

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

UNIVERSITE DE SAÏDA -Dr MOULAY TAHAR



Faculté des Sciences
Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :
Mekhlouf Oussama
Moulay Mourad

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Thème

Synthèse et caractérisation des polyesters à base du POE₁₀₀₀ en présence des monoacides et des diacides catalysés par H₂SO₄ et la Maghnite-H⁺

Soutenu le 13/07/2021 devant le jury composé de :

Président	Ramdani_Amina	Professeur	Université de Saida
Encadrant	Chabani_Malika	MCB	Université de Saida
Examineur	Ayat_Moulkheir	MCB	Université de Saida

Année universitaire 2020/2021

Remerciements

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

***Nous** sommes très honorés par Madame. Professeur RAMDANI AMINA à l'Université Docteur Moulay Tahar de Saida. D'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Nous la prions de croire à notre profonde gratitude.*

***Nos** remerciements et notre reconnaissance vont aussi à Madame AYAT MOULKHEIR MCB à l'Université Docteur Moulay Tahar de Saida. Pour avoir voulu juger ce travail*

***Nous** tenons à remercier nos amis, qui nous ont permis de passer des moments très agréables, sympathiques et enrichissants.*

***Nous** remercions en fin tous ceux qui nous ont apportés aide et conseils pendant tout notre travail.*

Dédicaces

Dédicace

Je Dédie ce travail :

A mes chers parents : Mostefa et Fatiha.

A mes frères et mes sœurs

A ma grand-mère.

*A les poussins de ma famille : Zahra,
Houda, Mehdi, Anfal.*

A tous mes amis.

MEKHLOUF OUSSAMA

Dédicace

Je Dédie ce travail :

A mes chers parents : Fadila, Mohammed

A mes frères et mes sœurs

A mon grand-Père el-hadj brahim .

A tous mes amis.

MOULAY MOURAD

Table

Des

Matières

Tables des matières

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I

Etude Bibliographique

I-Introduction.....	3
II-Les éthers cycliques	3
III- Polymérisation des éthers cycliques.....	4
III-1- Polymérisation cationique des éthers cycliques	4
III-1-a- Mécanisme de la « Fin de Chaîne Activée »(F.C.A).....	5
III-1-b- Mécanisme de la « Monomère Activé » (MA)	7
III-2- Polymérisation anionique des éthers cycliques.....	8
III-2-a- Amorçage par les alcoolates alcalins.....	9
III-2-b-Amorçage par des hydrures.....	10
III-2-c-Amorçage par des carbanions.....	11
III-2-d –Amorçage par des amines.....	11
III-3-Polymérisation de l'oxetane.....	12
III-4-La Polymérisation des oxiranes.....	13
III-4-a-La Polymérisation des oxiranes cationiquement.....	14
III-4-b-La polymérisation des oxiranes anioniquement.....	14
IV- Polymérisation de l'Oxyde d'éthylène (1,2- époxy éthane).....	14
IV-1-Préparation de l'oxyde d'éthylène.....	15
IV-2- Propriétés physico chimiques de l'Oxyde d'éthylène.....	16
IV-2-a-Propriétés physique	16
IV-2-b-Propriétés chimique	16
IV-3-Utilisation de l'Oxyde d'éthylène	18
V- Polymérisation cationique de l'Oxyde d'éthylène	18
VI-Domains d'applications du poly oxyde d'éthylène.....	19

**Chapitre II : Poly estérification du POE₁₀₀₀ avec des monoacides et des acides
en catalyse homogène en présence de H₂SO₄**

I-Introduction	20
II-Généralités sur la poly estérification.....	20
III- Synthèse des polyesters	20
III-1- <i>Estérification directe</i>	21
III- 2- <i>Transestérification</i>	22
III- 2-a-Première étape.....	22
III- 2-b- deuxième étape.....	22
III-3- <i>Acylation</i>	23
IV-Poly estérification du POE 1000 avec des monoacides et diacides en présence de H ₂ SO ₄ comme catalyseur.....	24
IV-1- Poly estérification du POE 1000 avec des monoacides.....	24
IV-1-1- Poly estérification du POE 1000 avec de l'acide propanoïque.....	25
IV-1-1-a- description de l'expérience.....	25
IV-1-1-b- Caractérisation par IR du polyester synthétisé.....	26
IV-1-1-c- discussion des résultats.....	28
IV-1-2-Polyestérification du POE ₁₀₀₀ avec de l'acide lactique.....	28
IV-1-2-a- description de l'expérience.....	28
IV-1-2-b- Caractérisation par IR du polyester synthétisé	29
IV-1-2-c- discussion des résultats.....	31
IV-2- Poly estérification du POE avec les diacides.....	31
IV-2-1-Polyestérification du POE ₁₀₀₀ avec l'acide oxalique, l'acide succinique et l'acide adipique.....	32
IV-2-1-a- description de l'expérience.....	32
IV-2-1-b- discussion des résultats.....	36
V-Conclusion	36

Chapitre III Polyestérification du POE₁₀₀₀ avec un monoacide et des diacides catalysée par la Maghnite - H⁺

I-Introduction	37
II- La polymérisation cationique par les argiles.....	37
II-1- Généralités sur les argiles.....	37
II-1-a- Le feuillet.....	38
II-1-b-L'agrégat.....	39
II-2- Différents types d'argile	39
II-2-1- La Montmorillonite.....	41
II-2-1-a-Structure de la Montmorillonite.....	41
II-2-1-b-Utilisation de la Montmorillonite	42
II-2-2-La Bentonite	42
II-2-2-a-Les différents types de bentonite	42
II-2-2-b-Propriétés de la bentonite	43
II-2-2-b-1-Propriétés et caractéristiques des bentonites	43
II-2-2-b-2-Propriété de gonflement	43
II-2-2-c-Utilisation de la Bentonite	43
II-2-2-d-Activation acide de la bentonite.....	44
III-Polymérisation catalysée par la Maghnite-H ⁺	45
III-1-Réactions de polymérisation catalysées par la Maghnite-H ⁺	45
III-1-1-Polymérisation des monomères cycliques par la Maghnite-H ⁺	45
III-1-2-Polymérisation cationique de l'OE par la Maghnite H ⁺	46
IV-Polyestérification du POE ₁₀₀₀ avec un monoacide et des diacides par la Maghnite-H ⁺	46
IV-1-Préparation de la Maghnite -H ⁺	46
IV-2-Polyestérification du POE ₁₀₀₀ avec un monoacide catalysés par la Maghnite H ⁺	47
IV-2-1-Description de l'expérience	47
IV-2-2-Caractérisation des produits	48
IV-2-2-a-Analyse par IR-FTR des produits de départ et du polyester obtenu.....	49
IV-3-Etude cinétique sur la polyestérification POE 1000 avec l'acide propanoïque	50
IV-3-1-Effet de la quantité de Maghnite -H ⁺ sur le rendement.....	50
IV-3-1-a-Description de l'expérience	50
IV-3-1-b-Discussion des résultats	51
IV-4- Polyestérification du POE ₁₀₀₀ avec des diacides catalysés par la Maghnite H ⁺	51
IV-4-1-Description de l'expérience.....	51
IV-4-2-Caractérisation des produits	52
IV-4-1-a-Caractérisation par infra rouge-FTR	52

IV-4-1-a-1-Caractérisation par infra rouge-FTR du du polyester POE ₁₀₀₀ +A.O obtenus	53
IV-4-1-a-2-Caractérisation par infrarouge-FTR du produit de départ et (du polyester POE ₁₀₀₀ +A.S) obtenus.....	54
IV-4-1-a-3-Caractérisation par infrarouge-FTR du produit de départ et (du polyester POE ₁₀₀₀ +A.A) obtenus.....	55
IV-4-1-b-Caractérisation par spectroscopie RMN.....	56
IV-4-1-b-1- Caractérisation par spectroscopie RMN - ¹ H.....	56
IV-4-1-b-1- Caractérisation par spectroscopie RMN ¹³ C.....	59
IV-5-Etude cinétique sur la polyestérification POE 1000 avec des diacides.....	60
IV-5-1-Effet de la quantité de Maghnite -H ⁺ sur le rendement.....	60
IV-5-1- Description de l'expérience.....	60
IV-5-2-Discussion des résultats.....	61
V-conclusion.....	62
 Conclusion générale.....	 63
Partie expérimentale	72

Liste

Des

illustrations

Liste Des Illustrations

Liste Des Schémas Réactionnels

Chapitre I : Etude Bibliographique

Schéma réactionnel 1 : Mécanisme de la fin de chaîne activée lors de la polymérisation cationique des éthers cycliques.

Schéma réactionnel 2 : Polymérisation cationique des éthers cycliques lors de la réaction de transfert intramoléculaire.

Schéma réactionnel 3 : Réaction de transfert intermoléculaire lors de la polymérisation cationique des éthers cycliques.

Schéma réactionnel 4 : Polymérisation cationique de l'oxyde d'éthylène par le mécanisme du monomère activé.

Schéma réactionnel 5 : Réaction de transfert lors de la polymérisation cationique par monomère activé.

Schéma réactionnel 6 : Polymérisation anionique vivante des éthers cycliques Principalement réalisées dans des solvants aprotiques polaires comme le DMSO.

Schéma réactionnel 7 : Réaction de transfert au monomère dans le cas de la polymérisation anionique de l'oxyde de propylène.

Schéma réactionnel 8 : Mécanisme de la polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène en présence d'un sel de fluorényl-9-méthyle.

Schéma réactionnel 9 : Mécanismes d'amorçage des oxiranes en absence (a), et en présence d'alcool (b).

Schéma réactionnel 10 : Mécanisme de polymérisation de l'oxétane amorcée par le système $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$.

Schéma réactionnel 11 : Terminaison des chaînes croissantes de polyoxétane par introduction d'eau.

Schéma réactionnel 12: Préparation de l'oxyde d'éthylène a partir l'éthylène et le dioxygène.

Schéma réactionnel 13: Préparation l'oxyde d'éthylène a partir de l'éthylène sur acide hypochloreux.

Chapitre II: Poly estérification du POE₁₀₀₀ avec des monoacides et des acides en catalyse homogène en présence de H₂SO₄

Schéma réactionnel 1: Estérification directe.

Schéma réactionnel 2: Réaction d'estérification directe de la 1^{ère} catégorie.

Schéma réactionnel 3: Réaction d'estérification directe de la 2^{ème} catégorie.

Schéma réactionnel 4: Réaction de transestérification.

Schéma réactionnel 5: Procédures générales de synthèse de polyesters.

Schéma réactionnel 6 : Poly estérification du POE₁₀₀₀ avec de l'acide propénoïque.

Schéma réactionnel 7: Poly estérification du POE₁₀₀₀ avec de l'acide lactique.

Schéma réactionnel 8: Poly estérification du POE avec l'acide adipique, succinique et oxalique.

Chapitre III Polyestérification du POE₁₀₀₀ avec un monoacide et des diacides catalysée par la Maghnite - H⁺

Schéma réactionnel 1 : Polymérisation cationique de l'oxyde d'éthylène par la Maghnite H⁺.

Schéma réactionnel 2 : Polyestérification du POE₁₀₀₀ avec l'acide propanoïque catalysée par la Maghnite H⁺.

Schéma réactionnel 3 : Polyestérification du POE₁₀₀₀ avec les diacides catalysée par la Maghnite H⁺.

Liste des Tableaux

Chapitre I : Etude Bibliographique

Tableau 1: Propriétés physico-chimique de l'oxyde d'éthylène

*Chapitre II : Poly estérification du POE₁₀₀₀ avec des monoacides et des acides
en catalyse homogène en présence de H₂SO₄*

Tableau 1 : Le tableau montre le test de solubilité pour déterminer un solvant commun pour tous les réactifs

Tableau 2 : Les conditions expérimentales de la polycondensation du POE₁₀₀₀ et L'acide Propénoïque en présence de H₂SO₄ comme catalyseur

Tableau 3 : Les conditions expérimentales de la polycondensation du POE₁₀₀₀ et L'acide lactique en présence de H₂SO₄ comme catalyseur

Tableau 4 : Le tableau montre le test de solubilité pour déterminer un solvant commun pour tous les réactifs.

Tableau 5 : Les conditions expérimentales de la polycondensation du POE₁₀₀₀ et L'acide adipique en présence de H₂SO₄ comme catalyseur

Tableau 6 : Les conditions expérimentales de la polycondensation du POE₁₀₀₀ et l'acide succinique en présence de H₂SO₄ comme catalyseur

Tableau 7 : Les conditions expérimentales de la polycondensation du POE₁₀₀₀ et L'acide oxalique en présence de H₂SO₄ comme catalyseur

Chapitre III : Polyestérification du POE₁₀₀₀ avec un monoacide et des diacides catalysée par la Maghnite - H⁺

Tableau 1 : classification des minéraux argileux.

Tableau 2 : Conditions expérimentales de la polyestérification du POE₁₀₀₀ avec l'acide propanoïque avec la Maghnite-H⁺(0.25M), en masse, à température ambiante.

Tableau 3: Influence de la quantité de Magh -H⁺ 5% et 10% sur le rendement.

Tableau 4 : Conditions expérimentales de la poly estérification du POE₁₀₀₀avec l'acide adipique, l'acide succinique et l'acide oxalique avec la Maghnite-H⁺(0.25M), en masse, à température ambiante.

Tableau5 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le polyester (POE₁₀₀₀-Acide adipique).

Tableau 6 : Déplacements chimiques des différents carbones présents dans le polyester(POE1000-Acide adipique).

Tableau 7: Influence de la quantité de Magh -H⁺ (5%) 10%) sur le rendement.

Liste des figures

Chapitre I: Etude Bibliographique

Fig1 : Amorçages possibles pour une polymérisation cationique.

Fig2 : Structure chimique de l'oxyde d'éthylène.

Chapitre II : Poly estérification du POE₁₀₀₀ avec des monoacides et des acides en catalyse homogène en présence de H₂SO₄

Fig1 : Evolution du rendement en fonction du temps de la polyesterification POE₁₀₀₀ Avec L'acide propénoïque en présence de H₂SO₄.

Fig2: Evolution du rendement en fonction du temps de la polyesterification POE₁₀₀₀ Avec L'acide Lactique en présence de H₂SO₄.

Fig3 : Evolution du rendement en fonction du temps de la polyestérification POE₁₀₀₀ Avec L'acide Adipique en présence de H₂SO₄.

Fig4 : Evolution du rendement en fonction du temps de la polyestérification POE₁₀₀₀ avec L'acide Succinique en présence de H₂SO₄.

Fig5 : Evolution du rendement en fonction du temps de la polyestérification POE₁₀₀₀ Avec L'acide Oxalique en présence de H₂SO₄.

Chapitre III Polyestérification du POE₁₀₀₀ avec un monoacide et des diacides catalysée par la Maghnite - H⁺

Fig1 : Représentation schématique d'un empilement de feuillet L/e et le facteur de la forme feuillet.

Fig2 : Disposition des éléments dans les couches octaédriques et tétraédriques.

Fig3 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.

Liste Des Illustration

Fig4 : Spectres IR –TF du POE 1000, de l'acide propanoïque et du polyester (POE₁₀₀₀- acide propanoïque).

Fig5 : Spectres IR –TF du POE 1000, de l'acide oxalique et du polyester (POE₁₀₀₀- acide oxalique).

Fig6 : Spectres IR –TF du POE 1000, de l'acide succinique et du polyester (POE₁₀₀₀- acide succinique).

Fig7 : Spectres IR –TF du POE 1000, de l'acide adipique et du polyester (POE₁₀₀₀- acide adipique).

Fig8 : Spectre RMN ¹H du polyester (POE1000 –A.A) dans l'acétone deutère (300MHZ).

Fig9 : Spectre RMN ¹³C du polyester (POE₁₀₀₀ –A.A) dans l'acétone deutère (300MHZ).

Liste

Des

Abréviations

Liste Des Abréviations

La liste des abréviations

A.A	Acide Adipique
A.L	Acide Lactique
A.P	Acide propanoïque
A.O	Acide Oxalique
A.S	Acide succinique
BT	Bentonite
FCA	Fin de Chain Activée
Fig	Figures
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
IR –TR	Infra Rouge à Transformée de Fourier
MA	Monomère Activée
MMT	Montmorillonite
Magh	Maghnite
Magh-H ⁺	Maghnite activée par H ⁺
OE	Oxyde d'éthylène
ppm	Partie par million
POE	Poly Oxyde D'éthylène
RMN- ¹³ C	Résonances magnétique nucléaire du carbon 13
RMN- ¹ H	Résonances magnétique nucléaire du proton

Introduction

Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les éthers cycliques sont des produits utilisés non seulement dans le domaine de la recherche scientifique mais également pour une grande variété d'applications industrielles, en particulier dans l'industrie des textiles, dans l'industrie cosmétiques, ils sont utilisés comme solvants réactionnels et comme dissolvant de matières plastiques, des colles, peintures, encre et vernis [1], parmi le plus important des éthers cycliques on cite entre autres l'oxyde d'éthylène qui est utilisé dans la synthèse du poly oxyde d'éthylène qui sert comme intermédiaire dans la synthèse des polymères fonctionnels et les copolymères à blocs [2-5], et des polyesters [6].

Cependant, ces synthèses font appel à des conditions opératoires, parfois extrêmes, telles que les bases ou haute températures et avec des catalyseurs et des solvants toxiques.

Ainsi, l'objectif de cette thèse est d'utiliser une argile naturelle comme catalyseur appelé «Maghnite» [7]. L'intérêt de celle-ci est, d'une part, sa capacité de résoudre des problèmes d'ordre écologiques et économiques et d'autre part, son utilisation dans des conditions douces, moins nocives et qui obéissent à quelques principes de la chimie verte. En effet, les réactions de polyestérification du POE₁₀₀₀ avec des monoacides et des diacides sont faites en masse et à la température ambiante.

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

Dans le premier chapitre, nous nous sommes intéressés à une étude bibliographique exhaustive sur les différents travaux effectués sur la polymérisation des éthers et en particulier le POE.

Le deuxième chapitre est consacré, à la polyestérification du POE₁₀₀₀ avec différents acides en catalyse homogène en présence de H₂SO₄ les produits obtenus sont caractérisés par spectroscopie IR

INTRODUCTION GENERALE

Le troisième chapitre il porte, d'une part, sur la synthèse des polyesters à base du POE₁₀₀₀ en présence de différents acides en utilisant la Maghnite -H⁺ comme catalyseur et d'autre part, sur une étude de l'effet de quelques paramètres cinétiques sur la réaction de polyestérification les produits synthétisés ont été caractérisés par IR et RMN ¹H et RMN ¹³C .

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre I

Rappels

Bibliographiques

I-Introduction :

Les éthers cycliques sont des produits utilisés non seulement dans le domaine de la recherche scientifique mais également pour une grande variété d'applications industrielles, en particulier dans l'industrie comme solvants réactionnels, dissolvant de matières plastiques, colles, peintures, encres et de vernis, etc. [1]

Parmi les produits les plus utilisés en industrie, l'oxyde d'éthylène qui présente la particularité d'être cyclique et qui offre des possibilités extrêmement variées de modification chimique et d'encrage d'autres groupements.

En effet, beaucoup de travaux ont été réalisés. En 1991 F.E. Bailey et *al* [8] ont employé, l'oxyde d'éthylène comme produit de départ pour préparer le poly oxyde d'éthylène, par ouverture du cycle. Alors qu'en 2009 J.Raynaud, et *al*. [9] l'ont utilisé comme matière première pour la synthèse des copolymère en bloc en présence du poly ϵ -caprolactone. Cependant, ces synthèses font appel à des conditions de synthèse, parfois extrêmes, telles que des températures élevées et des catalyseurs et des solvants toxiques.

II-Les éthers cycliques :

Les éthers cycliques, peuvent être des cycles époxyde à plusieurs chaînons dans les plus utilisés sont des cycles à trois chaînons, qui sont connus sous le nom des oxiranes, tel que l'oxyde d'éthylène. Ils sont importants par le fait qu'ils sont les seuls éthers cycliques pouvant être polymérisés par des mécanismes cationiques, anioniques et de coordination. [10]

III- Polymérisation des éthers cycliques :

D'après S. Inoue [11], Les premiers travaux concernant la polymérisation des éthers cycliques remontent à 1863 et ont été menés par Wurtz et *al.* Ces travaux ont permis de montrer que la polymérisation de ces molécules est possible grâce à la tension du cycle du monomère qui va faciliter son ouverture.

En effet, la tension contenue dans le cycle facilite son ouverture et par la même sa polymérisation. Il a découlé de ces premiers travaux de très nombreuses études sur la polymérisation de ces dérivés.

Trois voies de polymérisation sont possibles pour ces monomères : anionique, cationique et par coordination.

III-1- Polymérisation cationique des éthers cycliques :

Les amorceurs utilisés en polymérisation cationique des éthers cycliques sont pour beaucoup ceux employés pour les monomères vinyliques. L'amorçage peut être réalisé par protonation, alkylation ou acylation du monomère, comme c'est illustré dans la figure suivante :

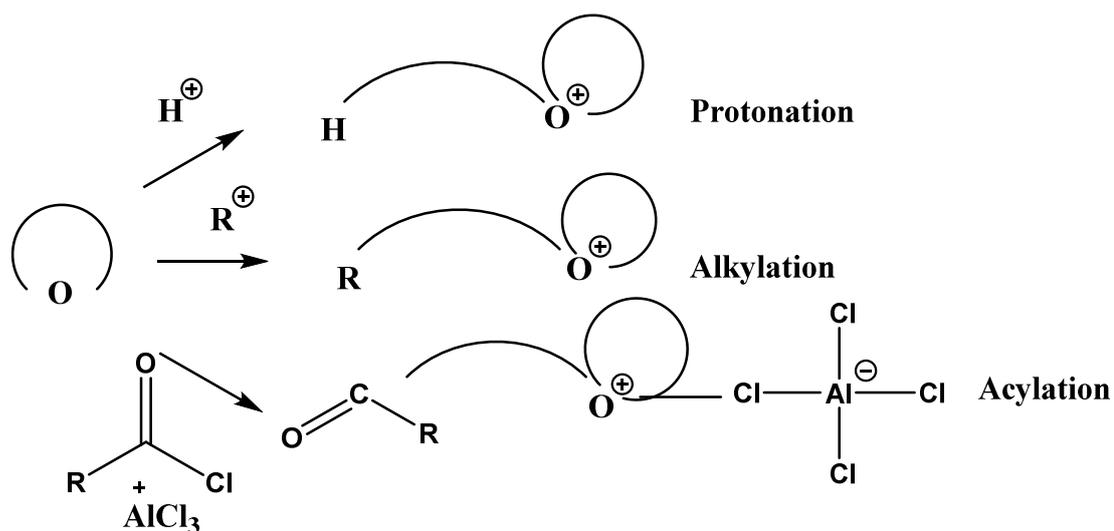


Fig1. Amorçages possibles pour une polymérisation cationique

Dans certains cas il est également possible de réaliser un amorçage par transfert d'hydrure en présence de sels de triphénylméthyle [12,13] Les amorçeurs sont des composés électrophiles, notamment des halogénures inorganiques (BF_3 [14], SnCl_2 [15].), des composés organométalliques ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ [16], complexes de type Salen [17], des acides protoniques (H_2SO_4) [18], $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ [19] ,...) seuls ou activés par un acide de Lewis, ou encore des sels organiques (R_3O^+) [20]. Deux mécanismes principaux de polymérisation ont été identifiés : le mécanisme conventionnel dit de la « fin de chaîne activée » et le mécanisme par « activation du monomère », la propagation pouvant s'effectuer simultanément par ces deux processus.

