



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

UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR De SAÏDA

Faculté des Sciences

Département Chimie

MEMOIRE

Présenté par

ADDADI Hanaa
KENANDA Ahlam

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

En Chimie des matériaux organique

Thème

**Polymérisation cationique du THF catalysé
par la magnite – H⁺**

Soutenu le 02/06/2016, devant le jury composé de :

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

Encadreur M^{elle} . AYAT.M Maître Assistsant « A » Université SAIDA

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

Examinatrice Mme BOUTALEB.N Maître Assistsant « A » Université SAIDA

Année universitaire
2015/2016

Remerciements

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ وَ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ
وَ الصَّلَاةُ وَ السَّلَامُ عَلَى نَبِيِّنَا مُحَمَّدٍ صَلَّى اللَّهُ عَلَيْهِ وَ سَلَّمَ

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

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

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

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

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*Mes très chers parents qui m'ont offert leur amour et leur soutien
et qui n'ont cessé de m'encourager et m'enseigner persévérance
durant toute mes années d'études.*

Mes très chers frères ...

Mes très chères sœurs ...

A Melle AYAT.M...

A Mr.AMROUN.A ...

*Tous mes camarades Alia, Nouria, ... Et à tous mes enseignements
qui m'ont enseigné durant mes années d'études.*

Hanaa ADDADI ...

Dédicace

Je dédie cette thèse :

- Au tout puissant ALLAH le clément et qui manifeste sa clémence
- Au prophète MOHAMED que la bénédiction et salut de Dieu soient sur lui
- Mes grands parents
- A mon père

Vous avez fait d'énormes sacrifices pour vos enfants et vous n'avez jamais cessé de nous prodiguer des conseils pour le droit chemin. Que votre simplicité, votre disponibilité, et votre respect pour les autres me servent d'exemples.

- A ma mère

Les mots me manquent pour vous qualifier, tout ce que j'aurais à dire ne saurait,

Exprimer à fond tout le sacrifice et l'endurance que vous avez du subir pour nous élever.

Je vous demande pardon et vos bénédictions nuits et jours. Je ne saurais jamais vous

Remercier assez. Seul Dieu peut vous gratifier de tout ce que vous avez fait pour nous.

Que Dieu le tout puissant vous accorde longue vie, bonne santé et bonheur à nos cotes et Qu'il puisse me donner les moyens nécessaires pour affronter les épreuves de la vie;

AMEN !

- A mes sœurs Karima, Siham, Fatima
- A mes frères

Abdelkader, Mohammed

- A tous les collègues et promotionnaires: Sihame, Asma, Hanan , Hanaa, Khadra

Ahlam Kenanda

« Sommaire »

Liste des figures	i
Liste des tableaux	ii
Liste des abréviations	iii

Introduction générale

Références

Chapitre I. Rappel bibliographique

1 .Introduction.....	1
2 .Généralité sur les polymères	1
3 . Classification des polymers et des polymérisations	2
4.La polymérisation par l'ouverture de cycle	2
4.1.Mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle	2
4.2 .La polymérisabilité des ethers cycliques	4
4.2.1.Aspect thermodynamique	4
4.2.2. La nucléophilie et la basicité des hétérocycles	6
5. Polymérisation du tetrahydrofurane	7
6. Polymérisation cationique du THF	8
6.1. Amorçage et propagation	8
6.2. Transfert et terminaison	9
7.Importances industrielles des PTHF	9
8. Polymérisabilité du THF	10
a. Amorçage	11
b. Propagation	11
c. Transfert de chaine au polymère	12
d. Transfert avec le contre ion	13
e. Terminaison	13

9. les écocatalyseurs	13
10. Les applications du polyTHF	15
References	20

Chapitre II. Synthèse et étude cinétique de polyTHF

Introduction.....	23
1. Généralités	23
2.Importances industrielles les des polyTHF.....	24
3. Polymérisation de THF	25
4. L'argile	25
5.Classification et structure des minéraux argileux	26
5.1. Structure des minéraux argileux	26
5.2.Classification des argiles	28
6. Identification et activation de la Maghnite	29
a. activation de la maghnite-H ⁺	29
b. activation acide de la maghnite-H ⁺	30
7. Caractérisation de la Maghnite	30
7.1. Analyse par Fluorescence des Rayons X	30
7.2. Analyse par spectroscopie IR.....	31
7.3. Analyse par Diffraction des Rayons X	31
8. Polymérisation de THF catalysées par la Maghnite H ⁺	32
9. Effet des divers paramètres de la synthèse	34
a) Effet de catalyseur	35
b) Effet du temps	36
c) Effet du température	37
Conclusion	39

Chapitre III :Résultats et Discussions

1 .Introduction	42
2. Caractérisation des produit obtenus par la Maghnite H ⁺	42
3. Mécanisme réactionnelle	44
a. L'amorçage	45
b. La propagation	45
c. la terminaison	45
Conclusion.....	45

Partie expérimentale

1. Préparation de la Maghnite	46
2. Synthèse du polyTHF.....	46
3. Techniques de caractérisations	47
1. Spectroscopie infrarouge IR	47
2 l'Analyse par spectroscopie RMN ¹ H	47
Conclusion générale	48

Liste des figures

- Fig 1.** Schéma général d'une polymérisation par ouverture du cycle
- Fig 2.** mécanisme de polymérisation cationique par ouverture de cycle
- Fig 3.** mécanisme de polymérisation anionique par ouverture de cycle
- Fig 4.** Energie (E) de contrainte du cycle en kJ. mol^{-1} .
- Fig 5.** Réaction de substitution nucléophile.
- Fig 6.** l'ordre de basicité pour les éthers cycliques.
- Fig 7.** Spectre IR du polyTHF, t 24 h .pour une fraction de kaolin de 5% et 4% en masse du monomère
- Fig 8.** Spectre de RMN ^1H du polyTHF obtenu pour une fraction de kaolin de 5% et 4% en masse du monomère d'AA.
- Fig 9.** éléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres.
- Fig 10.** représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates.
- Fig 11.** (a):double couche Gouy-Chapmann. (b):Transport des éléments colloïdes
- Fig 12.** Spectre IR de la Maghnite-H dans le KBr.
- Fig 13.** DRX de la Maghnite H^+
- Fig 14.** variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur.
- Fig 15.** variation du rendement en fonction du temps.
- Fig 16.** Spectre infra rouge du poly THF dans le KBr.
- Fig 17.** Spectre infra rouge du THF dans le KBr (SDBS).
- Fig 18.** variation du rendement en fonction de température.
- Fig 19.** Spectre de RMN ^1H du poly THF dans le CDCl_3
- Fig 20.** Spectre de RMN ^1H du THF dans le CDCl_3 (SDBS).

Liste des tableaux

Tableau 1. Thermodynamique de la polymérisation des cycloalcanes; à 25°C

Tableau 2. Déplacements chimiques des protons du polyTHF.

Tableau 3. propriétés chimiques et physiques du THF.

Tableau 4. analyse chimique de la Maghnite acide.

Tableau 5. Conditions expérimentales de la synthèse du Poly THF catalysée par

la Maghnite-H⁺

Tableau 6. conditions expérimentales de la polymérisation du THF en présence

de la maghnit-H⁺ à Température ambiante et t = 6h

Tableau 7. la polymérisation du THF en présence de la maghnit-H⁺ à

Température ambiante avec temps différents.

Tableau 8. La polymérisation du THF à Température différentes pondant 6h.

Tableau 9. Déplacement chimique des protons de polyTHF.

Liste des abréviations

THF	TétraHydroFurane
PTHF	Polytétrahydrofurane
AA	Anhydride acétique
Magh H⁺	Maghnite-H
RMN ¹H	Résonance magnétique nucléaire du proton.
FRX	Fluorescence des Rayons X
DRX	Diffraction des Rayons X
IR	Infrarouge.
SDBS	Spectral Database
CDCL₃	Chloroforme
KBr	Bromure de potassium
KTM_t	Kaolinites



Introduction
générale

Introduction générale

L'apparition de matériaux polymères a entraîné pour notre monde une révolution comparable à celle introduite au siècle dernier par développement de la métallurgie. Ainsi, de nouveaux mots sont apparus: matériaux composites, biocompatibles, le thermodurcissables, les gels, les résines, les alliages organiques, les verres de synthèses et récemment les matériaux hybrides et les céramiques.

De nos jours, les polymères ont élargi leurs applications à des champs plus avancés telles que la technologie de l'information, la science électrique et électronique, et la biotechnologie comprenant des produits biochimiques et biomédicaux [1].

Parmi les grandes familles de composés polymérisables, les éthers cycliques constituent une gamme de monomères encore incomplètement utilisée actuellement [2]. Ils sont des composés qui répondent à la définition générale des éthers ; possèdent une séquence **C-O-C** ; mais celle-ci est incorporée dans un cycle. La polymérisation des éthers cycliques a été réalisée pour la première fois en 1863 par *Wurtz* [3]. En effet, la tension contenue dans le cycle facilite son ouverture et par la même sa polymérisation. Il a découlé de ces premiers travaux de très nombreuses études sur la polymérisation de ces dérivés.

Les éthers cycliques présentent une grande variété de grandeur de cycle mais les plus utilisés et les plus communs sont ceux qui comportent un cycle à trois chaînons, connus sous le nom des époxydes ; ce sont de loin les éthers cycliques les plus importants ; c'est pourquoi on s'attardera sur leur chimie [4].

La polymérisation cationique par ouverture de cycle est une méthode très ancienne de synthèse de polymère. Elle a été étudiée avec différents groupes de monomères cycliques de types éther, acétal, lactame, lactone et siloxane. [5,6].

Ce mode de polymérisation est largement utilisé dans l'industrie, en particulier pour l'Oxyde d'éthylène [7], l'Oxyde de propylène [8,9], et le Tétrahydrofurane [10]. Comme toutes les polymérisations en général, la polymérisation par ouverture de cycle est une réaction équilibrée (Fig.1).

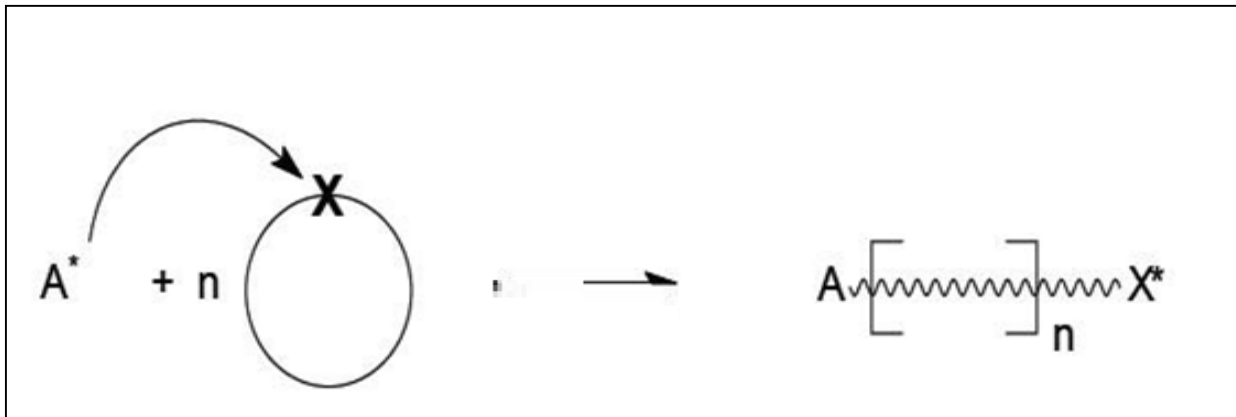


Fig 1. Schéma général d'une polymérisation par ouverture du cycle

La polymérisation cationique d'éther cyclique promu par superacids a été étudiée dans grand détail au cours des dernières années [11,12].

Les réactions de polymérisation par ouverture de cycle des époxydes sont catalysées par nombreux catalyseurs [13], la voie de synthèse la plus adaptée est la voie cationique [14,15], car ces derniers possèdent une liaison carbone-oxygène.

La plupart de ces polymérisations ont été réalisées en solution, amorcées soit par : Les acides de Lewis [16], ou par des radiations [17]. Ces processus de synthèses ont plusieurs inconvénients :

- Les acides ne sont pas récupérables.
- Leur élimination est difficile et coûteuse.
- Toxiques, ce qui pose de sérieux problèmes à la santé humaine et à l'environnement.

Parmi les éthers cycliques nous nous sommes intéressés au tétrahydrofurane (THF).

La polymérisation de THF a tiré beaucoup d'attention [18], parce que le THF est le monomère par excellence permettant de caractériser une réaction de polymérisation cationique par ouverture de cycle [19], et à cause de la grande importance de l'application de polyTHF comme un intermédiaire flexible dans le domaine d'applications.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés qu'à la polymérisation en chaîne. C'est un cas très utilisé dans l'industrie, qui offre beaucoup de possibilité de préparation de produits diversifiés.

Le THF se polymérise d'une manière cationique en présence d'un catalyseur. Les argiles présentent des propriétés catalytiques dans les réactions de polymérisation. Nous avons fait la synthèse de polyTHF à base de THF en utilisant un catalyseur écologique recyclable à base d'argile appelé Maghnite-H⁺

Ce catalyseur a remplacé des amorceurs qui ne sont pas recyclables. Ces derniers posent aussi des problèmes de stockage ou de corrosion et polluent l'environnement.

Ce travail consiste à étudier l'effet de différents paramètres comme la température, la quantité de catalyseur et l'effet du temps sur la polymérisation du THF en utilisant la Maghnite-H⁺ et ceci afin d'élucider le mécanisme réactionnel

mis en jeu, pour l'introduire dans des éventuelles applications industrielles

Notre travail, nous a amené à consacrer trois chapitres :

Dans le premier chapitre est consacré l'étude bibliographique sur le domaine d'applications du polyTHF.

