

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR-



Faculté des sciences  
Département de Chimie

## MEMOIRE

*Présenté par :*

**M<sup>elle</sup>. Fatima Zohra Boucenna**

*En vue de l'obtention du*

**Diplôme de Master en Chimie**

*Spécialité : Chimie organique*

### Thème

Synthèse et Caractérisation d'un Polymère Téléchélique  
la Polyépichlorhydrine Catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup> et sa  
Copolymérisation avec le Poly (oxyde d'éthylène)

Soutenu le 22-07-2019 devant le jury:

Présidente :	M <sup>me</sup> . Mostefai Asma	Professeur	Université de Saida.
Examinatrice :	M <sup>me</sup> . Miloudi Safia	MAA	Université de Saida.
Examinatrice :	M <sup>me</sup> . Ayat Molkheir	MCB	Université de Saida.
Encadreur :	M <sup>me</sup> . Chabani Malika	MCB	Université de Saida.

*Année Universitaire: 2018/2019.*



## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*Aux plus chers que j'ai dans ce monde*

*Papa et Mama.*

*À mes très chers frères*

*Walid et Abou Bakr El-Seddik.*

*À mes très chères sœurs*

*Naïma et Imane.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

## Remerciements

*Je souhaiterais tout d'abord remercier  
M<sup>me</sup> Mostefai Asmaa, pour avoir accepté de  
présider le jury de ce mémoire.*

*Je tiens également à remercier vivement  
les membres du jury M<sup>me</sup>. Miloudi Safia, et  
M<sup>me</sup>. Ayat Molkheir pour avoir voulu juger ce  
travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à mon  
directeur du mémoire, M<sup>me</sup>. Chabani Malika.*

*Je tiens à remercier toute l'équipe du laboratoire  
pour leur soutien et encouragements.*

*Je remercie tous mes collègues et amis, qui  
m'ont apporté aide et conseils pendant tout mon  
travail.*

*Enfin, un grand merci à mes parents et à mes  
proches pour m'avoir toujours soutenu.*

*Merci à tous.*

# *Table des Matières*

---

# Table des Matières

## Chapitre I : Rappels Bibliographiques

Introduction Générale : .....	1
Références Bibliographiques: .....	4
I. Introduction : .....	5
II. Généralités : .....	5
III. Copolymères : .....	6
III.1. Copolymères alternants (alt) : .....	6
III.2. Copolymères statistiques (aléatoires) (stat) : .....	7
III.3. Copolymères greffés (g) : .....	7
III.4. Copolymères à blocs (Séquencés) (b) : .....	8
IV. Polymères Fonctionnels : .....	8
IV.1. Polymères Téléchéliques : .....	8
IV.1.1. Nomenclature des polymères téléchéliques : .....	9
IV.1.2. Classification des polymères téléchéliques : .....	10
IV.1.2.1. Selon leur fonctionnalité : .....	10
IV.1.2.2. Selon leur composition : .....	10
IV.1.2.2.1. Polymères homo-téléchéliques : .....	10
IV.1.2.2.2. Polymères hétéro-téléchéliques : .....	10
IV.1.3. Importance des polymères téléchéliques : .....	10
IV.1.4. Synthèse des polymères téléchéliques : .....	11
V. Polymérisation cationique par ouverture de cycle: .....	11
V.1. Les étapes de la polymérisation cationique par ouverture de cycle: .....	11
V.1.1. Initiation (Amorçage) : .....	11
V.1.2. Propagation: .....	13
V.1.3. Transfert en chaîne: .....	13
V.1.4. Terminaison : .....	14
VI. Polymérisation des époxydes : .....	15
VI.1. Polymérisation cationique des époxydes: .....	15
VI.1.1. Polymérisation d'extrémité de chaîne activée (ECA) : .....	15
VI.1.2. Polymérisation de monomère activé (MA) : .....	16
VI.2. Polymérisation de l'épichlorhydrine : .....	18
VI.2.1. Domaines d'applications du polyépichlorhydrine : .....	18

VI.3. Polymérisation d'oxyde d'éthylène :.....	19
VI.3.1. Domaines d'applications du poly (oxyde d'éthylène): .....	20
VII. Catalyseurs : .....	21
VII.1. Catalyseurs hétérogènes : .....	21
VIII. Les argiles: .....	22
VIII.1. Smectites:.....	22
VIII.1.1. Bentonite (BT) :.....	22
VIII.1.2. Montmorillonite (MMT) : .....	23
VIII.2. Propriétés physico-chimiques des argiles : .....	24
VIII.2.1. Surface spécifique:.....	24
VIII.2.2. Capacité de gonflement et d'adsorption d'eau: .....	24
VIII.2.3. Capacité d'échange cationique (CEC): .....	25
VIII.3. Modification des argiles : .....	25
VIII.3.1. Activation des argiles par les acides: .....	25
VIII.4. La Maghnite : .....	26
VIII.4.1. Activation de la Maghnite par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : .....	26
VIII.4.2. Caractérisation et structure de « Maghnite » et « Maghnite-H <sup>+</sup> » :.....	27
VIII.4.2.1. Diffraction des Rayons X (DRX) : .....	27
VIII.4.2.2. Infra Rouge (IR) :.....	28
VIII.4.2.3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :.....	29
IX. Conclusion : .....	30
Références bibliographiques :.....	31

## **Chapitre II : Polymérisation de L'épichlorhydrine Catalysé par la Maghnite-H<sup>+</sup>**

I. Introduction : .....	38
II. Préparation de la Maghnite-H <sup>+</sup> : .....	38
III. Polymérisation de l'épichlorhydrine :.....	38
IV. Caractérisation des produits obtenue :.....	40
IV.1. Analyse par IR: .....	40
IV.1.1. Caractérisation de la Maghnite-H <sup>+</sup> : .....	40
IV.1.2. Caractérisation de la polyépichlorhydrine: .....	41
IV.2. Analyse par RMN <sup>1</sup> H: .....	43
IV.2.1. Caractérisation de la polyépichlorhydrine : .....	43

---

V. Etude cinétique de la polymérisation : .....	44
V.1. Effet de la quantité de Maghnite-H <sup>+</sup> sur le rendement : .....	44
V.2. Effet de la température sur le rendement : .....	45
V.3. Effet de temps sur le rendement: .....	47
VI. Le mécanisme probable de la polymérisation de l'épichlorhydrine catalysée par la Maghnite-H <sup>+</sup> : .....	49
VII. Conclusion : .....	50
Références bibliographiques : .....	51

### **Chapitre III : Copolymérisation de PECH avec POE<sub>1000</sub>**

I. Introduction : .....	52
II. Synthèse et caractérisation de (PECH-g-POE) : .....	52
II.1. Synthèse de (PECH-g-POE) : .....	52
II.2. Caractérisation du produit obtenu : .....	54
II.2.1. Analyse par IR : .....	54
II.2.2. Analyse par RMN <sup>1</sup> H : .....	55
III. Conclusion : .....	57
Références bibliographiques : .....	58
Conclusion Générale : .....	59



## Liste des Abréviations

BT :	Bentonite.
CEC :	Capacité d'échange cationique.
ECA :	Extrémité de Chaîne Activée.
ECH :	Epichlorhydrine.
OE :	Oxyde d'éthylène.
FT-IR:	Transformée de Fourier en Infrarouge.
IUPAC:	International Union of Pure and Applied Chemistry.
MA :	Monomère Activé.
Mag-H <sup>+</sup> :	Maghnite activé par l'acide.
MMT:	Montmorillonite.
Mw:	Molecular weight (Poids moléculaire).
PECH :	Polyépichlorhydrine.
POE :	Poly (oxyde d'éthylène).
ppm :	partie par million.
RMN :	Résonance Magnétique Nucléaire.
t :	temps
T°:	Température.
Tamb:	Température ambiante.

# Liste des Figures

## Chapitre I : Rappels Bibliographiques

<b>Fig.1</b> : Copolymères alternants (alt).....	07
<b>Fig.2</b> : Copolymères statistiques (stat).....	07
<b>Fig.3</b> : Copolymères greffés (g).....	07
<b>Fig.4</b> : Copolymères à blocs (b).....	08
<b>Fig.5</b> : Nomenclature " $\alpha$ , $\infty$ " des polymères téléchélique.....	09
<b>Fig.6</b> : Nomenclature des polymères téléchélique basée sur le nombre de leurs fonctionnalités.....	09
<b>Fig.7</b> : Initiation par alkylation en une étape dans la polymérisation cationique par ouverture de cycle.....	12
<b>Fig.8</b> : Initiation par alkylation en deux étapes de la polymérisation cationique par ouverture de cycle.....	12
<b>Fig.9</b> : Réaction de la propagation de la polymérisation cationique par ouverture de cycle.....	13
<b>Fig.10</b> : Réaction de transfert en chaîne de la polymérisation cationique par ouverture de cycle.....	14
<b>Fig.11</b> : Réaction de la terminaison de la polymérisation cationique par ouverture de cycle.....	14
<b>Fig.12</b> : Forme général des époxydes.....	15
<b>Fig.13</b> : Polymérisation cationique d'oxyde d'éthylène par le mécanisme d'extrémité de chaîne activé.....	16

<b>Fig.14 :</b> Polymérisation cationique d'oxyde d'éthylène par le mécanisme de monomère activé.....	16
<b>Fig.15:</b> Polymérisation cationique d'époxydes substitués par le mécanisme ECA.....	17
<b>Fig.16:</b> Polymérisation cationique d'époxydes substitués par le mécanisme MA.....	17
<b>Fig.17 :</b> Réaction de la polymérisation de l'épichlorhydrine.....	18
<b>Fig.18:</b> Réaction de la polymérisation d'oxyde d'éthylène.....	19
<b>Fig.19 :</b> Représentation des couches tétraèdre et octaèdre .....	23
<b>Fig.20:</b> Représentation de la structure d'une argile de type TOT .....	24
<b>Fig.21:</b> Forme de la Maghnite activée par acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0.25 M).....	26
<b>Fig.22 :</b> Diffraction des Ray- X de Maghnite brute (a) et Maghnite-H <sup>+</sup> (b) 0.25 M....	27
<b>Fig.23 :</b> Spectres IR de Maghnit-brute et Maghnite-H <sup>+</sup> (0,25 M) .....	28
<b>Fig.24:</b> Spectres <sup>27</sup> Al-RMN de Maghnite brute (a) et Maghnite-H <sup>+</sup> (b) 0.25 M.....	29
<b>Fig.25 :</b> Spectres <sup>29</sup> Si-RMN de Maghnite brute (a) et Maghnite-H <sup>+</sup> (b) 0.25 M.....	29

## **Chapitre II : Polymérisation de L'épichlorhydrine Catalysé par la Maghnite-H<sup>+</sup>**

<b>Fig.1 :</b> Réaction de polymérisation de l'ECH catalysé par Mag-H <sup>+</sup> , en masse.....	38
<b>Fig.2 :</b> Spectre FT-IR de la Maghnite-H <sup>+</sup> .....	40
<b>Fig.3 :</b> Spectre FT-IR de PECH.....	42
<b>Fig.4:</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H de PECH dans le CDCl <sub>3</sub> (300MHz).....	43
<b>Fig.5:</b> Evolution du rendement en fonction de la quantité de catalyseur.....	45
<b>Fig.6:</b> Evolution du rendement en fonction de la température.....	46

**Fig.7:** Evolution du rendement en fonction de temps.....48

### **Chapitre III : Copolymérisation de PECH avec POE<sub>1000</sub>**

**Fig.1:** Réaction de copolymérisation de PECH avec POE<sub>1000</sub>.....53

**Fig.2:** Spectre FT-IR de l'homopolymère (PECH).....54

**Fig.3:** Spectre FT-IR du copolymère (PECH-g-POE).....54

**Fig.4:** Spectre RMN <sup>1</sup>H de l'homopolymère (PECH) dans le CDCl<sub>3</sub> (300MHz).....56

**Fig.5:** Spectre RMN <sup>1</sup>H du copolymère (PECH-g-POE) dans le CDCl<sub>3</sub> (300MHz)...56

## Liste des Tableaux

### Chapitre II : Polymérisation de L'épichlorhydrine Catalysé par la Maghnite-H<sup>+</sup>

<b>Tab.1</b> : Polymérisation de l'épichlorhydrine catalysé par Mag-H <sup>+</sup> (%) en masse à Tamb.....	39
<b>Tab.2</b> : Influence de la quantité de Magh-H <sup>+</sup> sur le rendement à 25 °C, t=7h.....	44
<b>Tab.3</b> : Influence de la température sur le rendement, Mag-H <sup>+</sup> (10%), t=7h.....	46
<b>Tab.4</b> : Influence de temps sur le rendement, Mag-H <sup>+</sup> (10%), T=25°C.....	47

### Chapitre III : Copolymérisation de PECH avec POE<sub>1000</sub>.

<b>Tab.1</b> : Synthèse de PECH-g- POE <sub>1000</sub> en masse et en solution à Tamb, t=24h.....	53
---	----

# *Introduction Générale*

---

## **Introduction Générale :**

La polymérisation est une technologie qui permet de produire des matériaux complexes dotés de propriétés variées et distinctes à partir de matériaux simples. Ces polymères sont combinés par multiples techniques pour donner des matériaux plus complexes et plus distinctifs. La recherche dans ce domaine développe constamment ce qui est le meilleur pour l'environnement.

Ces dernières années, les synthèses de polymères portant des groupes fonctionnels terminaux ont suscité un intérêt significatif [1-4]. Une des utilités importantes des groupes fonctionnels terminaux d'un polymère téléchélique est qu'ils peuvent être utilisés dans des réactions de post-polymérisation telles que la réticulation et l'extension de chaîne [5].

En fonction de la nature des groupes fonctionnels, la post-polymérisation peut être suivie par un mécanisme de polymérisation différent afin de former diverses architectures de chaîne telles que des copolymères séquences, greffés et étoilés [5].

Une synthèse réussie du polymère téléchélique par polymérisation cationique dépend de la nature du monomère, du type de fonctionnalité souhaitée et des conditions de la réaction [6-8].

La polymérisation par ouverture de cycle de monomères hétérocycliques par un mécanisme cationique offre la possibilité de produire un très grand nombre de polymères présentant un large spectre de propriétés physicochimiques. La polymérisation par ouverture de cycle cationique peut être appliquée à la plupart des types d'hétérocycles. Ainsi, il est possible de produire des polyéthers, des polyacétals, des polysulfures, des polyamines, des polyesters, des polyamides, des polysiloxanes, des polyphosphates et des polyphosphazènes. Dans chacun de ces groupes, les propriétés des polymères sont dictées par la nature des hétéroatomes, mais elles peuvent également être influencées par la présence d'un ou de plusieurs substituants sur le cycle ou par l'utilisation de structures bicycliques [9].

La liaison carbone-oxygène dans les éthers est une liaison forte. Il en résulte que la polymérisation par ouverture de cycle d'éthers cycliques n'est généralement initiée que par des espèces cationiques, à l'exception des époxydes. Les époxydes sont polymérisés à la fois par des initiateurs anioniques et cationiques en raison du degré élevé de contrainte dans le cycle à trois chaînons [10].

L'intérêt pour l'étude de la polymérisation des oxydes organiques a augmenté ces dernières années. Ceci est principalement dû au fait que ces oxydes permettent d'obtenir des matériaux polyéthers et polyuréthanes de haute résistance qui maintiennent leur élasticité à basses températures. Le grand nombre de systèmes catalytiques utilisés pour la polymérisation d'oxydes organiques permet de faire varier la structure et le poids moléculaire du polyéther [11-14].

La polymérisation d'oxydes organiques impliquant l'ouverture d'un cycle oxygène à trois chaînons est l'un des procédés de synthèse les plus intéressants et les plus prometteurs des composés de poids moléculaire élevé du type polyéther [15].

L'épichlorhydrine est une des oxydes organiques qui polymérisés pour donner un polyéther fonctionnel majeur avec des groupes chlorométhyle réactifs pouvant être modifiés par substitution nucléophile qui ouvre des domaines d'applications très large et très importants.

L'utilisation des argiles traitées à l'acide comme source de protons dans un certain nombre de réactions est importante sur le plan industriel continu de présenter un intérêt, car elle constitue une source de protons solide largement disponible et peu coûteuse. [16].

Ainsi, notre objectif est d'utiliser une argile naturelle comme catalyseur appelé «Maghnite» [17]. L'intérêt de celle-ci est, d'une part, sa capacité de résoudre des problèmes d'ordre écologiques et économiques et d'autre part, son utilisation dans des conditions douces, moins nocives et qui obéissent à quelques principes de la chimie verte.



Dans le premier chapitre, nous allons étudier la polymérisation cationique par ouverture de cycle. Puis, nous focaliserons notre étude sur l'épichlorhydrine, en détaillant la voie de polymérisation cationique. Nous nous intéresserons aux principales applications de la polyépichlorhydrine. Enfin, nous étudierons la Maghnite-H<sup>+</sup>.

Le second chapitre, est consacré d'une part à la synthèse et la caractérisation d'un polymère téléchéliques catalysé par la Maghnite-H<sup>+</sup>, et d'autre part, sur une étude de l'effet de quelques paramètres cinétique

Dans le troisième chapitre, on s'intéresse à la modification chimique du polyépichlorhydrine en utilisant le poly (oxyde d'éthylène). En vue d'obtention de polymères greffés.

Les méthodes de caractérisation (RMN<sup>1</sup>H) et infrarouge (IR). Ont été utilisées pour déterminer les structures des composés synthétisés

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale.

**Références Bibliographiques:**

- [1]: Roos, S. Müller, A. H. E. Kaufmann, M. Siol, W.; Auschra, C. In Applications of Anionic Polymerization Research; Quirk, R. P., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, p 208, (1998).
- [2]: Telechelic Polymers: Synthesis and Application; Goethals, E. J., Ed.; CRS Press: Boca Raton, FL, (1989).
- [3]: Hirao, A.; Hattori, I.; Sasagawa, T.; Yamaguchi, K.; Nakahama, S. Makromol Chem RC 3-59, (1982).
- [4]: Rempp, P.; Franta, E.; Herz, J. E. Adv Polym Sci 86, 145, (1988).
- [5]: Mahua G. Dhara et al. « Synthesis of Amphiphilic Poly(methyl methacrylate-ethylene oxide) Copolymers from Monohydroxy Telechelic Poly(methyl methacrylate) as Macroinitiator » Wiley InterScience (2007).
- [6]: Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H. Chem Rev, 101, 3747, (2001).
- [7]: Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications; Marcel Dekker: New York, (1996).
- [8]: Quirk, R. P. Comprehensive Polymer Science; Pergamon Press: Elmsford, (1989).
- [9]: w. J. Mijs, "New Methods for Polymer Synthesis" Springer Science + Business Media New York (1992).
- [11]: P. E. Ebert and C. C. Price, J. Polymer Sci. 46: 455, (1960).
- [12]: C. C. Price and M. Osgan, J. Amer. Chem. Soc. 78: 4787, (1956).
- [13]: R. O. Colclough, G. Gee, W. C. Higginson, J. B. Jackson and M. Litt, J. Polymer Sci. 34: 171, (1959).
- [14]: T. E. Lipatova, T. A. Bakalo and S. S. Ishchenko. Vysokomol. soyed. 6, 1238-1242, (1967).
- [15]: L. A. Bakalo et al. "POLYMERIZATION OF SOME ORGANIC OXIDES-I. POLYMERIZATION OF EPICHLOROHYDRIN" Vysokomol. soyed. 4: 9, 1361-1365, (1961).
- [16]: Theng, B. K. G. Clay activated organic reactions. Dev. Sedimentol. 35: 197-238, (1982).
- [17]. M. Belbachir, A. Bensaoula. 20030069446. April 10, (2003).

