

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement et de la recherche scientifique
Université Dr Moulay Tahar de Saida
Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme Master

Spécialité : chimie

Option : Matériaux organiques

Thème

**Polymérisation Cationique
de l' α -MéthylStyrène Catalysées
par la Maghnite-H⁺**

Présenté par : M^{me} : Mordi Mebarka
Mr : Bentadj Hamza

Soutenu le : 03/07/2013

Devant le jury composé de :

| | | | |
|------------------------------------|-------------------------|----------|--------------|
| M ^{me} : NAAR Nacira | M.C.A | U. Saida | Présidente |
| M ^{elle} : BOUTALEB Nadia | Maître Assistante « A » | U. Saida | Examinatrice |
| M ^{elle} : MILOUDI safia. | Maître Assistant « A » | U. Saida | Examinatrice |
| M ^{elle} : AYAT Moulkhir | Maître Assistant « A » | U. Saida | Encadreur |

DEDICACE

A mon père

A ma mère

A ma grande mère

A mon époux hamid

A la mémoire de mon oncle yahya

A mes très chères soeurs

A mes très chers frères

A ma belle famille

A tous mes amis (es)

M^{me} : Mordi Mebarqa

DEDICACES

A la mémoire de mon père

A ma mère

A mes très chères soeurs

A mes très chères frères

A ma petite famille

A ma belle famille

A tous mes amis (es)

Mr :Bentadj Hamza

Remerciements

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

Nous présentons nos remerciements les plus cordiaux en particulier à notre promotrice pour l'honneur qu'elle nous a accordé pour diriger notre projet. M^{LLE}.AYAT.M

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

Nous exprimons nos gratitude à Mr:KAID Mohamed pour ses aides

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

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|-----|
| Liste des tableau..... | i |
| Liste de figures | ii |
| Liste des abréviations..... | iii |
| Introduction Générale | 01 |
| CHAPITRE I : Rappel bibliographique. | |
| I- Introduction..... | 04 |
| I-1- caractéristiques générales de l' α méthylstyrène | 05 |
| I-2- Domaines d'applications de L' α - méthylstyrène..... | 06 |
| I-3- Propriétés physico-chimiques de l' α -méthylstyrène | 06 |
| I-4-Polystyrène | 07 |
| I-5-Domaine d'application de polystyrène | 08 |
| I-6- Propriétés physico-chimiques du Polystyrène | 10 |
| I-7- Polymérisabilité des monomères vinyliques | 12 |
| II- la polymérisation cationique des monomères vinyliques | 14 |
| II-1- Réaction d'amorçage | 15 |
| a- Les acides de Brönsted | 15 |
| b- Les acides de Lewis | 16 |
| II-2- Réaction de propagation | 16 |
| II-3- Transfert de chaîne et terminaisons | 17 |
| II-3-1- Transfert de chaîne au monomère | 17 |
| II-3-2- Transfert de chaîne au contre ion | 17 |
| II-3-3- Transfert de chaîne polymère... .. | 18 |

| | |
|---|----|
| III-Réactivité du styrène..... | 18 |
| III-1-Réactivité du styrène avec un électrophile (proton) | 19 |
| Référence Bibliographique..... | 20 |

CHAPITRE II L'étude cinétique de la polymérisation de l' α -Méthylstyrène

| | |
|--|----|
| I-Introduction | 22 |
| II-Généralités sur la Polymérisation Cationique..... | 22 |
| II-1- La polymérisation cationique des monomères vinylique | 23 |
| III-Généralités sur les argiles | 24 |
| III-1 Introduction | 24 |
| III-2- Origine des argiles | 25 |
| III-3- Familles des argiles..... | 25 |
| a-La kaolinite | 26 |
| b-Les montmorillonites | 26 |
| c-les illites | 27 |
| d-les argiles fibreuses | 27 |
| III-4-Les propriétés physico – chimiques des argiles... .. | 28 |
| III-5-Modification des argiles | 28 |
| III-6-.Activation des argiles | 28 |
| IV-Characterisations de la Maghnite | 29 |
| IV-1-composition chimique..... | 29 |
| IV-2- La polymérisation des monomères vinyliques par la Maghnite H ⁺ | 29 |
| V-Synthèse de poly l' α -méthyl styrène catalysées par la Maghnite-H ⁺ | 31 |
| V-1- Introduction | 31 |

| | |
|---|----|
| V-2- Polymérisation de l' α -méthyl styrène catalysée par la Maghnite- H^+ | 32 |
| V-2-1 Description des expériences | 32 |
| VI- Etude cinétique | 34 |
| VI-1- Analyse viscosimétrique | 34 |
| VI-2- Etude de la variation du rendement au cours du temps | 36 |
| VI-3- Effet du solvant sur la polymérisation du α -MS..... | 38 |
| VI-4- Influence du solvant sur le rendement..... | 38 |
| VI-5- Influence de la température sur le rendement | 39 |
| VI-6-Résultats et discussion | 40 |
| Conclusion | 41 |
| Bibliographique | 42 |

CHAPITR III Synthèse et caractérisation du poly α -Methylstyrène

| | |
|---|----|
| I-Introduction | 45 |
| I -1- Caractérisation des produits obtenus par la Maghnite $-H^+$ | 45 |
| I-2- Identificati structurale | 45 |
| II-Mécanisme probable de la réaction | 55 |
| II -1- Amorçage | 55 |
| II -2-Propagation | 55 |
| II-3-Transfere de chaine et terminaison | 56 |
| Conclusion | 57 |

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| Bibliographie | 58 |
| CONCLUSION GENERALE | 60 |
| PARTIE EXPERIMENTALE | 62 |

Liste des abréviations.

| | |
|---------------------------------|---|
| <i>α-MS</i> | <i>Alpha-méthylstyrène.</i> |
| <i>P α-MS</i> | <i>PolyAlpha-méthylstyrène.</i> |
| <i>St</i> | <i>Styrène.</i> |
| <i>PS</i> | <i>Polystyrène.</i> |
| <i>EPS</i> | <i>le polystyrène expansé</i> |
| <i>PSX</i> | <i>polystyrène extrudé</i> |
| <i>CFC</i> | <i>chlorofluorocarboné</i> |
| <i>ABS</i> | <i>acrylonitrile butadiène styrène</i> |
| <i>SBR</i> | <i>caoutchouc styrène butadiène</i> |
| <i>SAN,</i> | <i>styrène- acrylonitrile,</i> |
| <i>ASA</i> | <i>acrylonitrile styrène acrylate</i> |
| <i>IB</i> | <i>Isobutylène.</i> |
| <i>TEM</i> | <i>microscopique électronique à transition</i> |
| <i>Magh H⁺</i> | <i>Maghnite-H⁺.</i> |
| <i>RMN ¹H</i> | <i>Résonance magnétique nucléaire du proton.</i> |
| <i>RMN ¹³C</i> | <i>Résonance magnétique nucléaire du carbone.</i> |
| <i>GPC</i> | <i>Chromatographie à exclusion stérique</i> |
| <i>UV</i> | <i>Ultra violet.</i> |
| <i>IR</i> | <i>Infrarouge.</i> |

M_n

La masse molaire moyenne en nombre.

M_w

La masse molaire moyenne en masse.

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères et copolymères à base de l' α - méthylstyrène sont utilisés dans un large domaine de l'industrie spécialement dans la fabrication des plastifiants, des résines et des emballages.....etc

La polymérisation en masse et en solution constitue la principale méthode de production industrielle du poly α - méthylstyrène [1,2].

Le poly α - méthylstyrène est un polymère de grande diffusion. Ainsi chaque année les Etat- Unis produisent environ 3,5 millions de tonnes de polystyrène sous forme de plastomères et près d'un million de tonnes sous forme d'élastomères. Tous les produits élastomères à base de α - méthylstyrène sont des copolymères ou des mélanges de polymères.

Le poly α - méthylstyrène peut être moulé par injection pour donner un grand nombre de produits (Goblets, ustensiles de cuisine, poignées de peigne, jouets.....etc).

Ses Excellentes propriétés électriques en font un produit très utilisé dans l'industrie de la radio et des équipements électriques. Il peut être également utilisé dans le domaine médical, donnant de nombreux articles pouvant être stérilisés par les radiations ionisantes (pipettes, boites de pétri, récipients médicaux).

Ainsi, afin de contourner les problèmes rencontrés dans l'industrie, en particulier ceux liés à la toxicité, un nouveau catalyseur à base de bentonite, appelé Maghnite- H^+ a été mis au point. Celui-ci a fait l'objet de plusieurs études, en particulier dans le domaine de la polymérisation des monomères vinyliques et cycliques [3,6].

l'objectif de ce travail consiste à réaliser la réaction de polymérisation de l'alpha - Méthyl Styrène (α -MSt) initiée par la Maghnite- H^+ .

Ce mémoire comporte trois chapitres :

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

Le second chapitre : *est consacré à L'étude cinétique de la polymérisation cationique de l' α -Méthylstyrène catalysée par la maghnite H^+*

Le troisième chapitre : la synthèse et la caractérisation du poly (α -Méthylstyrène) par les méthodes suivantes : IR , RMN ^1H , RMN ^{13}C , UV, GPC et la viscosimétrie.

Références :

- [1]. Moor. E.R.E.D: *Styrène polymères*, pp 1-246, *Encyclopedia of Polymer Science and Menges*. Eds Wiley. Interscience. New.York (1989)
- [2].S Fuzessery, *Technique de l'ingenieur plastique A3340*(1989)
- [3].G Odian, *la polymerization :principe et applications 3nd*
- [3]. M. Belbachir, A. Bensaoula; U.S. Patent N° 0069446 A₁ (2003).
- [4]. R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir. *Polymer* 44, 4097-4100, 2003.
- [5]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir. *J. Mol. Sci.* 3, 790-800, 2002.
- [6]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachemaoui, *J. Mol. Sci.* 4, 572-585, 2003.

I-Introduction:

Le styrène est légèrement plus polaire que l'éthylène et les -oléfines. L'absence de tout groupe fonctionnel fortement polaire permet au styrène de se polymériser de manière fortement iso spécifique "polystyrène syndiotactique" (>95-98%) sous l'action de nombreux catalyseurs hétérogènes (Ziegler- Natta) solubles tels que le tétrabenzyletitan, le tétrabenzilzirconium et le tétraéthoxytitan ou encore le trichlorure de cyclopentandiényltitan en présence de méthylaluminoxane "MAO"

Le «MAO» a un rôle triple

- *Il sert d'agent alkylant du catalyseur.*
- *Il détruit les impuretés présentes dans le monomère et le solvant*

réagit avec le catalyseur pour donner une espèce active capable d'inverser les molécules de monomère.

La polymérisation stéréospécifique du styrène a été aussi réalisée avec des catalyseurs hétérogènes à base de tétra-n-butoxytitan sur support de silice ou d'hydroxyde de magnésium .

La polymérisation du styrène catalysée par les minéraux argileux a été aussi étudiée : Ainsi, Solomon et al ont étudié la polymérisation du styrène catalysée par divers types d'argiles. La kaolinite et l'attapulгите donnent de bons rendements.

Ils ont montré que la réaction de polymérisation en présence de Nmontmorillonite et de Na- attapulгите, fait intervenir simultanément un amorçageradicalaire et cationique.

Njopwouo et al ont repris l'étude de Solomon avec la kaolinite (K), l'halloysite (H), et un Mélange (kaolin-attapulгите-illite-montmorillonite)(M) traités par l'acide nitrique(1N). Ils ont préparé le polystyrène en présence de 2% d'argile en poids, les réactions ont été effectuées à T=148°C sous reflux à pression atmosphérique pendant 30 mn. Les échantillons de polystyrène obtenus pour différents pourcentages massiques de catalyseur sont caractérisés par le biais de la détermination de leurs viscosités intrinsèques et de leurs masses molaires viscosimétriques moyenne M_v suivant la relation de Mark et Houwink .

Le styrène est produit majoritairement par la déshydrogénation de l'éthyl-benzène sur chauffé. La réaction nécessite un catalyseur tel que de l'oxyde de fer.[1]

- *Le styrène possède une odeur agréable à faibles concentrations, mais rapidement insupportable 0,43 mg/m³ et 866 mg/m³*
- *Le styrène possède des propriétés lacrymogène dès que la concentration dépasse 10 mg/m³.*
- *Il est peu soluble dans l'eau, mais il possède une bonne solubilité dans l'acétone, l'éther, le disulfure de carbone et les alcools*
- *La molécule de styrène possédant un groupement vinyle, et donc une double liaison carbone-carbone, elle peut polymériser*
- *La polymérisation est très nettement accélérée par la lumière. Le styrène doit donc être stocké au frais dans des récipients opaque [2] .*

I-1- caractéristiques générales de l' α -méthylstyrène :

L' α -méthylstyrène est un monomère très réactif cationiquement, utilisé dans la production de plastifiants, de résines et de polymères

L' α -méthylstyrène (α -MSt) entre essentiellement dans la fabrication des copolymères d'acrylonitrile- butadiène- styrène, qui sont légers (de faible poids) et ont de bonnes propriétés de déformation à température élevée [3].

L' α -méthylstyrène est le dérivé le plus important du styrène. Ce dernier est l'un des monomères les plus étudiés et les plus utilisés car sa polymérisation représente un modèle pour la polymérisation en chaîne en général. L' α - méthylstyrène se polymérise par les trois voies : radicalaire, anionique et cationique.

I-2- Domaines d'applications de L' α -méthylstyrène:

L' α -méthylstyrène est un produit chimique liquide sans couleur, intermédiaire utilisé dans la fabrication des plastifiants, des résines et des procédés de production de polymérisation. C'est un sous - produit dans le procédé de production de phénol à partir de l'oxydation de cumène. [3]

α -méthylstyrène de raffinage est employé pour améliorer l'impact et les propriétés anticaloriques de certains polymères, en particulier acrylonitrile –butadiène – styrène (ABS) catégories de spécialité des enduits de plastique, en caoutchouc et protecteurs. Il est utilisé principalement dans la production des polymères de spécialité et des résines.

I-3-Propriétés physico-chimiques de l' α -méthylstyrène :

Les Valeurs des principales grandeurs physiques caractéristique de l' α méthylstyrène sont reportées dans le tableau 01.

Tableau 01 : Les propriétés physico-chimiques de L' α -méthylstyrène.

| Grandeurs physiques | Valeurs |
|---|----------------|
| Masse molaire (g/mol) | 118,18 |
| Point d'ébullition (C°) | 165 |
| Point de congélation (C°) | -232 |
| Pression de vapeur à 20 C° (mmHg) | 1,9 |
| Densité à (20 C°) | 0,91 |
| Chaleur de polymérisation | 32,4 |
| Indice de réfraction | 1,5386 |
| Tension superficielle à 20C° (Kcal/mol) | 9,5 |

I-4-Polystyrène :

Le styrène, $C_6H_5CH=CH_2$, est l'un des monomères vinyliques les plus étudiés. Le polystyrène (PS) est le polymère de formule $-(CH_2-CH(Ph))_n-$ ou poly(1-phényléthylène), obtenu par la polymérisation du monomère styrène. La polymérisation du styrène en masse [4] et en solution [5] constitue la principale méthode de production industrielle.

Le polystyrène est issu de la pétrochimie, c'est un polymère vinylique. Structurellement, c'est une longue chaîne d'hydrocarbures, avec un groupe phényle attaché sur certains atomes de carbone. Le polystyrène est fabriqué par polymérisation cationique, à partir du monomère styrène. la réaction se produit dans un autoclave

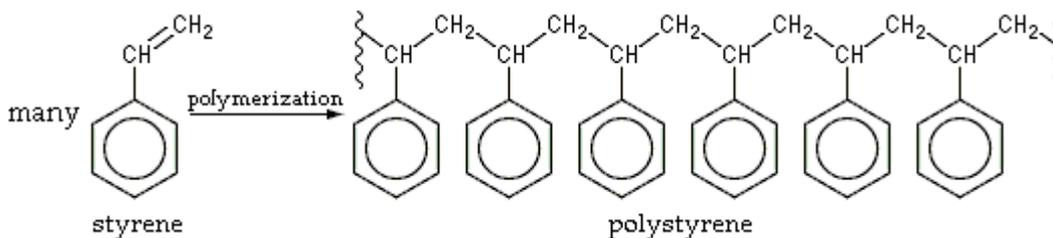


Figure 1 : polymérisation de styrène

Le polystyrène de base, appelé PS « cristal » pour son aspect transparent, est une matière dure et cassante, pouvant être colorée.

Il peut se présenter sous différentes formes :

- cristal , choc, expansé PSE, extrudé PSX

Le polystyrène expansé (PSE) est obtenu par mélange d'un gaz et de PS cristal. Avant les préoccupations pour la couche d'ozone, on utilisait le fréon, un gaz CFC (chlorofluorocarboné), remplacé depuis les années 1990 par du butane ou du pentane. Des transformateurs introduisent les perles de PS cristal dans des pré-expandeurs. Sous l'action de la température et de la pression de vapeur d'eau, le gaz d'expansion les fait gonfler jusqu'à 50 fois leur volume initial. Les perles, expansées et stabilisées, sont ensuite introduites dans des moules en forme de blocs pour une découpe ultérieure en panneaux ou directement à la forme de la pièce finie.

