



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR DE SAÏDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par

Louibed Safia

Salhi Khadidja

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

En Chimie des matériaux organique

Thème

**Copolymérisation Cationique du Styrène
avec Isobutyl Vinyl Ether Catalysée par la
Maghnite-H⁺**

Soutenu le 25/05/2017, devant le jury composé de :

Présidente M^{me} RAMDANI. A Maître Assistant « A » Université SAIDA

Rapporteur M^{elle} AYAT. M Maître Assistant « A » Université SAIDA

Examinatrice M^{me} MILOUDI. S Maître Assistant « A » Université SAIDA

Examinatrice M^{me} BOUTALE. N Maître Assistant « A » Université SAIDA

Année universitaire

2016/2017

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des schémas réactionnels

Introduction générale 1

Références bibliographiques 3

Chapitre I **Rappels Bibliographiques**

I-Introduction 4

II-Polymérisation cationique des monomères vinyliques 4

II-1.Définition 4

II-2.Classification des monomères vinyliques 4

II-2-1.Réaction d'amorçage 5

- Acides de Bronsted 5

- Acides de Lewis 6

II-2-2.Réaction de propagation 6

II-2-3.Réaction de transfert et de terminaison 7

- Réaction de transfert 7

- Transfert de proton 8

- Transfert au monomère 8

- Transfert au solvant 9

- Transfert de chaîne au contre-ion 10

- Transfert de chaîne au polymère 11

• Réaction de terminaison	11
• Réactions de terminaison par recombinaison cation-anion	11
• Réactions de terminaison par décomposition de l'anion	12
• Réaction de ramification	12
III-Polystyrène	12
III-1.Définition	12
III-2.Synthèse	12
III-3. Propriétés de polystyrène	13
III-4.Différents types de polystyrène	13
III-5. Applications de PS	14
IV- Ethers vinyliques	15
IV-1. Définition	15
IV-2.Propriétés des éthers vinyliques	16
IV-3. Polymérisation cationique de l'IBVE	17
IV-4. Applications de polyisobutylvinyl éther	18
V- Généralités sur les copolymères	19
V-1. Définition	19
V-2. Classification des copolymères	20
V-2-1. Copolymères statistiques ou aléatoires	20
V-2-2. Copolymères alterné	20
V-2-3. Copolymères greffés	21
V-2-4. Copolymères à blocs	21
VI- Copolymérisation cationique	22
VII- Copolymérisation de quelques monomères vinyliques par catalyse homogène	23

Chapitre II Etude cinétique de la copolymérisation de Styrène avec Isobutyl Vinyl Ether

I-Importance des catalyseurs solides dans les réactions chimiques	28
II- Généralités sur les argiles	28
II-1. Définition	28
II-2. Structure des argiles	29
II-3. Classification des minéraux argileux	30
➤ Couches tétraédriques	30
➤ Couches octaédriques	30
II-4. Argiles comme catalyseur	31
III- Maghnite : un nouvel écocatalyseur	32
III-1. Définition	32
III-2. Activation de la Maghnite	35
III-3. Application de la Maghnite-H ⁺	36
IV- Copolymères à blocs de poly (styrène) – poly (vinyl ether)	39
V- Synthèse de poly (St-b-IBVE) catalysée par la Maghnite-H ⁺	40
V-1. Introduction	40
V-2. Copolymérisation à bloc de St avec l'IBVE catalysée par la Maghnite-H ⁺	40
V-2-1. Description des expériences	40
VI-Etude cinétique de la copolymérisation à bloc de St avec IBVE	41
<i>VI-1. Influence de la quantité de catalyseur sur le rendement</i>	<i>41</i>
VI-2. Influence du rapport molaire n_{St}/n_{IBVE} sur le rendement	43
VI-3. Variation du rendement au cours du temps	44
VII-Conclusion	45
Références bibliographiques	46

Chapitre III

La synthèse et caractérisation de Poly (Styrène-b-Isobutyl Vinyl Ether)

I-Copolymérisation à bloc de Styrène avec Isobutyl Vinyl Ether	49
I-1.Introduction	49
I-2.Caractérisation du produits obtenus par la Magh-H ⁺	49
I-3.Identification structurale	50
I-3-1.Caractérisation par IR du poly (St-b-IBVE)	50
I-3-2.Caractérisation par RMN ¹ H du poly (St-b-IBVE)	51
I-3-3.Caractérisation par RMN ¹³ C du poly (St-b-IBVE)	53
II-Mécanisme probable de poly (St-b-IBVE) par la Maghnite H ⁺	56
III-Conclusion	59
Références bibliographiques	60
Conclusion générale	61
Partie expérimentale	63
I-Préparation du catalyseur	63
II-Purification des monomères et solvants	64
II-1. Purification des monomères	64
II-2. Purification des solvants	65
III- Copolymérisation à bloc du St avec l'IBVE par la Magh-H ⁺	66
III-1. Synthèse du Poly (St-b-IBVE) par la Magh-H ⁺ (en masse)	66
IV-Techniques d'analyses et de caractérisation	67
IV-1.Analyse par IR	67
IV-2.Analyses par RMN ¹ H, RMN ¹³ C	67
Référence bibliographique	68

Remerciements

Au nom de Dieu tout puissant

Et à terme de notre mémoire on tient exprimé nos

S'insères remerciements et gratitudes à :

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

Dr. Moulay Taher-Saïda-

Un très grand remerciement à :

-M^{me} A. Ramdani

-M^{me} S. Miloudi

-M^{me} N. Boutaleb

Et surtout à notre encadreur

M^{lle} M. Ayat

Pour son soutien et conseil qui nous ont été

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

Ce travail a bon terme.

Nous n'avons pas le droit d'oublier de remercier T. Halima, B. Hasna, F. Siham, K. Fadela, A. Lakhache, A. Sahmi et R. Omeiri A.Menad.

Pour leur aimable collaboration.

Et M^r E. Baali.

A tous nos collègues d'université et nos camarades

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

SAFIA

KHADIDJA

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A mes très chers parents

Qui sont à l'origine de tous ce que je suis aujourd'hui,

Et qui ont sacrifié leurs vie pour moi en témoignage de

Tous ceux que je leurs dois,

Et au grand amour que je leurs porte.

A mes très chers frères « Mohamed et Sid Ahmed »

A ma très chère sœur « Sarra »

A toute la famille « Louïbed et Habbî »

A toute mes amies surtout

*Mes chères « Halima, Khadidja, Karima, Imene, Kalthom, Zineb
et Bochra »*

A tous mes camarades

A mes enseignants surtout M^r Zebida

A tout qui pensent et aiment

« Safia »

LOUIBED SAFIA

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A mes très chers parents

Qui sont à l'origine de tous ce que je suis aujourd'hui,

Et qui ont sacrifié leurs vie pour moi en témoignage de

Tous ceux que je leurs dois,

Et au grand amour que je leurs porte.

Je souhaite Chifaà pour mon père et ma sœur « Hafidha »

A mes très chers frères « Mohamed et Sid Ahmed »

A mes très chères sœurs

A toute la famille « Salhi et Djelloul »

A toute mes amies surtout

*Mes chères « Bouchra, Halima, safia, fatma, kaltoum, hasna,
Siham »*

A tous mes camarades

A mes enseignants

A tout qui pensent et aiment

« Khadidja »

SALHI KHADIDJA

Liste des abréviations

St	: Styène
PS	: Poly Styène
IBVE	: Isobutyl Vinyl Ether
Poly IBVE	: Poly Isobutyl Vinyl Ether
PE	: Polyéthylène
PVC	: Polychlorure de vinyle
PVDC	: Polychlorure de vinylédène
PP	: Polypropylène
PSE	: Polystyrène Expandé
Poly St-b- IBVE:	Poly St-bloc-Poly Isobutyl Vinyl Ether
MVE	: Methyl vinyl ether
EVE	: Ethyl vinyl ether
Mn	: Masse molaire en nombre
Mw	: Masse molaire en masse
TMSI	: Trimethylsilyl iodide
CEVE	: 2-Chloroethyl Vinyl Ether
α -MSt	: α -Méthylstyrène
Magh-H ⁺	: Maghnite -H ⁺
VDC	: chlorure de vinylidène
NVPD	: N-vinyl-2-pyrrolidone
PNVPD	: Poly N-vinyl-2-pyrrolidone

n-BVE : n-Butyl Vinyl Ether

DRX : Diffraction X

TEM : analyse Microscopique Electronique à Transition

IR : Infra Rouge

RMN ^1H : Résonance Magnétique Nucléaire de Proton

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

Liste des tableaux

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

Tableau I-2 : Propriétés physiques des polymères éthers vinyliques.

Tableau II-1: Comparaison de la composition chimique (%) de la bentonite de Maghnia (Algérie) avec celle de Vienne (France) et de Wyoming (USA).

Tableau II-2: Attribution des différents pics DRX.

Tableau II-3: Effet du rapport molaire St/IBVE sur le rendement.

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

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

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-Isobutyl vinyl éther).

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

Tableau 01 : propriétés physico-chimiques du Styrène.

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

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

Liste des figures

Figure II-1: Image d'argile naturelle.

Figure II-2: Structure phyllosilicates.

Figure II-3 : Représente une couche tétraédrique et une couche octaédrique.

Figure II-4 : Evolution du rendement en fonction de la fraction molaire.

Figure II-5 : Evolution du rendement en fonction de quantité de catalyseur.

Figure II-6 : Evolution du rendement en fonction du temps.

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 E₂ (80% St/20% IBVE).

Liste des schémas réactionnels

Schéma réactionnel I-1 : polymérisation de styrène.

Schéma réactionnel I-2: mécanisme de polymérisation cationique des monomères vinyliques par les acides de Lewis.

Schéma réactionnel II-1 : polymérisation de Styrène catalysée par la Magh-H⁺.

Schéma réactionnel II-2: copolymérisation de St avec VDC par la Magh-H⁺.

Schéma réactionnel II-3 : polymérisation de l'isobutylène catalysée par la Magh-H⁺.

Schéma réactionnel II-4 : copolymérisation de l'isobutylène avec Styrène par la Magh-H⁺.

Schéma réactionnel II-5 : polymérisation de la N-vinyl-2-pyrrolidone par la Magh-H⁺.

Schéma réactionnel II-6 : polymérisation de l'isobutylvinyl éther par la Magh-H⁺.

Schéma réactionnel II-7 : copolymérisation du n-BVE avec le St par la Magh-H⁺

Schéma réactionnel-II.8 : copolymérisation de St avec l'IBVE catalysée par la Magh-H⁺.

Schéma réactionnel III-1 : mécanisme de copolymérisation cationique de St avec IBVE par la Magh-H⁺.

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale

Les macromolécules, les polymères et les copolymères à blocs synthétisés par polymérisation ou copolymérisation vivante, sont parfaitement adaptés pour répondre à cet enjeu grâce à leurs méthodes de synthèses spécifiques.

Le polystyrène est l'une des premières résines de synthèse. Découverte en 1839, mais seulement produite en grande quantité et commercialisée en 1930 aux Etats-Unis et en Allemagne. Les premiers procédés étaient de type polymérisation en suspension et discontinus ; ils ne sont actuellement plus guère utilisés que pour produire certaines résines de polystyrène de masses moléculaires élevées. Dès 1940, ont été mis au point des procédés de polymérisation en masse ou en masse modifiée par l'addition d'un peu de solvant, plus économiques du fait qu'il n'y a plus à manipuler de grandes quantités d'eau en suspension et que les opérations peuvent être menées en continu ou en discontinu, en général dans des réacteurs autoclaves agités en série, qui peuvent être suivis de réacteurs en forme de tour.

Les polymères et copolymères vinyliques, comme les polyéthylènes PE, les polychlorures de vinyles PVC, PVDC et les polypropylènes PP. Ainsi que les éthers vinyliques et les polymères styréniques sont de très grandes importances.

Les polymères styréniques, le polystyrène, le poly α -méthylstyrène et ses copolymères offrant un vaste champ d'application en particulier dans l'industrie de l'emballage, des équipements électriques, des résines et des plastifiantsetc. La réaction de copolymérisation permet d'élargir le domaine d'application des produits à base de styrène.

