

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Dr. Tahar Moulay – Saida
Faculté Des sciences et technologie
Département chimie
Master II
option: chimie organique



Thème:

**Copolymérisation cationique de l' α -
Méthylstyrène avec le IBVE
Catalysée par la maghnite-Fe⁺²**

Réalisé par :

ABDELKHALIQ Senoussaoui
ABDELHAK Chahraoui

En cadre par :

Mme: AYAT Moulkheir MCB

Soutenue publiquement, 14 Juillet 2021, devant le jury composé de :

| | | |
|----------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Présidente : | MCA -Univ- saida | Mme MILOUDI Safia |
| Examinatrice: | MCB -Univ- saida | Mme CHABANI Malika |

Année universitaire :

2020/2021

Dédicace

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel celui qui s'est toujours sacrifié

Pour me voir réussir, à toi mon père « Abdelrahmane ».

A maman « Rebha » pour son amour, et qu'elle m'a toujours accordé en

Témoignage de ma reconnaissance envers sa confiance, ses sacrifices et sa tendresse.

A mon soutien et source de joie et de bonheur, mon fiancée « Rouached

Mebarka » pour l'encouragement et l'aide qui'il m'a toujours accordé.

A mon frère « Raouf et Abdelhadi » et ma soeurs « oumnia » pour l'amour qu'elles me réservent je leurs souhaite une vie pleine du bonheur et de succès

A mon cher binôme « Abdelhak » et toute sa famille

A mes amis....

Au nom de nos souvenirs inoubliables

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Au nom de Dieu tout puissant

Et à terme de notre mémoire on tient exprimé nos

S'insères remerciements et gratitudes à :

Tous ceux qui nous avons apportés de l'aide de près ou de Loin, tous les enseignants de chimie de l'université de

Dr. Moulay Taher-Saïda-

Un très grand remerciement à :

-M^{me} S. Miloudi

-M^{me} Chabani Malika

- Et surtout à notre encadreur

M^{lle} M. Ayat

Pour son soutien et conseil qui nous ont été

Très utiles à l'élaboration de notre mémoire et qui a menu

Ce travail a bon terme.

A tous nos collègues d'université et nos camarades

Du laboratoire, Nous leur sommes redevable des meilleures moments qu'on a passé ensemble.

| Sommaire | pages |
|---|--------------|
| Liste des abréviations | |
| Liste des tableaux | |
| Liste de figures | |
| Introduction générale | 01 |
| Référence Bibliographique | 04 |
| Chapitre I: Rappels Bibliographiques | |
| Introduction | 05 |
| I.1 Classification des polymères..... | 05 |
| I.1.1. Classification selon l'origine | 05 |
| I.1.2. Classification l'usage | 05 |
| II. Généralité sur les polymères | 06 |
| II.1.Monomère | 06 |
| II.2.macromonomère | 06 |
| II.3.Homopolymère | 06 |
| II.4.Polymère | 06 |
| III. Structure des polymères | 06 |

| | |
|--|----|
| III.1. polymères linéaire..... | 06 |
| III.2. polymères ramifiés | 07 |
| III.3. polymères réticulés | 07 |
| III.4. Polymères amorphes | 08 |
| III.5. Polymères cristalline | 08 |
| IV. Types et procédés de polymérisation | 10 |
| V. Classification des monomères vinyliques | 11 |
| VII.1. Classification des copolymères | 13 |
| VI. Polymérisation cationique des monomères vinyliques | 13 |
| VI.1. Réaction d'amorçage | 13 |
| VI.2. Réaction de propagation | 13 |
| VI.3. Réaction de terminaison | 13 |
| VII. Généralité sur la copolymérisation | 14 |
| VII.1.1. Copolymères statistiques ou aléatoires | 14 |
| VII.1.2. Copolymère greffés | 14 |
| VII.1.3. Copolymères alternés | 15 |
| VII.1.4. Copolymères à blocs | 15 |

| | |
|---|----|
| VIII. Copolymérisation cationique | 16 |
| IX. Copolymérisation de quelques monomères vinyliques | 16 |
| X. Propriété physico-chimique de l' α -méthylstyrène | 17 |
| X.1. synthèse de α -méthylstyrène | 17 |
| X.2. Domaines d'application de l' α -méthylstyrène | 18 |
| XI. Ethers vinyliques | 18 |
| XI.1. Définition | 18 |
| XI.2. Propriétés des éthers vinyliques | 19 |
| XI.3. Polymérisation cationique de l'IBVE | 20 |
| XI.4. Applications de polyisobutylvinyl éther | 21 |
| Référence | 24 |

Chapitre II:

Etude cinétique de la poly (AMS-b-IVBE)

| | |
|--|----|
| I-Généralités sur les argiles | 24 |
| I.1. Structure et propriétés des phyllosilicates | 24 |
| I.2. Feuillet | 26 |
| I.3 La particule primaire | 26 |
| II. Classification des argiles | 26 |

| | |
|---|----|
| II.1 Les smectites | 27 |
| II.2. Montmorillonite | 27 |
| III. Activation de bentonite de Maghnia | 28 |
| IV. Copolymérisation du CEVE avec le Styrène par TMSI / ZnI ₂ | 28 |
| IV.1. Homopolymérisation du 2-Chloroéthyl Vinyl Ether et sa copolymérisation avec le styrène par la Maghnite-H ⁺ | 30 |
| IV.2.Copolymérisation de L'AMS avec L'IBVE catalysée par Mag-H ⁺ | 31 |
| IV.3.Copolymérisation de l'AMS avec le l'IBVE par catalysée Mag-Na ⁺ ... | 31 |
| V-Description des expériences | 31 |
| V.1. L'évolution de rendement en fonction de rapport molaire | 32 |
| V.2. L'effet de quantité de catalyseur sur le rendement | 33 |
| V.3. L'évolution de rendement en fonction du temps | 34 |
| V.4. L'évolution de rendement en fonction de la température | 35 |
| Conclusion | 36 |
| Référence | 43 |
| Chapitre III: caractérisation de poly (AMS/IBVE) | |
| Introduction | 39 |

| | |
|--|----|
| I. 1. Analyse par RMN- ¹ H | 39 |
| I. 2. Analyse par RMN- ¹³ C | 40 |
| II- Caractérisation de polyisobutylvinyl éther | 42 |
| II-1- Analyse par RMN- ¹ H | 42 |
| •RMN ¹³ C des produits obtenus par la Maghnite-H ⁺ | 44 |
| III- caractérisation de poly (α-MS/IVBE) par la Mag-H ⁺ | 45 |
| III-1 -Caractérisation par RMN ¹ H du poly (α-MS/IBVE) | 45 |
| IV- Description des expériences | 46 |
| IV.1. Caractérisation des produits obtenus par la Maghnite-Fe ⁺² | 47 |
| IV.1.1. Analyse par spectroscopie Infrarouge | 47 |
| IV.1.2. Analyse par spectroscopie par résonance Magnétique Nucléaire RMN ¹ H | 48 |
| IV.1.3. Caractérisation par RMN ¹³ C du poly(α-MS/IBVE) | 48 |
| V. Mécanisme probable de poly(AMS-b-IVBE) par le maghnite-Fe ⁺² | 51 |
| V. 1. Initiation | 51 |
| V.2. Propagation | 51 |
| V.3. Réinitiation | 51 |

| | |
|--|----|
| V.4. Terminaison | 52 |
| Conclusion | 52 |
| Référence | 53 |
| Conclusion générale | 54 |
| Partie expérimentale | |
| I-Préparation du catalyseur (la Maghnite-Fe ⁺⁺) | 57 |
| II-Purification des monomères et solvants | 57 |
| II-1. Purification des monomères | 57 |
| Purification d'AMS | 57 |
| Purification de l'IBVE | 57 |
| II-2. Purification des solvants | 58 |
| Le Méthanol Le Dichlorométhane | 58 |
| III- Copolymérisation à bloc du AMS avec l'IBVE par la Magh-Fe ⁺² | 58 |
| III-1. Synthèse du Poly (AMS-b-IBVE) par la Magh-Fe ⁺⁺ (en masse) | 58 |

Liste de tableaux

Tableau I-1 : polymérisabilité des différents monomères insaturés selon le type de polymérisation.

Tableau I-2 : la propriété physico-chimique de L' α -méthylstyrène

Tableau I-3: Propriétés physiques des monomères d'éthers vinyliques.

Tableau I-4 : Propriétés physiques des polymères éthers vinyliques

Tableau III-1 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le poly (CEVE-co- St)

Tableau III-2 : Déplacements chimiques des différents carbones présents dans le poly (CEVE-co- St).

Tableau III-3 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le polyisobutylvinyl éther

Tableau III-4 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le poly α -méthyl styrène (CDCl_3).

Tableau III-5 : Déplacements chimiques des différents protons en ppm présents dans le poly (α -MS -co-IBVE) catalysé par la magnérite H^+ .

Tableau III-6: les principales bandes caractéristiques de poly (α -MS -b-IBVE).

Tableau III-7: Déplacements chimiques des différents protons en ppm présents dans le poly (α -MS -b -IBVE) catalysé par la magnérite Fe^{+2}

Tableau III-8: déplacements chimiques en RMN ^{13}C des différents enchaînements du poly (α -MS/IBVE) catalysé par la Magnérite- Fe^{+2}

Liste des figures

Figure II- 1 : Structure cristallographique de la pyrophyllite

Figure II- 2: Représentation schématique d'un empilement de feuillets L/e est le facteur de forme du feuillet

Figure III-1 : Spectre RMN-¹H du copolymère CEVE-Styrène dans le CDCl₃(300 MHz).

Figure III-2: Spectre RMN-¹³C du copolymère CEVE-Styrène dans le CDCl₃(300 MHz)

Figure III-3 : Spectre RMN-¹H du PolyIsobutylvinyl Ether.

Figure III-4 : Spectre RMN ¹H du Poly α-MS dans le CDCl₃

Figure III-5: Spectre RMN¹³ C du polyα-méthylstyrène dans le CDCl₃

Figure III-6: Spectre RMN ¹H du poly (α-MS/IBVE) des Echantillons E4 (80/20)

Figure III-7: Spectre IR du copolymère poly (α-MS -b -IBVE).

Figure III-8: Spectre RMN ¹H du poly (α-MS/IBVE) des Echantillons E4 (80/20)

Figure III 9: Spectre RMN ¹³C du poly (α-MS/IBVE)de l'échantillon E4 (80/20)

Liste des abréviations

St : Styrène

PS : Poly Styrène

IBVE : Isobutyl Vinyl Ether

Poly IBVE : Poly Isobutyl Vinyl Ether

PE : Polyéthylène

PVC : Polychlorure de vinyle

PVDC : Polychlorure de vinyle dène

PP : Polypropylène

PSE : Polystyrène Expansé

Poly St-b- IBVE: Poly St-bloc-Poly Isobutyl Vinyl Ether

MVE : Methyl vinyl ether

EVE : Ethyl vinyl ether

Mn : Masse molaire en nombre

Mw : Masse molaire en masse

TMSI : Trimethylsilyl iodide

CEVE : 2-Chloroethyl Vinyl Ether

α -MSt : α -Méthylstyrène

Magh-H⁺ : Maghnite -H⁺

VDC : chlorure de vinylidène

NVPD : N-vinyl-2-pyrrolidone

PNVPD : Poly N-vinyl-2-pyrrolidone

n-BVE : n-Butyl Vinyl Ether

DRX : Diffraction X

TEM : analyse Microscopique Electronique à Transition

IR : Infra Rouge

RMN ^1H : Résonance Magnétique Nucléaire de Proton

RMN ^{13}C : Résonance Magnétique Nucléaire de Carbone 13

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale:

Le développement de matériaux polymères possédant de nouvelles propriétés ou des propriétés améliorées est l'un des axes importants de la recherche dans le domaine des polymères. Les matières plastiques couvrent une gamme très étendue de matériaux polymères synthétiques ou artificiels.

De nos jours, les polymères ont élargi leurs applications à des champs plus avancés tels que la technologie comprenant des produits biochimique et biomédicaux

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, les monomères sont reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Aujourd'hui, les matériaux polymères ont entraîné pour notre monde une révolution comparable à celle introduite au siècle dernier par le développement de la métallurgie. Ainsi de nouveaux mots sont apparus : matériaux composites, biocompatibles, thermodurcissables, gels, résines, alliages organiques, verres de synthèses et récemment matériaux hybrides et céramiques [1].

Les polymères styréniques sont légers et très solides, ils possèdent des propriétés désirables telles que : la rigidité, résistance à la température, à l'humidité, à la traction, à la déchirure, aux chocs, sa grande imperméabilité aux gaz (Barrière contre gaz), vapeur d'eau, odeurs, huiles, graisses associées à la thermo soudabilité en font un matériau pour les emballages alimentaires et industriels [2].

Les éthers vinyliques font partie de la grande famille des monomères vinyliques, de ces monomères sont déterminées par la nature du groupement alkyle lié à l'oxygène.

Les éthers vinyliques se polymérisant que par voie cationique, connus par leurs propriétés collantes et leurs grande réactivité, sont copolymérisés avec plusieurs monomères vinyliques par différents types de copolymères sont obtenus, dans ce cas améliorant ces propriétés [1].

Le polymère cationique présente une bonne solubilité dans beaucoup de solvants organiques, leur purification augmente le cout et le risque de toxicité.

La plupart de copolymérisations ont été réalisées en solution, amorcées par plusieurs amorceurs tel que : les acides de Lewis [3], ces processus de synthèse ont plusieurs inconvénients :

- * Les acides sont très chers et non récupérable.
- * Leur élimination est difficile et couteuse
- * Sont très toxiques, ce qui pose des problèmes à la santé humaine et à l'environnement.

Dans ce travail nous utilisons la Maghnite-Fe⁺² (Maghnite activée par Sulfate Ferreux) dans la copolymérisation cationique du α -Méthylstyrène avec l'isobutyle vinyle éther.

La Maghnite-échangée par les cations, a fait l'objet de plusieurs études des monomères vinyliques et hétérocycliques, dont les éthers vinyliques et les polymères styréniques font partie de ces publications.

Ce travail s'articule autour de trois chapitres :

√ Dans le premier chapitre, nous présentons un rappel bibliographique sur la synthèse des monomères utilisés (l'AMS et l'IBVE), ainsi que la polymérisation et la copolymérisation cationique des monomères vinyliques, puis nous parlons en générale sur les monomères utilisés (l'AMS et l'IBVE).

√ Le deuxième chapitre est consacré à la généralité sur les argiles et à l'étude cinétique et la synthèse de la copolymérisation cationique de l'AMS avec l'IBVE catalysée par la Maghnite- Fe⁺².

√ le dernier chapitre porte sur la caractérisation de poly (AMS-b-IBVE) par les méthodes suivantes : IR, RMN ¹H, RMN ¹³C.

Référence :

[1]. Z. Taleb ; mémoires de magister, université Ahmed .Benbella, Oran.

[2]. Center de commerce internationale CNUCED/OMC Emballages pour l'exportation –Notes No. 16, (2001).

[3]. M.D.B. Desai, B.S.R.Redy, R. Arshady et M.H.George. Polymère 27, 96, (1986).

CHAPITRE I

RAPPEL

BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction:

Les polymères se sont des matériaux organiques constituent l'une des trois grandes classes des matériaux : les matériaux métallique, les céramiques et les verres. Ces trois classes ont été établies selon la structure et les liaisons qui font la cohésion du matériau ainsi que son comportement et leur domaine d'application.

Pour les métaux nous avons des liaisons métallique, dans les céramiques et les verres nous rencontrons des liaisons covalents et ioniques tridimensionnelles, quant au polymère qui peuvent être naturels (caoutchouc, cellulose, protéines ...) ou synthétiques, avec l'enchaînement covalent, nous pouvons avoir des interactions de Van der Waal, des liaisons hydrogène (polyamides) et par fois des interactions ioniques (ion mères).

I. 1 Classification des polymères

Plusieurs types de classification peuvent être attribués aux polymères, les plus utilisées sont celles qui font appel à leur origine ou l'usage.

I.1.1. Classification selon l'origine :

- Polymères naturels : protéines fibreuses, cheveux, laine, soie, coton, cellulose ...
- Polymères artificiels : polymère naturels subi des modifications chimiques, exemple : la cellulose sur la quelle les fonctions OH sont remplacées par des fonctions éther ou ester
- Polymères synthétiques obtenus par des réactions de polymérisation.

I. 1. 2. Classification l'usage :

- Polymères d'usage courant ou commodité : PE, PS, PP, PVC, PET
- Polymères techniques : polycarbonates, polyamides ...
- Polymères spéciaux : les membranes de séparation...

II. Généralité sur les polymères:

Les polymères ou macromolécules sont des géantes constituées par l'enchaînement covalent de motifs identique appelé motifs ou unité monomères. La macromolécule peut atteindre des masses molaires très élevées plus de 10 millions g / mol.

II. 1. Monomère :

Un monomère est une substance, le plus souvent organique, utilisée dans la synthèse d'oligomère et des polymères au coure d'une réaction d'oligomérisation ou de polymérisation [1].

Le mot monomère vient du grec monos, un seul ou une seule, et meros, partie.

