

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saida



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de chimie

mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En chimie

Spécialité : chimie organique

Thème

HOMOPOLYMERISATION, COPOLYMERISATION ET MODIFICATION CHIMIQUE DE L'EPICHORIDRINE SYNTHÈSE ET CARACTERISATION

Présenté par :

- Mlle : AOUIMEUR MERIEM

Soutenu le :29/06/2022

Devant le jury composé de :

Présidente	Mme. MILOUDI SAFIA	MCA Université Saida
Examinatrice	Mme. BOUTALEB NADIA	MCA Université Saida
Examinatrice	Mme. AYAT MOULKHEIR	MCA Université Saida
Rapporteur	Mme. CHABANI MALIKA	MCA Université Saida

Année universitaire 2021/2022



Dédicaces

Dédicaces

Je dédie ce travail

A mon père le grand homme pour sa patience, sa confidentialité et son courage.

IL trouve ici le résultat de longue année de sacrifices et de privation pour m'aider à avancer dans la vie

Puisse dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi

A **ma mère** : la source et le symbole d'amour pour sa bonté, sa générosité et ses prières tout au long de ma vie

A mes frères **Ismail** et **Amine** et ma sœur **Rekia** et mon fiancé mokhtar abi Bader tahraoui mon ami **BENSIRA Mehdi**

A mes petits princes (**Wail et Annas**) : la source de de bonheur

A decorative border with a repeating floral pattern in a reddish-brown color, framing the entire page.

Remerciements

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'université **Dr Moulay Tahar Saida** sous la direction de Madame **CHABANI MALIKA**. Elle a dirigé ce travail avec beaucoup de compétence et de qualité humaine. Ses connaissances et ses excellents conseils m'ont été précieux. Je tiens à la remercier sincèrement et lui exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance pour, sa disponibilité, sa confiance, Son expérience qui ont permis l'accomplissement de ce travail.

Je suis très honorée par Madame **MILOUDI SAFIA** D'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Je la pris de croire à ma profonde gratitude.

Je remercie vivement Madame **BOUTALEB NADIA** Pour avoir bien voulu faire partie du jury.

Mes remerciements vont aussi à Mademoiselle **AYAT MOULKHEIR** pour avoir voulu juger ce travail.

Je tiens à remercier toute la promotion de chimie organique et mes amis, qui m'ont permis de passer des moments très agréables, sympathiques et enrichissants.

Je remercie en fin tous ceux qui m'ont apporté aide et conseils pendant tout mon travail et en particulier **BENSIRA MEHDI** je remercie en fin tous ceux qui m'ont apporté aide et conseils pendant tout mon travail..

Abréviation

BT :	Bentonite.
CEC :	Capacité d'échange cationique.
ECH :	Epichlorhydrine.
EG :	Ethylène glycole
Gly :	Glycérole
OE :	Oxyde d'éthylène.
FT-IR:	Transformée de Fourier en Infrarouge.
Magh :	Maghnite
Mag-H⁺ :	Maghnite activé par l'acide.
MMT:	Montmorillonite.
PECH :	Polyépichlorhydrine.
POE :	Poly (oxyde d'éthylène).
ppm :	partie par million.
RMN-¹H :	Résonance Magnétique Nucléaire.
t :	temps
T°:	Température.
Tamb:	Température ambiante.
T-O-T :	Tétrahydrique-Octahydrique-Tétrahydrique.

Listes des tableaux		
Tableau 1	Conditions expérimentales de la polymérisation EPCH avec la Maghnite-H+ (0.25M), en masse, à Température ambiante ,Temps 24h	22
Tableau 2	Effet de la quantité de la Maghnite-H+ sur le rendement	25
Tableau 3	Conditions opératoires de la Copolymérisation de l'épichlorhydrine avec le POE ₂₀₀₀ et POE ₆₀₀₀	27
Tableau 4	Conditions opératoires de la synthèse du PECH greffé par le phénol	37
Tableau 5	Conditions opératoires de la synthèse du PECH greffé par EG	36
Tableau 6	Conditions opératoires de la synthèse du PECH greffé par GLY	37

Listes des figures		
Figure 1	Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite. [11, 12]	17
Figure 2	Structure de la Maghnite-H+	18
Figure 3	Argile gonflante	19
Figure 4	Spectre IR du monomère l'ECH (SDBS)	23
Figure 5	Spectre IR FT- de Homopolymère PECH.	23
Figure 6	Evolution du rendement en fonction de la quantité de Mghnite -H+	25
Figure 7	Spectre IR-TF de l'homopolymère (PECH).	28
Figure 8	Spectre IR-TF du (ECH -CO-POE ₆₀₀₀)	28
Figure 9	Spectre RMN 1H du copolymère (ECH -CO-POE ₆₀₀₀)	29
Figure 10	Spectres IR-TF du PECH greffé par le phénol	33
Figure 11	Spectre RMN-1H du phénol (SDBS)	34
Figure 12	Spectre RMN-1H du PECH dans le CDCl ₃ [3]	35
Figure 13	Spectre RMN-1H du PECH greffé par le phénol dans le CDCl ₃	35
Figure 14	Spectre IR-TF du PECH greffé par l'éthylène glycol	37
Figure 15	Spectre IR-TF du PECH greffé par le glycérol	38
Figure 16	Spectre RMN-1H du PECH greffé par l'éthylène glycol dans le CDCl ₃	40
Figure 17	Spectre RMN-1H du PECH greffé par le glycérol dans le CDCl ₃ .	40

Résumé

Le mémoire porte d'une part, sur la polymérisation de l'épichloridrine (ECH), et d'autre part, sur la copolymérisation du ECH avec le POE₂₀₀₀ ET POE₆₀₀₀, dans des conditions douces, en utilisant une argile comme catalyseur hétérogène vert appelé Maghnite -H⁺. Cette dernière est un solide naturel abondant, peu coûteux et recyclable. Les structures de l'homopolymère et du copolymère synthétisés, sont confirmées par différentes méthodes d'analyses telles que la RMN¹H, IRTF. Dans un autre volet, une étude sur l'effets de la quantité de catalyseur a été appropriée. En outre, la poly ECH possède la particularité de contenir un groupement Chloroethoxy qui nous a permis d'obtenir des polymères greffés par substitution de son chlore par des alcools. Les polymères greffés sont caractérisés par la RMN¹H, et IR-TF

Mots clés : Epichloridrine, Polymérisation cationique, Maghnite -H⁺, Polymères greffés.

Abstract

The thesis focuses on the one hand, on the polymerization of epichloridrine (ECH), and on the other hand, on the copolymerization of ECH with POE₂₀₀₀ and POE₆₀₀₀, under mild conditions, using a clay as a heterogeneous catalyst. Green called Maghnite –H⁺. The latter is an abundant natural solid, inexpensive and recyclable. The structures of the synthesized homopolymer and copolymer are confirmed by different analysis methods such as NMR-¹H, IR-TF. In another part, a study on the effects of the quantity of catalyst was appropriate. In addition, poly ECH has the particularity of containing a Chloroethoxy group, which has enabled us to obtain graft polymers by substituting its chlorine with alcohols. The graft polymers are characterized by NMR-¹H, and IR-TF

Keywords: Epichloridrine, Cationic polymerization, Maghnite –H⁺. Graft polymers.

ملخص

تركز الأطروحة على بلمرة الإبيكلوريدين (ECH) ، ومن ناحية أخرى ، على البلمرة المشتركة لـ ECH مع POE 2000 و POE 6000 ، في ظل ظروف معتدلة ، باستخدام الطين كمحفز غير متجانس. الأخضر يسمى Maghnite -H⁺ هذا الأخير مادة صلبة طبيعية وفيرة وغير مكلفة وقابلة لإعادة التدوير. تم تأكيد هياكل البوليمر المتجانس المركب والبوليمر المشترك من خلال طرق تحليل مختلفة مثل H¹NMR و IR-TF. في جزء آخر ، كانت دراسة آثار كمية المحفز مناسبة. بالإضافة إلى ذلك ، يتميز poly ECH بخصوصية احتوائه على مجموعة Chloroethoxy التي مكنتنا من الحصول على بوليمرات الكسب غير المشروع عن طريق استبدال الكلور بالكحول. تتميز بوليمرات الكسب غير المشروع بـ IR-TF و NMR-¹H.

الكلمات المفتاحية : Epichloridrine ، البلمرة الموجبة، Maghnite -H⁺، Graft polymers.

Introdction generale	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Introduction	2
I.2. Méthodes de synthèse de polymère	2
I.3. Généralités sur la polymérisation cationique	2
I.4. Synthèse de polymères par voie cationique	4
I.5. Polymérisation par ouverture de cycle	5
I.5.2. Polymérisation cationique par ouverture de cycle	6
I.5.3. Polymérisation cationique des éthers cycliques	6
I.5.4. Polymérisation cationique de l'épichlorhydrine :	6
I.6. Mécanisme de polymérisation de l'épichlorhydrine en catalyse homogène	7
I.7. Copolymérisation cationique	8
I.7.1 Copolymères statistiques	9
I.7.2. Copolymères alternés	9
I.7.3. Copolymères greffés	9
I.7.4. Copolymères à blocs	9
CHAPITRE II. Homopolymerisation et copolymerisation de Epichlorhydrine avec POE2000 et POE6000 catalysée par la maghnite-H	
II.1. Introduction	14
II.2. Les catalyseurs hétérogènes	14
II.3 Généralités sur les argiles	14
II.3.1.Les sméctites	15
II.3.1.1. La bentonite :	16
I.3.1.2. La montmorillonite	16
II.4. Les propriétés physico-chimiques des argiles :	17
II.4.1. Capacité d'échange cationique	17
II.4.2. Hydratation et gonflement des argiles	18
II.5. Modification des argiles	19
II.6. Polymérisation cationique par les argiles	19
II.6.1. Polymérisation Catalysée par la Maghnite -H ⁺	20
II.6.1.1. Activation de la Maghnite	20

II.6.1.2. Polymérisation cationique de l'épichlorhydrine par la Maghnite H ⁺	21
II.7. Mécanisme probable	26
II.8. Copolymérisation de l'épichlorhydrine avec le POE2000 et le POE6000 catalysée par la Maghnite-H ⁺	27
II.8.1. Description des expériences	27
II.9. Caractérisation du produit obtenu	28
II.9.1. Analyse par IR-TF	28
II.10. Conclusion	30
Références bibliographique	
CHAPITRE III. Modification chimique de la polyepichlorhydrine avec différents alcools	
III.1. Introduction	32
III.2. Modification chimique d'un polymère	32
III.3. Modification chimique du Polyepichlorhydrine par greffage	32
III.4. Modification chimique du PECH par greffage du phénol	33
III.5. Caractérisation des produits synthétisés	33
III.5.1. Identification par Infrarouge IRTF	33
III.5.2. Identification par RMN ¹ H	34
III.6. Modification chimique du polyepichlorhydrine par greffage de l'éthylène glycol et du glycérol	36
III.7. Caractérisation des produits synthétisés	37
III.8. Conclusion	41
Références bibliographique	42
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	
ANNEXE	
V.1 Partie expérimental	44
V.1.1 Préparation de catalyseur	44
V.2.1 L'épichlorhydrine	44
V.3 Propriétés physiques des solvants	44
V.3.1 Le Méthanol	44
V.3.2 Le Dichlorométhane	45
V.4 Synthèse des polymères	45

4.1. homopolymérisation de ECH en présence de la magh-H ⁺	45
V.4.2. Copolymérisation de ECH avec le POE 2000 et POE 6000 par la Magh-H ⁺	45
V.4.3. Modification chimique du PECH par le phénol, éthylène glycol et le glycérol	104
V.5.1 Analyse Infra Rouge (IR)	
V.6 Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire RMN ¹ H	
Références bibliographiques	49



Introduction générale

Introduction

Les éthers cycliques sont des produits utilisés non seulement dans le domaine de la recherche scientifique mais également pour une grande variété d'applications industrielles, en particulier dans l'industrie automobile [1] et électrolyte [2-3]

Parmi les produits les plus utilisés en industrie, l'épichlorhydrine qui présente la particularité de posséder un groupement fonctionnel, le Chloro-éthoxy, qui offre des possibilités extrêmement variées de modification chimique et d'encrage d'autres groupements fonctionnels par substitution du chlore.

Cependant, ces modifications font appel à des conditions, parfois extrêmes, telles que des températures et des catalyseurs et des solvants toxiques.

Ainsi, l'objectif de cette étude est d'utiliser une argile naturelle comme catalyseur appelé « Maghnite » [4]. L'intérêt de celle-ci est, d'une part, sa capacité de résoudre des problèmes d'ordre écologiques et économiques et d'autre part, son utilisation dans des conditions douces, moins nocives et qui obéissent à quelques principes de la chimie verte. En effet, les réactions de polymérisation de l'EPCH sont faites à température ambiante.

Les objectifs que nous nous sommes fixés pour mener à bien ce travail s'articulent autour de trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous nous sommes intéressés à une étude bibliographique exhaustive sur les différents travaux effectués sur la polymérisation, la copolymérisation en particulier de EPCH avec le POE₂₀₀₀ et le POE₆₀₀₀

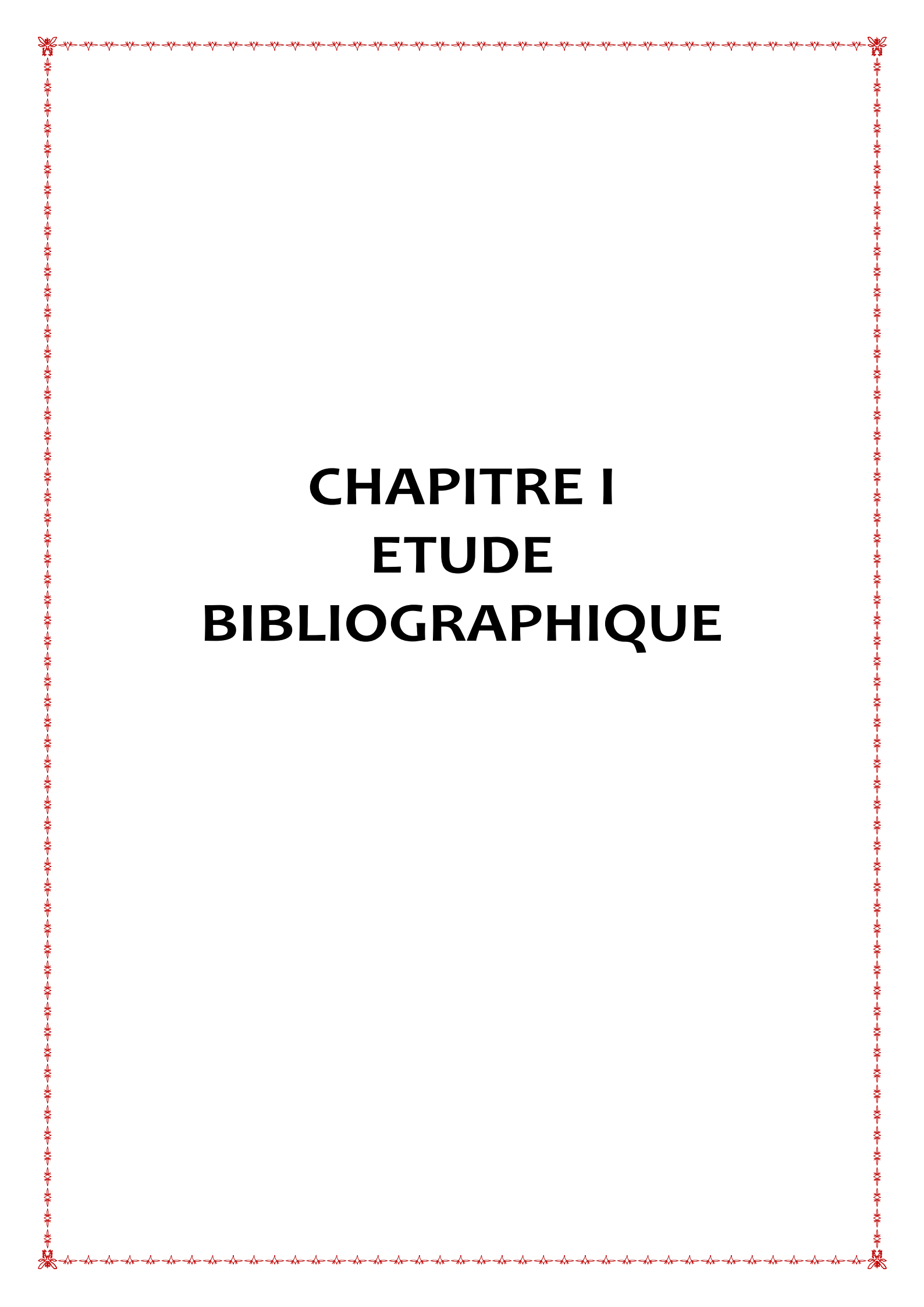
Le deuxième chapitre est consacré, dans une première partie à une brève étude bibliographique sur les argiles et en particulier la Maghnite-H⁺, et dans une seconde partie, à la synthèse et la caractérisation du poly EPCH catalysée par la Maghnite-H⁺, et dans une troisième partie, on s'intéresse à la copolymérisation et la caractérisation du PEPCH avec le POE et l'effet de la quantité de catalyseur sur la réaction de copolymérisation.

