



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR DE SAÏDA



Faculté des Sciences  
Département de Chimie

## MEMOIRE

Présenté par  
Mostefai Amina  
Chougrani soumia  
En vue de l'obtention du  
Diplôme de MASTER  
En Chimie organique

### **Thème** **Dimérisation cationique** **de l'isobutyl vinyl éther catalysée par la maghnite-H<sup>+</sup>**

Soutenu le 08/07/2019, devant le jury composé de :

Présidente	Mme Ramdani Amina	MCA	Université SAIDA
Examinatrice	Mme Miloudi Safia	MAA	Université SAIDA
Examinatrice	Mme Chabani Malika	MCB	Université SAIDA
Encadreur	Melle Ayat Moulkheir	MCB	Université SAIDA

Année universitaire  
2018/2019

# Remerciements

Au nom de Dieu tout puissant

Et à terme de notre mémoire on tient a exprimé nos

S'insères remerciements et gratitudes à :

Tous ceux qui nous avons apportés de l'aide de près ou de Loin, tous les

Enseignants de chimie de l'université de

Dr. Moulay Taher - Saida -

Un très grand remerciement à :

- M<sup>me</sup> M. CHABANI

- M<sup>me</sup> S. MILOUDI

- M<sup>me</sup> A. RAMDANI

Et surtout à notre encadreur

M<sup>elle</sup> M. Ayat

Pour son soutien et conseil qui nous ont été

Très utiles à l'élaboration de notre mémoire et qui a mené

Ce travail a bon terme.

Nous remercions

Tous nos collègues d'université et nos camarades

Du laboratoire, Nous leur sommes redevable des meilleures moments qu'on a passé ensemble.

# Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A mes très chers parents

Qui sont à l'origine de tous ce que je suis aujourd'hui,

Et qui ont sacrifié leur vie pour moi

A toute la famille « MOSTEFAI »

A mon frère

A mes très chères sœurs

A toute mes amies

A tous mes camarades

A mes enseignants

MOSTEFAI AMINA

# Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A mes très chers parents

Qui sont à l'origine de tous ce que je suis aujourd'hui,

Et qui ont sacrifié leur vie pour moi

A toute la famille « CHOUGRANI et CHAHAR »

A mon frère

A mes très chères sœurs

A toute mes amies

A tous mes camarades

A mes enseignants

CHOUGRANI SOUMIA

Sommaire	
Titres	Pages
Introduction général	1
<b>Chapitre I : Rappels bibliographiques</b>	
I-Introduction	3
II-Les monomères vinyliques	3
III - Polymérisation cationique des monomères vinyliques par catalyse homogène	3
III-1-polymérisabilité des monomères vinyliques	3
IV- polymérisation cationique des monomères vinyliques	5
IV-1-Réaction d'amorçage	7
Les acides de Bronsted	7
Les acides de Lewis	7
IV-2-Réaction de propagation	9
IV-3-Réaction de terminaison et de transfert	10
Transfert de chaîne au monomère	10
Transfert spontané	10
Transfert de chaîne au contre- ion	11
Transfert de chaînes au polymère	11
Termination de chaîne par recombinaison avec le contre-ion	12
Réactions de terminaison par décomposition de l'anion	12
V-Les éthers vinyliques	13
V-1-Définition	13
V-2- les propriétés d'éther vinylique	13
V-3-La polymérisation cationique de l'isobutyl vinyl éther	16
V-4-l'application des poly éthers vinyliques	18
VI-Aperçue sur les dimérisations	19
VI-1-Définition	19
VI-2-Domaine application	19
Référence bibliographique	20

<b>Chapitre II : Etude cinétique de la dimérisation de l'isobutyl vinyl éther</b>	
I-Généralités sur les argiles	22
I-1-Définition	22
I-2-Structure et propriétés des argiles	22
Couches octaédriques	23
Couches tétraédriques	23
I-3-Les types de minéraux argileux	24
Les minéraux argileux de type 1:1 ou T-O	24
Les minéraux argileux de type 2:1 ou T-O-T	25
Les minéraux argileux de type 2:1:1 ou T-O-T-O	25
II-les montmorillonites	26
III-La maghnite	27
III-1-Origine de la maghnite	27
III-2-Activation de la maghnite	27
IV-polymérisation cationique des monomères vinylique catalysée par la magh-H <sup>+</sup>	28
V-Synthèse d'un dimère de l'isobutyl vinyl éther catalysé par la maghnite-H <sup>+</sup>	31
V-1-Introduction	31
V-2-Description des expériences	32
VI- Etudes cinétique de la dimerisation de l'isobutyl vinyl éther	32
VI-1- Influence de la quantité de catalyseur sur le rendement	32
VI-2-influence du rapport molaire $n_{IBVE1} / n_{IBVE2}$ sur le rendement	33
VI-3-variation du rendement en fonction du temps	34
VI-4- Effet de la température	36
VII-conclusion	37
Référence bibliographique	38

<b>Chapitre III : Synthèse et caractérisation de Dimérisation de l'isobutyl vinyl éther par la maghnite-H<sup>+</sup></b>	
I- La dimérisation de l'isobutyl vinyl	39
I-1-Introduction	39
II-caractérisation du produit obtenue par la maghnite-H <sup>+</sup>	39
III-Identification structurale	39
III-1-Caractérisation par Infrarouge de dimère de l'isobutyl vinyl éther	39
III-2-Caractérisation par RMN <sup>1</sup> H de l'isobutyl vinyl éther	41
III-3-Caractérisation par RMN <sup>13</sup> C de l'isobutyl vinyl éther	43
IV-mécanisme probable de poly isobutyl vinyl éther par maghnite-H <sup>+</sup>	45
IV-1-Amorçage	45
IV-2-Propagation	45
IV-3-Réinitiation	46
IV-4-Propagation	46
IV-5-Terminaison et transfert de chaine	46
V-Conclusion	47
Références bibliographiques	48
Conclusion générale	49
<b>Partie expérimentale</b>	50
I-Préparation du catalyseur	50
II-Purification des monomères et solvants	50
II-1-Purification des monomères	50
II-2-Purification des solvants	51
III-Dimérisation de l'Isobutyl vinyl éther par la maghnite-H <sup>+</sup>	51
III-1-Synthèse du dimérisation de l'isobutyl vinyl éther par la maghnite-H <sup>+</sup>	51
IV-Techniques d'analyse et de caractérisation	53
IV-1-Analyse RMN <sup>1</sup> H, RMN <sup>13</sup> C	53
IV-2-Analyse IR	53

# **liste des abréviations**



### **La liste d'abréviations :**

IBVE :	Isobutyl vinyle éther
$\Phi$ -C(CH <sub>2</sub> )Cl :	1-Chloro,2-phenyl ethane
BF <sub>3</sub> :	Trifluorure de bore
AlCl <sub>3</sub> :	Chlorure d'aluminium
TiCl <sub>3</sub> :	Tetrachlorure de titane
SnCl <sub>4</sub> :	Tetrachlorure d'étain
SbF <sub>5</sub> :	Pentafluorure d'antimoine
BCl <sub>3</sub> :	Triochlorure de Bore
Mn :	La masse moyenne en nombre
Mw :	La masse moyenne en poids
Al :	Aluminium
Mg :	Magnisium
Fe :	Fer
Ca :	Calsium
Na :	Sodium
SiO <sub>2</sub> :	Dioxyde de Silicium
Magh – H <sup>+</sup> :	La Maghnite – H <sup>+</sup>
TEM :	L'analyse Microscopique Electronique à Transition
DRX :	La Diffraction X

RMN $^{27}\text{Al}$ :	Résonance Magnétique Nucléaire d'Aluminium
RMN $^{29}\text{Si}$ :	Résonance Magnétique Nucléaire de Silicium
RMN $^1\text{H}$ :	Résonance Magnétique Nucléaire de Proton
RMN $^{13}\text{C}$ :	Résonance Magnétique Nucléaire de Carbone
IR :	Infrarouge
PIBVE :	PolyIsobutyl vinyl éther
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :	Dichlorométhane
$\text{CCl}_4$ :	Tétrachlorométhane
KOH :	Hydroxyde de potassium
$\text{CaCl}_2$ :	Chlorure de Calcium
$\text{CaH}_2$ :	Hydruure de calcium
$\text{HCO}_3\text{Na}$ :	Carbonate de sodium
DIM :	Dimère

# **liste des Tableaux**

### Liste des tableaux

<b>Les tableaux</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau I-1 :</b> La polymérisabilité de différents monomère insaturé selon le type de polymérisation	5
<b>Tableau I-2 :</b> Quelque monomère vinylique utilise en polymérisation cationique	6
<b>Tableau I-3 :</b> Des exemples sur les acides de Bronsted et de Lewis	9
<b>Tableau I-4 :</b> Les propriétés physiques des monomères d'éthers vinyliques	14
<b>Tableau I-5 :</b> Les propriétés physiques des polyéthers vinyliques	15
<b>Tableau II-1 :</b> Composition chimique des échantillons Maghnite et Maghnite-H <sup>+</sup>	27
<b>Tableau II-2 :</b> influence de la quantité de catalyseur sur le rendement	33
<b>Tableau II-3 :</b> Influence de rapport molaire $n_{IBVE2}/n_{IBVE2}$ sur le rendement	34
<b>Tableau II-4 :</b> Variation du rendement en fonction du temps	35
<b>Tableau II-5 :</b> Evolution de rendement en fonction de la température	36
<b>Tableau III-1 :</b> Les principales bandes caractéristiques de poly IBVE	41
<b>Tableau III-2 :</b> Déplacement chimique des différents protons présent dans le Poly IBVE	43
<b>Tableau III-3 :</b> Déplacement chimique en RMN <sup>13</sup> C des différents enchainements du Poly IBVE	44
<b>Tableau 1 :</b> Les propriétés Physico-chimiques de l'IBVE	50
<b>Tableau 2 :</b> Les conditions expérimentales de synthèse du DIM (IBVE/IBVE)	52

# **liste des Figures**

**Liste des figures :**

<b>Les figures</b>	<b>page</b>
<b>Figure .II.1</b> : Structure phyllo silicates	23
<b>Figure .II.2</b> : Structure de la couche tétraédrique et la couche octaédrique	24
<b>Figure .II.3</b> : structure de la Kaolinite	25
<b>Figure .II.4</b> : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite	26
<b>Figure .II.5</b> : La variation du rendement en fonction de la quantité de la Magnite- $H^+$	33
<b>Figure .II.6</b> : Variation du rendement en fonction du rapport molaire	34
<b>Figure .II.7</b> : L'évaluation du rendement en fonction du temps	35
<b>Figure .II.8</b> : Evaluation du rendement en fonction de la température	36
<b>Figure .III.1</b> : Spectre IR de monomère IBVE dans le $CCl_4$	40
<b>Figure .III.2</b> : Spectre IR du PIBVE	41
<b>Figure .III.3</b> : Spectre RMN $^1H$ de monomère IBVE dans le $CDCl_3$	42
<b>Figure .III.4</b> : Spectre RMN $^1H$ du PIBVE dans le $CDCl_3$	42
<b>Figure .III.5</b> : Spectre RMN $^{13}C$ de monomère IBVE de l'échantillon $E_4$	43
<b>Figure .III.6</b> : Spectre RMN $^{13}C$ de l'IBVE de l'échantillon $E_4$	44

# Liste des Schémas Réactionnels

**Liste des schémas réactionnels :**

<b>Les Schémas Réactionnels</b>	<b>page</b>
<b>Schémas Réactionnel .I.1 :</b> Mécanisme de polymérisation cationique des monomères vinyliques par les acides de Lewis	17
<b>Schémas Réactionnel .II.2 :</b> Polymérisation cationique de l'isobutylène	29
<b>Schémas Réactionnel .II.2 :</b> Copolymérisation de l'isobutylène avec de styrène	29
<b>Schémas Réactionnel .II.3 :</b> Synthèse du polyIsobutyl vinyle éther	30
<b>Schémas Réactionnel .II.4 :</b> synthèse du poly (2-chloro éthyl vinyl éther)	30
<b>Schémas Réactionnel .II.5 :</b> copolymérisation du styrène avec le chlorure de vinylidene	31
<b>Schémas Réactionnel .II.6 :</b> Dimerisation du l'IBVE par la maghnite $-H^+$	32
<b>Schémas Réactionnel .III.1 :</b> Mécanisme de la dimerisation cationique de l'IBVE par La maghnite- $H^+$	46



# **Introduction**

## **Générale**

### **Introduction générale :**

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée d'enchaînement répété d'un même motif, les monomères sont reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Aujourd'hui, 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 le 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.

Les éthers vinyliques font partie de la grande famille des monomères vinyliques, les propriétés physiques de ces monomères sont déterminées par la nature du groupement alkyle lié à l'oxygène.

Les éthers vinyliques ne se polymérisent que par voie cationique, ils sont connus par leurs propriétés collantes et leur grande réactivité, sont copolymérisés avec plusieurs monomères vinyliques par différents types de copolymères sont obtenus, dans ce cas, améliorant ces propriétés.

Les polyéthers vinyliques tels que les méthyl-, éthyl-, n-butyl-, isobutyl-, et 2-éthylhexyl-vinyléthers sont des produits importants sur le plan industriel. Ils se trouvent dans l'industrie du cosmétique, celle des produits pharmaceutique, les peintures et l'industrie pétrolière, etc.

La Maghnite-H<sup>+</sup>, véritable éco catalyseur vert, a fait l'objet de plusieurs études et applications sur les monomères vinyliques et hétérocycliques, dont les éthers vinyliques font partie [1].

L'objectif de ce travail est d'essayer d'améliorer les conditions d'obtention de polyisobutyl vinyle éther qui est un dérivé de la famille des éthers vinyliques. C'est-à-dire, que la dimérisation de l'isobutyl vinyl éther par la Manganite- $H^+$  peut fournir un processus de bonne productivité à température  $0^{\circ}C$  sans solvant ?

**Le premier chapitre** est consacré à des généralités sur la polymérisation cationique des monomères vinyliques, les éthers vinyliques et un rappel bibliographique sur la dimérisation.

**Le deuxième chapitre** représente la généralité sur les argiles et l'étude cinétique de la dimérisation d'isobutyl vinyle éther catalysée par la magnite- $H^+$ .

**Le troisième chapitre** traitera la synthèse de poly isobutyl vinyle éther catalysé par la magnite- $H^+$ , après avoir caractérisé le produit obtenu par différentes méthodes analytiques telles que **IR**, **RMN  $^1H$**  et **RMN  $^{13}C$** .

[1].M.Belbachir, A.Bensaoula, Composition and Méthode for Catalysis using Bentonite, US Patent N°7,094,823 B2, **2006**.

# Chapitre I

Généralité sur la  
polymérisation cationique des  
monomères vinyliques

**I- Introduction :**

Depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle, l'industrialisation a conduit à la production de milliers de substances chimiques polymérisées. Entre 1930 et 2000, la production mondiale de polymères est passée d'un million de tonnes à quatre cent millions de tonnes. Au quotidien, un nombre croissant de produits chimiques est utilisé dans des applications diverses et variées, des pesticides aux cosmétiques en passant par les plastiques et le matériel informatique [1].