Les polyéthers vinyliques, se polymérisant que par voie cationique, connus par leurs propriétés collantes et leur grande réactivité, sont copolymérisés avec plusieurs monomères vinyliques et différents types de copolymères sont obtenus, dans ce cas, améliorant ces propriétés [1-3].

La Maghnite-H⁺, une véritable écocatalyseur vert, a fait l'objet de plusieurs études et applications sur les monomères vinyliques et hétérocycliques dont les éthers vinyliques font partie [4, 10].

L'objectif de ce travail est de synthétiser le copolymère à bloc à base de Styrène et cela par une réaction de copolymérisation cationique en utilisant la Maghnite- H^+ comme catalyseur.

Dans cette étude, les monomères choisis sont le **Styrène** appartient à la famille des monomères styréniques et l'**Iso Butyl Vinyl Ether** appartient à la famille des éthers vinyliques, le catalyseur utilisé, est une argile naturelle de type montmorillonite (la Maghnite- H^+).

Les conditions opératoires seront choisies, dans le respect de l'environnement température $0^{\circ}C$, concentrations minimales, temps de réaction réduits.

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

Le premier chapitre est un rappel bibliographique, il est consacré à des généralités sur la polymérisation cationique des monomères vinyliques comme le Styrène et des éthers vinyliques comme l'Iso Butyl Vinyl Ether, puis nous parlerons en général sur les copolymères et la copolymérisation cationique, enfin nous citerons des exemples de copolymérisation de quelques monomères vinyliques réalisées par catalyse homogène.

Le second chapitre, présentera des généralités sur la Maghnite et quelques applications de ce dernier, puis une étude cinétique de la copolymérisation à bloc de Styrène avec l'Iso Butyl Vinyl Ether catalysée par la Maghnite- H^+ .

Le troisième chapitre, traitera la synthèse de **poly (Styrène-b-Isobutyl Vinyl Ether)** catalysée par la Maghnite- H^+ , après avoir caractérisé le produit obtenu par différentes méthodes analytiques telles que l'Infra Rouge (**IR**), la Résonance Magnétique Nucléaire de proton (**RMN 1H**) et la Résonance Magnétique Nucléaire de Carbone 13 (**RMN ^{13}C**).

Références bibliographiques :

- [1]. M. Lazzari, M. Lopez-Quintela ; A. Adv. Mater, 15 ; 1538-1594, (2003).
- [2]. U. Breiner, U. Krappe, V. Abetz, R. Stalder ; Macromol, Chem. Phys, 198 : 1051-1083, (1997).
- [3]. Z. Nie, Z. Sun, T. Shi ; L. Macromol. Theory Simul, 14 : 463-473, (2005).
- [4]. M. Belbachir, U.S. Patent, 066969.0101-(2001).
- [5]. N. Ouis, N. Benharat, M. Belbachir ; Comptes Rendus Chimie ; 7, 8-9 : 955, (2004).
- [6]. A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, M. Belbachir ; J. Applied, Poly ; 113 : 535-540, (2009).
- [7]. R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir ; Polymer ; 44 : 4097-4100, (2003).
- [8]. M. Belbachir, A. Harrane, R. Megherbi ; Macromol. Symp ; 1 : 245-246, (2006).
- [9]. F. Iftène ; Mémoire de Magister ; Université d'Es-Senia, Oran, (2005).
- [10]. M. Chabaani, Mémoire de Magister ; Université d'Es-Senia, Oran, (2007)

Chapitre I

RAPPEL

BIBLIOGRAPHIQUE

UE sur les

polymères

styréniques et les

éthers vinyliques

I-Introduction

Depuis le début du 20^{ème} siècle, l'industrialisation a conduit à la production de milliers de substances chimiques polymérisées. Entre 1930 et 2000, la production mondiale des polymères est passée d'un million de tonnes à quatre cent millions de tonnes. Au quotidien, un nombre croissant de produits chimiques est utilisé dans des applications diverses et variées, des pesticides, aux cosmétiques en passant par les biberons et le matériel informatique [1].

II- Polymérisation cationique des monomères vinyliques

II-1.Définition :

Les polymères obtenus par voie cationique sont généralement amorcés par des acides ou des composés électrophiles, par ouverture de la double liaison C=C.

Les substituant électro-donneurs, tel que les alcoyles, alkyles, alcényles et phényles, facilitent l'attaque des espèces cationiques grâce à l'augmentation de la densité électronique de la double liaison et stabilisent par résonance d'espèce cationique propagée [2].

II-2.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 possèdent un carbone porteur de groupement électro-donneur facilitent la polymérisation 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 [2-5], tel que le styrène, l'isobutène, l'isoprène et le butadiène.



Les monomères qui sont polymérisés par l'amorçage anionique possèdent un carbone de la double liaison C=C porteur des groupements électro-capteurs qui diminuent sa densité électronique, favorisant ainsi son attaque par un carbanion [6-10]. Les monomères qui peuvent être polymérisés par l'amorçage anioniques sont chlorure de vinyle, acrylates, méthacrylates, acrylonitrile, méthacrylonitrile, acrylamide,...



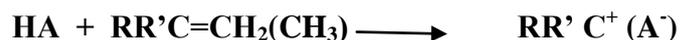
La polymérisation cationique des monomères vinyliques est une réaction en chaîne provoquée par la rupture hétérolitique de la double liaison. Elle comporte généralement trois étapes: amorçage, la propagation et la terminaison.

II-2-1. 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.

- **Les acides de Bronsted**

Les acides protiques (de Bronsted) amorcent la polymérisation cationique par la 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 des 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, par exemple

-L'acide sulfurique (H_2SO_4).

-L'acide perchlorique (HClO_4).

-L'acide trifluorométhylsulfonique (CF_3SO_3).

-L'acide trifluoroacétique (CF_3COOH).

La polymérisation du styrène amorcée par acide sulfurique a été réalisée par Berthelot en 1866, et par Vairon en utilisant l'acide trifluorométhane sulfonique (tri-fluor) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ comme amorceur en 1992 et 1999 [11, 12].

- **Acides de Lewis**

Les acides de Lewis constituent la classe d'amorceurs cationique la plus importante. Le plus souvent à basse température, et permettent l'obtention de polymères de masse molaire élevée avec 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 , ΦOH ,...), soit de type carbonique (générateur de cation) tel que le chlorure de tertio-butyle, ou le chlorure de triphenylméthyl.

Le générateur de proton ou de cation est appelé amorceur et l'acide de Lewis est appelé Co-amorceur [13]. Le mécanisme d'amorçage proposé est le suivant :



Où **I**, **ZY** et **M** représentent respectivement le Co-amorceur, l'amorceur et le monomère. L'avantage de système acide de Lewis/générateur de proton ou de cation par rapport aux acides de Bronsted provient de ce que l'anion $(\mathbf{IZ})^-$ est beaucoup moins nucléophile que \mathbf{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-2-2.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 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'acénaphthylène, l'isobutylène et l'éther vinylique.

II-2-3.Réaction de transfert et de terminaison

- **Réaction de transfert**

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

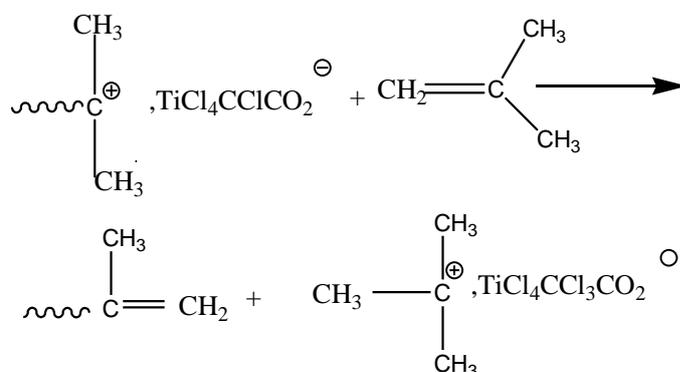
La polymérisation cationique du styrène et ses dérivés (p-chloro styrène, p-méthyle styrène, p-méthoxy styrène), amorcée par l'acide perchlorique HClO_4 , ou l'acide trifluorométhanesulfonique (triflique) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ dans des solvant polaires tel que $(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl})$ 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 [14]. 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.

✓ Transfert de proton

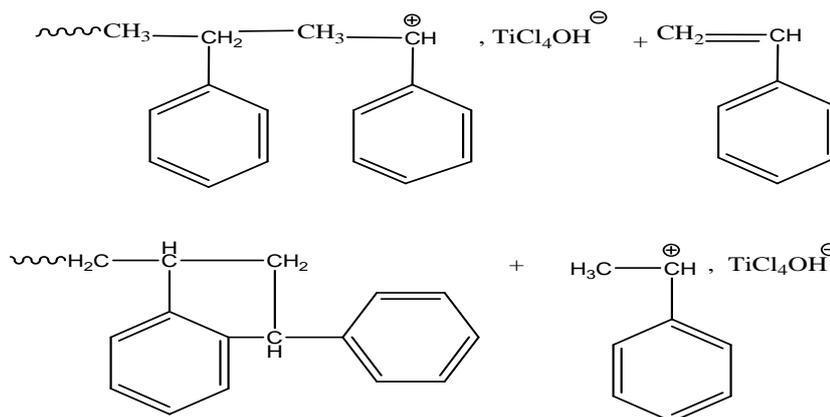
Ces réactions de transfert conduisent à la formation d'une double liaison comme dans le cas de la polymérisation de l'isobutène qui est expliquée thermodynamiquement [15] comme étant une réaction de transfert spontanée. D'un point de vue cinétique, il s'agit d'une réaction « pseudo-unimoléculaire ».

✓ Transfert au monomère

Dans la polymérisation de l'isobutène par exemple, la présence de la double liaison terminale explique le transfert au monomère [16] 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.

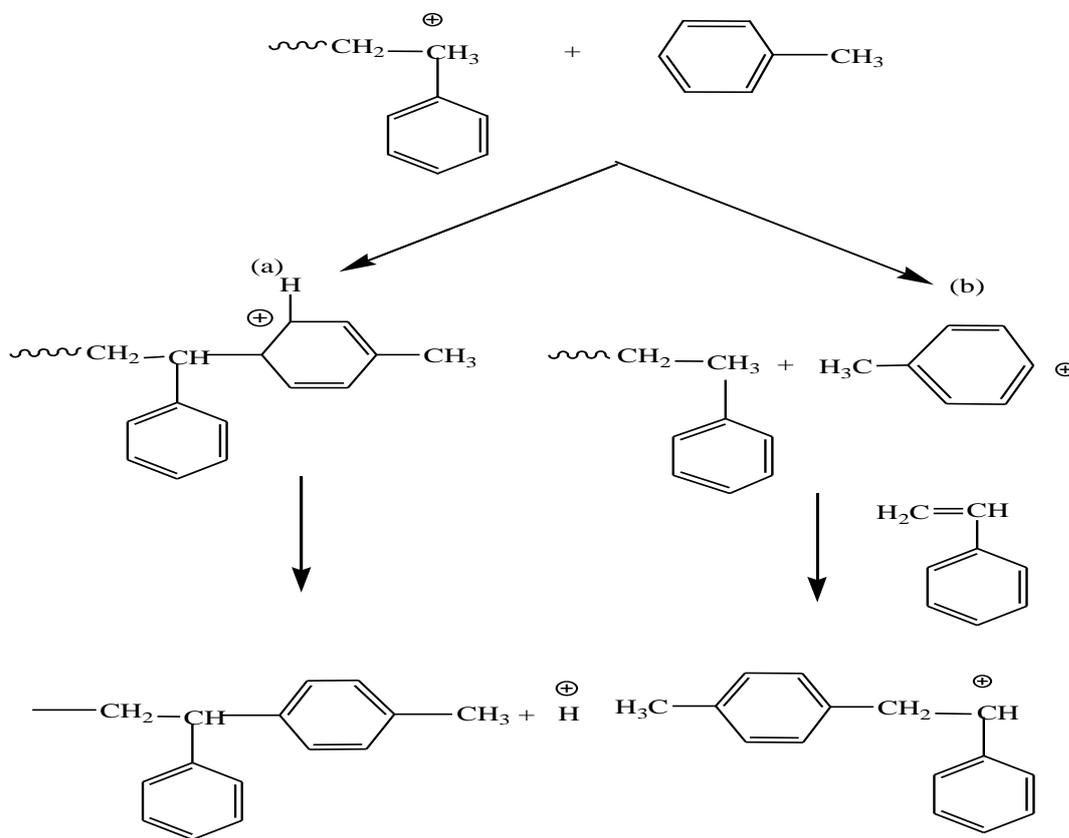


✓ Transfert au solvant

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 [17, 18]. 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 [19] qui conduit à un gel ,ceci est dû aux réactions entre le centre actif et la double liaison de la chaîne polymère en croissance [20, 21]. récemment Bennevault-Celton et ses collaborateurs

[22] ont pu éliminer la formation de ces réseaux tridimensionnels en amorçant la polymérisation par AlCl_3 en présence du tri-p-totylamine.

