



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR – SAÏDA -

Faculté des Sciences

Département Chimie

MEMOIRE

Présenté par

Nom et Prénom

FERRADJI SIHAM MILOUDA

BOUTERCHA HASNIA

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

En Chimie .Spécialité :Matériaux Organiques

Thème

Copolimérisation de l' α -méthylestyrène avec isobutyl vinyl éther catalysée par la magnite H^+

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

Président	M^{EME} A.Ramdani	Grade	Université Saida
Encadreur	M^{EME} M.Ayat	Grade	Université Saida
Examineur	M^{EME} S.M.ILLOUDI	Grade	Université Saida
Examineur	M^{EME} N.Boutaleb	Grade	Université Saida

Année universitaire 2016/2017

remerciements

remerciements

Nous remercions dieu tout-puissant de nous avoir donné le privilège d'étudier et de suivre le chemin de la science.

Nous remercions tous ceux qui par leur aide, par leurs conseils, leurs discussions ou leurs encouragements nous avons réalisé ce travail, parmi eux.

Nous tenons à remercier très sincèrement Melle AYAT.M pour ces conseils avisés qui nous a permis d'avancer vers un résultat meilleur et pour son aide et sa disponibilité à fin de réaliser ce travail. Son encadrement été précieux tout au long de l'année.

Et enfin nous remercions toutes les personnes que nous n'aurons pas nommées ici, bien qu'elles nous soient chères et qui ont contribué de prêt ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

HASNA

SIHAM

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents qui m'ont offert leur amour et leur
soutien

Et qui n'ont cessé de m'encourager et m'enseigner
persévérance

Hamidate aïcha et Boutercha abd el kader

Durant toute mes années d'études.

Mes très chers frères ...

Mes très chères sœurs ...

A Melle AYAT.M...

Tous mes camarades Siham, Khadija, Safia, basma, Halima,
reda, lakhach, sahmi, ahmed, nourya... Et à tous mes
enseignements

Qui m'ont enseigné durant mes années d'études.

Boutalib, ouissi, ben issa, sallaoui, zbida, ghali.

Hasna BOUTERCHA...

Dédicac

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents qui m'ont offert leur amour et
leur soutien

Et qui n'ont cessé de m'encourager et m'enseigner
persévérance

Durant toute mes années d'études.

A ma très chère Mère.

Mes très chers frères ...

Mes très chères sœurs et très chères cousins...

mes familles et A mon mari.

A Melle AYAT.M...

Tous mes camarades HASNA, KHADIJA, SAFAI ... Et à

tous mes enseignements

Qui m'ont enseigné durant mes années d'études.

Siham FERRADJI...

Liste des schémas réactionnels

Schéma réactionnel I-1 : mécanisme de polymérisation cationique en solution des monomères vinyliques.

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

Schéma réactionnel I-3 : Polymérisation cationique vivante des éthers vinyliques amorcée par HI/I₂

Où M représente le monomère

Schéma réactionnel I-4 : mécanisme de la polymérisation cationique vivante de L'IBVE en présence de d'une base de Lewis (éther).

Schéma réactionnel I-5 : Polymérisation cationique vivante de l'IBVE amorcée par le système HI/ZnX₂

Schéma réactionnel II-1 : mécanisme de la polymérisation du DL-Lactide catalyse par la Maghnite-H⁺.

Schéma réactionnel II-2: mécanisme de la polymérisation de PDMS Bis-Macromonomers catalyse par la Maghnite-H⁺.

Schéma réactionnel II-3 : mécanisme de la polymérisation de poly [4-(Oxiran-2-ylmethyl)] morpholine catalyse par la Maghnite-H⁺.

Schéma réactionnel II-4 : mécanisme de la polymérisation d'oxyde de propylène avec tetrahydrofuran catalyse par la Maghnite-H⁺.

Liste des tableaux

Tableau I-1: les propriétés physico-chimiques de L' α -méthylstyrène

Tableau I-2 : propriétés physiques des monomères d'éthers vinyliques

Tableau I-3 : 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 du Wyoming (USA).

Tableau II-2: résultats d'analyse par Diffraction des RX de la Maghnite avant et après traitement

Tableau II-3: influence du rapport molaire $n_{\alpha\text{MS}}/n_{\text{IBVE}}$ sur le rendement.

Tableau II-4: conditions expérimentales de la copolymérisation du α -méthylstyrène avec l'isobutyl vinyl éther en présence de la Maghnite- H^+ (0.25M), à $T=0\text{C}^\circ$, en masse et $t=4\text{h}$.

Tableau II-5: variation du rendement en fonction du temps los de l'expérience E_4 .

Tableau III-3 : les principales bandes caractéristiques de poly (α -MS -co-IBVE).

Tableau 01 : déplacements chimiques en RMN ^{13}C des différents enchaînements du poly (α -MS-b-IBVE) catalysé par la Maghnite H^+ .

Tableau 02 : déplacements chimiques des différents protons en ppm présents dans le poly (α -MS -b-IBVE) catalysé par la maghnite H^+ .

Liste des figures

Figure II-1: structure phyllo silicates

Figure II-2: structure d'une montmorillonite.

Figure II-3 : variation du rendement en fonction du rapport molaire.

Figure II-4 : variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur.

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

Figure III-1: spectre IR du copolymère poly (α -MS -b-IBVE).

Figure III-2: spectre RMN ^{13}C du poly (α -MS-b-IBVE) de l'échantillon E₂ (80/20)

Figure III-3: spectre RMN ^1H du poly (α -MS-b-IBVE) des Echantillons E₄ (70/30).

Liste des schémas réactionnels

Schéma réactionnel I-1 : mécanisme de polymérisation cationique en solution des monomères vinyliques.

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

Schéma réactionnel I-3 : Polymérisation cationique vivante des éthers vinyliques amorcée par HI/I₂

Où M représente le monomère

Schéma réactionnel I-4 : mécanisme de la polymérisation cationique vivante de L'IBVE en présence de d'une base de Lewis (éther).

Schéma réactionnel I-5 : Polymérisation cationique vivante de l'IBVE amorcée par le système HI/ZnX₂

Schéma réactionnel II-1 : mécanisme de la polymérisation du DL-Lactide catalysé par la Maghnite-H⁺.

Schéma réactionnel II-2: mécanisme de la polymérisation de PDMS Bis-Macromonomers catalysé par la Maghnite-H⁺

Schéma réactionnel II-3 : mécanisme de la polymérisation de poly [4-(Oxiran-2-ylmethyl)] morpholine catalysé par la Maghnite-H⁺.

Schéma réactionnel II-4 : mécanisme de la polymérisation d'oxyde de propylène avec tétrahydrofuran catalysé par la Maghnite-H⁺.

Liste des abréviations

α -MS	α -Méthylstyrène
PS	Poly Styrène
IBVE	Isobutyl Vinyl Ether
Poly IBVE	Poly Isobutyl Vinyl Ether
MMA	méthacrylate de méthyle
ABS	acrylonitrile butadiène styrène
MVE	Méthyle vinyl éther
EVE	Ethyl vinyl éther
Mn	Masse molaire en nombre
Mw	Masse molaire en masse
Magh-H ⁺	Maghnite -H ⁺
n-BVE	n-Butyl Vinyl Ether
MVE	Methyl vinyl ether
EVE	Ethyl vinyl éther
H ₂ SO ₄	L'acide sulfurique
HClO ₄	L'acide perchlorique
CF ₃ SO ₃	L'acide trifluorométhylsulfonique
CF ₃ COOH	L'acide trifluoroacétique
DRX	Diffraction X
TEM	analyse Microscopique Electronique à Transition
IR	Infra Rouge
RMN ¹ H	Résonance Magnétique Nucléaire de Proton
RMN ¹³ C	Résonance Magnétique Nucléaire de Carbone 13
Poly St-b- IBVE	Poly St-bloc-Poly Isobutyl Vinyl Ether
Poly α -MS-b- IBVE	Poly St-bloc-Poly Isobutyl Vinyl Ether

Table de la matière

-Introduction générale	1
-Références Bibliographiques	3

CHAPITRE I: Etude bibliographique

I-Introduction	4
II- Propriétés de polystyrène	5
III-Classification des monomères vinyliques	5
III-1-La polymérisation cationique des monomères vinyliques	5
III-1-1-Réaction d'amorçage	6
III-1-2-Les acide de Bronsted	6
III-1-3-Les acide de Lewis	7
III-1-4- Réaction de propagation	8
III-1-5-Réaction de terminaison et de transfert	8
III-2-Mécanisme de la polymérisation cationique	9
IV-Caractéristique général de l' α -methylstyrène	9
IV-1-Introduction	9
IV-2-Synthèse de l' α -methylstyrène	10
IV-3-Propriétés physique-chimiques de l' α -methylstyrène	10
IV-4-Domaine d'application de l' α -methylstyrène	11
IV-5-Propriétés importantes de l' α -methylstyrène	11
V-Les Caractéristique d'éthers vinyliques	12
V-1-Introduction	12
V-2-Les différents monomères d'éthers vinyliques	13
V-3-Polymérisation cationique d'éthers vinyliques	14
V-4-Application d'éthers vinyliques	16
V-5-Polymérisation cationique vivante d'éthers vinyliques	16
VI- Copolymérisation cationique	18
VI-1-Classification de copolymères	19
VI-1-1-Copolymères statistique ou aléatoire	19
VI-1-2- Copolymères alternés	19

VI-1-3- Copolymères greffés	20
VI-1-4- Copolymères à blocs	20
VII-Importance des copolymérisations en chaîne	21
VII-1-Facteurs influençant sur les copolymérisations ioniques	22
A- La réactivité	22
B-Influence du solvant du contre ion	22
C-Influence de la température	22
VIII- Copolymérisation vivante	22
VIII-1- Copolymérisation polystyrène-poly (vinyl éther)	23
Références Bibliographiques	25

CHAPITRE II: Etude cinétique de la copolymérisation de (α -MS-b-IBVE)

I-Généralité sur les argiles	28
I-2-Structure des argiles	28
I-3-Classification des minéraux argileux	29
I-3-1- Couches tétraédriques	29
I-3-2-Couches octaédriques	30
II - Les montmorillonites	31
III-La Maghnite	32
III-1-Définition	32
III-2-Activation de la bentonite de Maghnia	33
III-3-Characterisations de la bentonite	34
III-4-La polymérisation des monomères vinyliques par la Maghnite H ⁺	35
VI- Synthèse de poly (α -MS- bloc-IBVE) catalysées par la Maghnite-H ⁺	37
VI-1-Introduction	37
IV-2-Description des expériences	38
V-Etude Cinétique de la copolymérisation à bloc de α -MS avec IBVE	38
V-1-Influence du rapport molaire $n_{\alpha MS}/n_{IBVE}$ sur le rendement	38
V-2-Variation de rendement en fonction de la quantité de catalyseur	39
V-3-Variation du rendement en fonction du temps	40
VI-Conclusion	42
Références Bibliographiques	43

CHAPITRE III: Résultats et discussions

I-Synthèse du poly (α -MS-b-IBVE)	46
I-1-Introduction	46
II-Caractérisations des produits obtenus par la Maghnite-H	47
II-1- Identification structurale	47
II-1-1-Caractérisation par IR du poly (α -MS-b-IBVE)	47
II-1-2-Caractérisation par RMN ^{13}C du poly (α -MS/IBVE)	49
II-1-3-Caractérisation par RMN ^1H du poly (α -MS-b-IBVE)	50
III- Mécanisme probable de poly (α -MS -b- IBVE) par la Maghnite H^+	50
III-1-Initiation	52
III-2-Propagation	52
III-3-Réinitiation	53
III-4-Propagation	53
III-5-Terminaison	54
IV-Conclusion	55
Références Bibliographiques	56
Conclusion générale	57

Partie expérimentale

I-Préparation du catalyseur (la Maghnite- H^+)	59
II-Purification des monomères et solvants	59
II-1- Purification des monomères	59
II-2-Purification des solvants	60
III-Copolymérisation à bloc du α -MSt avec l'IBVE par la Magh- H^+	61
III-1- Synthèse du Poly (α -MS -b-IBVE) par la Magh- H^+ (en masse)	61
IV- Techniques d'analyse et de caractérisation	62
IV-1- Infra Rouge	62
IV-2-RMN	62
Référence Bibliographique	63

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La polymérisation cationique des monomères éthyléniques substitués, qui présente une bonne solubilité dans beaucoup de solvants organiques; tels que α - méthylstyrène, peut donner des polymères thermoplastique qu'on appelle : poly α - méthylstyrène (α -MS); qui est employée principalement dans la fabrication des cellules de circuit imprimé (verre tissé et non tissé) ; des unités d'extension et des plastifiants avec d'autres résines.