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 [2].

**II-Les monomères vinyliques :**

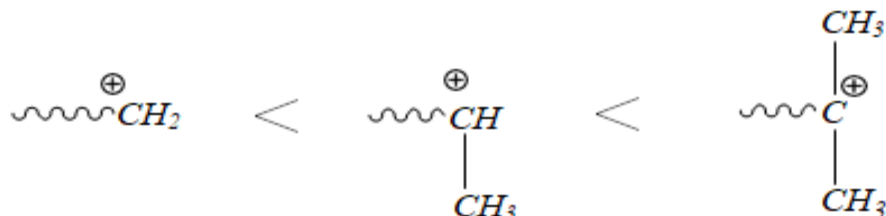
Les monomères vinyliques sont des petites molécules contenant des doubles liaisons carbone-carbone de formule  $(R-CH=CH)$  avec R est un groupe alkyl. On peut classer les monomères vinyliques suivant leur aptitude à la polymérisation par des amorceurs anioniques, cationiques ou radicalaire

**III- Polymérisation cationique des monomères vinyliques par catalyse homogène:****III-1-polymérisabilité des monomères vinyliques :**

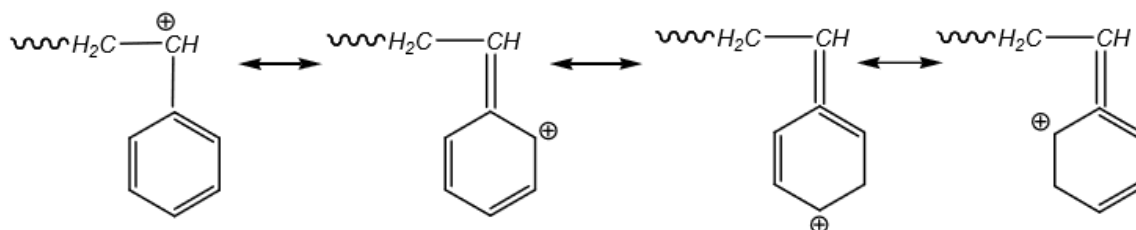
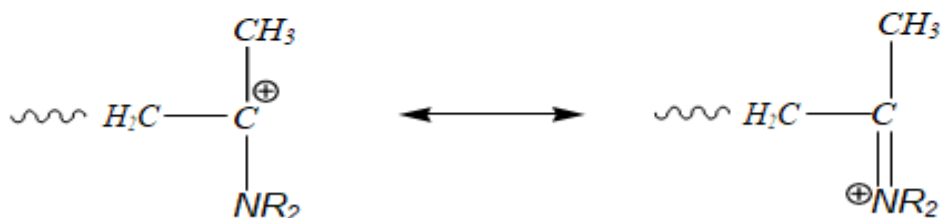
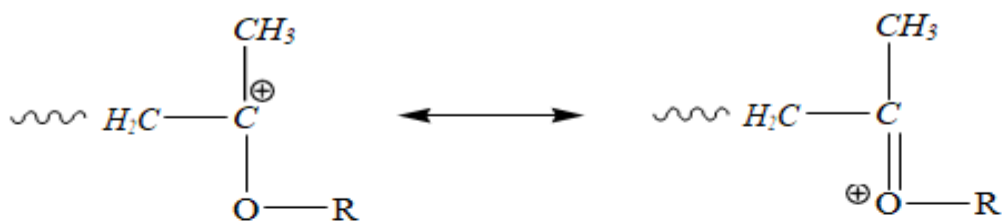
La polymérisation cationique est étudiée depuis très longtemps, elle a fait l'objet de plusieurs livres et applications. Elle est un procédé très important sur le plan industriel, elle permet d'obtenir, par exemple, le caoutchouc butyle (copolymère : isobutène-isoprène), le poly (tétrahydrofurane) qui entre dans la composition de polyuréthane, élastomères,... etc [3].

La polymérisation d'un monomère vinylique dépendra beaucoup des substituant portés par la double liaison. En effet, la présence des groupements électrodonneurs

augmente la densité électronique de la double liaison et donc son affinité protonique ou cationique, et d'autre part, stabilise l'espèce propagatrice par délocalisation de la charge sur l'atome de carbone en  $\alpha$ , ce qui explique l'ordre de stabilité des ions carbénium aliphatiques:



De la même manière, les groupements alkoxy, phényle, vinyle stabilisent les ions carbénium par effet mésomère :



Ainsi, les monomères comme l'isoprène, le vinylcarbazole, la N-vinylpyrrolidone, le styrène, le divinylbenzène, etc..., peuvent être polymérisés par voie cationique.

Le tableau I-1 représente le type de polymérisabilité de différents monomères insaturés par divers types d'amorçages.

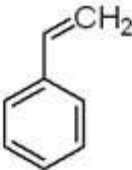
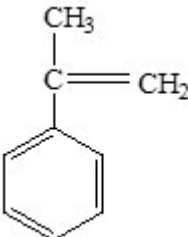
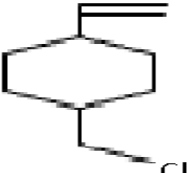
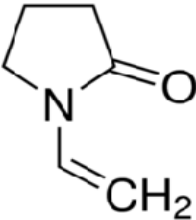
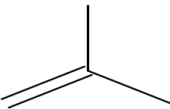
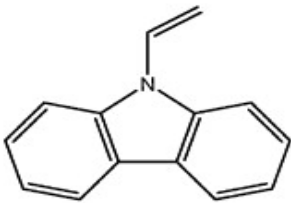
**Tableau I-1:** La polymérisabilité de différents monomères insaturés selon le type de polymérisation [4].

MONOMERES	TYPE D'AMORÇAGE		
	Radicalaire	Cationique	Anionique
Ethylène.	+	-	+
1-Alkyl oléfines.	-	+	-
1, 1-Dialkyl oléfines.	-	+	-
1, 3-Diènes.	+	+	+
Styrène, $\alpha$ méthyl styrène.	+	+	+
Oléfines halogénées.	+	-	-
Esters vinyliques.	+	-	-
Acrylates, Méthacrylates.	+	-	+
Acrylonitrile, Méthacrylonitrile.	+	-	+
Acrylamide, Méthacrylamide.	+	-	+
Ethers vinyliques.	-	+	-
N- Vinyl Carbazole.	+	+	-
N- Vinyl pyrrolidone.	+	+	-
Aldéhydes, Cétones	-	+	+

#### **IV- polymérisation cationique des monomères vinyliques et hétérocycliques :**

La polymérisation cationique de monomères vinyliques et hétérocycliques peut avoir lieu en masse ou en solution en utilisant des solvants halogénés polaires tels que :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ... Et dans la polymérisation anionique, le milieu réactionnel doit être anhydre donc la polymérisation doit être réalisée sous atmosphère inerte Azote ou Argon. La réaction de polymérisation cationique comporte trois étapes: L'amorçage, la propagation et la terminaison. On peut provoquer la polymérisation cationique des monomères vinyliques et hétérocycliques en utilisant les même amorceurs [5].

**Tableau I-2 :** Quelques monomères vinyliques utilisés en polymérisation cationique [5].

Monomère	Formule
Styrène	
$\alpha$ -méthyle styrène	
4-chlorométhylstyrène	
N-vinylpyrrolidone	
Isobutène	
N-vinyle carbazole	



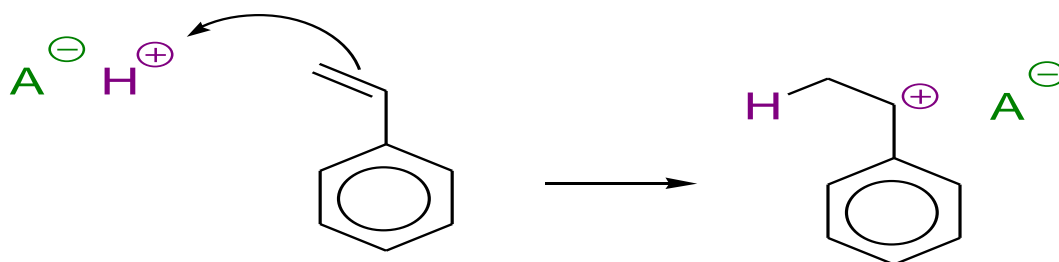
#### IV-1-Réaction d'amorçage :

Les amorceurs de la polymérisation cationique sont des accepteurs d'électron. On distingue deux catégories principales d'amorceurs cationique: les acides de Bronsted et les acides de Lewis [6].



##### ▪ Les acides de Bronsted :

Les acides de Bronsted sont des substances génératrices de protons. Ces acides sont de bon amorceurs de la polymérisation cationiques des monomères vinyliques [7]. Ou hétérocycliques, les plus utilisés sont les acides minéraux forts [8].

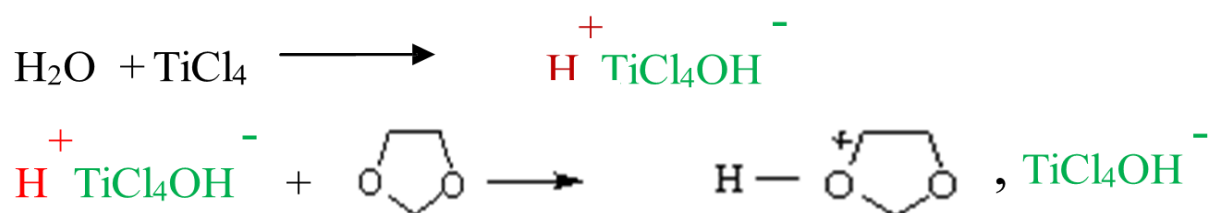


##### ▪ Les acides de Lewis :

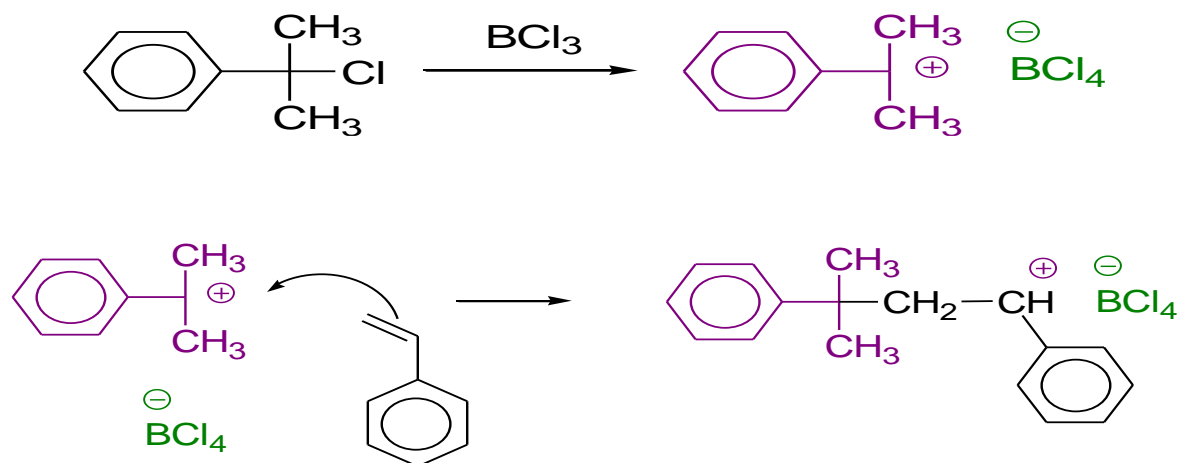
Les acides de Lewis comportent une lacune électronique sur le métal (accepteur de doublet électronique). Ces amorceurs sont pratiquement toujours utilisés avec Co-amorceur générateur de protons [9], tels que l'eau, l'alcool et les amides ou générateurs de carbocation [10]. Tel que  $\Phi-C(CH_2)Cl$ . Le complexe formé par la

réaction entre l'acide de Lewis et le Co- amorceur amorce la polymérisation cationique du monomère selon:

Amorçage par un cocatalyseur générateur de protons, puis amorçage par protonation du monomère [11].



Amorçage par un cocatalyseur générateur de carbocations [11].



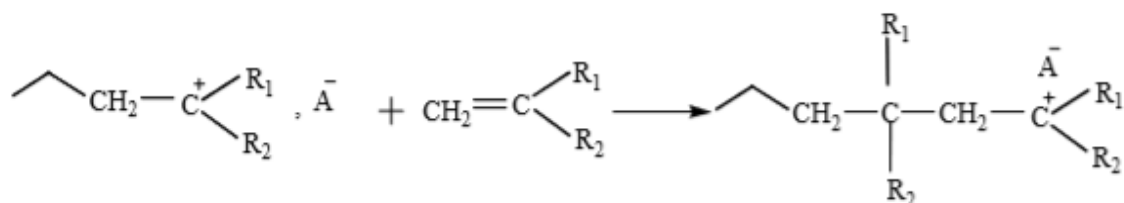
On présente quelques exemples sur acides de Bronsted et de Lewis selon tableau I-3.

**Tableau I-3** : des exemples sur les acides de Bronsted et de Lewis.

Les acides de Bronsted	Les acides de Lewis
l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	$\text{BF}_3$
l'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ )	$\text{AlCl}_3$
l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )	$\text{TiCl}_3$
l'acide trifluoro- méthane sulfonique (acide triflique : $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ )	$\text{SnCl}_4$
l'acide trifluoroacétique ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ )	$\text{SbF}_5$
l'acide fluorosulfonique ( $\text{FSO}_3\text{H}$ )	

**IV-2-Réaction de propagation :**

La propagation qui correspond à la croissance de chaîne, celle-ci se produit par une attaque électrophile du monomère par le centre actif, celui-ci vient s'insérer entre le carbocation et son contre-ion négatif. La réaction se schématise de la manière suivante [12]:



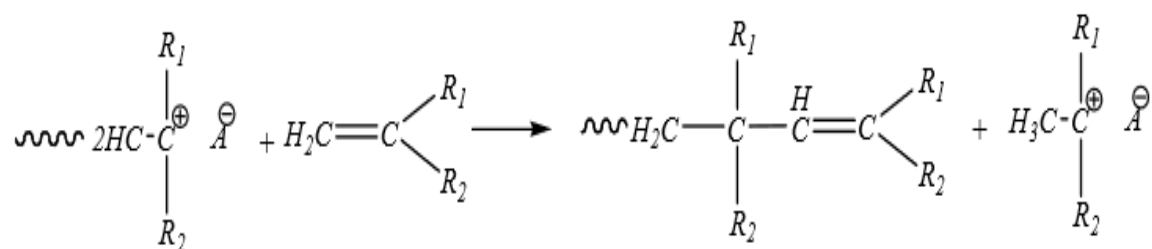
### IV-3-Réaction de terminaison et de transfert :

Les mécanismes de terminaison et de transfert de chaîne dans la polymérisation cationique, sont encore imparfaitement connus, de plus, il est souvent difficile de distinguer entre une réaction de terminaison vraie et une réaction de transfert avec régénération d'espèces ionique possédant une activité catalytique [13].

