

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de :

MASTER

Spécialité : CHIMIE

Option : Chimie

Organique

Intitule

**Copolymérisation cationique de Styrène avec le
Tétrahydrofurane catalysée par la Maghnite – H⁺**

Présenté Par : **M^{elle}. Ardjani Chahrazed**

M^{elle}. Fekik Soumeya

Soutenu le: 22/09/2020

Devant le jury :

Président	M ^{me} .MESTEFALIA	Professeur		Université de Saida.
Examinatrice	M ^{me} .MILOUDI.S	Maitre-assistant classe	«A»	Université de Saida.
Encadreur	M ^{elle} .AYAT.M	Maitre de conférence classe	«B»	Université de Saida.

Année Universitaire : 2019/2020

Remerciements

*Nous remercions Dieu pour la connaissance que nous avons reçue
et pour avoir suivi le chemin de l'étude.*

*Ce travail n'aurait pas été fait sans l'aide, les enseignements et les
conseils de nombreuses personnes au niveau de laboratoire de chimie.*

*À cet égard, nous attendons nos remerciements à M^{elle} AYAT MOULKHEIR
qui a eu le grand mérite de diriger ce mémoire. Ces orientations et ses
conseils nous ont été précieux.*

*Nos remerciements s'adressent aux membres du jury, le président
M^{me} MESTEFAIA et M^{me} MILOUDI.S comme examinatrice d'avoir eu la
gentillesse d'accepter d'évaluer ce travail.*

*Merci à tous les proches et amis pour leur soutien pendant les moments
les plus difficiles.*

Dédicace

Je veux dédier ce mémoire :

À ma famille ARDJANI

À ma famille KTOB

La plus chère et la plus précieuse.

À ma mère,

Un prix et une appréciation pour ses efforts, ses efforts et sa patience pour mon arrivée a ce stade.

À mon cher frère OUSSAMA

Pour m'avoir soutenu entant que mon père.

À mon grand-père MOHAMED et grand-mère AICHA,

Le mérite leur revient.

À mes oncles Abd elkarim, Kada, Khalifa, Hocine.

Et a tous mes collègues de l'université, et je remercie tous mes professeurs pour leurs conseils et leur soutien pour nous,

Je remercie le professeur AYAT MOULKHEIR pour l'encadrement et ses conseils pour nous.

Et en fin je le dédie à mon père SADEK et grand-père LAREDJ, que dieu ait pitié d'eux, il attendait le moment de mon diplôme.

**** ARDJANI CHAHRAZED******



Dédicace

Je dédie ce travail

A ma famille, qui elle m'a doté d'une éducation digne, son amour a fait de moi ce
que je suis aujourd'hui

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit.
Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a
toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail
traduit ma gratitude et mon affection.

A mes frères, et mes chères sœurs

Pour ses soutiens moraux et leurs conseils précieux tout au long de mes études.

A tous mes collègues et je remercie tous mes Professeurs Pour leurs aides et
supports dans les moments difficiles.

Je remercie M^{elle} **Ayat Moulkheir** pour l'encadrement et ses conseils pour nous.

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

Fekik Soumeya

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Références bibliographiques	3
CHAPITRE I : Rappel bibliographie sur La polymérisation de styrène et de Tétrahydrofurane.	
I. Introduction	4
I.1. Généralité sur les polymères	4
I.2. Définition de polymère	4
I.3. Classification des polymères	4
I.3.1. Structure des polymères	4
I.3.1.1. Polymères linéaires	4
I.3.1.2. Polymère ramifiés	5
I.3.1.3. Polymère réticulés	5
I.3.1.4. Polymères amorphes et polymères cristallins	6
I.3.2. Classification selon la constitution chimique des chaînes	6
I.3.2.1. Les homopolymères	6
I.3.2.2. Les copolymères	7
I.3.3. Classification Selon la nature chimique	7
I.3.3.1. Polymères minéraux	7
I.3.3.2. Polymères organiques	7

I .3.3.3. Polymères mixtes	7
I .3.4. Classification selon l'origine	7
I .3.4.1. Polymères naturels	7
I .3.4.2. Polymères artificiels	8
I .3.4.3. Polymères synthétiques	8
I .3.5. Classification selon le comportement thermique	8
I .3.5.1. Les thermoplastiques	8
I .3.5.2. Les thermodurcissables	8
I .3.5.3. Les élastomères	8
I .4. Domaine d'application des polymères	8
I .5. Procédé de polymérisation	9
I .5.1. Polycondensation ou Polymérisation par étape.....	10
I .5.2. Polymérisation en chaine ou (polyaddition).....	10
II. Polymérisation des monomères	11
II.1. La polymérisation de Styrène	11
II.1. 1. Propriétés physico-chimique du styrène	11
II.1. 2. Polystyrène	12
II.1. 3. Domaine d'application de Polystyrène	12
II.1. 4. Les Propriétés de polystyrène	12
II.1. 5. Les différents types de polystyrène	13
II.1. 6. Polymérisation cationique des monomères vinyliques	13
II.2. La polymérisation de tétrahydrofurane	14
II.2. 1. Propriétés physico-chimique de tètahydrofurane.....	15
II.2. 2. Les applications de tétrahydrofurane	15

II.2. 3. Polymérisation par l'ouverture de cycle	16
II.2. 4. Polymérisation cationique par ouverture de cycle du THF	16
II.2. 5. Polymérisabilité des éthers cycliques	18
II.2. 6. Importance industriel du polytétrahydrofurane	19
III.1. Copolymérisation	19
III.2. Différents types de copolymère	19
III.2. 1. Copolymère greffé.....	19
III.2. 2. Copolymère statistique ou (aléatoires)	20
III.2. 3. Copolymère alterné.....	20
III.2.4. Copolymère à blocs (ou séquencés)	20
III.3. Types de réaction de Copolymérisation	20
III.3. 1. Copolymérisation radicalaire	21
III.3.2. Copolymérisation ionique	21
III.3.2. 1. Copolymérisation anionique	22
III.3.2. 2. Copolymérisation cationique	22
Références bibliographiques	24

CHAPITRE II : Généralités sur les argiles et étude cinétique de poly (St-b-THF)

I. Généralités sur les argiles	29
I.1. Structure de minéraux argileux	29
I.3. Modification des argiles	30
I.4. Activation des argiles	31
I.5. Travaux réalisés au Laboratoire de Chimie des Polymères (LCP).....	31
1. Les monomères vinyliques.....	31
2. Les monomères cycliques	33

II. Synthèse de poly (St-b-THF) catalysée par la Maghnite-H ⁺	33
II .1. Introduction	33
II .2.1. Description des expériences	33
III. Etude cinétique	33
1. Effets de la quantité du catalyseur sur le rendement	33
2. Effets des fractions molaire des monomères	34
3. Effet de la température	35
4. Effet du temps	36
Conclusion	38
Références bibliographiques	39

CHAPITRE III : Elaboration et caractérisation de poly (St-b-THF)

I. Introduction	42
II. Copolymérisation du St avec THF catalysée par la Maghnite-H ⁺	42
II.1. Description de l'expérience	42
II.2. Caractérisation	43
II.2. 1. Analyse par RMN	43
II.2. 2. Analyse infrarouge	52
II.2.2. Mécanisme probable de la polymérisation cationique du styrène avec le tétrahydrofurane amorcé par la Maghnite-H ⁺	53
Conclusion	57
Références bibliographiques	58
Conclusion générale	60
Partie expérimentale	63

Liste des figures

Figure (I) 1: Polymère linéaire.....	5
Figure (I) 2: Polymères ramifiés.....	5
Figure (I) 3: Polymères réticulés	5
Figure (I) 4: Polymère semi-cristallisé	6
Figure (I) 5: le polyéthylène	6
Figure (I) 6: Poly (styrène-stat- acrylonitrile).....	7
Figure (I) 7: Structure chimique du styrène	11
Figure (I) 8: Structure chimique du polystyrène (PS).	12
Figure (I) 9: Structure chimique du tétrahydrofurane.....	14
Figure (I) 10: Schéma général d'une polymérisation par ouverture du cycle	16
Figure (I) 11: Polymérisation cationique par ouverture de cycle	17
Figure (I) 12: Représentation schématique de l'Amorçage.....	17
Figure (I) 13: Représentation schématique de la Propagation.....	18
Figure (I) 14: Copolymère greffé.....	19
Figure (I) 15: Représentation schématique d'un polymère linéaire (a : homopolymère, b : copolymère statistique, c : copolymère alterné, d : copolymère séquencé)	20
Figure (II) 1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates	29
Figure (II) 2 : Structure de la Maghnite-H ⁺	31
Figure (II) 3: Schéma réactionnel de copolymérisation de St avec le THF catalysée par la Magh-H ⁺	33
Figure (II) 4: Variation du rendement en fonction du Quantité de catalyseur (%).	34
Figure (II) 5 : Variation du rendement en fonction du rapport molaire.....	35
Figure (II) 6 : Variation du rendement en fonction de Température.	36
Figure (II) 7 : Variation du rendement en fonction du temps.....	37
Figure (III) 1 : Copolymérisation de St avec le THF catalysée par la Magh-H ⁺	42
Figure (III) 2 : Spectre RMN ¹ H du monomère St	43
Figure (III) 3 : Spectre RMN- ¹³ C du styrène	44
Figure (III) 4 : Spectre RMN ¹ H du polystyrène dans le CDCl ₃	45
Figure (III) 5 : Spectre RMN ¹ H (90MHz) du THF dans le CDCl ₃	46

Figure (III) 6 : Spectre RMN ^{13}C du tétrahydrofurane	47
Figure (III) 7 Spectre de RMN ^1H (300MHz) du polytétrahydrofurane	48
Figure (III) 8 : Spectre RMN- ^1H du Poly (Styrène -b- THF)	49
Figure (III) 9 : Spectre RMN- ^{13}C du Poly (Styrène -b- THF).....	50
Figure (III) 10 : Spectre RMN- ^1H (300 MHz) du poly (St -b-THF) dans le CDCl_3 ...	51
Figure (III) 11 : Spectre infrarouge du poly (St -b- THF)	52

Liste des tableaux

Tableau (I) 1 : Domaine d'application des polymères	9
Tableau (I) 2 : Propriétés physiques du styrène	11
Tableau (I) 3 Propriétés physiques de tétrahydrofurane	15
Tableau (II) 1 : Influence de la quantité de catalyseur sur le rendement	34
Tableau (II) 2 : Influence du rendement en fonction de la fraction molaire du deux monomère (Styrène et THF).	35
Tableau (II) 3 : Influence de la température sur le rendement	36
Tableau (II) 4 : Variation du rendement en fonction du temps	38
Tableau (III) 1 : Conditions expérimentales de la synthèse du Poly (St -b-THF) catalysée par la Maghnite-H ⁺	42
Tableau (III) 2 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le spectre RMN ¹ H du styrène.	43
Tableau (III) 3 : Déplacements chimiques des différents carbones présents dans le spectre RMN ¹³ C du styrène	44
Tableau (III) 4 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le spectre RMN ¹ H du polystyrène.....	45
Tableau (III) 5 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le spectre RMN ¹ H du tétrahydrofurane	46
Tableau (III) 6 : Déplacements chimiques des différents carbones présents dans le spectre RMN ¹³ C du tétrahydrofurane	47
Tableau (III) 7 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le spectre RMN ¹ H du polytétrahydrofurane	48
Tableau (III) 8 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le	

spectre RMN ^1H du Poly (Styrène -b- THF).	49
Tableau (III) 9 : Déplacements chimiques des différents carbones présents dans le spectre RMN ^{13}C du Poly (Styrène -b- THF).	50
Tableau (III) 10 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le produit d'après la RMN ^1H (300 MHz) en solution dans le CDCl_3	51

Liste des abréviations

St	Styrène
PS	Polystyrène
Poly (St –b– THF)	Poly (Styrène –b– THF)
THF	Tétrahydrofurane
Poly THF	polytétrahydrofurane
CH ₂ Cl ₂	Dichlorométhane
Magh- H ⁺	Maghnite-H ⁺
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
CH ₃ OH	Méthanol
RMN ¹ H	Résonance magnétique nucléaire du proton
RMN ¹³ C	Résonance magnétique nucléaire du carbone
IR	Infrarouge



Introduction
Générale

Introduction générale :

La science macromoléculaire connaît un nouvel essor avec le développement de techniques de polymérisation [1]. Les polymères ont élargi leurs applications à des champs plus avancés telles que la technologie de l'information, la science électrique et électronique, et la biotechnologie comprenant des produits biochimiques et biomédicaux [2-4].

Aujourd'hui, les matières plastiques sont présentes dans presque tous les secteurs de l'activité humaine. Ils sont devenus, ces dernières années indispensables dans de nombreux domaines de haute technologie. Les très nombreuses techniques de transformation des matières plastiques brutes permettent d'obtenir toute une gamme de produits finis adaptés à l'usage. On apprécie leur maniabilité, leur esthétique, leur façonnage aisé pour le design, leurs qualités, qui ont font souvent des concurrents de l'acier et des autres métaux notamment grâce à leur légèreté à l'absence de corrosion et à la tenue dans le temps [5,6].

Le polystyrène est un polymère de base utilisé dans un certain nombre de produits commerciaux. En 2001, le polystyrène figurait parmi les thermoplastiques les plus importants sur le plan quantitatif et il continue d'être classé quatrième après le polyéthylène, le polypropylène et le polychlorure de vinyle [7, 8].

L'utilisation de plus en plus croissante du polystyrène a été phénoménale depuis les dernières années, alors on a essayé d'améliorer la sensibilité de la dégradation thermique du polystyrène et de ces propriétés mécaniques (résistance au choc), on a agit sur ce dernier par procédé de mélangeage avec du polytétrahydrofurane (PTHF).

Le polytétrahydrofurane (PTHF) est un composant important dans l'industrie chimique. Il est utilisé dans la production des polyuréthanes thermoplastiques (TPU). Ces produits sont transformés en des films résistants à l'abrasion pour la fabrication des tuyaux flexibles multicouches.

L'industrie identifie le poly(THF) comme matière première de valeur inestimable pour la fabrication des fibres élastiques. Le THF fait partie à la famille des éthers cycliques, ils sont des composes polymérisables, qui répondent à la définition générale des éthers ; possèdent une séquence **C-O-C**; mais celle-ci est incorporée dans un cycle.

On peut faire varier, dans de très larges proportions, les propriétés physiques et les caractéristiques technologiques des matériaux polymères par copolymérisation de monomères ayant des structures chimiques différentes.[4], [9-11].

L'objectif de ce travail consiste à synthétiser un nouveau polymère à bloc par la réaction de copolymérisation cationique de styrène avec le tétrahydrofurane en utilisant un catalyseur hétérogène écologique recyclable à base d'argile appelé Maghnite-H⁺. Ce catalyseur a remplacé des amorceurs qui ne sont pas recyclables. Ces derniers posent aussi des problèmes de stockage ou de corrosion et polluent l'environnement. Ainsi, notre travail consiste à étudier l'effet de différents paramètres comme la quantité de catalyseur, le temps de la réaction, la température et les fractions molaires de deux monomères styrène et tétrahydrofurane.

