Table des Matières

01

Introduction générale

Polymérisation Cationique par Ouverture de Cycle des Epoxydes par Catalyse				
Hétérogène.				
I. Généralité	04			
I.1/ La polymérisabilité des éthers cycliques	06			
I.1.1/ Aspect thermodynamique	06			
I.1.2/ La nucléophilie et la basicité des hétérocycles	08			
I.2/ Importance industrielle du poly [Oxy (ethylethylene)]	10			
I.3/ Etude de l'ouverture du cycle d époxydes	10			
II. Polymérisation cationique par ouverture de cycle	21			
des époxydes par les argiles				
II.1/ Utilisation des argiles dans la catalyse	21			
II.2/Rappel succinct sur la structure des argiles	21			
II.2.1/Montmorillonite (MMT)	23			
II.2.2/ Propriétés de la Montmorillonite	24			
II.2.3/ Propriétés acido-basique des argiles	25			
III. Polymérisation catalysée par H ⁺	26			
Références	30			
CHAPITRE II : Etude bibliographique				
Préparation De la Maghnite-H et la Maghnite-Na Echangée par Co et Zn.				
I/ Modification structural de la Montmorillonite				
I.1/ Activation de la Maghnite par un acide	42			
1.17 1100 ration do la magnimic par un acide	74			

I.2/ Caractérisation de la Mag-brute et Mag-H ⁺	43
I.2.1/ Diffraction des rayons X	44
I.2.2/ Spectroscopie infra-rouge	45
I.2. 3/ Spectroscopie RMN ²⁷ Al	47
III/ Echange-cationique de la Maghnite sodique	48
II.1/ Résultats et Discussion	48
II.1.1/ DRX de la bentonite brute et la bentonite-X	48
(X= Na, Ca, Pb, Cu, Ni, Co, Zn, Al, Fe)	
II.1.2/ Spectre FT-IR de la bentonite brute et la bentonite-X	51
(X= Na, Ca, Pb, Cu, Ni, Co, Zn, Al, Fe)	
III/ Préparation de la Mag-Na, Mag-Co, Mag-Zn	53
III.1/ Préparation de la Maghnite échangée par Mag-Na ⁺	53
III.2/ Caractérisations de la Mag-H+ et	53
de la Mag-Na échangée par Co, Zn	
III.2.a. Diffraction des rayons-X	53
III.2.b. Analyse par FT-IR	55
Conclusion	59
Référence	
CHAPITRE III:	
Polymérisation Cationique Par ouverture de cycle de (1-Epoxy Butane) cata Mag-H, Mag-Na, Mag-Co, Mag-Zn	alysé Par
I/ Préparation du poly [Oxy (1-ethylethylene)] par catalyse hétérogène	61
I.1/ Description des expériences	61
I.2/ Caractérisations du poly [Oxy (1-ethylethylene)]	62
I.2.1/ Analyse par RMN- ¹ H	62
I.2.2/ Analyse par FT-IR	65
II/ Mécanisme de la réaction	67
III/ Etude cinétique de la polymérisation du 1, 2-Epoxy butane	69
catalysée par la Mag-H+:	

III. 1/ Effet du solvant	69
III .2/ Effet de la quantité de la Maghnite-H ⁺	71
III.3/ Effet de temps de la réaction	72
III.3.4/ Effet de la température	73
III.4/Conclusion	73
VI /Polymérisation Du (1-Epoxy Butane)	75
Par Différente Maghnite- Echangée Avec Mag-Na	
IV.2/ Analyse par spectroscopie Infrarouge IR	75
IV.3/Analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF	77
CONCLUSION.	
Partie expérimentale.	84

LISTE DES ABREVIATIONS

1, 2-EB 1, 2-Epoxy butane

ROP Ring Open Polymerization

Mag-H⁺ Maghnite activée par H₂SO₄.

OP Oxyde de propylène

E P Epichlorhydrine.

Mag-Na⁺ Maghnite sodée.

Mag-Co⁺ Maghnite sodée échangée par cobalt

Mag-Zn⁺ Maghnite sodée échangée par zinc

 $\begin{array}{ll} \text{MMT} & \text{La Montmorillonite} \\ \text{CDCl}_3 & \text{Chloroforme deut\'er\'e} \\ \text{CH}_2\text{Cl}_2 & \text{Dichloro m\'ethane} \end{array}$

CHCl₃ Chloroforme

DSC Analyse Enthalpique Différentielle

FT-IR Infrarouge PS Polystyrène

RMN ¹H Résonance magnétique du proton

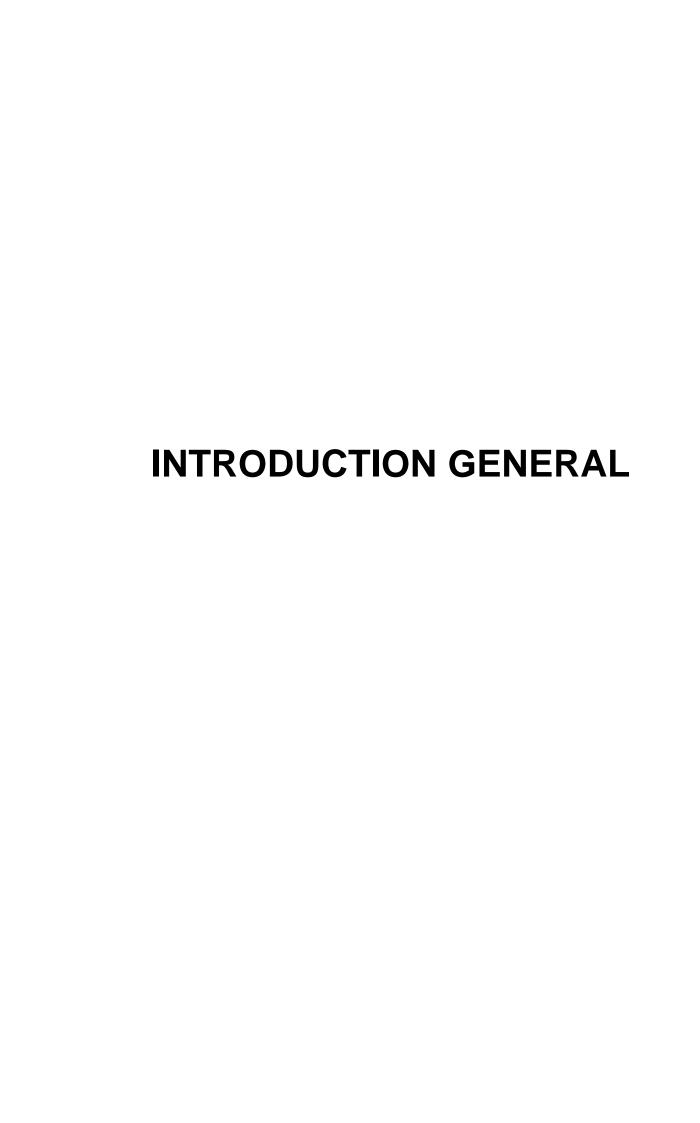
THF Tétrahydrofurane

Tg Température de transition vitreuse

Tm Température de fusion (melting point)

T éb Température d'ébullition DRX Diffraction des rayons X

Ra Rayon atomique



Epuis la préhistoire, l'Homme a toujours fabriquer et utiliser les matériaux disponibles pour se vêtir et fabriquer des outils. **D**e l'âge de pierre à l'âge de fer, l'outil s'est perfectionné, les matériaux ont évolué : de la **p**ierre aux **m**étaux, suivi des alliages et plus tard des céramiques pour arriver aujourd'hui aux macromolécules de synthèse [1].

Les macromolécules naturelles constituent la majorité des matériaux : les polyéthers et en particulier ceux qui comportent des chaînes de *polyoxyéthylène* et de *polyoxypropylène*, depuis leurs premières applications industrielles (1940) dans le cadre de revêtements [2], les poly époxy ont été largement étudiés. Ils sont aujourd'hui utilisés dans nombreuses applications telles que le collage et les matériaux composites structuraux [3].

Les réactions de polymérisation par ouverture de cycle des époxydes sont catalysées par nombreux catalyseurs [4]; la voie de synthèse la plus adopté est la voie cationique [5;6]; car ces derniers possèdent une liaison carbone-oxygène.

La plupart de ces polymérisations ont été réalisées en solution, amorcées soit par : Les acides de Lewis [7] ou par des radiations [8]. Ces processus de synthèses ont plusieurs inconvénients :

- Les acides ne sont pas récupérables.
- Leur élimination est difficile et coûteuse.
- Toxiques, ce qui pose de sérieux problèmes a la sante humaine et a l'environnement.

Un nouveau catalyseur [9], solide local qui répond à ces critères, à base de Montmorillonite, qui a été développé au Laboratoire de Chimie des Polymères LCP à l'Université d'Oran, a montré des capacités catalytiques remarquables vis- à vis aux réactions de polymérisation de plusieurs monomères vinyliques et

hétérocycliques, ainsi remplace les solvants toxiques utilisés à **80** % dans la chimie industrielle. Il est recyclable, réutilisable et facile à relaver avec de l'eau.

L'objectif de cette étude a été de synthétiser le poly [Oxy (1-Ethylethylene)] catalysée par différents types de la famille de la *Maghnite-X* (X= ions, **H, Na, Zn, Co**) ; Leur traitement est assuré par échange des cations inter foliaires.

L'idée de départ était de modifier la structure de la Maghnite en intercalant des protons et des ions dans le volume pour avoir un minéral argileux acide.

Afin de vérifier la structure du produit obtenu, plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées la *RMN*¹*H*, *IR*, *Maldi-Tof*, *DSC*, et *DRX*.

Notre travail, organisé en trois chapitres:

Chapitre I: Rappel bibliographique

Réaction de polymérisation cationique par ouverture de cycle des époxydes catalysé par les argiles.

Chapitre II : Préparation de la Maghnite échangée par Na, Co et Zn.

Ce chapitre est décrit d'abord la préparation de catalyseur par échange des cations ; et les différentes réactions de polymérisation amorcées par ce catalyseur.

Chapitre III : Polymérisation cationique par ouverture de cycle de 1,2-Epoxy butane par la Maghnite.

Ce dernier chapitre regroupe des résultats expérimentaux de la synthèse et caractérisation de polymères : 1,2-Époxy butane catalysée par la Maghnite.

Références:

- [1] J. Louis, P. Conort. Chapitre I « Histoire des Matériaux en Urologie », 15 863-86, (2005).
- [2] LEE H. Nevillek. Handbook of epoxy resins, McGraw-Hill, New-York, (1967).
- [3] M. Chevalier. Diplôme de magister, Université Toulouse III, (2008).
- [4] F.E. Bailey, J.V. Koleske, K.C. Frisch, S.L. Alkylene Oxides and their polymers, Surfactant Science Series 35, M. Dekker, New York, Chapter 4 (1991) / Regan, Ring-Opening Polymerization, M. Dekker, New York, Chapter 1 (1969).
- [5] A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachemaoui. *Int. J. Mol. Sci.* 10,548-561, (2003).
- [6] A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachemaoui. Int. J. Mol. Sci. 10,572, (2003).
- [7] M. D. B. Desai, B. S. R. Redy, R. Arshady et M. H. George. *Polymer 27, 96* (1986).
- [8] S. Homayounian et A.-M. Jendrychowsk A.Bonamour. European Polymer Journal Vol 17, pp. 851 to 856, (1981).
- [9] M. Belbachir. U.S. Patent. 7, 094, 823. B 2, (2006).

Chapitre I

Etude bibliographique

Polymérisation Cationique par Ouverture de Cycle des Epoxydes par Catalyse Hétérogène



I. Généralité:

Parmi les grandes familles de composés polymérisables, les éthers cycliques constituent une gamme de monomères encore incomplètement utilisée

actuellement [1]. Ils sont des composes qui répondent a la définition générale des éthers ; possèdent une séquence **c-o-c** ; mais celle-ci est incorporée dans un cycle. La polymérisation des éthers cycliques a été réalisée pour la première fois en 1863 par *Wurtz* [2]. En effet, la tension contenue dans le cycle facilite son ouverture et par la même sa polymérisation. Il a découlé de ces premiers travaux de très nombreuses études sur la polymérisation de ces dérivés.

Les éthers cycliques présentent une grande variété de grandeur de cycle mais les plus utilises et les plus communs sont ceux qui comportent un cycle a trois chainons, connus sous le nom d époxydes; ce sont de loin les éthers cycliques les plus important; c est pourquoi on s attardera sur leur chimie [3].

Les époxydes sont classés en tant que membre d'éthers, présentant carbones partiellement chargées positives et un oxygène de Lewis-base atome dans un système de cycle à trois chaînons. Parce que comme inhérente polarité couplé avec la tension de cycle de fait époxydes sensibles à diverses réactions avec un grand nombre de réactifs (agents nucléophiles, électrophiles, les acides et les bases) à élaborer de nouveaux groupes fonctionnels utiles, époxydes ont été considérés comme des matières premières polyvalents en organique synthèses. [4-5] Avec le développement de l'industrie pétrochimique, où l'oxyde d'éthylène (EO) et de propylène oxyde (PO) sont réalisés sur une grande échelle, les polyéthers et les oligoéthers polymérisation ouverture de cycle de ceux-ci par par époxydes sont devenus l'un des produits les plus importants dans l'industrie chimique de synthèse.

Trois voies de polymérisation sont possibles pour ces monomères : anionique, Cationique, par coordination, et via l'activation du monomère [6].

La polymérisation cationique par ouverture de cycle est une méthode très ancienne de synthèse de polymère. Elle a été étudiée avec différents groupes de monomères cycliques de types éther, acétal, lactame, lactone et siloxane. [7-8].

Ce mode de polymérisation est largement utilisé dans l'industrie, en particulier pour l'Oxyde d'éthylène [9], l'Oxyde de propylène [10-11], et le Tétrahydrofurane [12]. Comme toutes les polymérisations en général, la polymérisation par ouverture de cycle est une réaction équilibrée (Fig.1).

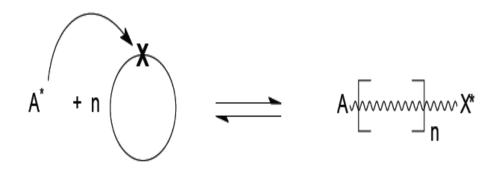


Fig. 1: Schéma général d'une polymérisation par ouverture du cycle

La polymérisation cationique d'éther cyclique promu par superacids a été étudiée dans grand détail au cours des dernières années [13-14].

I.1/ La polymérisabilité des éthers cycliques :

- La polymérisabilité des cycles à cinq ou six membres est faible et elle est fortement influencée par leur nature chimique.
- Les cycles à trois quatre, sept et huit membres polymérisent presque toujours [15].
- La présence de substituant sur le cycle diminue toujours la polymérisabilité. [16]

I.1.1/ Aspect thermodynamique:

Les divers aspects thermodynamiques de la polymérisation par ouverture de cycles ont été revus récemment par *Irvin* [17]

Le facteur le plus important qui détermine la polymérisabilité d'un monomère cyclique (c'est-à-dire la possibilité d'en faire un polymère linéaire) est d'ordre Thermodynamique : il représente la stabilité relative du monomère cyclique par rapport à la structure linéaire de son polymère [18-19].

Toute polymérisation est caractérisée par ΔG , ΔH et ΔS qui représente respectivement ; la différence d'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie sont liées par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta Hp - T\Delta Sp$$

T : la température plafond de la polymérisation.