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

La polymérisation en masse et en solution constitue la principale méthode de production industrielle du poly α - méthylstyrène [1]. Ceci est du à la grande masse du noyaux de benzène, qui ne permettent pas un rapprochement des chaînes du polymère, donnant lieu, par conséquent, à une disposition désordonnée de ces chaînes. Il présente une bonne résistance mécanique et une grande stabilité dimensionnelle (1-3% d'élongation). Grâce à ces chaînes encombrées et rigides.

Le poly α - méthylstyrène 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.

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 [2-4].

Dans notre travail nous sommes intéressés à la copolymérisation cationique un des cas particuliers de cette polymérisation est la copolymérisation à blocs, qui se fait par La combinaison de deux ou plusieurs polymères de natures chimiques et de propriétés physiques différentes, permet d'avoir dans certains cas des matériaux d'intérêt pratique avec des performances supérieures aux produits de départ. Cette technique a été employée durant les dernières années, pour améliorer les propriétés physiques comme la résistance aux chocs, la flexibilité et la stabilité thermique.

L'objectif de notre travail est de synthétiser le poly (α -Méthylstyrène-b- isobutyl vinyléther) et cela par copolymérisation cationique en utilisant la Maghnite-H⁺ comme catalyseur.

Dans ce travail nous utilisons la Maghnite-H⁺ (Maghnite activée par l'acide sulfurique 0.25M) dans la copolymérisation du α -Méthyle Styrene avec l'Isobutylvinyl éther. La Maghnite-H⁺, véritable catalyseur vert, a fait l'objet de plusieurs études et applications sur les monomères vinyliques et hétérocycliques [5-9].

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

Le premier chapitre: représente un rappel bibliographique sur les différents travaux déjà réalisés dans le domaine de la polymérisation de l' α -méthylstyrène et l'isobutyl vinyléther.

Le second chapitre: est consacré à l'étude cinétique de la copolymérisation cationique de l' α -Méthylstyrène avec l'isobutyl vinyléther catalysée par la maghnite H⁺.

Le troisième chapitre: Resultats de poly (α -Méthylstyrène-b- isobutyl vinyléther) par les méthodes suivantes : IR, RMN ¹H, RMN ¹³C.

Références Bibliographiques

- [1]- Moore. E.R.E.D « styrènes polymères »pp 1-246 in « Encyclopedia of Polymère Science and Menges ». Eds Wiley.Interscience.New York. **(1989)**.
- [2]-M.Lazzari, M.Lopez-Quintela ; A. Adv. Mater, vol 15, p 1583-1594. **(2003)**.
- [3]-U.Breiner, U.Krappe, V.Abetz, R.Stadler ; Macromol. Chem. Phys, vol 198, p1051-1083. **(1997)**.
- [4]-Z.Nie, Z.Sun, T.Shi ; L. Macromol. Theory Simul, vol14, p463-473. **(2005)**.
- [5]-Belbachir, M. U.S.Patent. 066969.0101-2001.
- [6]-N.Ouis, N.Benharrat, M.Belbachir ; Comptes Rendus Chimie, vol955, p 7, 8-9. **(2004)**.
- [7]-A.Yahiaoui, A.Hachemaoui, M.Belbachir ; J.Applied. Poly, vol 113, p535-540. **(2009)**.
- [8]-R.Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir; Polymer, vol 44, p4097-4100. **(2003)**.
- [9]-M. Belbachir, A. Harrane, R. Megharbi; Macromol. Symp.; 1 : 245– 246. **(2006)**.

Chapitre I

**Rappels bibliographique sur
les polymères et les éthers
vinyliques**

I-INTRODUCTION

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

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

Il existe plusieurs qualités de poly α -méthylstyrène, qui sont fabriqués pour des usages spécifiques et divers, nous avons les poly α -méthylstyrène à usage générale, les poly α -méthylstyrène résistants à la chaleur, les poly α -méthylstyrène durcis et enfin les poly α -méthylstyrène expansés qui sont très répandus comme matériaux d'isolation thermique.

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

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

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

II- 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 [1-4]. 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-Classification des monomères vinyliques

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

La double liaison C=C des monomères qui possède un carbone porteur de groupement électrodonneurs facilement polymérisée par l'amorçage cationique, le groupe électrodonneur entraîne une augmentation de la densité électronique de la double liaison C=C, favorisant son attaque par un carbocation, tel que le styrène, l'isobutène, l'isoprène, N-vinyl-2-pyrrolidone, butadiène et le N-vinyl carbazole,... [5- 8].

III- 1- La polymérisation cationique des monomères vinyliques

La polymérisation cationique des monomères vinyliques est une réaction en chaîne provoquée par la rupture hétérolytique de la double liaison. Elle comporte généralement trois

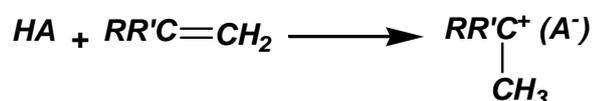
étapes: amorçage, la propagation et la terminaison.

III-1-1-Réaction d'amorçage

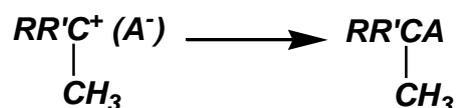
Les amorceurs de la polymérisation cationique sont des accepteurs d'électron. On distingue deux catégories principales d'amorceurs cationique: les acides de Bronsted et les acides de Lewis.

III-1-2- Les acides de Bronsted

Les acides protiques de Bronsted 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 l'acide halo hydriques. D'autres acides forts dont les anions sont moins nucléophiles amorcent la polymérisation cationique, on peut citer comme exemples :

- L'acide sulfurique (H₂SO₄).
- L'acide perchlorique (HClO₄).
- L'acide trifluorométhylsulfonique (CF₃SO₃).
- L'acide trifluoroacétique (CF₃COOH).

III -1-3-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 prototique (générateur de proton) tel que (H_2O , CCl_3COOH , ØOH ...), 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 [9].

Le mécanisme d'amorçage proposé est le suivant :



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

L'avantage des systèmes acides de Lewis/ générateur de proton ou de cation par rapport aux acides de 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.

III-1-4-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'acénaphthylène, la coumarone, l'isobutylène et l'éther vinyliques.

III-1-5-Réaction de terminaison et 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 [10]. Ces réactions sont caractéristiques d'un transfert de proton. On distingue trois types de réactions de transfert: transfert spontané, transfert au monomère, transfert au solvant.

III-2-Mécanisme de la polymérisation cationique

Le mécanisme de la polymérisation cationique en solution des monomères vinyliques est représenté dans le schéma réactionnel 1 [11].

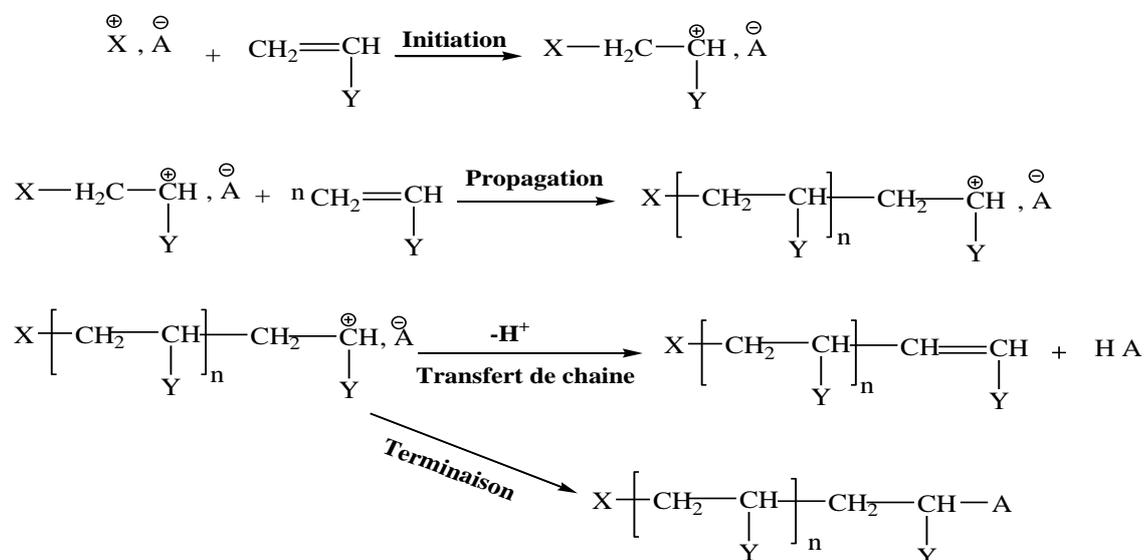


Schéma réactionnel 1: mécanisme de polymérisation cationique en solution des monomères vinyliques.

IV- Caractéristique général de α -méthylstyrène

IV-1- Introduction

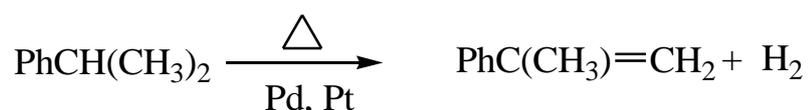
L' α -méthylstyrène, ou 2-phénylpropène, est un composé chimique de formule $C_6H_5C(CH_3)=CH_2$. Il s'agit d'un liquide incolore inflammable légèrement volatil à l'odeur désagréable, pratiquement insoluble dans l'eau. C'est un intermédiaire utilisé dans la production de plastifiants, de résines et de polymères. C'est un coproduit issu d'une variation du procédé au cumène. L'homopolymère obtenu à partir de ce monomère, le poly (α -méthylstyrène), est instable, étant caractérisé par une température plafond assez basse.

L' α -méthylstyrène est un monomère très réactif cationiquement, anioniquement et radicalairement entre essentiellement dans la fabrication des résines et des copolymères d'acrylonitrile-butadiène styrène, qui sont légers de faible poids et ont de bonnes propriétés de déformation à température élevée [12].

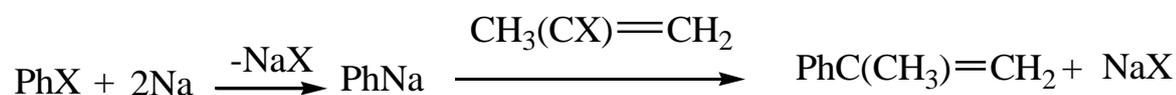
IV-2- Synthèse de L' α -méthylstyrène

Il existe différentes méthodes de synthèse possible de l' α -méthylstyrène. On peut compter parmi celles-ci :

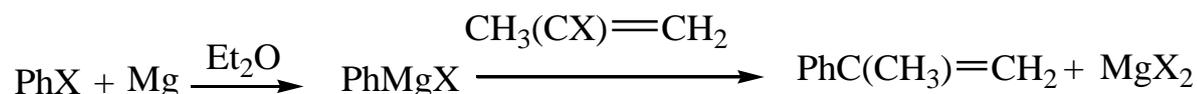
- la déshydrogénation catalytique du cumène dont l' α -méthylstyrène est le produit majoritaire:



- la réaction de Wurtz-Fittig, à partir d'un halogénobenzène, d'un 2-halogénopropène et de sodium :



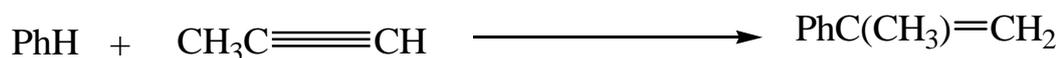
- la réaction de Grignard à partir d'un halogénobenzène. La première étape consiste à le faire réagir avec le magnésium en milieu anhydre, puis de faire réagir l'organomagnésien mixte ainsi obtenu avec un 2-halogénopropène :



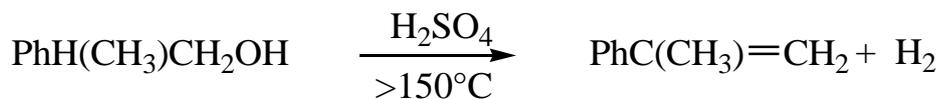
- l'alkylation de Friedel-Crafts du benzène avec un 2-halogénopropène :



- l'addition nucléophile catalysée du propyne sur le benzène :



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



IV-3- Propriétés physico-chimiques de l' α -MS

L' α -méthylstyrène, ou 2-phénylpropène, C'est un intermédiaire utilisé dans la production de plastifiants, de résines et de polymères. C'est un coproduit issu d'une variation du procédé au cumène. Le poly α -méthylstyrène est l'homopolymère obtenu à partir de ce monomère (α -méthylstyrène), il est instable caractérisé par une température plafond assez basse 61°C.

