

République Algérienne Démocratique Et Populaire

Ministère De L'Enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ DOCTEUR MOULAY TAHAR DE SAIDA



Faculté Des Sciences  
Département De Chimie

**MEMOIRE**

Présenté Par

**Benfatima Aicha Kawtar**

**Bensafi Khadem**

En Vue De L'Obtention

**Diplôme De Master**

En chimie organique

**Thème :**

**Dimérisation cationique de styrène catalysée par la Maghnite-  
H<sup>+</sup>**

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

|              |                                 |       |                   |
|--------------|---------------------------------|-------|-------------------|
| Présidente   | M <sup>me</sup> Benhalima Nadia | M.C.A | Université SAIDA. |
| Encadreur    | M <sup>me</sup> Ayat Moulkheir  | M.C.B | Université SAIDA  |
| Examinatrice | M <sup>me</sup> Miloudi Safia   | M.A.A | Université SAIDA. |
| Examinatrice | M <sup>me</sup> Zaoui Fatiha    | M.C.B | Université SAIDA. |

**Année universitaire**

**2017/2018**

# Remerciements

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

Le présent travail n'aurait jamais pu se réaliser sans l'assistance et la disponibilité de nombreuses personnes de qualité toutes dévouées à la recherche.

Nous tenons, à exprimer notre profonde gratitude à Madame AYAT MOULKHEIR qui a eu l'obligeance et l'amabilité de diriger ce mémoire. Ces orientations et ses conseils nous ont été précieux.

Nos vifs remerciements sont adressés à Monsieur BENAÏSSA TAHER pour ses précieuses orientations tout au long de nos années universitaires.

Nos remerciements s'adressent aux membres du jury, M<sup>me</sup> BENHALIMA NADIA, M<sup>me</sup> MILOUDI SAFIA, M<sup>me</sup> ZAOUI FATIHA, d'avoir eu la gentillesse d'accepter d'évaluer ce travail.

Merci à tous les proches et amis pour leur soutien pendant les moments les plus difficiles.

# *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire*

*A mes très chers parents qui sont à l'origine de ma réussite*

*A mon frère et mes sœurs*

*A la mémoire de mes grands parents*

*A la mémoire de mon oncle paternel Chahid BOUBAKAR*

*A mes collègues de Master Matériaux organiques.*

**Aicha Kawtar**

# *Dédicace*

*A mon père*

*A ma mère*

*A mes grandes mères*

*Mes très chères sœurs*

*A mon cher frère*

*A mon époux Mohamed*

*A toute la famille ( Bensafi )*

*A ma belle famille ( sehmi )*

***Mme : BENSAFI KHADEM***

# SOMMAIRE

## Sommaire

|   |          |
|---|----------|
| <b>-Introduction générale</b>   | <b>1</b> |
| <b>-Références bibliographiques</b>   | <b>3</b> |
| <b><u>CHAPITRE I</u> : Etude bibliographique sur la polymérisation cationique des monomères vinyliques notamment le styrène</b> |          |
| Introduction  | 4        |
| I. Styrène  | 4        |
| I.1. Caractéristiques du styrène  | 4        |
| I.2. Propriétés physico-chimique du styrène   | 4        |
| II. Polystyrène   | 5        |
| II.1 Propriétés de polystyrène  | 6        |
| II.2. Domaine d'application de polystyrène  | 7        |
| III. La polymérisation cationique des monomères vinyliques  | 8        |
| III.1. Réaction d'amorçage  | 8        |
| III.1.1 Les acides de Bronsted  | 9        |
| III.1.2. Les acides de Lewis  | 9        |
| III.2. Réaction de propagation  | 10       |
| III.3. Transfert de chaîne et terminaisons  | 10       |
| III.3.1. Transfert de chaîne au monomère  | 10       |
| III.3.2. Transfert de chaîne au contre ion  | 10       |
| III.3.3. Transfert de chaîne de polymère  | 10       |
| IV. Réactivité du styrène   | 11       |
| IV.1. Réactivité du styrène avec un électrophile (proton)   | 11       |
| V. Polymérisation cationique des monomères vinyliques par catalyse hétérogène   | 12       |
| VI. Polymérisabilité des monomères vinyliques   | 13       |
| Références bibliographiques   | 15       |

## **CHAPITRE II : Généralité sur les argiles et l'étude cinétique de la dimérisation de (St/St) catalysée par la maghnite-H<sup>+</sup>.**

|  |           |
|--|-----------|
| <b><i>Introduction</i></b>   | <b>18</b> |
| I. Généralités   | 18        |
| I.1. Les types de minéraux argileux  | 18        |
| I.1.1. les minéraux de type 1:1  | 19        |
| I.1.2. les minéraux de type 2:1  | 19        |
| I.1.3. les minéraux de type 2:1:1  | 19        |
| I.2. Structure des minéraux argileux   | 20        |
| I.3. Propriétés des minéraux argileux  | 21        |
| I.3.1. Charges des surfaces argileuses                                       | 21        |
| I.3.2. Capacité d'échange cationique   | 22        |
| I.3.3. Surface spécifique  | 22        |
| I.4. Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement              | 23        |
| II. Bentonite  | 23        |
| II.1. Origine de la Bentonite  | 23        |
| II.2. Propriétés des bentonites  | 24        |
| II.3. Structure cristalline du feuillet élémentaire                          | 24        |
| II.4. Applications de la bentonite   | 25        |
| III. Polymérisation des monomères vinylique                                  | 25        |
| IV. Synthèse d'un dimère de styrène catalysée par la Maghnite-H <sup>+</sup> | 27        |
| IV.1. Introduction   | 28        |
| IV.2. Description des expériences  | 28        |
| V. Etude cinétique de la dimérisation de St                                  | 31        |
| V.1. Influence du rapport molaire $n_{St1}/n_{St2}$ sur le rendement         | 32        |
| V.2. Influence du rapport $n_{St2}/n_{St1}$ molaire sur le rendement         | 33        |

|  |    |
|--|----|
| V.3. Variation du rendement au cours du temps                    | 32 |
| V.4 Variation du rendement en fonction de quantité de catalyseur | 33 |
| V. Conclusion  | 34 |
| Références bibliographiques                                      | 35 |

**CHAPITRE III : La synthèse et caractérisation de dimère (St/St) catalysée par la maghnite-H<sup>+</sup>.**

|  |    |
|--|----|
| I. Dimérisation de Styrène   | 37 |
| I.1. Introduction  | 37 |
| I.2. Caractérisation des produits obtenus par la Magh-H <sup>+</sup> | 37 |
| I.3. Identification structurale                                      | 37 |
| I.3.1. Caractérisation par IR du dimère (St/St)                      | 37 |
| I.3.2. Caractérisation par RMN-H <sup>1</sup> du dimère (St/St)      | 41 |
| I.3.3. Caractérisation par RMN <sup>13</sup> C de dimère (St/St)     | 44 |
| II. Mécanisme probable de dimère par la Magh-H <sup>+</sup>          | 45 |
| II.1. Initiation   | 45 |
| II.2. Propagation  | 45 |
| II.3. Transfert de chaine  | 45 |
| II.4. Terminaison  | 45 |
| III. Conclusion  | 47 |
| Références bibliographiques  | 48 |
| Conclusion générale  | 49 |

**Partie expérimental.**

|   |    |
|---|----|
| I. Préparation du catalyseur la Maghnite H <sup>+</sup> | 50 |
| II. Purification des monomères et solvants              | 50 |
| II.1. purification de monomère                          | 50 |



|  |    |
|--|----|
| II.2.Purification des solvants   | 51 |
| III. Dimérisation du styrène   | 51 |
| III.1. Synthèse d'un DIM (St/St) par la Magh-H <sup>+</sup> (en masse) | 51 |
| IV. Techniques d'analyse et de caractérisation                         | 52 |
| IV.1. Analyse Infra Rouge (IR)   | 52 |
| IV-2. Analyse RMN ( <sup>1</sup> H, et <sup>13</sup> C)                | 52 |

# LISTE DES ABRÉVIATIONS

### Liste des abréviations

|                                 |   |
|---------------------------------|---|
| St                              | Styrène                                   |
| PS                              | Polystyrène                               |
| $\alpha$ -MS                    | Alpha-méthylstyrène                       |
| PSE                             | Polystyrène expansé                       |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | Dichlorométhane                           |
| Magh- H <sup>+</sup>            | Maghnite-H <sup>+</sup>                   |
| AlCl <sub>3</sub>               | Chlorure d'aluminium                      |
| Al                              | Aluminium                                 |
| Ti                              | Titane                                    |
| Zn                              | Zinc                                      |
| Fe                              | Fer                                       |
| Si                              | Silicium                                  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | Acide sulfurique                          |
| HCO <sub>3</sub> Na             | Carbonate de sodium                       |
| IB                              | Isobutylène                               |
| CH <sub>3</sub> OH              | Méthanol                                  |
| RMN <sup>1</sup> H              | Résonance magnétique nucléaire du proton  |
| RMN <sup>13</sup> C             | Résonance magnétique nucléaire du carbone |
| IR                              | Infra rouge                               |
| DIM                             | Dimérisation                              |
| Dim                             | Dimère                                    |

# LISTE DES TABLEAUX

### Liste des tableaux

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau. I.1 :</b> Grandeur physique de styrène   | 5  |
| <b>Tableau. I. 2 :</b> Propriétés physiques des polystyrènes   | 7  |
| <b>Tableau. I.3 :</b> Monomères vinyliques utilisés en polymérisation cationique.                          | 13 |
| <b>Tableau. I .4 :</b> Valeurs de $\Delta H$ et $\Delta S$ pour différents monomères vinyliques            | 15 |
| <b>Tableau. I .5 :</b> Polymérisabilité de différents monomères insaturés selon le type de polymérisation  | 16 |
| <b>Tableau .II. 1 :</b> Classification des principaux groupes de minéraux argileux et leurs espèces        | 20 |
| <b>Tableau. II. 2 :</b> Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques | 22 |
| <b>Tableau. II. 3 :</b> Comparaison entre la Maghnite brute et la Maghnite- $H^+$                          | 28 |
| <b>Tableau. II. 4 :</b> Influence du rapport molaire $n_{St1} / n_{St2}$ sur le rendement                  | 29 |
| <b>Tableau. II. 5 :</b> Évolution du rendement en fonction du rapport molaire $n_{St2} / n_{St1}$          | 29 |
| <b>Tableau. II.6 :</b> Évolution du rendement en fonction du temps   | 31 |
| <b>Tableau. II.7 :</b> Évolution du rendement en fonction de la quantité de catalyseur                     | 31 |
| <b>Tableau.III.1 :</b> Principales bandes caractéristiques de dimère (St/St) (IR)                          | 38 |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Tableau.III.2</b> : Principales pics caractéristiques de dimère<br>(St/St) (RMN- <sup>1</sup> H)   | 39        |
| <b>Tableau.III.3</b> : Principales pics caractéristiques de dimères<br>(St/St) (RMN- <sup>13</sup> C) | 40        |
| <b>Tableau 01</b> : Propriétés physico-chimiques du Styrène   | <b>46</b> |
| <b>Tableau 02</b> : Conditions expérimentales de synthèse du<br>DIM (St/St)                           | <b>47</b> |

# LISTE DES FIGURES

### Liste des figures

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure. II. 1 :</b> Eléments structuraux des argiles : les tétraèdres.                                | 19 |
| <b>Figure. II. 2 :</b> Eléments structuraux des argiles : les octaèdres.                                 | 19 |
| <b>Figure. II. 3 :</b> Agencement des tétraèdres et des octaèdres.                                       | 20 |
| <b>Figure. II. 4:</b> Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles.                       | 21 |
| <b>Figure. II. 5 :</b> Bentonite de Maghnia.   | 23 |
| <b>Figure. II.6:</b> Structure d'une montmorillonite.  | 24 |
| <b>Figure. II. 7 :</b> Représentation de l'espace interfoliaire entre deux feuillets de montmorillonite. | 25 |
| <b>Figure. II. 8 :</b> Évolution du rendement en fonction de rapport molaire $n_{St1}/n_{St2}$ .         | 29 |
| <b>Figure. II. 9 :</b> Évolution du rendement en fonction de rapport molaire $n_{St2}/n_{St1}$ .         | 30 |
| <b>Figure. II. 10 :</b> Évolution du rendement en fonction du temps.                                     | 31 |
| <b>Figure. II.11 :</b> Évolution du rendement en fonction de la quantité de catalyseur.                  | 32 |
| <b>Figure.III.1 :</b> Spectre Infrarouge de dimère (St/St).  | 38 |
| <b>Figure.III.2:</b> Spectre RMN- $H^1$ de DIM (St/St).  | 39 |
| <b>Figure III-3 :</b> Spectre RMN $^{13}C$ du dimère (St/St).  | 40 |



# LISTE DES SCHÉMAS RÉACTIONNELS

### Liste des schémas réactionnels

|  |    |
|--|----|
| <b>Schéma réactionnel. I.1</b> : Polymérisation de styrène   | 6  |
| <b>Schéma réactionnel. II.1</b> : Polymérisation cationique de l'isobutylène   | 25 |
| <b>Schéma réactionnel. II.2</b> : Copolymérisation de l'isobutylène avec le styrène                                      | 25 |
| <b>Schéma réactionnel. II.3</b> : Polymérisation de l' $\alpha$ -méthyle styrène   | 26 |
| <b>Schéma réactionnel. II.4</b> : Synthèse du polystyrène  | 26 |
| <b>Schéma réactionnel. II.5</b> : Copolymérisation du styrène avec le chlorure de vinylidène                             | 26 |
| <b>Schéma réactionnel. II.6</b> : Synthèse du poly isobutylvinyl éther   | 27 |
| <b>Schéma réactionnel. II.7</b> : Synthèse du poly (2-chloroéthyl vinyl éther)   | 27 |
| <b>Schéma réactionnel. II.8</b> : Dimérisation de styrène catalysée par la Maghnite-H <sup>+</sup>                       | 28 |
| <b>Schéma réactionnel. III.1</b> : Mécanisme de dimérisation cationique de styrène catalysée par Maghnite-H <sup>+</sup> | 41 |

**INTRODUCTION**

**GÉNÉRALE**

## Introduction général.

Les polymères sont des matériaux utilisés dans tous les domaines de la vie quotidienne. Ils sont obtenus par différents procédés de polymérisation (polymérisation radicalaire, anionique ou cationique).

L'usage d'un procédé ou d'un autre dépend en partie de la structure, de la nature du monomère ainsi aux propriétés que doit présenter le polymère lors de son utilisation. *Les polymères sont* généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible qu'à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui se rattachent [1].

Les différentes propriétés déterminent plusieurs applications. Les macromonomères ont un rôle important dans l'économie, en raison de leurs applications possibles comme composants dans la synthèse des copolymères à blocs, élastomères thermoplastiques, tensioactifs, .... etc [2].

La polymérisation cationique des monomères éthyléniques substitués, qui présente une bonne solubilité dans beaucoup de solvants organiques ; tels que le styrène, peut donner des polymères thermoplastique qu'on appelle : polystyrène (PS) ; qui est employée principalement dans la fabrication des emballages, des plastifiants, des résines, des récipients, des vitres, des diffuseurs de lumière et les équipements électriques...etc. [3].

Le poly styrène possède des propriétés désirables telles que ; Imperméabilité aux gaz, l'Isolation thermique et électrique...etc. pour consolider ces propriétés, on c'est référé a la Dimérisation de styrène.

Des travaux ont été déjà réalisés sur la polymérisation des monomères styréniques tel que, le styrène et le  $\alpha$ -methyl styrène [4-6], et sur sa copolymérisation avec certains monomères telles que le 1.3 dioxolane le méthacrylate de méthyle, le chlorure de vinylidène et l'Isobutyl Vinyl éther [7-10], ces copolymères sont utilisés dans le but d'augmenter les propriétés physico-chimiques.

Dans ce travail nous nous sommes on s'intéresse à la dimérisation de styrène et l'effet des différents paramètres tel que: l'effet du temps, du quantité de catalyseur et du rapport molaire sur le rendement, en présence d'un nouveau catalyseur, naturel, plus efficace, moins coûteux, d'une manipulation et d'une conservation plus facile, écologique, recyclable et moins polluant pour l'environnement à base d'argile pour la synthèse des poly styrène linéaires : c'est la Maghnite-H<sup>+</sup>.

La polymérisation de plusieurs monomères hétérocycliques et vinyliques a été réalisée au sein du laboratoire de Chimie des polymères en utilisant la bentonite de Maghnia (la Maghnite -H<sup>+</sup>) activée par l'acide sulfurique 0.25M [11].

La dimérisation des alcènes en particulier le styrène, est une méthode importante pour la production des grandes d'oléfines, qui trouvent une application étendue en tant qu'intermédiaires industriels et autant que source de nouveaux types de polymères, de lubrifiants, de détergents et de nombreux autres produits chimiques [12].

