

I. .INTRODUCTION

Les polymères biodégradables sont des polymères aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, par l'action enzymatique des micro-organismes [1], parmi les polymères biodégradables plus utilisés on trouve le PCL [poly (ϵ -caprolactone)], qui est un polyester aliphatique synthétisé par polymérisation cationique par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone.

Le poly (ϵ -caprolactone) est un polymère dont les applications sont très variées, citons quelques unes comme l'application médicale [2], agriculture, vectorisation [3-10], ... etc.

Puisque quelques propriétés des polymères biodégradables limitent leurs applications potentielles, la copolymérisation et le processus de mélange de ces matériaux ont été employés pour renforcer ces propriétés telles que les taux de biodégradation, perméabilité et propriétés mécaniques. [11, 12]

La copolymérisation de l' ϵ -caprolactone a été largement étudiée, **SHAOBING** et al [13] ont synthétisé le copolymère poly (ϵ -caprolactone)-poly (ethylene glycol) (PECL) par la réaction entre le PE avec le CL en présence d'octoate stanneux comme catalyseur à 160 °C par polymérisation en masse, **ZHANG** et al [14] ont étudié le greffage de xylane sur l' ϵ -caprolactone par polymérisation par ouverture de cycle dans des solvant polaire aprotique.

Ainsi, **RUSSO** et al [15] ont étudié le greffage d'unité de galactose sur l' ϵ -caprolactone.

Le but principal de ce chapitre est la synthèse de poly (2-méthyl-2-oxazoline-co-l' ϵ -caprolactone) en présence de la Maghnite- H^+ comme catalyseur en masse et en solution.

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, le temps et le solvant afin de connaître leur influence sur le rendement de la polymérisation.

II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLY (MOX-CO-CL)

II.1. Synthèse de poly (MOX-co-CL)

Nous avons effectué la copolymérisation du MOX avec le CL catalysée par la Maghnite-H⁺ en masse à température de 80 °C, selon le schéma suivant :

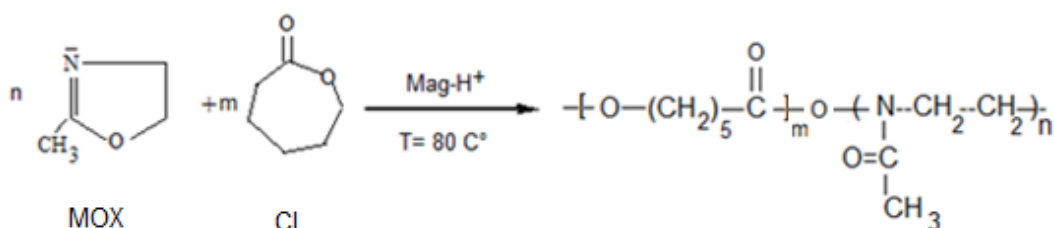


Schéma.1 : Copolymerisation du MOX avec le CL par la Maghnite-H⁺.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.

Tableau.1 : Préparation du poly (MOX-co-CL) en présence de la Maghnite-H⁺ en masse durant 8h.

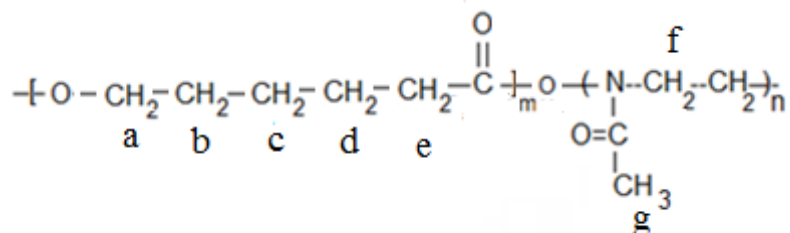
Exps	MOX (g)	CL (g)	Mag-H ⁺ (% en poids)	T _R (°C)	Rdt (%)
A	2	2.68	20	80	67.73
B	2	2.68	15	100	65.98
C	2	2.68	10	80	52.75

II.2. CARACTÉRISATION DU PRODUIT OBTENU

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

II.2.A. Analyse par RMN 1H

La RMN 1H permet principalement de comparer la structure chimique des deux homopolymères PMOX (**Figure 1**) et PCL (**Figure 2**) [16] avec celle du copolymère poly (MOX-co-CL) (**Figure 3**).



Sur le spectre RMN 1H , du polymère PMOX (**Figure 1**), on observe la présence des pics caractéristiques au PMOX:

- Un pic à 2.2 ppm correspondant au méthyle (**a**) du groupement acétyl.
- Un pic entre 3.4 et 3.8 ppm correspond aux protons méthylène (**b**) liés à l'atome d'azote.

Et sur le spectre RMN 1H , du polymère PCL (**Figure 2**), on remarque la présence:

- Un pic entre 1,39 et 1.8 ppm correspond aux protons (**c**): (O-CH₂-CH₂CH₂CH₂-C(O) O).
- Un pic à 2.31 ppm correspond aux deux protons du carbone lié au carbonyle du groupement ester (**b**): (-CH₂-C=O).
- Un pic à 3.7 ppm correspond aux deux groupes de protons (**e**, **d**).
- D'un pic à 4,06 ppm attribué aux deux protons portés par le carbone lié à l'atome d'oxygène (**a**): (-O-CH₂-).

