

Liste des abréviations

AA	anhydride acétique
AC	chlorure d'allyle
AcA	acétaldéhyde
BBP	bis (4-bromométhyl benzoyl)-peroxyde
BDBP	bis (3,5-dibromométhyl benzoyl) peroxide 2,5-dimethylhexane-2,5-diyl
DDH	bis(4-bromométhyl) benzoperoxoate
DDSA	dodécyle succinique anhydride (<i>pas dodecényle</i>)
DMF-d7	diméthylformamide deutéré
DXL	1,3-dioxolane
ECH	épichlorhydrine
EDTA	acide ethylenediaminetetraacétique
et al.	et les autres collaborateurs
FA	formaldéhyde
GBL	gamma-butyrolactone
GPC	chromatographie par perméation de gel
$I=M_w /M_n$	indice de polymolécularité (ou polydispersité)
IR	infrarouge
MA	acide méthacrylique
Mag-H+	Maghnite-H+ (Maghnite activée à l'acide)
MDA	methylenedianiline
MDI	4,4'-diisocyanate de diphénylméthylène
MMA	méthacrylate de méthyle
M_n	masse molaire moyenne en nombre
MPI	initiateur macropéroxydique
M_v	masse molaire moyenne viscosimétrique
M_w	masse molaire moyenne en masse
NTA	acide nitrilotriacétique
PAC	poly(chlorure d'allyle)
PAcA	poly(acetaldehyde)
PBD	poly(polybutadiène)

PDDSA	poly(dodecyle succinique anhydride)
PDXL	poly(1,3-dioxolane)
PECH	polyépichlorhydrine
PFA	polyformaldéhyde
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
ppm	partie par million
PSt	polystyrène
PTHF	polytétrahydrofurane
Rdt	rendement
Réf.	référence
RMN 1H	résonance magnétique nucléaire du proton
St	styrène
Tf	température de fusion
Tg	température de transition vitreuse
THF	tétrahydrofurane
TMS	tétraméthylsilane

Dédicaces

*A mes très chers parents
A mes sœurs et à mon frère.*

A la mémoire de mes grands-parents.

Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur BELBACHIR Mohammed, directeur du laboratoire de Chimie des Polymères de l'Université d'Oran, de m'avoir accepté dans son laboratoire et suivi de près comme de loin mon travail.

Je remercie vivement Monsieur FERRAHI Mohammed Issam, Professeur, pour avoir dirigé cette étude en m'accordant tous les conseils qui m'ont permis d'achever ce travail dans les meilleures conditions. Je le remercie aussi pour m'avoir poussé à être autonome en faisant des publications scientifiques.

Je remercie Monsieur MEGHABAR Rachid, Professeur à l'Université d'Oran, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je voudrais également remercier Monsieur BOUSALEM Smain, Professeur au centre universitaire d'Ain Témouchent, Monsieur YAHIAOUI Ahmed, Professeur à l'Université de Mascara, Monsieur BENYOUCEF Abd El-Ghani, Professeur à l'Université de Mascara, ainsi que Monsieur HARRANE Amine Professeur à l'Université d'Oran, qui m'ont honoré d'accepter de juger ce travail en participant à ce jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux.

Je remercie AKEB Malika pour les analyses RMN ainsi que ADDOU Amine pour les analyses IR, DSC, viscosimétrie et pour tous les services rendus.

Je remercie mes amis HASSAIN Mohammed Rédha, BENOSMANE Sofiane, BENYEKHLEF Samir, BELBACHIR Boucif et MAHDJOUR Houaria de m'avoir encouragé durant ces années.

Je ne saurais oublier de remercier mon oncle SARI Mahmoud, conservateur en chef et fondateur des bibliothèques universitaires de Constantine et de Tlemcen, qui m'a guidé dans la mise en forme de ce travail en application des normes documentaires.

Je remercie très chaleureusement Monsieur BELKAID Mohamed El-Amine, pour m'avoir accompagné durant ces dernières années en tant qu'ami remarquable pour ses qualités humaines.