Ce travail comporte trois chapitres :

- ❖ **Le premier chapitre** : représente un rappel bibliographique sur la polymérisation du styrène et polymérisation du tétrahydrofurane et ces copolymères.
- ❖ **Le second chapitre** : est consacré à la généralité et classification des argiles ainsi que à l'étude cinétique de la copolymérisation cationique de styrène avec le tétrahydrofurane catalysée par la Maghnite-H⁺.
- ❖ **Le troisième chapitre** : est une discussion et interprétation des différents résultats obtenus par les méthodes suivantes : IR, RMN ¹H et RMN ¹³C. Enfin une conclusion générale termine le manuscrit sur le travail entrepris

References bibliographies:

- [1]. M. A. Tasdelen, M. U. Kahveci and Y. Yagci; *Telechelic Polymers by Living and Controlled*; Volume 36, Turkey, (2011).
- [2]. H. Fudouz; Y. Xia. *Adv Mater*, 15, 892, (2003).
- [3]. J. Ugelstad; P. Stenstad; L. Kilaas; W. S. Prestvik; A. Rian; K. Nustad; R. Herje; A.Berge; *Macromol Symp*, 101, 491, (1996).
- [4]. V. L. Covolan, L. H. I. Mei, C. L. Rossi, *Polym. Adv. Technol.* 8, 44, (1997).
- [5]. D.R. Paul, S. Newman, *Polymer Blends*, Academic Press, New York, (1978).
- [6]. M.M. Coleman, J.F. Graf and P.C. Painter. *Macromolecules*, 24, p. 5630-5638, (1991).
- [7]. S. Füzessery, « *Technique de l'ingénieur, Plastique* », A3340, (1989).
- [8]. G. Odian, «*la polymérisation : Principes et applications*», 3rd Ed. John Wiley and Sons. Inc, (1994).
- [9]. W. Heitz, H.J. Kress. *Makrmol. Chen. Rapid Commun.* 2, 427, (1981).
- [10]. M. D. B. Desai, B. S. R. Redy, R. Arshady, M.H. George. *Polymer* 27, 96, (1986).
- [11]. S. Homayounian, A-M. Jendrychowsk, A. Bonamour. *European Polymer Journal*, Vol 17, pp. 851 to 856, (1981).



Chapitre I
Rappel
bibliographique

L'amorçage : est la formation des centres actifs à partir du monomère

La propagation : Croissance des chaînes de polymère par additions successives.

La terminaison : Destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes.

II. Polymérisation des monomères :

II.1. Polymérisation de Styrène :

Le styrène est un liquide de formule brute C_8H_8 , le plus étudié et le plus utilisé car sa polymérisation représente un modèle pour la polymérisation en chaîne en général.

Le styrène est un monomère très réactif cationiquement, radicalement et anioniquement, Le styrène 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 [21].

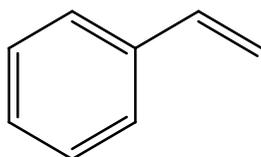


Figure (I) 7 : Structure chimique du styrène.

II.1. 1. Propriétés physico-chimique du styrène [22] :

Tableau (I) 2 : Propriétés physiques du styrène.

Grandeurs physiques	Valeurs
Masse molaire	104.15 g/mol
Point de fusion	-30.6 °C
Point d'ébullition	145.15 °C
Densité	0.909 g/cm ³

II.1. 2. Polystyrène :

Le polystyrène est un polymère de base utilisé dans un certain nombre de produits commerciaux. En 2001, le polystyrène figurait parmi les thermoplastiques les plus importants sur le plan quantitatif et il continue d'être classé quatrième après le

polyéthylène, le polypropylène et le polychlorure de vinyle [23].

Le polystyrène (PS) est obtenu par polymérisation du styrène, un matériau issu de la pétrochimie. Majoritairement, la production de styrène provient de la déshydrogénation catalytique de l'éthylbenzène [24].

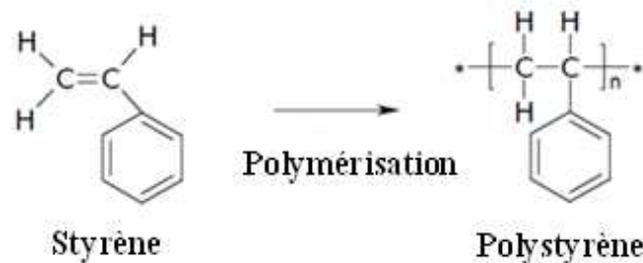


Figure (I) 8: Structure chimique du polystyrène (PS).

II.1. 3. Domaine d'application de polystyrène :

Les principales applications comprennent l'emballage, les feuilles extrudées et l'électronique grand public. Des propriétés mécaniques améliorées avec une réduction de poids, une perméabilité réduite à la vapeur et une faible diffusion d'oxygène sont les principaux domaines de développement de l'emballage (emballage en mousse et feuille).

Une inflammabilité réduite dans le domaine de l'électronique est également requise [23].

II.1. 4. Les Propriétés de polystyrène :

Le polystyrène est un matériel thermoplastique obtenu par le monomère styrène. Il présente, en général, la bonne résistance mécanique, thermique et électrique et la basse densité. Le polystyrène peut être produit avec des régularités distinctes : atactic, isotactic et syndiotactic. Il peut subir des réactions chimiques diverses de substitution par l'anneau de benzène, parmi lequel, la réaction est celui qui présente plus d'applications commerciales [25].

II.1. 5. Les différents types de polystyrène :

Le polystyrène de base appelé PS "cristal" : C'est un plastique dur et cassant utilisé pour de nombreux types de boîtes ;

Le polystyrène "Choc" : est un copolymère formé par du styrène et du polybutadiène ;

éthers vinyliques et dans une moindre mesure le styrène [30].

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.

Transfert de chaînes et terminaison :

Les mécanismes de terminaison et de transfert de chaîne dans la polymérisation cationique, sont encore imparfaitement connus, de plus, il est souvent difficile de distinguer entre une réaction de terminaison vraie et une réaction de transfert avec régénération d'espèces ionique possédant une activité catalytique [31,32].

II.2. Polymérisation de tétrahydrofurane:

Le tétrahydrofurane (ou 1,4-époxybutane ou oxolane ou oxacyclopentane ou encore oxyde de tétraméthylène), est un composé organique hétérocyclique de formule : C_4H_8O . C'est l'un des éthers les plus polaires. Il a une température d'ébullition plus grande que la plupart des éthers ($T_{eb} = 66\text{ }^\circ\text{C}$). On peut l'obtenir par déshydratation du butan-1,4-diol. Il est difficile de le conserver à l'état sec car il est relativement miscible à l'eau.



Figure (I) 9 : Structure chimique du tétrahydrofurane.

Le poly (tétrahydrofurane) ou encore le poly (oxytétraméthylène) est un polyéther très utilisé dans l'industrie comme bloc souple dans la synthèse d'élastomères thermoplastiques en combinaison avec des polyamides [33].

Le Polytétrahydrofurane est généralement préparé par polymérisation acido-catalysée de tétrahydrofurane [34].

II.2. 1. Propriétés physico-chimique de tèttrahydrofurane [35,36].

Propriétés physiques :

Le tétrahydrofurane est un liquide incolore, très volatil, d'odeur étherée de formule

brute C_4H_8O . Son seuil de détection olfactif se situe entre 20 et 50 ppm.

Il est miscible à l'eau, très soluble dans l'éther éthylique, l'acétone, l'éthanol, le benzène, ainsi que dans la plupart des solvants organiques.

Tableau (I) 3 : Propriétés physiques de tétrahydrofurane :

Grandeurs physiques	Valeurs
Masse molaire	72,1 g/mol
Point de fusion	-108°C
Point d'ébullition	66 °C
Densité	0,89 g/cm ³

Propriétés chimiques :

Le tétrahydrofurane est un composé relativement stable. Cependant, au contact de l'oxygène de l'air, il donne naissance à des peroxydes, composés instables qui peuvent exploser sous l'effet d'une élévation de température, voire même spontanément, lors d'une distillation par exemple. La lumière ainsi que la chaleur favorisent et accélèrent la formation de peroxydes.

Pour diminuer et retarder la formation de peroxydes, le tétrahydrofurane commercialisé peut être stabilisé par addition d'hydroquinone ou de 2,6-di-tert-butyl-p-crésol. Le tétrahydrofurane peut réagir violemment avec les oxydants puissants.

II.2. 2. Applications de tétrahydrofurane :

Le tétrahydrofurane est principalement utilisé dans les applications suivantes : Solvant pour résines et matières plastiques en particulier pour résines vinyliques dans les industries des encres, peintures, vernis, colles... ; intermédiaire de synthèse organique (butyrolactone, acide succinique...); Solvant pour d'autres applications (laboratoire, industrie pharmaceutique) [35, 36].

II.2. 3. Polymérisation par l'ouverture de cycle :

La polymérisation par ouverture de cycle a été initialement présentée par **Carothers et al.** [37-39] dans les années 30, avec les lactones et les carbonates. La polymérisation par ouverture de cycle est une polymérisation durant laquelle un

chimique. Il est utilisé dans la production des polyuréthanes thermoplastiques (TPU). Ces produits sont transformés en des films résistants à l'abrasion pour la fabrication des tuyaux flexibles multi couches [57], il a été utilisé aussi comme bloc souple dans la synthèse des élastomères ou des Polyuréthanes [58].

III.1. Copolymérisation :

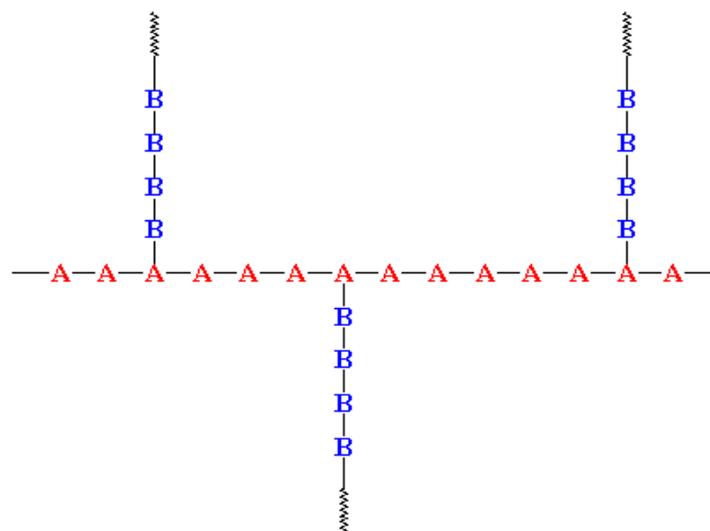
La réaction de la copolymérisation est une méthode de choix pour l'obtention de matériaux à propriétés spécifique. En effet la polymérisation simultanée de deux monomères différents permet d'obtenir un produit (le copolymère) présentant un compromis ajustable selon la composition de copolymère, entre les propriétés des homopolymères de chacun des monomères [59].

III.2. Différents types de copolymère :

Parmi les différents modes de copolymères, nous trouvons :

III.2. 1. Copolymère greffé :

Un copolymère greffé est un polymère ramifié constitué d'une chaîne polymère principale appelée squelette sur laquelle sont fixées des chaînes polymères latérales de composition chimique différente appelée greffons [60].



Copolymère greffé

Figure (I) 14 : Copolymère greffé.

III.2. 2. Copolymère statistique ou (aléatoires) (b):

Les copolymères statistiques ont une distribution séquentielle des unités monomères qui obéit à une loi statistique.

Le terme –stat– embrasse une grande proportion de copolymères qui sont préparés par la polymérisation simultanée de deux monomères ou plus dans un mélange.

Un copolymère statistique de A et de B pourrait apparaître comme suit



III.2. 3. Copolymère alterné (c) :

Lorsque les unités monomères sont en quantités équimolaires réparties de manière alternée régulière, on dit que c'est un copolymère alterné [61,62].



III.2.4. Copolymère à blocs (ou séquencés) (d):

Des séquences de l'oligomère A pur alternent avec des séquences de l'oligomère B pur [63].

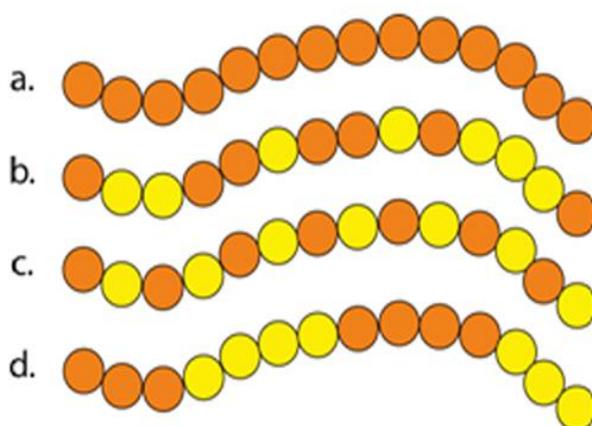


Figure (I) 15 : Représentation schématique d'un polymère linéaire

(a : homopolymère, b : copolymère statistique, c : copolymère alterné, d : copolymère séquencé).

III.3. Différents types de réaction de copolymérisation :

La réaction de copolymérisation est une réaction entre deux monomères sous l'action d'un même amorceur, les chaînes macromoléculaires formées au cours de cette réaction contiennent à la fois ces deux espèces de motifs monomères. Lorsque plus de deux monomères sont associés dans un même enchainement, le produit formé s'appellera un terpolymère. Selon les conditions de la réaction et la nature des monomères, la réaction peut conduire à un composé présentant trois types principaux

de structure : copolymère statistique et alternés et séquencés, comme pour la polymérisation en chaîne, on distinguera trois types de copolymérisation radicalaire et anionique et cationique [64].

III.3. 1. Copolymérisation radicalaire :

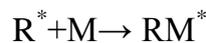
La polymérisation radicalaire suit un mécanisme de réaction en chaîne. L'espèce active est un radical libre, elle s'applique à un grand nombre de monomères. Elle se déroule en trois étapes : amorçage, propagation et terminaison [65].

Amorçage (ou initiation) :

Dans le cas des polymérisations radicalaires, les plus courantes, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques.

Décomposition de l'amorceur : La décomposition d'une molécule conduit à des radicaux R^* , Cette réaction est lente et se produit tout au long de la polymérisation.

Addition du radical (R^*) sur le monomère M : cette réaction conduit à la formation du centre actif RM^* .



Propagation :

La propagation se fait par additions successives de molécules de monomères sur la partie active de la chaîne croissante.

