

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saida



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

**Mémoire De Fin D'étude En Vue De L'obtention D'un Diplôme de Master**

En Chimie

**Spécialité : Chimie Organique**

Thème

***Copolymérisation cationique à bloc de Styrène avec le n-butyle vinyl éther  
catalysée par la magnite-Zn<sup>++</sup>***

**Présenté par:**

- **M<sup>lle</sup>: Benzaikh Fatima Zohra**
- **M<sup>lle</sup>: Belhadi Fatima Zohra**

Soutenu le: 25/06/2024

Devant le jury composé de :

**Nadia Boutaleb**

**Présidente**

**MCB Univ Saida**

**Safia Miloudi**

**Examinatrice**

**MCB Univ Saida**

**Malika Chabani**

**Examinatrice**

**MCA Univ Saida**

**Moulkheir AYAT**

**Rapporteur**

**MCA Univ Saida**

**Année universitaire 2023/2024**

## **Dédicace**

Je dédie ce travail

A ma famille **BELHADI**, qui elle m'a doté d'une éducation digne, son amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui

A ma très chère mère «**Aicha**»

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très cher père "**Elkhabir**"

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A mes frères "**Kader, Mohamed, Zakaria, Abderrahmane**".

Et ma grand-mère qui m'a toujours soutenu

Pour ses soutiens moraux et leurs conseils précieux tout au long de mes études.

A tous mes collègues et je remercie tous mes Professeurs Pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.

Je remercie Melle **Ayat Moukheir** pour l'encadrement et ses conseils pour nous.

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

Sans oublier mon binôme "**Fatima**" pour son soutien moral sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet

***BELHADI Fatima Zohra***

## Dédicace

Je dédie ce travail

A ma famille **BENZAIKH**, qui elle m'a doté d'une éducation digne, son amour a fait  
de moi ce que je suis aujourd'hui

A ma très chère mère "**Malika**"

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit.  
Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a  
toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très cher père "**Hadj**"

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail  
traduit ma gratitude et mon affection.

A mes frères "**Mohamed, Rayene**", et mes chères sœurs "**Asma, Nadjet**"

Pour ses soutiens moraux et leurs conseils précieux tout au long de mes études.

A tous mes collègues et je remercie tous mes Professeurs Pour leurs aides et  
supports dans les moments difficiles.

Je remercie Melle Ayat Moulkheir pour l'encadrement et ses conseils pour nous.

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

Sans oublier mon binôme "**Fatima**" pour son soutien moral sa patience et sa  
compréhension tout au long de ce projet.

***BENZAIKH Fatima Zohra***

## Remerciement

Nous remercions Dieu pour la connaissance que nous avons reçue  
et pour avoir suivi le chemin de l'étude.

Ce travail n'aurait pas été fait sans l'aide, les enseignements et les  
conseils de nombreuses personnes au niveau de laboratoire de chimie.

À cet égard, nous attendons nos remerciements à Melle **AYAT MOULKHEIR**  
qui a eu le grand mérite de diriger ce mémoire. Ces orientations et ses  
conseils nous ont été précieux.

Nos remerciements s'adressent aux membres du jury, la présidente Mme **Nadia  
Boutaleb** et Mme **Malika Chabani** et Mme **Safia Miloudi** comme examinatrice  
d'avoir eu la gentillesse d'accepter d'évaluer ce travail.

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

## Liste des Abréviations

**VDC** : Chlorure d'éthylène

**PSE** : polystyrène expansé

**SBR** : caoutchoucs synthétiques styrène-butadiène

**MBS** : méthyle-butadiène-styrène

**ABS** : acrylonitrile-butadiène-styrène

**SAN** : styrène-acrylonitrile

**IR** : Infra rouge

**Magh-Zn<sup>2+</sup>** :Maghnite-Zn<sup>2+</sup>

**n-BVE** :n-butyle vinyl éther

**Poly (n-BVE)** :poly n-butyle vinyl éther

**Poly (n-BVE-b-St)** : Poly(n-butyle vinyl éther-bloc-styrène)

**Poly St** : polystyrène

**Poly VE** :poly vinyl éther

**St** : styrène

## Liste des Figures

**Figure I-1:** Polymère linéaire

**Figure I-2 :** Polymères ramifié

**Figure I-3 :** Polymères reticules

**Figure I-4 :** Structure chimique du styrène

**Figure I-5 :** polymérisation de styrène

**Figure I-6 :** Poly (styrène-stat-acrylonitrile)

**Figure I-7:** Poly (styrène-alt-anhydride maléique)

**Figure I-8:** Copolymère greffé

**Figure I-9:** Poly(A)-bloc-poly(B) ou poly(A)-b-poly(B)

**Figure II-1 :** Image d'argile naturelle.

**Figure II-2 :** Structure phyllosilicates

**Figure II-3 :** représente une couche tétraédrique et une couche octaédrique.

**Figure II-4 :** Variation du rendement en fonction du rapport molaire.

**Figure II-5 :** Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur.

**Figure II-6 :** Variation du rendement en fonction du temps.

**Figure III-1 :** Spectre IR du poly (n-BVE-styrène)

**Figure III-2 :** Spectre IR du copolymère poly (St-b-n-BVE ) (75/25)

## Liste des Tableaux

**Tableau I-1** : Domaines d'application des polymères

**Tableau I-2** : Propriétés physiques du styrène

**Tableau I-3** : Propriétés physiques des monomères d'éthers vinyliques

**Tableau I-4** : Propriétés physiques des polymères éthers vinyliques.

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

**Tableau II-1** : Comparaison de la composition chimique (%) de la bentonite de Maghnia (Algérie) avec celle de Vienne (France) et de Wyoming (USA)

**Tableau II-2** : Attribution des différents pics DRX.

**Tableau II-3** : Influence du rapport molaire (ST/n-BVE) sur le rendement.

**Tableau II-4** : conditions expérimentales de la copolymérisation du styrène avec n-butylvinyl éther en présence de la Maghnite- $Zn^{2+}$  (0.25M), à  $T=0C^{\circ}$ , en masse et  $t=4h$ .

**Tableau II-5** : Variation du rendement en fonction du temps lors de l'expérience E4.

**Tableau III-1** : Principales bandes caractéristiques de poly (St -b-n-BVE)

**Tableau III-2** : les principales bandes caractéristiques de poly (St-b-n-BVE)

**Tableau N°01** : Propriétés physico-chimiques du Styrène

**Tableau N°02** : Propriétés physico-chimiques de n-BVE.

**Tableau N°03** : Conditions expérimentales de synthèse du poly (St-b n-BVE).

## Liste des Schémas

**Schéma réactionnel I-1 :** Mécanisme de la polymérisation cationique des éthers vinyliques par les acides de Lewis

**Schéma réactionnel II-1 :** Polymérisation de Styrène catalysée par la Magh-H<sup>+</sup>.

**Schéma réactionnel II-2 :** Copolymérisation de St avec VDC par la Magh-H<sup>+</sup>.

**Schéma réactionnel II-3 :** Polymérisation de l'isobutylène catalysée par la Magh-H<sup>+</sup>.

**Schéma réactionnel II-4 :** Copolymérisation de l'isobutylène avec Styrène par la Magh-H<sup>+</sup>.

**Schéma réactionnel II-5 :** Polymérisation de l'isobutylvinyl éther par la Magh-H<sup>+</sup>.

**Schéma réactionnel II-6 :** Copolymérisation du n-BVE avec le St par la Magh-H<sup>+</sup>.

**Schéma réactionnel II-7 :** Copolymérisation du n-BVE avec le St par la Magh-Zn<sup>2+</sup>.

**Schéma réactionnel III-1 :** Copolymérisation du n-butyle vinyl éther avec le styrène.

## Résumé :

Dans ce travail, la copolymérisation cationique est une nouvelle méthode de synthèse des copolymères à bloc à base de styrène et n-BVE en utilisant un catalyseur solide écologique recyclable à base d'argile appelé Maghnite-Zn<sup>2+</sup>. Ce catalyseur a remplacé des amorceurs qui posent des problèmes de stockage ou de corrosion et polluent l'environnement.

Le styrène et le n-BVE sont deux monomères polymérisent par voie cationique, les plus étudiés et les plus utilisés car sa polymérisation représente un modèle pour la polymérisation en chaîne en général.

L'étude cinétique de la synthèse du poly (styrène-b-n-BVE) nous a permis de connaître l'évolution du rendement avec des conditions de réactions différentes tel que la quantité de catalyseur, les rapports molaires et le temps de réaction.

L'utilisation de FT-IR est une technique d'analyse permet de confirmer la structure chimique de poly (styrène -b- n-BVE).

Selon les résultats obtenus nous avons proposé un mécanisme réactionnel.

**Mots clés :** copolymérisation cationique à bloc, catalyseur : La maghnite-Zn<sup>+2</sup>, Styrène, le n-BVE, poly (styrène -b- n-BVE)

## Abstract:

In this work, cationic copolymerization is a new method for synthesizing styrene- and n-BVE-based block copolymers using an environmentally friendly, recyclable clay-based solid catalyst called Maghnite-Zn<sup>2+</sup>.

This catalyst replaced initiators, which pose storage or corrosion problems and pollute the environment.

Styrene and n-BVE are two cationically polymerized monomers, the most studied and used because its polymerization represents a model for chain polymerization in general.

The kinetic study of the synthesis of poly (styrene-b-n-BVE) allowed us to know the evolution of the yield with different reaction conditions such as the quantity of catalyst, the molar ratios and the reaction time. The use of FT-IR is an analysis technique to confirm the chemical structure of poly (styrene-b-n-BVE).

According to the results obtained, we proposed a reaction mechanism.

**Key words:** cationic block copolymerization, catalyst: Maghnite-Zn<sup>+2</sup>, Styrene, n-BVE, poly (styrene -b- n-BVE)

### المخلص:

في هذا العمل تعد البلمرة المشتركة الكاتيونية طريقة جديدة لتخليق البوليميرات المشتركة القائمة على ستيرين n-BVE باستخدام محفز صلب قائم على الطين وصديق للبيئة وقابل لإعادة التدوير يسمى Maghnite-Zn<sup>2+</sup>

حل هذا المحفز محل البادئات التي تسبب مشاكل في التخزين أو التآكل وتلوث البيئة.

الستيرين و n-BVE هما مونومرات مبلمرة كاتيونية, الأكثر دراسة و الأكثر استخداما لان بلمرتهما تمثل نموذجا للبلمرة المتسلسلة بشكل عام .

الدراسة الحركية لتخليق بولي (ستيرين-ب-n-BVE) أتاحت لنا معرفة تطور المحصول مع ظروف التفاعل المختلفة مثل كمية العامل المحفز والنسب المولية وزمن التفاعل.

إن استخدام FT- IR هو أسلوب تحليل للتأكيد التركيب الكيميائي للبولي (ستيرين-ب-n-BVE) .

وفقا للنتائج التي تم الحصول عليها اقترحنا آلية التفاعل.

**الكلمات المفتاحية:** البلمرة المشتركة للكتلة الكاتيونية, المحفز , Maghnite-Zn<sup>2+</sup> , n-BVE , ستيرين

# Sommaire

Dédicace	
Remercîment	
Liste des Abréviations	
Liste des Figures	
Liste des Tableaux	
Liste des Schémas	
Sommaire	
Introduction générale.....	01
<b><u>Chapitre I: Rappel bibliographique</u></b>	
I. Introduction.....	05
I.1. Définition de monomère.....	05
I.2. Généralité sur les polymères.....	05
I.3. Définition d'un polymère.....	05
I.4. Domaine d'application des polymères .....	06
I.5. Classification des polymères.....	07
I.5.1. Classification Selon la Structure.....	07
I.5.1.1. polymères linéaires.....	07
I.5.1.2. Polymère ramifiés .....	07
I.5.1.3. Polymère réticulés .....	07
I.5.2. Classification Selon la nature chimique.....	08
I.5.2.1. Polymères minéraux.....	08
I.5.2.2. Polymères organique .....	08
I.5.2.3. Polymères mixtes .....	08
I.5.3. Classification selon leur origine .....	08
I.5.3.1. Polymères naturels.....	08

I.5.3.2. Polymères artificiels .....	09
I.5.3.3. Polymères synthétiques .....	09
I.5.4. Classification selon le comportement thermique.....	09
I.5.4.1. Thermoplastiques.....	09
I.5.4.2. Thermodurcissables.....	09
I.5.4.3. élastomères.....	09
I.5.5. Classification Selon la constitution chimique des chaines.....	09
I.5.5.1. homopolymères .....	09
I.5.5.2. copolymères.....	10
I.6. Généralité sur le styrène .....	10
I.6.1. Propriétés physico-chimique du styrène.....	10
I.6.2. Propriétés chimiques de styrène.....	11
I.6.3. Utilisation du styrène .....	11
I.7. Définition de polystyrène.....	12
I.7.1. Synthèse du poly Styrène.....	12
I.7.2. Propriétés de polystyrène .....	12
I.7.3. Différents types de polystyrène.....	13
I.7.4. Applications de PS.....	13
I.8. Définition des éthers vinyliques .....	14
I.8.1. Propriétés des éthers vinyliques.....	14
I.9. Classification des monomères vinyliques .....	15
I.10. Polymérisation cationique des monomères vinyliques.....	16
I.10.1. Acides de Brønsted.....	16
I.10.2. Acides de Lewis.....	17
I.10.2.1. Réaction d’amorçage .....	18
I.10.2.2. Réaction de propagation .....	18

I.10.2.3. Réaction de terminaison.....	18
I.11. Polymérisation cationique des éthers vinyliques.....	19
I.12. Généralité sur la copolymérisation.....	21
I.12.1. Classification des copolymères.....	21
I.12.1.1. Copolymères statistiques ou aléatoires .....	21
I.12.1.2. Copolymères alternés.....	22
I.12.1.3. Copolymères greffés .....	22
I.12.1.4. Copolymères à blocs (ou séquencés) .....	23
I.13. Copolymérisation vivante .....	23
I.14. Copolymérisation vivante Polystyrène –poly (vinyléther) .....	24
Références Bibliographiques.....	25

## **Chapitre II : Étude cinétique de la copolymérisation de n-BVE avec le St**

II. Introduction.....	29
II.1. Généralité sur les argiles.....	29
II.1.2. Définition des argiles.....	30
II.1.3. La montmorillonite.....	30
II.1.4. Structure des argiles.....	31
II.1.5. Classification des minéraux argileux .....	31
II.1.5.1. Couches tétraédriques .....	31
II.1.5.2. Couches octaédriques .....	32
II.1.6. Propriétés catalytiques des argiles.....	32
II.2. Activation de l'argile.....	34
II.3. Réaction catalysé par Maghnite-H.....	35
II.4. Copolymères à blocs de poly (styrène) – poly (vinylether).....	37
II.5. Description des expériences.....	37

II.5.1. Etude Cinétique de la copolymérisation St avec le n-BVE catalysée par la magnite $Zn^{2+}$ .....	38
II.5.1.1. Influence du rapport molaire n St / m n-BVE sur le rendement.....	38
II.5.1.2. Variation de rendement en fonction de la quantité de catalyseur .....	39
II.5.1.3. Variation du rendement en fonction du temps.....	40
II.6. Conclusion .....	42
Références Bibliographiques.....	43

### **Chapitre III : Synthèse et la caractérisation de poly (St-b-nBVE)**

III. Introduction.....	47
III.1. Copolymérisation du n-butyle vinyl éther avec le styrène.....	47
III.2. Caractérisation du poly (St-b-n-BVE).....	48
III.2.1. IR.....	48
III.3. Mécanisme probable de la réaction .....	50
III.3.1. Initiation.....	50
III.3.2. Propagation.....	50
III.3.3. Réinitiation.....	51
III.3.4. Propagation.....	51
III.3.5. Terminaison.....	51
III.4. Conclusion .....	52
Références bibliographiques.....	53
Conclusion générale .....	55

## **Partie expérimentales**

Préparation du catalyseur (la Maghnite- $H^+$ échangé par maghnite $Zn^{2+}$ ).....	57
Purification des monomères.....	57
Purification de Styrène.....	57
Purification de n-BVE.....	58
Purification des solvants.....	58
Méthanol.....	58
Dichlorométhane.....	58
Synthèse du Poly (St-b n-BVE) par la Magh- $Zn^{2+}$ (en masse)	
Techniques d'Analyses et de Caractérisations	
Infra Rouge	

# **Introduction générale**

## **Introduction général :**

Les matériaux jouent un rôle déterminant dans toutes les applications technologiques. L'apparition des 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, thermodurcissables, gels, résines, alliages organiques, verres de synthèses et récemment matériaux hybrides et céramiques.

