

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة
Université MOULAY Tahar, Saida



كلية العلوم
Faculté des Sciences

قسم الكيمياء
Département de Chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master
En sciences Chimiques
Spécialité : Chimie organique
Thème

Copolymérisation cationique à bloc de styrène avec le n-butyle vinyle éther catalysée par la maghnite- Na^+ : synthèse et caractérisation de poly (St-b-nBVE)

Présenté par :

- Melle. AMEUR FATMA
- Melle. BOUTALEB FATIMA ZOHRA

Soutenu le: 20 / 06/2023

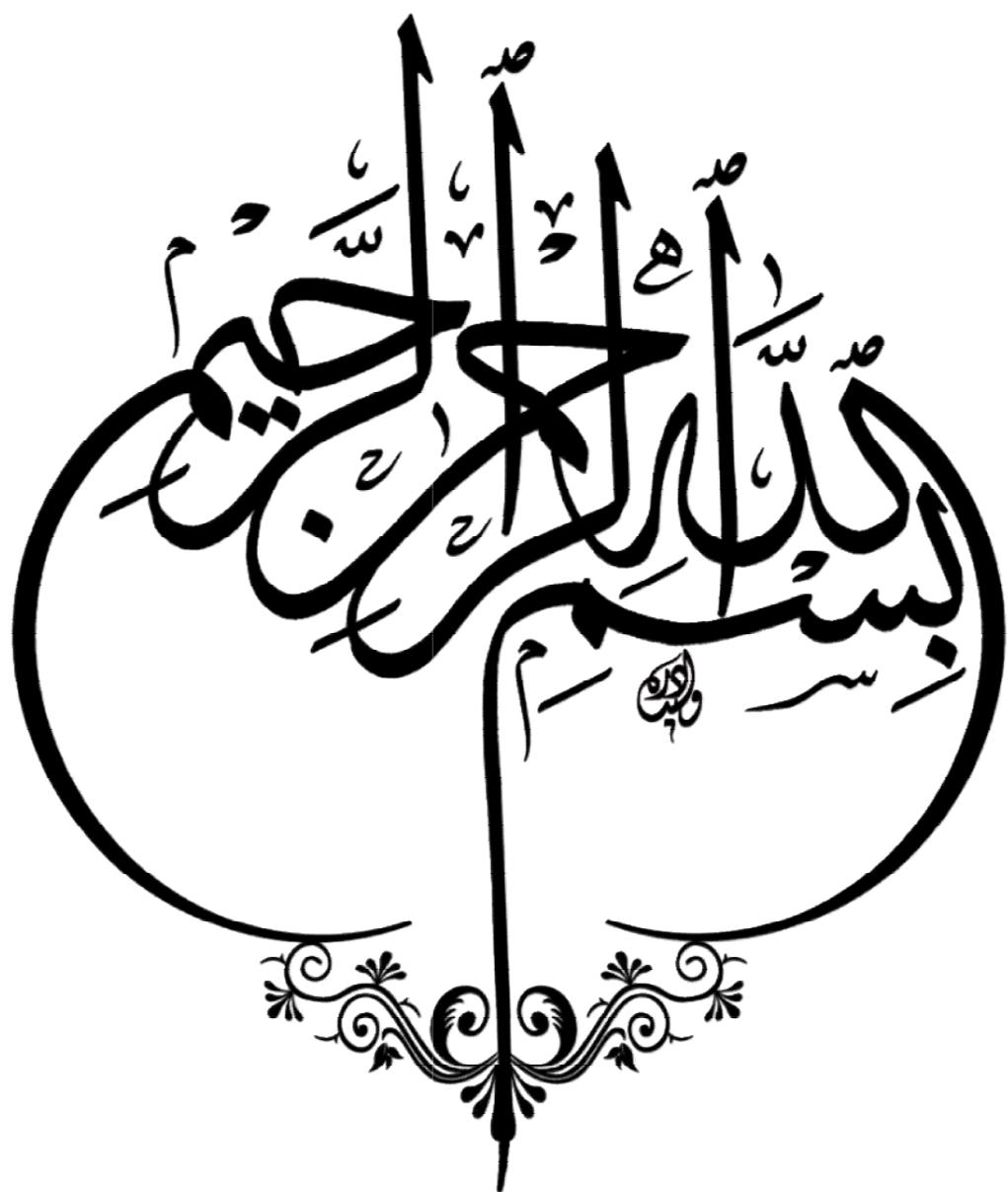
Devant le jury composé de :

Présidente
Examinatrice
Examinatrice
Rapporteur

ZAOUI FATIHA
MILOUDI SAFIA
CHABANI MALIKA
AYAT MOULKHEIR

MCA
MCB
MCB
MCA

Année universitaire 2022/2023



DEDICACE

*J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail ;
A ma très chère mère, qui me donne toujours l'espoir de
Vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.
A mon très cher père, pour ses encouragements, son
Soutien, surtout pour son amour et son sacrifice afin que rien
n'entrave le déroulement de mes études
A ma douce sœur Nedjet
A mes frères Aïssa et Ben sabihe
A ma chère grand-mère
Et ma belle tante Rachida
Et mes tantes Hasnia, Karima
Et mon oncle Abdeallah
A mes meilleurs amis : Romaisa, Kaouthar
Et tout qui m'aide et compulse ce modeste travail
En fin, je remercie ma belle chère binôme, Fatima, qui a
Contribué à la réalisation de ce modeste travail.*

Fatma



DEDICACE

*J'ai le grand plaisir de dédier mon modeste travail ;
A ma très chère mère, qui me donne toujours l'espoir de
Vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.
A mon très cher père, pour ses encouragements, son
Soutien, surtout pour son amour et son sacrifice afin que rien
n'entrave le déroulement de mes études
A mes sœurs NAÏMA et ZYNEB
A mes frères SAMIR, MOHAMED, ALI et ABDELKRIM
A mes meilleurs amis : LAMIS et FATIMA
Et tout qui m'aide et compulse ce modeste travail
Enfin, je remercie ma belle chère binôme, Fatma, qui a
Contribué à la réalisation de ce modeste travail.*

Fatima





REMERCIEMENT

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-Saida-

Un très grand remerciement à :

-M^{me} F.Zaoui

-M^{me} S. Miloudi

-M^{me} M. Chabani

Et surtout à notre encadreur

M^{elle} 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.





*Très utiles à l'élaboration de notre mémoire et qui a menu
Ce travail a bon terme.*

*Nous n'avons pas le droit d'oublier de remercier Ahmed Ben Amhamed
, Boudou Farouk Pour leur aimable collaboration.*

*A tous nos collègues d'université et nos camarades
Du laboratoire, Nous leur sommes redevable des meilleures moments
qu'on a passé ensemble.*



Liste des abréviations

Liste des abréviations

IR :Infra rouge

Magh-Na⁺ :Maghnite-Na⁺

Maghnite-Na⁺ :bentonite de maghnia

n-BVE :n-butyle vinyl éther

Poly (n-BVE) :poly n-butyle vinyl éther

Poly (n-BVE-b-St) : Poly(n-butyle vinyl éther-bloc-styrène)

Poly St : polystyrène

Poly VE :poly vinyl éther

RMN ¹H : résonance magnétique nucléaire du proton.

RMN ¹³C : résonance magnétique nucléaire du carbone.

St :styrène

VE: vinyle ether

Liste des figure

Figure (I.1) : Différentes voies de polymérisation du styrène

Figure (I-2) : Polymère linéaire

Figure (I-3) : Polymère ramifié

Figure (I-4) : Polymère réticulé

Figure (I-5) : Architecture dendrimères

Figure (I-6) : Exemple de copolymérisation vivante du PCEVE et le PS

Figure (II-1) : Structure phyllo-silicate

Figure (II-2): Représentation schématique de la couche tétraédrique

Figure (II-3): Représentation schématique de la couche octaédrique

Figure (II-4) : structure de minéral argileuse «la kaolinite »

Figure (II-5) : structure de minérale argileuse « Illite »

Figure (II-6) : Structure de minéraux argileux « Chlorite, la montmorionillite »

Figure (II-7) : Espace inter foliaires et l'espace basale dans les smectites

Figure (II-8): Argile gonflante

Figure (II-9) : Argile gonflante

Figure (II-10) : Représentation schématique de la montmorillonite

Figure (III-1): Spectre IR du copolymère poly (St -b-IBVE).

Figure (III-2): Spectre RMN ^1H du poly (St-b-IBVE) dans le CDCl_3

Figure (III-3): Spectre RMN ^{13}C du poly (St-b-IBVE) de l'échantillon E_3 (70 St/30 IBVE).

Figure (III-4) : Spectre RMN- ^1H du poly (n-BVE -b-Styrène) dans le CDCl_3

Figure (III-5) : Spectre IR du copolymère P n-BVE-PS dans le CCl_4 .

Figure (III-6) : Spectre RMN ^1H du poly (n-BVE -b-Styrène) dans le CDCl_3

Figure (III-7): Spectre RMN ^{13}C du poly (St-b-n-BVE) de l'échantillon (75/25).

Figure (III-8) : spectre IR du poly (n-BVE-styrène)

Figure (IV-1) : Spectre IR du styrène

Figure (IV-2) : Spectre RMN ^1H du styrène

Figure (IV-3) : Spectre RMN ^{13}C du styrène

Figure (IV-4) : Spectre IR du n-BVE

Figure (IV-5) : Spectre RMN ^1H du n-BVE

Liste des figures

Figure (IV-6) : Spectre RMN ^{13}C du n-BVE

Figure (IV-7) : Spectre IR du polystyrène

Figure (IV-8) : Spectre RMN ^1H du polystyrène

Figure (IV-9) : Spectre RMN ^{13}C du polystyrène

Figure (IV-10) : Spectre IR du poly (n-BVE)

Figure (IV-11) : Spectre RMN ^1H du poly (n-BVE)

Figure (IV-12) : Spectre RMN ^{13}C du poly(n-BVE)

Liste des tableaux

Tableau I-1: Propriétés physiques des monomères d'éthers vinyliques.

Tableau I-2 : Propriétés physiques des polymères éthers vinyliques

Tableau I-3: Polymérisabilité de monomères insaturés selon le type de polymérisation

Tableau II-1 : Classification des principaux minéraux argileux et leur espèce

Tableau II-2 : Capacité d'échange cationique des argiles

Tableau II-3: Composition chimique de quelques bentonites

Tableau II-4 : Influence du rapport molaire m n-BVE/ nSt sur le rendement.

Tableau II-5: Variation du rendement en fonction de la quantité du catalyseur

Tableau II-6 : Variation du rendement en fonction du temps des expériences E_3 .

Tableau III-1: Principales bandes caractéristiques de poly (St -b-IBVE)

Tableau III-2: Déplacements chimiques des différents protons présents dans le poly (Styrène-b-Iso-butyle vinyle éther).

Tableau III-3: déplacements chimiques en RMN ^{13}C des différents enchaînements du poly (St-b-IBVE) catalysé par la Maghnite H^+ .

Tableau III-4: Déplacements chimiques des différents protons présents dans le poly (Styrène-b-n-butyle vinyl éther).

Tableau III-5: Déplacements chimiques des différents protons présents dans le poly (Styrène-b-n-butyle vinyle éther).

Tableau III-6: Déplacements chimiques en RMN ^{13}C des différents enchaînements du poly (St-b-n-BVE)

Tableau III-7: Principales bandes caractéristiques de poly (St-b-n-BVE).

Résumé

La copolymérisation cationique de n-BVE avec le St catalysée par la maghnite Na⁺ de type Montmorillonite est un processus chimique dans lequel deux composés, le styrène (St) et le n-butyle vinyle éther (n-BVE), sont combinés pour former un copolymère à bloc poly (St-b-n-BVE).

L'utilisation de la maghnite Na⁺ comme catalyseur solide hétérogène offre plusieurs avantages dans la copolymérisation cationique de St avec le n-BVE. Elle permet une réaction efficace à des températures relativement basses. De plus, la maghnite Na⁺ est considérée comme un catalyseur respectueux de l'environnement, car elle est dérivé d'une argile naturelle et n'utilise pas de matériaux toxiques.

Mots clés : Catalyseur Hétérogène, maghnite Na⁺, Styrène, n-Butyle vinyle éther, copolymérisation cationique, copolymère à bloc.

Abstract

The cationic copolymerization of n-BVE with St catalyzed by Montmorillonite-type Na⁺ maghnite is a chemical process in which two compounds, styrene (St) and n-butylvinylether (n-BVE), are combined to form a poly block copolymer (St-b-n-BVE).

The use of Na⁺ maghnite as an heterogeneous catalyst offers several advantages in the cationic copolymerization of St with n-BVE. It allows an efficient reaction at relatively low temperatures. In addition, Na⁺ maghnite is considered an environmentally friendly catalyst, as it is derived from natural clay and does not use toxic materials.

Keywords: Heterogeneous catalyst, Na⁺ maghnite, Styrene, n-Butylvinylether, cationic copolymerization, block copolymer.

ملخص

البلمرة المشتركة الكاتيونية n- بيوتيل فينيل إيثر مع، ستايرين المحفز بواسطة ماجنيت من نوع مونت موريلونيت هي عملية كيميائية يتم فيها دمج مركبين، ستايرين و n- بيوتيل فينيل إيثر لتشكيل بوليمر متعدد الكتلة (، ستايرين ، بلوك -n بيوتيل فينيل إيثر).

يوفر استخدام ماجنيت كمحفز صلب غير متجانس العديد من المزايا في البلمرة الكاتيونية المشتركة لـ n- بيوتيل فينيل إيثر مع، ستايرين يسمح بتفاعل فعال عند درجات حرارة منخفضة نسبياً. بالإضافة إلى ذلك، يعتبر ماجنيت محفزاً صديقاً للبيئة ، حيث أنه مشتق من الطين الطبيعي ولا يستخدم مواد سامة.

الكلمات المفتاحية: محفز غير متجانس، ماجنيت، ستايرين - n بيوتيل فينيل إيثر ، كاتيوني مشترك ، بلوك كوبروليمر.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I: Rappel bibliographique	
1.Introduction	5
2. Généralités sur la Polymérisation Cationique	5
3. Polymérisation du styrène	6
4. Polymérisation cationique du styrène	6
4.1. Amorçage	7
4.1.1. Les acides de Brønsted	7
4.1.2. Les acides de Lewis	8
4.2. Propagation	9
4.3. Réactions de transfert et de terminaison	10
4.3.1. Réactions de transfert	10
4.3.2. Terminaison de chaîne par recombinaison avec le contre-ion	11
5. Propriétés de polystyrène	11
6. Classification des monomères vinyliques	12
7. Les propriétés des éthers vinyliques	12
8. Polymérisabilité de différents monomères insaturés par divers types d'amorçage (radicalaire, anionique ou cationique)	13
9. Application d'éthers vinyliques	13
10.Polymérisation cationique des monomères vinyliques	14
10.1. L'amorçage	15
10.1.a. Acides de Lewis	15
10.1.b. Acides de Brønsted	16
10.2.Propagation	16
10.3.Réactions de transfert	17
10.3.a .Transfert de proton	17
10.3.a.1.Transfert au monomère	17
10.3. b.Transfert au solvant	18
10.3.c. Transfert de chaine au contre-ion	19

10.3.d. Transfert de chaîne au polymère	19
10.4. Réactions de terminaison	19
10.4.a. Terminaison par recombinaison cation-anion :	19
10.4.b. Terminaison par décomposition de l'anion :	19
11.1. Classification des différentes architectures des polymères	20
11.2. Classification des copolymères	24
11.2.1. Copolymères statistiques ou aléatoires	24
11.2.2. Copolymères alternés	24
11.2.3. Copolymères greffés	25
11.2.4. Copolymères à blocs	25
Références bibliographiques	27

Chapitre II: Étude paramétriques de la copolymérisation de n-BVE avec le St

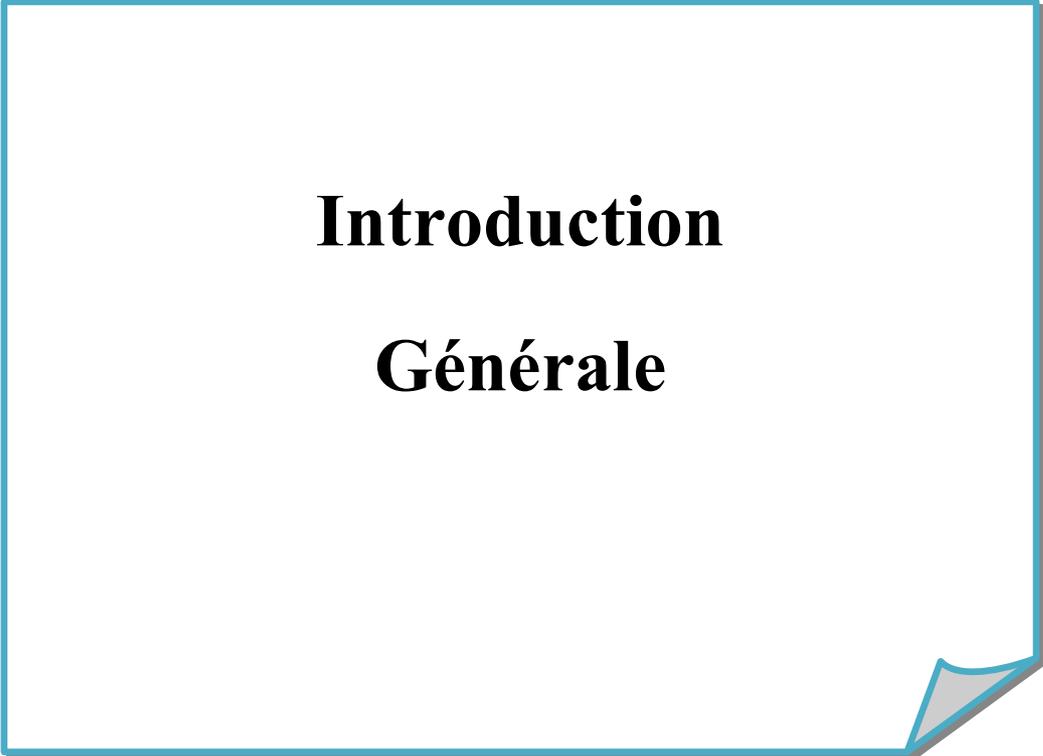
1. Introduction	31
2. Critères de classification des argiles	31
3. Structure des argiles	31
3.1. Feuille tétraédrique	32
3.2. Feuille octaédrique :	32
4. Principales familles structurales	33
4.1. Famille des minéraux à 7A° (1 :1)	33
4.2. Famille des minéraux à 10A°	34
4.3. Famille des minéraux à 14A°	35
5. Minéraux interstratifiés	35
6. Espace basale et espace inter foliaire	36
7. Notions de cations échangeables	37
8. Phénomène de gonflement	37
9. Propriétés physico - chimiques des argiles	38
10. Capacité d'échange cationique	39
11. Surface spécifique	40
12. Généralité sur la montmorillonite	40
13. Structure de la montmorillonite	41

14. Formule chimique de la montmorillonite	41
15. Surface spécifique	42
16. La Bentonite	42
17. Propriété de la bentonite	42
18. Activation des argiles	43
18.1.Activation thermique	43
18.2.Activation chimique aux acides	43
19. Généralité sur le catalyseur	44
20. Classification de catalyseur	44
20.1.Catalyseur homogène	44
20.2. Catalyseur hétérogène	44
21. Avantages de catalyse hétérogène	44
22.La polymérisation des monomères vinyliques par la Maghnite H ⁺	44
23.Description des expériences	46
24. Etude paramétriques de la copolymérisation de St avec le n-BVE catalysée par la maghnite H ⁺ , Na ⁺ :	46
24.1. Influence du rapport molaire nSt/ mn-BVE sur le rendement	46
24.2. Influence de la quantité de catalyseur sur le rendement	47
24.3. Variation du rendement au cours du temps	49
25. Conclusion	50
Références bibliographique	51

Chapitre III: La synthèse et la caractérisation de poly (St-b-nBVE)

1.Copolymérisation vivante Polystyrène –poly (vinylether)	54
2. Copolymérisation du n-butylvinyl éther avec le styrène	54
7.Caractérisation du poly (St-b-IBVE)	54
7.1. IR	55
7.2. RMN ¹ H	56
7.3. RMN ¹³ C	57
8. Caractérisation du poly (n-BVE/St)	58
8.1. RMN ¹ H	58

8.2. Infrarouge IR	59
9. Caractérisation du produit obtenu par la Magh-Na ⁺	59
9.1. RMN ¹ H	59
9.2. RMN ¹³ C	60
9.3. IR	62
10. Mécanisme probable de la réaction :	63
10.1. Amorçage	63
10.2. Propagation	63
10.3. Réinitiation	64
10.4. Terminaison et réactions de transferts:	64
Conclusion :	66
Références bibliographique	67
Conclusion générale	69
Partie expérimentale	70
ANNEX	74



Introduction

Générale

Aujourd'hui, les matières plastiques sont présentes dans presque tous les secteurs de l'activité humaine. Elles sont devenues indispensables dans de nombreux domaines de haute technologie.

Les matériaux plastiques, généralement appelées polymères sont des matériaux synthétiques qui sont fabriqués à partir des polymères organiques. Les polymères sont des longues chaînes de molécules constituées de répétition de petites unités appelées monomères.

Les matières plastiques sont très polyvalentes et sont utilisés dans de nombreux domaines tels que l'électronique, la construction, l'automobile... etc.

Il existe de nombreux types de polymères, chacun ayant ses propres propriétés et utilisations spécifiques. Parmi les polymères les plus couramment utilisés, on trouve le polyéthylène (PE), le polychlorure de vinyle (PVC), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), etc.

Ces polymères sont appréciés pour leur maniabilité, leur esthétique, leur façonnage aisé pour le design, leurs qualités, qui en font souvent des concurrents des matériaux traditionnels notamment l'acier et les autres métaux, grâce à leur légèreté, à l'absence de corrosion et à la tenue dans le temps.

Les polymères conventionnels ne suffisent souvent pas à répondre aux exigences des utilisateurs. Afin de répondre à ces dernières, les chercheurs ont développé toute une gamme de mélanges de polymères [1,2].

Ces mélanges de polymères sont réalisés dans le but de modifier ou d'améliorer les propriétés du matériau qui sont inaccessibles par la synthèse directe d'un homopolymère ou d'un copolymère.

La copolymérisation diffère des autres méthodes de polymérisation car elle permet de produire des polymères ayant des propriétés différentes de celles des polymères formés à partir d'un seul monomère. Cela est dû au fait que les deux

monomères réagissent différemment avec le catalyseur, ce qui conduit à une distribution de poids moléculaire différente dans le polymère final.

La copolymérisation est un processus de polymérisation dans lequel deux ou plusieurs monomères différents sont utilisés pour former un polymère.

L'objectif de notre étude est de synthétiser des copolymères à bloc à base de n-butyle vinyle éther et de styrène par polymérisation cationique vivante en utilisant la maghnite- Na^+ comme un nouveau écocatalyseur.

La maghnite est un véritable écocatalyseur vert, a fait l'objet de plusieurs études et applications sur les monomères vinyliques et hétérocycliques dont les monomères styréniques [3,4] et les éthers vinyliques [5-8] font partie.

Dans ce mémoire nous avons divisé le travail sur trois chapitres :

-Le premier chapitre représente un rappel bibliographique ou des généralités sur la polymérisation et la copolymérisation vivantes des éthers vinyliques et des monomères styréniques.

-Le second chapitre est consacré à un rappel sur les argiles et l'étude cinétique de la copolymérisation cationique de n-BVE avec le St catalysée par la maghnite Na^+ .

- Le troisième Chapitre on a étudié la copolymérisation du n-BVE avec le St par la maghnite- Na^+ et la caractérisation des copolymères obtenues par différentes méthodes : RMN¹H, RMN¹³C, IR.

Le mémoire se termine par une conclusion qui englobe les résultats finaux.

Référence bibliographique:

[1] -D.R. Paul and S. Newman, Polymer Blends, Academic Press, New York, (1978).

[2] -M.M. Coleman, J.F. Graf and P.C. Painter. Macromolecules, 24, 5630-5638, (1991).

[3]-N. Bensaada, M. Ayat , R. Meghabar ,M. Belbachir, Current Chemistry Letters 4:55–60 (2015).

[4]-MC. Baghdadli , R. Meghabar , M. Belbachir , Asian J Chem 28:1197–1204(2016).

[5]-M. Belbachir, .U.S.Patent.066969.0101-(2001).

[6]- F. Z. Dahou , Z. Taleb, A.Benyoucef, M. Belbachir, 3, 3, 573-578 (2013).

[7]-F.Iftène, “ Mémoire de Magister “Université d’Oran (2005)

[8]- M.Chabani ,A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, M. Belbachir J.App.Polym.Sci.122,1800-1806 (2011).

Chapitre I

Rappel bibliographique

1. Introduction

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. Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère, reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Les polymères forment une classe très large de matériaux qui nous entourent quotidiennement, présentant une large gamme de propriétés selon leurs structures (selon le motif répétitif qui les constitue), et font l'objet de nombreuses études, comme les polymères styréniques et les polyéthers vinyliques.

Les éthers vinyliques sont des produits chimiques polymères qui ont un large éventail d'applications industrielles. Ils ont été développés en tant que matière plastique durable et résistante à la chaleur, ce qui les rend utiles pour une variété de produits tels que les bouteilles, les revêtements de sol et même certains types de vêtements. Les avantages des éthers vinyliques comprennent leur durabilité, leurs propriétés ignifuges et le fait qu'ils peuvent être facilement teints ou imprimés pour créer différentes couleurs ou motifs. En outre, ils offrent une excellente protection contre l'humidité et la corrosion ainsi qu'une bonne isolation thermique. De plus, il est relativement abordable par rapport à d'autres matières plastiques comme l'acrylique ou le nylon.

Le polystyrène est l'un des polymères les plus importants aujourd'hui, sa popularité provient du fait qu'il possède beaucoup des bonnes propriétés [1,2]. Les propriétés physiques du polystyrène dépendent du poids moléculaire et de la présence des additifs

Le polystyrène utilisé comme matériau d'emballage. L'application la plus connue du grand public est le polystyrène expansé (parfois appelé «frigolite»), mousse blanche compacte qui sert à emballer les appareils sensibles aux chocs (électroménager, chaîne Hi-fi, ...).

Les 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.

2. Généralités sur la Polymérisation Cationique

La polymérisation cationique est un processus en chaîne dont l'espèce active (centre actif) est un cation.

Les monomères, qui seule leur étude est intéressante en polymérisation cationique, et dont les plus utilisés sont soit des composés éthyléniques (possèdent un groupement électro donneur) soit des composés hétérocycliques et la stabilisation peut se faire par résonance.