Par contre sur le spectre RMN 1H , du copolymère poly (MOX-co-CL) on remarque l'apparence des signaux des protons entre 1 et 4.2 ppm. Nous interprétons ce spectre de la façon suivante :

- Le signal à 1.05 ppm correspond aux deux protons (c) du groupe méthylène.
- Le signal à 1.17 ppm correspond aux deux protons (d) du groupe méthylène.
- Le signal à 1.30 ppm correspond aux deux protons (b) du groupe méthylène.
- Le signal à 2.15 ppm correspond aux deux groupes de protons (g, e).
- Le signal à 3.20 ppm correspond aux deux protons méthylène (f) lié à l'atome d'azote.
- Le signal à 4.00 ppm correspond aux deux protons (a) lié à l'atome d'oxygène.
- Signal centré à 7.069 ppm correspond au $CDCl_3$

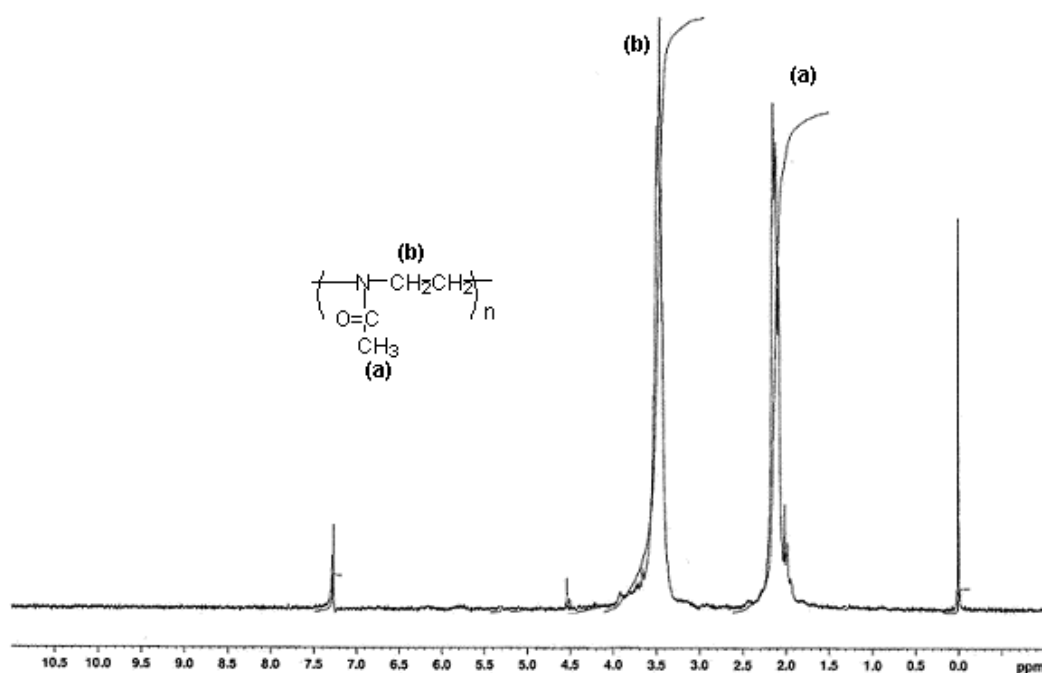


Figure.1: RMN 1H (200 MHz) du PMOX

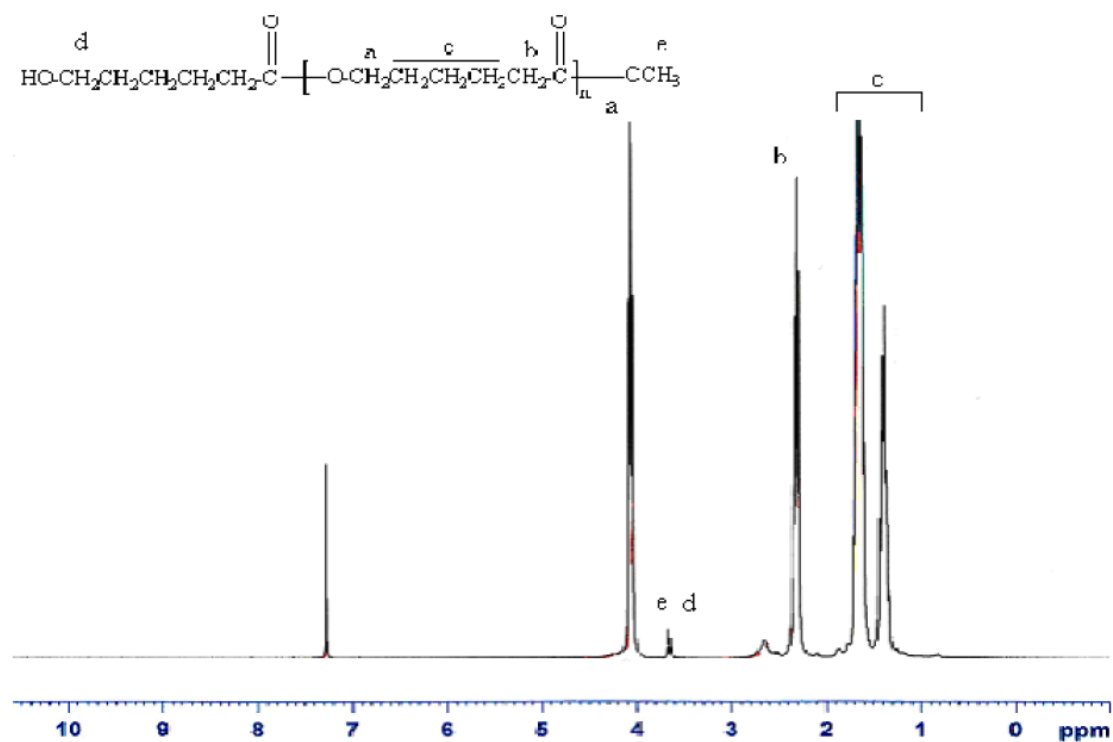


Figure.2: RMN ^1H (200 MHz) du PCL [16]