Je remercie ma famille qui a fait tant de sacrifices pour moi.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

CHAPITRE I

*Rappels bibliographiques sur les
copolymères, la copolymérisation du THF et
la Mag-H⁺*

CHAPITRE II

Copolymérisation du THF avec l'Epichlorhydrine et étude cinétique

CHAPITRE III

Synthèse de copolymères de THF-Styrène,

THF - Méthacrylate de méthyle

et THF- Méthacrylate de méthyle - Styène

CHAPITRE IV

*Synthèse de copolymères de THF -
Formaldéhyde et THF - Acétaldéhyde*

Clicours.COM

CHAPITRE V

*Synthèse de copolymères de THF - Chlorure
d'allyle, THF - Dodecyle succinique
anhydride et THF – Gamma-butyrolactone*

CONCLUSION GÉNÉRALE

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ABREVIATIONS

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I

Rappels bibliographiques sur les copolymères, la copolymérisation du THF et la Mag-H⁺

1-Introduction.....	4
2-Définition de la copolymérisation.....	4
2.1-La copolymérisation en chaîne.....	4
2.2-Types des copolymères	6
2.2.1-Copolymères non précisés.....	6
2.2.2-Copolymères statistiques.....	6
2.2.3-Copolymères aléatoires.....	7
2.2.4-Copolymères alternés.....	7
2.2.5-Copolymères à block et greffés.....	8
3-Réactions de Copolymérisations du THF.....	8
3.1- Synthèse de copolymères triblocs de PMMA-b-PTHF-b-PMMA et de PMMA-b-PTHF-b-PSt	8
3.2- Synthèse de copolymères à blocs de THF avec le St ou avec le MMA en deux étapes	9
3.3-Synthèse des copolymères à blocs de St amorcé par les chaînes de poly(THF).....	9
3.4-Synthèse de copolymères de THF ramifiés avec des blocs de St.....	9
3.5-Greffage du PTHF-b-PMMA sur le polybutadiène.....	10
3.6-Copolymérisation du THF avec ϵ -caprolactone.....	10
3.7-Copolymérisation du THF avec l'ECH.....	10

3.8-Copolymérisation du THF avec l'oxyde de propylène.....	10
4-Importance des catalyseurs solides dans les réactions chimiques.....	10
5-Les argiles comme catalyseur.....	11
5.1-Classification des minéraux argileux.....	11
5.2- Réaction de polymérisation catalysée par les argiles.....	11
5.3-Classification de la Bentonite de Maghnia ou Maghnite	12
5.4-L'activation acide de la bentonite.....	13
5.5-Réactions catalysés par la Maghnite-H ⁺	14
6-Références bibliographiques.....	20

Chapitre II

Copolymérisation du THF avec l'ECH et étude cinétique

1-Copolymérisation du THF avec l'ECH.....	28
1.1-Introduction.....	28
1.2-Caractérisation.....	29
1.2.1-Analyse par RMN ¹ H.....	29
1.2.2-Analyse par GPC.....	34
1.2.3-Analyse IR	35
2-Etude cinétique de copolymérisation	37
2.1-Effets du temps.....	37
2.1.1- Effets du temps sur le rendement.....	37
2.1.2- Effets du temps sur la viscosité.....	38
2.2-Effets de la température.....	39
2.2.1- Effets de la température sur le rendement.....	40
2.2.2- Effets de la température sur la viscosité.....	41
2.3-Effets de la quantité du catalyseur.....	42
2.3.1- Effets de la quantité du catalyseur sur le rendement.....	42
2.3.2- Effets de la quantité du catalyseur sur la viscosité.....	43
2.4-Effets de la fraction molaire des monomères.....	44
2.4.1- Effets de la fraction molaire des monomères sur le rendement.....	45

2.4.2- Effets de la fraction molaire des monomères sur la viscosité.....	46
3-Conclusion.....	47
4-Références bibliographiques.....	48

Chapitre III

Synthèse de copolymères de THF-St, THF-MMA et THF-MMA-St

1-Introduction	50
2-Copolymérisation du THF avec le DXL.....	50
2.1-Description de la réaction.....	50
2.2-Analyse RMN ¹ H.....	51
3-Copolymérisation du THF avec le St.....	53
3.1-Introduction.....	53
3.2-Description de la réaction.....	53
3.3-Analyse RMN ¹ H.....	54
3.4-Analyse Infrarouge.....	61
4-Copolymérisation du THF avec le MMA.....	63
4.1-Introduction.....	63
4.2-Description de la réaction.....	63
4.3-Analyse RMN ¹ H.....	64
4.4- Analyse Infrarouge.....	69
4.5-Analyse GPC.....	71
5-Copolymérisation du THF avec le MMA et le St	72
5.1-Description de la réaction.....	72
5.2-Analyse RMN ¹ H.....	73
5.3- Analyse Infrarouge.....	78
5.4-Analyse GPC.....	80
6-Conclusion	81
7-Références bibliographiques.....	82