Le (Tableau1) donne les valeurs empiriques des variations d'enthalpie, d'entropie et l'énergie libre relative à la transformation des cycloalcanes en chaines polymères linéaires.

$(CH_2)_n$	ΔH_{lc} (kj /mole)	ΔS _{lc} (j/mole-°C)	ΔG_{lc} (kj /mole)
3	-113.0	-69.1	-92.5
4	-105.1	-55.3	-90.0
5	-21.2	-42.7	-9.2
6	-12.9	-10.5	+5.9
7	-21.8	-15.9	-16.3
8	-34.8	-3.3	-34.3

Tableau 1: thermodynamique de la polymérisation des cycloalcanes; à 25°C [20-21]

Les indices "lc" représentant les termes : liquide-cristal de ΔH , ΔS et ΔG indiquent que ces valeurs se rapportent à la transformation d'un monomère liquide en un polymère cristallin.

L'énergie de Contrainte du cycle a été déterminée pour des cycles allant de trois à sept membres. (Fig.2)

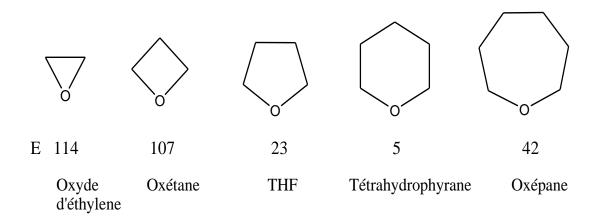


Fig.2: Energie (E) de contrainte du cycle en kJ. $mol^{-1}[15]$.

Plus cette énergie est importante et plus le cycle aura de facilité à s'ouvrir. Les deux cycles les plus tendus sont les oxiranes et les oxétanes. Ils seront donc plus facilement polymérisables par ouverture de cycle que les cycles plus grands.

Donc on constate que:

- La polymérisation des monomères cycliques est possible du point de vue thermodynamique dans tous les cas, sauf pour les cycles à six membres, à quelques rares exceptions prés [22-23].
 - La polymérisation résulte essentiellement de la tension de cycles à 3et 4 membres, de la tension conformationnelle des substituants éclipses pour les cycles à 5 membres et de la tension transannulaire pour les cycles à 7et 8 membres [24-25].

I. 1.2 / La nucléophilie et la basicité des hétérocycles :

Suivant le procédé employé (cationique ou anionique), l'attaque subie sera soit nucléophile (anionique) soit électrophile (cationique).

Comme la réaction indiquée dans la (Fig.3) ci-dessus est une réaction de substitution nucléophile, nucléophilicité d'atomes d'oxygène dans les monomères et les unités de polymère est un facteur important régissant la concurrence entre la propagation de la chaîne et le transfert de la chaîne de polymère. [26]

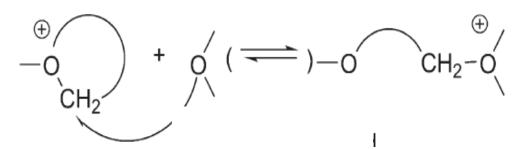


Fig. 3:*Réaction de substitution nucléophile.*

La tension de cycle est régénérée par :

- La différence entre les angles résultant à partir du chevauchement orbitale normale et les angles résultants à partir des exigences imposés par la taille de cycle.
- Source de tension de cycle est due à l'interaction des atomes adjacents.

La nucléophilie et la basicité reflètent la même propriété, c'est-à-dire le pouvoir de combiner un doublet électronique libre avec un substrat électrophile. Une chaine polymère croit avec la taille du cycle, de sorte que la formation d'oligomères cycliques est moins importante dans le cas de l'oxétanes que pour les époxydes, et que la formation d'oligomères cycliques lors de la polymérisation du

Tétrahydrofurane est moins importante que dans le cas de l'oxétanes.

Les éthers linéaires et cycliques, appartiennent au groupe de faible base organique, [27-28] Lorsque le pKb augmente, la nucléophilie diminue.

E. A .Arnett [29] a établi un ordre de basicité pour les éthers. (Fig.4)

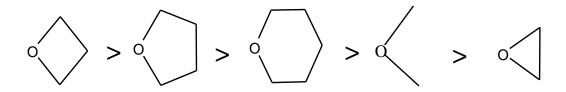


Fig.4: l'ordre de basicité pour les éthers cycliques. [29]

I.2/ Importance industrielle poly [Oxy (1-ethylethylene)]:

Leurs propriétés chimiques les rendent utiles dans le domaine alimentaire comme dans celui de la construction. Dont le groupement *époxy* (*C-O-C*) est en position *1,2*, sont les plus réactifs et interviennent principalement dans des applications industrielles [30].

Sous l'effet d'agents de réticulation, les résines époxy conduisent à des matières thermodurcissables extrêmement versatiles, utilisées dans de multiples applications comme les revêtements de surface, les composants électroniques (produits d'enrobage), les stratifiés et pour assembler de multiples matériaux. Ainsi sont employés pour la production de butylène glycols, leurs dérivés, et pour la fabrication d'agents tensioactifs.

I.3/ Etude de l'ouverture du cycle :

L'ouverture chimique des époxydes en milieu homogène, étudiée par plusieurs auteurs [31], montre que la réaction dépend essentiellement du milieu. Dans le cas des époxydes dissymétriques, deux sens sont possibles pour l'ouverture de l'oxirane en milieu acide ou en milieu basique.

En milieu acide, la première étape consiste une protonation d'oxygène de l'époxyde. Au cours de la deuxième étape, la base conjuguée de l'acide ou les molécules de solvant attaquent indifféremment l'un des deux carbones de l'époxyde symétrique. Cas d'un époxyde substitué : Au cours de la deuxième étape, la nucléophile attaque le carbone le plus substitué.

$$\begin{array}{c} H \\ \downarrow + 0 \\ \downarrow +$$

En milieu basique, (On pourra également utiliser les termes de liaisons c-o plus encombrée ou c-o moins encombrée comme l'ont proposé *Cornet et coll.* [32] en catalyse hétérogène, selon que l'atome de carbone est plus ou moins substitué). L'époxyde son ouverture suit un mécanisme SN2, la nucléophile attaque le carbone le moins encombré du cycle. Donc les époxydes à s'ouvrir du coté le moins substitué à 1 aide d'un bon nucléophile dans des conditions basiques. [33]

On prend, l'exemple d'une ouverture de cycle catalysée par un acide de 1,2-époxy butane avec du méthanol pour donner le 2-methoxybutan-1-ol (Fig. 5).

$$CH_{3} \xrightarrow{H} CH_{3} \xrightarrow{CH_{3}} CH_{3} CH_{3} \xrightarrow{CH_{3}} CH_{3} C$$

Figure 5 : Ouverture cationique de 1,2-époxy butane par un alcool.

La polymérisation cationique par ouverture de cycle (*ROP*) peut être effectuée par certains amorceurs ; citons: les acides protiques, les acides de Lewis et leurs sels. Dans la polymérisation cationique l'amorceur donne naissance à un anion stable et à un cation qui amorce la polymérisation de manière quantitative et rapide.

Au cours de ce mécanisme, le cation propageant est porté par la chaîne en croissance. L'étape d'amorçage correspond à l'attaque du monomère par un groupement électrophile, tel un proton, issu de l'amorceur, générant la formation d'un ion oxonium comme représenté dans le (Fig.6).

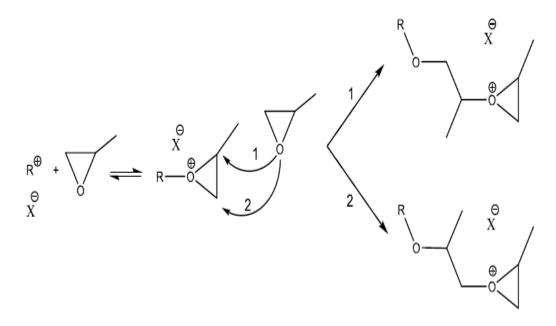


Figure 6 : Mécanisme de polymérisation cationique par fin de chaîne activée de l'oxyde de propylène.

L'insertion du monomère peut se faire indifféremment sur la liaison :

- •**CH**₂**-O** (*Voie 2 du Fig.* 6)
- •Ou sur la liaison **CH(CH3)-O** (*Voie 1 du Fig.6*), ce qui conduit à des enchaînements tête-à-tête (TT) et queue-à-queue (QQ) en plus des enchaînements réguliers tête-à-queue (TQ).

Une des principales limites de cette voie de polymérisation est l'occurrence très fréquente de réactions secondaires, aussi bien de transfert que de terminaison. En effet, si l'ion oxonium a une réactivité telle qu'il peut réagir avec les fonctions époxydes, qui présentent un faible caractère nucléophile, il peut également réagir avec les oxygènes des chaînes polyéthers. Ceci s'explique par le fait que le caractère basique d'un éther linéaire est plus élevé que celui d'un époxyde [34]. Il en résulte des réactions de rétrocession qui conduisent à la formation d'un macrocycle [35], (Fig.7) et des réactions intermoléculaires qui aboutissent à la redistribution des masses molaires (Fig.8).

La polymérisation cationique des oxiranes conduit principalement à la formation d'oligomères et d'oligocycles avec des structures mal définies.

Figure7 : Réactions de transfert intramoléculaire lors d'une polymérisation cationique par fin de chaîne activée (rétroscission) [35].

Figure8 : Réactions de transfert intermoléculaire lors d'une polymérisation cationique par fin de chaîne activée [35].

Franta et coll. [36] ont montré dans leur étude des deux premières étapes de la polymérisation cationique du 1,2-époxy, 3-nitropropane en présence de l'éthylène- glycol, que la réaction se produit, au lieu du mécanisme classique du bout chaine active, selon le mécanisme du monomère activé donnant un

polymère linéaire de masse moléculaire de l'ordre de 350.nous schématisons ces deux mécanismes dans le (Fig.9) ci-dessus :

Figure9: mécanisme probable de la polymérisation des époxydes

- a: mécanisme du bout de chaine activé
- b: mécanisme du monomère activé

L'acide de Brönsted en présence d'un alcool ou d'un polyol et conduit à une diminution significative de la proportion de macrocycles. Le mécanisme est représenté (Fig.10) dans le cas de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène.

Figure 10: Mécanisme de polymérisation cationique avec activation du monomère de l'oxyde d'éthylène [37].

Parmi les acides de Lewis contenant le fluor. BF₃ est souvent le plus utilisé comme amorceurs dans la polymérisation cationique par ouverture de cycle. Ceci est du partiellement à l'action de BF₃ qui forme un complexe stable bien défini avec les éthers [38]. Par exemple la polymérisation de l'épichlorhydrine par BF₃ (Fig.11) [39].

$$BF_{3} + 0 \longrightarrow BF_{3} \longrightarrow F_{2}BO^{-} \longrightarrow F_{2}BO^{-}$$

$$CH_{2}Cl \longrightarrow F_{3}BO^{-} \longrightarrow F_{3}BO^{-}$$

$$CH_{2}Cl \longrightarrow F_{3}BO^{-} \longrightarrow F_{3}BO^{-}$$

Figure11 : *la polymérisation de l'épichlorhydrine par BF*₃ [39].

La synthèse de la majorité des ions trialkyloxonium qui peuvent initier toutes les classes considérées des hétérocycles (acétals cycliques, éthers, lactones) est simple dans le cas des anions tétrafluoroborate (BF_4) et hexachloroantimonate $(SbCl_6)$ [40-41]. Elle fait intervenir une réaction d'un éther avec un α -épichlorhydrine et l'halogénure du métal correspondant, exemple :

$$(C_2H_5)_3O^+BF_4^- + O$$
 $C_2H_5 - O$
 C_2

Figure 12 : Réaction d'éther sur un α-épichlorhydrine amorcée par le BF₃

Cette méthode reste la plus convenable pour la préparation des tétrafluoroborate et héxachloroantimonate de triéthyloxonium.

Les sels de trialkyloxonium avec les anions les plus stables PF₆ ou SbF₆, ont été préparés par *Olah* [42], en utilisant l'orthoformiate comme agent d'alkylation.

Dans la première étape, un silane réagit avec le dicobaltoctacarbonyle pour former le R₃SiCo(CO)₄ [43], puis l'attaque nucléophile du monomère sur le R₃SiCo(CO)₄ déclenche la polymérisation.

$$Co_2 (CO)_8 + R_3SiH$$
 \longrightarrow $HCo (CO)_4 + R_3SiCo (CO)_4$

$$O \longrightarrow \begin{bmatrix} R \\ + R_3 SiCo(CO)_4 \\ \end{bmatrix} Co(CO)_4$$

$$\begin{bmatrix} R_{3}Si - \overset{+}{O} & \\ \end{bmatrix} Co(CO)_{4} \xrightarrow{n} & Co(CO)_{4} \xrightarrow{n} & R_{3}Si \xrightarrow{\text{CH}_{2}CHRO} & \\ \end{bmatrix} Co(CO)_{4} \xrightarrow{\text{CH}_{2}CHRO} & Co(CO)_{4} \xrightarrow{\text{CH}_{2}CHRO} & \\ \end{bmatrix} Co(CO)_{4} \xrightarrow{\text{CH}_{2}CHRO} & Co(CO)_{4} \xrightarrow{\text{CH}_{2}CHRO} & \\ Co(CO)_{4} \xrightarrow{\text{CH}_{2}CHRO} & Co(CO)_{4} \xrightarrow{\text{CH}_{2}CHRO} & Co(CO)_{4} \xrightarrow{\text{CH}_{2}CHRO} & \\ Co(CO)_{4} \xrightarrow{\text{CH}_{2}CHRO} & Co(CO)_{4} \xrightarrow{\text{CH}_{2}CHRO} & Co(CO)_{4} \xrightarrow{\text{CH}_{2}CHRO} & Co(CO)_{4} \xrightarrow{\text{CH}_{2}CHRO} & C$$

L'anion, Co (CO) 4 est stable et doit avoir une faible nucléophilie [44].

Un autre système de polymérisation par ouverture de cycle de l'oxyde de propylène par l'association de porphyrine d'aluminium (TPPAIX) et du bis-(2, 4, 6-tri-alkyl phénolate) de méthylaluminium a été proposé (Fig.13).

Al—X
$$(1) \qquad \qquad Al = X$$

$$(2) \qquad \qquad C \qquad \qquad Al = X$$

$$R = t-Bu \text{ ou } Me$$

$$X = Cl, OR', O-polymère$$

$$X = t-Bu \text{ ou } Me$$

$$X = Cl, OR', O-polymère$$

$$X = t-Bu \text{ ou } Me$$

$$X = Cl, OR', O-polymère$$

Figure 13: Polymérisation de l'oxyde de propylène par les porphyrines en présence d'acides de Lewis encombrés [45].

On constate que l'acide de Lewis doit posséder un encombrement stérique suffisant. Par exemple l'utilisation de phénolate de méthylaluminium non substitué ou de trialkylaluminium ne permet pas d'obtenir de polyéthers [45].

II/ Polymérisation cationique par ouverture de cycle des époxydes par les argiles :

Les catalyseurs utilisés en industrie sont :

- Toxiques et corrosifs, dangereux à transporter et à manipuler.
- La récupération des produits de réaction dans la phase liquide est souvent difficile et coûteuse.

Ceci nous a conduits à utiliser la bentonite de Maghnia. Ce simple catalyseur solide facilite la récupération des produits de réaction est éliminé par simple filtration et recyclé après un simple lavage [46-47].

