Schéma.1** : Copolymerisation du MOX avec NVP par la Maghnite- $H^+$ .

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.

**Tableau 1.** Préparation du poly (MOX-co-NVP) en présence de la Maghnite- $H^+$  en masse et en solution à  $T > 70^\circ\text{C}$  et temps = 7 h.

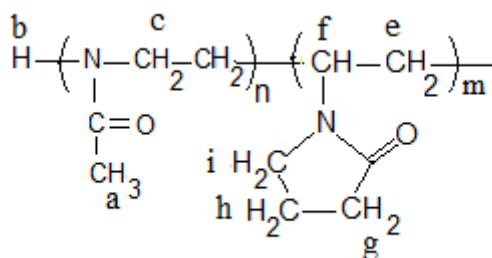
Exps	MOX (g)	NVP (g)	Mag- $H^+$ (% en poids )	Solvant	$T_R$ ( $^\circ\text{C}$ )	Rdt (%)
PA	0.5	0.66	25%	-	70	33.68
PB	0.5	0.66	25%	Acétonitrile	70	19.56
PC	0.5	0.66	25%	-	60	43.01

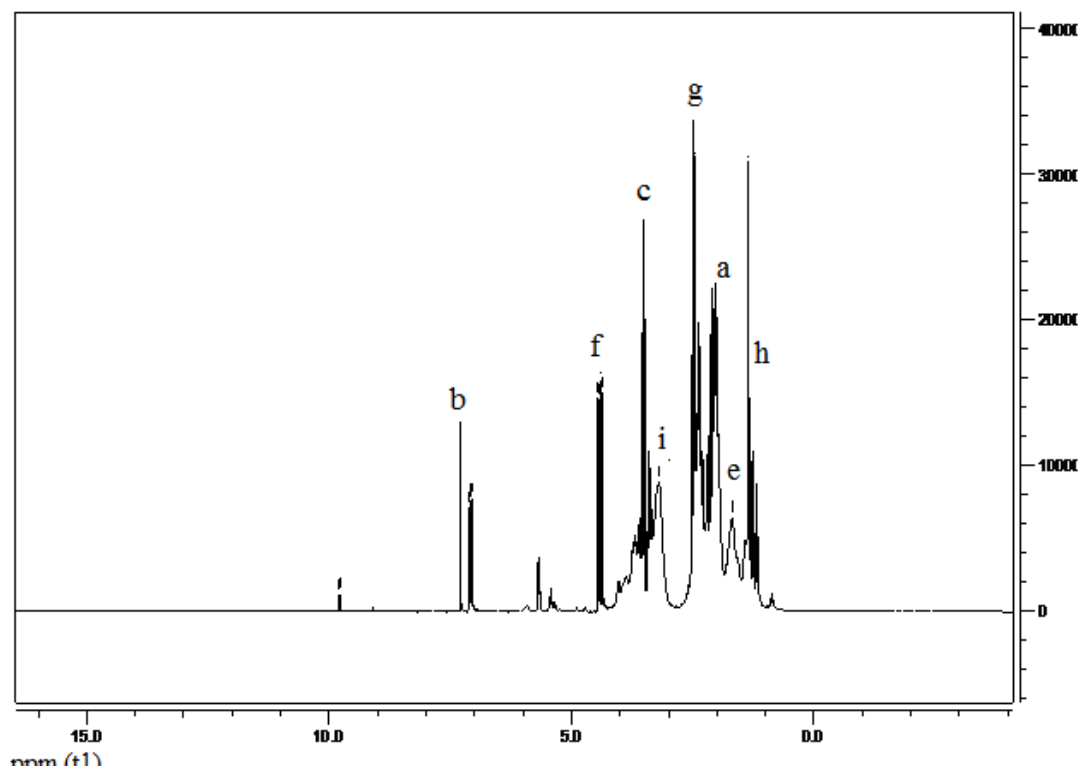
## II.2. CARACTÉRISATION DU PRODUIT OBTENU

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

### II.2.a. Analyse par RMN $^1\text{H}$

L'analyse par RMN  $^1\text{H}$  dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) du produit obtenu a permis d'observer les signaux des différents protons du copolymère (**Figure 1**). Le copolymère a pour structure suivante :