Le troisième chapitre a pour objectif la modification chimique du poly(EPCH) avec différents alcools en vue d'obtention de polymères greffés.

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale.

Références bibliographique :

- [1] J. A. Reina, A. Serra, V. Cádiz, Makromol. (1996).Chem. Phys., 197, 3001.
- [2] O. Nuyken, W. Latterman, G. Dannhorn, R. Vogel, Makromol. (1992).Chem., 193, 1057.
- [3] J. M. Frechet, J. Org. Coat. Plast. (1980). Chem. Prepr., 42,268.
- [4] M.Belbachur, A.Bensaoula. (2003). 20030069446.April 10,.



CHAPITRE I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

La polymérisation est une technologie qui permet de produire des matériaux complexes dotés de propriétés variées et distinctes à partir de matériaux simples. Ces polymères sont combinés par multiples techniques pour donner des matériaux plus complexes et plus distinctifs. La recherche dans ce domaine développe constamment ce qui est le meilleur pour l'environnement.

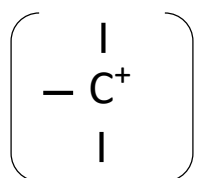
I.2. Méthodes de synthèse de polymère

L'orientation vers une polymérisation anionique, cationique ou radicalaire est fonction du caractère électro-donneur ou électro-attracteur des substituants du groupement fonctionnel, de l'encombrement stérique et des possibilités de stabilisation par mésomérie du centre actif créé. Un polymère donné peut être obtenu suivant différents types de polymérisations mais les caractéristiques du matériau final seront fonction du type de polymérisation choisi. [1]

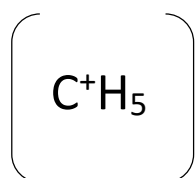
I.3. Généralités sur la polymérisation cationique

La polymérisation cationique est une réaction en chaîne pour laquelle le site réactionnel est un ion (centre actif), qui possède une charge électrique positive sur un ou plusieurs atomes de carbone (généralement associés à un contre-ion négatif) ou bien constitués d'une liaison fortement polarisée, réagissant avec des molécules de monomères. Les principaux types [2] de centres actifs sont:

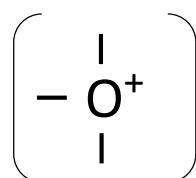
Les ions:



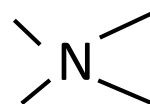
Carbénium



Carbonium



Oxonium



Aziridinium

La polymérisation cationique peut donc être considérée, comme la réaction d'un acide (centre actif), avec une base qui est le monomère. L'électroneutralité de l'espèce électrophile est obtenue par la présence d'un contre-ion dont la nature est déterminée par le système d'amorçage employé [3].

I.4. Synthèse de polymères par voie cationique

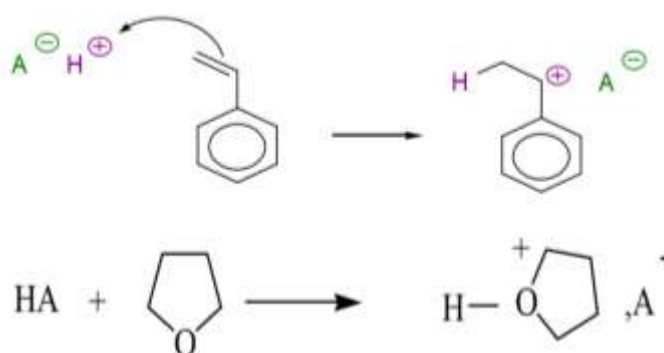
La polymérisation cationique de monomères vinyliques et hétérocycliques peut avoir lieu en masse ou en solution en utilisant des solvants halogénés polaires (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$...) et comme en polymérisation anionique, le milieu réactionnel doit être anhydre donc la polymérisation doit être réalisée sous atmosphère inerte (azote, argon). La réaction de polymérisation cationique comporte trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. On peut provoquer la polymérisation cationique des monomères vinyliques et hétérocycliques en utilisant les mêmes amorceurs. [4]

I.4.1. Amorceurs utilisés en polymérisation cationique

Les amorceurs sont généralement de puissants accepteurs d'électrons, les plus utilisés sont:

I.4.1.1. Acides de Bronsted

Les acides de Bronsted sont des substances génératrices de protons. Ces acides sont de bons amorceurs de la polymérisation cationique des monomères vinyliques [5] ou hétérocycliques, les plus utilisés sont les acides minéraux forts [6,7,8] tels que : l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide perchlorique (HClO_4), l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'acide trifluorométhane sulfonique (acide triflique : $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), l'acide trifluoroacétique (CF_3COOH) et l'acide fluorosulfonique (FSO_3H) ... L'amorçage a lieu par protonation du monomère.



I.4.1.2. Acides de Lewis

Parmi les acides de Lewis contenant le fluor, BF_3 est souvent le plus utilisé comme amorceurs dans la polymérisation cationique par ouverture de cycle.

Ceci est dû partiellement à l'action de BF_3 qui forme un complexe stable bien défini avec les éthers [9]. Par exemple la polymérisation de l'épichlorhydrine par BF_3 (Fig.1) [10].

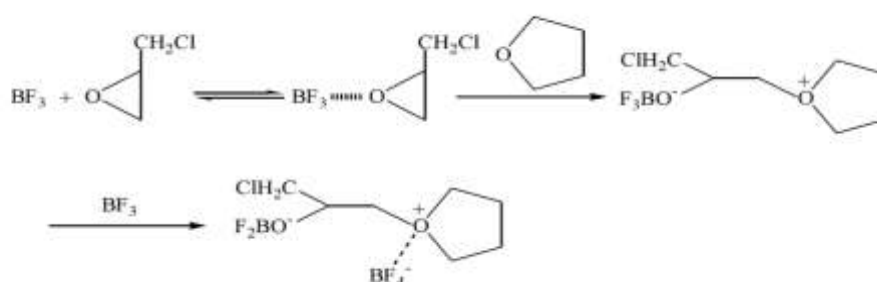


Figure 1: la polymérisation de l'épichlorhydrine par BF_3 [10].

I.5. Polymérisation par ouverture de cycle

I.5.1. Introduction

La polymérisation par ouverture du cycle est l'une des plus anciennes méthodes de synthèse des polymères.

Les monomères polymérisables par ouverture du cycle, sont nombreux tels que les hétérocycles, particulièrement les éthers cycliques, qui constituent une gamme de monomères encore incomplètement utilisée actuellement [11].

En effet, si l'on écarte le cas des résines époxydes largement développées pour la synthèse de systèmes thermodurcissables, seuls quelques-uns des monomères issus de cette famille sont utilisés industriellement. Il s'agit principalement des oxydes d'éthylène et de propylène et du tétrahydrofurane (THF) [12].

I.5.2. Polymérisation cationique par ouverture de cycle

En plus de la polycondensation et la polymérisation en chaîne, il existe une autre méthode de polymérisation ; il s'agit de la polymérisation par ouverture de cycle de monomères cycliques [13-16] de types acétals, éthers, amide (lactame), ester (lactone), imino éthers et siloxane. . Cette polymérisation est utilisée en particulier pour l'oxyde d'éthylène. Ainsi en 1863 Wurtz [17] a obtenu des oligomères par ouverture de cycle de l'oxyde d'éthylène $-(CH_2CH_2O)_n-$.

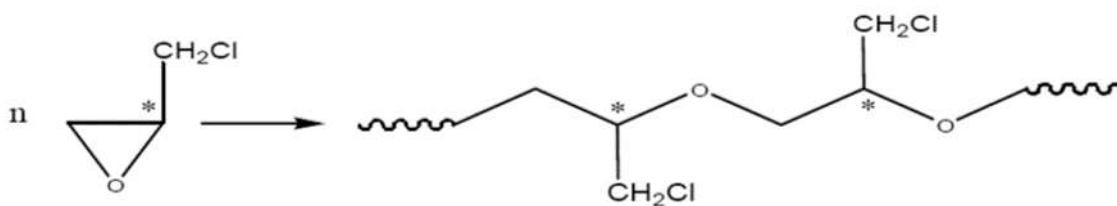
I.5.3. Polymérisation cationique des éthers cycliques

Les amorceurs utilisés en polymérisation cationique des éthers cycliques sont généralement les mêmes que ceux employés pour les monomères vinyliques. L'amorçage peut avoir lieu par protonation, alkylation ou acylation du monomère (Schéma 1 Les amorceurs sont des composés électrophiles, dont des halogénures inorganiques (BF_3 [18], $SnCl_2$ [19]), des composés organométalliques ($Al(CH_3)_3$ [20], complexes de type Salen [21]...), des acides de Bronsted (protoniques) (HCl , H_2SO_4 [22], CF_3SO_3H [23]1, $HClO_4$,...) seuls ou activés par un acide de Lewis, ($AlCl_3$, $BF_3 \cdot OEt_2$, $TiCl_4$, etc.) ou encore des sels organiques (R_3O^+) [24].

I.5.4. Polymérisation cationique de l'épichlorhydrine :

L'épichlorhydrine est très important par le fait que c'est un agent chimique utilisé principalement dans la fabrication des résines époxydes et du glycérol synthétique. Elle est employée également dans la production des élastomères, traitement des eaux et dans l'industrie des produits pharmaceutiques et cosmétiques .

Le poly (Epichlorhydrine) est obtenu par polymérisation par ouverture de cycle d'épichlorhydrine généralement par voie cationique. Son hydrophile lui confère un intérêt très important sur le plan industriel, car le poly (épichlorhydrine), ainsi ces copolymères sont utilisés comme des élastomères. Conserve sa flexibilité même à basse température. Il possède une bonne résistance chimique aux carburants, aux huiles, à l'ozone et à la chaleur. [25].

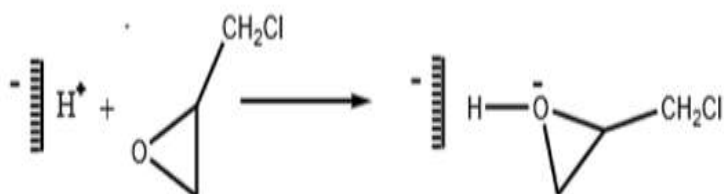


Épichlorhydrine

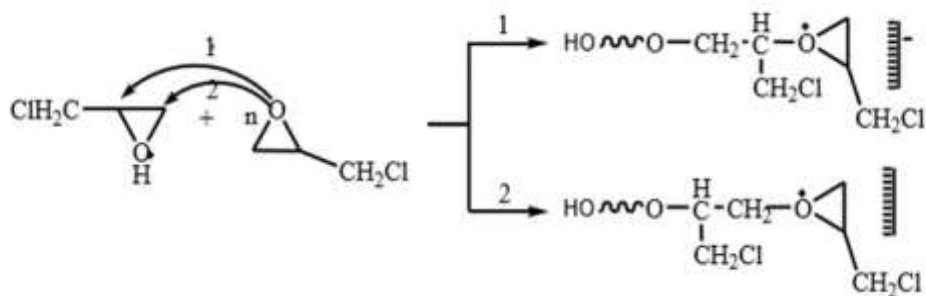
polyépichlorhydrine

I.6. Mécanisme de polymérisation de l'épichlorhydrine en catalyse homogène

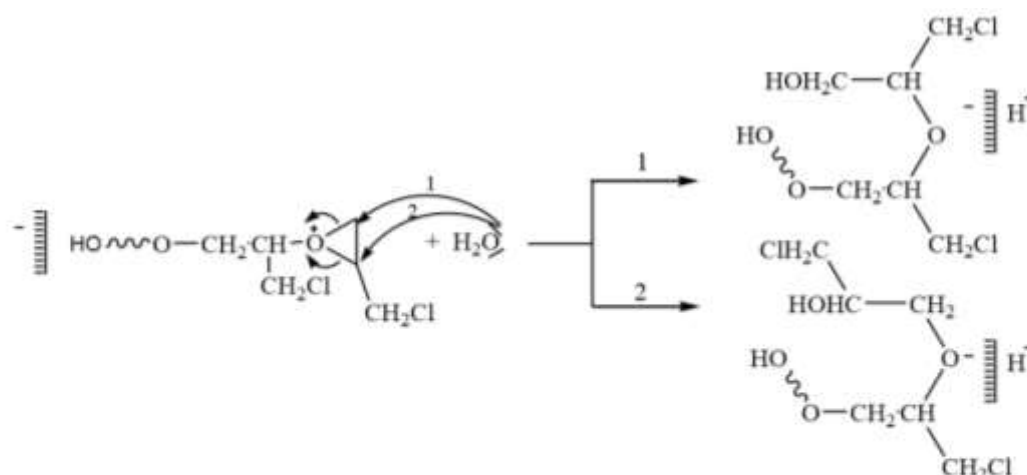
Initiation :



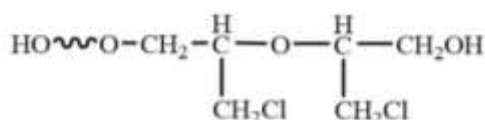
Propagation



Terminaison:



Voie 1:



Voie 2:



1.7. Copolymérisation cationique

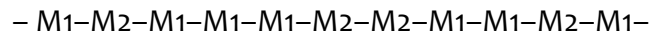
Tout polymère possédant deux unités de répétition différentes, est appelé un copolymère. La répartition des unités de répétition les unes par rapport aux autres permettent de définir différents types de copolymères [26], qui possèdent des propriétés et caractéristiques mécaniques, chimiques et physiques intermédiaires entre celles des homopolymères correspondants.

Ces propriétés dépendent de la nature des monomères, leurs propriétés respectives dans la macromolécule, la répartition des séquences dans la chaîne, et les proportions des monomères constitutifs. Le changement de la nature et des proportions relatives des unités monomères d'un copolymère, permet la synthèse d'un grand nombre de produits, et conduit aussi à un ensemble prévisible de propriétés physiques, mécaniques et chimiques. [27]

La répartition des unités de répétition les unes par rapport aux autres permet de définir différents types de copolymères.

I.7.1 Copolymères statistiques

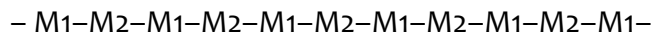
Ce sont des copolymères dont les unités monomères M1 et M2 sont réparties statistiquement et de façon aléatoire le long de la chaîne.



Ils sont désignés par poly (M1- co -M2).

