

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR



FACULTE DES SCIENCES
Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :
Affoun Meryem
Torchi Wahiba

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie organique

Thème :

*Copolymérisation cationique d' α -Méthylstyrène avec le Styrène
catalysée par la magnérite- Na^+*

Soutenu le 22 /09/2020 devant le jury composé de :

Présidente : M^{me}.Mestefai Asma Professeur Université de Saida.

Examinatrice : M^{me} Miloudi Safia Maître Assistant « A » Université de Saida.

Rapporteur : M^{elle}. Ayat Moulkheir Maître de conférence classe « B » Université de Saida.

Année Universitaire : 2019 /2020

Remerciements

Au nom de Dieu tout puissant

*Et à terme de notre mémoire on tient exprimé nos S'insères
remerciements et gratitudes à :*

*Tous ceux qui nous avons apportés de l'aide de près ou de Loin, tous les
enseignants de chimie de l'université de
Dr. Moulay Taher-Saida-*

Un très grand remerciement à :

*Mme Asma MOUSTEFAJ pour avoir accepté de présider le jury de notre travail. Sa
compétence, ses conseils et ses connaissances.*

*Mme Safia MILLOUJI qui a bien voulu examiner mon travail et a jugé la qualité du
travail*

Et surtout à notre encadreur

Melle M. Ayat

Pour son soutien et conseil qui nous ont été

*Très utiles à l'élaboration de notre mémoire et qui a menu Ce
travail a bon terme.*

A tous nos collègues d'université et nos camarades



Dédicace

Au nom de Dieu tout puissant et à terme de notre mémoire on tient exprimé nos.

Je dédie ce modeste travail à :

A mes parents qui m'ont donné le courage, l'amour et toutes les possibilités pour réussir et terminer mes études.

A mes chers sœurs : Fatima et Bakhta pour leurs nombreux sacrifices et leur grande patience.

A mes frères : Redouane et Mohammed.

A mon fiancé et à sa famille.

A mes adorables filles Amel et Naima.

Tous mes amis : Nadjet, Meryem, Waffa, Aicha, Hanane, Radja, Amel, Masouda,

Asma...

A tous ceux qui me sont chers...

Wahiba Torchi.....





Dédicace

Grâce à Allah

Je dédie ce modeste travail à:

À celle qui a inséré le goût de la vie et le sens de la Responsabilité...merci ma mère
«Fatima»

À celui qui a été toujours la source d'inspiration et de courage ...merci mon père
«Mohamed»

Et au grand amour que je leur s porte.

A mes très chère sœurs « Houria, Nawal, fatoum et Son mari Maamaer »

Je leur serai éternellement reconnaissant.

Ma très chère frère «Jamel et sa femme généreuse Alia»

Ma très chère frère «Ahmed et sa femme fatima»

A mes nièces.

A mes frères« Khaled Abdker Abdali»

Mes amis qui ont toujours été à mes côtés et avec qui j'ai partagé les meilleurs

Moments, de ma vie «Nadjet, wahiba, ikhlas, walaa.....».

A tous les professeurs de l'université de Saida.

A celui qui était avec moi par son encouragement et m'a aidé à la réalisation de

Ce travail :

«Mme AYAT Moulkheir»

A tous mes collègues la promotion de chimie organique2019-2020

Enfin à tous ceux que j'aime et tous ceux qui ont une place particulière dans mon cœur

Meryem Affoun...

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des schémas réactionnels	
Liste des abréviations	
Introduction générale :	1
Chapitre I : rappelle bibliographique	
I-Introduction	5
II-Définition de polymère:	5
II.1.Synthèse des polymères :	5
II.2. Les types de polymères :	6
III-Définition de la copolymérisation :	6
III.1. Importance de la copolymérisation:	7
IV-Classification et nomenclature des copolymères	7
IV.1.Copolymères statistiques ou aléatoires :	8
IV.2.Copolymères alternés :	8
IV.3.Copolymères greffés :	9
IV.4.Copolymères à blocs	9
IV.5.Copolymères non précisés	11
V-Copolymérisation cationique :	11
VI.Copolymérisation de quelques monomères vinyliques:	12
VI-1- Polymérisation cationique des monomères vinyliques	12
• VI-1-1-Définition :	12
VII-Classification des monomères vinyliques	13
VIII-La polymérisation cationique des monomères vinyliques :	14
VIII-1-Réaction d'amorçage :	14
• a-Les acides de Brönsted:	14
• b-Les acides de Lewis :	15
VIII-2-Réaction de propagation :	15
VIII-3- Réaction de transfert et de terminaison :	16
• Transfert de chaîne au monomère:	Error! Bookmark not defined.
• Transfert de chaîne au contre ion :	16
• Transfert de chaîne polymère :	17
IX-Généralités sur polystyrène	18
IX.1. Styrène	18
• IX.1.1. Propriétés physico-chimiques du styrène :	18

• IX.1.2.Synthèse de styrène:	20
• IX.1.3.Réactivité du styrène :	21
• IX.1.4. Domaines d'applications de styrène:	22
IX.2. α -méthylstyrène.	23
• IX.2.1.Synthèse de α - méthylstyrène :	24
• IX.2.2. Propriétés physico-chimiques de l' α -méthylstyrène	25
• IX.2.3.Domaines d'applications de L' α - méthylstyrène:	25
Chapitre II: étude cinétique de poly(AMS-b-St)	
I-Introduction	25
II-Le rôle des catalyseurs solides dans les réactions chimiques.....	25
II.1.Les catalyseurs hétérogènes.....	25
II.2.Les carbones	26
III-Généralités sur les argiles	26
IV-Classification des minéraux argileux.....	27
V-Structure des argiles	29
V.1. Montmorillonite :	30
V.2. La Maghnite: Un Nouvel Ecocatalyseur.....	32
V.3. Activation des argiles	35
V.4. Application de la Maghnite-H ⁺	36
VI-Polymérisation du styrène	38
VII-Synthèse des copolymères a blocs :	39
VIII-Synthèse de poly (α -MS -b -St) catalysée par la Maghnite-Na ⁺ :	40
VIII.1.Introduction :	40
VIII.2.Description des expériences :	40
IX-Étude cinétique de la copolymérisation à bloc d' α -MS avec le St :	41
IX.1.L'évolution de rendement en fonction de temps :	41
IX.2. L'évolution de rendement en fonction de quantité de catalyseur :	42
IX.3.L'évolution de rendement en fonction de rapport molaire :	44
IX.4.L'évolution de rendement en fonction de la température :	45
Conclusion :	46
Chapitre III: synthèse et caractérisation de poly(AMS-b-St)	
I-Copolymérisation à bloc d'AMS avec St :	51
I.1. Introduction :	51
I.2. Caractérisation de produit obtenu par la Maghnite -Na ⁺ :	51
• I.2.1. Analyse par résonance magnétique nucléaire RMN H ¹ :	52
• I.2.2.Analyse par résonance magnétique nucléaire RMN C ¹³ :	59
• I.2.3. Analyse par IR :	63
I.3.Mécanisme probable de poly (α -MS-b-St) catalysé par la Mag- Na ⁺ :	66

Conclusion :	70
CONCLUSION GENERALE :	72
<hr/> <u>Partie expérimentale</u> :	74
I-Traitement de la Maghnite Na ⁺ :	74
II-Characterisations des produits de réaction :	74
III-Purification des monomères et solvants:	75
III.1. Le styrène	75
III.2. Le méthanol :	75
III.3.le chlorure de méthylène :	75
IV-Description du protocole de synthèse du polymère (α -MS -b-PS) :	76
V-Techniques de caractérisation	77
V.1. La RMN (¹ H, ¹³ C) :	77
V.2. Infrarouge(IR) :	78
RESUME	

Liste des figures

Figure I.1 : Polymérisation d'éthylène.....	05
Figure I.2 Homopolymère et copolymère.....	06
Figure I-3 : polymérisation de styrène.....	17
Figure II.1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 (TOT)	28
Figure II.2 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres, ainsi que de leur agencement en couches	30
Figure II.3 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite (d'après Grim1968)	31
Figure II.4. Spectres DRX de la Maghnite Brute et de la Maghnite H ⁺	34
Figure II.5 : Les différentes voies de polymérisation du styrène.....	40
Figure II.6 :L'évolution du rendement en fonction de temps.....	43
Figure II.7 : L'évolution du quantité de catalyseur sur le rendement.....	44
Figure II.8 :L'évolution du rendement en fonction de la fraction molaire.....	45
Figure II.9 :L'évolution du rendement en fonction de la température.....	47
Fig. III- 01. Spectre de RMN H du polystyrène obtenu par polymérisation du styrène catalysée par la Maghnite-Na ⁺ dans le CDCl ₃ /TMS.	52
Fig. III-02- Spectre RMN H ¹ de l'α-méthyle styrène dans le CDCl ₃ /TMS (15%Na ⁺)..	54
Fig. III-03- Spectre RMN H ¹ de l'α-methylstyrène dans le CDCl ₃ /TMS (20%Na ⁺).....	54
Fig. III-04- Spectre RMN 1H de l'α-MS-bloc-styrène dans le CDCl ₃ /TMS.	57
Fig. III-05 : interprétation de spectre RMN ¹ H de poly (AMS-b-St).....	58
Fig. III-06: Spectre RMN ¹³ C du PS dans le CDCl ₃	60
Fig. III-07: Spectre RMN ¹³ C du poly α-MS dans le CDCl ₃	61
Fig. III-08: Spectre RMN ¹³ C du poly (α-MS-b-St) dans le CDCl ₃	62
Fig. III-09 :l'interprétation de spectre RMN C ¹³ du poly (α-MS-b-PS).....	62
Figure III-10 : Spectre IR du polystyrène.	64
Figure III-11: Spectre Infrarouge du poly α- MS.	64
Figure III-12 : Spectre IR du copolymère poly (α-MS-b-St)..	66

Liste des tableaux

Tableau I-1: Monomères vinyliques utilisés en polymérisation cationique	13
Tableau I-2 : Les propriétés physico-chimiques de L'α-méthylstyrène.....	21
Tableau II.1: Les principaux groupes de phyllosilicates	28
Tableau II.2: Comparaison de la composition chimique (%) de la bentonite de Maghnia (Algérie) avec celle de Vienne (France) et du Wyoming (USA).....	33
Tableau II.3: Attribution des différents pics DRX.....	35
Tableau II-4: Composition chimique (en % massique) de la Maghnite-H ⁺ et la Maghnite-Na ⁺ déterminée par FRX.....	36
Tableau II-5 : Influence de temps sur le rendement	42
Tableau II-6 : Influence de quantité catalyseur sur le rendement.....	43
Tableau II-7 : Influence du rapport molaire AMS /St sur le rendement.....	45
Tableau II-8 : Influence de température sur le rendement.....	46
Tableau III-01 : les conditions expérimentales de réaction de copolymérisation.....	51
Tableau III- 02 : déplacements chimiques en RMN 1H des différents protons du polystyrène.....	53
Tableau III-03 : déplacements chimiques en RMN 1H des différents enchaînements du poly (α-MS -b-St) catalysé par la Maghnite Na ⁺	55
Tableau III-04 : déplacements chimiques en RMN 1H des différents enchaînements du poly (α-MS -b-St) catalysé par la Maghnite Na ⁺	59
Tableau III-05 : Déplacements chimiques des différents carbones présents dans le PS (CDCl ₃).....	60
Tableau III-06 : Déplacements chimiques des différents carbones présents dans le poly α-MS (CDCl ₃).....	61
Tableau III-07: Déplacements chimiques des différents carbones présents dans le Poly (α-MS -b-St) (CDCl ₃).....	63
Tableau III-08: les principales bandes caractéristiques de poly α-MS.....	65
Tableau III-09: les principales bandes caractéristiques de poly (α-MS -b-St).....	67

Liste des figures

Schéma réactionnel II-1 : polymérisation de Styrène catalysée par la Magh-H+.....	37
Schéma réactionnel II-2 : copolymérisation de St avec VDC par la Magh-H+.....	37
Schéma réactionnel II-3 : polymérisation de l'isobutylène catalysée par la Magh-H+....	38
Schéma réactionnel II-4 : copolymérisation de l'isobutylène avec Styrène par la Magh-H+.....	38
Schéma réactionnel II-5 : polymérisation de la N-vinyl-2-pyrrolidone par la Magh-H+.....	38
Schéma réactionnel II-6 : polymérisation de l'isobutylvinyl éther par la Magh-H+.....	39
Schéma réactionnel II-7 : copolymérisation du α -MS avec le St par la Maghnite -Na.....	41

Liste des abréviations

α-MS	α -Méthylstyrène
ASA	acrylonitrile styrène acrylate
ABS	acrylonitrile butadiène styrène
AlCl₃	chlorure d'aluminium
Bu₄NCl	fluorure de tétra-n-butylammonium
CCl₄	chloroforme
CEVE 2-	Chloroethyl Vinyl ether
DRX	Diffraction des rayons X.
HCl	acide chlorhydrique
IBVE	Isobutyl vinyl ether
IR	Infra Rouge
Magh	Maghnite
Magh-H⁺	Maghnite activé par l'acide sulfurique
Magh-Na⁺	Maghnite Na ⁺ activée par l'HéxaMétaphosphate de sodium (NaPO ₃) ₆
MVE	Methyl vinyl ether
n- α-MS	n- α -Méthylstyrène
PE	Polyéthylène
PVC	Polychlorure de vinyl
PVDC	Polychlorure de vinylidène
PP	Polypropylène
PSE	Polystyrène Expansé
Poly (α-MS -b -St)	Poly α -Méthylstyrène-block-Styrène
RMN ¹H	Résonance Magnétique Nucléaire de Proton
RMN ¹³C	Résonance Magnétique Nucléaire de Carbone 13
SAN	styrène-acrylonitrile
St	Styrène
SBS	styrène butadiène
SnCl₄	Tétrachlorure d'étain
TMSI	Trimethylsilyl iodide
VDC	chlorure de vinylidène

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale :

Les polymères et copolymères à base de l' α - méthylstyrène et le styrène sont utilisés dans un large domaine de l'industrie spécialement dans la fabrication des plastifiants, des résines et des emballages.....etc

La polymérisation en masse et en solution constitue la principale méthode de production industrielle du poly α - méthylstyrène [1,2].

Le polystyrène est un polymère de grande diffusion. Ainsi chaque année les Etat- Unis produisent environ 3,5 millions de tonnes de polystyrène sous forme de plastomères et près d'un million de tonnes sous forme d'élastomères. Tous les produits élastomères à base de α - méthylstyrène sont des copolymères ou des mélanges de polymères.

Le poly α - méthylstyrène peut être moulé par injection pour donner un grand nombre de produits (Goblets, ustensiles de cuisine, poignées de peigne, jouets.....etc).

Ses Excellentes propriétés électriques en font un produit très utilisé dans l'industrie de la radio et des équipements électriques. Il peut être également utilisé dans le domaine médical, donnant de nombreux articles pouvant être stérilisés par les radiations ionisantes (pipettes, boites de pétri, récipients médicaux).

La découverte de la polymérisation cationique vivante des monomères vinyliques a ouvert un nouveau champ dans la synthèse des polymères synthétiques et des copolymères à bloc [3].

La copolymérisation est une polymérisation de plusieurs monomères à la fois, les chaînes polymères sont constituées de motifs monomères différents. Les propriétés des copolymères sont souvent intermédiaires entre celles des homopolymères. Cette technique donne la possibilité de faire varier à l'infini les propriétés des matériaux ainsi obtenus (ex. transitions vitreuse, solubilité etc.). Un des cas particuliers de cette polymérisation est la copolymérisation à blocs, qui se fait par couplage de deux ou plusieurs monomères par l'intermédiaire de liaisons covalentes.

L'obtention de copolymères à blocs occupe maintenant une place considérable dans la chimie des polymères depuis l'apparition de nouvelles techniques de polymérisations contrôlées (polymérisations radicalaires, polymérisation cationique, polymérisation anionique et polymérisations « vivantes/contrôlées...»). Ces polymérisations contrôlées sont le seul moyen d'obtenir des polymères bien définis et plus particulièrement des copolymères à blocs [4-6].

Vu l'importance du polystyrène dans l'industrie, les chercheurs du monde entier cherchent à minimiser le coût de production du polystyrène en utilisant des catalyseurs peu onéreux, recyclables et non toxiques. On cite en exemple, les catalyseurs hétérogènes à base d'argile¹, Elles sont utilisées comme catalyseur ou comme support catalytique. En effet, la montmorillonite traitée est l'un des catalyseurs largement étudiés dans de nombreuses transformations organiques telles que les réactions d'isomérisation[7], d'alkylation[8-10], d'acylation [11], et de polymérisation.[12]

L'objectif de ce travail est de synthétiser un copolymère à bloc appelé poly (α -méthyl styrène-b-styrène) à base des monomères vinyliques le Styrène et l' α -méthyle styrène par une réaction de copolymérisation cationique en présence d'un nouveau catalyseur hétérogène activé par l'HéxaMétaphosphate de sodium (NaPO_3)₆ (1M), nommé la Maghnite- Na^+ .

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres :

❖ **Le premier chapitre** est réservé aux rappels bibliographiques sur la polymérisation cationique des monomères vinyliques, Il contient aussi des généralités sur les monomères utilisés (l' α -MS et le Styrène).

❖ **Le deuxième chapitre** décrit d'abord des notions générales sur la structure, la classification des minéraux argileux et la description de la Maghnit , puis il rassemble les résultats des différents facteurs cinétiques sur la copolymérisation à bloc de Styrène avec l' α -méthyle styrène catalysée par la Maghnite- Na^+ .

❖ **Le troisième chapitre** est consacré sur la synthèse et la caractérisation de poly (α -MS-**b**-St) .Le copolymère obtenu a été caractérisé par des techniques d'analyse utilisées telles que la résonance magnétique nucléaire **RMN** (^1H , ^{13}C), l'infrarouge (**IR**).

Nous terminons notre travail par une conclusion générale

References:

- [1] Moor. E.R.E.D: Styrene polymères, pp 1-246, Encyclopedia of Polymer Science and Menges. Eds Wiley. Interscience. New.York (1989)
- [2] S Fuzessery, Technique de l'ingenieur plastique A3340(1989)
- [3] Wouter G. S. Reyntjens and Eric J. Goethals. Polym. Adv. Technol. 12,107-122(2001).
- [4] Noshay, J.E. McGrath, Block Copolymères – overview and critical survey, Academic Press, New York, San Francisco, London,(1977).
- [5] G. Riess, G. Hurtrez, P. Bahadur, Block Copolymers, 2nd ed. Encyclopedia of Polymère Science and Engineering, vol. 2, New York, Wiley, 324,(1985).
- [6] B. Simionescu, V. Bulacovschi, Oprea C. V., Chimie Macromoleculara, Editura Tehnica, Bucuresti, 151, (1985).
- [7] Yadav M.K., Chudasama C.D., Jasra R.V., Isomerisation of α -pinene using modified montmorillonite clays, J. Mol. Catal. A: Chem. 216(1), 51–59, (2004). Rhodes C.N., Franks M., Parkes G.M.B., Brown D.R., The effect of acid treatment on the activity of clay supports for $ZnCl_2$ alkylation catalysts, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 12, 804–807, (1991).
- [8] Rhodes C.N., Franks M., Parkes G.M.B., Brown D.R., The effect of acid treatment on the activity of clay supports for $ZnCl_2$ alkylation catalysts, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 12, 804–807, (1991).
- [9] Rhodes C.N., Brown D.R., Surface Properties and Porosities of Silica and Acid-treated Montmorillonite Catalyst Supports; Influence on Activities of Supported $ZnCl_2$ Alkylation Catalysts, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89(9), 1387–1391, (1993).
- [10] Hart M.P., Brown D.R., Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays, J. Mol. Catal. A., 212(1-2), 315–321,(2004).
- [11] Jasra R.V., Solid acid catalyst for acylation of aromatics, Bull. Catal. Soc. India, 2, 157– 183,(2003).
- [12] Belbachir M., Bensaoula A., U.S. Patent N°06 969.0101 (27/03/2000).

CHAPITRE I

Rappels bibliographiques

I-Introduction

Les polymères sont omniprésents dans notre environnement quotidien et ils représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux, grâce à leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées, leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels) et leur possibilité de recyclage. La chimie des polymères consiste à l'étude des propriétés locales (à l'échelle des molécules) qui dépendent fortement de leur nature chimique. Tandis que la physique des polymères décrit ces propriétés : solubilité, configuration, élasticité, viscosité... etc.

II-Définition de polymère:

Un polymère est constitué de macromolécule elle-même formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères. Exemple: polyéthylène. [1].

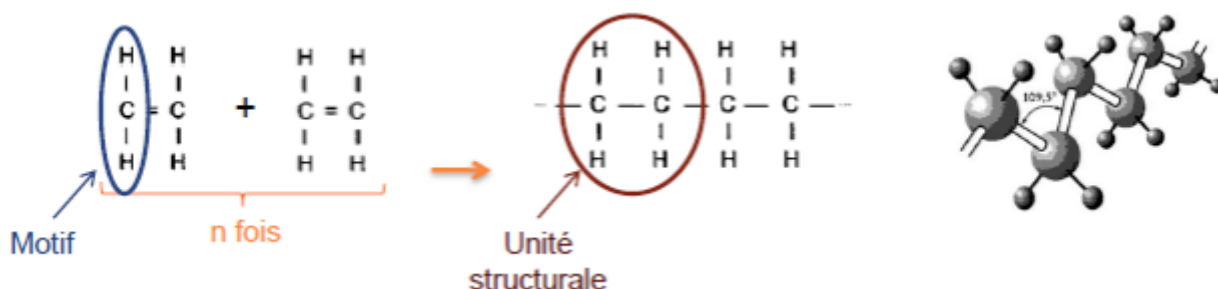


Figure I-1 : Polymérisation d'éthylène

II.1.Synthèse des polymères :

Selon le comportement cinétique et le mécanisme de la réaction qui conduit à la formation d'un composé macromoléculaire, on distingue deux types principaux de réactions de polymérisations :

Le premier type de réaction est appelé polymérisation par étapes où la croissance des macromolécules est le résultat de réactions chimiques classiques entre les groupements fonctionnels réactifs des monomères. [2]

Le deuxième type de réaction est appelé polymérisation en chaîne et résulte de la formation d'un centre actif qui fixe de façon successive de nombreuses molécules de monomère. [2]

II.2. Les type de polymères :

Il existe deux types de polymères :

Les homopolymères

Les copolymères

- a. **Homopolymères** : Le nom d'un polymère est généralement constitué du préfixe poly suivi du nom chimique Soit du monomère dans le cas où le polymère résulte d'une simple polymérisation soit du motif structural unitaire du polymère lorsque ce dernier résulte de la polyaddition ou de la polycondensation de plusieurs monomères. [3]
- b. **Copolymères** : Tous polymères possédant deux unités de répétition différentes, est appelé un copolymère ou copolycondensat. La répartition des unités de répétition les une par rapport aux autres permet de définir différents types de copolymères [4].

Un copolymère est un composé qui est formé de deux ou plus de monomères, il peut être obtenu par les réactions de type : polymérisation, polycondensation et polyaddition.

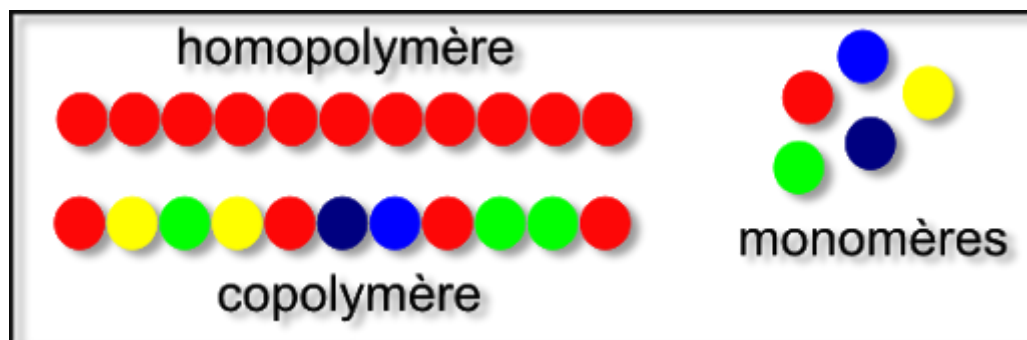


Figure I.2 : Homopolymère et copolymère.

III-Définition de la copolymérisation :

La copolymérisation est une polymérisation dans laquelle deux ou plusieurs monomères se polymérisent conduisant à un produit dite copolymère.

Les copolymères ont des propriétés et caractéristiques mécaniques, chimiques et physiques qui dépendent de plusieurs facteurs tels que :

- La nature des monomères.
- Leurs propriétés respectives dans la macromolécule.
- La répartition des séquences dans la chaîne.
- Les proportions des monomères constitutifs.

Ces propriétés remarquables sont intermédiaires entre celles des homopolymères correspondants, c'est pour cette raison que les copolymères ont de très nombreuses applications pour lesquelles des mélanges d'homopolymères ne sont pas satisfaisant.

La copolymérisation peut avoir lieu entre des monomères de mêmes fonctions par exemple deux monomères cycliques ou entre des monomères de différentes fonctions comme la copolymérisation d'un monomère hétérocyclique avec un monomère vinylique.

La copolymérisation est très utilisée pour la modification de certaines propriétés telles que la cristallinité, la flexibilité, la miscibilité aux solvants organiques.

Les copolymères jouent un rôle très important pour les polymères naturel et plus particulièrement dans le cas des polysaccharides et des protéines pour lesquels les Propriétés dépendent, pour une grande part, de l'enchaînement des séquences de sucres ou d'acides aminés [5].

III.1. Importance de la copolymérisation:

L'importance de la copolymérisation comme méthode de modification des propriétés des polymères est prouvée avec des milliers de copolymères décrits par des brevets et littératures scientifiques [6]. La copolymérisation permet la synthèse d'un nombre de produit quasi- illimité par simple changement de la nature et des proportions relatives de deux unités monomères du copolymère. Nous citons comme exemple les travaux de M. Ayat et al [7], ont utilisé le α -methyl styrène et le chlorure de vinylidène catalysé par la magnite activée pour synthétiser des copolymères à bloc.