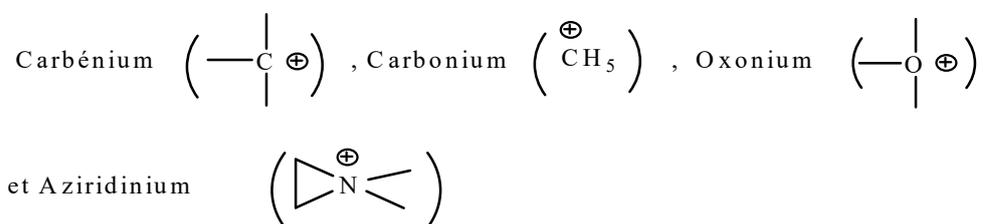
Les amorceurs utilisés sont généralement des acides de Bronsted, des acides de Lewis ou des carbocations.

Le déroulement de la réaction est le suivant: une molécule neutre s'approche vers une paire d'ions (le centre actif et le contre ion) [3]. Le phénomène de propagation va dépendre essentiellement de la nature de l'extrémité active de la chaîne de croissance. Ainsi plus la paire d'ion sera séparée et plus la vitesse de propagation sera grande. Cette séparation des ions dépend du solvant.

Les solvants utilisés, dans la polymérisation cationique, sont inertes vis-à-vis des centres actifs électrophiles. Ils jouent le rôle de diluants, celui d'agent solvatant les espèces électrophiles et/ou celui du milieu dissociant des paires d'ions en ions libres.

Pour les polymérisations ioniques les terminaisons formelles sont rares. En effet, les recombinaisons entre molécules sont impossibles et l'attraction de H^+ est peu fréquente quant à H, elle est impossible. On a donc dans le bêcher des macro-ions, ce qui nous permet de faire des polymérisations vivantes.

Dans la polymérisation cationique, les centres actifs portant une charge positive sont généralement des ions [4]:



Associé à des contre ions assurant la neutralité électrique:



3. Polymérisation du styrène

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

Le polystyrène peut être obtenu par voie radicalaire ou par voie ionique (anionique, cationique ou ionique coordonnée) (figure I.1).

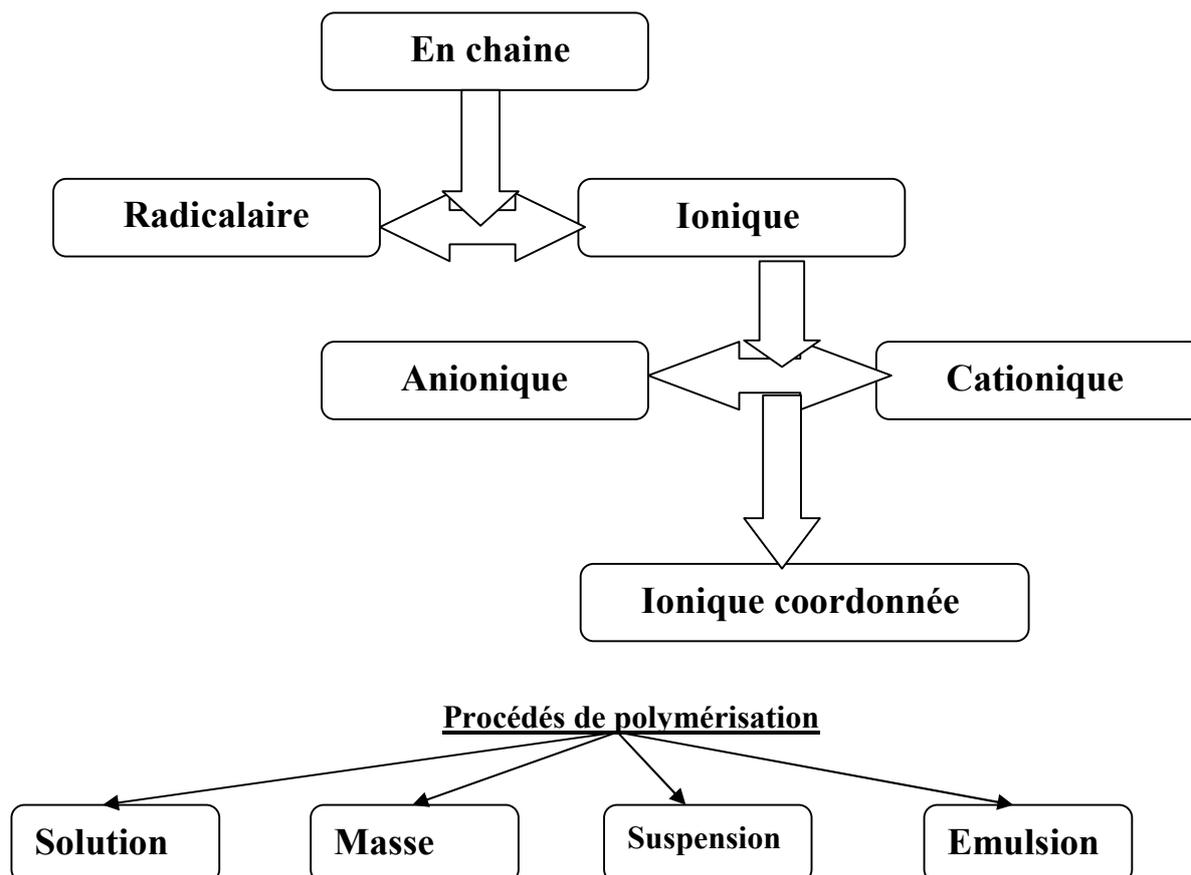


Figure I.1 : Différentes voies de polymérisation du styrène

4. Polymérisation cationique du styrène

Cette méthode de polymérisation a connu une période de développement intense, au milieu du vingtième siècle, lorsqu'elle a pu être appliquée à la polymérisation de certains hydrocarbures éthyléniques tels que l'isobutène.

La polymérisation cationique est un type de polymérisation ionique dans lequel le centre actif est de nature cationique. Elle est constituée de l'amorçage, la propagation, éventuellement de transfert et de terminaison. Les monomères concernés sont ceux qui

possèdent des groupes électro-donneurs tels que, le styrène, la N-vinylpyrrolidone, le N-vinyle carbazole, les éthers vinyliques, l' α -méthyle styrène, l'indène, etc.....

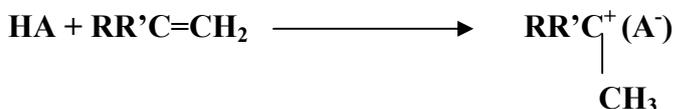
Le rôle d'un amorceur en polymérisation cationique est de fournir des cations fortement électrophiles capables d'activer le monomère M en monomère M_1^+ . On y retrouve principalement les acides de Brönsted et les acides de Lewis. Ces derniers sont utilisés dans le cas des monomères vinyliques, connus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

4.1. Amorçage

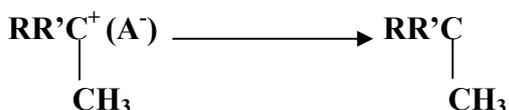
On distingue en polymérisation cationique deux catégories principales d'amorceurs : Les acides de Brönsted et les acides de Lewis

4.1.1. Acides de Brönsted

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



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



Ainsi, l'emploi d'acides forts, en tant qu'amorceur cationique est limité par le fait que les anions qui en dérivent sont le plus souvent trop nucléophiles. On peut citer comme exemples les acides halo-hydriques. D'autres acides forts dont les anions, sont moins nucléophiles, amorcent la polymérisation cationique, on peut citer comme exemple :

- L'acide sulfurique, H_2SO_4 ,
- L'acide perchlorique, HClO_4 ,
- L'acide trifluorométhanesulfonique (triflique), $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$,
- L'acide trifluoroacétique, ()

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

4.1.2. Acides de Lewis

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

On peut citer parmi ces amorceurs les halogénures métalliques (AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , SbCl_5 , ZnCl_2 , TiCl_4 , AlBr_3), les dérivés organométalliques (RAlCl_2 , R_2AlCl , R_3Al) et les oxyhalogénures.

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

Le générateur de proton ou de cation est appelé amorceur et l'acide de Lewis est appelé coamorceur [5]. L'amorceur et le coamorceur constituent le système amorceur, ce dernier réagit et donne naissance au complexe amorceur-coamorceur. Le mécanisme d'amorçage proposé est le suivant :



Où I, ZY et M représentent respectivement le coamorceur, l'amorceur et le monomère.

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

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

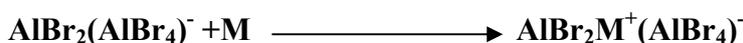
La concentration en complexe amorceur-coamorceur et sa vitesse d'addition au monomère augmentent généralement avec l'acidité de l'acide de Lewis servant de coamorceur. Ainsi, l'ordre d'activité croissante du coamorceur à base d'aluminium varie dans le même sens que leur acidité : $\text{AlCl}_3 > \text{AlRCl}_2 > \text{AlR}_2\text{Cl} > \text{AlR}_3$ et $\text{AlR}_2\text{I} > \text{AlR}_2\text{Br} > \text{AlR}_2\text{Cl}$

L'activité du complexe amorceur-coamorceur augmente également avec l'acidité croissante de l'amorceur. Ainsi, dans le cas de la polymérisation de l'isobutylène par le chlorure d'étain (IV) [6,7], la réactivité de l'amorceur décroît dans l'ordre :

Acide chlorhydrique > acide acétique > nitro-éthane > phénol > eau > méthanol > acétone.

Il a été démontré, qu'un certain nombre d'acides de Lewis, en particulier ceux qui possèdent une acidité élevée tels que AlCl_3 et TiCl_4 , sont capables d'amorcer la polymérisation par un processus d'auto-ionisation [8,9].

Le mécanisme d'amorçage fait appel à l'ionisation bi-moléculaire de l'acide de Lewis.



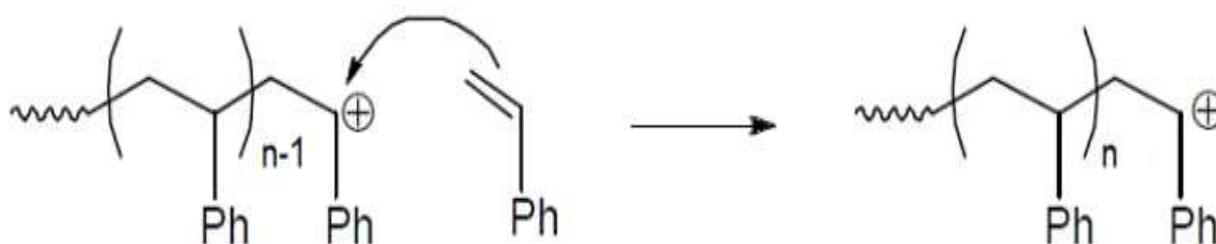
Un autre processus d'amorçage, par addition directe au monomère, peut avoir lieu :



Certains mélanges d'acide de Lewis, tels que TiCl_4 et AlCl_3 ou FeCl_3 et BCl_3 peuvent amorcer la polymérisation cationique selon un mécanisme voisin, mais plus efficace que l'auto-ionisation [9].

4.2. Propagation

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



La paire d'ions amorçant (composée d'un carbocation et d'un contre-ion négatif) créée durant l'étape d'amorçage déclenche la propagation par addition successive du monomère. L'addition se produit par insertion du monomère entre le carbocation et son contre-ion négatif. La réaction se schématise de la manière suivante



4.3. Réactions de transfert et de terminaison

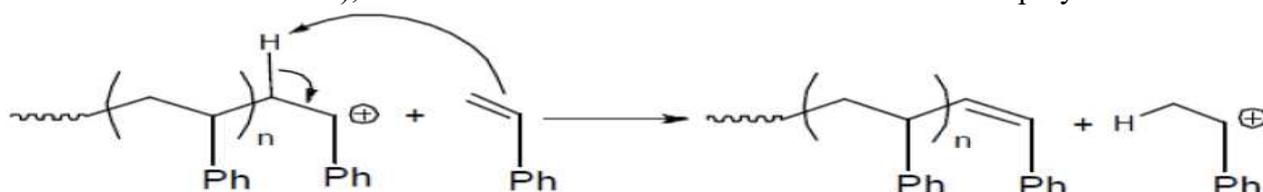
Les réactions de transfert et de terminaison visent à stabiliser des espèces cationiques de très grande réactivité. Dans le cas du transfert, les espèces résultantes sont cependant suffisamment réactives pour réamorcer le processus alors que, dans le cas de la terminaison, les espèces formées sont totalement inactives [10].

4.3.1. Réactions de transfert

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



L'acide H^+ , A^- réamorçage la polymérisation cationique par protonation du styrène. Ce type de transfert représente le cas le plus fréquent d'interruption de la croissance de chaîne. Il résulte du transfert d'un proton en α du carbocation sur une molécule de monomère (transfert de chaîne au monomère), avec formation d'une insaturation terminale sur le polymère.

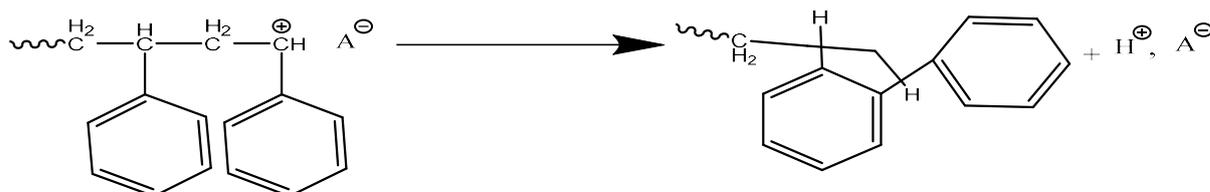


Cette réaction ne constitue pas une terminaison de chaîne, puisqu'une nouvelle espèce apte à la propagation est générée. La réaction de transfert de chaîne au monomère constitue la principale réaction de limitation de la masse molaire pour la plupart des monomères, en particulier à température supérieure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

Le deuxième type de réaction de transfert implique la présence, dans le milieu réactionnel, de noyaux aromatiques, qui subissent des réactions de Friedel et Crafts. Ces noyaux peuvent provenir du monomère (styrène, α -méthyle-styrène, indène, coumarone....), du solvant (toluène....), de l'amorceur ($(C_6H_5)_3C^+$, Cl^-) ou encore d'une impureté. Ces réactions de substitution électrophile régénèrent aussi H^+ , A^- [11,12]. Lors de polymérisation

cationique du styrène, ces réactions de Friedel et Crafts peuvent être des réactions intra ou intermoléculaire où elle fait intervenir dans ce dernier cas, le monomère ou le polymère avec formation d'une macro monomère (macromolécule comportant un groupement polymérisable à l'une de ces extrémités) [10].

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



4.3.2. Terminaison de chaîne par recombinaison avec le contre-ion

Un exemple qui illustre ce type de réaction est donné par la polymérisation du styrène par l'acide trifluoroacétique [13].



Le carbocation peut également se recombiner avec le fragment (anionique) du contre-ion comme dans le cas de la polymérisation du styrène et de l'isobutylène amorcé par BF_3 et BCl_3 . Ainsi, lorsque la réaction de polymérisation est amorcée par BCl_3 , la terminaison se produit presque exclusivement par recombinaison avec l'ion chlorure [14,15]. Par contre, lorsqu'elle est amorcée par BF_3 , c'est le transfert au monomère qui constitue le mode principal d'arrêt de chaîne, avec une faible contribution de la recombinaison avec OH^- . Ceci est dû aux différences de forces de liaison : $B-F > B-O > B-Cl$ [16]

5. 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 [17,18]. Les propriétés physiques du polystyrène dépendent du poids moléculaire et de la présence des additifs. Les principales propriétés des polymères styréniques sont:

- Barrière contre les gaz.
- Résistance à la température.
- Résistance à l'humidité.
- Résistance à la traction.

-Résistance à la déchirure.

- Résistance aux choc.

6. Classification des monomères vinyliques

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

La double liaison C=C des monomères qui possède un carbone porteur de groupement électro-donneurs facilement polymérisée par l'amorçage cationique, le groupe électro-donneur entraîne une augmentation de la densité électronique de la double liaison C=C, favorisant son attaque par un carbocation, tel que le styrène, l'isobutène, l'isoprène, N-vinyl-2-pyrrolidone, butadiène et le N-vinylcarbazole,...[19,20].

7. Les 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**

Tableau I-1:Propriétés physiques des monomères d'éthers vinyliques

Monomères	Densité	Viscosité (m Pas)P	Point d'ébullition	Point de Fusion(°C)
Methylvinyléther(MVE)	0.747 (20°C)	0.236 (5°C)	6	-122
Ethylvinyl éther (EVE)	0.754 (20°C)	0.280 (5°C)	36	-155
Propylvinyl éther	0.768 (20°C)	0.31 (20°C)	65	-70
Isobutylvinyléthe(IBVE)	0.769 (20°C)	0.476 (5°C)	82.0-83.3	-112
Octadecylvinylether	0.812 (20°C)	4.16 (40°C)	183-192	27
Cyclohexylvinylether	0.891 (20°C)	1.23 (20°C)	150-152	-109
Vinyl-4-hydroxybutyl éther	0.944 (20°C)	5.94 (20°C)	189	-33
Butanedioldivinylether	0.898 (20°C)	1.3 (20°C)	166	-8
2-Chloro ethylvinyl éther (CEVE)	1,049		108	-70

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

Tableau I-2: Propriétés physiques des polymères éthers vinyliques

Polymère	Hydrophile	Hydrophob	Tg (°C)	Tf (°C)
Méthylevinylether (MVE)	X		-34	
Ethylvinylether (EVE)		X	-42	
Propylvinylether		X	-49	
Isobutylvinylether (IBVE)		X	-19	
Octadecylvinylether		X		50
Cyclohexylvinylether		X	81	

8. Polymérisabilité de différents monomères insaturés par divers types d'amorçage (radicalaire, anionique ou cationique)

Tableau I.3: Polymérisabilité de monomères insaturés selon le type de polymérisation [21].

Monomères	Type d'amorçage		
	Radicalaire	Cationique	Anionique
Éthylène	+	-	+
1-Alkyl oléfines (a-oléfines)	-	+	-
1,1- Dialkyl oléfines	-	+	-
1,3-Diènes	+	+	+
Styrène, a- méthylstyrène	+	+	+
Oléfines halogénées	+	-	-
Esters vinyliques	+	-	-
Acrylates, méthacrylates	+	-	+
Acrylonitrile, méthacrylonitrile	+	-	+
Acrylamide, méthacrylamide	+	-	+
Éthers vinyliques	-	+	-
N-Vinylcarbazole	+	+	-
N-Vinylpyrrolidone	+	+	-
Aldéhydes, cétones	-	+	+

9. Application d'éthers vinyliques

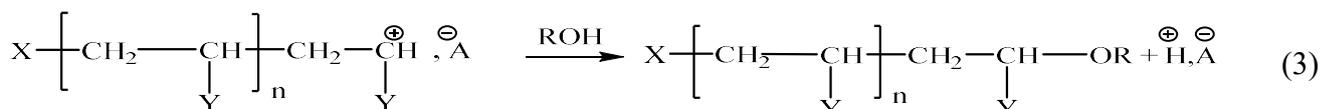
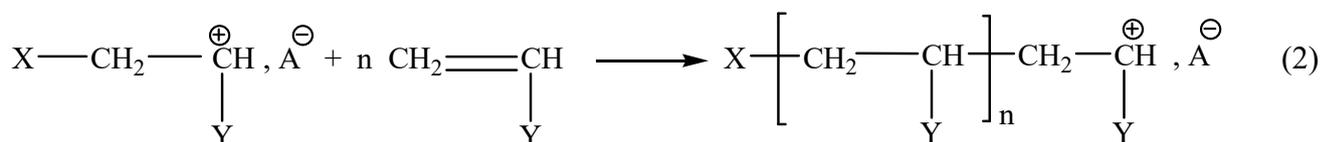
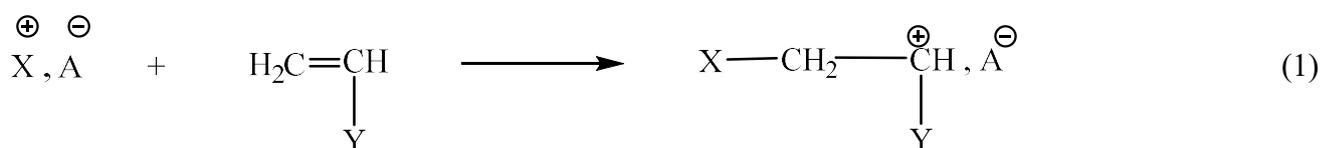
La découverte de la polymérisation cationique vivante des éthers vinyliques (aussi bien que d'autres monomères oléfines) a ouvert un nouveau champ dans la synthèse des polymères

synthétiques et des copolymères à bloc [22]. Les polyéthers vinyliques trouvent leur application dans divers domaines tel que l'industrie pétrolière et l'industrie du cosmétique, dans la synthèse des 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

10. Polymérisation cationique des monomères vinyliques

La polymérisation d'un monomère vinylique dépend de plusieurs facteurs on cite entre autres les substituant portés par la double liaison. En effet, la présence des groupements électro-donneurs tels que les alcoxyles, alkyles, alcényles et phényles, augmentent la densité électronique de la double liaison et donc son affinité protonique ou cationique et facilitent l'attaque des espèces cationiques [23]. 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: l'amorçage, la propagation et laterminaison.et /ou transfert



Dans les réactions (1-4), la polymérisation cationique est lancée par la réaction du cation approprié avec la première molécule du monomère. Ce schéma réactionnel est valable pour tous les types d'initiateurs cationiques.

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.

10.1. L'amorçage

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

10.1.a. Acides de Lewis

Les acides de Lewis (AlCl_3 , TiCl_4 , BF_3 , AlCl_3 ,...) constituent la classe d'amorceurs cationiques la plus importante. Ces amorceurs sont pratiquement toujours utilisés avec des co-amorceurs générateur de proton (Protogènes) tels que (H_2O , CCl_3COOH , CH_3COOH , ΦOH ...); ou générateur de cation (catiogène) comme le Chlorure de tertio butyle ou bien le fluorure de triphenylmethyl.

En effet, le protogène ou le catiogène désigné sous le nom de l'amorceur, tandis que l'acide de Lewis est le coamorceur puisque le protogène et le catiogène fournissent finalement le proton ; ou le cation qui s'ajoute au monomère pour lancer la polymérisation.



Dans le cas de la polymérisation de l'isobutène à -80°C avec l'eau comme coamorceur, la réactivité varie dans l'ordre suivant [24] :



Pour les masses moléculaires, l'ordre est identique sauf pour SnCl_4 qui donne des masses moléculaires les plus basses. La réactivité des catalyseurs varie dans le même ordre que leur acidité :



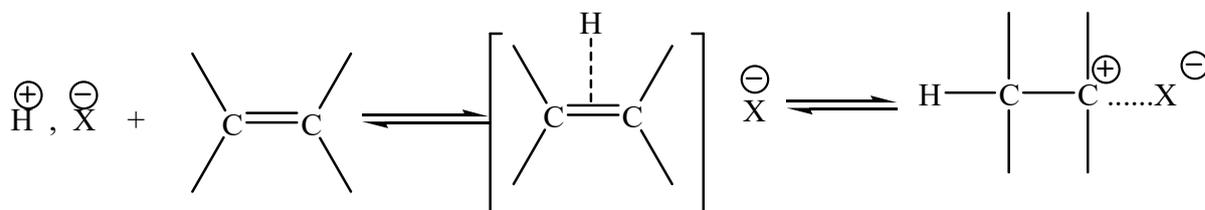
La polymérisation cationique des éthers vinyliques par les acides de Lewis a fait l'objet de plusieurs études [25,26].

K.Yamada[27] a préparé le polyiso-butyle vinyle éther avec le BF_3 comme amorceur. Il a obtenu un polymère avec une masse moléculaire moyenne de l'ordre de 870 pour la masse moyenne en nombre (M_n) et 1080 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 transferts et de terminaisons [28].

10.1.b. Acides de Brønsted

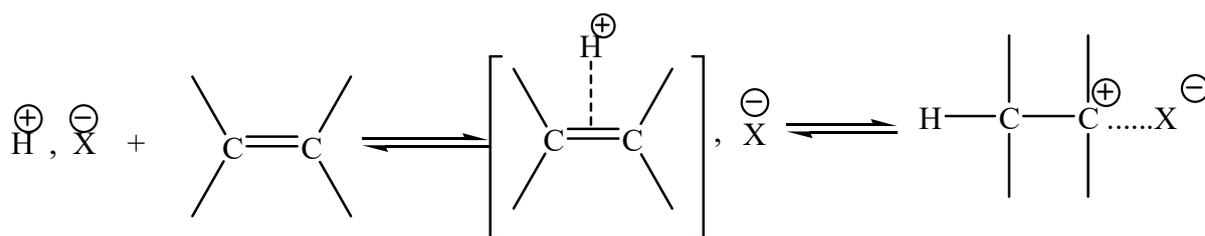
La polymérisation cationique peut s'amorcer par les acides de Brønsted, par protonation de la double liaison de l'oléfine (C=C). On peut citer comme exemples : les hydracides, les oxacides, H₂SO₄, H₃PO₄, CF₃SO₃H

Leur mécanisme d'attaque est le suivant :



L'acide doit être assez fort pour produire une concentration suffisante d'espèces protonées.

La nucléophilie de l'anion ne doit pas être trop élevée, pour ne pas provoquer la terminaison avec l'oléfine protonée.



Ainsi, l'emploi d'acides forts, en tant qu'amorceur cationique est limité par le fait que les anions qui en dérivent sont le plus souvent trop nucléophiles, on peut citer comme exemples l'acide halo hydriques. D'autres acides forts dont les anions sont moins nucléophiles amorcent la polymérisation cationique, on peut citer comme exemples :

- L'acide sulfurique (H₂SO₄).
- L'acide perchlorique (HClO₄).
- L'acide tri-fluro méthyle sulfonique (CF₃SO₃).
- L'acide tri-fluro acétique (CF₃ COOH).

10.2. Propagation

La propagation se produit par une attaque électrophile du monomère par le centre actif, celui-ci vient s'insérer entre le carbocation et son centre-ion négatif.

La réaction se schématise de la manière suivante :



La propagation sans réarrangement intramoléculaire est favorisée pour des monomères tels que : le styrène, l'indène, l'acénaphylène, l'iso butylène et l'éther vinylique.