Tableau 1 : Les propriétés physico-chimiques de L' α -méthylstyrène

Grandeurs physiques	Valeurs
Masse molaire (g/mol)	118,18
Point d'ébullition (C°)	165
Point de fusion (C°)	-23,2
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

IV-4-Domaine d'application de L' α -méthylstyrène

L' α -méthylstyrène est un produit chimique liquide sans couleur, intermédiaire production de polymérisation. C'est un sous-produit dans le procédé de production de phénol a partir de l'oxydation de cumène.

L' α -méthylstyrène de raffinage est employé pour améliorer l'impactet les propriétés anti caloriques 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.

IV-5- Propriétés importantes de poly-méthylstyrène

L' α -méthylstyrène est le dérivé le plus importante 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'incorporation d' α -méthylstyrène dans un copolymère présente deux intérêts principaux.

Le premier repose sur la température de transition vitreuse relativement élevée ($T_g = 177\text{ }^\circ\text{C}$) du polyAMS comparée à celle du polystyrène ($T_g = 100\text{ }^\circ\text{C}$). L'insertion d'unités d'AMS dans le polymère permet donc d'augmenter sa température de transition vitreuse et donc d'améliorer sa résistance aux hautes températures.

La seconde propriété importante de l'AMS est sa capacité à dépropager pour des températures supérieures à $61\text{ }^\circ\text{C}$ (température plafond de l'AMS). Ainsi, la présence d'AMS limitera la conversion.

La copolymérisation de l' α -méthylstyrène avec différents monomères a connu un intérêt continu au cours de l'histoire de la polymérisation.

Martinet et al [13]. Ont étudié la copolymérisation de l' α -méthylstyrène avec le méthacrylate de méthyle (MMA) en solution, en masse et en émulsion.

Une autre publication décrit la copolymérisation de l' α -méthylstyrène avec le N-cyclohexylacrylamide a été étudiée par Pazhanisamy et al [14].

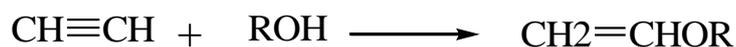
La copolymérisation de l' α -méthylstyrène avec le méthacrylonitrile a également été étudiée par Fleischauer et al [15].

La polymérisation cationique d'un mélange de l'indène avec le α -MS aux diverses concentrations d'indène (100, 90, 75, 50 et 0%) amorcé par le complexe de BF_3 -éthanol en présence de silice a été effectuée par Clark et al [16]. le taux de polymérisation du mélange est beaucoup plus haut que celui de l'Indene, il est en fait très proche de celui de la polymérisation de α -MS. le poids moléculaire de ce copolymère calculé se trouve entre celui de PIn et de Poly(α -MS) et est plus près de Poly(α -MS).

V- Caractéristiques d'éthers vinyliques

V-1- Introduction

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, Ethyl; 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 [17].

La polymérisation des éthers vinyliques était connue dès 1878, depuis plusieurs polymères ont été produits et commercialisés [18].

V-2-Les différents monomères d'Éthers Vinyliques

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, Ethyl, Isobutyl, ...etc, se polymérisent cationiquement, et sont industriellement importants et présentent les caractéristiques physiques regroupées dans le tableau 2 et tableau 3:

Tableau 2: Propriétés physiques des monomères d'éthers vinyliques

Monomère	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)		-70
Isobutyl vinyl ether (IBVE)	0.769 (20°C)	0.476 (5°C)	65	-112
Octadecyl vinyl ether	0.812 (40°C)	4.16 (40°C)	82.0-83.3	27
Cyclohexyl vinyl ether	0.891 (20°C)	1.23 (20°C)		-109
Vinyl-4-hydroxybutyl éther	0.944 (20°C)	5.94 (20°C)	183-192	-33
Butanediol divinyl ether	0.898 (20°C)	1.3 (20°C)	150-152	-8
2-Chloro ethylvinyl éther CEVE	1,049	-	189	-70
			166	
			108	

Tableau 3: Propriétés physiques des polymères éthers vinyliques

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

V-3- Polymérisation cationique des éthers vinyliques

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 [19].

K. Yamada [20] 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/mol 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 [21].

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

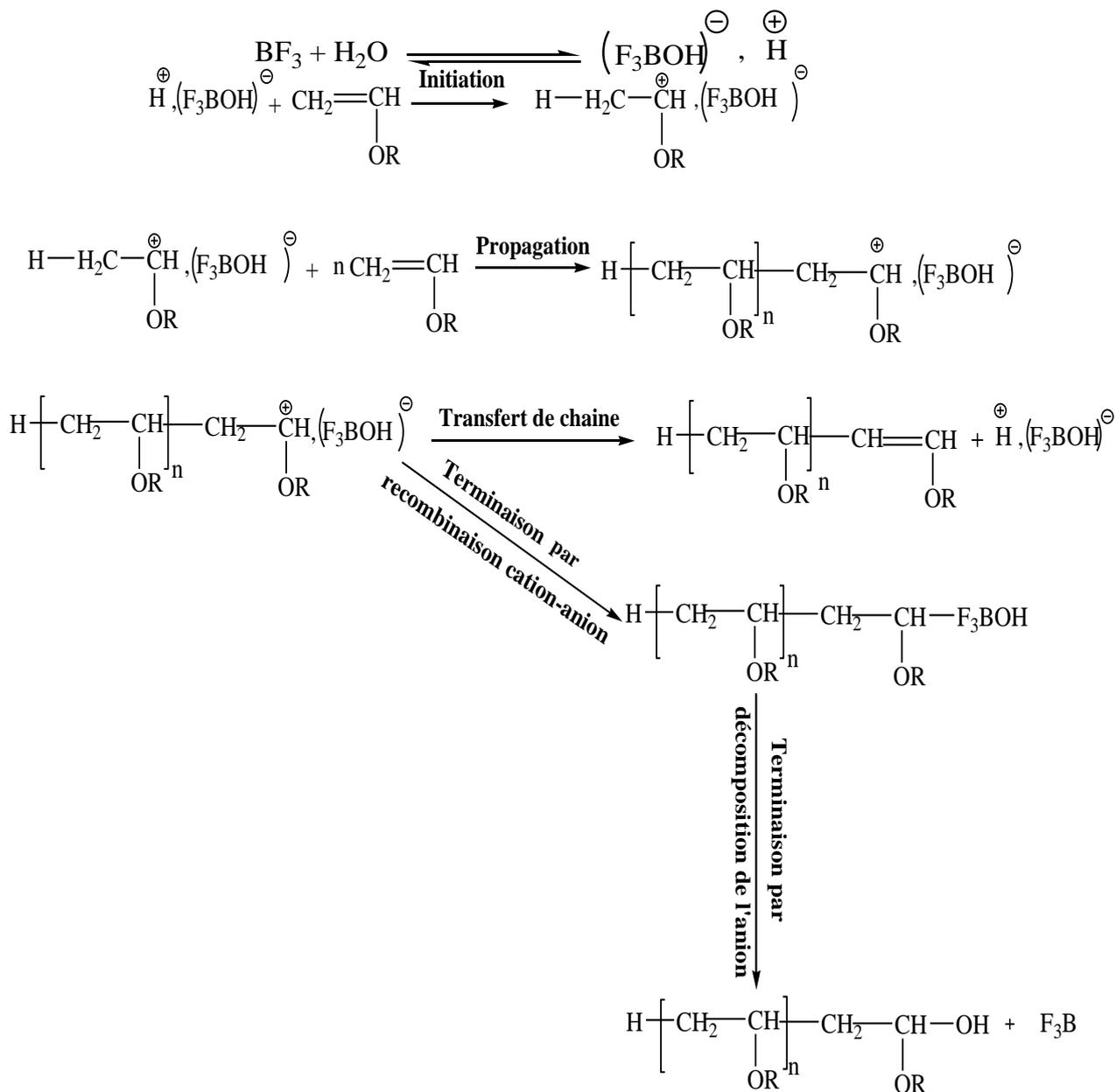


Schéma réactionnel 2: mécanisme de polymérisation cationique des monomères vinyliques par les acides de Lewis

V-4- Application d'éthers vinyliques

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 [21].

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 polyIBVE sont également utilisés pour éliminer la mousse dans les milieux aqueux [22].

V-5- Polymérisation cationique vivante des éthers vinyliques

La polymérisation des éthers vinyliques d'une manière vivante ont été développés en 1984.

Miyamoto et al [23], ont rapporté la première polymérisation cationique véritablement vivante des alkyls vinyli éthers initiée par le système HI/I₂ comme indiqué le schéma réactionnel 3.

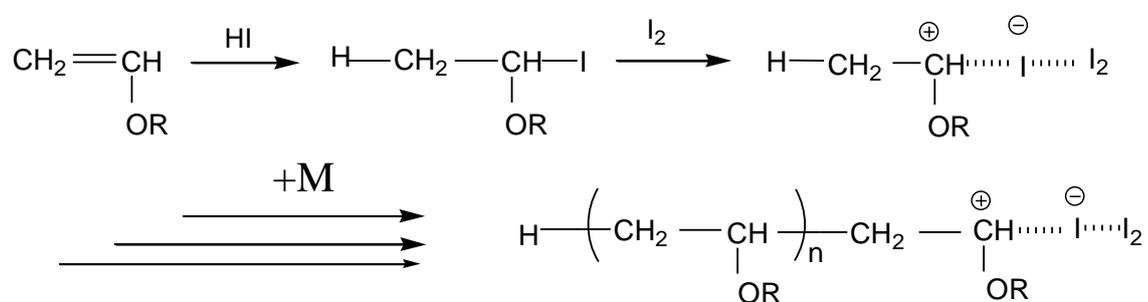


Schéma réactionnel 3: Polymérisation cationique vivante des éthers vinyliques amorcée par HI/I₂

Où M représente le monomère

L'intérêt pour ces polymérisations a augmenté d'une façon remarquable, pour ce qu'elles offrent de possibilités de produire un nombre très large de polymères avec un poids moléculaire contrôlé [24].

Choi et al [25], Ont décrit la polymérisation cationique vivante des éthers vinyliques amorcée par le dichlorure d'éthylaluminium (EtAlCl_2), en présence de base de Lewis.

Le mécanisme d'action de l'éther fait intervenir l'interaction avec le centre actif porteur de la charge partielle positive (**Schéma réactionnel 4**).

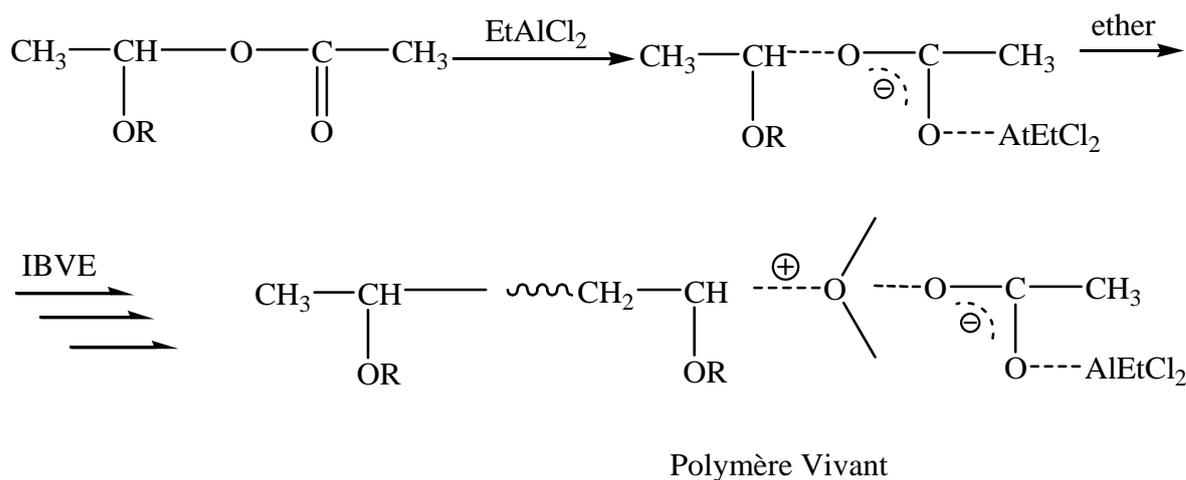


Schéma réactionnel 4: Mécanisme de la polymérisation cationique vivante de l'IBVE en présence d'une base de Lewis (éther).