De nos jours, les polymères ont élargi leurs applications à des champs plus avancés tels que la technologie de l'information, la science électrique et électronique, et la biotechnologie comprenant des produits biochimiques et biomédicaux [1-3].

Les macromolécules, les polymères et les copolymères à blocs synthétisés par polymérisation ou copolymérisation vivante, sont parfaitement adaptés pour répondre à cet enjeu grâce à leurs méthodes de synthèses spécifiques.

Le polystyrène est l'une des premières résines de synthèse. Découverte en 1839, mais seulement produite en grande quantité et commercialisée en 1930 aux Etats-Unis et en Allemagne. Les premiers procédés étaient de type polymérisation en suspension et discontinus ; ils ne sont actuellement plus guère utilisés que pour produire certaines résines de polystyrène de masses moléculaires élevées. Dès 1940, ont été mis au point des procédés de polymérisation en masse ou en masse modifiée par l'addition d'un peu de solvant, plus économiques du fait qu'il n'y a plus à manipuler de grandes quantités d'eau en suspension et que les opérations peuvent être menées en continu ou en discontinu, en général dans des réacteurs autoclaves agités en série, qui peuvent être suivis de réacteurs en forme de tour[4-6].

Les polyéthers vinyliques, se polymérisant que par voie cationique, connus par leurs propriétés collantes et leur grande réactivité, sont copolymérisés avec plusieurs monomères vinyliques et différents types de copolymères sont obtenus, dans ce cas, améliorant ces propriétés [6-8].

La maghnite  $H^+$ , véritable éco catalyseur vert, a fait l'objet de plusieurs études et applications sur les monomères vinyliques et hétérocycliques [9-12] dont les éthers vinyliques font partie [13,14].

La copolymérisation est un processus de polymérisation dans lequel deux ou plusieurs monomères différents sont utilisés pour former un polymère.

L'objectif de notre étude est de synthétiser des copolymères à bloc à base de n-butyle vinyle éther et de styrène par polymérisation cationique vivante en utilisant la maghnite- $Zn^{2+}$  comme un nouveau écocatalyseur.

Dans ce mémoire nous avons divisé le travail sur trois chapitres :

Le premier chapitre représente un rappel bibliographique ou des généralités sur la polymérisation et la copolymérisation vivantes des éthers vinyliques et des monomères styréniques.

Le second chapitre est consacré à un rappel sur les argiles et l'étude cinétique de la copolymérisation cationique de n-BVE avec le St catalysée par la maghnite  $Zn^{2+}$ .

Le troisième Chapitre on a synthétise la copolymérisation du n-BVE avec le St par la maghnite- $Zn^{2+}$  et la caractérisation des copolymères obtenues par méthode : IR.

Le mémoire se termine par une conclusion qui englobe les résultats finaux

## Références bibliographiques

- [1] . H. Fudouzi ; Y. Xia. Adv Mater, 15, 892, 2003.
- [2] . J. Ugelstad; P. Stenstad, L. Kilaas, W. S. Prestvik, A. Rian, K. Nustad, R. Herje , A. Berge; Macromol Symp, 101, 491, 1996.
- [3] . V. L. Covolan, L. H. I. Mei , C. L. Rossi ; Polym. Adv. Technol. 8 , 44, 1997
- [4] . M. Lazzari, M. Lopez-Quintela ; A. Adv. Mater, 15 , 1538-1594, 2003.
- [5] . U. Breiner, U. Krappe, V. Abetz, R. Stalder ; Macromol. Chem. Phys, 198 , 1051-1083, 1997.
- [6]. Z. Nie, Z. Sun, T. Shi; L. Macromol. Theory Simul, 14, 463-473, 2005.
- [7]. M. Lazzari, M. Lopez-Quintela ; A. Adv. Mater, 15, 1583-1594, 2003.
- [8]. U. Breiner, U. Krappe, V. Abetz, R. Stadler ; Macromol. Chem. Phys, 198, 1051-1083, 1997.
- [9]. M. Belbachir, A. Harrane, R. Megharbi ; Macromol. Symp; 1 : 245–246, 2006.
- [10]. N. Ouis, N. Benharrat, M. Belbachir ; Mémoire de Magister ; 7, 8-9, 955, 2004.
- [11]. A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, M. Belbachir ; J. Applied. Poly ; 113 : 535-540, 2009
- [12] . R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir; Polymer, 44, 4097-4100, 2003.
- [13] F. Iftène ; Mémoire de Magister ; Université d'Es-Senia, Oran, 2005.
- [14]. M. Chabani, Mémoire de Magister ; Université d'Es-Senia, Oran, 2007

# **CHAPITRE I :**

### **I. Introduction :**

L'industrialisation a entraîné la fabrication de milliers de composés chimiques polymérisés depuis le début du XXe siècle. De 1930 à 2000, le nombre de tonnes des polymères produites à l'échelle mondiale est passé d'un million à quatre cent millions.

Chaque jour, de plus en plus des substances chimiques sont employées dans différentes applications, allant des pesticides aux cosmétiques en passant par les biberons et le matériel informatique [1].

#### **I.1. Définition de monomère :**

Un monomère est une substance, généralement organique, employée pour fabriquer des oligomères et des polymères lors d'une réaction d'oligomérisation ou de polymérisation [2]. Le terme monomère provient du grec monos, un seul ou une seule, et meros, partie.

Le monomère est le nom donné à la petite molécule à partir de laquelle est formée la macromolécule [3].

#### **I.2. Généralité sur les polymères :**

Les macromolécules se composent de plusieurs milliers de motifs structuraux simples, connus sous le nom de mères, qui sont liés entre eux par des liaisons covalentes [4].

Les polymères font partie des substances chimiques qui trouvent davantage d'utilisations dans le domaine industriel. Ce sont des molécules de grande taille qui sont formées par la combinaison d'un grand nombre de molécules plus petites. La masse molaire des polymères est extrêmement élevée.

#### **I.3. Définition d'un polymère :**

Un polymère est une macromolécule composée d'un grand nombre d'unités de répétition provenant d'un ou plusieurs monomères (connus également sous le nom de motifs) et fabriquée à partir de molécules connues sous le nom de monomères [5].

### I.4. Domaine d'application des polymères :

Les polymères sont l'une des principales avancées technologiques du XXe siècle. Ceux-ci sont employés dans un grand nombre d'applications à tous les niveaux de la vie. (Tableau I-1) [6-7]

Tableau I-1 : Domaines d'application des polymères

Domaines	Exemples
Les secteurs de la construction	Les portes, peinture des murs des plan chaires et des plafonds, revêtement du sol.
Industrie de l'emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boîtes, verre de lentilles, gainage films vidéo.
Médecine et santé	Verre de lunettes, lentilles, outils de chirurgie
Articles ménagers	Seaux, vaisselle
Matériel électrique et électronique et les communications	Isolation, ordinateur et caméra, téléphone, radio, télévision
Industrie au tom mobile	Tapie, planches de bord
Industrie textile	Fibres textiles naturelles, sacs
Dans le domaine agricole	Vernis, mousses
Sports-loisirs	Certaines parties des bâtiments, des avions et des bateaux, DVD, bandes magnétiques, Files de pêche et les cordons utilisés, piscines, coques de bateaux.
Industrie chimique	Tuyauterie, cuves, revêtements.
Le domaine alimentaire	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs, casiers)...
Le matériel de maison	Meuble, vaisselle, accessoires...

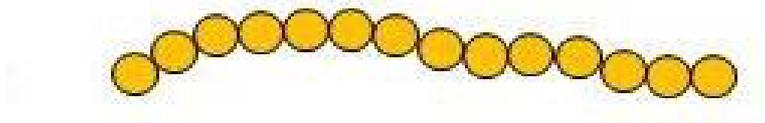
### I.5. Classification des polymères :

On peut classer les polymères en 4 catégories :

#### I.5.1. Selon leur Structure :

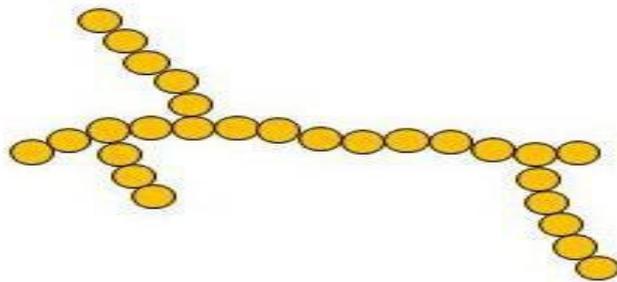
On trouve :

**I.5.1.1. Polymères linéaires :** sont également reliés entre eux par des ponts hydrogènes ou des liaisons de Van der Waals, en plus des liaisons covalentes. La stabilité du polymère est garantie par ces liaisons secondaires, qui lui confèrent une certaine rigidité. En présence d'une température élevée, le polymère devient un liquide visqueux, ce qui est appelé une température de transition vitreuse, qui marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouc [8].



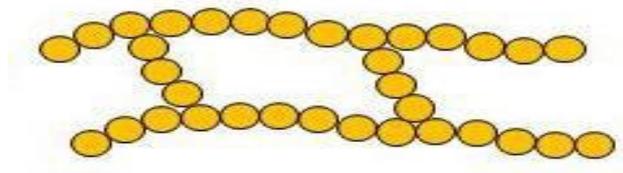
**Figure (I) 1 :** Polymère linéaire

**I.5.1.2. Polymère ramifiés :** Si la chaîne comporte des ramifications, elles peuvent être courtes (polymère branché) ou longues et reliées entre elle (polymère réticulé) [9].



**Figure (I) 2 :** Polymères ramifié

**I.5.1.3. Polymère réticulés :** Les polymères réticulés (les polymères tridimensionnels). Dans ce cas, la macromolécule occupe un volume dont toutes les dimensions sont du même ordre de grandeur [8, 10]



**Figure (I) 3 :** Polymères réticulés

### **I.5.2. Selon la nature chimique :**

Les polymères peuvent être classés selon les éléments du squelette macromoléculaire (nature chimique). On distingue :

**I.5.2.1. Polymères minéraux :** Ces chaînes sont composées d'un seul corps simple (diamant, graphite, phosphore, soufre) ou de plusieurs hétéroatomes (silicates, acides polyphosphoriques, chlorures de polyphosphonitriles).

**I.5.2.2. Polymères organique :** Il s'agit de la catégorie la plus variée obtenue à partir de monomères carbonés, qui représentent pratiquement tous les polymères couramment utilisés. Les polyoléfines sont les principaux polymères organiques utilisés dans les synthèses.

**I.5.2.3. Polymères mixtes :** Les principaux membres de cette catégorie sont principalement les silicones (ou polysiloxanes), où l'hétéroatome peut se trouver soit dans la chaîne principale, soit dans les motifs latéraux. Ils sont obtenus à partir des autres monomères carbonés principalement des dérivés du silicium, de l'aluminium,.... Sont doués des propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (~300- 350°C) [11]

### **I.5.3. Classification selon leur origine :**

On peut classer les polymères en trois groupes [12] :

**I.5.3.1. Polymères naturels :** Les polymères naturels proviennent des plantes ou des animaux, tels que la cellulose, l'amidon, la soie naturelle, etc.

**I.5.3.2. Polymères artificiels :** Les polymères artificiels sont fabriqués en modifiant chimiquement un polymère naturel, comme la nitrocellulose par exemple.

**I.5.3.3. Polymères synthétiques :** Les polymères synthétiques sont entièrement la création de l'Homme.

### **I.5.4. Classification selon le comportement thermique :**

**I.5.4.1. Les thermoplastiques :** Un thermoplastique est un solide compact et dur à température ambiante, mais il se ramollit, s'assouplit et peut être moulé sous l'action de la chaleur. En refroidissant, il devient à nouveau solide et compact et garde la nouvelle forme qui lui a été attribuée [13].

**I.5.4.2. Les thermodurcissables :** Les plastiques thermodurcissables subissent des modifications en raison de l'interaction entre la température, la pression et les substances chimiques. Durant la cuisson, les macromolécules se rétrécissent. Il s'agit d'un état de matière irréversible, ce qui signifie que les thermodurcissables ne peuvent pas être reconstruits après leur réticulation. Ils maintiennent leur solidité et leur rigidité presque jusqu'à la température de destruction. Les matériaux de cette famille incluent des composés qui se durcissent, des résines liquides ou de coulée, ainsi que des semi-produits. Ils ne peuvent être dissous et ne se fusionnent pas. Ainsi, la résistance à la chaleur et la capacité à résister aux agressions chimiques [14].

**I.5.4.3. Les élastomères :** Les élastomères, ou caoutchoucs, sont des polymères quasiment linéaires, avec des ponts peu nombreux, dans lesquels les liaisons secondaires ont déjà fondu à température ambiante [15]

### **I.5.5. Selon la constitution chimique des chaînes :**

Il existe deux grandes catégories :

**I.5.5.1. Les homopolymères :** est un polymère obtenu à partir d'un seul monomère.

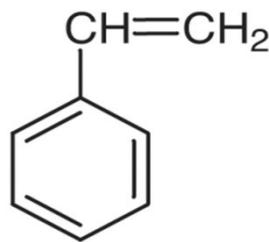


**I.5.5.2. Les copolymères :** est un polymère obtenu à partir deux ou plusieurs unités de répétition[16].

### **I.6. Généralité sur le styrène :**

Styrène est une substance aromatique organique avec une formule chimique  $C_8H_8$ . Il s'agit d'une substance liquide à température et pression ambiante, est un composé chimique incolore, huileux, toxique et inflammable on l'emploie dans la production de plastique, notamment du polystyrène. On le trouve naturellement en petites quantités dans certaines plantes et on le fabrique à partir du pétrole.

Le styrène est un monomère très réactif se polymérise par trois voies : cationique, anionique et radicalaire, le styrène entre essentiellement dans la fabrication des copolymères d'acrylonitrile- butadiène- styrène, qui sont légers (de faible poids) et ont de bonnes propriétés de déformation à température élevée [17].