✓ **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/Co-amorceur et la formation d'une insaturation terminale sur la molécule de polymère.

✓ **Transfert de chaîne 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/Co-amorceur [23, 24].

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

• **Réaction de terminaison**

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

✓ Réactions de terminaison par recombinaison cation-anion

Dans la polymérisation du styrène, la réaction de terminaison se fait par recombinaison de centre-ion issu de l'amorceur [25], comme le montre l'exemple suivant:

✓ Réactions de terminaison par décomposition de l'anion

C'est le cas d'anions complexes à l'exemple de $[\text{BF}_3\text{H}]$ qui se décompose en BF_3 et OH^- l'anion OH^- se recombine à l'anion carbénium pour provoquer la terminaison.

✓ Réaction de ramification

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

- à une réaction de chaîne croissance avec une extrémité terminale non saturée.
- à une réaction d'alcoylation d'un noyau aromatique comme dans le cas du transfert au solvant.
- au transfert d'un ion hydrure d'une molécule de polymère déjà fermé [26].

III-Le polystyrène

III-1.Définition :

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

III-2.Synthèse du poly Styène

Le polystyrène est issu de la [pétrochimie](#). Il est obtenu par polymérisation du styrène ; la réaction se produit dans un [autoclave](#).

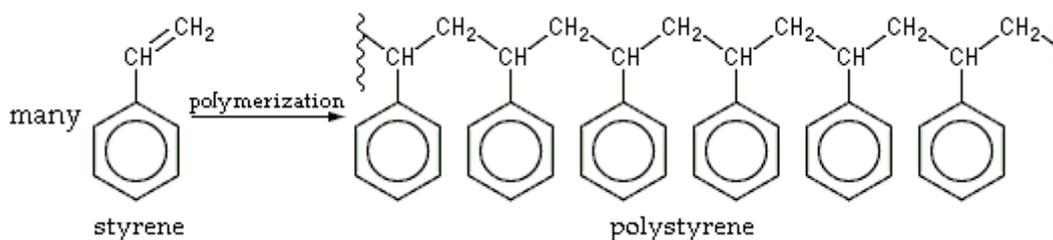


Schéma réactionnel I-1 : polymérisation de styrène.

III-3. 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 [27-30]. 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 chocs.
- Rigidité.

III-4. Les différents types de polystyrène

Il peut se présenter sous différentes formes:

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

III-5. Applications de PS

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

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

III-5-1. Isolation thermique

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

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

III-5-2. Résistance aux chocs

- Articles de décoration ou matériel de bureau en PS cristal injecté
- Logistique - Calages en PSE: transport de produits fragiles (électroménager, lave-linge, ordinateur, réfrigérateur, four, etc.)

- Maquettisme (maquette), pièces moulées de PSE à peindre, carte plastique en PS choc. Le côté cassant de ce type de polystyrène est souvent très atténué pour permettre un maximum de manipulation.
- Maison de disques - PS cristal: boîtiers de CD.

III-5-3. Résistance à la compression

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

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

III-5-4. Imperméabilité / Nettoyabilité

[Alimentaire](#)- emballage (pots de yaourt, crème fraîche, etc.) et vaisselle à usage unique ([gobelets](#), couverts) en PS choc blanc thermoformé - Vaisselle à usage unique en PS cristal injecté (gobelets, verrines, etc.).

[Hématologie](#) - Matériel en PS cristal (plaque de laboratoire, flacon)

III-5-5. Densité - Très faible absorption d'eau

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

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

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

III-5-6. Propriété électrostatique

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

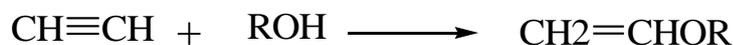
III-5-7. Utilisations militaires

Le polystyrène est un des composants du [napalm](#) moderne «napalm-B», où il sert de [gélifiant](#). Il entre également dans la constitution de la [bombe à hydrogène](#) ; il maintient en suspension les éléments de la bombe avant son utilisation, et se transforme en plasma au moment de la mise à feu.

IV- Les éthers vinyliques

IV-1. Définition :

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



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

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

IV-2. 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 (mPas)	Point d'ébullition (°C)	Point de fusion (°C)
Methyl vinyl ether (MVE)	0.747 (20°C)	0.236 (5°C)	6	-122
Ethyl vinyl ether (EVE)	0.754 (20°C)	0.280 (5°C)	36	-155
Propyl vinyl ether	0.768 (20°C)	0.31 (20°C)	65	-70
<u>Isobutyl vinyl ether (IBVE)</u>	0.769 (20°C)	0.476 (5°C)	82.0-83.3	-112
Octadecyl vinyl ether	0.812 (20°C)	4.16 (40°C)	183-192	27
Cyclohexyl vinyl ether	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
Butanediol divinyl ether	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 groupements alkyles liés à l'oxygène comme le montre le tableau I-2.

Tableau I-2 : Propriétés physiques des polymères éthers vinyliques.

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

IV-3. Polymérisation cationique de l'IBVE

La polymérisation cationique « Classique » des éthers vinyliques donne des polymères avec une large distribution de la masse moléculaire avec des bouts de chaînes mal définis.

Les polymérisations ont faites à des températures supérieures à -78°C , donne un rendement élevé, mais les réactions sont incontrôlables. La polymérisation des éthers vinyliques n'est possible que par voie cationique.

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

K. Yamada [34] a préparé le polyisobutylvinyl éther avec le BF_3 comme amorceur. il a obtenu un polymère avec une masse moléculaire moyenne de l'ordre de 870 kg pour la masse moyenne en nombre (M_n) et 1080 kg pour la masse moyenne en poids (M_w).

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

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

Le cas de BF_3



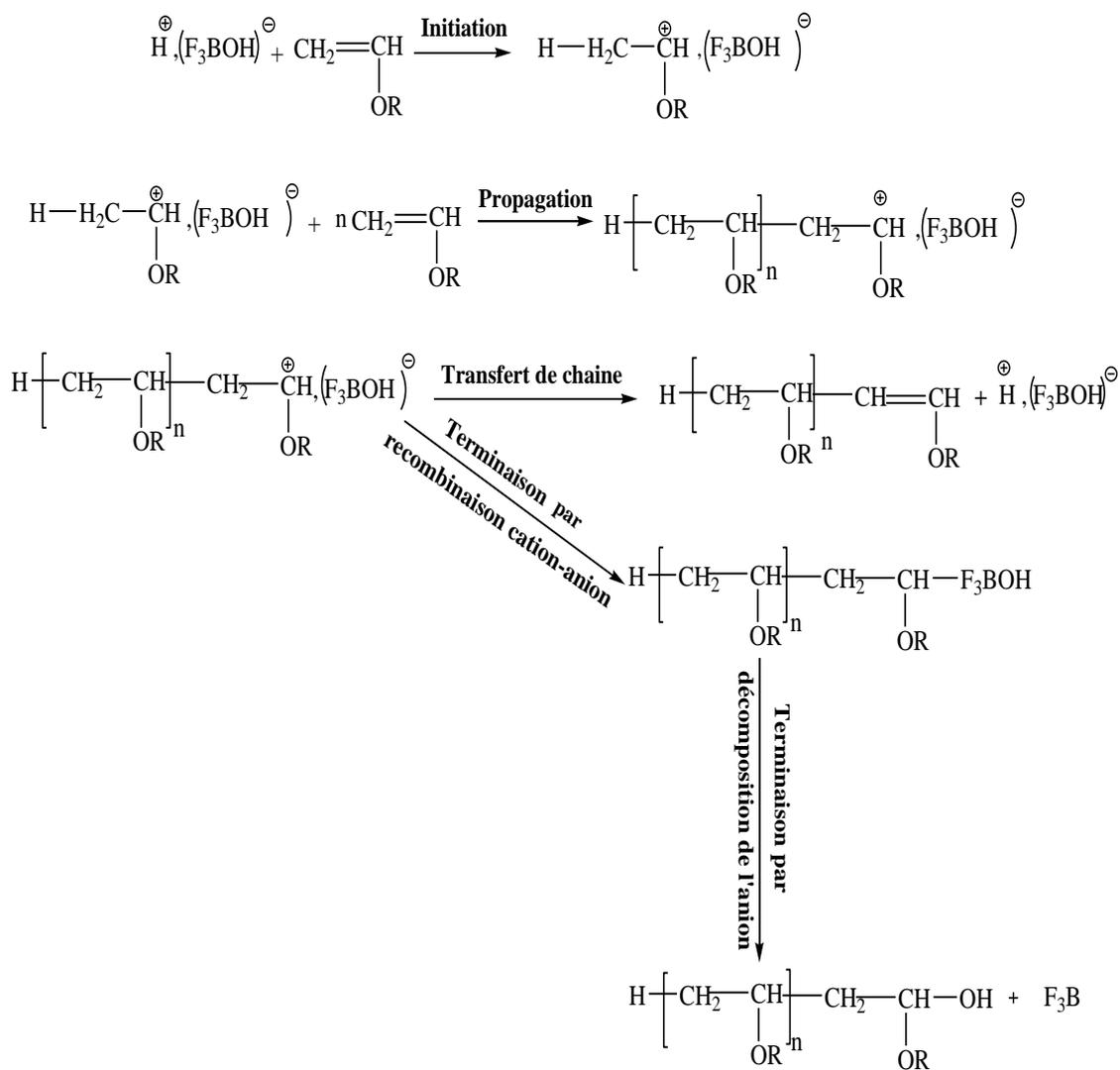


Schéma réactionnel I-2:
mécanisme de polymérisation cationique des monomères vinyliques par les acides de Lewis.

IV-4. Applications de polyisobutylvinyl éther

La découverte de la polymérisation cationique vivante des éthers vinyliques (aussi bien que d'autres monomères oléfiniques) a ouvert un nouveau champ dans la synthèse des polymères synthétiques et des copolymères à bloc [35].

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 [36].

V- Généralités sur les copolymères

V-1. Définition :

Tous polymères possédant deux unités de répétition différentes, est appelé un copolymère ou copolycondensat. La répartition des unités de répétition les une par rapport aux autres permet de définir différents types de copolymères [37].

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 [38]. 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 [1].

V-2. Classification des copolymères

La répartition des unités de répétition des unes par rapport aux autres permet de définir différents types de copolymères. Les copolymères les plus connus sont résumés comme suit :

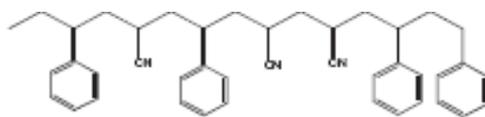
V-2-1. Copolymères statistiques ou aléatoires

Les copolymères statistiques (aléatoire) ont une distribution séquentielle des unités monomères qui obéit à une loi statistique.

Les deux types de motifs A et B sont distribués au hasard le long de la chaîne. Les copolymères ainsi obtenus présentent des propriétés intermédiaires de celles des homopolymères correspondants.



Le schéma suivant, donne un exemple de copolymère statistique de styrène avec l'acrylonitrile :



Poly (styrène-stat-acrylonitrile)

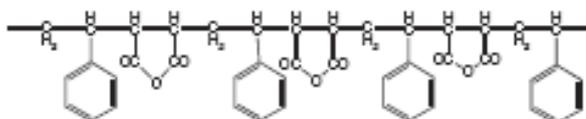
V-2-2. Copolymères alternés

Un copolymère alterné est un copolymère dans lequel les unités monomères sont en quantités équimolaires réparties de manière alternée régulière.



