



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

Daoudi Hassad

Ameur Abdelkader

En vue de l'obtention du
Diplôme de MASTER En Chimie

Spécialité : Chimie organique

Thème

polymérisation Cationique du Isobutyl Vinyl Ether
Catalysée par la Mghnite-H⁺

Soutenu le 24/06/2018, devant le jury composé de :

Présidente M^{EME} Benhalima .N. Maitre de conférence Université SAIDA

Rapporteur M^{EME} Ayat. M. Maitre de conférence Université SAIDA

Examinatrice M^{EME} Miloudi .S. Maitre de conférence Université SAIDA

Examinatrice M^{EME} Ramdani.A. Maitre de conférence Université SAIDA

Année universitaire
2017/2018

REMERCIEMENTS

A Mon Encadreur

Melle AYAT MOLKHEIR

*Votre compétence, votre encadrement ont toujours
suscité mon profond respect.*

Je vous remercie pour votre accueil et vos conseils.

*Veillez trouvez ici, l'expression de mes gratitude et
de ma grande estime.*

Mes profondes gratitude de tout les étudiant(s) de

Master 2 Chimie organique2018

DEDICACE

A ma Chère Mère

A mon Père

Dont le mérite, les sacrifices et les qualités humaines

m'ont permis de vivre ce jour.

A mon épouse et mon Frère et ma sœur

A tous les gens ma aider pour préparer ce travail

(AMEUR Abdelkader)

DEDICACE

A ma Chère Mère

A mon Père

Dont le mérite, les sacrifices et les qualités humaines

m'ont permis de vivre ce jour.

A mon épouse et mes Frères et mes sœurs

A tous les gens ma aider pour préparer ce travail

(DAOUDI Hassad)

Liste des figures

Figure I-1 : Variation de Mn et de Mw/Mn en fonction de la conversion pour la polymérisation de l'isobutylvinyl éther amorcée par HI/I₂ dans CH₂Cl₂ à -15 °C

Figure I-2 : Polymérisation cationique vivante de l'IBVE amorcée par le système HI/ZnX₂

Figure I-3 : Mécanisme de la polymérisation cationique vivante de L'isobutylvinyl éther en présence d'une base de Lewis (ether)

Figure I-4 : Mécanisme de la fonctionnalisation du polyisobutylvinyl éther en utilisant comme amorceur le (2-(vinyloxy) éthyl) acétate.

Figure I-5 : Mécanisme de la fonctionnalisation du polyisobutylvinyl éther par un groupement amine

Figure I-6 : Mécanisme de la préparation de du polyisobutylvinyl éther en étoile par le HIMM

Figure I-7: Mécanisme de la polymérisation de l'IBVE amorcée par le bis

(4-méthoxyphényl) méthyl Chlorure sur la silicagel KG 60

Figure I-8 : Structure de la Montmorillonite (Grim,1968)

Figure II.1. Tétraédriques et Octaédriques.

Figure II.2.Structure de minérale argileuse (Illite).

Figure II.3.Structure de minéraux argileux « Chlorite, la montmorionillite ».

Figure II.4.Espace inter foliaires et l'espace basale dans les smectites

Figure II.5.Argile gonflante.

Figure II.6. variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur

Figure II.7. variation du rendement en fonction du temps

Figure III.1. Le Spectre Infra Rouge du monomère Isobutylvinyl Ether.

Figure III.2. Spectre Infra Rouge du PolyIsobutylvinyl ether.

Figure III.3. Spectre RMN-¹H du monomère Isobutylvinyl Ether.

Figure III.4. Spectre RMN-¹H du PolyIsobutylvinyl Ether.

Figure III.5. Spectre RMN-¹H du monomère Isobutylvinyl Ether

Figure III.6. Spectre RMN-¹³C du PolyIsobutylvinyl Ether

Liste des tableaux

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

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

Tableau I-3 : Polymérisation cationique en masse de l'IBVE avec les arenesulfonates.

Tableau I-4 : Polymérisation cationique de l'IBVE catalysé par Ni^{II} - -diimine à T=30°C.

Tableau I-5 : Résultats de la polymérisation cationique de l'IBVE, selon la surface du silicagel utilisé.

Tableau II-1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèce.

Tableau II-2: Comparaison de la composition chimique (%) de la bentonite de Maghnia (Algérie) avec celle de Vienne (France) et de Wyoming (USA).

Tableau II-3 : Résultats d'analyse par Diffraction des RX de la Maghnite avant et après traitement.

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

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

Tableau III-1: Conditions expérimentales de la polymérisation de l'IBVE avec la Maghnite-H⁺ (0.25M), en masse, à T° : ambiante.

Tableau)III-2: Déplacements chimiques des différents protons présents dans le poly isobutylvinyl éther .

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

Tableau 01 : propriétés physico-chimiques de l'IBVE.

Tableau 02 : conditions expérimentales de synthèse du poly (IBVE).

Liste des abréviations

IBVE : Isobutyl Vinyl Ether

Poly IBVE : Poly Isobutyl Vinyl Ether

n-BVE : n-Butyl Vinyl Ether

St : Styrène

PS : Poly Styrène

PE : Polyéthylène

PVC : Polychlorure de vinyle

PVDC : Polychlorure de vinylédène

PP : Polypropylène

PSE : Polystyrène Expansé

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

MVE : Methyl vinyl ether

EVE : Ethyl vinyl ether

Mn : Masse molaire moyenne en nombre

Mw : Masse molaire moyenne en masse

TMSI : Trimethylsilyl iodide

CEVE : 2-Chloroethyl Vinyl Ether

-MSt : -Méthylstyrène

Magh : Maghnite

VDC : chlorure de vinylidène

NVPD : N-vinyl-2-pyrrolidone

PNVPD : Poly N-vinyl-2-pyrrolidone

DRX : Diffraction Rayon X

TEM : analyse Microscopique Electronique à Transition

IR : Infra Rouge

RMN 1H : Résonance Magnétique Nucléaire de Proton

RMN 13C : Résonance Magnétique Nucléaire de Carbone 13

Table de matière

Liste des abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction générale.....	1
Références Bibliographiques.....	3

Chapitre I Rappels Bibliographiques

I- Les éthers vinyliques	4
I-1. Définition :.....	4
I-2. Classification des monomères vinyliques	4
I-3. Les propriétés des éthers vinyliques	4
I-4. Polymérisation cationique de l'IBVE.....	6
I-5. Applications de polyisobutylvinyl éther.....	7
II- La polymérisation cationique vivante de l'isobutylvinyl éther :.....	8
II-1 Les polymères téléchéliques :.....	13
II-2- Les polymères en étoile :.....	15
III- Polymérisation stéréospécifique.....	17
IV - Polymérisation cationique de l'isobutylvinyl éthers sur des surfaces.....	18
V- Copolymérisation de quelques éthers vinyliques par catalyse homogène.....	20
VI - Origine de la Bentonite.....	21
VI-1- Structure de la montmorillonite.....	21
Références Bibliographiques.....	23

CHAPITRE II: Etude cinétique de la homopolymérisation de IBVE

I - Généralités sur les argiles	31
I-1 - Classification des minéraux argileux	31
I.2 Structure des minéraux argileux.....	33
I.2.1 La couche octaédrique.....	33
I.2.2.La couche tétraédrique.....	33
I.3. Les principales familles structurales.....	34
I.3.1.Famille des minéraux à $7A^\circ$ (1 :1).....	34
I.3.2. Famille des minéraux à $10A^\circ$ (2 :1).....	34
I.3.3. Famille des minéraux à $14A^\circ$ (2 :1 :1).....	35
I.4. Espace basale et espace inter foliaire.....	35
I.5.Notions de cations échangeables.....	36
I.6. Phénomène de gonflement.....	37
I.7. Les propriétés physico – chimiques des argiles.....	38
I.8. La capacité d'échange cationique.....	39
I.9. La surface spécifique.....	39
I.10. La Bentonite.....	39
I.10.1. Propriété de la bentonite.....	40
II. Les montmorillonites.....	40
III-La Maghnite.....	41
III-1-Définition	41
III-2-Activation de la bentonite de Maghnia	41
III-3-Caractérisations de la bentonite	42
III-4-La polymérisation des monomères vinyliques par la MaghniteH+.....	44

IV- Synthèse de poly (IBVE) catalysées par la Maghnite-H+	46
IV-1-Introduction.....	46
IV-2-Description des expériences	46
V-Etude Cinétique de la homopolymérisation IBVE.....	47
V-1-Variation de rendement en fonction de la quantité de catalyseur	47
V-2-Variation du rendement en fonction du temps	48
VI-Conclusion	49
Références Bibliographiques.....	50

Chapitre III La synthèse et caractérisation de Poly (Isobutyl Vinyl Ether)

I-Synthèse du poly (Isobutyl Vinyl Ether).....	51
I-1.Introduction.....	51
I -2- Polymérisation de l'isobutylvinyl éther par la Maghnite Na ⁺	51
I -2-1 Description des expériences	51
I -2-2 Caractérisation des produits obtenus	52
I -2-2-1 Etude par InfraRouge	53
I -2-2-2 Analyse par la RMN- ¹ H.....	54
I -2-2-3- Analyse par laRMN ¹³ C	57
I-3 Le Mécanisme probable de la polymérisation cationique de l'isobutylvinyl éther amorcé par la Maghnite-H ⁺	58
I -3-1- Amorçage.....	58
I -3-2- Propagation.....	58
I -3-3- Terminaison et réactions de transferts.....	59
II- Conclusion	60
Références bibliographiques.....	60
Conclusion générale.....	61

Partie expérimentale

I-Préparation du catalyseur.....	62
II-Purification des monomères et solvants.....	62
II-1. Purification des monomères.....	62
II-2. Purification des solvants	62
III-.Homopolymérisation de IBVE par la Magh-Na ⁺	63

III-1. Synthèse du Poly (IBVE) par la Magh-Na+ (en masse)	63
IV-Techniques d'analyses et de caractérisation	64
IV-1.Analyse par IR.....	64
IV-2.Analyses par RMN 1H, RMN13C	64
Référence bibliographique.....	64

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux jouent un rôle déterminant dans toutes les applications technologiques.

L'apparition de matériaux polymères a entraîné pour notre monde une révolution comparable à celle introduite au siècle dernier par développement de la métallurgie, thermodurcissable, gels, résines, alliages organique, verres de synthèses et récemment matériaux hybrides et céramique.

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

Les monomères vinyliques ont fait l'objet de plusieurs travaux de polymérisation : cationiques, anionique et radicalaires. [1]. Parmi les monomères vinyliques nous nous sommes intéressés au iso butyl vinyle éther

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 homopolymérisation cationique un des cas particuliers de cette polymérisation est la homopolymérisation linéaires, 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(iso butyl vinyl éther) et cela par homopolymérisation cationique en utilisant la Maghnite-H⁺ comme catalyseur.

Dans ce travail nous utilisons la Maghnite-H⁺ (Maghnite activée par acide sulfurique) dans la homopolymérisation du l'iso butyl vinyl 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'iso butyl vinyl éther.

Le second chapitre: est consacré à L'étude cinétique de la homopolymérisation cationique de l'iso butyl vinyl éther catalysée par la maghnite H^+ .

Le troisième chapitre: caractérisation les poly (iso butyl vinyl éther) par les méthodes suivantes : IR, RMN 1H , RMN ^{13}C .

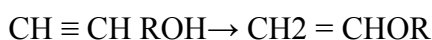
Références Bibliographiques

- [1]-H. Fudouz,15,892 ,**2003**.
- [2]-M.Lazzari, M.Lopez-Quintela, vol 15, p 1583-1594. (**2003**).
- [3]-U.Breiner, U.Krappe, V.Abetz, R.Stadler, vol 198, p1051-1083. (**1997**).
- [4]-Z.Nie, Z.Sun, T.Shi, vol14, p 463-473. (**2005**).
- [5]-Belbachir, M. U.S.Patent. 0069446A₁(**2006**).
- [6]-N.Ouis, N.Benharrat, M.Belbachir, vol955, p 7, 8-9. (**2004**).
- [7]-A.Yahiaoui, A.Hachemaoui, M.Belbachir, vol 113, p535-540. (**2009**).
- [8]-R.Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir, vol 44, p 4097-4100. (**2003**).
- [9]-M. Belbachir, A. Harrane, R. Megharbi ,1 : 245– 246. (**2006**).

I- Les éthers vinyliques

I-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, 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].

I-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 $\text{C}=\text{C}$ 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 $\text{C}=\text{C}$, 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].

I-3. 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)	t d'ébullition	Point defusion(°C)
Methyl vinyl ether(MVE)	0.747 (20°C)	0.236 (5°C)	6	-122
Ethyl vinyl ether (EVE)	0.754 (20°C)	0.280 (5°C)	36	-155
Propyl vinyl ether	0.768 (20°C)	0.31 (20°C)	65	-70
Isobutyl vinyl ethe(IBVE)	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	
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	

I-4. Polymérisation cationique de l'IBVE

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

Les polymérisations ont été faites à des températures supérieures à -78°C , donne un rendement élevé, mais les réactions sont incontrôlables.

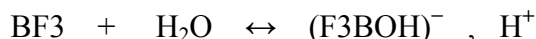
La polymérisation des éthers vinyliques n'est possible que par voie cationique. La polymérisation cationique des éthers vinyliques par les acides de Lewis a fait l'objet de plusieurs études [33].

K. Yamada [34] a préparé le polyisobutylvinyl éther avec le 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).

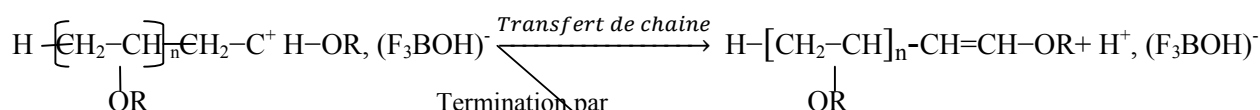
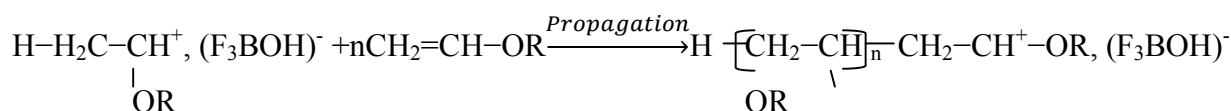
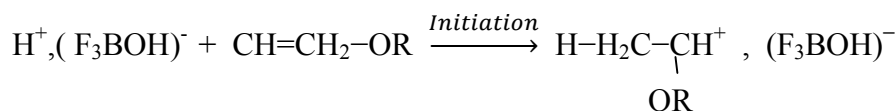
Cette faible masse moléculaire est due à la grande réactivité des carbocations, ce qui rend le contrôle de la réaction de polymérisation difficile, surtout les réactions de transfert et de terminaison [35].

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

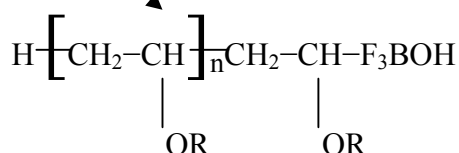
Le cas de BF



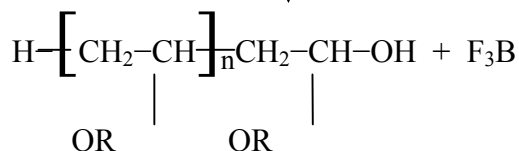
Mécanisme de polymérisation cationique des monomères vinyliques par les acides de Lewis.



Termination par
Recombinaison cation-anion



Termination par
Décomposition de l'anion



I-5. Applications de polyisobutylvinyl éther

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

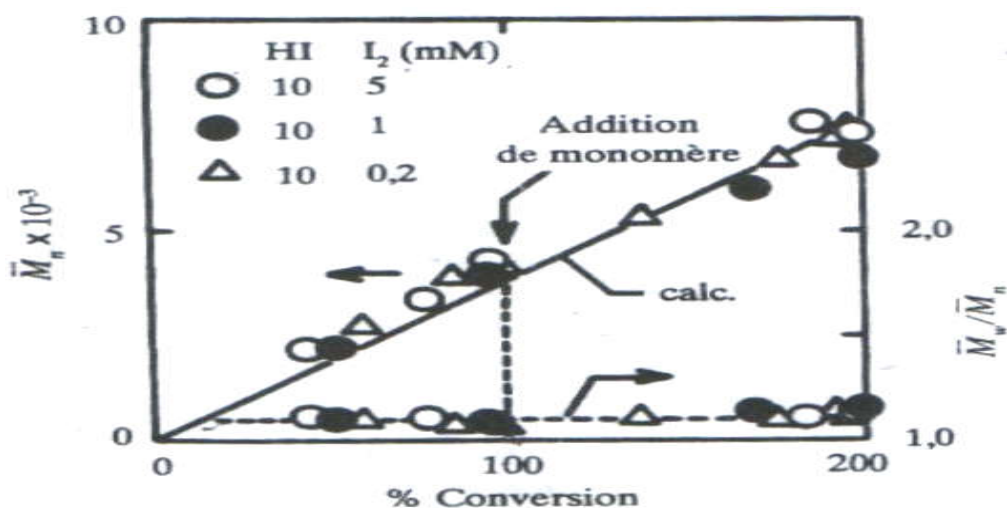
Les poly IBVE sont également utilisés pour éliminer la mousse dans les milieux aqueux [36].

II- La polymérisation cationique vivante de l'isobutylvinyl éther :

Depuis les travaux pionniers de Higashimura et Sawamoto sur la polymérisation cationique des éthers vinyliques [17, 31-37]. 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 [38].

