

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Centre Universitaire 'Larbi Ben M'Hidi'  
Oum El Bouaghi

Institut des Sciences Exactes



Mag. / ch. / 0059  
55-621

**ETUDE DE LA POLYMERISATION  
CATIONIQUE DU  
4-VINYLBENZYLCHLORIDE  
ET DE LA POLYCONDENSATION  
DICHLOROALCANES -  
DIAMINOALCANES**

Mémoire présenté pour l'obtention du Diplôme de  
Magister

Spécialité : Chimie  
Option : Chimie Organique Industrielle

par : MECHKEN Karima Amel

Date de Soutenance : 25 juin 2002

Membres du Jury :

1-Dibi Ammar	Pr.	Univ. Batna	Président
2-Malik R.Y. Al-Hillo	Pr.	C.U. Oum El Bouaghi	Rapporteur
3-Lamara Kaddour	M.C.	C.U. Oum El Bouaghi	Examineur
4-Bouhenguel Mustapha	M.C.	C.U. Oum El Bouaghi	Examineur

06/1  
18

## *AVANT-PROPOS*

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie organique du Centre Universitaire 'Larbi Ben M'Hidi' Oum El Bouaghi.

Tout d'abord, je remercie Monsieur Malik R. Y. AI-Hillo, Professeur au Centre Universitaire d' Oum El Bouaghi, qui a dirigé et orienté ce travail avec Intérêt et patience. Sa stratégie de l'organisation sera pour moi un exemple à suivre.

Je remercie Mme Assia Sid, Maître-Assistant qui a bien voulu contribuer à la réalisation des analyses spectrales RMN.

Je tiens à remercier aussi Mr. Segni Ladjel, Maître-Assistant à l'Université de Ouargla pour sa précieuse aide lors de la réalisation des analyses spectrales FTIR ; il en est de même pour Mr. Aziz Melal Technicien au Centre Universitaire d'Oum El Bouaghi, qui a contribué à la réalisation des images par microscope électronique.

Mes remerciements s'adressent également à tout le personnel du laboratoire pour leur amicale assistance; il s'agit de: Goubi, Lahcene, Menouar, Messaoud, Soraya et Moussira.

**Table des matières**

INTRODUCTION GENERALE.....	01
PREMIERE PARTIE : Synthèse bibliographique .....	02
-I- Généralités sur les polymères .....	02
Introduction.....	05
-I- 1-Définition.....	02
-I- 2-Historique.....	04
-I- 3-Chimie macromoléculaire.....	04
-I- 4-Classification des polymères suivant leur comportement thermique.....	04
-I- 5-Classification des polymères selon la structure des chaînes.....	05
-I- 6-Autres classifications.....	05
-I- 7-Régularité et irrégularité dans les polymères linéaires.....	05
-I- 8-Réactions de polymérisation.....	06
-I- 9-Techniques de polymérisation.....	07
-I- 10-Etude des macromolécules en solution.....	07
-II- La polymérisation cationique.....	07
Introduction.....	07
-II- 1-Réactions d'amorçage.....	08
-II- 2-Réactions de propagation.....	12
-II- 3-Réactions de terminaison ou de transfert .....	13
-II- 4-Influence de la nature des monomères sur la réactivité en polymérisation cationique.....	17
-III- La polycondensation.....	18
-III- 1-Réaction de polycondensation .....	18
-III- 2-Polycondensation des monomères bi fonctionnels.....	19

-III- 2.1-En proportions stœchiométriques.....	20
-III- 2.2-En proportions non stœchiométriques.....	20
-III- 3-Polymérisation des monomères polyfonctionnels.....	20
-IV- L'huile essentielle du persil.....	21
-IV- 1-Les huiles essentielles.....	21
-IV- 1-1-Définition et caractères.....	21
-IV- 1-2-Composition chimique, production et utilisation.....	21
-IV-2-Rappel botanique.....	22
-IV-2-1-Description de la plante.....	22
-IV-2-2-Propriétés thérapeutiques.....	22
DEUXIEME PARTIE : Méthodes expérimentales.....	24
Introduction.....	24
-I- Isolement, purification et identification de l'huile du persil.....	24
-I- 1-Isolement de l'Apiol du persil.....	24
-I- 2-Contrôle de la composition de l'huile par C.C.M.....	25
-I- 3-Purification de l'Apiol par chromatographie sur colonne.....	25
-I- 4-Identification et caractérisation de l'Apiol.....	26
-II- Synthèse de polymères par voie cationique.....	26
-II- 1-Montage de la polymérisation.....	26
-II- 2-Polymérisation de l'Apiol.....	28
-II- 3-Polymérisation du 4-vinylbenzylchloride.....	28
-II- 4-Charactérisation du monomère et du polymère.....	29
-III- Synthèse de polymères par polycondensation.....	29
-III- 1-Montage de la polymérisation.....	29

Table des matières

---

-III- 2-Préparation du polybutyléthylamine.....	29
-III- 3-Préparation du polybutylhexylamine.....	30
-III- 4-Préparation du polyéthylamine.....	30
-III- 5-Préparation du polyéthylhexylamine.....	31
-III- 6-Caractérisation des monomères et des polymères.....	31
TROISIEME PARTIE : Discussion des résultats.....	33
Introduction.....	33
-I- Isolement, purification et identification de l'huile du persil.....	34
-I- 1-Isolement et purification.....	34
-I- 2-Identification de l'Apiol.....	34
-II- Polymérisation cationique.....	38
-II- 1-Echec de la polymérisation de l'Apiol.....	38
-II- 2-Etude de la réaction de polymérisation du 4-vinylbenzylchloride.....	38
-II- 2-1-Variation de la température.....	38
-II- 2-2-Variation du temps.....	39
-II- 2-3-Variation des concentrations du catalyseur.....	40
-II- 3-Mécanisme de polymérisation.....	41
-II- 4-Caractérisation du monomère et du polymère.....	43
-III- Polycondensations des polyamines.....	45
-III- 1-Etude des réactions de polymérisation.....	45
-III- 1-1-Variation de la température.....	45
-III- 1-2-Variation du temps.....	48
-III- 1-3-Variation des concentrations du catalyseur.....	51
-III- 2-Mécanismes des polymérisations.....	55

*Table des matières*

---

-III- 3-Comparaison.....	56
-IV- Caractérisation des monomères et des polymères de la polycondensation.....	58
-IV- 1-Par Infrarouge.....	58
-IV- 2-Images des polyamines par microscope électronique.....	62
CONCLUSION GENERALE.....	70
Références bibliographiques.....	71

# INTRODUCTION GENERALE

## **INTRODUCTION GENERALE :**

Les composés macromoléculaires (polymères) dont ; cellulose, caoutchouc, matières plastiques, fibres chimiques, vernis, colles, films, ..., permettent de créer divers matériaux et objets.

Le fait que l'industrie moderne emploie largement les polymères ; est due à ce qu'ils associent heureusement leurs caractéristiques d'utilisation (bonne résistance mécanique, faible densité, stabilité vis-à-vis des milieux corrosifs, élasticité, résistance à l'usage) à une bonne maniabilité, ainsi qu'à l'accessibilité et la diversité des matières premières. Le progrès technique dans les divers secteurs de l'industrie moderne : construction mécanique, construction aéronautique et constructions navales, radio électronique et construction des fusées et industrie de l'énergie atomique, exploration de l'espace et ainsi de suite, serait irréalisable sans ces matériaux. La résolution de beaucoup de problèmes économiques actuels : amélioration de la qualité, élévation de la fiabilité, et accroissement de la durabilité des produits fabriqués, lutte contre la corrosion des métaux, économie des métaux, accroissement de la production agricole, etc., est intimement liée à l'emploi des composés macromoléculaires. Les besoins croissants en polymères engendrent des techniques nouvelles de leurs préparation et transformation. La technique des composés macromoléculaires, dont le développement accéléré date d'une cinquantaine d'années, a atteint, pendant cette période relativement courte, un haut degré de perfection<sup>26</sup>.

Chose qui nous a encouragée à investiguer dans ce domaine et à préparer ce travail qui est structuré en trois parties :

La première a été consacrée à l'étude bibliographique sur les monomères, les huiles essentielles, les polymères, la polymérisation cationique et la polycondensation.

La deuxième partie inclut le protocole expérimental.

La dernière partie a été consacrée aux résultats et discussion. Nous avons terminé par une conclusion générale.

PREMIERE PARTIE:  
synthèse bibliographique

## -I- Généralités sur les polymères

### Introduction :

Les molécules s'ajustent les unes aux autres comme une clé le fait avec une serrure, mais pas avec d'autres serrures. Tel fut le premier cas directement mis en évidence des réactions de la nouvelle chimie qui ne combine pas les atomes en molécules mais les molécules en macromolécules. Comment deux molécules dont l'une est dite « substrat » et l'autre « récepteur » se cherchent-elles, se retrouvent-elles au sein des systèmes chimiques ? Comment se reconnaissent-elles comme complémentaires ? Selon quelle loi se combinent-elles ? De tels mécanismes, la nouvelle chimie commence à les déchiffrer. C'est toute une véritable sociologie des molécules qu'il s'agit donc aujourd'hui d'élaborer. « Le comportement des molécules, leurs reconnaissances, leurs attractions, leurs répulsions, leurs actions et leurs réactions, n'est-ce point là une sociologie des populations moléculaires ? »<sup>34</sup>.

Si l'on sait choisir les constituants d'un polymère, on peut également lui conférer une microstructure donnée, tout comme un métal ou un matériau composite : on sait ainsi orienter préférentiellement les macromolécules selon une direction, ou élaborer un matériau constitué de micro domaines de compositions différentes : on façonne en fonction des besoins, les différents produits que la chimie des polymères permet de synthétiser<sup>33</sup>.

Les matières plastiques s'apprêtent à assiéger l'un des bastions les mieux gardés des solides : celui de la conductivité électrique. Les chercheurs sont parvenus à élaborer une nouvelle classe de matériaux organiques possédant les propriétés électroniques des métaux : déjà certains plastiques peuvent conduire l'électricité, d'autres sont supraconducteurs à très basses températures<sup>35</sup>.

### -I- 1- Définition :

Les macromolécules sont des systèmes moléculaires constitués par un très grand nombre d'atomes assemblés entre eux par des liaisons covalentes. Alors que les molécules simples sont formées de quelques dizaines d'atomes au maximum, les macromolécules se caractérisent par des dimensions moléculaires et des masses molaires très largement supérieures. Le terme « macromolécule » est général et se

rapporte, en principe, à tout système défini comme ci-dessus, qu'il soit organique, inorganique, naturel, artificiel ou synthétique, cependant, il est préférentiellement employé pour décrire des systèmes organiques et même, dans cette catégorie, plutôt ceux d'origine naturelle. Les macromolécules artificielles, qui résultent de la modification chimique des macromolécules naturelles, ainsi que les macromolécules synthétiques, créées de toutes pièces à partir de molécules simples, sont le plus souvent appelées polymères<sup>29</sup>.

La réactivité chimique des monomères résulte de la présence sur ceux-ci des groupes fonctionnels capables de former des liaisons chimiques avec les groupes fonctionnels d'autres molécules de monomères. Le monomère comporte au moins un groupe fonctionnel, chacun de ces groupes contient un ou plusieurs sites réactifs<sup>28</sup>.

Le nombre de motifs monomères constituant la molécule est appelée : degré de polymérisation (DP), il peut atteindre plusieurs centaines de milliers, ce qui conduit à des masses moléculaires qui peuvent dépasser dix millions. Les propriétés physiques et mécaniques d'un polymère dépendent de (DP) ; lorsqu'il est inférieur à 50, le produit est désigné sous le terme « oligomère ». S'il est inférieur à 30, on l'appelle « télomère ». C'est ce qui est illustré par la courbe d'évolution de la température de fusion de séries d'hydrocarbures en fonction du nombre de monomères<sup>20</sup>.

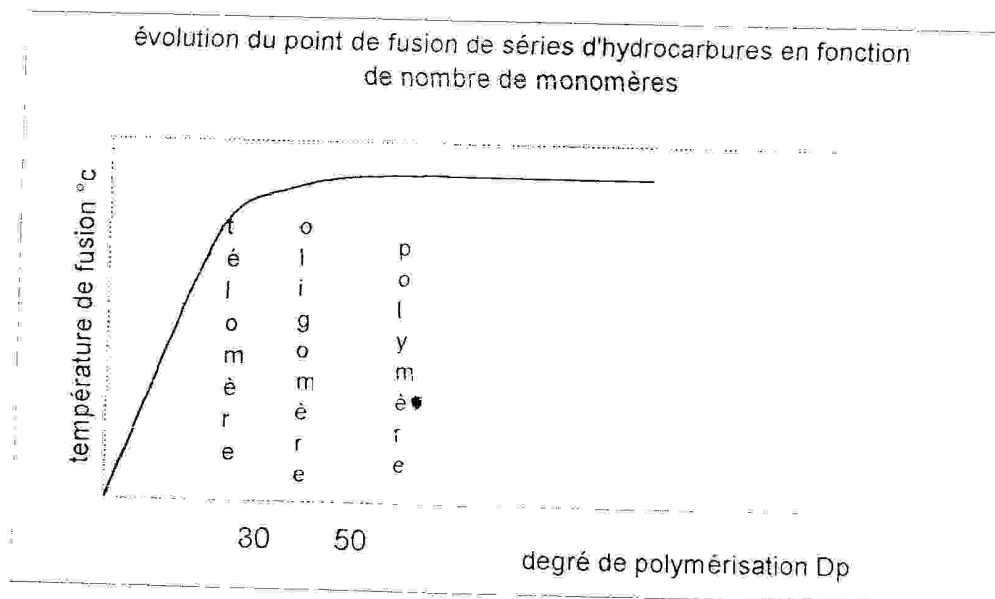


Figure 01 : Courbe 01

## **-I- 2-Historique :**

La science macromoléculaire est relativement récente, puisque c'est seulement dans les années 1920 que H. Staudinger (qui reçut le prix Nobel de chimie en 1953) a proposé la notion de macromolécule, qui s'opposait alors à la théorie micellaire (théorie selon laquelle les grosses molécules étaient interprétées comme une agrégation de petites molécules reliées entre elles par des liaisons non covalentes). La théorie macromoléculaire a triomphé et l'importance économique des matériaux polymères a suscité, à partir de la fin des années 1930, une explosion des recherches dans ce domaine, aussi bien théoriques qu'industrielles. En effet, les composés macromoléculaires sont présents dans tous les secteurs de l'activité économique, essentiellement sous forme de matériaux de structure, mais aussi dans les domaines du génie bio-médical, de l'opto-électronique, du traitement des eaux résiduaires etc<sup>29</sup>.

## **-I- 3-Chimie macromoléculaire :**

Trois aspects d'inégale importance sont rattachés au domaine de la chimie macromoléculaire. Le premier concerne la transformation chimique des polymères, naturels ou synthétiques, afin de modifier leurs propriétés et de les adapter à une application donnée. Le deuxième, beaucoup plus important eu égard à son potentiel et à ses applications, est relatif aux processus qui permettent de transformer un ensemble de molécules simples en chaînes macromoléculaires, et qu'on appelle polymérisations. Le troisième se rapporte aux transformations chimiques d'un composé macromoléculaire lorsqu'il est soumis à une agression chimique ou physique et qu'on appelle dégradation<sup>29</sup>.

## **-I- 4-Classification des polymères suivant leur comportement thermique :**

**a- Thermoplastiques :** soumis à une élévation de température modérée, ils deviennent mous mais sans modification des liaisons chimiques. Cette propriété est exploitée en plasturgie pour la réalisation d'objets de forme réversible<sup>21</sup>.

**b- Thermodurcissables :** l'élévation de la température provoque des réactions de réticulation irréversibles conduisant à des réseaux rigides tridimensionnels<sup>21</sup>.

**c- Thermoélastiques :** des polymères ou copolymères capables de conserver l'élasticité à des températures modérément élevées, afin de placer à la limitation

thermique certains copolymères comportant des séquences isoprène/styrène/isoprène et styrène/isoprène/styrène, préparés récemment semblent promoteurs<sup>20</sup>.

### -I- 5-Classification des polymères selon la structure des chaînes :

Les réactions chimiques peuvent, en fonction des produits dont on est parti et des réactions mises en jeu, conduire à des macromolécules linéaires ou à des macromolécules tridimensionnelles. Les matières thermoplastiques ou thermoplastes ou plastomères sont des composés macromoléculaires linéaires, ils sont préparés par polymérisation, copolymérisation et polycondensation. Certains monomères s'associent bout à bout sous l'action de la chaleur, du rayonnement ultraviolet, du catalyseur, ou naturellement, sans action extérieure, pour donner un polymère encore appelé isopolymère ou homopolymère. Les macromolécules linéaires peuvent aussi être constituées par l'association de plusieurs séries de monomères distincts, le produit obtenu est un copolymère ou hétéropolymère (la copolymérisation des monomères conduit sensiblement à une répartition due au hasard). On prépare la plupart des composés macromoléculaires tridimensionnels par polycondensation, mais on peut également faire appel à des copolymérisations et à des polyadditions. Ces macromolécules sont appelées également thermodurcissables<sup>25</sup>.

Les polymères bidimensionnels (lamellaires ou nappe) se rencontrent surtout dans le domaine des polymères naturels (exemple Kératine de la laine et le graphite)<sup>22</sup>.

### -I- 6- Autres classifications :

Selon la nature chimique, on distingue : les polymères organiques, les polymères minéraux (diamant, graphite, phosphore, silicates...) et les polymères mixtes (organométalliques)<sup>20</sup>. Selon l'origine, la classification sera : les polymères naturels (cellulose, protéines)<sup>20</sup>, les polymères synthétiques dont les monomères n'existent pas dans la nature<sup>23</sup>. Et les polymères de transformation, obtenus par modifications des polymères naturels ou synthétiques<sup>24</sup>.

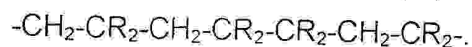
### -I- 7-Régularité et irrégularité dans les polymères linéaires :

-Les monomères symétriques, par exemple l'éthylène  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  ou le tétrafluoroéthylène  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ , donne des polymères réguliers de configuration trans (un zigzag plan).

-Les monomères dissymétriques sont deux types :

Ceux du types  $\text{CH}_2=\text{CR}_2$  donne des polymères réguliers :  $-\text{CH}_2-\text{CR}_2-\text{CH}_2-\text{CR}_2-$  ou  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CR}_2-\text{CR}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CR}_2-\text{CR}_2-$ .

Ou des polymères irréguliers (répartition au hasard) :



Et ceux du type :  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  donnent des polymères atactiques (leurs stéréochimie est statique), des polymères syndiotactiques (des groupes latéraux situés de manière régulière et alternée de part et de l'autre de la chaîne) ou des polymères isotactiques (tous les groupes d'un même côté de la chaîne)<sup>27</sup>.

-La polycondensation donne des polymères réguliers.

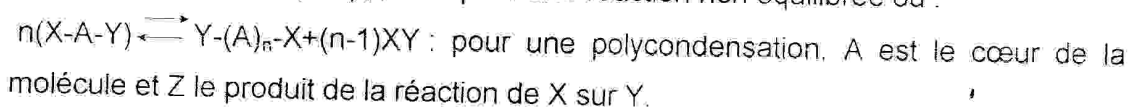
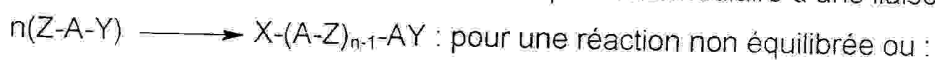
-La copolymérisation conduit à des polymères, dont la régularité dépend de la nature des monomères<sup>25</sup>.

### -I- 8-Réactions de polymérisation :

Il existe deux grandes familles de polymérisations :

Les polymérisations par étapes (dont les polycondensations constituent la majorité) et les polymérisations en chaîne, qui ont acquis une importance majeure dans l'industrie chimique<sup>29</sup>.

a- Les polymérisations par étapes : ces méthodes de polymérisation utilisent toutes les réactions de la chimie organique ou organométallique qui permettent de coupler deux ensembles moléculaires par l'intermédiaire d'une liaison covalente :



b-Les polymérisations en chaîne : on distingue quatre types de polymérisations en chaîne :

-la polymérisation radicalaire est propagée par des radicaux libres, générés par des amorceurs lors d'un processus physique ou chimique. Cette méthode de polymérisation est particulièrement bien adaptée à la variété des techniques (masse, émulsion, solution, suspension) couramment utilisées pour la production des polymères.

-lorsque le centre actif est polarisé (chargé) négativement il peut donner lieu à des réactions nucléophiles et les polymérisations correspondantes sont appelées polymérisations anioniques.

-Les polymérisations cationiques mettent en œuvre les processus symétriques des précédents. Les centres actifs propageant sont des espèces fortement électrophiles.

-Les polymérisations par coordination recouvrent une grande variété de systèmes qui ont en commun la présence d'un atome de métal de transition à l'extrémité de la chaîne en

croissance. Les monomères possèdent un caractère basique au sens de Lewis, qui va permettre leur fixation, par l'intermédiaire des orbitales vacante du métal de transition<sup>29</sup>.

### **-I- 9-Techniques de polymérisation :**

Les techniques mises en œuvre pour réaliser les polymérisations peuvent être classées en quatre catégories :

Les polymérisation en masse, dans lesquelles l'essentiel de la masse du système réactionnel est constitué par le monomère et par le polymère en cours de formation, sont couramment utilisées pour des polymérisations par étapes. Pour les polymérisations en chaîne, l'accroissement de la viscosité du milieu au fur et à mesure de la conversion du monomère en polymère rend délicat le contrôle du processus, lequel est généralement exothermique. Pour pallier cela, il est possible d'opérer en solution dans un solvant du polymère, en suspension dans une phase dispersante aqueuse ou en émulsion en présence d'agents tensioactifs<sup>29</sup>.

### **-I- 10-Etude des macromolécules en solution :**

Depuis son origine, la science des polymères est confrontée à la problématique de la détermination de la taille des macromolécules et de la forme qu'elles adoptent dans l'espace. L'osmométrie, la diffusion de la lumière, la chromatographie d'exclusion stérique ou la viscosimétrie, sont des méthodes de caractérisation très utilisées et complémentaires. Elles permettent d'accéder à des informations aussi diverses que la poly moléularité, les masses molaires moyennes, le rayon de giration ou la forme des macromolécules. Outre la détermination des caractéristiques moléculaires d'un échantillon, l'étude des solutions macromoléculaires a permis de connaître les facteurs qui influencent sur le comportement des polymères en solution. Le nombre d'applications faisant intervenir des polymères en solution atteste le remarquable effort cognitif dont ce domaine a bénéficié<sup>29</sup>.

## **-II- Polymérisation cationique**

### **Introduction :**

La polymérisation du styrène par l'acide sulfurique a déjà été signalée par Berthelot en 1866, et des études importantes sur la polymérisation des monomères éthyléniques par les catalyseurs de Friedel Crafts ont été effectuées vers 1925-1930 par Staudinger et Coll., avant même que la notion de polymérisation ionique ait été suggérée. D'une façon

générale, les travaux systématiques sur ce type de polymérisation sont plus nombreux et ont commencé plutôt que ceux consacré à la polymérisation anionique. Il est cependant plus difficile de donner une vue d'ensemble de connaissances actuelles, par suite de complexité des phénomènes, beaucoup plus grande que dans les cas des polymérisations anioniques ou radicalaires. Le mécanisme de polymérisation peut être en effet souvent entièrement différent lorsque l'on change un seul des constituants du système monomère/solvant/catalyseur ; ou bien l'on modifie les conditions opératoires : température, pureté des réactifs. Ceci explique le très grand nombre d'hypothèses avancées pour les différents mécanismes d'amorçage, de propagation et de terminaison, ainsi que les controverses relatives à ces sujets<sup>27</sup>.

## -II- 1-Réactions d'amorçage<sup>10, 27</sup> :

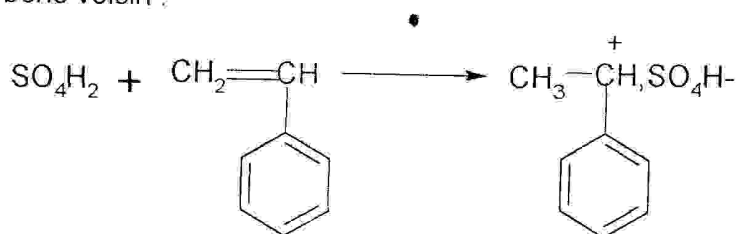
Les amorceurs des polymérisations cationiques sont d'une façon générale des accepteurs d'électrons que l'on peut diviser en trois catégories :

1°) les acides au sens de Bronsted, c'est-à-dire des générateurs de protons :  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{ClO}_4\text{H}$ ,  $\text{PO}_4\text{H}_3$ ,  $\text{ClH}$ .

2°) des composés capables de donner naissance à des cations actifs comme :  $\Phi_3\text{CCl}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{ClO}_4\text{Ag}$ .

