

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**UNIVERSITÉ D' MOULAY TAHAR – SAÏDA –**



**Faculté des Sciences**  
**Département Chimie**  
**MEMOIRE**

Présenté par :

**ALAILI NORA**

**DEGHMICHE HADJIRA**

*En vue de l'obtention du*

**Diplôme de master en chimie**

Spécialité : Chimie organique

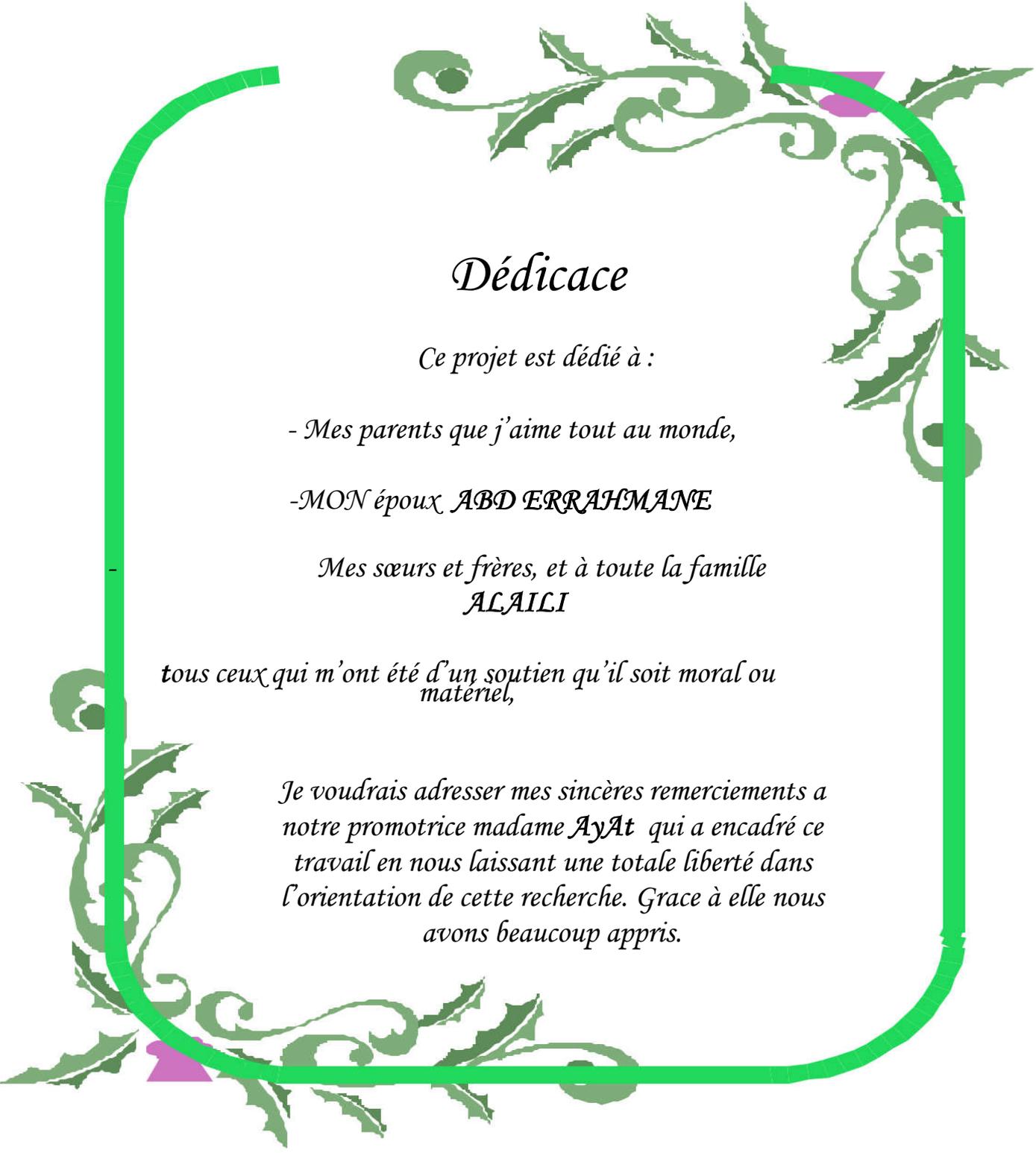
## **Thème**

**Polymérisation cationique de styrène catalysée par la Maghni-Fe**

**Soutenu le 14/07/2021 devant le jury composé de :**

Président	chabani	MCA	Université Saïda
Encadrant	M <sup>elle</sup> Ayat oumelkhir	Prof	Université Saïda
Examinatrice	M <sup>me</sup> MeLODI SAFIA i Asma		MCB
Université Saïda			

**Année universitaire 2020 / 2021**



## *Dédicace*

*Ce projet est dédié à :*

*- Mes parents que j'aime tout au monde,*

*- MON époux **ABD ERRAHMANE***

*Mes sœurs et frères, et à toute la famille  
**ALAILI***

*tous ceux qui m'ont été d'un soutien qu'il soit moral ou matériel,*

*Je voudrais adresser mes sincères remerciements à notre promotrice madame **AyAt** qui a encadré ce travail en nous laissant une totale liberté dans l'orientation de cette recherche. Grace à elle nous avons beaucoup appris.*

## *Dédicace*

Grâce à Allah

dédie ce modeste travail

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

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

Et le grand amour que je leurs porte.

à mes chère sœurs.

Et Mes chère frères



## Chapitre I : rappelle bibliographique

Introduction.	
I. Généralités sur le styrène .....	
I.1.1. Propriétés physico-chimique du styrène.....	
II. Généralités sur le polystyrène.....	
II.1. Propriétés de polystyrène.....	
II. 2. Domaine d'application de polystyrène.....	
III. Polymérisation du styrène.....	
III.1. Polymérisation radicalaire du styrène.....	
III.2. Polymérisation anionique du styrène.....	
III.2.1. Amorçage.....	
III.2.1.1. Amorçage monofonctionnel (Amorceurs nucléophiles) .....	
III.2.1.2. Amorçage di fonctionnel (Transfert électronique) .....	
III.2.3. Les caractéristiques générales d'une polymérisation anionique.....	
III.2.4. Mécanisme de la polymérisation anionique du styrène amorcé par un alkyllithium.....	
III.3. Polymérisation cationique du styrène.....	
III.3.1. Amorçage.....	
III.3.1.a. Les acides de Bronsted.....	
III.3.1.B. Les acides de Lewis.....	
III.3.2. La propagation.....	
III.3.3. Réactions de transfert et terminaison.....	
III.3.3.1 Réactions de transfert.....	
IV-Réactivité du styrène.....	
V-Généralités concernant la polymérisabilité.....	
Références bibliographiques	

## **CHAPITRE II : Etude cinétique de polyStyrène / Maghnite-Fe<sup>2+</sup>**

### Introduction

#### I. 1. Généralité sur les argiles

#### I.2. Structure Des phyllosilicates.....

#### I.3. Classification des minéraux argileux.....

#### I.3.1. Les minéraux phylliteux.....

#### I.3.1.1 Minéraux à 7 Å.....

#### I.3.1.2 Minéraux à 10 Å.....

#### I.3.1.3 Minéraux à 14 Å.....

#### I.3.2. Les argiles à pseudo-feuillets et à faciès fibreux.. ..

#### I.3.3. Les argiles interstratifiées.....

#### I.3.4. Les composés non phylliteux associés aux argiles.....

#### I. 4. Propriétés des argiles.....

#### I.4.1. Forme de surface spécifique.....

#### I.4.2. degré d'hydratation .....

#### I.4.3. Charges des surfaces argileuses.....

#### I.4.4. Capacité d'échange cationique.....

#### I.4.5. Acidité des argiles.....

#### I.4.6 Pontage des argiles.....

### II. Bentonite.....

#### II.1. Définition.....

#### II.2 Origine de la Bentonite .....

#### II.3. Application de la Bentonite .....

#### II.4. Modification des argiles.....

#### II.5. Activation des argiles par les acides.....

#### II-6 Analyse par Fluorescence des Rayons X.....

### III. Synthèse de polystyrène catalysée par la Maghnite-Fe<sup>2+</sup>.....

#### III.1 Introduction.....

#### III -2- Polymérisation de styrène catalysée par la Maghnite-Fe<sup>2+</sup>

#### III -2-2 Etude cinétique de la polymérisation de St .....

III -2-2-1 Etude de la variation du rendement au cours du temps .....	
III -2-2-2Influence de la température sur le rendement .....	
III -2-2-3Variation du rendement en fonction de quantité de catalyseur .....	
IV- Conclusion.....	
Références bibliographiques	

### **CHAPITRE III : Caractérisation de polystyrène**

I- Introduction.....	
II- Identification structurale.....	
II-1-Caractérisation par IR:.....	
II-1-1- Caractérisation par IR du styrène.....	
II-1-2-Caractérisation par IR du polystyrène catalysée parla Maghnite-H .....	
II-1-3-Caractérisation par IR du polystyrène catalysée parla Maghnite-Fe .....	
II-2- Caractérisation par RMN-H <sup>1</sup> .....	
II-2-1- Caractérisation par RMN-H <sup>1</sup> de styrène.....	
II-2-2- Caractérisation par RMN-H <sup>1</sup> de polymérisation de styrène catalysée par la Maghnite-H <sup>+</sup>	
II-2-3- Caractérisation par RMN-H <sup>1</sup> de polymérisation de styrène catalysée par la Maghnite-Fe .....	
II-3-Caractérisation par RMN- <sup>13</sup> C de polymérisation de styrène catalysée par la Maghnite-Fe .....	
III -Mécanisme probable de la réaction :.....	
III -1-Amorçage.....	
III -2-Propagation .....	
III-3-Transfère de chaine et Terminaison.....	
IV -Conclusion.....	
Références bibliographiques	
Conclusion générale	
Partie expérimentale	
I-Traitement de la Maghnite Fe	
II-Caractérisations des produits de réaction	
II-1- Le styrène	

II-2-Le méthanol

II-3-Le méthanol le dichloro méthane

III-Purification des monomères et solvants

III.1. Le styrène

III.2. Le méthanol

IV-Description du protocole de synthèse du polymère (St)

V-Techniques de caractérisation

V.1. La RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ )

V.2. Infrarouge(IR)

# Liste des tableaux

**Tableau I-1** : Grandeur physique de styrène.

**Tableau. I.2** : Propriétés physiques des polystyrènes

**Tableau I.3:** Thermodynamique de la polymérisabilité des monomères vinyliques à 25°C

**Tableau I.4:** Polymérisabilité de monomères insaturés selon le type de polymérisation

**Tableau. II.1:** présente un schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux. Theng, B. K. G. Elsevier, p. 362 (1979)

**Tableau. II.2** Classification des argiles selon leurs propriétés de gonflement... B. Velde, *Introduction to clay minerals*, Chapman and Hall (1992)

**Tableau. II.3** : Surface spécifique e capacité d échange de cations de différentes argiles [P. Andriane ,2003 page 67]

**Tableau II.4** : variation du rendement en fonction de la quantité du catalyseur.

**Tableau II.5:** Variation du rendement en fonction du temps lors de l'expérience

**Tableau II.6** : Influence de la température sur le rendement.

**Tableau III.1** : les principales bandes caractéristiques de styrène(IR).

**Tableau III.2** : Principales bandes caractéristiques de polystyrène(IR).

**Tableau.III.3** : les principales bandes caractéristiques de polymérisation de styrène (IR).

**Tableau.III.4:** Les principaux pics caractéristiques de styrène (RMN-H<sup>1</sup>).

**Tableau.III.5** : Les principaux pics caractéristiques de polystyrène (RMN-H<sup>1</sup>).

**Tableau.III.6** : Les principaux pics caractéristiques de polystyrène (RMN<sup>13</sup>C).

# Liste de figure

**Figure I.1** : polymérisation de styrène

**Figure I.2** : Les différentes voies de polymérisation du styrène.

**Figure I.3**: Schéma général d'une polymérisation radicalaire classique.

**Figure I.4** : Mécanisme de la polymérisation radicalaire du styrène amorcée par l'AIBN.

**Figure I.5** : Formation du radical-anion K-Naph.

**Figure I.6** : Formation du radical-anion styryle.

**Figure I.7** : Dimérisation du radical-anion styryle.

**Figure I.8** : Polymérisation anionique du styrène avec le sec-BuLi : amorçage et propagation.

**Figure I.9** : Terminaison de la polymérisation anionique du styrène par l'addition du méthanol.

**Figure I.10** : Espèces propageantes en polymérisation anionique

**Figure II.1** : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2/1

**Figure II.2** : variation du rendement en fonction de la quantité du catalyseur.

**Figure II.3** : La variation du rendement en fonction du temps.

**Figure II.4** : La variation du rendement en fonction de la température.

**Figure III.1** : spectre Infrarouge de styrène.

**Figure III.2** : Spectre infrarouge de polystyrène (IR).

**Figure III.3** : spectre Infrarouge de polystyrène catalysée par la Maghnite-Fe

**Figure III.4** : spectre RMN- $H^1$  de styrène.

**Figure III.5** : Spectre RMN  $H^1$  poly styrène catalysée par la maghnite- $H^+$ .

**Figure III.6** : Spectre RMN  $H^1$  du polystyrène. (Brucker AM 300MHz, solvant :  $CDCl_3$ )

**Figure III.7** : Spectre RMN  $^{13}C$  du po styrène catalysée par la maghnite-  $Fe^{2+}$ .

# Liste des abréviations

<i>St</i>	<i>Styrène.</i>
<i>PS</i>	<i>Polystyrène.</i>
<i>Magh -Fe</i>	<i>Maghnite-Fe</i>
<i>Magh H<sup>+</sup></i>	<i>Maghnite-H<sup>+</sup>.</i>
<i>RMN <sup>1</sup>H</i>	<i>Résonance magnétique nucléaire du proton.</i>
<i>RMN <sup>13</sup>C</i>	<i>Résonance magnétique nucléaire du carbone.</i>
<i>IR</i>	<i>Infrarouge.</i>

# Introduction Général

### Introduction générale

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. 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.

Vu l'importance du polystyrène dans l'industrie, les chercheurs du monde entier cherchent à minimiser le coût de production du polystyrène en utilisant des catalyseurs peu onéreux, recyclables et non toxiques. On cite en exemple, les catalyseurs hétérogènes à base d'argile, tels que la montmorillonite activée à l'acide qui font l'objet d'une attention particulière dans différents procédés chimiques en raison de leur compatibilité environnementale, de leur faible coût, de leur sélectivité, de leur stabilité thermique et de leur recyclabilité [1]. Elles sont utilisées comme catalyseur [2-4] ou comme support catalytique [5-7]. En effet, la montmorillonite traitée à l'acide est l'un des catalyseurs acides largement étudiés dans de nombreuses transformations organiques telles que les réactions d'isomérisation [8], d'alkylation [5-7,9], d'acylation [10] et de polymérisation [11].

Dans ce travail nous utilisons la Maghnite dans la polymérisation du styrène,

La Maghnite est un excellent catalyseur,

Les objectifs que nous nous sommes fixés pour mener à bien ce travail s'articulent autour de Trois chapitres: dans un **premier chapitre**, nous présentons un rappel bibliographique sur la polymérisation cationique des monomères vinylique notamment le styrène.

Le **deuxième chapitre** est consacré en général sur les argiles e l'étude cinétique de la polymérisation cationique de styrène catalysée par la maghntie-Fe<sup>2+</sup>

## **Introduction générale**

---

Le troisième chapitre regroupe les résultats expérimentaux des synthèses et caractérisations de polymères : le polystyrène

Nous terminons ce travail par une conclusion générale.

### Références bibliographiques

- [1] .Reddy C.R., Bhat Y.S., Nagendrappa G., Prakash B.S.J., Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy. *Catalysis Today*, 141, 157–160, **2009**.
- [2].Vaccari A., Clays and catalysis: a promising future, *Appl. Clay Sci.*, 14(4), 161–198, 1999.
- [3] Adams J.M., Synthetic organic chemistry using pillared, cation-exchanged and acid-treated montmorillonite catalysts-A review, *Appl. Clay Sci.*, 2(4), 309–342, **1987**.
- [4] .Breen C., Thermogravimetric Study of the Desorption of Cyclohexylamine and Pyridine from an Acid-Treated Wyoming Bentonite, *Clay Miner.*, 26(4), 473–486, **1991**.
- [5] .Rhodes C.N., Franks M., Parkes G.M.B., Brown D.R., The effect of acid treatment on the activity of clay supports for ZnCl<sub>2</sub> alkylation catalysts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 12, 804–807, **1991**.
- [6].Rhodes C.N., Brown D.R., Structural Characterisation and Optimisation of Acid-treated Montmorillonite and High-porosity Silica Supports for ZnCl<sub>2</sub> Alkylation Catalysts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88(15), 2269–2274, **1992**.
- [7]. Rhodes C.N., Brown D.R., Surface Properties and Porosities of Silica and Acid-treated Montmorillonite Catalyst Supports; Influence on Activities of Supported ZnCl<sub>2</sub> Alkylation Catalysts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89(9), 1387–1391, **1993**.
- [8] .Yadav M.K., Chudasama C.D., Jasra R.V., Isomerisation of  $\alpha$ -pinene using modified montmorillonite clays, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 216(1), 51–59, **2004**.
- [9]. Hart M.P., Brown D.R., Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays, *J. Mol. Catal. A.*, 212(1-2), 315–321, **2004**.
- [10]. Jasra R.V., Solid acid catalyst for acylation of aromatics, *Bull. Catal. Soc. India*, 2, 157– 183, **2003**.
- [11] Belbachir M., Bensaoula A., U.S.Patent N°06 969.0101(**27/03/2000**).

# Chapitre I

## Rappels bibliographiques

**Introduction :**

Dans ce premier chapitre, nous allons donner un rappel bibliographique sur la polymérisation de styrène, leurs propriétés et applications.

Le polystyrène (PS) est un plastique rigide typique, c'est un très bon isolant électrique. Au point de vue chimique, Il résiste aux base et aux acide forte. Il est insoluble dans les hydrocarbures aliphatiques et les alcools inférieurs, soluble dans les esters, les alcools supérieures les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures chlorés.

**I. Généralités sur le styrène**

Le styrène est un composé organique aromatique de formule chimique  $C_8H_8$ . C'est un liquide à température et à pression ambiantes, incolore, huileux, toxique et inflammable. Il est naturellement présent en faible quantités dans certaines plantes, et est produit industriellement à partir du pétrole. Il est utilisé pour fabriquer des plastiques.