Où $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Choi et al [25], Ont utilisé le système (HI/ZnX_2 ; $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) pour la polymérisation cationique vivante de l'isobutylvinyl éther. Le but de ces travaux était de comparer l'effet des différents halogènes sur la polymérisation, ainsi que l'effet de la température et du solvant sur le système (HI/ZnI_2), la réaction est illustré dans le schéma réactionnel 5.

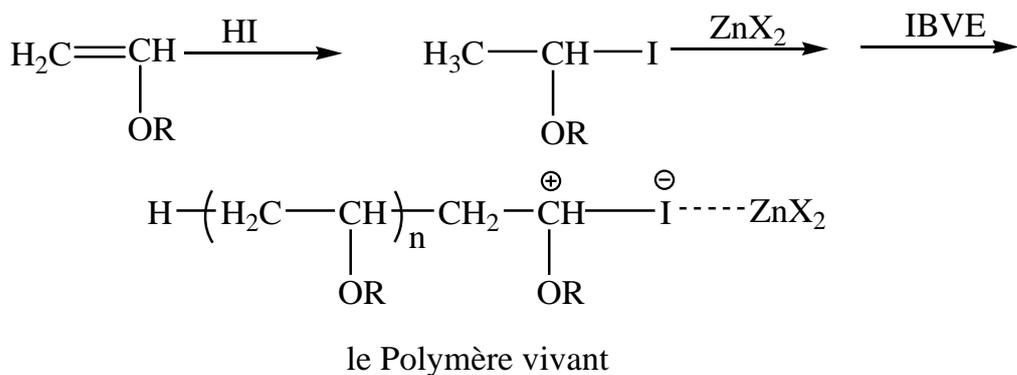


Schéma réactionnel 5: Polymérisation cationique vivante de l'IBVE amorcée par le système HI/ZnX₂

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 [26-30]. Cette polymérisation est beaucoup plus sélective, le nombre de comonomère capable de se polymériser par voie cationique est relativement limité en raison du plus grand domaine de réactivité des monomères [31].

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.

Dans une copolymérisation, on assemble par réaction chimique des monomères de structure différente. Les techniques de copolymérisation sont extrêmement variées. Elles permettent d'adapter la structure moléculaire du copolymère à la formation d'une microstructure bien déterminée, par simple changement de la nature et des proportions relatives des deux unités monomères du copolymère. Ce qui conduit à un ensemble prévisible de propriétés physiques, mécaniques et chimiques [32].

Le comportement des monomères en copolymérisation constitue un moyen précieux d'étude de l'influence de la structure chimique sur la réactivité [33].

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 comonomère, dans des conditions comparables de solvant, de contre- ion et de température.

VI-1- Classification des copolymères

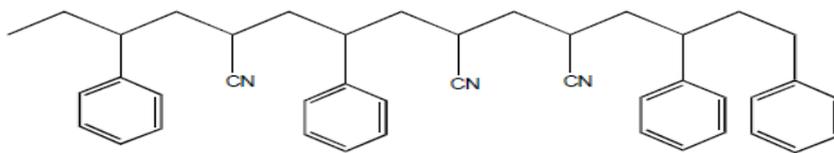
On distingue plusieurs types de copolymères en fonction de leur architecture.

VI-1-1-Copolymères statistiques ou aléatoires

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

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

Poly (M_1 -stat- M_2) ou poly (M_1 -aléa- M_2) comme dans le cas de styrène avec acrylonitrile [34].



Poly (styrène-stat-acrylonitriles)

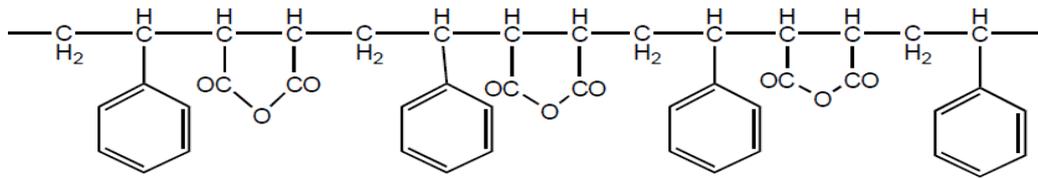
VI-1-2-Copolymères alternés

Les copolymères alternés, Poly (M_1 -alt- M_2) Contiennent deux monomères en quantité équimolaire qui sont alternés sur la chaîne polymère.

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

De nombreuses copolymérisations radicalaires présentent une certaine tendance à l'alternance comme dans le cas de styrène avec l'anhydride maléique [35].

.

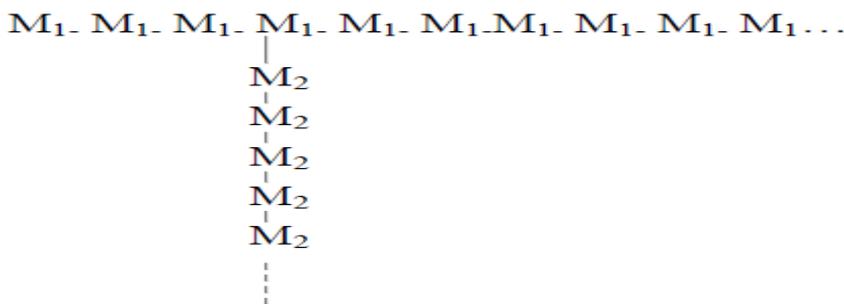


Poly

(styrène-alt-(anhydride maléique))

VI-1-3-Copolymère greffés

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

Poly (M_1)-greffé-poly (M_2)

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

VI-1-4-Copolymères à blocs

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

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



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

Des copolymères à blocs en forme d'étoile, des copolymères greffés, des copolymères à blocs cycliques, et d'autres architectures séquencées plus « complexes» (dendrimères,

copolymères hyperramifiés, étoiles à branches greffées, etc. ont pu être élaborés grâce, notamment, au développement des techniques de polymérisation «vivantes/contrôlées». Les comportements de ces systèmes aux différentes échelles ont aussi été étudiés, à la fois à l'état solide et en solution diluée.

La copolymérisation à bloc est très importante parce qu'elles nous donnent un moyen de combiner un matériel avec de différentes propriétés qui peuvent être incompatibles par un mélange simple. Depuis que les copolymérisations à bloc sont entreposées, la séparation de microphase se produit en causant différentes morphologies et des propriétés physiques intéressantes comme les thermoplastiques.

Les élastomères ou le comportement amphiphilique. La polymérisation cationique est en retard par rapport à la polymérisation anionique dans ce domaine. Elle sera développée après. [36-38] Des techniques sont pour concevoir et produire des structures différentes en polymérisations cationiques vivante sont disponibles. L'étude systématique de rapports de propriété de structure semble être rare. Avec optimisme beaucoup plus de travail sera provoqué dans ce domaine.

VII- Importance des copolymérisations en chaîne

Les copolymérisations en chaîne sont très importantes pour plusieurs raisons. Une grande partie de nos connaissances relatives à la réactivité des monomères des radicaux libres, des carbocations, des carbanions dans la polymérisation en chaîne émanent des études de copolymères. Le comportement des monomères en copolymérisations constitue un moyen précieux d'étude de l'influence de la structure chimique sur la réactivité. Les copolymères sont également à la base d'importants processus industriels. Elles permettent aux spécialistes de fabriquer des polymères possédant toutes les propriétés recherchées.

La copolymérisation permet la synthèse d'un nombre de produit quasi- illimité par simple changement de la nature et des proportions relatives de deux unités monomères du copolymère.

VII-1- facteurs influençant sur la copolymérisation ionique

Les copolymérisations ioniques diffèrent des copolymérisations radicalaires par plusieurs aspects. Elles sont beaucoup plus sélectives. Le nombre de couple de monomères capables de se polymériser par voie cationique ou anionique est relativement limité en raison du plus grand domaine de réactivité des monomères.

La copolymérisation cationique ne peut se produire qu'avec des monomères porteurs de substituants électrodonneurs, tandis que la copolymérisation anionique est limitée aux monomères porteurs de substituants électroattracteurs.

Les facteurs influençant sur la copolymérisation cationique sont :

A-La réactivité : l'ordre de réactivité des monomères n'est pas bien défini, en polymérisation ionique, qu'on copolymérisation radicalaire. Souvent la réactivité dépend plus des conditions réactionnelles (solvant, température...) que de la structure du monomère.

B-Influence du solvant du contre ion : le changement de solvant et/ou du contre ion modifie considérablement la vitesse de polymérisation.

L'influence de la nature du solvant et du contre ion sur les rapports de réactivité des monomère est très complexe et difficile à prévoir, car les concentrations relatives des diverses espèces actives (ion libre, paire d'ions, espèces covalente) sont modifié, chacune de manière différente.

C-Influence de la température : Les rapports de réactivité des monomères sont plus sensibles à la température en copolymérisation cationique qu'on copolymérisation radicalaire car dans les processus ionique les énergies d'activation s'étalent dans un large domaine.

VIII- Copolymérisation vivante

Elles permettent aussi la préparation des copolymères à bloc, aussi bien que des copolymères greffées et des polymères ramifiés ou même en étoile avec des architectures contrôlées (précise).

D'un point de vue pratique, il existe trois méthodes conduisant à la formation d'un copolymère à blocs [39].

La première méthode est la polymérisation séquentielle "vivante" et/ou contrôlée de deux monomères ou plus (A et B dans le cas particulier d'un copolymère dibloc).

La deuxième méthode consiste à polymériser un monomère B à partir d'un macroamorceur préformé à base du monomère A. On obtient alors un copolymère poly (A-b-B).

Cette voie diffère de la précédente par l'absence la continuité dans le processus de polymérisation lors du passage du monomère A au monomère B. Dans ce dernier cas, l'homopolymère poly(A) doit être isolé et doté d'une fonction susceptible d'amorcer la polymérisation de B. Cette méthode est mise en œuvre lorsque la polymérisation des deux monomères fait appel à des processus de polymérisations différents. Il convient dans la plupart des cas de transformer la nature des centres actifs en fin de polymérisation du monomère A pour les rendre aptes à amorcer la polymérisation de B.

La troisième méthode à la formation d'un lien covalent entre deux précurseurs homopolymères poly(A) et poly(B) (préparés indépendamment), à partir de l'une des extrémités, formant ainsi le copolymère à blocs poly (A-b-B). Pour donner de bons résultats, cette méthode implique que la réaction de couplage soit sélective, rapide et totale. En effet, en raison de la répulsion entre chaînes polymères de nature différente et de leur encombrement, la rencontre entre des sites réactifs antagonistes est difficile à provoquer.

VIII-1- Copolymérisation vivante Polystyrène –poly (vinyl éther)

Higashimura et al. [40] Ont pu synthétiser un copolymère à bloc de poly (p-méthoxystyrène)/poly (isobutyl vinyl éther) par polymérisation cationique vivante catalysé par un système I₂ dans un solvant non polaire (C Cl₄) à -15°C.

L'utilisation d'un solvant polaire a exigé l'utilisation de Bu₄NCl, qui a été cru réprimer la dissociation ionique de la fin de chaîne grandissante. Suite à la conversion complète du p-méthoxystyrène, l'isobutyl vinyl éther est ajouté à la charge pour obtenir un copolymère dibloc. Sawamoto et Kennedy synthétise un poly ((α -méthylstyrène)-b-poly (isobutyl vinyl éther)-b-poly (α -méthylstyrène)), [41] un copolymère tribloc. Ohmura et al. [42].synthétise les copolymères à bloc, le poly (méthyle vinyl éther) –polystyrène, catalysé par HCl en présence de SnCl₄ et Bu₄NCl dans le CH₂Cl₂.