3°) les acides généralisés selon la définition de Lewis ; c'est-à-dire des substances renferment un atome dont la couche électronique est incomplète, et donc, capable de fixer un doublet électronique. Il s'agit essentiellement des catalyseurs de Friedel et Crafts, comme  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$ .

Dans le cas d'amorçage par les acides protoniques ou par d'autres composés générateurs de cations, se produit vraisemblablement par fixation du cation sur un carbone, et formation d'une paire d'ions renfermant un carbocation (carbonium) sur le carbone voisin :

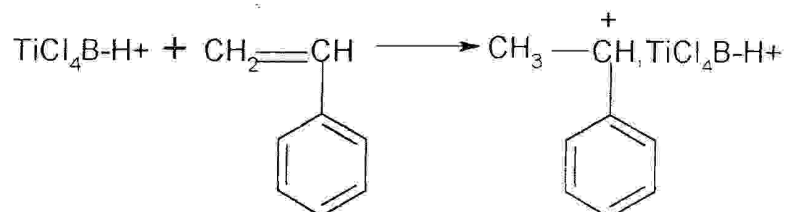


-dans le cas d'amorçage par les acides généralisés de Lewis, on admet en générale à l'heure actuelle qu'ils ne sont actifs qu'en présence d'un cocatalyseur, permettant de

former un acide complexe. Ce cocatalyseur est un acide de Bronsted faible BH qui peut s'associer à l'acide de Lewis :

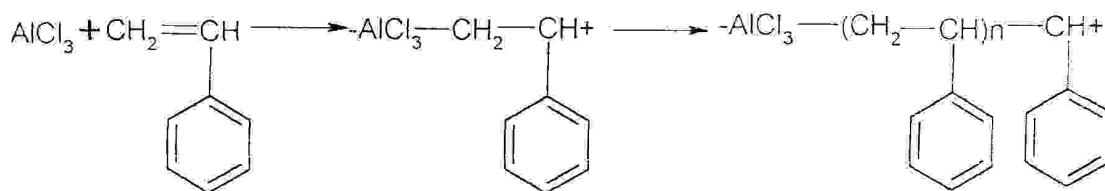


L'acide complexe formé peut céder un proton au monomère, en formant un carbocation :

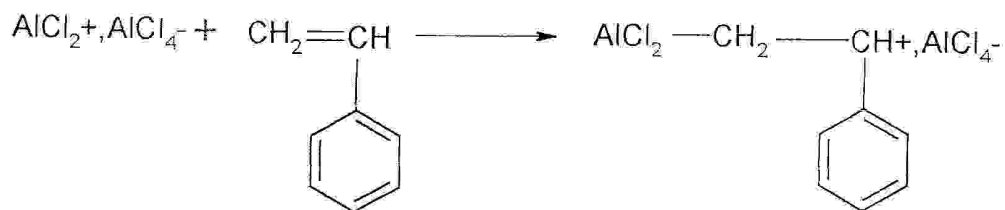


Cependant, la nécessité de la présence d'un cocatalyseur, dans le cas de ce type d'amorceur, est encore contre versée, et certains autres pensent que tout au moins certaines polymérisations peuvent se produire sans cocatalyseur, à condition que le milieu (solvant ou monomère) solvate convenablement le catalyseur

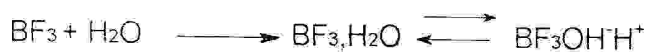
Le mécanisme suivant a été envisagé :



Puis : il paraît hautement improbable, étant donnée la séparation de charges qu'il nécessite. On peut plus valablement envisager un autorisation du type :  $\text{AlCl}_2^+\text{AlCl}_2^-$  et ensuite :



-La preuve de l'intervention d'un cocatalyseur est difficile à administrer, il est nécessaire de montrer que le monomère ne se polymérise pas en présence du catalyseur seul, mais se polymérise quand on ajoute des traces de cocatalyseur. Ceci nécessite des purifications très rigoureuses des réactifs, qu'il n'est pas possible de réaliser dans tous les cas. Cependant, il existe un certain nombre d'exemples pour lesquels l'intervention du cocatalyseur a été prouvé de cette façon : par exemple pour la polymérisation de l'isobutène par le fluorure de bore et par le tétrachlorure de titane. Dans ces deux cas la polymérisation s'arrête pour de faibles conversions lorsque la concentration en cocatalyseur est très faible, et reprend lorsqu'on en ajoute. Dans ces deux exemples, le cocatalyseur est l'eau, qui est connue comme donnant des complexes d'addition avec  $\text{BF}_3$ . on envisage les réactions :



Mais d'autres composés ont été aussi utilisés ou envisagés comme cocatalyseurs. acides divers et alcools, qui peuvent céder des protons, éthers, et même certains halogénures d'alcoyle. Dans ces derniers cas, le cation libéré par l'acide complexe ne serait plus un proton. Par exemple :



L'influence de la nature de l'amorceur sur la vitesse et sur le degré de polymérisation varie suivant les monomères. Ceux-ci peuvent être classés en deux groupes.

1°) le type isobutène :

dans ce cas, les catalyseurs les plus grandes vitesses et les degrés de polymérisations les plus élevés. Par exemple, dans le cas où l'eau est le cocatalyseur supposé, l'activité décroît dans l'ordre :

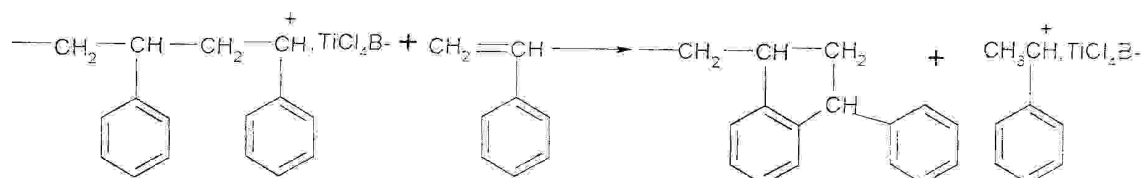


Ce comportement s'explique aisément. D'une part, la stabilité de la paire d'ions :  $\text{C}^+\text{BF}_3\text{OH}^-$ , est plus grande que celle de :  $\text{C}^+\text{TiCl}_4\text{OH}^-$  par exemple, en raison du pouvoir

électro-attractif plus élevé de l'atome de Bore. Les réactions de terminaison de tous types seront donc moins aisées.

2°) Le type styrène :

on observe dans ce cas le même phénomène en ce qui concerne la vitesse, ce qui s'explique de la même façon : l'amorçage est plus aisé et les terminaisons varient se font moins facilement dans le cas d'acides forts. Mais la variation est inverse pour les masses moléculaires, qui décroissent quand l'acide est plus fort. Ceci a été interprété comme résultant d'un type particulier de transfert au monomère, au cours duquel se produit une alcoylation Friedel Crafts du noyau aromatique. Celle-ci est d'autant plus facile que l'acide est fort :



L'étude de l'influence du cocatalyseur a donné des résultats assez contradictoires, et est plus difficile à expliquer en raison de la complexité des phénomènes. En particulier le cocatalyseur peut devenir inhibiteur, par formation de complexes plus stables, quand sa concentration est suffisamment élevée.

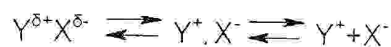
-Influence du solvant sur la réaction d'amorçage : La possibilité d'intervention du solvant comme cocatalyseur a été l'objet de controverse. On a longtemps pensé que tous les solvants halogénés de constante diélectrique élevée pouvaient être des cocatalyseurs. Cependant l'existence de complexe de type  $\text{TiCl}_5^+\text{R}^-$  n'a été vérifiée que dans le cas des chlorures du type  $\text{R}_3\text{CCl}$ . On a aussi montré par exemple que divers halogénures d'alcoyle ne sont pas des cocatalyseurs dans la polymérisation du styrène et de l'isobutène par le tétrachlorure de titane.

Le solvant peut cependant jouer un rôle très important, même s'il n'est pas un cocatalyseur, en influençant les possibilités de séparation de charges entre les ions par suite d'effets de solvation. Les vitesses globales de polymérisation croissent toujours considérablement quand la constante diélectrique du solvant augmente. Dans le cas où le degré de polymérisation varie peu, c'est probablement la vitesse d'amorçage qui est

fortement accrue. Il est vraisemblable que la nature du solvant joue un rôle considérable dans les phénomènes d'association des molécules de catalyseur entre elles ou avec le monomère. Or, ces associations sont très importantes. Par exemple, dans le cas de la polymérisation de l'isobutène, en solution dans le pentane, par le chlorure d'aluminium, on a pu montrer que seule une petite fraction du catalyseur (4%) amorce les chaînes formées, alors que la conversion est très faible et que le polymère est soluble dans le milieu. Il est probable que le reste du catalyseur est inactif par suite d'une association.

## -II- 2-Réactions de propagation<sup>10, 27</sup> :

-Nature des centres actifs : certains carbocations, sont suffisamment stables pour pouvoir être étudiés par les méthodes classiques. On peut distinguer plusieurs espèces en solution : un complexe non ionisé (a) peut s'ioniser pour donner une paire d'ions (b) pouvant elle-même se dissocier en ions libre (c) :



(a) ionisation (b) dissociation (c)

L'apparition d'espèces ionisées (b) se traduit par la présence d'un spectre d'absorption électronique caractéristique, qui permet de mesurer la constante d'ionisation. La présence d'ions libres (c) résultant d'une dissociation entraîne une augmentation de la conductivité du mélange, ce qui devrait permettre d'évaluer le taux de dissociation, lorsque le solvant a une constante diélectrique, suffisamment élevée. Dans le cas des centres actifs sur lesquels se propage une polymérisation cationique, ces méthodes n'ont pratiquement pas été utilisées jusqu'à présent, en raison, d'une part de difficultés expérimentales, d'autre part de caractéristiques particulières de ces systèmes. Par exemple, la quantité du catalyseur nécessaire pour amorcer une polymérisation cationique est en général beaucoup plus grande que celle qui participe activement à la réaction d'amorçage, ce qui ne permet pas, à la différence des polymérisations anioniques, de déterminer facilement la concentration des centres actifs. On peut envisager, pour expliquer ce phénomène :

1°) La formation de complexes monomère- catalyseur d'un autre type que ceux qui provoquent la polymérisation.

2°) Des phénomènes d'association du catalyseur, particulièrement dans les milieux non polaires.

D'autre part, la concentration en espèces actives va souvent dépendre étroitement de la concentration en cocatalyseur ajouté volontairement ou présent accidentellement dans le

milieu réactionnel. En ce qui concerne les polymérisations réalisées dans les solvants qui ont des constantes diélectriques élevées, il est difficile de faire des mesures au cours de la polymérisation car elles sont très rapides. On admet généralement que les centres actifs sont le plus souvent sous forme de paires d'ions. Cependant, dans quelques cas, (comme par exemple celui de la polymérisation de l'isobutène, en solution dans le chlorure d'éthyle, par le chlorure d'aluminium) il y a intervention d'ions libres. Théoriquement on devrait distinguer entre ces deux possibilités en étudiant la variation de la vitesse de polymérisation en fonction de la concentration en catalyseur. Dans le cas de la propagation sur une paire d'ions, on aura  $v = K[Y^+X^-]$ . Dans celui de la dissociation préalable à l'amorçage par un ion libre (et si la terminaison cinétique se produit par simple interaction avec le contre ion), on aura :  $v = K[Y^+] = k_d[Y^+X^-]$ . Les valeurs des exposants de  $(Y^+X^-)$  obtenus dans la pratique sont très variables. Ils sont parfois égaux à 1, mais aussi parfois fractionnaires, et ne permettent pas de parvenir à une conclusion certaine. Il semble toutefois que les deux mécanismes puissent parfois intervenir simultanément. En fin, il est possible que dans certains cas les centres actifs puissent ne pas être constitués par des espèces ionisées, mais renferment des liaisons covalentes actives polarisées (polymérisation pseudo cationique).

### -II- 3-Réactions de terminaison ou de transfert<sup>10, 27</sup> :

Pour la polymérisation cationique, il peut y avoir, soit une perte de proton, soit une fixation d'un anion. Ces réactions peuvent se produire, ou bien à l'intérieur de la paire ionique en croissance (terminaison unimoléculaire) ou bien par interaction avec un composé extérieur (terminaison bi moléculaire). On a donc les quatre cas suivants :

#### A) Perte de proton :



2°) Réaction bi moléculaire avec accepteur de protons A :



#### B) Capture d'anion :

1°) Réaction unimoléculaire avec formation d'une liaison covalente inactive :



Ou dans le cas des acides de Lewis :



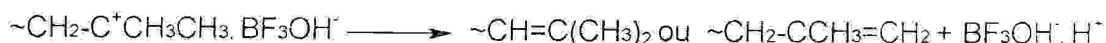
2°) Réaction bi moléculaire avec un donneur d'anion



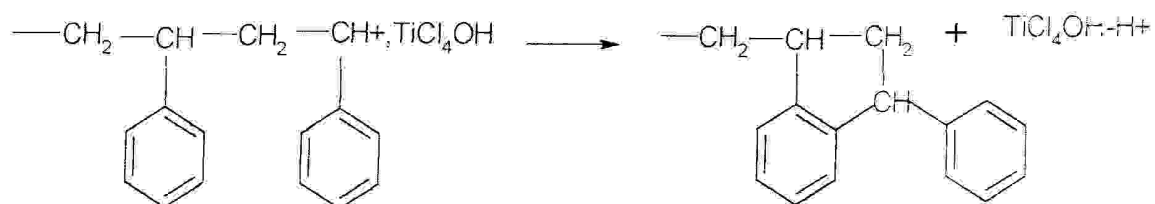
-Les réactions de transfert en polymérisation cationique ne se distinguent pas toujours nettement des réactions de terminaison cinétiques. Certaines espèces ioniques qui se forment au cours des réactions de terminaison ( $X^+H$ ,  $AH^+X^-$ ,  $A^+X^-$ ) peuvent être aussi plus ou moins actives : si elles sont inactives, on a réellement une terminaison cinétique ; si elles sont encore actives, on dit que l'arrêt de la croissance des chaînes a eu lieu par transfert spontané, dans le cas des réactions unimoléculaires, et par transfert ordinaire dans le cas des réactions bi moléculaires. Maintenant nous examinerons les principaux exemples de réactions de terminaison et de transfert :

**-A (1°) Perte de proton unimoléculaire :**

La présence de doubles liaisons dans le poly isobutène a tout d'abord été expliquée par l'intervention de ce mécanisme :



On peut cependant montrer que cette réaction est thermo dynamiquement très peu probable, en raison de la forte affinité protonique de la double liaison terminale formée dans cette réaction. Ce mécanisme serait plus vraisemblable dans le cas de formation d'un polymère saturé, par cyclisation :



**-A (2°) Perte de proton bi moléculaire :**

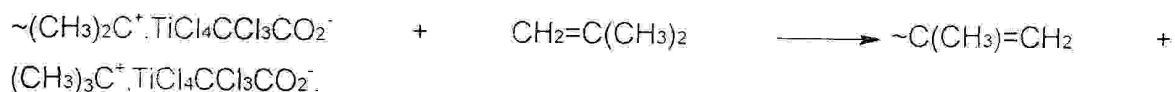
Il y a ici intervention d'un accepteur de protons. On peut distinguer entre le cas des terminaisons vraies et celui des transferts de chaîne.

a- Terminaison vraie : la présence dans le milieu de fonctions à caractère bas que provoque la terminaison. Par exemple, l'addition d'éther éthylique dans la polymérisation du styrène par  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ou  $\text{SnCl}_4$  provoque un abaissement du degré de polymérisation. Il y a vraisemblablement formation de complexes onium du proton avec l'éther.

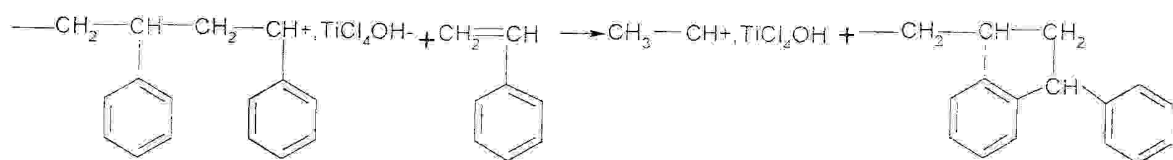
b- Réactions de transfert : le plus souvent, en absence d'impuretés basiques dans le milieu réactionnel, le rôle d'accepteur de protons est joué par le monomère ou le solvant, ce qui correspond à une réaction de transfert. Certaines impuretés peuvent aussi jouer le rôle d'agent intermédiaire de transfert.

b-1-Transfert au monomère :

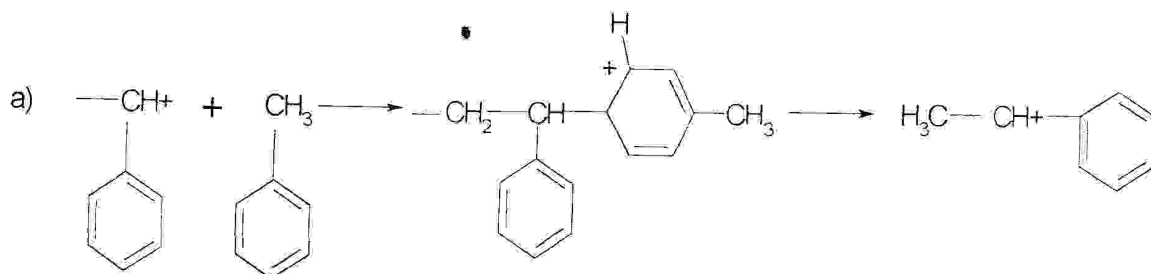
La polymérisation de l'isobutène à basses températures, par le complexe  $TiCl_4/CCl_3COOH$  serait interrompue par un transfert.

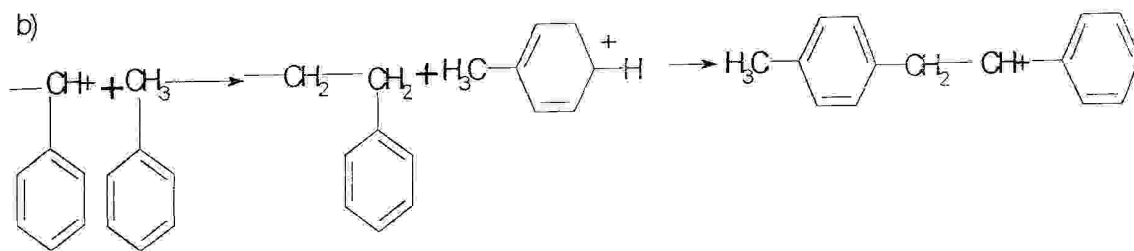


On peut envisager le même mécanisme dans le cas de la polymérisation par  $H^+BF_3OH^-$ , ce qui expliquerait la présence des doubles liaisons terminales, car le mécanisme : A (1°) semble peu probable énergétiquement. Dans le cas des monomères aromatiques, il n'y a pas en général formation de doubles liaisons terminales, et le transfert au monomère se produirait avec cyclisation :



b-2-Transfert au solvant : les polymérisations par les complexes acides forts dans des solvants aromatiques entraînent souvent un abaissement de la masse moléculaire, qui est provenant du solvant aromatique dans les polymères de bas poids moléculaires. Par exemple, dans le cas du toluène :



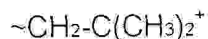
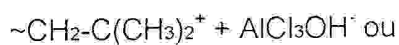


Dans le cas (a), il y a fixation du solvant sur la chaîne croissante, ce qui correspond à une alcoylation Friedel Crafts du solvant par la chaîne croissante puis transfert d'un proton au monomère. Dans le deuxième cas (b), il y a fixation d'un ion hydrure du solvant et amorçage du monomère par le cation formé. On peut constater par des calculs thermodynamiques que le premier mécanisme est le plus vraisemblable.

**B(1°)**-Capture d'anion unimoléculaire : L'incorporation de fragments du cocatalyseur dans le polymère a été prouvée dans plusieurs cas : présence de groupements OH dans le polyisobutène polymérisé par  $\text{SnCl}_4$  ou par  $\text{BF}_3$ , dans  $\text{CCl}_4$   $\text{CO}_2$  après la polymérisation du système isobutène/ $\text{TiCl}_4$ - $\text{CCl}_3\text{COOH}$ . On aurait par exemple :



On peut aussi envisager un arrêt plus ou moins provisoire de la croissance macromoléculaire par suite d'une stabilisation par neutralisation. Il faudrait admettre que l'extrémité croissante peut exister sous deux formes, l'une active :



Et l'autre inactive :  $\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{AlCl}_3\text{OH}$

Lorsqu'on arrête la réaction par introduction d'un précipitant polaire, celui-ci dissocie le complexe et il peut se produire un départ de proton avec formation d'une double liaison terminale.

**-B (2°)** Capture d'un anion bi moléculaire : Dans ce cas, il y a réaction de la chaîne croissante avec une molécule présente susceptible de céder un anion. L'intervention du solvant peut être aussi envisagée, dans le cas de certains solvants chlorés. Lorsque l'on polymérise l'isobutène par  $\text{AlCl}_3$  en présence de  $^{14}\text{CH}_3\text{Cl}$ , il y a incorporation de  $^{14}\text{C}$  dans le polymère. Celui-ci a pu être incorporé, soit au stade de l'amorçage si  $^{14}\text{CHCl}_3$  a rôle cocatalytique ( mais ceci semble peu vraisemblable), soit par cession d'un  $\text{Cl}^-$  :





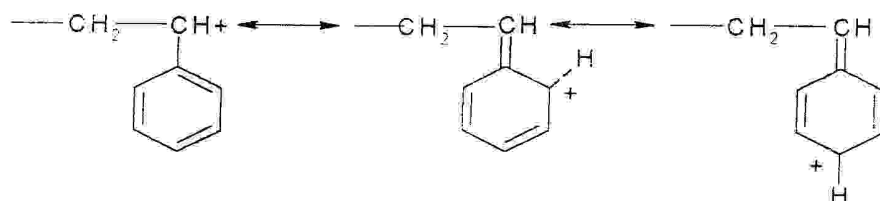
## -II- 4-Influence de la nature des monomères sur la réactivité en polymérisation cationique<sup>27</sup> :

La facilité de polymérisation cationique d'un monomère va dépendre de l'affinité cationique de la double liaison, qui favorise la fixation des protons ou des carbocations selon les réactions du type :



Une augmentation de l'affinité protonique due à la présence d'un groupement R électrorépulsif, polarisant négativement la double liaison, se traduira par une augmentation simultanée des vitesses d'amorçage et de propagation et donc de la vitesse globale de polymérisation. D'autre part, la présence de groupements R électrorépulsifs, comme  $-\text{CH}_3$ , réduit la charge positive sur le carbone central, et étale la charge sur la périphérie de l'ion, ce qui le stabilise. Cet effet explique la stabilité croissante des ions carboniums aliphatiques dans l'ordre :  $\sim\text{CH}_2^+ > \sim\text{CH}^+\text{CH}_3 > \sim\text{C}^+(\text{CH}_3)_2$ .

La présence d'une double liaison ou celle d'un cycle aromatique conjugué avec l'ion carbonium va d'autre part stabiliser celui-ci dans une plus grande mesure, les orbitales  $\pi$  de ces groupements pouvant recouvrir l'orbitale  $-p$  vacante du carbocation. On peut dire aussi, ce qui est équivalent, qu'il y a possibilité de résonance entre plusieurs structures mésomères des types :



L'ordre de réactivité croissante des monomères éthyléniques en polymérisation cationique est illustré dans le tableau (01) suivant :

p-chlorostyrène
Styrène
Isobutène
$\alpha$ -méthylstyrène
Etherchloroéthylvinyle
$\alpha$ -méthyl-p-méthoxystyrène
Etherisobutylvinyle
p-méthoxystyrène
p-diméthylaminostyrène

### -III- La polycondensation

#### -III- 1-Réactions de polycondensation<sup>27</sup> :

Les réactions de polycondensation ont un certain nombre de caractéristiques communes. Les réactions de groupements fonctionnels par étapes successives sont toutes identiques. Les espèces intermédiaires ont donc la même réactivité que les monomères eux même. Le poids moléculaire du produit formé est bas au début de la polycondensation, et augmente progressivement lorsque celle-ci se poursuit. La masse moléculaire du polymère peut s'accroître par réaction des macromolécules entre elles. Certains catalyseurs peuvent accroître la vitesse de réaction, mais ils agissent, comme par exemple des catalyseurs d'estérification classiques, à chaque étape de la croissance de la macromolécule, et non comme amorceur au début de la formation de celle-ci. On peut distinguer deux types de réactions de polycondensation :

a) Celles pour lesquelles la réaction s'effectue avec élimination d'un produit de condensation, comme dans la formation des polyesters et des polyamides.

b) Celles pour lesquelles il n'y a pas formation d'un produit secondaire de la réaction, et donc aucune variation de composition stoechiométrique du système au cours de la polymérisation. Par exemple la condensation des dialcools avec les diisocyanates, qui donne les polyuréthannes :



Initialement, le terme polycondensation avait été réservé par Carothers aux types de polymérisations par étapes successives dans lesquels il y avait élimination d'un composé de bas poids moléculaire au cours de la formation du polymère. Mais les réactions sans élimination comme celle de l'équation :  $M_1 + M_1 \rightarrow M_2$  ayant toutes leurs autres caractéristiques analogues à celles des réactions de polycondensation par élimination, doivent être classées dans la même famille.