I.7.2. Copolymères alternés

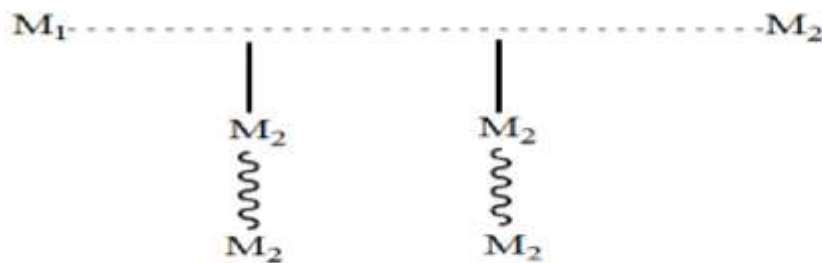
Ce sont des copolymères dont les unités monomères M1 et M2 se succèdent régulièrement



Ils sont désignés par poly (M1 - alt -M2).

I.7.3. Copolymères greffés

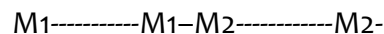
Le copolymère est formé par une chaîne poly M1 (Appelée tronc) contenant des ramifications d'un polymère de nature différente poly M2 (appelée greffon).



Ils sont désignés par poly (M1 - g -M2)

I.7.4. Copolymères à blocs

Ce sont des copolymères formés par des enchaînements de séquences poly M1 et poly M2.



Ils sont désignés par poly (M1-b-M2).

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. [28]

Références bibliographique :

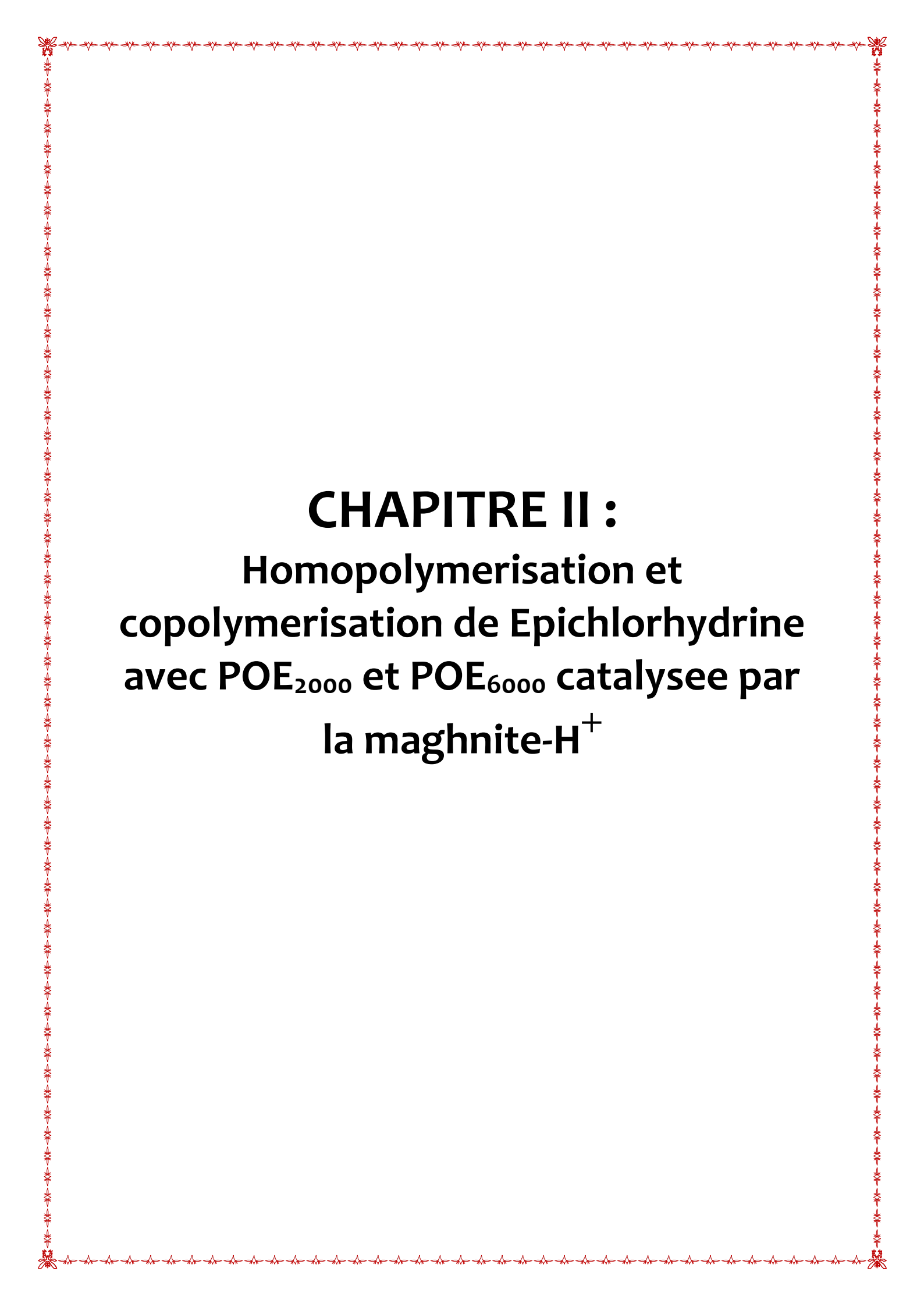
- [1]. Lakhdar, Youcef. (2016). ETUDE DE LA STABILITE ET DE LA DEGRADATION DE POLYMERES ET MELANGES DE POLYMERES A BASE DE STYRENE. Diss. Université Mohamed Khider-Biskra,.
- [2] Kahane, A., & Tigrine, Y. (2017). Etude des polymères synthétiques (Doctoral dissertation, UMMTO).
- [3] Gautier, C. (2006). Développement de supports polythiophène conducteurs pour l'immobilisation d'ADN, la détection électronique de l'hybridation et la libération locale de gènes (Doctoral dissertation, Université du Maine).
- [4]. Amine, Mr AMAIEUR Mohamed (2012). SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE COPOLYMERES GREFFES AMPHIPHILES. Diss. Université d'Oran,.
- [5]. Limbo Wu, Dan Cao, Yuan Huang and Bo-Geng Li. (.2008). "Poly(l-lactic acid)/SiO₂ nanocomposites via in situ melt poly-condensation of l-lactic acid in the presence of acidic silica sol: Preparation and characterization». *Polymer*, Vol 49, P: 742 .
- [6]. A. Schopp, A.P. De Sousa Delgado, R. Cherif-Cheikh, B. Martín-Vaca, D. Bourissou. J. (2010). *Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48, Issue 4, 959–965.
- [7]. N. Susperregui, D. Delcroix, B. Martín-Vaca, D. Bourissou, and L. Maron. J. (2010). *Org. Chem.*, 75 (19), pp 6581–6587.
- [8]. D. Delcroix, B. Martín-Vaca, D. Bourissou and C. Navarro. (2010). *Macromolecules*, 43 (21), pp 8828–8835,
- [9]. Penczek S., (2000). Cationic Ring-Opening Polymerization (CROP) Major Mechanistic Phenomena, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 38, 1919–1933,
- [10]. Brzezinska K., Chwialkowska W., Kubisa P., Matyjaszewski K., Penczek, S., 1977. Ion Trapping in Cationic Polymerizations, *Makromol. Chem.*, 178, 2491.
- [11]. C. Pan, Y. Xu. *J. Polym. Sci.* 2000.

- [12]. B.D. Hook, J.Briggs, R. M.Campbell, W. J.Kruper, D.J.Schreck, R.D.Varjian, J.G. 2007.Hippler. US. Patent US.
- [13]. S.Penczek, P. Kubisa et K. Maltyszewsk Adv. (1986). Pol. Sci, 37:1,
- [14]. S. Penczek, P. Kubisa et K. Maltyszewski (1993). "Cationic Ring- Opening polymerization" (D.J.Brunelle, ed.), Hanser Publisher, Munich,
- [15]. S. Penczek, P. Kubisa et K. Maltyszewski (1985). "Cationic Ring Opening polymerization Synthetics applications", Adv. Polym. Sci 68/69: 1,
- [16]G. Allen et J.C. Bevington eds., Comprehensive Polymer Science, (1989). Vol.3. Part 1, Pergamon Press, Oxford,
- [17]. A. Wurtz Ann . (1863)chim.Phys., 69,330-334,
- [18]. Worsfold, D. J.; Eastham, A. M. J., Am. Chem. Soc., 79, 900-902, 1957. 4
- [19].Worsfold, D. J.; Eastham, A. M. J., Am1957.. Chem. Soc., 79, 897-899,
- [20].Colclough R. O., Geoffrey G., Jagger A. H., J. 1960.Polym. Sci., 48, 273-278,
- [21]. Jegier J. A., Munoz-Hernandez M.-A., Atwood, D. A., J. 1999.Chem. Soc., Dalton Trans., 2583-2587,
- [22]. Yamashita Y., Iwao K., Ito K., 1979. Polym. Lett., 17, 1,
- [23]. Robinson I. M., Pruckmayr G., 1979. Macromolecules, 12, 1043,
- [24]. Dreyfuss M.P. J., Macromol. Sci. Chem. Part A, 9, 729-743, 1975
- [25]. M. Carrera et coll Matériaux polymères, (1999). DUNOD, Paris,

[26]. W. Ring, I. Mita, A. D. Jenking et N. M. Bikales Pure Appl. (1985). Chem., 57, 1427,

[27]. Leslie Howard Sperling. . (2006). "Introduction to physical polymer science 4th ed".John wiley & sons

[28]. D. C. Allport et W. H. James Eds., , (1973) "Block copolymers", Halsted Press (WILEY), NEW YORK



CHAPITRE II :
Homopolymerisation et
copolymerisation de Epichlorhydrine
avec POE₂₀₀₀ et POE₆₀₀₀ catalyseé par
la maghnite-H⁺

II.1. Introduction

Une variété de catalyseurs est utilisée dans la polymérisation cationique par ouverture de cycle des éthers, parmi ceux-ci les argiles telles que la Maghnite, une argile de type montmorillonite, l'objectif de ce travail est d'élucider le mécanisme de homopolymérisation par ouverture de cycle de l'épichlorhydrine et sa copolymérisation avec le POE (2000 et 6000), catalysée par la Maghnite- H+.

II.2. Les catalyseurs hétérogènes

Un catalyseur hétérogène est généralement un catalyseur qui se trouve à l'état solide qui est différente de celle des réactifs. ce type de catalyse est extrêmement important 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 . [1]

II.3 Généralités sur les argiles :

Le terme « Argile » désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$). La particule argileuse à un comportement particulier vis à vis de l'eau, elle est colloïdale, se disperse, gonfle et absorbe de l'eau.

L'argile trouve son utilisation dans plusieurs domaines [2-4] : la fonderie, l'industrie des détergents, le forage des puits pétroliers, la purification des huiles alimentaire et industrielle, la décoloration des sucres, l'industrie du papier, l'alimentation animale et dans le domaine de la pharmacie et du cosmétique. Récemment l'argile trouve son application comme catalyseur très efficace dans le cracking du pétrole, et dans la synthèse organique et minérale [5,6].

Les Principaux composants de l'argile sont :

- Minéraux argileux (phyllosilicates) dominants.
- Gibbsite (oxyde d'aluminium).
- Quartz, jusqu'à 30% de la roche.
- Oxydes et hydroxydes de fer
- Sulfure de fer (pyrite).
- Carbonate

II.3.1. Les sméctites :

Les smectites, regroupe des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques en cadrant une couche octaédrique (T-O-T). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite et la bentonite, D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature des cations échangeables [7]. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace inter-foliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature des cations hydratés [8]. L'appellation de ces argiles par « argiles gonflantes » vient de cette propriété d'hydratation des espaces inter-foliaires. La capacité d'échange cationique des smectites est élevée 0,85 à 1,60 milliéquivalents par gramme d'argile [9].

II.3.1.1. La bentonite :

Le terme bentonite provient du nom Ford – Benton (Wyoming, Etats – Unis). Cependant le premier gisement de bentonite fut découvert en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France), qui donne l'appellation de montmorillonite à la principale composante de cette argile.

Les bentonites sont utilisées dans différents domaines : boues de forage, absorption des huiles et graisses (dégraissage), liant pour les aliments du bétail, pharmacie (excipient, pansements gastro – intestinaux,), cosmétiques, fonderie, etc. ... Ces argiles sont soumises à des préparations et/ou des transformations adaptées aux exigences de leur utilisation. A l'état naturel, la bentonite est sodique ou calcique (ions compensateurs Na⁺ ou Ca²⁺).

II.3.1.2. La montmorillonite

Parmi les minéraux argileux, la montmorillonite a attiré le plus d'attention. C'est une argile de couleur blanche, est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique.

La formule chimique générale correspondante à une maille cristalline d'une smectite est selon L. Gorgen. [10] :



où :

- les crochets désignent des éléments en coordination tétraédrique,
- les parenthèses désignent des éléments métalliques en coordination octaédrique,
- M symbolise un métal autre qu'Al, Fe, Mg,
- x est la charge négative de structure, compensée par des cations C de charge z.

La structure cristalline de la montmorillonite est représentée par la prise en compte de deux feuillets. Le feuillet est constitué par l'association de deux couches tétraédriques disposées de façon à laisser entre elles une couche octaédrique

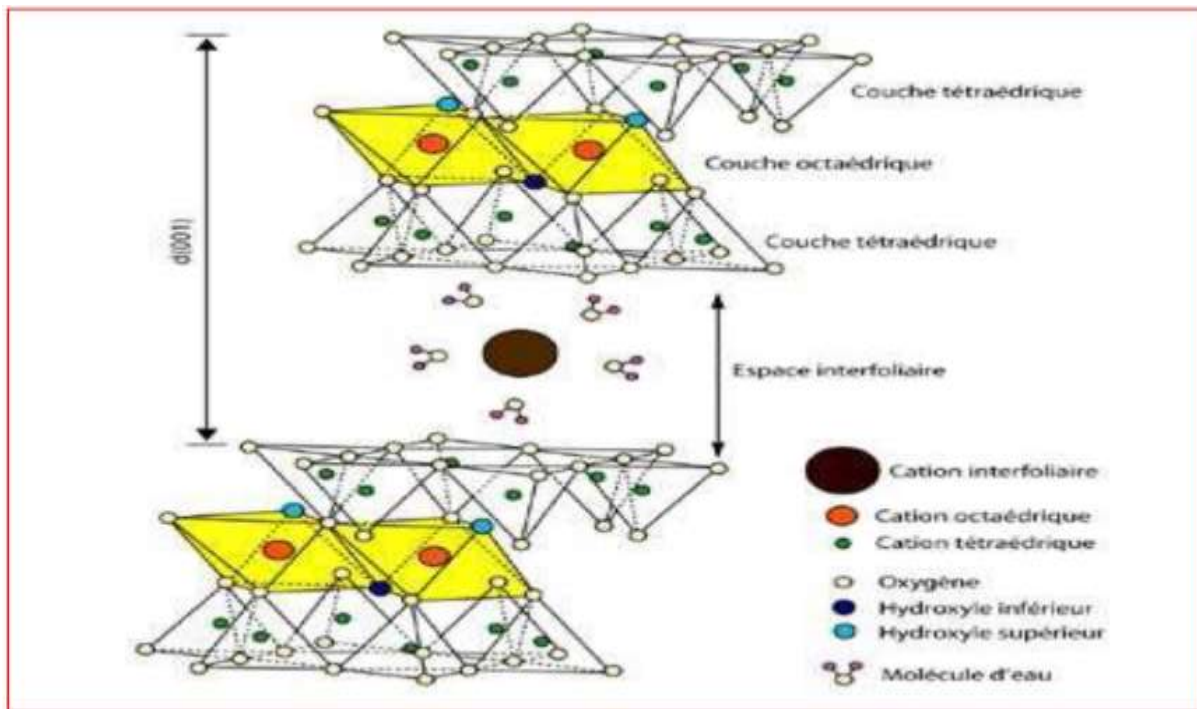


Figure 2 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite. [11, 12]

II.4. Les propriétés physico-chimiques des argiles :