Références Bibliographiques

- [1]- D. W. Van Krevelen, Properties of polymers, Ed. Elsevier, New York. (1990).
- [2]- J. Brandrup, E. H. Immergut. Polymer Handbook, 3d ed. Wiley Interscience, New York. (1989).
- [3]-J.E. Mark, Physical Properties of Polymers Handbook. Ed AIP Press, Woodbury, New York. (1996).
- [4]- R.F. Boyer, In Encyclopaedia of Polymer Science and Technology, Ed by H. F. Mark, et al. John Wiley and Sons, New York, vol13. (1970).
- [5] - Imanishi, T.Higashimura, and S. Okamura, Chem. High Polymer, Tokyo, vol18, p333. (1961).
- [6] - Kennedy, j. P., Macromol. Chem. Macromol. Symp, vol 32, p 119. (1990).
- [7]- Kennedy, j. P., S. Y. Huang, and S.C.Feinberg, j.Polym.Sci.Polym. Chem.Ed. vol 15, p 2801-2869. (1977).
- [8]- 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).
- [9]-V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov. J. Appl. Polym Sci Appl Polym Symp. Vol51, p183-93. (1992).
- [10]- M. Hiza, M. Hasegawa, T. Higashimura. Cationic oligomerization of chlorostyrenes and P-méthoxystyrène: Selective dimerization of styrene derivatives by oxoacids. Polym J; vol 12(6), p379-85. (1980).
- [11]- Y. Yagci, I.Reetz.Prog.Polym.Sci, Vol23, p1485-1538. (1998).
- [12]-W.M Saltman in 'Encyclopedia of polymère Science and technology, Wiley New York, Vol2, p701. (1965).
- [13]- F. et Guilot, J.Copolymérisation of alpha-methylstyrène with methyl metacrylate.3.Emulsion process: experimental data on kinetics, particle size, composition, molecular weight, and glass transition temperature.Appl.Polym.Sci, vol 72(12), p1627-1643. (1999).
- [14].Pazhanisamy ;P,Ariff ,M.et Anwaruddin ,Q.Copolymers of alpha-methylstyrène WITH N-Cyclohexylacrylamide:synthesis,monomer reactivity ratios, and mean sequence length J.Macromol.Sci.,Pure appl.Chem.A34(6),1045-1054. (1997).
- [15]-F LEISCHAUER, J., SCHMIDT-NAAKE, ET SCHELLER, D, Macromoleculer Chem, vol 243, p11-37. (1996).

- [16] -J. H. Clark, K. Shorrock, V. Budarin , K. Wilson – « Chemically modified mesoporous solids and their use in the polymérisation of hydrocarbon monomers », J. Chem. Soc., Dalton Trans., pp. 423–427.(2002).
- [17]- E. Hofmann, In Enzyklopaedie der Technischen Chemie; 3rd ed; Vol.18, pp 95-99. (1967).
- [18]- Wislicenus, J. Ann. Chem, vol19, p106. (1878).
- [19]- R. Faust, Macromol, Symp,vol157,p101.(2000).
- [20]-K. Yamada, M. Miyazaki, K. Ohno, T. Fukuda, M. Minoda, Macromolecules, vol 32, p290. (1999).
- [21]- Wouter G. S. Reyntjens and Eric J. Goethals. Polym. Adv. Technol.vol 12, p107-122. (2001).
- [22]- Fock. J, Esselborn. E, Fink. H, Heilen. Wernfried, U. S. Patent 4, vol 692, p 267. (1987).
- [23]- M. Miyamoto; T. Higashimura; Macromol, vol 17,p 265268 .(1984).
- [24]- L. Peng, N. Haucourt, E. Goethals, Macromol. Rapid Commun, vol15, p197-202. (1994).
- [25]- W. O. Choi, M. Sawamoto. Higashimura. J. Polym. Sci: Part A: Polymer Chemistry, vol 28,p 2923-2935. (1990).
- [26]- Faust, R. and J. P. Kennedy, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed, vol 25, p1847. (1987).
- [27]- Faust, R, A. Fehervari, and J. P. Kennedy, Polym. Bull, vol 15, p317. (1986).
- [28]- Higashmura, T. and M. Sawamoto, Makromol. Chem. Macromol. Symp, vol13/14, p 457. (1988).
- [29]- Higashimura T. and M. Sawamoto, Makromol. Chem. Supple, vol12, p153. (1985).
- [30]-Sawamoto, M, J. Fujimori, and T. Higashmura, Macromolecules, vol20, p 916. (1987).
- [31]- J.P.Kennedy, and E.Maréchal, Carbocationic Polymerizations, «Wiley- interscience», New York. (1983).
- [32]- Leslie Howard SPERLING - « Introduction to physical polymer science 4th ed », John Wiley & Sons. (2006).
- [33]- George ODIAN - « Principles of polymerization 4th ed », John Wiley Sons, (2004).
- [34]- J. p. Mercier, E. Maréchal - «13.chimie des polymères », presses polytechniques Romandes. (1993).
- [35]- George Odion - « Principles of polymerization 3rd ed », John Wiley & Sons. (1994).
- [36]-P.Sigwalt; Makromol Chem.1ù991; vol 47, p179-201.

- [37]-Puskas JE, Kaszas G.Rubber Chem Technol, vol69 (3), p462. **(1996)**.
- [38]-Rempp P, Franta E.Polym Prepr; vol34(2), p658-9. **(1993)**.
- [39]-C.Lefebvre; Thèse Doctorat.2007;Université de BORDEAUXI.
- [40]-Higashimura T ; Kishiro O.Polym J1977 ; vol9 ; p 87.
- [41]-M.Sawamoto, J.Kennedy; JP.ACS Symp Ser, 213-27, **(1982; 1993)**.
- [42]-T.Ohmura, M.Sawamoto, T.Higashimura, Macromolecules; vol 27(14):p3714-20. **(1994)**.

Chapitre II

I-Généralité sur les argiles

I-1-Définition

Les argiles minérales sont les groupes minéraux sédimentaires les plus abondants. Elles font parties des aluminosilicate entourés par l'oxygène et l'hydroxyle à structure feuilletée ou lamellaire, sa taille doit être suffisamment petit que l'énergie qu'elle absorbe. Ces matériaux ont une importance économique et industrielle, elles sont employées dans l'industrie des pétroles, dans la fonderie, dans l'industrie du papier, fabrication des savons, dans l'industrie pharmaceutique, la catalyse de plusieurs réaction de polymérisation après une activation par des acides [1-2], ou modification par pontage a l'aluminium et le titane [3-4].Elles peuvent aussi être utilisées comme support pour la catalyse de nombreuses réactions chimiques [5-7].

I-2-Structure des argiles

Les argiles sont des aluminosilicates á structure phylliteuses bidimensionnelle [8], ou fibreuse monodimensionnelle la plupart de ces minéraux faite partie du type des phyllo silicates, donne la formule $(\text{SiO}_4 \dots \text{Al}_2\text{O}_3 \dots n\text{H}_2\text{O})$.

La structure des argiles est en feuillet et chaque feuillet est constitué par une couche et chaque couche est formée par l'empilement de plans d'anions et de cation associer des études montrent que ces couches ne sont que des chaines tétraédrique et octaédrique [9], par ailleurs les études en montres aussi qu'il existe un espace entre les feuilles s'appelle un espace interfoliaire ou un espace interlamellaire (**figure 1**).

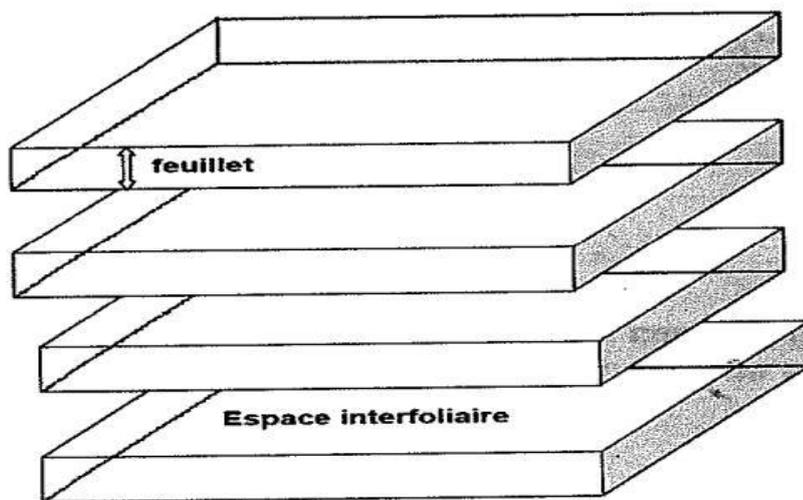


Figure 1: structure phyllo silicates

I-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. (**Figure 2**).

Les différents modes d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques ont permis aux auteurs BRINDLEY [10], BROWN [11], CAILLÈRE [12], MILLOT [13], de classer les argiles en trois grandes familles essentielles et viennent s'ajouter les minéraux fibreux et les argiles interstratifiées.

I-3-1-Couches tétraédriques

Sont constituées par un enchaînement de tétraèdres dont les centres sont occupés par des ions de silicium et les sommets par des oxygènes, et par des atomes de Si_4^+ , Al_3^+ , et Fe_3^+ .

I-3-2-Couches octaédriques

Elle est constituée par un enchaînement octaédrique, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles, les centres sont occupés par les atomes Al_3^+ , Mg_2^+ , Fe_3^+ , Fe_2^+ .

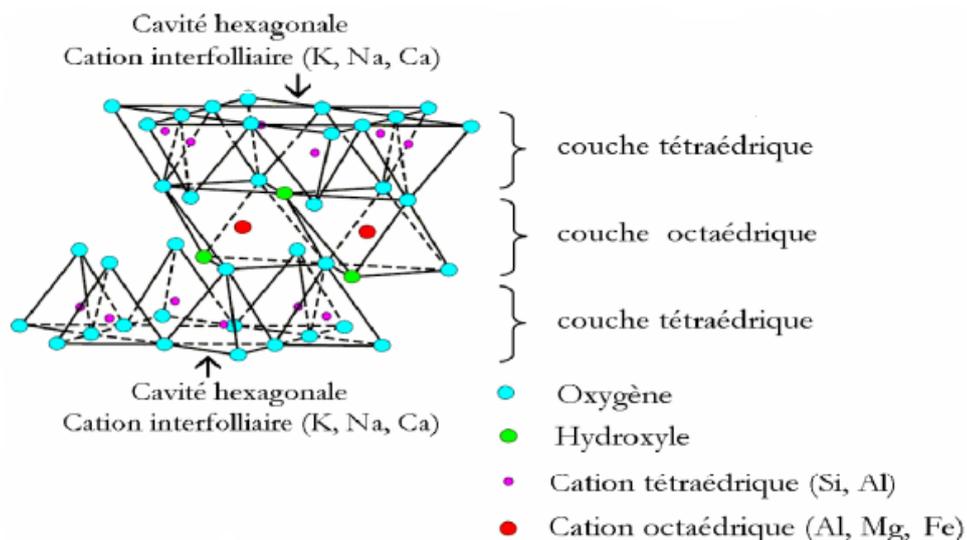


Figure 2 : Structure d'une montmorillonite

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [14]:

A. Minéraux à 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7Å. C'est la famille des kaolinites.

B. Minéraux à 10 Å : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. C'est la famille des smectites.

C. Minéraux à 14 Å : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. C'est la famille des chlorites.

D. Minéraux inter stratifiés

Il existe bien entendu des minéraux inters stratifiés, formés d'un empilement régulier ou irrégulier de feuillets de deux types différents. Lorsque l'un des feuillets est de type smectites, le comportement peut s'avérer gonflant. C'est le cas de la kaolinite-montmorillonite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-mica, l'illite-montmorillonite. Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates. La première classification, établie par le comité international de Classification et de Nomenclature des Minéraux argileux en 1966, est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. La deuxième, établie par Mering et al. (1969), prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. Cette classification ne prend pas en compte les silicates synthétiques, parfois utilisés dans l'élaboration de nanocomposites, que sont la fluorohectorite, le fluoromica ou la laponite.

II-Les montmorillonites

Les phyllosilicates présentent des similitudes de structure et de propriétés, mais nous allons maintenant restreindre notre champ d'investigation à la montmorillonite car c'est à cette catégorie qu'appartient la Maghnite-H⁺.

Les montmorillonites possèdent, les propriétés de gonflement les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates [15,16]. Cette aptitude au gonflement permet leur emploi pour la réalisation de nanocomposites. En effet, leur gonflement en milieu aqueux facilite énormément leur modification en matériaux inorganiques organophiles. L'obtention d'un gonflement similaire en milieu organique doit permettre l'amélioration des propriétés des matériaux polymères, mais nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 4.

Nous nous attachons dans cette partie à décrire leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques.

III-La Maghnite

III-1-Définition

La bentonite de Maghnia (petite ville dans la wilaya de Tlemcen, nord-ouest d'Algérie) ou la "Maghnite" a été largement étudiée par M. Belbachir et al [17 -20]. Ils ont montrés et ont permis de classer cette Maghnite dans la famille montmorillonites.

Maghnite-H⁺ un nouveau catalyseur à base de Montmorillonite, qui a été développé au Laboratoire de Chimie des Polymères, a montré des capacités catalytiques remarquables vis-à-vis aux réactions de polymérisation de plusieurs monomères vinyliques et hétérocycliques [21]. Dans ce chapitre nous avons étudié la structure de la Maghnite-H⁺, son activation acide et les différentes réactions de polymérisation amorcées par ce catalyseur.