II. 2. Macromonomère : désigne une espèce polymérisable, mais qui a une grande taille.

II. 3. Homopolymère : est un polymère obtenu à partir d'un seul monomère.

-A-A-A-A-A-A-A-A

II. 4. polymère :

Le terme polymère désigne une molécule de masse moléculaire élevée généralement organique ou semi- organique, il est constituée d'un enchaînement d'un grand nombre d'unité de répétions, d'un ou de plusieurs monomères.

III. Structure des polymères :

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaire, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés [2].

III. 1. polymères linéaire :

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide. Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux. La température

à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse. La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. [3,4].

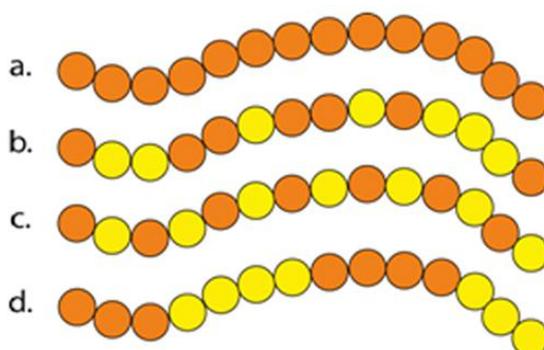


Figure I-1: différents exemples de polymères linéaires (A : homopolymère, b : copolymère alterné, d : copolymère séquencé)

III. 2. polymères ramifiés :

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires [5].

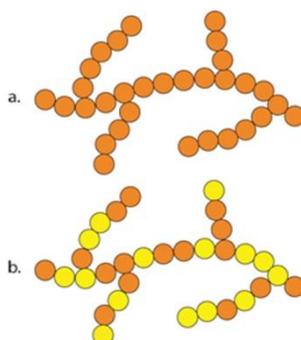


Figure I-2: homopolymère ramifié

III. 3. polymères réticulés :

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau [5].

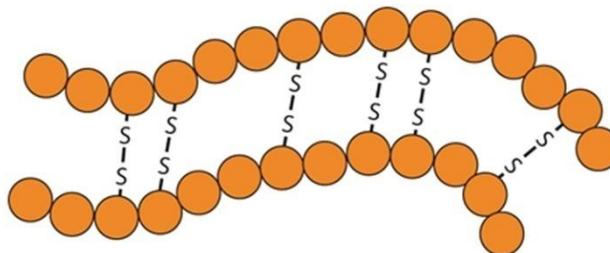


Figure I-3: polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes.

III. 4. Polymères amorphes :

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles. Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin :

L'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis [6]. Ces structures peuvent aussi être observables en lumière polarisée [7]. Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline.

III. 5. Polymères cristallin :

L'état cristallin est caractérisé par l'existence d'un ordre à grande distance. Les chaînes ayant adopté une conformation régulière en zigzag plan ou en hélice, s'empaquettent de façon ordonnée et compacte. On connaît une grande diversité de formes cristallines mais la plus répandue est la lamelle. L'épaisseur de la lamelle, c'est-à-dire la longueur du segment de chaîne entre deux replis successifs, est typiquement de quelques dizaines de motifs monomères (environ 10 nm). Les polymères cristallisent lorsqu'ils ont une structure régulière. Comme il réside souvent des irrégularités (des ramifications par exemple), le polymère ne cristallise que partiellement. On dit alors de lui qu'il est semi cristallin.

IV. Types et procédés de polymérisation :

Deux mécanismes entièrement différents sont utilisés pour la synthèse de polymère lors de la polymérisation.

□ Le premier type de réaction est appelé polycondensation ou polymérisation par étape ou la croissance des macromolécules est le résultat de réaction chimiques entre les groupements fonctionnels réactifs des monomères [2].

Une réaction de polycondensation avec libération d'un sous produit de la réaction, (souvent de l'eau...) est une réaction de polymérisation par étape [8].

□ Le deuxième type de réaction est appelé polymérisation en chaîne et résulte de la formation d'un center actif A^* qui fixe de façon successive de nombreuses molécules de monomère :



Le polymère obtenu a un degré de polymérisation $n+1$.

La polymérisation en chaîne regroupe la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique.

Ce dernier peut être anionique, cationique ou ionique coordonnée [9].

La polymérisation ionique coordonnée se fait en présence de catalyseurs régiosélectifs de type Ziegler et Natta (prix Nobel partagé de chimie 1963) à base d'halogénures de métaux de transition [10,11].

Une réaction de polyaddition sans libération de sous produit est une réaction de polymérisation en chaîne. Dans ce cas, le mécanisme implique généralement l'ouverture d'une double liaison ($C=C$, par exemple) ou l'ouverture d'un cycle [12].

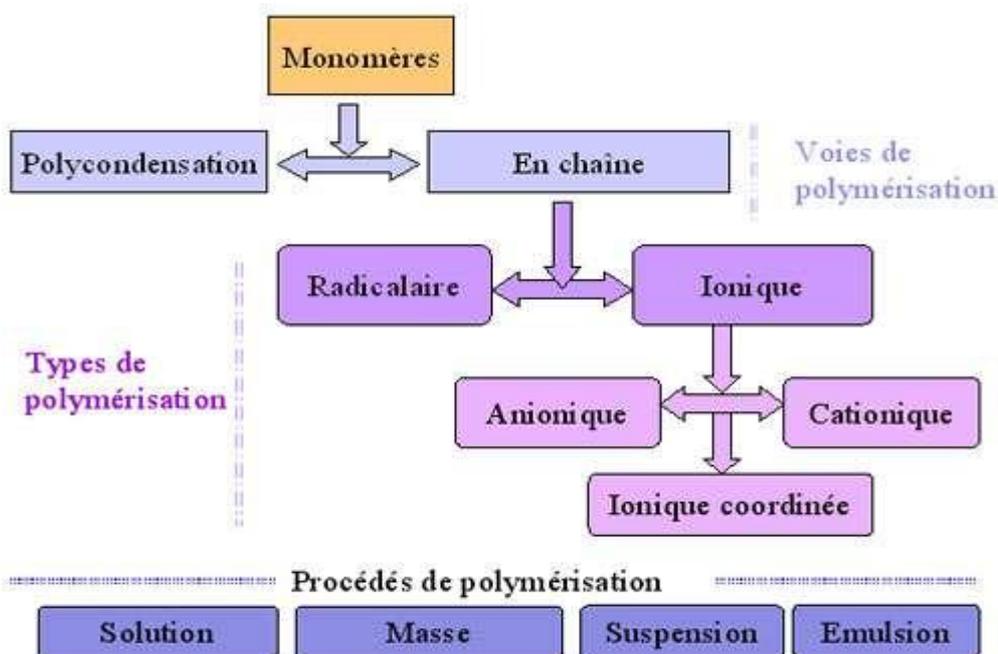


Figure I-4: type et procédé de polymérisation.**V. Classification des monomères vinyliques :**

On peut classer les monomères vinyliques suivant leur aptitude à la polymérisation par des amorceurs anioniques ou cationiques.

La double de liaison C=C des monomères qui possède un carbone porteur de groupement électrodonneurs facilement polymérisée par l'amorçage cationique, le groupe électrodonneurs entraîne une augmentation de la densité électronique de la double liaison C=C, favorisant son attaque par un carbanion.

Les monomères qui peuvent être polymérisée par l'amorçage anioniques sont chlorure de vinyle, acrylates, méthacrylates, acrylonitrile, méthacrylonitrile, acrylamide,..... [13,15].

On donne l'ordre de réactivité croissant des monomères éthyléniques en polymérisation cationique:

P-chlorostyrène < styrène < α - méthylstyrène < éther chloroéthylique < α - méthyle-p- méthoxystyrène < éther isobutyl vinylique < p- méthoxystyrène < p-diméthylamino styrène.

| Monomères | Type d'amorçage | | |
|-----------------------------------|-----------------|------------|-----------|
| | Radicalaire | Cationique | Anionique |
| 1-Alkyloléfines | + | - | + |
| α -1-Dialkyl définies | - | + | - |
| 1.3- Diènes | - | + | - |
| Styrène, α - méthylstyrène | + | + | + |
| oléfines halogénées | + | - | + |
| esters vinyliques | + | - | - |
| acrylates, méthacrylates | + | - | - |
| acrylonitrile, | + | - | + |
| méthacrylonitrile | + | - | + |
| acrylamide, | + | - | + |
| éthers vinyliques | - | + | - |
| N-vinyl carbazole | + | + | - |
| N-vinyl pyrrolidone | + | + | - |
| Aldéhydes, cétones | - | + | + |

Tableau I-1: polymérisabilité des différents monomères insaturés selon le type de polymérisation.

VI. Polymérisation cationique des monomères vinyliques :

Les monomères qui peuvent être polymérisés par voie cationique sont des dérivés ayant des substituants capables d'augmenter la densité électronique au niveau de la double liaison (iso butène, éthers vinyliques, styrène), et de nombreux hétérocycles (oxirane, oxétane, oxolane, dioxolane 1-3, oxazolines...), Les centres actifs sont des carbocations (polymérisation des oléfines) ou des cations issus d'hétéroatomes (polymérisation des hétérocycles), ces centres actifs sont des électrophiles [16].

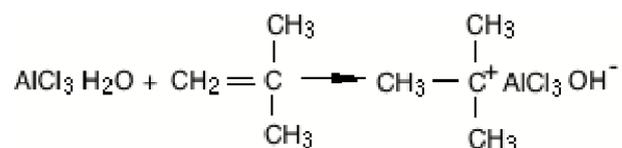
Les amorceurs peuvent être :

□ Les acides de Bronsted : acides sulfurique, perchlorique, fluorosulfonique (FSO_3H), trifluorométhylsulfonique ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$). Les anions sont volumineux

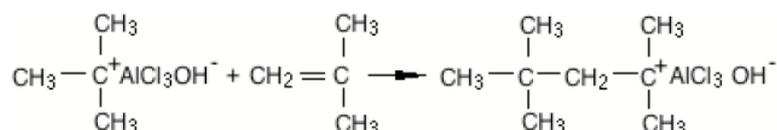
(délocalisation de la charge plus importante) et symétrique (on limite la coupure de l'anion) [17].

□ Les acides de Lewis : constituant la classe d'amorceurs cationique la plus importante, le plus souvent à basse température, et permettent l'obtention de polymères de masse molaire élevée avec de très bons rendement. On peut citer permis ces amorceurs les halogénures métalliques (AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , SbCl_5 , ZnCl_2 , TiCl_4 , AlBr_3) L'amorçage par les acides de Lewis exige, quelque fois, la présence d'un donneur, ce dernier peut être soit protique(générateur de proton) tel que l'eau, l'alcool ou l'acide carboxylique, soit de type de carbocation (générateur de cation) tel que le chlorure de t-butyle, ou le chlorure de triphenylméthyle. Le générateur de proton ou de cation est appelé amorceur et l'acide de Lewis appelé Co-amorceur [18].

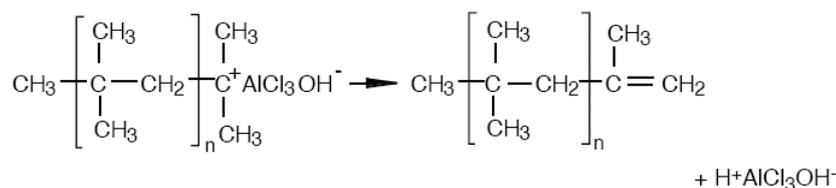
Initiation:



Propagation :



Terminaison

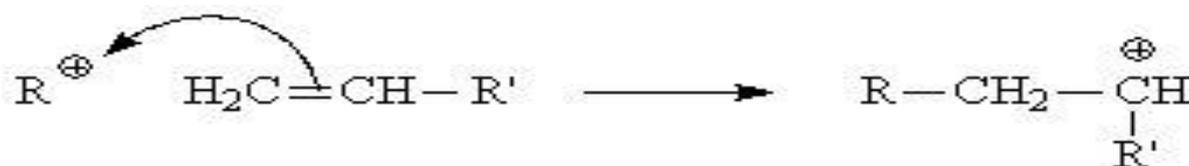


La polymérisation cationique des monomères vinylique est une réaction en chaine provoquée par la rupture hétérolitique de liaison, Elle comporte généralement trios étapes :

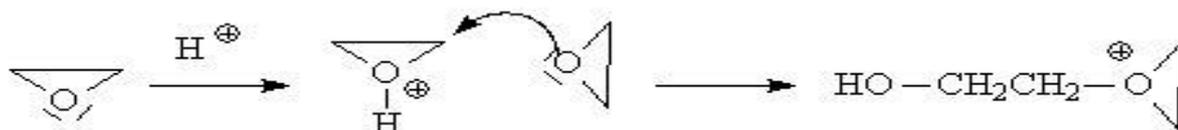
Amorçage, la propagation et la terminaison [19].

VI.1. Réaction d'amorçage :

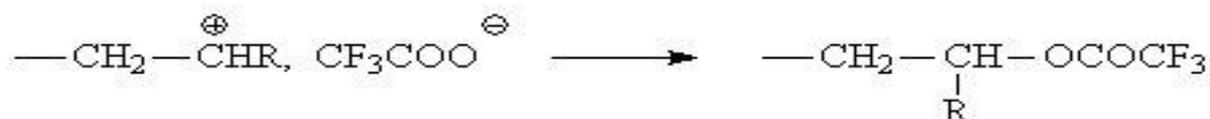
Les réactions d'amorçage, puis de propagation s'effectuent par attaque électrophile du centre actif sur le monomère. De nombreuses réactions de transposition peuvent avoir lieu pour conduire à des carbocations plus stables.

**VI.2. Réaction de propagation :**

Dans le cas des hétérocycles, le mécanisme de propagation implique l'attaque nucléophile de l'hétéroatome du monomère sur un carbone situé en α du centre.

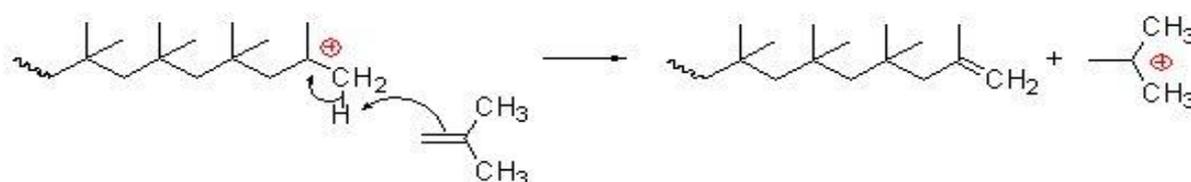
**VI.3. Réaction de terminaison :**

Deux chaînes en croissance ne peuvent réagir ensemble. Il n'y aura pas de réaction de terminaison bimoléculaire. On notera la possibilité d'une recombinaison d'un cation et de son contre-ion :



C'est pourquoi des anions symétriques et non nucléophiles sont préférables.

La croissance de la chaîne peut s'arrêter par transfert avec le monomère :



Le centre actif est transféré sur un autre molécule de monomère et peut donner lieu à un réamorçage de la polymérisation.

La polymérisation des hétérocycles (THF, oxyde d'éthylène) donnera lieu à plusieurs réactions de transfert intra- et intermoléculaire.

VII. Généralité sur la copolymérisation :

La copolymérisation est une réaction de polymérisation qui contient deux ou plusieurs unités de répétition; leurs propriétés telles que :

La solubilité, les performances mécaniques (résistance aux chocs)

Thermique (résistance aux hautes températures)

Chimique (résistance à la corrosion) dépendent de trois facteurs essentiels :

- ✓ La nature des monomères.
- ✓ Les proportions respectives du monomère dans la macromolécule.
- ✓ La distribution des unités monomériques dans la chaîne macromolécule.

VII.1. Classification des copolymères :

On distingue plusieurs types de copolymères en fonction de leur architecture.

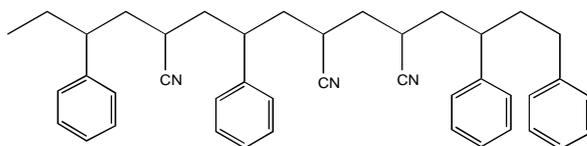
VII.1.1. Copolymères statistiques ou aléatoires :

Ce sont des copolymères dans lesquels les unités constitutives M_1 et M_2 sont réparties au hasard sur la chaîne macromoléculaire

... M_1 - M_2 - M_1 - M_2 - M_2 - M_2 - M_1 - M_1 - M_1 - M_2 ...

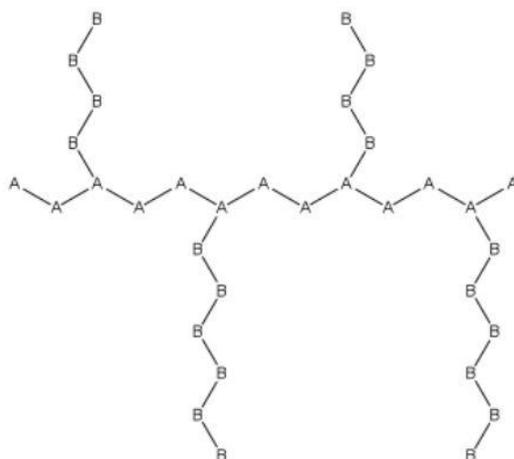
Poly (M_1 -stat- M_2) ou Poly (M_1 -aléa- M_2)

Poly (styrène-stat-acrylonitrile) est un exemple de copolymère statistique.



