

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère De L'enseignement Supérieur et De La Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr MOULAY TAHAR DE SAIDA



Faculté Des Sciences

Département De Chimie

**Mémoire**

Présenté par

**BENAMEUR Ikram**

En vue de l'Obtention du

**Diplôme Master**

En Chimie des matériaux organique

**Thème**

**Synthèse et Caractérisation des Polymères  
Amphiphiles à base du  
Poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone) catalysée par la  
Maghnite-H<sup>+</sup>**

**Soutenu le 22/07/2019, devant le jury composé de :**

Présidente	<b>M<sup>me</sup> RAMDANI. Amina</b>	MCA	Université Saida
Examinatrice	<b>M<sup>me</sup> MILOUDI. Safia</b>	MAA	Université Saida
Examinatrice	<b>M<sup>elle</sup> AYAT. Moulkheir</b>	MCB	Université Saida
Encadreur	<b>M<sup>me</sup> CHABANI. Malika</b>	MCB	Université Saida

Année universitaire      2018/2019

# *Remerciements*

Le fruit de mon travail, c'est grâce à Dieu le tout puissant qui m'a accordé la grande volonté et la patience nécessaire pour réaliser ce modeste mémoire.

J'ai l'honneur et le privilège d'avoir été encadrée par Madame CHABANI.M d'avoir accepté de diriger toute l'étude et d'avoir partagé avec moi son savoir faire et ses connaissances.

Un grand remerciement pour votre orientation, votre aide, votre générosité et vos précieux conseils.

Je remercie les membres du Jury qui ont accepté de lire et d'évaluer ce mémoire.

Je remercie mes collègues et amis de paillasse pour avoir souvent éclairé ma lanterne, d'avoir partagé avec moi les bons et les mauvais moments chacun à leur manière durant un an et demi.

Je remercie mes parents ainsi que mon frère et mes sœurs pour leurs nombreux sacrifices et leur grande patience ; c'est grâce à eux que ce travail a vu le jour.

Enfin, un grand merci à tout ceux qui ont contribué de près ou de loin, d'une manière ou d'une autre à la réalisation de se travail, je remercie mes professeurs qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui



# Dédicace

Du profond de mon cœur, Je dédie ce mémoire à tous ceux qui me sont chers :

A Ma Mère

Qui a œuvrée pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, qu'elle reçoive à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude. Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect,

A Mon père

Ce travail est dédié à mon père, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études, qui peut être fier et trouve ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit. Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

A mes sœurs

A mes oncles, tantes, cousins et cousines

A tous les membres de ma promotion un par un.

A tous mes professeurs

A mon Encadreur M<sup>me</sup> CHABANI.M

IKRAM



# Sommaire

Introduction Générale.....	01
Références Bibliographiques.....	03

## Chapitre I : Rappel Bibliographique

I-Introduction.....	05
II-Polymérisation cationique des monomères vinyliques.....	05
II-1-Réaction d'amorçage.....	05
II-1-1- Les acides de Bronsted.....	05
II-1-2- Les acides de Lewis.....	06
II-2-Réaction de propagation.....	07
II-3-Réaction de terminaison et transfert de chaînes .....	07
II-3-1-Réaction de transfert .....	07
II-3-1-a- Transfert de proton.....	07
II-3-1-b-Transfert de chaîne au monomère.....	08
II-3-1-c-Transfert de chaîne au contre- ion.....	08
II-3-1-d-Transfert de chaînes au polymère.....	09
II-3-1-e- Transfert au solvant .....	09
II-3-2-Réactions de terminaison.....	09
II-3-2-a-Réactions de terminaison par recombinaison cation-anion.....	09
II-3-2-b-Réactions de terminaison par décomposition de l'anion.....	09
II-3-2-c-Réactions de ramification.....	10
II-3-3-Autres réactions de transfert et de terminaison.....	10
III- Polymérisation cationique de la N-Vinyl 2-pyrrolidone.....	10
III-1-Généralité sur la N-Vinyl-2-pyrrolidone.....	10
III-2-Polymérisation de la N-Vinyl 2-pyrrolidone.....	11
III-2-1-Propriétés physico-chimiques du poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone).....	11
III-2-2-Applications du poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone).....	11
IV-Polymérisation par Les argiles.....	12
IV-1-Généralité sur les argiles.....	12

IV-2-Les minéraux argileux.....	13
IV-3-Structure des argiles.....	13
IV-3-1-Unité structurale tétraédrique.....	14
IV-3-2-Unité structurale octaédrique.....	14
IV-4-Classification des argiles.....	15
IV-4-1-Les argiles phylliteuses.....	15
IV-4-2-Les argiles fibreuse.....	16
IV-4-3-Les argiles interstratifiées.....	17
IV-5-La Montmorillonite .....	17
V-Propriétés des argiles.....	17
V-1-Capacité de gonflement.....	18
V-2-Capacité d'échange cationique .....	18
V-3-Acidité.....	19
VI-Modification des argiles.....	19
VI-1-Activation des argiles.....	20
VI-2-L'échange de cations.....	21
VI-3-Intercalation.....	21
Références Bibliographique.....	23

## **Chapitre II : Synthèse et caractérisation de poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone)**

I-Introduction.....	30
II-Polymérisation cationique amorcée par la Maghnite-H <sup>+</sup> .....	31
II-1-Généralité.....	31
II-2-Définition.....	32
III-Caractérisation de Maghnite-H <sup>+</sup> .....	33
III-1-Analyse par spectroscopie FT-IR.....	33
IV-Polymérisation de N-vinyl-2-pyrrolidone catalysée par la Maghnite-H <sup>+</sup> .....	33
IV-1-Caractérisation des produits obtenus.....	34
V-1-1-caractérisation par FT-IR du poly (N-vinyl-2-pyrrolidone).....	34
V-1-2- caractérisation par RMN <sup>1</sup> H du poly (N-vinyl-2-pyrrolidone).....	36
VI-Etude cinétique.....	37
VI-1- Effet de la quantité de Mghnite-H <sup>+</sup> sur le rendement .....	37
VI-2-Effet de la quantité du rendement sur le temps.....	38
VII-Etude de la solubilité .....	39

Conclusion.....	41
Références Bibliographique.....	42

### **Chapitre III : Synthèse et Caractérisation des Copolymère amphiphile**

I-Introduction.....	43
II-Copolymérisation de monomères hydrophiles et de monomères hydrophobes .....	43
III-Classification des copolymères.....	44
III-1-Copolymères statistiques ou aléatoires.....	44
III-2-Copolymères alternés.....	45
III-3-Copolymères greffés.....	45
III-4-Copolymères à blocs (ou séquencés).....	45
IV-Copolymérisation cationique.....	46
V-Importance de la copolymérisation.....	46
VI-Copolymérisation de N-vinyl-2-pyrrolidone.....	48
VI-1-Synthèse de Copolymérisation du poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone) avec le styrène catalysé par la Maghnite-H <sup>+</sup> .....	48
VI-1-2-Caractérisation de copolymère PNVP avec le St .....	49
VI-1-2-1Caractérisation par FT-IR .....	49
VII-1-2-2-Caractérisation par RMN <sup>1</sup> H .....	50
VI-2-Synthèse de Copolymérisation du poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone) avec l'épichlorhydrine catalysé par la Maghnite-H <sup>+</sup> .....	52
VII-2-2-Caractérisation de copolymère PNVP avec le ECH.....	53
VII-2-2-1-Caractérisation par IR .....	53
VII-2-2-2-Caractérisation par RMN <sup>1</sup> H .....	54
Conclusion.....	56
Références Bibliographique.....	57
Conclusion générale.....	62
Partie expérimental.....	63
Résumé	

# *Liste des abréviations*

**NVP:** N-vinyl-2-pyrrolidone.

**PNVP:** Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone).

**Magh-H<sup>+</sup>** : Maghnite-H<sup>+</sup>.

**CEC:** Capacité d'Echange Cationique.

**St** : Styrène

**PS** : Polystyrène

**ECH** : Epichlorhydrine

**PECH** : Poly (épichlorhydrine)

**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** : Dichlorométhane

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

**Al** : Aluminium

**CH<sub>3</sub>OH** : Méthanol

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : Acide sulfurique

**CH<sub>3</sub>OH** : Méthanol

**RMN<sup>1</sup>H** : Résonance magnétique nucléaire de proton

**FT-IR** : Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier.

**DRX:** Diffraction des rayons X.

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

**[ $\eta$ ]** : Viscosité intrinsèque

**M<sub>w</sub>** : La masse molaire moyenne en masse

**Poly NVP-co-St:** Poly NVP-co-Styrène

**Poly NVP-co-ECH:** Poly NVP-co-épichlorhydrine

# *Liste des figures*

<b>Figure 1:</b> Structure d'une argile.....	14
<b>Figure 2 :</b> Couches tétraédriques .....	14
<b>Figure 3:</b> Couches octaédriques .....	14
<b>Figure 4:</b> Modèle structurale de kaolinite.....	15
<b>Figure 5:</b> Modèle structurale de Semectite.....	16
<b>Figure 6:</b> Modèle structurale de Chlorite.....	16
<b>Figure 7:</b> Structure d'une montmorillonite.....	17
<b>Figure 8:</b> Représentation de l'effet de l'activation acide .....	21
<b>Figure 9:</b> Spectre IR de la Maghnite- $H^+$ dans le KBr.....	34
<b>Figure 11(a):</b> Spectre IR du monomère N-vinyl-2-pyrrolidone.....	35
<b>Figure 11(b) :</b> Spectre FTIR du poly (N-vinyl-2-pyrrolidone).....	36
<b>Figure 12:</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H du poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) dans le $CDCl_3$ (300MHZ) .....	37
<b>Figure 13:</b> Evolution de la quantité du rendement en fonction de la quantité de Mghnite $-H^+$ .....	39
<b>Figure 14:</b> Evolution de la quantité du Mghnite $-H^+$ sur le temps.....	40
<b>Figure 15:</b> Homopolymère et copolymère .....	44
<b>Figure 16:</b> Structure générale d'un copolymère di-bloc amphiphile.....	45
<b>Figure 17:</b> Structure d'un copolymère Statistique .....	45
<b>Figure 18:</b> Structure d'un copolymère alterné.....	46
<b>Figure 19:</b> Structure d'un copolymère greffé.....	46
<b>Figure 20:</b> Structure d'un copolymère à bloc.....	47
<b>Figure 21:</b> Spectre FT-IR de poly (NVP-b-St).....	50



<b>Figure 22:</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H de poly (NVP-b-St) dans le CDCl <sub>3</sub> (300MHZ) .....	51
<b>Figure 23:</b> Spectre FTIR de poly (NVP-b-ECH).....	54
<b>Figure 24:</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H de poly (NVP-b-ECH) dans le CDCl <sub>3</sub> (300MHZ) .....	55

# *Liste des tableaux*

<b>Tableau 1 :</b> Les valeurs de la viscosité intrinsèque ( $\eta$ ) en fonction des masses molaires sont rapportées dans la littérature à $T = 25^{\circ}\text{C}$ .....	11
<b>Tableau 2 :</b> Condition chimique en oxydes de la Maghnite prétraitée et de la Maghnite- $\text{H}^{+}$ .....	20
<b>Tableau 3 :</b> les principales bandes caractéristiques de poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone).....	36
<b>Tableau 4:</b> le déplacement chimique des signaux présenté dans le poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone) dans le Spectre $\text{RMN}^1\text{H}$ .....	38
<b>Tableau 5:</b> effet de la quantité de la Maghnite- $\text{H}^{+}$ sur le rendement.....	38
<b>Tableau 6:</b> Effet de Rendement sur le temps.....	40
<b>Tableau 7:</b> Solubilité des PVP synthétisés dans différents solvants.....	41
<b>Tableau 8:</b> Bandes de Vibrations des groupements caractéristiques du PNVP.....	51
<b>Tableau 9:</b> les déplacements chimiques des différents signaux du poly (PNVP-Co-St).....	52
<b>Tableau 10 :</b> Bandes de vibrations des groupements caractéristiques du poly (NVP-co-ECH).....	55
<b>Tableau 11:</b> Déplacements chimiques des différents signaux du PNVP-Co-ECH dans $\text{CDCl}_3$ .....	56

A decorative graphic of a scroll with a light gray background and a black outline. The scroll is partially unrolled, with the top edge showing a gray inner layer. The text is centered on the white surface of the scroll.

# Introduction Générale

# Introduction Générale

---

Le développement de matériaux polymère possédant de nouvelles propriétés ou des propriétés améliorées est l'un des axes importants de la recherche dans le domaine des polymères.

De nos jours, les polymères ont élargi leur application à des champs plus avancés telles que la technologie de l'information, la science électrique et électronique, et la biotechnologie comprenant des produits biochimiques et biomédicaux [1-2],

Parmi les nombreux monomères qui ont contribué à la synthèse de ces différents polymères on cite entre autre les monomères vinyliques qui ont fait l'objet de plusieurs travaux de polymérisation et parmi ces monomères nous sommes particulièrement intéressés à N-vinyl-2-pyrrolidone en raison de sa très grande solubilité à la fois dans l'eau [3] ainsi que dans la plupart des solvants organiques.

La poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) est un polymère amphiphile doté d'un fort pouvoir complexant vis-à-vis des réactifs, ayant une excellente biocompatibilité ; et une très faible toxicité, pouvant servir d'agent stabilisant et ayant des caractéristiques adhésives [4,5-14]

L'homopolymérisation ainsi que les copolymérisations de la N-vinyl-2-pyrrolidone ont donné lieu à de nombreuses applications dans les domaines de la chimie, la pharmacie et de l'industrie [15-19]. Cette importance nous a incité, à étudier L'homopolymérisation ainsi que la copolymérisation de la N-vinyl-2-pyrrolidone en utilisant la Maghnite-H<sup>+</sup> comme catalyseur.

Ce mémoire est organisé selon trois chapitres :

**Chapitre 1:** Rappels bibliographiques exhaustive sur la polymérisation cationique.

Des monomères vinyliques ; ainsi que la polymérisation de ces monomères vinyliques en utilisant la Maghnite-H<sup>+</sup> comme amorceur et catalyseur, aussi remarquable par le fait qu'il est écologique, non toxique, moins coûteux, et recyclable

**Chapitre 2:** Synthèse et caractérisation du Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) par les différentes techniques d'analyses : RMN <sup>1</sup>H, IR, suivi d'une étude cinétique de quelques paramètres

# Introduction Générale

---

**Chapitre 3 :** Copolymérisation du poly N-vinyl-2-pyrrolidone avec le Styrène et l'épichlorhydrine et où les polymères obtenus ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$ , IR. Et on termine notre travail par une conclusion générale.

# Références bibliographiques :

- [1] H. Fudouzi ; Y. Xia. Adv Mater, 15, 892, **(2003)**.
- [2] V. L. Covolan; L. H. I. Mei ; C. L. Rossi ; Polym. Adv. Technol. 8, 44, **(1997)**.
- [3] A. Noshay, J.E. McGrath Block copolymères, 2 nd, ed Encyclopédie of polymère science and Engineering, vol 2, New York wiley 324, **(1985)**.
- [4] HF. Mark, NM. Bikales, CG. Overberger, G. Menges, Editors, « Encyclopedia of polymer Science and Engineering » vol.17, New York, Wiley-Interscience, P, 198, **(1989)**.
- [5] M. Cipollone, P. D maria, A. Fontana, S. Frascari, L. Gobbi, D. Spinelli and M. Tinti, European Journal of Medicinal Chemistry, 35(10), 903-911 **(2000)**.
- [6] G.M Walker, S.E.J. Bell, G. Andrews and D.Jones, Chemical Engineering Science, 6, 451-462, **(2007)**.
- [7] K.A. Rizos, I. Tsikalas, A.M. Tsatsakis and M.I. Shtilman, Journal of Non-Crystalline Solids, 52, 5055-5059 **(2006)**.
- [8] N. A. Lukyanov and V.P. Torchilin, Advanced Drug Delivery Reviews, 56, 1273-1289 **(2004)**
- [9] A. N. Kuskov, M.I. Shtilman, A.V. Goryachaya, R.I. Tashmuhamedov, A.A. Yaroslavov, V.P. Torchilin, A.M. Tsatsakis and A.K Rizos, Journal of Non- Crystalline Solids, 353, 3969-3975 **(2007)**.
- [10] A. de la Maza, J.L. Parra, M.T. Garcia, I. Ribos and J. Sanchez Leal, Colloids and Surface, 61, 281-290 **(1991)**
- [11] C. Dearmitt and S.P. Armes, Journal of Colloid and Interface Science, 150, 134-142 **(1992)**
- [12] M. Curtat, J. Jozefonvicz et J. Néel, Eur. Polym. J. 5, 53-60 **(1969)**
- [13] K. Demirelli, M. Coskun and I. Erol, Eur. Polym. J., 36, 83-88 **(2000)**
- [14] F. Haaf, A. Sanner and F. Straub, Polymer Journal, 17, 143-152 **(1985)**

- [15] G. Bauduin, B. Boutevin, M. Belbachir, R. Meghabar, *Macromolecule* 28,1750-1753 (1995)
- [16] B. Reddy, R. Arshady, M. George, *Eur. Polym. J.* 21, 511-516 (1985)
- [17] J. J. Wright and L.illim, « active Targeting Microparticules and Microsphères to Specific Regions in Microcapsules and Nanoparticules in Medicine and pharmacy » Ed. M. Don brow, CRC, Press, Boca Raton, FL, p. 281 (1992).
- [18] A. S. Bras, R. Kuman, *Eur, Polym. J.* 37, 1827-1835 (2001)
- [19] V.P Torchilin, T.S.Levchenco, K.R. Whitemen, A.A. Yaroslavov, A.K. Rizos, A.M. Tasatsakis, A.K. Rizos E.V. Michailova and M. Shtilman, *Biomaterials* 22,3035-3044 (2001)

*Chapitre I*

*Rappels*

*Bibliographiques*



## I- Introduction

Les monomères vinyliques et hétérocycliques sont des composés très importants à l'échelle technologique et industrielle ; ils trouvent leurs applications dans divers domaines. Ils sont utilisés dans la synthèse des polymères en utilisant certaines conditions opératoires.

Afin de contourner les inconvénients apportés dans le littérature Belbachir et al ont polymérisé ces monomères en utilisant la Maghnite  $H^+$  [1-37]

## II - Polymérisation cationique des monomères vinyliques

La polymérisation d'un monomère vinylique dépend de plusieurs facteurs on cite entre autre les substituants portés par la double liaison. En effet, la présence des groupements électro-donneurs tels que les alcoxyles, alkyles, alcényles et phényles, augmentent la densité électronique de la double liaison et donc son affinité protonique ou cationique et facilitent l'attaque des espèces cationiques [38]. 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: l'amorçage, la propagation et la terminaison. et/ou transfert

### II-1-Réaction d'amorçage

Les amorceurs de la polymérisation cationique sont des accepteurs d'électrons. On distingue deux catégories principales d'amorceurs cationiques:

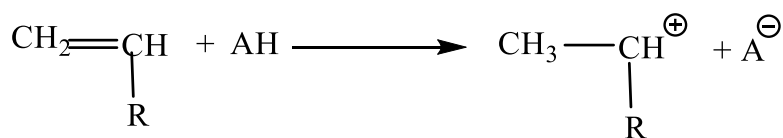
#### II-1-1- Les acides de Bronsted

Les acides de Bronsted qui sont des substances génératrices de proton, L'amorçage par ces acides protoniques se produit par fixation du proton sur un carbone de la double liaison et la formation d'un carbocation sur le carbone voisin, qui propage la polymérisation [39-40].