**I.1.1. Propriétés physico-chimique du styrène :**

Les valeurs principales des grandeurs physiques de styrène sont présentées dans le tableau suivant :

**Tableau I-1** : grandeur physique de styrène. [1]

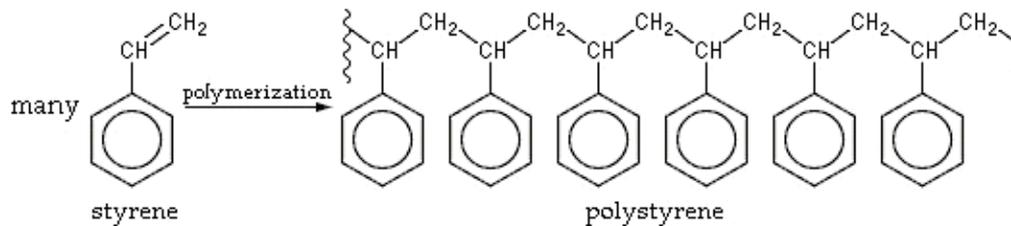
Grandeurs physique	Valeur
Masse moléculaire (g/mol)	104,15
Densité (20c°)	0,909
Point d'ébullition (c°)	145,15
Point de fusion(c°)	- 30,6
Chaleur de polymérisation (kJ/mol)	-69,8
Pression de vapeur (25c°)	0,67
Solubilité en eau (20c°)(mg/l)	300
Henri coefficient (l'air à l'eau)	0,21

**I.2. Généralités sur le polystyrène:**

Le polystyrène (PS) est le polymère de formule  $-(CH_2-CH(Ph))_n$ -ou poly(1-phényléthylène), obtenu par la polymérisation du monomère styrène. La

polymérisation du styrène en masse et en solution constitue la principale méthode de production industrielle [2,3].

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



**Figure I.1** : polymérisation de styrène

## II.2.1- Propriétés du polystyrène :

### ▪ Comportement au feu

Les polymères styréniques sont facilement combustibles et dégagent une odeur sucrée. Lors d'une combustion, ils se décomposent vers 300°C en formant des fumées noires et denses de gaz mono oxyde de carbone (CO), de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et de vapeur d'eau. Pour augmenter sa résistance au feu, des additifs ignifugeants sont ajoutés pour certaines applications [4,5].

### • Propriétés électriques et thermiques

Les polymères styréniques possèdent de bonnes propriétés d'isolation électrique. Ils peuvent recevoir des additifs pour devenir antistatiques ou conducteurs. Ils conduisent faiblement la chaleur [4].

### • Vieillessement

Une exposition prolongée à l'extérieur provoque l'oxydation des polymères styréniques, la couche superficielle des objets devient jaunâtre et s'effrite. L'incorporation d'agents protecteurs ou la coloration permet d'améliorer la résistance au vieillissement [4,5].

### • Résistance aux produits chimiques

Les PS sont facilement attaqués par de nombreux solvants organiques. Leur résistance aux produits inorganiques (comme des solutions aqueuses) et aux produits

alimentaires est bonne. Ils ont une bonne résistance aux acides, bases, aux agents oxydants et réducteurs. Le PS est insoluble dans les hydrocarbures aliphatiques et les alcools inférieures, soluble dans les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures chlorés [4-7].

#### ▪ Propriétés électrostatiques

En médecine, le polystyrène sulfonate de sodium (kayexalate<sup>®</sup>) est utilisé dans le traitement des hyperkaliémies.

Le polystyrène est un produit de grande diffusion. Chaque année les Etats-Unis en produisent environ 3,5 millions de tonnes qui sont utilisés comme plastiques et près d'un million de tonne employée comme élastomères. Tous les produits élastomères à

base de styrène sont des copolymères ou des mélanges de polymères. Seul un tiers dupolystyrène, sous forme plastique, est constitué d'homopolystyrène.

Le polystyrène (PS) peut être moulé par injection pour donner un grand nombre de produits (gobelets, ustensiles de cuisine, poignées de peigne, jouets...etc.).

Ses excellentes propriétés électriques à savoir un facteur de puissance très faible et une grande rigidité diélectrique en font un produit très utilisé dans l'industrie de la radio et des équipements électriques. Il peut être également utilisé dans le domaine médical, donnant de nombreux articles pouvant être stérilisés par les radiations ionisantes (pipettes, boites de Pétri, récipients médicaux).

#### **Propriétés physiques des polystyrènes : [8].**

**Tableau. I.2** : Propriétés physiques des polystyrènes :

Caractéristique	PS a tactique	PS isostatique	PS syndiotactique
Structure	Amorphe	Semi cristalline	Semi cristalline
Cristallisation	/	Lente	Rapide
Tg (°C)	85	99	100
Tf (° C)	/	240	270

#### **II.2.2-Domaine d'application de polystyrène.**

Le polystyrène utilisé comme matériau d'emballage. L'application la plus connue du grand public est le polystyrène expansé (parfois appelé « frigolite »),

mousse blanche compacte qui sert à emballer les appareils sensibles aux chocs (électroménager, chaîne Hi-fi, ...).

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

**a-Résistance aux chocs :**

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

**b-Isolant thermique :**

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

**c-Résistance à la compression :**

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

**d-Imperméabilité / Nettoyabilité :**

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

**e-Densité - Très faible absorption d'eau :**

- Ouvrages flottants sur blocs en PSE : pontons - jardins - maisons (Pays-Bas)
- Nautisme - Flotteurs en PSE (balises, ligne d'eau).
- Logistique - Réduire le poids des emballages (feuille allégée en XPS)

- De 16 à 1 060 kg·m<sup>-3</sup>, écart dû à l'addition de divers matériaux comme le béton armé le PS malgré ses avantages a un effet sur la couche d'ozone et risque sur la santé

### III. Polymérisation du styrène :

Le styrène (St) est l'un des monomères le plus étudié et le plus utilisé, que ce soit dans l'industrie ou dans les études académiques (théoriques), car sa polymérisation est très utilisée comme modèle pour la polymérisation en chaîne en général.

Le polystyrène peut être obtenu par voie radicalaire ou par voie ionique (anionique, cationique ou ionique coordonnée) (figure I.2)

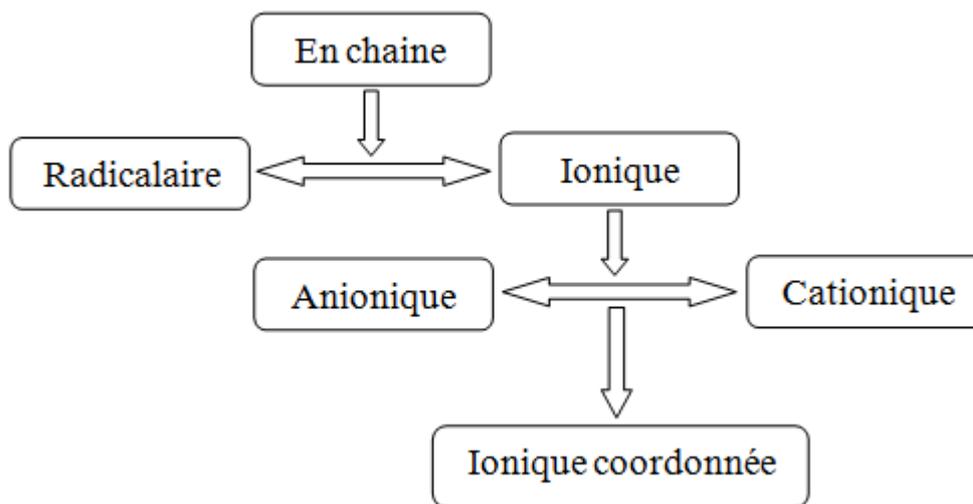


Figure I.2 : Les différentes voies de polymérisation du styrène.

#### Procédés de polymérisation

Quatre procédés sont actuellement utilisés.

- Polymérisation en masse.
- Polymérisation en solution.
- Polymérisation en suspension.
- Polymérisation en émulsion



**Figure I.3** : Schéma général d'une polymérisation radicalaire classique [9,10].

L'inconvénient majeur de la polymérisation radicalaire classique est la présence de réactions de terminaison irréversible qui limitent les possibilités de fonctionnalisation terminale ou de polymérisation séquencée. De ce fait, ce processus ne peut être exploité pour la synthèse de copolymères à blocs ou à architectures complexes [11].

### III.1.1. Amorçage

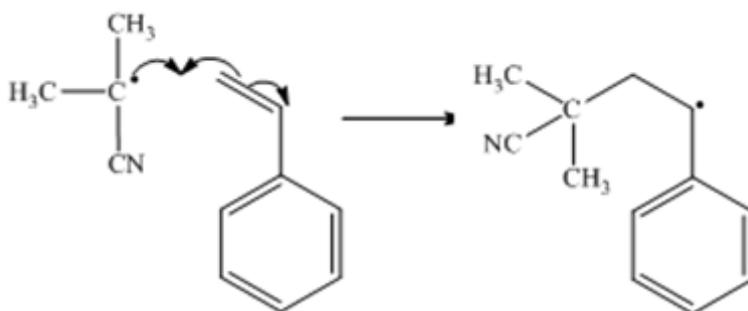
C'est la réaction par laquelle sont formés les radicaux libres  $R^\circ$ , ces derniers sont produits soit par :

- Amorçage chimique : décomposition thermique ou redox d'un amorceur.
- Amorçage photochimique : décomposition photochimique d'un amorceur.
- Amorçage radiochimique : coupure homolytique de l'amorceur sous l'action d'un rayonnement  $e^-$ ,  $\gamma$ .
- Amorçage thermique : coupure homolytique du monomère sous l'action de la chaleur sans amorceur.

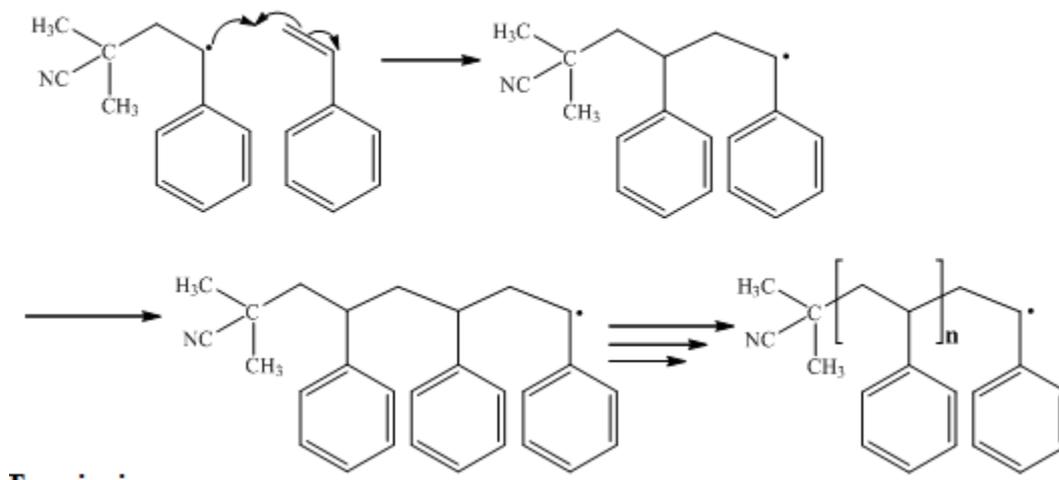
### III.1.2. Mécanisme de la polymérisation radicalaire du styrène amorcée par l'AIBN

Le mécanisme de la polymérisation radicalaire du styrène amorcée par l'AIBN est représenté sur la **figure I.4**.

#### Amorçage

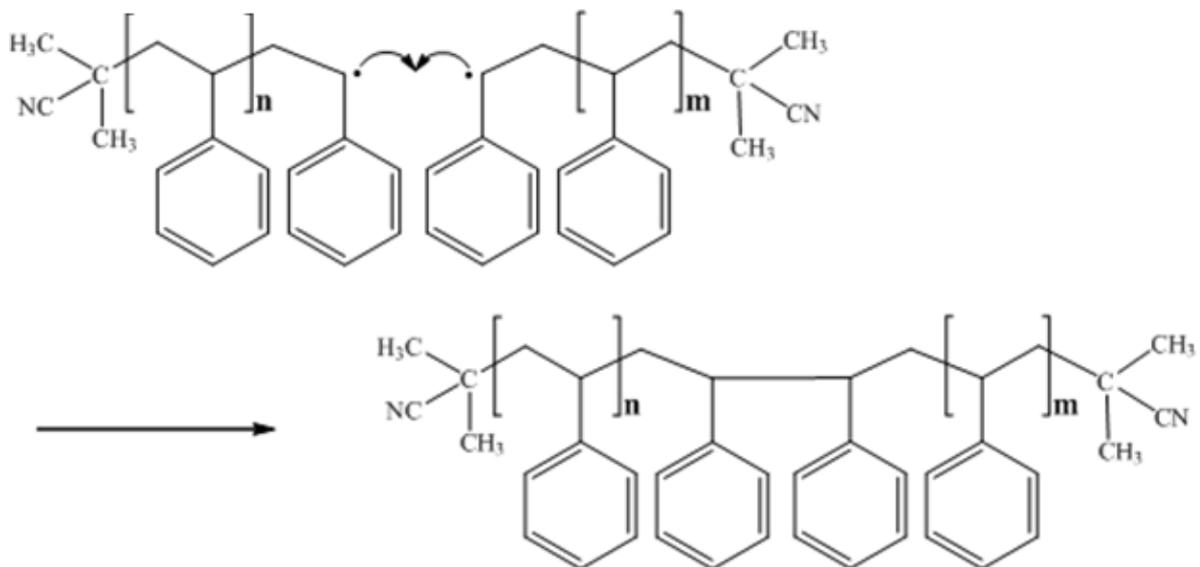


#### Propagation

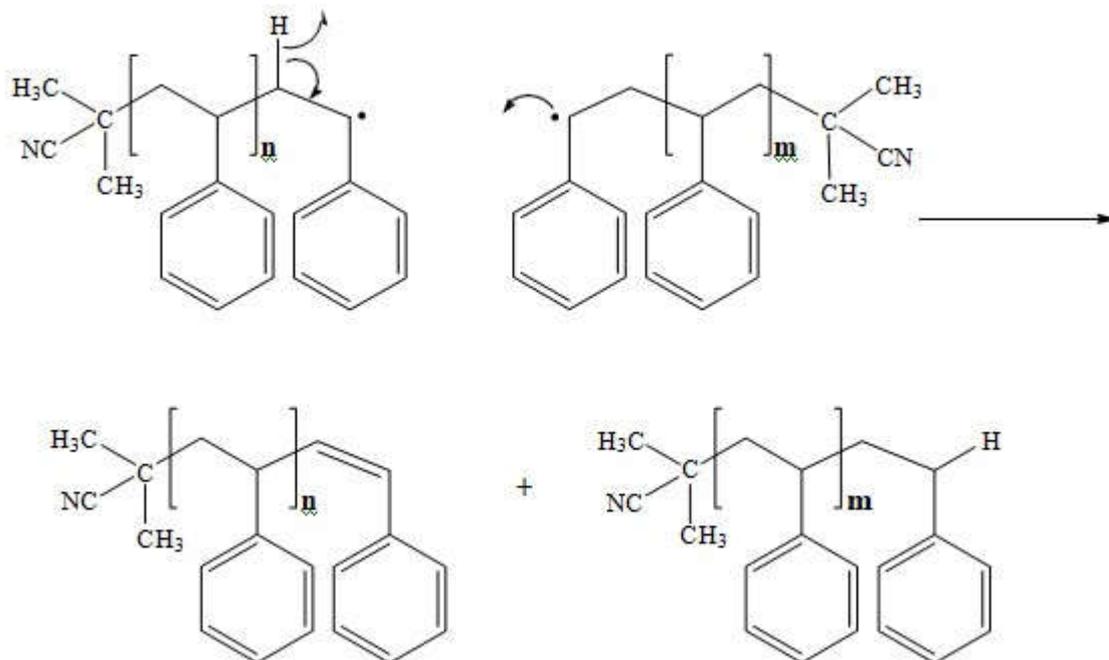


**Terminaison**

**a) Couplage de deux macroradicaux**



**b) Dismutation de deux macro radicaux**



**Figure I.4** : Mécanisme de la polymérisation radicalaire du styrène amorcée par l'AIBN

### III.2. Polymérisation anionique du styrène

Le procédé de polymérisation anionique est utilisée depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle en Allemagne dans la production du caoutchouc synthétique connu sous le nom de « Buna » [12]. Ce n'est cependant qu'au milieu des années cinquante que les travaux de Szwarc lui ont donnée une importance nouvelle avec la découverte des conditions réactionnelles permettant de réaliser l'ensemble du processus sans les habituelles étapes de transfert et de terminaison. En effet, Szwarc a montré que l'addition supplémentaire de monomère dans le milieu, en fin de réaction lors de la polymérisation du styrène amorcée par le naphthalène-sodium [13-15], alimente les chaînes polymères en croissance. En absence de réaction de transfert ou de terminaison, la polymérisation anionique est alors qualifiée de "**vivante**". Ce caractère "vivant", conjugué à une étape d'amorçage courte devant la durée de la polymérisation et d'une efficacité proche de l'unité, permet un contrôle précis des masses molaires et de leur distribution [12]. La polymérisation anionique, en particulier celles du styrène et des diènes amorcées par un alkylolithium, est une méthode privilégiée pour la préparation de copolymères à blocs [12] dont les variables structurales influençant les propriétés du polymère, sont contrôlées [12,23].

### III.2. 1.Amorçage

L'amorçage de la polymérisation anionique des monomères éthyléniques  $\text{CH}_2=\text{CHA}$  se procède généralement par **addition nucléophile**. Il est d'autant plus efficace que le carbanion formé soit stabilisé par la présence d'un groupement à effet mésomère attracteur (-M) et / ou inductif attracteur (-I). En fonction de la nature du monomère utilisé, un amorceur plus ou moins fort sera nécessaire. Ainsi, les monomères polaires (ex : le MMA) nécessitent des amorceurs plus doux que pour les autres monomères (**styrène**, isoprène, etc.) car ils sont plus réactifs par effet électroattracteur du groupement carbonyle [15,23].

On distingue en polymérisation anionique deux types d'amorçages :

#### III.2.1.1.Amorçage monofonctionnel (Amorceurs nucléophiles)

Différents amorceurs basiques (nucléophiles) peuvent être utilisés pour amorcer les réactions de polymérisations anioniques [20-]. On peut citer les composés organométalliques tels que les isomères du butyllithium [25].

Le choix de l'amorceur dépend de la basicité de l'anion vecteur de la polymérisation que l'on caractérise par le  $\text{P}k_a$  de l'acide conjugué. Ainsi, les monomères porteurs des substituants électrodonneurs comme le styrène, des amorceurs très basiques ( $\text{P}k_a > 35$ ), tels que les organométalliques sont indispensables, alors que des nucléophiles plus faibles tels que les ions alcoxyles ou hydroxyles, ne peuvent pas amorcer la polymérisation du styrène.

Worsfold et Bywater ont été les premiers à mener une étude cinétique complète sur la polymérisation du styrène par le n-butyllithium dans le benzène [25].

#### III.2. 1.2.Amorçage difonctionnel (Transfert électronique)

L'amorçage par **transfert électronique** est fondé sur l'utilisation d'un radical-anion (figure I.5). En général, il s'agit du naphthalène associé à un métal alcalin (K, Na) [25].