Contrairement à beaucoup de méthodes de polymérisations classiques qui ne peuvent pas reprendre une fois terminées, la polymérisation vivante s'arrête après épuisement du monomère et reprend dès que le catalyseur est de nouveau mis en contact avec le monomère.

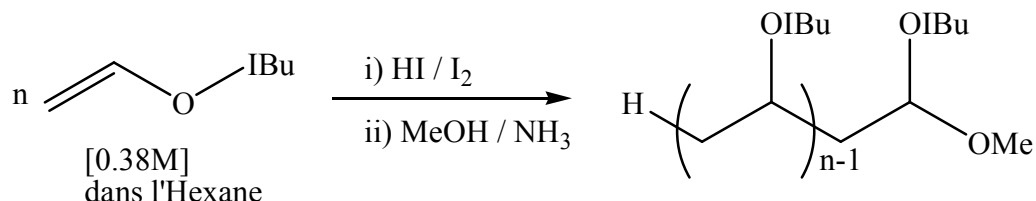
C'est un cas particulier de polymérisation en chaîne où les étapes de transfert de chaîne et de terminaison sont très lentes comparées aux étapes d'amorçage et de propagation. Comme tout monomère consommé contribue à un accroissement de la chaîne, le poids moléculaire du polymère obtenu varie linéairement en fonction du taux de conversion (voir **Figure(I-1)**[39]. De plus, si toutes les chaînes commencent à se propager en même temps (vitesse d'amorçage supérieure ou égale à la vitesse de propagation), comme il se trouve qu'elles grandissent toutes à la même vitesse. Le matériau final sera, en théorie, constitué de chaînes de longueur identiques avec des faibles indices de polydispersités .



Figure(I-1) : Variation de M_n et de M_w/M_n en fonction de la conversion pour la polymérisation de l'isobutylvinyl éther amorcée par HI/ I_2 dans CH_2Cl_2 à $-15^\circ C$

$[M]=0,38 M$, $[HI]=0,01M$; $[I_2]=0,02M$ (Δ), $0,001M$ (\bullet), $0,005M$ (\circ) [39].

C'est en 1984 que Higashimura et al. [37] ont montré que le système [HI/I₂] dans l'hexane permettait d'amorcer à basse température (-15°C) la polymérisation cationique vivante de l'isobutylvinyl éther.



Peu de temps après S.Aoshima et al.[40] ont décrit la polymérisation cationique vivante des éthers vinyliques amorcée par le dichlorure d'éthylaluminium (EtAlCl₂), en présence de base de Lewis.

Une autre classe de système d'amorceur permet la polymérisation cationique vivante de l'isobutylvinyl éther par la combinaison de HI comme amorceur et le ZnI₂ comme activateur (HI/ZnI₂). l'avantage de l'utilisation de ZnI₂, est la possibilité de travailler à température ambiante, ce qui est impossible avec le I₂ [12,41].

H.Shohi et al.[42] ont montré que l'addition de l'acide trichloracétique aux éthers vinyliques peut amorcer la polymérisation cationique vivante, en utilisant l'EtAlCl₂ comme catalyseur en présence du 1,4-dioxane.

Choi et al.[43] ont utilisé le système (HI/ZnX₂ ; X= I, Br, 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/ZnI₂), la réaction est illustré dans **la figure (I-2)**.

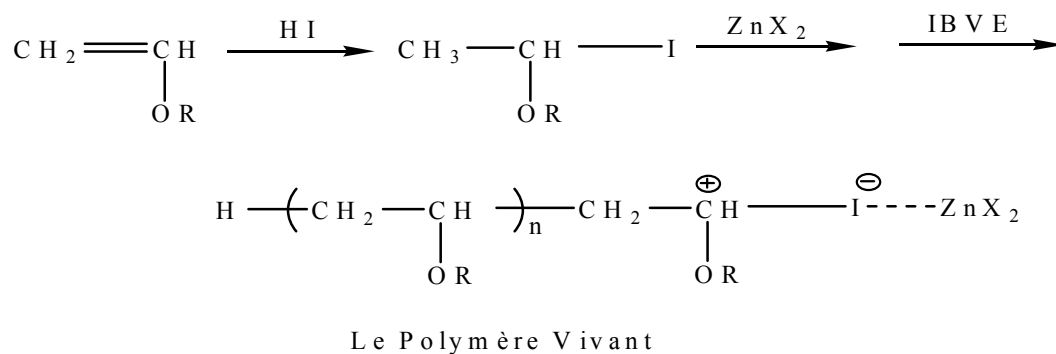
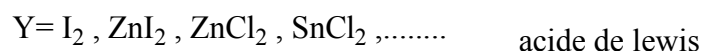
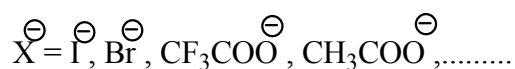
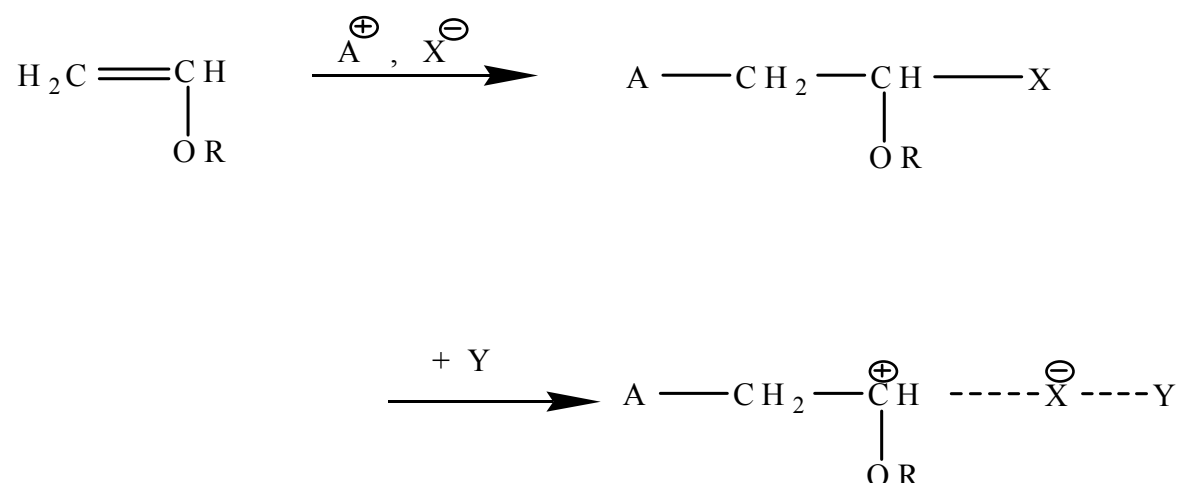


Figure (I-2) : Polymérisation cationique vivante de l'IBVE amorcée par le système HI/ZnX₂

Peu de temps après, Heitz et al [44] ont utilisé une série d'acides halogénés (CBr_3COOH , CCl_3COOH , CClF_2COOH , CF_3COOH etc...) comme coamorceurs, dans l'hexane ou le chloroforme à température située entre -30 à 25°C , avec le sel de zinc de l'acide halogéné comme amorceur.

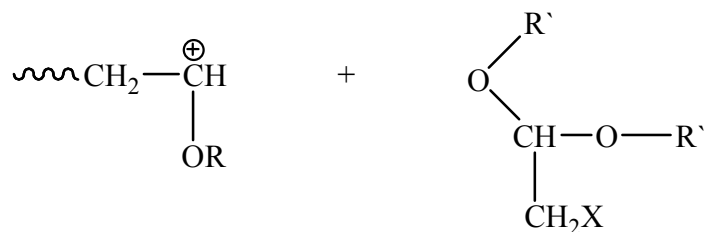
L'obtention d'un système cationique vivant est étroitement lié à la stabilisation du carbocation en croissance par un contre-ion, dont la nucléophilie est adaptée. En effet, il faut avoir un système catalytique dont le caractère nucléophile du contre-ion est réduit, et avec une réactivité suffisante à l'extrémité cationique active. On évite ainsi la terminaison de chaîne par recombinaison cation-anion[37].

Pour réduire la nucléophilie du contre-ion de manière contrôlée, on utilise comme coamorceur des acides de Lewis (Y) qui réagirait de manière suivante :

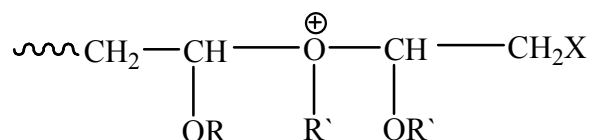


L'utilisation d'une base de Lewis

En 1994, Peng et al.[38] ont préparé le polyIBVE avec l'acétal et le triméthylsilyl iodure (TMSI) en présence de traces de ZnI_2 [45], et avec un autre système, qui est l'acide triflique (TfOH) / tétrahydrothiophène (THT). L'acétal joue le rôle de modérateur, réduisant ainsi considérablement la réactivité du carbocation,

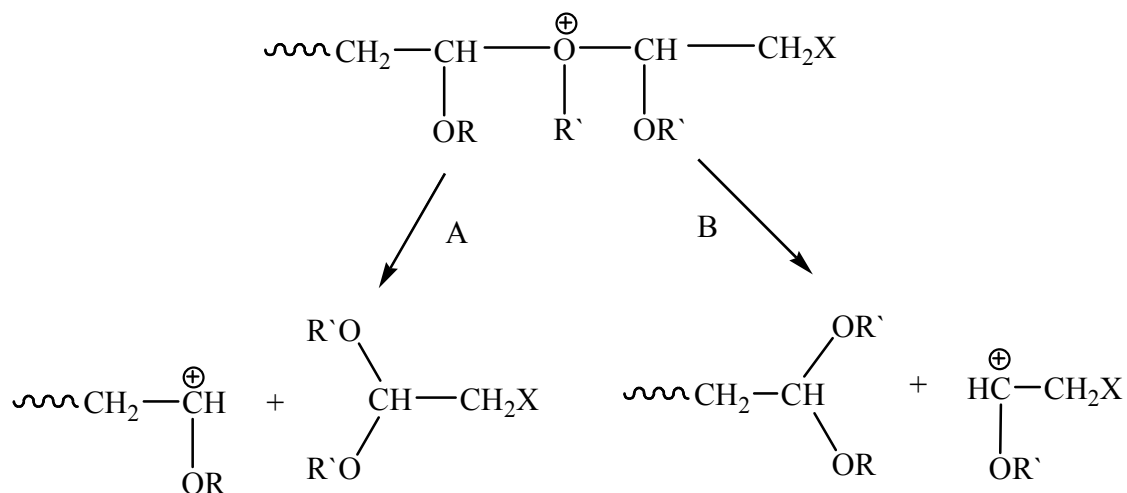


La structure du sel d'onium formé est :

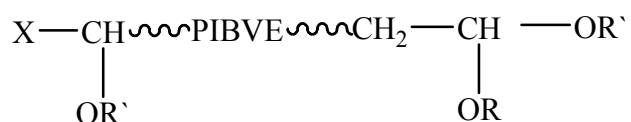


X= Radical

Dans ce cas, l'ion onium a une structure symétrique et pour cela la formation de l'ion carbenium peut être représentée de deux manières :



L'ion oxacarbenium formé en B peut réamorcer la polymérisation en donnant, si la polymérisation est contrôlée, un polyIBVE avec une fonction acétal et un dérivé d'acétal en bout de chaîne.



L'ajout d'une base de Lewis (électrodonneur) peut aussi stabiliser les carbocations en croissance avec une interaction nucléophile des composés de base supplémentaire [11,38].

Le concept de cette approche diffère fondamentalement de celui pour les systèmes vivants précédents, exprimé comme « la stabilisation du carbocation croissant de propagation par des contre-ions ».

Le mécanisme d'action de l'éther fait intervenir l'interaction avec le centre actif porteur de la charge partielle positive [46] (Figure-I-3) :

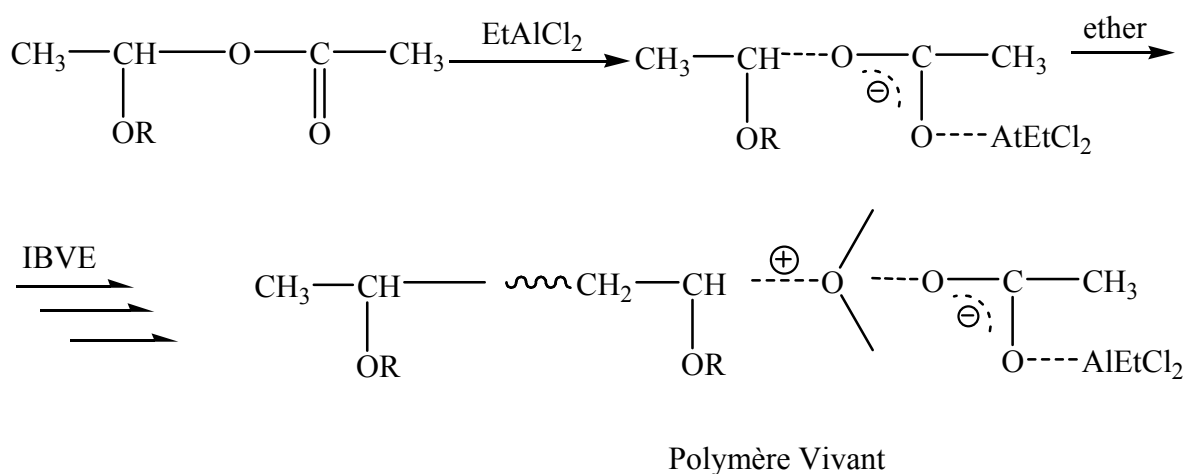


Figure (I-3) : Mécanisme de la polymérisation cationique vivante de L'isobutylvinyl éther en présence d'une base de Lewis (ether)

Remarque :

Le 1-(isobutoxy)éthyl acétate est préparé à partir de l'acide acétique et l'isobutylvinyl éther.

Parmi les bases supplémentaires qui ont été utilisées pour la polymérisation cationique de l'IBVE et l'isobutylène, on peut citer les sulfures d'alkyle [11,47], les acétals [38], les aldéhydes et les orthoesters, les éthers [46] et les esters [48], les amines [49], le diméthyle sulfoxyde [50] et le diméthyle acétamide [51]. Toutes ces bases ralentissent considérablement les réactions de propagations.

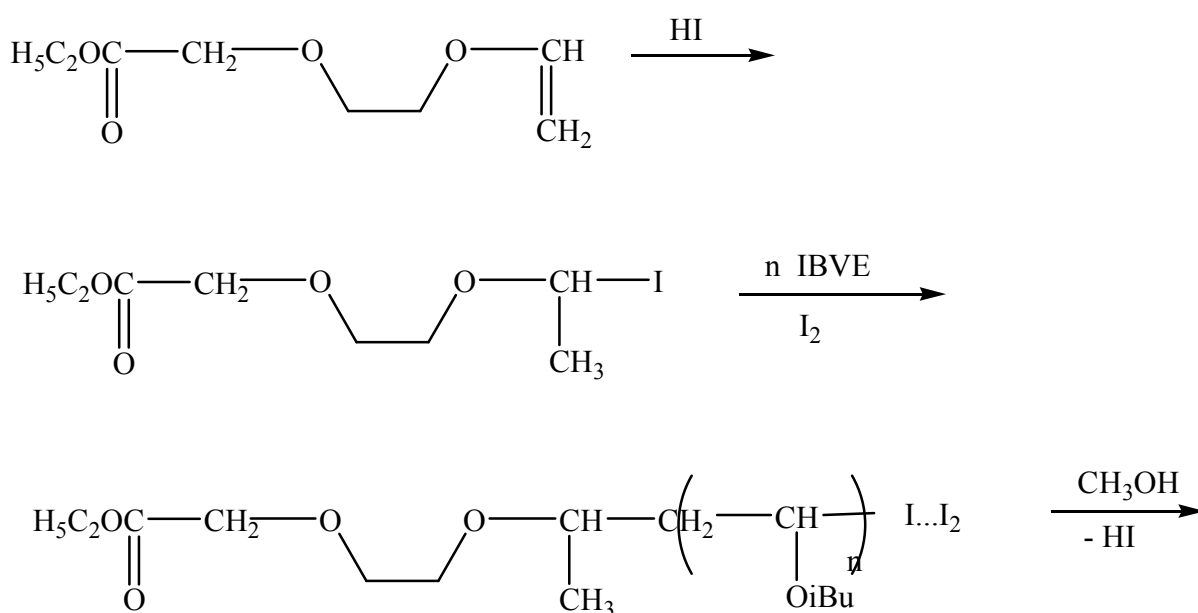
II--1 Les polymères téléchéliques :

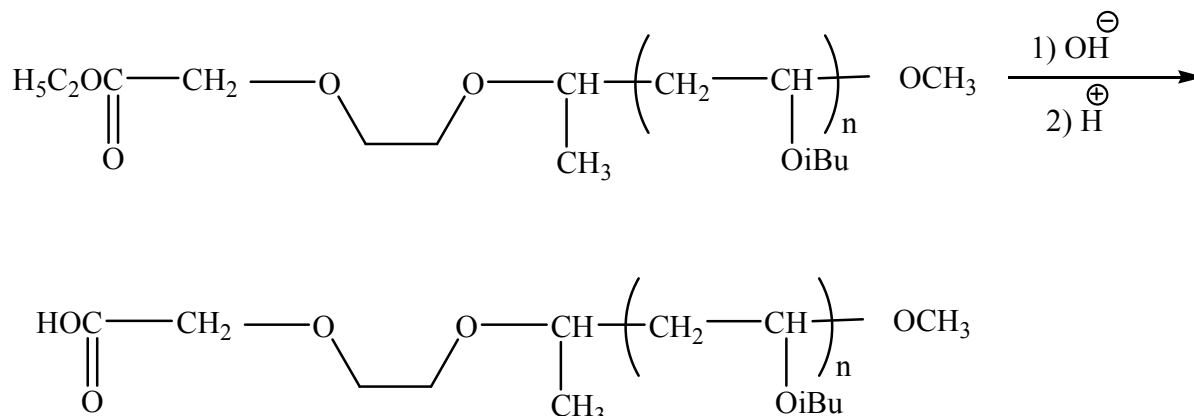
Les polymères téléchéliques sont porteurs à l'une de leurs extrémités (ou aux deux) d'un groupe fonctionnel capable de réagir avec d'autres molécules. La polymérisation cationique vivante des éthers vinyliques amorcée par HI/I₂ permet la synthèse d'une variété de polymères fonctionnalisés [36 , 52 -58] .

