



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de :

# Master

Spécialité : Chimie Organique

Thème

## Polymérisation cationique de n-butylvinyl éther catalysée par la maghnite-Na<sup>+</sup>

Présenté par :

- Melle : Lakhache Amina
- Melle : Chibani Amina Sihem

Soutenu le : 29/06/2022

Devant le jury composé de :

- Mme. Miloudi Safia  
Mme. Chabani Malika  
Mme. Boutaleb Nadia  
Melle. Ayat Moulkheir

Année universitaire 2021/2022

# **Dédicace :**

*A ma Chère Mère*

*A mon Père*

*À mes chers frères*

*A mon fiancé Khaldi Boualem*

*A tous ceux qui me sont chers*

Lakhache Amina

# **Dédicace :**

*A ma famille Chibani*

*A ma famille Tabti*

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel celui qui s'est toujours sacrifié Pour me voir réussir, à toi mon père «Mohamed ».*

*A maman «Zoubida» pour son amour, et qu'elle m'a toujours accordé en  
Témoignage de ma reconnaissance envers sa confiance,  
ses sacrifices et sa tendresse.*

*A ma chère sœur : Fatima Zohra pour l'amour qu'elle me réserve je leur souhaite une vie pleine du bonheur et de succès.*

*A mon cher frère : Rachid ABK merci pour l'encouragement et l'aide qu'il m'a toujours accordé.*

*A tous les gens ma aider pour préparer ce travail*

Chibani Amina Sihem

# **Remerciements :**

*Je souhaiterais tout d'abord remercier les membres du jury Mme Miloudi Safia, Mme Chabani Malika, et Mme Boutaleb Nadia.*

*Pour avoir voulu juger ce travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur du mémoire, Mme Ayat Molkheir.*

*Nos vifs remerciements sont adressés à Monsieur BENAISSA TAHER pour ses précieuses orientations.*

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

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

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

*Merci à tous.*

## **Liste des abréviations :**

n-BVE : n-butyrylvinyl éther

Poly (n-BVE): Poly (n-butyrylvinyl éther)

BF<sub>3</sub>: Tri fluorure de bore

AlCl<sub>3</sub> : Chlorure d'aluminium

TiCl<sub>3</sub> : Titanium trichloride

SnCl<sub>4</sub> : Tétrachlorure d'étain

SbF<sub>5</sub> : Acide fluoroantimonique

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : L'acide sulfurique

HClO<sub>4</sub> : L'acide perchlorique

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : L'acide phosphorique

CH<sub>3</sub>COOH: L'acide trifluoroacétique

CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H: L'acide trifluoro- méthane sulfonique (acide triflique)

FSO<sub>3</sub>H: L'acide fluorosulfonique

T<sub>g</sub> : Température de transition vitreuse

T<sub>f</sub>: Température de fusion

« T » : Couche tétraédrique

« O » : Couche Octaédrique

Magh-Na<sup>+</sup> : Maghnite activé par l'hexamétaphosphate de sodium (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>

FRX : Fraction Rayon X

T<sub>amb</sub> : Température ambiante

PF : La perte au feu

IR : Infra-rouge

RMN<sup>1</sup>H : Résonance Magnétique Nucléaire de Proton

RMN<sup>13</sup>C : Résonance Magnétique Nucléaire de Carbone 13

## Liste des tableaux :

<b>Tableau I-1</b>	Domaine d'application des polymères	07
<b>Tableau I-2</b>	Caractéristiques physiques des monomères d'éthers vinyliques	09
<b>Tableau I-3</b>	Propriétés physiques des polyéthers vinyliques	09
<b>Tableau I-4</b>	Polymérisabilité des différents monomères insaturés selon le type de polymérisation	10
<b>Tableau I-5</b>	Monomères vinyliques utilisées en polymérisation cationique	12
<b>Tableau I-6</b>	Exemples sur les acides de Bronsted et de Lewis	14
<b>Tableau I-7</b>	Etude comparative entre les homopolymères et les copolymères des éthers vinyliques	18
<b>Tableau II-1</b>	Les principaux groupes de phyllosilicates	26
<b>Tableau II-2</b>	Composition chimique (en % massique) de la Maghnite brute, la Maghnite-H <sup>+</sup> et la Maghnite-Na <sup>+</sup> déterminée par FRX	33
<b>Tableau II-3</b>	Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur.	36
<b>Tableau II-4</b>	Variation du rendement en fonction du temps	37
<b>Tableau II-5</b>	Variation du rendement en fonction de la température	38
<b>Tableau III-1</b>	Principales bandes caractéristiques de n-BVE (IR).	43
<b>Tableau III-2</b>	Principales bandes caractéristiques de poly (n-BVE) (IR).	44
<b>Tableau III-3</b>	Déplacements chimiques des différents protons présents dans le monomère n-BVE	46
<b>Tableau III-4</b>	Déplacements chimiques des différents protons de poly (n-BVE)	47
<b>Tableau III-5</b>	Déplacements chimiques des différents protons de polyisobutylvinyl éther	48
<b>Tableau III-6</b>	Déplacements chimiques en RMN <sup>13</sup> C des différents enchaînements du monomère n-BVE	49
<b>Tableau III-7</b>	Déplacements chimiques en RMN <sup>13</sup> C des différents enchaînements du poly (n-BVE)	50

## Liste des figures :

<b>Figure I-1</b>	Poly (iso-butyrylvinyl éther)	05
<b>Figure I-2</b>	Poly (2-Chloroéthyl Vinyl Ether- co- Styrene)	06
<b>Figure I-3</b>	Mécanisme de la polymérisation cationique en solution des monomères vinyliques	11
<b>Figure I-4</b>	Polymérisations simultanées, cationique et anionique, de l'alkyl- vinyl éther et du cyanure de vinylidène amorcées par un complexe de transfert de charge (CTC) formé entre deux monomères	13
<b>Figure I-5</b>	Mécanisme d'attaque de l'acide sur l'oléfine	14
<b>Figure I-6</b>	Polymérisation cationique vivante de l'IBVE amorcée par le système HI/ZnX <sub>2</sub>	17
<b>Figure II-1</b>	Processus formation de l'argile	23
<b>Figure II-2</b>	Structure de la Kaolinite	24
<b>Figure II-3</b>	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate2 :1(TOT)	25
<b>Figure II-4</b>	Représentation structurale d'un plan tétraédrique «T»	27
<b>Figure II-5</b>	Représentation structurale d'un plan octaédrique «O»	27
<b>Figure II-6</b>	Localisation de l'eau dans les particules argileuses	28
<b>Figure II-7</b>	Représentation schématique de capacité d'échange cationique dans l'argile	29
<b>Figure II-8</b>	Structure de la Montmorillonite (GRIM 1968)	31
<b>Figure II-9</b>	Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur	36
<b>Figure II-10</b>	Variation du rendement en fonction du temps	37
<b>Figure II-11</b>	Variation du rendement en fonction de la température	38
<b>Figure III-1</b>	Spectre IR du monomère n-BVE	43
<b>Figure III-2</b>	Spectre IR de poly (n-BVE) en présence de la magh-Na <sup>+</sup>	44
<b>Figure III-3</b>	Spectre IR du Poly (n-BVE) catalysée par la magh-H <sup>+</sup>	44
<b>Figure III-4</b>	Spectre Infra Rouge du PolyIsobutylvinyl éther	45
<b>Figure III-5</b>	Spectre RMN <sup>1</sup> H du monomère n-BVE	46
<b>Figure III-6</b>	Spectre du RMN <sup>1</sup> H de poly (n-BVE) en présence de la magh-Na <sup>+</sup>	47
<b>Figure III-7</b>	Spectre du RMN <sup>1</sup> H de poly (n-BVE) en présence de la magh-H <sup>+</sup>	47
<b>Figure III-8</b>	Spectre du RMN <sup>1</sup> H de PolyIsobutylvinyl ether	48
<b>Figure III-9</b>	Spectre du RMN <sup>13</sup> C de n-BVE	49
<b>Figure III-10</b>	Spectre du RMN <sup>13</sup> C de poly (n-BVE) en présence de la magh-Na <sup>+</sup>	50

## **Résumé :**

Dans cette étude, le monomère choisi est un monomère vinylique font partie de la famille des éthers vinyliques et le catalyseur utilisé, est la Maghnite- $\text{Na}^+$ .

Dans la première partie une étude bibliographique qui regroupe toutes les réactions de polymérisation cationique des monomères vinyliques ainsi que des généralités sur les éthers vinyliques

Dans la deuxième partie, des généralités sur les argiles suivie par une étude cinétique des paramètres suivantes : effet de quantité du catalyseur, effet de temps et effet de température.

Dans la troisième partie, Le produit synthétisé est caractérisée par l'IR, la RMN<sup>1</sup>H et la RMN<sup>13</sup>C.

**Mots clés:** n-BVE, Poly (n-BVE), Maghnite- $\text{Na}^+$ , IR, RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C.

## ملخص :

ني هذه الدراسة ، المونومر المختار هو مونومر نيونيل بنئمي إلى عائلة إثيرات النيونيل والمحفز المستخدم هو  $Na^+$  Maghnite-Na

ني الجزء الأول ، دراسة بليوغرافية تجمع جميع جموع العناصر المكونة لمحفز المونومرات النيونيل بالإضافة إلى معلومات عامة عن إثيرات النيونيل

ني الجزء الثاني ، معلومات عامة عن الطين ميوعة بدراسة حركة لعلم عادات النانو: تأثير كمية المحفز ، وتأثير الوقت وتأثير درجة الحرارة.

ني الجزء الثالث، يميز المزيج المركب بـ  $^{13}C$ -NMR ،  $^1H$ -NMR و IR

الكلمات المفتاحية:  $^{13}C$ -NMR ،  $^1H$ -NMR ، IR ، Maghnite- $Na^+$  ، Poly (n-BVE) ، n-BVE

## **Abstract:**

In this study, the monomer selected is a vinyl monomer belonging to the family of vinyl ethers and the catalyst used is Maghnite- $\text{Na}^+$ .

In the first part, a bibliographic study collecting all the positive polymerization reactions of vinyl monomers as well as general information on vinyl ethers

In the second part, general information about the slurry is followed by a kinetic study of the following parameters: the effect of the amount of catalyst, the effect of time and the effect of temperature.

In the third part, the composite product features IR,  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$ .

**Keywords:** n-BVE, Poly (n-BVE), Maghnite- $\text{Na}^+$ , IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ .



## Table des matières :

## **Table des matières :**

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Listes des figures

Résumé

Introduction Générale ..... 1

### **Chapitre I : rappelle bibliographique sur les éthers vinyliques**

I.	Introduction .....	5
II.	Généralités sur les polymères .....	5
III.	Classification des polymères.....	5
III-1.	Leur constitution chimique des chaines .....	5
III-2.	Leurs natures chimiques .....	6
III-3.	Leur origine .....	6
III-4.	Leurs domaines d'application.....	6
III-5.	Leur dimensionnalité .....	6
III-6.	Leur comportement thermique.....	7
IV.	Domaine d'application des polymères .....	7
V.	Généralités sur les éthers vinyliques .....	8
VI.	Classification des monomères vinyliques.....	8
VII.	Propriétés physico-chimies des éthers vinyliques.....	8
VIII.	Polymérisabilité des monomères vinyliques .....	10
IX.	Polymérisation cationique des monomères vinyliques .....	10
IX-1.	Caractère cationique des éthers vinyliques: .....	12
IX-1.	Mécanisme de polymérisation cationique des éthers vinyliques .....	13
IX-1-1.	Réaction d'amorçage .....	14

a. Les acides de Brönsted .....	14
b. Les acides de Lewis .....	14
IX-1-2. Réaction de propagation .....	15
IX-1-3. Réactions de transfert et de terminaison .....	15
b. Réaction de transfert .....	16
X. Polymérisation cationique vivante des éthers vinyliques: .....	17
XI. Etude comparative entre les homopolymères et les copolymères des éthers vinyliques: .....	18
XII. Application des polyéthers vinyliques.....	19
➤ Utilisation de poly (n-BVE) .....	19

## **Chapitre II: Généralités sur les argiles et Etude cinétique sur la synthèse de poly (n-BVE)**

I- Introduction .....	22
II- Généralités sur les argiles .....	22
III- Classification des argiles .....	24
III-1. Minéraux à 7Å .....	24
III-2. Minéraux à 10Å .....	25
IV- Organisation structurale des argiles .....	26
IV-1. Couche tétraédriques.....	27
IV-2. Couche octaédrique.....	27
V- Propriétés des argiles .....	27
V-1. Surface spécifique .....	28
V-2. Capacité de gonflement et d'adsorption d'eau .....	28
V-3. Capacité d'échange cationique (CEC): .....	29
V-4. Propriétés acido-basiques .....	29
VI- Montmorillonite .....	30
VI-1. La Maghnite.....	31

VII- Activation des argiles .....	32
VIII- Polymérisation des monomères vinyliques par la Maghnite H <sup>+</sup> .....	33
VIII-1. Polymérisation de chloroèther vinyl éther .....	34
VIII-2. Polymérisation de l'isobutylène.....	34
VIII-3. Polymérisation de n-butylvinyl éther .....	34
VIII-4. Polymérisation de l'isobutylvinyl éther.....	35
IX- Synthèse de poly (n-BVE) catalysée par la Maghnite-Na <sup>+</sup> .....	35
IX-1. Introduction.....	35
IX-2. Description des expériences .....	35
IX-3. Etude cinétique de l'homopolymérisation de n-BVE.....	35
IX-3-1. Effet de quantité de catalyseur .....	35
IX-3-2. Effet du temps.....	37
IX-3-3. Effet de température.....	38
I-4. Conclusion.....	39

### **Chapitre III: Caractérisations de poly (n-BVE)**

I- Synthèse de poly (n-BVE) .....	43
I-1-1. Analyse par IR de n-BVE et de poly (n-BVE) .....	43
I-1-2. Analyse par RMN <sup>1</sup> H de n-BVE et de poly (n-BVE) .....	46
I-1-3. Analyse par la RMN <sup>13</sup> C de n-BVE et de poly (n-BVE) .....	49
II- Mécanisme réactionnel .....	50
II-2. Propagation .....	51
II-3. Transfert et terminaison.....	51
III- Conclusion .....	52

### **Partie expérimentales:**

I- Traitement de la maghnite-Na <sup>+</sup> .....	55
II- Caractérisations des produits de réaction .....	55

II-2. Méthanol .....	56
II-3. Dichlorométhane .....	56
III- Purification des solvants et des monomères .....	56
III-1-1. n-BVE.....	56
III-2. Purification des solvants .....	56
III-2-2. Dichlorométhane.....	56
IV- Description du protocole de synthèse du poly (n-BVE):.....	57
V- Techniques de caractérisation .....	58
V-1. Infrarouge (IR) .....	58
V-2. RMN du proton et du carbone 13.....	58
Conclusion générale .....	60

## Introduction générale :

## **Introduction Générale :**

Le développement de matériaux polymères possédant de nouvelles propriétés ou des propriétés améliorées est l'un des axes importants de la recherche dans le domaine des polymères. Les polymères forment une classe très large de matériaux qui nous entourent quotidiennement, présentant une large gamme de propriétés selon leurs structures (selon le motif répétitif qui les constitue), et font l'objet de nombreuses études, comme les polyéthers vinyliques.

Les éthers vinyliques font partie de la grande famille des monomères vinyliques, qui sont facilement préparés par l'addition d'acétylène à l'alcool approprié. On obtient par exemple le n-BVE par réaction entre le butanol sur l'acétylène.

Les éthers vinyliques se polymérisant que par voie cationique, connus par leurs propriétés collantes et leurs grande réactivité, sont copolymérisés avec plusieurs monomères vinyliques et donc différents types de copolymères sont obtenus, dans le but d'améliorer leurs propriétés.