VII.1.2. Copolymère greffés :

Un polymère greffé est un polymère ramifié constitué d'une chaîne polymère principale appelé squelette sont fixées des chaînes polymères latérale de composition chimique différente appelé greffons [20].



VII.1.3. Copolymères alternés :

Les copolymères alternés, Poly (**A-alt-B**) contiennent deux monomères en quantité équimolaire qui sont alternés sur la chaîne.



VII.1.4. Copolymères à blocs :

Dans ce type de matériau, les unités de répétition sont regroupées en séquences ou blocs, de même type.

Ces copolymères peuvent être diblocs, triblocs ou multiblocs.

VIII. Copolymérisation cationique :

En copolymérisation cationique, l'influence d'un substituant sur la réactivité d'un monomère dépend à la fois de sa contribution à l'augmentation de densité électronique de la double liaison, et de sa capacité à stabiliser le carbocation formé par résonance [21]. Tout fois, l'ordre de réactivité des monomères ne pas aussi bien défini en copolymérisation cationique et en copolymérisation anionique, contrairement à la copolymérisation radicalaire.

Souvent, la réactivité dépend plus des conditions réactionnels (solvant, contre-ion, température) que de la structure de monomère. Il existe très peu d'études décrivant la réactivité d'un monomère vis-à-vis d'un grand nombre de Comonomères, dans des conditions comparables de solvant, de contre-ion et de température [21-24].

VIII. Copolymérisation cationique :

En copolymérisation cationique, l'influence d'un substituant sur la réactivité d'un monomère dépend à la fois de sa contribution à l'augmentation de densité électronique de la double liaison, et de sa capacité à stabiliser le carbocation formé par résonance [21]. Tout fois, l'ordre de réactivité des monomères ne pas aussi bien défini en copolymérisation cationique et en copolymérisation anionique, contrairement à la copolymérisation radicalaire.

Souvent, la réactivité dépend plus des conditions réactionnels (solvant, contre-ion, température) que de la structure de monomère. Il existe très peu d'études décrivant la réactivité d'un monomère vis-à-vis d'un grand nombre de Co-monomères, dans des conditions comparables de solvant, de contre-ion et de température [21-24].

IX. Copolymérisation de quelques monomères vinyliques :

□ M.Ayat ,ont utilisé le α -méthyle styrène et le chlorure de vinylidène catalysée par la Maghnite activée pour synthétiser des copolymères à bloc.

□ H.Cramail et Col [25], ont utilisé le 2-Chloroethyl vinyle éther (CEVE) et le styrène comme monomère pour synthétiser des copolymères à bloc, le catalyseur utilisé pour cette synthèse est le triméthyl iodide (TMSI) en présence de ZnI_2 .

□ Sawamoto et Kennedy[26], synthèse un poly [(AMS-b-poly(IVBE)-b-poly(AMS)], un copolymère triblocs.

□ Ohmura et al [27], a synthétiser le copolymère à bloc, le polystyrène-poly(méthyle vinyl ether), catalysée par HCl en présence de $SnCl_4$ et Bu_4NCl dans le CH_2Cl_2 à $-78C^\circ$.

□ Higashimura et al [28], ont pu synthétiser un copolymère à bloc de poly(p-méthoxystyrène)/poly (isobutyle vinyle éther) par polymérisation cationique vivante catalysée par un système I_2 dans un solvant non polaire CCl_4 à $-15C^\circ$. L'utilisation d'un solvant polaire a exigé l'utilisation de Bu_4NCl , qui a été cru réprimer, la dissociation ionique de la fin de chaîne grandissante.

Suite à la conversion complète du p-méthoxystyrène, l'isobutyl vinyl éther est ajouté à la charge pour obtenir un copolymère diblocs.

X. Propriété physico-chimique de L' α -méthylstyrène :

L' α -méthylstyrène (AMS) est un liquide incolore inflammable légèrement volatil à l'odeur désagréable, c'est un intermédiaire utilisé dans la fabrication de plastifiant,

de résines et dans de nombreux produits chimique procédés de production par polymérisation..

L' α -méthylstyrène (AMS) entre essentiellement dans la fabrication des copolymères d'acrylonitrile- butadiène-styrène, qui sont léger (de faible poids) et ont de bonne propriétés de déformation à température élevée[29]. .

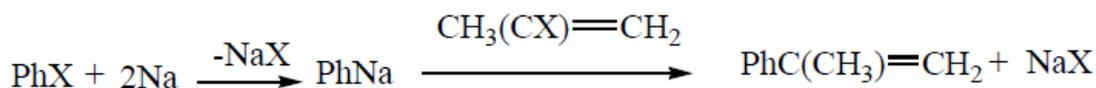
| | |
|----------------------------|--------------------------------|
| Propriété chimiques | |
| Formule brute | C_9H_{10} |
| Masse molaire | 118,1757g/mol C 91.47%, H8.53% |
| Propriété physiques | |
| T°fusion | -23,2C° |
| T° ébullition | 166C° |
| Masse volumique | 0 ,91g.cm ⁻³ |
| Point d'éclaire | 40C° |

Tableau I-2: la propriété physico-chimique de L' α -méthylstyrène.

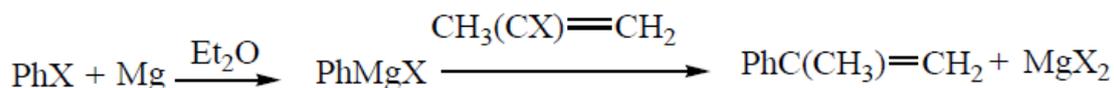
X.1. Synthèse de α -méthylstyrène :

Il existe plusieurs méthodes de synthèse α -méthylstyrène, et nous comptons parmi ces méthodes.

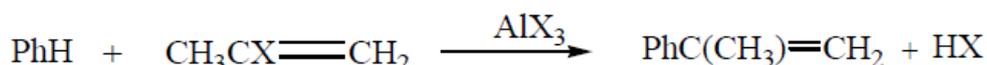
□ La déshydratation du 2-p phénylpropanol-1 ou du 2-phnylpropanol-2 (alcool cumylique). Cette réaction est favorisée à haut température (>150C°)



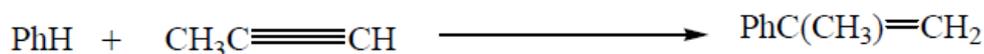
la réaction de Grignard à partir d'un halogénobenzène. La première étape consiste à le faire réagir avec le magnésium en milieu anhydre, puis de faire réagir l'organomagnésien mixte ainsi obtenu avec un 2-halogéno-propène :



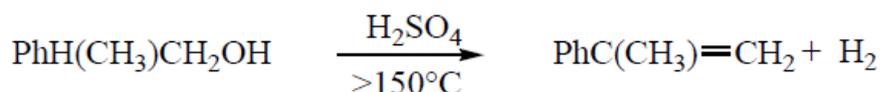
l'alkylation de Friedel-Crafts du benzène avec un 2-halogéno-propène :



l'addition nucléophile catalysée du propyne sur le benzène :



déshydratation du 2-phénylpropan-1-ol ou du 2-phénylpropan-2-ol (alcool cumylique). Cette réaction est favorisée à haute température (>150 °C) :



X.2. Domaines d'application de l' α -méthylstyrène :

L'AMS représente un sous produit principal de la fabrication du phénol et de l'acétone à l'aide de cumène (isopropylbenzène). De bons de ce monomère peuvent être obtenus à partir de cumène par déshydrogénation [30].

L'AMS raffiné est utilisé pour améliorer les propriétés de résistance et à la chaleur de certains polymères, en particulier l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), Les qualités spéciales des plastiques, le caoutchouc et les revêtements protecteurs. Les consommations réalisent ses avantages dans des produits tels que les composants automobiles, les baignoires/douches et les équipements sportifs tels que les skis de neige [31].

XI. Les éthers vinyliques:

XI.1. Définition:

Les éthers vinyliques de formule générale: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$ où R est un groupe alkyl tels que le Méthyle, Ethyle, Isobutyl, etc, font partie de la grande famille des monomères vinyliques, qui sont facilement préparés par l'addition d'acétylène à l'alcool approprié.



C'est la seule méthode de préparation des éthers vinyliques qui a réalisée une importante production à l'échelle industrielle, la réaction est fortement exothermique le processus est suivi à une température de 180°C et à une pression de 5 à 20 bars en présence de catalyseurs basiques [31].

La polymérisation des éthers vinyliques était connue dès 1878, depuis plusieurs polymères ont été produits et commercialisés [32].

XI.2. propriétés des éthers vinyliques:

Les propriétés physiques de ces monomères sont déterminées par la nature du groupement alkyle ou aryle comme il est illustré dans le tableau I-1.

| Monomères | Densité | Viscosité (mPas) | Point d'ébullition (°C) | Point de fusion (°C) |
|--------------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| Methyl vinyl ether (MVE) | 0.747 (20°C) | 0.236 (5°C) | 6 | -122 |
| Ethyl vinyl ether (EVE) | 0.754 (20°C) | 0.280 (5°C) | 36 | -155 |
| Propyl vinyl ether | 0.768 (20°C) | 0.31 (20°C) | 65 | -70 |
| Isobutyl vinyl ether (IBVE) | 0.769 (20°C) 0.812 (20°C) | 0.476 (5°C) 4.16 (40°C) | 82.0-83.3 183-192 | -112 27 |
| Octadecyl vinyl ether | 0.891 (20°C) | 1.23 (20°C) | 150-152 | -109 |
| Cyclohexyl vinyl ether | 0.944 (20°C) | 5.94 (20°C) | 189 | -33 |
| Vinyl-4-hydroxybutyl ether | 0.898 (20°C) 1,049 | 1.3 (20°C) - | 166 108 | -8 -70 |

Tableau I-3: Propriétés physiques des monomères d'éthers vinyliques.

Les propriétés physiques de leurs polymères dépendent de la nature des groupements alkyles liés à l'oxygène comme le montre le tableau I-2.

| Polymère | Hydrophile | Hydrophobe | Tg (°C) | Tf (°C) |
|------------------------------------|------------|------------|---------|---------|
| Methyl vinyl ether (MVE) | X | | -34 | 50 |
| Ethyl vinyl ether (EVE) | | X | -42 | |
| Propyl vinyl ether | | X | -49 | |
| <u>Isobutyl vinyl ether (IBVE)</u> | | X | -19 | |
| Octadecyl vinyl ether | | X | | |
| Cyclohexyl vinyl ether | | X | 81 | |

Tableau I-4: Propriétés physiques des polymères éthers vinyliques.

XI.3. Polymérisation cationique de l'IBVE

La polymérisation cationique « Classique » des éthers vinyliques donne des polymères avec une large distribution de la masse moléculaire avec des bouts de chaînes mal définis. Les polymérisations ont été faites à des températures supérieures à -78°C, donne un rendement élevé, mais les réactions sont incontrôlables. La polymérisation des éthers vinyliques n'est possible que par voie cationique.

La polymérisation cationique des éthers vinyliques par les acides de Lewis a fait l'objet de plusieurs études [33].

K. Yamada [34] a préparé le polyisobutylvinyl éther avec le BF₃ comme amorceur. Il a obtenu un polymère avec une masse moléculaire moyenne de l'ordre de 870 kg pour la masse moyenne en nombre (M_n) et 1080 kg pour la masse moyenne en poids (M_w).

Cette faible masse moléculaire est due à la grande réactivité des carbocations, ce qui rend le contrôle de la réaction de polymérisation difficile, surtout les réactions de transfert et de terminaison [35].

Le mécanisme de la polymérisation cationique des éthers vinyliques par les acides de Lewis est représenté dans le schéma réactionnel 2.

Le cas de BF₃



saveurs, des parfums et celle des produits pharmaceutiques, utilisés comme adhésifs ou encres.

Ils sont aussi utilisés dans les peintures antisalissure, où la fonctionnarisation des résines vinyliques confère des propriétés d'adhérence importante à la peinture qui sera bien ancrée sur le support grâce au groupe IBVE

Les poly IBVE sont également utilisés pour éliminer la mousse dans les milieux aqueux [36].

Référence :

- [1]. (Traduction effectuée par la Commission Enseignement du GFP, (2004). Préparé par le groupe de travail constitué de A. D. Jenkins (GB), P. Kratochvil (République Tchèque), R. F. T. Stepto(GB), et U. W. Suter (Suisse)
- [2].P.Weiss Société francophone de Biomatériaux Dentaires(2010).
- [3]. A.Roy, K. Kroschwitz, J.Howe- Grant,M, Ed,John Wily& Sons,"Krik-Othemr Encyclopedia of Chemical Technolog" ; **14,504-23. (1995).**
- [4]. A. Schopp, A. P. DeSousa Delgado, R.Cherif-Cheikh, B. Martin-Vaca, D. Bourissou.J.Polymer Science Part A :Polymer Chemistry, **48, Issue 4,959-965, (2010).**
- [5]. E.M.Maafi, F.Malek, L.Tighzert, F.Laoutid, P.Dubois. E-Polymers, no. **027, (2012).http ://www.e-polymers.org.**
- [6]. R. Deterre., G. Froyer « Introduction aux matériaux et polymères. Technique et documentations»Paris, (1997).
- [7]. Kenneth J. Anusavice : Phillip's Science of Dental Materials, Saunders Elsevier Science USA.
- [8]. B. Nottelet « Synthèse et caractérisation de nouveaux polyesters biodégradables et hydrosolubles a **fonctions** cationiques ou amphotères», Matériaux. Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc, (2005).
- [9]. Honeywell, Version **1.0, GPS0066, Page3, (2012).**
- [10]. Jiang lu, Hui Liang, Anlong Li, Qing Cheng, European Polymer Journal **40.397-402, (2004).**
- [11]. Jiang Lu, Hui Liang Rongfu Zhang, Baoeng Li, J Polymer **42.4549-4553(2001).**
- [12]. A. Auzias, Bonnel, Pot D : Evolution des ciments dentaires : du ciment au Orthophosphates au ciment à l'ionomère de verre. Encycl. Med. Chir. (Paris France), odontologie, (1989).

- [13]. D. H. Richards, « Anionic Polymerization », Chap. 1 in « Developments in Polymerization », R. N. Haward Ed. Applied Science Publishers, Essex, U. K ; (1979).
- [14]. M. Morton, « Anionic polymerization : Principales and Practice », Academic press, New York (1983).
- [15]. S. Bywater, « Anionic Polymerization », PP. 1-43 in Encyclopedia of polymer Science and Engineering, » Vol.2, H.F. Mark, N. M. Bikales, C.G. Overberger, and Menges, Eds, Wileyinterscience, New York, (1985).
- [16]. Imanishi, T. Higashimura, and S. Okamura, Chem. High Polymer (Tokyo), **18, 333**.
- [17]. B. Klajnert, W. Walach, M. Bryszewska, A. Dwork, D. Shcharbin, Cell Biology, International, **30, 3,268 (2006)**.
- [18]. Kennedy, J. P. and E.Marechal, « Carbocationic polymerization, » Wileyinterscience, Now York (1982).
- [19]. M. Marghsi, thèse de doctorat, Modélisation et simulation d'un réacteur chimique tubulaire « Application à la polymérisation des oléfines », (2013).
- [20]. M. L. MILLER "The Structure of Polymers" American Canamid Campany Stamford Research Laboratoires Stamford, CONNECTICUT, (1968).
- [21]. R. Faust, J. P. Kennedy, Sci. Polym. Chem Ed ; **25, 1847, (1987)**.
- [22]. R. Faust, A. Fehervari, and J. P. Kennedy, Polym. Bull, **15, 317 (1986)**.
- [23]. T. Higashimura, and M. Sawamoto, Makromol. Chem. Makromol. Symp, **13/14, 457 (1988)**.
- [24]. T. Higashimura, and M. Sawamoto, Makromol. Chem. Suppl ; **12, 153, (1985)**.
- [25]. H. Cramail, M. Schappacher, A. Deffieux, Makromol Chem, **193, 2793, (1992)**.
- [26]. M. Sawamoto, J. Kennedy ; J. ACS Symp Ser ; **193 :213-27, (1982)**.
- [27]. T. Ohmura, M. Sawamoto, T. Higashimura ; Macromolécules ; **27(14) :3714-20, (1994)**.

- [28]. T. Higashimura, O. Kishiro, Polym J ; **9 : 87, (1977).**
- [29]. W. M. SALTMAN in « Encycloppedia of polymère Science and Technology», Wiley Now York, Vol. 2, p. 701, **(1965).**
- [30]., Sigma A ldrich α - méthylstyrène, [site web], **(2001).**
- [31]. Sunocochemicals, What is Alpha-méthylstyrène (AMS) ? [Site web](**2007).**
- [32]. Wislicenus, J. Ann. Chem.192:106 **(1878).**
- [33]. R. Faust, Macromol, Symp,157,101, **(2000).**
- [34]. K. Yamada, M. Miyazaki, K. Ohno,T. Fukuda, M. Minoda, Macromolécules. 32, 290. **(1999).**
- [35]. Wouter G. S. Reyntjens and Eric J. Goethals. Polym. Adv. Technol. 12, 107-122 **(2001).**
- [36]. J. Fock, Esselborn, E. Fink, H. Heilen. Wernfried, U. S. Patent 4, 692, 267 **(1987).**

CHAPITRE II

RAPPEL SUR LES ARGILES ET

ÉTUDE CINÉTIQUE DE POLY

(AMS/IBVE)

I-Généralités sur les argiles

Les roches argileuses sont formées par l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites [1]. Elles portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis) [2]. Elle contient plus de 75 % de montmorillonite; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon (Vienne, France)[3].

