

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère De L'enseignement Supérieur et De La Recherche Scientifique  
UNIVERSITE Dr MOULAY TAHAR DE SAIDA

Faculté Des Sciences  
Département De Chimie



Mémoire De Fin D'étude En Vue De L'obtention Du Diplôme Master

Spécialité: Chimie

Option : Matériaux Organique

Thème

# Polymérisation Cationique De Styrène Catalysées par la Maghnite-H<sup>+</sup>

Présenté par:

♦ M<sup>lle</sup>: BOUZID FAFA

Devant le jury compose de:

M <sup>me</sup> : Naar Nacira	M.C.A	U. Saida	Président
M <sup>me</sup> : Boutaleb Nadia	Maître Assistsant	«A» U.Saida	Examinatrice
M <sup>me</sup> : MILOUDI safia	Maître Assistsant	«A» U.Saida	Examinatrice
M <sup>elle</sup> : AYAT Moulkhir	Maître Assistsant	«A» U.Saida	Examinatrice

Anne 2014-2015

# REMERCIEMENTS

On remercie toutes les personnes ayant contribué à la réalisation de ce travail.

Nous présentons nos remerciements les plus cordiaux en particulier à notre promotrice pour l'honneur qu'elle nous a accordé pour diriger notre projet.  
M<sup>LLE</sup>.AYAT.M

Nos remerciements les plus vifs sont adressés également aux membres du jury en l'occurrence M<sup>me</sup>.Naar.N (présidente de jury), M<sup>me</sup> Boutaleb.N, M<sup>me</sup>.Miloudi.S (examinatrices) pour avoir accepté de juger notre travail.

Nous adressons nos sincères remerciements à notre promo 2eme Année Master LMD chimie organique et techniciens des laboratoires des universités Saida et Oran.



# Dedicace

Je dédie ce modeste travail à :

Ma très chère mère et mon très chère père qui

M'ont donné le courage, l'amour et toutes les

Possibilités pour réussir et terminer mes études

Afin de réaliser mon rêve d'être cadre et de se ma partie.

Mes chers frères et ma sœur Meriem.

Toute la famille bouzid

Et tous mes amis Asmaa Fadhila et Karima à L'ensemble

Des étudiants de master matériaux organiques.

**Melle : Fata**

## Sommaire

Introduction Générale.....	01
----------------------------	----

### Chapitre I : Rappel Bibliographique

I- Introduction.....	03
I-1- Propriétés de polystyrène.....	04
I-2- Les différents types de polystyrène.....	04
II-Applications.....	05
II-1-Isolation thermique.....	05
II-2-Résistance aux chocs.....	05
II-3-Résistance à la compression.....	05
II-4-Imperméabilité / Nettoyabilité.....	06
II-5-Densité - Très faible absorption d'eau.....	06
II-6-Propriété électrostatique.....	06
II-7-Utilisations militaires.....	06
III- La polymérisation cationique des monomères vinyliques.....	06
III-1-Amorçage.....	06
III-1-1-Amorçage par l'acide de Bronsted.....	06
III-1-2-Amorçage par les acides de Lewis.....	08
III-2-Propagation.....	09
III-3-Réaction de terminaison et de transfert.....	09
III-3-1-réaction de transfert.....	09
III-3-1-1-transfert de proton.....	10
III-3-1-2-transfert au monomère.....	10
III-3-1-3-transfert au solvant.....	11
III-3-1-4-Transferts de chaine au contre-ion.....	12
III-3-1-5-Transfert de chaine au polymère.....	12
III-4-Réactions terminaison.....	13
III-4-1-Réactions de terminaison par recombinaison cation-anion.....	13
III-4-2-Réactions de terminaison par décomposition de l'anion.....	13
III-4-3-Réactions ramification.....	13
III-5-Effet du solvant dans l'amorçage cationique.....	14
III-6-Effet de la nature de l'amorceur sur la polymérisation.....	14

III-6-1-Type isobutène.....	14
III-6-2-Type styrène.....	14
IV-Réaction du styrène.....	14
IV-1- Réactivité du styrène avec un électrophile (proton).....	15
IV-1-2- Effet mésomère de styrène.....	15
V-Généralités concernant la polymérisabilité.....	15

## **Chapitre II : Polymérisation de styrène catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup>**

I-Généralités sur la polymérisation cationique.....	21
I-1-La polymérisation cationique des monomères vinyliques.....	21
II-Généralités sur l'argile.....	22
II-1- Couches tétraédriques.....	23
II-2- Couches octaédriques.....	23
II-3-Définition des argiles .....	23
II-4-Structure des argiles .....	23
II-5-Activation des argiles.....	24
III-La Maghnite.....	24
III-1- Caractérisations de la maghnite.....	25
III-1-1-Composition chimique.....	25
III-2-La polymérisation des monomères vinyliques par le maghnite H <sup>+</sup> .....	25
IV-Synthèse de polystyrène catalysées par la Maghnite-H <sup>+</sup> .....	27
IV-1-Introduction.....	27
IV-2-Polymérisation de styrène catalysée par la Maghnite-H <sup>+</sup> .....	27
IV-2-1-Description des expériences.....	27
V-Etude cinétique.....	29
V-1-étude de la variation du rendement au cours du temps.....	29
V-2-effet du solvant sur la polymérisation du styrène.....	30
V-3-Influence du solvant sur le rendement.....	31
V-4-Influence de la température sur le rendement.....	31
V-6-Résultats et discussion.....	31
Conclusion.....	33

### **Chapitre III : caractérisation du polystyrène**

I-Introduction.....	36
I-1-Caractérisation des produits obtenus par la Maghnite-H <sup>+</sup> .....	36
I-2-Identification structurale.....	36
II-Mécanisme probable de la réaction.....	38
II-1-amorçage.....	38
II-2-propagation.....	38
II-3-Transfert de chaine et terminaison.....	39
II-3-1-Transfert de chaine au polymère.....	39
Conclusion.....	40
Conclusion générale.....	43
Partie expérimentale.....	44

## Liste des abréviations.

St	Styrène
Ps	polystyrène
$\alpha$ -Ms	Alpha-méthylstyrène
PSE	polystyrène expansé
PSX	polystyrène extrudé
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	dichlorométhane
Magh H <sup>+</sup>	Maghnite-H <sup>+</sup>
AlCl <sub>3</sub>	chlorure d'aluminium
Al	aluminium
Ti	titane
Zn	Zinc
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	acide sulfurique
HCO <sub>3</sub> Na	hydrogène-carbonate de sodium
IB	isobutylène
CH <sub>3</sub> OH	méthanol
$\epsilon$ -caprolactone	epsilon-caprolactone
RMN <sup>1</sup> H	Résonance magnétique nucléaire du proton
IR	Infrarouge

## Liste des tableaux

Tableau 01 : Thermodynamique de la polymérisabilité des monomères vinyliques à 25°C <sup>a</sup> .....	16
Tableau 02 : Polymérisabilité de différents monomères insaturés selon le type de polymérisation.....	17
Tableau 03: Comparaison de la composition chimique (%) de la bentonite de Maghnia (Algérie) avec celle de Vienne (France) et du Wyoming (USA).....	25
Tableau 04 : conditions expérimentales de la polymérisation du styrène en présence de la Magnait-H <sup>+</sup> (0.23M), à T=18C°, en masse et t=8h.....	28
Tableau 05: variation du rendement en fonction du temps lors de l'expérience E <sub>3</sub> .....	30
Tableau 06: les conditions expérimentales des différents solvants.....	31
Tableau 07: Influence de la température sur le rendement.....	32
Tableau 08 : déplacement chimiques des différents protons présents dans le polystyrène (CDCl <sub>3</sub> ).....	36
Tableau 09 : les principales bandes caractéristiques de polystyrène.....	38



## Liste de figure

Figure1: Formes mésomères du styrène.....	15
Figure 2 : stcucture de la couche tétraédrique et la couche octaédrique.....	22
Figure 3: structure phyllo silicates.....	24
Figure 04: variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur.....	29
Figure05 : la variation du rendement en fonction du temps lors de l'expérience E <sub>3</sub> .....	30
Figure 06 : la variation du rendement en fonction de la température.....	32
Figure 7 : Spectre RMN1H du polystyrène.....	37
Figure 8 : Spectre Infrarouge du polystyrène.....	37

# INTRODUCTION

## INTRODUCTION GENERALE

Le Polystyrène est un polymère de grande diffusion, il trouve son application dans plusieurs domaines, en particulier dans l'industrie des emballages, des plastifiants, des résines, des récipients, les vitres, les diffuseurs de lumière et les équipements électriques...etc.

Cependant, il existe plusieurs qualités de polystyrène, qui sont fabriqués pour des usages spécifiques et divers, nous avons les polystyrènes à usage générale, les polystyrènes résistants à la chaleur, les polystyrènes durcis et enfin les polystyrènes expansés qui sont très répandus comme matériaux d'isolation thermique.

La première fabrication du polystyrène à été faite par Simon en 1839. Mais le mécanisme de formation n'été découvert jusqu'à vingtième siècle [1].

Le polystyrène a d'excellentes propriétés thermiques et électriques qui le rendent très utile comme matériau d'isolation sous sa forme expansée, il connait des applications sans cesse améliorées dans le bâtiment, la construction de caravanes, les installations frigorifiques.

Ainsi, afin de contourner les problèmes rencontrés dans l'industrie, en particulier ceux liés à la toxicité, un nouveau catalyseur acide appelé Maghnite-H<sup>+</sup> a été mis au point. Celui-ci a fait l'objet de plusieurs publications [2,5].

Ainsi, notre travail consiste à étudies l'effet de différents paramètres comme la température, la quantité de catalyseur et l'effet du solvant sur la polymérisation du styrène en utilisant la bentonite de Maghnia activée par une solution d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); et ceci afin d'élucider le mécanisme réactionnel mis en jeu, pour l'introduire dans des éventuelles applications industrielles.

L'objectif de ce travail consiste à réaliser la réaction de polymérisation de styrène initiée par la Maghnite-H<sup>+</sup>.

Ce travail comporte trois chapitres:

**Le premier chapitre:** représente un rappel bibliographique sur les différents travaux déjà réalisés dans le domaine de la polymérisation du styrène.

**Le second chapitre:** est consacré à l'étude cinétique de la polymérisation cationique de styrène catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup>.

**Le troisième chapitre:** la synthèse et la caractérisation du polystyrène par les méthodes suivantes : IR, <sup>1</sup>H RMN.

### **Référence:**

[1]: A. D. 14. Notes Simon. Don Masselin. F5117t. 2, P. 98 Description de Bretteville-sur-laize [1839].

[2]: M. Belbachir, A. Bensaoula; U. S. Patent N° 0069446 A<sub>1</sub> [2003].

[3]: R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir. Polymer 44, 4097-4100 [2003].

[4]: A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir. J. Mol. Sci. 3, 790-800 [2002].

[5]: A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachemaoui, J. Mol. Sci. 4, 572-585 [2003].

# Chapitre I: Rappels bibliographiques

**I- Introduction:**

Le polystyrène est un produit de grande diffusion. Chaque année les Etats-Unis en produisent environ 3,5 millions de tonnes qui sont utilisés comme plastiques et près d'un million de tonne employée comme élastomères. Tous les produits élastomères à base de styrène sont des copolymères ou des mélanges de polymères. Seul un tiers du polystyrène, sous forme plastique, est constitué d'homopolystyrène.

La polymérisation en masse et en solution constitue la principale méthode de production industrielle du polystyrène [1]. Cependant le polymère obtenu est complètement amorphe ( $T_g=85^\circ\text{C}$ ). Ceci est dû à la grande masse des noyaux de benzène, qui ne permet pas un rapprochement des chaînes du polymère, donnant lieu, par conséquent, à une disposition désordonnée de ces chaînes. Il présente une bonne résistance mécanique et une grande stabilité dimensionnelle (1-3% d'élongation). Grâce à ces chaînes encombrées et rigides [2].

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

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

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

Il présente cependant quelques inconvénients: il est attaqué par les UV, l'oxygène et l'ozone à cause de la mobilité de ces hydrogènes benzéniques. Il est fragile et sa résistance au choc est faible à cause de la rigidité de ses chaînes.

Sa résistance au vieillissement est largement améliorée par l'addition de stabilisants. Sa résistance aux solvants est augmentée grâce à l'emploi de fibres de verre ou d'autres agents renforçants. La réaction de copolymérisation permet d'élargir le domaine d'application des produits à base de styrène. On peut citer comme exemple, le SBR (styrène-butadiène rubber) [3] qui est un caoutchouc synthétique, sa production représente plus de 40% de la production mondiale du caoutchouc.

Le PS résistant à la chaleur a des propriétés électriques meilleures que celles du PS à usage général. Cette combinaison de grande résistance à la chaleur et de bonnes propriétés électriques est souvent très utile en particulier pour les coffrets des postes de radio qui peuvent être soumis à des températures relativement élevée. Il peut être aussi utilisé dans la fabrication des carcasses de bobines, les transformateurs de fréquences de radio et dans l'emballage.

Les PS durcis conviennent particulièrement à l'emploi sous forme de feuille, le plus grand débouché étant les garnitures intérieures de réfrigérateurs. Enfin nous avons le PS expansé qui est très répandu comme matériau d'isolation thermique (les halles de dépôts réfrigérés, les voitures de transport réfrigérées et les chambres froides).

