



SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES TENSIOACTIFS.....	2
I. Généralité sur les tensioactifs.....	3
I.1. Définition.....	3
I.2. Classification des tensioactifs.....	4
I.2.1.Les tensioactifs anioniques.....	4
I.2.2. Les tensioactifs cationiques.....	5
I.2.3. Les tensioactifs zwitterioniques.....	5
I.2.4. Les tensioactifs non ioniques.....	6
I.2.5. Les tensioactifs bolaformes.....	6
I.3. Propriétés des agents tensioactifs.....	7
I.3.1 la tension superficielle.....	8
I.3.2. Adsorption aux interfaces.....	9
I.3.3. Micellisation.....	9
I.3.4. Concentration Micellaire Critique (CMC).....	10
I.3.5. Point de kraft.....	11
I.3.6. Point de trouble.....	12
I.4. Domaine d'application des tensioactifs.....	13
I.4.1. Secteur de la détergence.....	13
I.4.2. Secteur de la cosmétique.....	14
I.4.3. Secteur industriel.....	14
CHAPITRE II : RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE.....	15
A/SYNTHESE DES THIOLS.....	16
B / ADDITION RADICALAIRE DES THIOLS SUR LES MONOMERES A DOUBLE LIAISON.....	23
I. Action des thiols sur les monomères vinyliques.....	24
I.1. Action d'un thiol hydrocarboné sur les vinylphosphonates.....	24
I.2. Action d'un thiol hydrocarboné sur l'acide vinylphosphonique.....	24
I.3. Action d'un thiol fluoré sur l'acide vinylphosphonique.....	25



I.4. Action des composés dithiolés sur l'acide vinylphosphonique.....	25
I.5 Action des thiols sur les monomères acryliques.....	27
I.6. Action des thiols sur les monomères methacryliques.....	28
II. Action des thiols sur les allyliques.....	29
II.1 Action d'un thiol hydrocarboné sur les allylphosphonates.....	29
III. Action des thiols sur le styrène.....	33
CHAPITRE III : SYNTHESE DE TENSIOACTIFS A BASE DE PEG PAR ADDITION RADICALAIRE SUR L'ACIDE METHACRYLIQUE.....	34
I. Thiolation de polyéthylène glycol.....	36
I.1.Thiolation de Brij 30.....	36
I.2.Thiolation de Brij 58.....	38
II. Addition radicalaire de PEG-SH sur le méthacrylate de méthyle.....	39
PARTIE EXPERIMENTALE.....	40
I. Estérification de l'acide thioglycolique par le polyéthylène glycol	40
I.1. Estérification de l'ATG par Brij 30.....	40
I.2. Estérification de l'ATG par Brij 58.....	41
II. Addition radicalaire du polyéthylène glycol thiolé sur l'acide méthacrylique.....	41
CONCLUSION GENERALE.....	42
BIBLIOGRAPHIE.....	43



INTRODUCTION GENERALE

Les tensioactifs sont très couramment associés dans les formulations industrielles de manière à tirer profit de leurs propriétés caractéristiques individuelles. Bien souvent, les molécules amphiphiles apportent leurs propriétés d'adsorption aux interfaces. Cette particularité structurale autorise leur usage pour la formulation de produits de consommation courante.

Les polymères amphiphiles sont arrivés dans ce contexte, apportant de nouvelles solutions aux industriels du secteur des tensioactifs. Constitués d'un groupement hydrophile et d'un groupement hydrophobe. Cette caractéristique leur confère une affinité particulière pour les interfaces de type air/eau et huile/eau et, en conséquent, la capacité d'abaisser l'énergie libre de ces interfaces.

Les tensioactifs ont de telles propriétés qu'ils sont susceptibles d'être utilisés dans plusieurs opérations et procédés. Au cours de ces dernières années, un grand nombre de chercheurs ont consacré leurs recherches sur ce domaine.

Le présent travail, qui s'insère dans ce cadre, a pour objectif la synthèse de tensioactifs à base de polyéthylène glycol et leur application. Cette synthèse sera réalisée via une réaction d'estérification du PEG par l'acide thioglycolique, puis une addition radicalaire de l'ester formé (thiolé) sur le monomère méthacrylique.

Ainsi ce rapport sera présenté en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les différentes classes de tensioactifs, leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leurs applications dans différents domaines.

Le deuxième chapitre est consacré à un rappel bibliographique de la synthèse des thiols et puis la synthèse des tensioactifs par addition radicalaire sur les monomères vinylique par différentes méthodes (réaction thiol-ène).

Dans le dernier chapitre, nous présentons nos résultats de synthèse de tensioactifs à base de polyéthylène glycol réalisés au laboratoire de chimie organique appliquée et dans l'équipe de chimie macromoléculaire appliquée.



CHAPITRE I:

GENERALITE SUR LES TENSIOACTIFS



I. Généralités sur les tensioactifs

I.1. Définition

Une molécule possède des propriétés tensioactives lorsqu'elle est constituée de deux parties de polarités différentes : l'une constituée d'une chaîne hydrocarbonée qui présente un caractère hydrophobe ou lipophile, l'autre présente un caractère hydrophile et contient des hétéroatomes (O, P, S ou N) (Figure1) [1].

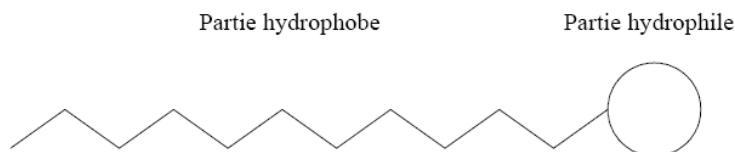


Figure 1 : Schéma d'une molécule tensioactive.

On peut diviser les tensioactifs, appelés aussi *surfactants*, en plusieurs catégories en fonction de leur structure (nombre et disposition des pôles hydrophiles et hydrophobes au sein de la molécule). La structure la plus courante nommée tensioactif monocaténaire est celle comportant une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe. On rencontre des tensioactifs possédant plusieurs chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile (tensioactifs bicaténaires et tricaténaires), mais aussi plusieurs têtes hydrophiles reliées à une ou plusieurs chaînes hydrophobes appelés tensioactifs bolaformes ou géminés (Tableau 1).



structure du tensioactif	nom
	monocationique
	bicumulaires
	tricumannaires
	bolaforme simple chaîne
	bolaforme double chaîne
	géménés

légende : tête polaire, hydrophile
 chaîne apolaire, hydrophobe

Tableau 1 : Les différents types de tensioactifs.

I.2. Classification des tensioactifs

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur pôle hydrophile en quatre grandes familles [2] : les tensioactifs anioniques chargés négativement, les cationiques chargés positivement, les zwitterioniques possédant à la fois une charge positive et une charge négative et les non ioniques non chargés.

I.2.1.Les tensioactifs anioniques

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels s'ionisant en phase aqueuse pour donner des ions chargés négativement. Ces composés peuvent être subdivisés en trois principaux groupes [1] :

- les savons dont la partie hydrophile est un sel de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique.



- les composés sulfonés de formule générale $\text{RSO}_3^-\text{Na}^+$ qui constituent la première matière tensioactive la plus utilisée dans les formulations détergentes.

- les composés sulfatés proviennent de la sulfatation d'un alcool. Ils ont un pouvoir moussant très élevé mis à profit dans la préparation des shampoings et des bains moussants. La plus connue est le dodécylsulfate de sodium (SDS) dérivé du dodécanol (Figure 2).

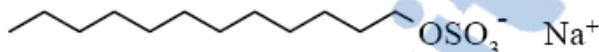
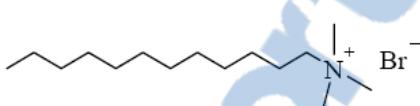


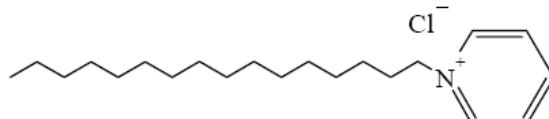
Figure 2 : Exemple de tensioactif anionique : SDS

I.2.2. Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires triméthylés ou des sels de pyridinium [3] (Figure 3).



HTAB (bromure d'hexadriméthylammonium)



HPCl (chlorure d'hexadécyl pyridinium)

Figure 3 : Exemple de tensioactifs cationiques.

I.2.3. Les tensioactifs zwitterioniques

Les tensioactifs zwitterioniques, ou amphotères, possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative (Figure 4). Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés. Cette structure dipolaire s'apparente à celle des phospholipides naturels et conduit à une famille de produits généralement non irritants et peu agressifs sur le plan biologique [4].

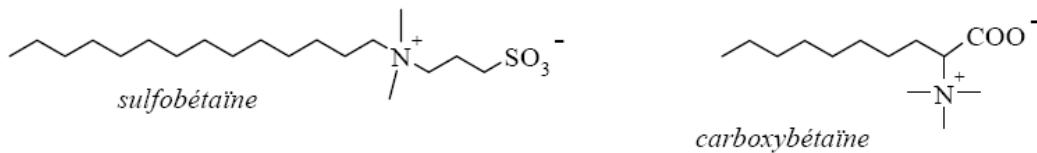


Figure 4 : Exemples de tensioactifs zwitterioniques.

I.2.4. Les tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques ne donnent aucun ion en solution aqueuse. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine. 90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile [1], selon la réaction générale :



Les autres produits tensioactifs non ioniques sont principalement :

- des esters de polyols : esters de sorbitanne, de glycérol, de polyglycérol, de sucre...(Figure 5).
- des éthers de polyols : éthers de glucose.
- des alcanolamines.
- des alkylpolyglucosides (APG).

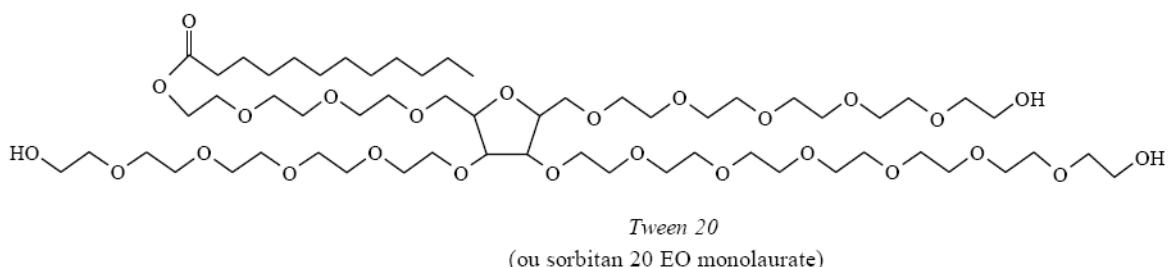


Figure 5 : Exemple de tensioactif non ionique.



I.2.5. Les tensioactifs bolaformes :

Les bolaformes symétriques constituent des molécules originales capables de conduire à des agrégats vésiculaires pouvant trouver des applications comme agents d'encapsulation concernant les bolaformes dissymétriques, ces molécules ont des têtes hydrophiles de nature différente présentes à chaque extrémité du segment hydrophobe. Dans la littérature, les exemples de bolaformes non-ioniques, symétriques ou dissymétriques, à base de sucre, concernent des hexoses ou des disaccharides mais très peu de pentoses.

	Exemples de tensioactifs	Principales propriétés et applications
Anioniques	savons (RCOO^-) carboxylates (RCO_2^-) sulfonates (RSO_3^-)	agents nettoyeurs (détecteurs) agents moussants
Non ioniques	éthoxylates polyols alkylpolyglucosides (APG)	émulsifiants mouillants non irritants (produits de soin de la peau)
Cationiques	amines (R_3NH^+) ammoniums quaternaires (R_4N^+) esters d'ammonium quaternaire	adoucissants textiles émulsionnateurs, bactéricides shampoings
Amphotères	bétaïnes phospholipides	moussants détergents peu irritants (hygiène corporelle)

Tableau 2 : Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire [1].

I.3. Propriétés des agents tensioactifs :



Les propriétés essentielles des tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont :

- L'adsorption aux interfaces qui provoque une diminution des tensions interfaciales. Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification.
- L'auto-association en solution (micellisation) qui gouverne les propriétés de solubilisation et de microémulsification.

I.3.1 la tension superficielle

La tension de surface ou tension superficielle est un phénomène qui résulte des forces intermoléculaires qui agissent sur les molécules de la surface (liaisons hydrogène, forces de Van der Walls ou interactions dipôle-dipôle), et à l'intérieur du liquide (Figure 6) [4].