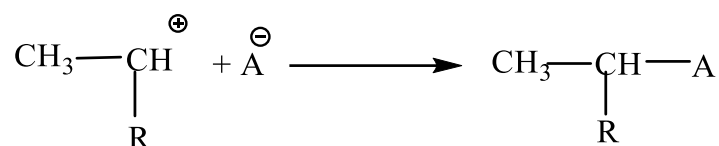
Ce sont de bons amorceurs de la polymérisation cationique des monomères vinyliques[41],

Tels que :

- L'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ).
- L'acide perchlorique ( $HClO_4$ ).
- L'acide trifluoro méthylsulfonique ( $CF_3SO_3$ ).
- L'acide trifluoro acétique ( $CF_3COOH$ ).



Cependant, la nucléophilie d'anion ( $A^-$ ) doit être faible pour ne pas provoquer la terminaison de la polymérisation par recombinaison avec l'espèce protonée. En effet, si l'anion est très nucléophile, il se forme la liaison covalente entre l'anion et le carbocation.



Ainsi, l'emploi d'acides forts, en tant qu'amorceur cationique est limité par le fait que les anions ( $A^-$ ) de l'acide (AH) qui en dérivent sont le plus souvent trop nucléophiles.

### II-1-2- Les acides de Lewis

L'amorçage par les acides de Lewis exige quelque fois, la présence d'un donneur, ce dernier peut être soit protique (générateur de proton) tel que l'eau, l'alcool ou l'acide carboxylique, soit de type carbocation (générateur de cation) tel que le chlorure de t-butyle, ou le chlorure de tri-phényl méthyl [42].

Le générateur de proton ou de cation est appelé amorceur et l'acide de Lewis est appelé co-amorceur [43]. Les acides de Lewis constituent la classe d'amorceurs cationiques la plus importante. Le plus souvent à basse température, et permettent l'obtention de polymères de masse molaire élevée avec de très bons rendements.

L'amorçage par les acides de Lewis, la présence d'un co- amorceur permettant de former un acide complexe, qui peut céder un proton au monomère, en formant un carbocation [40-41].

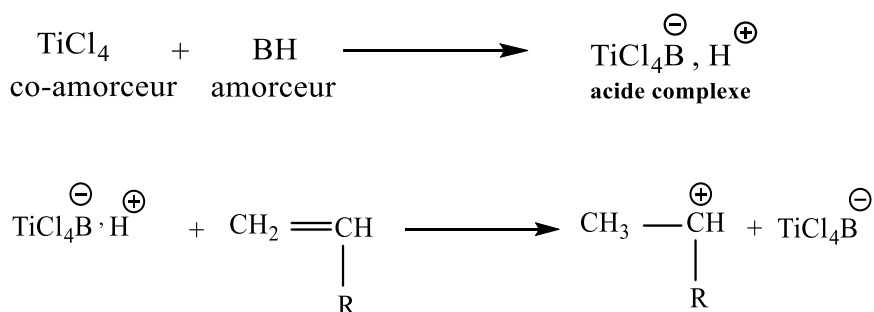
On peut citer parmi ces amorceurs :

Les halogénures métalliques ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,...)

Dérivés organométallique ( $\text{RAlCl}_2$ ,  $\text{R}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{R}_3\text{Al}$ )

Les oxy halogénure ( $\text{POCl}_3$ ,  $\text{CrO}_2\text{Cl}$ )

Le mécanisme d'amorçage proposé est le suivant :

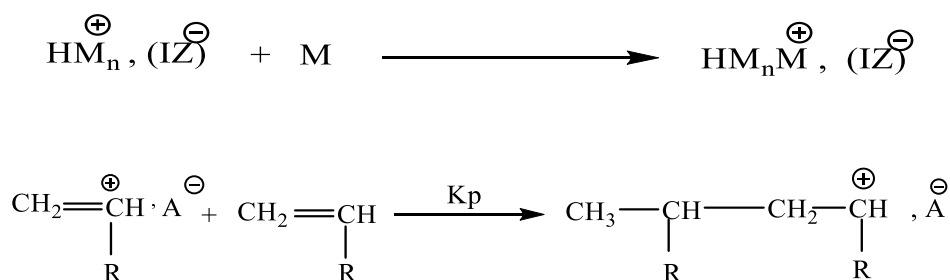


L'avantage des systèmes acides de Lewis générateurs de proton ou de cation par rapport aux acides de Brønsted provient de ce que l'anion ( $\text{TiCl}_4 \text{ B}^-$ ) est beaucoup moins nucléophile que  $\text{A}^-$  ceci permet de prolonger le temps de vie du carbocation actif en propagation et ainsi obtenir des polymères de masses molaires très élevées.

## II-2-Réaction de propagation

La réaction de propagation est une addition électrophile se produit par une attaque électrophile du monomère par le centre actif, celui-ci vient s'insérer entre le carbocation et son contre-ion négatif.

Au cours du stade de propagation la longueur de la chaîne augmente par additions successives d'unités monomères, chacune d'elle donne le carbocation le plus stable [40-41]. La réaction se schématise de la manière suivante :



## II-3-Réactions de transfert de chaîne et terminaisons

### II-3-1-Réactions de transfert

Une réaction de transfert est une réaction au cours de laquelle il y a destruction du centre actif original et apparition d'un nouveau centre actif. La polymérisation cationique est souvent accompagnée de réactions de transfert, contrairement à la polymérisation par voie anionique, ce qui conduit à la diminution des masses molaires du polymère attendu.

En effet, on observe dans la polymérisation cationique des monomères vinyliques, l'existence de dimères avec une très faible quantité de trimères et tétramères dans différentes conditions expérimentales.

Les réactions de transferts de chaîne sont normalement classées par la nature de la molécule qui réagit avec la chaîne croissante.

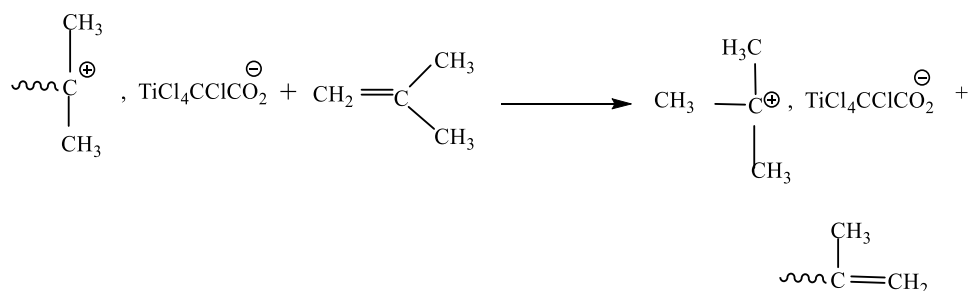
#### II-3-1-a-Transfert de proton

Ces réactions de transfert conduisent à la formation d'une double liaison comme dans le cas de la polymérisation de l'isobutène qui est expliquée thermodynamiquement [44] comme étant une réaction de transfert spontanée.

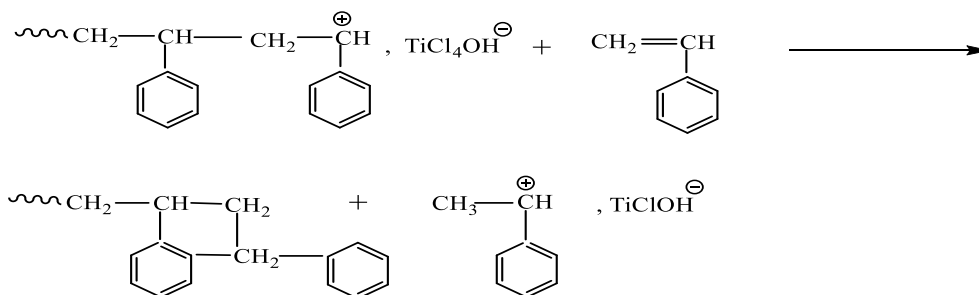
### II-3-1-b-Transfert de chaîne au monomère

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

Dans la polymérisation de l'isobutène par exemple, la présence de la double liaison terminale explique le transfert au monomère selon le schéma suivant [45]

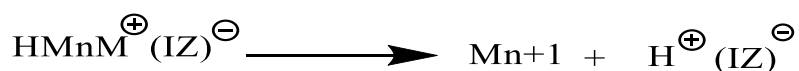


Dans le cas des monomères aromatiques, il n'y a pas de formation de double liaison mais le transfert au monomère s'explique par une réaction de cyclisation à l'extrémité de la chaîne polymère.



### II-3-1-c-Transfert de chaîne au contre- ion

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

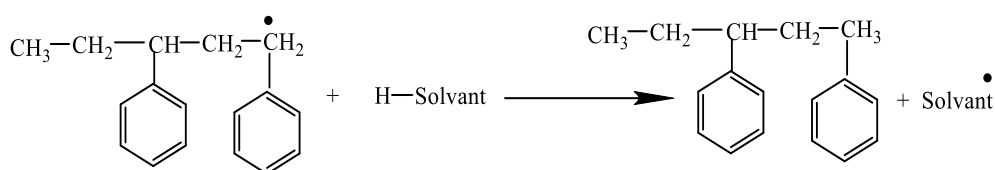


### II-3-1-d-Transfert de chaînes au polymère

Transfert par attaque électrophile intramoléculaire du carbocation en croissance sur un noyau aromatique avec formation d'un cycle penta atomique et régénération du complexe amorceur- coamorceur [46-47], Ceci arrive surtout en présence d'une grande concentration de polymère.

### II-3-1-e- Transfert au solvant

La polymérisation cationique amorcée par des complexes acides forts dans des solvants aromatiques conduit à un abaissement des masses molaires des polymères obtenus, ceci est dû aux réactions de transfert au solvant [49-50].

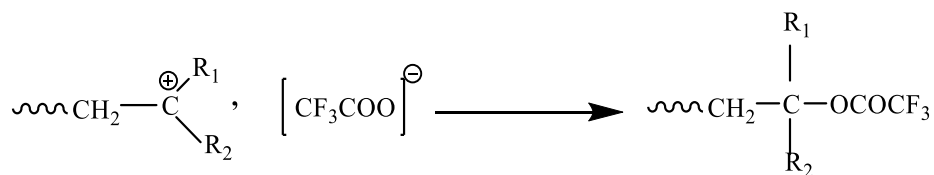


### II-3-2-Réactions de terminaison

La présence de substances basiques en général dans le milieu provoque la terminaison. Dans la polymérisation cationique les réactions de terminaison se produisent, soit de façon spontanée par recombinaison cation-anion, soit par addition d'un composé extérieur nucléophile.

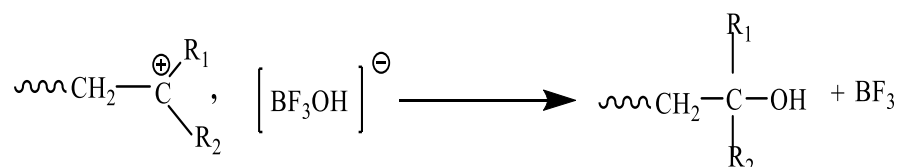
#### II-3-2-a-Réactions de terminaison par recombinaison cation-anion

Dans la polymérisation du styrène, la réaction de terminaison se fait par recombinaison de contre-ion issu de l'amorceur, comme le montre l'exemple suivant [50] :



#### II-3-2-b-Réactions de terminaison par décomposition de l'anion

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



### II-3-2-c-Réactions de ramification

La présence, dans certain cas, de ramifications dans les polymères obtenus au cours d'une réaction de polymérisation cationique peut être due soit:

- à une réaction de chaîne croissante avec une extrémité terminale non saturée
- à une réaction d'alcoylation d'un noyau aromatique comme dans le cas du transfert au solvant.
- au transfert d'un ion hydruure d'une molécule de polymère déjà formée [51].

### II-3-3-Autres réactions de transfert et de terminaison

L'eau, les alcools, les acides, les anhydrides et les esters sont des agents de transfert plus ou moins efficaces [52], ils peuvent cependant être utilisés afin d'arrêter la croissance d'une chaîne de polymère, par fixation de l'anion  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OR}^-$  ou  $\text{RCOO}^-$  sur le carbocation propageant. Les composés aromatiques, les éthers et les halogénures d'alkyles sont des agents de transfert relativement faibles, le transfert aux composés aromatiques se produit par alkylation du noyau aromatique.

En polymérisation cationique, les réactions de transfert et de terminaison se produisent très couramment, ce qui limite la masse moléculaire du polymère obtenue et accroît sa polydispersité. Des progrès considérables ont été réalisés dans les années 80 lorsqu'un certain nombre de polymérisations cationiques vivantes ont pu être effectuées [53-54]

## III-Polymérisation cationique de la N-Vinyl 2-pyrrolidone

### III-1-Généralité sur la N-Vinyl 2-pyrrolidone

La N-Vinyl-2-pyrrolidone est un monomère très réactif cationique ment, utilisé comme intermédiaire industriel des polymères pour la fabrication des produits pharmaceutiques d'adhésives et cosmétique. La N-Vinyl-2-pyrrolidone est un diluant réactif pour le durcissement dans les revêtements [55]

La N-Vinyl-2-pyrrolidone est un composé stable dans les conditions normales de température et de pression.

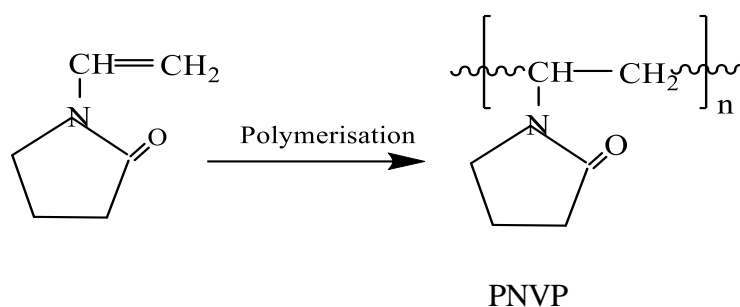
La N-Vinyl-2-pyrrolidone se présente sous la forme d'un liquide incolore à jaune pâle, d'odeur caractéristique ; Elle est miscible à l'eau et soluble dans certains solvants organiques (acétone, toluène, éthanol, oxyde de diéthyle...).

### III-2-Polymérisation de la N-Vinyl 2-pyrrolidone

La N-Vinyl 2-pyrrolidone peut se polymériser sous l'action de produits acides, ou de générateurs de radicaux libres ou lors d'un stockage prolongé.

#### III-2-1 Propriétés physico-chimiques du poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone)

Le poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone) (PNVP) est un polymère hydrosoluble synthétique non ionique. Il se présente sous une structure colloïdale. Sa formule chimique est la suivante :



Le PNVP est essentiellement amorphe et sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est de  $175^{\circ}\text{C}$

**Tableau 1:** Les valeurs de la viscosité intrinsèque ( $\eta$ ) en fonction des masses molaires sont rapportées dans la littérature à  $T = 25^{\circ}\text{C}$  [57]:

$M_w \text{ g mol}^{-1}$	$[\eta] \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$
10000	7.3
40000	22.5
160000	76
360000	106

Ce polymère est aussi compatible avec de nombreuses résines et agents de modification hydrophile et hydrophobe [56].

#### III-2-2-Applications du poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone)

Le docteur W. Repp a utilisé le poly N-Vinyl-2-pyrrolidone à des fins médicales pendant la deuxième guerre mondiale pour remplacer le plasma sanguin. Le Poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone) a une structure chimique colloïdale et c'est un produit qui est soluble dans l'eau comme le plasma [56, 57, 60].

De nos jours le PNVP, a trouvé de nombreuses applications dans les domaines suivants :

- **Domaines Médicale:** Le PNVP a été utilisé comme plasma sanguin artificiel [58-60], et dans la radiothérapie par encapsulation radio- pharmaceutique de la  $^{60}\text{Co}$ -vitamin B12, un matériau biocompatible [61].

- **Dans l'industrie pharmaceutique :** Le PNVP est utilisé dans la synthèse de Bétadine dermique et pour la formulation de certain médicament comme certains contraceptifs oraux, et dans la fabrication de lentilles de contact [62].

-**En cosmétiques :** Le PNVP est utilisé dans la fabrication des crèmes dermiques et dans les shampoings [60-61].

-**A l'échelle Industrielle :** Le PNVP est utilisé dans les textiles en raison de son affinité pour les colorants [61], et dans le domaine des peintures, des adhésifs (propriétés d'adhésion sur le verre) et dans l'industrie du papier [56] il est utilisé comme agent thérapeutique capable de complexer certains produits toxiques, grâce à son pouvoir de complexation il est utilisé dans le décapage des teintures. Chimiquement Le PNVP est utilisée largement dans la synthèse chimique de nombreux types de nanocristaux colloïdaux, où il est principalement considéré comme un stabilisant stérique et des dispersions colloïdales des métaux nobles tels que le palladium [63]. il est utilisé comme un agent de coiffage ayant un rôle majeur dans la protection de l'agglomération [64].

Sauf que toutes ces polymérisations font appel à des conditions opératoires très agressives telles que l'utilisation des solvants et catalyseurs très toxiques

## IV- Polymérisation par les argiles

### IV-1-Généralité sur les argiles

Le terme argile [65], vient du mot Grec argilo, Terre blanchâtre, douce au toucher, composé, de faible granulométrie ayant une taille inférieure à  $2\mu\text{m}$ . En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux cristallins et d'impuretés sous forme de débris rocheux de compositions infiniment diverses de formule générale  $(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{XSiO}_2\text{YH}_2\text{O})$  [66]. Sont très abondants dans la nature et couvrent environ 42% de l'écorce terrestre [67].

Les argiles ont une importance économique considérable puisqu'elles sont employées dans de nombreuses industries comme: céramique, porcelaine, briques, tuiles, papier, décoloration des



sucres [68], Ciments, réfractaires et produits émaillés, chimie, affinage, colorants, adsorption de matières organiques, décoloration des huiles végétales puis des huiles minérales [69], la fonderie, l'industrie des détergeant, le forage des puits pétroliers.

Ainsi comme catalyseur dans de nombreuses réactions chimiques organiques et minérales [70], après activation acide [71], ou par échange ionique [72]



**Image:** Exemple d'Argile

#### IV-2-Les minéraux argileux

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions.

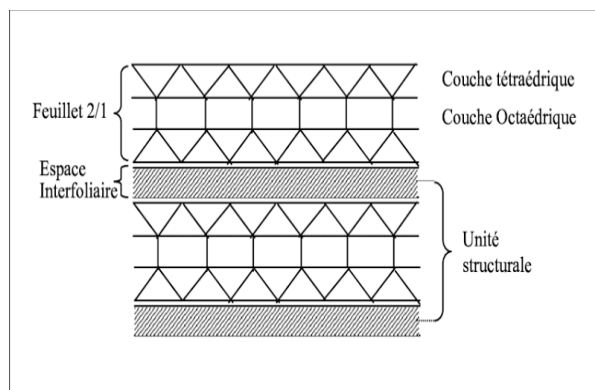
On distingue 4 niveaux d'organisation :

- Les plans sont constitués par les atomes
- Les couches sont des tétraédriques ou octaédriques et sont formées par une combinaison de plans.
- Les feuillets correspondent à des combinaisons des couches.
- Le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches [73].