Les argiles sont dotés de propriétés physico- chimiques qui les caractérisent parmi ses propriétés ,on cite entre autres

II.4.1. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est le nombre de charge positive compensant la charge superficielle. Elle correspond à la quantité de cations pouvant être mobiles et échangés dans la structure. Elle est définie par le nombre de cations monovalents possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Les principales causes de cette CEC sont externes et internes à la structure cristalline de l'argile. Pour la montmorillonite on a la substitution interne de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique, et la substitution externe des cations compensateurs (H^+ , Na^+ , ...) ;

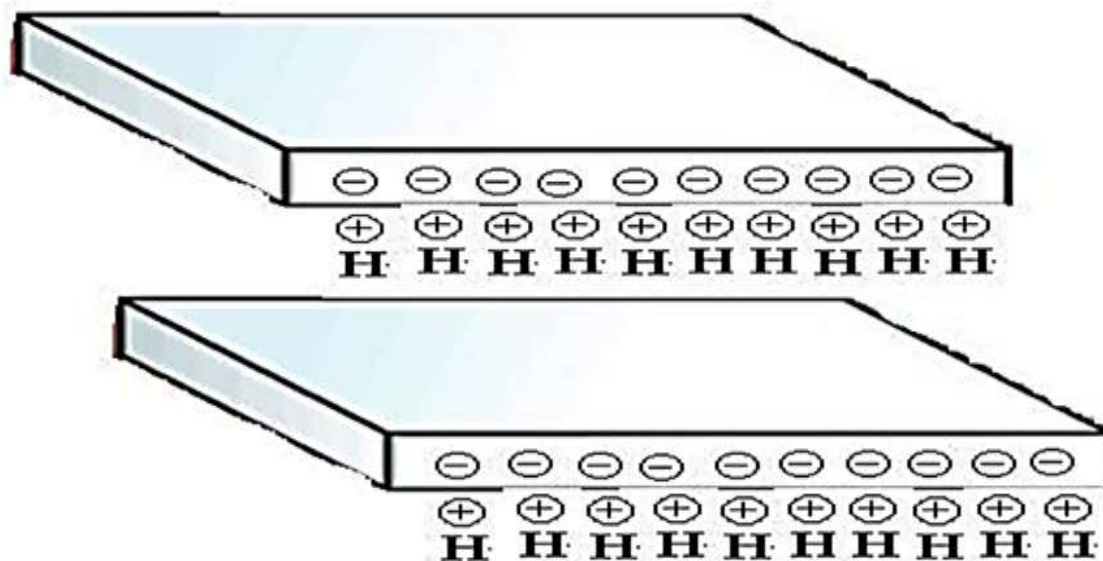
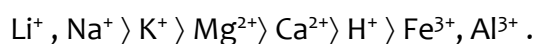


Figure 3: Structure de la Magnite-H⁺

II.4.2. Hydratation et gonflement des argiles

Le gonflement des argiles est dû à l'hydratation des surfaces externes et à la pénétration plus ou moins importante des molécules d'eau dans l'espace entre les feuillets. La quantité d'eau fixée entre les feuillets est moins importante que celle fixée à l'extérieur des particules argileuses [13]. L'eau pénètre entre les feuillets si leurs écarts sont supérieurs aux dimensions de la molécule d'eau. Les attractions entre les feuillets affaiblis. Lorsque l'eau est en excès, l'argile passe du solide hydraté à un gel ensuite à une suspension hydrophile plus moins stable. L'hydratation extrême d'argile produit une dispersion colloïdale des particules d'argile dans l'eau [14].

Le gonflement dépend donc de la nature de l'argile, de sa capacité d'échange, ainsi que du nombre et de la nature des cations compensateurs (inter-foliaires) ; l'influence de ces derniers est comme suit [15,16] :



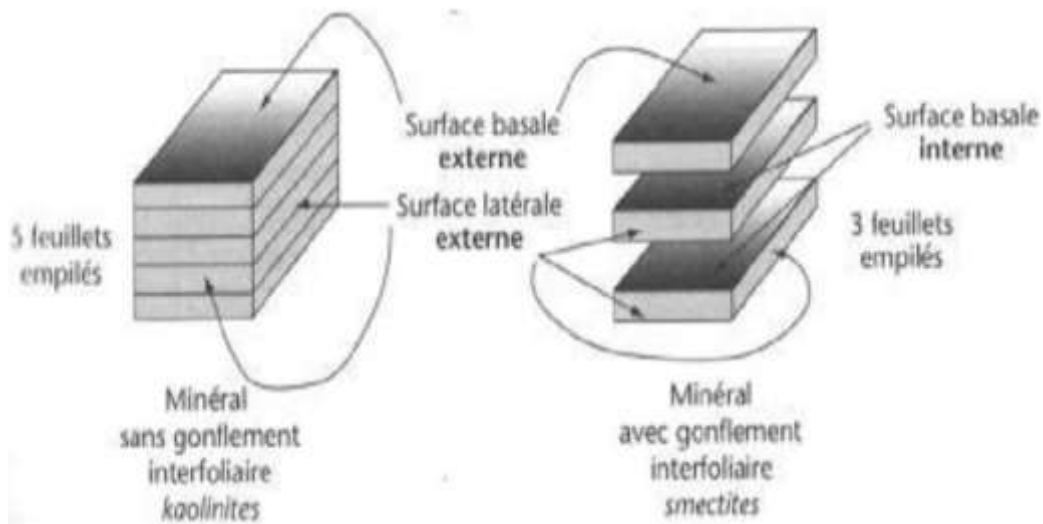


Figure 4: Argile gonflante

II.5. Modification des argiles :

Les argiles peuvent être modifiées par des techniques physico-chimiques différentes selon leurs applications, tels que l'activation qui est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argiles en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (échange cationique).

II.6. Polymérisation cationique par les argiles :

Les catalyseurs utilisés en industrie sont :

Toxiques et corrosifs, dangereux à transporter et à manipuler.

La récupération des produits de réaction dans la phase liquide est souvent difficile et coûteuse.

Ceci, nous a conduits à utiliser la bentonite de Maghnia. Ce simple catalyseur solide qui facilite la récupération des produits de réaction, il est éliminé par simple filtration et recyclé après un simple lavage [17-18].

II.6.1. Polymérisation Catalysée par la Maghnite -H⁺ :

La polymérisation par les argiles a connu un développement très intéressant, vu leurs capacités de résoudre des problèmes, d'ordre écologiques et économiques.

C'est pourquoi beaucoup de chercheurs dans le monde essaient de les améliorer pour d'éventuelles applications industrielles. M.BELBACHIR et coll.[19-52] ont effectué la polymérisation de plusieurs monomères cycliques et vinyliques en utilisant la Magh-H⁺ comme catalyseur.

II.6.1.1. Activation de la Maghnite

Le maghanite activé par des acides forts, tel que l'acide sulfurique H₂SO₄ [52], acide chlorhydrique (HCl), ou l'acide nitrique (HNO₃) subit un certain de changement :

Elimination de certaines impuretés telles que le calcaire .

Elimination de l'eau et de certains métaux .

Augmentation de la porosité .

Changement de la structure cristalline .

Possibilité d'élimination des ions hydroxyles les OH⁻ du réseau cristallin .

Remplacement de certains cations (Ca²⁺, Na⁺) par H⁺.

Apparition d'une certaine défectuosité dans la structure cristalline .

Augmentation de l'activité catalytique de l'argile due à la présence de SiO₂ libre .

Le traitement de la bentonite de maghnia par solution d'acide sulfurique H₂SO₄ (0,23M) pour donner la maghnite -H⁺ qui se symbolise par mag-H⁺ entraîne une diminution des impuretés telles que (l'oxyde de fer, la calcite etc...).

II.6.1.2. Polymérisation cationique de l'épichlorhydrine par la Maghnite H⁺

Jusqu'à nos jours, la polymérisation de ECH ainsi que toutes les polymérisations cationiques, sont effectuées par des initiateurs d'acide de Lewis : TiCl₄, BCl₃, BBr₃, FeCl₃,... etc. Cependant ces amorceurs pressentent des difficultés d'élimination et de recyclage.

II.6.1.2.1. Partie Expérimentale :

II.6.1.2.1.1. Préparation de la Maghnite :

Après son traitement à l'usine, la Maghnite est traitée au laboratoire avec une solution d'acide sulfurique, Il faut préciser que l'activation de la Maghnite par l'acide sulfurique à 0.25M, permet d'utiliser les meilleures propriétés du catalyseur [19].

En effet, pour des concentrations, en acide sulfurique, inférieures ou supérieures à 0,25M, la Maghnite-H⁺ présente une activité faible, tandis que pour une concentration égale à 5M, la structure cristalline de la Maghnite-H⁺ est détruite [22].

II.6.1.2.1.2. Description des expériences :

La poly (ECH) a été préparée par polymérisation cationique de l'épichlorhydrine, catalysée par la Maghnite-H⁺ (0.25M), selon le schéma réactionnel suivant :

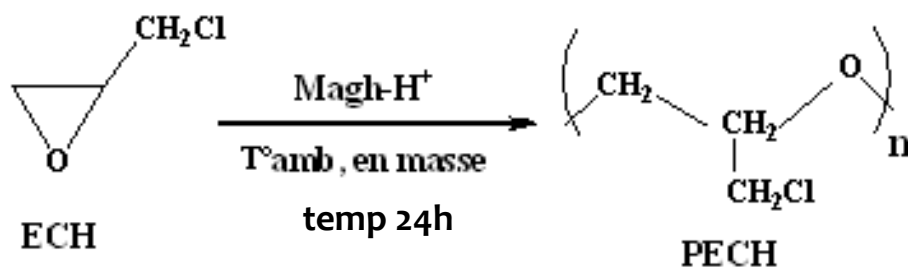


Schéma réactionnel 1 : Polymérisation cationique de l'ECH, catalysé par la Maghnite-H⁺

Dans le but de trouver des conditions opératoires optimales, nous avons réalisé une série d'expériences où les réactions ont été effectuées en masse, à différents pourcentages de Maghnite-H⁺ (5%, 10%, 15% et 20%) pendant 24h.

Les conditions expérimentales utilisées sont décrites dans le **tableau 1**

Tableau 1: Conditions expérimentales de la polymérisation EPCH avec la Maghnite-H⁺(0.25M), en masse, à Température ambiante ,Temps 24h .

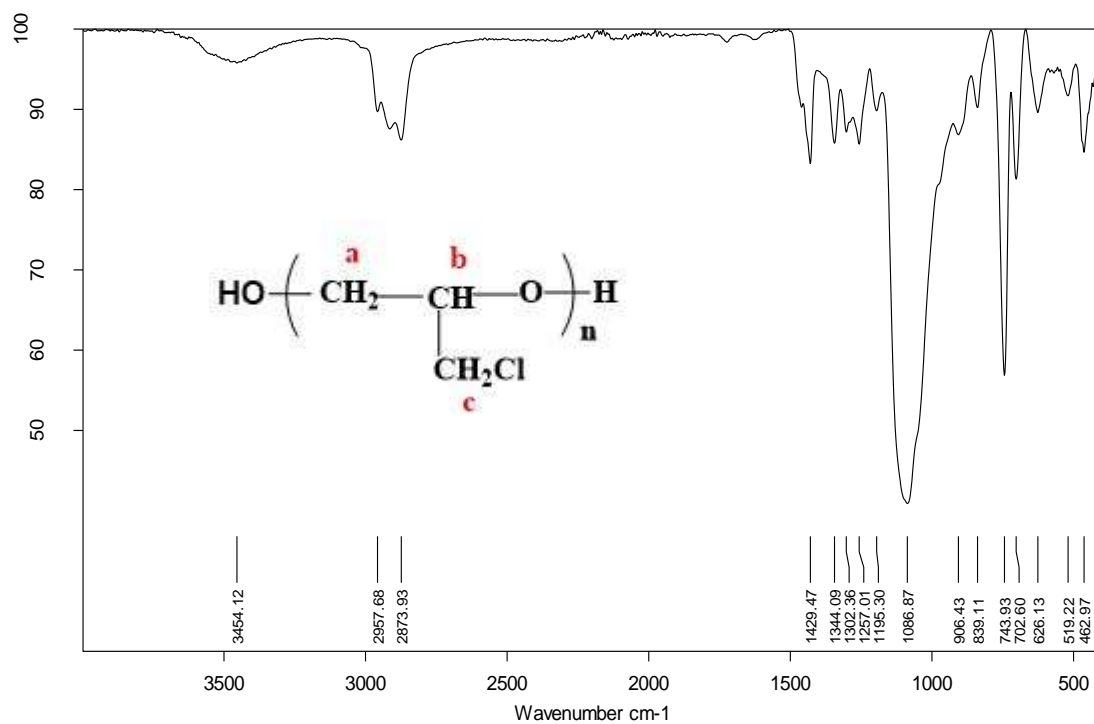
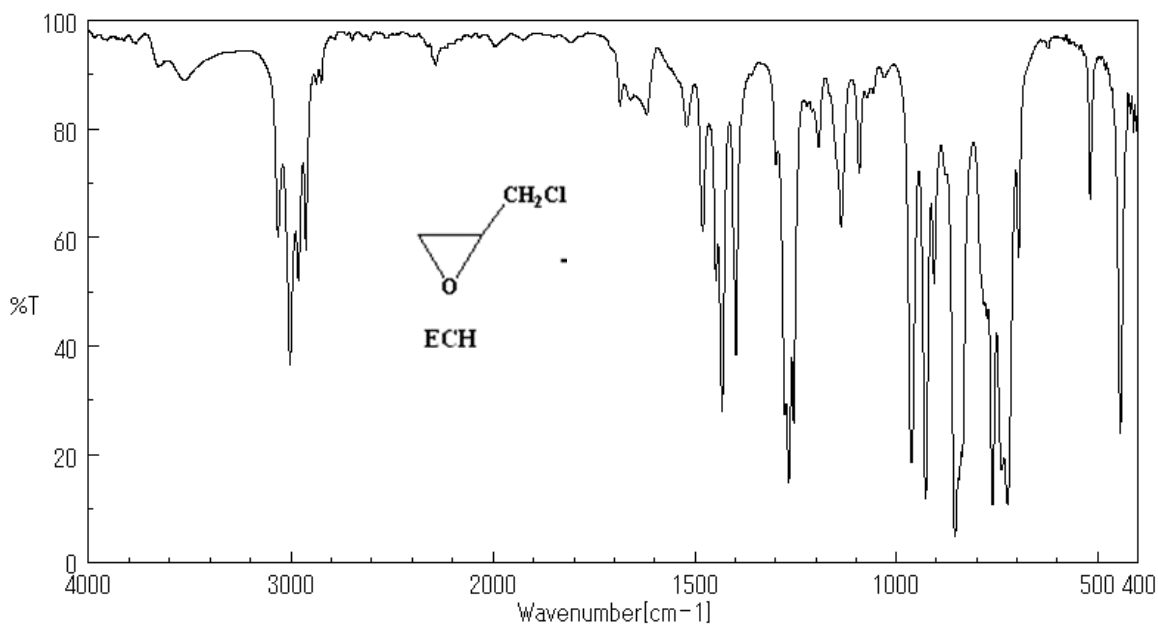
Echantillons	ECH (mL)	Maghnite-H ⁺ (%en poids)
A ₁	11.8	5
A ₂	11.8	10
A ₃	11.8	15
A ₄	11.8	20

II.6.1.2.1.3. Caractérisation des produits:

Les polymères synthétisés, ont été caractérisés par des méthodes d'analyse, dont, l'infrarouge IRTF, la RMN ¹H.

- Analysé par IRTF

Le polymère obtenu, a été caractérisé par IRTF. Le spectromètre IRTF utilisé est un appareil de type Bruker alpha muni d'un module ATR, avec un cristal en diamant. L'appareil est piloté par un ordinateur pour une gamme de fréquences comprise entre 4000 et 400 cm⁻¹. Le spectre FTIR de la figure 6 indique la présence des principales bandes qui correspondent à notre polymère PECH.