Ce type de copolymérisation est provoqué par une plus forte tendance d'assemblage du monomère A avec le B (et vice-versa) qu'avec lui-même où le taux d'addition de l'autre monomère est plus rapide que l'addition sur soi-même.

Exemple d'un copolymère alterné :



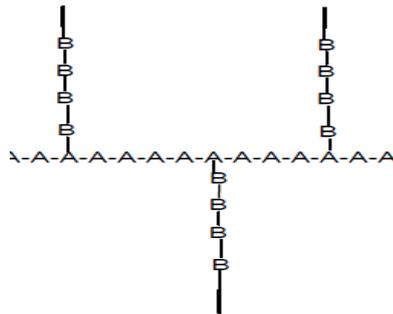
Poly (styrène-alt-anhydride maléique) [39-43]

Dans le cas de copolymérisation de trois monomères, on dit qu'on a un copolymère périodique :



V-2-3. Copolymères greffés

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



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

V-2-4. Copolymères à blocs (ou séquencés)

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.



Poly(A)-bloc-poly(B) ou poly(A)-b-poly(B)

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.

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 [45-47].

La synthèse des copolymères à blocs a connu une activité soutenue car elle donne accès à des matériaux associant deux ou plusieurs homopolymères de propriétés différentes. Il existe plusieurs méthodes de polymères comportant deux ou plusieurs blocs dont les unités de répétition sont différentes [48].

VI- Copolymérisation cationique

En polymérisation cationique, les réactions de transfert et de terminaison se produisent très couramment, ce qui limite la masse moléculaire du polymère obtenue et accroît sa polydispersité [49-53]. Cette polymérisation est beaucoup plus sélective, le nombre de Co-monomère capable de se polymériser par voie cationique est relativement limité en raison du plus grand domaine de réactivité des monomères [13].

L'influence d'un substituant sur la réactivité d'un monomère dépend à la fois de sa contribution à l'augmentation de densité électronique de la double liaison, et de sa capacité à stabiliser le carbocation formé par résonance.

Cependant, en copolymérisation cationique comme en copolymérisation anionique, l'ordre de réactivité des monomères n'est pas aussi bien défini qu'en copolymérisation radicalaire.

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

VII- Copolymérisation de quelques monomères vinyliques par catalyse homogène

H. Cramail et col [54], ont utilisé le 2- Chloroethyl Vinyl ether (CEVE) et le Styène comme monomères pour synthétiser des copolymères à blocs, le catalyseur utilisé pour cette synthèse est le Trimethylsilyl iodide (TMSI) en présence de ZnI_2 .

Higashimura et al [55], Ont pu synthétiser un copolymère à bloc de poly (p-méthoxystyrène)/poly (isobutylvinyl éther) par polymérisation cationique vivante catalysé par un système I_2 dans un solvant non polaire CCl_4 à $-15^\circ C$.

L'utilisation d'un solvant polaire a exigé l'utilisation de Bu_4NCl , qui a été cru réprimer la dissociation ionique de la fin de chaîne grandissante.

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

Sawamoto et Kennedy [56], synthétise un poly $[(\alpha\text{-MSt})\text{-}b\text{-poly (IBVE)}\text{-}b\text{-poly } (\alpha\text{-MSt})]$, un copolymère tribloc.

Ohmura et al [57], a synthétisé le copolymère à bloc, le polystyrène- poly (méthyle vinyl ether), catalysé par HCl en présence de SnCl_4 et Bu_4NCl dans le CH_2Cl_2 à -78°C .

Références bibliographiques :

- [1]. Z. TALEB. " Diplôme de Magister". Université d'oran (2009).
- [2]. G. Sauvert, P. Sigwalt-« Carbocationic polymerisation : General Aspects Initiation, » Chap. 39 in « Comprehensive Polymer Science », vol. 3, G. C. Eastmond, A. Ledwich, S. Ross, and P. Sigwalt, Eds. Press, Oxoford (1989).
- [3]. Imanishi, T. Higashimura, and S. Okamura, Chem. High Polymer (Tokyo), 18, 333 (1961).
- [4]. Kennedy, J. P; Macromol. Chem. Macromol. Symp; 32, 119 (1990).
- [5]. Kennedy, J. P., S. Y. Huang, and S. C. Feinberg, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 15, 2801,2869. (1977).
- [6]. S. Bywater, Anionic Polymerization of Olefins, Chap. 1 in « Comprehensive Chemical Kinetics, » Vol. 15 « Non-Radical Polymerization, » C. H Bamford and C. F. H Tipper Eds ; Elsevier, New York (1976).
- [7]. D. H. Richards, «Anionic Polymerization », Chap. 1 in « Developments in Polymerization », R. N. Haward Ed. Applied Science Publishers, Essex, U.K ; (1979).
- [8]. M. Morton, «Anionic Polymerization : Principales and Practice », Academic press, New York (1983).
- [9]. S. Bywater, « Anionic Polymerization, PP.1-43 in Enccllopedia of polymer Science and Enginnering, » Vol.2, H.F. Mark, N. M. Bikales, C.G. Overberger, and Menges, Eds., Wiley-interscience, New York, (1985).
- [10]. R. N. Youg, R.P. Quirk, and L. J. Fetters, Adv. Poly. Sci ; 56, 1 (1984).
- [11]. J. P. Vairon, A. Rives, C. Bunel. "Direct observation and stability of active species in cationic polymerization: a reexamination of the polymerization of styrene initiated by triflic acid", Int Symp Cationic Polym. Relat Ionic Processes, 10th, (1991). Makromol Chem Macromol Symp, 60:97–105, (1992).
- [12]. J. P. Vairon, B. Charleux, M. Moreau. Stopped-flow technique and cationic polymerization kinetics. Ionic polymerizations and related processes of NATO science series E. vol. 359. Dordecht: Kluwer; 177–204, (1999).
- [13]. J. P. Kennedy, and E. Marechal, « Carbocationic Polymerization », Wiley- Interscience, New York (1983).

- [14]. 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).
- [15]. P. H. Plesch, *Ricerca Scientifica*, 25, 140. Suppl, (1954).
- [16]. P. H. Plesch, *J. Chem. Soc.* p: 3355. (1952).
- [17]. C. M. Fontana, R. J. Herold, E. J. Kinney et R. C. Miller, *Ind. Eng. Chem* 44, p : 2955. (1952).
- [18]. P. H. Plesch, *J. Chem. Soc*, p. 1659. (1953).
- [19]. M. Delfour, V. Bennevault-Celton, H. Cheradame, F. Mercier, N. Barre *Macromolecules*. 36, p: 991–8. (2003).
- [20]. V. A. Rozentsvet, V. G. Kozlov. *J. Appl. Polym Sci Appl Polym Symp*.51, p: 183–93. (1992).
- [21]. F. Duchemin, V. Bennevault-Celton, H. Cheradame, C. Mérienne, A. Macedo. *Macromolecules*.31 p:7627–35. (1998).
- [22]. V. Bennevault-Celton, N. Badi, H. Cheradame. *European. Polymer. Journal*. 45, p: 837-845. (2009).
- [23]. K. Hattata, T. Kitayama, and H. Yurki, *Polym. Bull*, 2, 15. (1980).
- [24]. J. M. Rooney, *J. Polym. Sci. Symp.*, 56,47. (1976).
- [25]. M. J. Hayes et D. C. Pepper, *Proc. Roy. Soc.* (1961).
- [26]. G. F. Price, dans *techniques of polymers caractérisation*, édité par P. W. Allen, Butterworths, Londres. (1959).
- [27]. D. W. Van Krevelen, *Properties of polymers*, Ed. Elsevier New York. (1990).
- [28]. J. Brandrup, E. H. Immergut. *Polymer, Handbook*, 3rd ed. Wiley Interscience, New York. (1989).
- [29]. J. E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*. Ed AIP Press, Woodbury, New York. (1996).
- [30]. R. F. Boyer, In *Encyclopaedia of Polymer Science and Technology*, Ed by H. F. Mark, et al. John Wiley and Sons, New York, vol. 13. (1970).
- [31]. E. Hofmann, In *Enzyklopaedie der Technischen Chemie*; 3rd ed; Vol. 18, pp 95-99, (1967).
- [32]. Wislicenus, *J. Ann. Chem*.192:106 (1878).
- [33]. R. Faust, *Macromol, Symp*,157,101, (2000).

- [34]. K. Yamada, M. Miyazaki, K. Ohno, T. Fukuda, M. Minoda, *Macromolécules*. 32, 290. (1999).
- [35]. Wouter G. S. Reyntjens and Eric J. Goethals. *Polym. Adv. Technol.* 12, 107-122 (2001).
- [36]. J. Fock, Esselborn, E. Fink, H. Heilen. Wernfried, U. S. Patent 4, 692, 267 (1987).
- [37]. W. RING, I. MITA, A. D. JENKING, and N. M. BIKALES, *Pure Appl. Chem*, 57, 1427, (1985).
- [38]. M. L. MILLER “The Structure of Polymers” American Canamid Company Stamford Research Laboratoires stamford, CONNECTICUT, (1968).
- [39]. M. Malanga, O. Vogl- *Polym. Eng. Sci* ; 23. P. 597, (1983).
- [40]. J. R. Fried- *Polymer Science and Technology*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1995).
- [41]. W. Ring, I. Mita, A. D. Jenking, N. M. Bikales- *Pure and Appl. Chem* ; 57, P. 1427, (1985).
- [42]. J. Kahovec, P. Kratchovil, A. D. Jenking, I. Mita, I. M. Papisov, L. H. Sperling, et R. F. T. Stepto- *Pure & Appl. Chem* ; 69, p. 2511, (1997).
- [43]. L. Mathias- *Solid State NMR of polymers*, Plenum Publishers, New York, (1989).
- [44]. K. Landfester, C. Boeffel, M. Lamba, H. W. Spiess- *Macromolecules*, no. 29, p. 5972, (1996).
- [45]. P. Sigwalt ; *Makromol Chem*; 47:179–201. (1991).
- [46]. J. E. Puskas, G. Kaszas, *Rubber Chem Technol*; 69(3):462.(1996).
- [47]. P. Rempp, E. Franta. *Polym Prepr*;34(2):658–9. (1993).
- [48]. D. C. Allport, and W. H. James, Eds., “Block copolymers”, Halsted Press (Wiley), New York, (1973).
- [49]. Faust, R. and J. P. Kenndy, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed*; 25, 1847 (1987).
- [50]. R. Faust, A. Fehervari, and J. P. Kennedy, *Polym. Bull.* , 15, 317 (1986).

- [51]. T. Higashimura, and M. Sawamoto, Makromol. Chem. Macromol. Symp, 13/14, 457 (1988).
- [52]. T. Higashimura and M. Sawamoto, Makromol. Chem. Suppl; 12, 153 (1985).
- [53]. M. Sawamoto, J. Fujimori, and T. Higashimura, Macromolecules, 20, 916 (1987).
- [54]. H. Cramail, M. Schappacher, A. Deffieux., Makromol Chem., 193, 2793, (1992).
- [55]. T. Higashimura, O. Kishiro, Polym J;9:87. (1977).
- [56]. M. Sawamoto, J. Kennedy; J. ACS Symp Ser; 193:213–27. (1982).
- [57]. T. Ohmura, M. Sawamoto, T. Higashimura; Macromolecules; 27(14):3714–20. (1994).

Chapitre II

*L'étude cinétique
de la
copolymérisatio
n de St avec
l'IBVE*

I-Importance des catalyseurs solides dans les réactions chimiques

Un catalyseur est une substance susceptible d'accélérer par sa présence la transformation chimique d'une masse importante de matière sans qu'il soit consommé au cours de la réaction.

Un des avantages à se servir de catalyseurs solides est le fait qu'ils peuvent avoir des cavités qui donnent une sélectivité de forme aux réactions catalysées. Les chimistes ont fait de nombreux catalyseurs qui ont des espaces internes capables de retenir certaines molécules et pas d'autres. Ces catalyseurs sélectionnent les réactifs et les produits de réaction pouvant tenir dans leurs cavités. On se sert de cette sélectivité de forme dans l'industrie chimique, pour guider les réactions selon des voies bien précisées [1].