Les études qui ont été faites par K. Matyjaszewski et col [8], sur le mode de greffage de N-vinyl-2-pyrrolidone sur le styrène afin d'améliorer les propriétés du polystyrène qui est un plastique fragile aux chocs.

Les Etats-Unis produit chaque année plus de quatre millions de tonne d'homopolymères et copolymères dont plus des deux tiers sous forme de copolymères [9].

IV-Classification et nomenclature des copolymères

Suivant le type des monomères et des réactions utilisées, on peut obtenir des copolymères dont les enchaînements de base sont différents :

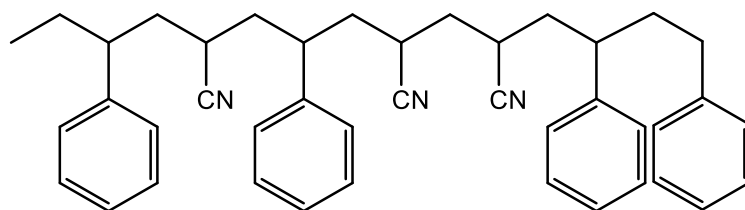
IV.1. Copolymères statistiques ou aléatoires :

Les motifs monomères sont répartis au hasard le long de la chaîne macromoléculaire, à partir de deux monomères A et B, on obtient dans ce cas un copolymère de type :



Ils sont désignés par : poly (A-co-B). [9].

Poly (styrène-stat-acrylonitrile) est un exemple de copolymère statistique



Poly (styrène-stat-acrylonitrile)

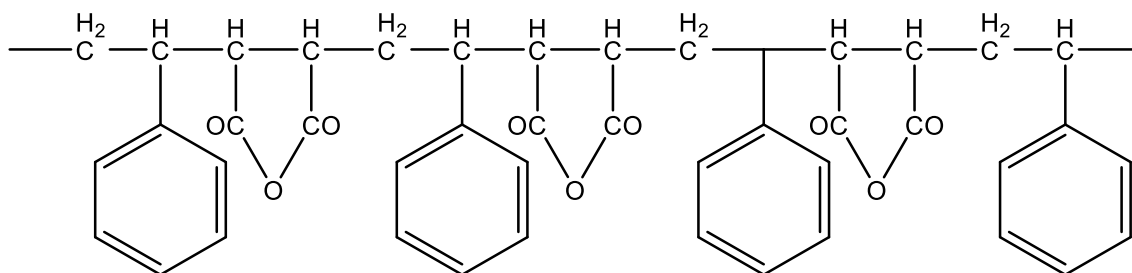
IV.2. Copolymères alternés :

C'est un cas particulier de copolymères statistiques, assez rarement réalisé dans la pratique, il conduit à un copolymère alterné dans lequel les motifs A et B alternent régulièrement :



Ils sont désignés par : poly (A-alt-B) [10].

De nombreuses copolymérisations radicalaires présentent une certaine tendance à l'alternance comme dans le cas de styrène avec l'anhydride maléique.



Poly [styrène-alt-(anhydride maléique)]

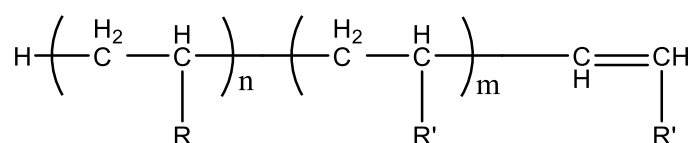
IV.4. Copolymères à blocs

Les copolymères séquencés linéaires (appelés aussi copolymères en blocs) sont formés par l'association de segments plus ou moins nombreux de polymères A et de polymères B :

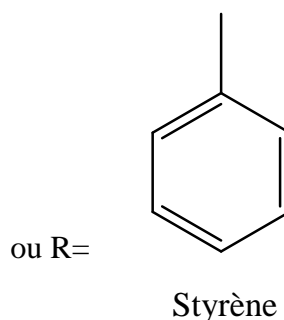
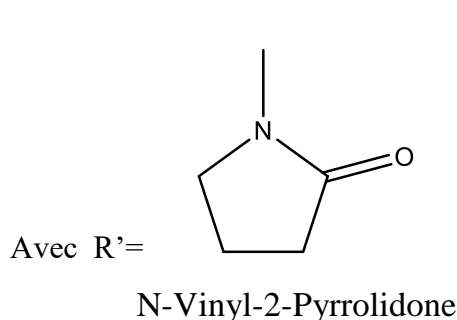


Ils sont désignés par: poly (**A-b-B**).

Poly (Styrène-b-N-Vinyl-2-Pyrrolidone) est un exemple de copolymère à bloc [12].



Poly (Styrène-b-N-Vinyl-2-Pyrrolidone)



Des copolymères à blocs en forme d'étoile, des copolymères greffés, des copolymères à blocs cycliques, et d'autres architectures séquencées plus « complexes » (dendrimères, copolymères hyperramifiés, étoiles à branches greffées, etc.

La copolymérisation à bloc est très importante parce qu'elle nous donne un moyen de combiner un matériel avec de différentes propriétés qui peuvent être incompatibles par un mélange simple [13,14]

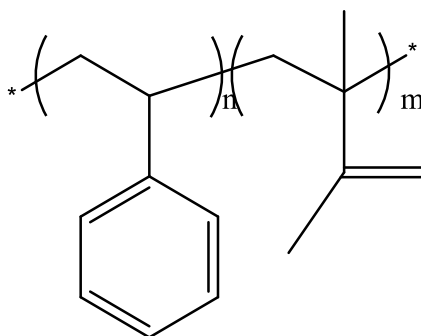
La synthèse des copolymères à blocs a connu une activité soutenue car elle donne accès à des matériaux associant deux ou plusieurs homopolymères de propriétés différentes. Il existe plusieurs méthodes de polymères comportant deux ou plusieurs blocs dont les unités de répétition sont différentes [15]

IV.5. Copolymères non précisés

Ce sont des copolymères dont la structure a un ordre d'arrangement d'unités monomères non précisées. Ils sont représentés comme suit :

poly (A-co-B) [16,17].

Ainsi un copolymère non précisé de styrène et de méthacrylate méthylique est appelé : poly [styrène-co-(méthacrylate de méthyle)][16,18].



V-Copolymérisation cationique :

En polymérisation cationique, les réactions de transfert et de terminaison se produisent très couramment, ce qui limite la masse moléculaire du polymère obtenue et accroît sa polydispersité [19,20]. Cette polymérisation est beaucoup plus sélective, le nombre de Co-monomère capable de se polymériser par voie cationique est relativement limité en raison du plus grand domaine de réactivité des monomères [21].

L'influence d'un substituant sur la réactivité d'un monomère dépend à la fois de sa contribution à l'augmentation de densité électronique de la double liaison, et de sa capacité à stabiliser le carbocation formé par résonance.

Cependant, en copolymérisation cationique comme en copolymérisation anionique, l'ordre de réactivité des monomères n'est pas aussi bien défini qu'en copolymérisation radicalaire.

Souvent, la réactivité dépend plus des conditions réactionnelles (solvant, contre-ion, température) que de la structure du monomère. Il existe très peu d'études décrivant la réactivité d'un monomère vis-à-vis d'un grand nombre de Co-monomères, dans des conditions comparables de solvant, de contre-ion et de température.

VI. Copolymérisation de quelques monomères vinyliques:

- M. Ayat et al [7], ont utilisé le α -methyl styrène et le chlorure de vinylidène catalysé par la maghnite activée pour synthétiser des copolymères à bloc.
- H. Cramail et col [22], ont utilisé le 2- Chloroethyl Vinylether (CEVE) et le Styrène comme monomères pour synthétiser des copolymères à blocs, le catalyseur utilisé pour cette synthèse est le Trimethylsilyliodide (TMSI) en présence de ZnI_2 .
- Sawamoto et Kennedy [23], synthétise un poly [(AMS)-b-poly(IBVE)-b-poly(AMS)], un copolymère triblocs.
- Ohmura et al [24], a synthétisé le copolymère à bloc, le polystyrène- poly (méthyle vinylether), catalysé par HCl en présence de $SnCl_4$ et Bu_4NCl dans le CH_2Cl_2 à $-78^\circ C$.
- Higashimura et al [25], Ont pu synthétiser un copolymère à bloc de poly (p-méthoxystyrène)/poly (isobutylvinyl éther) par polymérisation cationique vivante catalysé par un système I_2 dans un solvant non polaire CCl_4 à $-15^\circ C$. L'utilisation d'un solvant polaire a exigé l'utilisation de Bu_4NCl , qui a été cru réprimer la dissociation ionique de la fin de chaîne grandissante.
- Suite à la conversion complète du p-méthoxystyrène, l'isobutylvinyl éther est ajouté à la charge pour obtenir un copolymère diblocs.

VI-1- Polymérisation cationique des monomères vinyliques

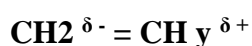
VI-1-1-Définition :

Les polymères obtenus par voie cationique sont généralement amorcés par des acides ou des composés électrophiles, par ouverture de la double liaison $C=C$. Les substituant électro-donneurs, tel que les alcoxyles, alkyles, alcényles et phényles, facilitent l'attaque des espèces cationiques grâce à l'augmentation de la densité électronique de la double liaison et stabilisent par résonance d'espèce cationique propagée [26].

VII-Classification des monomères vinyliques

On peut classer les monomères vinyliques suivant leur aptitude à la polymérisation par des amorceurs anioniques ou cationiques.

La double liaison C=C des monomères qui possèdent un carbone porteur de groupement électro-donneur facilitent la polymérisation par l'amorçage cationique, le groupe électro-donneur entraîne une augmentation de la densité électronique de la double liaison C=C, favorisant son attaque par un carbocation [26,27], tel que le styrène, l'isobutène, l'isoprène et le butadiène.



Les monomères qui sont polymérisés par l'amorçage anionique possèdent un carbone de la double liaison C=C porteur des groupements électro-capteurs qui diminuent sa densité électronique, favorisant ainsi son attaque par un carbanion [28,29]. Les monomères qui peuvent être polymérisés par l'amorçage anioniques sont chlorure de vinyle, acrylates, méthacrylates, acrylonitrile, méthacrylonitrile, acrylamide,...

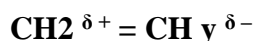

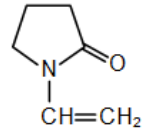
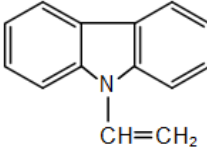


Tableau I. 1 : Monomères vinyliques utilisés en polymérisation cationique [30]

Monomère	Formule
Styrène	$\text{CH}_2 = \text{CH}$ 
Butadiène	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$
Isobutène	$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
Isoprène	$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{matrix}$
N-vinyl-2-pyrrolidone	
N-vinylcarbazole	

VIII-La polymérisation cationique des monomères vinyliques :

Pour pouvoir se polymériser par voie cationique, le monomère vinylique doit porter un substituant électrodonneur. La double liaison est alors polarisée de telle sorte que l'attaque par le site cationique soit favorisée.

Parmi les monomères vinyliques qui sont susceptibles de se polymériser par voie cationique, on peut citer : L'isobutylène, les Diènes, les Ethers vinyliques, styrène (ces dérivés), l'indène, coumarone et le N-Vinylcarbazole ; On donne l'ordre de réactivité croissante des monomères éthylénique en polymérisation cationique.

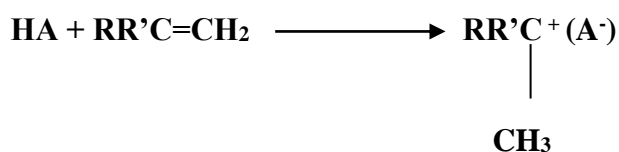
p-chlorostyrène < styrène < isobutène < α -méthylstyrène < éther chloroéthylvinylique
< α -méthyl-p-méthoxystyrène < éther isobutylvinylique < p-méthoxystyrène
< p-diméthylaminostyrène.

VIII-1-Réaction d'amorçage :

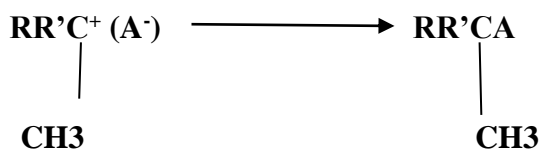
Les amorceurs des polymérisations cationiques sont d'une façon générale des accepteurs d'électrons que l'on peut diviser en deux catégories :

a) Les acides de Brönsted:

Les acides portiques (de Brönsted) amorcent la polymérisation cationique par Protonation de l'oléfine, l'acide doit être assez fort pour produire une concentration suffisante d'espèces protonées.



Cependant, la nucléophilie de l'anion ne doit pas être trop élevée, afin de ne pas provoquer la terminaison par recombinaison avec l'oléfine protonée (terminaison de chaîne par capture d'anion).



Ainsi, l'emploi d'acides forts, en tant qu'amorceur cationique est limité par le fait que les anions qui en dérivent sont le plus souvent trop nucléophiles, on peut citer comme Exemples les acides halohydriques. D'autres acides forts dont les anions sont moins nucléophiles amorcent la polymérisation cationique, on peut citer comme exemples :

L'acide sulfurique(H_2SO_4).

L'acide perchlorique(HClO_4).

L'acide trifluorométhylsulfonique (CF_3SO_3).

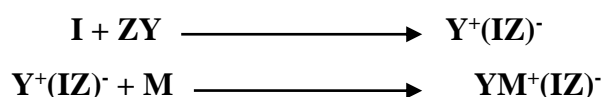
L'acide trifluoroacétique (CF_3COOH).

b) Les acides de Lewis :

Les acides de Lewis constituent la classe d'amorceurs cationiques la plus importante. Le plus souvent à basse température, et permettent l'obtention de polymères de masse molaire élevée avec de très bons rendements. On peut citer parmi ces amorceurs les halogénures métalliques (AlCl_3 , TiCl_4 , BF_3 , AlBr_3 ,...).

L'amorçage par les acides de Lewis exige la présence d'un donneur, ce dernier peut être soit protique (générateur de proton) tel que (H_2O , CCl_3COOH , $\text{OH}\dots$), soit de type carbonique (générateur de cation) tel que le chlorure de Tertio-butyle, ou le chlorure de Triphenylmethyl.

Le générateur de proton ou de cation est appelé amorceur et l'acide de Lewis est appelé coamorceur[31]. Le mécanisme d'amorçage proposé est le suivant :



Où I, ZY et M représentent respectivement le coamorceur, l'amorceur et le monomère. L'avantage des systèmes acides de Lewis/ générateur de proton ou de cation par rapport aux acides de Brösted provient de ce que l'anion $(\text{IZ})^-$ est beaucoup moins nucléophile que A^- , ceci permet de prolonger le temps de vie du carbocation actif en propagation et ainsi obtenir des polymères de masses molaires très élevées.

VIII-2-Réaction de propagation :

La propagation se produit par une attaque électrophile du monomère par le centre-actif, celui-ci vient s'insérer entre le carbocation et son contre-ion négatif.

La réaction se schématise de la manière suivante :



La propagation sans réarrangement intramoléculaire est favorisée pour des monomères tels que : le styrène, l'indène, l'acénaphylène, la coumarone, l'isobutylène et l'éthervinylés.

VIII-3- Réaction de transfert et de terminaison

- **Réaction de transfert**

Une réaction de transfert est une réaction au cours de laquelle il y a destruction du centre actif originel et apparition d'un nouveau centre actif. la polymérisation cationique est souvent accompagnée de réactions de transfert, contrairement à la polymérisation par voie anionique, ce qui conduit à la diminution des masses molaires du polymère attendu. En effet, on observe dans la polymérisation cationique des monomères vinyliques, l'existence de dimères (avec une très faible quantité de trimères et tétramères) dans différentes conditions expérimentales.

La polymérisation cationique du styrène et ses dérivés (p-chloro styrène, p-méthyle styrène, p-méthoxy styrène), amorcée par l'acide perchlorique HClO_4 , ou l'acide trifluorométhanesulfonique (triflique) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ dans des solvant polaires tel que $(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl})$ ou dans des solvant non polaires comme le $(n\text{-Bu}_4\text{NSO}_3\text{CF}_3)$, a donné lieu à des dimères linéaires insaturés avec un rendement de 80 à 90% par contre, en absence de sel, des polymères sont fermés avec un degré de polymérisation élevée [32]. Ces réactions sont caractéristiques d'un transfert de proton. On distingue trois types de réactions de transfert: transfert spontané, transfert au monomère, transfert au solvant.

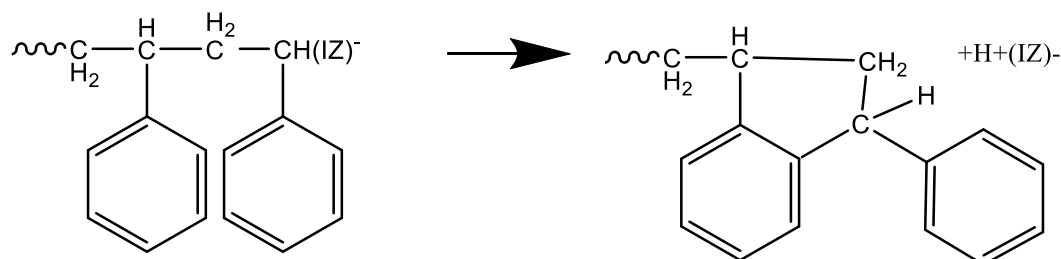
- **Transfert de chaîne au contre ion :**

Cette réaction se produit par expulsion d'un proton du carbocation, ce qui entraîne la régénération du complexe amorceur-coamorceur et la formation d'une insaturation terminale sur la molécule de polymère.



- **Transfert de chaîne polymère :**

Transfert par l'attaque électrophile intramoléculaire du carbocation en croissance sur un noyau aromatique avec formation d'un cycle penta atomique et régénération du complexe amorceur-co-amorceur [33,34].



Il s'agit d'une cyclisation de Friedel-Craft, ce type de transfert de chaîne n'intervient que dans le cas de la polymérisation des monomères aromatiques tels que le styrène.

- **Réaction de terminaison**

La présence substances basiques dans le milieu provoque la terminaison. Dans la polymérisation cationique les réactions de terminaison se produisent, soit de façon spontanée par recombinaison cation-anion, soit par addition d'un composé extérieur nucléophile.

IX-Généralités sur polystyrène :

La découverte du polystyrène remonte à 1839. En effet, un pharmacien Allemand, Eduard Simon [35], constata que le styrène se solidifiait au stockage ou par chauffage. On a tout d'abord cru que le produit solide était un produit d'oxydation et la notion de polymérisation fut reconnue pour la première fois par Marcellin Berthelot en 1866 [36], mais c'est Hermann Staudinger dans les années 1920 qui fut le premier à proposer la notion de polymère, dans le sens que nous lui donnons aujourd'hui. Il écrit dans sa thèse que le chauffage du styrène entraîne une réaction en chaîne qui se traduit par l'apparition de macromolécules de polystyrène [37].

La production du polystyrène à grande échelle en Allemagne et aux Etats-Unis date des années 30 du vingtième siècle. Les premiers succès ont été obtenus en Allemagne en 1930 par IG-Farben et aux Etats-Unis. La première production industrielle a été réalisée en 1938 par Dow Chemical Company (Etats-Unis).

Le premier procédé de polymérisation utilisé (suspension aqueuse) développé par IG-Farben fonctionnait en « discontinu ». Dès les années 40, du vingtième siècle, apparaissent des procédés de polymérisation « en masse », continu ou discontinu. Le procédé « masse continu » devient le procédé le plus employé dans les années 60, du vingtième siècle, grâce notamment aux progrès technologiques permettant d'évacuer la chaleur produite par la polymérisation [37].

IX.1. Styrène

Le styrène est un liquide incolore toxique d'une odeur pénétrante, utilisé dans l'industrie des matières plastiques de formule chimique C_8H_8 , il dégage une odeur agréablement sucrée.

Le styrène est produit majoritairement par la déshydrogénation de l'éthylbenzène surchauffé [38], est l'un des monomères vinyliques les plus étudiés.

Le polystyrène (PS) est le polymère de formule $-(CH_2-CH(Ph))_n$ -ou poly(1-phényléthylène), obtenu par la polymérisation du monomère styrène, La polymérisation du styrène en masse [39] et en solution [40] constitue la principale méthode de production industrielle.

Le polystyrène est issu de la pétrochimie, c'est un polymère vinylique. Structurellement, c'est une longue chaîne d'hydrocarbonés, avec un groupe phényle attaché sur certains atomes de carbone. est fabriqué par polymérisation cationique, à partir du monomère styrène. La réaction se produit dans un autoclave :

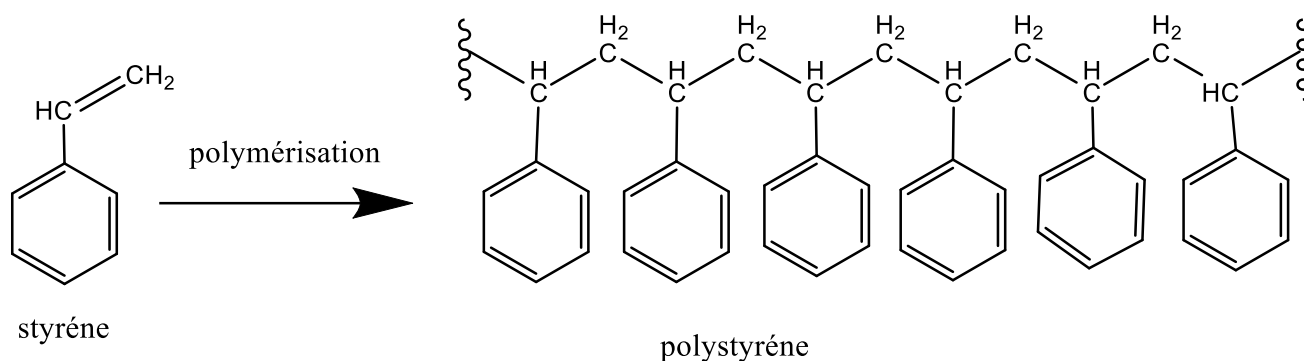


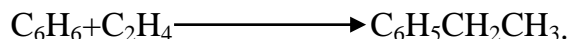
Figure I-3 : polymérisation de styrène.

IX.1.1. Propriétés physico-chimiques du styrène :

Le styrène possède une odeur agréable à faibles concentrations, mais rapidement insupportable si la concentration augmente. L'odeur est détectable entre 0,43 mg/m³ et 866 mg/m³. Le styrène possède des propriétés lacrymogènes dès que la concentration dépasse 10 mg/m³. Il est peu soluble dans l'eau, mais il possède une bonne solubilité dans l'acétone, l'éther, le disulfure de carbone et les alcools. Le styrène s'évapore facilement. La molécule de styrène possédant un groupement vinylique, et donc une double liaison carbone-carbone, elle peut polymériser. Le styrène liquide commence à polymériser à la température ambiante en formant un liquide jaune visqueux. Il peut être stabilisé par l'ajout de 50 ppm d'hydroquinone. Cependant, la stabilisation n'est possible qu'en présence de faibles quantités d'oxygène. La polymérisation est très nettement accélérée par la lumière. Le styrène doit donc être stocké au frais dans des récipients opaques.

IX.1.2-Synthèse de styrène^[41]:

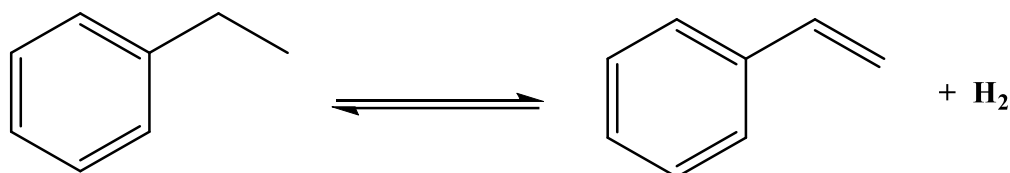
L'éthylbenzène est produit par des variantes de la réaction de Friedel-Crafts.



Au contact de catalyseurs acides. L'essentiel des procédés emploient le trichlorure d'aluminium comme catalyseur acide, avec le souci de réduire au maximum la quantité employée et d'en assurer le recyclage. La réaction n'est pas sélective puisque jusqu'à 15 % de diéthylbenzène sont formés et doivent être recyclés, après séparation, par désalkylation au contact de trichlorure d'aluminium. L'emploi de catalyseurs acides à base de zéolithes est actuellement en cours de développement pour éviter l'emploi de trichlorure d'aluminium et la formation de produits secondaires.

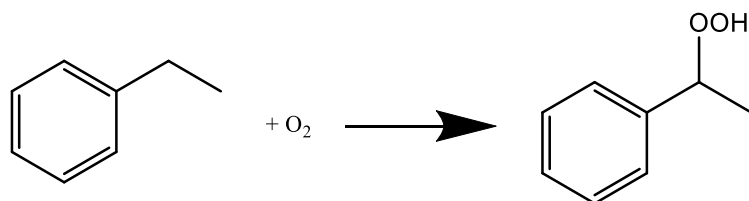
Il existe principalement deux procédés de transformation de l'éthylbenzène en styrène :

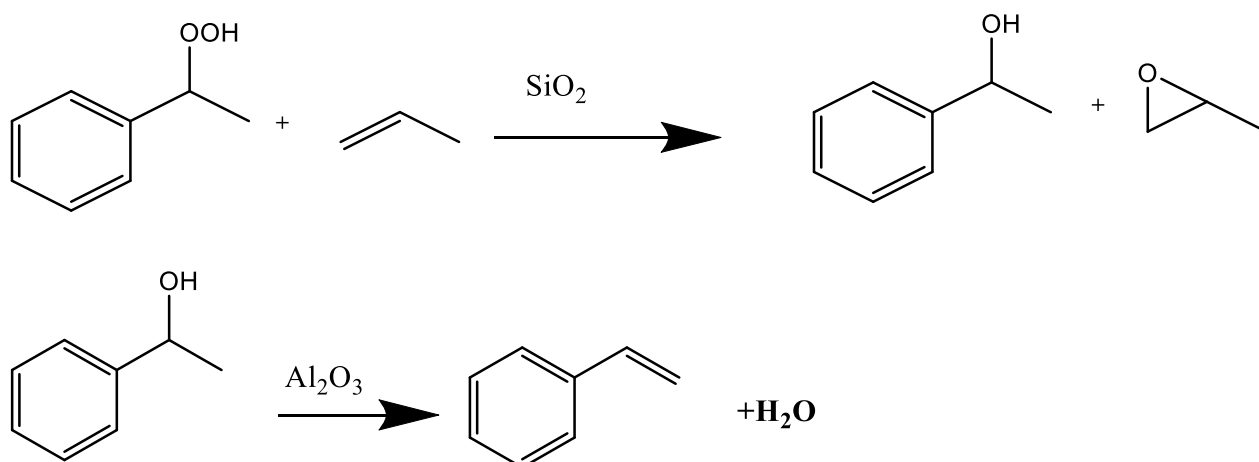
Le premier est un procédé de déshydrogénation catalytique. Le styrène est obtenu par chauffage vers 600 à 650 °C d'éthylbenzène en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de fer dopé par des oxydes de chrome et de potassium. La réaction endothermique et réversible:



A son rendement augmenté en travaillant sous faibles pressions.