#### IV-3-Structure des argiles

Selon Caillere et al [74], l'organisation structurale des phyllosilicates est Basée sur une charpente d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$ . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $O^{2-}$  et  $OH^-$ ) et tétraédriques  $O^{2-}$ .

Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $Si^{+4}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ) en position Tétraédrique ou octaédrique.

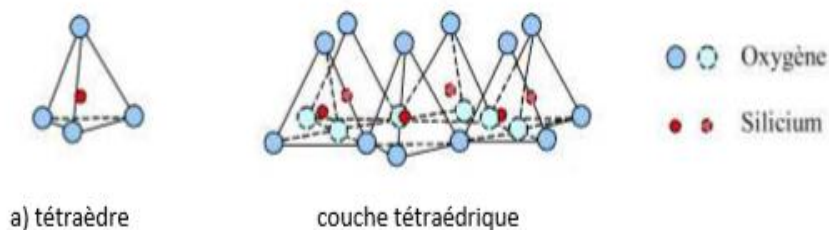


**Figure 1:** Structure d'une argile.

Les argiles sont des aluminosilicates à structure feuilletée ou lamellaire constituées par l'empilement de couches tétraédriques et de couches octaédriques. Définies comme suit :

#### IV-3-1-Unité structurale tétraédrique

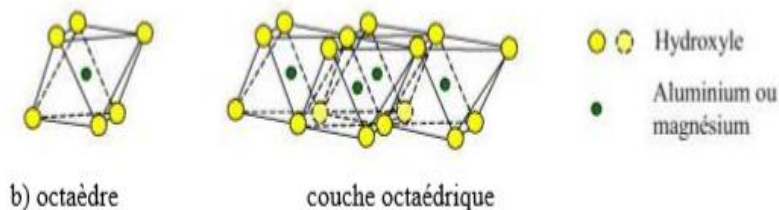
L'unité structurale tétraédrique est formée d'un tétraèdre au sommet duquel quatre ions d'oxygène ( $O^{2-}$ ) encerrent un ion de silicium ( $Si^{4+}$ ), équidistant de chacun d'eux [75].



**Figure 2 :** Couches tétraédriques [75].

#### IV-3-2-Unité structurale octaédrique

L'unité structurale octaédrique est formée d'un octaèdre au centre duquel un ion d'aluminium ( $Al^{3+}$ ) ou de magnésium ( $Mg^{2+}$ ) est équidistant aux six hydroxydes ( $OH^-$ ) aux sommets [75].



**Figure 3:** Couches octaédriques [75]

#### IV-4-Classification des argiles

On distingue parmi les minéraux argileux trois grands groupes (type 1/1, 2/1, 2/1/1). Leur distinction a été établie en fonction de la composition chimique, le type des feuillets, de la largeur de l'espace interfoliaire et de la valeur de la capacité d'échange cationique (CEC) [75-76].

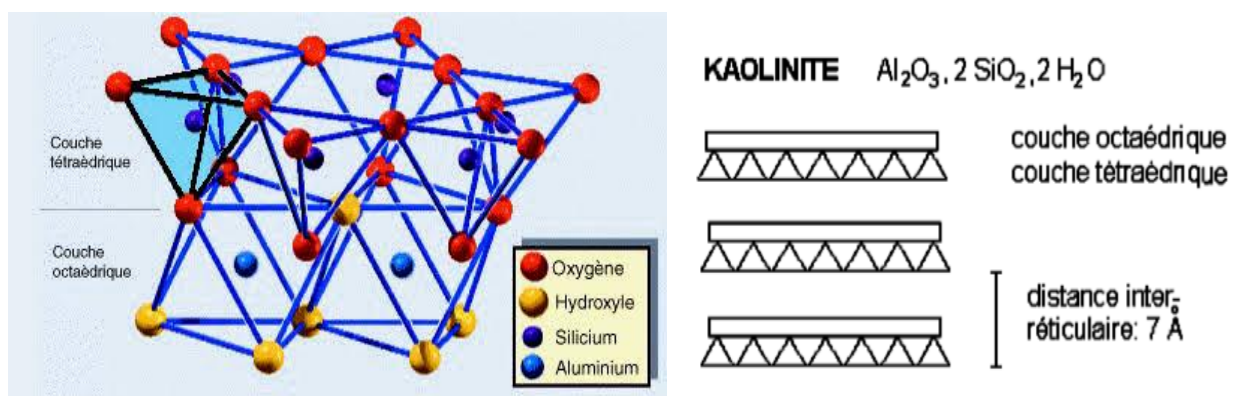
##### IV-4-1-Les argiles phylliteuses

La famille des minéraux phylliteux est celle à laquelle appartient le plus grand nombre d'espèces. Ce sont des silicates à structures en feuillets dans lesquelles, les tétraèdres occupés par des cations sont liés aux octaèdres par des atomes d'oxygène ou des groupements d'hydroxyles communs.

Selon la séquence d'empilement des plans, ils peuvent être répartis en trois groupes :

**A. Minéraux à 7 Å :** Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique  $\text{SiO}_4$  et d'une couche octaédrique  $\text{Al}(\text{OH})_6$ . Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. La distance inter-feuillet est de l'ordre de 7 Å. Les principaux représentants de cette famille sont les kaolinites.

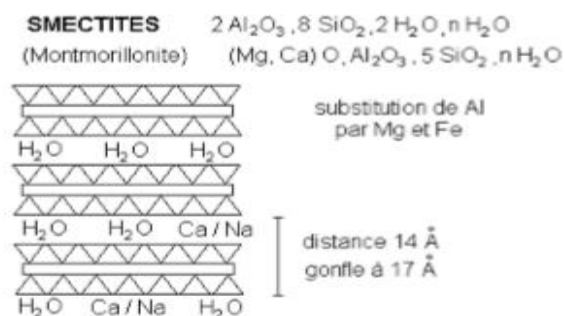
De formule de base :  $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [77]



**Figure 4 :** Modèle structurale de kaolinite

**B. Minéraux à 10 Å :** Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques de silice, et d'une couche octaédrique alumineuse, mais cette couche octaédrique a une composition différente suivant les argiles, de sorte qu'il convient de distinguer deux types :

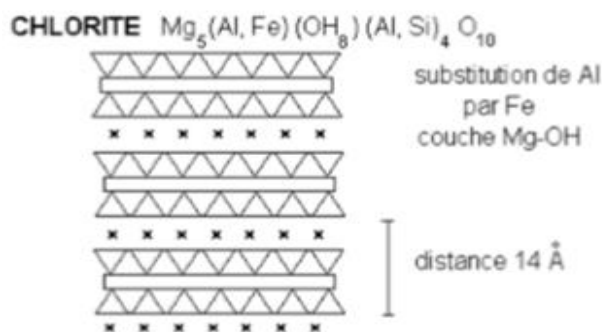
Le premier type est di-octaédrique et le second groupe de type tri-octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. C'est la famille des smectites.



**Figure 5:** Structurale de Semectite

**C. Minéraux à 14 Å :** Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. L'épaisseur du feuillet est d'environ 14 Å. Il est qualifié de (T-O-T-O) ou de type 2/1/1, et on distingue deux grandes familles.

- Famille des chlorites
- Famille des pseudo-chlorites.



**Figure 6:** Modèle structurale de Chlorite.

#### IV-4-2-Les argiles fibreuses

Ce sont des minéraux à pseudo-feuillets constitués de plans continus d'atomes d'oxygène séparés entre eux par deux plans contenant un assemblage compact d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyle.

La structure cristalline de ces minéraux est celle d'un feuillet 2/1 mais l'extension latérale des feuillets est limitée à quelques tétraèdres et octaèdres, qui les transforment en rubans à

section rectangulaire. Cette rupture donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux entre les rubans, de sorte que la structure présente en coupe l'aspect d'une brique creuse.

#### IV-4-3-Les argiles interstratifiées

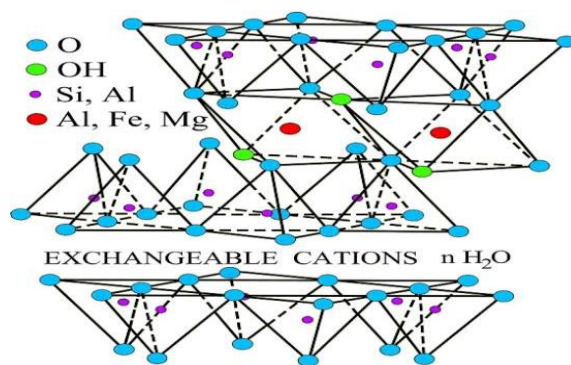
Les minéraux interstratifiés sont constitués par l'empilement, plus ou moins régulier, de feuillet de natures différentes. On distingue deux types :

- les minéraux interstratifiés réguliers : la Bravaisite (Illite-Montmorillonite).
- les minéraux interstratifiés irréguliers où aucune loi ne régit l'alternance des feuillets : la Sudoite (Chlorite –Montmorillonite).

#### IV-5-La Montmorillonite

La montmorillonite [78], fait partie de la famille des smectite, est un phyllosilicate plus riche en deux feuillets de silice et d'un feuillet d'aluminium correspondant à un feuillet à 3 couches: couche tétraèdre, couche octaèdre et couche tétraèdre et désignée comme un minéral 2:1 d'épaisseur d'environ de 10Å°. la montmorillonite contient d'une capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C [79].

La formule générale de la montmorillonite [80] est :  $n [(Al_{1.67}Mg_{0.33}) Si_4O_{10}(OH)_2]$



**Figure 7:** Structure d'une montmorillonite

### V -Propriétés des argiles

Compte tenu de sa structure et texture, l'argile possède des propriétés physicochimiques diverses. Nous détaillons dans ce qui suit quelques-unes des propriétés les plus intéressantes à étudier.

**V-1-Capacité de gonflement [81]**

La majorité de minéraux argileux absorbent l'eau entre leurs couches, qui se déplacent en dehors et les gonfle d'argile. Pour gonflement efficace, l'énergie libérée par des cations et / ou la couche solvation doit être suffisante pour surmonter les forces d'attraction (telles que la liaison hydrogène entre les couches) adjacents.

Dans **1:1 (OT)** minéraux d'argile (kaolinite), de l'eau forme de fortes liaisons hydrogène avec des groupes hydroxyle sur des couches octaédriques hydrophiles, permettant le gonflement de se produire.

Avec **2:1 (TOT)** des minéraux argileux, la capacité à gonfler dépend de la solvation des cations entre les couches et charge de couche.

Le degré de gonflement peut être observé en mesurant la séparation entre les couches en utilisant la spectroscopie de diffraction des rayons X.

**V-2-Capacité d'échange cationique (CEC)**

La substitution isomorphe d'atomes de métal dans le réseau de l'argile peut conduire à une charge globale négative sur les couches d'argile individuelles.

Cette charge est compensée par des cations qui existent dans la région entre les couches de l'argile connues comme la région de la couche intermédiaire. Ces cations entre les couches sont des cations échangeables et peuvent échanger leur place avec d'autres cations dans des conditions appropriées [82].

La capacité d'échange de cations (CEC) des minéraux argileux dépend de la taille des cristaux, le pH et le type de cation échangeable [83], habituellement mesurée en milliéquivalents par 100 g d'argile sèche.

Dans des argiles naturelles il ya une variabilité dans les cations entre les couches équilibrage de charge, qui tendent à être petites espèces inorganiques tels que cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ . Cependant, ces petits cations simples peuvent être échangés contre des espèces les plus complexes, y compris des molécules alkyle-ammonium.

Une étude expérimentale récente de l'adsorption d'un polymère breveté d'amine quaternaire poly cationique sur trois minéraux argileux différents fourni des preuves clair que, dans le cas

de la montmorillonite, l'intercalation du polymère dans les espaces intercalaires se produit avec un échange de polymère avec des cations intercalaires [84].

Comparaison des isothermes d'adsorption avec l'évolution de la CEC avec addition de polymère a démontré que cet échange de cations constitué le mécanisme d'adsorption principale.

En outre, les surfaces à base de silicate de feuilles tétraédriques de minéraux argileux sont relativement hydrophobes permettant l'intercalation de molécules organiques neutres tels que les polyéthers [85].

### **V-3-Acidité :**

Plusieurs mesures de l'acidité des couches d'argile ont été menées en utilisant des mesures de Conductivité de surface [86], la RMN et les indicateurs de Hammett [87-88].

L'argile possède des propriétés acides à la fois de Bronsted et Lewis.

La source la plus importante de l'acidité de type Bronsted résulte de la dissociation des molécules d'eau dans la sphère d'hydratation des cations échangeables à l'interface [89-90].

L'acidité dépend de la quantité d'eau présente dans l'argile, elle est due à une substitution dans le réseau octaédrique ou tétraédrique [87, 89-91].

L'acidité est au maximum quand le contenu de l'argile en eau est faible (la charge des ions  $M^{4+}$  est peu dissipée par l'excès d'eau) et quand des espèces hautement polarisantes telles que  $M^{3+}$  sont remplacées par les cations naturels  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$  [92].

## **VI-Modification des argiles**

Les argiles dans leur état naturel présentent des propriétés (surfaces spécifiques capacité d'absorption d'échange, gonflement.....etc.) Afin d'améliorer ses propriétés, plusieurs méthodes ont été proposées. Telle que ce catalyseur peut être effectué avec une modification de l'argile par divers procédés dans le but de faire face à ce besoin. Diverses méthodes de modification comprennent l'activation de l'acide, échange de cations, l'intercalation, de piliers, de modification organique, greffage chimique etc.



### VI-1-Activation des argiles

Le procédé d'activation de la bentonite de Maghnite se fait par un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'absorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) à des températures allant de  $110^{\circ}\text{C}$  à  $500^{\circ}\text{C}$  ou par traitement chimique (attaque acide) par des acides minéraux généralement l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est la plus répandue, ainsi que l'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  [93-94], et l'acide nitrique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [95]

Ceci est dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface [96].

La surface spécifique de l'argile de  $40\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  à  $500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  par la désaggrégation des particules de l'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minérales, et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique [97-98].

Du point de vue industriel et scientifique, le terme « argiles activées par un acide » était principalement réservé aux bentonites

Dans cette thèse, on a activé la Bentonite de Maghnite par une solution d'acide minéral  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à une concentration de 0,25 M pour obtenir la Maghnite- $\text{H}^+$ . Cette Maghnite peut également être activée par d'autres cations tel que les alcalins (Maghnite-Na) [99], ou les métaux de transition (Maghnite-Fe) [100].

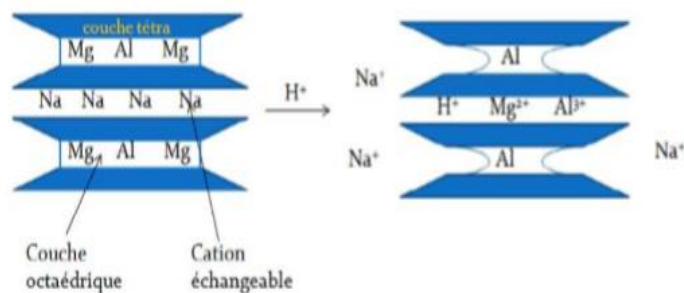
Les compositions chimiques de la Maghnite et la Maghnite- $\text{H}^+$  sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau 02 :** Condition chimique en oxydes de la Maghnite prétraitée et de la Maghnite- $\text{H}^+$ .

/	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{SO}_3$	As	PAF
Maghnite Prétraité	69.3	14.67	1.16	1.07	0.3	0.3	0.79	0.16	0.91	0.05	11
Maghnite- $\text{H}^+$	71.7	14.03	0.71	0.8	0.28	0.21	0.77	0.15	0.34	0.01	11

PAF : La perte au feu





**Figure 8:** Représentation de l'effet de l'activation acide [97].

### VI-2-L'échange de cations

Les smectites présentent la plus forte concentration de cations entre les couches, elles ont des capacités plus élevées d'échange de cations (en général de 70 à 120 méq / 100 g). Défauts structuraux sur les bords de la couche donnent lieu à la CEC supplémentaires et une petite quantité de la capacité d'échange d'anions.

### VI-3- Intercalation

La Montmorillonite peut efficacement adsorber divers composés organiques, ioniques ou neutres, dans ses couches intermédiaires. L'intercalation est assez facile accomplie par agitation magnétique d'argile dispersée dans la solution aqueuse avec une quantité appropriée d'ions clients dissous dans l'eau ou smectites ajouté directement sous forme de poudre.

Cette intercalation peut être utilisée comme sonde pour l'identification de minéraux argileux 2:1 [101].

Les smectites peuvent être exfoliée dans des matrices polymères par polymérisation in situ et nano- composites argile/polymère présentent une amélioration des propriétés mécaniques par rapport à ceux de l'argile seule [102], qui a attiré un intérêt croissant au cours des dix dernières années [103-106].

Les résultats obtenus lors de l'activation de l'argile

- Elimination de certaines impuretés telles que le calcaire.
- Elimination de l'eau et de certains métaux.

- Augmentation de la porosité.
- Changement de la structure cristalline.
- Possibilité d'élimination des ions hydroxyles les  $\text{OH}^-$  du réseau cristallin.
- Remplacement de certains cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ) par  $\text{H}^+$ .
- Apparition d'une certaine défectuosité dans la structure cristalline.
- Augmentation de l'activité catalytique de l'argile due à la présence de  $\text{SiO}_2$  libre.

## Référence Bibliographique :

- [1] Belbachir M., Bensaoula A, Composition and Méthode for Catalys is using Bentonite, US Patent 7, 094,823 B2. **(2006)**
- [2] M. Makhoulfia ; These de Magister .Université Oran 1, **(1999)**
- [3] M. Bradai ; These de Magister .Université Oran 1, **(1999)**
- [4] R. Megherbi ; These de Magister .Université Oran 1, **(1999)**
- [5] R. Megherbi and M.Belbachir, UIPAC- 40thInt. Symp. On Macromol. World Polymer Congress, p 2218 Paris, **(2004)**
- [6] A. Driouch, These de Magister. Université Oran 1, **(1999)**
- [7] M.I. Ferrahi, M. Belbachir, Int .J. Mol. Sci, 4, 312-325, **(2003)**
- [8] M. I. Ferrahi, M. Belbachir, J. Polym. Ress, 12: 167-171, **(2005)**
- [9] M.I. Ferrahi, A. Ait Amer and M. Belbachir, A. Benyoucef, E. MorallonAsian Journal of Chemistry, OCAIJ, 2(5-6), 165-169, **(2006)**
- [10] M.I. Ferrahi, M. Belbachir, Molecules, 9, 968-977, **(2004)**
- [11] H. Belbekiri, R. Meghabar, M. Belbachir, Der Pharma Chemica. 7(9): 201-209 **(2015)**
- [12] F. Reguieg, N. Sahli, M. Belbachir, Orient J Chem; 31(3), 1645-1657 **(2015)**.
- [13] M. Ayat, A. Rahmouni, M. Belbachir, Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11 (3), 316-329 **(2016)**.
- [14] L. Mrah, R. Meghabar, M. Belbachir, Bulletin of Chemical Reaction Engineering &Catalysis, 10 (3), 249-255 **(2015)**
- [15] A.M. Belaouedj, A. Harrane,R. Meghabar and M. Belbachir ,IUPAC40th Int. Symp .On Macromol,World Polymer Congress, p1429, Paris, **(2004)**.
- [16] A. Harrane, K. Oussadi, A. M. Belaouedj, M. Belbachir and R. Meghabar, J. Polym. Ress., 12, 361–365, **(2005)**.