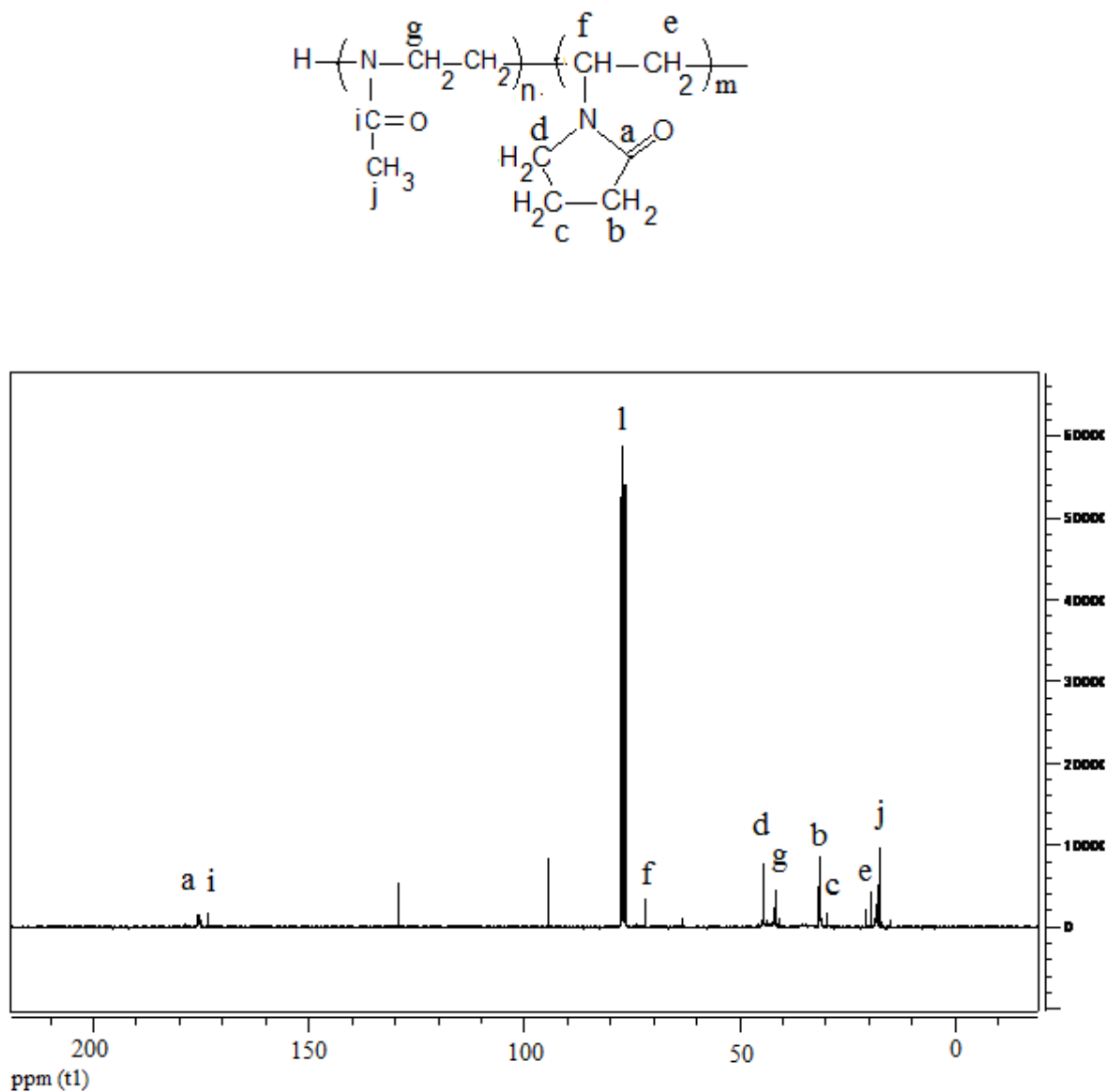
**Figure. 1:** RMN- $^1\text{H}$  (200 MHz) du poly (MOX-CO-NVP)

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du poly (MOX-co-NVP) (**Figure 1**) montre la présence d'un:

- Signal situé à 1.36 ppm correspond aux protons (**h**).
- Signal centré à 1.67 ppm correspond au proton (**e**).
- Signal situé à 2.013 ppm correspond aux protons méthyle (**a**) du groupe acétyl.
- Signal à 2.494 ppm correspond aux protons (**g**).
- Signal situé à 3.19 ppm correspond aux protons (**i**)
- Signal situé à 3.51 ppm correspond aux protons méthylène (**c**) liés à l'atome d'azote.
- Signal à 4.35 ppm est attribué aux protons (**f**).
- Signal centré à 7.069 ppm correspond au  $\text{CDCl}_3$
- Signal à 7.281 ppm correspond au proton (**b**).