Une réaction de transfert est une réaction qui conduit à l'apparition d'un nouveau centre actif par la destruction du centre actif original. Contrairement à la polymérisation par voie anionique. La polymérisation cationique est souvent accompagnée de réactions de transfert, ce qui conduit à la diminution des masses molaires du polymère attendu [14].

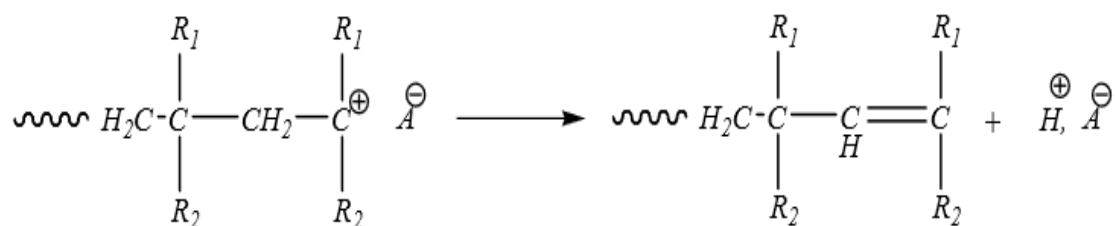
#### IV-3-1)-Transfert de chaîne au monomère :

Ce type de transfert représente le cas le plus fréquent d'interruption de la croissance de chaîne, il résulte du transfert d'un proton en  $\beta$  du carbocation sur une molécule de monomère, avec formation d'une insaturation terminale sur le polymère [13].



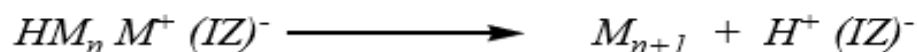
#### IV-3-2)-Transfert spontané :

Ce type de transfert, illustré par le schéma réactionnel suivant, se fait par expulsion d'un proton du carbénium en croissance sur le centre actif [15].



#### IV-3-3)- Transfert de chaîne au contre- ion :

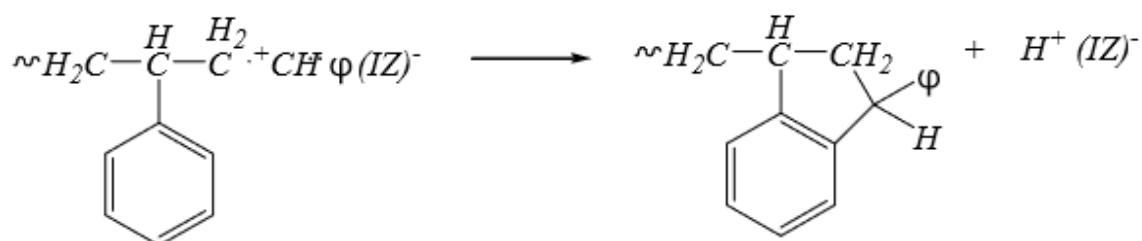
Cette réaction se produit par expulsion d'un proton du carbocation, ce qui entraîne la régénération du complexe amorceur- coamorceur et la formation d'une insaturation terminale sur la molécule de polymère [16].



#### IV-3-4) - Transfert de chaînes au polymère :

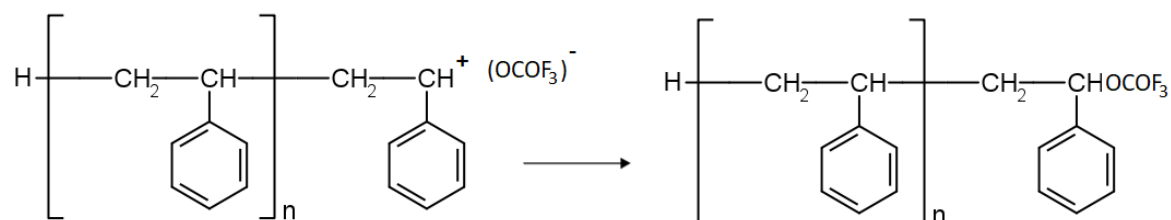
Transfert par attaque électrophile intramoléculaire du carbocation en croissance sur un noyau aromatique avec formation d'un cycle penta atomique et régénération du complexe amorceur- coamorceur [17].

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



**IV-3-5)-Termination de chaîne par recombinaison avec le contre- ion:**

Un exemple qui illustre ce type de réaction est donné par la polymérisation du styrène par l'acide trifluoroacétique [18].



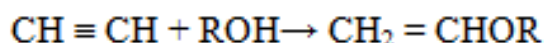
Le carbocation peut également se recombinaison avec le fragment anionique du contre ion comme dans le cas de la polymérisation du styrène et de l'isobutylène amorcée par  $\text{BCl}_3$  et  $\text{BF}_3$ . Ainsi, lorsque la polymérisation du styrène est amorcée par  $\text{BCl}_3$ , la terminaison se produit presque exclusivement par recombinaison avec l'ion chlorure [19]. Alors que lorsque la réaction est amorcée par  $\text{BF}_3$ , c'est le transfert au monomère qui constitue la mode principal d'arrêt de chaîne, avec une faible contribution de la recombinaison avec  $\text{OH}^-$ .

**IV-3-6)- Réactions de terminaison par décomposition de l'anion :**

C'est le cas d'anions complexes à l'exemple de  $[\text{BF}_3\text{H}]$  qui se décompose en  $\text{BF}_3$  et  $\text{OH}^-$  l'anion  $\text{OH}^-$  se recombine à l'anion carbénium pour provoquer la terminaison [13].

**V-Les éthers vinyliques :****V-1-Définition :**

Les éthers vinyliques font partie de la grande famille des monomères vinyliques de formule générale:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$  avec R est un groupe alkyl tels que le Méthyle, Ethyl, Isobutyl, propyl vinyléther, Cyclohexyl vinyl éther ...etc. qui sont facilement préparés par l'addition d'acétylène à l'alcool approprié [20].



L'isobutyl vinyl éther est un composé chimique organique, du groupe des éthers vinyliques, il est présenté sous la forme d'un liquide clair et incolore, trop légèrement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, facilement polymérisé, il peut aussi polymériser si contaminé ou soumis à la chaleur. L'isobutyl vinyléther est chimiquement instable à une température élevée et enclin à une polymérisation spontanée, pour la stabilisation [21].

La polymérisation des éthers vinyliques était connue dès 1878 depuis, plusieurs polymères ont été produits et commercialisés [22].

**V-2- les propriétés d'éther vinylique :**

Les propriétés des éthers vinyliques sont variables avec le groupe d'alkyl ; lorsque la chaîne du groupement se prolonge, la densité, la viscosité et le point d'ébullition augmentent. Comme il est illustré dans le tableau I-5.

**Tableau I-4:** Les propriétés physiques des monomères d'éthers vinyliques [12].

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 (PVE)	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
Octadecyl vinyl ether	0.812(20°C)	4.16 (40°C)	183-192	27
Cyclohexyl vinyl éther	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 éther	0.898 (20°C)	1.3 (20°C)	166	-8

Le principe du mécanisme de la polymérisation cationique vivante est de diminuer la réactivité des bouts de chaînes actifs de telle sorte que le contrôle des réactions d'amorçage soit possible, autrement dit, le taux de propagation, des réactions de transferts et de terminaison sont radicalement réduites, alors que l'amorçage reste rapide. De cette façon chaque amorceur amorce une chaîne propageante pour produire un polymère, le contrôle de la masse moléculaire et la polydispersité est alors possible. De plus, les bouts de chaînes actifs peuvent se transformer en groupements fonctionnalisés [23].

**Tableau I-5 :** Les 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	50
Ethyl vinyl éther (EVE)		X	-42	
Propyl vinyl éther		X	-49	
Isobutyl vinyl éther (IBVE)		X	-19	
Octadecyl vinyl éther		X		
Cyclohexyl vinyl éther		X	81	
<sup>a</sup> T <sub>g</sub> = Température de Transition vitreuse. <sup>b</sup> T <sub>f</sub> = Température de fusion.				

La diminution de la réactivité des bouts de chaînes actifs est possible par l'utilisation des contre-ions avec une nucléophilie bien contrôlée. Si le contre-ion n'est pas assez nucléophile, les espèces actives sont des ions carbeniums et la polymérisation devient incontrôlable et si le contre-ion est trop nucléophile, il forme une liaison covalente stable avec l'espèce active et la polymérisation est alors arrêtée [24].

Le caractère vivant de la polymérisation est obtenu, si la nucléophilie du contre-ion est de telle sorte qu'un équilibre existe entre le carbenium (réactif) et l'espèce covalente inactive (dormante). L'échange entre ces deux formes doit être rapide pour que toutes les chaînes de polymères, en moyenne, se développent de la même façon [25].

**V-3-La polymérisation cationique de l'IBVE :**

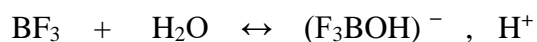
La polymérisation cationique des éthers vinyliques donne des polymères avec une large distribution de la masse moléculaire et des bouts de chaînes mal définis [26].

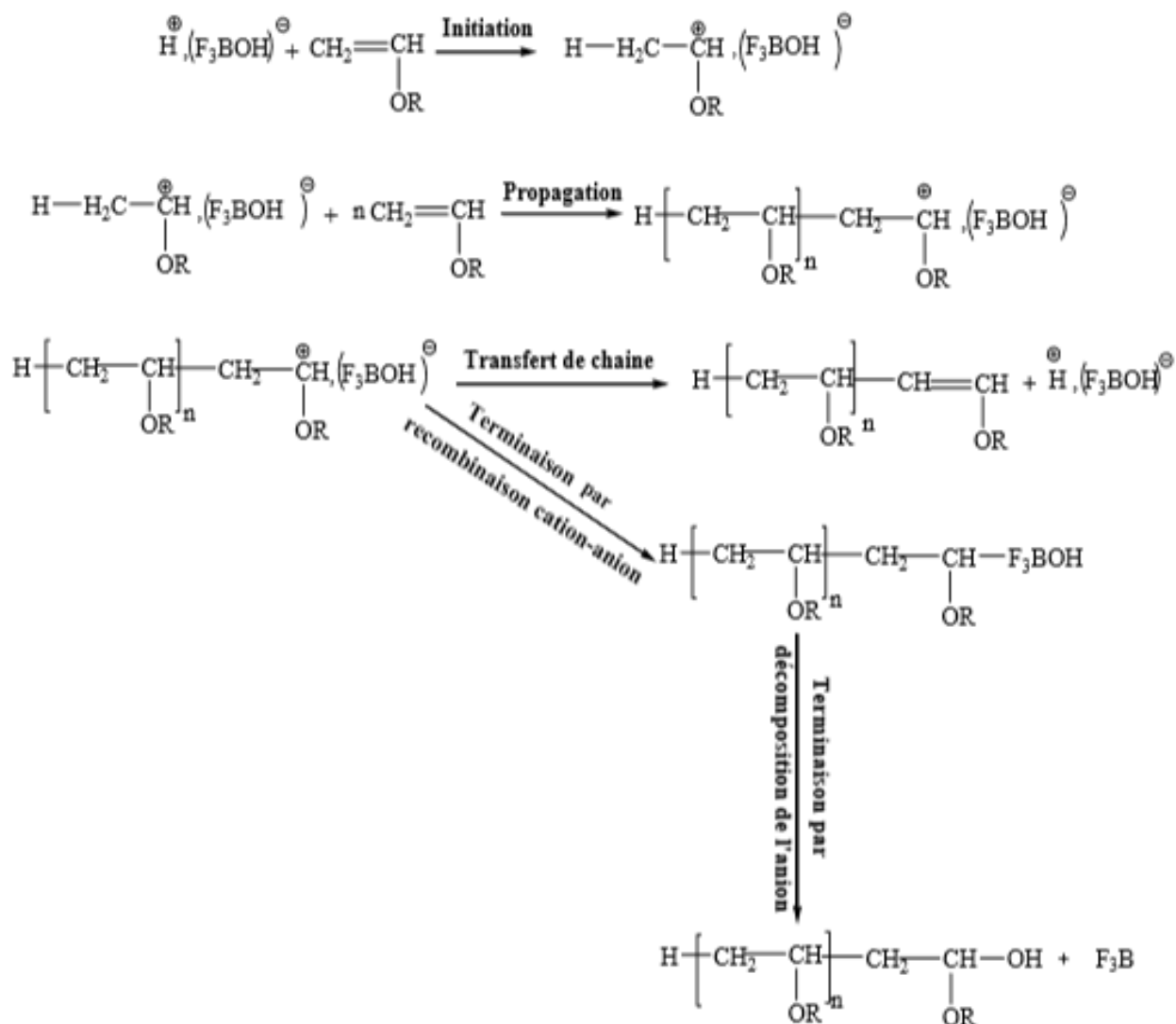
La polymérisation cationique des éthers vinyliques par les acides de Lewis a fait l'objet de plusieurs études [27].

K. Yamada [28], a préparé le polyisobutyl vinyl éther avec le  $\text{BF}_3$  comme amorceur. Il a obtenu un polymère avec une masse moléculaire moyenne de l'ordre de 870 kg 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 [29].

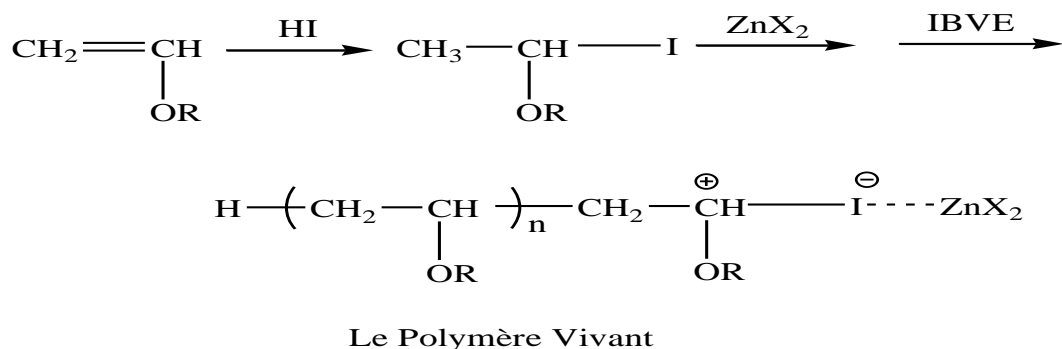
Le mécanisme de la polymérisation cationique des éthers vinyliques par les acides de Lewis est représenté dans le schéma réactionnel.