Pour chacun de ces deux types de réactions, on peut encore faire la distinction entre les polycondensations de monomères qui renferment plusieurs groupements réactifs différents par molécule, comme les aminoacides (réaction 2), et les polycondensations de couples de monomères, par exemple un diacide avec une diamine (réaction 3) :



(3)

Un type tout à fait particulier de réaction qui se rapproche beaucoup cinétiquement des polycondensations, est celui de la polymérisation par recombinaison des radicaux. La croissance de la masse moléculaire est progressive et peut se produire par réaction des macromolécules entre elles. Le tableau (02) suivant illustre les réactions de formation des hauts polymères, classées d'après le schéma cinétique.

polycondensation	1-Avec élimination d'un composé volatil. 2-Sans élimination (simple addition avec transfert d'hydrogène) 3-Recombinaison des radicaux.
polymérisation	1-Radicalaire (par addition) 2-Ionique ou polaire (par insertion ou par addition) : 2-a-polymérisation cationique (en général, avec réactions de terminaison cinétique) 2-b-polymérisation anionique : 2-c-polymérisation par les catalyseurs complexes : en général, les polymérisations :2-b et 2-c sont sans réactions de terminaison cinétique.

### -III- 2-Polycondensation des monomères bifonctionnels<sup>27</sup>:

Si les deux types de groupements fonctionnels du monomère ou du couple de monomères sont en proportion parfaitement stoechiométrique, la polycondensation va se poursuivre jusqu'à formation de très grandes macromolécules, dont la taille ne sera limitée que par le temps nécessaire pour que les groupements fonctionnels réagissent entre eux. Ce temps peut devenir très grand lorsque la concentration des groupements réactifs est devenue très faible, et aussi dans certains cas lorsque la viscosité du milieu devient trop élevée, la diffusion commandant alors la vitesse. Lorsque la réaction de polycondensation est une réaction d'équilibre, comme dans les estérifications, la réaction ne sera complète que si l'équilibre est déplacé par élimination d'un composé volatil, et la viscosité élevée du milieu peut ici intervenir. La masse moléculaire est le plus souvent limitée pratiquement par la non stoechiométrie parfaite des concentrations des groupements fonctionnels, d'autre part certains monomères ne peuvent donner directement des hauts polymères, par suite de leur tendance à la cyclisation.

### -III- 2-1 Polycondensation des molécules bi-fonctionnelles en proportions stoechiométriques<sup>27</sup> :

Soit la polycondensation d'un monomère du type AB, par exemple un acide alcool. Les concentrations initiales en groupement acide et alcool sont  $[A^0]$  et  $[B^0]$ , les concentrations à l'instant  $t$  sont  $[A]$  et  $[B]$ , soit  $N_0$  le nombre de molécules au commencement de la polymérisation et  $N$  le nombre de molécules à l'instant  $t$ . on définit un degré d'avancement de la réaction :  $p = (N_0 - N)/N_0 = (A^0 - A)/A^0 = (B^0 - B)/B^0$ , on a :  $N = N_0(1-p)$  et  $A = A^0(1-p)$ .

$N$  est aussi le nombre de molécules de tous types présents à l'instant  $t$ , car chacune ne renferme qu'un groupement A, et le degré moyen de polymérisation en nombre sera :

$$Dp_n = N_0/N = A^0/A = 1/(1-p).$$

Si l'on a affaire non à un monomère du type AB mais à un couple de monomères AA et BB, en proportions stoechiométriques, on obtiendra la même réaction. Il est possible de déterminer, d'une part, la variation de l'avancement de la réaction et de la masse moléculaire moyenne en fonction du temps, d'autre part la distribution des masses moléculaires en fonction du degré d'avancement de la réaction.

### -III- 2-2 Polycondensation des molécules bifonctionnelles en proportions non stoechiométriques<sup>27</sup> :

Dans le cas de la polycondensation de deux monomères bi fonctionnels AA et BB dont l'un est en excès sur l'autre, toutes les chaînes vont être terminées à un certain moment par le groupement fonctionnel en excès : BB-AA-BB-AA-...-BB-AA-BB. Si les deux monomères sont en proportions stoechiométriques mais renferment une impureté monofonctionnelle RB, le résultat sera le même, les molécules étant terminées par R et par B : RB-AA-BB-AA-...-BB-AA-BB. Pour chaque molécule de RB, une molécule de BB se sera comportée comme monofonctionnelle.

### -III- 3- Polymérisation des monomères polyfonctionnels «gélification»<sup>27</sup> :

Lorsque la fonctionnalité du système dont on effectue la polycondensation est supérieure à deux, il y a formation d'un réseau tridimensionnel pour des degrés d'avancement de la réaction relativement faibles. La structure des molécules formées devient extrêmement complexe par suite du grand nombre d'extrémités réactives.

La formation de ce réseau tridimensionnel se traduit par une prise de masse soudaine, appelée aussi gélification. A partir de ce point de gélification, le système peut être séparé en deux fractions. L'une est soluble dans tous les solvants qui ne la dégradent pas, c'est le gel ; l'autre demeure soluble, c'est le sol. Quand la réaction se poursuit, la fraction de sol va diminuer progressivement au profit du gel.

#### **-IV- L'huile essentielle du persil**

##### **-IV- 1-Les huiles essentielles :**

##### **-IV- 1-1 Définition et caractères :**

Les essences végétales, connues aussi sous le nom d'huiles essentielles, sont des substances volatiles et odorantes contenues dans les végétaux. On en rencontre une très grande variété dans tout le règne végétal et dans tous les organes de plantes. Après isolement par distillation ou entraînement à la vapeur d'eau, ou, plus rarement, par expression (zestes de citron ou d'orange) ou extraction à l'aide des solvants, on obtient des substances à forte odeur aromatique, généralement liquides, faiblement colorées, de densité inférieure à celle de l'eau<sup>39</sup> (à l'exception des essences de cannelle, de girofle et de saffran). Ces substances sont solubles dans tous les solvants organiques et très légèrement solubles dans l'eau<sup>13,14</sup>.

##### **-IV- 1-2 Composition chimique, production et utilisation :**

Dans leur constitution, fort complexe et variable, entrent surtout des carbures terpéniques ; on y trouve également des aldéhydes, des phénols et des coumarines. L'intérêt des essences est reconnu depuis l'antiquité. On les utilise dans de multiples domaines. En alimentation, elle donnent leur saveur aux condiments (poivre, gingembre, etc.) et aux aromatisants (menthe, anis, orange, citronnier, cumin, thym, laurier, romarin). Chacune de ces espèces doit en effet sa saveur à un ou plusieurs principes particuliers entrant dans sa composition : apiol de l'essence de persil, anéthol du fenouil ou de l'anis, phellandrène de l'essence d'angélique, limonène et antranilate de méthyle de l'essence d'orange, menthol des menthes. Les essences sont également employées en thérapeutique soit pour leurs propriétés aromatisantes (essence d'anis, d'orange amère), soit en raison de vertus curatives propres : actions antiseptiques, rubéfiantes,

vermifuges, emménagogues, antispasmodiques, etc. enfin, l'industrie des parfum et des cosmétiques consomme d'importants tonnages de plantes à essences : rose, jasmin, violette, verveine, citron, santal<sup>39</sup>.

#### **-IV- 2- Rappel botanique :**

##### **-IV- 2-1 Description de la plante :**

Le persil « *PETROSELINUM SATIVUM* hoffm » fait partie de la famille des plantes ombellifères<sup>38</sup> :

-Port : ce sont des herbacées biannuelles ou vivaces, aromatiques (des huiles essentielles sont produites dans leurs canaux sécréteurs), à tige cannelée et creuse.

-Feuille : les feuilles sont alternes et composées (ou parfois simples), la base de feuilles est embrassante.

-Inflorescence : les fleurs sont portées dans des ombelles le plus souvent constituées elles-mêmes d'ombelles (ombelles composées).

-Fleurs : les fleurs sont petites, blanches ou jaunes et comprennent 5 sépales, 5 pétales infléchis (courbés vers le dedans), un disque nectarifère, 5 étamines et un ovaire infère surmonté par les deux styles. La pollinisation se fait par les insectes.

-Fruits : les fruits sont secs et constitués de 2 parties (méricarpes, qui correspondent chacun à un carpelle contenant une graine) suspendus à un axe central (carpophore) qui se séparent à maturité de tels fruits sont appelés schizocarpes. Le fruit porte souvent des ailes ou des canaux aromatiques<sup>1</sup>.

##### **-IV- 2-2 Propriétés thérapeutiques :**

Originnaire de Grèce, le persil fut utilisé par les anciens comme diurétique. Cette propriété, démontrée depuis longtemps, est due aux flavonoïdes (lutéolol-7-glucoside), apioside (hétéroside de l'apigénol), à l'apiol et à la myristicine, principaux constituants de l'huile essentielle. L'apiol est aussi un spasmolytique, un vasodilatateur et un emménagogue, la myristicine est un vasodilatateur seulement<sup>38, 13</sup>.

Les feuilles fraîches sont très nutritives et constituent un apport naturel en vitamines et en minéraux. Les graines ont une action plus efficace que les feuilles, et peuvent être utilisées dans le traitement de la goutte, des rhumatismes et de l'arthrite. En effet, cette plante facilite l'évacuation des toxines présentes dans les articulations enflammées puis leur élimination par les reins. On utilise plus volontiers la racine du persil que ses graines

et ses feuilles. On la prescrit contre les flatulences, la cystite et les rhumatismes. Les flavonoides qu'il contient sont anti-inflammatoires et anti-oxydants<sup>14</sup>.

DEUXIEME PARTIE:  
méthodes expérimentales

**Introduction :** Pour la réalisation de ce travail expérimental, nous avons eu recours à plusieurs méthodes de polymérisation<sup>3,4,5,6,7,8,16</sup> et après inauguration de plusieurs essais nous avons abouti aux ultimes procédés, dont les méthodes et les résultats seront démontrés par la suite. Les produits utilisés, soit les solvants ou les réactifs seront listés dans chaque étape, quand aux méthodes d'analyse et la vérification des propriétés physiques, étaient faites par comparaison avec ce qui est donné par la littérature. Et comme nous l'avons précisé dans le protocole théorique, nous nous sommes borné à synthétiser quelques polymères, par deux méthodes de polymérisation distinctes, en un premier lieu, et par voie cationique utilisant le tétrachlorure d'étain comme amorceur de réaction, nous voulions obtenir un polymère dont le monomère est une substance naturelle<sup>41</sup>, puis, et à fin de faire comparaison, nous avons utilisé une substance synthétique. Suivant les produits que nous possédions, la polycondensation était notre deuxième voie de polymérisation, utilisant des diaminoalcanes et des dichloroalcanes comme monomères<sup>42</sup>, l'amorceur dans ce cas là était le carbonate de potassium<sup>9</sup>. Il est impossible ici de donner une liste de tous nos essais, de préciser la crédibilité de tous les résultats, de passer en revue les problèmes que nous a posés la synthèse et la mise en œuvre des polymères, mais nous exposerons succinctement les méthodes dont les résultats sont les plus intéressants.

### **-I- Isolement, purification et identification de l'huile du persil :**

#### **-I- 1- Isolement de l'Apiol du persil :**

Dans un ballon tricol de 1000 ml, contenant quelques pierres ponce, on a mis 100g de grains de persil et 500ml d'eau distillée. Afin de faciliter l'écoulement du distillat, ce ballon est muni d'un condensateur en position inclinée, le chauffage était assuré par un chauffe ballon. Par hydrodistillation le distillat obtenu était de 2000ml, soumis à une extraction (3 fois) dans une ampoule à décanter utilisant le chloroforme. La phase organique est séchée par le sulfate de sodium, filtrée et évaporée. On a obtenu 1,9g d'huile essentielle.

### -I- 2- Contrôle de la composition de l'huile par C.C.M :

A 1cm du bord inférieur du papier (plaque d'alumina), on dépose une microgoutte de notre huile, à l'aide d'un tube capillaire. Ce papier est placé verticalement dans une cuve de développement, contenant un éluant approprié (mélange chloroforme : éther de pétrole 50 :50 en volume), on ferme la cuve avec un couvercle, on laisse migrer jusqu'à ce que le front du solvant soit à 0.5cm de l'extrémité supérieure de la plaque, on enlève le papier et on le sèche au sèche-cheveux. Voir la figure (02). Exposée au UV, la plaque montre l'existence d'une seule tâche. Voir la figure (03).

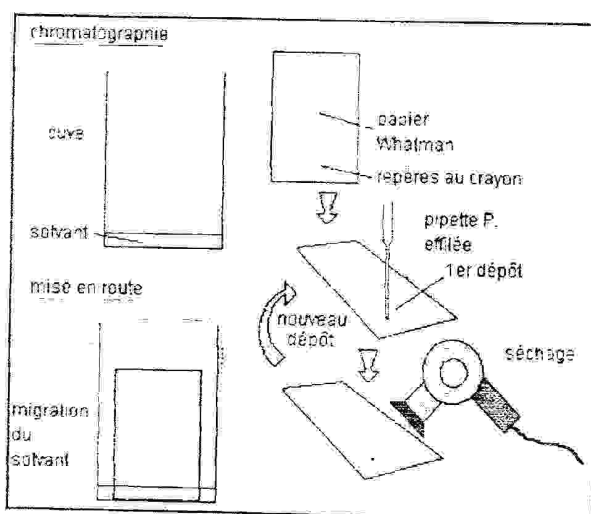


Figure 02 : contrôle de l'huile par CCM.

### -I- 3-Purification de l'Apiol par chromatographie sur colonne :

La colonne de purification est préparée en versant dedans 20g de silice agitée dans 20ml de chloroforme, après obtention d'une phase homogène sans bulles d'air, on ajoute une fine couche de sable pour niveler la surface. A l'aide d'une seringue l'apiol est introduit dans la colonne de façon à former une couche uniforme. On ouvre doucement le robinet de la colonne, le produit se divise jusqu'à la surface du sable. On ajoute le solvant éluant (éther de pétrole : chloroforme, 50 :50) et on recueille les fractions éluées dans des erlens de 25ml, on effectue à chaque élution des testes par CCM pour déterminer le contenu de chaque erlen et on rassemble les contenus semblables. Après évaporation du solvant on obtient 1.8g (soit 1.8%) d'apiol.

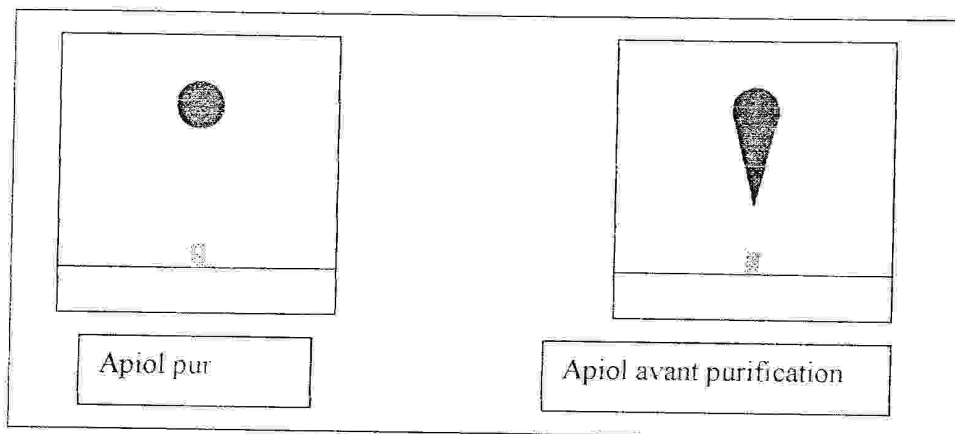


Figure 03

#### -I- 4- Identification et caractérisation de l'Apiol :

L'apiol ( $C_{12}H_{14}O_4$ ), 1-Allyl-2,5-dimethoxy-3,4-(methylenedioxy)-benzol ou 5-Allyl-4,7-dimethoxa-1,3-benzodioxol : liquide de couleur jaunâtre, se cristallise sous forme d'aiguilles incolores au moins de  $10^{\circ}C$  (37),  $P_{eb}=290^{\circ}C$ .

Littérature  $P_{eb} 1,325kp = 294^{\circ}C$ ,  $\lambda_{max}=280nm$  ( $\epsilon=1150$ ) (2).

IR. (net)  $\gamma$  ( $cm^{-1}$ ) : 3060, 3000, 2900, 1620, 1500, 1460, 1270, 1100, 1060, 980.

RMN  $^1H$   $\delta$  (ppm) : 1.30, 3.39, 3.9, 4.25, 6, 6.35 .

RMN  $^{13}C$   $\delta$  (ppm) : 22, 26, 37.5, 67.5, 99, 113, 116, 118, 137, 145.5.

#### -II- Synthèse de polymères par voie cationique

##### -II- 1- Montage de la polymérisation :

Le montage réactionnel comporte un ballon tricol de 100ml muni d'un réfrigérant et d'une arrivée d'hélium (gaz), ce dernier passe par deux agents desséchants, l'acide sulfurique puis le chlorure de calcium qu'on avait schématisés sous forme de filtre.

Les monomères ont été purifiés par chromatographie sur colonne avant chaque réaction de polymérisation.

L'oxygène de l'air est déplacé par barbotage d'hélium, sous faible débit, pendant 15 à 20 mn avant l'introduction du ballon dans un bain thermostaté durant un temps bien déterminé ( Voir figure (04)).

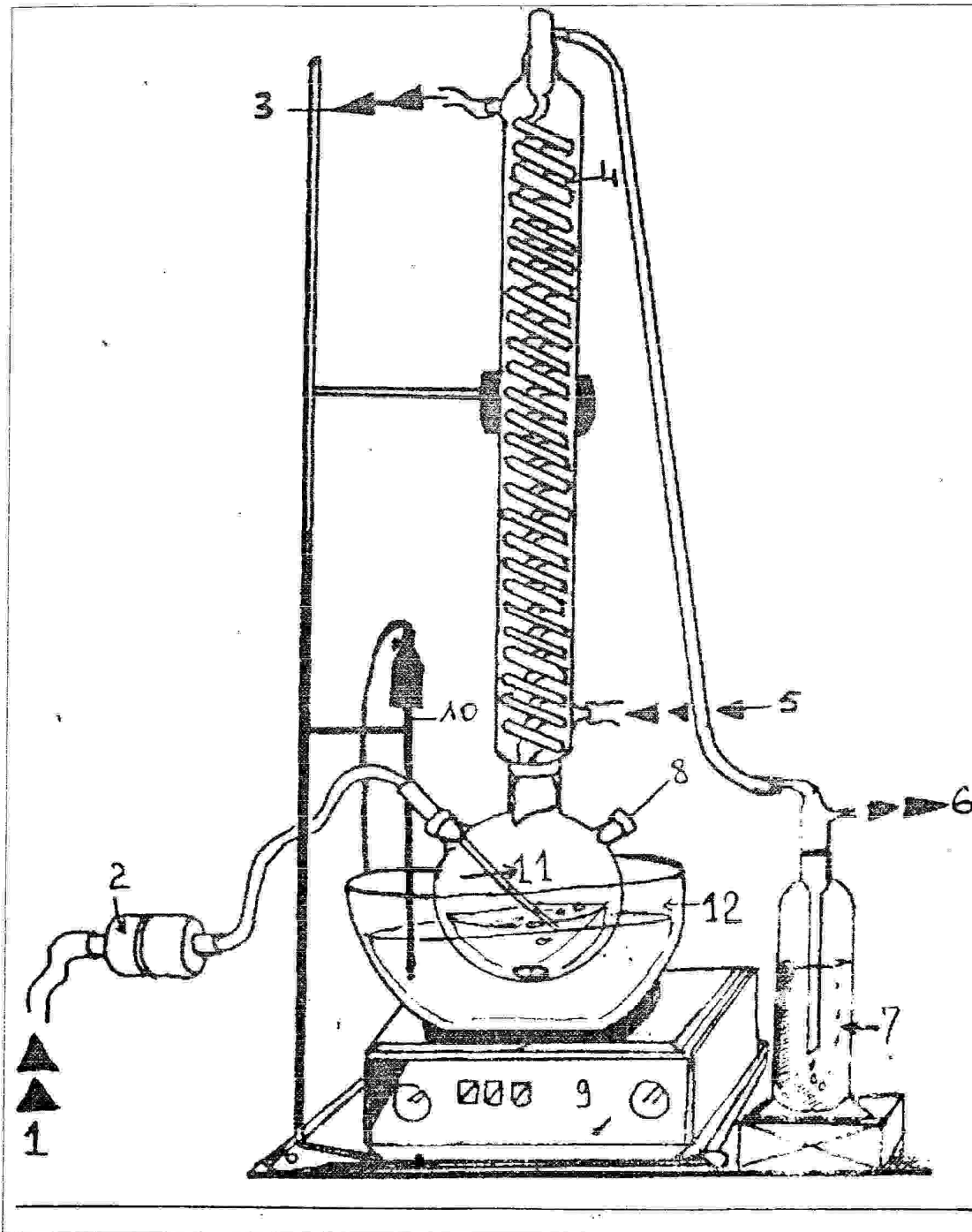


Figure 04 : Montage de polymérisation.

## Légende du montage de polymérisation :

1-Entrée d'Hélium.

2-Filtre.

3-Sortie d'eau.

4-Réfrigérant.

5-Entrée d'eau.

6-Sortie d'Hélium.

7-Valve.

8-Introduction des produits.

9-Plaque chauffante.

10-Thermomètre de contact.

11-Ballon tricol.

12-Bain d'huile.

**-II- 2- Polymérisation de l'Apiol :**

On introduit dans le ballon réactionnel des quantités appropriées de monomères, d'initiateur et de solvant. Le mélange réactionnel a été maintenu sous agitation constante, pendant un temps bien déterminé et à une température souhaitée.

La solution polymérique obtenue est ramenée à la température ambiante. Pour récupérer le polymère, on le fait précipité dans un excès d'un non solvant, maintenu sous agitation vigoureuse, mais aucune trace de polymère n'a été observée.

Tableau -03- : conditions de synthèse

Monomère (g)	Apiol (1)
Solvant (ml)	Toluène (10)
Initiateur (goutte)	Tétrachlorure d'étain (30)
Durée de polymérisation (mn)	240
Température de polymérisation (°C)	100
Non solvant	Méthanol
Polyapiol (g)	00
Rendement (%)	00

**-II- 3- Polymérisation du 4-vinylbenzylchloride :**

On introduit dans le ballon réactionnel des quantités appropriées de monomères, d'initiateur et de solvant. Le mélange réactionnel a été maintenu sous agitation constante, pendant un temps bien déterminé et sous une température constante.

La solution polymérique obtenue est ramenée à la température ambiante. Pour récupérer le polymère, on le fait précipité dans un excès d'un non solvant, maintenu sous agitation vigoureuse, la solution polymérique est ajoutée goutte à goutte le polymère précipité est isolé par filtration puis purifié par lavage dans le même précipitant, enfin séché dans l'étuve à 40° pendant 48 heure .

Tableau -04- : conditions de synthèse

Monomère (g)	4-VBC (0.5)
Solvant (ml)	Toluène (10)
Initiateur (goutte)	Tétrachlorure d'étain (30)
Durée de polymérisation (mn)	180
Température de polymérisation (°C)	150
Non solvant	Méthanol
Polymère (g)	Poly(4-vinylbenzylchloride) (0.5)
Rendement (%)	100

#### **-II- 4- Caractérisation du monomère et du polymère :**

Le seul polymère qu'on avait obtenu était bien le poly(4-vinylbenzylchloride), la caractérisation de ce polymère nous l'avons faite par détermination de la température de fusion, qui est située entre :130-135°C, alors que la température d'ébullition de l'isomère (3-vinylbenzylchloride) du monomère est de 229°C (36) qui ne doit pas être loin de celle de notre monomère.

Et aussi par IR, le polymère est dissous dans le chloroforme, une goutte de la solution est déposée sur une fenêtre de chlorure de sodium (NaCl), puis évaporation du solvant on obtient un film, alors que le monomère est déposé directement sur la pastille.

L'analyse des spectres obtenu nous a permis d'identifier les bandes d'absorptions suivantes :-Le monomère  $\gamma(\text{cm}^{-1})$  : 3100 ; 3000 ; 2890 ; 1625 ; 1580 ; 995 ; 835 ; 700.

-Le polymère  $\gamma(\text{cm}^{-1})$  : 3100 ; 3000-2900 ; 1580 ; 1430-1300 ; 700.