**Figure I-4 :** Structure chimique du styrène

### **I.6.1. Propriétés physico-chimique du styrène :**

Les valeurs principales des grandeurs physiques de styrène sont présentées dans le tableau suivant [18] :

**Tableau I-2 :** Propriétés physiques du styrène.

<b>Grandeurs physiques</b>	<b>Valeurs</b>
Masse moléculaire (g /mol)	<b>104,15</b>
Densité (20C°)	<b>0,909</b>
Point d'ébullition(C°)	<b>145,15</b>
Point de fusion(C°)	<b>-30,6</b>
Chaleur de polymérisation (kJ/mol)	<b>-69,8</b>
Pression de vapeur (25C°)	<b>0,67</b>
Solubilité en eau (20C°)(mg /l)	<b>300</b>

### **I.6.2. Propriétés chimiques de styrène :**

Le styrène est un composé réactif qui se polymérise et s'oxyde facilement. La réaction de polymérisation, lente à température ambiante, est accélérée par l'action de la lumière, de la chaleur (en particulier au-dessus de 66 °C), ou d'agents chimiques (peroxydes, acides forts, sels métalliques...). Elle est fortement exothermique et peut être la cause d'une élévation dangereuse de pression dans les récipients fermes. Le styrène est livré stabilisé par addition d'un inhibiteur de polymérisation, le tert-butylcatéchol, qui n'est efficace qu'en présence d'oxygène. Si la quantité d'inhibiteur est insuffisante (elle diminue dans le temps) ou si la température augmente, le styrène peut polymériser dangereusement. Il réagit avec les oxydants de façon brutale voire explosive. L'oxydation du styrène conduit à la formation d'aldéhydes et de peroxydes qui peuvent agir alors comme catalyseurs de polymérisation. Le styrène réagit avec l'oxygène au-dessus de 40 °C pour former un peroxyde explosif thermosensible. Il dissout certains caoutchoucs et matières plastiques. [19-21]

### **I.6.3. Utilisation du styrène :**

Le styrène est utilisé en synthèse organique et principalement pour la fabrication de matières plastiques et caoutchoucs : polystyrènes ; copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène(ABS), styrène-acrylonitrile (SAN), méthacrylate de

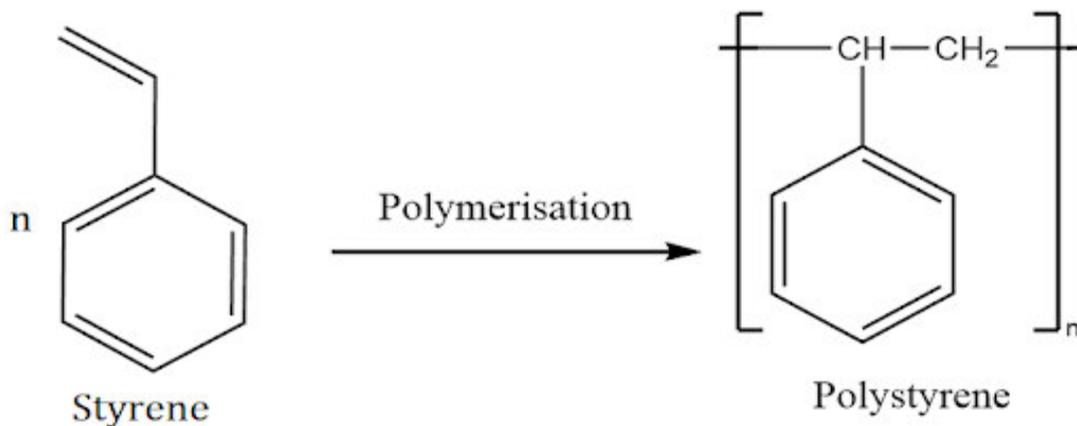
méthyle-butadiène-styrène (MBS) ; caoutchoucs synthétiques styrène-butadiène (SBR) ; polyesters insaturés et polyesters insaturés renforcés (par exemple aux fibres de verre ou GRP) [18-22]

### I.7. Définition de polystyrène :

Le polystyrène (PS) est un matériau plastique rigide classique, qui offre une excellente résistance électrique. Chimiquement, il est résistant aux bases et aux acides forts. Il ne se dissout pas dans les hydrocarbures aliphatiques et les alcools inférieurs, mais se dissout dans les esters, les alcools supérieurs, les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures chlorés

#### I.7.1. Synthèse du poly Styrène :

Le polystyrène provient de la production de pétrochimie. On obtient le polystyrène en polymérisant le styrène ; la réaction se déroule dans un autoclave.



**Figure I-5 :** polymérisation de styrène.

#### I.7.2. Propriétés de polystyrène :

Le polystyrène est considéré comme l'un des polymères les plus importants actuellement, sa popularité découle de ses nombreuses propriétés positives [23-26].

Les caractéristiques physiques du polystyrène sont influencées par le poids moléculaire et la présence d'additifs. Les caractéristiques principales des polymères styréniques incluent :

- Barrière contre les gaz.
- Résistance à la température.
- Résistance à l'humidité.
- Résistance à la traction.
- Résistance à la déchirure.
- Résistance aux chocs.
- Rigidité.

### **I.7.3. Différents types de polystyrène**

On le retrouve sous diverses formes :

- Le polystyrène de base, également connu sous le nom de PS "cristal" en raison de son aspect transparent, est une substance solide et creuse, qui peut être colorée.

- L'utilisation du polystyrène "Choc" se distingue par l'incorporation de plastifiants ou de caoutchouc (butadiène).

- Le PSE est un polystyrène expansé, Cette matière est principalement connue du grand public sous sa forme étendue (parfois désignée sous le nom de "frigolite"), utilisée pour envelopper les appareils sensibles aux chocs (électroménagers ou chaîne Hi-Fi,...). Toutefois, il peut également prendre la forme d'un plastique transparent et résistant utilisé dans les boîtes et les boîtiers : le PS "cristal".

### **I.7.4. Applications de PS :**

Le polystyrène comme élément d'emballage. Le polystyrène expansé (parfois connu sous le nom de « frigolite ») est une mousse blanche compacte utilisée pour envelopper les appareils sensibles aux chocs tels que les électroménagers, les chaînes Hi-Fi, etc., le plus connu du grand public.

Les principales utilisations du polystyrène dans la vie courante sont :

- les boîtiers de CD en PS cristal
- les couverts et verres en plastique en PS choc

- les emballages alimentaires (comme les pots de yaourt)
- les emballages des appareils fragiles en PSE
- Isolation thermique des bâtiments sous forme expansée ou extrudée

### I.8. Définition des éthers vinyliques :

Les éthers vinyliques de formule générale :  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$  où R est un groupe alkyl tels que le Méthyle, Ethyle, Isobutyl, etc. font partie de la grande famille des monomères vinyliques, qui sont facilement préparés par l'addition d'acétylène à l'alcool approprié.



C'est la seule méthode de préparation des éthers vinyliques qui a réalisée une importante production à l'échelle industrielle, la réaction est fortement exothermique le processus est suivi à une température de 180°C et à une pression de 5 à 20 bars en présence des catalyseurs basiques[27].

La polymérisation des éthers vinyliques était connue dès 1878, depuis plusieurs polymères ont été produits et commercialisés [28]

#### I.8.1. Propriétés des éthers vinyliques

Les propriétés physiques de ces monomères sont déterminées par la nature du groupement alkyle ou aryle comme il est illustré dans le tableau I-3

**Tableau I-3:** Propriétés physiques des monomères d'éthers vinyliques

Monomères	Densité	Viscosité (mPas)	Point d'ébullition (°C)	Point de fusion (°C)
Methyl vinyl ether (MVE)	0.747 (20°C)	0.236 (5°C)	6	-122
Ethyl vinyl ether (EVE)	0.754 (20°C)	0.280 (5°C)	36	-155
Propyl vinyl ether	0.768 (20°C)	0.31 (20°C)	65	-70
<u>Isobutyl vinyl ether (IBVE)</u>	0.769 (20°C)	0.476 (5°C)	82.0-83.3	-112
Octadecyl vinyl ether	0.812 (20°C)	4.16 (40°C)	183-192	27
Cyclohexyl vinyl ether	0.891 (20°C)	1.23 (20°C)	150-152	-109
Vinyl-4-hydroxybutyl éther	0.944 (20°C)	5.94 (20°C)	189	-33
Butanediol divinyl ether	0.898 (20°C)	1.3 (20°C)	166	-8
2-Chloro ethylvinyl éther (CEVE)	1,049	-	108	-70

## Chapitre I: Rappel bibliographique

Les propriétés physiques de leurs polymères dépendent de la nature des groupements alkyles liés à l'oxygène comme le montre le tableau I-4

**Tableau I-4 :** Propriétés physiques des polymères éthers vinyliques.

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

### I.9. Classification des monomères vinyliques :

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

La double de liaison C=C des monomères qui possède un carbone porteur de groupement électrodonneurs facilement polymérisée par l'amorçage cationique, le groupe électrodonneurs entraîne une augmentation de la densité électronique de la double liaison C=C, favorisant son attaque par un carbanion.

Les monomères qui peuvent être polymérisée par l'amorçage anioniques sont chlorure de vinyle, acrylates, méthacrylates, acrylonitrile, méthacrylonitrile acrylamide,..... [29,31]

On donne l'ordre de réactivité croissant des monomères éthyléniques en polymérisation

cationique:

P-chlorostyrène < styrène <  $\alpha$ - méthylstyrène < éther chloroéthylique <  $\alpha$ - méthyle-p- méthoxystyrène < éther isobutyl vinylique < p- méthoxystyrène < pdiméthylamino styrène.

**Tableau I-5:** polymérisabilité des différents monomères insaturés selon le type de polymérisation.

Monomère	Type d'amorçage		
	Radicalaire	Cationique	Anionique
1-Alkyloléfines	+	-	+
$\alpha$ -1-Dialkyl définies	-	+	-
1.3- Diènes	-	+	-
Styrène, $\alpha$ - méthylstyrène	+	+	+
oléfines halogénées	+	-	+
esters vinyliques	+	-	-
acrylates, méthacrylates	+	-	-
acrylonitrile,	+	-	+
méthacrylonitrile	+	-	+
acrylamide,	+	-	+
éthers vinyliques	-	+	-
N-vinyl carbazole	+	+	-
N-vinyl pyrrolidone	+	+	-
Aldéhydes, cétones	-	+	+

### I.10. Polymérisation cationique des monomères vinyliques :

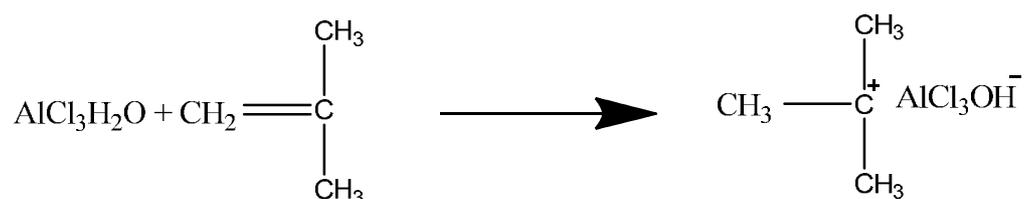
Les monomères qui peuvent être polymérisés par voie cationique sont des dérivés ayant des substituants capables d'augmenter la densité électronique au niveau de la double liaison (iso butène, éthers vinyliques, styrène), et des nombreux hétérocycles (oxirane, oxétane, oxolane, dioxolane 1-3 oxazolines...), Les centeractifs sont des carbocations (polymérisation des oléfines) ou des cations issus d'hétéroatomes (polymérisation des hétérocycles), ces centers actifs sont des électrophiles [32].

Les amorceurs peuvent être :

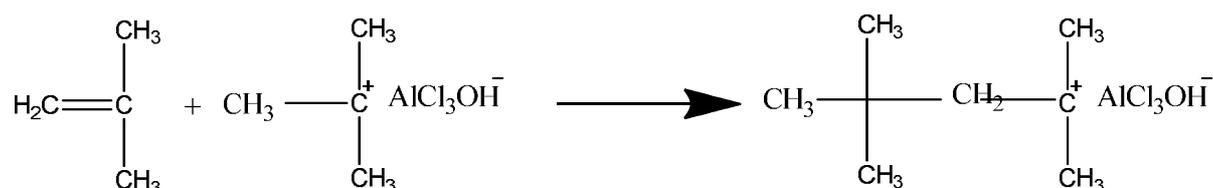
**I.10.1. Les acides de Bronsted :** acides sulfurique, perchlorique, flourosulfonique ( $\text{FSO}_3\text{H}$ ), trifluorométhylsulfonique ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ). Les anions sont volumineux (délocalisation de la charge plus importante) et symétrique (on limite la coupure de l'anion) [33].

**I.10.2. Les acides de Lewis** : constituant la classe d'amorceurs cationique la plus importante, le plus souvent à basse température, et permettent l'obtention de polymères de masse molaire élevée avec de très bons rendements. On peut citer parmi ces amorceurs les halogénures métalliques ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlBr}_3$ ). L'amorçage par les acides de Lewis exige, quelque fois, la présence d'un donneur, ce dernier peut être soit protique (générateur de proton) tel que l'eau, l'alcool ou l'acide carboxylique, soit de type de carbocation (générateur de cation) tel que le chlorure de t-butyle, ou le chlorure de triphénylméthyle. Le générateur de proton ou de cation est appelé amorceur et l'acide de Lewis appelé Co-amorceur [34]

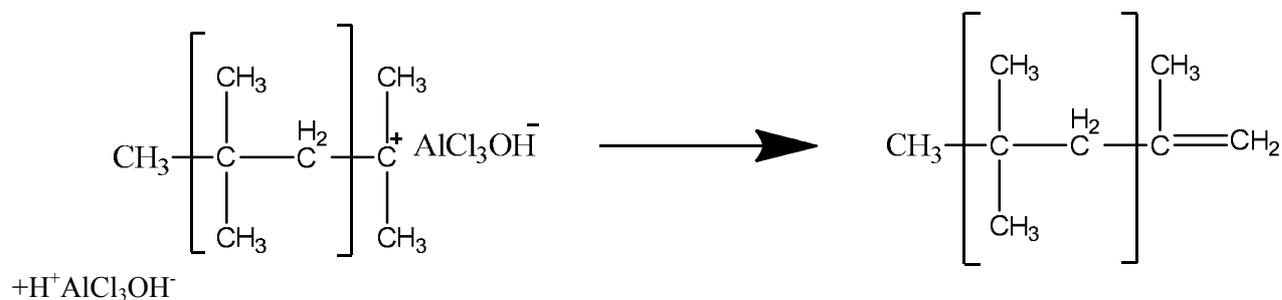
**Initiation**



**Propagation :**



**Terminaison :**



La polymérisation cationique des monomères vinylique est une réaction en chaîne provoquée par la rupture hétérolitique de liaison, Elle comporte généralement trois étapes : Amorçage, la propagation et la terminaison [35]

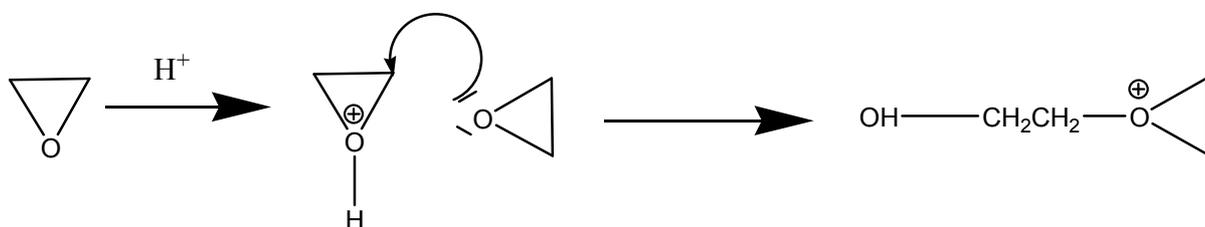
### I.10.2.1. Réaction d'amorçage :

Les réactions d'amorçage, puis de propagation s'effectuent par attaque électrophile du centre actif sur le monomère. De nombreuses réactions de transposition peuvent avoir lieu pour conduire à des carbocations plus stables.



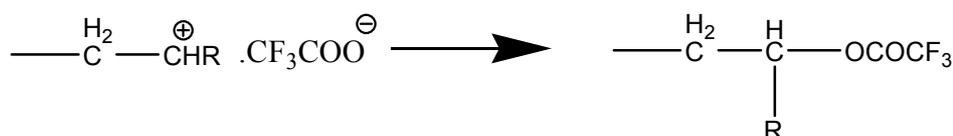
### I.10.2.2. Réaction de propagation :

Dans le cas des hétérocycles, le mécanisme de propagation implique l'attaque nucléophile de l'hétéroatome du monomère sur un carbone situé en  $\alpha$  du centre.

