

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ Dr. TAHAR MOULAY SAIDA



FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de :

MASTER

Spécialité : CHIMIE

Option : Chimie Organique

Intitulé

*Copolymérisation cationique de l'α-Méthylstyrène avec le
Styrène catalysée par la magnétite-H⁺*

Présenté Par : **M^{elle}. Bessafi Dalila**

M^{elle}. Layachi Hadjer

Soutenu le : /06/2019

Devant le jury :

Présidente : M^{me}. Miloudi Safia Maitre de conférence classe « A » Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Examinateuse : M^{me}. Chabani malika Maitre de conférence classe « B » Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Examinateuse : M^{me}. Ramdani Amina Maitre de conférence classe « A » Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Rapporteur : M^{elle}. Ayat Moulkheir Maitre de conférence classe « B » Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Année Universitaire : 2018 /2019

Remerciements

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

Le présent travail n'aurait jamais pu se réaliser sans l'assistance et la disponibilité de nombreuses personnes de qualité toutes dévouées à la recherche.

Nous présentons nos remerciements les plus cordiaux en particulier à notre promotrice pour l'honneur qu'elle nous a accordé pour diriger notre projet. M^{LL}E. AYAT. M

Nos remerciements les plus vifs sont adressés également aux membres du jury en l'occurrence Mme. Chabani. M, M^{me}. Ramdani. A, M^{me}. Miloudi. S pour avoir accepté de juger notre travail.

Nous adressons nos sincères remerciements à notre promo 2^{ème} Année Master LMD chimie organique et techniciens de laboratoire d'universités de Saida.

DÉDICACE

Je dédie le fruit de ce modeste travail comme

Un geste de gratitude à :

*Mes très chers parents, qui m'ont soutenu,
encouragé pour que je puisse mener à bien mes
études, et qui attendu ce jour avec impatience.*

Mes frères et mes sœurs.

Mes nièces.

Mes très chères amies.

Mes enseignants et mes amies de l'étude.

DALILA

Dédicaces

À MES CHERS PARENTS

*Aucune dédicace ne saurait exprimer
mon respect, mon amour éternel et ma
considération pour les sacrifices que vous
avez consenties pour mon instruction et
mon bien être.*

À mes très chères sœurs

À mon très cher frère

À ma CHÈRE COPINE AMEL

*votre encouragement et votre soutien
étaient la bouffée d'oxygène qui me
ressourçait dans les moments pénibles*

Table des matières

Introduction générale.....	01
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">Chapitre I : rappelle bibliographique</div>	
I. Introduction.....	06
II. Structure des polymères.....	06
III.1.polymères linéaires.....	06
III.2.polymères ramifiés.....	07
III.3.polymères réticulés.....	08
III.4.polymères amorphes et polymères cristallisés.....	08
III. Types et procédés de polymérisation	09
IV. Classification des monomères vinyliques.....	11
V. LA polymérisation cationique des monomères vinylique.....	13
V.2. définition.....	12
V.2.Reaction d'amorçage.....	11
V.3.Réaction de propagation.....	12
V.4.Réaction de terminaison.....	12
VI. La copolymérisation	15
V.1.définition.....	15
V.2.les types des copolymères.....	15
VII. Copolymérisation cationique.....	16
VIII. Copolymérisation de quelques monomères vinylique.....	17
IX. L' α -methistyène.....	18
VII.1. Caractéristiques générales de α -méthyle styrène	18
VII.2. Propriétés physico-chimiques de l' α -methylstyrène	18

VII.3. Synthèse de α - méthylstyrène	18
VII.4. Domaines d'applications de L' α - méthylstyrène.....	19
X. Le styrène.....	20
VIII.2. Caractéristiques générales de styrène.....	20
VIII.3. Propriétés physico-chimiques de styrène.....	21
VIII.4. Synthèse de styrène.....	21
VIII.5. Domaines d'applications de styrène.....	23
VIII.6. Réactivité de styrène.....	23
XI. Les références.....	25

CHAPITRE II: L'étude cinétique de poly (AMS-b-St)

I. Les catalyseurs hétérogènes	30
II. Généralités sur l'argile.....	30
III. Formation d'argile.....	30
IV. Classification des minéraux argileux.....	31
V. la structure de la montmorillonite.....	33
VI. l'activation de maghnite	36
VII. Synthèse des copolymères a blocs.....	37
VIII. Réactions de copolymérisation catalysées par la Maghnite-H ⁺	38
IX. Synthèse de poly (AMS-b -St) catalysée par la Maghnite-H+.....	40
VIII-1.Introduction.....	40
VIII-2.Description des expériences.....	40

X.	Etude cinétique de la copolymérisation de l'AMS avec le St.....	41
	X.1- L'évolution du rendement en fonction de rapport molaire.....	41
	X.2- L'évolution du rendement en fonction de quantité catalyseur	42
	X.3- l'évolution du rendement en fonction du temps.....	43
	X.4- l'évolution de rendement en fonction de la température.....	43
XI.	Conclusion.....	45
XII.	Références.....	46

Chapitre III : synthèse et caractérisation de poly (AMS-b-St)

I.Copolymérisation à bloc d'AMS avec St.....	51
I.1. introduction.....	51
I.2. caractérisation des produits obtenus par la maghnite-H ⁺	51
I.2.1. Étude spectroscopie infrarouge.....	51
I.2.2. Étude spectroscopie par résonance magnétique nucléaire rmn ¹ h.....	53
I.2.3. Étude spectroscopie par résonance magnétique nucléaire rmn ¹³ c....	56
I.3. Mécanisme probable de poly (AMS-b-St) catalysé par la maghnite-H ⁺ ...	58
II. Conclusion.....	61
III. Les références.....	62
Conclusion générale.....	64
La partie expérimentale.....	67
Annexe	
Résumé	

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AMS	α -Méthylstyrène
ASA	acrylonitrile styrène acrylate
ABS	acrylonitrile butadiène styrène
AlCl_3	chlorure d'aluminium
BF_3	Tri fluorure de bore
Bu_4NCl	fluorure de tétra-n-butylammonium
CCl_4	chloroforme
CEVE	2- Chloroethyl Vinyl ether
HCl	acide chlorhydrique
IBVE	Isobutyl vinyl ether
IR	Infra Rouge
Mn	Masse molaire moyenne en nombre
Mw	Masse molaire moyenne en masse
Magh	Maghnite
Magh- H^+	Maghnite activé par l'acide sulfurique
MVE	Methyl vinyl ether
n- AMS	n- α -Méthylstyrène
PS	Poly Styrène
PE	Polyéthylène
PVC	Polychlorure de vinyl

Liste des abréviations

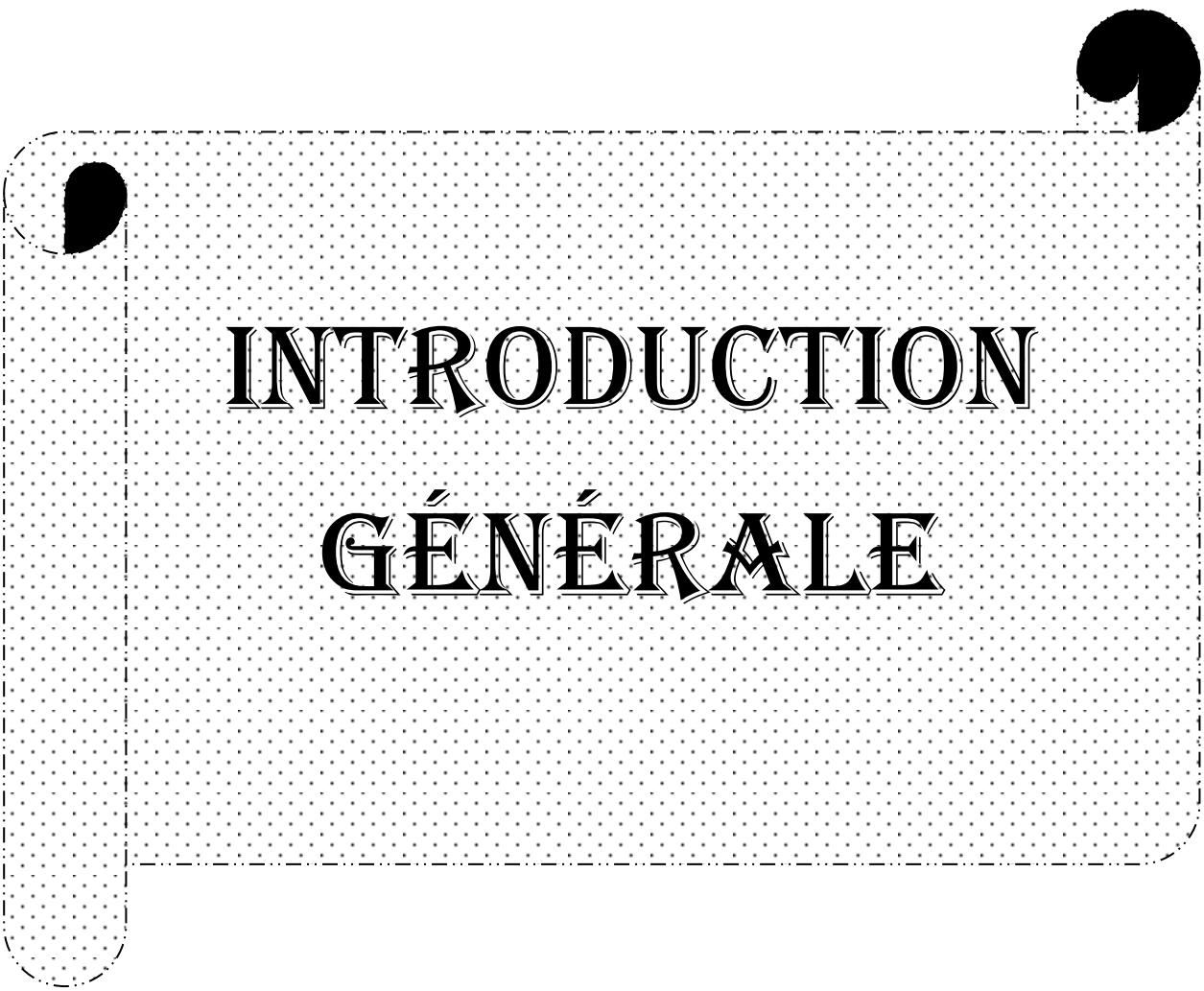
PVDC	Polychlorure de vinylidène
PP	Polypropylène
PSE	Polystyrène Expansé
Poly (AMS- b- St)	Poly α -Méthylstyrène-block-Styrène
RMN ^1H	Résonance Magnétique Nucléaire de Proton
RMN ^{13}C	Résonance Magnétique Nucléaire de Carbone 13
SAN	styrène-acrylonitrile
St	Styrène
SBS	styrène butadiène
SnCl_4	Tétrachlorure d'étain
TMSI	Trimethylsilyl iodide
VDC	chlorure de vinylidène

LISTE DES FIGURES :

Figure I.1	différents exemples de polymères linéaires	Page 07
Figure I.2	homopolymère ramifié (a)	Page 07
Figure I.3	polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes	Page 08
Figure I.4	types et procédés de polymérisation	Page 10
Figure II.1	processus formation de l'argile	Page 33
Figure II.2	éléments structuraux : les tétraèdres	Page 36
Figure II.3	éléments structuraux : les octaèdres	Page 36
Figure II.4	la structure d'une montmorillonite	Page 37
Figure II.5	structure de la manganite-H ⁺	Page 39
Figure III.1	Spectre IR du copolymère poly (AMS-b-St).	Page 52
Figure III.2	spectre RMN ¹ H de poly (AMS-b-St)	Page 54
Figure III-3	interprétation de spectre RMN ¹ H de poly (AMS-b-St)	Page 55
Figure III.3	spectre RMN C ¹³ copolymère alpha-Methyl Styrene/Styrene	Page 56
Figure III-4	interprétation de spectre RMN ¹³ C de poly (AMS-b-St)	Page 57

LISTE DES TABLEAUX :

Tableau I-1	La polymérisabilité de différents monomères insaturés selon le type de polymérisation	Page 12
Tableau I.2	Les propriétés physico-chimiques de L'α-méthylstyrene.	Page 18
Tableau I.2	Les propriétés physico-chimiques de styrène	Page 21
Tableau II.1	tableau comparatif des compositions chimiques des échantillons Maghnite et Maghnite-H+	Page 37
Tableau II.2	Influence du rapport molaire AMS /St sur le rendement	Page 41
Tableau II.3	Influence de quantité catalyseur sur le rendement	Page 42
Tableau II.4	: Influence de temps sur le rendement :	Page 43
Tableau III.1	les principales bandes caractéristiques de poly (AMS-b-St)	Page 51
Tableau III.2	déplacements chimiques en RMN ¹ H des différents enchaînements du poly (AMS-b-St) catalysé par la Maghnite H+.	Page 52
Tableau III.3	déplacements chimiques en RMN ¹³ C des différents enchaînements du poly (AMS-b-St) catalysé par la Maghnite H+.	Page 53



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 matières plastiques couvrent une gamme très étendue de matériaux polymères synthétiques ou artificiels.

Aujourd'hui, les matières plastiques sont présentes dans presque tous les secteurs de l'activité humaine. Ils sont devenus, ces dernières années indispensables dans de nombreux domaines de haute technologie.

Les polymères styréniques sont légers et très solides, ils possèdent des propriétés désirables telles que: La rigidité, résistance à la température, à l'humidité, à la traction, à la déchirure, aux chocs, sa grande imperméabilité aux gaz (Barrière contre les gaz), vapeur d'eaux, odeurs, huiles, graisses associées à thermo soudabilité en font un matériau pour les emballages alimentaires et industriels [1]. Leurs utilisations sont très nombreuses: tasses et ustensiles, meubles, équipements de salle de bain et de cuisine, fournitures hospitalières et scolaires, bateaux, équipements sportifs et de loisir, électronique, pièces automobiles et emballages de toutes sortes [2].

Les réactions de polymérisation cationique des monomères vinylique, tels que le styrène, peut donner des polymères thermoplastique qu'on appelle polystyrène (PS); qui est employée principalement dans la fabrication des plastifiants, des résines et des emballages....etc [3,4].

Ces polymères sont fabriqués industriellement par la polymérisation cationique homogène, dans laquelle un catalyseur acide tel que les acides de Brönsted (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4) est employé. L'élimination totale du contre ion de l'acide employé est pratiquement impossible ce qui pose par conséquent des problèmes de contamination du produit et de toxicité.

De plus ce sont des amorceurs non recyclables, ce qui engendre donc des problèmes de l'ordre écologiques et économiques.

La polymérisation cationique présente une bonne solubilité dans beaucoup de solvants organiques, leur purification augmente le coût et les risques de toxicité.

La plupart de copolymérisations ont été réalisées en solution, amorcées par plusieurs amorceurs tels que : Les acides de Lewis [5], Ces processus de synthèses ont plusieurs inconvénients :

- Les acides sont très chers et non récupérable.

- Leur élimination est difficile et coûteuse.
- Sont très toxiques, ce qui pose des problèmes à la santé humaine et à l'environnement.

Au vu de ces inconvénients, l'objectif de ce travail, est de développer une autre méthode de synthèse d'un copolymère à bloc à base de l' α -méthylstyrène, ce qui permet de contourner les problèmes rencontrés auparavant. En effet un nouveau éco-catalyseur traité avec de l'acide sulfurique, appelé Maghnite-H⁺ a été mis au point. Les contres ion de ce dernier peuvent être totalement récupérés par une simple filtration.

Des travaux ont été déjà réalisés sur la polymérisation de l' α -méthylstyrène [6], et sur sa copolymérisation avec certains monomères tels que : le méthacrylate de méthyl, le chlorure de vinylidène et l'isobutyl vinyl ether [6], ces copolymères sont utilisés comme matériaux thermoplastique.

La Maghnite-H⁺ 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 [7]. L'utilisation de ce catalyseur a donné lieu à plusieurs publications.

Ce travail a été divisé en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons un rappel bibliographique sur la polymérisation et la copolymérisation cationique des monomères vinyliques, puis nous parlerons en général sur les monomères utilisés (l'AMS et le Styrène).

Le second chapitre: sera consacré à l'étude cinétique et la synthèse de la copolymérisation cationique de l' α -Méthylstyrène avec le St catalysée par la Maghnite H⁺.

Enfin, le dernier chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation de poly (AMS-b-St) par les méthodes suivantes: IR, RMN ¹H, RMN ¹³C

Les références :

- [1]. Centre de commerce international CNUCED/OMC Emballages pour l'exportation - Notes No. 16, **(2001)**.
- [2]. Moor. E.R.E.D: Styrène polymères, pp 1-246, Encyclopedia of Polymer Science and Menges. Eds Wiley. Interscience. New York. **(1989)**.
- [3]. Chimie SPE PC1 – poincare, **(2010)**.
- [4]. Y.Heischkel, H.W.Schmidt. Synthesis of ABC-triblock copolymers for light emitting diodes. Macromol Chem. Phys. 199, 869-880, **(1998)**.
- [5]. M.D.B.Desai, B.S.R.Redy, R. Arshady et M.H.George. Polymère27, 96, **(1986)**.
- [6]. M. Ayat, thèse de doctorat, **(2016)**.
- [7]. M. Belbachir U.S. Patent. 7, 094, 823. B 2, **(2006)**.



CHAPITRE I:

RAPPELS

BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction :

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

Depuis une trentaine d'année, la science des polymères connaît une progression rapide avec le développement de nouvelle technique de polymérisation qui permettant d'accéder à des polymères procèdent des architectures de plus en plus complexes. Parmi celles-ci, la copolymérisation qui fait l'objet d'un grand nombre de recherche^[1].

II. Structure des polymères:

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés^[2].

II.1. Polymères linéaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de van der waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide. Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux. La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse. La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique^[3-5].

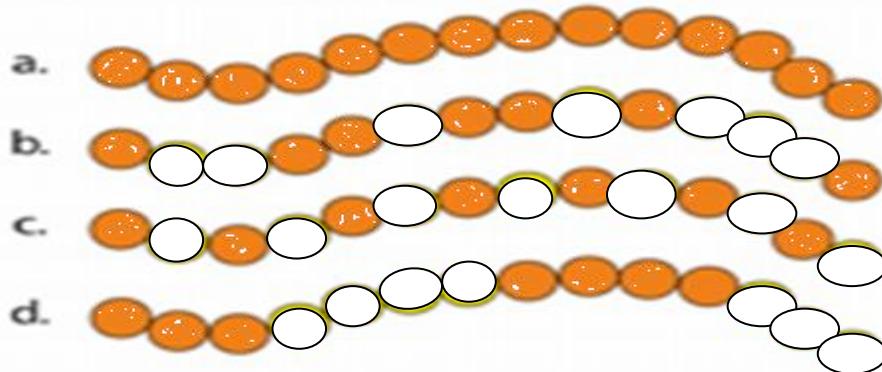


Figure I-1 : différents exemples de polymères linéaires

(A: homopolymère, b: copolymère statistique, c: copolymère alterné, d: copolymère séquencé)

II.2. polymères ramifiés :

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation.

Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires. [6]

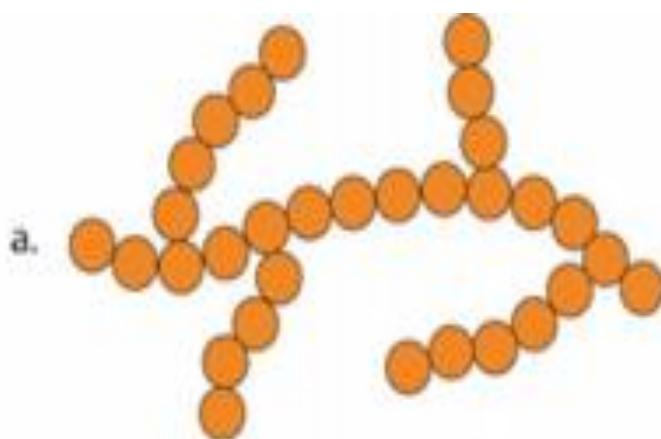


Figure I-2: homopolymère ramifié (a)

II.3. polymères réticulés :

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une Polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau [6].