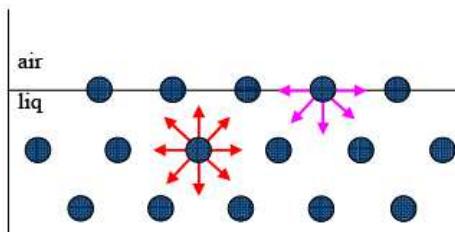


Figure 6 : Schématisation des forces intermoléculaires s'exerçant au sein d'un liquide et à sa surface.

En revanche, une molécule à la surface subit une force d'attraction nette dirigée vers l'intérieur du liquide puisque les forces d'attraction de la part des molécules d'air sont négligeables. La surface de contact entre l'air et l'eau est donc réduite à son minimum. A l'inverse, augmenter l'aire de la surface de contact (interface) nécessite l'application d'une force et la réalisation d'un



travail proportionnel à l'accroissement de surface visé. De ce fait, la tension superficielle se traduit par l'augmentation de l'énergie du système lorsqu'une molécule est déplacée du volume vers la surface et voit son nombre de premiers voisins diminuer.

Si des molécules tensioactives sont introduites dans une solution aqueuse, elles vont s'adsorber à l'interface air-liquide pour réduire le contact entre leur partie hydrophobe et l'eau tout en conservant leur partie hydrophile en solution. En conséquence, certaines molécules d'eau à l'interface vont être remplacées par des molécules de tensioactif ce qui va conduire à une réduction de la tension superficielle. Cette diminution de tension superficielle facilite de nombreux phénomènes tels que la formation de mousse, d'émulsion, le mouillage d'une surface, etc. Plus généralement, la diminution de la tension superficielle favorise l'affinité des deux phases non miscibles et la dispersion de l'une dans l'autre.

I.3.2. Adsorption aux interfaces

Les molécules de tensioactifs ont tendance à se concentrer aux interfaces et à s'orienter de façon à augmenter les interactions attractives (partie hydrophile / eau et partie lipophile/ phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension superficielle ou de la tension interfaciale jusqu'à ce que l'interface soit saturée, comme le montre la figure 7.

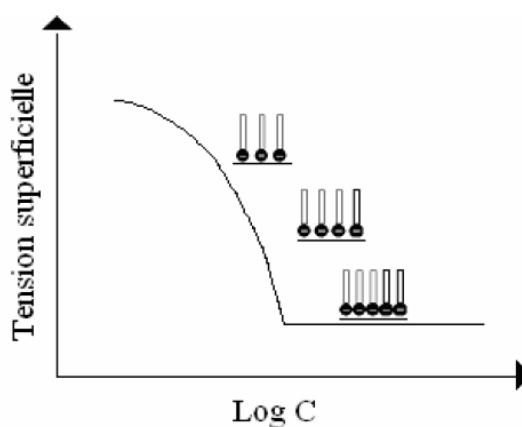


Figure 7 : Tension superficielle en fonction du Log de la concentration en tensioactifs.



L'adsorption des tensioactifs à l'interface sera déterminée par les interactions qui existent entre eux. Les tensioactifs ioniques se repoussent entre eux, défavorisant leur proximité, en contrepartie les molécules de tensioactifs non ioniques s'adsorberont de façon plus rapprochée que les molécules de tensioactifs ioniques car elles ne présentent pas de répulsions électriques. La conformation des molécules de tensioactifs non ioniques est limitée par l'hydratation autour de leur tête polaire.

I.3.3. Micellisation

Les micelles sont de petits assemblages de molécules amphiphiles (dans l'eau ou dans l'huile) lorsque la concentration en molécules dissoutes dépasse un certain seuil, appelé concentration micellaire critique (CMC). Au-delà de la CMC en effet, l'association des molécules amphiphiles se traduit par des changements importants dans le comportement des solutions.

Il existe deux types de micelles (Figure 8), micelles directes et les micelles inverses. Les premiers sont arrangés de telle sorte que les groupes polaires sont au contact de l'eau et que les chaînes hydrocarbonées restent isolées dans l'agrégat pour s'échapper d'une ambiance polaire défavorable. Dans le cas de micelles inverses leur partie hydrocarbonée est dirigée vers l'huile et les groupes polaires sont en contact avec l'eau. Cela explique la capacité des solutions micellaires à solubiliser diverses substances par ailleurs insolubles dans l'eau.

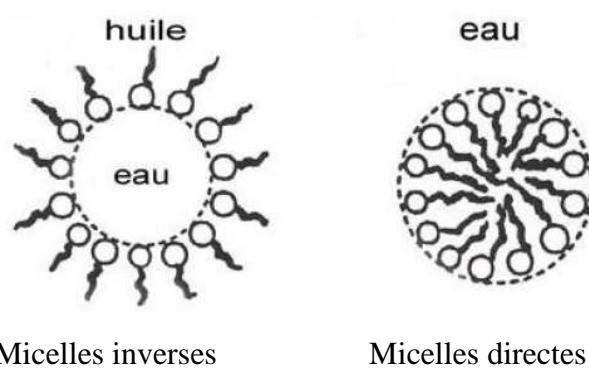


Figure 8 : types de micelles

I.3.4. Concentration Micellaire Critique (CMC)

Les nombreuses applications des tensioactifs reposent, en partie, sur leur capacité à former des micelles. La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme micellaire en solution aqueuse est dénommée concentration micellaire critique.

La concentration micellaire critique (CMC) est une grandeur physique qui caractérise le potentiel tensioactif d'un composé. Elle peut être déterminée par plusieurs méthodes parmi lesquelles nous avons choisi une méthode consistant à mesurer les tensions superficielles en fonction de la concentration. Ces tensions sont déterminées par une méthode statique, la méthode de Wilhelmy. Son principe repose sur le comportement de la surface du liquide en fonction de la quantité de tensioactif qu'il contient.

Après avoir calculé la tension superficielle γ par cette méthode pour une concentration donnée, on trace la courbe de variation de la tension de surface en fonction du logarithme décimal de la concentration du tensioactif en solution. Cette courbe, dont l'allure est représentée dans la Figure 9, permet de déterminer graphiquement la CMC, propre à chaque composé étudié.

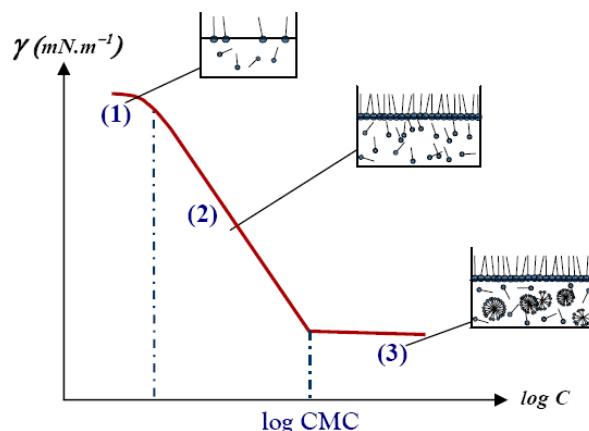


Figure 9 : Courbe de tension de surface en fonction de $\log C$ d'un tensioactif dans l'eau.

(C : concentration en tensioactifs en solution ; γ : tension superficielle).

Les molécules tensioactives possèdent la propriété d'abaisser la tension de surfaces de l'eau pure (72,8 mN/m) depuis des concentrations inférieures à la CMC jusqu'à la CMC. La micellisation observée à la CMC, correspond à une variation brutale des propriétés physicochimiques de la

solution. Cela concerne non seulement la tension de surface mais aussi bien d'autre propriété de la solution (pression osmotique, turbidité, conductivité pour les tensioactifs chargés, etc ...). Cette variation se traduit par la cassure sur les courbes expérimentales de l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactifs. Au delà de la CMC, la tension de surface n'est presque plus affectée par l'augmentation de la concentration en tensioactifs.

I.3.5. Point de kraftt

Krafft et coll. [5] ont étudié l'effet de la température et de la concentration sur la solubilité d'un tensioactif. Ils rapportent que pour une même concentration, si on se place au-dessus d'une certaine température, spécifique à chaque molécule, la solubilité s'accroît fortement.

Cette augmentation de solubilité est dûe à la formation de petits agrégats de trente à cent monomères appelés micelles. La température à laquelle ces micelles commencent à se former est appelée point de Krafft ou température de Krafft (TK) à laquelle est associée une concentration minimale qui est la concentration micellaire critique (CMC) définie précédemment. Le phénomène de micellisation est visible sur le diagramme de phase d'un tensioactif dans l'eau ci-après (Figure 10).

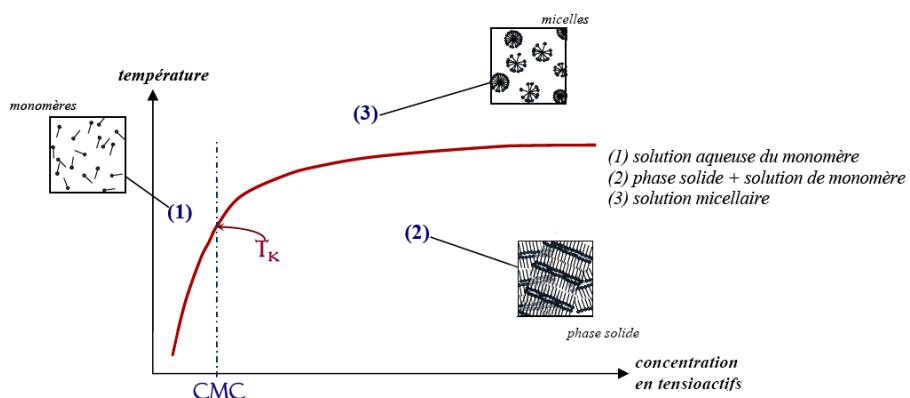


Figure 10 : Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau.

CMC : concentration micellaire critique ; TK : température de Krafft.

Lorsqu'on se situe à une concentration inférieure à la concentration micellaire critique CMC (zone 1), les molécules de monomères sont en solution dans l'eau et ceci pour n'importe quelle température. Une fois la CMC atteinte, deux comportements sont observés: en-dessous de la



température de Krafft TK, les monomères constituent une phase solide que l'on pourrait définir comme le mélange de composés organisés tels que des cristaux ou des cristaux liquides au sein de la solution (zone 2). Cela se traduit par une solution d'aspect trouble. Puis, au-delà de la température de Krafft, les monomères adoptent une organisation en micelles rendant les molécules solubles dans la solution (zone 3), se traduisant par le passage d'une solution trouble à une solution limpide.

I.3.6. Point de trouble

Dans le cas de tensioactifs non-ioniques, un autre paramètre, le point de trouble, est à considérer. En augmentant la température d'une solution de tensioactifs non ioniques.

Celle-ci devient trouble et une phase riche en tensioactifs peut se séparer de la solution à une température déterminée, liée à la concentration en agent de surface. Avec l'augmentation de la température, les micelles s'agrègent « super micelle » et provoque ainsi la formation de deux phases. Cet effet est dû à une diminution du degré d'hydratation de la partie hydrophile. La figure 11 montre le point de trouble $T=f(C)$.

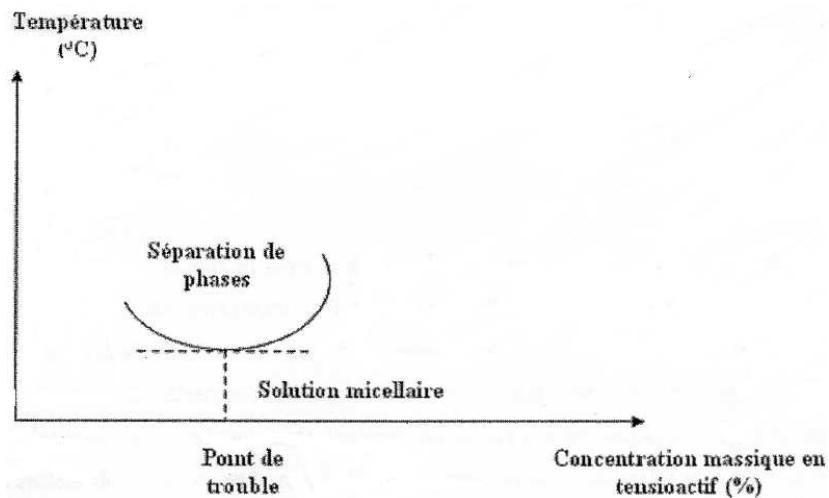


Figure 11 : Diagramme $T=f(C)$.

I.4. Domaine d'application des tensioactifs



Sachant que la consommation annuelle mondiale de tensioactifs représente 12 millions de tonnes en 2009 [1], dont environ 3 millions pour l'Europe, ce qui représente un chiffre d'affaire mondial de 13 milliards d'euros. 75 à 80% de ces composés amphiphiles sont issus de la pétrochimie.