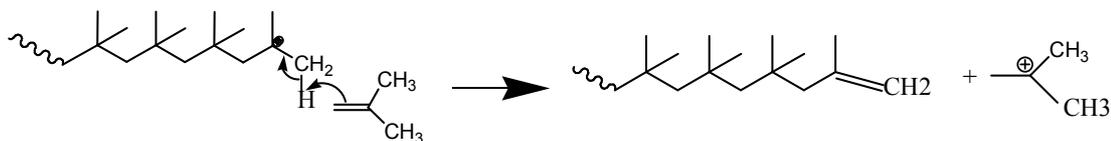


### I.10.2.3. Réaction de terminaison :

Deux chaînes en croissance ne peuvent réagir ensemble. Il n'y aura pas de réaction de terminaison bimoléculaire. On notera la possibilité d'une recombinaison d'un cation et de son contre-ion :



C'est pourquoi des anions symétriques et non nucléophiles sont préférables. La croissance de la chaîne peut s'arrêter par transfert avec le monomère :



Le centre actif est transféré sur une autre molécule de monomère et peut donner lieu à un réamorçage de la polymérisation.

La polymérisation des hétérocycles (THF, oxyde d'éthylène) donnera lieu à plusieurs réactions de transfert intra- et intermoléculaire.

### I.11. Polymérisation cationique des éthers vinyliques

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

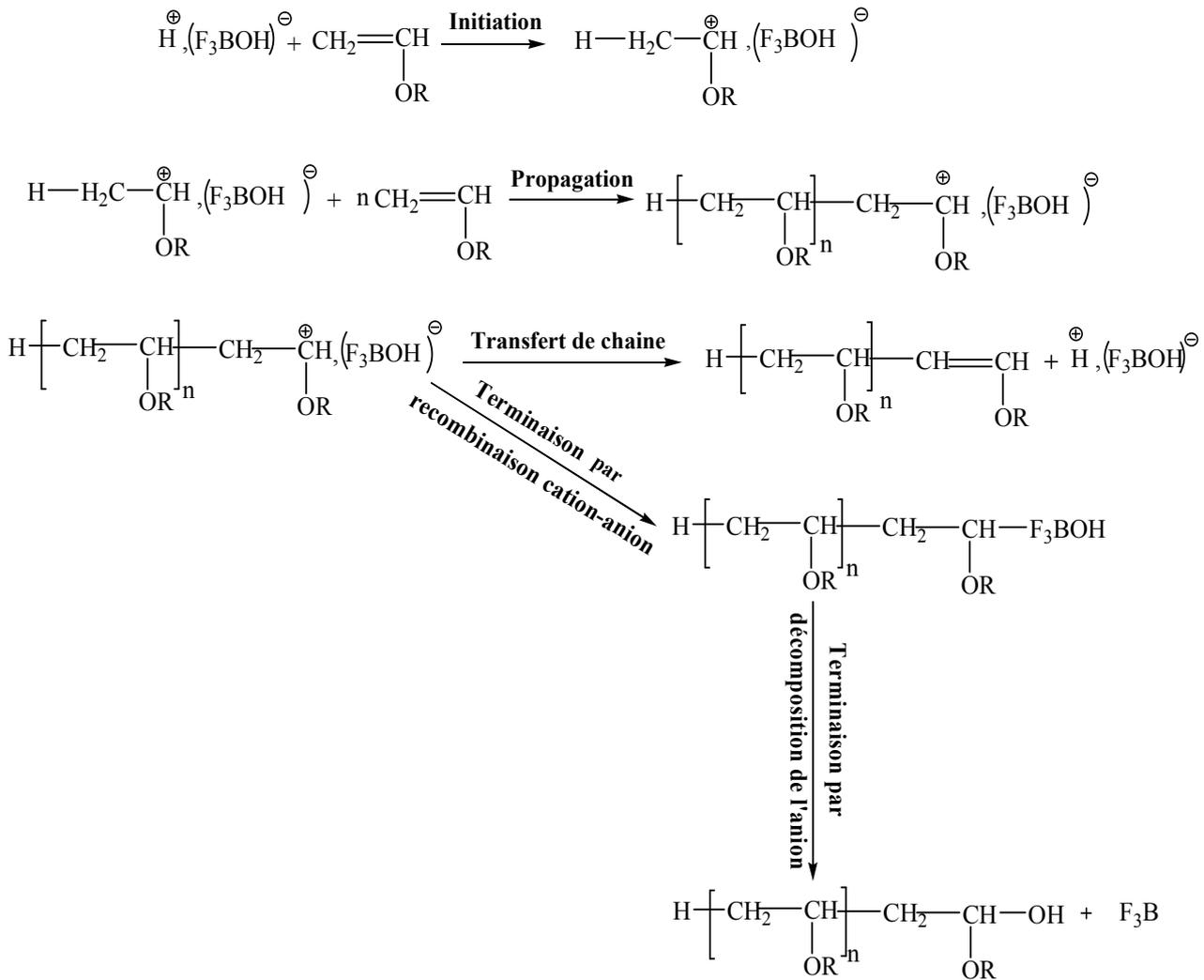
Les polymérisations ont été faites à des températures supérieures à  $-78^{\circ}\text{C}$ , donne un rendement élevé, mais les réactions sont incontrôlables. La polymérisation des éthers vinyliques n'est possible que par voie cationique.

La polymérisation cationique des éthers vinyliques par les acides de Lewis a fait l'objet de plusieurs études [36].

K. Yamada [37] a préparé le polyisobutylvinyl éther avec le  $\text{BF}_3$  comme amorceur, il a obtenu un polymère avec une masse moléculaire moyenne de l'ordre de 870 kg/mol pour la masse moyenne en nombre ( $M_n$ ) et 1080 kg pour la masse moyenne en poids ( $M_w$ ).

Cette faible masse moléculaire est due à la grande réactivité des carbocations, ce qui rend le contrôle de la réaction de polymérisation difficile, surtout les réactions de transfert et de terminaison [38]

Le mécanisme de la polymérisation cationique des éthers vinyliques par les acides de Lewis est représenté dans le schéma réactionnel 2. Le cas de  $\text{BF}_3$



**Schéma réactionnel-1 : Le mécanisme de la polymérisation cationique des éthers vinyliques par les acides de Lewis.**

### **I.12. Généralité sur la copolymérisation :**

La copolymérisation est une réaction de polymérisation qui contient deux ou plusieurs unités de répétition; leurs propriétés telles que :

La solubilité, les performances mécaniques (résistance aux chocs) Thermique (résistance aux hautes températures) Chimique (résistance à la corrosion) dépendent de trois facteurs essentiels

- ✓ La nature des monomères.
- ✓ Les proportions respectives du monomère dans la macromolécule.
- ✓ La distribution des unités monomériques dans la chaîne macromolécule.

#### **I.12.1. Classification des copolymères :**

La répartition des unités de répétition des unes par rapport aux autres permet de définir différents types de copolymères. Les copolymères les plus connus sont résumés comme suit :

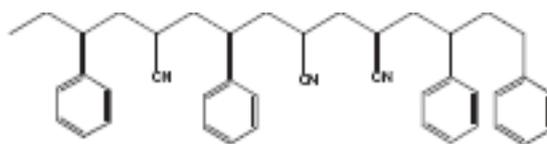
##### **I.12.1.1. Copolymères statistiques ou aléatoires:**

Les copolymères statistiques (aléatoire) ont une distribution séquentielle des unités monomères qui obéit à une loi statistique.

Les deux types de motifs A et B sont distribués au hasard le long de la chaîne. Les copolymères ainsi obtenus présentent des propriétés intermédiaires de celles des homopolymères correspondants

...-A-A-B-A-B-B-A-B-A-A-B-B-B-A-A-B-..... [39-42]

Le schéma suivant, donne un exemple de copolymère statistique de styrène avec l'acrylonitrile :



**Figure I-6 :** Poly (styrène-stat-acrylonitrile)

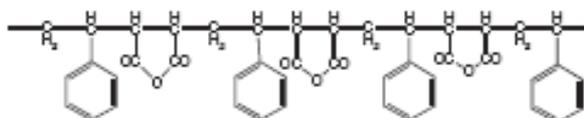
### I.12.1.2. Copolymères alternés :

Un copolymère alterné est un copolymère dans lequel les unités monomères sont en quantités équimolaires réparties de manière alternée régulière.



Ce type de copolymérisation est provoqué par une plus forte tendance d'assemblage du monomère A avec le B (et vice-versa) qu'avec lui-même où le taux d'addition de l'autre monomère est plus rapide que l'addition sur soi-même.

Exemple d'un copolymère alterné :



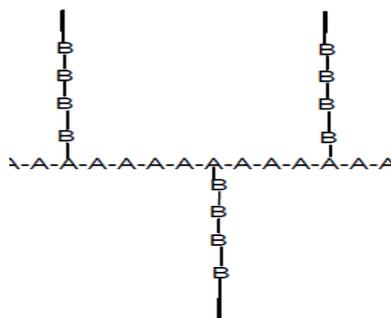
**Figure I-7:** Poly (styrène-alt-anhydride maléique) [39-43]

Dans le cas de copolymérisation de trois monomères, on dit qu'on a un copolymère périodique :



### I.12.1.3. Copolymères greffés:

Un copolymère greffé est constitué d'une chaîne principale (tronc) de poly A et des branches de poly B appelé greffon.



**Figure I-8:** Copolymère greffé

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

### **I.12.1.4. Copolymères à blocs (ou séquencés):**

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



**Figure I-9:** Poly(A)-bloc-poly(B) ou poly(A)-b-poly(B)

Des copolymères à blocs en forme d'étoile, des copolymères greffés, des copolymères à blocs cycliques, et d'autres architectures séquencées plus « complexes» (dendrimères, copolymères hyperramifiés, étoiles à branches greffées, etc.

La copolymérisation à bloc est très importante parce qu'elles nous donnent un moyen de combiner un matériel avec de différentes propriétés qui peuvent être incompatibles par un mélange simple [45-47].

La synthèse des copolymères à blocs a connu une activité soutenue car elle donne accès à des matériaux associant deux ou plusieurs homopolymères de propriétés différentes. Il existe plusieurs méthodes de polymères comportant deux ou plusieurs blocs dont les unités de répétition sont différentes [48].

### **I.13. Copolymérisation vivante :**

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

D'un point de vue pratique, il existe trois méthodes conduisant à la formation d'un copolymère à blocs [49].

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

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

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

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

la rencontre entre des sites réactifs antagonistes est difficile à provoquer.

### **I.14. Copolymérisation vivante Polystyrène –poly (vinyl éther):**

Higashimura et Al. [50] Ont pu synthétiser un copolymère à bloc de poly (pméthoxystyrène)/poly (isobutylvinyl éther) par polymérisation cationique vivante catalysé par un système  $I_2$  dans un solvant non polaire ( $CCl_4$ ) à  $-15^\circ C$ . L'utilisation d'un solvant polaire a exigé l'utilisation de  $Bu_4NCl$ , qui a été cru réprimer la dissociation ionique de la fin de chaîne grandissante. Suite à la conversion complète du pméthoxystyrène, l'isobutylvinyl éther est ajouté à la charge pour obtenir un

copolymère dibloc. Sawamoto et Kennedy synthétise un poly (( $\alpha$ -méthylstyrène)-b-poly (isobutylvinyl éther)-b-poly ( $\alpha$  méthylstyrène)), [51] un copolymère tribloc. Ohmura et al. [52].synthétise les copolymères à bloc, le poly (méthyle vinyl éther) – polystyrène, catalysé par HCl en présence de SnCl<sub>4</sub> et Bu<sub>4</sub>NCl dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### Références bibliographiques :

- [1] . Z. Taleb. " mémoire de Magister", Université d'oran 2009.
- [2]. Odian, George. *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons, 2004.
- [3] .Tomalia , D. A. Baker, H. Dewald, J. Hall, M. Kallos, G. Martin, S. Roeck, J.Ryder, J. Smith, P. Polym. J, 1985.
- [4] . K. Boudraa; Thèse de magister, 2006.
- [5]. I. Teraoka; Polymer Solutions, An introduction to physicalproperties, Ed. PolytechnicUniversity Brooklyn, New York, 2002.
- [6]. C. Decker; Progr. « Polym. Sci », 1996.
- [7]. C. Decker; (H.E.H., éd). Meiser, « Materials Science and Technology », VCHVerlay Weinheim, 1997.
- [8]. P. Wiess; la chimie des polymères, Université Médicale Virtuelle Francophone,2010.
- [9]. U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, J. Appl; Polym, Sci, 56, 12, 1547-1555,1995.
- [10]. J.Bost; «Matières plastiques. I. Chimie application», Techniques et documentation, Ed Lavoisier; 88-105,126, 388, 1985.
- [11]. M. Medkour; Polymère, Synthèse macromoléculaire, tome 1, office des publications universitaires, Alger, 2 -12,1982.
- [12]. Isabelle Ernoult; Hermann Etiteurs, Physique des polymères, I. Structure, Fabrication, 2005.
- [13]. J. Gossot; « Les matières plastiques, fabrication, technologie », Edition Dunod, France, 1982.
- [14]. REACH for Polymers, meilleures méthodes d'essai et techniques disponibles SmithersRapra, 2011.
- [15]. M. Fontanille; J-P. Vairon, polymérisation, édition T.I, AM1, AM, 3040-11, 12.

- [16]. S. Jouenne; Thèse de Doctorat , option chimie et physicochimie des polymères , Université Pierre et Marie Curie, 2005.
- [17]. W.M Saltman ; in Encycloppedia of polymère Science and Technology, Wiley New York, 2, 701,1965.
- [18]. Sfeir, J-M. et Vignes J-L ; 2008.
- [19] .Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Volume 38, Issue 5, pages 749-759 (2000) European Chemical Bureau, 2002 .Et Part II. Human Health, draft 2007
- [20]. Kirk Othmer - Encyclopedia of chemical technology, 4th edition, 13. New York, John Wiley and Sons; 826-837, 1995.
- [21]. Environmental Health Perspectives, 108, 743-750, 2000.
- [22]. Chemical Reviews, 112, 11, 6205-6237 2012
- [23]. D. W .Van Krevelen; Properties of polymers, Ed. Elsevier New York, 1990.
- [24]. J. Brandrup, E. H. Immergut ; Polymer, Handbook, 3<sup>rd</sup>ed, Wiley Interscience, New York,1989.
- [25]. J.E. Mark; Physical Properties of Polymers Handbook, Ed AIP Press, Woodbury, New York,1996.
- [26]. R.F. Boyer; In Encyclo paedia of Polymer Science and Technology, Ed by H. F. Mark, et al. John Wiley and Sons, New York, 13, 1970.
- [27]. E. Hofmann; In Enzyklo paedie der Technischen Chemie,3<sup>rd</sup>ed, 18, 95-99, 1967.
- [28]. Wislicenus, J. Ann. Chem,192,106 ,1878.
- [29]. D. H. Richards;« Anionic Polymerization », Chap. 1 in « Developments in Polymerization », R. N. Haward Ed. Applied Science Pubishers, Essex, U. K ,1979.
- [30]. M. Morton; « Anionic polymerization : Principales and Practice », Academicpress, New York ,1983.
- [31]. S. Bywater ; « Anionic Polymerization , 1-43 in Encnclopedia of polymer Science and Enginnering, » ,2, H.F. Mark, N. M. Bikales, C.G. Overberger, and Menges, Eds, Wileyinterscience, New York, 1985.
- [32]. Imanishi, T. Higashimura, and S. Okarmura ; Chem. High Polymer (Tokyo), 18, 333.
- [33]. B. Klajnert, W. Walach, M. Bryszewska, A. Dwork, D. Shcharbin, CellBiology;

International, 30, 3,268 , 2006.

[34]. Kennedy, J. P. and E.Marechal ; « Carbocationic polymerization »

Wiley interscience, Now York ,1982.

[35]. M. Marghsi; thèse de doctorat, « Application à la polymérisation des oléfines », 2013.

[36]. R. Faust ; Macromol, Symp,157,101,2000.

[37]. K. Yamada, M. Miyazaki, K. Ohno, T. Fukuda, M. Minoda ;Macromolecules, 32, 290 ,1999.

[38]. Wouter G. S; Reyntjens and Eric J. Goethals, Polym, Adv, Technol, 12, 107-122, 2001.

[39]. M.Malanga ; O. Vogl, Polym, Eng. Sci , 23 , 597, 1983.