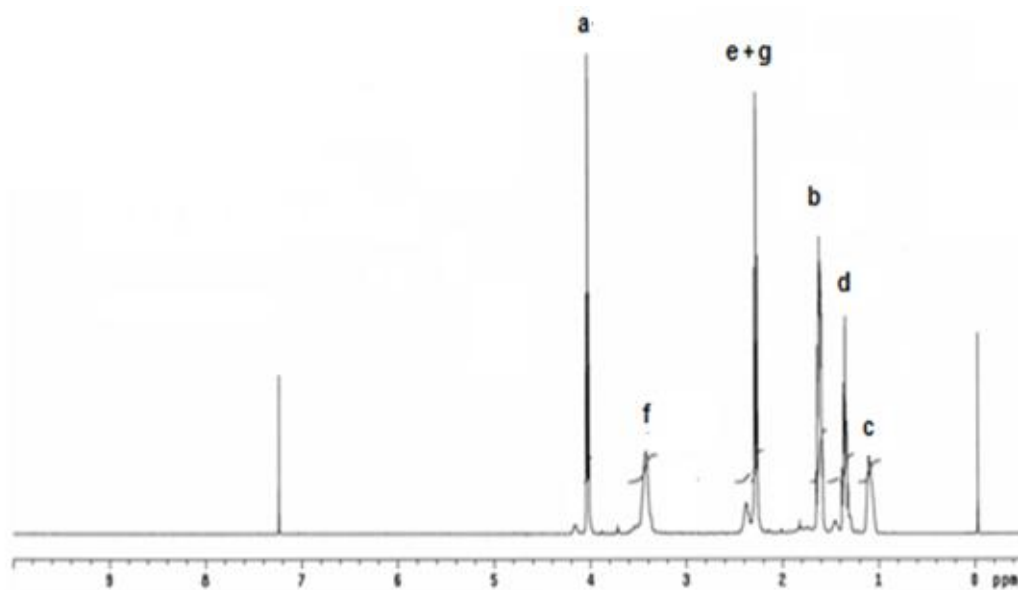


Figure.3: RMN ^1H (200 MHz) du poly (MOX-co-CL)

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

L'analyse RMN ^{13}C indique la présence des principaux carbones correspondant au poly (MOX-co-CL) (**Figure 4**).

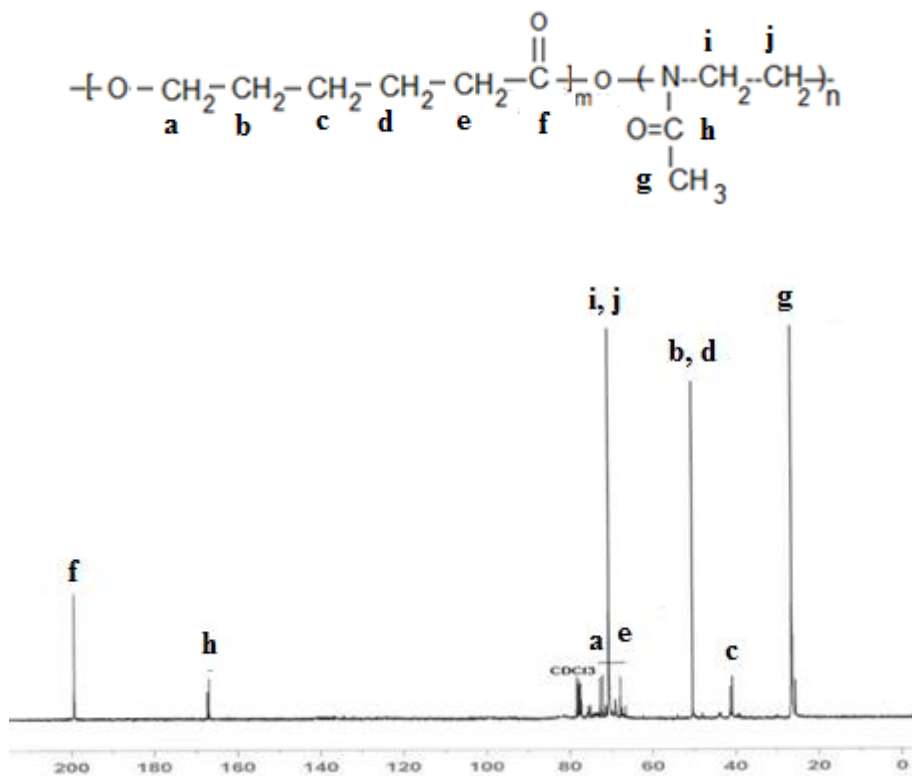


Figure.4: RMN ^{13}C (200 MHz) du poly (MOX-co-CL)

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

- Un pic à 25 ppm des carbone (**g**) lié chacun à un groupe de méthyle.
- Un pic à 41 ppm du carbone (**c**) lié à un oxygène.
- Un pic à 50 ppm du carbone (**b, d**) lié à un azote.
- Un pic à 66 ppm du carbone (**e**) lié à un oxygène.
- Un pic à 70 ppm du carbone (**i, j**) lié à un oxygène.
- Un pic à 72 ppm du carbone (**a**) lié à un oxygène.
- Un pic à 78 ppm représente le déplacement chimique du solvant utilisé CDCl_3 .
- Un pic environs de 168 ppm du carbone (**h**) de la fonction cétone.
- Un signal à 200 ppm du carbone (**f**) du carbonyle de la fonction ester.