**Le cas de  $\text{BF}_3$** 

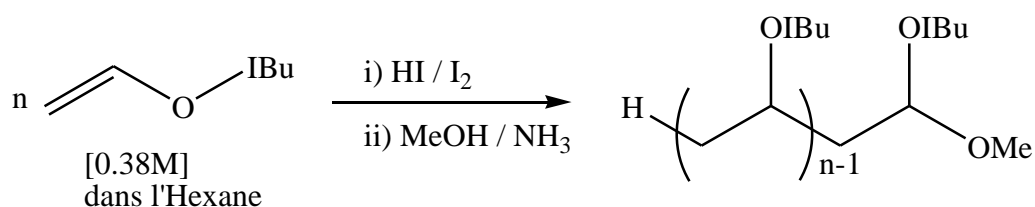


**Schéma réactionnel I-1 : mécanisme de polymérisation cationique des monomères vinyliques par les acides de Lewis.**

Choi et al. [30] ont utilisé le système (HI/ZnX<sub>2</sub> ; X= I, Br, Cl) pour la polymérisation cationique vivante de l'isobutylvinyl éther. Le but de ces travaux était de comparer l'effet des différents halogènes sur la polymérisation, ainsi que l'effet de la température et du solvant sur le système (HI/ZnI<sub>2</sub>).



En 1984 Higashimura et al. [31] ont montré que le système [HI/I<sub>2</sub>] dans l'hexane permettait d'amorcer à basse température (-15°C) la polymérisation cationique vivante de l'isobutylvinyl éther.



#### V-4-l'application des polyéthers vinyliques :

La découverte de la polymérisation cationique vivante des monomères oléfiniques ainsi que les éthers vinyliques a ouvert un nouveau champ dans la synthèse des polymères synthétiques et des copolymères à bloc [29].

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.
- Ils sont aussi utilisés dans les peintures antisalissure.
- La fonctionnarisation des résines vinyliques confère des propriétés d'adhérence importante à la peinture qui sera bien ancrée sur le support grâce au groupe poly IBVE.
- Les poly IBVE sont également utilisés pour éliminer la mousse dans les milieux aqueux [32].

## **VI-Aperçue sur les dimérisations :**

### **VI-1-Définition :**

Un dimère est un polymère constitué de deux monomères identiques, on peut dire aussi que le dimère est une oligomère constituée de deux monomères structurellement similaires reliés par les liaisons qui peuvent être fortes ou faibles, covalentes ou intermoléculaires [33].

La dimérisation cationique est un type de polymérisation ionique dans lequel le centre actif est de nature cationique. Cette dimérisation faite par des monomères qui possèdent des groupes électro-donneurs : Ethylène, chlorure de vinyle, styrène..... Etc.

### **VI-2-Domaine application :**

Les dimères sont largement utilisés dans nombreux domaine, y compris la colle la production de polyesters, de polyuréthanes ou de plastiques en général [33].

**Référence bibliographique :**

- [1]. Ebdon, J. R.; Price, D.; Hunt, B. J.; Joseph, P.; Gao, F.; Milnes, G. J. Cunliffe, L. K. *Polym. Deg. Stab*, 69, 267-277, **2000**.
- [2]. H. Fudouz, Y. Xia. *Adv Mater*, 15, 892, **2003**.
- [3]. Allonas, X., et al. "Lasers in Chemistry", 1001-1027, **2008**.
- [4]. G. Odian; *La Polymérisation Principes et Applications*, 3eme. Ed, **1994**.
- [5]. M. Amaieur, synthèse et caractérisation de copolymères greffes amphiphiles, thèse de doctorat. Université d'Oran, 8, **2012**.
- [6]. R. Jellali des Polymères, LCOM-Chimie. Diss. Université du Maine, 68, **2008**.
- [7]. Linbo Wu, Dan Cao, Yuan Huang and Bo-Geng Li. "Poly (l-lactic acid)/SiO<sub>2</sub> nanocomposites via in situ melt polycondensation of l-lactic acid in the presence of acidic silica sol: Preparation and characterization". *Polymer*, 49, **2008**.
- [8]. A. Schopp, A. P. De Sousa Delgado, R. Cherif-Cheikh, B. Martín-Vaca, D. Bourissou. *J. Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48, Issue 4, 959–965. **2010**.
- [9]. S. Loykulnant, M. Yamashiro, A. Hirao, *Macromol. Chem. Phys.* 202, 1791-1798, **2001**.
- [10]. H. Meerwein, german patent, 741-478, **1973**.
- [11]. Yvette Ngono-Ravache la polymérisation : méthodes de polymérisation et application *Future sciences*, 12-13, **2007**.
- [12]. Chassanieux, christophe, lefevre, Hervé, pascual, Sagrario, et al. *L'indispensable en Polymères*. Editions Bréal, **2008**.
- [13]. J. Pierre Mercier, Ernest Maréchal *Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations*, 4-6, **1996**.
- [14]. Wittmann, J. C. "Institut Charles Sadron: rapport d'activité 2000-2003." *ICS*, **2003**.
- [15]. Olson, K. G.; Bulter, G. B. *Macromolecules*, 17, 2480, **1984**.
- [16]. Susperregui, Nicolas. Étude théorique de la polymérisation d'esters par voie organométallique et organique, thèse de doctorat. Université Toulouse Sabatier, 41-50, **2010**.
- [17]. Jeanmaire, T.; Hervaud, Y.; David, G.; Boutevin, B. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 183, 2204-2213, **2008**.

- [18]. Tayouo, R.; David, G.; Ameduri, B.; Roziere, J.; Roualdes, S. *Macromolecules*, 43, 5269-5276, **2010**.
- [19]. Kabay, N.; Demircioglu, M.; Ekinici, H.; Yucsel, M.; Saglam, M.; Akcay, M.; Streat, M. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 2541-2547, **1998**.
- [20]. Ullmann, 4th ed 23, 608-611, **1985**.
- [21]. Fisher Scientific, Dalenblatt, abgerufen, 3581-3610, **2013**.
- [22]. M. Kamigaito, Y. Maeda, M. Sawamoto and T. Higashimura, *Macromolecules*, 26, 1643, **1993**.
- [23]. Kabay, N.; Demircioglu, M.; Yayli, S.; Guenay, E.; Yucsel, M.; Saglam, M.; Streat, M. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1983-1990, **1998**.
- [24]. Cohen, R. J.; Fox, D. L.; Eubank, J. F.; Salvatore, R. N. *Tetrahedron Lett.*, 44, 8617-8621, **2003**.
- [25]. J. Raynaud, la thèse de doctorat, université Bordeaux école doctorale des sciences chimiques, 5, **2011**.
- [26]. Olive, Gilles. "Chimie des matériaux." *Ecole Industrielle et Commerciale de la Ville de Namur. Classification des différents polymères*, 71, **2005**.
- [27]. R. Faust, *Macromol. Symp.*, 157, 101, **2000**.
- [28]. K. Yamada, M. Miyazaki, K. Ohno, T. Fukuda, M. Minoda, *Macromolecules*, 32-290, **1999**.
- [29]. Wouter G. S. Reyntjens and Eric J. Goethals. *Polym. Adv. Technol.*, 12, 107-122 **2001**.
- [30]. Minoda, M. Sawamoto, T. Higashimura. *Macromolecules* ; 20, 9-2045, **1987**.
- [31]. T. Higashimura, Y. Kishimoto, and S. Aoshima, Living cationic polymerization of vinyl monomers by organoaluminum halides. 2.  $\text{EtAlCl}_2$ /dioxane initiating system for living polymerization of isobutyl vinyl ether, *Polym. Bull.*, 75-111, **1987**.
- [32]. J. Fock, Esselborn, E. Fink, H. Heilen. Wernfried, U. S. Patent 4, 692, 267, **1987**.
- [33]. [aquaportail-7743-dimère.html](#), 19, **2007**.

# Chapitre II

Généralité sur les argiles et l'étude  
cinétique de dimerisation de l'IBVE  
catalysée par la maghnite- $\text{H}^+$



**I- Généralités sur les argiles :****I-1-Définition :**

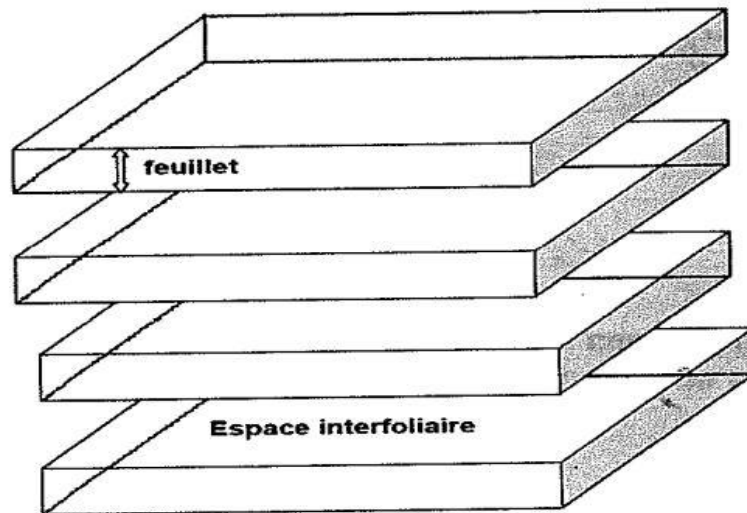
Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits argileux [1].

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dont la dimension moyenne est de  $2\mu$  [2].

**I-2- structure et propriétés des argiles :**

Les minéraux argileux ce sont des phyllo silicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couche d'octaèdre et de couches tétraèdres reliées par les atomes O et OH mis en commun. La distance inter-réticulaire  $d$  sépare 2 feuillets successifs. Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les feuillets, l'édifice cristallin peut être désorganisé (la cristallinité est moins bonne).

D'autre part, il y a des déséquilibres au niveau des charges; ce déséquilibre est compensé par adsorption de cations dans l'espace interfoliaire (figure 1) [3].



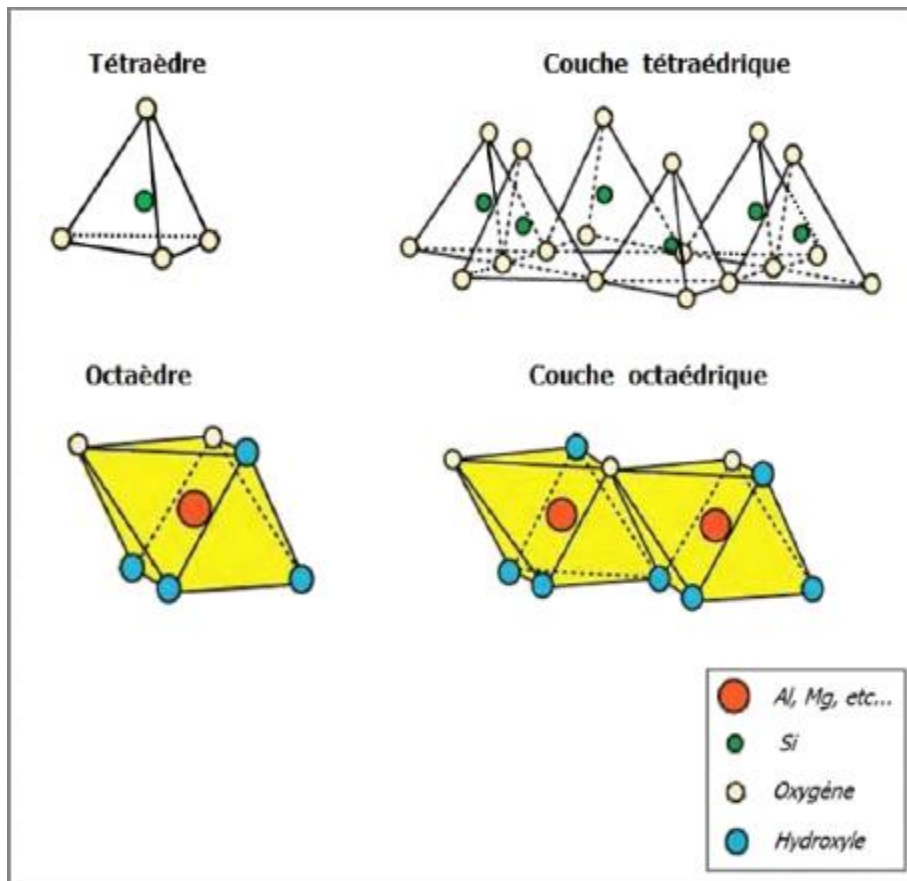
**FigureII-1: structure phyllo silicates**

- **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  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  [4].

- **Couches tétraédriques :**

Dans chaque couche tétraédrique, un atome de silice se trouve au centre d'un tétraèdre à équidistance des quatre atomes d'oxygènes ou d'hydroxyles. Les groupes tétraèdres de silice sont disposés en réseau hexagonal qui se répète à l'infini pour former une feuille de composition  $4 Si(OH)$ . C'est les différentes combinaisons entre les deux unités (la feuille octaédrique d'alumine et feuille tétraédrique de silice) ainsi que la modification de la structure de base qui forment la gamme des minéraux argileux possédant des caractéristiques différentes [5].



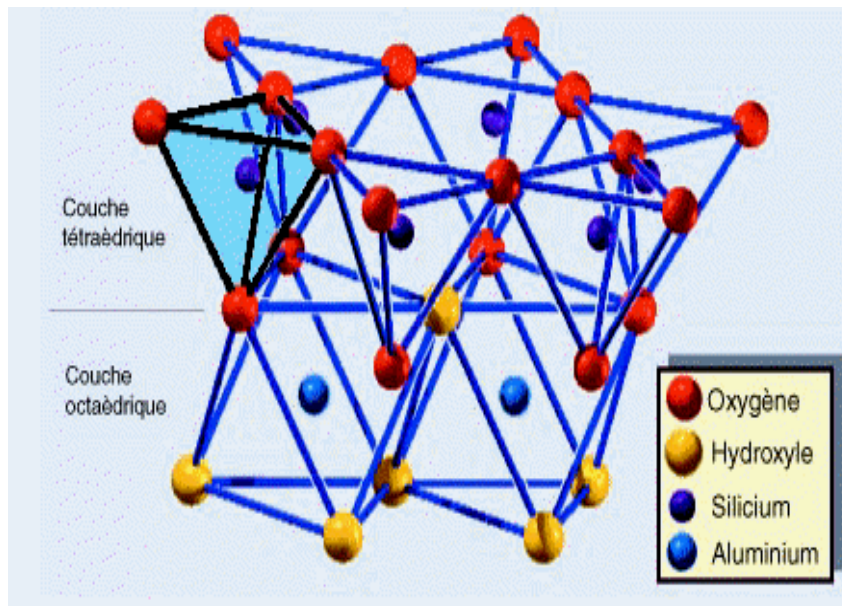
**FigureII-2\_: structure de la couche tétraédrique et la couche octaédrique**

### I- 3- Les types de minéraux argileux :

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

- Les minéraux argileux de type 1:1 ou T-O :

Ces derniers sont constitués d'un feuillet tétraédrique surplombant une couche octaédrique. Ils présentent typiquement une taille de 7 Å ce type correspond le groupe de la kaolinite.