10.3. Réactions 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.

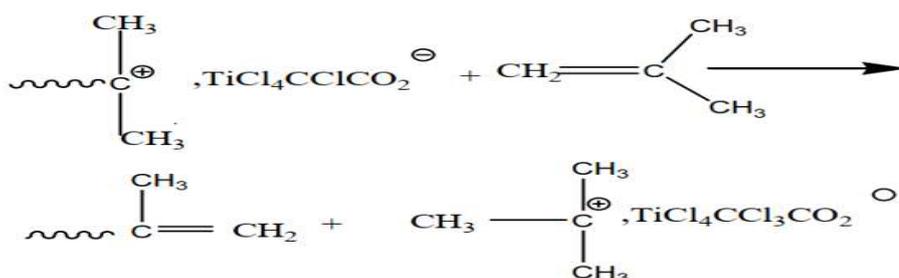
La polymérisation cationique du styrène et ses dérivés (p-chloro styrène, p-méthyle styrène, p-méthoxy styrène), amorcée par l'acide perchlorique HClO_4 , ou l'acide trifluorométhanesulfonique (triflique) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ dans des solvant polaires tel que $(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl})$ ou dans des solvant 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 fermés avec un degré de polymérisation élevée [29]. 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.

10.3.a .Transfert de proton

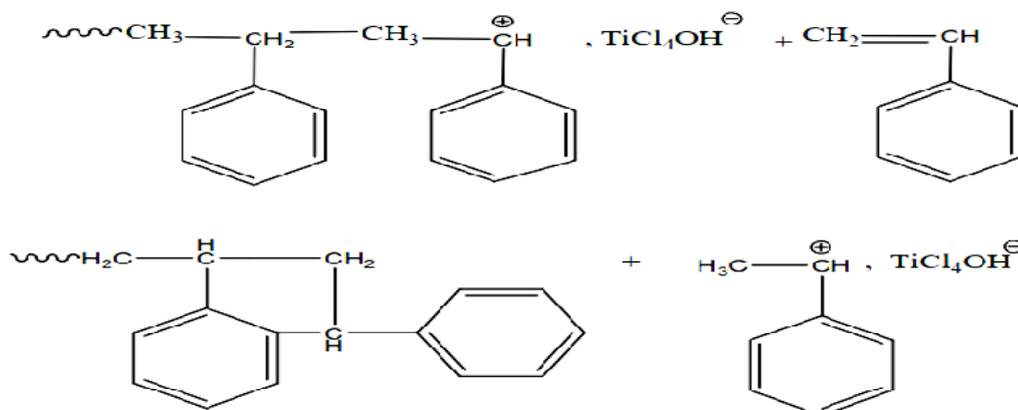
Ces réactions de transfert conduisent à la formation d'une double liaison comme dans le cas de la polymérisation de l'isobutène qui est expliquée thermodynamiquement [30] comme étant une réaction de transfert spontané. D'un point de vue cinétique, il s'agit d'une réaction «pseudo-unimoléculaire».

10.3.a .1. Transfert au monomère

Dans la polymérisation de l'isobutène par exemple, la présence de la double liaison terminale explique le transfert au monomère [31] selon le schéma suivant:



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.

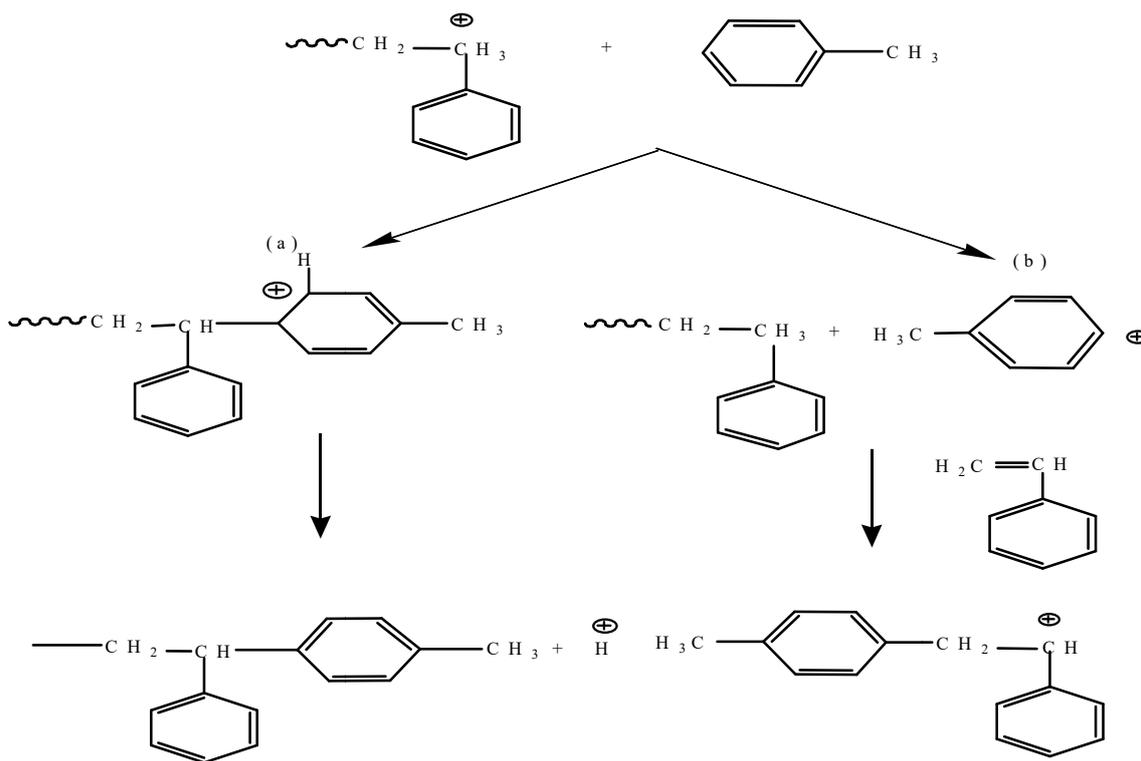


10.3. b . Transfert au solvant

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 [32,33]. 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 hydruide 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 AlCl_3 dans le pentane[34]qui conduit à un gel ,ceci est dû aux réactions entre le centre actif et la double liaison de la chaine polymère en croissance [35,36].récemment Bennevault-Celton et ses collaborateurs [37]ont pu éliminer la formation de ces réseaux tridimensionnels en amorçant la polymérisation par AlCl_3 en présence du tri-p-totylamine.

10.3.c. Transfert de chaine au contre-ion

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

10.3.d. Transfert de chaine au polymère

Transfert par attaque électrophile intramoléculaire du carbocation en croissance sur un noyau aromatique avec formation d'un cycle penta-atomique et régénération du complexe amorceur/Coamorceur [38,39].

10.4. Réactions de terminaison

La terminaison peut être provoquée par une espèce du système réactionnel, comme le contre-ion, le monomère, le polymère, ou le solvant, ainsi que par des impuretés telles que l'eau, sans qu'une autre espèce active n'apparaisse.

10.4. a. Terminaison par recombinaison cation-anion :



10.4.b. Terminaison par décomposition de l'anion :



11. Généralités sur les copolymères :

Tous polymères possédant deux unités de répétition différentes, est appelé un copolymère ou co-poly condensat. La répartition des unités de répétition les une par rapport aux autres permet de définir différents types de copolymères [40].

Un copolymère est un composé qui est formé de deux ou plus de monomères, il peut être obtenu par les réactions de type : polymérisation, polycondensation et polyaddition.

En insérant dans une chaîne macromoléculaire deux ou plusieurs unités monomères différentes, on arrive à former de nouvelles macromolécules dont les unités caractéristiques et propriétés dépendent de quelques facteurs tels que.

- Nature des monomères.
- Leurs proportions respectives dans la molécule.
- La répartition des séquences dans la chaîne.

La copolymérisation avec quelques pour-cent du second monomère peut produire des changements profonds dans les propriétés du copolymère.

L'importance de la copolymérisation comme méthode de modification des propriétés des polymères est prouvée avec des milliers de copolymères décrits par des brevets et littératures scientifiques [41]. Il faut noter que les propriétés du copolymère dépendent de l'arrangement des unités monomères dans la molécule.

Ainsi la copolymérisation constitue une méthode de choix pour synthétiser un matériau polymère, mieux adapté à une application donnée. En effet, la copolymérisation permet d'améliorer plusieurs propriétés telle que la solubilité, les performances mécaniques (résistance aux chocs et à l'abrasion), thermiques (résistance aux hautes températures), chimique (résistance à la corrosion), les caractéristiques optiques..., etc.

Jusque vers 1950, les travaux dans ce domaine ont porté essentiellement sur la copolymérisation statistique alors qu'ensuite les recherches se sont développées aussi dans le domaine des copolymères séquencés et greffés. Ces derniers commencent à avoir quelques applications intéressantes et suscitent un intérêt de plus en plus marqué [42].

11.1. Classification des différentes architectures des polymères

Les polymères sont de point de vue compositions: homopolymères, copolymères statistique, alterné, bloc et greffé. Mais de point de vue architectures moléculaires sont : linéaire, ramifiés, réticulés et dendrimères.

Les polymères d'architecture linéaire sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne (« vivante », depuis de nombreuses années, ou radicalaire contrôlée, plus récemment), par étapes ou par condensation (entre monomères strictement difonctionnels).



Figure (I-2) : Polymère linéaire

Les architectures ramifiées découlent de réactions de transfert de chaîne ou bien sont générées par des réactions de greffage.



Figure (I-3) : Polymère ramifié

L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille, les polymères réticulés. Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. Elles définissent aujourd'hui le domaine communément appelé des thermodurcissables. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes polymères réticulés.



Figure (I-4) : Polymère réticulé

Jusqu'à la fin des années 1970, la chimie des polymères, et le commerce qui y était lié, était donc principalement fondé sur ces trois familles : polymères linéaires, ramifiés, et réticulés.

Les systèmes dendritiques qui viennent en suite constituent la quatrième famille d'architecture macromoléculaire. C'est Paul Flory en 1953 qui a le premier évoqué la possibilité de synthétiser des dendrimères à partir de monomères multifonctionnels, dans son célèbre livre *Principles of Polymer Chemistry* [43].

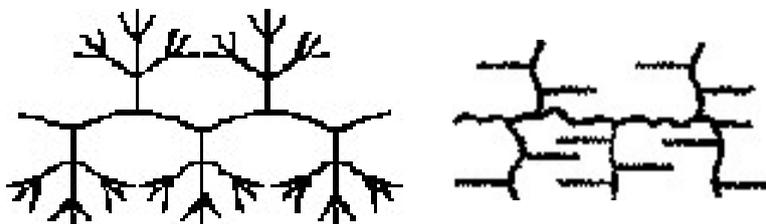


Figure (I-5) : Architecture dendrimères

Il existe de nombreux autres systèmes macromoléculaires d'architecture complexe [44] qui n'appartiennent pas à la famille des architectures dendritiques mais qui présentent certaines analogies ou ressemblances (que ce soit au niveau de la synthèse ou de la morphologie des matériaux) avec les polymères dendronisés fonctionnels. Il nous apparaît donc important de mentionner et de décrire ici la famille des polymères en étoile ainsi que la famille des polymères en peigne.

Les polymères en étoile [45] sont des polymères branchés où plusieurs chaînes linéaires sont liées à un cœur central. La méthode la plus efficace pour élaborer ces architectures est la méthode de polymérisation «vivante» d'un monomère à partir d'un cœur comportant plusieurs sites d'amorçage, ou encore la polymérisation de monomères di-fonctionnels (des nodules de polymères réticulés sont formés et servent de point de départ des branches du polymère en étoile) [45].

Des variations d'architectures peuvent être effectuées sur la base des polymères en étoile [44]. Il est ainsi possible de préparer des copolymères « étoile-bloc », des polymères en étoile fonctionnalisés ou encore des polymères en étoile avec des branches de nature différente.

Les polymères en peigne encore appelés polymères à chaînes latérales font partie des polymères ramifiés. Leur architecture consiste en un squelette de polymère linéaire sur lequel sont fixées à intervalles réguliers des branches de nature polymère. Dans le cas des copolymères greffés, la chaîne principale et les branches sont de nature chimique différente.

Le contrôle de la structure tridimensionnelle constitue en effet un aspect important en science des polymères dans la recherche de l'amélioration des propriétés physiques.

La polymérisation ionique, qu'elle soit cationique ou anionique, permet de préparer de tels polymères [42].

Un exemple, résumé dans la figure, est celui de la copolymérisation du poly chloro éthyle vinyl ether et le polystyrène montre les différentes étapes à passer lors d'une réaction de copolymérisation d'un bloc menant à une architecture bien visée pour ce copolymère.

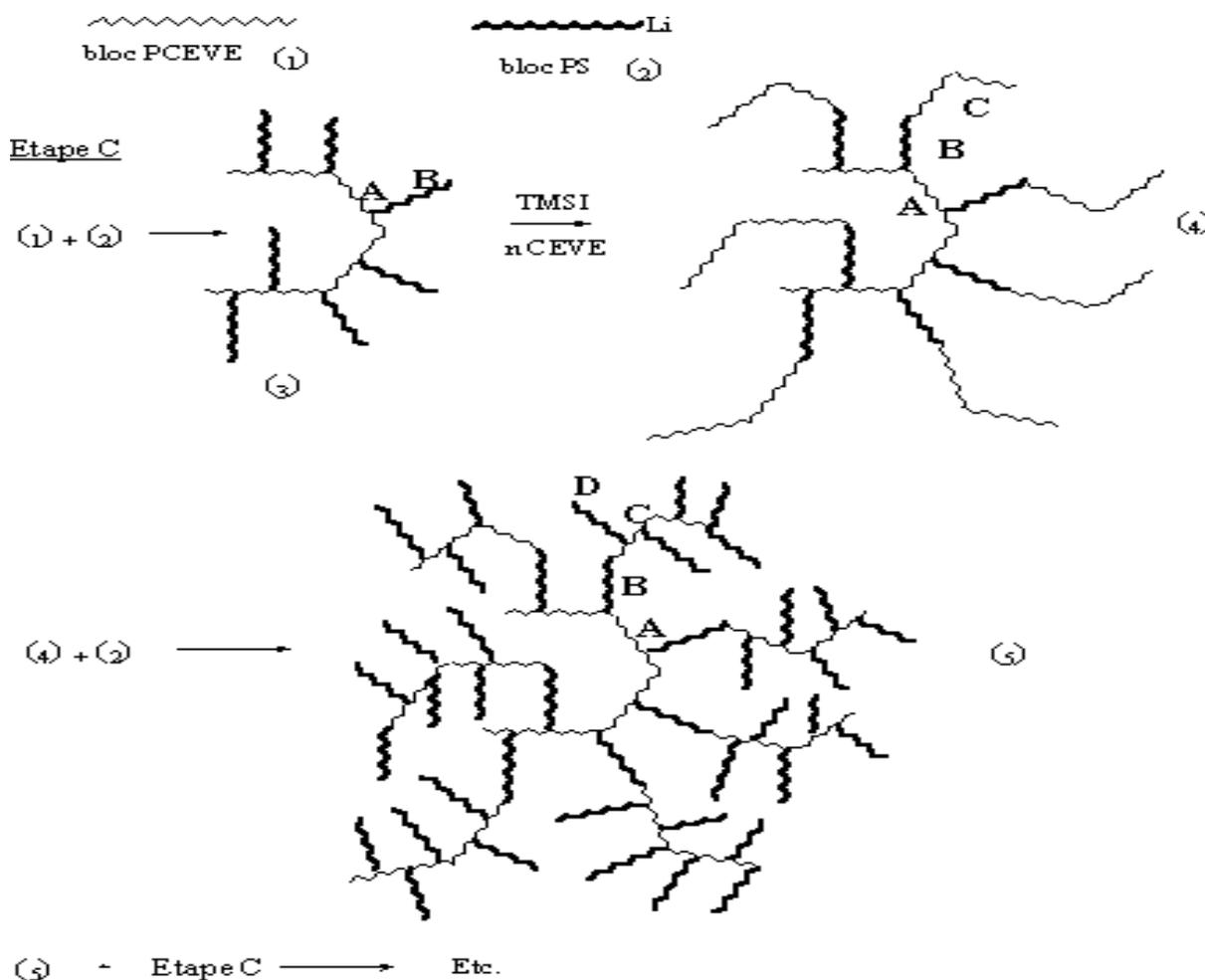


Figure (I-6) : exemple de copolymérisation vivante du PCEVE et le PS.

L'apport de ces différentes techniques permet dans de nombreux cas de contrôler la masse molaire, l'indice de polydispersité et la composition chimique de ce type d'architecture.

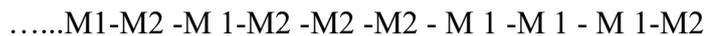
Un nombre croissant d'études est consacré à l'influence de l'architecture macromoléculaire sur les propriétés physico-chimiques des polymères. En effet, il est maintenant clairement établi que l'architecture des macromolécules modifie de façon significative des paramètres tels que la solubilité, la viscosité, la température de transition vitreuse, etc.

11.2. Classification des copolymères

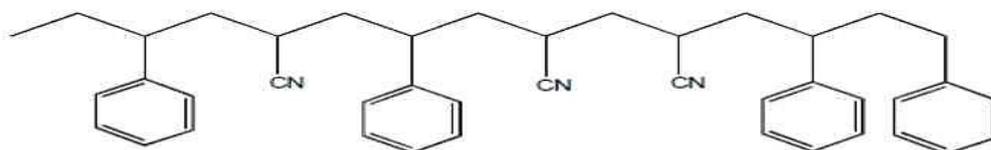
On distingue plusieurs types de copolymères en fonction de leur architecture.

11.2.1. Copolymères statistiques ou aléatoires

Ce sont des copolymères dans lesquels les unités constitutives M1 et M2 sont réparties au hasard sur la chaîne macromoléculaire



Poly (M1-stat-M2) ou poly (M1-aléa-M2) comme dans le cas de styrène avec acrylonitrile [46].



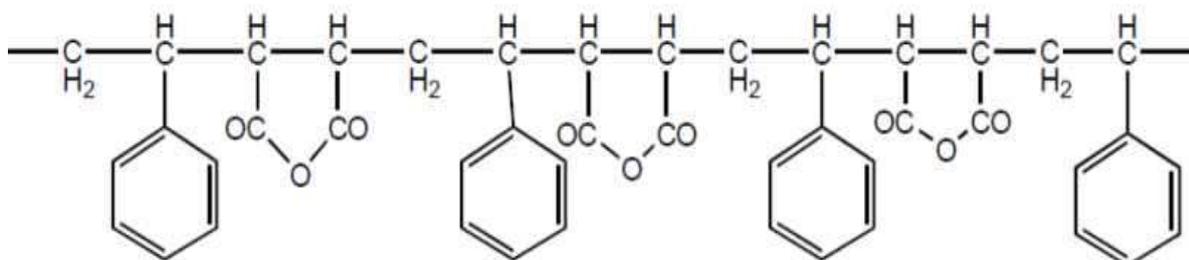
Poly (styrène-stat-acrylonitriles)

11.2.2. Copolymères alternés

Les copolymères alternés, Poly (M1-alt-M2) contiennent deux monomères en quantité équimolaire qui sont alternés sur la chaîne polymère.



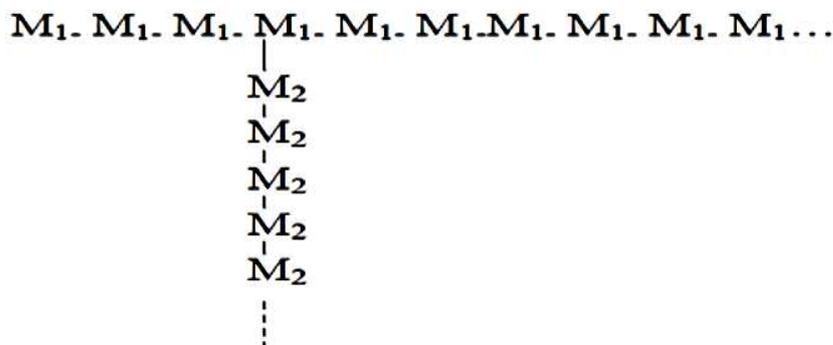
De nombreuses copolymérisations radicalaires présentent une certaine tendance à l'alternance comme dans le cas de styrène avec l'anhydride maléique [47].



Poly (styrène-alt-anhydride maléique)

11.2.3. Copolymère greffés

Un copolymère greffé est constitué d'une chaîne principale (tranc) de poly M_1 et des branches de poly M_2 appelé greffon.



Poly (M_1)-greffé-poly (M_2)

Si les branches sont de longueur égale et attaché régulièrement on parlera d'un polymère en peigne.

11.2.4. Copolymères à blocs

Un copolymère à bloc de Poly (M_1 -bloc- M_2) est linéaire, il contient des monomères identiques qui sont groupés sur la chaîne principale .on peut les considérer comme deux homopolymères réunis par leur extrémité.

Un copolymère à bloc de Poly (M_1 -bloc- M_2)



Comme définitions générale des copolymères di-blocs, il est entendu ici qu'un premier bloc à structure homopolymère est formé dans une première étape, et que le second bloc, à structure homopolymère, est formé lors d'étapes ultérieures, spécifiquement par des réactions mettant en jeu les groupes fonctionnels présents aux extrémités des blocs existants pour produire une chaîne macromoléculaire finale à structure linéaire.

Des copolymères à blocs en forme d'étoile, des copolymères greffés, des copolymères à blocs cycliques, et d'autres architectures séquencées plus «complexes» (dendrimères, copolymères hyperramifiés, étoiles à branches greffées, etc. ont pu être élaborés grâce, notamment, au développement des techniques de polymérisation «vivantes/contrôlées». Les comportements de ces systèmes aux différentes échelles ont aussi été étudiés, à la fois à l'état solide et en solution diluée.

La copolymérisation à bloc est très importante parce qu'elles nous donnent un moyen de

combiner un matériel avec de différentes propriétés qui peuvent être incompatibles par un mélange simple. Depuis que les copolymérisations à bloc sont entreposées, la séparation de microphase se produit en causant différentes morphologies et des propriétés physiques intéressantes comme les thermoplastiques.

Les élastomères ou le comportement amphiphilique. La polymérisation cationique est en retard par rapport à la polymérisation anionique dans ce domaine. Elle sera développée après. [48,49] Des techniques sont pour concevoir et produire des structures différentes en polymérisations cationiques vivante sont disponibles. L'étude systématique de rapports de propriété de structure semble être rare. Avec optimisme beaucoup plus de travail sera provoqué dans ce domaine.

Références bibliographique

- [1]-D. W. Van Krevelen, Properties of polymers, Ed. Elsevier New York. (1990).
- [2]-R. F. Boyer, In Encyclopaedia of Polymer Science and Technology, Ed by H. F. Mark, et al. John Wiley and Sons, New York, 13. (1970).
- [3]-S. Penczek, P. Kubisa : ACS symposium 59-60 (1997)
- [4]-M. Miyamoto, M. Sawamoto, and T. Higashimura, Living polymerization of isobutyl vinyl ether with the hydrogen iodide/iodine initiating system, *Macromolecules* 27:265, (1984).
- [5]-J.P. Kennedy and E. Marechal, « Carbocationic Polymerization, » Wiley-Interscience, New York, (1982)
- [6]-J.P. Kennedy, *J. Polym. Sci., A-1*(6), 3139, (1968).
- [7]-P.H. Plesch, « Isobutene » Chap. 4 in « The Chemistry of Cationic Polymerization », P. H. Plesch Ed., Macmillan, New York, (1963).
- [8]-A. Gandini, and H. Cheradame, *Adv. Polym. Sci.*, 34/35, 1, (1980).
- [9]-M. Marek, J. Peck and V. Halaska, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 13/14, 443, (1988).
- [10]-M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères* 2e édition, (2010)
- [11]-K. Hatata, T. Kitayama and H. Yuki, *Polym. Bull.*, 2, 15, (1980).
- [12]-J.M. Rooney, *J. Polym. Sci. Symp.*, 56, 47, (1976).
- [13]-J. Throssel, J. Sood S.P., M. Szwarc and V. Stannett, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 1122, (1956).
- [14]-G. Odian, *la polymérisation : principes et applications*, 3rd Ed. John Wiley and Sons, Inc., (1994).
- [15]-J.P. Kennedy, and Feinberg S.C., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 16, 2191, (1978).
- [16]-W.L. Jolly, « *Modern Inorganic Chemistry* » McGraw-Hill, New York, (1984)
- [17]-D. W. Van Krevelen, Properties of polymers, Ed. Elsevier, New York. (1990).
- [18]-R.F. Boyer, In Encyclopaedia of Polymer Science and Technology, Ed by H. F. Mark, et al. John Wiley and Sons, New York, vol13. (1970).
- [19]-Imanishi, T. Higashimura, and S. Okamura, *Chem. High Polymer*, Tokyo, vol18, p333. (1961).

- [20]-G. Sauvert. and P. Sigwalt « Carbocationic polymérisation : Général Aspects and Initiation,» Chap. 39 in « Comprehensive Polymer Science, » 3, G.C.Eastmond, A. Ledwich, S. Rosso, and P. Sigwalt, Eds. Press, Oxford. (1989).
- [21]-G. Odian , la polymérisation : principes et applications, 3rd Ed. John Wiley and Sons.Inc.(1994).
- [22]-G. Wouter . S. Reyntjens and Eric J. Goethals. Polym. Adv. Technol. 12, p107-122. (2001).
- [23]-Y. Tang ,SY Liu, Armes SP, Billingham NC. Biomacromolecules;4,1636,
- [24]- M. Miyamoto, M, Sawamoto, and T. Higashimura, Synthesis of monodisperse living poly(vinylethers) and block copolymers by the hydrogen iodide/iodine initiating system, Macromolecules 77:2228 ,(1984).
- [25]-T. Higashimura, M. Miyamoto, and M. Sawamoto, Mechanism of living polymerization of vinyl ethers by the hydrogen iodide/iodine initiating system, Macromolecules 75:611(1985).
- [26]-M. Schappacher and A. Deffieux, Activated α -chloroether and α -bromoether end groups as propagating species for the living cationic polymerization of vinyl ethers, Macromolecules 24:2140, 4221,(1991).
- [27]-V. Bennevault, G. Richard, A. Deffieux. Polyurethane networks based on , dihydroxytelechelic and on random hydroxyl-functionalized side chain poly (2-chloroethyl vinyl ether)s: synthesis and investigation of mechanical properties.. Macromol Chem. Phys. 198,3051-3064 ,(1997)
- [28]-A. Deffieux and Al. , Polymer 24 –573, (1983).
- [29]-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).
- [30]-P. H. Plesch, Ricera Scientifica, 25, 140. Suppl, (1954).
- [31]-P .H. Plesch, J. Chem. Soc. p: 3355.(1952).
- [32]-C. M. Fontana, R. J. Herold, E. J. Kinney et R. C. Miller, Ind. Eng. Chem 44, p : 2955. (1952).
- [33]-P. H. Plesch, J. Chem. Soc, p. 1659.(1953).