La polymérisation du styrène catalysée par les minéraux argileux a été aussi étudiée. Ainsi, Solomon et al [4] ont étudié la polymérisation du styrène catalysée par divers types d'argiles. La kaolinite et l'attapulgite donnent de bons rendements. Ils ont montré que la réaction de polymérisation en présence de Montmorillonite et de Na-attapulgite, fait intervenir simultanément un amorçage radicalaire et cationique. Njopwouo et al [5] ont repris l'étude de Solomon avec la kaolinite (K), l'halloysite (H), et un mélange (kaolin-attapulgite-illite-montmorillonite) (M) traités par l'acide nitrique(1N). Ils ont préparé le polystyrène en présence de 2% d'argile en poids, les réactions ont été effectuées à T=148°C sous reflux à pression atmosphérique pendant 30 mn. Les échantillons de polystyrène obtenus pour différents pourcentages massiques de catalyseur sont caractérisés par le biais de la détermination de leurs viscosités intrinsèques et de leurs masses molaires viscosimétriques moyenne  $M_v$  suivant la relation d'ARRHENUS:

$$K=Ae^{-E/RT}$$

**A:** facteur de fréquence, **E:** Energie d'activation, **T:** température absolue.

### **I-1- Propriétés de polystyrène**

Le polystyrène est l'un des polymères les plus importants aujourd'hui, sa popularité provient du fait qu'il possède beaucoup des bonnes propriétés. [6-9]. Les propriétés physiques du polystyrène dépendent du poids moléculaire et de la présence des additifs.

## **I-2-Les différents types de polystyrène**

Il peut se présenter sous différentes formes [10] :

- Le polystyrène de base appelé PS "cristal" pour son aspect transparent, est une matière dure et cassante, pouvant être colorée.
- Le polystyrène "Choc" caractérisé par l'ajout de plastifiants ou de caoutchouc (butadiène)
- Le polystyrène expansé ou PSE. Ce matériau est surtout connu du grand public sous sa forme expansée (parfois appelée "frigolite"), qui sert à emballer les appareils sensibles aux chocs (électroménagers ou chaîne Hi-Fi, ...). cependant, il peut aussi se présenter sous la forme d'un plastique transparent et dur utilisé pour les boîtes et boîtiers: le PS "cristal". Les propriétés de ces plastiques industriels sont utilisées dans de nombreux domaines d'application.

## **II-1-Applications**

Les principales utilisations du polystyrène dans la vie courante sont:

- les boîtiers de CD en PS cristal
- les couverts et verres en plastique en PS choc
- les emballages alimentaires (comme les pots de yaourt)
- les emballages des appareils fragiles en PSE
- Isolation thermique des bâtiments sous forme expansée ou extrudée

### **II-1-1-Isolation thermique**

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

Froid - Parois en PSE: camions frigorifiques, glaciers, chambres frigorifiques.

### **II-1-2-Résistance aux chocs**

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



### **II-1-3-Résistance à la compression**

Emballage en PSE: barquettes alimentaires de produits frais, caisses marées et cales.

Travaux publics et génie civil - Blocs en PSE: remblayage de routes et autoroutes - Talus - Murs antibruit - Culées de ponts - Protection de conduits enterrés - Pontons.

### **II-1-4-Imperméabilité / Nettoyabilité**

[Alimentaire](#)- emballage (pots de yaourt, crème fraîche, etc.) et vaisselle à usage unique ([gobelets](#), couverts) en PS choc blanc thermoformé- [Hématologie](#) - Matériel en PS cristal (plaque de laboratoire, flacon)

### **II-1-5-Densité - Très faible absorption d'eau**

Ouvrages flottants sur blocs en PSE: pontons - jardins - maisons (Pays-Bas)

[Nautisme](#) - Flotteurs en PSE (balises, ligne d'eau), planches de funboard.

[Logistique](#) - Réduire le poids des emballages (feuille allégée en XPS) de 16 à 1060kg·m<sup>-3</sup>, écart dû à l'addition de divers matériaux comme le béton armé.

### **II-1-6-Propriété électrostatique**

[Médecine](#) - traitement des [hyperkaliémies](#) par [résine échangeuse de cations](#) en polystyrène de sodium ou Kayexalate.

### **II-1-7-Utilisations militaires**

Le polystyrène est un des composants du [napalm](#) moderne (« napalm-B »), où il sert de [gélifiant](#).

Il entre également dans la constitution de la [bombe à hydrogène](#): il maintient en suspension les éléments de la bombe avant son utilisation, et se transforme en plasma au moment de la mise à feu.

## **III- La polymérisation cationique des monomères vinyliques:**

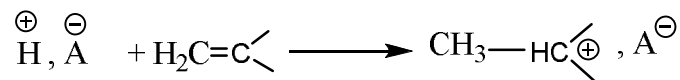
La polymérisation cationique des monomères vinyliques est une réaction en chaîne provoquée par la rupture hétérolitique de la double liaison. Elle comporte généralement trois étapes: amorçage, la propagation et la terminaison.

### **III-1-Amorçage:**

Les amorceurs de la polymérisation cationique sont des accepteurs d'électron. On distingue deux catégories principales d'amorceurs cationique: les acides de Bronsted et les acides Lewis.

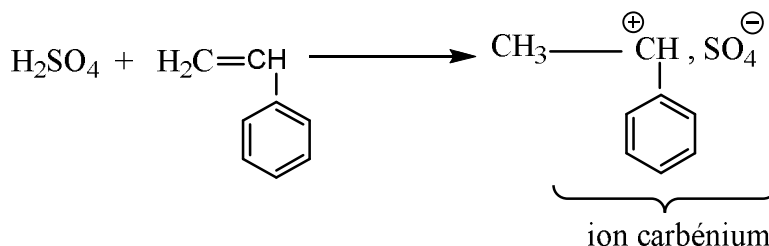
### III-1-1-Amorçage par l'acide de Bronsted:

En polymérisation cationique des monomères vinyliques, le mécanisme d'amorçage se fait par protonation, c'est-à-dire par fixation du proton sur un carbone, et formation d'une paire d'ions renfermant un carbocation appelé ion carbénium:

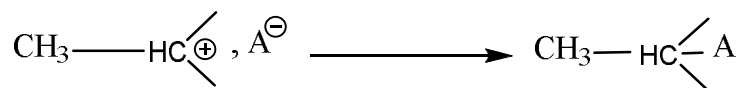


Les acides de Bronsted qui sont des substances génératrices de proton, sont de bons amorceurs de la polymérisation cationique des monomères vinyliques [11], les plus utilisés sont des acides minéraux forts tels que: l'acide sulfurique( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), l'acide perchlorique( $\text{HClO}_4$ ), l'acide phosphorique( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), l'acide trifluorométhane sulfonique (tri flique) ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ), l'acide trifluoro acétique( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) et l'acide fluor sulfonique( $\text{FSO}_3\text{H}$ ).

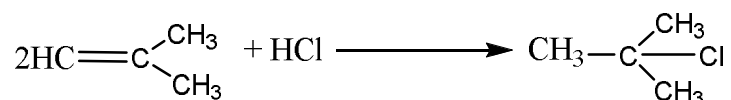
La polymérisation du styrène amorcée par acide sulfurique a été réalisée, et par viron en utilisant l'acide trifluorométhane sulfonique (tri flique)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  comme amorceur en 1992 et 1999 [12,13].



Si l'anion de  $\text{A}^-$  de l'acide ( $\text{AH}$ ) utilisé comme amorceur dans la polymérisation cationique est très nucléophile, comme dans le cas de l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ), et se formera une liaison covalente par collapsus de la paire d'ions qui impliquera l'arrêt de la croissance de la chaîne et ainsi l'arrêt de la polymérisation.



Ainsi la polymérisation cationique d'isobutène amorcée par le chlorure d'hydrogène ne peut pas avoir lieu, et s'arrête à la formation du chlorure de t-butyle.



L'amorçage par les acides de Lewis exige la présence d'un donneur, ce dernier peut être soit portique (générateur de proton) tel que l'eau, l'alcool ou l'acide carboxylique, soit de

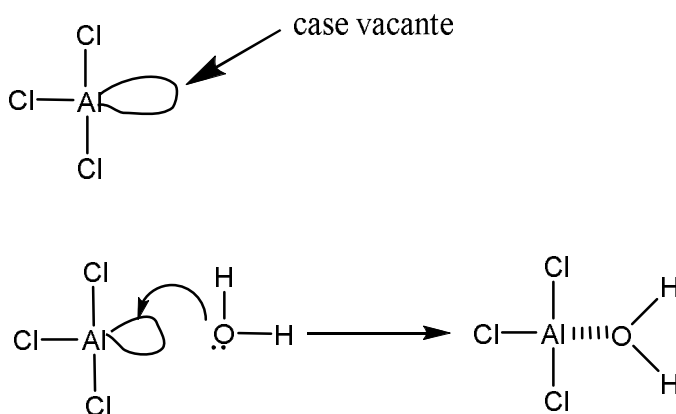
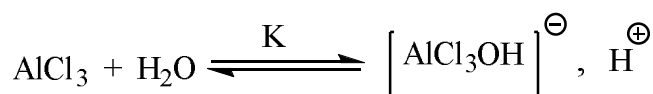
type carbocation (générateur de cation) tel que le chlorure de t-butyle, ou le chlorure de triphenylmethyl.

Le générateur de proton ou de cation est appelé amorceur et l'acide de Lewis est appelé coamorceur [14]. Cependant, l'amorçage de la polymérisation cationique par l'acide chlorhydrique nécessite l'utilisation d'un monomère très nucléophile être réactif, tel que le N-vinyle carbazole qui donne des polymères de masse molaire élevée avec les acides de Bronsted.

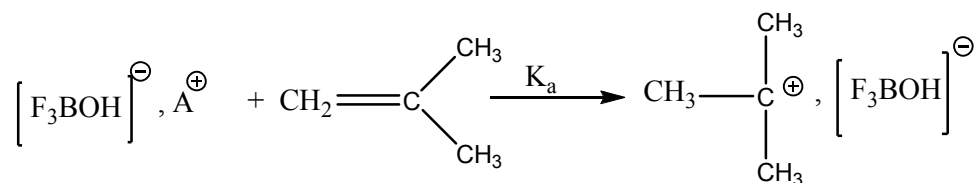
### III-1-2-Amorçage par les acides de Lewis

Les acides de Lewis de type Friedel et Crafts constituent la classe d'amorceurs la plus importante; ce sont des substances, dont l'atome métallique comporte une orbitale atomique vacante, on peut citer:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$ .

Ces amorceurs sont souvent utilisés avec un coamorceur donneur de proton tel que ( $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}\dots$ ). Le complexe formé par la réaction du coamorceur et de l'acide de Lewis est un acide de Bronsted fort [15].



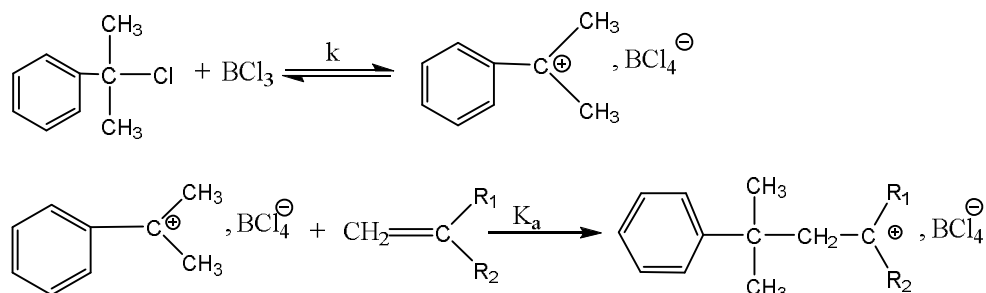
La polymérisation cationique de l'isobutène amorcée par  $\text{F}_3\text{BOH}$  a été réalisée à  $-80^\circ\text{C}$  en présence de l'eau comme coamorceur [16] selon le schéma réactionnel suivant:



Récemment, Kanget ses collaborateurs [17] ont effectué avec succès la polymérisation cationique du styrène en utilisant, comme amorceur, le système  $\text{ROH}/\text{BF}_3\text{OEt}_2$  dans le

dichlorométhane en présence d'une petite quantité d'eau. Cette réaction est qualifiée de vivante et contrôlée et le polymère obtenu est un polymère téléphérique.

Il existe d'autres types de coamorceurs utilisés avec les acides de Lewis et qui génèrent des ions carbéniums, tels que les halogénures d'alkyle ou d'arylalk

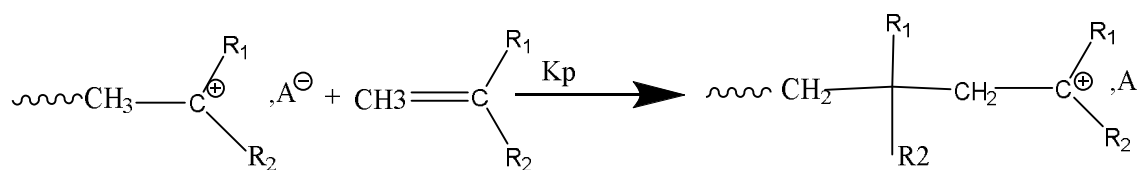


Des résultats intéressants ont été obtenus dans le cas de la polymérisation cationique du chloro-1-butadiène en utilisant  $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{tBuCl}$  ou  $\text{AlEtCl}_2/\text{tBuCl}$  comme système amorceur/coamorceur [18] les polymères obtenus ayant des masses molaires moyennes ( $M_n$ ) élevée (200.000) sont insolubles dans le dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , alors que ceux ayant de faibles masses molaires moyennes  $M_n$ (200.000) sont solubles dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Par ailleurs, Michelet et ses collaborateurs [19] ont réalisé la polymérisation cationique du 2-méthyle propène en amorçant la réaction par le titane ( $\text{TiCl}_4$ ) en présence du 2-isothiocyanate-2, 4,4-tri méthyle pentane (ITP). Le polypropène obtenu possède une fonction isothiocyanate à l'extrémité.