**FigureII-3: Structure de la Kaolinite**

- Les minéraux argileux de type 2:1 ou T-O-T :

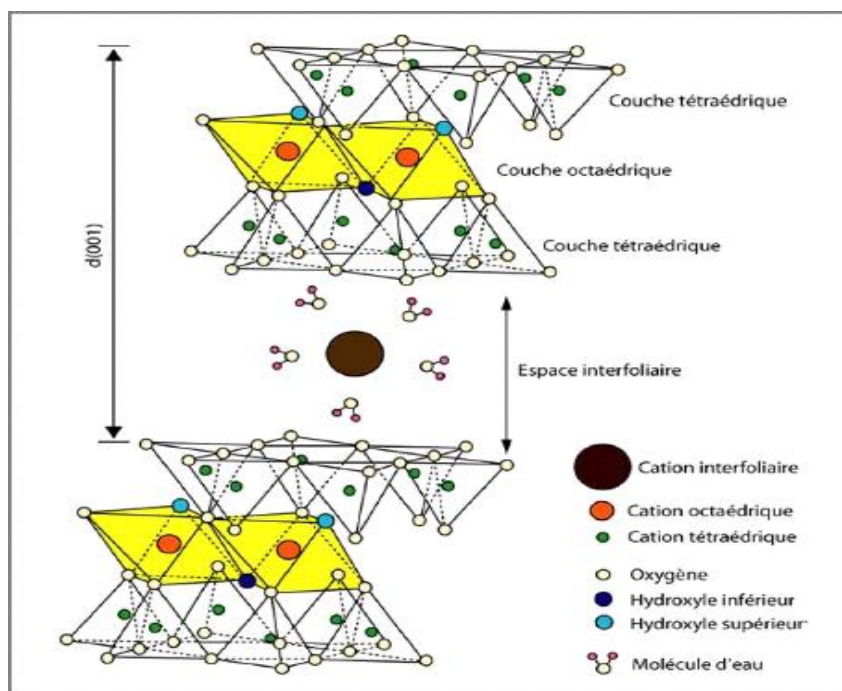
Sont constitués de deux feuillets tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Ils présentent en fonction de l'espèce une taille allant de  $10 \text{ \AA}$ , c'est le cas des minéraux de la famille de montmorillonite .

- Les minéraux argileux de type 2:1:1 ou T-O-T-O :

Sont constitués de deux feuillets tétraédriques encadrant une couche octaédrique, l'espace interfoliaire est rempli par un feuillet octaédrique. L'épaisseur de l'ensemble est d'environ  $14 \text{ \AA}$ , c'est typiquement le cas des minéraux de la famille du chlorite.

## II-les montmorillonites :

La montmorillonite appelée aussi smectite, est un minéral argileux de type TOT dont le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. Une substitution partielle de l'aluminium Al par le magnésium Mg est fréquente (Figure 4). Les forces de Vander Waals sont faibles par rapport aux autres forces de liaison. Cela se traduit par une déficience en charge négative nette dans les feuillets en octaèdre. Pour cette raison les ions échangeables peuvent pénétrer dans la structure et séparer les couches. La montmorillonite est donc caractérisée par une structure instable qui est affectée par la présence d'eau. Les plaquettes de montmorillonite ont une forme quelconque est de taille très petite [6].



**FigureII-4:** Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.

### **III- La maghnite :**

La bentonite de Maghnia ou la "Maghnite" a été largement étudiée par M. Belbachir et al [7]. Ils ont montré et ont permis de classer cette Maghnite dans la famille des montmorillonites.

#### **III -1- Origine de la maghnite :**

La Maghnite est une bentonite extraite de la région de Lalla Maghnia (Hammam Boughrara) commercialisée par la société BENTAL (ENOF).

#### **III-2-Activation de la maghnite :**

La Maghnite- $H^+$  est la bentonite de Maghnia activée par une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (0.23M), est un nouveau catalyseur à base de Montmorillonite, qui a été développé au laboratoire de chimie des polymères, a montré des capacités catalytiques remarquables.

Les résultats des analyses élémentaires de la Maghnite et la Maghnite-  $H^+$  et regroupé dans le tableau 1

**Tableau II-1:** composition chimique des échantillons Maghnite et Maghnite-  $H^+$

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	PAF
Maghnite	69.3	14.6	1.16	0.3	1.07	0.5	0.7	0.16	0.91	0.05	11
MaghniteH <sup>+</sup>	71.7	14.03	0.71	0.28	0.80	0.21	0.77	0.15	0.34	0.011	11

PAF : La perte au feu

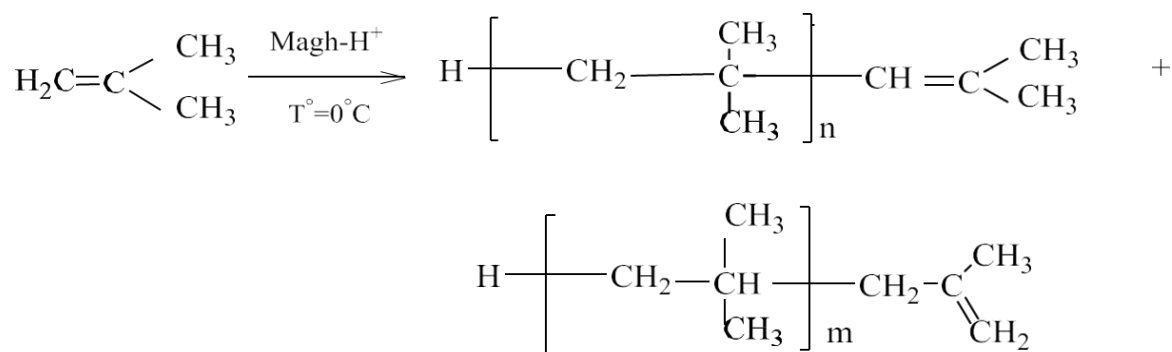
-La Maghnite  $H^+$  subit un certain nombre de changement [7]:

- ✓ Élimination de certaines impuretés telles que le calcaire.
- ✓ Élimination de l'eau et de certains métaux.
- ✓ Augmentation de la porosité et de la surface spécifique.
- ✓ Changement de la structure cristalline.
- ✓ Possibilité d'élimination des ions hydroxyles les  $OH^-$  du réseau cristallin.
- ✓ Le remplacement des cations échangeables tel que  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  par le proton  $H^+$ .
- ✓ Apparition d'une certaine défectuosité dans la structure cristalline.
- ✓ Augmentation de l'activité catalytique de l'argile due à la présence de  $SiO_2$  libre

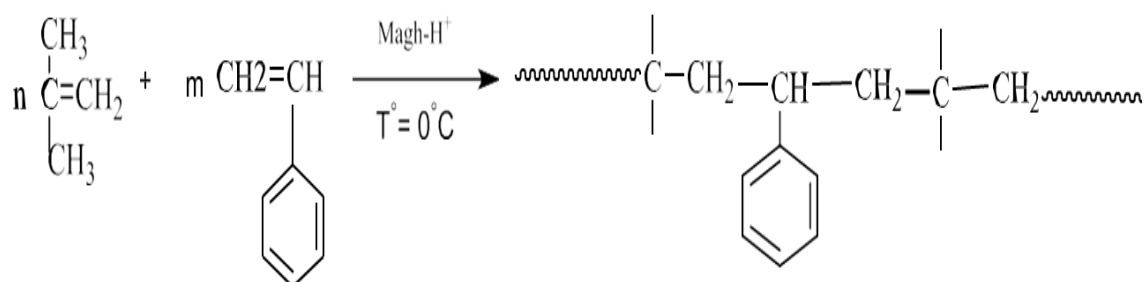
#### **IV-polymérisation cationique des monomères vinylique catalysée par la maghnite- $H^+$ :**

La maghnite  $H^+$  est un catalyseur, naturelle moins couteuse et 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. Ce catalyseur a fait preuve d'une grand efficacité pour la polymérisation de plusieurs monomères vinyliques et hétérocycliques [8-11]. Parmi ces polymères nous citons les exemples suivants :

-A. HARRANE [12] a effectué la polymérisation de l'isobutylène et la copolymérisation de l'isobutylène avec le styrène avec la Magh-H<sup>+</sup> à 0°C, selon les réactions suivantes:



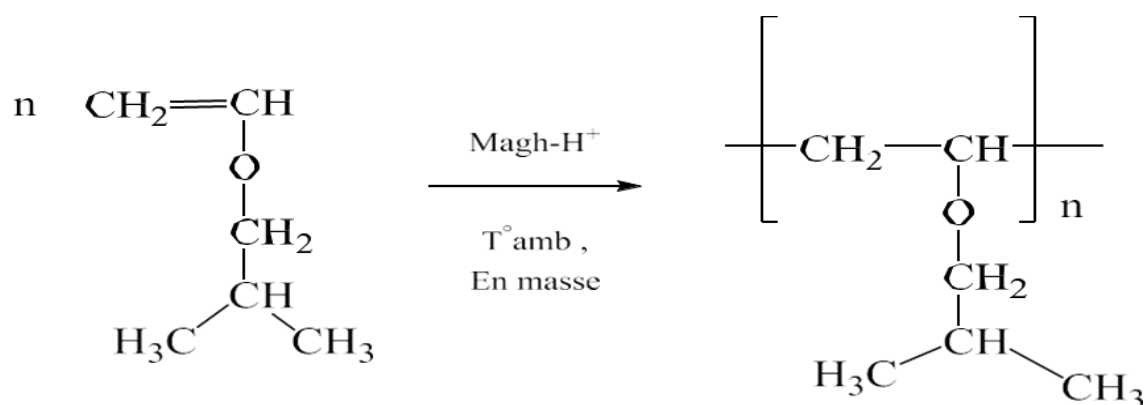
**Schéma réactionnel. II.1 :** Polymérisation cationique de l'isobutylène.



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

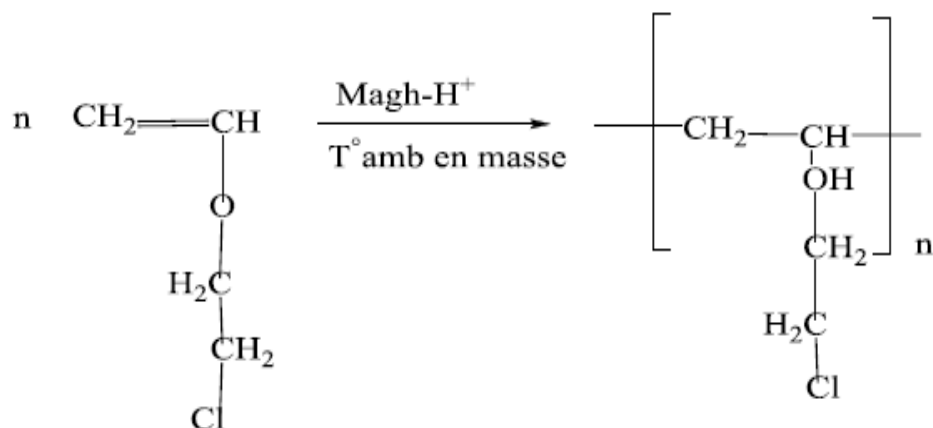
-F. IFTENE [13] a réalisée la polymérisation de l'isobutyl vinyl éther par la MaghH<sup>+</sup> selon la réaction suivante :





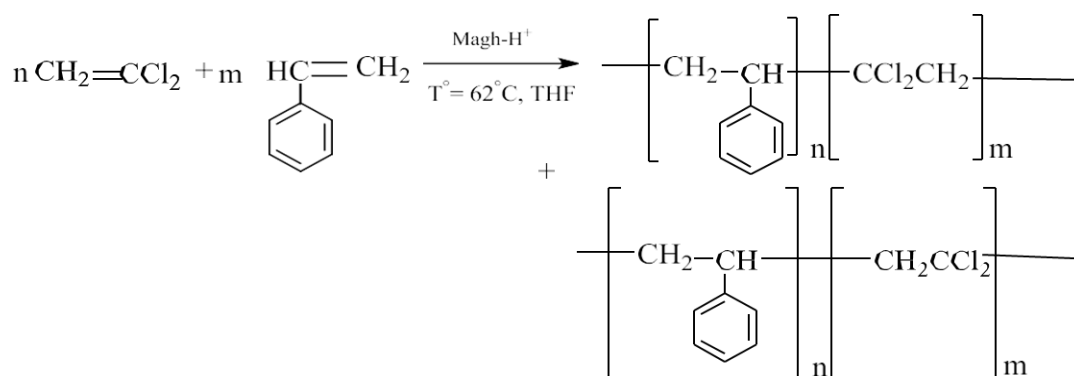
**Schéma réactionnel. II.3 :** Synthèse du poly isobutyl vinyl éther.

-M. CHABANI [14] a réalisé une polymérisation du poly2-chloro ethyl vinyl éther par la Magh-H<sup>+</sup> selon le schéma réactionnel suivant:



**Schéma réactionnel .II.4 :** Synthèse du poly (2-chloro ethyl vinyl éther).

-M. CHAIBI [15] a réalisé une copolymérisation du styrène avec le chlorure de vinyldène par la Magh-H<sup>+</sup> selon le schéma réactionnel suivant:



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

### **V- Synthèse d'un dimère d'IBVE catalysé par la maghnite-H<sup>+</sup> :**

#### **V-1-Introduction :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la dimérisation cationique de l'IBVE catalysée par la maghnite-H<sup>+</sup>.

Afin de connaître le type et la structure de la Maghnite, Belbachir et al. [16], l'ont étudié en utilisant différentes techniques d'analyses telles que :

- L'analyse Microscopique Electronique à Transition (TEM).
- La diffraction X (DRX).
- La Résonance Magnétique Nucléaire du solide (RMN <sup>27</sup>Al et <sup>29</sup>Si).

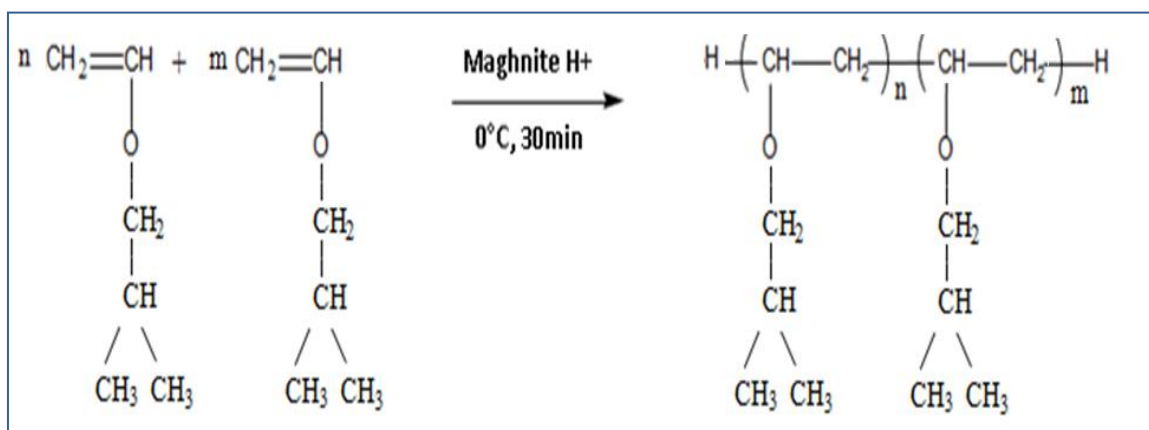
Ils ont aboutis aux résultats suivant :

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

- La surface spécifique de la Maghnite- $H^+$  est de  $196.19 \text{ m}^2/\text{g}$ .