En Algérie les gisements de bentonite (Maghnite) les plus importants économiquement se trouvent au Nord-Ouest, du pays, à Maghnia (Hammam Boughrara) d'où vient le nom de Maghnite [4].

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [5-10].

I.1. Structure et propriétés des phyllosilicates

La Montmorillonite est un alumino-silicate phylliteux, Le feuillet de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques.

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires.

Les phyllosilicates forment une grande famille minérale au sein de laquelle se côtoient des argiles de structure, de texture et de morphologies variées. Ainsi, la montmorillonite se présente sous la forme de particules souples, anisotropes, et de grande taille (quelques centaines de nanomètres).

La structure cristalline de la montmorillonite est basée sur celle de la pyrophyllite depuis que le modèle structural proposé par Hofmann [11], Marshall [12], et Hendricks [13], a été retenu.

La formule de la pyrophyllite est $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. Dans le cas de la montmorillonite cette formule devient $[\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+} (2-x) \text{Mg}^{2+} x(\text{OH})_2]$, du fait de substitutions isomorphes dans la couche d'oxyde d'aluminium. Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet. Cette charge négative est contrebalancée par la présence de cations dits "compensateurs" entre les feuillets.

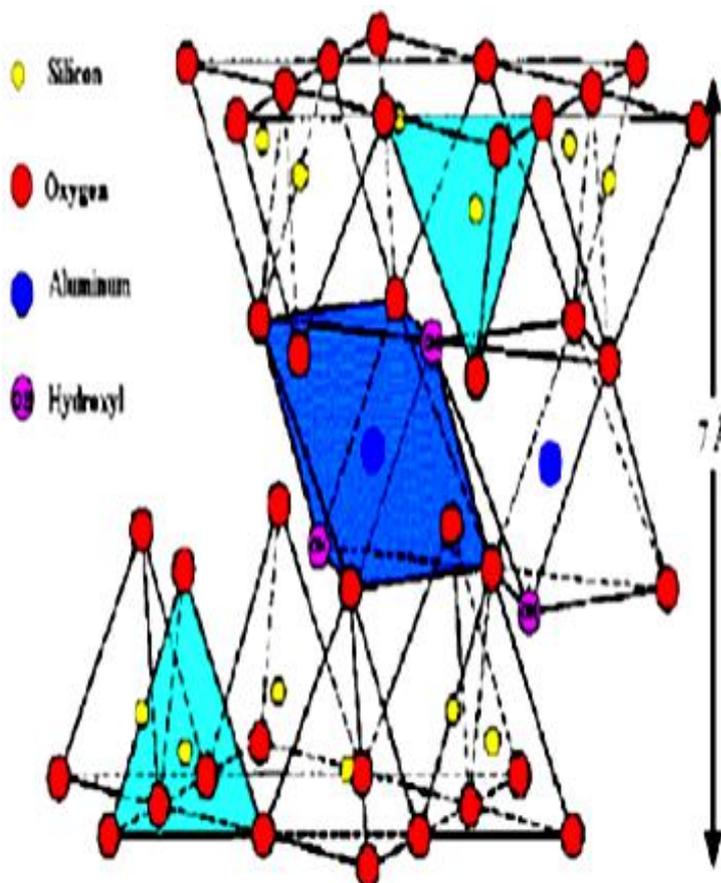


Figure II- 1: Structure cristallographique de la pyrophyllite[11].

I.2. 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 [14].

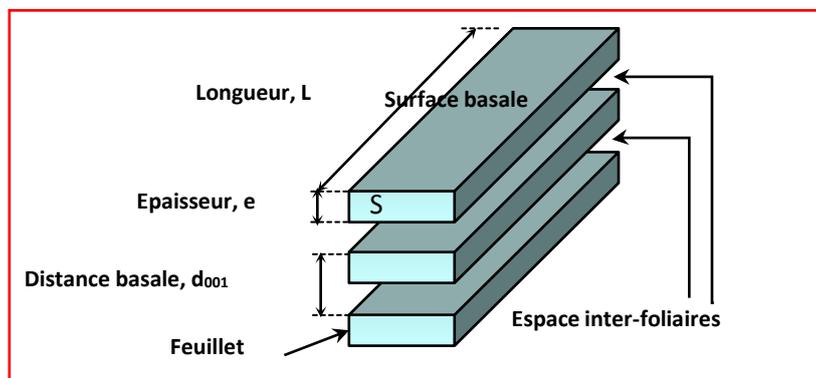


Figure II- 2: Représentation schématique d'un empilement de feuillets L/e est le facteur de forme du feuillet.

I.3 La particule primaire

La particule primaire constitue le premier niveau d'organisation multi-échelle de l'argile [15]. L'empilement des feuillets, parallèlement à leurs faces basales, est maintenu par des forces de cohésion plus faibles que celles existant au sein du feuillet. La distance inter-feuillets peut être constante ou variable. L'empilement peut être parfait (très ordonné) ou imparfait (semi-ordonné et désordonné) .

II. Classification des argiles :

Les minéraux argileux ce sont des phyllo silicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couche tétraèdres est couche de d'octaédrique reliées par les atomes O et OH mis en commun. La distance inter-réticulaire d sépare 2

feuillet successifs. Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les feuillets, l'édifice cristallin peut être désorganisé par schéma suivant :

- √ Les phyllosilicates 1:1 ou T:O (tétraèdre : octaèdre).
- √ Les phyllosilicates 2:1 ou T:O:T (tétraèdre : octaèdre : tétraèdre).

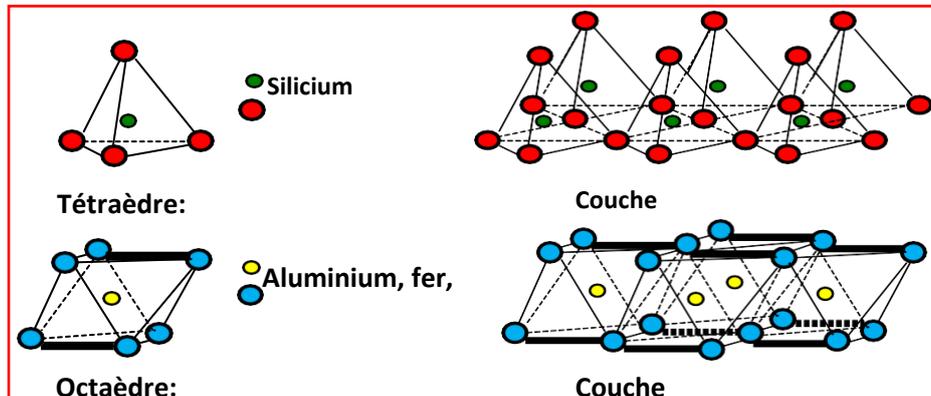


Figure II- 3: Disposition des éléments dans les couches tétraédrique et octaédrique.

II.1 Les smectites :

Le groupe des smectites, cité dans le tableau 2, regroupe des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques en cadrant une couche octaédrique (T-O-T). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge négative, indépendante du pH, d'un feuillet de ces argiles varie de 0,2 à 0,6 par unité structurale (maille). D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature des cations échangeables [16]. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace inter-foliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature des cations hydratés [17]. L'appellation de ces argiles par «argiles gonflantes» vient de cette propriété d'hydratation des espaces inter-foliaires. La capacité d'échange cationique des smectites est élevée 0,85 à 1,60 milliéquivalents par gramme d'argile [18]. L'aptitude des smectites au gonflement, milieu aqueux, permet de les modifier en matériaux inorganiques organophiles : les composites [19].

II.2. Montmorillonite :

Parmi les minéraux argileux, la montmorillonite a attiré le plus d'attention. C'est une argile de couleur blanche, est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique. Cette argile possède un facteur de forme exceptionnel (L/e : 100 à 1000) et des propriétés (gonflement, CEC, ...) très intéressantes. C'est une argile de type T-O-T (2 :1), une smectite di octaédrique.

III. Activation de bentonite de Maghnia :

La Maghnite activée par des acides forts, tel que l'acide sulfurique H_2SO_4 , [20] chlorhydrique, ou nitrique subit un certain nombre de changements :

- * élimination de certaines impuretés telles que le calcaire.
- * élimination de l'eau et de certains métaux.
- * augmentation de la porosité.
- * possibilité d'élimination des ions hydroxydes les OH^- du réseau cristallin.
- * apparition d'une certaine (Na^+ , Ca^{+2}) par H^+
- * apparition d'une certaine défectuosité dans la structure cristalline.
- * augmentation de l'activité catalytique de l'argile due à la présence de SiO_2 libre.

Le traitement de bentonite de Maghnia par solution d'acide sulfurique (0,25M) pour donner la Maghnite- H^+ qui est symbolisée par Mag- H^+ entraîne une diminution des impuretés telle que (l'oxyde de fer, la calcite ect ...).

Cette Maghnite peut être activée par d'autre cation tel que les alcalins (Maghnite-Na) [21], ou les métaux de transition (Maghnite-Fe) [22].

IV. Copolymérisation du CEVE avec le Styène par TMSI / ZnI₂.

H. Cramail et col [23], ont utilisé le 2- Chloroethyl Vinyl ether (CEVE) et le Styène comme monomères pour synthétiser des copolymères à blocs, le catalyseur utilisé pour cette synthèse est le Trimethylsilyl iodide (TMSI) en présence de ZnI₂ la Figure 1 : représente cette synthèse :

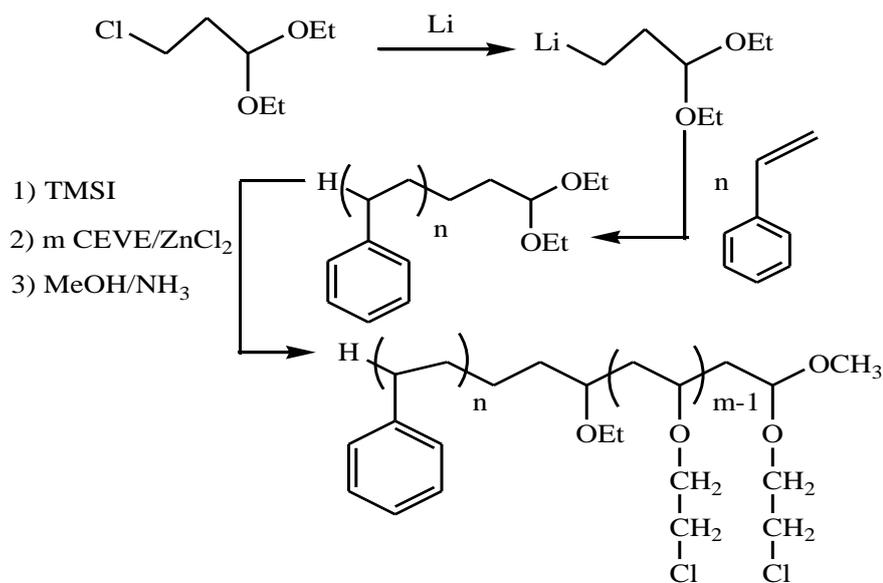
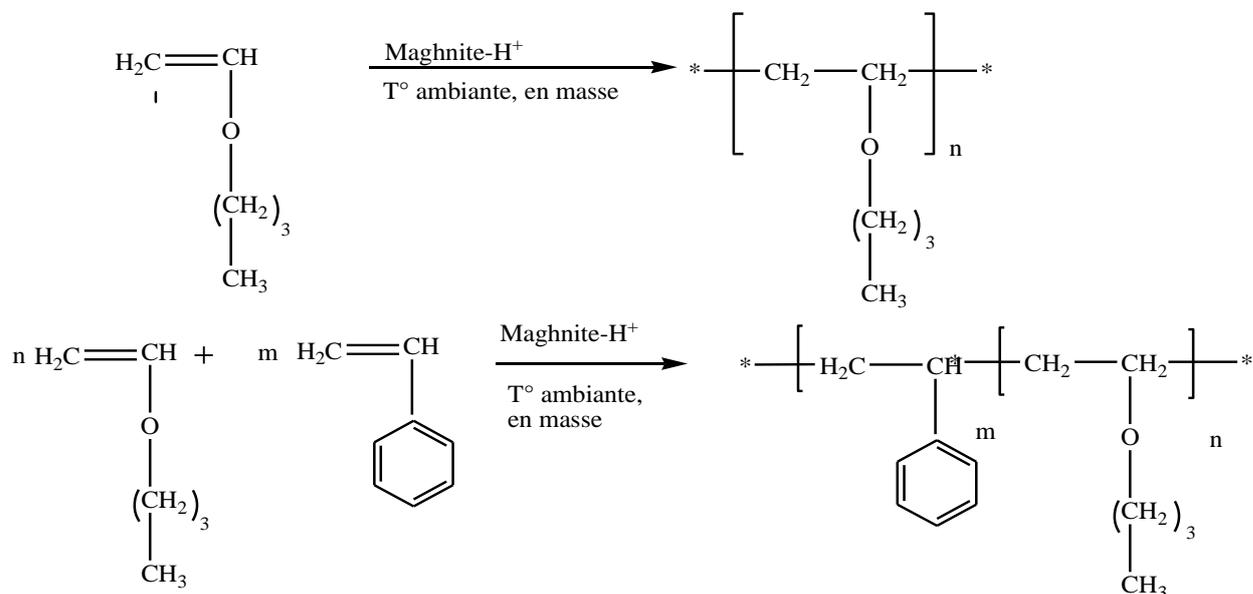
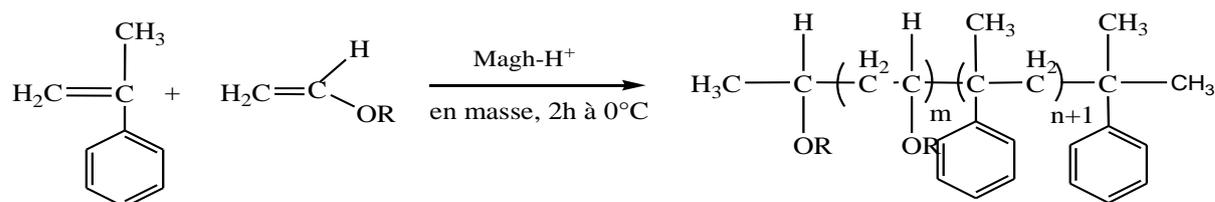


Figure II- 4: Copolymérisation du CEVE avec le Styène par TMSI / ZnI₂.

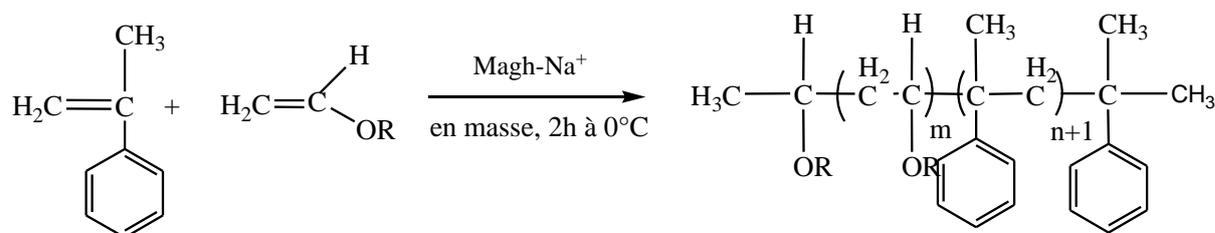
Homopolymérisation de n-butylvinyl Ether et sa copolymérisation avec le styrène par la Maghnite H⁺ [24].



IV.2. Copolymérisation de L'AMS avec L'IBVE catalysée par Mag-H⁺.

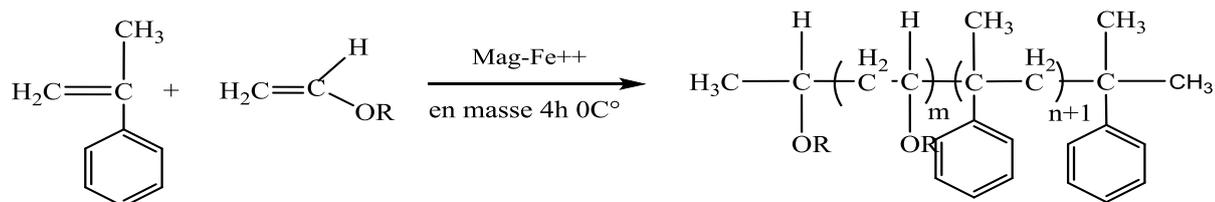


IV.3. Copolymérisation de l'AMS avec le l'IBVE par catalysée Mag-Na⁺.



V-Description des expériences :

Nous avons effectué la copolymérisation de l' α -MS avec l'IBVE en utilisant la Maghnite activée par le sulfate de ferreux.



Nous avons effectué une série d'expériences dans les quelles, nous avons fait varier la proportion du α -MS par rapport à l'IBVE.