III-1-a- Mécanisme de la « Fin de Chaîne Activée » (F.C.A) :

Dans ce mécanisme, la charge positive se situe à l'extrémité de la chaîne en croissance. C'est cette même charge qui va venir déstabiliser le cycle du monomère entraînant son ouverture ainsi que la régénération d'une charge positive en bout de chaîne [21] d'après le schéma réactionnel 1.

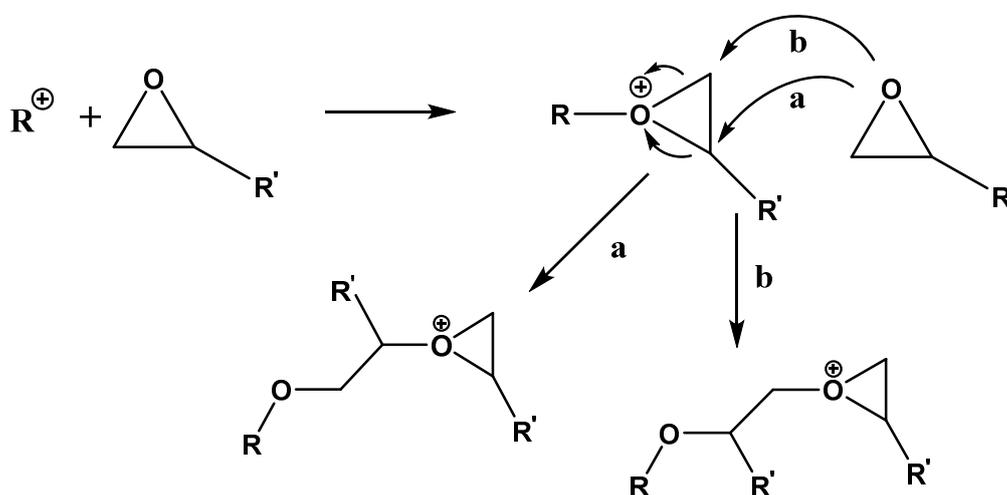


Schéma réactionnel 1: Mécanisme de la fin de chaîne activée lors de la polymérisation cationique des éthers cycliques.

Il est à noter que, dans le cas où le groupement latéral (R') porté par le monomère est différent d'un proton, la réaction d'addition selon la voie (b) sera favorisée pour des raisons d'encombrement stérique.

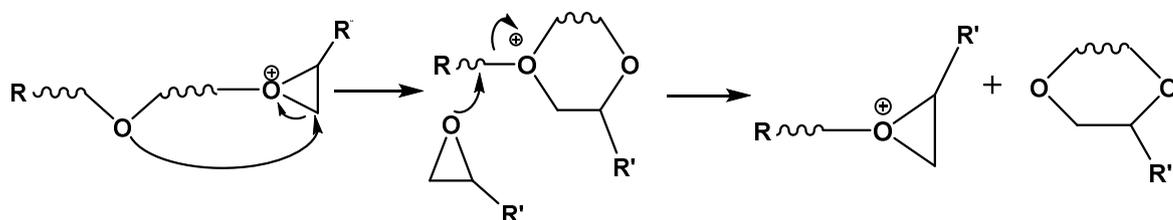


Schéma réactionnel 2 : Polymérisation cationique des éthers cycliques lors de la réaction de transfert intramoléculaire.

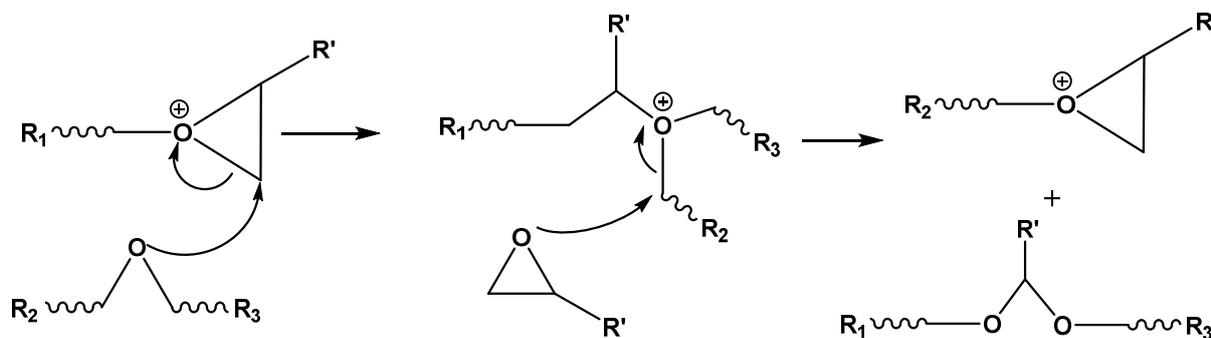


Schéma réactionnel 3 : Réaction de transfert intermoléculaire lors de la polymérisation cationique des éthers cycliques

Ces réactions de transfert auront un impact direct sur le contrôle de la polymérisation, avec une augmentation de l'indice de polymolécularité des polymères synthétisés. Il existe un autre mécanisme de polymérisation cationique des éthers cycliques, il s'agit de la polymérisation cationique par le monomère activé.

III-1-b- Mécanisme de la « Monomère Activé » (MA) :

C'est le monomère qui porte la charge positive, il y a ensuite addition d'un alcool nucléophile sur le cycle de ce monomère « activé », puis transfert du proton acide sur une nouvelle unité monomère qui sera à son tour « activée » [21] comme c'est montré dans le schéma réactionnel 4 :

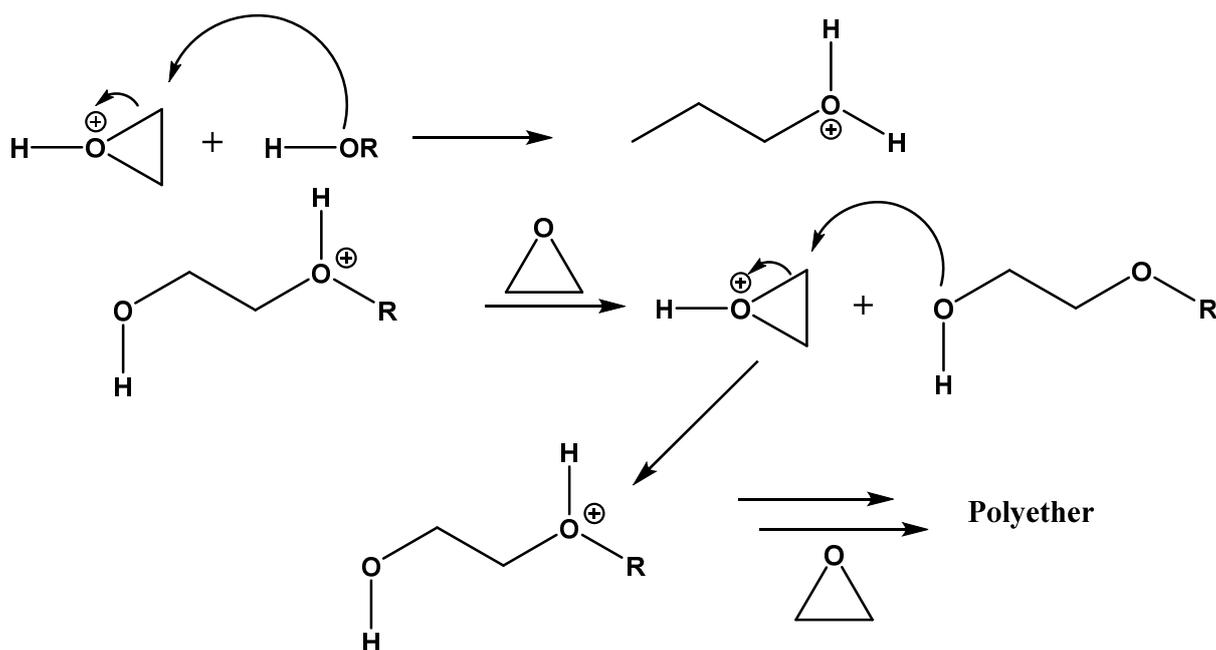


Schéma réactionnel 4 : Polymérisation cationique de l'oxyde d'éthylène par le mécanisme du monomère activé.

Dans ce cas, la chaîne en croissance est neutre, et c'est l'addition d'un alcool sur une unité monomère protonée qui entraîne la croissance de la chaîne polymère, réduisant fortement les réactions de transfert [22]. On notera également qu'à l'inverse de la voie précédente, la présence d'un alcool est obligatoire afin de pouvoir amorcer la réaction de polymérisation. Malgré tout, on peut observer des réactions de transfert résultant de l'attaque d'un groupement éther du polymère sur une unité monomère activée d'après le schéma réactionnel 5.

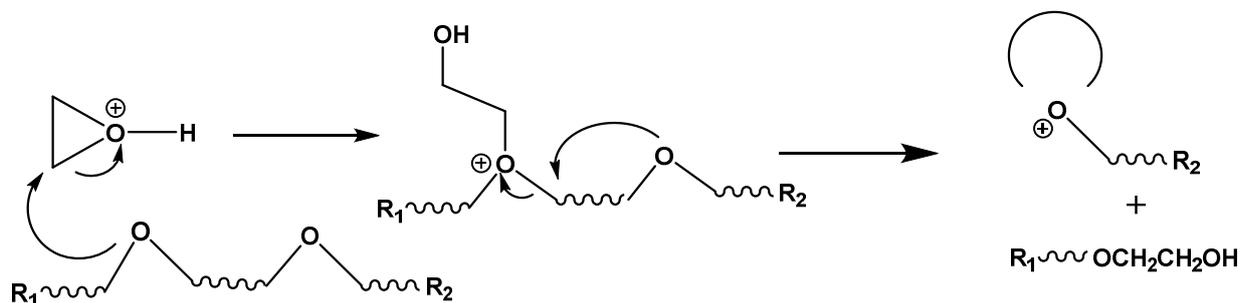


Schéma réactionnel 5 : Réaction de transfert lors de la polymérisation cationique par monomère activé.

Ce phénomène reste cependant réduit dans le cas de la polymérisation d'époxydes substitués, ceci peut s'expliquer par le gêne stérique induit par la présence d'un groupement latéral sur le monomère.

Enfin, on notera également la sensibilité générale de la polymérisation cationique à la présence d'eau (amorçage, réactions de transfert) qui aura tendance à limiter les masses molaires et à augmenter l'indice de polymolécularité des polymères synthétisés.

III-2- Polymérisation anionique des éthers cycliques :

La polymérisation anionique présente une très grande importance pour la polymérisation des éthers cycliques, en raison du meilleur contrôle de la polymérisation, même si dans de nombreux cas elle est accompagnée de réactions de transfert au monomère.

Cette voie concerne principalement les époxydes qui sont seuls réactifs vis-à-vis des espèces nucléophiles, contrairement aux éthers cycliques de plus grande taille (oxétane, tétrahydro-furane).

III-2-a- Amorçage par les alcoolates alcalins :

Les alcoolates de métaux sont les principaux amorceurs de la polymérisation anionique des éthers cycliques selon le mécanisme illustré sur la Figure II.13. Dans ce cas, la vitesse d'amorçage sera directement liée à la réactivité des alcoolates utilisés, ces derniers étant généralement associés à des métaux alcalins tels que le potassium et le césium (ROK, ROCs) [23 ,24].

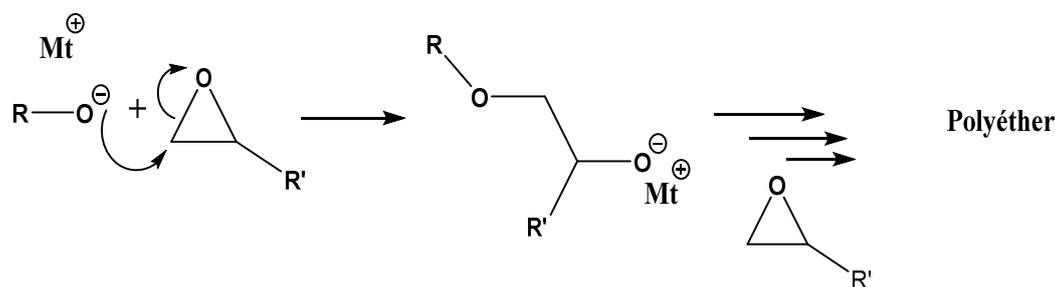


Schéma réactionnel 6 : Polymérisation anionique vivante des éthers cycliques.

Principalement réalisées dans des solvants aprotiques polaires comme le DMSO ou le THF, la polymérisation anionique des éthers cycliques peut également être réalisée en masse. La réaction d'amorçage d'époxydes monosubstitués, tel l'oxyde de propylène, consiste en une attaque nucléophile de l'alcoolate sur le cycle du monomère entraînant sa rupture et la régénération d'une nouvelle espèce alcoolate pouvant réagir à son tour sur une unité monomère et par extension la croissance du polymère. Toutefois, ce mécanisme peut entraîner l'apparition de réactions secondaires notamment dans le cas de l'oxyde de propylène ou des éthers glycidiques, où d'importantes réactions de transfert au monomère peuvent avoir lieu. Dans ce cas, l'alcoolate va capter un proton du substituant du monomère, entraînant une terminaison de la chaîne en croissance et la formation d'une nouvelle espèce amorceur [25] comme c'est montré le schéma réactionnel 7

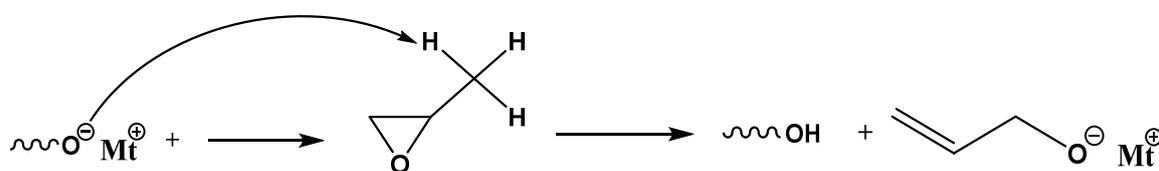


Schéma réactionnel 7 : Réaction de transfert au monomère dans le cas de la polymérisation anionique de l'oxyde de propylène.

Il a été montré [26] que cette réaction de transfert au monomère est directement liée à la température de réaction, à la concentration en catalyseur et surtout à la nature du contre-ion métallique qui influera sur la basicité de l'oxanion

. III-2-b- Amorçage par des hydrures :

D'une manière similaire, il est également possible de procéder à la polymérisation des éthers cycliques par des hydrures métalliques en présence, ou non, d'un éther couronne. Toutefois, l'utilisation d'un éther couronne permet d'accélérer de manière notable la cinétique de polymérisation. Dans le cas de l'hydruire de potassium, il a été montré [27-29] que ce phénomène résulte de la formation d'un complexe entre le cation et l'éther couronne (en l'occurrence le dicyclohexano-18-crown-6 (DCH18C6)) permettant d'améliorer le processus d'activation du monomère à la surface de l'hydruire [30] et, par conséquent, la cinétique de polymérisation. Cependant, le mécanisme de réaction étant hétérogène, la vitesse de polymérisation sera également dépendante de l'encombrement stérique du monomère et de l'éther couronne utilisé. Ainsi, plus le monomère est encombré, plus il lui est difficile de s'approcher de la « surface » de l'hydruire [30].

III-2-c- Amorçage par des carbanions :

La polymérisation anionique des oxiranes peut également s'effectuer en présence d'un carbanion. En effet, il a par exemple été montré que les radicaux-anions, tel que le naphthalène de sodium, sont de bons amorceurs de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène [31], tout comme le sont les dérivés polystyryl (PS-), cumyl (C-), fluorényl (Fl-) [32,33] ou les nitranions carbazyl (N-) et dibenzocarbazyl (DBN-) [34].

Le mécanisme de polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène en présence d'un sel de fluorényl est donné à titre d'exemple sur le schéma réactionnel 8.

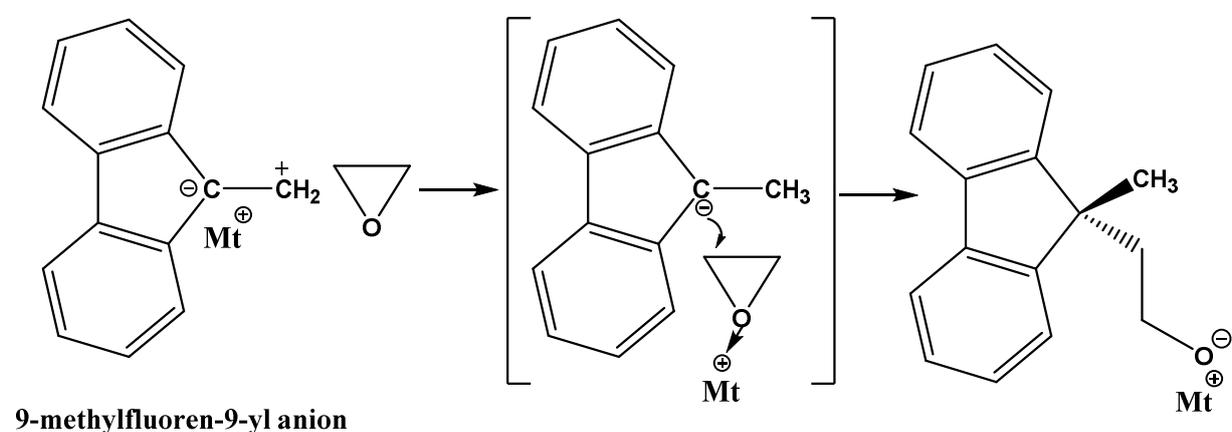


Schéma réactionnel 8 : Mécanisme de la polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène en présence d'un sel de fluorényl-9-méthyle [33].

III-2-d- Amorçage par des amines :

Les amines tertiaires (NR₃) peuvent également être utilisées dans le cadre de la polymérisation anionique des oxiranes. Toutefois, l'utilisation d'une amine seule ne permet la formation que d'oligomère, il est donc courant de procéder à l'ajout d'alcool au milieu réactionnel comme c'est indiqué sur le schéma réactionnel 9.

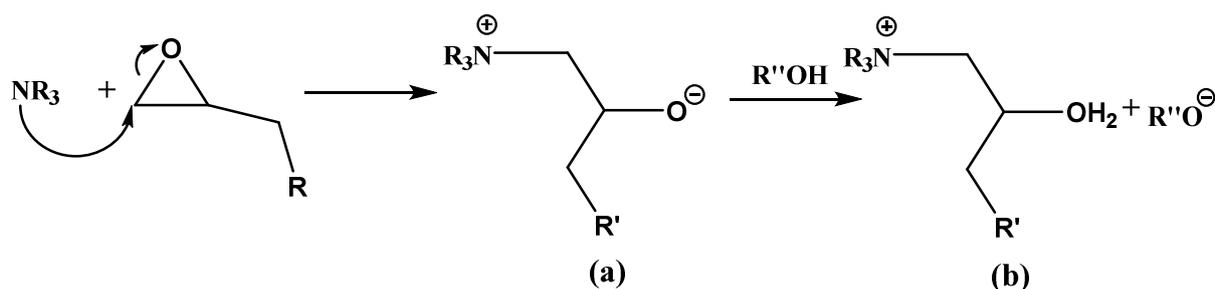


Schéma réactionnel 9 : Mécanismes d'amorçage des oxiranes en absence (a), et en présence d'alcool (b) [35 ,36]

L'alcoolate résultant du transfert de proton possédera une réactivité plus élevée que celle du zwitterion, favorisant ainsi l'étape d'amorçage. La réaction de propagation sera par la suite identique à celle présentée précédemment (Schéma réactionnel 6) et des réactions de transfert au monomère sont également observées [35].

Les oxiranes présentant une nucléophilie faible et leurs PK_b (7,55), il vont être plus facilement polymérisables par voie anionique alors à l'inverse des oxétanes, qui sont plus sensibles à une polymérisation par voie cationique par le fait qu'il présentent une nucléophile forte et un PK_b (3,60). [37]

III-3-Polymérisation de l'oxétane :

Les amorceurs utilisés pour la polymérisation cationique de l'oxétane, Les premiers essais de polymérisation cationique de l'oxétane remontent à 1941 avec Delfs [38] mais la première étude précise fut menée en 1955 par Rose. [38 ,39]

L'utilisation de BF_3 associé à des agents protiques tels que l'eau ou un alcool. Celle-ci conduit à une polymérisation selon le mécanisme présenté Schéma réactionnel 10.

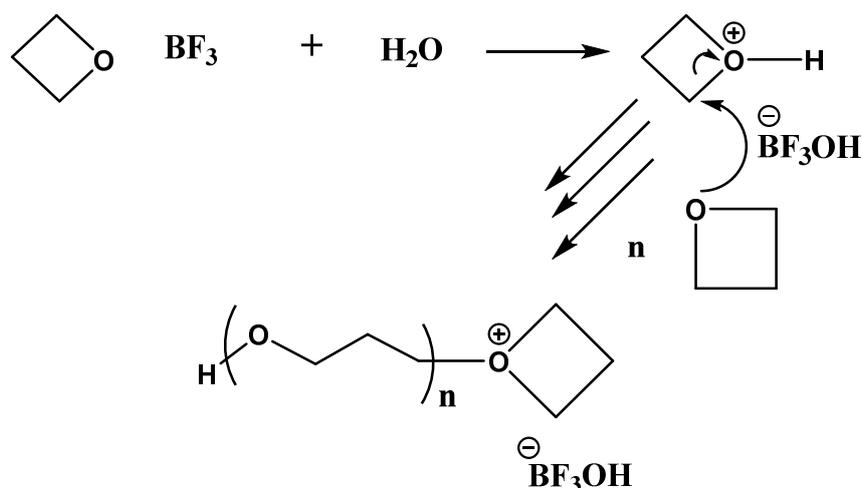


Schéma réactionnel 10 : Mécanisme de polymérisation de l'oxétane amorcée par le système $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$.