Cependant, il nous a paru nécessaire, dans un premier temps, de nous intéresser au matériau de départ, à savoir la montmorillonite. Nous avons présenté la structure et les propriétés des phyllosilicates en général, afin de mieux distinguer les spécificités de la montmorillonite au sein de cette famille de minéraux. La connaissance des caractéristiques intrinsèques de la montmorillonite et de ses propriétés doit nous aider à appréhender son comportement lors de l'application de Maghnite-H⁺ dans la catalyse des réactions de polymérisation.

Certain auteurs, confirment la structure montmorillonite de la maghnite après des différentes analyses spectroscopique tel que l'infrarouge IR, la résonance magnétique nucléaire du solide (RMN-²⁹Si, RMN-²⁷Al) et la diffraction X (DRX) de la Maghnite traitée Maghnite-H⁺ et non traitée [22- 24].

La bentonite a un comportement vis-à-vis de l'eau, elle est :

- ✓ colloïdale
- ✓ disperse dans l'eau
- ✓ absorbe de l'eau

III-2-Activation de la bentonite de Maghnia

La Maghnite activée par des acides forts, tel que l'acide sulfurique H_2SO_4 [21], chlorhydrique, ou nitrique subit un certain nombre de changement :

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

Le traitement de la bentonite de Maghnia par solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (0,25 M) pour donner la Maghnite- H^+ qui est symbolisée par $Mag-H^+$ entraîne une diminution des impuretés telles que (l'oxyde de fer, la calcite etc....).

Les compositions chimiques de la Maghnite et la Maghnite- H^+ Sont regroupées dans le tableau suivant :

Echantillons	Composition chimique (%)										
	SiO	Al ₂	Fe ₂	Ca	Mg	Na ₂	K ₂	TiO	SO	As	PF
Maghnite	69,3	14,6	1,16	0,3	1,	0,5	0,7	0,1	0,9	0,0	11
Maghnite- H^+	71,7	14,0	0,71	0,2	0,	0,2	0,7	0,1	0,3	0,0	11

PF : la perte au feu (déterminée par calcination).

Cette Maghnite peut également être activée par d'autres cations tel que les alcalins (Maghnite-Na) [25], ou les métaux de transition (Maghnite-Fe) [26].

III-3-Caractérisations de la bentonite

Les compositions chimiques de la bentonite Vienne (France) et du Wyoming (USA) et de la Maghnite prétraitée et de la Maghnite H⁺ (traitée avec H₂SO₄ 0.25M) sont portées dans le tableau 1.

Tableau 1: Comparaison de la composition chimique (%) de la bentonite de Maghnia (Algérie) avec celle de Vienne (France) et du 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	1,17	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

PAF: perte Au feu (H₂O⁺ et composés organique)

1. Montmorillonite, Montmorillon (Vienne France), Damour, An. Ph. Ch., 21, 376, 1847
2. Bentonite, Upon, Wyoming (USA). Analytical Data Reference, Clay Min.Repport N°7. Amer. Petro. Int . Project 49, 1950.
3. Bentonite, Maghnia (Algérie), Bulletin d'analyses ENOF, 1983
- 4 .Bentonite-H⁺ de Maghnia ; A. Driouch, Mémoire de Magister Université D'Oran 1999.

Après que la Maghnite a été activée par l'acide Sulfurique (0.25M), pour vérifier son appartenance à la famille des argiles montmorillonitiques plusieurs chercheurs ont étudié son

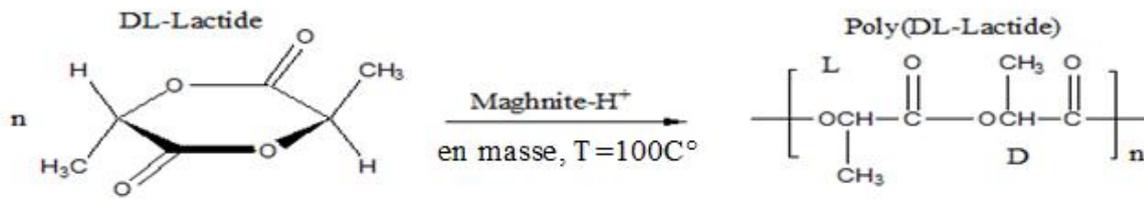
analyse avant et après traitement par plusieurs méthodes comme: Diffraction des Rayons X(DRX) [26].

Tableau 2 : Résultats d'analyse par Diffraction des RX de la Maghnite avant et après traitement [21].

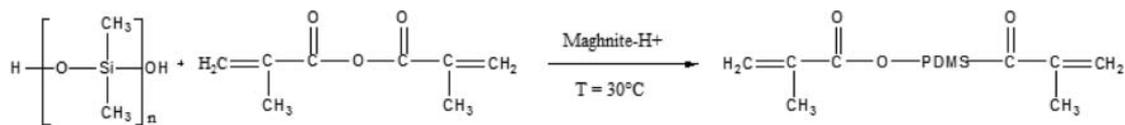
	Phase argileuse		Impuretés					
	Montmorillonite		Quartz		Dolomite		Calcite	
	Θ	d	Θ	d	Θ	D	θ	D
Maghnite non traité	5.75	12.50	26.59	3.34	30.9	2.89	20.4	3.03
	19.70	4.50	20.80	4.26	-	-	39.37	2.28
	34.79	2.75	50.03	1.28	-	-	43.09	2.09
Maghnite H⁺	61.94	1.94	-	-	-	-	-	-
	5.65	15.34	26.59	3.35	-	-	-	-
	19.73	4.48	20.76	4.26	-	-	-	-

III-4-La polymérisation des monomères vinyliques par la Maghnite H⁺

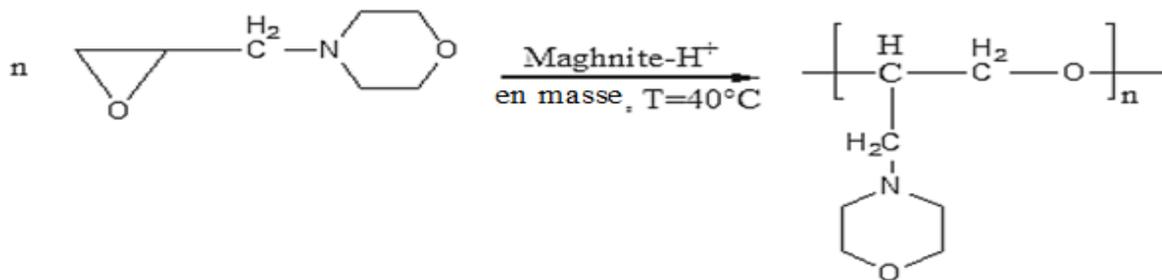
Belbachir et al [21] ont étudié la polymérisation de plusieurs monomères vinyliques et hétérocycliques catalysées par la Maghnite H⁺ (Bentonite de Maghnia). Ce catalyseur écologique qui ne présente aucun danger de toxicité, qui est recyclable et qui peut être éliminé du polymère par simple filtration, offre la possibilité d'obtenir des polymères de grande pureté, des rendements très importants et des masses molaires moyennes avec faibles indices de polydispersité à température ambiante. Parmi ces polymères nous citons les exemples suivants :



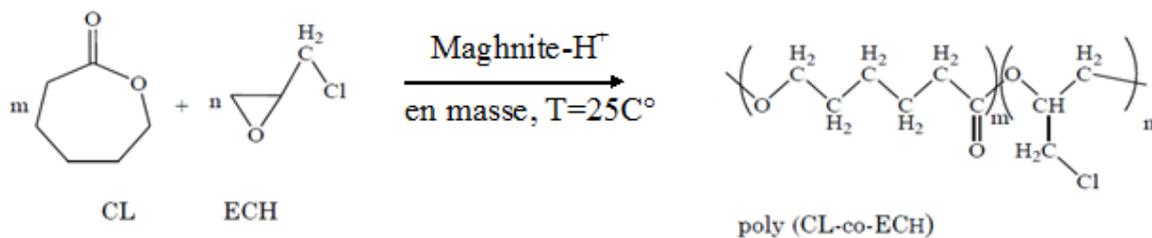
Elkebir et al ont effectué la réaction de polymérisation du DL-Lactide catalysé par la Maghnite-H⁺ [27]



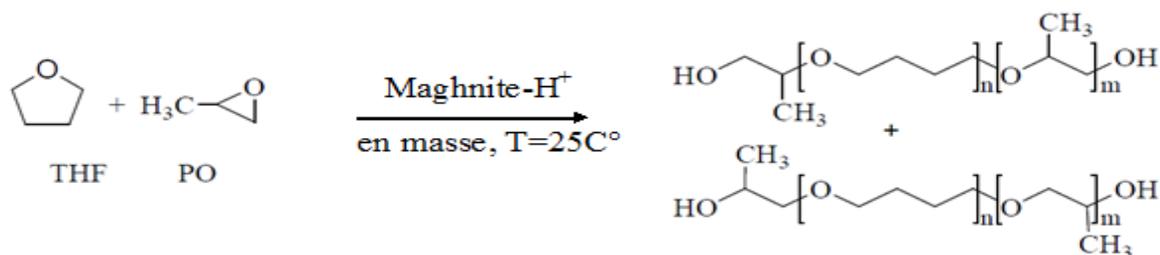
Hennaoui et al ont effectué la réaction de polymérisation du PDMS Bis-Macromonomers catalysé par la Maghnite-H⁺ [28]



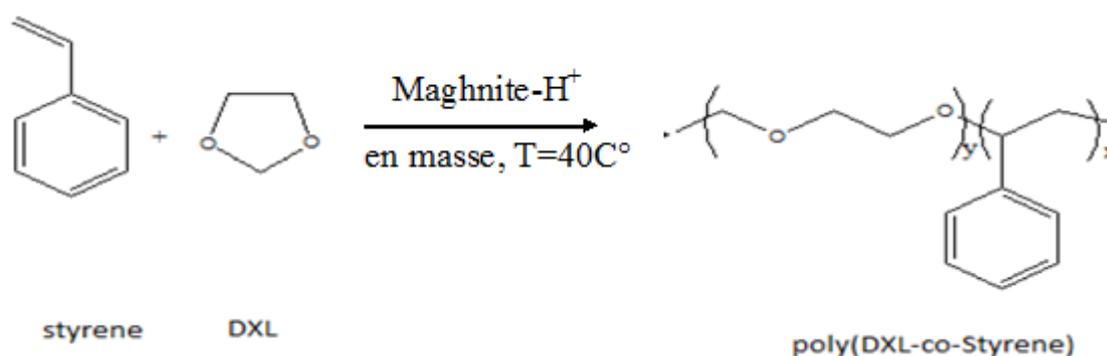
Seghier et al ont effectué la réaction de polymérisation du 4-(Oxiran-2-ylmethyl) morpholine catalysé par la Maghnite-H⁺ [29]



Bouchama et al ont effectué la réaction de polymérisation du ϵ -caprolactone avec epichlorohydrin catalysée par la Maghnite- H^+ [30]



Belbekiri et al ont effectué la réaction de polymérisation d'oxyde de propylène avec tetrahydrofuran catalysée par la Maghnite- H^+ [31]



Hamam et al ont effectué la réaction de polymérisation 1,3-Dioxolane avec Styrene catalysée par la Maghnite- H^+ [32]

VI- Synthèse de poly (α -MS- bloc-IBVE) catalysées par la Maghnite- H^+

VI-1-Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la copolymérisation cationique de l' α -méthyle styrène avec l'iso butyle vinyl Ether catalysé par la Maghnite H^+ , argile de type montmorillonitiques.

Afin de connaître le type et la structure de la Maghnite, Belbachir et al [21], l'ont étudié en utilisant différentes techniques d'analyses telles que la résonance magnétique nucléaire du solide (RMN ^{27}Al et ^{29}Si), 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.
- Elle 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 m^2/g .

-La surface spécifique de la Maghnite H⁺ est de 196.19 m²/g.

VI-2-Description des expériences

Nous avons effectués la copolymérisation du α -méthyle styrène avec IBVE catalysé par la Maghnite H⁺ activée par l'acide sulfurique (H₂SO₄) 0.25M, selon la réaction suivante:

V-Etude Cinétique de la copolymérisation à bloc de α -MS avec IBVE

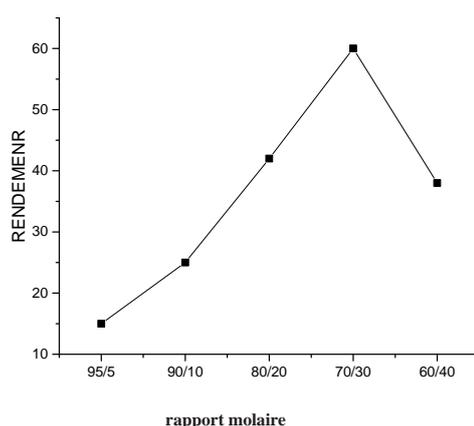
V-1-Influence du rapport molaire $n_{\alpha\text{MS}}/n_{\text{IBVE}}$ sur le rendement

Pendant toute la durée de la copolymérisation du l' α -methylstyrène avec l'isobutyl vinyl éther nous avons varié le rapport molaire $\alpha\text{MS}/\text{IBVE}$, le temps étant fixe, t=4h et la température maintenue constante T=0⁰C.