### III-2-Propagation

La réaction de propagation est une addition électrophile sur la double liaison polymérisable qui fait intervenir en premier lieu sa coordination avec le carbocation formé et qui peut être représenté comme suit:



Des mesures de la constante de réaction de propagation ont été effectuées par Peter et ses collaborateurs [20] en étudiant la polymérisation cationique de plusieurs monomères vinyliques, tels que, le styrène, l'indène, le phényl éther et le 2-chloro éthyl vinyl éther, en utilisant comme système d'amorçage le  $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}+\text{SbF}_6^-$  dans le nitro benzène à  $25^\circ\text{C}$ . Ces auteurs ont constaté que les espèces formées lors de la réaction de propagation sont des ions carbénium solvates non complexes.

### III-3-Réaction de terminaison et de transfert

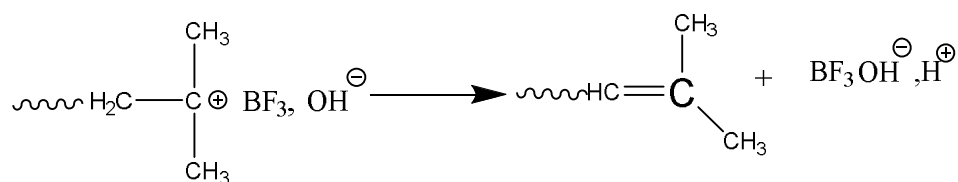
#### III-3-1-réaction de transfert

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

La polymérisation cationique du styrène et ses dérivés (p-chloro styrène, p-méthyle styrène, p-méthoxy styrène), amorcée par l'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$ , ou l'acide trifluorométhanesulfonique (triflique)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  dans des solvants polaires tel que  $(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl})$  ou dans des solvants non polaires comme le  $(n\text{-Bu}_4\text{NSO}_3\text{CF}_3)$ , a donné lieu à des dimères linéaires insaturés avec un rendement de 80 à 90%. Par contre, en absence de sel, des polymères sont formés avec un degré de polymérisation élevée [21]. Ces réactions sont caractéristiques d'un transfert de proton. On distingue trois types de réactions de transfert: transfert spontané, transfert au monomère, transfert au solvant.

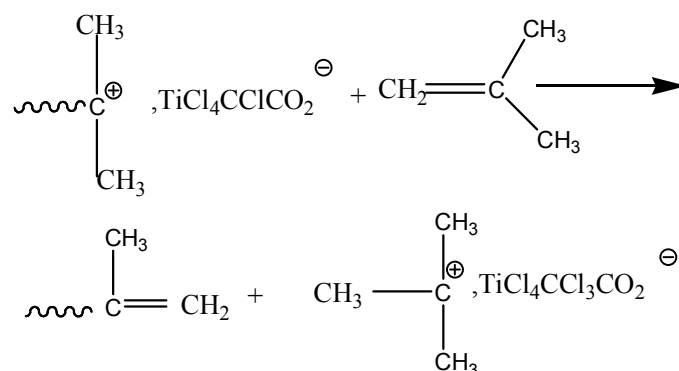
#### III-3-1-1-transfert de proton

Ces réactions de transfert conduisent à la formation d'une double liaison comme dans le cas de la polymérisation de l'isobutène qui est expliquée thermodynamiquement comme étant une réaction de transfert spontané. D'un point de vue cinétique, il s'agit d'une réaction « pseudo-unimoléculaire » [22].

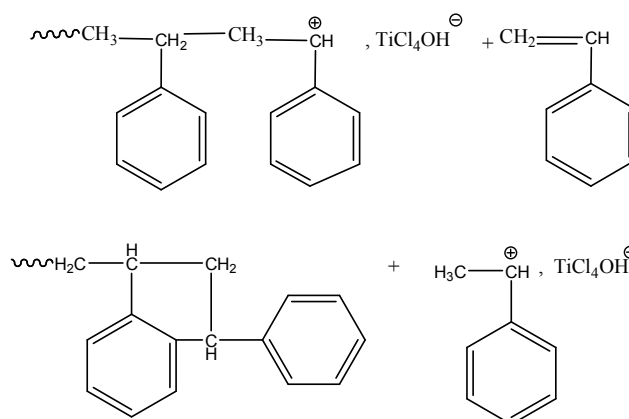


#### III-3-1-2-transfert au monomère

Dans la polymérisation de l'isobutène par exemple, la présence de la double liaison terminale explique le transfert au monomère selon le schéma suivant [23] :



Dans le cas des monomères aromatique, il n'y a pas de formation de double liaison mais le transfert au monomère s'explique par une réaction de cyclisation à l'extrémité de la chaîne polymère.

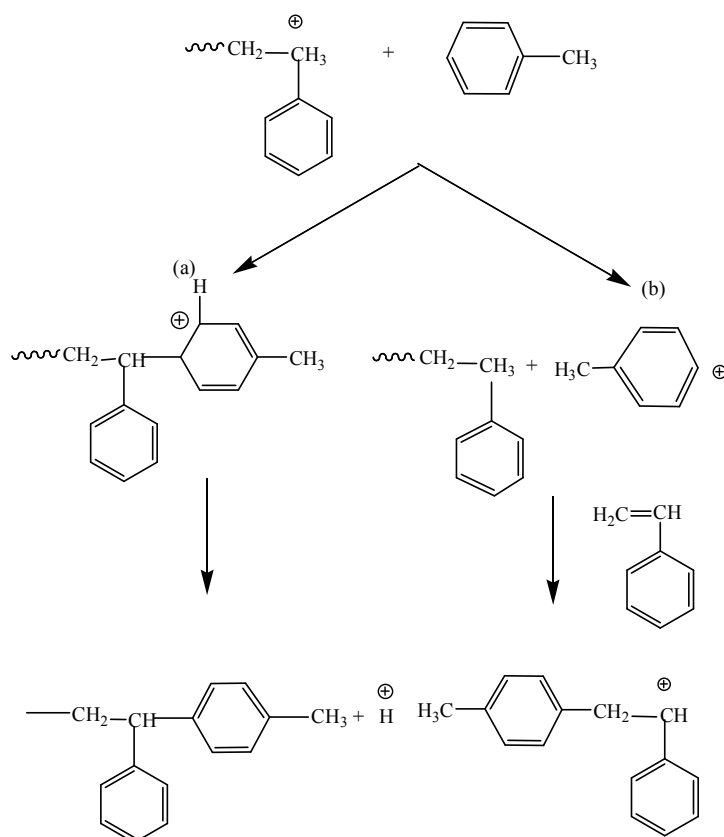


### III-3-1-3-transfert au solvant

La polymérisation cationique amorcée par des complexes acides forts dans des solvants aromatiques conduit à un abaissement des masses molaires des polymères obtenus, ceci est dû aux réactions de transfert au solvant [24-25]. Dans le cas de la polymérisation du styrène dans le toluène, on distingue deux cas:

**1er cas:** fixation du solvant sur la chaîne polymère et expulsion d'un proton (schéma a).

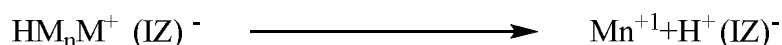
**2ème cas:** fixation d'un ion hydruure du solvant sur la chaîne polymère et amorçage du monomère par le nouveau cation formé (schéma b).



Certaines réactions de transfert conduisent à des réseaux tridimensionnels, comme dans le cas de la polymérisation cationique 1,3 penta diène amorcée par  $\text{AlCl}_3$  dans le pentane qui conduit à un gel [26], ceci est dû aux réactions entre le centre actif et la double liaison de la chaîne polymère en croissance. Récemment bennevault-celton et ses collaborateurs ont pu éliminer la formation de ces réseaux tridimensionnels en amorçant la polymérisation par  $\text{AlCl}_3$  en présence du tri-p-totylamine. [27-29]

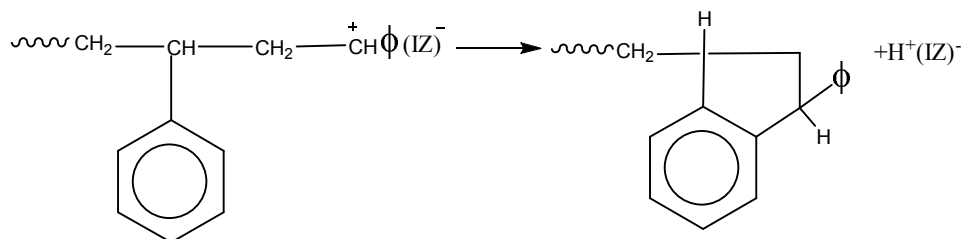
### III-3-1-4-Transferts de chaîne au contre-ion:

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



### III-3-1-5-Transfert de chaîne au polymère:

Transfert par attaque électrophile intramoléculaire du carbocation en croissance sur un noyau aromatique avec formation d'un cycle pentaatomique et régénération du complexe amorceur-coamorceur [30-31].



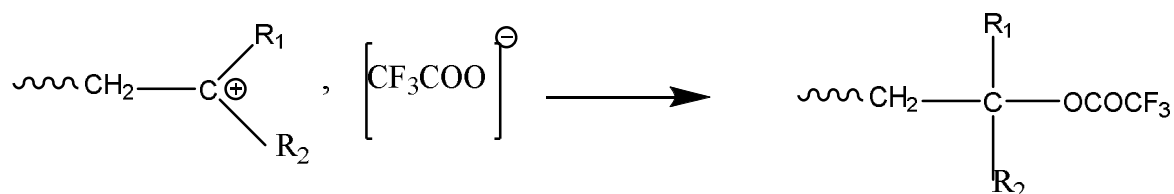
Il s'agit d'une cyclique de Friedel-Crafts, ce type de transfert de chaîne n'intervient que dans le cas de la polymérisation des monomères aromatiques tels que le styrène.

#### II-4-Réactions de terminaison

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

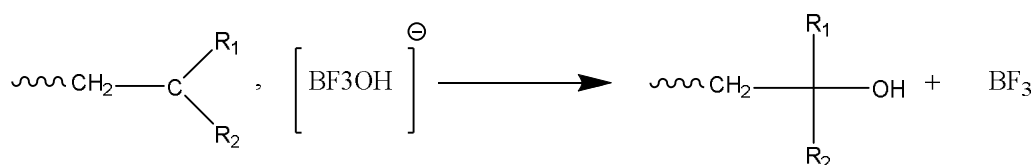
##### III-4-1-Réactions de terminaison par recombinaison cation-anion

Dans la polymérisation du styrène, la réaction de terminaison se fait par recombinaison de centre-ion issu de l'amorceur, comme le montre l'exemple suivant [32] :



##### III-4-2-Réactions de terminaison par décomposition de l'anion

C'est le cas d'anions complexes à l'exemple de  $[BF_3OH]^-$  qui se décompose en  $BF_3$  et  $OH^-$ . L'anion  $OH^-$  se recombine à l'anion carbénium pour provoquer la terminaison.



##### III-4-3-Réactions de ramification

La présence, dans certains cas, de ramifications dans les polymères obtenus au cours d'une réaction de polymérisation cationique peut être due soit :

- à une réaction de chaîne croissante avec une extrémité terminale non saturée
- à une réaction d'alcoylation d'un noyau aromatique comme dans le cas du transfert au solvant.
- au transfert d'un ion hydrure d'une molécule de polymère déjà fermée [33].



### III-5-Effet du solvant dans l'amorçage cationique:

Les solvants utilisés dans les réactions de polymérisation cationique des monomères vinyliques doivent être stables en présence de l'acide utilisé comme amorceur. Ce sont souvent des solvants halogénés ou des hydrocarbures. Le solvant influence sensiblement l'amorçage cationique, en facilitant la séparation des charges entre les ions. La vitesse de polymérisation croît quand la constante diélectrique du solvant augmente, par suite d'effets de solvation.

La nature du solvant joue un rôle dans les phénomènes d'association des molécules d'amorceurs entre elles ou avec le monomère: c'est le cas par exemple, la polymérisation de l'isobutène par le chlorure d'aluminium, en solution dans le pentane. Kennedy et Thomas [34] ont pu montrer que 4% du chlorure d'aluminium amorce les chaînes formées, alors que la conversion est très faible, et qu'il est probable que le reste de l'amorceur est inactif par suite d'une association avec le solvant.