L'objectif de notre travail est de synthétiser le poly (n-BVE) par réaction de polymérisation cationique de n-BVE en présence de la Maghnite- $\text{Na}^+$  comme catalyseur.

La Maghnite- $\text{Na}^+$  est un nouveau catalyseur non toxique de type montmorillonite, utilisée dans la polymérisation cationique, elle a montré des capacités catalytiques remarquables vis à vis de diverses réactions de polymérisation.

C'est un catalyseur solide, écologique, recyclable, réutilisable et moins polluant pour l'environnement. Elle a été développée au laboratoire de chimie des polymères (LCP) à l'Université d'Oran [1-3]. L'utilisation de ce catalyseur a donné lieu à plusieurs publications.

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres :

- **Le premier chapitre** : est réservé aux rappels bibliographiques sur la polymérisation cationique des monomères vinyliques, Il contient aussi des généralités sur les éthers vinyliques.

- **Le deuxième chapitre** : décrit d'abord des notions générales sur la structure, la classification des minéraux argileux et la description de la Maghnite, puis il rassemble les résultats des différents facteurs cinétiques sur l'homopolymérisation de n-BVE catalysée par la Maghnite- $\text{Na}^+$ .
- **Le troisième chapitre** : consacré à la caractérisation de poly (n-BVE) par les méthodes suivantes : l'IR, la RMN<sup>1</sup>H et la RMN<sup>13</sup>C.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale.

**Référence :**

- [1]- M. Belbachir, U.S.Patent. 0069446A1 **(2006)**.
- [2]- N. Bensaada, M. Ayat, R. Meghabar et M. Belbachir, 4, 55–60 **(2015)**.
- [3]- M. Ayat, Rahmouni, A. Belbachir, M. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11 (3), 376-388 **(2016)**.

*Chapitre I :*  
*Rappels bibliographiques sur les éthers*  
*vinyliques*

## **I. Introduction :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté des généralités sur les polyéthers vinyliques et leurs propriétés physiques et chimiques. Ainsi que la polymérisation cationique des éthers vinyliques et leur application.

## **II. Généralités sur les polymères :**

Le mot polymère d'origine grec polus-meros, est composé de deux mots, «polus» qui veut dire plusieurs et « meros » qui veut dire partie est par définition une macromolécule organique ou inorganique constituée de l'enchaînement répété d'un même ou plusieurs motifs. Les monomères sont liés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Les homopolymères constitués d'un même motif de monomère et les copolymères constitués de deux ou plusieurs motifs de monomères différents [1].

## **III. Classification des polymères :**

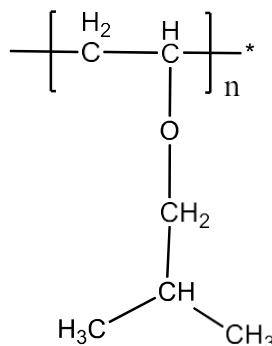
Les polymères peuvent être classés selon plusieurs modes :

### **III-1. Leur constitution chimique des chaines :**

On peut classer les polymères en catégories selon la constitution chimique des chaines. On distingue deux classes principales :

- Les homopolymères : sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité.

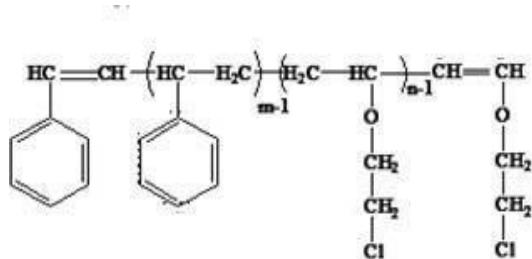
Nous citons comme exemple, le poly (iso-butyrylvinyl éther)



**Figure I-1:** Poly (iso-butyrylvinyl éther)

- Les copolymères : sont des polymères qui possèdent plusieurs unités. Les copolymères peuvent se classer dans différentes familles [2].

Nous citons comme exemple, le poly (2-Chloroéthyl Vinyl Ether- co- Styrene) :



**Figure I-2: Poly (2-Chloroéthyl Vinyl Ether- co- Styrene)**

### **III-2. Leurs natures chimiques :**

- Polymères minéraux
- Polymères organiques
- Polymères mixtes

### **III-3. Leur origine :**

- Polymères naturels : caoutchouc naturel, cellulose.
- Polymères artificiels : obtenus par modification de polymères naturels.
- Polymères synthétiques : obtenus à partir de monomères qui n'existent pas dans la nature.

### **III-4. Leurs domaines d'application :**

- Polymères techniques : ces polymères peuvent remplacer les matériaux traditionnels (métaux, céramiques...)
- Polymères spéciaux : ces polymères possédant une propriété particulière (adhésion...) qui permet leur utilisation dans une application spécifique.

### **III-5. Leur dimensionnalité :**

- Polymère monodimensionnel (linéaire).
- Polymère bidimensionnel (plan).
- Polymères tridimensionnel (réseau).

### **III-6. Leur comportement thermique :**

- Les thermoplastiques : sont des polymères qui peuvent être moulés par chauffage et durcis par refroidissement (réversible).
- Les thermodurcissables : sont durs à la chaleur, ils se transforment de façon irréversible
- Les élastomères : ils subissent de très grandes déformations sous l'action de contraintes mécaniques [3].

### **IV. Domaine d'application des polymères :**

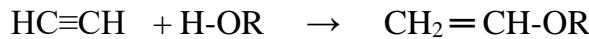
Les polymères constituent une des principales révolutions techniques du XXème siècle. Ceux-ci sont utilisés pour un nombre extraordinaires d'applications à tous les échelons de la vie. (Voir le Tableau I-1) [4].

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

<u>Domaines :</u>	<u>Exemples :</u>
Les secteurs de la construction	Les portes, peinture, revêtement du sol....
Industrie de l'emballage	Bouteilles....
Médecine et santé	Outils de chirurgie....
Matériel électrique	Isolation...
Industrie automobile	Planches de bord
Industrie textile	Fibres, textiles naturel, sacs ....
Industrie chimique	Revêtements ...
Alimentaire	Procédés de fabrication d'emballages (bouteilles... flacons de détergent, sachets et sacs ...) ....
Le matériel de maison	Meuble .....

## **V. Généralités sur les éthers vinyliques :**

Dans le vingtième siècle, les monomères des éthers vinyliques sont devenus aisément disponibles par la chimie de Reppe [5], qui consiste à la vinylation des alcools avec l'acétylène.



C'est la seule méthode de préparation des éthers vinyliques qui a réalisé une importante production à l'échelle industrielle, la réaction est fortement exothermique le processus est suivi à une température de 180°C et à une pression de 5 à 20 bars en présence de catalyseurs basiques [6].

La polymérisation des éthers vinyliques était connue dès 1878, depuis plusieurs polymères ont été produits et commercialisés [7].

## **VI. Classification des monomères vinyliques :**

On peut classer les monomères vinyliques suivant leur aptitude à la polymérisation par la double liaison C=C des monomères qui possède un carbone porteur de groupement électro-donneurs facilement polymérisée par l'amorçage cationique le groupe électro-donneur entraîne une augmentation de la densité électronique de la double liaison C=C, favorisant son attaque par un carbocation, tel que le styrène, l'isobutène, l'isoprène, le N-vinyl-2-pyrolidone, le butadiène et le N-vinyle carbazole ....[8-11].

## **VII. Propriétés physico-chimiques des éthers vinyliques :**

Les éthers vinyliques de formule générale :  $\text{CH}_2=\text{CH-O-R}$  où R est un groupe alkyl tels que le Méthyl, Éthyle, Isobutyl, ...etc, se polymérisent cationiquement et sont industriellement importants et présentent les caractéristiques physiques regroupées dans le tableau I-2.

**Tableau I-2:** Caractéristiques physiques des monomères d'éthers vinyliques

Monomère	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
Isobutyl vinyl ether (IBVE)	0.769 (20°C)	0.476 (5°C)	82.0-83.3	-112
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
n-butylvinyl ether	0.779		92-94	-115

Les propriétés physiques des polyéthers vinyliques dépendent de la nature des groupements alkyles liés à l'oxygène comme le montre le tableau I-3.

**Tableau I-3:** Propriétés physiques des polyéthers vinyliques

Polymères	Hydrophile	Hydrophobe	T <sub>g</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>f</sub> (°C) <sup>b</sup>
Methyl vinyl éther (MVE)	X		-34	
Ethyl vinyl éther (EVE)		X	-42	
Propyl vinyl éther		X	-49	
Isobutyl vinyl éther (IBVE)		X	-19	
Octadecyl vinyl éther		X		
Vinyl-4-hydroxybutyl éther		X	81	
n-butyl vinyl éther		X		

## VIII. Polymérisabilité des monomères vinyliques :

**Tableau I-4:** Polymérisabilité des différents monomères insaturés selon le type de polymérisation [9].

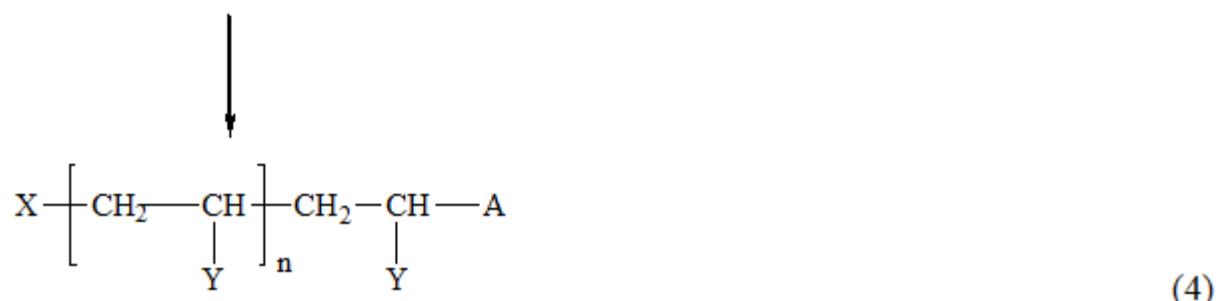
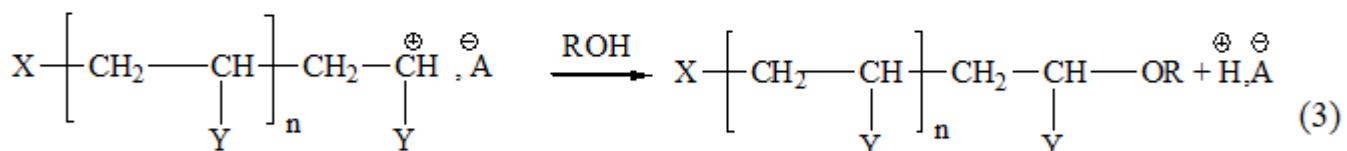
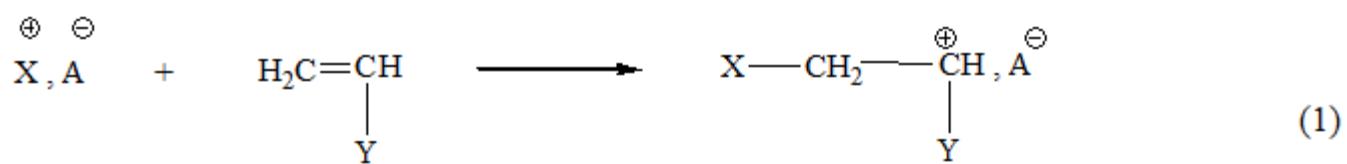
Monomères	Type d'amorçage		
	Radicalaire	Cationique	Anionique
$\alpha$ .1-Dialkyl définies	-	+	-
Styrène, $\alpha$ -méthylstyrène	+	+	+
oléfines halogénées	+	-	+
esters vinyliques	+	-	-
acrylates, méthacrylates	+	-	-
acrylonitrile,	+	-	+
Méthacrylonitrile	+	-	+
éthers vinyliques	-	+	-
N-vinyl carbazole	+	+	-
N-vinyl pyrrolidone	+	+	-

## IX. Polymérisation cationique des monomères vinyliques :

Pour que la polymérisation, par voie cationique, ait lieu, le monomère vinylique doit porter un substituant électro-donneur. La double liaison est alors polarisée de telle sorte que l'attaque par le site cationique soit favorisée.

Parmi les monomères vinyliques qui sont susceptibles de se polymériser par voie cationique, on peut citer : l'isobutylène, les diènes, les éthers vinyliques, les coumarones, le N-Vinyl carbazole et les indènes.

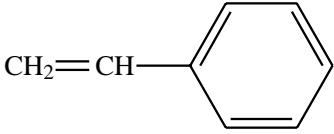
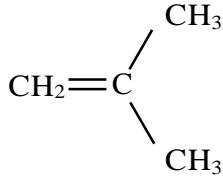
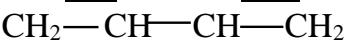
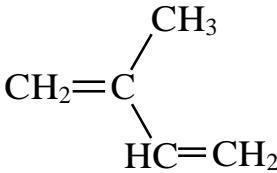
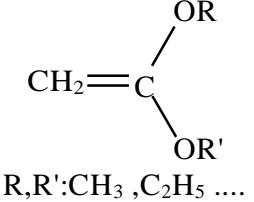
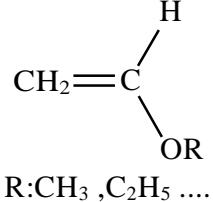
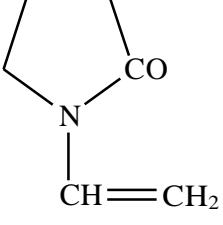
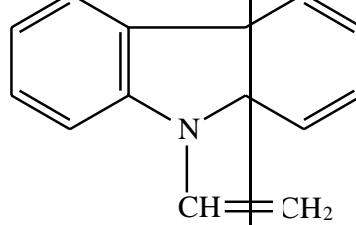
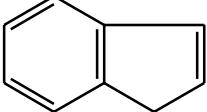
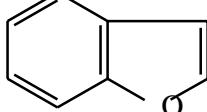
Le mécanisme de la polymérisation cationique en solution des monomères vinyliques est représenté dans les équations (1-4) [12].



**Figure I-3:** Mécanisme de la polymérisation cationique en solution des monomères vinyliques

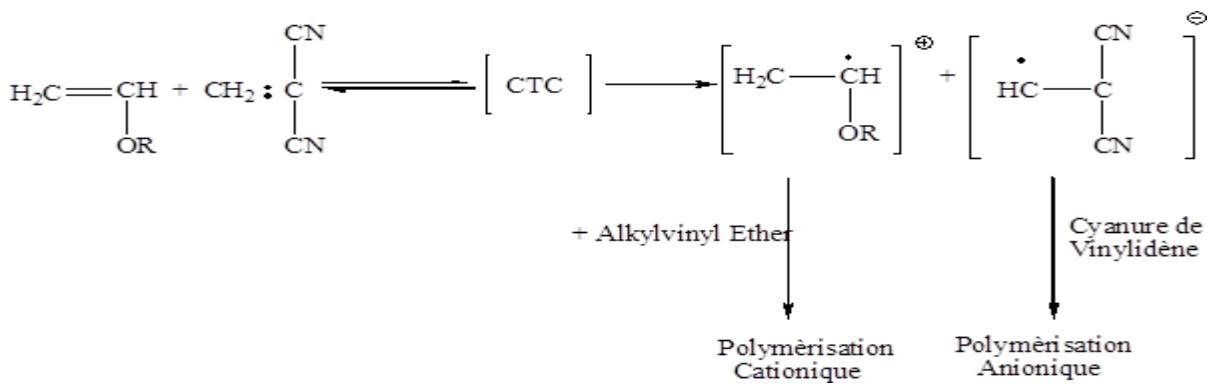
Dans les réactions (1-4), la polymérisation cationique est lancée par la réaction du cation approprié avec la première molécule du monomère. Ce schéma réactionnel est valable pour tous les types d'initiateurs cationiques.