# *Chapitre I*

## *Rappels Bibliographiques*

---

## **I. Introduction :**

Les polyéthers sont des polymères largement utilisés dans l'industrie. La polymérisation cationique par ouverture de cycle offre la possibilité de synthétiser ces polymères [1]. Parmi les polyéthers, la polyépichlorohydrine qui présente l'intérêt de porter des fonctions latérales réactives qui ouvrent des champs d'applications spécifiques [2]. La fonctionnalité du groupe terminal réactif lui-même est un autre paramètre important qui jouera un rôle primordial dans les utilisations potentielles de la polyépichlorohydrine en tant que polymère téléchélique. La Maghnite été proposé comme catalyseur pour la polymérisation cationique, en tant que matériau naturel, non toxique, efficace et moins polluant [3].

## **II. Généralités :**

Les polymères sont synthétisés au départ de monomères qui sont des molécules réactives de faible masse molaire liés par des liaisons covalentes engendrent des structures macromoléculaires [4]. Au cours de la polymérisation par étapes (polycondensation) ou de la polymérisation en chaîne (polyaddition). Le type de polymérisation est dicté par la structure chimique du monomère [5].

La polymérisation par étape repose sur les réactions habituelles de la chimie organique entre deux groupes fonctionnels, en présence ou non d'un catalyseur [6]. avec ou sans l'élimination de sous produit ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $HCl$ ,  $ROH$ , etc.). La taille des molécules de polymère augmente à un rythme relativement lent dans de telles polymérisations. On passe du monomère au dimère, au trimère, au tétramère, au pentamère, etc.... [7]. La polymérisation en chaîne concerne des monomères présentant dans leur structure chimique au moins une insaturation. Il s'agit, le plus généralement d'une double liaison  $C=C$  ou d'un cycle renfermant une liaison carbone-hétéroatome  $C-X$ . [2]

Les réactions de polymérisation en chaîne se font en présence de petite quantité d'amorceur qui génère des centres actifs très réactifs qui sont soit des radicaux soit des anions soit des cations suivant le type de polymérisation [4].

Conformément à la règle simple selon laquelle le centre actif privilégié est le plus stable. On distingue quatre types de polymérisation en chaîne :

- la polymérisation radicalaire, dans laquelle le centre actif est un radical
- la polymérisation anionique, dans laquelle le centre actif est un carbanion
- la polymérisation cationique, dans laquelle le centre actif est un carbocation
- la polymérisation par complexe de coordination, dans laquelle la géométrie du centre actif est contrôlée [5]. Chaque polymérisation passe par quatre étapes importantes : amorçage (Initiation), propagation, terminaison et transfert.

Les polymères soit d'origine naturelle, artificielle ou synthétique. Les polymères qui ne contiennent qu'un seul type de monomère sont appelés homopolymères, tandis que les polymères contenant un mélange de monomères sont appelés copolymères [8]. Ils existent sous différentes structures : linéaire, ramifié ou réticulé. Ils peuvent être amorphes, cristallins ou semi-cristallin; Ils sont classés en trois grands types : polymères thermoplastiques, polymères thermodurcissables, et polymères élastomères. Ces polymères sont plus importants s'ils sont fonctionnels.

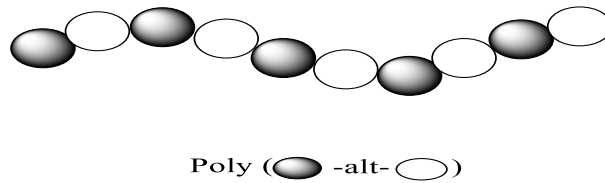
### **III. Copolymères :**

Un copolymère est un polymère formé lorsque deux (ou plus) types différents de monomères sont liés dans la même chaîne de polymères. Puisqu'un copolymère comprend au moins deux types d'unités répétitives, il est possible de classer les copolymères en fonction de la manière dont ces unités sont disposées le long de la chaîne [9].

Ces classifications comprennent [8] :

#### **III.1. Copolymères alternants (alt) :**

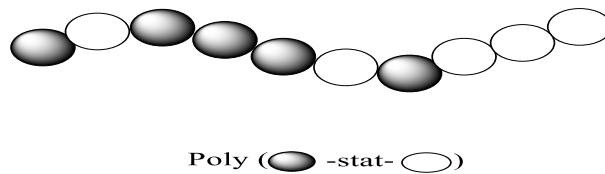
Lorsque des quantités équimolaires de deux monomères sont réparties de manière alternée régulière dans la chaîne, le copolymère alterné est formé.



**Figure 1 :** Copolymères alternants (alt).

### III.2. Copolymères statistiques (aléatoires) (stat) :

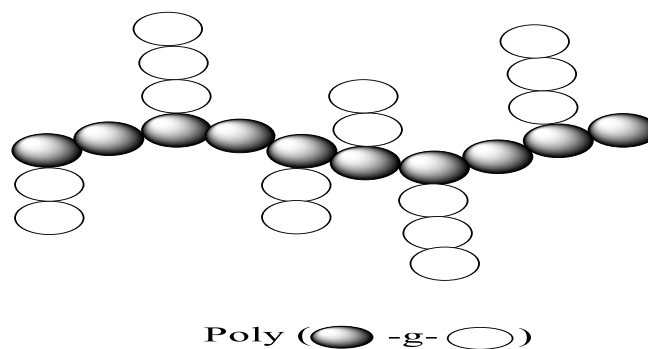
Lorsqu'une propagation irrégulière de monomères a lieu, les deux unités entrent dans la chaîne de manière statistique, ainsi les copolymères statistiques sont formés.



**Figure 2 :** Copolymères statistiques (stat).

### III.3. Copolymères greffés (g) :

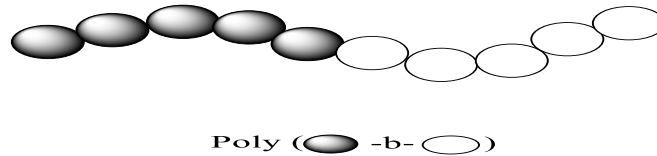
Il s'agit d'un copolymère séquencé non linéaire ou ramifié qui est formé en attachant des chaînes d'un monomère à la chaîne principale d'un autre homopolymère.



**Figure 3 :** Copolymères greffés (g).

### III.4. Copolymères à blocs (Séquencés) (b) :

Les copolymères peuvent également contenir de longues séquences d'un monomère joint à une autre séquence ou bloc de la seconde.



**Figure 4 :** Copolymères à blocs (b).

Nous pouvons fabriquer des copolymères via des méthodes de polymérisation par croissance en chaîne ou croissance par étapes [10].

## IV. Polymères Fonctionnels :

Les polymères fonctionnels sont des composés chimiques qui remplissent une fonction spécifique, se caractérisent par un faible coût, une plus grande facilité de traitement et une excellente finition. On peut ajuster ses propriétés en maintenant l'utilisation de matériaux en petite quantité. Cela ouvre des perspectives environnementales intéressantes. Divers procédés de métathèse produisent une grande variété de polymères ou d'oligomères fonctionnels. Les prépolymères, qui doivent porter les groupes fonctionnels appropriés au niveau de leurs extrémités de chaîne, sont à présent désignés généralement par le terme "produits téléchéliques" [11].

### IV.1. Polymères Téléchéliques :

Le terme "polymère téléchélique" a été proposé en 1960 par Uraneck et al [11]. Sont définis selon l'IUPAC, comme des molécules polymères capables d'entrer dans une polymérisation supplémentaire ou dans d'autres réactions par le biais de leurs groupes terminaux réactifs. Ces polymères ont suscité un grand intérêt scientifique en raison de leurs fonctions d'extrémité de chaîne réactive, ce qui leur a permis d'entrer dans la composition de matériaux polymères plus sophistiqués [12].

### IV.1.1. Nomenclature des polymères téléchéliques :

Dans la nomenclature des polymères téléchéliques, [11] les deux caractéristiques importantes d'un téléchélique doivent être clairement identifiables: la nature et le nombre des groupes d'extrémité ainsi que la nature du squelette du polymère.

#### IV.1.1.1. Nomenclature " $\alpha$ , $\omega$ " :

Cette nomenclature peut être utilisée pour les polymères mono-téléchéliques et également pour les polymères di-téléchéliques. Où le nom du polymère est précédé par le préfixe des groupes terminaux fonctionnels.

#### Exemple:

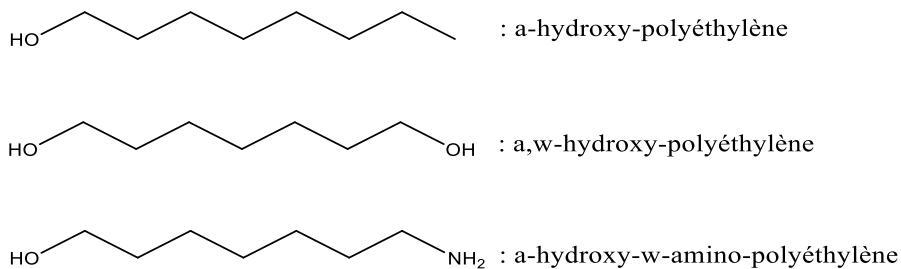


Figure 5 : Nomenclature " $\alpha$ ,  $\omega$ " des polymères téléchélique [11].

Il existe un autre type de nomenclature qui est basé sur le nombre des groupes fonctionnel attachés aux extrémités de chaînes, ce groupement peut être mono –di, trifonctionnel ou polyfonctionnel.

#### Exemple :

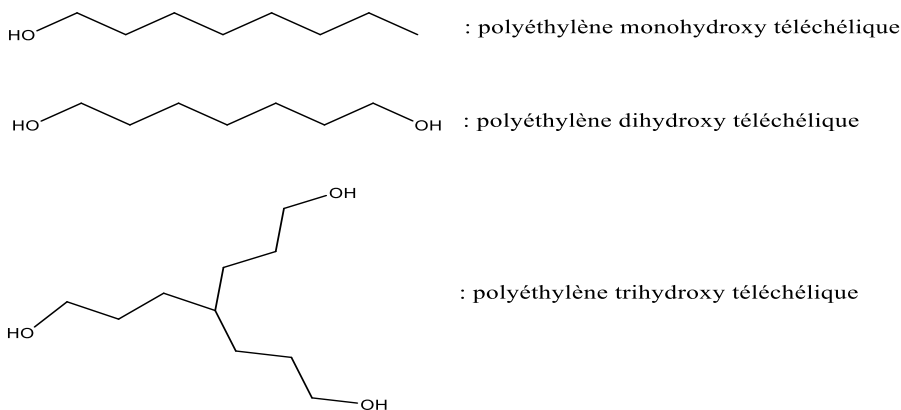


Figure 6 : Nomenclature des polymères téléchélique basée sur le nombre de leurs fonctionnalités.



## IV.1.2. Classification des polymères téléchéliques :

### IV.1.2.1. Selon leur fonctionnalité :

Les téléchéliques peuvent être classés en téléchéliques mono-, di-, tri- et multifonctionnels en fonction du nombre de leurs fonctionnalités de groupe d'extrémité [13-16]. La fonctionnalité des téléchéliques est définie comme [17] :

$$f = \frac{\text{Nombre de groupes fonctionnels}}{\text{Nombre de chaînes de polymères}}$$

### IV.1.2.2. Selon leur composition :

#### IV.1.2.2.1. Polymères homo-téléchéliques :

Les polymères homo-téléchéliques à deux ou parfois plusieurs groupes terminaux identiques ont une grande importance industrielle [18-21].

#### IV.1.2.2.2. Polymères hétéro-téléchéliques :

Les polymères hétéro-téléchéliques portent un groupe fonctionnel différent à chacune de leurs extrémités; ces groupes fonctionnels peuvent éventuellement être antagonistes et réagir les uns avec les autres et provoquer une polymérisation en croissance par étapes [22]. Les polymères hétéro-téléchéliques sont les plus difficiles à préparer [23].

## IV.1.3. Importance des polymères téléchéliques :

Le grand intérêt des polymères téléchéliques réside dans le fait que ces polymères peuvent être utilisés, généralement avec des agents de liaison appropriés, pour effectuer trois opérations importantes [11]:

**a- Extension de chaîne :** passage de chaînes courtes à des chaînes longues à l'aide d'agents de liaison bifonctionnels.

**b- Formation de réseaux :** utilisation des liaisons multifonctionnelles en vue d'obtention de réseaux.

**c- Formation de copolymères séquencés :** la combinaison de téléchéliques à différents squelettes donne des copolymères séquencés.

#### **IV.1.4. Synthèse des polymères téléchéliques :**

Il y'a plusieurs méthodes pour synthétiser les polymères téléchéliques, et une de ces méthodes c'est la polymérisation par ouverture de cycle.

La polymérisation par ouverture de cycle permet de préparer une très grande variété de polymères contenant divers types de groupes fonctionnels dans la chaîne et présentant un large éventail de propriétés physiques. La synthèse de ces téléchéliques a suscité un grand intérêt en raison des nombreuses utilisations potentielles de tels composés [11].

### **V. Polymérisation cationique par ouverture de cycle:**

Les techniques de polymérisation cationique par ouverture de cycle représentent des méthodes importantes pour la polymérisation d'une grande variété de monomères hétérocycliques, on cite entre autre, les éthers cycliques, les amines cycliques et les iminoéthers cycliques [24-28].

#### **V.1. Les étapes de la polymérisation cationique par ouverture de cycle:**

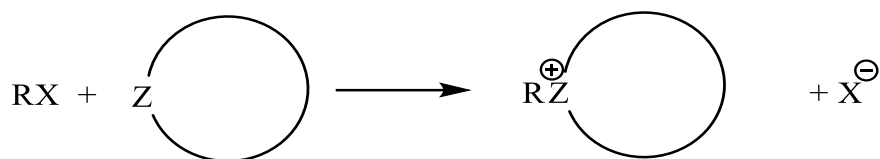
Les étapes de la polymérisation cationique par ouverture de cycle d'une variété de monomères, sont assez générales et peuvent être acceptées comme valables dans la plupart des cas [29].

##### **V.1.1. Initiation (Amorçage) :**

L'initiation est la réaction dans laquelle des espèces actives sont générées par l'interaction de molécules d'initiateur et de monomère.

La formation de l'espèce active dans les polymérisations cationique par ouverture de cycle consiste en une alkylation du monomère avec formation d'un ion onium cyclique (Oxonium, ammonium, sulfonium, phosphonium, etc.).

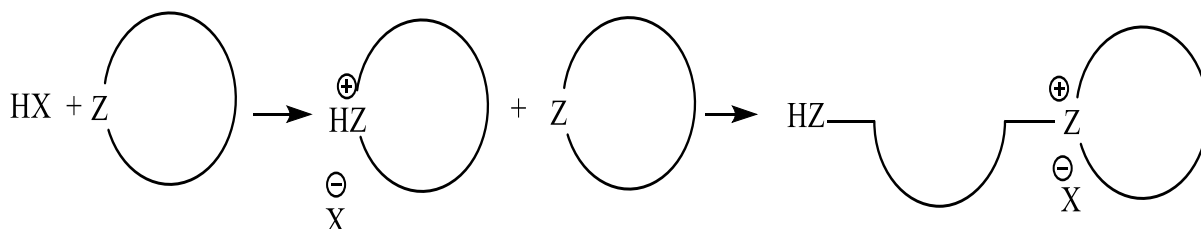
Cette alkylation peut être une réaction en une étape si l'initiateur est un agent d'alkylation suffisamment puissant pour alkyler l'hétéroatome du monomère.



Z = O, S, NR, ...

**Figure 7 :** Initiation par alkylation en une étape dans la polymérisation cationique par ouverture de cycle.

Avec d'autres initiateurs, l'alkylation peut se faire en deux étapes, par exemple avec un acide protonique: la protonation est une première étape qui consiste à l'ouverture du cycle par un monomère.

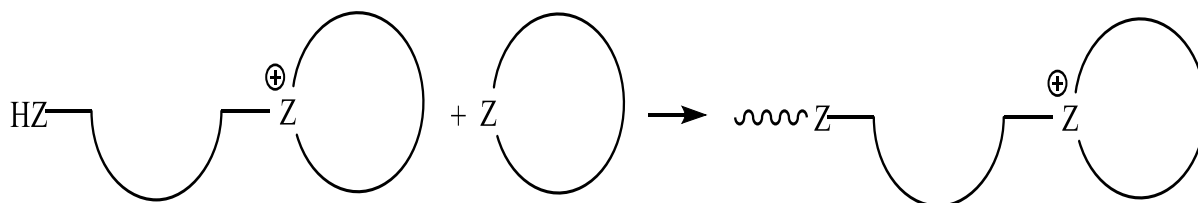


**Figure 8 :** Initiation par alkylation en deux étapes de la polymérisation cationique par ouverture de cycle.

Il convient d'ajouter que l'utilisation des acides de Lewis comme initiateurs. Il est bien établi maintenant que ces composés peuvent être initiés soit par "co-catalyse" avec un donneur de proton tel que l'eau, soit par addition directe à l'hétéroatome du monomère. Dans le premier cas, la réaction d'initiation se fait par protonation. Dans le second cas, qui ne se produit probablement qu'avec des monomères fortement sollicités, tels que les époxydes.