Les différentes catégories, les diverses voies de synthèse par polymérisation cationique, ainsi que leurs propriétés physicochimiques

Le deuxième chapitre est consacré à la classification et structures des minéraux argileux et l'étude cinétique de la polymérisation cationique de THF

catalysée par la Maghnite-H⁺

Le dernier chapitre nous avons fait la synthèse caractérisations du polyTHF par les méthodes Spectroscopie suivantes : IR, RMN¹H

Références

- [1]. H. Fudouz ; Y. Xia. *Adv Mater*, 15, 892, **2003**.
- [2]. V. L. Covolan; L.H.I. Mei; C. L. Rossi; *Polym. Adv. Technol.* 8, 44, **1997**.
- [3]. W. Heitz, H. J. Kress. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 2. **1981**. 427.
- [4]. W. Heitz, H. J. Kress. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 2. **1981**. 428.
- [5] S. Inoue, T. Aida, Aliphatic polyether. In *Handbook of polymer synthesis* (part A), H.R Kricheldorf, and Ed. Marcel Dekker: New York; Vol. 78, pp 481-543; **(1992)**.
- [6] Erden, I. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Katritzky, A. R., Rees, C. W, Scriven, E. F. V., Eds.; Pergamon: New York; Vol. 1A, Chapter 1.03, pp 97–144, **(1996)**.
- [7] S. Penczek, P. Kubisa, Cationique ring opening polymerization, *adv. polym. sci* 37p1. **(1986)**.
- [8] G. Allen, J. C. Bevington, *Comprehensive polymer science vol III, Part I*. Chapters 45-45. Pergamum Press, Oxford. **(1989)**.
- [9] A. Wurtz, *CHIM. PHYS*, 69, p 330-334. **(1863)**.
- [10] H. Staudinger, O .Schweitzer, *Ber* 62, p 2395. **(1929)**.
- [11] P .A .Levene, A. Wali, *J. biol. chem* 75, p 325. **(1977)**.
- [12] H .Meerwein, German patent, 74, p 1478. **(1937)**.
- [13] Dale J. *Tetrahedron*; 49:8707; **(1993)**.

- [15] F.E. Bailey, J.V. Koleske, K.C. Frisch, S.L. Alkylene Oxides and their polymers, Surfactant Science Series 35, M. Dekker, New York, Chapter 4 (1991) / Regan, Ring- Opening Polymerization, M. Dekker, New York, Chapter 1 (1969).
- [16] A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachemaoui. *Int. J. Mol. Sci.* 10,548-561, (2003).
- [17] A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachemaoui. *Int. J. Mol. Sci.* 10,572, (2003).
- [18] M. D. B. Desai, B. S. R. Redy, R. Arshady et M. H. George. *Polymer* 27, 96 (1986).
- [19] S. Homayounian et A.-M. Jendrychowsk A.Bonamour. *European Polymer Journal Vol 17, pp. 851 to 856, (1981).*



Chapitre I

Rappel

Bibliographique

Chapitre I Rappel Bibliographique

1. Introduction

La réaction de polymérisation est une réaction très importante non seulement en chimie organique, mais également dans l'industrie. Elle consiste en la formation des macromolécules constituée par l'enchaînement d'un grand nombre de molécules de taille beaucoup plus petite de point de vue industriel, leurs applications sont nombreuses car les produits obtenus, sont largement employés en industries des plastiques, et en chimie pharmaceutique,etc.

Les monomères polymérisables par voie cationique sont nombreux telque l'oxyde de propylène, l'épichlorhydrine, et le tétrahydrofurane, notre choix s'est fixé sur ce dernier en raison de :

- Ce monomère a été bien étudié auparavant.
- La polymérisation du THF est une réaction vivante.

Nous proposons dans ce chapitre une étude bibliographique sur les réactions de polymérisation par ouvertures de cycle et spécialement sur la polymérisation du tétrahydrofurane ainsi son application.

2. Généralité sur les polymères

Les polymères sont des substances constituées de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) est le degré de polymérisation. Si ce degré de polymérisation est élevé, on parle de hauts polymères ; lorsqu'il est faible, le composé est un oligomère. Les homopolymères ne sont constitués que d'un seul type de monomère dont le motif se répète dans la molécule; les copolymères sont constitués de plusieurs types de monomère[1].

3. Classification des polymères

La classification des polymères s'est faite dans une certaine confusion et ceci reste d'actualité. la science des polymères a vu deux types de classifications se développer en parallèle.

La première de ces classifications divise les polymères en deux grandes catégories , ceux formés par *condensation* et les autres préparés par addition .

La deuxième classification caractérise les polymères selon qu'ils sont formés par étapes ou en chaîne [1].

4. La polymérisation par l'ouverture de cycle

Outre la polycondensation et la polymérisation en chaîne, il existe une autre grande méthode de polymérisation, il s'agit de la polymérisation par ouverture de cycle Cette polymérisation est largement utilisée dans l'industrie. Cette technique de polymérisation peut être effectuée en masse, en solution, en émulsion ou dans une dispersion.

On peut citer les éthers, les amides, les esters les amines, les sulfures, les oléfines et les cyclotriphosphazènes. L'aptitude à la polymérisation d'un monomère cyclique dépend des facteurs thermodynamiques et cinétiques.

Le facteur le plus important qui détermine la polymérisabilité d'un monomère cyclique (c'est-à-dire la possibilité d'en faire un polymère linéaire) est d'ordre thermodynamique: il représente la stabilité relative du monomère cyclique par rapport à la structure linéaire du polymère [2,3].

4.1. Mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle

Les polymérisations par ouverture de cycle peuvent être déclenchées par les mêmes amorceurs ioniques que ceux qui ont été décrits dans le cas des polymérisations anioniques et cationiques de monomères contenant des doubles

Chapitre I Rappel Bibliographique

liaisons carbone-carbone ou carbone-oxygène.

La plupart des polymérisations cationiques par ouverture de cycle font intervenir la formation d'ions onium qui sont responsables de la propagation; la réaction implique l'attaque nucléophile du monomère sur le site actif.

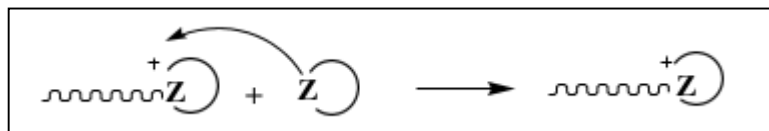


Fig2. Polymérisation cationique par ouverture de cycle

En général. La polymérisation anionique par ouverture de cycle fait intervenir la formation de sites anioniques qui sont ensuite responsables de la propagation. La réaction se produit par attaque nucléophile de l'anion sur le monomère :

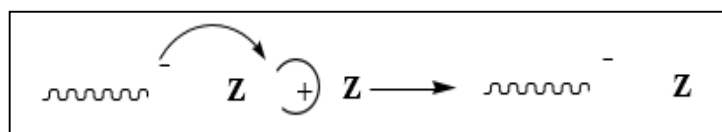


Fig 3. Polymérisation anionique par ouverture de cycle

Dans l'espèce Z^+ représente un groupe fonctionnel réactif tel que (O-C), (N-C), (Si-O), (CO-NH)), qu'on trouve dans les éthers, les amines, les siloxanes, les esters et les amides, respectivement. Dans l'espèce Z^- représente un site anionique du type alkoxyde ou carboxylate, provenant d'un monomère cyclique [1].

Chapitre I Rappel Bibliographique

4.2. La polymérisabilité des éthers cycliques:

- La polymérisabilité des cycles à cinq ou six membres est faible et elle est fortement influencée par leur nature chimique.
- Les cycles à trois quatre, sept et huit membres polymérisent presque toujours [4].
- La présence de substituent sur le cycle diminue toujours la polymérisabilité [5].

4.2.1. Aspect thermodynamique :

Les divers aspects thermodynamiques de la polymérisation par ouverture de cycles ont été revus récemment par *Irvin* [6].

Toute polymérisation est caractérisée par ΔG , ΔH et ΔS qui représente respectivement ; la différence d'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie sont liées par la relation suivante :


$$\Delta G = \Delta H_p - T \Delta S_p$$

T : la température plafond de la polymérisation.

Le Tableau 1 donne les valeurs empiriques des variations d'enthalpie, d'entropie et l'énergie libre relative à la transformation des cycloalcanes en chaînes polymères linéaires.

Chapitre I Rappel Bibliographique

Tableau 1. Thermodynamique de la polymérisation des cycloalcanes à 25°C [9,10].

	ΔH_{lc} (kJ/mole)	ΔS_{lc} (kJ/mole°C)	ΔG_{lc} (j/mole°)	ΔG
3	-92.5	-113.0	-69.1	
4	-90.0	-105.1	-55.3	
5	-9.2	-21.2	-42.7	
6	+5.9	-12.9	-10.5	
7	-16.3	-21.8	-15.9	
8	-34.8	-3.3	-34.3	

Les indices "lc" représentant les termes : liquide-cristal de ΔH , ΔS et ΔG indiquent que ces valeurs se rapportent à la transformation d'un monomère liquide en un polymère cristallin.

L'énergie de Contrainte du cycle a été déterminée pour des cycles allant de trois à sept chaînons. (Fig.3)

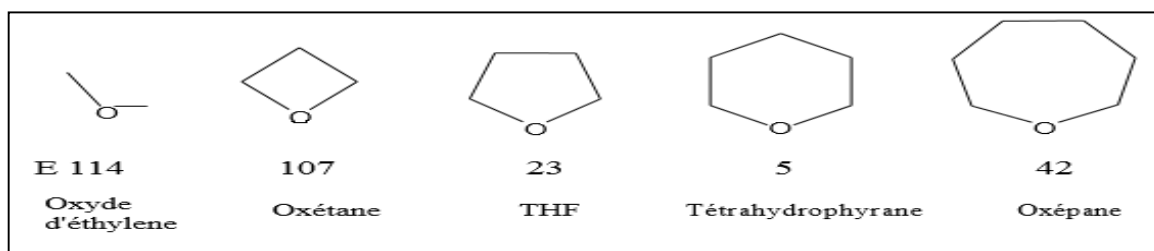


Fig 4. Energie de contrainte du cycle en kJ. mol⁻¹ [4].

Plus cette énergie est importante et plus le cycle aura de facilité à s'ouvrir. Les deux cycles les plus tendus sont les oxiranes et les oxétanes. Ils seront donc plus facilement polymérisables par ouverture de cycle que les cycles plus grands, donc on constate que:

- La polymérisation des monomères cycliques est possible du point de vue

Chapitre I Rappel Bibliographique

thermodynamique dans tous les cas, sauf pour les cycles à six membres, à quelques rares exceptions près [11,12].

□ La polymérisation résulte essentiellement de la tension de cycles à 3 et 4 membres, de la tension conformationnelle des substituants éclipsés pour les cycles à 5 membres et de la tension transannulaire pour les cycles à 7 et 8 membres [13,14].

4.2.2. La nucléophilie des hétérocycles

Suivant le procédé employé (cationique ou anionique), l'attaque subie sera soit nucléophile anionique soit électrophile cationique.

Comme la réaction indiquée dans la Fig.4 ci-dessus est une réaction de substitution nucléophile, nucléophilicité d'atomes d'oxygène dans les monomères et les unités de polymère est un facteur important régissant la concurrence entre la propagation de la chaîne et le transfert de la chaîne de polymère [15].

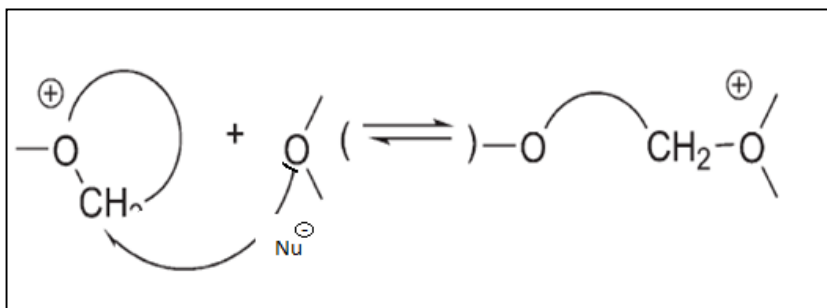


Fig 5. Réaction de substitution nucléophile.

La tension de cycle est régénérée par :

□ La différence entre les angles résultant à partir du chevauchement orbitale normale et les angles résultants à partir des exigences imposés par la taille de cycle

□ Source de tension de cycle est due à l'interaction des atomes adjacents.

La nucléophilie et la basicité reflètent la même propriété, c'est-à-dire le pouvoir de combiner un doublet électronique libre avec un substrat électrophile. Une

Chapitre I Rappel Bibliographique

chaîne polymère croît avec la taille du cycle, de sorte que la formation d'oligomères cycliques est moins importante dans le cas de l'oxétanes que pour les époxydes, et que la formation d'oligomères cycliques lors de la polymérisation du tétrahydrofurane est moins importante que dans le cas de l'oxétanes.

Les éthers linéaires et cycliques, appartiennent au groupe de faible base organique, [16,17] Lorsque le pK_b augmente, la nucléophilie diminue.

E. A. Arnett [16], a établi un ordre de basicité pour les éthers Fig.6.

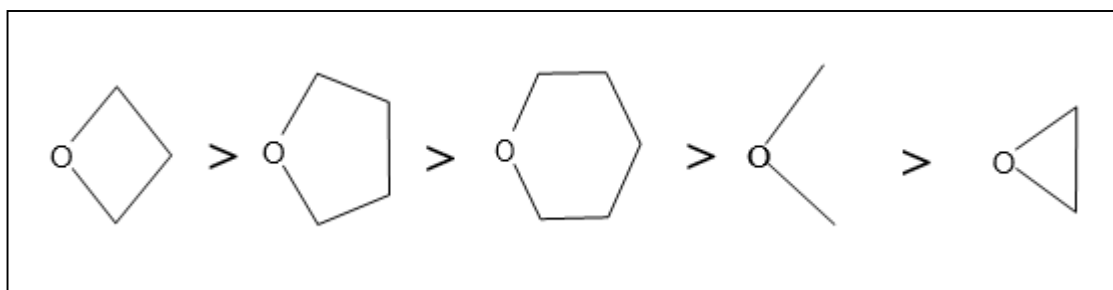


Fig 6. l'ordre de basicité pour les éthers cycliques [18].

5. Polymérisation du Tetrahydrofurane

Plusieurs amorceurs ont été mis au point pour préparer le polyTHF, mais industriellement, le processus est basé sur l'acide fluorosulfonique (HSO_3F) et l'acide sulfurique (H_2SO_4) en combinaison avec SO_3 et HClO_4 [19]. Ces processus ont plusieurs inconvénients, ces acides ne sont pas récupérables, leur élimination cause des problèmes de toxicité, de corrosion et de neutralisation. De plus, la présence de groupements hydroxylés durant la polymérisation élargit la distribution des masses molaires.