BF_3 anhydre seul ne permet pas la polymérisation [40]. L'addition d'un agent protique en quantités catalytiques est nécessaire. Au-delà de deux équivalents d'eau par BF_3 , le système redevient inerte en raison d'une terminaison des chaînes en croissance comme c'est montré dans le Schéma réactionnel 11.

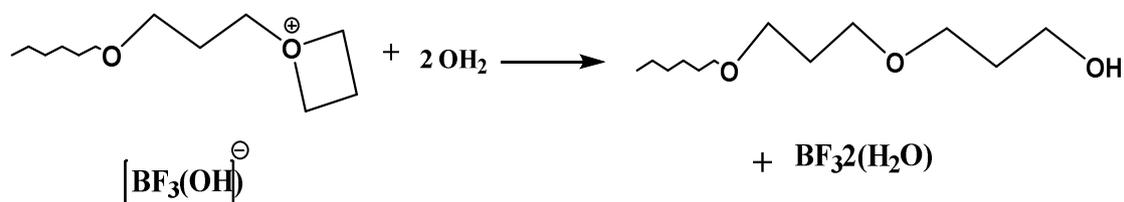


Schéma réactionnel 11 : Terminaison des chaînes croissantes de polyoxétane par introduction d'eau. [40]

III-4-La Polymérisation des oxiranes :

La polymérisation des oxiranes ou d'époxydes se produit selon l'un des trois mécanismes suivants: cationique, anionique et de coordination. À cet égard, les oxiranes se distinguent du reste des éthers cycliques qui ne peuvent être polymérisés qu'à l'aide d'amorceurs cationiques forts.. La sensibilité des composés oxiranes à l'initiation anionique peut s'expliquer par le fait qu'il s'agit de composés à cycles tendus [41].

III-4-a-La Polymérisation des oxiranes cationiquement :

Divers acides de Lewis et protoniques sont capables d'initier une polymérisation cationique d'époxydes. Parmi ceux-ci, les sels métalliques suivants sont efficaces dans les polymérisations d'oxydes d'éthylène et de propylène [42]: $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SbCl_5$, BF_3 , BCl_3 , $BeCl_2$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ et $TiCl_4$. Souvent, ces polymérisations peuvent être effectuées en masse sans aucun solvant, en particulier en laboratoire. Le mécanisme de ces réactions peut être complexe, toutefois, en fonction de l'acide de Lewis particulier utilisé. [43]

III-4-b-La polymérisation des oxiranes anioniquement :

la polymérisation des oxiranes anioniquement est meilleure surtout pour les époxydes. Elle est mieux contrôlée mais elle peut être perturbée par des réaction de transfert au monomère. Les oxiranes sont extrêmement réactif vis-à-vis des espèces nucléophiles et contrairement aux autres éthers cycliques de plus grande taille. [44]

IV- Polymérisation de l' Oxyde d'éthylène (1,2- époxy éthane) :

IV-a-Généralité :

Oxyde d'éthylène (1,2- époxy éthane) : Encore appelé oxirane ou oxacyclopropane est un composé dont la structure chimique est représentée dans la figure 2 [45] :



Fig. 2 : Structure chimique de l'oxyde d'éthylène

IV-b-Préparation de l'oxyde d'éthylène [46] :

- L'oxyde d'éthylène est obtenu par réaction entre l'éthylène et le dioxygène à une température entre 200 °C et 300 °C selon le schéma réactionnel suivant :

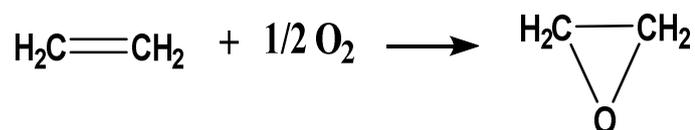


Schéma réactionnel 12: Préparation de l'oxyde d'éthylène a partir l'éthylène et le dioxygène.

- L'oxyde d'éthylène est préparé par action de l'éthylène sur acide hypochloreux comme c'est montré dans le schéma réactionnel suivant :

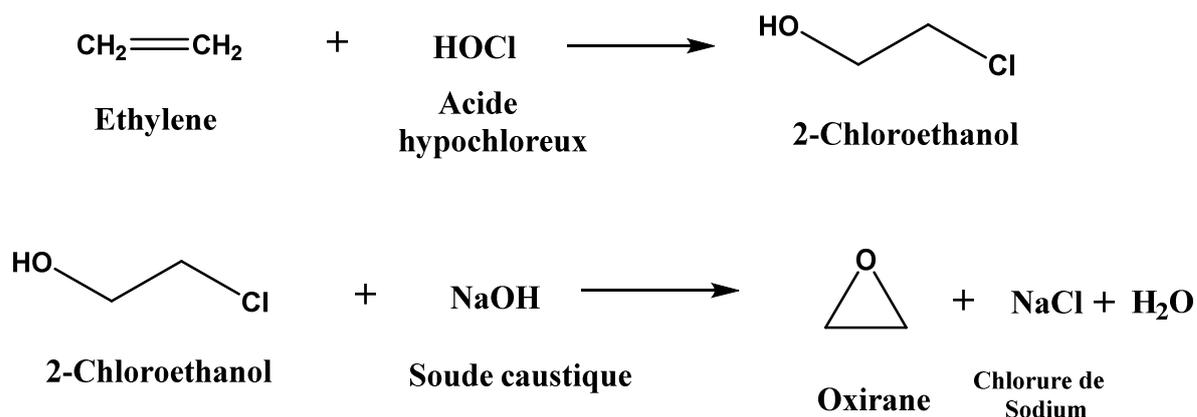


Schéma réactionnel 2: Préparation l'oxyde d'éthylène a partir de l'éthylène sur acide hypochloreux. [46]

IV-c- Propriétés physico chimiques de l'Oxyde d'éthylène [47] :**IV-c-1-Propriétés physique :**

L'Oxyde d'éthylène à température ambiante (25⁰C) à pression atmosphérique normale, c'est un gaz incolore, plus lourd que l'air possédant une odeur éthérée.

IV-c-2-Propriétés chimique :

l'Oxyde d'éthylène est extrêmement réactif , réagit violement, il forme des hydrates avec l'eau et précipite en dessous de 12⁰C .et se polymérise et devient explosif à haute température ou en cas de contamination par les acides, les bases, les sels, les matériaux combustible, les oxydant, les chlorures de fer, d'aluminium, de bore et d'étain, les oxydes de fer.

Le tableau suivant indique les propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'éthylène [48]

Tableau 1 : Propriétés physico-chimique de l'oxyde d'éthylène. [48]

Paramètre	Valeur
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	-111,6
Point d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	10,7
Masse volumique (g/ml à 20 $^{\circ}\text{C}$)	0,8795
Tension de vapeur (kPa)	66 à $^{\circ}\text{C}$ 100 à 10 $^{\circ}\text{C}$ 146 à 20 $^{\circ}\text{C}$ 208 à 30 $^{\circ}\text{C}$
Constante de la loi d'Henry (Pa. $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$)	14 12,16 19,86
Coefficient de partage entre le carbone organique et l'eau (log K_{co})	1,204
Solubilité dans l'eau (g/l)	Infinie

IV-d-Utilisation de l'Oxyde d'éthylène :

- l'Oxyde d'éthylène est utilisé comme matière première dans l'industrie chimique pour la préparation de divers composés (éthylène glycol , éthers de glycols et dérivés des polymères il peut être utilisé comme tensio-actifs, il peut être transformé en éthanol en amines, et en acrylonitrile).
- l'Oxyde d'éthylène est utilisé pour la stérilisation du matériel médicochirurgical et dans la désinfection dans les industries cosmétique et textile, (détergents, solvants, adhésifs et autres produits.)

V- Polymérisation cationique de l' Oxyde d'éthylène :

La polymérisation de l'oxyde d'éthylène peut être effectuée pour donner des polyéthers linéaires avec une gamme considérable de poids moléculaires. [49]

Le poly (oxyde d'éthylène) est le polymère le plus couramment utilisé dans les applications personnelles, domestiques et de santé, en raison de sa solubilité dans l'eau et de sa très faible toxicité [50].

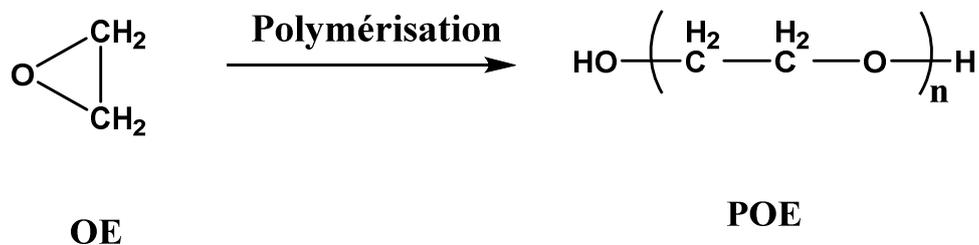


Fig. 3: Réaction de la polymérisation d'oxyde d'éthylène.

VI.1. Domaines d'applications du poly (oxyde d'éthylène) :

Le Poly (oxyde d'éthylène) est très important par le fait qu'il entre dans différents domaines d'utilisation en fonction de la variation de son poids moléculaire [51] :

Le POE de faible poids moléculaire (MW = 800) est utilisé comme intermédiaire dans la fabrication de produits chimiques, par exemple des tensioactifs et des épaississants.

Des polymères à poids moléculaire (MW=1000-2000) sont utilisés dans les applications pharmaceutiques (Pommades, suppositoires) et dans les cosmétiques (crèmes et lotions).

Les polymères de poids moléculaire moyen sont utilisés comme adhésifs, liants, plastifiants, lubrifiants, composés de moulage et conservateurs.

Les POE à haut poids moléculaire sont utilisés comme toiles de textiles, comme agents réducteurs de frottement hydrodynamique, Revêtement pour les semences et également dans les cosmétiques et les articles de toilette, emballages, adhésifs, chromatographie et dentisterie.

Les complexes d'association du POE sont utilisés dans des applications médicales (formulations à libération contrôlée, micro-encapsulation et reins artificiels).

Les complexes contenant des électrolytes, en particulier les sels de lithium, présentent un intérêt particulier pour leurs utilisations potentielles dans les batteries et les capteurs / afficheurs électro-chromiques.

Chapitre II

Polyestérification du POE₁₀₀₀

avec des monoacides et des

acides en catalyse homogène

en présence de H₂SO₄

I-Introduction :

Dans cette étude on s'intéresse à la polyestérification des molécules contenant un groupement –COOH, tels que acide propanoïque ; acide lactique, acide oxalique, acide succinique et l'acide adipique avec le polyoxyde d'éthylène 1000 contenant un groupement –OH, en présence d'un catalyseur homogène qui est l'acide sulfurique afin d'obtenir des polyesters.

II-Généralités sur la poly estérification :

Au début des années trente Carothers et al [51].ont réalisé la préparation des polyesters selon le processus de polycondensation. En 1934 Van Natta et al. [51] ont utilisé le ϵ – caprolactone comme monomère dans une polymérisation par ouverture de cycle pour la synthèse de polyesters .En 1999 Kint et Munoz [52] ont préparé des polyesters aromatiques tel que les poly (alkylène téréphtalate) Ces travaux ont ouvert la voie, pour la synthèse de polyesters de plus en plus performants et écologiques, comme les polyesters biodégradables ; les polyesters cycliques qui sont considérés pendant longtemps comme des produits secondaires, et qui font maintenant l'objet de plusieurs travaux de recherche.

III- Synthèse des polyesters :

Généralement les polyesters sont obtenus par polycondensation de de groupements fonctionnels hydroxyle et carboxyle [53].

Plusieurs méthodes de synthèse de polyesters sont connues [54-57], parmi ces méthodes on retrouve, l'estérification directe, la transestérification et l'acylation.

III-1- Estérification directe :



Schéma réactionnel 1 : Réaction d'estérification directe

La polyestérification dans ce cas se divise en deux catégories :

1^{ère} catégorie :

Dans la première catégorie il s'agit de la réaction de deux monomères bi fonctionnels différents, chaque un de ces monomères contient un seul type de groupe fonctionnel.

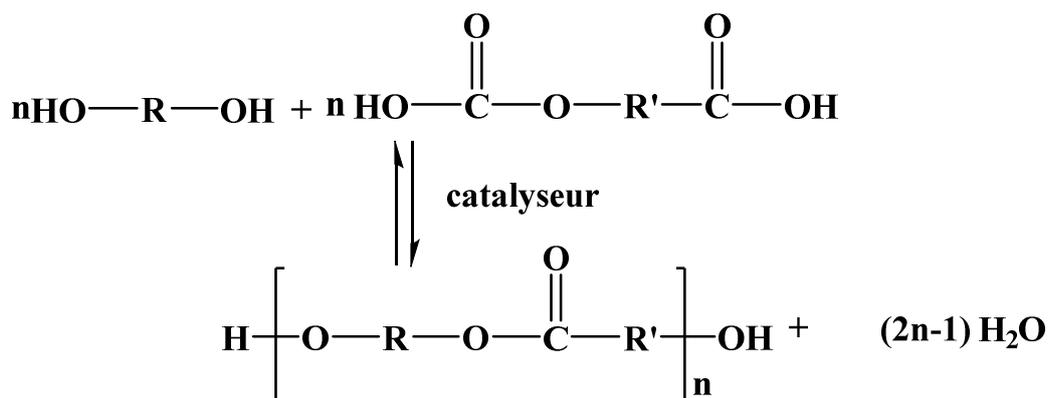


Schéma réactionnel 2 : Réaction d'estérification directe de la 1^{ère} catégorie

2^{ème} catégorie :

Dans la seconde catégorie il s'agit de la réaction d'un seul monomère qui contient deux types de groupes [58]. Catégories de polyestérification sont représentées dans le schéma (2)

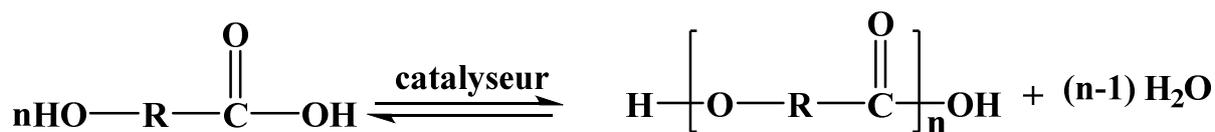


Schéma réactionnel 3 : Réaction d'estérification directe de la 2^{ème} catégorie

Le produit secondaire dans la réaction d'estérification directe est l'eau, qui doit être extrait au fur et à mesure que la réaction avance afin d'orienter l'équilibre vers la formation du polyester.

III- 2-*Transestérification* :

La transestérification ou réaction d'échange d'ester, dans laquelle à la place de l'acide dicarboxylique on a un dialcyle ester avec diol. C'est une réaction qui s'effectue généralement en présence d'un catalyseur donneur de protons ou une base faible, parmi ces catalyseur on retrouve : les carbonates, les hydrures, acétates de sodium, manganèse, calcium et des alkoxydes bimétalliques comme NaHTi(OC₄H₉), MgTi(OC₄H₉) et CaTi(OC₄H₉).

C'est une réaction qui se déroule en deux étapes.

III- 2-a-Première étape :

Cette étape est effectuée à une température comprise entre 150-200°C, et le produit secondaire est un alcool.

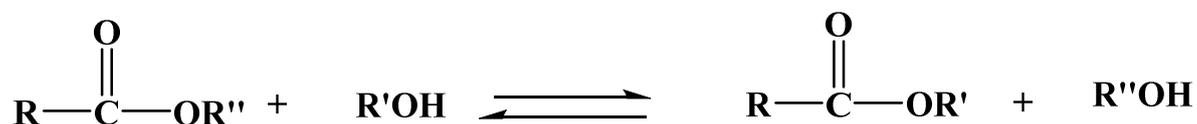


Schéma réactionnel 4 : Réaction de transestérification .

A la fin de la première étape on obtient un ester bis (hydroxyalkyle), qui sera soumis à une à une température de 220-290°C et une pression réduite par polycondensation, pour faciliter l'extraction du diol du milieu réactionnel.

III- 2-b- deuxième étape :

Le catalyseur utilisé dans la deuxième étape c'est l'oxyde d'antimoine III [59].

III-3- Acylation :



Schéma réactionnel 5 : Procédures générales de synthèse de polyesters.

C'est la réaction d'un dichlorure d'acyle avec un composé dihydroxylé, c'est une réaction qui est réalisée en masse ou en solution et le produit secondaire est le HCl [60].

Une autre méthode similaire à celle-ci, qui utilise la réaction de Schotten- Baumann, dans laquelle on ajoute une base telle la pyridine comme capteur de HCl [61-63].

L'alternative à cette méthode est la polycondensation inter faciale, dans ce cas deux solutions sont préalablement préparées, la première est une solution du chlorure d'acyle dans un solvant organique et la seconde est une solution alcaline qui comporte le diol, les deux solutions sont mélangées et agitées les polyesters est formé immédiatement.

Le mécanisme réactionnel dans chaque méthodes est une addition nucléophile sur le groupement carbonyle, qui est facilitée par la nature polaire de la liaison carbone – oxygène.

Sauf que l'addition nucléophile dans l'estérification directe et la transestérification, est réversible, contrairement dans le cas de l'acylation car le produit secondaire est le HCl qui est automatiquement retiré lors de la synthèse.

L'estérification directe et la transestérification, sont des processus lents et équilibrés, l'utilisation de catalyseurs acides ou basiques. Dans la plupart du temps est requise.

La catalyse acide inclue des acides protoniques, tels que les acides de Lewis et d'autres comme les oxydes d'alkyles d'étain. Ces catalyseurs acides se combinent avec l'oxygène du carbonyle et rend le carbone de ce groupement plus susceptible à une attaque nucléophile.

IV-Poly estérification du POE₁₀₀₀ avec des monoacides et des diacides en présence de H₂SO₄ comme catalyseur :

Dans cette étude on s'intéresse à la polyestérification du POE₁₀₀₀ avec différents acides en présence d'un catalyseur homogène qui est le H₂SO₄.

IV-1- Poly estérification du POE₁₀₀₀ avec des monoacides :

Les réactifs de départ utilisés sont monoacides qui sont l'acide propanoïque, l'acide lactique, et le Poly oxyde d'éthylène de masse molaire 1000_{g/mol}.

Les tests de solubilité des réactifs de départ sont regroupés dans le tableau 1

Tableau 1 : Les tests de solubilités des réactifs utilisés

Réactifs Solvant	A.P	A.L	POE₁₀₀₀
Eau	+	+	+
Benzène	-	-	+
Dichlorométhane	-	-	+
Acétone	-	-	+
Chloroform	-	-	+
Méthanol	-	-	+

IV-1-1- Poly estérification du POE₁₀₀₀ avec de l'acide propanoïque :

IV-1-1-a- description de l'expérience :

Les réactions se sont déroulées en solution dans l'eau. Les produits obtenus sont visqueux de couleur marron foncé. La synthèse est réalisée selon un mécanisme de polycondensation entre l'acide propanoïque et le poly oxyde d'éthylène (POE₁₀₀₀), en présence de l'acide sulfurique (H₂SO₄) en tant que catalyseur, selon la réaction suivante :

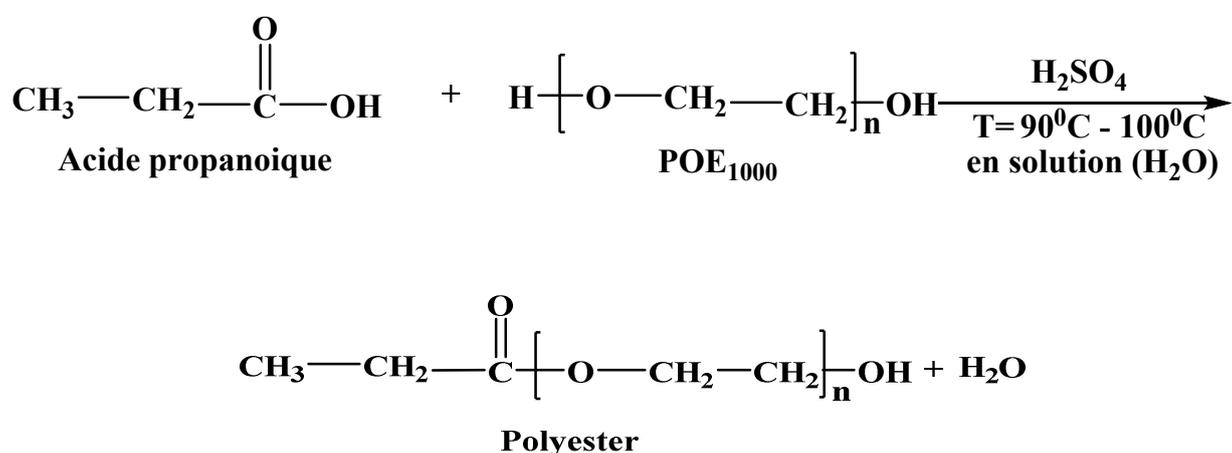
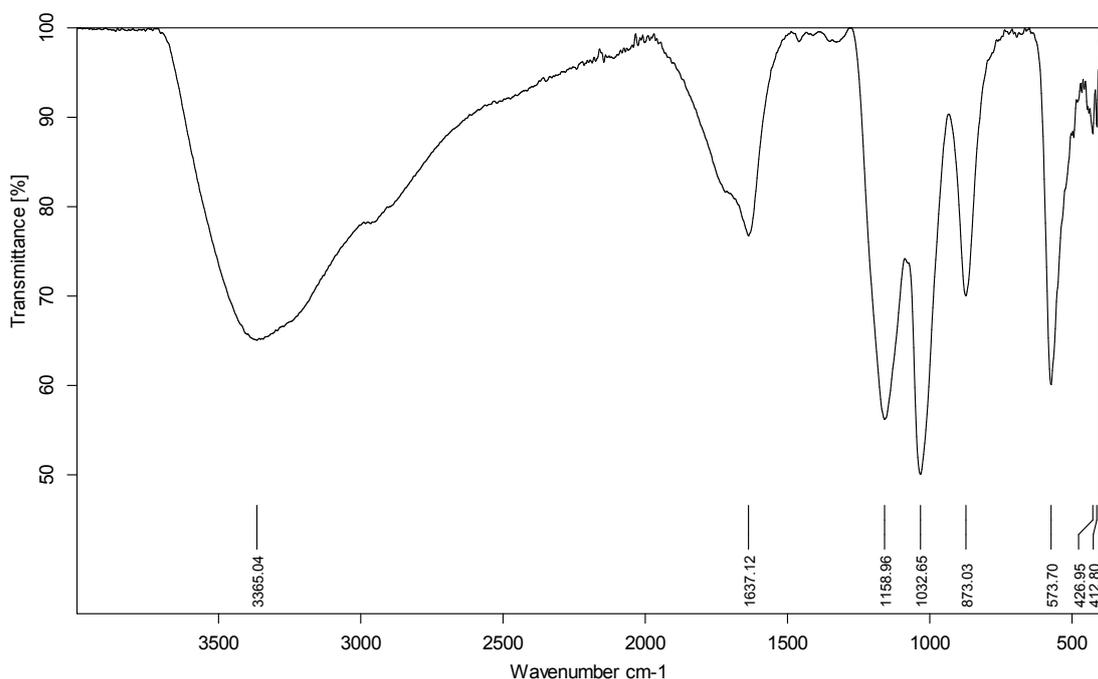


Schéma réactionnel 6 : Poly estérification du POE₁₀₀₀ avec de l'acide propanoïque

A la fin de la réaction l'eau est éliminée par évaporation à 100 °C, afin de récupérer nos produits bruts. Qui seront caractérisés par Infra-Rouge TR

IV-1-1-b- Caractérisation par IR du polyester synthétisé :



C:\CHERCHEURS\IMENE\MEAS\4.0	4	FT-IR/LCF/Université d'Oran-1	26/05/2021
------------------------------	---	-------------------------------	------------

Fig. 1 : Spectre IR-FTR de la Polyestérification du POE₁₀₀₀ avec l'acide propanoïque.