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents ou cosmétiques, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir ou du pétrole. Trois grands secteurs d'activité se partagent le marché, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels.

I.4.1. Secteur de la détergence

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents et représentent en moyenne 20% de leur composition. Parmi ces détergents on site : les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien. Le secteur de lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs avec plus de 50% du marché.

I.4.2. Secteur de la cosmétique

On distingue deux grands domaines :

- La cosmétique rincée, tels que les produits d'hygiène lavants, les shampoings, les dentifrices....
- La cosmétique blanche, tels que produits de beauté, les crèmes, laits, maquillages....

I.4.3. Secteur industriel

Les domaines d'applications des tensioactifs sont nombreux : les industries des additifs alimentaires, des céramiques, des matières plastiques, des peintures, du cuir, du papier, du pétrole, du phytosanitaires et engrais, et également la métallurgie et le textile.



<i>type d'activité</i>	<i>mode d'utilisation des tensioactifs</i>
CUIR	propriétés mouillantes et détergentes pour la préparation des peaux au tannage
MATIERES PLASTIQUES	dispersion de PVC, caractère antistatique
METALLURGIE	nettoyage et dégraissage des métaux, inhibiteur de corrosion
PEINTURES	stabilisation des formulations, mouillage des pigments, ajoute un caractère hydrophobe aux peintures antirouille
TEXTILE	lubrification des fibres, lavage et teinture des fibres traitées
PHYTOSANITAIRE ET ENGRAIS	maintien du conditionnement sous forme de granulés empêche l'agglomération des substrats

Tableau 3 : Exemple d'applications des tensioactifs dans le secteur industriel.

CHAPITRE II:



RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

Dans cette partie bibliographique, nous allons présenter les différents travaux cités dans la littérature, et comme notre objectif est la synthèse de tensioactifs via une thiolation du polyéthylène glycol puis une addition radicalaire sur un monomère méthacrylique, nous allons rappeler dans un premier temps, les différents travaux de synthèse des thiols, et dans un deuxième temps, l'addition radicalaire de ces thiols sur les monomères vinyliques.

A/ SYNTHESE DES THIOLS:

La synthèse des thiols a été décrite dans la littérature selon plusieurs méthodes :

N. Pelaprat et coll. [6] ont synthétisé un thiol phosphoné à partir d'un alcool phosphoné commercial, le 2-hydroxyéthyl phosphonate de diméthyle, selon la réaction indiquée dans le schéma 1 :

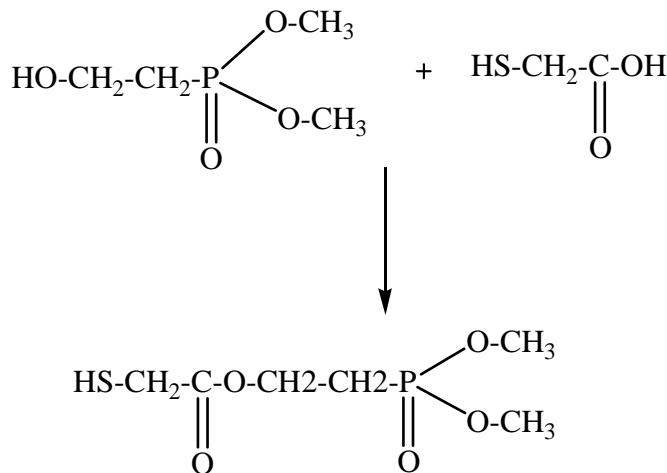


Schéma 1: Synthèse d'un thiol phosphoné

La réaction est effectuée avec un large excès d'acide thioglycolique qui peut être éliminé à la fin de la réaction par distillation, ceci afin de déplacer l'équilibre vers la formation du thiol phosphoné. Par ailleurs, ils ont réalisé un azéotrope afin d'éliminer l'eau formé au cours de la réaction. Le thiol phosphoné est obtenu avec un rendement voisin de 80%.

Maciej J. Stefanko et coll. [7] Ont effectué une estérification du Naproxène disponible dans le commerce, avec le triéthylène glycile (9équiv), puis une transformation en thiol correspondant. Le rendement de la réaction est de 75%.

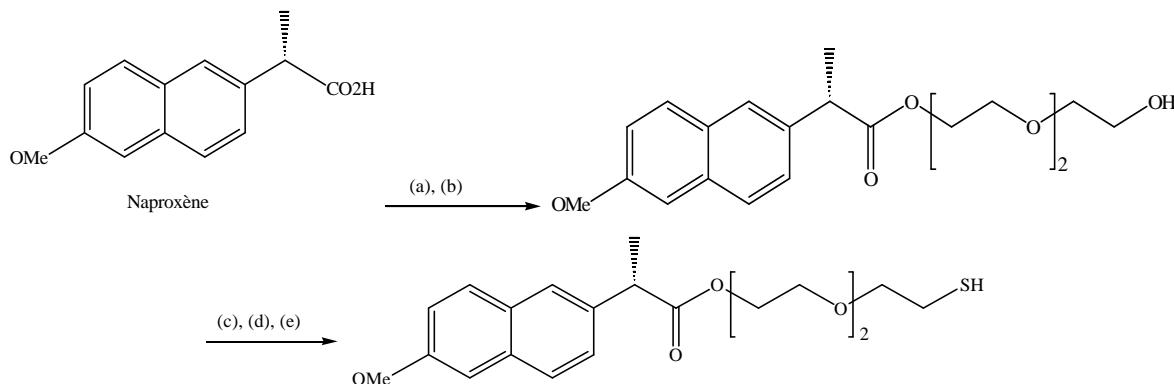


Schéma 2: Synthèse de thiol à partir du Naproxène

- (a) SOCl₂, cat. DMF, CH₂Cl₂, 40°C ; (b) triéthylène glycol (9 équiv), DCC, HOBT (0.1équiv), CH₂Cl₂, TA , 62% .
(c) TsCl, Et₃N, CH₂Cl₂, TA, 85% ; (d) KSAc, DMSO, TA, 88% ; (e) NaBH₄, ETOH, TA, 75%.



Xiaoli Zhou et coll. [8] Ont synthétisé des thiols aliphatiques par réaction de bromure d'alkyle avec hexamethyldisilathiane dans des conditions douces. Les thiols ont été synthétisés en deux étapes (schéma 3):

- Estérification de l'acide aliphatique par l'alcool.
- L'ester bromé obtenu est transformé en thiol.

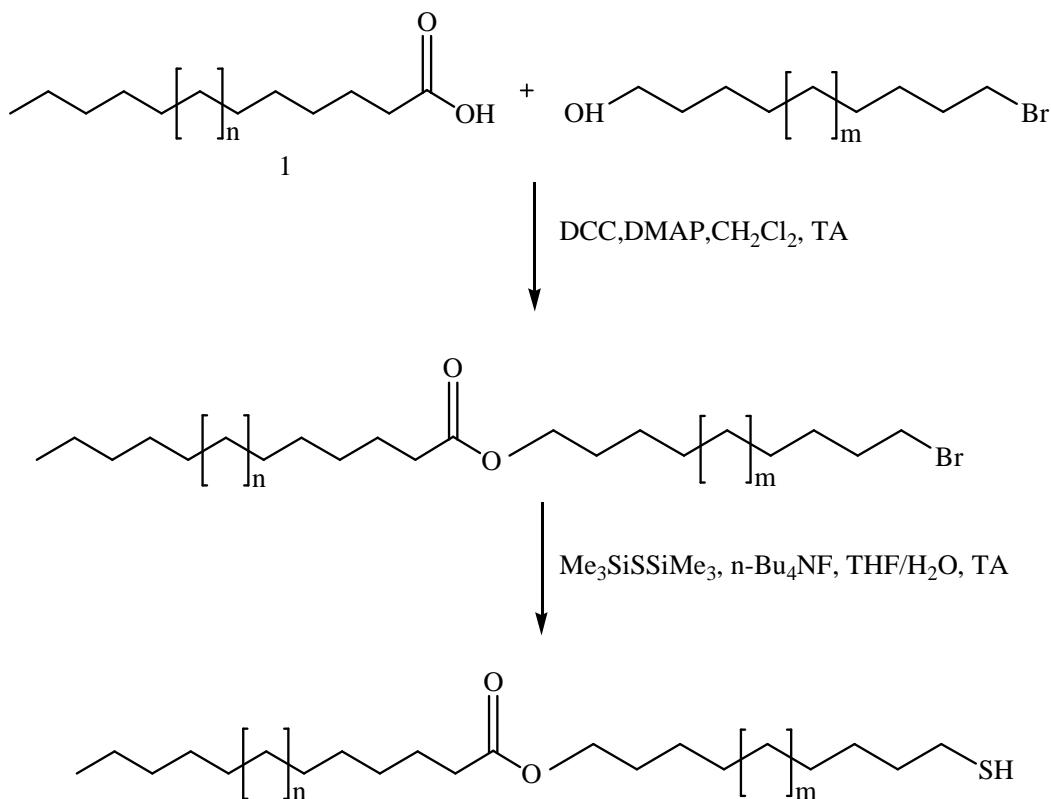


Schéma 3: Synthèse de thiol aliphatique

Ainsi une autre méthode de synthèse des thioacétates a été également tentée par cette équipe. Le 11-Bromo-undecanol a été réagi avec l'acide thioacétique, suivie par un traitement avec l'acide aliphatique de différente longueur pour obtenir l'ester avec un bon rendement. Toutefois, la conversion de thioacétate en thiol libre avec $\text{HCl}(3\%)/\text{CH}_3\text{OH}$ n'a pas été totalement réussie.

Les différentes étapes de cette conversion sont présentées dans le schéma 4:



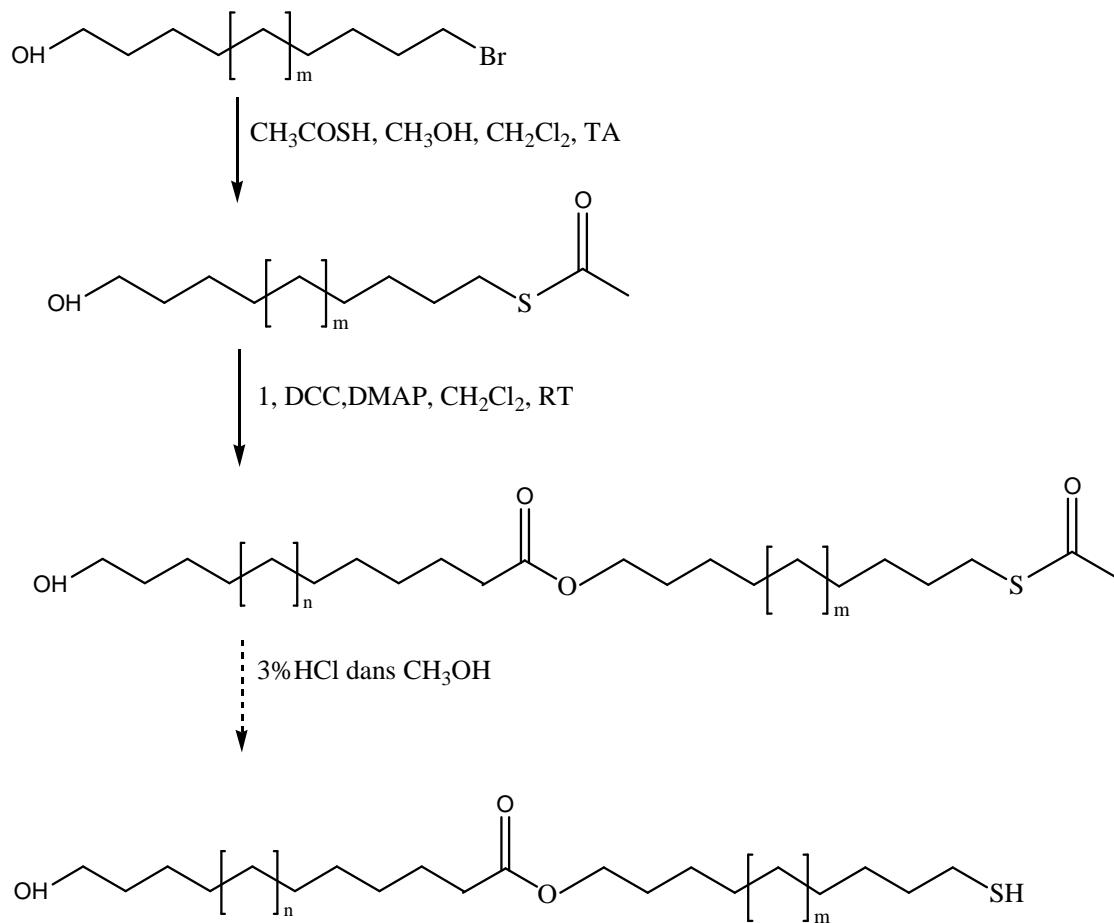


Schéma 4: Synthèse de thioacétate aliphatique

Laszlo Garamszegi et coll. [9] Ont synthétisé un polystyrène modifié. Pour cela ils ont commencé par une conversion d'un halogénure d'aryle (1-bromoéthylbenzène) avec un thiourée pour donner un sel d'hydroxyde de sodium. Après 2h de réaction le traitement de ce sel avec une base permet le clivage de ce sel. Le thiol est ainsi obtenu avec un bon rendement selon le schéma5.