### III-6-Effet de la nature de l'amorceur sur la polymérisation:

L'influence de la nature de l'amorceur sur la vitesse et sur le degré de la polymérisation varie suivant les monomères utilisés. Ces derniers peuvent être classés en deux types [35,36]:

#### III-6-1-Type isobutène

Les amorceurs les plus acides donnent les plus grandes vitesses et les degrés de polymérisation les plus élevés. Dans le cas où l'eau est le coamorceur, la réactivité de l'amorceur décroît dans l'ordre suivant:



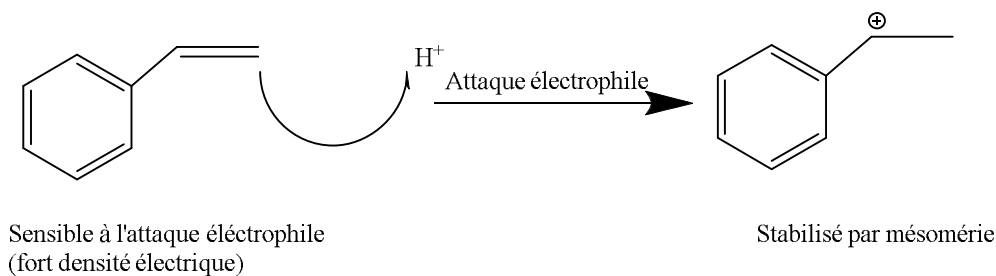
#### III-6-2-Type styrène

La vitesse de polymérisation est plus grande quand les amorceurs utilisés sont des acides forts. L'amorceur est plus aisé et la terminaison se fait moins facilement, les polymères obtenus, dans ce cas, ont de faibles masses molaires.

### IV-Réaction du styrène

Le styrène réagit aussi bien avec les acides (protons ou acides de Lewis), qu'avec des nucléophiles (amidure de sodium, organomagnésien ou organolithien...), qu'avec des

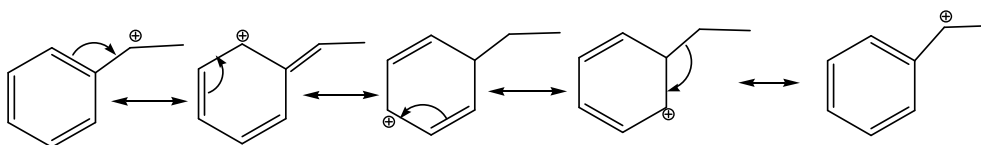
radicaux. Les intermédiaires sont stabilisés par mésomérie (présence du noyau aromatique, inerte dans les conditions de réaction utilisées [37]).



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

##### IV-1-2- Effet mésomère de styrène [37].

Le carbocation formé est en effet stabilisé par mésomérie (Figure1), d'où sa stabilité et donc sa «facilité» à le former (énergie d'activation abaissée):



**Figure1:** Formes mésomères du styrène

#### V-Généralités concernant la polymérisabilité

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

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

Le tableau N°1 représente la gamme très étendue des valeurs de  $\Delta H$  et de  $\Delta S$  pour différents monomères vinyliques.

**Tableau N° 1:** Thermodynamique de la polymérisabilité des monomères vinyliques à 25°C<sup>a</sup> [38-39] :

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

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

**b:**  $\Delta S$  pour la conversion du monomère à l'état gazeux en polymère cristallin.

D'un point de vue thermodynamique, la polymérisation des monomères vinyliques est favorable dans tous les cas, puisque  $\Delta G$  est toujours négatif. Ainsi bien qu'il existe un très grand nombre de monomères vinyliques dont la polymérisation est thermodynamiquement possible, des conditions expérimentales très spécifiques doivent souvent être réunies pour que la cinétique soit compatible avec la réalisation d'une polymérisation donnée, le tableau N°2 représente la polymérisabilité de différents monomères insaturés par divers types d'amorçage (radicalaire, anionique ou cationique)

**Tableau N°2:** Polymérisabilité de différents monomères insaturés selon le type de polymérisation.

Monomères	Type d'amorçage		
	Radicalaire	Cationique	Anionique
Ethylène	+	-	+
1-Alkl oléfines	-	+	-
$\alpha$ .1-Dialkyl oléfines	-	+	-
1.3- Diènes	+	+	+
Styrène, $\alpha$ - méthylstyrène	+	+	+
oléfines halogénées	+	-	-
esters vinyliques	+	-	-
acrylates, méthacrylates	+	-	+
acrylonitrile, méthacrylonitrile	+	-	+
acrylamide, méthacrylamide	+	-	+
éthers vinyliques	-	+	-
N-vinyl carbazole	+	+	-
N-vinyl pyrrolidone	+	+	-
Aldéhydes, cétones	-	+	+

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

Des substituants électrodonneurs tels que les alcoyle, alkyle, alcényle et phényle augmentent la densité électronique de la double liaison carbone-carbone, favorisant ainsi son attaque par l'espèce cationique [40-43].



Les substituants électro attracteurs, tels que les groupes nitrile et carbonyle (aldéhyde, cétone, acide ou ester), facilitent l'attaque des espèces anioniques grâce à la diminution de la densité électronique de la double liaison, et stabilisent par résonance l'espèce anionique propagent [44-48].



**Références Bibliographiques**

- [1]: Moore. E. R. E. D « styrènes polymers » pp 1-246 in « Encyclopedia of Polymère Science and Menges».Eds Wiley. Interscience. New York [1989].
- [2]: Ouis Nora SfuZessery, Technique de l'ingenieur plastique A3340 [1989].
- [3]: W. M. SALTMAN in « Encyclopedia of science and Technology, Wiley New York »vol.2, p.701[1965].
- [4]: D. H. Solomon et M.J.Rosser; Manuscrip [1965].
- [5]: D. Njopwouo, G.Roques and R.Wardji, clay Miner, 22, 145 [1987].
- [6]: D. W .Van Krevelen, Properties of polymers, Ed. Elsevier New York [1990].
- [7]: J. Brandrup, E. H. Immergut. Polymer Handbook, 3d ed. Wiley Interscience, New York [1989].
- [8]: J. E. Mark, Physical Properties of Polymers Handbook. Ed AIP Press, Woodbury, New York [1996].
- [9]: R. F. Boyer, In Encyclopaedia of Polymer Science and Technology, Ed by H. F. Mark, et al. John Wiley and Sons, New York, vol. 13 [1970].
- [10]: Guide to Plastics, by the Editor of Modern Plastics Encyclopedia, McGram Hill, Inc. New York [1970].
- [11] : J. Dunn, Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Publisher, Inc., Weinhein, Synthetic Rubber. 23, p: 297 [1993].
- [12]: J. PVairon, A. Rives, C. Bunel. "Direct observation and stability of active species in cationic polymerization: a reexamination of the polymerization of styrene initiated by triflic acid" (Int Symp Cationic Polym. Relat Ionic Processes, 10th, 1991). Makromol Chem Macromol Symp, 60:97–105 [1992].
- [13]: J. PVairon, B. Charleux, M. Moreau. Stopped-flow technique and cationic polymerization kinetics. Ionic polymerizations and related processes of NATO science series E. vol. 359. Dordecht: Kluwer;177–204 [1999].
- [14]: J. P. Kennedy and E. Marechal, « Carbocationic Polymerization, »Wiley-Inerscience,New York [1982].
- [15]: S. Loykulant, M. Yamashiro, A. Hirao, Macromol. Chem. Phys., 202, 1791-1798 [2001].
- [16]: G. Suvet, P. Sigwalt. Carbocationic Polymerization: General aspects and initiation in (2.1), p579.
- [17]: N. Kang, J. C.Leroux, Polymer. 45, p:8967 [2004].

- [18]: F. Harzallah, M. Tardi, A. Polton, P. Sigwalt. *European Polymer Journal*, Volume 20, Issue 2, Pages 163-170 [1984].
- [19]: C. D. Michallet, C. Bosso et C. Hervi (Réaction modelé de coamorçage en polymérisation cationique). *Polym. J*, 30, p: 79- 91 [1994].
- [20]: H. Peter, H. Sarkis, *European Polymer Journal*, Volume 26, Issue10, P: 1113-1120 [1990].
- [21]: M. Hiza, M. Hasegawa, T. Higashimura. Cationic oligomerization of chlorostyrenes and p-methoxystyrene: Selective dimerization of styrene derivatives by oxoacids. *Polym J*; 12(6):379–85 [1980].
- [22]: P. H. Plesch, *Ricerca Scientifica*, 25, 140. Suppl [1954].
- [23]: P. H. Plesch, *J. Chem. Soc.* p: 3355 [1952].
- [24]: C. M. Fontana, R. J. Herold, E. J. Kinney et R. C. Miller, *Ind. Eng. Chem* 44, p : 2955 [1952].
- [25]: P. H. Plesch, *J. Chem. Soc.* p: 1659 [1953].
- [26]: M. Delfour, V. Bennevault-Celton, H. Cheradame, F. Mercier, N. Barre *Macromolecules*. 36, p: 991–8 [2003].
- [27]: V. A. Rozentsvet, V. G. Kozlov. *J. Appl. Polym Sci Appl Polym Symp*.51, p: 183–93 [1992].
- [28]: F. Duchemin, V. Bennevault-Celton, H. Cheradame, C. Mérienne, A. Macedo. *Macromolecules*. 31 p:7627–35 [1998].
- [29]: V. Bennevault-Celton, N. Badi, H. Cheradame. *European.Polymer. Journal*. 45, p: 837-845 [2009].
- [30]: K. Hattata, T. Kitayama, and H. Yurki, *Polym. Bull.*, 2, 15 [1980].
- [31]: J.M Rooney , *J. Polym. Sci. Symp.*, 56,47 [1976].
- [32]: M. J. Hayes et D. C. Pepper, *Proc. Roy. Soc* [1961].
- [33]: G. F. Price, dans *techniques of polymers caractérisation*, édité par P. W. Allen, Butterworths, Londres [1959].
- [34]: J. P. Kennedy, R. M.Thomas, *J. Polym. Sci*. 46, p: 233 [1960].
- [35]: Y. Imanishi, T. Higashimura et S. Okamura, *Kobunshi Kagaku*, 18, p : 333 [1961].
- [36]: D. C. Pepper, *Proc. Chem. Soc.* p: 460 [1961].
- [37]: Klubprepa-extrait-3729.pdf
- [38]: H. Sawada, « *Thermodynamics of Polymerisation*, » Chaps.1, 2, 5, Marcel Dekker, New York [1976].

- [39]: J. and E.H.Immergut, Brandrup, Eds. (With W.Mc Dowell), « Polymer Hand Book, »Wiley-Interscience, New York [1989].
- [40]: T.Higashimura, Imanishi, and S. Okamura, Chem. High Polymer (Tokyo), 18, 333 [1961].
- [41]: j. P., Macromol, Kennedy, Chem. Macromol. Symp. 32, 119 [1990].
- [42]: j. P., S. Y. Huang, Kennedy, and S.C.Feinberg, j. Polym. Sci. Polym. Chem.Ed, 15, 2801, 2869 [1977].
- [43]: G. and P. Sigwalt, Sauvert « Carbocationic polymérisation : Général Aspects and Initiation,» Chap. 39 in « Comprehensive Polymer Science, » vol. 3, G.C.Eastmond, A. Ledwich, S. Rosso, and P. Sigwalt, Eds. Press, Oxford [1989].
- [44]: S. Anionic Polymérisation of Olefins, Bywater, Chap. 1 in «Comprehensive Chemical Kinetics, » Vol. 15«Non-radicalPolymérisation,» C. H. Bamford and C. F. H Tipper Eds., Elsevier, New york [1976].
- [45]: D. H, Richards, «Anionic Polumzation, » Chap. 1 in «Developments in Polymerization»R.N.Haward Ed. Applied Science Pubishers, Essex, U. K.[1979].
- [46]: M. Morton « Anionic Polymerization: Principales and Practice, »Academic press, New York [1983].
- [47]: S. Bwater, « Anionic Polymerization, PP. 1-43 in « Enccllopedia of polymer Science and Enginnering, » Vol.2, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and Menges, Eds., Wiley-interscience,New York [1985].
- [48]: R. N. Youg, R. p. Quirk, and L. J. Fetters, Adv. Poly. Sci., 56, 1 [1984].

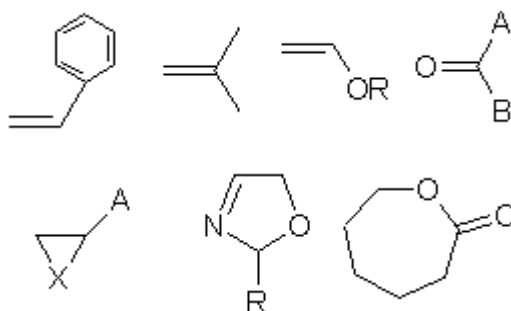
# Chapitre II:

## L'étude cinétique du polystyrène



### I-Généralités sur la polymérisation cationique:

La polymérisation cationique est un type de polymérisation en chaîne dans laquelle le centre actif est de nature cationique (ions libres, liaison polarisée ou paire d'ions). Elle est constituée de l'amorçage, la propagation, éventuellement de transfert et de terminaison. Les monomères concernés sont ceux qui possèdent des groupements électro-donneurs. Des exemples de monomères polymérisables par polymérisation cationique. A, B et R sont des groupes quelconques. Les hétérocycles comportant X: un oxygène, un soufre ou groupement ester peuvent également être utilisés.