#### **-III- Synthèse de polymères par polycondensation**

##### **-III- 1- Montage de la polymérisation :**

Le montage réactionnel comporte un ballon tricol de 100ml muni d'un réfrigérant et d'une arrivée d'hélium (gaz), ce dernier passe par deux agents desséchants, l'acide sulfurique puis le chlorure de calcium qui sont schématisés sous forme d'un filtre.

Les monomères ont été purifiés par chromatographie sur colonne avant chaque réaction de polymérisation.

L'oxygène de l'air est déplacé par barbotage d'hélium, sous faible débit, pendant 15 à 20 mn avant l'introduction du ballon dans un bain thermostaté durant un temps bien déterminé (Voir la figure (04)).

##### **-III- 2- Préparation du polybutyléthylamine :**

On introduit dans le ballon réactionnel des quantités appropriées des deux monomères et d'initiateur. Le mélange réactionnel a été maintenu sous agitation constante, pendant un temps bien déterminé et à une température souhaitée.

La solution polymérique obtenue est ramenée à la température ambiante. Pour récupérer le polymère, on le fait précipité dans un excès d'un non solvant, maintenu sous agitation vigoureuse, il est ajouté à la solution polymérique, le polymère précipité est isolé par filtration sous vide puis purifié par lavage dans le même précipitant. enfin

séché dans l'étuve à 50°C pendant 48 heures. Par le même procédé, on avait préparé les autres polymères.

Tableau -05- : conditions de synthèse

Premier monomère (g)	1,2-dichloroéthane (2.30)
Deuxième monomère (g)	1,4-diaminobutane (1.30)
Initiateur (g)	Carbonate de potassium (2)
Durée de polymérisation (minutes)	240
Température de polymérisation (°C)	120
Non solvant	Eau distillée
Polymère (g)	Polybutyléthylamine (2.2)
Rendement (%)	88

### -III- 3- Préparation du polybutylhexylamine :

Tableau -06- : conditions de synthèse

Premier monomère (g)	1,6-dichlorohexane (2.70)
Deuxième monomère (g)	1,4-diaminobutane (1.03)
Initiateur (g)	Carbonate de potassium (2.40)
Durée de polymérisation (minutes)	120
Température de polymérisation (°C)	130
Non solvant	Eau distillée
Polymère (g)	Polybutylhexylamine (2.2)
Rendement (%)	88

### -III- 4- Préparation du polyéthylamine :

Tableau -07- : conditions de synthèse

Premier monomère (g)	1,2-dichloroéthane (10)
Deuxième monomère (g)	Ethylène1,2 -diamine (6)
Initiateur (g)	Carbonate de potassium (6.9)
Durée de polymérisation (minutes)	240
Température de polymérisation (°C)	120
Non solvant	Eau distillée
Polymère (g)	Polyéthylamine (1.8)
Rendement (%)	20.45

**-III- 5- Préparation du polyéthylhexylamine :**

Tableau -08- : conditions de synthèse

Premier monomère (g)	1,6-dichlorohexane (2.15)
Deuxième monomère (g)	Ethylène diamine (1.90)
Initiateur (g)	Carbonate de potassium (0.75)
Durée de polymérisation (minutes)	120
Température de polymérisation (°C)	120
Non solvant	Eau distillée
Polymère (g)	Polyéthylhexylamine (2.2)
Rendement (%)	88

**-III- 6- Caractérisation des monomères et des polymères :**

Nous avons regroupés les températures d'ébullition, et les principales absorptions en IR des monomères dans le tableau (09) suivant :

Le monomère	La température d'ébullition (°C)	Absorptions IR (cm <sup>-1</sup> )
1,2-éthylènediamine	118	3300, 3000, 1630
1,4-diaminobutane	158-160	3300, 3000, 1620
1,2-dichloroéthane	83	3050, 1450, 690
1,6-dichlorohexane	87-90	2900-3000, 700

Le tableau (10) suivant illustre les températures de fusion, et les principales absorptions en IR, des polymères :

Le polymère	La température de fusion (°C)	Absorptions IR (cm <sup>-1</sup> )
Polyéthylamine	194	3300, 3000
Polybutyléthylamine	205	3300, 3000
Polyéthylhexylamine	210	3300, 3000
Polybutylhexylamine	215	3300, 3000

La caractérisation de ces polymères a été faite aussi par voie spectrale, utilisant la spectroscopie IR qui analyse quantitativement et identifie les structures des molécules. Une petite quantité de chaque polymère est mélangée avec du bromure de potassium (10/100) avant d'en préparer une pastille utilisant une presse, afin d'être analysée. Alors qu'une goutte de chaque monomère est déposée directement sur la fenêtre de NaCl, pour réaliser son spectre.

# TROISIEME PARTIE :

## discussion des résultats

**Introduction :**

Nous avons choisi, dans toute la mesure du possible, d'apporter au monde des polymères de nouvelles techniques et de nouveaux produits<sup>5,6,7,8,16</sup> dont l'utilité est prouvée. Vu l'importance des plantes médicinales<sup>3,4,11,12</sup> et de leurs utilisations dans les divers domaines, notre objectif était d'arriver à un polymère à partir d'une substance naturelle (apiol), des polymères de cette origine on en a déjà synthétisé<sup>3,4</sup>, chose qui a été impossible dans notre cas. On avait essayé, suivant les données de la littérature<sup>37</sup> de modifier la structure de notre monomère (arriver à l'isoapiol à partir de l'apiol<sup>41</sup>, comme l'isoeugénol à partir de l'eugénol, ou comme l'estragol et l'anithol qui se trouvent simultanément dans la nature)<sup>4,37,40</sup>. Mais l'un des principaux reproches que l'on pourrait faire à la littérature<sup>4</sup>, est de n'aborder les phénomènes que par étapes trop prudentes, il ne faudra pas pourtant masquer les difficultés et laisser croire qu'une explication simple permet de rendre compte de tous les phénomènes observés. L'expérience était le point de départ visible que notre raisonnement essaye d'interpréter.

A partir de là, et comme nos méthodes d'investigation restent encore limitées, on avait fait recours à un monomère synthétique, qui se polymérise par le tétrachlorure d'étain, dont la structure est proche de celle de l'apiol pour arriver à comprendre la différence. Le poly(4-vinylbenzylchloride) est un polymère dont l'utilité et l'usage sont prouvés.

Nos autres polymères étaient déjà synthétisés<sup>18,42</sup>, mais pas à partir de nos monomères, ni par notre catalyseur et encore nos rendements sont différents des leurs.

Nous avons essayé de faire le synoptique de chaque synthèse, l'interprétation de chaque résultat et essayer de donner le mécanisme intime de chaque transformation qui ne peut être abordé qu'au niveau le plus simple.

**-I- Isolement, purification et identification de l'Apiol :****-I- 1- Isolement et purification :**

Nous avons pu isoler l'huile essentielle du persil par entraînement à la vapeur d'eau (plutôt une hydro- distillation) puis par extraction liquide- liquide utilisant le chloroforme. L'analyse de la composition de l'huile sur couche mince a montrée la présence d'une seule tâche, dont le facteur de rétention est de 0.70 (voir figure 03), ceci prouve l'existence d'un seul composé, et comme la tâche est d'une forme commette, nous avons procédé à la purification de l'huile par chromatographie sur colonne utilisant la silice 40 (70-230 mesh) et un mélange chloroforme- éther de pétrole (50 :50) comme éluant. Cette opération nous a permis d'isoler une seule et unique fraction contenant 100 % d'apiol, pour la vérification, nous avons effectué une autre analyse par CCM, dans les mêmes conditions, qui nous a révélée une seule tâche avec le même facteur de rétention (voir la figure 03).

**-I- 2- Identification de l'Apiol :**

L'apiol purifié précédemment est un liquide de couleur jaunâtre, à une odeur agréable sentant le persil, à moins de 10°C, il est solide sous forme de cristaux aiguilles, il bout à 290°C.

-L'analyse IR de l'apiol présente une bande d'absorption à 3060  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration des liaisons C-H éthylénique, une bande à 3000-2950  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de l'absorption des liaisons C-H oléfiniques, une bande à 1630 correspond à la vibration des liaisons C=C éthyléniques, une bande à 1500  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration des liaisons C=C aromatiques, une bande à 1270-1230  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration des liaisons Ar-O-R (éthers arylés) <sup>41</sup>.

Toutes ces données correspondent à la structure donnée par la littérature<sup>2, 37, 39</sup>.

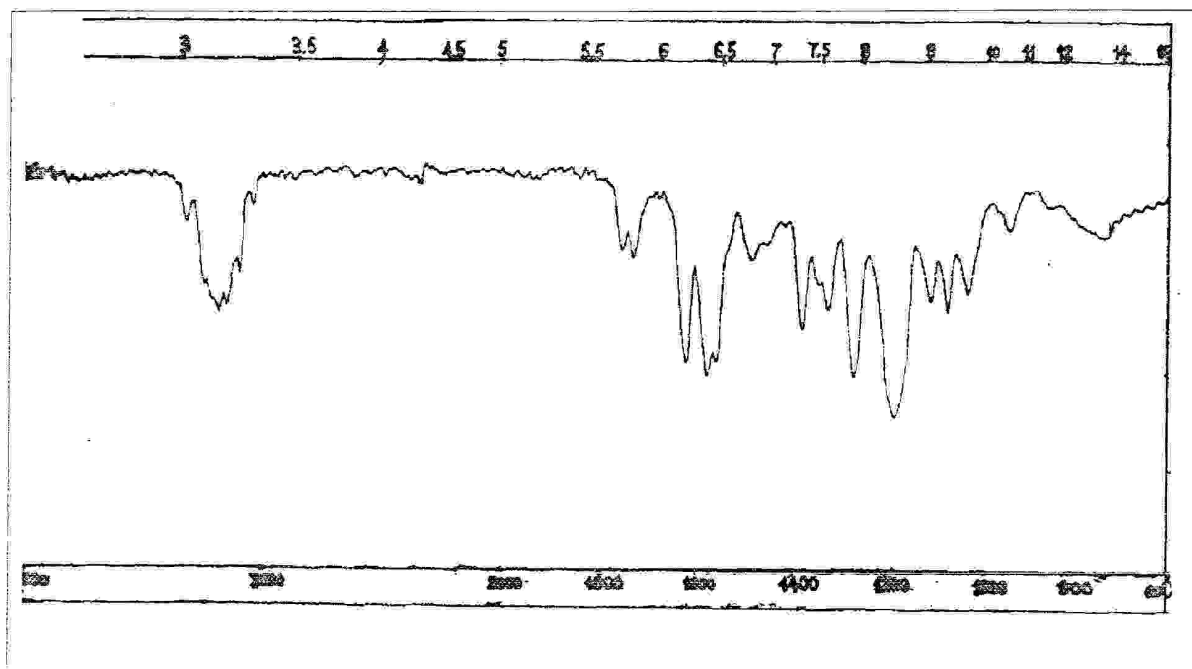
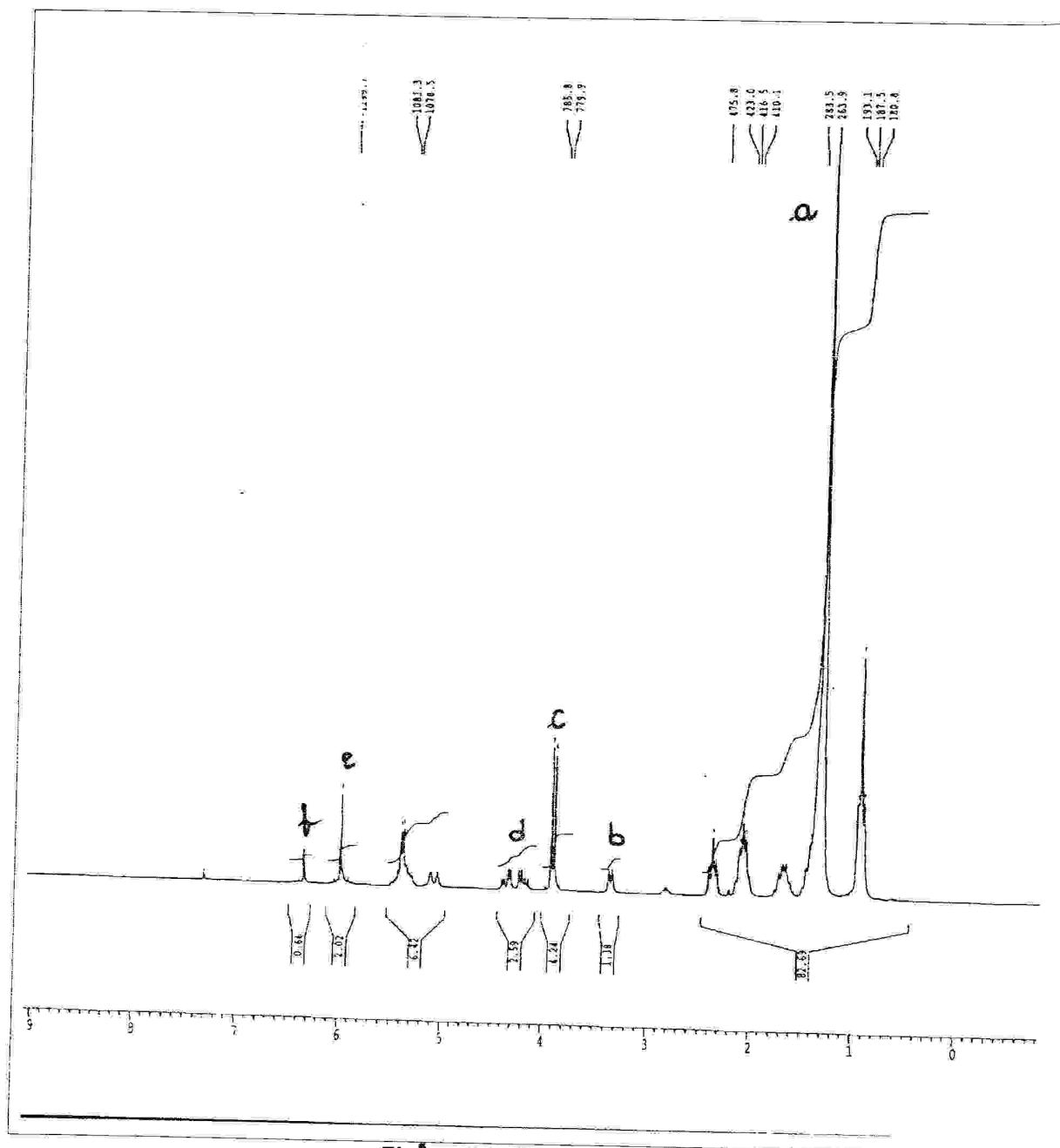
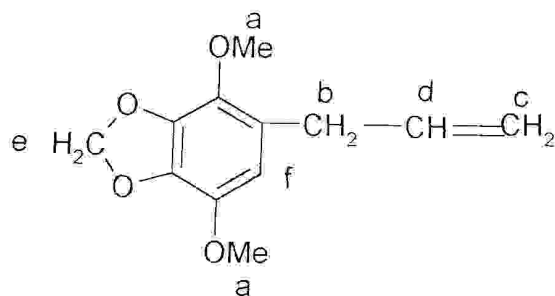
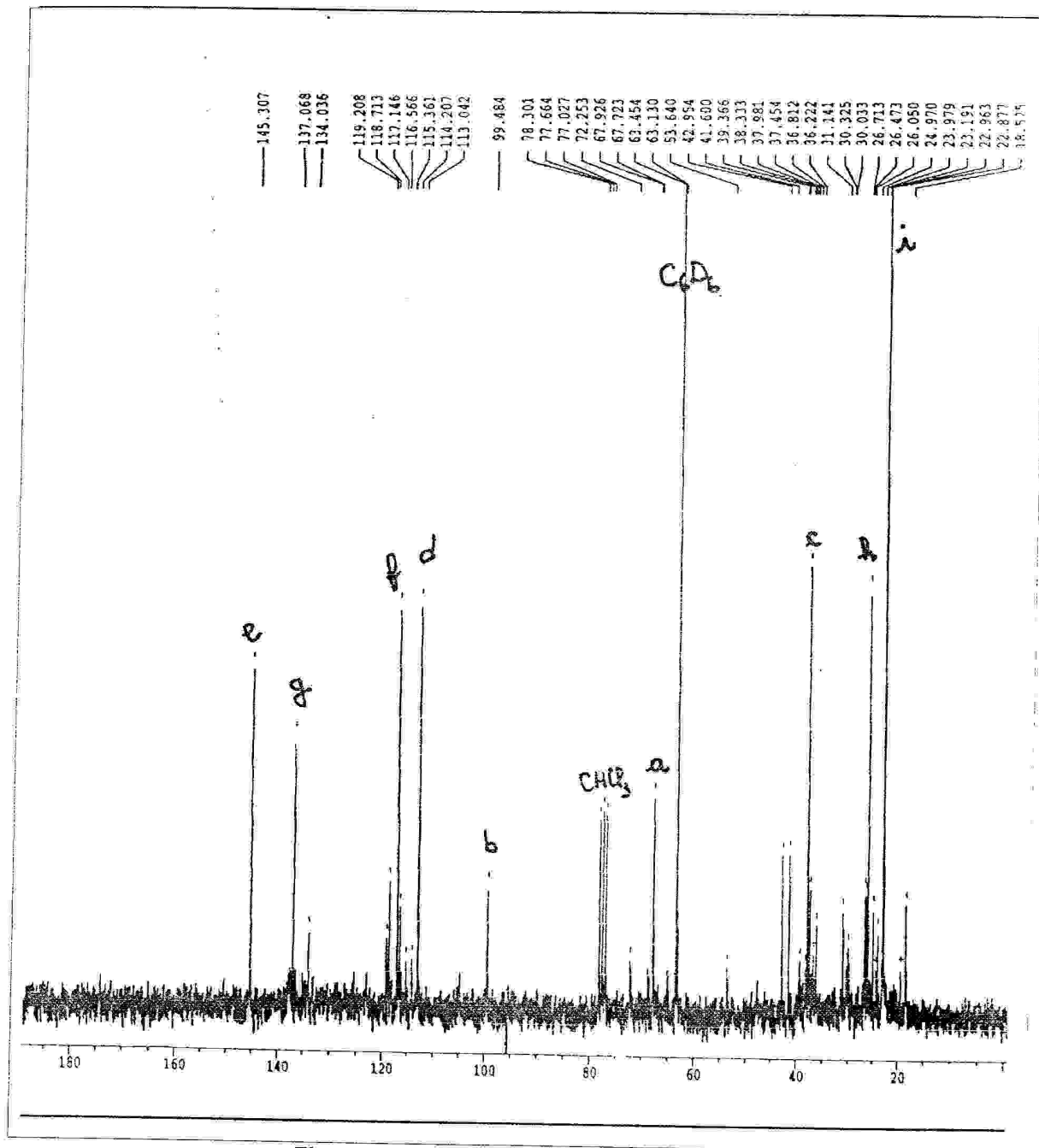
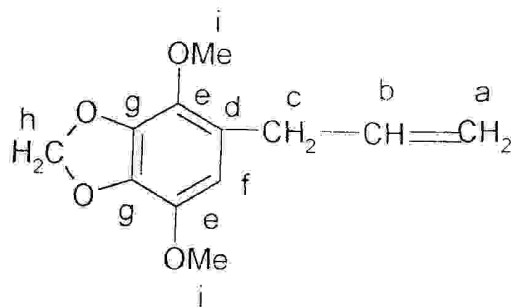


Figure 05 : Spectre 01 IR Apiol.

-Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'apiol présente un singulet de forte intensité à 1.3ppm correspondant aux H des deux groupements (a)  $\text{CH}_3\text{-O-}$ . Un doublet de faible intensité à 3.39ppm correspondant aux H du (b)  $\text{Ar-CH}_2\text{-C}$ . Un doublet moyen à 3.9ppm correspondant aux H du (c)  $\text{CH}_2=\text{C}$ . Un multiplet vers 4.25ppm correspondant aux H du (d)  $\text{C-CH}=\text{C}$ . Un singulet faible à 6ppm correspondant aux H du (e)  $\text{O-CH}_2\text{-O}$  et un singulet très faible à 6.35ppm correspondant au seul H aromatique (f). Les autres pics sont dus aux impuretés et au chloroforme dans lequel l'Apiol était dissous initialement.

-Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de l'Apiol présente le pic du C (i) du  $\text{CH}_3\text{-O}$  à 22ppm, le pic du  $\text{O-CH}_2\text{-O}$  (h) à 26ppm, le pic du  $-\text{CH}_2-$  (c) à 37.5ppm, le pic du  $\text{CH}_2=$  (a) à 67.5, le pic du  $-\text{CH}=\text{C}$  (b) à 99ppm, le pic du C (d) à 116 ppm, le pic du C (f) à 118ppm, le pic du C (g) à 137ppm et le pic du C (e) à 145.5. Le pic à 64ppm est celui du solvant  $\text{C}_6\text{D}_6$  et les trois pics vers 78ppm sont ceux du chloroforme dans lequel le produit était dissous initialement.

Figure 06 : Spectre 02 RMN  $^1\text{H}$  Apiole.

Figure 07 : Spectre 03 RMN  $^{13}\text{C}$  Apiole.

## -II- Polymérisation cationique

### -II- 1- Echec de la polymérisation de l'Apiol :

L'essai de la polymérisation de l'apiol, huile essentielle du persil, par voie cationique, utilisant le tétrachlorure d'étain comme initiateur et le toluène comme solvant, fus sans résultats, aucune trace de polymère ne s'est formée. La cause de cet échec est sûrement du à positionnement de la double liaison oléfinique, loin du noyau aromatique, non conjugués (généralement du à la position vinylique, position qui favorise la polymérisation)<sup>15,31,40,41</sup> alors la double liaison est moins active, moins sensible à la polymérisation. Aussi, un autre effet qui peut avoir une grande influence sur l'initiateur de polymérisation cationique, la présence des oxygènes dans la structure de l'apiol (4oxygènes) peut empoisonner l'action du catalyseur, au lieu d'initier la polymérisation, le tétrachlorure d'étain forme un complexe car il est électro- accepteur et l'oxygène est électro - donneur interne<sup>15,17</sup> se sont les seuls arguments qu'on puisse donner pour expliquer notre échec à la polymérisation de l'apiol<sup>41</sup>.

### -II- 2-Etude de la réaction de polymérisation du 4-vinylbenzylchloride

La polymérisation du 4-vinylchlorure de benzyle a été réalisée par voie cationique. l'initiateur est le tétrachlorure d'étain, dans le toluène, avait aboutit à un polymère qui s'est précipité dans le méthanol.

Nous avons étudié la synthèse de ce polymère pour arriver aux ultimes conditions qui donnent le plus grand rendement possible ce dernier qui a été estimé à 100% dans les meilleurs conditions.

#### -II- 2-1 Variation de la température :

Maintenant la concentration du catalyseur (30 gouttes soit 0.057mol/dm<sup>3</sup>) et la durée de réaction (03 heures) constants, la température a été variée en polymérisant 0.50g de monomère dans le toluène à chaque essai, les résultats sont regroupés dans le tableau (11) suivant :

N° d'essai	01	02	03	04	05	06	07
T (°C)	-10	00	14	70	110	150	180
Poids (g)	0.10	0.15	0.20	0.30	0.40	0.50	0.10

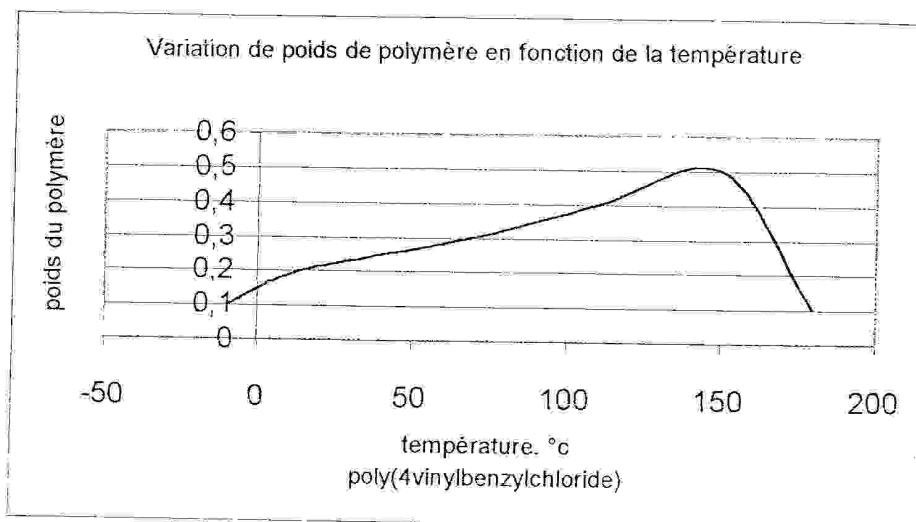


Figure 08 : Courbe -02-

Le meilleur rendement a été obtenu à une température de 150°C. Le graphe illustrant le rendement en fonction de la température, montre une augmentation du rendement avec la température, mais après, et à des températures supérieures à la maximale, il y a diminution du rendement. On peut interpréter cela par : au-delà de la température maximale les espèces catalysées sont inactives<sup>8,16</sup>.