Le spectre IR de PECH sur la figure 6 indique :

- ✓ Des bandes intenses situées entre 950 -1100 cm⁻¹ qui correspondent aux vibrations d'élongation de la fonction éther (C-O-C) et de la fonction alcool (C-O), ce qui prouve qu'on a une polymérisation d'epichlorhydrine par ouverture du cycle.
- ✓ Des bandes, situées entre 2880 et 2950 cm⁻¹, correspondants aux vibrations d'élongation C-H.
- ✓ Des bandes, très faibles, situées entre 3200-3600 cm⁻¹ dues aux vibrations d'élongation des groupements hydroxy (OH) des bouts de chaîne.
- ✓ Des bandes, situées à 743 cm⁻¹ qui correspondent aux vibrations d'élongation de la fonction -C-Cl.

D'après les résultats obtenus par IR ,qui prouve que la polymérisation a bien eu lieu par ouverture du cycle de ECH , ce qui nous incite a faire une étude sur l'effet catalytique de la Magh-H⁺

II.6.1.2.1.4. Effet catalytique de la Maghnite- H⁺ sur la polymérisation de ECH

L'objectif de cette partie consiste à faire varier le pourcentage de la quantité de catalyseur, afin de connaître leur influence sur le déroulement de la polymérisation.

- Effet de la quantité de Maghnite-H⁺ sur le rendement :

✓ Description des expériences :

Afin de connaître l'effet de la quantité de Maghnite-H⁺ sur le rendement nous avons réalisé cinq expériences à 5%, 10%, 15% et 20 de Maghnite-H⁺

La polymérisation de ECH a été réalisée à température ambiante en masse pendant 24 h le polymère obtenu est dissout dans le dichlorométhane filtré puis précipité dans le méthanol.

CHAPITRE II : Homopolymerisation et copolymerisation de Epichlorhydrine avec
POE₂₀₀₀ et POE₆₀₀₀ catalysees par la maghnite-H⁺

Le polymère est filtré et séché . Le rendement de la réaction est déterminé par pesée. Les résultats obtenus sont illustrés dans le **tableau 2** et la **figure. 7**

Tableau 2 : Effet de la quantité de la Maghnite-H⁺ sur le rendement

Echantillon	% de Maghnite-H ⁺	Rendement (%)
E ₁	5	9.1
E ₂	10	9.6
E ₃	15	48.2
E ₄	20	49.2

La **figure** suivante montre l'évolution de la quantité de Maghnite-H⁺ sur le Rendem

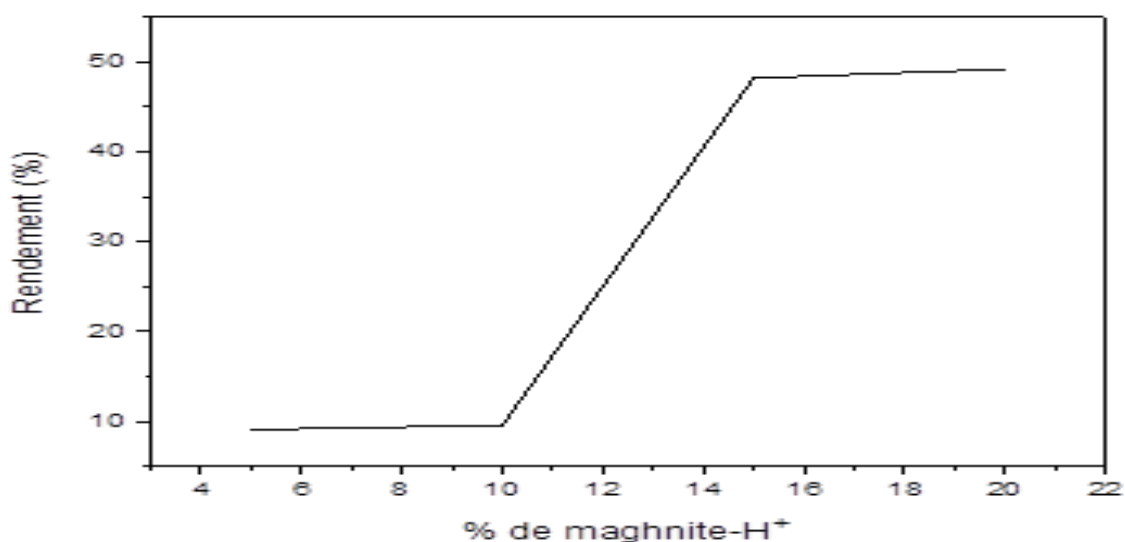


Figure 7: Evolution du rendement en fonction de la quantité de Mghnite -H⁺

Discutions des résultats :

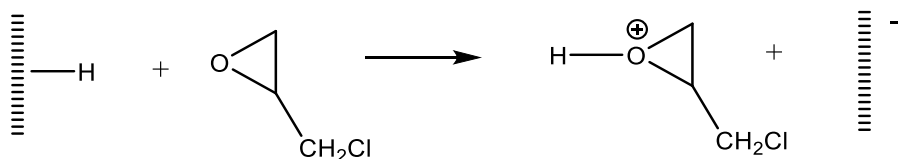
Nous remarquons d'après les résultats obtenus que l'augmentation de la quantité de Maghnite-H⁺ entraine une augmentation lente du rendement de 9.1% à 5% de Magh-H⁺ elle atteint une valeur de 9.6% à 10% . Au-delà de ce pourcentage on remarque une augmentation considérable de rendement jusqu'à atteindre un rendement de 49.2% à 20% de Maghnite-H⁺, Ceci est due au nombre de sites actifs qui est proportionnel à la quantité

de Magnite-H⁺ plus le nombre de sites actifs augmente plus il y a un contact avec le monomère et plus le rendement augmente .

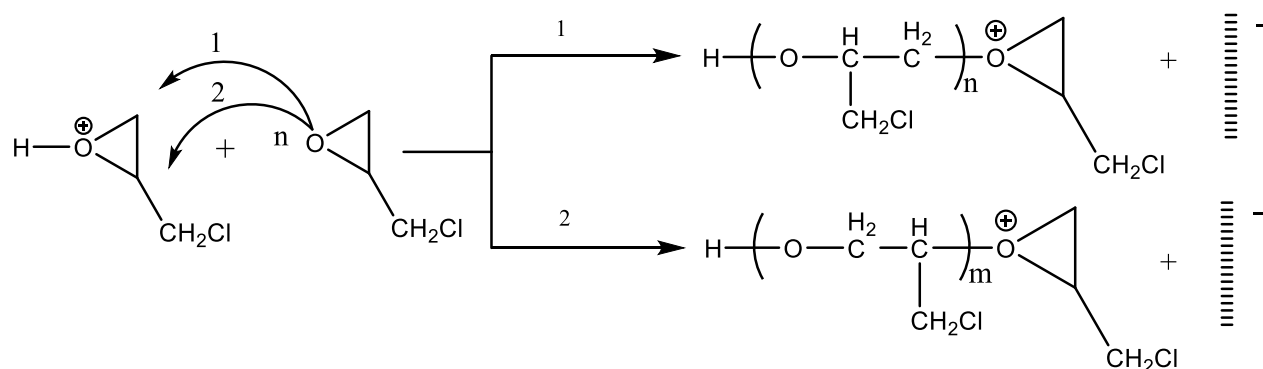
II.7. Mécanisme probable

D'après les résultats des analyses du produit synthétisé, nous pouvons proposer un mécanisme pour la réaction de polymérisation de l'épichlorhydrine par Mag-H⁺,

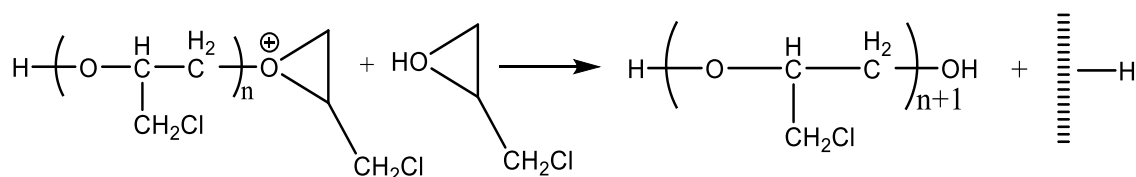
II.7.1 Initiation :



II.7.2 Propagation :



II.7.3 Terminaison :



II.8. Copolymérisation de l'épichlorhydrine avec le POE₂₀₀₀ et le POE₆₀₀₀ catalysée par la Magnite-H⁺

II.8.1. Description des expériences

En utilisant la Magnite-H⁺, activée par l'acide sulfurique 0.25M comme catalyseur, nous avons procédé à la copolymérisation de (POE₂₀₀₀ et POE₆₀₀₀) avec ECH en solution dans le dichlorométhane, à température ambiante durant 24h, selon le schéma réactionnel suivant :

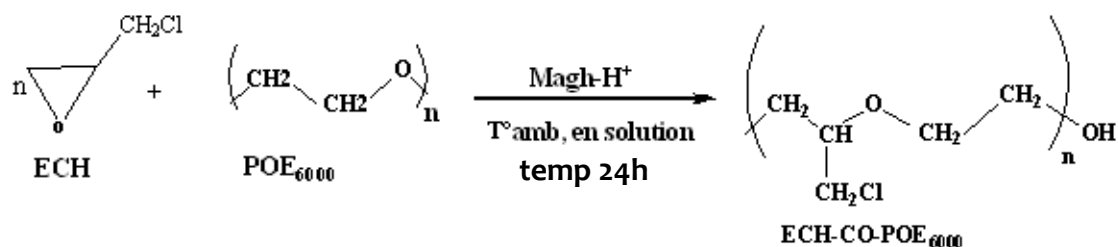


Schéma réactionnel II : Copolymérisation de l'épichlorhydrine avec le POE₂₀₀₀ et POE₆₀₀₀ catalysée par la Magnite-H⁺

Les conditions opératoires de la Copolymérisation de l'épichlorhydrine avec le POE₂₀₀₀ et POE₆₀₀₀ sont décrites dans le **tableau 3**

Tableau 3: Conditions opératoires de la Copolymérisation de l'épichlorhydrine avec le POE₂₀₀₀ et POE₆₀₀₀

POE	Magh-H ⁺		ECH (g)	POE (g)	Rdt (%)
	%	(g)			
POE ₂₀₀₀	15	0.003	0.02	0.45	25.53
	20	0.004	0.02	0.45	57.44
POE ₆₀₀₀	15	0.0015	0.01	0.63	82.81
	20	0.002	0.01	0.63	87.5

Les copolymères obtenus sont caractérisés par spectroscopie IRTF et RMN ¹H

II.9. Caractérisation du produit obtenu :

II.9.1. Analyse par IR-TF :

L'analyse par IR du copolymère, obtenu indique la présence des principales bandes qui correspondent à notre polymère ECH –CO-POE₆₀₀₀

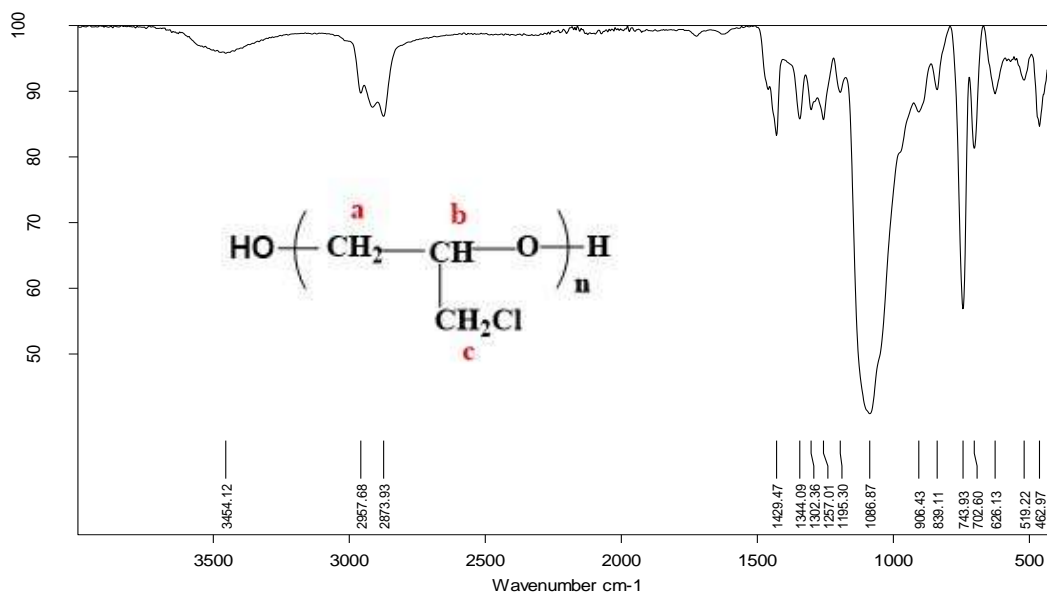


Figure 8: Spectre IR-TF de l'homopolymère (PECH).

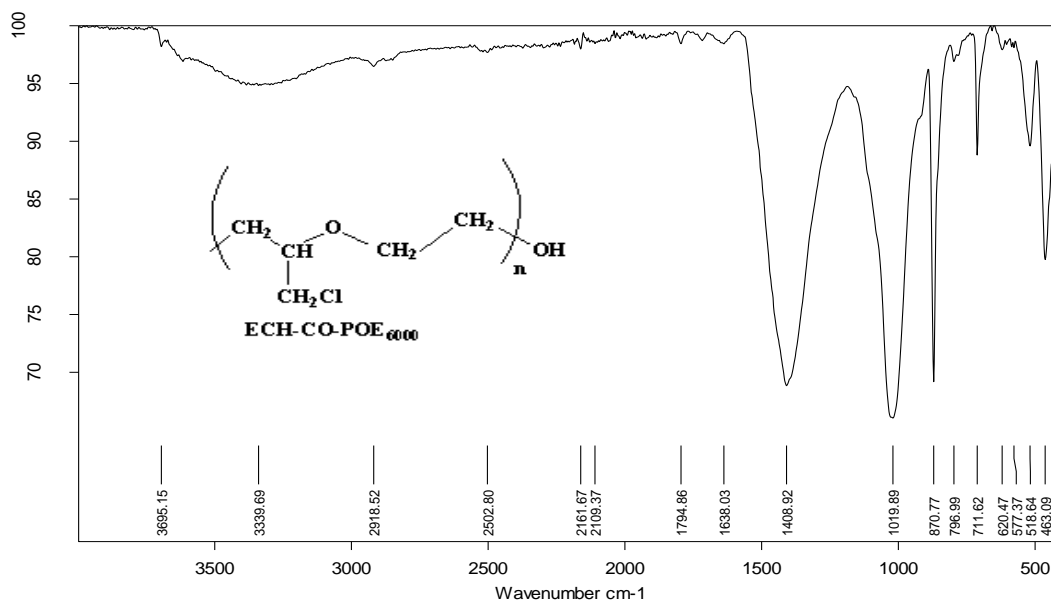


Figure 9: Spectre IR-TF du (ECH –CO-POE₆₀₀₀)

- ✓ Des bandes, situées à 711 cm⁻¹ qui correspondent aux vibrations d'élongation de la fonction -C-Cl.
- ✓ Une bande intense située à 870 cm⁻¹ qui correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison (C-H).
- ✓ Une bande intense située à 1020 cm⁻¹ qui correspondent aux vibrations d'élongation de la fonction éther (O-C-O).
- ✓ bandes intenses situées à 1400 cm⁻¹ qui correspondent aux vibrations d'élongation de la fonction alcool (O-C).
- ✓ Une bande à 2920 cm⁻¹ correspond à la vibration de la liaison (C-H).
- ✓ Une bande, située entre 3200-3600 cm⁻¹ dues aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle (OH).