II.2.C. Analyse par IR

L'étude comparative entre le spectre infrarouge des deux homopolymères PCL (**Figure 5**), PMOX [17] (**Figure 7**) et celui du copolymère le poly(MOX-co-CL) (**Figure 8**) nous a permis de constater que:

- Les bandes entre 2936.51 cm^{-1} et 2863 cm^{-1} , qui se présentent sous forme d'épaulements, sont observés sur les trois spectres. Elles seraient donc caractéristiques de la liaison C-H du groupe méthylène, avec un petit décalage des pics des monomères et celui de copolymère du à la copolymérisation.
- La bande environ 1725 cm^{-1} se présente sous forme d'une bande intense est observée dans le spectre de PCL et celui de poly (MOX-co-CL). Elle serait donc caractéristique de la liaison C=O du groupe ester, ces résultats sont en bon accord avec celui trouvés par **SHAOBING et al [13]** (**Figure 6**).
- La bande à $\approx 1660\text{ cm}^{-1}$ de faible intensité est observée dans le spectre du PMOX et celui de poly (MOX-co-CL). Elle serait donc caractéristique de la liaison C=O du groupe acétyle. D'après ces résultats on remarque que notre spectre du poly (MOX-co-CL) ressemble à celui du PMOX obtenu par **HACHEMAOUI [16]** avec un petit décalage des pics du à la présence des motifs de PCL.
- La bande de vibration de valence de la liaison C-N apparaît autour de 1000 cm^{-1} .
- La bande à 1164 cm^{-1} se présente sous forme d'une bande intense, cette bande observée sur le spectre du PCL et celui de poly (MOX-co-CL). Elle serait donc caractéristique de la liaison (C-O).
- En plus des bandes caractéristiques citées en haut, il y'a des bandes faibles moins importantes, il s'agit de vibrations de déformation.