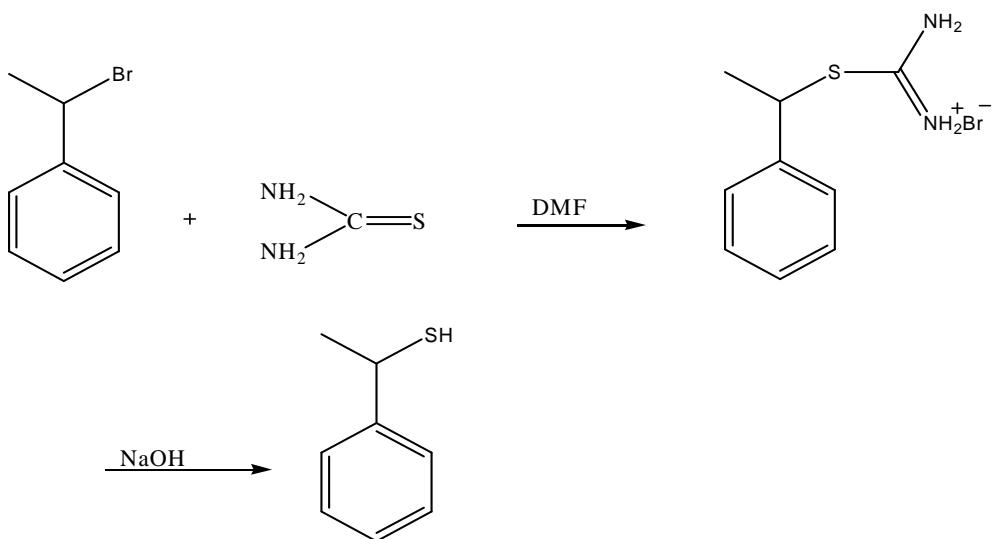


Schéma 5: Réaction modéle de la synthèse de polystyrène thiol-fonctinelle

Cette réaction a été ensuite appliquée pour fonctionnaliser le polystyrène par modification chimique des bouts de chaines. Chaque étape de la réaction a été réalisée pendant une nuit (Schéma 6).

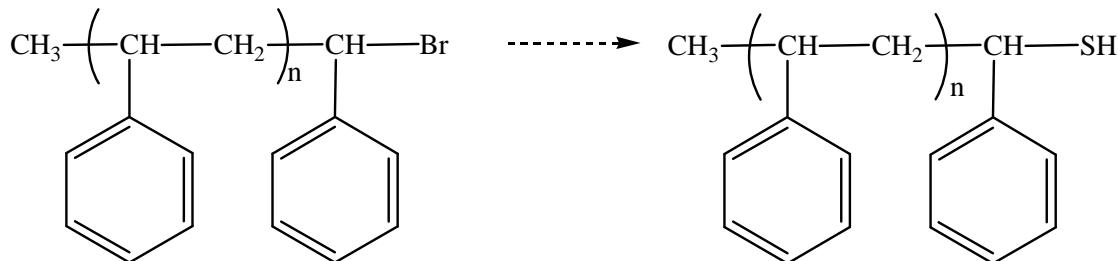


Schéma 6: Réaction de synthèse de polystyrène fonctionnel

Brian T. Holmes et Arthur W. Snow [10] Ont utilisé une nouvelle méthode de déprotection des thioacétates pour avoir des thiols libre (Schéma7). Ils ont utilisé le sel de cyanure tétrabutylammonium (TBACN) afin de catalyser la transformation d'un groupe fonctionnel de thioacétate à un thiol libre à la température ambiante, en présence d'un solvant protique et pendant 3h. Cette méthode est efficace pour les thiols aliphatiques. Les rendements sont supérieurs à 80%.

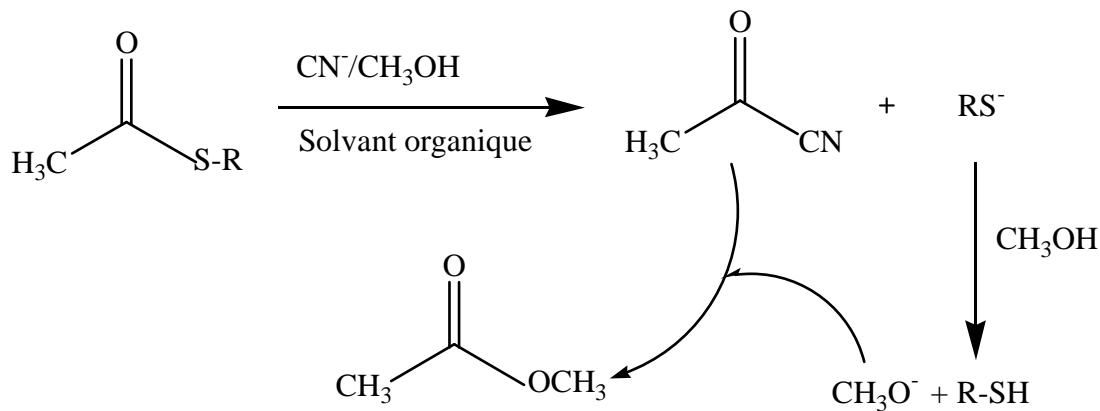


Schéma 7: Déprotéction de thioacétate en thiol libre

Voici un exemple de thioacétates aliphatiques facilement synthétisé avec un rendement de 94%. Cette réaction a été effectuée dans un mélange de solvants chloroforme/ MeOH (1/1) sous azote et 0.5 équiv de TBACN pendant 3h (schéma 8).

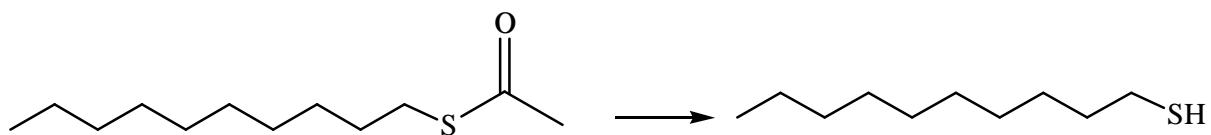


Schéma 8: Exemple de déprotéction de thioacétate en thiol libre

Carmen Robinson et coll. [11] Ont transformé le polyéthylène glycol en thiol correspondant en deux étapes, selon le schéma suivant :

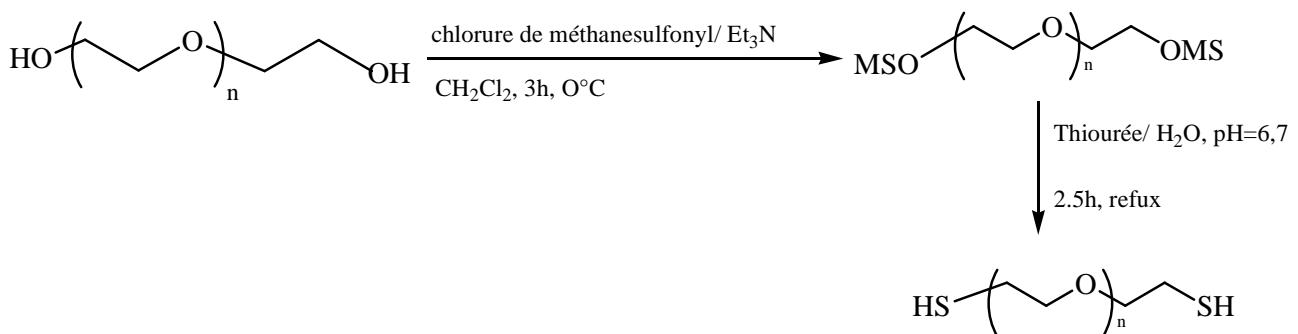


Schéma 9: Synthèse d'un thiol à partir d'un polyéthylène glycol



F. Vidal et T. Hamaide [12] ont synthétisé des thiols aliphatiques par estérification de l'acide thioglycolique avec le polyéthylène glycol (PEG), ils ont obtenu un bon rendement. La réaction d'estérification est la suivante :

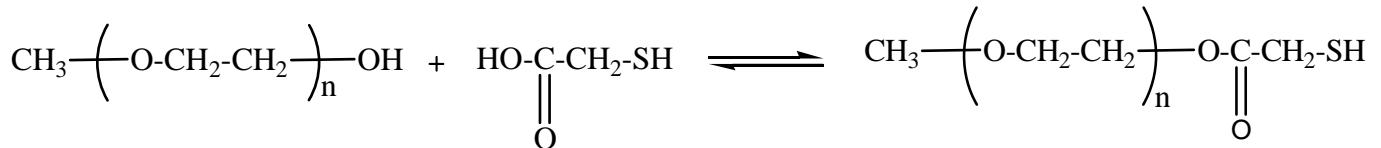


Schéma 10 : Synthèse d'un thiol aliphatique à partir d'un PEG

Ces auteurs ont aussi réalisé la polymérisation de l'oxyde d'éthylène en présence de 11-bromo-undecanol. Le polymère obtenu est transformé en thiol correspondant par l'action de thiourée, dans un premier temps, et l'hydrolyse en milieu basique dans un deuxième temps. Le rendement de la réaction est de 90%. Le schéma réactionnel est le suivant :

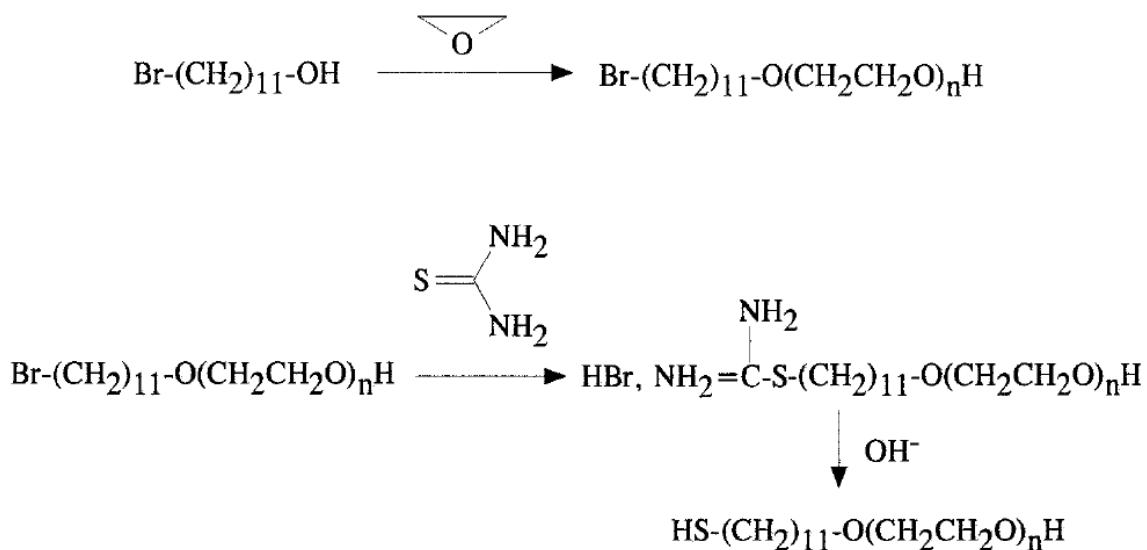


Schéma 11: Synthèse d'un thiol à partir de l'oxyde d'éthylène



B / ADDITION RADICALEAIRE DES THIOLS SUR LES MONOMERES

A DOUBLE LIAISON:

Les thiols sont depuis longtemps utilisés comme agents de transfert dans les réactions de télomérisation. Ils présentent une constante de transfert définie comme le rapport de la vitesse de transfert par celle de la propagation très élevée.

Dans cette recherche bibliographique, nous nous sommes intéressés à la réaction des différents thiols sur différents monomères contenant une double liaison (vinylique, allylique et styrénique).

La réaction des thiols sur les doubles liaisons a été très étudiée et elle dépend de la nature du monomère et de la nature du milieu réactionnel.