### V.1.2. Propagation:

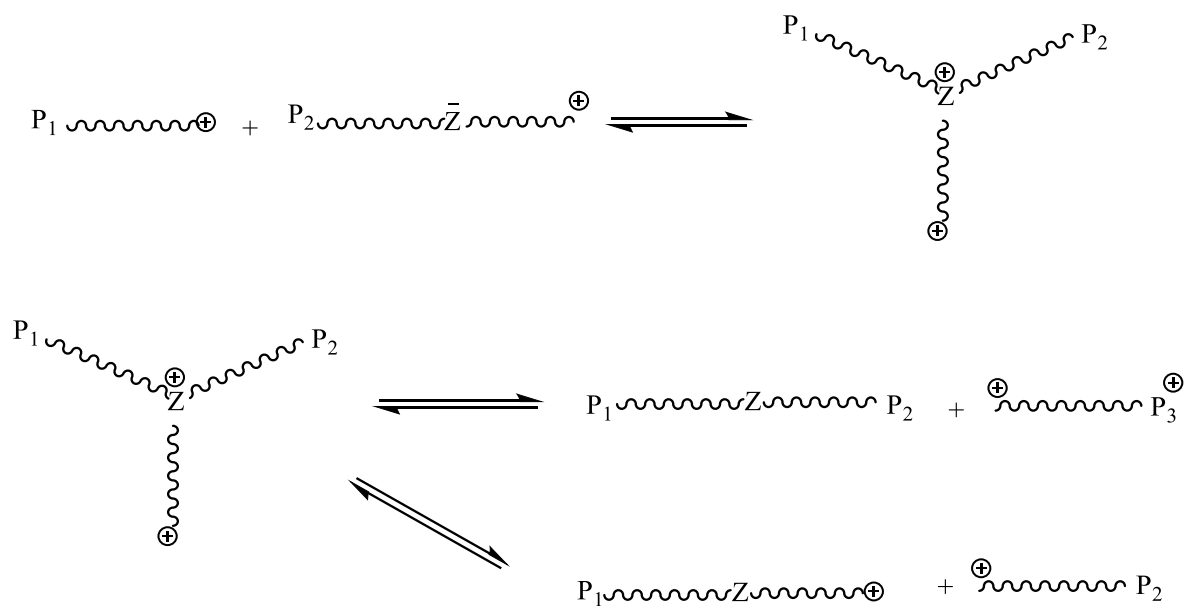
Les réactions de propagation dans la polymérisation cationique par ouverture de cycle sont généralement du type  $SN_2$ , l'hétéroatome du monomère étant le nucléophile et l'ion onium cyclique l'électrophile:



**Figure 9** : Réaction de la propagation de la polymérisation cationique par ouverture de cycle.

### V.1.3. Transfert en chaîne:

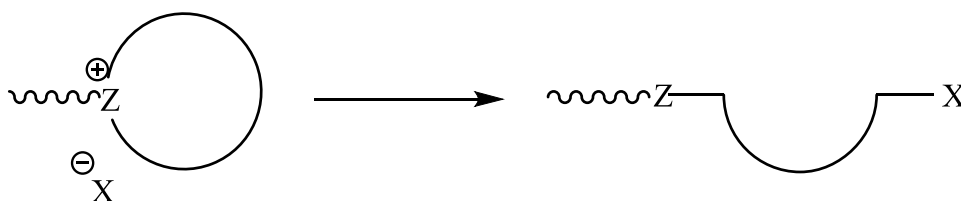
Dans les polymérisations par ouverture de cycle où la survenue de réactions successives de terminaison et de réinitiation est importante, c'est-à-dire lorsque les vitesses de ces réactions sont comparables à la vitesse de propagation, deux phénomènes importants sont observés: l'élargissement de la distribution de poids moléculaire et la formation d'oligomères cycliques. L'élargissement de la distribution de poids moléculaire est la conséquence de l'attaque aléatoire d'espèces actives avec des hétéroatomes de chaînes de polymères, suivie de la réinitiation aléatoire (figure 11). Ce schéma réactionnel montre également que le polymère à croissance monofonctionnelle initiale est partiellement transformé en polymère inactive et à croissance bifonctionnelle.



**Figure 10:** Réaction de transfert en chaîne de la polymérisation cationique par ouverture de cycle.

#### V.1.4. Terminaison :

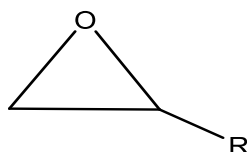
Les espèces actives dans la polymérisation cationique par ouverture de cycle peuvent subir un certain nombre de réactions qui conduisent à des espèces inactives. Une première réaction est celle avec les contre-ions. Les contre-ions de nucléophilie supérieure à celle du monomère conduiront à des groupes terminaux non ioniques, moins réactifs ou même totalement non réactifs.



**Figure 11:** Réaction de la terminaison de la polymérisation cationique par ouverture de cycle.

## VI. Polymérisation des époxydes :

Les éthers cycliques appartiennent à la classe des monomères les plus étudiés dans la production de polymères téléchéliques, et parmi les éthers cycliques, les cycles époxyde à trois chaînons (oxiranes) sont les plus importants. Les oxiranes sont les seuls éthers cycliques pouvant être polymérisés cationiquement, anioniquement et de coordination [11].



R= H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl,...

**Figure 12 :** Forme général des époxydes.

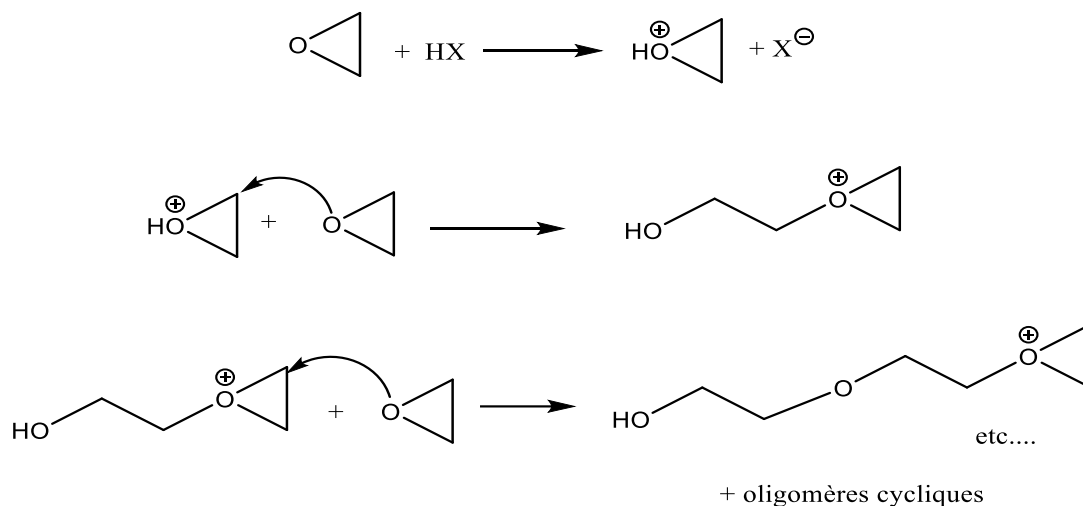
### VI.1. Polymérisation cationique des époxydes:

Divers acides de Lewis (BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub> et SbCl<sub>5</sub>, ....), et acide de Bronsted (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, CF<sub>3</sub>COOH, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, HClO<sub>4</sub>, ..... ) sont capables d'initier une polymérisation cationique d'époxydes. Souvent, ces polymérisations peuvent être effectuées en vrac sans aucun solvant [30].

La polymérisation des époxydes par voie cationique peut avoir lieu selon deux mécanismes:

#### VI.1.1. Polymérisation d'extrémité de chaîne activée (ECA) :

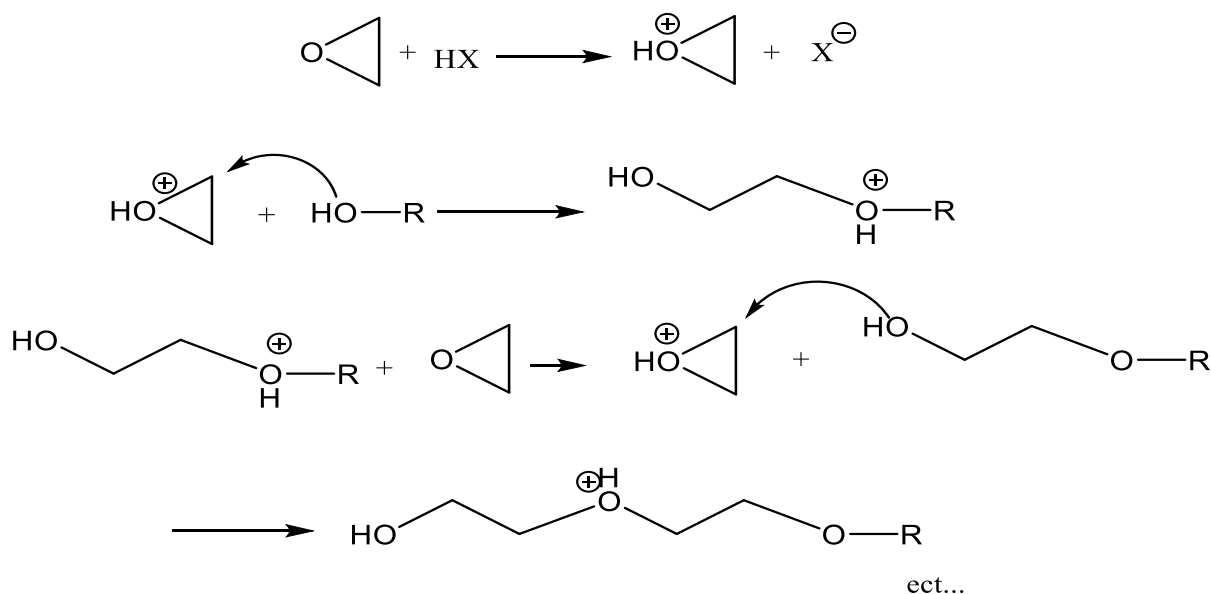
Dans le mécanisme d'extrémité de chaîne activée, les chaînes polymères possèdent des groupes terminaux électrophiles très réactifs, qui ne réagissent pas seulement avec le monomère nucléophile, mais aussi avec les hétéroatomes des chaînes polymères, ce qui explique la forte proportion d'oligomères cycliques que l'on trouve dans ces polymérisations [11].



**Figure 13 :** Polymérisation cationique d'oxyde d'éthylène par le mécanisme d'extrémité de chaîne activé.

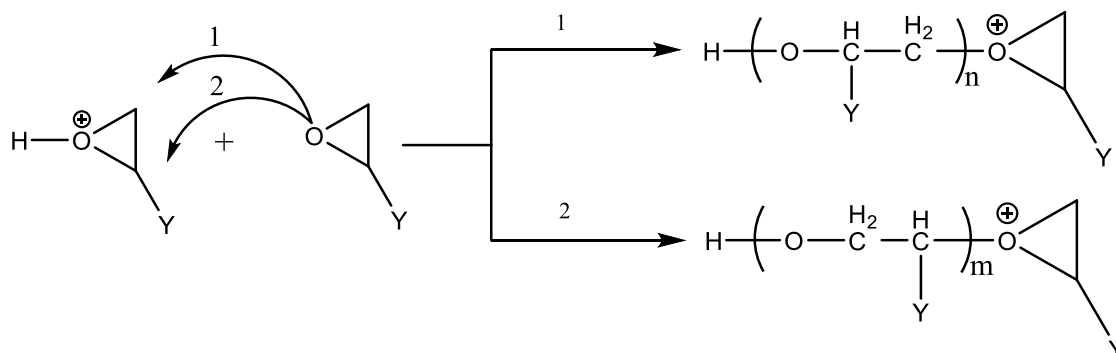
### VI.1.2. Polymérisation de monomère activé (MA) :

Dans le mécanisme de monomère activé, la chaîne polymère contient les groupes terminaux hydroxyle (non nucléophiles), peu réactifs, et la force motrice de la polymérisation vient maintenant du monomère dès qu'il a été "activé" par protonation. Par conséquent, si le mécanisme de monomère activé prévaut, aucune oligomère cyclique n'est formée [11].

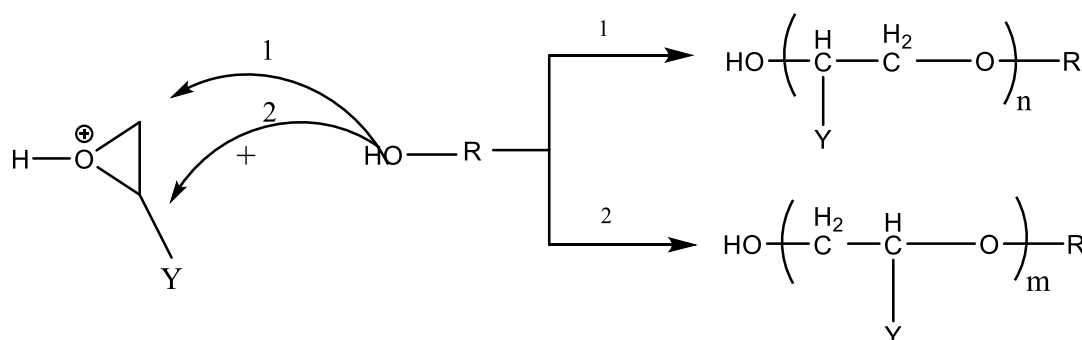


**Figure 14 :** Polymérisation cationique d'oxyde d'éthylène par le mécanisme de monomère activé.

Dans le cas de la polymérisation des époxydes substitués tels que l'épichlorhydrine il y'a deux possibilités d'attaque [31] ; comme c'est illustre dans les schémas réactionnels suivant:



**Figure 15:** Polymérisation cationique d'époxydes substitués par le mécanisme ECA.



**Figure 16:** Polymérisation cationique d'époxydes substitués par le mécanisme MA.

Dans une polymérisation cationique des oxiranes, il y'a possibilité de contribution entre un mécanisme d'extrémité de chaîne active (ECA), et un mécanisme de monomère activé (MA) [32].

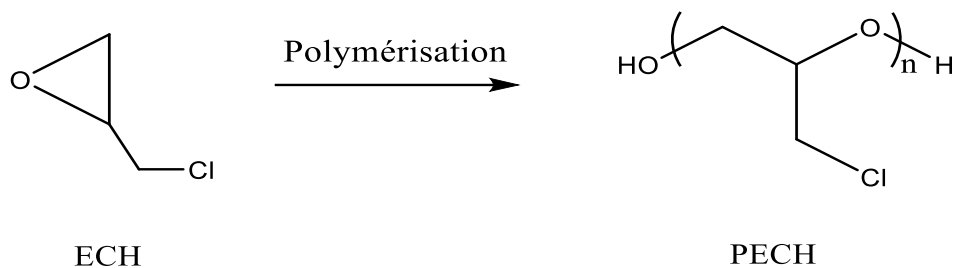
Afin de renforcer la contribution de MA, la concentration du monomère doit être maintenue aussi basse que possible [33-38].



## VI.2. Polymérisation de l'épichlorhydrine :

La polymérisation de l'épichlorhydrine comme produit chimique conduit principalement à la fabrication des résines époxydes et du glycérol synthétique et entre également dans la production des élastomères amorphes [39,40].

Le schéma suivant présente la polymérisation de l'épichlorhydrine :



**Figure 17** : Réaction de la polymérisation de l'épichlorhydrine.

### VI.2.1. Domaines d'applications du polyépichlorhydrine :

PECH est l'un des polymères les plus précieux en raison de ses applications dans divers domaines scientifiques et techniques [41,42].

La polyépichlorhydrine de forte masse molaire peut être utilisée en tant qu'élastomère. Possède une bonne résistance à la température, une bonne imperméabilité aux gaz et une bonne résistance aux hydrocarbures [43]. Possède une imperméabilité à l'air, à 25 °C, 42 fois plus importante que le caoutchouc naturel [43].

Ces propriétés rendent la PECH utilisable dans le domaine automobile et plus particulièrement pour la fabrication de pièces motrices ; La présence d'un atome de chlore rendant possible des réactions de substitutions, fait de la PECH un précurseur pour la synthèse de divers polymères porteurs de groupes latéraux fonctionnels (-OH, -NR<sub>2</sub>, etc....) utilisables dans plusieurs domaines d'applications [2]:

➤ Synthèse des Résines échangeuses d'ions :

Dans le domaine des résines échangeuses d'ions, la réaction de PECH avec des diamines conduit à la formation d'un réseau polyéther-polyamine [44-46]. Il a été également indiqué qu'une PECH réticulée dont les groupements chlorométhyle ont été substitués par des groupements contenant du soufre conduit à des résines utilisables pour l'adsorption de mercure [47].

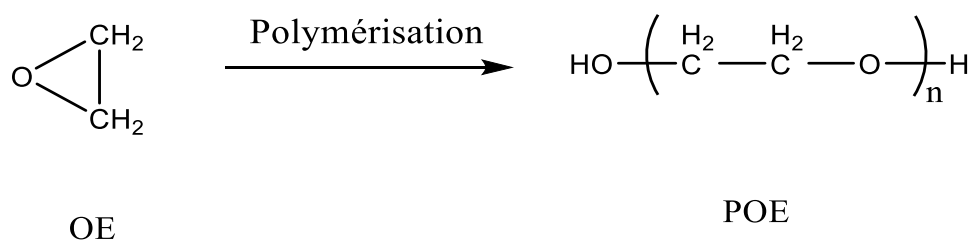
➤ Synthèse de polymères photosensibles:

Nishikubo a effectué la substitution du chlore par des groupements phthalimide, 2-thiobenzoxazole ou 2-thiobenzothiazolephthalyl. Les polymères obtenus présentent de bonnes propriétés pour des applications photolithographiques [48].

### VI.3. Polymérisation d'oxyde d'éthylène :

La polymérisation de l'oxyde d'éthylène peut être effectuée pour donner des polyéthers linéaires avec une gamme considérable de poids moléculaires [49].

Le poly (oxyde d'éthylène) est le polymère le plus couramment utilisé dans les applications personnelles, domestiques et de santé, en raison de sa solubilité dans l'eau et de sa très faible toxicité [32].



**Figure 18:** Réaction de la polymérisation d'oxyde d'éthylène.

**VI.3.1. Domaines d'applications du poly (oxyde d'éthylène):**

Le Poly (oxyde d'éthylène) est très important par le fait qu'il entre dans différents domaines d'utilisation en fonction de la variation de son poids moléculaire [50] :

Le POE de faible poids moléculaire (MW = 800) est utilisé comme intermédiaire dans la fabrication de produits chimiques, par exemple des tensioactifs et des épaississants.

Des polymères à poids moléculaire (MW=1000-2000) sont utilisés dans les applications pharmaceutiques (Pommades, suppositoires) et dans les cosmétiques (crèmes et lotions).

Les polymères de poids moléculaire moyen sont utilisés comme adhésifs, liants, plastifiants, lubrifiants, composés de moulage et conservateurs.

Les POE à haut poids moléculaire sont utilisés comme tailles de textiles, comme agents réducteurs de frottement hydrodynamique, Revêtement pour les semences et également dans les cosmétiques et les articles de toilette, emballages, adhésifs, chromatographie et dentisterie.

Les complexes d'association du POE sont utilisés dans des applications médicales (formulations à libération contrôlée, micro-encapsulation et reins artificiels).