Terminaison :

Les réactions de terminaisons sont celles qui conduisent à la destruction des centres actifs peut s'effectuer suivant deux mécanismes combinaison ou dismutation.

III.3.2. Copolymérisation ionique :

Dans ce type de réaction, le centre actif est constitué par un ion. On distingue cependant, la polymérisation anionique et la polymérisation cationique.

III.3.2. 1. Copolymérisation anionique :

Une polymérisation par voie anionique [66,67] permet de contrôler la croissance des chaînes et leur architecture par : une phase d'amorçage efficace et rapide de toutes les chaînes ; la croissance simultanée de toutes les chaînes (amorçage rapide par rapport à la propagation) ; la réaction s'arrêtant quand tous les monomères sont consommés ; la suppression des réactions de terminaison et de transfert qui sont communes dans les polymérisations radicalaires.

La polymérisation anioniques sont polymérisation on chaine d'ont le centre actif est un nucléophile le plus souvent un anion de type cabanions ou alcoolate, la réaction de base est une attaque nucléophile de l'anion sur le monomère, conduisant à un nouveau site anionique [68].

Amorçage : l'amorceur réagit sur le monomère pour donner un centre actif anionique.

Propagation : L'anion situé en extrémité de chaine réagit sur une nouvelle molécule de monomère et le degré de polymérisation de la chaine en croissance augmente d'une unité.

Transfert : Le centre actif peut aussi réagir sur une des entités présentes dans le milieu (monomère, polymère, solvant...) la croissance de la chaine est stoppé et le centre actif est alors transfère sur cette entité, ce nouveau centre actif est lui-même capable d'amorcées une nouvelle chaine.

III.3.2. 2. Copolymérisation cationique :

La polymérisation cationique est une réaction cinétique en chaînes qui se produit sous l'action d'un amorceur acide et d'un centre actif porteur d'une charge positive, généralement associé à un contre ion négatif [69]. Les amorceurs utilisées peuvent être des acides protiques, des acides de Lewis et de leurs sels. Les centres actifs sont des électrophiles et sont choisis selon la nature chimique du monomère.

La polymérisation cationique nécessite des carbocations stabilisés [70], les monomères peuvent être :

Des oléfines (iso butylène).

Des éthers vinyliques $\text{CH}_2 = \text{CHOR}$.

Des carbures insaturés (styrènes, indène, benzofurane).

Des composés hétérocycliques (oxirane, tétrahydrofurane, cyclosiloxane).

-Dans la réaction de polymérisation on peut distinguer trois étapes :

L'amorçage : étape de formation de molécules actives.

La propagation : correspond à la croissance des chaînes macromoléculaires, elle est plus ou moins longue.

La terminaison : étape au cours de laquelle les chaînes macromoléculaires se désactivent et cessent décroître [71].



Chapitre II
Etude Cinétique

I. Généralités sur les argiles :

L'argile est une matière première d'origine volcanique utilisée depuis la plus haute antiquité, elle est composée essentiellement de la montmorillonite (plus de 70% en masse) [1], définie comme une substance minérale formée de silicates d'alumines hydratés, présentant une structure feuilletée, le feuillet de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques. Ce qui explique les propriétés d'échanges d'éléments.

En raison de ses propriétés remarquables, tel que le gonflement et la capacité d'échange cationique, les argiles connaissent un vaste champ d'application, comme terre décolorante dans l'industrie de la matière grasse, dans l'industrie du papier, des peintures, des produits cosmétiques et pharmaceutiques, dans la fonderie et la catalyse [2-7].

I.1. Structure de minéraux argileux :

Les argiles sont des aluminosilicates à structure bidimensionnelle [8], ou fibreuse monodimensionnelle la plupart de ces minéraux fait partie du type des phyllosilicates, donne la formule $(\text{SiO}_4 \dots \text{Al}_2\text{O}_3 \dots n\text{H}_2\text{O})$.

La structure des argiles est en feuillet et chaque feuillet est constitué par une couche et chaque couche est formée par l'empilement de plans d'anions et de cation associés. Des études montrent que ces couches ne sont que des chaînes tétraédriques et octaédriques, par ailleurs les études montrent aussi qu'il existe un espace entre les feuilles s'appelle un espace interfoliaire ou un espace interlamellaire.

Figure (II) 1 représente le feuillet élémentaire de la montmorillonite est constitué par trois couches [9,10]

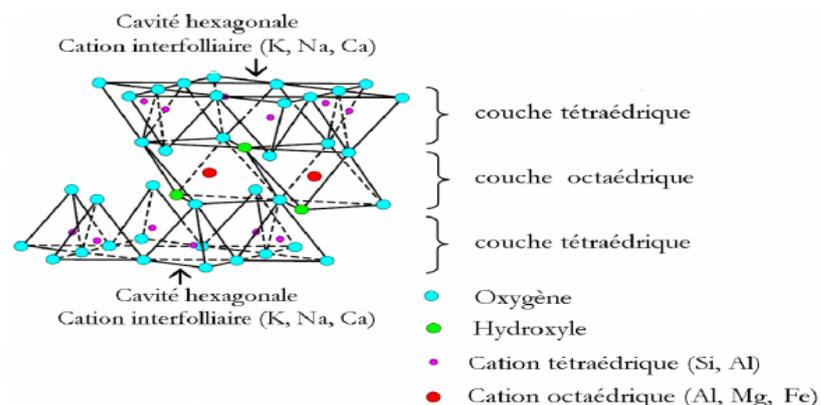


Figure (II) 1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates [10].

Unités structurales tétraédriques :

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 :

L'unité structurale octaédrique est formée d'un octaèdre au centre du que l'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 [10].

I.3.Modification des argiles :

Les argiles dans leur état naturel présentent des propriétés (surfaces spécifiques capacité d'absorption d'échange, gonflement..... etc.). Afin d'améliorer ses propriétés, plusieurs méthodes ont été proposées consistent à remplacer les cations compensateurs contenus dans l'espace interfoliaire par d'autres éléments.

I.4.Activation des argiles :

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).

L'activation à l'acide sulfurique est la plus répandue [11-13], ainsi de l'acide chlorhydrique est aussi utilisée [14-17].

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.

La Bentonite de Maghnia est activée par une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 pour donner la Maghnite- H^+ à une concentration de 0,23 M.

La montmorillonite utilisé comme catalyseur dans la synthèse des polymères tel que la

maghnite-H⁺, présentant une structure feuilletée.

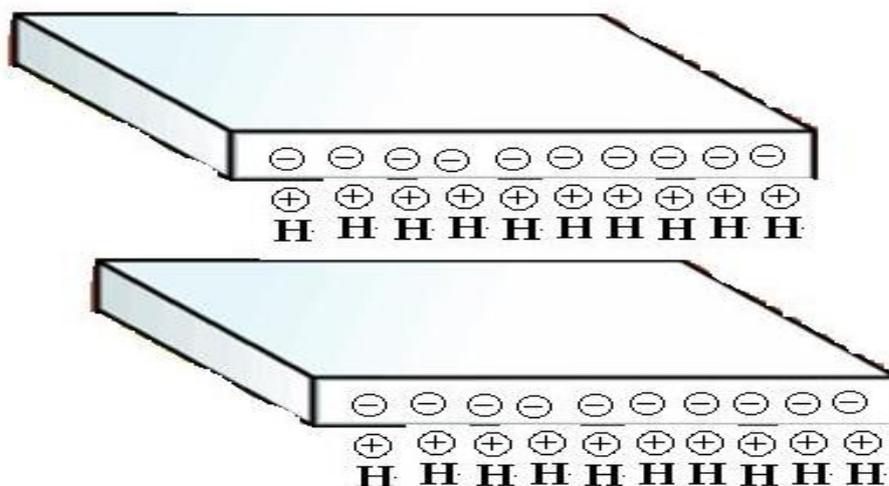


Figure (II) 2 : Structure de la Maghnite-H⁺.

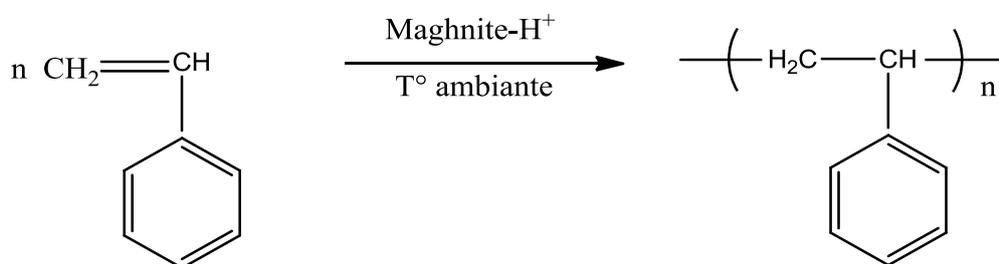
I.5. Travaux réalisés au Laboratoire de Chimie des Polymères (LCP).

Vu les avantages que représente la Maghnite, en point de vue écologique (pas de toxicité) et économique (pas coûteuse) elle a été le sujet de Plusieurs travaux effectués au laboratoire de chimie des polymères par M. Belbachir et al [18].

La Maghnite-H⁺ a été utilisée comme catalyseur pour l'étude de la polymérisation de plusieurs monomères :

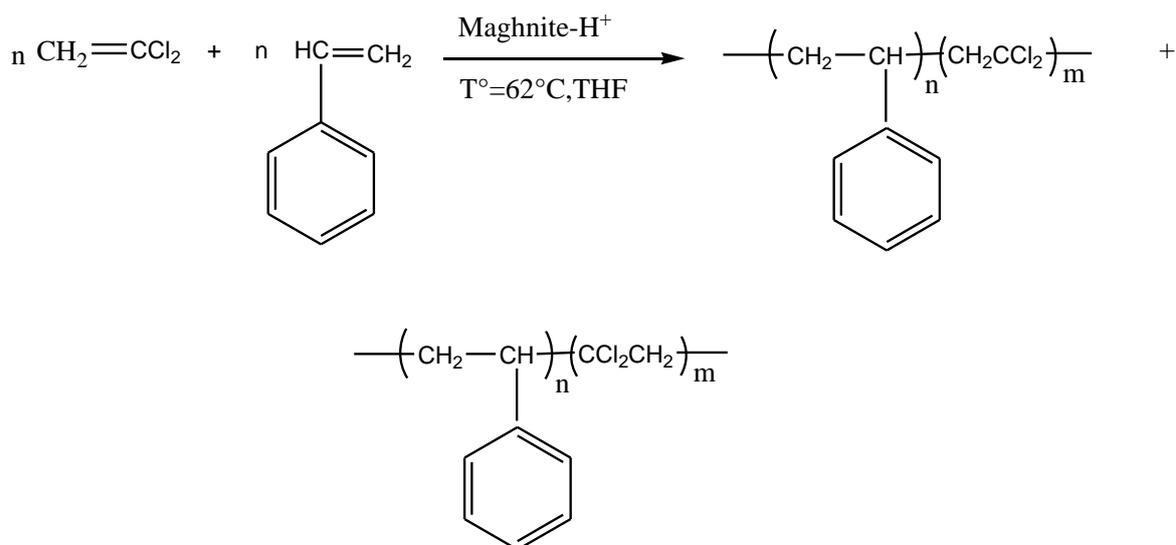
1. Les monomères vinyliques :

C. BAGHDADLI [19] a polymérisé le styrène par la Magh-H⁺, en masse à température ambiante, selon la réaction suivante :



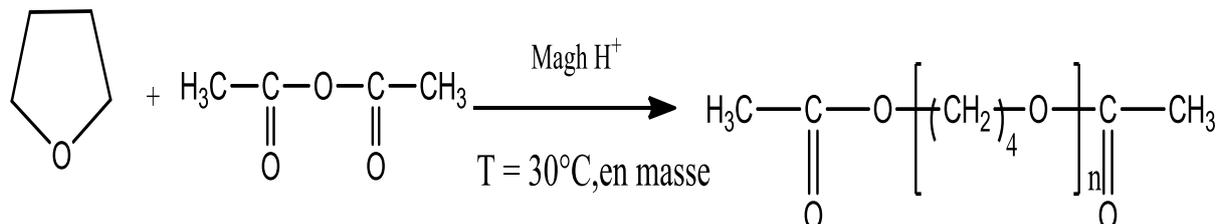
M. CHAIBI [20] a réalisé une copolymérisation du styrène avec le chlorure de vinylidène par la Magh-H⁺ selon le schéma réactionnel suivant :

Chapitre II : Généralités sur les argiles et étude cinétique de poly (St-b-THF)

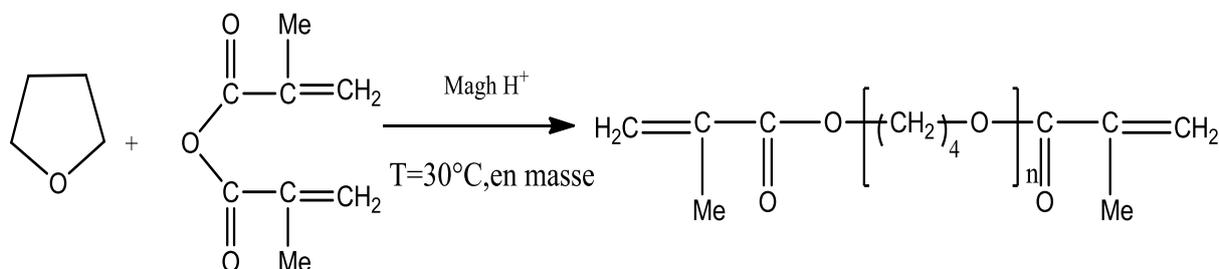


2. Les monomères cycliques :

K .Benkenfoud [21] a effectué la polymérisation du THF catalysée par la Maghnite-H⁺ en présence de l'anhydride acétique.



A. Driouch [22] a effectué la polymérisation du THF catalysée par la Maghnite- H⁺ en présence d'anhydride méthacrylique pour préparer le poly (THF) α, ω-insaturé.



II. Synthèse de poly (St-b-THF) catalysée par la Maghnite-H⁺ :

II.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons effectué une série d'expériences dans les quelles, nous avons changé la quantité du catalyseur et les fractions molaires des monomères, les températures et de temps.

On a étudié la cinétique de réaction de copolymérisation de styrène avec le tétrahydrofurane en calculant le rendement en fonction les paramètres suivants : quantité du catalyseur, proportion des monomères, les Températures et de temps.