- [17] K. Benkenfoud, A. Harrane, M. Belbachir, Ring opening polymerization of tetrahydrofuran catalysed by Maghnite-H<sup>+</sup>, *Chin. J. Polym. Sci.* 30(1), 56-62 (2012)
- [18] A. Harrane, These de Magister .Universite Oran 1, (2000)
- [19] A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, *Int. J. Mol. Sci.* 3, 790-800, (2002)
- [20] R. Meghabar, A. Megharbi, .M. Belbachir ,*Polymer* 44, 4097-4100, (2003)
- [21] M.C. Baghdadli, Thèse de Magister. Universite Oran 1, (2001)
- [22] N. Ouis, N. Benharrats, M. Belbachir. *C. R. Chimie* ; Vol 7, 955–96 (2004).
- [23] A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachemaoui, *Int. J. Mol. Sci.* 4, 572-585, (2003)
- [24] A Yahiaoui. M. Belbachir and A. Hachemaoui, J-C.Soutif and L.Fontaine, IUPAC – 40 th Int.Symp .On Macromol, world PolymCongress ,p 4111,Paris ,(2004)
- [25] A Yahiaoui. M. Belbachir ,J,C.Soutif and L.Fontaine, *MaterialsLetters*, (2005)
- [26] Benadda, M., Ferrahi, M. I., Belbachir, M. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 11 (2), 201-206 (2014).
- [27] Hamam, N., Ferrahi, M. I., Belbachir, M. *Orient. J. Chem.*, 32 (3) 1313-1317(2016).
- [28] M. Marref; R. Meghabar, M.Belbachir, *Annales de chimie*, vol.35, n2, pp.73-79, (2010).
- [29] A.Harrane ,R.Meghabar , M.Belbachir , *Designed Monomer & Polymers* ,in press, (2005)
- [30] Chabani, M.; Yahiaoui, A.; Hachemaoui, A.; Belbachir, M. New approach for the polymerization of 2-chloroethyl vinyl ether using Maghnite clay as eco-catalyst, *J App.Polym. Sci.*, 122(3), 1800-1806. (2011)
- [31] Baghdadli, M.C.; Meghabar, R. and Belbachir, M. Acid-Activated Algerian Montmorillonite as Heterogeneous Catalysts for Cationic Polymerization of Styrene, *Asian J Chem.*, 28(6), 1197-124. (2016)
- [32] Beloufa, K.; Sahli, N.; Belbachir, M. Synthesis of copolymer from 1, 3, 5-trioxane and 1, 3-dioxolane catalyzed by Maghnite-H<sup>+</sup>, *J Appl.Polym. Sci.*, 115(5),

2820-2827,(2010)

- [33] Medjdoub, L., Rahmouni, A., Belbachir, M. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11 (2), 151-160 (2016).
- [34] F. Iftene, Mémoire de magister, Université d'oran, (2005).
- [35] G.G.DEKKING- Proceeding of the 12<sup>th</sup> National clay conference, Pergamon Press, New York, PP, 603-616, (1964)
- [36] Naima Bensaada, Rachid Meghaba1, Mohammed Belbachir1, BP, 1524, El M'Naour, (2015)
- [37] CHABANI. M, MEGHABAR. R and BELBACHIR. M<sup>+</sup> Solvent Free Cationic Copolymerization of 2- Chloroethyl Vinyl Ether with Styrene Catalyzed by Maghnite-H<sup>+</sup>,a Green Catalyst .ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY,34 (2) p.834-841 (2018)
- [38] G. Sauvert, P. Sigwalt-« Carbocationic polymerisation : General Aspects Initiation, » Chap. 39 in « Comprehensive Polymer Science », vol. 3, G. C. Eastmond, A. Ledwich, S. Ross, and P. Sigwalt, Eds. Press, Oxford (1989).
- [39] R.K, Jenkins. N.R.Byrd et J.L Lister, jour appl. Poly, Science, PP : 120, 125. (1976)
- [40] R.J.Young and P.A.hovell .Introduction to polymers, second edition, Chapman and Hall, p p: 63,68.
- [41] J. Dunn, Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Publisher, Inc., Weinheim, Synthetic Rubber. 23, p: 297(1993).
- [42] M.Ayat, N.Bensaida, et al. Synthesis and caractérisation of poly ( $\alpha$ -methylstyrene) by cationic polymerization using a New Solid Ecological catalyst. Vol. 31, No (4) : Pg 2115-2123. (2015)
- [43] J. P. Kennedy and E. Marechal, « Carbocationic Polymerization, » Wiley-Inerscience, New York (1982).
- [44] Layton, L. H.; Jackson, E. G.; Strauss, U. P. Polysoaps. III. Influence of solubilized benzene on reduced viscosity of an n-dodecyl bromide addition compound of poly-2-vinylpyridine. Journal of Polymer Science, 9, 295-308, (1952).
- [45] P. H. Plesch, J. Chem. Soc. p: 3355 (1952).
- [46] K. Hatata; T. K itayama; H. Yuki; Polym. Bull., Vol.2, p.15, (1980).
- [47] J.M. Rooney; J.Polym.Sci.Symp, Vol.56, p.47, (1976).

- [48] C. M. Fontana, R. J. Herold, E. J. Kinney et R. C. Miller, Ind. Eng. Chem 44, p : 2955 (1952).
- [49] P. H. Plesch, Principales of polymer chemistry J. Chem. Soc, p: 1659, (1953)
- [50] M. J. Hayes et D. C. Pepper, Proc. Roy. Soc (1961)
- [51] G. F. Price, dans techniques of polymers caractérisation, édité par P. W. Allen,
- [52] A.R. Matheison; The Chemistry of Cationic Polymerization: Styrene, Chap.6, Macmillan, New York, (1963).
- [53] R. Faust; J.P. Kennedy; J.Polym.Sci., Vol.25, p.1847, (1987).
- [54] M. Sawamoto ; J. Fujimori; T. Higashimura; S. Makromolecules, Vol.20, p.916, (1987).
- [55] 1-Vinyl-2-pyrrolidone. European Union Risk Assessment Report. Vol 39. ECHA, (2003).
- [56] Blecher, L., Lorenz, D. H., Lowd, H.L., Wood, A. S., Wyman, D.P. in "Handbook of water-soluble gums and resins", Ed. R. L. DAVIDSON, Mc Graw-Hill, New-York, cha.21. (1980).
- [57] De Faria, D. L. A., Gil, H. A. C., De Queiroz, A. A. A. Journal of Molecular Structure 479, 93(1999)
- [58] R.Sariri et B.Tighe, Effect of surface chemistry on Protein interaction with Hydrogel Contact Lenses B, Iranian Polymer Journal, 5,256-266 (1996).
- [59] F.Sebba : «Synthèse et caractérisation de copolymères greffés et séquencés amphiphiles à base de (N-vinyl-2-pyrrolidone), thèse de doctorat d'état, Université'Oran Es-sénia (2008).
- [60] Reppe W. J. « Polyvinylpyrrolidon ». Weinheim, Allemagne: Verlag Chemie. 1954
- [61] P. V. Torchilin et al: Amphiphilic poly-N-vinylpyrrolidone: synthesis, properties and liposome surface modification. Biomaterials, 22, 3035-44 (2001).
- [62] Monti, P., Simoni, R. Journal of Molecular Structure 269, 243. (1992)
- [63] Liu, M., Yan, X., Liu, H., Yu, W. Reactive & Functional Polymers 44, 55, (2000)
- [64] Yujie Xiong, Isao Washio, Jingyi Chen, Honggang Cai, Zhi-Yuan Li, and Younan Xia, Poly (vinyl pyrrolidone): A Dual Functional Reductant and Stabilizer for the Facile Synthesis of Noble Metal Nanoplates in Aqueous Solutions, 22, 8563-8570 Langmuir (2006)
- [65] L.Pauling «Proceeding National Accad. Sci, Washington». 16,123-129 (1930).

- [66] M. HARRAT. Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt. Génie Chimique. Université Kasdi Merbah. Ouargla. (2007)
- [67] E.I. UNUABONAH, et al. / Journal of Hazardous Materials 144, 386–395, (2007)
- [68] A.Ben Djama « Etude de la bentonite algérienne : Application à la décoloration des huiles Thèse de Magister, E.N.P.Alger (1981).
- [69] Mc. CARTER, Attapugus clay, U. S. Patent, 2, 477, 386 (1994).
- [70] C .Been, F.D.Zahoor, J.Madegova, P.Komadel, J.Phys.Chem; 101, 5324, (1997).
- [71] E.G.Paradas, E.V.Sanchez, F.R.Bueno, A.V.Garcia et A.G.Rodriguz, J.Chem. Thech, Biothechnol; 25, 211 (1991).
- [72] E.I. UNUABONAH, et al. / Journal of Hazardous Materials 144, 386–395, (2007)
- [73] N. CHOUFA. Epuration des eaux usées: l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux. Environnement\_ Eau. Université Mohammed Cherif Messaadia. Souk Ahras. (2013)
- [74] Caillère S., Hénin S., Rautureau M., Minéralogie des argiles. Edition Masson, Tome 1 et 2, p. 184 (1982).
- [75] O. KIR. A. F. LECHELAH. Caracterisation Des Eaux Usees Urbaines De La Ville D'el Oued Et Elimination De Leurpollution A L'aide De Materiaux A Base D'argile. Master Academique. Université Kasdi Merbah. Ouargla (2013)
- [76] G. Pédro, Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson. (1994)
- [77] E. Rakotomaria, M. Hanitriniaina Ratsimba, P. Rakotomamonjy, Valorisation chemical promotion of the Kaolin in water treatment : preparation of new coagulant minerals, (2011)
- [78] W.C.Knight," Bentonite" Eng.Mining J. 66, 491 (1998).
- [79] Y. Iqbal and W. E. Lee, « Fired porcelain microstructures revisited ». J. Am, ceram soc 82, 3584-3590. (1999)
- [80] R.E.Grain "physico-chemical properties f sols clay mineral" Journal of the

sol mechanics and foundations division, ASCE, Vol.95, N° SM2, pp, 1-17, **(1959)**.

[81] E. Nissame. Thèse de doctorat en chimie. Université d'Inde. **(2014)**

[82] R.L. Anderson et al. / Earth-Science Reviews 98, 201–216, **(2010)**

[83] T.J. Pinnavaia, Intercalated clay catalysts. Science 220, 365–371, **(1983)**

[84] C. Blachier, et al. / Journal of Colloid and Interface Science 336, 599–606, **(2009)**

[85] (a) R.E. Grim, Clay Mineralogy, 2nd ed. McGraw-Hill Book Company, New York, **(1968)**.

(b) R.E. Grim, & N. Guven, Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses (Vol. 24). Elsevier. **(2011)**

[86] E. G. Pradas, E. V. Sanchez, M. V. Sanchez, F. R. Bueno, A. V. Garcia et A. G. Rodriguez-« Evolution of surface propriétés in a bentonite as a fonction of acid and heat traitement », J. Chem. Tech. Biotechnol., 52, pp. 211-218, **(1991)**.

[87] N. Ouis, N. Benharrat, M. Belbachir- C. R. Chimie, no. 7, pp. 955-962, **(2004)**.

[88] C. Breen, J. Madejova- App. Cay. Science, no. 10, p. 219, **(1995)**.

[89] F. Mokhtari-« Synthèse et caractérisation d'argile pontées à l'Aluminium et au Titane », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, **(1991)**.

[90] A. Yahiaoui et al. –Materials Letters, 59, pp. 759-767, **(2005)**.

[91] Bentonite, Up ton, Wyoming (U. S. A), Analytical Data, Clay. Min., Report N°7, Amer. Petro. Int, Project 49, **(1950)**.

[92] A. A. Damour, D. Salvétat, J. Phys. Chem., 21, p. 378, **(1847)**.

[93] R. Megherbi, M. Belbachir ; IUPAC 40th Int.Sump. On Macromol, world Polymer congress, p : 2218 **(2004)**.

[94] L.Aouinti, Mémoire de magister, Université d'Oran, **(2000)**.

[95] A. Harrane, R. Meghaber and Mr Belbachir, Int. J. Mol. Sci, 3, 790-800, **(2003)**

[96] Hand book of clay science. Édition EL SEVIER. 1 **(2006)**.



- [97] Wypych, F. Gundappa Satyanarayana, K. Clay Surfaces Fundamentals and Applications. Édition ELSEVIER (2004).
- [98] M. H. K. Siddiqui, Pergamon Press, London, 86, (1968)
- [99] A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, Designed Monomers & Polymers, no.9. pp. 181-191, (2006).
- [10] Y. Madaoui, Mémoire de Magister, Université Es-senia, Oran, (2008).
- [101] G.V. Shanbhag, S.B. Halligudi; J. Mol. Catal A: Chem. 222, 223, (2004)
- [102] P.C. Lebaron, et al. / Appl. Clay. Sci. 15, 11, (1999)
- [103] Y Djebara et al. / Composites Part B: Engineering 86, 135-142, (2016)
- [104] C Lu, et al. / Polymer Degradation and Stability, 114, 16-29. (2015).
- [105] I. AKHRIF et al./ Int. J. of Multidisciplinary and Current research, 3. (2015).
- [106] Ö. Egri et al. / Carbohydrate Polymers 137, 111–118, (2016)

*Chapitre II*

*Synthèse et*

*caractérisation de*

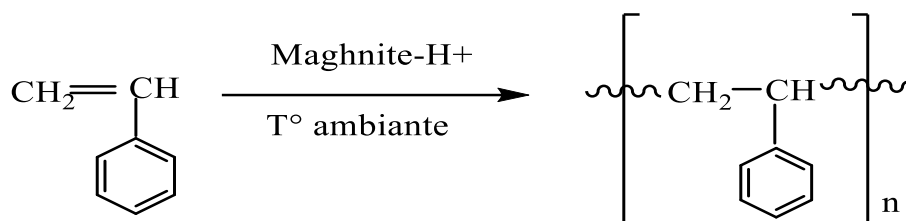
*poly (N-Vinyl-2-*

*Pyrrolidone)*

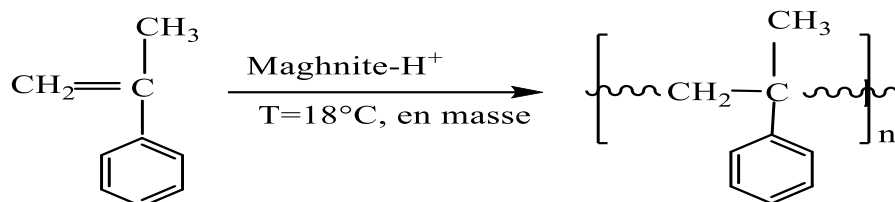
## I-Introduction

L'étude porte sur la polymérisation cationique et examine l'activité catalytique d'une argile montmorillonite appelée « Maghnite-H<sup>+</sup> » [1] ; la polymérisation de plusieurs monomères vinyliques, a été effectuée comme c'est illustre dans les schémas réactionnels suivants

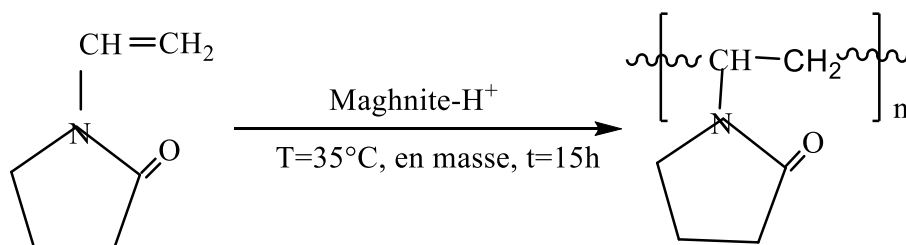
La polymérisation du styrène [2].



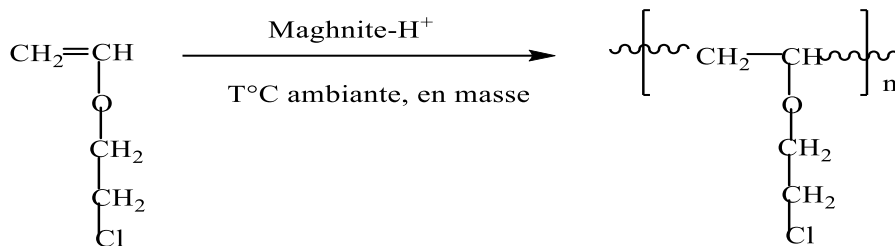
La polymérisation de l' $\alpha$ -méthyle styrène [3].



La polymérisation de la N-vinyl-2-pyrrolidone [4].



La polymérisation de 2-Chloroéthylvinyl éther [5].





### II-2-Définition

La bentonite ou la « Maghnite-brute » a été prélevée au niveau de la région de Maghnia, au Nord-Ouest d'Algérie qui a été largement étudiée par BELBACHIR et al. [1-9]. Qui a permis de classer cette Maghnite dans la famille des montmorillonites.

La Maghnite-H<sup>+</sup> un nouveau catalyseur qui a des capacités catalytiques remarquables vis-à-vis aux réactions de polymérisation de plusieurs monomères vinyliques et hétérocycliques [1].

Ce catalyseur écologique qui ne présente aucun danger de toxicité, qui est recyclable et qui peut être éliminé du polymère par simple filtration, offre la possibilité d'obtenir des polymères de grande pureté, des rendements très importants et des masses molaires moyennes avec indices de polydispersité à température ambiante.

Par ailleurs, les différentes analyses spectroscopiques qui l'ont étudiés telle que l'infrarouge IR, la résonance magnétique nucléaire du solide (RMN-<sup>29</sup>Si, RMN-<sup>27</sup>Al) et la diffraction X (DRX), L'analyse Microscopique Electronique à Transition (TEM) de la Maghnite traitée Maghnite-H<sup>+</sup> et non traitée [8-10]. Ils ont aboutis aux résultats suivants:

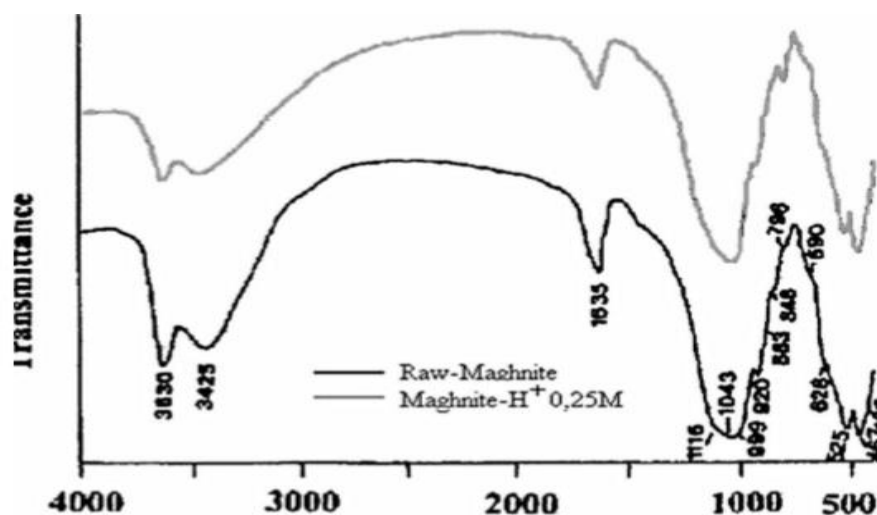
La Maghnite appartient à la famille des argiles montmorillonitiques.