Les résultats obtenus sont illustrés dans le **tableau-3-** et la **figure(3)**.

Tableau 3 : Influence du rapport molaire $n_{\alpha MS}/n_{IBVE}$ sur le rendement.

Expérience.	1	2	3	4	5
$n_{\alpha MS}/n_{IBV}$	95 /5	90/10	80/20	70/30	60/40
Rendement %	15	25	42	60	38

**Figure 3:** variation du rendement en fonction du rapport molaire

V-2-Variation de rendement en fonction de la quantité de catalyseur

Dans le but de trouver les conditions opératoires optimales, nous avons effectué une série d'expériences dans lesquelles, nous avons fait varier la proportion du catalyseur par rapport au monomère. Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le **tableau 4**.

Tableau 04: conditions expérimentales de la copolymérisation du α -methylstyrène avec l'isobutyl vinyl éther en présence de la Maghnite- H^+ (0.25M), à $T=0C^\circ$, en masse et $t=4h$.

Expérience	Masse de monomère1 (g)	Masse de monomère2 (g)	Quantité de catalyseur (%)	Rendement (%)

E1	2	0.43	4	15
E2	2	0.43	5	25
E3	2	0.43	6	42
E4	2	0.43	7	60
E5	2	0.43	10	38

Les Pourcentages de catalyseur ont été choisis au dessous de 10% après une série d'expériences allant de 4% jusqu'à 10% en poids de la Maghnite. On a constaté qu'au-delà de la valeur de 7% toutes les réactions ont été extrêmement exothermiques, et le copolymère obtenu présente une couleur blanche.

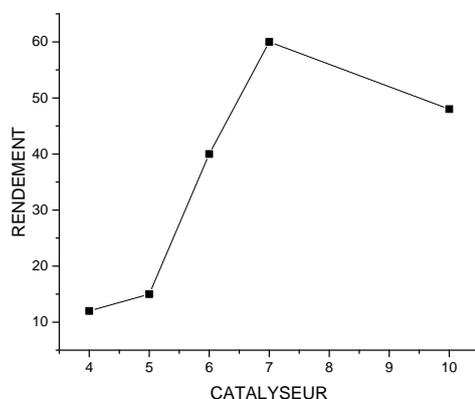


Figure 4: variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur

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 Ayat et al [33].

V-3-Variation du rendement en fonction du temps

L'étude de la variation du rendement en fonction du temps a été réalisée à température $0^{\circ}C$, en masse.

Nous avons voulu savoir comment évolue notre système (α -methylstyrène isobutyl vinyl éther +Mag- H^+) en masse, lors de l'expérience E₂ au cours du temps. La copolymérisation est effectuée dans des tubes à essai, dans lesquels on met 2g α -

methylstyrène et 0.43 isobutyl vinyl éther et une quantité nécessaire de Maghnite-H⁺ (7%). Les tubes sont maintenus sous agitation mécanique à la température (T=0C°). A chaque intervalle de temps, on prélève un tube et on procède rapidement au traitement, on ajoutant un volume de 20ml (dichloro méthane), pour ôter la Maghnite par simple filtration, on précipite le filtrat dans le 75ml méthanol à froid (le non solvant).

Les résultats des différents prélèvements sont représentés dans le **tableau (5)**.

Tableau 5: variation du rendement en fonction du temps los de l'expérience E₄

Expérience E ₄	Temps (h)	Rendement (% en poids)
01	0	0
02	1.5	14
03	2.5	25
04	4	60
05	5	38

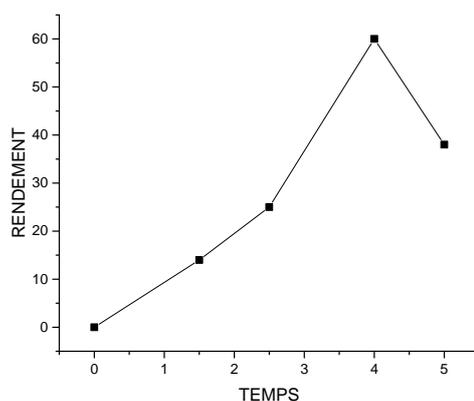


Figure 5: variation du rendement en fonction du temps

VI-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 (0,25M), est utilisé pour la copolymérisation de l' α -MS avec IBVE en présence d'un pourcentage de 7%, où de bon rendement est obtenu (60%).

L'étude de la copolymérisation cationique de l' α -MS avec l'IBVE en présence de la Maghnite- H^+ comme catalyseur mène aux conclusions Suivantes :

- La copolymérisation en masse de l' α -MS avec l'IBVE est possible en présence d'un catalyseur solide Maghnite- H^+ .
- -plusieurs conditions opératoire influent sur le rendement des copolymères obtenus ; tel que le temps, la quantité de catalyseur et les proportions des monomères utilisés.
- - le meilleur rendement obtenu pour une fraction molaire de 60 % en α -MS à 0°C.
- 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]-C. Breen, J. Madéjovà., Appl .Cay Science. Polymer, vol 1 0 , p 2 1 9 . (1995).
- [2]-C. Breen, F.D .Zahoor, J. Madéjovà P. Komadel., J. Phys.Chem, vol101, p5324. (1997).
- [3]-F. Mokhtari -« Synthèse et caractérisation d'argiles pontées a l'aluminium et au titane », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (1991).
- [4]-L.S.Belaroui -« Synthèse et étude d'un catalyseur a partir d'argile pontée au fer », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran. (1998).
- [5] -D.R.Brown.Geol.Carpath.Ser.Clays, 45,45 (1994).
- [6] - J.H.Clark, S.R.Cullen, S.J.Barlow and T.W.Bastok, J.Chem. Soc, Pekin Trans2, p1117. (1994).
- [7]- Danforth, J.D., Advan.Catalysis, vol9, p201. (1957).
- [8] -Bulletin de la société Royale des sciences de liège, vol72, 1, p 19-70. (2003).
- [9] - C.A. Couenne, (traite de céramiques et matériaux minéraux), 7 éditionDunod, Paris, (1975).
- [10]-G.W. Brindley -« X Ray identification of clay minerals», Min. Soc., Great Britain Monograph, Londre, p345. (1951).
- [11]- G. Brown -« X Ray identification and Cristal structure of clay minerals», Min. Soc., Londre, p544. (1961).
- [12] - H. Cailleres - «Minéralogie des argiles», Masson, Paris, p.355. (1965).

- [13]- G. Millot - «Géologie des argiles», Masson, Surv. Bull, p 950-113. (1954).
- [14]- A. Van Damme, .F. Bergaya et L. Gatinéau, J. Chem. Phys, vol 84(9) ; p1075. (1987).
- [15]- Churchman G. J., Askary M., Peter P., Wright M., Raven M. D., Self P. G., Geotechnical properties indicating environmental uses for an unusual Australian Bentonite. Applied Clay Science, vol 20, p199-209. (2002).
- [16]- C. Breen, J. Madéjovà. P. Komadel -« High-Ph alteration of argillaceous rocks: An experimental and modeling study », J. Mater. Chem, p 496- 474. (1995).
- [17]-A. Bendjama- « Etude de la bentonite algérienne : Application à la décoration des huiles», E.N.P, Alger, Thèse de Magister. (1981).
- [18]- F. Mokhtari -« Synthèse et caractérisation d'argiles pontées a l'aluminium et au titane », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran. (1991).
- [19]- A. Driouch- «Polymérisation du THF par la Maghnite- H^+ », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran. (1999).
- [20]- M. Makhoulfia - «Utilisation des spectrosopes DRX, RMN du solide, RPE et IR à l'étude des argiles de l'ouest d'Algérie », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran. (1999).
- [21]- Belbachir M., Bensaoula A, Composition and Méthode for Catalysis using Bentonite, US Patent 7,094,823 B2. (2006).
- [22]- A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, Designed Monomers & Polymers, vol 9. P181-191. (2006).
- [23]-A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachmaoui, Int. J. Mol. Sci 4, p572-585. (2003).
- [24]- R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir - polymères 99, p 2397. (2003).
- [25] -Y. Madaoui, Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran. (2008).
- [26] – M. Deriber A E Sme ; la bentonite ; les argiles colloïdales et leurs emplois Dunod. (1941).
- [27] –A. Elkebir, A. Harrane, M. Belbachir, Materials Research. p 1-7. (2015).
- [28]- F. Hennaoui, M. Belbachir Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry 52, 992–1001, (2015).
- [29]- S. Seghier · M. Belbachir, Arab J Sci Eng, 1-7. (2015).
- [30]- A. Bouchama, M. I. Ferrahi, M. Belbachir , Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 7 (1), 43 – 48, (2012).
- [31]- H. Belbekiri, R. Meghabar. Belbachir Der Pharma Chemica, 7(9):201-209 , (2015).

[32]- N. Hamam, M. I. Ferrahi, M. Belbachir, ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY, Vol. 32, No. (3): Pg. 1313-1317, (2016).

[33]- M. Ayat, M. Belbachir, A. Rahmouni, Journal of Molecular Structure 1139 381-389. (2017).

[34]- M. Ayat, M. Belbachir, A. Rahmouni, Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11 (3), 316-329. (2016).

[35]- M. Ayat, M. Belbachir, A. Rahmouni, Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11 (3), 376-388. (2016).

[36]- M. Ayat, A. Harrane, M. Belbachir, Journal of Applied Polymer Science DOI 10.1002/app, (2008).

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

[39]- M. Ayat, N. Bensaada, M. Belbachir, A. Harrane et R. Meghabar, Oriental Journal Of Chemistry, Vol. 31, No. (4):Pg. 2115-2123, (2015).

Chapitre III

Résultats et Discussions

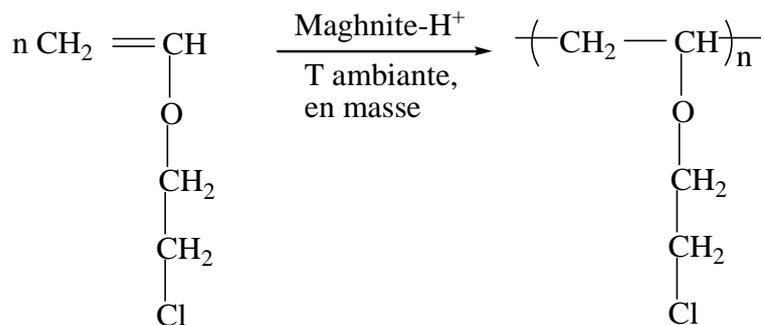
I-Synthèse du poly (α -MS-b-IBVE)

I-1-Introduction :

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.

Au sein du laboratoire de chimie des polymères (LCP) de l'université d'Oran, Plusieurs travaux sont effectués dans la synthèse des homopolymères et copolymères à base des éthers vinyliques par la Maghnite-H⁺ [1-3].

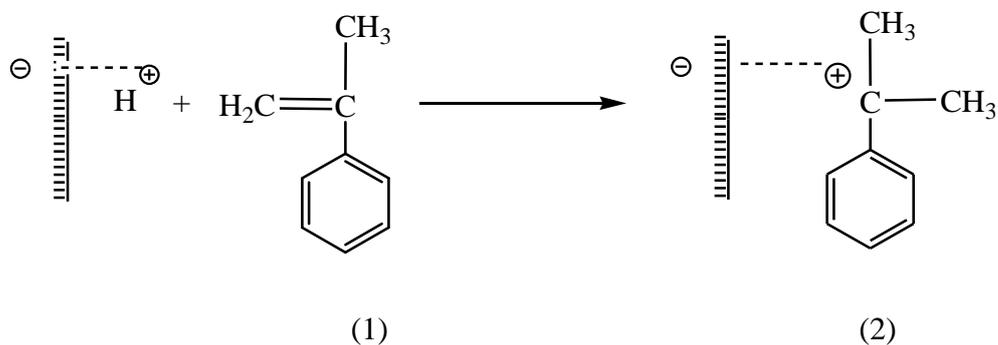
* Homopolymérisation du 2-Chloroéthyl Vinyl Ether et sa copolymérisation avec le styrène par la Maghnite-H⁺ [1].