Chapitre IV

Synthèse de copolymères de THF-FA, THF-AcA

1-Copolymérisation du THF avec le FA.....	85
1.1-Introduction.....	85
1.1-Analyse par RMN ¹ H.....	86
1.2-Analyse par RMN ¹³ C.....	90
1.3- Analyse IR.....	94
1.4- Analyse par DSC.....	96
2-Copolymérisation du THF avec l'AcA.....	97
2.1-Introduction.....	97
2.1-Analyse par RMN ¹ H.....	98
2.2- Analyse IR	102
2.3- Analyse par DSC.....	104
3-Conclusion.....	105
4-Références bibliographiques.....	106

Chapitre V

Synthèse de copolymères de THF-AC, THF-DDSA et THF-GBL

1-Copolymérisation du THF avec l'AC.....	109
1.1-Introduction.....	109
1.1-Analyse par RMN ¹ H.....	109
1.2- Analyse IR	113
1.3- Analyse par DSC.....	115
2-Copolymérisation du THF avec le DDSA.....	116
2.1-Introduction.....	116
2.1-Analyse par RMN ¹ H.....	117

2.2- Analyse IR	121
2.3- Analyse par DSC.....	123
3-Copolymérisation du THF avec le GBL.....	124
3.1-Introduction.....	124
3.1-Analyse par RMN ¹ H.....	125
3.2- Analyse IR	129
3.3- Analyse par DSC.....	131
4-Conclusion.....	132
5-Références bibliographiques.....	133

Conclusion générale

Conclusion générale.....	138
--------------------------	-----

Partie expérimentale

1-Traitement de la Maghnite.....	140
2- Propriétés des homopolymères.....	140
3-Conditions expérimentales.....	141
4- Techniques d'analyses.....	141
4.1-Analyse RMN ¹ H et RMN ¹³ C.....	141
4.2- Analyse Infrarouge.....	142
4.3- Analyse GPC.....	142
4.4- Analyse DSC.....	142
4.5- Analyse viscosimétrique.....	143

INTRODUCTION GENERALE

Le polytétrahydrofurane (PTHF) est un composant important dans l'industrie chimique. Il est utilisé dans la production des polyuréthanes thermoplastiques (TPU). Ces produits sont transformés en des films résistants à l'abrasion pour la fabrication des tuyaux flexibles multicouches.

Le poly(THF) est aussi très utilisé pour la fabrication de la fibre élastique connue sous le nom de Spandex ou Elastan. Ces fibres contiennent jusqu'à 80 pour cent de poly(THF). Avec leur nature unique, des chaînes d'une flexibilité particulièrement élevée et structurée, les fibres de Spandex maintiennent leur élasticité extrême durablement sans perdre leur forme. Ces fibres sont traitées avec des fibres de nylon, de coton ou de polyester dans les tissus de haute qualité pour donner aux textiles l'élasticité désirée. L'industrie identifie le poly(THF) comme matière première de valeur inestimable pour la fabrication des fibres élastiques.

BASF « *Badische Anilin und Soda-Fabriken* : Industrie d'aniline et de soude de Baden-Baden (Allemagne) » est le plus important fournisseur du poly(THF) avec une production annuelle de 185.000 tonnes.

On peut faire varier, dans de très larges proportions, les propriétés physiques et les caractéristiques technologiques des matériaux polymères par copolymérisation de monomères ayant des structures chimiques différentes.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés qu'à la copolymérisation en chaîne. C'est un cas très utilisé dans l'industrie qui offre beaucoup de possibilité de préparation de produits diversifiés.

Le THF se polymérise d'une manière cationique en présence d'un catalyseur. Les argiles présentent des propriétés catalytiques dans les réactions de polymérisation. Nous avons fait la synthèse de copolymères à base de THF en utilisant un catalyseur écologique recyclable à base d'argile appelé Maghnite-H+. Ce catalyseur a remplacé des amorceurs qui ne sont pas recyclables. Ces derniers posent aussi des problèmes de stockage ou de corrosion et polluent l'environnement.

La présente étude contient cinq chapitres.

Le premier est réservé aux rappels bibliographiques sur les copolymères et des travaux qui ont été faits sur la copolymérisation du THF. Il contient aussi des généralités sur la Maghnite.