II.1/ Utilisation des argiles dans la catalyse :

La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire.....). Et L'activation de ces argiles à l'acide donne un agent catalytique très utilisé dans nombreuses réactions chimiques [48-49], ou par échange ionique [50]; est un procédé qui permet de modifier la population d'ions en échangeant tout ou une partie de cette population contre une autre famille d'ions. Tel est l'objectif de ce présent travail.

II.2/ Rappel succinct sur la structure des argiles :

Selon *Caillere* et *al* [51], l'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d ions O²⁻ et OH⁻. Ces anions occupent les sommets

d'assemblages octaédriques (O²⁻ et OH ⁻) et tétraédriques O²⁻. 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.

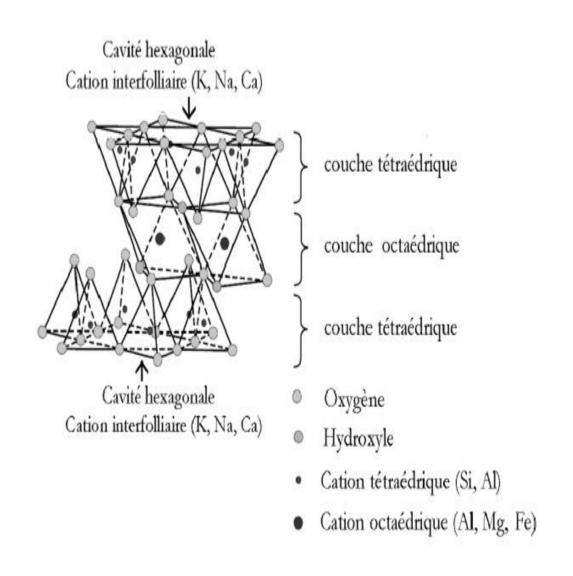


Figure14 : Représentation schématique d un feuillet de phyllosilicates 2 :1. [52]

Pour la classification des argiles la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [53] :

- ➤ Minéraux à 7 Å
- Minéraux à 10 Å
- Minéraux à 14 Å
- Minéraux Interstratifiés : L'épaisseur du feuillet est variable.

Plusieurs gisements d'argiles sont reconnus dans le monde, les plus connus sont ceux de *Wyoming* (USA) et de *Montmorillon* (France). Dans notre étude nous nous sommes intéressés au gisement de l'Ouest Algérien et plus précisément *de Hamam Boughrara* (Maghnia).

Tableau2 : Comparaison de la composition (en%) de la bentonite [54]

	Wyoming (USA) [55]	Vienne (France) [56]	Maghnite bute Algérie	H-Maghnite Algérie
SiO ₂	50.04	57.49	69.39	71.70
Al_2O_3	20.16	20.27	14.67	14.03
Fe ₂ O ₃	0.68	2.92	1.16	0.71
FeO		0.19		
CaO	1.46	0.23	0.30	0.28
MgO	0.23	3.13	1.07	0.80
K ₂ O	1.27	0.28	0.79	0.77
Na ₂ O	Tr	1.32	0.5	0.21
TiO ₂		0.12	0.16	0.15
SO ₃			0.91	0.34
As			0.05	0.01

La bentonite de Maghnia est un composée essentiellement [57-58] de montmorillonite.

II.2.1/Montmorillonites (MMT)

Parmi les deux cents types d'argiles on rencontrera dans les travaux liés à la géotechnique essentiellement les argiles monominérales suivantes : la kaolinite, l'illite et la montmorillonite [59].

La Montmorillonite [60] est le constituant principal de la bentonite (80 à 90% en poids), le reste est le mélange d'impuretés minérales. La composition de la montmorillonite varie d'une bentonite à une autre, soit dans la composition des couches soit dans la nature des ions échangeables.

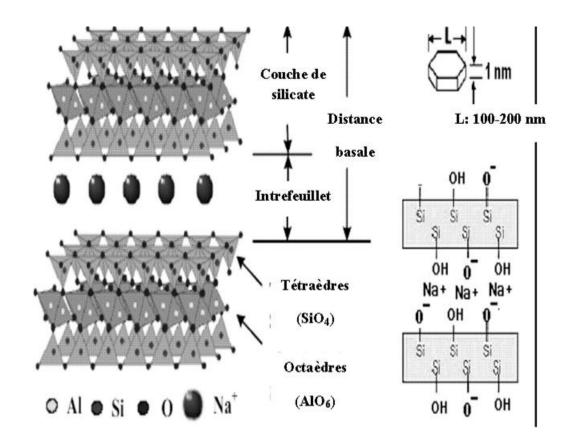


Figure15 : Structure cristallographique de la montmorillonite [61-62]

La Maghnite, qui fait l'objet de travail de cette thèse, est de type montmorillonitique [63-64].

II .2.2 / Propriétés des montmorillonites :

• *Hydratation et gonflement:*

Les études qui ont été faites sur l'hydratation de la montmorillonite par *Bradley*, *Lagaly* et *al* **[65]**, qui ont mis en évidence la propriété du gonflement, où les cations échangeables se trouvant dans l'espace interlamellaire attirent les molécules d'eau qui écartent les feuillets.

• La capacité d'échange cationique :

La capacité d'échange cationique (**CEC**) indique la capacité d'une argile à échanger des cations correspondants au nombre de cation monovalent.

Les phyllosilicates, en particulier les montmorillonites présentes deux types de sites pouvant éventuellement interagir avec les ions en solution.

- Les premier type correspond aux sites d'échange présent sur les surfaces basales d'une densité de (80a 120 meq /100g) [66].
- ➤ Le second type de sites est situe sur les bordures des cristaux, la ou les liaisons sont rompus. Il s'agit de groupement hydroxyles de style silanol (=SiOH) et aluminol (=AlOH) [67].

Les cations échangeables les plus rencontrés sont Ca ²⁺, Mg²⁺, H⁺, K⁺, NH₄ ⁺, Na⁺, Cu²⁺ espaces interfoliaires ainsi que sur les surfaces externes des argiles **[68].**

II.2.3/ Propriétés acido-basiques d'une argile naturelle :

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

- ➤ la nature des sites acides (*Brönsted*, *Lewis*, *superacides*).
- le nombre de sites acides.
- ➤ la force des sites acides et leur répartition à la surface du solide [69].

III//Polymérisation catalysée par la Maghnite-H⁺ :

Au Laboratoire de Chimie des Polymères (LCP) d'Oran *M. Belbachir* et *col* [70] ; ont effectué plusieurs polymérisations en utilisant un catalyseur hétérogène

qui est la Maghnite activée par l'acide sulfurique, et aussi copolymérisation de plusieurs monomères hétérocycliques et vinyliques, parmi ces polymères nous citons les exemples suivants :

➤ En utilisant la *Maghnite-H*⁺ activée par l'acide sulfurique (H₂SO₄) 0.25M comme catalyseur, *Yahiaoui* [71], a préparé le poly (OP) en masse et à une température de 20°C

Avec le même catalyseur, il a synthétisé le PTMOX à partir du 2, 4,4-Triméthyl-2-oxazoline (TMOX) et à une température supérieur à 70°C [72].

➤ Il a aussi préparé le poly (OP) en masse et à la présence d'éthylène Glycol catalysée par la Maghnite-H⁺ activée [73].

Le poly (1,3- Dioxolane) a été synthétisé par ouverture de cycle à partir du (1,3- Dioxolane) en présence de la Maghnite-H+, en masse et à déférentes températures par R. Megharbi [74-75], ainsi que Le poly (1,3- Dioxolane α, β-bis-insaturé) en utilisant toujours le même catalyseur. Cette réaction à lieu en masse et en solution avec le dichlorométhane comme solvant

n O Maghnite H⁺
HO
$$\left\{\begin{array}{c} H2 & H_2 & H_2 \\ C & C \end{array}\right\}$$
 HO $\left\{\begin{array}{c} H2 & H_2 \\ C & C \end{array}\right\}$ Poly (1,3- Dioxolane)

1,3- Dioxolane, Anhydride méthacrylique poly (1,3- Dioxolane α, β-bisinsaturé)

➤ En utilisant la Maghnite-H⁺ 0.23M *M.I. Ferrahi* [76-77], a synthétisé des polyesters linéaires et cycliques à partir du THF et l'anhydride maléique ainsi à partir du THF et l'anhydride phtalique, en masse a une température de 40°C selon les réactions suivantes :

$$(n+1) \xrightarrow{\text{Maghnite-H}^*} H_3C \xrightarrow{\text{C}} CH_{24} O \text{-HC} = CH_{24} O \text{-HC} = CH_{24} O \text{-C} CH_{24} O \text{-C}$$

THF anhydride maléique

poly (oxybutylene oxymaloyl)

THF anhydride phtalique cyclo poly (oxybutylene oxyphtaloyl)

- ➤ En utilisant la Maghnite-H⁺ activée par l'acide sulfurique 0.25M, H.Belbakri [78] a copolymérisé du :
 - 1. THF avec oxyde de propylène à température ambiante, en masse et durant 4h.
 - 2. THF avec épichlorhydrine à température ambiante, en masse et durant 4h selon le schéma réactionnel suivant :

➤ R. Meghabar [79], a synthétisée le poly (vinylpyrrolidone) à partir de N-vinylpyrrolidone catalysée par la Maghnite-H⁺ 0.25M, en masse, à une température de 35°C, Pendant une durée de 5heures.

➤ Harrane [80], a polymérisé l'iso butylène ainsi sa copolymérisation avec le styrène et le Méthyle styrène, catalysée par Maghnite-H+ 0.25M, en masse et à température ambiante.

n
$$H_2C = C \xrightarrow{CH_3} \xrightarrow{Maghnite-H^+} \xrightarrow{CH_3} \xrightarrow{CH_3} n$$

isobutylène

Poly (isobutylène)

isobutylène styrène

poly (iso butylène- styrène)

➤ Il a aussi, effectué la polymérisation par ouverture de cycle du (D, L-lactide), utilisant la Maghnite H⁺ [81]:

D autre part il a synthétisé le poly (Oxétane) [82], à partir d'Oxétane ainsi que Le poly (ε-caprolactone) à partir du (ε-caprolactone), en masse et en

présence de la Maghnite-H⁺ activé par l'acide sulfurique 0,25M. Sous agitation magnétique selon les réactions suivantes :

➤ Y. Hattab [83] ; a été utilisée la Maghnite H + comme écocatalyseur en présence de monomères a fin d'obtenir un copolymère polytetrahydrofuranstyrène par polymérisation ; a 40°C pendant 6 heures. La polymérisation de styrène a été comme suivant:

➤ *Souli* [84], a effectué la polymérisation par ouverture de cycle du glycidyl méthacrylate, utilisant la Maghnite H⁺ en présence de l'anhydride acétique à la température ambiante et sous vide toute la nuit :

➤ K. Beloufa [85] a obtenu un copolymère, par la copolymérisation 1,3, 5 Trioxane (TOX) avec le 1,3 Dioxolane (DOX), la copolymérisation par la Maghnite H⁺; à T=40°C dans le solvant CH₂Cl₂.

 \triangleright *M. Ayat* [86] a effectué la polymérisation du α-méthylstyrène catalysée par la Maghnite-H⁺ à 18° C et sans solvant.

$$nCH_2 = C \qquad \qquad Maghnite H^+ \qquad \qquad CH_2 - C \qquad T = 18C^\circ; en \ masse \qquad \qquad CH_2 - C \qquad n$$

$$\alpha\text{-methylstyrène} \qquad \qquad Poly \ (\alpha\text{-methylstyrène})$$

Poly (α-methylstyrène)

M. Benadda [87], a été synthétisé un polymère téléchéliques de poly (oxyde de propylène) catalysée par la Maghnite H⁺, a 20°C.

n
$$CH_3$$
 CH_3 CH_3

> A. Bouchama [88]; a effectué La copolymérisation de ε-caprolactone avec l'épichlorhydrine catalysée par la Maghnite H⁺ à 25 ° C.

➤ Et en fin; Rahmouni [89]; a été synthétisé par polymérisation oxydante de l'aniline à l'aide de persulfate de potassium comme oxydant et montmorillonite-échangé H + comme un catalyseur efficace :

Conclusion:

D'après cette étude bibliographique portée sur la polymérisation cationique par ouverture de cycle des époxydes par catalyse hétérogène, on remarque que cette méthode présente plusieurs inconvénients, les acides ne sont pas récupérables, leur élimination est difficile et extrêmement coûteuse, ont pu être remplacés par

l'argile, plus précisément par la montmorillonite, avec plus d'efficacité: une grande sélectivité, de meilleurs rendements, temps de réaction moins important.

la Maghnite activé par l'acide sulfurique qui à présentée vis-à-vis la polymérisation de plusieurs monomère vinylique et hétérocycliques, ont été prouvées expérimentalement par les travaux effectués au laboratoire de chimie des polymères d'Oran (LCPO) par M. Belbachir et col [90-91] en polymérisant différents monomères hétérocycliques et vinyliques par la Maghnite-H⁺. Ce catalyseur pèse moins sur l'environnement ce qui justifie notre choix. Nous avons donc utilisé ce nouveau catalyseur la Mag-X(X=H, Na, Co, Zn) pour la polymérisation de 1,2-Epoxy butane, qui fera l'objet du deuxième et troisième chapitres.

Références:

- [1, 3] M. Gervais, Diplôme de doctorat, l'université bordeaux, (2008)
- [2] S. Inoue, T. Aida, Aliphatic polyether. In Handbook of polymer synthesis (part A), H.R Kricheldorf, and Ed. Marcel Dekker: New York; Vol. 78, pp 481-543; (1992).
- [4] Erden, I. In Comprehensive Heterocyclic Chemistry II; Katritzky, A. R., Rees, C. W, Scriven, E. F. V., Eds.; Pergamon: New York; Vol. 1A, Chapter 1.03, pp 97–144, (1996).
- [5] Erden, I. In Comprehensive Heterocyclic Chemistry II; Katritzky, A. R., Rees, C. W, Scriven, E. F. V., Eds.; Pergamon: New York; Vol. 1A, Chapter 1.04, pp 145–171, (1996).
- [6] I. Kuntz, J. Polym. Sc. Part A-1, 5, (1), 193-203, (1967).
- [7] S. Penczeck, P. Kubisa, Cationique ring opening polymerization, adv. polym.sci 37p1.(1986).
- [8] G. Allen, J. C. Bevington, Compréhensive polymer science vol III, Part I. Chapters 45-45. Pergamum Press, Oxford. (1989).
- [9] A. Wurtz, CHIM.PHYS, 69, p 330-334. (1863).
- [10] H. Staudinger, O. Schweitzer, Ber 62, p 2395. (1929).
- [11] P.A. Levene, A. Wali, J.biol.chem 75, p 325. (1977).
- [12] H. Meerwein, German patent, 74, p 1478. (1937).
- [13] Dale J. Tetrahedron; 49:8707; (1993).