**Tableau I-5:** Monomères vinyliques utilisés en polymérisation cationique

<u>Monomères :</u>	<u>Formule :</u>	<u>Monomères :</u>	<u>Formule :</u>
Styrène		Isobutylène	
Butadiène		Isoprène	
Acétal vinylique		Alkylvinyl éther	
N-vinyl Pyrrolidone		N-vinyl carbazole	
Indène		Coumarone	

### **IX-1. Caractère cationique des éthers vinyliques:**

Lors du mélange d'un éther vinylique et du cyanure de vinylidène dans un réacteur, les polymérisations sont amorcées, respectivement, par un radical cation et un radical anion, formés par décomposition d'un complexe de charge; il se produit simultanément une polymérisation cationique de l'éther vinylique et une polymérisation anionique du cyanure de vinylidène (figure I-4).



**Figure I-4 :** Polymérisations simultanées, cationique et anionique, de l'Alkyl- vinyl éther et du Cyanure de Vinylidène amorcées par un complexe de transfert de charge (CTC) formé entre deux monomères

#### **IX-1. Mécanisme de 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 faites à des températures supérieures à -78°C, donne un rendement élevé, mais les réactions sont incontrôlables. La polymérisation des éthers vinyliques n'est possible que par voie cationique.

La polymérisation cationique des éthers vinyliques par les acides de Lewis a fait l'objet de plusieurs études [13].

La polymérisation cationique est un type de polymérisation ionique dans lequel le centre actif est de nature cationique. Elle est constituée de l'amorçage, la propagation, éventuellement de transfert et de terminaison. Les monomères concernés sont ceux qui possèdent des groupes électro-donneurs tels que, le styrène, le N-vinylpyrrolidone, le N-vinyl carbazole et les éthers vinyliques ....

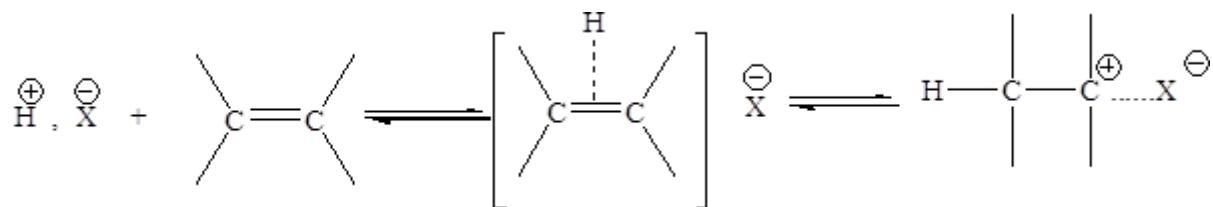
Le rôle d'un amorceur en polymérisation cationique est de fournir des cations fortement électrophiles capables d'activer le monomère M en monomère  $M_1^+$ . On y retrouve principalement les acides de Brönsted et les acides de Lewis. Ces derniers sont utilisés dans le cas des monomères vinyliques, connus pour leur réactivité moindre, en particulier dans la production industrielle de l'isobutène. La particularité essentielle des centres actifs en polymérisation cationique est leur très grande réactivité donnant lieu à de nombreuses réactions de transfert et de terminaison.

### IX-1-1. Réaction d'amorçage :

On distingue en polymérisation cationique deux catégories principales d'amorceurs : les acides de Brönsted et les acides de Lewis.

#### a. Les acides de Brönsted :

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



**Figure I-5 :** Mécanisme d'attaque de l'acide sur l'oléfine [14]

#### b. Les acides de Lewis :

Les acides de Lewis constituent la classe d'amorceurs cationiques la plus importante. Ces amorceurs sont pratiquement toujours utilisés avec des co amorceurs générateur de proton (protogène) tels que ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{FON}$ ...) ; ou générateur de cation (catiogène) comme le chlorure de tertio butyle ou bien le fluorure de triphenyl méthyle.

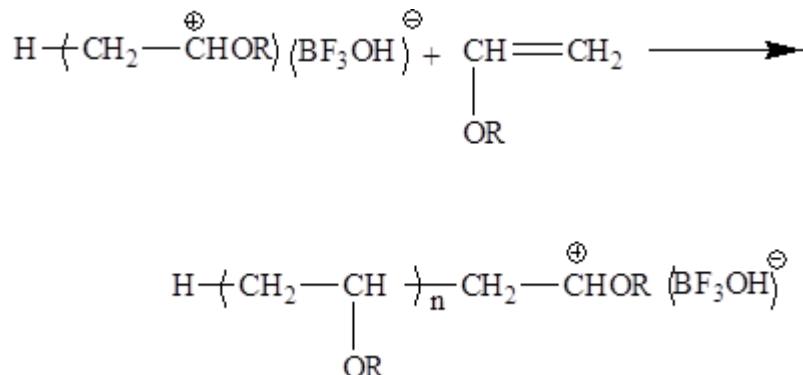


**Tableau I-6:** Exemples sur les acides de Bronsted et de Lewis

Les acides de Lewis :	Les acides de Bronsted :
$\text{BF}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{AlCl}_3$	$\text{HClO}_4$
$\text{TiCl}_3$	$\text{H}_3\text{PO}_4$
$\text{SnCl}_4$	$\text{CF}_3\text{COOH}$ , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$
$\text{SbF}_5$	$\text{FSO}_3\text{H}$

### IX-1-2. Réaction de propagation :

Avec les monomères éthylénique, la réaction de propagation est une addition électrophile sur la double liaison polymérisable, qui dans un premier temps, fait intervenir sa coordination sur un carbocation [14] et qui peut être représenté comme suit :

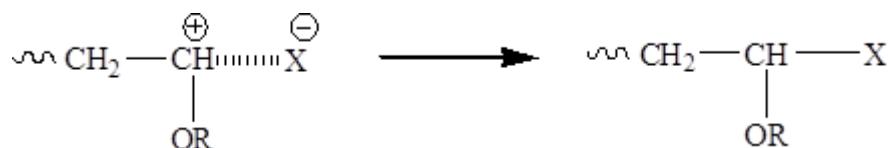


### IX-1-3. Réactions de transfert et de terminaison :

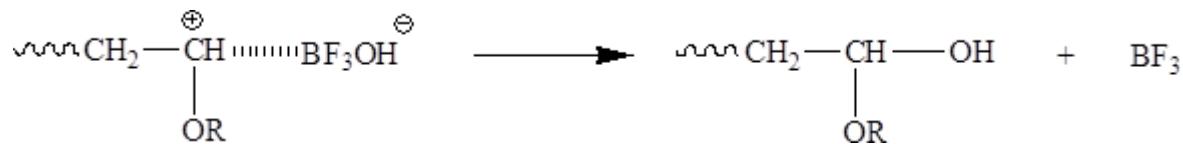
#### a. Réaction de terminaison :

La terminaison peut être provoquée par une espèce du système réactionnel, comme le contre-ion, le monomère, le polymère, ou le solvant, ainsi que par des impuretés telles que l'eau, sans qu'une autre espèce active n'apparaisse.

➤ Terminaison de la chaîne par recombinaison cation-anion :



➤ Terminaison par décomposition de l'anion :



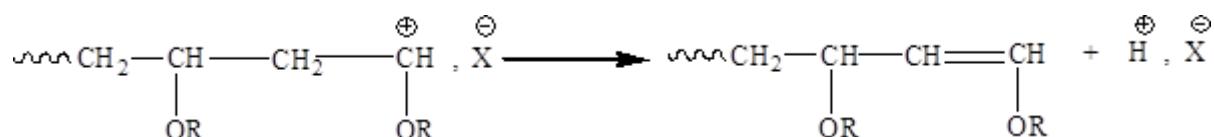
### b. Réaction de transfert :

Les réactions de transfert conduisent à l'interruption de la croissance de la chaîne propageante et au commencement d'une nouvelle chaîne.

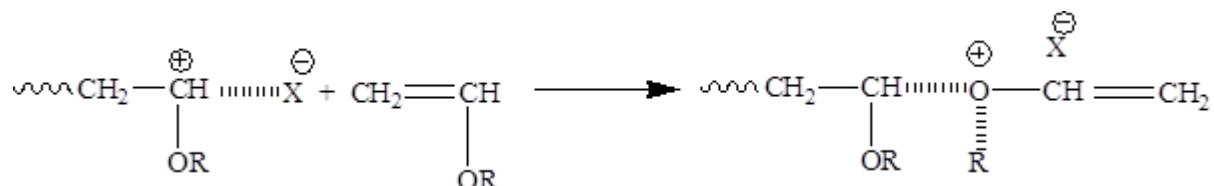
➤ Transfert au monomère :



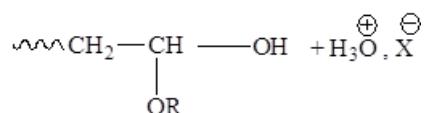
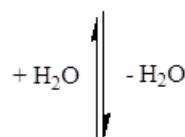
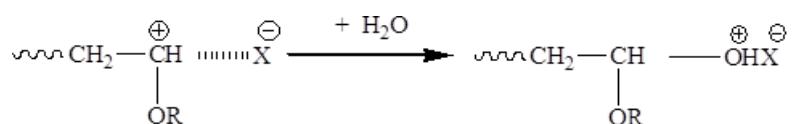
- Transfert spontané par expulsion d'un proton du carbénium en croissance avec formation d'une insaturation sur la molécule de polymère :



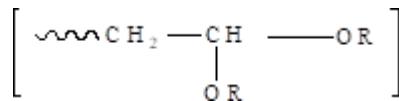
➤ Transfert par le monomère sur l'ion intermédiaire :



➤ Transfert par l'eau conduit à des groupes acétals au polymère :



Les groupes acétals ne sont pas stables, ils réagissent avec une autre molécule d'eau, dont il résulte la formation d'un autre macrocation conduisant à l'arrêt de la chaîne propageante du polymère. L'acétal est ainsi formé.



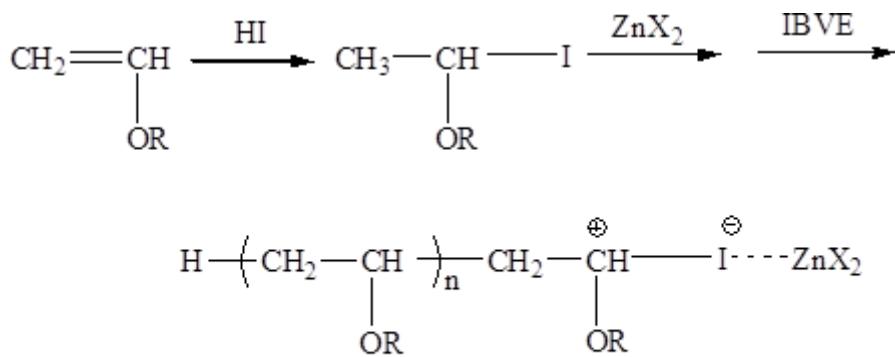
## X. Polymérisation cationique vivante des éthers vinyliques:

La polymérisation des éthers vinyliques d'une manière vivante ont été développés en 1984.

Depuis les travaux pionniers de Higashimura et Sawamoto sur la polymérisation cationique de l'éther vinylique [15-17].

L'intérêt pour ces polymérisations augmentées d'une façon remarquable, pour ce qu'elles offrent de possibilités de produire un nombre très large de polymères avec un poids moléculaire contrôlé [18].

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



Le Polymère Vivant

**Figure I-6 :** Polymérisation cationique vivante de l'IBVE amorcée par le système HI/ZnX2

## **XI. Etude comparative entre les homopolymères et les copolymères des éthers vinyliques:**

Une étude comparative des propriétés et leur utilisation entre les homopolymères et les copolymères des éthers vinyliques sont résumée dans le tableau I-7 :

**Tableau I-7 : Etude comparative entre les homopolymères et les copolymères des éthers vinyliques [19,20]**

	Propriétés	Utilisation
Homopolymères	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Des huiles fortement visqueuses</li> <li>-Des résines adhésives molles</li> <li>-Des élastomères non adhésifs</li> <li>-Des substances genre caoutchouc</li> <li>-Ont la consistance d'une cire.</li> <li>-Résistent à la saponification.</li> <li>-Forment des films avec d'autres polymères</li> <li>-Ils peuvent être employés comme plastifiants</li> </ul>	<p>Adhésifs Additifs</p>
Copolymères	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Produits résistants au vieillissement</li> <li>-Plastifiants.</li> <li>-Amphiphiles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Protecteur colloïdale</li> <li>-Peintures anticorrosion</li> <li>- Epaississants</li> <li>-Dispersants de colorant</li> <li>-Additifs détersifs</li> <li>-Dans le cosmétique</li> <li>-Dans la production des microcapsules</li> <li>-Adhésifs sensibles à la pression.</li> </ul>

## **XII. Application des polyéthers vinyliques :**

La découverte de la polymérisation cationique vivante des monomères oléfines ainsi que les éthers vinyliques a ouvert un nouveau champ dans la synthèse des polymères synthétiques et des copolymères à bloc [21].

Les polyéthers vinyliques appartiennent aux intermédiaires classiques pour les enceintes. Ils sont convenables pour produire des enceintes collantes pour les articles médicaux et les étiquettes.

Les polymères d'éthers vinyliques sont d'habitude mélangés avec les polymères du même type ou avec d'autres substances.

Les polyéthers vinyliques trouvent leur application dans divers domaines tel que :

- L'industrie pétrolière.
- L'industrie du cosmétique.
- La synthèse des saveurs.
- Les parfums.
- Les produits pharmaceutiques.
- Adhésifs ou encres.
- Les peintures antalisssure.

La fonctionnarisation des résines vinyliques confère des propriétés d'adhérence importante à la peinture qui sera bien ancrée sur le support grâce au groupe polyIBVE.

Les polyIBVE sont également utilisés pour éliminer la mousse dans les milieux aqueux [22].

### **➤ Utilisation de poly (n-BVE) :**

Le poly (n-butylvinyl éther) a trouvé ses utilisations comme une colle et il est important sur le plan industriel, dans la synthèse des peintures et des adhésifs et comme produits auxiliaires dans l'industrie du textile et du cuir [21,22].

## **Reference:**

- [1]- P. J. Flory principle of polymer chemistry, Cornell university press: NY, **(1953)**
- [2]- A. D. Jenkins (GB) et Kratochvil GFP, **(2004)**.
- [3]- Y. DALI. Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, **(2009)**.
- [4]- C. Decker (H.E.H., éd). Meiser, « Materials Science and Technology », VCH Verlay Weinheim, **(1997)**.
- [5]- M. Reyne. La technologie des plastique, 3éme édition revue et agmentée, Hermes, 22, 23, **(1991)**.
- [6]- Ullmann, 4 th ed., 23,608-611**(1993)**.
- [7]- E. Hofmann in Enzyklopädie der Technischen Chemie; 3rd 18, 95-99, **(1967)**.
- [8]- J. Wislicenus. Ann. Chem.192 :106 **(1878)**.
- [9]- Odian G., la polymérisation : Principes et applications, 3<sup>nd</sup> Ed. John Wiley and Sons.Inc. **(1994)**.
- [10]- Ullmann, 4 th ed. 19,382-385**(1993)**.
- [11]- O. Nuyken Ingrisch S. Block copolymers from isobutylvinyl ether and 2-chloro ethylvinyl ether. Macromol. Chem. Phys.; 199: 607-612, **(1998)**.
- [12]- Y. Yagci. Reetz .I.Prog.Polym.Sci.23, 1485-1538, **(1998)**.
- [13]- R. Faust, Macromol, Symp, 157, 101. **(2000)**.
- [14]- J.P. Kennedy and E. Marechal, « Carbocationic Polymerization, » Wiley-Interscience, New York, **1982**.
- [15]- M. Sawamoto, K. Kojima, and. T. Higashimura, 792:2479, **(1991)**.
- [16]- M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura, 25:258 **(1992)**.
- [17]- M. Kamigaito, Y. Maeda, M. Sawamoto and T. Higashimura, 26, 1643, **(1993)**.
- [18]- J .P. Kennedy and B. Ivan **(1992)**.
- [19]- O. Nuyken. S. Ingrisch Block copolymers from isobutyl vinyl ether and 2-chloroethyl vinyl ether. Macromol. Chem. Phys; 199: 607-612, **(1998)**.
- [20]- Y. Heischkel, H.W Schmidt. Synthesis of ABC-triblock copolymers for light Emitting diodes. Macromol Chem. Phys. 199, 869-880, **(1998)**.
- [21]- G. Wouter. S. Reyntjens and Eric J. Goethals. Polym. Adv. Technol, 12, 107-122 **(2001)**.
- [22]- J. Fock, E. Esselborn, H. Fink, Heilen. Wernfried, U. S. Patent 4, vol 692, 267. **(1987)**.