Les complexes contenant des électrolytes, en particulier les sels de lithium, présentent un intérêt particulier pour leurs utilisations potentielles dans les batteries et les capteurs / afficheurs électro-chromiques.

## VII. Catalyseurs :

Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans être elle-même modifiée au cours du processus. ; Au cours de la réaction, il peut devenir une entité différente, mais une fois le cycle catalytique terminé, le catalyseur revient à son état initial. En général, il existe des catalyseurs hétérogènes, homogènes et biologiques [51].

### VII.1. Catalyseurs hétérogènes :

Les catalyseurs hétérogènes sont présents dans une phase différente de celle des réactifs [52]. Un assez grand nombre de catalyseurs hétérogènes ont été fabriqués.

Les catalyseurs hétérogènes se présentent sous différentes formes en fonction de leur utilisation [51]:

**1. Métaux seuls :** Métaux colloïdaux, poudres de métal, films métalliques, films électrodéposés...

**2. Métaux et autres composants :** Oxydes métalliques, sulfures métalliques, métaux nitrures, carbures métalliques, borures métalliques, alliages métalliques, verres métalliques, tamis moléculaires, sels, acides...

### 3. Supports transporteurs :

#### 3.1. Surface élevée ( $> 1 \text{ m}^2 / \text{g}$ ) :

**3.1.1. Poreux:** argiles naturelles, alumine, magnésie, charbon actif, silice, amiante...

**3.1.2. Non poreux:** silice-alumine, noir de carbone, oxyde de titane, oxyde de zinc...

#### 3.2. Surface faible ( $< 1 \text{ m}^2 / \text{g}$ ) :

**3.2.1. Poreux:** pierre ponce...

**3.2.2. Non poreux:** carbure de silicium...

## **VIII. Les argiles:**

L'argile est un terme générique, qui regroupe un ensemble de roches sédimentaires, de la famille des cristaux caractérisées par leur forte teneur en substances minérales, tout particulièrement en silice qui représente environ la moitié de leur poids avec une variabilité d'un type d'argile à l'autre mais aussi en aluminium, en magnésium, en fer..., il n'y a donc pas une argile mais des argiles, c'est-à-dire des mélanges divers de minéraux naturels présentant des caractéristiques principales communes: finesse, fragilité, plasticité (c'est la capacité de se déformer sans rompre), propriétés adsorbantes et absorbantes, durcissement à la cuisson [53].

Les recherches fondamentales sur les argiles ne cessent d'élargir l'éventail de leurs emplois dans les domaines de l'industrie chimique. Les argiles peuvent être regroupées selon leur composition chimique et leur structure cristalline en familles dont les plus importantes sont la kaolinite, l'illite et la smectite. Parmi ces trois groupes, les smectites possèdent la plus haute capacité d'adsorption [54-56].

### **VIII.1. Smectites:**

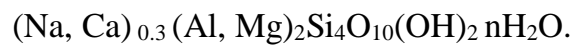
Il s'agit d'une famille d'argiles regroupant les montmorillonites, les bentonites, les saponites, les nontronites, les beidellites ... Elles se caractérisent par leur grande capacité à retenir des molécules d'eau: on les appelle d'ailleurs des «argiles gonflantes». Elles se révèlent aussi très efficaces pour piéger des cations, favorisant les échanges par adsorption. Les sols présentant des concentrations élevées de smectites peuvent gagner 30 % de volume sous l'action de l'eau. Les smectites forment facilement des sortes de gels, capables de transporter des ions ou des molécules actives [53].

#### **VIII.1.1. Bentonite (BT) :**

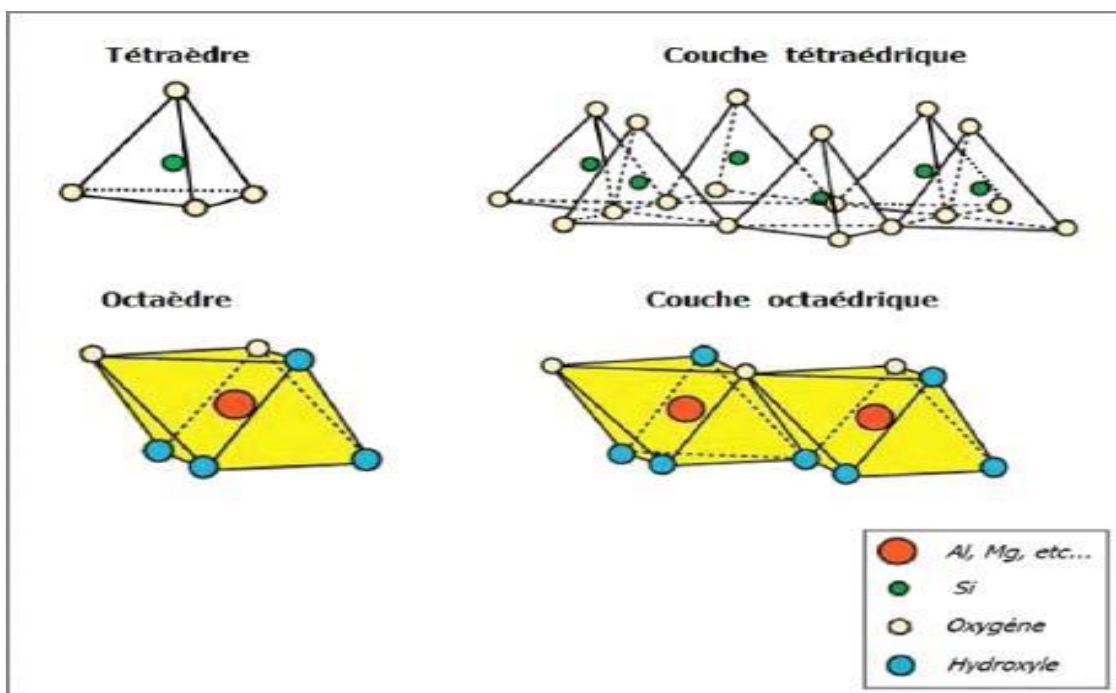
Le terme « bentonite » désigne un type d'argile exploitée de façon industrielle, dont le nom vient de Fort Benton, aux États-Unis. La bentonite est une argile de type smectite, d'origine volcanique, constituée de montmorillonite [53].

### VIII.1.2. Montmorillonite (MMT) :

Le terme « montmorillonite » désigne un type d'argile, Elle doit son nom à Montmorillon, village situé dans la Vienne (France) où a été découvert en 1847 [53]. La montmorillonite appartient à la famille des smectites sont des phyllosilicate de type 2:1 (TOT) c'est-à-dire la montmorillonite est formé de trois couches une couche octaédrique et deux couche tétraédrique. De formule chimique :



Les montmorillonites possèdent à la fois des sites acides de Brönsted et de Lewis et lorsqu'ils sont échangés avec des cations à haute densité de charge, tels que des protons, ils produisent des catalyseurs hautement actifs pour les réactions catalysées par un acide (Zeng et al. 2002).



**Figure 19** : Représentation des couches tétraèdre et octaèdre [57].

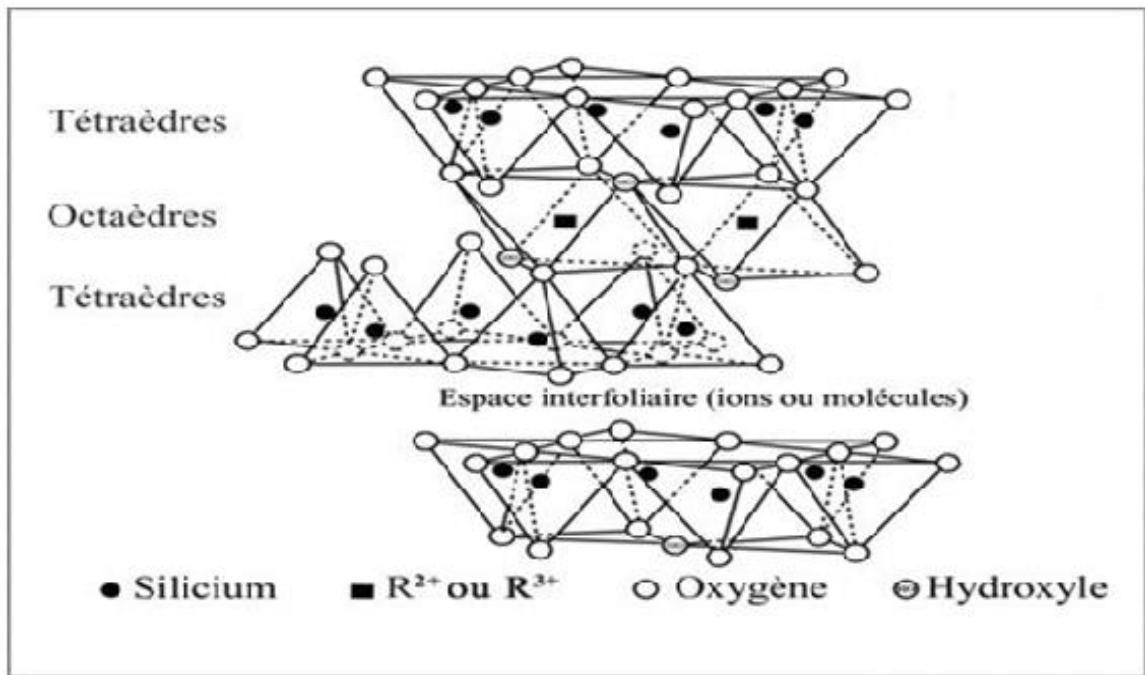


Figure 20: Représentation de la structure d'une argile de type TOT [57].

## VIII.2. Propriétés physico-chimiques des argiles :

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les principales sont [57] :

### VIII.2.1. Surface spécifique:

Malgré leur taille fine, les argiles possèdent une grande surface spécifique qui dépend de la nature du minéral argileux. La surface totale des argiles comprend une surface externe facilement accessible et une surface interne qui correspond à celle développée par l'espace interfoliaire durant son expansion. Les minéraux de la famille des smectites se caractérisent par une surface spécifique très importante par rapport à celle des autres types d'argiles due à leurs propriétés de gonflements.

### VIII.2.2. Capacité de gonflement et d'adsorption d'eau:

Généralement, toutes les argiles possèdent une capacité de rétention des molécules d'eau plus ou moins importantes. Mais seulement quelques une sont capables d'incorporer des quantités appréciables de molécules d'eau dans leur espace

interfoliaire. Les smectites, les vermiculites et les minéraux interstatifiés sont parmi les argiles qui se caractérisent par une forte capacité d'adsorption d'eau entre les feuillets de leur structure ce qui provoque une variation de leurs volumes et provoque ainsi leur gonflement.

### **VIII.2.3. Capacité d'échange cationique (CEC):**

Afin d'établir l'électroneutralité au niveau de l'interface solide-liquide, les charges de surface seront compensées par des ions de charge opposées provenant de la solution, généralement des cations pour les argiles. La capacité d'échange cationique CEC est définie comme la concentration totale des sites superficiels disponibles aux cations. Ce paramètre est exprimé en quantité de charge par unité de masse (meq (Milliéquivalents) /100g). Le principe général d'évaluation de la CEC consiste à mesurer la quantité totale fixée d'un cation indicateur introduit en excès dans une suspension argileuse.

### **VIII.3. Modification des argiles :**

Les propriétés physiques et chimiques naturelles des argiles comme la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, la porosité et l'acidité de surface sont liées étroitement à leur structure atomique, leur texture intercrystalline et leur composition chimique. On procède souvent à des modifications de ces propriétés afin d'obtenir une adaptation bien particulière à un emploi bien défini des argiles traitées [58].

Une des modifications chimiques les plus communs des argiles, utilisées à des fins industrielles et scientifiques est l'activation par les acides [59].

#### **VIII.3.1. Activation des argiles par les acides:**

La substitution des cations échangeables (échange cationique) [60-62], l'insertion de molécules organiques [63] et l'activation par attaque acide se pratiquent de plus en plus sur les matériaux argileux [64-70]. Les argiles activées par attaque acide sont généralement employées pour la préparation des terres décolorantes [66,68-70] et des catalyseurs acides [65, 67, 72-77].



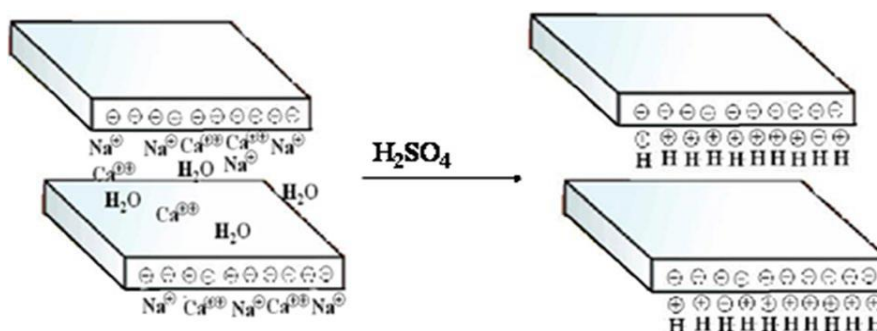
Concernant l'emploi des argiles activées comme catalyseurs acides, il a été montré que l'activité catalytique de ces argiles dépend de la nature de l'acide utilisé dans l'étape d'attaque. Les argiles activées à l'acide sulfurique sont dotées d'une activité catalytique plus importante que celles qui sont traitées par les acides nitrique et chlorhydrique. L'effet de l'attaque par l'acide sulfurique sur les caractéristiques physicochimiques des argiles est fort dépendant des conditions du traitement (concentration de l'acide, température, temps de contact...). L'attaque de l'argile par l'acide se déroule selon un mécanisme bien déterminé qui commence par l'adsorption de l'acide sulfurique sur la surface du solide pour conduire à la substitution des ions échangeables par les protons [58].

#### VIII.4. La Maghnite :

La Maghnite, est une argile naturelle de type montmorillonite (MMT) de la région de maghnia à l'ouest de l'Algérie elle a été étudiée et caractérisée pour la première fois par Belbachir et al [78-80]. Au Laboratoire de chimie des polymères (LCP) de l'Université d'Oran. La Maghnite est utilisée comme catalyseur hétérogène, après son activation par  $H_2SO_4$  [81-89].

##### VIII.4.1. Activation de la Maghnite par $H_2SO_4$ :

La Maghnite, est activée par l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) pour donner la Maghnite- $H^+$ .



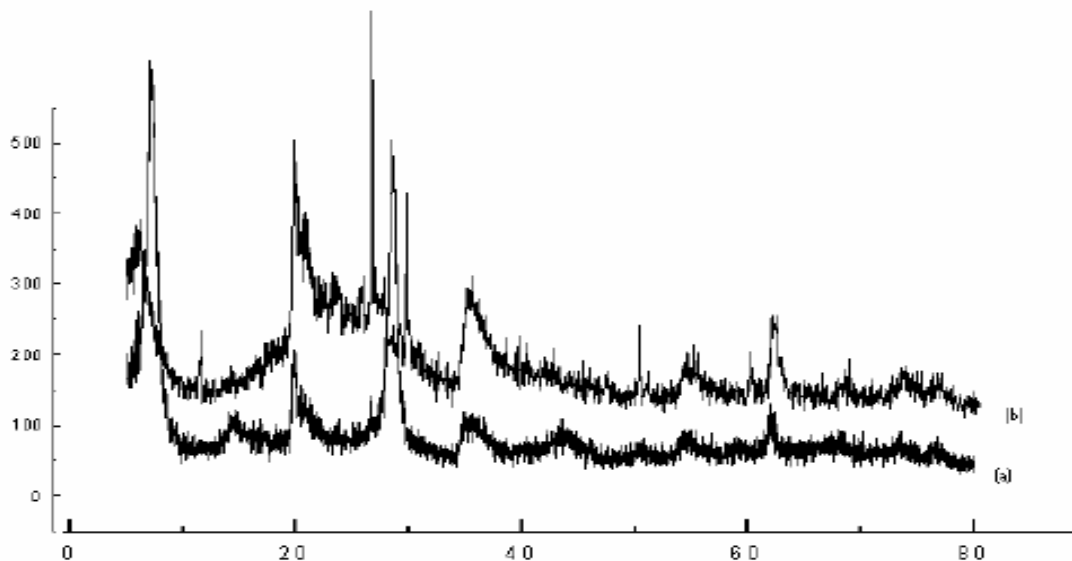
**Figure 21:** Forme de la Maghnite activée par acide sulfurique ( $H_2SO_4$ , 0.25 M) [89].

### VIII.4.2. Caractérisation et structure de « Maghnite » et « Maghnite-H<sup>+</sup> » :

Diverses méthodes d'analyse, montrent que la «Maghnite» est une argile silicatée de type montmorillonite.

Ces méthodes d'analyse sont :

#### VIII.4.2.1. Diffraction des Rayons X (DRX) :

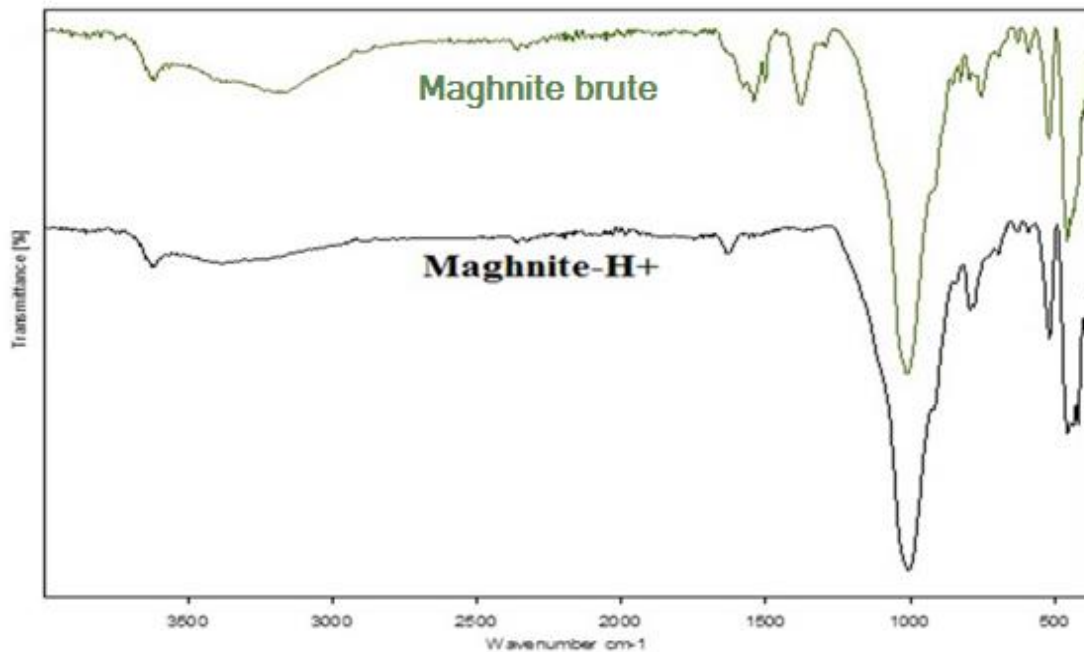


**Figure 22** : Diffraction des Ray- X de «Maghnite brute» (a) et «Maghnite-H<sup>+</sup>» (0.25 M) (b) [79].

Les profils de diffraction des rayons X sur la poudre ont révélé la présence d'autres phases cristallines telles que le quartz, le feldspath et la calcite dans «Maghnit-brute» Par traitement acide, toute trace de calcite a été éliminée dans «Maghnite-H<sup>+</sup>».