[40]. J. R. Fried; Polymer Science and Technology, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ,1995.

[41]. W. Ring, I. Mita, A. D. Jenking, N. M. Bikales; Pure and Appl. Chem ,57, 1427, 1985.

[42]. J. Kahovec, P. Kratchovil, A. D. Jenking, I. Mita, I. M. Papisov, L. H. Sperling, et R. F. T. Stepto; Pure &Appl, Chem , 69, 2511,1997.

[43]. L. Mathias ; Solid State NMR of polymers, Plenum Publishers, New York, 1989.

[44]. K. Landfester, C. Boeffel, M. Lambla, H. W. Spiess; Macromolecules, 29, 5972, 1996.

[45] . P.Sigwalt ; MakromolChem , 47,179–201,1991.

[46]. J. E. Puskas, G.Kaszas; RubberChem Technol, 69(3),462,1996.

[47] .P. Rempp, E. Franta; Polym Prepr, 34(2), 658–9,1993.

[48]. D.C.Allport, and W. H. James, Eds, “Block copolymers”, Halsted Press (Wiley), New York, 1973.

[49] . C.Lefebvre; Thèse Doctorat,Université de BORDEAUXI,2007.

[50] . Higashimura T ; KishiroO.Polym J1977 , 9 ,87.

[51]. M.Sawamoto, J.Kennedy; JP.ACS SympSer, 213-27,1982- 1993.

[52]. T.Ohmura, M.Sawamoto, T.Higashimura, Macromolecules , 27(14), 3714-20. 1994.

**CHAPITRE II : Etude  
cinétique de la  
copolymérisation de n-BVE  
avec le St / Maghnite  $Zn^{+2}$**

### I. Introduction :

Depuis l'apparition de la copolymérisation cationique des oléfines par les acides de Lewis, beaucoup d'études ont été développées dans ce domaine.

La copolymérisation cationique du styrène avec n-butylvinyl éther a été étudiée et réalisée par différents systèmes d'amorçage.

Le but de Travail est de réaliser une réaction de copolymérisation de type cationique en masse, et d'étudier l'influence de trois paramètres tel que : **la Quantité de catalyseur, Le temps de réaction et le Rapport molaire** sur la synthèse du polymère, en utilisant un nouveau amorceur (Maghnite  $Zn^{++}$ ) et de caractériser le polymère obtenu

Dans ce chapitre, on présente les résultats de la réaction de copolymérisation du styrène avec n-butylvinyl éther en présence d'un catalyseur hétérogène nommé Maghnite  $Zn^{2+}$ .

#### I.1. Généralité sur les argiles :

Les argiles jouent un rôle économique important car elles sont utilisées dans de nombreux domaines tels que la céramique, la porcelaine, les briques, les tuiles, le papier et la décoloration des sucres [1]. Les ciments, les réfractaires et les produits émaillés, la fonderie, la chimie, l'affinage, les boues de forage, les colorants, l'adsorption des matières organiques et les pigments. La filtration des huiles alimentaires et industrielles [2].

De nombreuses réactions chimiques organiques et minérales sont catalysées par l'activation acide [3], l'échange ionique [4], qui consiste à changer la population d'ions en échangeant tout ou une partie de cette population contre une autre famille d'ions.

Des études sur l'activation d'acides dans des argiles comme la bentonite, la montmorillonite ou la Maghnite ont conduit aux résultats suivants :

- ✓ Extermination de certaines impuretés comme le calcaire.
- ✓ Suppression de l'eau et de certains métaux présents.

- ✓ Accroissement de la profondeur.
- ✓ Modification de la structure cristalline.
- ✓ Il est possible d'éliminer les ions hydroxyles les OH<sup>-</sup>, du réseau cristallin.
- ✓ Le remplacement de certains cations (Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>) par H<sup>+</sup>.
- ✓ La présence de SiO<sub>2</sub> libre augmente l'activité catalytique de l'argile.

### I.1.1. Définition des argiles:

Le mot argile [5] est dérivé du mot grec argilo. On trouve une terre blanchâtre, agréable au toucher, principalement constituée de silice et d'alumine, plus ou moins hydratées, de granulométrie faible avec un taillage inférieur à 2µm. Il s'agit d'aluminosilicates avec une structure feuilletée ou compacte constituées par l'empilement des couches tétraédriques et octaédriques



**FigureII-1:** Image d'argile naturelle.

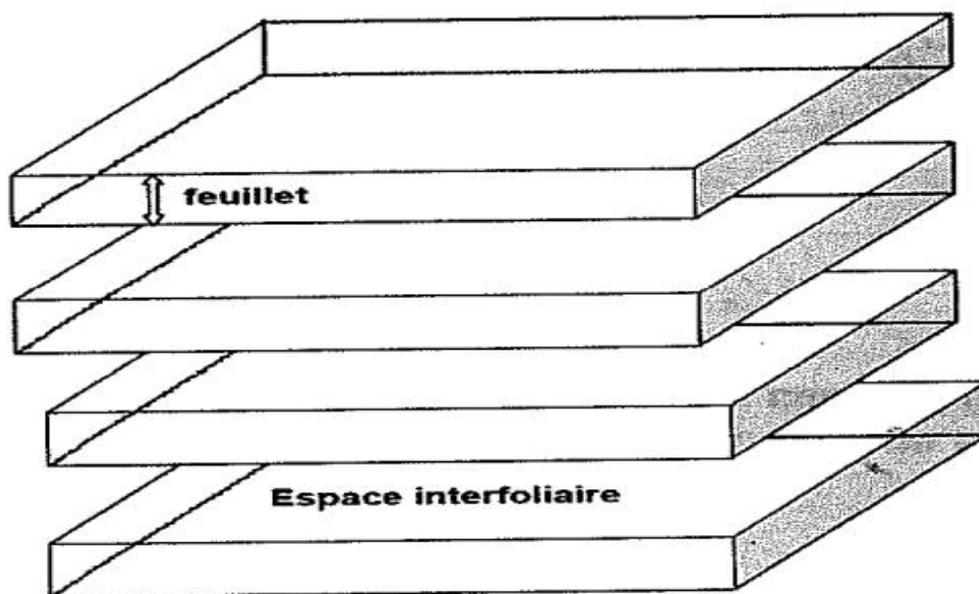
### I.1.2. La montmorillonite :

La montmorillonite [6], également connue sous le nom de smectite, est un minéral d'argile important qui se compose de deux feuillets de silice et d'un feuillet d'aluminium. On la qualifie de minéral 2:1 lorsqu'elle se trouve entre deux feuillets tétraédriques. De la formule globale [7] est  $[(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2]$ .

### I.1.3. Structure des argiles :

Les argiles sont des aluminosilicates qui possèdent une structure bidimensionnelle [8], ou fibreuse monodimensionnelle. La majorité de ces minéraux appartiennent au groupe des phyllosilicates, avec une formule  $(\text{SiO}_4 \dots \text{Al}_2\text{O}_3 \dots n\text{H}_2\text{O})$ .

Les argiles sont composées de feuillets et chaque feuillet est composé d'une couche. Les études démontrent que chaque couche est formée par l'accumulation de plans d'anions et de cation, ce qui conduit à l'existence des chaînes tétraédriques et octaédriques [9]. De plus, les études révèlent également l'existence d'un espace entre les feuilles, appelé espace interfoliaire ou espace interlamellaire (**Figure II-2**).



**Figure II-2:**structure phyllosilicates

### I.1.4. Classification des minéraux argileux:

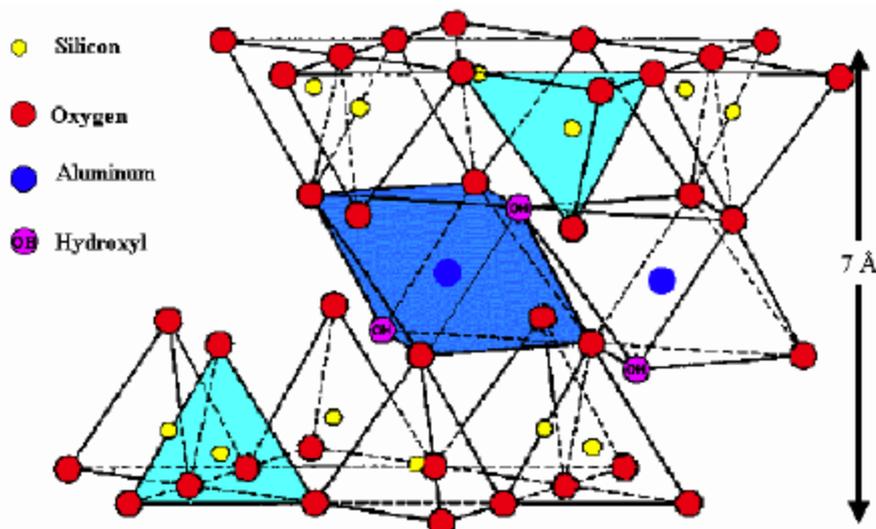
Les argiles sont des aluminosilicates qui présentent une structure feuilletée (ou lamellaire) qui se compose des couches tétraédriques et octaédriques, ainsi que d'une distance entre elles appelée distance interfoliaire (**Figure II-3**).

#### I.1.4.1. Couches tétraédriques :

Elles sont formées par un ensemble de tétraèdres dont les ions de silicium occupent les centres et les oxygènes les sommets, ainsi que des atomes de  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

### I.1.4.2. Couches octaédriques :

Elle est constituée par un enchainement octaédrique, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles, les centres sont occupés par les atomes  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ .



**Figure II-3** : représente une couche tétraédrique et une couche octaédrique.

Les argiles sont classées en trois grandes familles :

- La kaolinite
- Le chlorite
- La smectite

La montmorillonite répond à la formule générale suivante :  $(\text{Al}_{(2-x)}\text{Mg}_x)(\text{Si}_{(4-y)}\text{Al}_y)\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{CE}_{(x+y)} + n \text{H}_2\text{O}$  appartient à la famille des smectites. Cette classification est adoptée par BRINDLEY [10], BROWN [11], CAILLÈRE [12], et MILLOT [13]. A ces trois classes viennent s'ajouter les minéraux fibreux et les argiles inter-stratifiées.

### I.1.5. Propriétés catalytiques des argiles:

On a beaucoup étudié l'utilisation des argiles comme catalyseurs dans les réactions de polymérisation [14-16]. Toutefois, ce sont Solomon et Rosser [17] qui ont été les premiers à examiner de manière approfondie la polymérisation du styrène

## Chapitre II : Étude cinétique de la copolymérisation de n-BVE avec le St

catalysée par la montmorillonite. Echangés par différents cations minéraux, notamment le sodium, à une température élevée. La réaction de polymérisation implique en même temps un amorçage radicalaire et ionique.

D'autres recherches ont été menées sur la polymérisation de monomères vinyliques, tels que le styrène [18] et le chlorure d'éthylène [19], en utilisant des argiles activées par des acides.

**Tableau II-1 :** Comparaison de la composition chimique (%) de la bentonite de Maghnia (Algérie) avec celle de Vienne (France) et de Wyoming (USA)

	Vienne [20]	Wyoming [21]	Maghnia [22]	Maghnia [23]
SiO <sub>2</sub>	50.04	57.49	69.39	71.70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.16	20.27	14.67	14.03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.68	2.92	1.16	0.71
FeO		0.19		
CaO	1.46	0.23	0.30	0.28
MgO	0.23	3.13	1.07	0.80
K <sub>2</sub> O	1.27	0.28	0.79	0.77
Na <sub>2</sub> O	tr.	1.32	0.50	0.21
TiO <sub>2</sub>		0.12	0.16	0.15
SO <sub>3</sub>			0.91	0.34
As			0.05	0.01
PAF	26.00	6.85	11	11
H <sub>2</sub> O +/-	9.84	100.48	100	100

**PAF :** Perte Au Feu (H<sub>2</sub>O +/- et composés organique).

[20]. Montmorillonite, montmorillon (Vienne France).

[21]. Bentonite, Upon, Wyoming (USA).

[22]. Bentonite, Maghnia (Algerie).

[23]. Bentonite-H<sup>+</sup> de Maghnia.

**Tableau II-2** : Attribution des différents pics DRX.

	dhk	l	Hkl	Attribution
Maghnite Brute	12.50		001	Montmorillonite
4.47			110	Montmorillonite
4.16			110	Quartz
3.35			110	Quartz
3.21			110	Feldspath
3.03			110	Calcite
2.55			200	Montmorillonite
1.68			009	Montmorillonite
1.49			060	Montmorillonite
Maghnite-H <sup>+</sup> 0.25M	15.02		001	Montmorillonite
4.47			110	Montmorillonite
4.16			110	Quartz
3.35			110	Quartz
3.21			110	Feldspath
3.03			110	Calcite
2.55			200	Montmorillonite
1.68			009	Montmorillonite

### I.2. Activation de l'argile:

L'activation de l'argile du Maghnia (Maghnite) se fait par un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'absorption des argiles en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (attaque acide).

La bentonite de Maghnia est activée par une solution d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.25M) pour donner la Maghnite-H<sup>+</sup> qui est symbolisée par **Magh-H<sup>+</sup>**. Une activation acide plus poussée a un effet négatif sur l'efficacité catalytique de la Maghnite dans les réactions chimiques. Les résultats des analyses élémentaires de la Maghnite et Maghnite-H<sup>+</sup> sont portés sur le **Tableau II-1**.

## Chapitre II : Étude cinétique de la copolymérisation de n-BVE avec le St

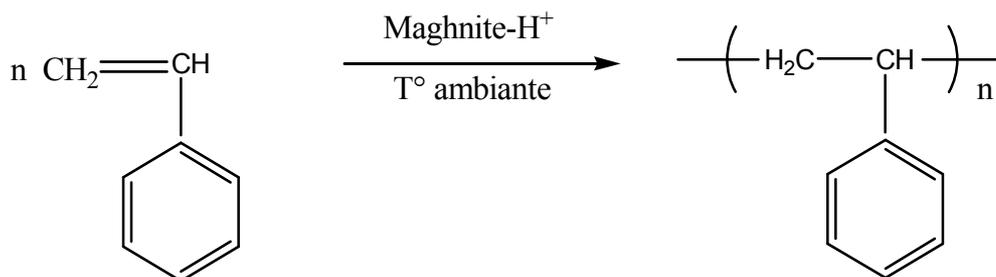
On remarque qu'après l'activation de la Maghnite par l'acide sulfurique à (0.25M) il ya diminution des impuretés telles que (l'alumine, l'oxyde de fer, la calcite, etc....) [23-25].

Cette Maghnite peut également être activée par d'autre cations tel que les alcalins (Maghnite-Na) [26], ou les métaux de transition (Maghnite-Fe) [27].

### I.3. Réaction catalysé par Maghnite-H<sup>+</sup> :

L'utilisation de Magh-H<sup>+</sup> comme catalyseur dans des réactions de polymérisation des monomères cycliques, et vinyliques, a été réalisée par M. BELBACHIR et al.aux Laboratoires de Chimie des polymères(LCP) de l'université d'Oran [28-30].