- [34]-M. Delfour, V. Bennevault-Celton, H. Cheradame, F. Mercier, N. Barre
Macromolecules. 36, p: 991–8.(2003).
- [35]-V. A. Rozentsvet, V. G. Kozlov. J. Appl. PolymSciApplPolym Symp.51, p: 183–93.
(1992).
- [36]-F. Duchemin, V. Bennevault-Celton, H. Cheradame, C. Mérienne, A. Macedo.
Macromolecules.31 p:7627–35.(1998).
- [37]-V. Bennevault-Celton, N. Badi, H. Cheradame. European. Polymer. Journal. 45, p: 837-
845.(2009).
- [38]-K. Hattata, T. Kitayama, and H. Yurki, Polym. Bull, 2, 15.(1980).
- [39]-J. M. Rooney, J. Polym. Sci. Symp., 56,47.(1976).
- [40]-W. Ring, I. Mita, A. D. Jenking, and N. M. Bikales, Pure Appl. Chem, 57,
1427, (1985).
- [41]-M. L. Miller “The Structure of Polymers” American CanamidCampany Stamford
Rresearch Laboratoires stamford, Connecticut, (1968).
- [42]- F. Z. Dahou , Z. Taleb, A.Benyoucef, M. Belbachir, 3, 3, 573-578 (2013).
- [43]-U. Breiner,U. Kreppe, V, Abetz, R. Stadler, Macromol. Chem. Phys, 198, 4, 1051-1083.
(1997).
- [44]- A. Graser, S.Spange , Thèse de doctorat, Université technique de chimie , Zwickau,
(2000)
- [45]- P.T. Anastas; J.C. Warner ., Green chemistrytheory and practice, Oxford, Oxford
university press,135, (1998).
- [46]-J. p. Mercier, E. Maréchal - «13.chimie des polymères », presses polytechniques
Romandes. (1993).
- [47]-George Odion - « Principles of polymerization 3rd ed », John Wiley& Sons. (1994).
- [48]-P. Sigwalt; Makromol Chem.; 47, 179-201(1991).
- [49]- P. Rempp , E. Franta .PolymPrepr; 34(2), 658-9. (1993).

Chapitre II
Étude paramétrique de la
Copolymérisation de St avec le
n-BVE

1. Introduction

Le terme argile provient du mot grec argilos dérivé de argos qui signifie blanc, et de sa traduction en latin : argilla. Ce nom donné par les anciens est apparemment dû à la couleur du matériau utilisé en céramique [1]. L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre du grain est inférieur à 2 micromètres qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure) appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption. Mais dans les sols, ces particules élémentaires sont généralement liées par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, feldspaths de quartz) au sein d'agrégats de taille beaucoup plus importante [2].

Il existe plusieurs définitions des argiles, le terme "argile" n'aura pas la même signification en mécanique des sols et des roches, ou en physique des sols ; il désigne, selon les cas, un groupe d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou une classe granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètres [3].

2. Critères de classification des argiles

- Les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants :
- La combinaison de feuillets ;
- Le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre ;
- La charge de la couche ;
- La nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau). [4]

3. Structure des argiles

Les argiles sont des aluminosilicates à structure phylliteuses bidimensionnelle [5], ou fibreuse monodimensionnelle la plupart de ces minéraux faite partie du type des phyllo silicates, 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 [6], par ailleurs les études en montres aussi qu'il existe un espace entre les feuilles s'appelle un espace interfoliaire ou un espace interlamellaire (Figure II.1)

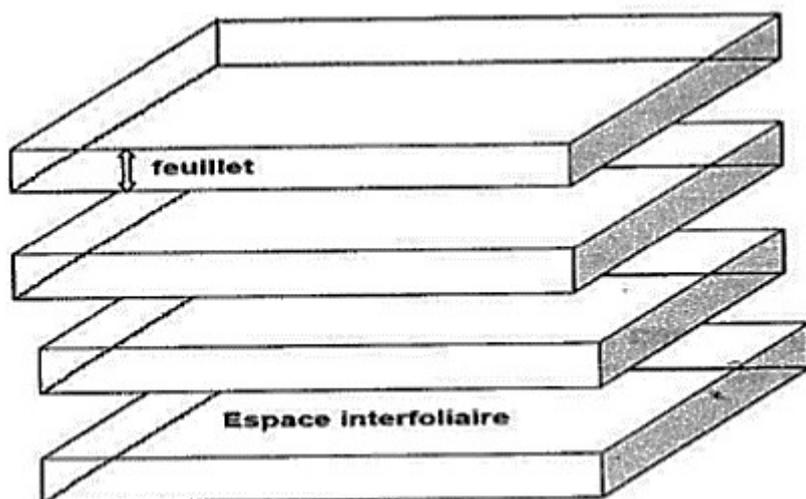


Figure II.1 : structure phyllo silicate

3.1. Feuille tétraédrique

Chaque atome de silicium est coordonné avec quatre groupes oxygènes (O) ou hydroxyles (OH) comme la montre la figure II.2. Les tétraèdres sont disposés dans un réseau hexagonal en forme de feuille par le partage des atomes d'oxygène aux coins basaux des tétraèdres. Cet arrangement hexagonal se reflète dans la symétrie des points brillants dans les diagrammes de diffraction des électrons [7]. Dans de nombreuses couches tétraédriques de minéraux argileux, le remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+} a lieu. Dans des minéraux tels que la muscovite et biotite, un ion silicium sur quatre est remplacé par de l'aluminium, et dans la margarite, un ion sur deux [8]

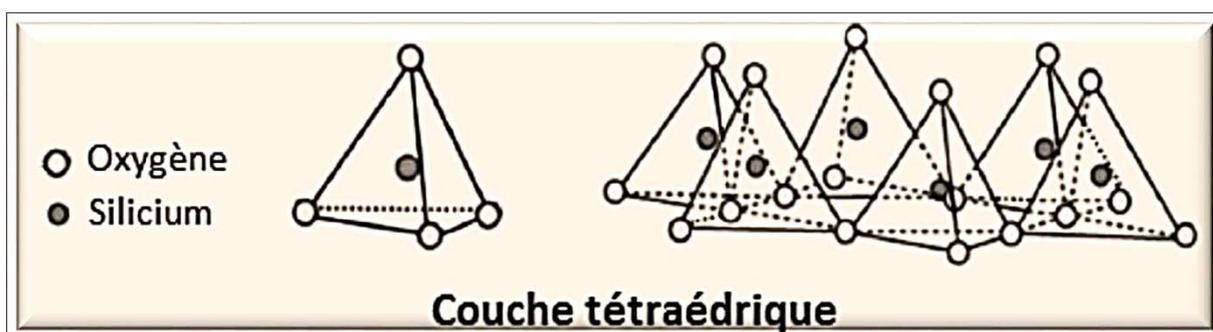


Figure II. 2: Représentation schématisque de la couche tétraédrique.

3.2. Feuille octaédrique :

Composée d'octaèdres de coordination, où le centre de chaque octaèdre est placé par un cation métallique, et les coins sont occupés par des oxygènes et des groupes OH^- ou F^- . Les octaèdres peuvent contenir des ions tétravalents (Ti^{4+}), trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}), divalents (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+}) et surtout monovalents (Li^+). Si les cations métalliques sont trivalents,

seules 2/3 des positions octaédriques possibles peuvent être occupées par des cations métalliques afin de compenser la charge totale des couches, la feuille est donc qualifiée de di octaédrique. Si, par contre, les cations métalliques sont mono- ou divalents, dans ce cas, les trois positions sont remplies par les cations métalliques, et la structure est appelée tri octaédrique. Si les atomes métalliques sont de l'aluminium, la structure est la même que celle de minérale gibbsite, $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ (**Fig II. 3**). Si, au contraire, les atomes métalliques sont du magnésium, la structure est celle de la brucite, $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$. Les ions aluminium et magnésium dans les couches octaédriques peuvent être substitués de façon isomorphe par des ions Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et autres. La substitution la plus courante est le remplacement de Al^{3+} par Fe^{3+} ou de Mg^{2+} par Fe^{2+} [9].

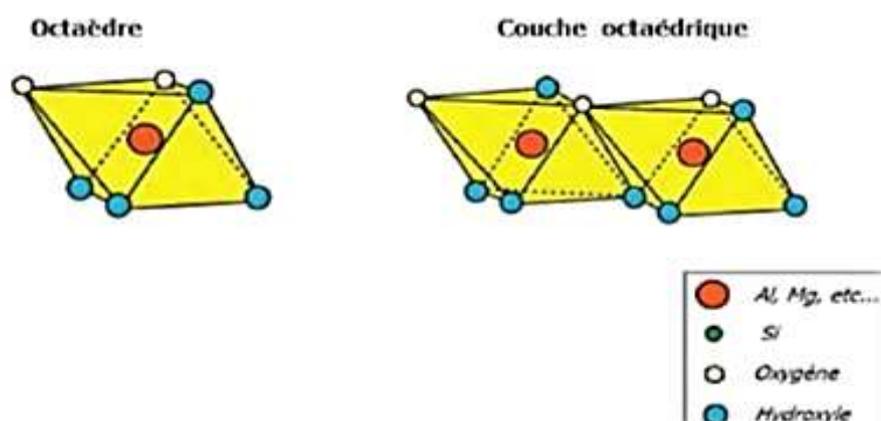


Figure II. 3: Représentation schématique de la couche octaédrique

4. Principales familles structurales

Il existe plusieurs familles de minéraux (Phyllo silicates)[10].

- La famille des minéraux à 7 A°
- La famille des minéraux à 10A°.
- La famille des minéraux à 14 A°.

4.1. Famille des minéraux à 7A° (1 :1)

Chaque feuillet est constitué par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, le représentant de cette famille et le plus commun est la kaolinite, c'est un minéral di octaédrique où il se produit très peu de substitutions iso morphiques. En adoptant une écriture verticale, correspondant à l'axe Z du feuillet, on représente les schémas des motifs unitaires [10].

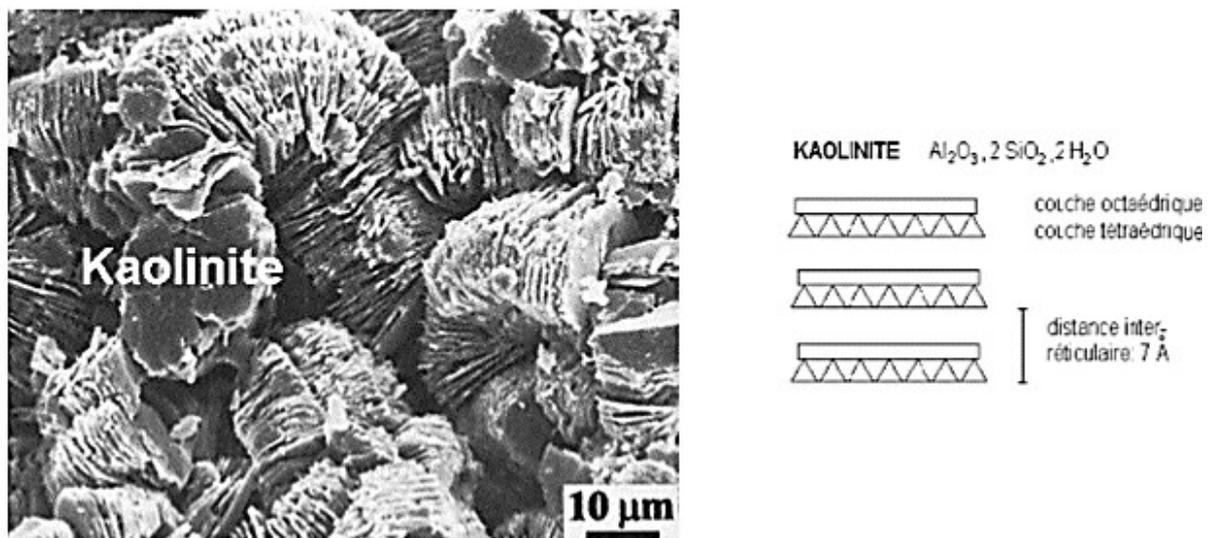


Figure II.4 : structure de minérale argileuse « la kaolinite ».

4.2. Famille des minéraux à 10A°

C'est une famille où chaque feuillet est constitué par une couche octaédrique prise en sandwich par deux couches tétraédriques. C'est l'une des plus importantes par le nombre de variétés et par la fréquence de sa présence dans les sols. Les éléments les plus communs de cette famille, sont en trop, les micas plus ou moins altérés (illites) et la glauconite .L'illite se présente sous forme des feuillets de 10A° à trois couches.

La glauconite correspond à des feuillets de 10A° dont les plaquettes empilées peuvent donner de petits grains vert jaunâtre ou vert bleu.

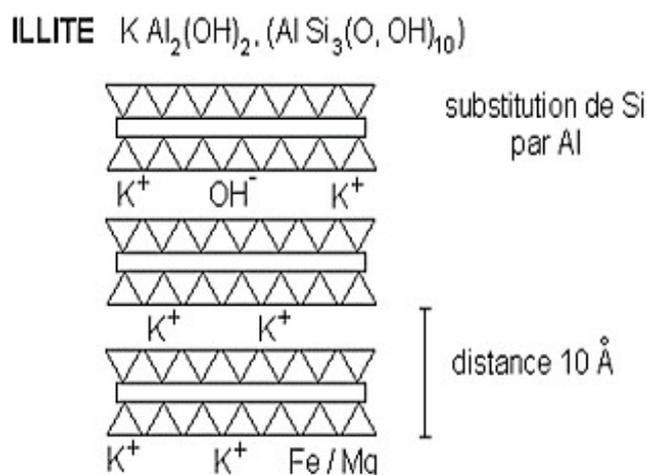


Figure II.5 : structure de minérale argileuse « Illite ».

4.3. Famille des minéraux à 14A°

Cette famille de minéraux se distingue des deux autres, par sa structure composite formée par la superposition de deux feuillets élémentaires, un feuillet à 14A° du type Mica, et d'un feuillet brucitique. Les éléments appartenant à cette famille sont appelés généralement les chlorites vrais, qui sont caractérisés par une équidistance stable, du fait que le feuillet brucitique est électriquement chargé.

Lorsque ces chlorites présentent un déficit de charge, La substitution peut se faire par la présence des cations hydratés entre deux feuillets, ce qui conduit à des chlorites gonflants [11].

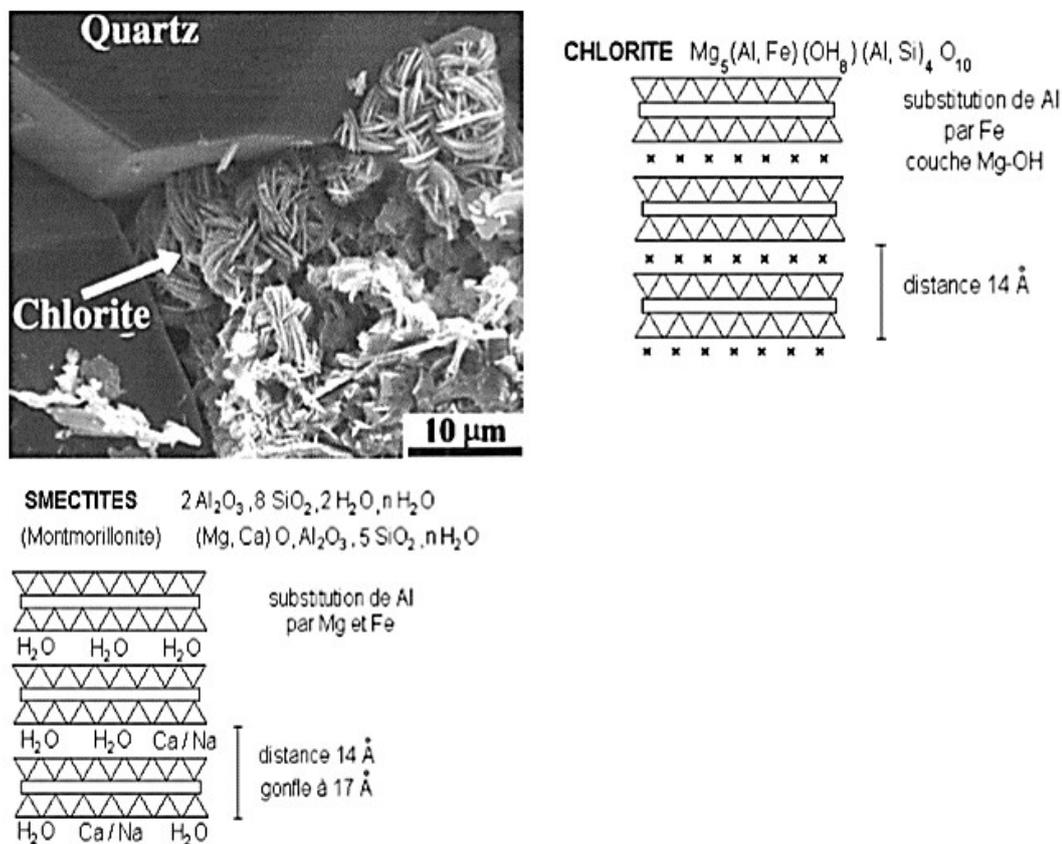


Figure II.6 : structure de minérale argileux « chlorite, la montmorillonite ».

5. Minéraux interstratifiés

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllo silicates.

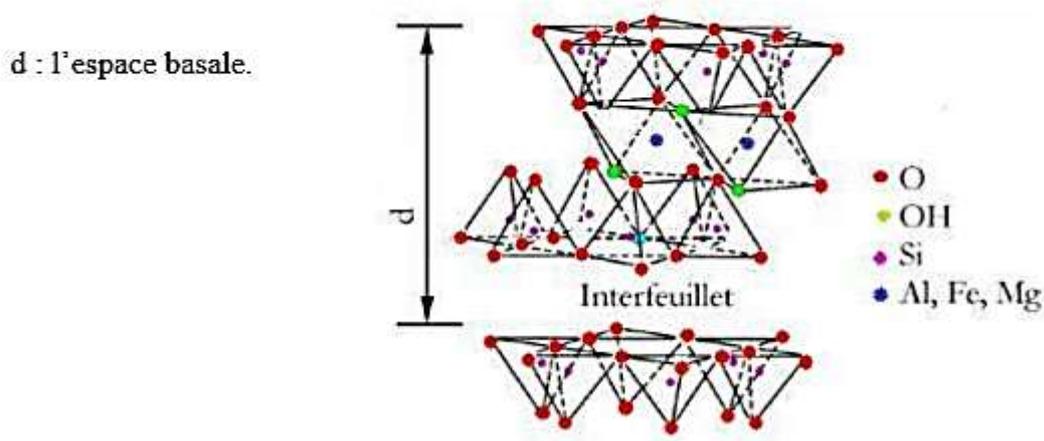
Tableau II.1: Classification des principaux minéraux argileux et leur espèce

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tertaèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à deux couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à trois couches T-O-T T-O-T Illites
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	Minéraux à trois couches T-O-T T-O-T H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à quatre couches T-O-T-O T-O-T-O

6. Espace basale et espace inter foliaire

L'espace inter foliaire sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée et des cations échangeables (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ...).

L'ensemble de feuillet espace inter foliaire est appelé "unité structurale" et l'épaisseur de celle-ci, nommée "distance basale", constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux.

**Figure II.7 :** Espace interfoliaire et l'espace basale dans les smectite

7. Notions de cations échangeables

La neutralité électrique des charges doit être respectée, et cela à l'échelle du motif unitaire ou de la maille constituant le feuillet argileux, elle peut être obtenue par simple combinaison des couches tétraédriques de silice (Si) et des couches octaédriques d'alumine (Al) comme dans le cas de la kaolinite. Plus généralement, en raison de ce que les cations constitutifs de certains sites du réseau sont souvent substitués par d'autres, de valence plus faible, l'équilibre électrique ne peut être rétabli que par l'apport de charges de compensation.

On signale que toutes les cavités ne sont pas nécessairement des sites disponibles pour l'occupation par des cations.

Les possibilités de fixation des charges de compensation à l'intérieur du feuillet sont donc limitées.

En général, quand il y a substitution avec déficit de charges dans la couche tétraédrique, la compensation peut se faire par l'introduction de cations dans les cavités hexagonales de sa couche élémentaire d'oxygènes, donc sur l'une des faces basales du feuillet. Dans ce cas les cations sont énergiquement liés et peuvent être communs à deux feuillets successifs, ils donnent une grande stabilité aux empilements de feuillets comme pour le cas des illites. Quand la substitution a lieu dans une couche octaédrique enfermée entre deux couches tétraédriques, les charges d'appoint se placent également dans les cavités hexagonales de l'une des couches tétraédrique. Ainsi les cations étant éloignés de la couche déficitaire, seront très faiblement liés, c'est le cas de la montmorillonite.

Comme il n'y a pratiquement plus d'attraction entre les feuillets successifs ils sont alors facilement accessibles par le milieu environnant et peuvent être échangés avec d'autres ions. Les cations échangeables sont donc constitués principalement par les porteurs de charges de compensation faiblement fixés sur les plans basaux des feuillets et aussi, dans une certaine mesure, par ceux retenus latéralement dont les charges satisfont les valences rompues aux limites du cristal.

8. Phénomène de gonflement

Mise en suspension aqueuse, l'argile et plus particulièrement la montmorillonite, fixe une quantité notable d'eau sous différentes formes :

- **Eau libre:** c'est l'eau qui n'a aucun lien avec l'argile elle s'élimine par évaporation aux conditions atmosphériques normales.
- **Eau liée:** Elle comprend l'eau d'imbibition (eau d'humidité), et l'eau inter feuillet.

- Concernant la première, le grain présente une surface chargée électriquement, autour de laquelle s'orientent les dipôles d'eau.

Par chauffage, cette eau sera éliminée d'autant plus facilement que sa distance à la surface est grande. Quand la deuxième, elle représente l'eau qui pénètre dans le grain entre chaque feuillet et augmente ainsi la distance réticulaire [12].

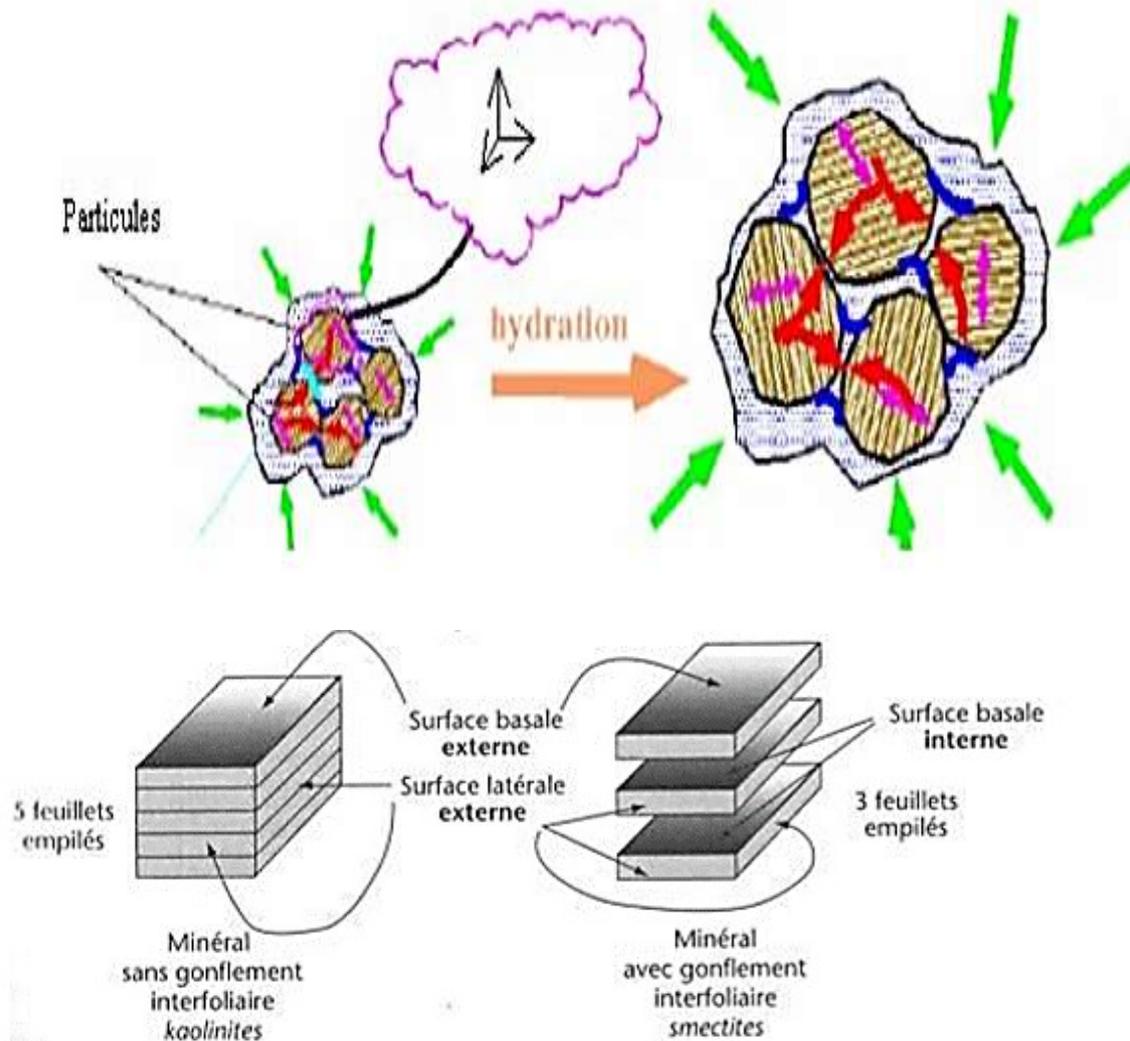


Figure (II. 8): Argile gonflante

9. Propriétés physico-chimiques des argiles

Les roches argileuses ont les propriétés physiques suivantes :

- Elles sont fragiles, elles cassent et se raient facilement.
- Elles sont colorées, leur couleur varie selon les minéraux dont elles sont constituées.
- Elles sont transformables, on peut les cuire pour obtenir des céramiques.

- Elles sont miscibles à l'eau, elles ne se dissolvent pas mais gonflent pour former une pâte.
- Les argiles se différencient par leurs propriétés absorbantes et adsorbants.
- Les argiles à structure fibreuse ont un pouvoir absorbant élevé. Elles peuvent absorber jusqu'à 40 % de leur poids en liquide. Elles ont donc des vertus nettoyantes qui leur permettent d'absorber les impuretés ou d'éliminer les mauvaises odeurs.