L'augmentation de l'espace basal de 12,5 Å dans la «Maghnite brute» caractéristique de la couche d'eau entre les feuilles jusqu'à la valeur de 15,02 Å dans la «Maghnite-H<sup>+</sup>», où il existe deux couches d'eau interlamellaires subséquentes à l'acide le traitement reflète le changement de cation entre couches et son état d'hydratation associé. [90]

## VIII.4.2.2. Infra Rouge (IR) :



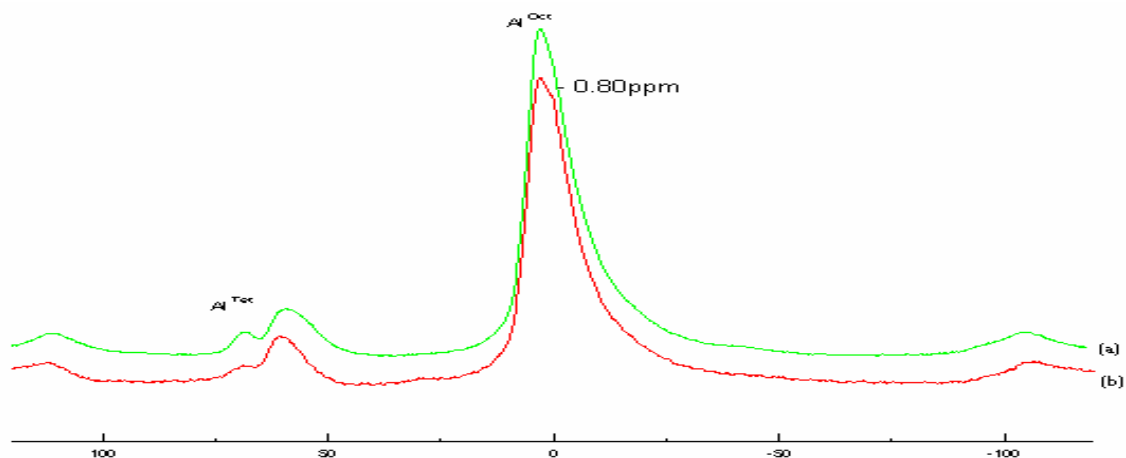
**Figure 23** : Spectres IR de Maghnite brute et Maghnite-H<sup>+</sup> (0,25 M) [91].

Les spectres IR de Maghnite brute et Maghnite-H<sup>+</sup> (0,25 M) sont en bon accord avec la littérature [92]. Les vibrations caractéristiques des groupes hydroxy, de l'anion silicate et des cations octaédriques ont été observées dans les spectres IR des deux montmorillonites.

La bande la plus intense près de 1040 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations d'étirement de SiO de la couche tétraédrique et les bandes près de 522 et 466 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibrations de flexion de SiO des smectites. Une bande de faible intensité proche de 800 cm<sup>-1</sup>, attribuée à la silice à quatre coordonnées [93], indique la présence de silice amorphe. La comparaison des spectres de Maghnite brute et de Maghnite-H<sup>+</sup> (0,25 M) montre une légère augmentation de l'intensité de la bande de SiO<sub>2</sub> vers 800 cm<sup>-1</sup> dans Maghnite-H<sup>+</sup> (0,25 M), reflète des altérations de la quantité de silice amorphe [94].

### VIII.4.2.3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

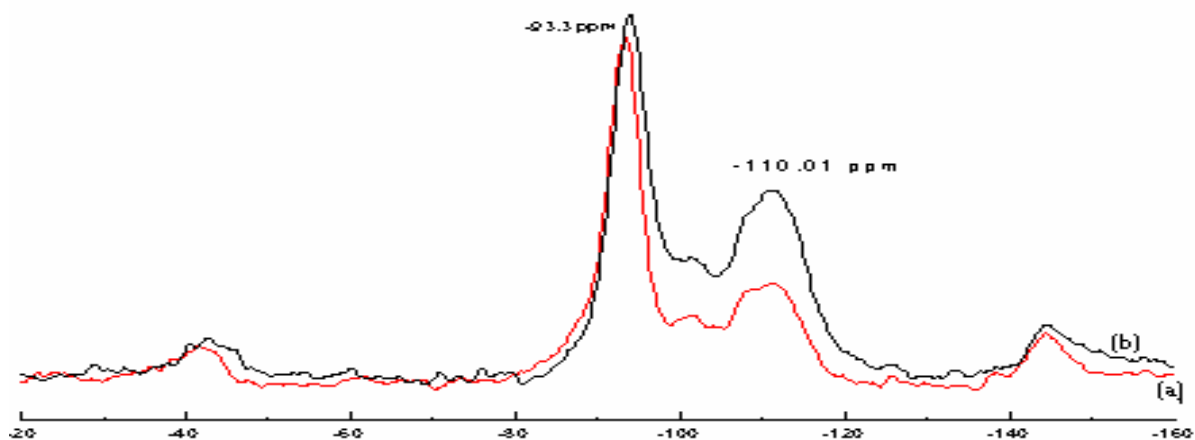
#### VIII.4.2.3.1. $^{27}\text{Al}$ -RMN :



**Figure 24:** Spectres  $^{27}\text{Al}$ -RMN de “Maghnite brute” (a) et “Maghnite- $\text{H}^+$ ” (0.25 M) (b) [79].

Les spectres  $^{27}\text{Al}$ -RMN de Maghnite brute et Maghnite- $\text{H}^+$  (0.25M) (Fig. 28) montrent l'aluminium dans deux environnements tétraédriques avec des résonances centrées à 60 et 68 ppm, en plus de la contribution principale de l'aluminium octaédrique à 2,9 ppm. . Ces valeurs et missions concordent avec celles publiées dans la littérature [90,95,96].

#### VIII.4.2.3.2. $^{29}\text{Si}$ -RMN :



**Figure 25 :** Spectres  $^{29}\text{Si}$ -RMN de “Maghnite brute” (a) et “Maghnite- $\text{H}^+$ ” (0.25 M) (b) [79].

Les spectres  $^{29}\text{Si}$ -RMN des Maghnite brute et Maghnite- $\text{H}^+$  (0,25 M) sont représentés à la figure 4. La résonance dominante à - 93,5 ppm correspond à des unités Q3 (OAl), c'est-à-dire des groupes  $\text{SiO}_4$  réticulés dans les feuilles tétraédriques sans aluminium dans le tétraèdre voisin [97]. La résonance à -112 ppm correspond à une silice tridimensionnelle (3D) sans aluminium présente, conçue Q4 (OAl) [90,98].

## **IX. Conclusion :**

Dans cette partie bibliographique, on s'est intéressé à la polymérisation cationique par ouverture de cycle des éthers cyclique et plus précisément l'épichlorhydrine en vue d'obtention des polymères téléchéliques et l'utilisation des argiles comme catalyseur.

**Références bibliographiques :**

- [1] : Naar.N « homopolymérisation et copolymérisation de l'oxetane par la Mag-H<sup>+</sup>» these de Magister, université Oran, (2004).
- [2] : Doutaz Stéphane. Thèse doctorat « Polymérisation anionique de l'épichlorhydrine par activation du monomère. Synthèse de (co)polymères fonctionnels et applications » l'université de bordeaux 1, (2010).
- [3]: A. Harrane., R. Meghabar., M. Belbachir ; Int. J. Mol. Sci;3, 790, (2002).
- [4]: Jean P. Mercier, Gerald Zambelli, Wilfried Kurz, “introduction à la sciences des matériaux” 3<sup>ème</sup> édition Presses polytechniques et universitaires romandes, (2002).
- [5]: Jean Louis Halary, Françoise Lauprêtre « La collection « Échelles » De la macromolécule au matériau polymère Synthèse et propriétés des chaînes » Belin, paris (2006).
- [6]: Jean Louis Halary, Françoise Lauprêtre, Lucien Monnerie « POLYMER MATERIALS Macroscopic Properties and Molecular Interpretations » A JOHN WILEY & SONS, INC, Paris ; (2008).
- [7]: George Odian “PRINCIPLES OF POLYMERIZATION” 4<sup>ème</sup> edition A JOHN WILEY & SONS, INC. New York. (2004).
- [8] : Alka L. Gupta « POLYMER CHEMISTRY » PRAGATI PUBLICATIONS, (2010).
- [9]: Laurence W. McKeen, “THE EFFECT OF TEMPERATURE AND OTHER FACTORS ON PLASTICS AND ELASTOMERS” 2<sup>ème</sup> ed William Andrew Inc, (2008).
- [10]: Andrew J. Peacock, Allison Calhoun “Polymer Chemistry Properties and Applications” Hanser Gardner USA.
- [11]: Eric J. Goethals, Ph.D “Telechelic Polymers: Synthesis and Applications” CRC Press 1989. Réédité par CRC Press (2018).
- [12]: Sophie M. Guillaume. « Handbook of Telechelic Polyesters, Polycarbonates, and Polyethers » Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. (2017).
- [13]: Y. Tezuka, Telechelic polymers, Prog. Polym. Sci. 17, 471–514; (1992).

- [14]: B. Boutevin, Telechelic oligomers by radical reactions, *Adv. Polym. Sci.* 94, 69-105; (1990).
- [15]: S.G. Entelis, V.V. Evreinov, A.V. Gorshkov, Functionality and molecular-weight distribution of telechelic polymers, *Adv. Polym. Sci.* 76, 129–175; (1986).
- [16]: R.D. Athey, Telechelic polymers-precursors to high solids coatings, *Prog. Org. Coat.* 7, 289–329; (1979).
- [17]: Hatsuo Ishida, Tarek Agag. “Handbook of Benzoxazine Resins » Elsevier (2011).
- [18]: IUPAC Compendium of chemical terminology, in The “Gold Book”, 2<sup>eme</sup> ed (Compiled by A.D. McNaught and A. Wilkinson), Blackwell Scientific Publications, Oxford. (1997).
- [19]: Hepburn, C. Polyurethane Elastomers, Elsevier Applied Science, New York. (1992).
- [20]: Kresta, J.E. and Eldred, E.W. 60 Years of Polyurethanes, CRC Press, New York. (1998).
- [21]: Holden, G., Legge, N.R., Quirk, R.P., and Schroeder, H.E. Thermoplastic Elastomers, 2nd edn, Hanser/Gardner, (1993).
- [22]: Yves Gnanou, Michel Fontanille “ORGANIC AND PHYSICAL CHEMISTRY OF POLYMERS” John Wiley & Sons, Inc, (2008).
- [23]: Robert H. Grubbs, Ezat Khosravi “Handbook of Metathesis” 2<sup>eme</sup> ed Wiley-VCH, Germany, (2015).
- [24]: Goethals EJ. *Makromol Chem Macromol Symp* 42:51; (1991).
- [25]: Kobayashi S. *Prog Polym Sci* 15:751; (1990).
- [26]: Goethals EJ, Schacht EH, Bruggeman P, Bossaer P. *ACS Symp Ser* 59:1–12. (1977).
- [27]: Aoi K, Okada M. *Prog Polym Sci* 21:151; (1996).
- [28]: Penczek S, Cypryk M, Duda A, Kubisa P, Slomkowski S. *Prog Polym Sci* 32:247; (2007).
- [29]: w. J. Mijs, “New Methods for Polymer Synthesis” Springer Science + Business Media New York (1992).

- [30]: A. Ravve « Principles of Polymer Chemistry » 3<sup>eme</sup> ed. Springer Science+Business Media, LLC, (2012).
- [31]: Stanislaw Penczek. « Cationic Ring-Opening Polymerization (CROP) Major Mechanistic Phenomena », Wiley & Sons, Inc. J Polym Sci A: Polym Chem 38: 1919–1933, (2000).
- [32]: P. Dubois, O. Coulembier, J-M. Raquez « Handbook of Ring-Opening Polymerization » WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2009).
- [33]: S. Penczek, P. Kubisa, and R. Szymanski, Makromol. Chem. Macromol. Symp., 3, 203 (1986).
- [34]: P. Kubisa and S. Penczek, Prog. Polym. Sci., 24, 1409, (1999).
- [35]: S. Penczek, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 38, 1919, (2000).
- [36]: R. Tokar, P. Kubisa, S. Penczek, and A. Dworak, Macromolecules, 27, 320, (1994).
- [37]: A. U. Francis, S. Venkatachalam, M. Kanakavel, P. V. Ravindran, and K. N. Ninan, Eur. Polym. J. 39, 831, (2003).
- [38]: D. Guanaes, E. Bittencourt, M. N. Eberlin, and A. A. Sabino, Eur. Polym. J. 43, 2141, (2007).
- [39]: Sc Technologie De bulletin d'epichlorohydrin 795-799, (1966).
- [40]: Travaux chimiques d'organika Zchem Pologne 679-697, (1966).
- [41]: Eroglu M A, Polym Bull, 41, 69; (1998).
- [42]: Singfield K C, Brown G R, J Mater Sci, 34, 1323; (1999).
- [43]: Martinon, P. Caractéristiques des élastomères; (1994).
- [44]: Bolto, B. A.; Jackson, M. B., Polyamine ion-exchange resins from polyepichlorohydrin: Resins with improved resistance to oxidation. Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents 2 (3), 209-222; (1984).
- [45]: Jackson, M. B.; Vickers, L. J. In Ion-exchange resins from Polyepichlorohydrin, pp 105-107; (1985).
- [46]: Wolf, F.; Renger, P., Ion Exchange Resins Based on Polyepichlorohydrin. Plaste Kautsch 19 (6), 411-414; (1972).



[47]: Jackson, M. B.; Vickers, L. J., Sulfur-containing resins from polyepichlorohydrin for mercury adsorption. *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents* 8 (2), 211-220; (1988).

[48]: Nishikubo, T.; Shimokawa, T.; Fujii, T.; Iizawa, T.; Harita, Y.; Koshiba, M., Study of photopolymers. XXXIII. Chemical modification of poly(epichlorohydrin) and its application as photosensitive polymers. *Journal of polymer science. Part A-1, Polymer chemistry* 26 (11), 2881-2898; (1988).

[49]: D. J. Worsfold. A. M. Eastham. "Cationic Polymerization of Ethylene Oxide. I. Stannic Chloride" (1956).

[50]: Bryan Ellis, Ray Smith. "POLYMERS A PROPERTY DATABASE" 2<sup>eme</sup> ed. CRC Press Taylor & Francis Group, (2009).

[51]: Gerard V. Smith, Ferenc Notheisz "Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry" Elsevier, (2000).

[52]: Duward Shriver et al. « inorganic chemistry » P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong. Great Britain . Oxford University Press. 6<sup>eme</sup> ed 1999.2006,2010, (2014).

[53]: collection dirigée par CAROLE MINKER docteur en pharmacie "ARGILE un concentré de bienfaits pour votre santé, votre beauté et votre maison" eyrolles, (2013).

[54]: M. D. LaGrega, P. L. Buckingham, J. C. Evans, Hazardous waste management, McGraw Hill, New York, (1994).

[55]: H. L. Bohn, B. L. McNeal, G. A. O'Connor, Quimica del suelo, Editorial Limusa, México, (1993).

[56]: S. Yariv, H. Cross, Geochemistry of colloid systems, Springer-Verlag, Berlin, (1979).

[57] : Yassine BENTAHAR. T H E S E titre de Docteur « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse » de l'UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis , (2016).

[58] : Soumaya Bouguerra Neji « ACTIVATION D'UNE ARGILE SMECTITE TUNISIENNE À L'ACIDE SULFURIQUE : RÔLE CATALYTIQUE DE L'ACIDE ADSORBÉ PAR L'ARGILE » *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, (2009).

- [59] : Zeggai Fatima Zohra. Thèse de doctorat « Synthèse et caractérisation de nanocomposites par différentes polymérisation d'isomères de l' amino benzyl amine et l'aniline dopées par la maghnite échangée » Université de Mustapha Stambouli Mascara, (2016).
- [60]: L. Jancovic, P. Komadel, J. Catal., 218, 227; (2003).
- [61] : C. Ravindra Reddy, P. Lyengar, G. Nagendrappa, B. S. Jai Prakash, Catal. Lett, 101, 87 ; (2005).
- [62]: D.R. Brown, C. N. Rodhes, Catal. Lett., 45, 35 ; (1997).
- [63] : A. Bakhti, Z. Derriche, A. Iddou, M. Larid, Eur. J. Soil Sci. 52, 683 ; (2001).
- [64]: M. B. Makki, C. Flicoteaux, Bull. Soc. Chim. Fr,15; (1976).
- [65]: C. Breen, R. Watson, Appl. Clay Sci. 12, 479; (1998).
- [66] : A. Gannouni, A. Bellagi, M. Bagane, Ann. Chim. Sci. Mat. 24, 407; (1999).
- [67]: K. R. Sabu, R. Sukurmar, R. Rekha, M. Lalithambika, Catal. Today, 49, 321. (1999).
- [68]: E. L. Foletto, C. Volzone, L. M. Porto, Lat. Am. Appl. Res, 36, 37; (2006).
- [69]: W. Jahouach, K. Essid, M. Trabelsi, M.H. Frikha, J. Agric. Food Chem. 54, 7137, (2006).
- [70] : E. Srassra, M. Trabelsi-Ayadi, Appl. Clay Sci, 17, 71, (2000).
- [71]: A. O. Oboh, O. C. Aworh, Food Chem, 27, 311, (1988).
- [72] : R. Mokaya, W. Jones, J. Catal ;153, 76, (1995).
- [73]: N. F. Shah, M. S. Bhagwat, M. S. Sharma, React. Polym; 22, 19, (1994).
- [74]: N. F. Shah, M. M. Sharma, React. Polym., 19, 18 ; (1993).
- [75] : M. Perissinotto, M. Lenarda, L. Storaro, R. Ganzerla, J. Mol. Catal. A, 121, 103 ; (1997).
- [76] : F. C. Silva, M. C. B. V. de Souza, V. F. Ferreira, S. J. Sabino, O. A. C. Antunes, Catal. Communications, 5, 151 ; (2004).
- [77] : F.C. Silva, V. F. Ferreira, R. S. Rianelli, W. C. Perreira, Tetrahedron Lett. 43, 1165 ; (2002).
- [78]: Belbachir, M and A. Bensaoula, US Patent. 6, 274-527 B1; (2001).