II .2.1. Description des expériences :

Nous avons effectué la copolymérisation de St avec le THF en utilisant la maghnite-H⁺ activée par l'acide sulfurique (0.23M) comme catalyseur selon la réaction suivante :

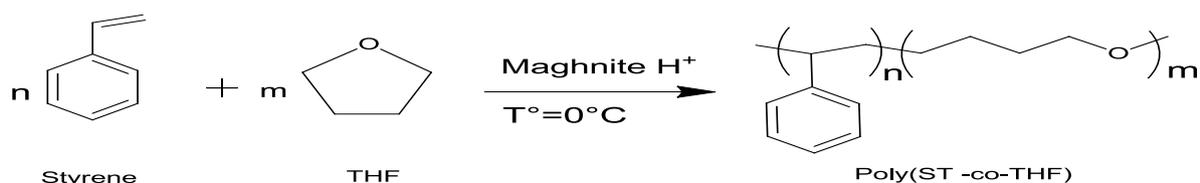


Figure (II) 3: Schéma réactionnel de copolymérisation de St avec le THF catalysée par la Magh-H⁺.

III. Etude cinétique :

Pour l'étude cinétique de cette copolymérisation on a effectué une série des réactions en faisant varier à chaque fois un des paramètres suivants : temps, température, quantité du catalyseur et rapport molaire.

1. Effets de la quantité du catalyseur sur le rendement :

Pour avoir une idée sur l'effet de la quantité de catalyseur sur le rendement de la polymérisation, on a effectué une série des réactions à température 0°C durant 6h, les pourcentages de catalyseurs ont été choisis après une série d'expériences (7%, 10%, 12%, 15% ,20%) par rapport les deux monomères (St) et (THF).Les résultats sont illustrés dans le tableau (II) 1.

Tableau (II) 1 : Influence de la quantité de catalyseur sur le rendement.

Expérience	Quantité de catalyseur (%)	Rendement (% en poids)
E ₁	7	30.7
E ₂	10	50
E ₃	12	48
E ₄	15	46.5
E ₅	20	44

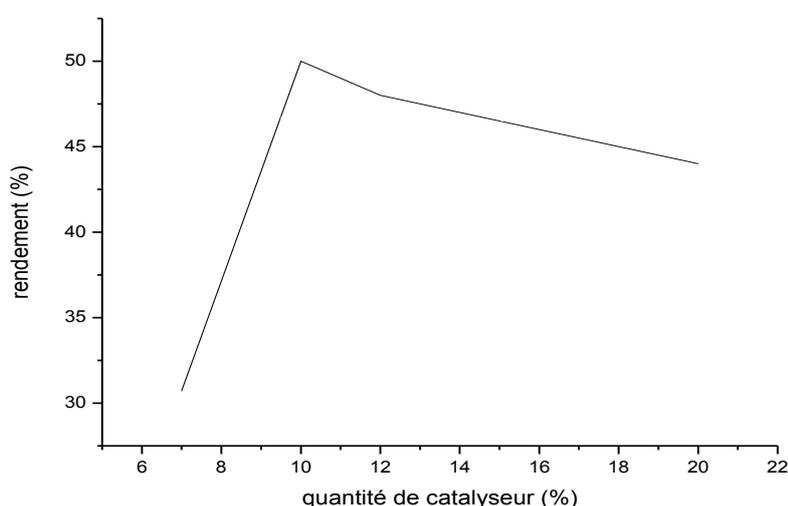


Figure (II) 4 : variation du rendement en fonction du Quantité de catalyseur (%).

On note que le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de Maghnite -H⁺, qui atteint une valeur de 50% pour une quantité de 10% de catalyseur cela est expliqué par l'augmentation du nombre de centres actifs. Puis le rendement augmente décroît quand la quantité de catalyseur augmente.

2. Effets des fractions molaire des monomères :

Afin de suivre l'effet des proportions des monomères dans la copolymérisation du styrene avec le THF, on a fait varier les fractions molaires tandis que le temps, la température et la quantité du catalyseur sont maintenues constantes.

Le temps est maintenu à 6h, la température à 0°C et la quantité du catalyseur à 10% en

Chapitre II : Généralités sur les argiles et étude cinétique de poly (St-b-THF)

masse. Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau (II)-2 :

Tableau (II) 2 : Influence du rendement en fonction de la fraction molaire du deux monomères (Styrène et THF).

Expérience	Quantité de St (%)	Quantité de THF (%)	Rendement (% en poids)
E ₁	0	0	0
E ₂	50	50	30
E ₃	60	40	45
E ₄	70	30	50
E ₅	80	20	20

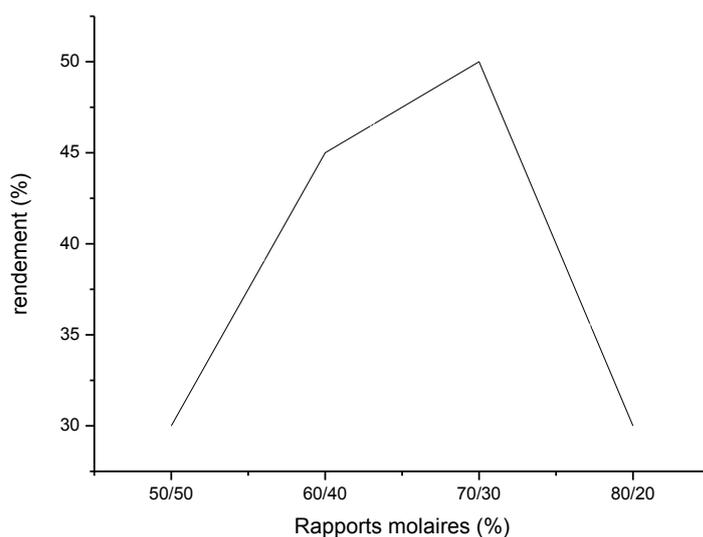


Figure (II) 5 : variation du rendement en fonction du rapport molaire.

Selon les résultats, on remarque que le rendement augmente significativement en fonction de l'élévation du rapport du styrène employé lors de la copolymérisation. Ceci est dû à la grande réactivité du styrène par rapport à celle du THF. Donc les copolymères contenant une fraction du styrène élevée sont obtenus avec des bons rendements jusqu'à le rapport 70/30 au de la de cette valeur le rendement subi une diminution.

3. Effet de la température :

Pour étudier l'effet de la température sur le rendement de la réaction de copolymérisation du Styrène avec le THF, on a réalisé une série de réaction à différentes température pendant 6 heures.

Tableau (II) 3 : Influence de la température sur le rendement.

Expérience	Températures T (°C)	Rendement (% en poids)
E ₁	0	50
E ₂	25	40
E ₃	30	27
E ₄	40	20
E ₅	60	6

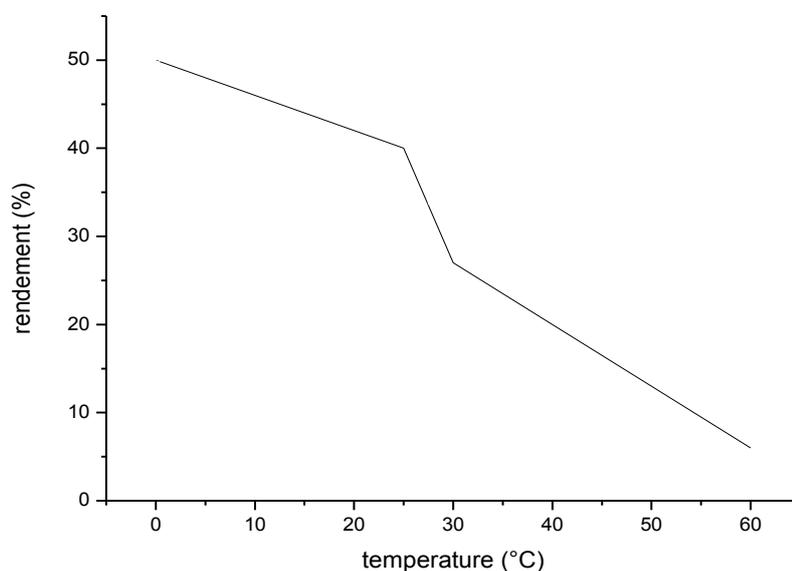


Figure (II) 6 : la variation du rendement en fonction de Température.

Le rendement de la réaction est inversement proportionnel à la température. Le rendement de la réaction atteint son maximum (50 %) à la température $T = 0$ °C, au-delà de cette valeur le Rendement est diminué, les rapports de réactivité des monomères sont plus sensibles à la température en copolymérisation cationique car

Chapitre II : Généralités sur les argiles et étude cinétique de poly (St-b-THF)

dans les processus ionique les énergies d'activation s'étalent dans un large domaine.

4. Effet du temps :

L'étude de la variation du rendement en fonction du temps a été réalisée à une température 0C°.

Tableau (II) 4 : variation du rendement en fonction du temps.

Expérience	Temps (h)	Rendement (% en poids)
E ₁	1	10
E ₂	2	20
E ₃	4	41
E ₄	6	50
E ₅	8	38

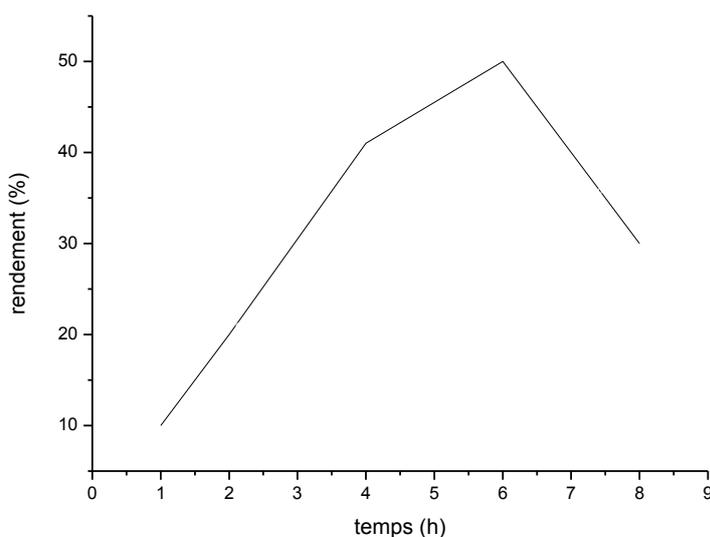


Figure (II) 7 : la variation du rendement en fonction du temps.

Nous remarquons d'après les résultats obtenus lors de l'expérience le rendement est proportionnel au temps, la réaction est tout d'abord très lente (amorçage lent), au bout de deux premières heures puis elle s'accélère brusquement jusqu'à atteindre un rendement de 50% au bout de six heures au-delà de cette valeur on observe une diminution du rendement ce comportement peut être expliqué par un équilibre de la réaction de polymérisation, tous les centres actifs ont été consommés.

Chapitre II : Généralités sur les argiles et étude cinétique de poly (St-b-THF)

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons étudié la cinétique de copolymérisation du styrène avec le THF.

L'étude de la copolymérisation cationique des monomères vinyliques avec THF par ouverture de cycle montre bien que la Mag-H⁺ a une grande activité catalytique.

- Le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de catalyseur.
- La copolymérisation atteint un maximum pour des fractions molaires de 70/30.
- On observe que la température a une grande influence sur le rendement de la copolymérisation.
- Nous remarquons d'après les résultats obtenus que le rendement soit proportionnel au temps de la réaction

Références bibliographiques :

- [1]. A. Wooley, R. Symes, A. Clark «encyclopédie des minéraux », (1985).
- [2]. A. Bendjama, "Mémoire de Magister", ENP Alger, (1981).
- [3]. J. Amboise, "Thèse de Doctorat", Université de Lyon (1984).
- [4]. R. Swarnacker, B. Brandtand, A. Kydd. Applied. Catalysis A : Général.142, 61-71, (1996).
- [5]. C. Volzone, L.B. Carrido. Applied Clay Science. 6pp, 143-154, (1991).
- [6]. A. Chaturredi, V.C. Argawal, R.P. Singh. Journal of Scientific and Industrial Research. 53(2) pp.106-110, (1994).
- [7]. A. Bessix. Environmental Technology.204pp39-41, (2001).
- [8]. Bulletin de la société Royale des sciences de liège, vol.72, 1, pp. 19-70, (2003).
- [9]. C. A. Couenne, (traite de céramiques et matériaux minéraux), 7 édition Dunod, Paris, (1975).
- [10]. U. Hoffman, K. Endel, D. Wilm "Kristall struktur and Guellung Von.
- [11]. P. Kumar, R.V. Jasra, T.S.G. Bhat. Industrial and Engineering Chemistry Research. 34 (4), pp.1440-1448, (1995).
- [12]. P. Falaras, I. Kovanis, F. Lezan, G.Seivagakis.Clay.Minerals.34 (2), pp. 221-232, (1999).
- [13]. E. Ganzalez-Pradas, E. Villafranca-Sanchez, M. Villafranca-Sanchez, F. Del Rey Bueno, A. Valverde Garcia-Rodriguez. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 52, pp.211-218, (1991).
- [14]. A. Jominez –Lopez et al .Clay Minerals.13, pp.375-385, (1978).
- [15]. W. Granquist, T. Gardner, G. Sumner. Clays and Clay Minerals.6 pp.292-308, (1959).
- [16]. B. Osthaus, Clays and Clay Minerals.4pp.301-321(1956).
- [17]. W.P. Gates, J.S. Anderson, M.D. Raen, G.J. Churchman. Applied Clay Science. 20 (4-5), pp.189-197, (2002).
- [18]. M. Belbachir, A. Bensaoula, composition and method for catalysisusing bentonites; US Patent N° 7,094,823; Aug, 22, (2006).

Chapitre II : Généralités sur les argiles et étude cinétique de poly (St-b-THF)

[19]. M. C. Baghdadli, R. Meghabar* and M. Belbachir, Asian Journal of Chemistry; Vol. 28, No. 6, 1197-1204, (2016).

[20]. M. CHAIBI, Mémoire de Magister, Université d'Es-Senia, Oran, (2004).

[21]. K. Benkenfoud, A. Harrane, M. Belbachir, J. Chinese .Poly. Sci.30, 1, 1-7, (2012).

[22].A. DRIOUCH, «Polymérisation du THF par la Maghnite-H⁺ », Mémoire de Magister, Université Oran 1 Ahmed Ben Bella, (1999).



Chapitre III
Synthés et
caractérisation

I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la copolymérisation cationique de styrène avec le THF amorcé par un catalyseur hétérogène activée par l'acide sulfurique appelé Maghnite H⁺.

Afin de confirmer la structure des copolymères obtenus, nous avons fait la caractérisation à l'aide des analyses : RMN-¹H et RMN-¹³C et IR.

II. Copolymérisation du St avec THF catalysée par la Maghnite-H⁺ :

II.1. Description de l'expérience :

Nous avons effectué la copolymérisation de St avec THF en utilisant la maghnite activée par l'acide sulfurique (0.23M) comme catalyseur.

La polymérisation cationique du Styrène a été amorcée par la Maghnite-H⁺ Le polystyrène formé attaque le cycle du tétrahydrofurane (THF).