Interprétation :

L'analyse par IR de notre produit, montre l'apparition d'une bande d'absorption à 1637 cm⁻¹ qui correspond au groupement carbonyle de la fonction ester. et des bandes d'absorption de la liaison (CO) de notre ester entre 1032 cm⁻¹ et 1158 cm⁻¹

Sur le spectre on remarque l'existence d'une bande OH qui correspond probablement à celle de notre POE₁₀₀₀

Les conditions expérimentales, sont regroupées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Les conditions expérimentales de la polyestérification du POE₁₀₀₀ avec l'acide propanoïque en présence de H₂SO₄ comme catalyseur :

Experiences	Temps (min)	Rendement (%)
A ₁	120	13.24
A ₂	240	12.44
A ₃	360	16.40
A ₄	1080	0.99
A ₅	1200	5.61
A ₆	1320	1.82
A ₇	1440	6.18

T°C 90-100, en solution dans l'eau

Les résultats obtenus sont regroupés dans le graphe 1 suivant :

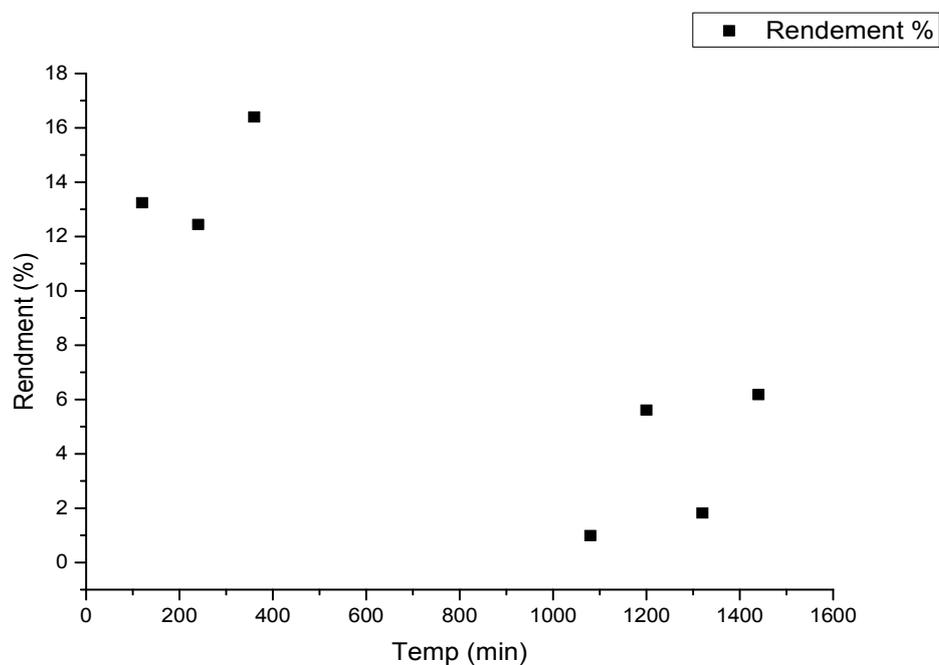


Fig 2 : Evolution du rendement en fonction du temps de la polyestérification POE₁₀₀₀ Avec L'acide propénoïque en présence de H₂SO₄

IV-1-1-c- discussion des résultats :

D'après les résultats obtenus on remarque que le rendement est maximal et atteint 16.40 au bout de 360min (6 h)
le rendement Ou bout de 1080min (18h) le rendement et de 0.99% presque nul.

IV-1-2- Poly estérification du POE₁₀₀₀ avec de l'acide lactique :

IV-1-2-a- description de l'expérience :

Les réactions se sont déroulées en solution dans l'eau. Les produits obtenus sont visqueux de couleur marron foncé La synthèse est réalisée selon un mécanisme de polycondensation entre l'acide lactique et le poly oxyde d'éthylène (POE₁₀₀₀), en présence de l'acide sulfurique (H₂SO₄) en tant que catalyseur, selon la réaction suivante :

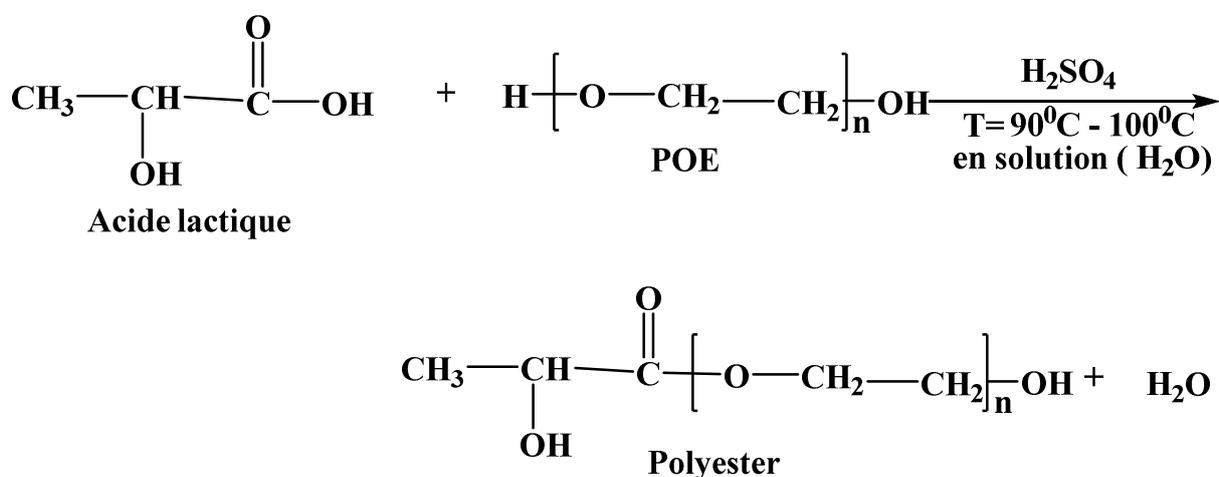


Schéma réactionnel 7: Poly estérification du POE₁₀₀₀ avec de l'acide lactique

A la fin de la réaction , l'eau est éliminé par chauffage jusqu'à point d'ébullition 100 °C , et on a récupérer le polyester .

IV-1-2-b- Caractérisation par IR du polyester synthétisé :

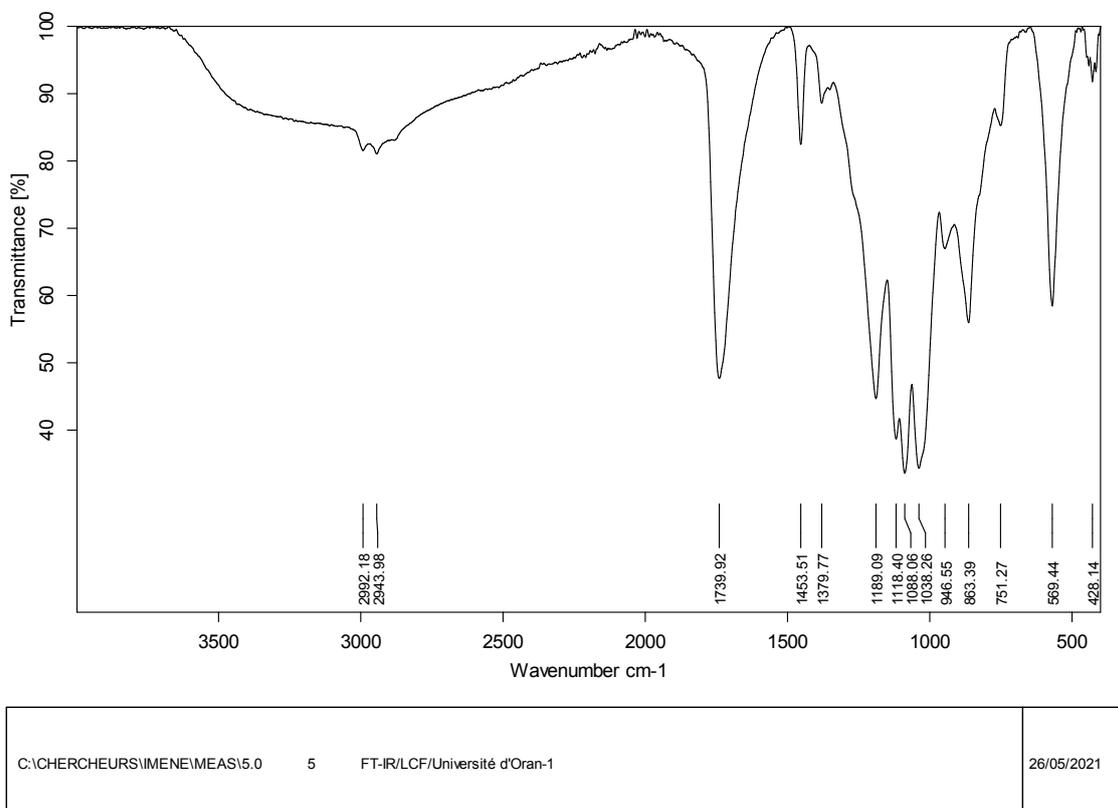


Fig 3 : Spectre IR-FTR de la Polyestérification du POE₁₀₀₀ avec l'acide lactique.

Interprétation :

L'analyse par IR de notre produit, montre l'apparition d'une bande d'absorption à 1739 cm⁻¹ qui correspond au groupement carbonyle de la fonction ester. et des bandes d'absorption de la liaison (CO) de notre ester entre 1038 cm⁻¹ et 1189 cm⁻¹

Sur le spectre on remarque l'existence d'une bande OH moins intense qui correspond probablement a celle de notre POE₁₀₀₀

Les conditions expérimentales, sont résumées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Les conditions expérimentales de la polycondensation du POE₁₀₀₀ et L'acide lactique en présence de H₂SO₄ comme catalyseur :

Experiences	Temps (min)	Rendement (%)
B ₁	120	19.15
B ₂	240	21.10
B ₃	360	4.76
B ₄	1080	29.5
B ₅	1200	9.49
B ₆	1320	2.03
B ₇	1440	19.87

T°C 90-100, en solution dans l'eau

Les résultats obtenus sont regroupés dans le graphe 1 suivant :

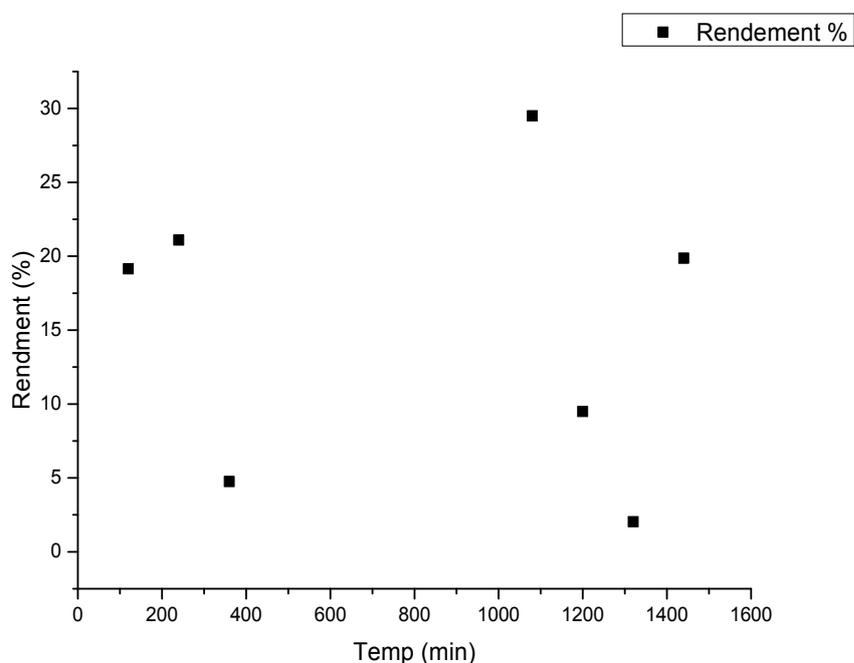


Fig 4: Evolution du rendement en fonction du temps de la polyestérification POE₁₀₀₀ Avec L'acide Lactique en présence de H₂SO₄

IV-1-2-c- discussion des résultats :

D'après les résultats obtenus la polyestérification du POE₁₀₀₀ avec l'acide lactique atteint un maximum de 29.7% a un temps 1080min (18h) et un minimum de 2.03% a un temps de 1320min (22h).

IV-2- Poly estérification du POE₁₀₀₀ avec les diacides :

Les réactifs de départ utilisés sont diacides qui sont l'acide oxalique, l'acide succinique et l'acide adipique et le Poly oxyde d'éthylène de masse molaire 1000_{g/mol}.

Les tests de solubilité des réactifs de départ sont regroupés dans le tableau 4

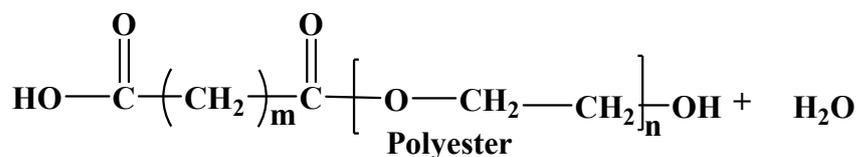
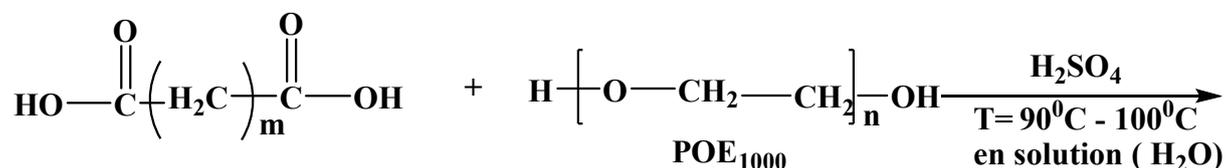
Tableau 4 : Les tests de solubilités des réactifs utilisés

Réactifs Solvant	A.A	A.O	A.S	POE
Eau	+	+	+	+
Benzène	-	-	-	+
dichlorométhane	-	-	-	+
Acétone	+	+	+ à chaud	+
Chloroform	-	-	-	+
Méthanol	+ à chaud	+ à chaud	+ à chaud	+

IV-2-1-Polyestérification du POE₁₀₀₀ avec l'acide oxalique, l'acide succinique et l'acide Adipique:

IV-2-1-a- description de l'expérience :

Les réactions se sont déroulées en solution dans l'eau. Les produits obtenus sont des solides de couleur marron claire. La synthèse est réalisée selon un mécanisme de polyestérification entre le poly oxyde d'éthylène (POE₁₀₀₀) les différents acides en présence de l'acide sulfurique (H₂SO₄) en tant que catalyseur, selon la réaction suivante :



m=0 : acide oxalique.

m=2 : acide succinique.

m=4 : acide adipique.

Schéma réactionnel 7 : Poly estérification du POE₁₀₀₀ avec l'acide oxalique, succinique et adipique.

A la fin de la réaction l'eau est éliminée par évaporation à 100 °C, afin de récupérer nos produits bruts. Qui seront caractérisés par Infra-Rouge TR

Les conditions expérimentales, sont regroupées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Les conditions expérimentales de la polycondensation du POE₁₀₀₀ et L'acide adipique en présence de H₂SO₄ comme catalyseur :

Experiences	Temps (min)	Rendement (%)
C ₁	120	34.54
C ₂	240	21.81
C ₃	360	40.42
C ₄	1080	10.52
C ₅	1200	27.20
C ₆	1320	2.90
C ₇	1440	18.44

T°C 90-100 °C, en solution dans l'eau

Les résultats obtenus sont regroupés dans le graphe suivant :

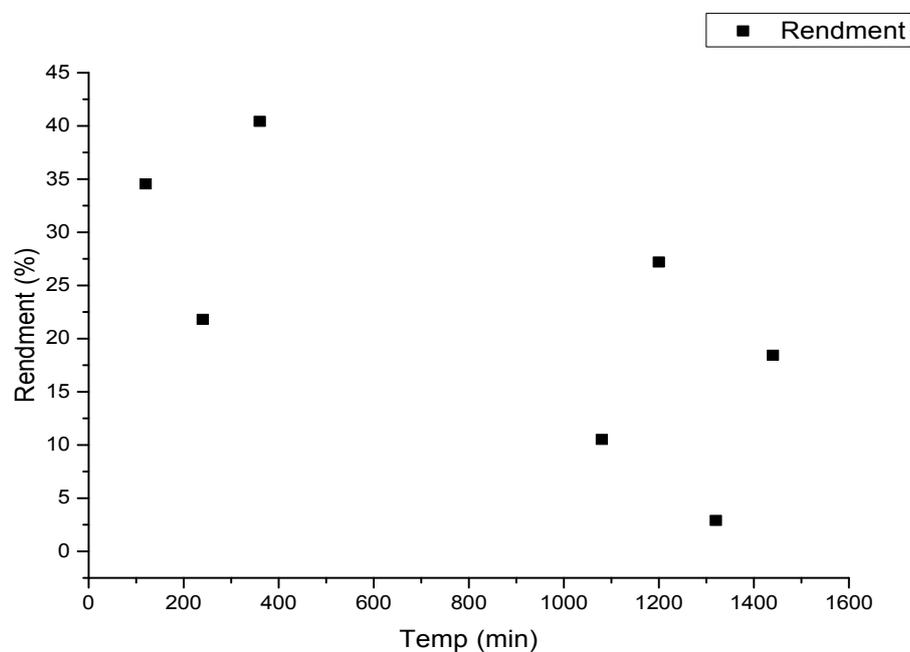


Fig 5 : Evolution du rendement en fonction du temps de la polyestérification POE₁₀₀₀ avec l'acide adipique en présence de H₂SO₄.

Tableau 6 : Les conditions expérimentales de la polyestérification du POE₁₀₀₀ et l'acide succinique en présence de H₂SO₄ comme catalyseur :

Experiences	Temps (min)	Rendement (%)
A1	120	22.97
A2	240	15.03
A3	360	27.9
A4	1080	2.14
A5	1200	21.47
A6	1320	8.58
A7	1440	15.03

T°C 90-100 , en solution dans l'eau

Les résultats obtenus sont regroupés dans le graphe suivant :

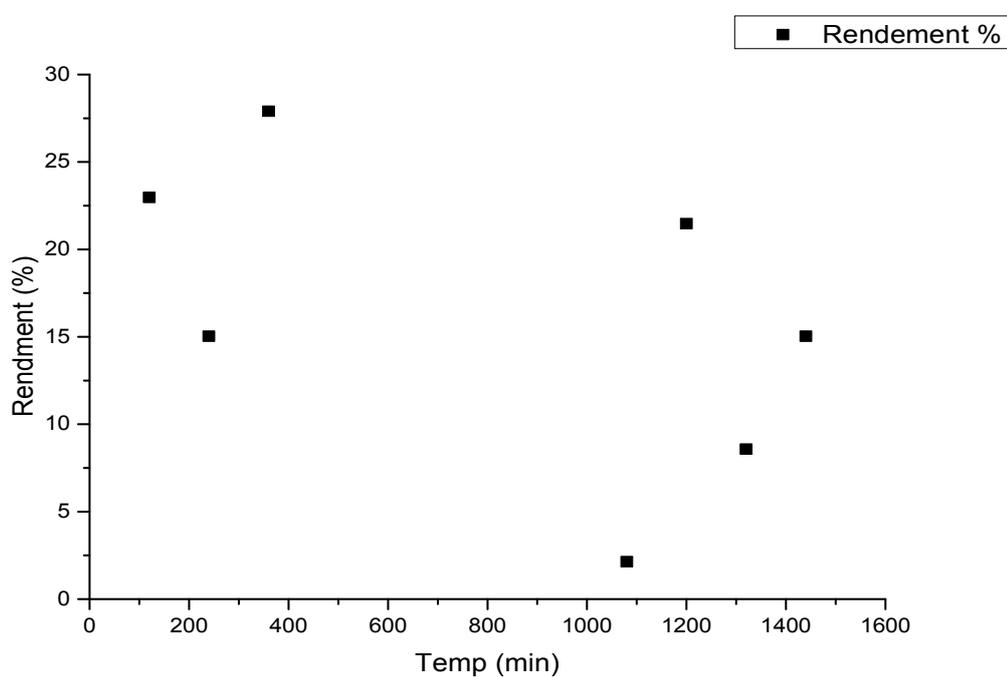


Fig 6 : Evolution du rendement en fonction du temps de la polyestérification POE₁₀₀₀ avec l'acide succinique en présence de H₂SO₄.