Le second procédé, moins utilisé, s'effectue en plusieurs étapes et résulte d'une coproduction d'époxy propane (oxyde de propylène, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) et de 1-phényléthanol. L'éthylbenzène est d'abord oxydé à 150 °C sous une pression de 2 bars. L'hydroperoxyde formé réagit ensuite avec du propylène à 115 °C sous pression élevée et en présence de silice pour former l'époxypropane et le 1-phényléthanol. Ce dernier subit ensuite une déshydratation à 200 °C environ en présence d'alumine pour former le styrène.





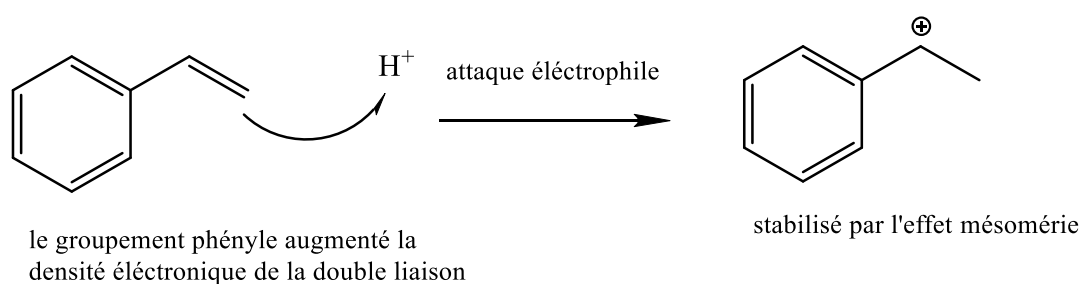
IX.1.3. Réactivité du styrène :

Le styrène réagit aussi bien avec les acides (protons ou acides de Lewis), qu'avec des nucléophiles (amidure de sodium, organomagnésien ou organolithien...) qu'avec des radicaux. Les intermédiaires sont stabilisés par mésomérie (présence du noyau aromatique, inerte dans les conditions de réaction utilisées [42]).

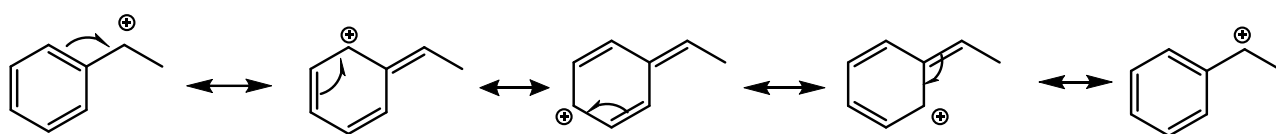
a)- Réactivité du styrène avec un électrophile (proton)

Le carbocation formé est en effet stabilisé par mésomérie, d'où sa stabilité et donc sa

« Facilité » à le former (énergie d'activation abaissée) :



b)- Effet mésomère de styrène [42]



IX.1.4. Domaines d'applications de styrène:

Le polystyrène utilisé comme matériau d'emballage. l'application la plus connue du grand public est le polystyrène expansé (parfois appelé « frigolite »), mousse blanche compacte qui sert à emballer les appareils sensibles aux chocs (électroménager, chaîne Hi-Fi, ...).

Les propriétés de ces plastiques industriels sont utilisées dans de nombreux domaines :

a. Résistance aux chocs :

- Articles de décoration ou matériel de bureau en PS cristal injecté
- Logistique - Calages en PSE : transport de produits fragiles (électroménager, lave-linge, ordinateur, réfrigérateur, four, etc.)
- Maquettisme (maquette), pièces moulées de PSE à peindre, carte plastique en PS choc. Le côté cassant de ce type de polystyrène est souvent très atténué pour permettre un maximum de manipulation.
- Maison de disques - PS cristal : boîtiers de CD.

b. Isolant thermique :

- Bâtiment/constructions - Panneaux et blocs en PSE : cloisons isolantes - plancher (isolation sous dalle, isolation sous chape, entrevous) - toitures - coffrages (ils permettent d'ériger des murs en béton armé isolés en une seule opération).
- Froid - Parois en PSE : camions frigorifiques, glaciers, chambres frigorifiques

c. Résistance à la compression :

- Emballage en PSE : barquettes alimentaires de produits frais, caisses marées et cales.
- Travaux publics et génie civil - Blocs en PSE : remblayage de routes et autoroutes - Talus - Murs anti-bruit - Culées de ponts

d. Imperméabilité / Nettoyabilité :

- Alimentaire - Emballage (pots de yaourt, crème fraîche, ...) et vaisselle à usage unique (gobelets, couverts) en PS choc blanc thermoformé - Vaisselle à usage unique en PS cristal injecté (gobelets, verrines, ...).
- Hématologie - Matériel en PS cristal (plaque de laboratoire, flacon)

e. Ensité - Très faible absorption d'eau :

- Ouvrages flottants sur blocs en PSE : pontons - jardins - maisons (Pays-Bas)
- Nautisme - Flotteurs en PSE (balises, ligne d'eau).
- Logistique - Réduire le poids des emballages (feuille allégée en XPS)
- De 16 à 1 060 kg·m⁻³, écart dû à l'addition de divers matériaux comme le béton armé

Le PS malgré ses avantages a un effet sur la couche d'ozone et risque sur la santé

IX.2. α -méthylstyrène.

L' α -méthylstyrène est un monomère très réactif cationiquement, utilisé principalement dans la production des résines.

L' α -méthylstyrène (α -MS) entre essentiellement dans la fabrication des copolymères d'acrylonitrile- butadiène- styrène, qui sont légers (de faible poids) et ont de bonnes propriétés de déformation à température élevée [43].

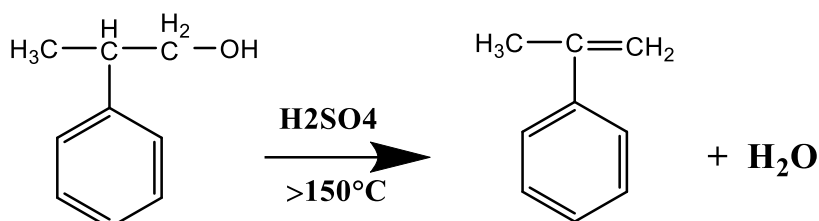
L' α -méthylstyrène est le dérivé le plus important du styrène. Ce dernier est l'un des monomères les plus étudiés et les plus utilisés car sa polymérisation représente un modèle pour la polymérisation en chaîne en général. L' α -méthylstyrène polymérise par les trois voies : radicalaire, anionique et cationique.

IX.2.1. Synthèse de α -méthylstyrène :

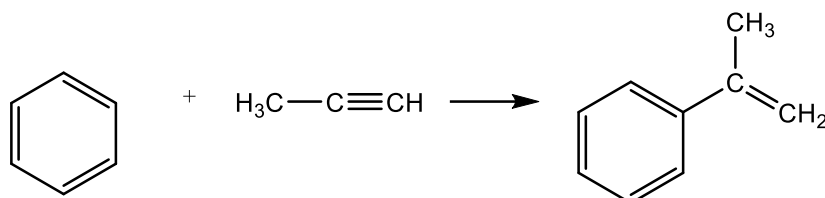
Il existe plusieurs méthodes de synthèse α -méthylstyrène, et nous comptons parmi ces méthodes [7].

La déshydratation du 2-phénylpropanol-1 ou du 2-phénylpropanol-2 (alcool cumylique).

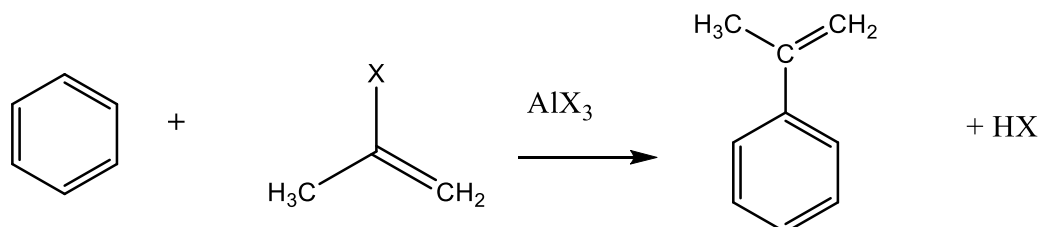
Cette réaction est favorisée à haute température ($>150\text{ }^\circ\text{C}$) :



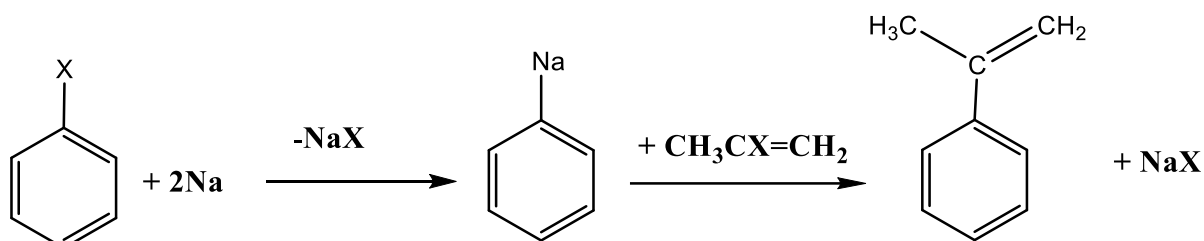
L'addition nucléophile catalysée du propyne sur le benzène :



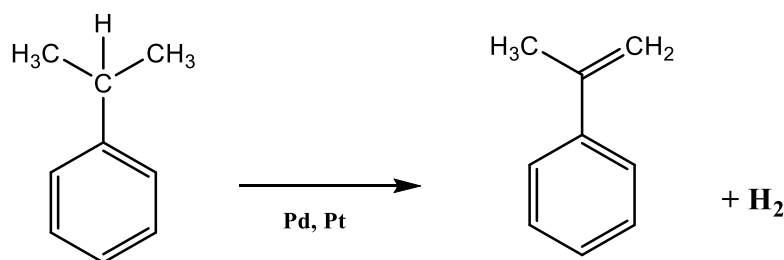
L'alkylation de Friedel-Crafts du benzène avec un 2-halogénopropène :



La réaction de Wurtz-Fittig, à partir d'un halogénobenzène, d'un 2-halogénopropène et de sodium :



La déshydrogénation catalytique du cumène dont l' α -méthylstyrène est le produit majoritaire :



IX.2.2. Propriétés physico-chimiques de l' α -méthylstyrène

Les Valeurs de la principale grandeur physique caractéristique de l' α -méthylstyrène sont reportées dans le tableau 02.

Tableau I-2 : Les propriétés physico-chimiques de L' α -méthylstyrène.

Grandeurs physiques	Valeurs
Masse molaire (g/mol)	118,18
Point d'ébullition (C°)	165
Point de congélation (C°)	-232
Pression de vapeur à 20 C° (mmHg)	1,9
Densité à (20 C°)	0,91
Chaleur de polymérisation	32,4
Indice de réfraction	1,5386
Tension superficielle à 20C° (Kcal/mol)	9,5

IX.2.3. Domaines d'applications de L' α -méthylstyrène:

L' α -MS représente un sous-produit principal de la fabrication du phénol et de l'acétone à l'aide de cumène (isopropylbenzène). De bons rendements de ce monomère peuvent être obtenus à partir de cumène par déshydrogénation [44]. L' α -MS raffiné est utilisé pour améliorer les propriétés de résistance aux chocs et à la chaleur de certains polymères, en particulier l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), les qualités spéciales des plastiques, le caoutchouc et les revêtements protecteurs. Les consommateurs réalisent ses avantages dans des produits tels que les composants automobiles, les baignoires/douches et les équipements sportifs tels que les skis de neige [45].

Référence :

- [1] J. Mme Larbi Halima, « Synthèse de la poly aniline modifiée par greffage de Base de Schiff Etude de son comportement vis- à- vis des métaux bivalents ». Thèse de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed Boudiaf », (2013)
- [2] <http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/html/cours>.
Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères Cécile-Anne NAUDIN Ingénieur de l'École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon Responsable de traités aux Techniques de l'Ingénieur
- [3] W. RING, I. MITA, A. D. JENKING, and N. M. BIKALES, *Pure Appl. Chem*, 57, 1427, (1985). (1993).
- [4] R. Solaro and F. Chiellini, Nanoparticles for the targeted delivery of proteins and peptides. In: Kumar Ravi, Editor, *Handbook of particulate drug delivery*, American Scientific Publisher, Chap 10 New York (2007).
- [5] M. L. MILLER "The Structure of Polymers" American Canamid Company Stamford
- [6] Research Laboratories Stamford, CONNECTICUT, (1968).
- [7] Moukheir Ayat, « Synthèse et caractérisation de Nouveaux Polymères à base de l' α -Méthyle Styrene Catalysée par la Maghnite échangée » Thèse de Doctorat, Université d'ORAN, (2016).
- [8] K. Matyjaszewski, K.L. Beers, A. Kern and S.G. Gaynor *J Polym Sci: Part A: Polym Chem* 36, pp. 823–830 (1998).
- [9] G. Odian. *La Polymérisation –Principes et Applications*, Polytechnica, Paris (1994).
- [10] J.A. BRYDSON., *Plastics Materials*, Butterworth-Heinemann, (1999).
- [11] M. Fatima Zohra Sebba, « Synthèse et Caractérisation de Copolymères greffés et Séquencés Amphiphiles à Base de poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) » Thèse de Doctorat, Université d'Oran (28/ 102/008)
- [12] M. CHIKH Karim, « Synthèse et Caractérisation de Copolymères à Blocs Amphiphiles : Poly (Styrène-b-N-Vinyl-2-Pyrrolidone) Poly (nButylVinylEther-b-N-Vinyl-2-Pyrrolidone) ». Thèse de Magister, Université d'Oran, (2012).
- [13] P. Sigwalt ; *Makromol Chem*; 47:179–201. (1991).
- [14] P. Rempp, E. Franta. *Polym Prepr*; 34(2):658–9. (1993).

- [15] D. C. Allport, and W. H. James, Eds., "Block copolymers", Halsted Press (Wiley), New York, (1973)
- [16] M. MALANGA, O. VOGL - Polym. Eng. Sci., 23, p. 597, (1983).
- [17] J. R. FRIED - Polymer Science and Technology, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1995).
- [18] W. RING, I. MITA, A. D. JENKINS, N. M. BIKALES - Pure and Appl. Chem., 57, p.1427, (1985).
- [19] Faust, R. and J. P. Kennedy, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed; 25, 1847 (1987).
- [20] M. Sawamoto, J. Fujimori, and T. Higashimura, Macromolecules, 20, 916 (1987).
- [21] J. P. Kennedy, and E. Marechal, « Carbocationic Polymerization », Wiley- Interscience, New York (1983). Chapitre I Rappels bibliographiques 24
- [22] H. Cramail, M. Schappacher, A. Deffieux., MakromolChem., 193, 2793, (1992).
- [23] M. Sawamoto, J. Kennedy; J. ACS SympSer; 193:213–27, (1982).
- [24] T. Ohmura, M. Sawamoto, T. Higashimura; Macromolécules; 27(14):3714–20, (1994).
- [25] T. Higashimura, O. Kishiro, Polym J; 9:87, (1977).
- [26] G. Sauvert, P. Sigwalt-« Carbocationicpolymerisation : General Aspects Initiation, » Chap. 39 in « Comprehensive Polymer Science », vol. 3, G. C. Eastmond, A. Ledwich, S. Ross, and P. Sigwalt, Eds. Press, Oxoford (1989).
- [27] Kennedy, J. P., S. Y. Huang, and S. C. Feinberg, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 15, 2801,2869. (1977).
- [28] S. Bywater, Anionic Polymerization of Olefins, Chap. 1 in « Comprehensive Chemical Kinetics, » Vol. 15 « Non-Radical Polymerization, » C. H Bamford and C. F. H Tipper Eds ; Elsevier, New York (1976).
- [29] R. N. Youg, R.P. Quirk, and L. J. Fetters, Adv. Poly. Sci ; 56, 1 (1984).
- [30] W.Kern ,Chedon, in houdenwely – « Methoden der organischechemie », vol. 14, 14 th .ed.Georgtheim .Verlag, Sstuttgart, P 1106, (1961)
- [31] Kennedy, J. P. and E. Marechal, «Carbocationic polymerization, » Wiley- Interscience, New York (1982).
- [32] M. Hiza, M. Hasegawa, T. Higashimura. Cationic oligomerization of chlorostyrenes and p-methoxystyrene: Selective dimerization of styrene derivatives by oxoacids. Polym J; 12(6):379–85, (1980).

- [33] Hatata, K., T. Kitayama, and H. Yuki, *polym. Bull.*, 2, 15 (1980).
- [34] Rooney, J. M., *J. polym. Sci. Symp.*, 56, 47(1976).
- [35] Berthelot M.; *Ann. Chim. Phys.*, 48 (3), 306, (1856).
- [36] Miles D.C., Briston J.H., « Technologie des polymères » Édition DUNOD. Paris, P. 186, 187,188, (1968).
- [37] Moore E.R.E.D., « Styrènes polymers » pp 1–246 in « Encyclopedia of Polymère Science and Menges .Eds Wiley. Interscience. New York, (1989).
- [38] Sigma Aldrich, α -méthylstyrène, [site web], (2001).
- [39] S. Füzessery, *Technique de l'ingénieur, Plastique*, A3340 (1989).
- [40] G. Odian, *la polymérisation : Principes et applications*, 3rd Ed. John Wiley and Sons. Inc., (1994).
- [41] K. Weissermel, H-J. Arpe, « Chimie organique industrielle », Masson, (1981).
- [42] Klubprepa-extrait-3729.pdf
- [43] W.M SALTMAN in “Encycloppedia of polymère Science and Technology, Wiley New York, Vol. 2, p.701.(1965)
- [44] Sigma Aldrich, α -méthylstyrène, [site web], (2001).
- [45] Sunocochemicals, What is Alpha-methylstyrene (AMS)? [Site Web] (2007).

Chapitre II

*Étude cinétique de poly (AMS-*b*-St)*

I-Introduction

Dans cette partie, nous présentons, d'une part la structure et les propriétés des matériaux argileux en général, afin de mieux distinguer les spécificités des smectites dont fait partie la montmorillonite. Cette dernière est la composante majeure de la Maghnite utilisée dans le présent travail. Le second volet est consacré sur une étude cinétique qui consiste à étudier et à calculer le rendement en changeant plusieurs paramètres.

II-Le rôle des catalyseurs solides dans les réactions chimiques

Un des avantages à se servir de catalyseurs solides est le fait qu'ils peuvent avoir des cavités qui donnent une sélectivité de forme aux réactions catalysées. Les chimistes ont fait de nombreux catalyseurs qui ont des espaces internes capables de retenir certaines molécules et pas d'autres. Ces catalyseurs sélectionnent les réactifs et les produits de réaction pouvant tenir dans leurs cavités. On se sert de cette sélectivité de forme dans l'industrie chimique [1].

Le catalyseur modifie uniquement la vitesse de la réaction, il n'agit pas sur l'équilibre thermodynamique : dans le cas d'une réaction thermodynamiquement possible, on obtient les mêmes produits et en mêmes proportions, avec ou sans catalyseur. À la fin de la réaction, on récupère le catalyseur [2].

II.1.Les catalyseurs hétérogènes

Un catalyseur hétérogène est généralement un catalyseur qui se trouve à l'état solide est qui différente de celle des réactifs. Ce type de catalyse est extrêmement important pour l'industrie.

Ces catalyseurs, n'indiquent pas surtout l'accélération d'une réaction, mais exprime aussi la transformation chimique de molécule sur la surface solide de catalyseur [3].

L'avantage de ce type de catalyse qui concerne 80% des procédés industriels catalysés est la grande facilité de séparation du catalyseur des produits et des réactifs.

Les catalyseurs hétérogènes les plus utilisés dans la polymérisation et la copolymérisation cationique des monomères vinyliques et hétérocycliques sont : les carbones, et les argiles.

II.2.Les carbones

Les carbones obtenus par la décomposition thermique des hydrocarbures tel que le gaz, l'huile ou un mélange des deux [4,5] ; Ce type de catalyseur présente certaines propriétés fondamentales tel que l'activité, la sélectivité, la stabilité et les propriétés dites secondaires ou industrielles qui sont : la morphologie, la régénérabilité, la résistance mécanique et thermique et le prix [6].

Plusieurs réactions de polymérisation et de copolymérisation des monomères vinyliques et cycliques ont été amorcés par le carbone tel que l'oxyde de propylène, l'épichlorhydrine , N-vinylpyrrolidone et le styrène[7,8] .

III-Généralités sur les argiles

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines.

Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [9].

La famille des minéraux argileux regroupe tous les aluminosilicates plus ou moins hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates, et qui se présentent sous forme de fines particules de taille inférieure à 2 μ m [10]. En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse telles que la silice (quartz et cristobalite), les carbonates, (calcite et dolomie), les oxydes et les hydroxydes de fer et d'aluminium et les matières organiques.

L'utilisation des argiles, et des matériaux à base d'argiles, s'est développée dans de nombreux secteurs d'activités. L'apparition de nouveaux outils d'observation (rayons X et microscopie électronique à balayage et en transmission) a permis le développement de travaux méthodiques de caractérisation, de classification et de compréhension des propriétés de ces minéraux de très petite taille. Ainsi, l'argile trouve son utilisation dans plusieurs domaines :




La fonderie, l'industrie des détergents, le forage des puits pétroliers, la purification des huiles alimentaires et industrielles [11], la décoloration des sucres [12], et dans l'industrie des papiers...etc. L'argile trouve son application en tant que catalyseur très efficace dans le cracking du pétrole, et dans de nombreuses réactions chimiques [13], après activation par des acides [14, 15] ou par échange ionique [16].

IV-Classification des minéraux argileux

La classification et la nomenclature des minéraux argileux restent délicates car les espèces microcristallines qui les constituent sont sujettes à des variations de composition dues aux nombreuses possibilités de substitution [10].

A cela s'ajoutent deux autres contraintes : l'une, d'ordre structural, concerne les feuillets et leur mode d'association, l'autre, d'ordre technique, provient de la difficulté de séparer les cristallites des corps étrangers non cristallisés auxquels ils sont associés à l'état naturel. En conséquence, la nomenclature et la classification des minéraux argileux a connu une évolution au cours du temps.

La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) s'appuie sur les grandes données structurales. Ainsi, sur la seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue 3 grandes familles :

-  les minéraux phylliteux
-  les minéraux fibreux
-  les minéraux interstratifiés

❖ Les argiles phylliteuses

Les minéraux phylliteux sont de loin les plus répandus et les plus étudiés. Ce sont des minéraux argileux qui présentent une structure en feuillet.

Selon la séquence d'empilement des plans, ils peuvent être répartis en trois groupes :

- **Minéraux à 7 Å** : (kaolinite, Halloysite, Dombasite,) Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.
- **Minéraux à 10 Å** : (Pyrophyllite, illite, Montmorillonite, Saponite,...) Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de

T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

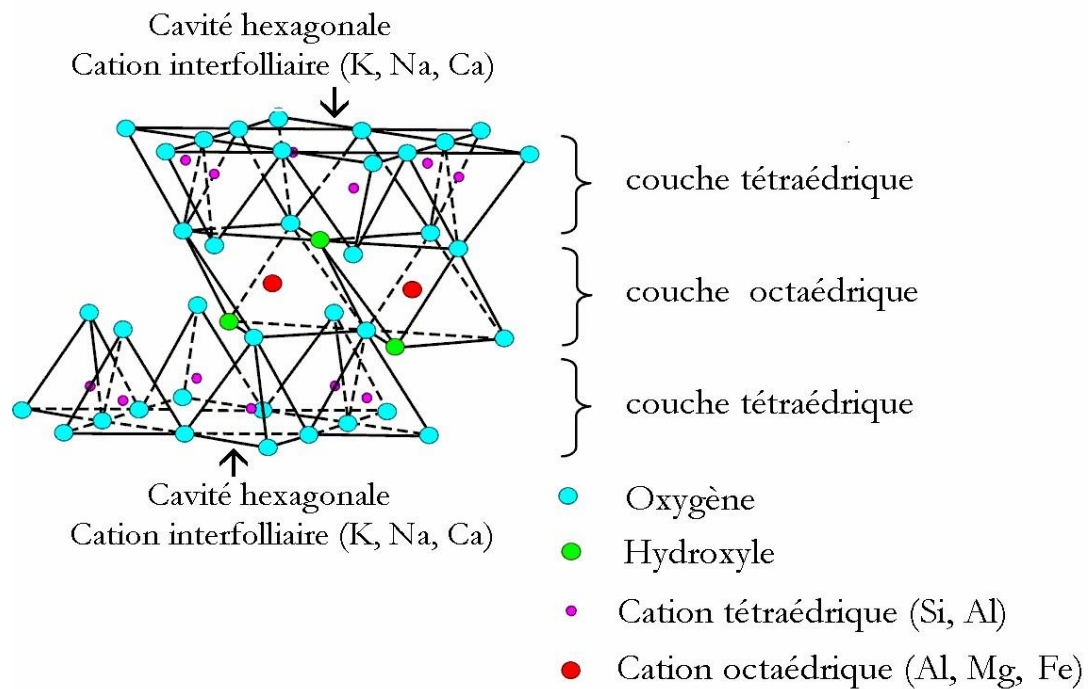


Figure II.1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 (TOT) [17]

- **Minéraux à 14 Å** : (Chlorites) le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires, il est qualifié de 2 : 1 : 1 ou de type T-O-T-O.