## II.2.b. Analyse par RMN $^{13}\text{C}$

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

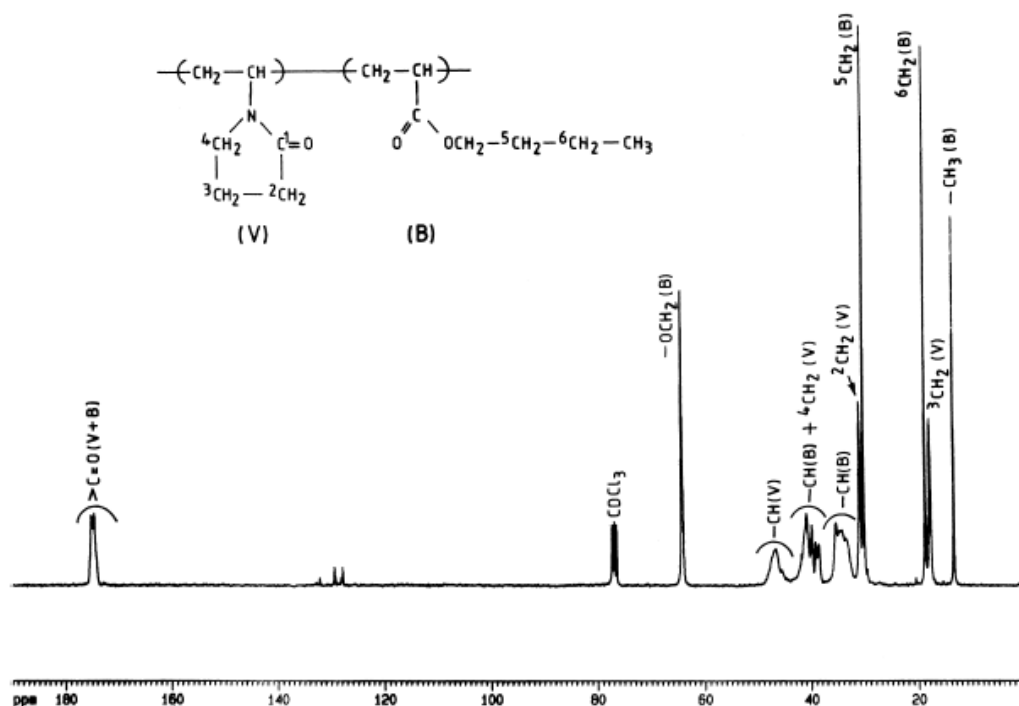


**Figure. 2:** RMN  $^{13}\text{C}$  (200 MHz) du poly (MOX-co-NVP)

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du poly (MOX-co-NVP) (**Figure 2**) montre:

- Un pic (j) à 17.322 ppm,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C(O)-}$
- Un pic (e) à 20.1 ppm,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH-N}$
- Un pic (c) à 29.992 ppm,  $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2$
- Un pic (b) à 31.285 ppm,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C(O)}$
- Un pic (g) à 41.687 ppm,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N}$  pour le PMOX
- Un pic (d) à 44.499 ppm,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N}$  pour le PNVP
- Un pic (f) à 71.899 ppm,  $\underline{\text{C}}\text{H-N}$
- Un pic (l) à 77.899 ppm,  $\text{CDCl}_3$
- Un pic (i) à 173.337 ppm,  $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{(O)}$  pour le PMOX
- Un pic (a) à 175.405 ppm,  $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{(O)}$  pour le PNVP

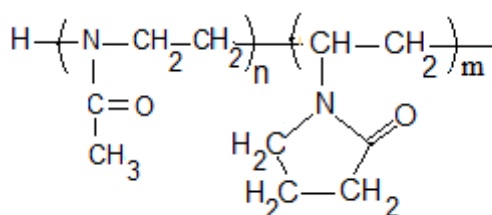
Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par **BRAR et al [2]** (Figure 3), **LEMECHKO et al [3]** et Par **BRAR et al [4]**.



**Figure. 3:** RMN  $^{13}\text{C}$  (75.5 MHz) du copolymère N-vinyl-2-pyrrolidone (V) / butyl acrylate (B) dans le  $\text{CDCl}_3$  [2]

### II.2.c. Analyse par IR

Le produit de la copolymérisation de MOX avec NVP a été analysé par spectromètre IR.

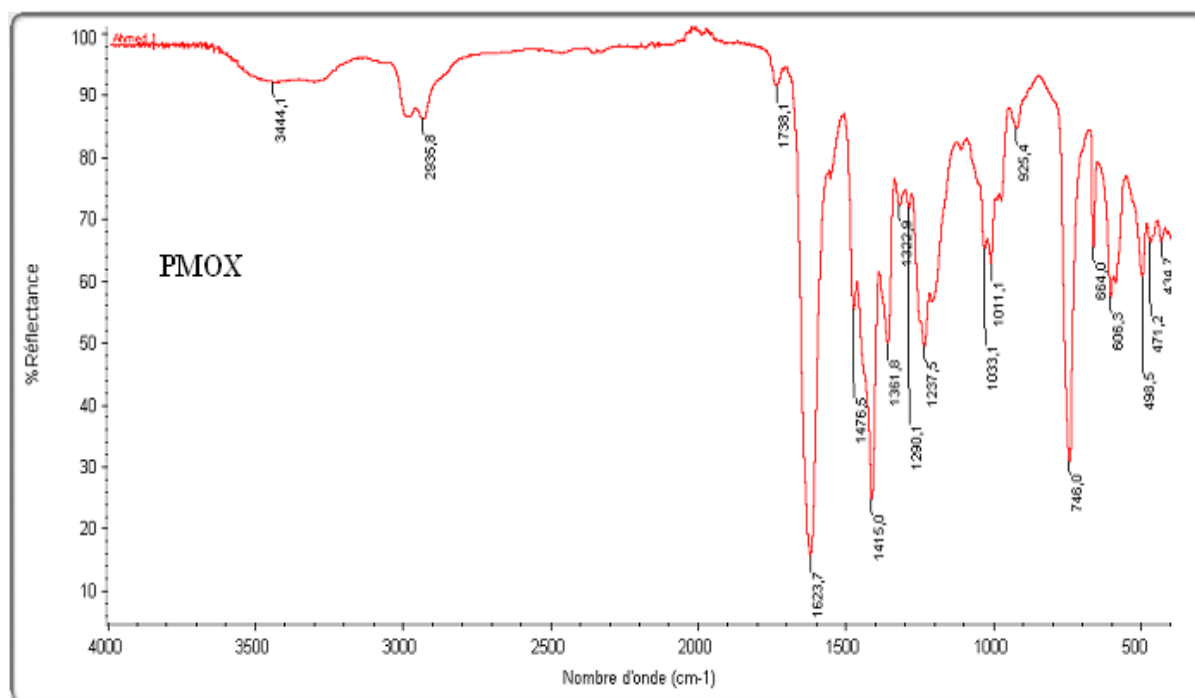


L'étude comparative entre le spectre infra-rouge des deux polymères PMOX [5] (**Figure 4**), PNVP (**Figure 5**) et celui du copolymère le poly (MOX-co-NVP) (**Figure 6**) montre l'existence de:

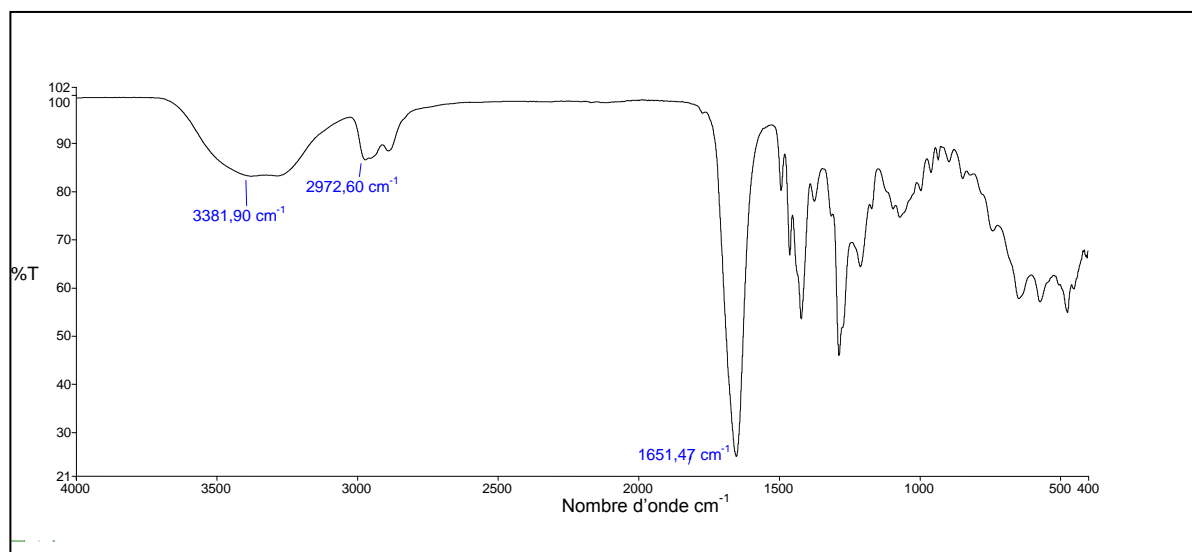
- Les bandes entre  $2976.35\text{ cm}^{-1}$  et  $2891.63\text{ cm}^{-1}$ , qui se présentent sous forme d'épaulements. Elles apparaîtraient sur le spectre de PMOX, PNVP

et de poly (MOX-co-NVP). Elles seraient donc caractéristiques de la liaison C-H.

- bande de moyenne intensité qui sort à  $1629.70\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la fonction C=O de MOX se trouve sur les deux spectres (Figure 4 et Figure 6).
- bande de forte intensité qui sort à  $1653.52\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la fonction C=O de NVP se trouve sur les deux spectres (Figure 5, Figure 6). Ce résultat est en accord avec celui trouvé par **CHENQI et al [6]** (Figure 7).
- on remarque sur le spectre des bandes entre  $1375$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux groupements méthylènes du cycle.
- on observe dans les spectres aussi une bande autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise la liaison C-N.
- on observe aussi une bande large, intense située à  $3410.02\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison NH.
- En plus des bandes caractéristiques citées en haut, il y'a des bandes faibles moins importantes, il s'agit de vibrations de déformation.