II-Généralités sur les argiles

II-1. Définition :

Les argiles sont des composés minéraux fins. Le terme argile trouve son origine dans le mot grec argilo, ce dernier signifie blanc. Selon G. Millot [2], les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage. Ces minéraux sont des silicates d'alumines, formés d'un empilement de feuillets, d'où leur appellation de phyllies ou d'agrégats fibreux dont la dimension moyenne est de 2 μ m [3]. La recherche des propriétés texturales à celles des zéolithes orienté leurs préoccupations vers l'emploi des argiles par exemple la catalyse. La présence des charges électriques sur la surface et aussi l'échange des cations interfoliaires sont les principaux éléments de l'hydratation et le gonflement.



Figure II-1 : Image d'argile naturelle.

II-2. Structure des argiles

Les argiles sont des aluminosilicates à structure bidimensionnelle [4], ou fibreuse monodimensionnelle la plupart de ces minéraux fait partie du type des phyllosilicates, donne la formule $(\text{SiO}_4 \dots \text{Al}_2\text{O}_3 \dots n\text{H}_2\text{O})$.

La structure des argiles est en feuillet et chaque feuillet est constitué par une couche et Chaque couche est formée par l'empilement de plans d'anions et de cation associé des études montrent que ces couches ne sont que des chaînes tétraédrique et octaédrique [5], par ailleurs les études en montrent aussi qu'il existe un espace entre les feuilles s'appelle un espace interfolierai ou un espace interlamellaire (**Figure II-2**).

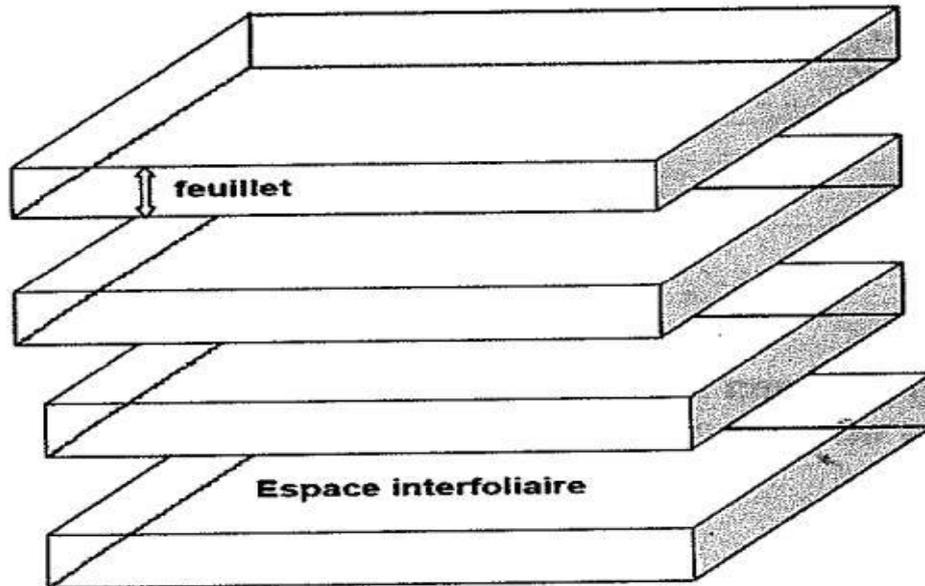


Figure II-2: structure phyllosilicates

II-3. Classification des minéraux argileux

Les argiles sont des aluminosilicates à structure feuilletée (ou lamellaire) constituées par l'empilement de couches tétraédriques et de couches octaédriques, et de la distance entre elle dite inter-foliaire (**Figure II-3**).

➤ Couches tétraédriques

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

➤ Couches octaédriques

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

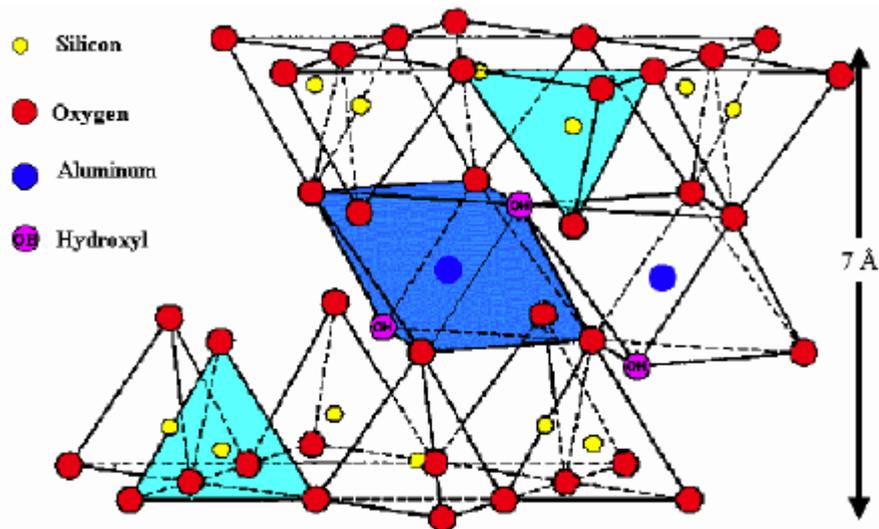


Figure II-3 : représente une couche tétraédrique et une couche octaédrique.

Les argiles sont classées en trois grandes familles :

- La kaolinite
- Le chlorite
- La smectite

La montmorillonite répond à la formule générale suivante : $(Al_{(2-x)}Mg_x)(Si_{(4-y)}Al_y)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ appartient à la famille des smectites. Cette classification est adoptée par BRINDLEY [6], BROWN [7], CAILLIERE [8], et MILLOT [9]. A ces trois classes viennent s'ajouter les minéraux fibreux et les argiles inter-stratifiées.

II-4. Les argiles comme catalyseur

L'argile est une roche sédimentaire molle et grasse appelée aussi « terre glaise ». C'est un silicate d'aluminium hydraté provenant en général de la décomposition des roches éruptives. Elle a la propriété d'absorber l'eau pour devenir une pâte très malléable puis durcit en séchant.

Elle contient en proportions variables divers éléments (potasse, chaux, etc....), dont certains (l'oxyde de fer notamment) la colorent. Sa couleur varie du blanc au gris foncée en passant par le vert et le rouge.

Ces matériaux trouvent leurs utilisations dans divers domaines, car des recherches étaient axées sur l'utilisation de ces argiles activées à l'acide [10-14], ou modifiées par pontage [15, 16], elles deviennent un catalyseur très utilisée pour des réactions chimiques.

Les différentes recherches sur l'activation acide des argiles comme la bentonite [17], la montmorillonite [18] ou la Maghnite [19, 20] ont abouti aux résultats suivants :

- Élimination de certaines impuretés (calcaire, etc.....),
- Élimination de l'eau et des cations métalliques.
- Augmentation de la porosité de la surface spécifique.
- Changement de la structure cristalline.
- Possibilité d'élimination des ions hydroxyles (OH) du réseau cristallin.
- Remplacement de l'aluminium (Al_2O_3) par l'hydrogène et passage du Fe, Al et Mg en solution.
- Remplacement des cations échangeables tel que Ca^{+2} , Na^{+2} par le proton H^+ .
- Apparition de défautuosité dans la structure cristalline.
- Augmentation de l'activité de l'argile due à la porosité de SiO_2 libre.

III- La Maghnite : un nouvel écocatalyseur

III-1. Définition :

Maghnite est un type de montmorillonite extraite de la région de lalla Maghnia (Hammam boughrara), Commercialisée par la société (ENOF) et dont pour les propriétés catalytiques ont été étudiées par l'équipe du laboratoire de chimie des polymères (LCP) de l'université d'Oran.

Plusieurs brevets et publication Internationales ont été réalisés.

Le premier brevet [21] a démontré l'originalité de l'argile de Maghnia par rapport à celles du Wyoming (fort Benton, Texas) et de Montmorillon (Vienne, France). C'est ce qu'il lui a valu son nom de Maghnite.

En 1979, dans le Data Handbook for Clays Materials and other Non Metallic Minerals publié sous la direction de H.V Olphen, toutes les argiles ont été recensées caractérisées et étudiées, toutes les comparaisons sont faites par rapport à la bentonite du Wyoming.

Les argiles algériennes n'y sont même pas mentionnées. C'est ce qui explique qu'aucune étude comparative n'a été faite jusqu'à ce jour, de ces bentonites avec celles de Maghnia.

La Maghnite contient une grande proportion de SiO_2 par rapport à celle du Wyoming (+11,9 %) et de Vienne (+19,35 %), quand elle est traitée par H_2SO_4 cette différence devient encore plus grande : 14,21%, pour la bentonite du Wyoming et 21,66 %, pour celle de Vienne.

Cependant, la concentration en Al_2O_3 est plus faible dans la Maghnite (-5,60 %) par rapport à celle du Wyoming et de -5,49 % à celle de Vienne. Quand elle est traitée, cette différence augmente respectivement de -6,24 % et de - 6,13 %.

Ces différences de compositions élémentaires, ont, sûrement, une grande incidence quant aux propriétés chimiques et physico-chimiques de ce matériau.

En 2006, un autre brevet regroupe les applications des dérivés de la Maghnite et de leurs propriétés catalytiques [20].

Les études menées par M. BELBACHIR et al. [22, 23, 24]. Sur la bentonite de Maghnia (Wilaya de Tlemcen, Nord-Ouest d'Algérie) ont montré et permis de classer cette bentonite, appelée « Maghnite », dans la famille des montmorillonites.

Tableau II-1 : Comparaison de la composition chimique (%) de la bentonite de Maghnia (Algérie) avec celle de Vienne (France) et de Wyoming (USA)

	Vienne 1	Wyoming 2	Maghnia 3	Maghnia 4
SiO ₂	50.04	57.49	69.39	71.70
Al ₂ O ₃	20.16	20.27	14.67	14.03
Fe ₂ O ₃	0.68	2.92	1.16	0.71
FeO		0.19		
CaO	1.46	0.23	0.30	0.28
MgO	0.23	3.13	1.07	0.80
K ₂ O	1.27	0.28	0.79	0.77
Na ₂ O	tr.	1.32	0.50	0.21
TiO ₂		0.12	0.16	0.15
SO ₃			0.91	0.34
As			0.05	0.01
PAF	26.00	6.85	11	11
H ₂ O +/-	9.84	100.48	100	100

PAF : Perte Au Feu (H₂O +/- et composés organique).

1 .Montmorillonite, montmorillon (Vienne France) [**18**].

2 .Bentonite, Upon, Wyoming (USA) [**17**].

3 .Bentonite, Maghnia (Algerie) [**25**].

4 .Bentonite-H⁺ de Maghnia [**10**].

Tableau II-2: Attribution des différents pics DRX.

	dhk	l	Hkl	Attribution
Maghnite Brute	12.50		001	Montmorillonite
4.47			110	Montmorillonite
4.16			110	Quartz
3.35			110	Quartz
3.21			110	Feldspath
3.03			110	Calcite
2.55			200	Montmorillonite
1.68			009	Montmorillonite
1.49			060	Montmorillonite
Maghnite-H ⁺ 0.25M	15.02		001	Montmorillonite
4.47			110	Montmorillonite
4.16			110	Quartz
3.35			110	Quartz
3.21			110	Feldspath
3.03			110	Calcite
2.55			200	Montmorillonite
1.68			009	Montmorillonite
0.49			060	Montmorillonite

III-2. Activation de la Maghnite

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

La bentonite de Maghnia est activée par une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ (0.25M) pour donner la Maghnite-H⁺ qui est symbolisée par **Magh-H⁺**. Une activation acide plus poussée a un effet négatif sur l'efficacité catalytique de la Maghnite dans les réactions

chimiques. Les résultats des analyses élémentaires de la Maghnite et Maghnite-H⁺ sont portés sur le **Tableau II-1**.

On remarque qu'après l'activation de la Maghnite par l'acide sulfurique à (0.25M) il ya diminution des impuretés telles que (l'alumine, l'oxyde de fer, la calcite, etc....) [20, 10, 26].