La montmorillonite appartient à la famille des smectites. Cette classification est adoptée par BRINDLEY [18], BROWN [19], CAILLERE [20], et MILLOT [21]. A ces trois classes viennent s'ajouter les minéraux fibreux et les argiles inter stratifiées.

Tableau II.1: Les principaux groupes de phyllosilicates [22]

Typede feuillets	Groupe	Sous-groupe	Espèces
1:1	Kaolinite/ Serpentine	Kaolinite	Kaolinite, Dickite, Nacrite , Halloysite
		Serpentine	Chrysotile, Lizardite
2:1	Pyrophyllite/Tal c	Pyrophyllite	Pyrophyllite
		Talc	Talc
	Mica	Mica dioctaédrique	Muscovite, Paragonite, Illite
		Mica trioctaédrique	Phlogopite, Biotite
	<u>Smectites</u>	<u>Smectite</u> <u>dioctaédrique</u>	Beidellite, <u>Montmorillonite</u>
		Smectitetrioctaédriqu e	Saponite, Hectorite
2 : 1 : 1	Chlorites	Chlorite dioctaédrique	Donbassite, Chlinochlore (Mg)
		Chlorite trioctaédrique	Chamosite (Fe), Sudoïte

V-Structure des argiles

Les argiles se distinguent les unes des autres de par leur composition ainsi que par leur structure. D'un point de vue structural les entités fondamentales qui constituent les différents types de minéraux argileux sont les tétraèdres et les octaèdres [23,24].

- **-Unités structurales tétraédriques^a**

L'unité structurale tétraédrique est formée d'un tétraèdre au sommet duquel quatre ions d'oxygènes (O^{2-}) enserrent un ion de silicium (Si^{4+}), équidistant à chacun d'eux, ce tétraèdre est matérialisé par la présence d'une cavité comprise entre trois sphères en contact, d'une couche hexagonale d'oxygène, et une sphère de la couche contiguë d'oxygène.

- **-Unités structurales octaédriques^b**

L'unité structurale octaédrique est formée d'un octaèdre au centre duquel un ion d'aluminium (Al^{3+}) ou de magnésium (Mg^{2+}) est équidistant aux six hydroxydes (OH^-) aux sommets. Ces octaèdres se combinent pour former des couches planes dites couches octaédriques et la liaison avec la couche tétraédrique se font au niveau des oxygènes.

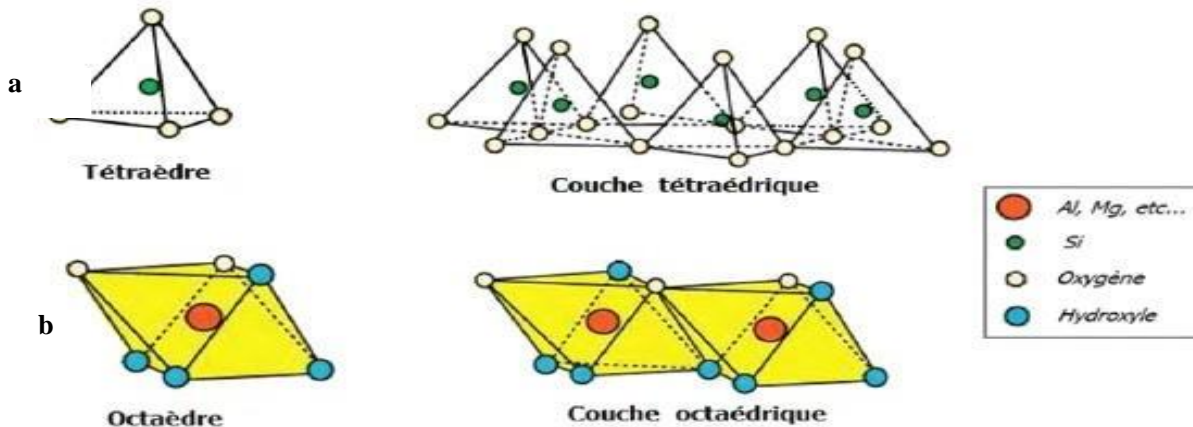


Figure II.2 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres, ainsi que de leur agencement en couches [25]

V.1. Montmorillonite :

La montmorillonite tire son nom de la commune française Montmorillon, située dans la Vienne (France) [26], elle a été découverte par Darmour et Salvétat[27] et identifiée par Knight en 1986 [28].

La montmorillonite est une argile naturelle, très répandue qui se présente sous forme d'une poudre de granulométrie micrométrique. Elle fait partie de la famille des phyllosilicates de type TOT ou 2:1, contenant essentiellement les éléments silicium, aluminium et magnésium (**figure II-3**). Comme nous l'avons mentionné avant, elle fait partie du groupe des smectites et du sous-groupe dioctaédrique. Sa formule est



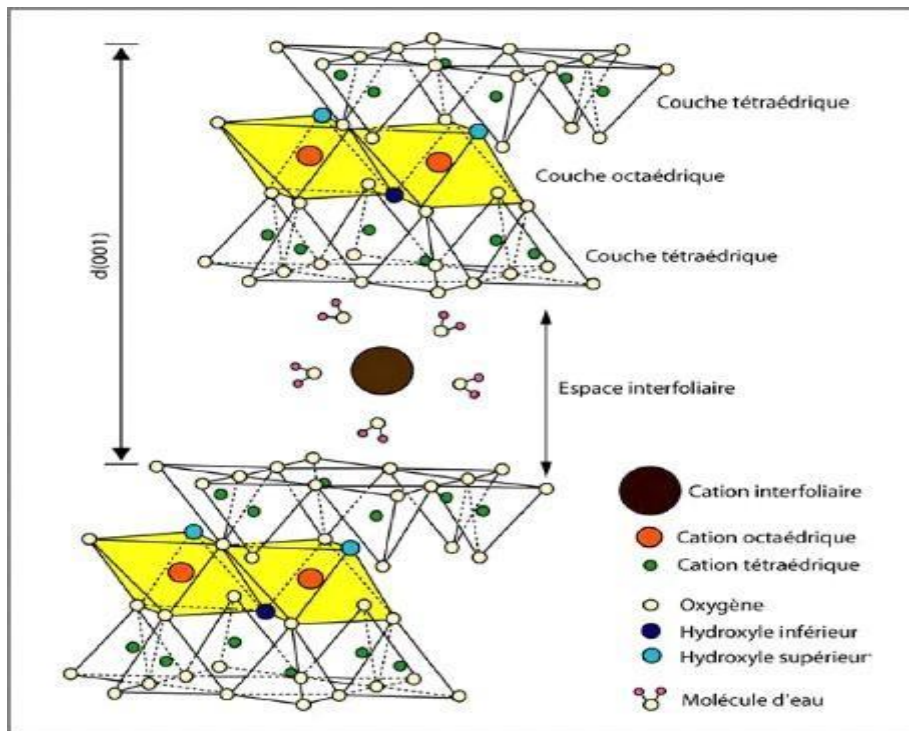


Figure II.3 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [30].

Elle possède la particularité d'avoir un nombre de substitution isomorphiques relativement élevé au niveau des sites octaédriques (remplacement d'un ion Al^{3+} par un ion Mg^{2+}), ce qui crée un déficit de charges et donc nécessite la présence de cations compensateurs pour rendre le composé neutre. Dans ce cas, la charge globale négative est contrebalancée par des cations essentiellement le sodium (Na^+) et le calcium (Ca^{2+}) qui existent sous forme hydratés dans l'espace interfoliaire[31]. Il est connu que le sodium confère des propriétés de gonflement supérieures à celles permises par la présence de calcium comme cation échangeable dans une argile [32].

Du fait que les couches sont maintenues ensemble par des forces relativement faibles, l'eau et d'autres molécules polaires peuvent pénétrer ce qui induit une extension de la matrice.

La distance interfoliaire (notée d_{001}), varie selon le type de phyllosilicate, elle dépend du type de cation compensateur et de l'état d'hydratation du silicate. Dans le cas d'une montmorillonite anhydre, elle vaut environ $9,6 \text{ \AA}$ [33]. Selon les différentes modifications physico-chimiques de l'argile, cette distance d_{001} peut augmenter et atteindre 18 \AA [34]

En Algérie, les gisements d'argile les plus importants se trouvent au nord-ouest du pays, à Maghnia (Hammam Boughrara) d'où vient le nom de Maghnite.

V.2. La Maghnite: Un Nouvel Ecocatalyseur

Définition :

C'est une bentonite extraite de la région de LallaMaghnia (Hammam Boughrara), commercialisée par la Société BENTAL (ENOF) et dont les propriétés catalytiques ont été étudiées par l'équipe du Laboratoire de Chimie des Polymères de l'Université d'Oran. Plusieurs Brevets et Publications Internationales ont été réalisés.

Le premier brevet [35] a démontré l'originalité de l'argile de Maghnia par rapport à celles du Wyoming (Fort Benton, Texas) et de Montmorillon (Vienne, France). C'est ce qu'il lui a valu son nom de Maghnite. Toutes les comparaisons sont faites par rapport à la bentonite du Wyoming.

Les argiles algériennes n'y sont même pas mentionnées. C'est ce qui explique qu'aucune étude comparative n'a été faite jusqu'à ce jour, de ces bentonites avec celles de Maghnia.

La Maghnite contient une grande proportion de SiO_2 par rapport à celle du Wyoming (+11,9 %) et de Vienne (+19,35 %), quand elle est traitée par H_2SO_4 cette différence devient encore plus grande : 14,21 %, pour la bentonite du Wyoming et 21,66 %, pour celle de Vienne.

Cependant, la concentration en Al_2O_3 est plus faible dans la Maghnite (-5,60 %) par rapport à celle du Wyoming et de -5,49 % à celle de Vienne. Quand elle est traitée, cette différence augmente respectivement de -6,24 % et de -6,13 %.

Ces différences de compositions élémentaires, ont, sûrement, une grande incidence quant aux propriétés chimiques et physico-chimiques de ce matériau. En 2006, un autre brevet regroupe les applications des dérivés de la Maghnite et de leurs propriétés catalytiques [36]

Les études menées par M. BELBACHIR et al. [37-39]. Sur la bentonite de Maghnia (Wilaya de Tlemcen, Nord-Ouest d'Algérie) ont montré et permis de classer cette bentonite, appelée « Maghnite », dans la famille des montmorillonites.

Tableau II.2: Comparaison de la composition chimique (%) de la bentonite de Maghnia (Algérie) avec celle de Vienne (France) et du Wyoming (USA)

	Vienne1= 40	Wyoming2 =41	Maghnia3 =42	Maghnia4 =43
SiO ₂	50.04	57.49	69.39	71.70
Al ₂ O ₃	20.16	20.27	14.67	14.03
Fe ₂ O ₃	0.68	2.92	1.16	0.71
FeO		0.19		
CaO	1.46	0.23	0.30	0.28
MgO	0.23	3.13	1.07	0.80
K ₂ O	1.27	0.28	0.79	0.77
Na ₂ O	tr.	1.32	0.50	0.21
TiO ₂		0.12	0.16	0.15
SO ₃			0.91	0.34
As			0.05	0.01
PAF	26.00	6.85	11	11
H ₂ O ^{+/-}	9.84	100.48	100	100

PAF : Perte Au Feu (H₂O ^{+/-} et composés organique).

1. Montmorillonite, montmorillon (Vienne France), Damour, An. Ph. Ch., 21, 376, 1847
2. Bentonite, Upon, Wyoming (USA). Analytical Data Reference, Clay Min.. Report N°7. Amer. Petro. Int. Project 49, 1950.
3. Bentonite, Maghnia (Algérie), Bulletin d'analyses ENOF, 1983
4. Bentonite-H⁺ de Maghnia ; A. Driouch, Memoire de Magister Université d'Oran 1999.

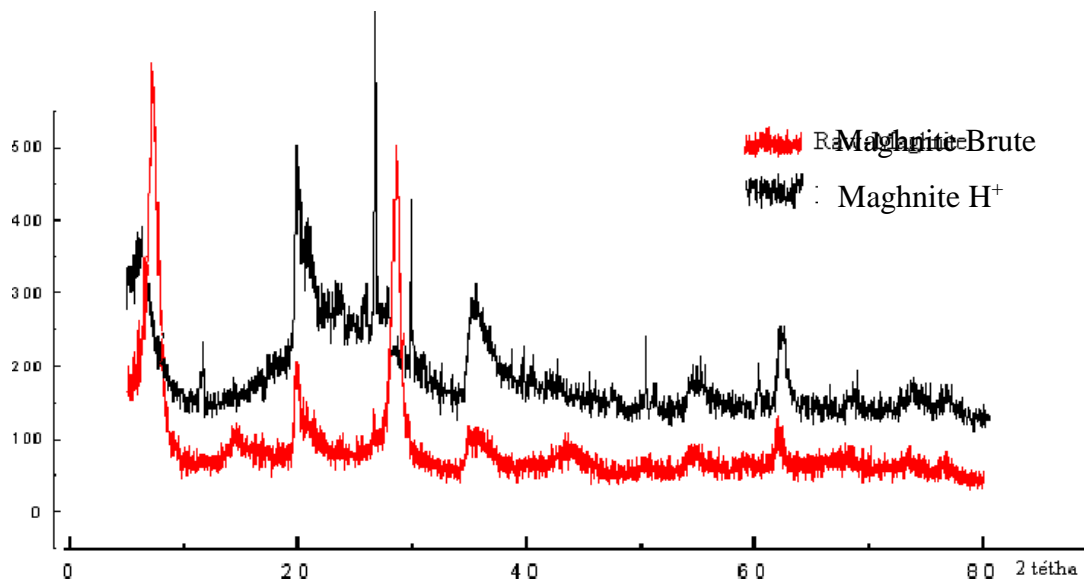


Figure II.4. Spectres DRX de la Maghnite Brute et de la Maghnite H⁺ (0.25 M H₂SO₄)

Tableau II.3: Attribution des différents pics DRX

	dhk l (Å)	hkl	Attribution
Maghnite Brute	12.50	001	Montmorillonite
	4.47	110	Montmorillonite
	4.16	110	Quartz
	3.35	110	Quartz
	3.21	110	Feldspath
	3.03	110	Calcite
	2.55	200	Montmorillonite
	1.68	009	Montmorillonite
	1.49	060	Montmorillonite
Maghnite-H ⁺ 0.25M	15.02	001	Montmorillonite
	4.47	110	Montmorillonite
	4.16	110	Quartz
	3.35	110	Quartz
	3.21	110	Feldspath
	3.03	110	Calcite
	2.55	200	Montmorillonite
	1.68	009	Montmorillonite
	1.49	060	Montmorillonite

V.3. Activation des argiles [40]

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'absorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (attaque acide).

La Bentonite de Maghnia est activée par :

une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄) pour donner la Maghnite-H⁺ à une concentration de 0,25 M.

une solution d'HexaMétaphosphate de sodium (NaPO₃)₆ 1M pour donner la Maghnite-Na⁺

Les compositions chimiques de la Maghnite, la Maghnite-H⁺ et la Maghnite-Na⁺ sont regroupées dans le tableau II-4 suivant:

Tableau II-4: Composition chimique (en % massique) de la Maghnite-H⁺ et la Maghnite-Na⁺ déterminée par FRX

Echantillons	Composition chimique (%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ca O	Mg O	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	As	PF
Maghnite Brute	69,3 9	14,6 7	1,16	0,30	1,07	0,50	0,79	0,16	0,91	0,0 5	11
Maghnite-H ⁺	71,7	14,0 3	0,71	0,28	0,80	0,21	0,77	0,15	0,34	0,0 1	11

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ca O	MgO	Na ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Maghnite- Na ⁺	59,9 0	15,0 9	3,32	0,1 2	2,16	3,03	1,19	3,97

PF : la perte au feu (déterminée par calcination). Les résultats montrent une augmentation de la teneur en sodium.

V.4. Application de la Maghnite-H⁺

L'utilisation de Magh-H⁺ comme catalyseur dans des réactions de polymérisation des monomères cycliques, et vinyliques, a été réalisée par M. BELBACHIR et al aux laboratoires de Chimie des Polymères (LCP) de l'université d'Oran [41-43].

C. BAGHDADLI [44] a polymérisé le styrène par la Magh-H⁺, en masse à température ambiante, selon la réaction suivante :

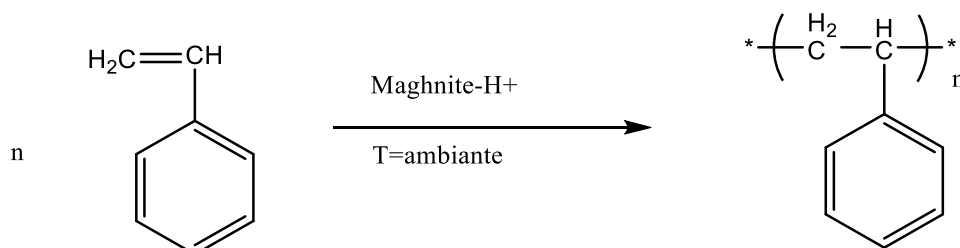


Schéma réactionnel II-1 : polymérisation de Styrène catalysée par la Magh-H⁺.

M. CHAIBI [45] a réalisé une copolymérisation du styrène avec le chlorure de vinylidène par la Magh-H⁺ selon le schéma réactionnel suivant :

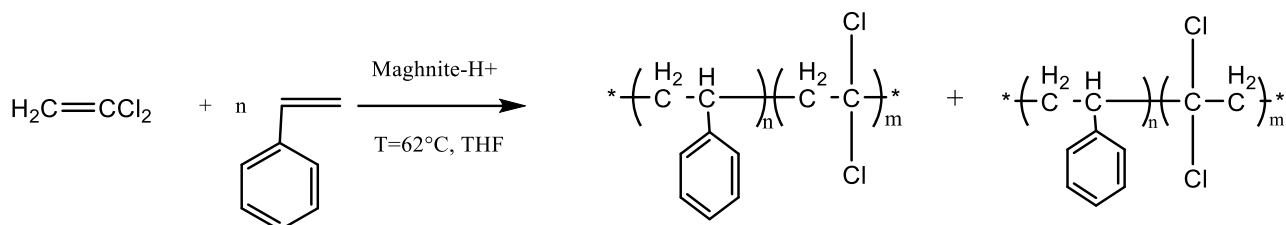


Schéma réactionnel II-2 : copolymérisation de St avec VDC par la Magh-H⁺.

A.HARRANE [46] a effectué la polymérisation de l'isobutylène et la copolymérisation de l'isobutylène avec le styrène avec la Magh-H⁺ à 0°C, selon les réactions suivant :

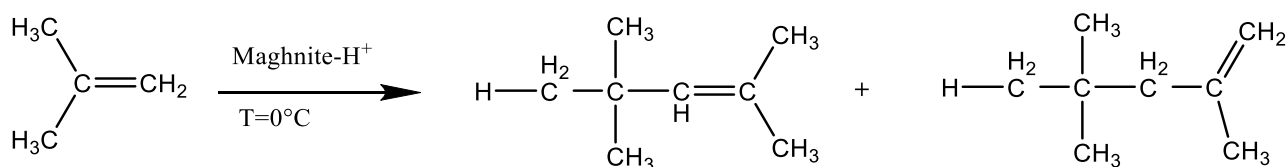


Schéma réactionnel II-3 : polymérisation de l'isobutylène catalysée par la Magh-H⁺.

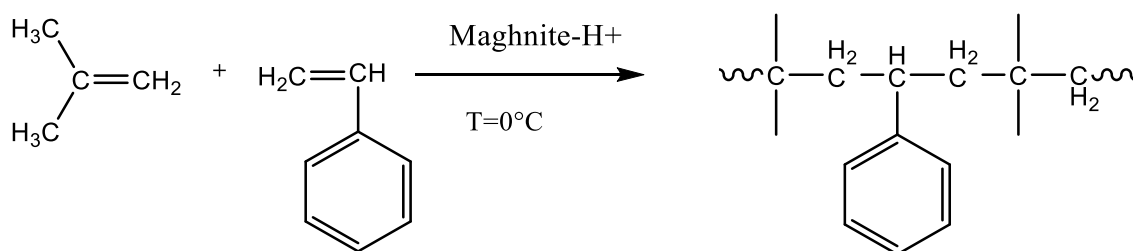


Schéma réactionnel II-4 : copolymérisation de l'isobutylène avec Styrène par la Magh-H⁺.

MEGHERBI [47] a également prouvé l'effet de la Magh-H⁺ sur la polymérisation de la N-vinyl-2-pyrrolidone selon le schéma réactionnel suivant :

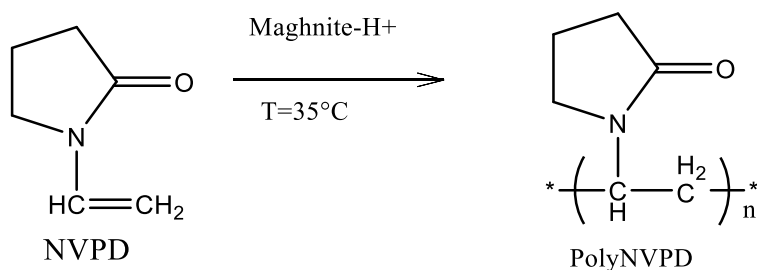


Schéma réactionnel II-5 : polymérisation de la N-vinyl-2-pyrrolidone par la Magh-H+

F. IFTENE [48] a réalisé la polymérisation de l’isobutylvinyl éther par la Magh- H⁺selon la réaction suivante :

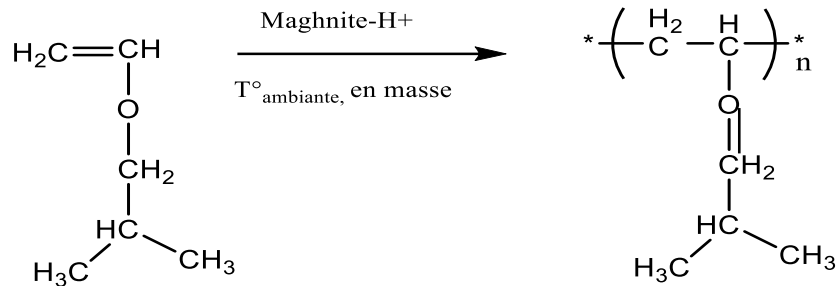
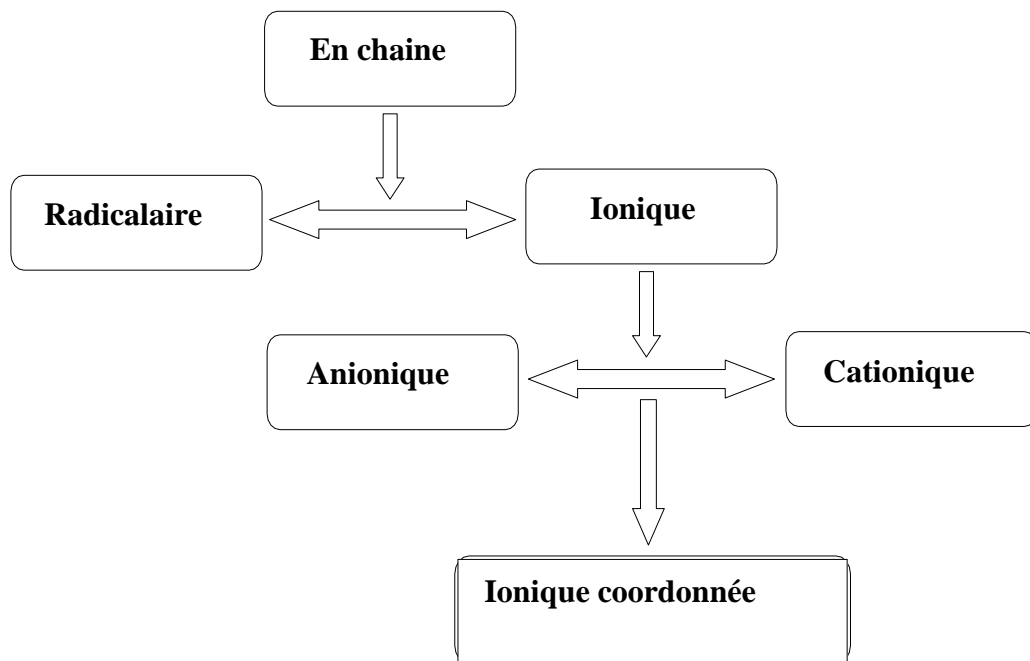


Schéma réactionnel II-6 : polymérisation de l’isobutylvinyl éther par la Magh-H+ .

VI-Polymérisation du styrène :

Les polymères styréniques, le polystyrène, le poly α-méthylstyrène et ses copolymères offrant un vaste champ d’application en particulier dans l’industrie de l’emballage, des équipements électriques, des résines et des plastifiantsetc.
 Ses excellentes propriétés électriques, en font un produit très utile dans l’industrie et des équipements électriques.

Le polystyrène peut être obtenu par voie radicalaire ou par voie ionique (anionique, cationique ou ionique coordonnée) (figure II.5).



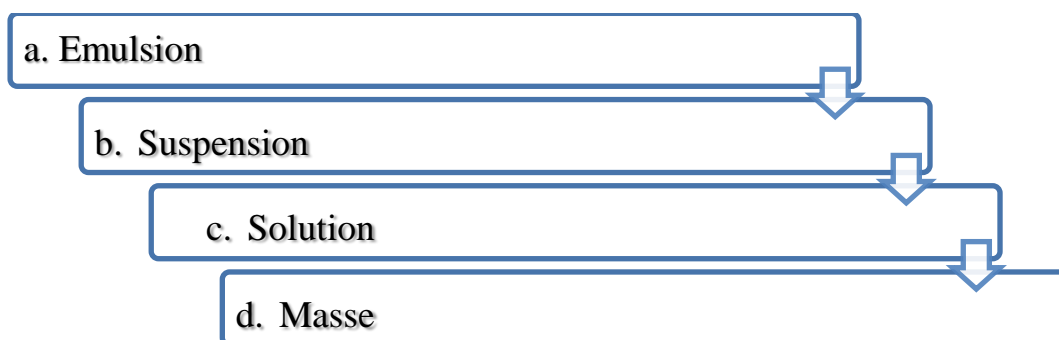


Figure II.5: Les différentes voies de polymérisation du styrène.