II.9.2. Analyse par RMN ¹H :

L'analyse RMN ¹H dans le chloroforme deutéré (CDCl₃) indique la présence des différents protons correspondant au ECH- POE₆₀₀₀

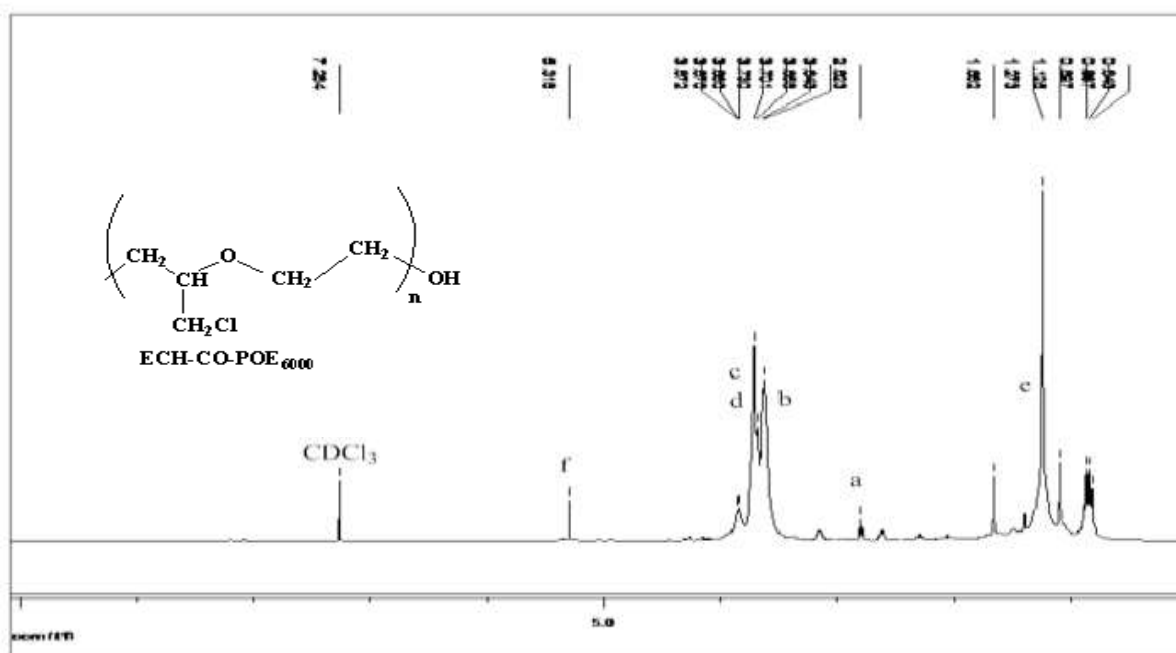


Figure 10: Spectre RMN ¹H du copolymère (ECH –CO-POE₆₀₀₀) dans le CDCl₃ (300MHz).

Le spectre RMN ¹H du (ECH CO-POE₆₀₀₀) montre la présence des différents signaux qui correspondent aux

- Signal à 2.8 ppm correspond au proton -OH.
- Signal à 3.6 ppm correspond au proton -OCH₂
- Signal à 3.7 ppm correspond au proton CH₂-Cl
- Signal à 3.8 ppm correspond au proton -OCH.
- Signal à 1.3 ppm correspond au proton -CH₂.
- Signal à 5.3 ppm correspond au proton -OH. du POE

II.10. Conclusion

L'homopolymerisation et la copolymerisation de l'Epichloridrine avec le POE en présence de la Maghnite -H⁺ a bien eu lieu, Les produits résultants ont été confirmés par, la caractérisation IRTF, RMN ¹H.

Références bibliographique :

- [1] A.KIRRMANN, J. CATACUZENE, P. DUHAMEL-«Chimie organique», Armand Colin, (1971).
- [2] E. J. Vendenberg, *J Polym Sci*, 47, 486, 1960.
- [3] D. J. Worsfold, A. M. Eastham, Cationic Polymerization of Ethylene Oxide. I. Stannic Chloride(1957). *Journal of the American Chemical Society*,79(4), 897-899.
- [4] D. J. Worsfold, A. M. Eastham, Cationic Polymerization of Ethylene Oxide. II. Boron Trifluoride. (1957). *Journal of the American Chemical Society*,79(4), 900-902
- [5] W. Kuran, Poly(propylene oxide). (1996) In *Polymeric materials encyclopedia*, Alomone, J. C., Ed. New-York,; Vol. 9, pp 6656-6662.
- [6] A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachemaoui, (2003)*Int. J. Mol. Sci.*, 4, 548-561.
- [7] Jozja, N. "Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité " Thèse de doctorat, (2003). l'Université d'Orléans.
- [8] Benchabane, A. etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères. Thèse de doctorat,(2006). de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I.
- [9] Viallis-Terrisse, H. "Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de doctorat(2000). de l'Université de Bourgogne.
- [10] Loïc LE PLUART. Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat. (2002). L'institut national des sciences appliquées de Lyon.
- [11] L. Gorgen, «Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux ». Thèse, (1994) Université Paris VI.
- [12] N. Güven, Smectites, *Rev. Mineral.*, (1988),19, 497–559. (1988)Etdans *Clays and Clay Minerals*, 20, 294-295.

- [13] Besson G, et al . 1990 organisation interne du feuillet. Société française de minéralogie et de cristallographie.. Paris.
- [14] Alain Meunier.2002, Argile. Edition Scientifique.
- [15] R. E. Grim, 1968. Clay Mineralogy, McGraw-Hill, New York,2nd edition., 596 p.
- [16] Loïc LE PLUART. (2002) Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat.. Ecole doctorale matériaux de Lyon.
- [17] C.L.Thomas,J.Hickey,G.Stecker, Ind. Eng. (1950)Chem, 42, 866,.
- [18] J. Madejovà, E. Bednànikovà; P. Komadel; Proc.11th Conf. (1993)Chem. Miner. Petrol. Ceske Budějovica 1990 ; J. Konta, Ed ; Charles University. Prague, p.267,
- [19] M.Belbachiret al. (2006) –United States Patent, US 7,094,823 B2,
- [20] M.Makhloufia ; (1999) These de Magister .Universite d'Es- senia ,
- [21]. M.Bradai ; These de Magister . (1999)Universite d'Es- senia ,
- [22]. R.Megharbi ; (1999) These de Magister .Universite d'Es- senia ,
- [23]. R.Megharbi and M.Belbachir ,UIPAC- 40th Int . Symp. (2004) On Macromol. World Polymer Congress, p 2218 Paris,
- [24]. A.Driouch , These de Magister . (1999)Universite d'Es- senia ,
- [25]. M.I.Ferrahi ,M. Belbachir , (2003)Int .J.Mol.Sci,4,312-325,
- [26]. M.I.Ferrahi ,M. Belbachir ,J. (2004)Polym.Ress,00,1-5 in press,
- [27]. M.I.Ferrahi , A.Ait Amer and M.Belbachir , (2005) Asian Journal of Chemistry ,Volume 17,
- [28]. M.I.Ferrahi ,M. Belbachir, (2004)Molecules,9,968-977,
- [29]. H.Belbekri , These de Magister . (2005)Universite d'Es- senia ,
- [30]. A.M.Belaouedj , These de Magister . (2004)Universite d'Es- senia ,
- [31]. A.Oueld Selek , These de Magister . (2000)Universite d'Es- senia ,

- [32]. K.oussadi , These de Magister . ,(2000)Universite d'Es- senia
- [33]. A.M.Belaouedj ,A.Harrane ,R.Meghabar and M.Belbachir , (2004)IUPAC40th Int .Symp .On Macromol, World Polymer Congress , p 1429,Paris,.
- [34]. .A.Harrane ,K.oussadi , A.M.Belaouedj , M.Belbachir and R.Meghabar (2005),J.Polym.Ress sous presse ,1-5,].
- [35]. N.Naar , These de Magister . (2004)Universite d'Es- senia ,
- [36]. A.Harrane , These de Magister . ,(2000)Universite d'Es- senia
- [37]. A.Harrane. R.Meghabar . M.Belbachir , (2002)Int ,J.Mol,Sci 3,790-800,
- [38]. R.Meghabar . A. Megharbi .M.Belbachir , (2003)Polymer 44,4097-4100,
- [39]. M.C.Baghdadli ,These de Magister . (2001)Universite d'Es- senia ,
- [40]. N.Ouis .N. Benharrats, M. Belbachir. C. R. (2004).Chimie ; Vol 7, 955–962
- [41]. Yahiaoui .A. Belbachir.M. Hachemaoui . (2003)A.Int .J.Mol.Sci .4,572-585,
- [42]. A Yahiaoui. M. Belbachir and A. Hachemaoui ,(2003)nt .J.Mol.Sci .4,548-56
- [43]. A Yahiaoui. M. Belbachir and A. Hachemaoui, J-C.Soutif and L.Fontaine , IUPAC – 40th Int.Symp . ,(2004)On Macromol, world Polym Congress ,p 4111, Paris 01
- [44]. A Yahiaoui. M. Belbachir , J,C.Soutif and L.Fontaine, (2005) Materials Letters,
- [45]. M.Chaibi, These de Magister . ,(2004) Universite d'Es- senia
- [46]. F.Iftene , These de Magister . (2005)Universite d'Es- senia ,
- [47]. M. Marref; R. Meghabar, M.Belbachir, (2010) Annales de chimie ,vol.35, n2, pp.73-79,.
- [48]. A.Harrane ,R.Meghabar , M.Belbachir , (2005)Designed Monomers &Polymers ,in press,

[49]. Chabani, M.; Yahiaoui, A.; Hachemaoui, A.; Belbachir, M. (2011) New approach for the polymerization of 2-chloroethyl vinyl ether using Maghnite clay as eco-catalyst, J App. Polym. Sci., 122(3), 1800-1806.

[50]. Baghdadli, M.C.; Meghabar, R. and Belbachir, M. (2016) Acid-Activated Algerian Montmorillonite as Heterogeneous Catalysts for Cationic Polymerization of Styrene, Asian J Chem., 28(6), 1197-124.

[51]. Beloufa, K.; Sahli, N.; Belbachir, M. (2010) Synthesis of copolymer from 1,3,5-trioxane and 1,3-dioxolane catalyzed by Maghnite-H⁺, J Appl. Polym. Sci, 115(5), 2820-2827,

[52]. Benkenfoud, K.; Harrane, A.; Belbachir, M. (2012) Ring opening polymerization of tetrahydrofuran catalysed by Maghnite-H⁺, Chin. J. Polym. Sci., 30(1),

56-62



CHAPITRE III :
Modification chimique de la
polyepichlorhydrine avec differents alcools

III.1. Introduction

La poly (épichlohydrine) (PECH) est un polymère très intéressant commercialement en raison de la présence des chlores labiles sur le squelette de du polymère, ,ce qui facilite la substitution nucléophile pour la modification de la chaîne latérale , pour des nouvelles application .[1-3]

III.2. Modification chimique d'un polymère

La modification chimique, des polymères consiste en une modification de la nature des groupements réactifs portés par une chaîne polymère. La modification , peut avoir lieu sur les groupes fonctionnels ou les insaturations en bout de chaîne, sur les chaînes latérales ou au niveau du squelette principal des polymères

III.3. Modification chimique du Polyepichloridrine par greffage

La PECHest très intéressent par le fait qu'il possède dans sa structure l'atome de chlore, La présence d'un atome de chlore rendant possible des réactions de substitutions, de la PECH qui peut etre un précurseur pour la synthèse de divers polymères porteurs de groupes latéraux fonctionnels (-OH, -NR₂, etc...) utilisables dans plusieurs domaines d'applicationsa c'est la raison pour laquelle on s'intéresse dans cette étude a sa modification chimique en substituant son chlore par différentes molécules (phénol, éthylène glycol et le glycérol). Les réactions ont été réalisées en solution dans le dichlorométhane sous agitation magnétique à une température ambiante Au bout de 24 heures, les produits bruts obtenus sont ensuite précipités dans le méthanol afin d'éliminer toutes traces impuretés, puis séché sous vide.et pesés .

III.4. Modification chimique du PECH par greffage du phénol :

Les Conditions opératoires du greffage du PECH par le phénol sont regroupées dans le **tableau 4**

Tableau 4: Conditions opératoires de la synthèse du PECH greffé par le phénol

Echantillon	PECH (g)	Phenol (g)	CH ₂ Cl ₂ (ml)	Rdt massique %
A	0.2	2	5	85.60

III.5. Caractérisation des produits synthésés

Les polymères obtenus ont été caractérisés par spectrométries Infrarouge IRTF et Résonance magnétique nucléaire RMN ¹H

III.5.1. Identification par Infrarouge IRTF

Le spectres IRTF du produits obtenus est donné sur la figure 11

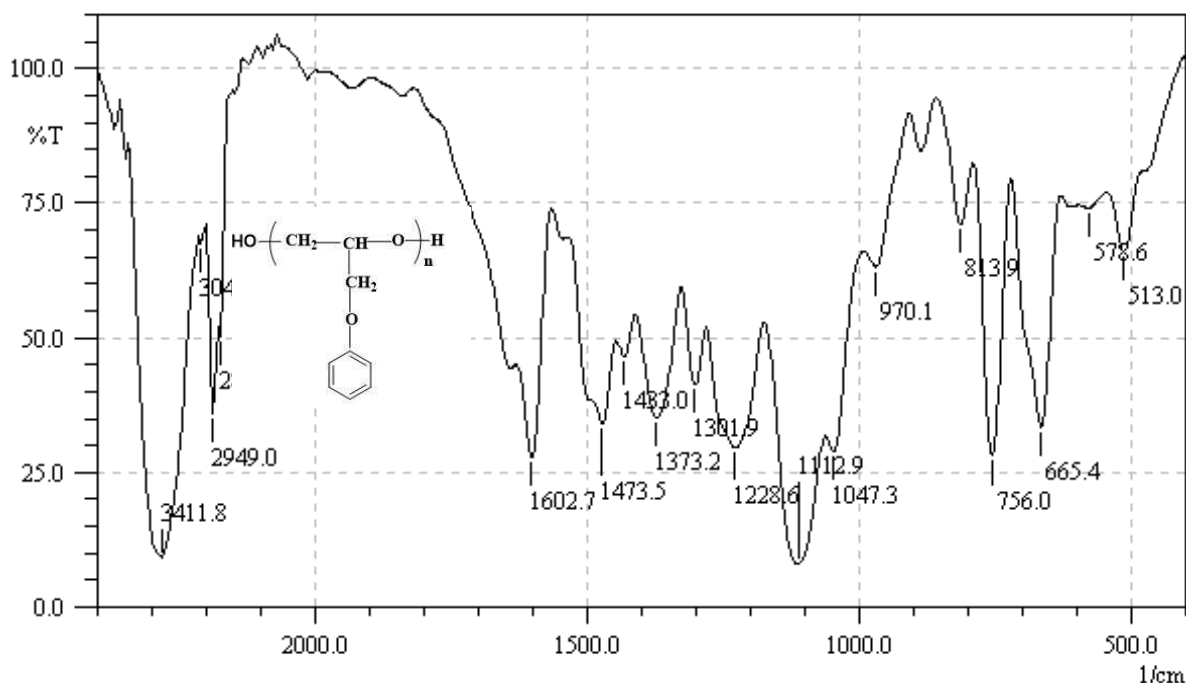


Figure 11: Spectres IR-TF du PECH greffé par le phénol

- Interprétation :

Le spectre IRTF de l'échantillon MA indique les principales bandes d'absorption caractéristiques des différents groupements présents dans l'échantillon:

- Apparition d'une bande située vers 3411 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison OH .
- Apparition d'une bande d'absorption intense à 1602 cm^{-1} due à la vibration des liaisons -C=C- aromatiques.
 - Apparition d'une bande au environ de 3047 cm^{-1} due aux vibrations d'élongation de la liaison C-H aromatique
 - Les bandes d'absorption entre 813 cm^{-1} et 665 cm^{-1} sont relatives à la vibration des liaisons C-H du cycle benzénique De plus, on observe l'apparition d'une
 - Bande à 756 cm^{-1} attribuée aux vibrations du cycle