Tableau 7 : Les conditions expérimentales de la polyestérification du POE₁₀₀₀ et l'acide oxalique en présence de H₂SO₄ comme catalyseur :

Experiences	Temps (min)	Rendement (%)
A1	120	14.5
A2	240	14.05
A3	360	19.50
A4	1080	14.54
A5	1200	11.73
A6	1320	10.08
A7	1440	11.57

T°C 90-100°C, en solution dans l'eau

Les résultats obtenus sont regroupés dans le graphe suivant :

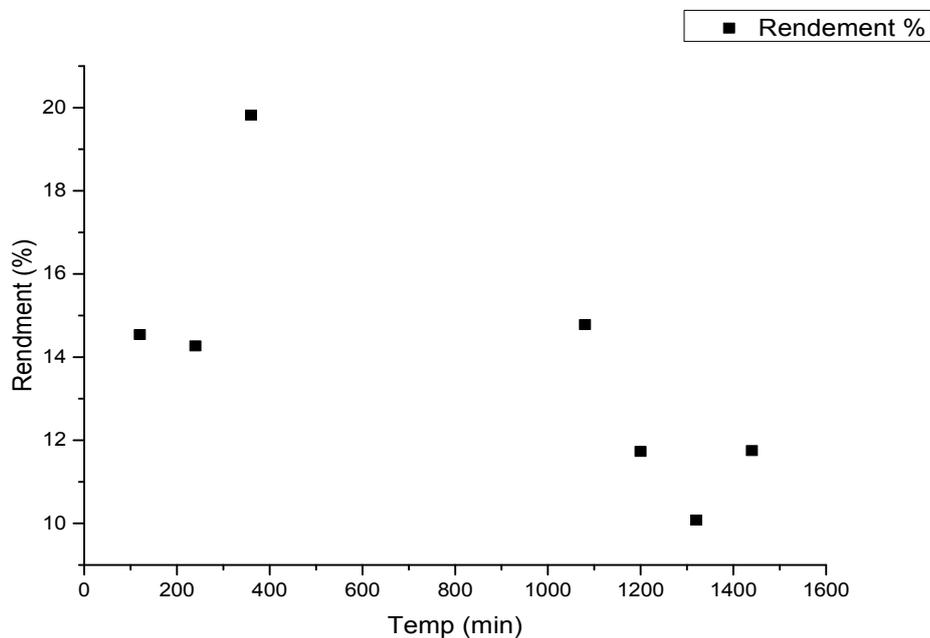


Fig 5 : Evolution du rendement en fonction du temps de la polyestérification POE₁₀₀₀ avec l'acide oxalique en présence de H₂SO₄

IV-2-1-b- discussion des résultats :

D'après les résultats obtenus la polyestérification du POE₁₀₀₀ avec les diacides :

Premièrement avec l'acide oxalique atteint un maximum de 19.50% à un temps 360min (3h) et un minimum de 10.08% a un temps de 1320min (22h).

Pour ce qui est l'acide succinique le rendement maximale atteint une valeur 27.9% à 360 min (6h) et un minimum de 2.14% à 1080 min (18h)

Concernant la polyestérification du POE₁₀₀₀ avec l'acide adipique le rendement est maximale et attient 40.42% à 360 min (6h) et il est minimale et atteint une valeur de 2.9 à 1320 min (22h).

Cette différence dans les rendements et dû probablement à la longueur de la chaine des diacides, plus la chaine est longue (acide adipique) plus le rendement est important.

V-Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons mis au point la synthèse de polyester par polycondensation en solution dans l'eau, du POE 1000 avec des monoacides et des diacides en présence d'un catalyseur homogène le H₂SO₄.

Dans les résultats obtenus, par l'analyse spectroscopique IR-TF on à identifié la structure des polyesters a base du POE₁₀₀₀ avec différents acides.

Chapitre III

*Polyestérification du POE₁₀₀₀
avec un monoacide et des
diacides catalysée par la
Maghnite-H⁺*

I-Introduction :

En général la synthèse de polyesters utilise des catalyseurs qui ne sont récupérables, et leur élimination cause un vrai problème valeur toxicité leur corrosivité.

Dans le but de contourner les problèmes liés à l'utilisation de ce genre de catalyseurs, nous avons utilisé la Maghnite-H⁺, un catalyseur aussi remarquable par ses propriétés écologiques et économiques.

Dans ce chapitre notre travail concerne la synthèse de polyesters à base de POE₁₀₀₀, par polycondensation avec des monoacides et des diacides.

II- La polymérisation cationique par les argiles :

II-1- Généralités sur les argiles :

Les argiles sont des matériaux naturels répandus sur tous les continents et utilisés depuis l'antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc. Une argile résulte essentiellement de la désintégration physicochimique et thermique des roches. En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. Le terme argile définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre est inférieur à 2µm [64]. Leur potentialités d'utilisation à l'état naturel, selon les variétés présentes dans les différentes régions, sont bien en dessous des possibilités offertes par leurs diverses propriétés (plastiques, surfaces spécifiques et porosités élevées, capacités d'échanges cationique et de sorption importantes, etc. ...). Leurs abondances et leurs propriétés ont fait grandir leurs intérêts par de nombreux laboratoires de recherches dans le monde.

Les argiles peuvent acquérir d'autres propriétés par différentes modifications qui peuvent être par voie chimique, physique et/ou thermique. Ces propriétés ouvrent

de nouvelles voies d'applications. Ces matériaux sont d'excellents échangeurs de cations ce qui permet de les utiliser pour fixer des polluants [65].

Les argiles sont des aluminosilicates simples. Il existe une grande variété d'argiles qui diffèrent par leur structure moléculaire, cristalline et leur composition chimique. La plupart des minéraux argileux sont en formes de feuilles, d'où leur nom de phyllo silicates [66]. Un minéral de structure lamellaire se présente sous forme d'une poudre fine. Chaque particule est constituée d'un empilement, ordonné et/ou désordonné, d'une dizaine (particule primaire) ou une centaine au moins (agrégat) de feuillet. L'épaisseur de la particule primaire peut atteindre 10 nm et la taille de l'agrégat une 10 μm .

II-1-a- Le feuillet :

Le feuillet, de composition chimique très variée, est l'unité structurale de base (élémentaire) définissant la nature minéralogique, le type d'argile et les propriétés physico-chimiques. Les épaisseurs des feuillets sont de l'ordre du nanomètre avec des écartements, selon l'état d'hydratation, de 7 à 20 Å. L'extension latérale, qui peut atteindre le micromètre, est rigide ou souple [67]

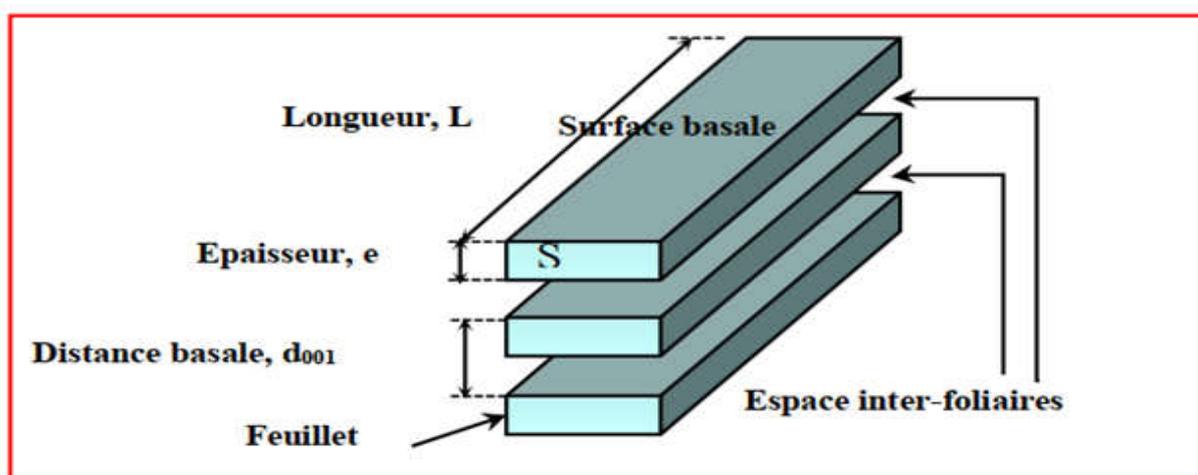


Fig 1 : Représentation schématique d'un empilement de feuillet L/e et le facteur de la forme feuillet.

II-1-b-L'agrégat :

Les interactions entre particules donnent des agrégats plus au moins denses selon le nombre des particules et les distances entre-elles. Un agrégat est poreux, en effet l'assemblage aléatoire des particules engendre des pores inter-particulaires. Des agrégats peuvent s'arranger entre eux pour former des «micro-grains» avec des pores inter-agrégats. Ce dernier niveau d'organisation dépend de l'argile et de son taux d'hydratation [68,69].

II-2- Différents types d'argile :

La littérature montre différentes classifications des minéraux argileux. Ces classifications sont basées sur plusieurs paramètres en particulier l'épaisseur, la structure et la constitution du feuillet, le caractère di ou tri octaédrique, la charge inter-foliaire et son origine, la nature du cation compensateur de la charge, la répartition des cations compensateurs, etc. [70]. La classification la plus récente, reportée dans le tableau 1 ci-dessous, montre que les minéraux argileux forment deux grandes familles caractérisées par le type d'empilements des couches octaédriques et des couches tétraédriques (figure 4) [71]:

- Les Phyllosilicates 1 : 1 Ou T : O (tétraèdre : octaèdre)
- Les Phyllosilicates 2:1 ou T:O: T (tétraèdre : octaèdre : tétraèdre)

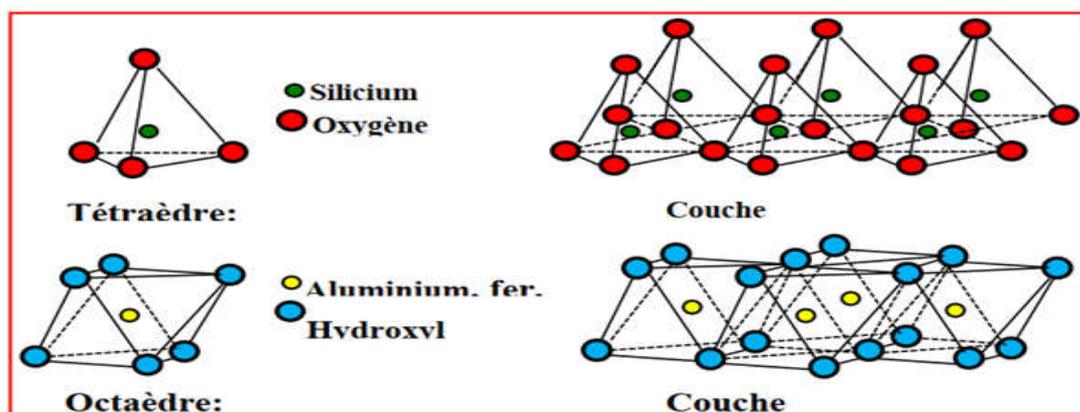


Fig 2 : Disposition des éléments dans les couches octaédriques et tétraédriques

Tableau 1 : classification des minéraux argileux.

Types Minéraux		Distance basale (Å)	Charge x du feuillet par unité O ₁₀ (OH) ₂	Espèce inter-feuillet	Groupe de Minéraux	Sous groupe de Minéraux	Exemples
1:1	2 couches T:O	7	≈ 0	Aucune ou H ₂ O	Serpentine – Kaolinite	Kaolinite (Dioctaédrique)	Dickite, Halloysite, Kaolinite, Nacrite,
			≈ 0	Aucune		Serpentine (Trioctaédrique)	Amesite, Berthiérine, Chrysotile, Cronstedtite, Lizardite,
2:1	3 couches T:O:T	9	≈ 0	Aucune	Pyrophyllite – Talc	Pyrophyllite (Dioctaédrique)	Pyrophyllite
						Talc (Trioctaédrique)	Talc, Willemseite
		10	≈ 0,5 – 1	Cations non hydratés (K, Na)	Micas	Mica Dioctaédrique	Céladonite, Glauconite, Illite, Muscovite, Paragonite,
						Mica Trioctaédrique	Annite, Biotite, Lepidolite, Phlogopite,
		10 à 15	≈ 0,6 – 0,9	Cations ± hydratés échangeables (Ca, Na)	Vermiculites	Micas mous Dioctaédrique	Margarite,
						Micas mous Trioctaédrique	Clintonite,
	10 à 18	≈ 0,2 – 0,6	Cations ± hydratés échangeables (Ca, Na)	Smectites	Vermiculites Dioctaédrique	Vermiculites Dioctaédriques	
					Vermiculites Trioctaédrique	Vermiculites Trioctaédriques	
	En lattes (rubans)	-----	variable	Cations ± hydratés échangeables	Sepiolite – Palygorskite	Palygorskite	Attapulgate, Palygorskite,
						Sepiolite	Loughlinate, Sepiolite
	4 couches : T:O:T:O	14	variable	Hydroxydes	Chlorites	-----	Minnesotaite, Stilpnomelane, Zussmanite,
						Chlorites Dioctaédrique	Donbassite,
					Chlorites Trioctaédrique	Brunsvigite, Chamosite, Clinocllore, Diabanite, Nimite, Pennantite, Ripidolite, Spheridanite, Thuringite	

II-2-1- La Montmorillonite :

La montmorillonite est une des phyllosilicates de couleur blanche. c'est la plus répandue à la surface du globe et de ce fait également très utilisée. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). [72] sa densité est égale à 2.04. La propriété la plus importante est sa capacité d'échange de cation qui varie de 100 à 150 milliéquivalents pour 100g d'argile.

II-2-1-a-Structure de la Montmorillonite :

La structure de la montmorillonite a été définitivement établie à partir des travaux de Hofmann, Endell et Wilm. Marchal, le feuillet représenté dans la **Figure 3** est constitué de deux couches de tétraèdres centrées sur le silicium entre lesquelles se trouve une couche octaédrique centrée sur l'aluminium. Deux couches sont séparées par l'espace interfoliaire dont l'épaisseur est de l'ordre de 14Å, épaisseur qui peut varier selon la teneur en eau (9.8Å pour une montmorillonite séchée à 110°C). [73]

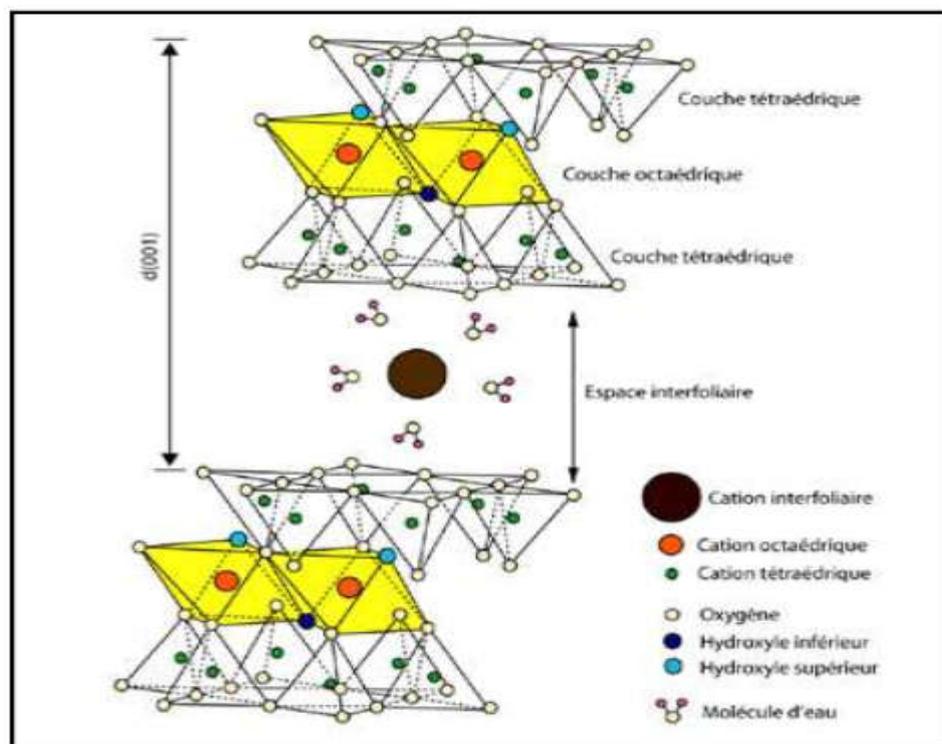


Fig 3 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [74]

II-2-1-b-Utilisation de la Montmorillonite :

La Montmorillonite est utilisée dans plusieurs domaines : En pharmacie, en diététique, en cosmétique, pour la décoloration des huiles, les boues de forages pétroliers Etc.

II-2-2-La Bentonite :

La première exploitation de bentonite aurait été découverte en 1890. Elle tire son nom de Fort-Benton situé à 650 km environ au Nord de Rock River.

La bentonite est une argile issue de l'altération et la transformation hydrothermale des tufs volcaniques, elle fait partie principalement du groupe des smectites. Elle contient plus de 75% de montmorillonite [75].

II-2-2-a-Les différents types de bentonite :**➤ Bentonites calciques**

Elles constituent la plus grande part de gisements exploités dans le monde. Elles contiennent essentiellement des ions (Ca²⁺) en position inter foliaire. Ces argiles présentent un taux de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial [76].

➤ Bentonites sodiques

Ce sont des argiles rares. Leur ion inter foliaire ou échangeable est Na⁺. Elles ont un pouvoir de gonflement très élevé (12 à 18 fois) [77].

➤ Bentonites permutées

Ce sont des bentonites calciques et dopées par des ions Na⁺.

➤ Bentonites activées

Bentonites permutées activées par des adjuvants tels que les polymères hydrosolubles.

II-2-2-b-Propriétés de la bentonite :**II-2-2-b-1-Propriétés et caractéristiques des bentonites :**

La bentonite présente les propriétés colloïdales fortes et son volume augmente plusieurs fois en entrant en contact avec de l'eau, créant un fluide gélatineux et visqueux.

II-2-2-b-2-Propriété de gonflement :

La bentonite présente un taux de gonflement très élevé. Ce phénomène est dû aux faibles énergies de cohésion interfoliaire, permet la pénétration des molécules d'eau entre les feuillets [78]. Il existe deux types de gonflements :

- ♦ Gonflement cristallin de la montmorillonite C'est le cas de la bentonite calcique. il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9,6 à 20 Å.
- ♦ Gonflement osmotique C'est le cas de la bentonite sodique. Il est dû à la différence de concentration entre la solution interne (Na⁺ dans l'espace interfeuille) et externe, avec une concentration inférieure en Na⁺ [79].

II-2-2-c-Utilisation de la Bentonite :

Les propriétés spéciales de la bentonite (hydratation, gonflement, absorption d'eau, viscosité, thixotropie) font d'elle un matériel valable pour d'éventail utilisations et applications [80].

- ♦ La bentonite dans des applications de génie civil, est employée traditionnellement comme agent thixotropique, de soutien et de lubrifiant dans des murs.
- ♦ Les propriétés de l'adsorption/absorption de la bentonite sont très utiles pour la purification d'eau usagée.
- ♦ Une autre utilisation conventionnelle de bentonite, comme constituant de boue pour le forage de puits d'eau de pétrole.

-
- ♦ En médecine, la bentonite est employée comme antidote dans l'empoisonnement de métal lourd.
 - ♦ Les catalyseurs chimiques modifiés d'argile trouvent des applications dans une gamme diverse des fonctions où la catalyse acide est un mécanisme principal. de plus et en particulier, ils sont utilisés dans les processus d'alkylation pour produire des additifs de carburant.

II-2-2-d-Activation acide de la bentonite :

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption des argiles par un traitement chimique ou thermique. Le principe de l'activation acide est la formation de l'argile-H⁺ [81,82], en utilisant généralement des acides minéraux forts, tels que l'acide sulfurique, chlorhydrique ou nitrique.

Ces argiles activées sont employées pour la préparation des terres décolorantes [81,82] et des catalyseurs acides [81,82].

Quant à l'activation thermique, elle se fait par l'exposition de l'argile à des températures allant de 110°C jusqu'à 500°C [83].

L'activation augmente de façon significative la valeur de la surface spécifique. En effet certains auteurs [83] attribuent cet accroissement de la surface au départ des oxydes de fer, des oxydes d'aluminium et des oxydes de magnésium et ainsi à l'augmentation du taux de SiO₂.

Ils ont déduit que l'activation attaque les couches octaédriques qui renferment les métaux d'Al ou Fe mais elle n'affecte en rien la charpente de Si [84,85].

Il est à noter que l'efficacité de l'activation est liée à la concentration de l'acide utilisé, au temps de contact avec cet acide et à la température à laquelle s'effectue cette activation. L'utilisation de solution d'acide concentré à des températures relativement élevées pendant de longues durées entraîne une destruction profonde du réseau cristallin de l'argile avec la formation de quantité importante de silice amorphe [86,87].

L'attaque de l'argile par l'acide se déroule selon un mécanisme bien déterminé qui commence par l'adsorption de l'acide sur la surface du solide pour conduire à la substitution des ions échangeables par des protons [86]. Les protons échangés diffusent ensuite vers les sites actifs du solide activé ou les réactions chimiques se déroulent. Concernant l'utilisation des argiles activées à l'acide comme catalyseur, il a été montré que l'activité catalytique des argiles dépend de la nature de l'acide utilisé dans l'étape d'attaque. Les argiles activées à l'acide sulfurique sont dotées d'une activité catalytique plus importante que celles qui sont traitées par l'acide nitrique ou chlorhydrique. Cette activité plus importante a été attribuée à l'acide sulfurique restant adsorbé à la surface de l'argile au moment de l'activation [86].

III-Polymérisation catalysée par la Maghnite-H⁺ :

La polymérisation de plusieurs monomères cycliques et vinyliques en utilisant la Maghnite –H⁺ comme catalyseur.