Cette étude est répartie en trois chapitres :

**Le premier chapitre**, Représente un rappel bibliographique sur la polymérisation cationique des monomères vinyliques notamment le styrène.

**Le deuxième chapitre** : Représente la généralité sur les argiles et l'étude cinétique de la dimérisation cationique de styrène catalysée par la Maghnite -H<sup>+</sup>

**Le troisième chapitre** : Représente la synthèse et la caractérisation d'un dimère à base de styrène par les méthodes suivantes : IR, RMN <sup>13</sup>C, RMN H<sup>1</sup>.

## Références bibliographiques.

- [1]. Jacques Nkongo Dim *Mémoire de Doctorat* (2005).
- [2]. Zemri Nadia Kheira *Mémoire de Magister synthèse des macromonomères téléchéliques à base des éthers cycliques catalysée par la maghnite-H<sup>+</sup>.P8* (2012).
- [3]. Ayat Moulkheir *Thèse de Doctorat synthèse et caractérisation de nouveaux polymères à base de l'α-méthyle styrène catalysée par la maghnite échangé* (2016).
- [4]. Bensaada, N., Ayat, M., Meghabar., R., Belbachir, M. *Current Chemistry Letters*, 4 (2), 55-60. (2015).
- [5]. Ayat, M., Bensaada, N., Belbachir, M., Harrane, A., Meghabar, R. *Orient. J. Chem.*, 31(4) 2115-2123 (2015).
- [6]. Baghdadli, M. C., Meghabar, R., Belbachir, M. *Asian Journal of Chemistry*; 28 (6) 1197-1204 (2016).
- [7]. Hamam, N., Ferrahi, M. I., Belbachir, M. *Orient. J. Chem.*, 32 (3) 1313-1317, (2016).
- [8]. Ayat, M., Rahmouni, A., Belbachir, M. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol 11 (3), 316-329 (2016).
- [9]. Ayat, M., Rahmouni, A., Belbachir, M. *J. Mol. Struc* 1139, 381-389, (2017).
- [10]. Ayat, M., Rahmouni, A., Belbachir, *Polym. Bull.* 1-17, (2018).
- [11]. M. Belbachir, A. Bensaoula; U.S. Patent N° 0069446 A<sub>1</sub> (2006).
- [12]. G. Myagmarsuren, Vitalii S. Tkach, Fedor K. Shmidt, M. Mesyef, Dmitrii S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 235, 154–160, (2005)

**CHAPITRE I**  
**RAPPELS**  
**BIBLIOGRAPHIQUES SUR**  
**LA POLYMÉRISATION**  
**CATIONIQUE DES**  
**MONOMÈRES VINyliQUES**

## **Introduction.**

Les polymères sont les matériaux qui se développent le plus rapidement sur le plan structural. Ils occupent une place très importante dans l'économie mondiale. Environ un tiers de la production des plastiques courants est utilisée pour la fabrication des mélanges de polymères.

Lorsque les polymères sont dégradés parce que leurs propriétés sont trop faibles pour les emplois envisagés, la voie des alliages et des associations physiques donne de bons résultats.

Les matériaux polymères sur le marché répondent sans doute pour moitié à l'addition de charges et d'additifs organiques et minéraux.

Le concept de mélanger physiquement deux polymères existants ou plus pour obtenir de nouveaux produits ou pour résoudre un problème qui n'a pas été développé, maintenant attire l'intérêt répandu et l'utilisation commerciale.

La connaissance prospère de ce concept exige différentes mises en œuvre et des techniques pour développer de nouveaux polymères. Les mélanges de polymères sont souvent reportés par la contraction « polyblends » et quelque fois comme « alliages » un terme emprunté de métallurgie.

Les propriétés d'un mélange polymérique dépendent de sa composition, des propriétés de ses composants, des régimes de mélangeage et des processus technologiques ainsi que de la compatibilité des mélanges.

Les mélanges de polymère s'offrent plusieurs avantages économiques, il est évident qu'élaborer un matériau nouveau à partir de polymère déjà connu est moins coûteux et plus rapide que d'en synthétiser un, dont les propriétés ne sont pas connues à partir d'un monomère. Ce qui est recherché c'est l'addition des propriétés favorables des composants en gommant les défauts individuels. Dans d'autres cas l'addition d'un polymère moins onéreux abaisse le prix de l'alliage sans trop perdre sur les propriétés techniques recherchées, c'est le cas du mélange compatible.

Les premières tentatives de mélangeage de polymères, pour obtenir des propriétés intermédiaires entre celles des constituants, sont aussi anciennes que les polymères synthétiques eux mêmes et sont le plus souvent soldées par des échecs attribués à l'absence de miscibilité des polymères entre eux.

Dans les années soixante, la réalisation de structures macromoléculaires nouvelles, telles que copolymères séquencés, greffés, PS choc, ABS a montré que cette non miscibilité des polymères pouvait être mise à profit pour obtenir des propriétés originales différentes de celles des polymères constitutifs.

Ainsi la recherche des relations structures-propriétés des systèmes hétérogènes, a permis de développer de nouveaux matériaux, par simple mélangeage de polymères conventionnels.

Par ailleurs d'un point de vue écologique, les mélanges de polymères sont utilisés pour encourager le recyclage des déchets des matières plastiques.



Les efforts se sont orientés vers le développement de mélanges dont le nombre de constituants peut parfois atteindre six. Ces matériaux sont obtenus par des procédés réactifs ou par contrôle de la stabilité de la morphologie. Il est donc intéressant dans un premier temps, d'examiner les causes thermodynamiques du phénomène de non miscibilité [1].

## I. Styène.

Le styrène est un composé organique aromatique de formule chimique  $C_8H_8$ . C'est un liquide à température et à pression ambiantes. Il est utilisé pour fabriquer des plastiques, en particulier le polystyrène. Le styrène est un composé chimique incolore, huileux, toxique et inflammable. Il est naturellement présent en faibles quantités dans certaines plantes, et est produit industriellement à partir du pétrole. De faibles concentrations de styrène sont également présentes dans les fruits, les légumes et la viande.

### I.1. Caractéristiques du styrène.

Le styrène est le monomère le plus étudié et le plus utilisé car sa polymérisation représente un modèle pour la polymérisation en chaîne en général.

Le styrène est un monomère très réactif cationiquement radicalement anioniquement, Le styrène entre essentiellement dans la fabrication des copolymères d'acrylonitrile- butadiène- styrène, qui sont légers (de faible poids) et ont de bonnes propriétés de déformation à température élevée [2].

### I.2. Propriétés physico-chimique du styrène.

Les valeurs principales des grandeurs physiques de styrène sont présentées dans le tableau suivant [3] :

**Tableau. I.1 :** Grandeur physique de styrène.

| Grandeurs physique                 | valeurs |
|------------------------------------|---------|
| Masse moléculaire (g /mol)         | 104.15  |
| Densité (20C° )                    | 0.909   |
| Point d'ébullition(C°)             | 145.15  |
| Point de fusion(C°)                | -30.6   |
| Chaleur de polymérisation (kJ/mol) | -69.8   |
| Pression de vapeur (25C°)          | 0.67    |
| Solubilité en eau (20C°)(mg /l)    | 300     |

## II. Polystyrène.

Le PS est obtenu par la polymérisation du styrène, un matériau issu de la pétrochimie plus de 90 % de la production de styrène provient de la déshydrogénation de l'éthylbenzène fabriqué à partir du benzène et de l'éthylène. Sa formule chimique

est ( $C_8H_8$ ). Il ne contient que du Carbone et de l'hydrogène comme éléments chimiques [4].

Avec une production annuelle de  $6.10^6$  tonnes, le polystyrène occupe la quatrième place derrière le Polyéthylène, le Polychlorure de vinyle et le Polypropylène. C'est un polymère dur, cassant, transparent et résistant aux agents chimiques. La première fabrication du polystyrène a été faite par Simon en 1839, mais le mécanisme de formation n'a été découvert jusqu'au vingtième siècle [5,6].

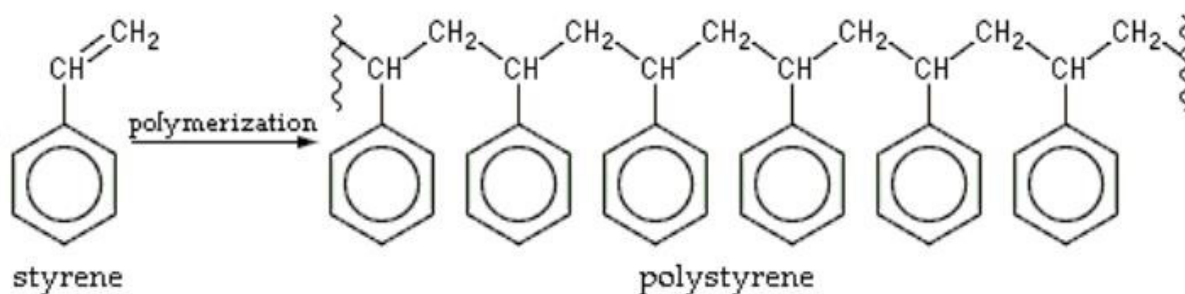


Schéma réactionnel. I.1 : polymérisation de styrène.

## II.1. Propriétés de polystyrène.

### Propriétés électrique et thermiques.

Les polymères styréniques possèdent de bonnes propriétés d'isolation électrique. Ils peuvent recevoir des additifs pour devenir antistatique ou conducteurs, ils conduisent faiblement la chaleur [7].

### Comportement au feu.

Les polymères styréniques sont facilement combustibles et dégagent une odeur sucrée. Lors d'une combustion, ils se décomposent vers  $300^{\circ}C$  en formant du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et de la vapeur d'eau [8].

### Vieillessement.

Une exposition prolongée à l'extérieur provoque l'oxydation des polymères styréniques. La couche superficielle des objets devient jaunâtre et s'effrite. L'incorporation d'agents protecteurs ou la coloration permet d'améliorer la résistance au vieillissement. Des produits de décomposition complémentaire résulteront de la combustion [9].

### Résistance aux produits chimiques-corrosion.

Les PS sont facilement attaqués par de nombreux solvants organiques. Leur résistance aux produits inorganiques (comme solution aqueuses) et aux produits alimentaires est bonne. Ils ont une bonne résistance aux acides concentrés et des

hydrocarbures. Leur stabilité dimensionnelle (capacité à maintenir ses dimensions face aux variations de température, d'humidité et à certaines charges physiques) est excellente [10].

### Propriétés calorifirique.

Le PS possède un pouvoir calorifirique élevé compris entre 31 700 et 41 200 kJ/kg. Il est imperméable et a une très faible absorption d'eau comme tous les polymères basés sur une chaîne d'hydrocarbure, le PS est classé comme non biodégradable dans un horizon séculaire [11].

**Tableau. I.2. Propriétés physiques des polystyrènes [12].**

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

## II.2. Domaine d'application de polystyrène.

Les propriétés PS et son faible cout d'achat permettent son utilisation de nombreuses applications et dans différents secteurs.

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

Le PSE présente certaines caractéristiques qui favorisent son utilisation dans divers applications :

Il est léger, composé de 98 % d'aire et de 2 % de matière solide, ce que limite d'autant l'impact sur le poids, il est moins dispendieux que d'autre type d'emballages et confère une protection aux produits fragiles sur emballés, ses propriétés d'isolant thermique permettent de garder les aliments au chaud ou au froid. Le PSE est abondamment utilisé et très prisé pour des emballages alimentaires, des contenants, des plateaux, etc. Il est également utilisé pour la fabrication de vaisselles à usage unique.

Le PS est très utilisé dans les jouets, les équipements récréatifs et les articles ménagers. Il est utilisé dans le domaine de l'audio vidéo : boîtiers de Compact Disc (CD) et de DVD, parties de téléviseurs, parties de chaîne stéréo.

Sa constitution d'alvéoles remplies d'air procure au PS d'exceptionnelles propriétés d'amortissement aux chocs. De ce fait, il est utilisé dans les emballages protecteurs pour l'expédition de matériel électronique et autres articles fragiles, pour l'emballage d'équipements électroniques comme les téléviseurs, les ordinateurs et les équipements stéréo.

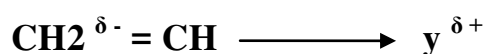
Les propriétés de stabilité, de durabilité et d'insensibilité à l'action de l'humidité du PS favorisent sa large utilisation dans l'isolation thermique, dans le secteur du bâtiment, de la construction et du froid (camions frigorifiques, glacières et chambres frigorifiques). Il est également utilisé en milieu agricole (contenants de semis et bacs à fleurs) pour le peu de développement des bactéries et moisissures qu'il permet [13].

Le PS standard est utilisé pour des applications où la transparence et la rigidité sont nécessaires. Il est utilisé dans des produits tels que des couverts, des tasses, des récipients de yaourt, de boulangerie et de fruits et légumes. Les boîtes de pétri et autres contenants de laboratoire tels que tube à essai et microplaques sont également faits à base de PS.

Le PS choc est utilisé lorsqu'une résistance élevée aux chocs est recherchée. Les téléviseurs dans les modèles les plus récents, sont constitués d'environ 20 % en poids de plastique et de 90 % de PS choc non ignifugé. On le retrouve également dans les électroménagers [14].

### III. La polymérisation cationique des monomères vinyliques.

Les monomères qui peuvent être polymérisés par voie cationique sont des dérivés vinyliques ayant des substituants capables d'augmenter la densité électronique au niveau de la double liaison (isobutène, éthers vinyliques, styrène) et de nombreux hétérocycles (oxirane, oxétane, oxolane, dioxolane-1,3, oxazolines...). Les centres actifs sont des carbocations (polymérisation des oléfines) ou des cations issus d'hétéroatomes (polymérisation des hétérocycles). Ces centres actifs sont des électrophiles.



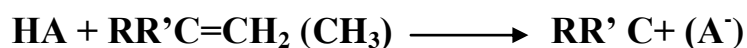
La polymérisation cationique des monomères vinyliques est une réaction en chaîne provoquée par la rupture hétérolitique de la double liaison. Elle comporte généralement trois étapes: amorçage, la propagation et la terminaison [15].

#### III.1. Réaction d'amorçage.

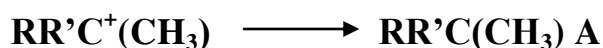
Les amorceurs des polymérisations cationiques sont d'une façon générale des accepteurs d'électrons que l'on peut diviser en deux catégories [16].

### III.1.1 Les acides de Bronsted.

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



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



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

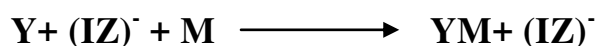
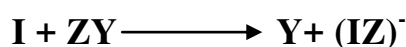
- L'acide sulfurique( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- L'acide perchlorique( $\text{HClO}_4$ ).
- L'acide trifluorométhylsulfonique ( $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ).
- L'acide trifluoroacétique ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) [17,18].

### III.1.2. Les acides de Lewis.

Les acides de Lewis constituent la classe d'amorceurs cationique la plus importante. Le plus souvent à basse température, et permettent l'obtention de polymères de masse molaire élevée avec très bons rendements. On peut citer parmi ces amorceurs les halogénures métalliques ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,...) .

L'amorçage par les acides de Lewis exige la présence d'un donneur, ce dernier peut être soit portique (générateur de proton) tel que ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\Phi\text{OH}$ ,...), soit de type carbonique (générateur de cation) tel que le chlorure de tertio-butyle, ou le chlorure de triphenylméthyl.

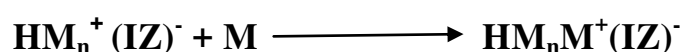
Le générateur de proton ou de cation est appelé amorceur et l'acide de Lewis est appelé Co-amorceur [19]. Le mécanisme d'amorçage proposé est le suivant :



Où **I**, **ZY** et **M** représentent respectivement le Co-amorceur, l'amorceur et le monomère. L'avantage de système acide de Lewis/générateur de proton ou de cation par rapport aux acides de Bronsted provient de ce que l'anion (**IZ**)<sup>-</sup> est beaucoup moins nucléophile que **A**<sup>-</sup>, ceci permet de prolonger le temps de vie du carbocation actif en propagation et ainsi obtenir des polymères de masses molaires très élevées.

### III.2. Réaction de propagation.

La propagation se produit par une attaque électrophile du monomère par le centre-actif, celui-ci vient s'insérer entre le carbocation et son contre-ion négatif. La réaction se schématise de la manière suivante :

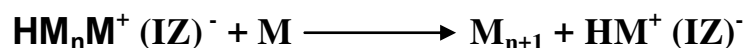


La propagation sans réarrangement intramoléculaire est favorisée pour des monomères tels que : le styrène, l'indène, l'acénaphylène, la coumarone, l'isobutylène et l'éthers vinyliques.