Pour contourner ce dernier problème, Heitz et al [20], ont préparé un poly THF avec un groupement acétate en bout de chaînes, en utilisant un acide protique en présence d'anhydride.

6. Polymérisation cationique du THF

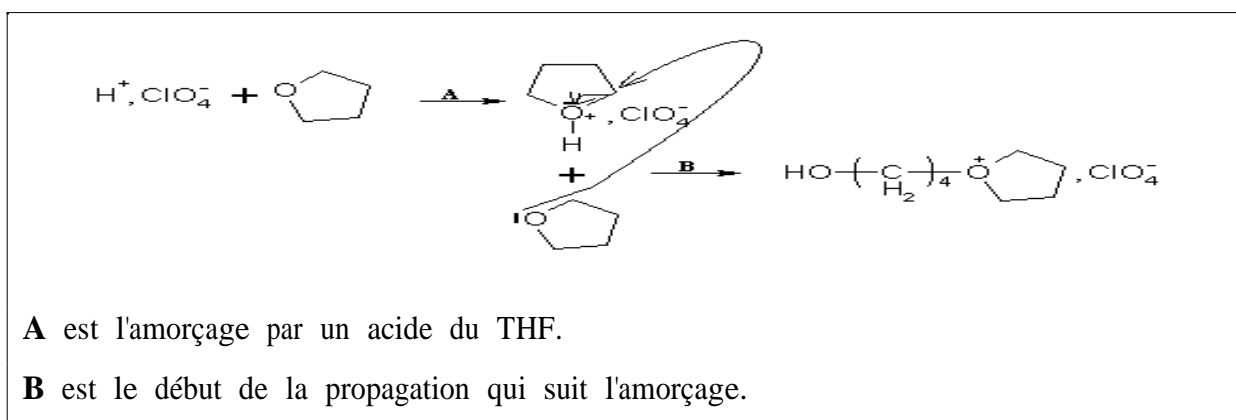
La polymérisation cationique est un type de polymérisation ionique dans lequel le centre actif est de nature cationique (ions libres, liaison polarisée ou paire d'ions). Elle est constituée de l'amorçage, la propagation, éventuellement de transfert et de terminaison. Les monomères concernés sont ceux qui possèdent des groupements électro-donneurs.

La polymérisation cationique est étudiée depuis très longtemps, elle a fait l'objet de plusieurs livres et applications. Elle est très importante sur le plan industriel, elle permet d'obtenir, par exemple, le caoutchouc butyle (copolymère : isobutène – isoprène), le poly (tétrahydrofurane) qui entre dans la composition de polyuréthane, élastomères,... etc [21].

6.1. Amorçage et Propagation

L'amorçage se fait souvent avec un acide. Des acides de Brønsted comme l'acide sulfurique ou triflique peuvent être utilisés, ainsi que des acides de Lewis, éventuellement en présence d'un coamorceur, tels AlCl_3 , TiCl_4 etc.

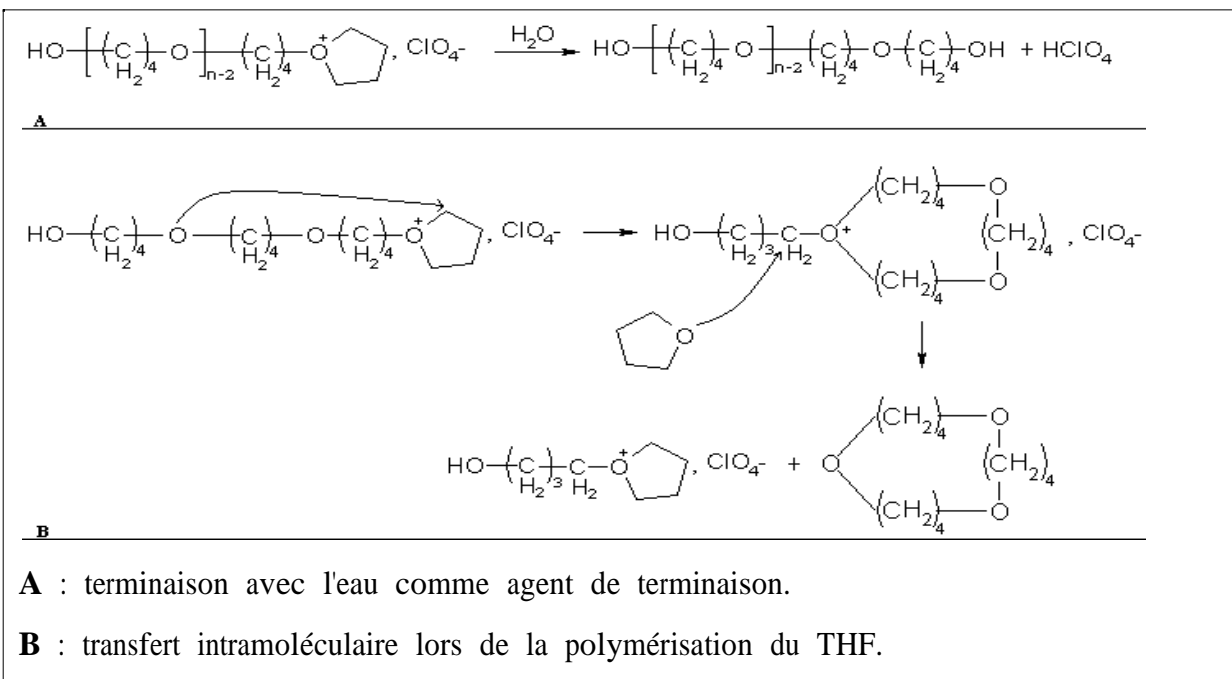
Voici un exemple de mécanisme d'amorçage suivi de la propagation du THF :



Chapitre I Rappel Bibliographique

L'amorçage conduit à la création d'une charge positive sur le monomère. La charge positive est propagée par assemblage successif de monomères en extrémité de chaîne, ce qui entraîne la croissance de la chaîne.

6.2. Transfert et Terminaison



Le transfert peut se faire avec le solvant, le monomère, le polymère (réactions parasites) ou avec un agent de transfert introduit pour par exemple diminuer la longueur des chaînes.

La terminaison conduit à l'arrêt de la croissance de la chaîne sans que la croissance d'une autre chaîne n'ait lieu en conséquence (contrairement au transfert).

7. Importances industrielles des (PTHF)

Le THF est un monomère cyclique à cinq chaînons [22], qui a fait l'objet d'étude très approfondie [23-25]. La stabilité de l'espèce propagante et la modération des vitesses de polymérisation ont contribué en grande partie à la compréhension de la polymérisation cationique des éthers

Chapitre I Rappel Bibliographique

cycliques : c'est un monomère exemplaire pour une bonne étude cinétique ainsi que le mécanisme de la réaction de polymérisation.

MEERWEIN [25], est le premier qui a polymérisé le THF. Ses premiers travaux ont été publiés à la fin des années trente, et l'intérêt du polyTHF n'a pris son ampleur qu'à la fin des années quarante cinq. Le polytétrahydrofurane (PTHF) est un composant important dans l'industrie chimique. Il est utilisé dans la production des polyuréthanes thermoplastiques (TPU). Ces produits sont transformés en des films résistants à l'abrasion pour la fabrication des tuyaux flexibles multi couches [27], il a été utilisé aussi comme bloc souple dans la synthèse des élastomères ou des polyuréthanes [28] .

Le poly(THF) est aussi très utilisé pour la fabrication de la fibre élastique connue sous le nom de Spandex ou Elastan. Ces fibres contiennent jusqu'à 80 pour cent de poly(THF). Avec leur nature unique, des chaînes d'une flexibilité particulièrement élevée et structurée, les fibres de Spandex maintiennent leur élasticité extrême durablement sans perdre leur forme. Ces fibres sont traitées avec des fibres de nylon, de coton ou de polyester dans les tissus de haute qualité pour donner aux textiles l'élasticité désirée. L'industrie identifie le poly(THF) comme matière première de valeur inestimable pour la fabrication des fibres élastiques.

8. La polymérisabilité du THF

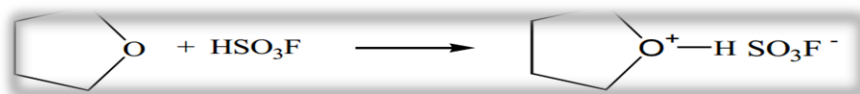
La présence de l'hétéroatome (O) permet à un amorceur électrophile d'attaquer ce site privilégié et de déclencher la polymérisation par ouverture de

Chapitre I Rappel Bibliographique

cycle. En plus des facteurs stériques qui rendent possible cette polymérisation, il existe effectivement des tensions internes qui résultent de la répulsion des atomes d'hydrogène adjacents situés en position éclipsée [29,30]. C'est cette tension interne dans le cycle qui conduit à une énergie libre négative de polymérisation ($H = -23.4$ k j/mole et $S = -82.4$ k j/ mole). Bien que la polymérisation par ouverture de cycle soit thermodynamiquement possible, il faut en plus que la cinétique soit acceptable pour que la réaction s'effectue [31,32].

a) Amorçage

Un acide protique amorce la polymérisation grâce à la formation initiale d'un ion oxonium secondaire (la protonation du monomère)



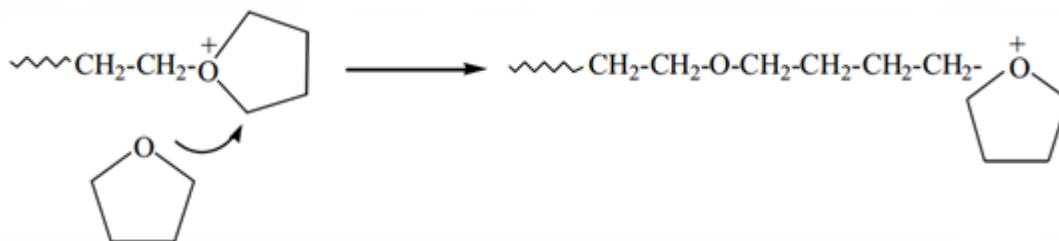
HSO_3F : acide fluorosulfonique

Une seconde molécule de monomère donne naissance à un oxonium tertiaire.

b) Propagation

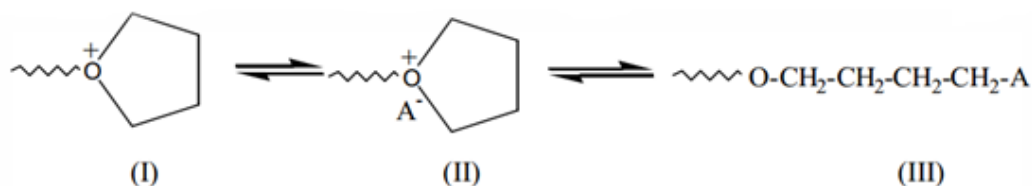
Des études de stéréochimie [33], ont montré que l'oxygène d'une molécule de monomère attaque un carbone en position α de l'oxonium, selon une réaction

de $\text{S}_{\text{N}}2$.



Chapitre I Rappel Bibliographique

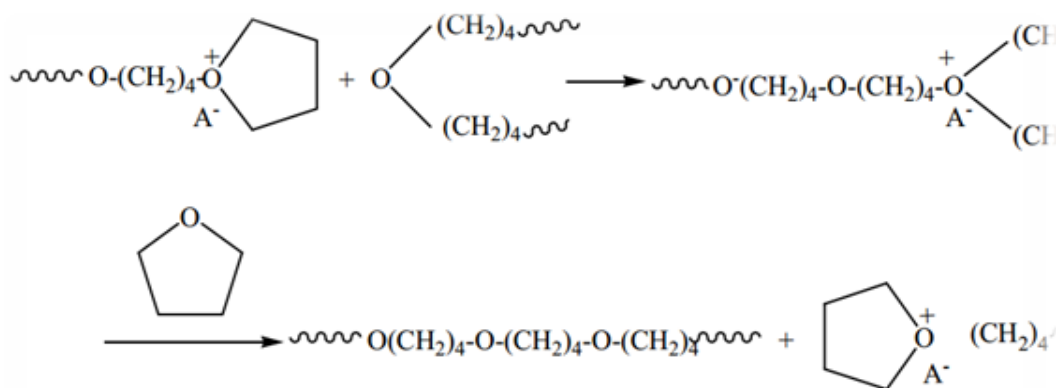
Dans la polymérisation cationique par ouverture de cycle, les espèces responsables de la propagation peuvent être sous la forme d'ions libres (I), de paires d'ions (II) ou d'esters covalents (III) [34,35].



c) Transfert de chaîne au polymère

Les éthers dialkyls, les orthoesters et l'eau, sont connus comme agents efficaces de transfert dans les réactions de polymérisation du THF.

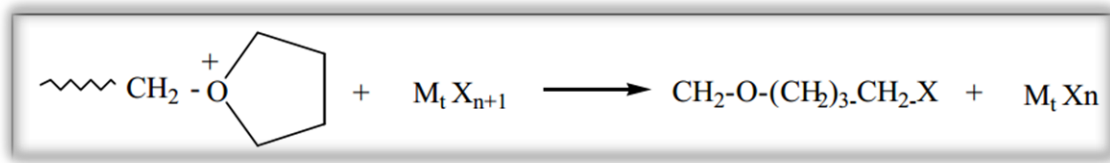
C'est un mode courant d'arrêt de croissance de chaîne bien que n'affectant pas la longueur de chaîne cinétique. Il s'agit de l'attaque nucléophile d'un propageant de type ion oxonium par l'oxygène de l'éther de polymère.



Le nombre de centres actifs ne change pas, mais ce transfert entraîne une réorganisation qui induit un élargissement de la distribution des masses molaires. Le transfert de chaînes au polymère peut être une réaction intermoléculaire qui donne naissance à la formation d'oligomères cycliques.

d) Transfert avec le contre ion

Si l'amorceur est un acide de Lewis, le transfert peut avoir lieu avec son contre-ion, la réaction peut être :



Le $\text{M}_t \text{X}_{n+1}$ formé est capable de régénérer une nouvelle chaîne.

e) Terminaison

Elle peut être effectuée :

- Avec le contre ion
- Par transfert de l'amorceur

Généralement la terminaison peut se produire avec toutes les espèces basiques capables de réagir avec les centres actifs (eau, alcool...). La terminaison peut être provoquée d'une manière délibérée lorsqu'on cherche à préparer soit des polymères possédant des masses molaires déterminées, soit, plus fréquemment, des polymères téléchéliques [36,37], possédant des extrémités bien précises.