## Chapitre II :

Généralités sur les argiles et  
étude cinétique sur la synthèse  
de poly (n-BVE)

## **I- Introduction :**

Ce chapitre est consacré sur la généralité des argiles et aux résultats obtenu dans la polymérisation de n-BVE en présence de la Maghnite- $\text{Na}^+$ , en vue de leur efficacité prouvé dans plusieurs synthèses.

Par ailleurs, des études cinétiques sur l'évolution du rendement en fonction de la quantité de la Maghnite- $\text{Na}^+$ , température et le temps, ont été faites

## **II- Généralités sur les argiles :**

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines. Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [1].

Les argiles sont des minéraux naturels largement utilisés du fait de leur abondance et de leurs propriétés remarquables qui les destinent à de multiples applications : matériaux de construction, céramiques, moules pour la métallurgie, extraction pétrolière, fabrication des ciments, agriculture, alimentation animale et humaine, santé, cosmétique, papeterie, textile, matières plastiques, médecins.....

Il existe deux grandes catégories des minéraux argileux [2] : Les argiles phylliteuses, et les argiles fibreuses. Les argiles phylliteuses sont les plus répandues. Il s'agit de phyllosilicates minéraux formés par l'empilement de feuillets. Chaque feuillet (épaisseur de 7, 10 et 14 Å) est lui-même constitué de plusieurs couches.

Les argiles fibreuses (interstratifiés) sont des minéraux dans lesquels les feuillets sont alternés ou, le plus souvent, les espaces interfoliaires sont différents.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux Laboratoires dans le monde se justifie par :

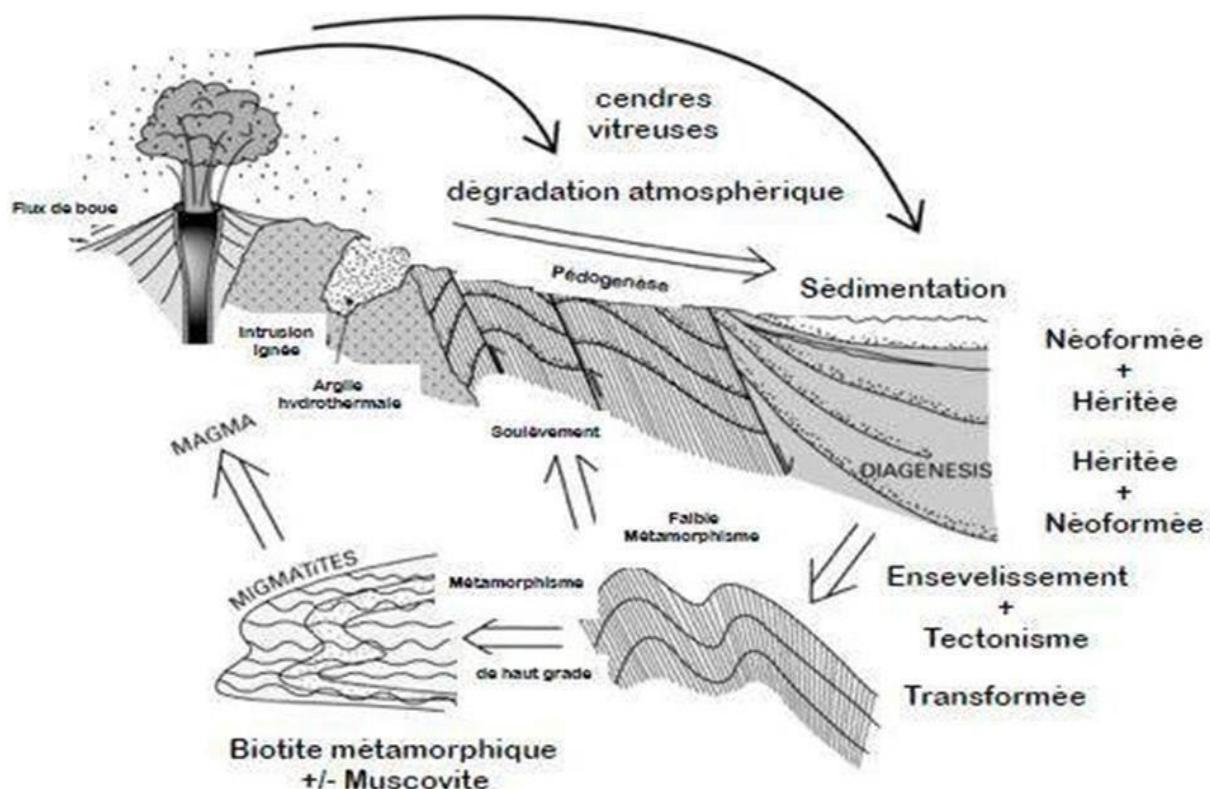
- Leur abondance dans la nature.
- L'importance des surfaces qu'elles développent.
- La présence de charges électriques sur ces surfaces.

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

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

Les impuretés sont constituées de:

- Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferrifères : l'hématite  $Fe_2O_3$ , la magnétite  $Fe_3O_4$ .
- Carbonates : la calcite  $CaCO_3$ , la dolomite  $CaMg(CO_3)_2$ .
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite  $Al(OH)_3$ .
- Matières organiques [5].



**Figure II-1 :** Processus formation de l'argile [6].

### III- Classification des argiles :

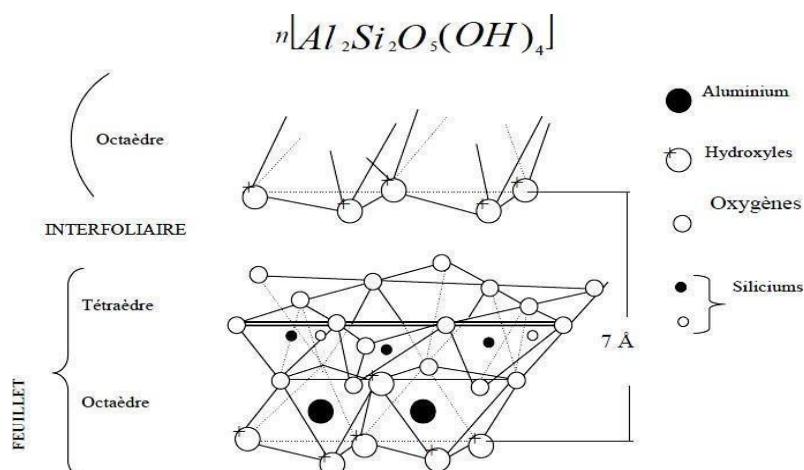
Selon l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA), ainsi que d'autres auteurs internationaux comme Brindley et Brown [7], Caillère et Henin [8] et Grim [9] ont classés les phyllosilicates selon des critères bien définis :

- Type de combinaison des feuillets : T/O ou 1:1 ; T/O/T ou 2:1 ; T/O/T/O ou 2:1:1.
- La charge de la couche.
- Le contenu de l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau...).

Cette classification se base sur l'épaisseur de l'espace interfoliaire et la structure du feuillet, ainsi on définit l'existence de trois classes:

#### III-1. Minéraux à 7Å :

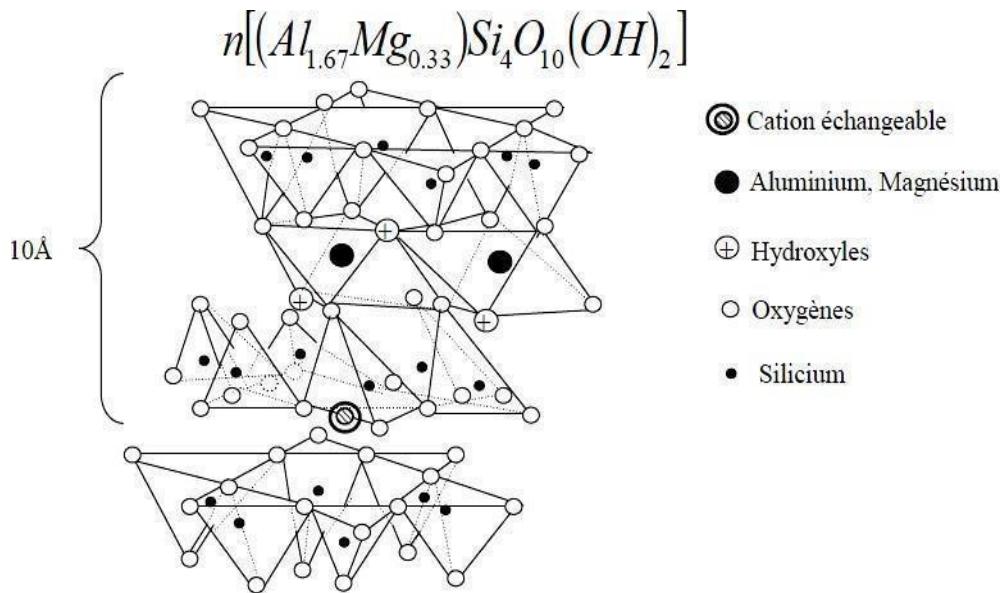
La structure de ce groupe est composée d'une couche tétraédrique liée avec une couche octaédrique, cette classe est dite de type T/O ou de type 1:1, l'épaisseur du feuillet est de 7Å. La principale famille de ces minéraux est la kaolinite de formule générale  $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$  (Figure II-2) cette argile est dite dioctaédrique [10].



**Figure II-2:** Structure de la Kaolinite [11]

### III-2. Minéraux à 10Å :

Ces minéraux ont une structure de type T/O/T ou 2:1, ils se composent d'une couche octaédrique qui se trouve entre deux couches tétraédriques dont l'une est renversée par rapport à l'autre. Ce genre de minéraux regroupe des argiles trioctaédriques et des argiles dioctaédriques, La principale famille de ces minéraux est les smectites.



**Figure II-3:** Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 (TOT) [12]

### III-3. Minéraux à 14Å :

La structure de ces minéraux est constituée de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques, ces argiles sont dites de type T/O/T/O ou 2:1:1. La principale famille de ces minéraux est les chlorites.

**Tableau II-1:Les principaux groupes de phyllosilicates [13]**

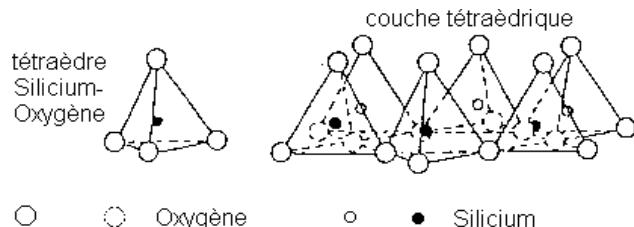
<u>Groupe des minéraux :</u>	<u>Espèce minérale :</u>	<u>Structure :</u> T=Couche tétraédrique O=Couche octaédrique
Kaolinite	Kaolinite Halloysite Dikite	Minéraux à 2 couches : T : O      T : O
Smectites  Illite  Vermicule  Micas	Montmorillonitee Saponite Beidellite Nontronite Illite Vermicule Muscovite Biotite	Minéraux à 3 couches : T : O : T    T : O : T
Chlorites	Chlorites	Minéraux à 4 couches : T : O : T : O    T : O : T : O

#### **IV- Organisation structurale des argiles :**

Les minéraux argileux sont essentiellement des phyllosilicates dont l'élément de base constituant la structure est un feuillet bidimensionnel silicaté qui résulte de l'empilement de couches tétraédriques et octaédriques :

#### IV-1. Couche tétraédriques :

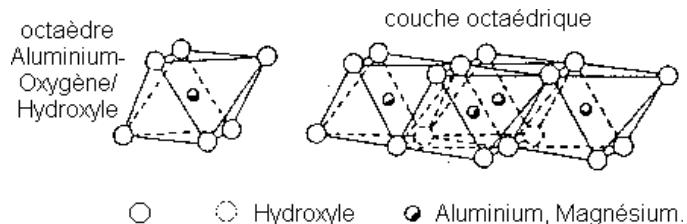
Est noté « T », est composé de tétraèdres d'atomes d'oxygène autour de chaque atome central (Figure II.4) dans la couche tétraédrique, le cation dominant est le  $\text{Si}^{4+}$  mais de fréquentes substitutions ont lieu avec les cations  $\text{Al}^{3+}$  et, plus rarement, avec les cations  $\text{Fe}^{3+}$  [14].



**Figure II-4 :** Représentation structurale d'un plan tétraédrique «T»

#### IV-2. Couche octaédrique :

Est noté « O », il est formé d'oxygène et des groupements hydroxyles autour de chaque atome central. Ces octaèdres (Figure II.5) forment un réseau hexagonal répété dans le plan du feuillet [14].



**Figure II-5:** Représentation structurale d'un plan octaédrique «O»

#### V- Propriétés des argiles :

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales [15] :

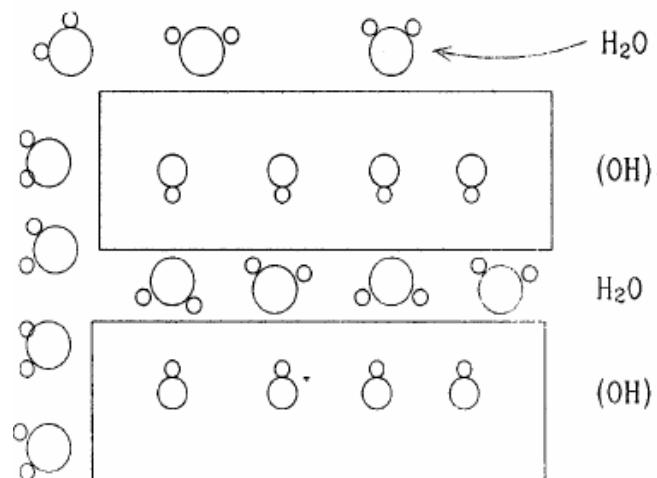
- Leur forme et leur surface spécifique.
- Leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement.
- Leur capacité d'échanges ioniques.

## **V-1. Surface spécifique :**

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

## **V-2. Capacité de gonflement et d'adsorption d'eau :**

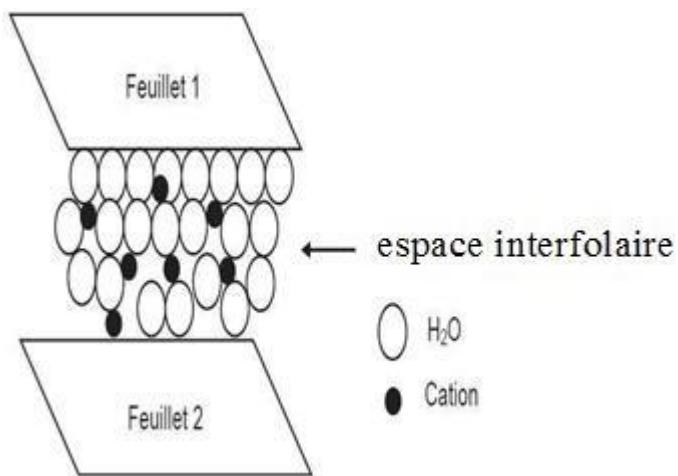
Généralement, toutes les argiles possèdent une capacité de rétention des molécules d'eau plus au moins importantes. Mais seulement quelques-uns sont capables d'incorporer des quantités appréciables de molécules d'eau dans leur espace interfoliaire. Les smectites, les vermiculites et les minéraux interstatifiés sont parmi les argiles qui se caractérisent par une forte capacité d'adsorption d'eau entre les feuillets de leur structure ce qui provoque une variation de leurs volumes et provoque ainsi leur gonflement.