### III.3. Transfert de chaîne et terminaisons.

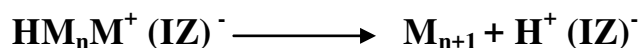
#### III.3.1. Transfert de chaîne au monomère.

Ce type de transfert représente le cas le plus fréquent d'interruption de la croissance de chaîne, il résulte du transfert d'un proton en  $\beta$  du carbocation sur une molécule de monomère, avec formation d'une insaturation terminale sur le polymère.



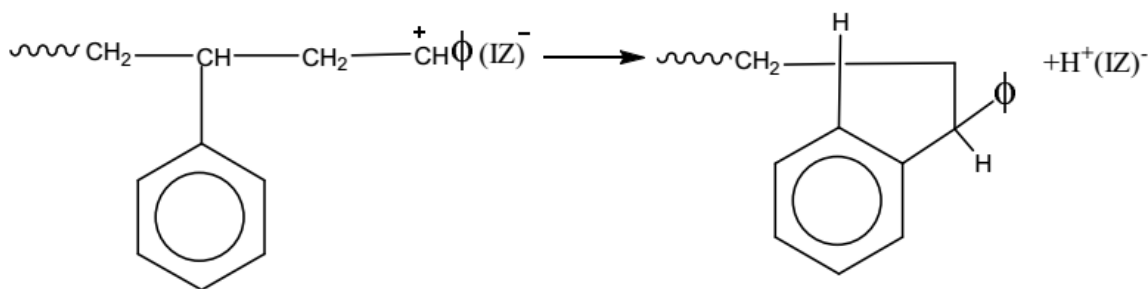
#### III.3.2. Transfert de chaîne au contre ion

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



#### III.3.3. Transfert de chaîne de polymère.

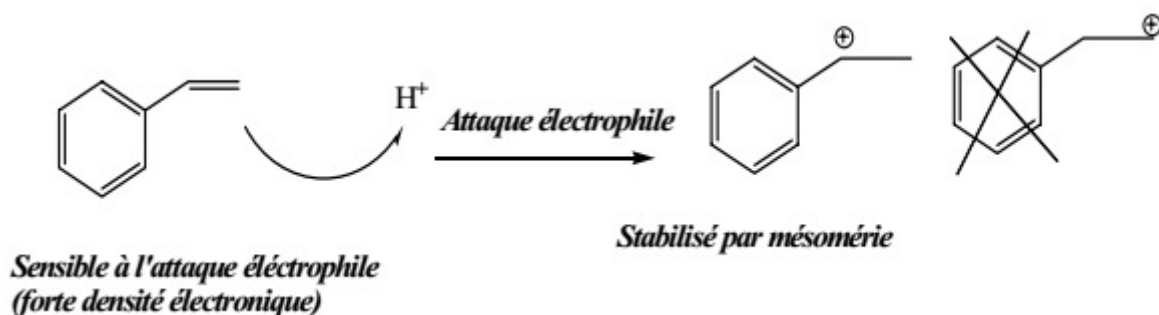
Transfert par l'attaque électrophile intramoléculaire du carbocation en croissance sur un noyau aromatique avec formation d'un cycle penta atomique et régénération du complexe amorceur- coamorceur [20,21].



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

#### IV. Réactivité du styrène.

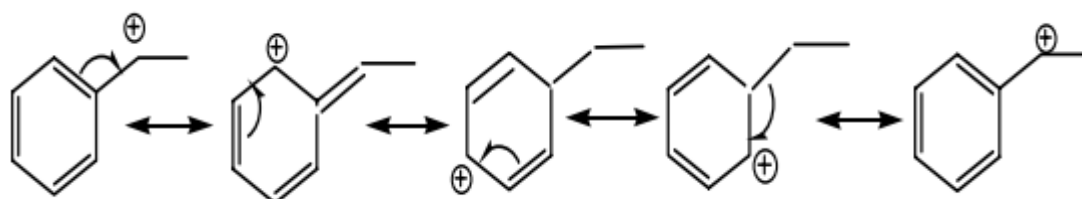
Le styrène réagit aussi bien avec les acides (protons ou acides de Lewis), qu'avec des nucléophiles (amidure de sodium, organomagnésien ou organolithien...) qu'avec des radicaux. Les intermédiaires sont stabilisés par mésomérie (présence du noyau aromatique, inerte dans les conditions de réaction utilisées [22]).



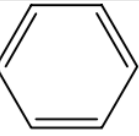
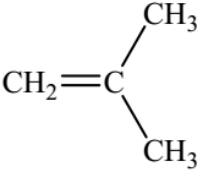
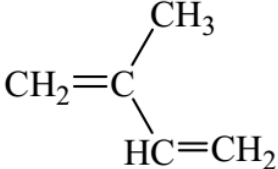
##### IV.1. Réactivité du styrène avec un électrophile (proton).

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

##### Effet mésomère de styrène [23]



**Tableau. I. 3 :** Monomères vinyliques utilisés en polymérisation cationique [24].

| <i>Monomères</i>   | <i>Formule</i>   |
|--------------------|--|
| <i>Styrène</i>     | $\text{CH}_2=\text{CH}-$  |
| <i>Butadiène</i>   | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  |
| <i>Isobutylène</i> |                            |
| <i>Isoprène</i>    |                           |

## V. Polymérisation cationique des monomères vinyliques par catalyse hétérogène.

Le styrène est légèrement plus polaire que l'éthylène et les -oléfines. L'absence de tout groupe fonctionnel fortement polaire permet au styrène de se polymériser de manière fortement iso spécifique "polystyrène syndiotactique" (>95-98%) sous l'action de nombreux catalyseurs hétérogènes (Ziegler- Natta) solubles tels que le tétrabenzyletitan, le tétrabenzilzirconium et le tétraéthoxytitan ou encore le trichlorure de cyclopentandiényltitan en présence de méthylaluminoxane "MAO" Le «MAO» a un rôle triple [25-27] :

- Il sert d'agent alkylant du catalyseur.
- Il détruit les impuretés présentes dans le monomère et le solvant.
- Il réagit avec le catalyseur pour donner une espèce active capable d'inverser les molécules de monomère.

La polymérisation stéréospécifique du styrène a été aussi réalisée avec des catalyseurs hétérogènes à base de tétra-n-butoxytitan sur support de silice ou d'hydroxyde de magnésium [28, 29]

La polymérisation du styrène catalysée par les minéraux argileux a été aussi étudiée :



Ainsi, Solomon et al [30] ont étudié la polymérisation du styrène catalysée par divers types d'argiles. La kaolinite et l'attapulgite donnent de bons rendements. Ils ont montré que la réaction de polymérisation en présence de Na montmorillonite et de Na- attapulgite, fait intervenir simultanément un amorçage radicalaire et cationique [31].

## VI. Polymérisabilité des monomères vinyliques.

Les caractéristiques thermodynamiques ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ) d'une polymérisation sont d'une grande importance ; ils représentent respectivement la différence d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre entre une mole de monomère et une mole d'unité de répétition dans le polymère.

La polymérisation en chaîne des monomères vinyliques est exothermique ( $\Delta H < 0$ ) et exotopique ( $\Delta S < 0$ ). L'exothermicité d'une réaction de polymérisation provient de la transformation des liaisons  $\pi$  des monomères en liaisons  $\sigma$  dans le polymère. La valeur négative de  $\Delta S$  est due à la perte de degrés de liberté de l'unité de répétition par rapport à la molécule de polymère. Les valeurs de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et la Polymérisabilité de différents monomères vinyliques sont résumées dans les tableaux 3 et 4.

**Tableau. I.4 :** les valeurs de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  pour différents monomères vinyliques [32-33].

| Monomère                  | $-\Delta H(\text{KJ/mol})$ | $-\Delta S(\text{KJ/mol})$ |
|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Ethylène                  | 93                         | 155                        |
| Propène                   | 84                         | 116                        |
| 1-butène                  | 83.5                       | 113                        |
| Isobutylène               | 48                         | 121                        |
| 1,3butadiène              | 73                         | 89                         |
| Isoprène                  | 75                         | 101                        |
| Styrène                   | 73                         | 104                        |
| $\alpha$ -méthyle styrène | 35                         | 110                        |
| Chlorure de vinyle        | 72                         | -                          |
| Chlorure de vinylidène    | 73                         | 89                         |
| Tétrafluoroéthylène       | 163                        | 112                        |
| Acide acrylique           | 67                         | -                          |
| Acrylonitrile             | 76.5                       | 109                        |
| Anhydride maléique        | 59                         | -                          |
| Acétate de vinyle         | 88                         | 110                        |
| Acrylate de méthyle       | 78                         | -                          |
| Méthacrylate de méthyle   | 56                         | 117                        |

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

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

**Tableau. I.5 :** Polymérisabilité de différents monomères insaturés selon le type de polymérisation.

| Monomère                         | Type d'amorçage |            |           |
|----------------------------------|-----------------|------------|-----------|
|                                  | Radicalaire     | Cationique | Anionique |
| Ethylène                         | +               | -          | +         |
| 1-alkyl oléfines                 | -               | +          | -         |
| $\alpha$ .1-dialkyl définies     | -               | +          | -         |
| 1,3-diènes                       | +               | +          | +         |
| Styrène, $\alpha$ .méthylstyrène | +               | -          | +         |
| Oléfines halogénées              | +               | -          | -         |
| Ester vinyliques                 | +               | -          | -         |
| Acrylates, métacrylates          | +               | -          | +         |
| Acrylonitrile                    | +               | -          | +         |
| Méthacrylonitrile                | +               | -          | +         |
| Acrylamide                       | -               | +          | -         |
| Ethers vinyliques                | +               | +          | -         |
| N-vinyl carbazole                | +               | +          | -         |
| N-vinyl pyrrolidone              | -               | +          | +         |
| Aldéhydes, cétones               |                 |            |           |

## Références bibliographiques.

- [1]. Bessi, A. étude des propriétés thermiques et caractérisation des mélanges à base de polystyrène (PS) – polyéthylène (PE), P 13-14, (2004).
- [2]. W.M Saltman in “Encyclopedia of polymère Science and Technology, Wiley New York, Vol. 2, p.701.(1965)
- [3]. Sfeir, J-M. et Vignes J-L. Société Chimique de France (2008).
- [4]. Maul, J. Frushour, B.G. Kontoff, J.R. Eichenauer, R. Orr, K.H. Schade C. (2012). Polystyrène and styrene copolymers. Ulmann’s encyclopedia of industrial chemistry. Vol. 29, p.475-522.
- [5]. B. Frédéric; Travail de diplôme; Département de chimie; École d’ingénieur et d’Architecture de Fribour Hochschule Fui Technik and Architektur Freitur (2001).
- [6]. Mahiout \_S Mémoire, mettre en valeur ou bani le polystyrène approches dans un cadre de développement durable, mai (2014).
- [7]. Heim, P. Vuilleman, B. Machon, J-P. Seguela, B. Wirth R. et verney, V.(2012). Polymères styréniques. In Carrega, M. et Verney, V et coll. Matière plastique. Propriétés mise en forme et application industrielles des matériaux (Chap8, p. 191-209). 3<sup>ème</sup> édition.
- [8]. Heim. P. Linarés, O. et Hym, L. Polystyrène et copolymère de styrène. De L’ingénieur (2002).
- [9]. Mahiout \_S Mémoire, mettre en valeur ou bani le polystyrène approches dans un cadre de développement durable, mai (2014).
- [10]. Heim. P. Linarés, O. et Hym, L. Polystyrène et copolymère de styrène. De L’ingénieur (2002).
- [11]. Nora Ouis, Mémoire de Docteur En Science synthèses et caractérisations du polystyrène et du polytetrahydrofurane catalysées par le kaolin de tamazert. synthèses et étude des propriétés électriques des nanocomposites polyaniline-maghnite, (2009).
- [12]. Beghin. B. le cahier technique du PSE. Extrait de la collection des techniques de l’ingénieur- Traité plastique et composites. Fiche n°1 : fabrication du polystyrène expansible en perle 2p. Mai (1998),
- [13]. Heim, P. Vuilleman, B. Machon, J-P. Seguela, B. Wirth R. et verney, V Polymères styréniques. In Carrega, M. et Verney, V et coll. Matière plastique. Propriétés mise en forme et application industrielles des matériaux (Chap8, p. 191-209). 3<sup>ème</sup> édition. (2012).
- [14]. Anonyme, Ressource Pédagogiques en Polymères, Old\_Pages Cours Site Web, 2-Chimie Macromoléculaire, 4- Polymérisation en Chaîne.
- [15]. G. Sauvert, P. Sigwalt-« Carbocationic polymerization : General Aspects Initiation, » Chap. 39 in « Comprehensive Polymer Science », vol. 3, G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Ross, and P. Sigwalt, Eds. Press, Oxford (1989).
- [16]. Imanishi, Kennedy, J. P; Macromol. Chem. Macromol. Symp; 32, 119 (1990).

- [17]. S. By water, Anionic Polymerization of Olefins, Chap. 1 in « Comprehensive Chemical Kinetics, » Vol. 15 « Non-Radical Polymerization, » C. H Bamford and C. F. H Tipper Eds; Elsevier, New York (1976).
- [18]. S. By water, « Anionic Polymerization, PP.1-43 in Encyclopedia of polymer Science and Engineering, » Vol.2, H.F. Mark, N. M. Bikales, C.G. Overberger, and Menges,EdsWileyinterscience,NewYork,(1985).
- [19]. J. P. Vairon, B. Charleux, M. Moreau. Stopped-flow technique and cationic polymerization kinetics. Ionic polymerizations and related processes of NATO science series E. vol. 359. Dordecht: Kluwer; 177–204, (1999).
- [20]. J. P. Kennedy, and E. Marechal, « Carbocationic Polymerization », Wiley-Interscience, New York (1983).
- [21]. Hatata, K., T. Kitayama, and H. Yuki, polym. Bull., 2, 15 (1980).
- [22]. Rooney, J. M., J. polym. Sci. Symp., 56, 47 (1976).
- [23]. Klubprepa-extrait-3729.pdf.
- [24]. Polymerisation Cationique De L'a-Methylstyrene Catalyees Par La Maghnite – H<sup>+</sup> pdf Mordi Mebarka.Bentadje Hamza .
- [25]. P. Longo, A. Grassi, L. Oliva, P. Ammenda, Macromol. Chem., 237, 191 (1990)
- [26]. I. Pasquon, L.Porri, U. Giannini, *Stereoregular polymers*, in, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering Vol. 15, 2nd ed, H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, Ed., Willey Interscience, New York, 632-763 (1989)
- [27]. K. Soga, T. Shiono, Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerizations Y. Doi, Macromol. Chem., 189, 1531 (1988).
- [28]. K. Soga, T. Monoi, Macromolecules, European Polymer Journal Volume 32, Issue 12,1996.
- [29]. K. Soga, H. Nakatani, Macromolecules, European Polymer Journal ,23, 957 (1990).
- [30]. D. H. Solomon, M. J. Rosser, Journal of Applied Polymer Science., 9, 1261 (1965).
- [31]. D. H. Solomon, J. D. Swift, Journal of Applied Polymer Science. 11, 2557 (1967).
- [32].Sawada, H., “Thermodnamics of polymerization,” Chaps. 1,2,5, Marcel Dekker, New york, (1976).
- [33]. Brandrup j. and E.H. Immergut, Eds.(With W.Mc Dowell),“Polymer Hand Book,”WileyInterscience, New York, (1989).

CHAPITRE II  
GÉNÉRALITÉ SUR LES  
ARGILES ET L'ÉTUDE  
CINÉTIQUE DE  
DIMÉRISATION DE  
STYRÈNE CÀ STYRÈNE  
CATALYSÉE PAR LA  
MAGHNITE-H<sup>+</sup>

## **Introduction.**

Ce chapitre est consacré sur la généralité des argiles et aux résultats obtenu dans la dimérisation de styrène en présence de la Maghnite-H<sup>+</sup>, en vue de leur efficacité prouvé dans plusieurs Synthèses.

Par ailleurs, des études cinétique sur l'évolution du rendement en fonction de la quantité de la Maghnite-H<sup>+</sup>, ont été faites.

### **I. Généralité sur les argiles.**

Il existe plusieurs définitions des argiles, le terme « argile » n'aura pas le même sens en mécanique des sols et des roches, ou en physique du sol; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètres [1]. L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme des débris rocheux de formule générale (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, XSiO<sub>2</sub>, YH<sub>2</sub>O) [2].

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 de charges électriques sur ces surfaces.
- L'échangeabilité des cations interfoliaires responsable de l'hydratation et du gonflement, ce qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles [3].

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés [4].

Les impuretés sont constituées de :

- ✓ Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- ✓ Minéraux ferrifères : l'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
- ✓ Carbonates : la calcite CaCO<sub>3</sub>, la dolomite CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.
- ✓ Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite Al (OH)<sub>3</sub>.
- ✓ Matières organiques [5].