### -II- 2-2 Variation du temps :

Maintenant la concentration du catalyseur (30 gouttes soit 0.057mol/dm<sup>3</sup>) et la température de réaction (150°C) constants, la période de réaction a été variée en polymérisant 0.50g de monomère dans le toluène à chaque essai, les résultats sont regroupés dans le tableau (12) suivant :

N° d'essai	01	02	03	04	05	06	07
Temps(mn)	30	60	90	120	180	300	360
Poids (g)	0.01	0.10	0.20	0.30	0.50	0.20	0.10

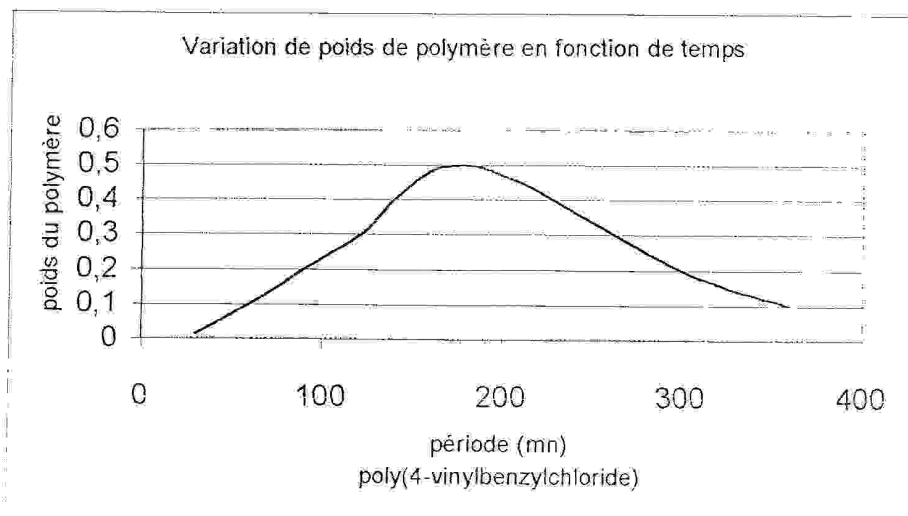


Figure 09 : Courbe -03-

Le rendement augmente avec le temps et atteint sa valeur maximale après 03heurs. Puis il diminue à l'effet de la dégradation thermique des chaînes polymériques par le facteur temps.

### -II- 2-3 Variation des concentrations du catalyseur :

Maintenant température de réaction (150°C) et la période de réaction (03heures). on fait varier la quantité du catalyseur en polymérisant 0.50g de monomère dans le toluène à chaque essai, les résultats sont regroupés dans le tableau (13) suivant :

N° d'essai	01	02	03	04	05
Catalyseur (gouttes)	10	20	30	40	50
Poids (g)	0.08	0.20	0.50	0.40	0.30

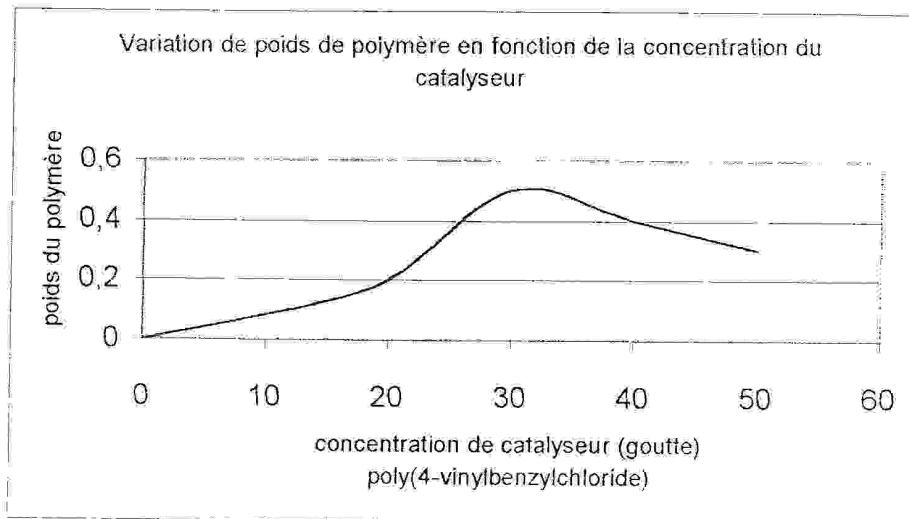
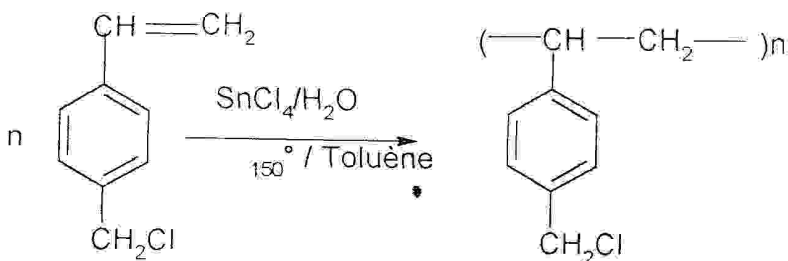


Figure 10 : Courbe -04-

On remarque que le rendement de la polymérisation augmente progressivement avec la concentration du catalyseur, sa valeur maximale est obtenue à 30 gouttes soit 0.057 mol/dm<sup>3</sup>, au-delà de cette valeur il diminue, phénomène de terminaison rapide<sup>8</sup>.

### -II- 3- Mécanisme de polymérisation :

La réaction globale peut se résumer comme suit :

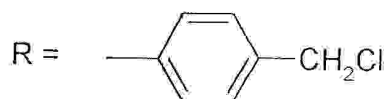
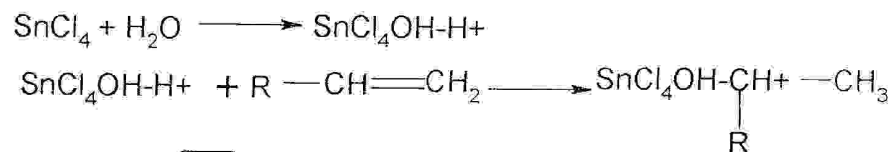


4-VinylBenzylChloride

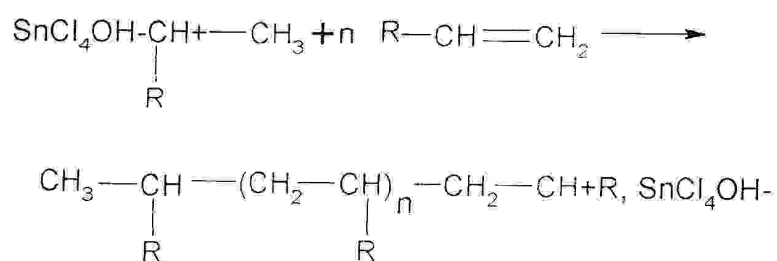
Poly(4-VinylBenzylChloride)

Le mécanisme de polymérisation cationique se déroule en trois étapes :

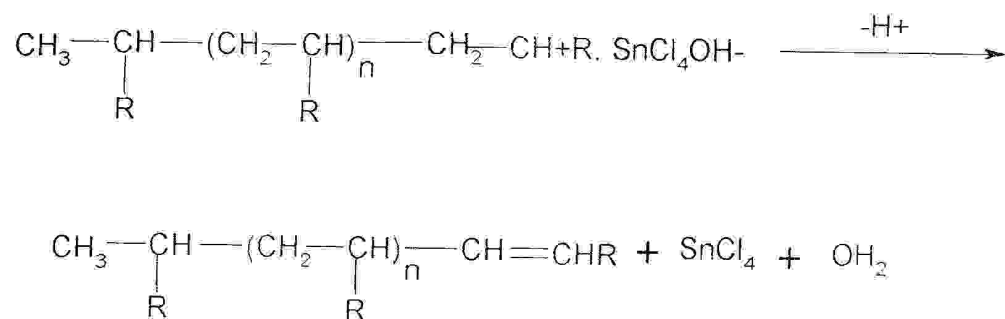
**Première étape :** Réaction d'amorçage



**Deuxième étape :** Réaction de propagation



**Troisième étape :** Réaction de terminaison



## -II 4- Caractérisation du monomère et du polymère :

Tableau -14- : bande d'absorptions caractéristiques du monomère

Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Type de vibration
A : 3100	C-H aryle : stretching
B : 3000-2900	C-H saturé
C : 2890	C-H éthylénique
D : 1625	C=C conjugué avec un aryle
E : 1580	C=C aromatique
F : 995	R-CH=CH <sub>2</sub> position vinyle
G : 835	Substitution para
H : 700	C-Cl

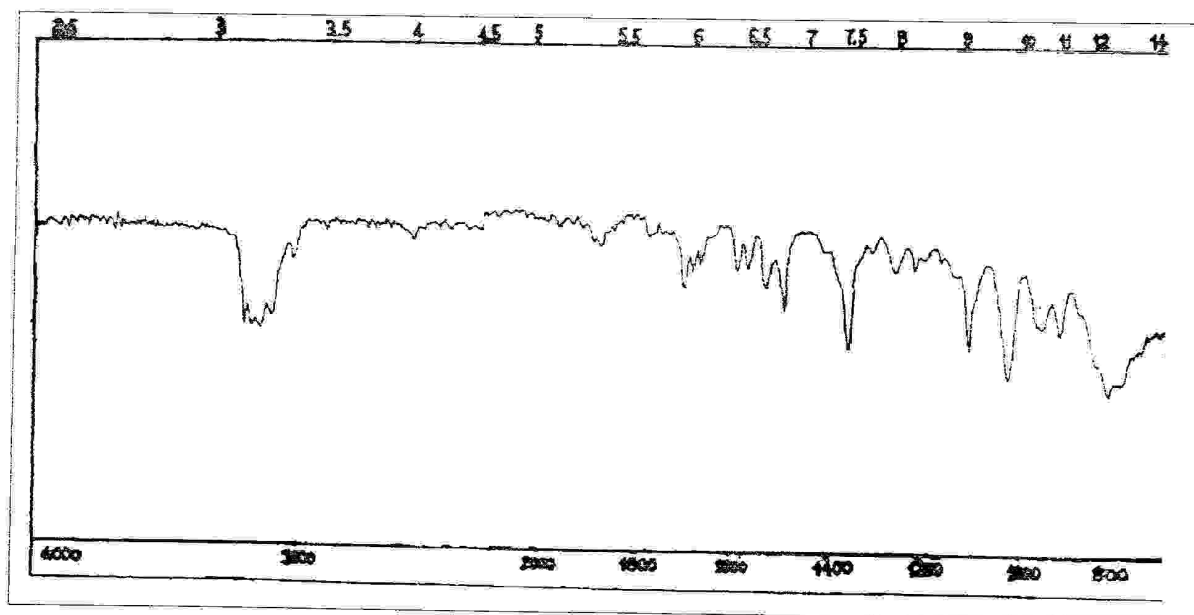


Figure 11 : Spectre 04 IR 4-Vinylbenzylchloride.

Tableau -15- : bande d'absorptions caractéristiques du polymère

Bande d'absorption $\text{cm}^{-1}$	Type de vibration
A : 3100	Ar-H stretching
B : 3000-2900	C-H saturé
C : 1580	C=C aromatique
D : 1430-1300	$\text{R}_3\text{C-H}$ déformation
E : 700	C-Cl

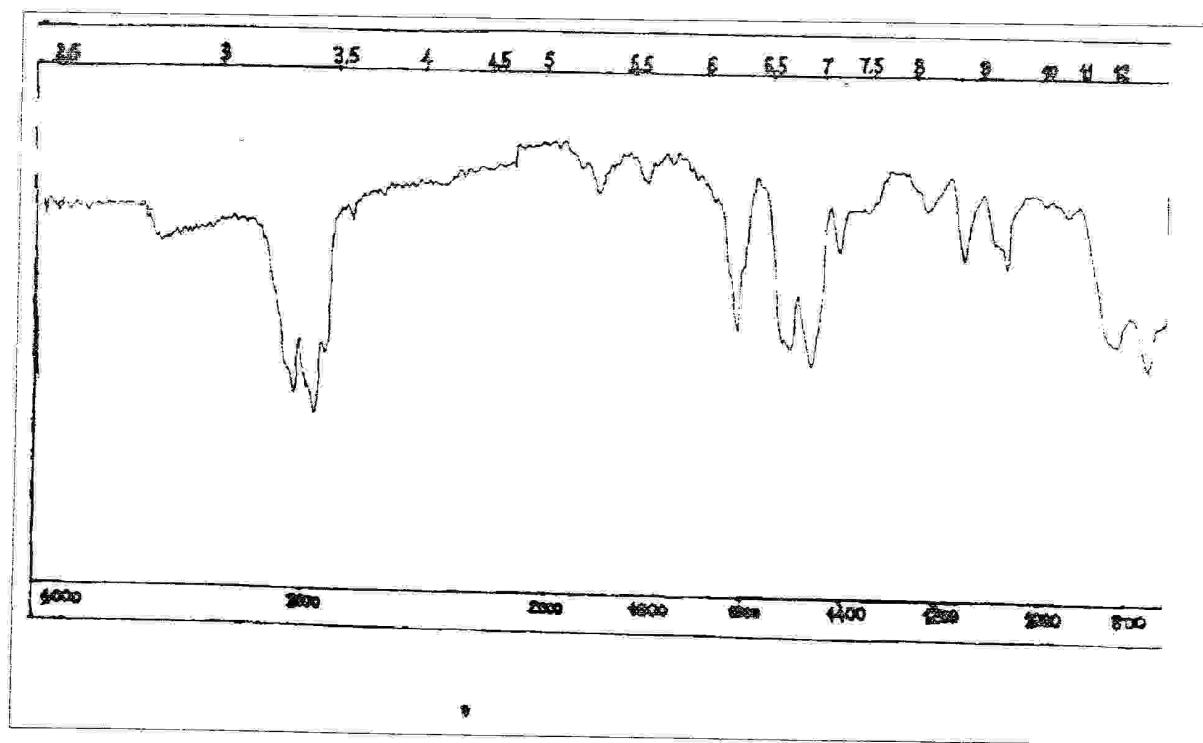


Figure 12 : Spectre 05 IR Poly(4-vinylbenzylchloride).

### -III- Polycondensations des polyamines

#### -III- 1- Etude des réactions de polymérisation :

Les effets de la température, du temps et des quantités du catalyseur<sup>9,30,32</sup> sur les rendements, ont été étudiés un par un, pour chaque polymère afin de trouver les meilleurs conditions qui donnent les meilleurs rendements.

#### -III- 1-1 Variation de la température :

**a-Polybutyléthylamine :** On avait fait varier la température, maintenant les autres paramètres constants : 2.15g du 1,2-dichloroéthane, 1.90g du 1,4-diaminobutane, 1.50g de carbonate de potassium, pendant 240mn. Le tableau (16) suivant illustre l'effet de la variation de la température sur le poids du polymère synthétisé.

N° d'essai	01	02	03	04	05	06	07	08
T (°C)	0	30	60	90	105	120	150	180
Poids (g)	0	0	0.08	0.2	0.8	0.2	0.5	0.2

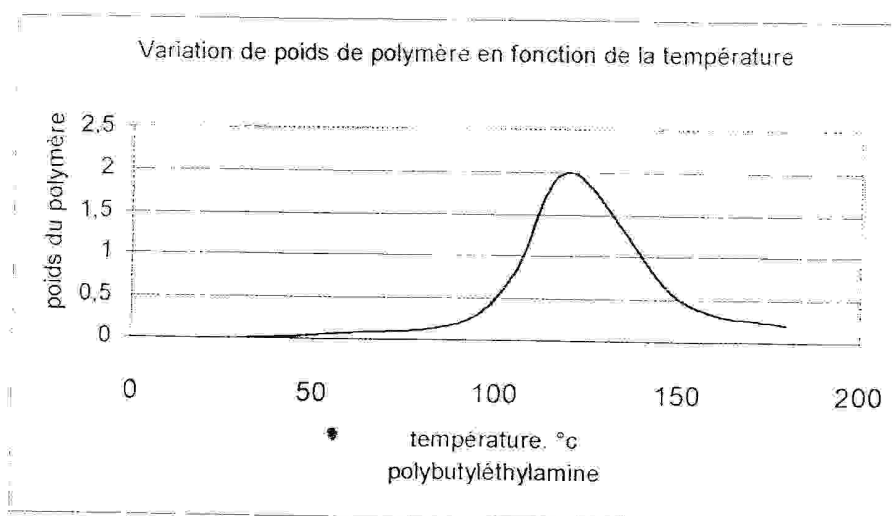


Figure 13 : Courbe -05-

A 120°C on avait obtenu le meilleur rendement, avant cette valeur on remarque une augmentation relativement faible en fonction de la température, au-delà de cette valeur il y a une baisse du rendement à l'effet de la dégradation thermique des chaînes polymériques.

**b-Polybutylhexylamine** : On avait fait varier la température, maintenant les autres paramètres constants : 1g du 1,6-dichlorohexane, 1.30g du 1,4-diaminobutane, 1g de carbonate de potassium et pendant 240mn. Le tableau (17) suivant illustre l'effet de la variation de la température sur le poids du polymère synthétisé.

N° d'essai	01	02	03	04	05	06	07	08
T (°C)	0	30	60	90	110	130	150	180
Poids (g)	00	00	0.1	0.2	01	2.2	1.8	1.3

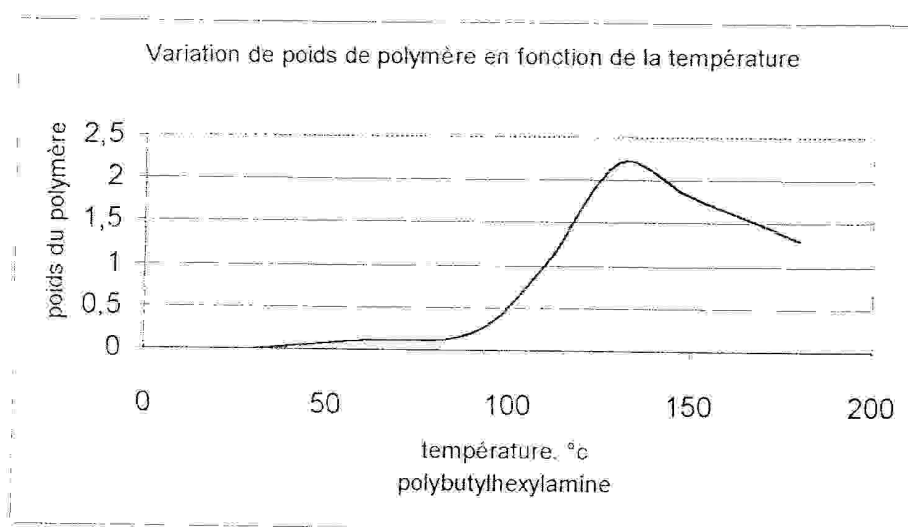


Figure 14 : Courbe -06-

Le meilleur rendement est obtenu vers 130°C, on remarque que l'augmentation et la baisse du graphe sont relativement faibles par rapport à la température.

**c-Polyéthylamine** : On avait fait varier la température, maintenant les autres paramètres constants : 10g du 1,2-dichloroéthane, 6g de l'éthylène1,2-diamine, 6.9g de carbonate de potassium et pendant un temps de 240mn. Le tableau (18) suivant illustre l'effet de la variation de la température sur le poids du polymère synthétisé.

N° d'essai	01	02	03	04	05	06	07
T (°C)	0	30	60	90	120	150	180
Poids (g)	0	0.1	0.3	0.5	1.6	0.3	0.2

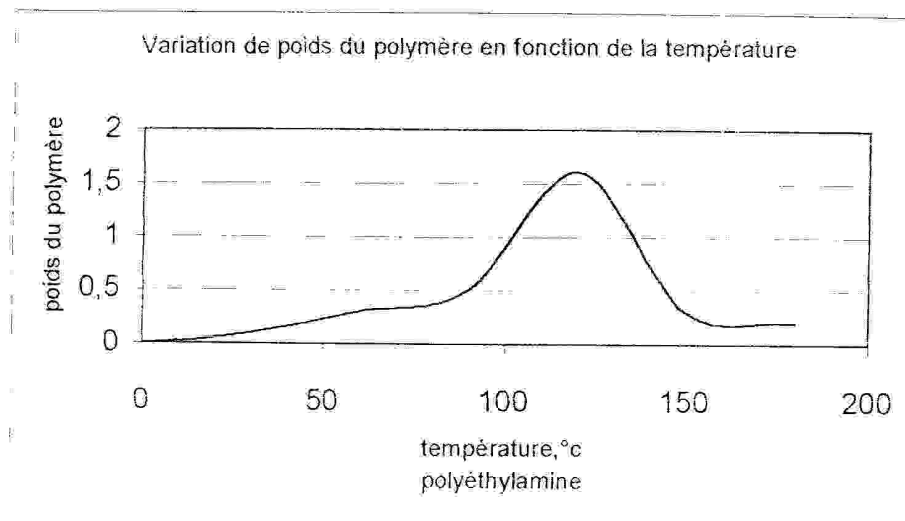


Figure 15 : Courbe -07-

Le poids du polymère augmente en augmentant la température jusqu' à la meilleure valeur à 120°C. puis, c'est le phénomène de la thermo- dégradation qui se manifeste, en augmentant la température le poids baisse.

**d-Polyéthylhexylamine** : On avait fait varier la température, maintenant les autres paramètres constants : 2.70g du 1,6-dichlorohexane, 1.03g de l'éthylène1,2-diamine, 1.20g de carbonate de potassium et pendant un temps de 120mn. Le tableau (19) suivant illustre l'effet de la variation de la température sur le poids du polymère synthétisé.

N° d'essai	01	02	03	04	05	06	07	08
T (°C)	0	30	60	90	105	120	150	180
Poids (g)	0	0	0.07	0.1	0.2	2	1.3	1

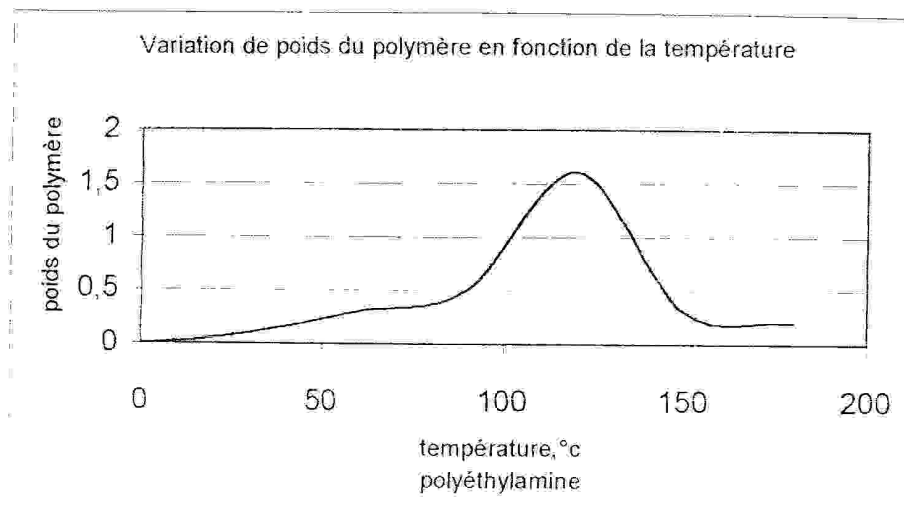


Figure 15 : Courbe -07-

Le poids du polymère augmente en augmentant la température jusqu' à la meilleure valeur à 120°C, puis, c'est le phénomène de la thermo- dégradation qui se manifeste, en augmentant la température le poids baisse.

**d-Polyéthylhexylamine :** On avait fait varier la température, maintenant les autres paramètres constants : 2.70g du 1,6-dichlorohexane, 1.03g de l'éthylène1,2-diamine, 1.20g de carbonate de potassium et pendant un temps de 120mn. Le tableau (19) suivant illustre l'effet de la variation de la température sur le poids du polymère synthétisé.