-Selon la réaction suivante :

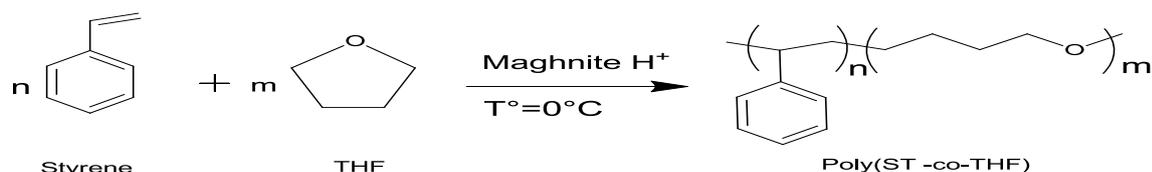


Figure (III) 1 : copolymérisation de St avec le THF catalysée par la Magh-H⁺.

Les résultats sont illustrés dans le tableau (III) 1 :

Tableau (III) 1 : Conditions expérimentales de la synthèse du Poly (St -b-THF) catalysée par la Maghnite-H⁺.

St (%)	THF(%)	Catalyseur(%)	temps (h)	Température (°C)	Rendement(%)
70	30	10	6	0	50

II.2. Caractérisation :

Techniques expérimentales de caractérisation :

Pour la caractérisation des polymères obtenus, nous avons utilisé les techniques d'analyse suivant : la RMN du proton, la RMN du carbone et l'IR :

II.2. 1. Analyse par RMN :

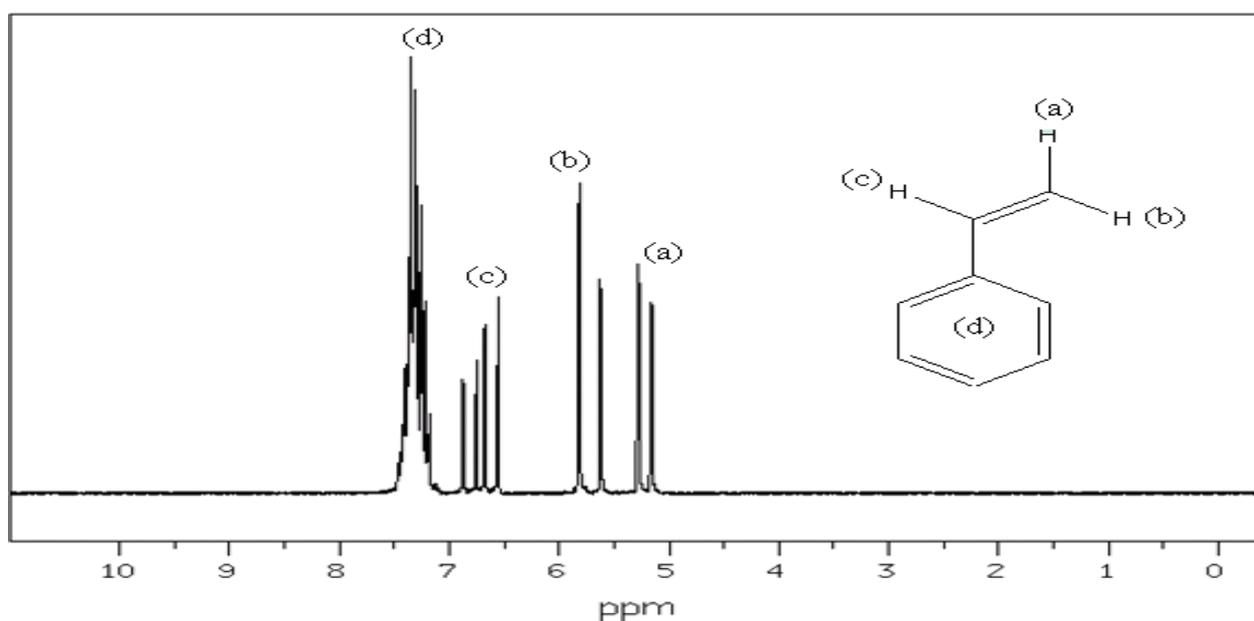


Figure (III) 2 : le spectre RMN ¹H du monomère St [1].

Les différents signaux observés avec leurs déplacements chimiques sont portés dans le tableau suivant :

Tableau (III) 2 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le spectre RMN ¹H du styrène.

Indice	Nature des protons	Déplacement chimique (ppm)
a, b	Ph-CH-CH ₂	5.18-5.61
c	Ph-CH-	6.63
d	2H (en ortho du phényle)	7.60
	2H (en méta du phényle)	7.40
	H (en para du phényle)	7.33

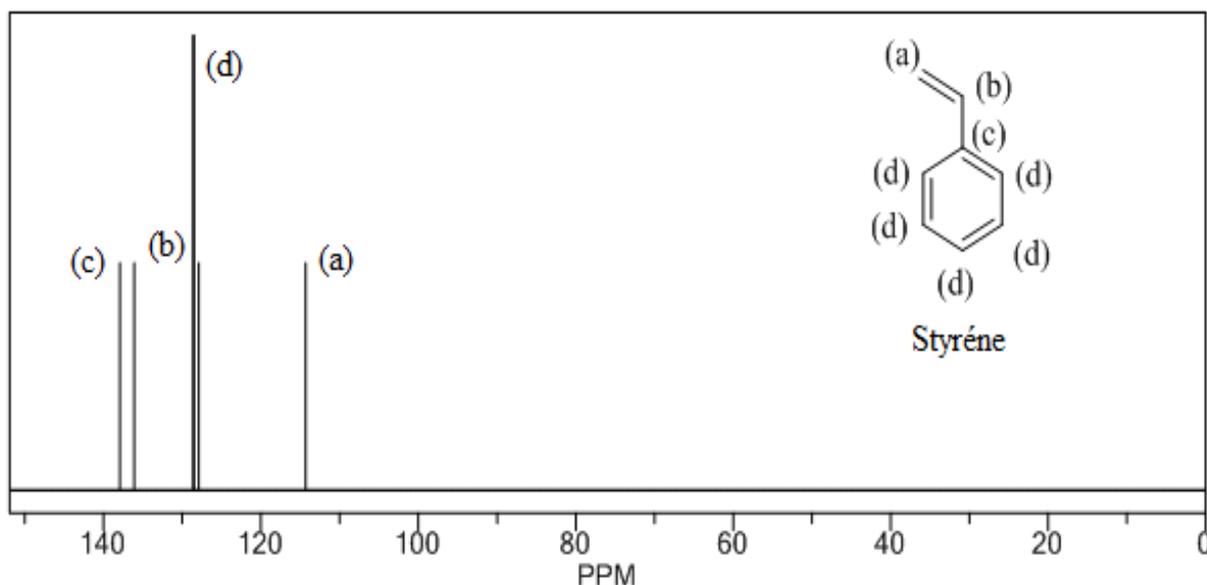


Figure (III) 3 : Spectre RMN- ^{13}C du styrène [4].

Les différents signaux observés avec leurs déplacements chimiques sont portés dans le tableau suivant :

Tableau (III) 3 : Déplacements chimiques des différents carbones présents dans le spectre RMN ^{13}C du styrène.

Indice	Nature du carbone	Déplacement chimique (ppm)
a	CH_2 (de l'éthylène)	114.3
b	CH (de l'éthylène)	136.1
c	C (phényle)	137.9
d	C (en position para de phényle)	127.9
	C (ortho et méta de phényle)	128.5-128.6

Le pic le plus intense de signal situé à $\delta = 128.5-128.6$ ppm correspondant à la double liaison $\text{C}=\text{C}$ (ortho et méta de phényle).

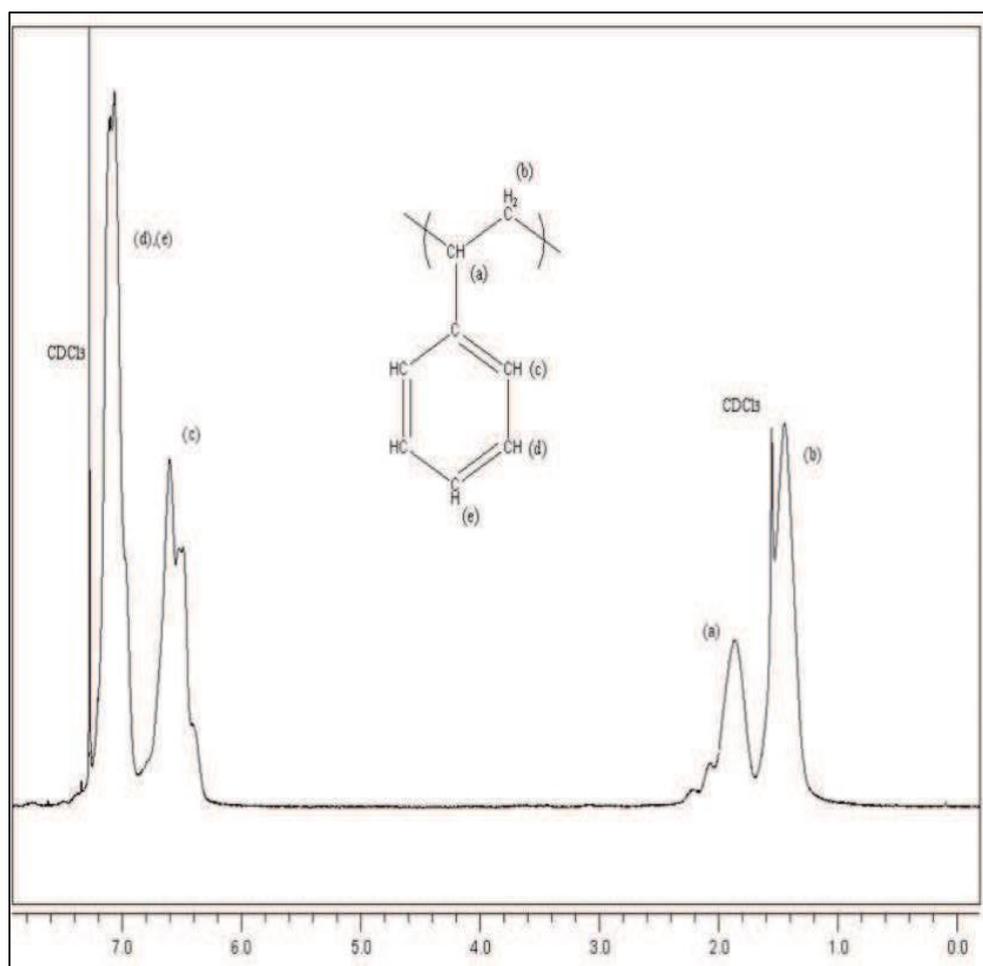


Figure (III) 4 : Spectre RMN ^1H du polystyrène dans le CDCl_3 [2].

Les différents signaux observés avec leurs déplacements chimiques sont portés dans le tableau suivant :

Tableau (III) 4 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le spectre RMN ^1H du polystyrène.

Indice	Nature des protons	Déplacement chimique (ppm)
a	Ph-CH-CH ₂	1.52
b	Ph-CH-	2.55
C	2H (en ortho du phényle)	7.30
	2H (en méta du phényle)	7.37
	H (en para du phényle)	7.27

Sur le spectre RMN ^1H (figure (III) 4) du polymère obtenu, on remarque les

déplacements chimiques suivants :

Un signal situé à $\delta = 2.55$ ppm correspondant au groupement méthine (Ph-CH). Le signal situé à $\delta = 1,52$ ppm est celui du méthylène (Ph-CH-CH₂).

L'absence de pics entre $\delta = 5.18-5.61$ et 6.63 ppm, prouve la disparition de la double liaison (C=C) de l'éthylène et cela démontre que le St s'est polymérisé.

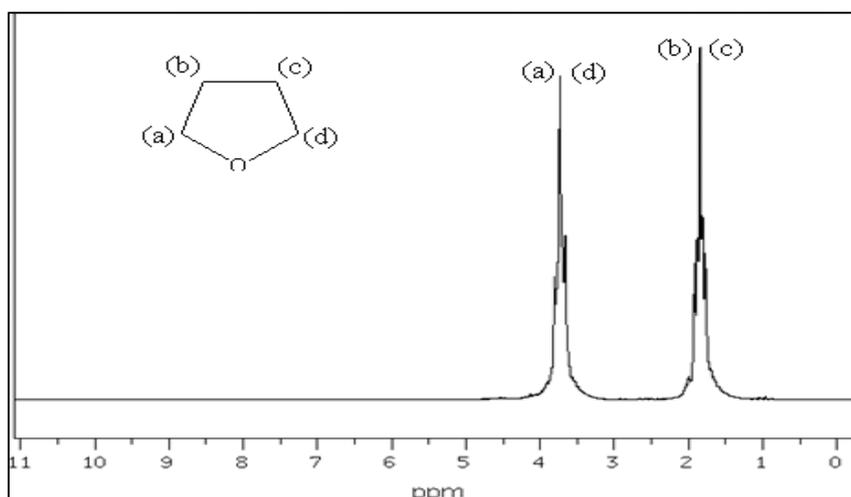


Figure (III) 5 : Spectre RMN ¹H (90MHz) du THF dans le CDCl₃ [1].

Les différents signaux observés avec leurs déplacements chimiques sont portés dans le tableau suivant :

Tableau (III) 5 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le spectre RMN ¹H du tétrahydrofurane.

Indice	Nature des protons	Déplacement chimique (ppm)
(a),(d)	-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-	3.75
(b),(c)	-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-	1.85

Un signal situé à $\delta = 1.85$ ppm correspondant aux deux éthylènes en position 3 et 4 du THF (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-). Le pic intense à $\delta = 3,75$ ppm est attribué aux CH₂-O en position 2 et 5 du THF.

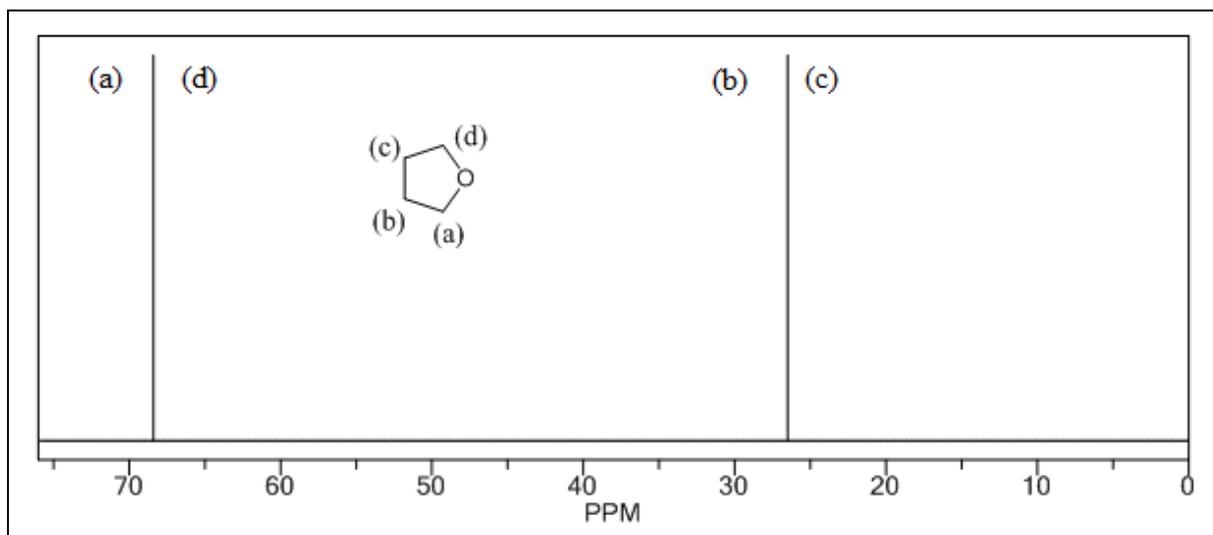


Figure (III) 6 : Spectre RMN ^{13}C du tétrahydrofurane [4].