## V-2-Description des expériences :

Le schéma réactionnel suivant représente la réaction de la dimérisation cationique d'isobutyl vinyl ether catalysée par la Maghnite- $H^+$ , selon la réaction :



**Schéma réactionnel. II.6 :** Dimérisation de l'IBVE par la maghnite  $H^+$ .

## VI- Etudes cinétique de la dimerisation de l'IBVE :

Pour l'étude cinétique de cette dimerisation on a varié à chaque fois un des Paramètres suivants : (la quantité de catalyseur, le rapport molaire, le temps, la Température) dans le but de savoir leurs influences sur le rendement.

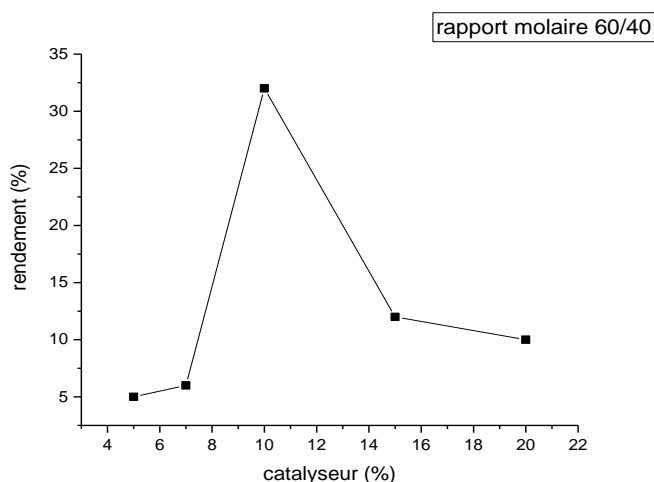
### VI-1- Influence de la quantité de catalyseur sur le rendement :

Afin de connaître l'effet de la quantité de catalyseur sur le rendement, on a réalisé une série d'expériences en masse, en variant la proportion du catalyseur lors de l'expérience E4 ( $n\text{IBVE}_1/n\text{IBVE}_2 = (60/40)$ ,  $T=0^\circ\text{C}$ , et  $t=30 \text{ min}$ ).

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau suivant :

**TableauII-2 :** Influence de la quantité de catalyseur sur le rendement.

Expérience	E1	E2	E3	E4	E5
Catalyseur (%) en masse	5	7	10	15	20
Rendement (%)	10%	12%	32%	6%	5%



**FigureII-5: La variation du rendement en fonction de la quantité de la maghniteH<sup>+</sup>**

Les différents pourcentages de catalyseur ont été choisis après une série d'expériences allant de 5% jusqu'à 20% en poids de la Maghnite-H<sup>+</sup>. On remarque que le rendement augmente avec l'élévation de la quantité de catalyseur jusqu'à atteindre une valeur de 32% pour une quantité de 10% de Maghnite-H<sup>+</sup>.

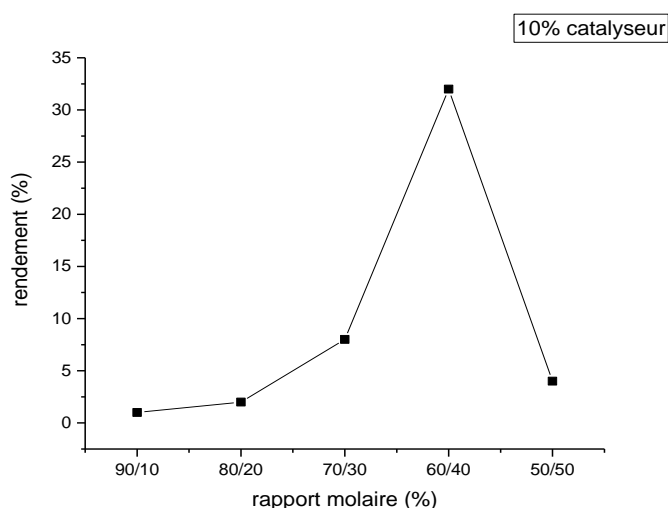
#### **VI-2-influence du rapport molaire $n_{IBVE1} / n_{IBVE2}$ sur le rendement :**

Pendant toute la durée de la dimérisation du IBVE, nous avons varié le rapport molaire  $n_{IBVE1} / n_{IBVE2}$ , le temps étant fixe  $t=30$  min et la température maintenue constante  $T=0^{\circ}\text{C}$ .

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau suivant :

**TableauII-3 : influence du rapport molaire  $n_{IBVE1} / n_{IBVE2}$  sur le rendement.**

Expérience	E1	E2	E3	E4	E5
Rapport molaire $n_{IBVE1}/n_{IBVE2}$	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50
Rendement (%)	10%	15%	20%	32%	24%

**FigureII-6: variation du rendement en fonction du rapport molaire**

Selon les résultats obtenus, on remarque que le rendement augmente avec l'augmentation du rapport molaire IBVE2 et diminue avec la diminution du rapport molaire IBVE2.

### VI-3-variation du rendement en fonction du temps :

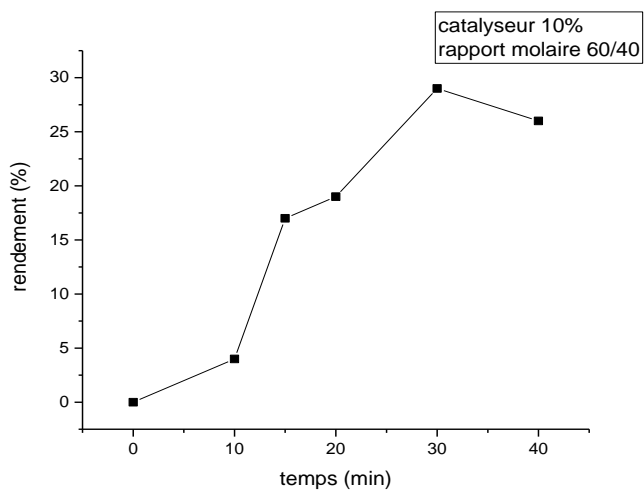
L'étude de la variation du rendement en fonction du temps a été réalisée à température ambiante  $T=15^{\circ}\text{C}$ , en masse. Nous avons voulu savoir comment évolue

notre système (60/40 isobutyl vinyl ether +Magh-H<sup>+</sup>) en masse, lors de l'expérience E4 au cours du temps.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant :

**TableauII-4** : variation du rendement en fonction du temps.

Expérience	E1	E2	E3	E4	E5	E6
Temps (min)	0	10	15	20	30	40
Rendement (%)	0	4 %	17%	19%	29%	26 %



**FigureII-7**: L'évolution du rendement en fonction du temps.

Nous remarquons d'après les résultats obtenus lors de l'expérience E4, que le

Rendement est proportionnel avec le temps, Les premières 10 minutes le rendement est très faible, d'où un amorçage lent, puis elle s'accélère brusquement jusqu'à atteindre un rendement de 29 % au bout de 30 min.

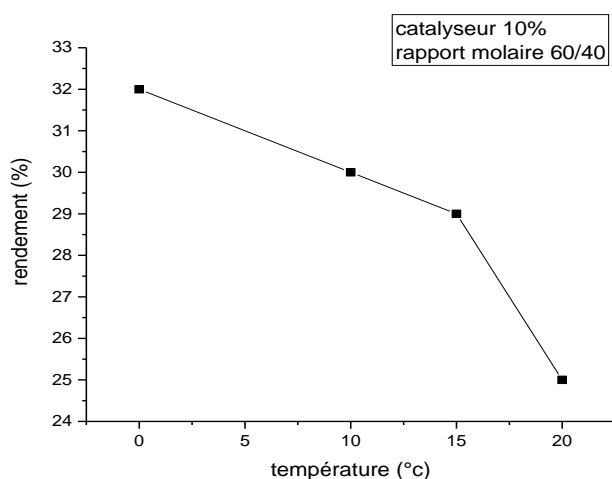
#### VI-4- Effet de la température :

Pour étudier l'effet de température sur le rendement, on a réalisé une série de réaction sous différent température.

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau suivant :

**TableauII-5** : Evolution de Rendement en fonction de la température.

Expérience	E1	E2	E3	E4
Température (°C)	0	10	15	20
Rendement (%)	32	30	29	25



**FigureII-8** : Evolution du rendement en fonction de la température.

Nous remarquons que le rendement est diminuant avec l'accroissement de la température. Le rendement atteint son maximum 32% a la température de 0 °C donc la réaction est favorisée a basse température.

### **VII-conclusion :**

Une nouvelle méthode de synthèse d'un dimère d'IBVE a été effectuée par un catalyse hétérogène.

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

- La dimérisation est possible en masse.
- Le rendement augmente avec la quantité de maghnite  $H^+$ .
- Les rendements augmentent avec rapport molaire ( $n_{IBVE1}/n_{IBVE2}$ ).
- Le rendement augmente en fonction du temps.
- Le rendement diminué en fonction de température .



**Référence bibliographique :**

- [1]. S. Caillere, S. Henin. Minéralogie des argiles, Masson et Cie, **1963**.
- [2]. G. Millot. Géologie des argiles, Tome 1, Masson, **1954**.
- [3]. R. Morel, Les sols cultivés. Lavoisier, Paris, **1996**.
- [4]. Z. Draoua, A. Harrane, M. Belbachir journal of Macromolecular Science, part A: pure and Applied chemistry 52, 130-137, **2015**.
- [5]. M. Bendou Samira, Mémoire de Magister ; Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture **2009**.
- [6]. F. Reguieg, N. Sahli, M. Belbachir, Current chemistry letters 669-76, **2017**.
- [7]. M. Belbachir, A. Bensaoula, Composition and Méthode for Catalysis using Bentonite, US Patent N° 7,094,823 B2, **2006**.
- [8]. M. Ayat, M. Belbachir, A. Rahmouni\*, Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11 (3), 316-329, **2016**.
- [9]. M. Ayat, M. Belbachir, A. Rahmouni\*, Journal of Molecular Structure 1139 381-389, **2017**.
- [10]. Akeb Malika, Mémoire Contribution à l'étude de la polymérisation de bêta pinène catalysés par la Maghnite-H<sup>+</sup>, **2012**.
- [11]. N. Bensaada, M. Ayat, R. Meghabar and M. Belbachir, Current Chemistry Letters 4 55–60, **2015**.
- [12]. A. Harrane, Mémoire de Magister, Ahmed Benbella 1, Oran, **2000**.
- [13]. F. Iftene, Mémoire de Magister, Ahmed Benbella 1, Oran, **2006**.
- [14]. M. Chabani, Mémoire de Magister, Ahmed Benbella 1, Oran, **2007**.
- [15]. M. Chaibi ; Mémoire de Magister; Université Ahmed Benbella 1, Oran, **2004**.
- [16]. M. Belbachir, A. Harrane, R. Megharbi: Maghnite, a green catalyst for cationic polymerization of vinylic and cyclic monomers. Macromol. Symp. 245–246, 1–4 **2006**.

# Chapitre III

La synthèse et caractérisation de Dim  
(IBVE /IBVE) par la maghnite- $\text{H}^+$

## **I- La dimérisation de l'IBVE :**

### **I-1)-Introduction :**

Plusieurs travaux ont été effectués aux laboratoires de Chimie des Polymères (LCP) concernant l'introduction de la Maghnite-H<sup>+</sup> dans l'amorçage des réactions de polymérisation, qui montrent aussi que la Maghnite-H<sup>+</sup> possède des capacités catalytiques remarquables vis-à-vis aux réactions de polymérisation cationique [1].

Notre travail étudie la réaction de la dimérisation de l'IBVE catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup> activée par l'acide sulfurique (0,23 M).

Nous allons aborder dans ce chapitre les résultats obtenus dans la dimérisation de l'IBVE en présence de la Maghnite-H<sup>+</sup>, les produits finaux sont passés par différentes méthodes d'analyse : RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C, IR.

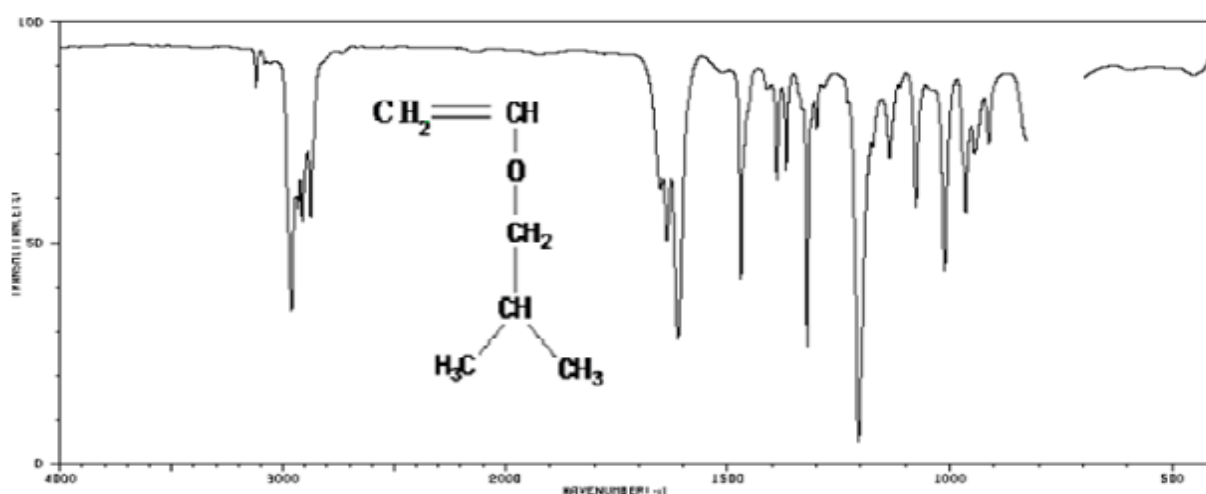
## **II)-caractérisation du produit obtenue par la maghnite-H<sup>+</sup> :**

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

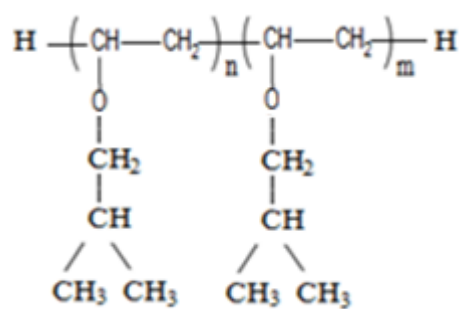
## **III- Identification structurale :**