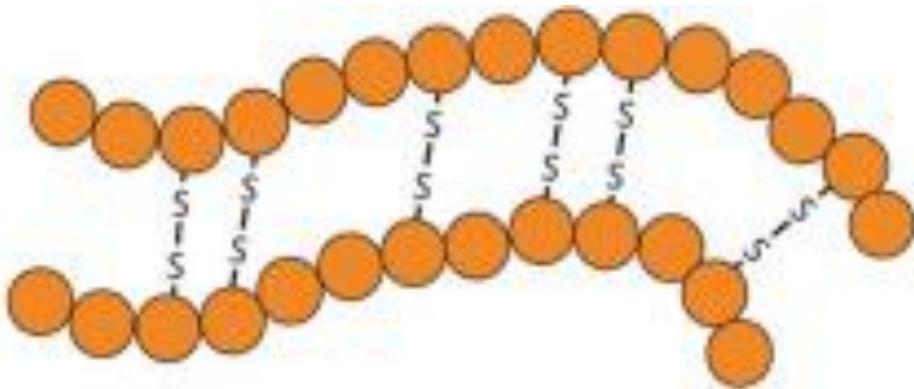


Figure I-3 : polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes.

II.4. Polymères amorphes et polymères cristallisés :

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon de aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est en théorie équivalente à un liquide, sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles. Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin :

L'aptitude du matériau à diffracter les rayons x selon des angles définis [7]. Ces structures peuvent aussi être objectivables en lumière polarisée [8].

Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline.

III. Types et procédés de polymérisation:

Deux mécanismes entièrement différents sont utilisés pour la synthèse de polymères lors de la polymérisation :

- Le premier type de réaction est appelé polycondensation ou polymérisation par étape où la croissance des macromolécules est le résultat de réactions chimiques classiques entre les groupements fonctionnels réactifs des monomères [2]. Une réaction de polycondensation avec libération d'un sous-produit de la réaction, (souvent de l'eau...) est une réaction de polymérisation par étape [9].
- Le deuxième type de réaction est appelé polymérisation en chaîne et résulte de la formation d'un centre actif A* qui fixe de façon successive de nombreuses molécules de monomère :



Le polymère obtenu présente un degré de polymérisation n+1.

La polymérisation en chaîne regroupe la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique. Cette dernière peut être anionique, cationique ou ionique coordonnée [10].

- La polymérisation ionique coordonnée se fait en présence de catalyseurs régiosélectifs de type Ziegler et Natta (prix Nobel partagé de chimie 1963) à base d'halogénures de métaux de transition [11-12].
- Une réaction de polyaddition sans libération de sous produit est une réaction de polymérisation en chaîne. Dans ce cas, le mécanisme implique généralement l'ouverture d'une double liaison (c=c, par exemple) ou l'ouverture d'un cycle [13].

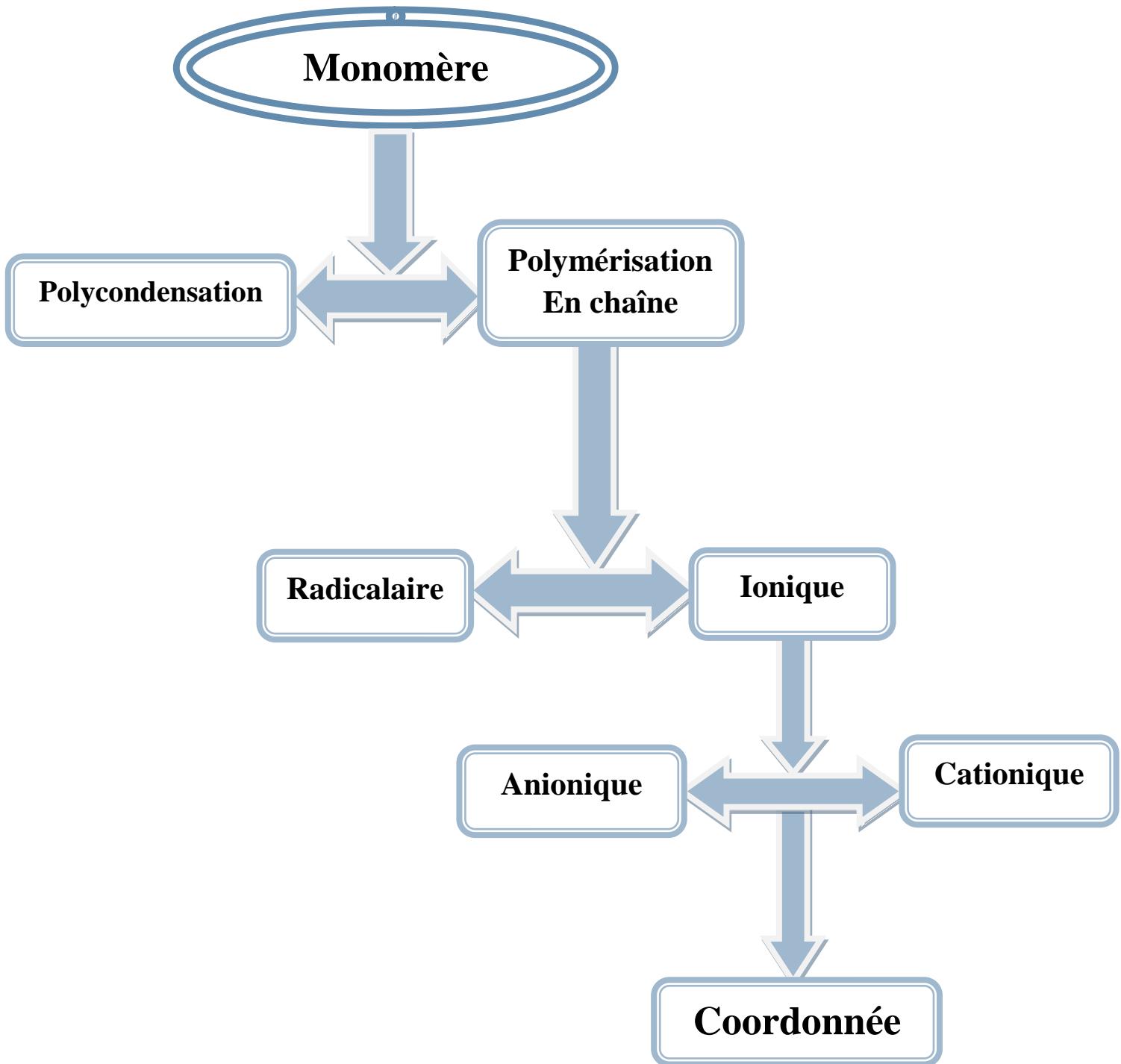


Figure I-4 : types et procédés de polymérisation

IV. Classification des monomères vinyliques :

On peut classer les monomères vinyliques suivant leur aptitude à la polymérisation par des amorceurs anioniques ou cationiques. La double liaison C=C des monomères qui possèdent un carbone porteur de groupement électro-donneur facilitent la polymérisation par l'amorçage cationique, le groupe électro-donneur favorisant son attaque par un carbocation, tel que le styrène, l'isobutène, l'isoprène et le butadiène [14-18].

Les monomères qui sont polymérisés par l'amorçage anionique possèdent des groupements électro-capteurs sur le carbone de la double liaison C=C des qui favorisant son attaque par un carbanion. Les monomères qui peuvent être polymérisés par l'amorçage anioniques sont chlorure de vinyle, acrylates, méthacrylates, acrylonitrile, méthacrylonitrile, acrylamide,... [19-21].

On donne l'ordre de réactivité croissante des monomères éthylénique en polymérisation cationique :

p-chlorostyrène < styrène < isobutène < α - méthylstyrène < éther Chloroéthylvinylique < α - méthyle-p-méthoxystyrène < éther isobutyl vinylique < p-méthoxystyrène < p-diméthylamino styrène [22].

Tableau I-1 : La polymérisabilité de différents monomères insaturés selon le type de polymérisation [23].

Monomères	Type d'amorçage		
	Radicalaire	Cationique	Anionique
Ethylène.	+	-	+
1-Alkyl oléfines.	-	+	-
1,1-Dialkyl oléfines.	-	+	-
1,3-Diènes.	+	+	+
Styrène, α méthyl styrène.	+	+	+
Oléfines halogénées.	+	-	-
Esters vinyliques.	+	-	-
Acrylates, Méthacrylates.	+	-	+
Acrylonitrile, Méthacrylonitrile.	+	-	+
Acrylamide, Méthacrylamide.	+	-	+
Ethers vinyliques.	-	+	-
N- Vinyl Carbazole.	+	+	-
N- Vinyl pyrrolidone.	+	+	-
Aldéhydes, Cétones	-	+	+

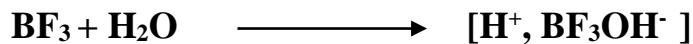
V. La polymérisation cationique des monomères vinyliques :

V.1. Définition:

Les monomères qui peuvent être polymérisés par voie cationique sont des dérivées vinyliques ayant des substituants capables d'augmenter la densité électronique au niveau de la double liaison (isobutène, éthers vinyliques, styrène), et de nombreux hétérocycles (oxirane, oxétane, oxolane, dioxolane-1,3, oxazolines...). Les centres actifs sont des carbocations (polymérisation des oléfines) ou des cations issus d'hétéroatomes (polymérisation des hétérocycles), ces centres actifs sont des électrophiles. Les solvants utilisés doivent être stables vis-à-vis des centres actifs [15].

Les amorceurs peuvent être des acides de Brönstedt : acides sulfurique, perchlorique, fluorosulfonique (FSO_3H), trifluorométhylsulfonique ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$). Les anions sont volumineux (délocalisation de la charge plus importante, anion mou) et symétriques (on limite la coupure de l'anion) [24].

Les acides de Lewis ainsi que certains sels de carbocations sont aussi utilisés. Les carbocations issus des oléfines sont beaucoup plus réactifs que les anions et peuvent conduire à de nombreuses réactions secondaires [25]. Le contre-ion anionique devra donc être très peu nucléophile. On utilise un système "amorceur-coamorceur" donnant un complexe qui est l'amorceur effectif de la polymérisation, par exemple :

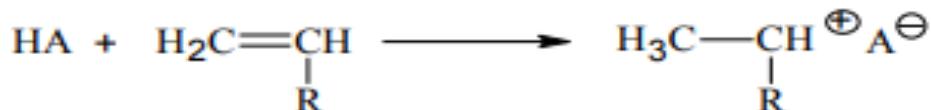


La polymérisation cationique des monomères vinyliques est une réaction en chaîne provoquée par la rupture hétérolitique de la double liaison. Elle comporte généralement trois étapes: amorçage, la propagation et la terminaison [26].

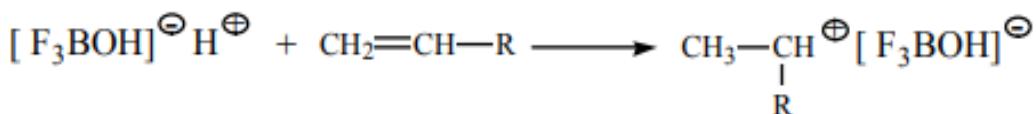
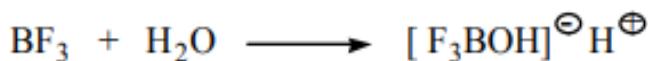
V.2. Réaction d'amorçage :

Il peut se réaliser de trois façons :

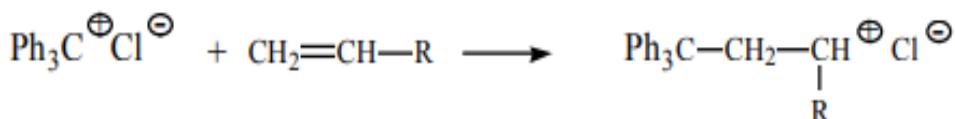
- acides protoniques (HCl , H_2SO_4 ...)



- acides de Lewis (AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 ...)

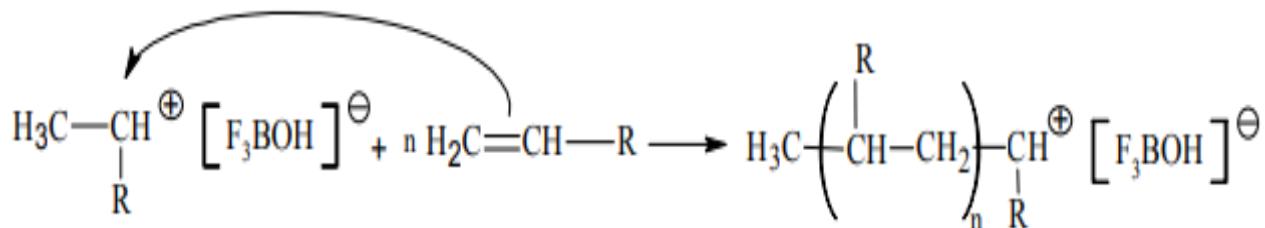


- substances libérant des carbocations



V.3. Réaction de Propagation :

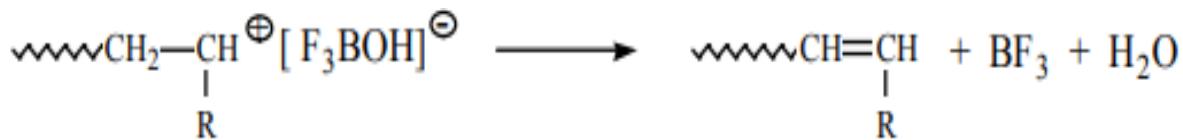
Elle se fait, comme pour les réactions radicalaires ou anioniques, par action d'une molécule de monomère activée, sur une autre, et formation d'une nouvelle molécule activée. Exemple :



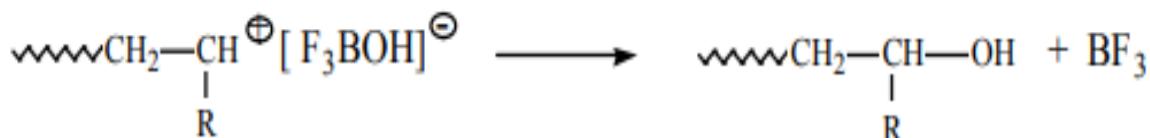
La vitesse de polymérisation de ce type dépend entre autre de la stabilité du carbocation [26].

V.4. Réaction de terminaison :

Elle se fait par perte d'un proton en a du carbocation, ou par capture d'un anion :



ou



Un exemple typique d'une telle polymérisation est la préparation du polyisobutène à partir de l'isobutène :



IV. La copolymérisation :

IV.1. Définition :

Les copolymères sont des polymères possédant deux unités de répétition différentes, est appelé un copolymère ou copolycondensat. La répartition des unités de répétition l'une par rapport aux autres permet de définir différents types de copolymères.

Les propriétés des copolymères seront directement liées à la composition chimique et à la distribution des unités monomères dans les chaînes microstructure. Ces paramètres sont contrôlés principalement par la cinétique de polymérisation des monomères, d'où la nécessité de bien comprendre ce qu'il y a derrière les équations cinétiques de copolymérisation [27].

Jusque vers 1950, les travaux dans ce domaine ont porté essentiellement sur la copolymérisation statistique alors qu'ensuite les recherches se sont développées aussi dans le domaine des copolymères séquencés et greffés. Ces derniers commencent à avoir quelques applications intéressantes et suscitent un intérêt de plus en plus marqué [28].

L'importance de la copolymérisation comme méthode de modification des propriétés des polymères est prouvée avec des milliers de copolymères décrits par des brevets et littératures scientifiques [27].

IV.2. les types des copolymères :

Les copolymères les plus connus sont résumés comme suit :

VI.2-1. Copolymères statistiques :

Copolymère dont les unités A et B sont enchaînées dans un ordre aléatoire ; les propriétés de tels copolymères sont intermédiaires entre celles du poly A et celles du poly B.

- A-B-A-B-B-A-B-A-A-B-

Ils sont désignés par poly (A-co-B).

IV.2-2. Copolymères alternés:

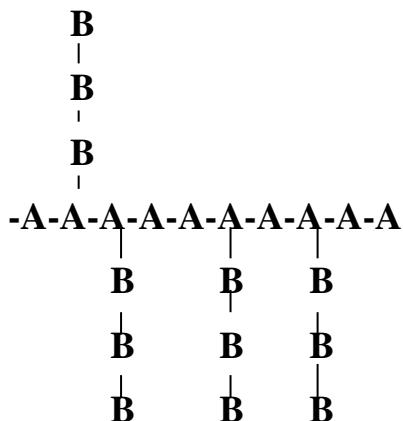
Copolymère (constitué d'unités A et B) dans lequel A est suivi de B qui est suivi de A...etc.

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

Ils sont désignés par poly (A-alt-B).

IV.2-3. Copolymères griffés :

Un copolymère greffé est un polymère ramifié constitué d'une chaîne polymère principale appelée squelette sur laquelle sont fixées des chaînes polymères latérales de composition chimique différente appelées greffons [29].



IV.2-4. Copolymères à blocs (Séquencés)

Dans ce type de matériau, les unités de répétition sont regroupées en séquences ou blocs, de même type.

Ces copolymères peuvent être diblocs, triblocs ou multiblocs.



V. Copolymerisation cationique :

En copolymerisation cationique, l'influence d'un substituant sur la réactivité d'un monomère dépend à la fois de sa contribution à l'augmentation de densité électronique de la double liaison, et de sa capacité à stabiliser le carbocation formé par résonance. [30]

Toutefois, l'ordre de réactivité des monomères n'est pas aussi bien défini en copolymerisation cationique et en copolymerisation anionique, contrairement à la copolymerisation radicalaire.

Souvent, la réactivité dépend plus des conditions réactionnelles (solvant, contre-ion, température) que de la structure du monomère. Il existe très peu d'études décrivant la réactivité

d'un monomère vis-à-vis d'un grand nombre de Co-monomères, dans des conditions comparables de solvant, de contre- ion et de température [30-33].

VI. Copolymérisation de quelques monomères vinyliques :

- ❖ M. Ayat et al [34], ont utilisé le α -methyl styrène et le chlorure de vinylidène catalysé par la magnnite activée pour synthétiser des copolymères à bloc.
- ❖ H. Cramail et col [35], ont utilisé le 2- Chloroethyl Vinyl ether (CEVE) et le Styrène comme monomères pour synthétiser des copolymères à blocs, le catalyseur utilisé pour cette synthèse est le Trimethylsilyl iodide (TMSI) en présence de ZnI_2 .
- ❖ Sawamoto et Kennedy [36], synthétise un poly [(AMS)-b-poly(IBVE)-b-poly(AMS)], un copolymère triblocs.
- ❖ Ohmura et al [37], a synthétisé le copolymère à bloc, le polystyrène- poly (méthyle vinyl ether), catalysé par HCl en présence de $SnCl_4$ et Bu_4NCl dans le CH_2Cl_2 à -78°C.
- ❖ Higashimura et al [38], Ont pu synthétiser un copolymère à bloc de poly (p-méthoxystyrène)/poly (isobutyl vinyl éther) par polymérisation cationique vivante catalysé par un système I_2 dans un solvant non polaire CCl_4 à -15°C. L'utilisation d'un solvant polaire a exigé l'utilisation de Bu_4NCl , qui a été cru réprimer la dissociation ionique de la fin de chaîne grandissante.
Suite à la conversion complète du p-méthoxystyrène, l'isobutyl vinyl éther est ajouté à la charge pour obtenir un copolymère diblocs.

VII. L' α -méthylstyrène :

VII.1. Caractéristique générale de l' α -méthylstyrène:

L' α -méthylstyrène (AMS) est un liquide incolore inflammable légèrement volatil à l'odeur désagréable, c'est un intermédiaire utilisé dans la fabrication de plastifiants, de résines et dans de nombreux produits chimiques procédés de production par polymérisation [39].

L' α -méthylstyrène (AMS) entre essentiellement dans la fabrication des copolymères d'acrylonitrile- butadiène- styrène, qui sont légers (de faible poids) et ont de bonnes propriétés de déformation à température élevée [40].

VII.3. Propriétés physico-chimiques de l' α -méthylstyrène :

Tableau I-2 : Les propriétés physico-chimiques de L' α -méthylstyrène.