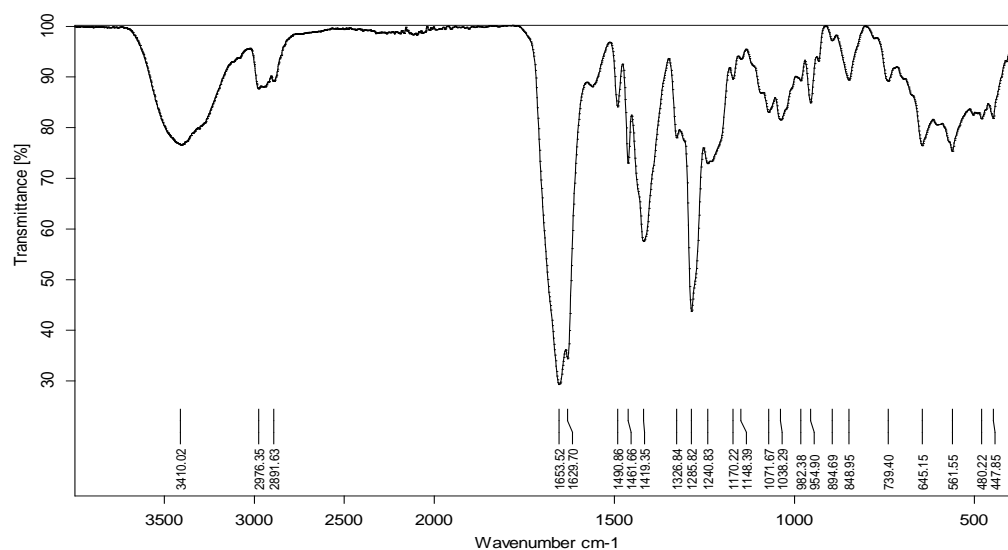


**Figure. 4:** Spectre infrarouge (4000-400 cm<sup>-1</sup>) du PMOX [5]

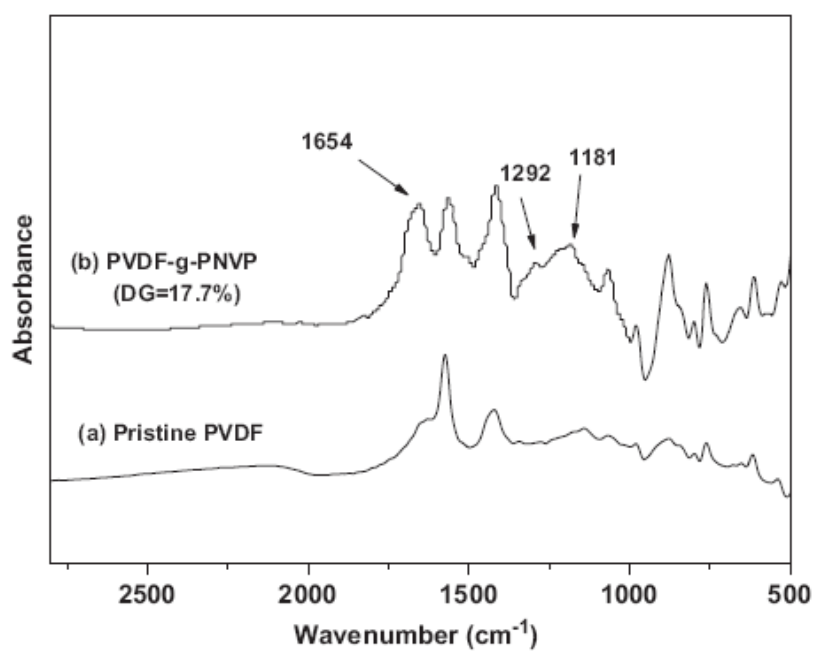


**Figure. 5:** Spectre infrarouge (4000-400 cm<sup>-1</sup>) du PNVP





**Figure. 6:** Spectre infrarouge ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) du poly (MOX-co-NVP)



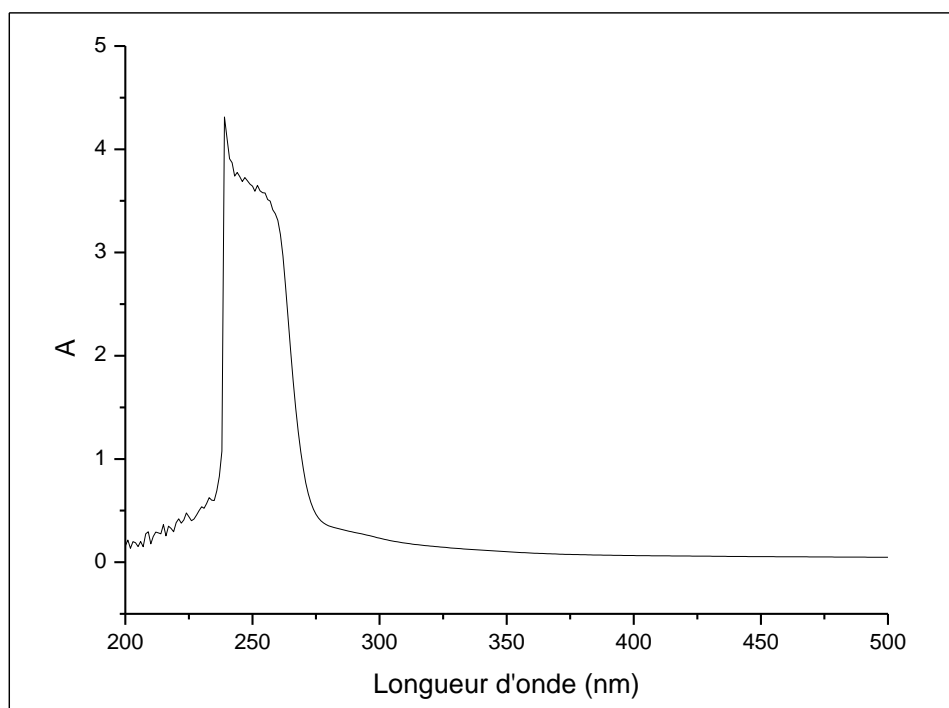
**Figure. 7:** Spectre infrarouge du (a) pristine PVDF poudre, (b) PVDF-g-PVP poudre par DG 17.7%. [6]