Le deuxième chapitre est consacré à la copolymérisation du THF avec l'ECH et l'étude cinétique de cette réaction.

Le troisième chapitre s'intéresse à la synthèse et à la caractérisation de copolymères de THF avec le styrène, le méthacrylate de méthyle. La dernière réaction de ce chapitre, est la formation d'un copolymère composé de trois monomères : tétrahydrofurane- méthacrylate de méthyle-Styrène.

Le quatrième chapitre traite la synthèse et la caractérisation du copolymère de tétrahydrofurane avec le formaldéhyde puis du tétrahydrofurane avec l'acétaldehyde.

Enfin dans le dernier chapitre, trois autres copolymères de (tétrahydrofurane-chlorure d'allyle, tétrahydrofurane-gamma butyrolactone et tétrahydrofurane-Dodecyle succinique anhydride) ont été synthétisés et caractérisés.

1-Introduction

Dans ce premier chapitre, nous allons donner un rappel bibliographique sur les copolymères puis nous citerons quelques travaux de synthèse de copolymères à base de THF. Enfin, nous indiquerons les propriétés de la Maghnite et certaines réactions qui ont été réalisées avec cette dernière.

2-Définition de la copolymérisation

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 [1] *.

Le comportement des monomères en copolymérisation constitue un moyen précieux d'étude de l'influence de la structure chimique sur la réactivité [2].

2.1-La copolymérisation en chaîne

Les copolymérisations en chaînes sont à la base d'importants processus industriels, car elles permettent d'avoir des masses molaires élevées à des temps réduits et par conséquent, le coût aussi.

On peut représenter le processus de manière suivante :



L'incorporation des deux monomères dans le copolymère est déterminée par leurs concentrations et par leurs réactivités relatives [2].

L'exemple de la copolymérisation en chaîne du styrène avec le butadiène montre les différentes variétés de polymères obtenues par changement de proportion des monomères : le polystyrène est un thermoplastique qui a un point de ramollissement voisin de 100 °C et qui est mis en œuvre à des températures relativement élevées, de l'ordre de 250 °C. Lorsque par copolymérisation, on introduit dans la chaîne de 15 à

* les chiffres entre crochets [] renvoient aux références bibliographiques classées par ordre d'entrée, en fin de chapitre.

20 % molaire de butadiène réparti de manière aléatoire, on obtient un thermoplastique qui a un point de ramollissement nettement moins élevé ($T_g = 70\text{ °C}$) et qui se moule à plus basse température ($\pm 200\text{ °C}$). Si, on synthétise un copolymère contenant 45 % molaire de styrène, on obtient un produit caractérisé par un T_g voisin de 20 °C qui convient très bien pour réaliser des films de peinture durs et résilients. Le copolymère contenant 85 % molaire de butadiène possède un point de transition vitreuse voisin de -60 °C . C'est le caoutchouc synthétique le plus répandu (styrène-butadiène-rubber ou SBR). Enfin, le polybutadiène est un élastomère à très bas point de ramollissement ($T_g = -85\text{ °C}$) convenant pour des applications à très basses températures [3].

Le terme homopolymérisation est employé pour caractériser la polymérisation d'un monomère unique et la distinguer d'un processus de copolymérisation.

Le tableau I-1 représente quatre exemples de copolymères largement utilisés.

Tableau I-1 : Exemples de quelques copolymères et leurs domaines d'utilisation :

Structure abrégée	Appellation	Domaine d'application
EPDM	Ethylène-propylène-diène-monomère	Elastomère
SBR	Styrène-butadiène-caoutchouc Poly(styrène- <i>stat</i> -butadiène) *	Pneu caoutchouc
NBR	Acrylonitrile-butadiène-caoutchouc Poly(acrylonitrile- <i>stat</i> -butadiène)	Elastomère
ABS	Acrylonitrile-butadiène-styrène **	Plastique

* Le terme *-stat-* veut dire copolymère statistique, comme il est expliqué dans le paragraphe suivant.

** ABS est un greffage de deux copolymères aléatoire, le poly(acrylonitrile-*stat*-butadiène) et le poly(acrylonitrile-*stat*-styrène) [1].

2.2-Types des copolymères

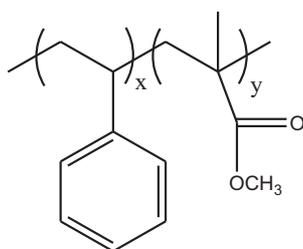
La répartition des unités de répétition des unes par rapport aux autres permet de définir différents types de copolymères. Les copolymères les plus connus sont résumés comme suit.