- [14] Goethals EJ. Adv Polym Sci; 23:103; (1977).
- [15] J. Pierre; E. Maréchal; Goethals Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations, P 218; (1996).
- [16] Frisch, K. C. and S. L. Reegan, eds, "ring-opening polymerization," marcel dekker, new york, (1969).
- [17] Ivin, K. J. T. Saegusa. Eds, "ring-opening polymerization," vol. 1. 2. Elsevier, London, (1984).
- [18] R, Allcock, J.Macromol.Sci.Revs.Macromol.Chem,C4,149. (1970).
- [19] H.Sawada, "Thermodynamic of polymerization", Marcel, Dekker, New York. Chap 7. (1976)
- [20] F. S. Daiton; Rev. (London), 12, 61; (1958).
- [21] H. L. Finke, D. W. Scott, M. E. Gross, G. Waddington, J. Am. Soc., 78, 5469, (1956).
- [22] H. Sawada; Thermodynamics of polymerization, Dekker, New York. (1976).
- [23] F.S. Dainton, K.J., Quart. Rev (London). 12, p 61. (1958).
- [24] S.Penczek, P. Kubisa; Polym.Sci., 1.68/69, (1985).
- [25] K.J.Ivin; T.SAEGUSA, In "ring-opening polymerization", ed. K. J. Ivin; T. saegusa, Elsevier Applied Science, New York, vol.1.chap.1, (1984).
- [26] P Kubisa, "Cationic Ring-Opening Polymerization of Cyclic Ethers" Polish Academy of Sciences, Poland Elsevier B.V. 4.08. (2012).
- [27] Searless, E. M., Jr.; Tamres, M. In The Chemistry of Ether Linkage; Patai, S., Ed.; Wiley: New York; p 243, (1967).
- [28] Arnett, E. M. In Progress in Physical Organic Chemistry; Streitwieser, A., Taft, R. W., Eds.; Interscience: New York; Vol. 7, (1963).
- [29] E. A. Arnett, Progress in Physical Organic Chemistry, Interscience publishers, New York, Vol. I, p. 233, (1963).
- [30] J. Mager, C. Dufresne ; Encyclopédie de sécurité et de santé au travail. 3e édition. Vol. IV ; P 183 ; (2002).
- [31] R.E. PARKER et N.S. ISAACS, che.m. Rev'.., 59-2, 131, (1959).
- [32] G. SENECHAL V. CORNET, Bull. Soc.. che.m. Fltanc.e,113, (1911).
- [33] J. Clayden; N. Greeves; S. Warren; Organic chemistry; Oxford Univercity Press; p514; (2001).
- [34] R.O Colclough, G, Geoffrey, A. H. J. Polym. Sci. 1960, 48, 273-278. (1957).

- [35] J. A. Jegier, M.A. Munoz, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2583-587.(1999).
- [36] E. Franta, Macromol. Chem; 192, p. 1087-1116, (1992).
- [37] P. KUBISA, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 41, (4), 457-468.(2003).
- [38] G. A. Olah, Friedel- Crafts Chemistry, Wiley-interscience Publications, New York, p. 247, (1973).
- [39] S. g. Entelis, g. v. korovina, makromol. chem. 175, 1523, (1974).
- [40] H. Meerwein, Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, muller, E. (ED), 4th Eds Vol. VI/3, Stuttgart: Georg Thieme Verlag, p 325, (1965).
- [41] F. Klages, H. Meuresch, Chem. Ber. 85. 863 (1952) and 86, 1322, (1953).
- [42] G. A. Olah, J.A. Olah, Synthesis. 490, (1973).
- [43] A.J. Chalk, J.F. Harrod; J, Am. Soc., 89, 1640, (1967).
- [44] S. Eig, B.J. Aylett, J.M. Campbell; J. Chem. Soc. A. 1910, (1969).
- [45] H. SUGIMOTO; M. KUROKI, High-speed living anionic polymerization of methacrylic esters with aluminum porphyry initiators. Organoaluminum compounds as Lewis acid accelerators. Macromolecules, 26 (13), 3403-3410. (1993).
- [46] C.L.Thomas; J. Hickey; G. Stecker, Ind. Eng. Chem, 42, 866, (1950).
- [47] J. Madejovà; E. Bednànikovà; P. Komadel; Proc.11th Conf. Chem. Miner. Petrol. Ceske Budéjovica 1990; J. Konta, Ed.; Charles University: Prague, p. 267, (1993).
- [48-65] O. Bouras, thèse de doctortat, université de limoges france, janvier ;(2003).
- [49-58] W. C. Knighy, « bentonite ». eng.mining j.66, 461; (1998).
- [50] A. Hachemaou; thèse de doctorat; université d oran, (2006).
- [51, 61] D. Haffad, mémoire de magister, université de sidi bel-abbés, (1990).
- [52] P.B. Messersmith., E.P. Giannelis; synthesis and barrier properties of poly (ecaprolactone) -layered silicate nanocomposites. j. polym. sci., part a, 33, 1047–1057, (1995).
- [53] A. Mellah, S. Chegrom, l. setti; j.min; process.41, 295; (1994).
- [54] A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachemaoui "Cationic Polymerization of 1,2-Epoxypropane by an Acid Exchanged Montmorillonite Clay in the Presence of Ethylene GlycolInt". J. Mol. Sci, 4, 572-585, (2003).
- [55] Montmorillonite. Montmorillon (Vienne, France), Damour, An. Ph. Ch. 21, 376. (1847).

- [56] Bentonite, Upton, Wyoming (USA), Analytical Data Reference, Clay Min, Report N° 7. Amer. Petro. Int. Project 49, (1950).
- [57] C. Plumelle; b6 chapitre, cnam paris -geotechique, (2002).
- [59] A. Mohanty; proc. pira int. conf., miami, fl, (2005).
- [60] M. Kato, A. Usuki, in: T.J. Pinnavaia, G.W. Beall; polymer-clay nanocomposites, john wiley & sons ltd., new york, p. 97; (2000).
- [61] C. Plumelle; b6 chapitre, cnam paris -geotechique, (2002).
- [62] A. Mohanty; proc. pira int. conf., miami, fl, (2005).
- [63] M. Kato, A. Usuki, in: T.J. Pinnavaia, G.W. Beall; polymer-clay nanocomposites, john wiley & sons ltd., new york, p. 97;(2000).
- [64] M. Makhloufia; Diplôme de magister, université d'oran, (1999).
- [65] F. Mokhtari; Diplôme de magister, université d'oran, (1991).
- [66] E, Tombacz; Z, Illes; Majzika, Klumppe; the role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles, organic geochemistry, vol 35,pp257-267, (2004).
- [67] M. H. Brad; B. A. Daeyens; "mechanistic description of ni and zn sorption on namonmorillonite". partii, 27, pp, 233-248.(1997).
- [68] El m'rabet; Diplôme d'état, aguadir, (2002).
- [69] K. Konan; Diplôme de doctorat, l'université de limoges, (2006).
- [70] M. Belbachir, A. Bensaoula, US patent, no 7,094,823 b2; (2006).
- [71] A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachemaoui, int. j. mol. sci. 10,548-561, (2003).
- [72] A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, M. Belbachir, wiley periodicals, inc. j appl polym sci 104, 1792–1800, (2007).
- [73] A. Yahiaoui, M. Belbachir, int. j. mol. sci, 4, 572-585, (2003).
- [74] R.Megharbi, M. Belbachir, inc. j appl polym sci 101, 78–82, (2006).
- [75] R.Megharbi et M.Belbachir, macromol, world polymer congress, p.2218, paris, (2004).
- [76] M.I.Ferrahi, et M.Belbachir, journal of polymer research 12: 167–171, (2005).
- [77] M.I.Ferrahi, et M.Belbachir, int. j. mol. sci., 4, 312-325, (2003).
- [78] H.Belbakri, Diplôme de magister, université d'oran, (2005).
- [79] R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir, *polymer*, 44 2397. (2003).
- [80] A. Harrane, R. Meghabar, int j mol sci; 3:790, (2002).

- [81] A. Harrane; M.A. Belaouedj; funct. polym, 71,126–130, (2011).
- [82] A. Harrane, N. Naar, M.Belbachir; materials letters 61 3555–3558,(2007).
- [83] Y. Hattab, N. Benharrats; j. chem., 6 (2): 91-95, (2011).
- [84] L. Souli, A. Harrane, R. Meghabar, j. chem, 15, 196-202, (2011).
- [85] K. Beloufa, N. Sahli, M. Belbachir, j. appl. polym. sci. vol. 115, 2820-2827, (2010).
- [86] M. Ayat, A. Harrane, M. Belbachir; *j appl polym sci*; vol. 109, 1476–1479, (2008).
- [87] M. Benadda, M. Ferrahi, the open catalysis j, 2, 166-168, (2009).
- [88] A. Bouchama, M. Ferrahi, bulletin of chemical reaction engineering & catalysis, 7 (1): 43-48,(2012).
- [89] A. Rahmouni, A. Harrane, et M. Belbachir, *j. polymer science*, 846710, 7, p, 10. 1155, (2012).
- [90] M. Belbachir, M. Bensaoula. US patent, No 7, 094-823 B2; (2006).
- [91] A. Hachmaoui, A. Yahiaoui, M. Belbachir J. Appl. Polym. Sci, Vol. 118, 3445-3452 (2010)

Chapitre II

Préparation De la Maghnite-H et la Maghnite-Na Echangée par Co et Zn.

I/ MODIFICATION STRCUCTURAL DE LA MONMORILLONITE :

I.1/ Activation de la Maghnite par un acide:

L'utilisation des argiles activées par les acides a fait l'objet de nombreuses études [1]; est devenue source de protons de plusieurs réactions, tels que Les travaux de *C. Breen* et *col* [2], ont utilisé une Montmorillonite.

Les études sur la bentonite de Maghnia [3,4] ont montré qu'elle est composée essentiellement de matériaux de type montmorillonite.

L'activation acide comprend le traitement de l'argile avec une solution d'acide minéral (HCl, H_2SO_4), dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface [5]. Elle fait augmenter la surface spécifique de l'argile de $40\text{m}^2\text{g}^{-1}$ à $500\text{m}^2\text{g}^{-1}$ par la désagrégation des particules de l'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minéral, et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique [6].

La bentonite de Maghnia est favorisée dans un milieu acide [7].

Les études menées par *Belbachir* et *col* [8, 9, 10]. Ont montré et ont permis de classer la Maghnite-H dans la famille des Montmorillonites.

Maghnite-H ⁺ est une argile montmorillonite de silicate feuille échangés avec des protons [11].

On utilisera dans ce qui suit le terme « **Maghnite-H**⁺ » pour désigner la Maghnite traitée par la solution H₂SO₄.

- La montmorillonite traitée par acide est utilisé dans nombreux réactions tels que la dimérisation des acides gras insaturés en acides dicarboxyliques et l'alkylation des phénols.
- Les montmorillonites échangées par les cations sont aussi des catalyseurs efficaces, par exemple : les montmorillonites échangées par Al et Cr sont utilisées dans des réactions de lactonisation, nous notant aussi les montmorillonites échangées par le Fe et le Co qui servent à la protonation de plusieurs espèces organiques. La Bentonite sodique échangée par des cations avec une densité de charge élevée tels que : Al, Cu, Fe et Cr, sont des catalyseurs efficaces et sélectifs pour la production de l'acétate éthylique à partir de l'éthylène et l'acide acétique.
- Dans le domaine de la dépollution, la Bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs [13; 14].

I.2/ Caractérisation de la Mag-brute et Mag-H⁺:

Selon A. Harrane et R. Meghabar [15]; Les échantillons de la Maghnite ont été analysés par diffraction des rayons X (RX), spectroscopie infra-rouge (IR), RMN du solide (RMN ²⁷Al).

I.2.1/ Diffraction des rayons X:

Les diffractomètres obtenus (Fig.1, Tableau 1) montrent que la maghnite avant l'activation contienne des impuretés telque le quartz, le feldspath et les carbonates (calcite).

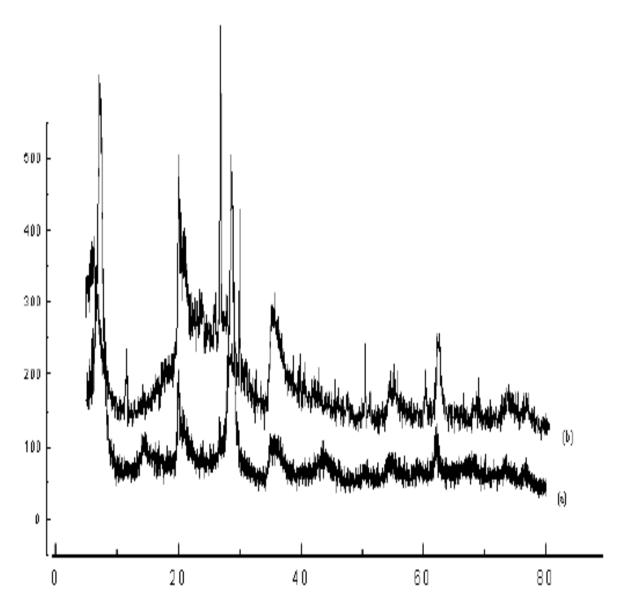


Fig.1: Difractogramme rayon X de : (a) "Maghnite non activée" et (b) "Maghnite-H⁺ 0,25M" [15]

L'activation de la Maghnite avec l'acide, n'élimine pas le quartz mais détruit complètement la calcite. Les deux raies intenses à 20 égal 6,5° et 7° correspondent aux distances réticulaires 12,5 °A pour la Maghnite non activée et 15 °A pour la Maghnite activée, ceux-ci confirment que la Maghnite fait partie de la famille des montmorillonites [16].

Tableau 1: Caractérisation par RX de la Maghnite et Maghnite activée [15].

Nature of sample

Mag-X dhkl (Å) hkl

Mag-brute	12.50	001	Montmorillonite
	4.47	110	Montmorillonite
	4.16	110	Quartz
	3.35	110	Quartz
	3.21	110	Feldspath
	3.03	100	Calcite
	2.55	200	Montmorillonite
	1.68	009	Montmorillonite
	1.49	<u>060</u>	Montmorillonite
$Mag-H^+0.25M$	15.02	001	Montmorillonite
	4.47	110	Montmorillonite
	4.16	110	Quartz
	3.35	110	Quartz
	3.21	110	Feldspath
	3.03	110	Calcite
	2.55	200	Montmorillonite
	1.68	009	Montmorillonite
	1.49	060	Montmorillonite

I.2.2/ Spectroscopie infra-rouge:

Les effets du processus d'activation de l'acide sur le spectre FT-IR de la Maghnite traités (Fig. 2) sont résumés comme suit:

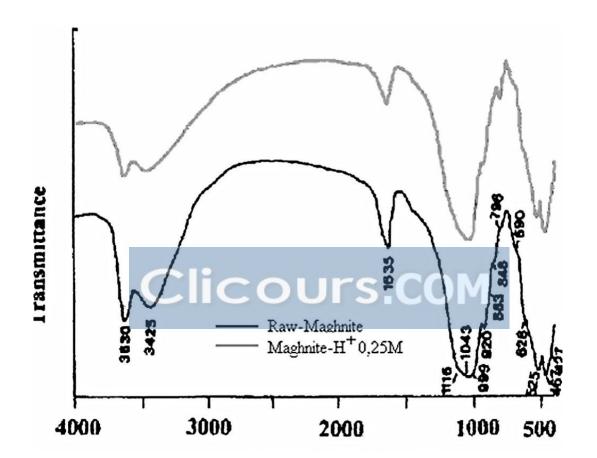


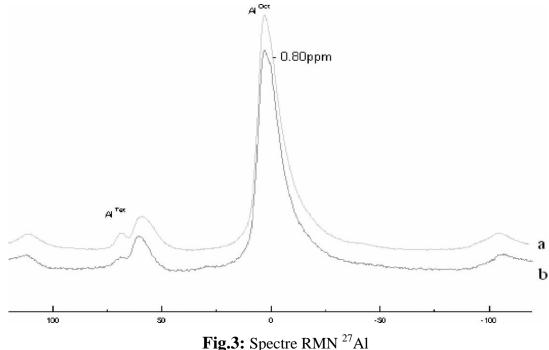
Fig. 2: Spectre FT- IR

(a) "Maghnite non activée" et (b) "Maghnite-H⁺ 0,25M" [15]

- L'intensité de la bande d'absorption à 3630 cm-1 (AlAlOH couplé par AlMgOH étirement vibrations) diminue avec le traitement à l'acide.
- Les bandes à 3425 cm-1 et 3200 cm-1 (absorption d'eau entre les couches) deviennent plus diffus avec un traitement acide [17].
- L'intensité de la Si-O en dehors du plan et Si-O-Si (2 catégories) dans le plan d'étirement des bandes à 1116, 1043 et 999 cm-1 n'ont pas sont affectés par le traitement à l'acide.
- Le AlAlOH (920 cm-1), AlFe^{3 +} OH (883 cm⁻¹) et AlMgOH (846cm⁻¹) des bandes de déformation diminue avec le traitement acide. L'intensité de la bande à 796 cm⁻¹ avec traitement, reflète des altérations de la quantité de silice amorphe, conformément aux conclusions des autres travailleurs [18,19].
- L'intensité de la bande à 628 cm⁻¹ (soit Al-OH ou Si-O flexion et / ou Al-O étirement vibration) diminue progressivement avec traitement à l'acide en bon accord avec les résultats de *Komadel* [20].
- L'intensité de la bande à 467 cm-1 (Si-O-Al et Si-O-Mg couplé par OH vibration ou Si-O vibrations de flexion) est essentiellement inchangée.