L'introduction des groupes fonctionnels finaux aux chaînes de polymères peut se faire par deux méthodes.

- La première est l'utilisation d'agents de terminaison porteur du groupe fonctionnel désiré [52,54-55] , ainsi , l'emploi de l'ester malonique sodé (C₂H₅COO)₂CR⁻/Na⁺ conduit soit à un téléchélique carboxylé (après hydrolyse et décarboxylation) lorsque le radical R est un hydrogène (H), soit à un téléchélique porteur d'un groupe vinylique lorsque R = -CH₂CH₂OCH=CH₂.

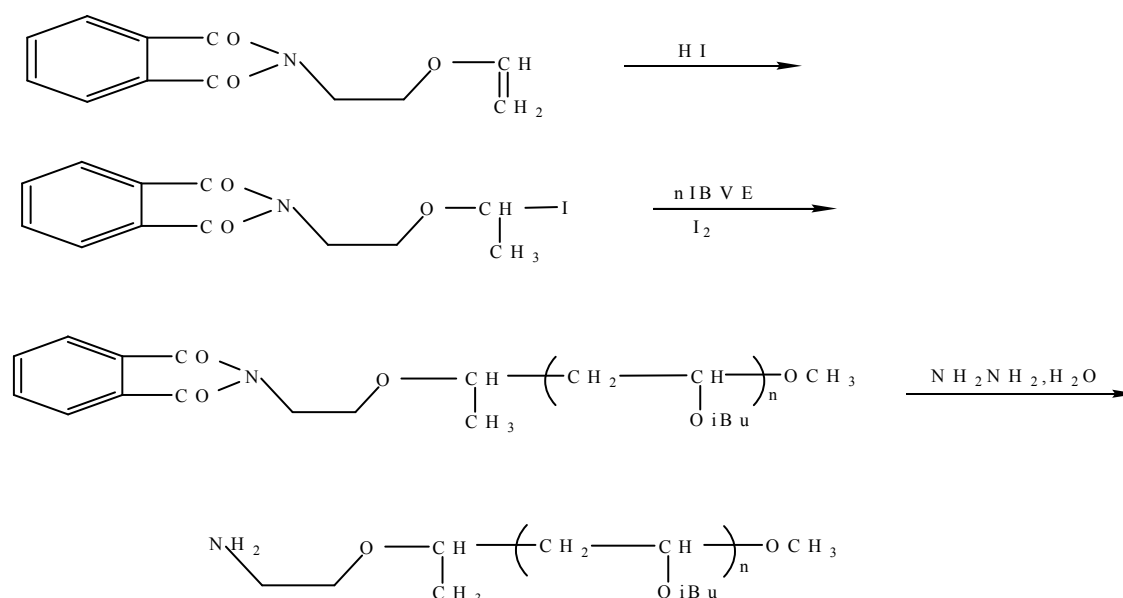
- La seconde est l'utilisation d'amorceurs fonctionnels [36,53,56], ainsi l'emploi d'amorceurs tels que l'éthyl-2-(vinyloxy) éthoxy malonate [36] ou le (2-(vinyloxy) éthyle) acétate[56] en présence de (HI/I₂) conduisent à des polyisobutylvinyl éthers téléchéliques avec un groupement carboxylique au bout de chaîne, après hydrolyse et décarboxylation. Le mécanisme proposé par Hashimoto et al.[56] est représenté dans la figure(I-4).





Figure(I-4) : Mécanisme de la fonctionnalisation du polyisobutylvinyl éther en utilisant comme amorceur le (2-(vinyloxy) éthyl) acétate.

Pour l'introduction d'un groupement amine aromatique Hashimoto et al.[57,58] ont utilisé le 2-(vinyloxy)éthylphthalimide avec le système HI/I₂ pour synthétiser un polymère Aminoaromatique qui, traité par l'hydrazine monohydratée dans l'éthanol, donne un amine primaire comme le montre le mécanisme suivant (**Figure(I-5)**):



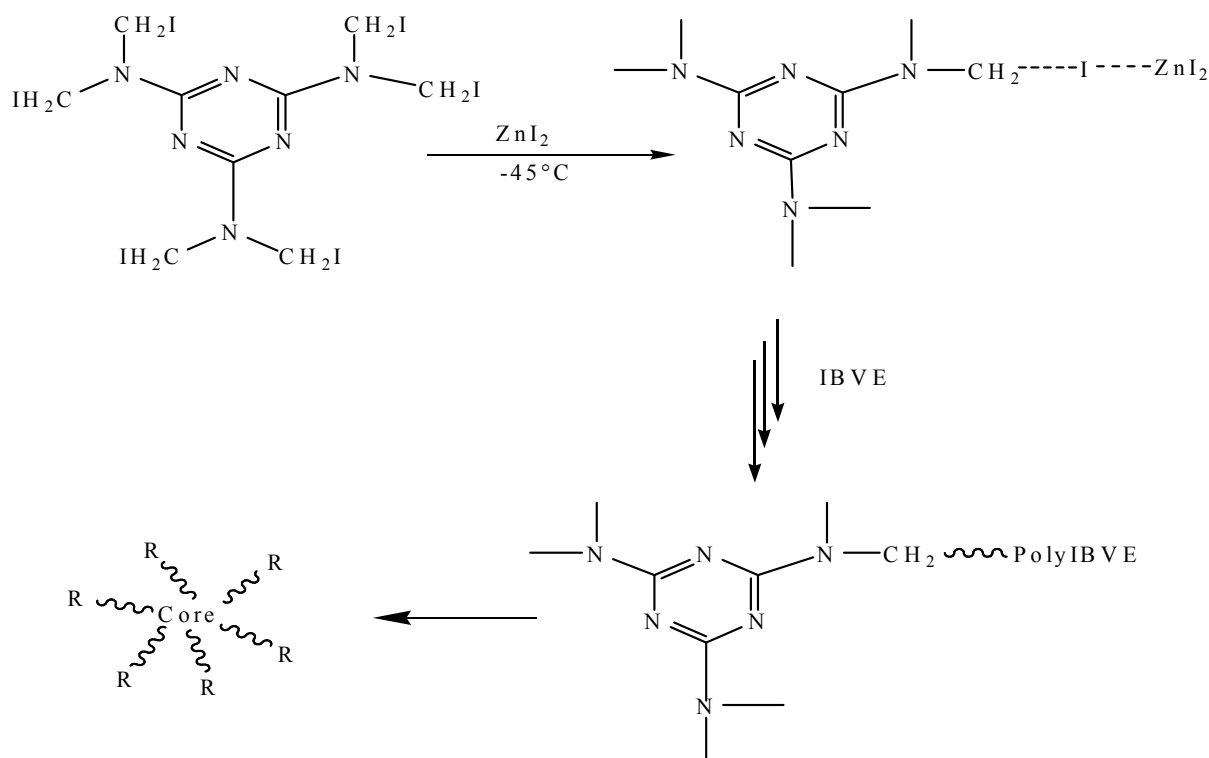
Figure(I-5) : Mécanisme de la fonctionnalisation du polyisobutylvinyl éther par un groupement amine

Ces polymères fonctionnalisés de polyIBVE sont considérés comme un polymacromonomère [59] et permettent de contrôler la structure, la masse moléculaire et les propriétés des nouveaux polymères.

II-2- Les polymères en étoile :

Récemment, des amorceurs multifonctionnels, avec des extrémités halogénés en présence d'acide de Lewis, ont été mis en point pour préparer des polymères d'IBVE multitéléchéliques, par l'intermédiaire de la polymérisation cationique vivante.

Zhang et al.[60,61] ont préparé des polyIBVE en étoile à 6 branches avec l'hexa(chlorométhyl)melamine (HCMM)[60] et l'hexa(iodométhyl)melamine (HIMM) [61] comme amorceurs multifonctionnels, ils ont obtenus des polymères avec des masses moléculaires en nombre M_n comprises entre 4530 à 22400 et des indices de polydispersité (I) compris entre 1.28 et 1.32, le mécanisme de la réaction est représenté dans **Figure (I-6)** :



Figure(I-6) : Mécanisme de la préparation de du polyisobutylvinyl éther en étoile par le HIMM

Il faut préciser que plusieurs systèmes, tels que le trichloracétique dans l'intervalle de températures situées entre -25°C à 35°C [37] et les amorceurs (HI/I_2 , I_2 et HI) [62], ne peuvent pas donner des polymères vivants de l'IBVE dans certains solvants , comme par exemple le tétrachlorure de carbone (CCl_4), le dichlorométhane (CH_2Cl_2) et le chloroforme

(CHCl₃). Par conséquent, la polymérisation cationique vivante nécessite des conditions de températures, d'amorceurs, de solvants et d'additifs très précises.

Le tableau (I-3) regroupe les masses moyennes en nombre (Mn) et l'indice de polydispersité (I), selon les températures et la nature des substituants.

Tableau (I-3) : Polymérisation cationique en masse de l'IBVE avec les arenesulfonates
0.3(t=12h)[98]

R	Temp (°C)	Conv (%)	Les grandes valeurs des masses Molaires		Les petites valeurs des masses molaires	
			Mn	Mw/Mn	Mn	Mw/Mn
m-NO ₂	60	99	9000	1.2	1100	1.6
	80	100	12000	1.8	1300	1.6
	100	99	9800	1.2	900	1.4
p-NO ₂	60	91	20000	2.4	800	1.5
	80	92	11000	3.3	800	1.5
	100	93	15000	2.3	500	1.7
H	60	12			400	1.0
	80	25			500	1.1
	100	99	9500	1.2	800	1.4
Me	60	7			600	1.1
	80	9			800	1.5
	100	99			1300	5.8
OMe	60	12	3700	1.2	600	1.2
	80	19	7500	1.5	600	1.2
	100	33			700	1.2
2,4,6-triméthyl	60	0				
	80	18			600	1.2
	100	33			600	1.2

III- Polymérisation stéréospécifique :

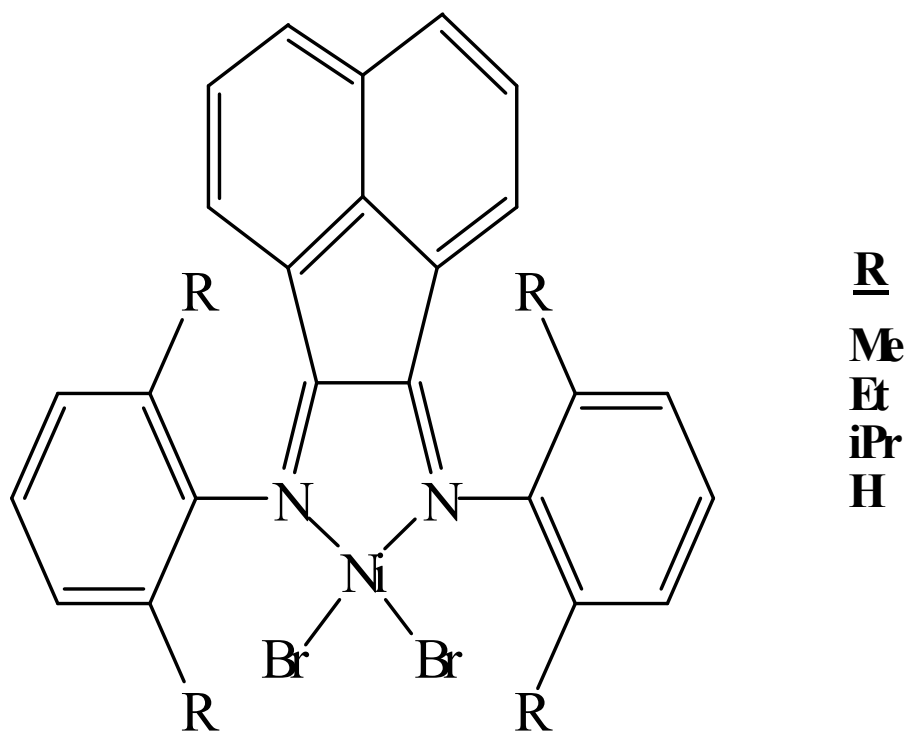
La polymérisation stéréospécifique n'a connu un grand développement qu'après les travaux de Ziegler et Natta en 1953, concernant en premier lieu les monomères non polaires (éthylène, propylène, styrène, diènes conjugués,....).

Les systèmes d'amorceurs utilisés en polymérisation stéréospécifique comportant en général deux constituants essentiels :

- Un composé organométalliques (triéthyl aluminium, le chlorodialkyl aluminium, des dérivés alkylé du zinc, du béryllium et du lithium).
- Un composé halogéné ou alcoxylé d'un métal de transition : titane, vanadium,.....

Les metallocènes représentent une autre classe de composés aptes à être utilisés en catalyse de coordination. Ils sont constitués d'un composé organométallique de coordination, constituée d'un métal de transition du groupe IV b (Ti, Zr, Hf, Ni) lié à des ligands cyclopentadiényle (Cp).

Récemment, Kim et al.[131] ont étudié une autre série de complexe de transition, où le α -diimine du nickel a été utilisé comme catalyseur et le MAO comme coamorceur. Avec un changement des substituants en position ortho aryl pour la polymérisation cationique de l'IBVE. En effet, ces substituants n'ont aucune influence, ni sur la masse moléculaire ni sur le taux de conversion.



Les polyIBVE résultants, pour R= Et, ont les valeurs de masses molaires et I suivantes :

Tableau(I-4) : Polymérisation cationique de l'IBVE catalysé par Ni^{II} - α -diimine à T=30°C.

T(h)	R(%)	Mn	M _w /M _n
0.5	3.75	9000	1.56
1	4.55	8500	1.76
5	13.2	9800	1.72
10	20.7	9400	1.99
24	24.6	11600	1.90

IV - Polymérisation cationique de l'isobutylvinyl éthers sur des surfaces :

La polymérisation cationique sur des surfaces exige des carbocations qui se forment uniquement sur la surface et ils doivent être accessibles aux molécules de monomère [30].

La polymérisation cationique des éthers vinyliques sur les surfaces Aerosil 300 et KG 60 a été décrite par Eismann et al.[133-135], qui ont examiné onze Arylméthyl halogénés différents sur des silicagels, en vue de tester leurs capacités d'amorcer la polymérisation.

Les choix des arylmethyl halogénés effectués conformément aux électrophilies des arylméthylumions correspondant ($R_1R_2R_3C^+$), ainsi qu'à leurs aspects stériques.

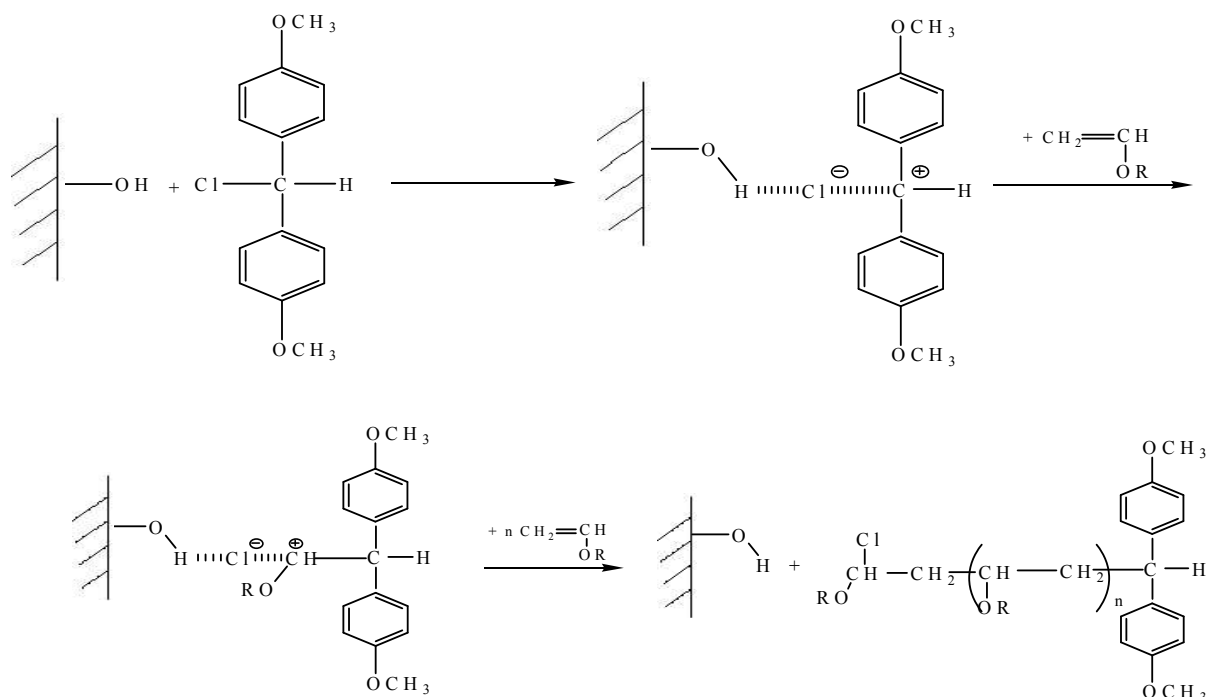
La comparaison a été effectuée selon les PK_R^+ et les aspects stériques des substituants $R_1R_2R_3$. L'objectif a été de former des polymères aussi uniformes que possibles avec un groupement d'arylmethylum en tête. Les amorceurs, comme le bis-(4-méthoxy-phényl)méthylchlorure et le triphénylméthylchlorure, sont particulièrement efficaces sur les surfaces Aerosil 300 et KG 60. Le tableau (I-5) regroupe les Mn et I obtenu avec le bis-(4methoxyphenyl)methylchlorure comme amorceur.