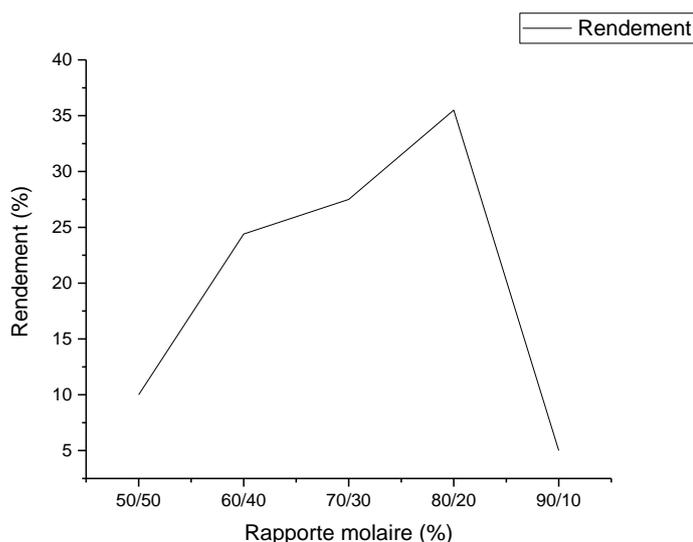
V.1. L'évolution de rendement en fonction de rapport molaire :

Pendant toute la durée de la copolymérisation du l'AMS avec IVBE, nous avons varié le rapport molaire AMS /IVBE à $t= 4\text{h}$, la température maintenue constante $T=0^\circ\text{C}$.

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau II-1: influence du rapport molaire AMS / IVBE sur le rendement.

| Expérience | E ₁ | E ₂ | E ₃ | E ₄ | E ₅ |
|---------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Rapport molaire AMS /IVBE | 50/5 | 60/4 | 70/30 | 80/20 | 90/1 |
| | 0 | 0 | | | 0 |
| Le rendement (%) | 10 | 24.5 | 27.5 | 40 | 5 |



L'évolution du rendement en fonction de la fraction molaire.

Dans cette courbe, on remarque que le rendement augmente avec l'augmentation de rapport molaire en fonction de l'évolution de la quantité de l'AMS employé lors de la copolymérisation par rapport à celle du l'IBVE. Donc les copolymérisations contenant une fonction du AMS élevée sont obtenus avec des bons rendements jusqu'à le rapport 80 /20, au de là de cette valeur le rendement subi une diminution.

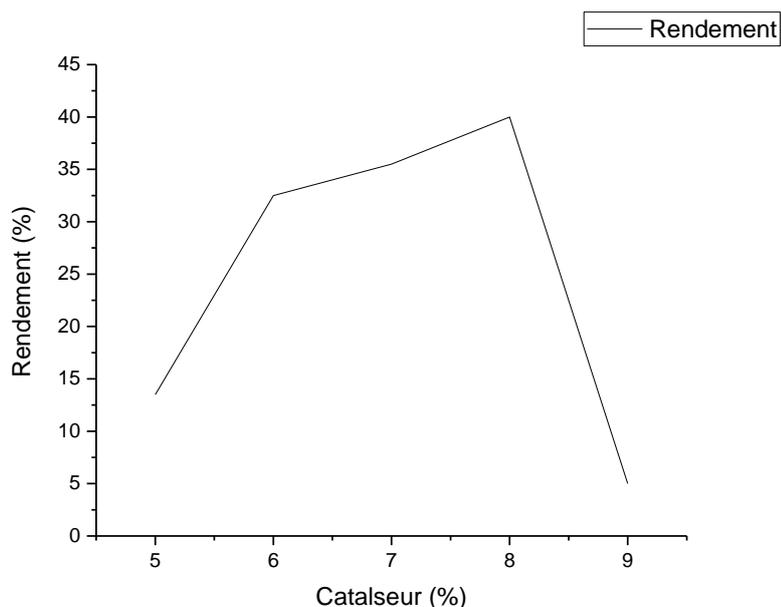
La grande réactivité du α -MS par rapport à celle du IBVE, car le groupement donneur du (méthyle) augmente la densité électronique dans le noyau aromatique et de ce fait la molécule devient plus réactive.

V.2. L'effet de quantité de catalyseur sur le rendement :

L'étude de l'influence de quantité de catalyseur sur le rendement de poly (AMS-b-IBVE), a été effectuée pour une série d'expérience en utilisant 80% d'AMS et 20% de IBVE, a température de 0C° durent t : 4h, en faisant varié la quantité de catalyseur.

Tableau II-2 : Influence de quantité de catalyseur sur le rendement.

| Expérience | E ₁ | E ₂ | E ₃ | E ₄ | E ₅ |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Catalyseur (%) | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Rendement (%) | 13.5 | 32.5 | 35.5 | 40 | 5 |



Influence de quantité de catalyseur sur le rendement:

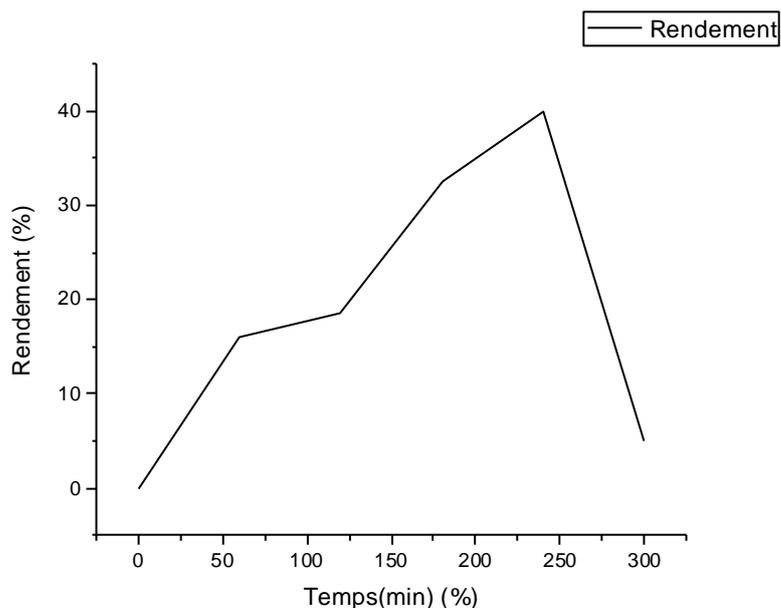
Les résultats obtenus montrent que le rendement augmente avec l'augmentation du nombre de centres actifs, jusqu'à atteindre un pourcentage de 8% de la Magnérite-Fe⁺², après ce point, le rendement décroît, ce qui s'explique par la saturation des centres actifs tel que les réactions ont été extrêmement exothermiques.

V.3. L'évolution de rendement en fonction du temps:

Pour bien savoir l'influence de temps sur le rendement ; on a réalisé une série de réaction en masse, à 0°C avec 8% de catalyseur pour un rapport molaire 80% d'AMS et 20% de IVBE) en faisant varier le temps de la réaction pour chaque expérience.

Tableau II-3 : Influence de temps sur le rendement.

| Expérience | E ₁ | E ₂ | E ₃ | E ₄ | E ₅ | E ₆ |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Temps (min) | 0 | 60 | 120 | 180 | 240 | 300 |
| R(%) | 0 | 16 | 18.5 | 32.5 | 40 | 5 |



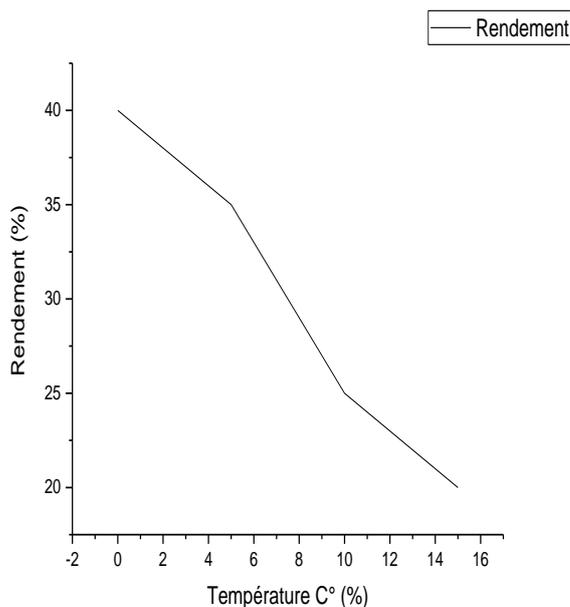
Variation du rendement en fonction du temps

Solen les résultats on remarque que le rendement augment avec le temps jusqu'à atteindre un maximum de 40% à 240 min, au-delà de cette valeur on observe une diminution du rendement, expliquée par une réaction de dépolymérisation.

V.4. L'évolution de rendement en fonction de la température :

Tableau II-4: valeur du rendement en fonction de la température.

| Expérience | E ₁ | E ₂ | E ₃ | E ₄ |
|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Température (C°) | 0 | 5 | 10 | 15 |
| Rendement % | 40 | 35 | 30 | 20 |



L'évolution du rendement en fonction de la température

Les résultats montrent que le rendement diminue avec l'augmentation de la température, ce qui est expliqué par le fait que chaque réaction possède une température de plafond (dégradation de polymère).

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons étudié la cinétique de la copolymérisation de l'AMS avec IBVE en présence de la Maghnite-Fe⁺² comme catalyseur, cette étude mène à la conclusion suivante :

□ La copolymérisation en masse de l'AMS avec IBVE est possible en présence d'un catalyseur Maghnite-Fe⁺².

□ Les conditions opératoire à une influence sur le rendement des copolymères obtenus ; la température, la quantité de catalyseur les fractions molaires des monomères utilisés et le temps de réaction .

□ Le meilleur rendement obtenu égale a 40%

□ La copolymérisation atteint un maximum pour des fractions molaires de 80% en AMS et 20% en IVBE.

□ Le meilleur rendement obtenu pour une quantité de 8% en catalyseur.

□ Le meilleur rendement obtenu pour une température de $T=0C^{\circ}$.

Référence :

- [1]. A. Woolye, R.symes, A .Clark "Encyclopédie des méniraux"(1985).
- [2]. Bentonite, U.Wyoming(USA), Analytical Data Référence, Clay Min, Report N°7. Am Petro 49,(1950).
- [3].Damour, A.; Salvetat, D. Ann Chim Phys, 21, 376. (1847).
- [4].M. Belbachir, A. Bensaoula; U.S. Patent N° 0069446 A₁ (2006).
- [5]. A.Bendjama, " Diplôme de Magister", ENP Alger (1981).
- [6]. J.Amboise, "Thèse de Doctorat", Université de Lyon (1984).
- [7].R.Swarnacker, B.Brandtand et A.Kydd.Applied. Catalysis A : Général.142, 61-71(1996).
- [8].C.Volzone, L.B.Carrido.Applied Clay Science.6pp, 143-154(1991).
- [9].A.Chaturredi, V.C.Argawal, R.P.Singh. Journal of Scientific and Industrial Research. 53(2) pp.106-110(1994).
- [10].A.Bessix.Environmental Technology.204, pp39-41(2001).
- [11].Hofmann. U, Endell. K, Wild.M. D, Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonite. Z. Kristallogr, 86, 340-348, (1993).
- [12].Marshall C.E., Layer lattices and the base-exchange clays. Z. Kristallogr 91, 433-449, (1935).
- [13].Hendricks S.B., Lattice structure of clay minerals and some properties of clays. J. Geol., 50, 276-290, (1942).
- [14]. Mariem Ghayaza. Réactivité argiles- polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets. Thèse doctorat, (2012).
Université d'Orléans

- [15]. Adel Benchabane. Etude du comportement rhéologique de mélange argiles- polymères.Effets de l'ajoute de polymères, thèse doctorat(2006), université de Lwis Pasteur Strasbourg.
- [16]. Jozja, N."Etude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle " d'une bentonite Magnésienne. Impacte de L'interaction avec de Nitrate de plomb sur la perméabilité "thèse doctorat,(2003), de université d'Orléns.
- [17]. Adel Benchabane. Etude du comportement rhéologique de mélange argiles- polymères.Effets de l'ajoute de polymères, thèse doctorat(2006), université de Lwis Pasteur Strasbourg.
- [18].Viallis –Terrisse, H "Interaction des silicates de Calcium Hydrates principaux constituant du ciment avec les chlorures d'alcalins. Analogies avec les argils. These de doctorate (2000).
- [19]. Loïc Le PLuaRT .Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, La morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat. (2002). L'institut nationale des sciences appliquées de Lyon.
- [20]. A. Yahoui, M. belbachire, A.Hachmaoui, Int.J. Mol.Sci **4**, p572-585. (2003)[23]. A.Bendjama, " Diplôme de Magister", ENP Alger (1981).
- [21].-A. Elkiebir, A.Harrane, M. Belbachir, Materials Research.p **1-7**. (2005)
- [22]. F.Hennaoui, M.Belbachir Journal of Macromolecular science, Part A : Pure and Applied Chemistry **52,992-1001**, (2015) [23].F. IFTENE. "Diplôme de Magister". Université d'oran (2005).
- [23].F. IFTENE. "Mémoire de Magister". Université d'oran (2005).
- [24].Z. TALEB. "Mémoire de Magister". Université d'oran (2009).

CHAPITRE III
CARACTÉRISATION DE
POLY
(AMS / IBVE)

I- Introduction:

La substitution de catalyseurs homogènes traditionnels de type acide de Lewis et acide de Bronsted par ceux hétérogènes, par exemple, des catalyseurs acides solides, peut constituer une alternative plus respectueux de l'environnement pour le procédé de polymérisation.

Au laboratoire de chimie des polymères (LCP) d'Oran, M. Belbachir et col [1-15], ont effectué plusieurs publications en utilisant un catalyseur hétérogène qui est la Maghnite activée par l'acide sulfurique dans la polymérisation des monomères hétérocyclique et vinyliques.

Dans le but d'améliorer les propriétés physico-chimiques des éthers vinyliques, l'objectif de ce travail consiste à réaliser la réaction de la copolymérisation de l' α -MS et l'IBVE catalysée par la Maghnite activée par Sulfate de Ferreux (0,25M).

I.1. Analyse par RMN-¹H poly (2-Chloroéthyl Vinyl Ether- co- Styène) :

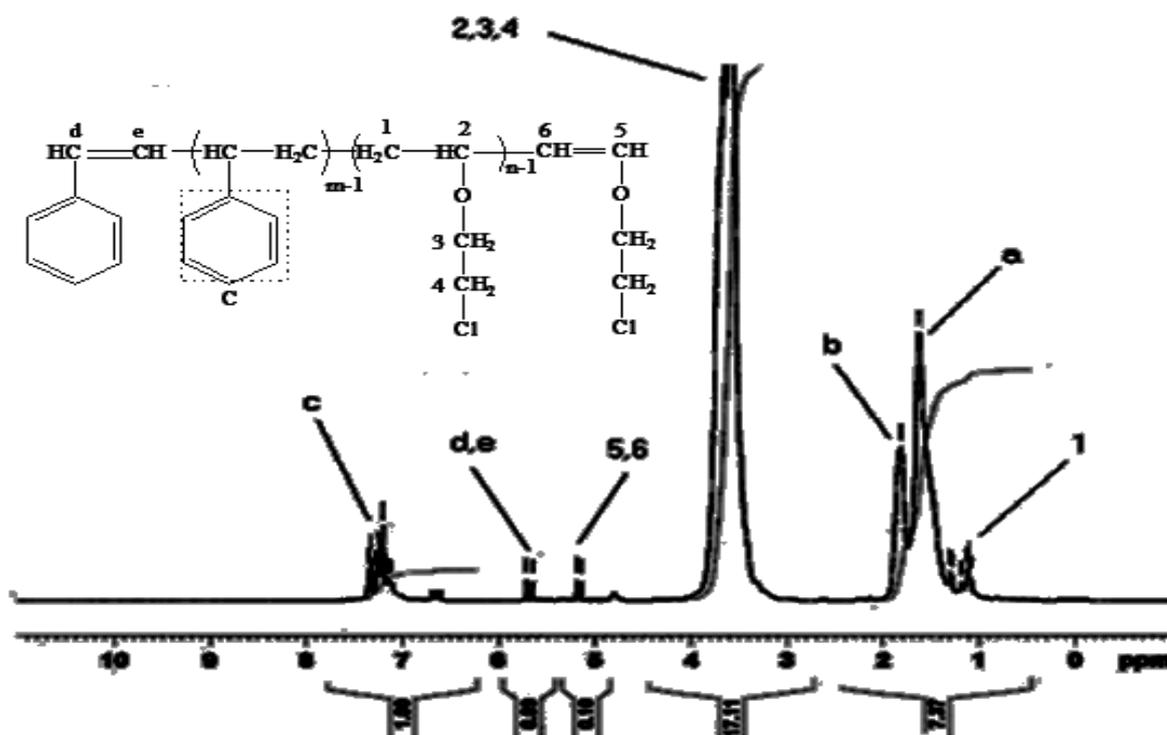


Figure III-1: Spectre RMN-¹H du copolymère CEVE-Styrène dans le CDCl₃(300 MHz).