Propriétés chimiques	
Formule brute	C ₉ H ₁₀
Masse molaire	118,1757 g/mol C 91,47 %, H 8,53 %,
Propriétés physiques	
T° fusion	-23,2 °C
T° ébullition	166 °C
Masse volumique	0,91 g·cm ⁻³
T° d'auto-inflammation	445 °C
Point d'éclair	40 °C

VII.2. Synthèse de α - méthylstyrène :

Il existe plusieurs méthodes de synthétisé α - méthylstyrène, et nous comptions parmi ces méthodes [34] :

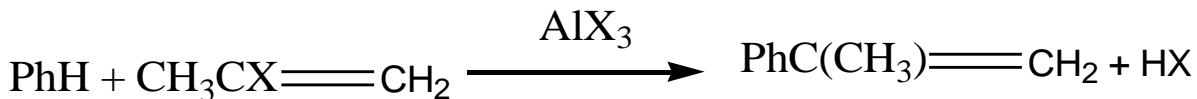
- la déshydratation du 2-phénylpropanol-1 ou du 2-phénylpropanol-2 (alcool cumylique). Cette réaction est favorisée à haute température ($>150^\circ\text{C}$) :



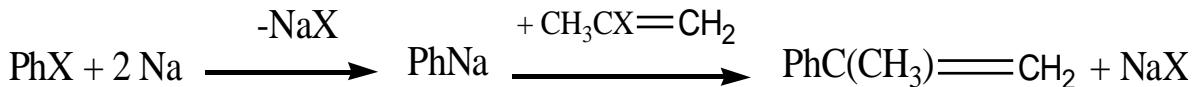
- l'addition nucléophile catalysée du propyne sur le benzène



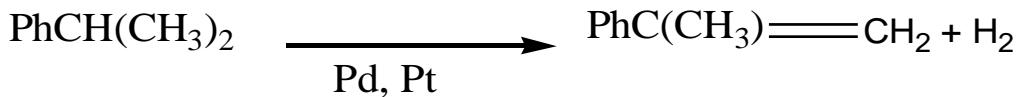
- L'alkylation de Friedel-Crafts du benzène avec un 2-halogénopropène :



- la réaction de Wurtz-Fittig, à partir d'un halogénobenzène, d'un 2-halogénopropène et de sodium :



- la déshydrogénération catalytique du cumène dont l' α -méthylstyrène est le produit majoritaire :



VII.4. Domaines d'applications de L' α - méthylstyrène:

L'AMS représente un sous-produit principal de la fabrication du phénol et de l'acétone à l'aide de cumène (isopropylbenzène). De bons rendements de ce monomère peuvent être obtenus à partir de cumène par déshydrogénération [41].

L'AMS raffiné est utilisé pour améliorer les propriétés de résistance aux chocs et à la chaleur de certains polymères, en particulier l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), les qualités spéciales des plastiques, le caoutchouc et les revêtements protecteurs. Les consommateurs réalisent ses avantages dans des produits tels que les composants automobiles, les baignoires/douches et les équipements sportifs tels que les skis de neige [42].

VIII. Le styrène :

Le pharmacien berlinois Éduard Simon a acquis vers 1835 le Styrax, la résine de l'orange Amberbaumes (*Liquidambar orientalis*), qui pousse en Asie mineure. Cette résine d'arbre a été ajoutée aux parfums et aux remèdes égyptiens. Lors de la distillation de cette cire d'arbre, il a découvert un liquide incolore et l'a nommé d'après le matériau de départ styrène. En chauffant le liquide, une nouvelle substance s'est formée. Il a supposé que c'était de l'oxyde de styrène . Cependant, les chimistes anglais John Blyth et August Wilhelm Von Hofmann ont découvert en 1845, par analyse élémentaire , que la composition n'avait pas changée. Marcellin Berthelot Le changement de réchauffement de 1866 indiquait, à juste titre la polymérisation . Hermann Staudinger , qui s'occupait principalement de la chimie des polymères, a finalement décrit dans cette thèse que le chauffage déclenche une réaction en chaîne dans laquelle se forment les macromolécules du polystyrène [43-46].

Vers 1930, le développement de procédés techniques pour la production de styrène a commencé. Avant cela, il fallait l'isoler de l'essence craquée. Au cours de la Seconde Guerre mondiale, la demande parce que du styrène-butadiène copolymère était nécessaire. Après la Seconde Guerre mondiale, il était ensuite produit synthétiquement en grande quantité, en raison de la forte demande de polystyrène [43].

VIII.1. Caractéristiques générales de styrène :

Le styrène est un liquide incolore toxique d'une odeur pénétrante, utilisé dans l'industrie des matières plastiques de formule chimique C₈H₈, il dégage une odeur agréablement sucrée.

Le styrène est produit majoritairement par la déshydrogénéation de l'éthylbenzène surchauffé [41]. La réaction nécessite un catalyseur tel que de l'oxyde de fer. Le styrène autrefois s'extrayait du benjoin, provenant du styrax, « arbuste indonésien » [44-48].

VIII.3. Propriétés physico-chimiques de styrène :

Tableau I-3 : Les propriétés physico-chimiques de styrène.

Propriétés chimiques	
Formule brute	C ₈ H ₈
Masse molaire	104,1491 ± 0,007 g/mol C 92,26 %, H 7,74 %,
Moment dipolaire	0,123 ± 0,003 D
Susceptibilité magnétique	68,2×10 ⁻⁶ cm ³ ·mol ⁻¹
Diamètre moléculaire	0,593 nm
Propriétés physiques	
T° fusion	-30,6 °C
T° ébullition	145,14 °C
Solubilité	dans l'eau à 25 °C : 0,3 g·l ⁻¹
Paramètre de solubilité δ	19,0 MPa ^{1/2} (25 °C)
Masse volumique	0,9060 g·cm ⁻³
T° d'auto-inflammation	490 °C
Point d'éclair	31 °C
Limites d'explosivité dans l'air	0,9–6,8 % vol
Pression de vapeur saturante	à 20 °C : 0,7 kPa
Point critique	40,0 bar, 367,65 °C

VIII.3. Synthèse de styrène [49]:

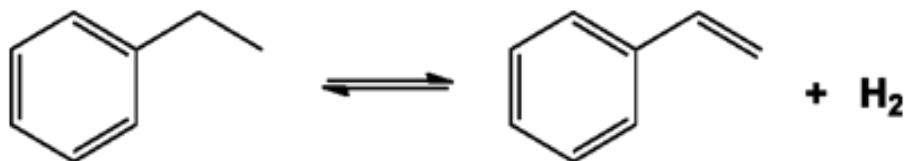
L'éthylbenzène est produit par des variantes de la réaction de Friedel-Crafts :



Au contact de catalyseurs acides. L'essentiel des procédés emploient le trichlorure d'aluminium comme catalyseur acide, avec le souci de réduire au maximum la quantité employée et d'en assurer le recyclage. La réaction n'est pas sélective puisque jusqu'à 15 % de diéthylbenzène sont formés et doivent être recyclés, après séparation, par désalkylation au contact... de trichlorure d'aluminium. L'emploi de catalyseurs acides à base de zéolithes est actuellement en cours de développement pour éviter l'emploi de trichlorure d'aluminium et la formation de produits secondaires.

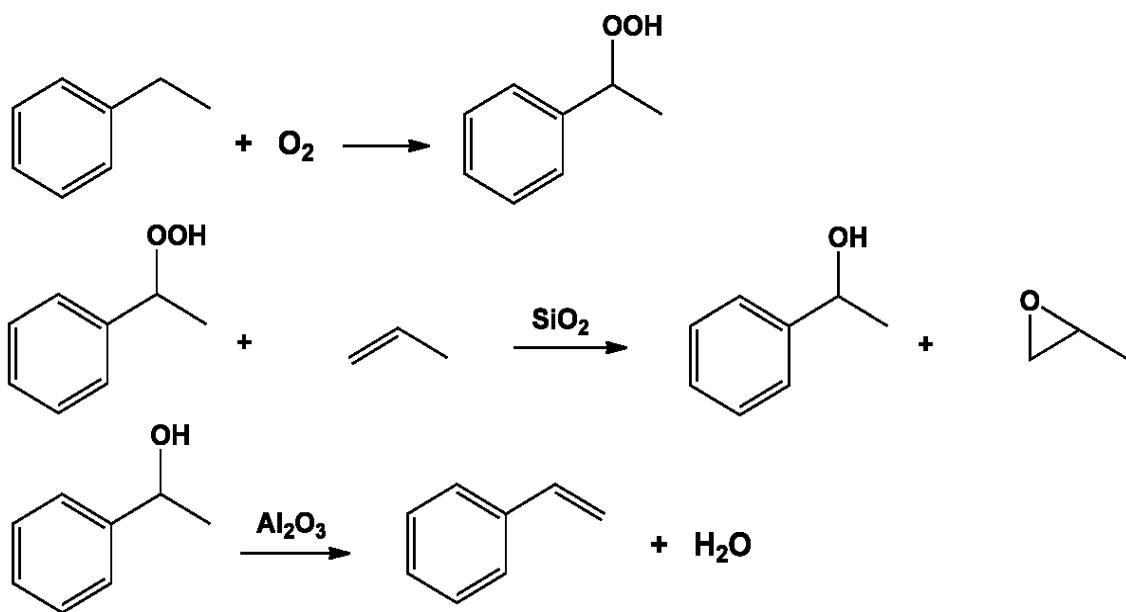
Il existe principalement deux procédés de transformation de l'éthylbenzène en styrène :

- Le premier est un procédé de déshydrogénéation catalytique. Le styrène est obtenu par chauffage vers 600 à 650 °C d'éthylbenzène en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de fer dopé par des oxydes de chrome et de potassium. La réaction endothermique et réversible :



A son rendement augmenté en travaillant sous faibles pressions.

- Le second procédé, moins utilisé, s'effectue en plusieurs étapes et résulte d'une coproduction d'époxypropane (oxyde de propylène, C₃H₆O) et de 1-phénylethanol. L'éthylbenzène est d'abord oxydé à 150 °C sous une pression de 2 bar. L'hydroperoxyde formé réagit ensuite avec du propylène à 115 °C sous pression élevée et en présence de silice pour former l'époxypropane et le 1-phénylethanol. Ce dernier subit ensuite une déshydratation à 200 °C environ en présence d'alumine pour former le styrène.



VIII.4. Domaines d'applications de styrène:

Le styrène est utilisé en faibles quantités comme additif dans des parfums ou des médicaments. C'est également un solvant, utilisé notamment pour la synthèse de résines polyester [50].

Le styrène est également transformé en de nombreux plastiques . Le plus important d'entre eux est le polystyrène (nom commercial: *styrofoam*), l'un des plastiques les plus importants au monde. De nombreux autres sont produits par copolymérisation (utilisation de plusieurs monomères), notamment l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), le caoutchouc ou le latex à base de styrène butadiène (SBS), le styrène-acrylonitrile (SAN), l'acrylonitrile styrène acrylate (ASA) ainsi que des polyesters insaturés. La production de styrène a notamment augmenté très rapidement aux USA durant la Seconde Guerre mondiale pour répondre aux besoins de caoutchouc synthétique pour l'armée.

VIII.5. Réactivité de styrène :

Le comportement chimique du styrène est similaire à celui du benzène, le styrène étant toutefois plus réactif. Il réagit principalement au cours de réactions de type substitution radicalaire, de substitution électrophile aromatique (par exemple la sulfonation ou la nitration) ainsi que d'addition radicalaire. Les réactions de type substitution nucléophile sont nettement moins fréquentes. Il s'oxyde en oxyde de styrène.

Le comportement du styrène vis-à-vis des réactions de polymérisation est assez inhabituel : il peut subir des polymérisations de type radicalaire, tout comme des polymérisations anioniques ou cationiques. Il peut ainsi copolymériser avec du chlorure de fer par polymérisation cationique. Le styrène seul polymérisé par un mécanisme radicalaire pour former le polystyrène. Cette dernière réaction est initiée plus facilement en présence d'un catalyseur (plus exactement un initiateur dans le cas du polystyrène), de type peroxyde la plupart du temps [51].

Les propriétés de polymérisation du styrène sont exceptionnellement: Ce sont les thermique, radicalaire, coordinatives, anioniques et cationiques polymérisations. Dans la polymérisation thermique, le styrène est simplement exposé à la chaleur. Dans la polymérisation radicalaire, un radical se combine avec le styrène, ce qui fait que le styrène lui-même devient un radical; ces radicaux peuvent maintenant polymériser, car les initiateurs de radicaux sont souvent des peroxydes organiques tels que Le peroxyde de dibenzoyle utilisé, à la fin relier à nouveau deux radicaux (terminaison de chaîne) [48].

Les références bibliographiques:

- [1]. K. Chikh, diplôme de magister, page 02, (**2012**).
- [2]. P. WEISS Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, (**2010**).
- [3]. A. Harrane, R. Meghabar and M. Belbachir. Int. J. Mol. Sci., 3, 790-800 (**2002**).
- [4]. Roy, A. K., Kroschwitz, J. I, Howe-Grant, M., Ed., John Wiley & Sons, "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technolog"; 14, 504–23. (**1995**).
- [5]. 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**).
- [6]. E.M.Maafi, F.Malek, L.Tighzert, F.Laoutid, P.Dubois. e-Polymers, no. 027, (**2012**).<http://www.e-polymers.org>.
- [7]. Deterre R., Froyer G. : Introduction aux matériaux et polymères. Technique et documentations, Paris, (**1997**).
- [8]. Kenneth J. Anusavice : Phillip's Science of Dental Materials, Saunders Elsevier Science USA.
- [9]. Benjamin Nottelet. Synthèse et caractérisation de nouveaux polyesters biodégradables et hydrosolubles a fonctions cationiques ou amphotères. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, (**2005**).
- [10]. Honeywell, Version 1.0, GPS0066, Page 3, (**2012**).
- [11]. Jiang lu, Hui Liang, Anlong Li, Qing Cheng, European Polymer Journal 40.397-402, (**2004**).
- [12]. Jiang Lu, Hui Liang Rongfu Zhang, Baoeng Li, J Polymer 42.4549-4553(**2001**)
- [13]. Auzias, Bonnel A, Pot D: Évolution des ciments dentaires: du ciment au Orthophosphates au ciment à l'ionomère de verre. Encycl. Med. Chir. (Paris France), Odontologie, (**1989**).
- [14]. Pages perso-Orange Polymères, Chimie, sup, Polymerisation en Chaines.

- [15]. Imanishi, T. Higashimura, and S. Okarmura, Chem. High Polymer (Tokyo), 18, 333.
- [16]. Kennedy, J. P; Macromol. Chem. Macromol. Symp; 32, 119, **(1990)**.
- [17]. Kennedy, J. P., S. Y. Huang, and S. C. Feinberg, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 15, 2801, 2869, **(1977)**.
- [18]. S. Bywater, Anionic Polymerization of Olefins, Chap. 1 in « Comprehensive Chemical Kinetics, » Vol. 15 « Non-Radical Polymerization, » C. H Bamford and C. F. H Tipper Eds; Elsevier, New York, **(1976)**.
- [19]. D. H. Richards, «Anionic Polymerization », Chap. 1 in « Developments in Polymerization », R. N. Haward Ed. Applied Science Publishers, Essex, U.K ; **(1979)**.
- [20]. M. Morton, «Anionic Polymerization: Principals and Practice », Academic press, New York **(1983)**.
- [21]. S. Bywater, « Anionic Polymerization, PP.1-43 in Encyclopedia of polymer Science and Engineering, » Vol.2, H.F. Mark, N. M. Bikales, C.G. Overberger, and Menges, Eds., Wileyinterscience, New York, **(1985)**.
- [22]. M. Ayat, « Diplôme de Magister ». Université d'Oran Es-Senia **(2006)**.
- [23]. G. Odian; La Polymérisation : Principes et Applications, 3eme. Ed,p.222.
- [24]. B. Klajnert, W. Walach, M. Bryszewska, A. Dwork, D. Shcharbin, Cell Biology, International, 30, 3,268 **(2006)**.
- [25]. Kennedy, J. P. and E.Marechal, « Carbocationic polymerization, » Wileyinterscience, New Yoek **(1982)**.
- [26]. MARGHSI Mohamed, thèse de doctorat, Modélisation et simulation d'un réacteur chimique tubulaire « Application à la polymérisation des oléfines », **(2013)**.
- [27]. George Odian, Introduction Aux Polymères,.2, 32,219-254, 391-426, **(1991)**.
- [28]. Z. Taleb. « thèse de Magister ». Université d'Oran **(2009)**.

- [29]. M. L. Miller “The Structure of Polymers” American Canamid Campany Stamford Rresearch Laboratoires Stamford, CONNECTICUT, (1968).
- [30]. R. Faust, J. P. Kenndy, Sci. Polym. Chem Ed; 25, 1847, (1987).
- [31]. R. Faust, A. Fehervari, and J. P. Kennedy, Polym. Bull. , 15, 317 (1986).
- [32]. T. Higashimura, and M. Sawamoto, Makromol. Chem. Macromol. Symp, 13/14, 457 (1988).
- [33]. T. Higashimura and M. Sawamoto, Makromol. Chem. Suppl; 12, 153, (1985).
- [34]. M. Ayat, « Diplôme de Doctorat », université d’Oran, (2016).
- [35]. H. Cramail, M. Schappacher, A. Deffieux., Makromol Chem., 193, 2793, (1992).
- [36]. M. Sawamoto, J. Kennedy; J. ACS Symp Ser; 193:213–27, (1982).
- [37]. T. Ohmura, M. Sawamoto, T. Higashimura; Macromolécules; 27(14):3714–20, (1994).
- [38]. T. Higashimura, O. Kishiro, Polym J;9:87, (1977).
- [40]. W.M Saltman in « Encycloppedia of polymère Science and Technology », Wiley New York, Vol. 2, p.701, (1965).
- [41]. Sigma Aldrich, α -méthylstyrène, [site web], (2001).
- [42]. Sunocochemicals, What is Alpha-methylstyrene (AMS)? [Site Web] (2007).
- [43].Styrène (éthénylbenzène). Wiley / VCH, Weinh. (1990).
- [44]. Frank-Dieter Kuchta: Polymérisation radicalaire du styrène par des thermiques et induite par laser, jusqu'à des pressions, températures et conversions élevées, Cuvillier (1995).
- [45]. Petra Schneider: polymérisation photo-initiée du styrène dans la paraffinesolide. Shaker Verlag, (1996).
- [46]. Peter Quicker: Déshydrogénéation de l'éthylbenzène en styrène: contribution au développement d'un procédé de réaction à membrane. Mensch & Buch.

[47].Le Monde, AFP et Reuters Le formaldéhyde et le styrène rejoignent la liste des substances cancérogènes [site web], (2011).

[48]. Société Chimique de France, Jean-Louis Vignes, Ethylbenzene C₈H₁₀, Styrène C₈H₈, (2017).

[49]. K. Weissermel, H-J. Arpe, « Chimie organique industrielle », Masson, (1981).

[[50]. bo-sens, blog de référence sur les bioplastiques, des plastique qui respectent l'environnement [site web], (2017).

[51]. J. G. Speight, Norbert Adolph Lange, Lange's handbook of chemistry, McGraw-Hill, (2005).

CHAPITRE II :

ÉTUDE CINÉTIQUE DE

POLY (AMS-*b*-ST)

I. Les catalyseurs hétérogènes:

Un catalyseur hétérogène est un catalyseur à l'état solide, les réactifs étant alors gazeux ou liquides, l'avantage de ce type de catalyse qui concerne 80% des procédés industriels catalysés est la grande facilité de séparation du catalyseur des produits et des réactifs [1].

Les argiles sont des catalyseurs hétérogènes les plus utilisés dans la polymérisation cationique des monomères vinyliques et hétérocycliques.

II. Généralités sur l'argile:

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 [2].

Il a une structure spécifique plus poreux et les plus bénéfiques, ainsi que des propriétés multiple, il est déformable, transformable, adhérente, coulante, glissante, fixant et ainsi de nombreuses capacités parmi lesquelles le transport, la capture, la libération de substances liquides, gazeuses, mais également solides, vivantes, et mortes.

l'argile est un minéraux naturels largement utilisé du fait de leur abondance et de leur 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 , cosmétique , papeterie , textile , matières plastiquesetc [3] .