Les argiles à structure en feuillets ont un pouvoir adsorbant élevé (ce qui ne les dispense pas dans certains cas d'un pouvoir absorbant efficace). Elles ont un intérêt important pour traiter les problèmes intestinaux. Grâce à ce pouvoir d'adsorption, elles désintoxiquent en captant les virus, les bactéries et les pesticides et autres molécules indésirables.

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage.

Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau-argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argile se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait.

10. capacité d'échange cationique

La substitution symétrique dans les couches octaédriques par des cations de valence plus faible que les cations Al^{3+} créent un déficit de charge positive et confère à la feuille une charge globale négative. La neutralisation de cette charge est assurée par les cations remplaçables (compensateurs), qui sont dans l'espace inter-arbres, qui sont généralement des cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Ba^{2+} . Si des substitutions similaires de Si^{4+} se produisent par Al^{3+} au niveau de la couche tétraédrique, la charge négative en excès est localisée près de l'oxygène en surface, permettant cette fois à des complexes très forts de se former avec des cations ou des molécules d'eau. Le montant de cet échange est déterminé par un montant appelé échange cationique (CEC). Il est exprimé en milli équivalent pour 100 grammes d'argile [13,14].

Tableau II.2: Capacité d'échange cationique des argiles

Argile	Capacité d'échange cationique (meq/100g)
Kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

11. Surface spécifique

Les argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace inter foliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

12. Généralité sur la montmorillonite

Parmi tous les phyllo silicates existants la montmorillonite est l'argile la plus communément récoltée, elle est généralement vendue verte mais peut-être mais peut être trouvée sous d'autres coloris : gris, blanc, bleuté. Son nom provient de sa ville d'origine, montmorillonites situées dans la Vienne. Elle détient une forte concentration en silice, en minéraux, dont de la potasse, des oxydes de magnésium, de fer, d'aluminium, de la soude...[14]

La bentonite est le terme commercial de montmorillonite. Cette dernière représente plus de 80% de la totalité du minerai (tableau II.3). Le reste ce sont des impuretés tels que quartz, kaolinite, cristobalite, feldspath

Tableau II.3: Composition chimique de quelques bentonites

Proportion(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
Echantillons											
Wyoming (USA)	54.55	20.12	2.23	0.21	1.48	0.95	1.99	0.01	2.48	0.31	16.04
Almeria (Espagne)	47.7	21.59	1.35	0.25	-	2.46	2.82	0.07	0.18	0.20	23.72

13. Structure de la montmorillonite

La structure de la montmorillonite a été définitivement établie à partir des travaux de Hofmant Endel et Wilm Marchal, le feuillet représenté dans la **Figure 7** est constitué de deux couches de tétraèdres centrées sur le silicium entre les quelles se trouve une couche octaédrique centrée sur l'aluminium [15].

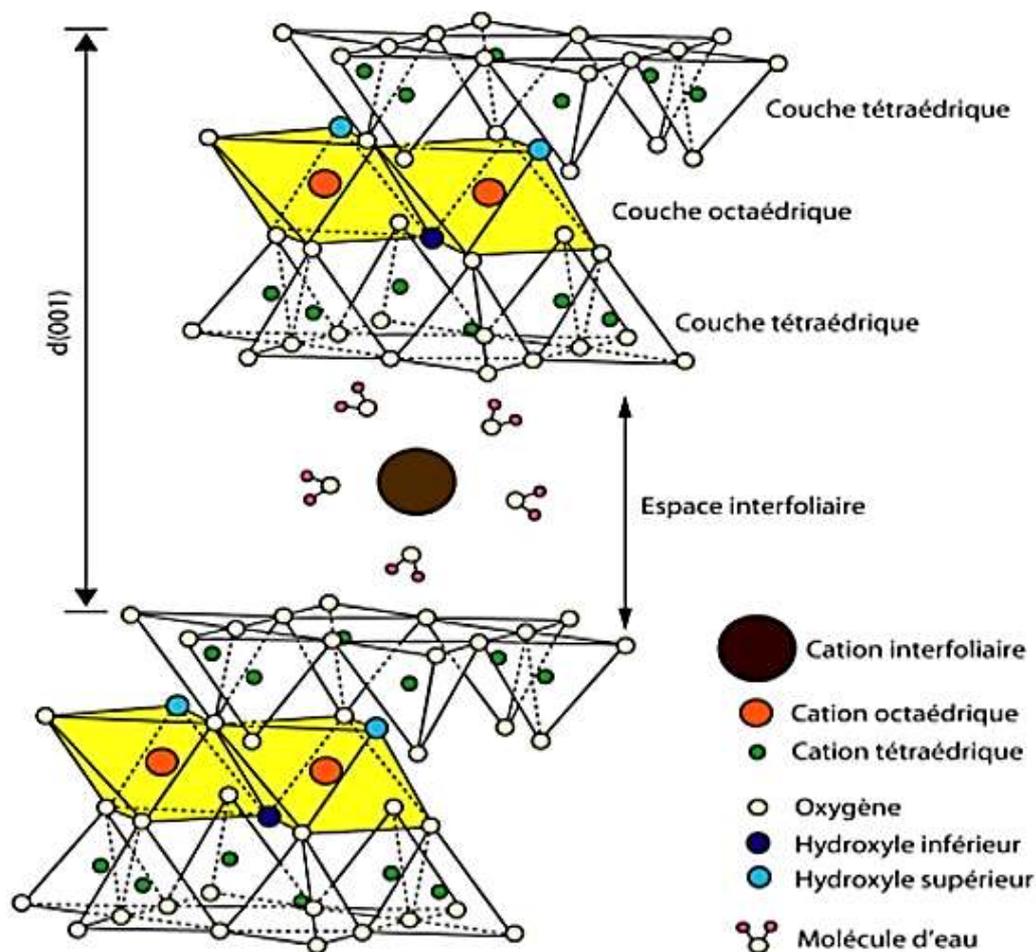


Figure (II.9) : Représentation schématique de la montmorillonite

14. Formule chimique de la montmorillonite

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire:

- $[(\text{Si}(8-x)\text{Al}_x)(\text{Al}(4-y)\text{Mg}_y)\text{O}_{20} \cdot \text{OH}_4]^{-(x+y)} \text{C E}(x+y) \cdot n\text{H}_2\text{O}$.
- $[(\text{Si}(8-x)\text{Al}_x)(\text{Al}(4-y)\text{Mg}_y)\text{O}_{20} \cdot \text{OH}_4]$: Macroanion qui compose le feuillet.
- Y/8: Proportion de Si substituée par Al tétraédrique.
- X/4: Proportion d'Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.
- E(x, y): Cations échangeables dans l'espace interfoliaire [16].

15. Surface spécifique

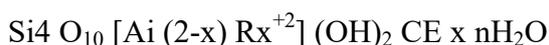
Les montmorillonites ont des surfaces spécifiques très importantes pouvant varier de 600 à 800m²/g pour la surface totale, la surface externe atteint les valeurs de 80 m²/g [17]

16. La Bentonite

Le mot « Bentonite », dérivé du nom Fort Benton dans le Wyoming (USA) où en 1888 fut découverte une nouvelle variété d'argile, il s'agit d'une appellation technique, donnée pour toute argile ayant comme composant principal la montmorillonite, dont le nom fut proposé en 1847 par Damour et Salvétat pour rappeler le nom de la montagne Montmorillon, près de Vienne (France) où elle a été découverte pour la première fois.

La montmorillonite est généralement un produit d'altération de roches éruptives, quelle que soit de cendres volcaniques, d'après la Thèse de G.Millot, la montmorillonite caractérise les milieux sédimentaires relativement riches en bases ; particulièrement en Mg et PH légèrement ou nettement alcalin.

La formule générale de la montmorillonite :



Avec : R⁺² : Mg⁺², Fe⁺², Mn⁺² Al peut-être Fe⁺³, Cr⁺³

X : Charge du feuillet.

CE : Cations inter foliaires : Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺²....

R:Est constitué de Magnésium (Mg) dans les montmorillonites types, aussi il existe un nombre de variétés chimiques où R est remplacé par différents cations divalent Fe, Mn, Cr [18]

17. Propriété de la bentonite

La bentonite possède des propriétés particulières qui la distinguent des autres minéraux argileux et qui sont :

- La faible cohésion entre les feuillets, le clivage est aisé et spontané dans l'eau. (Une grande dispersion). Lorsqu'il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes pénètrent entre les feuillets et les font écarter, cette propriété est celle du gonflement et elle est spécifique.
- La dispersion étant grande, la réactivité de surface est également grande est particulièrement vis-à-vis des ions OH⁻.
- Les suspensions de bentonite très finement divisées sont, très sensibles à la valeur du pH,

à la nature et à la concentration des électrolytes, présentent une grande partie des propriétés des suspensions colloïdales.

- Les cations fixés à la surface des feuillets ont des propriétés particulières, ils sont remplaçables par d'autres cations suivant une réaction d'échange d'ions entre deux sels. Il s'agit en réalité d'une réaction réversible à laquelle sont applicables toutes les lois classiques des équilibres chimiques (lois d'action de masse, lois du déplacement d'équilibre, etc.) [19].

18. Activation des argiles

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique.

18.1. Activation thermique

L'activation thermique est une exposition de l'argile à la chaleur pouvant atteindre quelques centaines de degrés pour un certain temps.

Le traitement thermique provoque quelques modifications dans la structure de l'argile. Le départ de l'eau d'hydratation (eau interfoliaire) est presque total à 220°C environ tandis que le départ de l'eau constitution et des hydroxyles des octaèdres a lieu à des températures plus élevées, dans le domaine 220 à 350°C, cette déshydratation libère des sites et accroît la surface spécifique de l'argile, alors que la capacité d'adsorption du matériau traité est améliorée [20].

18.2. Activation chimique aux acides

L'activation à l'acide sulfurique est la plus répandue. L'activation chimique aux acides augmente le nombre de sites acides dans l'argile, qui sont responsables des propriétés d'adsorption et de catalyse. Le maintien du matériau sous activation au-delà de certaines limites fait régresser ce nombre de sites.

Selon la littérature l'activation acide est souvent accompagnée par le départ d'abord des éléments Na^+ , Ca^{+2} , ensuite suivront les composés Mg O , Al_2O_3 et Fe_2O_3 . Les composés du Mg partent plus facilement que ceux de Fe et Al [20].

En fait, l'activation chimique de la montmorillonite est largement étudiée [21]. Au cours du traitement :

Les cations qui se trouvent dans l'espace interfoliaire sont remplacés par les ions H^+ . La dissolution de l'aluminium de la couche octaédrique et du silicium de la couche tétraédrique avec la dissolution des cations structuraux. Augmentation de la surface spécifique.

19. Généralité sur le catalyseur

Étymologiquement, « catalyse » vient du mot grec « katalysis » qui veut dire l'action de dissolution, destruction et de décomposition. Le mot a été inventé par le chimiste suédois Berzelius en 1836 pour qualifier certains faits expérimentaux observés au cours de différentes réactions chimiques découvertes au début du XIX^{ème} siècle [22].

La catalyse est l'action par laquelle une petite quantité d'une substance (catalyseur) accélère et oriente la transformation chimique de la matière sans être elle-même transformée. Pour être catalysée, la transformation chimique considérée doit être thermodynamiquement possible $\Delta G < 0$ [23].

20. Classification de catalyseur

20.1. Catalyseur homogène

Une catalyse est dite homogène lorsque le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase, généralement liquide ou gazeuse.

20.2. Catalyseur hétérogène

Une catalyse est dite hétérogène lorsque le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases différentes. Généralement, le catalyseur est solide et les réactifs sont à l'état liquide ou gazeux comme dans notre cas l'argile (maghnite) et le styrène avec le n-BVE.

21. Avantages de catalyse hétérogène

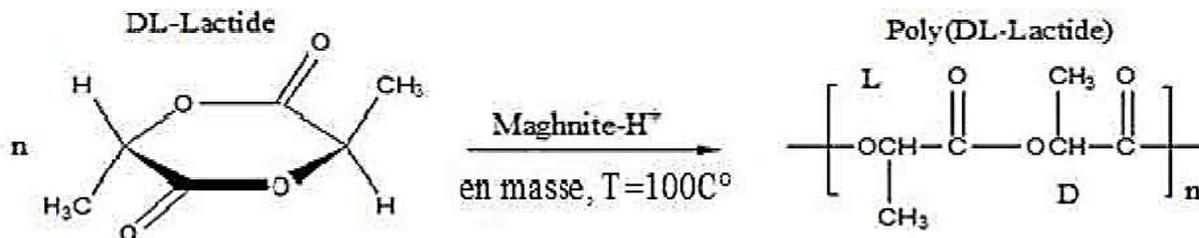
- Facile à séparer le catalyseur du milieu réactionnel.
- Thermiquement stable.
- Solvant non indispensable.
- Facile à régénérer.

22. Polymérisation des monomères vinyliques par la Maghnite H⁺

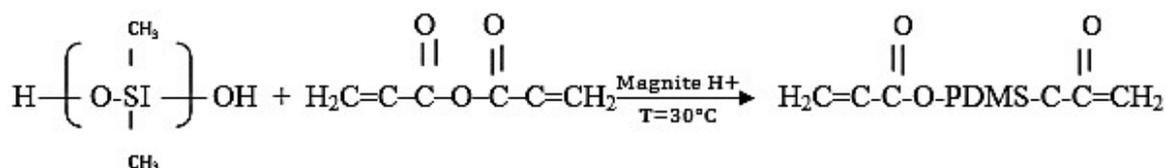
Belbachir et al [24] ont étudié la polymérisation de plusieurs monomères vinyliques et hétérocycliques catalysées par la Maghnite H⁺ (Bentonite de Maghnia). Ce catalyseur écologique qui ne présente aucun danger de toxicité, qui est recyclable et qui peut être éliminé du polymère par simple filtration, offre la possibilité d'obtenir des polymères de grande pureté, des rendements très importants et des masses molaires moyennes avec faibles indices

de polydispersité à température ambiante. Parmi ces polymères nous citons les exemples suivants :

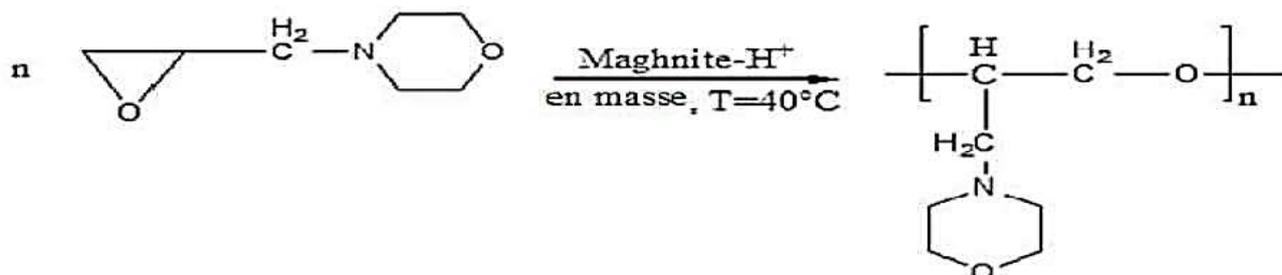
Elkebir et al ont effectué la réaction de polymérisation du DL-Lactide catalysé par la Maghnite-H⁺ [25]



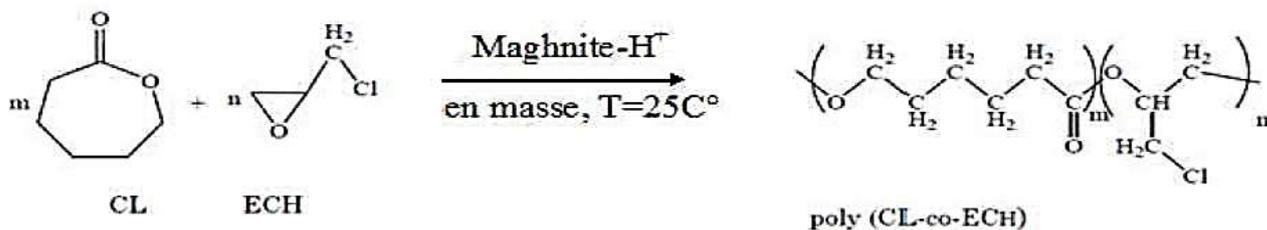
Hennaoui et al ont effectué la réaction de polymérisation du PDMS Bis-Macromonomers catalysé par la Maghnite-H⁺ [26]



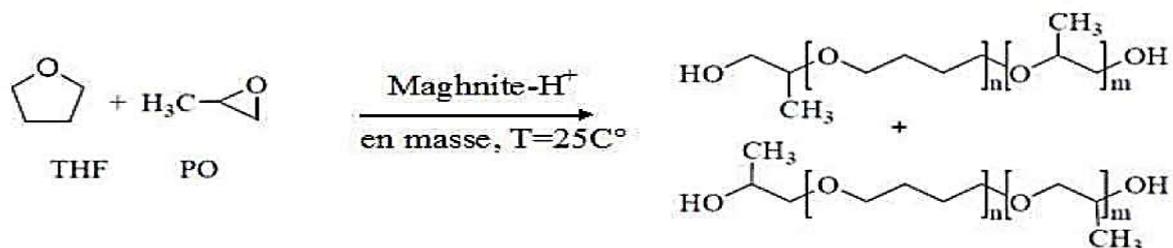
Seghier et al ont effectué la réaction de polymérisation du 4-(Oxiran-2-ylmethyl) morpholine catalysé par la Maghnite-H⁺ [27]



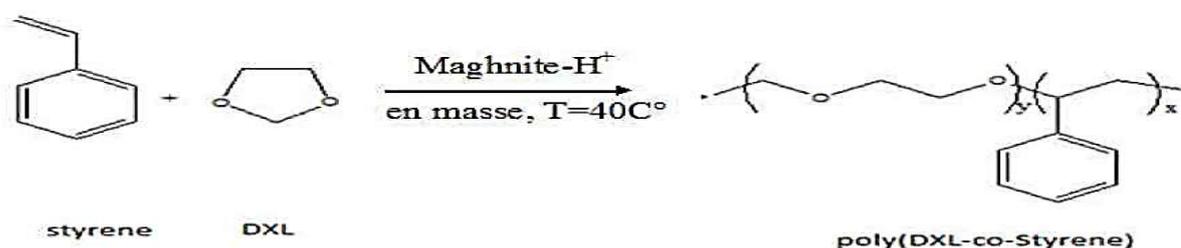
Bouchama et al ont effectué la réaction de polymérisation du ε-caprolactone avec epichlorohydrin catalysé par la Maghnite-H⁺ [28]



Belbekiri et al ont effectué la réaction de polymérisation d'oxyde de propyltetrahydrofuran catalysé par la Maghnite-H⁺ [29]



Hamam et al ont effectué la réaction de polymérisation 1,3-Dioxolane avec Styrene catalysé par la Maghnite-H⁺ [30]



23. Description des expériences

Nous avons effectué la copolymérisation du n-BVE catalysé par la maghnite H⁺ activée par acide sulfurique (H₂SO₄) 0.25M et la maghnite Na⁺ activée par la soude (NaCl) 1M.

24. Etude paramétriques sur la copolymérisation de St avec le n-BVE catalysée par la maghnite Na⁺:

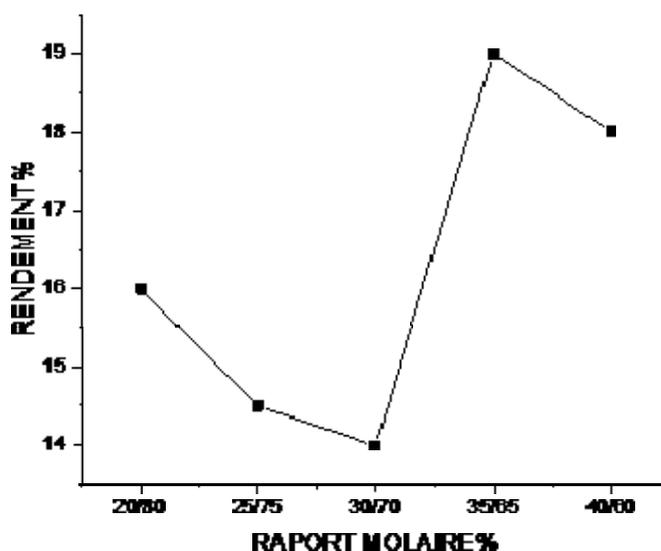
Nous avons voulu savoir comment évolue notre système en fonction des différentes expériences en modifiant à chaque essai l'un des paramètres de synthèse (la quantité de catalyseur, le rapport molaire, le temps).

24.1. Influence du rapport molaire n St / m n-BVE sur le rendement

Pendant toute la durée de la copolymérisation du St avec l'n-BVE, nous avons varié le rapport molaire St/n-BVE, le temps étant fixe, t=4h et la température maintenue constante T=0C°. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau II-3.

Tableau II.3: Influence du rapport molaire n St / m n-BVE sur le rendement.

Expériences	E1	E2	E3	E4	E5
Rapport molaire n St / m n-BVE	20/80	25/75	30/70	35/65	40/60
Rendement(%) (0.9% Magh-Na+)	16	14.5	14	19	18

**Figure II.11 :** l'évolution du rendement en fonction de rapport molaire

Selon les résultats, on remarque que le rendement augmente significativement en fonction de l'élévation du rapport du l'n-BVE employé lors de la copolymérisation. Ceci est dû à la grande réactivité du n-BVE par rapport à celle du St. Donc les copolymères contenant une fraction du n-BVE élevée sont obtenus avec des bons rendements jusqu'à le rapport 30/70, au delà de cette valeur le rendement subi une diminution.

24.2. Influence de la quantité de catalyseur sur le rendement

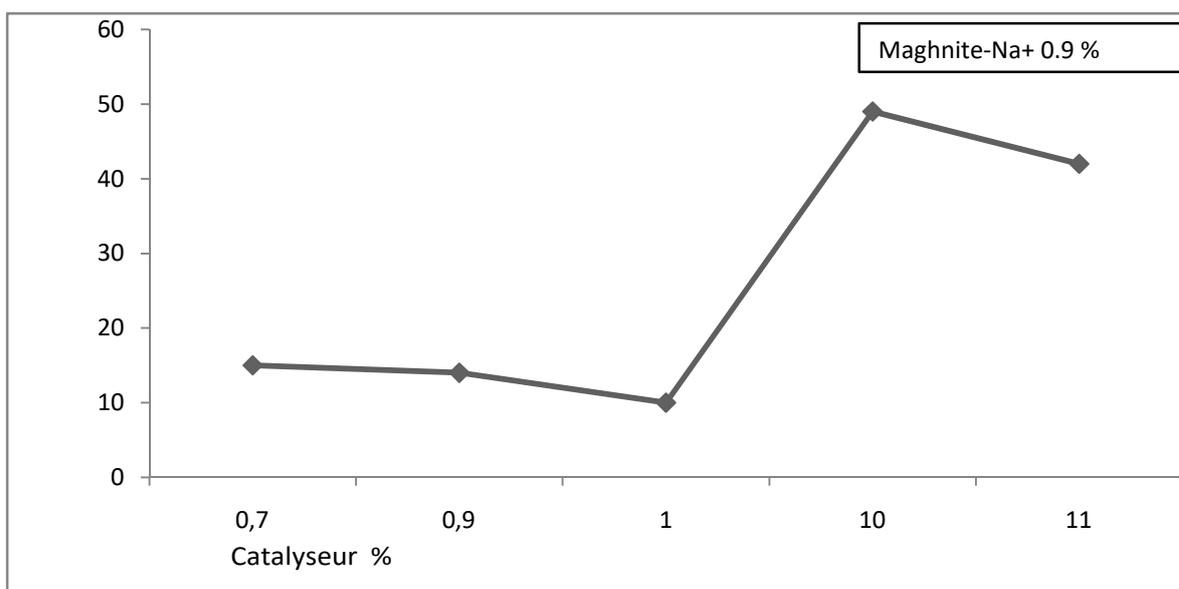
Afin de connaître l'effet de la quantité de catalyseur sur le rendement, on a réalisé une série d'expériences en masse, en variant la proportion du catalyseur lors de l'expérience E3 = (70 St/30 n-BVE), $T=0C^{\circ}$, et $t=4h$).

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau II-4.

Tableau II-4: Variation du rendement en fonction de la quantité du catalyseur

Expériences (70St/30nBVE)	1	2	3	4	5
Catalyseur(%) en masse	0.7	0.9	1	10	11
Rendement (%)	15	14	10	49	42

Les différents pourcentages de catalyseur ont été choisis après une série d'expériences allant de 0.7% jusqu'à 11% en poids de la Maghnite-Na⁺. On a constaté qu'au-delà de la valeur de 11% toutes les réactions ont été extrêmement exothermiques.

**Figure II.12:** L'évolution du rendement en fonction de quantité de catalyseur

D'après les résultats obtenus, on remarque que le rendement de la réaction augmente avec l'augmentation de la quantité du catalyseur (Magh-Na⁺, Magh-H⁺) employé lors de la copolymérisation, grâce à l'augmentation de la surface spécifique.

24.3. Variation du rendement au cours du temps

Nous avons voulu savoir comment évolue notre système (70% St +30% n-BVE+ 0.9% , Magh-Na⁺) en masse, à T=0C° lors de l'expérience E3 au cours du temps.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau II-5.

Tableau II-5:variation du rendement en fonction du temps des expériences E3.