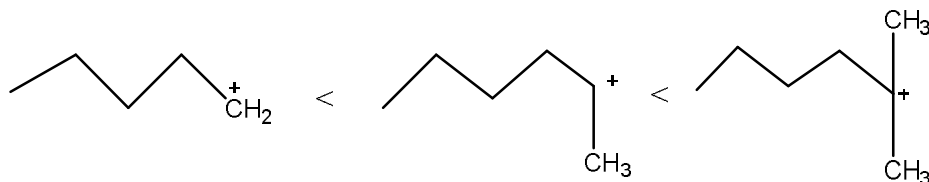


#### I-1-La polymérisation cationique des monomères vinyliques:

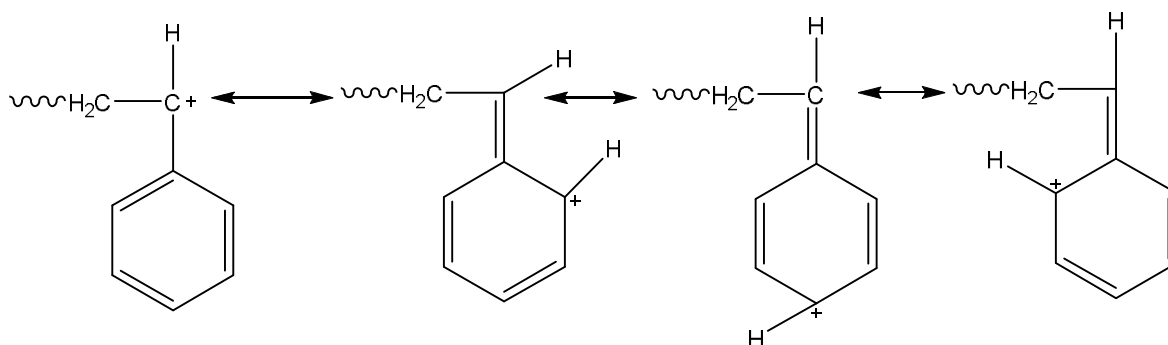
La polymérisation cationique est amorcée généralement par des composés acides à l'électrophiles et se déroule dans le cas des monomères vinyliques, par ouverture de la double liaison conduisant à la formation de carbocations porteurs de la chaîne cinétique.

La polymérisation d'un monomère vinylique dépend de manière significative de la nature des substituant portés par la double liaison. En effet, la présence de groupements électro donneurs augmente la densité électronique de la double liaison et donc son affinité protonique ou cationique de ce fait il en résulte, une augmentation de la vitesse globale de la réaction et par voie de conséquence une augmentation de la masse moléculaire du polymère formé.

D'autre part, les substituant électro donneur stabilisent l'espace propagatrice par délocalisation de la charge sur l'atome de carbone en  $\alpha$ , ce qui explique l'ordre de stabilité des ions carbénium aliphatiques [1]



De la même manière, un groupement vinyle stabilise les ions carbénium par effet mésomère:



## II-Généralités sur l'argile:

Les argiles sont parmi les composés terrestres les plus abondants, les plus poreux et les moins nocifs. Du fait de son exploitation peu coûteuse et de ses propriétés physico-chimiques intéressantes, les argiles trouvent leur application dans plusieurs domaines:

Elles sont employées comme matériaux céramiques, boues de forages dans la recherche pétrolière, terres décolorantes dans l'industrie de matière grasse [2], additifs dans les détergents, les peintures et de la pharmacie et en agriculture pour l'amendement des sols. Elles sont également comme catalyseur de nombreuses réactions chimiques, après activation par des acides [3-6]. Ou modification par pontage à l'aluminium Al et le titane Ti [7-8] ou échangé ionique au zinc  $Zn^{+2}$  et  $Cr^{+3}$  [9].

Elles peuvent aussi être utilisées comme support pour la catalyse de nombreuses réactions chimiques [10-12]. Les argiles sont des aluminosilicates à structure feuilletée (ou lamellaire) constituées par l'empilement de couches tétraédriques et de couches octaédriques. (Figure 2).

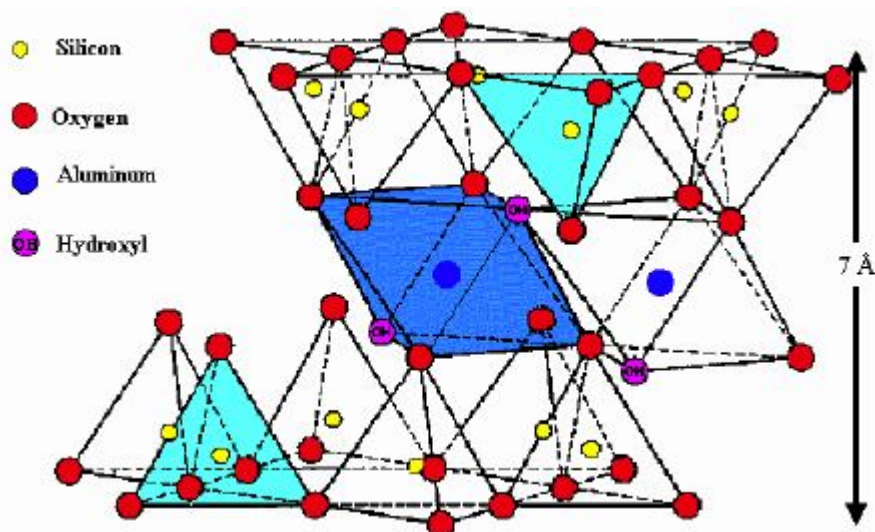


Figure 2 : structure de la couche tétraédrique et la couche octaédrique

### II-1- Couches tétraédriques

Sont constituées par un enchaînement de tétraèdres dont les centres sont occupés par des ions de silicium et les sommets par des oxygènes, et par des atomes de  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , et  $\text{Fe}^{3+}$

### II-2- Couches octaédriques

Elle est constituée par un enchaînement octaédrique, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles, les centres sont occupés par les atomes  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ .

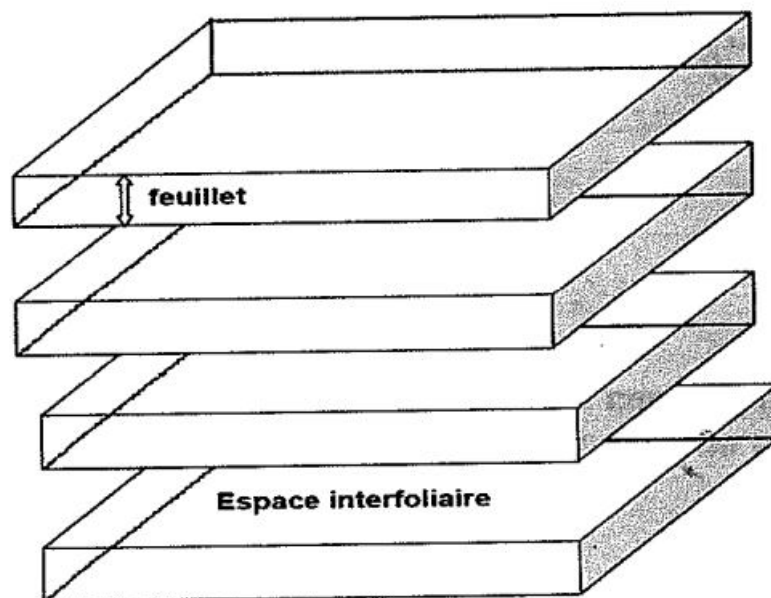
### II-3-Définition des argiles

Les argiles sont des composés minéraux fins. Le terme argile trouve son origine dans le mot grec argilo, ce dernier signifie blanc. Selon G.Millot [13], les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage [14]. Ces minéraux sont des silicates d'alumines, formés d'un empilement de feuillets, d'où leur appellation de phyllies ou d'agrégats fibreux dont la dimension moyenne est de  $2\mu\text{m}$  [15]. La recherche des propriétés texturales à celles des zéolithes orienté leurs préoccupations vers l'emploi des argiles par exemple la catalyse. La présence des charges électriques sur la surface et aussi l'échange des cations interfoliaires sont les principaux éléments de l'hydratation et le gonflement.

### II-4-Structure des argiles

Les argiles sont des aluminosilicates à structure phylliteuses bidimensionnelle [16], ou fibreuse monodimensionnelle la plupart de ces minéraux faite partie du type des phyllosilicates, donne la formule  $(\text{SiO}_4 \dots \text{Al}_2\text{O}_3 \dots n\text{H}_2\text{O})$ .

La structure des argiles est en feuillet et chaque feuillet est constitué par une couche et chaque couche est formée par l'empilement de plans d'anions et de cation associer des études montrent que ces couches ne sont que des chaines tétraédrique et octaédrique [17], par ailleurs les études en montres aussi qu'il existe un espace entre les feuilles s'appelle un espace interfolierai ou un espace interlamellaire (figure3).



**Figure 3:** structure phyllo silicates

### II-5-Activation des argiles:

L'activation de l'argile du maghnia se fait par un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'absorption des argiles en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (attaque acide). La bentonite de Maghnite- $H^+$  est activée par: une solution d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) pour donner la Maghnite- $H^+$  à une concentration de 0,25M [18].

### III-La Maghnite:

C'est une bentonite extraite de la région de lalla Maghnia (Hammam bouhrara), commercialisée par la société BENTAL (ENOF) et dont pour les propriétés catalytiques ont été étudiées par l'équipe du laboratoire de chimie des polymères de l'université d'Oron. Plusieurs brevets et publication Internationales ont été réalisés.

Le premier brevet [18] a démontré l'originalité de l'argile de Maghnia par rapport à celles du Wyoming (Fort Benton, Texas) et de Montmorillon (Vienne, France). C'est ce que qu'il lui a valu son de Maghnite.

Les argiles algériennes n'y sont même pas mentionnées. C'est ce qu'explique qu'aucune étude comparative n'a été faite jusqu'à ce jour, de ces bentonites avec celles de Maghnia. La Maghnite contient une grande proportion de  $SiO_2$  par rapport à celle du Wyoming (+11,9%) et de vienne (+19,35%), quand elle est traitée par  $H_2SO_4$  cette différence devient encore plus grand : 14,66%, pour la bentonite du Wyoming et 21,66%, pour celle de vienne. Cependant, la concentration en  $Al_2O_3$  est plus faible dans la Maghnite (-5,60%) par rapport à celle du Wyoming et de -5,49% à celle de vienne. Quand elle est traitée, cette différence augmente respectivement de -6,24% et de -6,13%. Ces différent de composition

élémentaires, ont, sûrement, une grande incidence quand aux propriétés chimiques et physico-chimiques de ce matériau [18].

### III-1- Caractérisations de la maghnite:

#### III-1-1-Composition chimique

Les compositions chimiques de la Maghnite prétraitée et de la Maghnite H<sup>+</sup> (traitée avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M) sont portées dans le tableau 03

**Tableau 03:** Comparaison de la composition chimique (%) de la bentonite de Maghnia (Algérie) avec celle de Vienne (France) et du Wyoming (USA).

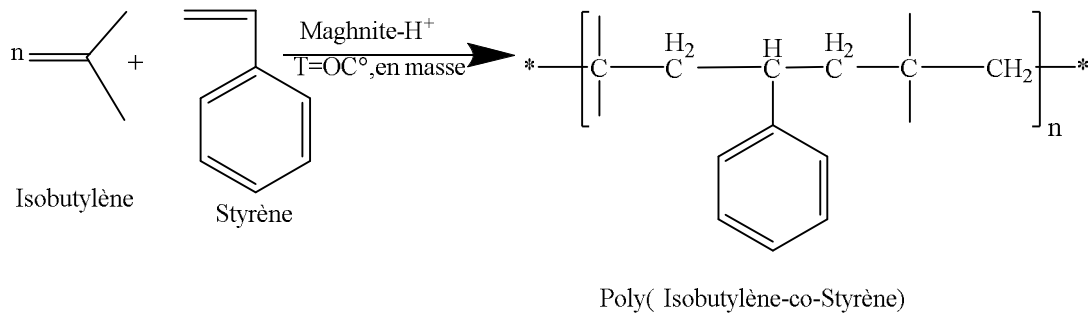
	Vienne 1	Wyoming2	Maghnia prétraitée	Maghnia traitée
SiO <sub>2</sub>	50,04	57,49	69,39	71,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,16	20,27	14,67	14,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,68	2,92	1,16	0,71
FeO		0,19		
CaO	1,46	0,23	0,30	0,28
MgO	0,23	3,13	1,07	0,80
K <sub>2</sub> O	1,17	0,28	0,79	0,77
Na <sub>2</sub> O	tr.	1,32	0,50	0,21
TiO <sub>2</sub>		0,12	0,16	0,15
SO <sub>3</sub>			0,91	0,34
As			0,05	0,01

Après que la Maghnite est été activée par l'acide Sulfurique (0.25M), pour vérifier son appartenance à la famille des argiles montmorillonitiques plusieurs chercheurs ont étudié son analyse avant et après traitement par plusieurs méthodes comme: Diffraction des rayons X(DRX) [18]

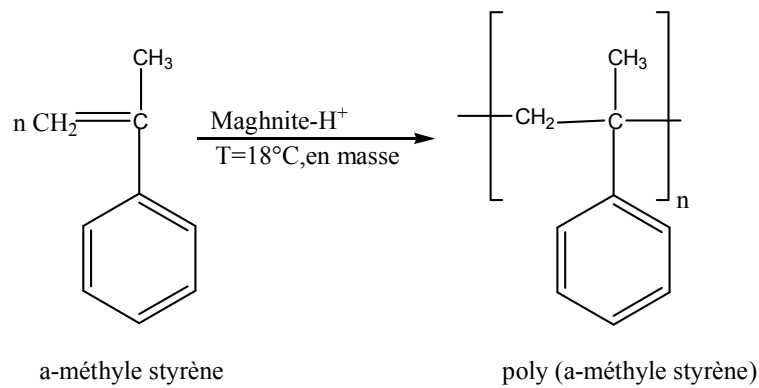
#### III-2-La polymérisation des monomères vinyliques par la Maghnite H<sup>+</sup>:

D'autres polymères ont été synthétisés au niveau du laboratoire de chimie des polymères d'Oran (LCP) par M. Belbachir et Col [18], En utilisant la Maghnite-H<sup>+</sup> activée par l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0.25M comme catalyseur, ils ont effectué la polymérisation de plusieurs monomères hétérocycliques et vinyliques, parmi ces polymères nous citons les exemples suivants:

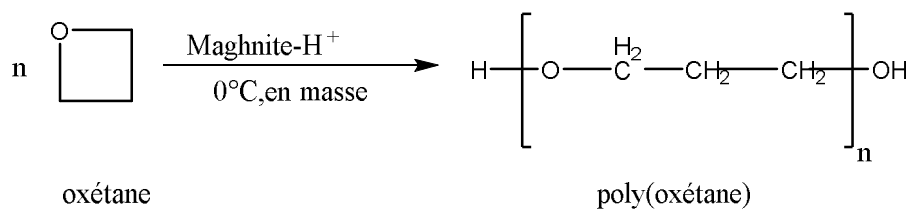
La copolymérisation de l'isobutylène avec le styrène [19].