[79]: A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir. "A Protons Exchanged Montmorillonite Clay as an Efficient Catalyst for the Reaction of Isobutylene Polymerization" *International Journal of Molecular Sciences*. (2002).

[80]: R. Meghabar; A. Megherbi. M. Belbachir. *Polymer*, 44, 4097-4100 ; (2003).

[81]: A. Yahiaoui; M. Belbachir; Jeanne Claude Soutif and Laurent Fontaine. Synthesis and structural analyses of poly (1, 2-cyclohexene oxide) over solid acid catalyst. *Materials Letters* 59, 759–767; (2005).

[82]: Amine Harrane; Rachid Meghabar et Mohamed Belbachir. *Designed Monomers and Polymers*, 8(1), 11–24; (2005).

[83]: Harrane Amine; Oussadi Karima; Belaouedj Mohamed El Amine; Mohamed Belbachir and Rachid Meghabar. Cationic Ring Opening Polymerization of Glycolide Catalysed by a Montmorillonite Clay Catalyst. *Journal of Polymer Research*, 12: 361–365; (2005).

[84]: A. Yahiaoui; M. Belbachir. Ring-Opening Polymerization of Styrene Oxide with Maghnite-H<sup>+</sup> as Ecocatalyst. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100, (1681–1687).

[85]: M. Belbachir; A. Harrane et R. Megharbi. Maghnite, a Green Catalyst for Cationic Polymerization of Vinylic and Cyclic Monomers. *Macromol. Symp.* 245–246, 1–4; (2006).

[86]: Ahmed Yahiaoui; Aïcha Hachemaoui et Mohammed Belbachir. *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 1792-1800; (2007).

[87]: A. Harrane; N. Naar and M. Belbachir. Ring opening polymerization of oxetane by the use of a montmorillonite clay as catalyst, *Materials Letters* 61, 3555–3558; (2007).

[88]: Djamal Eddine Kherroub et al. "Preparation and Characterization of Organophilic Montmorillonite (12-maghnite) Using Algerian Clay" *ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY*, (2014).

[89]: A. Rahmouni. M. Belbachir. "Molecular structure of PANI and its homologue PANI–PEO<sub>2000</sub> catalyzed by Maghnite-H<sup>+</sup> (Algerian MMT): synthesis, characterization and physical and chemical properties", (2018).

[90]: Breen ,C.;Madejová,J.; Komadel, P. *J.Mater.Chem.* 5(3), 496-474; (1995).

[91]: Souad Bennabi et al. "New approach for synthesis of poly(ethylglyoxylate) using Maghnite-HC, an Algerian proton exchanged montmorillonite clay as an eco-catalyst" *Journal de macromolecular science, part A: Pure and Applied Chemistry* (2017).

[92]: Farmer, V.C. In *Infrared Spectra of Minerals*, V.C. Farmer, Ed.; Mineralogical Society: London, p.331; (1974).

[93]: Moeke, H.H.W. In *Infrared Spectra of Minerals*, V.C. Farmer, Ed.; Mineralogical Society: London, p.365; (1974).

[94]: Madejová, J.; Bednářková, E.; Komadel, P.; Císel, B. in *Proc. 11th Conf. Chem. Miner. Petrol. Ceske Budějovica 1990*; J. Koutný, Ed.; Charles University: Prague,; p. 267; (1993).

[95]: Komarneni, S.; Fyfe, C.A.; Kennedy, G. J.; Strobl, H. J. *Am. Ceram. Soc.*, 69, 645; (1986).

[96]: Samajová, E.; Kraus, I.; Lajčáková, A. *Geol. Carpath. Ser. Clays.*, 42, 21; (1992).

[97]: Thompson, J.G. *Clay Miner.* 19, 169; (1984).

[98]: Tkáč, I.; Komadel, P.; Müle, D. *Clay Miner.* 29, 11; (1994).

# *Chapitre II*

*Polymérisation de L'épichlorhydrine  
Catalysée par la Maghnite- $H^+$*

---

## I. Introduction :

Dans ce chapitre on s'intéresse à la polymérisation cationique de l'épichlorhydrine par la Maghnite-H<sup>+</sup>. Un catalyseur aussi remarquable par ces propriétés catalytiques il est recyclable, écologique et moins couteux. Ce chapitre comprend deux parties expérimentales :

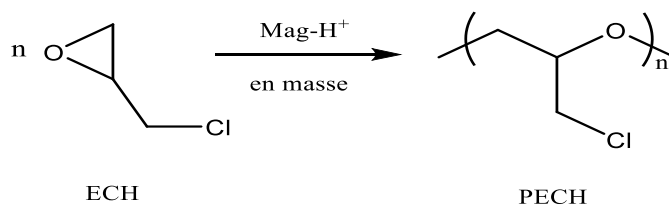
1. l'activation de la maghnite par acide sulfurique (0.25M).
2. La synthèse du polyépichlorhydrine catalysé par Mag-H<sup>+</sup>.

## II. Préparation de la Maghnite-H<sup>+</sup> :

Maghnite-H<sup>+</sup> a été préparée de la même méthode que celle décrite par Belbachir et al [1]. 20g de la Maghnite brute a été placée dans un erlenmeyer avec 500 ml d'eau distillée. Le mélange a été agité en utilisant un agitateur magnétique pendant 2 h à température ambiante. Ensuite, une solution d'acide sulfurique (0,25 M) a été ajoutée. La solution ainsi obtenue a été maintenue pendant 2 jours sous agitation. Puis, la Maghnite a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à pH 7. Après filtration la Maghnite-H<sup>+</sup> a été séchée dans un four pendant 24 h à 105 ° C, puis broyée. Avant chaque usage, la Maghnite activée doit être séchée à une température de 105°C pour éliminer toute trace d'eau.

## III. Polymérisation de l'épichlorhydrine :

La préparation de PECH a été effectuée en masse, par la Maghnite-H<sup>+</sup> en tant que catalyseur, Selon la réaction suivant :



**Figure 1** : Réaction de polymérisation de l'ECH catalysé par Mag-H<sup>+</sup>, en masse.

Dans un flacon en verre on introduit 0.5 g d'épichlorhydrine, on lui ajoute une quantité de Mag-H<sup>+</sup> à différents pourcentages à 3, 7, 10, 15 et 20 % en poids, on laisse le mélange sous agitation à température ambiante.

Au cours du temps, le mélange réactionnel devient plus visqueux et change de couleur, du transparent à un brun foncé.

Le polymère est récupéré par simple filtration en utilisant le dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) comme solvant, puis précipité dans le méthanol (CH<sub>3</sub>OH), Le produit final est un solide blanc. Le rendement est calculé par une simple pesée selon l'équation :

$$R(\%) = \frac{\text{Masse finale du polymère}}{\text{Masse initial du monomère}} \cdot 100$$

Les conditions opératoires de la polymérisation sont représentées dans le tableau (1) :

**Tableau 1** : Polymérisation de l'épichlorhydrine catalysé par Mag-H<sup>+</sup> (%) en masse à Tamb.

Expériences (E)	Mag-H <sup>+</sup> (%)	temps (h)	Rendement (%)	Tamb (°C)
E <sub>1</sub>	3	17	15.9	(18-20)
E <sub>2</sub>	7	12	32.6	(18-20)
E <sub>3</sub>	10	7	74.2	(25-28)
E <sub>4</sub>	15	5	78.3	(25-28)
E <sub>5</sub>	20	3	81.1	(27-28)

## IV. Caractérisation des produits obtenue :

### IV.1. Analyse par IR:

Cette technique d'analyse infrarouge permet de détecter les bandes de vibration de principales fonctions des produits obtenus. Les spectres IR sont enregistrés sur un spectrophotomètre FT-IR/ATR, qui couvre une gamme de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>. Au niveau de laboratoire de chimie macromoléculaire de l'université d'Oran Ahmed Benbella-1-.

#### IV.1.1. Caractérisation de la Maghnite-H<sup>+</sup> :

Le spectre FT-IR de Maghnite-H<sup>+</sup> 0,25 M (Fig.2) est enregistré afin de vérifier la qualité de la préparation du catalyseur.

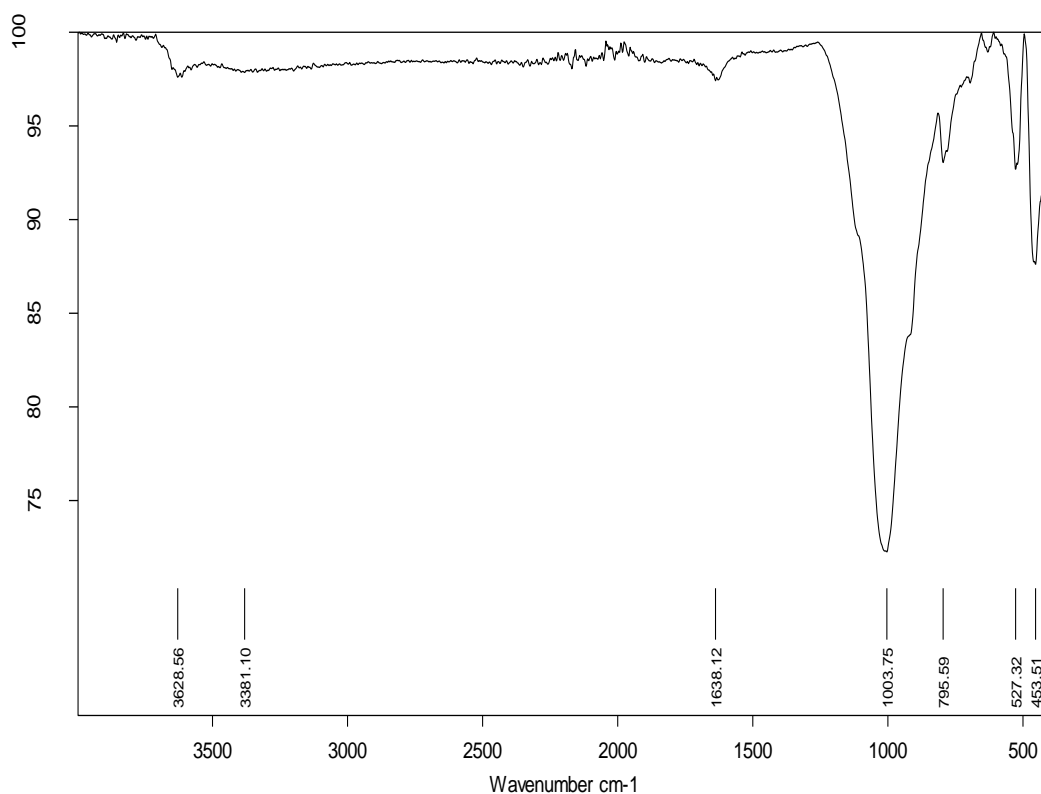


Figure 2 : Spectre FT-IR de la Maghnite-H<sup>+</sup>.



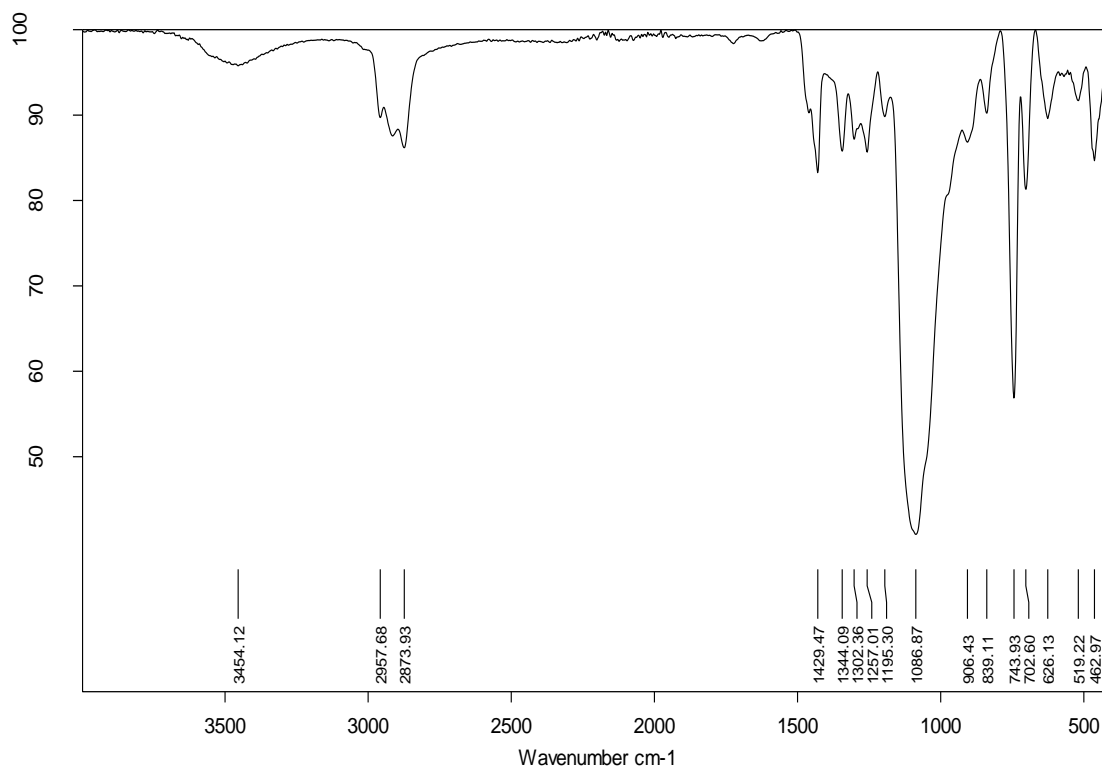
Le spectre IR de Mag-H<sup>+</sup> sur la figure (2) indique :

- ✓ L'absorption caractéristique de groupement OH liés à l'aluminium octaédrique est observée à 3628 cm<sup>-1</sup>.
- ✓ Une bande située à 3381 cm<sup>-1</sup> attribuée à la liaison H-OH due à l'eau située dans l'espace interfoliaire.
- ✓ La bande intense à 1638 cm<sup>-1</sup> correspond à vibration de déformation de la liaison O-H de l'eau piégée.
- ✓ Divers modes de vibrations Si-O à 1003 cm<sup>-1</sup>, 795 cm<sup>-1</sup>, 525 cm<sup>-1</sup> et 453 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribués à la structure de l'argile montmorillonite.

Toutes ces bandes d'absorption attendues confirment que la structure du composé est donc en bon accord avec les valeurs de vibration obtenues de la littérature [2-5].

#### **IV.1.2. Caractérisation de la polyépichlorhydrine:**

Le spectre FT-IR (Fig.3) indique la présence des principales bandes qui correspondent à notre polymère PECH.



**Figure 3 :** Spectre FT-IR de PECH.

Le spectre IR de PECH sur la figure (3) indique :

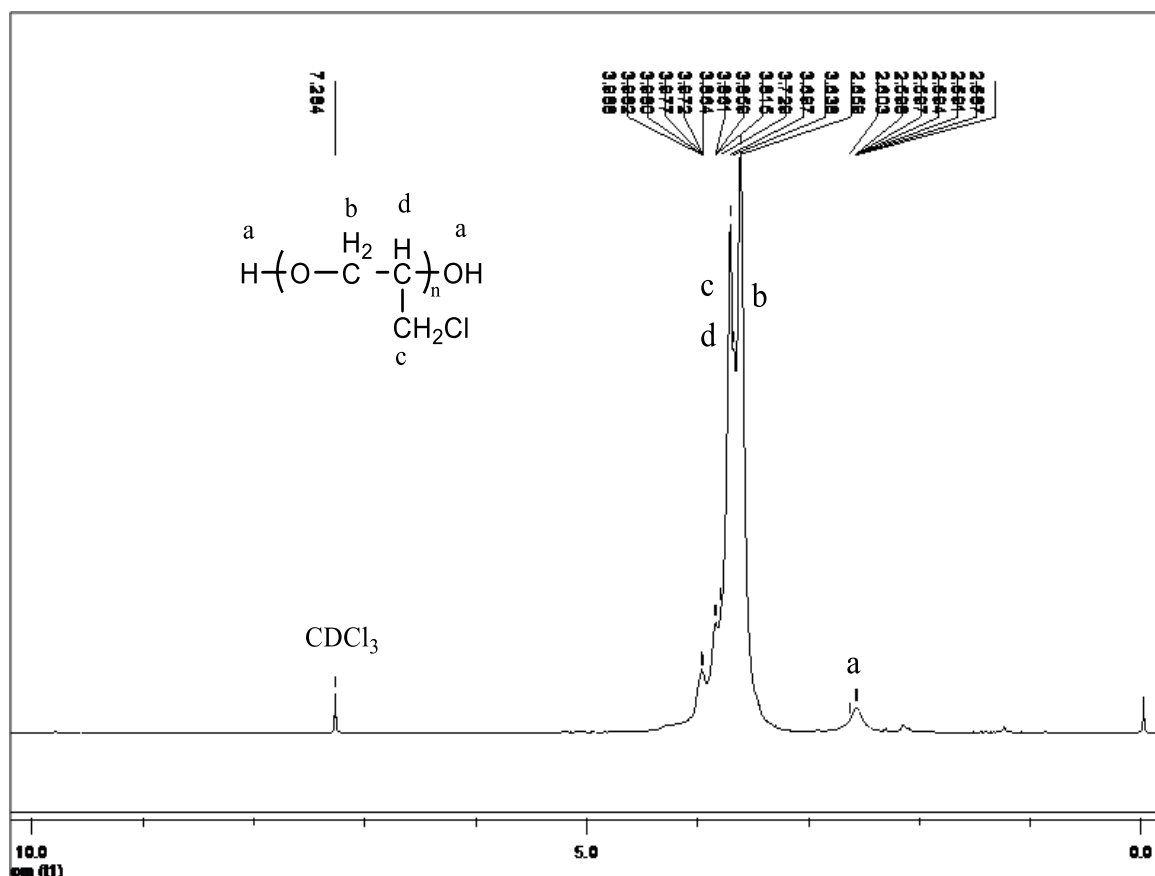
- ✓ bandes intenses situées entre 950 -1100 cm<sup>-1</sup> qui correspondent aux vibrations d'élongation de la fonction éther (C-O-C) et de la fonction alcool (C-O), ce qui prouve qu'on a une polymérisation d'épichlorhydrine par ouverture du cycle.
- ✓ bandes, situées entre 2880 et 2950 cm<sup>-1</sup>, correspondants aux vibrations d'élongation C-H.
- ✓ bandes, très faibles, situées entre 3200-3600 cm<sup>-1</sup> dues aux vibrations d'élongation des groupements hydroxy (OH) des bouts de chaîne.
- ✓ bandes, situées à 743 cm<sup>-1</sup> qui correspondent aux vibrations d'élongation de la fonction -C-Cl.