Les différents signaux observés avec leurs déplacements chimiques sont portés dans le tableau suivant :

Tableau (III) 6 : Déplacements chimiques des différents carbones présents dans le spectre RMN ^{13}C du tétrahydrofurane.

Indice	Nature des carbones	Déplacement chimique (ppm)
(a), (d)	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	68.4
(b), (c)	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	26.5

Un signal situé à $\delta = 68.4$ ppm correspondant aux deux éthylènes en position 3 et 4 du THF ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$). Le pic intense à $\delta = 26.5$ ppm est attribué aux CH_2-O en position 2 et 5 du THF.

Les pics du THF qui normalement doivent apparaître dans les intervalles de $\delta = [1,2-1,8]$ ppm et à $\delta = [3,3-4,0]$ ppm qui sont attribués dans l'ordre, aux méthylènes en position 3 et 4 [$-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n-$] et aux CH_2 en position 2 et 5 [$-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n-\text{O}-$], ne sont pas apparus. Cela prouve qu'il n'y a pas eu copolymérisation [2].

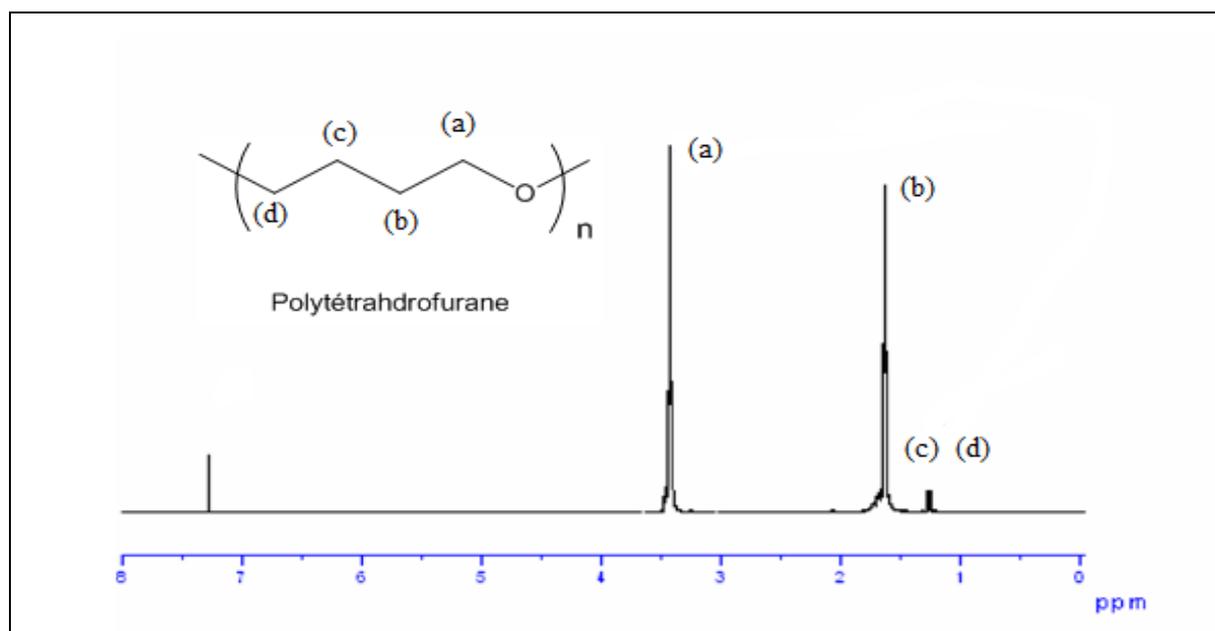


Figure (III) 7 : Spectre de RMN ^1H (300MHz) du polytétrahydrofurane [3].

Les différents signaux observés avec leurs déplacements chimiques sont portés dans le tableau suivant :

Tableau (III) 7 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le spectre RMN ^1H du polytétrahydrofurane.

Indice	Nature des protons	Déplacement chimique (ppm)
(a)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\mathbf{CH}_2-\text{O}-$	3.37
(b)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\mathbf{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	1.51
(c), (d)	$-\mathbf{CH}_2-\mathbf{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	1.31-1.39

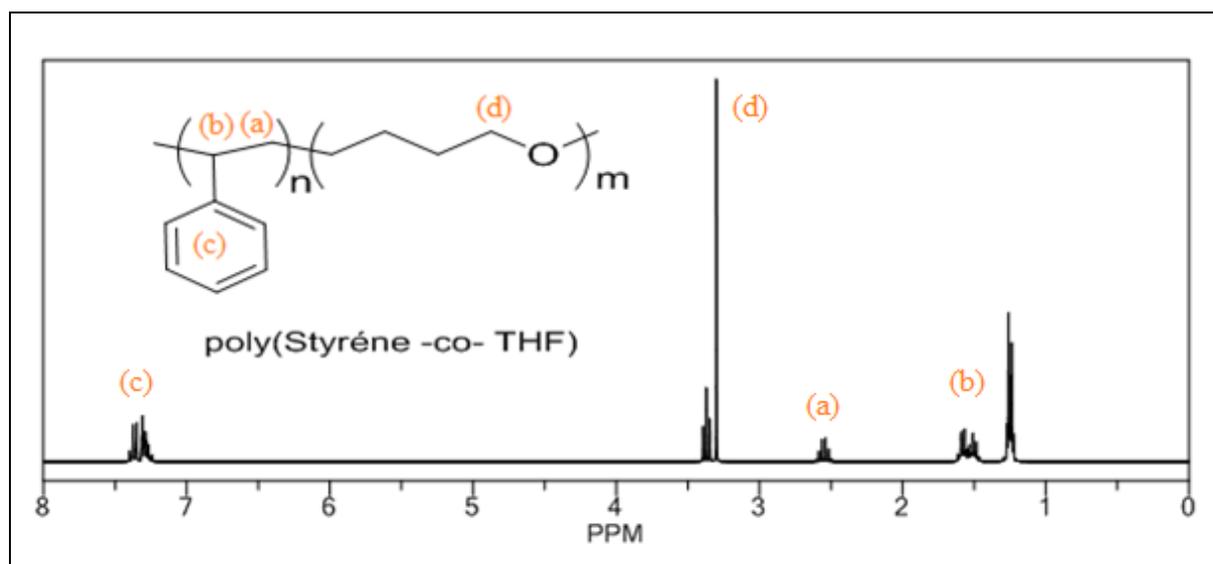


Figure (III) 8 : Spectre RMN-¹H du Poly (Styrène –b– THF) [4].

Les différents signaux observés avec leurs déplacements chimiques sont portés dans le tableau suivant :

Tableau (III) 8 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le spectre RMN ¹H du Poly (Styrène –b– THF).

Indice	Nature des protons	Déplacement chimique
a	Ph-CH-CH ₂	2.55
b	Ph-CH-	1.58
c	2 H(en position ortho de Phényle)	7.30
	2H (en position méta et para de phényle)	7.27-7.37
d	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-	3.37

Un signal situé à $\delta = 7.27-7.37$ ppm le pic correspondant au groupement phényle de Styrene et un signal situé à $\delta = 1.58$ ppm est attribué au (Ph-CH-) et un signal situé à $\delta = 2.55$ ppm est attribué au (Ph-CH-CH₂). Le pic intense à $\delta = 3,37$ ppm est attribué au CH₂-O de THF.

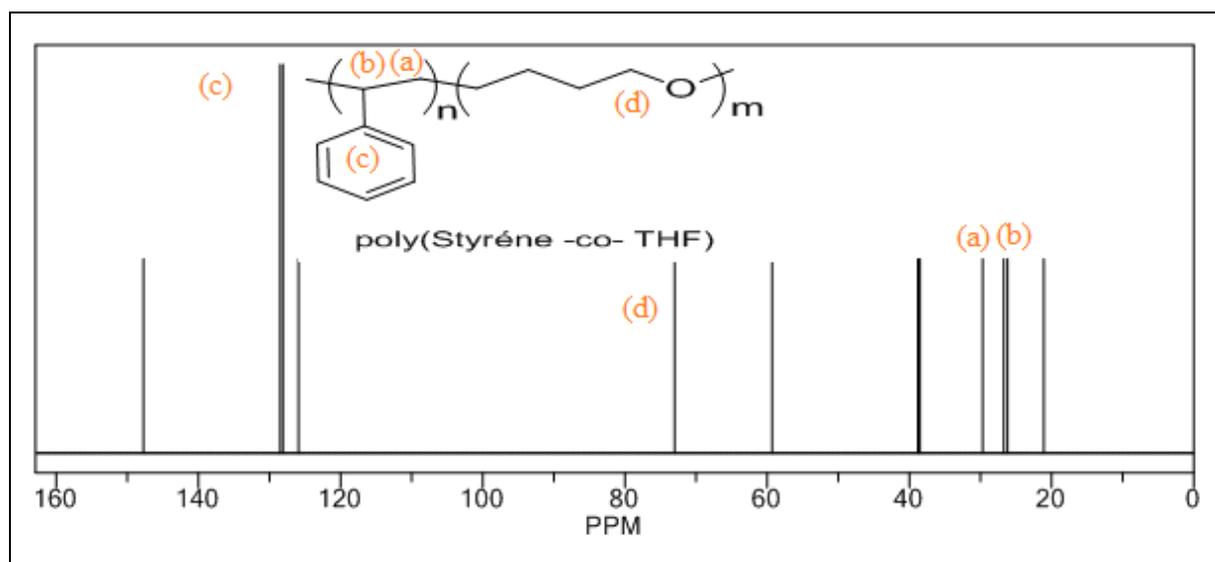


Figure (III) 9 : Spectre RMN- ^{13}C du Poly (Styrène -b- THF) [4].

Les différents signaux observés avec leurs déplacements chimiques sont portés dans le tableau suivant :

Tableau (III) 9 : Déplacements chimiques des différents carbones présents dans le spectre RMN ^{13}C du Poly (Styrène -b- THF).

Indice	Nature des carbones	Déplacement chimique (ppm)
a	Ph-CH-	38.5
b	Ph-CH-CH ₂	38.8
c	C (de phényle)	128.1-128.5
d	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-	73.0

Un signal situé à $\delta = 128.1-128.5$ ppm qui correspondant au groupement phényle de Styrene et un signal situé à $\delta = 38.5$ ppm est attribué au (Ph-CH-) et un signal situé à $\delta = 38.8$ ppm est attribué au (Ph-CH-CH₂).

Le pic à $\delta = 73.0$ ppm est attribué aux CH₂-O de THF.

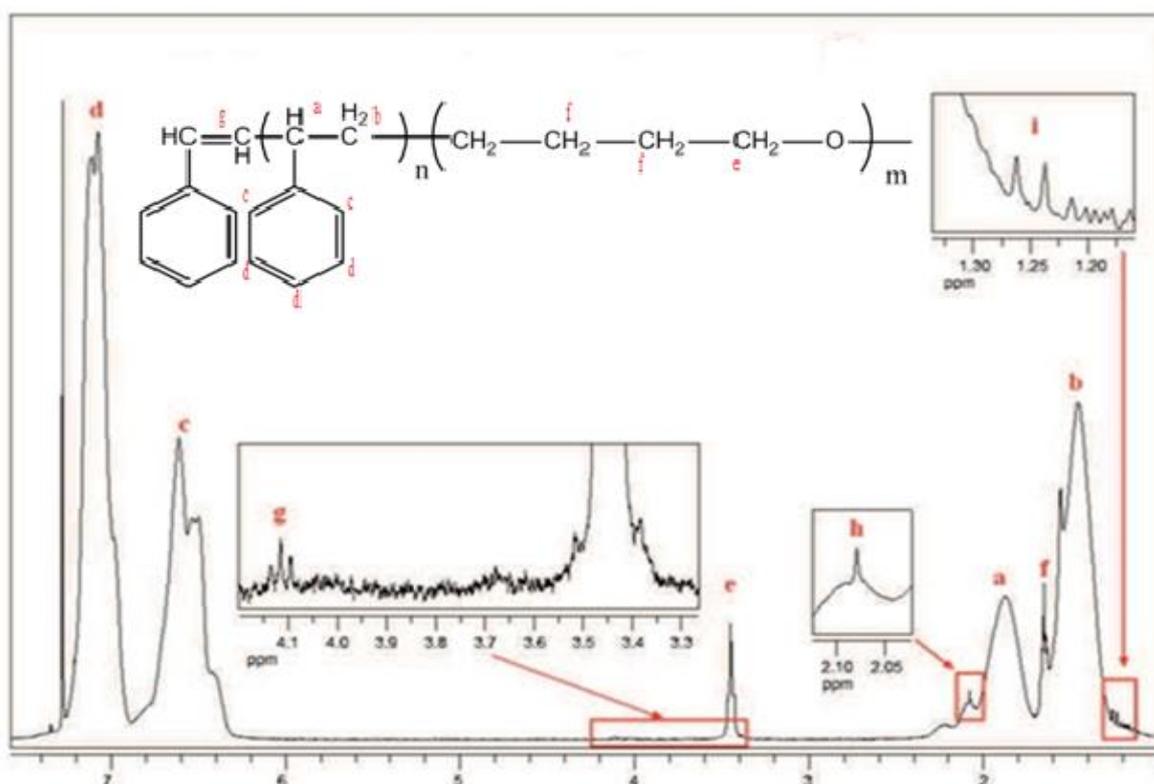


Figure (III) 10 : Spectre RMN- ^1H (300 MHz) du poly (St -b-THF) dans le CDCl_3 [2].

Les différents signaux observés avec leurs déplacements chimiques sont portés dans le tableau suivant :

Tableau (III) 10 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le produit d'après la RMN ^1H (300 MHz) en solution dans le CDCl_3 .