Le mélange sous forme de plaques ou feuilles peut être directement extrudé pour faire des isolants de plus haute densité. On parle de polystyrène extrudé (XPS). Ces plaques ou feuilles peuvent être thermoformées.

Le PS peut également être façonné par injection (fusion à haute température) et des pièces moulées comme des gobelets transparents ou des boîtiers de DVD sont obtenues. On parle alors de PS injecté.

Le polystyrène est le plus commun de la famille des polymères styréniques. Cette famille contient les différents copolymères du styrène, styrène-butadiène (SBR), styrène-acrylonitrile (SAN), acrylonitrile butadiène styrène (ABS), acrylonitrile styrène acrylate (ASA).[6]

I-5-Domaine d'application de polystyrène

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

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

a-Résistance aux chocs :

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

b-Isolant thermique :

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

c-Résistance à la compression :

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

d-Imperméabilité / Nettoyabilité :

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

e-Densité - Très faible absorption d'eau :

- *Ouvrages flottants sur blocs en PSE : pontons - jardins - maisons (Pays-Bas)*
- *Nautisme - Flotteurs en PSE (balises, ligne d'eau).*
- *Logistique - Réduire le poids des emballages (feuille allégée en XPS)*
- *De 16 à 1 060 kg·m⁻³, écart dû à l'addition de divers matériaux comme le béton armé*

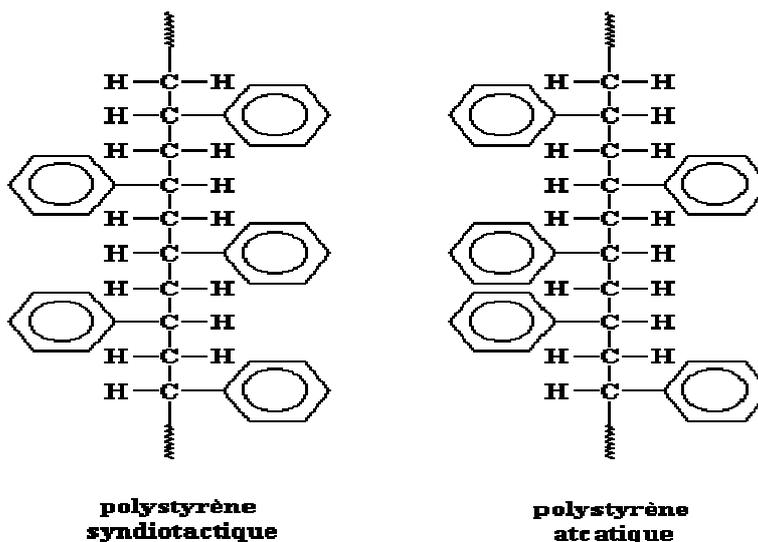
le PS malgré ses avantages a un effet sur la couche d'ozone et risque sur la santé

I-6- Propriétés physico-chimiques du Polystyrène :

Les propriétés physiques des polystyrènes sont regroupées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Propriétés physiques des polystyrènes

| Caractéristique | PS atactique | PS isotatique | PS syndiotactique |
|-----------------|--------------|------------------|-------------------|
| Structure | Amorphe | Semi cristalline | Semi cristalline |
| Cristallisation | / | Lente | Rapide |
| Tg (°C) | 85 | 99 | 100 |
| Tf (°C) | / | 240 | 270 |



Le polystyrène syndiotactique a une structure régulière, donc il peut se mettre sous forme cristalline. Le polystyrène atactique, irrégulier, ne peut pas.

Figure 2 : les structures de polystyrène(syndiotactique,atactique)

Les masses molaires moyennes en nombre des polystyrènes (PS) commerciaux sont comprises entre 50 000 et 150 000 g mol⁻¹, les valeurs de l'indice de polymolécularité se situant entre 2 et 4, Le Polystyrène (PS) est complètement amorphe, la valeur de la température de transition vitreuse est de 85 °C. [7]

Ceci est du à la grande masse des noyaux de benzène, qui ne permettent pas un rapprochement des chaînes du polymère, donnant lieu, par conséquent, à une bonne résistance mécanique et une grande stabilité dimensionnelle (1-3% d'élongation). Grâce à ces chaînes encombrées et rigides.

Le PS est un plastique rigide typique, c'est un très bon isolant électrique. Au point de vue chimique, il résiste aux acides et aux bases forts. Il est insoluble dans les hydrocarbures aliphatiques et les alcools inférieures, cependant soluble dans les esters, les alcools supérieurs, les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures chlorés. Il présente cependant quelques inconvénients :

Il est attaqué par les UV, l'oxygène et l'ozone à cause de la mobilité des hydrogènes benzyliques. Il est fragile et sa résistance au choc est faible à cause de la rigidité de ses chaînes. Sa résistance au vieillissement est largement améliorée par l'addition de stabilisants.

Sa résistance aux solvants est augmentée grâce à l'emploi de fibres de verre ou d'autres agents renforçants.

La réaction de copolymérisation permet d'élargir le domaine d'application des produits à base de styrène, on peut citer comme exemple, le SBR (styrène- butadiène rubber) [8] qui est un caoutchouc synthétique, sa production représente plus de 40% de la production mondiale du caoutchouc.

Il existe plusieurs qualités de polystyrène qui sont fabriqués pour des usages spécifiques divers, comme les PS à usage général..

Enfin nous avons le PS expansé qui est très répandu comme matériau d'isolation thermique (les halles de dépôts réfrigérés, les voitures de transport réfrigérées et les chambres froides).

I-7- Polymérisabilité des monomères vinyliques :

Les caractéristiques thermodynamiques (ΔH , ΔS , ΔG) d'une polymérisation sont d'une grande importance ; ils représentent respectivement la différence d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre entre une mole de monomère et une mole d'unité de répétition dans le polymère. La polymérisation en chaîne des monomères vinyliques est exothermique ($\Delta H < 0$) et exotrope ($\Delta S < 0$). L'exothermicité d'une réaction de polymérisation provient de la transformation des liaisons π des monomères en liaisons σ dans le polymère. La valeur négative de ΔS est due à la perte de degrés de liberté de l'unité de répétition par rapport à la molécule de polymère. Les valeurs de ΔH , ΔS et la polymérisabilité de différents monomères vinyliques sont résumées dans le tableau 3 et 4.

Tableau 3: les valeurs de ΔH et ΔS pour différents monomères vinyliques [9-10].

| <i>Monomère</i> | <i>$-\Delta H$ (KJ/mole)</i> | <i>$-\Delta S$ (J/K.mole)</i> |
|--|---|--|
| <i>Ethylene</i> | 93 | 155 |
| <i>Propene</i> | 84 | 116 |
| <i>1-butene</i> | 83.5 | 113 |
| <i>Isobutylène</i> | 48 | 121 |
| <i>1.3 butadiene</i> | 73 | 89 |
| <i>Isoprène</i> | 75 | 101 |
| <i>Styrène</i> | 73 | 104 |
| <i>α-méthylstyrène</i> | 35 | 110 |
| <i>Chlorure de vinyle</i> | 72 | - |
| <i>Chlorure de vinylidène</i> | 73 | 89 |
| <i>Tétrafluoroéthylène</i> | 163 | 112 |
| <i>Acide acrylique</i> | 67 | - |
| <i>Acrylonitrile</i> | 76.5 | 109 |
| <i>Anhydride maléique</i> | 59 | - |
| <i>Acétate de vinyle</i> | 88 | 110 |
| <i>Acrylate de méthyle</i> | 78 | - |
| <i>méthacrylate de méthyle</i> | 56 | 117 |

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

Ainsi bien qu'il existe un très grand nombre de monomères vinyliques dont la polymérisation est thermodynamiquement possible, des conditions expérimentales très spécifiques doivent souvent être réunies pour que la cinétique soit compatible avec la réalisation d'une polymérisation donnée ; pour cela, nous devons mettre en évidence la relation qui existe entre la structure et la réactivité chimique.

Tableau 4: polymérisabilité de différents monomères insaturés selon le type de polymérisation.

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

Ce sont les caractéristiques d'induction électronique et de résonance du substituant qui déterminent la polymérisation d'un monomère par un type d'amorceur donné (radicalaire,

anionique ou cationique). L'influence du substituant se manifeste à la fois par la modification de la densité électronique sur la double liaison et par sa capacité de stabiliser l'espèce formée (un radical, un cation ou encore un anion).

Des substituants électrodonneurs tels que les alcoyle, alkyle, alcényle et phényle augmentent la densité électronique de la double liaison carbone-carbone, favorisant ainsi son attaque par l'espèce cationique [11-14].



Les substituants électroattracteurs, tels que les groupes nitrile et carbonyle (aldéhyde, cétone, acide ou ester), facilitent l'attaque des espèces anioniques grâce à la diminution de la densité électronique de la double liaison, et stabilisent par résonance l'espèce anionique propagent [15-19].



II- la polymérisation cationique des monomères vinyliques :

Pour pouvoir se polymériser par voie cationique, le monomère vinylique doit porter un substituant électrodonneur. La double liaison est alors polarisée de telle sorte que l'attaque par le site cationique soit favorisée.

Parmi les monomères vinyliques qui sont susceptibles de se polymériser par voie cationique, on peut citer : L'isobutylène, les Diènes, les Ethers vinyliques, styrène(ces dérivés), l'indène, coumarone et le N-Vinylcarbazole ; On donne l'ordre de réactivité croissante des monomères éthylénique en polymérisation cationique.

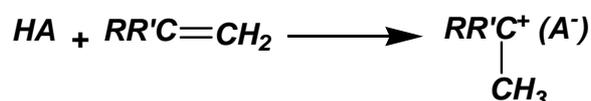
p-chlorostyrène < styrène < isobutène < *α*-méthylstyrène < éther chloroéthylvinyle
< *α*-méthyl-*p*-méthoxystyrène < étherisobutylvinyle < *p*-méthoxystyrène <
p diméthylaminostyrène.

II-1- Réaction d'amorçage :

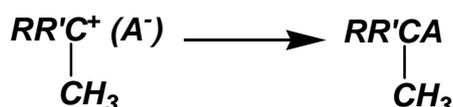
Les amorceurs des polymérisations cationiques sont d'une façon générale des accepteurs d'électrons que l'on peut diviser en deux catégories :

a- Les acides de Brønsted :

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



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



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

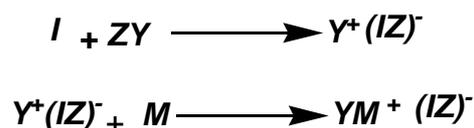
- L'acide sulfurique (H_2SO_4).
- L'acide perchlorique ($HClO_4$).
- L'acide trifluorométhylsulfonique (CF_3SO_3).
- L'acide trifluoroacétique (CF_3COOH)

b- Les acides de Lewis :

Les acides de Lewis constituent la classe d'amorceurs cationiques la plus importante. Le plus souvent à basse température, et permettent l'obtention de polymères de masse molaire élevée avec de très bons rendements. On peut citer parmi ces amorceurs les halogénures métalliques ($AlCl_3$, $TiCl_4$, BF_3 , $AlBr_3$, ...).

L'amorçage par les acides de Lewis exige la présence d'un donneur, ce dernier peut être soit protique (générateur de proton) tel que (H_2O , CCl_3COOH , $\emptyset OH...$), soit de type carbonique (générateur de cation) tel que le chlorure de Tertiobutyle, ou le chlorure de Triphenylmethyl.

Le générateur de proton ou de cation est appelé amorceur et l'acide de Lewis est appelé coamorceur [20]. 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 système acides de Lewis/ générateur de proton ou de cation par rapport aux acides de Brösted provient de ce que l'anion $(IZ)^-$ est beaucoup moins nucléophile que A^- , ceci permet de prolonger le temps de vie du carbocation actif en propagation et ainsi obtenir des polymères de masses molaires très élevées.

II-2- Réaction de 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 contre-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, la coumarone, l'isobutylène et l'éthers vinyliques.

II-3- Transfert de chaîne et terminaisons

II-3-1- Transfert de chaîne au monomère

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 β du carbocation sur une molécule de monomère, avec formation d'une insaturation terminale sur le polymère.



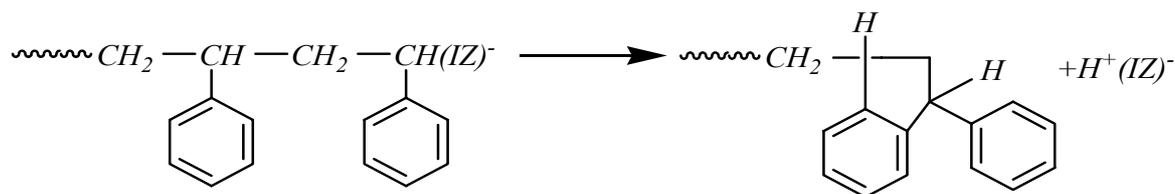
II-3-2- Transfert de chaîne au contre ion

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



II-3-3- Transfert de chaîne de polymère :

Transfert par l'attaque électrophile intramoléculaire du carbocation en croissance sur un noyau aromatique avec formation d'un cycle pentaatomique et régénération du complexe amorceur-coamorceur [21,22].

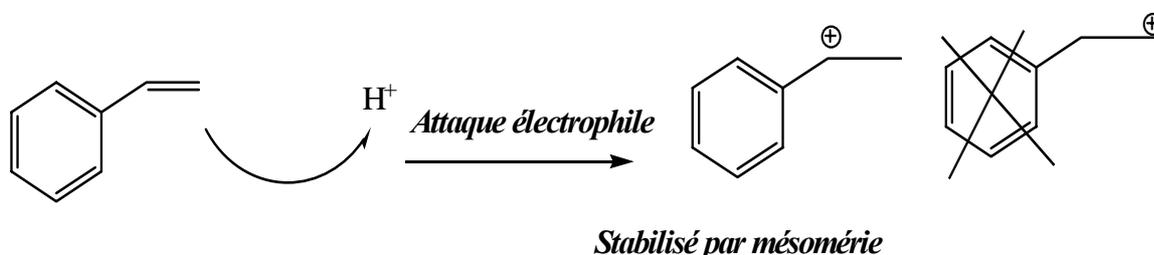


Il s'agit d'une cyclisation de Friedel-Graft, ce type de transfert de chaîne n'intervient que dans le cas de la polymérisation des monomères aromatiques tels que le styrène.

III-Réactivité du styrène

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

qu'avec des radicaux. Les intermédiaires sont stabilisés par mésomérie (présence du noyau aromatique, inerte dans les conditions de réaction utilisées[23].

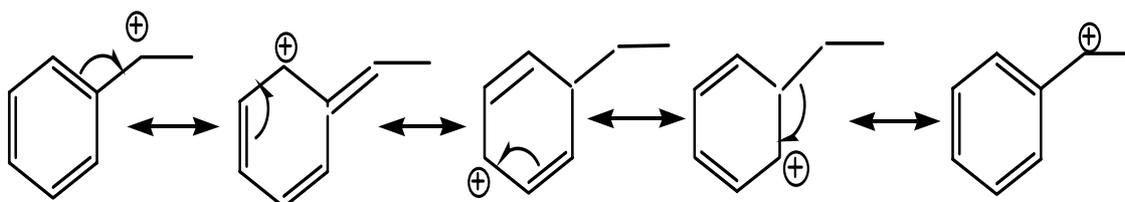


*Sensible à l'attaque électrophile
(forte densité électronique)*

III-1-Réactivité du styrène avec un électrophile (proton)

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

Effet mésomère de styrène [23].



Références Bibliographiques :

- [1] Peter Quicker: *Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol : Ein Beitrag zur Entwicklung eines Membranreaktorverfahrens.* Mensch & Buch,
- [2] www.reciprocalnet.org. Consulté le 12 décembre(2009)
- [3]. W.M SALTMAN in “*Encycloppedia of polymère Science and Technology*, Wiley New York, Vol. 2, p.701.(1965)
- [4] S. FüZessery, *Technique de l'ingénieur, Plastique*, A3340 (1989).
- [5] G. Odian, *la polymérisation : Principes et applications*, 3rd Ed. John Wiley and Sons. Inc., (1994).
- [6] Charles E.Wilkes jaunes W Summers , Charles Antony Daniels (2005)
- [7] Ouis Nora S FuZessery, *Technique de l'ingenieur plastique A3340*(1989)
- [8]. Ortiz de Montellano **PR**
(1995) *Oxygen activation and reactivity, in Cytochrome P450: structure, Mechanis, and biochemistry* (Ortiz de Montellano PR ed) pp 245-303, plenum Press, New York.
- [9]. Sawada, H., “*Thermodnamics of polymerization,*” Chaps. 1,2,5, Marcel Dekker, New york, (1976).
- [10]. Brandrup j. and E.H. Immergut, Eds. (With W.Mc Dowell), “*Polymer Hand Book,*” Wiley-Interscience, New York, (1989).
- [11]. Imanishi, ., T.Higashimura , and S. Okarmura, *Chem. High Polymer* (Tokyo), 18, 333 (1961)
- [12]. Kennedy, j. P. , *Macromol. Chem. Macromol. Symp. , 32, 119* (1990).
- [13]. Kennedy, j. P. , S. Y.Huang, and S.C.Feinberg, *j.Polym.Sci.Polym. Chem.Ed. ,15, 2801 ,2869 ,* (1977).
- [14].Sauvert, G. and P. Sigwalt « *Carbocationic polymérisation : Général Aspects and Initiation,* » Chap. 39 in « *Comprehensive Polymer Science,* » vol. 3, G.C.Eastmond, A. Ledwich, S. Rosso, and P. Sigwalt, Eds. Press, Oxford (1989) .