Tableau(I-5) : Résultats de la polymérisation cationique de l'IBVE, selon la surface du silicagel utilisé.

T(°C)	Surface	Mn	M _w /M _n
0	Aerosil 300	6800	1.9
0	KG 60	9600	3.0
-78	Aerosil 300		
-78	KG 60	82600	1.7

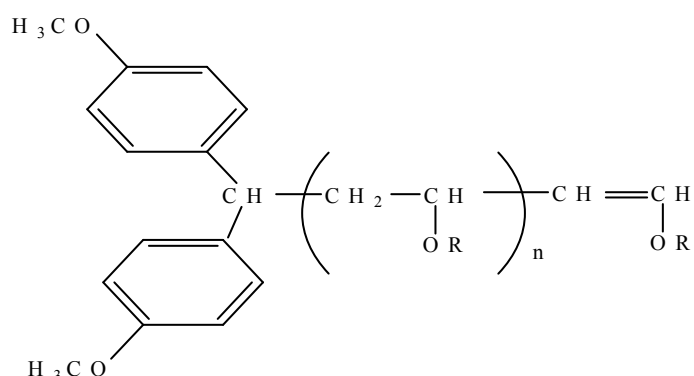
Solvant: CH₂Cl₂

Le mécanisme de la polymérisation est décrit dans la **figure(I-7)** :



Figure(I-7) : Mécanisme de la polymérisation de l'IBVE amorcée par le bis(4-méthoxyphényl)méthyl Chlorure sur la silicagel KG 60[128,129].

La dissociation hétéolytique induite par la surface de gel de silice et le bis (4-méthoxyphényl)méthylchlorure mène à la formation d'un ion carbenium fixé sur la surface. Le mécanisme de la polymérisation cationique sur des surfaces est semblable à la polymérisation cationique en solution (réactions de propagation, de terminaison ou de transferts). Les groupes terminaux du polymère apparaissent dans les réactions de transfert et de terminaison, la double liaison est formée par le transfert d'un proton au monomère.



Spange et al.[135,136] ont polymérisé des éthers vinyliques par d'autres catalyseurs hétérogènes tels que les MCM41, MCM 48, les Zéolite HY, Zéolite NaY.

Avec la zéolite, on a toujours une formation de carbocation comme amorceurs idéaux pour l'amorçage de la polymérisation cationique à l'intérieur de la zéolite [137-140]. Le mécanisme de la polymérisation dans le canal zéolite est conçu analogiquement au principe de la polymérisation du fil d'aiguille : l'amorceur (aiguille) ionise, après diffusion dans le canal à l'intérieur du système poreux, et amorce la polymérisation directement dans le canal, l'amorçage de la polymérisation par les protons acides disponibles dans les silanol du zéolite est également probable.

Les polyéthers vinyliques préparés par les zéolites ont des poids moléculaires élevés mais avec des indices de polydispersité très larges [141,145]. Le polymère fait par Gross et al.[145] est un excellent plastifiant dû à la large distribution du poids moléculaire qui est entre 180 à 800.000, l'indice de polydispersité de ces polymères atteint 20.

Les zéolites peuvent être utilisées comme des coamorceurs, Dubois et al.[146] ont employé une série de zéolites naturelles et synthétiques pour la polymérisation cationique de l'IBVE. On peut citer, la zéolite 13X qui est un aluminosilicate de sodium cristallin avec des pores d'un diamètre de 13 Å. Les poids moléculaires obtenus sont situés entre 2000 et 11000, avec des indices de polydispersité qui varient, selon les conditions expérimentales, de 1,51 à 15,2.

V- Copolymérisation de quelques éthers vinyliques par catalyse homogène

H. Cramail et al [54], ont utilisé le 2- Chloroethyl Vinyl ether (CEVE) et le Styrene 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 [$(\alpha$ -MSt)-b-poly (IBVE)-b-poly (α -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 $-78^\circ C$.

VI - Origine de la Bentonite :

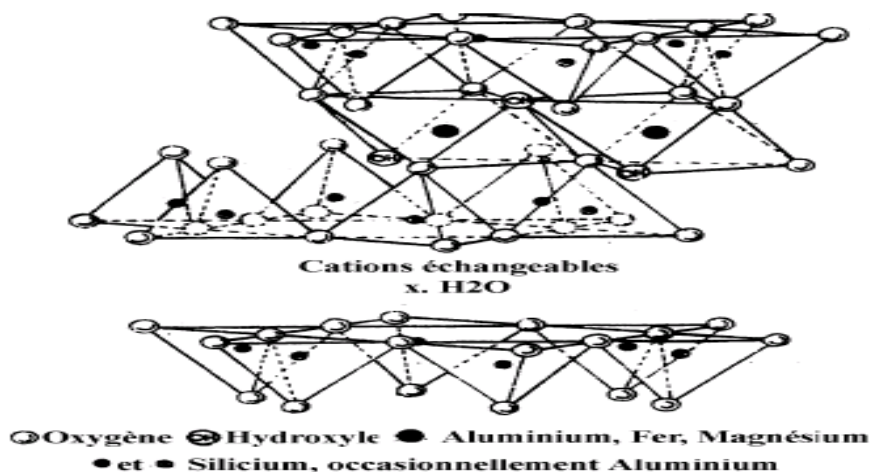
Les roches argileuses sont formées par l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînant la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Elles portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé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

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, ..., etc). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage. [148]

En Algérie les gisements de bentonite (Maghnite) les plus importants économiquement se trouvent dans l'ouest, les réserves sont estimés à un million de tonnes à Maghnia (Hammam Bouhrara) et à deux millions de tonnes à Mostaganem (M'zila) [150].

VI-1- Structure de la montmorillonite :

La Montmorillonite est un alumino-silicate phylliteux, Le feuillet de lamontmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (**Figure I-8**)



Figure(I-8) : Structure de la Montmorillonite (Grim,1968)

La montmorillonite répond à la formule générale[151] suivante :



CE : symbolise les cations compensateurs échangeables.

La surface spécifique des argiles augmente selon le traitement acide effectué. Naka et al. [1] ont polymérisé une série d'ethers vinyliques en utilisant la montmorillonite et la kaolinite traitées par différents acides (acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide nitrique).

La surface spécifique de la montmorillonite avant traitement est de 80 m²/g, après un traitement avec de l'acide sulfurique à 30% pendant 5 heure et un chauffage à 90°C, elle passe à 300m²/g, pour la kaolinite traitée de la même méthode, la surface spécifique est de 280m²/g alors qu'elle était de 60m²/g avant le traitement.

Bibliographie :

- [1]. Ullmann's, vol. A23. New York: VCH Publishers, (Chapter 3), (1993).
- [2]. Y.Heischkel, H.W.Schmidt.. 199, 869-880 ,(1998).
- [3]. T. Sagane, R.W. Lenz, Polym. J., 20, 923 ,(1988).
- [4]. J.M. Rodriguez-Parada, V. Percec, J. Polym. Sci.,,24,1363,(1986).
- [5].V. Heroguez , A. Deffieux , M. Fontanille., 199-216,(1990).
- [6]. M.Belbachir et A Bensaoula N° 6,274,527B1,(2001).
- [7]. ullmann, 4 th ed.,23,608-611.
- [8]. E. Hofmann, Vol. 18, pp 95-99, (1967).
- [9]. J.P.Kennedy and E. Marechal, , (1982).
- [10]. N. M.Bortnik , S.Melamed ,US 2734890,(1956).
- [11]. R.R .Dreisbach , J. L.Lang ,US 2859 209,(1958).
- [12]. J.F. Nelson , F.W.Banes , W.P. Fitzgerald , US 2967 203, (1961).
- [13]. Ullmann ,4 th .ed., 19,382-385
- [14]. D.D. Fley, J.Saunders , 1668, (1954).
- [15]. F. Bolza , F.E.Treloar , 181.839, (1980).
- [16]. T.Kunitake ,K.Takarabe , 182. 817,(1982).
- [17]. C.E. Schildknecht , I.Skeist , vol.29, Wiley –, pp.321-327,(1977).
- [18]. Ka. Hayashi, Ko. Hayashi, S.Okamura, 9.2305, (1971).
- [19]. A.Deffieux and Al. ,Polymer 24 –573, (1983).
- [20a]. M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura, 24:3988 ,(1991).
- [20b]. M. Kamigaito, K. Yamaoka, M. Sawamoto, and T. Higashimura, 25:6400,(1992).
- [20c]. M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura, 37:2987,(1993).

- [21a].S.Aoshima and T.Higashimura, 75:417 ,(1986).
- [21b].S.Aoshima and T. Higashimura, 22:1009, (1989).
- [22a]. M.Miyamoto, M. Sawamoto, and T. Higashimura, 27:265,(1984).
- [22b]. M.Miyamoto, M, Sawamoto, and T. Higashimura, 77:2228 ,(1984).
- [23]. M.Miyamoto, M. Sawamoto, and T. Higashimura, 27:265, (1984).
- [24]. M. Miyamoto, M, Sawamoto, and T. Higashimura, 77:2228 ,(1984).
- [25]. T.Higashimura, M. Miyamoto, and M. Sawamoto, 75:611 (1985).
- [26].V.Bennevault, G. Richard, A.Deffieux ..198, 3051-3064 ,(1997)
- [27a].M.Sawamoto, C, Okamoto, and T. Higashimura, 20:2693, (1987).
- [27b].K.Kojima, M. Sawamoto, and T. Higashimura, 22:1552, (1989).
- [27c].M.Sawamoto,K.Kojima, and T. Higashimura, 792:2479, (1991).
- [28a].M.Schappacher and A.Deffieux, 24:2140, 4221,(1991).
- [28b].M.Kamigaito, M. Sawamoto, andT. Higashimura, 25:258 (1992).
- [29].M.Sawamoto and T. Higashimura, 16, III ,(1991).
- [31].J.P.Kennedy and B.Ivan, ,(1992).
- [32].M.Kamigaito, Y.Maeda, M. Sawamoto and T. Higashimura, 26, 1643 ,(1993).
- [33].H.Cramail and A.Deffieux, 195, 217, (1994).
- [34]. M. Kamigaito, Y. Maeda, M. Sawamoto, andT. Higashimura, 26:1643,(1993).
- [35a]. S.Aoshima and T. Higashimura, 75:417, (1986).
- [35b]. S. Aoshima and T. Higashimura, 22:1009 ,(1989).
- [36].T. Higashimura, S. Okamoto, Y. Kishimoto, and S. Aoshima, 27:725, (1989).
- [37a].T.Higashimura, Y. Kishimoto, and S. Aoshima, 75:111, (1987).

- [37b].Y. Kishimoto, S. Aoshima, and T. Higashimura, 22:3877, (1989).
- [37c].S.Aoshima, K. Shachi, E. Kobayshi, and T. Higashimura, 792:1749 ,(1991).
- [37d].S.Aoshima, K. Shachi, and E. Kobayashi, 792:1759 ,(1991).
- [38].C.G. Cho, B. A. Feit, and O. W. Webster, 23:1918 ,(1990).
- [39].T.Higashimura and M.Sawamoto, 62:49 ,(1984).
- [40].C.H.Lin, J.S.Xiang, and K. Matyjaszewski, 26:2785 , (1993).
- [41]. M Miyamoto, M. Sawomoto, T. Higashimura, 18,123,(1985).
- [42]. T.Higashimura, Mitsuhashi, Masakazu, M.Sawamoto 12(2): 178–82, (1979).
- [43]. M .Minoda, M .Sawamoto, T. Higashimura. 20(9):2045–9, (1987).
- [44].C.Forder, CS .Patrickios, SP .Armes, 30: 5758-5762 ,(1997).
- [45]. C.Patrickios, C. Forder, SP. Armes, 34:1529-1541,(1996).
- [46]. M .Sawamoto, T .Higashimura47: 67- 81,(1991).
- [47]. S. Kanaoka, M. Sawamoto, T. Higashimura. 24: 5741-5745,(1991).
- [48].M. Miyamoto, M. Sawamoto, T .Higashimura. 17: 2228-2230,(1984).
- [49].T. Higashimura, S. Aoshima, M. Sawamoto. 3: 99-111, (1986).
- [50].S.Kanaoka, M .Minoda, M. Sawamoto, T .Higashimura. 28: (A): 1127- 1136 , (1990).
- [51]. M. Minoda, M. Sawamoto, T. Higashimura. 23: 1897-1901, (1990).
- [52].K .Yamada, K .Ymaoka, M. Minoda, T. Miyamoto. 35: (A): 255-261, (1997).
- [53].H.Fukui, S. Yoshihashi, M. Sawamoto, T. Higashimura. 29: 1862-1866, (1996).
- [54].T.Hashimoto, H.Ibuki , M.Sawamoto , T. Higashimura , 26,3361,(1988).
- [55].M.Schappacher , A.Deffieux , 24,2140 ,(1991).
- [56]. M.Schappacher , A.Deffieux , 24,4221,(1991).
- [57].M.Schappacher and A. Deffieux, ,24, 2140-2142 ,(1991).

- [58].O. Nuyken, G .Rie, JA.Loontjens and R .Van der Linde, A32:217–226 ,(1995).
- [59].T.Hasebe, M. Kamigaito, M.Sawamoto. 29(19):6100–3,(1996).
- [60].L.Thomas, A.Polton, M.Tardi , P.Sigwalt, 25.5886,(1992).
- [61].Gyor M, Wang H-C, Faust R. 129:639,(1992).
- [62].Fodor Zs,Faust R. 31(12):1985-2000,(1994).
- [63].T.Higashimura,M.Kamigaito,M.Kato,T.Hasebe,M.Sawamoto. 26(11):2670–3, (1993).
- [64] S.Kanaoka, Y.Eika, M.Sawamoto, T.Higashimura. 29(5):1778– 83,(1996).
- [65].T.Hashimoto, H. Ibuki, M. Sawamoto and T. Higashimura, 26:3361–3374 ,(1988).
- [66].Ju-Yeon Lee , Min-Jung Kim Bull.Korean Vol. 20, No.2 253,(1999).
- [67].T.Hashimoto, Md. Saifur ,Y. Yaniada,T. Kodaira. A36(3), pp. 449-460, (1999).
- [68]. P. Van De Velde, E. J. Goethals , F. Du Prez. 52:158 –1594 ,(2003).
- [69]. EJ.Goethals ,HornD, pp 333–355 ,(1980).
- [70]. J. Meier-Haack, W. Lenk, D.Lehmann and K. Lunkwitz, 184:233–243,(2001).
- [71].T.Hashimoto, K. Watanabe, T. Kodaira. vol.42 ,(2004)..
- [72]. T.Higashimura, Y. Law, M. Sawamoto. 16(5):401–6,(1984).
- [73]. Aoshima S, Shachi K, Kobayashi E.192(8):1759–68,(1991).
- [74].S. Aoshima, T. Nakamura, N. Uesugi, M. Sawamoto, and T.Higashimura75:2097,(1985).
- [75].T. Hashimoto, H. Ibuki, M. Sawamoto, and T. Higashimura, 26:3361 (1988).
- [76].T. Higashimura ,T. Enoki and M. Sawamoto, 19:515, (1987).
- [77a].M. Sawamoto, 76:111 ,(1991)..
- [77b].J.P.Kennedy and B. Ivan, (1992).
- [78a].M.Minoda, M. Sawamoto, and T.Higashimura, 20:2045 ,(1987).
- [78b]. S. Kanaoka, M. Minoda, M. Sawamoto, and T. Higashimura, 28:1121, (1990).