### II.2.d. Analyse par UV

Le spectre d'absorption UV du Poly (MOX-co-NVP) dans le chloroforme (**figure 8**) montre :

L'apparition de deux bandes d'absorptions :

- La première bande située à 240 nm correspond au chromophore C=O du PNVP
- La deuxième bande située entre 250 et 260 nm correspond au chromophore C=O du PMOX



**Figure. 8:** Spectre d'absorption en UV de poly (MOX-co-NVP)

## III. ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA POLYMÉRISATION

L'objectif de cette partie est d'étudier la cinétique de copolymérisation de MOX avec le NVP par la Maghnite- $H^+$ , qui consiste à faire varier séparément différents paramètres dont la température, la quantité de catalyseur, le temps de la

réaction et la nature du solvant, afin de connaître leur influence sur le rendement de la polymérisation.

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

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 rapport à la masse globale (M) des deux monomères.

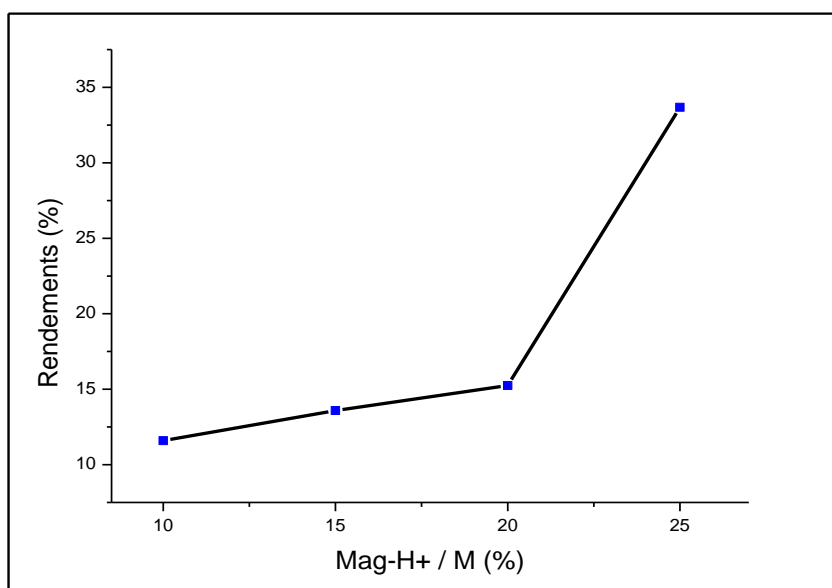
- *Description de l'expérience*

Dans un ballon de 100 ml, on introduit une quantité de Maghnite- $H^+$ , 0.5g du MOX et 0.66g de NVP, les quantités du catalyseur utilisées sont portées dans le tableau 2. Les réactions ont lieu à température de 70°C, en masse et en solution durant sept heures.

Les résultats sont illustrés sur le tableau 2 et la figure 9.

**Tableau.2:** Effet du rapport  $\text{Mag-H}^+/\text{M}$  sur le rendement de la polymérisation.

<b>Mag-<math>H^+</math> / M (%)</b>	10	15	20	25
<b>Rendements (%)</b>	11.59	13.59	15.25	33.68



**Figure. 9:** Effet du rapport  $\text{Mag-H}^+ / \text{M}$  sur le rendement.

Dans le cas de la polymérisation du MOX avec le NVP par  $\text{Mag-H}^+$ , si on augmente la quantité de catalyseur à concentration en monomères constantes, cela entraîne effectivement une augmentation du rendement en copolymère (**Tableau 2** et **Figure 9**). 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).

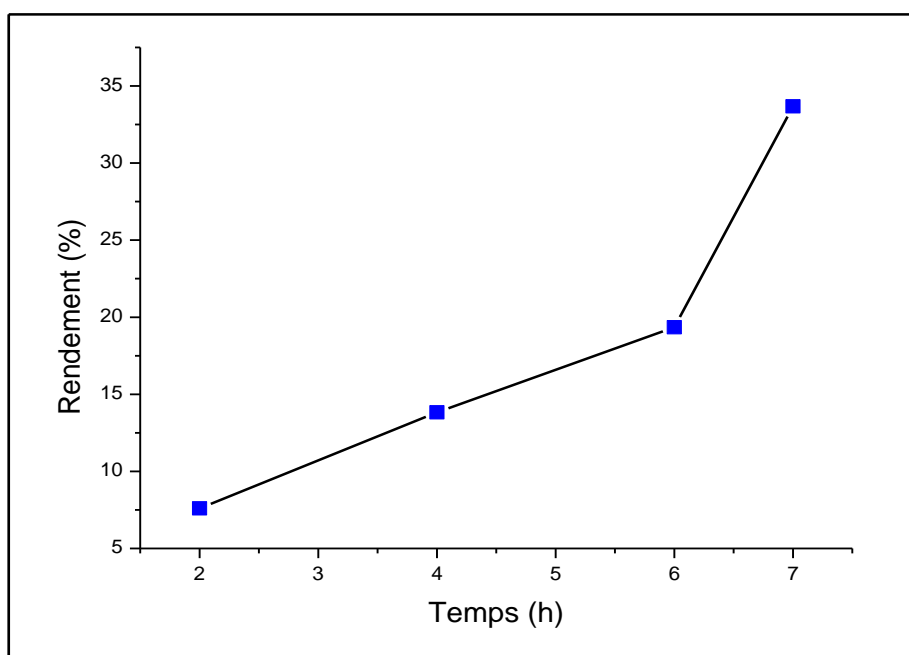
### III.2. Influence du temps sur le rendement