[15]. Bywater, S. *Anionic Polymérisation of Olefins*, » Chap. 1 in «*Comprehensive Chemical Kinetics*, » Vol. 15 «*Non-radical Polymérisation*,» C.H. Bamford and C.F.H Tipper Eds., Elsevier, New York (1976).

[16]. Richards, D.H., «*Anionic Polymérisation*,» Chap. 1 in «*Developments in Polymerization*» R.N. Haward Ed. Applied Science Publishers, Essex, U.K., (1979).

[17]. Morton, M., « *Anionic Polymerization: Principles and Practice*, » Academic press, New York, (1983).

[18]. Bywater, S. « *Anionic Polymerization*, PP.1-43 in « *Encyclopedia of polymer Science and Engineering*, » Vol.2, H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, and Menges, Eds., Wiley-Interscience, New York, (1985).

[19]. Young, R.N., R.P. Quirk, and L.J. Fetters, *Adv. Poly. Sci.*, 56,1 (1984).

[20]. Kennedy, J. P. and E. Marechal, «*Carbocationic polymerization*, » Wiley-Interscience, New York (1982).

[21]. Hatata, K., T. Kitayama, and H. Yuki, *polym. Bull.*, 2, 15 (1980).

[22]. Rooney, J. M., *J. polym. Sci. Symp.*, 56, 47 (1976).

[23]. Klubprepa-extrait-3729.pdf

I-Introduction:

Belbachir et al. [1] ont étudié la polymérisation de plusieurs monomères vinyliques et hétérocycliques catalysées par la Maghnite H^+ (Bentonite de Maghnia).

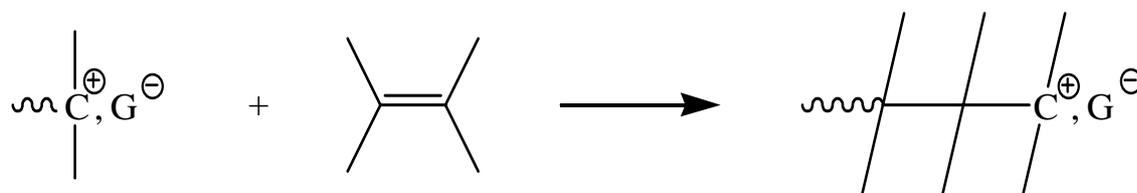
Ce catalyseur écologique qui ne présente aucun danger de toxicité, qui est recyclable et qui peut être éliminé du polymère par simple filtration, offre la possibilité d'obtenir des polymères de grande pureté, des rendements très importants et des masses molaires moyennes avec faibles indices de polydispersité à température ambiante.

Parmi les polymères et les copolymères synthétisés au sein du Laboratoire de Chimie des Polymères « LCP », en utilisant la Maghnite comme catalyseur on peut citer le poly N-vinylpyrrolidone : [2], le polyisobutylène: [3], le poly THF –co-anhydride Phtalique [4], le poly épichloridrine [5], le poly 1,3 dioxolane [6, 7], les polymères biodégradables [8] et les composés perfluorés [9]

Les résultats obtenus par l'utilisation de la Maghnite H^+ comme catalyseur [1], donnent de très bons rendements de produits de synthèses mais le mécanisme réactionnel de la polymérisation hétérogène reste imprécis.

II-Généralités sur la Polymérisation Cationique :

La polymérisation cationique est un type de polymérisation en chaîne dans lequel le centre actif est de nature cationique (ions libres, liaison polarisée ou paire d'ions). Elle est constituée de l'amorçage, la propagation, éventuellement de transfert et de terminaison. Les monomères concernés sont ceux qui possèdent des groupements électro-donneurs associés à des contre ions assurant la neutralité électrique :

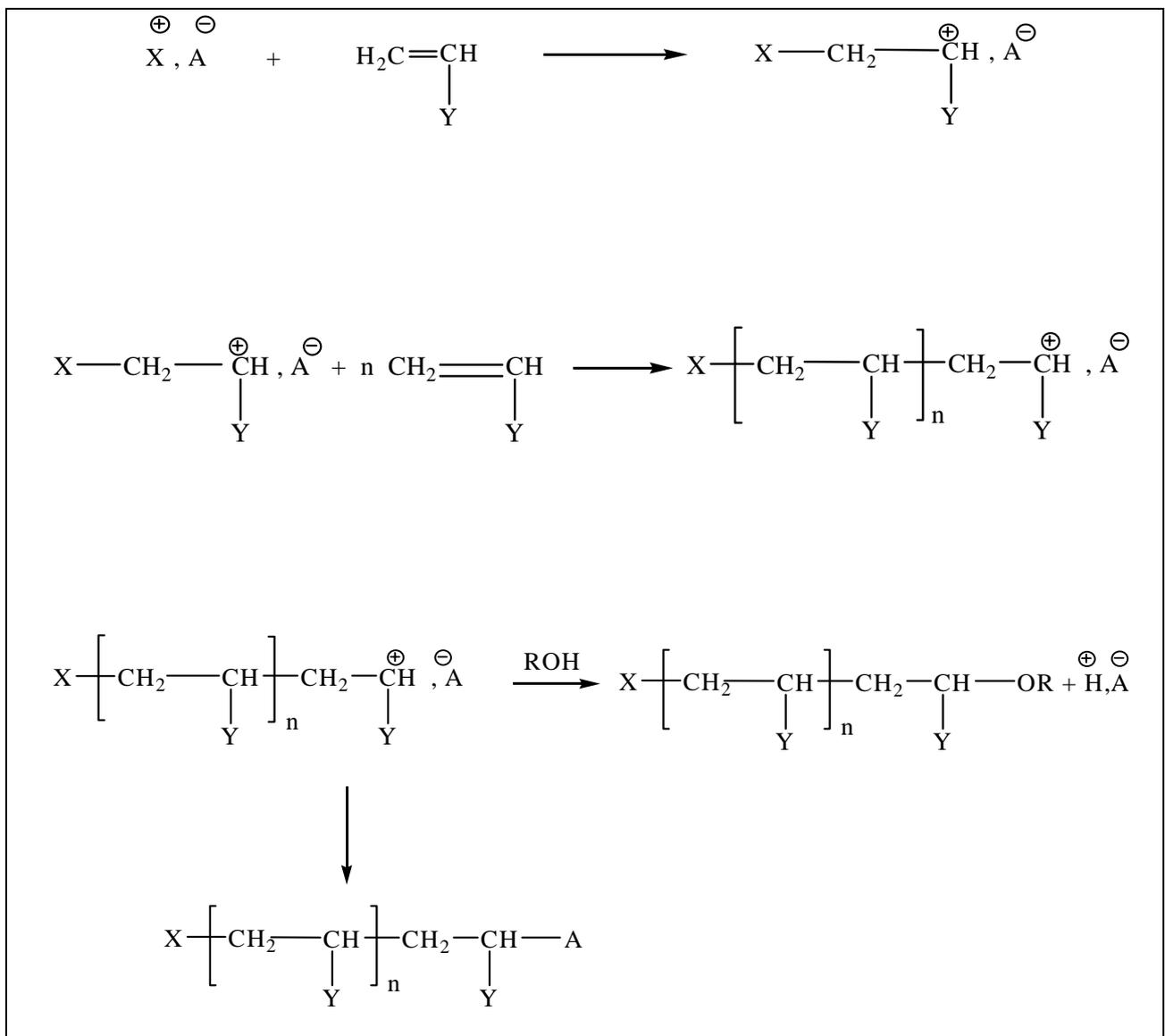


II-1- La polymérisation cationique des monomères vinyliques :

Pour que la polymérisation, par voie cationique, ait lieu, le monomère vinylique doit porter un substituant électrodonneur. La double liaison est alors polarisée de telle sorte que l'attaque par le site cationique soit favorisée.

Parmi les monomères vinyliques qui sont susceptibles de se polymériser par voie cationique, on peut citer : l'Isobutylène, les Diènes, les Ethers Vinyliques , les coumarones, le N-Vinylcarbazole et les Indènes .

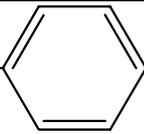
les équations suivantes représentent Le mécanisme de la polymérisation cationique en solution des monomères vinyliques



Chapitre II. L'étude cinétique de la polymérisation de l' α -Méthylstyrène

Dans les réactions, 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.

Tableau (5) : Monomères vinyliques utilisés en polymérisation cationique.

| <i>Monomères</i> | <i>Formule</i> |
|--------------------|--|
| <i>Styrène</i> | $\text{CH}_2=\text{CH}-$  |
| <i>Butadiène</i> | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| <i>Isobutylène</i> | $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |
| <i>Isoprène</i> | $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{HC}=\text{CH}_2 \end{array}$ |

III-Généralités sur les argiles :

III-1-Introduction:

Le terme "argile" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$). [10,11]

Chapitre II. L'étude cinétique de la polymérisation de l' α -Méthylstyrène

Les roches argileuses sont formées par l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînant la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. [12]. Elles portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis) [13]. Elle contient plus de 75 % de montmorillonite; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon (Vienne, France). [14].

En Algérie les gisements de bentonite (Maghnite) les plus importants économiquement se trouvent au Nord-Ouest, du pays, A Maghnia (Hammam Bouhrara) d'où vient le nom de Maghnite. [15].

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, ..., etc). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [16,21].

III-2- Origine des argiles :

Les argiles représentent 82% des roches sédimentaires provenant de la décomposition lente des minéraux primitifs tels que : teldspath, micas, amphiboles, pyroxène et constituant donc l'essentiel du complexe d'altération. [22]

III-3- Familles des argiles:

L'épaisseur et les propriétés physiques des feuillets permettent de distinguer les diverses familles d'argiles caractérisées par des propriétés différentes.

On peut distinguer quatre grandes familles :

a-La kaolinite (1/1, $d=7\text{Å}$) :

De formule de base : $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [23]

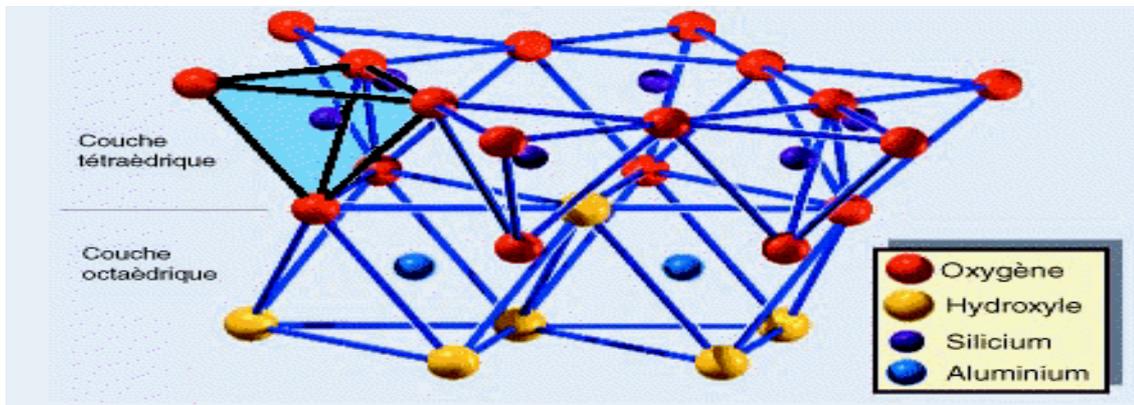


Figure 3 :Modèle structurale de kaolinite

b-Les montmorillonites : (1/1, $d=10\text{Å}$):

Ce sont des phyllosilicates de formule de base : $4\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [24]

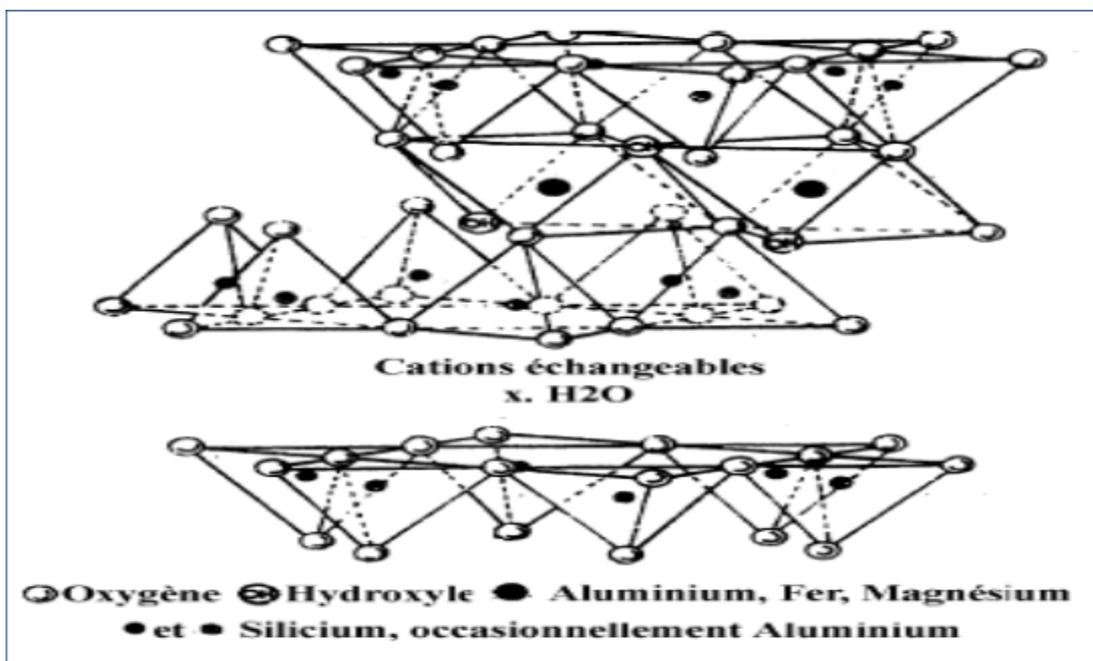


Figure 4 :Structure d'une montmorillonite

c-les illites (2/1, $d=10\text{Å}$):

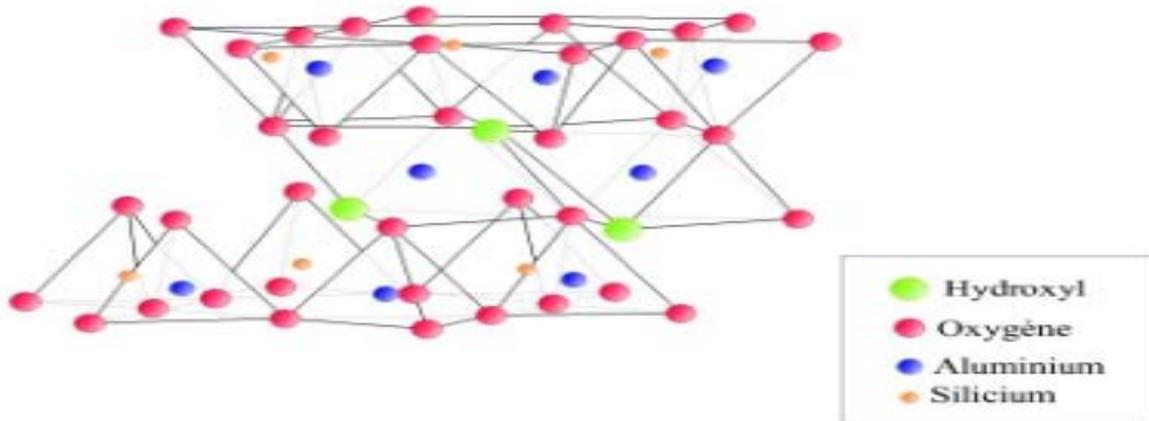


Figure 5 :Modèle structurale l'illite

d-les argiles fibreuses:

Sont caractérisées par une structure fibreuse ou en feuillets rubanés; elles sont souvent magnésiennes.