VII-Synthèse des copolymères a blocs :

La copolymérisation est une polymérisation de plusieurs monomères à la fois, les chaînes polymères sont constituées de motifs monomères différents. Les propriétés des copolymères sont souvent intermédiaires entre celles des homopolymères. Cette technique donne la possibilité de faire varier à l'infini les propriétés des matériaux ainsi obtenus (ex. transitions vitreuse, solubilité etc.). Un des cas particuliers de cette polymérisation est la copolymérisation à blocs. L'obtention de copolymères à blocs occupe maintenant une place considérable dans la chimie des polymères depuis l'apparition de nouvelles techniques de polymérisations contrôlées (polymérisations radicalaires, polymérisation cationique, polymérisation anionique coordonnée, polymérisations « vivantes/contrôlées...»). Ces polymérisations contrôlées sont le seul moyen d'obtenir des polymères bien définis et plus particulièrement des copolymères à blocs [49,50].

Le but de ce travail est d'étudier la copolymérisation de l' α -MS avec le St en utilisant la Mag-Na⁺ comme catalyseur. On obtient un copolymère à bloc par le couplage de deux ou plusieurs polymères chimiquement différents par l'intermédiaire de liaisons covalentes, et arrangés selon une architecture moléculaire éventuellement complexe. Ainsi, les copolymères à blocs auront les propriétés physico-chimiques de différents polymères combinées en une seule molécule. Selon la nature des monomères, du nombre et de la longueur des segments (blocs), ainsi que l'architecture de la chaîne (linéaire, greffée, étoile, etc.), les copolymères à blocs offrent un large domaine de propriétés intéressantes.

VIII-Synthèse de poly (α -MS -b -St) catalysée par la Maghnite- Na^+ :

VIII.1.Introduction :

Ce type de copolymères à blocs combine entre les propriétés plastique et élastiques Les élastomères thermoplastiques du polystyrène sont attractives parce qu'ils se comportent comme les caoutchoucs réticulés mais peuvent être fondus et traités comme plastiques, tandis que les poly α -MS ont des propriétés élastiques [51].

La copolymérisation du styrène avec α -méthylstyrène catalysé par la Maghnite- Na^+ , a été réalisée en masse à Température 0°C

VIII.2.Description des expériences :

Nous avons effectué la copolymérisation du St avec le α -MS catalysé par la Maghnite Na^+ activée par l'HéxaMétaphosphate de sodium $(\text{NaPO}_3)_6$ (1M) comme catalyseur, La copolymérisation est en masse, à $T=0^\circ\text{C}$ selon le schéma réactionnel suivant :

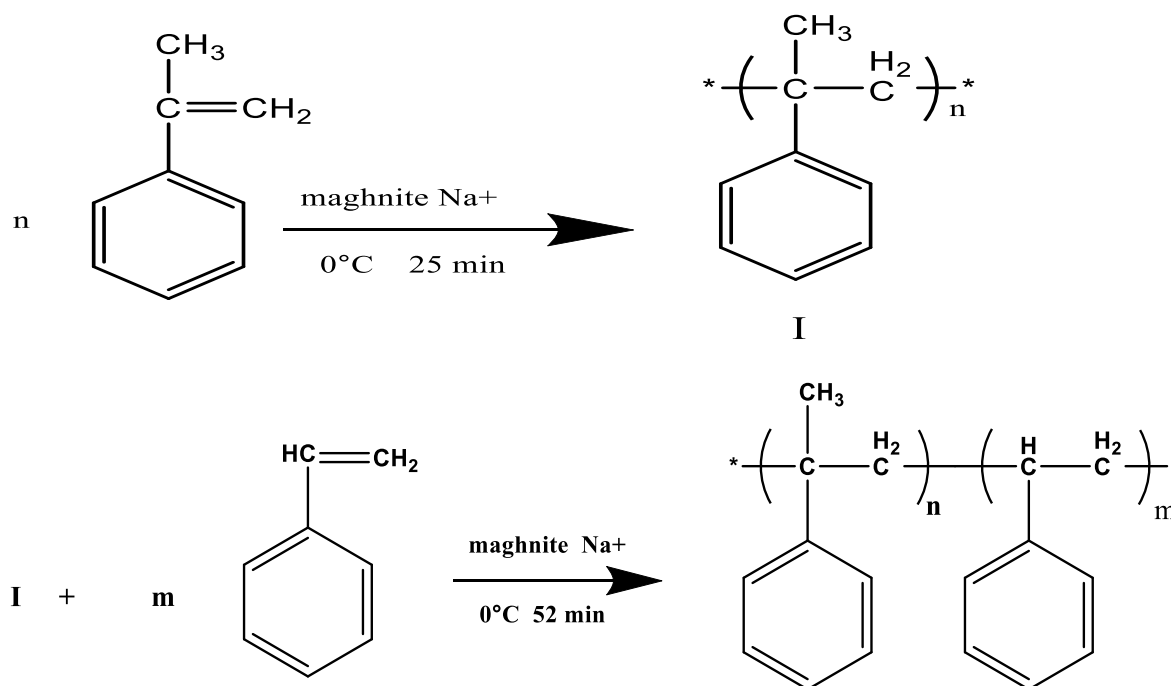


Schéma réactionnel II-7 : copolymérisation du l' α -MS avec le St par la Maghnite $-\text{Na}^+$

IX-Étude cinétique de la copolymérisation à bloc d' α -MS avec le St :

Pour étudier la cinétique de la copolymérisation de poly (α -MS -b-St), différentes expériences ont été réalisées en modifiant à chaque essai l'un des paramètres de synthèse : la quantité de catalyseur (la Maghnite $-Na^+$), le temps, et la température et les proportions des monomères, dont le but est de savoir leurs influences sur le rendement de réaction de la copolymérisation de l' α -MS avec le St.

IX.1.L'évolution de rendement en fonction de temps :

Pour bien savoir l'influence du temps sur le rendement ; on a réalisé une série de réaction, en masse, à une température de $0^{\circ}C$ en utilisant 70/30 (70% d' α -MS , 30% de St) et de 10% de la Maghnite $-Na^+$ du mélange en faisant varier le temps de la réaction pour chaque expérience. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau II-5

Tableau II-5:Influence du temps sur le rendement

Les réactions R_E	Temps de réaction (mn)	Rendement (%)
R_{E2}	45	45
R_{E3}	77	69
R_{E4}	117	18
R_{E5}	162	8

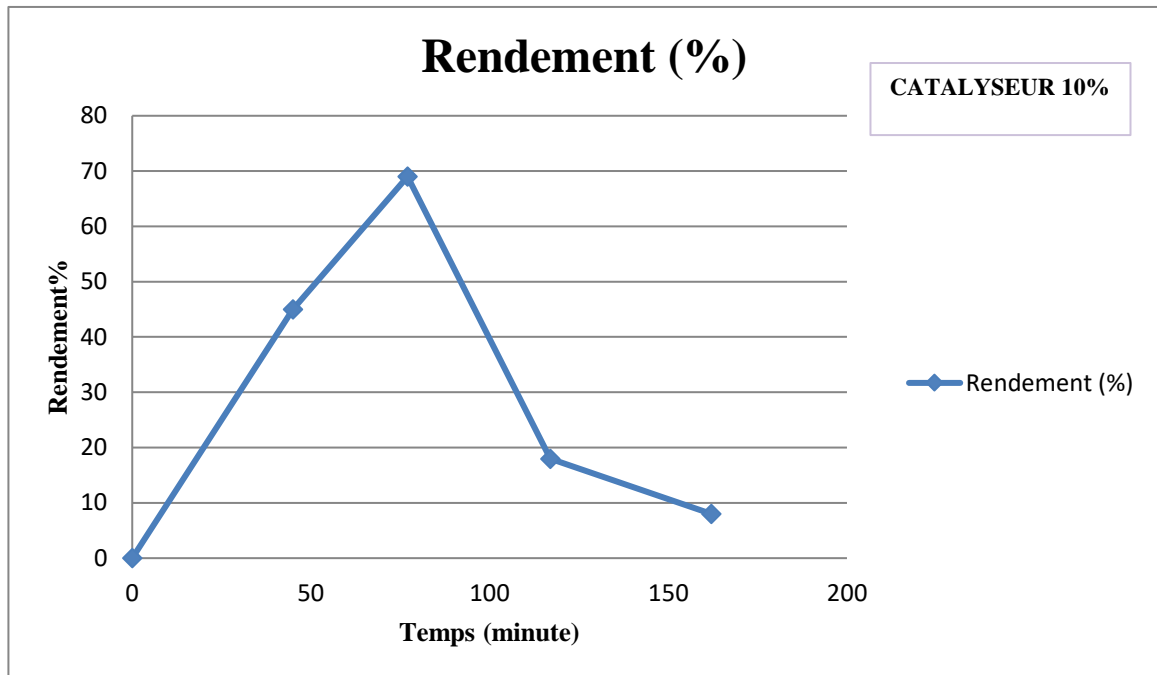


Figure II.6 : L'évolution du rendement en fonction de temps

On remarque dans la courbe (Figure II-6) que le rendement augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre un rendement de 69% durant 77 min .A partir de ce point, un palier apparaît et à tendance à diminuer, puis se stabiliser.

Ce comportement peut être expliqué par un équilibre de la réaction de polymérisation, tous les centres actifs ont été consommés

IX.2.L'évolution de rendement en fonction de quantité de catalyseur :

L'étude de l'influence de la quantité du catalyseur sur le rendement de poly (α -MS - b-St), a été effectuée pour une série d'expérience en utilisant 70 % d' α -MS et 30 % de St, à température de 0°C

Durant 77 min, en faisant varier le pourcentage du catalyseur. Les conditions et les résultats obtenus lors des différentes réactions sont rassemblés dans le tableau II.-6

Tableau II-6 : Influence de la quantité catalyseur sur le rendement.

Les réactions R_E	Catalyseur(%)	Le rendement (%)
R_{E1}	6	32
R_{E2}	8	51
R_{E3}	10	69
R_{E4}	11	39
R_{E5}	13	20
R_{E6}	15	10

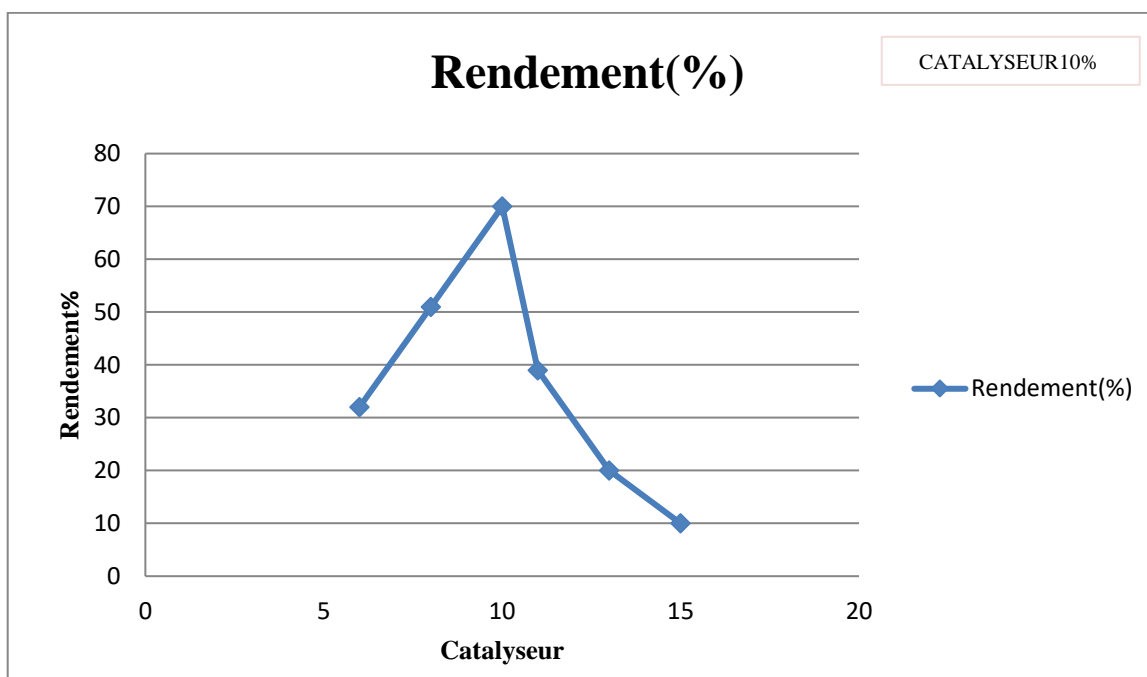


Figure II.7 :L'évolution du rendement en fonction de quantité de catalyseur

La figure II-7 montre que le rendement de la réaction augmente avec l'augmentation de la quantité du catalyseur, qui atteint une valeur de 69% pour une quantité de 10% de catalyseur, cela est expliqué par l'augmentation du nombre de centres actifs, car ces derniers sont proportionnels à la masse du catalyseur utilisé. Plus il y'a de sites actifs disponibles, plus il y'a de possibilité de contact avec le monomère. Puis le rendement augmente décroît quand le pourcentage en catalyseur augmente, ceci est dû à toutes les réactions ont été extrêmement exothermiques.

IX.3.L'évolution de rendement en fonction de rapport molaire :

Pour connaître l'effet de la fraction molaire des monomères sur le rendement de la copolymérisation de l' α -MS avec le St, Ainsi, une série d'expériences est réalisée, dans lesquelles nous avons fixé le temps de réaction à 77min la température maintenue constante $T=0C^{\circ}$, et un pourcentage de 10% du catalyseur, en faisant (varier le rapport molaire α -MS /St). Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau (tableau II-7).

Tableau II-7:Influence du rapport molaire α -MS /St sur le rendement

Les réactions R_E	Rapport molaire n α -MS / nST	Rendement (%)
R_{E1}	50/50	7
R_{E2}	60/40	36
R_{E3}	70/30	69
R_{E4}	75/25	45
R_{E5}	80/20	32

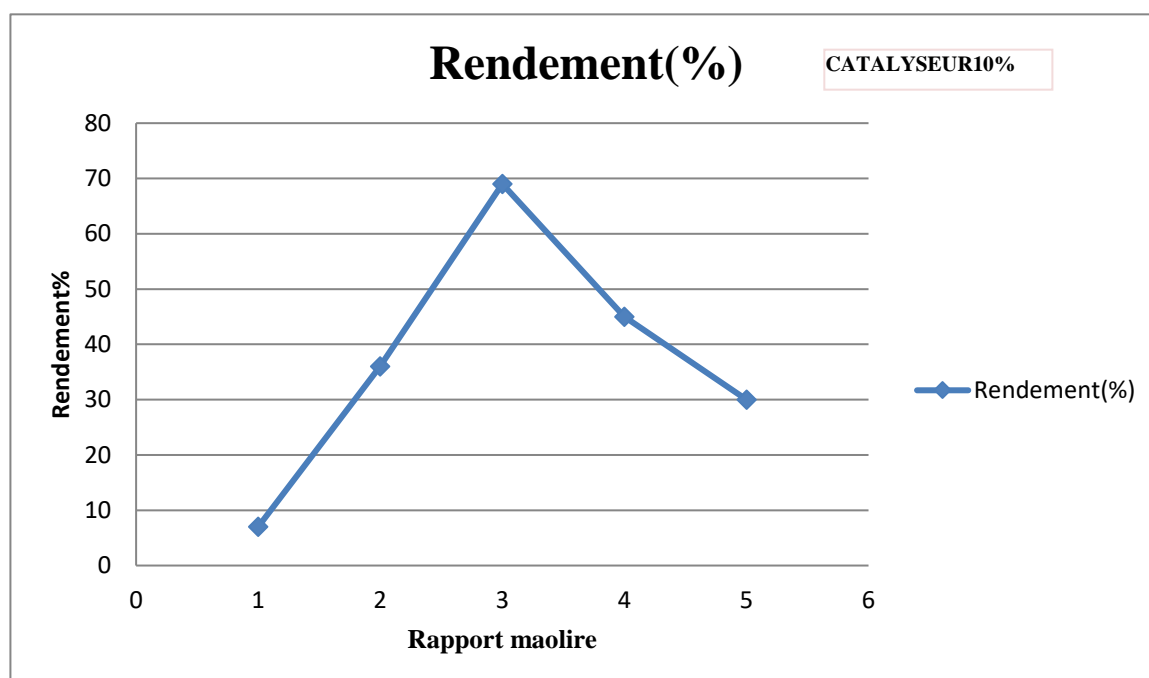


Figure II.8 :L'évolution du rendement en fonction de la fraction molaire

D'après l'allure du graphe on remarque que le rendement augmente significativement en fonction de l'élévation du rapport du α -MS employé lors de la copolymérisation, Ceci est dû à la grande réactivité du α -MS par rapport à celle du St, car le groupement donneur du (méthyl) augmente la densité électronique dans le noyau aromatique et de ce fait la molécule devient plus réactive. Donc les copolymères contenant une fraction du α -MS élevée sont obtenus avec des bons rendements jusqu'à le rapport 70/30, au-delà de cette valeur le rendement subi une diminution.

IX.4.L'évolution de rendement en fonction de la température :

Nous avons effectué par la suite une étude qui porte sur l'effet de la température sur l'évolution du rendement une série d'expériences est réalisée, en utilisant toujours 70% de l' α -MS et 30% St et 10 % de la quantité de la Maghnite $-Na^+$ et à chaque fois ; on fait varier la température du milieu pour une durée de 77min. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau II-8

Tableau II-8:Influence de la température Sur le rendement

Les réactions R_E	La température ($^{\circ}C$)	Le rendement (%)
R_{E1}	0	69
R_{E2}	5	40
R_{E3}	10	25
R_{E4}	15	18

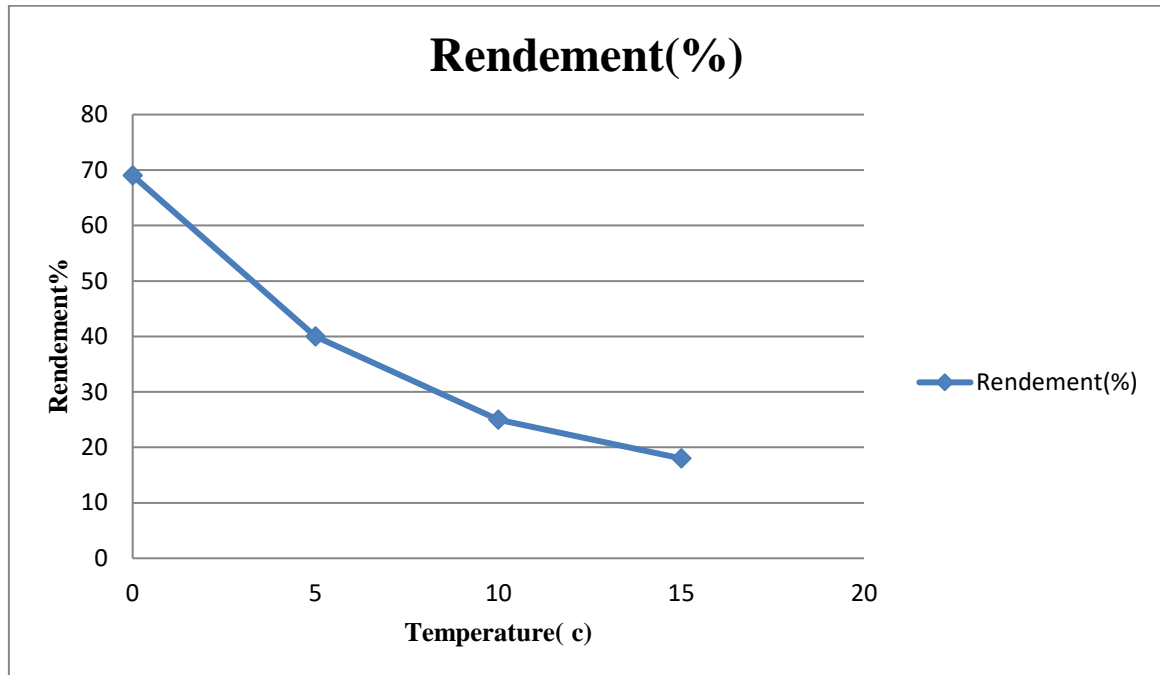


Figure II.9 : L'évolution du rendement en fonction de la température

Les résultats obtenus montrent que Le meilleur rendement atteint une valeur de 69% une pour une température de 0°C. Puis il diminue à partir de cette valeur. Ceci expliqué que la réaction est limitée par l'influence de la température plafond T_P

Conclusion :

L'étude de la copolymérisation cationique de l' α -MS avec le St en présence de la Maghnite- Na^+ comme catalyseur mène aux conclusions suivantes :

La copolymérisation en masse de l' α -MS avec le St est possible en présence d'un catalyseur solide Maghnite- Na^+

Plusieurs conditions opératoire influent sur le rendement de copolymère obtenus ; tel que la température, le temps, la quantité de catalyseur et les proportions des monomères utilisés.

La copolymérisation atteint un maximum pour des fractions molaires de 70% en α -MS et 30% en St.

Le rendement de la copolymérisation de l' α -MS avec le St décroît avec l'augmentation de la température.

- Le meilleur rendement obtenu pour une quantité de 10% en catalyseur.
- Le meilleur rendement obtenu pour une température de $T=0^\circ\text{C}$.
- Le meilleur rendement obtenu égale a69%.

Référence :

- [1] - R. Bloxres, F. Denonne . « La Chimie aujourd'hui et demain », De Boeck Education, (2001)
- [2] - G. Odian, la polymérisation. Principes et applications : 3rd Ed. John Wiley and Sons, Inc. (1994).
- [3] -A. Kirrman, J. Catacuzene, P. Duhamel. « Chimieorganique », Armand Colin, (1971).
- [4] -M.L. Studbaker , Rubber, Chem. Technol.30, 1400.(1957).
- [5] -J.B.Donnet, A.Vet, Carbone Black Maecel Dekker, New York.(1976).
- [6] -J.f. LEPAGE : Catalyse de Contact Edition TECHNIP. Paris(1971).
- [7] -N.Tsubokawa , T.Yoshihara, Composite Interfaces, 30, 71(1994).
- [8] - N.Tsubokawa ,T.Yoshihara, Polym.J.177, 23(1991).
- [9]-. Grunberger, « Etude expérimentale de l'évolution des microstructures et des propriétés physiques et mécaniques des argiles au cours de la compaction », Thèse Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, (1995).
- [10] -S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau ; « Structure et propriétés physicochimique Minéralogie des argiles », 2ème Edition, Masson, Paris (1982).
- [11] -A. Ben Djama, « Etude de la Bentonite Algérienne : Application à la décoloration des huiles » Thèse de Magister, E.N .P. Alger (1981).
- [12] -D. Haffad, « Valorisation des bentonites Algériennes : Application au raffinage du sucre roux », Thèse de Magister, Université de Sidi Bel Abbes (1990).
- [13] Encyclopédie Universalis France S.A, (1995).
- [14]- C. Been, F.D, Zahoor, J. Madegova, P .Komadel, J .Phys.chem; 101, 5324, (1997).
- [15] M. Belbachir, A. Bensaoula; US Patent, Houston N°6696601, (2000).
- [16]-E.G.Paradas;E.V.Sanchez,F.R.Bueno,A.V.GarciaetA.G.Rodriguez, J.Chem.TechBiothechnol 25,21,(1991).
- [17]-Luckham P. F. and Rossi S., "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" Adv. Colloid Interface Sci. 82, 43-92, (1999).
- [18]- G. W. Brindley - « X Ray identification of clay Minerals », Min. Soc., Great Britain Mnograph, londre, p. 345, (1951).
- [19]- G. Brown - «X Ray identification and crystal structure of clay Minerals», Min. Soc., londre, p. 544, (1961).

- [20]- H. Cailleres - «Minéralogie des argiles», Masson, Paris, p. 355, (1965).
- [21]- G. Millot - «Géologie des argiles», Masson, Surv. Bull., pp. 950-113, (1954).
- [22] -Caner L., Phyllosilicates des sols : de l'identification à la quantification .Sciences de la terre .Université de Poitiers,(2011).
- [23]-Gaillère S. et Henin S., « Minéralogie des argiles» 1^{ère} édition Masson, Paris,(1963).
- [24]-Jouenne C.A., « Traité de céramiques et matériaux minéraux»7^{ème} édition, Dunod Paris ,(1975).
- [25]- Gautier M., Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Thèse de doctorat. Université d'Orléans, (2008).
- [26]-Salvetat D., An.Physic.Chem, 2, 378,(1847).
- [27]-Darmour A.A., Salvetat D., American Chemistry Physic. Ser., 21, 376-383,(1847).
- [28]- Knight C., Journal of Engineering Min, 66, 491, (1986)
- [29] -Alexandre M., Dubois P., Polymer-layered silicate nanocomposites:preparation,
- [30] -Gautier M., Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Thèse de doctorat. Université d'Orléans, (2008).
- [31]-Domenech T., Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu, Ecole Nationale Supérieure des Mines deParis ,(2012).
- [32]-Saiyouri N., Approche microstructurale et modélisation des transferts d'eau et du gonflement dans les argiles non saturées, Thèse doctorat, Ecole Centrale Paris, (1996).
- [33]-Didier G., Gonflement cristallin des montmorillonites. Sa prévision, Thèse Sci, Université Claude Bernard, Lyon, 109 p,(1972).
- [34]-Barama S., Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane. Thèse USTHB (2011)
- [35]. M. Belbachir ; US Patent N°6, 274, 527 B1, (2001).
- [36]. M. Belbachir, A. Bensaoula; US Patent N°7,094, 823 B2 (2006).
- [37]. N. Bensaada, M. Ayat, R. Meghabar and M. Belbachir, Current Chemistry Letters 4 55– 60, (2015).
- [38]. M. Ayat, M. Belbachir, A. Rahmouni*, Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11 (3), 316-329, (2016).