III.5.2. Identification par RMN-¹H

- Les spectres RMN-¹H du phénol, du PECH [4] et du PECH greffé par le phénol sont représentés, respectivement, sur les figures 12, 13 et 14

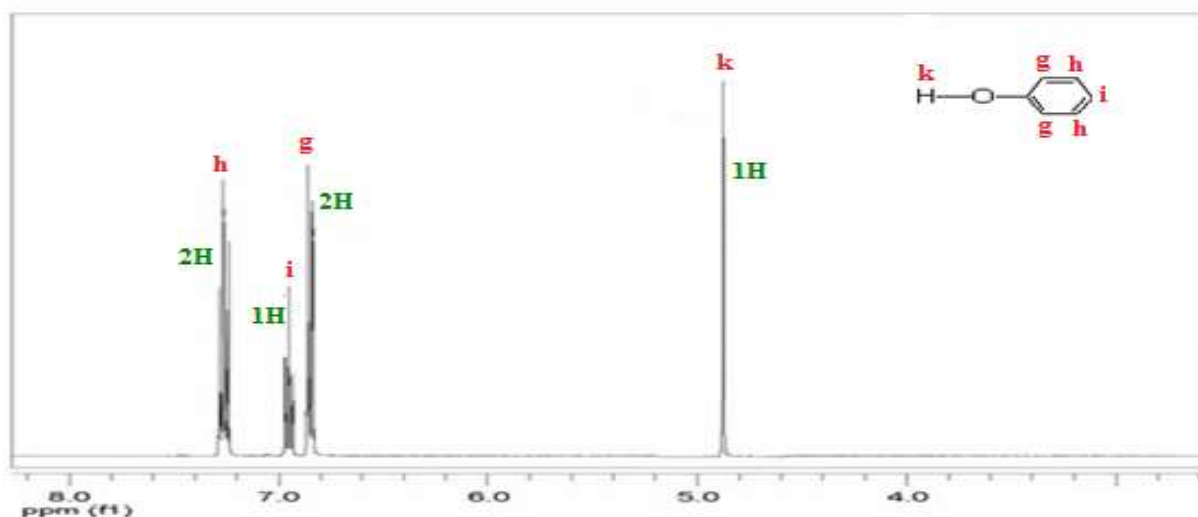


Figure 12: Spectre RMN-¹H du phénol (SDBS)

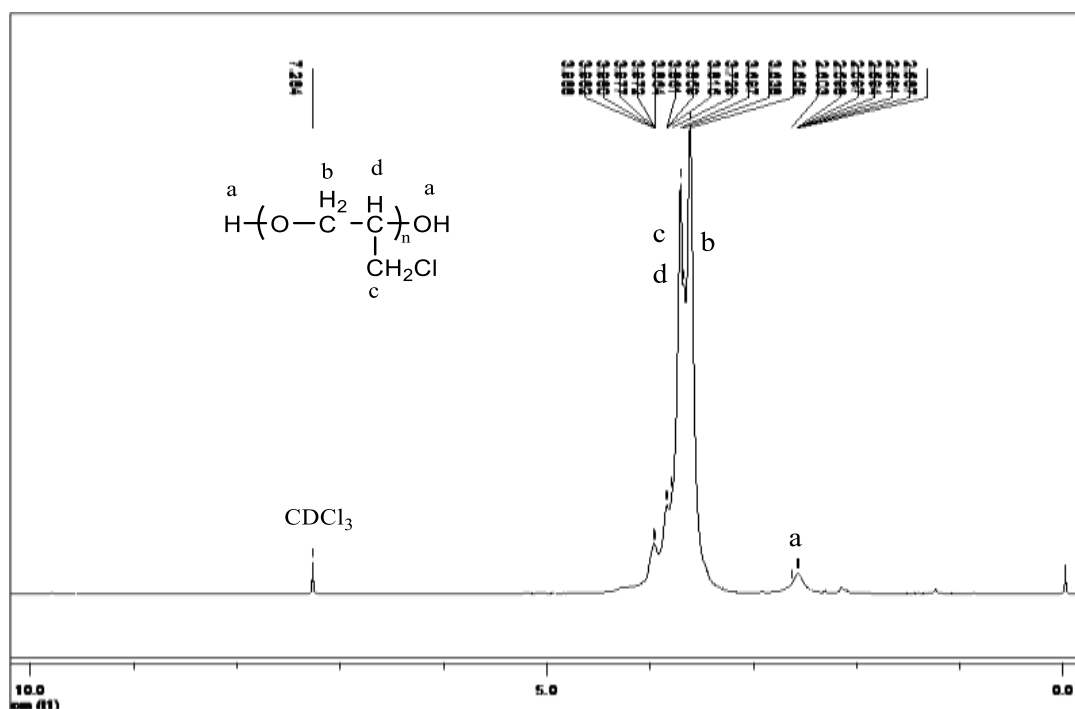


Figure 13: Spectre RMN-¹H du PECH dans le CDCl₃ [4].

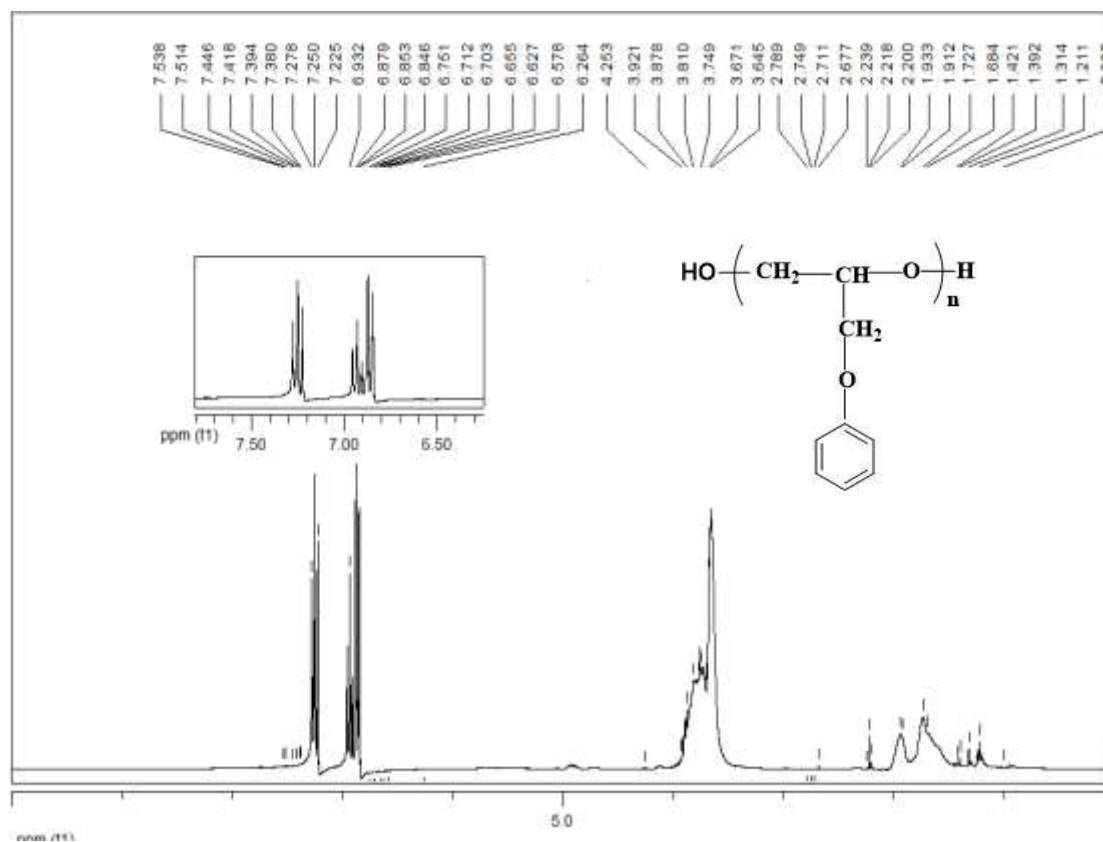


Figure 14: Spectre RMN-¹H du PECH greffé par le phénol dans le CDCl₃.

Interprétation :

Le spectre RMN-¹H du PECH-phénol de la figure 14, indique la présence des principaux signaux relatifs aux atomes et aux groupements d'atomes d'hydrogène dont les déplacements chimiques sont :

- -CH₂-CH - (δ=1,42 ppm),
- -CH₂-CH- O-CH₂-CH₂- (δ= 3- 3,7 ppm),
- -CH₂-Cl (δ= 3,8 ppm) signal relatif à la liaison -CH₂Cl
- -CH=CH-(δ= 4,9 ppm) signal relatif au bout de chaîne
- -CH-(aromatique) (6,8 – 7,44 ppm).

Par rapport au spectre (2a) du phénol qui indique 4 signaux différents (g,h,i k),

Le spectre RMN-¹H du PECH-phénol, montre la disparition du signal (k) entre 5 et 6 ppm du OH qui a substitué le chlore, et on remarque aussi l'apparition de deux signaux symétriques entre 6,8 et 7,44 ppm correspondant aux C-H aromatiques.

III.6. Modification chimique du polyepichloridrine par greffage de l'éthylène glycol et du glycérol

L'atome de chlore des groupements -CH₂Cl, se trouvant le long la chaîne polymère du PECH a été probablement substitué respectivement par un groupement d'éthylène glycol, et du glycerol

.Les conditions opératoires sont regroupées dans les tableaux 5 et 6

Tableau 5: Conditions opératoires de la synthèse du PECH greffé par EG

Echantillon	PECH (g)	EG (g)	CH ₂ Cl ₂ (ml)	Rdt massique %
B	0.2	1.3	5	37.22

Tableau 6 : Conditions opératoires de la synthèse du PECH greffé par GLY

Echantillon	PECH (g)	GLY (g)	CH ₂ Cl ₂ (ml)	Rdt massique %
C	0.2	1.93	5	54.89

III.7. Caractérisation des produits synthésés

Les polymères obtenus ont été caractérisés par spectrométrie IRTF et par la résonance magnétique nucléaire RMN ¹H afin de déterminer leurs structures

III.7.1. Identification par l'infrarouge IRTF

Les spectres IRTF de l'éthylène glycol et du glycérol greffés sur le PECH sont représentés sur les **figure 15** et **16**

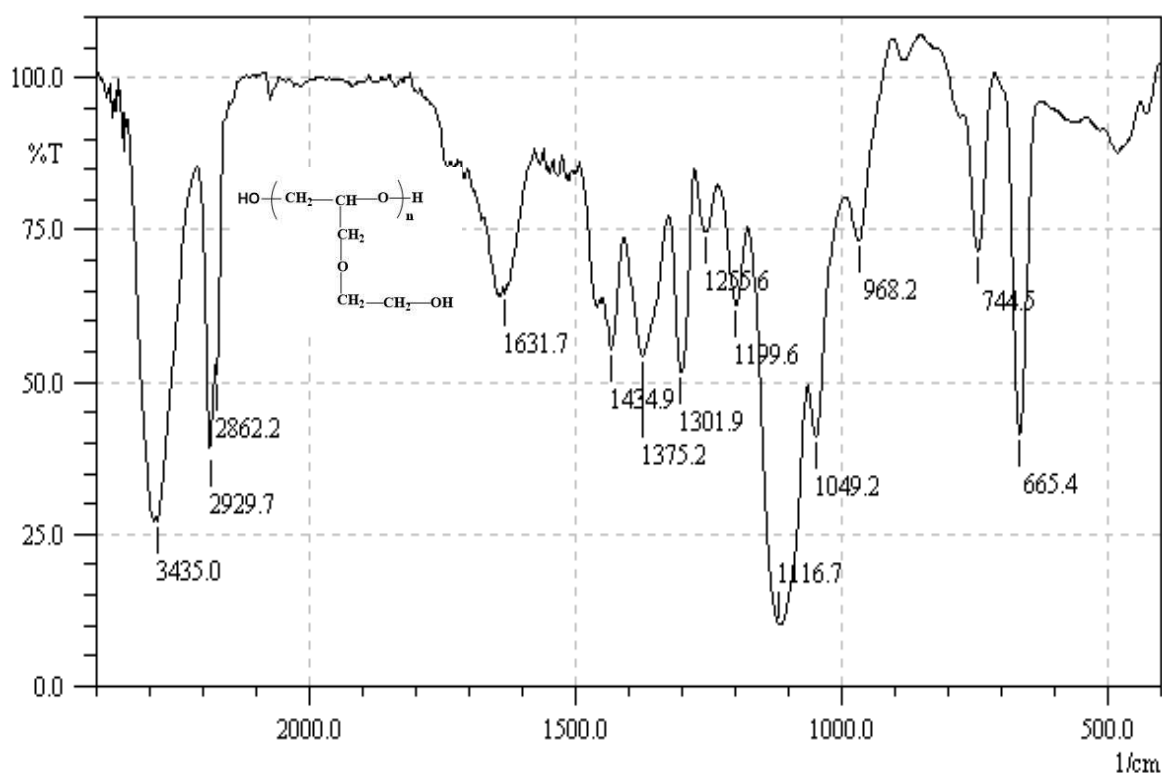


Figure 15: Spectre IR-TF du PECH greffé par l'éthylène glycol

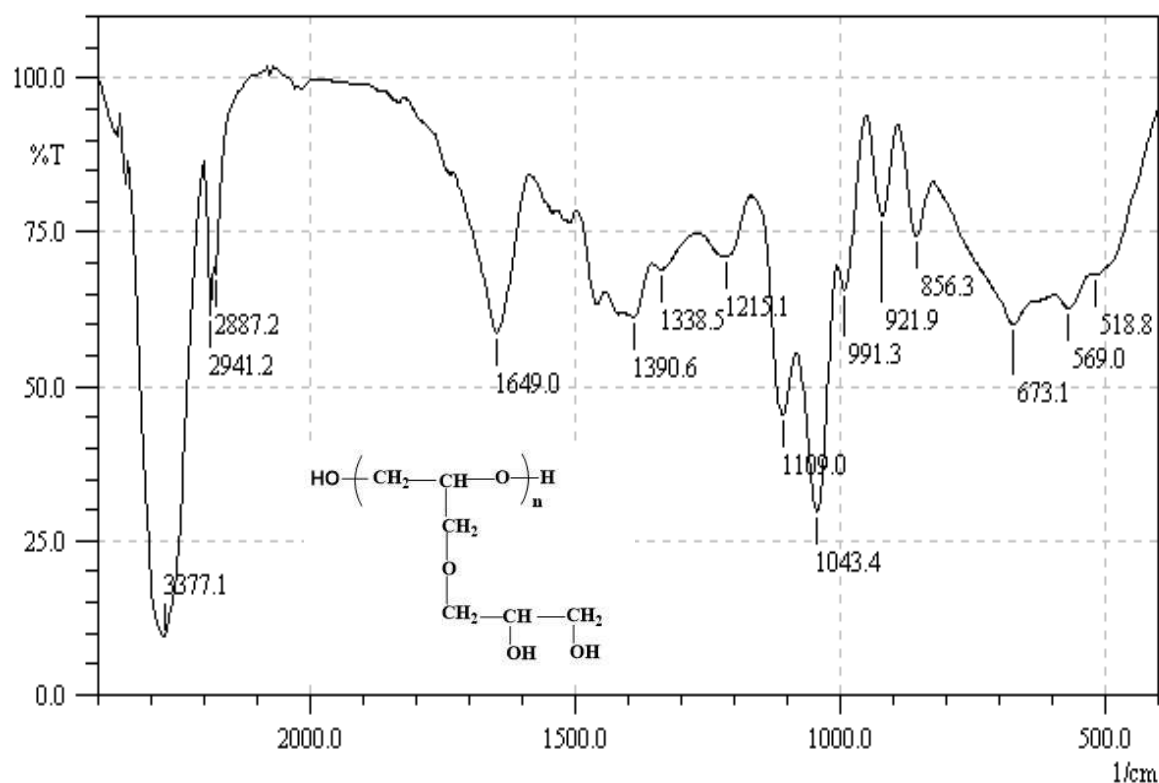


Figure 16: Spectre IR-TF du PECH greffé par le glycérol

Interprétation :

Les spectres IRTF des produits obtenus indiquent les principales bandes d'absorption caractéristiques relatives aux différents groupements présents dans les échantillons B et C :

- Des bandes d'absorption à 2941-2887 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations des liaisons C-H des groupements $-\text{CH}_2$
- Des bandes d'absorption à 1215 cm^{-1} qui caractérise la déformation des liaisons C-H du groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
- Des bandes d'absorption intenses qui apparaissent à 1109-1043 cm^{-1} relatives à la vibration de la liaison éther $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$
- Apparition des bandes situées vers 3377 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison OH de l'éthylène glycol et du glycérol non substituée.