9. Les ecocatalyseurs

Les catalyseurs usuellement utilisés en industrie, se révèlent être des acides toxiques et corrosifs sous forme de liquide, qui rongent les récipients ou ils sont stockés pour être transportés pour une utilisation postérieure ou pour leur élimination.

On utilisant ces catalyseurs en les mélangeant aux réactifs liquides, la récupération des produits finaux est souvent difficile et coûteuse. Les catalyseurs

couramment utilisés sont dérivés de BF_3 , FSO_3H , HClO_4

La production du poly THF exige une consommation d'une molécule ou plus de catalyseur, c'est la raison pour laquelle la polymérisation du THF n'ai pas uniquement chère mais aussi polluante pour l'environnement.

Ceci nous a fait penser a un catalyseur écologique qui est la Maghnite [39], qui facilite la récupération des produits finaux, réduit les risques de

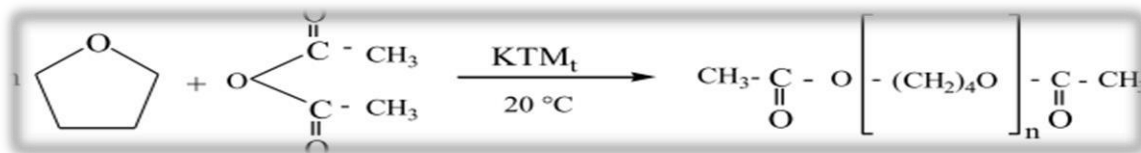
Chapitre I Rappel Bibliographique

manipulation, et de transport, c'est un catalyseur qui est récupérable par simple filtration, recyclé par simple lavage.

La polymérisation cationique par ouverture de cycle du THF en utilisant la Maghnite nécessite un mode opératoire très simple, le produit obtenu n'a pas de problème de reproductibilité ni problème d'impureté.

La Maghnite-H⁺ a été utilisée comme catalyseur pour l'étude de la polymérisation de plusieurs monomères ainsi dans les polymérisations par ouverture de cycle :

La polymérisation du Tétrahydrofurane catalysé par la kaolinite



Ce travail a été caractérisé par spectroscopie IR (figure 7) et RMN¹ (figure 8)

1.a). Analyse par spectroscopie Infra Rouge :

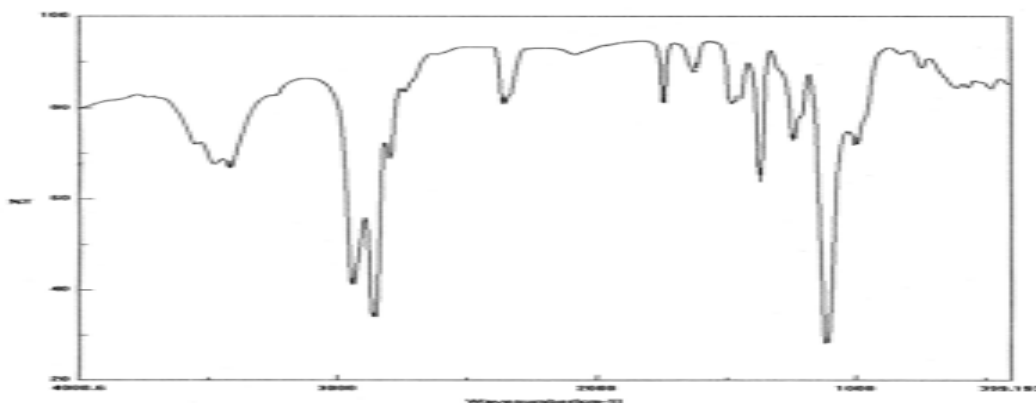


Fig 7. Spectre IR du polyTHF, t 24 h .pour une fraction de kaolin de 5% et 4% en masse du monomère

Chapitre I Rappel Bibliographique

1.b).RMNH¹ du produit obtenu

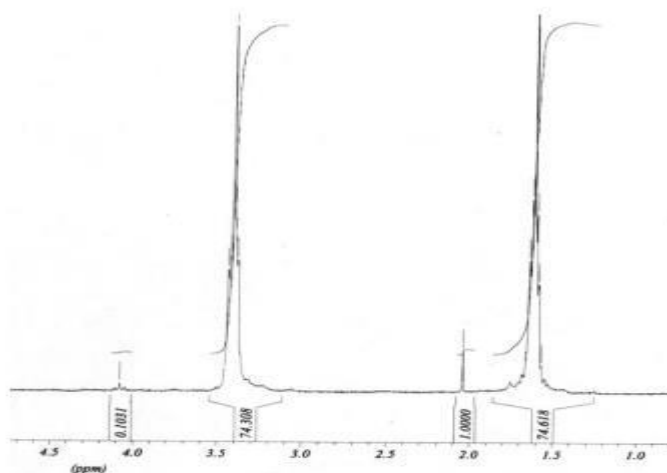


Fig 8. Spectre de RMN 1H du polyTHF obtenu pour une fraction de kaolin de 5% et 4% en masse du monomère d'AA.

Tableau 2. Déplacements chimiques des protons du polyTHF.

δ (ppm)	attributions
1,65 (triplet)	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$
3,4 (triplet)	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$
4,1 (triplet)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C-O-} \end{array} \left[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \right.$
2,05 (singulet)	$\text{CH}_3\text{-} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C-O-} \end{array} \left[\text{CH}_2 \right]_n \text{-} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C-CH}_3 \end{array}$

10. Les applications du polyTHF

a).Coatings

Lorsqu'elle est utilisée pour formuler des matériaux de revêtement, PolyTHF améliore la finition de surface, résistance à l'eau, ainsi que des micro organismes et à l'abrasion résistance.

Chapitre I Rappel Bibliographique

En conséquence, il est idéal pour une utilisation en mer ou les radiations. Revêtements durcissables pour surfaces en bois ou en matière plastique. PolyTHF-fondé revêtements peuvent également être utilisés pour produire imperméable et respirant tissus et textiles.

b). Adhésifs et scellants

Le PolyTHF polyuréthane contenant des adhésifs (PU) sont adaptés pour une large gamme de propriétés et les températures de fonctionnement. Les choix polyvalents sur l'offre comprendra simples adhésifs mono-composant, deux composantes colles réactives, d'adhésifs à base de solvant ou d'adhésifs thermofusibles pour des applications de construction, de la chaussure ou de l'automobile et aussi dans l'emballage, le laminage et de liants.

c). Textiles

Le PolyTHF de haute qualité est la principale matière première dans la production de fibres spandex très élastiques présents dans de nombreux tissus. Bien que léger, ces fibres sont de longue durée, lisse au toucher. Ils résistent également à l'humidité et aux microbes dans une large plage de température.

d). Similicuir

Dans la technologie des micropores, similicuir faite par le PolyTHF comme matières premières, ce matériau peut être utilisé dans la fabrication des chaussures, bagages et chaises et canapés rembourrés.

e). Automobile

Le PolyTHF est un élément important pour la production de polyuréthane thermoplastique et élastomères polyéther (TPU, TPEE).

Chapitre I Rappel Bibliographique

Les pièces réalisées à partir de ces élastomères peuvent être utilisés dans des joints et joints d'étanchéité, couvertures, tuyaux, housses de coussins gonflables, des bottes de transmission, et joints homocinétiques.

f). Loisir et sport

Dans la vaste zone de loisirs et de produits des ports, PolyTHF-fondés plastiques sont préférés pour leur large gamme de dureté, module E élevé et une résistance aux chocs de haut niveau à basse température. Les utilisations incluent enroulements de patins à roulettes, chaussures de ski, pneus de bicyclette et des chaussures de sport.

g). Application industrielles

Le PolyTHF peut également être utilisé dans de nombreuses performances, lourdes applications industrielles.

Des exemples spécifiques incluent enroulements, les rouleaux de l'imprimante, ceintures, roues, pneus pour chariots élévateurs à fourche, roues escalator, doublures de wagons-trémies, des bandes transporteuses, des doublures de goulotte de céréales, des revêtements de tuyaux, garnitures pour les voies ferrées, tuyaux marins, des écrans minières.

La polymérisation par ouverture de cycle des monomères cycliques est largement utilisée dans l'industrie, en particulier pour l'oxyde d'éthylène (époxyde), et même pour d'autres éthers cycliques qui sont des oxacycloalcanes. Leur nomenclature dérive de celles des alcanes correspondants par emploi du préfixe « oxa » qui indique la substitution d'un groupe CH_2 par O, cependant de nombreux éthers cycliques sont connus sous d'autres noms comme le cycle 5 qui est appelé oxolane ou encore tétrahydrofurane (THF).

Le poly THF est utilisé en chaîne par la plus grande usine mondiale, pour la fabrication de fibres élastiques qui est largement utilisée dans l'industrie du textile pour le sport.

Le PolyTHF est largement utilisé en polymères segmentés élastomères. La caractéristique de ces polymères segmentés élastomères est leur morphologie biphasée de segments dur (ou rigide) et de segments mous. Comparé à d'autres segments mous tels que des polyester diols ou des poly-actones, le polyTHF fournit la flexibilité de basse température, la basse teneur des substances extractibles, la résistance microbienne et la stabilité hydrolytique.

Chapitre I Rappel Bibliographique

References

- [1]. Odian, G . *La polymérisation: principes et Application. III* *ème* . John Wiley and Sons Inc, Chap.I.1. (1994).
- [2]. Allcock, H.R., *J.Macromol. Sci. Revs. Macromol.Chem.* C4, 149(1970).
- [3]. Sawada, H., *Thermodynamics of Polymerization* , Marcel Dekker, New York, chapIV, (1976).
- [4] Frisch, K. C. and S. L. Reegan, eds, "ring-opening polymerization," marcel dekker, new york, (1969).
- [5] Ivin, K. J. T. Saegusa. Eds, "ring-opening polymerization," vol. 1. 2. Elsevier, London, (1984).
- [6], Allcock R , *J.Macromol.Sci.Revs.Macromol.Chem*,C4,149. (1970).
- [7] H.Sawada, "Thermodynamic of polymerization", Marcel,Dekker,New York.Chap 7. (1976)
- [8] H. L. Finke, D. W. Scott, M. E. Gross, G. Waddington, *J. Am. Soc.*, 78, 5469, (1956).
- [9]. Sawada.H; *Thermodynamics of polymerization*, Dekker, New York. (1976).
- [10] F.S. Dainton, K.J, *Quart. Rev (London)*. 12, p 61. (1958).
- [11] S.Penczek, P. Kubisa; *Polym.Sci.*,1.68/69, (1985).
- [12] K.J.Ivin ; T.SAEGUSA, In "ring-opening polymerization", ed. K. J. Ivin;T. saegusa, Elsevier Applied Science, New York, vol.1.chap.1,(1984).
- [13] P Kubisa, "Cationic Ring-Opening Polymerization of Cyclic Ethers" Polish Academy of Sciences, Poland Elsevier B.V. 4.08. (2012).
- [14] Searless, E. M., Jr.; Tamres, M. In *The Chemistry of Ether Linkage*; Patai, S., Ed.; Wiley: New York; p 243, (1967).
- [15] Arnett, E. M. In *Progress in Physical Organic Chemistry*; Streitwieser, A., Taft, R.W., Eds.; Interscience: New York; Vol. 7,(1963).
- [16] E. A. Arnett, *Progress in Physical Organic Chemistry*, Interscience publishers, New York, Vol. I, p. 233,(1963).

Chapitre I Rappel Bibliographique

- [17] P. Dreyfuss, M. P. Dreyfuss, Cationic ring-opening polymerization: Copolymerization, chp. 53 in "comprehensive polymer science" Vol 3, G. C. Eastmond, A.Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt, Ed; Pergamon Press, London (1988).
- [18].Shinzo Kohjiya et coll., Bull. Chem. Soc . jpn., 63, 2089-2093 (1990).
- [19].Paul J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953.
- [20].P. Dreyfuss, P. Dreuduss, Polymer, 6, 93 (1965).
- [21]. E. Maederfeau and U. Hoffmann. Zeit. f. Krist., 57, 299(1938).
- [22]. J. M. Triat Approche minéralogique de l'argile. Ed.. Laboratoire beaufour, PARIS,
- [23]. M. Belbachir et A. Bensaoula, U. S. Patent 0.069.446 A1,(2003).
- [24]. U. Hoffmann, K. Endel and D. Wilm. Zeit. f. rist.,86,40(1933).
- [25]. H.Merwein, *German patent*, 478, (1977).
- [26]. A. Mellah, S. Chegroun, L. Setti; J. Min. Process. 41. 295(1994).
- [27] P. Dreuduss, M. P. Dreyfuss, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, J.Wiley Interscience, New York, 13, 670 (1970).
- [28]. N. Sahli, Thèse de Magister, Université d'Oran, (1992).
- [29].Shinzo Kohjiya et coll., Bull. Chem. Soc . jpn., 63, 2089-2093 (1990).
- [30]. K. Benkenfoud, A .Harrane, M.Belbachir. Chinese Journal of Polymer Science Vol. 30, N°. 01, 56-62(2012).
- [31].A. Yahiaoui, M. Belbachir, and A. Hachmaoui. *Int. J. Mol. Sci.*, 4, 548-561 (2003).
- [32]. M.I.Ferrahi, M.Belbachir, *eXPRESS Polymer Letters*, Vol.1N°1, 24-26(2007).
- [33]. R.Megherbi, M.Belbachir and R.Meghabar. *J.Applied. Poly* (2006).
- [34]. H.Belbekiri, "*Mémoire de Magister*", Université d'Oran (2005).
- [35]. A.Harrane,N.Naar,M.Belbachir.*Materials Letters* 61,3555-3558 (2007).
- [36]. A,Akelah et coll,Macromol,Chem,Phys.200.955-963 (1999).

Chapitre I Rappel Bibliographique

- [37].M.Belbachir et A.Bensaoula composition and method for catalysis using bentonites; *US Patent N° 7,094,823*; Aug, 22, (2006).
- [38]. H,Meerwein:Angew.Chem, 59, 163, (1947)

A blue scroll graphic with rounded corners and a vertical strip on the left side, resembling a rolled-up document. The text is centered on the scroll.