- [39]. M. Ayat, M. Belbachir, A. Rahmouni*, Journal of Molecular Structure 1139 381e389, (2017).
- [40]. MoulkheirAyat,«Synthèse et caractérisation de Nouveaux Polymères à base de l'α-Méthyle Styrene Catalysée par la Maghnite échangée»,These de Doctorat en chimie,Université d'ORAN, (2016).
- [41]. N. Bensaada, M. Ayat, R. Meghabar and M. Belbachir, Current Chemistry Letters 4 55– 60, (2015)
- [42]. M. Ayat, M. Belbachir, A. Rahmouni*, Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11 (3), 316-329, (2016).
- [43]. M. Ayat, M. Belbachir, A. Rahmouni*, Journal of Molecular Structure 1139 381e389, (2017).
- [44]. M. C. Baghdadli, R. Meghabar* and M. Belbachir, Asian Journal of Chemistry; Vol. 28, No. 6, 1197-1204, (2016).
- [45]. A. Belaouedj, Mémoire de Magister, Université d'Es-senia, Oran, (2004).
- [46]. R. Megherbi, Mémoire de Magister, Université d'Oran, (1999).
- [47]. R. Megherbi and M. Belbachir, IUPAC-40th Int. Symp. On Macromol., World Polymer Congress, p.2218 Paris, (2004)
- [48]. A. OueldSedek, Thèse de Magister Université d'Es-senia, Oran, (2000)
- [49]. A. Noshay, J.E. McGrath, Block Copolymers – overview and critical survey, Academic Press, New York, San Francisco, London,(1977)
- [50]. B. Simionescu, V. Bulacovschi, Oprea C. V., ChimieMacromoleculara, EdituraTehnica,Bucuresti, 151,(1985).
- [51]. M. Sawamoto, T. Higashimura, New initiating systems for living cationic polymerization: design and mechanism, MakromolChem, Macromol. Symp. 54/55:4, (1992).

Chapitre III

Synthèse et caractérisation

*de poly (AMS-*b*-St)*

I-Copolymérisation à bloc d'AMS avec St :

I.1. Introduction :

D'après Les différents travaux effectués au Laboratoire de Chimie des Polymères, montrent que la Maghnite possède des capacités catalytiques remarquables vis-à-vis aux réactions de polymérisation et copolymérisation cationique.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier une nouvelle méthode de synthèse du copolymère poly (α -MS-b-St) par catalyse hétérogène. En effet la Maghnite activée par HexaMétaphosphate de sodium (NaPO_3)₆ (1M) un nouveau catalyseur solide non toxique, écologique, recyclable, réutilisable et moins polluant pour l'environnement. Elle a été développée au laboratoire de chimie des polymères (LCP) à l'Université d'Oran [1]. L'utilisation de ce catalyseur a donné lieu à plusieurs publications. M .Ayat et al, N. Bensaada et al, [2,3] ont effectué la polymérisation d' α -méthylstyrène et de styrène catalysée par la Maghnite sodique.

Les études mené par M .Ayat et al, N. Bensaada et al, [2,3] montre que la Maghnite- Na^+ montre une activité catalytique relativement supérieure à celle de la Maghnite brute

On propose dans ce chapitre, les résultats et discussions par les méthodes de caractérisations l'IR, RMN^{1H} et RMN C¹³.

Afin d'avoir les meilleures conditions de synthèse du copolymère α -MS /St, on a déjà effectué une étude cinétique dans le chapitre II, en réalisant plusieurs expériences avec variation de la quantité de catalyseur, de rapport molaire $n \alpha\text{-MS} / n \text{St}$, de température et du temps.

I.2. Caractérisation de produit obtenu par la Maghnite – Na^+ :

Les conditions expérimentales de réaction de copolymérisation du α -méthylstyrène avec le styrène catalysée par la Maghnite sodique sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau III-01 : les conditions expérimentales de réaction de copolymérisation

Expérience	Rapport molaire	Quantité catalyseur (%)	Temps	Rendement (%)
E- 3	70/30	10	77 min	69

Le produit obtenu est dissout dans le CH_2Cl_2 dichlorométhane comme solvant pour ôter la Maghnite, puis précipité dans le méthanol à froid. Après filtration et séchage, il est caractérisé par différentes techniques comme l'IR, la RMN¹H, RMN C¹³.

I.2.1. Analyse par résonance magnétique nucléaire RMN H¹:

La spectroscopie par résonance Magnétique Nucléaire RMN est un outil très puissant d'élucidation des structures chimiques.

Les spectres RMN H¹ ont été enregistrés sur un appareil Bruker-Avance 300MHz. (Service de spectroscopie du Laboratoire de Chimie des Polymères-Université d'Oran).

a-Poly styrène :

On a choisi l'échantillon (1) (E3) pour la caractérisation par la RMNH¹ (300MHZ). Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré CDCl_3 :

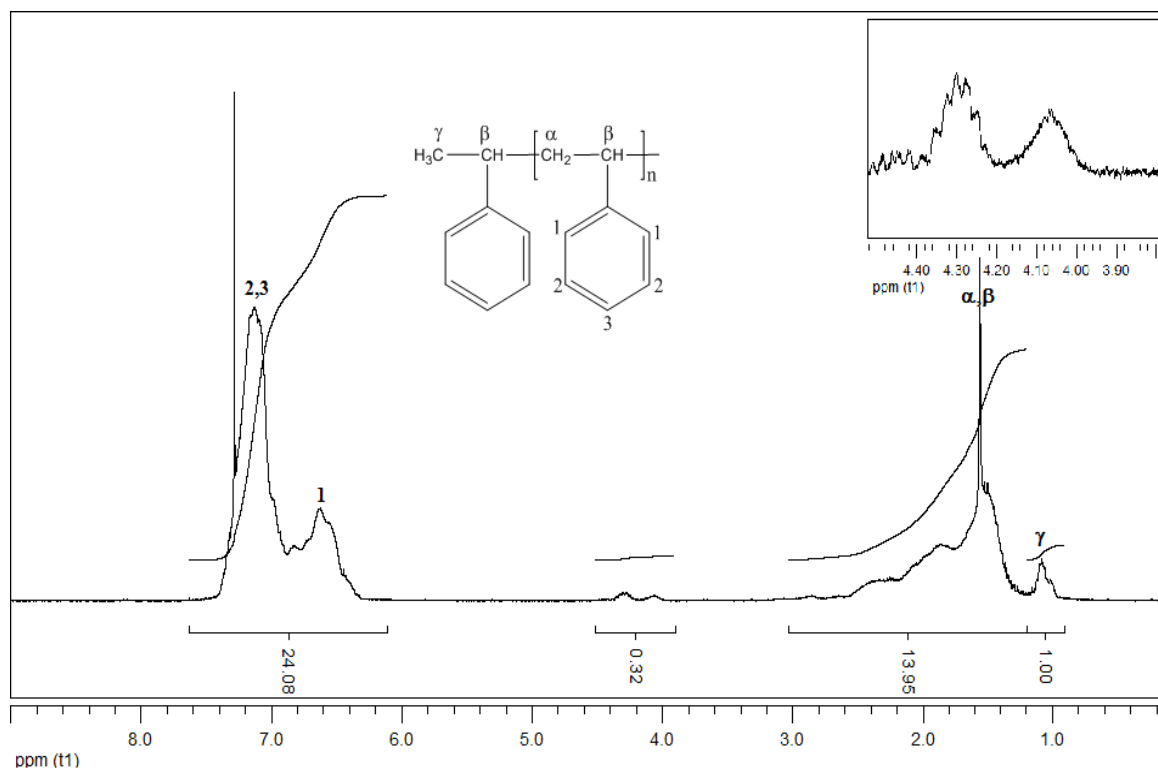


Fig. III- 01. Spectre de RMN H du polystyrène obtenu par polymérisation du styrène catalysée par la Maghnite- Na^+ dans le CDCl_3 /TMS. [4]

Les signaux observés correspondant parfaitement à la structure proposée, on note les déplacements chimiques caractéristiques suivants :

Tableau III- 02 : déplacements chimiques en RMN H^1 des différents protons du polystyrène.

Attribution	Quantité	Déplacement (δ en ppm)
δH_γ (méthyle)	doublé	0.9-1.1
δH_α (méthylène), δH_β (méthine)	Triple multiple	1.2-2.4
$\delta H_{1,2,3}$ (benzène)	multiple	6.3 – 7.3

Le spectre RMN H^1 (**fig. III-01**) du polystyrène obtenu par polymérisation de styrène amorcé par Mag- Na^+ montre la présence de :

- Multiple signal entre 6.3 et 7,3 ppm correspondantes aux cinq protons du groupement phényle.
- Les signaux situés entre 1.2 et 2.4 ppm sont attribués au méthylène (CH_2 -) et au méthine (CH -).
- Les pics situés entre 0.9 et 1.1 ppm sont attribués au groupe méthyle (CH_3 -) de polystyrène.
- D'autre part, on observe la disparition des signaux qui apparaissent entre 5 et 6 ppm, correspondant aux protons vinyliques des bouts de chaîne.

b-L' α - méthylstyrène :

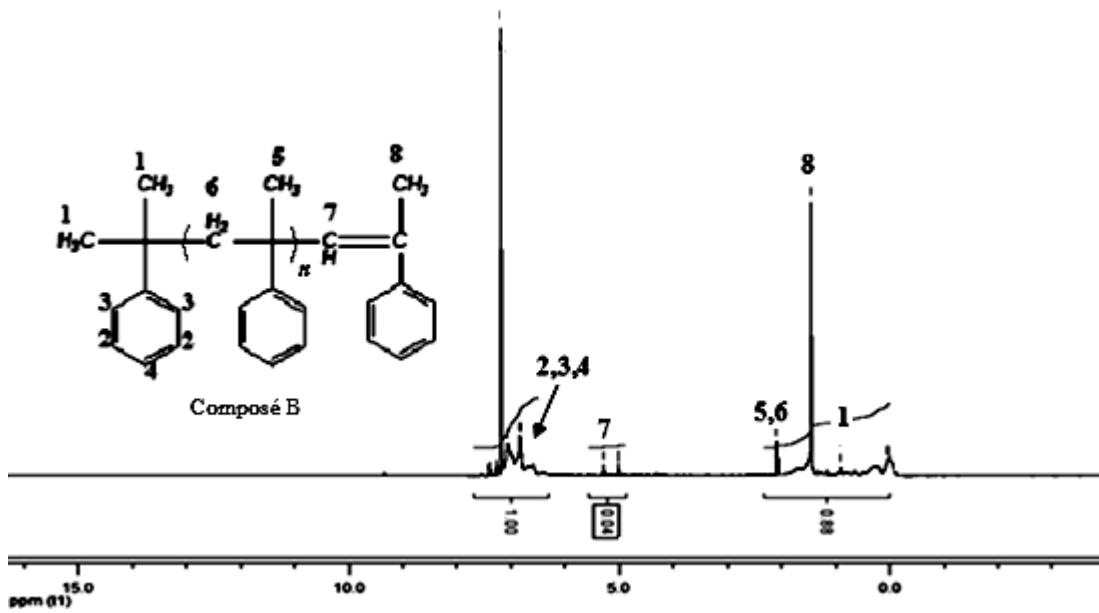


Fig. III-02- Spectre RMN H^1 de l' α -méthyle styrène dans le $CDCl_3/TMS$ (15% Na^+). [2]

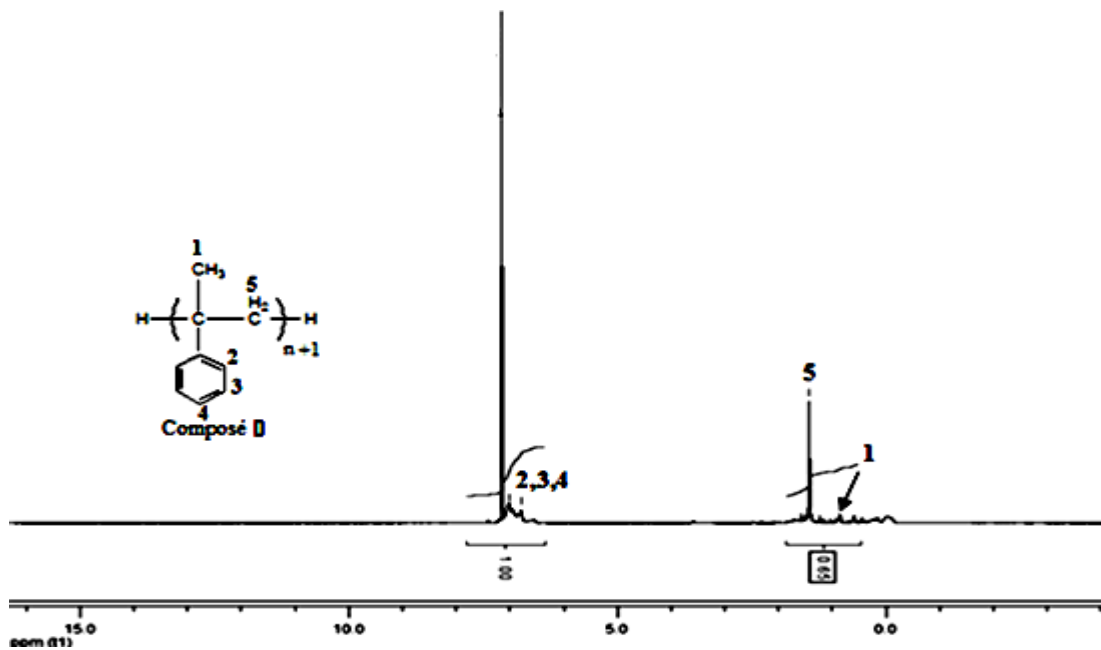
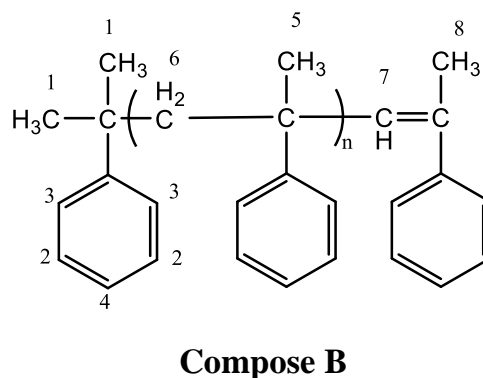


Fig. III-03- Spectre RMN H^1 de l' α -méthyle styrène dans le $CDCl_3/TMS$ (20% Na^+)[2]

Les déplacements chimiques des différents protons sont portés dans le tableau suivant :

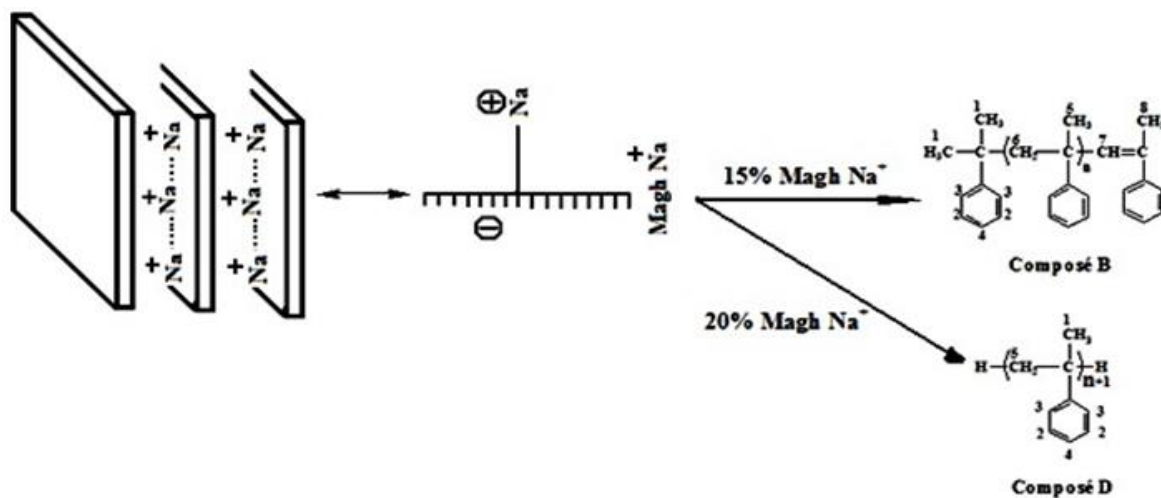
Tableau III-03 : déplacements chimiques en RMN ^1H des différents protons du poly α -MS catalysé par la Maghnite- Na^+ .

Déplacement (δ en ppm)	Attribution
6,720-7,193	$2\text{H}_2+2\text{H}_3+1\text{H}_4$
5,100	1H_7
1,838-1,879	2H_6
1,671-1,725	3H_5
1,564-1,621	3H_8
1,033-1,053	3H_1



L'analyse RMN ^1H indique la présence des principaux protons correspondant au poly α -methylstyrène.

- Dans le spectre d'analyse RMN ^1H de poly α -MS catalysé par la Mag- Na^+ (**15%**) (**Fig. III-02**) nous observons des signaux entre 5 à 6 ppm qui correspondent au méthyle (CH_3) qui confirme la présence de la double liaison sur un bout de chaîne (**polymère B**). Les autres protons sont confondus avec les protons de la chaîne polymère.
- Dans le spectre d'analyse RMN ^1H de poly α -MS catalysé par la Mag- Na^+ (**20%**) (**Fig. III-03**) confirme la disparition des protons de la liaison située entre 5 à 6 ppm de la chaîne polymère, ce qui donne le (**polymère D**), selon le schéma présenté ci-dessous.



C-Poly (AMS-b-St)

On a choisi l'échantillon E3 (70\30) pour la caractérisation par la RMN H^1 , où il a été dissous dans le chloroforme deutéré CDCl_3 .

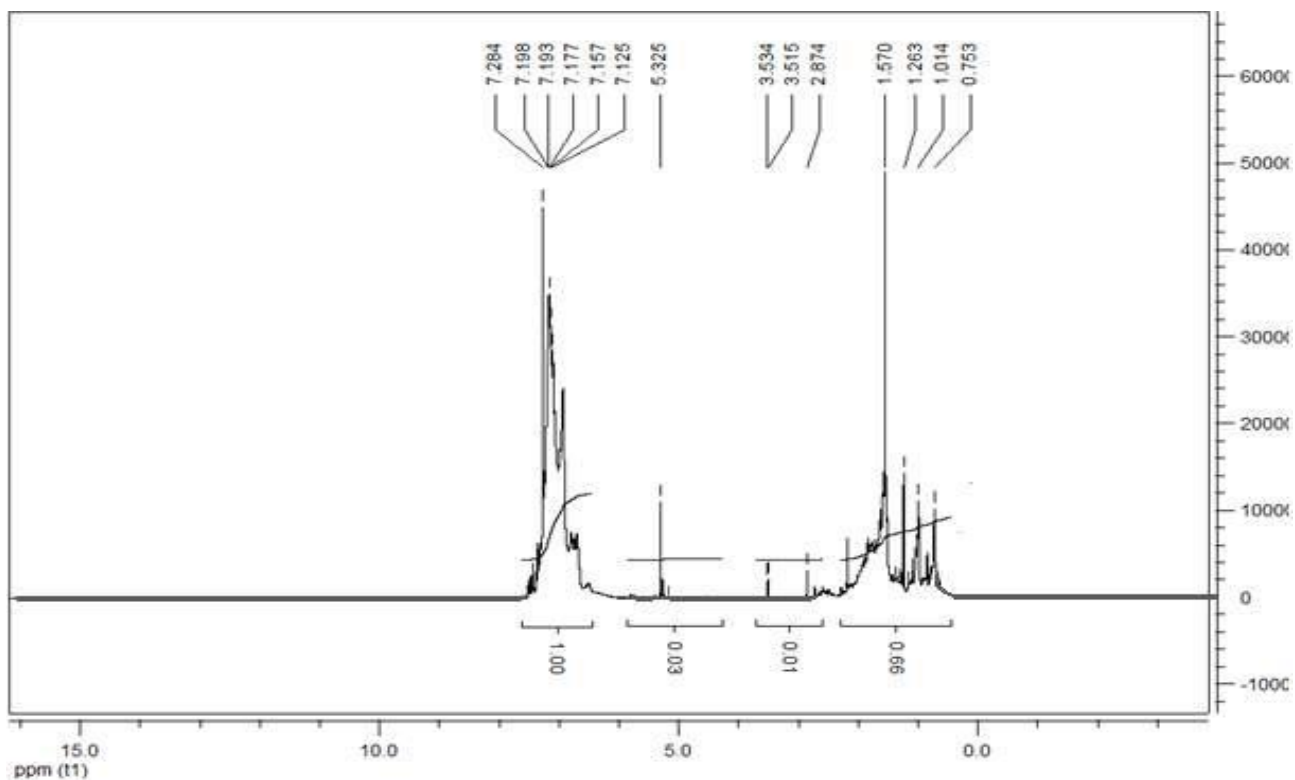


Fig. III-04- Spectre RMN 1H de l' α -MS-bloc-styrène dans le CDCl_3/TMS . [5]

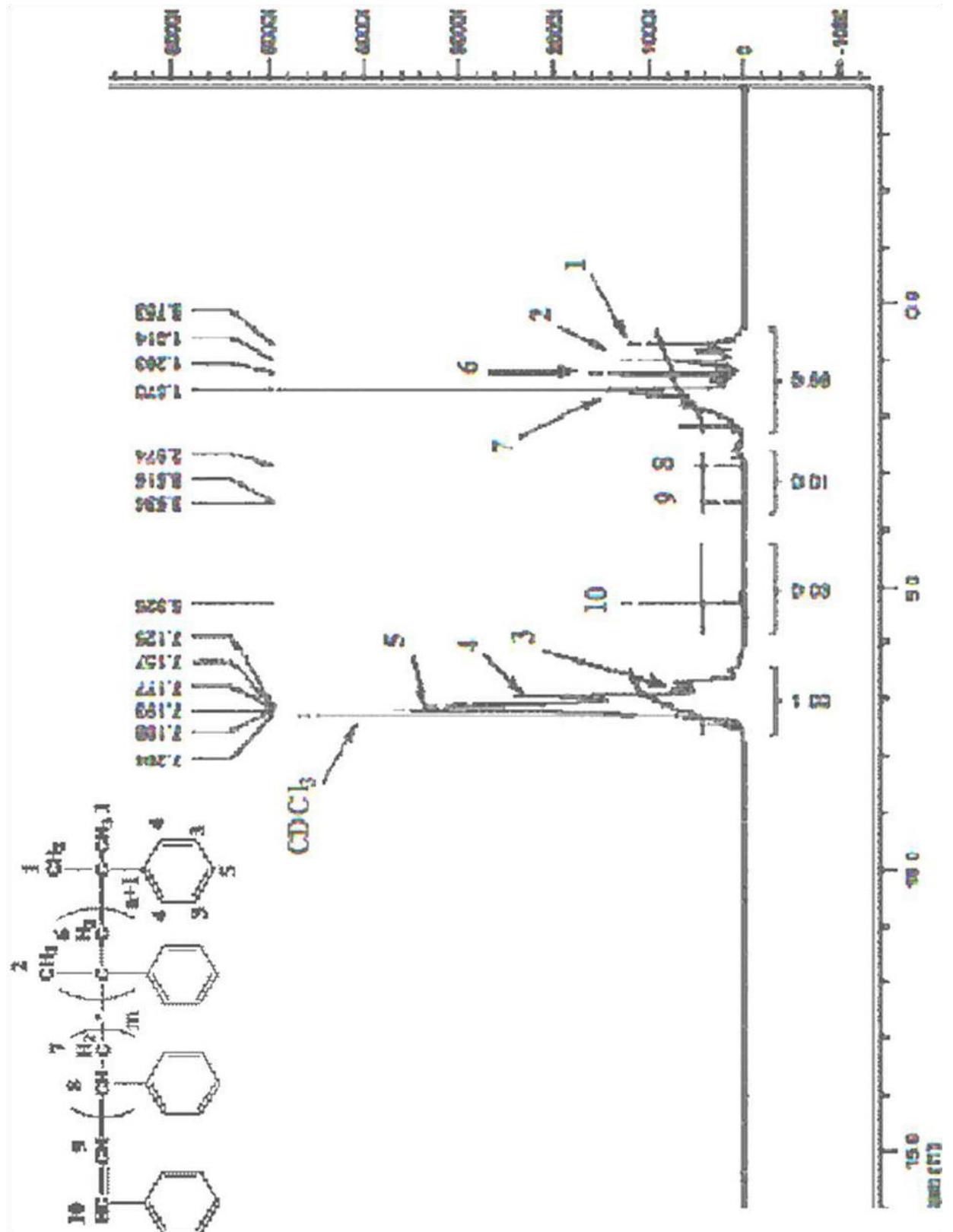


Fig. III-05 : interprétation de spectre RMN ¹H de poly (AMS-b-St).[5]

Les déplacements chimiques des différents protons sont portés dans le tableau suivant :

Tableau III-04 : déplacements chimiques en **RMN 1H** des différents enchaînements du poly (AMS-b-St) catalysé par la Maghnite-Na+.

Polymère	Attribution	quantité	Déplacement (δ en ppm)
Poly α -MS	3H ₁ (méthyle)	singulier	1.033-1.053
	3H ₂ (méthyle)	singulier	1.671-1.725
	2H ₆ (méthylène)	singulier	1.838-1.879
Polystyrène	2H ₇ (méthylène)	doublé	1.570-1.9
	H ₈ (méthine)	Quadruplé	2.874
	H ₉ (éthylène)	triple	5.100
	H ₁₀ (éthylène)	doublé	5.325
	2H ₂ +2H ₃ +1H ₄ (benzène)	multiple	6.5 – 7.284

Le spectre **RMNH¹** de copolymère poly (**α -MS-b-Ps**) présente :

- les deux signaux apparaissent entre 5.100 - 5.325ppm correspondant probablement au groupement vinylique de bout de chaîne alors confirme la présence de la double liaison de la réaction de transfert de chaîne.
- Un massif situé entre 6.5 et 7,284 ppm correspond au CH du phényle du **p- α -MS** et **PS**.
- Un singulier entre 1.033 et 1.725 ppm correspondant aux méthyles (CH₃), et singulier apparaît entre 1.838-1.879 ppm au méthylène (CH₂) de **P- α -MS**.
- Un signal de groupe méthylène de polystyrène qui apparaît entre 1.570-1.9ppm.
- Les signaux apparaissent en 2.874 ppm correspond aux méthine (CH) du **PS**.