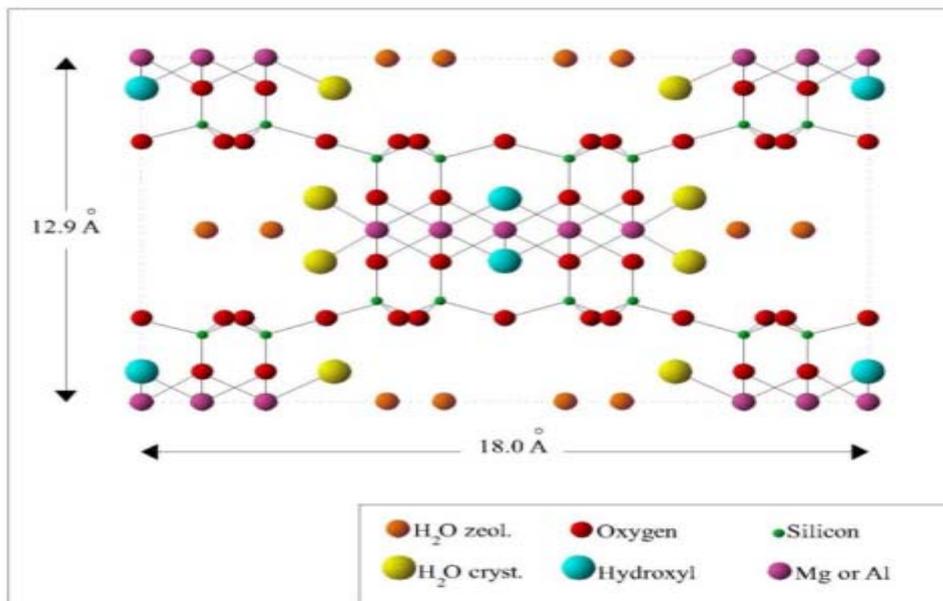


Figure 6 : Argiles fibreuses :Exemple de la palygorskite(Chamley,1989)

III-4-Les propriétés physico – chimiques des argiles :

Les roches argileuses ont les propriétés physiques suivants:

- 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.

III-5-Modification des argiles:

Les argiles dans leur état naturel présentent des propriétés (surfaces spécifiques, capacité d'absorption, d'échange, gonflement.....etc.) Afin d'améliorer ses propriétés, plusieurs méthodes ont été proposées.

III-6-Activation des argiles :

L'activation de la maghnite se fait par un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'absorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (attaque acide).

La Bentonite de Maghnia est activée par :

- *une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) pour donner la Maghnite- H^+ à une concentration de 0,25 M [25].*

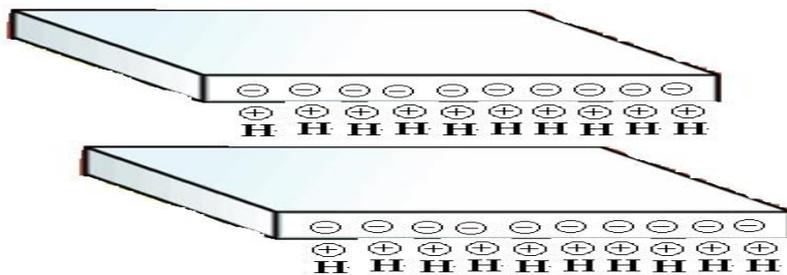


Figure 7: Structure de la Maghnite- H^+

IV- Caractérisations de la Maghnite:

IV-1-Composition Chimique

Les compositions chimiques de la Maghnite prétraitée et de la Maghnite H⁺ (traitée avec H₂SO₄ 0.5M) sont portées dans le tableau 06

Tableau 06 : Composition chimique en oxydes de la Maghnite prétraitée et de la Maghnite H⁺

| | SiO₂ | Al₂O₃ | Fe₂O₃ | MgO | CaO | Na₂O | K₂O | TiO₂ | SO₃ | As | PAF |
|-------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------|------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------|------------|
| Mag Prétraitée | 69.3 | 14.67 | 1.16 | 1.07 | 0.3 | 0.5 | 0.79 | 0.16 | 0.91 | 0.05 | 11 |
| MagH⁺ | 71.7 | 14.03 | 0.71 | 0.8 | 0.28 | 0.21 | 0.77 | 0.15 | 0.34 | 0.01 | 11 |

PAF : La perte au feu

Après que la Maghnite est été activée par l'acide Sulfurique (0.25M) , pour vérifier son appartenance à la famille des argiles montmorillonitiques plusieurs chercheurs étudier son analyse avant et après traitement par plusieurs méthodes comme :

Diffraction des Rayons X (DRX) [26]

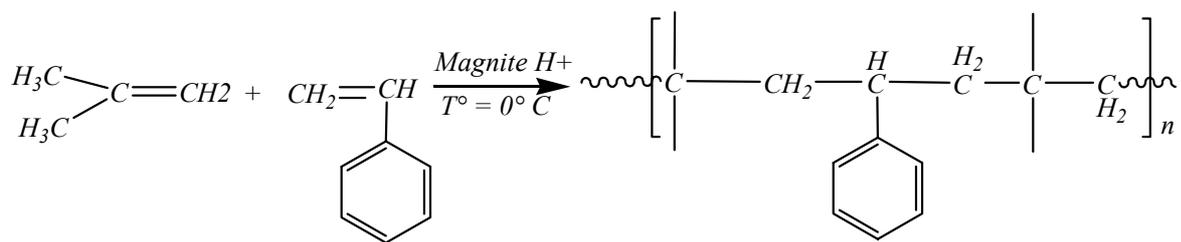
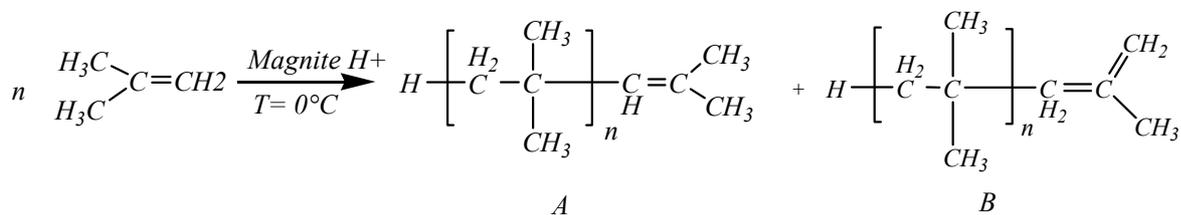
IV-2- La polymérisation des monomères vinyliques par la Maghnite H⁺ :

Au sein du laboratoire de chimie des polymères (LCP) de l'université d'Oran, Belbachir et Col[27]. ont étudié la polymérisation de plusieurs monomères hétérocycliques comme par exemple, le 1,3-dioxolane [28-30], le tétrahydrofurane [31-35], l'épichlorhydrine [36], l'oxyde du propylène et l'oxyde du 1,2-cyclohexène [37-40], l' ϵ -caprolactone [41], les lactides [42] et les glycolides [43-45]et de l'oxétane [46].

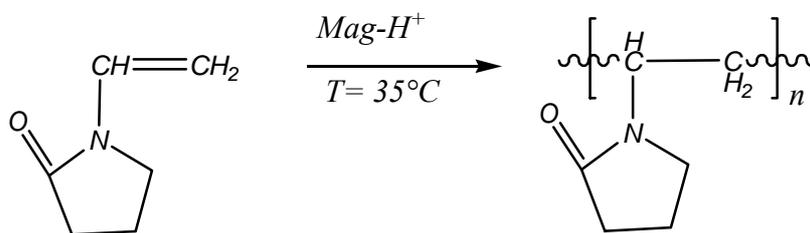
Chapitre II. L'étude cinétique de la polymérisation de l' α -Méthylstyrène

D'autres chercheurs ont étudié la synthèse des monomères [47,48,49], ainsi que la polymérisation des monomères vinyliques comme par exemple :

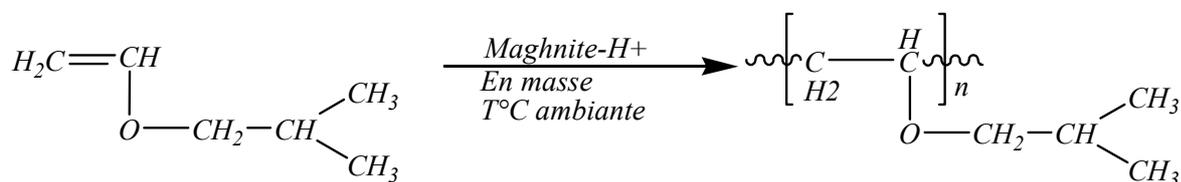
* L'homo polymérisation de l'isobutylène et sa copolymérisation avec le styrène [50,51].



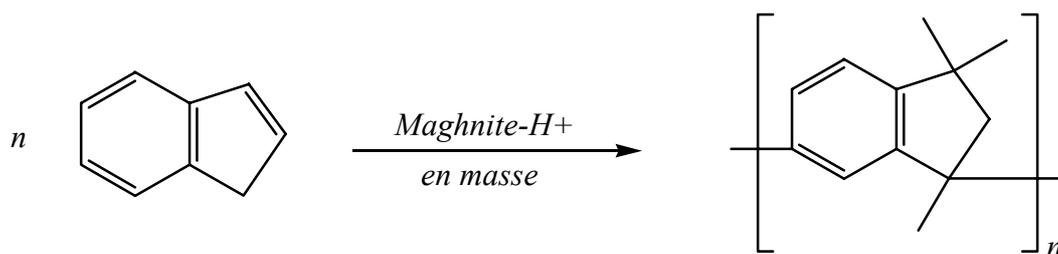
* La polymérisation du N-vinyl-2-pyrrolidone [52].



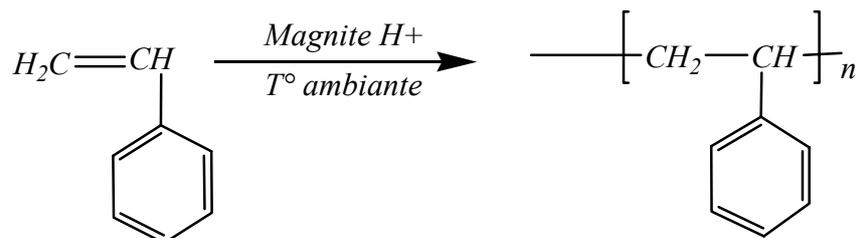
La polymérisation de Isobutylvinyl Ether par la Magnite H⁺ et la Kaolinite de Tamazert. [53]



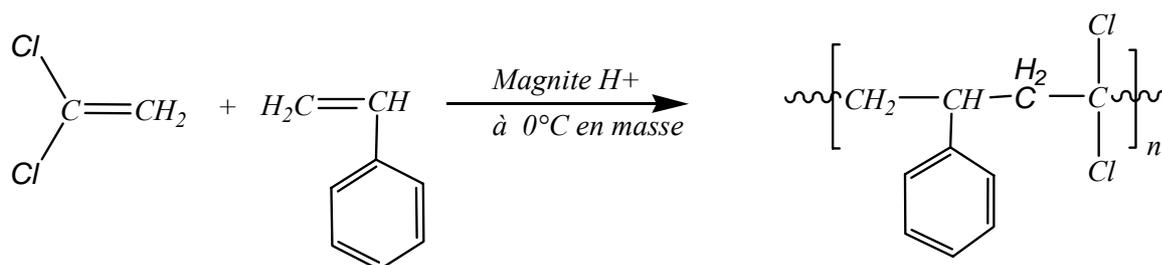
* La polymérisation de l'indène en masse, pour donner le polyindane [54].



* La polymérisation du styrène [55].



* La copolymérisation du styrène avec le VDC [56].



V- Synthèse de poly l' α -méthyl styrène catalysées par la Maghnite-H⁺ :

V-1- Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la polymérisation cationique de l' α -méthyl styrène catalysé par la Maghnite H⁺. et la Maghnite Na⁺, argile de type montmorillonitique.

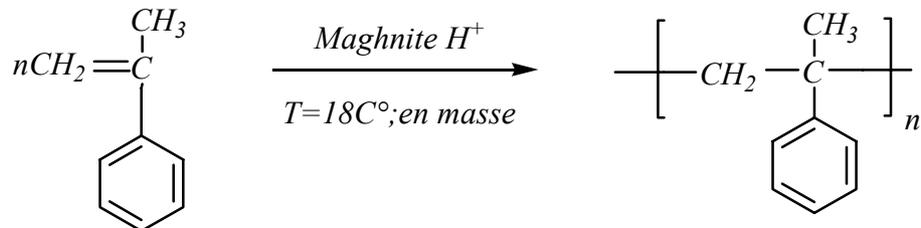
Afin de connaître le type et la structure de la Maghnite, Belbachir et col [1], Haoues et col.[57] l'ont étudié en utilisant différentes techniques d'analyses telles que la résonance magnétique nucléaire du solide (RMN ²⁷Al et ²⁹Si), la diffraction X (XRD), l'analyse microscopique électronique à transition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

- la Maghnite appartient à la famille des argiles montmorillonitiques.
- la Maghnite est de structure lamellaire, formée de silicates et d'aluminosilicates, prouvée par la RMN ^{27}Al , ^{29}Si ,
- la surface spécifique de la Maghnite est de $48.40 \text{ m}^2/\text{g}$.
- la surface spécifique de la Maghnite H^+ est de $196.19 \text{ m}^2/\text{g}$.

V-2- Polymérisation de l' α -méthyl styrène catalysée par la Maghnite- H^+ :

V-2-1 Description des expériences :

Nous avons effectués la polymérisation du α -méthyl styrène catalysé par la Maghnite H^+ activée par l'acide sulfurique (H_2SO_4), selon la réaction :



Dans le but de trouver les conditions opératoires optimales, nous avons effectué une série d'expériences dans lesquelles, nous avons fait varier la proportion du catalyseur par rapport au monomère. [58]

Chapitre II. L'étude cinétique de la polymérisation de l' α -Méthylstyrène

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau 07 :

Tableau 07 : Conditions expérimentales de la polymérisation du α -méthyl styrène en présence de la Maghnite- H^+ (0,23M), à $T=18C^\circ$, en masse et $t=8h$.

| Expérience | Quantité de Monomère (10^2 mol l) | Quantité de catalyseur (%mol l) | Rendment (%) |
|------------|---|------------------------------------|--------------|
| E1 | 1,7 | 1 | 39,5 |
| E2 | 1,7 | 2 | 44,33 |
| E3 | 1,7 | 3 | 52 |
| E4 | 1,7 | 4 | 56,14 |
| E5 | 1,7 | 5 | 60,3 |

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

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

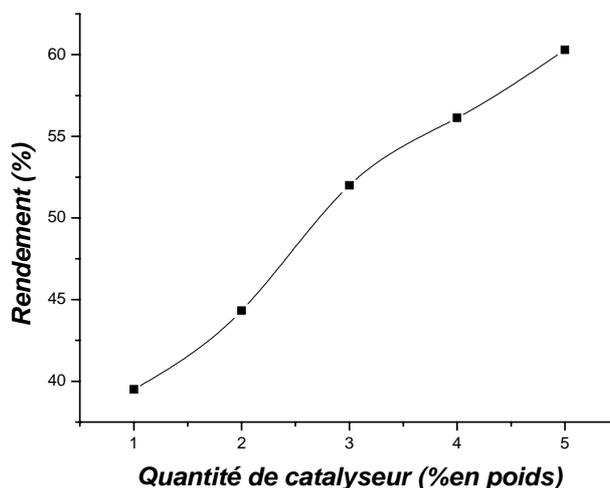


Figure 8 : Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur.

On note que le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de Maghnite $-H^+$, cela est expliqué par l'augmentation du nombre de centres actifs. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Baghdadli [59]

VI- Etude cinétique

VI-1- Analyse viscosimétrique:

les techniques de caractérisation du polymère, nous avons la mesure de la viscosité. Ainsi, nous avons choisies cette méthode pour sa simplicité et elle permet aussi de déterminer la masse molaire moyenne viscosimétrique du polymère.

La masse moléculaire des polymères est obtenue à partir de la loi empirique de Mark et Houwink

$$[\eta] = KM^a$$

Où K et a sont des constantes caractéristiques du polymère, du solvant et de la température ; $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque.

Nous avons mesurés la masse viscosimétrique des polymères obtenus dans le Toluène comme solvant à $T = 25C^\circ$. $a = 0,71$, $K=10,1.10^{-3}$

Les résultats de la viscosité intrinsèque et Les masses molaires viscosimérique obtenues sont résumées dans le tableau récapitulatif 08 et figure 9 et 10.