- [78c]. M. Minoda, M. Sawamoto, and T. Higashimura, 23:1897 ,(1990).
- [78d].M.Minoda,M.Sawamoto,andT.Higashimura, 25:2796, (1992),.
- [79].Q. Liu, M. Konas, RM. Davis, JS. Rif31:(A):1709-1717, (1993).
- [80]. O.Nuyken, JA. Loontjens, R. Van der Linde. 32: (A): 459-466, (1995).
- [81]. O. Nuyken, S. Ingrisich. 199: 711- 716 ,(1998).
- [82]. O .Nuyken, S. Ingrisich. 199: 607-612, (1998).
- [83]. Y.Heischkel, H.W.Schmidt. 199, 869-880 , (1998).
- [84].V.Bennevault, G.Richard, A.Deffieux . 199, 3061-3084, (1997).
- [85]. T. Sagane, R.W. Lenz, Polym. J., 20, 923 ,(1988).
- [86]. J.M. Rodriguez-Parada, V. Percec, 24,1363,(1986).
- [87]. R.TAKAHASHI, M. OUCHI, K. SATOH, M. KAMIGAITO, M. SAWAMOTO, Vol. 31, No. 11-2, pp 995—1000 ,(1999).
- [88]. YC .Bae, R. Faust. 31: 2480- 2487 , (1998).
- [89]. M. Schappacher, A.Deffieux . 198, 3953-396!,(1997).
- [90].A. Deffieux, M. Schappacher. 132:45–55, (1998).
- [91]. A. Deffieux, M. Schappacher . 32, 1797-1802,(1999).
- [92]. M.Schappacher , A. Deffieux., 33, 7371-7377, (2000) .
- [93]. Z. Muchtar, M.Schappacher, A. Deffieux., 34, 7595-7600 ,(2001).
- [94].M.Schappacher, A. Deffieux, J. Putaux, P. Viville, R. Lazzaroni. 36, 5776-5783, (2003).
- [95].M.Bisws ,A.Mazumdar,P.Mita 17 .446-468, (1989).
- [96].W.J.Muller ,Adhasion 25.no.5,208-213 ,(1981).
- [97].K.Satoh, M.Kamigaito, M.Sawamoto, 32,3827, (1999).
- [98]. S.Hadji Kyriacou, R.Faust, 32, 6393, (1999)

- [99].T. Kawaguchi, F. Sanda, T. Masuda, 40, 3938,(2002).
- [100].Il Kim,Y.S. Ha, C.S.Ha, 24,94,9,951,(2003).
- [101].C.T Schildknecht,,A.Zoss, C.McKinley,Ind , 39,180,(1947).
- [102]. A.Graser, S.Spange, Thèse de doctorat , (2000).
- [103].U.Eismann, thèse de doctorat, (1997).
- [104].U. Eismann, S.Spange, 30, 3439- 3446, (1997).
- [105].S.Spange,U.Eismann, S. Hohne, E. 126,223-236, (1997).
- [106].Y.C.Chen, K.R.Reddy, S-T.liv, 656, 199,(2002).
- [107].Baird ; Michael C. Wang; Qinyan 5,439, 996, August 8 ,(1995).
- [108].A. Graser, S.Spange, 10, 1814-1819 , (1998).
- [109]. A. Corma, 95, 559, -614, (1995).
- [110].J.B.Haw,J.B.Nicolas,T.Xu, L.W.Beck, 29,259,-267,(1996).
- [111].A.Benito, A.Corna, H.Garcia, J.Primo, A,116, 127-135 ,(1994).
- [112]. F.Algarra, A.Corna, H.Garcia, J.Primo, A, 122,125-135, (1995).
- [113]. F.L.Cozens, R.Bogdonova, M.Regimbald, H.Garcia,J.C.Marti, J.C.Scaiana, B, 101, 6921-6928, (1997)
- [114].Gross, 38, 195, 69 Jan, (1974).
- [115]. Dubois, Donn.A. 5, 055,536 October, (1991).
- [116]. D.Salvetat, AN. 21,p.378, (1847).
- [117]. A. Naka, , Shimasaki.Y 6,235,859, (2001).
- [118].C.Breen, F.D.Zahoor, J.Madejovà,P.Komadel 5324-101 (1997).
- [119]. C. Breen, J. Madéjovà 10 .219, (1995).
- [120].M .Vert . 6 -109, (1986).

- [121]. M.Makhloufia ; Thèse de Magister ,(1999).
- [122]. M.Bradai, thèse de Magister , (1999).
- [123]. R. Megherbi, Mémoire de Magister, (1999).
- [124]. R. Megherbi and M.Belbachir, p.2218 Paris, (2004).
- [125]. A .driouch , Mémoire de Magister ,(1999).
- [126]. M.I. Ferrahi et M. Belbachir, 4, 312-325 , (2003).
- [127].M.I. Ferrahi and M. . Belbachir, 00, 1-5 in press, (2004).
- [128].M.I. Ferrahi, A. Ait Amer and M. Belbachir., volume 17, Accepted , (2005).
- [129]. M.I. Ferrahi and M. Belbachir, 9, 968-977,(2004).
- [130]. H. Belbekiri, Mémoire de Magister, (2005).
- [131].A .Belaouedj, Mémoire de Magister,(2004).
- [132].A.Oueld Sedek, Thèse de Magister,(2000).
- [133]. K.Ousaâdi ,Thèse de Magister, (2000).
- [134].M.A., Belaouedj A.Harrane, R. Meghabar and M.Belbachir, p.1429 ,Paris ,(2004).
- [135].A.Harrane, K.Oussadi, M. E. Belaouedj, M. Belbachir and R. Meghabar, 1-5, (2005).
- [136]. N.Naar , Mémoire de Magister ,(2004).
- [137].A. Harrane, Mémoire de Magister, , (2000).
- [138].A.Harrane, R.Meghabar and M.Belbachir, 790-800 , (2002).
- [139].R.Meghabar,A. Megherbi, M. Belbachir 44,4097-4100, (2003).
- [140].M.C. Baghdadli , Mémoire de Magister,(2001).
- [141]. N.Ouis ; Thèse de Magister,(2002).
- [142].Yahiaoui,A. Belbachir,M.;Hachemaoui. 4, 572-585,(2003).
- [143].A.Yahiaoui,M. Belbachir and A. Hachmaoui, 4,548-56, (2003).

- [144].A.Yahiaoui, M.Belbachir, A.HachemaouiI, J-C. Soutif and L.Fontaine, p.4111,Paris,(2004).
- [145]. A.Yahiaoui, M. Belbachir, J.C. Soutif and L.Fontaine ,(2005).
- [146].M. Chaibi , Mémoire de Magister,(2004).
- [147]. F.Iftene , Mémoire de Magister,(2005).
- [148]. M.MAAREF Mémoire de Magister,(2005).
- [149].A.Harrane,R.Meghabar, M.Belbachir , (2005).
- [150].M. Szwarc,M.Levy ,R.Milkovich.76,778 ,(1956).
- [151].M. Szwarc: “carbanions ,(1968).
- [152].V.Bennevault, F.Peruch, A. Deffieux. 197,2603-2613, (1996).
- [153]. C.G. Cho, J.E. McGrath, 25,499, (1988)
- [154].H.Cramail,M.Schappacher ,A.Deffieux. 193 2793, (1992)..

I- Généralités sur les argiles :

L'argile est une roche de structure semi-cristallines de silicate d'aluminium formant des couches fines tenues par des liaisons hydrogènes ou ioniques.

L'intérêt accordé, ces dernières années, à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

I-1 - Classification des minéraux argileux :

La classification est basée sur des notions structurales : le nombre de couches octaédriques et tétraédriques.

Les minéraux argileux qui font partie du groupe des phyllosilicates se composent de couches élémentaires organisées de manière caractéristique : tétraèdres (SiO) et octaèdres (Al/MgO-OH). Une distance interfoliaire sépare deux feuillets successifs .

Le **tableau(II-1)** montre la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces[12].

Tableau (II-1): Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèce [13].

Groupe de Minéraux	Espèce Minérale	Structure
Argileux		T = couche de tertaèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à deux couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à trois couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	Minéraux à trois couches T-O-T T-O-T H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à quatre couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulгите	Minéraux en lattes <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin: 5px;">T-O-T</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin: 5px;">T-O-T</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center; margin-top: 5px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin: 0 10px;">T-O-T</div> </div>

I.2 Structure des minéraux argileux

Les cristallites d'argile sont formées par un empilement parallèle de feuillets élémentaires dont le squelette est essentiellement constitué par des ions oxygènes et hydroxyles. Les cations beaucoup plus petits se logent dans les cavités de squelette.

I.2.1 La couche octaédrique

Cette structure est composée de deux plans d'oxygènes ou hydroxyles compacts dans lesquelles des ions d'aluminium, de fer et de magnésium sont incrustés.

I.2.2. La couche tétraédrique

Dans chaque couche tétraédrique, un atome de silice se trouve au centre d'un tétraèdre à équidistance des quatre atomes d'oxygènes ou d'hydroxyles. Les groupes tétraèdres de silice sont disposés en réseau hexagonal qui se répète à l'infini pour former une couche de composition $\text{Si}(\text{OH})_4$.

C'est les différentes combinaisons entre les deux unités (la couche octaédrique d'alumine et couche tétraédrique de silice) ainsi que la modification de la structure de base qui forment la gamme des minéraux argileux possédant des caractéristiques différentes.

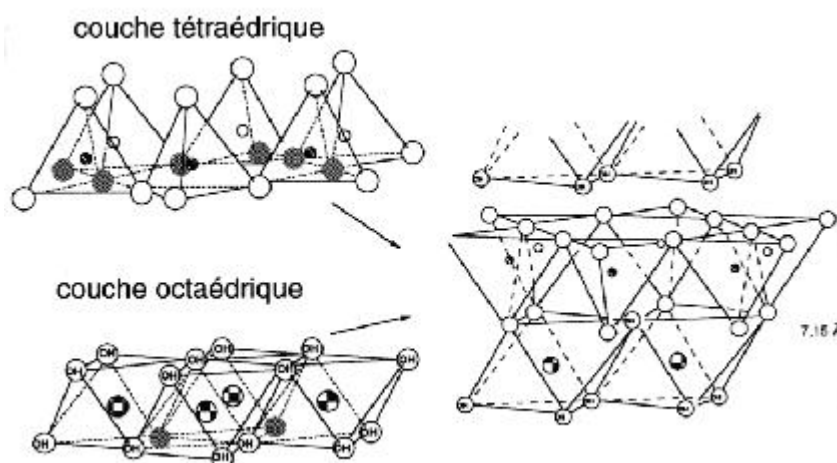


Figure. II.1 .Tétraédriques et Octaédriques.

I.3. Les principales familles structurales

Il existe plusieurs familles de minéraux (Phyllo silicates) [4].

La famille des minéraux à 7 Å°

La famille des minéraux à 10Å°.

La famille des minéraux à 14 Å°.

I.3.1.Famille des minéraux à 7Å° (1 :1) :

Chaque feuillet est constitué par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, le représentant de cette famille et le plus commun est la kaolinite, c'est un minéral di octaédrique où il se produit très peu de substitutions iso morphiques. En adoptant une écriture verticale, correspondant à l'axe Z du feuillet, on représente les schémas des motifs unitaires [5].

I.3.2. Famille des minéraux à 10Å° (2 :1) :

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

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

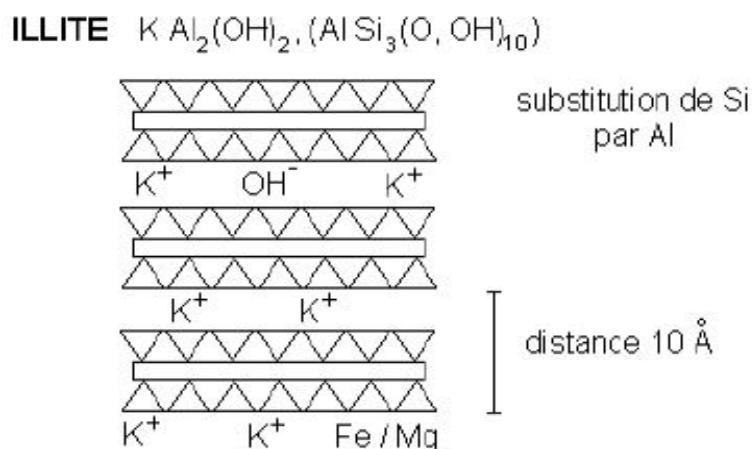


Figure. II.2.Structure de minérale argileuse (Illite).

I.3.3. Famille des minéraux à 14A° (2 :1 :1) :

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

Lorsque ces chlorites présentent un déficit de charge, La substitution peut se faire par la présence des cations hydratés entre deux feuillets, ce qui conduit à des chlorites gonflants [6].

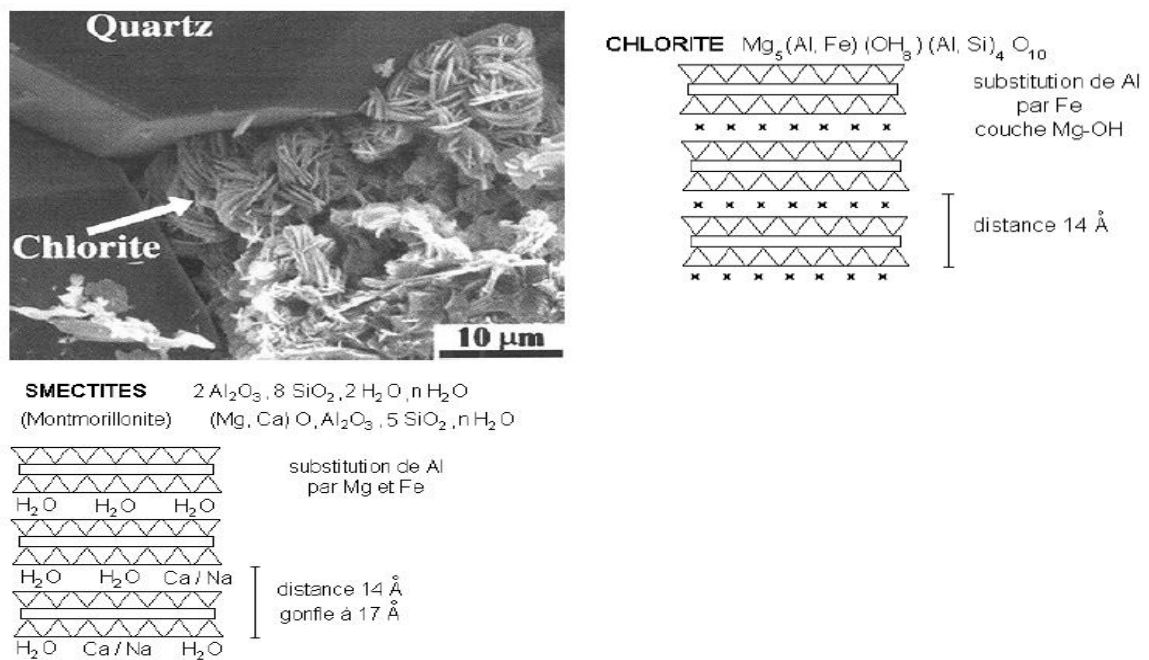


Figure .II.3.Structure de minéraux argileux « Chlorite, la montmorillonite ».

I.4. Espace basale et espace inter foliaire

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

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

d : l'espace basale.

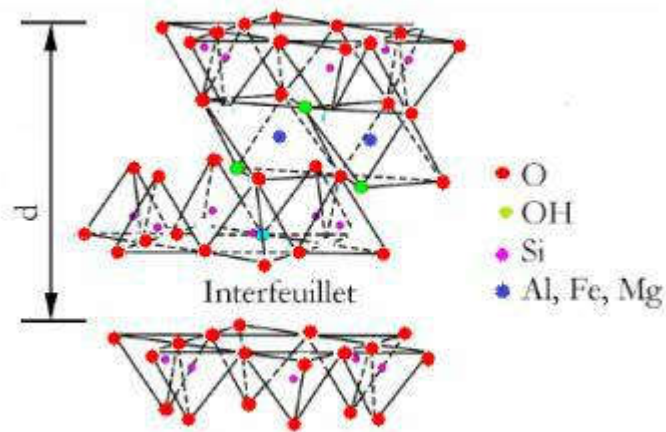


Figure .II.4.Espace inter foliaires et l'espace basale dans les smectites

I.5. Notions de cations échangeables

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

d'autres, de valence plus faible, l'équilibre électrique ne peut être rétabli que par l'apport de charges de compensation.

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

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

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

éloignés de la couche déficitaire, seront très faiblement liés, c'est le cas de la montmorillonite.

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

I.6. Phénomène de gonflement

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

Eau libre : c'est l'eau qui n'a aucun lien avec l'argile elle s'élimine par évaporation aux conditions atmosphériques normales.

Eau liée : Elle comprend l'eau d'imbibition (eau d'humidité), et l'eau inter feuillet.

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

Par chauffage, cette eau sera éliminée d'autant plus facilement que sa distance à la surface est grande. Quand la deuxième, elle représente l'eau qui pénètre dans le grain entre chaque feuillet et augmente ainsi la distance réticulaire [7].

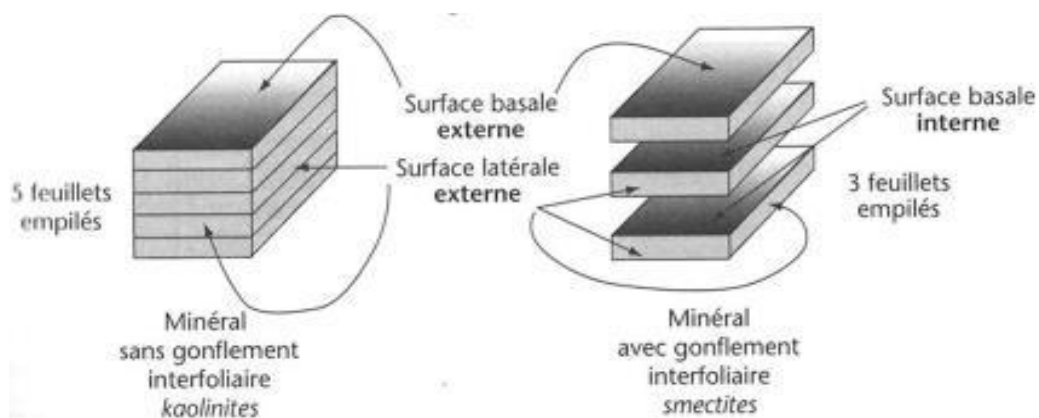


Figure .II.5.Argile gonflante.