- La Maghnite est de structure lamellaire, formée de silicates et d'aluminosilicates, prouvée par la RMN <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si,
- La surface spécifique de la Maghnite est de 48.40 m<sup>2</sup>/g.
- La surface spécifique de la Maghnite H<sup>+</sup> est de 196.19 m<sup>2</sup>/g.

### III-Caractérisation de Maghnite-H<sup>+</sup>

#### III-1-Analyse par spectroscopie IR

Le spectre IR de la Maghnite-H<sup>+</sup> est présenté sur la figure 9, donne les résultats suivant:



**Figure 9:** Spectre IR de la Mghnite-brute et la Maghnite-H<sup>+</sup> dans le KBr [1].

Les bandes relatives aux vibrations des groupements OH sont situées entre 3400-3700 cm<sup>-1</sup>.

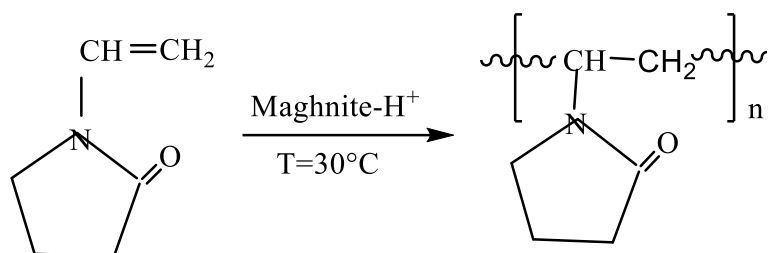
Les bandes de déformations angulaires dues aux molécules d'eau absorbées sont situées entre 1600-1700 cm<sup>-1</sup>.

Ainsi que la bande à 1042 cm<sup>-1</sup> attribuées aux élongations Si-O-Al, on observe un déplacement dans les bandes entre 600-400 cm<sup>-1</sup> relatives aux liaisons Si-O-M avec M=Al, Mg, Fe, Li

### IV-Polymérisation de la N-vinyl-2-pyrrolidone catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup>

#### Description des expériences

Le poly N-vinyl-2-pyrrolidone (PNVP) à été préparée par polymérisation cationique du NVP catalysée par la Maghnite -H<sup>+</sup> (0.25M) selon le schéma réactionnel suivant :



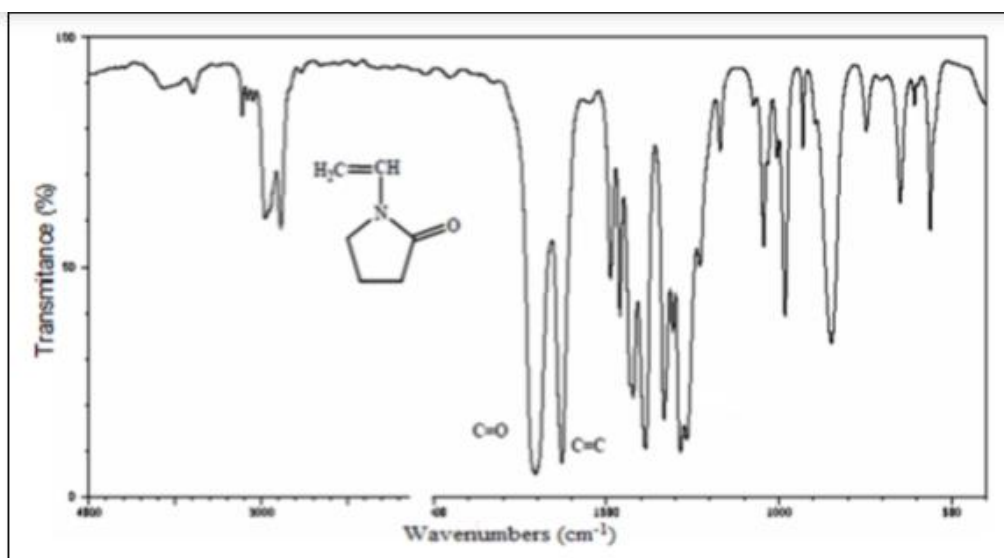
Dans le but de trouvé les conditions opératoires optimales nous avons réalisé la polymérisation du NVP en masse 30 C°, le produits obtenu à été caractérisé par un différentes techniques d'analyses tels que IR, RMN<sup>1</sup>H.

### IV-1-Caractérisation des produits obtenus

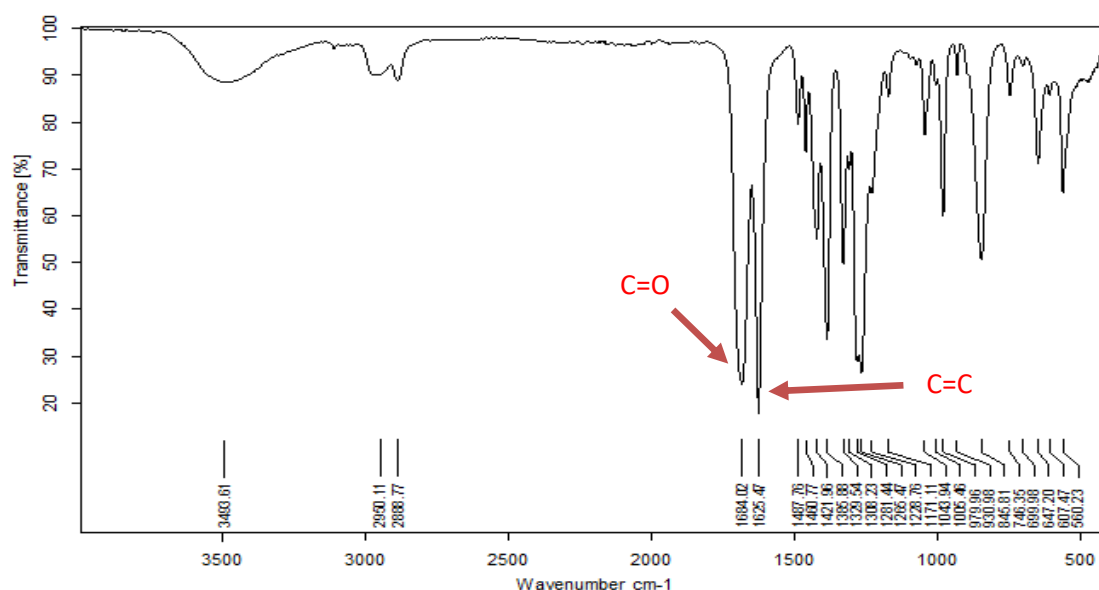
Le produit obtenu et soluble dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dichlorométhane comme solvant, la précipitation a été réalisée dans le méthanol à froid. Après filtration et séchage, le polymère obtenu est caractérisé par les méthodes spectroscopiques suivantes :

#### IV-1-1-caractérisation par FT-IR

Le spectre IR du polymère obtenu est représenté dans la figure 11, l'analyse à été effectuée a l'aide d'un spectre FT IR.



**Figure 11(a):** Spectre IR du monomère N-vinyl-2-pyrrolidone.



**Figure 11(b):** Spectre FT-IR du poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)

### Interprétation

A partir du spectre infrarouge de la figure 11 nous observons les bandes suivantes :

Une bande d'élongation entre 2855- 2924  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des liaisons C-H et  $\text{CH}_2$ .

La bande caractéristique d'absorption du groupe carbonyle C=O du PNVP caractéristique au 1684  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi qu'une bande d'absorption à 1281 $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la liaison C-N du PNVP

Il est également important de noter la disparition partielle de la bande d'élongation caractéristique correspondant à la vibration de la liaison C=C à 1625  $\text{cm}^{-1}$  ce qui prouve que la polymérisation au niveau d'ouverture de la double liaison C=C.

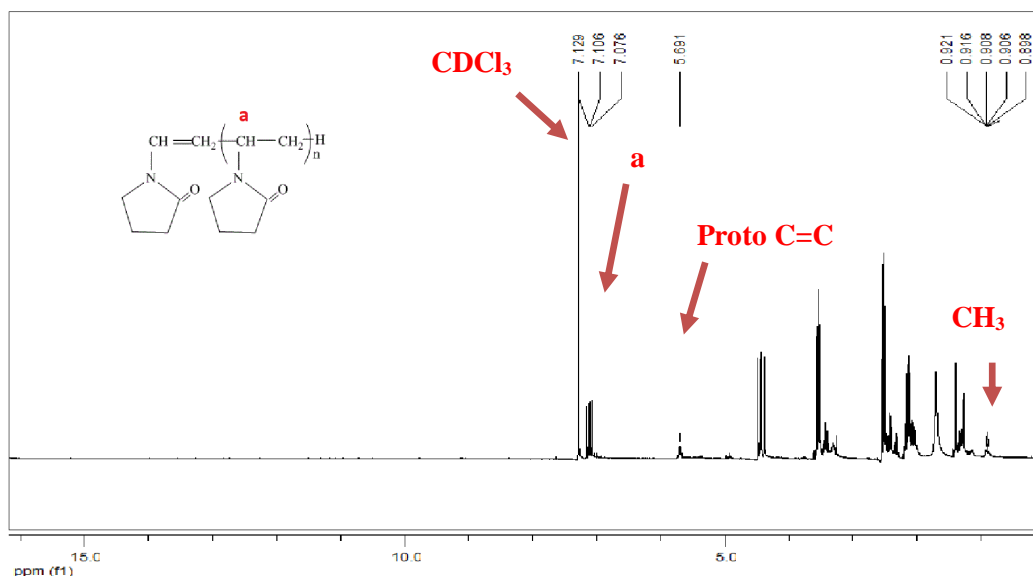
**Tableau 3 :** les principales bandes caractéristiques de poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone).

Liaison	Attribution	Bande ( $\text{Cm}^{-1}$ )
C-H	CH- $\text{CH}_2$	2888-2924
C=O	N-C-O	1684
C-N	N-C=O	1281



#### IV-2-2- caractérisation par RMN<sup>1</sup>H du poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)

Le spectre RMN<sup>1</sup>H du poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) réalisé dans le chloroforme deutéré est mentionné sur la figure 12, permet d'observer les différents signaux correspondants aux protons du monomère.



**Figure 12:** Spectre RMN<sup>1</sup>H du poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) dans le CDCl<sub>3</sub> (300MHz)

#### Interprétation

D'après le spectre RMN<sup>1</sup>H on remarque que l'intensité du pic à 5.5 ppm qui correspond de aux hydrogène la double liaison a diminuée ce qui explique de la polymérisation à bien eu lieu

-Le massif situé entre 7,10 ppm correspond respectivement aux protons du CH et CH<sub>2</sub> lié à l'azote du motif monomère de répétition.

-Les signaux entre 1.01 et 2.49 ppm correspondent également aux protons qui correspondent aux protons CH<sub>3</sub> des bouts de chaîne

L'attribution des différents pics est mentionnée dans le tableau suivant :

**Tableau 4:** Les déplacements chimiques des différents signaux du poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone)

Liaison	Attribution	Pic (ppm)
N-C-H	CH-CH <sub>2</sub>	7.10
C-H	CH-CH <sub>3</sub>	1.01

### V-Etude Cinétique

#### V-1- Effet de la quantité de Maghnite-H<sup>+</sup> sur le rendement :

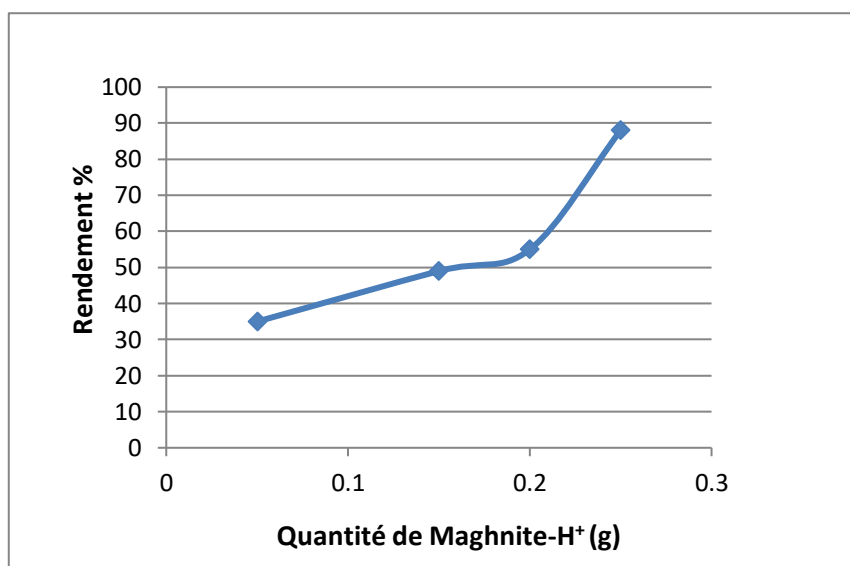
##### Description des expériences

A fin de connaître l'effet de la quantité de Maghnite-H<sup>+</sup> sur le rendement nous avons réalisé une série de cinq expériences à 10%, 20%, 30% 40% et 50% de Maghnite-H<sup>+</sup> à T=30C°, en masse et ou les résultats obtenus sont regroupés sur le tableau 5suivant :

**Tableau 5:** effet de la quantité de la Maghnite-H<sup>+</sup> sur le rendement

Quantité de Monomère (g)	% de Maghnite-H <sup>+</sup> (g)	Quantité de Maghnite-H <sup>+</sup> (g)	Rendement (%)
0.521	10	0.05	35
0.521	20	0.1	41
0.521	30	0.15	49
0.521	40	0.2	53
0.521	50	0.25	88

La figure 13 suivante montre l'évolution du rendement en fonction de la quantité de Mghnite -H<sup>+</sup>



**Figure 13:** Evolution de la quantité de Maghnite-H<sup>+</sup> en fonction du Rendement.

### Discutions des résultats :

Nous remarquons d'après les résultats obtenus que l'augmentation de la quantité de 1 Maghnite-H<sup>+</sup> entraîne une augmentation du rendement ceci est due au nombre de sites actifs qui est proportionnel à la quantité de Maghnite-H<sup>+</sup> plus le nombre de sites actifs augmente plus il y a un contact avec le monomère et plus le rendement augmente.

### V-2-Effet de la quantité de la Maghnite-H<sup>+</sup> sur le temps :

#### Description des expériences :

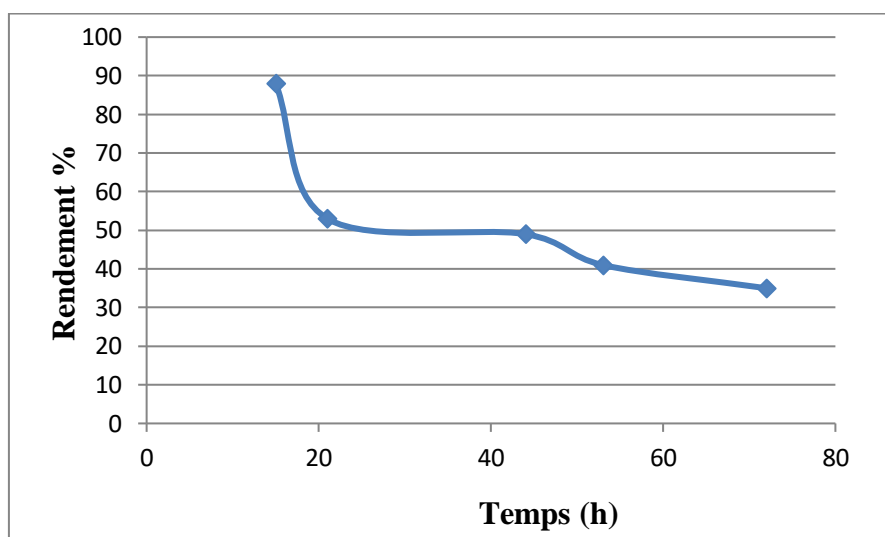
A fin de voir l'effet de la quantité de la Maghnite-H<sup>+</sup> sur le temps nous avons réalisé une série de cinq expériences à 10%, 20%, 30% 40% et 50% de Maghnite-H<sup>+</sup> à T=30C°, en masse.

Les résultats obtenus sont regroupés sur le tableau 6 suivant :

**Tableau 6:** Effet de la quantité de Maghnite- $H^+$  sur le temps

Quantité de Monomère (g)	% de Maghnite- $H^+$	Quantité de Maghnite- $H^+$ (g)	Temps (h)
0.521	10	0.05	72
0.521	20	0.1	53
0.521	30	0.15	44
0.521	40	0.2	21
0.521	50	0.25	15

La figure 14 suivante montrée l'évolution de la quantité de Maghnite- $H^+$  sur le temps.



**Figure 14:** Evolution du rendement en fonction du temps

### Discutions des résultats :

D'après les résultats obtenus nous remarquons que plus le rendement augmente plus il y a un épuisement du monomère donc le temps diminue

### VII-Etude de la solubilité

Le poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone) présente une solubilité exceptionnelle dans l'eau ainsi que dans différents solvants organiques.

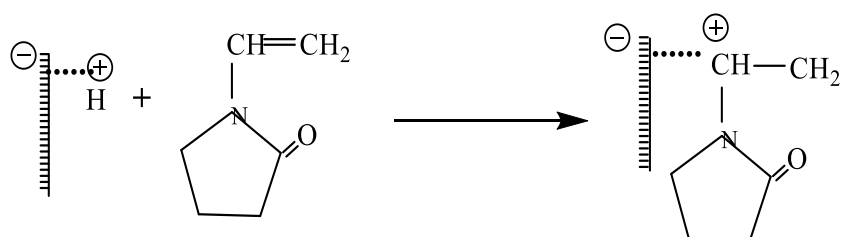
**Tableau 7:** Solubilité du PNVP synthétisé dans différents solvants

Solvant	Eau	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Chloroforme	Méthanol	Toluène	Acétone	Ether diéthylique
Solubilité	++	+	++	+	-	-	-	-

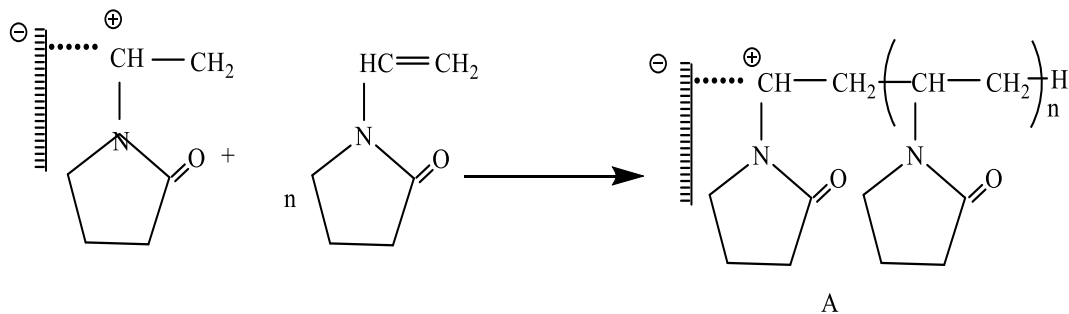
+ : Peu Soluble      - : Insoluble      ++ soluble

## Mécanisme probable de la polymérisation du NVP en présence de la Maghnite -H<sup>+</sup>

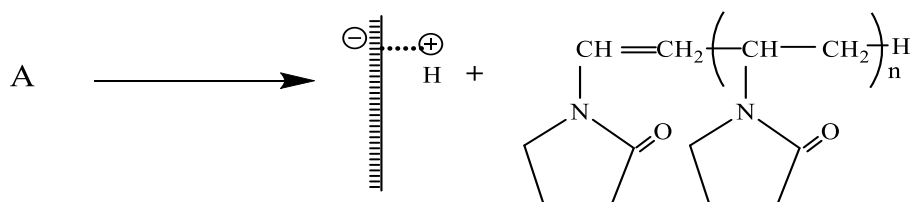
### Amorçage :



### Propagation :



### Terminaison :



## Conclusion

Dans cette étude, on a mis en évidence la polymérisation cationique d'un monomère vinylique, en utilisant la Maghnite- $H^+$  comme catalyseur hétérogène, qui est activé par l'acide sulfurique (0,25M).