On remarque des pics situés entre 5.1 à 5.2 ppm correspondant aux protons du vinyle en bout de chaîne (5,6) du CEVE et des pics situés entre 5.6 à 5.8 correspondant probablement aux protons du vinyle en bout de chaîne (d,e) du Styène.

| Polymère | δ (ppm) | Nature du proton |
|-------------|--|------------------|
| Polystyrène | — <u>CH</u> (b)1.80 — <u>CH₂</u> (a)1.4-1.5 cycle aromatique (c).7.13-7.35 | |
| Poly (CEVE) | — <u>CH₂</u> (3), — <u>CH</u> (2) — <u>CH₂</u> Cl (4)3.55 -3.62 — <u>CH₂</u> (1) 1.1 | |

Tableau III-1: Déplacements chimiques des différents protons présents dans le poly (CEVE-co- St).

I.2. Analyse par RMN-¹³C poly (2-Chloroéthyl Vinyl Ether- co- Styène) :

.Les déplacements chimiques des Différents carbones de poly (CEVE-co-St), sont portés dans le tableau3.

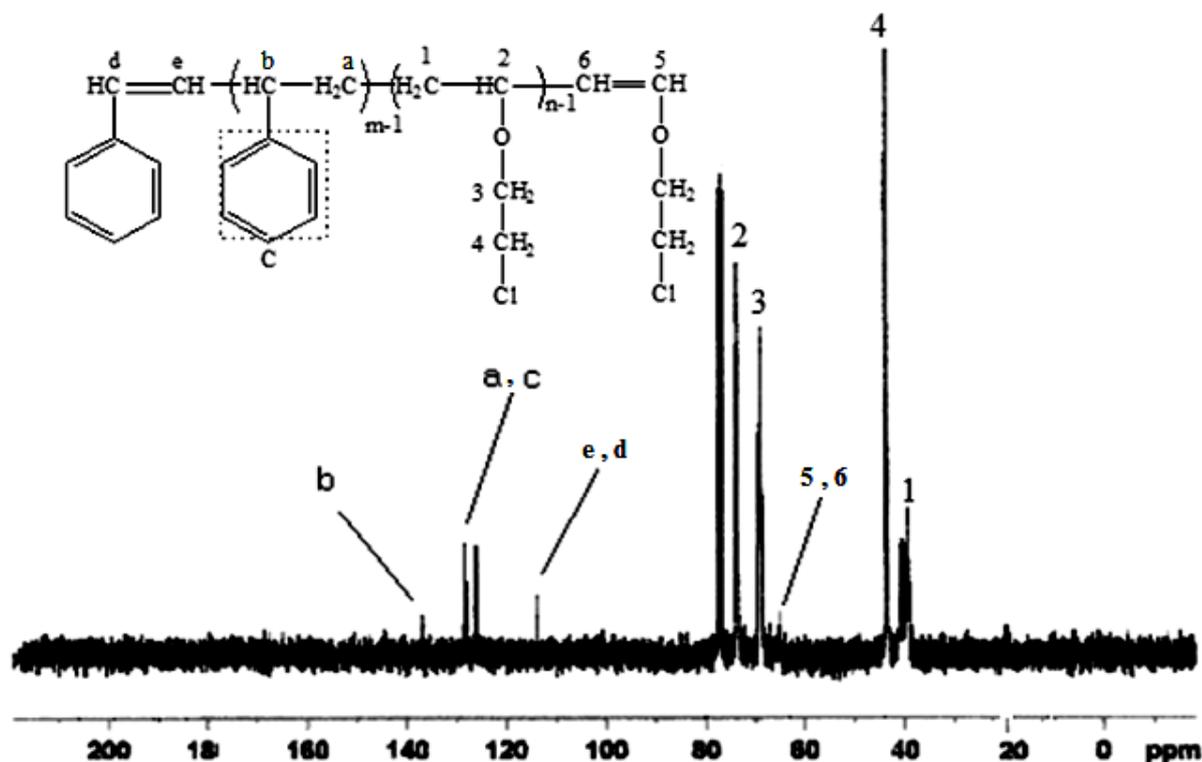
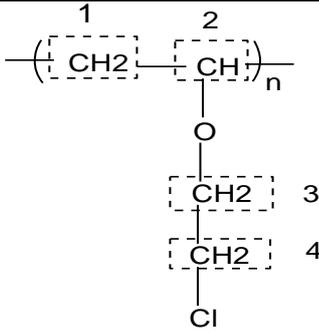


Figure III-2: Spectre RMN-¹³C du copolymère CEVE-Styrène dans le CDCl₃(300 MHz).

| Polymère | δ (ppm) | Nature du carbone |
|-------------|--|-------------------|
| Polystyrène | <p>—<u>CH</u>₂(a).....113.7</p> <p>—<u>CH</u> (b)136.8</p> <p>cycle aromatique (c)....126 – 128</p> | |

| | | |
|----------------|---|--|
| Poly (CEVE) | $\underline{\text{C}}\text{H}$ (6), $\underline{\text{C}}\text{H}$ (5).....60-65 $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ (3), $\underline{\text{C}}\text{H}$ (2).....65-75 $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ Cl (4)45 $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ (1).....35-40 |  |
|----------------|---|--|

TableauIII-2: Déplacements chimiques des différents carbones présents dans le poly (CEVE-co- St).

II- Caractérisation de polyisobutylvinyl éther

II-1- Analyse par RMN-¹H

L'échantillon E5 du rapport (Cat)/ (M)= 0.8% qui donne un rendement de (84.66%) est choisi pour la caractérisation Par la chromatographie d'exclusion stérique (ou par perméation de gel (GPC),la RMN 1H (300MHZ) .Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré CDCl₃.

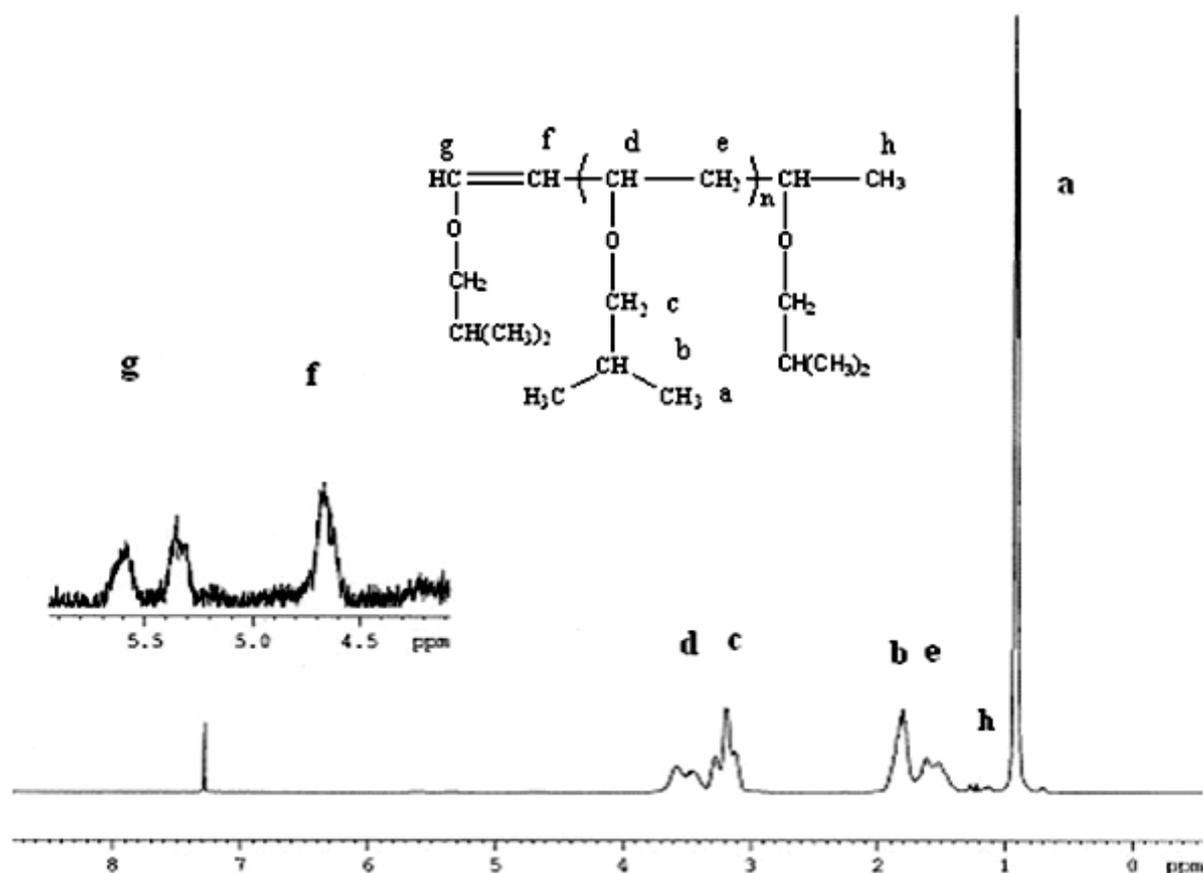


Figure III-3: Spectre RMN-¹H du Polyisobutylvinyl Ether.

| Attribution | δ (ppm) |
|----------------------------------|----------------|
| -CH ₃ (a) | 0.9-0.95 |
| -CH- (b) et -CH ₂ (e) | 1.4 - 2.7 |
| -CH- (d) et -CH ₂ (c) | 3 - 3.7 |

Tableau III-3: Déplacements chimiques des différents protons présents dans le polyisobutylvinyl éther.

L'analyse RMN-¹H indique la présence des principaux protons correspondant au polyisobutylvinyl éther $\delta = 0.9$ ppm un doublet qui correspond au protons des groupements méthyle-(CH₃)(a).

Les protons du méthine, -CH- (b), et du méthylène, -CH₂ (e), provenant de la polymérisation du groupement vinyle, apparaissent entre 1.4 à 2.7 ppm.

Les signaux situés entre 3 et 3.7 ppm correspondent aux deux protons du méthylène, $-\text{CH}_2$ (c), et le proton du méthine, $-\text{CH}$ (d), du groupement vinyle.

L'analyse RMN- ^1H confirme la disparition des protons de la double liaisons et l'obtention d'un poly IBVE .

On remarque aussi des pics situés entre 4 à 6 ppm correspondant aux protons du vinyle en bout de chaîne(g,f) et un autre pic situé à environ 1,2 ppm correspondant probablement au méthyle du deuxième bout de chaîne(h), résultants de la réaction de la terminaison.

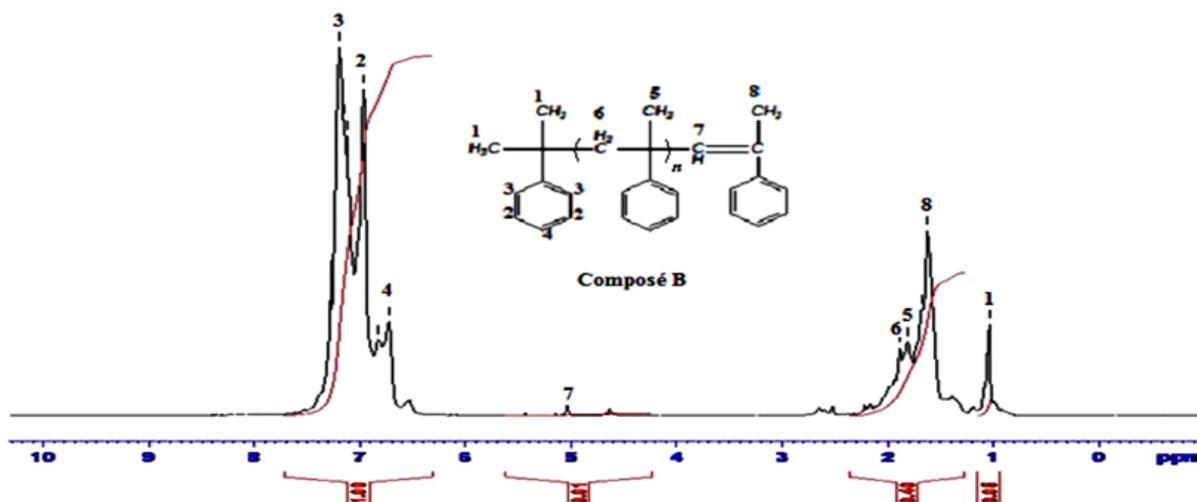
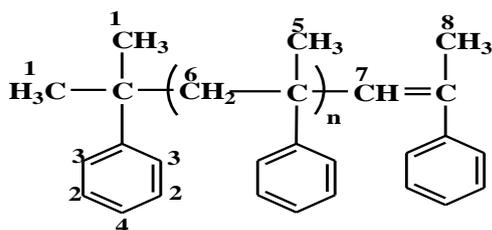


Figure III-4: Spectre RMN ^1H du Poly α -MS dans le CDCl_3 .

**Composé B**

| δ (ppm) | Attribution |
|----------------|------------------|
| 6,720-7,193 | $2H_2+2H_3+1H_4$ |
| 5,100 | $1H_7$ |
| 1,838-1,879 | $2H_6$ |
| 1,671-1,725 | $3H_5$ |
| 1,564-1,621 | $3H_8$ |
| 1,033-1,053 | $3H_1$ |

Tableau III-4: Déplacements chimiques des différents protons présents dans le poly α -méthyl styrène (CDCl₃).

•RMN ¹³C des produits obtenus par la Maghnite-H⁺

L'analyse RMN ¹³C, indique la présence des principaux carbones correspondant au poly α -méthyl styrène.

| δ (ppm) | Attribution |
|------------------|---------------|
| 23,86 | C-(8) |
| 28,15 | C-(1) |
| 61,08 | C-(5) |
| 38,44 | C-(6) |
| 34,17 | C (10) |
| 43,07 | C (1') |
| 123,09 – 128,08 | C-(2,3,4,7,9) |
| 150,08 | C (4') |

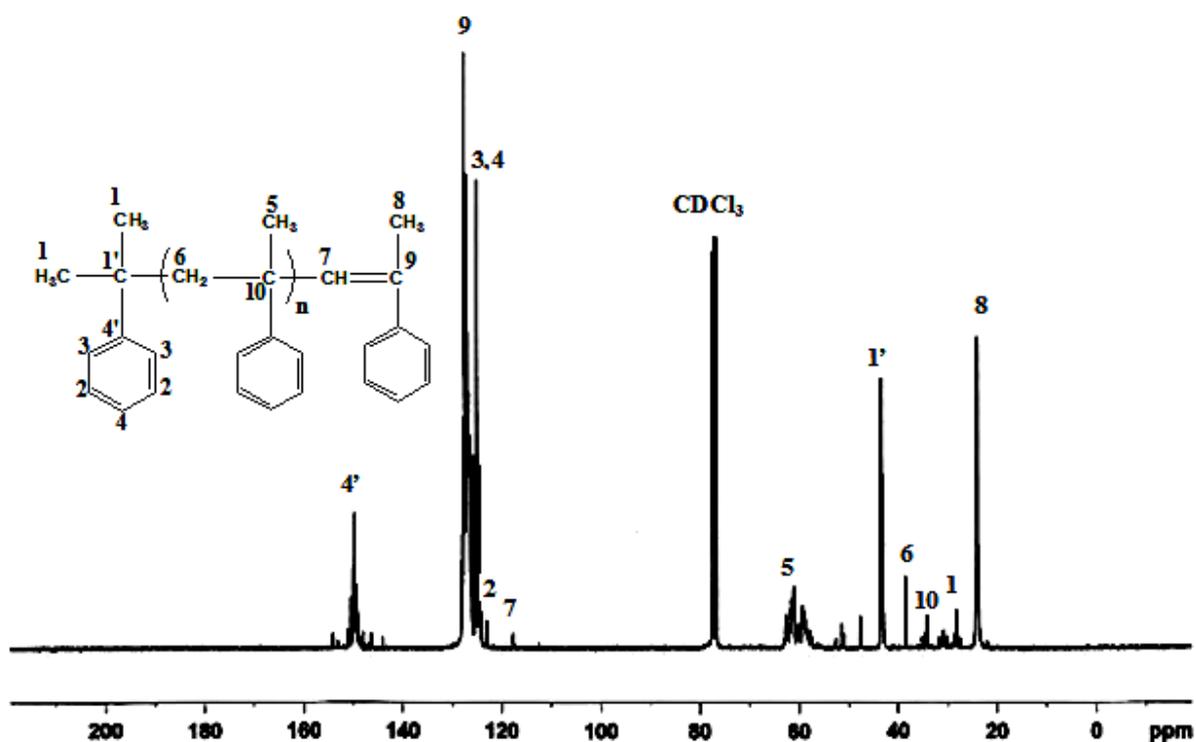


Figure III-5: Spectre RMN ^{13}C du poly- α -méthylstyrène dans le CDCl_3 .

III - Caractérisation par RMN ^1H du poly(α -MS/IBVE) par la Mag- H^+ .

| Polymère | δ (ppm) | Attribution |
|------------------------------|----------------|-----------------------|
| poly(Isobutylvinyl éther) | 0.92 | -CH ₃ (a) |
| | 1.39 | -CH ₂ -(e) |
| | 1.51-1.86 | -CH ₂ -(c) |
| | 3.44 | O-CH- (f) |
| | 3.52 | O-CH ₂ (c) |
| Poly α -Méthylstyrène | 1.80 | -CH ₃ (1) |
| | 1.4-1.5 | -CH ₂ -(2) |
| | 7.13-7.35 | Cycle aromatique |

Tableau III-5: Déplacements chimiques des différents protons en ppm présents dans le poly (α -MS -co-IBVE) catalysé par la magnérite H^+ .