III-1-Réactions de polymérisation catalysées par la Maghnite-H⁺ :

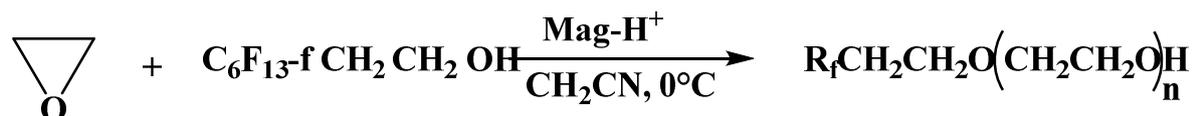
Belbachir et *al.* [88] ont étudié la polymérisation de plusieurs monomères hétérocycliques et vinyliques en utilisant la **Maghnite-H⁺** comme catalyseur. Le but est dévaloriser la bentonite de Maghnia, en étudiant la possibilité de l'introduire dans d'éventuelles applications industrielles, du fait qu'elle soit très abondante et son exploitation industrielle est peu coûteuse. Elle est très efficace, d'une manutention facile et non polluante pour l'environnement.

III-1-1-Polymérisation des monomères cycliques par la Maghnite-H⁺ :

La polymérisation cationique, par ouverture de cycle d'éthers cycliques et d'acétals cycliques, catalysée par la Maghnite-H⁺, a fait l'objet de plusieurs études au Laboratoire de Chimie des Polymères (LCP) de l'Université Oran 1. Nous citons parmi celles-ci, les travaux réalisés par Driouch [89], A.Megherbi et *al.* [90], Yahiaoui et *al.* [91-94], Bentahar et *al.* [95]Harrane et *al.* [96-101], Saouli et *al.* [102], Reguieg et *al.* [103], Oussadi et *al.* [104,105] et Hennaoui et *al.* [106,107].

III-1-2-Polymérisation cationique du OE par la Maghnite H⁺ :

A. Hachemaoui [108] a effectué la polymérisation du OE catalysée par la Maghnite-H⁺ en présence de 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctan-1-ol à lieu à T=0°C dans le solvant CH₂CN.



OE **1H,1H,2H,2H-perfluorooctan-1-ol**

Schéma réactionnel 1 : Polymérisation cationique de l'oxyde d'éthylène par la Maghnite H⁺

L'importance des éthers cycliques et leur polymérisation par la Maghnite-H⁺ à leur tête le poly oxyde d'éthylène nous à incité a faire sa polycondensation avec des monoacides et diacides en présence d'un Maghnite-H⁺ comme catalyseur.

IV–Polyestérification du POE₁₀₀₀ avec un monoacide et des diacides par la Maghnite-H⁺ :**IV-1-Préparation de la Maghnite –H⁺ :**

Dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface de la Maghnite, En effet l'activation acide comprend le traitement de l'argile brute avec une solution d'acide sulfurique. L'activation acide de la Maghnite a été effectuée selon le protocole décrit par Belbachir et Bensaoula [109]. comme suit :20 g de Maghnite brute purifiée sont mises dans un litre d'une solution d'acide sulfurique de concentration connue. Le mélange est agité, jusqu'à saturation, pendant 48 heures à température ambiante. La suspension est ensuite filtrée puis lavée à l'eau distillée à plusieurs reprises jusqu'à l'élimination complète des ions sulfates.

La Maghnite-H⁺ est ensuite séchée à 105°C, broyée et en fin stockée dans des flacons hermétiques à l'abri de l'humidité.

IV-2-Polyestérification du POE₁₀₀₀ avec un monoacide catalysés par la Maghnite H⁺ :

IV-2-1-Description de l'expérience :

Les polyesters ont été préparés par polycondensation du POE₁₀₀₀ avec l'acide propanoïque en présence de la Maghnite-H⁺ (0.25M), selon les schémas réactionnels suivants :

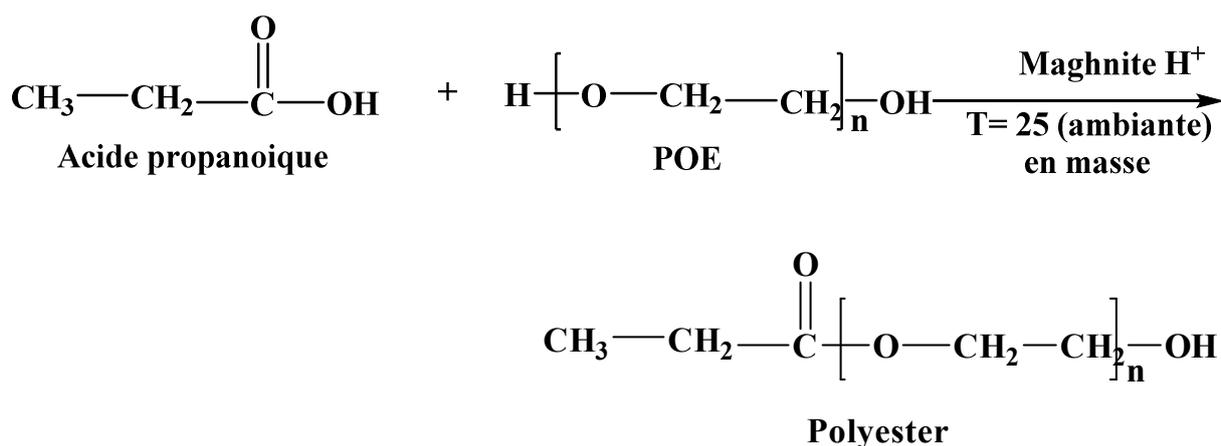


Schéma réactionnel 2 : Polyestérification du POE₁₀₀₀ avec l'acide propanoïque catalysée par la Maghnite H⁺

Dans le but de trouver des conditions opératoires optimales, nous avons réalisé une série de deux expériences où les réactions ont été effectuées en masse, à températures ambiante.

Les conditions expérimentales utilisées sont décrites dans le tableau 2

Tableau 2 : Conditions expérimentales de la polyestérification du POE₁₀₀₀ avec l'acide propanoïque avec la Maghnite-H⁺ (0.25M), en masse, à température ambiante .

Echantillons	Temps (h)	POE ₁₀₀₀ (g)	Acide propanoïque (g)	Maghnite-H ⁺ (% en poids) Par rapport à l'acide
X ₁	24h	0.01	0.05	5
X ₂	24h	0.01	0.05	10

IV-2-2-Characterisation des produits :

Les produits de départ et du polyester obtenu a été caractérisé par, l'Infra-Rouge.

IV-2-2-a-Analyse par IR-FTR des produits de départ et du polyester obtenu:

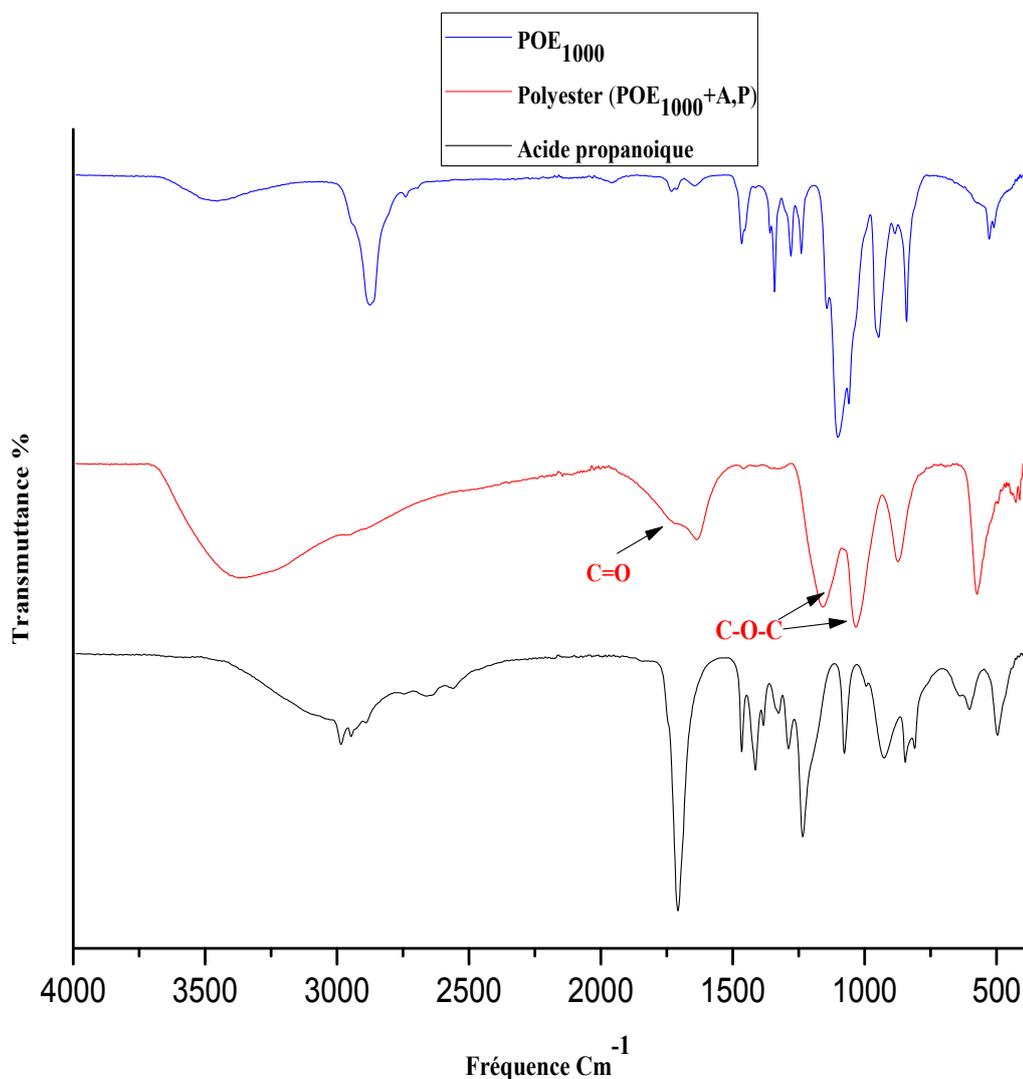


Fig 4 : Spectres IR –FTR du POE 1000 , de l'acide propanoïque et du polyester (POE₁₀₀₀- acide propanoïque)

Interprétation :

La caractérisation du polyester obtenu par IR se confirme par l'apparition des bandes qui caractérisent le polyester ;

- Une bande à 1637cm⁻¹ qui correspond à la C=O du polyester
- Deux bandes à 1032-1158 cm-1 qui correspond à la C-O-C du polyester

IV-3-Etude cinétique sur la polyestérification POE₁₀₀₀ avec l'acide propanoïque :

L'objectif de cette étude consiste à faire varier séparément différents paramètres dont la quantité de catalyseur, et le facteur temps, afin de connaître leur influence respective sur le déroulement de la polyestérification.

IV-3-1-Effet de la quantité de Maghnite -H⁺ sur le rendement**IV-3-1-a-Description de l'expérience :**

Afin de connaître l'effet de la quantité du catalyseur sur le rendement, nous avons réalisé (02) séries de cinétique, respectivement à 5% et 10% de Maghnite -H⁺, les réactions ont été effectuées en masse, et à température ambiante

Les rendements obtenus ont été déterminés par pesée

Les résultats obtenus sont illustrés sur le tableau3

Tableau 3: Influence de la quantité de Magh -H⁺ 5% et 10% sur le rendement

Expérience	Temps (min)	Rendement (% en poids)	
		5% Magh-H ⁺	10% Magh-H ⁺
Y ₁	120	4.95	1.40
Y ₂	240	2.40	0.70
Y ₃	360	4.52	0.70
Y ₄	1080	0.14	0.14
Y ₅	1200	0.42	0.70
Y ₆	1320	0.99	0.42
Y ₇	1440	0.56	3.51

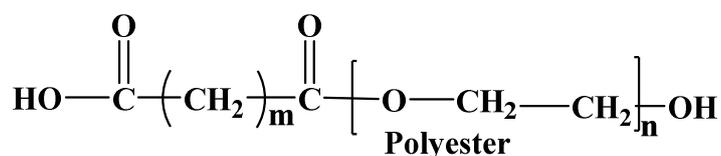
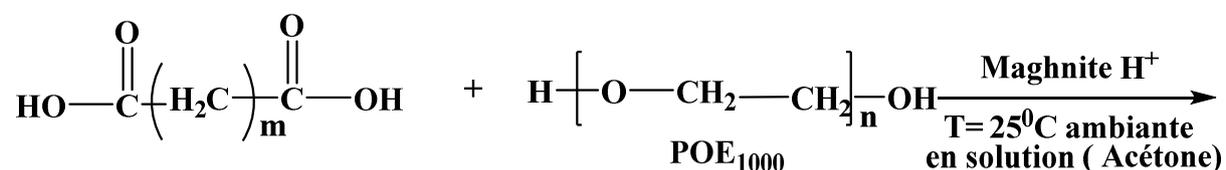
m POE₁₀₀₀ = 0.01g, m l'acide propanoïque=0.05g m Magh-H⁺ à 5%=0.0025g et
m Magh-H⁺ à 10%=0.005, T= ambiante

IV-3-1-b-Discussion des résultats :

D'après les résultats obtenus, on remarque que le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de Maghnite-H⁺, Dans le cas de 24h, où le rendement est de 0.56% à 5%, il augmente à 3.51% à 10%. Qui est considéré comme le meilleur rendement. Mise à part ce résultat on peut conclure que avant 24h, la polyestérification est très faible ; elle aura probablement lieu que si on travaille au delà de 24 h. ou à haute température sinon travailler avec un pourcentage élevée de Maghnite –H⁺

IV-4- Polyestérification du POE₁₀₀₀ avec des diacides catalysés par la Maghnite H⁺**IV-4-1-Description de l'expérience**

Les polyesters ont été préparés par polycondensation du POE₁₀₀₀ avec l'acide succinique, l'acide oxalique et l'acide adipique en présence de la Maghnite-H⁺ (0.25M), selon le schéma réactionnel suivant :



m= 0 : Oxalique.

m=2 : Succinique.

m=4 : Adipique.

Schéma réactionnel 3 : Polyestérification du POE₁₀₀₀ avec les diacides catalysée par la Maghnite H⁺

Les conditions expérimentales utilisées sont décrites dans le tableau 4

Tableau 4 : Conditions expérimentales de la poly estérification du POE₁₀₀₀ avec l'acide oxalique, l'acide succinique et l'acide adipique avec la Maghnite-H⁺ (0.25M), en masse, à température ambiante.

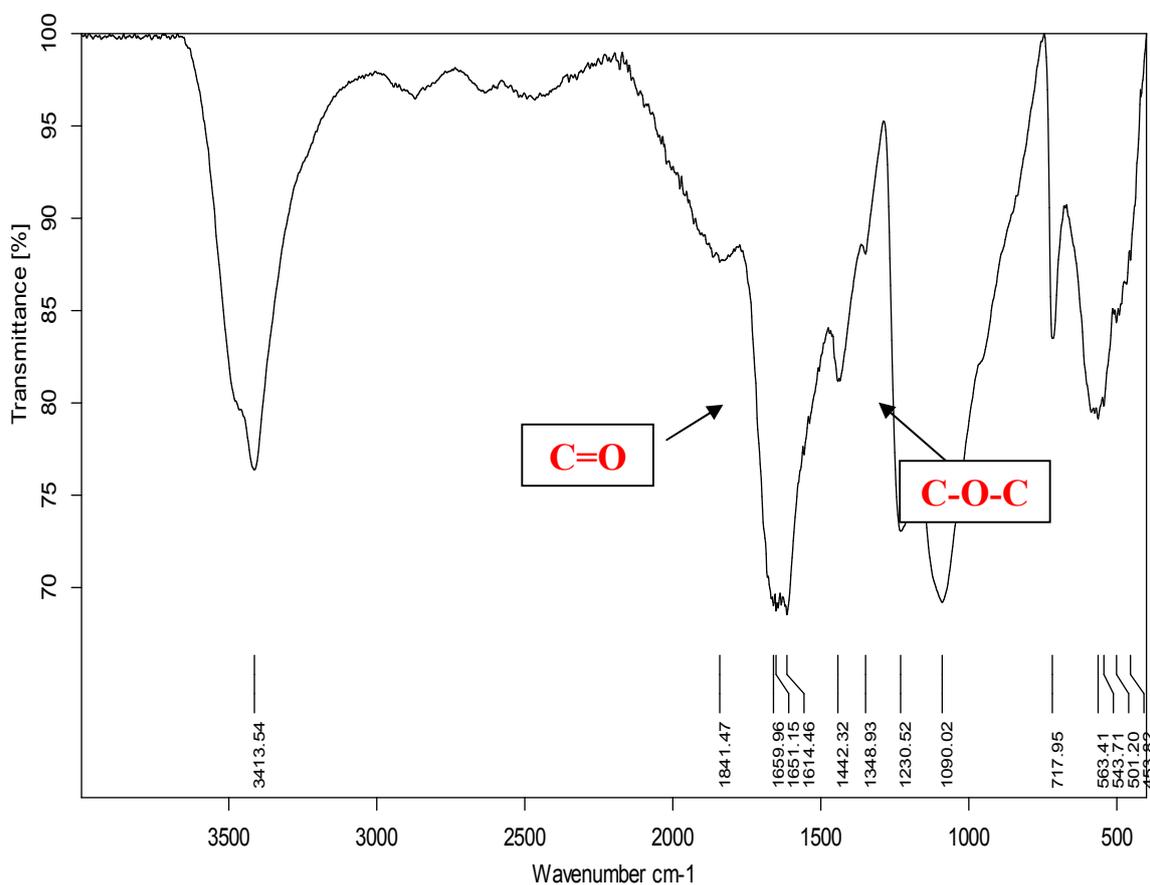
Echantillons	Temps (h)	POE ₁₀₀₀ (g)	A.O (g)	A.S (g)	A.A (g)	Maghnite-H ⁺ (% en poids) Par rapport à l'acide
X ₁	24	0.01	0.05	0.05	0.05	5
X ₂	24	0.01	0.05	0.05	0.05	10

IV-4-2-Characterisation des produits

Les polyesters obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse, dont la l'Infra-Rouge, RMN-¹H et RMN-¹³C.

IV-4-1-a-Characterisation par infra rouge-FTR :

IV-4-1-a-1-Caractérisation par infra rouge-FTR du du polyester POE₁₀₀₀+A.O obtenus:



C:\CHERCHEURS\MENE\MEAS\3.0	3	FT-IR/LCF/Université d'Oran-1	26/05/2021
-----------------------------	---	-------------------------------	------------

Fig5 : Spectres IR –FTR du polyester (POE₁₀₀₀- acide oxalique)

Interprétation :

Le spectre IR obtenu indique l'apparition d'une bande d'absorption à 1667Cm⁻¹ attribué au groupement carbonyle C=O de la fonction ester et des bandes entre 1084 cm⁻¹ et 1236 cm⁻¹ qui caractérise le groupement C-O-C de l'ester

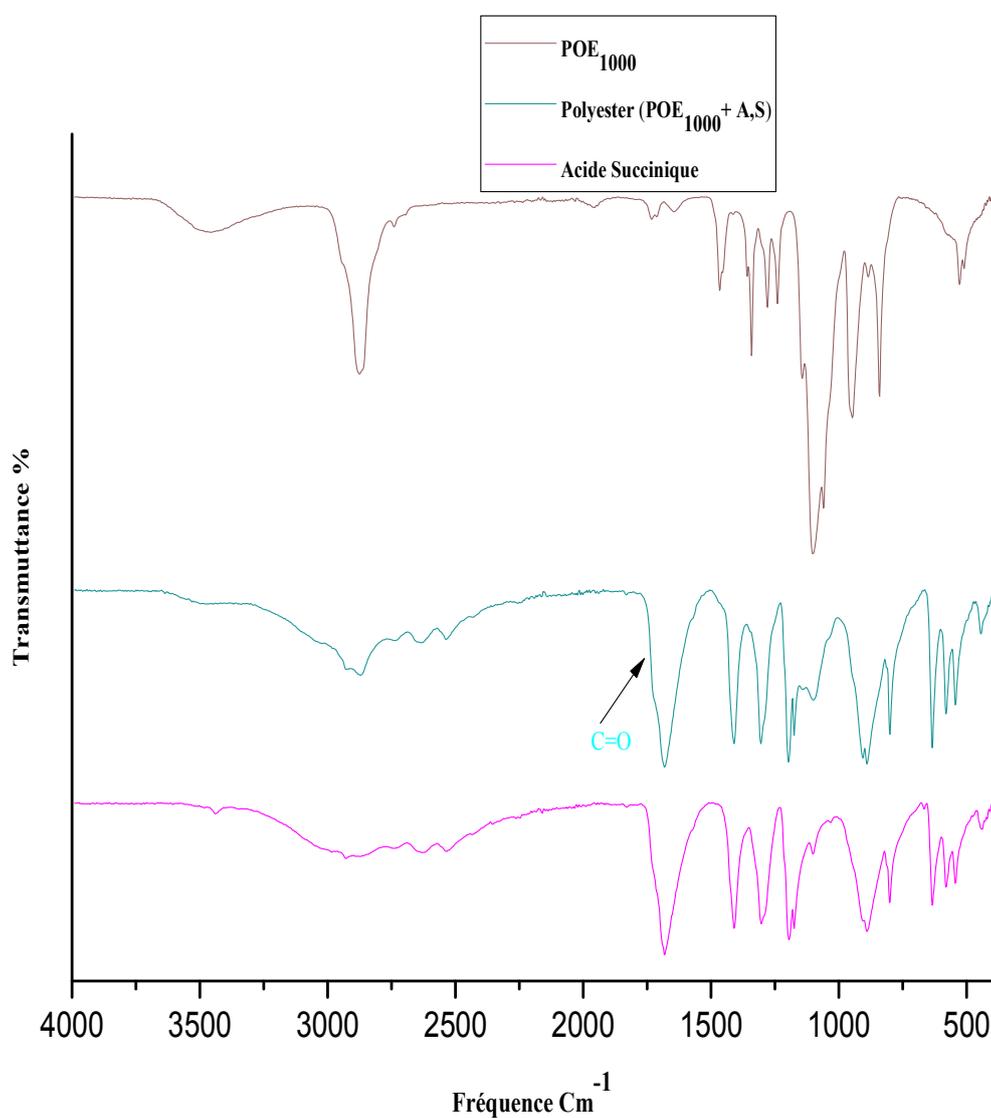
IV-4-1-a-2- Caractérisation par infrarouge-FTR du produit de départ et (du polyester POE₁₀₀₀+A.S) obtenus :

Fig6 : Spectres IR –FTR du POE₁₀₀₀, de l'acide succinique et du polyester (POE₁₀₀₀- acide succinique)

Interprétation :

L'analyse par IR, montre l'apparition d'une bande qui caractérise le groupement C=O à 1681cm⁻¹ de la fonction ester et des bandes entre 1089 Cm⁻¹ et 1196 cm⁻¹ qui

caractérise le groupement C-O-C de l'ester. Et la diminution de l'intensité de la bande qui caractérise du groupement OH soit de l'acide et du POE se qui prouve la polyestérification à bien eu lieu.