Chapitre II

Synthèse et étude cinétique du PolyTHF

Introduction

Le THF (tetrahydrofurane) est le plus important des éthers cycliques, sa polymérisation cationique catalysée par un acide est possible et cela est dû à la nature vivante de la réaction découverte par Meerwein [1], Rosenberg et coll [4], P Dreyfuss et M P Dreyfuss [5], qui ont mis en évidence le processus vivant de la réaction de polymérisation du THF.

Le poly THF est amorcé industriellement par l'acide fluoro sulfonique (HSO_3F) et l'acide sulfurique (H_2SO_4), ces processus ont plusieurs inconvénients dont l'impossibilité de récupérer l'amorceur et leur toxicité et corrosivité, d'où le problème de pureté des produits synthétisés.

Pour résoudre le problème de toxicité et de corrosion, on a utilisé l'argile, d'une part elle permet la réalisation de la polymérisation et d'autre part c'est un catalyseur écologique.

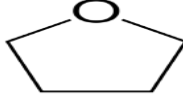
Ce chapitre sera divisé en deux parties, la première sera un rappel sur les argiles et la Maghnite et son activation, suivi d'une caractérisation (spectroscopie IR, FRX et DRX).

La deuxième partie est consacrée à la polymérisation du tétrahydrofurane en présence de la Maghnite- H^+ , son mode opératoire et conditions expérimentales, les produits seront caractérisés par spectroscopie IR et l'effet des divers paramètres sur la polymérisation du THF.

1. Généralités sur le THF.

Le tétrahydrofurane (anciennement tétrahydrofurane) ou 1,4-époxybutane ou oxolane ou oxacyclopentane ou encore oxyde de tétraméthylène, appelé souvent plus simplement THF, est un composé organique hétérocyclique. C'est un des éthers les plus polaires et il est utilisé en synthèse organique comme solvant de polarité moyenne. Il a une température d'ébullition plus grande que la plupart des éthers ($T_{\text{eb}} = 66\text{ }^\circ\text{C}$). Il est narcotique et toxique ($\text{VME}150\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$). On peut l'obtenir par déshydratation du butan-1,4-diol. Il est difficile de le conserver sec car il est relativement miscible à l'eau.

Tableau 3. propriétés chimiques et physiques du THF.

Tétrahydrofurane Structure chimique du tétrahydrofurane		
Propriétés chimiques		
Formule brute	C ₄ H ₈ O	
Masse molaire	72.1057 g/mol	
Propriétés physiques		
Température fusion	-108.5 °C	
Température d'ébullition	66 °C	

2. Importances industrielles des polyTHF

Le THF est un monomère cyclique à cinq chaînons, qui a fait l'objet d'étude très approfondie [4]. La stabilité de l'espèce propagante et la modération des vitesses de polymérisation ont contribué en grande partie à la compréhension de la polymérisation cationique des éthers cycliques : c'est un monomère exemplaire pour une bonne étude cinétique ainsi que le mécanisme de la réaction de polymérisation [5].

MEERWEIN [1], est le premier qui a polymérisé le THF. Ses premiers travaux ont été publiés à la fin des années trente, et l'intérêt du polyTHF n'a pris son ampleur qu'à la fin des années quarante cinq.

Le polyTHF ou le polyoxytertraméthylène est un polyether qui a été l'objet d'un important intérêt industriel, il a été utilisé comme bloc souple dans la synthèse des élastomères ou des polyuréthanes [7,8] .

Les polyuréthanes sont d'excellents élastomères, d'où leur biocompatibilité ; ils sont résistants à l'abrasion, la déchirure au choc, une grande perméabilité à la vapeur d'eau et des propriétés très élevées à l'antifatigue, ils ont aussi une grande résistance aux champignons et aux microbes, d'où leur utilisation dans le domaine médical tel que l'encapsulation de régulateur ainsi que la fabrication

de composant de cœurs artificiels [9].

Les polyTHF de masse moléculaire élevés ont d'excellente propriétés élastomériques mais leur prix sont élevés, Les produits commerciaux ont généralement des masses comprises entre 500 et 5000 et sont à la base de la production des copolymères tel les polyuréthanes ou les polyester.

3. Polymérisation de THF

Différentes synthèses ont été développés permettant d'obtenir des macromonomères de natures différentes.

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à la polymérisation par ouverture de cycle.

La polymérisation par ouverture de cycle peut être déclenchée par les même amorceurs que la polymérisation cationique des monomères vinyliques, tels les acides de Brönsted , les acides de Lewis et leurs sels.

Dans la polymérisation cationique l'amorceur donne naissance à un anion stable et à un cation qui amorce la réaction de polymérisation d'une manière rapide et quantitative.

4. L'argile

Le terme "argile" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$) [10,11].

Les roches argileuses sont formées par l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites [12]. Elles portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis) .Elle contient plus de 75 % de

montmorillonite; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon (Vienne, France).

En Algérie les gisements de bentonite (Maghnite) les plus importants économiquement se trouvent au Nord-Ouest, du pays, A Maghnia (Hammam Bouhrara) d'où vient le nom de Maghnite.

L'argile est une matière première d'origine volcanique utilisée depuis la plus haute antiquité, elle est composée essentiellement de la montmorillonite (plus de 70% en masse) [13], définie comme une substance minérale formée de silicates d'alumines hydratés, présentant une structure feuilletée, le feuillet de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques. Ce qui explique les propriétés d'échanges d'éléments.

En raison de ses propriétés remarquables, tel que le gonflement et la capacité d'échange cationique, les argiles connaissent un vaste champ d'application, comme terre décolorante dans l'industrie de la matière grasse

, dans l'industrie du papier, des peintures, des produits pharmaceutiques [14-16], dans la fonderie et la catalyse [17,18].

5. Classification et structure des minéraux argileux

5.1. Structure de minéraux argileux

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates ; empilements de feuillets bidimensionnels silicates

Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de **Tétraèdres** siliceux SiO_4 et d'une couche d'**octaèdre** alumineux, ferrifère ou magnésiens (2:1 ou 1:1) (**figure 10**).

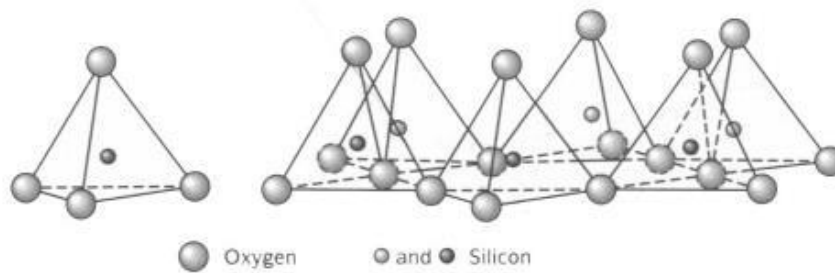


Fig 9. éléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres.

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{-2} et OH^{-} [19]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{-2} et OH^{-}) et tétraédrique O^{-2} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mg^{+2}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace inter foliaire (**figure 12**).

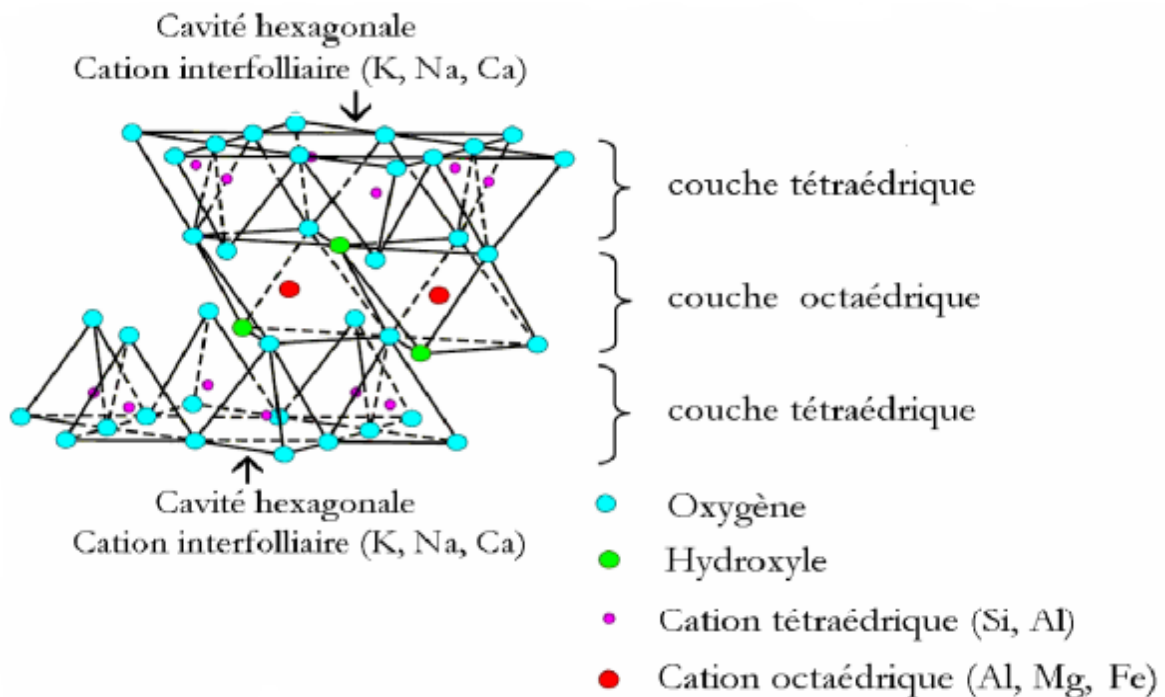


Fig 10. représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates.

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique occupées par Al^{+3} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédrique est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

5.2- Classification des argiles :

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [20]:

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

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

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

D .Minéraux inter stratifiés

Il existe bien entendu des minéraux inter stratifiés, formés d'un empilement régulier ou irrégulier de feuillets de deux types différents. Lorsque l'un des feuillets est de type smectites, le comportement peut s'avérer gonflant.

C'est le cas de la kaolinite-montmorillonite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-mica, l'illite-montmorillonite.

Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates. La première classification, établie par le comité international de Classification et de Nomenclature des Minéraux argileux en 1966, est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. La deuxième, établie par Mering et al., (1969), prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. Cette classification ne prend pas en compte les

silicates synthétiques, parfois utilisés dans l'élaboration de nanocomposites, que sont la fluorohectorite, le fluoromica ou la laponite.

6. Identification et activation de la Maghnite

En Algérie, les gisements d'argile les plus importants se trouvent au nord ouest du pays, à Maghnia (Hammam Boughrara) d'où vient le nom de Maghnite. La découverte des argiles bentonitiques dans la région de Maghnia (petite ville, 560Km vers l'ouest d'Alger) date de 1903, leur exploitation avait commencé au début des années trente où on ouvrit plusieurs carrières. Actuellement elles sont exploitées par l'E.N.O.F, (entreprise nationale des produits non ferreux).. L'usine de l'E.N.O.F active la Maghnite à fin de fabriquer la terre de forage, et la terre décolorante pour la purification des huiles et des sucres. Les études sur la bentonite de Maghnia [21], ont montré qu'elle est composée essentiellement de matériaux de type montmorillonite.

a. Activation de la Maghnite

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption des argiles par un traitement chimique ou thermique. Le principe de l'activation acide est la formation de l'argile-H⁺ [22], on utilise généralement les acides forts, tels que les acides sulfurique, chlorhydrique ou nitrique. L'activation thermique est l'exposition de l'argile à des températures allant de 110°C à 500°C [23]. L'activation augmente de façon significative la valeur de la surface spécifique.

Certains auteurs [24], attribue cet accroissement de la surface au départ des oxydes de fer, des oxydes d'aluminium, et des oxydes de magnésium, et ainsi à l'augmentation du taux de SiO₂ par l'activation. Ils ont déduits que l'activation attaque les couches octaédriques qui renferment les métaux de Al ou Fe mais elle n'affecte pas la charpente de Si [25-28]. Certains auteurs parlent en plus de la destruction du réseau cristallin de Al, Mg, et, Fe, du départ des cations de Na, Ca, et Mg qui résultera une déshydratation de l'espace interfolier

[29], ceci libérera des espaces vides. Il est à noter que l'efficacité de l'activation est liée à la concentration de l'acide utilisé, au temps de contact avec cet acide, et à la température de l'activation. Car des concentrations et des temps de contact élevés entraînent une destruction du réseau cristallin, en conséquence, une régression des propriétés catalytiques, d'adsorption et de décoloration [30-32].

b. Activation acide de la Maghnite:

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'absorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (attaque acide).

L'activation à l'acide sulfurique est la plus répandue, ainsi de l'acide chlorhydrique est aussi utilisée [33,34]. La Bentonite de Maghnia est activée par une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ pour donner la Maghnite-H⁺ à concentration de 0,23 M.

7. Caractérisation de la Maghnite

7.1. Analyse par Fluorescence des Rayons X.

Tableau 4. analyse chimique de la Maghnite acide.

Compositions (%)									
Echantillons	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	PAF
Maghnite-H ⁺	93,75	14,70	2,57	5,10	3,25	1,25	0,63	0,04	11

PAF: perte au feu.

L'analyse par FRX donne la composition chimique de la Maghnite-H⁺, un haut pourcentage en silicium (SiO₂), et en Alumine (Al₂O₃), et de petit pourcentages divisée en Sodium (Na), en Potassium (K) etc, ce qui prouve que cette argile est de la famille des allumino-silicate.

7.2. Analyse par spectroscopie IR

Le spectre IR de la Maghnite-H est présenté sur la figures 14, donne les résultat suivant:

Les bandes relatives aux vibrations des groupements OH situées entre $3400-3700\text{ cm}^{-1}$, les bandes de déformation angulaire dues aux molécules d'eau absorbées situées entre $1600-1700\text{ cm}^{-1}$, ainsi que le pic à 1042 cm^{-1} attribué aux élongations Si-O-Al, on observe un déplacement dans les bandes entre $600-400\text{ cm}^{-1}$ relatives aux liaisons Si-O-M avec M=Al, Mg, Fe, Li.