III. Formation d'argile :

Les argiles naissent du sol en constant mouvement. Elles apparaissent selon trois grands processus de formation, juxtaposables :[4]

- ❖ Le premier est relatif à la simple décomposition des roches par érosion. Les phénomènes caractérisant une érosion des sols sont nombreux. La pluie, le vent, le gel,

le dégel, les vagues et bien d'autres sont autant de phénomènes naturels à l'origine de la formation des argiles.

- ❖ Le deuxième processus est appelé néoformation. Ceci correspond à la formation du minéral. Par combinaison, des substances transportées par l'eau du sol vont, par combinaison, s'arranger pour former une structure minérale.
- ❖ Le troisième mécanisme correspond au processus de transformation des minéraux évoluant par dégradation (perte d'équilibre du sol) ou aggradation (accumulation de sédiments dans un cours d'eau par excès de transport par l'eau) d'ions minéraux argileux.

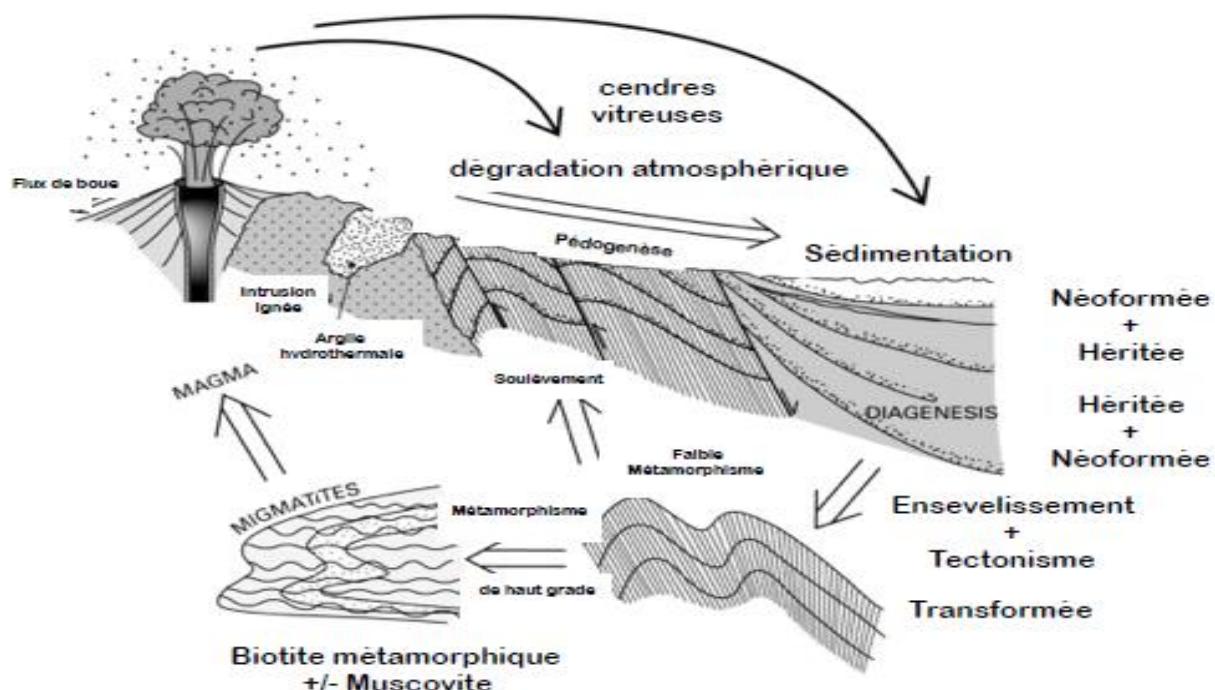


Figure II-1 : processus formation de l'argile [4].

IV. Classification des minéraux argileux :

En général, la classification des minéraux argileux est basée sur plusieurs paramètres dont la combinaison de feuillets [T-O, T-O-T, T-O-T-O], le type de cations dans la forme d'octaèdre (O) et de tétraèdre (T), la charge de la couche et la nature des espèces chimiques dans l'espace inter-foliaire (molécules de H₂O, cations,). Le critère le plus simple et ainsi le plus

employé pour la classification des argiles est le mode d'agencement des structures tétraèdres et des structures octaèdres constitutifs des argiles^[5]. Les grandes classes^[6] sont:

- Les argiles fibreuses.
- Les argiles phylliteuses.

Les argiles fibreuses « inter-stratifiés » se sont des minéraux dans lesquels les feuillets sont alternés ou, le plus souvent, les espaces inter-foliaires sont différents.

Les argiles phylliteuses sont les plus répandues et aussi les plus étudiées. Il s'agit de minéraux phyllo-silicates formés par l'empilement de feuillets, et chaque feuillet « épaisseur De 7, 10, et 14 Å » est lui-même constitué de plusieurs couches.

On distingue dans la classe argiles phylliteuses trois types d'argiles^[7]:

❖ **Le type 1/1 [Minéraux à 7 Å]:**

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å°. A ce type correspond le groupe de la kaolinite.

❖ **Le type 2/1 [Minéraux à 10Å]:**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique environ à 10A°. Selon le contenu de l'inter feuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des vermiculites, des micas et des smectites.

❖ **Le type 2/1/1 [Minéraux à 14 Å]:**

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédriques inter foliaire. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14A°, à ce type correspond le groupe du chlorite.

La montmorillonite appartient à la famille des smectites. Cette classification est adoptée par BRINDLEY^[8], BROWN^[9], CAILLERE^[10], et MILLOT^[11]. A ces trois classes viennent s'ajouter les minéraux fibreux et les argiles inter stratifiées.

Tableau II.1: Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T ↑
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes T-O-T T-O-T T-O-T

T = couche de tétraèdres, O = couche d'octaèdres

V. la structure de la montmorillonite :

La Montmorillonite est une argile lamellaire qui appartient à la famille des phyllosilicates de type TOT (ou 2 :1) dont deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique

(Figure II.2).

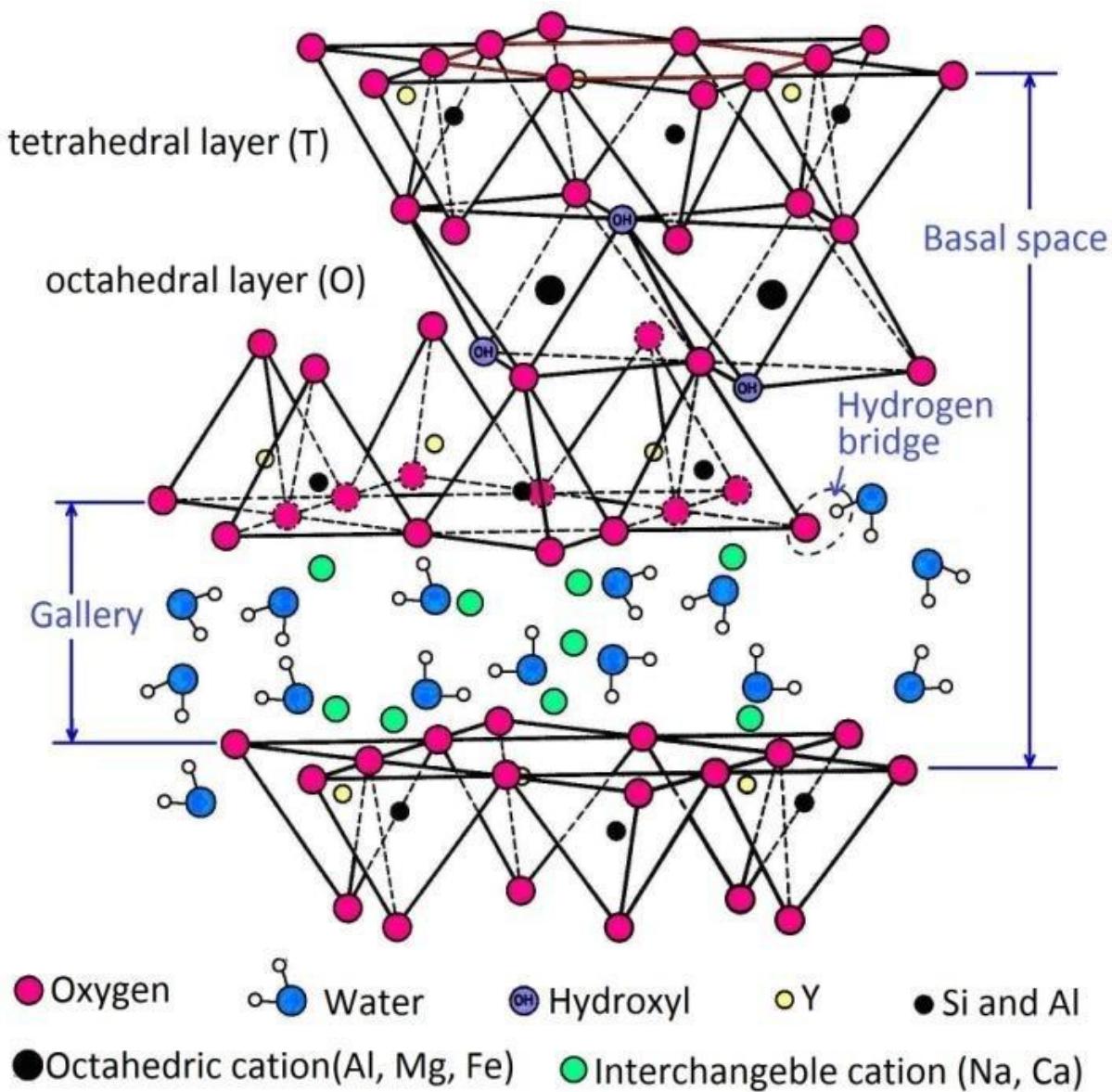
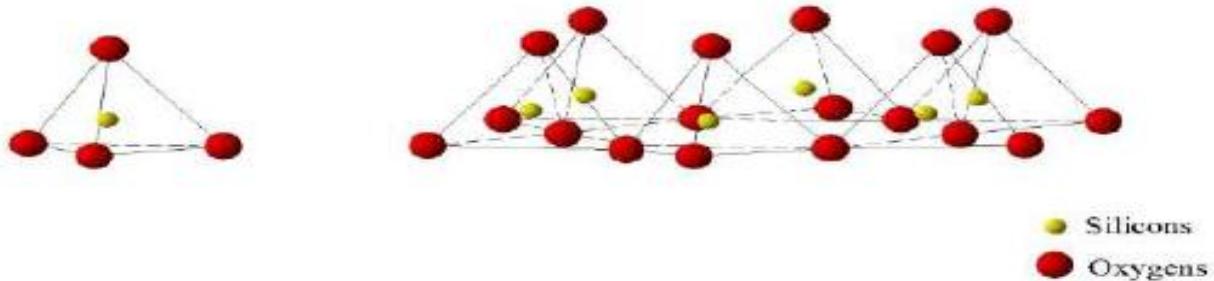
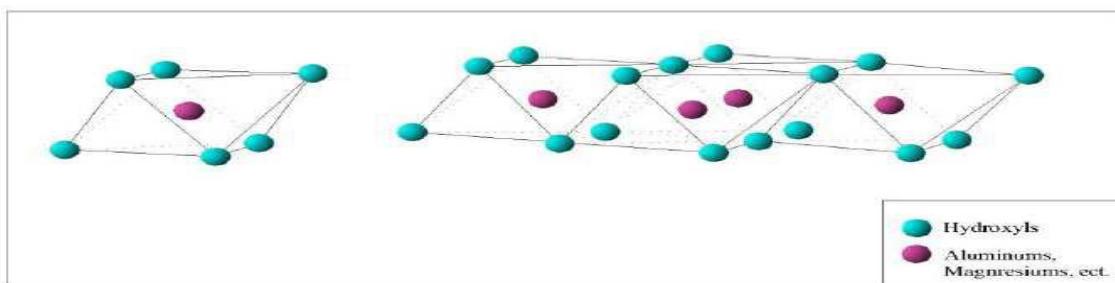


Figure II-4: la structure de la montmorillonite^[17].

➤ Les couches tétraédriques sont engendrées par deux plans superposés : un plan, dit basal, est constitué uniquement d'ions O^{2-} où le deuxième plan, dit compact, est composé d'ions O^{2-} et OH^- . Les sommets des tétraèdres sont formés par trois ions oxygène appartenant au plan basal et par un ion oxygène du plan compact. Le centre du tétraèdre est formé par un 30 petit cation, le plus souvent du silicium Si^{+4} . [12]

**Figure II-2 :** éléments structuraux : les tétraèdres [13]

- Les couches octaédriques sont formées de deux plans compacts d'ions oxygène et/ou hydroxyle. Dans les sites vacants, situés entre six (6) O⁻² et/ou OH⁻, se place un cation (le plus souvent Al³⁺).

**Figure II-3:** Eléments structuraux : les octaèdres [13].

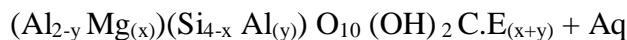
Ces éléments s'organisent de façon à former un empilement de couches tétraédriques et octaédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet [14].

La distance séparant deux feuillets successifs est appelée distance inter-foliaire (notée d001). Cette distance varie selon le type de cation inter-foliaire et l'état d'hydratation du milieu où il se trouve. Les feuillets sont maintenus entre eux par des forces de Van Der Waals. Ces forces sont générées par les interactions entre les cations inter-foliaires et les charges négatives portées par la surface des feuillets.

Une distance caractéristique, appelée "espace inter foliaire" qui peut être vide ou

Occupé par des cations anhydres ou hydratés, il peut exister des substances isomorphiques dans les couches tétraédriques (Si^{+4} , Al^{+2} , Fe^{3+}) et dans les couches octaédriques (Al^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Li^+), ces substances entraînent un déficit de charge positive qui confère à l'ensemble du feuillet une charge négative et qui est compensée à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs [15].

La formule générale de la montmorillonite est



La bentonite de Maghnia (petite ville dans la wilaya de Tlemcen, nord-ouest d'Algérie) ou la maghnite a été largement étudiée par M. Belbachir et al [18-24-26]. Ils ont montré et ont permis de classer cette Maghnite dans la famille montmorillonites. Certains auteurs [24-25-27-29], confirmant la structure montmorillonite de la maghnite après des différentes analyses spectroscopique tel que l'infrarouge IR, la résonance magnétique nucléaire du solide (RMN-²⁹Si, RMN ²⁷Al) et la diffraction X (DRX) de la Maghnite traitée Maghnite-H⁺ et non traitée.

V.1.l'activation du maghnite:

L'activation augmente de façon significative la valeur de la surface spécifique.

Maghnite-H⁺ est la bentonite de Maghnia activée par une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ (0.23M), qui est symbolisée par Magh-H⁺.

Les différentes recherches sur l'activation acide d'argiles comme la bentonite [30], la montmorillonite [31] ou la Manganite [32-33] ont abouti aux résultats

- ❖ Élimination de certaines impuretés (calcaire,...)
- ❖ Élimination de l'eau et des cations métalliques.
- ❖ Augmentation de la porosité de la surface spécifique.
- ❖ Changement de la structure cristalline.
- ❖ Possibilité d'élimination des ions hydroxylos (OH⁻) du réseau cristallin.
- ❖ Remplacement de l'aluminium (AL₂O₃) par l'hydrogène et passage du Fe, Al et Mg en solution.
- ❖ Apparition de défectuosité dans la structure cristalline.

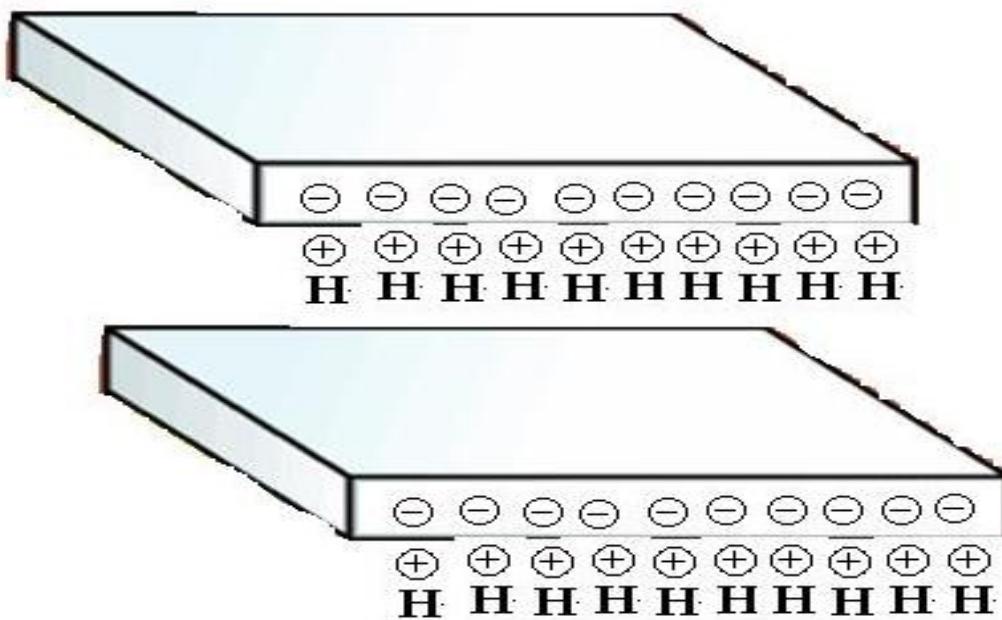


Figure II-5 : structure de la manganite- H^+ [34].

Tableau II-2 : tableau comparatif des compositions chimiques des échantillons Maghnite et Maghnite- H^+ [35].

Echantillons	Composition chimique (%)										PAF*
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	SO_3	AS	
Maghnite	69.39	14.67	1.16	0.30	1.07	0.50	0.79	0.16	0.91	0.05	11
Mag- H^+	71.70	14.03	0.71	0.28	0.80	0.21	0.77	0.15	0.34	0.01	11

❖ PAF/la perte au feu (déterminée par calcination).

VI. Synthèse des copolymères à blocs :

Les copolymères à blocs sont des macromolécules se composant de deux ou plusieurs blocs différents, obtenus par liaison covalente entre deux ou plusieurs polymères chimiquement différents et arrangés selon une architecture moléculaire éventuellement complexe. Ainsi, les copolymères à blocs auront les propriétés physico-chimiques de différents polymères

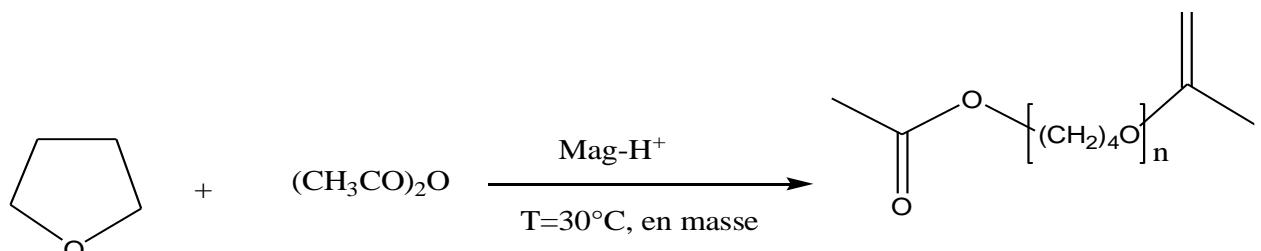
combinées en une seule molécule. Selon la nature des monomères, du nombre et de la longueur des segments (blocs), ainsi que l'architecture de la chaîne (linéaire, greffée, étoile, etc.), les copolymères à blocs offrent un large domaine de propriétés intéressantes.

Plusieurs techniques peuvent être envisagées dans la synthèse de copolymères à blocs, telles que les polymérisations ioniques (anionique ou cationique) [36-38].