L'étude de la polymérisation cationique du N-vinyl-2-pyrrolidone aboutit aux conclusions suivantes :

- La polymérisation est possible en masse.
- Le rendement croît avec l'augmentation de la quantité de la Maghnite- $H^+$ .
- Les rendements augmentent en fonction du temps.

La polymérisation du NVP a été caractérisé par différentes méthodes d'analyses tels que :

L'IR, RMN<sup>1</sup>H.

## Référence Bibliographique :

- [1] Belbachir M., Bensaoula A, Composition and Méthode for Catalys is using Bentonite, US Patent 7, 094,823 B2. **(2006)**
- [2] C.Baghdadli, Mémoire de Magister, Université d'Oran, **(2004)**.
- [3] M. Ayat. A. Harrane, M. Belbachir ; j appl polym sci, vol.109,1476-1479, **(2008)**
- [4] R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir, Maghnite-H<sup>+</sup>, an Ecocatalyst for Cationic Polymerization of N-Vinyl-2-pyrrolidone, J. polym, 44, 4097-4100 **(2003)**.
- [5] M. Chabani, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, M. Belbachir; Journal of Applied Polymère Science, Vol. 122, 1800-1806, **(2011)**.
- [6] F. IFTENE. "Diplôme de Magister". Université d'Oran, **(2005)**.
- [7] Z. TALEB. " Diplôme de Magister". Université d'Oran, **(2009)**.
- [8] A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, Designed Monomers & Polymers, vol 9. P181191. **(2006)**.
- [9] A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachmaoui, Int. J. Mol. Sci 4, p572-585. **(2003)**.
- [10] R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir - polymères 99, p 2397. **(2003)**.
- [11] P. AMARELIS. Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle – silicates lamellaires. Inuence de la nature de la charge et de l'interface sur les propriétés mécaniques et sur la transition vitreuse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France, **(2005)**.
- [12] E. ERRAIS. Réactivité de surface d'argile naturelles etude de l'adsorption de colorants anionique, géochimie de l'environnement, strasbourg. **(2011)**
- [13] M. BOUTARFA. Caractérisation physique et rhéologique de la bentonite de Maghnia, Rhéologie et Transport des Fluides Complexes, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed BOUDIAF. Oran**(2012)**

*Chapitre III*

*Synthèse et*

*Caractérisation des*

*Copolymères*

*amphiphiles*

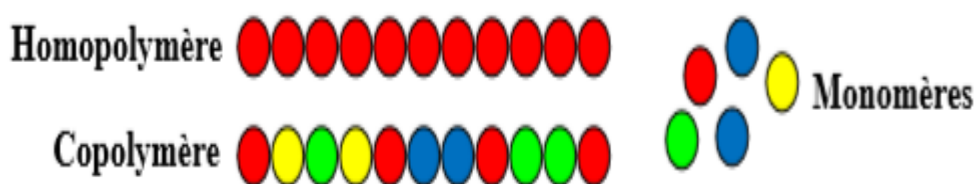


### I-Introduction :

En insérant dans une chaîne macromoléculaire deux ou plusieurs unités monomère différentes on arrive à de nouvelles macromolécules dont les caractéristiques et les propriétés dépendent de quelque facteur tels que :

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

Ainsi la copolymérisation constitue une méthode de choix pour synthétiser un matériau polymère mieux adapté à une application donnée. En effet, la copolymérisation permet d'améliorer plusieurs propriétés telles que la solubilité, les performances : mécanique (résistance aux chocs et à l'abrasion), thermiques (résistance aux hautes températures), chimiques (résistances à la corrosion), les caractéristique optique,...etc. [1-2]

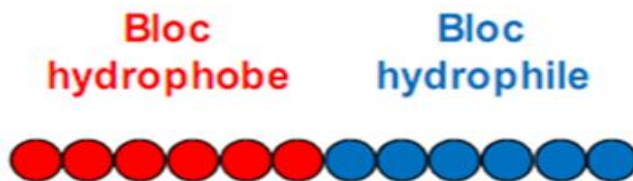


**Figure 15:** Homopolymère et copolymère.

La copolymérisation est très utilisée pour la modification de certaines propriétés telles que la cristallinité, la flexibilité, la miscibilité aux solvants organiques.

### II-Copolymérisation de monomère hydrophile et de monomère hydrophobe :

La synthèse de copolymères amphiphiles peut se heurter à certaines difficultés dues à la différence de solubilité entre monomères hydrophiles et monomères hydrophobes.



**Figure 16:** Structure générale d'un copolymère di-bloc amphiphile

Les copolymères di-bloc amphiphiles ont une structure similaire à celle des tensioactifs. Ils sont constitués d'un bloc hydrophobe et d'un bloc hydrophile

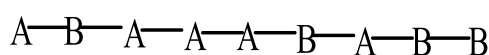
ils ont suscité beaucoup d'intérêt pour les scientifiques [3-17] aussi bien dans le domaine de la recherche fondamentale que dans le domaine industriel notamment le domaine pharmaceutique [18-28] ou ils sont plus particulièrement utilisés dans la vectorisation de principes actifs en raison de leur capacité d'encapsuler, de transporter et de libérer certaines molécules non hydrosolubles. Ces copolymères amphiphiles peuvent être également utilisés dans le domaine médical [29-44], spécialement dans le domaine optique [45-48] ou ils sont utilisés comme des films minces pour les verres optiques [49,50].

### III-Classification des copolymères :

La manière dont les monomères sont distribués à travers les chaînes macromoléculaires, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères.

#### III-1-Copolymères statistiques ou aléatoires

Les unités constitutives A et B se répartissent le long de la chaîne en suivant une statistique. Les copolymères complètement désordonnés font partie de cette famille. Dans ce cas particulier, les unités constitutives sont réparties de façon aléatoire [51-54].

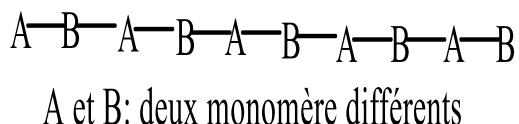


A et B: deux monomère différent

**Figure17:** Structure d'un copolymère Statistique

### III-2-Copolymères alternés

Les copolymères statistiques et alternés ont des propriétés intermédiaires entre celles de deux homopolymères  $[A]_n$  et  $[B]_m$  formés à partir des deux monomères différents, Les motifs de répétition sont toujours alternés [55].



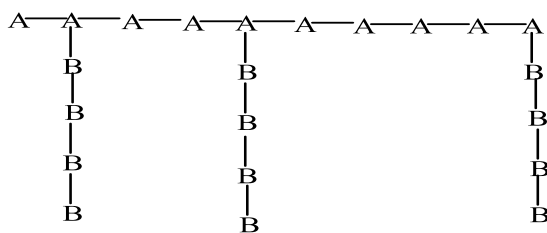
**Figure 18:** Structure d'un copolymère alterné

Ils sont désignés par : Poly (A-alt-B)

Les copolymères statistiques et alternés ont des propriétés intermédiaires entre celles de deux homopolymères  $[A]_n$  et  $[B]_m$  formés à partir des deux monomères différents.

### III-3-Copolymères greffés

Un copolymère greffés est une fixation latérale de séquences B appelées« greffons » fixées sur une chaîne principale formée de chaînons A (appelée Tronc) ou l'inverse [55](Figure 22).



A et B: deux monomère différent

**Figure 19:**Structure d'un copolymère greffes

Ils sont désignés par : Poly (A-g-B)

Lorsque le type de copolymère n'est pas spécifié, on utilisé le terme Poly (A-co-B)

### III-4-Copolymères à blocs (ou séquencés)

Les copolymères linéaires ou copolymères à bloc : Ce sont des molécules où chaque unité

constitutive est répétée plusieurs fois de suite (block) pour former de longues séquences [56].



A et B: deux monomère différent

**Figure 20:** Structure d'un copolymère à bloc.

### IV - Copolymérisation cationique :

En polymérisation cationique, les réactions de transferts et de terminaisons se produisent très couramment, ce qui limite la masse moléculaire du polymère obtenue et accroît sa polydispersité [57-61]. Cette polymérisation est beaucoup plus sélective, le nombre de Co-monomère capable de se polymériser par voie cationique est relativement limité en raison du plus grand domaine de réactivité des monomères [62].

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.

Dans une copolymérisation, on assemble par réaction chimique des monomères de structure différente. Les techniques de copolymérisation sont extrêmement variées. Elles permettent d'adapter la structure moléculaire du copolymère à la formation d'une microstructure bien déterminée, par simple changement de la nature et des proportions relatives des deux unités monomères du copolymère. Ce qui conduit à un ensemble prévisible de propriétés physiques, mécaniques et chimiques [63].

Le comportement des monomères en copolymérisation constitue un moyen Précieux d'étude de l'influence de la structure chimique sur la réactivité [64].

### V-Importance de la copolymérisation:

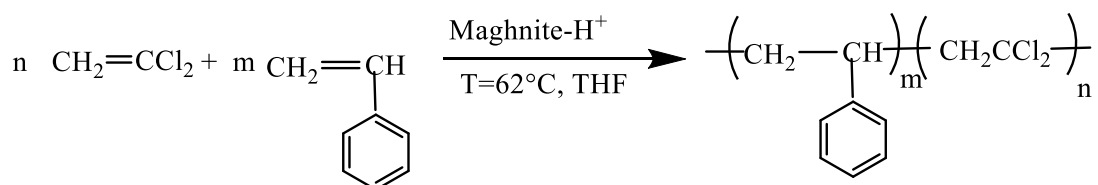
L'importance de la copolymérisation comme méthode de modification des propriétés des polymères est prouvée avec des milliers de copolymères décrits par des brevets et littératures scientifiques [65]. Il faut noter que les propriétés du copolymère dépendent de l'arrangement des unités monomères dans la molécule.

### Chapitre III Synthèse et Caractérisation des Copolymères Amphiphiles

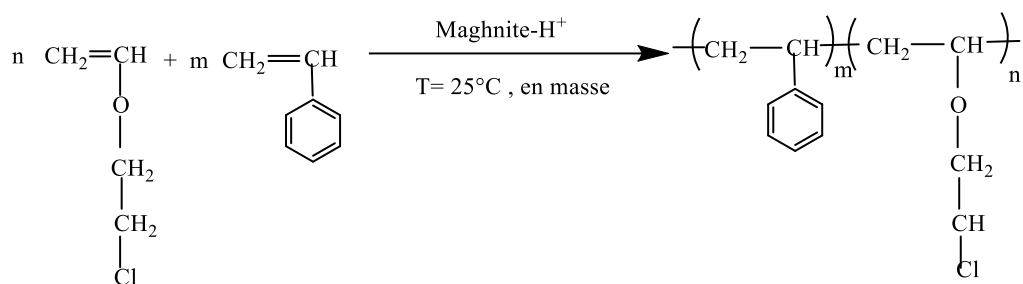
Ainsi la copolymérisation constitue une méthode de choix pour synthétiser un matériau polymère, mieux adapté à une application donnée.

Nous citons comme exemple les travaux :

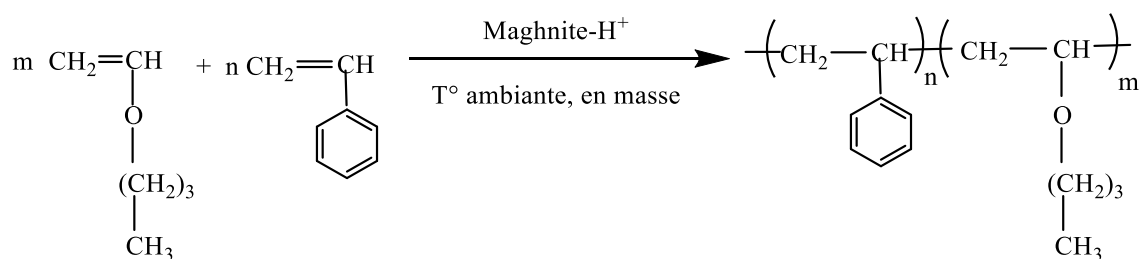
M. CHAIBI [66] a réalisé une copolymérisation du styrène avec le chlorure de vinylidène par la Magh-H<sup>+</sup> selon le schéma réactionnel suivant:



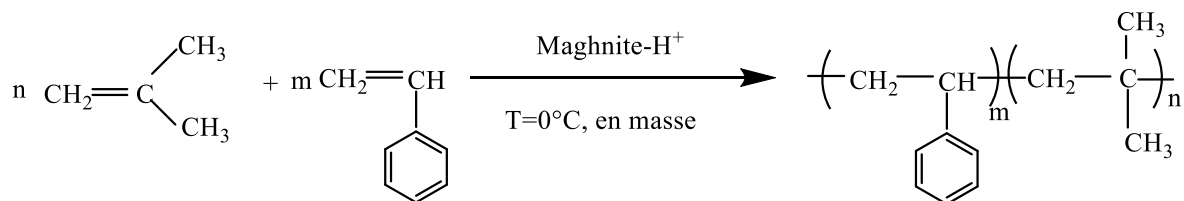
M.CHABANI a réalisé la polymerisation du 2-Chloroéthyl Vinyl Ether et sa copolymérisation avec le styrène en presence de la Maghnite-H<sup>+</sup>[67].



M.AYAT a réalisé la polymerisation du n-butylvinyl Ether et sa copolymérisation avec le styrène par la Maghnite H<sup>+</sup> [68].



La copolymérisation de l'isobutylène avec le Styrène et l'α-methylstyrène[69-70].



### VI -Copolymérisation de la Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)

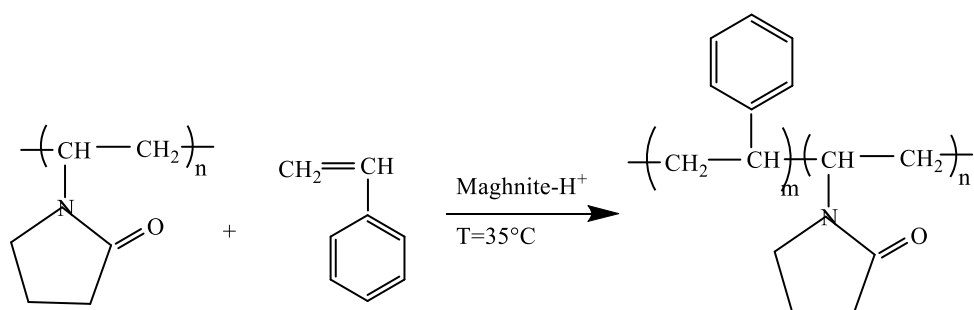
La copolymérisation de PNVP avec des monomères hydrophobes, ont été effectuée par un catalyse hétérogène a permet de moduler l'hydro solubilité selon application envisagée : cosmétique, adhésive, liant encapsulation de composition galénique...

L'intérêt suscité par le copolymère amphiphilique , nous a alors amené à tenter de préparé une série de copolymère amphiphile à structure bien définie composé d'un squelette hydrophobe et de greffons hydrophiles

#### VI-1-Synthèse de Copolymérisation du poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone) avec le styrène catalysé par la Maghnite-H<sup>+</sup>:

##### Description des expériences

Nous avons effectué la copolymérisation de poly NVP avec le St en utilisant la Maghnite-H<sup>+</sup> activée par l'acide sulfurique (0.25M) comme catalyseur, à Température 35°C selon la réaction suivante :

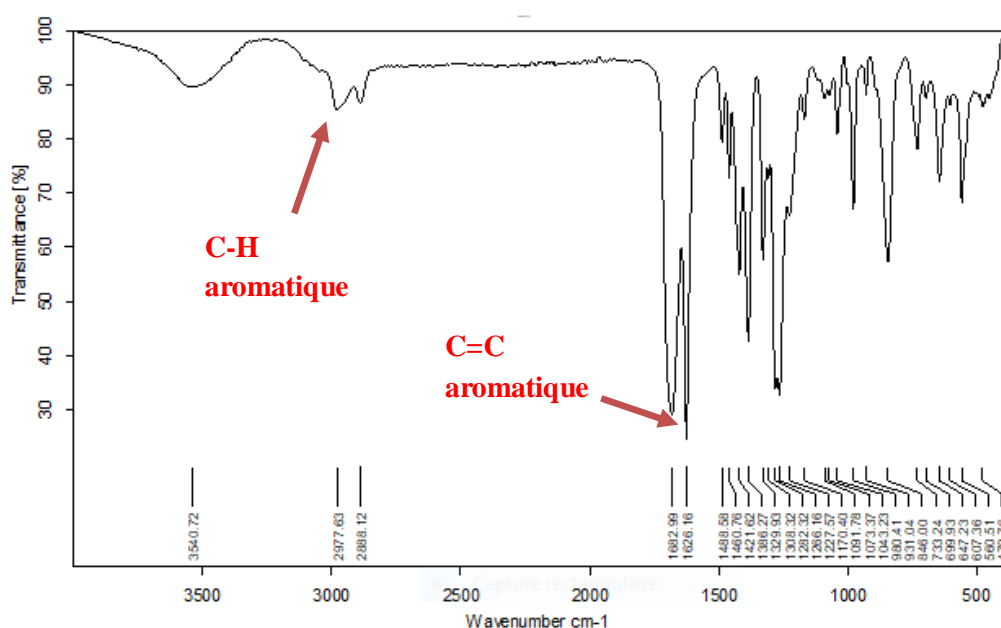


En se référant aux résultats obtenus par Baghdadli[71],qui a montré que le styrène est très réactif en présence de la Maghnite-H<sup>+</sup> à température ambiante, et Megherbi et al [72] et que la N-Vinyl-2-pyrrolidone est très peu réactive dans les mêmes conditions

### VI-1-2-Caractérisation de copolymère PNVP avec le St

#### VI-1-2-1-Caractérisation par FT-IR

Le spectre IR du copolymère obtenu est représenté dans la figure 21, l'analyse a été effectuée à l'aide du spectre IR.