Expériences	1	2	3	4	5
E3					
Temps H	0	2	3	4	6
Rendement (%)	0	12	21	49	36

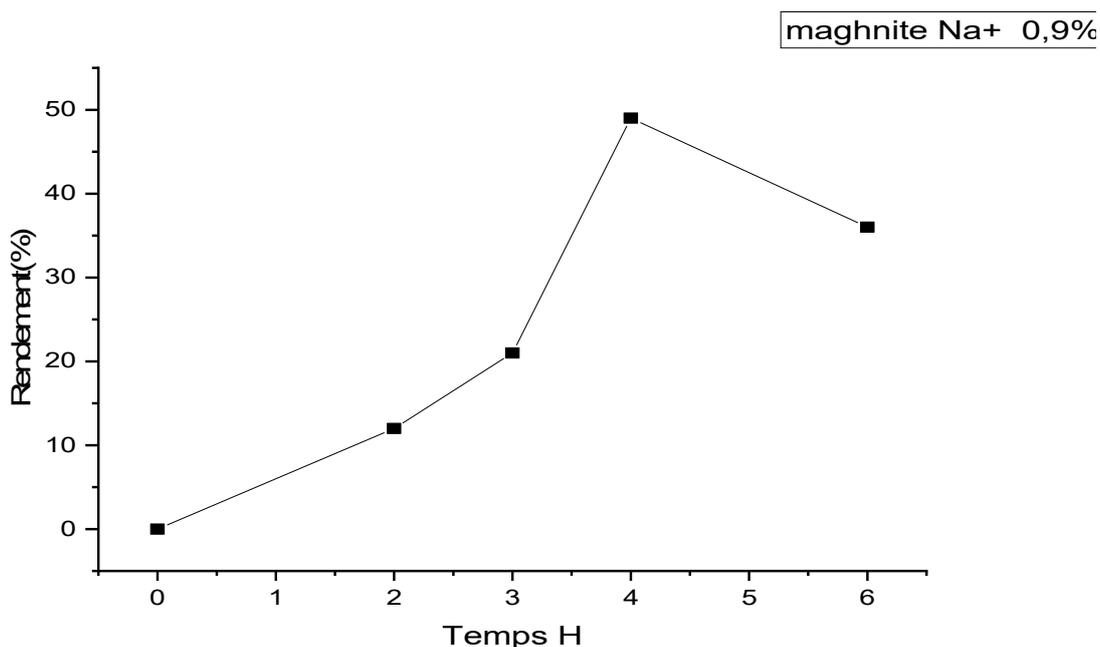


Figure II-13 : l'évolution du rendement en fonction de temps

Selon les résultats, on remarque que le rendement est proportionnel au temps. Les premières 2 heures le rendement est très faible, d'où un amorçage lent, puis il augmente jusqu'à atteindre un maximum de (49%), au-delà de cette valeur on observe une diminution du rendement.

Conclusion

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse du copolymère poly (St-b-nBVE) par catalyse hétérogène est proposée. En effet la Maghnite activée par la soude (1M), est utilisé pour la copolymérisation du styrène avec n-BVE, avec un pourcentage égal à 0.9%, ou de bon rendement est obtenu (49%).

L'étude paramétriques de cette copolymérisation mène aux conclusions suivantes:

- La polymérisation est possible en masse.
- Le rendement croit avec l'augmentation de la quantité de la maghnite- Na^+
- Les rendements des réactions en masses sont moyennement élevés.
- Les rendements augmentent en fonction du temps.

Références bibliographique

- [1]-F. Perche, Adsorption de poly carboxylates et de ligno sulfonates sur poudre modèle et ciment, Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, Suisse, (2004).
- [2]-S.Larson, A. Widegren, J.A Falconer, J.L. Catal. J. Chem. Sci, 25, 157-611, (1995)
- [3]-H. Chambley, Clay sedimentology. Edition Springer Verlag. (1989).
- [4] -S. Kouloughli. Etude expérimentale des mélanges sable bentonite. Thèse de doctorat. Université MentouriConstantine,(2007).
- [5] -Bulletin de la société Royale des sciences de Liège, 72, 1, p 19-70. (2003).
- [6] - C.A. Couenne, (traite de céramiques et matériaux minéraux), 7 édition Dunod, Paris, (1975).
- [7]- C.E. Weaver, L..D Pollard,, The Chemistry of Clay Minerals, Elsevier Scientific Publ. Co., New York (1973).
- [8]- O. Serra.: Well Logging and Reservoir Evaluation, Editions Technip ,Volume 3, Paris, France, (2007).
- [9]- L. Stoch: Minerály Ilaste, Wydawnictwo geologiczne, Warszawa, 12-17 (1974).
- [10] -G. Millot. Géologie des argiles, Tome1, Masson (1954).
- [10] -G. M. Hernandez, Thèse de doctorat. p17(2002).
- [11]-J.Fripiat .Chimie physique des phénomènes de surface. Edition Masson et Cie (1990).
- [12] - G. Pédro, Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie, 2-Constituants et propriétés du sol, Eds. Duchaufour Ph. et Southier B, Masson, Paris 665, (1994).
- [13] - Y. C. Chiu, L. N Huang, C. M. Uang, J. F. Huang, Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes, Colloids and Surfaces, 46, 327-337,(1990).
- [14]- F. Hernot. L'argile, son utilisation a l'officine. Thèse de doctorat. Université d'Angers, (2016).
- [15]- G. Derafa. Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : application à l'adsorption des colorants cationiques. Mémoire de Magister. Université Ferhat Abbas, Sétif, (2014).

- [16] - Y. Ziani, et H. Akou. Influence du pH sur la modification de la bentonite de Maghnia et application pour l'élimination du colorant jaune viocryl. Mémoire de master. Université A. Mira, Bejaia, (2015).
- [17] : Z. Moussaoui. Intercalation de dendrimères à travers la bentonite sodique. Mémoire de master. Université Abou BekrBelkaid, Tlemcen, (2012).
- [18] -J. Fripiat. (1990).
- [19] -M. A. El DIB et al, 12, 1131-1137(1978).
- [20] - Z. Mahi. Récupération de métaux lourds par l'argile de Maghnia modifiée : cas du cuivre et du plomb.Mémoire de magister. Université d'Oran, Oran, (2006).
- [22] -F. Gomri. Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols. Mémoire de Magister. Université Ferhat Abbas, Sétif, (2010).
- [23] - Lynch, John. Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation. Editions Technip, (2001).
- [24]-A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachmaoui, 4, 572-585. (2003).
- [25] –A. Elkebir, A. Harrane, M. Belbachir, 1-7. (2015).
- [26]- F. Hennaoui, M. Belbachir 52, 992–1001, (2015).
- [27]- S. Seghier · M. Belbachir, 1-7. (2015).
- [28]- A. Bouchama, M. I. Ferrahi, M. Belbachir , 7 (1), 43 – 48, (2012).
- [29]- H. Belbekiri, R.Meghabar. Belbachir, 7(9):201-209, (2015).
- [30]- N. Hamam, M. I. Ferrahi, M. Belbachir, 32, (3): 1313-1317, (2016).

Chapitre III

La synthèse et la caractérisation de poly (St-b-nBVE)

1. Copolymérisation vivante Polystyrène –poly (vinylether)

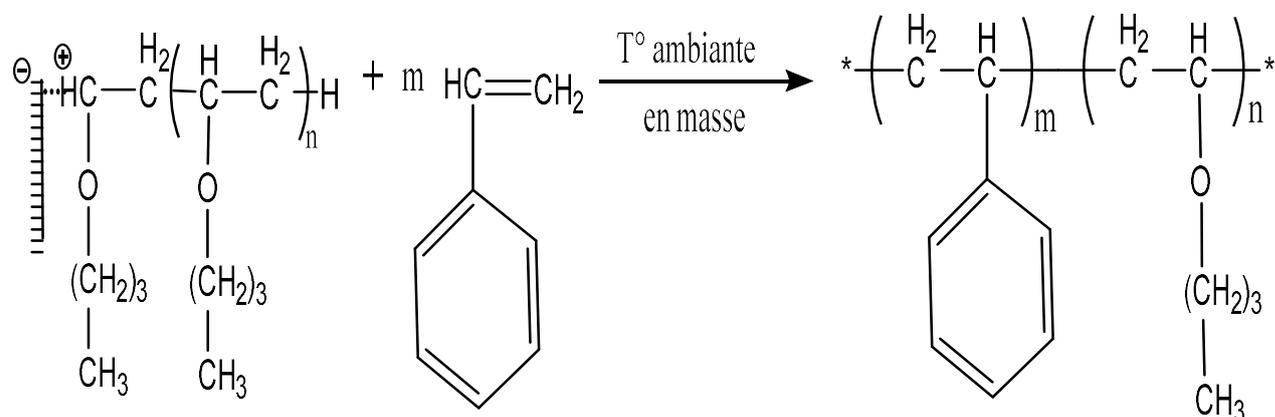
Higashimura et al [1]. Ont pu synthétisé un copolymère à bloc de poly(*p*-méthoxystyrène)/poly(isobutyl vinyle éther) par polymérisation cationique vivante catalysé par un système I₂ dans un solvant non polaire (CCl₄) à -15°C.

L'utilisation d'un solvant polaire a exigé l'utilisation de Bu₄NCl, qui a été cru réprimer la dissociation ionique de la fin de chaîne grandissante. Suite à la conversion complète du *p*-méthoxystyrène, l'isobutylvinyl éther est ajouté à la charge pour obtenir un copolymère dibloc.

Sawamoto et Kennedy synthétise un poly (α-méthylstyrène-b-poly isobutylvinylether-b-poly α-methyl styren [2], un copolymère tribloc. Ohmura et al [3]. Synthétise les copolymères à bloc, le poly (méthylvinylether) –polystyrène, catalysé par HCl en présence de SnCl₄ et Bu₄NCl dans le CH₂Cl₂ à -78°C.

2. Copolymérisation du n-butyle vinyl éther avec le styrène

La polymérisation vivante est une technique permettant de synthétiser des polymères et des copolymères avec une bonne précision de la masse molaire et de faible indice de polydispersité. De plus, elles permettent l'attachement de groupes fonctionnels ou / et molécules actives aux endroits bien définis des chaînes polymères [4].



3. Caractérisation du poly (St-b-IBVE)

3.1. IR

Nous citons les bandes et leurs fréquences du copolymère poly (St -b-IBVE) [5] dans le tableau (III.1) , (Figure III-1) représente le spectre IR du copolymère poly (St -b-IBVE).

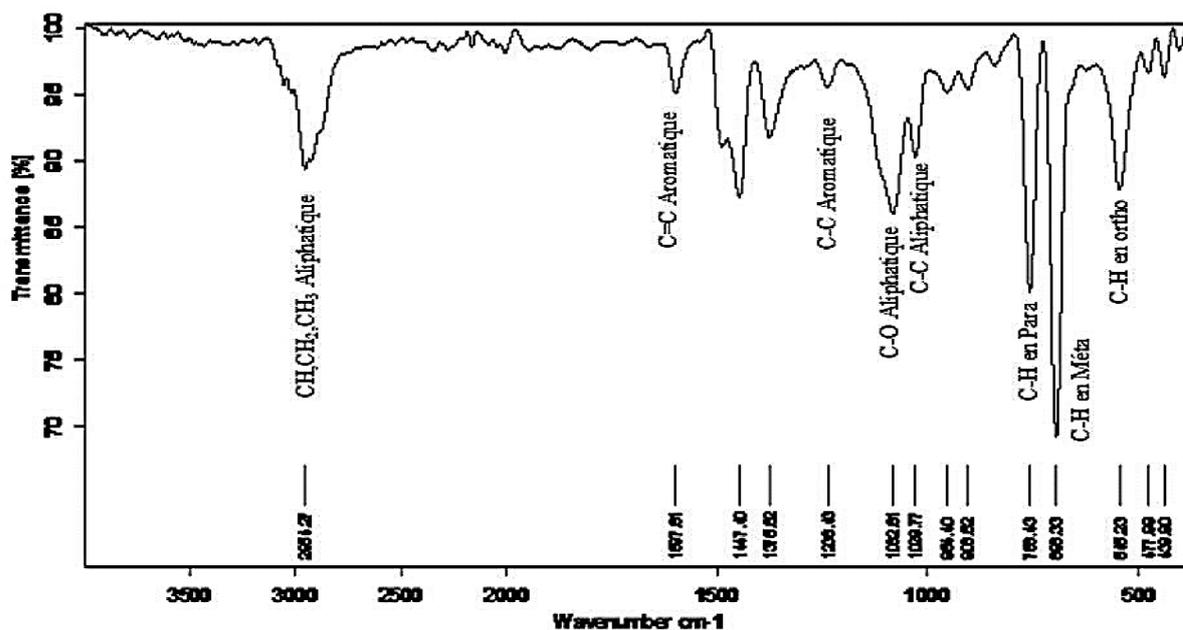


Figure (III-1): Spectre IR du copolymère poly (St -b-IBVE).

Tableau III-1: Principales bandes caractéristiques de poly (St -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.
1597.81	C=C aromatique.
2900-3000	CH aliphatique

3.2. RMN¹H

Les différents déplacements donnés par RMN¹H (300 MHz) [5] sont réunis dans le tableau (III-2), (Figure III-2) représente le spectre RMN¹H du poly (St-b-IBVE).

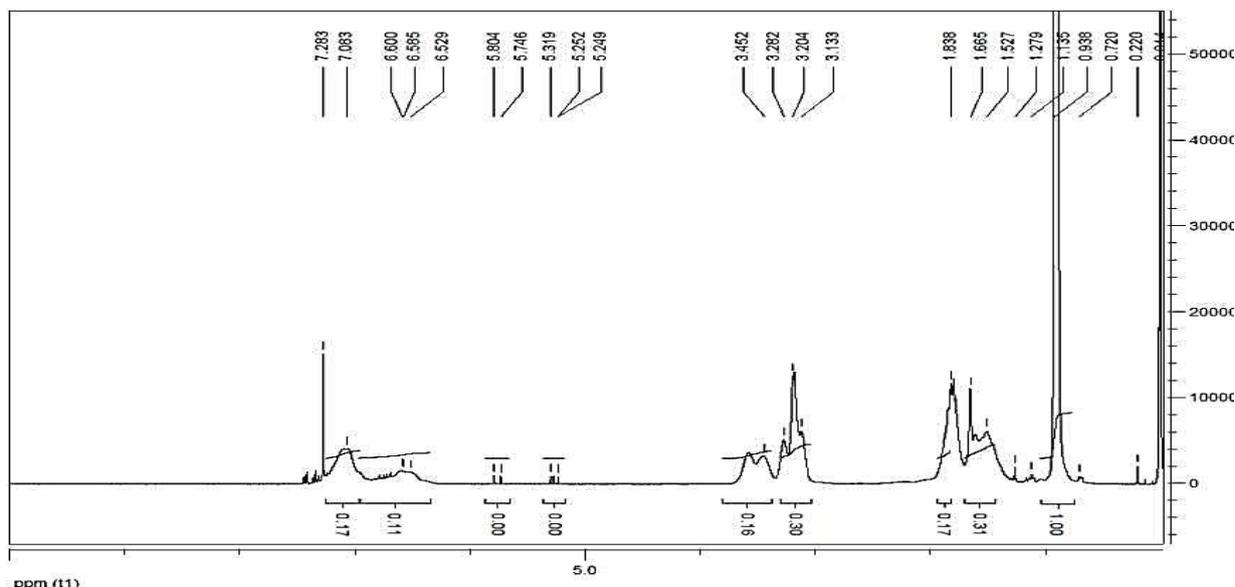


Figure (III-2) : Spectre RMN¹H du poly (St-b-IBVE) dans le CDCl₃

Tableau III-2: Déplacements chimiques des différents protons présents dans le poly (Styrène-b-Isobutylvinyl éther).

Polymère	Attribution	δ (pp ^m)
Poly (Isobutylvinylether)	-CH ₃ - (a)	0.92
	-CH ₂ - (e)	1.39
	-CH ₂ - (c)	1.51
	-CH ₂ - (b)	1.86
	O-CH- (f)	3.44
Polystyrène	-CH-(1)	1.80
	-CH ₂ (2)	1.4-1.5
	Cycle aromatique	7.13-7.35

3.3. RMN¹³C

Les différents déplacements donnés par RMN¹³C (300 MHz) [5] sont réunis dans le **tableau (III-3)**, (**Figure III-3**) représente le spectre RMN¹³C du poly (St-b-IBVE).

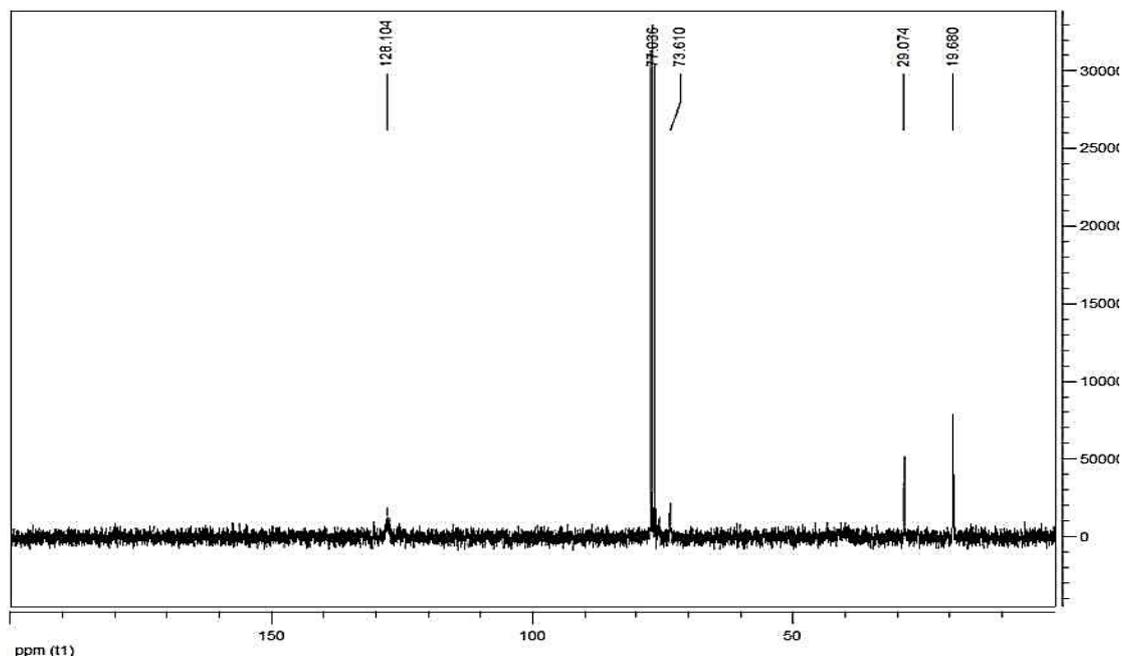


Figure (III-3) : Spectre RMN ^{13}C du poly (St-b-IBVE) de l'échantillon E_3 (70/30).

Tableau III-3: Déplacements chimiques en RMN ^{13}C des différents enchaînements du poly (St-b-IBVE) catalysé par la Maghnite H^+ .

Polymère	δ (pp ^m)	Attribution
Poly (Isobutylvinyl éther)	20-30	-CH ₂ (e)
	30-35	-CH ₃ (a)
	30-35	-CH -(b)
	60-80	O-CH (f)
	60-80	O-CH ₂ (c)
Polystyrène	20-30	-CH ₂ -(2)
	35-45	-CH ₃ (1)
	45-50	-C (6)
	120-150	Cycle aromatique

4. Caractérisation du poly (n-BVE/St)

4.1. RMN¹H

Nous citons les déplacements chimiques des différents protons présents dans le poly (n-butyl vinyl éther-styrène) dans le **tableau (III.3)** [4], **Figure (III-4)** représente le spectre RMN¹H du poly(n-BVE –b-Styrène) dans le CDCl₃

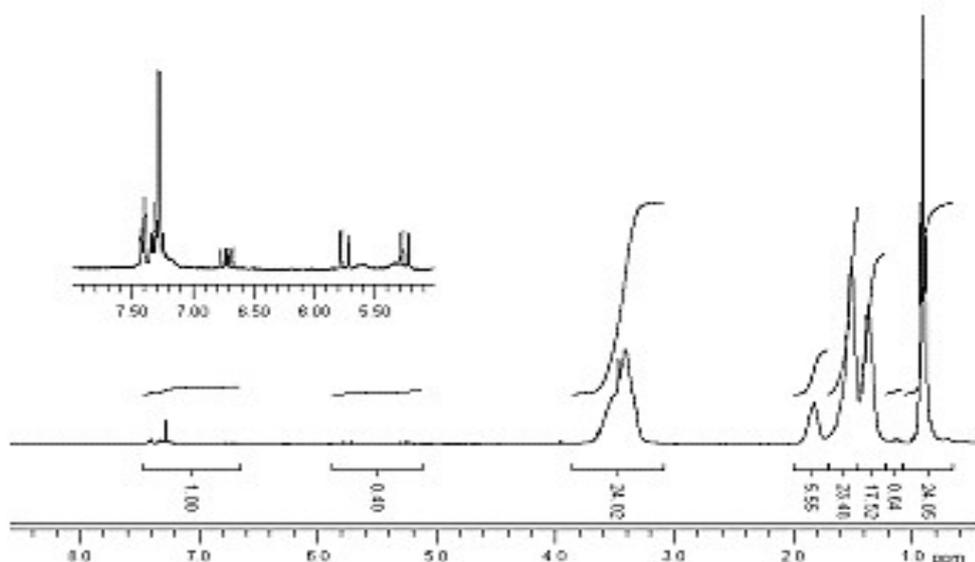


Figure (III-4) : Spectre RMN¹H du poly(n-BVE –b-Styrène) dans le CDCl₃

Tableau III-4:Déplacements chimiques des différents protons présents dans le poly (n-butyl vinyl éther-styrène).

	Nature du proton	δ (ppm)
Poly (n Poly (n-butyl vinyl ether)	–CH ₃ – (a)	0.92
	–CH ₂ – (e)	1.39
	–CH ₂ – (c)	1.51
	–CH ₂ – (b)	1.86
	O–CH– (f)	3.44
	O–CH ₂ (d)	3.52
Polystyrène	–CH– (1)	1.80
	–CH ₂ (2)	1.4-1.5
	Cycle aromatique	7.13- 7.35

4.2. Infrarouge IR

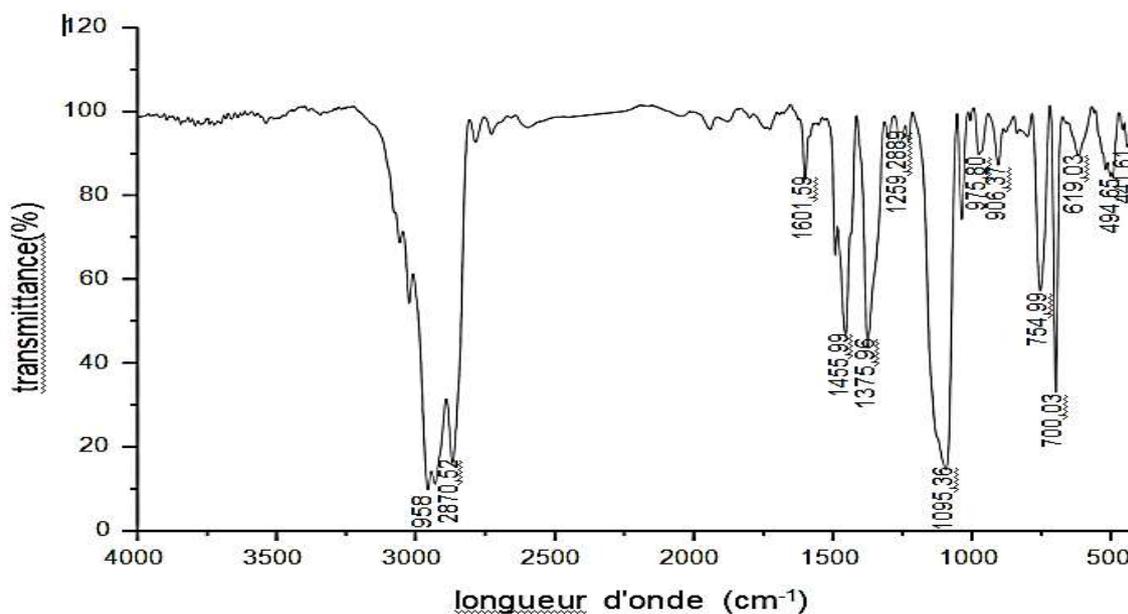


Figure (III-5) : Spectre IR du copolymère P n-BVE-PS [4]

5. Caractérisation du produit obtenu par la Magh-Na⁺

Le produit obtenu est dissous dans le CH₂Cl₂ comme solvant pour ôter la Maghnite Na⁺, puis précipité dans le méthanol à froid. Après filtration et séchage il est caractérisé par les méthodes d'analyse suivantes : IR, RMN ¹H, RMN ¹³C

5.1. RMN¹H

On a choisi l'échantillon (St/n-BVE) (75%/25%) pour la caractérisation par la RMN¹H (300MHZ). Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré (Figure III-6)

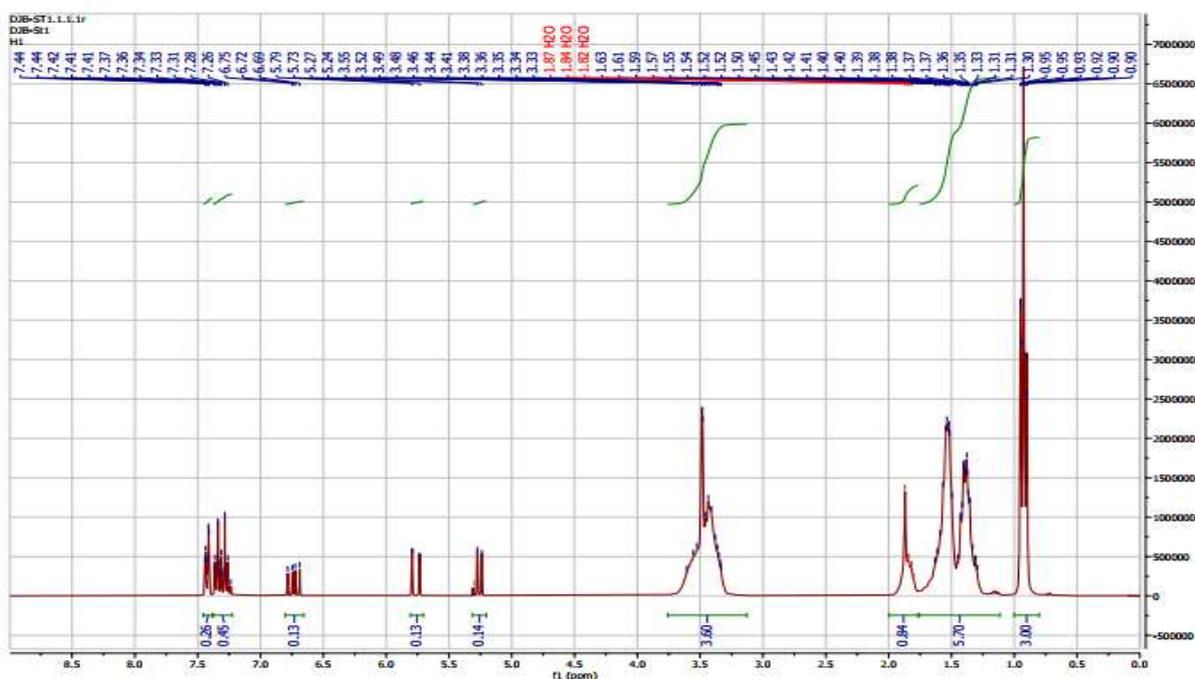


Figure (III-6) : Spectre RMN-1H du poly(Styrène -b- n-BVE) dans le CDCl_3

Les déplacements chimiques des différents protons sont portés dans le **tableau III-5**.