I.2.2. Analyse par résonance magnétique nucléaire RMN C^{13} :

a-Poly styrène :

L'analyse par RMN ^{13}C (300MHZ), indique la présence des principaux carbones correspondant au **PS**, selon le logiciel «Chemdraw 16.0». [6]

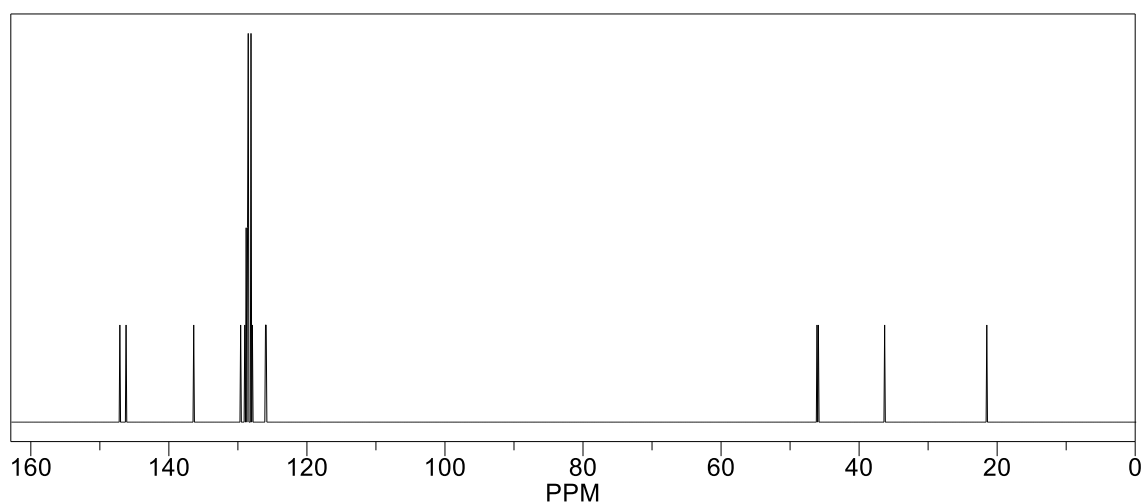
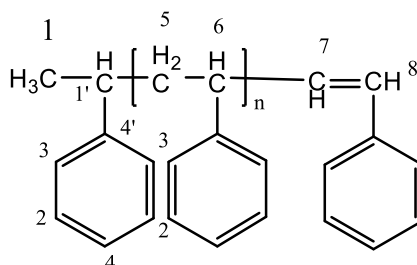
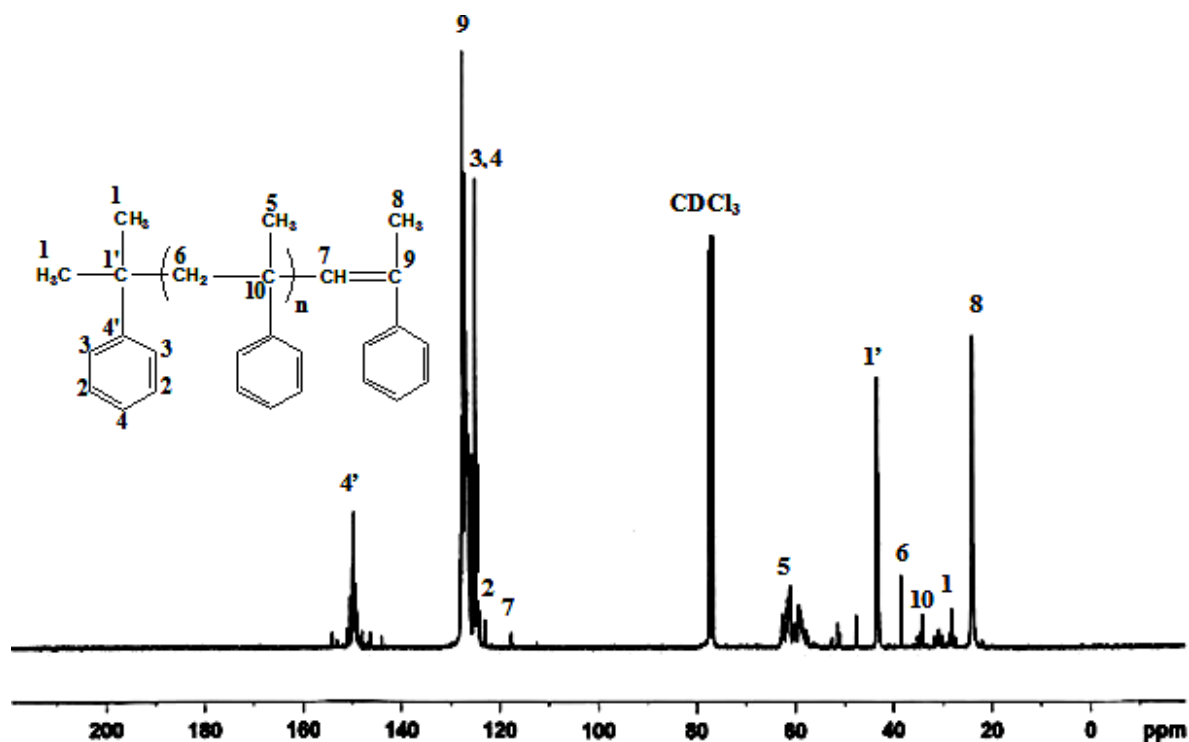


Fig. III-06: Spectre RMN ^{13}C du PS dans le $CDCl_3$. [6]

Les différents carbones observés et leurs déplacements chimiques sont portés dans le tableau suivant :

Tableau III-05: Déplacements chimiques des différents carbones présents dans le PS ($CDCl_3$).

Attribution	C1	C1'	C6	C5	C4	C3	C2	C8	C7	C4'
δ (ppm)	21.5	36.3	45.9	46.1	126.0	128.1	128.8	129.0	129.6	147.1

b-Poly α -MS :Fig. III-07: Spectre RMN¹³ C du poly α -MS dans le CDCl₃. [2]Tableau III-06: Déplacements chimiques des différents carbones présents dans le poly α -MS (CDCl₃).

Attribution	C ₈	C ₁	C ₁₀	C ₆	C _{1'}	C ₅	C ₇	C ₂	C ₃ , C ₄	C ₉	C _{4'}
δ (ppm)	23.86	28.15	34.17	38.44	43.07	58- 62	118	123	125	130	150

c-poly (α -MS-b-St):

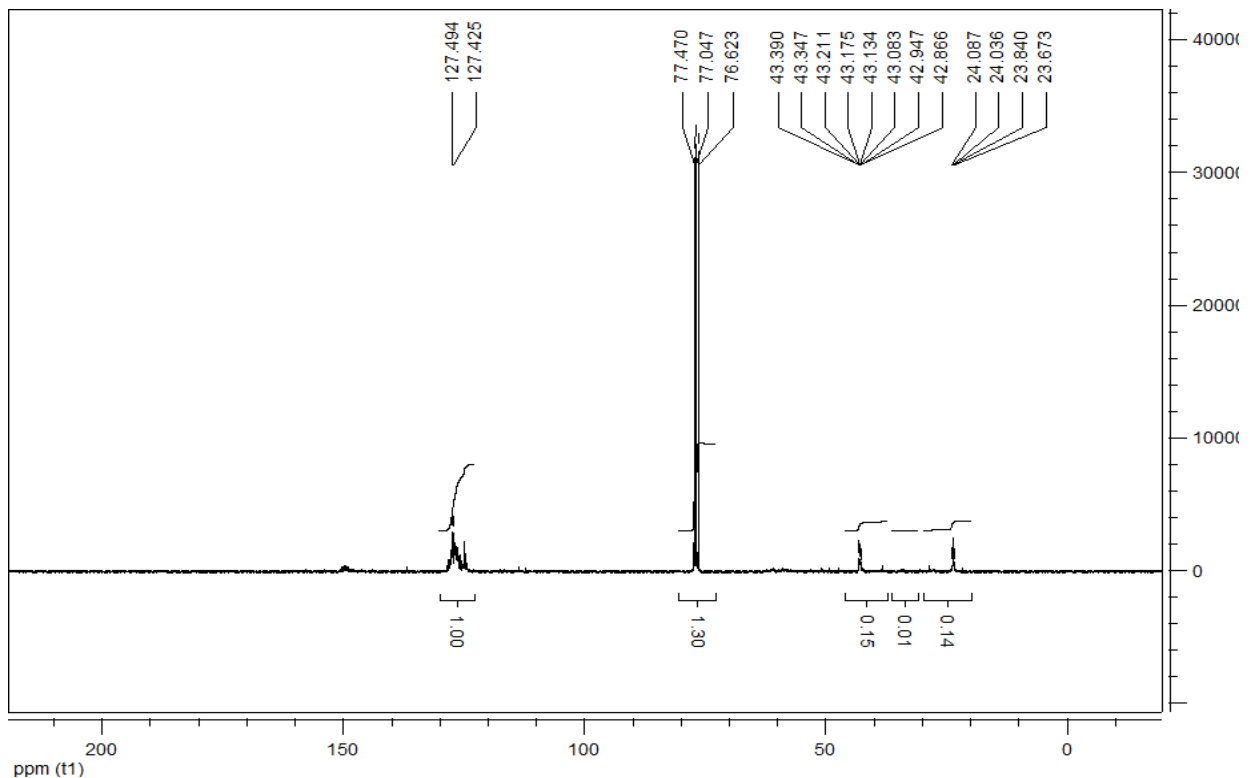


Fig. III-08: Spectre RMN¹³ C du poly (α -MS-b-St) dans le CDCl₃. [5]

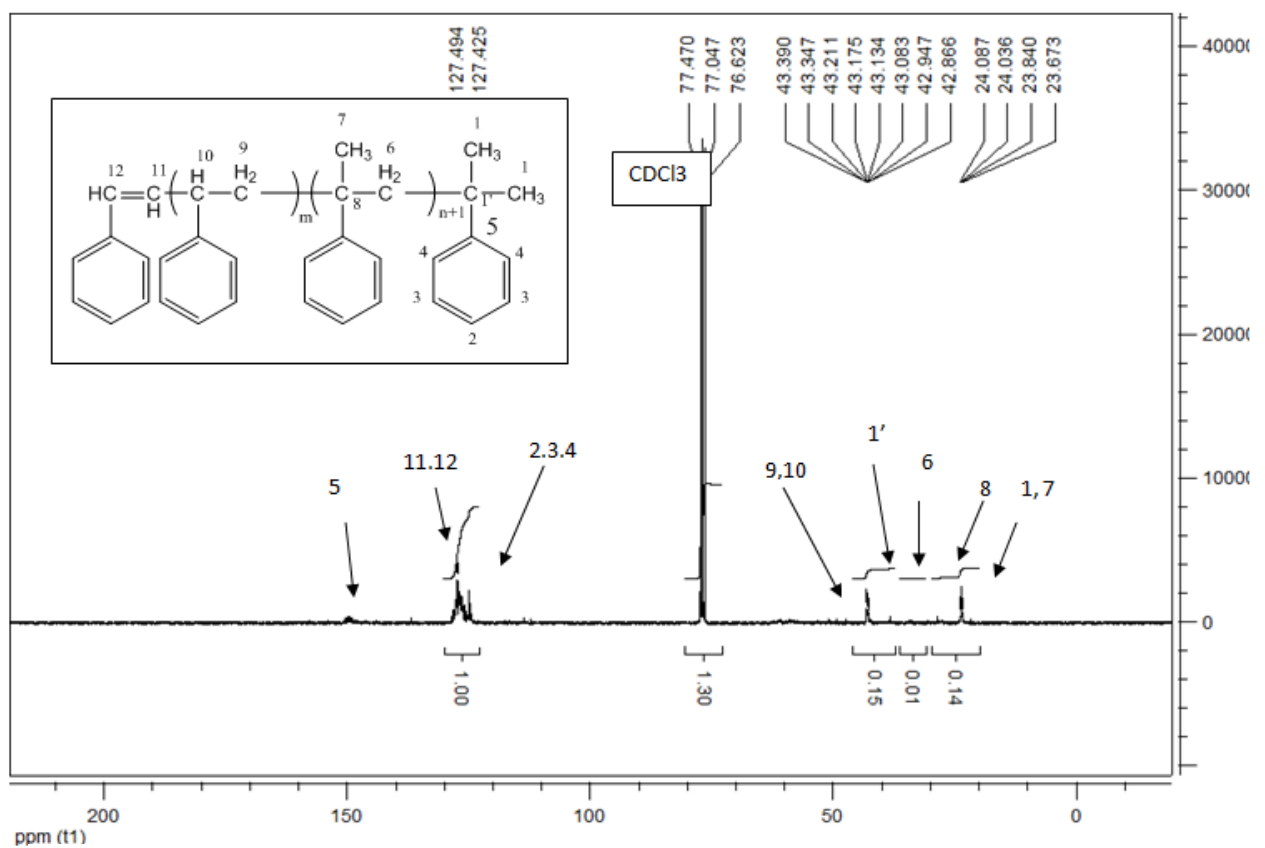


Fig. III-09 : l'interprétation de spectre RMN C¹³ du poly (α -MS-b-PS)

Tableau III-07: Déplacements chimiques des différents carbones présents dans le Poly (α -MS-b-St) (CDCl_3).

Attribution	C_7	C_1	C_8	C_6	$C_{1'}$	C_{10}	C_9	$C_{3,2,4}$	$C_{11,12}$	C_5
δ (ppm)	23.86	28.86	34.17	38.44	43.07	42.866	43.083	127.49	129.5	150

Le spectre RMN^{13}C de l'échantillon E3 (70/30), illustré par la **fig.III-08**, indique la présence des pics correspondant aux principaux groupements d'atomes de carbone qui constituent le **poly (α -MS-b-St)**. Ainsi, nous pouvons observer :

- Deux signaux à 23.86 ppm et 28.86 ppm, respectivement, correspondent aux atomes de carbone du groupement méthyle (CH_3) indiqués par les numéros 7 et 1 sur la structure de L' α -MS.
- Des signaux vers 34.17 et 43.07 ppm correspondent aux atomes de carbone du groupement (C-C) aliphatique, indiqués par les numéros 8 et 1'.
- Un signal vers 42.866 ppm correspond à l'atome de carbone du groupement méthine (CH) de polystyrène, indiqué par le numéro 10.
- Un signal vers 129.5 ppm aux atomes de carbone du groupement éthylène ($\text{CH}=\text{CH}$) de bout de chaîne, indiqués par les numéros 12 et 11.
- Deux signaux à 38.44 ppm et à 43.083 ppm, respectivement, correspondent aux atomes de carbone du groupement méthylène (CH_2) indiqués par les numéros 9 et 6.
- Les signaux intenses à 127.49 ppm correspondent aux atomes de carbone du phényle (CH) indiqués par les numéros 3, 2 et 4, et un signal situé à 150 ppm correspond à l'atome de carbone C_5 des noyaux benzène.

I.2.3. Analyse par IR :

a. Polystyrène :

M.Baghdadli [4] montre que Tous les PS obtenus soit catalysé par Maghnite brute ou le Mag.H^+ ou la Mg-Na^+ présentent des spectres **IR** similaires.

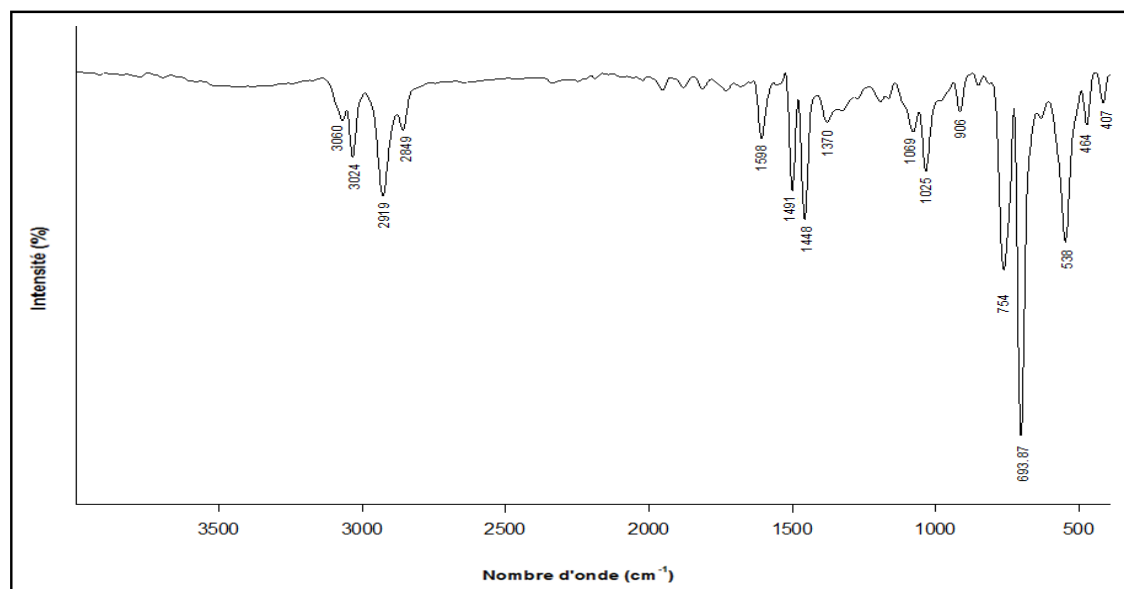
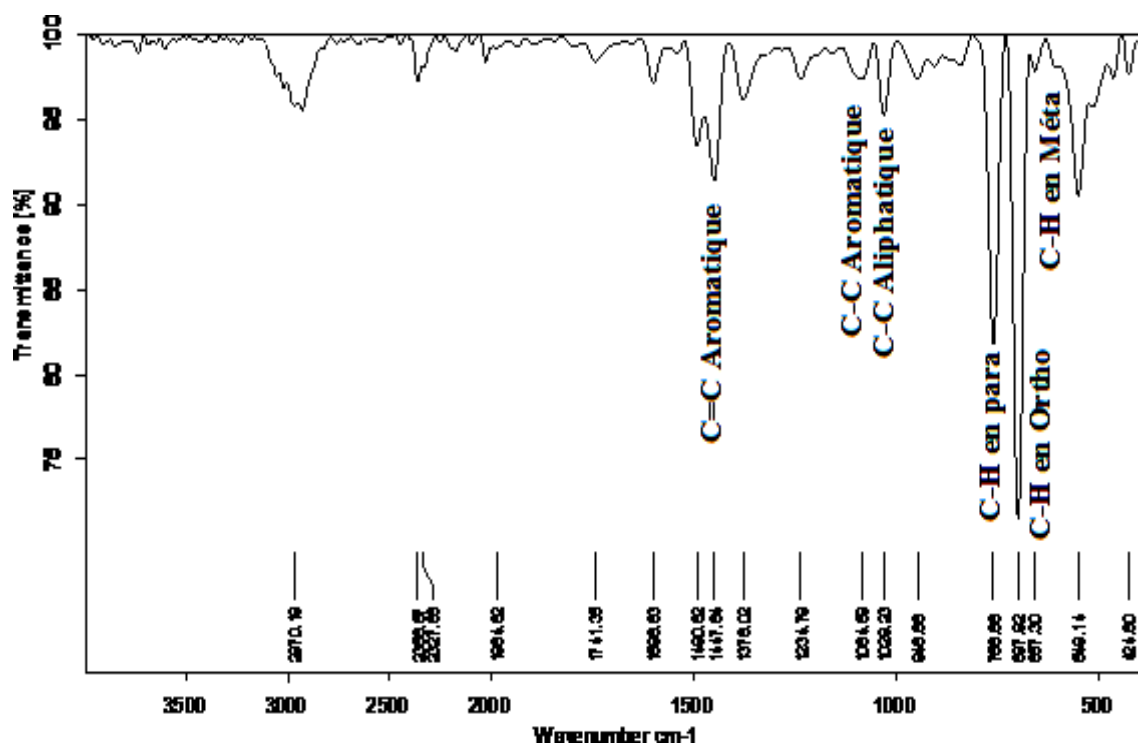


Figure III-10 : Spectre **IR** du polystyrène. [7]

Nous relevons sur le spectre **IR** (figure **III-10**) les bandes caractéristiques du polystyrène. En effet la bande située à 2919 cm^{-1} correspond aux vibrations C–H Aliphatiques, et la bande située à 3020 cm^{-1} et $1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ attribué aux vibrations C–H aromatiques et la double liaison aromatique. La disparition de la double liaison vinylique (du styrène) située à 1680 cm^{-1} confirme la nature du produit synthétisé, c'est du polystyrène.

b. Poly α -MS :Figure III-11 : Spectre Infrarouge du poly α -MS. [2]

Nous citons les bandes et leurs fréquences du poly α -MS dans le tableau suivant :

Tableau III-08 : les principales bandes caractéristiques de poly α -MS.

Groupements	Fréquence expérimentale en cm ⁻¹
C-H aromatique en Méta	657,30 (Faible)
C-H aromatique en ortho	697,92 (fort)
C-H aromatique en para	758,88 (large)
C-C aliphatique	1029,23 (moyen)
C-C aromatique	1084,59
C=C	1500- 1600

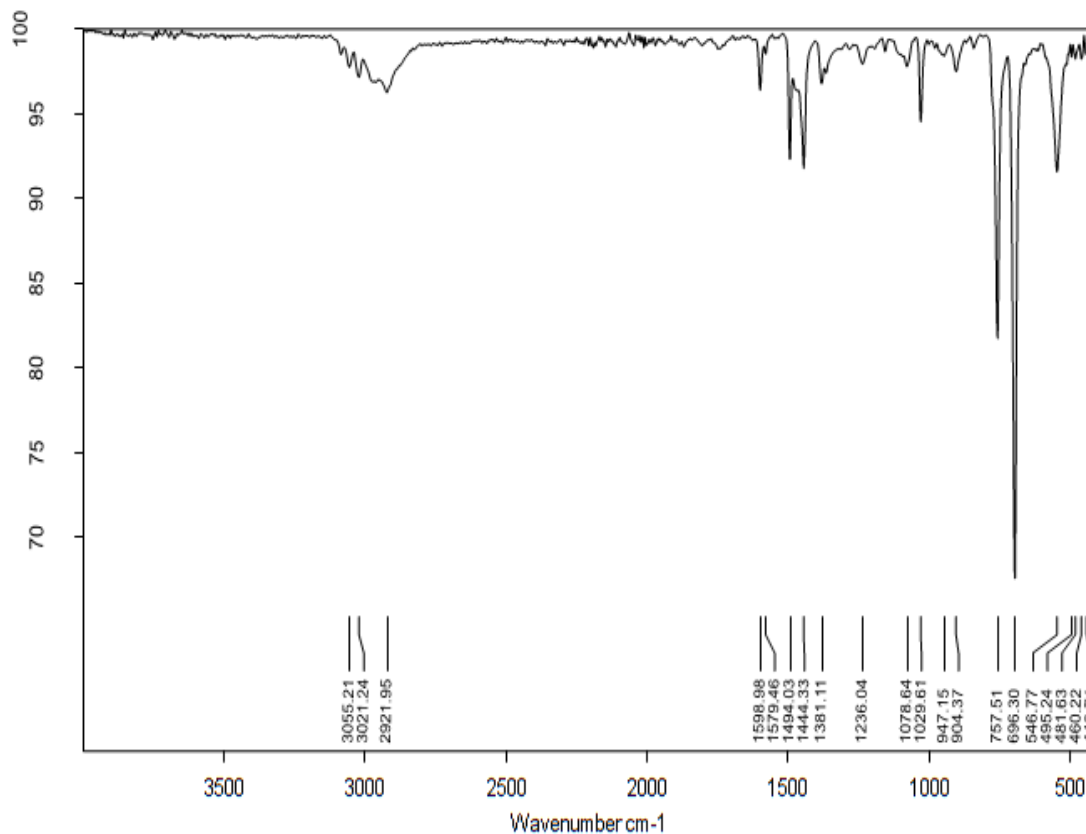
c. Copolymer (α -MS –b-St):

Figure III-12 : Spectre IR du polystyrène. [7]

L'analyse par spectromètre IR du produit obtenu lors de la copolymérisation de l' α -MS avec St, a donné le spectre représenté dans la figure **III-12** qui montre les bandes caractéristiques suivantes :

Tableau III-09 : les principales bandes caractéristiques de poly (α -MS-b-St).

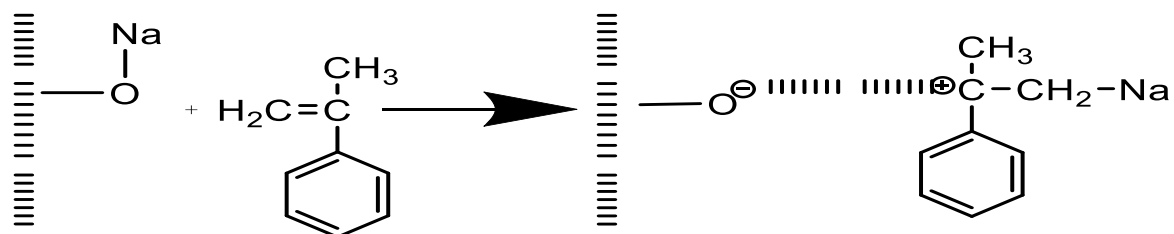
Fréquence en cm^{-1}	Groupements
546.77	C-H aromatique en ortho
696.8	C-H aromatique en méta
757.51	C-H aromatique en para
1029.61	C-C aliphatique
1500-1600	C=C
2921	C-H aliphatique
3020	C-H aromatique

L'analyse par spectromètre IR du produit obtenu lors de la copolymérisation de l' α -MS avec St, a donné le spectre représenté dans la figure III-12 qui montre les bandes caractéristiques suivantes :

- la bande située à 2921 cm^{-1} qui correspond aux vibrations C–H Aliphatiques, ainsi que la bande située à 3020 cm^{-1} correspondant aux vibrations C–H aromatiques.
- Une bande entre 1500-1600 cm^{-1} correspondant à la double liaison C=C.
- Les bandes situent à 546 ,696.8 et 757.51 cm^{-1} correspond respectivement aux C-H aromatique en ortho, méta et para du benzène.
- La bande située à 1029.61 cm^{-1} correspond au C-C aliphatique.