Tableau 08 : les masses molaires viscosimétriques obtenues lors des différentes expériences déterminées par viscosimétrie

| <i>Expérience</i> | <i>Temps (heure)</i> | <i>[η] (ml /g)</i> | <i>M_v (g/mol)</i> |
|----------------------|----------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| <i>E₅</i> | <i>spontanée</i> | <i>1,00</i> | <i>651</i> |
| <i>E₄</i> | <i>spontanée</i> | <i>1,21</i> | <i>847</i> |
| <i>E₃</i> | <i>8</i> | <i>1,63</i> | <i>1288</i> |
| <i>E₂</i> | <i>8</i> | <i>2,00</i> | <i>1722</i> |
| <i>E₁</i> | <i>8</i> | <i>2,69</i> | <i>2615</i> |

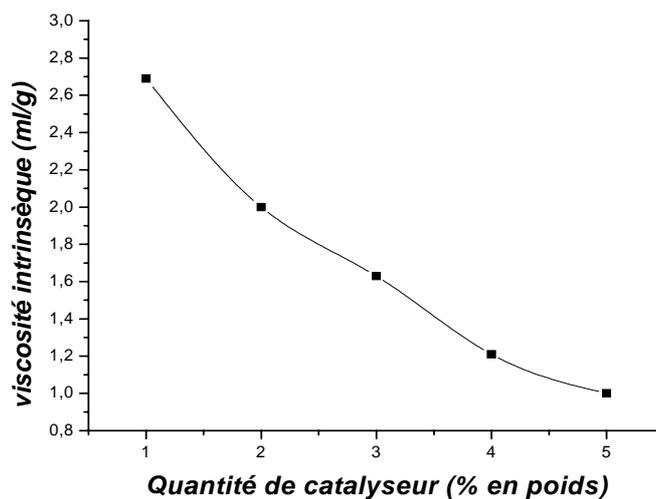


Figure 9 : La variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la quantité du catalyseur

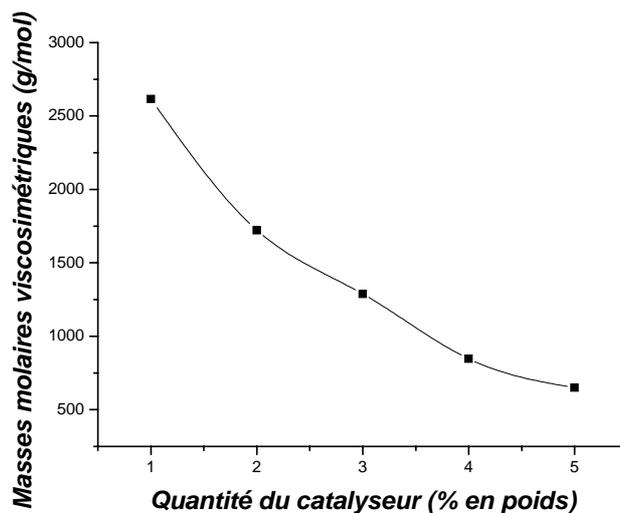


Figure 10 : La variation de la masse molaire viscosimétrique en fonction de la quantité du catalyseur

Selon le tableau 8 et le graphe correspondant, la quantité de la Maghnite $-H^+$ est inversement proportionnelle à la viscosité intrinsèque et la masse molaire viscosimétrique. Cela est expliqué par les réactions de transferts qui sont plus importantes en présence d'une grande quantité de catalyseur.

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

L'étude de la variation du rendement en fonction du temps a été réalisée à température ambiante $18C^{\circ}$, en masse.

Nous avons voulu savoir comment évolue notre système (α -MS + Magh- H^+) en masse, lors de l'expérience E_3 au cours du temps. La polymérisation est effectuée dans des tubes à essai, dans lesquels on met 2g de α -MSt et une quantité nécessaire de Maghnite- H^+ (3%). Les tubes sont maintenus sous agitation mécanique à la température de la sal ($T=18C^{\circ}$). A chaque intervalle de temps, on prélève un tube et on procède rapidement au traitement, on ajoutant un volume de 10ml du solvant (1,4 dioxane) qui est

cinq fois la quantité du monomère, pour ôter la Maghnite par simple filtration, on précipite le filtrat dans le méthanol à froid (le non solvant).

Les résultats des différents prélèvements sont représentés dans le tableau (8)

Tableau 09: Variation du rendement en fonction du temps lors de l'expérience E_3

| <i>Expérience</i> | <i>Temps (h)</i> | <i>Rendement (% En Poids)</i> |
|-------------------|------------------|-------------------------------|
| <i>E3-0</i> | <i>0</i> | <i>0</i> |
| <i>E3-1</i> | <i>1</i> | <i>22,75</i> |
| <i>E3-2</i> | <i>2</i> | <i>32</i> |
| <i>E3-3</i> | <i>4</i> | <i>42,33</i> |
| <i>E3-4</i> | <i>6</i> | <i>46,66</i> |
| <i>E3-5</i> | <i>8</i> | <i>52</i> |

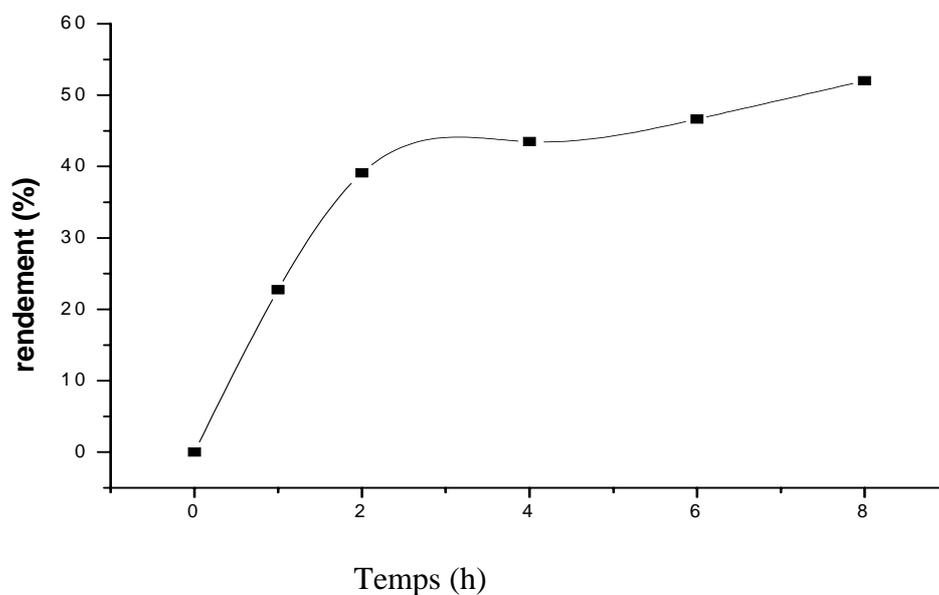


Figure 11 : La variation du rendement en fonction du temps lors de l'expérience E_3

Chapitre II. L'étude cinétique de la polymérisation de l' α -Méthylstyrène

Nous remarquons d'après les résultats obtenus lors de l'expérience E₃, que le rendement est proportionnel au temps, la réaction est tout d'abord très lente (amorçage lent), au bout de deux premières heures puis elle s'accélère brusquement jusqu'à atteindre un rendement de 52% au bout de huit heures et l'évolution du rendement devient presque linéaire entre 4 heures et 8 heures.

VI-3- Effet du solvant sur la polymérisation du α -MS :

On a constaté dans la première partie que avec 5% de Maghnite $-H^+$, les réactions en masse sont spontanées et extrêmement exothermiques, provoquant un dégagement de chaleur et la couleur du polymère est généralement marron. C'est ainsi, qu'on s'est intéressé à l'étude de l'effet du solvant sur la polymérisation cationique du α -MS. Dans les conditions expérimentales reportés dans le Tableau 10.

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

VI-4- Influence du solvant sur le rendement :

On a choisis une série des solvants polaires et apolaires, non protiques, car les solvants protiques tels que les alcools diminuent l'efficacité de la Maghnite- H^+ , à cause du caractère hydrophile de cette dernière.

Les conditions expérimentales sont reportées dans le Tableau 10

Chapitre II. L'étude cinétique de la polymérisation de l' α -Méthylstyrène

Tableau 10: les conditions expérimentales des différents solvants.

| <i>Expériences</i> | <i>Maghnite en %</i> | <i>Solvants</i> | <i>Constante Diélectrique</i> | <i>Moment dipolaire</i> | <i>Rendement (%)</i> |
|--------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------|-------------------------|----------------------|
| S_1 | 5 | 1,4 Dioxane | 2,21 | 1,3 | 45,5 |
| S_2 | 5 | Toluene | 2,38 | 1,5 | 36,15 |
| S_3 | 5 | CH_2Cl_2 | 8,93 | 5,2 | 32,8 |
| S_4 | 5 | 1,2 dichloro Benzene | 9,93 | 7,1 | 15.66 |

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

VI-5- Influence de la température sur le rendement :

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

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

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

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

a- Résultats et discussion :

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

Nos résultats figurent dans le tableau 11

Tableau 11 : Influence de la température sur le rendement.

| | | | |
|-------------------------|----|------|------|
| Temperature (C°) | 0 | 10 | 18 |
| Rendement (%) | 52 | 42,5 | 28,4 |

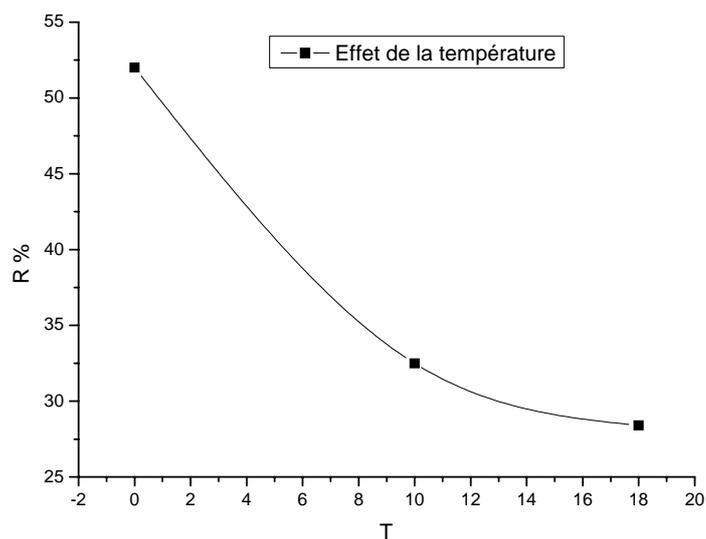


Figure 12: La variation du rendement en fonction de la température.

Conclusion :

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse du polymère poly (α -MS) par catalyse hétérogène est proposée. En effet la Maghnite activée par l'acide sulfurique (0,23M), est utilisé pour la polymérisation du α -MS , avec un pourcentage égal à 5%, où de bon rendement est obtenu (60 ,3%).

L'étude de la polymérisation cationique du α -MS a abouti aux conclusions suivantes :

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

Références bibliographiques:

- [1] M.Belbachir, A. Bensaoula, U S Patent 7094823, USA (2006).
- [2] R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir, *Polymer*, 44, 4097-4100 (2003).
- [3] A. Harrane , R. Meghabar and M. Belbachir. *Int. J. Mol. Sci.*, 3, 790-800 (2002).
- [4] M. I. Ferrahi, and M. Belbachir. *Int. J.Mol. Sci.*, 4, 312-325 (2003).
- [5] A. Yahiaoui, M. Belbachir, and A. Hachmaoui. *Int. J. Mol. Sci.*, 4, 548-561 (2003).
- [6] R.Megherbi, M.Belbahir and R.Meghabar. *J.Applied. Poly.*, 101, 78- 82, (2006)
- [7] F. Reguieg, N. Sahli, M. Belbachir; P.J. Lutz. *Journal of applied polymer science*, 99, 6, 3147-3152 (2006)
- [8] A. Harrane, K. Oussadi, E Belaouedj, R. Meghebar, M. Belbachir, *Journal of Polymer Research*, 12, 5, 367-371(2005)
- [9] A.Hachmaoui, M.Belbachir and A.Yahiyaoui. *Asian j.Chem.*, 17, 2, 755-766 (2005).
- [10]A.Chauvel,G.Monnier, Sur la signification générale de l'analyse granulométrique
- [11]R.E.Grim ;Clay Mc Gram-Hill series in geology,(1953)
- [12] A.Wooley, R.Symes, A.Clark « Encyclopédie des minéraux » (1985).
- [13]. Bentonite, U. Wyoming (USA), Analytical Data Reference,Clay Min, Report N° 7. Am Petro 49, (1950).
- [14] Damour, A.; Salvetat, D. *Ann Chim Phys*, 21, 376. (1847).
- [15] M. Belbachir, A. Bensaoula; U.S. Patent N° 0069446 A₁ (2006).
- [16] A.Bendjama, " Diplôme de Magister", ENP Alger (1981).
- [17]J.Amboise, " Thèse de Doctorat", Université de Lyon (1984).
- [18] R.Swarnacker, B.Brandtand et A.Kydd.Applied. *Catalysis A : Général*.142, 61-71(1996).
- [19] C.Volzone, L.B.Carrido.Applied *Clay Science*.6pp, 143-154(1991).
- [20].A.Chaturreddi, V.C.Argawal, R.P.Singh. *Journal of Scientific and Industrial Research*. 53(2) pp.106-110(1994).
- [21].A.Bessix.Environmental *Technology*.204pp39-41(2001).

[22] Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite

[23] *Tatania Maison*

[24] *JH Viallis Terrisse Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux*

[25] *M Deriber A E Sme ; la bentonite dunod Editor 2(1943)*

[26] *M Deriber A E Sme ; la bentonite ; les argiles colloïdales et leurs emplois E d dunod (1941)*

[27] C. Abdelouahab, H. Ait Amar, T. Z. Obretenov et A. Gaid, Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria. *Analysis*, 16, 292-299, (1988).

[28] *Ouis Nora S FuZessery, Technique de l'ingénieur plastique A3340(1989)*

[29]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachmaoui, « Cationic Polymerisation of 1,2-Epoxypropane by an Acid Exchanged Montmorillonite Clay in the presence of Ethylene Glycol », *Int. J. Mol. Sci.*, 4, 572-585, (2003).

[30]. M. Belbachir, A. Bensaoula ; U.S. Patent N° 0069446 A₁ (2003).

[31]. R. Megherbi, *Mémoire de Magister, Université d'Oran, (1999)*

[32]. R. Megherbi, M. Belbachir, *IUPAC-40th Int. Symp. Macromol, World Polymer Congress, p.2218, Paris, (2004).*

[33]. H. Belbekiri, *Mémoire de Magister, Université d'Oran, (2005).*

[34]. A. Hachmaoui, M. Belbachir, A. Yahiaoui, *Asian J. Chem.* 17(2), 755-766, (2005).

[35]. S. Seghier. *Thèse de Magister, Université d'Oran (En cours)*

[36]. A. Driouch, *Mémoire de Magister, Université d'Oran, (1999).*

[37]. M.I. Ferrahi, M. Belbachir, *Int. J. Mol. Sci.* 4, 312-325, (2003).

[38]. M.I. Ferrahi, M. Belbachir, *Molecules.* 9, 968-977, (2004).

[39]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachmaoui, *Int. J. Mol. Sci.* 4, 548-561, (2003).

[40]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachmaoui, *Int. J. Mol. Sci.* 4, 572-585, (2003).

[41]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachmaoui, J.C. Soutif, L. Fontaine, *IUPAC-40th Int. Symp. Macromol, World Polymer Congress, p.4111, Paris, (2004).*

[42]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, J.C. Soutif, L. Fontaine, *Materials Letters, (2005).*

[43]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, *Designed Monomers and Polymers*, 8 (1), 11-24 (14), (2005).

[44].A. M. Belaouedj, *Mémoire de Magister, Université d'Oran, (2004).*

[45].A. M. Belaouedj, A.Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, *IUPAC-40th Int. Symp. Macromol, World Polymer Congress, p.1429, Paris,(2004).*

[46].A. Harrane, K. Oussadi, A.Belaouedj, R. Meghabar, M. Belbachir, “ cationic ring openning polymerization of glycolide catalysed by a montmorillonite clay”, *Journal of Polymer Reasearch. (2005), Vol. 12,5, pp 361-365.*

[47].A. Oueld Sedek, *Mémoire de Magister, Université d'Oran, (2000).*

[48].A. Naar, *Mémoire de Magister, Université d'Oran, (2004).*

[49].M. Bradai, *Mémoire de Magister, Université d'Oran,(1999).*

[50].M.I. Ferrahi, M. Belbachir, *J. Polym. Res. 00, 1 - 5, (2004).*

[51].M.I. Ferrahi, A. Ait Amer M. Belbachir, *Asian Journal of Chemistry. Vol.17,(2005).*

[52].A. Harrane, *Mémoire de Magister, Université d'Oran,(2000).*

[53].A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, *Int. J. Mol. Sci. 3, 790-800, (2002).*

[54].R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir, *44, 4097-4100, (2003).*

[55]. M. Chaibi, *Mémoire de Magister, Université d'Oran, (2004).*

[56]. M.C. Baghdadli, *Mémoire de Magister, Université d'Oran,(2001).*

[57].M. Haoues, A.Harrane, M.Belbachir, F.Taulelle. *Journal of polymer science: Part (2008).*

[58].M. Chaibi, *Mémoire de Magister, Université d'Oran, (2004)*

[59].M.C. Baghdadli, *Mémoire de Magister, Université d'Oran,(2001).*

I-Introduction :

Plusieurs travaux ont été effectués au Laboratoire de Chimie des Polymères concernant l'introduction de la Maghnite- H^+ dans l'amorçage des réactions de polymérisation. Mohammed. Belbachir et al ont effectué la polymérisation de plusieurs monomères cycliques et vinyliques en utilisant la Maghnite- H^+ comme catalyseur: [1-26].