**Figure 21:** Spectre FTIR de poly (NVP-b-St)

#### Interprétation :

Le spectre IR indique la présence des différentes bandes qui caractérisent notre copolymère

- Une bande vers  $1662\text{cm}^{-1}$  caractéristique d'élongation de la fonction  $\text{C}=\text{O}$  du bloc Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)
- Une bande faible située au  $2977\text{cm}^{-1}$  caractéristique au C-H aromatique dus au phényl
- Une bande caractéristique des élongations  $\text{C}=\text{C}$  des cycles aromatiques sont également observées au  $1626\text{cm}^{-1}$

-Une bande située entre 2888 et 2950  $\text{cm}^{-1}$ correspante à l'élongation symétrique caractéristique des liaisons C-H du méthylène du PS et PNVP ainsi que de la liaison C-H aromatique

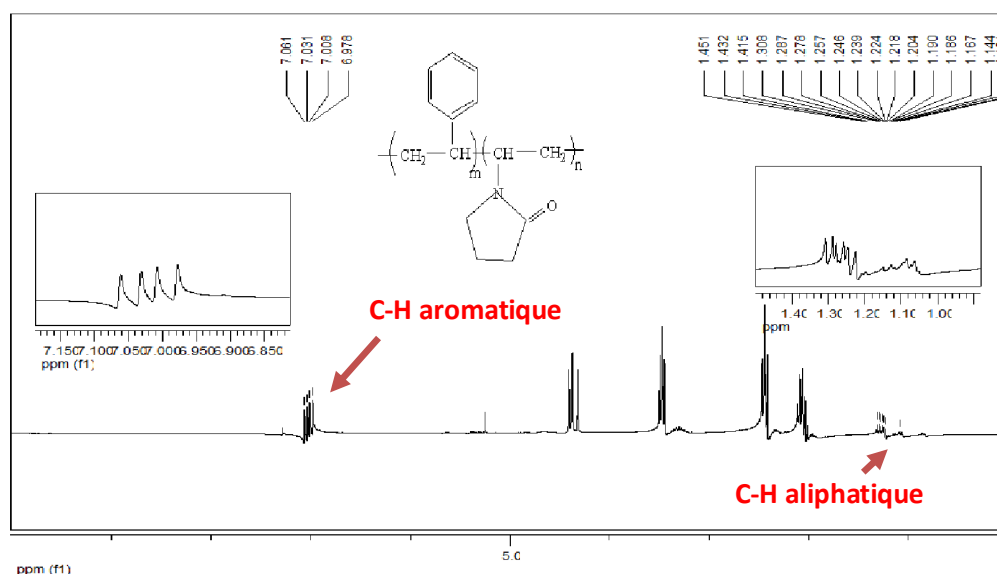
On récapitule les principales fréquences du copolymère du poly NVP avec l'ECH dans le tableau 8

**Tableau 8 :** Bandes de Vibrations des groupements caractéristiques du PNVP

Liaison	Attribution	Bande ( $\text{cm}^{-1}$ )
C=O	N-C-O	1662
C=C	C-C Aromatique	1626
C-H	CH-CH <sub>2</sub> phényl	2977

### VI-1-2-2-Caractérisation par RMN<sup>1</sup>H

Le spectre RMN<sup>1</sup>H du copolymère NVP avec le styrène réalisé dans du chloroforme est mentionné sur la figure 22, Il permet d'observer les différents signaux correspondants aux protons de homopolymère.



**Figure 22:** Spectre RMN<sup>1</sup>H de poly (NVP-b-St) dans CDCl<sub>3</sub> (300MHZ)



## Interprétation :

Le spectre RMN<sup>1</sup>H indique la présence des signaux suivants :

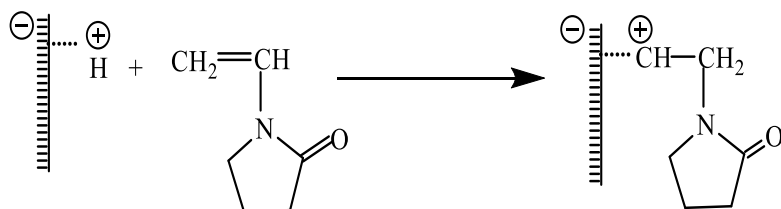
- Un massif situé entre 6.2 et 7.2 ppm correspond au C-H du phényle du bloc St
- Un pic très intense vers 3.25 ppm aux CH<sub>2</sub> en α de l'azote du PNVP et l'ensemble de multiplet à 1.09 et 2.6 ppm aux CH et CH<sub>2</sub> aliphatique du PSt

**Tableau 9:** les déplacements chimiques des différents signaux du poly (PNVP-Co-St)

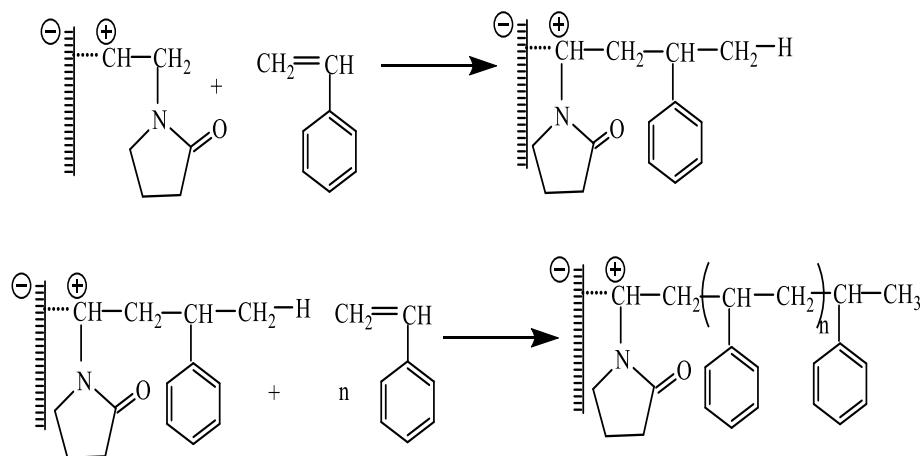
Nature des protons	Déplacement (ppm)
C-H (phényl St)	6.2
C-H aliphatique du PSt	1.09

## Mécanisme probable de la copolymérisation du PNVP par le styrène amorcé par la Magh-H<sup>+</sup>

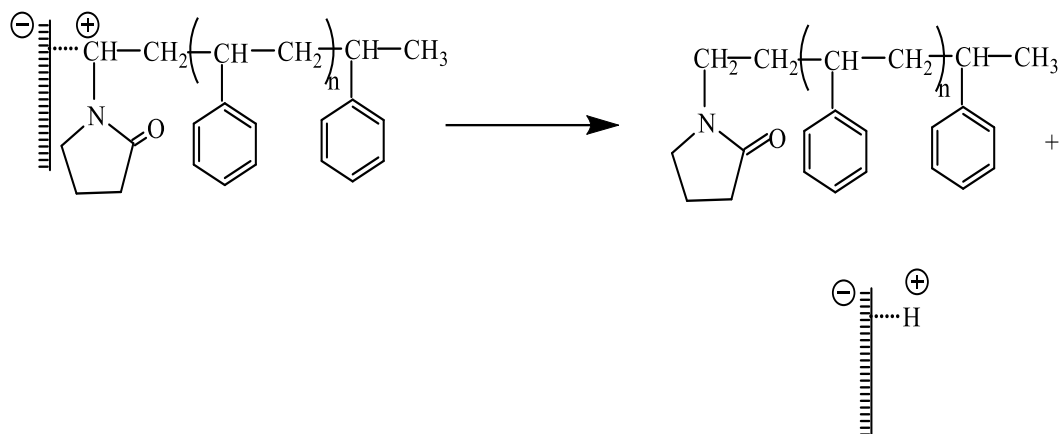
### 1) Initiation



### 2) Propagation



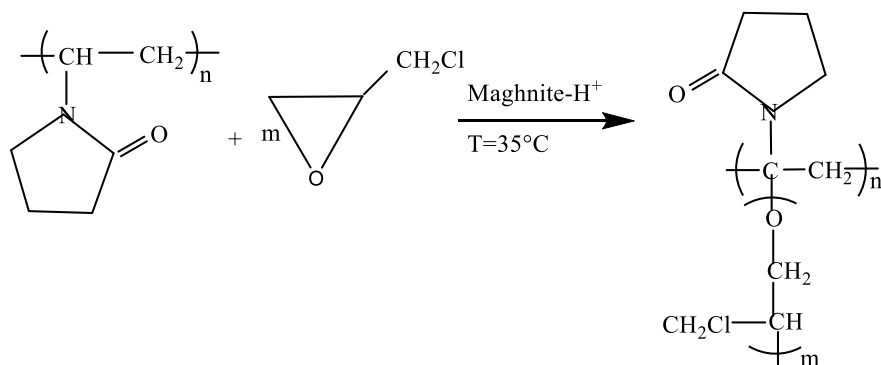
## 3) Terminaison



## VI-2-Synthèse de Copolymérisation du poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone) avec l'épichlorhydrine catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup>

### Description des expériences

En utilisant la Maghnite-H<sup>+</sup>, activée par l'acide sulfurique 0.25M comme catalyseur, nous avons procédé à la copolymérisation de (PNVP) avec (ECH) en masse, à une température de 35°C durant 24h, selon le schéma réactionnel suivant :



Les copolymères obtenus sont caractérisés par plusieurs méthodes de caractérisation, IR, RMN<sup>1</sup>H qui confirment la structure du copolymère.

### VI-2-2-Caractérisation du copolymère obtenu :

#### VI-2-2-1-Caractérisation par IR

L'analyse par spectroscopie infrarouge du copolymère obtenu par copolymérisation de NVP avec ECH a donné les résultats suivants et le spectre représenté à la figure 23:

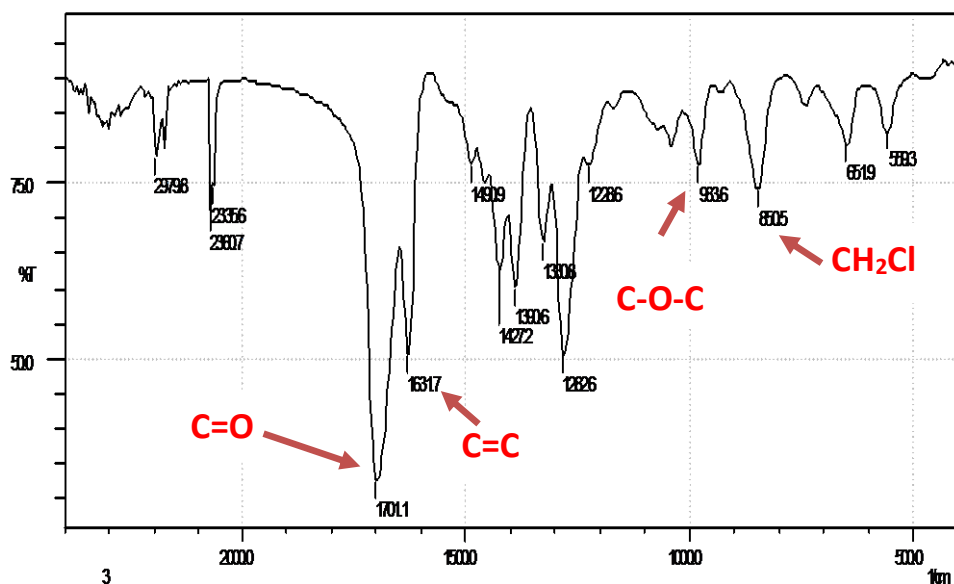


Figure 23 : Spectre FT-IR de poly (NVP-b-ECH)

#### Interprétation :

L'analyse par spectre infrarouge du copolymère obtenu par copolymérisation du poly (NVP) avec (ECH) a donné les résultats suivants et le spectre est représenté sur la figure 24

-Une bande d'absorption qui apparaît vers  $1041\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à la vibration de valence de (-C-O-C) ce qui prouve qu'on a une polymérisation de l'épichlorhydrine par ouverture de cycle.

Une bande apparaît vers  $851\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la valence de la liaison (C-Cl).

On remarque la disparition de la bande caractéristique du double lien, située à  $1631\text{ cm}^{-1}$ .

Une bande de forte intensité qui apparaît à  $1701\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la fonction C=O de poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone).

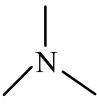
On observe dans le spectre des bandes vers  $1228\text{ cm}^{-1}$  qui caractérisent la fonction de l'amine tertiaire.

## Chapitre III Synthèse et Caractérisation des Copolymères Amphiphiles

On remarque une bande entre 1390 à 1449  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux groupements méthylènes du cycle.

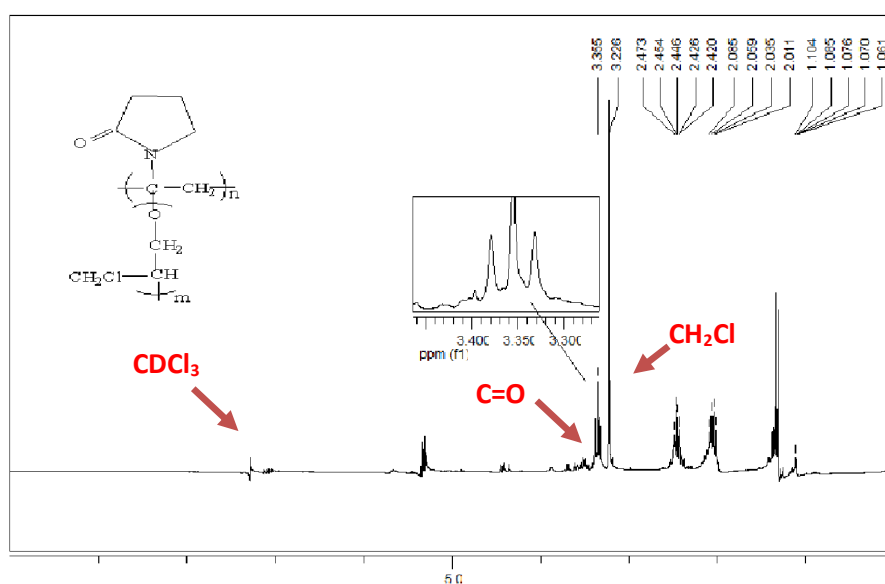
On récapitulé les principales fréquences du copolymère du poly NVP avec l'ECH dans le tableau 10

**Tableau 10 :** Bandes de vibrations des groupements caractéristiques du poly (NVP-co-ECH)

groupements caractéristiques du poly (NVP-co-ECH)	Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )
C-Cl	851
C-O-C	104
C=O	1701
	1228
CH du groupement cyclique	1276 à 1500

### VI-2-2-2-Caractérisation par RMN<sup>1</sup>H

Le produit de copolymérisation de NVP avec ECH a été soumis à l'étude par RMN<sup>1</sup>H 300 (MHZ), le spectre est représenté sur la figure 24 :



**Figure 24:** Spectre RMN<sup>1</sup>H de poly (NVP-b-ECH) dans le  $\text{CDCl}_3$  (300MHZ)

### Interprétation :

Le spectre du copolymère PNVP avec ECH dans le  $\text{CDCl}_3$

La disparition des signaux correspondants aux protons de la fonction époxyde qui se situent normalement entre 2.5 et 3.5 ppm

L'apparition des pics qui correspondent à  $(\text{CH}_2\text{Cl})$ ,  $(\text{CH}_2\text{O})$ ,  $(\text{C}=\text{O})$  qui se situent respectivement vers 3.67 ppm, 3.50 ppm, 3.46 ppm, ce qui confirme la polymérisation par ouverture de cycle de l'épichlorhydrine.

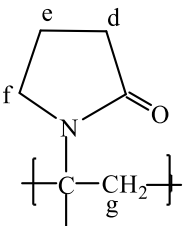
La disparition des signaux correspondants au méthine en  $\alpha$  de l'atome d'azote de NVP qui se situent au 7.1 ppm

Pour le groupement méthylène, caractérisant la double liaison de NVP situé à 4.4 ppm

L'apparition des signaux correspondants aux protons de groupe méthylène vers 1.11 ppm, de cela on peut dire que la polymérisation a eu lieu au niveau de la double liaison ( $\text{C}=\text{C}$ ) du groupement vinylique

Dans le tableau 11, on a inséré les valeurs des déplacements chimiques des différents protons du copolymère du poly NVP avec l'ECH.

**Tableau 11:** Déplacements chimiques des différents signaux du PNVP-Co-ECH dans  $\text{CDCl}_3$

Nature de proton	Déplacement (ppm)
a $-\text{CH}_2\text{Cl}$	a : 3.55
b $-\text{CH}_2\text{O}$	b : 3.22
c $-\text{C}=\text{O}$	c : 3.40
	d : 2.44 e : 2.47 f : 3.20 g : 1.11

### **Conclusion :**

La copolymérisation de monomères hydrophobes et de monomères hydrophiles conduisant à des copolymères à blocs, Amphiphile.

L'étude de la copolymérisation cationique aux copolymères poly (PNVP-Co-St) et poly (PNVP-Co-ECH) en présence de catalyse hétérogène la Maghnite- $H^+$  activée par l'acide sulfurique (0,25M).

L'obtention de ces copolymère est confirmée par différentes méthodes d'analyses l'IR, la RMN<sup>1</sup>H.

## Référence Bibliographique :

- [1] W. Ring, I. Mita, A.D. Jenking, and N.M. Bikales, Pure Appl. Chem.,57, 1427,(1985)
- [2] M. L. Miller « The Structure of Polymer » American Canamide Campany Stamford Rresearch Laboratoires Stamford, Connecticude (1968)
- [3] K. Van Butsele, R. Jerome, C. Jerome, Functional amphiphilic and biodegradable copolymers for intravenous vectorisation, Polymer 48, 7431, (2007).
- [4] C. Chen, C.H. Yu, Y.C. Cheng, P.H.F. Yu, M.K. Cheung, Preparation and characterization of biodegradable nanoparticles based on amphiphilic poly (3 hydroxy butyrate)-polyethylene glycol)-poly (3 hydroxybutyrate) triblock copolymer, Eur. Polym. J. 42, 2211, (2006).
- [5] Erberich M, Keul H, Mo ¨ ller M. Macromolecules;40,3070. (2007).
- [6] Narrainen AP, Pascual S, Haddleton DM. Amphiphilic diblock, triblock, and star block copolymers by living radical polymerization: synthesis and aggregation behavior. J Polym Sci Polym Chem;40(4), 439, (2002).
- [7] Yang XW, Hua FJ, Yamato K, Ruckenstein E, Gong B, Kim W, et al. Supramolecular AB diblock copolymers. Angew Chem Int Ed;43,6471, (2004).
- [8] Fustin CA, Guillet P, Schubert US, Gohy JF. Metallo-supramolecular block copolymers. Adv Mater;19,1665, (2007).
- [9] Green PF, Christensen TM, Russell TP, Jerome R. Surface interaction in solvent-cast polystyrene-poly (methyl methacrylate) diblock copolymers. Macromolecules;22, 2189, (1989).
- [10] Antoun S, Gohy JF, Jerome R. Micellization of quaternized poly (2-(dimethylamino) ethyl methacrylate)-block-poly (methyl methacrylate) copolymers in water. Polymer;42, 3641, (2001).
- [11] Kim SH, Misner MJ, Xu T, Kimura M, Russell TP. Highly oriented and ordered arrays from block copolymers via solvent evaporation. Adv Mater;16,226, (2004).
- [12] Tsukruk VV. Molecular lubricants and glues for micro- and nanodevices. Adv Mater;13,95, (2001).
- [13] Ornatska M, Jones SE, Naik RR, Stone M, Tsukruk VV. Biomolecular stress-sensitive gauges: surface-mediated immobilization of mechanosensitive membrane protein. J Am Chem Soc;125,12722, (2003).
- [14] Zhu JT, Yu HZ, Jiang W. Hybridization of poly (4-vinyl pyridine)-b-polystyrene-b-Poly (4-vinyl pyridine) aggregates in dioxane/water solution. Eur Polym J;44,2275, (2008).