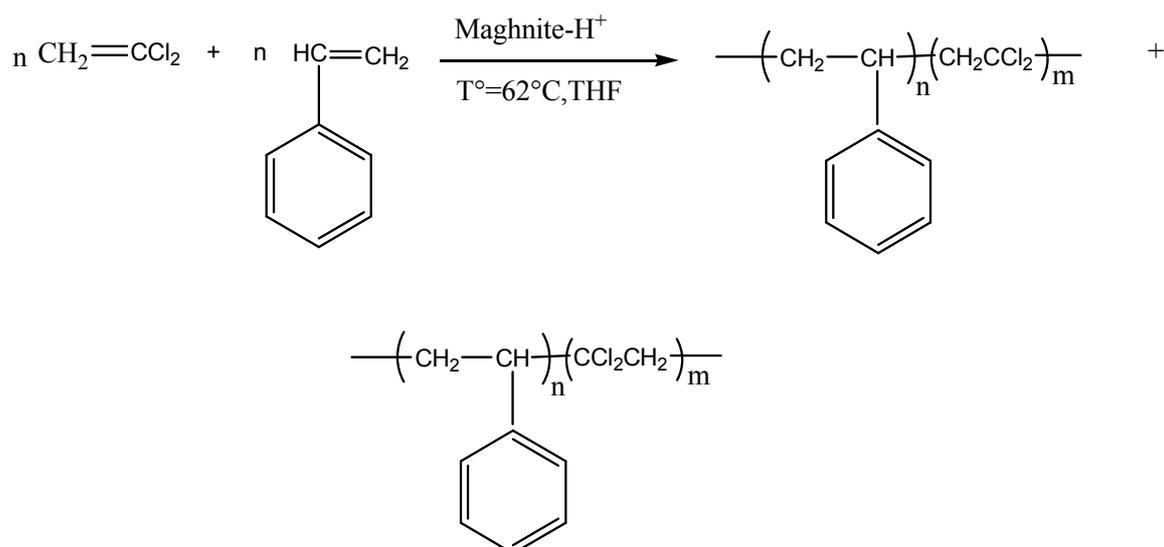
C. BAGHDADLI [31] a polymérisé le styrène par la Magh-H<sup>+</sup>, en masse à température ambiante, selon la réaction suivante :



**Schéma réactionnel II-1** : polymérisation de Styrène catalysée par la Magh-H<sup>+</sup>.

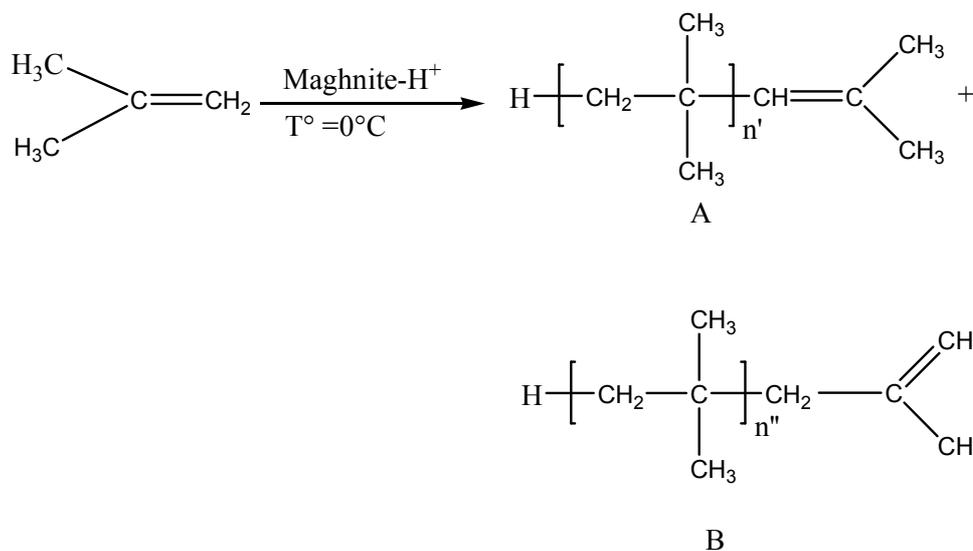
M. CHAIBI [32] a réalisé une copolymérisation du styrène avec le chlorure de vinylidène par la Magh-H<sup>+</sup> selon le schéma réactionnel suivant:

## Chapitre II : Étude cinétique de la copolymérisation de n-BVE avec le St

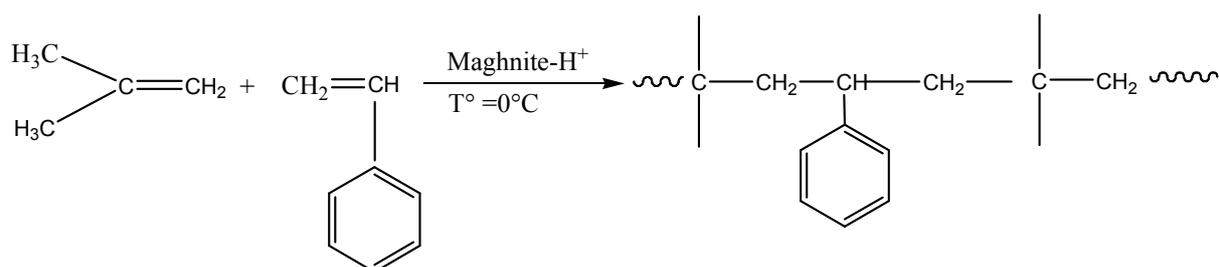


**Schéma réactionnel II-2:** copolymérisation de St avec VDC par la Magh-H<sup>+</sup>.

A. HARRANE [33] a effectué la polymérisation de l'isobutylène et la copolymérisation de l'isobutylène avec le styrène avec la Magh-H<sup>+</sup> à 0°C, selon les réactions suivantes :

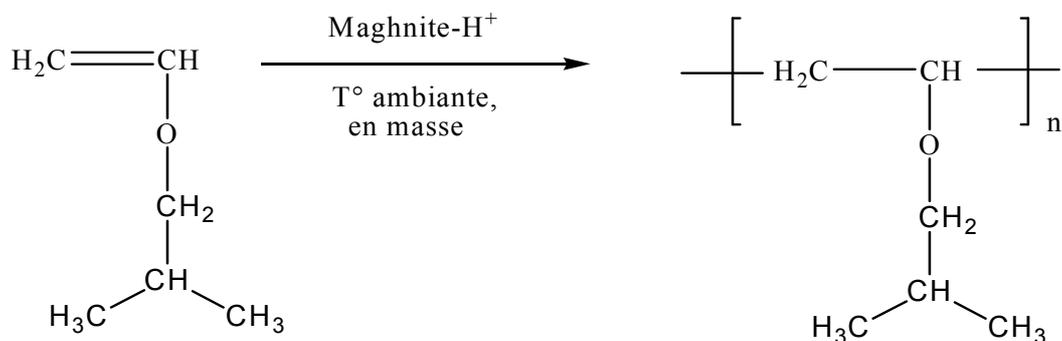


**Schéma réactionnel II-3 :** polymérisation de l'isobutylène catalysée par la Magh-H<sup>+</sup>.



**Schéma réactionnel II-4 :** copolymérisation de l'isobutylène avec Styrene par la Magh-H<sup>+</sup>.

F. IFTENE [34] a réalisée la polymérisation de l'isobutylvinyl éther par la Magh-H<sup>+</sup> selon la réaction suivante :

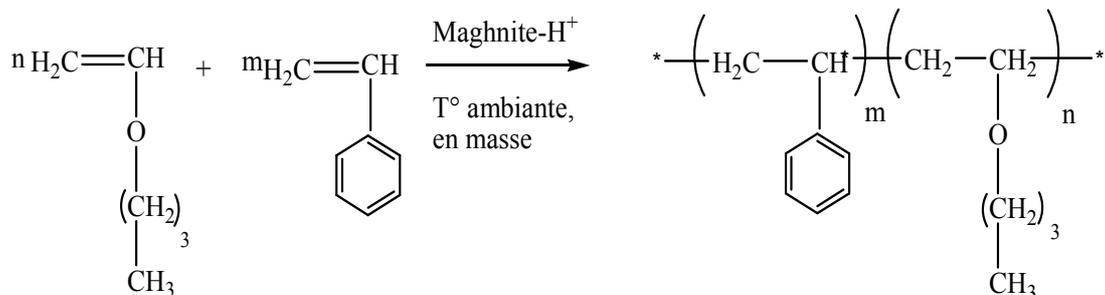


**Schéma réactionnel II-5 :** polymérisation de l'isobutylvinyl éther par la Magh-H<sup>+</sup>.

### I.4. Copolymères à blocs de poly (styrène) – poly (vinyl éther):

Ce type de copolymère à bloc combine entre les propriétés plastiques et élastiques . Les élastomères thermoplastiques du polystyrène sont attractives parce qu'ils se comportent comme les caoutchoucs réticulés mais peuvent être fondus et traités comme plastiques, tandis que les poly vinyl éthers ont des propriétés élastiques [35].

La copolymérisation du n-BVE avec le Styrene catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup> (0.25M), a été réalisée en masse à Température ambiante [36], selon le schéma réactionnel suivant :

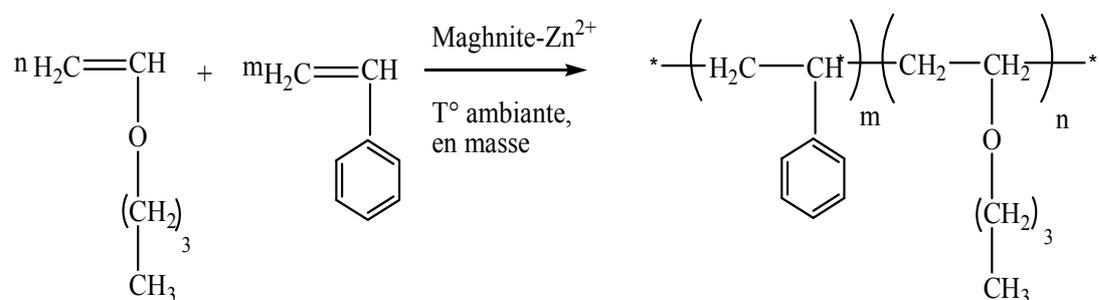


**Schéma réactionnel II-6** : copolymérisation du n-BVE avec le St par la Magh-H<sup>+</sup>.

### I.5. Etude Cinétique:

#### I.5.1. Description des expériences

Nous avons effectué la copolymérisation du n-BVE catalysé par la maghnite Zn<sup>2+</sup> activée par acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0.25M et la maghnite Zn<sup>2+</sup> activée par chlorure de Zinc (ZnCl<sub>2</sub>) 1M.



**Schéma réactionnel II-7** : copolymérisation du n-BVE avec le St par la Magh-Zn<sup>2+</sup>.

#### I.5.2. Etude Cinétique de la copolymérisation St avec le n-BVE catalysée par la maghnite Zn<sup>2+</sup> :

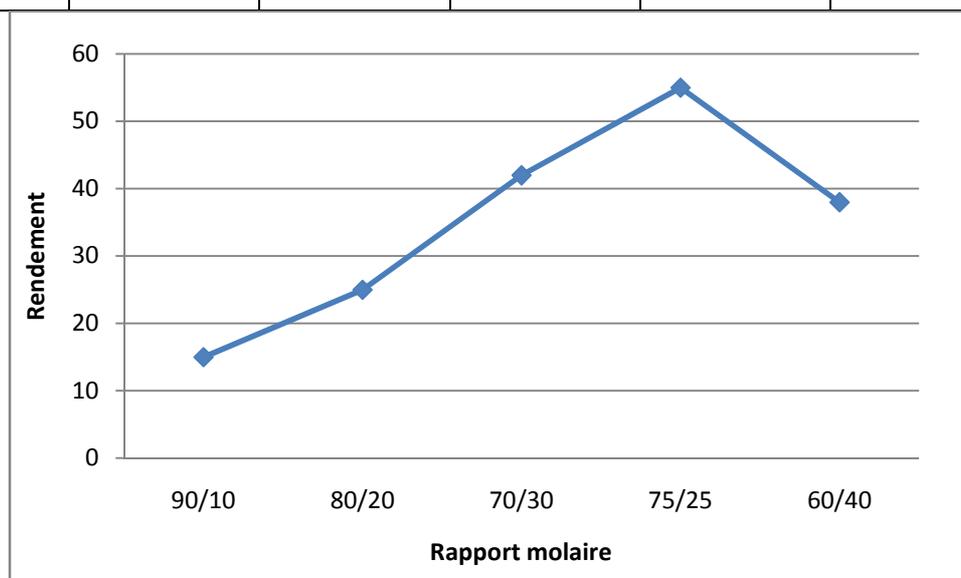
Nous avons voulu savoir comment évolue notre système en fonction des différentes expériences en modifiant à chaque essai l'un des paramètres de synthèse (la quantité de catalyseur, le rapport molaire, le temps).

#### I.5.3. Influence du rapport molaire n St / m n-BVE sur le rendement

Pendant toute la durée de la copolymérisation du St avec n-BVE, nous avons varié le rapport molaire St/n-BVE, le temps étant fixe t=4h et la température maintenue constante T=0C°. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau II-3.

**Tableau II-3:** influence du rapport molaire  $n_{st}/n_{nbve}$  sur le rendement.

Expériences	1	2	3	4	5
Rapport Molaire $n_{st}/n_{nbve}$	90/10	80/20	70/30	75/25	60/40
Rendement (%)	15	25	42	55	38



**Figure II-4 :** l'évolution du rendement en fonction de la fraction molaire.

Selon les résultats, on remarque que le rendement augmente significativement en fonction de l'élévation du rapport du n-BVE employé lors de la copolymérisation. Ceci est dû à la grande réactivité du n-BVE par rapport à celle du St. Donc les copolymères contenant une fraction du n-BVE élevée sont obtenus avec des bons rendements jusqu'à le rapport 75/25, au delà de cette valeur le rendement subit une diminution.

## Chapitre II : Étude cinétique de la copolymérisation de n-BVE avec le St

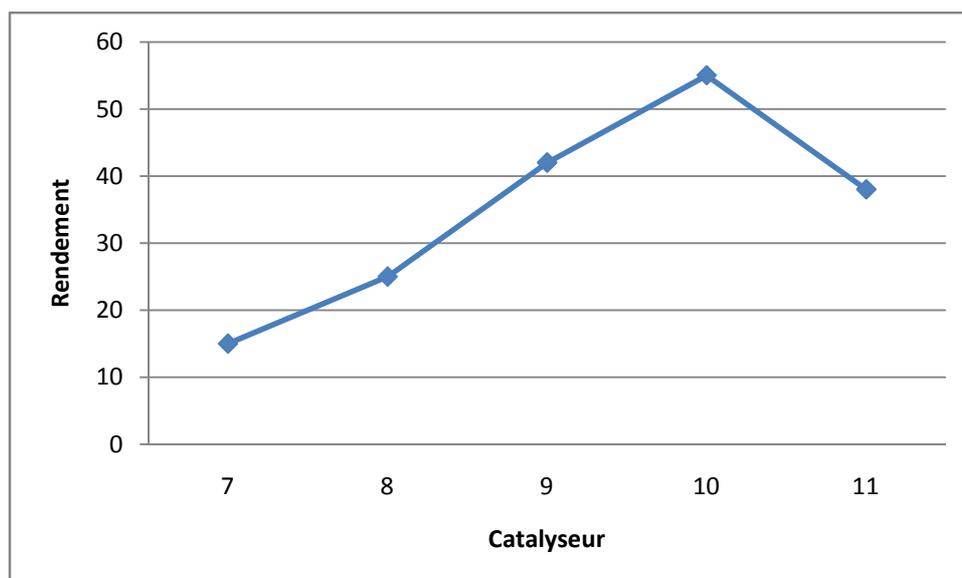
### I.5.4. Variation de rendement en fonction de la quantité de catalyseur:

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

**Tableau II-4:**conditions expérimentales de la copolymérisation du styrène avec n-butylvinyl éther en présence de la Maghnite-Zn<sup>2+</sup> (0.25M), à T=0C°, en masse et t=4h.

Expériences	Masse de monomère 1 (g) St	Masse de monomère 2(g) n-BVE	Quantité de catalyseur (%)	Randement(%)
E1	2	0.6	7	15
E2	2	0.6	8	25
E3	2	0.6	9	42
E4	2	0.6	10	55
E5	2	0.6	11	38

Les Pourcentages de catalyseur ont été choisis au dessous de 11% après une série d'expériences allant de 7% jusqu'à 11% en poids de la Maghnite. On a constaté qu'au-de là valeur de 7% toutes les réactions ont été extrêmement exothermiques, et le copolymère obtenu présente une couleur blanche.



**Figure II-5:**variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur

On note que le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de Maghnite- $Zn^{2+}$ , cela est expliqué par l'augmentation du nombre de centres actifs. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Ayat et al [33] .