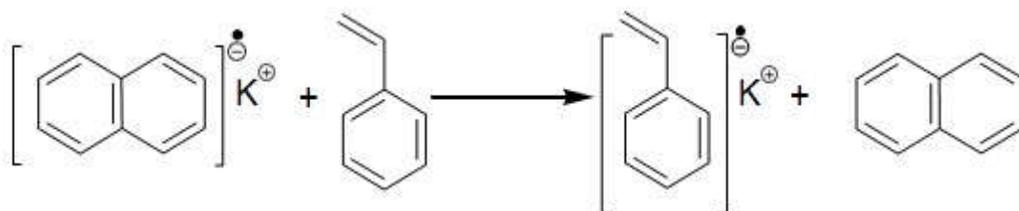
C'est Michael Szwarc qui fut le premier à démontrer la polymérisation anionique du styrène en utilisant le **naphthalène** de **sodium** dans le tétrahydrofurane (THF) [15,29].



**Figure I.5 :** Formation du radical-anion K-Naph [25].

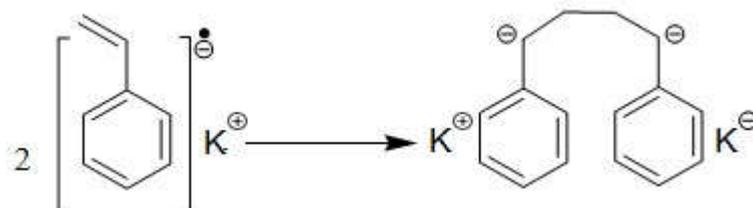
Dans le THF, l'équilibre est totalement déplacé vers la droite [25].

Le radical-anion réagit alors sur le styrène par transfert électronique et donne naissance au radical-anion styryle (figure I.6).



**Figure I.6 :** Formation du radical-anion styryle [25].

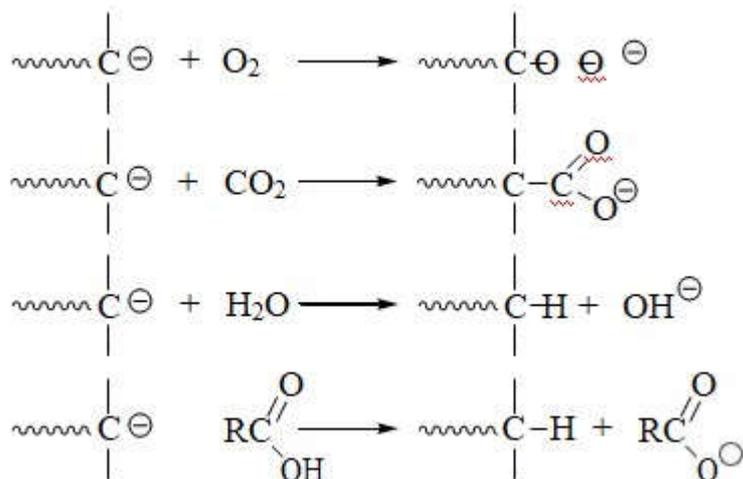
Le radical-anion styryle se dimérise pour former l'anion distyryle qui amorce simultanément deux chaînes de polymère (figure I.7).



**Figure I.7 :** Dimérisation du radical-anion styryle [25].

### III.2.2. Les caractéristiques générales d'une polymérisation anionique

Les polymérisations anioniques sont extrêmement sensibles aux impuretés électrophiles présentes dans le milieu. Cette sensibilité résulte de la grande réactivité du carbanion vis-à-vis de l'oxygène, du  $\text{CO}_2$  et des dérivés protonés.



Cependant, les carbanions résultants des réactions secondaires ne sont pas suffisamment nucléophiles pour réamorcer la réaction de polymérisation et la chaîne cinétique est ainsi rompue.

À l'exception des réactions de terminaison par des impuretés, les réactions de terminaison vraie et de transfert de chaîne sont extrêmement rares en polymérisation anionique, la propagation se poursuit jusqu'à une consommation totale du monomère. La polymérisation peut d'ailleurs reprendre ultérieurement, par addition d'une nouvelle charge de même monomère ou de monomère (adéquat) différent comme dans le cas de la copolymérisation du styrène avec l'isoprène [29].

La polymérisation par voie anionique permet de synthétiser des polymères isomoléculaires. Ces derniers sont utilisés pour une série d'applications comme polymères étalant, pour la mesure des masses moléculaires par chromatographie sur gel perméable (GPC).

Les polymères isomoléculaires n'ont pas connu jusqu'à présent de développements industriels importants et ceci est dû au prix de revient sensiblement plus élevé que celui obtenu par voie radicalaire.

En effet, les polymères isomoléculaires, comme les polystyrènes obtenus par voie anionique sont techniquement intéressants, car ils ont une viscosité à l'état fondu nettement plus faible et donc plus facile à mettre en œuvre.

Une autre caractéristique intéressante est leur stabilité beaucoup plus grande à l'état fondu dans les conditions de mise en œuvre, car les polystyrènes commerciaux

obtenus par voie radicalaire possèdent un certain nombre de points faibles qui entraînent, dans les conditions de mise en œuvre, une certaine dépolymérisation et ainsi une apparition d'oligomères [30].

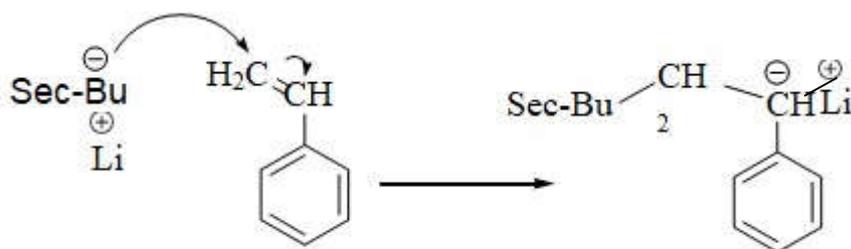
Le polystyrène synthétisé par voie anionique en milieu polaire par des dérivés alcalins a une structure pratiquement atactique. Cependant, le naphthalène-Césium dans le toluène donne du polystyrène à prédominance iso tactique.

### III.2.3. Mécanisme de la polymérisation anionique du styrène amorcée par un alkyllithium

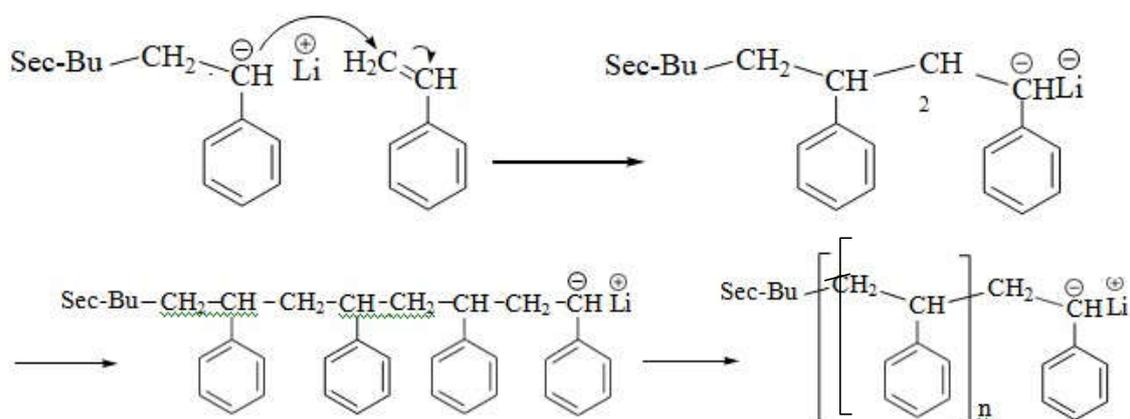
L'amorceur comme le sec-butyllithium (**sec-BuLi**) est généralement utilisé, en solution dans des solvants polaires ou apolaires.

L'amorçage et la propagation de la polymérisation anionique du styrène avec le sec-BuLi sont représentés sur la figure I.8.

#### 1- Amorçage



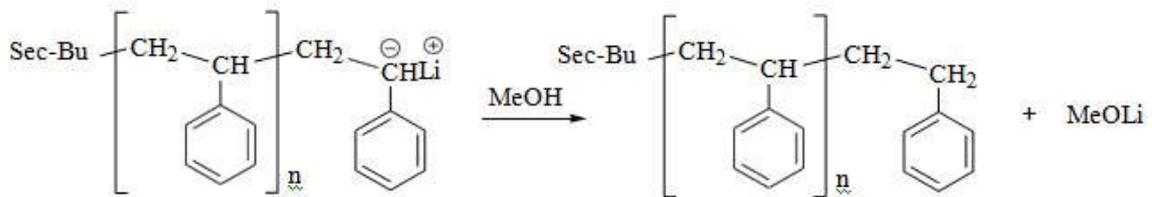
#### 2- Propagation



**Figure I.8** : Polymérisation anionique du styrène avec le sec-BuLi : amorçage et propagation.

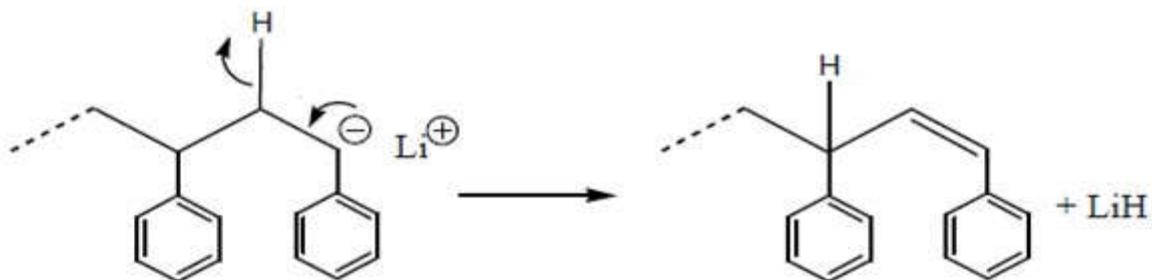
#### 3- Terminaison

Les polymères vivants sont désactivés (terminés) par l'addition du méthanol par exemple (figure I.9).



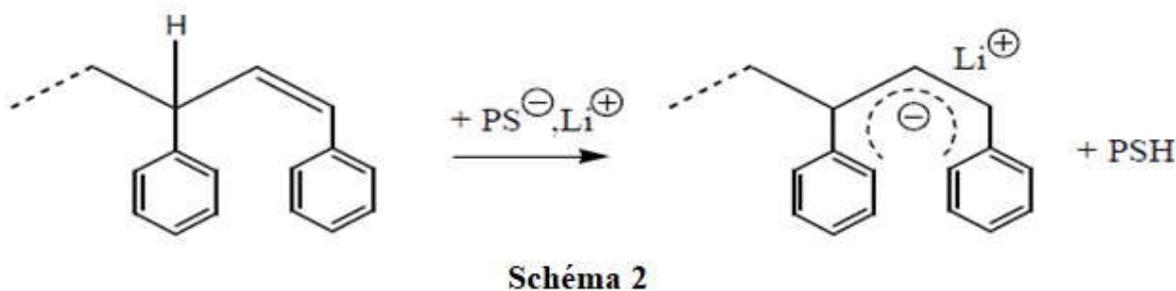
**Figure 1.9 :** Terminaison de la polymérisation anionique du styrène par l'addition du méthanol.

Il est à signaler que pour des températures élevées, d'autres réactions de terminaison sont à considérer, en effet, Bywater et Worsfold [27] ont montré que dans le cas de la polymérisation anionique du styrène en solution dans le cyclohexane et dans le benzène et pour des températures allant de 100 à 150°C, la terminaison se fait en deux étapes [15,31]. La première étape se traduit par une élimination intramoléculaire d'hydruure de lithium et d'une formation de la double liaison terminale (schéma 1).



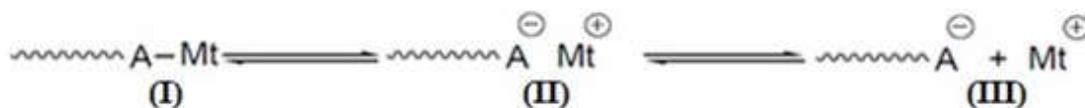
**Schéma 1**

Dans la seconde étape, une chaîne de polystyryllithium ( $\text{PS}^-$ ,  $\text{Li}^+$ ) peut réagir sur l'hydrogène relativement acide présent en  $\alpha$  de la double liaison, pour former une nouvelle chaîne désactivée et un carbanion fortement stabilisé, incapable de réamorcer le processus pour donner lieu à la propagation (schéma 2).



### III.2.4. Influence du milieu réactionnel sur la cinétique de la polymérisation anionique

En polymérisation anionique, les centres actifs (figure I.10) sont des liaisons carbone-métal pratiquement covalentes (I), des paires d'ions plus ou moins séparés par le solvant (II), ou des ions libres (III). Toutes ces espèces sont en équilibre les unes par rapport aux autres.



**Figure I.10** : Espèces propageantes en polymérisation anionique [25].

Il est à signaler que les solvants polaires déplacent l'équilibre vers les paires d'ions (II) et les ions libres (III) [25].

Les études réalisées sur la polymérisation anionique du styrène montrent que les vitesses de polymérisation sont très sensibles à la nature du solvant, à la température et à la nature du contre-ion [25,33]. En effet, les résultats obtenus [34] lors de la polymérisation en solution du styrène amorcée par le naphthalène-sodium à 25°C montrent que la vitesse de polymérisation augmente avec la polarité du solvant. Alors que, l'étude sur la polymérisation anionique du styrène dans le THF [34,33] montre qu'une diminution de la température et de la taille du contre-ion entraînent une augmentation de la vitesse de polymérisation.

### III.3. Polymérisation cationique du styrène

Cette méthode de polymérisation a connu une période de développement intense, au milieu du vingtième siècle, lorsqu'elle a pu être appliquée à la polymérisation de

certain hydrocarbures éthyléniques tels que l'isobutène.

La polymérisation cationique est un type de polymérisation ionique dans lequel le centre actif est de nature cationique. Elle est constituée de l'amorçage, la propagation, éventuellement de transfert et de terminaison. Les monomères concernés sont ceux qui possèdent des groupes électro-donneurs tels que, le styrène, la N-vinylpyrrolidone, le N-vinyl carbazole, les éthers vinyliques, l' $\alpha$ -méthylstyrène, l'indène, etc....

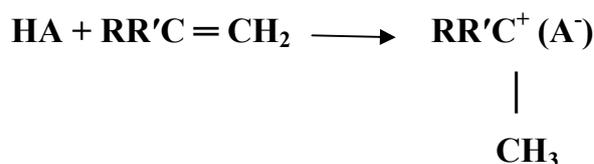
Le rôle d'un amorceur en polymérisation cationique est de fournir des cations fortement électrophiles capables d'activer le monomère M en monomère  $M_1^+$ . On y retrouve principalement les acides de Bronsted et les acides de Lewis. Ces derniers sont utilisés dans le cas des monomères vinyliques, connus pour leur réactivité moindre, en particulier dans la production industrielle de l'iso butène. La particularité essentielle des centres actifs en polymérisation cationique est leur très grande réactivité donnant lieu à de nombreuses réactions de transfert et de terminaison.

### III.3.1.Amorçage

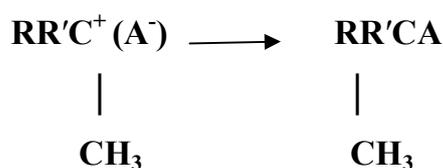
On distingue en polymérisation cationique deux catégories principales d'amorceurs : Les acides de Bronsted et les acides de Lewis.

#### III.3.1.1.Les acides de Bronsted

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



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



Ainsi, l'emploi d'acides forts, en tant qu'amorceur cationique est limité par le fait que les anions qui en dérivent sont le plus souvent trop nucléophiles. On peut citer comme exemples les acides halohydriques.

D'autres acides forts dont les anions, sont moins nucléophiles, amorcent la polymérisation cationique, on peut citer comme exemple :

- l'acide sulfurique,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,
- l'acide perchlorique,  $\text{HClO}_4$ ,
- l'acide trifluorométhanesulfonique (triflique),  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,
- l'acide trifluoroacétique,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

Il est à signaler que les masses molaires des polymères obtenues lors des polymérisations par des acides de Brønsted, sont en général limitées à quelques milliers.

### III.3.1.2. Les acides de Lewis

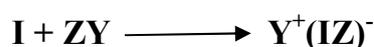
Les acides de Lewis constituent la classe d'amorceurs cationiques la plus importante, le plus souvent à basse température, et permettent l'obtention de polymères de masse molaire élevée avec de très bons rendements.

On peut citer parmi ces amorceurs les halogénures métalliques ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlBr}_3$ ), les dérivés organométalliques ( $\text{RAlCl}_2$ ,  $\text{R}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{R}_3\text{Al}$ ) et les oxyhalogénures.

L'amorçage par les acides de Lewis exige la présence d'un donneur, ce dernier peut être soit protique (générateur de proton) tel que l'eau, l'alcool ou l'acide carboxylique, soit de type carbocationique (générateur de cation) tel que le chlorure de t-butyle ou le chlorure de triphenylméthyle.

Le générateur de proton ou de cation est appelé amorceur et l'acide de Lewis est appelé Co-amorceur [29]. L'amorceur et le Co-amorceur constituent le système amorceur, ce dernier réagit et donne naissance au complexe amorceur-Co-amorceur.

Le mécanisme d'amorçage proposé est le suivant :



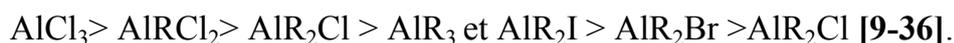
Où I, ZY et M représentent respectivement le Co-amorceur, l'amorceur et le

monomère.

L'avantage des systèmes acides de Lewis / générateur de proton ou de cation par rapport aux acides de Bronsted provient de ce que l'anion  $(IZ)^-$  est beaucoup moins nucléophile que  $(A^-)$ , ceci permet de prolonger le temps de vie du carbocation actif en propagation et obtenir ainsi des polymères de masses molaires très élevées.

L'activité d'un complexe amorceur-Co-amorceur dépend de sa capacité à transférer un proton ou un carbocation au monomère, capacité qui dépend elle-même de la nature de l'amorceur, du Co-amorceur, du solvant et du monomère utilisé.

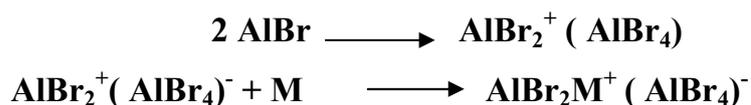
La concentration en complexe amorceur-Co-amorceur et sa vitesse d'addition au monomère augmentent généralement avec l'acidité de l'acide de Lewis servant de Co-amorceur. Ainsi, l'ordre d'activité croissante du Co-amorceur à base d'aluminium varie dans le même sens que leur acidité :



l'activité de l'amorceur décroît dans l'ordre : acide chlorhydrique > acide acétique > nitroéthane > phénol > eau > méthanol > acétone.

Il a été démontré, qu'un certain nombre d'acides de Lewis, en particulier ceux qui possèdent une acidité élevée tels que  $AlCl_3$  et  $TiCl_4$ , sont capables d'amorcer la polymérisation par un processus d'auto-ionisation [37-38].