- [15] Narrainen AP, Pascual S, Haddleton DM. Amphiphilic diblock, triblock, and star block copolymers by living radical polymerization: synthesis and aggregation behavior. *J Polym Sci Polym Chem*;40(4), 439, (2002).
- [16] Xu K, Wang Y, Bai RK, Lu WQ, Pan CY. Synthesis of amphiphilic rod-coil ABC triblock copolymers with oligo(para-phenyleneethynylene) as the middle rigid block. *Polymer*; 46, 7572, (2005).
- [17] Xu K, Wang Y, Wang YX, Yu T, An LJ, Pan CY, et al. Synthesis and characterization of ABC ternary segregated H-shaped copolymers. *Polymer*;47,4480, (2006).
- [18] Pandey MK, Balwani S, Sharma PK, Parmar VS, Ghosh B, Watterson AC. *Eur J Pharm Sci*; 39,134, (2010).
- [19] P. Couvreur, C. Vauthier, Nanotechnology: intelligent design to treat complex disease, *Pharm. Res.* 23, 1417, (2006).
- [20] Pandey MK, Kumar S, Thimmulappa RK, Parmar VS, Biswal S, Watterson AC. *Eur J Pharm Sci*;43,16, (2011).
- [21] Ladmiral, V., Melia, E., & Haddleton, D. M.. Synthetic glycopolymers: An overview. *European Polymer Journal*, 40, 431, (2004).
- [22] Miura, Y., Koketsu, D., & Kobayashi, K.. Synthesis and properties of a well-defined glycopolymer via living radical polymerization. *Polymers for Advanced Technologies*, 18, 647, (2007).
- [23] Miyagawa, A., Carmelita, M., Kasuya, Z., & Hatanaka, K. Inhibitory effects of glycopolymers having globotriose and/or lactose on cytotoxicity of Shiga toxin. *Carbohydrate Polymers*, 67, 260, (2007).
- [24] Spain, S. G., Gibson, M. I., & Cameron, N. R. Recent advances in the synthesis of well-defined glycopolymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 45, 2059, (2007).
- [25] Zhu, J., Gosen, C., & Marchant, R. E. Synthesis and characterization of poly (vinyl amine)-based amphiphilic comb-like dextran glycopolymers by a two-step method. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44,192, (2006).
- [26] Qian ZM, Li H, Sun H, Ho K. *Pharmacol Rev*;54,561, (2002).
- [27] Sahoo SK, Labhasetwar V. *Mol Pharm*;2,373, (2005).
- [28] Fishburn CS. *J Pharm Sci*;97,4167, (2008).
- [29] G. Barratt, Review colloidal drug carriers: achievements and perspectives, *CMLS, Cell. Mol. Life Sci.* 60, 21, (2003).



- [30] J. Nguyen, T.W.J. Steele, O. Merkel, R. Reul, T. Kissel, Fast degrading polyesters as siRNA nano-carriers for pulmonary gene therapy, *J. Control. Release* 132, 243, (2008).
- [31] L.L. Ma, P. Jie, S.S. Venkatraman, Block copolymer 'stealth' nanoparticles for chemotherapy: interactions with blood cells in vitro, *Adv. Funct. Mater.* 18,716, (2008).
- [32] Du JZ, Chen YM. Preparation of organic/inorganic hybrid hollow particles based on gelation of polymer vesicles. *Macromolecules*;37,5710 (2004).
- [33] Kataoka K, Harada A, Nagasaki Y. *Adv Drug Deliv Rev*;47,113 (2001).
- [34] Kakizawa Y, Kataoka K. *Adv Drug Deliv Rev*;54,203 (2002.)
- [35] Kabanov AV, Batrakova EV, Alakhov V. *J Controlled Release*;82,189 (2002).
- [36] Liu S, Weaver JVM, Tang Y, Billingham NC, Armes SP. *Macromolecules*; 35,6121 (2002.)
- [37] Lee SB, Russel AJ, Matyjaszewski K. *Biomacromolecules*;4,1386, (2003).
- [38] Tang Y, Liu SY, Armes SP, Billingham NC. *Biomacromolecules*;4,1636, (2003).
- [39] Bies C, Lehr CM, Woodley JF. *Adv Drug Deliv Rev*;56,425, (2004).
- [40] Minko T. *Adv Drug Deliv Rev* ; 56,491, (2004).
- [41] Kim JH, Kim YS, Kim S, Park JH, Kim K, Choi K. *J Control Release* ; 111,228, (2008).
- [42] Min KH, Park K, Kim YS, Bae SM, Lee S, Jo HG, et al. *J Control Release*;127,208, (2008).
- [43] Hwang HY, Kim IS, Kwon IC, Kim YH. *J Control Release* 2008;128:23e31. Sapra P, Allen TM. *Cancer Res* ; 62,7190, (2002).
- [44] Hisae I, Kazuo M, Kota O, Katsunori S, Toshiyuki S, Osamu I, et al. *Int J Cancer*; 99,130, (2002).
- [45] Nikolova L, Todorov T, Ivanov M, Andruzzi F, Hvilsted S, Ramanujam PS. Photoinduced circular anisotropy in side-chain azobenzene polyesters. *Opt Mater*;8,255, (1997).
- [46] Lee SH, Kumar J, Tripathy SK. Thin film optical sensors employing polyelectrolyte assembly. *Langmuir*;16,10482, (2000).
- [47] Pan Y, Tan XZ. Synthesis and characterization of azobenzene-containing side-chain photorefractive polymers. *Eur Polym J*;44,408, (2008).
- [48] Delaire JA, Nakatani K. Linear and nonlinear optical properties of photochromic molecules and materials. *Chem Rev* ; 100,1817,( 2000).
- [49] Wu Y, Kanazawa A, Shiono T, Ikeda T, Zhang Q. Photoinduced alignment of polymer liquid crystals containing azobenzene moieties in the side chain. 4. Dynamic study

of the alignment process. Polymer ; 40,4787, **(1999)**.

[50] Ikkala M, Ten Brinke G. Chem Commun, 6, 2131, **(2004)**.

[51] M. Malanga, O. Vogl- Polym. Eng. Sci ; 23. P. 597, **(1983)**.

[52] J. R. Fried- Polymer Science and Technology, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, **(1995)**.

[53] W. Ring, I. Mita, A. D. Jenking, N. M. Bikales- Pure and Appl. Chem ; 57, P. 1427, **(1985)**.

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

[55] N. Hurduc, C. N. Căscaval, I. A. Schneider and G. Riess Comparaison de melanges de polymeres, de copolymeres sequences, statistiques et alternes a base de styrene et de methacrylate de methyle. European Polymer Journal, Vol 11, P : 429, **(1975)**.

[56] G. F. Price, dans techniques of polymers caractérisation, édité par P. W. Allen, Butterworths, Londres **(1959)**.

[57] Faust, R. and J. P. Kennedy, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed, vol 25, p1847. **(1987)**.

[58] Faust, R, A. Fehervari, and J. P. Kennedy, Polym. Bull, vol 15, p317. **(1986)**.

[59] Higashimura, T. and M. Sawamoto, Makromol. Chem. Macromol. Symp, vol13/14, p 457. **(1988)**.

[60] Higashimura T. and M. Sawamoto, Makromol. Chem. Supple, vol12, p153. **(1985)**.

[61] Sawamoto, M, J. Fujimori, and T. Higashimura, Macromolecules, vol20, p 916. **(1987)**.

[62] J.P.Kennedy, and E.Maréchal, Carbocationic Polymerizations, «Wiley- interscience», New York. **(1983)**.

[63] Leslie Howard SPERLING - « Introduction to physical polymer science 4th ed », John Wiley & Sons. **(2006)**.

[64] George ODIAN - « Principles of polymerization 4th ed », John Wiley Sons, **(2004)**.

[65] M. L. MILLER "The Structure of Polymers" American Canamid Company Stamford Rresearch Laboratoires stamford, CONNECTICUT, **(1968)**.

[66] A. Belaouedj, Mémoire de Magister, Université d'Es-senia, Oran, **(2004)**.

[67] M. Chabani, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, M. Belbachir; Journal of Applied Polymère Science, Vol. 122, 1800-1806. **(2011)**

[68] Z. TALEB. " Diplôme de Magister". Université d'Oran. **(2009)**

[69] M.BELBACHIR, A. HARRANE, R. MEGHABAR-« La copolymérisation isobutylène- styrène par La Maghnite », Communication : Synthèse de polymère bio résorbables, 4<sup>ème</sup> symposium national de chimie industrielle et pharmaceutique (sncoip), Oran, p, 144, 22-23, (octobre 2002).

[70] M.BELBACHIR, A. HARRANE, R. MEGHABAR-« La copolymérisation isobutylène par la Maghnite ». Communication : Synthèse de polymère bio résorbables, 4<sup>ème</sup> symposium national de chimie industrielle et pharmaceutique (sncoip), Oran, p, 96, 22-23, (octobre ,2002).

[71] Baghdadli C., Mémoire de Magister en cours université d'ORAN (2000)

[72] Megharbi, R, Belbachir, M, Meghabar, R, Maghnite-H<sup>+</sup> as a cationic in the synthesis of poly (1,3-dioxane) and  $\alpha$ .w-méthacryloyloxy-poly (1,3-dioxane), J. App. Polym. Sci, 101, 78-82 (2006)

*Conclusion*

*Générale*

La polymérisation cationique du NVP et sa copolymérisation avec le styrène et l'épichlorohydrine, en masse, en utilisant la Maghnite- $H^+$  comme catalyseur solide locale activé par l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (0.25M) .uncatalyseur qui a bien prouvé son activité, son efficacité, en effet il répond à l'amorçage de notre polymérisation, et permis ainsi l'obtention des rendements satisfaisants à différente température.

Notre travail a été consacré essentiellement à une étude cinétique de la polymérisation du N-vinyl-2-pyrrolidone en masse à différents pourcentages de Maghnite  $H^+$  et à différentes températures, et à différents temps dans le but de détermination des meilleures conditions opératoires

Les résultats nous ont permis de conclure que :

- La polymérisation se fait cationique ment par la Maghnite  $H^+$  sur la double liaison.
- L'augmentation de la quantité de la Maghnite- $H^+$  entraine une augmentation du rendement
- Plus la quantité de la Maghnite- $H^+$  augment plus il y a un épuisement du monomère donc le temps diminue
- Les produits synthétisés ont été parfaitement caractérisés par des différentes analyses : RMN $^1H$ , IR

*Partie*  
*expérimentale*

### I-Préparation de catalyseur

L'activation de la Maghnite a été effectuée selon un procédé décrit par Belbachir et col [1].

Dans un erlen on ajoute 500 ml de l'eau distillée à 20g d'argile broyée, On le laissé sous agitation pendent 2 heures.

D'autre part, on préparé une solution de  $H_2SO_4$  à 0.25M qu'on ajouté au mélange précédent, après on ajust avec 200 ml de d'eau distillie, et on laissé sous agitation pendant 2 jours.

la Maghnite a été filtréé, et lavée à l'eau distillé jusqu'au pH neutre, puis séchée dans l'étuve à 105°C pendant 24 h, et ensuite elle a été broyée et tamisée

La Maghnite- $H^+$  obtenus doit être conservé dans un flacon à l'abri de l'air et contre humidité.

### Propriétés physiques des monomères

#### II-1- La N-Vinyl-2-pyrrolidone

Formule moléculaire chimique :  $C_6H_9NO$

Msse moléculaire : 111.41 g/mole

Densité : 1.043

Point d'ébullition : 148°C

#### II-2- d'épichlorhydrine

Formule moléculaire chimique :  $C_3H_5ClO$

Msse moléculaire : 92.53 g/mole

Densité/ l'eau: 1.1812 g/ml

Point d'ébullition : 115°C

#### II-3-Le Styrène

Le styrène ou le Phényléthylène est un monomère vinylique, de formule chimique  $C_8H_8$ , liquide visqueux, incolore. Il présente les caractéristiques physico- Chimiques suivantes :

Masse molaire (g/mol) : 104.15

Densité à 20°C (g/cm<sup>3</sup>) : 0.91

Température de fusion (°C) : -30

Température d'ébullition (°C) : 145

### III-Propriétés physiques des solvants

#### Le Méthanol

Formule moléculaire chimique : CH<sub>4</sub>O

Msse moléculaire : 32.04 g/mole

Densité : 792 Kg /m<sup>3</sup>

Point d'ébullition : 64.7°C

#### Le Dichlorométhane

Formule moléculaire chimique : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Msse moléculaire : 84.93 g/mole

Densité : 1.33

Point d'ébullition : 40°C

### IV-Synthèse des polymères

#### IV-1-Mode d'opérateur

Vu la grande affinité de la Maghnite-H<sup>+</sup> à la moindre trace d'humidité, la Maghnité-H<sup>+</sup> doit être séchée avant son utilisation ; les réactions de polymérisation sont effectuées à l'abri de la lumière .

Dans un tube à essai on introduit 0.5ml de NVP qu'on lui ajoute différents pourcentages 10% ,20, 30 , 40, 50% de Maghnite-H<sup>+</sup> bien séché, le système est mis sous agitation magnétique

Le produit obtenu est un polymère visqueux de couleur jaune pâle, qui a été solubilisé dans le dichlorométhane puis filtré pour éliminer la Maghnite H<sup>+</sup> puis précipité dans le méthanol à froid (non solvant).



Quantité de Monomère (g)	% de Maghnite-H <sup>+</sup> (g)	Quantité de Maghnite-H <sup>+</sup> (g)	Température (°C)	Temps (h)
0.521	10	0.05	30	72
0.521	20	0.1	30	53
0.521	30	0.15	30	44
0.521	40	0.2	35	21
0.521	50	0.25	40	15

### V-Copolymérisation à bloc du PNVP avec St par la Magh-H<sup>+</sup>

Pour toutes les réactions, on a utilisé la Maghnite-H<sup>+</sup> séché dans l'étuve pendant une nuit à 105°C.

#### V-1-Synthèse du Copolymère (PNVP-b-St) par la Magh-H<sup>+</sup>

##### V-1-2-Mode d'opérateur :

La copolymérisation du poly NVP avec le styrène a été réalisée en masse à 35°C et ou ,la quantité de Magh était fixée a 40% en poids. La réactions a été réalisée sous agitation pendent 24h, lorsque le mélange devient visqueux on arrête l'gitation Afin de séparer la Maghnite du copolymère, on ajoute 20ml de solvant (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), après filtration, on le précipite dans le méthanol à froid (non solvant).

Après filtration on laissé le produit obtenus séchage sous vide, le produit final est se fourme de gel.

#### V-2-Synthèse du Copolymère (PNVP-b-ECH) par la Magh-H<sup>+</sup>

##### V-1-3-Mode d'opérateur :

La copolymérisation du poly NVP avec l'épichlorhydrine à été réalisée en masse à 35°C et ou , la quantité de Magh était fixée à 40% en poids. La réactions a été réalisée sous agitation pendent 24h, lorsque le mélange devient visqueux on arrête l'gitation Afin de séparer la Maghnite du copolymère, on ajoute 20ml de solvant (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), après filtration, on le précipite dans le méthanol à froid (non solvant).

Après filtration on laissé le produit obtenus séchage sous vide, le produit final est se fourme de gel.

Le mélande réactionnel contient les quantités suivants :

Le rendementest calculé par une simple pesée selon l'équation :

$$Rendement = \frac{\text{Masse de polymère obtenus}}{\text{Masse du monomère du départ}} \times 100$$

### VI- Techniques d'analyse et de caractérisation

La caractérisation des copolymères obtenus a été fait par des méthodes d'analyses telles que : l'IR, la RMN<sup>1</sup>H.

#### VI-1. Analyse Infra Rouge (IR)

Le spectre IR est enregistré sur spectrophotomètre au niveau du la laboratoire de chimie macromoléculaire ,à l'Université ahmed benbella 1.

Cette méthode nous nous a permit d'observer les bandes de vibration des principaux groupements fonctionnels des copolymères obtenus. Les mesures ont été prises dans le Dichlorométhane

#### VI-2- Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire RMN<sup>1</sup>H

La Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire de proton RMN<sup>1</sup>H est un outil très puissant d'élucidation des structures chimiques.

Cette technique permet de déterminer la structure détaillée de la molécule et de la stéréochimie.

Les spectres RMN<sup>1</sup>Hde poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) ont été enregistrés sur un appareil Bruker-Avance 300 MHZ dans du chloroforme deuteré, au laboratoire de chimie organique de l'Université Ahmed Benbella 1.

[1]. M. Belbachir, A. Bensaoula ; US Patent. 7, 094, 823, (2006).

## Résumé

Dans cette thèse on s'intéresse à la synthèse d'un polymère amphiphile à base du poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone) (PNVP) qui est très important par son caractère hydrophile il est catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup> un catalyseur solide, locale, non toxique, recyclable et écologiques.

Le Styrene (St) et Epichloridine (ECH) par leur caractère hydrophobe ont contribué à l'obtention de cet amphiphile. Une étude cinétique de quelques paramètres (La quantité de catalyseur, la température et le facteur temps) a été établie dans le but de détermination des meilleures conditions opératoires les polymères obtenus ont été caractérisés par différentes techniques d'analyses RMN<sup>1</sup>H, IR

**Mots clés :** Copolymérisation, Poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone) Maghnite-H<sup>+</sup>, Amphiphiles.

## Abstract

In this thesis we are interested in the synthesis of an amphiphilic polymer based on poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) (PNVP) which is very important for its hydrophilic nature. It is catalyzed by Maghnite-H<sup>+</sup>. solid catalyst, local, non-toxic, recyclable and ecological.

Styrene (St) and Epichloridine (EPCH) by their hydrophobic nature contributed to the production of this amphiphile. A kinetic study of some parameters (the quantity of catalyst, the temperature and the time factor) was established in order to determine the best operating conditions the polymers obtained were characterized by different techniques of analyzes, RMN<sup>1</sup>H, IR

**Key words:** Copolymerization, Poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone), Maghnite-H<sup>+</sup>, Amphiphiles.

## ملخص

في هذه الأطروحة ، نحن مهتمون بتوليف بوليمير أمفيلي يعتمد على بولي ن-فينيل-2-بيروليدون (PNVP) ( وهو أمر مهم للغاية لطبيعته المحبة للماء ، ويتم تحفيزه بواسطة ملغنيت-أ<sup>+</sup>. محفز صلب ، محلي ، غير سام ، قابل لإعادة التدوير ، بيئي.

ساهم الستيران و إبيكلوريدين بطبيعته الكارهة للماء في إنتاج هذا الأمفيل. تم إجراء دراسة حركية لبعض المعلمات (كمية المحفز ودرجة الحرارة وعامل الوقت) من أجل تحديد أفضل ظروف التشغيل التي تتميز البوليمرات التي تم الحصول عليها بتقنيات مختلفة من التحليلات ، IR ، RMN<sup>1</sup>H

**الكلمات المفتاحية:** البلمرة المركبة ، بولي ن-فينيل-2-بيروليدون، الأمفيل ملغنيت-أ<sup>+</sup>,