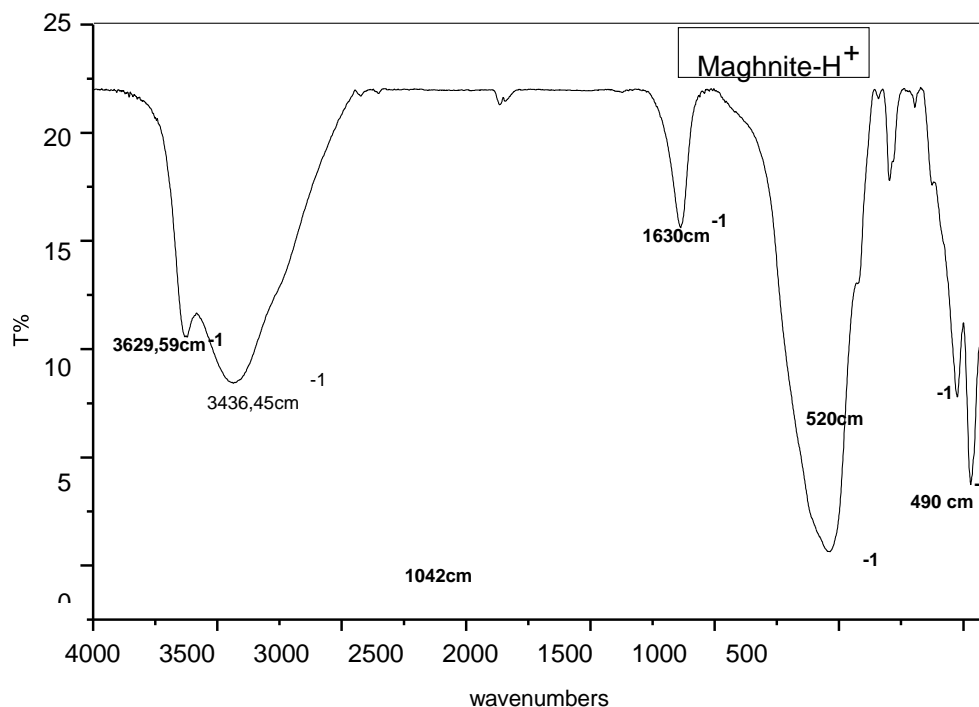


Fig 11. Spectre IR de la Maghnite-H dans le KBr.

7.3. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) :

Le diagramme de diffraction des rayons X de la Maghnite-H + (figure 15) montre les bandes caractéristiques du matériau avec une un pic dans les petites angles (de 5 à 10°), cela indique qu'il a eu un changement lors de l'insertion des cations H^+ dans la Maghnite. La distance interfoliaire (d_{001}) calculé de la Maghnite H^+ à partir du spectre et en appliquant la loi de Bragg $n\lambda=2d\sin\theta$ est de $d= 15\text{ \AA}$.

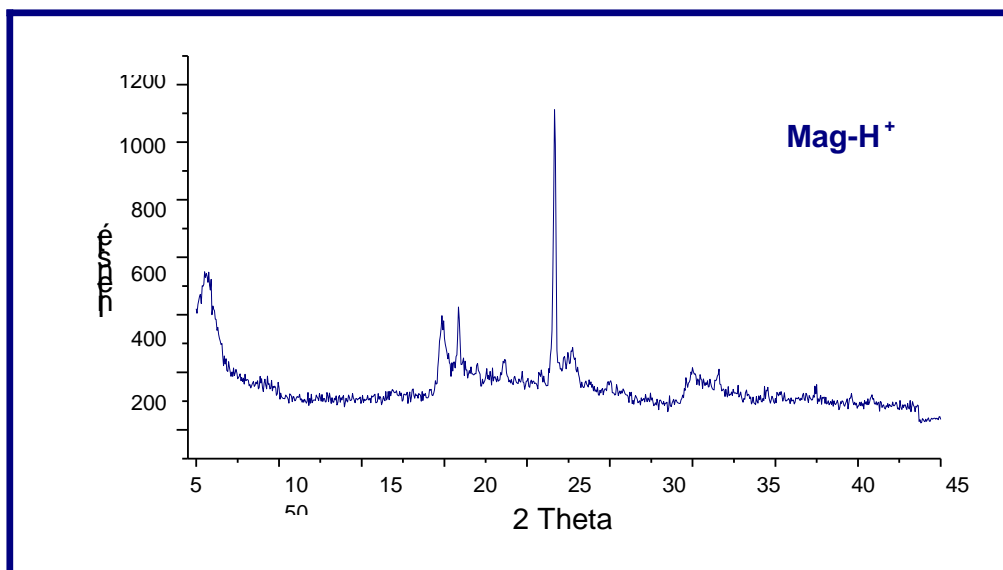


Fig 12. DRX de la Maghnite H . +

8. Synthèse du poly THF.

8.1. La polymérisation du tétrahydrofurane en présence de la MaghniteH⁺

Le mode opératoire pour la synthèse du Poly THF est comme suit :

Dans un ballon de 100 ml, on introduit 3g on mol du monomère THF ,on ajoute une quantité de Maghnite-H (10% en poids) qui a été séchée à l'étuve 105°C pendant toute une nuit, et une quantité d'anhydride Acétique (0.6g) on laisse le mélange sous agitation pendant 6h à 40°C. Le produit obtenu est récupéré par filtration le solvant CHCl₃ pour extraire l'argile puis une précipitation dans le méthanol à froid.

Le schéma général de la réaction de polymérisation est comme suit:

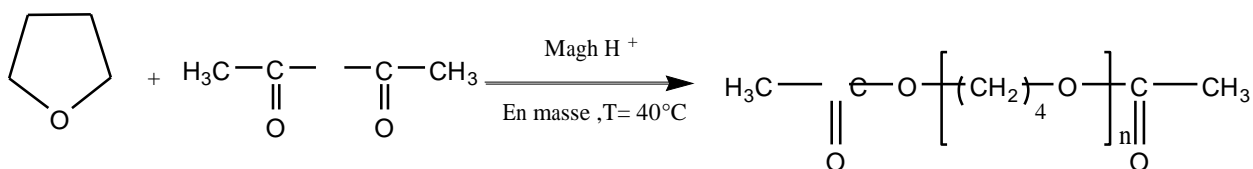


Tableau 5. Conditions expérimentales de la synthèse du Poly THF catalysée par la Maghnite-H⁺

THF (g)	Masse AA (g)	Catalyseur (%)	Temps de la réaction (h)	Rendement (%)
3	0.6	10	6	63

L'expérience ont été effectuée en faisant réagir le THF avec un rapport en Maghnite-H⁺ en présence d'une solution d'anhydride Acétique, à température 40°C, Pendant 6 heures.

THF : Tetrahydrofurane.

AA : l'anhydride Acétique.

Catalyseur : Maghnite H⁺

9. Effet des divers paramètres de synthèse.

La polymérisation est effectuée dans des ballons, dans lesquels on met 3g de THF et 0,6g d'anhydride acétique et une quantité nécessaire de Maghnite-H⁺

On effectue une série d'expériences nous avons joué sur trois paramètres : la quantité du catalyseur, le temps, et la température.

a. Effet du catalyseur.

Les pourcentages de catalyseurs ont été choisis après une série d'expériences (5%, 7.5%, 10%, 12%, 15%) par rapport le monomère (THF).

Tableau 6. conditions expérimentales de la polymérisation du THF en présence de la maghnit-H⁺ à Température 40°C et t = 6h

Expérience	Quantité de monomère (THF) (g) (%)		Quantité d'AA		Quantité de catalyseur	Rendement (%)
E1	3		0.6		5	20.4
E2	3	0.6	7.5	43.4		
E3	3		0.6		10	63
E4	3	0.6	12	59.2		
E5	3		0.6		15	42.1

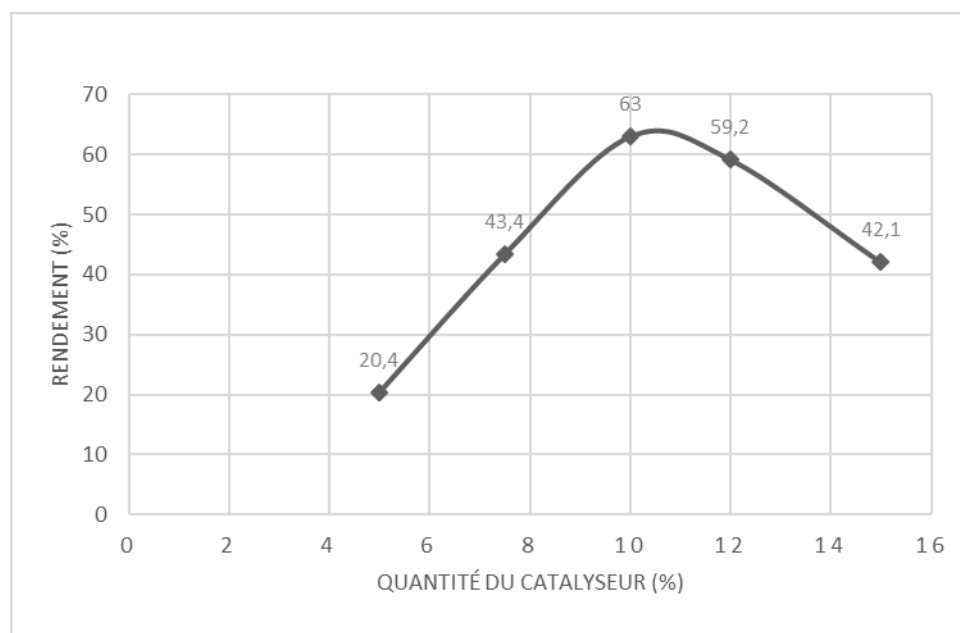


Fig 13. Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur.

On remarque que : La valeur de rendement est entrain à augmenter jusqu'à 10% (R=63%) Quand on augmente le rapport du catalyseur. A partir de ce point le rendement commence à diminué s'expliquer que le nombre du centre actif est diminué.

b. Effet du temps

L'étude de la variation du rendement en fonction du temps a été réalisée à température 40°C, en masse.

Tableau 7. La polymérisation du THF en présence de la maghnit-H à Température ambiante avec temps différents.

Expérience (heurs)	Temps d'expérience	Rendement (%)
E1	4	15,7
E2	5	21,2
E3	6	63
E4	10	45
E5	24	36,9

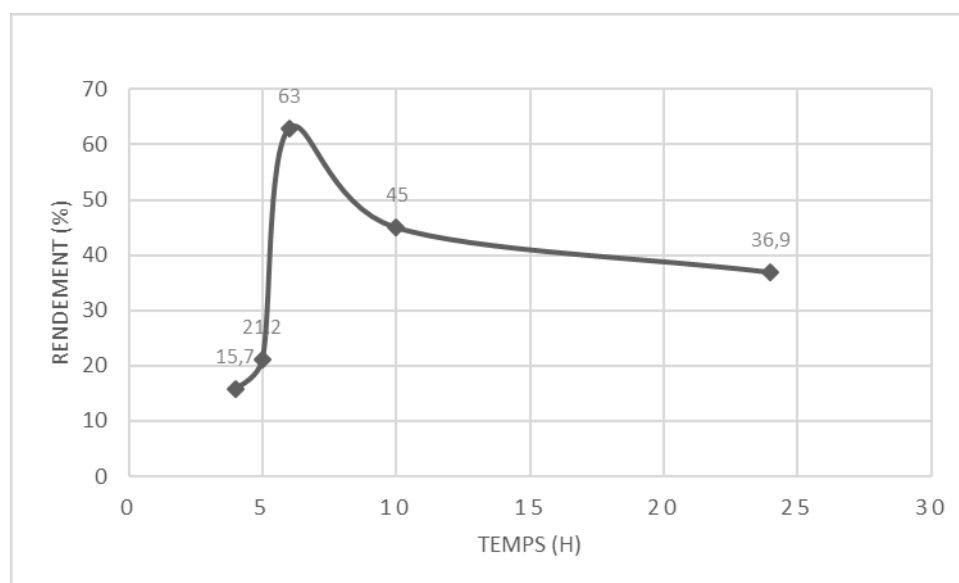


Fig 14. Variation du rendement en fonction du temps.

On remarque que le rendement évolué jusqu'à atteindre une valeur maximale au bout de 6h ceci est expliqué par la croissance de la longueur de chaine de polyTHF. A partir de ce point le rendement est diminué.

c. Effet de la température :

L'influence de la température sur la réaction de la polymérisation du THF avec la magnite-H (10%) a été étudiée pendant 6 heures est effectué avec une série d'expériences à température différentes

Tableau 8. La polymérisation du THF à Température différentes pendant 6h.

Expérience (°C) (%)	Température	Rendement
E1	20	29,4
E2	30 38,1	
E3	40	63
E4	45 56,3	
E5	50	42,1

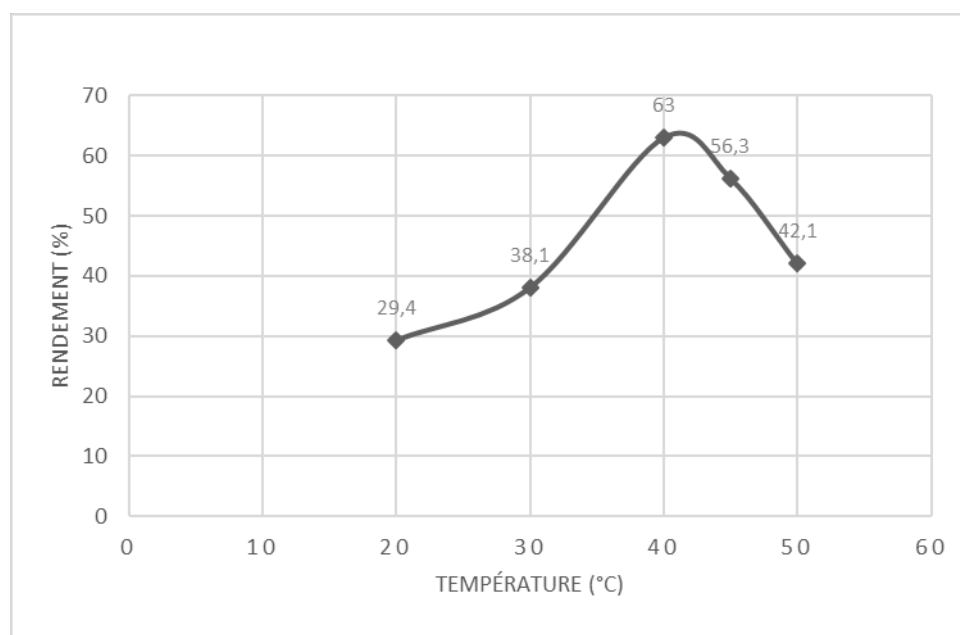


Fig 15. Variation du rendement en fonction de température.