IV-4-1-a-3- Caractérisation par infrarouge-FTR du produit de départ et (du polyester POE₁₀₀₀+A.A) obtenus :

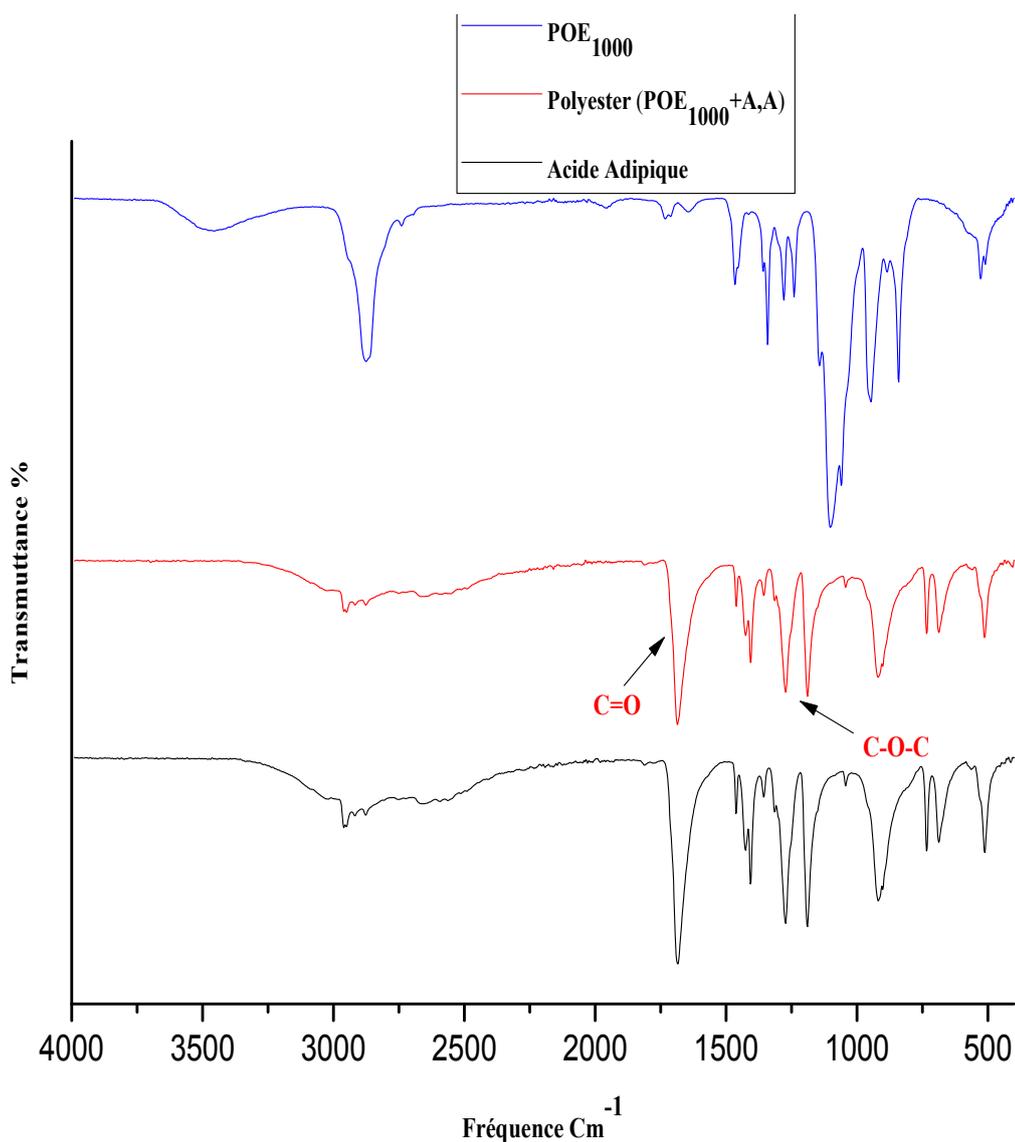


Fig7 : Spectres IR –FTR du POE 1000, de l'acide adipique et du polyester (POE₁₀₀₀- acide adipique).

Interprétation

La fonction ester dans le spectre IR est attribuée au groupement C=O à 1687Cm⁻¹ et par le groupement C-O-C entre 1189 Cm⁻¹ et 1272 Cm⁻¹.

IV-4-1-b- Caractérisation par spectroscopie RMN :

Les spectres RMN ¹H et ¹³C ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AC 300MHZ, l'analyse a été faite dans l'acetone deutéré,

IV-4-1-b-1- Caractérisation par spectroscopie RMN -¹H:

Le polyester obtenu a été caractérisé par RMN ¹H, dans l'acetone deutéré comme s'est montré dans la figure 8

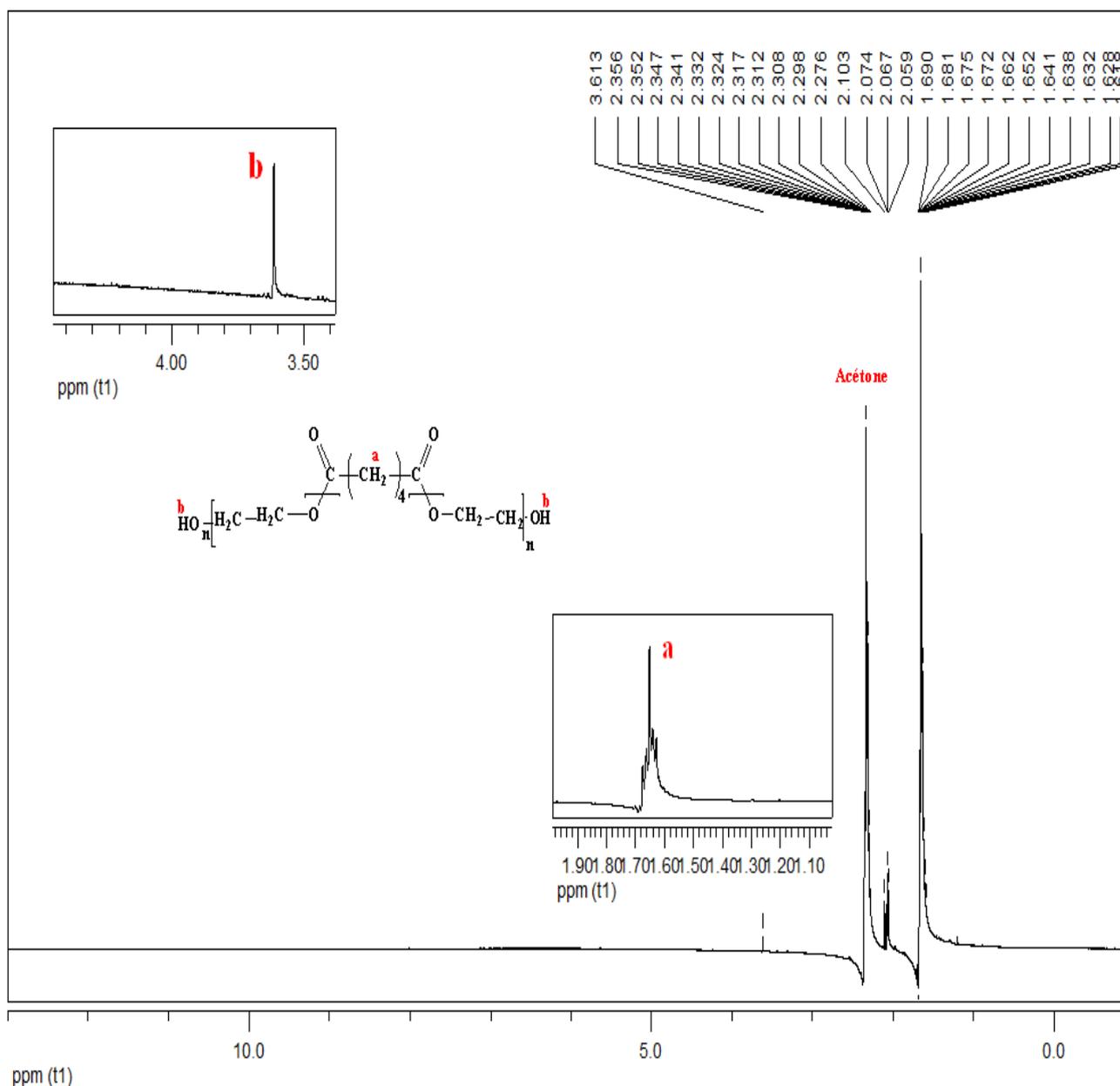
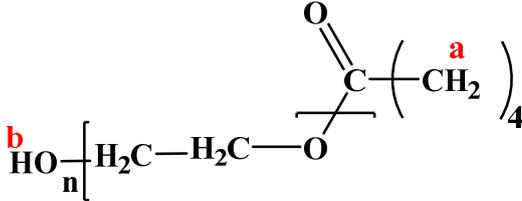


Fig8 : Spectre RMN ¹H du polyester (POE1000 –A.A) dans l'acétone deutère
(300MHZ)

L'analyse RMN ¹H indique la présence des principaux protons correspondants au polyester (POE₁₀₀₀-Acide adipique). Les déplacements chimiques sont portés sur le Tableau 5.

Tableau5 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le polyester
(POE₁₀₀₀-Acide adipique)

Polyester	Nature du proton	δ (ppm)
Polyester (POE ₁₀₀₀ A.A)		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ (a) 1,69 -OH (b) 3.613 Acétone 2.07

Interprétation :

On remarque sur le spectre l'apparition des signaux, vers 1.69 ppm correspondent probablement, aux protons des groupements méthylène (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- de la chaîne carbonée, et un autre signal, à 3.613 ppm qui correspond probablement, au proton du OH du bout de chaîne de l'alcool

Le pic observé vers 2.07 ppm correspond au solvant (acétone deutéré).

IV-4-1-b-2- Caractérisation par spectroscopie RMN ¹³C :

Le polyester obtenu a été caractérisé par RMN ¹³C, dans acétone deutéré comme c'est montré dans la figure 9

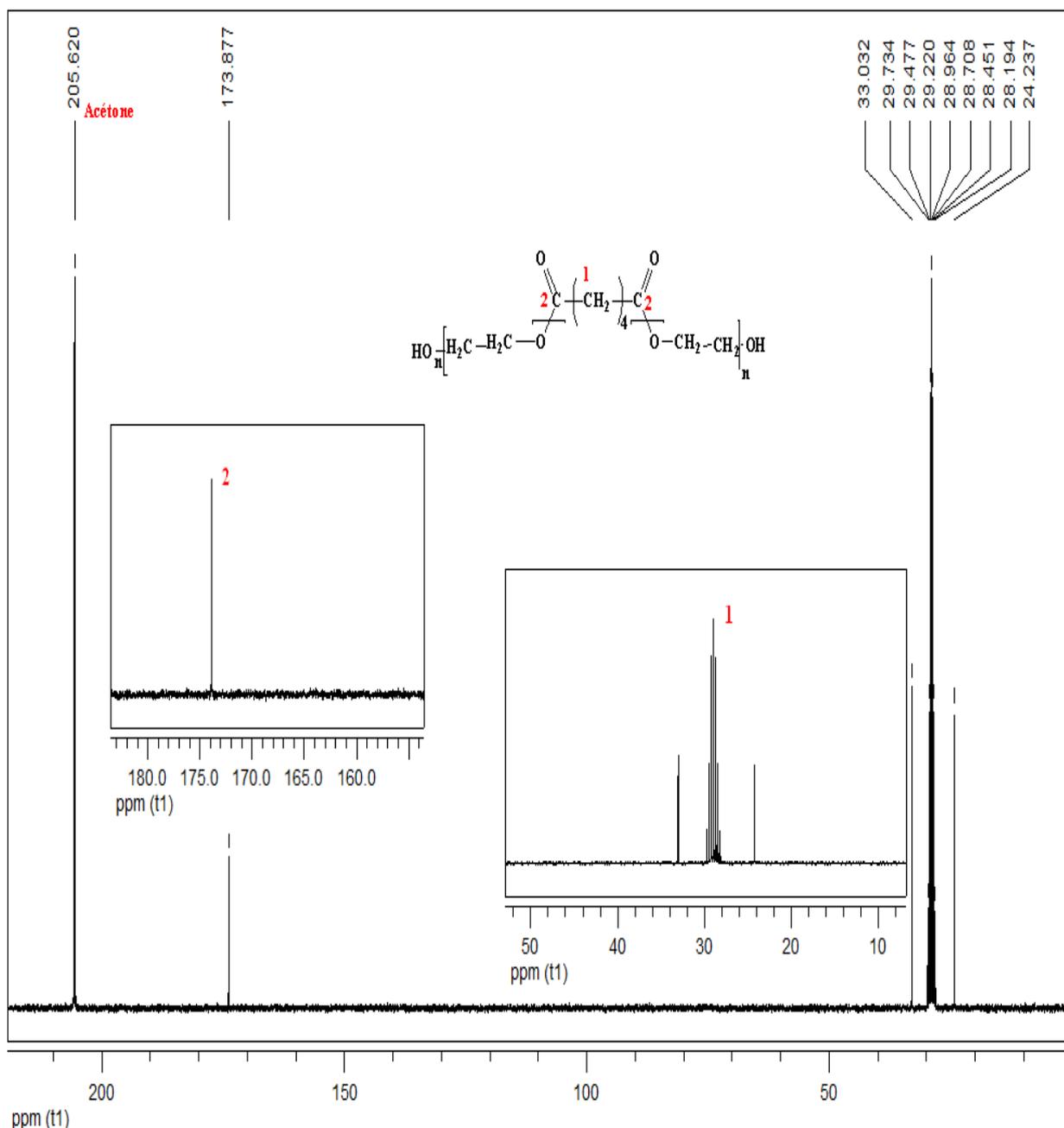


Fig9 : Spectre RMN ¹³C du polyester (POE₁₀₀₀ -A.A) dans l'acétone deutéré (300MHZ).

L'analyse RMN ¹³C indique la présence des principaux carbones correspondants au polyester (POE₁₀₀₀-Acide adipique). Les déplacements chimiques sont portés sur le tableau 6

Tableau 6 : Déplacements chimiques des différents carbones présents dans le polyester (POE1000-Acide adipique)

Polymère	Nature des carbones	δ (ppm)
Polyester (POE ₁₀₀₀ -A.A)		-(-CO-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂)(1) CH ₂ -CH ₂ -O (3) (1) et (3) entre 24-33 C=O (2) 173

Interprétation

Le spectre RMN ¹³C montre, des signaux, situés entre 24 et 33 ppm correspondent probablement, aux carbones, (CH₂-CH₂-O) et (-CO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂) respectivement et un autre signal, situe à 173 ppm du carbone du groupement carbonyle.

Le pic à 205 ppm correspond aux carbone du solvant acétone (deutéié).

IV-5-Etude cinétique sur la polyestérification POE₁₀₀₀ avec des diacide:

IV-5-1-Effet de la quantité de Maghnite -H⁺ sur le rendement

IV-5-1- Description de l'expérience :

Afin de connaître l'effet de la quantité du catalyseur sur le rendement, nous avons réalisé (02) séries de cinétique, respectivement à 5% et 10% de Maghnite -H⁺, les réactions ont été effectuées en solution, et à température ambiante

Les rendements obtenus ont été déterminés par pesée

Les résultats obtenus sont illustrés sur le tableau 7

Tableau 7: Influence de la quantité de Magh -H⁺ (5%) 10%) sur le rendement

Temps (min)	Polyester (POE ₁₀₀₀ -AO)		Polyester(POE ₁₀₀₀ - AS)		Polyester(POE ₁₀₀₀ - AA)	
	Rendement (% en poids)		Rendement (% en poids)		Rendement (% en poids)	
	5% Mag-H ⁺	10% Mag-H ⁺	5% Mag-H ⁺	10% Mag-H ⁺	5% Mag-H ⁺	10% Mag-H ⁺
120	6.03	6.21	9.66	10.03	9.71	12.20
240	7.72	4.70	10.09	7.08	14.54	8.83
360	5.87	6.55	5.36	7.08	8.38	9.61
1080	4.87	7.55	8.80	8.85	11.42	12.46
1200	7.89	5.54	9.23	4.29	13.87	11.16
1320	5.88	4.03	10.95	6.87	14.28	3.89
1440	7.05	5.71	13.87	6.65	19.95	4.15

m POE₁₀₀₀ = 0.01g, m l'acide oxalique=0.05g, m l'acide succinique=0.05g, et m l'acide adipique=0.05g m Magh H⁺ à 5% =0.0025g et m Magh H⁺ à 10% =0.005g,
T= ambiante

IV-5-2-Discussion des résultats :

D'après les résultats obtenus, on remarque que le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de Maghnite-H⁺, ceci est dû au nombre de site actifs qui est proportionnel à la quantité de catalyseur, ce résultat est très clair dans le cas de la polyestérification à 2h, 6h, et 18h. Mise à part ces résultats on peut conclure que la polyestérification est très difficile à contrôler. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par H.R.Kricheldorf, et al [109] qui ont pu prouver que les réactions de

polyesterification. sont des réactions lentes et qui sont très difficiles à contrôler de point de vue cinétique

V-conclusion :

Ce travail a pour objectif, principal de la polyestérification cationique du POE₁₀₀₀ avec des monoacides et des diacides en présence de la Magh-H⁺. Les différentes méthodes d'analyses IR, RMN ¹H, RMN ¹³C, ont confirmés l'obtention des polyesters attendus. Les résultats obtenus lors de l'étude cinétique mènent aux conclusions suivantes :

- La polyestérification est possible en masse et en solution.
- l'augmentation de la quantité de Magh-H⁺ entraîne une augmentation du nombre de sites actifs ce qui va augmenter le rendement. pour certains temps.
- Dans le cas de la polyesterification du POE₁₀₀₀ avec les diacides le rendement augmente avec l'augmentation de la chaîne carbonée
- En effet, la polyestérification, catalysée par la Magh-H⁺ du POE₁₀₀₀ avec les différents acides utilisés se comporte de la même manière qu'avec le catalyseur classique qui est H₂SO₄.
- Les réactions de polyesterification se sont des réactions difficiles à contrôler dans certaines conditions.

Conclusion

Générale

CONCLUSION GENERALE

Les polyesters, sont très importants, ils exigent industriellement des conditions opératoires très délicates telles que l'utilisation des catalyseurs, des solvants toxiques et de hautes températures.

Vu l'importance du poly oxyde d'éthylène à l'échelle industrielle, ce travail avait un triple objectif :

Le principal était la synthèse des polyesters à base du POE₁₀₀₀ en utilisant d'une part des monoacides et d'autre part les diacides.

Le second objectif c'est la synthèse des polyesters à base de POE₁₀₀₀ en présence de monoacides et des diacides en utilisant un catalyseur homogène qui est le H₂SO₄

L'analyse par IR, a confirmée l'obtention des polyesters attendus

Les résultats obtenus mènent aux conclusions suivantes

- La poly estérification est possible en solution dans l'eau.
- Le meilleur rendement dans le cas des monoacides est celui de l'acide lactique par rapport à l'acide propanoïque il atteint une valeur de 21.10% à 4h
- Le meilleur rendement dans le cas des diacides est celui de l'acide adipique par rapport a l'acide succinique et l'acide oxalique il atteint une valeur de 40.42 % à 6h
- Les rendements sont meilleurs dans le cas des polyesters avec les diacides

Le troisième objectif c'est l'utilisation lors de la polyestérification du POE₁₀₀₀ avec des monoacides et des diacides d'un catalyseur hétérogène la Maghnite H⁺, un catalyseur aussi remarquable par ses propriétés catalytiques ,c'est un solide naturel moins coûteux, recyclable et qui présente une efficacité écologique exceptionnelle et peut préserver l'environnement car les législations industrielles de la plus part des pays

Conclusion Générale

industrialisés sont devenues bien plus exigeantes qu'autre fois en matière de protection de l'environnements

Les produits obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyses dont IR-TF la RMN ^1H , RMN ^{13}C , qui ont confirmés l'obtention des polyesters

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

- [1] ND, 2230, INRS Panorama de l'utilisation des solvants en France **2004.2005**.
- [2] A. Panday, S. Mullin, E.D. Gomez, N. Wanakule, V.L. Chen, A. Hexemer, J. Pople, N.P. Balsara. *Macromolecules*, **2009**, Vol 42, 4632-4637.
- [3] G. Riess. *Progress in Polymer Science*, **2003**, Vol 28, 1107-1170
- [4] I.W. Hamley. "The physics of block copolymers", Oxford University Press, **1998**.
- [5] M.Rollet, B.Pelletier, A. Altounian, D. Berek, S. Maria, E. Beaudoin, D. Gigmes. *Analytical Chemistry*, **2014**, Vol 86, 2694-2702.
- [6] **Ait amer. L** Synthèse, en une seule étape de Polyesters cycliques : Le Poly (phtaloyle de butylène) cyclique Catalysée par la Maghnite-H⁺ Thèse de magistère Univ .Oran1 **2006**
- [7] M.Belbachir, A.Bensaoula. 20030069446. April 10, **(2003)**.
- [8] F.E. Bailey, Jr. and J.V. Koleske, Eds., *Alkylene Oxides and Their Polymers*, Surfactant Science Series, Vol. 35, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, **1991**.
- [9] J. Raynaud,, C. Absalon, Y. Gnanou, and D. Taton N-Heterocyclic Carbene-Induced Zwitterionic Ring-Opening Polymerization of Ethylene Oxide and Direct Synthesis of α,ω -Difunctionalized Poly(ethylene oxide)s and Poly(ethylene oxide)-*b*-poly(ϵ -caprolactone) Block Copolymers **2009**.
- [10] Geothals EJ. *Makromol chem Macromol Sump* 42:51;**1991**
- [11] S. Inoue, T .Aida, aliphatic polyethers. In *Handbook of polymer synthesis (part A)*, H.R Kricheldorf, and Ed. Marcel Dekker: New York; Vol. 78, pp 481-543 **(1992)**.
- [12]. I. Kuntz, *J. Polym. Sc. Part A-1*, 5, (1), 193-203 **(1967)**.
- [13]. M. Dreyfuss, J. P. Westphal, P. Dreyfuss, *Macromolecules*, 1, (5), 437-441 **(1968)**.
- [14] D. J .Worsfold, A. M Eastham, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 900-902 **(1957)**.
- [15] D. J. Worsfold,; A. M. Eastham, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 897-899**(1957)**.
- [16] R. O. Colclough, G. Geoffrey, A. H. Jagger, *J. Polym. Sci.*, 48, 273-278 **(1960)**.
- [17] J. A. Jegier, M.A. Munoz-Hernandez, D. A. Atwood. *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, 2583-587 **(1999)**.
- [18] Y. Yamashita, K. Iwao, K. Ito, *Polym. Lett.* 17, 1**(1979)**.
- [19] I. M. Robinson, G. Pruckmayr, *Macromolecules*, 12, 1043**(1979)**.
- [20]. M.P. Dreyfuss, *J. Macromol. Sci. Chem. Part A*, 9, 729-743 **(1975)**.
- [21] R. Tokar, P. Kubisa, S. Penczek, A. Dworak, *Macromolecules* **1994**, 27, 320.
- [22] S. Penczek, M. Cypryk, A. Duda, P. Kubisa, S. Slomkowski, *Prog. Polym. Sci.***2007**