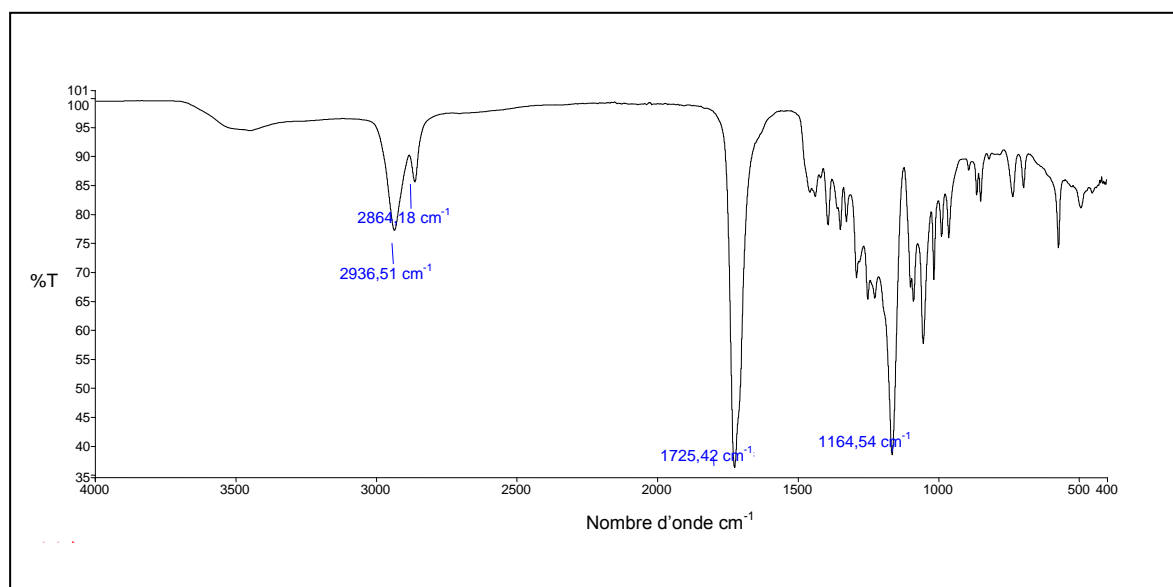


Figure.5: Spectre infrarouge (4000-400 cm^{-1}) du PCL

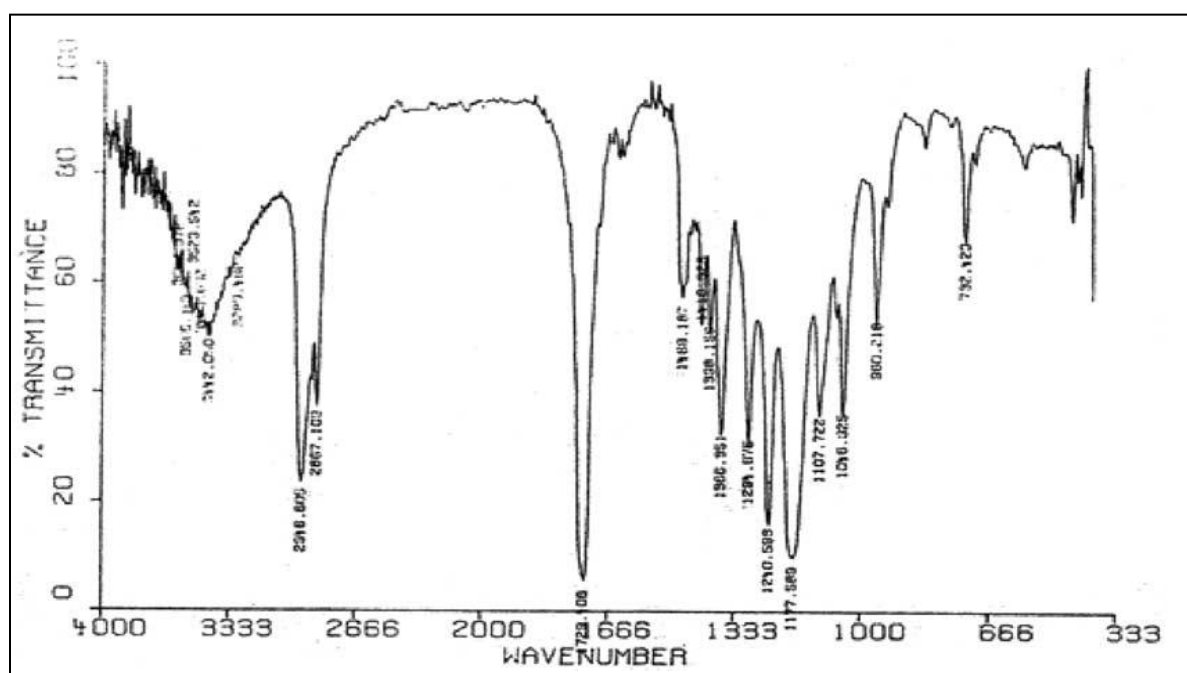


Figure.6: Spectre infrarouge du PECL [13]

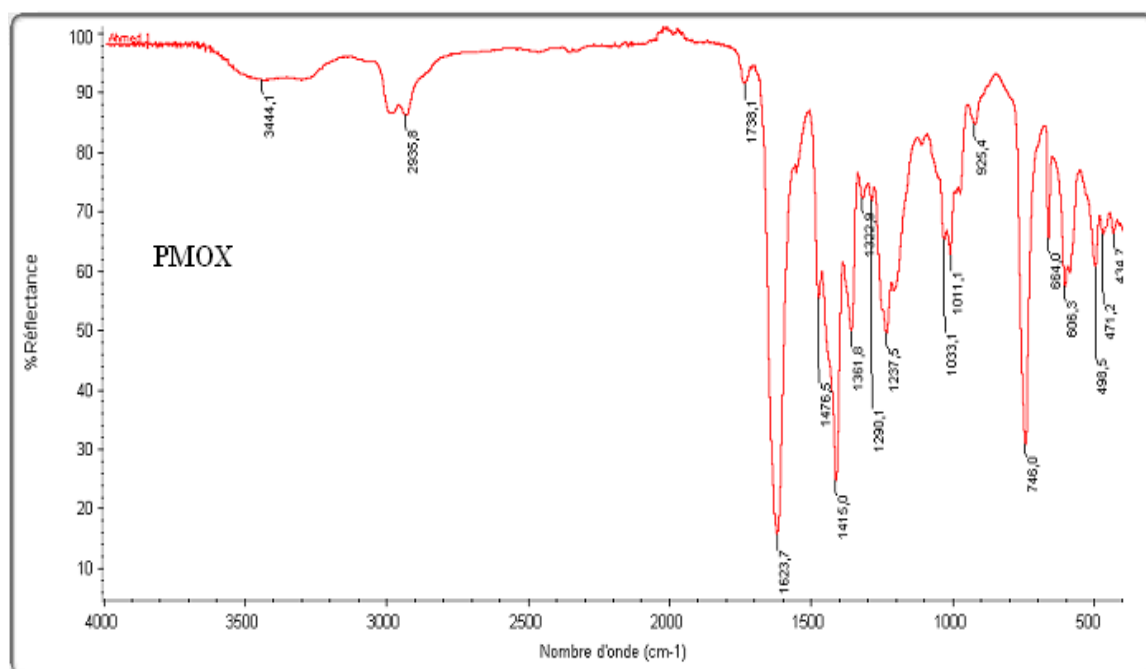


Figure.7: Spectre infrarouge ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) du PMOX [17]