Le rendement de la réaction atteint son maximum (63%) à la température $t = 40^{\circ}\text{C}$, à partir de ce point il a tendance à diminuer.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons déterminé la structure de la Maghnite-H, les différentes méthodes d'analyse montrent que Maghnite-H⁺ a une structure de type Montmorillonite.

L'introduction de la Maghnite-H⁺ à la polymérisation du monomère éthers cycliques tel que le tétrahydrofurane a été ainsi représentée, Confirmé par l'analyse Spectroscopie IR.

On à étudier aussi l'effet des divers paramètre (catalyseur, temps, température) sur le rendement de la réaction de polymérisation

Références

- [1]. H.Meervein, German Patent, 741,478, (1937).
- [2]. G.Holden, EPSE, 2nd, ed, John Wiley-interscience, New York, Vol5 p417, (1986).
- [3]. J..K.backus et coll, EPSE, 2ed ed, John Wiley-Interscience, New York, Vol13, p243, (1988).
- [4]. Rosenberg et coll, Nauk SSSR, 175,365, (1967).
- [5]. P.Dreyfuss, M. P. Dreyfuss, Polymer 6,93, (1965).
- [6]. J.B.Park, "Biomateriel science and Engineering", plenum Press, New-York, (1984).
- [7]. H.Plank, I.Syre, M.Daunes et G.Egbers, "Polyurethanes in biomedical Engeneering II" Elsevier, Amsterdam, (1987).
- [8]. J.W..Boretos and W.S.Pierce, J.Biomed, Mater, Rev, 2, 121, (1968).
H.E.Kambic, S.Murabayashi and Y.Nose, Chem.Eng.News, April 14,30,
- [9]. P.Dreyfuss and M.P.Dreyfuss, adv.polym.sci,4,529,24.
H.K.Hall. Jr (1965), polymer.preprints 6(2),535, (1967).
- [10]. S.Penezek and P.Kubisa, "cationic ring-opening polymerisation: Ethers"
Chap 48 in "Comprehensive polymer science" Vol3, (1989)
- [11]. G C Eastmond, A Ledwith S Russo and P Sigwalt Eds Pergamon press, London.
- [12]. H.Meerwein: Angew.Chem, 59, 168, (1947).
- [13]. A.Wooley, R.Symes, A.Clark «encyclopédie des minéraux » (1985).
- [14]. A.Bendjama, "Mémoire de Magister", ENP Alger (1981).
- [15]. C.Volzone, L.B.Carrido. Applied Clay Science. 6pp, 143-154 (1991).
- [16]. A.Bessix. Environmental Technology. 204pp 39-41 (2001).
- [17]. A.Chaturredi, V.C.Argawal, R.P.Singh. Journal of Scientific and Industrial Research. 53(2) pp.106-110 (1994).
- [18]. A.Harrane, R.Meghabar et M.Belbachir, International Journal of Molecular Science, 3, 790-800, 2002.

- [19]. R.Swarnacker, B.Brandtand et A.Kydd.Applied. Catalysis A : Général.142, 61-71(1996).
- [20]. A.Van Damme, .F.Bergaya et L.Gatineau , J.Chem. Phys.,84(9) ;1075,(1987).
- [21]. J . Mering Gonflement, dispersion et hydratation des argiles INR, Chimie App. PARIS ,155(1987).
- [22]. S.Caillere, S.Henin et M. Rautureau, Minéralogie des argille : structure et propriétée physicochimique, Ed. Masson 1982.
- [23]. P.Kumar, R.V.Jasra, T.S.G.Bhat. Industrial and Engineering Chemistry Research.34 (4) pp.1440-1448(1995).
- [24]. E.Ganzalez-Pradas, E.Villafranca-Sanchez, M.Villafranca-Sanchez, F.Del Rey Bueno, A.Valverde Garcia-Rodriguez.Journal of Chemical Technology and Biotechnology.52pp.211-218(1991).
- [25]. A.Jominez –Lopez et al .Clay Minerals.13 pp.375-385(1978).
- [26]. W.P.Gates, J.S.Anderson, M.D.Raen, G.J.Churchman.Applied Clay Science.20 (4-5) pp.189-197(2002).
- [27]. Fu-Chuang Huang, Jiun-Fwu Lee, Chung-Kung Lee, Huang-Ping Chao, Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects239 (2004)41-47.
- [28]. E.A Hauser et E. M. Dannenberg, ‘Modeling composition Model Product and Methods of Marking’ U.S. Patent 2.401.1946.
- [29]. T.A Grotenhius, U.S. Patent.2.841.566.1958.
- [30]. M.Bradai ,Mémoire de Magister ,Université d’Oran,1999.
- [31]. A.Driouche , Mémoire de Magister,Université d’Oran ;1999.
- [32]. R. Megherbi, Mémoire de Magister ,Université d’Oran,2000.
- [33]. R. Megherbi, M. Belbachir ; IUPAC 40th Int.Sump. On Macromol, world Polymer congress, p :2218(paris2004).
- [34]. L.Aouinti, Mémoire de magister, Université d’Oran,2000.
- [35]. A. Megherbi, Mémoire de Magister, Université d’Oran, 2001.
- [36]. M. I. Ferrahi ,A.Ait Amer, M.Belbachir,Asian journal of chemistry, volume17,2005.
- [37]. M. I. Ferrahi et M.Belbachir, Molecules, 9 ;968-977,2004.

[38]. M. I.Ferrahi et M.Belbachir, J.Polym.Res,10965-004-1864-0,p :167-171,2004.

[39]. A.Yahiaoui,Mémoire de Magister,Université d'Oran,2001.

[40]. A. Yahiaoui,M. Belbachir,J.C. Soutif, L.Fontaine,Materials Letters,59,759-767,200

A blue scroll graphic with rounded corners and a vertical strip on the left side, resembling a rolled-up document. The text is centered on the scroll.

Chapitre III

Résultats et Discussions

1. Introduction

Plusieurs travaux ont été effectués au laboratoire de chimie des polymères concernant l'introduction de la Maghnite-H⁺ dans l'amorçage des réactions de polymérisation.

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la synthèse du Poly THF catalysée par la Maghnite-H⁺, dans le but de voir le rôle de la Maghnite dans l'ouverture des éthers cycliques, on propose dans ce chapitre, résultats et discussions par les méthodes de caractérisations l'IR et RMN H.¹

2. Caractérisation du produit obtenu par la Maghnite-H⁺

Le produit obtenu est dissout dans le CH₂Cl₂ chloroforme comme solvant pour ôter la Maghnite, puis précipité dans le méthanol à froid. Après filtration et séchage, il est caractérisé par les méthodes suivantes :

Analyse par spectroscopie infrarouge

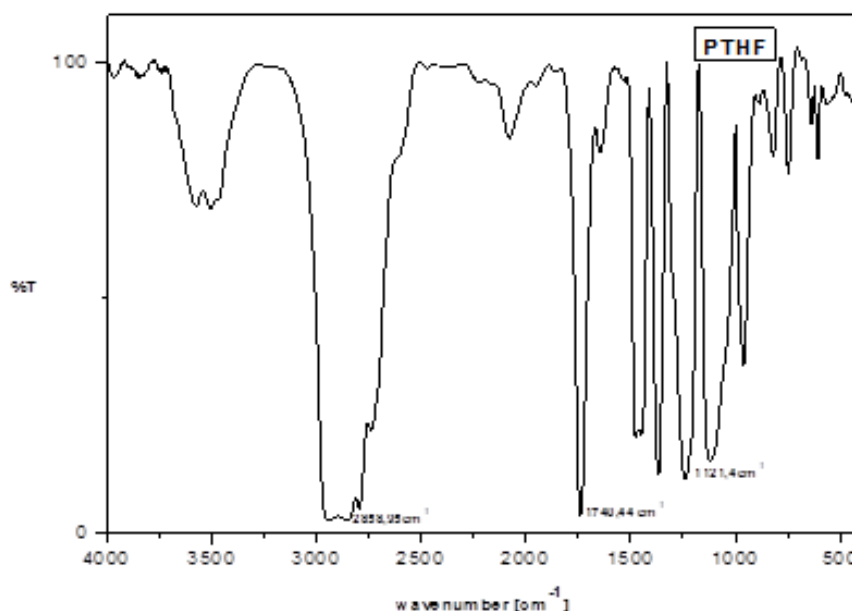


Fig 16. Spectre infra rougedu poly THF dans le KBr.

Chapitre III Résultats et Discussions

Le spectre IR obtenu du Poly THF , préparé à 10% de la Maghnite a donné les résultats suivant:

- A. Une bande d'absorption à **1740,44 cm⁻¹** correspond au groupement carbonyle (C=O) de l'ester.
- B. Une bande de valence entre **2858,95 cm⁻¹** correspond à C-H du groupement méthyle .
- C. Une bande d'absorption intense à **1121,4cm⁻¹** qui correspond au groupement éther (C-O-C).

IR DU THF SDBS

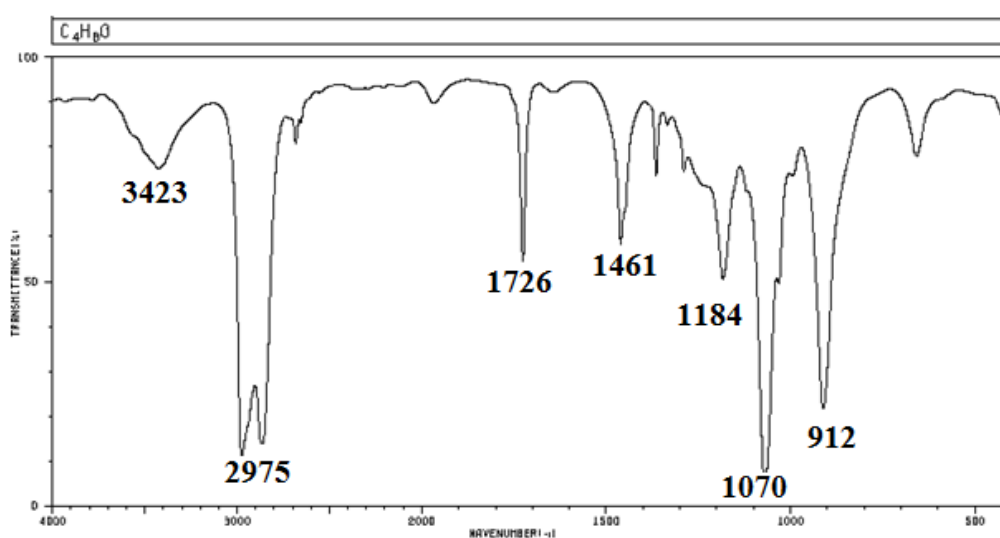


Fig 17. Spectre infra rouge du poly THF dans le KBr (SDBS).

Identification structurale

Analyse par résonance magnétique nucléaire RMN H : ¹

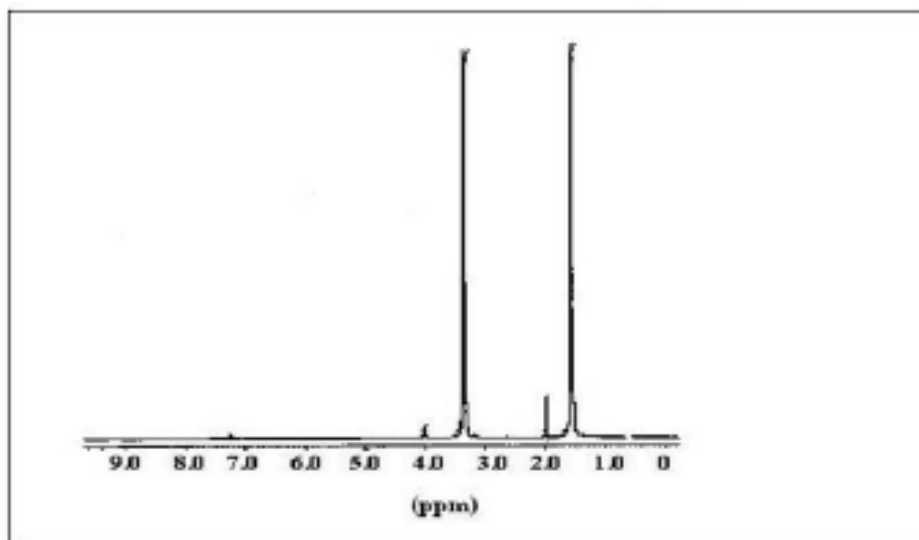


Fig 18. Spectre de RMN H du poly THF dans le $CDCl_3$ 3

Les différents signaux observés avec leurs déplacements chimiques sont portés dans le tableau suivant :

Tableau 9. Déplacement chimique des protons de polyTHF.

δ (in ppm)	Assignment
1.57 (triplet)	$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$
3.39 (triplet)	$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$
4.01 (triplet)	$\begin{array}{c} O \\ \\ C-O- \end{array} \left(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2- \right)$
2.01 (singlet)	$CH_3-\begin{array}{c} O \\ \\ C \end{array}-O-\left((CH_2)_4O \right)-\begin{array}{c} O \\ \\ C \end{array}-CH_3$

Par RMN H nous avons déterminé la nature des protons et vérifié la structure qu'on a prévu, tout en mettons en évidence l'extrémité de la structure qui provient de l'anhydride acétique introduite dans le système, d'où on peut dire que le produit a bien la structure suivante:

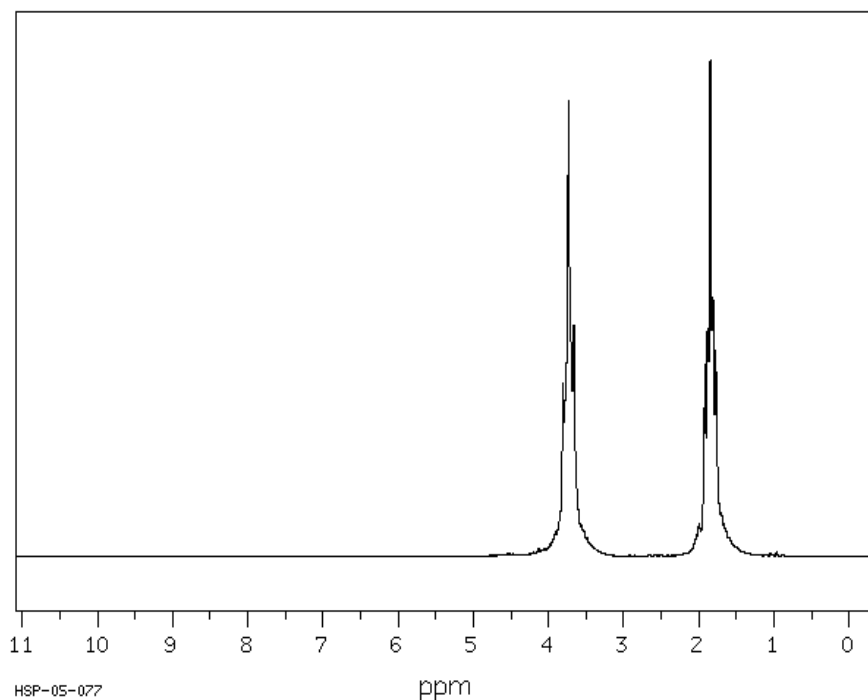
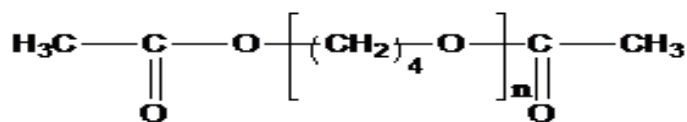
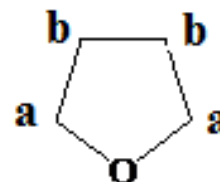


Fig 19. Spectre de RMN ^1H du THF dans le CDCl_3 (SDBS).