Le mécanisme réactionnel de cette addition radicalaire est le suivant [13] :

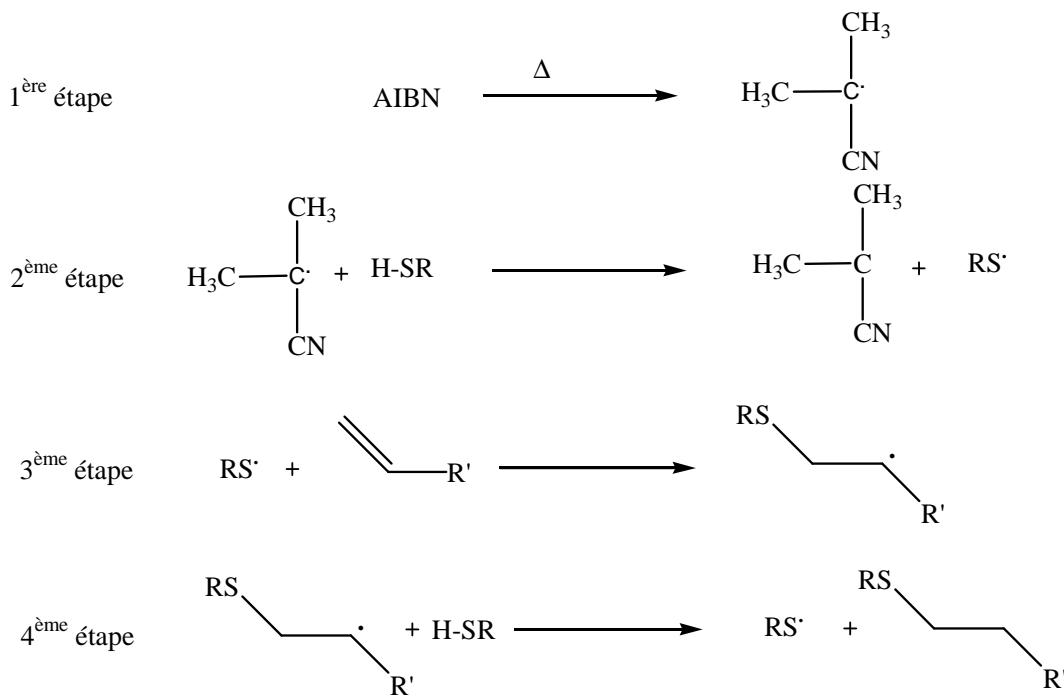


Schéma 12: Processus de couplage de Tiol-ène



I. Action des thiols sur les monomères vinyliques

I.1. Action d'un thiol hydrocarboné sur les vinylphosphonates

N. Pelaprat et coll. [14] ont étudié la télomérisation des vinyl- et allylphosphonates avec le dodécanethiol. Ils ont utilisé un léger excès de thiol pour empêcher la formation de produits secondaires, en particulier dans le cas des vinylphosphonates.

La réaction étudiée est celle de vinylphosphonate de diéthyle avec le dodécanethiol, cette réaction dure 5h, le produit de monoaddition est obtenu avec un rendement de 80% selon le schéma 13:

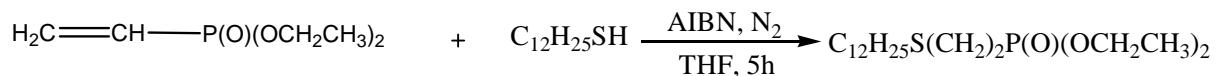


Schéma 13 : Addition d'un thiol sur un vinylphosphonate

I.2. Action d'un thiol hydrocarboné sur l'acide vinylphosphonique

M. Essahli et coll. [15] ont étudié une réaction d'addition de deux agents mercaptans à savoir le dodécanethiol et l'octadécanethiol sur l'acide vinylphosphonique le schéma est le suivant :

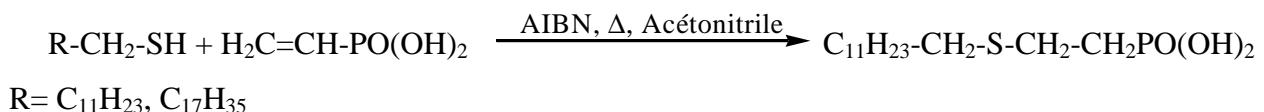


Schéma 14: Addition d'un thiol sur l'acide vinylphosphonique

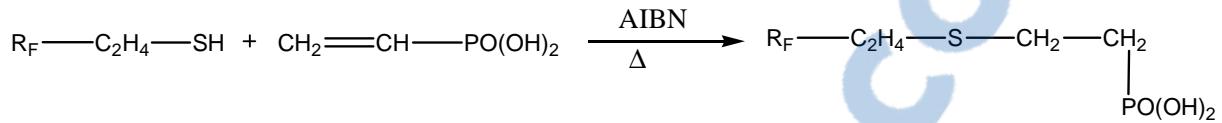
La réaction est effectuée sous atmosphère inerte d'argon à reflux de l'acétonitrile en présence d'AIBN comme amorceur pendant 4h. Le rendement de la réaction est de 80%.

I.3. Action d'un thiol fluoré sur l'acide vinylphosphonique

M. Essahli et coll. [16] Ont synthétisé aussi les acides phosphoniques (R-S- (CH₂)₂-PO(OH)₂) contenant une chaîne perfluoroalkylée (R = C₆F₁₃- (CH₂)₂, C₈F₁₇- (CH₂)₂). Ces composés ont été obtenus avec un rendement de 90% par télomerization d'acide vinyl phosphonique en présence des mercaptans fluorés utilisés comme agents des transferts de chaîne. La réaction a été



réalisée sous atmosphère inerte d'argon à reflux de l'acétonitrile en présence d'AIBN comme amorceur pendant 4h, selon le schéma 15. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 90%.



$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{C}_8\text{F}_{17}$

Schéma 15 : Addition d'un thiol fluoré sur l'acide vinylphosphonique

I.4. Action des composés dithiolés sur l'acide vinylphosphonique

M. Essahli et coll. [15] ont également synthétisé des composés diphosphoniques.

La synthèse est faite en deux étapes et elle peut être appliquée à tous les composés portant des groupes alcool ou amine.

L'étude a été concentré sur une réaction de thiolation sur le terathane*650 et l'acide thioglycolique en présence d'acide paratoluène sulfonique à reflux de toluène pour obtenir le TeraSH. L'addition de cette dernière sur l'acide vinylphosphonique a été faite dans des conditions stoechiométriques sous atmosphère d'argon au reflux d'acétonitrile en présence d'AIBN comme amorceur pendant 4h.

Le schéma de la réaction est le suivant :

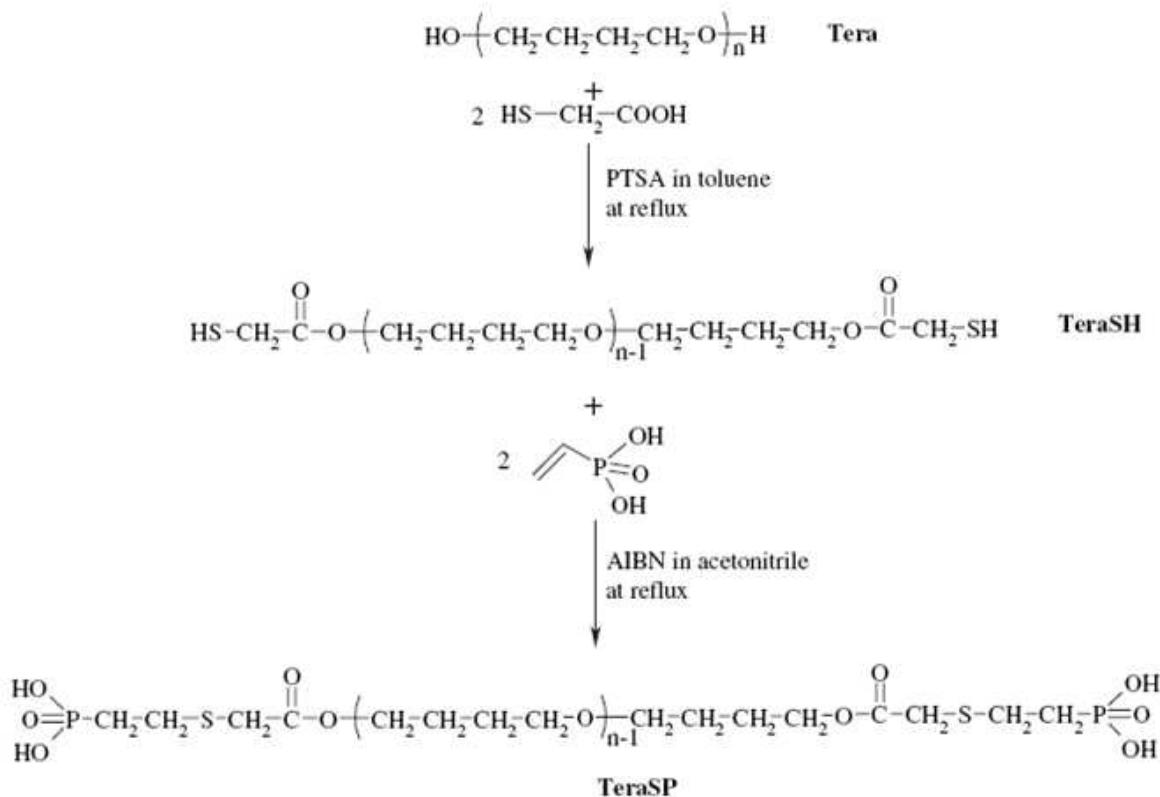


Schéma 16 : Synthèse du composé diphosphonique issu du téraphane

Cette équipe a pu aussi synthétiser le polyéthylène téréphthalate diéthylène glycolysate phosphoné (PETDEGSP) à partir de leur homologues thiolés (PETDEGSH) qui est obtenu par une addition radicalaire sur l'acide vinylphosphonique dans les mêmes conditions opératoires que celle utilisés pour obtenir le TeraSP. Le schéma réactionnel est le suivant :

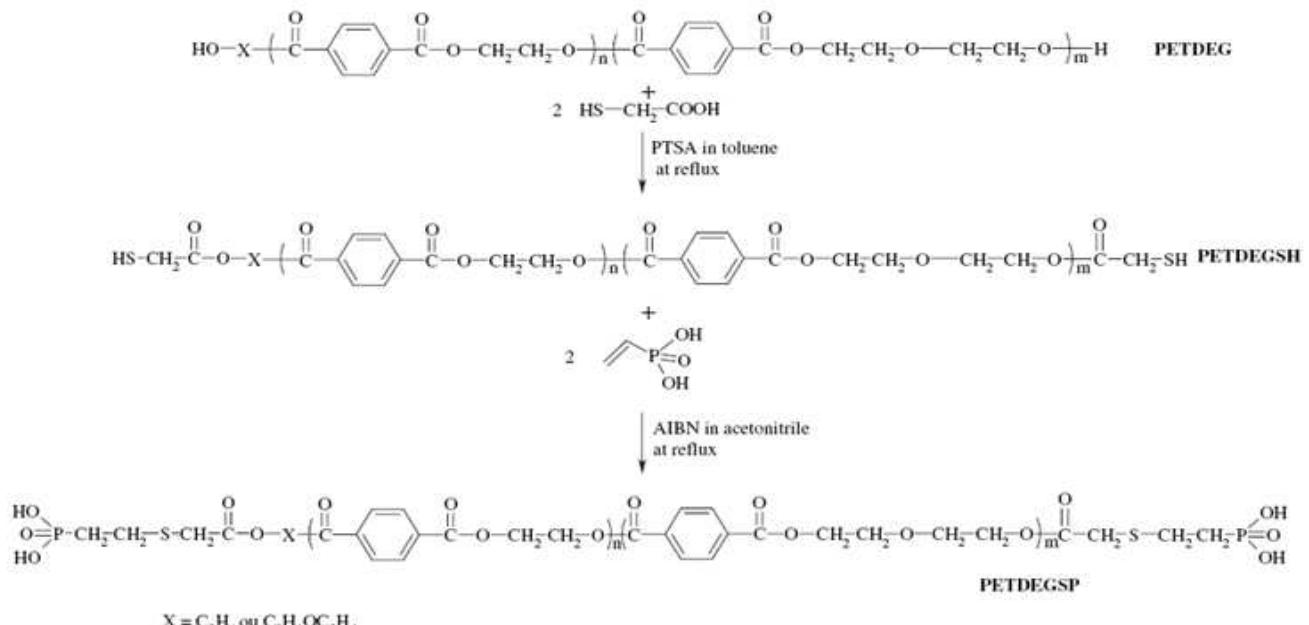


Schéma 17 : synthèse du composé diphosphonique issu du PET glycolysate

I.5 Action des thiols sur les monomères acryliques

Cédric Loubat et Bernard Boutevin [17] ont fait une étude cinétique de la télomérisation de l'acide acrylique(AA) avec l'acide thioglycolique(ATG) en utilisant l'AIBN comme amorceur. La réaction est effectuée à 65°C sous reflux d'azote. Le solvant de télomérisation est le THF, l'eau ou un mélange des deux.