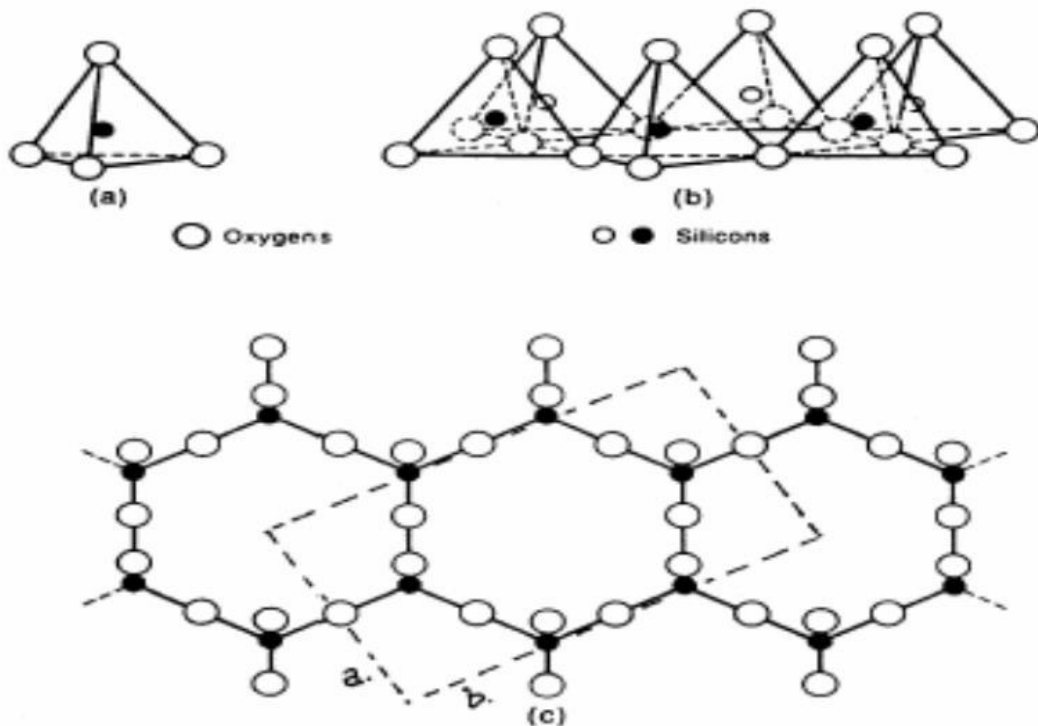
#### **I.1. Les types de minéraux argileux.**

Selon le nombre de couches octaédrique (O) et tétraédrique (T), on distingue trois principaux types de minéraux:

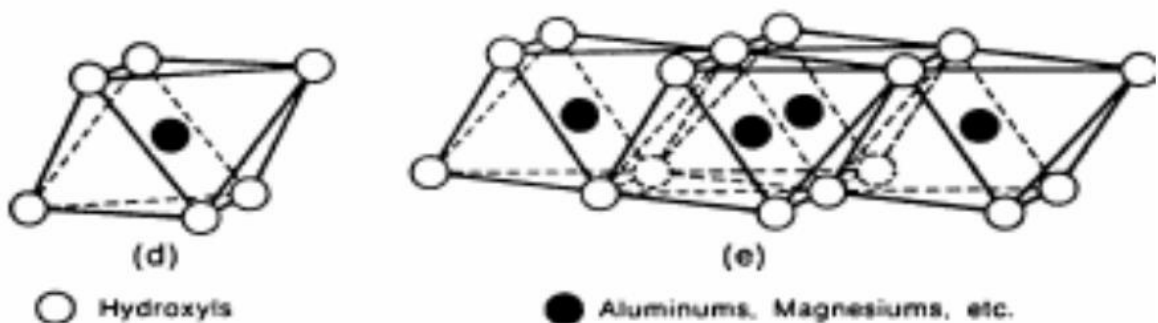
**I.1.1. les minéraux de type 1:1** (ou T-O) ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite.

**I.1.2. les minéraux de type 2:1** (ou T-O-T) ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 14 Å selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas.

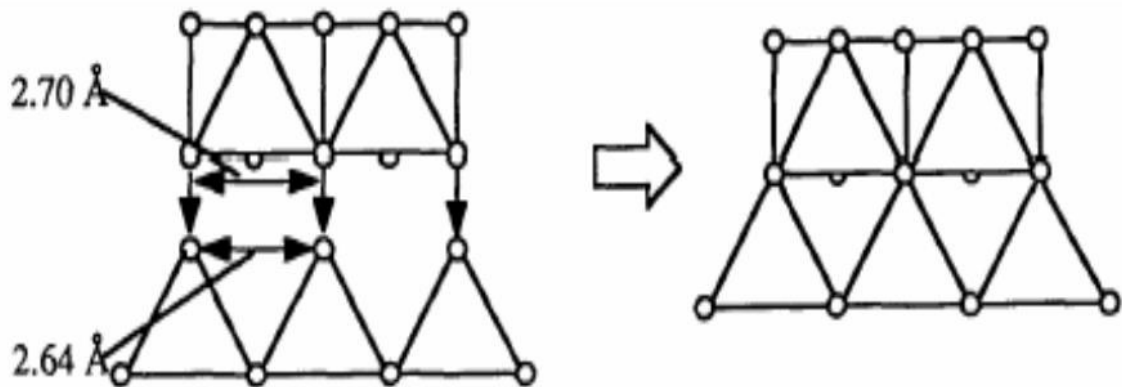
**I.1.3. les minéraux de type 2:1:1** (ou T-O-T-O) ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 15 Å ; à ce type correspond le groupe du chlorite.



**Figure. II. 1 :** Eléments structuraux des argiles : les tétraèdres.



**Figure. II. 2 :** Eléments structuraux des argiles : les octaèdres.



**Figure. II. 3 :** Agencement des tétraèdres et des octaèdres.

**Tableau .II. 1 :** Classification des principaux groupes de minéraux argileux et leurs espèces.

| Groupe de Minéraux Argileux      | Espèce Minérale   | Structure<br>T = couche de tétraèdre<br>O = couche d'octaèdre |                             |
|----------------------------------|---|---|-----------------------------|
| Kaolinites                       | Kaolinites<br>Halloysite<br>Dickkite                    | Minéraux à 2 couches<br>T-O    T-O                            |                             |
| Smectites                        | Montmorillonite<br>Saponite<br>Beidellite<br>Nontronite | Minéraux à 3 couches<br>T-O-T                                 | T-O-T                       |
| Illites<br>Vermiculites<br>Micas | Illite<br>Vermiculite<br>Muscovite<br>Biotite           | H <sub>2</sub> O, cation                                      |                             |
| Chlorite                         | Chlorite  | Minéraux à 4 couches<br>T-O-T-O    T-O-T-O                    |                             |
| Sépiolite<br>palygorskite        | Sépiolite<br>(écume de mer)<br>Attapulgite              | Minéraux<br>T-O-T   | En lattes<br>T-O-T<br>T-O-T |

## I.2. Structure des minéraux argileux.

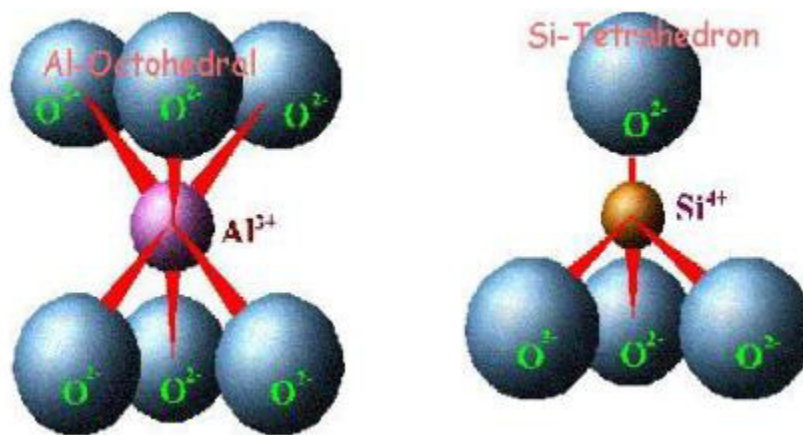
Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates, empilements de feuillets bidimensionnels silicatés.



Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou de deux couches de tétraèdres siliceux  $\text{SiO}_4$  et d'une couche d'octaèdres alumineux, ferrifères ou magnésiens.

Les silicates constituent le modèle de base. Ils sont formés par un agencement de tétraèdres de  $\text{SiO}_4^{4-}$  dans lesquels un atome de Si est entouré de 4 atomes d'oxygène.

Les hexagones s'agencent et forment une double chaîne. Dans les phyllosilicates, les tétraèdres forment des feuillets composés de 6 tétraèdres.



**Figure. II. 4:** Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles.

### I.3. Propriétés des minéraux argileux.

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillet et à leur charge variable [7, 8].

#### I.3.1. Charges des surfaces argileuses.

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectite, se caractérise principalement par une surface électrique, qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes.

##### ➤ La charge permanente.

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ .

### ➤La charge variable.

Elle peut être positive ou négative est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendante du pH de la solution. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

### I.3.2. Capacité d'échange cationique.

La capacité d'échange cationique (CEC) est la mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations échangeable monovalents et divalents ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g).

**Tableau. II. 2** : Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques.

| Echantillons    | CEC (meq /100g) |
|-----------------|-----------------|
| Kaolinite       | 1-3             |
| Illite          | 10-40           |
| Chlorite        | 10-40           |
| Montmorillonite | 80-150          |
| Vermiculite     | 100-150         |

### I.3.3. Surface spécifique.

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en  $\text{m}^2$  ou  $\text{cm}^2$  par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés :

- La disposition ou la superposition des feuillets qui n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.
- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité, [9] lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux, mesure une surface spécifique apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît à furia mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile.

### I.4. Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement.

Les argiles jouent un rôle significatif pour réduire les problèmes de pollution de l'environnement et leurs applications augmentent sans cesse. Parmi celles-ci [10, 11]:

- Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs (rétention du Cs 137 après l'accident de Tchernobyl).
- Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols.
- Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.

## **II. Bentonite.**

### **II.1. Origine de la Bentonite.**

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la formation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées, 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) [12].

La Maghnite c'est une bentonite extraite de la région de Lalla Maghnia (Hammam Boughrara) commercialisée par la société BENTAL (ENOF) et dont les propriétés catalytiques ont été étudiées par l'équipe du laboratoire de chimie des polymères de l'Université d'Oran. Plusieurs Brevets et Publications Internationales ont été réalisés [13].



**Figure. II. 5 :** Bentonite de Maghnia

## II.2. Propriétés des bentonites.

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie) [14, 15].

## II.3. Structure cristalline du feuillet élémentaire.

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (Figure 5). Les smectites et les groupes de minéraux argileux se différencient d'abord par l'empilement et le décalage de leurs feuillets élémentaires, ainsi que par la substitution des atomes isomorphes dans le réseau cristallin. Ainsi, dans les Montmorillonites, les siliciums  $\text{Si}^{4+}$  sont partiellement substitués par des aluminiums  $\text{Al}^{3+}$  et l'aluminium  $\text{Al}^{3+}$  par des magnésiums  $\text{Mg}^{2+}$ .

La cohésion des couches élémentaires est assurée par les forces (assez faibles) de Van Der Waals.

Les ions  $\text{Si}^{4+}$  sont situés à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène.

Les ions  $\text{Al}^{3+}$  sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygène et de deux ions hydroxyles.

Les feuillets élémentaires sont de type 2/1 séparés par des molécules d'eau et des cations échangeables (figure 6) [16].

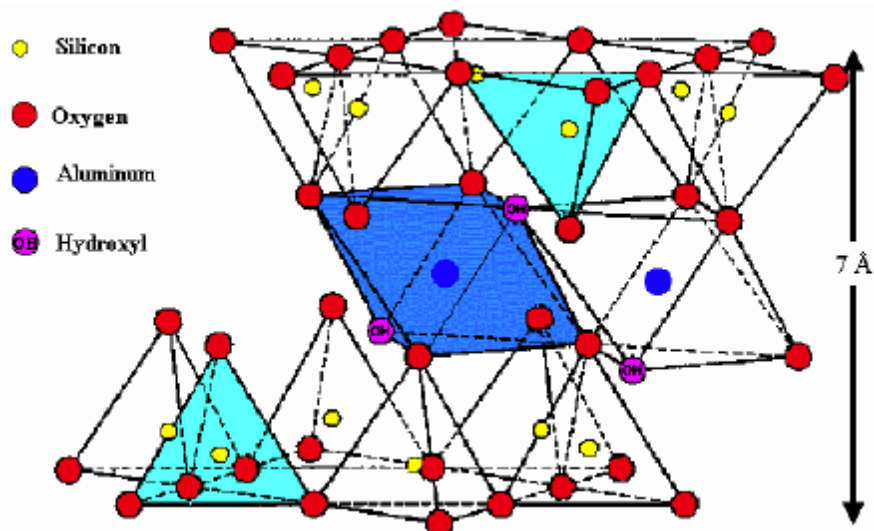
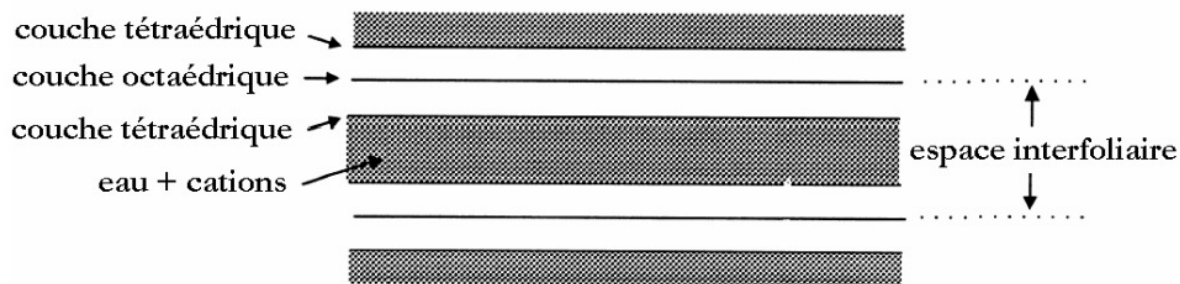


Figure. II.6: Structure d'une montmorillonite



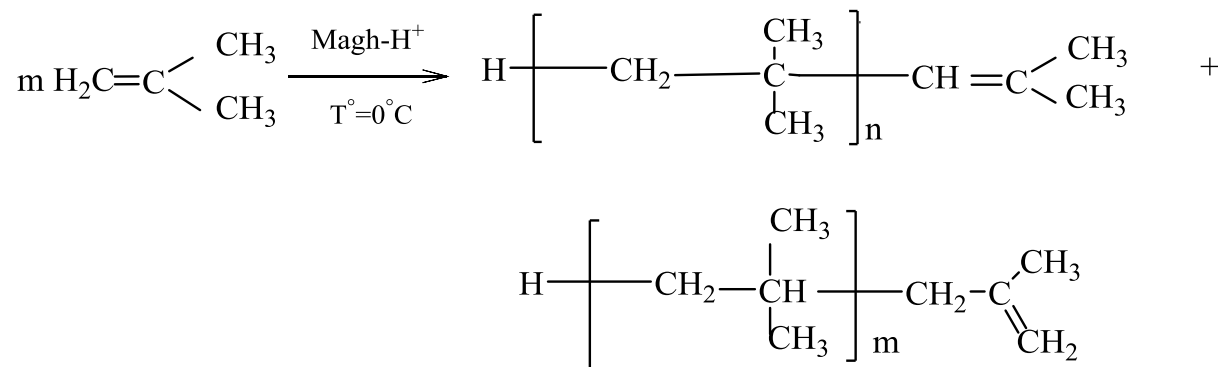
**Figure. II. 7 :** Représentation de l'espace interfoliaires entre deux feuillets de montmorillonite

#### II.4. Applications de la bentonite.

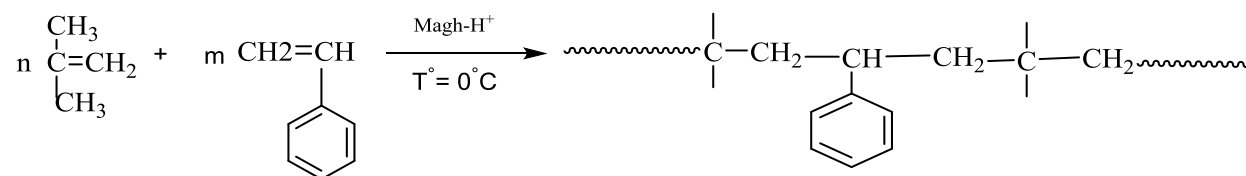
Les applications de la bentonite sont utilisées dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, cosmétique,...etc.). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [17].