I.7. Les propriétés physico – chimiques des argiles

Les roches argileuses ont les propriétés physiques suivantes :

- Elles sont fragiles, elles cassent et se raient facilement.
- Elles sont colorées, leur couleur varie selon les minéraux dont elles sont constituées.
- Elles sont transformables, on peut les cuire pour obtenir des céramiques.
- Elles sont miscibles à l'eau, elles ne se dissolvent pas mais gonflent pour former une pâte.

Les argiles se différencient par leurs propriétés absorbantes et adsorbantes.

Les argiles à structure fibreuse ont un pouvoir absorbant élevé. Elles peuvent absorber jusqu'à 40 % de leur poids en liquide. Elles ont donc des vertus nettoyantes qui leur permettent d'absorber les impuretés ou d'éliminer les mauvaises odeurs.

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

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

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

I.8. La capacité d'échange cationique

La CEC d'une argile est définie comme la quantité de cations susceptibles d'être échangés. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile sèche (m eq/100g). Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale, et concerne à la fois les cations de l'espace inter foliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant : Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+ .

La contribution des cations inter foliaires à la capacité d'échange peut théoriquement être déduite de l'analyse chimique, en supposant que tous les cations inter foliaires sont échangeables, ce qui n'est pas toujours le cas pour des raisons diverses : sodium, potassium, calcium inter foliaires sont inéchangeables dans les micas, ou présence de modes d'empilements des feuillets qui rendent certains cations inaccessibles à l'échange [8].

I.9. La surface spécifique

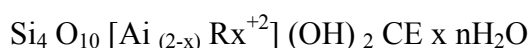
Les argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace inter foliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

I.10. La Bentonite

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

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

La formule générale de la montmorillonite :



Avec : R^{+2} : Mg^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} Ai peut-être Fe^{+3} , Cr^{+3}

X : Charge du feuillet.

CE : Cations inter foliaires : Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}

R:Est constitué de Magnésium (Mg) dans les montmorillonites types, aussi il existe un nombre de variétés chimiques où R est remplacé par différents cations divalent Fe, Mn, Cr [9].

I.10.1. Propriété de la bentonite

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

1. La faible cohésion entre les feuillets, le clivage est aisé et spontané dans l'eau. (une grande dispersion). Lorsqu'il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes pénètrent entre les feuillets et les font écarter, cette propriété est celle du gonflement et elle est spécifique.
2. La dispersion étant grande, la réactivité de surface est également grande est particulièrement vis-à-vis des ions OH^- .
3. Les suspensions de bentonite très finement divisées sont, très sensibles à la valeur du pH, à la nature et à la concentration des électrolytes, présentent une grande partie des propriétés des suspensions colloïdales.
4. Les cations fixés à la surface des feuillets ont des propriétés particulières, ils sont remplaçables par d'autres cations suivant une réaction d'échange d'ions entre deux sels. Il s'agit en réalité d'une réaction réversible à laquelle sont applicables toutes les lois classiques des équilibres chimiques (lois d'action de masse, lois du déplacement d'équilibre, etc.) [11].

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.

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 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.

Certains auteurs, confirment la structure montmorillonite de la maghnite après des différentes analyses spectroscopiques telles 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 H₂SO₄ [21], chlorhydrique, ou nitrique subit un certain nombre de changements :

- ✓ élimination de certaines impuretés telles que le calcaire.

- ✓ élimination de l'eau et de certains métaux.
- ✓ augmentation de la porosité.
- ✓ changement de la structure cristalline.
- ✓ possibilité d'élimination des ions hydroxyles les OH⁻ du réseau cristallin.
- ✓ remplacement de certains cations (Ca²⁺, Na⁺) par H⁺.
- ✓ apparition d'une certaine déféctuosité dans la structure cristalline.
- ✓ augmentation de l'activité catalytique de l'argile due à la présence de SiO₂ libre.

Le traitement de la bentonite de Maghnia par solution d'acide sulfurique H₂SO₄ (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	11
MaghniteH ⁺	71.7	14	0.71	0.2	0	0.2	0.7	0.1	0.3	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 II. 2.**

Tableau. II. 2: Comparaison de la composition chimique (%) de la bentonite de Maghnia (Algérie) avec celle de Vienne (France) et du Wyoming (USA).

	Vienne 1	Wyoming2	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].

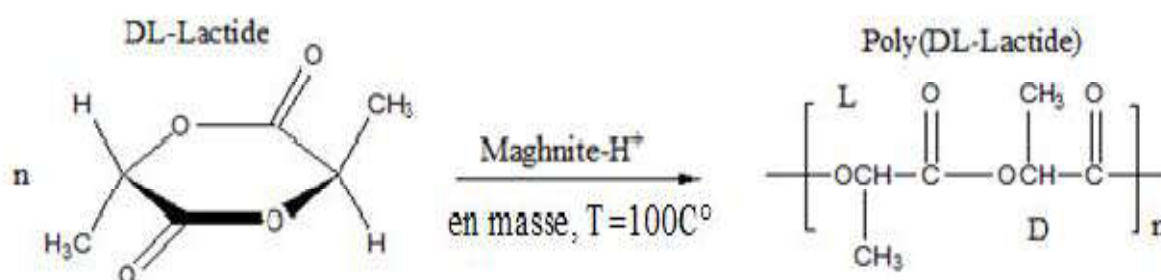
Tableau .II. 3 : Résultats d'analyse par Diffraction des RX de la Maghnite avant et après traitement [21].

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

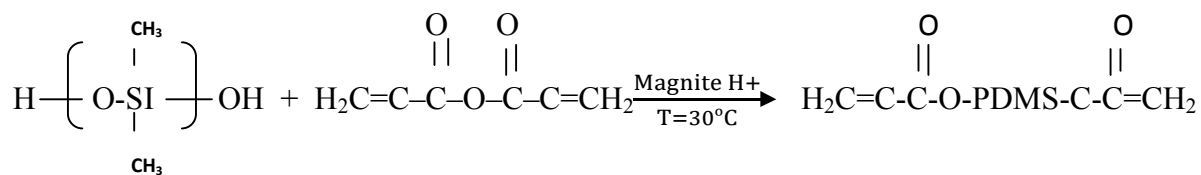
III-4-La polymérisation des monomères vinyliques par la Maghnite H+

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 :

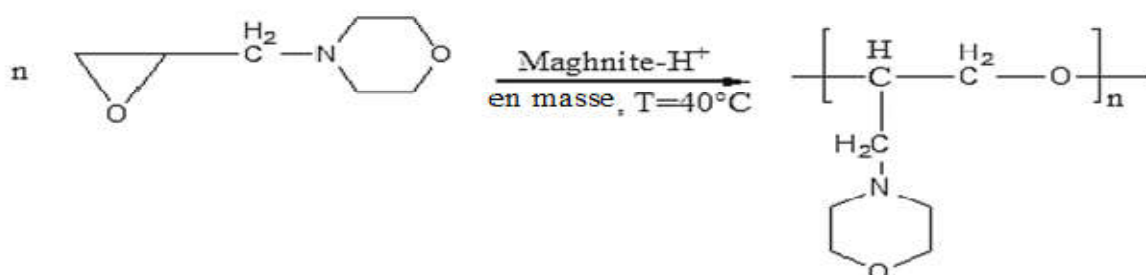
Elkebir et al ont effectué la réaction de polymérisation du DL-Lactide catalysé par la Maghnite-H⁺ [25]



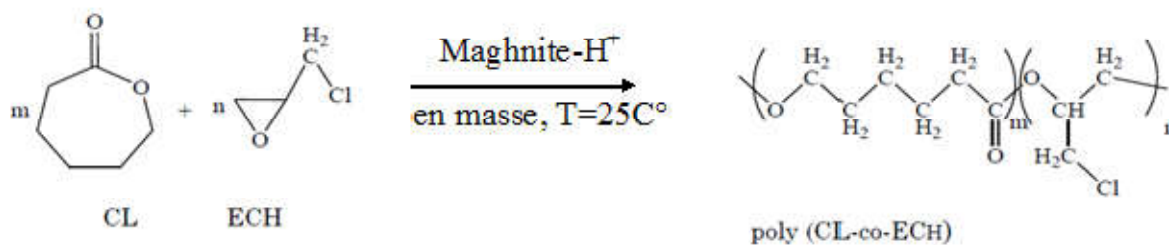
Hennaoui et al ont effectué la réaction de polymérisation du PDMS Bis-Macromonomers catalyse par la Maghnite-H⁺ [26]



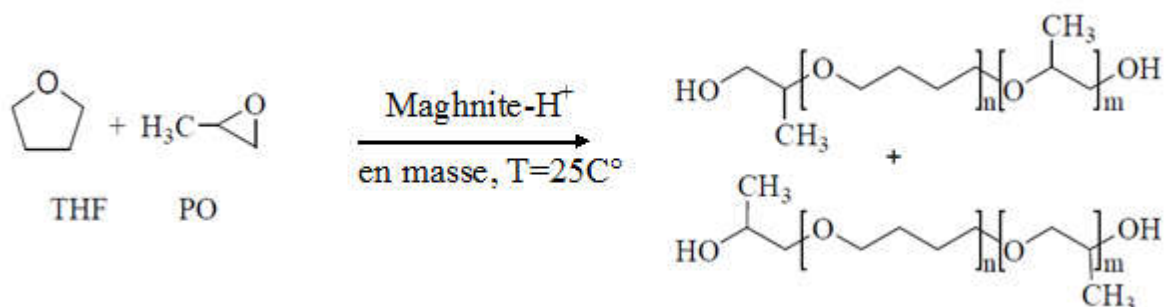
Seghier et al ont effectué la réaction de polymérisation du 4-(Oxiran-2-ylmethyl) morpholine catalyse par la Maghnite-H⁺ [27]



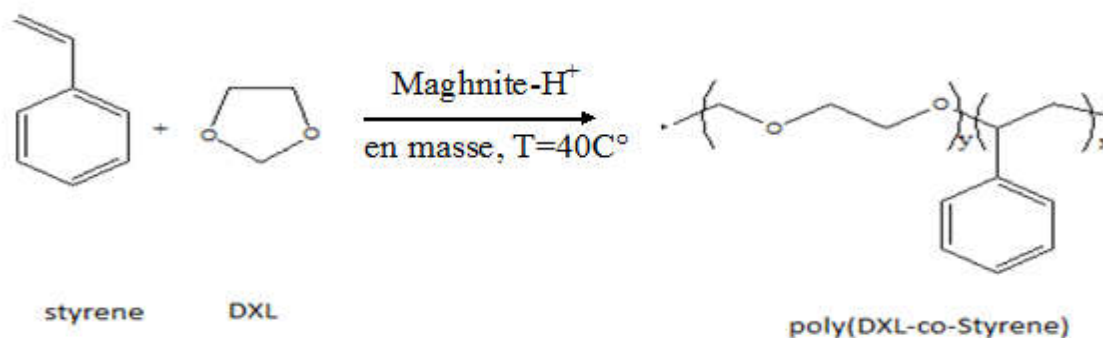
Bouchama et al ont effectué la réaction de polymérisation du ϵ -caprolactone avec epichlorohydrin catalyse par la Maghnite-H⁺ [28]



Belbekiri et al ont effectué la réaction de polymérisation d'oxyde de propylène avec tetrahydrofuran catalyse par la Maghnite-H⁺ [29]



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



IV- Synthèse de poly (IBVE) catalysées par la Maghnite-H⁺

IV-1-Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la homopolymérisation cationique de l'iso butyle vinyle 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 ²⁷Al et ²⁹Si), la diffraction X (XRD), l'analyse microscopique électronique à transition (le TEM). Ils ont aboutis aux résultats suivants:

- la Maghnite appartient à la famille des argiles montmorillonitiques.
- Elle est de structure lamellaire, formée de silicates et d'aluminosilicates, prouvée par la RMN ²⁷Al, ²⁹Si ;
- La surface spécifique de la Maghnite est de 48.40 m²/g.
- La surface spécifique de la Maghnite H⁺ est de 196.19 m²/g.

IV-2-Description des expériences

Nous avons effectués la homopolymérisation du IBVE catalysé par la Maghnite H⁺ activée par acide sulfurique (H₂SO₄) 0. 25M

V-Etude Cinétique de la homopolymérisation IBVE

V-1-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 II .4**.

Tableau . II .4: variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur.dans les conditions expérimentales la Maghnite-H+ (0.25M), à T=0C°, en masse et t=20Min.

Expérience	Masse de monomère (g)	Quantité de catalyseur (%)	Rendement (%)
E1	2	1	35
E2	2	2	46.2
E3	2	3	61.55
E4	2	4	56.85
E5	2	5	45.6

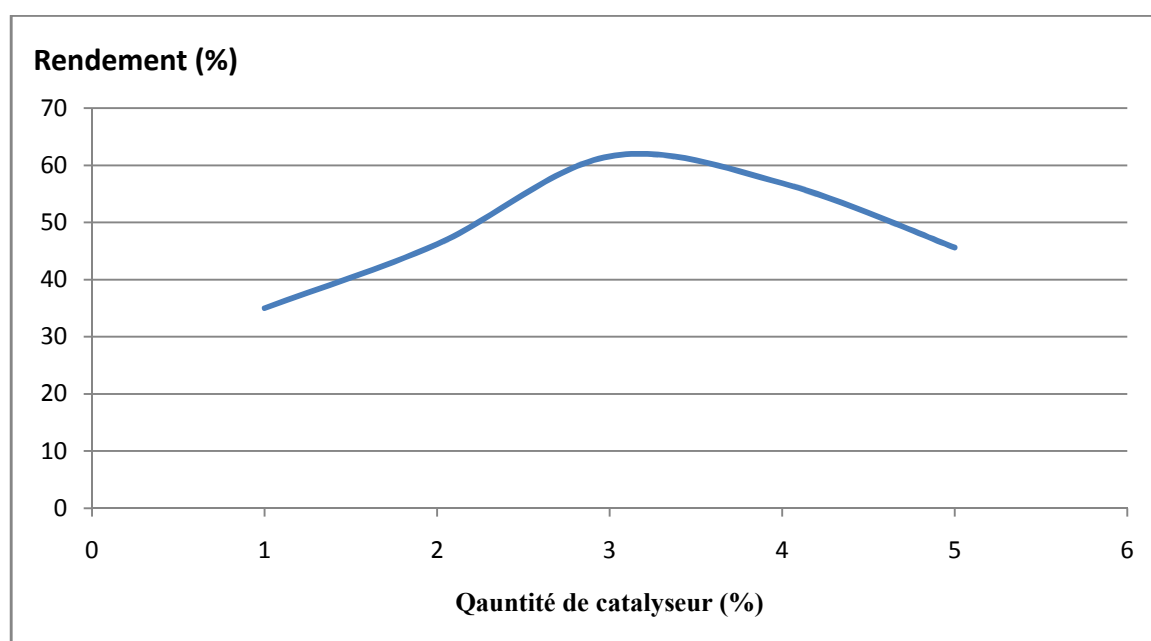


Figure .II .6. variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur

Les Pourcentages de catalyseur ont été choisis au dessous de 5% après une série d'expériences allant de 1% jusqu'à 5% en poids de la Maghnite. On a constaté qu'au-delà de la valeur de 3% toutes les réactions ont été extrêmement exothermiques, et le homopolymère obtenu présente une couleur blanche.

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 [31].

V-2-Variation du rendement de polymérisation en fonction du temps

L'étude de la variation du rendement en fonction du temps a été réalisée à température 0°C, en masse.

Nous avons voulu savoir comment évolue notre système (isobutyl vinyl éther +Mag-H⁺) en masse, lors de l'expérience E3 au cours du temps. La homopolymérisation est effectuée dans des tubes à essai, dans lesquels on met 2g isobutyl vinyl éther et une quantité nécessaire de Maghnite-H⁺ (3%). 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 40 ml méthanol à froid (le non solvant).

Les résultats des différents prélèvements sont représentés dans le **Tableau .II.5**.