Tableau III-5: Déplacements chimiques des différents protons présents dans le poly (Styrène-b-n-butyle vinyle éther).

Polymère	Attribution	δ (ppm)
Poly (n-butyle vinyle éther)	-CH ₃ - (a)	0.92
	-CH ₂ - (e)	1.39
	-CH ₂ -(c)	1.51
	-CH ₂ - (b)	1.86
	O-CH- (f)	3.44
	O-CH ₂ (d)	3.52
Polystyrène	-CH-(1)	1.80
	-CH ₂ (2)	1.4-1.5
	Cycle aromatique	7.13-7.35

Selon les résultats obtenus à partir des analyses RMN ^1H , on remarque l'apparition d'un nouveau pic entre 3 à 4 ppm caractéristique aux protons de n-BVE qui confirme que la réaction de copolymérisation à bien lieu avec un rapport molaire (75% de St et 25% de n-BVE) est composée de 2 blocs polymères.

5.2. RMN ^{13}C

Les différents déplacements donnés par RMN ^{13}C (300 MHz)) sont réunis dans le **Tableau III-3**. (**Figure III-7**) représente le spectre RMN ^{13}C du poly (St-b-n-BVE).

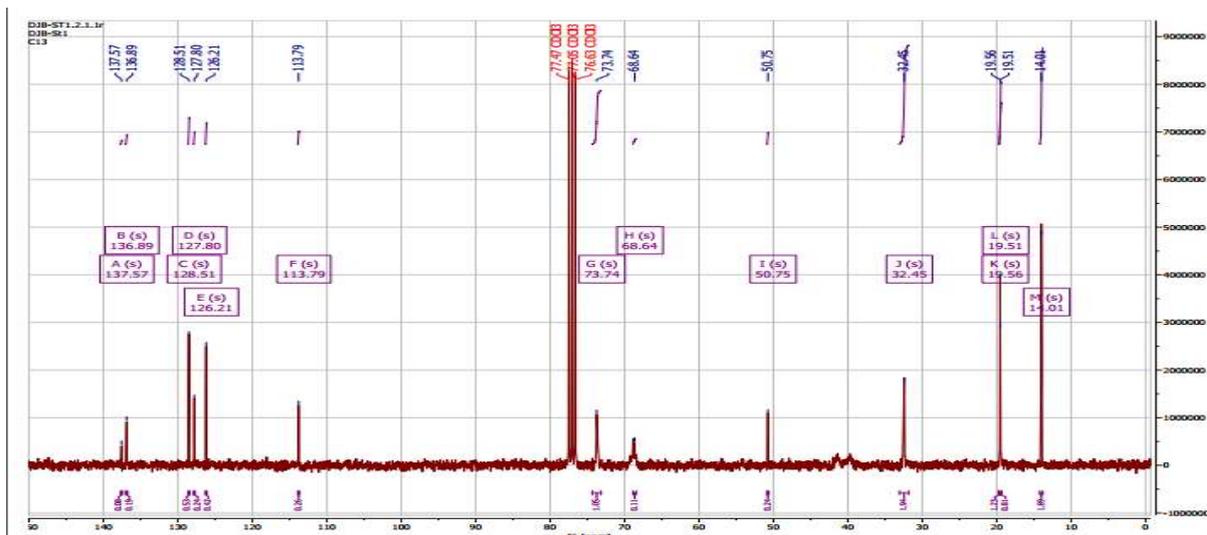


Figure (III-7) : Spectre RMN ¹³C du poly (St-b-n-BVE) de l'échantillon (75/25).

Tableau III-6: Déplacements chimiques de RMN¹³C des différents enchaînements du poly (St-b-n-BVE) .

Polymère	δ (ppm)	Attribution
Poly (n-butyle vinyle éther)	20-30	-CH ₂ (e)
	30-35	-CH ₃ (a)
	30-35	-CH -(b)
	60-80	O-CH (f)
	60-80	O-CH ₂ (c)
Polystyrène	20-30	-CH ₂ -(2)
	35-45	-CH ₃ (1)
	45-50	-C (6)
	120-150	Cycle aromatique

5.3. IR

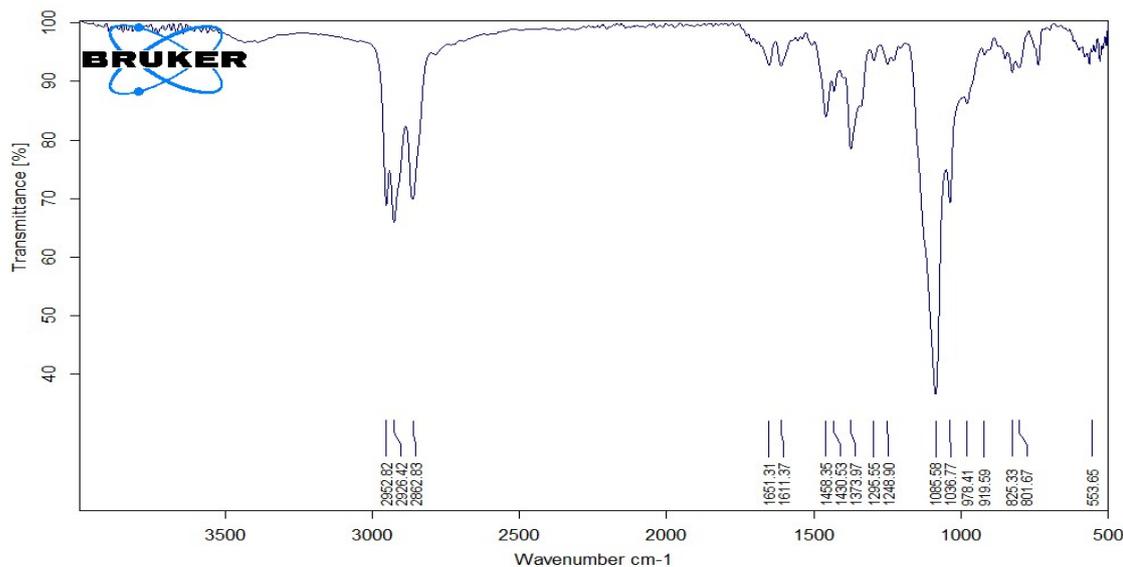


Figure (III-8) : Spectre IR du poly (n-BVE-styrène)

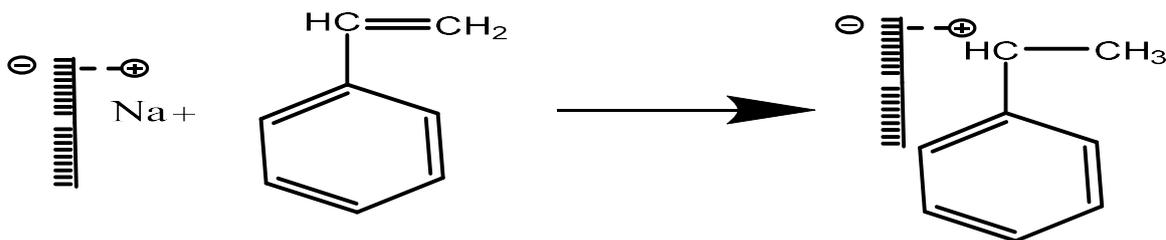
Tableau III-7: Les principales bandes caractéristiques de poly (St -b-n-BVE)

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.
1597.81	C=C aromatique.
2900-3000	CH aliphatique

Le spectre IR du copolymère obtenu présente quelque bandes caractéristique; en plus des bandes associées aux unités P n-BVE.

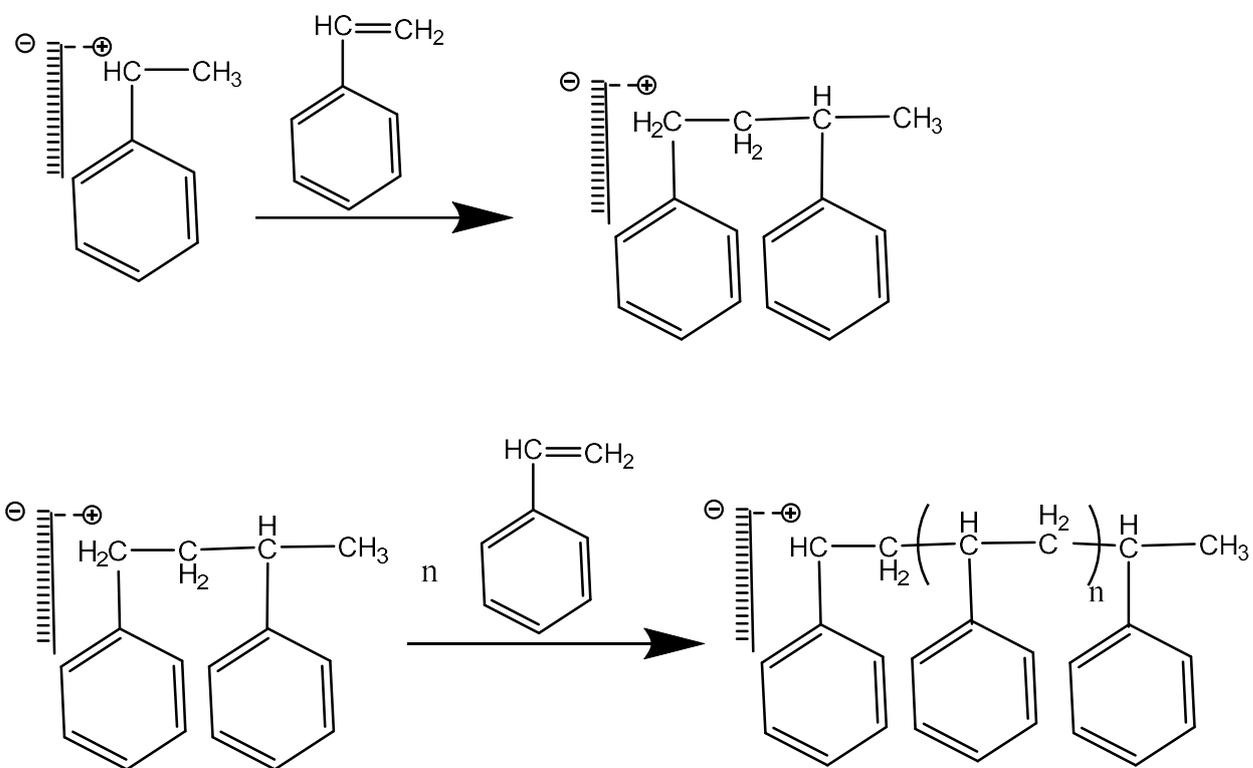
6. Mécanisme probable de la réaction :

6.1. Initiation

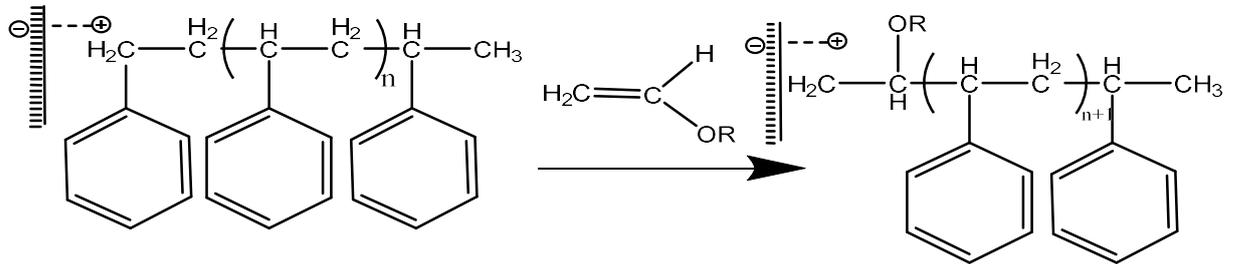


Fixation du cation Na^+ et formation du premier centre actif.

6.2. Propagation

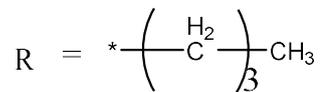
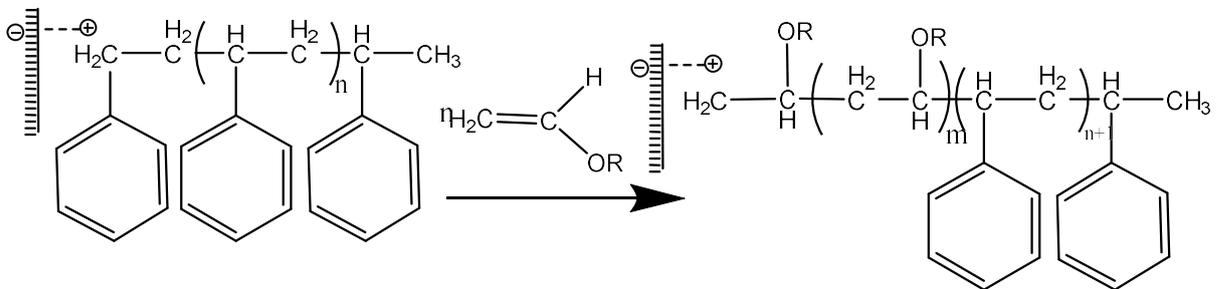


6.3. Réinitiation



Réaction entre la molécule d'nBVE et le polystyrène

6.4. Propagation



Après la formation de l'ion ponté, la propagation se fait par l'adjonction successive du monomère, qui est l'nBVE, sur le macro cation de la chaîne croissante. La réaction continue jusqu'à la consommation totale du nBVE.

Conclusion :

Les différentes méthodes d'analyses RMN, IR, ont confirmés l'obtention du poly (St-b-n-BVE).

L'étude de la copolymérisation cationique en présence de la Maghnite $-Na^+$ mène aux conclusions suivantes :

- La copolymérisation est possible en masse.
- Le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de Maghnite- Na^+
- Les propriétés du copolymère diffèrent par changement de méthode de copolymérisation.
- Après purification et séchage on a choisi l'échantillon (75% St /25% n-BVE) pour la caractérisation par la RMN (300MHZ) et l'IR.
- L'analyse par RMN confirme la présence des copolymères constitués de polystyrène et de poly (n-butyle vinyle éther)

Références bibliographique

- [1] .Higashimura T, Kishiro O. PolymJ;9:87 (1977).
- [2] .M.Sawamoto, J.Kennedy ; JP. ACS SympSer;193:213–27 (1982).
- [3] .T.Ohmura, M.Sawamoto, T.Higashimura; Macromoleculen; 27(14):3714–20 (1994).
- [4] .]- F. Z. Dahou , Z. Taleb, A.Benyoucef, M. Belbachir, 3, 3, 573-578 (2013).
- [5] .Louibed Safia ; Mémoire de Master;UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR DE SAÏDA, (2016/2017).

**CONCLUSION
GÉNÉRALE**

En conclusion, la copolymérisation de styrène avec la n-BVE catalysée par la maghnite Na^+ est un processus important dans l'industrie des plastiques et des matériaux composites.

Ce travail montre une étude sur la polymérisation cationique de n-BVE avec le St dans diverses conditions de réaction en suggérant une nouvelle technique écologique de synthèse de polymères, qui est basée sur l'utilisation d'argile modifiée chimiquement (Maghnite- Na^+).

Plusieurs réactions ont été effectuées en variant le temps, la quantité de catalyseur et rapport molaire dans le but de détermination des meilleures conditions opératoires pour la synthèse du poly (St -b- n-BVE).

Les résultats nous ont permis d'observer que :

- La copolymérisation se fait cationiquement.
- La grande réactivité du n-BVE et le Styrène facilite la copolymérisation.
- Le rendement maximum de la réaction de copolymérisation est de 49% à des temps très court.
- L'augmentation de la quantité de catalyseur engendre un accroissement des rendements.
- L'effet de temps sur la copolymérisation nous a montré que le rendement maximal est atteint au bout de 4h.
- La maghnite Na^+ est un catalyseur efficace qui permet d'accélérer la réaction de copolymérisation et d'augmenter le rendement du processus.
- Selon les résultats trouvés par analyse IR et RMN nous avons proposé un mécanisme de la réaction de copolymérisation du styrène avec le n-BVE.

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.

PARTIE
EXPÉRIMENTALE

-La Maghnite, est une argile naturelle de type montmorillonite (MMT) de la région de maghnia a l'ouest de l'Algérie elle a été étudiée et caractérisée pour la première fois par Belbachir et al [1].

1. Préparation du catalyseur (Maghnite-H⁺)

Maghnite-H⁺ a été préparée de la même méthode que celle décrite par Belbachir et al [1]. 20g de la Maghnite brute a été placée dans un érlenmeyer avec 500 ml d'eau distillée. Le mélange a été agité en utilisant un agitateur magnétique pendant 2 H à température ambiante. Ensuite, une solution d'acide sulfurique (0,25 M) a été ajoutée. La solution ainsi obtenue a été maintenue pendant 2 jours sous agitation. Puis, la Maghnite a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à pH 7.

Après filtration la Maghnite-H⁺ a été séchée dans un four pendant 24 h à 105 ° C, puis broyée. Avant chaque usage, la Maghnite activée doit être séchée à une température de 105°C pour éliminer toute trace d'eau.

1.2. Préparation du catalyseur (Maghnite-Na⁺)

Dans un ballon 500ml, on ajoute 30g de Maghnite broyée sont dispersé dans 200ml de solution de NaCl (1M) et mettre sous agitation pendant 24h à température ambiante (25°C).

Le produit obtenue est filtré puis la vie avec l'eau distillé jusqu'à neutralisation en suit sèche dans l'étuve à 110C° pendant 12 à 24h.

Après on s'assure que notre Maghnite-Na⁺ soit bien conservé dans des flacons scellés à l'abri de toutes traces d'humidité ou d'impureté.

2. Purification des monomères et solvants

2.1. Purification des monomères

2.1.1. Purification de Styène

Le styène ou le Phényle éthylène est un monomère vinylique, de formule chimique C₈H₈, liquide visqueux, incolore. Il présente les caractéristiques physicochimiques suivantes :

Tableau N°01: les propriétés physico-chimiques du Styène

Monomère	N°Cas	Masse molaire (g/mol)	Densité à 20°C (g/cm ³)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
Styène	100-42-5	104.15	0.91	-30	145

Le styrène commercial est pur à 99%, il est séché par le $MgSO_4$ avant chaque utilisation. [2]. M. Belbachir, A. Bensaoula ; US Patent. 7, 094, 823, (2006).

2.1.2. Purification de l'n-BVE

L'n- Butyle Vinyl Ether est un éther vinylique de formule chimique $C_6H_{12}O$, 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 :

Tableau N°02: Les propriétés physico-chimiques de l'n-BVE.

Monomère	N°Cas	Masse molaire (g/mol)	Densité à 20°C (g/cm ³)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
n-BVE	111-34-2	100.16	0.77	-113	92° to 94°

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

Pour la purification de l'n-BVE ; le monomère (Fulka 0.1% KOH) est séché sur le CaH_2 puis distillé à pression réduite.

2.2. Purification des solvants

2.2.1. Méthanol

On met 5g de Magnésium dans un ballon portant un réfrigérant à reflux sur le quel on adapte un tube de $CaCl_2$, 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.

2.2.2. Dichlorométhane

CH_2Cl_2 est neutralisé par une solution d'hydrogencarbonate de sodium HCO_3Na , puis sur CaH_2 sur lequel, il est distillé.

a. Copolymérisation à bloc du St avec le n-BVE par la Magh- Na^+

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

b. Synthèse du Poly (n St -b-mn-BVE) par la Magh- Na^+ (en masse)

On a effectué une série de copolymérisation en masse en changeant la quantité de la magh- Na^+ , variant de 0.7% à 11% 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 m_1 St, ensuite on ajoute la Magh-Na⁺, lorsque le mélange devient visqueux on ajoute m_2 de nBVE (1g) (toujours sous agitation). Le tableau suivant résume les conditions expérimentales :

Tableau N°03:Les conditions expérimentales de synthèse du poly (n-BVE-b-St).

	m_1 (St) (g)	Magh-Na ⁺ (%)	m_2 (n-BVE) (g)	Température (°C)	Temps (H)
E1	1.56	0.7 ; 0.9 ; 1 ; 10 ; 11	1	0	4
E2	1.93	0.7 ; 0.9 ; 1 ; 10 ; 11	1	0	4
E3	2.08	0.7 ; 0.9 ; 1 ; 10 ; 11	1	0	4
E4	3.12	0.7 ; 0.9 ; 1 ; 10 ; 11	1	0	4
E5	4.2	0.7 ; 0.9 ; 1 ; 10 ; 11	1	0	4

On obtient comme résultat un copolymère visqueux de couleur marron 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.

Techniques d'Analyses et de Caractérisations

Infra Rouge

Les spectres IR ont été tirés sur un spectromètre de type JASCO FT-IR-4200, au Laboratoire de Chimie Organique de l'Université d'Oran, dans une gamme de 400 à 4000cm⁻¹.

RMN¹H

Les analyses des échantillons ont été réalisées, dans le Chloroforme deutéré, au Laboratoire de Chimie des Polymères de l'Université d'Oran, sur un appareil AVANCE, BRUCKER AC 300.

ANNEX

1. Caractérisation de styrène

1.1. IR

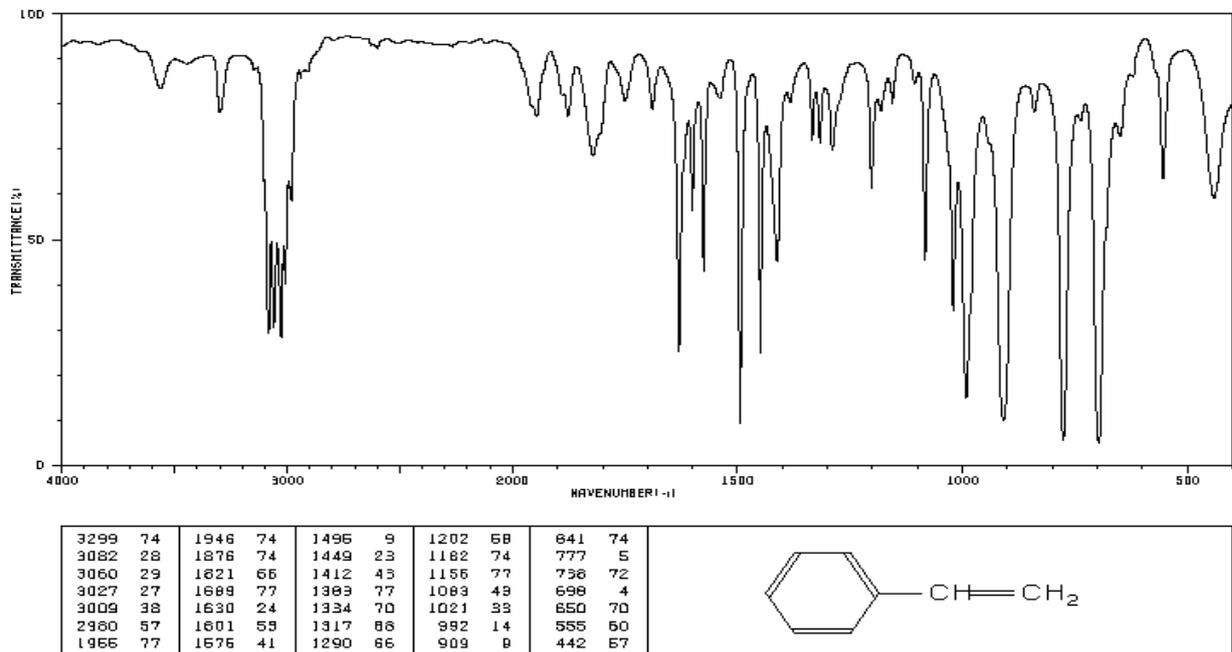


Figure (IV-1) : spectre IR du styrène (SDBS)

1.2. RMN¹ H

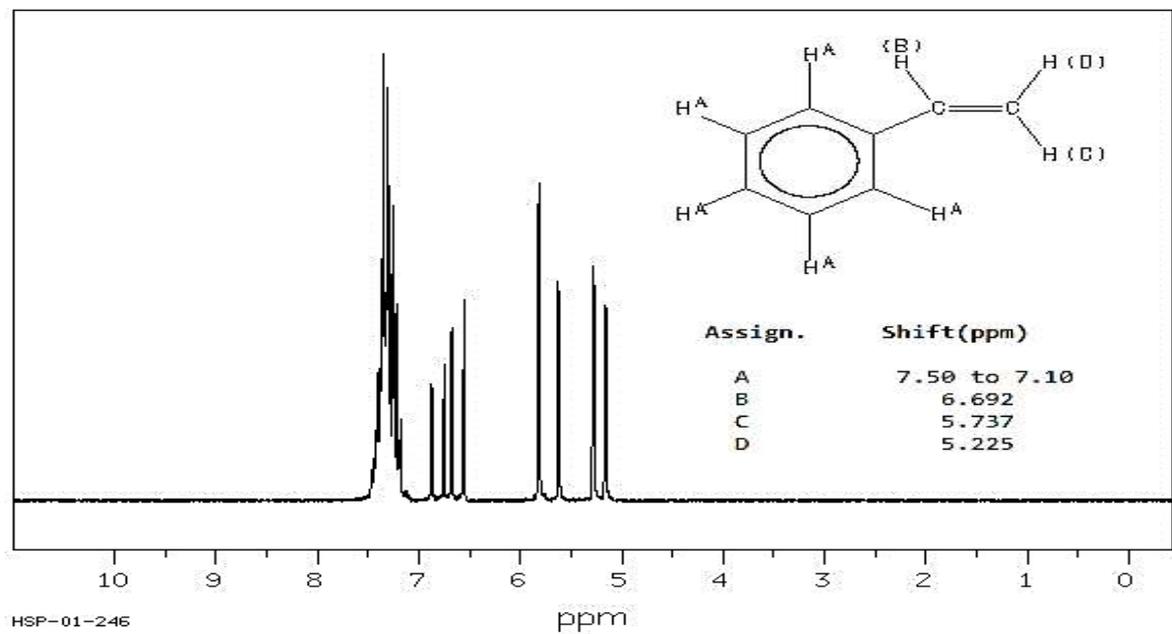
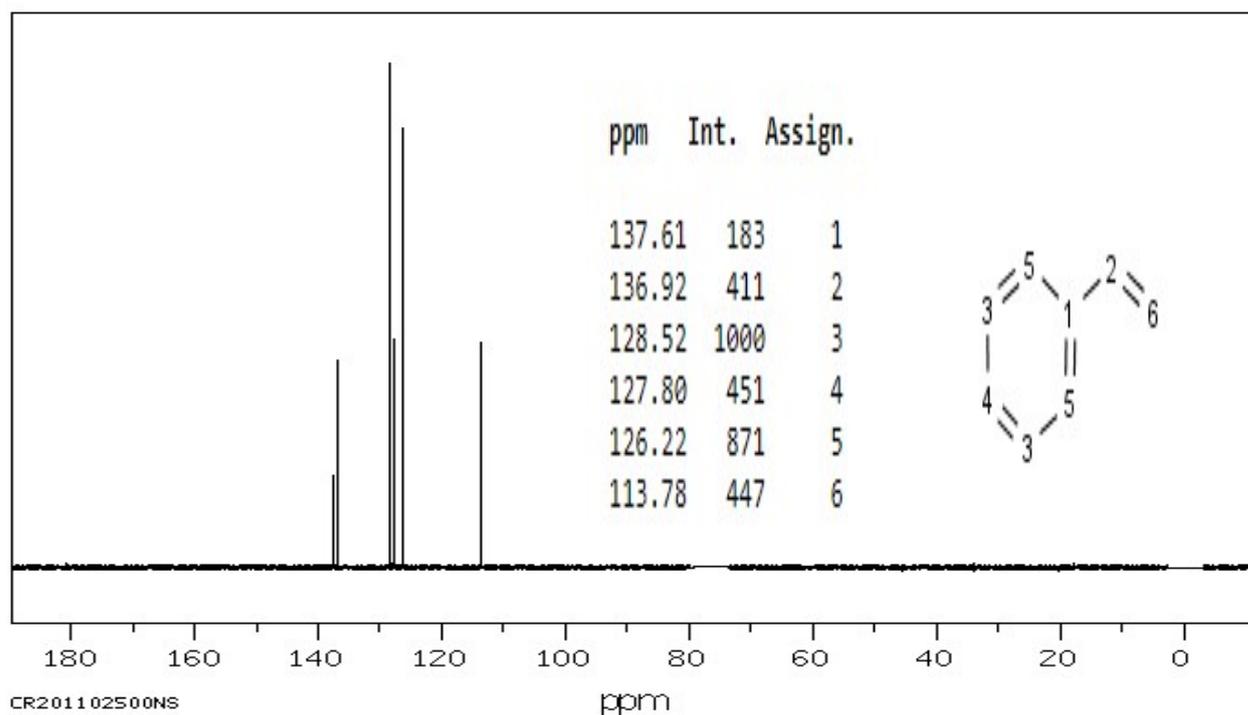