**Figure II.6 :** Localisation de l'eau dans les particules argileuses [16]

### **V-3. Capacité d'échange cationique (CEC):**

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



**Figure II-7 :** Représentation schématique de capacité d'échange cationique dans l'argile

### **V-4. Propriétés acido-basiques :**

L'acidité des catalyseurs est une notion complexe qui dépend de plusieurs paramètres tels que :

- La nature des sites acides (Bronsted, Lewis, super acides).
- Le nombre de sites acides.
- La force des sites acides et leur répartition à la surface du solide [17].

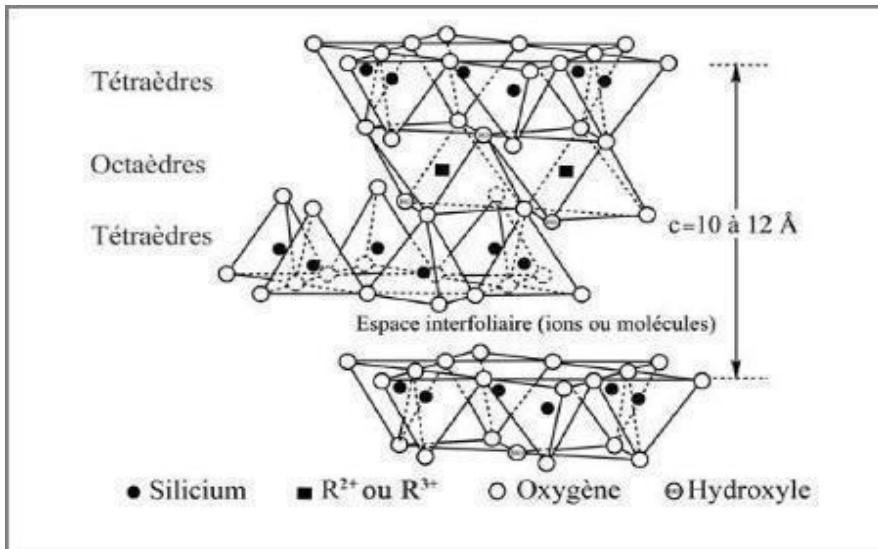
## VI- Montmorillonite :

L’altération et la transformation hydrothermale des cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite .D’après le gisement situé près de fort Benton (Wyoming, Etats unis) [18], la bentonite contient plus de 75% de montmorillonite (figure II-8) ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 par Darmour et Salvetat [19] près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

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

Pour de nombreuses applications techniques, la bentonite brute doit être soumise à une préparation adaptée aux exigences de son utilisation (activation). Ainsi lors de l’activation alcaline, la bentonite calcique (la plus fréquente) est transformée, par traitement avec de la soude, en bentonite de sodium, qui se caractérise notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L’activation avec des acides, comme l’acide chlorhydrique, augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites ; il en résulte un produit de haute capacité d’adsorption.



**Figure II-8:** Structure de la Montmorillonite (GRIM 1968)

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.

### **VI-1. La Maghnite :**

C'est une bentonite extraite de la région de Lalla Maghnia (Hammam Boughrara), commercialisée par la Société BENTAL (ENOF) et dont les propriétés catalytiques ont été étudiées par l'équipe du Laboratoire de Chimie des Polymères de l'Université d'Oran. Plusieurs Brevets et Publications Internationales ont été réalisés.

Le premier brevet a démontré l'originalité de l'argile de Maghnia par rapport à celles du Wyoming (Fort Benton, Texas) et de Montmorillon (Vienne, France). C'est ce qu'il lui a valu son nom de Maghnite.

En 1979, dans le " Data Handbook for Clays Materials and other Non -Metallic Minerals " publié sous la direction de H.V Olphen, toutes les argiles ont été recensées caractérisées et étudiées toutes les comparaisons sont faites par rapport à la bentonite du Wyoming.

Les argiles algériennes n'y sont même pas mentionnées. C'est ce qui explique qu'aucune étude comparative n'a été faite jusqu'à ce jour, de ces bentonites avec celles de Maghnia.

La Maghnite contient une grande proportion de  $\text{SiO}_2$  par rapport à celle du Wyoming (+11,9 %) et de Vienne (+19,35 %), quand elle est traitée par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cette différence devient encore plus grande : 14,21 %, pour la bentonite du Wyoming et 21,66%, pour celle de Vienne.

Cependant, la concentration en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est plus faible dans la Maghnite (-5,60 %) par rapport à celle du Wyoming et de -5,49 % à celle de Vienne. Quand elle est traitée, cette différence augmente respectivement de -6,24 % et de - 6,13 %.

Ces différences de compositions élémentaires, ont, sûrement, une grande incidence quant aux propriétés chimiques et physico-chimiques de ce matériau.

En 2006, un autre brevet regroupe les applications des dérivés de la Maghnite et de leurs propriétés catalytiques [20].

## VII- Activation des argiles :

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) [21,22].

La bentonite de Maghnia est activée par :

- Une solution d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pour donner la Maghnite- $\text{H}^+$  à une concentration de 0,25M.
- Une solution d'hexamétaphosphate de sodium  $(\text{NaPO}_3)_6$  pour donner la Maghnite- $\text{Na}^+$  à une concentration de 1M.

Les compositions chimiques de la Maghnite brute, la Maghnite- $\text{H}^+$  et la Maghnite-  $\text{Na}^+$  sont regroupées dans le tableau II-2 suivant :

**Tableau II-2 : Composition chimique (en % massique) de la Maghnite brute, la Maghnite-H<sup>+</sup> et la Maghnite-Na<sup>+</sup> déterminée par FRX**

Echantillons	Composition chimique (%)										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	As	PF
Maghnite brute	69,3	14,67	1,16	0,30	1,07	0,50	0,79	0,16	0,91	0,05	11
Maghnite-H <sup>+</sup>	71,7	14,03	0,71	0,28	0,80	0,21	0,77	0,15	0,34	0,01	11

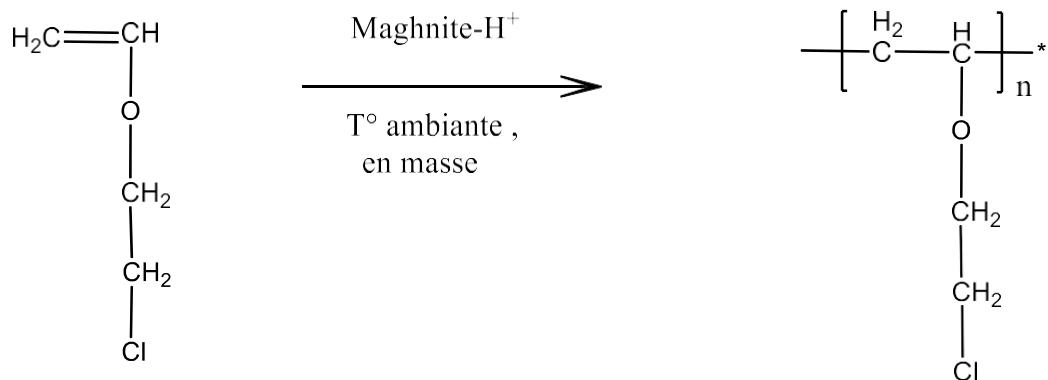
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Maghnite-Na <sup>+</sup>	59,9	15,09	3,32	0,12	2,16	3.03	1.19	3,97

### **VIII- Polymérisation des monomères vinyliques par la Maghnite H<sup>+</sup> :**

Belbachir et al [23] ont étudié la polymérisation de plusieurs monomères vinyliques et hétérocycliques catalysées par la Maghnite H<sup>+</sup> (Bentonite de Maghnia). Ce catalyseur écologique qui ne présente aucun danger de toxicité, qui est recyclable et qui peut être éliminé du polymère par simple filtration, offre la possibilité d'obtenir des polymères de grande pureté, des rendements très importants et des masses molaires moyennes avec faibles indices de polydispersité à température ambiante. Parmi ces polymères nous citons les exemples suivants :

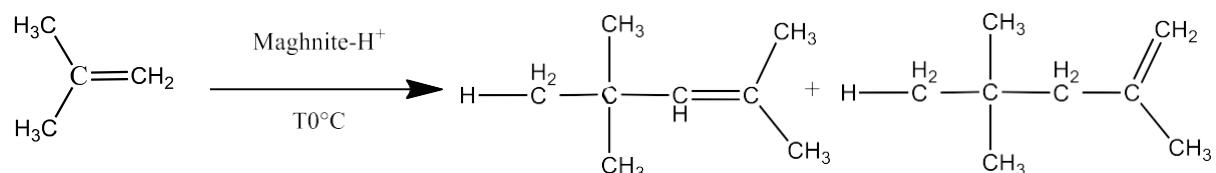
### VIII-1. Polymérisation de chloroéthyl vinyl éther :

M. Chabani a réalisé une réaction d'homopolymerisation du chlorure de vinylidène par la Maghnite- $H^+$  selon le schéma réactionnel suivant [24]:



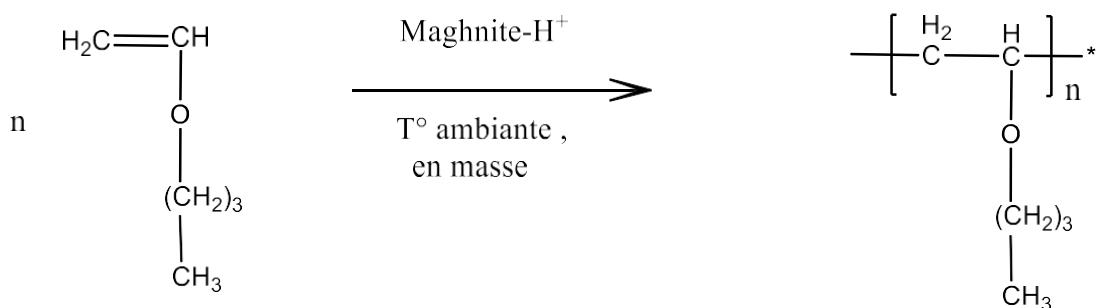
### VIII-2. Polymérisation de l'isobutylène :

A.HARRANE a effectué la polymérisation de l'isobutylène avec la Maghnite- $H^+$  à 0°C, selon le schéma réactionnel suivant [25] :



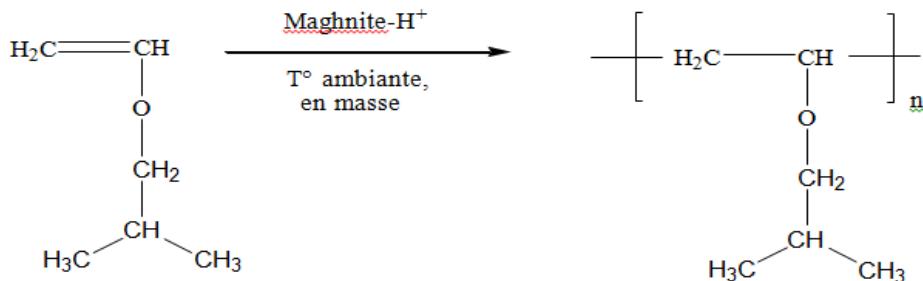
### VIII-3. Polymérisation de n-butylvinyl Ether :

Z.TALEB a réalisé l'homopolymérisation de n-butylvinyl Ether par la Maghnite  $H^+$  selon le schéma réactionnel suivant [26] :



#### VIII-4. Polymérisation de l'isobutylvinyl éther :

M<sup>me</sup>. iftene et al a polymérisé l'isobutylvinyl éther : par la Maghnite-H<sup>+</sup>, en masse à température ambiante, selon le schéma réactionnel suivant [27].



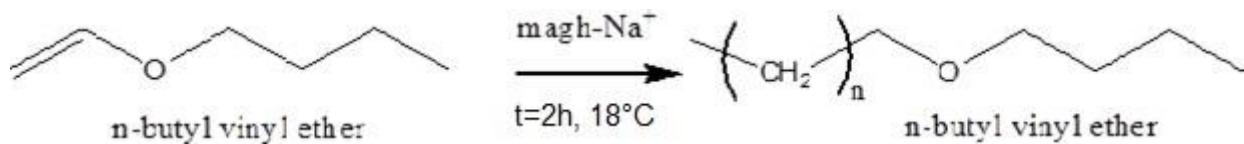
#### IX- Synthèse de poly (n-BVE) catalysée par la Maghnite-Na<sup>+</sup> :

##### IX-1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de l'homopolymérisation cationique de n-butylvinyl éther catalysé par la Maghnite-Na<sup>+</sup>, argile de type montmorillonitiques.

##### IX-2. Description des expériences :

Nous avons effectués l'homopolymérisation du n-BVE catalysé par la Maghnite activée par l'hexamétaphosphate de sodium selon le schéma réactionnel suivant :



#### IX-3. Etude cinétique de l'homopolymérisation de n-BVE :

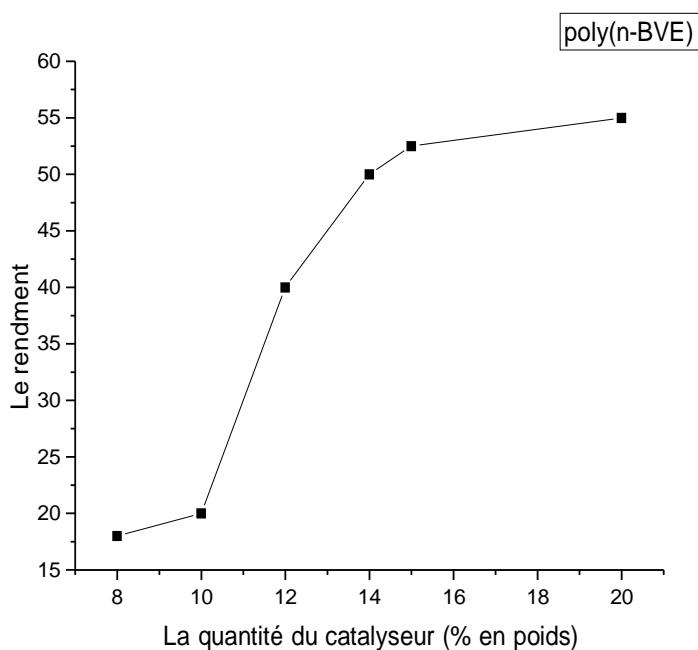
##### IX-3-1. Effet de quantité de catalyseur :

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.3 :

**Tableau II-3 : Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur.**

Expérience	Masse de monomère (g)	Quantité du catalyseur (%)	Rendement (%)
E1	2	8	18
E2	2	10	20
E3	2	12	40
E4	2	14	50 (réaction spontanée)
E5	2	15	52.5 (réaction spontanée)
E6	2	20	55(réaction spontanée)



**Figure II-9 : Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur**

Les Pourcentages de catalyseur ont été choisis au-dessous de 12% après une série d'expériences allant de 8% jusqu'à 20% en poids de la Maghnite- $\text{Na}^+$ . On a constaté que toutes les réactions avec les pourcentages supérieure à 12% est extrêmement exothermiques et instantanées et l'homopolymère obtenu présente une Cole transparente.

Ce comportement est expliqué par l'augmentation des centres actifs et l'absence de solvant, qui habituellement absorbe l'énergie thermique dégagée. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par taleb zoubida [28].