Tableau .II.5: variation du rendement en fonction du temps los de l'expérience E3

Expérience E5	Temps (min)	Rendement (% en poids)
01	10	15
02	15	21.6
03	20	61.55
04	30	46.7

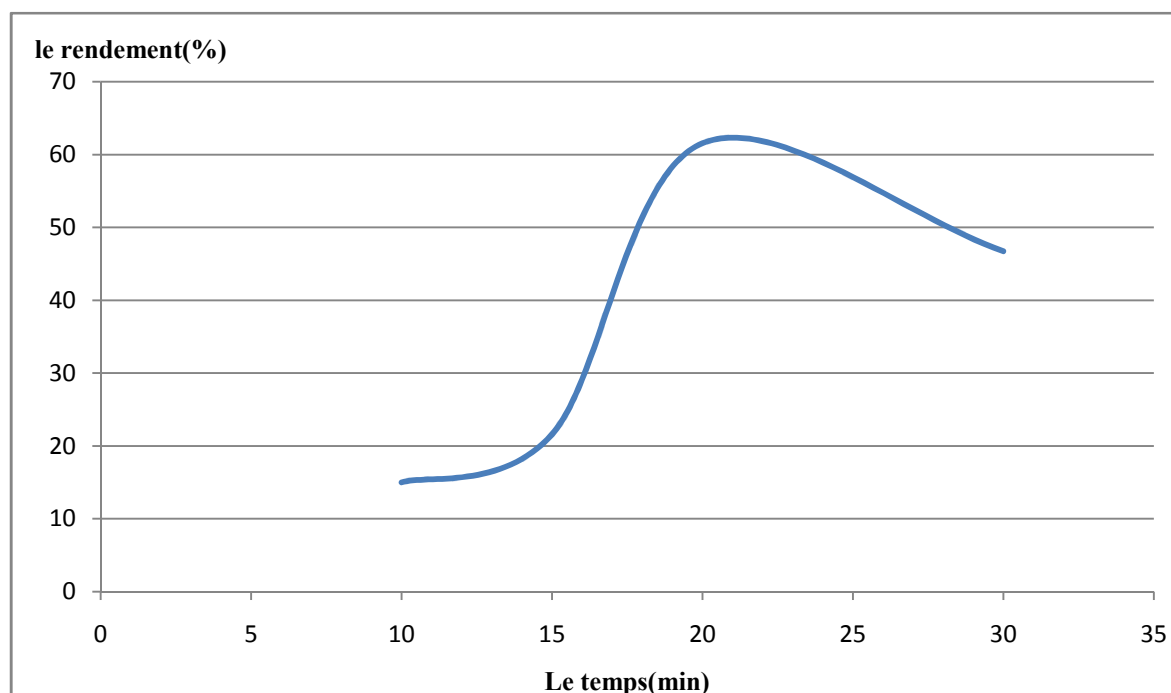


Figure .II.7. variation du rendement en fonction du temps

VI-Conclusion

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse du polymère poly (IBVE) par catalyse hétérogène est proposée. En effet la Maghnite activée par acide sulfurique (H_2SO_4) (0, 5M), en présence d'un pourcentage de 3%, où de bon rendement est obtenu (61.55%).

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

- ❖ La homopolymérisation en masse de l'IBVE est possible en présence d'un catalyseur solide Maghnite- H^+ .
- ❖ plusieurs conditions opératoire influent sur le rendement des homopolymères obtenus ; tel que le temps, la quantité de catalyseur .
- ❖ le meilleur rendement obtenu pour une fraction molaire de 61.55 % en IBVE 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] T. Hashimoto, H. Ibuki, M. Sawamoto, T. Higashimura, 26, 3361, (1988).
- [2] M. Schappacher, A. Deffieux, 24, 2140, (1991).
- [3] M. Schappacher, A. Deffieux, 24, 4221, (1991).
- [4] G. MILLOT. Géologie des argiles, Tome 1, Masson 1954.
- [5] G. MILLOT. Géologie des argiles, Tome 1, Masson 1954.
- [6] G. M. HERNANDEZ, Thèse de doctorat. p 17 (2002).
- [7] J. FRIPIAT. 1990.
- [8] C. BARDON.
- [9] J. FRIPIAT. 1990.
- [10] M. Schappacher and A. Deffieux, 24, 2140-2142, (1991).
- [11] M. A. El DIB et al (1978), 12, 1131-1137
- [12] F. Iftene, Mémoire de Magister, (2005).
- [13] M. MAAREF Mémoire de Magister, (2005).
- [14] C. Breen, J. Madéjovà, P. Komadel, p 496-474. (1995).
- [15] A. Bendjama, Thèse de Magister. (1981).
- [16] F. Mokhtari, Mémoire de Magister, (1991).
- [17] A. Driouch, Mémoire de Magister, (1999).
- [18] M. Makhloufia, Mémoire de Magister, (1999).
- [19] Belbachir M., Bensaoula A, 7, 094, 823 B2. (2006).
- [20] A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, vol 9. P181-191. (2006).
- [21] A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachmaoui, 4, p572-585. (2003).
- [22] R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir 99, p 2397. (2003).
- [23] Y. Madaoui, Mémoire de Magister, (2008).
- [24] M. Deriber A E Sme. (1941).
- [25] A. Elkebir, A. Harrane, M. Belbachir, p 1-7. (2015).
- [26] F. Hennaoui, M. Belbachir 52, 992-1001, (2015).
- [27] S. Seghier · M. Belbachir, 1-7. (2015).
- [28] A. Bouchama, M. I. Ferrahi, M. Belbachir, 7 (1), 43 – 48, (2012).
- [29] H. Belbekiri, R. Meghabar. Belbachir, 7(9):201-209, (2015).
- [30] N. Hamam, M. I. Ferrahi, M. Belbachir, , vol. 32, No. (3): Pg. 1313-1317, (2016).
- [31] N. Bensaada, M. Ayat, R. Meghabar et M. Belbachir, 4, 55-60 (2015).

I-Synthèse du poly (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.

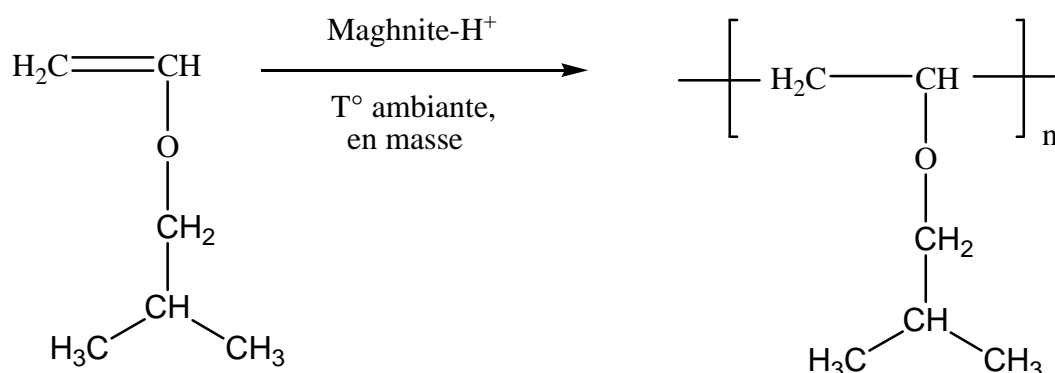
Au sein du laboratoire de chimie des polymères (LCP) de l'université d'Oran, Plusieurs travaux sont effectués dans la synthèse des homopolymères et copolymères à base des éthers vinyliques par la Maghnite-H⁺ [1-3].

I-2- Polymérisation de l'isobutylvinyl éther par la Maghnite-H⁺ :

I-2-1 Description des expériences :

Le polyIsobutylvinyl éther a été préparé par polymérisation cationique de l'isobutylvinyl éther, catalysé par la Maghnite-H⁺ (0.25M), selon le schéma réactionnel :

Schéma réactionnel



1

Les réactions ont été effectuées en masse, à la température ambiante et à 0°C puis en solution, avec différents solvants. et 3% maghnite H⁺

Les conditions expérimentales utilisées sont décrites dans **le tableau (III -1)**.

Tableau (III-1) : Conditions expérimentales de la polymérisation de l'IBVE avec la Maghnite-H⁺ (0.25M), en masse, à 0°C.

Expérience	IBVE (g)	Maghnite-H ⁺ (%en poids)
ME ₁	2	1
ME ₂	2	2
ME ₃	2	3
ME ₄	2	4
ME ₅	2	5

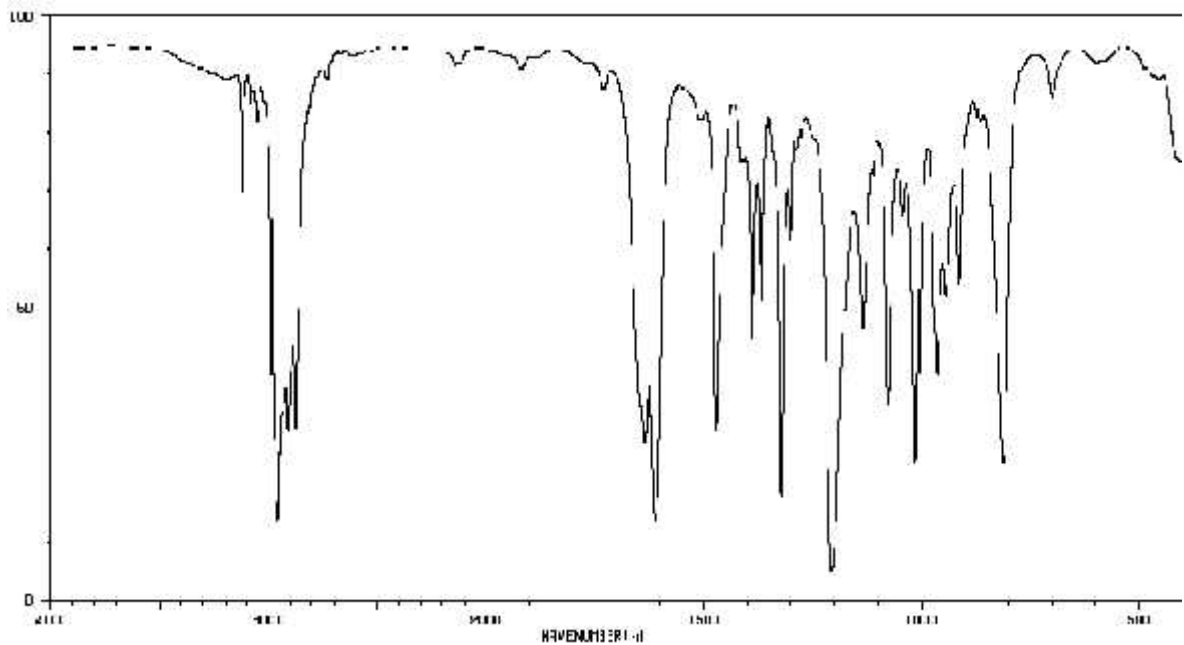
Les pourcentages de la quantité du catalyseur ont été choisis au-dessous de 5% en poids, par rapport au monomère, car au-delà de cette valeur, toutes les réactions sont spontanées et extrêmement violentes, elles sont, par conséquent difficiles à contrôler.

I -2-2 Caractérisation des produits obtenus :

Les polymères obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse, dont la RMN-¹H, l'Infra-Rouge, RMN ¹³C.

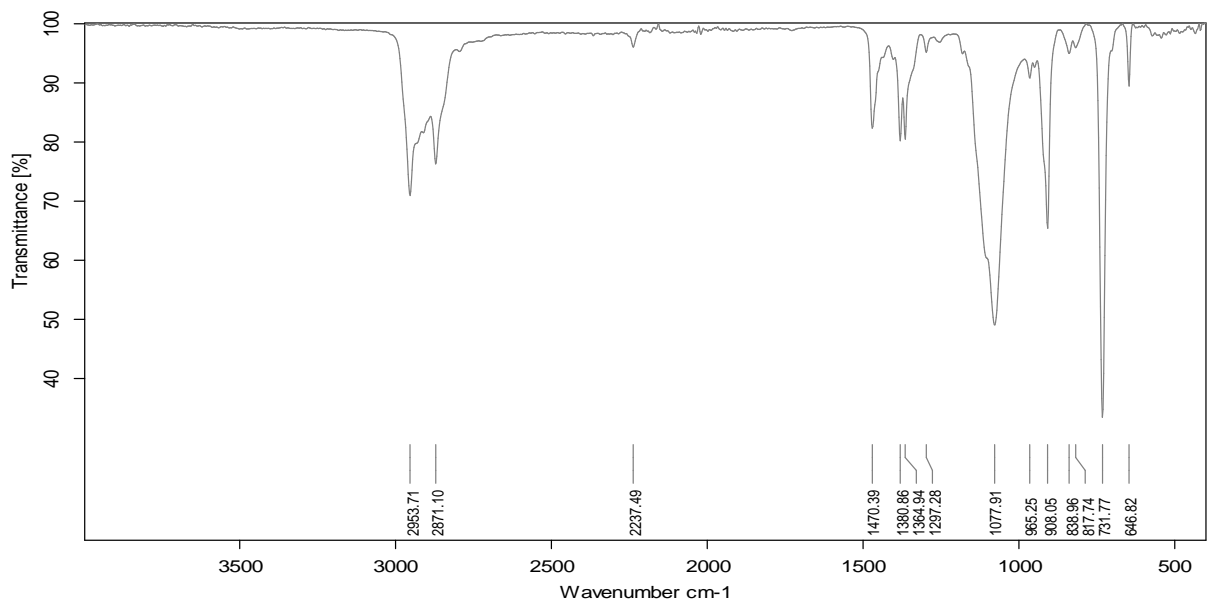
I -2-2-1- Etude par InfraRouge:

La caractérisation du polymère par IR se confirme par la disparition de la bande caractéristique du groupement vinyle à 1620cm^{-1} ; Ce qui prouve que la polymérisation a bien



eu lieu au niveau de la double liaison.(Figure III -1).

Figure(III-1) : Le Spectre Infra Rouge du monomère IBVE (Solvant : CCl_4)*



C:\OPUS_7.2.139.1294\MEAS\237	Poly IBVE	FT-IR/LCF/Université d'Oran-1	10/05/2018
-------------------------------	-----------	-------------------------------	------------

Figure(III-2) : Spectre Infra Rouge du PolyIsobutylvinyl ether

I -2-2-2 Analyse par la RMN-¹H :

On a choisi l'échantillon ME₃ pour la caractérisation par la RMN-¹H (300MHz). Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré (CDCl₃).

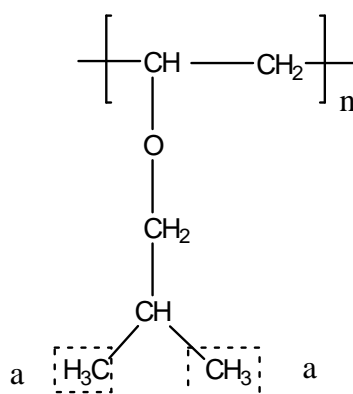
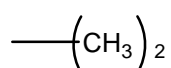
Les déplacements chimiques des différents protons sont donnés dans **le tableau (III-2)**.

Tableau (III-2) : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le polyisobutylvinyl éther .

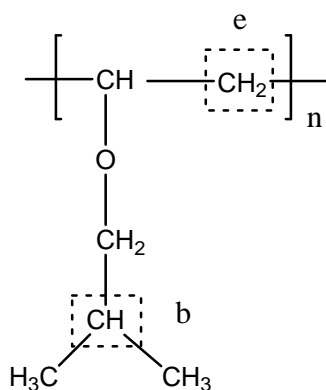
Nature du proton	(ppm)
-CH ₃ (a)	0.9-0.95
-CH- (b) et -CH ₂ (e)	1.4 - 2.7
-CH- (d) et -CH ₂ (c)	3 - 3.7

L'analyse RMN-¹H indique la présence des principaux protons correspondant au polyisobutylvinyl éther .

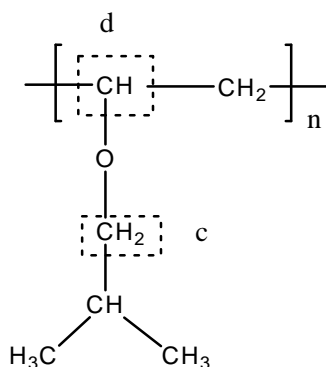
= 0.9 ppm un doublet qui correspond au protons des groupements méthyle



Les protons du méthine, $-\text{CH}-$ (b), et du méthylène, $-\text{CH}_2$ (e), provenant de la polymérisation du groupement vinyle, apparaissent entre 1.4 à 2.7 ppm.

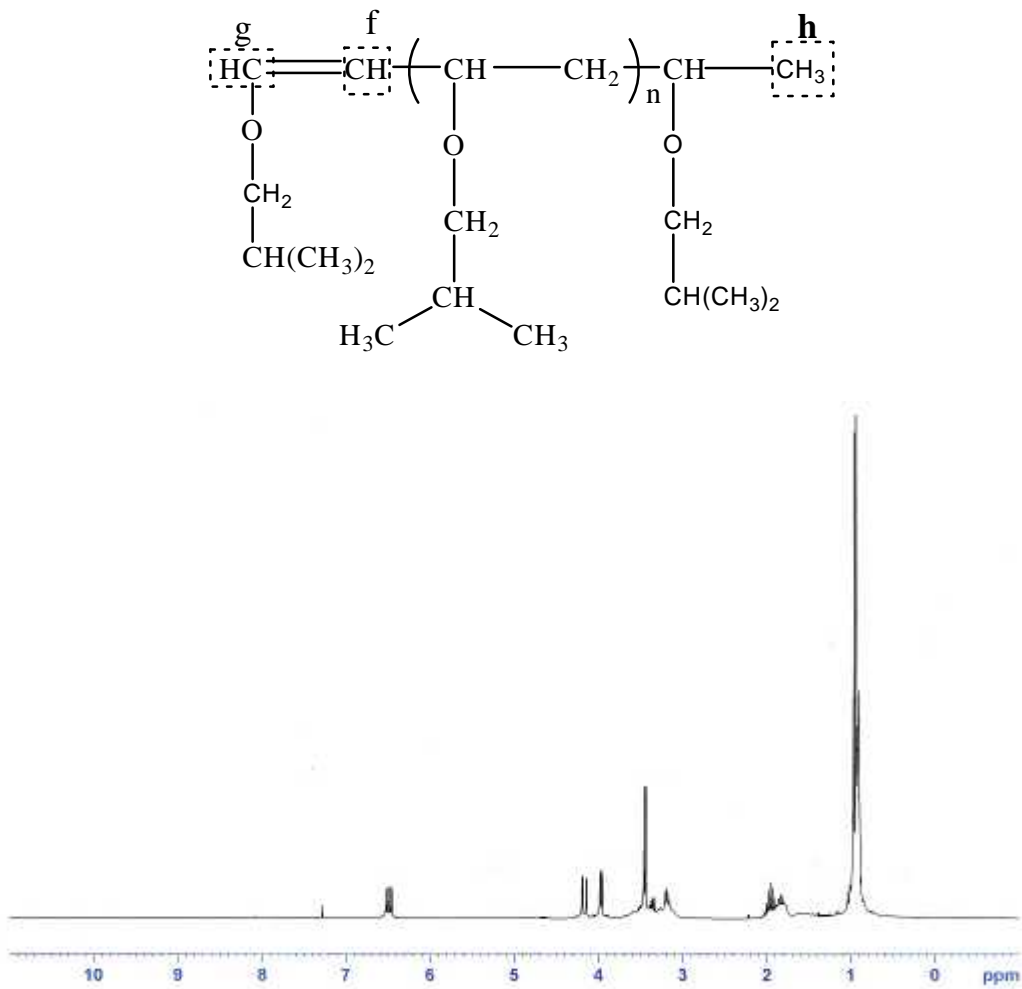


Les signaux situés entre 3 et 3.7 ppm correspondent aux deux protons du méthylène, $-\text{CH}_2$ (c), et le proton du méthine, $-\text{CH}$ (d), du groupement vinyle .