Figure (IV-2) : spectre RMN¹H du styrène (SDBS)

1.3. RMN ^{13}C Figure (IV-3) : spectre RMN ^{13}C du styrène (SDBS)

2. Caractérisation n-Butyle vinyle éther

2.1. IR

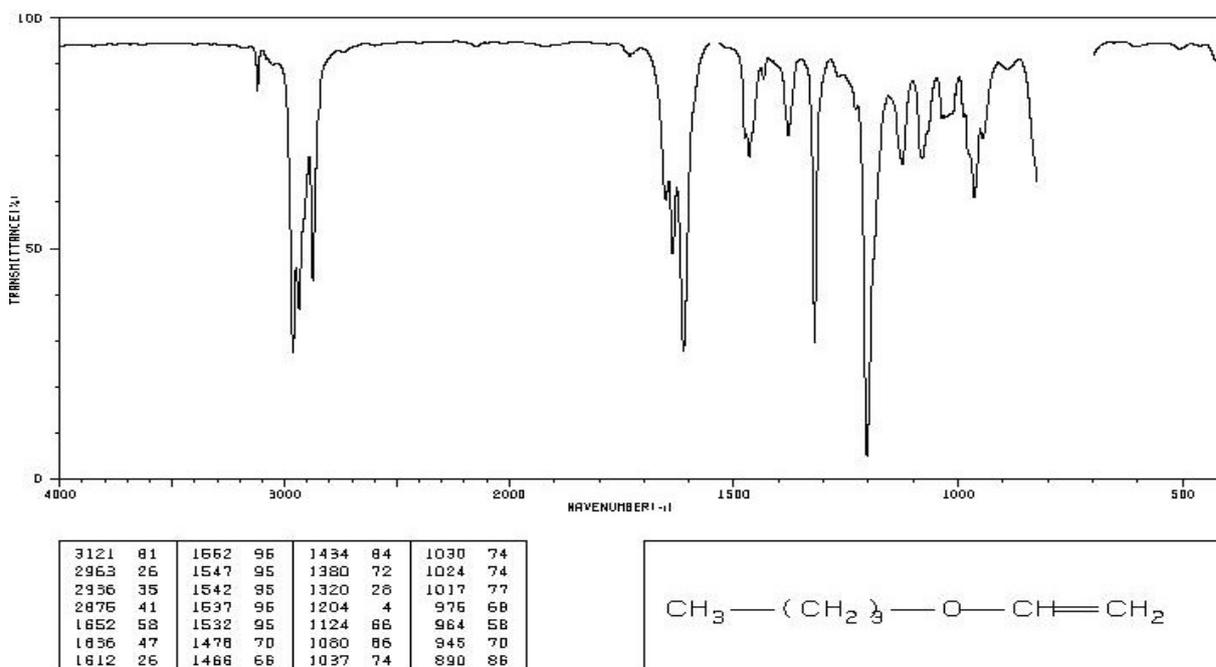
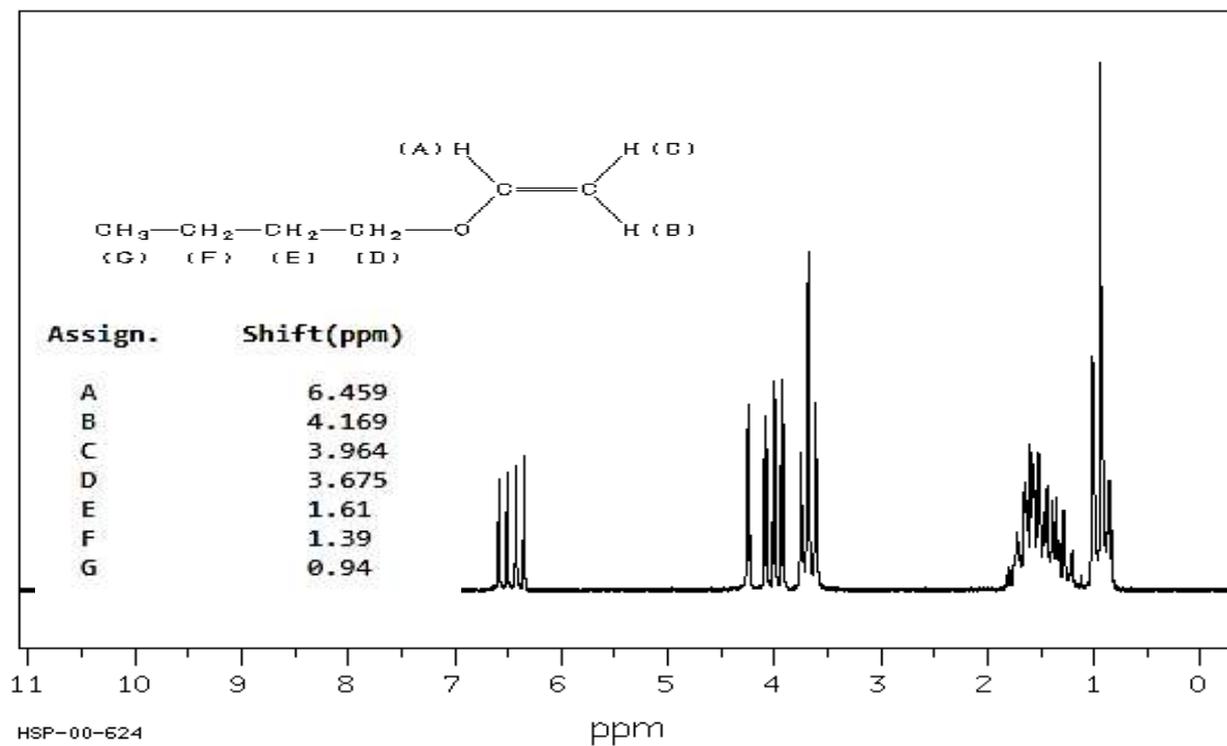
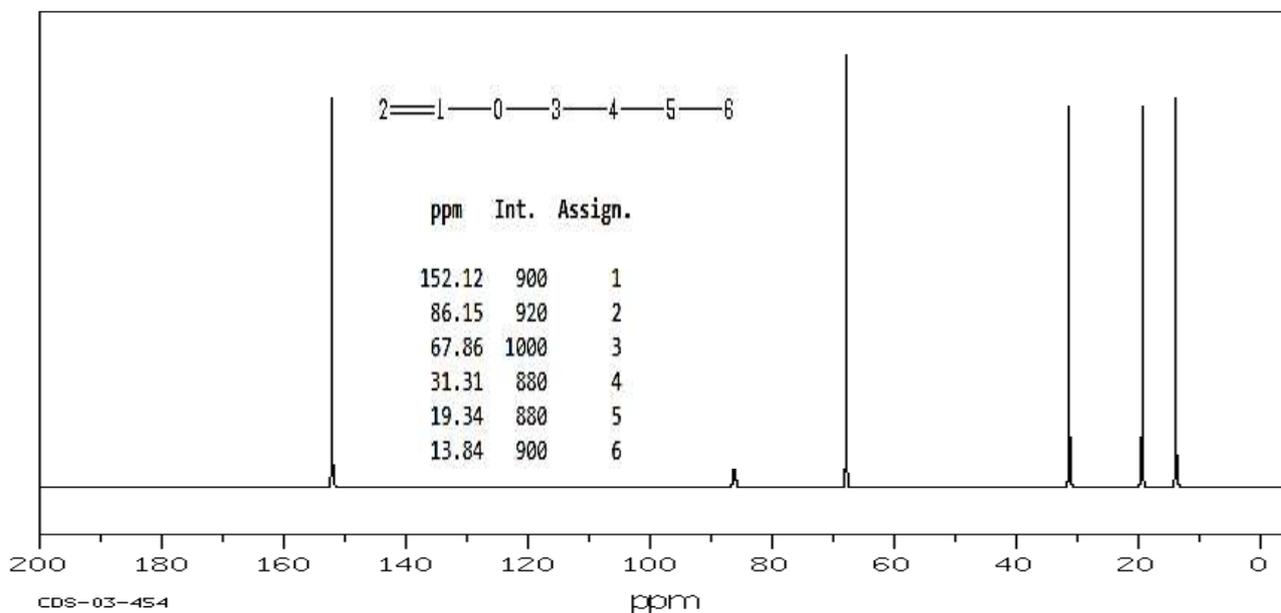


Figure (IV-4) : spectre IR du n-BVE (SDBS)

2.2. RMN¹HFigure (IV-5) : Spectre RMN¹H du n-BVE (SDBS)2.3. RMN¹³CFigure (IV-6) : Spectre RMN C¹³ du n-BVE (SDBS)

3. Caractérisation de polystyrène

3.1. IR

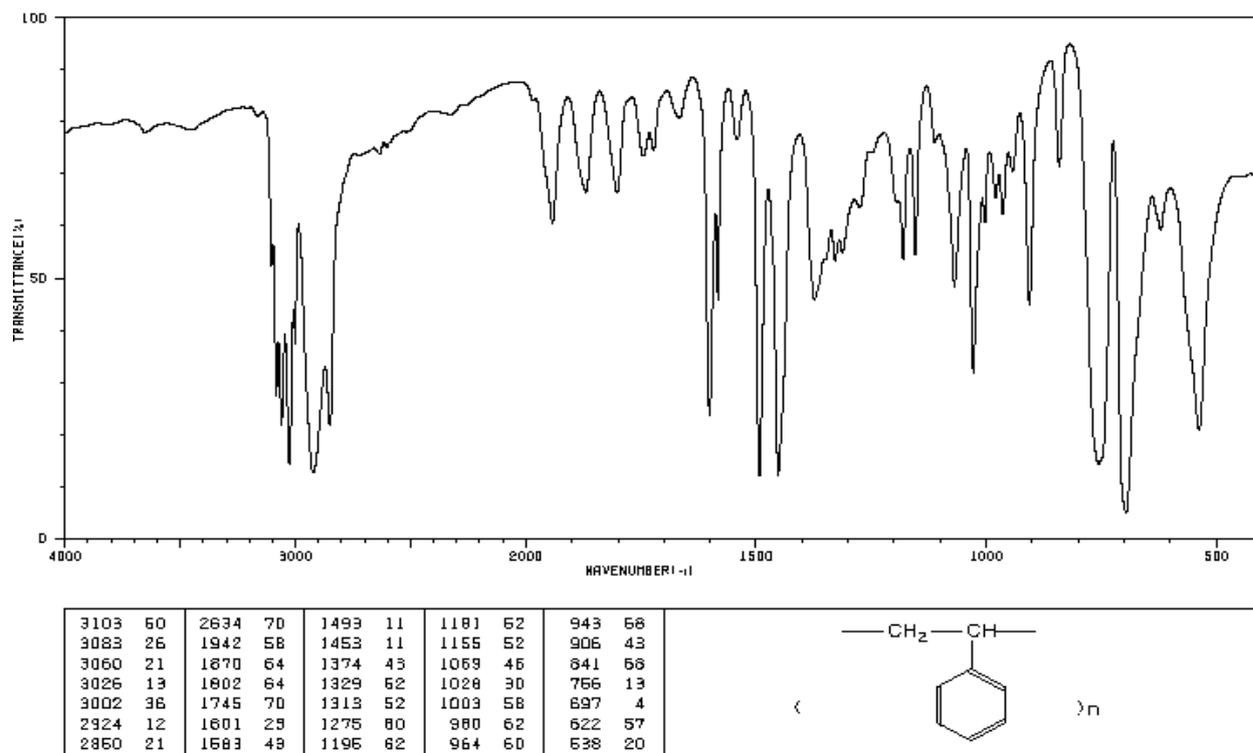


Figure (IV-7): Spectre IR du polystyrène

3.2. RMN¹H

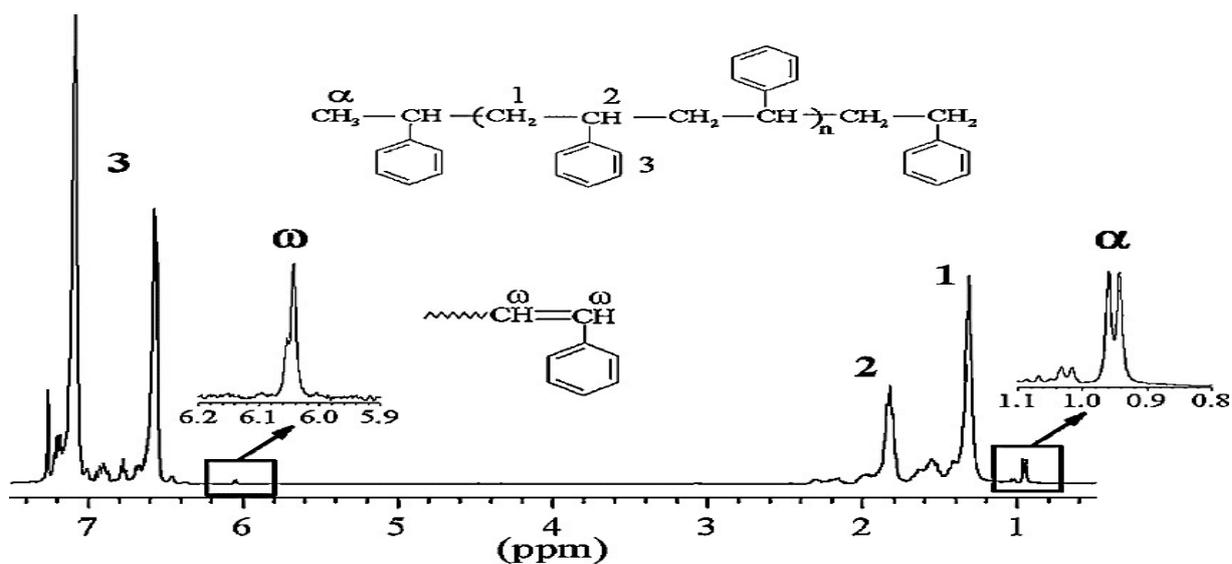
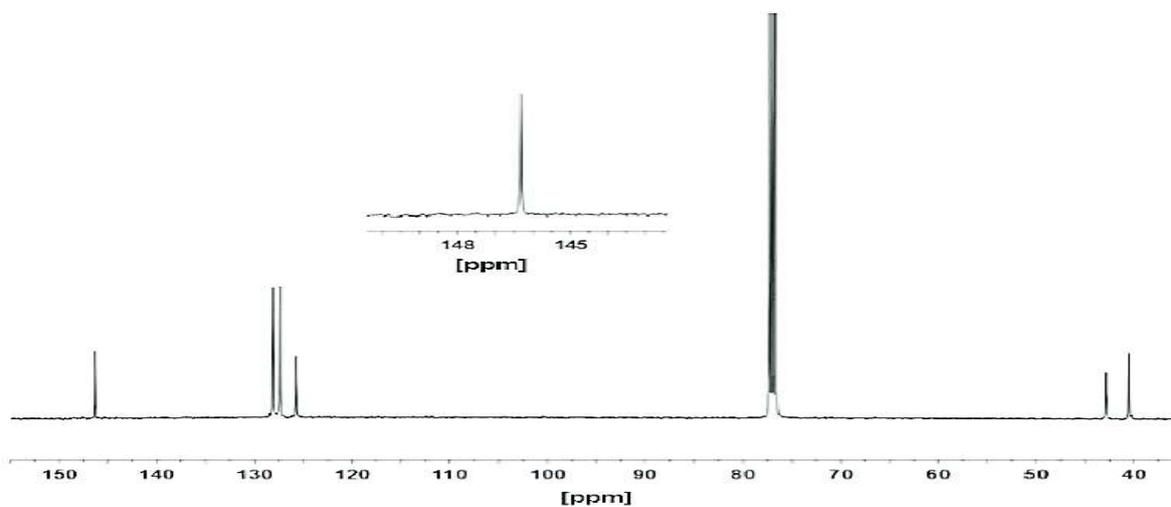
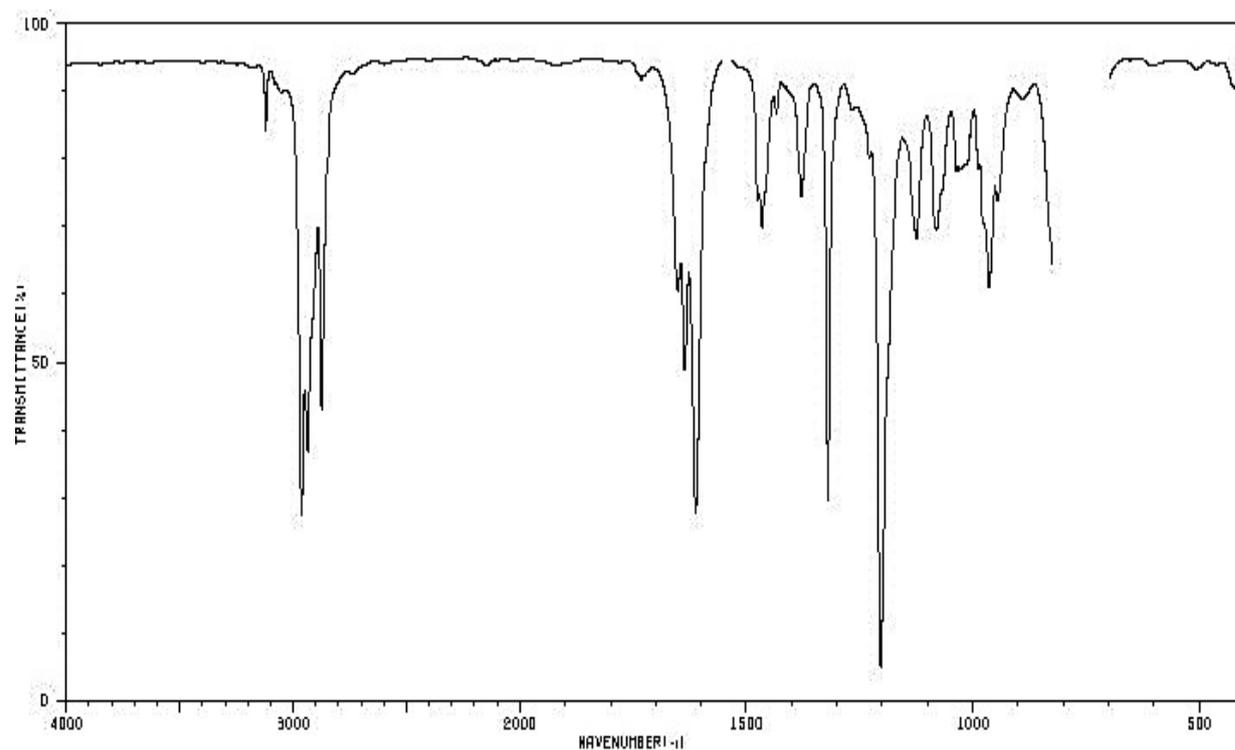


Figure (IV-8) : Spectre RMN¹H du polystyrène

3.3. RMN¹³CFigure (IV-9) : Spectre RMN¹³C du polystyrène

4. Caractérisation du Poly (n-BVE)

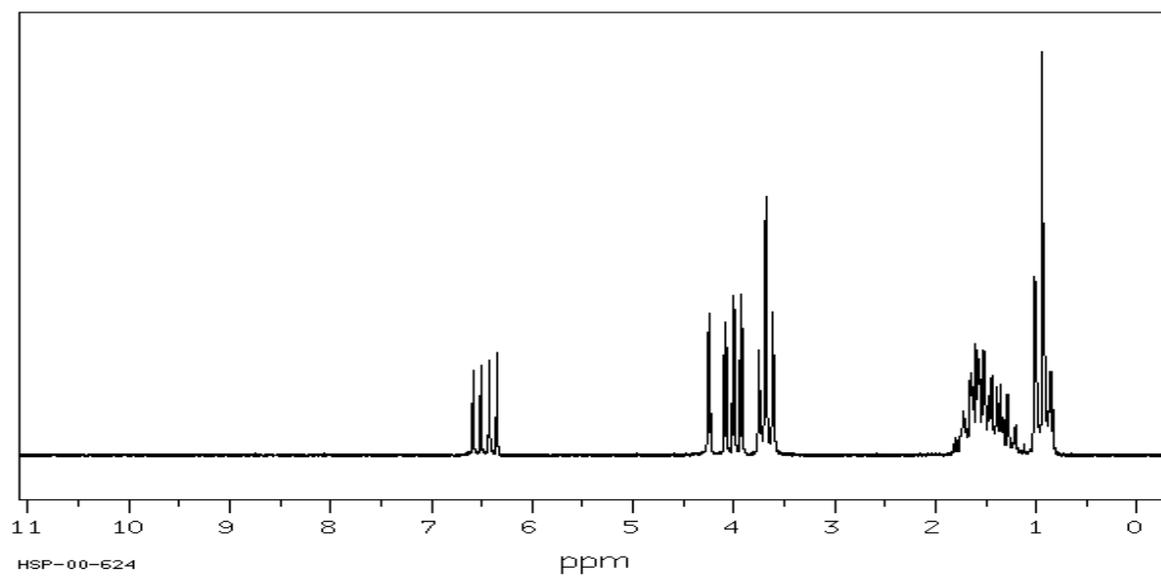
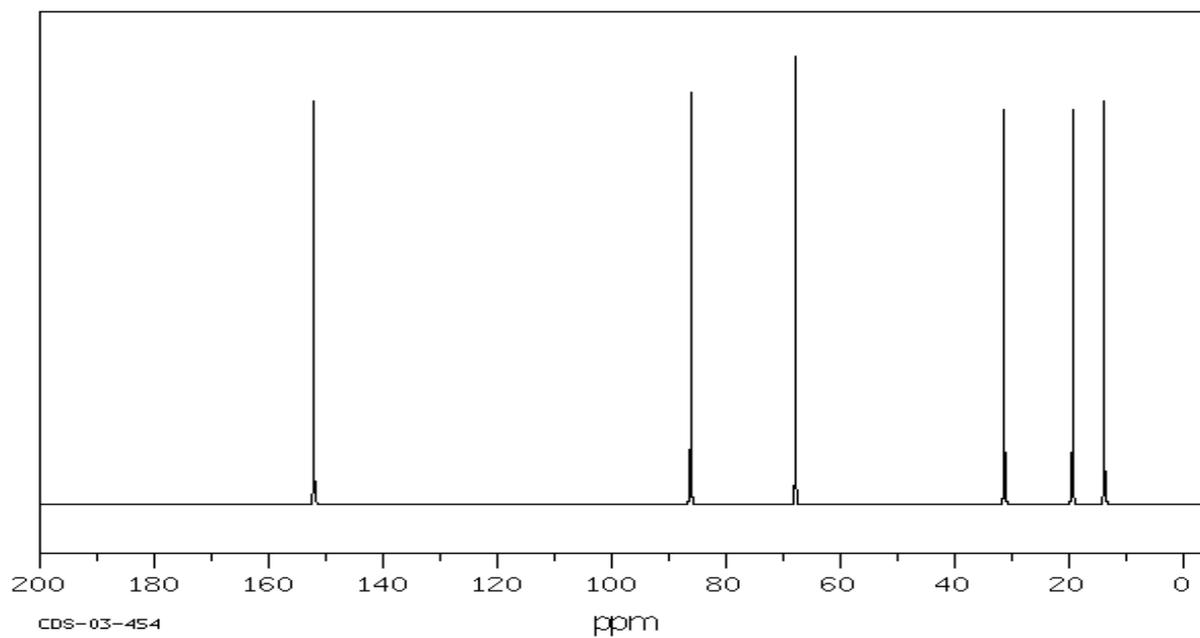
4.1. IR



3121	81	1662	96	1434	84	1030	74
2963	26	1547	95	1380	72	1024	74
2936	35	1542	95	1320	28	1017	77
2876	41	1637	96	1204	4	976	68
1652	58	1532	95	1124	86	964	58
1636	47	1478	70	1080	86	945	70
1612	26	1466	68	1037	74	890	86



Figure (IV-10) : Spectre IR du poly (n-BVE) (SDBS)

4.2. RMN¹HFigure (IV-11) : spectre RMN¹H du poly(n-BVE)4.3. RMN¹³CFigure (IV-12) : Spectre RMN¹³C du poly (n-BVE)