### 3-Variation du rendement en fonction du temps

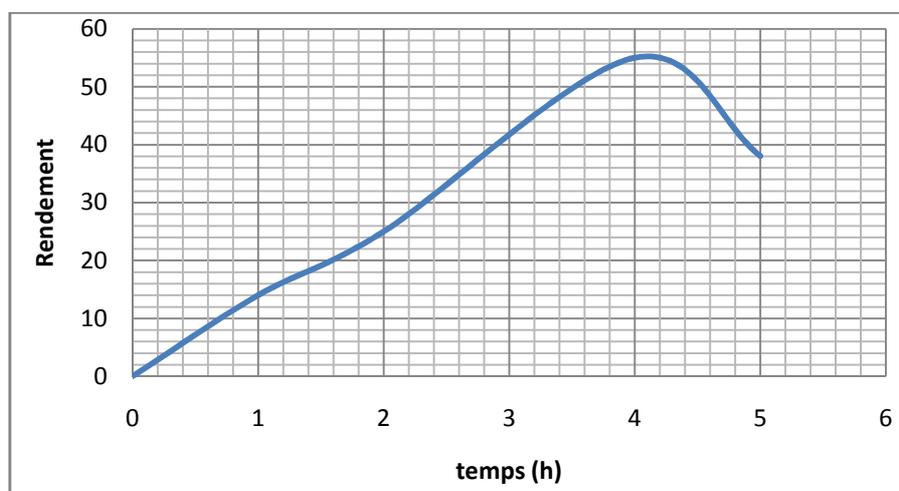
L'étude de la variation du rendement en fonction du temps a été réalisée à température  $0^{\circ}C$ , en masse.

Nous avons voulu savoir comment évolue notre système (styrène- n-butylvinyl éther+Mag- $Zn^{2+}$ ) en masse, lors de l'expérience E4 au cours du temps. La copolymérisation est effectuée dans des tubes à essai, dans les quels on met 2g styrène et 0.6 n-butylvinyl éther et une quantité nécessaire de Maghnite- $Zn^{2+}$ (7%). Les tubes sont maintenus sous agitation mécanique à la température ( $T=0C^{\circ}$ ). A chaque intervalle de temps, on prélève un tube et on procède rapidement au traitement, on ajoutant un volume de 20ml (dichloro méthane),pour ôter la Maghnite par simple filtration, on précipite le filtrat dans le 60 ml méthanol à froid (le non solvant).

Les résultats des différents prélèvements sont représentés dans le tableau II-5.

**Tableau II-5:**variation du rendement en fonction du temps lors de l'expérience E4

Expérience E4	Temps (h)	Rendement (%en poids)
01	0	0
02	1	14
03	2	25
04	4	55
05	5	38



**Figure II-6:** variation du rendement en fonction du temps

Selon les résultats, on remarque que le rendement est proportionnel au temps. Les premières 2 heures le rendement est très faible, d'où un amorçage lent, puis il augmente jusqu'à atteindre un maximum de (55%), au-delà de cette valeur on observe une diminution du rendement.

### **Conclusion :**

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse du polymère poly (St-b-n-BVE) par catalyse hétérogène est proposée. En effet la Maghnite activée par l'acide sulfurique (0,25M), est utilisé pour la copolymérisation de St avec n-BVE en présence d'un pourcentage de 7%, où de bon rendement est obtenu (55%).

L'étude de la copolymérisation cationique de St avec n-BVE en présence de la Maghnite-Zn<sup>2+</sup> comme catalyseur mène aux conclusions Suivantes :

## **Chapitre II : Étude cinétique de la copolymérisation de n-BVE avec le St**

---

- La copolymérisation en masse de St avec n-BVE est possible en présence d'un catalyseur solide Maghnite-Zn<sup>2+</sup>.
- Plusieurs conditions opératoire influent sur le rendement des copolymères obtenus ; tel que le temps, la quantité de catalyseur et les proportions des monomères utilisés
- Le meilleur rendement obtenu pour une fraction molaire de 55 % à 0°C.
- Le rendement croit avec l'augmentation de la quantité de Maghnite-Zn<sup>2+</sup>.
- Les rendements des réactions en masses sont moyennement élevés.
- Les rendements augmentent en fonction du temps.

### Références bibliographiques :

- [1]. D.Haffad ; Valorisation des bentonites algériennes , Application au raffinage de sucre roux, Thèse de Magister Université de Sidi Bel Abbes ,1990.
- [2]. A.BenDjama ; " Etude de la bentonite algérienne , Application à la décoloration des huiles" Thèse de Magister,E.N.P,Alger ,1981.
- [3].Encyclopédia Universalis France S.A , 1995.
- [4]. C .Been, F.D.Zahoor, J.Madegova, P.Komadel, J.Phys.Chem ; 101, 5324, 1997.
- [5].E.G.Paradas, E.V.Sanchez, F.R.Bueno, A.V.Garcia et A.G.Rodriguz; J.Chem. Thech, Biothechnol, 25, 211 1991.
- [6]. L.Pauling ; Proceeding National Accad. Sci, Washington , 16,123-129, 1930.
- [7]. W.C.Knight ; " Bentonite" Eng.Mining J , 66, 491, 1998.
- [8]. R.E.Grain ; "physico-chemical properties f sols claymineral "Journal of the sol mecanicsandfoundations division, ASCE,95, N° SM2,1-17, 1959.
- [9]. Bulletinde la société Royale des sciences de liège, 72, 1, 19-70, 2003.
- [10]. C. A. Couenne; (traite de céramiques et matériaux minéraux), 7 édition Dunod, Paris, 1975.
- [11]. G. W. Bridney ; « X Ray identification of the Clays Minerals », Min. Soc , Great Britain Mnograph, londre, 345, 1951.
- [12]. G. Brown;« X Ray identification and Crystal structure of ClaysMinerals », Min. Soc , londre,544, 1961.
- [13]. H. Cailleres; « Minéralogie des argiles », Masson, Paris, 355,1965.
- [14]. G. Millot; « Géologie des argiles », Masson, Surv. Bull , 950-113, 1954.
- [15]. E.A.Hausser, et E.M.Dannenberg ; Modeling composition , Model products and Method of Markingsame U.S .Patent. 2,401,348,1946.

## **Chapitre II : Étude cinétique de la copolymérisation de n-BVE avec le St**

---

- [16]. T.Agotenhirs ; High polymers with chemically bonded Reinforcing and Method of Markingsame, U.S .Patent.2, 841,566 ,1958.
- [17]. D.H.Solomon et M.J.Rosser; Manuscript 1965.
- [18].D.Njopwond, G.Roques and R.Wardji; clay Miner, 22,145 ,1987.
- [19]. M.M Morthland and S.A.Boyd ; Environ.Sci, Technol, 23,233, 1989.
- [20]. A. A. Damour, D. Salvetat ; J. Phys, Chem, 21, 378,1847.
- [21]. Bentonite, Up ton, Wyoming (U. S. A), Analytical Data, Clay. Min, Report N°7, Amer. Petro. Int, Project 49,1950.
- [22]. Bulletin d'analyses ENOF , 1983.
- [23]. A. Driouch ;« Polymérisation du THF par la Maghnite-H<sup>+</sup> », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, 1999.
- [24]. M. Belbachir, A. Bensaoula; US Patent N°7,094,823 B2 2006.
- [25]. M. Makhloufia;« Utilisation des spectroscopes DRX, RMN, du solide, Université Es-Senia, Oran, 1999.
- [26]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, Designed Monomers&Polymers,9, 181-191, 2006.
- [27]. Y. Madaoui ; Mémoire de Magister, Université Es-senia, Oran, 2008.
- [28]. N. Bensaada, M. Ayat, R. Meghabar and M. Belbachir ; Current Chemistry Letters 4 55–60,2015.
- [29].M. Ayat, M. Belbachir, A. Rahmouni; Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11 (3), 316-329,2016.
- [30].M. Ayat, M. Belbachir, A. Rahmouni; Journal of Molecular Structure 1139 ,381-389, 2017.

## **Chapitre II : Étude cinétique de la copolymérisation de n-BVE avec le St**

---

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

[32]. A. Belaouedj ; Mémoire de Magister, Université d'Es-senia, Oran,2004.

[33]. R. Megherbi ; Mémoire de Magister, Université d'Oran, 1999.

[34]. A. OueldSedek ; Thèse de Magister Université d'Es-senia,Oran, 2000.

[35]. M. Sawamoto and T. Higashimura; New initiating systems for living cation icopolymerization , design and mechanism, Makromol Chem, Macromol , Symp, 54/55,4, 1992.

[36] .Z. Taleb ; memoire de Magister , Université d'Es-senia, Oran 2009.

**Chapitre III :Synthèse et la  
caractérisation de poly (St-b-nBVE)**

### III. Introduction :

Au laboratoire de Chimie des polymères, les diverses études démontrent que la Maghnite-H<sup>+</sup> présente des capacités catalytiques exceptionnelles dans les réactions de polymérisation cationique.

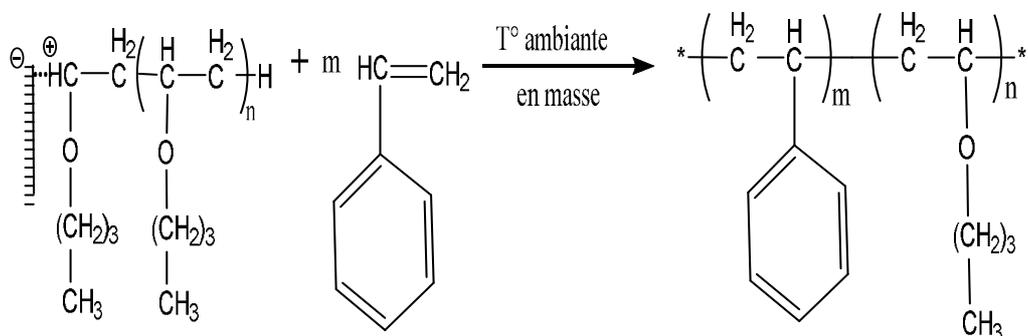
À l'université d'Oran, le laboratoire de chimie des polymères (LCP) réalise des nombreuses études sur la synthèse des homopolymères et des copolymères en présence de la Maghnite-H<sup>+</sup> comme catalyseur [1-3].

Le but de ce travail est d'étudier la réaction de la copolymérisation à bloc de St avec le n-BVE catalysé par la Maghnite activée par l'acide sulfurique (0,25 M).

Afin d'opérer dans des meilleurs conditions de synthèse du copolymère St / n-BVE, on a déjà effectué une étude cinétique dans le chapitre II, en réalisant plusieurs expériences avec variation de la quantité de catalyseur, de rapport molaire n<sub>St</sub> / n<sub>n-BVE</sub> et du temps de réaction.

#### III.1. Copolymérisation du n-butyle vinyl éther avec le styrène:

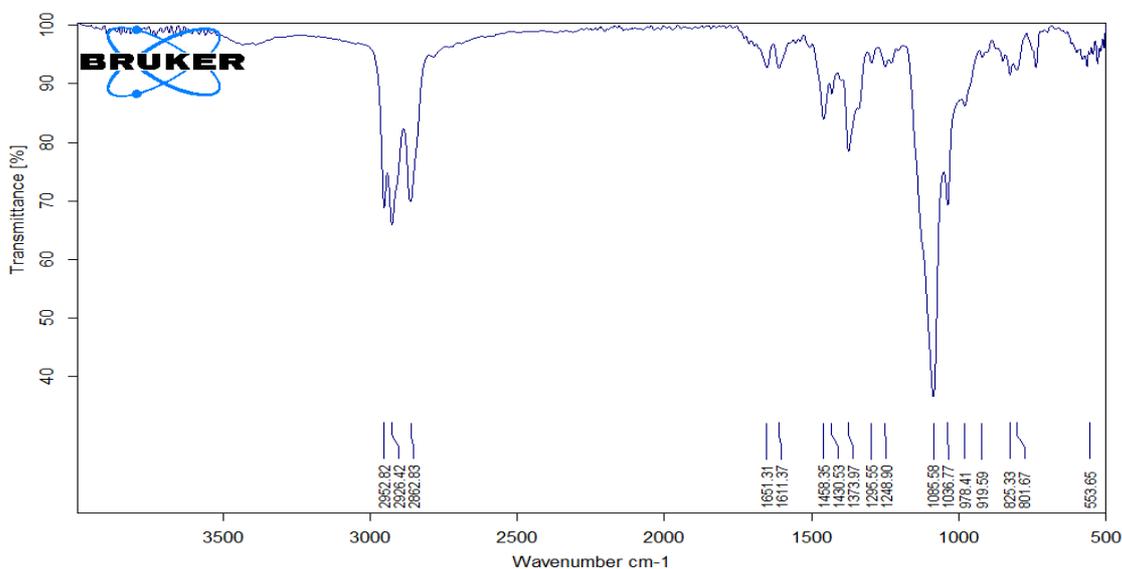
La polymérisation vivante est une technique permettant de synthétiser des polymères et des copolymères avec une bonne précision de la masse molaire et de faible indice de polydispersité. De plus, elles permettent l'attachement des groupes fonctionnels ou / et molécules actives aux endroits bien définis des chaînes polymères[4].



**Schéma réactionne III -1 :** Copolymérisation du n-butyle vinyl éther avec le styrène

### III.2. Caractérisation du poly (St-b-n-BVE) :

#### III.2.1. IR :

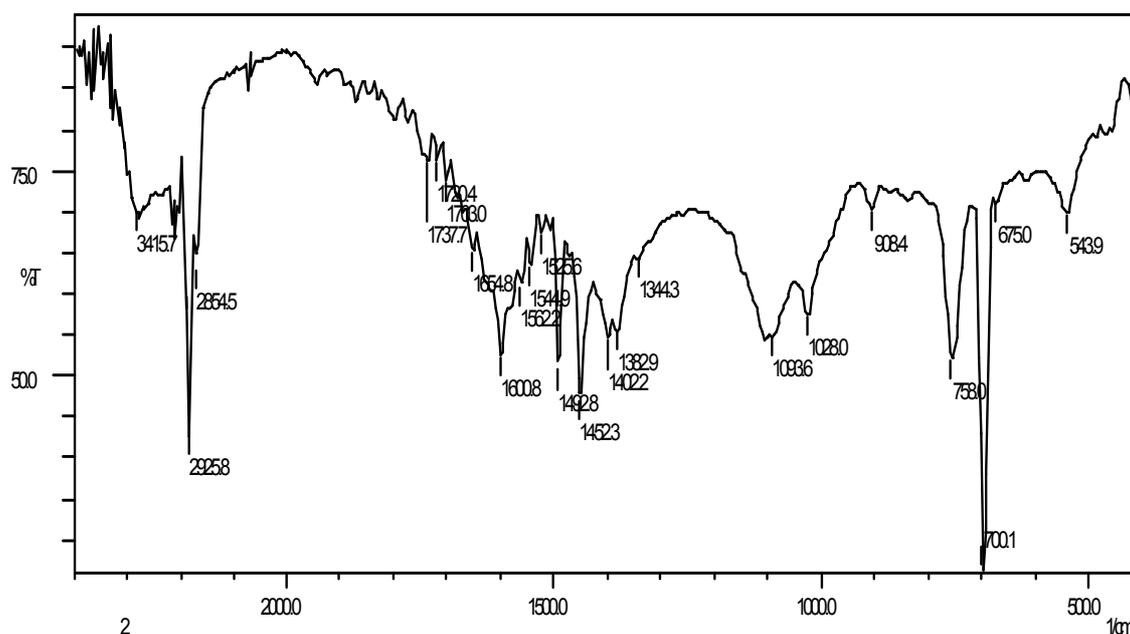


**Figure III-1** : Spectre IR du poly (n-BVE-Styrène)

**Tableau III-1**: Les principales bandes caractéristiques de poly (St -b-n-BVE)

Fréquence expérimentale en $\text{cm}^{-1}$	Groupements
545.23	C-H aromatique en ortho.
696.33	C-H aromatique en Méta.
758.43	C-H aromatique en en para.
1029,77	C-C aliphatique.
1082.81	C-O aliphatique.
1238.43	C-C aromatique.
1597.81	C=C aromatique.
2900-3000	CH aliphatique

Le spectre IR du copolymère obtenu présente quelque bandes caractéristique; en plus des bandes associées aux unités P n-BVE.