## IV.2. Analyse par RMN <sup>1</sup>H:

Les polymères synthétisés, ont été analysés pour déterminer leur structure par RMN. Les spectres RMN du proton H<sup>+</sup> sont enregistrés sur un spectrographe BRUKER 300MHz. Les échantillons ont été préparés dans le chloroforme deutérié (CDCl<sub>3</sub>). Au niveau de laboratoire de chimie organique de l'université d'Oran Ahmed Benbella-1-.

### IV.2.1. Caractérisation de la polyépichlorhydrine :

L'analyse RMN <sup>1</sup>H indique la présence des principaux protons correspondant au PECH (Fig.4).



**Figure 4:** Spectre RMN <sup>1</sup>H de PECH dans le CDCl<sub>3</sub> (300MHz).

Le spectre RMN <sup>1</sup>H de PECH sur la figure (4) indique :

- ✓ Signal situé à 3,8 ppm pour les protons –OCH.
- ✓ Signal situé à 3,7 ppm pour les protons –CH<sub>2</sub>Cl.
- ✓ Signal situé à 3,6 ppm pour les protons –OCH<sub>2</sub>.
- ✓ Signal situé à 2,5 ppm pour les protons -OH.

## V. Etude cinétique de la polymérisation :

L'objectif de cette étude consiste à faire varier séparément différents paramètres dont la quantité de catalyseur, la température, afin de connaître leur influence respective sur le déroulement de la polymérisation.

### V.1. Effet de la quantité de Maghnite-H<sup>+</sup> sur le rendement :

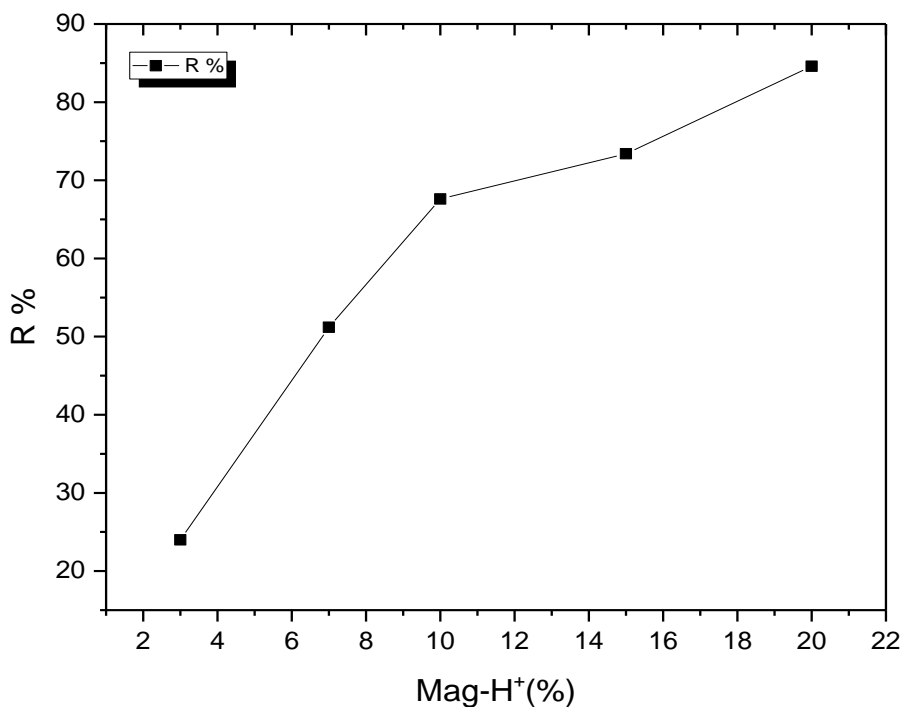
#### V.1.1. Description de l'expérience :

Afin de connaître l'effet de la quantité du catalyseur sur le rendement, nous avons effectué une série de cinq expériences à 3, 7, 10, 15 et 20% de Maghnite H<sup>+</sup> en poids, les expériences ont été réalisées en masse à 25 °C, pendant 7h.

Le polymère obtenu est dissout dans le dichlorométhane filtré puis précipité dans le méthanol. Le rendement de la réaction est déterminé par pesée. Les résultats obtenus sont illustrés sur le tableau (2) et la figure (5).

**Tableau 2 :** Influence de la quantité de Magh-H<sup>+</sup> sur le rendement à 25 °C, t=7h.

Expériences (E)	Maghnite-H <sup>+</sup> (%)	Rendement (%)
E <sub>1</sub>	3	24
E <sub>2</sub>	7	51.2
E <sub>3</sub>	10	67.6
E <sub>4</sub>	15	73.4
E <sub>5</sub>	20	84.6



**Figure 5:** Evolution du rendement en fonction de la quantité de catalyseur.

### V.1.2. Discussion des résultats :

Nous remarquons d'après les résultats obtenus que le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité du catalyseur pour atteindre un maximum de 84.6% pour une quantité de Maghnite de 20%.

Ce phénomène est dû essentiellement au nombre de sites actifs, qui sont proportionnels à la masse du catalyseur utilisé, plus il y'a de sites actifs, plus il y'a de possibilité de contact avec le monomère et plus le rendement est élevé.

### V.2. Effet de la température sur le rendement :

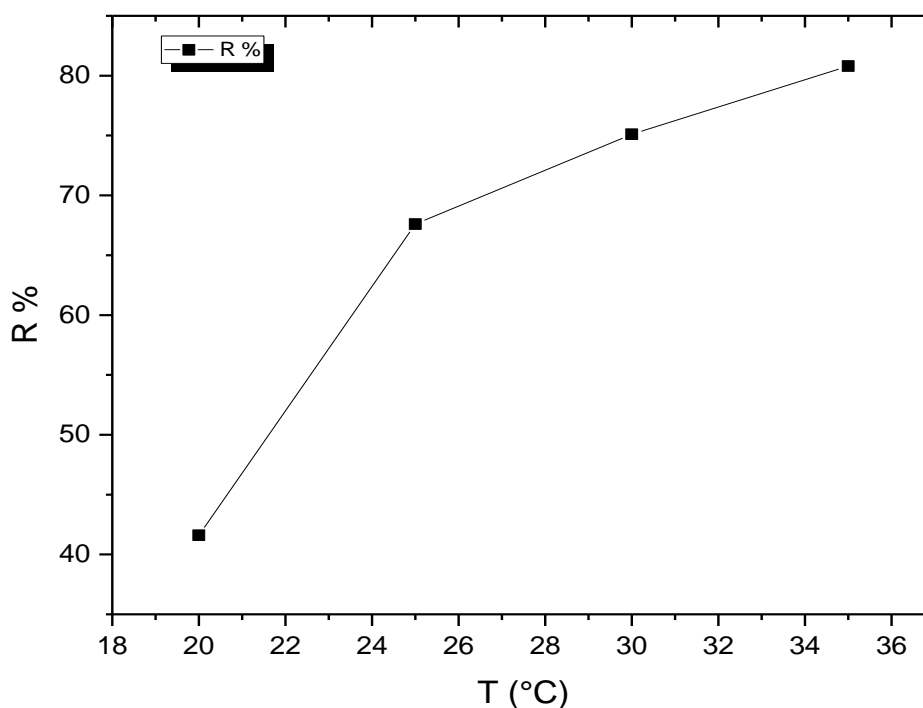
#### V.2.1. Description de l'expérience :

Afin de voir l'effet de la température sur la polymérisation de ECH, trois cinétiques ont été effectuées en masse et à différentes températures (20°C, 25°C, 30°C et 35 ° C), avec 10% en poids de maghnite H<sup>+</sup> et le temps a été fixé à 7 heures.

Le produit obtenu a été solubilisé dans le dichlorométhane et précipité dans le méthanol. Les rendements sont déterminés par pesée. Les résultats obtenus sont illustrés sur le tableau (3) et la figure (6).

**Tableau 3 :** Influence de la température sur le rendement, Mag-H<sup>+</sup> (10%), t=7h.

Expériences (E)	Température (°C)	Rendement (%)
E <sub>1</sub>	20	41.6
E <sub>2</sub>	25	67.6
E <sub>3</sub>	30	75.1
E <sub>4</sub>	35	80.8



**Figure 6:** Evolution du rendement en fonction de la température.

**V.2.2. Discussion des résultats :**

Les résultats obtenus montrent que les rendements augmentent avec la température. En effet, les rendements sont de 41.6 % à 80.8% respectivement, Ceci est dû à l'augmentation de la vitesse de polymérisation qui est proportionnelle à la température.

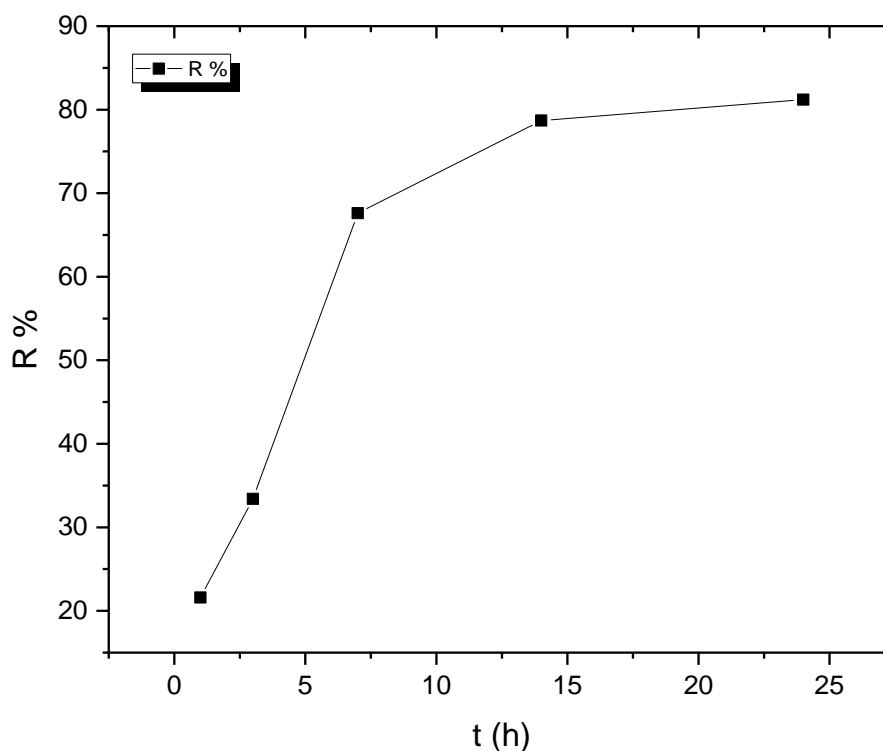
**V.3. Effet de temps sur le rendement :**

**V.3.1. Description de l'expérience :**

Pour bien connaître l'influence du temps sur le rendement de la réaction on a réalisé, en masse, à 25°C avec la 10% en poids Maghnite-H<sup>+</sup> à différents temps (1h, 3h, 7h, 14h, 24h). La polymérisation a été effectuée comme c'est indiqué dans le tableau (4) et la figure (7).

**Tableau 4:** Influence de temps sur le rendement, Mag-H<sup>+</sup> (10%), T=25°C.

Expériences (E)	temps (h)	Rendement (%)
E <sub>1</sub>	1	21.6
E <sub>2</sub>	3	33.4
E <sub>3</sub>	7	67.6
E <sub>4</sub>	14	78.7
E <sub>5</sub>	24	81.2



**Figure 7:** Evolution du rendement en fonction de temps.

### V.3.2. Discussion des résultats :

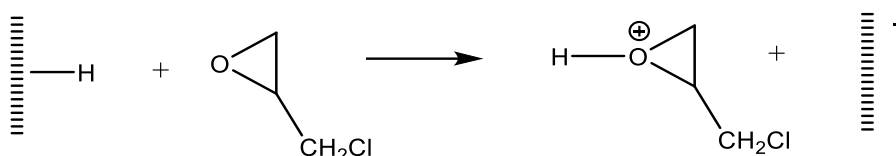
La figure (7) montre nettement que le rendement de la réaction de évolue d'une manière progressive de 21.6% à 1h jusqu'à atteindre un rendement de 81.2%, après 24h de réaction, ceci est dû au prolongement de la chaîne et épuisement des centres actifs en fonction du temps en faveur du rendement de l' homopolymère.



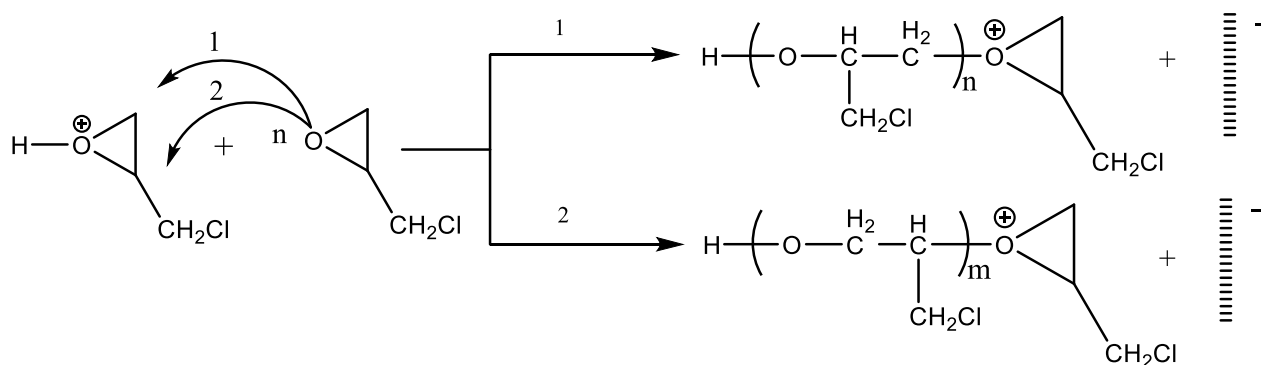
**VI. Le mécanisme probable de la polymérisation de l'épichlorhydrine catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup>:**

D'après les résultats de l'analyse du produit, nous pouvons suggérer un mécanisme pour la réaction de polymérisation de l'épichlorhydrine par Mag-H<sup>+</sup>.

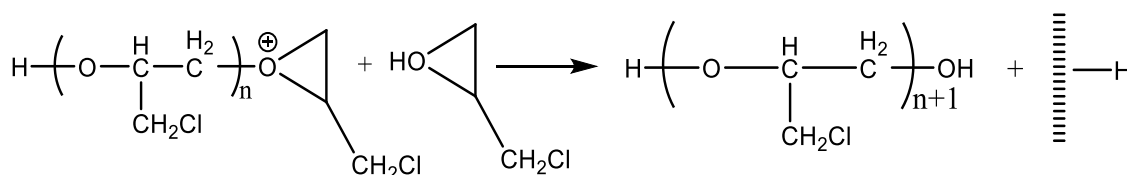
**VI.1.1. Initiation :**



**VI.1.2. Propagation :**



**VI.1.3. Terminaison :**



## **VII. Conclusion :**

- La maghnite-H<sup>+</sup>, une argile de type montmorillonite, elle est efficace en tant que catalyseur acide pour la polymérisation de l'épichlorhydrine.
- La polyépichlorhydrine a été récupérée facilement par le système solvant/non solvant.
- La structure de la polyépichlorhydrine est déterminée par les méthodes d'analyses suivantes : IR et RMN <sup>1</sup>H.

**Références bibliographiques :**

[1]: Belbachir, M.; Bensaoula, A. U. S. Pat. 6,274,527 B1, (2006).

[2]: Souad Bennabi et al. "New approach for synthesis of poly(ethylglyoxylate) using Maghnite-HC, an Algerian proton exchanged montmorillonite clay as an eco-catalyst" journal de macromolecular science, part A: Pure and Applied Chemistry (2017).

[3]: Farmer, V.C. In Infrared Spectra of Minerals, V.C. Farmer, Ed.; Mineralogical Society: London, p.331; (1974).

[4]: Moeke, H.H.W. In Infrared Spectra of Minerals, V.C. Farmer, Ed.; Mineralogical Society: London, p.365; (1974).

[5]: Madejová, J.; Bednářiková, E.; Komadel, P.; Cícel, B. in Proc. 11th Conf. Chem. Miner. Petrol. Ceske Budějovica 1990; J. Konta, Ed.; Charles University: Prague, p. 267; (1993).

# *Chapitre III*

*Copolymérisation de PECH avec POE<sub>1000</sub>*

---

## **I. Introduction :**

La PECH et les copolymères PECH-POE sont actuellement étudiés pour la fabrication d'électrolytes. Cela s'explique par la combinaison de plusieurs propriétés intéressantes pour l'application visée, d'une part, une bonne conductivité à température ambiante et d'autre part, une bonne résistance thermique [1].

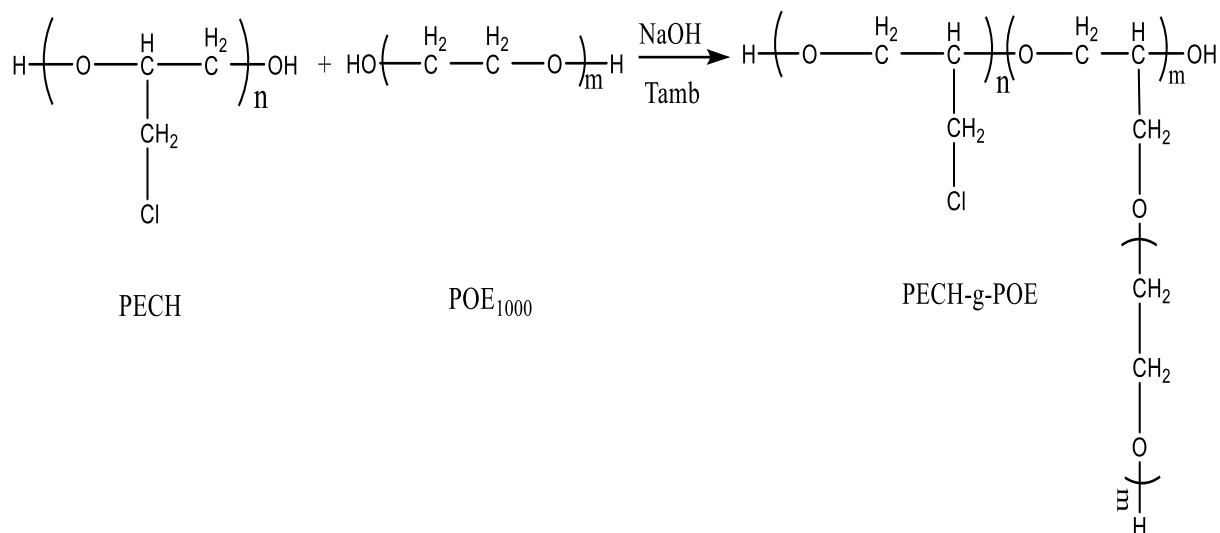
Les copolymères séquencés et / ou greffés, comportant des séquences de poly (oxyde d'éthylène) (POE), sont très intéressants pour les expériences chimiques, industrielles et biomédicales, car le POE possède des caractéristiques telles qu'une grande hydrophilie, une grande flexibilité, une capacité d'absorption des ions et une biocompatibilité. La poly (épichlorhydrine) (PECH), est présentée dans de nombreuses synthèses de copolymère séquence / greffé [2].