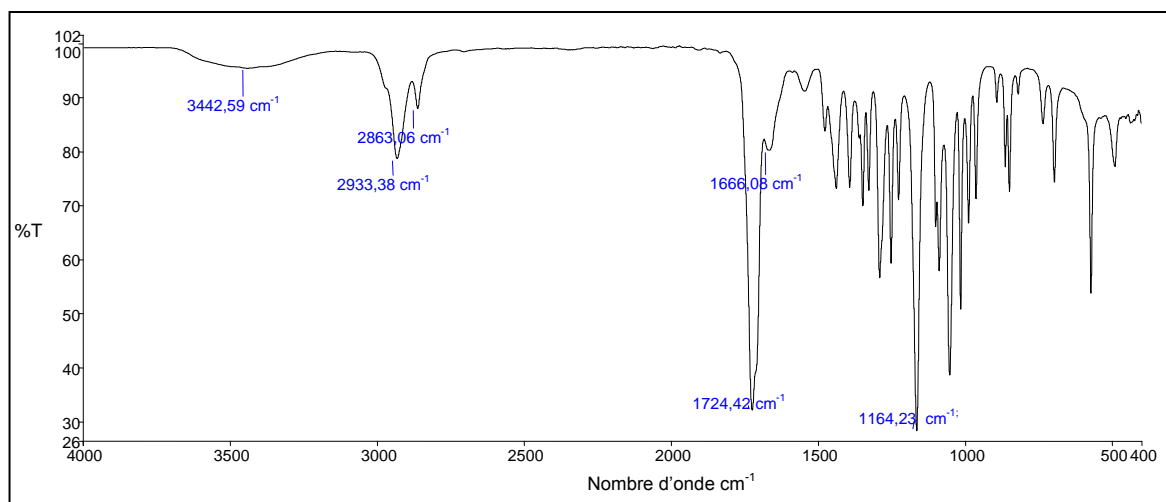


Figure.8: Spectre infrarouge ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) du poly (MOX-co-CL).

II.2.D. Analyse par UV

Le spectre d'absorption UV du Poly (MOX-co-CL) dans le chloroforme (**figure 9**) montre :

L'apparition de deux bandes d'absorptions :

- La première bande située à 247 nm correspond au chromophore C=O du PCL.
- La deuxième bande située à 291 nm correspond au chromophore C=O du PMOX, ceci s'approche de la valeur 292 nm obtenu pour le PMOX présenté dans la **figure 10**.

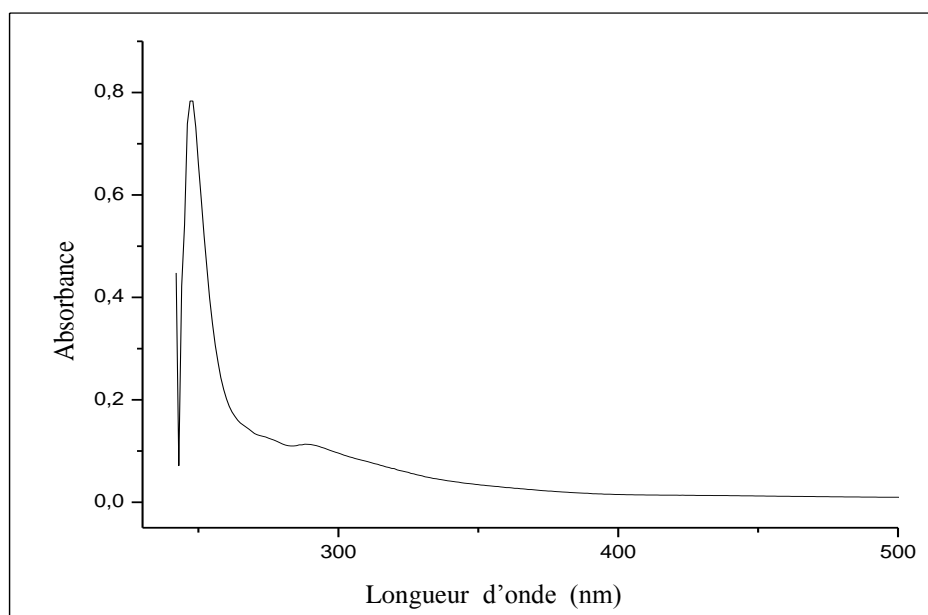


Figure.9: Spectre d'absorption UV en solvant (chloroforme) de PCL.

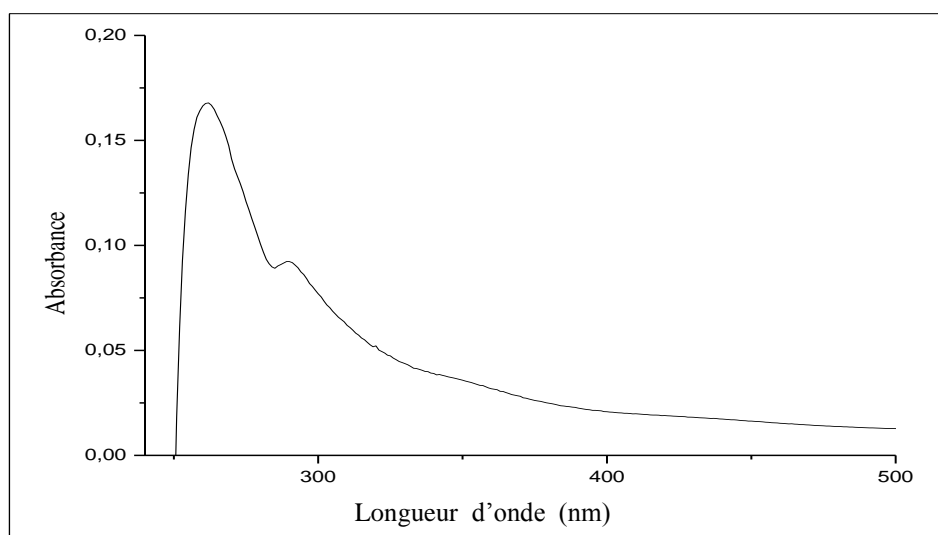


Figure.10: Spectre d'absorption UV en solvant (chloroforme) de poly (MOX-co-CL).

III. ÉTUDE CINÉTIQUE 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 apport à la masse globale (M) des deux monomères.

- *Description de l'expérience*

Nous avons effectué la synthèse de poly (MOX-co-CL) en présence de la Maghnite- H^+ comme catalyseur, le MOX et le CL comme monomères.