Le mécanisme de télomérisation proposé est le suivant :

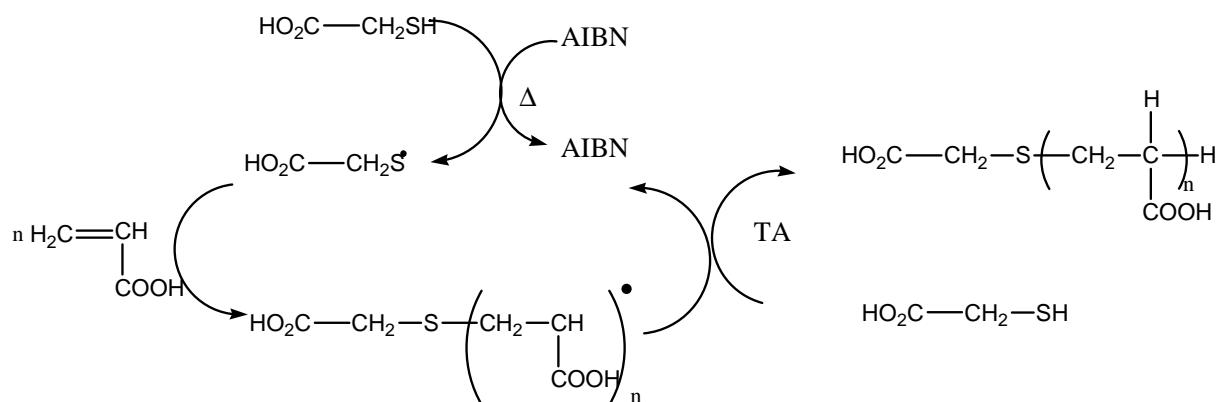


Schéma 18 : Télomérisation d'acide acrylique avec l'ATG



Ils ont conclu, d'après cette étude que la cinétique de télomérisation dépend de la nature de solvant :

- La valeur de constante de transfert C_T est de 3,2 en utilisant le THF.
- C_T présente une diminution jusqu'à ce qu'elle atteint 0.5 dans l'eau.
- L'idéal de télomérisation a été atteint pour un mélange de solvant : eau /THF (80%, 20%), ($C_T=1$).

I.6. Action des thiols sur les monomères méthacryliques

N. Pelaprat et coll. [18] ont fonctionnalisé le polyméthacrylate de méthyle par des groupes phosphonés, ils ont envisagé la télomérisation de celui-ci d'une part avec l'hydrogénophosphonate de diéthyle $\text{HP(O)(OCH}_2\text{CH}_3)_2$ et d'autre part avec des thiols .

Au premier lieu, ils ont étudié la réaction de télomérisation de méthacrylate de méthyle avec un thiol selon le schéma 19 :

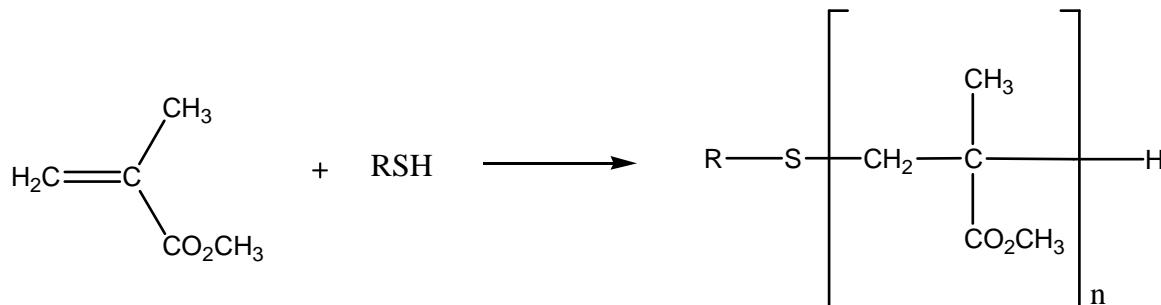


Schéma 19 : Télomérisation de méthacrylate de méthyle avec un thiol

Puis, ils ont étudié la réaction de télomérisation du méthacrylate de méthyle avec le mercapto-2-éthanol, amorcée par AIBN à 78°C dans l'acetonitrile. (schéma 20) :

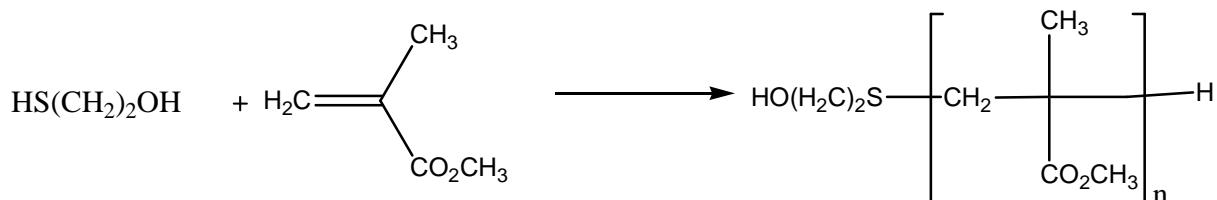


Schéma 20 : Télomérisation de MMA avec le mercapto-2-éthanol.



Ces mêmes auteurs ont effectué aussi une télomérisation du méthacrylate de méthyle avec le thiol phosphoné qu'ils ont synthétisé eux même. La réaction de télomérisation est la suivante :

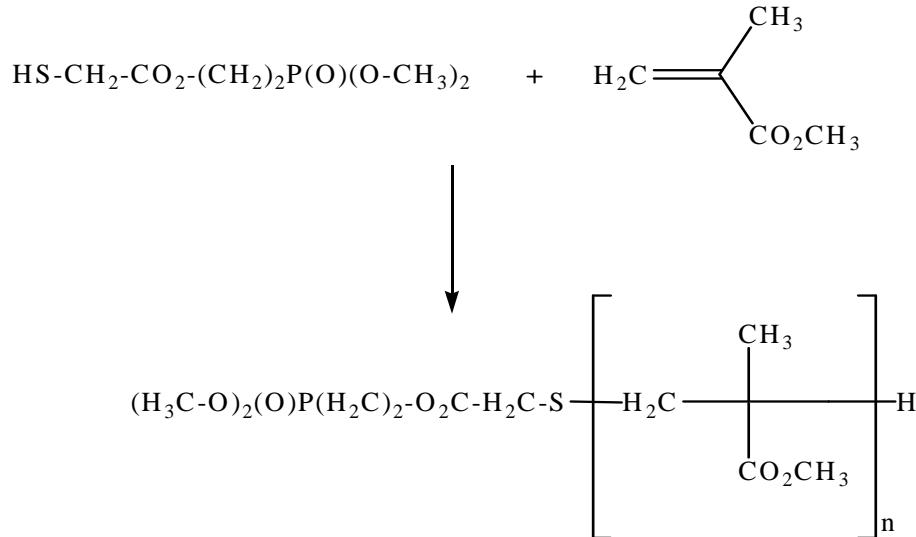


Schéma 21 : Télomérisation de méthacrylate de méthyle avec un thiol phosphoné

II. Action des thiols sur les allyliques

II.1 Action d'un thiol hydrocarboné sur les allylphosphonates

N. Pelaprat et coll. [14] ont aussi réalisé l'addition du dodécanethiol sur l'allylphosphonate sous atmosphère inerte d'azote, à reflux de tétrahydrofurane (THF) en présence d'AIBN avec un excès de thiol (10%). Le composé de monoaddition est obtenu avec un rendement voisin de 94% selon la réaction indiquée dans le schéma 22 :

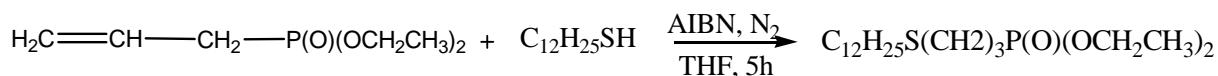


Schéma 22 : addition d'allylphosphonate sur un thiol

Et comme l'on montré Boutevin et coll. [19-20], l'addition de mercaptanéthanol $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ou d'acide thioglycolique HSCH_2COOH sur la double liaison de l'allylphosphonate de diéthyle conduit à des composés difonctionnels avec des rendements de l'ordre de 90%. Le schéma est le suivant :

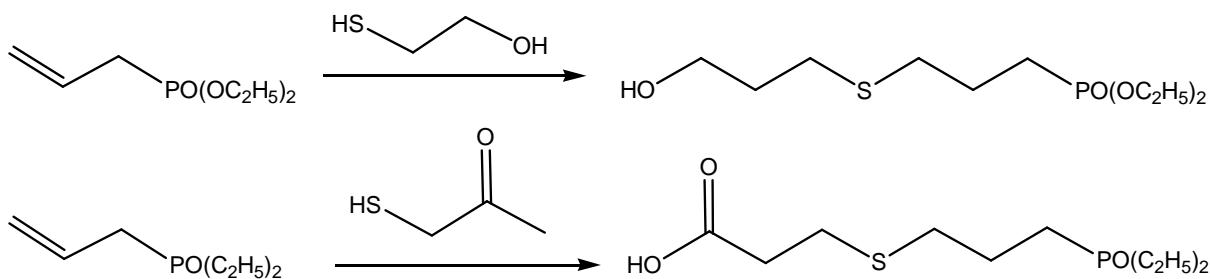


Schéma 23 : Addition de mercaptanéthanol ou ATG sur l'allylphosphonate

Ces réactions ont été réalisées sous atmosphère inerte, à reflux du THF et en présence d'AIBN.

Brondino et coll. [21] ont réalisé l'addition des thiols fluorés sur l'allylphosphonate de diéthyle. Cette addition a été effectuée sans solvant, en présence de benzophénone et sous la lumière pendant 8h selon le schéma 24 :

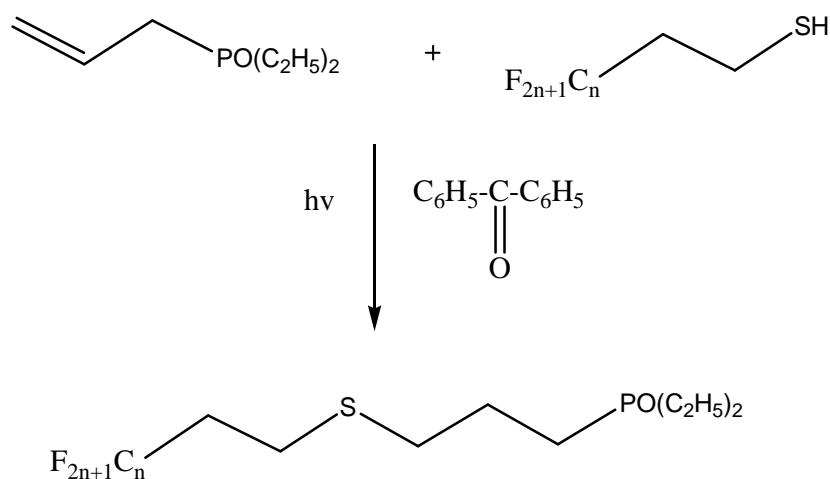


Schéma 24: Addition de thiols fluorés sur l'allylphosphonate

De même, Mouledous et coll. [22] ont montré que l'addition de thioglycérol sur les allylphosphonates de diéthyle et de diméthyle donne le monoadduit indiqué dans le schéma suivant :

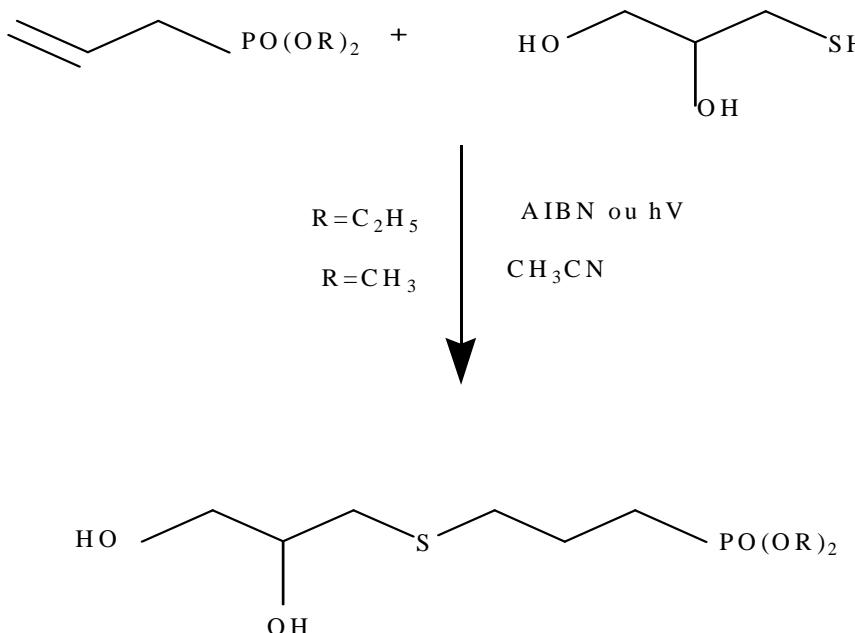


Schéma 24: Addition de thioglycérol sur l'allylphosphonate

Ainsi A.Boulahna et coll. [23] ont synthétisé les diols phosphonés obtenu par monoaddition d'un thiol sur des composés insaturés selon les mêmes conditions opératoires que celles de Mouledous [22], puis ils ont comparé l'ajout thermique initié par AIBN et l'ajout photochimique initié par la benzophénone.