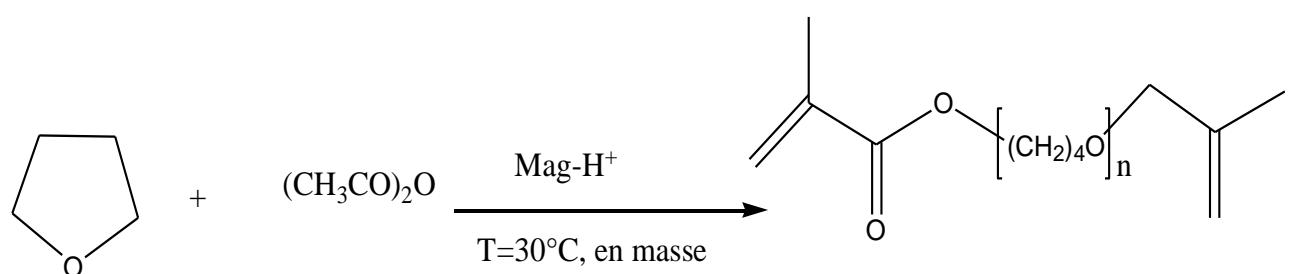
VII. Réactions de copolymérisation catalysées par la Maghnite-H⁺:

Au laboratoire de chimie des polymères (LCP) de l'université d'Oran M.BELBACHIR *et al.* [39-40] ont effectué la polymérisation de plusieurs monomères cycliques [41-44] et vinyliques [44-46] en utilisant la Mag-H⁺ comme catalyseur.

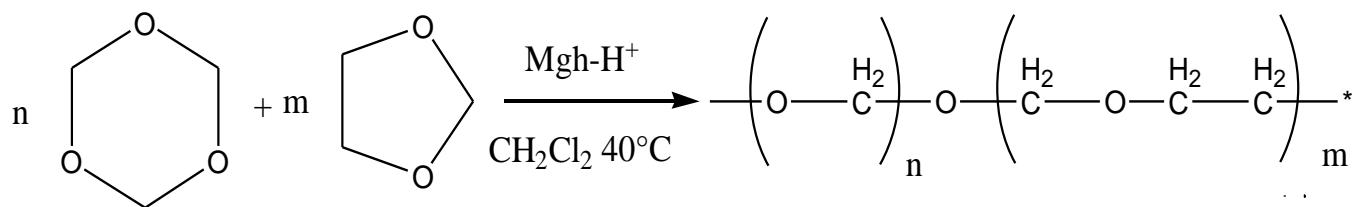
- DRIOUCH [41] a effectué la polymérisation du THF catalysée par la Mag-H⁺ en présence de l'anhydride acétique.



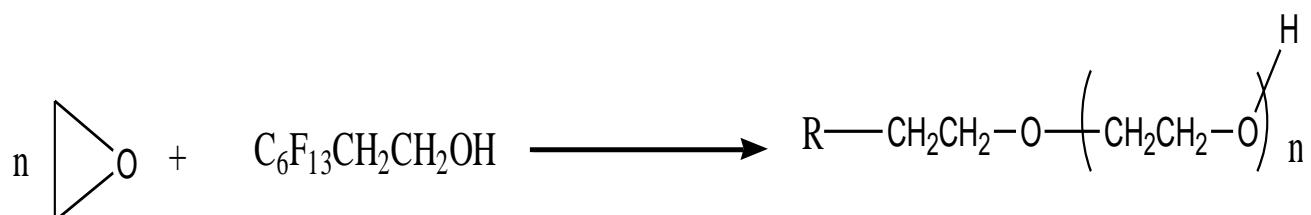
- Elle a également élaboré une nouvelle méthode de fixation pour synthétiser des poly(THF) α, β-insaturé consistant à faire réagir le monomère (THF) sur la Mag-H⁺ comme catalyseur en présence d'anhydride méthacrylique suivant la réaction.



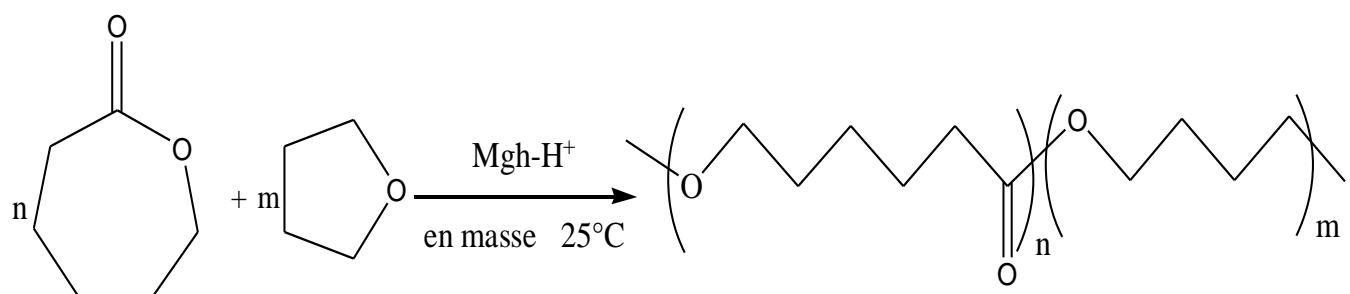
➤ Copolymérisation de 1, 2,5 Trioxane et 1,3 Dioxolane [47]



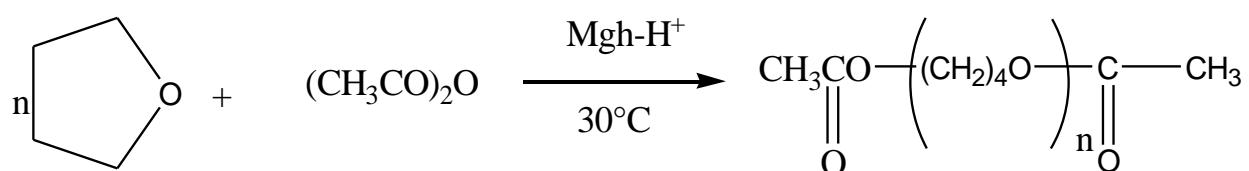
➤ La synthèse de perfluorohexyle terminé par le poly oxyde d'éthylène [48]



➤ Synthèse du poly (e-caprolactone-co-THF) [49]



➤ Synthèse de poly (tetrahydrofuranne) [50] :



VIII. Synthèse de poly (AMS-b-St) catalysée par la Maghnite-H⁺ :

VIII-1.Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la copolymérisation cationique de AMS avec styrène catalysé par la Maghnite-H⁺.

La copolymérisation de l'AMS avec le Styrène catalysée par la Maghnite-H⁺ (0.23M), a été réalisée en masse à Température 0 °C, selon le schéma réactionnel II-, ce type de copolymère à blocs ayant une propriété plastique. Les élastomères thermoplastiques du polystyrène sont attractifs parce qu'ils se comportent comme les caoutchoucs réticulés mais peuvent être fondus et traités comme plastiques, tandis que les poly AMS ont des propriétés aussi plastiques [51].

VIII-2.Description des expériences :

Nous avons effectué la copolymérisation de l'AMS avec St en utilisant la Maghnite- H⁺ activée par l'acide sulfurique (0.23M) comme catalyseur selon la réaction suivante:

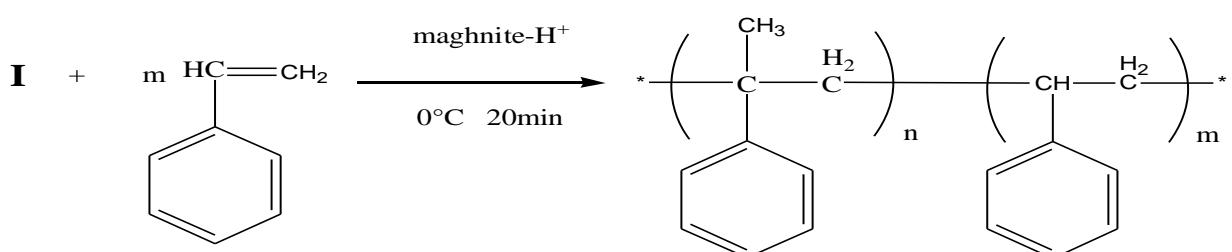
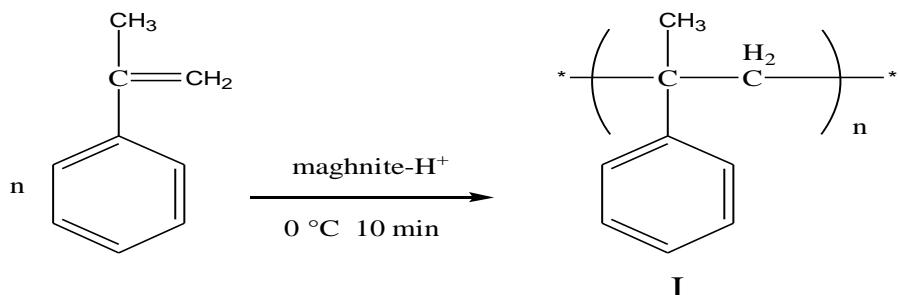


Schéma réactionnel II-1: copolymérisation du AMS avec le St par la Magh-H⁺.

IX. Étude cinétique de la copolymérisation à bloc d'AMS avec le St :

Pour avoir une idée sur l'effet de la quantité de catalyseur, température, temps, proportion des monomères, sur le rendement de la copolymérisation de l'AMS avec le St, on a effectué une série de réaction.

IX.1. L'évolution de rendement en fonction de rapport molaire :

Pendant toute la durée de la copolymérisation du l'AMS avec St, nous avons varié le rapport molaire AMS /St, le temps étant fixe à $t=1 :20\text{h}$, la température maintenue constante $T=0\text{C}^\circ$. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau II-3.

Tableau II-3 : Influence du rapport molaire AMS /St sur le rendement

Expérience	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅
rapport molaire n _{AMS} / n _{ST}	50/50	60/40	70/30	75/25	80/20
Le rendement (%)	8	38	72	48	35

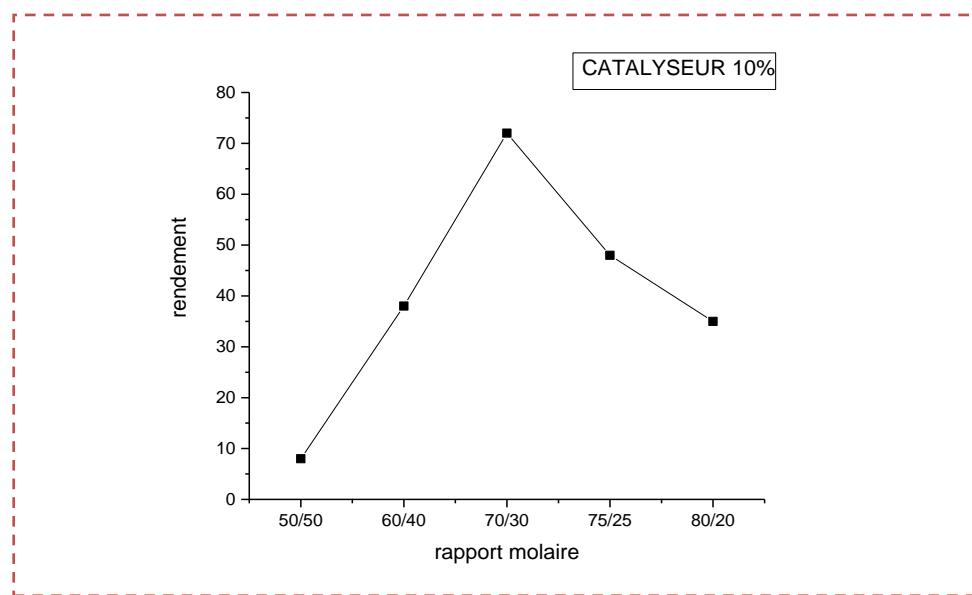


Figure II.6 : L'évolution du rendement en fonction de la fraction molaire

Dans cette courbe, on remarque que le rendement augmente significativement en fonction de l'élévation du rapport du l'AMS employé lors de la copolymérisation. Ceci est du à la grande réactivité du AMS par rapport à celle du St. Donc les copolymères contenant une fraction du AMS élevée sont obtenus avec des bons rendements jusqu'à le rapport 70/30, au delà de cette valeur le rendement subi une diminution.

VII.3. L'évolution de rendement en fonction de quantité de catalyseur:

L'étude de l'influence de quantité de catalyseur sur le rendement de poly (AMS-b-St), a été effectué pour une série de expérience en utilisant 70% d'AMS et 30% de St, a température de 0°C durent 1 :20h, en faisant varié la quantité de catalyseur.

Tableau II-4 : Influence de quantité catalyseur sur le rendement

Expérience E	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆
Catalyseur(%)	7	9	10	11	12	15
Le rendement (%)	34	53	72	41	22	11

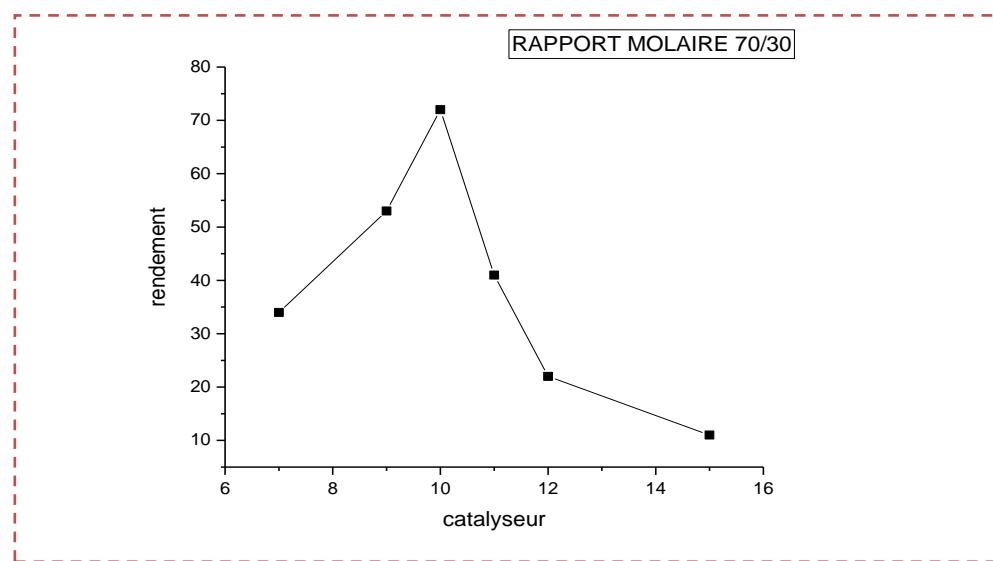


Figure II.7 : L'influence de quantité de catalyseur sur le rendement

Les résultats obtenus montrent que le rendement augmente avec l'ajout de catalyseur jusqu'à un pourcentage de Mag-H⁺ égal à 10%.

Après ce point, le rendement décroît quand le pourcentage en catalyseur augmente parce que toutes les réactions ont été extrêmement exothermiques.

VIII.2. L'évolution du rendement en fonction du temps :

Pour bien savoir l'influence de temps sur le rendement ; on a réalisé une série de réaction en masse, à une température 15°C en utilisant le rapport molaire 70/30 (70% d'AMS, 30% de St) et 10% de catalyseur en faisant varier le temps de la réaction pour chaque expérience.

Tableau II-5 : Influence de temps sur le rendement :

Expérience E	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅
Le temps (min)	0	48	80	120	165
Le rendement (%)	0	48	72	21	11

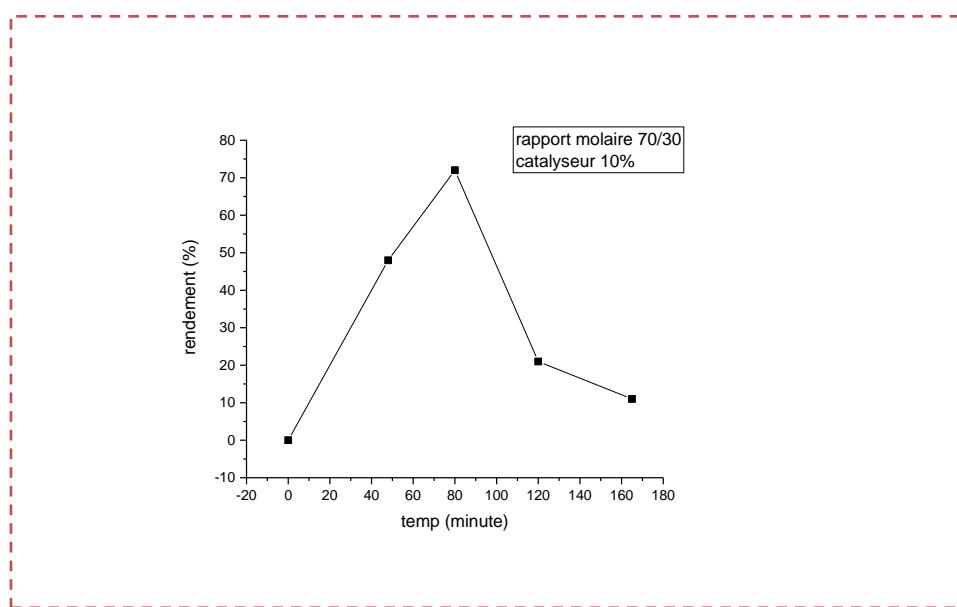


Figure II.8 :L'évolution du rendement en fonction du temps

Selon les résultats, on remarque que le rendement augmente avec le temps jusqu'à atteindre un maximum de (72%) à 80min, au-delà de cette valeur on observe une diminution du rendement.

IX.4.L'évolution de rendement en fonction de la température :

Nous avons réalisé la copolymérisation de l'AMS avec le St en utilisant toujours 70% de l'AMS et 30% St et 10 % de la Mag-H⁺ et à chaque fois ; on fait varier la température du milieu pour une durée de 80 min. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau II-6

Tableau II-6 : valeur du rendement en fonction de la température.

Expérience E	E ₁	E ₂	E ₃
La température (c°)	0	15	20
Le rendement (%)	72	65	40

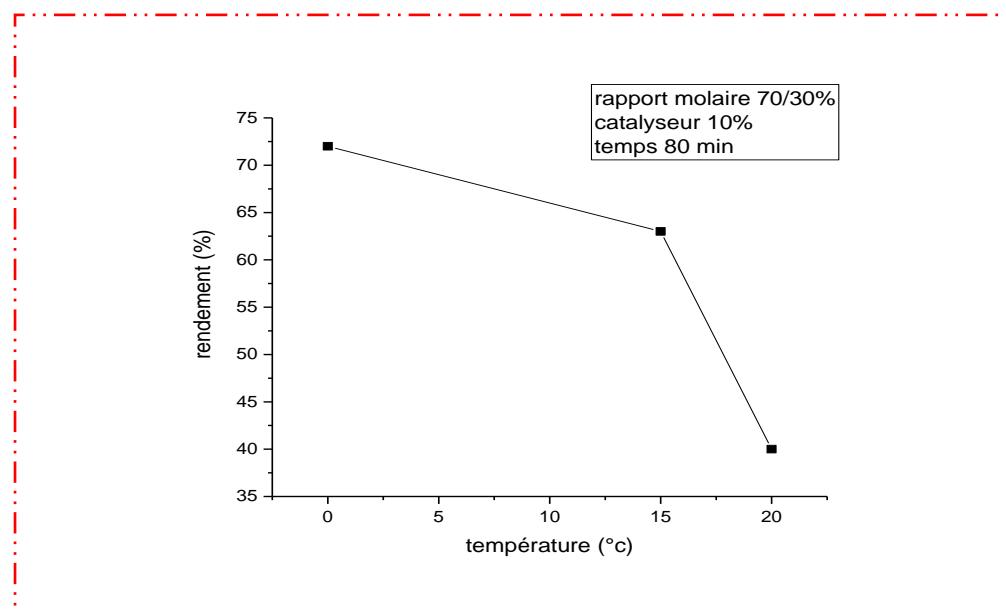


Figure II.9 :L'évolution du rendement en fonction de la température

Les résultats montre que le rendement diminue avec l'augmentation de la température, la valeur maximal est de 72% pour une température de 0°C.