Les résultats sont illustrés sur le tableau 2 et la figure 11.

Tableau 2. Effet du rapport $\text{Mag-H}^+ / \text{M}$ sur le rendement. 80°C, 8h

$\text{Mag-H}^+ / \text{M}$ (%)	5	10	15	20
Rendements (%)	36.71	52.75	60.63	67.73

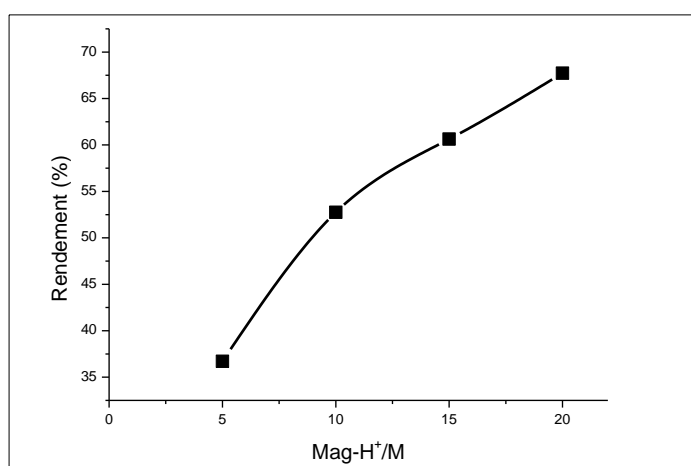


Figure.11 : Effet du rapport $\text{Mag-H}^+ / \text{M}$ sur le rendement.

Dans le cas de la polymérisation du MOX avec le CL 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. 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). (**Tableau 2** et **Figure 11**).

III.2. Influence du temps sur le rendement

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

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3 et la figure 12

Tableau 3. Effet du Temps sur le rendement, 80°C et 15 % de Mag- H^+

Temps (h)	2	4	6	8
Rendements (%)	51.34	54.70	56.41	60.63

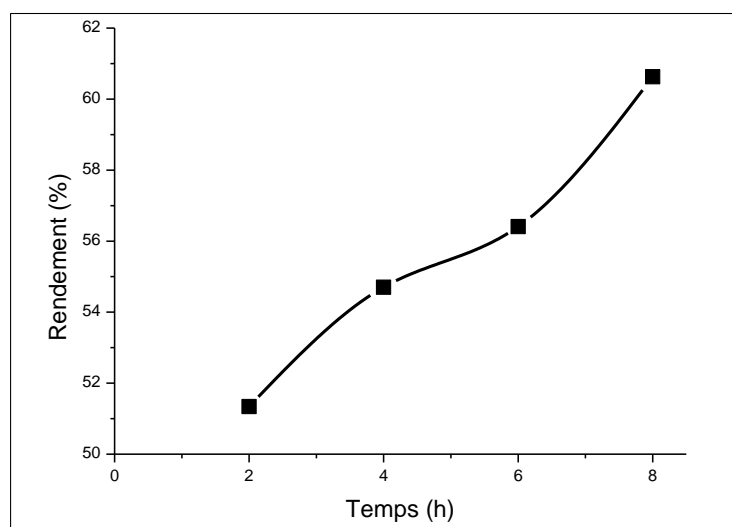


Figure. 12: Effet du Temps sur le rendement.

Nous remarquons d'après les résultats portés sur le tableau 3 et la figure 12, que la réaction de copolymérisation évolue avec une vitesse régulière avec le temps jusqu'à atteindre un rendement de (60.63%) au bout de huit heures.

III.3. Influence de la température sur le rendement

Nous avons effectué la polymérisation en masse, à différentes températures (60, 80, 100), pour une même durée de huit heures en présence de la Maghnite- H^+ (0,23M) à 15%. On calcule à chaque fois le rendement dont la variation est portée dans le tableau 4 et la figure 13.

Tableau 4. Effet de la Température sur le rendement.

Température (°C)	60	80	100
Rendements (%)	50.64	60.63	65.98

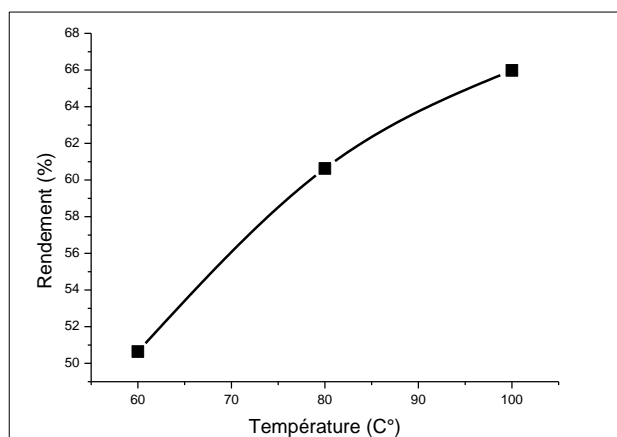


Figure. 13: Effet de la Température sur le rendement.

D'après la figure (13) on constate que la température exerce une influence considérable sur la copolymérisation, par conséquent, une augmentation de température entraîne une augmentation du rendement.

III.4. Effet du solvant sur le rendement

On a utilisé une série de solvants ayant des constantes diélectriques différentes: chloroforme ($\epsilon = 4.80$), Dichlorométhane ($\epsilon = 9.1$), l'acétonitrile ($\epsilon = 37.5$).