Ils ont aussi étudié la réaction d'un thiol portant des groupes phosphonés sur un diol allylique.

L'étude cinétique conduit à des conclusions suivantes:

- la voie photochimique est plus quantitative que la voie thermique.
- le diéthyle allylphosphonate est plus réactif que le diméthyle allylphosphonate.

Selon l'étude faite par N. Pepaprat et coll. [24], les thioalkylphosphonates à longues chaînes hydrocarbonées ont été synthétisés par addition d'alkylmercaptans sur des allyliques et vinylique phosphonates. Ils ont conclus que les composés allyliques sont plus intéressant que les vinyliques pour la synthèse des monoadduits désirés.



III. Action des thiols sur le styrène

A. Bechkok et coll. [25] ont étudié les réactions de télomérisation du styrène avec deux télogènes différents. Le premier est fonctionnel et le second est utilisé comme modèle en raison de la présence d'une longue chaîne perfluorée.

- Acide thioglycolique ($\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$)
- 2-perfluorohexylethanethiol ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$)

Les différents téloméres sont obtenus selon le schéma 26. A 80°C et pendant 5h ils ont obtenu dans les deux cas un rendement voisin de 90%.

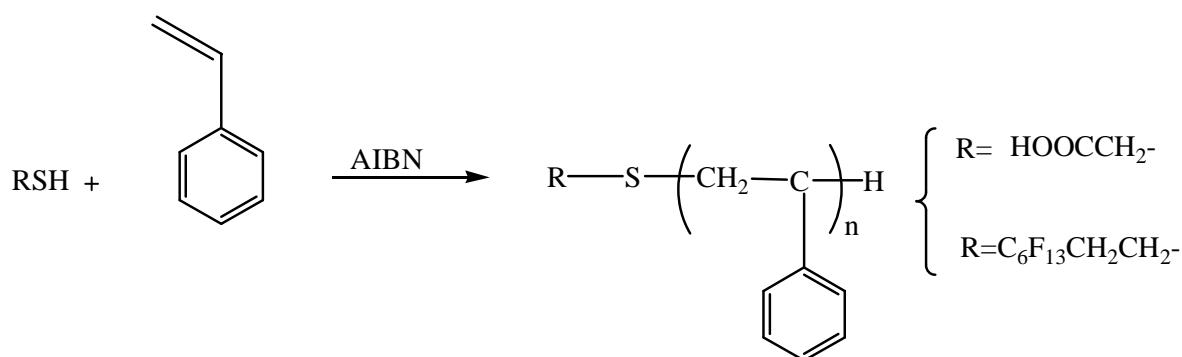


Schéma 26 : Télomérisation de styrène avec les télogènes



CHAPITRE III

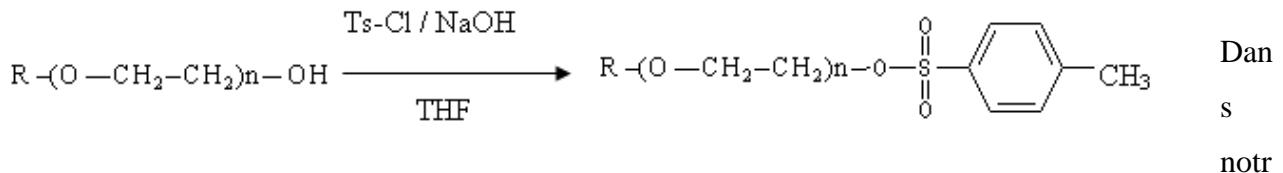
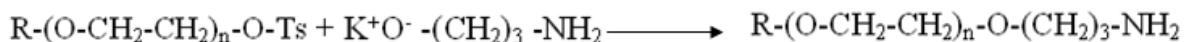
SYNTHESE DE TENSIOACTIFS A BASE DE PEG PAR ADDITION RADICALAIRE SUR L'ACIDE METHACRYLIQUE



L'objectif de notre travail, dans cette partie de recherche, est la synthèse de tensioactifs à base de polyéthylène glycol. Ces derniers ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche. La plupart de tensioactifs synthétisés sont de différentes natures (aminés, phosphonés....).

Dans notre laboratoire, la synthèse de tensioactifs aminés à base de polyéthylène glycol a fait l'objet d'un projet de fin d'étude [26]. La synthèse a été réalisée selon deux voies (schéma suivant)

1^{er} voie :



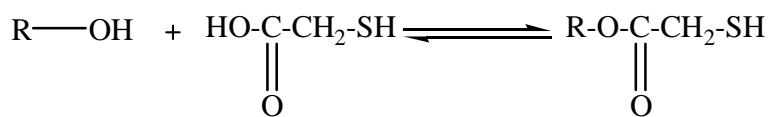
Le cas nous nous sommes intéressés à une autre voie de synthèse de tensioactifs à base de PEG.

La première réaction est une réaction d'estérification d'acide thioglycolique sur le polyéthylène glycol.

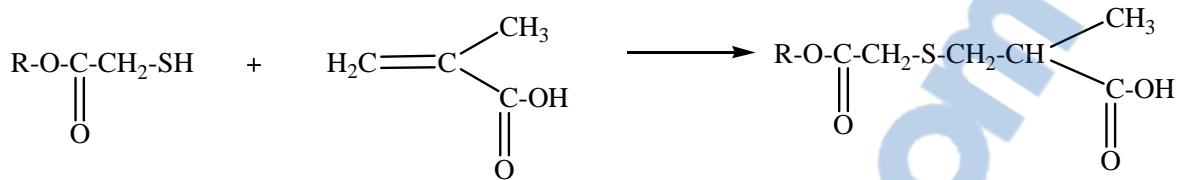
La deuxième réaction est une addition radicalaire de polyéthylène glycol thiolé sur l'acide méthacrylique.

La stratégie de notre synthèse est la suivante :

- Préparation des thiols (R-SH) selon la réaction suivante :



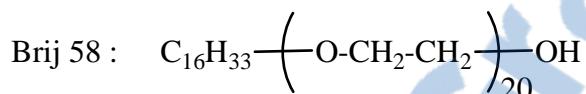
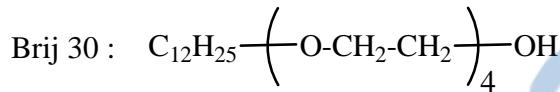
- Addition radicalaire des thiols (R-SH) sur un monomère méthacrylique :



Le procédé de synthèse a été testé sur deux polyéthylène glycol différents Brij 30 (aspect liquide), et le Brij 58 (aspect solide) qui diffèrent par la longueur de la chaîne.

I. Thiolation de polyéthylène glycol

Nous avons utilisé deux types de PEG :



La transformation de (PEG-OH) en thiol correspondant (PEG-SH) est réalisée à partir de l'estérification de l'acide thioglycolique (Schéma 1 et 2).

I.1. Thiolation de Brij 30

La réaction d'estérification de l'acide thioglycolique (utilisé en excès) sur le polyéthylène glycol a été effectuée au reflux du toluène, à une température de 130°C pendant 48h.

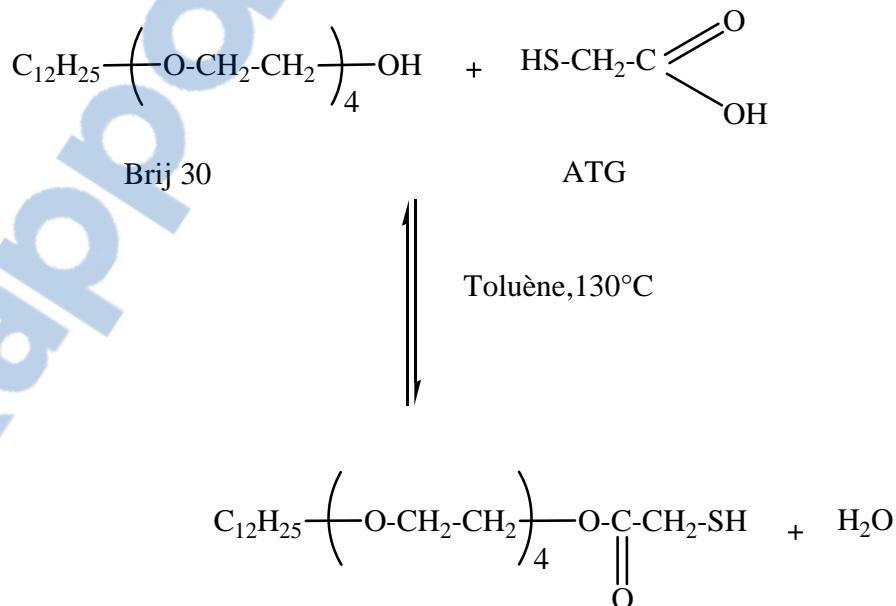
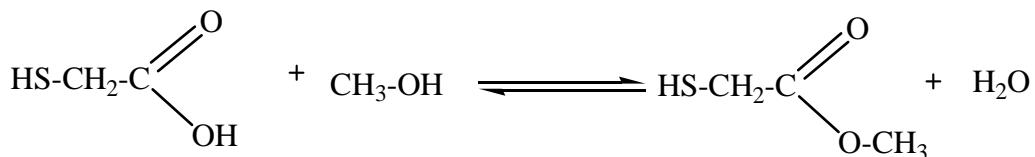


Schéma 1 : Thiolation de Brij 30.



L'eau formée au cours de la réaction est éliminé à l'aide d'un Dean Stark.

A la fin de la réaction, après avoir éliminé la totalité de l'eau, le mélange obtenu est concentré au rotavapeur. Pour se débarrasser de l'acide thioglycolique en excès, nous avons porté le produit à reflux du méthanol pendant 2h. La réaction est la suivante :



L'ester formé est plus volatil que l'acide correspondant.

I.2. Thiolation de Brij 58

Nous avons utilisé les mêmes procédures que celle du Brij 30. La réaction est représentée dans le schéma suivant :

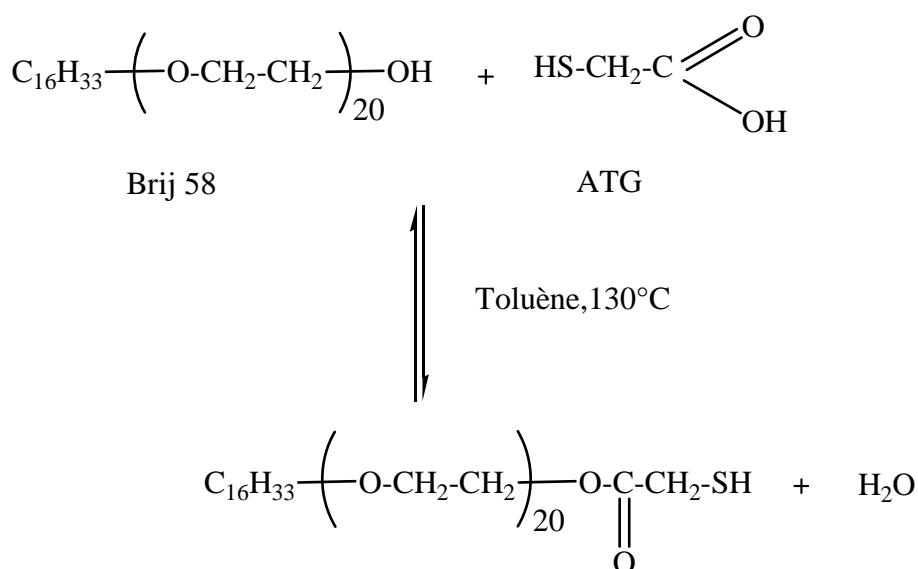


Schéma 2 : Thiolation de Brij 58



L'eau formée au cours de la réaction a été éliminé à l'aide d'un Dean Stark pour déplacer l'équilibre vers la formation de l'ester thiolé.