D'après Les différents travaux effectués au laboratoire de Chimie des Polymères montrent que la Maghnite- H^+ possède des capacités catalytiques remarquables vis-à-vis aux réactions de polymérisation cationique.

I-1- Caractérisation des produits obtenus par la Maghnite - H^+ :

Le produit obtenu est dissout dans le CH_2Cl_2 dichlorométhane comme solvant pour ôter la Maghnite, puis précipité dans le méthanol à froid. Après filtration et séchage, il est caractérisé par les méthodes suivantes:

I-1-1 Identification structurale:• Analyse par IR :

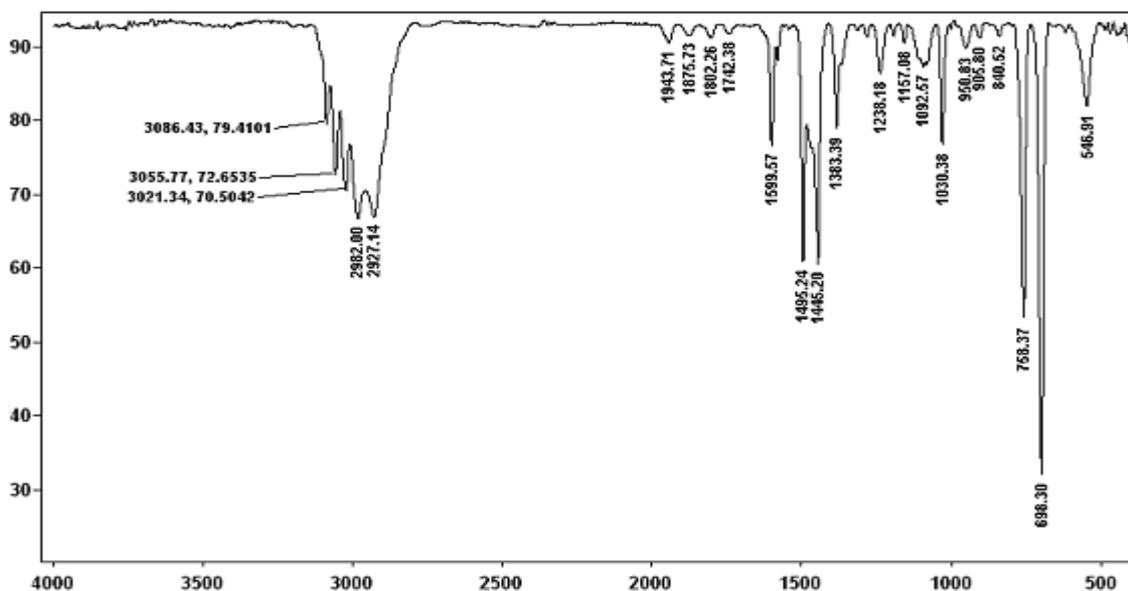


Figure 13: Spectre Infrarouge du poly- α -MéthylStyrène

Nous citons les bandes et leurs fréquences du poly α -MS dans le tableau 11

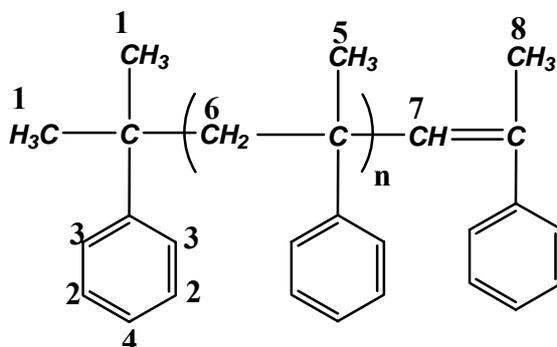
Tableau 11: les principaux bandes caractéristiques de poly α -MS.

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

• **RMN ^1H :**

On a choisi l'échantillon E_3 pour la caractérisation Par la RMN ^1H : (300MHZ) où il a été dissous dans le chloroforme deutéré CDCl_3 . Les différents protons observés et leurs déplacements chimiques sont portés dans le tableau 12.

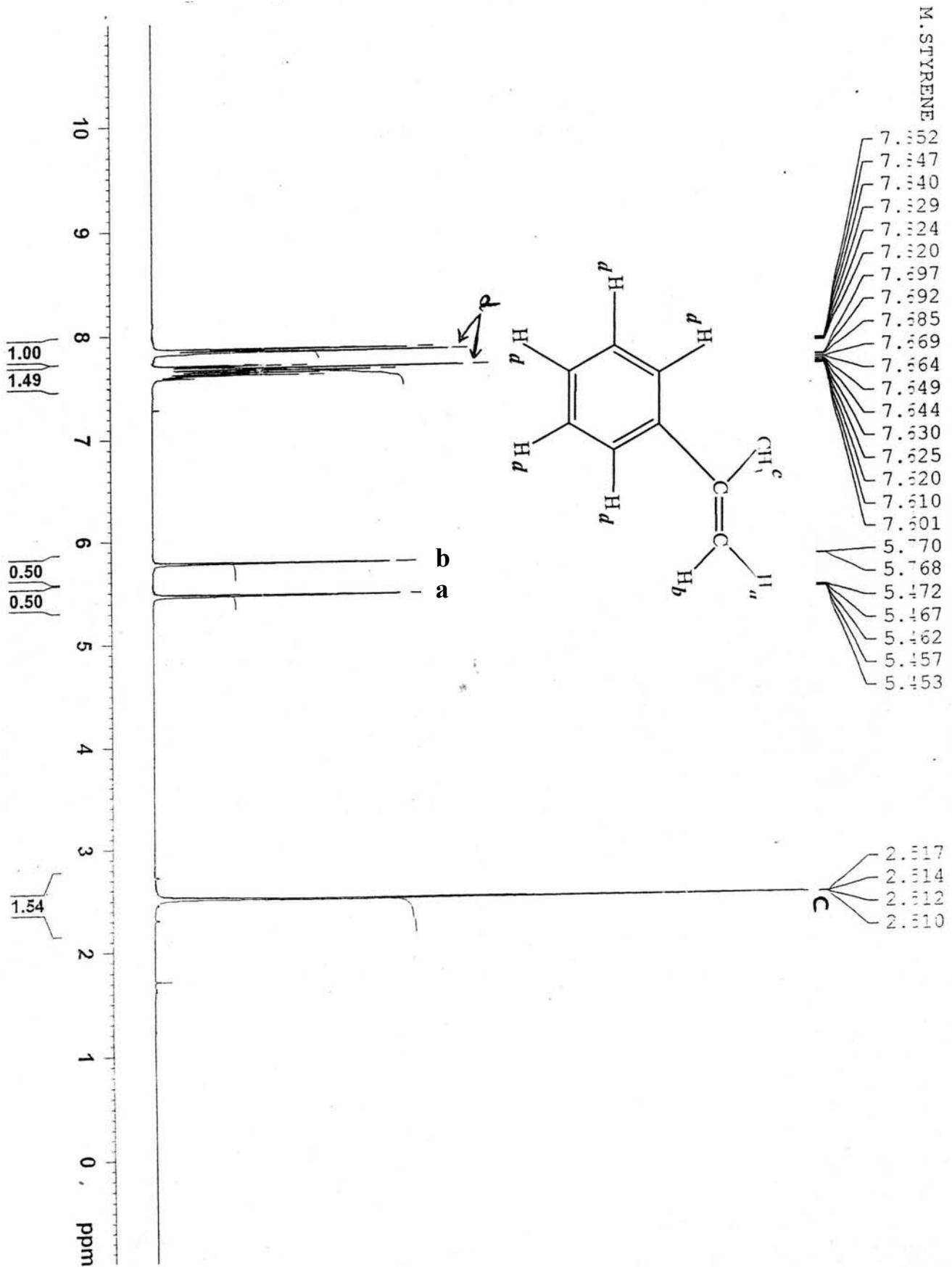
Tableau 12: Déplacements chimiques des différents protons présents dans le poly α -méthyl styrène (CDCl_3).



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

L'analyse RMN 1H indique la présence des principaux protons correspondant au poly α -méthyl styrène. Nous observons un singulet situé à environ 1,1ppm qui correspond, probablement, au méthyle de bout de chaîne. Les autres protons sont confondus avec les protons de la chaîne polymère. De plus le spectre RMN 1H , nous a permis de calculer la masse molaire du polymère par comparaison de l'intégration des protons du noyau aromatique I_a situés entre 6,72 et 7,193 ppm à celle des protons du méthyle I_m de bout de chaîne. On trouve alors une masse moyenne d'environ 2480 ($I_a/I_m=20$).

Figure 14 : Spectre RMN¹H du α -méthylstyrène dans le CDCl₃.



Le spectre d'analyse RMN¹H de notre produit (Figure 14) est identique à celui du spectre du polystyrène étudié par M^r M.C. Baghdadli [27]. L'analyse RMN¹H confirme la disparition des protons de la liaison situer entre 5 à 6ppm de la chaîne polymère.

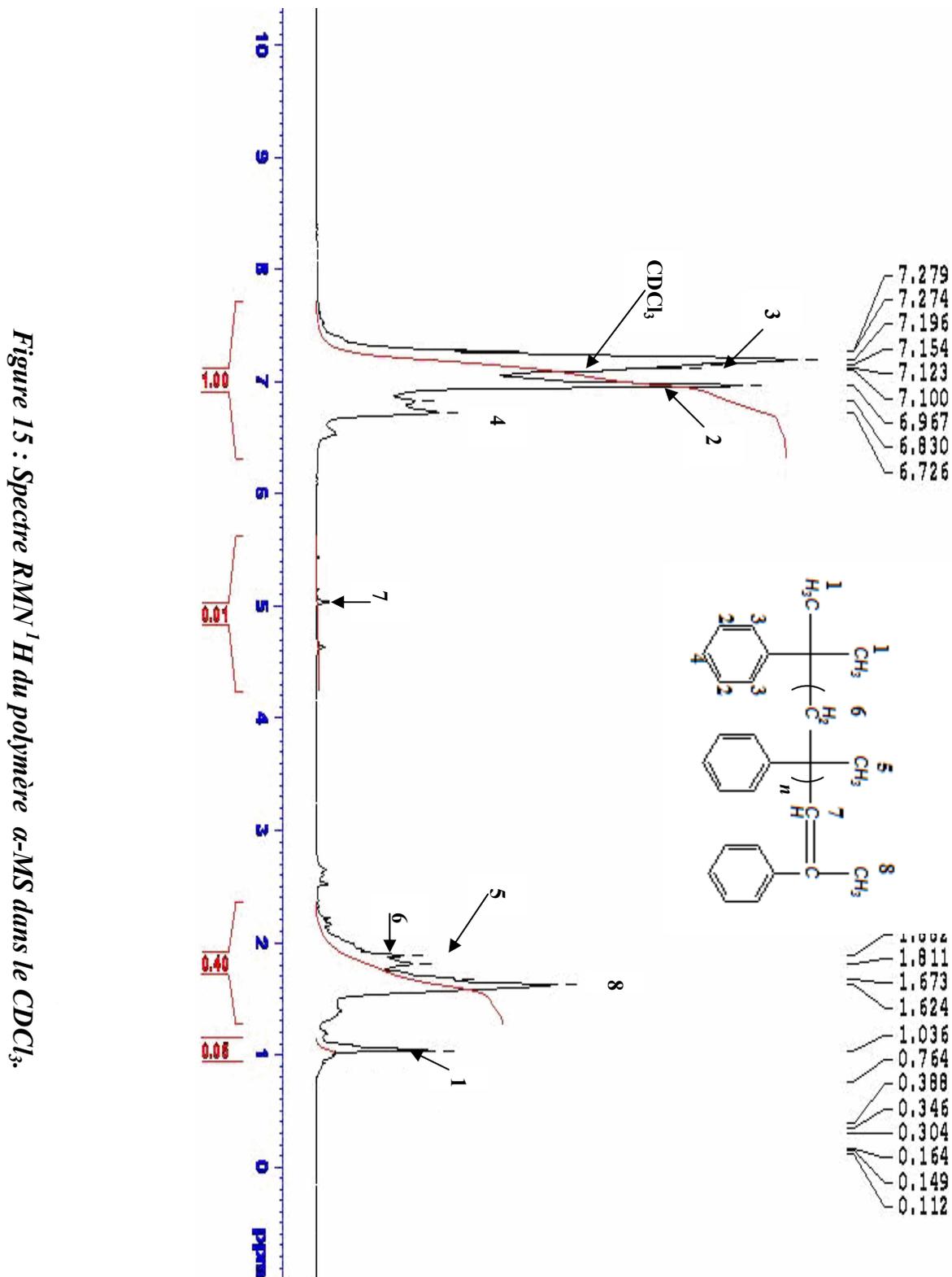
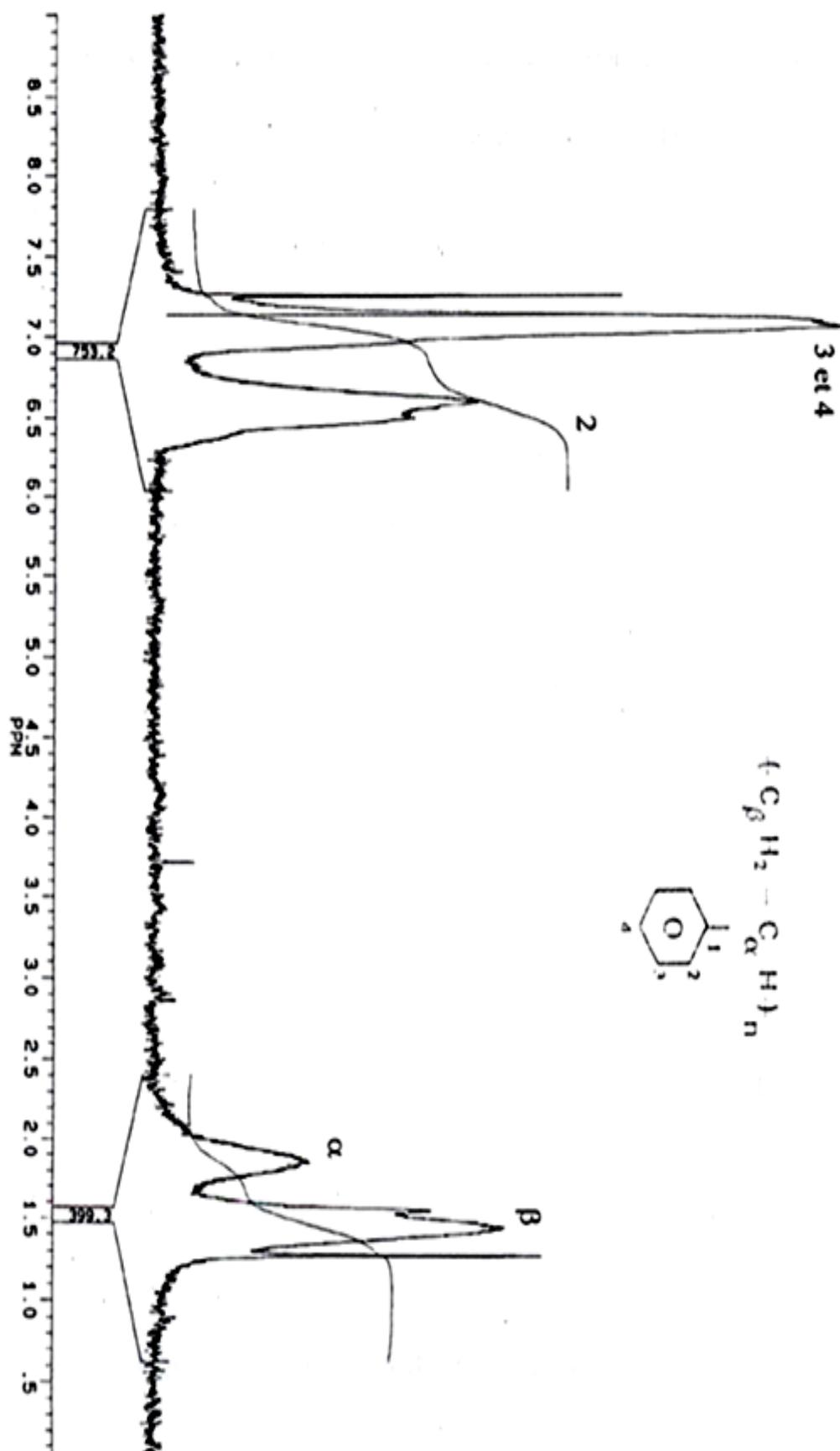


Figure 15 : Spectre RMN¹H du polymère α -MS dans le CDCl₃.