La polymérisation a été réalisée à une température de 80°C , et en prenant les mêmes quantités, de catalyseur ($\text{Mag-H}^+ / \text{M} = 15 \%$), et de solvant. Le temps de réaction a été fixé à huit heures.

Les résultats sont illustrés sur le tableau 5.

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

Solvants	Chloroforme	Dichlorométhane	Acétonitrile
Rendements (%)	40.23	46.42	53.52

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 CL.

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

L'étude de la variation du rendement en fonction du rapport molaire MOX/CL à été réalisée à $T=80^\circ\text{C}$, pendant 8 h, 15% Maghnite- H^+ .

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

Tableau 6. Influence du rapport molaire MOX/CL sur le rendement 80°C . 15% Mag- H^+ , 8h

MOX/CL	20/80	40/60	50/50	60/40	80/20
Rendements (%)	32.24	55.01	60.63	58.32	41.6

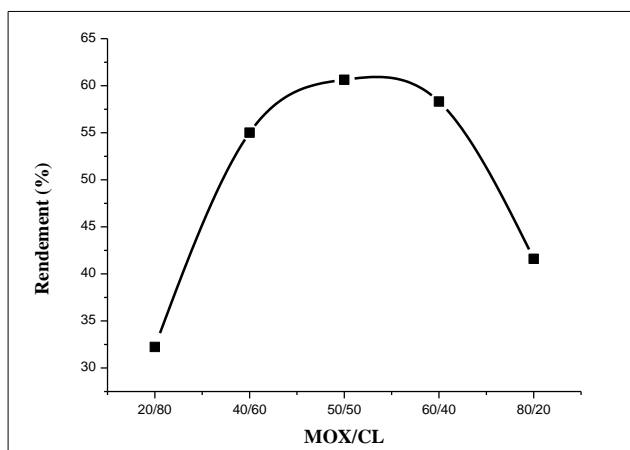


Figure. 14: Influence du rapport molaire MOX/CL sur le rendement.

Les résultats obtenus montrent bien l'évolution du rendement de la polymérisation en fonction de rapport molaire, il atteint un maximum de (60.63 %) 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 l' ϵ -caprolactone (**Figure 14**).

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-CL)
Dichlorométhane	+
Chloroforme	+
Méthanol	+
Ethanol	+
Acétone	-
Acétonitrile	+
Eau	+
Diéthyléther	-
Toluène	-

(+) : soluble; (-) : insoluble

V. CONCLUSION

Dans cette partie nous avons étudié la copolymérisation cationique de (MOX) avec (CL) catalysée par la Maghnite, activée par l'acide sulfurique 0.23M, 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^+
- Les rendements augmentent en fonction du temps.
- l'augmentation de la température provoque un accroissement de rendement.
- Les solvants, dont les constantes diélectriques élevés, favorisent la copolymérisation cationique.
- Le rapport molaire de (50/50) semble être le bon rapport pour obtenir un excellent rendement.

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

Références bibliographiques

- [1] **Y. Dommergues et F. Mangenot**
Ecologie Microbienne du Sol. Masson & Cie, Paris. (1972).
- [2] **M. Hiljanen-vainio, T. Karjalainen et Seppala.**
Biodegradable lactone copolymers, characterization and mechanical behavior of ϵ -caprolactone and lactide copolymers. J Appl Polym Sci, 59:1281–8, (1996)
- [3] **H. Seyednejad, A. H. Ghassemi, C. F. van Nostrum, T. Vermonden et W.E. Hennink**
J. Control. Release 168, 152, (2011).
- [4] **D. Mecerreyes, R. Jerome et P. Dubois**
Adv. Polym. Sci. 147, 1, (1999).
- [5] **B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer et W. B. Tolman,**
Dalton Trans. 2215, (2001).
- [6] **K.M. Stridsberg, M. Ryner et A. C. Albertsson**
Adv. Polym. Sci. 157, 41, (2002).
- [7] **M.H. Chisholm**
Pure Appl. Chem. 82, 1647, (2010).
- [8] **R. H. Platel, L.M. Hodgson et C. K. Williams**
Polym. Rev. 48, 11, (2008).
- [9] **V. R. Sinha, K. Bansal, R. Kaushik, R. Kumria et A. Trehan**
Int. J. Pharm. 278, 1, (2004).
- [10] **E. Chiellini et R. Solaro**
Adv. Mater. 8, 305, (1996).
- [11] **C. Rusa et A. Toneli**
Polymer/polymer inclusion compounds as a novel. Approach to obtaining a PLLA/PCL intimately compatible blend. Macromolecules, 33, 5321-4. (2000).
- [12] **A .Leiva, L .Gargallo, A .Gonzalez, E .Araneda et D .Radic**
Biodegradable poly (dl-lactide)/poly (e-caprolactone) mixtures: miscibility at the air/water interface. Euro Polym J, 42,316-21, (2006)
- [13] **Z. Shaobing, D. Xianmo et Y. Hua**
J Biomaterials 24 3563–3570, (2003)

-
- [14] **X. Zhang, M. Chen, C. Liu, A. Zhang et R. Sun**
Carbohydrate Polymers 117, 701–709 (2015)
- [15] **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)
- [16] **A. Harrane, R. Meghabar et M. Belbachir**
Designed Monomers and Polymers, Vol. 8, No. 1, pp. 11–24 (2005).
- [17] **A. Hachemaoui**
Thèse de Doctorat d’Etat, Université d’ORAN (2006).