Le mécanisme d'amorçage fait appel à l'ionisation bimoléculaire de l'acide de Lewis.



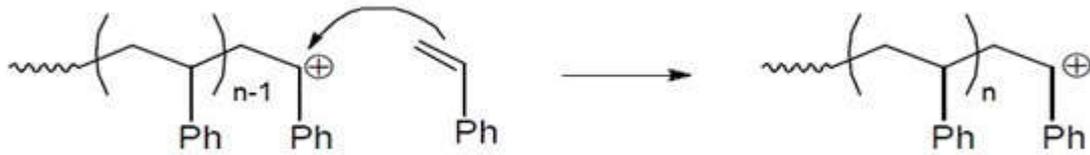
Un autre processus d'amorçage, par addition directe au monomère, peut avoir lieu :



Certains mélanges d'acide de Lewis, tels que  $TiCl_4$  et  $AlCl_3$  ou  $FeCl_3$  et  $BCl_3$  peuvent amorcer la polymérisation cationique selon un mécanisme voisin, mais plus efficace que l'auto-ionisation [12].

### III.3.2. Propagation

Avec les monomères éthylénique, la réaction de propagation est une **addition électrophile** sur la double liaison polymérisable, qui dans un premier temps, fait intervenir sa coordination sur un carbocation et qui peut être représenté comme suit :



La paire d'ions amorçante (composée d'un carbocation et d'un contre-ion négatif) créait durant l'étape d'amorçage déclenche la propagation par addition successive du monomère.

L'addition se produit par insertion du monomère entre le carbocation et son contre-ion négatif. La réaction se schématise de la manière suivante :

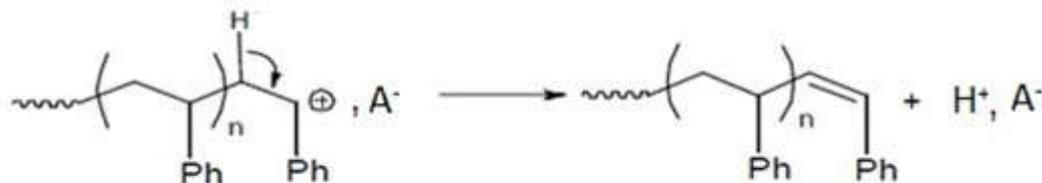


### III.3.3. Réactions de transfert et de terminaison

Les réactions de transfert et de terminaison visent à stabiliser des espèces cationiques de très grande réactivité. Dans le cas du transfert, les espèces résultantes sont cependant suffisamment réactives pour réamorcer le processus alors que, dans le cas de la terminaison, les espèces formées sont totalement inactives [12].

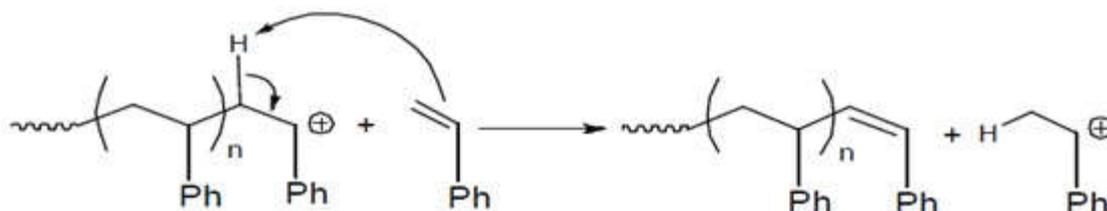
#### III.3.3.1. Réactions de transfert

Dans le cas de la polymérisation des monomères insaturés, il existe deux principaux types de réactions de transfert ; la première fait intervenir une  $\beta$ -élimination de proton, cette réaction se produit par expulsion d'un proton en  $\alpha$  (H porté par un carbone adjacent) du carbocation, ce qui entraîne la régénération de  $\text{H}^+$ ,  $\text{A}^-$  et la formation d'une insaturation terminale sur la molécule de polymère (**transfert par élimination d'un proton**).



L'acide  $\text{H}^+$ ,  $\text{A}^-$  réamorçe la polymérisation cationique par protonation du styrène. Ce type de transfert représente le cas le plus fréquent d'interruption de la croissance de chaîne. Il résulte du transfert d'un proton en  $\alpha$  du carbocation sur une molécule de

**monomère (transfert de chaîne au monomère)**, avec formation d'une instauration terminale sur le polymère

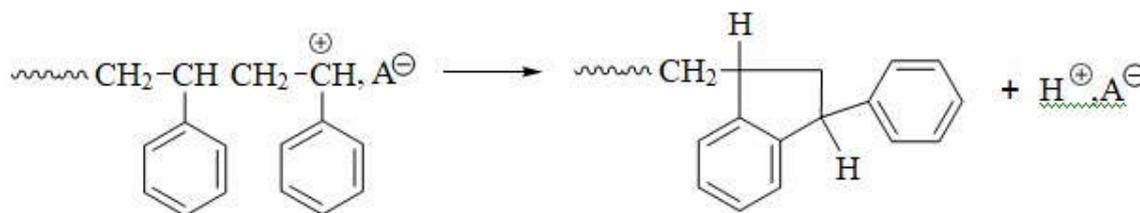


Cette réaction ne constitue pas une terminaison de chaîne, puisqu'une nouvelle espèce apte à la propagation est générée. La réaction de transfert de chaîne au monomère constitue la principale réaction de limitation de la masse molaire pour la plupart des monomères, en particulier à température supérieure à la température ordinaire.

Le deuxième type de réaction de transfert implique la présence, dans le milieu réactionnel, de noyaux aromatiques, qui subissent des réactions de Friedel et Crafts. Ces noyaux peuvent provenir du monomère (styrène,  $\alpha$ -méthylstyrène, indène, coumarone....), du solvant (toluène....), de l'amorceur ( $(C_6H_5)_3C^+$ ,  $Cl^-$ ) ou encore d'une impureté. Ces

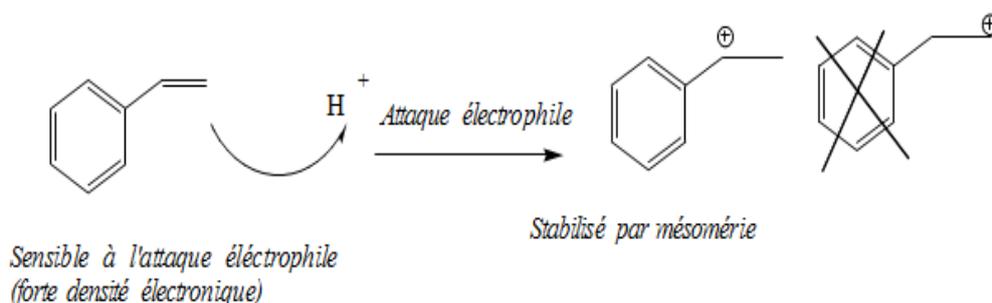
réactions de substitution électrophile régénèrent aussi  $H^+$ ,  $A^-$  [39,40]. Lors de polymérisation cationique du styrène, ces réactions de Friedel et Crafts peuvent être des réactions intra ou intermoléculaire où elle fait intervenir dans ce dernier cas, le monomère ou le polymère avec formation d'un macromonomère (macromolécule comportant un groupement polymérisable à l'une de ces extrémités) [12].

En ce qui concerne la deuxième réaction (intramoléculaire), elle s'effectue par attaque électrophile **intramoléculaire** du carbocation en croissance sur un noyau aromatique avec formation d'un cycle pentaatomique et régénération du  $H^+$ ,  $A^-$ .



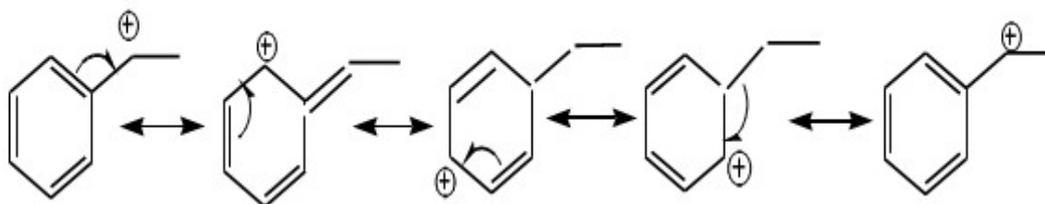
**IV-Réactivité du styrène :**

Le styrène réagit aussi bien avec les acides (protons ou acides de Lewis), qu'avec des nucléophiles (amidure de sodium, organomagnésien ou organolithien...) qu'avec des radicaux. Les intermédiaires sont stabilisés par mésomérie (présence du noyau aromatique, inerte dans les conditions de réaction utilisées [19]).

**IV.1-Réactivité du styrène avec un électrophile (proton)**

Le carbocation formé est en effet stabilisé par mésomérie, d'où sa stabilité et donc sa « facilité » à le former (énergie d'activation abaissée) :

Effet mésomère de styrène [35].

**V-Généralités concernant la polymérisabilité:**

Les caractéristiques thermodynamiques ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ) d'une polymérisation sont d'une grande importance, ils représentent respectivement la différence d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre, entre une mole de monomère et une mole d'unité de répétition dans le polymère.

La polymérisation en chaîne des monomères vinyliques est exothermique ( $\Delta H < 0$ ) et exotrope ( $\Delta S < 0$ ). L'exothermicité d'une réaction de polymérisation provient de la transformation des liaisons  $\Delta$  des monomères en liaisons  $\sigma$  dans le polymère. La valeur négative de  $\Delta S$  est due à la perte de degrés de liberté de l'unité de répétition par rapport à la molécule de polymère.

Le **tableau I.3** : représente la gamme très étendue des valeurs de  $\Delta H$  et de  $\Delta S$  pour différents monomères vinyliques.

Monomère	$-\Delta H$ (KJ/mole)	$-\Delta S$ (J/K.mole)
Ethylène <sup>b</sup>	93	155
Propène	84	116
1- Butène	83.5	113
Iso butylène	48	121
1,3-Butadiène	73	89
Isoprène	75	101
<b>Styrène</b>	<b>73</b>	<b>104</b>
$\alpha$ -Méthylstyrène	35	110
Chlorur de Vinyl	72	-
Chlorure de vinylidène	73	89
Tétrafluoroéthylène	163	112
Acide acrylique	67	-
Acrylonitrile	76.5	109
Anhydride maléique	59	-
Acétate de vinyle	88	110
Acrylate de methyl	78	-
Méthacrylate de methyl	56	117

**Tableau I.3** : Thermodynamique de la polymérisabilité des monomères vinyliques à 25°C [40,41]

**a** :  $\Delta H$  se rapporte à la conversion du monomère liquide en polymère amorphe ou légèrement cristallin.  $\Delta S$  se rapporte à la conversion du monomère (à la concentration de 1M) en polymère amorphe ou (légèrement) cristallin.

**b** : pour la conversion du monomère à l'état gazeux en polymère cristallin

D'un point de vue thermodynamique, la polymérisation des monomères vinyliques est favorable dans tous les cas, puisque  $\Delta G$  est toujours négatif.

Ainsi, bien qu'il existe un très grand nombre de monomères vinyliques dont la polymérisation doit souvent être réunie pour que la cinétique soit compatible avec la réalisation d'une polymérisation donnée.

Le tableau I.3 représente la polymérisabilité de différents monomères insaturés par divers types d'amorçage (radicalaire, anionique ou cationique).

**Tableau I.4:** Polymérisabilité de monomères insaturés selon le type de polymérisation [41].

Monomères	Type d'amorçage		
	Radicalaire	Cationique	Anionique
Éthylène	+	-	+
1-alkyl oléfines	-	+	-
1,1- dialkyloléfines	-	+	-
1,3-diènes	+	+	+
Styrène, $\alpha$ -méthylstyrène	+	+	+
Oléfines halogénées	+	-	-
Esters vinyliques	+	-	-
Acrylates, méthacrylates	+	-	+
Acrylonitrile, méthacrylonitrile	+	-	+
Acrylamide, méthacrylamide	+	-	+
Ethersvinyliques	-	+	-
N-Vinylcarbazole	+	+	-
N-Vinylpyrrolidone	+	+	-
Aldéhydes, cétones	-	+	+

Ce sont les caractéristiques d'induction électronique et de résonance du substituant qui déterminent la polymérisabilité d'un monomère par un type d'amorceur donné (radicalaire, anionique ou cationique). L'influence du substituant se manifeste à la fois par la modification de la densité électronique sur la double liaison et par sa capacité de stabiliser l'espèce formée (un radical, un cation ou encore un anion).

## Références bibliographiques

- [1].Sfeir, J-M. et Vinges J-L. Société Chimique de France
- [2]. W.M SALTMAN in “Encycloppedia of polymère Science and Technology, Wiley New York, Vol. 2, p.701.(1965)
- [3]. S. Füzessery, Technique de l’ingénieur, Plastique, A3340 (1989).
- [4]. Mahiout .S, Mettre en valeur ou bannir le polystyrène - approches dans un cadre de développement durable, Maîtrise en environnement, Université de Sherbrooke, 2014.
- [5]. Heim P., Linarè O.et Hym L., Polystyrène et copolymère de styrène. Technique de l’Ingénieur, <http://www.techniques-ingenieur.fr>, 2002.
- [6]. Heim, P. Vuilleman, B., Machon, J-P., Seguela, B., Wirth R. et Verney, V.. Polymères styréniques. In Carrega, M. et Verney, V. et coll. Matière plastique. Propriété, mise en forme et applications industrielles des matériaux polymères (Chap. 8, p. 191- 209). 3<sup>ème</sup> Édition, 2012.
- [7]. Carraher C-E., Jr. Carraher’s Polymer Chemistry. Eighth Edition. CRC Press. Taylor Francis Group. 788 p, 2011.
- [8].Baghin. B. le cachier technique du PSE. Extrait de la collection des techniques de l’ingénieur- Trait plastique et composites. Fiche n°1 : fabrication du polystyrène expensible en perle 2p. Mais (1998).
- [9].Chevalier C., polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes : applicabilité et développements nouveaux, thèse de Doctorat, Université Bordeaux ,2003.
- [10].Duréault A., Utilisation de dérivés thiophosphorés pour la polymérisation radicalaire, thèse de Doctorat, Université Bordeaux, 2003.
- [11].Fontanille M., Gnanou Y., Chimie et physico-chimie des polymères 2<sup>e</sup> édition, 2010.
- [12].Szwarc M., Nature, 178, 1168, 1956.
- [13].Szwarc M., Levy M., Milkovich R., J. Am. Chem. Soc. 78, 2656, 1956.
- [14].Quinebeche S., Suivi cinétique des polymérisations et copolymérisations anioniques de monomères éthyléniques par spectroscopies IR et UV-visible in situ, thèse de doctorat, 2007.

- [15].Bywater S., Prog. Polymer Sci, 4, 27,**1974**.
- [16].Hsieh, H. L., Quirk, R. P., Anionic Polymerization : Principles and Practical Applications. M. Dekker Ed.: New York, **1996**.
- [17].Rempp P., Franta E., Herz J. E., Adv. Polymer Sci., 86, 145,**1988**.
- [18].Szwarc M., Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes. Interscience: New York, **1968**.
- [19].Szwarc M., Adv. Polymer Sci., 49, 1, **1983**.
- [20].Szwarc M., Ionic Polymerization Fundamentals. Hanser: New York, **1996**.
- [21].Van Beylen M., Bywater S.; Smets, G., Szwarc M., Worsfold, D. J., Adv. Polymer Sci., 86, 87, **1988**.
- [22].Young R. N., Quirk R. P., Fetters, L. J., Adv. Polymer Sci., 56, 1,**1984**.
- [23].Anionic Polymerization – Principles and Practical applications (Hsieh, H. L., Quirk, R. P.) Marcel Dekker: New York ,**1996**.
- [24].Moingeon .F, Synthèse de polymères dendronisés par polymérisation anionique vivante et fonctionnalisation de leur surface. Thèse de Doctorat de l'Université Louis Pasteur Strasbourg I, **2006**.
- [25].Bywater S., «Anionique Polymérisation» Chap. 2 in «Progress in Polymer Science» Vol. 4, A.D. Jenkins, Ed. , Pergamon Press, New York, **1975**.
- [26].Fontanille M., «Carbanionic Polymérisation: General Aspects and Initiation» pp. 365-386 and «Carbanionic Polymerization: Termination and Functionalization» pp. 425-432 in «Comprehensive Polymer Science» Vol.3, G.C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, and P. Sigwalt, Eds., Pergamon Press, London, **1989**.
- [27].Morton M. and Fetters L.J., «Anionic Polymerizations and Block Copolymers» Chap. 9 in «Polymerization Processes» C.E. Shildknecht, Ed.(with I. Skeist), Wiley Interscience, New York, **1977**.
- [28].Szwarc. M., Adv. Poly. Sci., 49, 1, **1983**.
- [29].Worsfold D. J. and Bywater S., Can. J. Chem. 38, 1891, **1960**.
- [30].Mouzali M., Synthèse de Copolymères Triséquencés Difonctionnels Styène-Isoprène- Styène par voie Anionique Fonctionnalisation par L'épichlorhydrine”.

Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologies Houari Boumediene, **1980**.

[31].Daoust D., Bornmann S., Legras R. and Mercier J.P., Polym. Eng. Sci., 21, 721, **1981**.

[32].Bywater S., Worsfold, D. J., J. Polymer Sci. 58, 571, **1962**.

[33].Spach G.,Levy M., Szwarc M., J. Chem. Soc. 355, **1962**.

[34].Bhattacharyya D. N., Lee C. L., Smid J., Szwarc M. J. Phys. Chem, 69, 2, 612-623, **1964**.

[35].Kennedy J.P. and E. Marechal, « Carbocationic Polymerization, » Wiley-Interscience,New York, **1982**

[36].Magagnini P.L., Cesca S., Giusti P., Priola A. and Dimaina M., Makromol. Chem, 178,2235, **1977**.

[37].Gandini A. and Cheradame H., Adv. Polym. Sci., 34/35, 1, **1980**.

[38].Marek M., Pecka J. and Halaska V., Makromol. Chem. Macromol. Symp., 13/14,443,**1988**.

[39].Hatata K., Kitayama T. and Yuki H., Polym. Bull., 2, 15, **1980**.

[40].Rooney J. M., J. Polym. Sci. Symp., 56, 47, **1976**.

[41].Sawada H., « Thermodynamics of Polymerisation » Chaps.1, 2 et 5, Marcel Dekker, NewYork, **1976**.

[41].Brandrup J. and Immergut E.H., Eds. (With W.Mc Dowell), « Polymer Hand Book, »Wiley- Inter science, New York, **1989**.

# CHAPITRE II

Etude cinétique de polyStyrène / Maghnite-Fe

**Introduction.**

Ce chapitre est consacré sur la généralité des argiles et aux résultats obtenu dans la polymérisation de styrène en présence de la Maghnite-Fe<sup>2+</sup>. En vue de leur efficacité prouvée dans plusieurs synthèses.

Par ailleurs, des études cinétique sur l'évolution du rendement en fonction de la quantité de la Maghnite-Fe<sup>2+</sup>, ont été faites.