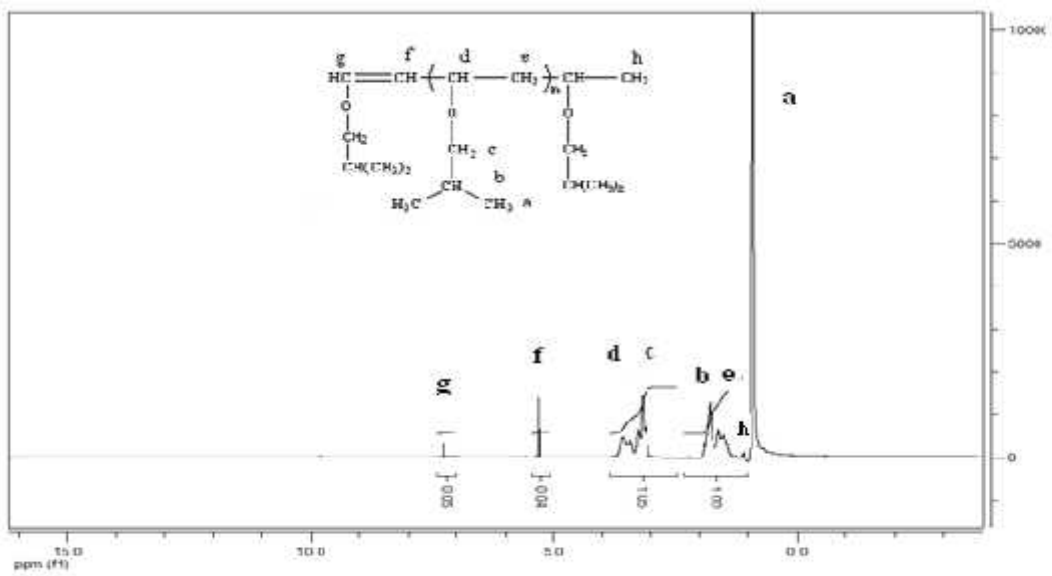


L'analyse RMN- ^1H confirme la disparition des protons de la double liaisons et l'obtention d'un poly IBVE .

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

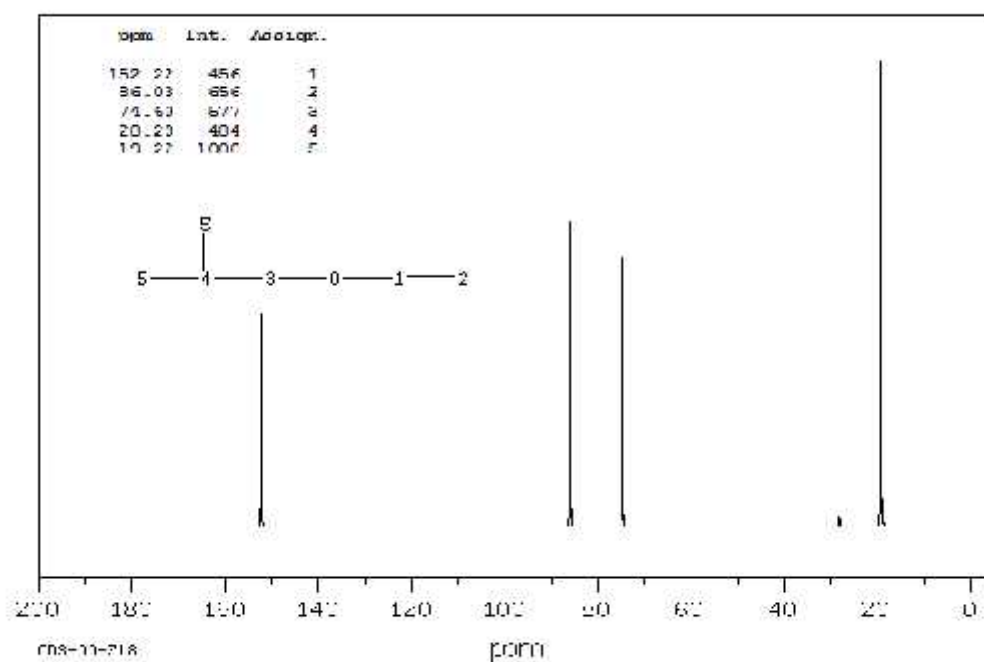


Figure(III-3) : Spectre RMN-¹H du monomère Isobutylvinyl Ether

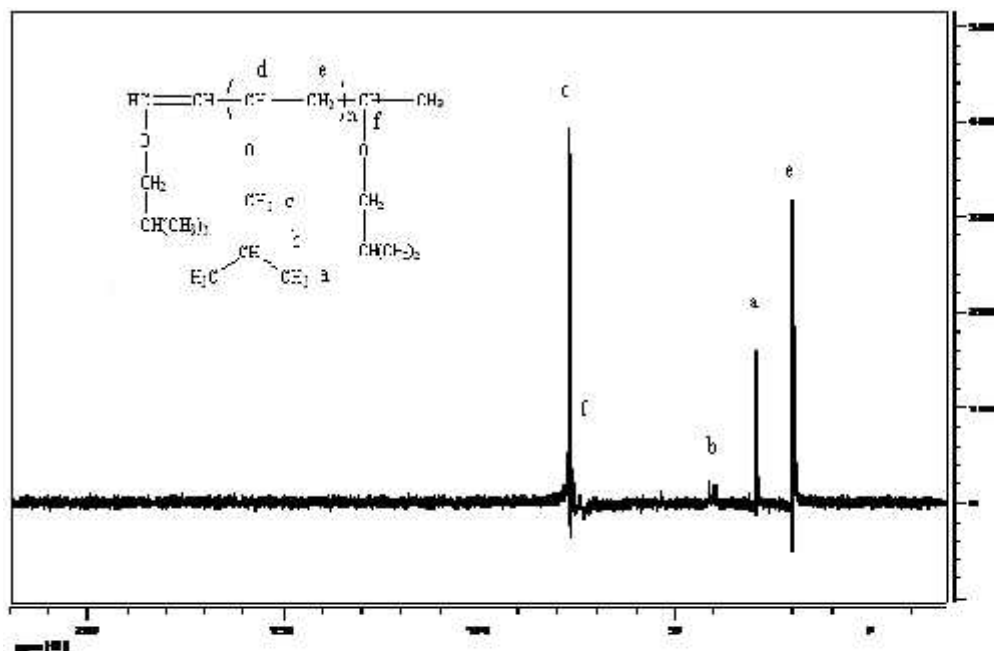


Figure(III-4) : Spectre RMN-¹H du Polyisobutylvinyl Ether

I-2-2-3 Analyse par la RMN-¹³C :



Figure(III-5) : Spectre RMN-¹H du monomère Isobutylvinyl Ether



Figure(III-6) : Spectre RMN-¹³C du Polyisobutylvinyl Ether

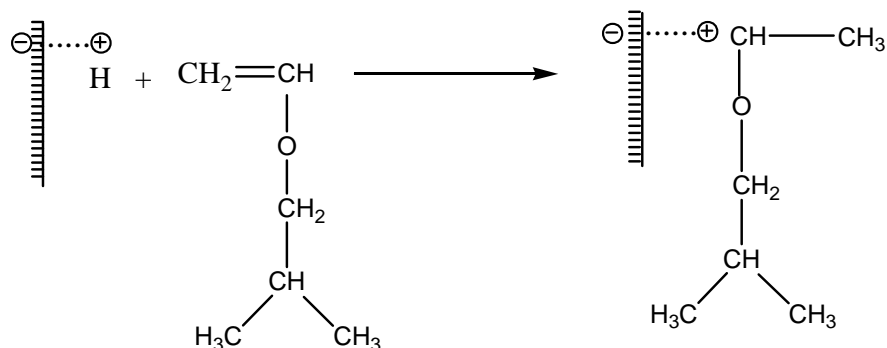
Tableau III-3 : déplacements chimiques en RMN ^{13}C des différents enchaînements du poly (IBVE) catalysé par la Maghnite H^+ .

Polymère	(ppm)	Attribution
Poly (Isobutylvinyl éther)	20-30	-CH ₂ (e)
	30-35	-CH ₃ (a)
	30-35	-CH (b)
	60-80	O-CH (f)
	60-80	O-CH ₂ (c)

I-3 Le Mécanisme probable de la polymérisation cationique de l'isobutylvinyl éther amorcé par la Maghnite- H^+

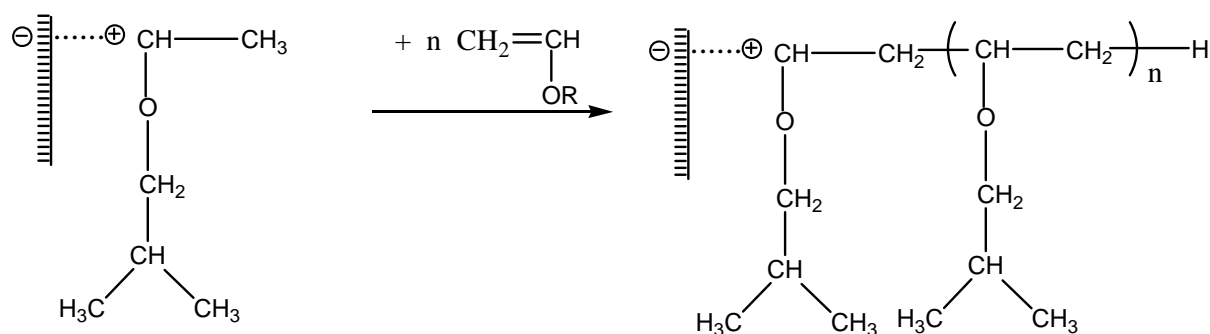
I-3-1- Amorçage :

On suppose que le mécanisme de la réaction se fait à l'intérieur des feuillets de la maghnite qui contient des sites électrophiles, échangés par des protons H^+ , et capables d'initier la polymérisation cationique. Ainsi l'amorçage se fait par la protonation du monomère par les H^+ intercalés.



I-3-2- Propagation :

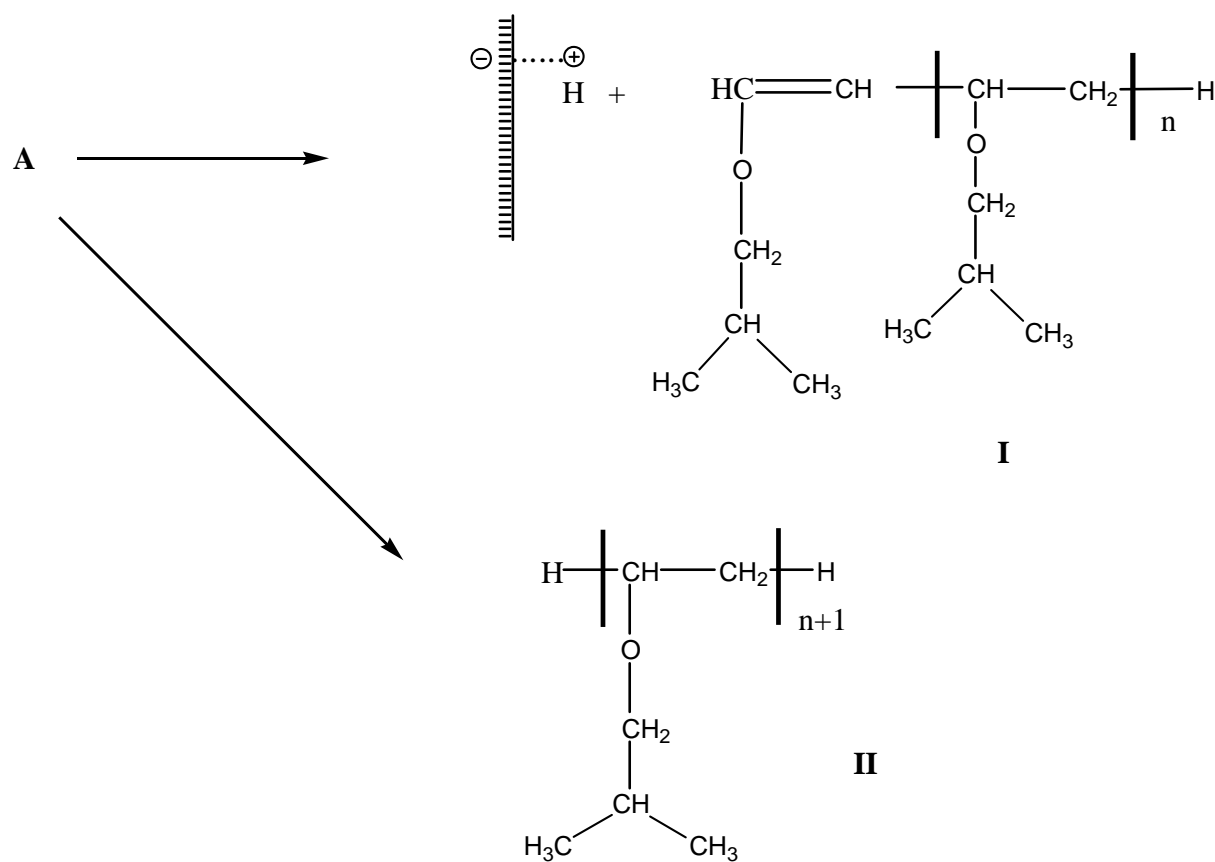
On admet que la propagation se fait par l'adjonction successive du monomère sur le macrocation de la chaîne croissante.



(A)

I-3-3- Terminaison et réactions de transferts :

On suppose que la réaction de transfert spontanée a eu lieu. L'existence de signaux, entre 4 - 5,5 ppm et vers 1,2 ppm, dans le spectre RMN- H^1 confirme la présence de la double liaison sur un bout de chaîne (polymère **I**). Alors que vers 1,2 ppm, il existe un signal correspondant au méthyle de bout de chaîne, ce qui donne le polymère **II**. Le même mécanisme de terminaison a été proposé par Yoshikawa et al [176].



II- Conclusion :

Les différentes méthodes d'analyses RMN, IR, ont confirmés l'obtention du polyIsobutylvinyl Ether .

L'étude de la polymérisation cationique de l'Isobutylvinyl Ether mène aux conclusions suivantes :

- La polymérisation est possible en masse et en solution.
- Le rendement croit avec l'augmentation de la quantité de la Maghnite-H⁺
- Les rendements des réactions en masse sont élevés.
- Les rendements augmentent en fonction du temps.

Références Bibliographiques

[1]- M. Chabani, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, M. Belbachir, Vol. 122, 1800-1806. (2011).

[2]- M. Chabani. "Diplôme de Magister". (2005).

[3]-Z. TALEB. " Diplôme de Magister". (2009).

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 l'Isobutylvinyl éther catalysées par la Maghnite-H⁺.

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

Les études faites telles que l'effet de la temps et du catalyseur sur la synthèse du polymère à base de l'Isobutylvinyl éther 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 temps, la quantité de catalyseur dans le but de détermination des meilleures conditions opératoires pour la synthèse du poly (IBVE).

Les résultats nous ont permis d'observer que :

- La grande réactivité de l'Isobutylvinyl éther facilite la polymérisation.
- Le rendement pour homopolymérisation peut atteindre 61.55% 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 homopolymérisation IBVE nous a montré que pour la Maghnite-H⁺ le rendement maximal est atteint à une température égale à 0°C.

L'analyse RMN permet de proposer un mécanisme pour la homopolymérisation 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.

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

1-Bonne activité catalytique.

2-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 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 l'IBVE

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

Tableau 01 : 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 CaH₂ puis distillé à pression réduite.

II-2. Purification des solvants

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

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

III- Homopolymérisation du 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 (IBVE) par la Magh-H⁺ (en masse)

On a effectué une série de homopolymérisation en masse en changeant la quantité de la Maghnite-H⁺, variant de 1% à 5% 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 IBVE, ensuite on ajoute la Magh-H⁺, lorsque le mélange devient visqueux. Le tableau suivant résume les conditions expérimentales

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

Expériences	m (IBVE(g))	Magh-H ⁺ (%)	Température(°C)	Temps (min)
E1	2	1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5	0	10
E2	2	1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5	0	15
E3	2	1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5	0	20
E4	2	1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5	0	30

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

Afin de séparer la Maghnite du homopolymère, 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 un cole.

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

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

m₀ : poids initial du monomère.

m₁ : poids final du polymère.

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 13C.

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 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 400-600 cm^{-1} .

IV-2. Analyse RMN (1H, et 13C) Les spectres RMN 1H, RMN 13C, 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).

Référence Bibliographique

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