2.2.1-Copolymères non précisés

Ce sont des copolymères dont la structure a un ordre d'arrangement d'unités monomères non précisées. Ils sont représentés comme suit :



Ainsi un copolymère non précisé de styrène et de méthacrylate méthylique est appelé : poly [styrène-co-(méthacrylate de méthyle)] [4,6].



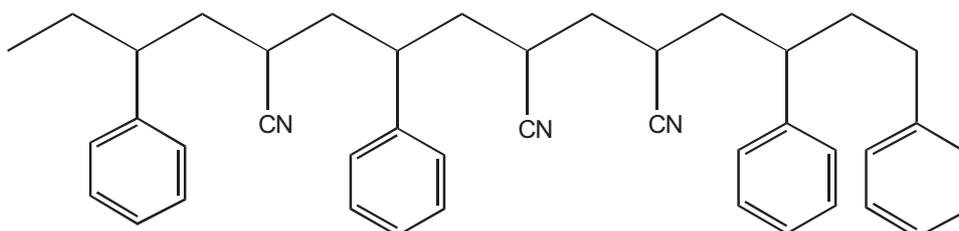
2.2.2-Copolymères statistiques

Les copolymères statistiques ont une distribution séquentielle des unités monomères qui obéit à une loi statistique.

Le terme –stat– embrasse une grande proportion de copolymères qui sont préparés par la polymérisation simultanée de deux monomères ou plus dans un mélange. Un copolymère statistique de A et de B pourrait apparaître comme suit:



Le schéma suivant, donne un exemple de copolymère statistique de styrène avec l'acrylonitrile :



Poly(styrène-*stat*-acrylonitrile).

2.2.3-Copolymères aléatoires

Un copolymère aléatoire est un copolymère statistique dans lequel la probabilité de trouver une unité de monomère à n'importe quel emplacement, est indépendante de la nature des unités voisines à cette position. En d'autres termes, aucune loi statistique n'est applicable pour la distribution des motifs dans la chaîne.

La nomenclature se fait comme suit : poly(A-*aléa*-B).

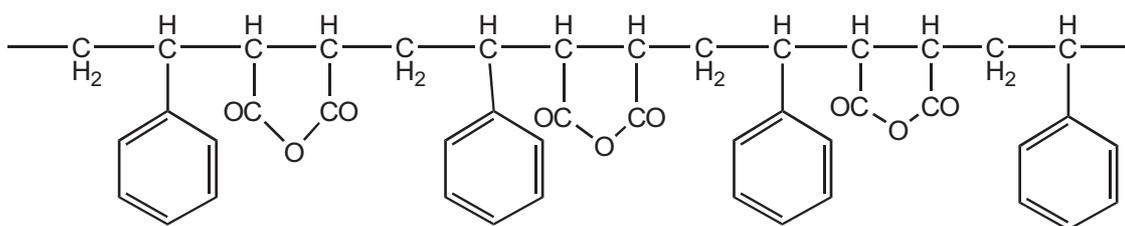
2.2.4-Copolymères alternés

Lorsque les unités monomères sont en quantités équimolaires réparties de manière alternée régulière, on dit que c'est un copolymère alterné :



Ce type de copolymérisation est provoquée par une plus forte tendance d'assemblage du monomère A avec le B (et vice-versa) qu'avec lui-même où le taux d'addition de l'autre monomère est plus rapide que l'addition sur soi-même.

Exemple d'un copolymère alterné :



Poly[styryène-*alt*-(anhydride maléique)] [4-8]

Dans le cas de la copolymérisation de trois monomères, on dit qu'on a un copolymère périodique :



2.2.5-Copolymères à blocs et greffés

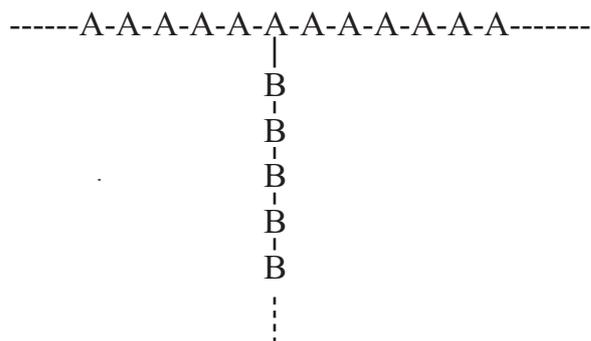
Ils se distinguent des autres copolymères par la présence de longues séquences de chacun des monomères [2].