**I.1.Généralité sur les argiles**

Les argiles sont des minéraux naturels largement utilisés du fait de leur abondance et de leurs propriétés remarquables qui les destinent à de multiples applications : matériaux de construction, céramiques, moules pour la métallurgie, extraction pétrolière, fabrication des ciments, agriculture, alimentation animale et humaine, santé, cosmétique, papeterie, textile, matières plastiques.

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

A l'approche du XXIème siècle, l'argile a fait son entrée dans le domaine de la protection de l'environnement (barrières argileuses dans les centres d'enfouissement de déchets ménagers, industriels ou radioactifs) et tout récemment dans celui des " nanotechnologies ". Il est possible de trouver maintenant des argiles, naturelles ou synthétiques, pontées ou greffées, transformées artificiellement en matériaux composites à l'échelle microscopique, adaptées très précisément à leur emploi (catalyseurs, additifs de formulation...).

L'intérêt grandissant qu'elles suscitent, ces dernières années, auprès des chercheurs est dû à leurs propriétés spécifiques et leurs applications dans divers domaines. Les argiles présentent, de par leur acidité naturelle de surface [1,2], des propriétés catalytiques dans les réactions de polymérisation qui ont fait l'objet de plusieurs études, on peut citer entre autres les travaux de Solomon et al [3] sur la polymérisation du styrène catalysée par l'attapulgitite, le kaolin, la montmorillonite et autres...

En 1987, Njopwouod et al. [4] ont étudié l'action catalytique des argiles

camerounaises sur la polymérisation du styrène.

M.Belbachir et al. [5] ont étudié la polymérisation de plusieurs monomères hétérocycliques et vinyliques en utilisant la bentonite de Maghnia (la Maghnite) activée par l'acide sulfurique 0.25M.

Ainsi que Ouis et al. [6 ,7] qui ont réalisé la synthèse du polytétrahydrofurane catalysée par le Kaolin de Tamazert.

Il existe deux grandes catégories des minéraux argileux [8]: Les argiles phylliteuses, et les argiles fibreuses. Les argiles phylliteuses sont les plus répandues. Il s'agit de phyllosilicates minéraux formés par l'empilement de feuillets. Chaque feuillet (épaisseur de 7, 10 et 14Å) est lui-même constitué de plusieurs couches.

Les argiles fibreuses (interstratifiés) sont des minéraux dans lesquels les feuillets sont alternés ou, le plus souvent, les espaces interfoliaires sont différents.

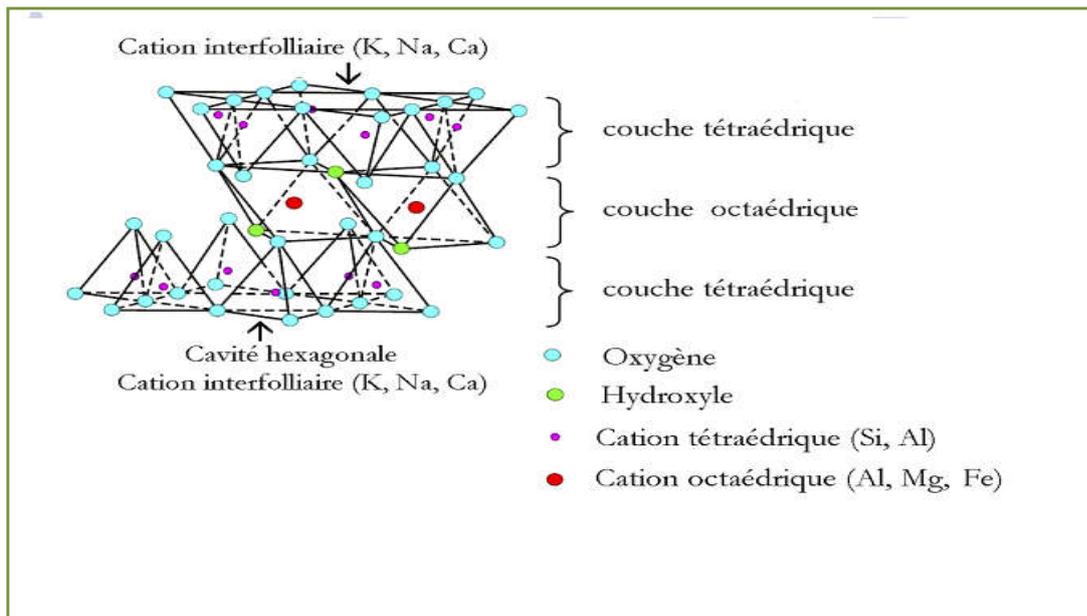
Dans ce travail, nous avons utilisé argile de type phylliteuses. Ce chapitre, mettra en évidence l'intérêt de ces phyllosilicates, la Maghnite, à travers la description des caractéristiques et des propriétés spécifiques.

## **I.2. Structures des phyllosilicates**

Les phyllosilicates, également appelés silicates lamellaires, sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 1 :1 ou 2:1. Les feuillets tétraédriques et octaédriques sont séparés entre eux par un espace inter foliaire.

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentées sur la figure I.1

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions  $\text{O}^{-2}$  et  $\text{OH}^-$ . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $\text{O}^{-2}$  et  $\text{OH}^-$ ) et tétraédriques  $\text{O}^{-2}$ . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) en position tétraédrique ou octaédrique.



**Figure. II.1 :** Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2/1

Le principal minéral du groupe des minéraux de type 1:1 ou T O (une couche de tétraèdres à cœur de silicium et une couche d'octaèdres à cœur d'aluminium) est le kaolin.

Les smectites appartiennent au groupe des phyllosilicates 2:1 ou TOT (une couche d'octaèdres entre deux couches de tétraèdres). Des substitutions isomorphes dans leur structure cristalline permettent d'obtenir différentes argiles smectiques, parmi lesquelles la montmorillonite. La cohésion d'un cristal est déterminée par la nature des forces qui permettent l'association des feuillets[9].

Dans les minéraux de type montmorillonite, les substitutions en couches octaédriques les liaisons interfoliaires sont de type Van der Wals et se défont facilement. Par contre, dans les minéraux de type kaolinite, il existe une liaison assez forte due aux ions hydrogènes. En effet, le proton qui est à la surface du feuillet se trouve en présence des oxygènes de la couche tétraédrique du feuillet suivant. Il subit alors l'attraction des oxygènes des deux couches créant ainsi des liaisons de type «Hydrogène » assez fortes. [10.11].

### I.3. Classification des minéraux argileux

La classification et la nomenclature des minéraux argileux restent délicates car les espèces microcristallines qui les constituent sont sujettes à des variations de composition dues aux nombreuses possibilités de substitution [12].A cela s'ajoutent

deux autres contraintes : l'une, d'ordre structural, concerne les feuillets et leur mode d'association, l'autre, d'ordre technique, provient de la difficulté de séparer les cristallites des corps étrangers non cristallisés auxquels ils sont associés à l'état naturel. En conséquence, la nomenclature et la classification des minéraux argileux a connu une évolution au cours du temps, La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) s'appuie sur les grandes données structurales. Ainsi, sur la seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue 3 grandes familles :

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

### **I.3.1. Les argiles phylliteuses**

Les minéraux phylliteux sont de loin les plus répandus et les plus étudiés. Ce sont des minéraux argileux qui présentent une structure en feuillet. Selon la séquence d'empilement des plans, ils peuvent être répartis en trois groupes :

**I.3.1.1. Minéraux à 7 Å:**(kaolinite(1), Halloysite, Dombasite, ....)Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

**I.3.1.2. Minéraux à 10 Å:**(Pyrophyllite, (2)illite, Montmorillonite, Saponite,...)

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

**I.3.1.3. Minéraux à 14 Å:** (Chlorites(3))Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires, il est qualifié de 2 :1 :1 ou de type T-O-T-O.

(1) Cette roche argileuse tire son nom du site chinois kao-Ling, où elle fut découverte. Son nom est dérivé du terme chinois "gao ling" traduit par "hautes collines". On appelle la roche kaolin et la minérale argileuse kaolinite. Cette argile blanche, douce, friable, réfractaire, contient autant d'aluminium que de silice. [13].

(2)Son nom fait référence à l'Illinois, aux États-Unis où elle a été étudiée. sa composition est riche en calcium (14%), en fer (9%) et pauvre en magnésium. Elle

présente un bon pouvoir d'absorption environ 25 % de son poids et un faible pouvoir d'adsorption. [14] Cette argile est retrouvée dans le nord de la France.

(3) Ce nom leur a été attribué pour leur couleur verdâtre, du grec « chloros » signifiant vert. Des chlorites de couleur jaune, rouge ou blanche sont également retrouvés.

De structure similaire aux illites et smectites, l'espace entre leurs feuillets abrite une couche supplémentaire d'hydroxyde de magnésium, de fer ou d'aluminium [15].

### **I.3.2. Les argiles à pseudo-feuillets et à faciès fibreux**

Les minéraux fibreux sont des espèces à pseudo-feuillets constitués de plans continus d'atomes d'oxygène séparés entre eux par deux plans contenant un assemblage compact d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyle. La structure cristalline de ces minéraux est celle d'un feuillet 2 :1 mais l'extension latérale des feuillets est limitée à quelques tétraèdres et octaèdres, qui les transforment en rubans à section rectangulaire. Cette rupture donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux entre des rubans de sorte que la structure présente en coupe l'aspect d'une brique creuse. Ces argiles fibreuses sont classées selon la largeur des bandes tétraédriques alternées. On distingue deux principales familles :

- la famille des palygorskites (appelée aussi attapulgite) où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à cinq octaèdres. Les particules ont la forme d'aiguilles rigides.
- -la famille des sépiolites où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à huit octaèdres. Les particules ont la forme de fibres flexibles.

### **I.3.3. Les argiles interstratifiées**

C'est le nom donné aux argiles dont la structure par alternance de feuillets de natures différentes correspond à une étape de transformation d'un minéral argileux à un autre. C'est le cas des illite-smectite, glauconite-smectite, chlorite-vermiculite,...

La ghassoulite, minéral interstratifié est appelée également ghassoul, rhassoul ou rassoul, ces termes sont dérivés du verbe « rassala », laver en arabe. Cette argile est considérée comme cousine de la Montmorillonite. Sa richesse en minéraux dont du silicium, calcium,

potassium, fer, sodium, magnésium, ... en font un produit de qualité. Extraite au Maroc,

elle est retrouvée dans les hammams pour ses nombreuses qualités. Elle est proposée en morceaux, pâte ou en fine poudre. [16]

### I.3.4. Les composés non phylliteux associés aux argiles

En plus des minéraux argileux, les argiles naturelles renferment, dans la plupart des cas, des minéraux non phylliteux qui sont en fait des impuretés. Il s'agit essentiellement des matières organiques, des gels des minéraux ferrifères, alumineux, siliceux, des composés du manganèse et des carbonates.

Ces composés annexes peuvent être cristallisés ou amorphes. Les hydroxydes en particulier cimentent les argiles avec les autres composés et les transforment en agrégats. La présence de ces impuretés peut modifier les propriétés physicochimiques des argiles.

**Tableau I.1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux [11].**

Classe	Type	Groupe	Espèce
Phyllosilicates	1 : 1	Kaolin	Kaolin
		Serpentine	Halloysite, antigorite, chrysotyle
	2: 1	Pyrophyllite-	Pyrophyllite,
		Talc	Talc
		Smectite	Montmorillonite, bedeilite, Sapionite
		Vermiculite	Vermiculite
		Illite	Illite, Ledikite
		Mica	Muscovite, Phlogopite
		Brittle Mica	Margarite Clintonite
	2:1:1	Chlorite	Donbassite, Sudoite, Pennine, clinochlore
Silicates pseudo-couche	2: 1	Palygorskite -	Palygorskite
		Sépiolite	Sépiolite

### I.3. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales :

- ✓ leur forme et leur surface spécifique.
- ✓ leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement.
- ✓ leur capacité d'échanges ioniques.

### **I.3.1. Forme et surface spécifique**

Les particules argileuses se présentent sous trois formes, en flocons, en lattes, ou en aiguilles. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface. La fine taille des particules argileuses leur confère une surface importante par rapport au volume des particules. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure par rapport à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Le rapport épaisseur/largeur est de l'ordre de 20 pour les argiles.

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des argiles les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation.

La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire.

Les smectites ont de grandes surfaces totales, elles se classent dans cet ordre Smectites, Vermiculites, Illites, Kaolinites Chlorites [17].

Les montmorillonites possèdent une surface spécifique très importante couplée à une très grande anisotropie. Ces deux principales propriétés rendent leur utilisation dans la réalisation de nanocomposites très intéressante.

Pour réaliser des nanocomposites performants, il est nécessaire de disperser la charge inorganique dans la matrice polymérique uniformément jusqu'à l'échelle du feuillet pour profiter de l'effet du facteur de forme. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'aptitude au gonflement des montmorillonites.

### **I.3.2. Degré d'hydratation**

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de l'espacement basal. Ces argiles sont appelées

argiles gonflantes.

Les smectites, vermiculites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses. L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau.

Les minéraux gonflants ont une structure de base à 10Å. Selon l'hydratation, une couche d'eau de 2.5 Å d'épaisseur se développe. Cette hydratation conduit à une augmentation de volume pouvant atteindre 95% .

**Tableau II.2. Classification des argiles selon leurs propriétés de gonflement**

Argile gonflante	Eléments dominants	Espace basal (Å)	
		Après gonflement	avant gonflement
Beidellite	Al	17	10
Montmorillonite	Al (Mg)	17	10
Notronite	Fe <sup>3+</sup>	17	10
Saponite	Mg, Al	17	10
Vermiculite	Mg, Fe <sup>2+</sup> , Al	15,5	10-12
Argile non gonflante	Eléments dominants	Espace basal (Å)	
Illite	K, Al	10	
Chlorite	Mg, Fe, Al	14	
Kaolinite	Al	7	
Halloysite	Al	10,2	
Talc	Mg, Fe <sup>2+</sup>	9,6	

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement sont gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries.

Tous les phyllosilicates ne possèdent pas cette aptitude au gonflement. Les montmorillonites et les hectorites sont les phyllosilicates possédant les meilleures propriétés de gonflement.

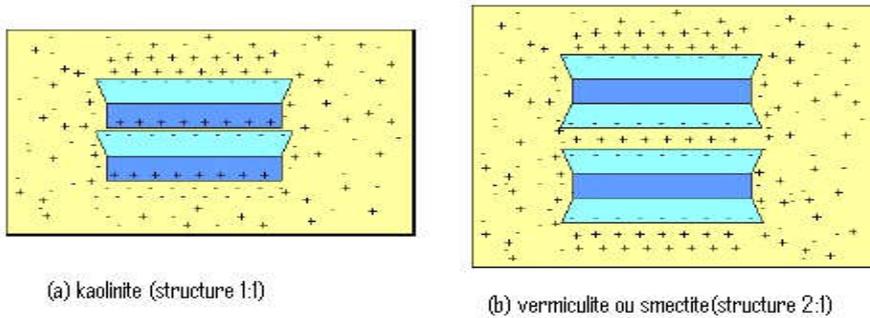
Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratables permettent grâce à leur complexion avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets [18]. Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant :

$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{K}^+$ . Le cas du potassium est un cas spécifique car cet ion possède exactement la dimension des cavités en surface du feuillet et s'y retrouve piégé, devenant ainsi moins hydratable et moins facilement échangeable. L'organisation des feuillets aux différentes échelles influe également sur le gonflement.

L'importante surface spécifique développée par les feuillets des montmorillonites permet une forte adsorption d'eau et leur flexibilité permet de créer des pores au sein des particules. D'autre part, les feuillets d'une particule peuvent se délaminer par translation ou rotation dans leur plan (x, y). Ces effets de déformation et de délamination permettent de créer des pores au sein des particules primaires. On distinguera donc l'eau liée aux feuillets, par l'hydratation des cations ou par des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène du cristal, de l'eau libre contenue dans les pores aux différentes échelles (eau interfoliaire, eau interparticulaire et eau interagrégat) [19].

Les mécanismes de gonflement des montmorillonites ont été déterminés par Norrish [20] et Didier [21] et peuvent être décomposés en deux phases distinctes :

Le gonflement cristallin et le gonflement osmotique.



\* / Le gonflement cristallin permet une augmentation de distances interfoliaires de 0,96 à 2 nm. Il est lié au nombre de couches d'eau absorbées entre les feuillets et dépend de l'énergie d'hydratation des cations compensateurs [22].

\*/ Le gonflement osmotique, appelé aussi gonflement macroscopique ou libre, se produit lorsque l'énergie d'hydratation est supérieure à celle des forces électrostatiques attractives entre feuillets. La barrière de potentiel est donc franchie et des couches d'eau, dites libres, se fixent sur les couches adsorbées à la surface des feuillets.

### I.3.3. Charges des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre . Il existe deux types de charge:

- (1) une charge permanente ou structurale liée aux substitutions ioniques ( $Al^{3+}$  pour  $Si^{4+}$  dans le tétraèdre,  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$  pour  $Al^{3+}$  dans l'octaèdre), de signe négatif.
- (2) une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe (+) ou (-).

### I.3.4. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle mesure la concentration en cations non fixés dans la couche diffuse et dépend de la charge totale. La CEC est fonction du pH, elle est généralement donnée pour un pH neutre (7). Le principe de la mesure est illustré à la figure 03.

Tableau 3. Surface spécifique et capacité d'échange de cations de différentes argiles. [ P. Andriane, 2003 page 67 ]

Minéral	Surface interne (m <sup>2</sup> /g)	Surface externe (m <sup>2</sup> /g)	Surface totale (m <sup>2</sup> /g)	CEC (milliéquivalent/100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectites	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

#### I.4. Acidité des argiles

Plusieurs mesures de l'acidité des couches d'argile ont été menées en utilisant des mesures de conductivité de surface [23], la RMN et les indicateurs de Hammett [24, 25].

L'argile possède des propriétés acides à la fois de Bronsted et Lewis.

La source la plus importante de l'acidité de type Bronsted résulte de la dissociation des molécules d'eau dans la sphère d'hydratation des cations échangeables à l'interface [26,27] comme le montre la réaction suivante :



L'acidité dépend de la quantité d'eau présente dans l'argile, elle est due à une substitution dans le réseau octaédrique ou tétraédrique [28-30].

L'acidité est au maximum quand le contenu de l'argile en eau est faible (la charge des ions  $M^{4+}$  est peu dissipée par l'excès d'eau) et quand des espèces hautement polarisantes telles que  $M^{3+}$  sont remplacées par les cations naturels  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$  [31].

#### I.5. Pontage des argiles

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre les feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes par échange cationique des ions compensateurs dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, thermiquement stable avec un grand espacement interfoliaire et dotés de propriétés

acido-basiques et redox particulières dépendant du type et des conditions de pontage. Cette nouvelle classe de tamis moléculaire bidimensionnels a suscité l'intérêt des chercheurs au cours de ces vingt dernières années. Elle a fait l'objet de plusieurs publications et brevets [32,33]. Elle a trouvé des publications dans la séparation, l'adsorption et notamment dans la catalyse hétérogène.