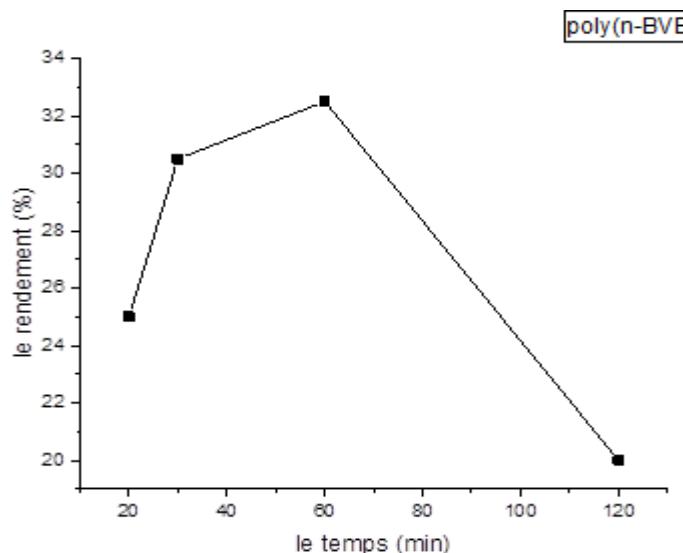
### **IX-3-2. Effet du temps :**

La température de 18°C, à laquelle le rendement est optimal, a été choisie, pour étudier l'effet de temps, sur le rendement, 12% de Maghnite- $\text{Na}^+$ .

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau II.4 :

**Tableau II-4 : Variation du rendement en fonction du temps**

Expériences E <sub>3</sub>	Temps (min)	Rendement (%)
01	20	25
02	30	30.5
03	60	32.5
04	120	20



**Figure I-10:** Variation du rendement en fonction du temps

Après 20 minutes de réaction, le rendement évolue, jusqu' à atteindre une valeur maximale au bout de 60 min .A partir de ce point, la diminution du rendement.

Ce comportement peut être expliqué par un équilibre de la réaction de polymérisation, tous les centres actifs ont été consommés.

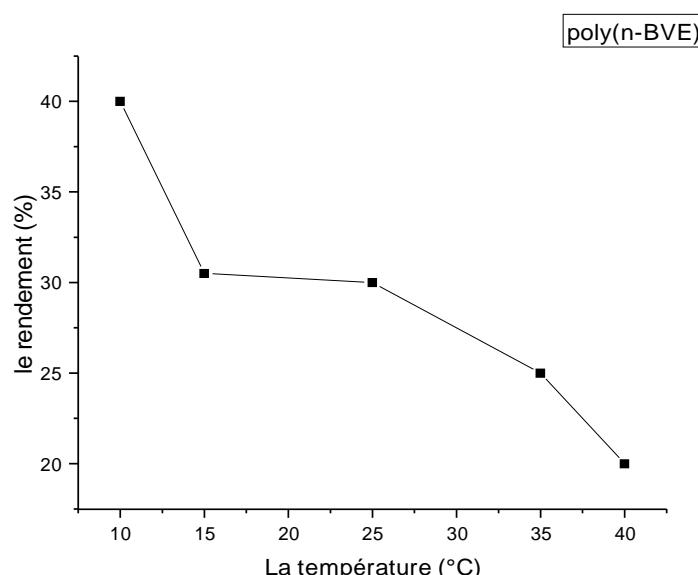
### **IX-3-3. Effet de température :**

L'influence de la température sur la réaction de polymérisation de n-BVE, avec la Maghnite- $\text{Na}^+$  sur le rendement a été étudiée, en masse pendant 33 min.

Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau II-5 :

**Tableau II-5:** Variation du rendement en fonction de la température

Réactions E <sub>3</sub>	Température (c°)	Rendement (%)
01	10	40
02	15	30.5
03	25	30
04	35	25
05	40	20



**Figure II-11 :** Variation du rendement en fonction de la température

Le rendement de la réaction atteint son maximum (40%) à la température de 10°C. A partir de cette valeur, il a tendance à diminuer. On note que la température a une grande influence sur le rendement.

La température-plafond  $T_c$  de polymérisation de n-BVE est voisine de 10°C.

#### **I-4. Conclusion :**

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse du polymère poly (n-BVE) par catalyse hétérogène est proposée. En effet la Maghnite activée par l'hexamétaphosphate de sodium (1M), en présence d'un pourcentage de 12%, où de bon rendement est obtenu (40%).

L'étude de la réaction d'homopolymérisation cationique de n-BVE en présence de la Maghnite- $\text{Na}^+$  comme catalyseur mène aux conclusions Suivantes :

- La réaction d'homopolymérisation de n-BVE est possible en masse en présence d'un catalyseur solide Maghnite- $\text{Na}^+$ .
- Plusieurs conditions opératoire influent sur le rendement des homopolymères obtenus ; tel que le temps, la quantité de catalyseur et la température.
- Le meilleur rendement obtenu 40% de poly (n-BVE) à température ambiante (18°C).
- Le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de la Maghnite- $\text{Na}^+$ .
- Les rendements des réactions en masses sont moyennement élevés.

## **Reference :**

- [1] -D. Grunberger, « Etude expérimentale de l'évolution des microstructures et des propriétés physiques et mécaniques des argiles au cours de la compaction», Thèse Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, (1995).
- [2]- S. Caillere, S. Henin, M. Rautureau, Minéralogie des argiles, 1-structure et propriétés phisico-chimiques, Ed. Masson (1982).
- [3] -D. Michel, Annuaire des minéraux du Canada (2003).
- [4] -G. Millot, Géologie des argiles. Edition Masson, Paris (1964).
- [5] -G. Fabries et A. Weisbord A. Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Edition Lamarre (1991).
- [6]-F. Hernot- « L'argile, son utilisation à l'officine », thèse doctorat (2016).
- [7] -G. W. Brown, G. W. Brindley, X-ray diffraction procedures for clay mineralsand then X-ray identification, Mineralogical Soc. London, 305-359 (1980).
- [8] -S. Caillere, S. Hennin, V.rautureau, Minéralogie des argiles, Paris, (1980).[9]- R. E.Grim, Clays Mineralogy, (1953).
- [10]- WHITE, Principles and Practices of Soil Science, the Soil as a Natural Resource, Blackwell, (1999).
- [11] -A. Hafsi, " Théorie de la double couche et gonflement des argiles non saturées".Euromecholloquium N°209 Mechanics of swelling, Rhodos,Greece, August 23-27 (1993).
- [12] –L. Amrouche. Etude de pouvoir de sorption du cuivre II, du zinc II et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-onde. Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Mémoire de Magister .3-5. (2011).
- [13] -L. Caner, Phyllosilicates des sols : de l'identification à la quantification . Sciences de la terre .Université de Poitiers, (2011).
- [14] -K. Jlassi, I. Krupa, Chehimi, and M.M. Overview: Clay Preparation, Properties, and Modification. In Clay-Polymer Nanocomposites, Jlassi, K., Chehimi, M.M., Thomas, S., Eds. Elsevier: Amsterdam, the Netherlands 1–28 (2017).
- [15] - Yassine BENTAHAR. thèse de Doctorat « Caractérisation physico- chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse » de l'université de Nice-Sophia Antipolis , (2016).

- [16] -B. Velde, Introduction to clay minerals, Chapman and Hall (**1992**).
- [17]- K. Konan ; thèse de doctorat, l'université de limoges, (**2006**).
- [18] -Amer. Petro INT Bentonite. Upton. Wyoming (U.S.A), Analytical Data, Clay Min. Report N°7, Projet49, (**1950**).
- [19] -Darmour, Salvetat ; J.phys.chem. , 21,378, (**1847**).
- [20] -M. Belbachir, A. Bensaoula; US Patent N°7, 094, 823 B2, (**2006**).
- [21] - M. Ayat, M. Belbachir, A. Rahmouni\*, Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11 (3), 316-329, (**2016**).
- [22]- M. Ayat, M. Belbachir, A. Rahmouni\*, Journal of Molecular Structure 1139 381e389, (**2017**).
- [23]-A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachmaoui, 4, 572-585. (**2003**).
- [24] -M. Chabani, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, M. Belbachir ; Journal of Applied Polymer Science,122, 1800-1806 (**2011**).
- [25] -A. Harran , R. Meghabar and M. Belbachir. Int. J. Mol. Sci., 3, 790-800 (**2003**).
- [26] - F.Z. Dahou , Z. TALEB. Biointerface research in applied chemestry, 3, 573-578, (**2013**).
- [27] - F. Iftene. mémoire de magister (**2005**).

### Chapitre III :

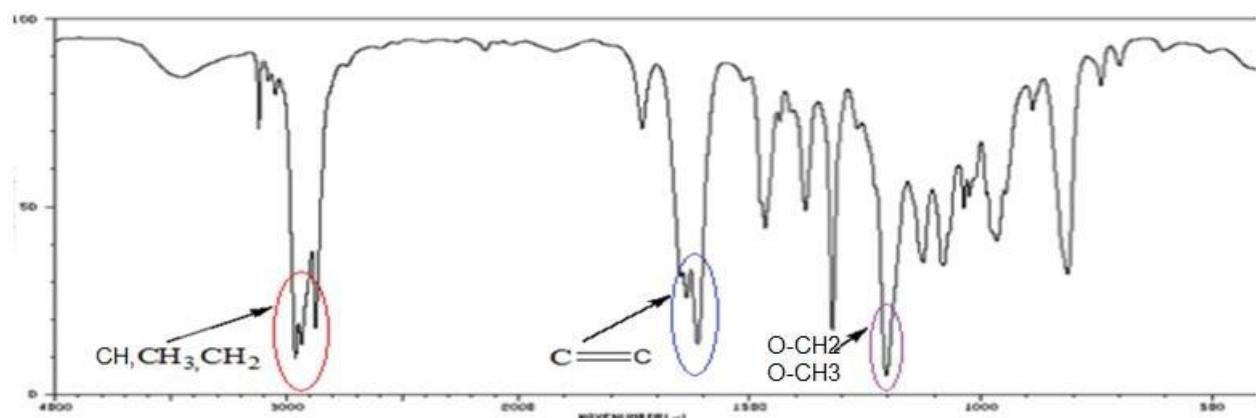
### Caractérisations de poly (n-BVE)

## I- Synthèse de poly (n-BVE) :

### I-1. Introduction :

Ce chapitre représente les spectres de l'infra-rouge, la RMN<sup>1</sup>H et la RMN<sup>13</sup>C du monomère (n-butylvinyl éther) [3] et du polymère en présence de la Magh-H<sup>+</sup> [1]. Comparer avec les spectres de notre produit obtenus par la polymérisation du n-BVE en présence de la magh-Na<sup>+</sup>.

#### I-1-1. Analyse par IR de n-BVE et de poly (n-BVE) :

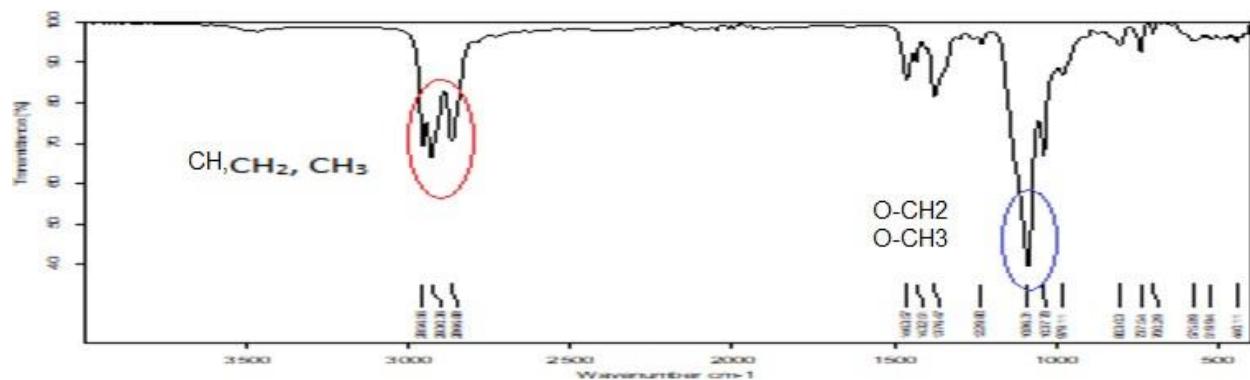


**Figure III-1:** Spectre IR du monomère n-BVE [3]

**Tableau III-1 :** Principales bandes caractéristiques de n-BVE (IR).

Fréquence expérimental en $\text{cm}^{-1}$	Groupements
3000-3100	CH <sub>3</sub>
2800-3000	CH <sub>2</sub> -CH
1200	O-CH, O-CH <sub>2</sub>
1620	C=C
1374-1460	C-C

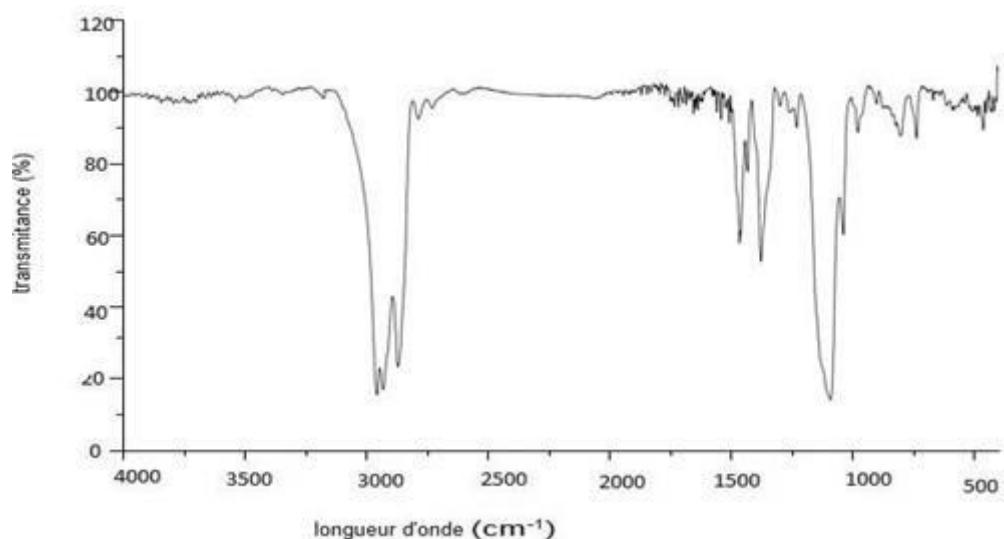
L'analyse par spectromètre IR du produit obtenu lors de la polymérisation de n-VBE, a donné le spectre représenté par la figure (III-2).