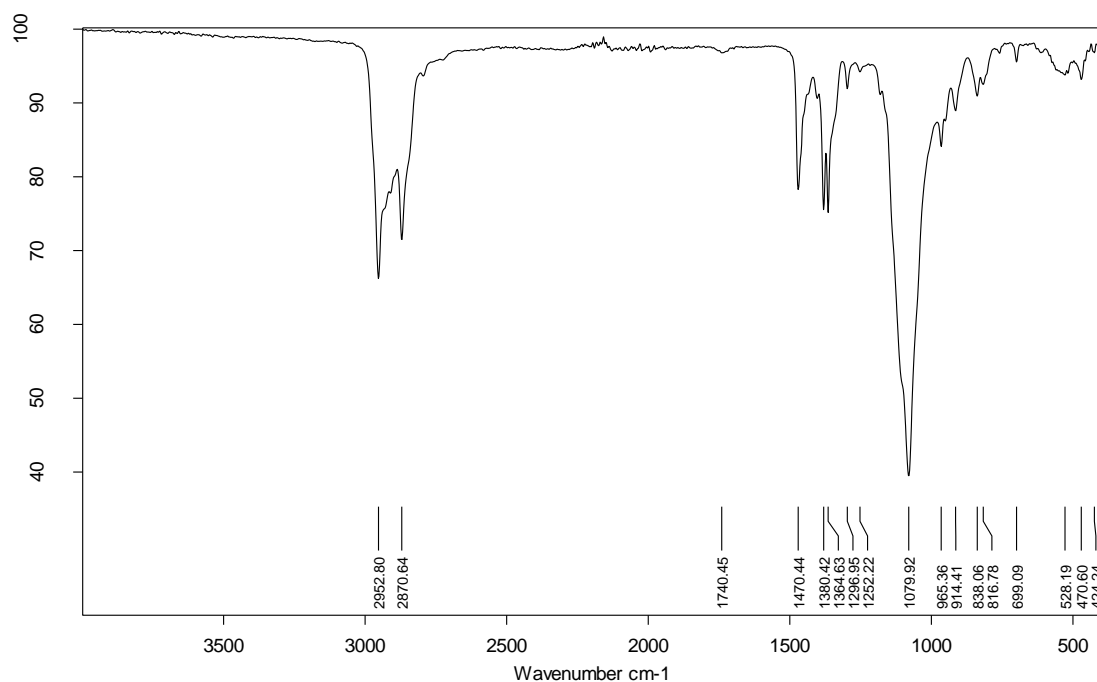
### **III-1-Caractérisation par IR de dimère d'IBVE :**

La spectroscopie infrarouge (IR) permet de caractériser les matériaux polymères rapidement avec peu de préparation d'échantillons. L'appareil est lié par l'ordinateur pour une gamme de fréquences comprise entre 4000 et 400 Cm<sup>-1</sup>. Nous citons les bandes et leurs fréquences de poly (IBVE) dans le **tableau III-1**.



**Figure III-1:** spectre IR de monomère IBVE dans le  $\text{CCl}_4$ .





C:\CHERCHEURS\BILLAL\MEAS\MOULKHEIR M=0.51g.0

MOULKHEIR M=0.51g

FT-IR/LCF/Université d'Oran

02/05/2019

**Figure III-2 :** spectre IR du PIBVE dans le  $\text{CCl}_4$

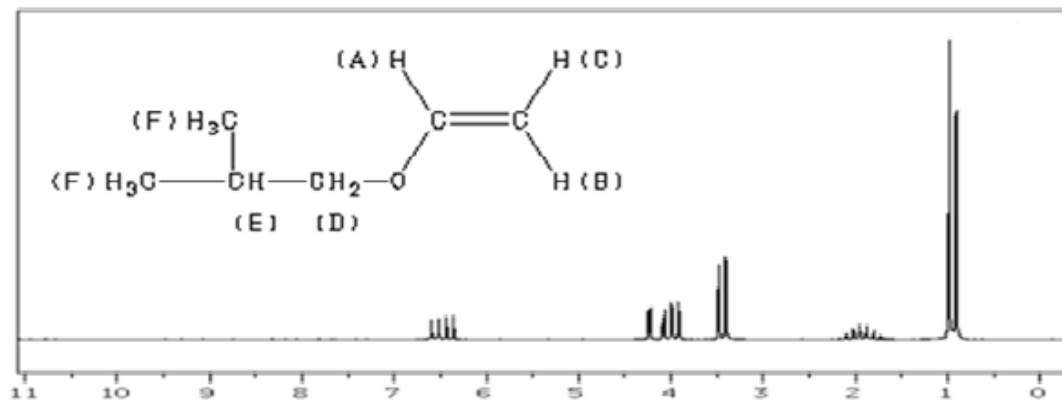
**Tableau III-1:** les principales bandes caractéristiques de poly IBVE.

Fréquence expérimentale en $\text{cm}^{-1}$	Groupements
965,36	C-C Aliphatique
1079,92	C-O Aliphatique
1380,42	-CH <sub>3</sub>
1470,44	-CH <sub>2</sub> - Aliphatique
2952,80 - 2870,64	C-H

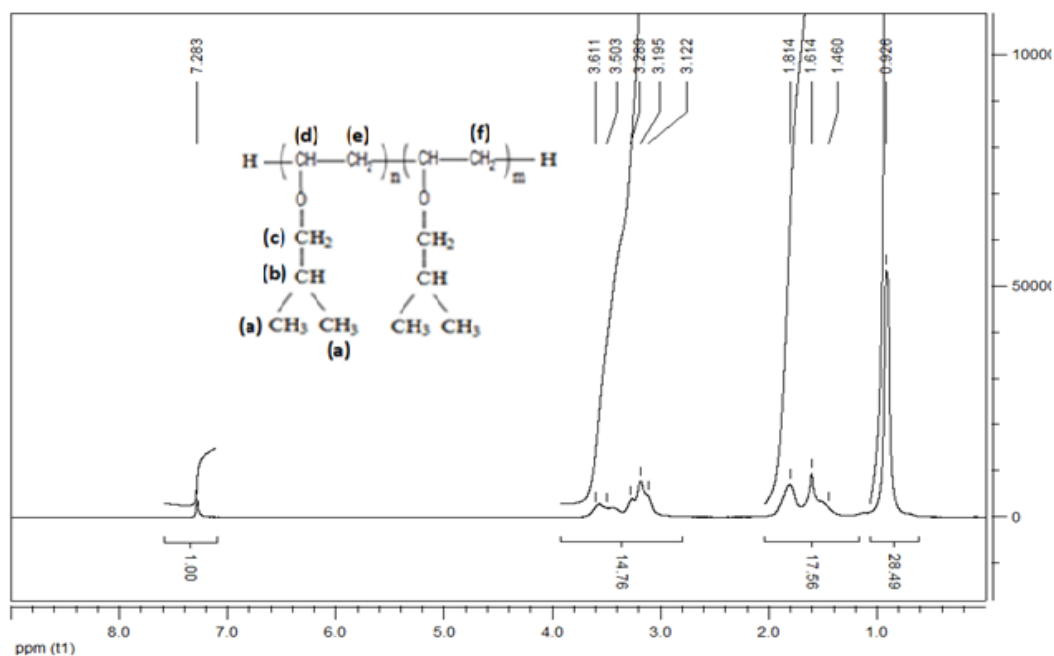
### III-2-Caractérisation par RMN $^1\text{H}$ de l'IBVE :

Les spectres RMN $^1\text{H}$  ont été réalisés au moyen d'un appareil FTNMR Bruker (300MHZ) dans le chloroforme deutérés ( $\text{CDCl}_3$ ). La RMN $^1\text{H}$  nous a permis de faire

apparaître la présence des différents groupements du PIBVE. On a choisi **E<sub>4</sub>** pour la caractérisation par la RMN<sup>1</sup>H (**Figure III-4**).



**Figure III-3** : spectre RMN<sup>1</sup>H de monomère IBVE dans le CDCl<sub>3</sub>.



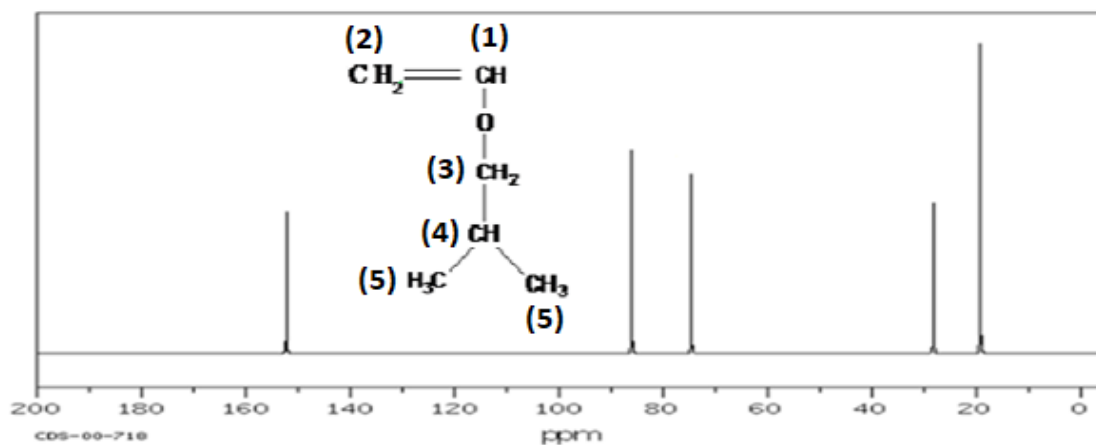
**Figure III-4** : spectre RMN<sup>1</sup>H du PIBVE dans le CDCl<sub>3</sub>.

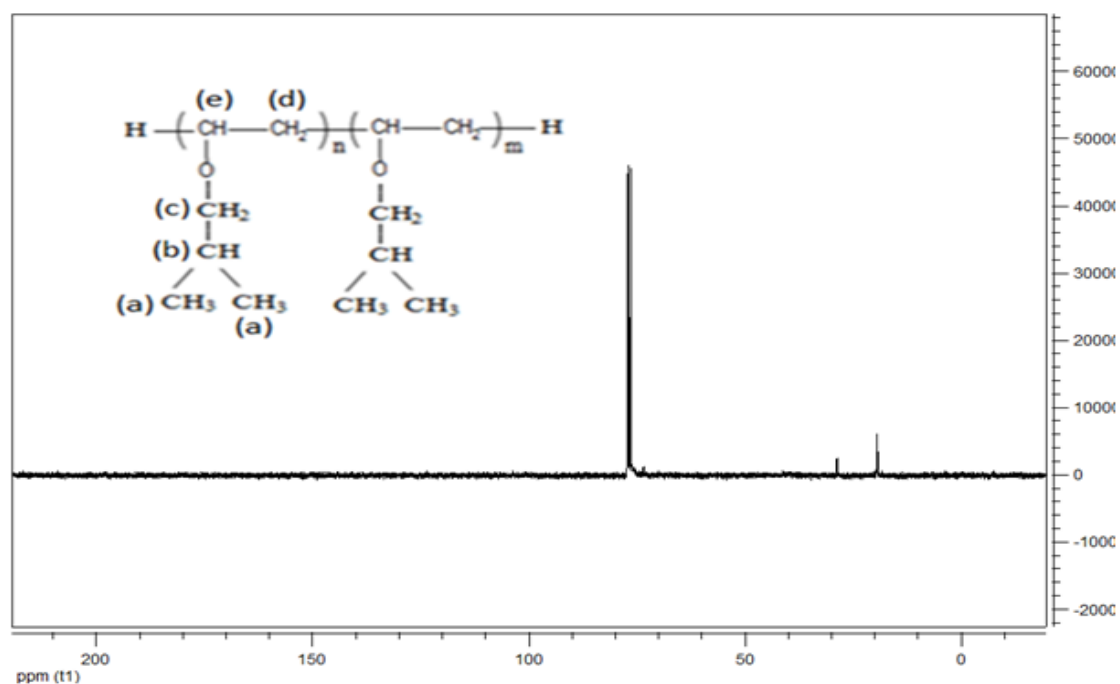
**Tableau III-2 :** Déplacements chimiques des différents protons présents dans le poly IBVE.

	Nature de proton	$\delta$ (ppm)
Poly IBVE	-CH <sub>3</sub> (a)	0,9 ppm
	-CH <sub>2</sub> (f)	1 - 1.2 ppm
	-CH- (b)	1.4 - 2.7 ppm
	-CH <sub>2</sub> (e)	
	O-CH-(d) O-CH <sub>2</sub> (c)	3-3.7 ppm

**III-3-Characterisation par RMN <sup>13</sup>C de l'IBVE :**

Le dimère obtenu est caractérisé par RMN<sup>13</sup>C dans le CDCl<sub>3</sub>. Ces résultats sont présentés dans un **tableau III-3**. Qui montre les déplacements chimiques.

**Figure III-5 :** spectre RMN<sup>13</sup>C de monomère IBVE de l'échantillon (E<sub>4</sub>).



**Figure III-6 :** spectre RMN<sup>13</sup>C du PIBVE de l'échantillon (E<sub>4</sub>).

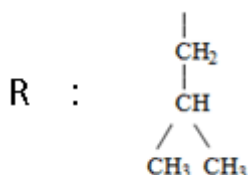
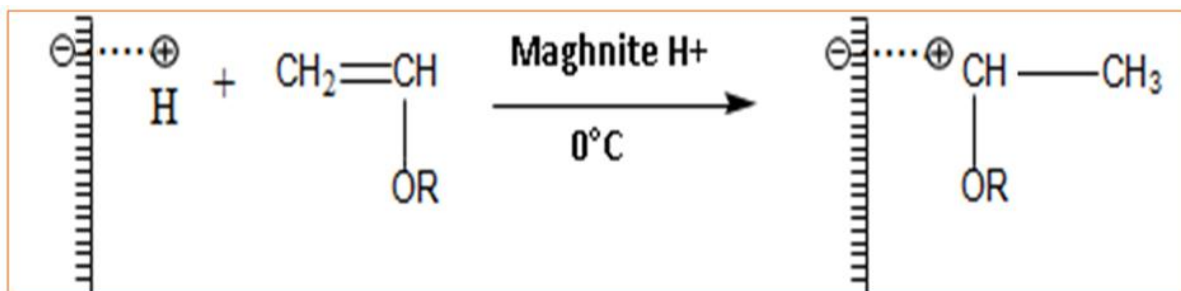
**Tableau III-3 :** Déplacements chimiques en RMN <sup>13</sup>C des différents enchaînements du poly IBVE.