I.2. 3/ Spectroscopie RMN ²⁷Al:

Les spectres RMN ²⁷Al des deux Maghnite brute et Maghnite-H⁺ 0.25 M (Fig. 3) montrer aluminium dans deux environnements tétraédriques avec des résonances Centrées sur 60 et 68 ppm, en plus de la contribution principale de l'aluminium octaédrique à 2,9 ppm. Ces valeurs et des missions d'accord avec ceux publiés dans la littérature pour la montmorillonite [21, 22, 23].



(a) Mag-brute ET (b) Mag-H+0.25M [15].

II/ Echange-cationique de la Maghnite sodique:

B. Caglar [24] a démontré par analyse (DRX) (Fig.4), que la composante principale de la montmorillonite de bentonite Ünye était plus efficace dans le Pb^{2} , Cu^{2} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} et Fe^{3+} . Tous les bentonites échangées cationique connu légers décalages dans les bandes non-réseau alors que les fonctionnalités apparues à ~ 3400 et 3200 cm $^{-1}$ sont uniques pour les cations vient d'être insérées. Les surfaces de la Zn - et Fe-bentonites et ceux de la Pb, Cu, Ni, Co - et Al-bentonites trouvées respectivement de beaucoup supérieur et inférieur à celui de bentonite brut, qui ont été expliquées par l'émergence des micropores et mesures moyennes dans les espacements entre couches des échantillons, respectivement (Fig.5).

Les résultats indiquent que le *Zn-MMT* peut être approprié pour leur application pratique potentielle, un antibactérien et un agent de liaison de l'aflatoxine [25].

II.1/ Résultats et Discussion

II.1.1/ DRX de la bentonite brute et la bentonite-X (X= Na, Ca, Pb, Cu, Ni, Co, Zn, Al, Fe):

A l'aide d'un appareil *Bruker Vertex 80V-spectromètre* équipé à MTC/A détecteur dans la religion 4000-400cm et a une température ambiante, la comparaison des spectres a été faite ; entre chaque bentonite-échangée et celle de la bentonite brute **[24]**.

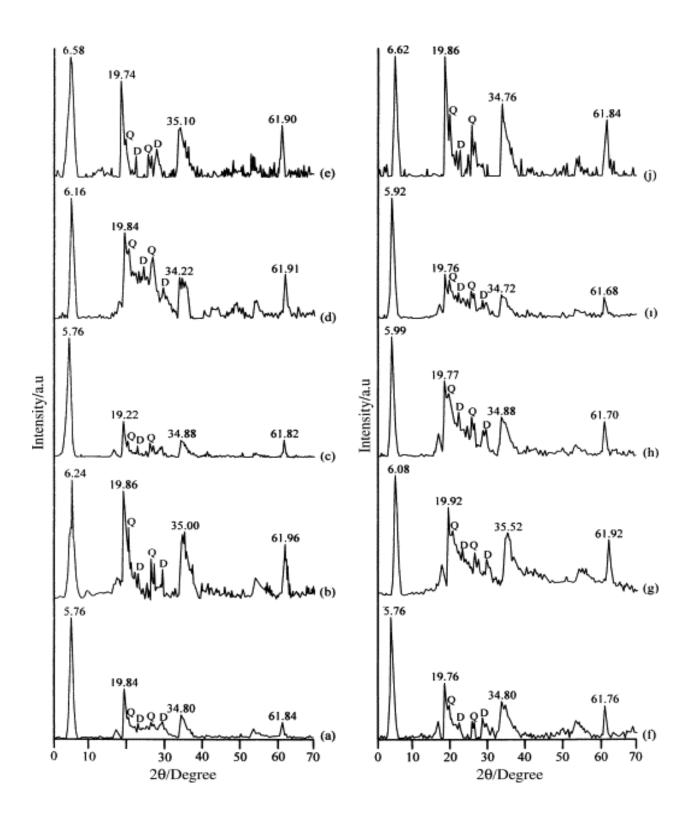


Fig.4: Diffractogrammes de bentonite brute (a), Na bentonite (b), (c) Ca-bentonite, Pb bentonite (d), (e) Cu-bentonite, Ni bentonite (f), (g) Co-bentonite, (h) Zn-bentonite, (i) Al-bentonite et j Fe-bentonite [24].

Bentonite Ünye	Radii ionique (A°)	d (A°)
Bentonite brute	-	15,33
Na-bentonite	0,95	14,15
Ca-bentonite	1,00	15,33
Pb-bentonite	1,20	14,34
Cu-bentonite	0,70	13,38
Ni-bentonite	0,69	15,33
Co-bentonite	0,74	14,53
Zn-bentonite	0,74	14,72
Al-bentonite	0,50	14,91
Fe-bentonite	0,56	13,10

Tableau 3: Résultat et discussion DRX de la bentonite brute et bentonite- échangée [24].

Bentonite Ünye	Pick Monmorillonite			Quartz		Dolomite		
	(20)							
Bentonite brute	5,76	19,84	34,80	61,84	20,88 26,81 23,43 2			29,83
Na-bentonite	6,24	19,86	35,00	61,96	Diminution faible			ole
Ca-bentonite	5,76	19,22	34,88	61,82	Diminution faible			
Pb-bentonite	6,16	19,84	34,22	61,91	20,79 27,20 23,44 29,8			29,85
Cu-bentonite	6,58	19,74	35,10	61,90	Diminution des picks			
Ni-bentonite	5,76	19,76	34,80	61,76	20,80	26,63	23,38	29,64
Co-bentonite	6,08	19,92	35,52	61,92	21,04	23,60	26,96	29,92
Zn-bentonite	5,99	19,77	34,88	61,70	20,89	26,88	23,37	29,76
Al-bentonite	5,92	19,76	34,72	61,68	20,96	26,73	23,38	29,83
Fe-bentonite	6,62	19,86	34,76	61,84	Diminution des picks			

• Les impuretés sont : Dolomite, Quartz.

Les deux raies intenses à 20 égal 5,76° et 19,84° de la bentonite brute sont proche à celle de la bentonite- (Ca, Ni, Zn, Al) ceux-ci confirment que le déplacement n'est pas clair dans ces cas, par contre dans le cas de la bentonite- (Na, Pb, Cu, Co, Fe) le déplacement des raies est clair a cause du rayon atomique de chaque atome

II.1.2/ Spectre FT-IR de la bentonite brute et la bentonite-X (X= Na, Ca, Pb, Cu, Ni, Co, Zn, Al, Fe):

La (Fig.5) montre l'analyse de la bentonite brute et la bentonite échangée par Na, Ca, Pb, Cu, Ni, Co, Zn, Al, Fe:

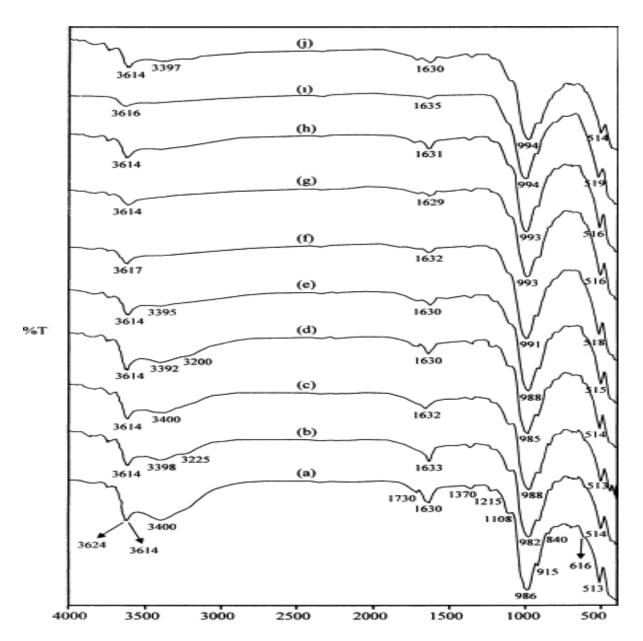


Fig.5: Spectre IR (a) bentonite brute, (b) Na-bentonite, (c) Ca-bentonite, (d) Pb-bentonite, (e) Cu-bentonite, (f) Ni-bentonite, (g) Co-bentonite, (h) Zn-bentonite, (i) Albentonite, and (j) Fe-bentonite [24].

Discussion des resultants:

 La vibration de structure OH et Si-O a été observé entre 3700- 3200 cm et 1300-440 cm respectivement [26, 27], la caractérisation vibrationnel OH a été observé aussi à 3624-3614 cm leur original est AlAlOH et AlMgOH; du au remplacement de magnésium par aluminium dans les cites octaédrique.

- La vibration 3400cm appartient de OH et H- d'eau supérieure dans l'octaèdre le cas du remplacement atome Mg par atome Fe [28, 29].
- Les Si-O quartz a été observé à 696 cm, tout les cations échangées à la bentonite ont une vibration vers 3610cm associé au OH-groupe coordonné à ces cations.

Conclusion:

Après traitement de la bentonite brute échangée par $(Pb^2^+, Cu^2^+, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}$ et Fe^{3+} , les cations de la smectite du Ünye bentonite sont presque totalement échangés. La diffraction des rayons X et les analyses FT-IR ont mis en évidence que La distance augmente entre les feuillets a cause de l'insertion des cations par rapport a l'état brute.

III/ Préparation de la Mag-Na, Mag-Co, Mag-Zn :

La Maghnite-(Na⁺ ; Zn⁺ ; Co⁺) ; a été préparée selon une procédure décrite ciaprès.

III.1/Préparation de la Maghnite échangée par Mag-Na⁺:

La montmorillonite sodique, est souvent utilisée dans les synthèses [30, 31,32].

- L'argile est traitée avec une solution 1M de chlorure de sodium (NaCl), sous agitation, pendant 24h. Le mélange est filtré par centrifugation à 3500 tr/mn. L'opération est répétée trois fois pour atteindre la saturation et l'obtention d'une argile monoionique. L'argile est lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures, testés par l'AgNO₃, elle est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur.
- L'échantillon Mag-Na a été traité avec 100ml de 0,1M MClx; nH₂O (M: Co²⁺, Zn²⁺) des solutions à la température ambiante pendant 24 heures sous agitations. Les produits ont été lavées avec de l eau distillé et les stockées après séchage.

III.2/ Caractérisations de la Maghnite-H⁺ et de la Maghnite-Na échangée par Co, Zn :

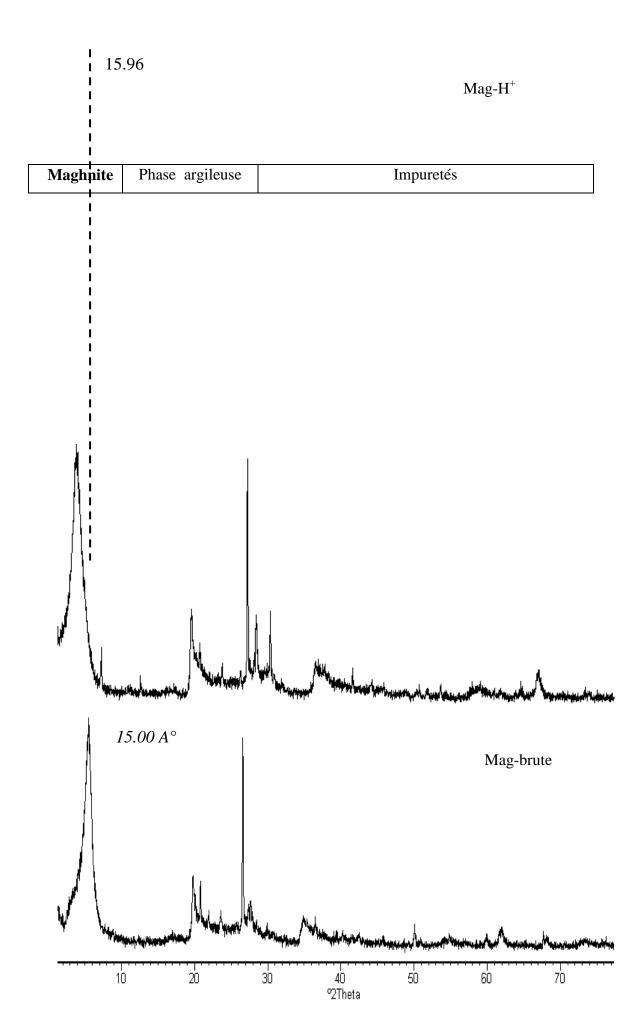
III.2.a. Diffraction des rayons X:

Les techniques d'analyse *DRX* et l'*IR* permettent de mettre en évidence les modifications structurales qui sont la conséquence d'un changement de la composition chimique durant le processus d'activation acide [33;34].

1 /Mag-H:

Les résultats du tableau montre que Le traitement acide de la Maghnite entraîne la substitution des cations interlamellaire par H⁺ ce phénomène se traduit par :

■ L'augmentation de la distance interfoliaire de $15.00~\text{A}^{\circ}~(2\Theta=5.88)$ correspondante à la Maghnite Brute, vers $15.96~\text{A}^{\circ}~(2\Theta=5.53)$, dans la Maghnite-H⁺.



 $\textbf{Fig.6:} Comparaison \ de \ Difractogramme-RX \ entre \ Mag-brute \ et \ Mag-H^+$

	montmorillonite		Quartz Do		Dol	omite	Calcite	
	2θ	d	2θ	d	20	d	2θ	d
Maghnite brute	5.88 19.93 34.79 61.94	15.00 4.45 2.75 1.94	20.94 26.74 50.22	4.29 3.30 1.81	30.9	2.88	20.95 39.52 43.34	4.23 2.27 2.08
Maghnite-	5.53	15.96	20.83	4.48	-	-	-	-
\mathbf{H}^{+}	19.77	4.48	26.61	3.34	-	-	-	-

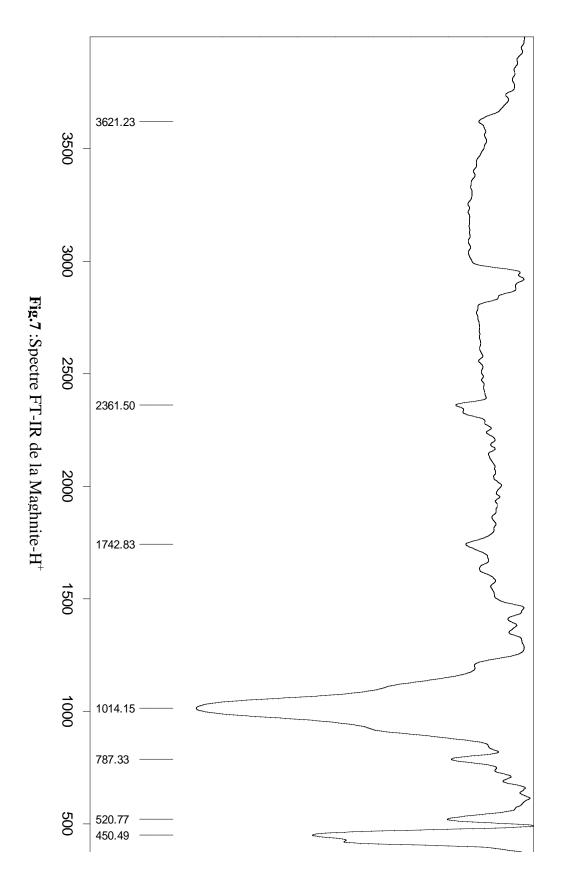
Tableau4 : Résultats d'analyse par diffraction des RX des échantillons Mag-Brute et $Mag-H^+$.