Le produit obtenu est dissout dans le CH_2Cl_2 comme solvant pour ôter la Mg-H^+ , puis précipité dans le méthanol à froid. Après filtration et séchage il est caractérisé par les méthodes d'analyses suivantes : IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C .

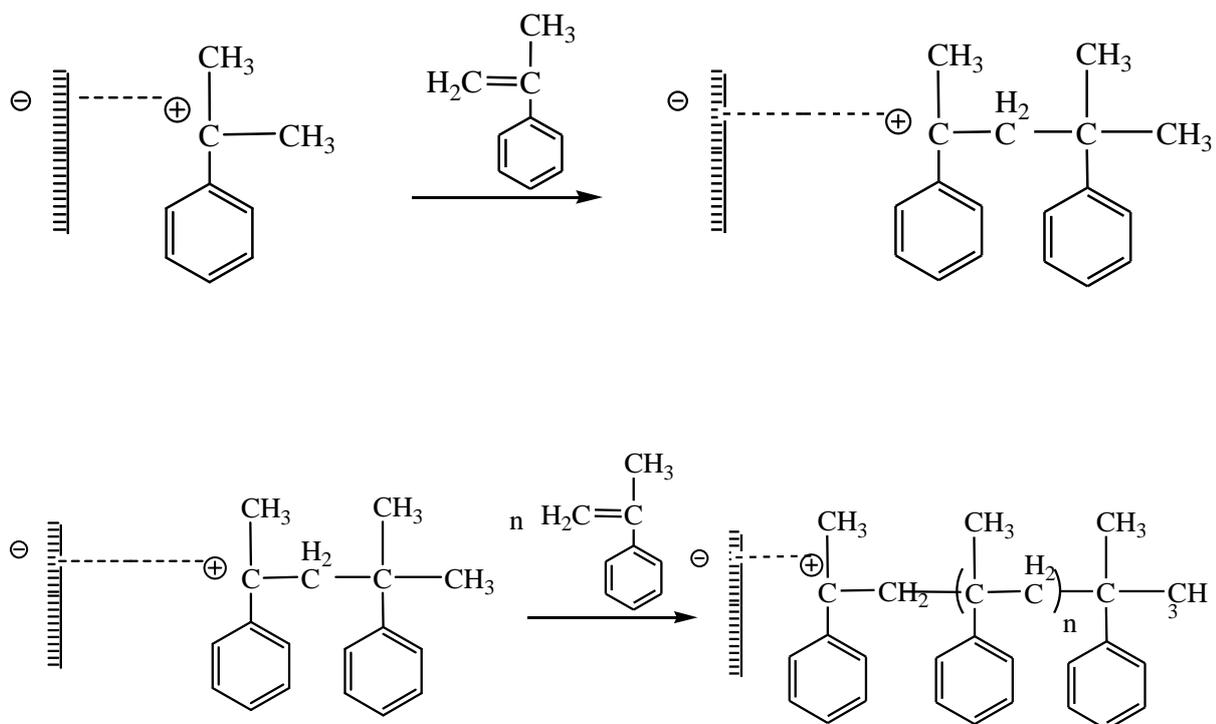
III-Mécanisme

III-1-Initiation



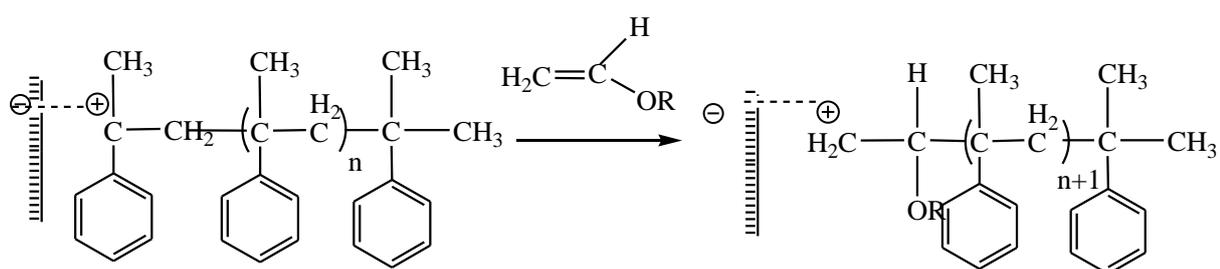
Fixation du proton H^+ et formation du premier centre actif.

III-2-Propagation



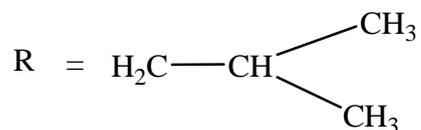
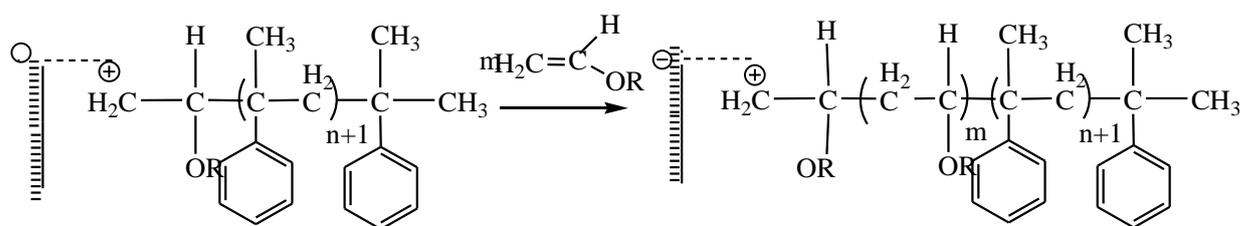
La réaction se poursuit par l'attaque du monomère 1 sur le centre actif formé pour aboutir à la formation du cation polysterile.

III-3-Réinitiation



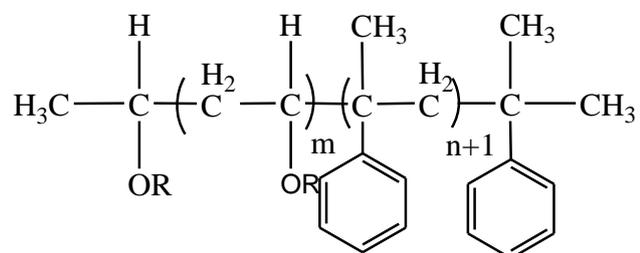
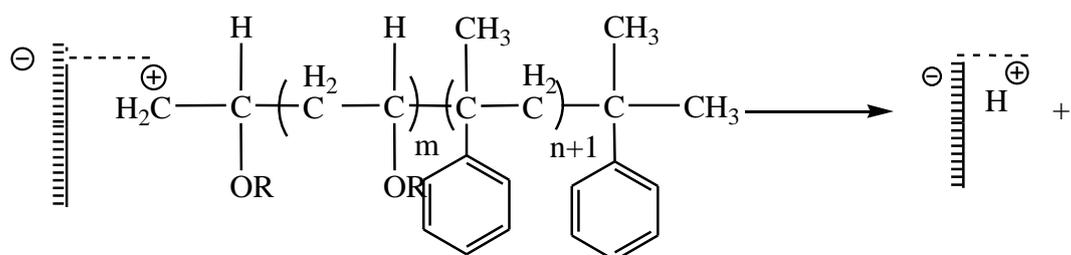
Réaction entre la molécule d'IBVE et le cation polysterile.

III-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.

III-5-Terminaison



La réaction se termine par un transfert spontané d'un proton H^+ .

IV-Conclusion

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

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

L'obtention des copolymères α -MS/ IBVE par voie cationique est confirmée par différentes méthodes d'analyses la RMN¹H, RMN¹³C, IR.

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.

Selon les résultats obtenues à partir des analyses RMN ¹H, on constate que : l'échantillon E₄ est composé de 2 polymères.

Pour mieux interpréter les résultats trouvés on a étudié l'effet catalytique de la quantité de la Maghnite, temps, rapport molaire sur la synthèse du poly (α -MS -b- IBVE).

Dans le but d'augmenter les propriétés physico-chimiques et d'améliorer ces résultats, on a copolymères IBVE avec le α -MS

- ✓ L'augmentation de la quantité de la Maghnite engendre la croissance du rendement mais au delà de 7% du catalyseur on aura une diminution.
- ✓ Les rendements augmentent en fonction du temps, et atteint un maximum de 60 % pour la Maghnite H⁺ pour une durée de 4h.
- ✓ Le copolymère subit une dégradation à des températures plus élevées d'où la diminution du rendement.
- ✓ Nous avons proposé un mécanisme basé sur les résultats obtenus par l'étude cinétique de la réaction pour le système (α -MS-b-IBVE) /Maghnite

Références Bibliographiques

[1]- M. Chabani, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, M. Belbachir; Journal of Applied Polymère Science, Vol. 122, 1800-1806. (2011).

[2]-F. IFTENE. "Diplôme de Magister". Université d'Oran. (2005).

[3]-Z. TALEB. " Diplôme de Magister". Université d'Oran. (2009).

Conclusion générale

Conclusion générale

En conclusion, la Maghnite a été classée parmi la famille des montmorillonites d'après les études faites par M. Belbachir et al.

Dans ce travail, nous avons effectués la polymérisation de α -Méthylstyrène et sa copolymérisation avec l'Isobutylvinyl éther catalysées par la Maghnite- H^+ .

Après une étude étendue sur les modes de synthèse des polymères et copolymères vinyliques, une méthode simple et rentable de copolymère par catalyse hétérogène à base d'argile nommé, Maghnite a été proposée.

Les études faites telles que l'effet de la température et du catalyseur sur la synthèse du polymère à base de α -MS ont prouvé l'efficacité de la Maghnite- H^+ .

Les résultats obtenus, bien que préliminaires permettent une approche de la compréhension et l'explication des mécanismes de polymérisation amorcée par la Maghnite- H^+ .

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

Les résultats nous ont permis d'observer que :

- La grande réactivité de l' α -Méthylstyrène facilite la polymérisation.
- Le rendement pour copolymérisation peut atteindre 60% pour la Maghnite H^+ à des temps très court.
- L'augmentation de la quantité de catalyseur engendre un accroissement des rendements.

- L'effet de température sur la copolymérisation IBVE avec le α -Méthylstyrène nous a montré que pour la Maghnite- H^+ le rendement maximal est atteint à une température égale à $0^\circ C$.

L'analyse RMN permet de proposer un mécanisme pour la polymérisation de l' α -MS et sa copolymérisation avec l'IBVE, selon ses formes mésomères.

Les polymérisations 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 polymère se fait par simple filtration sans risque, ni de contamination ni de toxicité des polymères produits.

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

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

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

- Bonne activité catalytique.
- Bonne stabilité chimique.

Partie expérimentale

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

L'activation de la Maghnite a été effectuée selon un procédé décrit par Belbachir et al [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 de Maghnite doit être conservé dans des flacons bien scellés, contre humidité.

II-Purification des monomères et solvants

II-1-Purification des monomères

Purification de α -methylstyrène

Le α -methylstyrène ou le Phényléthylène est un monomère vinylique, de formule chimique $C_6H_5C(CH_3)=CH_2$, liquide visqueux, incolore. Il présente les caractéristiques physico-chimiques suivantes :

Tableau 01 : les propriétés physico-chimiques du α -methylstyrène.

Monomère	N°Cas	Masse molaire (g/mol)	Densité à 20°C (g/cm ³)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
α -methylstyrène	98-83-9	118,18	0,91	-23,2	165

L' α -methylstyrène commercial est pur à 99%, il est séché par le MgSO₄ avant chaque utilisation.

Purification de l'IBVE

L'iso Butyle Vinyl Ether est un éther vinylique de formule chimique $C_6H_{12}O$, liquide, incolore, généralement stabilisé par le KOH ou par un 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'hydrogène-carbonate de sodium HCO_3Na , puis sur CaH_2 sur lequel, il est distillé.

III- Copolymérisation à bloc du α -MS 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 (α -MS -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 4% à 10% en poids. Les réactions ont été réalisées dans des ballons monocol 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 α -MS, 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 (α -MS -b-IBVE).

Expériences	m ₁ (α -MS) (g)	Magh-H ⁺ (%)	m ₂ (IBVE) (g)	Température (°C)	Temps (h)
E ₁	2	6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10	0.43	0	4
E ₂	2	6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10	0.43	0	4
E ₃	2	6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10	0.43	0	4
E ₄	2	6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10	0.43	0	4
E ₅	2	6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10	0.43	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 (CH_2Cl_2), 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-Infra Rouge

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 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- RMN

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

Référence Bibliographique

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