Indice	Nature du motif	Nature du proton	δ (ppm) théorique [2]	δ (ppm) expérimental
a	St	Ph-CH-	1,875	1.58
b		Ph-CH-CH ₂	1,461	2.55
c		2H (en ortho du phényle)	6,611	7.30
d		3H (en méta et en para du phényle)	7,075	7.27-7.37
e	THF	-O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-	3,448	3.37
f		-O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-	1,645	1.51
i		-(St) _n -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-	1,237-1,262	1.25

II.2. 2. Analyse infrarouge :

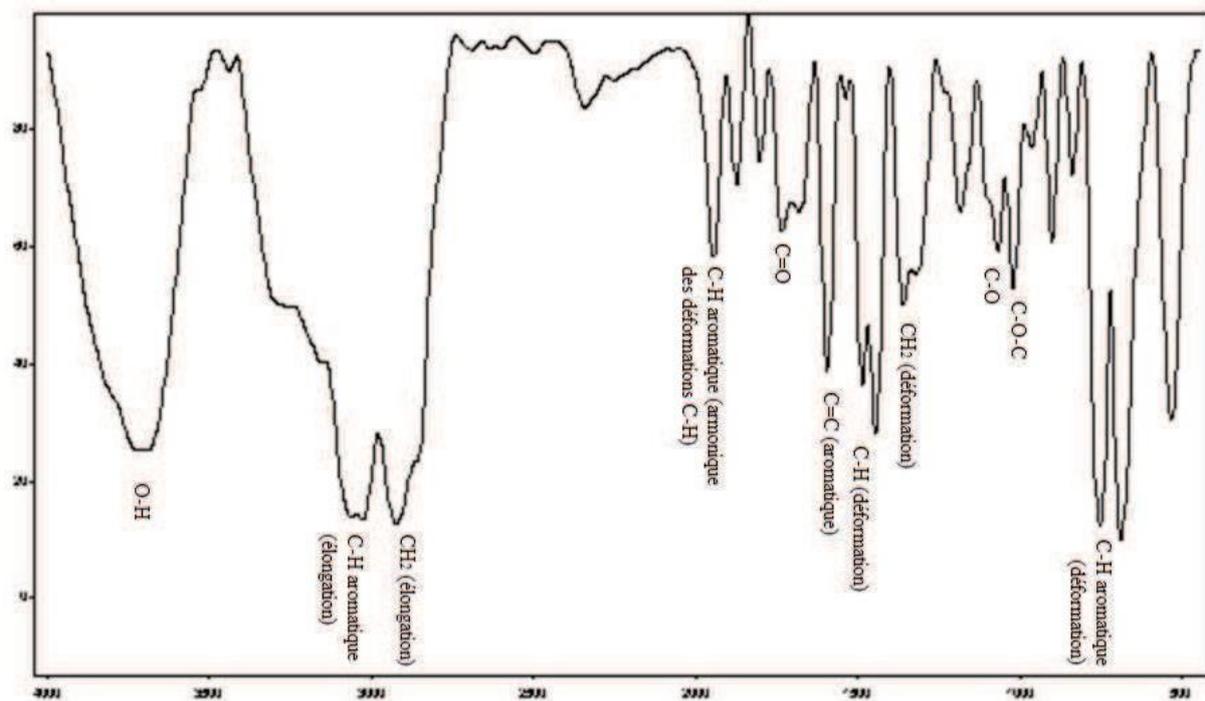


Figure (III) 11: Spectre infrarouge du poly (St -b- THF) [2].

L'analyse par spectroscopie infrarouge (figure (II) 11) du polymère montre les principales fonctions présentes dans le copolymère.

Le phényle du St apparaît en trois bandes d'absorption : une au niveau de $1596,99\text{cm}^{-1}$ pour le (C=C), une autre à $3028,29\text{cm}^{-1}$ pour (C-H) et la dernière à $755,80\text{cm}^{-1}$ pour la déformation dans le plan de (C-H).

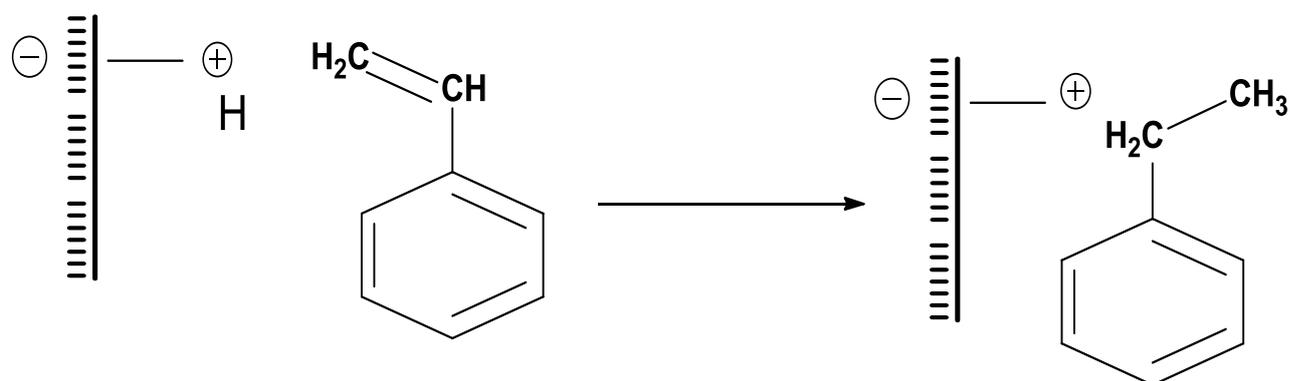
La fonction éther apparaît clairement à $1070,79\text{cm}^{-1}$.

La bande large à $3720,29\text{cm}^{-1}$ est attribuée à la liaison (O-H) qui est sans doute due à un mauvais séchage du KBr utilisé pour cette analyse.

II.2.2. Mécanisme probable de la polymérisation cationique du styrène avec Tétrahydrofur amorcé par la Maghnite-H⁺ :

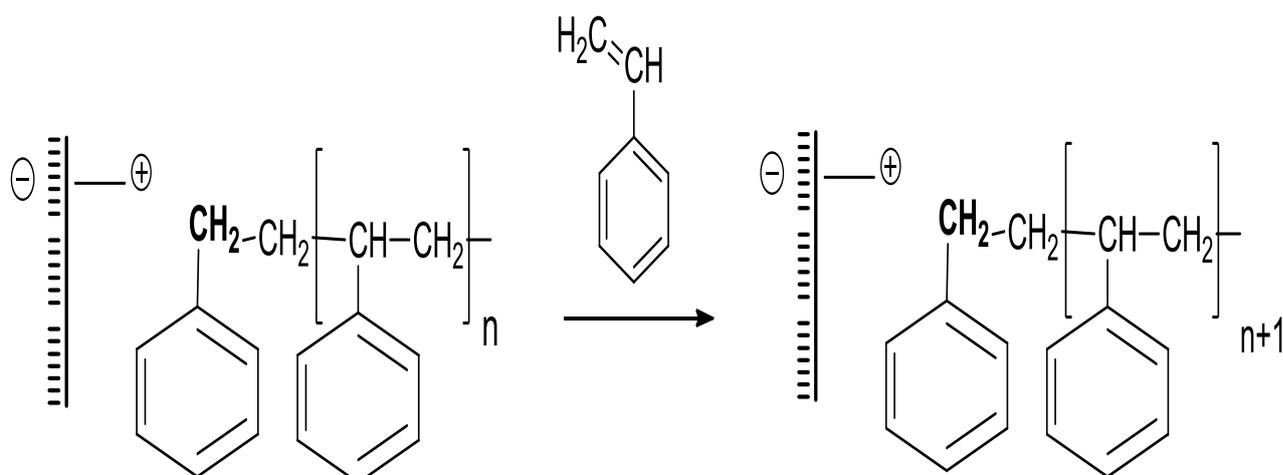
Amorçage:

On suppose que le mécanisme de la réaction se fait à l'intérieur des feuillets de la Maghnite qui contient des sites électrophiles, échangés par des protons H⁺, et capables d'initier la polymérisation cationique. Ainsi l'amorçage se fait par la protonation du monomère par les H⁺ intercalés.

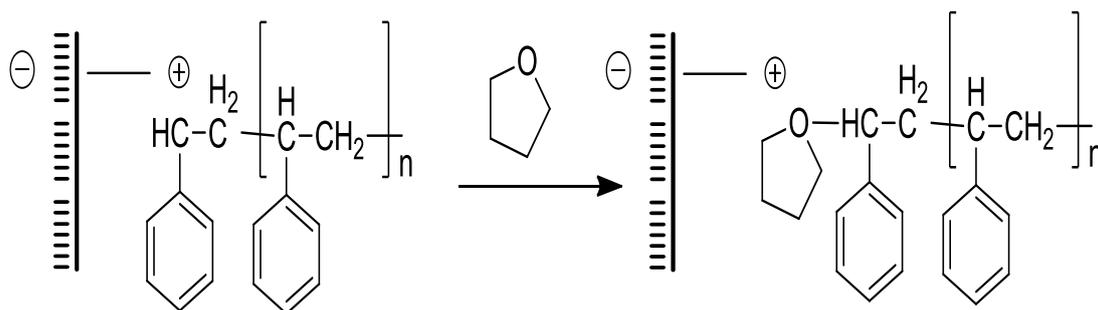


Propagation :

On admet que la propagation se fait par l'adjonction successive du monomère sur la macrocation de la chaîne croissante.



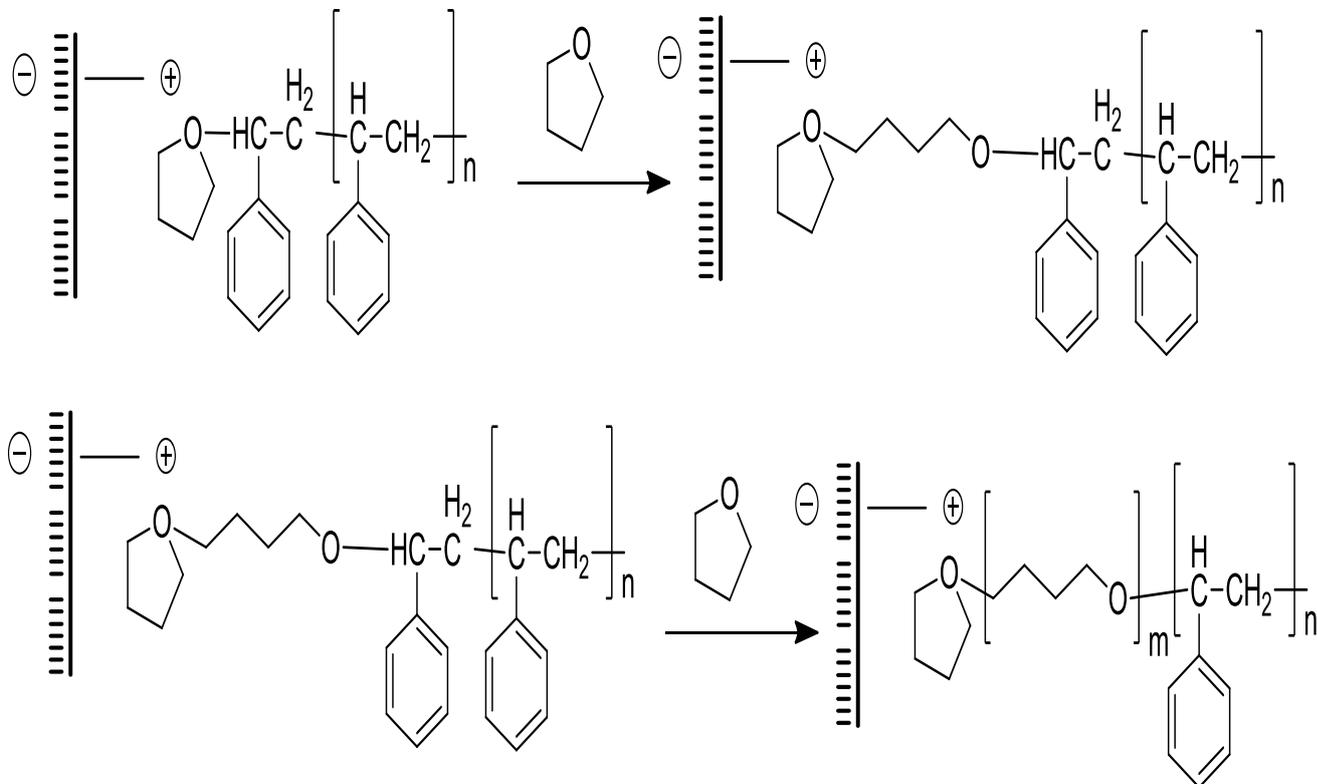
Réinitiation : Réaction entre la molécule du THF et le cation de polystyrène.



Les ions oxonium formés doivent rester au voisinage du contre ion porté par la magnéte H^+ .

Propagation :

On admet généralement que l'attaque se fait par l'attaque nucléophile de l'oxygène du monomère sur le carbone situe en α de l'oxygène porteur de la charge positive de la chaîne en croissance.

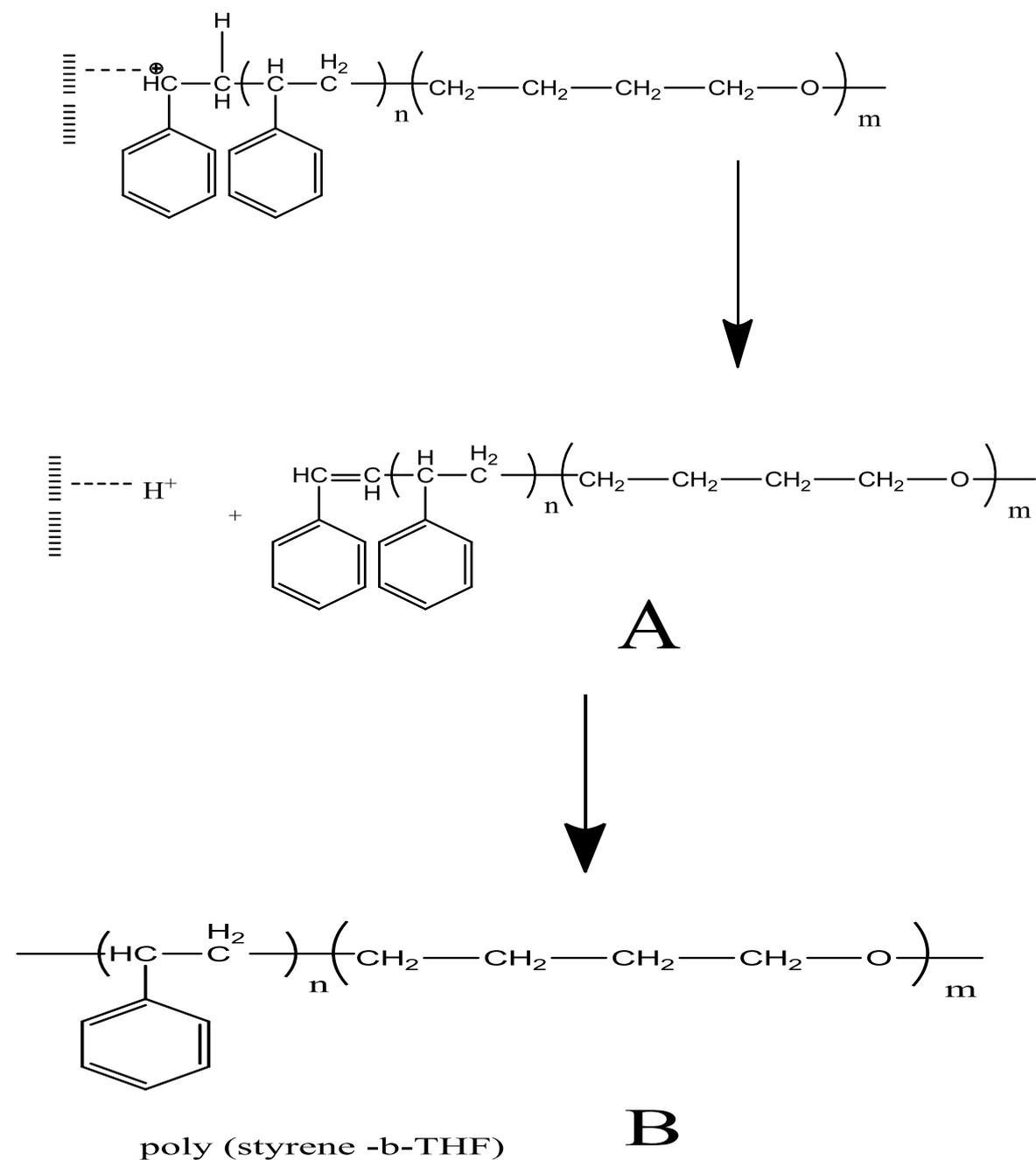


Réaction de terminaison :

On suppose que les réactions de terminaison et de transferts confirmé par le spectre RMN- ^1H .