- Un décalage de l'angle 2θ qui passe de 5.88 A° à 5.33 A°.
- On remarque qu'une fois la Maghnite est activée par l'acide sulfurique la composition chimique est légèrement modifiée par une diminution du taux d'impuretés telles que (l'alumine, l'oxyde de fer, la calcite etc....) et par un enrichissement en silice.

III.2.b. Analyse par FT-IR:

- Une bande large située a 3621.23 cm⁻¹ caractéristique de la vibration de valence des OH liés à l'aluminium octaédrique est attribue à la montmorillonite.
- Une bande large à 1043 cm⁻¹ représente une bande de vibration de valence de Si-O dans les couches tétraédriques. Plusieurs auteurs l'attribuent à l'existence de montmorillonite [35-36]. Deux bandes à 520,77 cm⁻¹ et à 450,49 cm⁻¹ correspondent aux vibrations de déformations angulaires de Si-O-M des smectites, M pouvant être Mg, Al ou Fe.
- Une autre bande de déformation angulaire des molécules d'eau interfoliaire située à 1742,83 cm⁻¹. Une autre bande située à 2168 cm⁻¹ est attribuée au composé organique tel que les carbonates.





Les ions Sodium sont souvent choisis comme ions compensateurs car ils sont plus facilement hydratables et favorisent le gonflement et la dispersion de la montmorillonite dans l'eau, on observe donc une augmentation de la distance interfoliaire des argiles étudiées après modification aux cations ce qui est confirme :

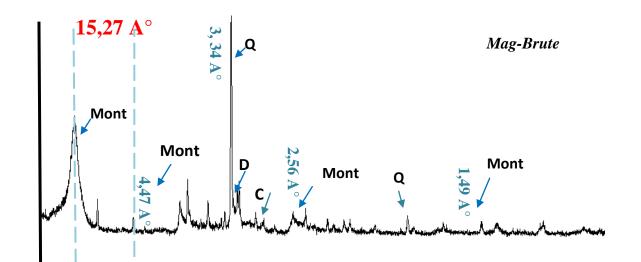
■ L insertions des ions avec des distances interfoliaires par les différents cations intercalés dans la Maghnite de 15.27A° (2Θ=5.78) dans le cas de la Mag-brute a 15.83A° (2Θ=5.57), 15.74A° (2Θ=5.60), et 15,65A° (2Θ=5.60) respectivement pour la Mag-Na, Mag-Co, et Mag-Zn, dû à la taille des différents rayons ionique classer comme suivant :

$$Ra_{Na}(2.23A^{\circ}) > Ra_{Co}(1.67A^{\circ}) > Ra_{Zn}(1.53A^{\circ})$$

- La Favorisation d'échange cationique.
- Une diminution des impuretés telles que le quartz, dolomite, et calcite dans le cas de la Mag-Co et Mag-Zn avec des distances (2.56A°, 2.45A°) respectivement.

Tableau02 : Résultats d'analyse par diffraction des RX des échantillons Mag-échangé et Mag-Brute.

	Phase argileuse Monmorillonite					
Mag-X	2 <i>\theta</i>					
Mag-Brute	5.78	19.80	62.01	15.27	4.47	1.49
Mag-Na	5.57	19.79	61.96	15.83	4.80	1.49
Mag-Co	5.60	19.81	62.00	15.74	4.47	1.49
Mag-Zn	5.64	19.81	61.96	15.65	4.47	1.49



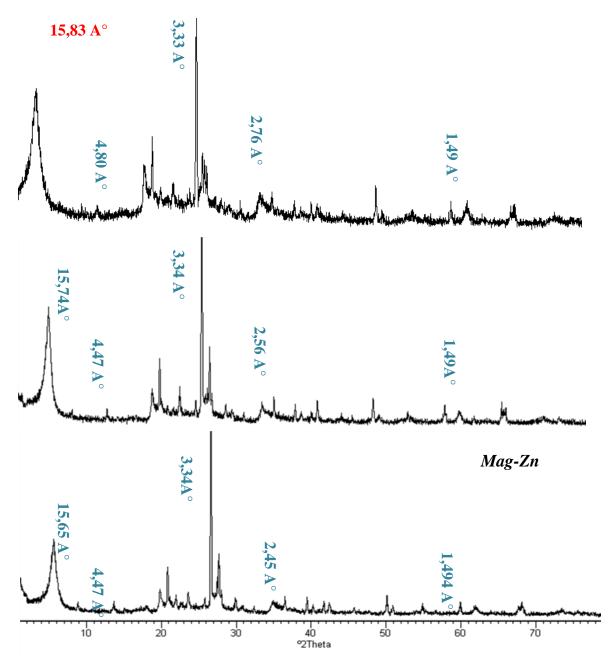


Fig.8: Difractogramme des RX de la Mag-brute et Mag-échangée.

Conclusion:

Le rayon atomique du sodium est de 2.23 A°; le cation Na⁺ rentre entièrement dans les cavités et l'espace interfoliaire avec l'augmentation de l'hydratation relative, ce cation permet l'ouverture des feuillets.

L'analyse par DRX et FT-IR montre ce déplacement des feuillets de la Maghnite.

Référence:

- [1] J. A. Ballantine, "solid supports and catalysis in organic synthesis", 1992.
- [2] C.breen, J.Madejava, P.Komadel, appl. clay. science 10,219-230, 1995.
- [3] A. Bendjama, etude de la bentonite algérienne, thèse de magister, e.n.p. alger, 1981.
- [4] A. Mellah, S. Chegroune, et L. Setti, int. J. Mine. process, 41, 295-303, 1994.
- [5] Hand book; clay science vol 1. edition el sevier, 2006.
- [6] F. Wypych; K. Gundappa, clay surfaces fundamentals and applications. édition elsevier, 2004.
- [7] S.Kacha, these de magister, universite de tlemcen-algerie, 1994.
- [8] M. Belbachir, M. Bensaoula, us patent, no 7, 094-823 b2; 2006.
- [9] A. Driouch, thèse de magister, université d'oran ,1999.
- [10] A. Hachmaoui, A. Yahiaoui, M. Belbachir, *j. appl .polym. sci, vol. 118, 3445-3452*, **2010**.
- [11] M. Belbachir et A. Bensaoula, united states patent number: 6274527 b1, 2001.
- [12] H. Murray; chapt; 6, elsevier. edition, 2007.
- [13] Y.H. Shen; water research, p36; 2002.
- [14] J. Ojiang, C. Cooper, S. Ouki; chemosphère, p47, 2002.
- [15] A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir "Protons Exchanged Montmorillonite Clay as an Efficient Catalyst for the Reaction of Isobutylene Polymerization". Int. J. Mol. Sci. 3, 790-800, 2002.
- [16] W. C. Knighy, « bentonite ». eng.mining j.66, 461; 1998.
- [17] Farmer, V. C. In Infrared Spectra of Minerals, Farmer, V. C., Ed, Mineralogical Society, London, 331, 1974.
- [18] Moeke, H. H. W. In Infrared Spectra of Minerals, Farmer, V. C., Ed.; Mineralogical Society: London, 365. 1974.
- [19] Madejovà, J.; Bednànikovà, E.; Komadel, P and Cicel, B. in Proc.11 th Conf. Chem. Miner. Petrol.Ceske Budéjovica 1990; Konta, J., Ed., Charles University: Prague, 267. 1993.
- [20] Komadel, P. Clay Minerals, 38, 127, 2003.
- [21] C. Breen, J. Madejovà,; P. Komadel, J.Mater.Chem., 5(3), 496-474, 1995.
- [22] S. Komarneni, C.A. Fyfe, G. J. Kennedy,; Strobhl, H. J. Am. Ceram. Soc, 69, 645. 1986
- [23] E. Samajovà, ; I. Kraus; A. Lajcàkovà, Geol. Carpath. Ser. Clays., 42, 21,1992.

- [24] B. Caglar; et al "Characterization of the cation-exchanged bentonites by DRX, ATR, DTA/TG, analyses and BET measurement". *Chem.J149*; 242-248;2009.
- [25] A. Daković, m. kragović, elsevier b.v, pages 213–220, 2012.
- [26] CG. Olson, M.L. Thompson, phyllosilicate, in: m.e. summer (ed) handbook of soil science, crc, boca raton, pp, f77-f168, 2000.
- [27] J.F.Lee, c.k.lee, J. Colloid interface sci, 217, 172-176, 1999.
- [28] M. Auboiroux, F, Bergaya, clays clay miner. 46, 546, 555, 1998.
- [29] T. Vengris, R. Binkiene, appl, clay sci, 18, 183-190, 2001.
- [30] P. Bordes, thèse de doctorat, université louis pasteur-strasbourg, p 71-72, 2007.
- [31] C. Bourg, caractérisation du comportement d'une bentonite sodique pour l'isolement des déchets, p6, 2004.
- [32] D. Voorn, thèse de doctorat, université des technologies eindhoven, p 4, 2006.
- [33] J. P. Nguetnkam, R. Kamga, J. Yvon, j. colloid interface sci, 289, 104, 2005.
- [34] P. Pushpaletha, F. Nrugmini, appl. clay sci, 30, 141, 2005.
- [35] J. Sanz et J.M. Serratosa ; J. Am. Chem. Soc, 106, 4790. 1984
- [36] J. Sanz et J.M. Serratosa ;Clay Miner, 19, 113. 1984

Chapitre III

Polymérisation Cationique Par ouverture de cycle de (1-Epoxy Butane) Par Mag-H, Mag-Na, Mag-Co, Mag-Zn

I.1/ Description des expériences :

Nous avons effectué la polymérisation du 1,2 OB catalysé par la $Maghnite-H^+$ en solution selon la réaction :

n
$$\longrightarrow$$
 CH₃ \longrightarrow OH \longrightarrow CH2 \longrightarrow CH2 \longrightarrow CH₂CH₃ \nearrow n

Le produit obtenu a été dissout dans le dichlorométhane, filtré, séché sous vide, le produit obtenu est sous forme d'un gel visqueux. Les conditions expérimentales sont résumées dans le (Tableau 1) :

Le Tableau 1 : conditions opératoires de la réaction en solution de la polymérisation de (1, 2, 0B) Catalysé par la Maghnite- H^+ .

Expérience	Masse d'OB (g)	Masse de la quantité de Mag- H ⁺ (g)	T(h)	Conversion %	T(°C)
E1 en masse	3	0.24 (8% en poids par rapport à l'OB)	24	35	25
E2 en solution	3	0.24 (8% en poids par rapport à l'OB)	24	67	25

I.2/ Caractérisations du poly [Oxy (1-ethylethylene)]:

Les techniques d'analyse utilisées, pour confirmer la structure de produit sont

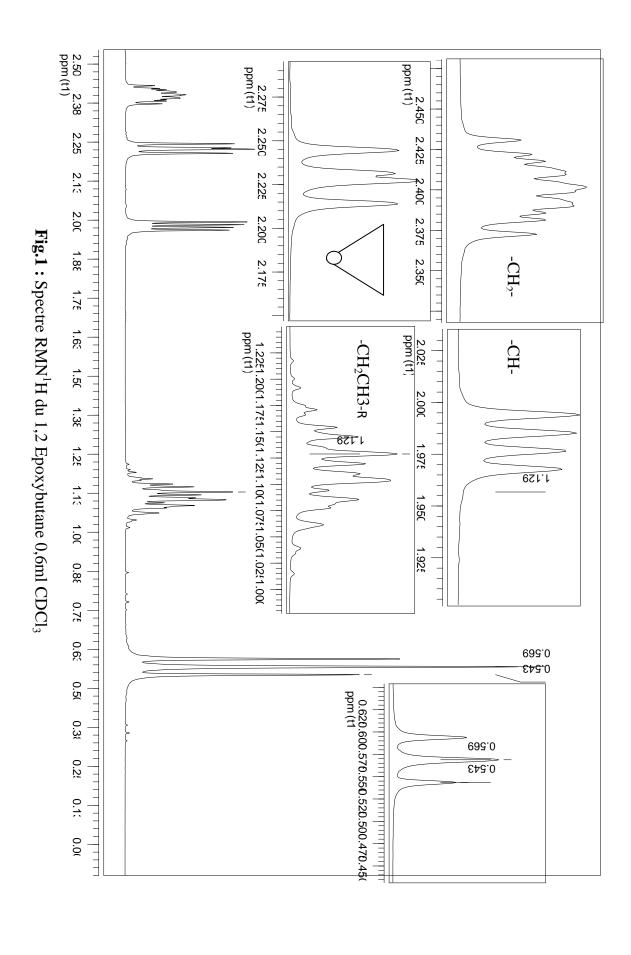
- La Résonance Magnétique Nucléaire *RMN* ¹*H*.
- L'Infrarouge à Transformée de Fourrier FT-IR.
- Analyse spectroscopie de masse *Maldi-Tof*.

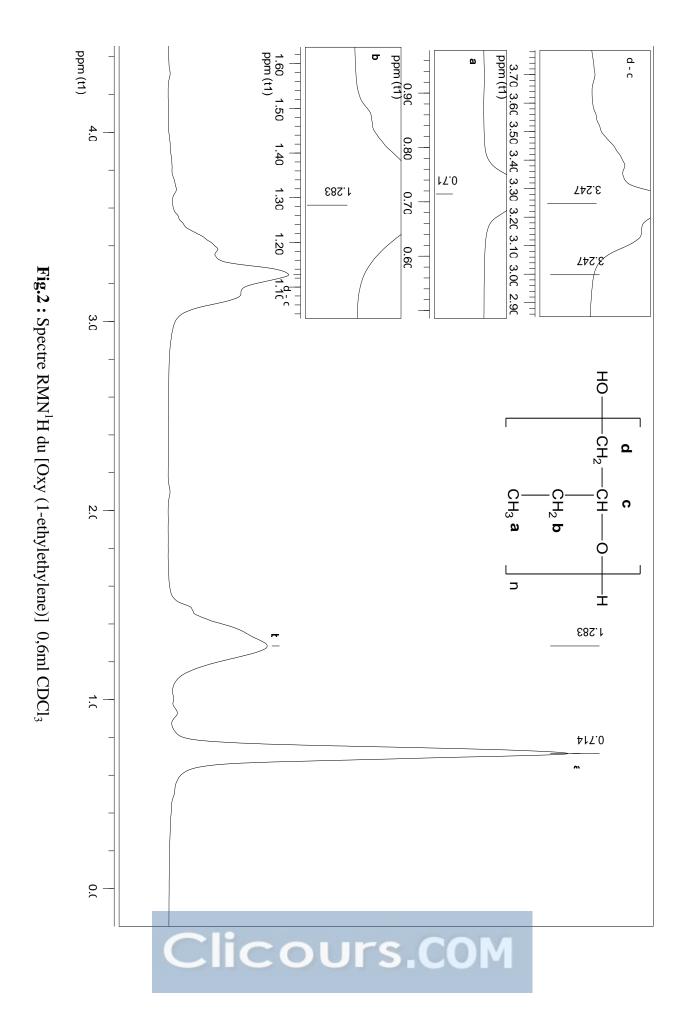
I.2.1/ Analyse par RMN- ¹H:

Pour identifier la structure de notre polymère, nous avons procédé à l'analyse *RMN* ¹*H* d'un échantillon du produit obtenu, commençons par RMN¹H du monomère qu'on a fait au niveau de laboratoire (LCP) d'Oran (Fig.1).