### III. Polymérisation des monomères vinylique :

A. HARRANE [18] a effectué la polymérisation de l'isobutylène et la copolymérisation de l'isobutylène avec le styrène avec la Magh-H<sup>+</sup> à 0°C, selon les réactions suivantes :

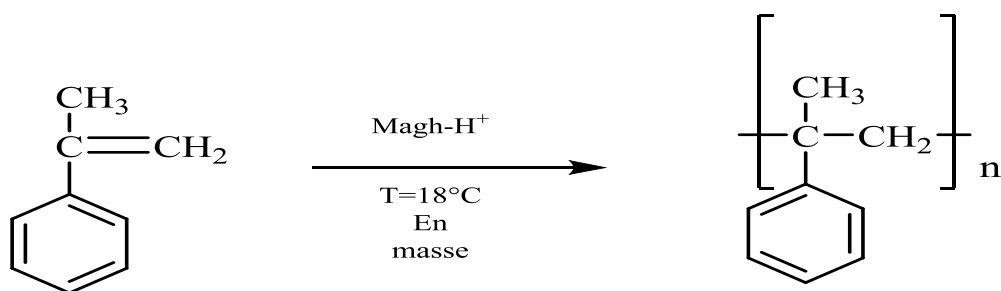


**Schéma réactionnel. II.1 :** Polymérisation cationique de l'isobutylène.

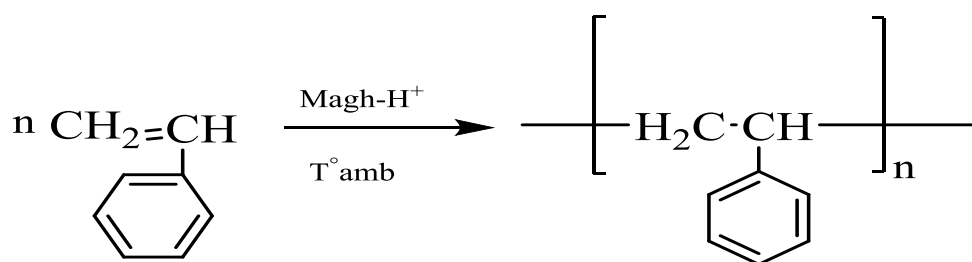


**Schéma réactionnel. II.2 :** Copolymérisation de l'isobutylène avec le styrène.

M<sup>me</sup>. AYAT et al [19,20], a polymérisé l' $\alpha$ -méthyle styrène et le styrène par la Magh-H<sup>+</sup>, en masse à température ambiante, selon la réaction suivante :

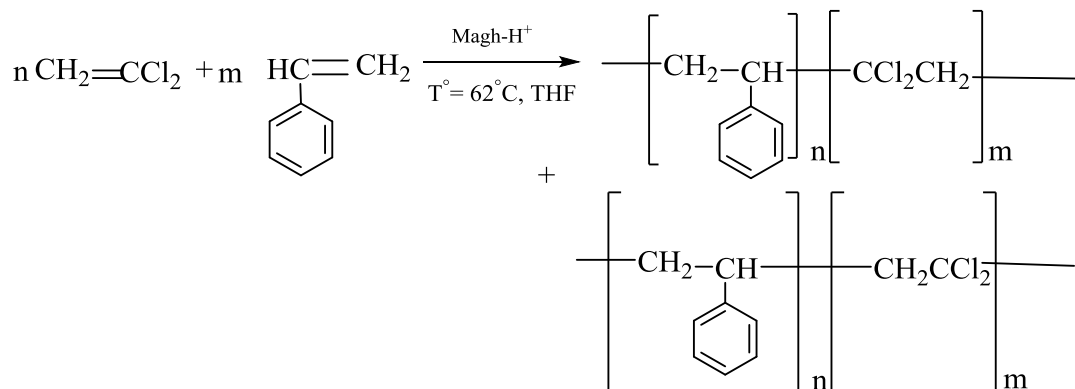


**Schéma réactionnel .II.3 :** La polymérisation de l' $\alpha$ -méthyle styène.



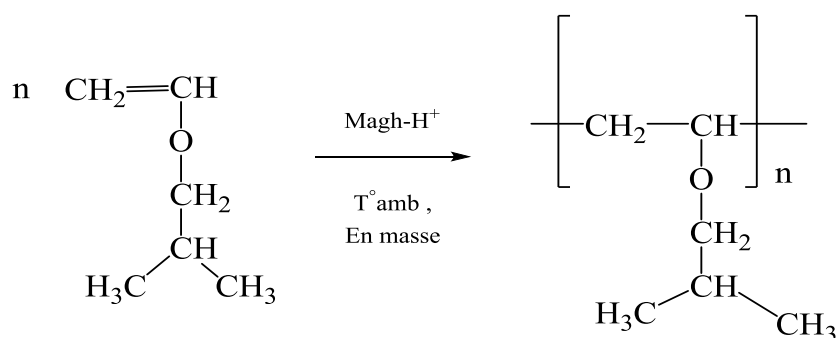
**Schéma réactionnel .II.4 :** Synthèse du polystyrène.

M. CHAIBI [21] a réalisé une copolymérisation du styrène avec le chlorure de vinylidène par la Magh-H<sup>+</sup> selon le schéma réactionnel suivant:



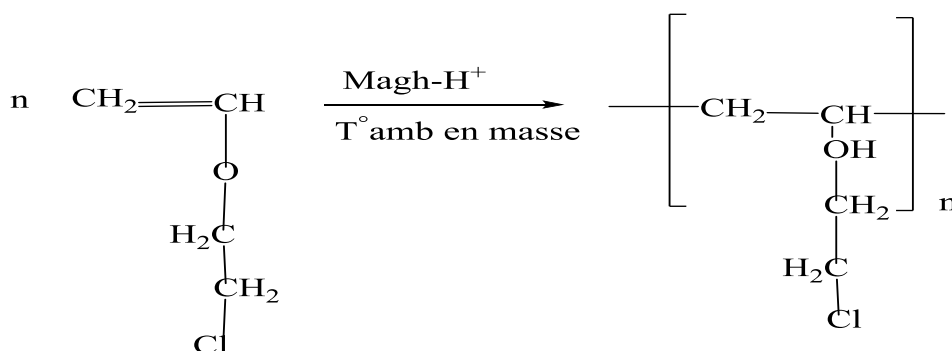
**Schéma réactionnel .II.5 :** Copolymérisation du styrène avec le chlorure de vinylidène.

F. IFTENE [22] a réalisée la polymérisation de l'isobutylvinyl éther par la MaghH<sup>+</sup> selon la réaction suivante :



**Schéma réactionnel .II.6 : Synthèse du poly isobutylvinyl éther.**

M. CHABANI [23] a réalisé une polymérisation du poly2-chloroethyl vinyl éther par la Magh-H<sup>+</sup> selon le schéma réactionnel suivant:



**Schéma réactionnel .II.7 : Synthèse du poly (2-chloroethyl vinyl éther).**

**IV. Synthèse un dimère de styrène catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup>.**

**IV.1. Introduction.**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la dimérisation cationique de styrène catalysé par la. Maghnite-H<sup>+</sup>, argile de type montmorillonitique.

Afin de connaître le type et la structure de la Maghnite, Belbachir et col [24], Haoues et col l'ont étudié en utilisant différentes techniques d'analyses telles que la résonance magnétique nucléaire du solide (RMN <sup>27</sup>Al et <sup>29</sup>Si), la diffraction X (XRD), l'analyse microscopique électronique à transition (le TEM). Ils ont aboutis aux résultats suivants [25] :

- la Maghnite appartient à la famille des argiles montmorillonitique
- la Maghnite est de structure lamellaire, formée de silicates et d'aluminosilicates, prouvée par la RMN <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si,
- la surface spécifique de la Maghnite est de 48.40 m<sup>2</sup>/g.
- la surface spécifique de la Maghnite H<sup>+</sup> est de 196.19 m<sup>2</sup>/g.

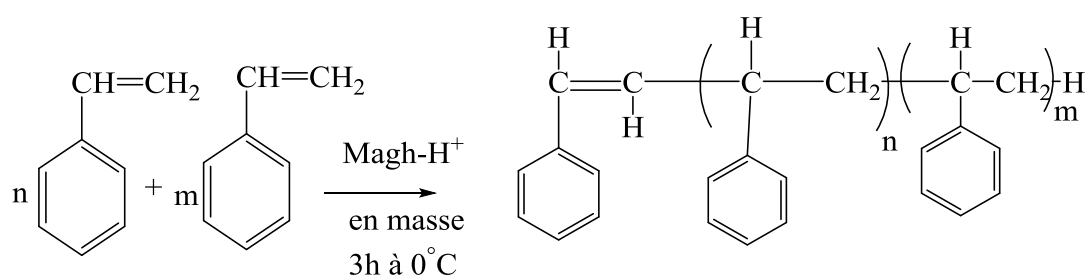
Les résultats de l'analyse élémentaire de la Maghnite et de la Maghnite H<sup>+</sup> sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau. II. 3 :** la différence entre la Maghnite et la Maghnite-H<sup>+</sup>.

| Echantillons                      | Compositions chimiques (%) |                                |                                |      |      |                   |                  |                  |                 |      |     |
|-----------------------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|------------------|-----------------|------|-----|
|                                   | SiO <sub>2</sub>           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | SO <sub>3</sub> | AS   | PAF |
| <b>Maghnite</b>                   | 69.39                      | 14.67                          | 1.16                           | 0.30 | 1.07 | 0.50              | 0.79             | 0.16             | 0.91            | 0.05 | 11  |
| <b>Maghnite<br/>H<sup>+</sup></b> | 71.70                      | 14.03                          | 0.71                           | 0.28 | 0.80 | 0.21              | 0.77             | 0.15             | 0.34            | 0.01 | 11  |

## IV.2. Description des expériences.

Le schéma réactionnel suivant représente la réaction de la dimérisation cationique de styrène catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup> 0.25M (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):



**Schéma réactionnel. II.8 :** Dimérisation de styrène catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup>

## V. Etude cinétique de la dimérisation de St.

Les réactions ont été effectuées en masse, à température de 0°C traité avec le dichlorométhane comme solvant et le méthanol comme non solvant.

On a effectuée une série d'expériences de la dimérisation du styrène, par l'effet des différents paramètres tel que: l'effet du temps, de la quantité de catalyseur et du rapport molaire sur le rendement, en présence d'un nouveau catalyseur la Maghnite-H<sup>+</sup> 0.25M.

### V.1. Influence du rapport molaire $n_{St1}/n_{St2}$ sur le rendement.

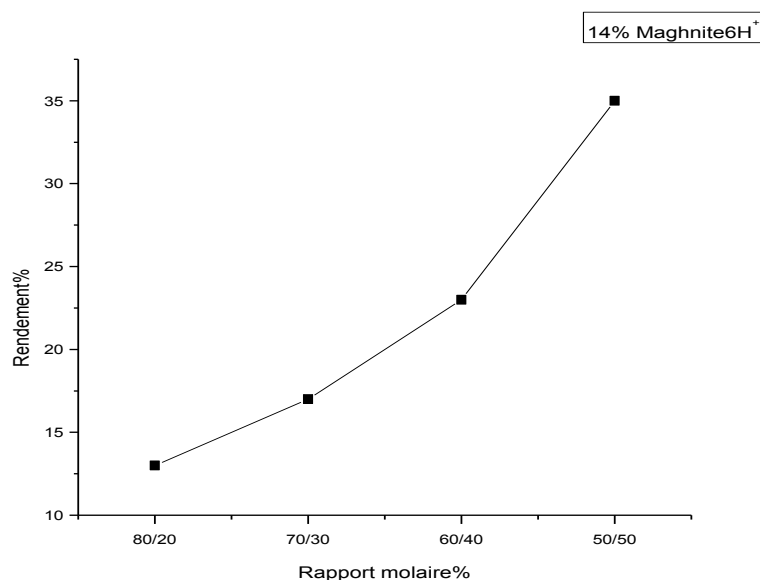
Pendant toute la durée de la dimérisation du St, nous avons varié le rapport molaire  $n_{St1}/n_{St2}$ , le temps étant fixe,  $t=3h$  et la température maintenue constante.

$T=0^\circ C$ . Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau suivant :



**Tableau. II. 4 :** Influence du rapport molaire  $n_{St1} / n_{St2}$  sur le rendement.

| Expérience                                 | E <sub>1</sub> | E <sub>2</sub> | E <sub>3</sub> | E <sub>4</sub> |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Rapport molaire $n_{St1}/n_{St2}$          | 80/20          | 70/30          | 60/40          | 50/50          |
| Rendement(%)<br>(14% Magh-H <sup>+</sup> ) | 13%            | 17%            | 23%            | 35%            |



**Figure. II. 8 :** L'évolution du rendement en fonction de rapport molaire.

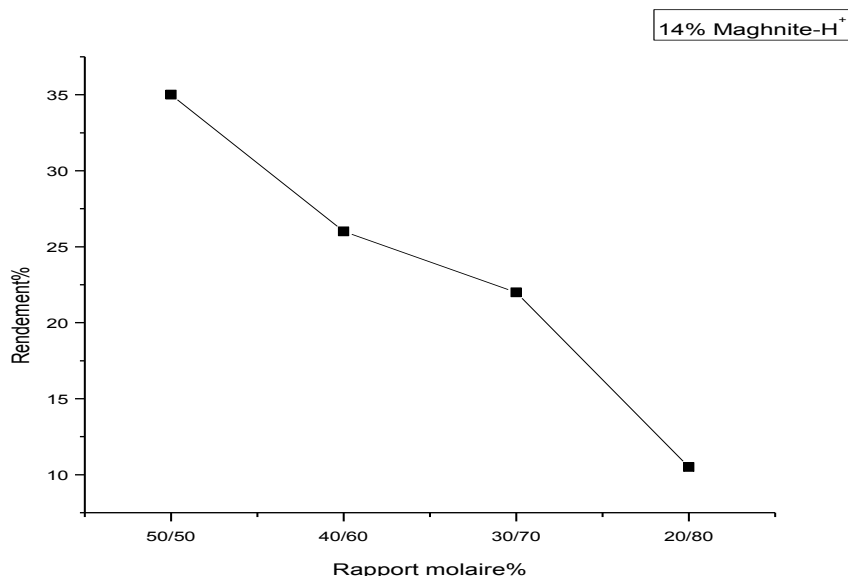
## V.2. Influence du rapport molaire $n_{St2}/n_{St1}$ sur le rendement.

Afin de connaître le bon rendement de différences rapport molaire, on a réalisé une autre série de dimérisation mais par rapport molaire de  $n_{St2}/n_{St1}$ .

Les résultats obtenus est illustré dans le tableau suivant :

**Tableau. II. 5 :** L'évolution du rendement en fonction du rapport molaire  $n_{St2}/n_{St1}$ .

| Expérience                              | E <sub>4</sub> | E <sub>1</sub> | E <sub>2</sub> | E <sub>3</sub> |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Rapport molaire $n_{St2}/n_{St1}$       | 50/50          | 40/60          | 30/70          | 20/80          |
| Rendement<br>(14% Magh-H <sup>+</sup> ) | 35%            | 26%            | 22%            | 10.5%          |



**Figure. II. 9 :** L'évolution du rendement en fonction de rapport molaire  $n_{St2}/n_{St1}$ .

Selon les résultats obtenus, on remarque que le rendement augmente avec l'augmentation du rapport molaire  $St_2$  et diminue avec la diminution du rapport molaire  $St_2$ . Cette diminution est expliquée par le milieu visqueux on ne peut pas contrôler la réaction et celui-ci gêne la mobilité des molécules donc le rendement diminue. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par  $M^{me}$ . AYAT [26].

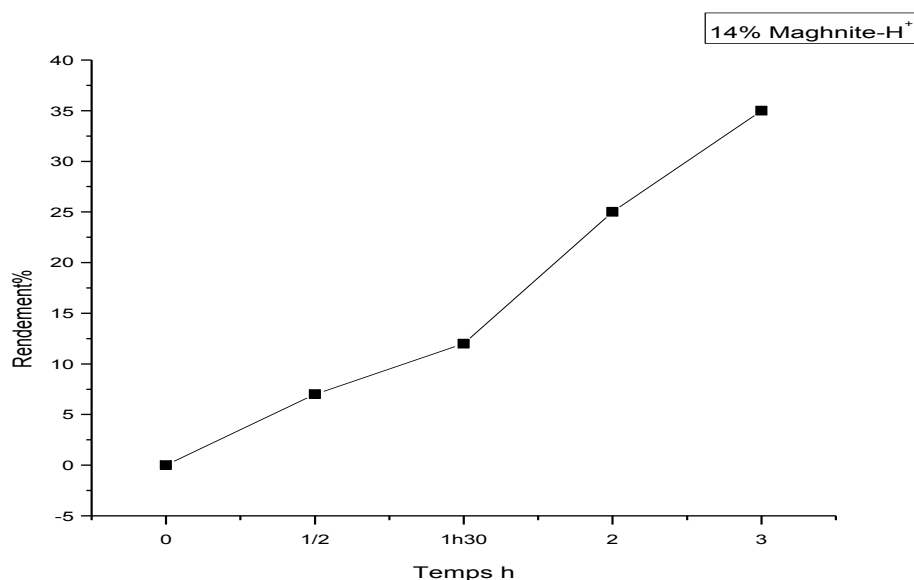
### V.3. Variation du rendement au cours du temps.