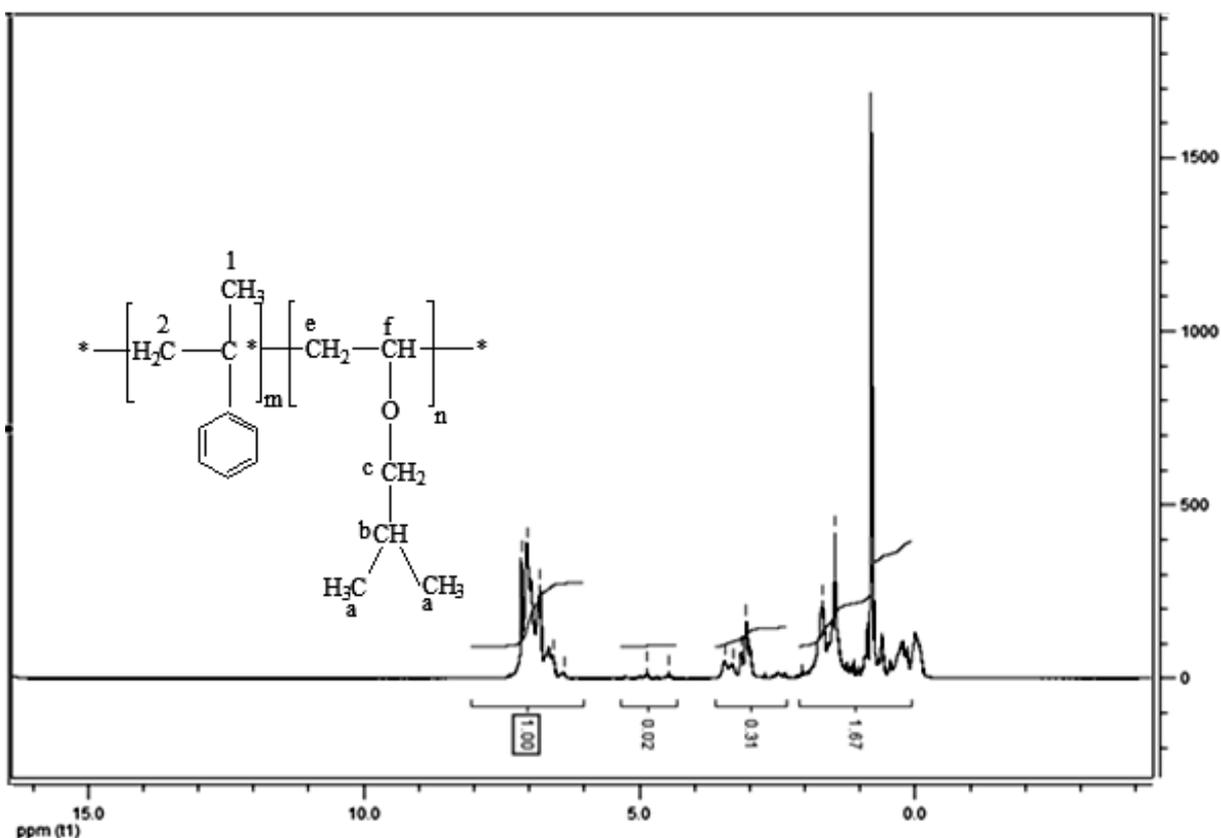
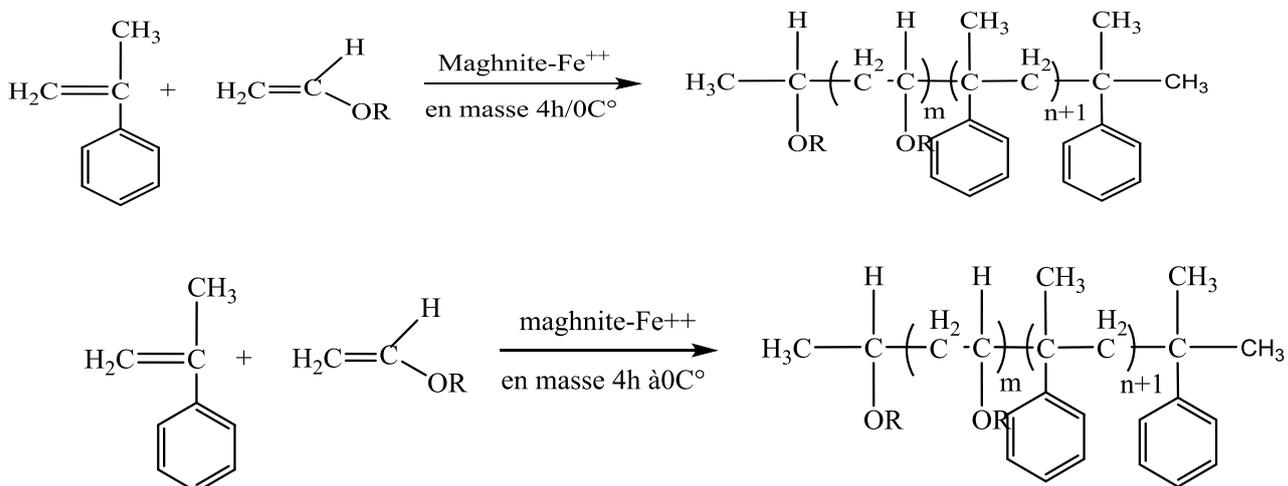


Figure III-6: Spectre RMN ^1H du poly (α -MS/IBVE) des Echantillons E4 (80/20).

IV- Description des expériences :

Nous avons effectué la copolymérisation de l' α -MS avec l'IBVE en utilisant la Maghnite activée par le Sulfate de Ferreux selon les deux réactions suivantes:



IV.1. Caractérisation des produits obtenus par la Maghnite-Fe⁺² :

Le produits obtenus et dissout dans le CH₂Cl₂ comme solvant pour ôter la Maghnite-Fe⁺² puis précipité dans le méthanol à froid. Après filtration et séchage il est caractérisé par les méthodes d'analyses suivantes : **IR**, **RMN ¹³C**, **RMN ¹H**

IV.1.1 Analyse par spectroscopie Infrarouge :

L'analyse par spectromètre **IR** du produit obtenu lors de la copolymérisation d'AMS avec IVBE, a donné le spectre représenté par la figure(7).

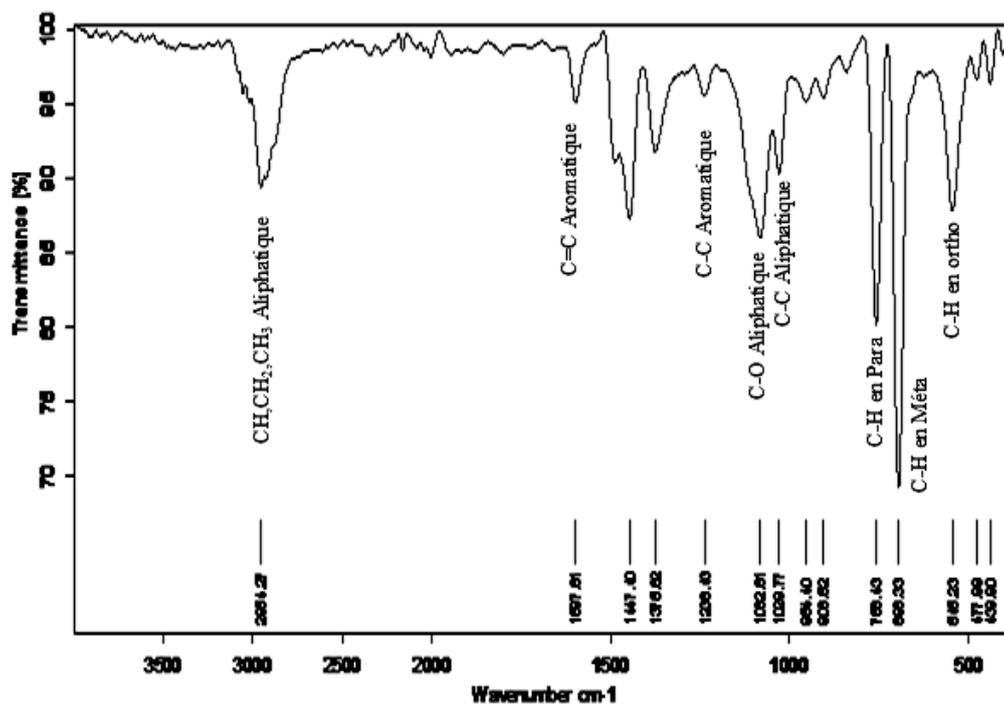


Figure III-7: Spectre IR du copolymère poly (α -MS -b -IBVE).

| Fréquence expérimentale en cm^{-1} | Groupements |
|---|---|
| 545.23 | ❖ C-H aromatique en ortho. |
| 696.33 | ❖ C-H aromatique en Méta. |
| 758.43 | ❖ C-H aromatique en en para. |
| 1029,77 | ❖ C-C aliphatique. |
| 1082.81 | ❖ C-O aliphatique. |
| 1238.43 | ❖ C-C aromatique. |
| | ❖ C=C aromatique. |
| | ❖ CH , CH ₂ , CH ₃ aliphatique. |

Tableau III-6: les principales bandes caractéristiques de poly (α -MS –b-IBVE).

IV.1.2. Analyse par spectroscopie par résonance Magnétique Nucléaire RMN¹H :

La spectroscopie par résonance Magnétique Nucléaire RMN est un outil très puissant d'élucidation des structures chimiques.

Les spectres RMN ¹H ont été enregistrés sur un appareil Bruker- Avance 300 MHz.(Service de spectroscopie du Laboratoire de chimie des polymères- Université d'Oran).

On a choisi l'échantillon E₄(80/20) pour la caractérisation par la RMN ¹H,ou il a été dissous dans le chloroforme deutéré CDCl₃. Les différents protons observés et leurs déplacements chimiques sont portés dans le tableau (8).

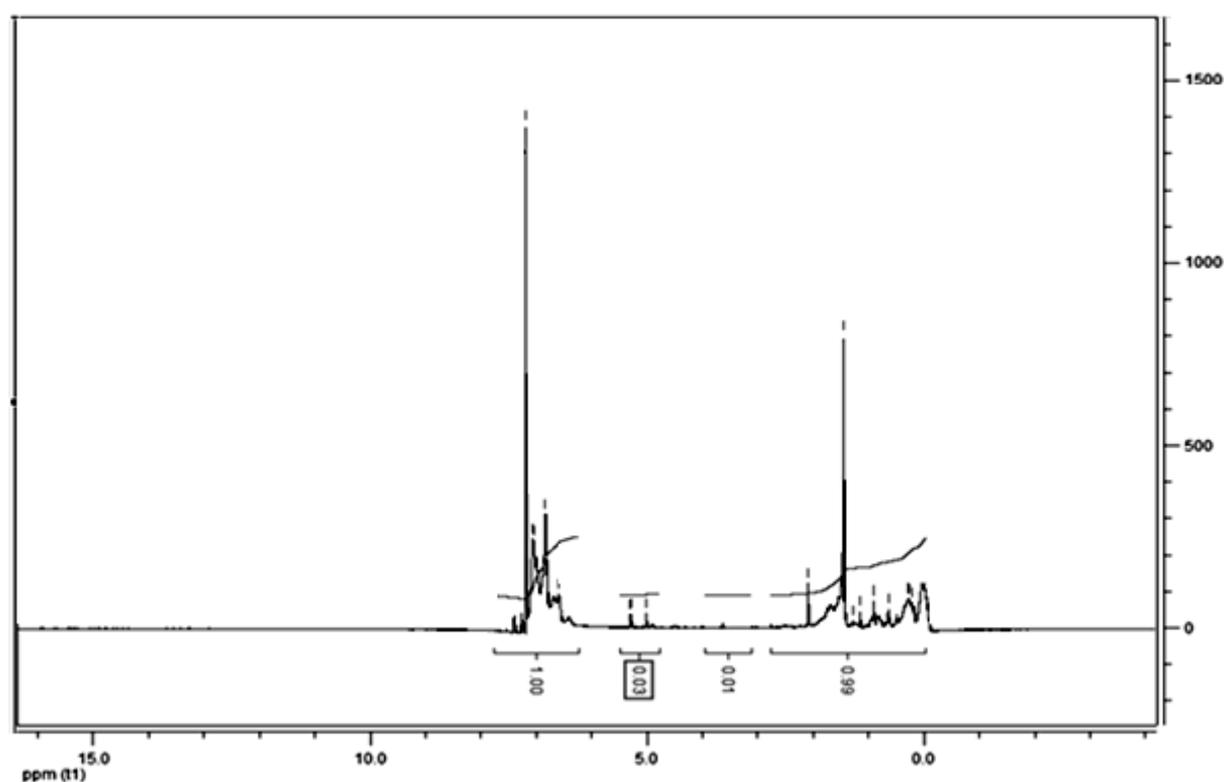


Figure III-8: Spectre RMN ¹H du poly (α-MS/IBVE) des Echantillons E₄ (80/20).

| Polymère | δ (ppm) | Attribution |
|------------------------------|----------------|-----------------------|
| poly(Isobutylvinyl éther) | 0.92 | -CH ₃ (a) |
| | 1.39 | -CH ₂ -(e) |
| | 1.51-1.86 | -CH ₂ -(c) |
| | 3.44 | O-CH- (f) |
| | 3.52 | O-CH ₂ (c) |
| Poly α -Méthylstyrène | 1.80 | -CH ₃ (1) |
| | 1.4-1.5 | -CH ₂ -(2) |
| | 7.13-7.35 | Cycle aromatique |

Tableau III- 7: Déplacements chimiques des différents protons en ppm présents dans le poly (α -MS -b -IBVE) catalysé par la magnérite Fe⁺².

IV.1.3. Caractérisation par RMN ¹³C du poly(α -MS/IBVE)

Les différents déplacements donnés par RMN ¹³C (300 MHz) sont réunis dans le spectre RMN ¹³C du poly (α -MS/IBVE).

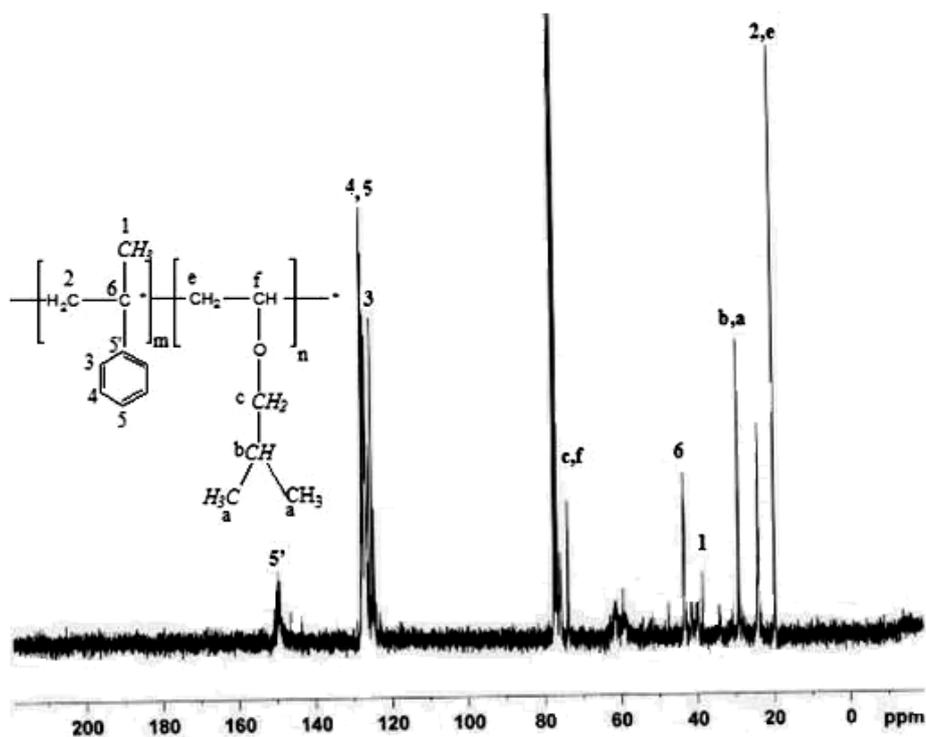


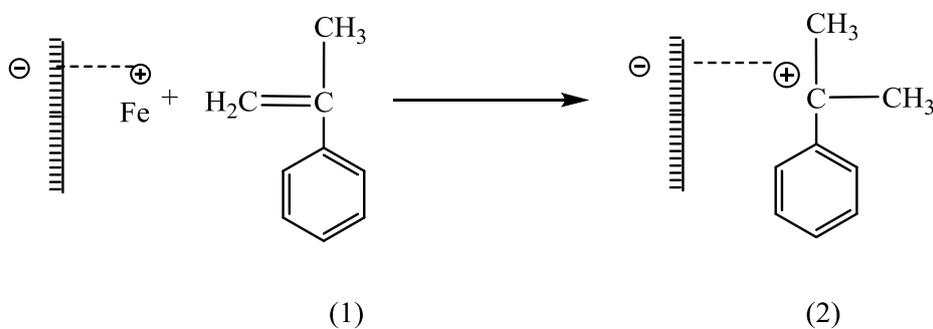
Figure III 10: Spectre RMN ¹³C du poly (α -MS/IBVE) de l'échantillon E4 (80/20).