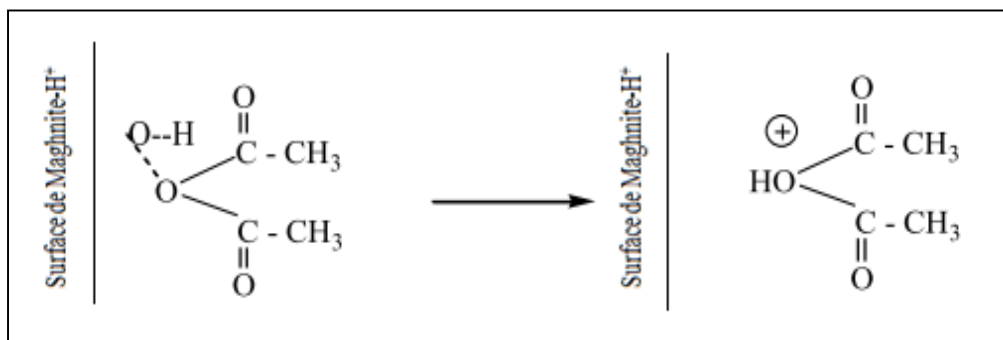
Le spectre RMN ^1H du monomère THF **figure 19**, présente deux pics (a) à 3.727 ppm et (b) à 1.841 ppm vue que la molécule THF est symétrique. Ce qui confirme que la polymérisation a eu lieu.



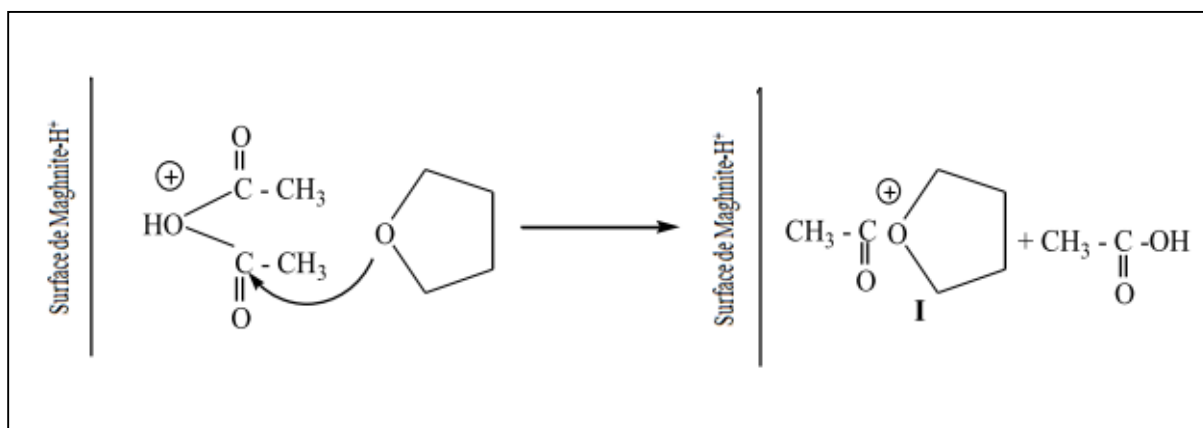
3 . Mécanisme réactionnelle:

a. L'amorçage.

La magnite-H n'amorce pas directement la polymérisation du THF. La présence de l'anhydride acétique rend cette polymérisation possible, la première étape serait la protonation de l'anhydride acétique

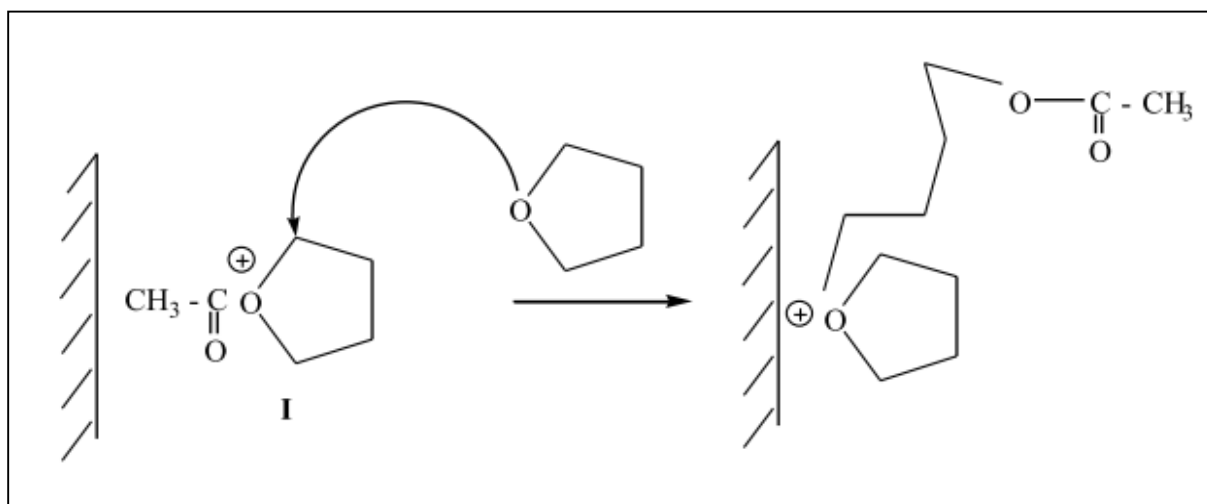


La deuxième étape consisterait en une attaque nucléophile de l'anhydride acétique protonée par une molécule de THF, réaction ayant également pour résultats la formation d'une molécule d'acide acétique.



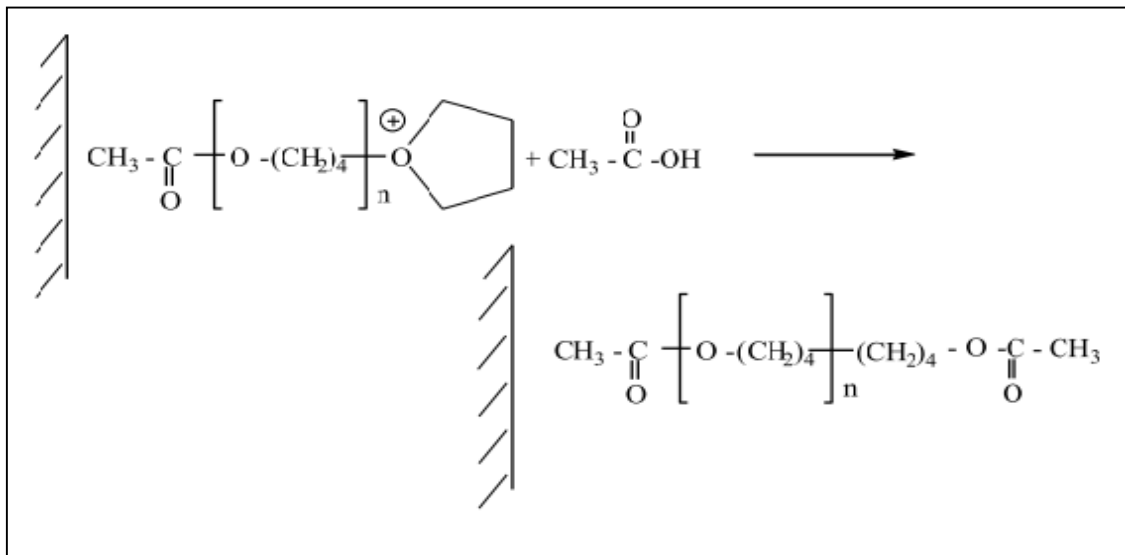
b. La propagation.

La propagation se fait par l'ouverture du cycle de la molécule (I) qui donnerait une chaîne linéaire énergétiquement plus stable [14].



c. La terminaison.

La présence de la molécule d'acide acétique, résultant de l'étape d'amorçage permettrait la terminaison de la chaîne en croissance.



Conclusion.

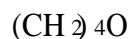
La polymérisation du THF a été réalisée en utilisant la Maghnite-H comme catalyseur. Le polyTHF a été caractérisé par différentes méthodes d'analyses tels que :

L'IR, RMN ^1H .

A blue graphic element resembling a scroll, with rounded corners and a slight shadow. The text is centered within this graphic.

Partie expérimentale

Le monomère qui a fait l'objet de ce travail est le tétrahydrofurane, c'est un hétérocycle à cinq atomes dont l'hétéro atome est l'oxygène, la formule moléculaire est



Les propriétés physiques :

M=72,11 g/mol.

Point de fusion : -106°C

Point d'ébullition : 65-66°C

La densité : 0,89 g/cm³.

La solubilité : H₂O, Chloroforme .

1. Préparation de la Maghnite-H⁺

Dans un ballon d'un litre (1L), on introduit 60g de la Maghnite brute dispersés dans 240 ml d'eau distillée, posé sous forte agitation pendant 2 heures, après on ajoute une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄) à concentration 0,23M, on laisse sous agitation pendant 48 heures. La Maghnite sera filtré, lavée à l'eau distillé jusqu'au pH neutre, séchée dans l'étuve à 105°C pendant une nuit, puis broyée et tamisée et mise dans un flacon à l'abri de l'humidité.

2. Synthèse du polyTHF

Le mode opératoire pour la synthèse du Poly THF est comme suit :

Dans un ballon de 100 ml, on introduit 3g du monomère THF, on ajoute une quantité de Maghnite-H (% en poids) qui a été séchée à l'étuve 120°C pendant toute une nuit, et une quantité d'anhydride Acétique (0.6g) on laisse le mélange sous agitation pendant 6h, à t = 40°C. Le produit obtenu est dissous dans le chloroforme pour extraire l'argile puis une précipitation dans le méthanol à froid.

Les produits obtenus ont été caractérisés par spectroscopie IR et RMN H .¹

3. Techniques de caractérisations

1. Spectroscopie infrarouge IR


Les produits ont été caractérisés par spectroscopie IR faites au laboratoire de Synthèse Organique Appliquée à Es-Senia, utilisant un spectromètre de type JASCO

FT/IR-4200 dans une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} dans le KBr.

2. l'Analyse par spectroscopie RMNH :

Les spectres de résonance magnétique ont été enregistré sur un appareil BRUKER AVANCE III, qui fonctionne à 300 MHz. L'analyse a été effectuée au Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée, université Es-Senia Oran.

La RMN ^1H nous a permis d'identifier la structure des produits obtenus. L'échantillon est soluble dans le chloroforme deutérié CDCl_3 .



Conclusion
générale

Dans ce travail, nous avons effectués la polymérisation de THF catalysées par la Maghnite-H⁺, est un catalyseur hétérogène qui prouve son efficacité, en effet elle répond à l'amorçage de la polymérisation cationique, est confirmé par les différentes analyses effectuées.

Plusieurs réactions ont été effectuées en variant la température, la quantité de catalyseur et le temps de la réaction dans le but de détermination des meilleures conditions opératoires pour la synthèse du polytétrahydrofurane.

Les résultats nous ont permis d'observer que :

- La polymérisation se fait cationiquement .
- Le rendement pour la polymérisation peuvent atteindre 63% à des temps très court (6h) à t = 40°C avec 10% de la maghnite.
- L'augmentation de la quantité de catalyseur en genre un accroissement des rendements.
 - L'effet de temps sur la polymérisation du THF nous a montré que pour la Maghnite-H⁺ le rendement maximale est atteint au bout de 6h.

Les polymérisations cationiques se font en utilisant la Maghnite-H⁺ comme catalyseurs, par un simple procédé à une température 40°C, en masse, avec 10% de la maghnite.

L'utilisation de l'analyse IR et RMN¹H a permis la détermination précise des structures des composés obtenues. Selon les résultats trouvés par analyse IR et RMN nous avons proposé un mécanisme pour la polymérisation du THF.

Abstract

The cationic ring-opening polymerization of tetrahydrofuran using maghnite- H^+ is reported. Maghnite- H^+ is a non-toxic solid catalyst issued from proton exchanged montmorillonite clay. Polytetrahydrofuran, also called "poly(butandiol) ether", with acetate and hydroxyl end groups was successfully synthesized.

A cationic mechanism of the reaction was proposed. This chemistry can be considered as a suitable route for preparing poly (THF) as a soft segment for thermoplastic elastomers.

Techniques such as 1H -NMR, IR, were used to characterize the products of the reaction.

Keywords: Montmorillonite; Maghnite; Ring opening polymerization; THF

Résumé

La polymérisation cationique par ouverture de cycle du tétrahydrofurane en utilisant la maghnite- H^+ a été réalisé. Maghnite- H^+ , est un catalyseur solide non toxique, de type montmorillonite échangés par des protons, Polytetrahydrofurane, aussi appelé «poly (butanediol) éther", avec des groupes terminaux acétate et hydroxyle a été synthétisé avec succès.

Un mécanisme cationique de la réaction a été proposé. Cette chimie peut être considérée comme une voie appropriée pour la préparation du poly (THF) en tant que segment pour les élastomères thermoplastiques. Des techniques telles que RMN1 H, IR, ont été utilisées pour caractériser les produits de la réaction.

Mots clé: Montmorillonite; Maghnite; Ouverture de cycle; THF.