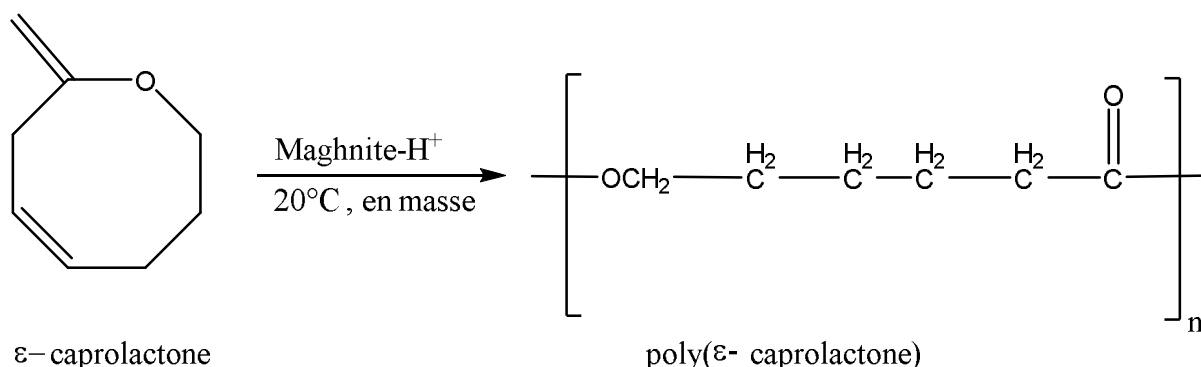
La polymérisation de l' $\alpha$ -méthyle styrène [20].



La polymérisation de l'oxétane [21].



La polymérisation de  $\epsilon$ -caprolactone [22].



#### IV-Synthèse de polystyrène catalysées par la Magnite- $\text{H}^+$ :

##### IV-1-Introduction:

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la polymérisation cationique de styrène catalysé par la Magnite  $\text{H}^+$ , argile de type montmorillonitique.

Afin de connaître le type et la structure de la Magnite, Belbachir et col [19], Haous et col. [23] l'ont étudié en utilisant différentes techniques d'analyses telles que la résonance magnétique nucléaire du solide (RMN<sup>27</sup>Al et<sup>29</sup> Si), la diffraction X(XRD), l'analyse microscopique électronique à transition(le TEM). Ils ont aboutis aux résultats suivant :

La Magnite appartient à la famille des argiles montmorillonitiques.

La Magnite est de structure lamellaire, formée de silicates et d'aluminosilicates, prouvée par la RMN<sup>27</sup> Al <sup>29</sup>Si.

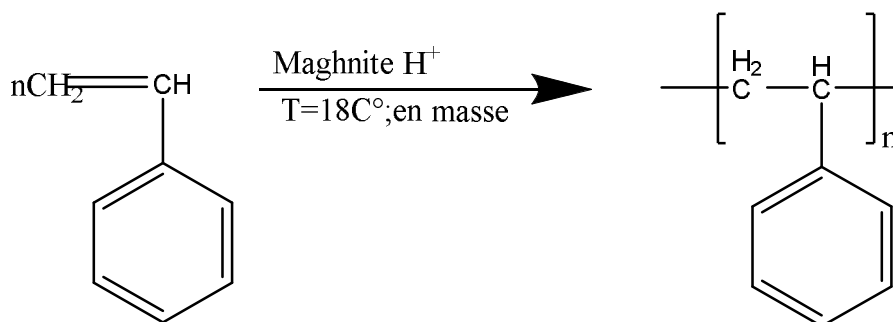
La surface spécifique de la Magnite est de 48.40m<sup>2</sup> /g.

La surface spécifique de la Magnite-  $\text{H}^+$  est de 196.19m<sup>2</sup>/g.

##### IV-2-Polymérisation de styrène catalysée par la Magnite- $\text{H}^+$ :

###### IV-2-1-Description des expériences :

Nous avons effectués la polymérisation du styrène catalysé par la Magnite  $\text{H}^+$  activée par l'acide sulfurique( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), selon la réaction :



Dans le but de trouver les conditions opératoires optimales, nous avons effectué une série d'expériences dans lesquelles, nous avons fait varier la proportion du catalyseur par rapport au monomère.

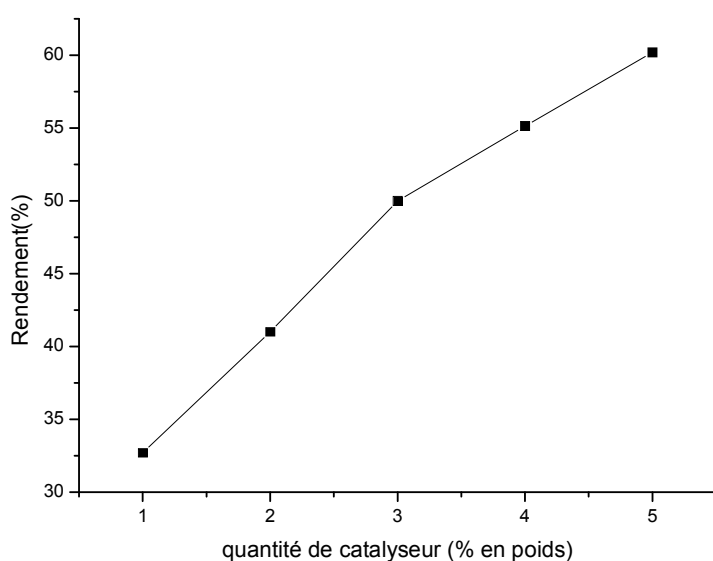
Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau 04 :

**Tableau 04** : conditions expérimentales de la polymérisation du styrène en présence de la Magnait-H<sup>+</sup> (0.23M), à T=18C°, en masse et t=8h.

Expérience	Masse de monomère (g)	Quantité de catalyseur (g)	Rendement (%)
E1	2	1	32.7
E2	2	2	41
E3	2	3	50
E4	2	4	55.13
E5	2	5	60.2

Pourcentages de catalyseur ont été choisis au dessous de 3% après une série d'expériences allant de 1% jusqu'à 5% en poids de la Maghnite

On a constaté qu'au-delà de la valeur de 3% toutes les réactions ont été extrêmement exothermiques, et le polymère obtenu présente une couleur marron foncé.



**Figure 04**: variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur.



On note que le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de Maghnite- $H^+$ , cela est expliqué par l'augmentation du nombre de centres actifs. ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Bensaada [24]

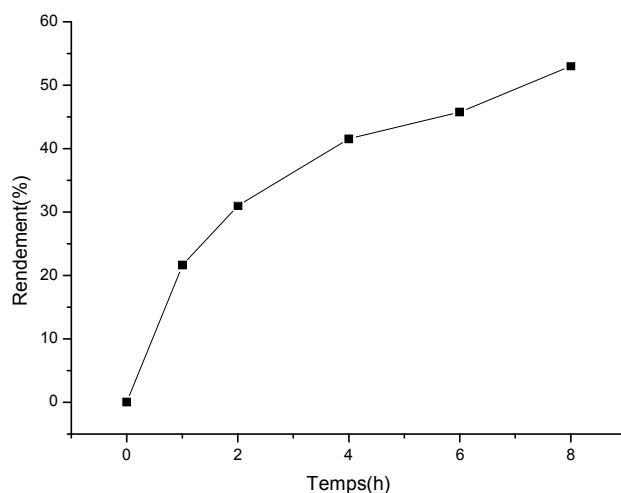
### V-Etude cinétique :

#### V-1-étude de la variation du rendement au cours du temps :

L'étude de la variation du rendement en fonction du temps a été réalisée à température ambiante  $18^{\circ}C$ , en masse. Nous avons voulu savoir comment évolue notre système (styrène+Magh- $H^+$ ) en masse, lors de l'expérience E3 au cours du temps. la polymérisation est effectuée dans des tubes à essai, dans lesquels on met 2g de styrène et une quantité nécessaire de Maghnite- $H^+$  (3%).les tubes sont maintenus sous agitation mécanique à la température de la sal( $T=18C^{\circ}$ ).A chaque intervalle de temps, on prélève un tube et on procède rapidement au traitement, on ajoutant un volume de 10 ml du (dichlorométhane) qui est cinq fois la quantité du monomère, pour ôter la Maghnite par simple filtration, on précipite le filtrat dans le méthanol à froid(le non solvant). Les résultats des différents prélèvements sont représentés dans le tableau (05)

**Tableau05:** variation du rendement en fonction du temps lors de l'expérience E<sub>3</sub>

Expérience	Temps (h)	Rendement (%En poids)
E3-0	0	0
E3-1	1	21.60
E3-2	2	31
E3-3	4	41.58
E3-4	6	45.77
E3-5	8	53



**Figure 05** : la variation du rendement en fonction du temps lors de l'expérience E<sub>3</sub>

Nous remarquons d'après les résultats obtenus lors de l'expérience E<sub>3</sub>, que le rendement est proportionnel au temps, la réaction est tout d'abord très lente (amorçage lent), au bout de deux premières heures puis elle s'accélère brusquement jusqu'à atteindre un rendement de 53% au bout de huit heures et l'évolution du rendement devient presque linéaire entre 4 heures et 8 heures.

### V-2-effet du solvant sur la polymérisation du styrène :

On a constaté dans la partie qu'avec 5% de Maghnite-H<sup>+</sup>, les réactions en masse sont spontanées et extrêmement exothermiques, provoquant un dégagement de chaleur et la couleur du polymère est généralement marron. C'est ainsi, qu'on s'est intéressé à l'étude de l'effet du solvant sur la polymérisation cationique du styrène. Dans les conditions expérimentales reportées dans le tableau 06.

On a utilisé une série de solvants ayant des constantes diélectriques différents à température ambiante et en prenant la quantité du solvant, en volume cinq fois la quantité du monomère. Le temps de réaction a été fixé à huit heures.

### V-3-Influence du solvant sur le rendement:

On a choisis une série des solvants polaires et apolaire, non portiques, car les solvants portiques tels que les alcools diminuent l'efficacité de la Maghnite-H<sup>+</sup>, à cause du caractère hydrophile de cette dernière.

Les conditions expérimentales sont reportées dans le tableau 06

**Tableau 06:** les conditions expérimentales des différents solvants.

expériences	Magnite en %	Solvants	Constante Diélectrique	Moment dipolaire	Rendement (%)
S1	5	1,4Dioxane	2,21 ↑	1,3 ↓	45,5 ↑
S2	5	Toluene	2,38 ↓	1,5 ↓	36,15 ↑
S3	5	CH <sub>2</sub> CL <sub>2</sub>	8,93 ↓	5,2 ↓	32,8 ↑
S4	5	1,2 dichloro Benzene	9,93	7,1	15,66

On constate que pour cette série de solvant choisis, le rendement est inversement proportionnel aux constantes diélectriques.

#### V-4-Influence de la température sur le rendement :

L'influence quantitative de la température constitue un phénomène complexe car la vitesse de polymérisation  $R_p$  et le degré de polymérisation  $DP_n$  dépendent à la fois des trois constantes de vitesse ;  $K_i$ ,  $K_p$ ,  $K_{dp}$ .