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons étudié la cinétique de la copolymérisation de l'AMS avec le St en présence de la Maghnite-H⁺ comme catalyseur, cette étude mène aux conclusions suivantes :

- La copolymérisation en masse de l'AMS avec le St est possible en présence d'un catalyseur solide (Maghnite-H⁺).
- Les conditions opératoire à une influence sur le rendement des copolymères obtenus ; la température, la quantité de catalyseur, les fractions molaires des monomères utilisés et le temps de réaction.
- La copolymérisation atteint un maximum pour des fractions molaires de 70% en AMS et 30% en St.
- Le meilleur rendement obtenu pour une quantité de 10% en catalyseur.
- Le meilleur rendement obtenu pour une température de T= 0°C.
- Le meilleur rendement obtenu égale a 72%.

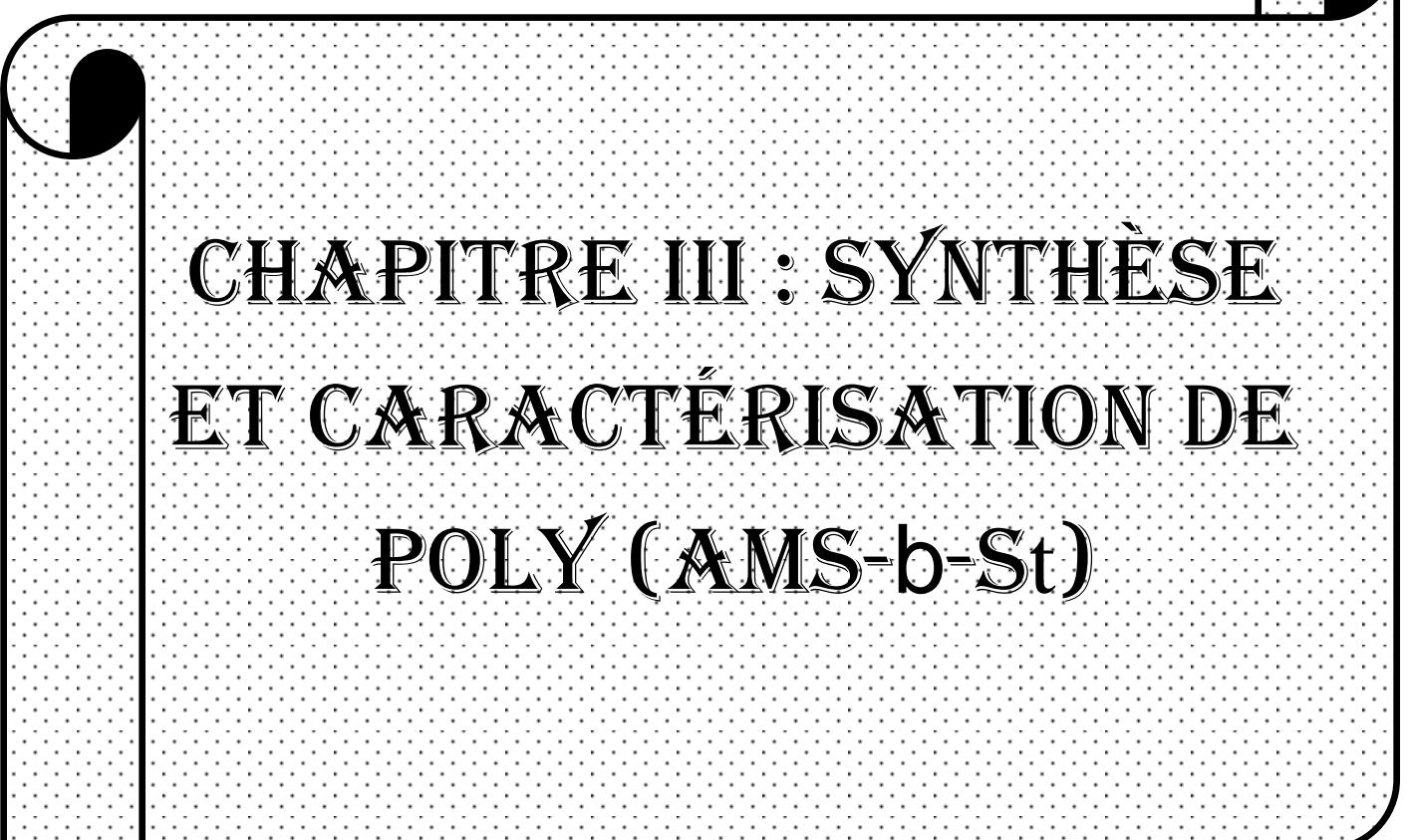
Références :

- [1]. R. Breslow, F. Denonne - « La Chimie aujourd'hui et demain », De Boeck Education, (2001).
- [2]. F. Mokhtari -« Synthèse et caractérisation d'argiles pontées a l'aluminium et au titane », Mémoire de Magister, (1991).
- [3]. O. Nora-« synthèses et caractérisations du polystyrène et du poly tetrahydrofurane catalysées par le kaolin de tamazert », Thèse doctorat (2009).
- [4]. F. Hernot- « L'argile, son utilisation à l'officine », thèse doctorat (2016).
- [5]. S. Caillère, Henin S. et Rautureau M. -« Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature. Tome 2, Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris » (1982).
- [6]. Grim, R.E. « Clay Mineralogy, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 596 pp, eds., Clay- Water Interface and its Rheological Implications. The Clay Minerals », (1968).
- [7]. N. Jozja, étude de matériaux argileux albanais : Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la Perméabilité. Thèse de doctorat de l'université d'Orléans. (2003).
- [8]. G. W. Brindley - « X Ray identification of clay Minerals », Min. Soc., Great Britain Mnograph, londre, p. 345, (1951).
- [9]. G. Brown - «X Ray identification and crystal structure of clay Minerals», Min. Soc., londre, p. 544, (1961).
- [10]. H. Cailleres - «Minéralogie des argiles», Masson, Paris, p. 355, (1965).
- [11]. G. Millot - «Géologie des argiles», Masson, Surv. Bull., pp. 950-113, (1954).
- [12]. B. Zouai Fatma-Zohra, thèse doctorat (Etude des mélanges PVDF/PMMA et de leurs nanocomposites PVDF/PMMA/Maghnite en vue d'application comme Revêtement (2015).
- [13]. N. Jozja « Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multiéchelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité." Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans »(2003).
- [14]. Benabid. Zouai Fatma Zohra. « Étude des mélanges PVDF/PMMA et de leurs nanocomposites PVDF/PMMA/Maghnite en vue d'application comme revêtement », p29.
- [15]. Jean Cos.et Guy sanglera « Cours pratiques de mécanique des sols. 3^{eme} édition .Ed Borderas, paris .ISBN: 2-04-015 .793-X » (1981).

- [16]. M. Gautier. Interaction entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Thèse Sci et Tech: Université d'Orléans, (1998).
- [17]. Luckham, P. F. and S. Rossi « Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" Adv. Colloid Interface Sci. 82, 43-92 » (1999).
- [18]-F. Mokhtari -« Synthèse et caractérisation d'argiles pontées a l'aluminium et au titane», Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (1991).
- 19]-L.S.Belaroui -« Synthèse et étude d'un catalyseur a partir d'argile pontée au fer », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (1998).
- [20]- G.W. Brindley , « X Ray identification of clay minerals», Min. Soc., Great Britain Monograph, Londre, p.345, (1951).
- [21]- G.Brown -« X Ray identification and cristal structure of clay minerals», Min. Soc., Londre, p.544, (1961).
- [22] - H. Cailleres - «Minéralogie des argiles», Masson, Paris, p. 355, (1965).
- [23]- G. Millot - «Géologie des argiles», Masson, Surv. Bull., pp. 950-113, (1954).
- [24] – D. Damour, S. Salevetat, Anal. Phys. Chim. Vol. 21, p. 3781, (1847).
- [25]- A. Driouch- «Polymérisation du THF par la Maghnite-H⁺ », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (1999).
- [26]- C. Breen, J. Madejovà. P .Komadel -« High-Ph alteration of argillaceous rocks: An experimental and modeling study », J.Mater. Chem, pp .496- 474. (1995).
- [27]-A. Bendjama- « Etude de la bentonite algérienne : Application à la décoration des huiles», E.N.P, Alger, Thèse de Magister, (1981).
- [28]- S. Komarneni, C.A. Fyfe, G.J. Kennedy, H. Strobl - «Application of Compositionally Diphasic Xerogels for Enhanced Densification of the System AL₂O₃-SiO₂ », J. Am. Ceram. Soc., pp.69-64, (1986).
- [29]- R. Meghabar, A. Megherbi, M. .belbachir - polymères 99, p. 2397, (2003) .
- [30] - M. Makhloufia - «Utilisation des spectroscopes DRX, RMN du solide, RPE et IR à l'étude des argiles de l'ouest d'Algérie », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (1999).

- [30]. AMER.PETRO- BENTONITE, upton , Wyoming (U.S.A) , Analytical Data, clay min Report N°7.INT, Project 49, (1950) .
- [31]. A.A.Damour, D Salvetat, J. Phys.Chem.21, 378 , (1847) .
- [32]. M.Belbachir, A .Bensaoula, united states Patent, US 7,094,823 B2 , (2006).
- [33]. M. Belbachir, A. Bensaoula, US Patent, Houston, N° 669601, (2000).
- [34]. A. Harrane, Mémoire de Magister, Université d'Oran, (2000).
- [35]. U.Hofman, K .Endel, D .wilm, Z.krist. « Kristallstruktur and quelling von Montmorillonit ». Z kristallogr. 86, 340, (1933).
- [36]. P. Sigwalt; Makromol Chem; 47:179-201. (1991).
- [37]. Puskas JE, Kaszas G. Rubber Chem Technol; 69(3):462. (1996).
- [38]. Rempp P, Franta E. Polym Prepr; 34(2) : 658-9. (1993).
- [39]. D. H. Solomaon, M. J. Rosser –« Reactions catalysed by minerals. Polymerisation of styrène », J. appl, Polym, Sci, 9, pp, 1261-1271, (1965).
- [40]. R. F. Grim – Applied clay Minerology, M C graw hill, New York, (1962).
- [41]. A. Driouch « Polymérisation du THF par la Maghnite-H⁺ », Mémoire de magister, Université Es-Senia, (1999).
- [42]. M. Makhlofia-« Utilisation des spectroscopes DRX, RMN du solide, RPE et IR à l'étude des argiles de l'ouest d'Algérie », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (1999).
- [43]. M. Bradia-« Synthèse d'amine de polyamine perfluorées catalysée par la bentonite de Maghnia », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (1999).
- [44]. K. Ousaadi, A. Harrane, M. A. Belaouedj, M. Belbachir et R. Meghabar- journal of Polumer Reserch, no. 12, pp. 361-365, (2005).
- [45]. C. Bereen, et Coll. J. Phys. Chem, no. 101, p. 5324, (1997).
- [46]. M. Baghdadli –« polymérisation du styrène par la bentonite de Maghnia », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (2000).
- [47]. M. Belbachir, et coll. J. Appl. Polym. Sci, 115, 2820-2827, (2010).
- [48]. A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, M. Belbachir, Journal of Applied Science, 118,3445-3452, (2010).

- [49]. A. Bouchama, M. I. Ferrahi, M. Belbachir, J. Applied Chemistry Volume1, Issue3, 078-082, (2011).
- [50]. K. Benkenfoud, A. Harrane, M. Belbachir, J.Chinese .Poly. Sci, Vol.30, No. 1, 1-7, (2012).
- [51]. M. Sawamoto, T. Higashimura, New initiating systems for living cationic polymerization: design and mechanism, Makromol Chem, Macromol. Symp. 54/55:4, (1992).



CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLY(AMS-*b*-St)

I-Copolymérisation à bloc d'AMS avec St :

I-1. Introduction :

La substitution de catalyseurs homogènes traditionnels de type acide de Lewis et acide de Brönsted par ceux hétérogènes, par exemple, des catalyseurs acides solides, peut constituer une alternative plus respectueux de l'environnement pour le procédé de polymérisation.

Au laboratoire de chimie des polymères (LCP) d'Oran, M. Belbachir et col^[1-15], ont effectué plusieurs polymérisations en utilisant un catalyseur hétérogène qui est la Maghnite activée par l'acide sulfurique, et aussi copolymérisation de plusieurs monomères hétérocycliques et vinyliques.

D'après Les différents travaux effectués au Laboratoire de Chimie des Polymères, montrent que la Maghnite-H⁺ possède des capacités catalytiques remarquables vis-à-vis aux réactions de polymérisation et copolymérisation cationique.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier une nouvelle méthode de synthèse du copolymère poly (AMS-b-St) par catalyse hétérogène est proposée. En effet la Maghnite activée par l'acide sulfurique (0,23M), un nouveau catalyseur solide non toxique.

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

I-2. Caractérisation des produits obtenus par la Maghnite -H+:

Le produit obtenu est dissout dans le CH₂Cl₂ comme solvant pour ôter la Maghnite-H+, puis précipité dans le méthanol à froid. Après filtration et séchage il est caractérisé par les méthodes d'analyse suivantes : IR, RMN ¹³C, RMN ¹H

I.2.1. Étude par spectroscopie Infrarouge.

L'analyse par spectromètre IR du produit obtenu lors de la copolymérisation de l'AMS avec St, a donné le spectre représenté dans la figure III-1 qui montre les bandes caractéristiques suivantes :

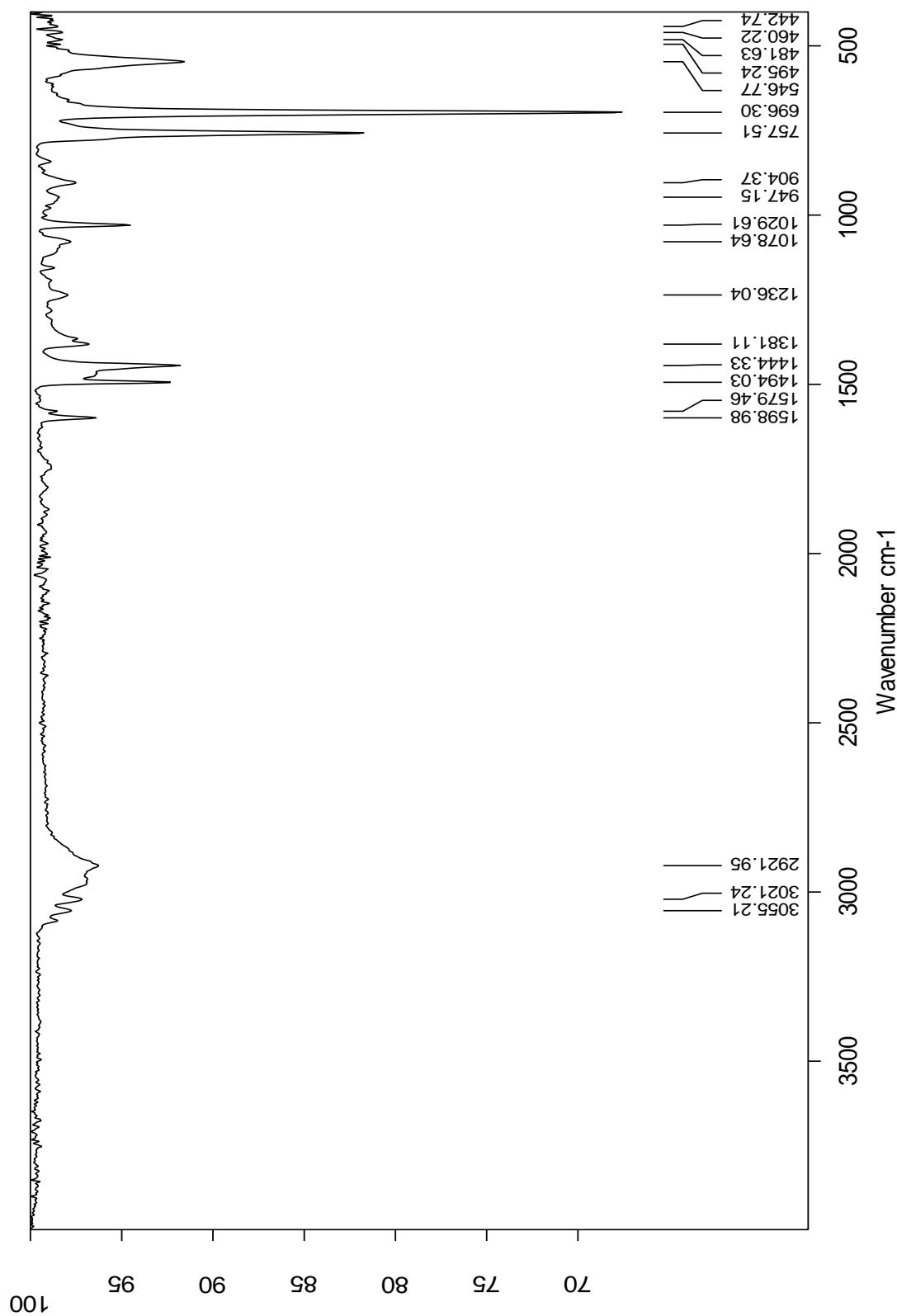


Figure III-1: Spectre IR du copolymère poly (AMS-b-St)

Tableau III-1: les principales bandes caractéristiques de poly (AMS-b-St).

Fréquence en cm^{-1}	Groupements
546.77	C-H aromatique en ortho
696.8	C-H aromatique en méta
757.51	C-H aromatique en para
1029.61	C-C aliphatique
1444.33	C-H aliphatique
1588.80	C=C aromatique
2921-3067	C-H aliphatique et aromatique

I.2.2. Étude spectroscopie par résonance Magnétique Nucléaire RMN ^1H :

La spectroscopie par résonance Magnétique Nucléaire RMN est un outil très puissant d'élucidation des structures chimiques.

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un appareil Bruker-Avance 300MHz.

(Service de spectroscopie du Laboratoire de Chimie des Polymères-Université d'Oran).

On a choisi l'échantillon E₃ (70\30) pour la caractérisation par la RMN ^1H , où il a été dissous dans le chloroforme deutéré CDCl_3 . Les différents protons observés et leurs déplacements chimiques sont portés dans le tableau (III-2).

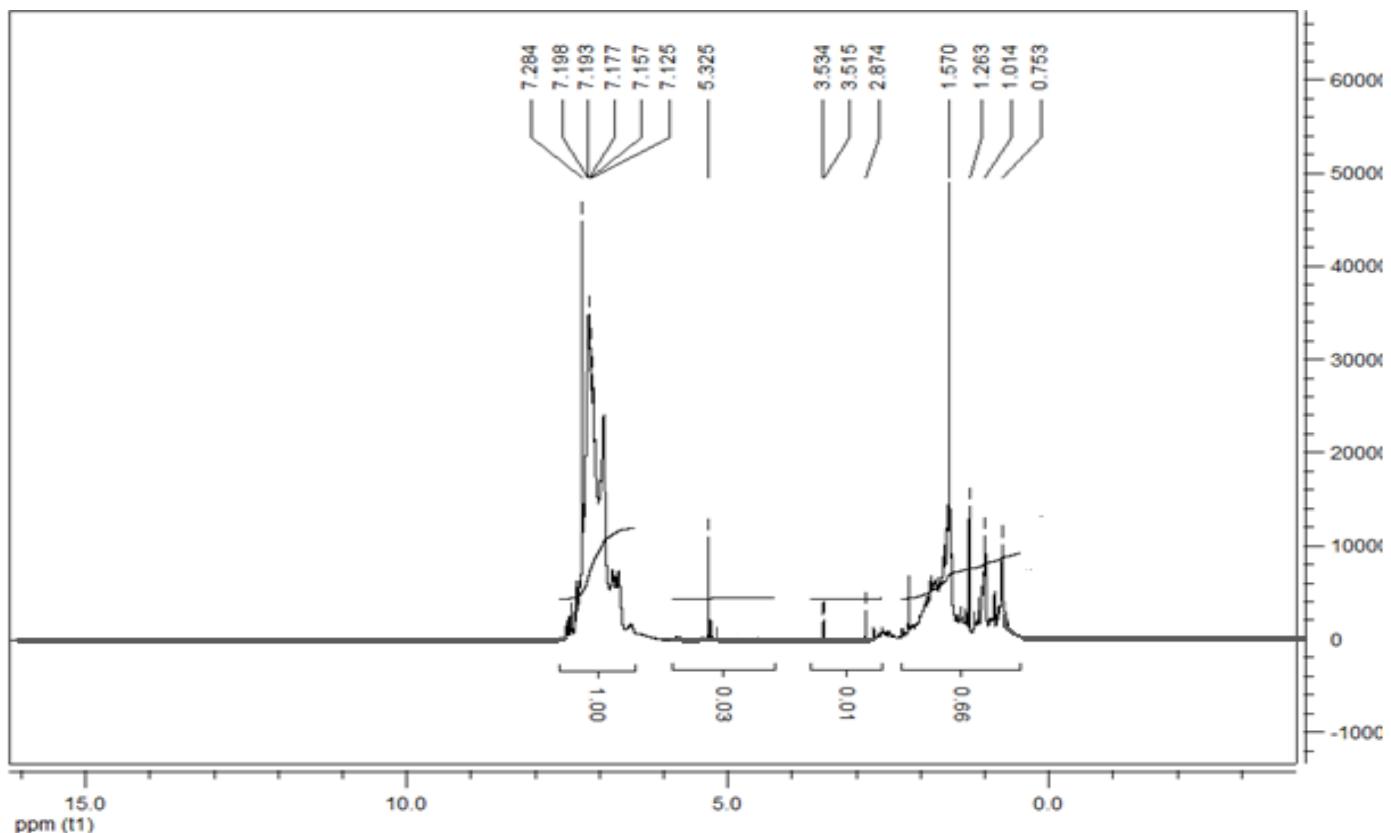


Figure III-2 : spectre RMN ^1H de poly (AMS-b-St).