Pour connaître l'effet du temps sur la polymérisation du MOX avec le chlorure d'allyle, on fait varier le temps de la réaction, nous avons effectué un certain nombre d'expérience pour déterminer le rendement.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3 et la figure 10

**Tableau.3:** Effet du Temps sur le rendement de la copolymérisation, 70°C et 25 % de Mag- $H^+$ 

Temps (h)	2	4	6	7
Rendements (%)	7.60	13.83	19.35	33.68

**Figure. 10:** Effet du Temps sur le rendement de la polymérisation.

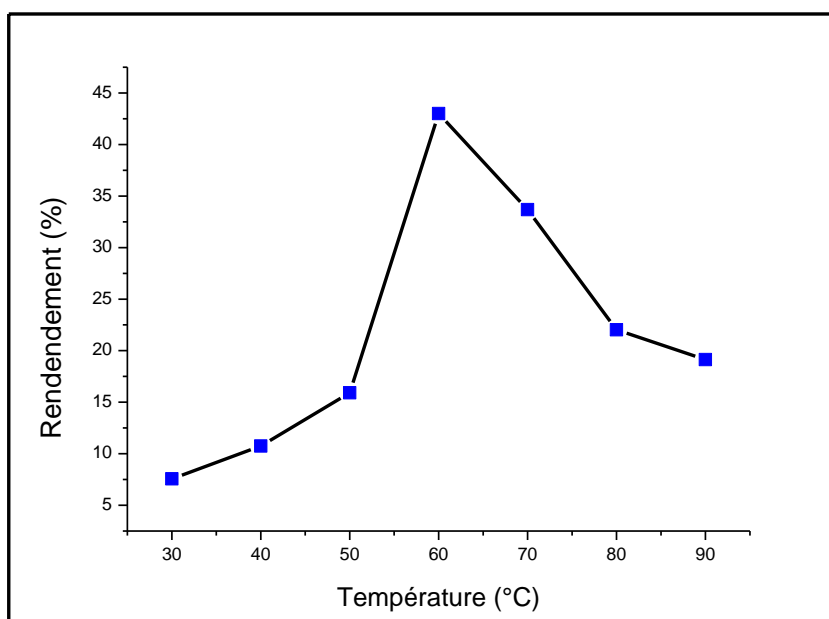
Nous remarquons d'après les résultats portés sur le tableau 4 et la figure 10, que la réaction de copolymérisation évolue avec une vitesse régulière avec le temps jusqu'à atteindre un rendement de (33.68%) au bout de 7 heures. Ce résultat corrobore avec le travail de **HACHEMAOUI et al [5]** dans le cas de la polymérisation de la 2-méthyl-2-oxazoline par la Maghnite.

### III.3. Influence de la température sur le rendement

Nous avons effectué la polymérisation en masse, à différentes températures (30, 40, 50, 60, 70, 80, 90), pour une même durée de sept heures en présence de la Maghnite- $H^+$  (0,23M) à 25%. On calcule à chaque fois le rendement dont la variation portée dans le tableau 4 et la figure 11.

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

Température (°C)	30	40	50	60	70	80	90
Rendements (%)	7.56	10.75	15.91	43.01	33.68	22.03	19.13



**Figure. 11:** Effet de la Température sur le rendement de la polymérisation.

La figure 11 montre que l'accroissement de la température entraîne une augmentation de rendement de la copolymérisation jusqu'à atteindre une valeur maximale de 43 % à une température de 60°C, ceci est expliqué par une

augmentation considérable de la vitesse de la réaction. Au delà de cette valeur on observe que le rendement diminue. Cette diminution est peut être expliquée par l'effet de la température **plafond**  $T_p$  où La vitesse de polymérisation est égale à la vitesse de dépolymérisation. Les mêmes résultats sont trouvés par **TSUBOKAWA et al** [7] dans la polymérisation cationique du N-vinyl-2-pyrrolidone avec le N-vinylcarbazole initiée par le carbone whisker.

### III.4. Effet du solvant sur le rendement

On a utilisé une série de solvants ayant des constantes diélectriques différentes: chloroforme ( $\epsilon = 4.80$ ), l'acétone ( $\epsilon = 20.9$ ) et l'acétonitrile ( $\epsilon = 37.5$ ).

La polymérisation a été réalisée à une température de  $70^\circ\text{C}$ , et en prenant les mêmes quantités, de catalyseur ( $\text{Mag-H}^+ / \text{MOX} = 25 \%$ ), et de solvant. Le temps de réaction a été fixé à sept heures.

Les résultats sont illustrés sur le tableau 5.