Chacun de ces constantes, qui caractérisent les réactions d'initiation, de propagation respectivement peut être exprimée par la relation d'ARRHENUS :

$$K = A e^{-E/RT}$$

**A:** Facteur de fréquence, **E :** Energie d'activation, **T:** Température absolue.

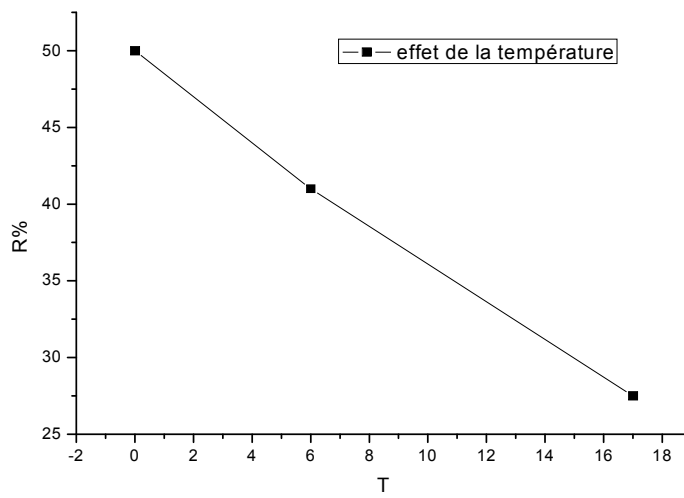
#### V-6-Résultats et discussion :

Une quantité de catalyseur 3% de la masse de monomère (2 g) ont été choisies pour synthétiser le polystyrène à différentes températures.

Nos résultats figurent dans le tableau 07

**Tableau 07:** Influence de la température sur le rendement.

<b>Temperature (C°)</b>	0	06	18
<b>Rendement (%)</b>	50	41	27,5



**Figure 06 :** la variation du rendement en fonction de la température.

**Conclusion :**

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse du polymère polystyrène par catalyse hétérogène est proposée. En effet la Maghnite activée par l'acide sulfurique (0,23M), est utilisé pour la polymérisation du styrène, avec un pourcentage égal à 5%, ou de bon rendement est obtenu (60,2%).

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

- La polymérisation est possible en masse et en solution.
- Le rendement croit avec l'augmentation de la quantité de la Maghnite-H<sup>+</sup>.
- Les rendements des réactions en masses sont moyennement élevés.
- Les rendements augmentent en fonction du temps.
- Les solvants, dont les constantes diélectriques sont moyennes, favorisent la polymérisation cationique.

**Références bibliographiques :**

- [1]: B. Klajnert, W. Walach, M. Bryszewska, A. Dwork, D. Shcharbin, Cell Biology International. , 30, 3,248 [2006].
- [2]: A. Bendjama, « étude de la bentonite Algérienne: Application à la Décoloration des Huiles », Thèse de Magistère, E. N. P. Alger [1981].
- [3]: C. Breen, F.D. Zahoor, J. Madejova, P. Komadel, J .Phys. Chem. , 101, 5324-5331 [1997].
- [4]: E . G . Pradas, E. V. Sanches, F. R. Bueno, A.V. Garcia et A. G. Rodriguez, « Evolution of Surface Propriétés in a Bentonite as a Function of Acid and Heat Traitement » J. Tech. Biotechnol, 52, 211,218 [1991].
- [5]: M. D. Oakes, L. L. Upson and M. H. Ziv.US. Pat. 3,772,293 [1973].
- [6]: T. Vumoc, H. Petit and P. Maitte, Bull. Soc. Belg.,89,759 [1980].
- [7]: F. Mokhtari [1991] « Synthèse et caractérisation d'argiles pontées à l'aluminium et au titane »Thèse de Magister, Université Es-Senia Oran [1991].
- [8]: L. S. Belaroui [1998], Thèse de Magister, Es-Senia Oran.
- [9]: A. Bakhti, « Contribution à l'étude de l'argile de Maghnia et échange des cations, du chrome  $Cr^{+3}$  et Zinc  $Zn^{+2}$  »Thèse de magister USTO Oran [1996].
- [10]: D. R. Brown. Geol. Carpath. Ser. Clays, 45,45 [1994]
- [11]: J. H. Clark, S. R.Cullen, S. J. Barlow and T.W. Bastok, J. Chem. Soc.,Pekin Trans.2,1117 [1994].
- [12] : Danforth, J. D., Advan. Catalysis, 9,201 [1957].
- [13] : G. Millot, (Géologie des argiles), édition Masson, chapitre 10 et 14, Paris [1963]
- [14] : G. Mill, (Géologie des argiles), édition Masson, Paris [1964].
- [15] : S. Cailler et S. Henin. (Minéralogie des argiles) ,1emeédition Masson, Paris [1963].
- [16] : Bulletin de la société Royale des sciences de liege, vol.72, 1, 19-70 [2003] pp.
- [17] : C. A. Couenne, (traite de céramiques et matériaux minéraux), 7 edition Dunod, Paris [1975].
- [18]: M Belbachir, A. Bensaoula; US Patent N°7,094,823 B2 [2006].
- [19]: A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir; Int. J. Mol. Sci, 3, 790-800 [2003].
- [20]: M. Ayat. A. Harrane,M. Belbachir ; j appl polym sci,vol.109,1476-1479[2008].

[21]: A. Harrane, N. Naar. M. Belbachir ; matériels lettres 61 3555-3558 [2007].

[22]: A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir; Designed Monomers and Polymers, 8, 11–24 [2005].

[23]: M. Haoues, A. Harrane, M. Belbachir, F. Taulelle. Journal of polymer science: Part B, polymer physics, 45, 3060-3068 [2007].

[24]: N. Bensaada, Current chemistry letters, 4, 55-60 [2015].

# Chapitre III :

## Caractérisation du polystyrène



**I-Introduction :**

Plusieurs travaux ont été effectués au laboratoire de chimie des polymères concernant l'introduction de la Maghnite-H<sup>+</sup> dans l'amorçage des réactions de polymérisation. M. Belbachir et allont effectué la polymérisation de plusieurs monomères cycliques en utilisant la Maghnite-H<sup>+</sup> comme catalyseur : [1-26].

D'après les différents travaux effectués au laboratoire de chimie des polymères montrent que la Maghnite-H<sup>+</sup> possède des capacités catalytiques remarquables vis-à-vis aux réactions de polymérisation cationique.

**I-1-Caractérisation des produits obtenus par la Maghnite-H<sup>+</sup> :**

Le produit obtenu et dissout dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>dichlorométhane comme solvant pour ôter la Maghnite, puis précipité dans le méthanol à froid. Après filtration et séchage, il est caractérisé par les méthodes suivantes :

**I-2-Identification structurale :****RMN<sup>1</sup>H :**

Le polystyrène obtenu a été caractérisé par RMN<sup>1</sup>H (200MHz). Les différents protons observés et leurs déplacements chimiques sont portés dans le tableau N°8.

**Tableau N°8 :** déplacement chimiques des différents protons présents dans le polystyrène (CDCl<sub>3</sub>)

<b>δ (PPM)</b>	<b>Attribution</b>
6.9-7.25	1H <sub>4</sub> +2H <sub>3</sub>
6.3-6.8	2H <sub>2</sub>
1.86	H <sub>α</sub>
1.3-1.65	2H <sub>β</sub>

Sur le spectre RMN<sup>1</sup>H (figure 7), nous observons également un singulet situé à environ 1,2 ppm qui correspond, probablement, au méthyle de bout de chaîne. les autres protons de bout de chaînes sont confondus avec les protons de la chaîne polymère.

De plus le spectre RMN<sup>1</sup>H, nous a permis de calculer la masse molaire du polymère par comparaison de l'intégration des protons du noyau aromatique I<sub>a</sub> situés entre 6,3 et 7,25 ppm à celle des protons du méthyle I<sub>m</sub> de bout de chaîne. On trouve alors une masse moyenne d'environ 2100 (I<sub>a</sub>/I<sub>m</sub>=17).

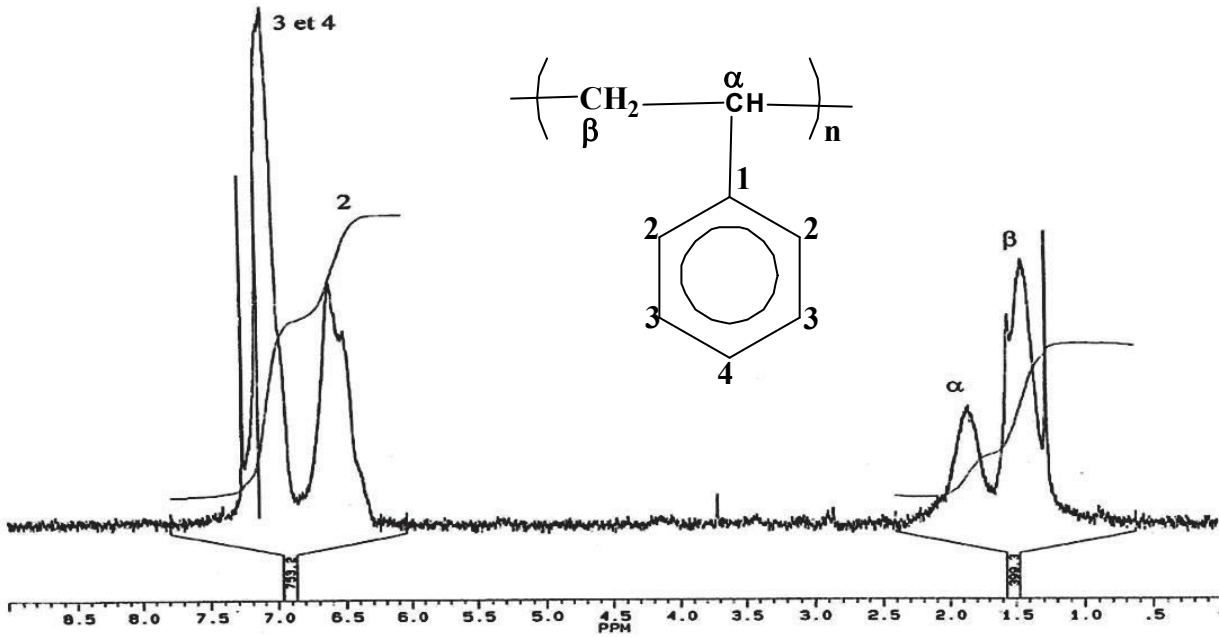


Figure 7 : Spectre RMN1H du polystyrène

Analyse IR :

Nous citons les bandes et leurs fréquences du polystyrène dans le tableau 9

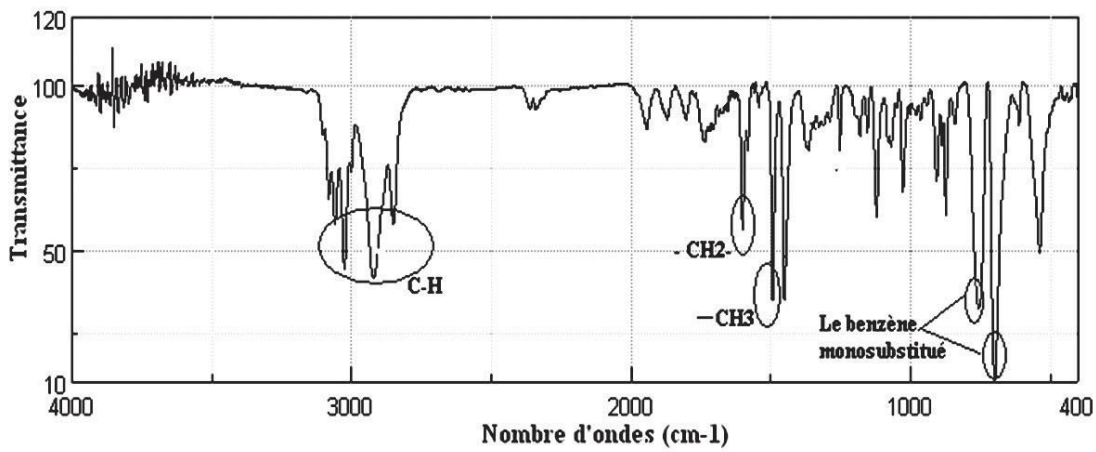


Figure 8 : Spectre Infrarouge du polystyrène

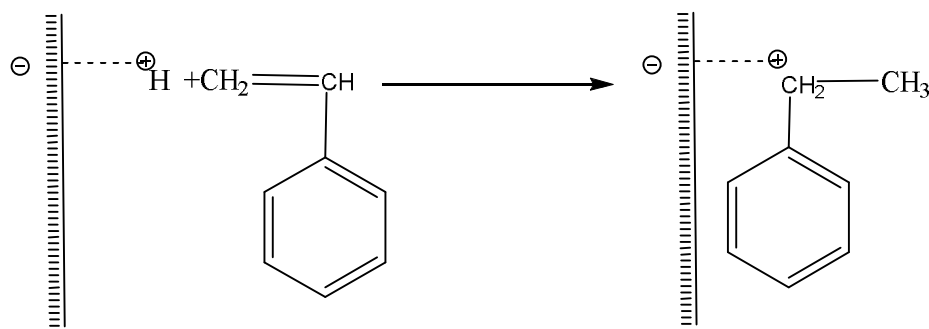
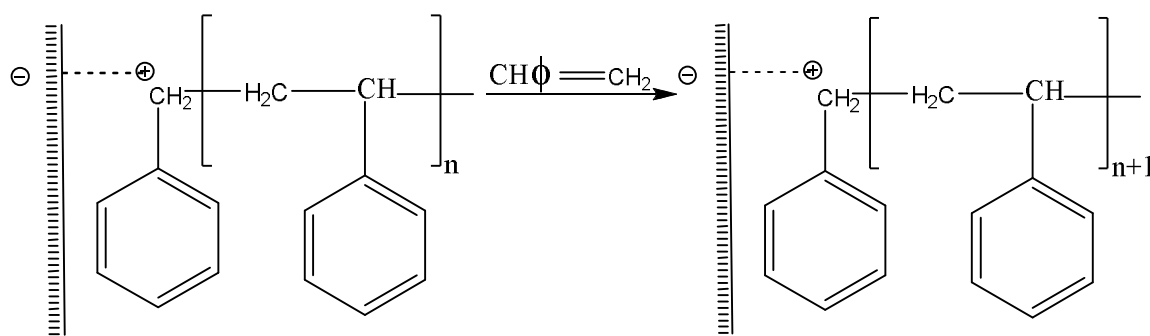
**Tableau 9** : les principales bandes caractéristiques de polystyrène.