Cette Maghnite peut également être activée par d'autre cations tel que les alcalins (Maghnite-Na) [27], ou les métaux de transition (Maghnite-Fe) [28].

III-3. Application de la Maghnite-H⁺

L'utilisation de Magh-H⁺ comme catalyseur dans des réactions de polymérisation des monomères cycliques, et vinyliques, a été réalisée par M. BELBACHIR et al. aux Laboratoires de Chimie des Polymères(LCP) de l'université d'Oran [22, 23, 24].

C. BAGHDADLI [29] a polymérisé le styrène par la Magh-H⁺, en masse à température ambiante, selon la réaction suivante :

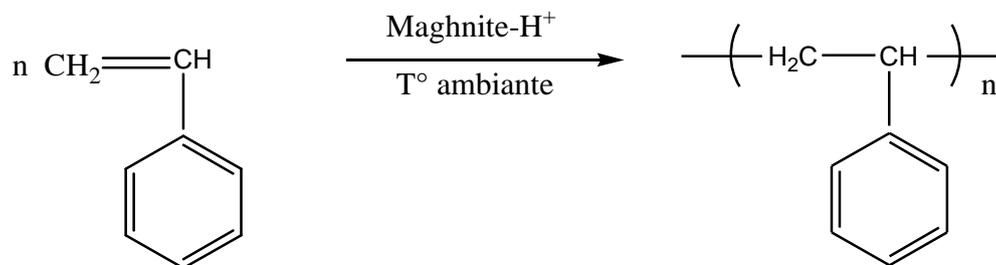


Schéma réactionnel II-1 : polymérisation de Styrène catalysée par la Magh-H⁺.

M. CHAIBI [30] a réalisé une copolymérisation du styrène avec le chlorure de vinylidène par la Magh-H⁺ selon le schéma réactionnel suivant:

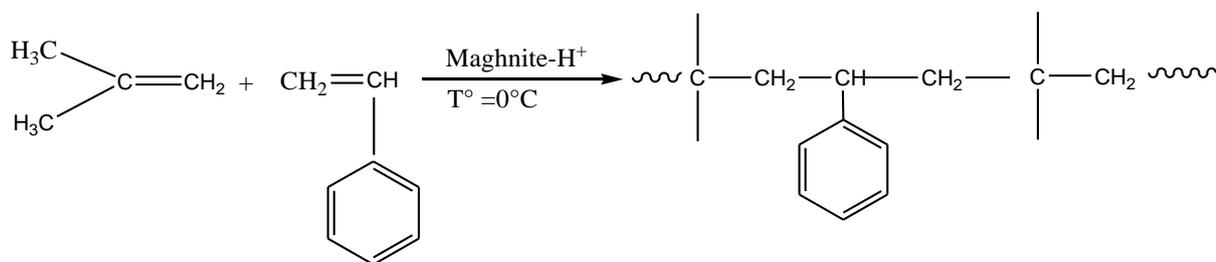


Schéma réactionnel II-4 : copolymérisation de l'isobutylène avec Styryène par la Magh-H⁺.

A. MEGHERBI [32] a également prouvé l'effet de la Magh-H⁺ sur la polymérisation de la N-vinyl-2-pyrrolidone selon le schéma réactionnel suivant :

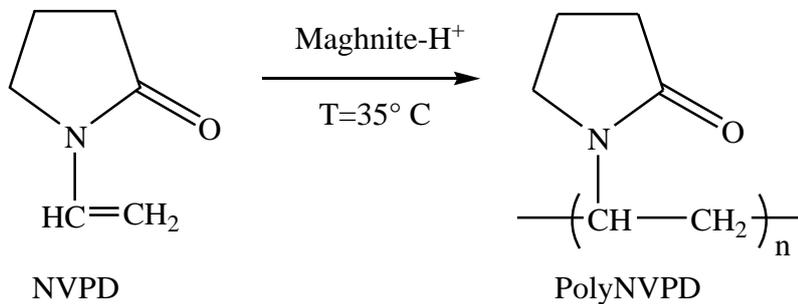


Schéma réactionnel II-5 : polymérisation de la N-vinyl-2-pyrrolidone par la Magh-H⁺

F. IFTENE [33] a réalisée la polymérisation de l'isobutylvinyl éther par la Magh-H⁺ selon la réaction suivante :

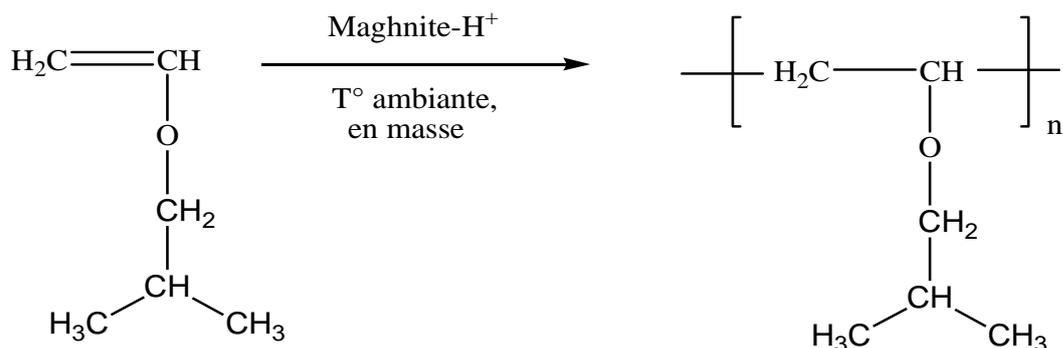


Schéma réactionnel II-6 : polymérisation de l'isobutylvinyl éther par la Magh-H⁺.

IV- Copolymères à blocs de poly (styrène) – poly (vinyl ether)

Ce type de copolymères à blocs combine entre les propriétés plastique et élastiques. Les élastomères thermoplastiques du polystyrène sont attractives parce qu'ils se comportent comme les caoutchoucs réticulés mais peuvent être fondus et traités comme plastiques, tandis que les poly vinyl éthers ont des propriétés élastiques [34].

La copolymérisation du n-BVE avec le Styène catalysée par la Maghnite-H⁺ (0.25M), a été réalisée en masse à Température ambiante [35], selon le schéma réactionnel suivant :

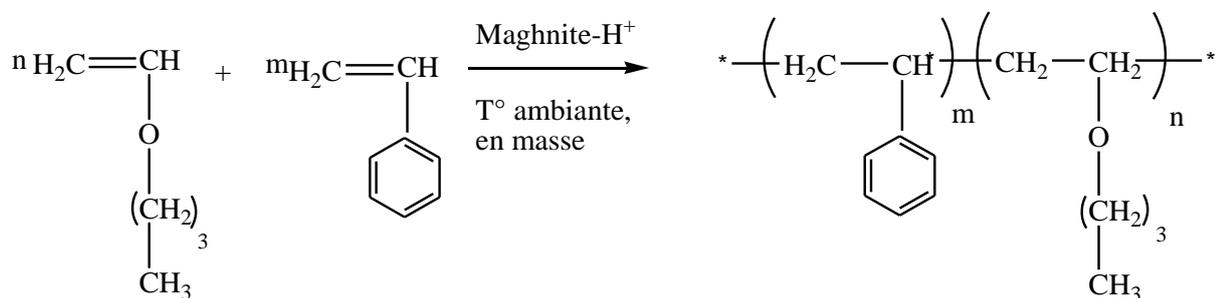


Schéma réactionnel II-7 : copolymérisation du n-BVE avec le St par la Magh-H⁺.

V- Synthèse de poly (St-b-IBVE) catalysée par la Maghnite-H⁺

V-1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la copolymérisation cationique de styrène avec l'isobutyl vinyl ether catalysé par la Maghnite-H⁺, argile de type montmorillonitique.

Afin de connaître le type et la structure de la Maghnite, Belbachir et col. [21], Haoues et col. [36] l'ont étudié en utilisant différentes techniques d'analyses telles que :

- La Résonance Magnétique Nucléaire du solide (RMN ²⁷AL et ²⁹Si) ;
- La diffraction X (DRX) ;
- L'analyse Microscopique Electronique à Transition (TEM).

Ils ont aboutis aux résultats suivant :

- 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 ²⁷AL et ²⁹Si ;
- La surface spécifique de la Maghnite est de 48.40m² /g.
- La surface spécifique de la Maghnite-H⁺ est de 196.19m²/g.

V-2. Copolymérisation à bloc de St avec l'IBVE catalysée par la Maghnite.-H⁺

V-2-1. Description des expériences

Nous avons effectué la copolymérisation de **St** avec **l'IBVE** en utilisant la Maghnite-H⁺ activée par l'acide sulfurique (0.25M) comme catalyseur selon la réaction suivante :

R : -CH₂-CH(CH₃)₂.

Schéma réactionnel-II.8 : copolymérisation de St avec l'IBVE catalysée par la Magh-H⁺.

VI- Etude cinétique de la copolymérisation à bloc de St avec IBVE

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).

VI-2. Influence du rapport molaire n_{St}/n_{IBVE} sur le rendement

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

Tableau II-3 : Influence du rapport molaire St/IBVE sur le rendement.

Expériences	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅
Rapport molaire n_{St}/n_{IBVE}	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50
Rendement(%) (9% Magh-H ⁺)	13	20	55	38	33

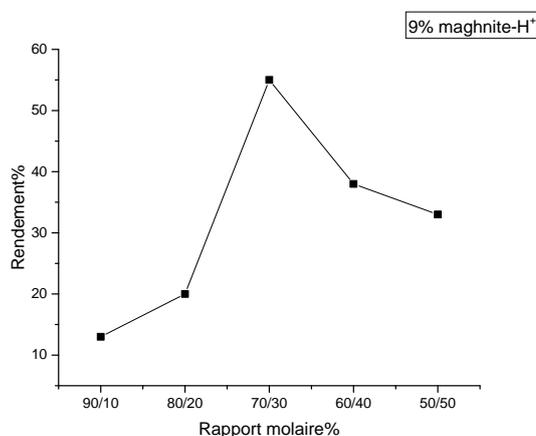


Figure II-5 : l'évolution du rendement en fonction de la fraction molaire.

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

VI-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 ($n_{St} / n_{IBVE} = (70/30)$, T=0C°, 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 E ₃	01	02	03	04	05
Catalyseur(%) en masse	6	7	8	9	10
Rendement(%)	10	13	36	55	42

Les différents pourcentages de catalyseur ont été choisis après une série d'expériences allant de 6% jusqu'à 10% en poids de la Maghnite-H⁺.

On a constaté qu'au-delà de la valeur de 10% toutes les réactions ont été extrêmement exothermiques.

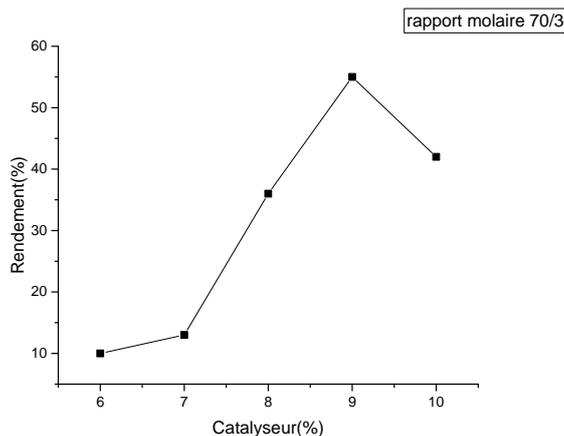


Figure II-6 : l'évolution du rendement en fonction de quantité de catalyseur.

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

VI-3. Variation du rendement au cours du temps

Nous avons voulu savoir comment évolue notre système (70% St +30% IBVE + 9% Magh-H^+) en masse, à $T=0\text{C}^\circ$ lors de l'expérience E_1 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 E_3 .