N° d'essai	01	02	03	04	05	06	07	08
T (°C)	0	30	60	90	105	120	150	180
Poids (g)	0	0	0.07	0.1	0.2	2	1.3	1

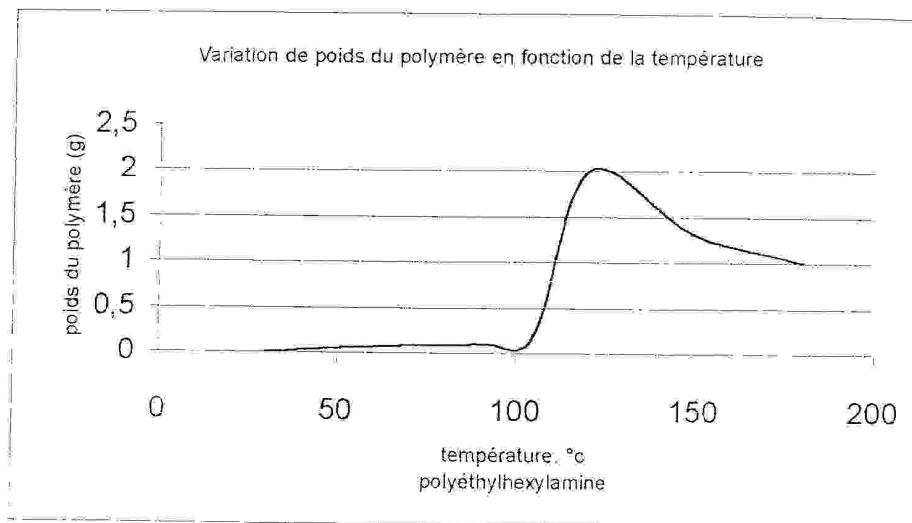


Figure 16 : Courbe -08-

Dans ce cas le meilleur rendement est obtenu à 120°C, avant cette valeur il y a augmentation du poids en fonction de la température mais après cette valeur il y a phénomène de thermo- dégradation.

### -III- 1-2 Variation du temps :

**a-Polybutyléthylamine :** On avait fait varier la période de réaction, maintenant les autres paramètres constants : 2.15g du 1,2-dichloroéthane, 1.9g du 1,4-diaminobutane, 1.50g de carbonate de potassium, à une température de 120°C. Le tableau (20) suivant illustre l'effet de la variation du temps sur le poids du polymère synthétisé.

N° d'essai	01	02	03	04	05	06	07	08
Temps (mn)	15	60	90	120	180	240	300	360
Poids (g)	0.01	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.8	0.3

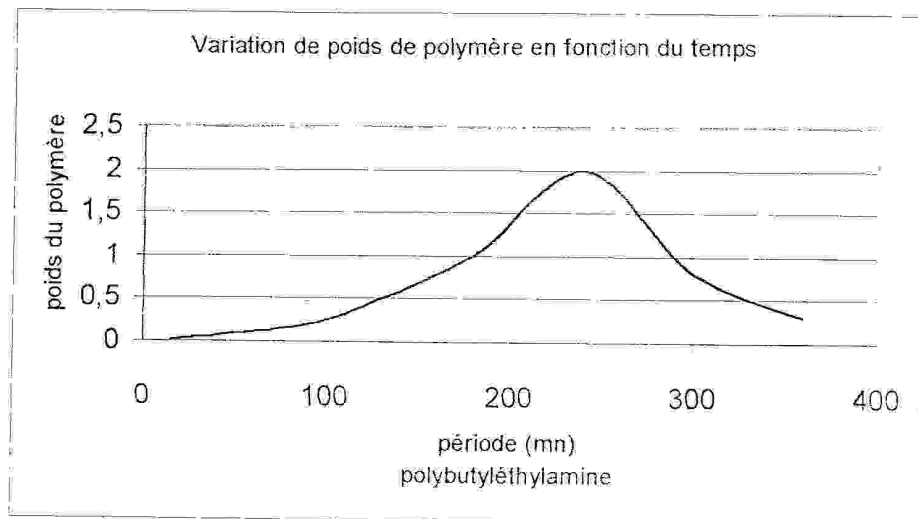


Figure 17 : Courbe -09-

On remarque que le graphe représente un maximal à 240mn, qui est le meilleur temps qui donne le plus grand rendement, mais après il y a thermodégradation.

**b-Polybutylhexylamine** : On avait fait varier la période de réaction, maintenant les autres paramètres constants : 2.30g du 1,6-dichlorohexane, 1.30g du 1,4-diaminobutane, 1g de carbonate de potassium à une température de 130°C. Le tableau (21) suivant illustre l'effet de la variation du temps sur le poids du polymère synthétisé.

N° d'essai	01	02	03	04	05	06	07
Temps (mn)	15	30	60	90	120	180	240
Poids (g)	0.3	0.7	1.2	02	2.2	1.8	1.5

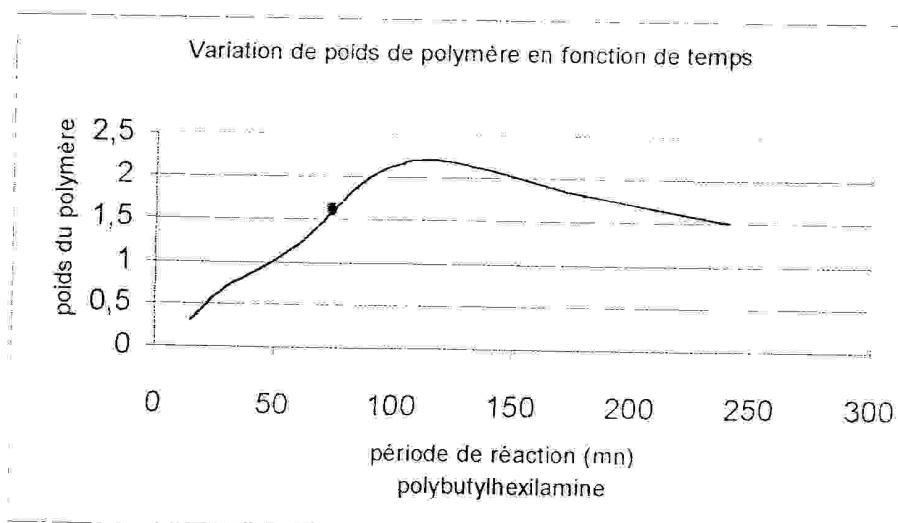


Figure 18 : Courbe -10-

D'après le graphe on constate qu'il y a augmentation du poids du polymère en fonction du temps jusqu'à une valeur maximale à 120 minutes puis il y a baisse à cause de la thermodégradation des chaînes du polymère à l'effet du facteur temps.

**c-Polyéthylamine:** On avait fait varier la période de réaction, maintenant les autres paramètres constants : 10g du 1,2-dichloroéthane, 6g de l'éthylène1,2-diamine, 6.9g de carbonate de potassium et à une température de 120°C. Le tableau (22) suivant illustre l'effet de la variation du temps sur le poids du polymère synthétisé.

N° d'essai	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	12	13
Temps (mn)	30	60	90	120	150	190	210	240	270	300	330	360
Poids (g)	0.07	0.1	0.2	0.5	0.7	0.9	1	1.8	0.7	0.35	0.3	0.2

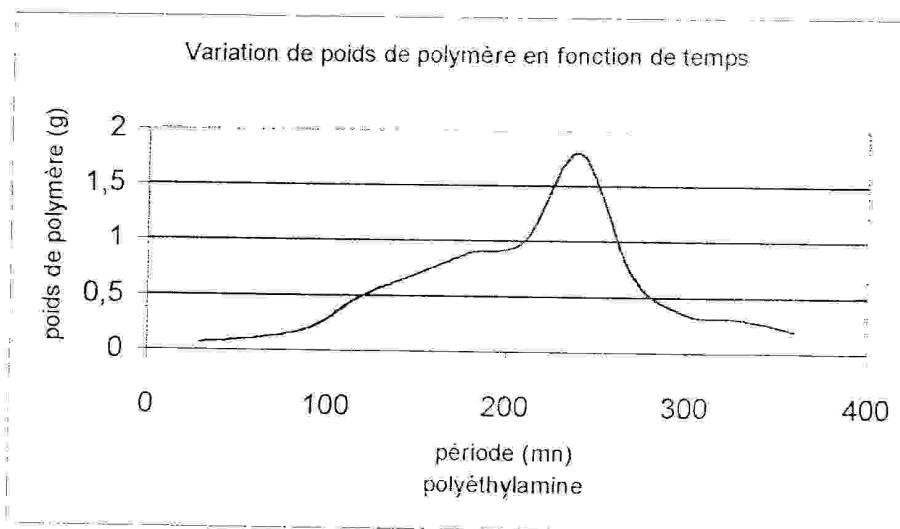


Figure 19 : Courbe -11-

On remarque que le poids du polymère augmente en fonction du temps jusqu'à le maximum qui est 240mn, et après il diminue à cause du phénomène de la thermodégradation des chaînes polymériques.

**d-Polyéthylhexylamine :** On avait fait varier la période de réaction, maintenant les autres paramètres constants : 2.70g du 1,6-dichlorohexane, 1.03g de l'éthylène1,2-diamine, 1.20g de carbonate de potassium et à une température de 120°C. Le tableau (23) suivant illustre l'effet de la variation du temps sur le poids du polymère synthétisé.

N° d'essai	01	02	03	04	05	06	07
Temps (mn)	15	30	60	90	120	180	240
Poids (g)	0.1	0.8	1.4	1.7	2	1.8	1

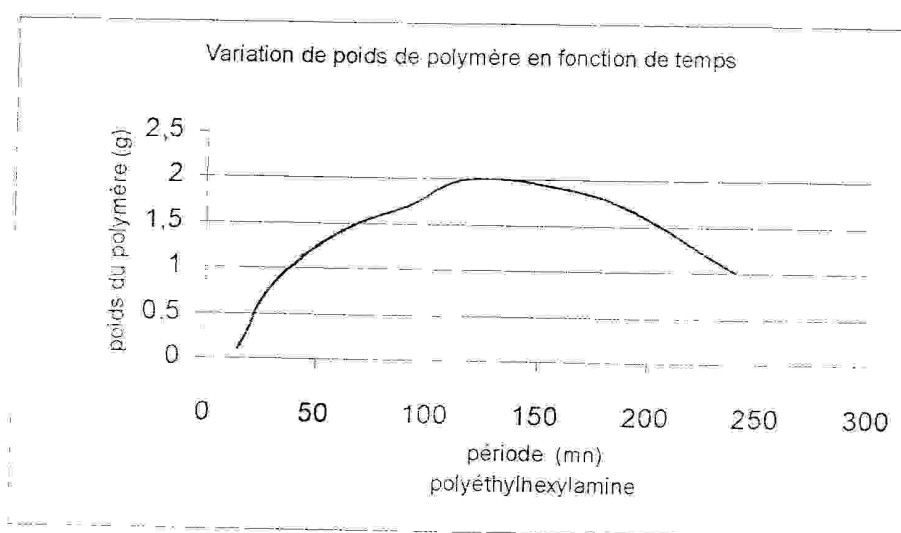


Figure 20 : Courbe -12-

On remarque que le rendement du polymère augmente avec le temps, jusqu'au meilleur rendement à 120 minutes, puis et par dégradation thermique le rendement diminue.

### -III- 1-3 Variation des concentrations du catalyseur :

a-Polybutyléthylamine : On avait fait varier les quantités de carbonate de potassium, maintenant les autres paramètres constants : 2.15g du 1,2-dichloroéthane, 1.90g du 1,4-diaminobutane, pendant 4heures et à une température de 120°C. Le tableau (24) suivant illustre l'effet de la variation des quantités du catalyseur sur le poids du polymère synthétisé.

N° d'essai	01	02	03	04	05	06
[cat]/[monomère]	00	0.25	0.5	01	02	04
Poids (g)	1.3	2.2	02	1.5	0.5	0.2

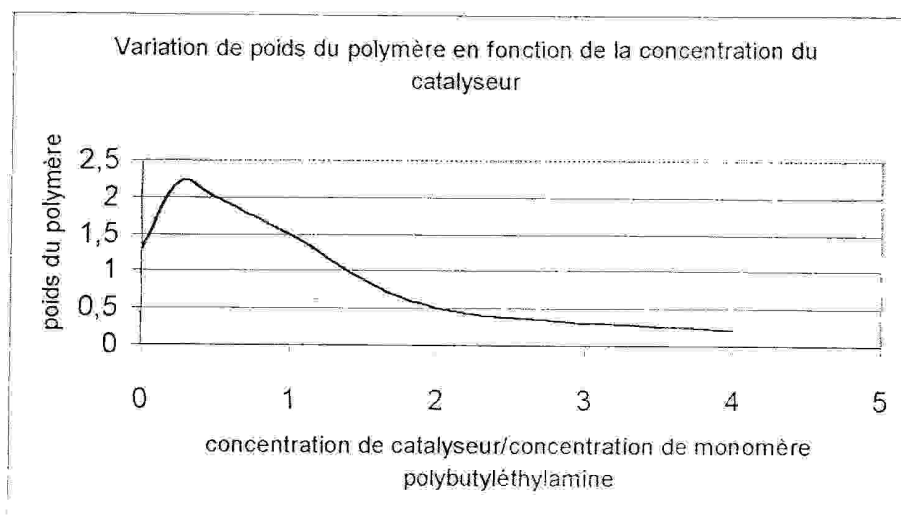


Figure 21 : Courbe -13-

La courbe démontre, que sans l'addition du catalyseur il y a réaction de polymérisation. Mais l'ajout de carbonate de potassium fait augmenter le rendement jusqu'à une valeur maximale où il y a le plus grand rendement, pour des quantités stoechiométriques des deux monomères il faut que  $[\text{catalyseur}]/[\text{monomère}] = 0.25$ , au-delà de cette valeur le rendement baisse progressivement à cause de l'encombrement exercé par les grandes quantités de carbonate de potassium.

**b-Polybutylhexylamine :** On avait fait varier les quantités de carbonate de potassium, maintenant les autres paramètres constants : 2.30g du 1,6-dichlorohexane, 1.30g du 1.4-diaminobutane, pendant 2heurs et à une température de 130°C. Le tableau (25) suivant illustre l'effet de la variation du temps sur le poids du polymère synthétisé.

N° d'essai	01	02	03	04	05	06
[cat]/[monomère]	00	0.25	0.5	01	02	04
Poids (g)	1.3	1.6	02	2.2	01	0.7

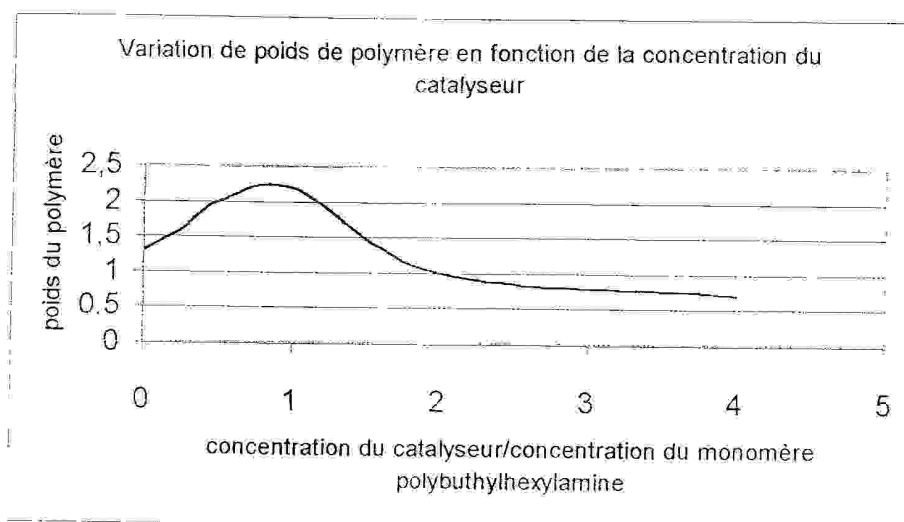


Figure 22 : Courbe -14-

Cette courbe montre une augmentation du rendement on ajoutant le carbonate de potassium jusqu'à une valeur maximale. Il faut des quantités stoechiométriques des deux monomères et du catalyseur c'est-à-dire  $[\text{catalyseur}]/[\text{monomère}] = 1$ , puis le poids du polymère baisse à cause de l'encombrement dû à la présence de grandes quantités de carbonate de potassium.

**c-Polyéthylamine** : On avait fait varier les quantités du catalyseur, maintenant les autres paramètres constants : 10g du 1,2-dichloroéthane, 6g de l'éthylène 1,2-diamine, pendant 4 heures et à une température de 120°C. Le tableau (26) suivant illustre l'effet de la variation des quantités du catalyseur sur le poids du polymère synthétisé.

N° d'essai	01	02	03	04	05	06
[cat]/[monomère]	0.0625	0.125	0.25	0.5	01	02
Poids (g)	0.9	1	1.4	1.8	1.7	0.7

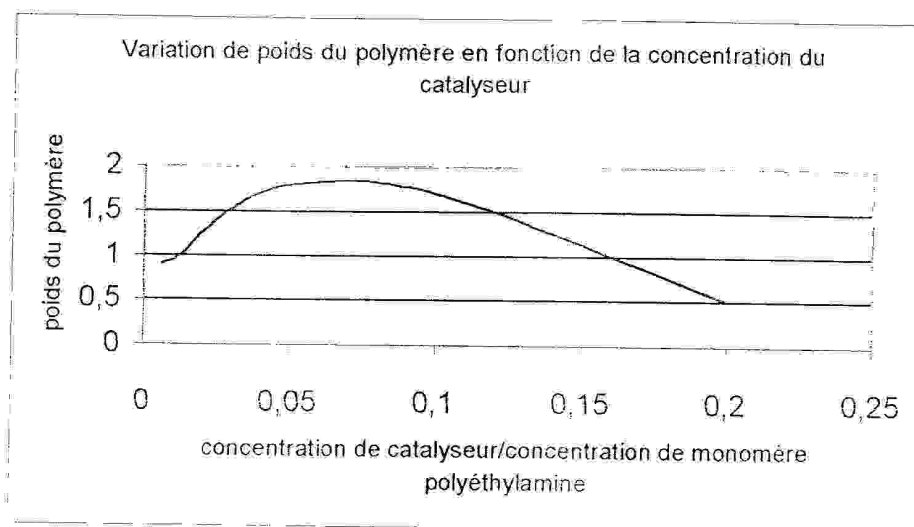


Figure 23 : Courbe -15-

Ce graphe représente une augmentation du poids du polymère en fonction des quantités du catalyseur, jusqu'à une valeur maximale, pour des quantités stoechiométriques des deux monomères il faut que  $[\text{catalyseur}]/[\text{monomère}] = 0,5$ , après cette valeur il y a diminution du rendement à cause de l'encombrement dû aux grandes quantités du catalyseur.

**d-Polyéthylhexylamine** : On avait fait varier les quantités du catalyseur, maintenant les autres paramètres constants : 2.70g du 1,6-dichlorohexane, 1.03g de l'éthylène1.2-diamine, pendant 2heurs et à une température de 120°C. Le tableau (27) suivant illustre l'effet de la variation des quantités de carbonate de potassium sur le poids du polymère synthétisé.

N° d'essai	01	02	03	04	05	06
[cat]/[monomère]	00	0.25	0.5	01	02	04
Poids (g)	0.6	0.8	02	2.2	01	0.5

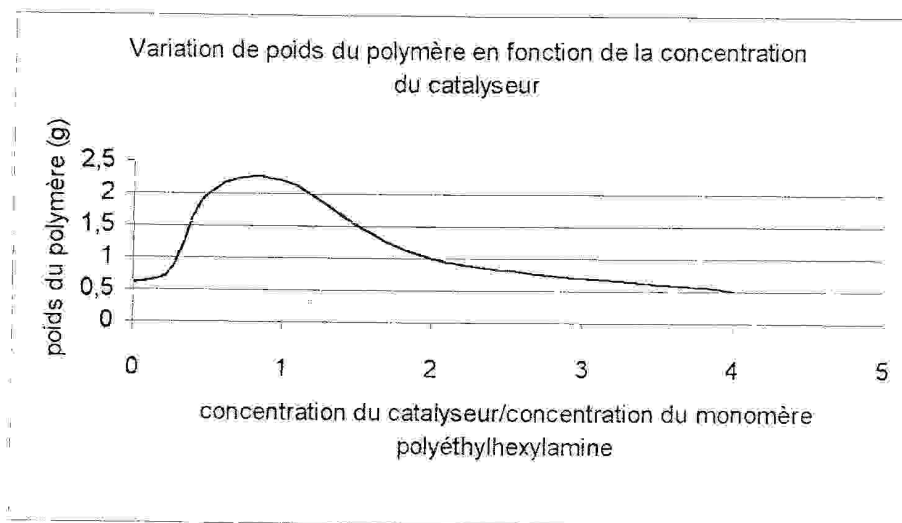


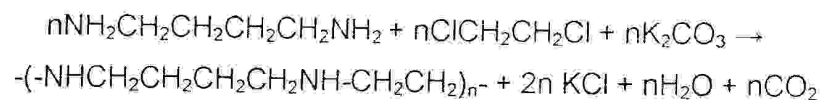
Figure 24 : Courbe -16-

Cette courbe, réalisée à partir du tableau, montre une augmentation du poids du polymère en fonction des quantités du catalyseur jusqu'à la valeur maximale qui donne le plus grand rendement, il faut des quantités stoechiométriques des deux monomères et du catalyseur c'est-à-dire  $[\text{catalyseur}]/[\text{monomère}]=1$ , mais après les quantités de carbonate de potassium deviennent encombrantes et diminuent les chances de rencontre entre les deux monomères d'où une baisse du rendement.

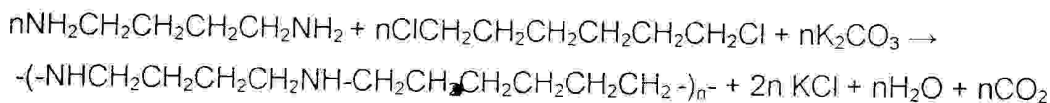
### -III- 2- Mécanismes des polymérisations :

-Les réactions globales sont les suivantes :

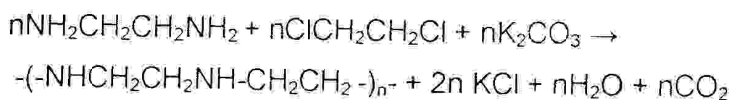
#### a-Polybutyléthylamine :



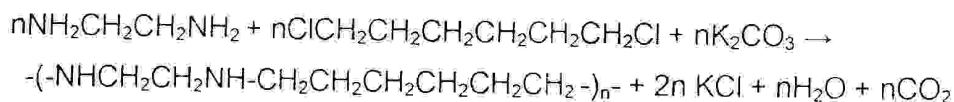
#### b-Polybutylhexylamine:



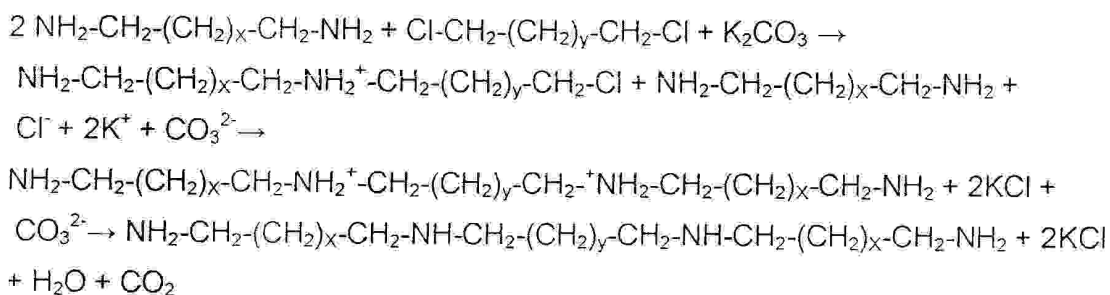
#### c-Polyéthylamine:



#### d-Polyéthylhexylamine:



-Le mécanisme de ce genre de réaction peut être le suivant :



Et ainsi de suite,  $x = 0, 2$  et  $y = 0, 6$ .

### -III- 3- Comparaison:

On étudiant les influences de certains paramètres sur la synthèse de nos éventuels polymères, on avait choisit de faire des comparaisons suivant les paramètres et les rendements.

- 1- L'effet de la variation de la température sur la synthèse de chaque polymère nous a conduit au quatre ultimes températures aux quelles s'associent les rendements les plus élevés. On remarque que ces températures sont dans la même marge ( $120^\circ$ ,  $130^\circ$ ), cette dernière qui contient les températures d'ébullition des monomères<sup>30, 32</sup>.
- 2- L'effet de la variation du temps sur la synthèse des polymères, deux de ces polymères, dont l'un de leurs deux monomères (le 1,2- dichloroéthane) est le même, ont donnés leurs plus grand rendement pendant la même période de réaction (soit 4heurs). Le même phénomène est observé avec les deux autres polymères, dont l'un de leurs deux monomères (l'éthylène diamine) est le même, leurs rendements les plus importants sont observés vers 120 minutes (soit deux heures).
- 3- L'effet des concentrations du catalyseur (carbonate de potassium), était plus complexe à interpréter, bien sûr on utilise le carbonate de potassium pour qu'il nous débarrasse du HCl formé<sup>30, 32</sup> lors de la réaction de l'amine sur le carbone porteur de chlore. On a démarré avec des quantités équimolaires (stoechiométriques) des deux monomères pour chaque polymère. Le meilleur rendement de la réaction de 1,2-dichloroéthane et le 1,2-éthylènediamine nécessitait une fraction [catalyseur]/[monomère]=1/2, mais lorsqu'il s'agissait du 1,2-dichloroéthane avec le 1,4-diaminobutane, cette fraction correspondait à 1/4. Cela peut être interprété par le fait que la réaction des groupements amines du 1,4-diaminobutane sur le 1,2-dichloroéthane se fait plus

aisément que celle des amines du 1,2-éthylènediamine sur le 1,2-dichloroéthane à cause de l'effet d'induction fort dans la molécule du 1,4-diaminobutane<sup>9</sup>. Malgré que théoriquement ces deux réactions ont besoin de fractions [catalyseur]/[monomère]=1, pratiquement ces fractions sont inférieures à 1, on peut argumenter cela par le fait que la formation du sel d'ammonium n'est pas rapide alors une quantité de HCl peut se volatiliser à l'effet de chauffage.