**Tableau.5:** Effet du solvant sur le rendement de la polymérisation.

Solvants	Acétonitrile	Acétone	Chloroforme
Rendements (%)	19.56	16.72	10.92

On constate que pour cette série de solvants choisis, le rendement est proportionnel aux constantes diélectriques, donc Les solvants, dont les constantes diélectriques élevés, favorisent la copolymérisation cationique du MOX avec le NVP. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par **HACHEMAOUI** [5] dans le cas de l'homopolymérisation de 2-méthyl-2-oxazoline par la Maghnite- $H^+$ .

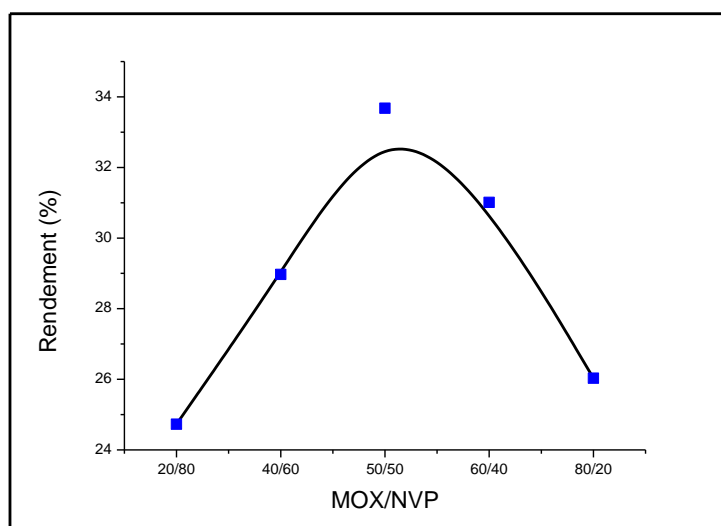
### III.5. Influence du rapport molaire MOX/NVP sur le rendement

L'étude de la variation du rendement en fonction du rapport molaire [2-méthyl-2-oxazoline] / [N-vinyl-2-pyrrolidone] à été réalisée à  $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pendant 7 h, 25% Maghnite- $H^+$ .

Les résultats obtenus sont représentés dans le (Tableau 06).

**Tableau.6:** Influence du rapport molaire MOX/NVP sur le rendement de la polymérisation.

MOX/NVP	20/80	40/60	50/50	60/40	80/20
Rendements (%)	24.73	28.97	33.68	31.01	26.03



**Figure. 12:** Influence du rapport molaire MOX/NVP sur le rendement de la polymérisation.

Les résultats obtenus montrent bien l'évolution du rendement de la polymérisation en fonction du rapport molaire, il atteint un maximum de (33.68%) pour un rapport molaire égale 50/50. au delà de cette valeur le rendement subit une diminution. Cela peut être expliqué par le fait que c'est une polymérisation de type 1 : 1 c'est à dire une mole de 2-méthyl-2-oxazoline qui réagit avec une mole de N-vinyl-2-pyrrolidone **Figure (12)**.



#### IV. ESSAIS DE SOLUBILITÉ

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

Solvant	Poly (MOX-co-NVP)
Dichlorométhane	+
Chloroforme	+
Méthanol	+
Ethanol	+
Acétone	+
Eau	+
Acétonitrile	+
N-Méthylpyrrolidone	+
Diméthylsulfoxyde	+
Diéthyléter	-
Toluène	-

(+) : soluble; (-) : insoluble

## V. CONCLUSION

Dans cette partie nous avons étudié la copolymérisation cationique de (MOX) avec (NVP) catalysée par la Maghnite- $H^+$ , activée par l'acide sulfurique 0.5 M, en masse et en solution, cette étude montre l'efficacité de ce catalyseur, nos résultats montrent que :

- Le rendement croît avec l'augmentation de la quantité de la Maghnite- $H^+$
- Le rendement augmente en fonction du temps.
- l'augmentation de la température provoque un accroissement de rendement.
- Le rapport molaire de (50/50) semble être le bon rapport pour obtenir un excellent rendement.
- Les solvants, dont les constantes diélectriques élevés, favorisent la copolymérisation cationique.

Les copolymères obtenus sont caractérisés par plusieurs méthodes de caractérisation RMN $^1H$ , RMN $^{13}C$ , IR et UV qui confirment la structure du copolymère.

**Références Bibliographiques**

- [1] Howard SPERLING. Introduction to physical polymer science 4<sup>th</sup> ed. John wiley and Sons. (2006).
- [2] **A. S. Brar et R. Kumar.**  
Journal of Molecular Structure 616, 37–47, (2002)
- [3] **P. Lemechko, E. Renard, G. Volet, C. Simon Colin, J. Guezennec et V. Langlois.**  
Reactive & Functional Polymers 72, 160–167, (2012)
- [4] **A. S. Brar et R. Kumar.**  
European Polymer Journal 37, 1827-1835, (2001)
- [5] **A. Hachemaoui.**  
thèse de doctorat, (2006)
- [6] **X. Chenqi, H. Wei, Z. Yongfeng, Y. Deyue, C. Shutao et H. Hua.**  
Radiation Physics and Chemistry 81, 426–431, (2012)
- [7] **N. Tsubokawa et T. Yoshihara,**  
Polymer journal 23, 177-183 (1991).