Figure 16: Spectre RMN¹H du polystyrène dans le CDCl₃. [27]

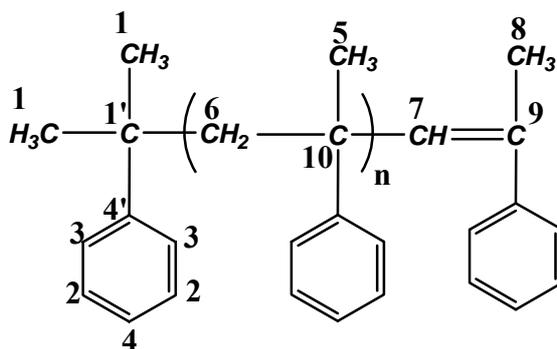


• RMN ^{13}C :

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

Les différents carbones observés et leurs déplacements chimiques sont portés dans le tableau 13.

Tableau 13 : Déplacements chimiques des différents carbones présents dans le poly α -méthyl styrène (CDCl_3).



| δ (ppm) | Attribution |
|-----------------|--|
| 23,86 | $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}-$ ϕ |
| 28,15 | CH_3 $-\text{C}-\text{CH}_3$ ϕ |
| 61,08 | CH_3 $-\text{C}-\text{C}-$ ϕ H_2 |
| 38,44 | CH_2- |
| 34,17 | $\text{C} (10)$ |
| 43,07 | $\text{C} (1')$ |
| 123,09 – 128,08 | $\text{CH}-$ (phenyl) |
| 150,08 | $\text{C} (4')$ |

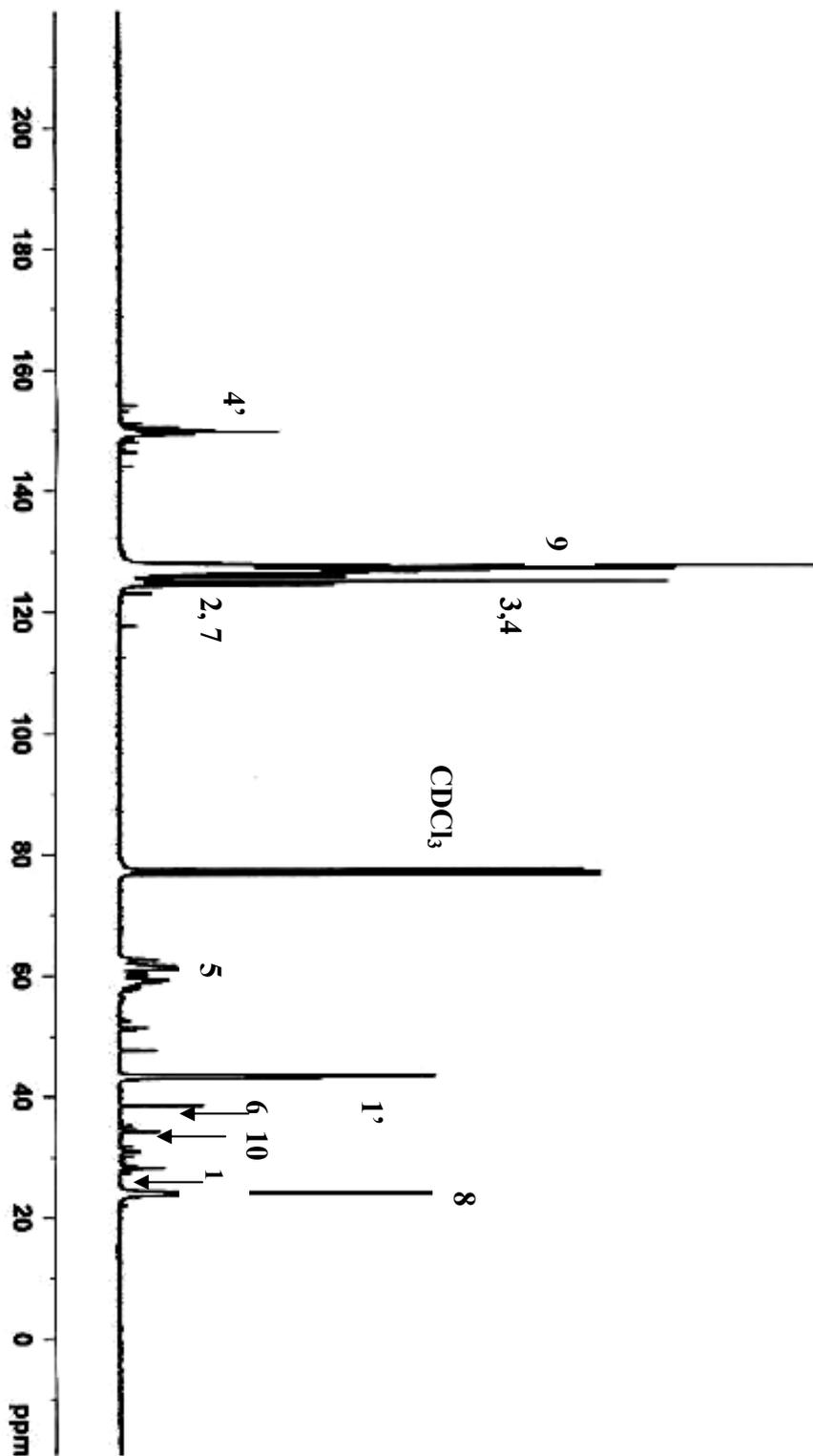


Figure 17: Spectre RMN ^{13}C du polymère α -MS dans le $CDCl_3$.

2-

- Analyse par GPC du poly α -MS catalysé par la Maghnite H⁺

Le tableau 14 regroupe la masse molaire moyenne Mn, Mw et Mv ainsi l'indice de polydispersité de Poly α -méthylstyrène des réactions catalysée par la Maghnite H⁺. de expérience E₅.

Tableau 14: la masse molaire moyenne obtenue par GPC.

| Quantité de la Magh H ⁺ | Mn (g/mol) | M _w (g/mol) | M _v (g/mol) | I = Mn/ M _w |
|-------------------------------------|------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 5% H ⁺ (E ₅) | 639 | 1086 | 989 | 1.69 |

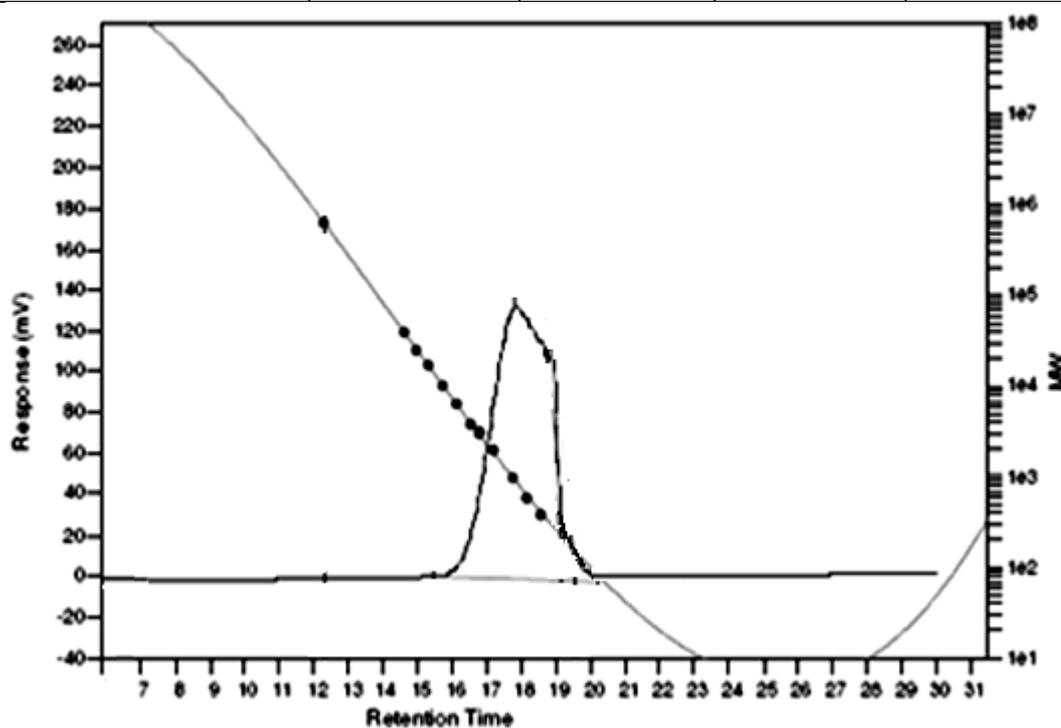


Figure 18: Chromatogramme GPC du poly α -MS. (E₅)

- **Analyse UV :**

La figure 19 présente le spectre d'absorption UV du poly α -méthylstyrène produit de la réaction de la polymérisation en masse du α -méthylstyrène par la Maghnite H^+ . La comparaison entre le spectre UV du polystyrène et du poly α -méthylstyrène permet de déduire que d'absorption du groupement phényle dans les deux cas est presque identique.

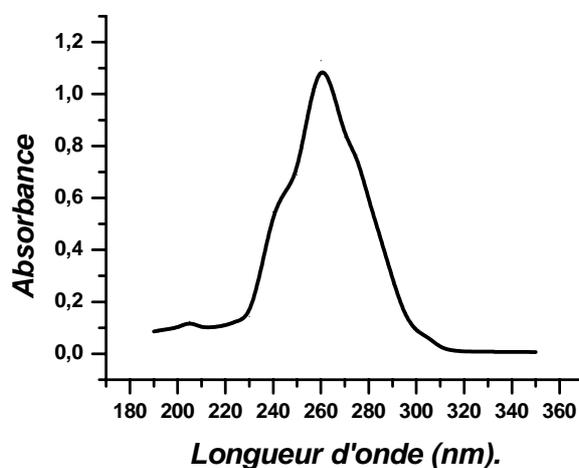


Figure 19: Le spectre d'absorption UV du Polystyrène $\lambda_{max} = 262$ nm.

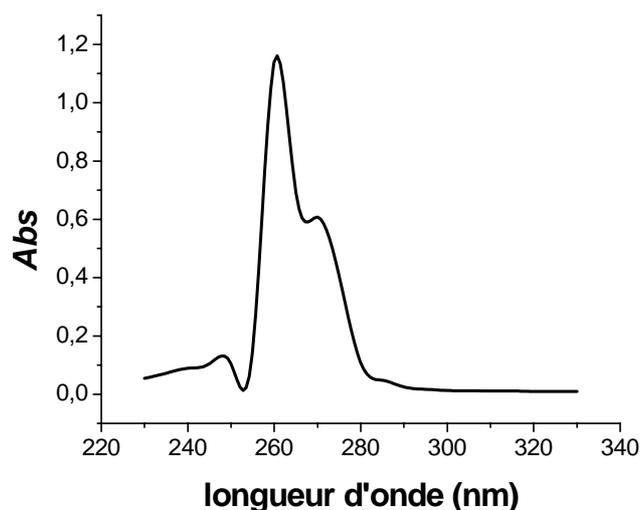
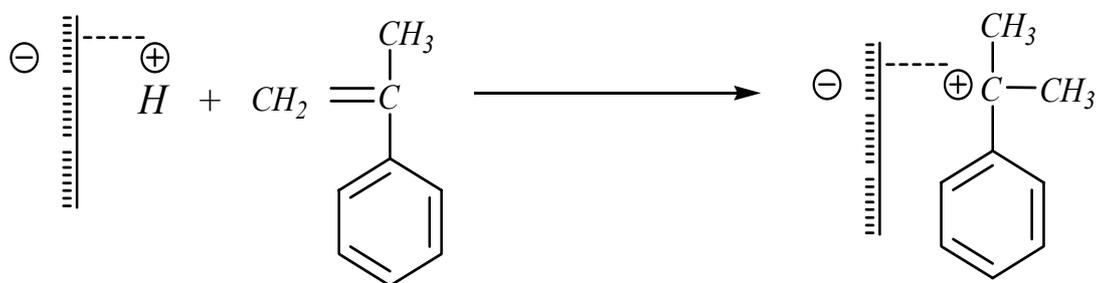


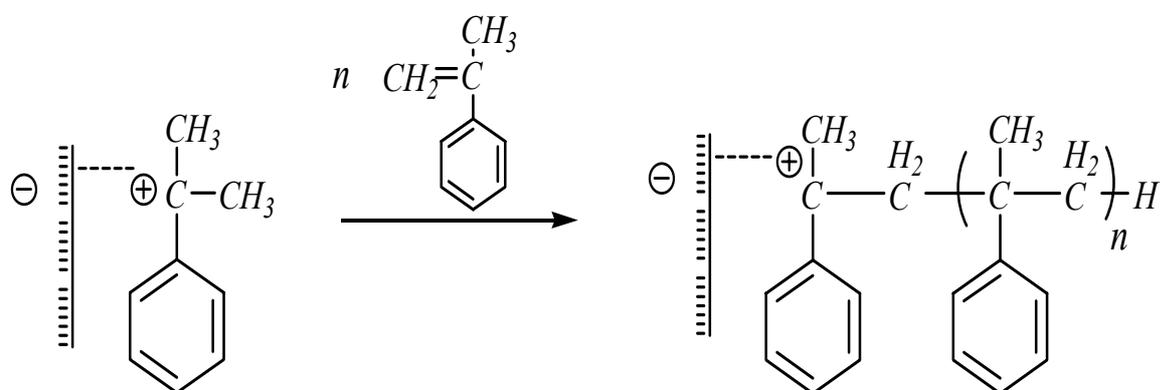
Figure 20: Le spectre d'absorption en UV du Poly α -méthylstyrène $\lambda_{max} = 260$ nm dans le CCl_4 à T_{amb}

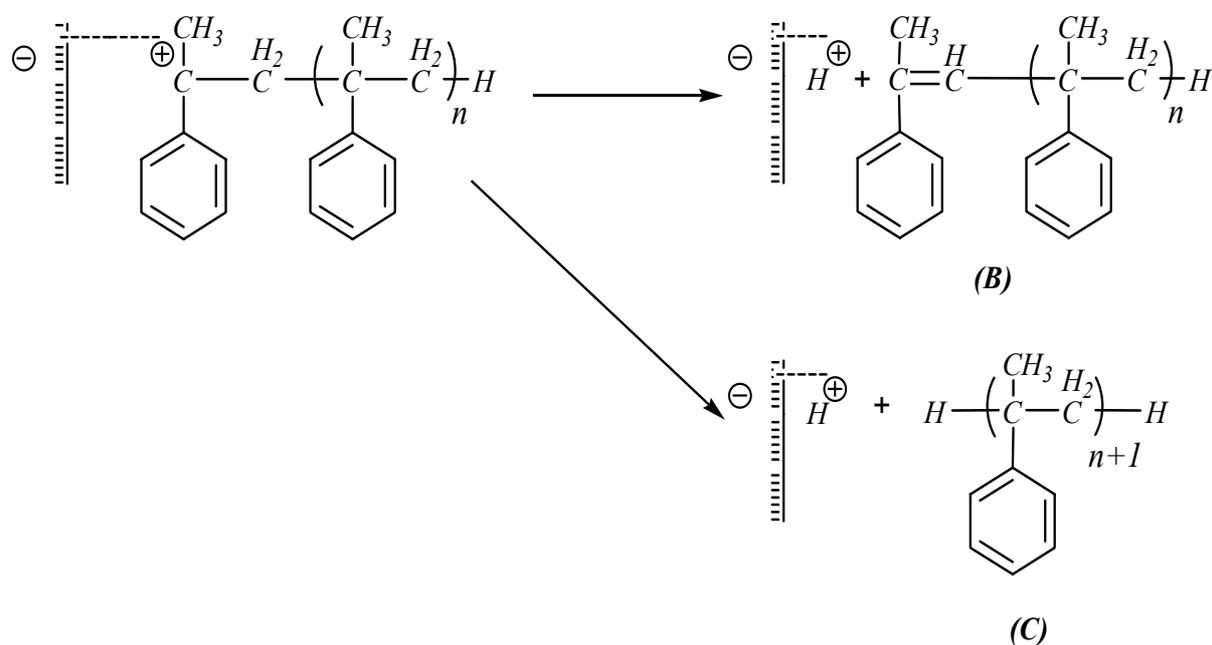
II -Mécanisme probable de la réaction :**II-1- Amorçage :**

La structure du polymère obtenu, ainsi que la nature de la Maghnite H^+ qui est en fait une montmorillonite échangée cationiquement par des protons H^+ , nous a permis de proposer le mécanisme de la polymérisation du α -méthylstyrène. Cependant les feuillets d'argiles ainsi que les protons intercalés entre ces derniers forment le système amorceur. L'étape d'initiation se fait alors par protonation du monomère.

**II-2-Propagation :**

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



II-3-Transfert de chaîne et terminaison :

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

L'existence des signaux entre 4,5 et 6,5 ppm, dans le spectre RMN ^1H confirme la présence de la double liaison de bout de chaîne (composé B), alors que vers 1,1 ppm, il existe un signal correspondant au méthyle de bout de chaîne (composé C).