- Des bandes d'absorption moins intenses par rapport à celles trouvées dans le PECH, elles sont situées à 673cm^{-1} et qui correspondent aux groupements $-\text{CH}_2\text{-Cl}$; Ceci confirme la substitution du chlore.

I.1.1. Identification par RMN- ^1H

Les spectres RMN- ^1H de l'éthylène glycol et du glycérol greffés sur le PECH sont représentés sur les figures 17 et 18

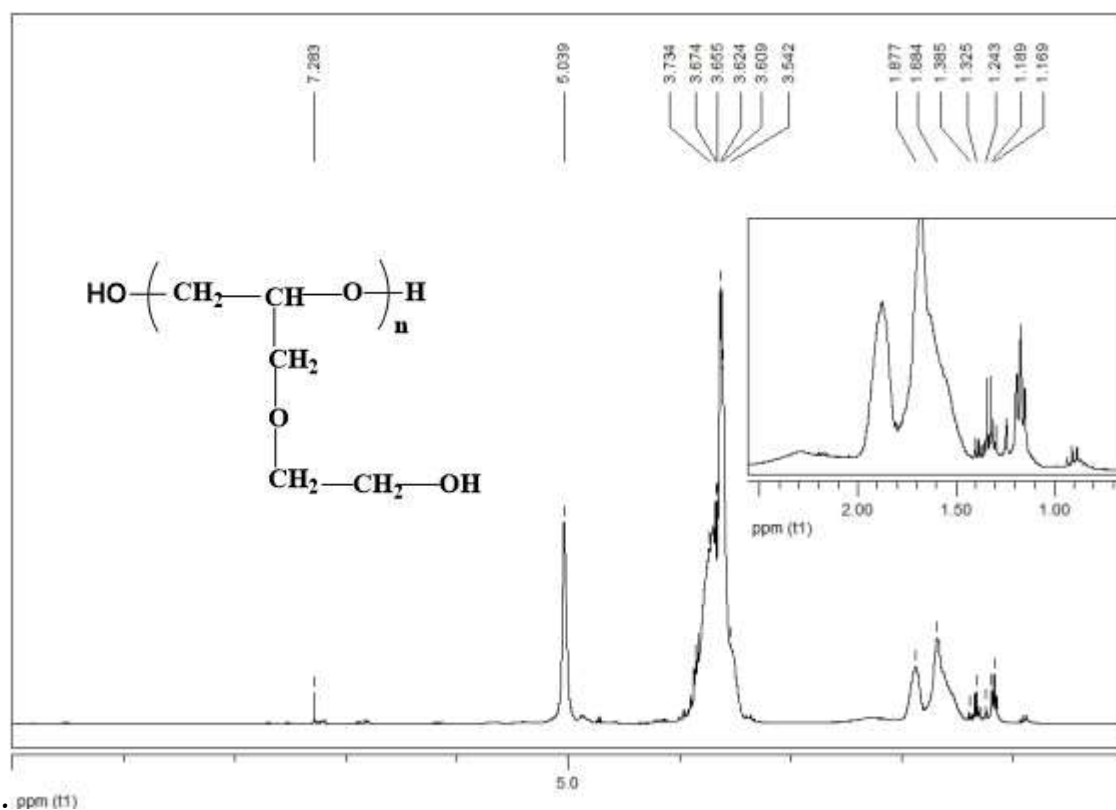


Figure 17: Spectre RMN-¹H du PECH greffé par l'éthylène glycol dans le CDCl₃

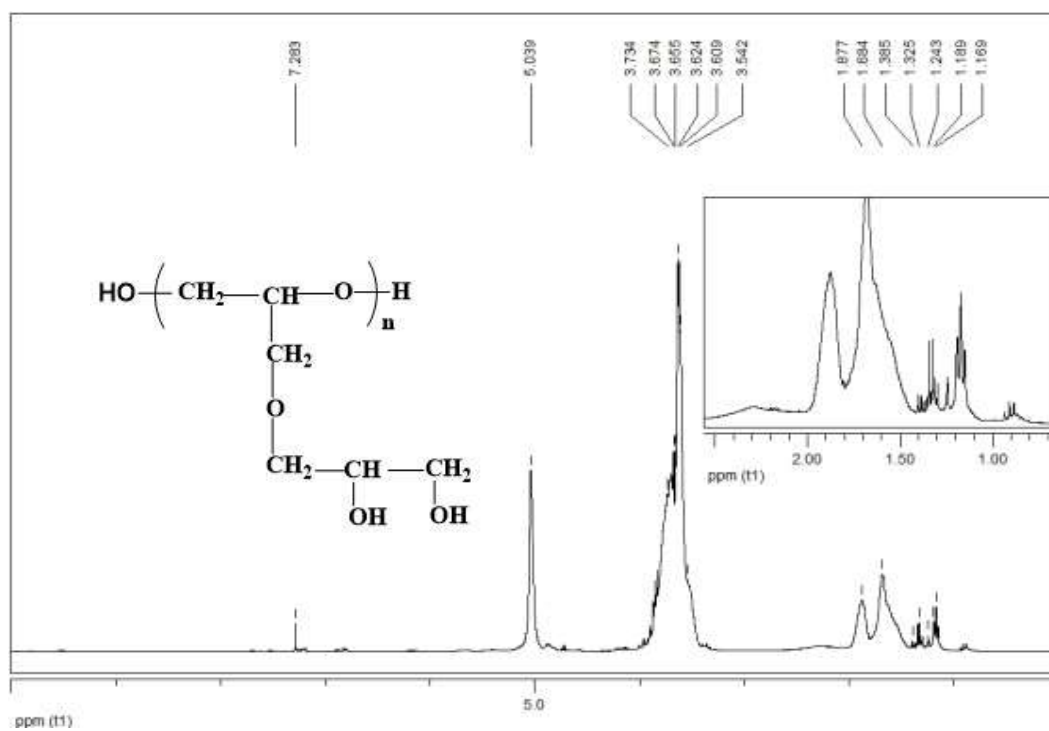


Figure 18: Spectre RMN-¹H du PECH greffé par le glycérol dans le CDCl₃.

Interprétation :

L'analyse par résonance magnétique nucléaire du proton, des produits obtenus indique la présence de nouveaux signaux entre 4 et 5 ppm correspondant aux protons des groupements $-CH_2-OH$ de l'éthylène glycol et du glycérol. On remarque que le signal à 3,7 ppm qui correspond, au $-CH_2Cl$ est moins intense pour le greffage du glycérol que pour l'éthylène glycol ; ce qui explique que la substitution des atomes de chlore par les groupements (OH) du glycérol est importante par rapport à celle de l'éthylène glycol.

III.8. Conclusion

L'importance des polymères fonctionnels à l'échelle industrielle, nous a incités à préparer des polymères greffés par modification chimique du poly epichloridrine, qui présente la particularité de posséder un groupement chloro ethoxy .où le chlore est substitué par différents alcools

L'analyse structurale des produits obtenus par spectroscopie d'absorption *Infra rouge* (IRTF) et *résonance magnétique nucléaire* (RMN 1H), nous a permis d'observer les structures attendues. et où le taux de greffage est variable , il est soit élevé soit faible le long de la chaîne polymérique selon le greffon utilisé .

Références bibliographique :

[1] M. Belbachir, A. Bensaoula - (2006)US Patent 7094823 B2.

[2] J. Duval, agro. [M.sc.](#) ,(1993) .

[3] S. Moreno, R. Sun Kou, and G. (1996)Poncelet, J.Catal 162-198.

[4] Boucenna fatima zohra.2019, synthèse et caractérisation d'une polymère téléchélique la polyepichlorhydrine catalysée par la maghnite-H+ et sa copolymérisation avec le poly(oxyde d'ethylène). Mémoire de master



CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Homopolymérisation, la copolymérisation et la modification chimiques des éthers cycliques qui sont très importants, exigent industriellement de conditions opératoires très délicates telles que l'utilisation des catalyseurs et des solvants toxiques

Le principal objectif de ce travail, était la synthèse d'homopolymère la poly Epichloridrine en utilisant un catalyseur hétérogène la Maghnite H⁺, un catalyseur aussi remarquable par ses propriétés catalytiques, c'est un solide naturel moins coûteux, recyclable et qui présente une efficacité écologique exceptionnelle et peut préserver l'environnement. Les différentes méthodes d'analyses RMN¹H, IR, ont confirmés l'obtention du poly(Epichloridrine).

Le deuxième objectif consiste à la copolymérisation cationique, catalysée par la Maghnite H⁺ de Epichloridrine et le poly oxyde d'éthylène POE₂₀₀₀ et POE₆₀₀₀ qui donne naissances à des copolymères qui ont été caractérisés par la RMN ¹H et IR, Le troisième objectif consiste à montrer l'importance du poly Epichloridrine qui présente la particularité de posséder un groupe fonctionnel chloro-ethoxy qui offre des possibilités extrêmement variées de modification chimique et d'encrage de groupes fonctionnels et l'obtention de polymères greffés par substitution de son chlore par des alcools. Les polymères greffés sont caractérisés par RMN ¹H et IR-TF.



Annexe

V.1 Partie expérimental

V.1.1 Préparation de catalyseur

L'activation de la Maghnite a été effectuée selon un procédé décrit par Belbachir et col [1].

Dans un ballon on ajoute 100 ml de l'eau distillée à 30g d'argile broyée, On le laissé sous agitation pendant 2 heures.

D'autre part, on prépare une solution de H_2SO_4 à 0.25M qu'on ajoute au mélange précédent, après et ont laissé le mélange sous agitation pendant 2 jours à température ambiante.

La Maghnite a été filtrée, et lavée à l'eau distillé jusqu'au pH neutre, puis séchée dans l'étuve à $105^{\circ}C$ pendant 24 h, et ensuite elle a été broyée et tamisée. La Maghnite- H^+ obtenue doit être conservé dans un flacon à l'abri de l'air et contre humidité.

V.2 Propriétés physiques des monomères

V.2.1 L'épichlorhydrine

Formule moléculaire chimique : C_3H_5ClO

Masse moléculaire : 92.53 g/mole.

Densité/L'eau : 1.1812 g/ml

Point D'ébullition : $115^{\circ}C$

V.3 Propriétés physiques des solvants

V.3.1 Le Méthanol

Formule moléculaire chimique : CH_4O

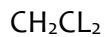
Masse moléculaire : 32.04g/mole

Densité : 792 Kg / m^3

Point d'ébullition : $64.7^{\circ}C$

V.3.2 Le Dichlorométhane

Formule moléculaire chimique :



Masse moléculaire : 84.93 g/mole

Densité : 1.33 g/cm³

Point d'ébullition : 40°C

V.4 Synthèse des polymères

4.1. homopolymérisation de ECH en présence de la magh-H⁺

- Mode d'opérateur

Vu la grande affinité de la Maghnite-H⁺ à la moindre trace d'humidité, la Maghnité-H⁺ doit être séchée avant son utilisation .

Dans un tube à essai on introduit ECH qu'on lui ajoute différents pourcentage 5 % ,10 % , 15% et 20%.

Le produit obtenu est un polymère visqueux de couleur jaunâtre, qui a été solubilisé dans le dichlorométhane puis filtre pour éliminer la Maghnite H⁺ puis précipite dans le méthanol à froid (non solvant).

V.4.2. Copolymérisation de ECH avec le POE₂₀₀₀ et POE₆₀₀₀ par la Magh-H⁺

- Mode d'opérateur

Pour toutes les réactions, on a utilisé la Maghnite-H⁺ séché dans l'étuve pendant une nuit à 105°C :

La copolymérisation du ECH avec les POE a été réalisée en solution dans le dichlorométhane et ou, la quantité de Magh était fixée à 15% et 20% . La réaction a été réalisée dans un tube à essai sous agitation pendant 24h, lorsque le mélange devient visqueux on arrête l'agitation. Afin de séparer la Maghnite du copolymère, on ajoute 5 ml de solvant (CH₂Cl₂), après filtration, on le précipite dans le méthanol à froid (non solvant).

V.4.3. Modification chimique du PECH par le phénol, éthylène glycol et le glycérol

Homopolymère poly ECH une fois synthétisé est modifié par substitution de son Chlore par différents composés hydroxyles tels que : le phénol, l'éthylène glycol. et le Glycérol, les réactions se font en solution dans NaOH (0.5 M) , le solvant utilisée est le CH₂CL₂ pendant 24 heure et à température ambiante .

Les produits obtenus sont testés par une solution de AgNO₃ , aubin détecter les traces de CL .

Les précipites obtenus sont solubilisais dans (CH₂CL₂) comme solvant et le méthanol non solvant. Après filtration et séchage, les obtenus sont analysés par IR-TF et RMN¹H.

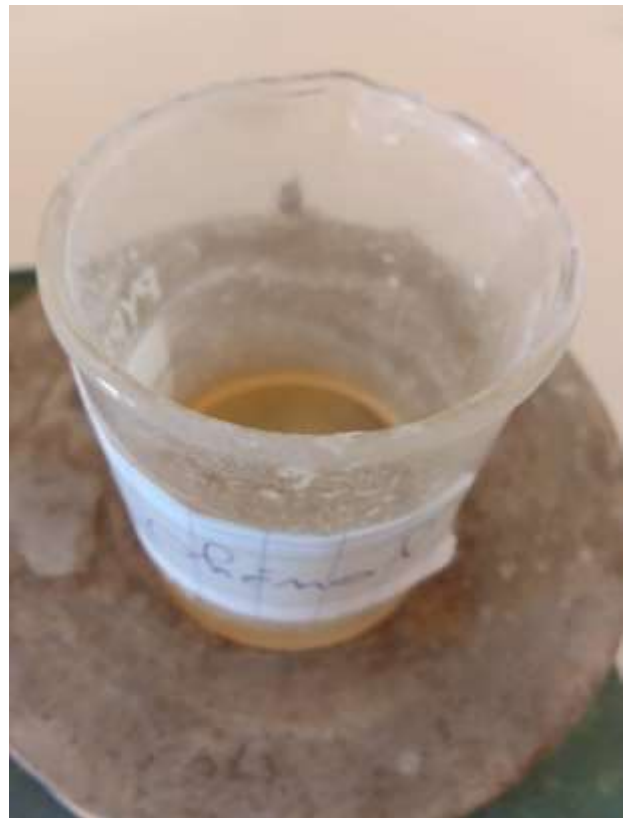
V.5. Analyse Infra Rouge (IR)

Le spectre IR est enregistré sur spectrophotomètre au niveau du la laboratoire de chimie macromoléculaire, à l'Université Ahmed ben Bella 1.

Cette méthode nous nous a permis d'observer les bandes de vibration des principaux groupements fonctionnels des produits obtenus.

V.6 Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire RMN¹H

La Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire de proton RMN¹H est un outil très puissant d'élucidation des structures chimiques. Cette technique permet de déterminer la structure détaillée de la molécule et de la stéréochimie. Les spectres RMN¹H ont été enregistrés sur un appareil Bruker-Avance 300 MHZ dans du chloroforme deuteré, au laboratoire de chimie organique de l'Université Ahmed Benbella 1.





Références bibliographique :

[1]. M. Belbachir, A. Bensaoula ;(2011) , US Patent.