Expériences	01	02	03	04	05
E_3					
Temps (h)	0	2	3	4	6
Rendement(%)	0	12	21	55	36

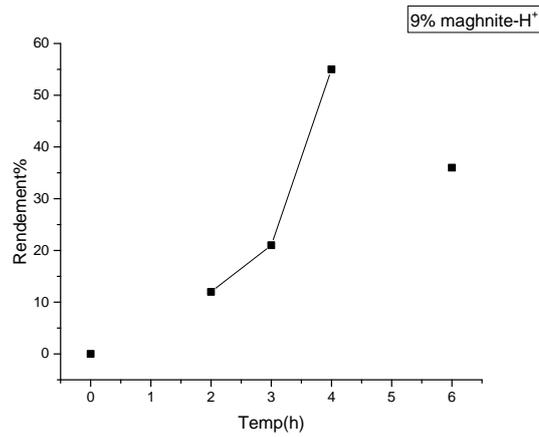


Figure II-6 : l'évolution du rendement en fonction du temps.

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 (55%), au-delà de cette valeur on observe une diminution du rendement.

VII- Conclusion :

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse du copolymère poly (St-b-IBVE) par catalyse hétérogène est proposée. En effet la Maghnite activée par l'acide sulfurique (0,25M), est utilisé pour la copolymérisation du styrène avec IBVE, avec un pourcentage égal à 9%, ou de bon rendement est obtenu (55%).

L'étude cinétique 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-H⁺.
- Les rendements des réactions en masses sont moyennement élevés.
- Les rendements augmentent en fonction du temps.

Références bibliographiques :

- [1]. Ronald Breslow, Frédéric Denonne-« la chimie aujourd'hui et demain », De Boeck Education, (2001).
- [2]. G. Millot, (Géologie des argiles), édition Masson, chapitre 10 et 14, Paris, (1963)
- [3]. S. Cailler et S. Henin (Minéralogie des argiles), 1eme édition Masson, Paris, (1963).
- [4]. Bulletin de la société Royale des sciences de liège, vol.72, 1, pp. 19-70, (2003).
- [5]. C. A. Couenne, (traite de céramiques et matériaux minéraux), 7 édition Dunod, Paris, (1975).
- [6]. G. W. Bridney-« X Ray identification of the Clays Minerals », Min. Soc ; Great Britain Mnograph, londre, p. 345, (1951).
- [7]. G. Brown-« X Ray identification and Crystal structure of Clays Minerals », Min. Soc ; londre, p. 544, (1961).
- [8]. H. Cailleres-« Minéralogie des argiles », Masson, Paris, p. 355, (1965).
- [9]. G. Millot-« Géologie des argiles », Masson, Surv. Bull ; pp. 950-113, (1954).
- [10]. A. Driouch- « Polymérisation du THF par la Maghnite-H⁺ », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (1999).
- [11]. C. Breen, F. D. Zahoor, J. Madejova, P. Komadel. J. Phys. Chem., 101, pp. 5324-5331, (1997).
- [12]. E. G. Pradas, E. V. Sanchez, M. V. Sanchez, F. R. Bueno, A. V. Garcia et A. G. Rodriguez-« Evolution of surface propriétes in a bentonite as a fonction of acid and heat traitement », J. Chem. Tech. Biotechnol., 52, pp. 211-218, (1991).
- [13]. N. Ouis, N. Benharrat, M. Belbachir- C. R. Chimie, no. 7, pp. 955-962, (2004).
- [14]. C. Breen, J. Madejova- App. Cay. Science, no. 10, p. 219, (1995).
- [15]. F. Mokhtari- « Synthèse et caractérisation d'argile pontées à l'Aluminium et au Titane », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (1991).
- [16]. A. Yahiaoui et al. –Materials Letters, 59, pp. 759-767, (2005).
- [17]. Bentonite, Up ton, Wyoming (U. S. A), Analytical Data, Clay. Min., Report N°7, Amer. Petro. Int, Project 49, (1950).
- [18]. A. A. Damour, D. Salvetat, J. Phys. Chem., 21, p. 378, (1847).
- [19]. M. Belbachir, A. Bensaoula- US Patent, Housten, N°669601, (2000).

- [20]. M. Belbachir, A. Bensaoula; US Patent N°7,094, 823 B2 (2006).
- [21]. M. Belbachir ; US Patent N°6, 274, 527 B1, (2001).
- [22]. N. Bensaada, M. Ayat, R. Meghabar and M. Belbachir, Current Chemistry Letters 4 55–60, (2015).
- [23]. M. Ayat, M. Belbachir, A. Rahmouni*, Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11 (3), 316-329, (2016).
- [24]. M. Ayat, M. Belbachir, A. Rahmouni*, Journal of Molecular Structure 1139 381e389, (2017).
- [25]. Bulletin d'analyses ENOF. (1983).
- [26]. M. Makhoulfia -« Utilisation des spectroscopes DRX, RMN, du solide, Université Es-Senia, Oran, (1999).
- [27]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, Designed Monomers & Polymers, no.9. pp. 181-191, (2006).
- [28]. Y. Madaoui, Mémoire de Magister, Université Es-senia, Oran, (2008).
- [29]. M. C. Baghdadli, R. Meghabar* and M. Belbachir, Asian Journal of Chemistry; Vol. 28, No. 6, 1197-1204, (2016).
- [30]. A. Belaouedj, Mémoire de Magister, Université d'Es-senia, Oran, (2004).
- [31]. R. Megherbi, Mémoire de Magister, Université d'Oran, (1999).
- [32]. R. Megherbi and M. Belbachir, IUPAC-40th Int. Symp. On Macromol., World Polymer Congress, p.2218 Paris, (2004).
- [33]. A. Oueld Sedek, Thèse de Magister Université d'Es-senia, Oran, (2000).
- [34]. M. Sawamoto and T. Higashimura, New initiating systems for living cationic polymerization: design and mechanism, Makromol Chem, Macromol. Symp. 54/55:4, (1992).
- [35]. Z. TALEB. " Diplôme de Magister". Université d'Es-senia, Oran (2009).
- [36]. M. Haoues, A. Harrane, M. Belbachir, F. Taulelle, Journal of polymer science: Part B: Polymer physics, Vol. 45, 3060-3068 (2007).

Chapitre III

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

I-Copolymérisation à bloc de St avec IBVE

I-1. Introduction

Plusieurs travaux ont été effectués aux laboratoires de Chimie des Polymères (LCP) concernant l'introduction de la Maghnite-H⁺ dans l'amorçage des réactions de polymérisation et copolymérisation. 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 et copolymérisation cationique.

Le but de ce travail est d'étudier la réaction de la copolymérisation de St et l'IBVE catalysé par la Maghnite activée par l'acide sulfurique (0,25 M).

Dans le but d'améliorer les propriétés physico-chimiques des éthers vinyliques, l'objectif de ce travail consiste à réaliser la réaction de la copolymérisation de St et l'IBVE catalysé par la Maghnite-H⁺.

Afin d'opérer dans des meilleurs conditions de synthèse du copolymère St/ IBVE, on a déjà effectué une étude cinétique dans le chapitre II, en réalisant plusieurs expériences avec variation de la quantité de catalyseur, de rapport molaire n_{St} / n_{IBVE} et du temps.

I-2. Caractérisation du produits obtenus par la Magh-H⁺

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

I-3. Identification structurale

I-3-1. Caractérisation par IR du poly (St-b-IBVE)

Nous citons les bandes et leurs fréquences du copolymère poly (St -b-IBVE) dans le tableau 01 (Figure III-1).

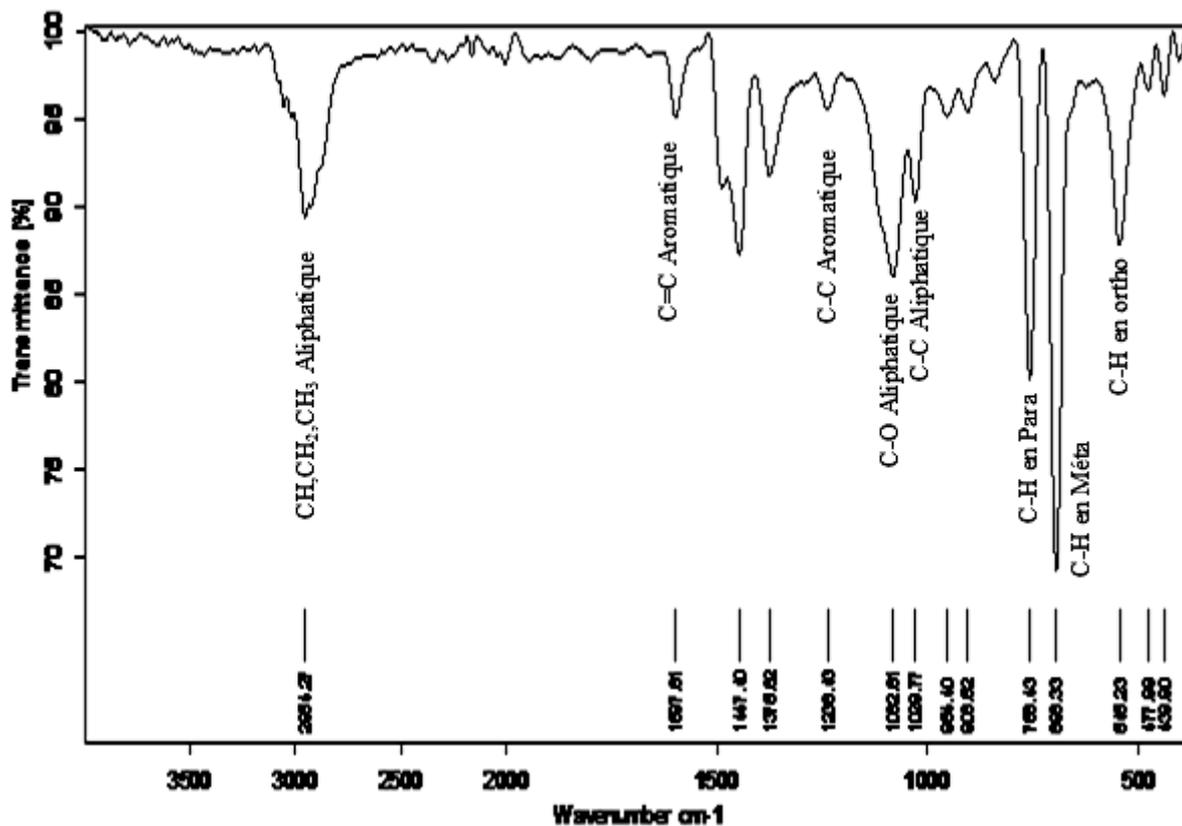


Figure III-1: Spectre IR du copolymère poly (St -b-IBVE).

Tableau III-1: les 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

I-3-2.Caractérisation par RMN ^1H du poly (St-b-IBVE)

On a choisi l'échantillon (1) (E_3) pour la caractérisation par la RMN ^1H (300MHZ). Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré (**Figure III-2**).