Conclusion :

La polymérisation du α -MS a été réalisée en utilisant la Maghnite $-H^+$ comme catalyseur. Le poly (α -MS) a été caractérisé par différentes méthodes d'analyses tels que : L' IR, RMN¹H, RMN¹³C, GPC, UV, et analyses viscosimétriques.

L'étude de la polymérisation cationique du α -MS a abouti aux conclusions suivantes :

- Le spectre RMN¹H, RMN¹³C ainsi l'analyse par GPC nous a permis de proposer un mécanisme qui confirme la structure du polymère.
- L'analyse UV montre que le poly α -méthylstyrène possède une longueur d'onde maximale vers $\lambda_{\max} = 260$ nm.

Références bibliographiques:

- [1]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, *Int. J. Mol. Sci.* 3, 790-800, (2002).
- [2]. R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir, 44, 4097-4100, (2003).
- [3]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachmaoui, *Int. J. Mol. Sci.* 4, 572-585, (2003).
- [4]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, A.Hachmaoui, *Int. J. Mol. Sci.* 4, 548-561, (2003).
- [5]. N. Ouis, N. Benharrats, M. Belbachir. *C. R. Chimie ; Vol 7*, 955–962 (2004).
- [6] M.I. Ferrahi, M. Belbachir, *Molecules.* 9, 968-977, (2004).
- [7]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, Vol 8 N° 1, p 11-24, (2005).
- [8]. A. Harrane, K. Oussadi, A.Belaouedj, R. Meghabar, M. Belbachir, *Journal of Polymer Reasearch*, Vol. 12,5, pp 361-365. (2005).
- [9]. A. Harrane, K. Oussadi, A.Belaouedj, R. Meghabar, M. Belbachir, *Journal of Polymer Reasearch*, Vol. 12,5, pp 367-371. (2005).
- [10]. A.Hachmaoui, M. Belbachir, *Mendeleev Communications*; 15 (3),124-125. (2005).
- [11]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, J.C.Soutif, L. Fontaine, *Materials Letters*, Vol 59,767-795, (2005).
- [12]. M.I. Ferrahi, M. Belbachir, *Journal of Polymer Research* Vol 12: 167–171(2005).
- [13]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, *Mendeleev Communications*; 6, 242-244. (2005).
- [14]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, Vol. 9, No. 2, pp. 181–191 (2006).
- [15]. A.Hachmaoui, A. Yahiaoui, M. Belbachir *J. Appl. Polym. Sci*, Vol 102, 3741-3750, (2006).
- [16]. M.I. Ferrahi, M. Belbachir, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 102, 1240–1243 (2006).
- [17]. M.I. Ferrahi, A. Aït Amer, M. Belbachir, A. Benyoucef and E. Morallón *Global Journal of Molecular Sciences* 1 (1): 15-21, (2006).
- [18]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, *Journal of Reactive & Functional polymers* 66 1696-1702 (2006)
- [19]. R. Megherbi, M.Belbachir, R. Meghabar, *J. Appl. Polym. Sci*, Vol. 101, 78–82 (2006).
- [20]. A. Yahiaoui, M. Belbachir *J. Appl. Polym. Sci*, Vol 100, 1681-1687, (2006).

-
- [21]. F. Reguieg, N. Sahli, M. Belbachir, P.J. Lutz J. Appl. Polym. Sci, Vol. 99, 3147-3152 (2006).
- [22]. A. Harrane, N. Naar, M.Belbachir, Materials Letters, 61, 3555–3558, (2007).
- [23]. A. Harrane, M.Belbachir,, Macromol. Symp. 247, 379–384, (2007).
- [24]. A.Hachmaoui, A. Yahiaoui, M. Belbachir J. Appl. Polym. Sci, Vol 110, 3195-3202. (2008).
- [25]. M Marref; R. Meghabar, M.Belbachir, Annales de chimie ,vol.35, n2, pp.73-79, (2010).
- [26]. K. Benkenfoud, A. Harrane, M. Belbachir; Ring Opening Polymerization of Tetrahydrofuran, Chinese Journal of Polymer Science, (2012).
- [27] .M.C. Baghdadli, Mémoire de Magister, Université d’Oran,(2001)

Conclusion générale :

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

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

Les résultats nous ont permis d'observer que :

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

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

L'analyse UV du poly (α -méthylstyrène), montre une longueur d'onde maximale vers $\lambda_{max}=260nm$,

Selon les résultats trouvés par analyse IR et RMN nous avons proposé un mécanisme pour l'homopolymérisation du α -MSt,

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 :

1- Préparation du catalyseur :

Le catalyseur utilisé est la Maghnite, appelée aussi la terre décolorante Activée (TDA). L'activation acide de la terre décolorante se fait comme suit :

•A une masse de 30g de Maghnite et à température ambiante au quel 100ml d'une solution de H_2SO_4 (0,23M) de Maghnite, une quantité de 120ml d'eau distillée sera ajoutée.

- Le mélange (Maghnite + eau distillée) est laissé en suspension sous agitation sera ajoutée après trente minutes. l'agitation est maintenue durant quarante-huit heures.*
- Après filtration, la Maghnite activée est séchée dans l'étuve durant vingt quatre heures à une température de $105C^\circ$.*
- Enfin, l'étape de broyage pendant vingt minutes et le stockage à l'abri de l'air et de l'humidité.*

2-Purification des monomères et solvants :

-le α – méthyl styrène :

Le styrène commercial est pur à 99%, il est séché par le $MgSO_4$ avant chaque utilisation.

-Le méthanol :

Dans un ballon de deux litres et portant un réfrigérant à reflux sur lequel on adapte un tube à $CaCl_2$. On met 5 g de Magnésium puis on ajoute 0,5 g d'iode et 75 ml de Méthanol. On chauffe alors, jusqu'à ce que la couleur d'iode disparaisse. On additionne alors du méthanol réactionnel au reflux et ensuite on distille directement, l'alcool est récupéré et conservé dans un récipient sec.

-Le chlorure de méthylène :

Ce solvant est chauffé sous reflux, en présence d'oléum sulfurique pendant 8 heures afin d'éliminer les composés insaturés, Après refroidissement, décantation et séparation, le dichlorométhane est neutralisé par une solution d'hydrogène-carbonate de sodium HCO_3Na , puis lavé à l'eau distillée jusqu'au pH neutre, Il est ensuite mis successivement sur CaCl_2 , puis sur CaH_2 sur lequel il est distillé

3-Méthodes de synthèse :

3-1- Synthèse du polymère (α -MS) :

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

On ajoute 1,7 g de α MS à un ballon qui contient (3%) de Maghnite- H^+ bien séché, le ballon est plongé dans un bain de glace (thermostat) à 0C° . le système est mis sous agitation magnétique lorsque le mélange devient visqueux

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

Afin de séparer la Maghnite du polymère, on ajoute 10 ml de solvant , après filtration, on le précipite dans le méthanol à froid (non solvant). la Maghnite se régénère par simple filtration.

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

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

$$\mathbf{R (\%) = (m_0/m_1).100}$$

m_0 : poids initial du monomère.

m_1 : poids final du polymère.

3- Techniques de caractérisation :

Pour la caractérisation des copolymères obtenus, différentes techniques ont été utilisées telles que la RMN du proton, la RMN du carbone 13, L'infrarouge,, la GPC et la viscosimétrie.

*** RMN du proton et du carbone 13 :**

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

*** Infrarouge (IR) :**

L'appareil est spectromètre de type FTIR jasco- 430 au laboratoire de chimie organique, université d'Alicante (Espagne).

*** Viscosimétrie :**

Les mesures ont été faites dans un viscosimètre à capillaire, le VISCOLGIC TII, les enceintes viscosimétriques comprennent le capillaire de type Ubbelohde à dilution, protégé par une jaquette extérieure de thermostation. Le VISCOLOGIC TII est piloté par un micro- ordinateur, il prend automatiquement en charge toutes les opérations de dilution. Le programme peut ainsi réaliser et extrapoler une mesure de la viscosité intrinsèque sans d'autres interventions que la saisie des paramètres initiaux de l'expérience.

*** Analyse viscosimétrique :**

Parmi les techniques de caractérisation du polymère, nous avons la mesure de la viscosité. Ainsi, nous sommes intéressés d'utiliser cette méthode d'une part, pour sa simplicité et d'autre part, elle permet de déterminer la masse molaire moyenne viscosimétrique du polymère. La masse moléculaire viscosimétrique de Mark et Houwink.

$$[\eta] = K M^a$$

$[\eta]$: la viscosité intrinsèque.

K et a : sont des constantes caractéristiques du polymère, du solvant et de la température.

Puisque les solvants suivants : le N-méthylpyrrolidone , le tétraméthylène sulfoxides, et le hexaméthylephosphoramide ne sont pas disponibles, on s'est intéressé seulement à la viscosité intrinsèque.

Nous avons mesurés les viscosités intrinsèques des polymères obtenus dans le THF comme solvant à $T = 25C^\circ$.

- UV (spectroscopie Ultra Violet) :

L'analyse par spectrométrie UV permet de détecter les doubles liaisons(C=C et C=O) présentent dans le polymère. Les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre de type SPECTRONIC GENESYS 5, au laboratoire de chimie des polymères à l'université d'Oran.

-Chromatographie à exclusion stérique (GPC):

Les mesures des masses molaires et d'indices de polymères ont été effectuées par GPC sur un appareillage Spectra-physics à détection par réfractométrie différentielle RI SP 8430.

Un jeu de colonnes Ultrastyrigel de porosités différentes 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 Å. permet une séparation des chaînes macromoléculaires sur une large gamme de masses molaires. Le solvant utilisé est le THF et les valeurs des masses molaires sont calculées sur la base d'un étalonnage établi à partir de standards de polystyrène.

L'installation utilisée est celle du laboratoire de chimie Macromoléculaire ENSC-Montpellier-France.

Liste des figures

| | |
|---|-----------|
| Figure 1 :polymérisation de styrène..... | 07 |
| Figure 2 :les structures de polystyrène(syndiotactique,atactique) | 10 |
| Figure 3 :Modèle structurale de kaolinite | 26 |
| Figure 4 :Structure d'une montmorillonite | 26 |
| Figure 5 :Modèle structurale l'illite (Celso and al,1998) | 27 |
| Figure 6 :Argiles fibreuses :Exemple de la palygorskile(Chamley,1989) | 27 |
| Figure 7 : Structure de la Maghnite-H ⁺ | 28 |
| Figure 8 : Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyse | 33 |
| Figure 9 : La variation de la viscosité intrinsèque par la quantité du catalyseur..... | 35 |
| Figure 10 : La variation de la masse molaire viscosimétrique en fonction de la quantité du Catalyseur..... | 36 |
| Figure 11 : La variation du rendement en fonction du temps lors de l'expérience E ₃ | 37 |
| Figure 12 : La variation du rendement en fonction de la température | 40 |
| Figure 13 : Spectre Infrarouge du poly α -MéthylStyrène..... | 45 |
| Figure 14 : Spectre RMN ¹ H du α - méthylstyrène dans le CDCl ₃ | 48 |
| Figure 15 : Spectre RMN ¹ H du polymère α -MS dans le CDCl ₃ | 49 |
| Figure 16 : Spectre RMN ¹ H du Figure polystyrène dans le CDCl ₃ | 50 |
| Figure 17 : Spectre RMN ¹³ C du polymère α -MS dans le CDCl ₃ | 52 |
| Figure 18 : Chromatogramme GPC du poly α -MS. (E ₅)..... | 53 |
| Figure 19 : Le spectre d'absorption UV du Polystyrène $\lambda_{\max} = 262$ nm | 54 |

Figure 20: Le spectre d'absorption en UV du Poly α -méthylstyrène..... 54

Liste des tableaux

| | |
|--|-----------|
| Tableau 01 : Les propriétés physico-chimiques de L' α -méthylstyrène | 06 |
| Tableau 02 : Propriétés physiques des polystyrènes | 10 |
| Tableau 03 : les valeurs de ΔH et ΔS pour différents monomères vinyliques | 12 |
| Tableau 04 : polymérisabilité de différents monomères insaturés selon le type de polymérisation... | 13 |
| Tableau 05 : Monomères vinyliques utilisés en polymérisation cationique | 23 |
| Tableau 06 : Composition chimique en oxydes de la Maghnite prétraitée et de la Maghnite H | 28 |
| Tableau 07 : Conditions expérimentales de la polymérisation du α -méthyl styrène en présence de la Maghnite- H^+ (0,23M), à $T=18C^\circ$, en masse et $t=8h$ | 32 |
| Tableau 08 : les masses molaires viscosimétriques obtenues lors des différentes expériences déterminées par viscosimétrie | 35 |
| Tableau 09 : Variation du rendement en fonction du temps lors de l'expérience E_3 | 36 |
| Tableau 10 : les conditions expérimentales des différents solvants | 35 |
| Tableau 11 : Influence de la température sur le rendement | 36 |
| Tableau 12 : les principaux bandes caractéristiques de poly α -MS | 43 |
| Tableau 13 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le poly α -méthyl styrène ($CDCl_3$ | 44 |
| Tableau 14 : Déplacements chimiques des différents carbones présents dans le poly α -méthyl styrène ($CDCl_3$) | 48 |
| Tableau 15 : la masse molaire moyenne obtenue par GPC..... | 50 |

Résumé :

Les polymères et copolymères à base de méthylstyrene sont utilisés dans un large domaine de l'industrie spécialement dans la fabrication des plastiques des résines et des emballages

La polymérisation en continue et en solution constitue la principale méthode de production industrielle du polystyrène

Le polystyrène est un polymère de grande diffusion. Ainsi chaque année les États-Unis produisent environ 35 millions de tonnes de polystyrène sous forme de plastomères et près d'un million de tonnes sous forme d'élastomères. Tous les produits élastomères à base de styrène sont des copolymères ou des mélanges de polymères. Le polystyrène peut être moulé par injection pour donner un grand nombre de produits (gobets ustensiles de cuisine poignés de peigne jouets `ect)

Ses excellentes propriétés électriques en font un produit très utilisé dans l'industrie de la radio et des équipements électriques. Il peut être également utilisé dans le domaine médical donnant de nombreux articles pouvant être stérilisés par les radiations ionisantes (pipettes boîtes de pétrie récipients médicaux)

Ainsi afin de contourner les problèmes rencontrés dans l'industrie en particulier ceux liés à la toxicité un nouveau catalyseur à base de bentonite appelé Maghnite-H a été mis au point. Celui-ci a fait l'objet de plusieurs études en particulier dans le domaine de la polymérisation des monomères vinyliques et cycliques

Abstract:

The polymers and copolymers based methylstyrene are used in a wide range of industry specially in the manufacture of resins, plastics and packaging

The continuous polymerization and solution is the primary method of industrial production of polystyrene

The polystyrene is a polymer widely distributed. Thus each year State States produces about 35 million tons of polystyrene as Plastomers and nearly a million tonnes as elastomers. All elastomers of styrene-based products are copolymers or polymer blends. The polystyrene can be injection molded to give a large number of products (Gobets utensils handles kitchen toys comb `ect)

Excellent its electrical properties make this product widely used in the radio industry and electrical equipment may also be used in the medical field giving many items can be sterilized by ionizing radiation (boxes pipettes kneaded medical containers)

Thus in order to circumvent the problems encountered in industry, in particular those related to toxicity new catalyzeur based bentonite called Maghnite-H was developed. It has been the subject of several studies especially in the field of polymerization of monomers and cyclic vinyliques...

ملخص:

البوليمرات و البوليمرات المشتركة استنادا من مثيلسترين في مجموعة واسعة من الصناعة خاصة في تصنيع الراتنجات والبلاستيك والتعبئة والتغليف .

البلمرة المستمرة هي الوسيلة الرئيسية للإنتاج الصناعي من البوليسترين

والبوليسترين هو البوليمر وزعت على نطاق واسع وهكذا في كل عام دولة تنتج نحو

35 مليون طن من البوليسترين كما Plastomers وما يقرب من مليون طن كما اللدائن

جميع اللدائن من المنتجات القائمة على الستايرين هي بوليمرات أو البوليمر يمزج

البوليسترين يمكن حقن مصبوب لإعطاء عدد كبير من المنتجات (Gobets أو اني

المطبخ ,مقايض اللعب ,مشط الخ)

خصائصه الكهربائية قد جعل أيضا هذا المنتج يستخدم على نطاق واسع في صناعة الراديو

والمعدات الكهربائية يمكن استخدامها في المجال الطبي وإعطاء العديد من العناصر يمكن أن

تكون معقمة بواسطة الإشعاع المؤين (مربعات ماصات حاويات الطبية تعجن)

وبالتالي من أجل الالتفاف على المشاكل التي واجهتها في الصناعة، ولا سيما تلك

المتعلقة بالتسمية الجديدة منشط البنتونيت مقرها دعاها H-Maghnite وتم تطويره لقد كان

موضوع العديد من الدراسات وخاصة في مجال بلمرة مونومرات و vinilyques دوري