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage.

Les intercalaires sont obtenues généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte ou un acide fort selon la nature et la concentration du métal choisi ainsi que de sa méthode de synthèse [34].

## **II- La bentonite :**

### **II- 1.Définition**

La bentonite le nom vient de Fort Benton, aux États-Unis. La bentonite est une argile de type smectite, d'origine volcanique est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement.

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute :  $\text{Si}_4 (\text{Al} (2-x) \text{R}_x) (\text{O}_{10}, \text{H}_2\text{O}) (\text{C}_{\text{ex}}, n\text{H}_2\text{O})$  Ou  $\text{Si}_4 (\text{Al} (2-x) \text{R}_x) (\text{H}_2\text{O}) n$  avec :  $\text{R} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Ce}$  (cations échangeables) =  $\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg}$

### **II-2.Origine de la bentonite :**

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, États-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Cette dernière a été découverte dans des gisements argileux situés près de montmorillon

dans la vienne, en France. Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75% de montmorillonite. Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates,...etc. [35]

### **II-3. Application de la bentonite**

Les bentonites ont de larges applications dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc).\*

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [36-38].

### **II- 4.Modification des argiles :**

Les propriétés physiques et chimiques naturelles des argiles comme la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, la porosité et l'acidité de surface sont liées étroitement à leur structure atomique, leur texture intercrystalline et leur composition chimique. On procède souvent à des modifications de ces propriétés afin d'obtenir une adaptation bien particulière à un emploi bien défini des argiles traitées [39].

Une des modifications chimiques les plus communs des argiles, utilisées à des fins industrielles et scientifiques est l'activation par les acides [40].

### **II- 5.Activation des argiles par les acides :**

L'activation par sulfate ferreux est généralement réalisée dans des conditions d'attaque très sévères (température pouvant atteindre jusqu'à 90°C, concentration de la solution acide allant jusqu'à 15N et une durée d'attaque très longue arrivant jusqu'à 10 heures) [41,42]. Dans ces conditions l'argile subit des modifications chimiques très profondes conduisant généralement à la destruction de son réseau cristallin [43]. Afin de limiter la destruction du réseau cristallin de l'argile, nous avons choisi de travailler dans un domaine de concentration de sulfate ferreux variant de 0,25 mol L<sup>-1</sup> à 5 mol L<sup>-1</sup>, dans un intervalle de températures allant de 25°C à 70°C. La durée de l'activation

est fixée à 3 heures. traduit la variation de la quantité de sulfate ferreux consommée, en fonction des paramètres température et concentration. Cette quantité augmente aussi bien avec la température qu'avec la concentration de la solution d'attaque.

Compte tenu du mécanisme d'attaque [44] une partie de sulfate ferreux, adsorbé à la surface du solide, assure l'échange des cations métalliques de l'argile contre  $Fe^{+2}$  avec la formation de sulfates métalliques qui sont solubles dans la solution d'attaque. Pour valider ce mécanisme nous avons déterminé les compositions chimiques des argiles après leur activation acide.

### II- 6-Analyse par Fluorescence des Rayons X:

La fluorescence X est une émission secondaire de rayons X, c'est une technique d'analyse élémentaire non destructive de l'échantillon, elle est utilisée pour l'analyse de la composition chimique des matériaux minéraux.

Les résultats des analyses élémentaires de la Maghnite-  $H^+$  et la Maghnite- $Fe^{+2}$  sont portés sur le tableau suivant (Tableau II-3).

**Tableau II-4-** composition chimique de la Maghnite traitée et non traitée :

Echantillons	Compositions (%)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	PAF
Maghnite- $H^+$	61,49	14,70	2,57	5,10	3,25	1,25	0,63	0,04	11
Maghnite- $Fe^{+2}$	61,78	13,93	6,37	5,24	3,10	1,08	0,40	0,04	8

On remarque qu'une fois la Maghnite activée par l'acide sulfurique la composition chimique est légèrement modifiée par une diminution du taux d'impuretés telles que (l'alumine, l'oxyde de fer, la calcite etc...) et par une légère augmentation du pourcentage du SiO<sub>2</sub>.

Comparée à la composition chimique de la Maghnite-Fe, on observe une diminution en silicium (Si), en Alumine (Al), en Sodium (Na), en Potassium (K), et une augmentation du pourcentage de l'oxyde ferrique (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) due à l'échange cationique de  $H^+$  par  $Fe^{2+}$ .

### III. Synthèse de polystyrène catalysée par la Maghnite- $Fe^{2+}$ .

**III.1 Introduction.**

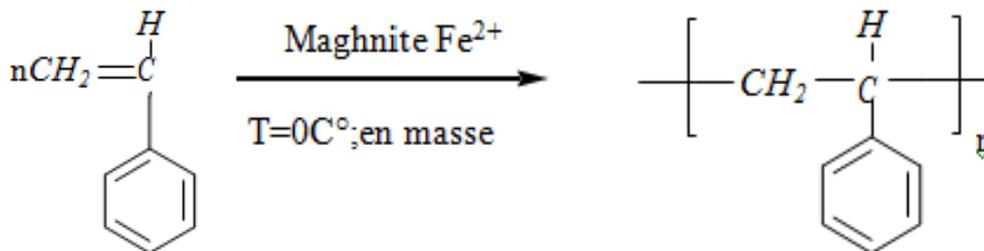
Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la polymérisation cationique de styrène catalysé par la Maghnite-Fe<sup>2+</sup>, argile de type montmorillonitique.

Afin de connaître le type et la structure de la Maghnite, Belbachir et col [1], Haoues et col.[57] l'ont étudié en utilisant différentes techniques d'analyses telles que la résonance magnétique nucléaire du solide (RMN <sup>27</sup>Al et <sup>29</sup>Si), la diffraction X (XRD), l'analyse microscopique électronique à transition (le TEM). Ils ont aboutis aux résultats suivants:

- la Maghnite appartient à la famille des argiles montmorillonitiques.
- Maghnite est de structure lamellaire, formée de silicates et d'aluminosilicates, prouvée par la RMN <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si,
- la surface spécifique de la Maghnite est de 48.40 m<sup>2</sup>/g.

**III -2- Polymérisation de styrène catalysée par la Maghnite-Fe<sup>2+</sup> :****III -2-1 Description des expériences :**

Nous avons effectués la polymérisation du styrène catalysé par la Maghnite-Fe activée par sulfate ferreux(FeSO<sub>4</sub>), selon la réaction

**III -2-2 Etude cinétique de la polymérisation de St.**

Dans le but de trouver les conditions opératoires optimales, nous avons effectué une série d'expériences dans lesquelles, nous avons fait varier la quantité de catalyseur et le temps et la température, en présence d'un nouveau catalyseur la Maghnite-Fe<sup>2+</sup>

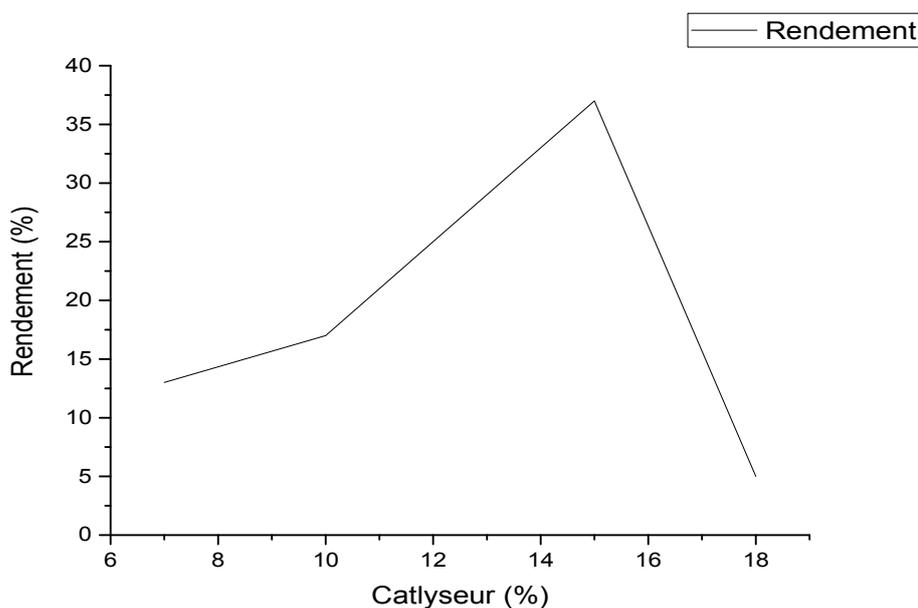
**III -2-2-1-Variation du rendement en fonction de quantité de catalyseur :**

On a réalisé une série d'expériences en masse, en variant la quantité de catalyseur pour avoir l'effet sur le rendement, l'expérience, E3 ( $T=0C^{\circ}$ , et  $t=4h$ ).

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau suivant

**Tableau-II-5** : variation du rendement en fonction de la quantité du catalyseur.

Quantité de catalyseur %	7	10	12	15	18
Rendement %	13	17	25	37	5



**FigureII.2** : variation du rendement en fonction de la quantité du catalyseur.

### Discussion des résultats :

Nous remarquons d'après le tableau qui montre, l'effet de la quantité de Maghnite-Fe sur la rendement du styrène lors des différentes réactions réalisées en masse. On constate que le taux de consommation du styrène (St) augmente avec la quantité de Maghnite-Fe utilisée, la réaction est tout d'abord très lente (amorçage lent), puis elle s'accélère brusquement jusqu'à atteindre un maximum rendement de 37% pour une quantité de 15% de Maghnite-Fe<sup>2+</sup>. cela est expliqué par l'augmentation du nombre de centres actifs .

au-delà de cette quantité , on note une diminution de rendement , Ce phénomène est dû essentiellement au nombre de sites actifs, car ces derniers sont proportionnels à la

masse du catalyseur utilisé. il y'a Plus des sites actifs disponibles, il y'a plus de possibilité de contact avec le monomère.

### III -2-2-2-Etude de la variation du rendement au cours du temps :

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

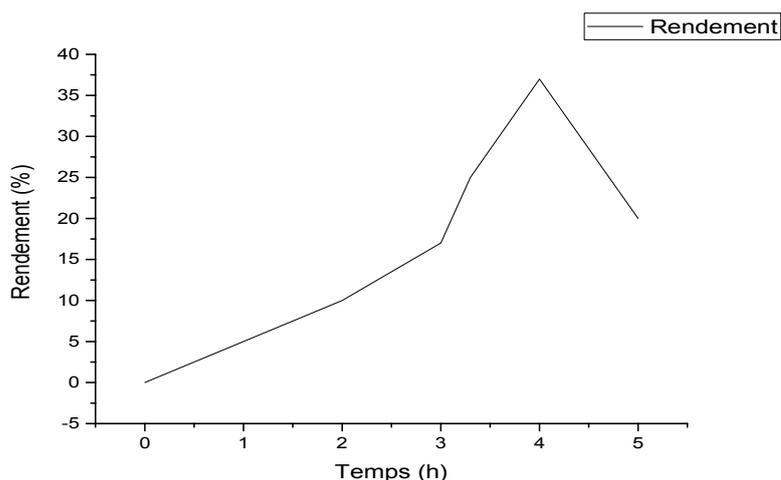
Nous avons voulu savoir comment évolue notre système (St +Magh-Fe<sup>+2</sup>) en masse, lors de l'expérience E1 au cours du temps. La polymérisation est effectuée dans des ballons à essai, dans lesquels on met 2g de St et une quantité nécessaire de Maghnite- Fe<sup>2+</sup>(15%). Les ballons sont maintenus sous agitation magnétique à la température (T=0C°) et à l'abri de lumière.. A chaque intervalle de temps, on prélève un ballon et on procède rapidement au traitement, on ajoutant un volume de 20ml du solvant (dichlorométhane), pour ôter la Maghnite par simple filtration, on précipite le filtrat dans le méthanol à froid (le non solvant).

Les résultats des différents prélèvements sont représentés dans le tableau 09et schématisés dans la figure3.

**Tableau-II-6-** Variation du rendement en fonction du temps lors de l'expérience

E<sub>1</sub>=(T=0°C),(ST=2g),Mag-Fe<sup>2+</sup>=0,3g)

Experiance	Temps (h)	Rendement (% En Poids)
E <sub>1</sub> -0	0	0
E <sub>1</sub> -1	2	10
E <sub>1</sub> -2	3	17
E <sub>1</sub> -3	3.5	25
E <sub>1</sub> -4	4	37
E <sub>1</sub> -5	5	20



**Figure. II.3 :** La variation du rendement en fonction du temps .

#### **Discussion des résultats :**

La figure (3) montre nettement que le rendement de la réaction augmente avec le temps, d'une manière progressive de 10% à 2h jusqu'à atteindre un rendement de 37%, après 4h de réaction, puis se stabiliser.

Ceci est dû au prolongement de la chaîne et épuisement des centres actifs en fonction du temps.

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

Le temps de réaction influence considérablement sur le rendement du styrène. le temps optimal est estimé à 4h.

La dépolymérisation du polystyrène peut être expliquée par la présence des cations  $Fe^{2+}$  qui augmente le nombre de sites actifs ce qui implique un accroissement de la vitesse de réaction empêchant ainsi la croissance de la chaîne cinétique. L'augmentation du nombre Centre actifs libres dans le milieu réactionnel avec le temps pourrait mener à la rupture des liaisons faibles et à la formation selon l'endroit de la coupure à des molécules monomères ou d'oligomères légers (dimères et trimères) et à des chaînes de plus en plus courtes à chaque stade réactionnel.

#### **III -2-2-3 Influence de la température sur le rendement :**

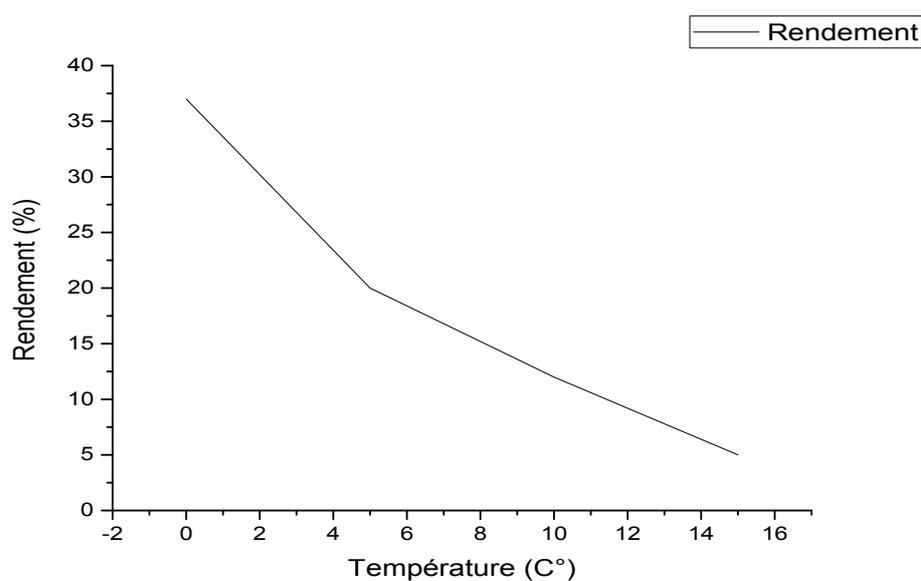
L'influence quantitative de la température constitue un phénomène complexe.

on a réalisé une série d'expériences en masse, en variant la température pour avoir leur effet sur le rendement, l'expérience, E2 ( Mag-Fe<sup>2+</sup>=15%,et t=4h).

Nos résultats figurent dans le tableau 11

**Tableau-II-7 : Influence de la température sur le rendement.**

Expérience	Température (C°)	Rendement (% En Poids)
E <sub>2</sub> -0	0	37
E <sub>2</sub> -1	12	10
E <sub>2</sub> -2	15	5



**Figure. II.4 :** La variation du rendement en fonction de la température

**Discussion des résultats :**

La figure (4) montre nettement que le rendement de la réaction de évolue d'une manière diminuée. Nous obtenons un rendement égal à 37% pour une température de 0 C° et un rendement de 10%, pour 12 C°, jusqu'à atteindre 15% pour une température de 5 C°.

Nous concluons que le pontage de Maghnite-  $Fe^{2+}$  n'est pas suffisant pour augmenter le nombre de sites actifs et la réaction est limitée par l'influence de la température plafond.

**Conclusion :**

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse du polymère poly ( St) par catalyse hétérogène est proposée. En effet la Maghnite activée par sulfate ferreux (0,25M), est utilisé pour la polymérisation du St, avec un pourcentage égal à 15% de catalyseur, où de bon rendement est obtenu (37%).

L'étude de la polymérisation cationique du St a abouti aux conclusions suivantes :

- La polymérisation est possible en masse
- Le rendement croit avec l'augmentation de la quantité de la Maghnite- $Fe^{2+}$
- Les rendements augmentent en fonction du temps.
- Le rendement de la polymérisation de St décroît avec l'augmentation de la température.

## Références bibliographiques

- [1] A. Loupy, A. Haucrchy, « Effets de milieu en synthèse organique », Sciences de l'ingénieur, Masson, Paris, (1996).
- [2] K.Tanabe, «Solid Acids Bases, Their catalytic properties» Academic Press, New York,(1970).
- [3] D.H. Solomon, M.J. Rosser, Jour. Of Appl. Polym. Sci., 9, p 1261 (1965).
- [4] D. Njopwouod, G. Roques et R. Wandji, Revue de l'industrie minérale, 311-316 (1987).
- [5] M. Belbachir, A. Bensaoula, U.S.Patent N° 6, 274, 527 B<sub>1</sub> (2001).
- [6] N. Ouis, N. Benharrats. And M. Belbachir, Comptes Rendus de Chimie, vol. 7, pp. 955 962 ; (2004).
- [7] N. Ouis, « Synthèse du polystyrène et du polytétrahydrofurane catalysée par le kaolin de Tamazert », Mémoire de Magister, Université d'Oran (2002).
- [8] S. Caillere, S. Henin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles, 1-structure et propriétés physico-chimiques*, Ed. Masson (1982).
- [9] S. Caillere, S. Henin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles, 1-structure et propriétés physico-chimiques*, Ed. Masson (1982).
- [10] C. M. Sow, *Thèse de Doctorat Université d'Orléans* (1980)
- [11] G. Lagaly, *Clay Minerals*, 16, 1-21 (1981).
- [12] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau ; « Structure et propriétés physicochimique Minéralogie des argiles », 2<sup>ème</sup> Edition, Masson, Paris (1982).
- [13] [D.Merabet ,H.Belkacemi,2013]

- [14] [J.Hower,T.C.Mowatt,1900]
- [15] [J.Orcel,S.Hénin,1950,page 329-330]
- [16] [O.Qabaqous et coll.,2014.]
- [17] B. Velde, *Origin and mineralogy of clays. Clays and the environment*. Springer (1995)
- [18] G. Sposito, D. Grasso, *Surfactant Science Series*, 85, 207-249 (1999).
- [19] J. Mering, *Transactions of the Faraday Society*, 42B, 205-219 (1946).
- [20] K. Norrish, *Faraday Discussions*, 18, 120-134 (1954).
- [21] G. Didier, *Thèse matériaux. Lyon: Claude Bernard-Lyon 1*, 109 (1972).
- [22] G. Sposito, D. Grasso, *Surfactant Science Series*, 85, 207-249 (1999).
- [23] J.J Fripiat, A.N. Jelli, G. Poncelet and J. andre ; *Journal. Phys.Chem*, 69, 218 (1965).
- [24] D.H. Solomon, J.D. Swift and A.J Murphy; *Journal. Macromol.Sci.Chem*, A5 , 587 (1971).
- [25] A.M. Caine, Phd Thesis, Lancashire Polytechnic (1990).
- [26] M.M. Mortland and K.V. Raman; *Clay and Clay Miner*, 16, 393 (1968).
- [27] M.M. Mortland, *Trans.9th Int, Congr.Soil.Sci*, 691 (1968).
- [28] M. Freukel, *Clay and clay Miner*, 22, 435 (1974).
- [29] J.J Fripiat and Cruz. M.I- Crumplido ; *Ann, Rev. Earth.Planet.Sci* , 2 , 239 (1968).
- [30] D.E.W. Vaughan, R. J. Lussier et J.S. Magee, U. S. Patent. (4, 271,043) (1981).
- [31] R. Issaadi, F. Garin, C.E. Chitour et G. Maire , *Appl. Catal. A: general*, 207

323-332 (2001).