L'étude de la variation du rendement en fonction du temps a été réalisée en masse à basse température. Nous avons voulu savoir comment évolue notre système (50/50 styrène+Magh-H<sup>+</sup>), lors de l'expérience E<sub>4</sub> (50/50), au cours du temps. La dimérisation est effectuée dans des ballons de mono colle (50ml), dans lequel on met 2g de styrène et une quantité nécessaire de Maghnite-H<sup>+</sup> (14%). Les ballons sont maintenus sous agitation magnétique à la température (T=0°C). À chaque intervalle de temps, on prélève un ballon et on procède rapidement au traitement, on ajoutant un volume de 10 ml du (dichlorométhane) qui est cinq fois la quantité du monomère, pour ôter la Maghnite par simple filtration, et on précipite le filtrat dans le méthanol à froid (le non solvant).

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant :

**Tableau. II.6 :** L'évolution du rendement en fonction du temps.

|                           |    |      |      |    |    |
|---------------------------|----|------|------|----|----|
| Expérience E <sub>4</sub> | 01 | 02   | 03   | 04 | 05 |
| Temps(h)                  | 0  | 1/2H | 1H30 | 2h | 3h |
| Rendement %               | 0  | 7    | 12   | 25 | 35 |



**Figure. II. 10 :** L'évolution du rendement en fonction du temps.

Nous remarquons d'après les résultats obtenus lors de l'expérience E<sub>4</sub>, que le rendement est proportionnel avec le temps, la réaction est tout d'abord très lente (réaction d'amorçage), au bout de deux premières heures puis elle s'accélère brusquement jusqu'à atteindre un rendement de 35 % au bout de 3 heures.

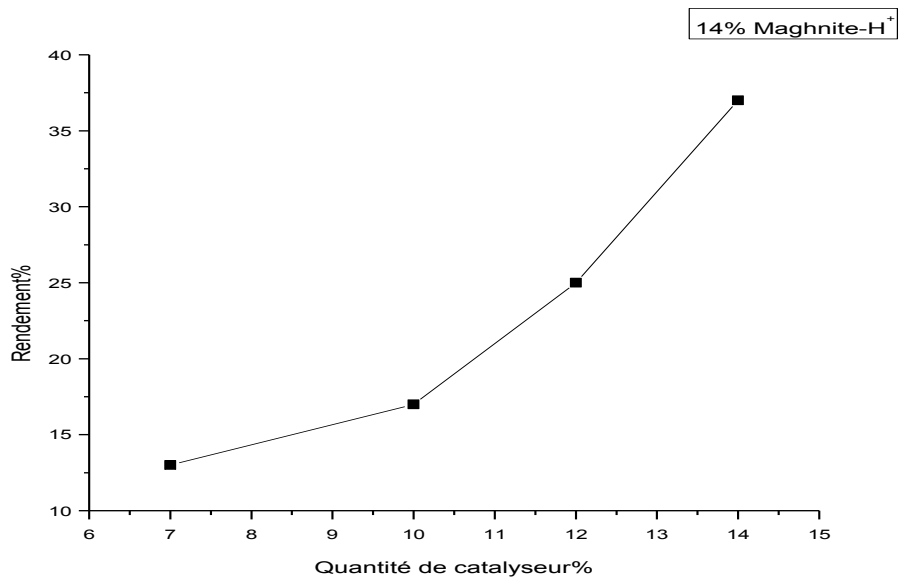
#### **V.4. Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur.**

Afin de connaître l'effet de la quantité de catalyseur sur le rendement, on a réalisé une série d'expériences en masse, en variant la proportion du catalyseur lors de l'expérience E<sub>4</sub> ( $n_{St1} / n_{St2} = (50/50)$ ,  $T=0C^{\circ}$ , et  $t=3h$ ).

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau. II.7 :** Variation du rendement en fonction de la quantité du catalyseur.

|                          |     |     |     |     |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Quantité de catalyseur % | 7   | 10  | 12  | 14  |
| Rendement %              | 13% | 17% | 25% | 35% |



**Figure. II.11 :** Variation du rendement en fonction de la quantité du catalyseur.

Les différents pourcentages de catalyseur ont été choisis après une série d'expériences allant de 7% jusqu'à 14% en poids de la Maghnite-H<sup>+</sup>. On remarque que le rendement augmente avec l'élévation de la quantité de catalyseur jusqu'à atteindre une valeur de 35% pour une quantité de 14% de Maghnite-H<sup>+</sup> au-delà de cette valeur toutes les réactions ont été spontanées.

## Conclusion.

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse du dimérisation (St/St) par catalyse hétérogène. En effet la Maghnite activée par L'acide sulfurique 0.25M, est utilisé pour dimérisation du styrène avec un pourcentage égal à 14% ou de bon rendement est obtenu (35%).

L'étude cinétique de cette dimérisation mène en conclusion suivant :

- La dimérisation est possible en masse.
- Les rendements augmentent avec rapport molaire  $n_{St1}/n_{St2}$ .
- Les rendements des réactions en masse moyennement élevées.
- Le rendement augmente avec la quantité de catalyseur.
- Le rendement augmente en fonction du temps.

## Référence bibliographique :

- [1]. Koulouchi salim « Etude expérimentale des mélanges sable-bentonite leur performance comme barrières de confinement dans CET » Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie (2007).
- [2] Pédro G. Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson (1994)..
- [3]. Michel D. Annuaire des minéraux du Canada (2003).
- [4]. Millot G. Géologie des argiles. Edition Masson, Paris (1964).
- [5]. Fabries J et Weisbord A. Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Edition Lamarre (1991).
- [6]. Caillère S. Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature. Edition Masson(1982).
- [7]. Besson G. Decarreau A., Manceau A., Sanz J and Suquet H. Organisation interne du feuillet. Société française de minéralogie et de cristallographie, Paris(1990).
- [8]. Chambley H. Clay sedimentology. Edition Springer Verlag (1989).
- [9]. Sing K.S and Gregg J. Adsorption, surface area and porosity. Edition Academy Press, New York(1982).
- [10]. Didier G. Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France(1972).
- [11]. Besq A. Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers France (2000).
- [12]. Jouenne C.A. Traité de céramique et matériaux minéraux Tome II. Edition Masson (1964).
- [13]. Akeb Malika, Mémoire Contribution à l'étude de la polymérisation de béta-pinéne catalysés par la Maghnite-H<sup>+</sup>, (2012).
- [14]. Didier G. Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France (1972).
- [15]. Mering J and Pedro G. Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1. Bulletin du groupe français des argiles, 21, 1-30 (1969).
- [16]. Luckham, P. F and Rossi S. "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" Adv.Colloid Interface Sci. 82, 43-92 (1999).
- [17]. Decarreau A. Matériaux argileux. Structures, propriétés et applications. La société française de minéralogie et de cristallographie, Paris (1990).
- [18]. A. Harrane, Mémoire de Magister, Université d'Oran, (2000).
- [19]. Ayat, M., Bensaada, N., Belbachir, M., Harrane, A., Meghabar, R. Orient. J. Chem., 31(4) 2115-2123 (2015).
- [20]. N. Bensaada, M. Ayata, R. Meghabara and M. Belbachir, Current Chemistry Letters, (2015).
- [21]. M. Chaibi ; Mémoire de Magister; Université d'Es-Senia, Oran, (2004).

- [22]. Iftene F., Mémoire de Magister, Université d'Oran, (2006).
- [23]. M. Chabani, Mémoire de Magister, Université d'Es-Senia, Oran, (2007).
- [24]. Belbachir, M.; Harrane, A.; Megharbi, R.: Maghnite, a green catalyst for cationic polymerization of vinylic and cyclic monomers. *Macromol. Symp.* 245–246, 1–4 (2006).
- [25]. Haous, M.; Harrane, A.; Belbachir, M.; Taulelle, F.: Solid State NMR Characterization of formation of Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) / Maghnite Nanocomposites by In-situ Polymerization. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **45**, 3060-3068,(2007).
- [26]. Ayat, M., Rahmouni, A., Belbachir, M. *J. Mol. Struc* 1139, 381-389, (2017).

CHAPITRE III  
LA SYNTHÈSE ET  
CARACTÉRISATION DE DIM  
(ST/ST) CATALYSÉE PAR  
LA MAGHNITE-H<sup>+</sup>



## **I. Dimérisation de Styrène.**

### **I.1. Introduction.**

D'après Les différents travaux effectués au Laboratoire de Chimie des Polymères, montrent que la Maghnite-H<sup>+</sup> possède des capacités catalytiques remarquables vis-à-vis aux réactions de polymérisation cationique [1].

Ce chapitre est consacré aux résultats obtenus dans la dimérisation du styrène en présence de la Magh-H<sup>+</sup>, les produits obtenus sont caractérisés par différentes méthodes d'analyse : RMN-H<sup>1</sup>, RMN-C<sup>13</sup>, IR [2].

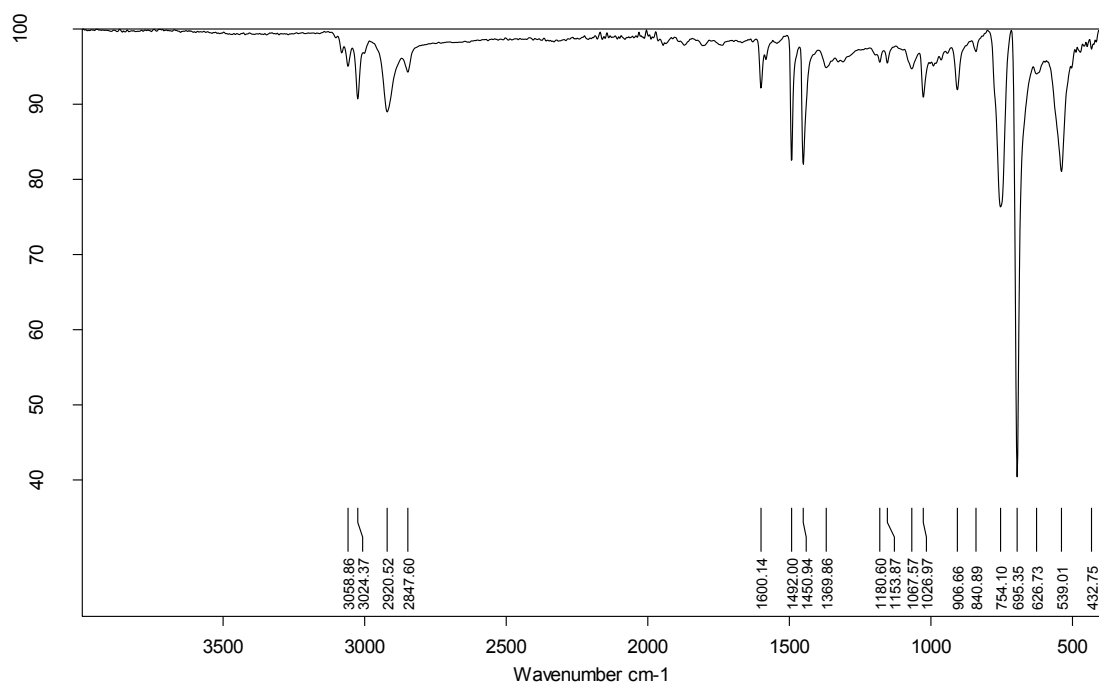
### **I.2. Caractérisation des produits obtenus par la Magh-H<sup>+</sup>.**

Le produit obtenu est dissout dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dichlorométhane comme solvant pour ôter la Maghnite, puis précipité dans le méthanol à froid. Après filtration et séchage, il est caractérisé par les méthodes suivantes [3] : RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C, IR

### **I.3. Identification structurale.**

#### **I.3.1. Caractérisation du dimère (St/St) par IR.**

Nous citons les bandes et leurs fréquences du styrène [Annexe 1], polystyrène [Annexe 2] et le dimère du Styrène dans le tableau et la figures : tableau III.01 (Figure.III.1).



C:\OPUS\_7.2.139.1294\MEAS\1.236

DimilNa2SO4

FT-IR/LCF/Université d'Oran-1

10/05/2018

**Figure.III.1** : Spectre Infrarouge de dim (St/St).

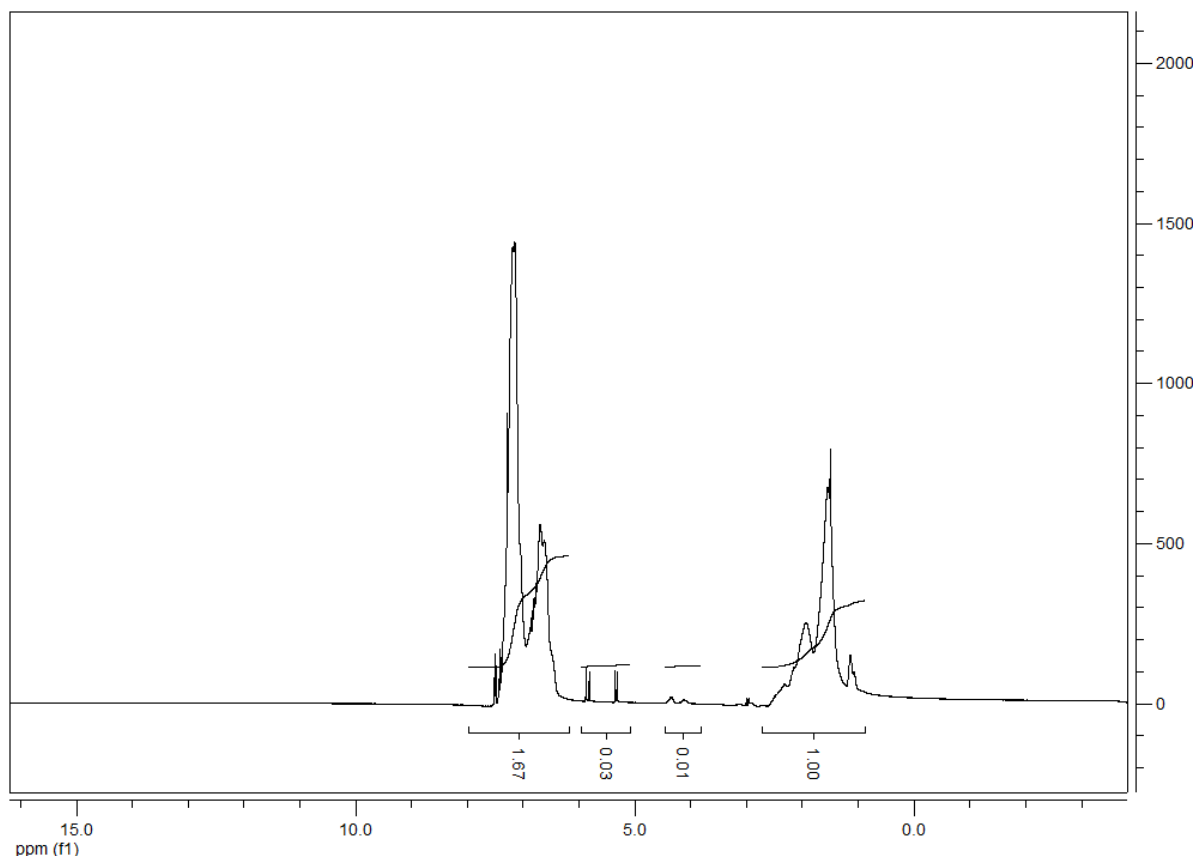
**Tableau.III.1** : Les principales bandes caractéristiques de dim (St/St) (IR).

| Fréquence expérimentale en $\text{cm}^{-1}$ | Groupements                    |
|---|--------------------------------|
| 539.01                                      | C-H aromatique en ortho.       |
| 695.35                                      | C-H aromatique en Méta.        |
| 754.10                                      | C-H aromatique en en para.     |
| 1067.57                                     | C-C aliphatique.               |
| 1369.86-1492                                | C-C aromatique.                |
| 1600.14                                     | C=C aromatique.                |
| 2920.52-2847.60                             | -CH <sub>2</sub> - aliphatique |

### I.3.2. Caractérisation par RMN-H<sup>1</sup> du dimère (St/St).

On a choisi l'échantillon (4) (E<sub>4</sub>) pour la caractérisation par la RMN-H<sup>1</sup> (300MHZ). Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré (**Figure III-2**).