Après élimination du toluène au rotavapeur, le produit obtenu est solubilisé dans le chloroforme, puis précipité dans l'éther diéthylique à froid. Le précipité ainsi obtenu après filtration est séchée à l'étuve. Le rendement est de 49%.

II. Addition radicalaire de PEG-SH sur l'acide méthacrylique

Le polyéthylène glycol thiolé (PEG-SH) ainsi préparé est additionné à l'acide méthacrylique selon la réaction suivante :

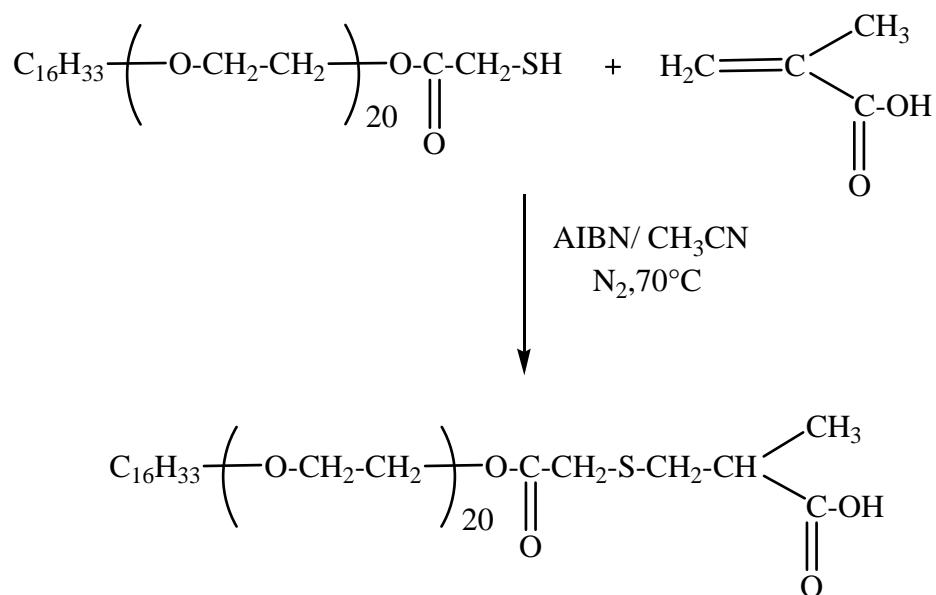


Schéma 3 : Addition radicalaire du polyéthylène glycol thiolé sur l'acide méthacrylique.

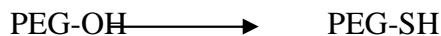
L'addition radicalaire est effectuée sous atmosphère inerte d'azote, à reflux d'acetonitrile et en présence d'AIBN comme amorceur, à 70°C et pendant 4h.



Après refroidissement du mélange réactionnel et élimination du solvant, le produit est précipité dans l'éther à froid. Le produit obtenu est une poudre blanche, le rendement de la réaction est de 36%.

En conclusion de cette étude, nous avons réalisé la synthèse d'un tensioactif à base de PEG en deux étapes :

- Thiolation du PEG :



- Addition radicalaire sur l'acide méthacrylique :



PARTIE EXPERIMENTALE

Réactifs

Les réactifs employés ont été fournis par la société **Aldrich ou Fluka** et n'ont pas fait l'objet de purification préalable. Il s'agit en particulier le polyéthylène glycol « Brij 30 » $M_n = 362\text{g/mol}$ et « Brij 58 » $M_n = 1122\text{g/mol}$, l'acide thioglycolique $M_n = 92\text{g/mol}$, l'acide méthacrylique et l'azobisisobutyronitrile (AIBN) qui a été recristallisé dans le méthanol.

Solvants

Les solvants employés sont : le toluène, le chloroforme, l'éther diéthylique, le méthanol et l'acetonitrile. Ces solvants sont utilisés tels quels.

I. Estérification de l'acide thioglycolique par le polyéthylène glycol

I.1. Estérification de l'ATG par Brij 30

Introduire 18.1g (0.05 mol) de OH de polyéthylène glycol Brij 30, 13.8g (0.15 mol) de l'acide thioglycolique et 100ml de toluène dans un bicol de 250ml surmonté d'un Dean Stark, placer le mélange réactionnel à 130°C sous agitation magnétique. Chauffer au reflux de toluène pendant 48h.



Le volume de l'eau obtenu à la fin de la réaction est de 2ml, cela prouve que la réaction d'estérification a été réussite et que le rendement de la réaction est de 100%. L'excès de l'acide thioglycolique ATG a été éliminé en portant le produit à reflux avec 100ml du méthanol pendant 2h. Après avoir concentré le produit au rotavapeur, nous avons constaté qu'il reste encore de l'ATG, mais en faible quantité.

- Le produit obtenu est un liquide visqueux, incolore à jaunâtre.

I.2. Estérification de l'ATG par le Brij 58

Introduire 11.2g (10^{-2} mol) de OH de polyéthylène glycol Brij 58, 9,2g (10^{-1} mol) de l'acide thioglycolique et 150 ml de toluène dans un bicol de 250 ml surmonté d'un Dean Stark, placer le mélange réactionnel à 130°C avec agitation magnétique pour avoir le reflux, cette réaction dure 48h.

Le volume de l'eau obtenu à la fin de la réaction est de 0.2ml, cela prouve que la réaction d'estérification a été réussite et que le rendement de la réaction est de 100%.

Après concentration du produit au rotavapeur, on le dissout dans un petit volume de chloroforme puis on le précipité dans l'éther diéthylique à froid. Après filtration sous vide, le produit est séché à l'étuve.

- La masse de l'ester obtenue est de 5.8g.
- Le produit est une poudre blanche.
- Le rendement de la réaction est de 49%.

II. Addition radicalaire du polyéthylène glycol thiolé sur l'acide méthacrylique

Dans un bicol muni d'un réfrigérant, d'un bullage d'azote, on introduit un mélange de 0.9g (10^{-2} mol) d'acide méthacrylique et de 5.7g ($4.76 \cdot 10^{-3}$ mol) de polyéthylène glycol thiolé et $1.64 \cdot 10^{-4}$ g (10^{-6} mol) d'AIBN dans 20ml d'acétonitrile. Le mélange est laissé sous agitation et sous barbotage d'azote à reflux de l'acétonitrile pendant 4h. Après évaporation du solvant le produit est précipité dans l'éther diéthylique à froid. Après filtration sous vide on a obtenu le télomère.

- La masse du produit est 2.2g.
- Le produit est une poudre blanche.



- Le rendement de la réaction est de 36%.

CONCLUSION GENERALE

Au sein de mon travail qui a été réalisée au laboratoire de Chimie Organique Appliquée, dans l'équipe de Chimie Macromoléculaire Appliquée à la faculté des sciences et techniques de FES, l'objectif était de synthétiser un tensioactif à base de polyéthylène glycol par une méthode de télomérisation. Ce travail a été divisé en deux parties :

Concernant la première partie, nous avons effectué une thiolation de polyéthylène glycol par estérification de l'acide thioglycolique, nous avons utilisé deux types de PEG : Brij 30 et Brij 58. Nous avons obtenu de bons rendements dans les deux cas.

Quant à la seconde partie, nous avons effectué une addition radicalaire de polyéthylène glycol thiolé, ce dernier a été additionné à l'acide méthacrylique pour obtenir un tensioactif à base de PEG fonctionnalisé par l'acide méthacrylique avec un rendement de 36%.

En perspective, après avoir confirmé la structure de nos tensioactifs par des méthodes d'analyses, en particulier RMN ^1H , nous envisageons d'étudier les caractéristiques physicochimiques de ces tensioactifs.



LISTE D'ABREVIATION

AIBN : Azobisisobutyronitrile.

ATG : Acide thioglycile.

CH₂CL₂ : Dichlorométhane.

CH₃CN : Acétonitrile.

CH₃OH : méthanol.

DMF : Diméthylformamide.

ET₃N : Triéthylamine.

MMA : Méthacrylate de méthyle.

PEG : Polyéthylène glycol.

PETDEGSP : Polyéthylène téraphthalate diéthylène glycolysate phosphoné.

SOCL₂ : Chlorure de thionyle.

THF : Tétrahydrofurane.

TBACN : Catalytic tetrabutylammonium cyanide.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] C. Rondel, Thèse de doctorat « Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives », *Université de Toulouse*, **2009**, 16-19.
- [2] A.M. Schwartz, J.W. Perry, J. Berch, « Surface Active Agents and Detergents », vol II, R. Krieger Pub. Co., New York, 1977 ; J.-L. Salager, Cahier FIRP 300-A – Surfactifs: types et usages, *Universidad de Los Andes – Venezuela*, **2002**, 14-18.
- [3] E. Jungerman, "Cationic Surfactants", M. Dekker Eds., *New York*, **1970**, 19-27.



-
- [4] V. Neto, Thèse de doctorat, « Nouvelles méthodes d’élaboration de tensioactifs glycosylés par métathèse croisée et cycloaddition 1,3-dipolaire », *Université de limoges*, **2007**, 25-48.
- [5] F. Krafft, H. Wiglow, Ber. Otsch. Chem. Ces., 28, **1895**, 2566-2573.
- [6] N. Pelaprat, G. Rigal et B. Boutevin, *Eur. Polym. J.* **33**, **1997**, 263-271.
- [7] M. J. Stefanko, Yurii K. Gun’Ko, Dilip K. Rai et Paul Evans, *Tetrahedron* **64**, **2008**, 10132-10139.
- [8] X. Zhou, J. M. El Khoury, Liangti Qu, Liming Dai et Quan Li, *Journal of Colloid and Interface Science* **308**, **2007**, 381–384.
- [9] L. Garamszegi, C. Donzel, G. Carrot, T. Q. Nguyen et J. Hilborn, *Reactive & Functional Polymers* **55**, **2003**, 179–183.
- [10] B. T. Holmes et A. W. Snow, *Tetrahedron* **61**, **2005**, 12339–12342.
- [11] C. Robinson, R. F. Hartman et S. D. Rose, *Bioorganic Chemistry* **36**, **2008**, 265–270.
- [12] F. Vidal et T. Hamaide, *Polymer Bulletin* **35**, **1995**, 1-7.
- [13] Z.P. Guan, M. Xiao , S.J. Wang et Y.Z. Meng, *European Polymer Journal* **46**, **2010**, 81–91
- [14] N. Pelaprat, G. Rigal et B. Boutevin, A. Manseri et M.Belbachir, *EUR.Polym. J.* **32**, **1996**, 1189-1197.
- [15] M. Essahli, G. Colomines, S. Monge, J. Robin, A. Collet, B. Boutevin, *Polymer* **49**, **2008**, 4510–4518.
- [16] M. Essahli, M. El Asri, A. Boulahna, M. Zenkouar, M. Viguer, Y. Hervaud et B. Boutevin, *Journal of Fluorine Chemistry* **127**, **2006**, 854-860.
- [17] C. Loubat et B. Boutevin, *Polymer Bulletin* **44**, **2000**, 569–576.
- [18] N. Pelaprat, G. Rigal et B. Boutevin, *Eur. Polym. J.* **33**, **1997**, 263-271.
- [19] B. Boutevin, B. Hamoui, J.P. Parisi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, **1994**, 449.
- [20] B. Boutevin, B. Hamoui, J.P. Parisi., *Polym.Bull.*, **30**, **1993**, 243.
- [21] C. Brondino, B. Boutevin, Y. Hervaud, N. Pelaprat, A. Manseri, *J. Fluorine Chem.*, **76**, **1996**, 193.
- [22] B. Boutevin, Hervaud, G. Mouledous, N.Pelaprat, *Phosphorus, Sulfur et Silicon*, **1998**, 125-140.
- [23] Bernard BOUTEVIN, Yves HERVAUD et A. Boulhana



-
- [24] N. Pelaprat, G. Rigal et B. Boutevin, A. Manseri et M.Belbachir, *EUR.Polymer J.* **32**, **1996**, 1189-1197.
 - [25] A. Bechkok, M. Belbachir, B. Guyot et B. Boutevin, *European Polymer Journal* **35**, **1999**, 413-421.
 - [26] M. Bouamama, Mémoire Master 2009, FST FES