Tableau III-2 : déplacements chimiques en RMN ^1H des différents enchaînements du poly (AMS-b-St) catalysé par la Maghnite H+.

polymère	δ (Ppm)	Attribution
Poly (alpha methyl styrène)	7.125-7,284	2H ₁
	5,325	2H ₂ +2H ₃ +1H ₄
	0.753	2H ₅
	1.570	H ₇
	1.148-1.149	1H ₇
	5.325	3H ₈
	2.874	3H ₉
polystyrène	7.125-7,284	2H ₂ +2H ₃ +1H ₄
	1.014	2H ₆
	3.515-3.535	1H ₁₀

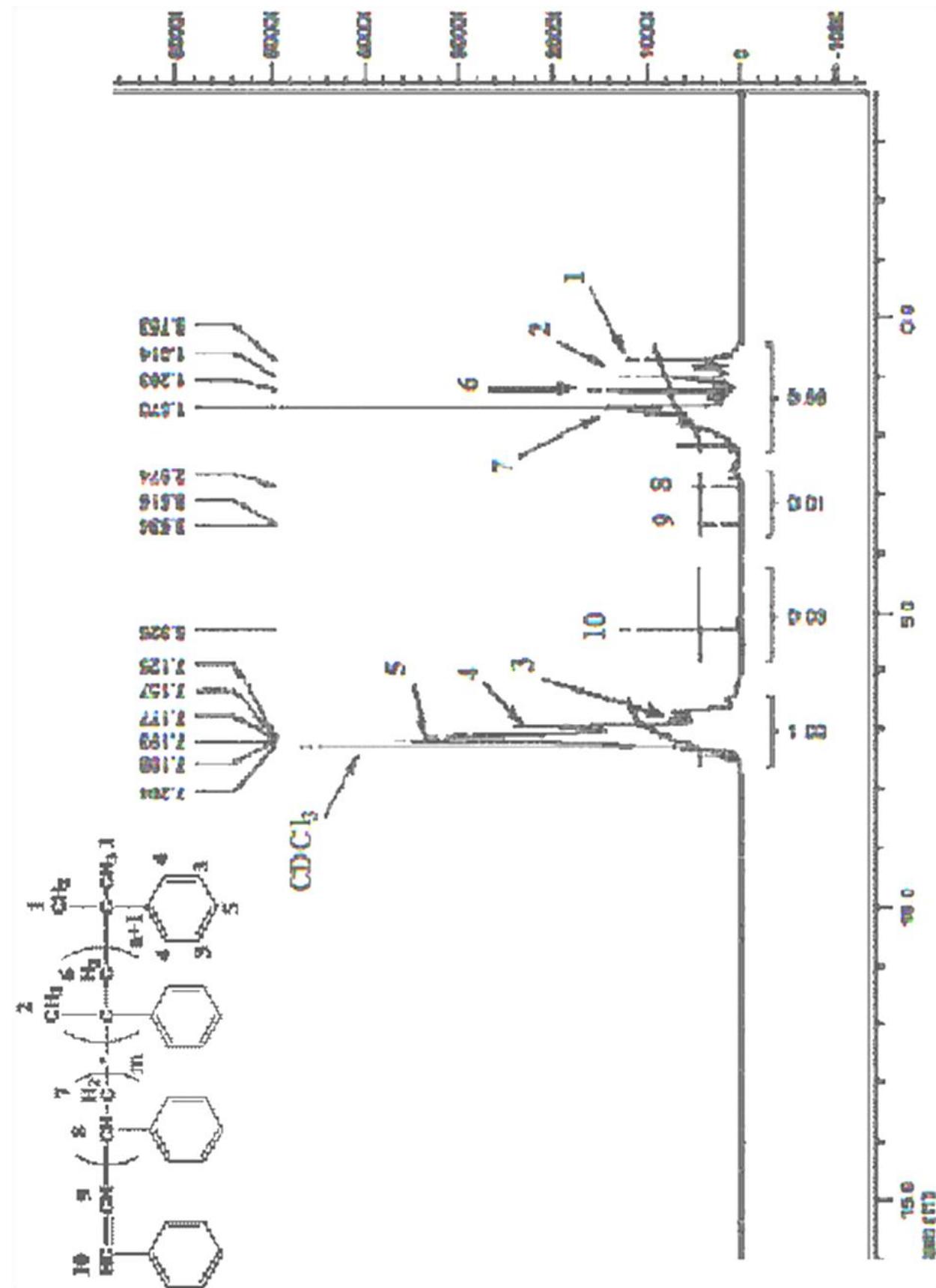


Figure III-3 : interprétation de spectre RMN ^1H de poly (AMS-b-St).

I.2.3. étude spectroscopie par résonance magnétique nucléaire RMN¹³C :

Les différents déplacements donnés par RMN ¹³C (300 MHZ).sont réunis dans le Tableau (III-3) représente Le spectre RMN ¹³C du poly (AMS-b-St).

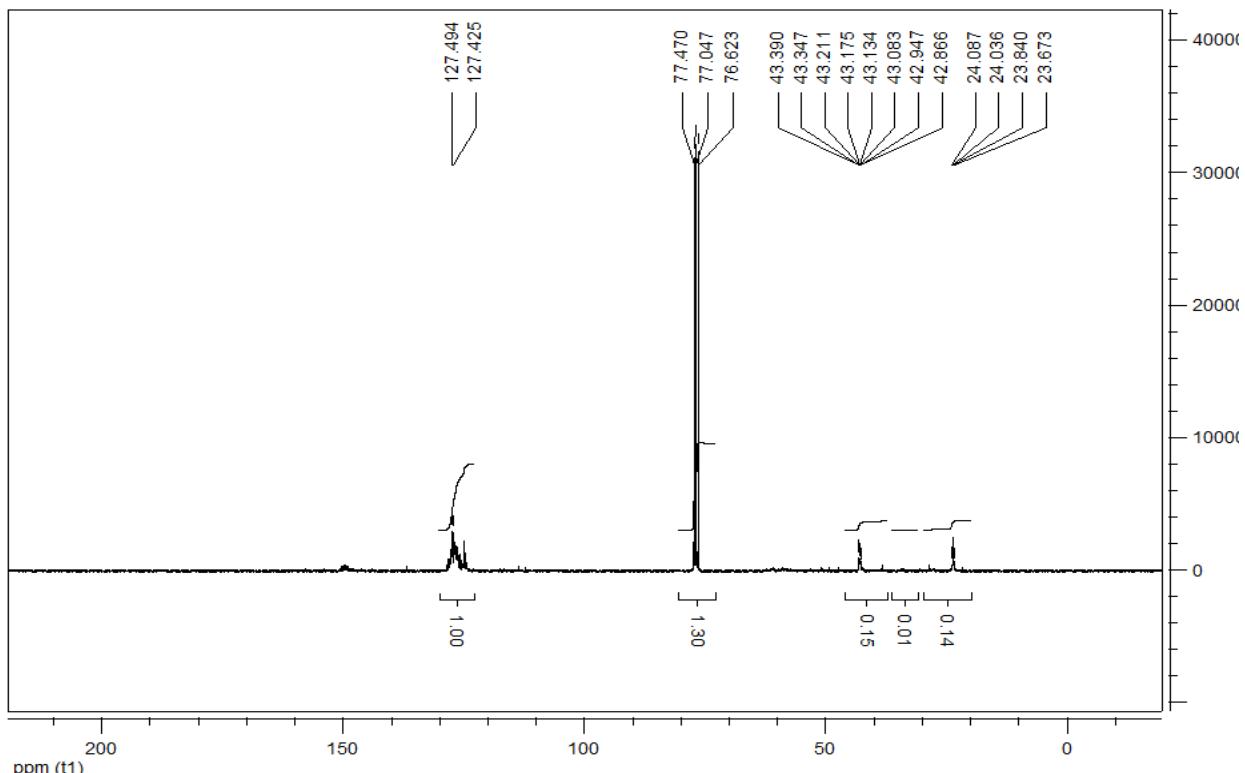


Figure III-4 : spectre RMN ¹³C de poly (AMS-b-St).

Tableau III-3: déplacements chimiques en RMN ¹³C des différents enchaînements du poly (AMS-b-St) catalysé par la Maghnite H+.

polymère	δ (Ppm)	Attribution
Poly (AMS-b-St)	23.673-24.087	- CH ₂ (2) -CH ₃ (3)
	42.886-44.370	- C(1) -CH(4)
	127.725-127.494	Cycle aromatique

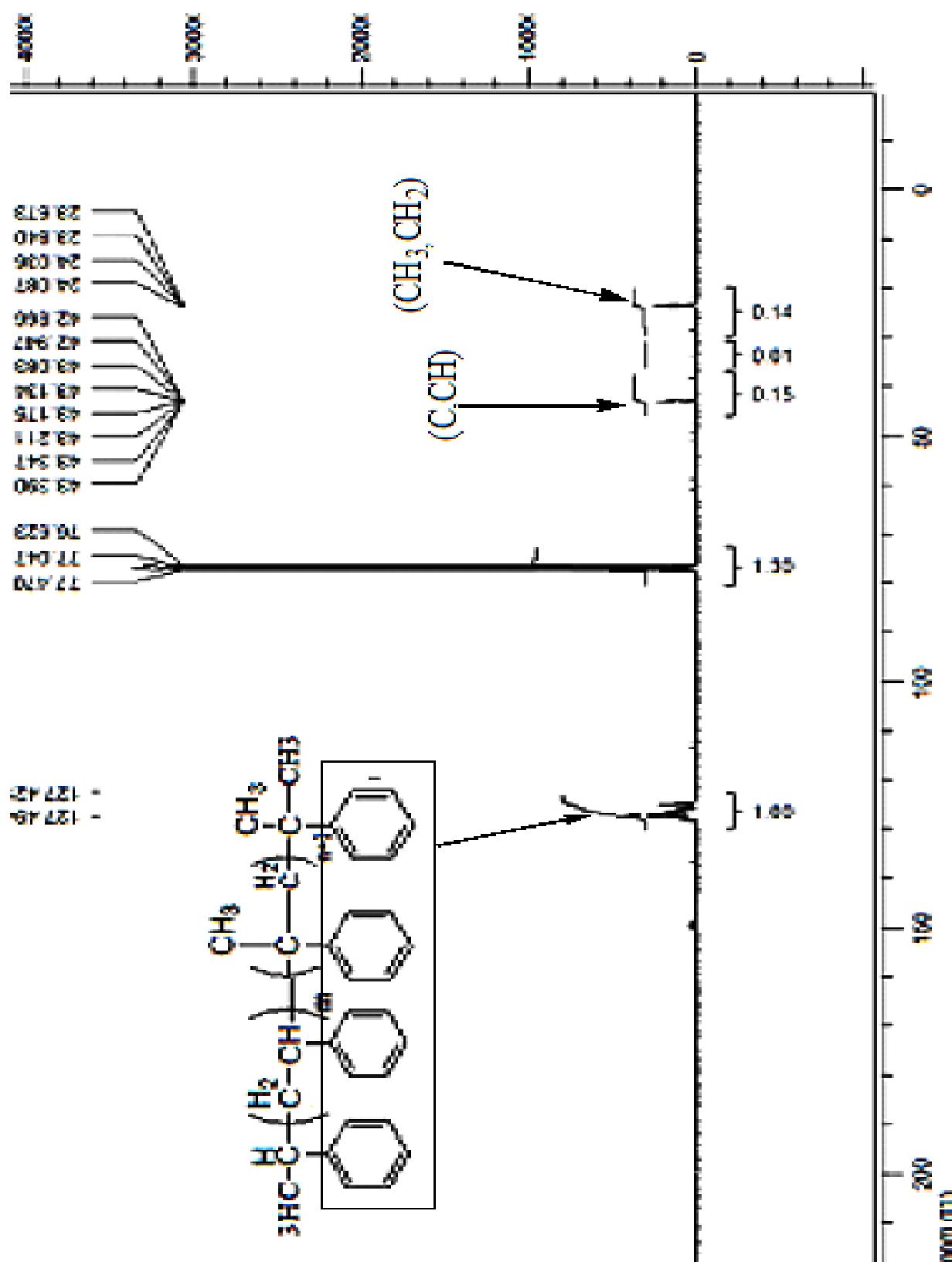
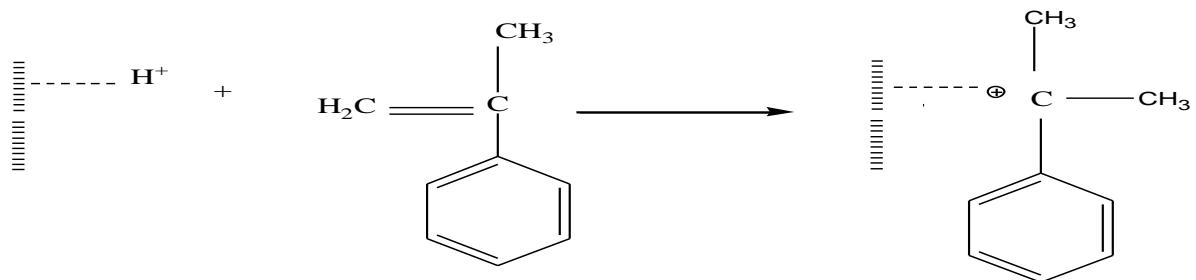


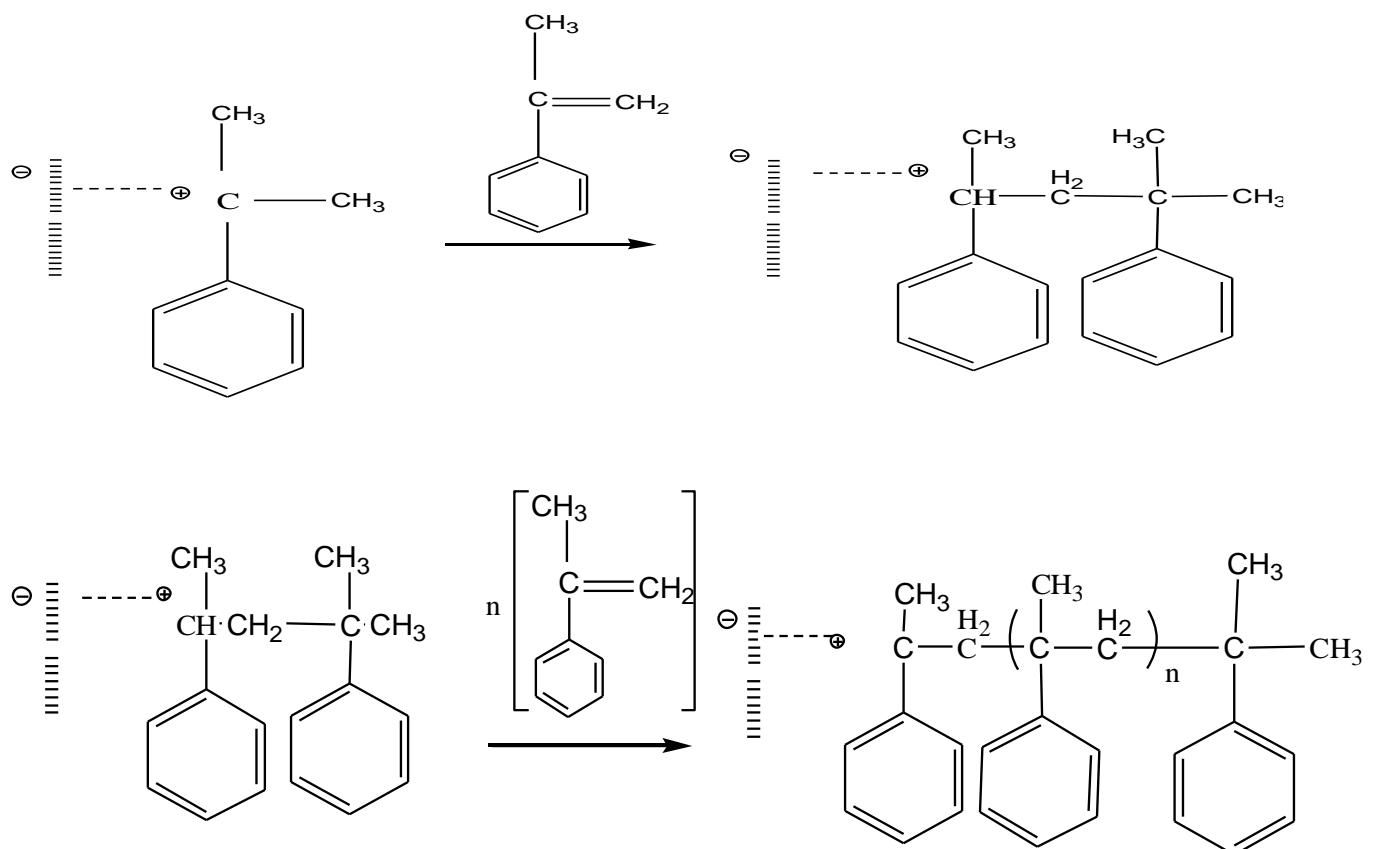
Figure III-4 : interprétation de spectre RMN ^{13}C de poly (AMS-b-St).

I-3. Mécanisme probable de poly (AMS-b-St) catalysé par la Maghnite- H⁺ :

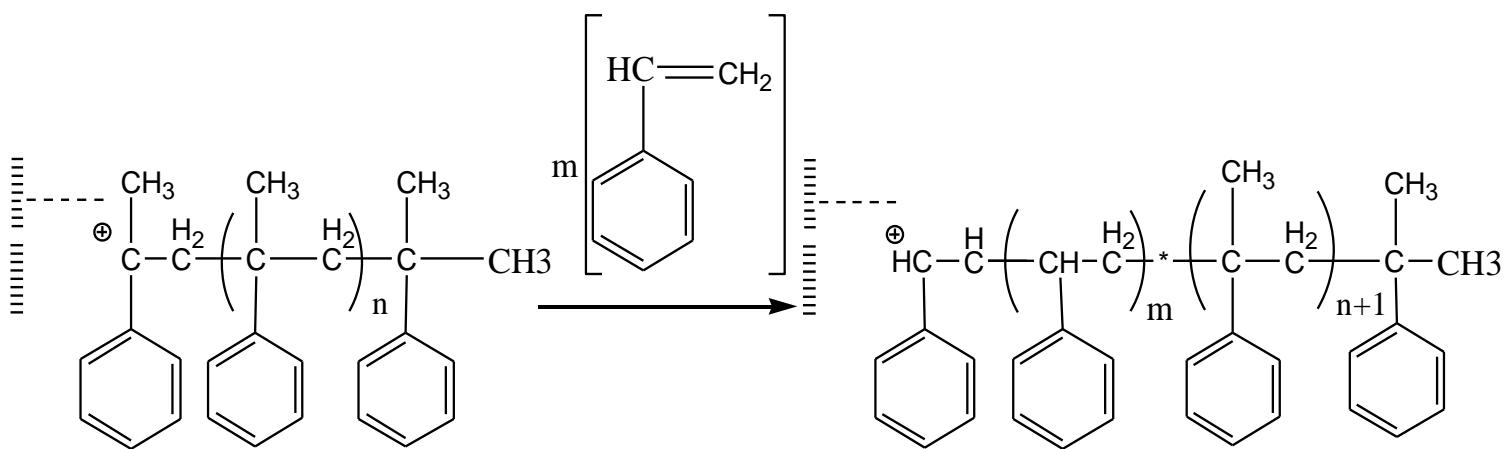
➤ **Initiation**: fixation du proton H⁺ et formation du premier centre actif.