Nous avons trois spectres de RMN-H<sup>1</sup>, le styrène [**Annexe 1**], polystyrène [**Annexe 2**], et dimère (St/St)



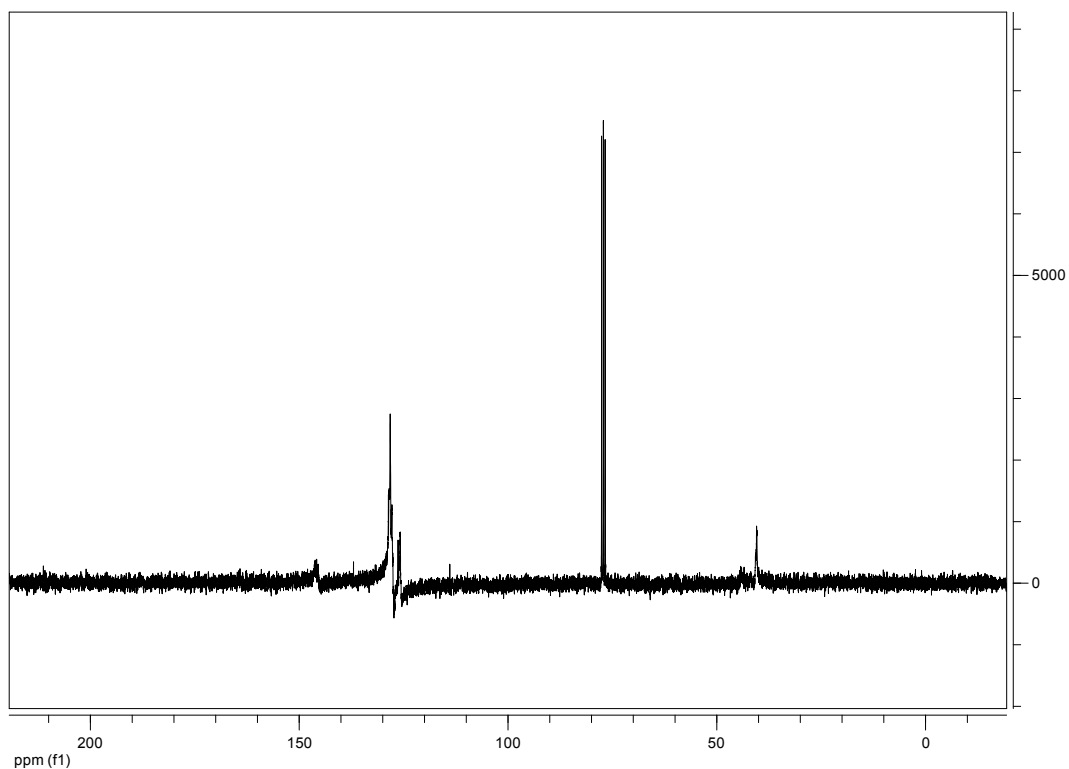
**Figure.III.2:** Spectre RMN-H<sup>1</sup> de dim (St/St).

**Tableau.III.2:** Spectre RMN-H<sup>1</sup> de dim (St/St).

|             |                    |           |
|-------------|--------------------|-----------|
| Polystyrène | -CH-               | 1.80      |
|             | -CH <sub>2</sub> - | 1.4-1.5   |
|             | Cycle aromatique   | 7.13-7.35 |

### I.3.3. Caractérisation par RMN <sup>13</sup>C de dimère (St/St).

Les différents déplacements donnés par RMN <sup>13</sup>C (300 MHZ)), sont réunis dans le Tableau.III. 03. (**Figure III-3**) représente Le spectre RMN <sup>13</sup>C du Dim (St/St).



**Figure III-3 :** Représente Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du dim (St/St).

|             |         |                             |
|-------------|---------|-----------------------------|
| Polystyrène | 30-50   | -CH -<br>-CH <sub>2</sub> - |
|             | 120-150 | Cycle aromatique            |

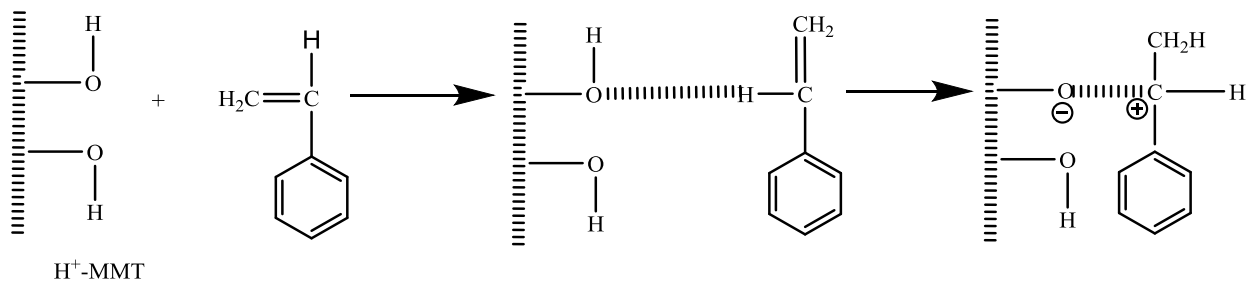
**Tableau.III.3 :** Représente Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du dim (St/St).

## II. Mécanisme probable de dimère par la Magh-H<sup>+</sup>.

### II.1. Initiation.

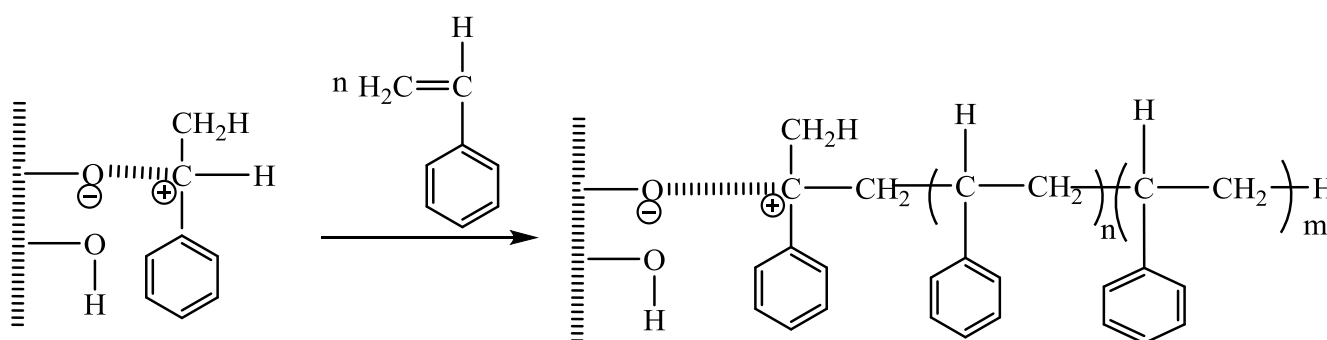
. La structure du Dimère obtenu, ainsi que la nature de la Maghnite H<sup>+</sup> qui est en fait une montmorillonite échangée cationiquement par des protons H<sup>+</sup>, nous a permis de proposer le mécanisme de la dimérisation du styrène.

Cependant les feuillets d'argiles ainsi que les protons intercalés entre ces derniers forment le système amorceur. L'étape d'initiation se fait alors par protonation du monomère.



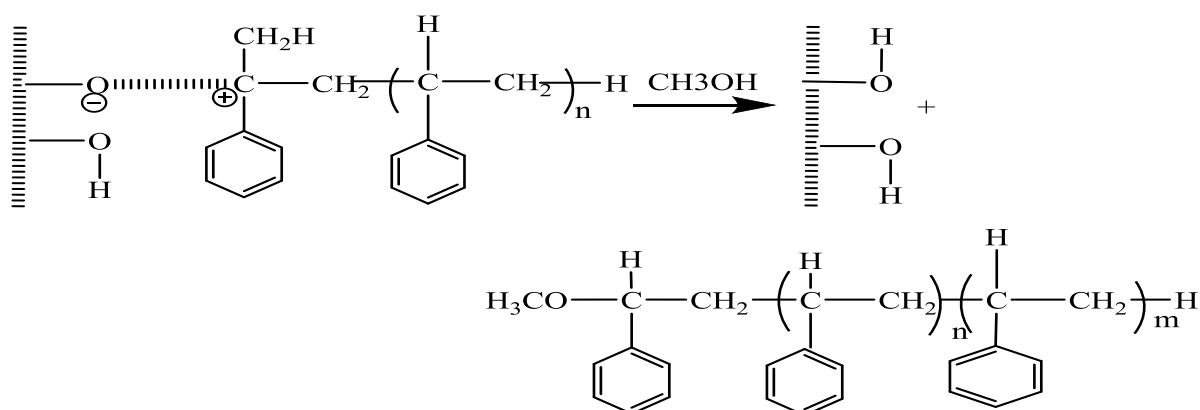
## II.2. Propagation.

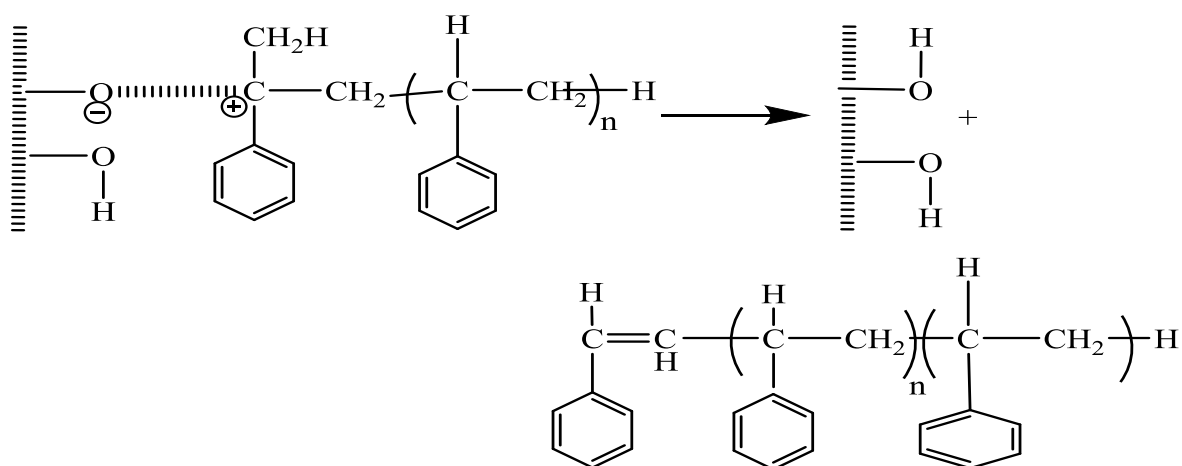
On admet que la propagation se fait par l'insertion successive des molécules de styrène entre le centre actif et son contre- ion (feuillelet).



## II.3. Transfert de chaîne et Terminaison.

Nous supposons qu'il y avait formation d'une double liaison à la fin de la chaîne de styrène par transfert spontané ou par ajout de méthanol comme agent de trempe aux chaînes de croissance dimère styrène. Et régénération du catalyseur  $\text{H}^+$ .





**Schéma réactionnel III.1 :** Mécanisme de dimérisation cationique de styrène catalysée par Magnite-H<sup>+</sup>.

### III. Conclusion.

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse du dimère (styrène-styrène) par catalyse hétérogène est étudiée.

En effet un acide solide, la Maghnite-H<sup>+</sup> est utilisé pour la dimérisation du (styrène-styrène) avec un rapport molaire (styrène-styrène) égal à (50/50), où de bon rendement sont obtenus (35%).

Des bons rendements, sont obtenu à cause de la grande de réactivité é de styrène

L'obtention du dimère (styrène-styrène) est confirmée par différentes méthodes d'analyses tel que : IR, RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C,

Selon les résultats obtenus par des analyses RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C, montre la diminution des pics entre 5-7ppm qui caractéristique des protons de la double liaison C=C à cause de la réaction de transfert de chaine de styrène qui confirme que la réaction de dimérisation à bien eu lieux.

Le spectre RMN<sup>1</sup>H permis de proposer un mécanisme qui confirme la structure du polymère (dimère).

### **Références bibliographiques.**

- [1]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, *Int. J. Mol. Sci.* 3, 790-800 [2002].
- [2]. R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir, 44, 4097-4100 [2003].
- [3]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachmaoui, *Int. J. Mol. Sci.* 4, 572-585 [2003].



# CONCLUSION GÉNÉRALE

## Conclusion général.

Suite aux travaux déjà réalisés au sein du laboratoire de chimie des polymères à l'université d'Oran, nous avons utilisé la Maghnite-H<sup>+</sup>, comme catalyseur dans la réaction de dimérisation.

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse d'un DIM (St/St) par voie cationique à base de styrène, en utilisant un catalyseur solide local activé par l'acide sulfurique (0.25M), qui répond aux exigences de la protection de l'environnement.

Plusieurs réactions ont été effectuées en variant le temps, la quantité de catalyseur et le rapport molaire dans le but de détermination des meilleures conditions opératoires pour la synthèse du DIM (Styrène).

Les résultats nous ont permis d'observer que :

- La polymérisation se fait cationiquement.
- La grande réactivité du Styrène facilite la dimérisation.
- Le rendement pour dimérisation peut atteindre 35% à des temps court.
- L'augmentation de la quantité de catalyseur engendre un accroissement des rendements.
- L'effet de temps sur la dimérisation du Styrène nous a montré que pour la Maghnite-H<sup>+</sup> le rendement maximale est atteint au bout de 3h.

Les méthodes d'analyses RMN-C<sup>13</sup>, RMN-H<sup>1</sup>, IR ont confirmé que la dimérisation cationique du styrène a été bien réalisé.

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

- Bonne activité catalytique.
- Bonne stabilité chimique.
- Bonne résistance mécanique.
- Bonne stabilité thermique.
- Possibilité de récupération.
- Possibilité de régénération.
- Moins coûteuse.

**PARTIE**  
**EXPÉRIMENTALE**

## Partie expérimentale.

L'objectif de cette partie expérimentale de synthèse et de purification des produits que nous avons utilisés.

### I. Préparation du catalyseur la Maghnite H<sup>+</sup>.

L'activation de la Maghnite a été effectuée selon un procédé décrit par Belbachir et col.

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 conservée dans des flacons bien scellés, contre humidité.

### II. Purification des monomères et solvants.

#### II.1. purification de monomère.

Le styrène, un hydrocarbure liquide qui est important principalement pour sa tendance marquée à subir une polymérisation. Il est incolore visqueux, il présente les caractéristiques physico-chimiques suivantes :

*Tableau 01* : les propriétés physico-chimiques du Styrène.

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

Le styrène commercial est pur à 99%, il est séché par le MgSO<sub>4</sub> avant chaque utilisation.

#### II.2.Purification des solvants.

**Le Méthanol :** Dans un ballon de deux litres et portant un réfrigérant à reflux sur lequel on adapte un tube à CaCl<sub>2</sub>. On met 5 g de Magnésium puis on ajoute 0,5 g d'iode et 75 ml de Méthanol. On chauffe alors, jusqu'à ce que la couleur d'iode disparaisse. On additionne alors du méthanol réactionnel au reflux et ensuite on distille directement, l'alcool est récupéré et conservé dans un récipient sec.

**Le Dichlorométhane :** Ce solvant est chauffé sous reflux, en présence d'oléum sulfurique pendant 8 Heures afin d'éliminer les composés insaturés, Après refroidissement, décantation et Séparation, le dichlorométhane est neutralisé par une solution d'hydrogène-carbonate de sodium  $\text{HCO}_3\text{Na}$ , puis lavé à l'eau distillée jusqu'au pH neutre, Il est ensuite mis Successivement sur  $\text{CaCl}_2$ , puis sur  $\text{CaH}_2$  sur lequel il est distillé

### III. Dimérisation du styrène.

Pour toutes les réactions, on a utilisé la Maghnite- $\text{H}^+$  séché dans l'étuve pendant 10 Min.

#### III.1. Synthèse d'un DIM (St/St) par la Magh- $\text{H}^+$ (en masse).

On a effectué une série de dimérisation en masse en changeant la quantité de la Maghnite- $\text{H}^+$ , variant de 7% à 14% en poids. Les réactions ont été réalisées dans des ballons monocle à fond rond de 50 ml, placé dans un bain de glace (thermostat  $0^\circ\text{C}$ ), sous agitation en mettant en premier 2g (0.02 mol) de St, ensuite on ajoute la Magh- $\text{H}^+$ , lorsque le mélange devient visqueux on ajoute  $m_2$  de styrène (toujours sous agitation). Le tableau suivant résume les conditions expérimentales :

**Tableau 02 :** les conditions expérimentales de synthèse du DIM (St/St).

| Expérience     | $M_1(\text{St})$ (g) | Magh- $\text{H}^+$ (%) | $M_2$ (St) (g) | Température ( $^\circ\text{C}$ ) | Temps (h) |
|----------------|----------------------|------------------------|----------------|----------------------------------|-----------|
| E <sub>1</sub> | 2                    | 7 ; 10 ; 12 ;<br>14    | 2              | 0                                | 3         |
| E <sub>2</sub> | 2                    | 7 ; 10 ; 12 ;<br>14    | 1.35           | 0                                | 3         |
| E <sub>3</sub> | 2                    | 7 ; 10 ; 12 ;<br>14    | 0.9            | 0                                | 3         |
| E <sub>4</sub> | 2                    | 7 ; 10 ; 12 ;<br>14    | 0.52           | 0                                | 3         |

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

Afin de séparer la Maghnite du dimère, on ajoute 10 ml de solvant ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), après filtration, on le précipite dans le méthanol à froid (non solvant). la Maghnite se régénère par simple filtration.