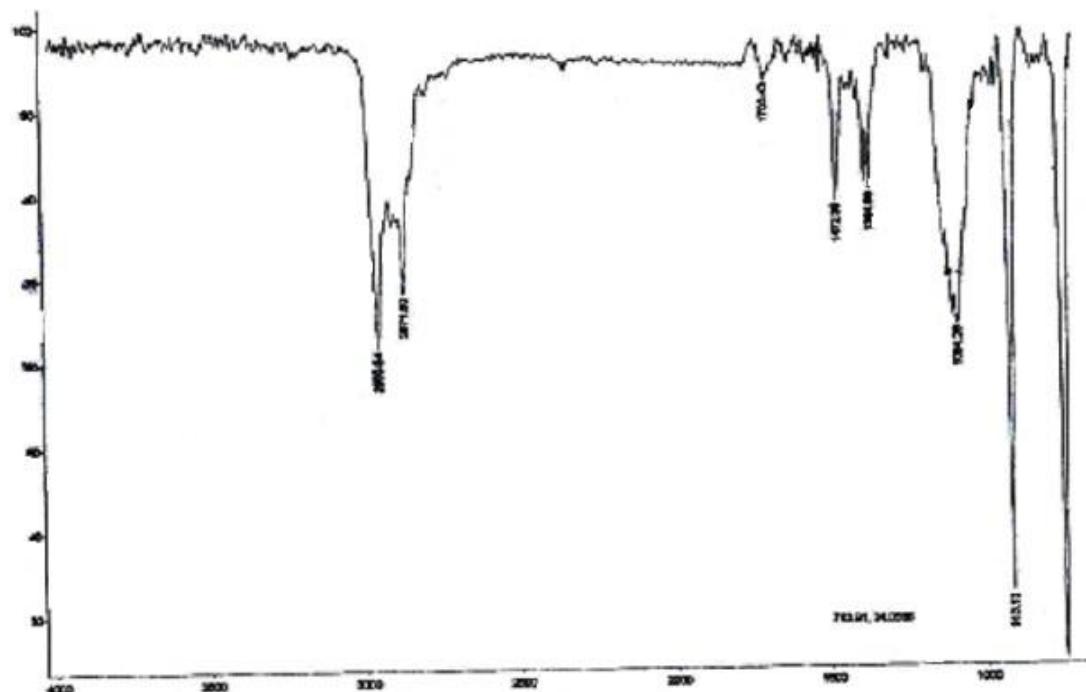
**Figure III-2 :** Spectre IR de poly (n-BVE) en présence de la magh- $\text{Na}^+$

**Tableau III-2 :** Principales bandes caractéristiques de poly (n-BVE) (IR).

Fréquence expérimental en $\text{cm}^{-1}$	Groupements
3000-3100	$\text{CH}_3$
2800-3000	$\text{CH-CH}_2$
1200	$\text{O-CH, O-CH}_2$
1374-1460	C-C



**Figure III-3:** Spectre Infra Rouge du Poly (n-BVE) en présence de la magh- $\text{H}^+$  [1]

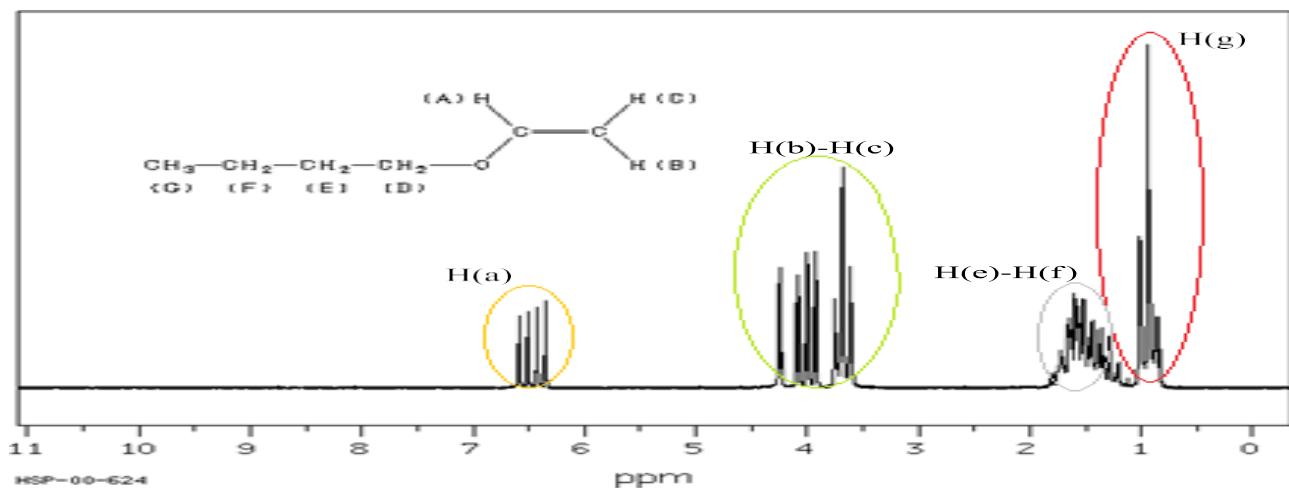


**Figure III-4 :** Spectre Infra Rouge du PolyIsobutylvinyl ether [2]

La caractérisation du polymère par IR prouve, par la disparition de la bande caractéristique du groupement vinyle à  $1620\text{ cm}^{-1}$ , que la polymérisation a bien eu lieu au niveau de la double liaison.

Le spectre IR illustré dans la figure III-2 est identique à celui trouvé par Taleb Zoubida (figure III-3) [1].

### I-1-2. Analyse par RMN<sup>1</sup>H de n-BVE et de poly (n-BVE) :



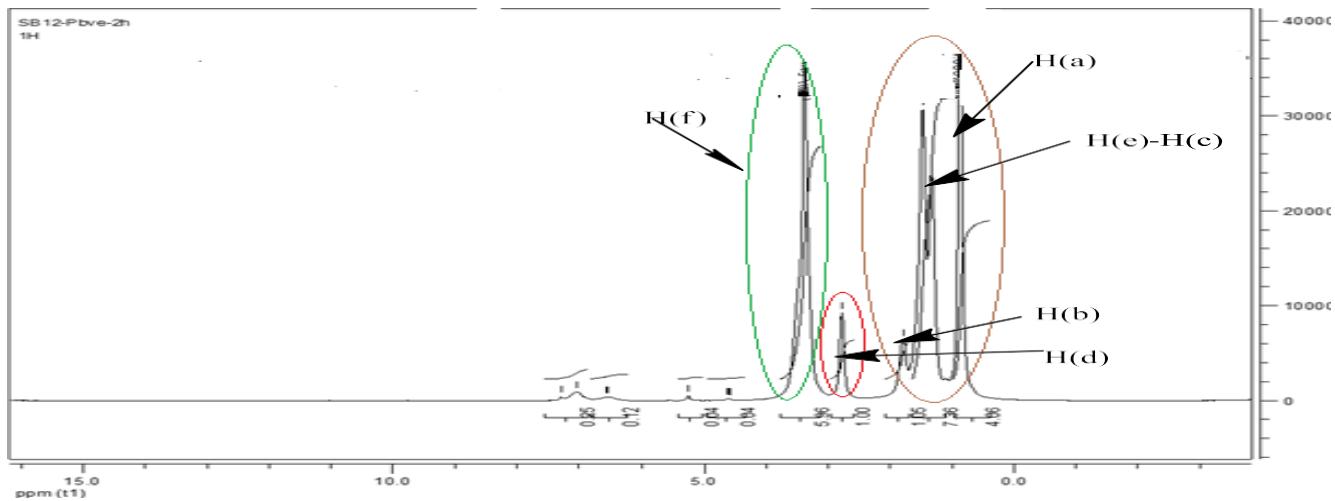
**Figure III-5 :** Spectre RMN<sup>1</sup>H du monomère n-BVE [3]

**Tableau III-3 :** Déplacements chimiques des différents protons présents dans le monomère n-BVE :

<u>Nature du proton</u>	<u><math>\delta</math> (ppm)</u>
H (a)	6.459
H (b)	4.169
H (c)	3.964
H (d)	3.675
H (e)	1.61
H (f)	1.39
H (g)	0.94

On a choisi l'échantillon ME3 pour la caractérisation par la RMN<sup>1</sup>H (300MHz).

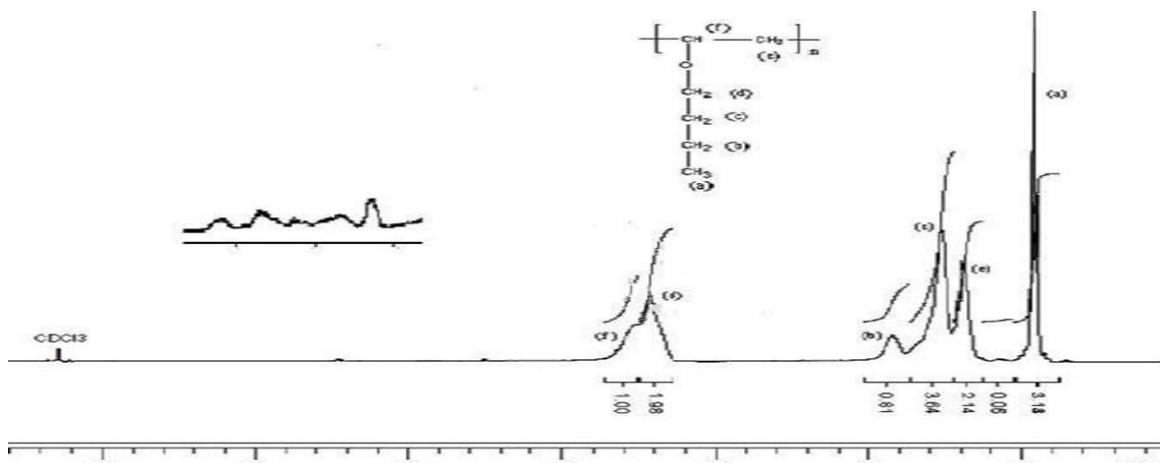
Le solvant utilisé est le chloroforme déterré (CDCl<sub>3</sub>).



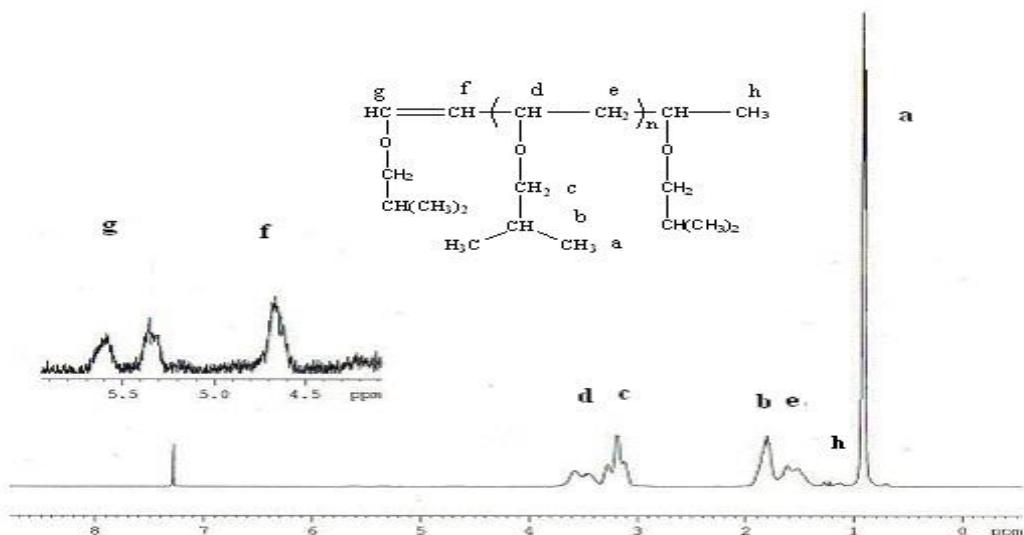
**Figure III-6 :** Spectre du RMN<sup>1</sup>H de poly (n-BVE) en présence de la mgh-Na<sup>+</sup>

**Tableau III-4 :** Déplacements chimiques des différents protons de poly (n-BVE)

<u>Nombre de proton</u>	<u>Nature du proton</u>	<u><math>\delta</math> (ppm)</u>
3H	-CH <sub>3</sub> (a)	0.92
6H	-CH <sub>2</sub> -(e)	1.39
	-CH <sub>2</sub> -(c)	1.53
	-CH <sub>2</sub> -(b)	1.86
3H	O-CH <sub>2</sub> (d)	3.44
	O-CH- (f)	3.52



**Figure III-7 :** Spectre du RMN<sup>1</sup>H de poly (n-BVE) en présence de la magh-H<sup>+</sup> [1]



**Figure III-8 :** Spectre RMN<sup>1</sup>H du polyisobutylvinyl éther [2]

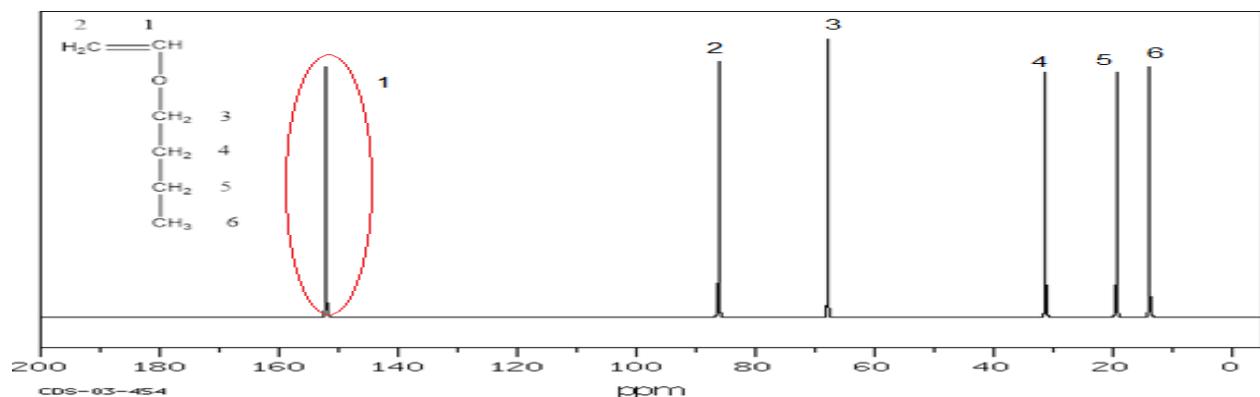
**Tableau III-5 :** Déplacements chimiques des différents protons de polyisobutylvinyl éther

<u>Nombre de proton</u>	<u>Nature du proton</u>	<u><math>\delta</math> (ppm)</u>
3H	-CH <sub>3</sub> (a)	0.92
6H	-CH <sub>2</sub> -(e) -CH <sub>2</sub> -(c) -CH <sub>2</sub> -(b)	1.39 1.53 1.86
3H	O-CH <sub>2</sub> (d) O-CH- (f)	3.44 3.52

L'analyse RMN<sup>1</sup>H confirme la disparition des protons de la double liaison et l'obtention d'un poly (n-BVE).

Le spectre RMN<sup>1</sup>H illustré dans la figure III-6 est identique à celui trouvé par Taleb Zoubida (figure III-7):

**I-1-3. Analyse par la RMN<sup>13</sup>C de n-BVE et de poly (n-BVE) :**

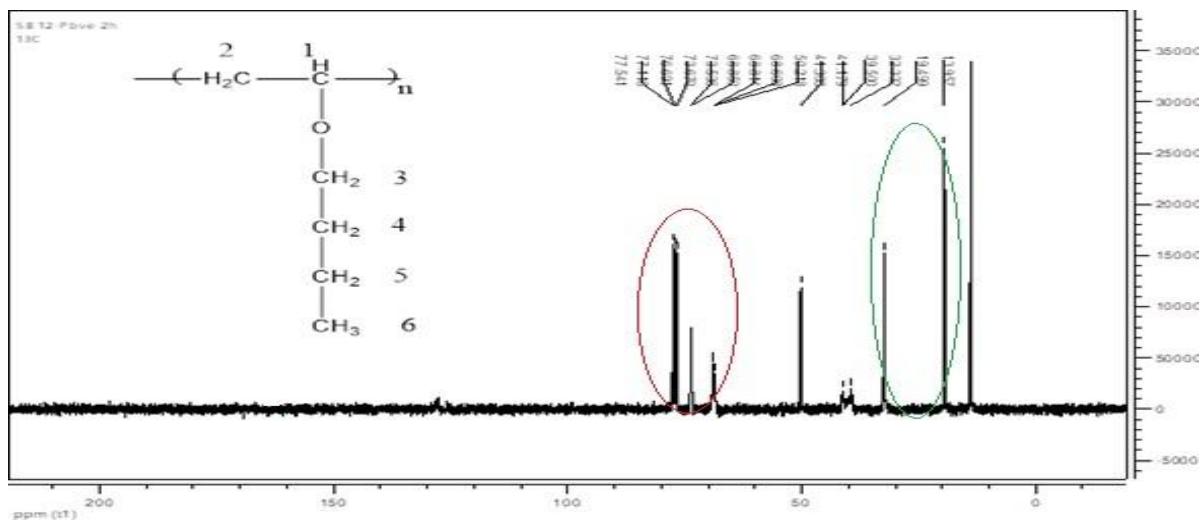


**Figure III-9:**Spectre du RMN<sup>13</sup>C de n-BVE [3]

**Tableau III-6 :** Déplacements chimiques en RMN<sup>13</sup>C des différents enchaînements du monomère n-BVE [3]

<u>δ (ppm)</u>	<u>Attribution</u>
152.12	=C-H (1)
19.34	-CH <sub>2</sub> - (5)
31.31	-CH <sub>2</sub> - (4)
13.84	-CH <sub>3</sub> (6)
86.15	=C-H <sub>2</sub> (2)
67.86	O-CH <sub>2</sub> (3)

On a choisi l'échantillon ME3 pour la caractérisation par la RMN<sup>13</sup>C (300MHz).Le solvant utilisé est le chloroforme déterré (CDCl<sub>3</sub>).