Le but de ce chapitre est la modification chimique de PECH en vue d'obtention d'un copolymère greffé.

## **II. Synthèse et caractérisation de (PECH-g-POE) :**

### **II.1. Synthèse de (PECH-g-POE) :**

La copolymérisation de la PECH avec le POE<sub>1000</sub> a été réalisée dans une solution aqueuse de NaOH à température ambiante, en masse (E<sub>1</sub>) et en solution dans le dichlorométhane (E<sub>2</sub>) selon le schéma réactionnel suivant :



**Figure 1 :** Réaction de copolymérisation de PECH avec POE<sub>1000</sub>.

Dans un flacon en verre contenant la PECH on lui ajoute le POE dans une solution aqueuse de NaOH (2 g dans 5ml d'eau), on laisse le mélange réactionnel sous agitation à température ambiante, Pendant 24h. Lors de la filtration le produit est lavé plusieurs fois à l'eau distillée le filtrat est testé par AgNO<sub>3</sub> pour s'assurer qu'on n'a pas des traces de Chlore, le copolymère a été récupéré et solubilisé dans le dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Les conditions opératoires sont présentées dans le tableau (1) :

**Tableau 1 :** Synthèse de PECH-g- POE<sub>1000</sub> en masse et en solution à Tamb, t=24h.

Expériences	PECH (g)	POE <sub>1000</sub> (g)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ml)
E <sub>1</sub>	0.208	0.0969	-
E <sub>2</sub>	0.371	0.176	1.277

II.2. Caractérisation du produit obtenu :

II.2.1. Analyse par IR :

L'analyse par IR du copolymère, obtenu indique la présence des principales bandes qui correspondent à notre polymère greffé PECH-g-POE.

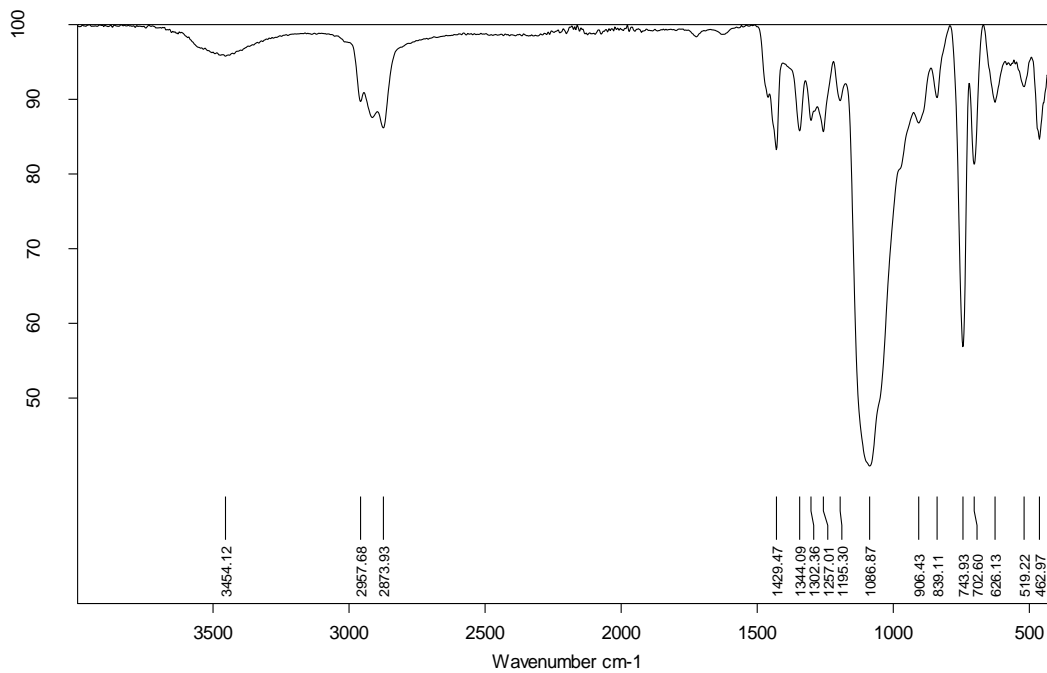


Figure 2: Spectre FT-IR de l'homopolymère (PECH).

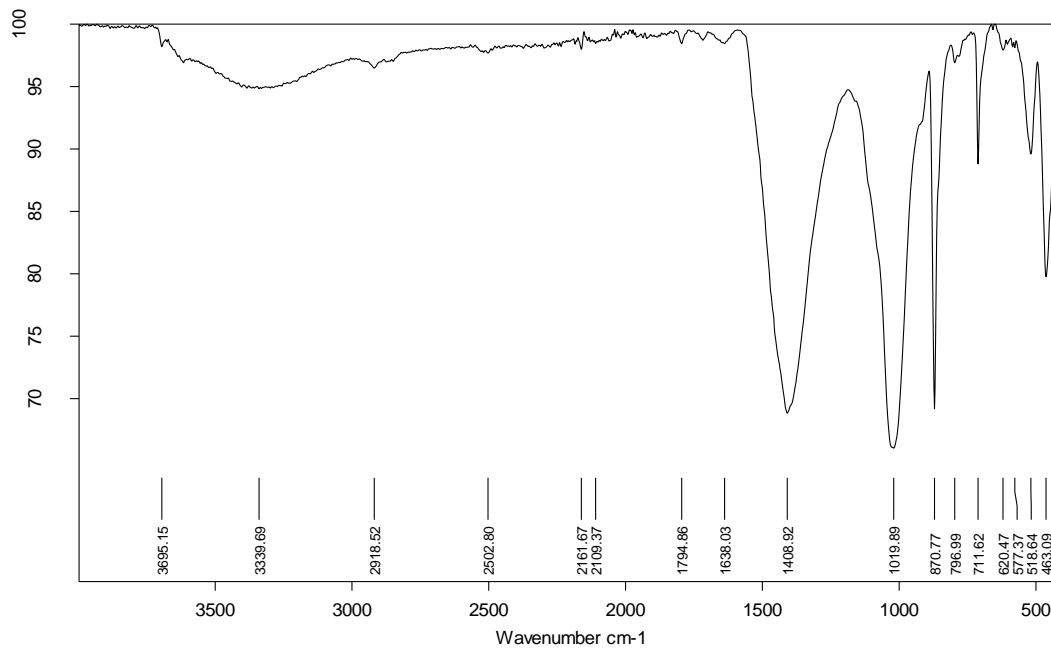


Figure 3: Spectre FT-IR du copolymère (PECH-g-POE).

- ✓ bandes, situées à  $711\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations d'élongation de la fonction  $\text{-C-Cl}$ . Moins intense que celle de l'homopolymère (Fig.2), ce qui prouve qu'on a une substitution de l'atome de chlore.
- ✓ Une bande intense située à  $870\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison (C-H).
- ✓ Une bande intense située à  $1020\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations d'élongation de la fonction éther (O-C-O).
- ✓ bandes intenses situées à  $1400\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations d'élongation de la fonction alcool (O-C).
- ✓ Une bande à  $2920\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de la liaison (C-H).
- ✓ Une bande, située entre  $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  dues aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle (OH).

### II.2.2. Analyse par RMN $^1\text{H}$ :

L'analyse RMN  $^1\text{H}$  dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) indique la présence des différents protons correspondant au PECH-g-POE (Fig.5).



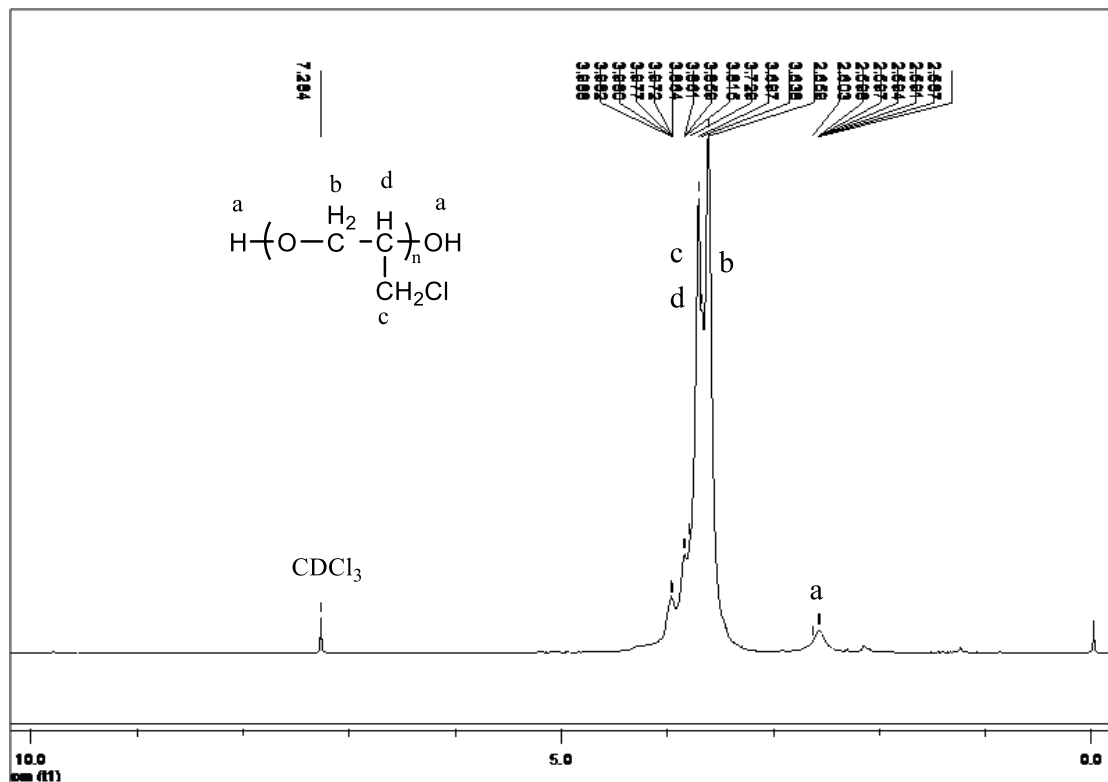


Figure 4: Spectre RMN <sup>1</sup>H de l'homopolymère (PECH) dans le CDCl<sub>3</sub> (300MHz).

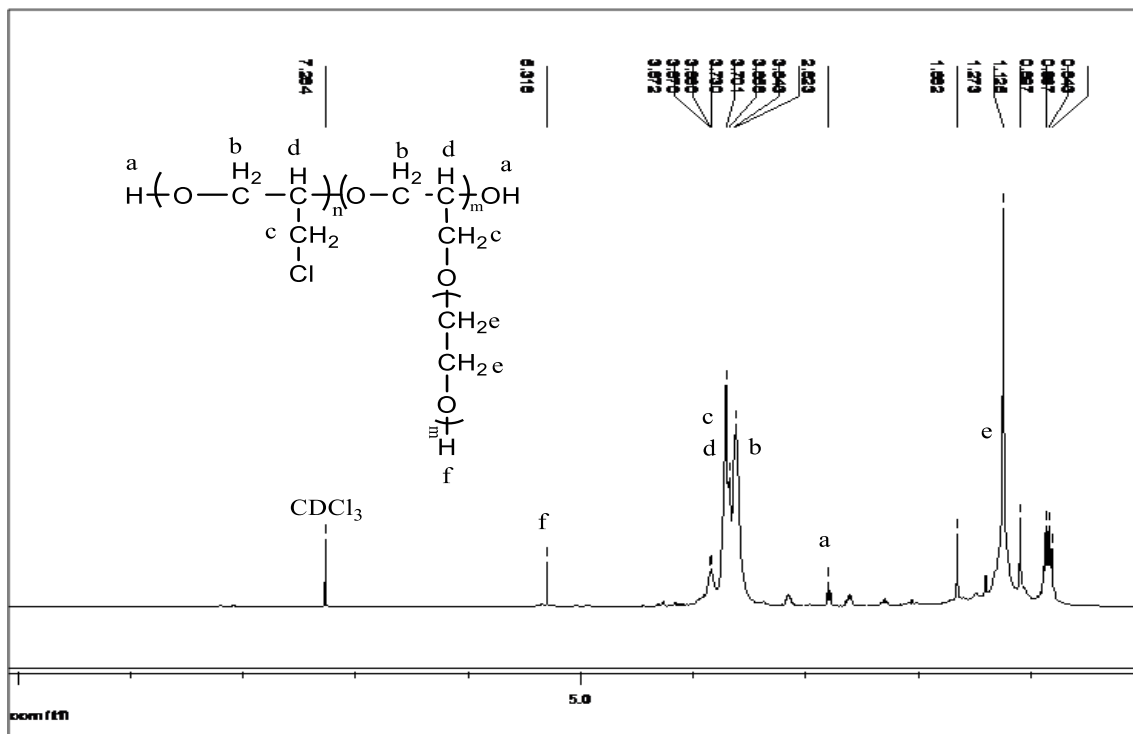


Figure 5: Spectre RMN <sup>1</sup>H du copolymère (PECH-g-POE) dans le CDCl<sub>3</sub> (300MHz).

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du (PECH-g-POE) (Fig.5) montre la présence des différents signaux qui correspondent au PECH :

- ✓ Signal à 2.8 ppm correspond au proton -OH.
- ✓ Signal à 3.6 ppm correspond au proton -OCH<sub>2</sub>
- ✓ Signal à 3.7 ppm correspond au proton CH<sub>2</sub>-Cl
- ✓ Signal à 3.8 ppm correspond au proton -OCH.

On remarque l'apparition de nouveaux signaux qui correspondent au POE :

- ✓ Signal à 1.3 ppm correspond au proton -CH<sub>2</sub>.
- ✓ Signal à 5.3 ppm correspond au proton -OH.

On remarque aussi que l'intensité du signal du CH<sub>2</sub>Cl a diminuée par rapport à celle trouvée dans l'homopolymère ceci prouve que le greffage a bien eu lieu par substitution du Chlore de notre PECH, mais on suppose que le greffage était partiel.

### III. Conclusion :

La modification chimique par substitution nucléophile de chlore du polyépichlorhydrine a été réalisée en présence d'un autre polymère qui est le poly (oxyde d'éthylène) en vue d'obtention des polymères greffés. Les produits résultants ont été caractérisés par, IR, RMN <sup>1</sup>H.

**Références bibliographiques :**

[1] : Doutaz Stéphane. Thèse doctorat « Polymérisation anionique de l'épichlorhydrine par activation du monomère. Synthèse de (co)polymères fonctionnels et applications » l'université de bordeaux 1, (2010).

[2] : Temel Öztürk, Hıdır Ayyıldız, Ergül Meyvacı, Melahat Gökaş. Karaelmas Fen ve Müh. Derg. 7(1):47-54, (2017).

# *Conclusion Générale*

---

## **Conclusion Générale :**

Ce travail montre une étude sur la polymérisation cationique d'ECH dans diverses conditions de réaction en suggérant une nouvelle technique écologique de synthèse de polymères, qui est basée sur l'utilisation d'argile modifiée chimiquement (Maghnite-H<sup>+</sup>), en tant que catalyseur hétérogène, économique et respectueux de l'environnement. La nouveauté de ce travail réside dans l'exploitation de l'argile locale largement disponible, peu coûteuse, dotée d'excellentes propriétés et de caractéristiques de grande qualité, qui en font l'objet de recherches permanentes. Un avantage intéressant de la Maghnite-H<sup>+</sup> est une récupération.

La polymérisation en masse de l'ECH est une méthode préférable pour éviter l'utilisation d'un solvant et donc rester dans le contexte de la chimie verte.

L'étude cinétique de la polymérisation de l'épichlorhydrine indique que :

- Le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de la Mag-H<sup>+</sup>.
- Le rendement augmente avec l'augmentation de la température.
- Le rendement augmente avec l'augmentation de temps.

La PECH synthétisé a été modifié chimiquement par substitution nucléophile du chlore en présence du poly (oxyde d'éthylène) en vue d'obtention des copolymères greffés. Les produits obtenus ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire (RMN <sup>1</sup>H), ainsi que infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR).

Les méthodes d'analyse utilisées montrent que la polyépichlorhydrine catalysé par la Maghnite-H<sup>+</sup> et sa copolymérisation avec le poly (oxyde d'éthylène) ont été synthétisés avec succès.

## ABSTRACT:

In our study, we are interested in the cationic ring-opening polymerization of epichlorohydrin in the presence of Maghnite-H<sup>+</sup>, a montmorillonite-type clay catalyst activated by sulfuric acid (0.25M). The polyepichlorohydrin synthesized is a telechelic polymer which has been copolymerized with polyethylene oxide (PEO-1000), in view of obtaining graft polymers. The characterization of the products obtained was carried out using RMN<sup>1</sup>H and IR.

## KEYWORDS:

Cationic Polymerization, Polyepichlorohydrin, Telechelic, Maghnite-H<sup>+</sup>, Copolymer.

## RESUME:

Dans notre étude on s'intéresse à la polymérisation cationique par ouverture de cycle de l'épichlorhydrine en présence de la Maghnite-H<sup>+</sup> un catalyseur, argileux de type montmorillonite que activée par l'acide sulfurique (0,25M). La polyépichlorhydrine synthétisé est un polymère téléchélique qui a été copolymérisé avec le poly (oxyde d'éthylène) (POE-1000), en vu d'obtention de polymères greffes. La caractérisation des produits obtenus a été réalisée en utilisant RMN<sup>1</sup>H et IR.

## MOTS-CLÉS:

Polymérisation Cationique, Polyepichlorhydrine, Téléchélique, Maghnite-H<sup>+</sup>, Copolymère.

## ملخص :

في هذه الدراسة نحن مهتمون بالبلمرة الموجبة عن طريق فتح الحلقة للابيكلور هيدرين في وجود المغنيت كمحفز, و هو طين مونتموريونيت منشط بواسطة حمض الكبريت, البولوي ابيكلور هيدرين الذي أعدناه عبارة عن تيليكليك تم استخدامه في بلمرة مشتركة مع بولي اكسيد الاثيلين . تم توصيف المنتج باستخدام التحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي و التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء.

## الكلمات المفتاحية :

البلمرة الموجبة, بولي ابيكلور هيدرين, تيليكليك, مغنيت, بوليمر مشترك.