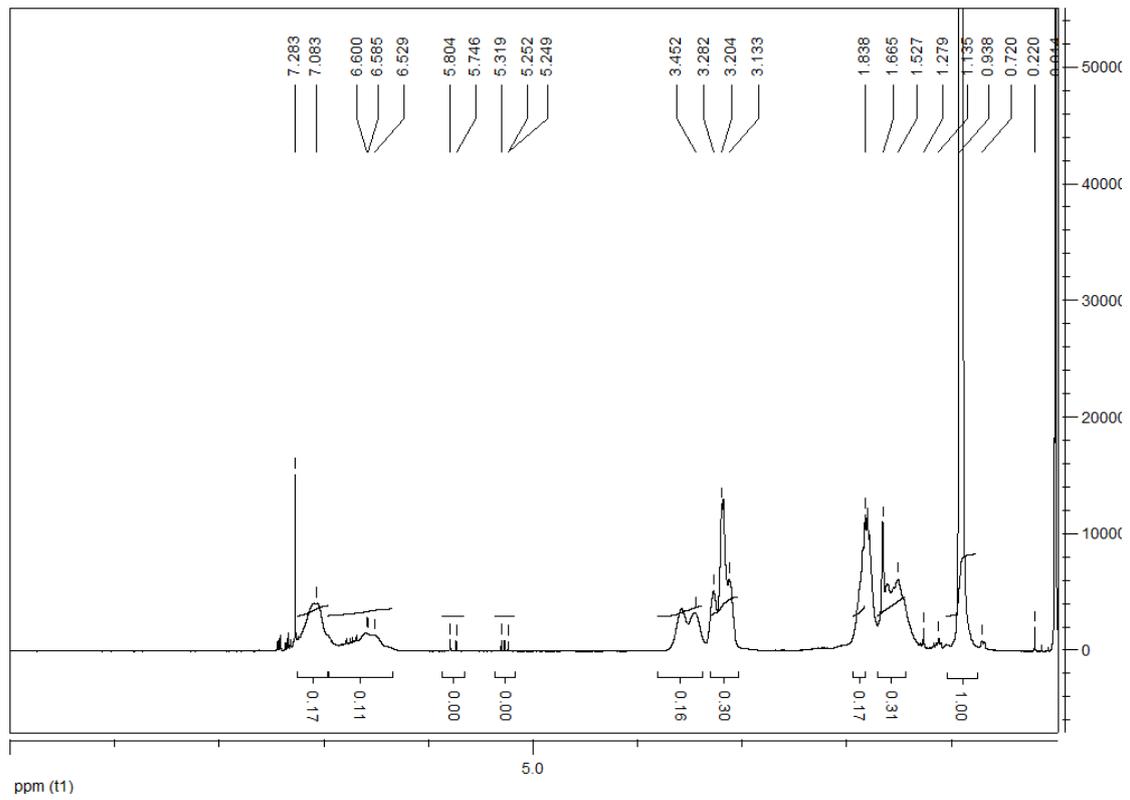


Figure III-2 : Spectre RMN ^1H du poly (St-b-IBVE) dans le CDCl_3

Les déplacements chimiques des différents protons sont portés dans le tableau III-2.

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

Polymère	Attribution	δ (ppm)
Poly(Isobutyl vinyl ether)	$-\text{CH}_3 - (a)$	0.92
	$-\text{CH}_2 - (e)$	1.39
	$-\text{CH}_2 - (c)$	1.51
	$-\text{CH}_2 - (b)$	1.86
	$\text{O}-\text{CH}- (f)$	3.44
polystyrene	$-\text{CH}-(1)$	1.80
	$-\text{CH}_2(2)$	1.4-1.5
	Cycle aromatique	7.13-7.35

Selon les résultats obtenus à partir des analyses RMN 1 H, on remarque l'apparition d'un nouveau pic entre 3 à 4ppm caractéristique aux protons de l'IBVE qui confirme que la réaction de copolymérisation à bien lieu avec un rapport molaire (70% de St et 30% de l'IBVE) est composée de 2 polymères.

I-3-3. Caractérisation par RMN ^{13}C du poly (St-b-IBVE)

Les différents déplacements donnés par RMN ^{13}C (300 MHz), sont réunis dans le Tableau 03. (Figure III-3) représente Le spectre RMN ^{13}C du poly (St-b-IBVE).

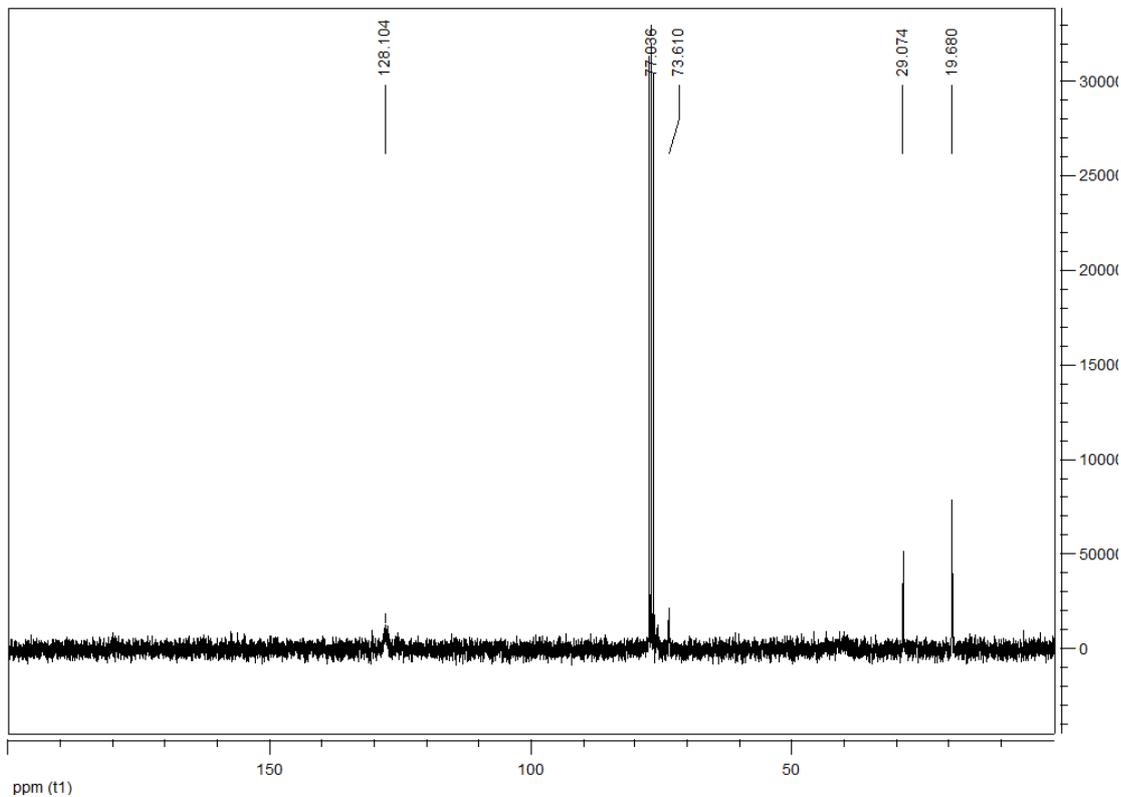


Figure III-3 : Spectre RMN ^{13}C du poly (St-b-IBVE) de l'échantillon E₃ (70/30).

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

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

II- Mécanisme probable de poly (St-b-IBVE) par la Maghnite H^+

II-1. Initiation

Fixation du proton H^+ et formation du premier centre actif.

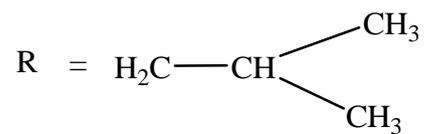
II-2. Propagation

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

II-3. Réinitiation

Réaction entre la molécule du IBVE et le cation polysterile.

II-4. Propagation



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

II-5. Terminaison

la réaction se termine par un transfert spontanée d'un proton H^+ .

Schéma réactionnel III-1 : mécanisme de copolymérisation cationique de St avec IBVE par la Magh- H^+ .

III- Conclusion :

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

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

En effet la Maghnite activée par l'acide sulfurique (0,25M) est utilisé pour la copolymérisation de St avec l'IBVE, avec un rapport molaire St/ IBVE égal à (70/30), où de bon rendement est obtenu (55 %).

L'obtention des copolymères poly (St-b-IBVE) par voie cationique est confirmée par différentes méthodes d'analyses l'IR, la RMN¹H et la RMN¹³C.

Selon les résultats obtenus à partir des analyses **IR**, montre la présence des bandes correspond aux liaisons : CH, CH₂, CH₃, ainsi que la bande correspond à la liaison C-O de la fonction ether.

Selon les résultats obtenues à partir des analyses **RMN ¹H**, on constate que : l'échantillon E₃ correspond au rapport molaire 70% de Styène et de 30% isobutylvinyl éther est composé de 2 polymères.

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]. M. I. Ferrahi, M. Belbachir, *Int. J. Mol. Sci.* 4, 312-325, (2003).
- [4]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachemaoui, *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, *Designed Monomers and Polymers*, 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. Hachemaoui, 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, *Designed Monomers and Polymers*, Vol. 9, No. 2, pp. 181–191 (2006).
- [15]. A. Hachemaoui, 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. Hachemaoui, 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, *Chinese Journal of Polymer Science*, 30, 56-62, (2012).

*CONCLUSION
GENERALE*

Conclusion générale

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

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

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

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

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

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

Les résultats nous ont permis d'observer que :

- La copolymérisation de Styrène avec l'IBVE se fait cationiquement
- La grande réactivité du Styrène et de l'IBVE facilite la copolymérisation.
- Le rendement pour la copolymérisation peuvent atteindre 55% en utilisant la Maghnite H⁺ comme catalyseur.
- L'augmentation de la quantité de catalyseur engendre un accroissement des rendements.
- L'effet de temps sur la copolymérisation de Styrène avec l'IBVE par la Maghnite-H⁺ nous a montré que le rendement maximal est atteint au bout de 4h.

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

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

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

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

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

- Bonne activité catalytique.
- Bonne stabilité chimique.

PARTIE
EXPERIMENTALE

Partie expérimentale

I-Préparation du catalyseur (la Maghnite-H⁺)

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

D'autre part on prépare une solution d'acide sulfurique à 0.25M qu'on ajoute au mélange précédent, après on ajuste avec 200 ml de l'eau distillée, et on laisse sous agitation durant 2 jours.

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

II-Purification des monomères et solvants

II-1. Purification des monomères

Purification de Styrène

Le styrène ou le Phényléthylène est un monomère vinylique, de formule chimique C₈H₈, liquide visqueux, incolore. Il présente les caractéristiques physico-chimiques suivantes :

Tableau 01 : les propriétés physico-chimiques du Styrène.

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

Le styrène commercial est pur à 99%, il est séché par le MgSO₄ avant chaque utilisation.

[1]. M. Belbachir, A. Bensaoula ; US Patent. 7, 094, 823, (2006).

Purification de l'IBVE

L'iso Butyl 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 02 : les propriétés physico-chimiques de l'IBVE.

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

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

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

II-2. Purification des solvants

Le Méthanol : on met 5g de Magnésium dans un ballon portant un réfrigérant à reflux sur lequel on adapte un tube de $CaCl_2$, 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.

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

III- Copolymérisation à bloc du St avec l'IBVE par la Magh-H⁺

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

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

On a effectué une série de copolymérisation en masse en changeant la quantité de la Maghnite-H⁺, variant de 6% à 10% en poids. Les réactions ont été réalisées dans des ballons monocle à fond rond de 250 ml, placé dans un bain de glace (thermostat 0°C), sous agitation en mettant en premier 2g (0.019 mol) de St, ensuite on ajoute la Magh-H⁺, lorsque le mélange devient visqueux on ajoute m₂ de l'IBVE (toujours sous agitation). Le tableau suivant résume les conditions expérimentales :

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

Expériences	m ₁ (St) (g)	Magh-H ⁺ (%)	m ₂ (IBVE) (g)	Température (°C)	Temps (h)
E ₁	2	6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10	0.2	0	4
E ₂	2	6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10	0.4	0	4
E ₃	2	6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10	0.8	0	4
E ₄	2	6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10	1.2	0	4
E ₅	2	6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10	1.9	0	4

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

Afin de séparer la Maghnite du copolymère, on ajoute 20ml de solvant (CH₂Cl₂), après filtration, on le précipite dans le méthanol à froid (non solvant). la Maghnite se régénère par simple

filtration.

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

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

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

m_0 : poids initial du monomère.

m_1 : poids final du polymère.

IV- Techniques d'analyse et de caractérisation

La caractérisation des copolymères obtenus a été fait par des méthodes d'analyses telles que : l'IR, la RMN ^1H , la RMN ^{13}C .

IV-1. Analyse Infra Rouge (IR)

Le spectre IR est enregistré sur spectrophotomètre au niveau du la laboratoire de chimie des polymères (LCP), à l'université Es-Senia Oran.

Cette méthode nous a permit d'observer les bandes de vibration des principaux groupements fonctionnels des copolymères obtenus. Les mesures ont été prises dans le Dichlorométhane dans une gamme entre $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.

IV-2. Analyse RMN (^1H , et ^{13}C)

Les spectres RMN ^1H , RMN ^{13}C , ont été enregistrés sur un spectrographe BRUCKER A.M.300 MHz de FT au niveau du la Laboratoire de Chimie des Polymères (LCP), à l'Université Es-Senia, Oran.

Cette méthode nous a permit d'identifier les produits obtenus, les mesures ont été prises dans le chloroforme deutéré, en utilisant comme référence interne le tétraméthylsilane (TMS).