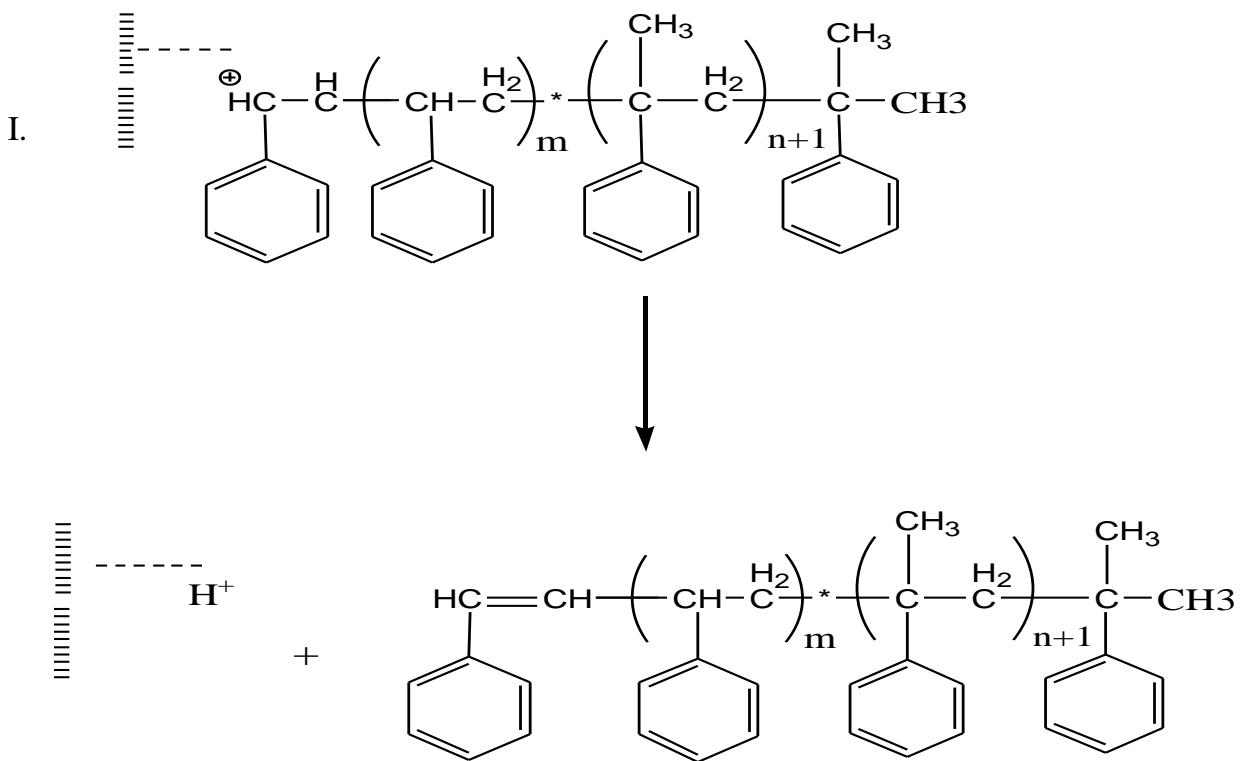
➤ **Propagation**: la réaction se poursuit par l'attaque du monomère 1 sur le centre actif formé pour aboutir à la formation du cation poly α-méthyl styrule



➤ **Réinitiation**: réaction entre la molécule du St et le cation poly α-méthyl styrule.



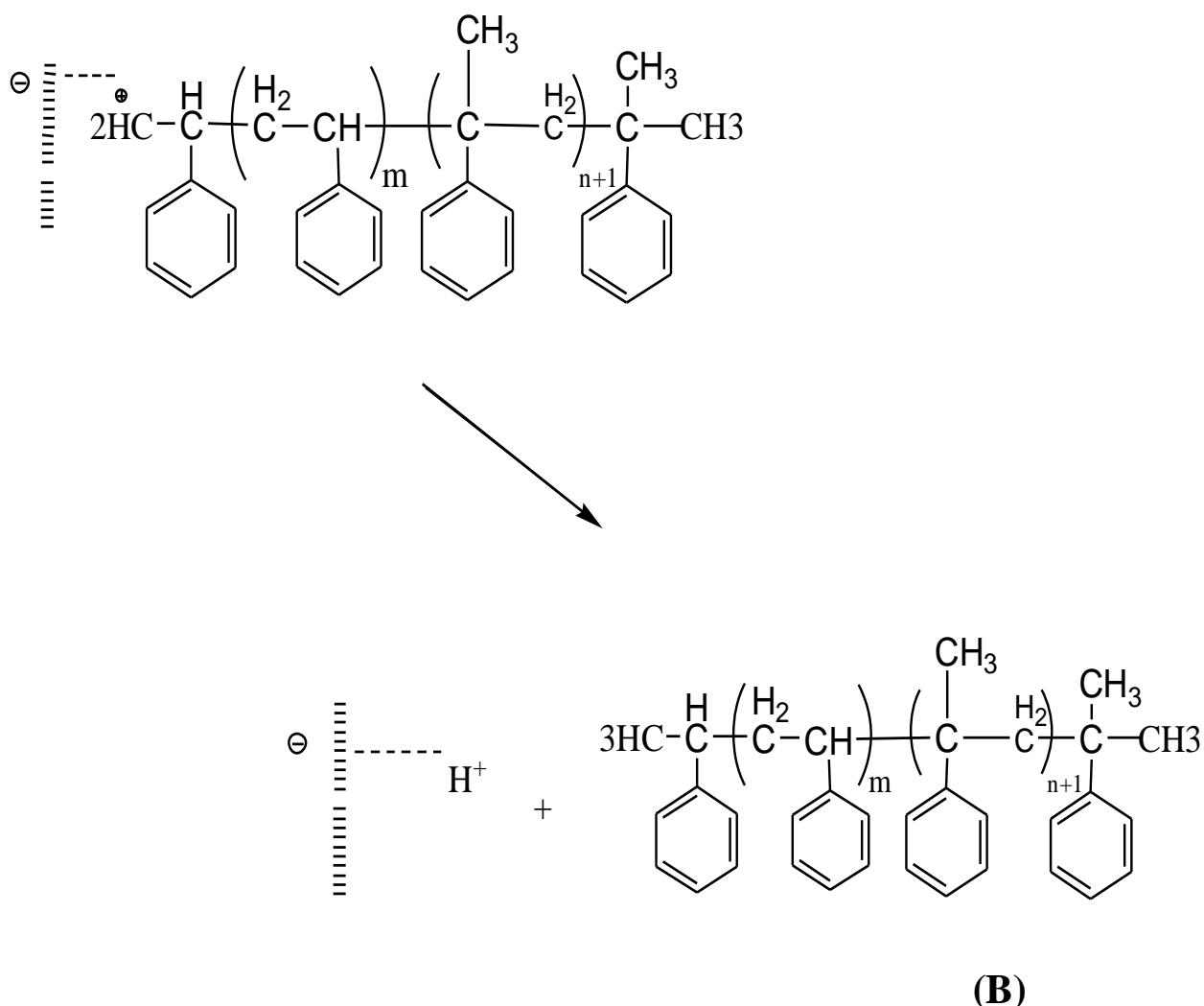
➤ Terminaison et transfère de chaîne:



(A)

II.

..



L'existence un signal à 5.325 ppm, dans le spectre RMN ^1H confirme la présence de la double liaison de bout de chaîne (composé A), alors que 0.75 et 1,78 ppm, il existe des signaux correspondant au méthyle de bout de chaîne (composé B).

Conclusion :

- ❖ La réaction de la copolymérisation de l'AMS avec le St est réalisée en catalyse hétérogène par la Maghnite-H+ en masse. Le produit obtenu est un copolymère à blocs: le **poly (AMS-b-St)**.
- ❖ Parmi les résultats obtenus, la Maghnite-H+ est très efficace et donne des copolymères de haute pureté et de rendement élevé, elle est aussi moins couteuse et moins dangereuse.
- ❖ Des bons rendements, sont obtenus à cause de la grande réactivité de l' α -méthylstyrène.
- ❖ Le copolymère a été caractérisé par différentes méthodes d'analyse telles que la RMN ^1H , RMN ^{13}C , spectroscopie IR.
- ❖ Selon les résultats obtenus à partir des analyses **IR**, montre la présence des bandes correspond aux liaisons : CH, CH₂, CH₃, ainsi que la bande correspond à la liaison C=C aromatique.
- ❖ Les spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C permis de proposer un mécanisme qui confirme la structure du polymère (copolymère).

Les Références :

- [1]. N. Bensaada, R. Meghabar, M. Belbachir. Maghnite-H+, Conférence Matériaux - Colloque Ecomatériaux, Montpellier, France, (**2014**).
- [2]. M.I. Ferrahi, M. Belbachir, Molécules. 9, 968-977, (**2004**).
- [3]. A. Harrane, K. Oussadi, A.Belaouedj, R. Meghabar, M. Belbachir, Journal of Polymer Research, Vol. 12, 5, pp 367-371. (**2005**).
- [4]. A. Harrane, K. Oussadi, A.Belaouedj, R. Meghabar, M. Belbachir, Journal of Polymer Research, Vol. 12, 5, pp 361-365. (**2005**).
- [5]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, Designed Monomers and Polymers, Vol 8 N° 1, p 11-24, (**2005**).
- [6]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, Mendeleïev Communications; 6, 242-244. (**2005**).
- [7]. A. Hachemaoui, M. Belbachir, Mendeleïev Communications; 15 (3), 124-125. (**2005**).
- [8]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, Designed Monomères and Polymers, Vol. 9, No. 2, pp. 181–191 (**2006**).
- [9]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, J.C.Soutif, L. Fontaine, Materials Lettres, Vol 59, 767-795, (**2005**).
- [10]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, Journal of Réactive & Functional polymers, 66, 1696-1702, (**2006**).
- [11]. M.I. Ferrahi, M. Belbachir, J. Appl. Polym. Sci; Vol, 102, 1240–1243, (**2006**).
- [12]. M.I. Ferrahi, M. Belbachir, Journal of Polymer Research, Vol 12: 167–171, (**2005**).

[13]. R. Megherbi, M. Belbachir, R. Meghabar, J. Appl. Polym. Sci, Vol. 101, 78–82 (2006).

[14]. M.I. Ferrahi, A. Aït Amer, M. Belbachir, A. Benyoucef and E. Morallón Global Journal of Molecular Sciences 1 (1): 15-21, (2006).

[15]. A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, M. Belbachir J. Appl. Polym. Sci, Vol 102, 3741-3750, (2006).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse des copolymères par voie cationiques à base de l' α -méthylstyrène et de styrène en présence de la maghnite-H⁺ comme catalyseur, qui est une montmorillonite algérienne traitée par l'acide sulfurique (0.23 M), c'est un catalyseur efficace pour la polymérisation cationique de nombreux monomères vinyliques et hétérocycliques et qui répond aux exigences de la protection de l'environnement.

L'intérêt de cette technique réside dans le fait que la copolymérisation nécessite un protocole opératoire assez simple, ce catalyseur accélère énormément les réactions, donne des copolymères de haute pureté et de rendement élevé et permet ainsi à celle-ci de se produire dans des conditions très douces.

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.

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

Nous tenterons de déterminer la structure chimique de notre produit obtenue en combinant différentes méthodes spectroscopiques (spectroscopie RMN et infrarouge IR). Afin de trouver les conditions optimales de la réaction et d'améliorer la productivité du copolymère, nous avons étudié l'influence de la quantité de catalyseur, le temps, la température et les proportions molaires.

Les résultats ont confirmé les points suivants:

- La copolymérisation se fait cationiquement en masse.
- Le rendement pour la copolymérisation peut atteindre 72% en utilisant la Maghnite H⁺ comme catalyseur.

Conclusion générale

- L'augmentation de la quantité de catalyseur engendre un accroissement des rendements.
- L'effet de temps sur la copolymérisation du l'AMS avec le St montré que le rendement maximale est atteint au bout de 1 h 20 min..
- La copolymérisation atteint un maximum pour des fractions molaires de 70% en AMS et 30% en St.
- Le copolymère subit une dégradation à des températures plus élevées d'où la diminution du rendement.



PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Traitemet de la Maghnite:

Dans un erlen de 500 ml, on introduit 30g de la bentonite de maghnia broyée et séchée, on laisse sous agitation pendant 2 heures. Puis on ajoute 100 ml d'une solution d'acide sulfurique (0.23M).

On laisse le mélange obtenue sous l'agitation pendant deux jours à température ambiante.

Ensuite on filtre l'argile et on la lave à l'eau distillée jusqu'à disparition de trace d'acide.

Une fois la Maghnite est broyée et tamisée, séchée dans l'étuve à 105°C durant une nuit, puis conservée dans des flacons bien sellés contre l'humidité.

II. Synthèse du Poly (AMS-b- St) par la Magh-H+ (en masse) :

Toute les réactions de copolymérisation ont été effectuée a température égale a 0 °C, la Maghnite-H⁺ est séchée à 105°C à l'étuve pendant 1 heure juste avant chaque utilisation.

Dans un ballon monocoll à fond rond de 100 ml bien séchée, on met à chaque fois une quantité du Maghnite-H⁺, variant de 7% à 15% en poids. Placé dans un bain de glace (thermostat 0°C), sous agitation en mettant en premier 2g (0.019 mol) de l'AMS, ensuite on ajoute la Magh-H+, lorsque le mélange devient visqueux on ajoute m₂ de deuxième monomère (St) (toujours sous agitation). Le tableau suivant résume les conditions expérimentales :

Tableau 01 : les conditions expérimentales de synthèse du poly (AMS-b-St).

Expériences	m ₁ (AMS) (g)	Magh-H+ (%)	m ₂ (St) (g)	Température (°C)	Temps (h)
E1	2	7 ; 9 ; 10 ; 12 ; 15	0.2	0	1h20min
E2	2	7 ; 9 ; 10 ; 12 ; 15	0.4	0	1h20min
E3	2	7 ; 9 ; 10 ; 12 ; 15	0.8	0	1h20min
E4	2	7 ; 9 ; 10 ; 12 ; 15	1.2	0	1h20min
E5	2	7 ; 9 ; 10 ; 12 ; 15	1.9	0	1h20min

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

Partie expérimentale

Afin de séparer la Maghnite du copolymère, on ajoute 10 ml de solvant (CH_2Cl_2), après filtration, on le précipite dans le méthanol 40 ml à froid (non solvant).la Maghnite se régénère par simple filtration. Après filtration et séchage, le produit final est solide et il est de couleur blanche.

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

$$\boxed{\mathbf{R(\%)} = (\mathbf{M_2 / M_1}) \cdot 100}$$

M₁ : poids initial des monomères.

M₂ : poids final du polymère.

ANNEXE

I. Purification des monomères :

III-1- Le styrène :

On ajoute une petite quantité de MgSO₄ anhydre et on agite pour éliminer toute trace d'eau.

Après séchage, le MgSO₄ est éliminé par filtration.

III-2- Le α – Méthylstyrène:

L'α-methylstyrène commercial est pur à 99%, il est séché par le MgSO₄ avant chaque utilisation.

II. Purification des produits utilisés :

IV-1-Le méthanol :

Dans un ballon de 2 litres et portant un réfrigérant à reflux sur lequel on adapte un tube à CaCl₂, on met 5g de Magnésium et 0,5 g d'iode puis on ajoute 75 ml du méthanol, on porte le mélange réactionnel au reflux, en suite on distille le méthanol ,l'alcool est récupéré et conservé dans un récipient sec et sous argon.

IV-2-Le dichlorométhane :

Le CH₂Cl₂ (98% MERCK) est purifié par distillation à température de 79°C ; pour éliminer les traces d'éthanol qu'il contient.

III. Techniques d'analyses:

V -1-La RMN (¹H, ¹³C):

Les spectres RMN ¹H du proton ont été enregistrés sur un appareil BRUKER 300 MHZ, cette méthode permet l'identification des produits obtenus, l'analyse a été faite dans le chloroforme deutéré, le TMS a été utilisé comme référence.



V -2-L'infrarouge IR :

Les spectres IR ont été tirés sur un spectromètre de type BURKER OPUS-65 MEAS, au Laboratoire de Chimie des polymères de l'Université d'Oran, dans une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} .



Résumé

Dans nos travail, on a synthétisé un copolymère à blocs de l' α -Méthylstyrène (AMS) avec le Styrene (St) afin de nous donner le poly (AMS-b-St), en utilisant un amorceur solide écologique recyclable a base de l'argile appelée la Maghnite-H⁺, est un catalyseur non toxique de type montmorillonite, il a remplacé des amorceurs qui posent des problèmes de stockage ou de corrosion et polluent l'environnement.

Dans le premier chapitre, nous présenterons une étude bibliographique exhaustive sur les types des copolymères et les réactions de copolymérisation cationique des monomères vinyliques, puis on a parlé sur nos monomères utilisés (AMS et St).

Le deuxième chapitre concertera l'étude cinétique et la synthèse de la copolymérisation cationique de l'AMS avec le St catalysée par la Maghnite-H⁺.

Dans le troisième chapitre : les copolymères synthétisés ont été caractérisés par différente méthode d'analyse tels que : RMN ¹H, RMN ¹³C et IR.

Mots clés : copolymérisation cationique, copolymère à bloc, catalyseur : la maghnite-H⁺, α -methyl styrene, le styrène.

Abstract

In our work, we have synthesized a block copolymer poly (AMS-b-St) of α -Methylstyrene (AMS) with Styrene (St) using an ecological recyclable solid clay-based initiator called Maghnite-H⁺, is a non-toxic montmorillonite-type catalyst, it has replaced initiators that cause storage or corrosion problems and pollute the environment.

In the first chapter, we will present an exhaustive bibliographical study on the types of copolymers and cationic copolymerization reactions of vinyl monomers, then we discussed our monomers used (AMS and St).

The second chapter will focus on the kinetic study and synthesis of the cationic copolymerization of AMS with St catalyzed by Maghnite H⁺.

In the third chapter: the synthesized copolymers were characterized by different analytical methods such as: ¹H NMR, ¹³C NMR and IR.

Keywords: cationic copolymerization, block copolymerization, catalyst: maghnite-H⁺, α -methyl styrene, styrene

الملخص:

في عمان ، قمنا بتوليف كوبوليمر كتلة من α -مثيل ستيرين (AMS) مع ستيرين (St) بولي (AMS-b-St) ، وذلك باستخدام مبادر بيئي طيني صلب قابل لإعادة التدوير يسمى Maghnite-H⁺ ، وهو مادة غير سامة محفز من نوع المونتوريتونيت ، فقد حل محل البادئات التي تسبب مشاكل في التخزين أو التآكل وتلوث البيئة.

في الفصل الأول ، سوف نقدم دراسة بليغغرافية شاملة حول أنواع البوليمرات المشتركة وتفاعلاتها للبلمرة الكاتيونية لمونومرات الفينيل ، ثم ناقشنا المونومرات المستخدمة لدينا (St و AMS).

سيركز الفصل الثاني على الدراسة الحركية وتوليف البلمرة المشتركة الكيميائية لـ St مع AMS بواسطة Maghnite-H⁺.

في الفصل الثالث: تميزت البوليمرات المركبة باستخدام طرق تحليلية مختلفة مثل IR, RMN¹H, RMN¹³C و IR.