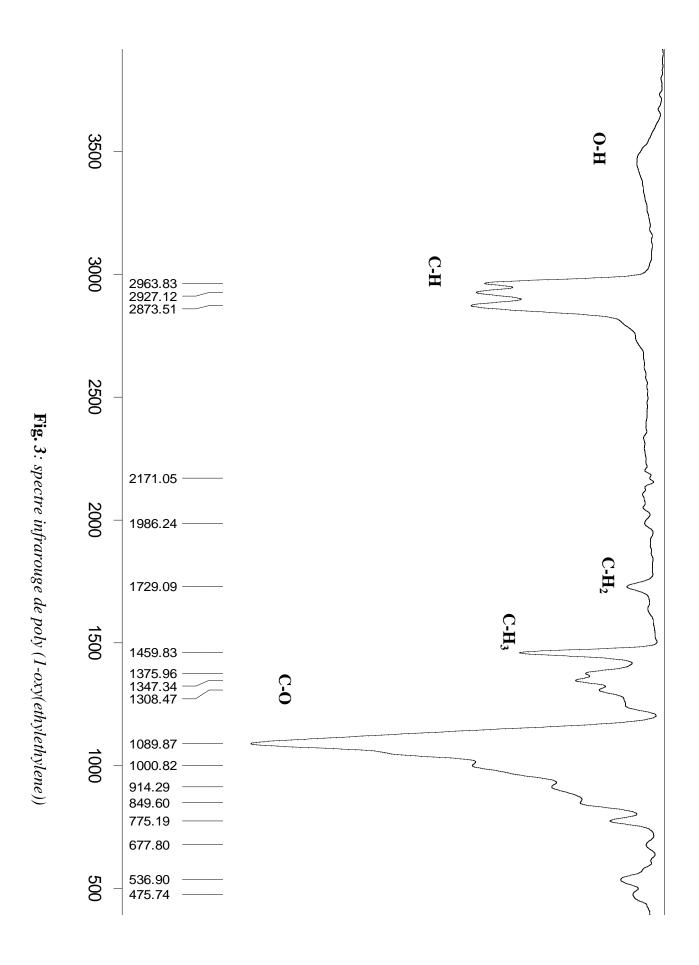
Le polymère obtenu a été caractérisé par RMN¹H (300Mhz) (Fig.2) Les différents protons observés et leurs déplacements chimiques sont :

- L'absence des signaux correspondants aux protons de la fonction époxyde située entre 2,5 et 3,15 ppm, ce qui confirme la disparition de la fonction époxyde.
- Un signal vers 0.71 ppm correspond ou groupement méthyle CH3
- Un signal vers 1.28 ppm correspond ou -CH2-CH3
- Le dernier signal est vers 3.24 ppm correspond ou groupement CH3O





- Une bande de valence entre 2873.51 et 2963.83 cm⁻¹ correspond à (**C-H**) du groupement méthyle.
- Une bande de forte intensité à 1069,87 cm⁻¹, qui correspond a la vibration de valence de la liaison (**C-O**), ce que prouve que, la fonction époxyde s`ouvre est remplacée par une liaison (**C-O**) linéaire.
- Une bande faible intensité situe à 3500 cm⁻¹ qui correspond à la vibration de valence de liaison (**O-H**), ce qui provoque que la chaine de polymère se termine par des groupements hydroxyles.

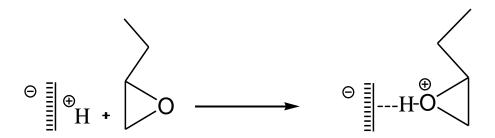


II/ Mécanisme de la réaction :

L'ensemble des résultats permet de proposer un mécanisme en tenant compte de l'ensemble des réactions se produisant.

A)-Amorçage:

Protonation du monomère :



B)-Propagation:

On met généralement que la propagation fait par l'attaque nucléophile de l'oxygène du monomère, sur le carbone situe en alpha de l'oxygène porteur de la charge positive de la chaîne en croissance.

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ &$$

C)-transfert et terminaison :

L'élargissement de la distribution et la diminution de la masse suggère la présence de réaction de transfert :

La terminaison peut se faire par transfert de la chaîne en croissance à une autre chaîne de polymère neutre (R_1OR_2)

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & \\ \hline \\ & &$$

Ou par cyclisation

III/ ETUDE CINETIQUE DE LA POLYMERISATION DU 1, 2-EPOXYBUTANE CATALYSEE PAR LA MAGHNITE-H⁺:

Pour l'étude cinétique de cette polymérisation on a varié à chaque fois un des paramètres suivants : Temps, température, quantité du catalyseur et le solvant, on

fixe les autres paramètres dans le but de savoir leurs influences sur le rendement des réactions :

III. 1/ Effet du solvant:

On a constaté qu'avec 8% de Maghnite –H⁺, les réactions en masse sont spontanées et extrêmement exothermiques, provoquant un dégagement de chaleur et la couleur du polymère est généralement marron. C'est ainsi, qu'on s'est intéressé à l'étude de l'effet du solvant sur la polymérisation cationique de l'OB. Dans les conditions expérimentales reportées dans le Tableau 2.

On a utilisé une série de solvants polaires et apolaires, non protiques, car les solvants protiques tels que les alcools diminuent l'efficacité de la Maghnite-H⁺, à cause du caractère hydrophile de cette dernière.

Echantillon	M(g)	solvants	Constante	Taux de
			diélectrique ε	conversion
				(%)
S_1	2	n. hexane	1.88	45.5
S_2	2	1,4-Dioxane	2.21	15.65
S_3	2	Diéthyl éther	4.3	74.34
S ₄	2	Chloroforme	4.81	10
S ₅	2	Dichlorométha	8.93	28.5
		ne		

Tableau 2: Evolution du rendement de POE en fonction de la nature du solvant.

Ces catalyseurs ayant des constantes diélectriques différentes à température ambiante et en prenant la quantité du solvant, en volume dix fois la quantité du monomère. Le temps de réaction a été fixé à 24 heures.

D'après le *Tableau 2*, la constante diélectrique du solvant influe sur le rendement; Les solvants avec des constants diélectriques moyens favorisent la polymérisation cationique. On observe que le Diéthyl éther donne un bon rendement comme solvant par rapport aux d'autre. (Fig.4).

Alors, nous avons choisi le Diéthyl éther comme solvant pour toutes les expériences.

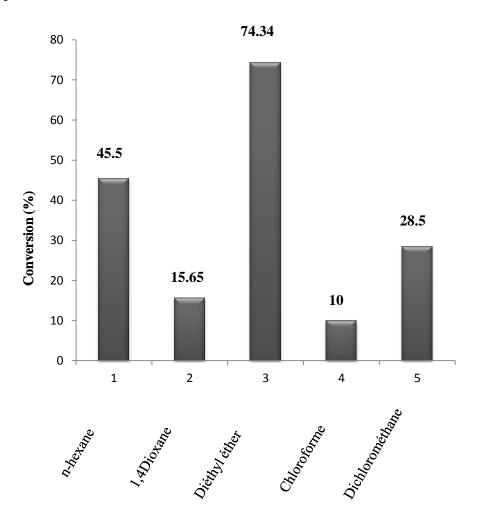


Fig.4 :L'évolution du Conversion en fonction de la constante diélectrique (t=24h, T=25°C)

III .2/Effet de la quantité de la Maghnite- H^+

L'évolution du rendement Poly (*1-BO*), à différents pourcentages en poids du catalyseur a été suivie, à température ambiante, et *3g OB* en solution, pendant 24 heures. Le rendement est calculé par simple pesé. Les résultats sont représentés dans le (Tableau3).

Tableau 3: Evolution du rendement de POB en fonction de la quantité de Maghnite-H+, (en solution).

Maghnite-H ⁺ (% en poids)	1	2	4	5	8	10	15
Taux de conversion (%)	11	17.5	26	40.5	67	73.5	76

D'après la (Fig.5) la polymérisation est lente pour de faibles quantités de la Maghnite-H⁺, puis elle devient rapide. Un taux de conversion de **76%** est atteint pour 15% de Maghnite-H⁺.

Nous constatons que plus la quantité de catalyseur est grande plus le taux de conversion est grand cela est explique par la surface spécifique du catalyseur mise en jeux, plus cette dernière est grande plus le taux de conversion est grand.

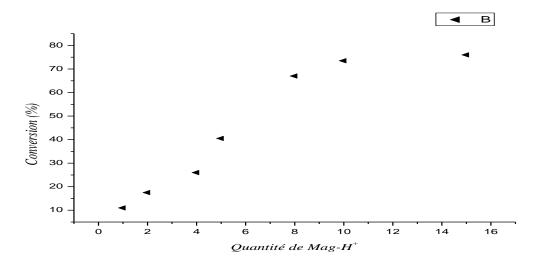


Fig.5: Evolution du taux de conversion en fonction de la quantité de la Maghnite-H⁺.

III.3/Effet de temps de la réaction :

A fin de suivre l'évolution de notre système (*OB+Mag-H*) en fonction du temps, ces réactions sont faites dans des tubes à essais à température ambiante et en solution de dichlorométhane.

Apres réaction le polymère est dissout dans le dichlorométhane, filtre et sèche sous vide. Le taux de conversion est déterminé par pesée.

- Masse de l'OB = 3g.
- Masse de la quantité de Maghnite-H⁺ = 0.3g (10 % en poids par rapport à l'OB) dans une solution du CH₂Cl₂.
- Température = 25° C.

Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau 4

Tableau 4 : Evolution de conversion de la synthèse du poly (1-BO) en fonction du temps

Temps (h)	1	2	3	5	8	24	27
Taux de conversion (%)	11	20	28	34	44	73	75

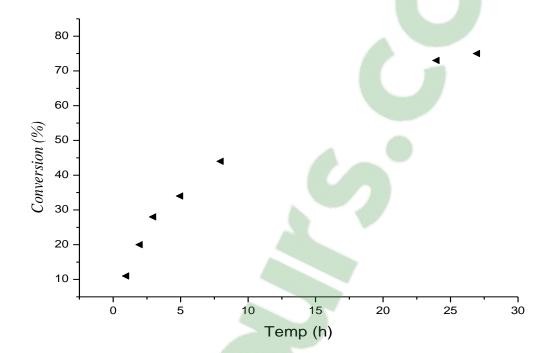


Fig.6: Evolution du taux de conversion en fonction du temps.

La Fig.6, montre que l'évolution de la conversion en fonction du temps est régulière et rapide, jusqu'à atteindre 73 % au bout de 24 heures. Puis elle se ralentit et devenir presque constante au bout de 27 heures de 75%.

III.3.4/ Effet de la température :

Pour étudier l'effet de température sur le taux de conversion de la réaction, on a effectue la polymérisation cationique de l'OB en solution de dichlorométhane, Sous pression atmosphérique et à différent températures (25, 30, 35, 40, 45) °C; pendant 3heures en présence de Mag-H à (8%) comme catalyseur. Le *Tableau 08* montre les résultats de cette étude.

Température (°C)	25	30	35	40	45	50
Taux de conversion (%)	11.5	22	34.5	50	45.5	42

Tableau 5 : Evolution de conversion de la synthèse du poly (1-BO) en fonction de la température

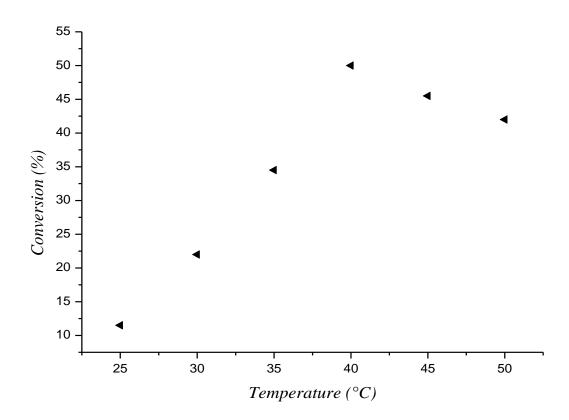


Fig. 7 : Evolution du taux de conversion en fonction de la température.

La (Fig.7) montre que la courbe passe par un maximum qui est d'environ de 50%, cela veut dire que la température influx sur la réaction, la diminution du taux de conversion est expliqué par le fait que chaque réaction possède une température plafond.

III.4/. Conclusion

Le poly [Oxy (1-ethylethylene)] a été synthétisé par polymérisation cationique catalysée par la Maghnite-H⁺.

L'étude cinétique de cette polymérisation à abouti aux conclusions suivantes :

- a- La polymérisation est possible en solution à température ambiante.
- b- Le rendement croit avec l'augmentation de la quantité de la Maghnite⁺ d-les rendements augmentent en fonctions du temps.

VI /POLYMERISATION DU (1-EPOXY BUTANE) PAR DIFFERENTE MAGHNITE- ECHANGEE AVEC Mag-Na:

VI.1/ Description des expériences :

Nous avons effectué la polymérisation du 1,2 OB en solution catalysé par :

- La *Maghnite- Na* $^+$.
- La Maghnite-Co⁺.
- La Maghnite-Zn⁺.

Les conditions expérimentales sont résumées comme suivant :

$$m_{1-EB}$$
= 3gr Mag-X (8%) Temp = 24heure solution de dichlorométhane a température ambiante.

Tableau 09 :L'effet du type de catalyseur.

Mag-X	Mag-Na ⁺	Mag-Co ⁺	Mag-Zn ⁺
Rendement(%)	45.38	67.48	32

On remarque que:

- La polymérisation de 1-BO catalysée par Mag-Co donne le meilleur rendement.
- Les réactions sont exothermiques.
- Les produits obtenus sont des produits visqueux.

IV.2/ Analyse par spectroscopie Infrarouge IR:

Les spectres IR du poly (1-BO), catalysé par Mag-X⁺ (X=Na, Co, Zn) sont représentés respectivement par les (Fig. 6).