Groupements	Fréquence expérimentale en $\text{cm}^{-1}$
C-H aromatique en Méta	657,30 (faible)
C-H aromatique en ortho	697,92(fort)
C-H en para	758,88(large)
C-C aliphatique	1029,23(moyen)
C-C aromatique	1084,59
C=C aromatique	1490,82-1598,63

**II-Mécanisme probable de la réaction :**

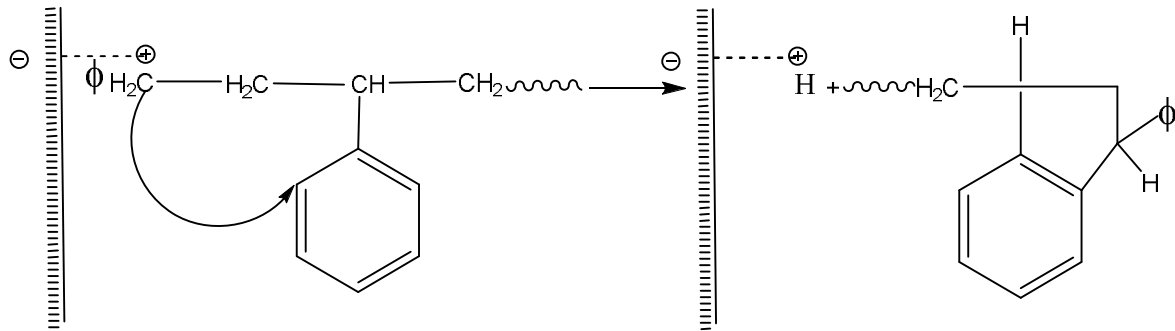
**II-1-amorçage** : la structure du polymère obtenu, ainsi que la nature de la Maghnite  $\text{H}^+$  qui est en fait une montmorillonite échangée cationiquement par des protons  $\text{H}^+$ , nous a permis de proposer le mécanisme de la polymérisation du styrène.

Cependant les feuillets d'argile ainsi que les protons intercalés entre ces deners forment le système amorceur. L'étape d'initiation se fait alors par protonation du monomère.

**II-2-propagation :**

**II-3-Transfert de chaîne:****II-3-1-Transfert de chaîne au polymère :**

Le transfert de chaîne au polymère se produit par l'attaque électrophile intramoléculaire du carbocation en croissance sur un noyau aromatique porté par l'avant dernier carbone de la chaîne en croissance, avec formation d'un cycle pentaatomique et régénération du système amorceur.



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

**Conclusion :**

L'étude de la polymérisation cationique du styrène a abouti à conclusions suivantes:

La polymérisation du styrène a été réalisée en utilisant la MaghniteH<sup>+</sup> comme catalyseur. Le polystyrène a été caractérisé par différents méthodes d'analyses tels que : L'IR, RMN <sup>1</sup>H.

Le spectre RMN<sup>1</sup>H permis de proposer un mécanisme qui confirme la structure du polymère.

**Références bibliographiques:**

- [1] : A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, *Int. J. Mol. Sci.* 3, 790-800 [2002].
- [2]: R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir, 44, 4097-4100 [2003].
- [3] :A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachmaoui, *Int. J. Mol. Sci.* 4, 572-585 [2003].
- [4] : A. Yahiaoui, M. Belbachir, A.Hachmaoui, *Int. J. Mol. Sci.* 4, 548-561 [2003].
- [5] : N. Ouis, N. Benharrats, M. Belbachir. *C. R. Chimie* ; Vol 7, 955–962 [2004].
- [6] :M. I. Ferrahi, M. Belbachir, *Molecules.* 9, 968-977 [2004].
- [7]: A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, Vol 8 N° 1, p 11-24 [2005].
- [8]: A. Harrane, K. Oussadi, A.Belaouedj, R. Meghabar, M. Belbachir, *Journal of Polymer Reasearch*, Vol. 12, 5, pp 361-365 [2005].
- [9]: A. Harrane, K. Oussadi, A.Belaouedj, R. Meghabar, M. Belbachir, *Journal of Polymer Reasearch*, Vol. 12, 5, pp 367-371 [2005].
- [10]: A. Hachmaoui, M. Belbachir, *Mendeleev Communications*; 15 (3), 124-125 [2005].
- [11] : A. Yahiaoui, M. Belbachir, J. C. Soutif, L. Fontaine, *Materials Letters*, Vol 59, 767-795 [2005].
- [12]: M. I. Ferrahi, M. Belbachir, *Journal of Polymer Research* Vol 12: 167–171[2005].
- [13]: A. Yahiaoui, M. Belbachir, *Mendeleev Communications*; 6, 242-244 [2005].
- [14]: A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, Vol. 9, No. 2, pp. 181–191 [2006].
- [15]: A. Hachmaoui, A. Yahiaoui, M. Belbachir *J. Appl. Polym. Sci*, Vol 102, 3741-3750 [2006].
- [16] : M. I. Ferrahi, M. Belbachir, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 102, 1240–1243 [2006].
- [17]: M.I. Ferrahi, A. Aït Amer, M. Belbachir, A. Benyoucef and E. Morallón *Global Journal of Molecular Sciences* 1 (1): 15-21 [2006].
- [18]: A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, *Journal of Reactive & Functional Polymers* 66 1696-1702 [2006].
- [19]: R. Megherbi, M.Belbachir, R. Meghabar, *J. Appl. Polym. Sci*, Vol. 101, 78–82

[2006].

[20] : A. Yahiaoui, M. Belbachir J. Appl. Polym. Sci, Vol 100, 1681-1687 [2006].

[21]. F. Reguieg, N. Sahli, M. Belbachir, P.J. Lutz J. Appl. Polym. Sci, Vol. 99, 3147-3152 [2006].

[22]. A. Harrane, N. Naar, M. Belbachir, Materials Letters, 61, 3555–3558 [2007].

[23]. A. Harrane, M. Belbachir, Macromol. Symp. 247, 379–384 [2007].

[24]. A. Hachmaoui, A. Yahiaoui, M. Belbachir J. Appl. Polym. Sci, Vol 110, 3195-3202 [2008].

[25]. M Marref; R. Meghabar, M. Belbachir, Annales de chimie, vol.35, n2, pp.73-79

[2010].

[26]. K. Benkenfoud, A. Harrane, M. Belbachir; Ring Opening Polymerization of Tetrahydrofuran, Chinese Journal of Polymer Science [2012].

# Partie expérimentale



---

## Partie expérimentale :

### 1- Préparation du catalyseur :

20 g de Maghnite brute sont ajoutés à 1 litre d'une solution d'acide sulfurique 0,23 M.

Le mélange est maintenu sous agitation pendant 48h à température ambiante. Suspension est ensuite filtrée, lavée à l'eau distillée à plusieurs reprises jusqu'à l'élimination complète d'ions sulfates, un test au nitrate de baryum au résidu du rinçage est nécessaire pour s'assurer que les sulfates sont totalement éliminés. Ensuite la Maghnite-H<sup>+</sup> est séchée à 150°C à l'étuve, broyée et conservée dans un dessiccateur.

### 2-Purification des monomères et solvants :

#### -le styrène :

Le styrène commercial est pur à 99%, il est séché par le MgSO<sub>4</sub> avant chaque utilisation.

#### -Le méthanol :

Dans un ballon de deux litres et portant un réfrigérant à reflux sur lequel on adapte un tube à CaCl<sub>2</sub>. On met 5 g de Magnésium puis on ajoute 0,5 g d'iode et 75 ml de Méthanol. On chauffe alors, jusqu'à ce que la couleur d'iode disparaisse. On additionne alors du méthanol réactionnel au reflux et ensuite on distille directement, L'alcool est récupéré et conservé dans un récipient sec.

#### -Le chlorure de méthylène :

Ce solvant est chauffé sous reflux, en présence d'oléum sulfurique pendant 8 heures afin d'éliminer les composés insaturés, Après refroidissement, décantation et séparation, le dichlorométhane est neutralisé par une solution d'hydrogène-carbonate de sodium HCO<sub>3</sub>Na, puis lavé à l'eau distillée jusqu'au pH neutre, Il est ensuite mis successivement sur CaCl<sub>2</sub>, puis sur CaH<sub>2</sub> sur lequel il est distillé

### 3-Méthodes de synthèse :

La quantité de la Maghnite-H<sup>+</sup> utilisée est chauffée. la polymérisation est effectuée en masse (sans solvant).

On ajoute 2g de styrène dans un ballon (5%) de la Maghnite-H<sup>+</sup> bien séché, le ballon est plongé dans un bain de glace (thermostat) à 0°C. le système est mis sous agitation magnétique lorsque le mélange devient visqueux.

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

Afin de séparer la Maghnite du polymère, on ajoute 10 ml de solvant, après filtration, on le

précipite dans le méthanol à froid (non solvant). la Maghnite se régénère par simple filtration.

Après filtration et séchage sous vide, le produit final est solide et il est de couleur blanche.

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

$$R(\%) = (m_0 / m_1) \cdot 100$$

$m_0$  : poids initial du monomère.

$m_1$  : poids final du polymère.

#### **4-Techniques de caractérisation :**

Pour la caractérisation de polymère obtenus, différentes techniques ont été utilisées telles que la RMN du proton, l'infrarouge.

##### **RMN du proton :**

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil BRUKER 300 MHz au centre d'analyse au laboratoire de chimie des polymères de l'université d'ORAN.

##### **Infrarouge :**

L'appareil est spectromètre de type FTIR jasco-340 au laboratoire de chimie organique, université d'Alicante (Espagne).

# Conclusion générale

## Conclusion générale.

---

### Conclusion générale :

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

Plusieurs réactions ont été effectuées en variant la température, la quantité de catalyseur et le solvant dans le but de détermination des meilleures conditions opératoires pour la synthèse du poly (Styrène).

Les résultats nous ont permis d'observer que :

- La polymérisation se fait cationiquement .
- La grande réactivité du Styène facilite la polymérisation.
- Le rendement pour l'homopolymérisation peuvent atteindre 52% à des temps très court.
- L'augmentation de la quantité de catalyseur engendre un accroissement des rendements.
- L'effet de temps sur la polymérisation du Styène nous a montré que pour la Maghnite- $H^+$  le rendement maximale est atteint au bout de 8h

Les polymérisations cationiques se font en utilisant la Maghnite  $-H^+$  comme catalyseurs, par un simple procédé à une température basse ou ambiante, en masse. La séparation entre le catalyseur et le polymère se fait par simple filtration sans risque, ni de contamination ni de toxicité des polymères produits.

Selon les résultats trouvés par analyse IR et RMN nous avons proposé un mécanisme pour l'homopolymérisation du styène.

La Maghnite est un bon catalyseur malgré sa mauvaise sélectivité aux produits désirés et présente des caractéristiques suivantes :

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

## Résumé

**Le styrène est l'un des monomères les plus étudiés et les plus utilisés car sa polymérisation représente un modèle pour la polymérisation en chaîne en général. Le styrène est un monomère très réactif se polymériser par trois voies : radicalaire, anionique et cationique.**

**Le polystyrène a d'excellentes propriétés thermiques et électriques qui le rendent très utile comme matériau d'isolation sous sa forme expansée.**

**Le Polystyrène est un polymère de grande diffusion, il trouve son application dans plusieurs domaines, en particulier dans l'industrie des emballages, des plastifiants, des résines, des récipients, les vitres, les diffuseurs de lumière et les équipements électriques...etc.**

**Ainsi, afin de contourner les problèmes rencontrés dans l'industrie, en particulier ceux liés à la toxicité, un nouveau catalyseur acide appelé Maghnite-H<sup>+</sup> a été mis au point. Celui-ci a fait l'objet de plusieurs publications.**

## summary

**Styrene is one of the most studied and most used monomers polymerize as a model for the polymerase chain in general. Styrene is a highly reactive monomer polymerize in three ways: radical, anionic and cationic.**

**Polystyrene has excellent thermal and electrical properties that make it very useful as insulating material in its expanded form.**

**Polystyrene is a polymer widely it is used in several areas, particularly in the packaging industry, plasticizers, resins, containers, windows, light diffusers and electrical equipment ... etc.**

**So, to avoid problem in the industry, especially those related to toxicity, a new acid catalyst Maghnite-called H<sup>+</sup> was developed. It has been the subject of several publications.**