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

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

$$R = (m_{\text{DIM}}/m_{\text{mon}}) \cdot 100$$

$m_{\text{DIM}}$  : poids final du Dimère.

$m_{\text{mon}}$  : poids initial du monomère.

#### **IV. Techniques d'analyse et de caractérisation.**

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

##### ***IV.1. Analyse Infra Rouge (IR).***

Le spectre IR est enregistré sur spectrophotomètre au niveau du le 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  $\text{cm}^{-1}$ .

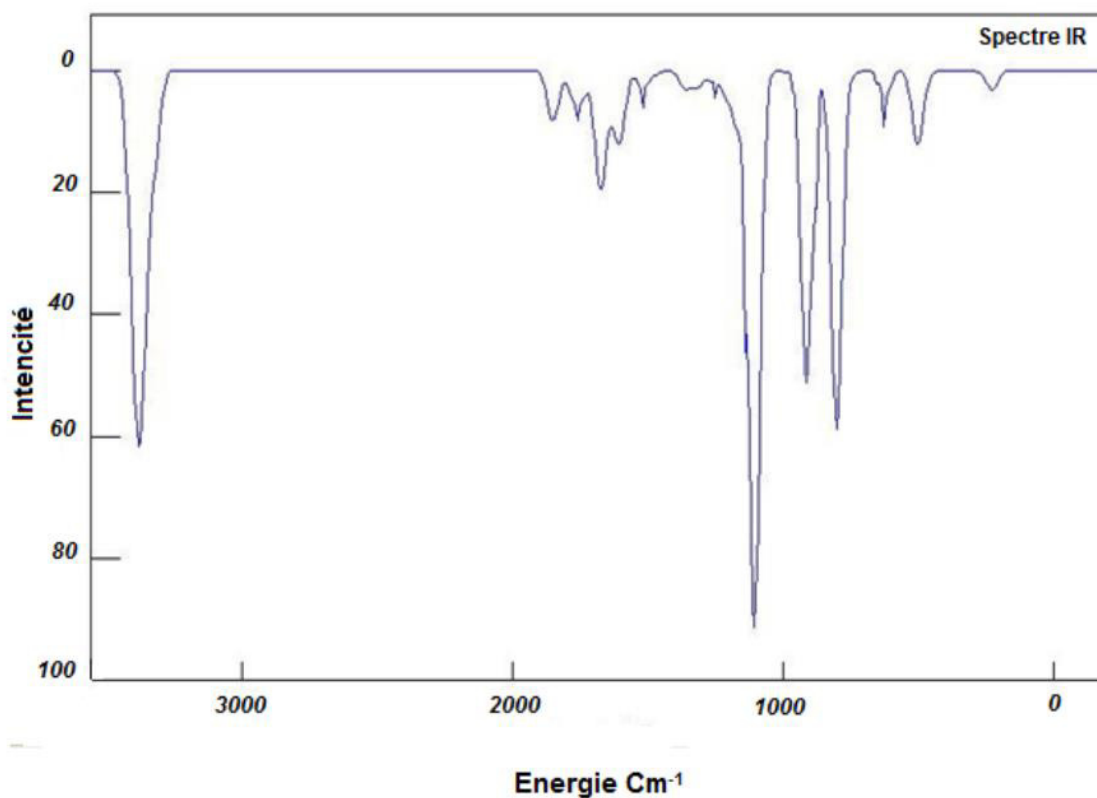
##### ***IV-2. Analyse RMN ( $^1\text{H}$ , et $^{13}\text{C}$ ).***

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

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

# ANNEXES

## Annexe 1



**Figure.III.1** : Spectre Infrarouge du styrène

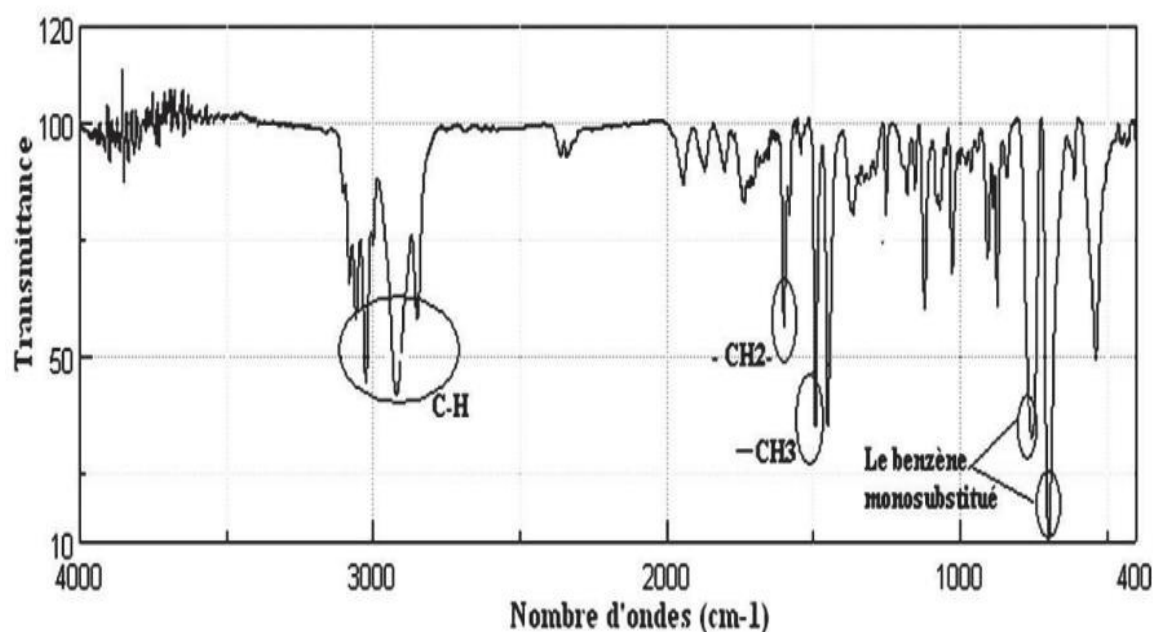
**Tableau.III.1** : Les principales bandes caractéristiques de styrène (IR)

| Attribution de la bande   | Fréquence $\gamma$ en Cm <sup>-1</sup> |
|---------------------------|--|
| $\nu_{C-H}$ ( arom )      | 3074                                   |
| $\nu_{C-H}$ (alcène )     | 700 et 800                             |
| $\nu_{C=C}$ (élongation)  | 1645                                   |
| $\gamma_{CH=CH}$ (vinyle) | 907et990                               |

[1]. SDBS compound information ( [www.aist.go.jp](http://www.aist.go.jp)).



## Annexe 2



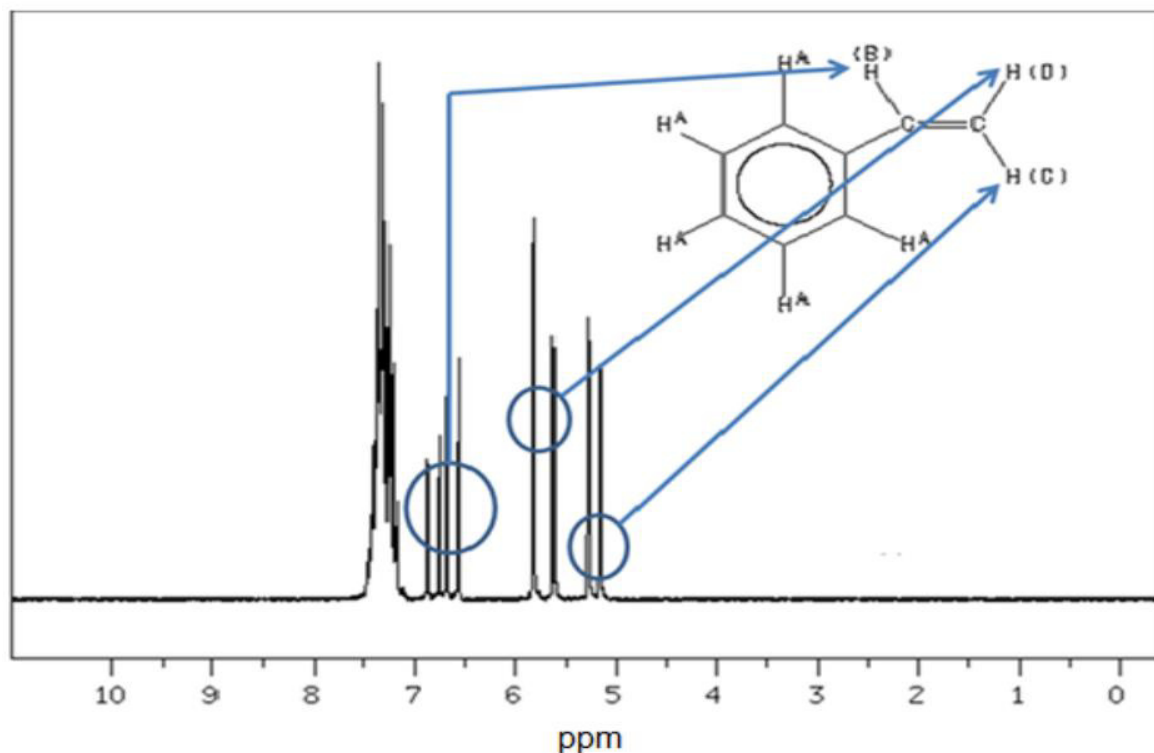
**Figure.III.2** : spectre infra rouge de polystyrène (IR).

**Tableau.III.2** : Les principales bandes caractéristiques de polystyrène (IR) [5]

| Groupements             | Fréquence expérimentale en $\text{cm}^{-1}$ |
|-------------------------|---|
| C-H aromatique en Méta  | 657,30 (faible)                             |
| C-H aromatique en ortho | 697,92(fort)                                |
| C-H en para             | 758,88(large)                               |
| C-C aliphatique         | 1029,23(moyen)                              |
| C-C aromatique          | 1084,59                                     |
| C=C aromatique          | 1490,82-1598,63                             |

[2]. Baghdadli, M. C., Meghabar, R., Belbachir, M. Asian Journal of Chemistry; 28 (6) 1197-1204 (2016).

### Annexe 3



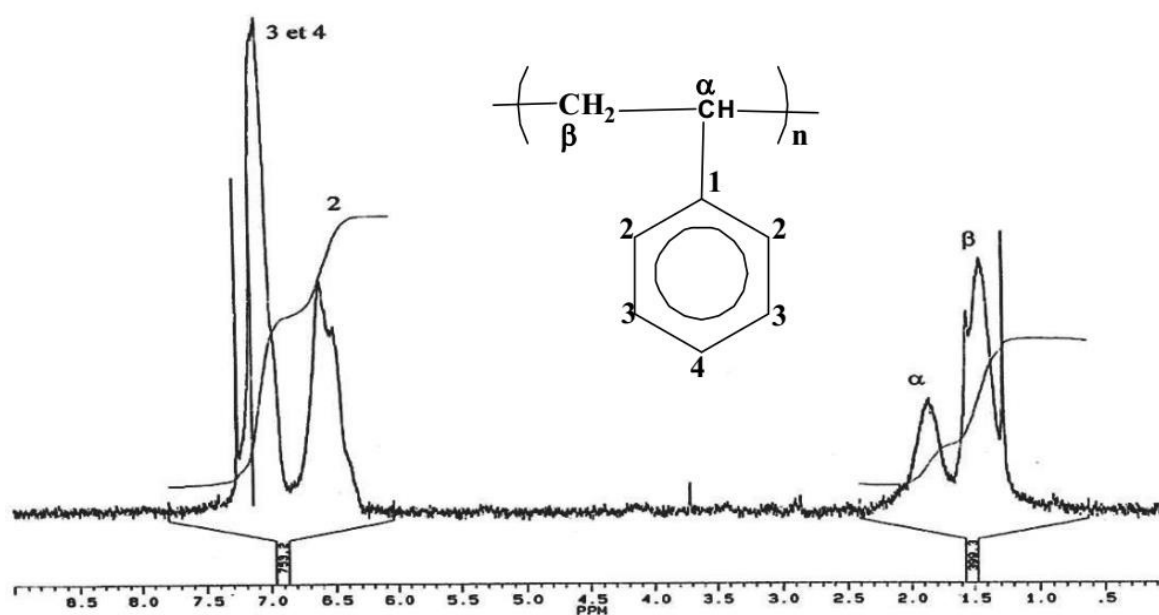
**Figure.III.4:** Spectre RMN-<sup>1</sup>H de styrène

**Tableau.III.3:** Les principales bandes caractéristiques de styrène (RMN-<sup>1</sup>H)

| Attributions | Quantité   | Déplacement ( $\delta$ en ppm) |
|--------------|------------|--------------------------------|
| $\delta$ H c | Doublet    | 5.3                            |
| $\delta$ H d | Doublet    | 5.8                            |
| $\delta$ H b | Quadruplet | 6.6                            |
| $\delta$ 5 H | Multiple   | 7.5                            |

[1]. SDBS compound information ( [www.aist.go.jp](http://www.aist.go.jp)).

## Annexe 4



**Figure.III.5 :** Spectre RMN- $\text{H}^1$  de polystyrène (RMN- $^1\text{H}$ ) .

**Tableau.III.5 :** Les principales bandes caractéristiques de polystyrène (RMN- $^1\text{H}$ )

| $\delta$ (PPM) | Attribution               |
|----------------|---------------------------|
| 6.9-7.25       | $1\text{H}_4+2\text{H}_3$ |
| 6.3-6.8        | $2\text{H}_2$             |
| 1.86           | $\text{H}_\alpha$         |
| 1.3-1.65       | $2\text{H}_\beta$         |

[2]. Baghdadli, M. C., Meghabar, R., Belbachir, M. Asian Journal of Chemistry; 28 (6) 1197-1204 (2016).

## ملخص

البلمرة الكاتيونية في المونومرات الإيثيلينية البديلة ، التي لها قابلية ذوبان جيدة في العديد من المذيبات العضوية ؛ مثل ستيرين ، يمكن أن تعطي بوليمرات حرارية البلاستيك تسمى: بولي ستايرين (PS)؛ والتي تستخدم بشكل رئيسي في تصنيع العبوات والملدنات والراتنجات والحاويات والنوافذ والناشترات الخفيفة والمعدات الكهربائية ... الخ.

ديميريزاسين هي طريقة مهمة لإنتاج الأوليفينات الكبيرة ، التي تستخدم تطبيقات واسعة كمادة وسيطة صناعية وكمصدر لأنواع جديدة من البوليمرات ومواد التشحيم والمنظفات والعديد من المواد الكيميائية الأخرى.

## الكلمات المفتاحية

تركيب, بلمرة موجبة, محفز, ماغنيت<sup>H+</sup>, بولي ستيران.

## Résumé

La polymérisation cationique des monomères éthyléniques substitués, qui présente une bonne solubilité dans beaucoup de solvants organiques ; tels que le styrène, peut donner des polymères thermoplastique qu'on appelle : poly styrène (PS) ; qui est employée principalement dans la fabrication des emballages, des plastifiants, des résines, des récipients, des vitres, des diffuseurs de lumière et les équipements électriques...etc.

La dimérisation des alcènes est une méthode importante pour la production des grandes d'oléfines, qui trouvent une application étendue en tant qu'intermédiaires industriels et autant que source de nouveaux types de polymères, de lubrifiants, de détergents et de nombreux autres produits chimiques

## Mots clés

Synthèse; polymérisation cationique; Catalyseurs; la Maghnite- H<sup>+</sup>; polystyrène.

## Abstract

Cationic polymerization of substituted ethylenic monomers, which has good solubility in many organic solvents; such as styrene, can give thermoplastic polymers called: poly styrene (PS); which is used mainly in the manufacture of packaging, plasticizers, resins, containers, windows, light diffusers and electrical equipment ... etc.

The dimerization of alkenes is an important method for the production of large olefins, which find wide application as industrial intermediates and as a source of new types of polymers, lubricants, detergents and many other chemicals.

## Keywords

Synthesis; cationic polymerization; Catalysts; Maghnit-H<sup>+</sup>-MMT; polystyrene.