Dans le cas de la réaction du 1,6-dichlorohexane avec les deux monomères diamines (1,4-diaminobutane et 1,2-éthylènediamine), la fraction [catalyseur]/[monomère]=1 dans les deux cas<sup>9</sup>. Cela veut dire que malgré que les espèces des mélanges réactionnels sont actives (le départ du chlore se fait aisément à cause de la longue chaîne du 1,6-dichlorohexane), les réactions ne peuvent être quasi complètes (meilleurs rendements) que par élimination du HCl par le carbonate de potassium, car le sel d'ammonium se forme plus rapidement que dans les deux autres cas et donne un effet inhibitif à la réaction.

4-Les rendements des quatre synthèses dépendent de la nature des monomères,

Le polyéthylamine : 20.45 % et c'est le plus faible rendement parmi tous les autres.

Le polybutyléthylamine : 88 %

Le polybutylhexylamine : 88 %

Le polyéthylhexylamine : 88 %

Cela veut dire que la réaction du 1,2-dichloroéthane avec le 1,2-diaminoéthane est limitée (donne un rendement bien déterminé) et ne peut être complète.

Mais en changeant l'un des deux derniers monomères, la réaction de polymérisation est quasi-totale (rendement 88 %). Cela nous conduit à conclure que l'activité du 1,6-dichlorohexane (la tendance de départ de ses halogènes<sup>23</sup>) est plus grande que celle du 1,2-dichloroéthane sûrement à cause de l'effet d'induction<sup>24</sup> exercé par les groupements CH<sub>2</sub>. Et encore, l'activité du 1,4-diaminobutane (la tendance d'attaque de ses groupements amines<sup>22</sup>) est plus grande que celle du 1,2-diaminoéthane, à cause du même effet.

5-Quand aux températures de fusions, on remarque qu'elles augmentent suivant la longueur de la chaîne des motifs des polymères<sup>20, 22, 23, 24, 28</sup>.

**-IV- Caractérisation des monomères et des polymères****-IV- 1- Par Infrarouge <sup>(19)</sup> :****a-1,2-éthylènediamine :**

Tableau -28- : Bande d'absorptions caractéristiques

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Type de vibration
A : 3300	N-H stretching
B : 3000	C-H stretching
C : 1630	N-H bending

**b-1,4-diaminobutane :**

Tableau -29- : Bande d'absorptions caractéristiques

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Type de vibration
A : 3300	N-H stretching
B : 3000	C-H stretching
C : 1620	N-H bending

**c-1,2-dichloroéthane :**

Tableau -30- : Bande d'absorptions caractéristiques

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Type de vibration
A : 3050	C-H stretching
B : 1450	C-H déformation
C : 690	C-Cl

**d-1,6-dichlorohexane :**

Tableau -31- : Bande d'absorptions caractéristiques

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Type de vibration
A : 2900-3000	C-H stretching
B : 700	C-Cl

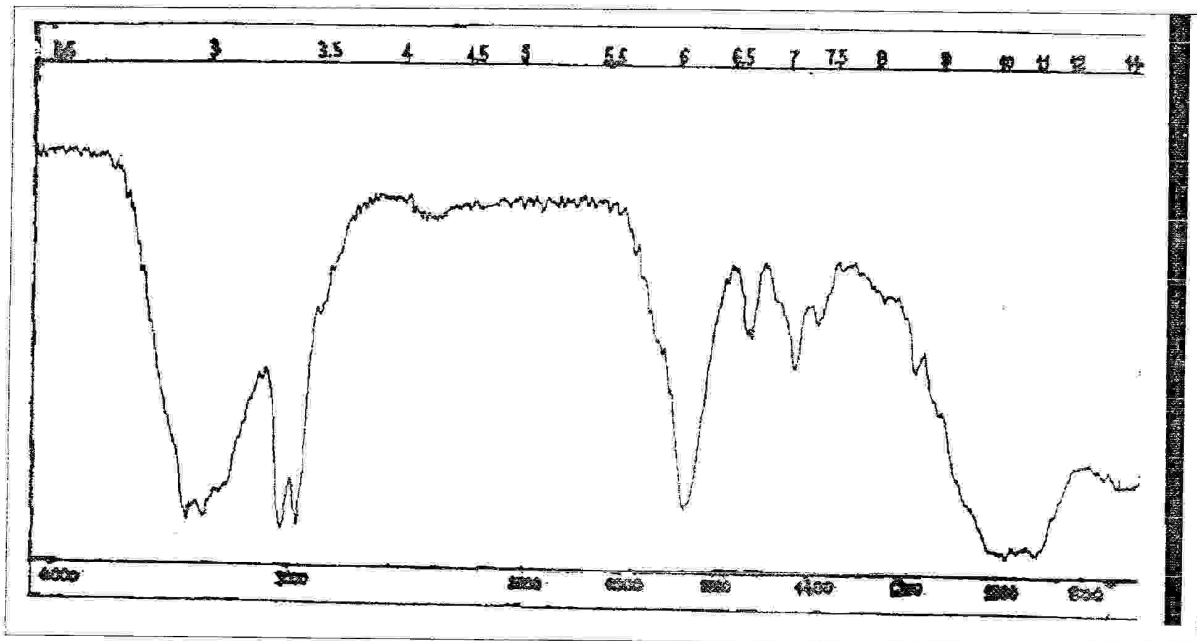


Figure 25 : Spectre 06 IR Ethylènediamine.

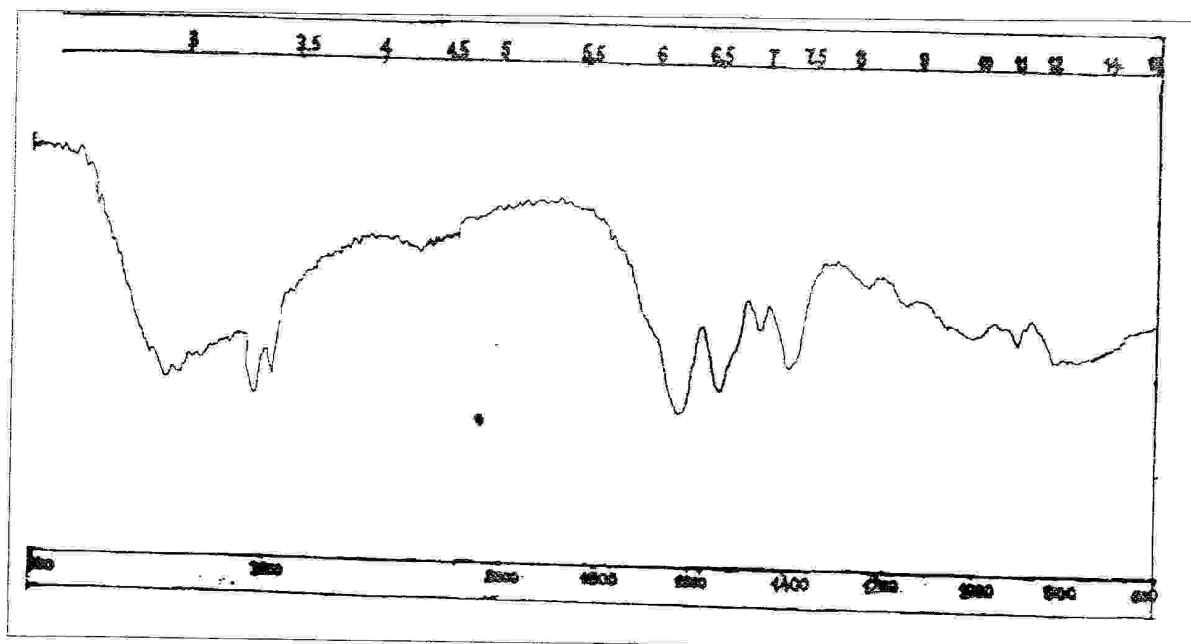


Figure 26 : Spectre 05 IR 1,4-diaminobutane.

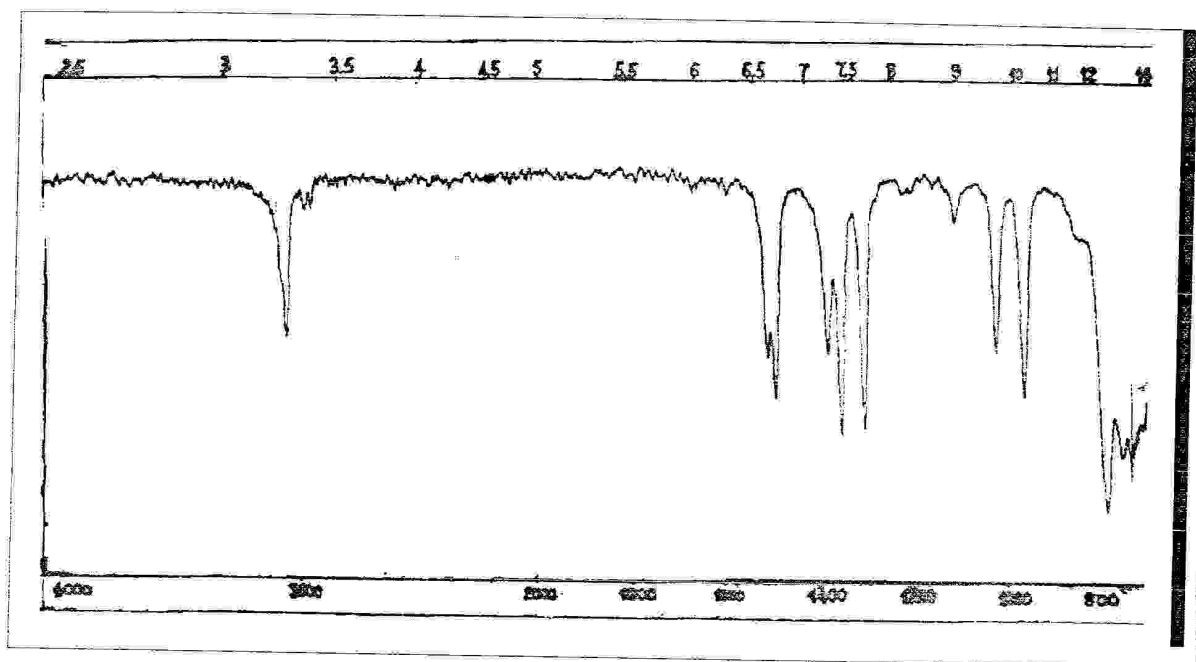


Figure 27 : Spectre 08 IR 1,2-dichloroéthane.

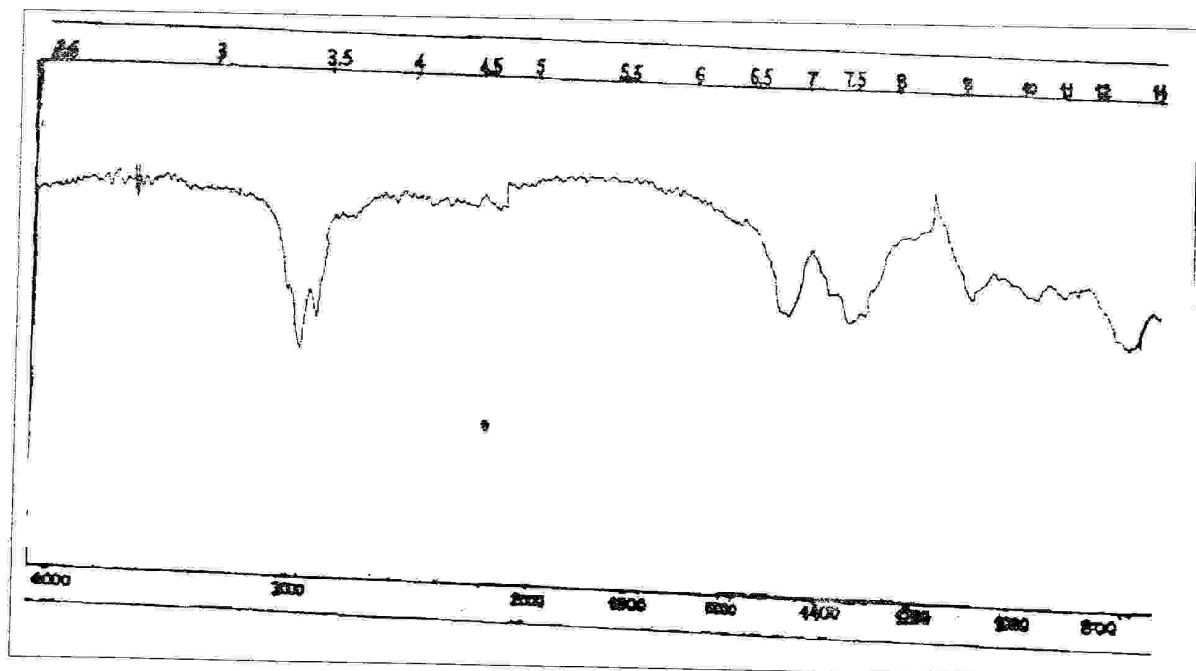


Figure 28 : Spectre 09 IR 1,6-dichlorohexane.

**e-Polybutyléthylamine :**

Tableau-32- : Bande d'absorptions caractéristiques

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Type de vibration
3500-3000	N-H stretching du groupement-NH-
2923-2850	C-H du groupement N-CH <sub>2</sub>
1652-1600	N-H bending du groupement -NH <sub>2</sub>
1580-1490	N-H bending du groupement -NH-

Le spectre de ce polymère montre qu'il y a présence des 2 groupements :-NH- et -NH<sub>2</sub>. Le premier est caractéristique du polyamine et le second est attribué aux fins des chaînes polymériques ; le fait que la bande de ce dernier groupe soit importante dans le spectre, nous mène à penser que le Dp de ce polymère est faible.

**f-Polybutylhexylamine :**

Tableau -33- : Bande d'absorptions caractéristiques

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Type de vibration
3419	N-H stretching du -NH-
2931-2856	C-H du groupement N-CH <sub>2</sub> -
1650-1616	N-H bending du -NH <sub>2</sub>
1558-1471	N-H bending du -NH-

La présence du groupement -NH- dans la structure du polymère est évidente. celle du -NH<sub>2</sub> nous mène à penser que les chaînes polymériques finissent par un groupement amine ; dans ce cas précis la bande d'absorption de ce groupement est très faible, ce qui veut dire que le Dp est élevé.

**g-Polyéthylamine :**

Tableau -34- : Bande d'absorptions caractéristiques

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Type de vibration
3382	N-H stretching du -NH-
2949-2825	C-H du N-CH <sub>2</sub> -
1600	N-H bending du -NH <sub>2</sub>
1558-1456	N-H bending du -NH-

Le spectre de ce polymère met en évidence la présence de la structure d'un polyamine. La faible bande caractéristique du -NH<sub>2</sub> démontre un Dp faible.

**n-Polyéthylhexylamine :**

Tableau -35- : Bandes d'absorption caractéristiques

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Type de vibration
3851-3500	N-H stretching du-NH-
2800	C-H du N-CH <sub>2</sub> -
1690-1610	N-H bending du -NH <sub>2</sub>
1568-1456	N-H bending du -NH-

Ce polyamine a un Dp faible car la bande caractéristique du -NH<sub>2</sub> est forte.

**-IV- 2- Images des polymères obtenues par microscope électronique :**

La structure des quatre polymères vus sous le microscope électronique montrent qu'il s'agit de polymères solides semi-cristallins avec des régions cristallines et des régions amorphes en proportions différentes selon le polymère :

- polybutyléthylamine : région cristalline prépondérante
- polybutylhexylamine : région cristalline prépondérante
- polyéthylamine : région cristalline et région amorphe en égale proportion
- polyéthylhexylamine : région amorphe prépondérante

Cette diversité s'explique par la différence des températures de polymérisation de ces polymères.

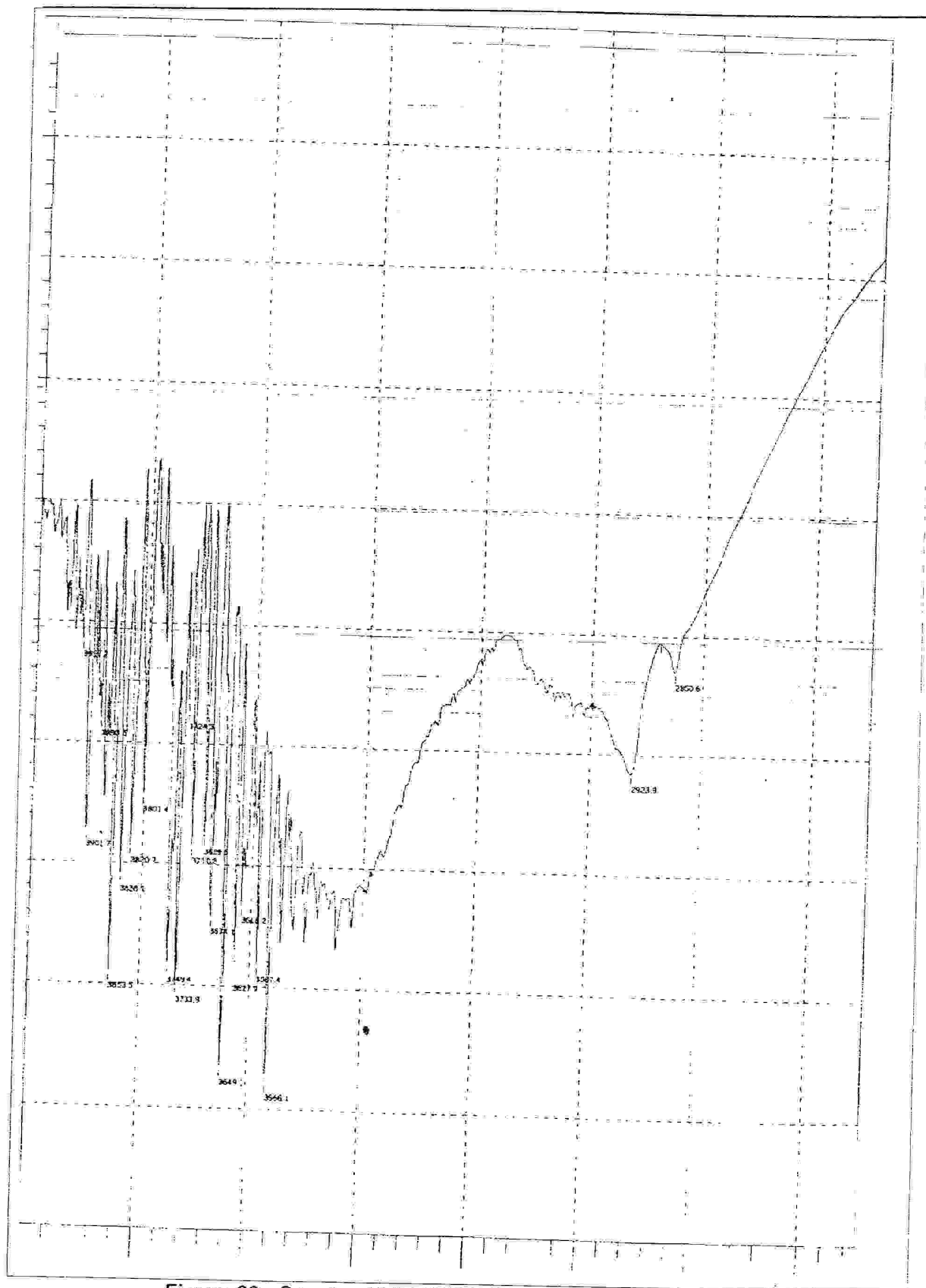


Figure 29 : Spectre 10 IR (2000-4000)polybutyléthylamine.

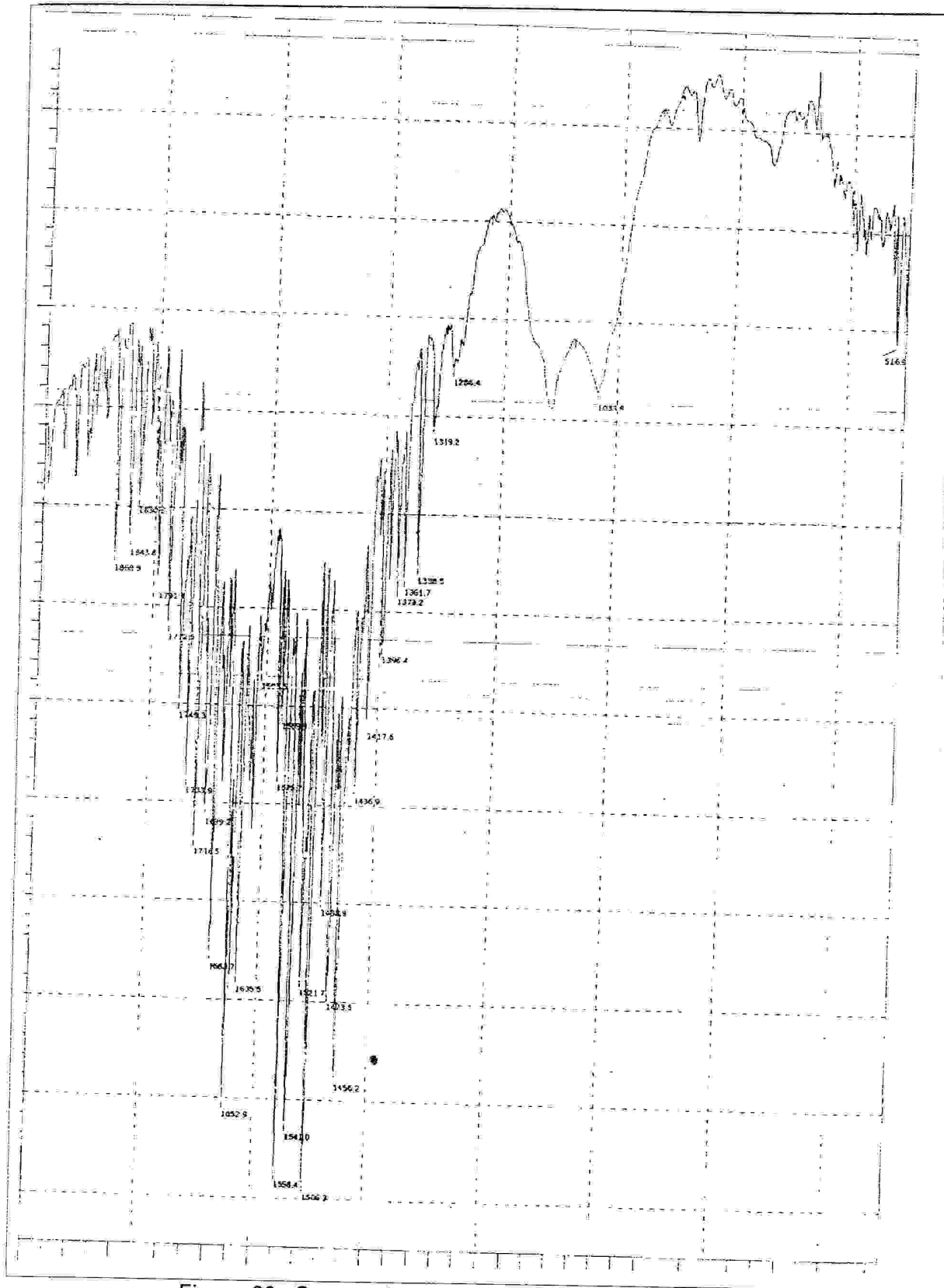


Figure 30 : Spectre 11 IR(2000-500)polybutyléthylamine.