| Polymère | δ (ppm) | Attribution |
|------------------------------|----------------|--|
| poly(Isobutylvinyl éther) | 20-30 | $-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ (e) |
| | 30-35 | $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ (a) |
| | 30-35 | $-\underline{\text{C}}\text{H}$ -(b) |
| | 60-80 | O-CH (f) |
| | 60-80 | O-CH ₂ (c) |
| Poly α -Méthylstyrène | 20-30 | $-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -(2) |
| | 35-45 | $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ (1) |
| | 45-50 | $-\underline{\text{C}}$ (6) |
| | 120-150 | Cycle aromatique |

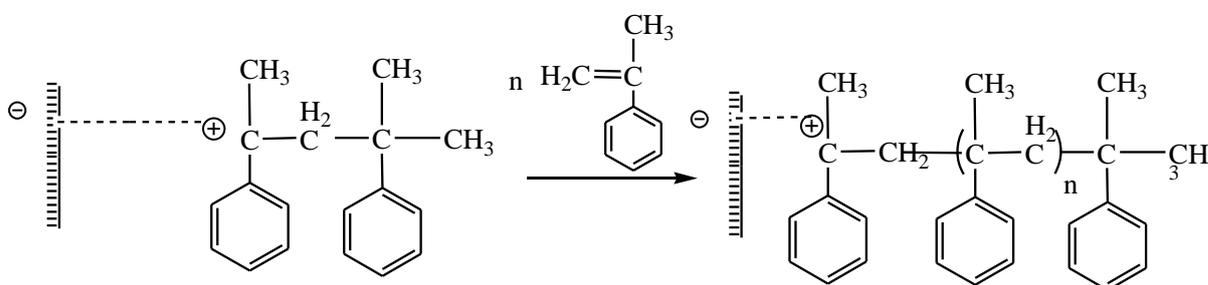
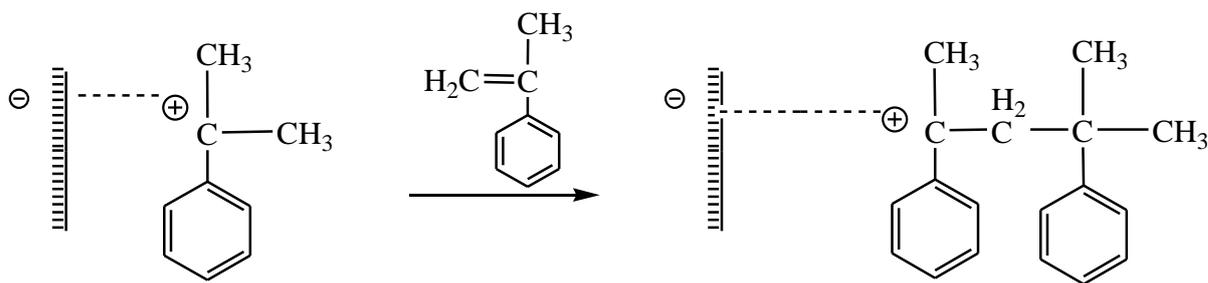
Tableau III-8: déplacements chimiques en RMN ^{13}C des différents enchaînements du poly (α -MS/IBVE) catalysé par la Maghnite- Fe^{+2} .

V. Mécanisme probable de poly(AMS-b-IVBE) par le maghnite- Fe^{+2} .

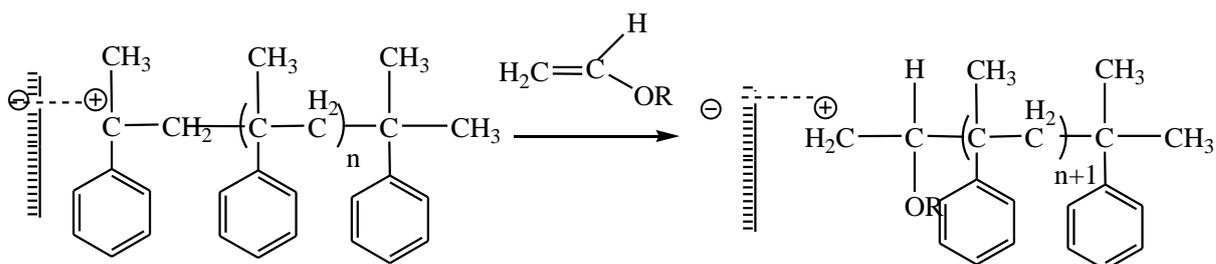
V. 1. Initiation:



Fixation du proton Fe^{+2} et formation du premier centre actif.

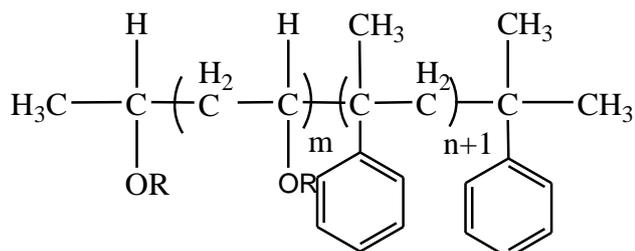
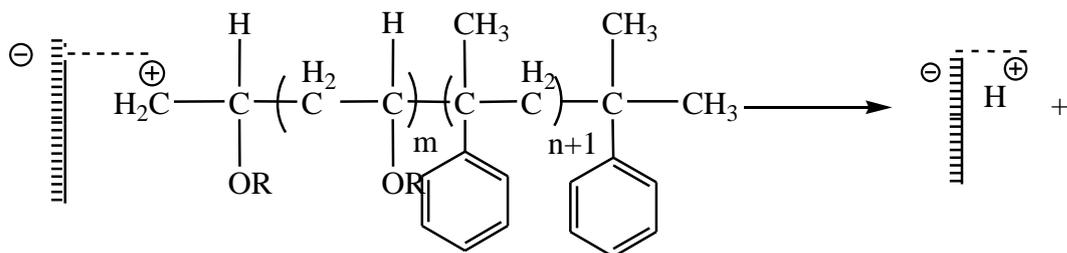
V.2. Propagation:

La réaction se poursuit par l'attaque du monomère 1 sur le centre actif formé pour aboutir à la formation du cation poly stérile.

V.3. Réinitiation:

Réaction entre la molécule du IBVE et le cation polysterile.

V.4. Terminaison:



Conclusion :

L'étude de la copolymérisation cationique en présence de la Magnite-Fe⁺² mène aux conclusions suivantes :

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse du copolymère poly (α -MS -b - IBVE) par catalyse hétérogène est proposée.

En effet la Magnite activée par Sulfate de ferreux (0,25M) est utilisé pour la copolymérisation de l'IBVE avec le α -MS, avec un rapport molaire α -MS/IBVE égal à (80/20), où de bon rendement sont obtenus (40%).

Référence :

- [1]. N. Bensaad, R. Meghabar, M. Belbachir. Maghnite-H⁺, Conférence Matériaux-Colloque Ecomatériau, Montpellier, France, (2014).
- [2]. M.I Ferrahi, M. Belbachir, Molécules. **9,968-977, (2004).**
- [3]. A. Harrane, K. Oussadi, A. Belaouedj, R. Meghabar, M. Belbachir, Journal of polymer Reasearch, **12, 5, 367-371. (2005).**
- [4]. A. Harrane, K. Oussadi, A. Belaouedj, R. Meghabar, M. Belbachir, Journal of polymer Reasearch, **12, 5, 361-365. (2005).**
- [5]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, Designed Monomers and Polymers, **8 (1), 11-24, (2005).**
- [6]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, Mendeleïev Communications ; **6,242-244. (2005).**
- [7]. A. Hachemaoui, M. Belbachir, Mendeleïev Communications ; **15 (3), 124-125. (2005).**
- [8]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, Designed Monomers and Polymers, **9 (2), 181-191 (2006).**
- [9]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, J.C. Soutif, L. Fontaine, Matériaux Lettres, **59,767-795, (2005).**
- [10]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, Journal of Réactive & Functional polymers, **66, 1696-1702, (2006).**
- [11]. M.I. Ferrahi, M. Belbachir, J. Appl. Polym. Sci ; **102,1240-1243, (2006).**
- [12]. M.I. Ferrahi, M. Belbachir, Journal of Polymer Research, **12 : 167-171, (2005).**

- [13]. R. Megherbi, M. Belbachir, R. Megharbi, J. Appl. Polym. Sci, **101**, 78-82 (2006).
- [14]. M.I. Ferrahi, A. Ait Amer, M. Belbachir, A. Benyoucef and E. Morallon Global Journal of Molecular Sciences **1 (1) : 15-21, (2006).**
- [15]. A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, M. Belbachir J. Appl. Polym. Sci, **102**, 3741-3750, (2006).

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse des copolymères par voie cationique à base de AMS en utilisant un catalyseur solide local activé par Sulfate de ferreux 0.25 M, qui répond aux exigences de la protection de l'environnement, est mise en œuvre. Ce catalyseur accélère énormément les réactions et permet ainsi à celles-ci de se produire dans des conditions très douces.

L'étendue de l'efficacité des catalyseurs argileux permettra d'améliorer grandement les procédés actuellement utilisés pour fabriquer des polymères d'une façon écologique avec un cout très bas et a des températures raisonnables.

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

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

L'étude cinétique de la copolymérisation à bloc de AMS avec l'Isobutyl Vinyl Ether, catalysée par la Maghnite-Fe⁺⁺ nous a permis de connaître l'évolution du rendement avec des conditions différentes.

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

Les résultats nous ont permis d'observer que :

- La copolymérisation de l'AMS avec l'IBVE se fait cationiquement
- La grande réactivité du l'AMS et de l'IBVE facilite la copolymérisation.
- Le rendement pour la copolymérisation peuvent atteindre 40% en utilisant la Maghnite-Fe⁺⁺ comme catalyseur.
- L'augmentation de la quantité de catalyseur engendre un accroissement des rendements.
- L'effet de temps sur la copolymérisation de AMS avec l'IBVE par la Maghnite-Fe⁺⁺ nous a montré que le rendement maximal est atteint au bout de 4h.

L'analyse RMN du ^1H et du ^{13}C nous a montré la présence de l'unité C-O de la fonction éther du copolymère et permet de proposer un mécanisme pour la copolymérisation de l'AMS avec l'IBVE.

Les copolymérisations cationiques se font en utilisant la Maghnite – Fe^{++} comme catalyseurs, par un simple procédé à une température basse en masse. La séparation entre le catalyseur et le copolymère se fait par simple filtration sans risque, ni de contamination ni de toxicité des copolymères produits.

Une des applications les plus importantes de la polymérisation cationique est la synthèse de copolymères à blocs par addition séquentielle de monomère.

La possibilité de préparer de telles structures bien définies est une conséquence directe de la stabilité de la chaîne carbocationique.

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

- Bonne activité catalytique.
- Bonne stabilité chimique.

PARTIE

EXPÉRIMENTALE

Partie expérimentale:**I-Préparation du catalyseur (la Maghnite-Fe⁺⁺).**

L'activation de la Maghnite a été effectuée selon un procédé décrit par Belbachir et col [1]. Dans un erlen on ajoute 500 ml de l'eau distillée à 20g d'argile broyée, on la laisse sous agitation pendant 2 heures.

D'autre part on prépare une solution Sulfate de ferreux à 0.25M qu'on ajoute au mélange précédent, après on ajuste avec 500 ml de l'eau distillée, et 30g de bentonite de Maghnia, on laisse sous agitation durant 2 jours.

Après filtration, lavage, séchage et broyage la Maghnite doit être conservé dans des flacons bien scellés, contre humidité.

II-Purification des monomères et solvants.**II-1. Purification des monomères.****Purification d'AMS:**

Le AMS est un monomère vinylique, de formule chimique C₉H₁₀, liquide visqueux, incolore. Il présente les caractéristiques physico-

Chimiques suivantes :

| Monomère | p.d'éclair | Masse molaire (g/mol) | Densité à 20°C (g/cm ³) | Température de fusion (°C) | Température d'ébullition (°C) |
|----------|------------|-----------------------|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| AMS | 40C° | 118,1757 | 0.91 | -23,2 | 166 |

Tableau 01: les propriétés physico-chimiques du AMS.

Purification de l'IBVE

L'iso Butyl Vinyl Ether est un éther vinylique de formule chimique C₆H₁₂O, liquide, incolore, généralement stabilisé par le KOH ou par une amine comme le N, N-Diethylaniline à 0.1%, il présente les caractéristiques physico-chimiques suivantes :

| Monomère | N°Cas | Masse molaire (g/mol) | Densité à 20°C (g/cm ³) | Température de fusion (°C) | Température d'ébullition (°C) |
|----------|----------|-----------------------|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| IBVE | 111-34-2 | 100.2 | 0.77 | -92 | 94 |

Tableau 02: les propriétés physico-chimiques de l'IBVE.

L'IBVE peut être conservé pendant une longue durée dans des flacons bien scellés à une température maximale de 25°C.

Pour la purification de l'IBVE ; le monomère (Fulka 0.1% KOH) est séché sur le CaH₂ puis distillé à pression réduite.

II-2. Purification des solvants

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

Le Dichlorométhane : CH₂Cl₂ est neutralisé par une solution d'hydrogencarbonate de sodium HCO₃Na, puis sur CaH₂ sur lequel, il est distillé.

III- Copolymérisation à bloc du AMS avec l'IBVE par la Magh-Fe⁺⁺

Pour toutes les réactions, on a utilisé la Maghnite-Fe⁺⁺ séché dans l'étuve pendant une nuit.

III-1. Synthèse du Poly (AMS-b-IBVE) par la Magh-Fe⁺⁺ (en masse)

On a effectué une série de copolymérisation en masse en changeant la quantité de la Maghnite-Fe⁺², variant de 5% à 9% en poids. Les réactions ont été réalisées dans des ballons monocle à fond rond de 250 ml, placé dans un bain de glace (thermostat 0°C), sous agitation en mettant en premier 2g (0.019 mol) de St, ensuite on ajoute la Magh-Fe⁺², lorsque le mélange devient visqueux on ajoute m₂ de l'IBVE (toujours sous agitation).

Le tableau suivant résume les conditions expérimentales :

| Expériences | m ₁ (AMS) (g) | Magh-Fe ⁺ (%) | m ₂ (IBVE) (g) | Température (°C) | Temps (h) |
|----------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------|-----------|
| E ₁ | 2 | 5 ;6 :7 :8 :9 | 0.4 | 0 | 4 |
| E ₂ | 2 | 5 ;6 :7 :8 :9 | 0.7 | 0 | 4 |
| E ₃ | 2 | 5 ;6 :7 :8 :9 | 1.1 | 0 | 4 |
| E ₄ | 2 | 5 ;6 ;7 ;8 :9 | 1.7 | 0 | 4 |
| E ₅ | 2 | 5 :6 ;7 ;8 ;9 | 1.9 | 0 | 4 |

Tableau 03: les conditions expérimentales de synthèse du poly (St-b-IBVE).

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

Afin de séparer la Maghnite du copolymère, on ajoute 20ml de solvant (CH₂Cl₂), 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 :

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

m₀ : poids initial du monomère.

m₁ : poids final du polymère.



Résumé:

Dans nos travaux, on a synthétisé un copolymère à blocs de l' α -Méthylstyrène (AMS) avec (IVBE) afin de nous donner le poly (AMS-b-IVBE), en utilisant un amorceur solide écologique recyclable à base de l'argile appelée la Maghnite-Fe⁺² est un catalyseur non toxique de type montmorillonite, il a remplacé des amorceurs qui posent des problèmes de stockage ou de corrosion et polluent l'environnement.

Dans le premier chapitre, nous présenterons une étude bibliographique exhaustive sur les types des copolymères et les réactions de copolymérisation cationique des monomères vinyliques puis on a parlé sur nos monomères utilisés (AMS et IVBE).

Le deuxième chapitre concernera l'étude cinétique et la synthèse de la copolymérisation cationique de l'AMS avec l'IVBE catalysée par la Maghnite-Fe⁺².

Dans le troisième chapitre : les copolymères ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse tels que : RMN¹H, RMN¹³C et IR.

Mots clés : copolymérisation cationique, copolymère à bloc, catalyseur : la maghnite Fe⁺², α -méthyle styrène, isovinylbutyleher.

Summary:

In our work, we synthesized a block copolymer of α -Methylstyrene (AMS) with (IVBE) to give us the poly (AMS-b-IVBE), using a recyclable solid initiator based on clay called Maghnite-Fe + 2 is a non-toxic montmorillonite type catalyst, it has replaced initiators which cause storage or corrosion problems and pollute the environment.

In the first chapter, we will present an exhaustive bibliographic study on the types of copolymers and the cationic copolymerization reactions of vinyl monomers, then we will discuss our monomers used (AMS and IVBE).

The second chapter will concern the kinetic study and the synthesis of cationic copolymerization of AMS with IVBE catalyzed by Maghnite-Fe + 2.

In the third chapter: the copolymers were characterized by different methods of analysis such as: ¹H NMR, ¹³C NMR and IR.

Keywords : cationic copolymerization, block copolymer, catalyst: maghnite Fe + 2, α -methyl styrene, isovinylbutyleher.