**Figure III-2** : Spectre IR du copolymère poly (St-b-n-BVE ) (75/25)

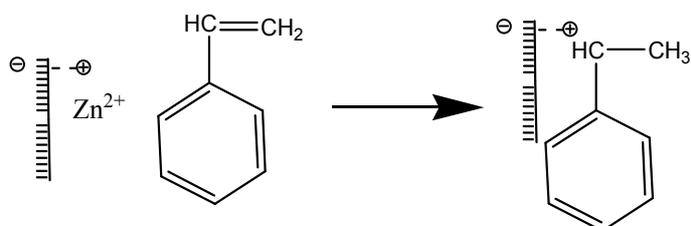
**Tableau III-2:** les principales bandes caractéristiques de poly (St-b-n-BVE)

Fréquence théorique en $\text{cm}^{-1}$	Groupements
543.9-908.4	C-H aromatique .
1028.0	C-C aliphatique.
1093.6	C-O aliphatique.
1344.3	C-C aromatique.
1600.8	C=C aromatique.
2854.5-3415.7	CH aliphatique

## III.3. Mécanisme probable de la réaction

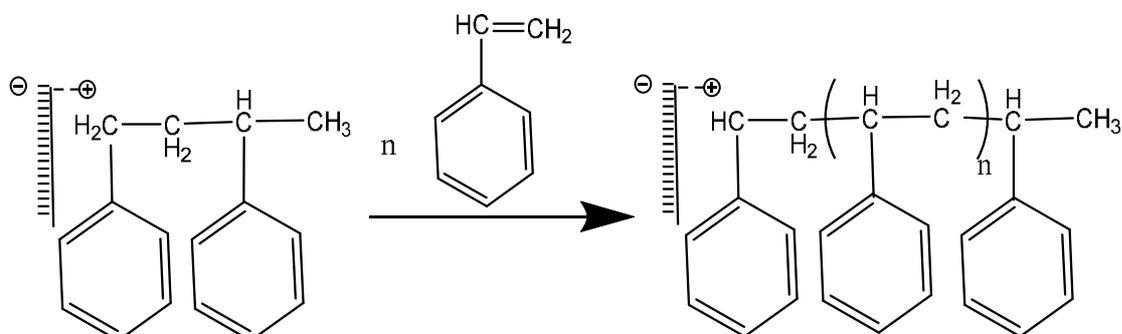
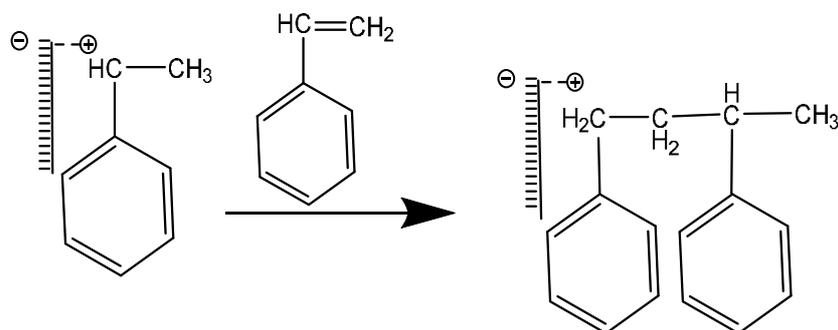
### III.3.1. Initiation

Fixation du cation  $Zn^{2+}$  sur le premier monomère « Styène » et formation du premier centre actif



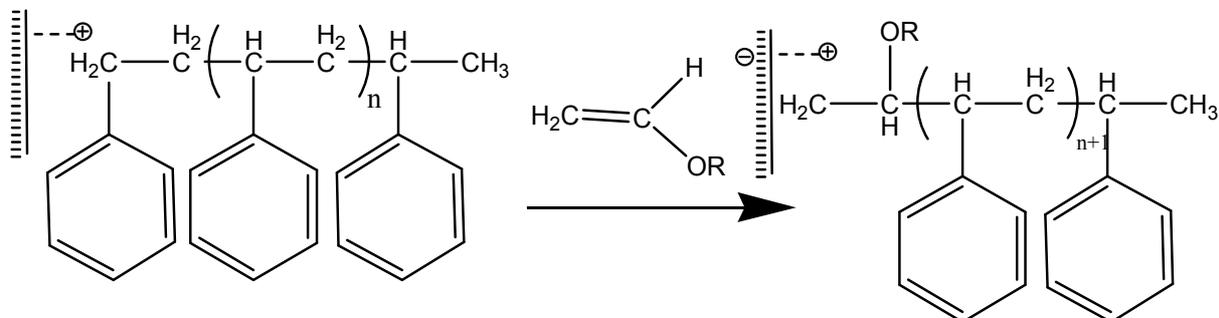
### III.3.2. Propagation

L'addition successive de styène sur le premier centre actif et formation d'un nouveau centre actif



### III.3.3. Réinitiation

Fixation de deuxième monomère n-BVE sur le centre actif formé par le poly styrène

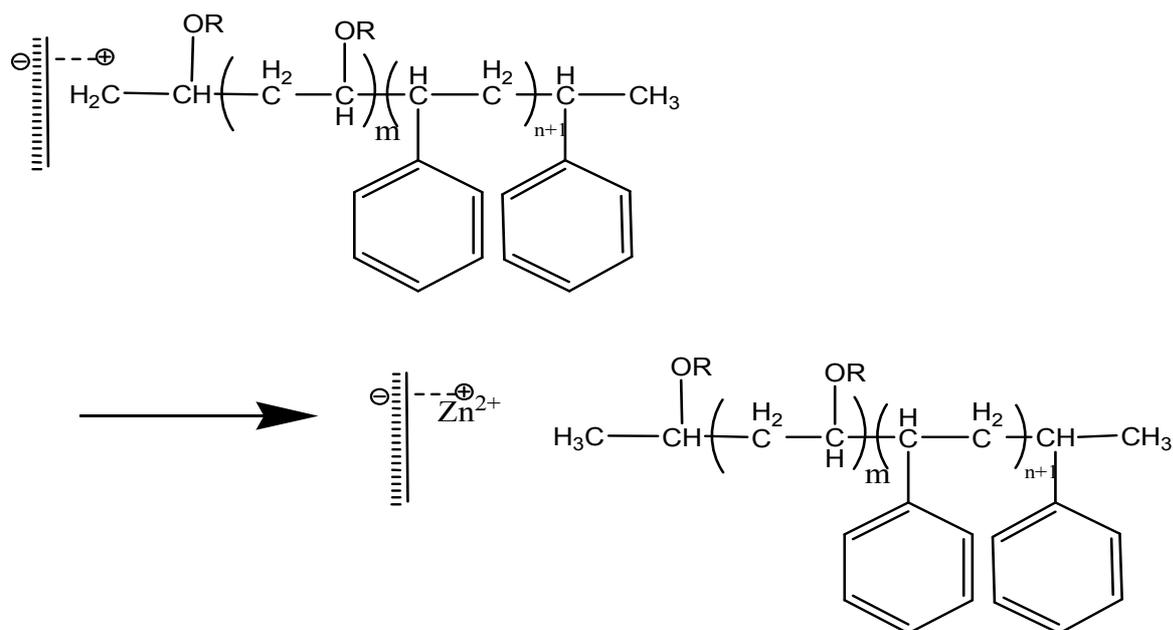


### III.3.4. Propagation

Après la formation de l'ion ponté, la propagation se fait par l'adjonction successive du monomère, qui est le n-BVE, sur le macrocation de la chaîne Croissante. La réaction continue jusqu'à la consommation totale du n-BVE

### III.3.5. Terminaison

La réaction se termine par un transfert spontané d'un cation  $Zn^{++}$ .



### III.4. Conclusion :

L'étude de la copolymérisation cationique en présence de la Maghnite-Zn<sup>2+</sup> mène aux conclusions suivantes :

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse du copolymère poly (St-b-n-BVE) par catalyse hétérogène est proposée.

En effet la Maghnite activée par l'acide sulfurique (0,25M) est utilisée pour la copolymérisation de St avec n-BVE avec un rapport molaire St/ n-BVE égal à (75/25), où de bon rendement est obtenu (55 %).

L'obtention des copolymères poly (St-b-n-BVE) par voie cationique est confirmée par l'analyse IR.

Selon les résultats obtenus à partir des analyses **IR**, montre la présence des bandes correspond aux liaisons : CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, ainsi que la bande correspond à la liaison C-O de la fonction ether.

### Références bibliographiques :

- [1] M. Chabani, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, M. Belbachir ; Journal of Applied Polymère Science, 122, 1800-1806. 2011.
- [2] F. Iftene. "Mémoire de Magister". Université d'Oran. 2005
- [3] Z. Taleb. " Mémoire de Magister". Université d'Oran. 2009
- [4] F. Z. Dahou, Z. Taleb, A. Benyoucef, M. Belbachir, 3, 3, 573-578, 2013

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale :

Au cours de cette étude, une nouvelle approche de synthèse des copolymères à base de Styrène est mise en place en utilisant un catalyseur solide local activé par l'acide sulfurique de concentration 0.25 M, qui respecte les normes de protection de l'environnement. Ce catalyseur accélère considérablement les réactions et a donc permis à celles-ci de se dérouler dans des conditions très douces.

Les catalyseurs argileux, avec leur efficacité élevée, permettront d'améliorer considérablement les méthodes actuellement employées pour fabriquer des polymères de manière écologique, à des coûts très bas et à des températures raisonnables.

La copolymérisation représente une méthode exceptionnelle pour produire des copolymères qui présentent de nouvelles fonctions.

Les copolymères obtenus peuvent avoir des propriétés qui ressemblent aux caractéristiques des deux homopolymères.

L'étude cinétique de la copolymérisation à bloc de Styrène avec le n-butylVinyl Ether, catalysée par la Maghnite- $Zn^{2+}$ , nous a permis de connaître l'évolution du rendement avec des conditions différentes.

Les résultats nous ont permis d'observer que :

- La copolymérisation de Styrène avec n-BVE se fait cationiquement
- la Maghnite-  $Zn^{2+}$  utilisé est très efficace et donne des copolymères de haute pureté et de rendement élevé
- La grande réactivité du Styrène et de n-BVE facilite la copolymérisation.
- Le rendement pour la copolymérisation peuvent atteindre 55% en utilisant la Maghnite  $Zn^{2+}$  comme catalyseur.
- L'augmentation de la quantité de catalyseur engendre un accroissement des rendements.
- L'effet de temps sur la copolymérisation de Styrène avec n-BVE par la Maghnite- $Zn^{2+}$  nous a montré que le rendement maximal est atteint au bout de 4h.

# **Partie expérimentale**

## Partie expérimentale

### Préparation du catalyseur (la Maghnite-H<sup>+</sup> échangé par maghnite Zn<sup>2+</sup>)

Maghnite-H<sup>+</sup> a été préparée de la même méthode que celle décrite par Mr Belbachir et al [1]. 30g de la Maghnite brute a été placée dans un érlenmeyer avec 500 ml d'eau distillée. Le mélange a été agité en utilisant un agitateur magnétique pendant 2h 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.

D'autre part on prépare une solution chlorure de zinc à 1M qu'on ajoute au mélange précédent, après on ajuste avec 500 ml de l'eau distillée, et on laisse sous agitation durant 24h à température ambiante (25C°).

Le produit obtenu est filtré puis lavé avec l'eau distillé jusqu'à neutralisation Ph=7, ensuite l'argile résultante est séché dans l'étuve à 105C° pendant 24h.

Après on s'assure que notre Maghnite-Zn<sup>2+</sup> soit bien conservé dans des flacons scellés à l'abri de toutes traces d'humidité ou d'impureté.

### Purification des monomères

#### Purification de Styène :

Le styène ou le Phényle éthylène est un monomère vinylique, de formule chimique C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, liquide visqueux, incolore. Il présente les caractéristiques physicochimiques suivantes :

**Tableau N°01 : les propriétés physico-chimiques du Styène**

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

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

### **Purification de n-BVE:**

Le n- Butyle Vinyle Ether est un éther vinylique de formule chimique  $C_6H_{12}O$ , liquide, incolore, généralement stabilisé par le KOH ou par une amine comme le N, N-Diethylaniline à 0.1%, il présente les caractéristiques physico-chimiques suivantes :

**Tableau N°02 : Les propriétés physico-chimiques de l'n-BVE.**

Monomère	N°Cas	Masse molaire (g/mol)	Densité à 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
n-BVE	111-34-2	100.16	0.77	-113	92° to 94°

n-BVE peut être conservé pendant une longue durée dans des flacons bien scellés à une température maximale de 25°C.

Pour la purification de n-BVE ; le monomère (Fulka 0.1% KOH) est séché sur le  $CaH_2$  puis distillé à pression réduite.

### **Purification des solvants :**

#### **Méthanol :**

On met 5g de Magnésium dans un ballon portant un réfrigérant à reflux sur le quel on adapte un tube de  $CaCl_2$ , on ajoute 0.5g d'Iode et 75 ml de méthanol puis on chauffe jusqu'à ce que la couleur de l'Iode disparaît complètement, ensuite on ajoute le méthanol et on porte le mélange à reflux, on distille directement. Enfin, on récupère le méthanol dans un récipient sec et sous argon.

#### **Dichlorométhane :**

$CH_2Cl_2$  est neutralisé par une solution d'hydrogencarbonate de sodium  $HCO_3Na$ , puis sur  $CaH_2$  sur lequel, il est distillé.

### **a. Synthèse du Poly (St-b n-BVE) par la Magh- $Zn^{2+}$ (en masse)**

On a effectué une série d'expérience de la réaction de copolymérisation en

masse en changeant la quantité de la magh-Zn<sup>++</sup>, variant de 7% à 11% en poids. Les réactions ont été réalisées dans des ballons monocolle à fond rond de 250 ml, placé dans un bain de glace (thermostat 0°C), sous agitation en mettant en premier une masse m<sub>1</sub> de St, ensuite on ajoute la Magh-Zn<sup>++</sup>, lorsque le mélange devient visqueux on ajoute m<sub>2</sub> de n-BVE (toujours sous agitation).

Le tableau suivant résume les conditions expérimentales :

**Tableau N°03 :Les conditions expérimentales de synthèse du poly (St-b n-BVE).**

	m <sub>1</sub> (St) (g)	Magh- Zn <sup>2+</sup> (%)	m <sub>2</sub> (n-BVE) (g)	Température (°C)	Temps (h)
E1	2	7 ; 8 ; 9 ; 10 ; 11	0.6	0	4
E2	2	7 ; 8 ; 9 ; 10 ; 11	0.6	0	4
E3	2	7 ; 8 ; 9 ; 10 ; 11	0.6	0	4
E4	2	7 ; 8 ; 9 ; 10 ; 11	0.6	0	4
E5	2	7 ; 8 ; 9 ; 10 ; 11	0.6	0	4

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

Afin de séparer la Maghnite du copolymère, on ajoute 20ml de solvant (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), après filtration, on le précipite dans le méthanol à froid (non solvant).la Maghnite se régénère par simple filtration.

Après filtration, le produit final est solide de couleur blanche.

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

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

**m<sub>0</sub>** : poids initial du mélange de deux monomères

**m<sub>1</sub>** : poids final du polymère.

## **Techniques d'Analyses et de Caractérisations:**

### **Infra Rouge :**

Les spectres IR ont été tirés sur un spectromètre de type JASCO FT-IR-4200, au laboratoire de Chimie Organique de l'Université d'Oran, dans une gamme de 400 à  $4000\text{cm}^{-1}$ .