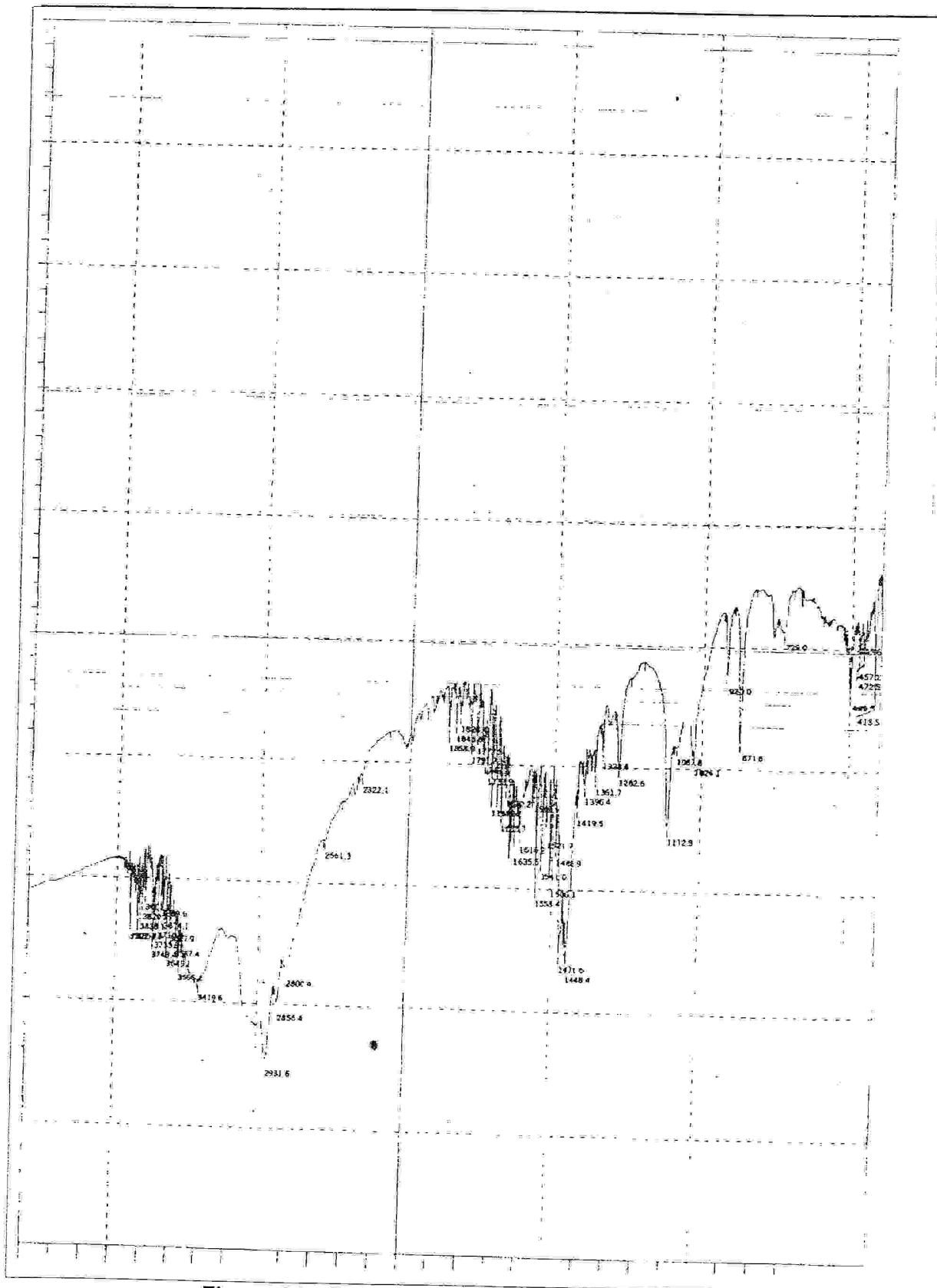


Figure 31 : Spectre 12 IR polybutylhexylamine.



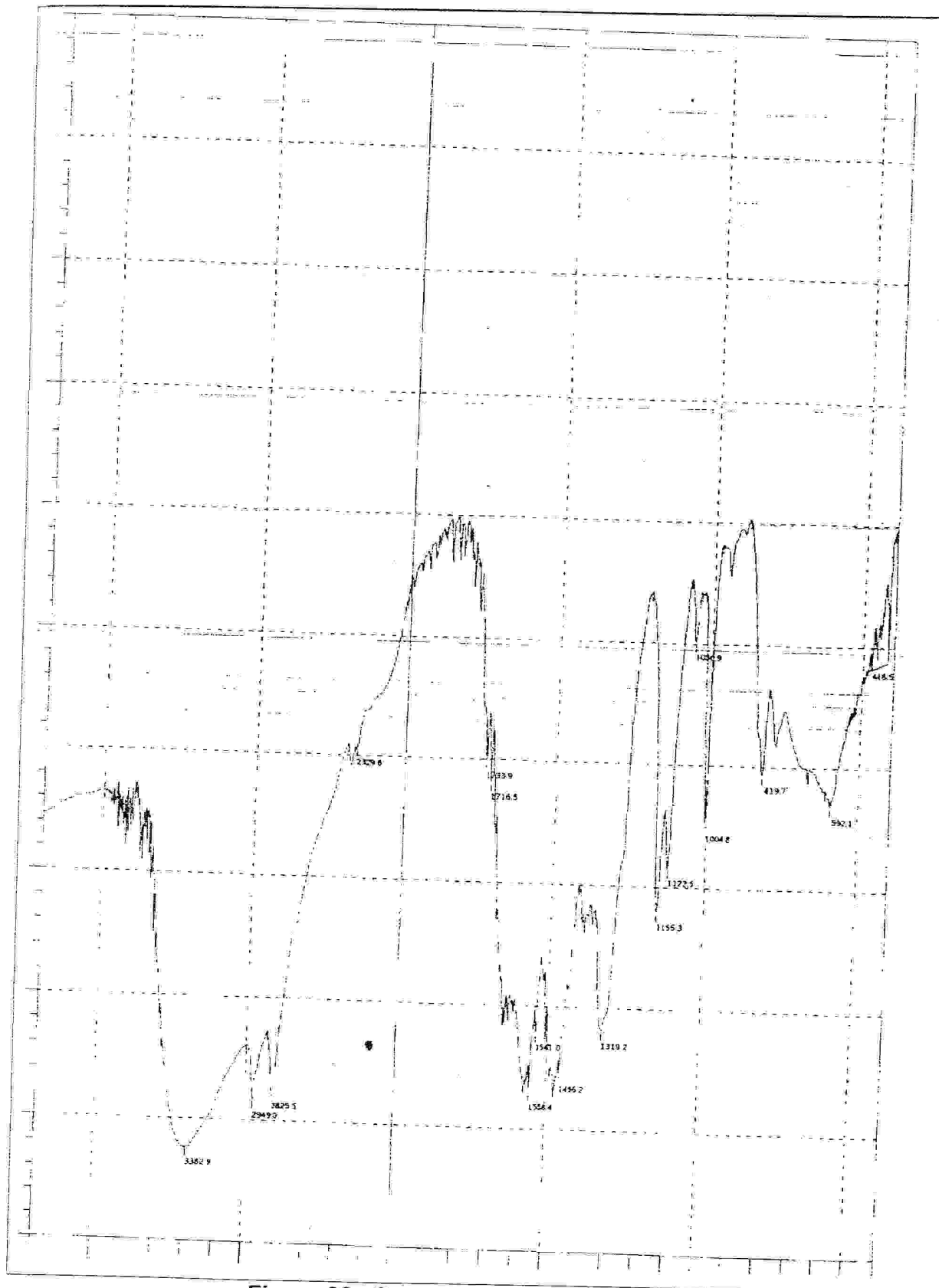


Figure 32 : Spectre 13 polyéthylamine.



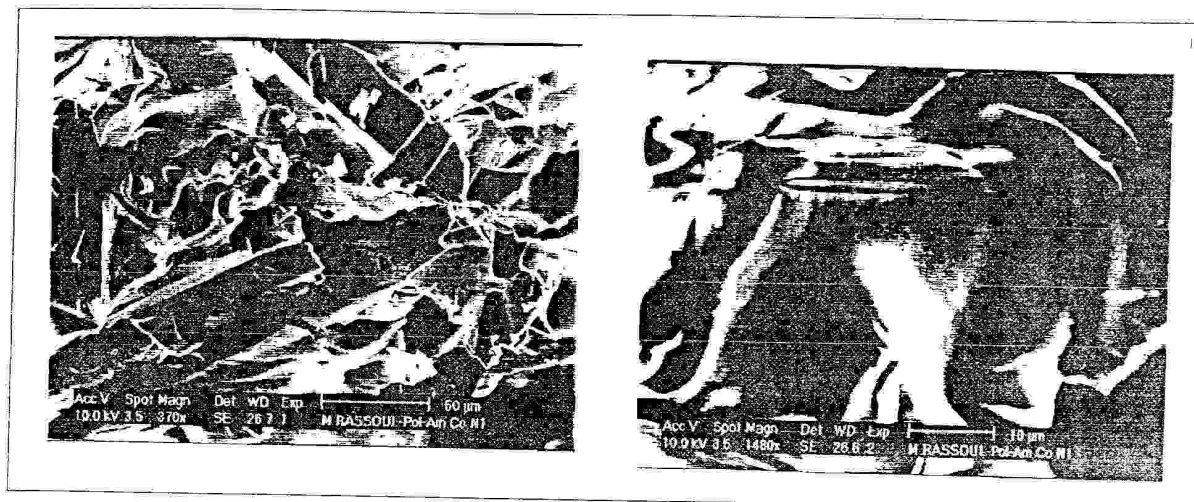


Figure 34 : polybutyléthylamine.

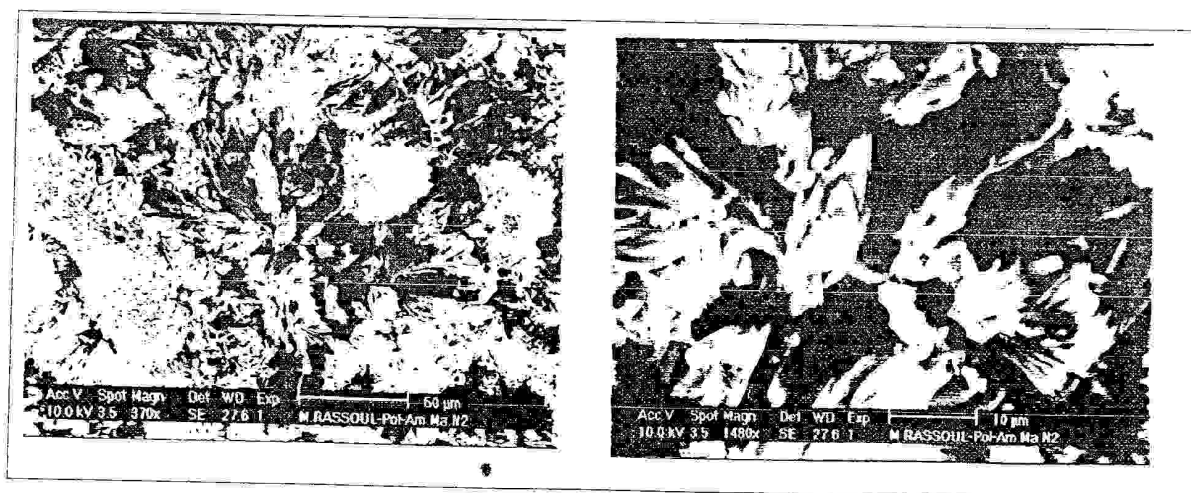


Figure 35: Polybutylhexylamine.

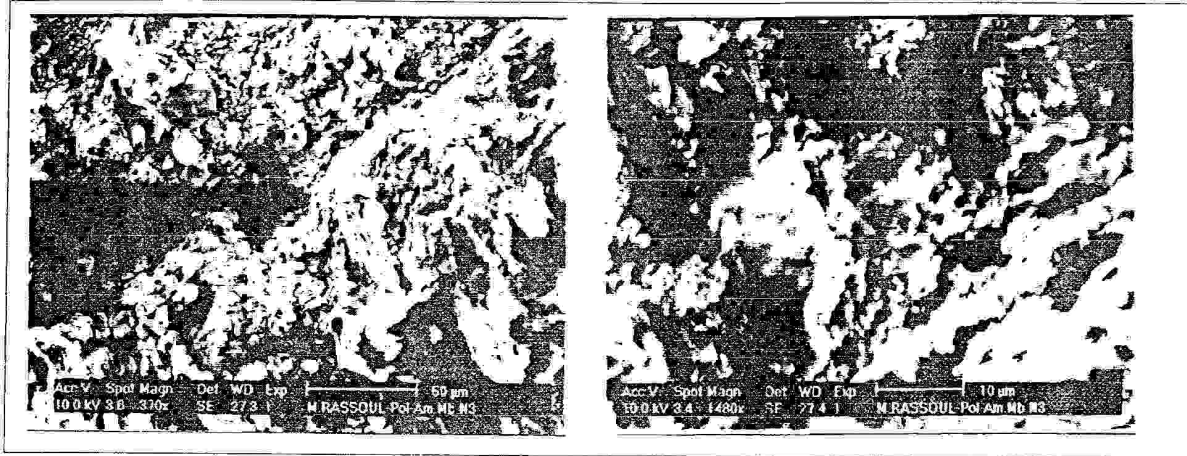


Figure 36 : polyéthylamine.

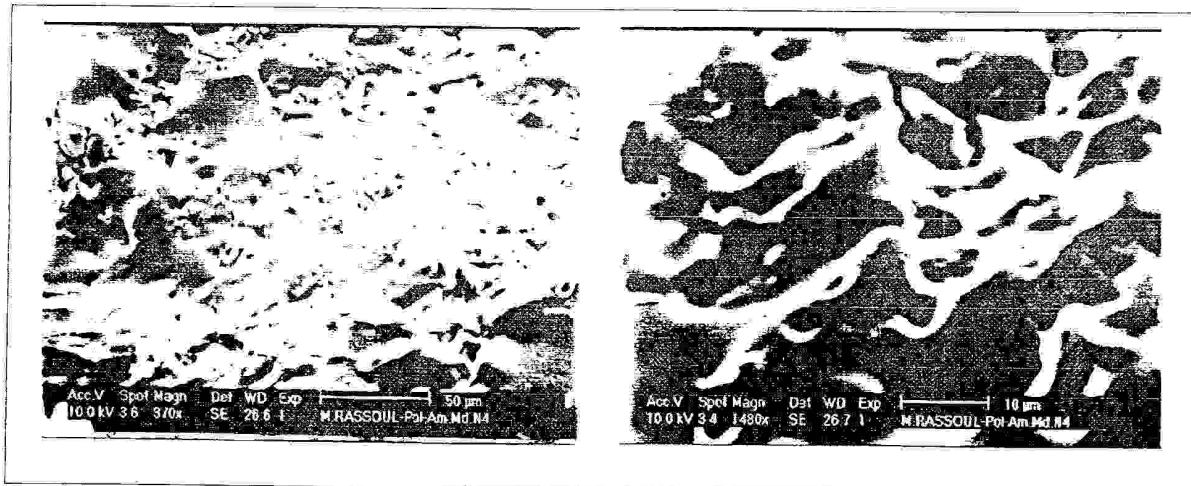


Figure 37 : polyéthylhexylamine.

# CONCLUSION GENERALE

## **CONCLUSION GENERALE :**

L'analyse de l'huile essentielle extraite des grains de persil nous a permis d'identifier son seul composant qui est l'Apiol, que nous avons caractérisé par les propriétés physiques : le point d'ébullition, et par les méthodes d'analyse spectroscopiques : IR, RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ . La structure de l'apiol renferme une double liaison qui ne se polymérise pas par l'amorceur de FRIEDEL et CRAFTS (le tétrachlorure d'étain) par défaut de son éloignement du cycle benzénique, et à la présence de nombreux oxygènes dans sa structure.

Pour argumenter l'échec de la polymérisation de l'apiol nous avons polymérisé par voie cationique, utilisant le même amorceur, le 4-vinylbenzylchloride qui a une double liaison conjuguée avec le cycle benzénique, en faisant varier les conditions opératoires (la température, le temps, la concentration de l'amorceur), on a obtenu le meilleur rendement.

La polycondensation de quelques monomères est la deuxième partie de notre travail, le principe de la réaction est la condensation d'un monomère diaminé avec un monomère dichloré, utilisant le carbonate de potassium comme catalyseur, pour avoir des polyamines dont les longueurs des chaînes des motifs différent selon celles des monomères.

Nous avons étudié la polymérisation de chaque polymère dans les conditions opératoires usuelles ce qui nous a permis de comparer les réactions et surtout comparer les rendements.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**Références Bibliographiques :**

- 1- L. Brouillet, A. Lamieux; Botanique pour tous; Micro-Intel Inc.EMME interactive.1992-1994. p : 1, 2.
- 2- P. Rau ; Neckarwestheim, Riechstoff-Lexikon Apiol ;1999-2000. p: 1,2,3.
- 3- S. Bensalem, M. Laala, S. Berkani, M. R. Y. Al-Hillo; Cationic polymerisation of anethol; Centre Universitaire Oum El Bouaghi; j. e. n. de chimie, 30-31 Mai 2000.
- 4- S. Bensalem, M. R. Y. Al-Hillo; Polymerisation of eugenol and its derivatives; Université de Telemcene; j. e. n. de chimie, 29-30 Octobre 2000.
- 5- A. D. Cannt, J. A. Licchelli. I. W. Parsons, R. N. Haward, M. R. Y. Al-Hillo : Polymer, vol. 24, 1983, p:121-125.
- 6- M. R. Y. Al-Hillo, D. Hartill, M. A. Holly. R. N. Haward, I. W. Parsons; Polymer. vol. 30, 1989, p:1336-1341.
- 7- M. R. Y. Al-Hillo, R. N. Haward, I. W. Parsons; Polymer, vol.31, 1990, p: 949-953.
- 8- H. Ayadi, M. R. Y. Al-Hillo, K. Laamara, A. Khaled; C. U. O. E. B; j. e. n. de chimie, 30-31 Mai 2000.
- 9- J. L. Hedrick, J. Hilborn, J. W. Labadie; Polymer, vol. 31, 1990, p: 354-355.
- 10- G. K. Helmkamp, H. W. Johnson, J. R.; Selected experiments in organic chemistry, third edition, W. H. Freeman and company, 1983, p: 161.
- 11- M. Brund, M. L. Bondi, S. Rosselli, F. Piozzi, M. R. Y. Al-Hillo, K. Laamara, S. Ladjel; j. n. product. 2000, 63, (7).
- 12- M. L. Bondi, M. R. Y. Al-Hillo, K. Laamara, S. Ladjel, M. Bruno, F. Piozzi, M. S. J. Simmonds; Biochemical systematics and ecology; 2000 (23), 1023-1028.
- 13- Larousse Agricole, Librairie Larousse,1981, p: 830.
- 14- Chemical constituents, traditional and modern medical uses; New Jersey-Humana press. 1999.
- 15- P. K. Dhal, G. Wulff; Polymer, vol. 30 n°2, 1989, p: 404-405.
- 16- A. Khaled, M. R. Y. Al-Hillo, K. Laamara, H. Ayadi; C. U. O. E. B; j. e. n. de chimie, 30-31 Mai 2000.
- 17- R. F. Storey, D. C. Hoffman; Polymer, vol. 30 n°2, 1989, p: 121-122.

## Références Bibliographiques

---

- 18- A. A. Efendiev; Modification of complexing polymer sorbents; 2000; Instiyute of polymer materials of Azerbaijan; Sumgait; p: 1.
- 19- D. H. Williams, I. Fleming; Spectroscopic methods in organic chemistry, third edition, Mc Graw-Hill Book company.
- 20- M. Madkour; Polymères : synthèse macromoléculaire, Tome 1, OPU. 1982, p : 2-12, 61-86.
- 21- G. Chretien, D. Hatat ; Initiation aux composites et aux plastiques ; édition Techniques et Documentation, Lavoisier, 1990.
- 22- P. Ninière ; Cours de chimie organique, fonctions et mécanismes réactionnels ; Eyrolles Paris, 1993, p : 626.
- 23- J. Mc. Merry ; Organic chemistry, by Wads Worth.Inc, 1984.
- 24- A. Haddad; Industries de chimie organique, Tome 2; OPU Université d'Alep, 1991, p : 22-24.
- 25- Encyclopédie des sciences industrielles QUILLET, Librairie aristide quillet-Paris. 1974, p : 351-356.
- 26- I. Moukhlenov ; Principes de technologie chimiques : éditions Mir.Moscou, 1986. p : 335-336.
- 27- G. Champetier ; Chimie macromoléculaire, tome 1 ; Hermann-Paris, 1970, p : 24, 50-54, 61, 163-169, 176, 240.
- 28- J. P. Mercier, E. Marechal ; Chimie des polymères : synthèse, réaction, dégradation ; éditions presses polytechniques universitaires, romandes. Lausanne, 1993.
- 29- M. Fontanille, Y. Gnanou ; Les macromolécules, Encyclopédie Univesalis : France 1999, p : 1-16.
- 30- T. W. G. Solomons ; Organic chemistry ; sixth edition, 1996, John Wiley & sons.Inc, p: 855-856.
- 31- J. J. Mallon, Ta-cheng Sung, S. W. Kantor ; Polymer ; vol.30, n°2, 1989, p : 503-504.
- 32- V. Percec, M. Kawasumi ; Polymer ; vol.33, n°1, 1992, p: 221-222.
- 33- E. Bayer; Les polymères; Revue Pour la science, Décembre 1986, p: 115-116.

## Références bibliographiques

---

- 34- P. de Letil ; Les supermolécules de la chimie ; Revue Science et avenir, Mai 1982, p : 84-90.
- 35- D. Jérôme ; Conducteurs et supraconducteurs organiques ; Revue Sciences et avenir, numéro spécial hors série n°41, p : 41, 79.
- 36- R. W. Smith, A. J. Creighton, Aldrich, 1997, p : 410, 444, 445, 632, 1360.
- 37- S. I. Balbaa; Medicinal Plant Constituents; Thired édition, General Organisation For University and School Books, 1981, p : 93, 104.
- 38- L. B. Beauquesne, M. P. M. Torck, F. Trotin ; Plantes Médicinales des Régions Tempérées ; Maloine s-a, 1980, p : 237.
- 39- P. Bouchet ; Les essences végétales, Encyclopédie Universalis ; France 1999. p : 1,2.
- 40- F. Asma, Thèse de magistère en chimie, C. U. O. B, 2000, p : 42.
- 41- M. K. Amel, M. R. Y. Al-Hillo; C. U. O. E. B; j. e. n. des zones arides et semi-arides, 29-30 Mai 2001.
- 42- M. K. Amel, M. R. Y. Al-Hillo; C. U. O. E. B; j. e. n. de chimie, 09-10 Octobre 2001.

**Résumé :**

Vu l'importance que revêt l'industrie des polymères, le but recherché à travers cette étude est de mettre en valeur et d'élaborer de nouvelles voie de recherche, de compréhension et d'obtention des macromolécules à partir de substances végétales et synthétiques.

Notre travail a débuté par l'isolement, l'identification, la caractérisation et la tentative de polymérisation cationique de l'Apiol (dont la double liaison est loin du noyau aromatique) de l'huile essentielle du Persil.

La substance synthétique (4-VinylBenzylChloride) a été délibérément choisie à cause de sa structure (dont la double liaison est conjuguée avec le noyau aromatique) ; la réaction de polymérisation cationique a été étudiée sous différentes conditions opératoires dans le but de déterminer les meilleures conditions de performances.

Les macromolécules obtenues par polycondensation ont aussi d'intéressantes applications dans beaucoup de domaines (industrie aéronautique, biomédicales etc..). Ceci nous a conduit à synthétiser et étudier les polyamines en changeant à chaque fois les monomères utilisés.

**Mots clés :** Apiol, polymérisation cationique, poly(4-VBC), polycondensation, polyamine.

## الملخص:

تكتسب البوليمرات أهمية مميزة في مجال الصناعات العضوية، ولخبرتنا السابقة في هذا المجال، إنصب الهدف من هذه الدراسة على محاولة البحث عن مونمرات طبيعية وصناعية لبلمرتها بطرق مناسبة إلى بوليمرات لها أهمية تطبيقية.

تم اختيار مونومر الأبيول الذي عزل من الزيت الأساسي لبذور البقدونس، وجرت محاولة بلمرته بالمحفزات الأيونية الموجبة، ولعدم ترافق الرابطة المزدوجة مع البنزين لم تكن المحاولة موفقة، ولإثبات ذلك اخترنا مونومرا صناعيا هو 4 فينايل كلوريد البنزيل يتوفر فية الترافق، فكانت المحاولة ناجحة، وتمت دراسة ظروف البلمرة المختلفة.

إتسعت دراستنا لنشمل البلمرة التكتيفية مع عدد من مونمرات صناعية هي أمينات وكلوريدات ثنائية للألكانات وكانت عمليات بلمرة ناجحة بمردودية جيدة من بوليمرات الأمين، مع تحديد ظروف التفاعل من حيث الحرارة والمحفز وغيرها.

توجد تطبيقات صناعية لمثل هذا النوع من البوليمرات اضافة الى امكانيه تطويرها الى انواع اخرى من البوليمرات.

## الكلمات المفتاحية:

الأبيول، البلمرة الأيونية الموجبة، بولي-4- فينايل كلوريد البنزيل، بلمرة تكتيفية، متعدد الأمين.