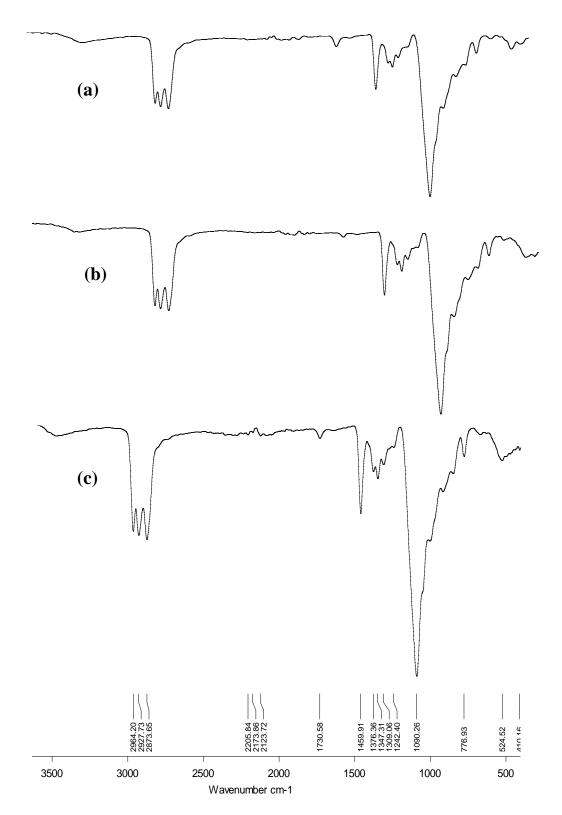


Fig.6 : Spectre IR du poly (1-BO) catalysée par (a) Mag-Na, (b) Mag-Co, (c) Mag-Zn

Les spectres présents des bandes caractéristiques des polymères ont des allures différentes selon les catalyseurs utilisés. Certaines variations observées dans les spectres.

- Une bande de valence entre 2873.66 et 2964.20 cm⁻¹ correspond à (C-H) du groupement méthyle.
- Une bande de forte intensité à 1080,63 cm⁻¹, de la liaison (**C-O**), ce que prouve que, la fonction époxyde s`ouvre est remplacée par une liaison (C-O) linéaire.
- Une bande faible intensité situe à 3500 cm⁻¹ de liaison (**O-H**).

Ces spectres sont presque identiques car ils présentant le même polymère on variant le catalyseur.

IV.3/Analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF:

On a étudié la polymérisation en solution de 1-BO avec des systèmes catalytiques cationiques (des amorceurs cationiques), le monomère conduit à des polymères de faibles masses moléculaires qui se présentent comme des liquides visqueux.

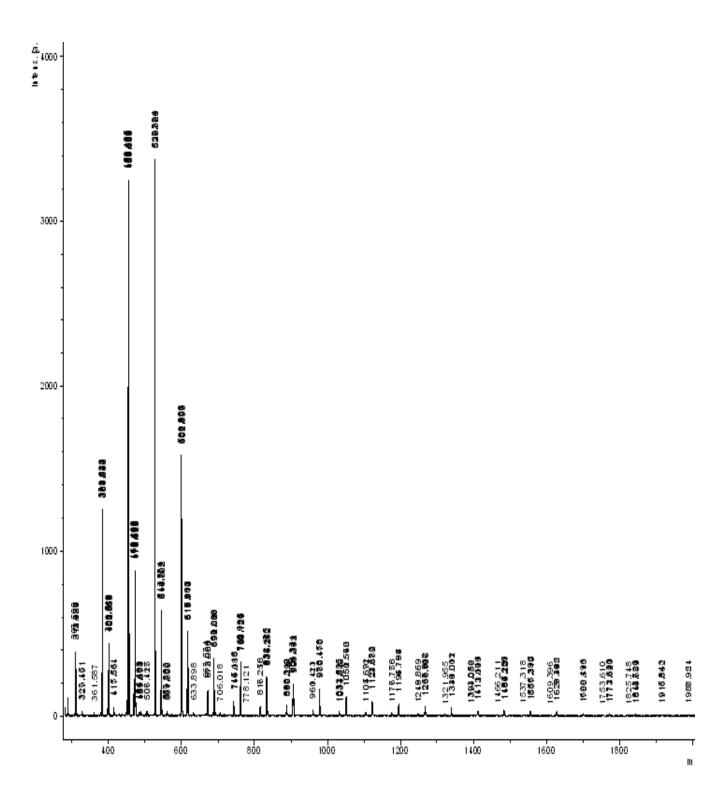


Fig.7: Spectre de masse MALDI-TOF de poly (1-BO) catalysée par Mag-H en solution, matrice

La (Fig.7) présente le spectre de masse par analyse MALDI-TOF de poly (1-Butène oxide) qui montre un seul type de population avec un écart moyen entre chaque pic de 72.092 caractéristique de l'unité constitutive du poly (1-Butène oxide) (M cal = 72.11). De plus, les valeurs m/z des pics permettent de déterminer la nature des extrémités du polymère. Ainsi, le pic à m/z= 528.98.

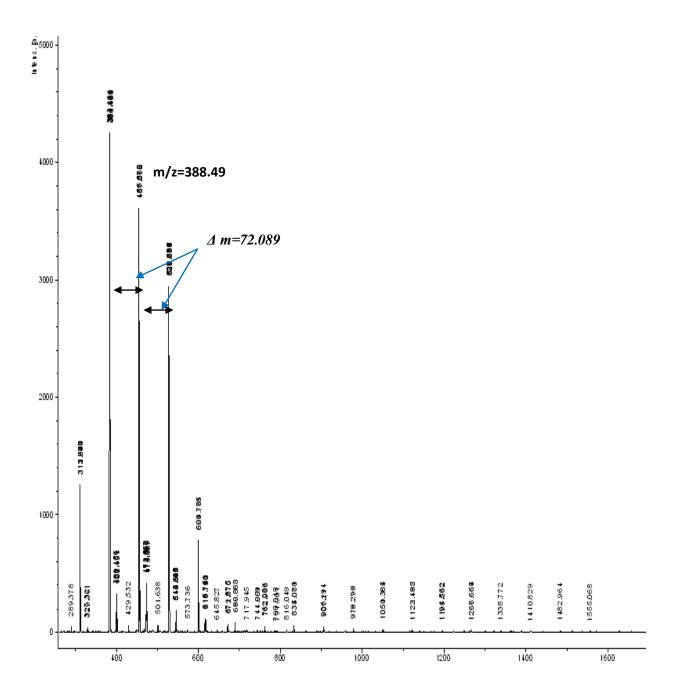


Fig.8: Spectre de masse MALDI-TOF de poly (1-BO) catalysée par Mag-Na en solution, matrice Dithranol+CHCl₃

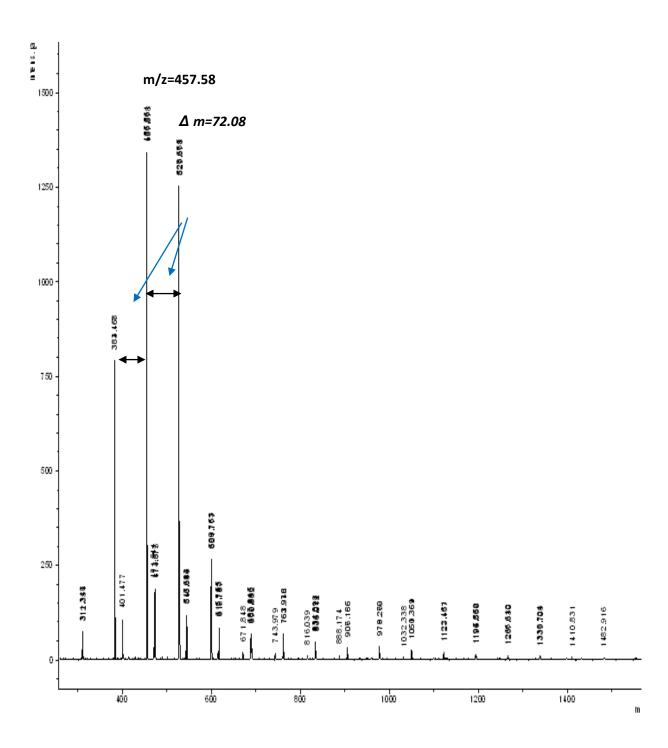


Fig.9: Spectre de masse MALDI-TOF de poly (1-BO) catalysée par Mag-Co en solution, matrice Dithranol+CHCl₃

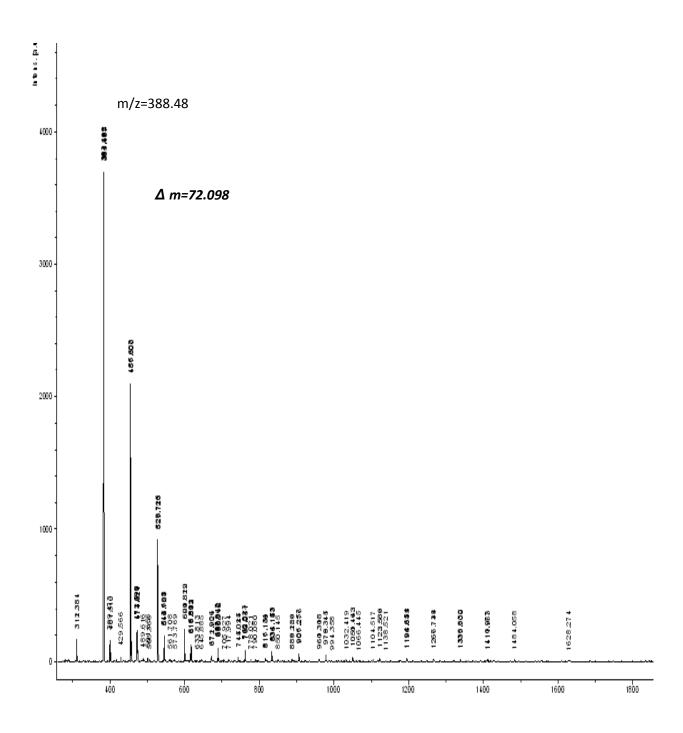


Fig. : Spectre de masse MALDI-TOF de poly (1-BO) catalysée par Mag-Zn en solution, matrice Dithranol+CHCl₃

PARTIE EXPERIMENTALE

On met 60g d'argile dans un ballon de 500 ml puis on ajoute 250ml d'eau distillé On ajout après une solution d'acide sulfurique de concentration 0,23M. On met le mélange sous agitation pendant 48h à température ambiante (T=25°C). On filtre l'argile puis on la lave à l'eau distillée jusqu'à neutralisation « pH=7 » (généralement 9 lavages suffissent).

L'argile est mise dans l'étuve à 105°C pendant 48h. La Maghnite est ensuite broyée et tamisée pour obtenir une poudre ; celle-ci est remise dans l'étuve afin de bien sécher, ensuite elle est mise dans un flacon hermétique à l'abri de l'humidité.

Un simple test et rapide permet de s'assurer de l'efficacité de la Mag-H+ : dans un tube à essai, on introduit une petite quantité de Styrène, ensuite on y ajoute 5% en masse de Mag-H+. Cette réaction est très exothermique. Le Styrène se polymérise instantanément en devenant un solide noir.

2/PRODUITS UTILISES:

Tous les produits ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus.

- ➤ 1,2-butène oxide ou bien Epoxybutane; Produits chimiques organiques définis, (Téb = 63.3°C), température de fusion: -60°C, Mr=72.11g/mol, Densité 0.829g/cm³, numéros CAS [106-88-7].
- ➤ le dichlorométhane (Téb = 40°C, P=760Torr), Le chloroforme, le dichloroéthane, l'éthanol, le méthanol, l'hexane, 1,4-Dioxane, diethylether.

3/POLYMERISATION DU 1,2 EPOXY BUTANE:

Dans un ballon équipé d'un barreau magnétique. On introduit les réactifs avec les quantités désirées. On ajoute la quantité de Maghnite-H⁺ (10%) prescrite et on met le tout sous agitation à une température ambiante.

La solution obtenue est ensuite filtrée pour séparer le catalyseur du mélange réactionnel, puis le filtrat est précipité à froid dans le Méthanol. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu est séché jusqu'à poids constant. Le rendement calculé par pesée est de 60 %.

Le produit obtenu est analysé en RMN¹H pour déterminer la structure du polymère obtenu.

Avec les Maghnite (H⁺, Na⁺, Zn⁺, Co⁺) même protocole expérimental on changeant a chaque fois le catalyseur cationique avec les mêmes quantités.

3/ TECHNIQUES D'ANALYSE

■ Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire RMN-¹H :

Le spectre RMN du proton a été enregistré sur un spectrographe *BRÜKER AM300*, cette méthode nous a permis d'identifier les produits. Les mesures ont été prises dans le chloroforme et en utilisant le TMS comme une référence interne.

■ Infrarouge:

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

• Diffraction des rayons X(DRX):

Le spectre DRX a été faite par un diffractomètre à 25°C, dans laboratoire de chimie des polymères d Oran.

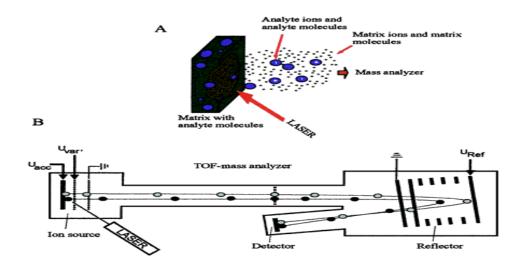
A l'aide d'un diffractomètre des rayons X Type Philips (la radiation est du type k α du cuivre) l'analyse qualitative des échantillons par la méthode de poudre et a l aide d'un logiciel X'PERT PLUS qui montre et identifier les phases et d'exploiter les résultats.

• SPECTROMETRIE DE MASSE MALDI-TOF :

Les spectres de masse MALDI-TOF (*matrix-assisted laser desorption / ionizationtime-of-light spectroscopy*) ont été obtenus avec Bruker Daltonics - MALDI TOF-MS microflex (TM) LT Matrice : Dithranol CAS [1143-38-0] Solvant : Chloroforme

La technique MALDI consiste à irradier par une impulsion laser, une matrice

(Généralement du dithranol (1, 8,9-trihydroxyanthracène)) contenant de manière homogène le polymère à étudier et un sel d'argent ou de sodium.



Principe de La technique MALDI-TOF

La matrice absorbe l'énergie de l'impulsion laser et la transfère au polymère sans choc thermique, lequel se retrouve en phase gazeuse attaché à un ion Ag^+ ou Na^+ , formant alors une espèce cationique. Les ions une fois formés sont accélérés simultanément par un champ électrique, En fonction de leur rapport masse/charge m/z.

L'échantillon sous forme de gel est le plus facile à traiter.

Remarque: Toutes les méthodes d'analyses ont été faites au Laboratoire LCP d'Oran



Résumé

Le présent travail traite une étude sur la polymérisation cationique par ouverture de cycle de 1,2 Epoxy butane catalysée la Maghnite H⁺ et la Maghnite échangée par Co⁺⁺ et Zn⁺⁺ a fin de synthétiser le poly [Oxy (1-Ethylethylene)] a température ambiante et en solution. Nous avons pu maître en évidence : les propriétés catalytique des bentonites algériennes et notamment la Maghnite qui est un catalyseur acide solide. Contrairement aux liquides traditionnels utilisés dans toutes les polymérisation par ouverture de cycle (BF3, H2SO4,....) :Ce catalyseur réagit aux hautes températures comme aux basses températures. - Il est recyclable par simple filtration et réutilisable après lavage à l'eau. - Il réagit en masse et en présence de solvant. - Sa réactivité est stéréo sélective (il donne des produits linéaires ou cycliques selon les conditions opératoires choisis). Ce travail a été complété par une étude cinétique.La Maghnite H⁺, Maghnite Na⁺, Co^{++} Zn^{++} Maghnite Maghnite et sont caractérisées par DRX.Les polymères Obtenus ont été caractérisés par la RMN¹H, FT-IR, DSC, et le MALDI-TOF.

Mots clés:

1,2Epoxy butane; Maghnite H⁺; Maghnite Na⁺; Maghnite Co⁺⁺; Maghnite Zn⁺⁺; poly (Oxy (1-Ethylethylene)]; MALDI-TOF; DRX; Polymérisation; Maghnite échangée.