Références Bibliographique

- [23] F. Wurm, J. Nieberle, H. Frey, *Macromolecules* **2008**, 41, 1184.
- [24] A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **1999**, 32, 4240.
- [25] C. C. Price, D. D. Carmelite, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4039.
- [26] S. D. Gagnon, in *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, John Wiley & Sons, Inc., **2002**.
- [27] G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **1994**.
- [28] E. Weber, J. L. Toner, I. Goldberg, F. Vögtle, D. A. Laidler, J. F. Stoddart, R. A. Bartsch, C. L. Liotta, *Crown Ethers and Analogs*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester ; New York, **1989**.
- [29] F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *Stability and Reactivity of Crown-Ether Complexes*, Academic Press, **1981**.
- [30] A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, J. Grobelny, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17,787.
- [31] D. H. Richards, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.* **1959**, 55, 1644.
- [32] D. Lassalle, S. Boileau, P. Sigwalt, *Eur. Polym. J.* **1977**, 13, 587.
- [33] D. Lassalle, S. Boileau, P. Sigwalt, *Eur. Polym. J.* **1977**, 13, 591.
- [34] S. Boileau, A. Deffieux, D. Lassalle, F. Menezes, B. Vidal, *Tetrahedron Lett.* **1978**,19, 1767.
- [35] J. L. Han, K. H. Hsieh, W. Y. Chiu, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 50, 1099.
- [36] I. E. Dell'Erba, R. J. J. Williams, *Polym. Eng. Sci.* **2006**, 46, 351.
- [37]. S. Aoshima, T. Fujisawa, E. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 32(9),1719-1728 (**1994**).
- [38]. J. B. Rose, *J. Chem. Soc.*, 542-545 (**1956**).
- [39]. J. B. Rose, *J. Chem. Soc.*, 546-555 (**1956**).
- [40]. A. C. Farthing, R. J. Reynolds *J. Polym. Sci* 12 (1), 503-507 (**1954**).
- [41] Geothals EJ, Schacht EH, Bruggman P, Bossaer P. *ACS Symp Ser* 59.1-12 **1997**
- [42] Kobayashi S. *Prog Polym Sci* 15 :751 ; **1990**
- [43] P Dubois, O Coulembier J.M Raquez " *Handbook Of Ring-Opening polymerization "*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim **2009**
- [44] Aoi K Okada M *Prog Polym Sci* 21 :151 ;**1996**
- [45] Ethylene Oxide. *Concise international chemical assessment*, Document 54. World healthorganization, Geneva, 2003.
- [46] W. D. Mroß, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (**1984**)1042 – 1053.
- [47] *Health Assessment Document for Ethylene Oxide*.

Références Bibliographique

- [48] Agriculture et Agroalimentaire Canada. **1996**. Information réglementaire sur les produits antiparasitaires, le gaz oxyde d'éthylène servant de fumigant et de stérilisant. Titulaire de l'homologation, Proxair Canada Inc.
- [49] D. J. WORSFOLD. A. M. EASTHAM. "Cationic Polymerization of Ethylene Oxide. I. Stannic Chloride **1956**.
- [50] BRYAN ELLIS, RAY SMITH. "POLYMERS A PROPERTY DATABASE" 2^{ème} ed. CRC Press Taylor & Francis Group, **2009**.
- [51] F. J. Van Natta, J. W. Hill, W. H. Carothers; *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 455-457 (1934).
- [52] D. Kint, S. Munoz Guerra ; *Polym. Int.* **48** (**1999**), 346.
- [53] E. Marechal, *Technique de l'ingénieur, Traité plastique et composites* (**1998**).
- [54] I. Goodman, J. A. Rhys, *Polyesters: Saturated Polymers*; Iliffe Books: London, Vol. 1, (**1965**).
- [55] I. Goodman; 2nd edition. Wiley: New York; Vol. 16, pp 159 (**1968**).
- [56] P. W. Morgan, *Condensation Polymers: By Interfacial and Solution Methods*; Interscience Publishers: New York, (**1965**).
- [57] R. W. Lenz, *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*; Interscience Publishers: New York, (**1967**).
- [58] G. Odian, *La polymérisation, Principes et Applications*, 3rd édition. John Wiley and Sons, inc (**1994**).
- [59] Wu-Bin Yuo, Jong-Wuchen; US patent N°5, 623,074 (**apr.22, 1997**).
- [60] E. W. Pietrusza, J. R. Pederson; U.S., 3,536,665, Applied Chemical Corporation, (**1970**).
- [61] J. A. Moore, J. E. Kelly; *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **16**, 2407 (**1978**).
- [62] J. A. Moore, J. E. Kelly; *Polymer*, **20**, 627 (**1979**).
- [63] C. P. Bosnyak, E. W. Parsons, J. N. Hay, R. N. Haward; *Polymer*, **21**, 1448 (**1980**).
- [64] Koffi Léon KONAN. Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse de doctorat, (**2006**). Université limoges.
- [65] Bendaho Djelloul et al. Adsorption du cuivre Cu(II) en solution par l'argile brute et activée de la région de Tiout Naama sud-ouest algérien. *Revue science des matériaux, Laboratoire LARHYSS, N°02, Septembre(2014)* pp.23-34.
- [66] Siham Barama. Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane. Thèse de doctorat, (**2012**). USTHB
- [67] Mariem GHAYAZA. Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières

Références Bibliographique

argileuses des sites de stockage des déchets. Thèse de doctorat. (2012). L'université d'Orléans.

[68] O. Touret « Structure des argiles hydratées. Thermodynamique de la déshydratation et de la compaction des smectites ». Thèse (1988) Univ. Strasbourg, France.

[69] O. Touret, C. H. Pons, D. Tessier ET Y. Tardy « Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg^{2+} aux fortes teneurs en eau » Clay Minérales (1990) 25, 217-233.

[70] Soumaya Bouguerra Neji et al. 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), 11,191-203

[71] Belkacem Benguella et al. Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. Science direct. C. R. Chimie (2009), 762-771

[72] Le Pluart L.2002 « Nano composites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ».

[73] Besson G. Decarreau A., Manceau A., Sanz J and Suquet H.1990 «Organisation interne du feuillet. Société française de minéralogie et de cristallographie, Paris ».

[74] Alain Meunier.2002 « Argiles. Edition scientifique GB ».

[75] Katti, D.R., Shanmugasundaram, V., 2001. Influence of swelling on the microstructure of expansive clays, Can. Geotech. J. 38, 175-182.

[76] Koch D., 2002. Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cutoff walls, Applied Clay Sci. 21, 1-11.

[77] Bérend, I., "Mécanismes d'hydratation des montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95," Thèse d'Université (Institut National Polytechnique de Lorraine) (1991).

[78] Kozaki, T., A. Fujishima, N. Saito, S. Sato and H. Ohashi, "Effects of dry density and exchangeable cations on the diffusion process of sodium ions in compacted montmorillonite" Engineering Geology 81, 246-254 (2005).

[79] Besq, A., "Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil," Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers (2000).

Références Bibliographique

- [80] Sigg., Sturmm W., Beha P., Chimie des milieux aquatiques Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement, Edition Masson, 391p. **1992**
- [81] Harrane A., Polymérisation de l'ε-caprolactone catalysée par la Maghnite pour la synthèse du poly (ε-caprolactone) et denanocomposites poly(ε-caprolactone) / Montmorillonite . Thèse de Doctorat, Oran 1, **2004**.
- [82] Thomas C., Hechey L., Stecker G., bentonite activation, Ind. Eng. Chem, 42,5,766, **1950**.
- [83] Bendjama A., Etude de la bentonite Algérienne : Application à la décoloration des huiles, Thèse de Magister, E.N.P.Alger, **1981**.
- [84] Pradas E.G., Sanchez E.V., Sanchez M.V. and Bueno E.R., Evaluation of surface properties in a bentonite as a fonction of acid and heat treatment, J.catal.,166,53,**1982**.
- [85] Kheok S.C. and Lim E.E., Mecanism of Palm Oil Bleaching by montmorillonite clay activated at various acid concentration, J. Am. Org. Chem., 59(3), 129-131, **1990**
- [86] Bouguerra S. N., Trabelsi M., Hédi Frikha M., 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, 11, 191-203, **2009**.
- [87] Paradas E.G., Sanchez M.V., Campo A.G., Influence of the physical chemistry properties of an acid activated bentonite in the bleaching of olive oil, J. Chem. Tech. biotech., 57, 213-216, **1993**.
- [88] Belbachir M., Bensaoula A.; US Patent; 7,094,823, **2006**.
- [89] Drouich A., Mémoire de Magister, Université Oran 1, **1999**.
- [90] Megherbi R., Belbachir M. and Meghabar R., Maghnite-H⁺ as a cationic catalyst in the synthesis of poly(1,3-dioxolane) and , -methacryloyloxy-poly(1,3-dioxolane), J. Appl. Polym. Sci., 101(1), 78-82, **2006**.
- [91] Yahiaoui A., Belbachir M. and Hachemaoui A., An Acid Exchanged Montmorillonite Clay-Catalyzed Synthesis of Polyepichlorhydrin, Int. J. Mol. Sci. , 4(10), 548-561, **2003**.
- [92] Yahiaoui A., Belbachir M., Ring-opening polymerization of styrene oxide with Maghnite-H⁺ as cocatalyst, J. Appl. Polym. Sci., 100(2), 1681-1687, **2006**.
- [93] Yahiaoui A., Belbachir M. and Hachemaoui A., Cationic Polymerization of 1,2-Epoxypropane by an Acid Exchanged Montmorillonite Clay in the Presence of Ethylene Glycol, Int. J. Mol. Sci., 4(11), 572-585, **2003**.
- [94] Yahiaoui A., Belbachir M., Soutif J. C., Fontaine L., Synthesis and structural analyses of poly (1, 2-cyclohexene oxide) over solid acid catalyst, Materials Letters, 59(7), 759-767, **2005**.

Références Bibliographique

- [95] Bentahar M., Meghabar R. , Guemra K. and Belbachir M., A green catalyst for synthesis of bis-macromonomers of poly (styrene oxide), *Rev. Roum. Chim.*, 62(11), 839-848, **2017**.
- [96] Harrane A., Meghabar R. and Belbachir M., In situ polymerization of ϵ -caprolactone catalysed by Maghnite-TOA to produce poly(ϵ -caprolactone)/Montmorillonite nanocomposites, *Designed Monomers & Polymers*, 9(2), 181-191, **2006**.
- [97] Harrane A., Belaouedj M. A., Meghabar R., Belbachir M. ; Bulk polycondensation of lactic acid by Maghnite-H⁺ a non-toxic catalyst; *Journal of Polymer Research*, 19, 9785, **2012**.
- [98] Harrane A., Meghabar R. and Belbachir M., Kinetics of the ring opening polymerization of ϵ -caprolactone catalysed by a proton exchanged Montmorillonite clay, *Reactive and Functional Polymers*, 66(12), 1696-1702, **2006**.
- [99] Harrane A., Meghabar R. and Belbachir M., Polymerization of ϵ -caprolactone using a Montmorillonite clay as catalyst, *Designed Monomers and Polymers*, 8(1), 11-24, **2005**.
- [100] Benkenfoud K., Harrane A., Belbachir M., Ring opening polymerization of tetrahydrofuran catalysed by maghnite-H⁺, *Chinese Journal of Polymer*, 30(1), 56-62, **2012**.
- [101] Harrane A., Naar N. and Belbachir M., Ring opening polymerization of oxetane by the use of a Montmorillonite clay as catalyst, *Materials Letters*, 61(17), 3555-3558, **2007**.
- [102] Souli L., Harrane A., Meghabar R., Lahrech M. B., Belbachir M., Ring opening polymerization of glycidyl methacrylate by Maghnite-H⁺ a solid catalyst, *Biointerface Res. Appl. Chem.*, 1(5), 196-202, **2011**.
- [103] Reguieg F., Sahli N., Belbachir M., Lutz P. J., One-step synthesis of bis-macromonomers of poly(1,3-dioxolane) catalyzed by Maghnite-H⁺, *J. Appl. Polym. Sci.*, 99(6), 3147-3152, **2006**.
- [104] Harrane A., Oussadi K., Belaouedj A., Belbachir M. and Meghabar R., Cationic Ring Opening Polymerization of Glycolide Catalysed by a Montmorillonite Clay Catalyst, *Journal of Polymer Research*, 5, 361-365, **2005** .
- [105] Harrane A., Oussadi K., Belaouedj A., Meghabar R. and Belbachir M., Synthesis of Biodegradable Diblock Copolymers of Glycolide and Poly(oxyethylene) Using a Montmorillonite Clay as Catalyst, *Journal of Polymer Research*, 5, 367-371, **2005**.
- [106] Hennaoui F., Belbachir M., A Green One-pot Synthesis of PDMS Bis-Macromonomers Using an Ecologic Catalyst (Maghnite-H⁺), *Journal of Macromolecular Science, Part A Pure and Applied Chemistry*, 52(12), **2015**.

Références Bibliographique

- [107] Hennaoui F. and Belbachir M., Green Synthesis of copolymer (PDMS-co-PEO) Catalyzed by an ecocatalyst Maghnite-H⁺, Archives of Applied Science Research, 8 (11), 19-26, 2016
- [108] A. Hachmaoui, A. Yahiaoui, M. Belbachir J. Appl .Polym. Sci, Vol. 118, 3445-3452 (2010).
- [109] M.Belbachir, A.Bensaoula, US Pat, 6,274,527. 2001.
- [110]H.R.Kricheldorf,S.R.Lee,N.Schittenhelm;Macromol.Chem.Phys.(1998),199,273.

Partie

Expérimentale

I-Les différents produits utilisés :

Propriétés Produit	T° de Fusion °C	T° de d'ébullition °C	Masse molaire g/mol	Solubilité	Aspect
Acide adipique	152	338	146.14	L'eau, l'acétone	Poudre cristallin incolore
Acide succinique	185	235	118.08	L'eau, l'acétone à chaud	Cristaux blanc inodore
Acide oxalique	189.5	160	90.03	L'eau, l'acétone	Cristaux incolore inodore
Acide propanoïque	-21	141	74.07	L'eau, l'acétone	Liquide incolore huileux
Acide lactique	16.8	122	90.09	L'éther	Liquide incolore à jaune

II. Synthèse des polyesters à base du POE₁₀₀₀ et des monoacides et des diacides:

II-1- Synthèse des polyesters à base du POE₁₀₀₀ et des monoacides et des diacides en présence de H₂SO₄ comme catalyseur :

La polyestérification du POE₁₀₀₀ avec les différents acides a été réalisée en solution dans l'eau à une température qui varié entre 90-100°C, en utilisant H₂SO₄ comme catalyseur.

Mode opératoire:

Dans ce mode opératoire on a réalisé une série de 07 expériences à différents temps (2h, 4h, 6h, 18h, 20h, 22h et 24h) Dans différents tubes on dissout 0.01g de POE₁₀₀₀ avec un excès d'acide 0.05g en solution dans l'eau. On leur ajoute quelques gouttes de H₂SO₄. Les solutions obtenues sont soumises à une agitation magnétique. À la fin de chaque réaction l'eau est éliminée par évaporation. Après séchage le rendement est calculé par simple pesée.

Par la suite, les polyesters obtenus sont analysés par IRTR.

II-2-Synthèse des polyesters à base du POE₁₀₀₀ et des monoacides et des diacides en présence de la Maghnite -H⁺ comme catalyseur :

Préparation du catalyseur :

Dans un ballon de 500 ml on fait dissoudre 30g de Maghnite bien broyée dans 100 ml d'eau distillée et on laisse le contenu sous agitation magnétique pendant 2h à température ambiante.

D'autre part on prépare 100 ml d'une solution d'acide sulfurique à 0.25 M.

Puis on mélange (eau distillée + Maghnite) dans un ballon, qu'on laisse sous agitation pendant deux jours à température ambiante.

Par la suite, on procède à la filtration, et le lavage plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à neutralisation du filtrat puis on sèche le résidu obtenu dans une étuve à 130 °C pendant 4 à 5h jusqu'à obtention d'un poids constant. La Maghnite traitée est, ensuite, broyée sous forme d'une poudre très fine et conservée dans des flacons fermés hermétiquement contre l'humidité.

Vu la grande affinité de la Maghnite-H⁺ à la moindre trace d'humidité, qui lui la rend inactive, la Maghnite-H⁺ est séchée à 105°C, pendant 2h, avant chaque utilisation. Par conséquent, les réactions sont effectuées à l'abri de l'air et de la lumière.

II.1 Synthèse des polyesters à base du POE₁₀₀₀ et des monoacides et des diacides en présence de la Maghnite –H⁺ comme catalyseur :

Mode opératoire :

Dans ce mode opératoire on a réalisé une série de 07 expériences à différents temps (2h, 4h, 6h, 18h, 20h, 22h et 24h) Dans différents tubes on dissout 0.01g de POE₁₀₀₀ avec un excès d'acide 0.05g en solution dans l'acetone pour les diacides et en masse pour les monoacides. Toutes les réactions ont été réalisées en présence d'une quantité (5% et 10%) en poids de Mag-H⁺, à température ambiante.

A la fin de chaque réaction, les produits bruts obtenus sont filtrés, pour enlever le catalyseur Mag-H⁺.puissent précipités dans un non solvant qui est le dichloromethane pour la purification.

Enfin les polyesters obtenus sont caractérisés par différentes méthodes d'analyse telles que la RMN ¹H et ¹³C, l'IR.

III - Techniques de caractérisation :

Pour les caractérisations des polyesters, nous avons utilisé les techniques de caractérisation usuelles telles que la RMN ¹H, la RMN ¹³C, l'IR.

III-1-RMN ¹H et RMN ¹³C :

Les divers produits obtenus ont été caractérisés par la RMN ¹H et la RMN ¹³C, les spectres sont enregistrés sur un appareil BRUKER 300MHz, aux laboratoires de Chimie Organique à l'université Ahmed Ben Bella -Oran1.

III-2-Spectroscopie d'absorption Infra-rouge IR :

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur des spectromètres à transformée de fourrier, de marques Nicolet OMNIC FTIR, au Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'Université Ahmed Ben Bella Oran1.

Résumé :

Ce manuscrit comporte trois chapitres, le premier chapitres est réservé aux rappels bibliographique et des travaux qui ont été faits sur la polymérisation des éthers cyclique, est la polymérisation de l'oxyde d'éthylène par voie cationique et anionique pour conduire notre produit de départ.

Le deuxième chapitre est consacré à la polyestérification du POE₁₀₀₀ avec les monoacides et les diacides en catalyse homogène en présence H₂SO₄, ainsi la caractérisation des produits de cette réactions.

Enfin, dans le troisième chapitre on décrit la synthèse d'un polyester obtenu par la condensation du POE₁₀₀₀ avec un monoacide et les diacides catalysée par la Magh-H⁺, la cénétique de la reaction et la caractérisation des produit obtenus.

Des techniques telles que RMN¹ H, IR, RMN C¹³ ont été utilisées pour caractériser les produits de la réaction.

Mots clé: Magh-H⁺; Polyestérification; POE₁₀₀₀ RMN¹ H, IR, RMN C¹³.

Abstract:

This manuscript consists of three chapters, the first chapter is reserved for bibliographic recalls is the work that has been done on the polymerization of cyclic ethers, and the polymerization of ethylene oxide by cationic and anionic way to lead our starting product.

The second chapter is devoted to the polyesterification of POE₁₀₀₀ with monoacids and diacids in homogeneous catalysis in presence of H₂SO₄, as well as the characterization of the products of this reaction.

Finally, in the third chapter we describe the synthesis of a polyester obtained by the condensation of POE₁₀₀₀ with a monoacid and diacids catalyzed by Magh-H⁺, the kinetics of the reaction and the characterization of the obtained products.

Techniques such as RMN¹ H, IR, RMN C¹³ were used to characterize the products of the reaction

Key words: Magh-H⁺; Polyesterification; POE₁₀₀₀ RMN¹ H, IR, RMN C¹³.

ملخص :

تحتوي هذه المخطوطة على ثلاثة فصول , الفصل الأول محجوز للمراجع الببليوغرافية و العمل الذي تم على بلمرة الايثرات الحلقية, و بلمرة اكسيد الايثيلين بالبلمرة الموجبة و السالبة لانتاج منتجا الاولي.

اما الفصل الثاني فهو متعلق ب : بولي استرة POE₁₀₀₀ مع احاديات الحمض و ثنائيات الحمض في تحفيز المتجانس في وجود H₂SO₄, بالاضافة الى تحليل نواتج هذه التفاعلات.

اخيرا, في الفصل الثالث, نصف تحضير بولي استر تم الحصول عليه عن طريق تكثيف POE₁₀₀₀, مع احاديات الحمض و ثنائيات الحمض , هذه العملية محفزة بواسطة Magh-H⁺, بالاضافة الى دراسة حركية التفاعل و تحليل النواتج التي تم الحصول عليها.

التقنيات المعتمد عليها لتحليل نواتج التفاعلات هي : RMN C¹³ RMN ¹H, IR,

الكلمات المفتاحية : بولي استرة, POE₁₀₀₀ Magh-H⁺, RMN C¹³ RMN ¹H, IR,