Terminaison et transfère de chaine :

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



D'après le spectre RMN ^1H **Figure (III) 10**, nous confirmons l'existence d'un

signal, vers 4,1ppm correspondant probablement au méthylène de bout de chaîne $=\text{CH}_2$. Ce qui donne (**le polymère A**), résultante de la réaction de transfert du motif styrène (le pic **g**).

Alors que entre 3.3-3.5ppm vers 4,1ppm, Il existe un signal correspondant au proton $\text{CH}_2\text{-O}$ de l'ouverture de cycle de motif THF (pic **e**), ce qui donne (**le polymère B**), résultante de la réaction de terminaison.

Conclusion :

La copolymérisation du styrene avec le THF a été réalisée en utilisant la Maghnite $-H^+$ comme catalyseur. Le poly (styrene -b- THF) a été caractérisé par différentes méthodes d'analyses tels que : L' IR, RMN- 1H , RMN- ^{13}C .

L'étude de la copolymérisation cationique en présence de la maghnite- H^+ mener à la conclusion suivante :

En effet la Maghnite activée par l'acide sulfurique (0,25M) est utilisé pour la copolymérisation de St avec le THF, avec un rapport molaire St/ THF égal à (70/30) à température $T = 0^{\circ}C$ pendant 6h, où de bon rendement est obtenu (50 %).

Selon les résultats obtenus à partir des analyses **IR**, montre la présence des bandes correspond aux liaisons : CH, CH_2 , ainsi que la bande correspond à la liaison $C=C$ aromatique et la présence de bande correspond au la fonction éther (C-O).

Le spectre RMN 1H , RMN ^{13}C ainsi l'analyse par l'IR nous a permis de proposer un mécanisme qui confirme la structure du copolymère obtenu est un copolymère à blocs poly (styrene -b- THF).

Références bibliographiques :

[1]. Référence électronique - « SDBS (Spectral database for organic compounds) », disponible sur :(http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng).

[2]. F. Sari, « Synthèse de copolymères à base de Tétrahydrofurane catalysée par la Maghnite-H⁺ » Thèse de Doctorat, Université d'Oran Es-Sénia, (2012).

[3]. K. Benkenfoud, « Etude par MALDI-TOF de la polymérisation confinée du tétrahydrofurane dans la Maghnite » Mémoire de Magister, Université d'Oran Es-Sénia.

[4].ChemDraw.



***Conclusion
Générale***

Conclusion générale :

En conclusion, la Maghnite a été classée parmi la famille des montmorillonites d'après les études faites par M. Belbachir et al.

Après une étude étendue sur les modes de synthèse des polymères et copolymères des monomères vinyliques et des éthers cycliques, une méthode simple et rentable de copolymère par catalyse hétérogène à base d'argile nommé, Maghnite a été proposée.

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse des copolymères par voie cationiques à base de styrène et de THF, en utilisant un catalyseur solide local activé par l'acide sulfurique 0,23 M, qui répond aux exigences de la protection de l'environnement est mise en œuvre. Ce catalyseur accélère énormément les réactions et permet ainsi à celles-ci de se produire dans des conditions très douces.

La copolymérisation est une méthode remarquable pour synthétiser des copolymères avec des caractéristiques nouvelles.

Les copolymères obtenus peuvent avoir des propriétés qui ressemblent aux caractéristiques des deux homopolymères.

L'étude cinétique de la copolymérisation de styrene avec le THF, nous a permis de connaître l'évolution du rendement avec des conditions différentes.

Plusieurs réactions ont été effectuées en variant la quantité de catalyseur et fraction molaire de deux monomères, la température et le temps, dans le but de détermination des meilleures conditions opératoires pour la synthèse du poly (styrène-bloc-tétrahydrofurane).

Les résultats nous ont permis d'observer que :

- La polymérisation se fait par voies cationique.

- l'utilisation de l'argile comme un nouveau catalyseur.
- Le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de catalyseur Maghnite-H⁺.
- Le rendement pour la copolymérisation peut atteindre 50% en utilisant 10% de la Maghnite H⁺.
- Le rendement est varié avec la variation des fractions molaires des deux monomères Styrène et THF.
- On observe que la température a une grande influence sur le rendement de la copolymérisation.
- Nous remarquons d'après les résultats obtenus que le rendement est proportionnel au temps de la réaction.

Le but de cette méthode de synthèse réside dans le fait que la Maghnite-H⁺ utilisé est très efficace et donne des copolymères de haute pureté et de rendement élevé.

L'utilisation de techniques d'analyses a permis la détermination précise des structures des composés obtenues.

Selon les résultats trouvés par analyse RMN nous avons proposé un mécanisme pour la copolymérisation du Styrène avec le THF.



Partie
Expérimentale

Préparation de la Maghnite-H⁺ :

Dans un ballon d'un litre (1l), on introduit 60g de la Maghnite brute dispersés (bentonite de Maghnia) dans 240 ml d'eau distillée, posé sous forte agitation magnétique pendant 2 heures, après on ajoute une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄) à concentration 0,23M, on laisse sous agitation pendant 48 heures.

La Maghnite sera filtré par la centrifugeuse, lavée à l'eau distillé jusqu'au pH neutre (jusqu'à l'élimination totale de toute trace d'ions SO₄⁻²), séchée dans l'étuve à 105°C pendant une nuit, puis broyée et tamisée et mise dans un flacon à l'abri de l'humidité.

Il faut noter qu'avant chaque usage de la Maghnite-H⁺, cette dernière doit être séchée à une température de 105°C durant une nuit pour éliminer le maximum d'eau, vu le caractère physique hygroscopique de cette argile.

Purification des monomères :

1. Purification du Styène :

Le styrène ou le Phényléthylène est un monomère vinylique, de formule chimique C₈H₈, liquide visqueux, incolore. Il présente les caractéristiques physico-chimiques suivantes [1] :

monomère	Masse Molaire (g/mol)	Densité à 20°C (g/cm ³)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
Styrène	104.15	0.909	- 30.6	145.15

Le styrène commercial est pur à 99%, il est séché par le MgSO₄ avant chaque utilisation.

[1]. J-M. Sfeir, J-L. Vignes, Société Chimique de France, (2008).

2. Purification du tétrahydrofurane :

Le THF commercialisé a les caractéristiques suivantes [2,3].

monomère	Masse Molaire (g/mol)	Densité à 20°C (g/cm ³)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
THF	72,1	0,89	-108°C	66

Dans le cas de polymérisation cationique par la Maghnite-H⁺, la purification de THF n'est pas nécessaire. Cependant pour d'autres amorceurs, les acides protiques comme par exemple l'acide triflique (CF₃SO₂H), elle est nécessaire.

[2]. Tetrahydrofuran. - In: HSDB. NLM, (toxnet.nlm.nih.gov), (2010)

[3]. R.P. Pohanish, S.A. Greene, Wiley guide to chemical incompatibilities, 3rd Ed, 995, (2009).

Purification des solvants :

1. Le Méthanol :

On met 5g de Magnésium dans un ballon portant un réfrigérant à reflux sur lequel on adapte un tube de CaCl₂, on ajoute 0.5g d'iode et 75 ml de méthanol puis on chauffe jusqu'à ce que la couleur de l'iode disparaît complètement, ensuite on ajoute le méthanol et on porte le mélange à reflux, on distille directement Enfin, on récupère le méthanol dans un récipient sec et sous argon.

2. Le dichlorométhane :

CH₂Cl₂ est neutralisé par une solution d'hydrogène-carbonate de sodium HCO₃Na, puis sur CaH₂ sur lequel, il est distillé.

Méthodes de synthèse :

Synthèse du copolymère (St-bloc-THF) catalysée par la Maghnite-H⁺ :

Le mode opératoire pour la synthèse du copolymère (St-bloc-THF) est comme suit :

Dans un ballon de 100 ml, on introduit 70 (%) on mol du monomère styrène, on ajoute une quantité de Maghnite-H⁺ (10% en poids) qui a été séchée à l'étuve 105°C pendant toute une nuit, on laisse le mélange sous agitation pendant 2h à 0°C dans un bain de glace jusqu'à le mélange devient visqueuse. On ajout 30 (%) de THF sous agitation dans un bain de glace pendant 6h à 0°C.

Le produit obtenu est récupéré par filtration le solvant dichlorométhane CH_2Cl_2 pour extraire l'argile puis une précipitation dans le méthanol à froid.

Tableau : Conditions expérimentales de la synthèse du copolymère bloc (St-THF) catalysée par la Maghnite- H^+ :

St (%)	THF (%)	Catalyseur (%)	Température (°C)	Temps de La réaction (h)
70	30	10	0	6h

St : styrène

THF : Tétrahydrofurane.

Catalyseur : Maghnite- H^+ .

R(%) : Le rendement est calculé par une simple pesée selon l'équation :

$$R(\%) = (m_2/m_1) \cdot 100$$

m_1 = poids initial du monomère

m_2 =poids final du polymère

Techniques d'Analyses et de Caractérisations :

1. RMN¹H et RMN¹³C :

Les spectres RMN¹H et RMN¹³C ont été enregistrés sur un spectrographe BRUCKER A.M.300 MHz de FT au niveau du laboratoire de chimie des polymères (LCP), à l'université Es-Senia Oran.

Cette méthode nous a permis d'identifier les produits obtenus, les mesures ont été prises dans le chloroforme deutérié CDCl_3 , en utilisant comme référence interne le tétraméthylsilane (TMS).

2. Infra Rouge:

Le spectre infrarouge est enregistré sur spectrophotomètre au niveau du laboratoire de chimie des polymères (LCP), à l'université Es-Senia Oran.

Cette méthode nous a permis d'observer les bandes de vibration des principaux groupements fonctionnels des polymères et copolymères obtenus.les mesures ont été prises dans le dichlorométhane dans une gamme entre $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

Résumé :

Dans ce travail, la copolymérisation cationique est une nouvelle méthode de synthèse des copolymères à base de styrène et de THF a été mise en œuvre en utilisant un catalyseur solide écologique recyclable à base d'argile appelé Maghnite- H^+ . Ce catalyseur a remplacé des amorceurs qui posent des problèmes de stockage ou de corrosion et polluent l'environnement.

Le styrène 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. Le styrène est un monomère très réactif se polymériser par voie cationique.

L'étude cinétique de la synthèse du poly (styrène-b-THF) nous a permis de connaître l'évolution du rendement avec des conditions de réactions différentes telle que la quantité de catalyseur les rapports molaires, la température, le temps.

L'utilisation des techniques de caractérisation telles que RMN- 1H et RMN- ^{13}C , IR pour confirmer l'obtention de copolymères poly (styrène -b- THF) par voie cationique, et proposer le mécanisme pour cette réaction.

Mots clés : copolymérisation cationique, copolymère à bloc, catalyseur : La maghnite- H^+ , le styrène, le THF.

Abstract:

In this work, cationic copolymerization is a new method of synthesizing styrene-THF-based copolymers was implemented using an environmentally friendly recyclable clay-based solid catalyst called Maghnite- H^+ . This catalyst has replaced initiators, which cause storage or corrosion problems and pollute the environment.

Styrene is one of the most studied and widely used monomers because its polymerization represents a model for chain polymerization in general. Styrene is a very reactive monomer that polymerizes cationically.

The kinetic study of the synthesis of poly (styrene-b-THF) allowed us to know the evolution of the yield with different reaction conditions such as the amount of catalyst, molar ratios, temperature, and time.

The use of characterization techniques such as 1H -NMR and ^{13}C -NMR, IR to confirm the obtaining of poly (styrene-b-THF) copolymers by the cationic route, and to propose the mechanism for this reaction.

Keywords: cationic Copolymerization, block copolymer, catalyst: maghnite- H^+ , styrene, THF

الملخص:

في هذا العمل تعد البلمرة المشتركة الكاتيونية طريقة جديدة لتركيب البوليمرات المستندة إلى ستيرين-THF باستخدام محفز صلب قابل لإعادة التدوير وصديق للبيئة يسمى $Maghnite-H^+$. هذا المحفز حل محل البادئات التي تحل مشاكل التخزين أو التآكل والملوثات البيئية.

الستيرين هو واحد من المونومرات الأكثر دراسة والأكثر استخداماً لأن البلمرة تمثل نموذجاً لسلسلة البلمرة بشكل عام. الستيرين هو مونومر شديد التفاعل يتبلر كاتيونياً.

سمحت لنا الدراسة الحركية لتخليق بولي (ستيرين-ب-THF) بمعرفة تطور المحصول بظروف تفاعل مختلفة عن كمية المحفز والنسب المولية ودرجة الحرارة والوقت.

استخدام تقنيات التوصيف مثل 1H NMR و ^{13}C NMR و IR لتأكيد الحصول على بوليمرات بولي (ستيرين-ب-THF) مشتركة بالطريق الموجبة، ولاقتراح آلية هذا التفاعل.

الكلمات المفتاحية: بلمرة مشتركة كاتيونية، كتلة بوليمر مشترك، محفز: $Maghnite-H^+$ ، ستايرين، THF.