Un copolymère à blocs est linéaire. Il contient une ou plusieurs longues séquences ininterrompues de chacune des espèces polymères :



poly(A)-*bloc*-poly(B) ou poly(A)-*b*-poly(B)

Alors qu'un copolymère greffé est sur une structure ramifiée constituée d'un squelette (homopolymère) auquel une ou plusieurs chaînes latérales de nature différentes sont attachées:



poly(A)-*greffé*-poly(B) ou poly(A)-*g*-poly(B)

3- Réactions de copolymérisations du THF

Plusieurs études ont été faites sur la copolymérisation du THF. Dans les paragraphes suivants nous aborderons quelques réactions.

3.1-Synthèse de copolymères triblocs de PMMA-*b*-PTHF-*b*-PMMA et de PMMA-*b*-PTHF-*b*-PSt

La polymérisation cationique du THF a été amorcée par le mélange de AgSbF₆ avec le BBP ou le BDBP à 20 °C. Le poly(THF) formé contient des hydroxyles en bout de chaîne. Le Mw varie de 7.500 à 59.000 g/mol.

Ce poly(THF), a été employé comme amorceur dans la polymérisation du MMA en présence de sel de cérium (IV) à 40 °C afin d'obtenir le poly(THF-b-MMA) contenant le groupement peroxyde au milieu.

Ce dernier a été utilisé dans la polymérisation du MMA et du St à 80 °C pour obtenir les copolymères suivant : PMMA-b-PTHF-b-PMMA et PMMA-b-PTHF-b-PSt [10].

3.2-Synthèse de copolymères à blocs de THF avec le St ou avec le MMA en deux étapes

Les copolymères à blocs du THF avec le St et du THF avec le MMA, ont été préparés en deux étapes. Le PTHF vivant, est préparé cationiquement par amorçage photochimique avec la présence du phénylazotriphényl méthane.

Le diphenyliodonium hexaflorophosphate, a été inactivé par le sel de sodium de l'hydroperoxyde de cumène pour obtenir le poly(THF) ayant un groupement terminal thermiquement labile. Ces polymères sont ensuite utilisés pour amorcer la polymérisation radicalaire du styrène à 80°C [11].

3.3-Synthèse des copolymères à blocs de St amorcé par les chaînes de poly(THF)

La polymérisation cationique du THF a été amorcée par les initiateurs peroxydiques bifonctionnels : BBP et DDH. Le poly(THF) ramifié ayant le groupement peroxyde dans la chaîne, a été utilisé dans la polymérisation du St à 80 °C afin d'obtenir le copolymère ramifié à bloc de THF et de St avec un bon rendement [12].

3.4-Synthèse de copolymères de THF ramifiés avec des blocs de St

L'initiateur cationique multifonctionnel BDBP, a été synthétisé à partir de 3,5-dibromométhyl bromure de benzoyle et le peroxyde de sodium. L'initiateur a été traité avec l'hexafluoroantimonate d'argent AgSbF₆ pour préparer le poly(THF) ramifié avec quatre bras.

Ce dernier ayant le groupement peroxyde dans la chaîne a été utilisé dans la polymérisation du styrène à 80 °C afin d'obtenir le copolymère de THF ramifié avec des blocs de St avec un bon rendement [13].

3.5-Greffage du PTHF-b-PMMA sur le polybutadiène

La polymérisation cationique du THF lancée par les groupes cationiques provenant du BBP ou du BDBP donne le poly(THF) qui est un MPI.

Le MPI de PTHF-b-PMMA, a également été obtenu par la polymérisation du MMA amorcé avec les hydroxyles terminaux du poly(THF) et le sel de Ce (IV) sans la décomposition du groupe peroxyde central.

Les MPI ont été greffés thermiquement sur le cis-PBD en formant des parties de copolymères réticulés et des parties solubles qui, ensuite, ont été séparées.

La température de décomposition des copolymères réticulés est de l'ordre de 470 °C [14].

3.6-Copolymérisation du THF avec ϵ -caprolactone

La copolymérisation cationique du THF avec l' ϵ -caprolactone est réalisable en présence de triéthylxonium-hexa-chloro-antimonate [15].