**Figure III-10 :** Spectre RMN<sup>13</sup>C du Poly (n-BVE) en présence de la mgh-Na<sup>+</sup>

**Tableau III-7 :** Déplacements chimiques en RMN<sup>13</sup>C des différents enchaînements du poly (n-BVE)

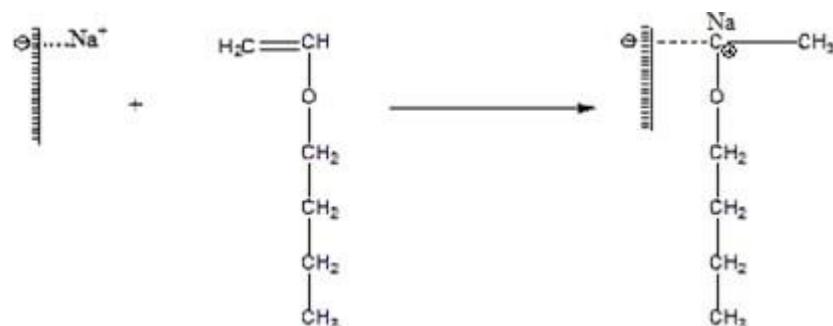
<u>δ(ppm)</u>	<u>Attribution</u>
20-30	-CH <sub>2</sub> (4.5.2)
30-35	-CH <sub>3</sub> (6)
60-80	O-CH (1)
60-80	O-CH <sub>2</sub> (3)

On observe la disparition des pics à 86.15 et 152.12 ppm (<sub>2</sub>C=C<sub>1</sub>) du monomère.

## **II- Mécanisme réactionnel :**

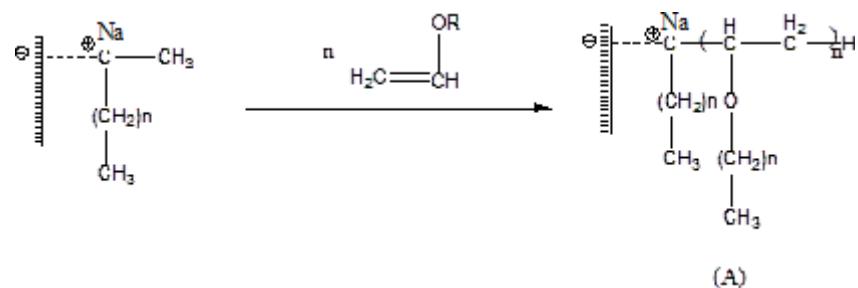
### **II-1. Initiation :**

Fixation du proton Na<sup>+</sup> et formation du premier centre actif :



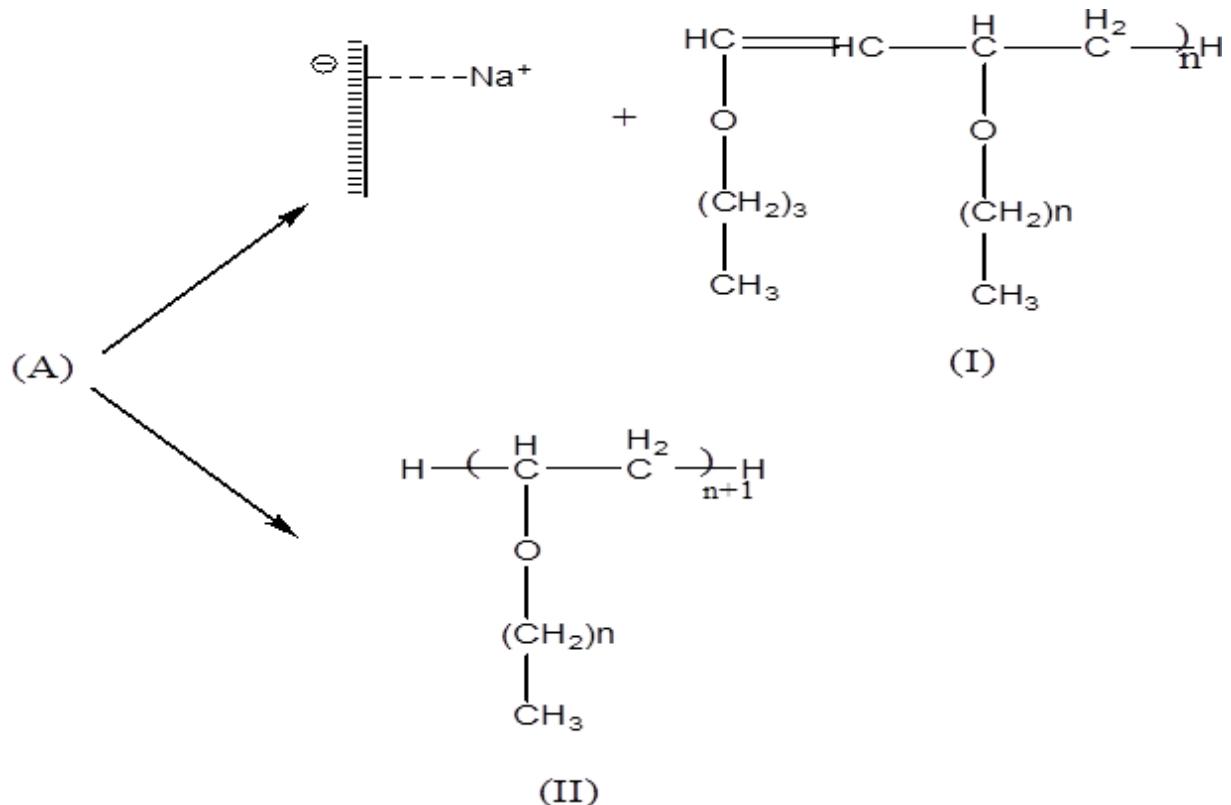
## II-2. Propagation :

On admet que la propagation se fait par l'adjonction successive du monomère sur la macro cation de la chaîne croissante :



## II-3. Transfert et terminaison :

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



### **III- Conclusion :**

L'étude de la polymérisation cationique en présence de la Maghnite- $\text{Na}^+$  mène aux conclusions suivantes :

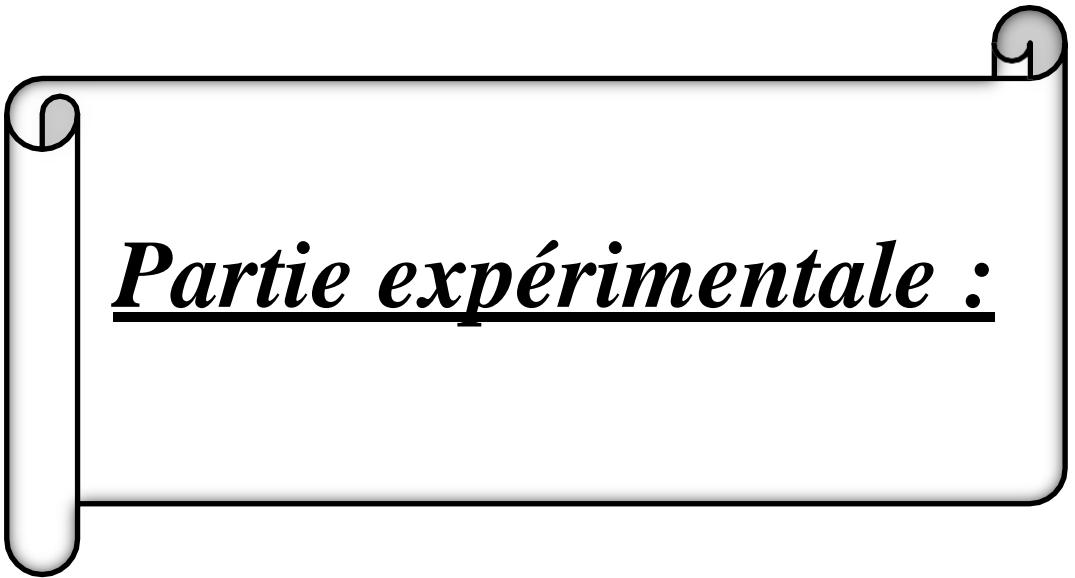
- Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse du poly (n- BVE) par catalyse hétérogène est proposée.
- Les différentes méthodes d'analyses IR, RMN ont confirmés l'obtention du Poly n-butylvinyl éther.

**Reference :**

[1]-Z.TALEB. " Diplôme de Magister polymérisation cationique de n-BVE par la Maghnite-H<sup>+</sup>". (2009).

[2]-F.Iftene. Diplôme de Magister

[3]-SDBS. Compound information ([www.aist.go.jp](http://www.aist.go.jp))



## Partie expérimentale :

## **I- Traitemet de la maghnite-Na<sup>+</sup> :**

- Dans un bécher, On prend 30 g de montmorillonite brute (bien broyée), et on verser 700 ml d'eau distillée et mettre sous agitation pendant 2 heures à température ambiante.
- On ajoute en suite 200ml de sel (1M) qui est l'Hexaméthaphosphate de sodium, on laisser sous agitation pendant 48h.
- La Maghnite -Na<sup>+</sup> est lavé jusqu'à pH=7 pour éliminer le maximum des ions Na<sup>+</sup> en excès.
- La Maghnite-Na<sup>+</sup> est séchée dans l'étuve à 100° C pendant 24 h suivie de broyage et tamisage.

## **II- Caractérisations des produits de réaction :**

### **II-1. n-butylvinyl éther :**

Le n-Butoxyethylene ou le n-butylvinyl éther est un éther vinylique aliphatique de formule chimique C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>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 :

Monomère	N°Cas	Masse molaire (g/mol)	Densité à 20°C (g/cm3)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
n-butylvinyl ether	111-34-2	100.2	0.77	-92	94

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

## **II-2. Méthanol :**

- La formule chimique :  $\text{CH}_4\text{O}$  ( $\text{CH}_3\text{-OH}$ )
- La masse molaire : 118.18 g/mol
- La densité : 0.91
- La température d'ébullition : 145 °C

Le méthanol commercial est séché sur  $\text{MgSO}_4$  anhydre et distillé avant utilisation.

## **II-3. Dichlorométhane :**

- La formule chimique :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
- La masse molaire : 84.933 g/mol
- La densité : 1.33
- La température d'ébullition : 40 °C

## **III- Purification des solvants et des monomères :**

### **III-1. Purification des monomères :**

#### **III-1-1. n-BVE :**

Pour la purification du n-BVE : Le monomère (Fulka 0.1% KOH) est séché sur le  $\text{CaH}_2$  puis distillé à pression réduite.

#### **III-2. Purification des solvants :**

##### **III-2-1. Méthanol :**

Dans un ballon de deux litres et portant un réfrigérant à reflux sur lequel on adapte un tube à  $\text{CaCl}_2$ . On met 5 g de Magnésium puis on ajoute 0,5 g d'iode et 75 ml de méthanol. On chauffe alors, jusqu'à ce que la couleur d'iode disparaisse. On additionne alors du méthanol réactionnel au reflux et ensuite on distille directement, l'alcool est récupéré et conservé dans un récipient sec.

##### **III-2-2. Dichlorométhane :**

Il est chauffé sous reflux, en présence d'oleum sulfurique pendant 8 heures afin d'éliminer les composés insaturés. Après refroidissement, décantation et séparation, le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est neutralisé par une solution d'hydrogno-carbonate de sodium  $\text{HCO}_3\text{Na}$ , puis lave à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Il est ensuite mis successivement sur  $\text{CaCl}_2$ , puis sur  $\text{CaH}_2$  sur lequel il est distillé.

#### IV- Description du protocole de synthèse du poly (n-BVE):

La quantité de la Maghnite- $\text{Na}^+$  utilisée est chauffée sous vide dans l'étuve pendant une nuit. On a effectué une série de polymérisation en masse en changement la quantité de la maghnite- $\text{Na}^+$ , variant de 8% à 20% en poids. Les réactions ont été réalisées dans des ballons monocle à fond rond de 100ml, sous agitation en mettant en premier 2g n-BVE (2ml), ensuite on ajoute la maghnite. Le tableau suivant résume les conditions expérimentales :

Expérience	Masse den-BVE (g)	Magh- $\text{Na}^+$ (g)	Température (°C)	Temps (min)
E1	2	0.16	18	56
E2	2	0.2	18	39
E3	2	0.24	18	24
E4	2	0.28	18	Spontanée
E5	2	0.3	18	Spontanée
E6	2	0.4	18	Spontanée

Après la récupération des échantillons, on procède, pour chacun, à la séparation du polymère de la maghnite- $\text{Na}^+$  en ajoutant une quantité (15ml) du dichlorométhane.

Après filtration, on précipite le filtrant dans le méthanol (40ml). Le produit final est solide et il est de couleur blanche.

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

$$R(\%) = (M_2/M_1) \cdot 100$$

$M_1$  : poids initial des monomères.

$M_2$  : poids final du polymère.

## **V- Techniques de caractérisation :**

Pour la caractérisation de polymère obtenu, différentes techniques ont été utilisées telles que l'infrarouge, la RMN<sup>1</sup>H, et la RMN<sup>13</sup>C.

### **V-1. Infrarouge (IR) :**

Les spectres obtenus des polymères ont été effectués au laboratoire de chimie des polymères dirigé par le Professeur BELBACHIR, à l'université Es-Senia (ORAN) sur un appareil, FTR alpha - $\alpha$ - BRUKER.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés dans la région de 400-4000 cm<sup>-1</sup> avec un spectromètre de type alpha BRUKER.

### **V-2. RMN du proton et du carbone 13 :**

Les spectres de résonance magnétique ont été enregistrés sur un appareil BRUKER qui fonctionne à 300MHZ. Au centre d'analyse au laboratoire de chimie des polymères de l'université d'ORAN.

La RMN<sup>1</sup>H et la RMN<sup>13</sup>C nous ont permis d'identifier la structure des produits obtenus. Les échantillons de polymère sont solubilisés dans le chloroforme déterré (CDCl<sub>3</sub>) suivant la solubilité des polymères étudiés.

## Conclusion Générale :

### **Conclusion générale :**

Dans ce travail, nous avons effectués l'homopolymérisation de n-butylvinyl éther catalysées par la Maghnite- $\text{Na}^+$ . Ce dernier 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 dans le but de détermination des meilleures conditions opératoires pour la synthèse du poly (n-BVE).

Les résultats nous ont permis d'observer que :

- La polymérisation se fait par voie cationique.
- La grande réactivité du n-butylvinyl éther facilite la polymérisation.
- Le rendement des polymères peut atteindre 40% à des temps très court.
- L'augmentation de la quantité de catalyseur engendre un accroissement des rendements.

L'analyse RMN permet de proposer un mécanisme réactionnel pour la réaction d'homopolymérisation de n-BVE.

La polymérisation cationique se fait en utilisant la Maghnite- $\text{Na}^+$  comme catalyseurs, par un simple procédé à une température ambiante, en masse. La séparation entre le catalyseur et le polymère se fait par simple filtration sans risque, ni de contamination ni de toxicité des polymères produits.

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

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