I.3.Mécanisme probable de poly (α -MS-b-St) catalysé par la Mag- Na^+ :

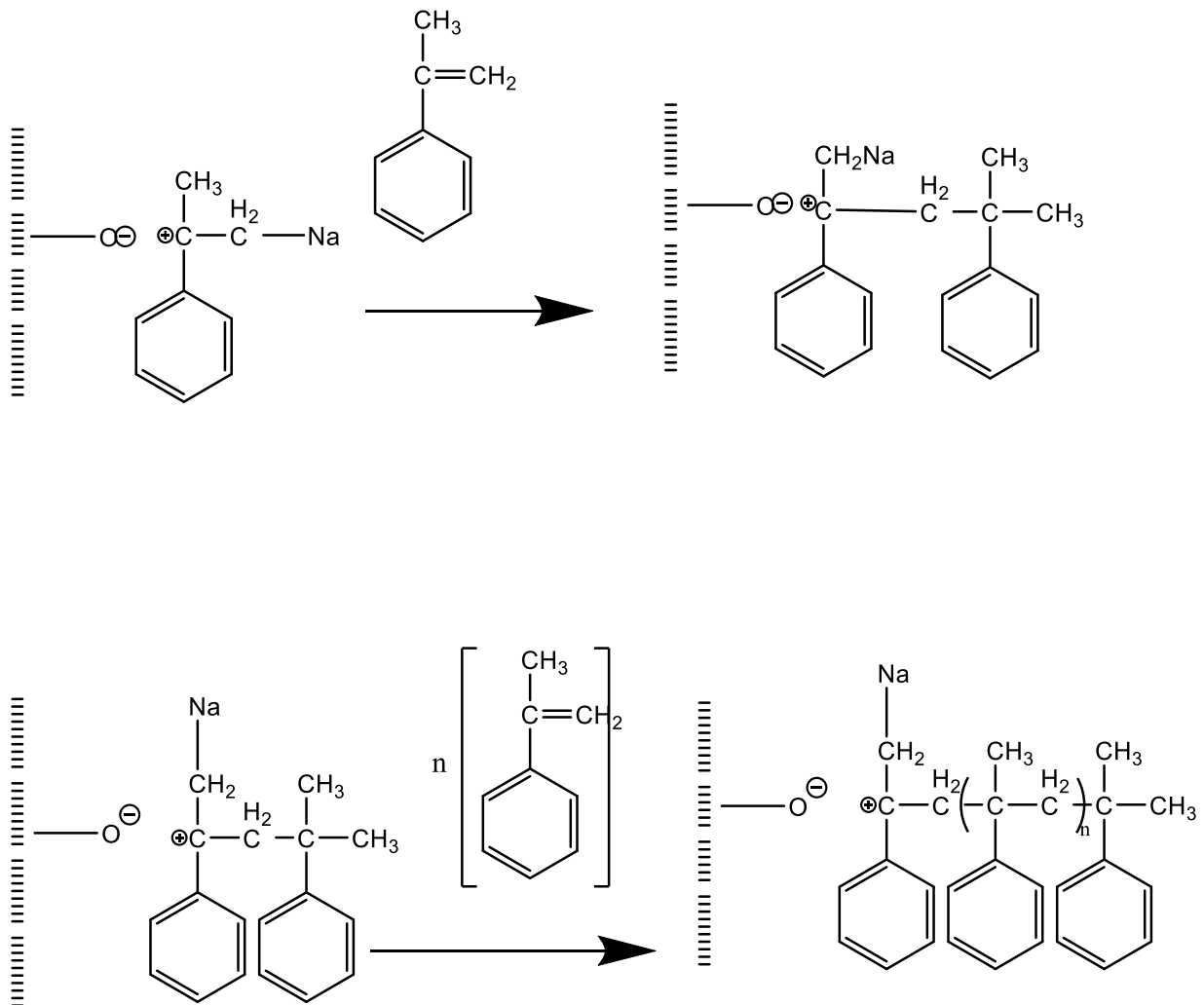
➤ **Initiation** : fixation du proton Na^+ et formation du premier centre actif.



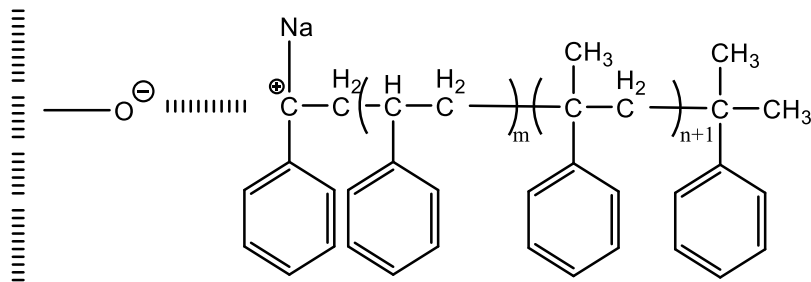
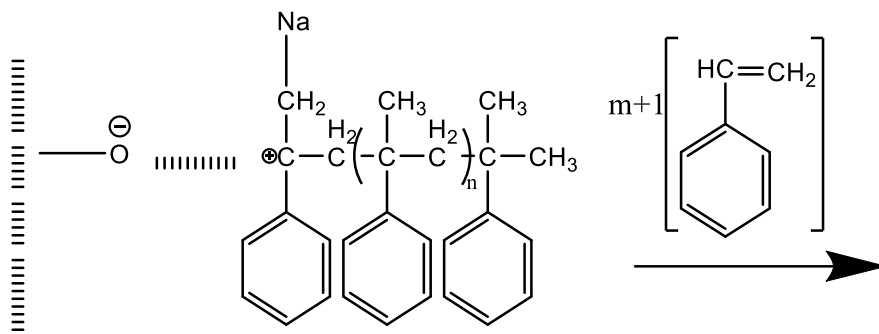
Le mécanisme de la réaction se fait à l'intérieur des feuillets de la Maghnite sodé, qui contient des sites électrophiles, échangés par des cations Na^+ , qui sont capable d'initier la polymérisation cationique.

Ainsi l'amorçage se fait par les acides de lewis de la maghnite- Na^+ intercalés.

➤ **Propagation :** la réaction se poursuit par l'attaque du monomère 1 sur le centre actif formé pour aboutir à la formation du cation poly α -méthyl stérile



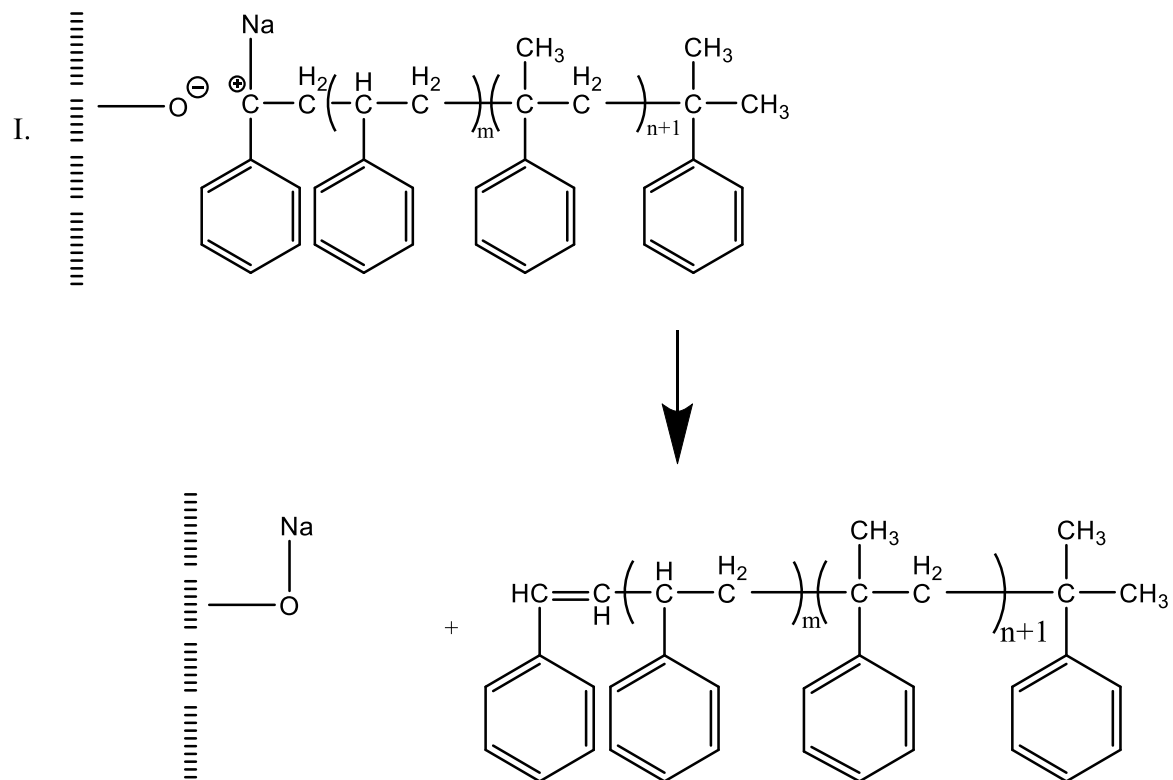
➤ **Réinitiation** : réaction entre la molécule du St et le cation poly α -méthyl stérile.



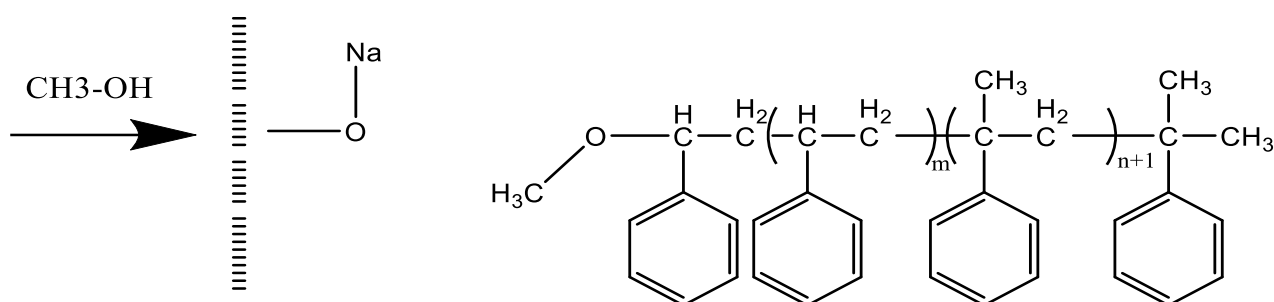
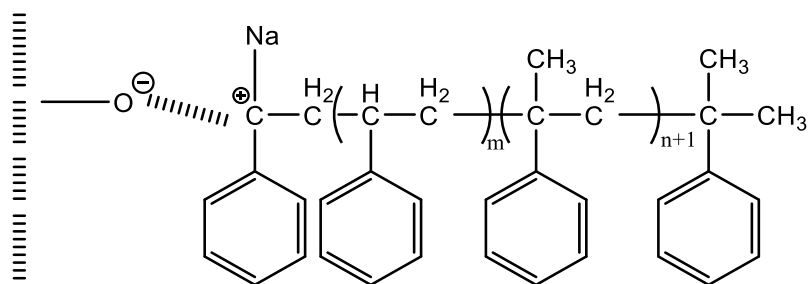
➤ **Terminaison et transfère de chaîne :**

La réaction se terminé par un transfère spontané d'un proton H^+ :

Voie 1 :



(A)

Voie 2 :**II.****(B)**

Ce mécanisme est prouvé par le spectre RMN ^1H , par comparaison des intégrations des protons du méthyle de bout de chaîne, et des protons aromatiques ainsi, que celles des protons des méthylènes.

L'existence des signaux entre 4.5 ppm et 5.325 ppm, dans le spectre RMN ^1H confirme la présence de la double liaison de bout de chaîne (composé A), alors que 1.75 et 1,9 ppm, il existe des signaux correspondant au méthylène de bout de chaîne (composé B).

Conclusion :

- La réaction de la copolymérisation du α -MS et le styrène a été réalisées avec succès en catalyseur hétérogène par la Maghnite- Na^+ en masse. Le produit obtenu est un copolymère à blocs : le **poly (α -MS -b-St)**.
- La copolymérisation est possible en masse à température 0°C .
- Nous déduisons que l'utilisation d'un monomère plus réactif que le styrène nous donnera de bons rendements comme le cas de l' α -methylstyrène
- Pour mieux interpréter les résultats trouvés on a étudié l'effet catalytique de la quantité de la Maghnite, le temps, le rapport molaire, la température sur la synthèse du **poly (α -MS-b-St)**.
- Le copolymère a été caractérisé par différentes méthodes d'analyse telles que la RMN ^1H , RMN ^{13}C , spectroscopie IR.
- Selon les résultats obtenus à partir des analyses **IR**, montre la présence des bandes correspond aux liaisons : CH, CH_2 , CH_3 , ainsi que la bande correspond à la liaison C=C aromatique.
- Selon les résultats obtenus à partir des analyses RMN ^1H , on constate que l'échantillon E₃ est composé de 2 copolymères.
- Les spectres **RMN ^1H** et **RMN ^{13}C** permis de proposer un mécanisme qui confirme la structure du copolymère.

Références :

- [1] M. Belbachir U.S. Patent. 7, 094, 823. B 2, (2006).
- [2] MoulkheirAyat,«Synthèse et caractérisation de Nouveaux Polymères à base de l' α -Méthyle Styène Catalysée par la Maghnite échangée», thèse de Doctorat en chimie,Université d'ORAN, (2016).
- [3] Naima Ben Saada, « synthèsede polymères : linéaire, cycliques et composites a base de styrène et di vinylbenzène catalysé par leMaghnite», thèse de Doctorat en chimie,Université d'Oran, (2015).
- [4] Baghdadli Mohammed Chakib,« Polymérisation du styrène catalysée par la Maghnite et préparation de nanocomposites polymères styréniques/Maghnite», thèse Doctorat en chimie, Université d'ORAN ,(2018)
- [5] Bessafi Dalila, LayachiHadjer, « Copolymérisation cationique de l' α -Methylstyrène avec le Styène catalysée par la maghnite-H+ », mémoire de Master en chimie, Université Moulay Tahar de SAIDA,(2019).
- [6] Chemdraw professional 16.0
- [7] Belarbi Assia, « Etudedede L'activité catalytique de la sépiolite dans le réactions de polymérisation du styrène et du tétrahydrofurane», thèse de Magister en chimie, Université MohamedBoudiafd'ORAN,(2011-2012).

CONCLUSION GENERALE :

CONCLUSION GENERALE :

Dans cette étude, nous avons développé une nouvelle méthode de synthèse d'un polymère à bloc par voie cationique à base de l' α -méthylstyrène et le styrène, en utilisant un catalyseur solide local activé par l'HéxaMétaphosphate (1M) appelé " maghnite-Na⁺", qui répond aux exigences de la protection de l'environnement. Ce catalyseur ouvre la voie à la préparation de nombreux polymères et des copolymères parfaitement défini.

La grande réactivité de l' α -méthylStyrène facilite la copolymérisation.

L'étude cinétique de la copolymérisation de l' α -méthylstyrène avec le styrène, nous a permis de connaître l'évolution du rendement avec des conditions différentes.

- ✓ Le rendement de la copolymérisation est atteint un maximum de 69% pour des fractions molaires de 70% en AMS et 30% enSt.
- ✓ Une augmentation de la quantité de catalyseur entraîne une augmentation du rendement et atteint un maximum de 69% pour une quantité de catalyseur égale à 10%.
- ✓ L'effet du temps sur la copolymérisation de l' α -méthylStyrène avec du styrène nous a montré que le rendement maximum est atteint 69% à des temps très court au bout de 77 min.
- ✓ L'effet de température sur cette copolymérisation nous a montré que le rendement maximal est atteint à une température égale à 0°C.
- ✓ La copolymérisation est possible en masse et nécessite un protocole opératoire assez simple.
- ✓ Le spectre RMN¹H, RMN¹³C et IR nous a permis de proposer un mécanisme qui confirme la structure du copolymère obtenu.

La Maghnite a été classée par la famille des montmorillonites d'après les études faites par M. Belbachir et al. Ce catalyseur accélère énormément les réactions et permet ainsi à celles-ci de se produire dans des conditions très douces.

- La Maghnite-Na⁺ est éliminée par simple filtration et peut être recyclée de 4 à 5 fois après un simple lavage.
- La Maghnite est un bon catalyseur malgré sa mauvaise sélectivité aux produits désirés et présente des caractéristiques suivantes:

- Bonne activité catalytique.
- Bonne stabilité chimique.
- Bonne résistance mécanique.
- Bonne stabilité thermique.
- Possibilité de récupération.
- Possibilité de régénération.
- Moins coûteuse.

Partie expérimentale

Partie expérimentale :

I-Traitement de la Maghnite Na⁺ :

Dans un bécher, On prendre 60 g de montmorillonite brute (bien broyée), et on verse 198 ml d'eau distillée et mettre sous agitation pendant 2heure à température ambiante.

- On ajoute en suite 20 ml de sel (1M) qui est Hexamèthaphosphate de sodium, on laisser sous agitation pendant 24h.
- On verse le mélange dans une éprouvette de 250 ml et on laisse déposer pendant une nuit (24h).
- On sulfone 20ml du mélange en suspension puis on ajoute le même volume d'eau distillé.
- Cette opération est répétée jusqu'à ce que le mélange en suspension soit transparent.
- On utilise la centrifugeuse pour la récupération de Maghnite-Na⁺
- après la récupération la Maghnite-Na⁺ est lavé 3 fois pour éliminer le Maximin des ions Na⁺ en excès.
- La Maghnite-Na⁺ est séchée dans l'étuve à 105 °C pendant 24h suite de broyage et tamisage.

II-Caractérisations des produits de réaction :

- **Le styrène**

Le styrène utilisé dans cette étude provient de " SIGMA ALDRICH ", il présente les caractéristiques suivantes.

Formule chimique : C₈H₈ (ϕ CH=CH₂)

Masse moléculaire : M=104.16g/mol.

Densité : d=0.906

Température d'ébullition : T_{eb}=145°C

- **L' α -méthylstyrène :**

L' α -méthylstyrène utilisé dans cette étude provient de " SIGMA ALDRICH ".

Formule chimique : C₉H₁₀ (ϕ C(CH₃)=CH₂)

Masse moléculaire : M=118.18 g/mol.

Densité : d=0.910

Température d'ébullition : T_{eb}=145°C

- **Le méthanol :**

Formule chimique : CH₄O (CH₃-OH)

Masse moléculaire : M=118.18 g/mol.

Densité : d=0.910

Température d'ébullition : T_{eb}=145°C

Le méthanol commercial est séché sur MgSO₄ anhydre et distillé avant utilisation

- **le dichloro méthane :**

Formule chimique : CH₂Cl₂

Masse moléculaire : M=84.933g/mol.

Densité : d= 1.33

Température d'ébullition : T_{eb}=40°C

III-Purification des monomères et solvants:

III.1. Le styrène

Le styrène commercial est pur à 99% (Aldrich): le monomère est d'une grande pureté, il est utilisé sans purifications supplémentaires.

III.2. Le méthanol :

Dans un ballon de deux litres et portant un réfrigérant à reflux sur lequel on adapte un tube à CaCl₂. On met 5 g de Magnésium puis on ajoute 0,5 g d'iode et 75 ml de méthanol. On chauffe alors, jusqu'à ce que la couleur d'iode disparaisse. On additionne alors du méthanol réactionnel au reflux et ensuite on distille directement, l'alcool est récupéré et conservé dans un récipient sec.

III.3.le chlorure de méthylène :

Ce solvant est chauffé sous reflux, en présence d'oléum sulfurique pendant 8 heures afin d'éliminer les composés insaturés. Après refroidissement, décantation et séparation, le dichloro méthane est neutralisé par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium HCO₃Na, puis lavé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Il est ensuite mis successivement sur CaCl₂, puis sur CaH₂ sur lequel il est distillé.

IV-Description du protocole de synthèse du polymère (α -MS -b-PS) :

La quantité de la Maghnite- Na^+ utilisée est chauffée sous vide dans l'étuve pendant trente minutes. La polymérisation est effectuée en masse (sans solvant).

On ajoute 2 g de α -MS (70%) à un ballon qui contient 0,20g (10%) de Maghnite- Na^+ bien séché, le ballon est plongé dans un bain de glace (thermostat) à 0C° .

le système est mis sous agitation pendant 25 mn , lorsque le mélange devient visqueux, on additionne par la suite le deuxième monomère (St) (0.7603 g , 30%), le mélange est laissé sous agitation pendant 52min .

On obtient comme résultat un polymère visqueux de couleur transparent, le ballon est ensuite retiré du bain de glace.

Afin de séparer la Maghnite du polymère, on ajoute 20 ml de solvant (dichlorométhane), après filtration, on le précipite dans le méthanol à froid (non solvant). La Maghnite se régénère par simple filtration. Après filtration et séchage sous vide, le produit final est solide et il est de couleur blanche.

Nous avons effectué une série d'expériences dans les quelles, nous avons fait varier la proportion du catalyseur part apport au monomère.

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau.

Tableau 01: les conditions expérimentales de synthèse du poly (AMS-b-St) en présence de la Maghnite- Na^+ (1M), à $T=0\text{C}^\circ$.

Expériences	m1(AMS) (g)	Magh-H+ (%)	m2 (St) (g)	Fraction massique	Temps (h)
E1	2	6,8,10,13,15	0.1956	50/50	1h17min
E2	2	6,8,10,13,15	1.1769	60/40	1h17min
E3	2	6,8,10,13,15	0.7603	70/30	1h17min
E4	2	6,8,10,13,15	0.5867	75/25	1h17min
E5	2	6,8,10,13,15	0.4374	80/20	1h17min

Le rendement : est calculé par une simple pesée selon l'équation :

$$\diamond R(\%) = (M2 / M1) \cdot 100$$

M1 : poids initial des monomères.

M2 : poids final du polymère.

V-Techniques de caractérisation

Pour la caractérisation des copolymères obtenus, différentes techniques ont été utilisées telles que la RMN du proton, la RMN du carbone 13 et l'infrarouge.

V.1. La RMN (^1H , ^{13}C) :

Les spectres RMN ^1H du proton ont été enregistrés sur un appareil BRUKER 300 MHZ, cette méthode permet l'identification des produits obtenus, l'analyse a été faite dans le chloroforme deutéré, le TMS a été utilisé comme référence.



V.2. Infrarouge(IR) :

Les spectres IR ont été tirés sur un spectromètre de type BURKER OPUS-65 MEAS, au Laboratoire de Chimie des polymères de l'Université d'Oran, dans une gamme de 400 à 4000 cm^{-1}



Résumé :

L'objectif principal de ce travail était la synthèse de composé organique c'est le copolymère (**α -MS-b-St**) à partir des produits élastomères thermoplastiques (styrène et l' α -MS) en utilise un catalyseur peu onéreux, recyclable et hétérogène à base d'argile de type montmorillonite traitée par l'HéxaMétaphosphate (1mol) appelle « la Maghnite sodique ».

La copolymérisation nécessite un protocole opératoire assez simple, en masse. Plusieurs réactions ont été effectuées en variant l'un des paramètres, on remarque :

Le rendement peut atteindre une valeur maximale **69%** Pour des fractions molaires de **70%** en **α -MS** et **30%** en **St**, une quantité de catalyseur égale a **10%** au bout de **77min** à une température égale à **0°C**.

Le composé synthétisé a été caractérisé par **RMN H¹, C¹³** et **IR** pour confirmer la structure proposée.

Mots clés :

Styrène, α -methylstyrène, Maghnite-**Na⁺**, polymérisation cationique, catalyseur, copolymérisation à bloc, poly (α -MS-b-St), RMN, IR.

Abstract:

The main objective of this work was the synthesis of organic compound it is the copolymer (α -MS-b-St), from thermoplastic elastomer products (styrene and AMS), using an inexpensive catalyst, recyclable and heterogeneous clay based montmorillonite type treated with HéxaMetaphosphate (1mol) called "sodium maghnite".

Keywords:

Styrene, α -methylstyrene, Maghnite-**Na⁺**, cationic polymerization, catalyst, block copolymerization, poly (α -MS-b-St), NMR, IR.

ملخص

بولي ستيرين و بولي ألفا مثيل ستيرين عبارة عن بوليمرات فينيل، ذات سلاسل طويلة من الهيدروكربونات ، إنها مونومرات عالية التفاعل كاتيونيًا ، تمتلك خصائص حرارية وكهربائية ممتازة ، مما يجعلها تستخدم على نطاق واسع في مجال الصناعة.

(AMS-b-Ps) كان الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تخليق مركب عضوي وهو البوليمر المشترك بولي من منتجات اللدائن المرنة بالحرارة (ستيرين وألفا مثيل ستيرين) باستخدام محفز غير مكلف ، وقابل لإعادة التدوير و غير المتجانس ذو قاعدة من الطين الذي ينتمي إلى عائلة المونتموريلونيت والمعالج ب (1مول) من

Hexamethaphosphate de Sodium (1mol يدعى La maghnite sodique).

يقدم الفصل الأول من هذا العمل دراسة ببليوغرافية عن البلمرة و البلمرة المشتركة و المونومرات المستخدمة (ستيرين وألفا

مثيل ستيرين)

أما الفصل الثاني فيتناول الطين وتأثيرات بعض المتغيرات الحركية على هذا التفاعل.

الفصل الثالث مخصص من ناحية للنتائج التجريبية لتركيب وتوصيف المنتج الذي تم الحصول عليه ومن ناحية أخرى لألية التفاعل المحتمل. لتأكيد الهيكل المقترح . H1 و NMR C13 : و IR تم تمييز المركب ب

:الكلمات الدالة

ستيرين , ألفا مثيل ستيرين , مغنيت , بلمرة كاتيونية , محفز , البلمرة المشتركة