[32] D.E.W. Vaughan, R. J. Lussier et J.S. Magee, U. S. Patent. (4, 271,043) (1981).

[33] R. Issaadi, F. Garin, C.E. Chitour et G. Maire , Appl. Catal. A: general, 207 323-332 (2001).

[34] O. Bouras, Thèse de Doctorat de l'université de Limoges, (2003).

[35] CHIKHI KH.,2013.Adsorption du zinc sur la bentonite de maghnia mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme magister , université kasdi merbah ouargla .P 6

[36] H.Chambley: Clay sedimentology, (1989), p 36.

[37] G.Didier: Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France, (1972), 217p.

[38] A.Decarreau: Matériaux argileux. Structures, propriétés et applications, (1990), 179p

[39] : Soumaya Bouguerra Neji « ACTIVATION D'UNE ARGILE SMECTITE TUNISIENNE À L'ACIDE SULFURIQUE : RÔLE CATALYTIQUE DE L'ACIDE ADSORBÉ PAR L'ARGILE » Journal de la Société Chimique de Tunisie, (2009).

[40] : Zeggai Fatima Zohra. Thèse de doctorat « Synthèse et caractérisation de nanocomposites par différentes polymérisation d'isomères de l' amino benzyl amine et l'aniline dopées par la maghnite échangée » Université de Mustapha Stambouli Mascara, (2016).

[41] W. Jahouach, K. Essid, M. Trabelsi, M.H. Frikha, *J. Agric. Food Chem.*, **2006**, 54, 7137

[42] K. Okada, N. Arimitsu, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. J. D. Mackenzie, *Appl. Clay Sci.*, **2006**, 31, 185.

[43] E. L. Foletto, C. Volzone, L. M. Porto, *Braz. J. Chem. Eng.*, **2003**, *20*, 139.

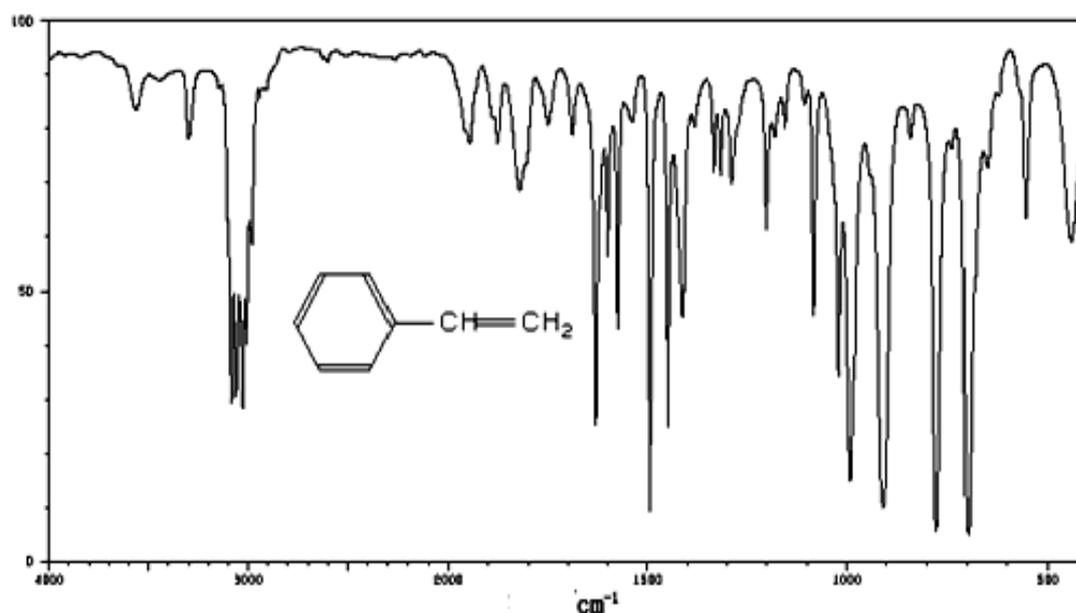
[44] E. L. Tavani, C. Volzone, *Ceramica*, **1999**, *45*, 133.

# Chapitre III

## Caractérisation de polystyrène

**I- Introduction.**

Ce chapitre est consacré aux résultats obtenus dans la polymérisation de styrène en présence de la Magh-Fe<sup>2+</sup> comme catalyseur, les produits obtenus sont caractérisés par différentes méthodes d'analyse : RMN-H<sup>1</sup>, RMN-C<sup>13</sup> et IR.

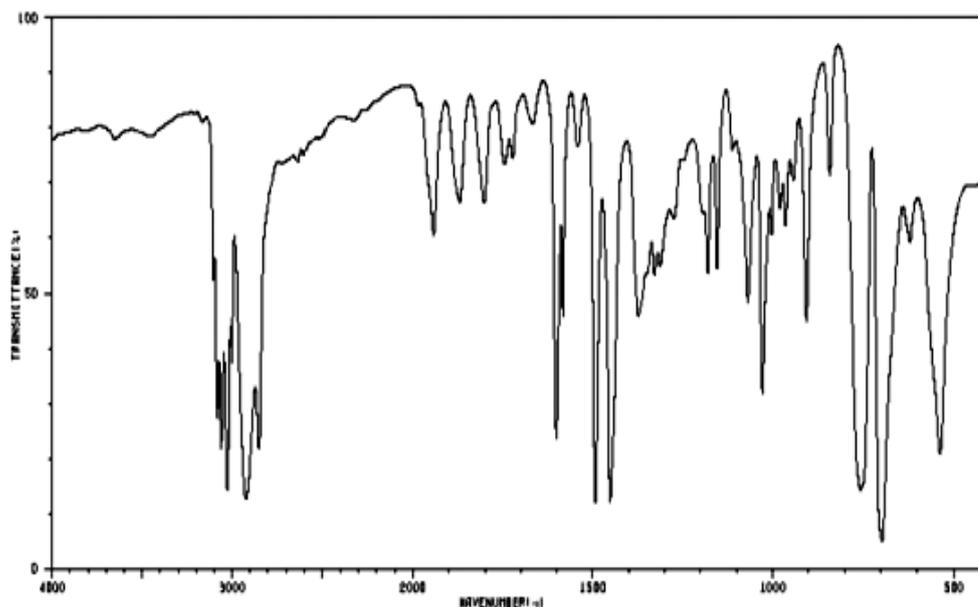
**II- Identification structurale:****II-1- Caractérisation par IR:****II-1-1- Caractérisation par IR du styrène**

**Figure III.1 :** spectre Infrarouge de styrène.

**Tableau III.1 :** les principales bandes caractéristiques de styrène(IR). [1]

Attributions de la bande	Fréquence $\gamma$ en $\text{Cm}^{-1}$
$\nu_{\text{C-H}}$ (arom)	3074
$\nu_{\text{C-H}}$ (alcène)	700 et 800
$\nu_{\text{C=H}}$ (vinyle)	1645
$\gamma_{\text{CH=CH}}$ ( )	907 et 990

**II-1-2- Caractérisation par IR du polystyrène catalysée par la Maghnite-H :**

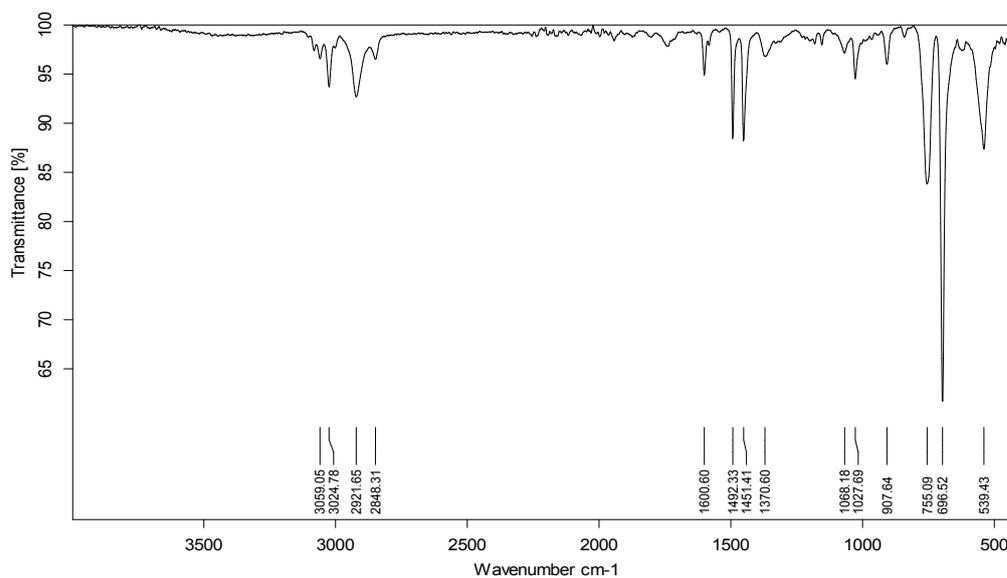


**Figure III.2** : Spectre infrarouge de polystyrène (IR).

**Tableau III.2** : Principales bandes caractéristiques de polystyrène(IR). [2]

Groupements	Fréquence expérimentale en $\text{cm}^{-1}$
C-H aromatique en Méta	657,30 (faible)
C-H aromatique en ortho	697,92 (fort)
C-H aromatique en para	758,88 (large)
C-C aliphatique	1029,23 (moyen)
C-C aromatique	1084,59
C=C aromatique	1490.82 - 1598.63

## II-1-3-Caractérisation par IR du polystyrène catalysée par la Maghnite-Fe :



C:\OPUS\_7.2.139.1294\MEAS\0.3 ST.0

0.3 ST

FT-IR/LCF/Université d'ORAN 1

21/06/2021

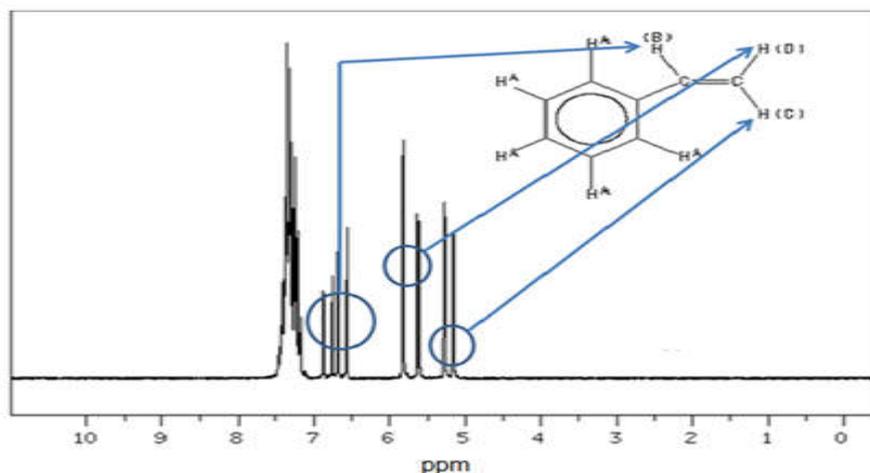
Figure.III.3 : spectre Infrarouge de polystyrène catalysée par la Maghnite-Fe

Tableau.III.3 : Les principales bandes caractéristiques de polymérisation de styrène (IR).

Groupements	Fréquence expérimentale en $\text{cm}^{-1}$
C-H aromatique en Méta	695,35
C-H aromatique en ortho	539,01
C-H aromatique en para	754,10
C-C aliphatique	1067,57
C-C aromatique	1369,86-1492
C=C aromatique	1600,14
-CH-aliphatique	2920,52
-CH-aliphatique	2847,60

## II-2- Caractérisation par RMN- $H^1$ .

### II-2-1- Caractérisation par RMN- $H^1$ de styrène.



**Figure.III.4** : spectre RMN- $H^1$  de styrène.

**Tableau.III.4:** Les principales pics caractéristiques de styrène (RMN- $H^1$ ). [1]

Attributions	Quantité	Déplacement ( $\delta$ en ppm)
$\delta H_c$	Doublet	5.3
$\delta H_d$	Doublet	5.8
$\delta H_b$	Quadruple	6.6
$\delta 5 H$	Multiple	7.5

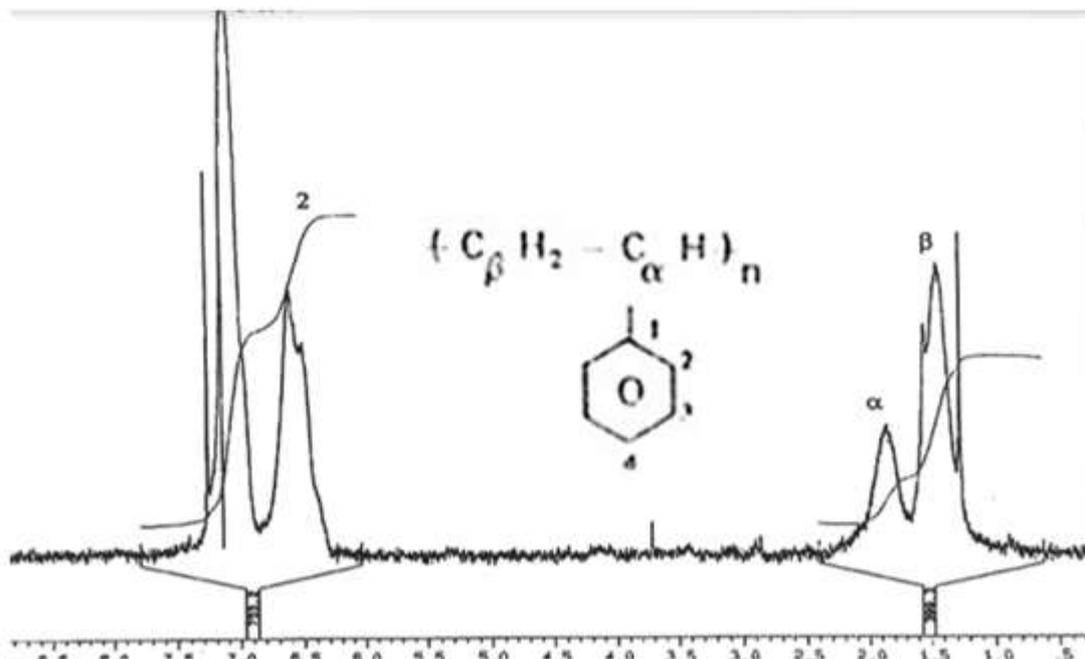
### Caractérisation de poly styrène par RMN- $H^1$ .

Le produit obtenu est dissout dans le  $CH_2Cl_2$  dichloro méthane comme solvant pour ôter la Magnite-Fe, puis précipité dans le méthanol à froid. Après filtration le produit obtenu est une poudre de couleur blanche.

L'analyse par spectroscopie RMN  $^1H$  a été faite sur un appareil RMN Avance 300 Bruker au Laboratoire de Chimie des Polymère de l'Université Oran1. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré ( $CDCl_3$ ).

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du polystyrène obtenu par polymérisation du styrène catalysée par la Maghnite-Fe est représenté sur la figure II.11.