	Attribution	δ (ppm)
Poly IBVE	-CH <sub>2</sub> (e)	20-30
	-CH <sub>3</sub> (a)	30-35
	-CH- (b)	30-35
	O-CH (f)	60-80
	O-CH <sub>2</sub> (c)	60-80

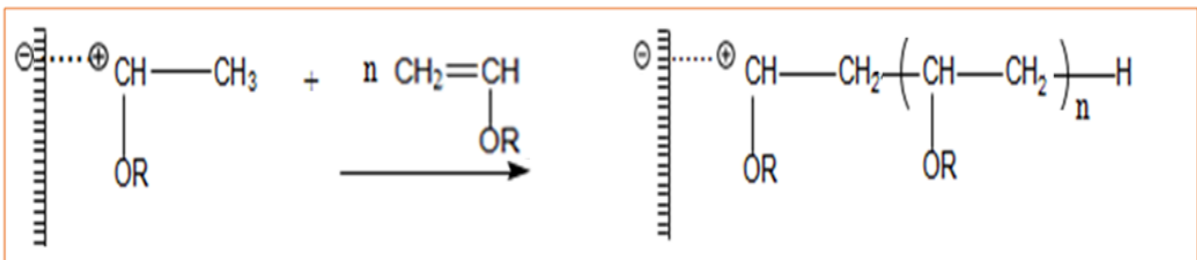
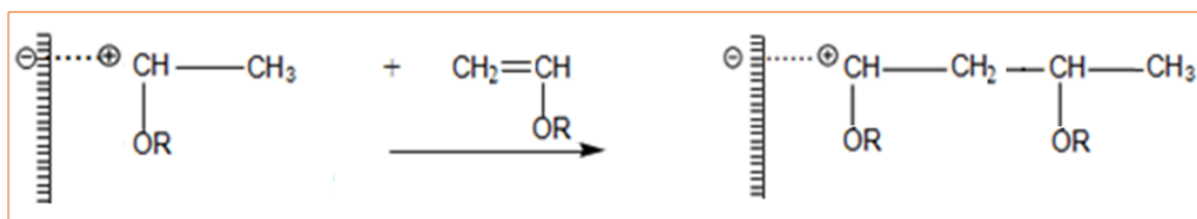


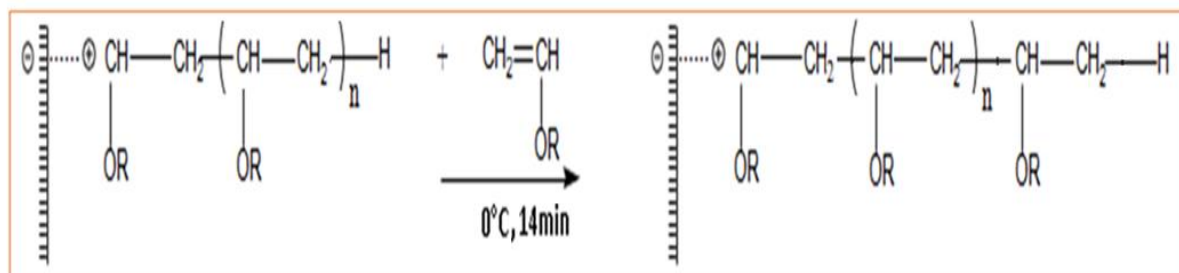
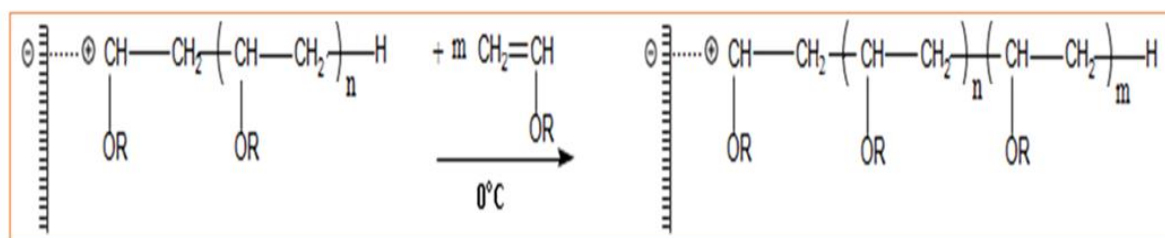
**IV)-mécanisme probable de poly IBVE par maghnite-H<sup>+</sup> :****IV-1- Amorçage :**

L'amorçage se fait par la protonation de l'IBVE par la maghnite-H<sup>+</sup>, d'où se forme le premier centre actif par la fixation du proton H<sup>+</sup>.

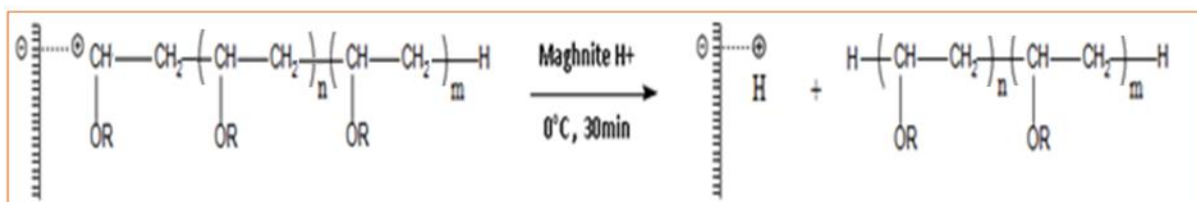
**IV-2-Propagation :**

On admet que la propagation se fait par l'association successive de l'IBVE. La réaction continue jusqu'à la consommation totale du monomère.



**IV-3-Réinitiation :****IV-4- propagation :****IV-5- Terminaison :**

On suppose que la réaction de terminaison a eu lieu par élimination du catalyseur et formation du polymère. L'apparition de pic 1.1 ppm dans le spectre RMN<sup>1</sup> H confirme la présence d'un méthyle de bout de chaîne, et la disparition des pics 4 – 5.5 ppm correspondant à la double liaison C=C.



**Schéma réactionnel III-1 :** mécanisme de la dimérisation cationique de l'IBVE par la maghnite-H<sup>+</sup>.

**V)-conclusion :**

L'étude de la dimérisation cationique en présence de la Maghnite- $H^+$  mène aux conclusions suivantes :

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse du dimérisation de l'isobutyl vinyl éther par catalyse hétérogène est proposée.

- En effet la Maghnite activée par l'acide sulfurique (0,23M), est utilisé pour la dimérisation de l'IBVE, avec un rapport molaire égal à (60/40), où un bon rendement est obtenu (32 %).

-La maghnite- $H^+$  joue un rôle de catalyseur à cause de la grande réactivité de monomère.

-L'augmentation de la quantité de la Maghnite conduit à la croissance du rendement mais si on dépasse les 20 % du catalyseur.

-Le rendement croît avec l'augmentation du rapport molaire arriver 'à la hauteur de 20%.

-Le rendement augmente en fonction du temps, 26% pour une durée de 30min.

-Le rendement diminue lorsque la température augmente.

Le poly IBVE a été caractérisé par différentes méthodes d'analyse telle que : IR, RMN $^1H$ , RMN $^{13}C$ , où nous permet d'observer d'après l'analyse par IR les bandes et les fréquences des liaisons (CH, CH $_2$ , CH $_3$ , C-O).

**Références bibliographiques :**

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

# **Conclusion**

## **Générale**

**Conclusion générale :**

Suite aux travaux déjà réalisés au sein du laboratoire de Chimie des Polymères à l'Université d'Oran, nous avons testé l'efficacité de la Maghnite- $H^+$  comme catalyseur de la dimérisation de l'isobutyl vinyle éther.

Ce travail est d'ériger au laboratoire de la chimie organique à l'université de Saida.

Les analyses effectuées : RMN $^1H$ , RMN $^{13}C$ , IR ont été faites à l'université d'Oran.

D'après les résultats d'expériences nous avons observé que :

- La polymérisation est possible en masse.
- La dimérisation de l'IBVE se fait cationiquement.
- La réactivité des monomères facilite la polymérisation.
- d'après l'étude cinétique le rendement est augmenté jusqu'à 32% lors du rapport molaire (60 /40) et la quantité de catalyseur utilisé sont augmentés.

-La température utilisé 0°C car la réaction de monomère avec la maghnite- $H^+$  est exothermique.

La RMN $^1H$ , RMN $^{13}C$ , IR nous montrent dans chaque cas que notre dimérisation a été faite sur la bonne voie.

On a réalisé la dimérisation cationique d'IBVE qui est un monomère plus réactive et facilement polymérisé avec la maghnite- $H^+$  comme catalyseur qui peut être séparé du polymère par une filtration simple sans risque, ni contamination des produits de polymère.

La maghnite est un bon catalyseur malgré la mauvaise sélectivité aux produits souhaités et ceci est due aux :

- Bonne stabilité chimique.
- Bonne activité catalytique.
- Possibilité de récupération.
- Moins économique.
- Plus disponible.
- Moins polluant.
- Non toxique

# **Partie**

# **Expérimental**

## La partie expérimentale :

### I-préparation du catalyseur :

Dans un ballon de 250 ml, on mélange 30g de Maghnite broyée, tamisée et séchée avec une solution d'acide sulfurique 0.23M. On laisse le mélange sous agitation magnétique pendant deux jours à température ambiante. Après on filtre l'argile et on la lave plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à neutralisation, puis on la sèche à l'étuve à température de 110°C durant 24h, la Maghnite-H<sup>+</sup> est ensuite broyée et tamisée et conservée dans des flacons à l'abri de l'humidité.

### II-purification des monomères et solvants :

#### II-1- purification des monomères :

L'isobutyl vinyl éther est un éther vinylique 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 physicochimiques suivantes :

**Tableau 1 :** Les propriétés physico-chimiques de l'IBVE.

Monomère	N° Cas	Masse molaire (g/mol)	Température De fusion (°C)	Densité à 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	Température d'ébullition (°C)
IBVE	111-34-2	100.2	-92	0.77	94



L'IBVE peut être conservé pendant une longue durée dans des flacons bien scellés à une température maximale de 25°C. Pour la purification de l'IBVE ; le monomère est séché sur le  $\text{CaH}_2$  puis distillé à pression réduite.

## **II-2-purification des solvants :**

### **Le Méthanol :**

On met 5g de Magnésium dans un ballon portant un réfrigérant à reflux sur lequel on adapte un tube de  $\text{CaCl}_2$ , on ajoute 0.5g d'Iode et 75 ml de méthanol puis on chauffe jusqu'à 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.

### **Le Dichlorométhane :**

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est chauffé sous reflux, en présence d'oléum sulfurique pendant 8Heures afin d'éliminer les composés insaturés après refroidissement décantation et séparation, ce solvant est neutralisé par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium  $\text{HCO}_3\text{Na}$ , puis sur  $\text{CaH}_2$  sur lequel, il est distillé.

## **III-Dimérisation de l'IBVE par la maghnite- $\text{H}^+$ :**

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

### **III-1-synthèse du dimérisation de l'IBVE par la maghnite- $\text{H}^+$ :**

On a effectué une série de dimérisation en masse en changeant la quantité de la Maghnite- $\text{H}^+$ , variant de 15% à 24% en poids. Les réactions ont été réalisées dans des ballons monocle à fond rond de 50 ml, placé dans un bain de glace (thermostat 0°C) sous agitation en mettant en premier 2g de l'IBVE, ensuite on ajoute la Magh- $\text{H}^+$ ,

lorsque le mélange devient visqueux on ajoute  $m_2$  de l'IBVE (toujours sous agitation).

Le tableau suivant résume les conditions expérimentales :

**Tableau 2 :** Les conditions expérimentales de synthèse du DIM (IBVE/IBVE).

expérience	$m_1(\text{IBVE})$ (g)	Magh-H <sup>+</sup> (%)	$m_2(\text{IBVE})$ (g)	Température (°C)	Temps (min)
E <sub>1</sub>	2	5%, 7%, 10%, 15%, 20%	0.8	0	30
E <sub>2</sub>	2	5%, 7%, 10%, 15%, 20%	1	0	30
E <sub>3</sub>	2	5%, 7%, 10%, 15%, 20%	1.9	0	30
E <sub>4</sub>	2	5%, 7%, 10%, 15%, 20%	0.5	0	30
E <sub>5</sub>	2	5%, 7%, 10%, 15%, 20%	0.2	0	30

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

Afin de séparer la Maghnite du dimère, on ajoute 10 ml de solvant ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), Après filtration, on le précipite dans le méthanol à froid (non solvant). La Maghnite se régénère par simple filtration. Après filtration et séchage sous vide, le produit final est solide et il est de couleur blanche.

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

$$R = (m_{\text{Dim}}/m_{\text{Mon}}) \cdot 100$$

70

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

$M_{\text{Mon}}$  : poids initial du monomère.

#### **IV-Techniques d'analyse et de caractérisation :**

Pour La caractérisation des dimères obtenus, différents techniques ont été utilisé telle que la RMN du proton  $^1\text{H}$ , la RMN du carbone  $^{13}\text{C}$ , l'IR.

##### **IV-1-analyse RMN $^1\text{H}$ , RMN $^{13}\text{C}$ :**

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil BRUKER 300MHZ au centre d'analyse au laboratoire de chimie des polymères de l'université d'Oran.

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

##### **IV-2-analyse IR :**

Le spectre IR est enregistré sur spectrophotomètre au niveau du le laboratoire de chimie des polymères (LCP), à l'université Es-Senia Oran.

## ملخص:

إيزوبوتيل فينيل الإيثر هو مونومر من مجموعات فينيل الإيثر التي تتبلر بالكاتيون، وتعرف بخصائصها اللاصقة وتفاعلها العالي في هذا العمل، قمنا بعملية دمج كاتيونيكى للإيزوبوتيل فينيل الإيثر باستخدام مغنيت  $H^+$  طين من النوع المونتوريلونيت الذي تم تفعيله كاتيونيا مع حمض الكبريت 0.23 مولية أجريت دراسات على تأثير كمية المحفز، ونسبة المولي، والوقت ودرجة الحرارة على المردود.

يتميز البوليمر الذي تم الحصول عليه بعدة طرق تحليلية IR و  $RMN^{13}C$  و  $RMN^1H$  و التي أكدت التركيب الخطي للبوليمرات المركبة.

**الكلمات المفتاحية:** إيزوبوتيل فينيل الإيثر، مغنيت  $H^+$  محفز، تبلر كاتيونى، المونتوريلونيت.

## Résumé :

L'isobutyl vinyl éther est un monomère du groupe des éthers vinyliques qui se polymérise cationiquement, connus par leur propriétés collantes et leur grande réactivité. Dans ce travail on a réalisé la dimérisation cationique de l'IBVE par la maghnite- $H^+$ , une argile du type montmorillonite activée cationiquement par l'acide sulfurique à 0.23M.

Des études sur l'effet de la quantité du catalyseur, le rapport molaire, le temps et la température sur le rendement ont été faites.

Le polymère obtenu est caractérisé par plusieurs méthodes d'analyse  $RMN^1H$ ,  $RMN^{13}C$  et IR, qui ont confirmé la structure linéaire de polymère synthétisés.

**Mot clé :** Ether vinylique, Maghnite  $H^+$ , dimérisation cationique, acide sulfurique, montmorillonite.

## Abstract :

Isobutyl vinyl ether is a monomer of vinyl ether groups which polymerize cationically, know by their sticky properties and their high reactivity.

In this work, the cationic dimérisation of IBVE was carried out using maghnite  $H^+$ , a montmorillonite type clay activated cationically with 0.23M sulfuric acid.

Studies on the effect of catalyst quantity, molar ratio, time and temperature on yield were made.

The polymer obtained is characterized by several analytical methods  $RMN^1H$ ,  $RMN^{13}C$  and IR, which confirmed the linear structure of polymers synthesized.

**Key words:** Cationic dimerization, Maghnite  $H^+$ , montmorillonite, sulfuric acid.