### II-2-2- Caractérisation par RMN- $\text{H}^1$ de polymérisation de styrène catalysée par la Maghnite- $\text{H}^+$ .

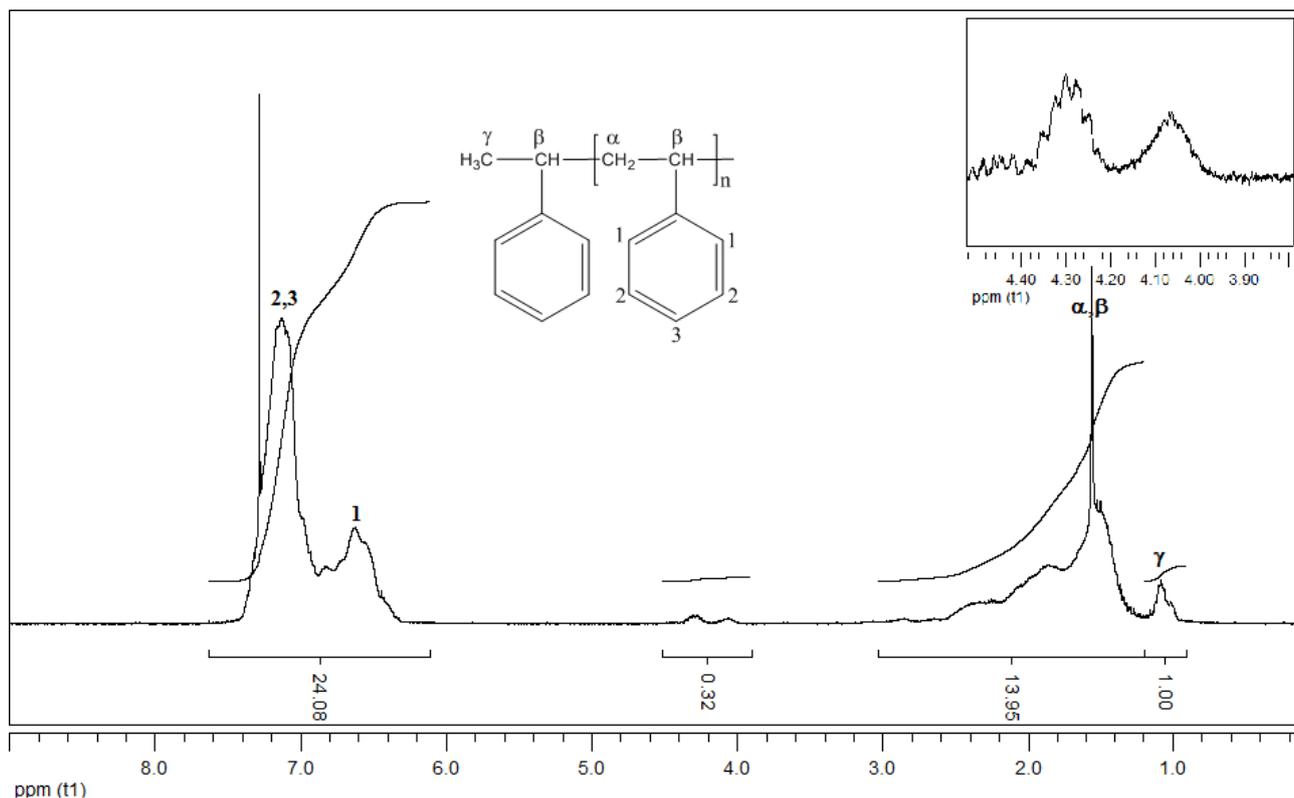


**Figure.III.5** : Spectre RMN  $\text{H}^1$  poly styrène catalysée par la maghnite- $\text{H}^+$ .

**Tableau.III.5** : Les principales pics caractéristiques de polystyrène (RMN- $\text{H}^1$ ). [2]

$\delta$ (ppm)	Attribution
6.9-7.25	$1\text{H}_4 + 2\text{H}_2$
6.3-6.8	$2\text{H}_2$
1.86	$\text{H}_\alpha$
1.3-1.65	$2\text{H}_\beta$

### II-2-3- Caractérisation par RMN- $H^1$ de polymérisation de styrène catalysée par la Maghnite-Fe .



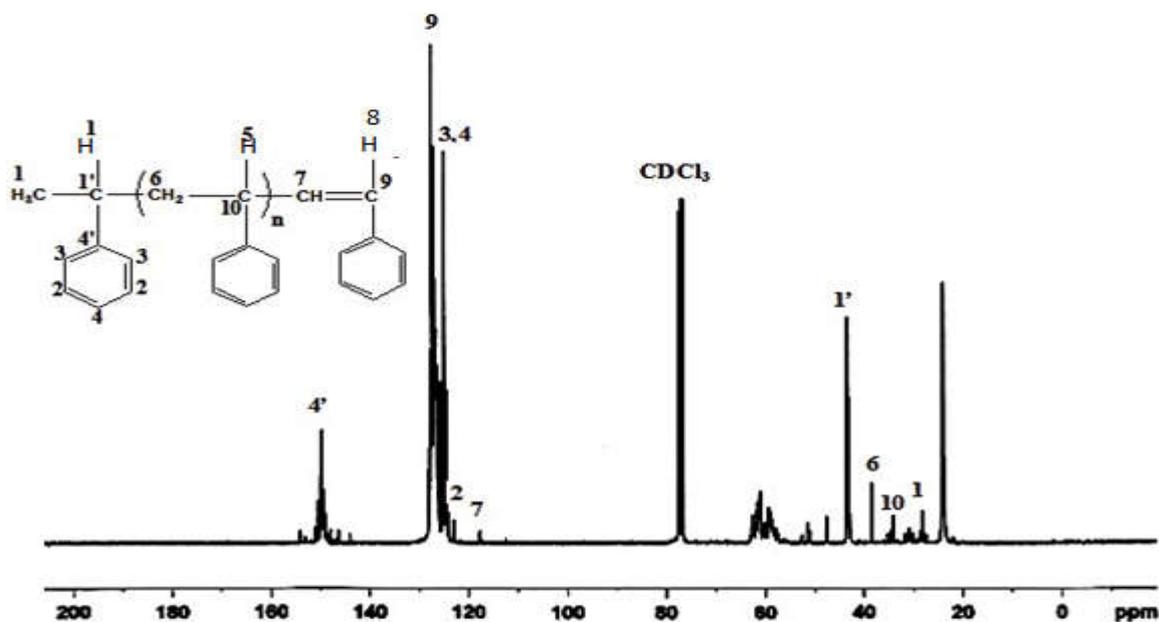
**Figure III.6 :** Spectre RMN  $H^1$  du polystyrène. (Brucker AM 300MHz, solvant :  $\text{CDCl}_3$ )

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

Attribution	Quantité	Déplacement ( $\delta$ en ppm)
$\delta$ $H_\gamma$ (méthyle)	doublé	0.9-1.1
$\delta$ $H_\alpha$ (méthylène), $\delta$ $H_\beta$ (méthine)	Triple multiple	1.2-2.4
$\delta$ $H_{1,2,3}$ (benzène)	multiple	6.3 - 7.3

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  (figure II.11) du polystyrène obtenu montre la présence de deux signaux entre 6,2 et 7,6 ppm correspondants aux cinq protons du groupement phényle. Les signaux situés entre 0,9 et 1,2 ppm sont attribués au méthine, entre 1,3 et 2,6 ppm correspondants au méthylène du polystyrène. D'autre part, les signaux qui apparaissent entre 4 et 4,6 ppm correspondants au méthyle de bouts de chaîne.

### II-3-Caractérisation par RMN- $^{13}\text{C}$ de polymérisation de styrène catalysée par la Maghnite-Fe :



**Figure.III.7 :** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du po styrène catalysée par la maghnite-  $\text{Fe}^{2+}$ .

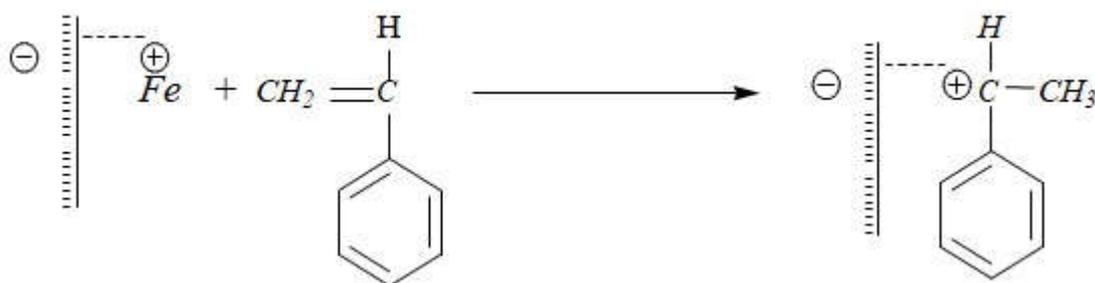
**Tableau.III.7 :** Les principales bandes caractéristiques de polystyrène (RMN $^{13}\text{C}$ ).

0	C8	C1	C10	C6	C1'	C5	C7	C2	C3, C4	C9	C4'
$\delta$ (ppm)	23.86	28.15	34.17	38.44	43.07	58-62	118	123	125	130	150

### III -Mécanisme probable de la réaction :

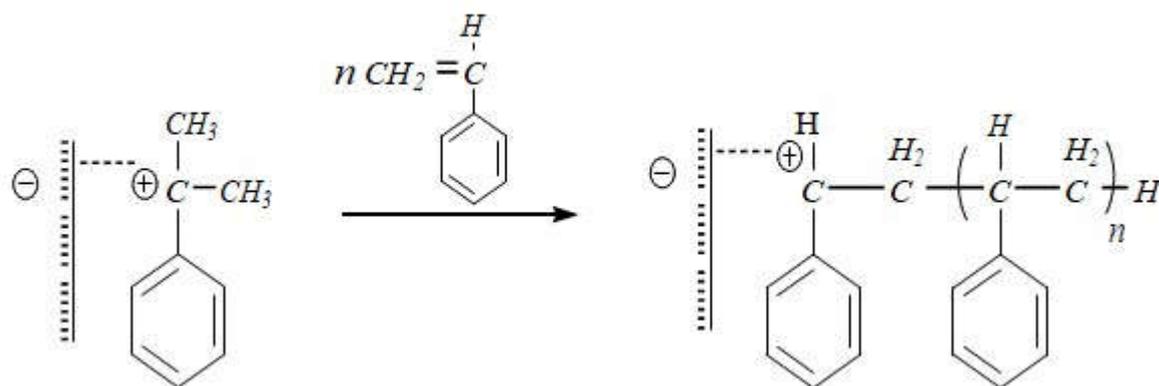
#### III -1-Amorçage :

La structure du polymère obtenu, ainsi que la nature de la Maghnite  $Fe^{2+}$  qui est en fait une montmorillonite échangée cationiquement par des ions  $Fe^{2+}$ , nous a permis de proposer le mécanisme de la polymérisation de styrène.



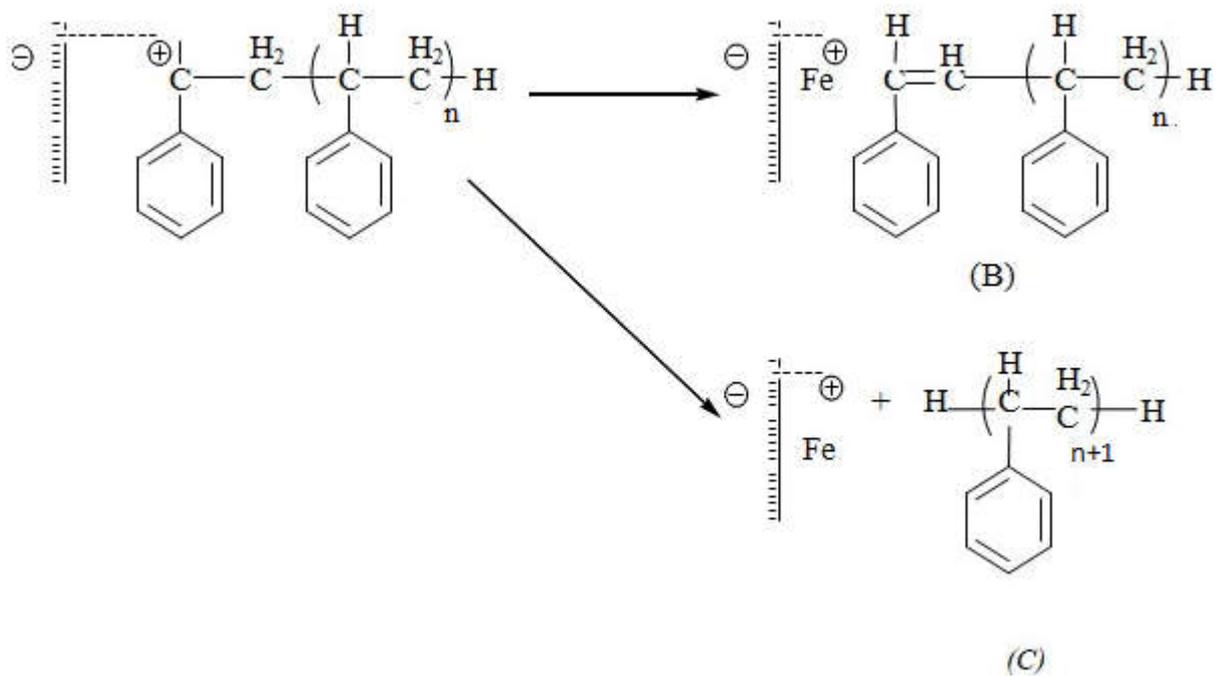
#### III -2-Propagation :

On admet que la propagation se fait par l'insertion successive des molécules de styrène entre le centre actif et son contre- ion (feuillelet).



#### III-3-Transfère de chaine et Terminaison :

Nous supposons qu'il y avait formation d'une double liaison à la fin de la chaîne de styrène par transfert spontané ou par ajout de méthanol comme agent de terme aux chaînes de croissance polymère styrène et régénération du catalyseur.



### III -Conclusion.

- La réaction de la polymérisation du le styrène a été réalisées avec succès en catalyseur hétérogène parla Maghnite-Fe<sup>2+</sup> en masse.
- La polymérisation est possible en masse à température 0°C.
- Le polymère a été caractérisé par différentes méthodes d'analyse telles que la RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C, spectroscopie IR.
- Les spectres RMN <sup>1</sup>H et RMN <sup>13</sup>C permis de proposer un mécanisme qui confirme la structure du polymère.

**Référence :**

[1]. SDBS compound information ([www.aist.go.jp](http://www.aist.go.jp)).

[2]. Baghdadli, M. C., Megharbar, R.?, Belbachir, M. Asian Journal of chemistry; 28(6)1197- 1204 (2006).

# CONCLUSION GENERALE

### CONCLUSION GENERALE:

Dans ce travail, nous avons effectués l'homopolymérisation de Styrene catalysées par la Maghnite- $F^{2+}$ , La Maghnite -  $F^{2+}$  prouve son efficacité, en effet elle répond à l'amorçage de la polymérisation cationique, est confirmé par les différentes analyses effectuées.

Cette étude porte sur la polymérisation cationique et examine l'activité catalytique d'une argile montmorillonite appelé " Maghnite- $Fe^{2+}$  " .

Les résultats nous ont permis d'observer que :

- La polymérisation se fait cationiquement .
- La grande réactivité du Styrene facilite la polymérisation.
- Le rendement pour la polymérisation peuvent atteindre 37% à des temps très court.
- Le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de la Mag-H+.
- Le rendement diminue avec l'augmentation de la température.
- Le rendement augmente avec l'augmentation de temps.
- L'effet de temps sur la polymérisation du styrene nous a montré que pour la Maghnite- $F^{2+}$  le rendement maximale est atteint au bout de 4h.

Selon les résultats trouvés par analyse IR et RMN nous avons proposé un mécanisme pour la polymérisation du St .

L'analyse par RMN confirme la structure du polymère obtenu.

La Maghnite est un bon catalyseur présent des caractéristique suivantes :

- ✓ Bonne activité catalytique.
- ✓ Bonne stabilité chimique.
- ✓ Bonne résistance mécanique .
- ✓ Bonne stabilité thermique .
- ✓ Possibilité de récupération .
- ✓ possibilité de régénération .
- ✓ Moins coûteuses.

# Partie expérimentale

### Partie expérimentale :

#### I-Traitement de la Maghnite Fe :

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

-On ajoute en suite 20 ml de sulfate de ferreux  $\text{FeSO}_4$  (1M) ,on laisser sous agitation pendant 24h.

-On verse le mélange dans une éprouvette de 250 ml et on laisse déposer pendant une nuit (24h).

-puison ajoute le meme volume d'eau distillé.

-Cette opération est répétée jusqu'à ce que le mélange en suspension soit transparent.

--après la récupération la Maghnite- Fe est lavé 3 fois pour éliminer le Maximin des ions  $\text{Fe}^{+2}$  en excès.

-La Maghnite- Fe est séchée dans l'étuve à 105 °C pendant 24h suive de broyageet tamisage.

#### II-Characterisations des produits de réaction :

##### II-1-Le styrène

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

Formule chimique :  $\text{C}_8\text{H}_8$  ( $\phi\text{CH}=\text{CH}_2$ )

Masse moléculaire :  $M=104.16\text{g/mol}$ .

Densité :  $d=0.906$

Température d'ébullition :  $T_{\text{eb}}=145^\circ\text{C}$

##### II-2-Le méthanol

Formule chimique :  $\text{CH}_4\text{O}$

$\text{CH}_3\text{-OH}$ )

## Partie expérimental

---

Masse moléculaire :

$M=118.18$  g/mol. Densité :

$d=0.910$

Température d'ébullition :  $T_{eb}=145^{\circ}\text{C}$

Le méthanol commercial est séché sur  $\text{MgSO}_4$  anhydre et distillé avant utilisation

### **II-3-Le méthanol le dichloro méthane**

Formule chimique :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Masse moléculaire :

$M=84.933$ g/mol. Densité :

$d= 1.33$

Température d'ébullition :  $T_{eb}=40^{\circ}\text{C}$

### **III-Purification des monomères et solvants:**

#### **III.1. Le styrène**

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

#### **III.2. Le méthanol**

Dans un ballon de deux litres et portant un réfrigérant à reflux sur lequel on adapte un tube à  $\text{CaCl}_2$ . On met 5 g de Magnésium puis on ajoute 0,5 g d'iode et 75 ml de méthanol.

On chauffe alors, jusqu'à ce que la couleur d'iode disparaisse. On additionne alors du méthanol réactionnel au reflux et ensuite on distille directement, l'alcool est récupéré et conservé dans un récipient sec.

### **IV-Description du protocole de synthèse du polymère (St)**

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

On ajoute 2 g St de à un ballon qui contient 0,30g (15%) de Maghnite- Fe bien séché, le ballon est plongé dans un bain de glace (thermostat) à  $0\text{C}^{\circ}$ .

## Partie expérimental

---

le système est mis sous agitation.

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

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

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

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

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

M1 : poids initial des monomères.

M2 : poids final du polymère.

### V-Techniques de caractérisation

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

#### V.1. La RMN ( $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ ) :

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



### V.2. Infrarouge(IR) :

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



## Résumé :

L'objectif principal de ce travail était la synthèse de composé organique c'est le polystyrène à partir (styrène) en utilise un catalyseur peu onéreux, recyclable et hétérogène à base d'argile de type montmorillonite traitée par la sulfate de ferreux. La polymérisation nécessite un protocole opératoire assez simple, en masse. Plusieurs réactions ont été effectuées en variant l'un des paramètres, on remarque : Le rendement peut atteindre une valeur maximale 37% Pour une quantité de catalyseur égale à 15% au bout de 4h à une température égale à 0°C. Le composé synthétisé a été caractérisé par RMN H<sup>1</sup>, C<sup>13</sup> et IR pour confirmer la structure proposée.

## Mots clés :

Styrène, Maghnite-Fe, polymérisation cationique, catalyseur, poly (St), RMN, IR

## ملخص:

كان الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تخليق المركب العضوي يستخدم البوليبستيرين من (ستيرين) محفزاً غير مكلف وقابل لإعادة التدوير وغير متجانس يعتمد على طين من نوع مونت موريلونايت معالج بكبريتات الحديدوز. تتطلب البلمرة بروتوكول تشغيل بسيطاً إلى حد ما ، بكميات كبيرة. تم إجراء العديد من التفاعلات عن طريق تغيير أحد المعلمات ، نلاحظ: يمكن أن يصل المحصول إلى قيمة قصوى تبلغ 37% لكمية محفز تساوي 15% بعد 4 ساعات عند درجة حرارة تساوي 0 درجة مئوية. تم تمييز المركب المركب بـ H1 و C13 و IR NMR لتأكيد الهيكل المقترح. الكلمات الدالة:

ستايرين ، مغنيت-حديد ، بلمرة كاتيونية ، محفز ، بولي (St) ، NMR ، IR

**Summary :**

The main objective of this work was the synthesis of organic compound that is polystyrene from (styrene) uses an inexpensive, recyclable and heterogeneous catalyst based on clay of montmorillonite type treated with ferrous sulphate.

Polymerization requires a fairly simple operating protocol, in bulk. Several reactions were carried out by varying one of the parameters, we note:

The yield can reach a maximum value of 37% for a quantity of catalyst equal to 15% after 4 hours at a temperature equal to 0 ° C.

The synthesized compound was characterized by H1, C13 and IR NMR to confirm the proposed structure.

Keywords :

Styrene, Maghnite-Fe, cationic polymerization, catalyst, poly (St), NMR, IR