3.7-Copolymérisation du THF avec l'ECH

La copolymérisation du THF avec l'ECH a été réalisée en présence du tétrahydrofuranate de trifluorure de bore [16].

3.8-Copolymérisation du THF avec l'oxyde de propylène

L'effet de l'éthylène glycol sur la copolymérisation du THF avec l'oxyde de propylène sur le tétrahydrofuranate de trifluorure de bore, fut étudié [17].

4-Importance des catalyseurs solides dans les réactions chimiques

Un des avantages à se servir de catalyseurs solides est le fait qu'ils peuvent avoir des cavités qui donnent une sélectivité de forme aux réactions catalysées. Les chimistes ont fait de nombreux catalyseurs qui ont des espaces internes capables de retenir certaines molécules et pas d'autres. Ces catalyseurs sélectionnent les réactifs et les produits de réaction pouvant tenir dans leurs cavités. On se sert de cette sélectivité de forme dans l'industrie chimique, pour guider les réactions selon des voies bien précises [18].

5-Les argiles comme catalyseur

L'argile est une roche sédimentaire molle et grasse appelée aussi « terre glaise ». C'est un silicate d'aluminium hydraté provenant en général de la décomposition des roches éruptives. Elle a la propriété d'absorber l'eau pour devenir une pâte très malléable puis durcit en séchant.

Elle contient en proportions variables divers éléments (potasse, chaux, etc....), dont certains (l'oxyde de fer notamment) la colorent. Sa couleur varie du blanc au gris foncé en passant par le vert et le rouge.

Ces matériaux trouvent leurs utilisations dans divers domaines, car des recherches étaient axées sur l'utilisation de ces argiles. Activées à l'acide [19-20-21-22-23-24] , ou modifiées par pontage [25-26], elles deviennent un catalyseur très utilisé pour des réactions chimiques.

5.1-Classification des minéraux argileux

Les argiles sont classées en trois grandes familles. Elles sont ordonnées en fonction de l'empilement des couches tétraédriques et octaédriques, et de la distance entre elles dite inter-foliaire :

1-La kaolinite.

2-La chlorite.

3-La smectite.

La montmorillonite appartient à la famille des smectites.

Cette classification est adoptée par BRINDLEY [27], BROWN [28], CAILLERE [29], et MILLOT [30]. A ces trois classes viennent s'ajouter les minéraux fibreux et les argiles interstratifiées.

5.2- Réaction de polymérisation catalysée par les argiles

Certains auteurs ont montré que quelques cations échangeables interlamellaires dans la montmorillonite sont efficaces pour l'apport de plusieurs nouvelles synthèses de polymères.

L'utilisation des argiles comme catalyseurs, dans des réactions de polymérisation a été réalisée pour la première fois, par HANSER *et al.* [31] et GRITENTIUS [32]. SOLOMON et ROSSER [33] et qui ont étudié en détail la polymérisation du styrène par divers cations minéraux intercalés dans la montmorillonite. DEKKING [34] a préparé le polystyrène et le polyméthacrylonitrile, ceci par la montmorillonite et la kaolinite échangée par H⁺. Il a indiqué la présence d'une réaction bien définie entre l'argile et le polymère formé.

Bien que des cas de réaction de polymérisation se déroulant dans l'espace interfoliaire soient connues, apparemment elles sont dues soit à des radicaux libres, soit à un amorçage anionique. En effet, le mécanisme exact de l'initiation de ces réactions par les argiles reste jusqu'à présent inexpliqué [35].

Dans d'autres exemples les argiles inhibent les réactions de polymérisation radicalaires courantes [36], les bordures des feuillets apparaissent comme le site responsable de cette inhibition. BLUMSTEIN [37] considère que les argiles jouent le rôle de stabilisateur et empêchent donc les réactions de dégradations. Dans la majorité des cas de réactions de polymérisations étudiées, il est nécessaire d'activer l'argile par un traitement acide qui la convertit en acide de Bronsted par traitement thermique. L'eau absorbée entre les feuillets est chassée, ce qui génère des sites acides des Lewis. L'étape du broyage quant à elle est responsable de la formation à la fois des ions et des radicaux libres.

5.3-Classification de la bentonite de Maghnia ou Maghnite

La bentonite a été mise en évidence par Knight en 1897 au Wyoming au États Unis, elle est appelée aussi 'mineral-soap'. Elle est constituée (de 80% à 90% en poids) de montmorillonite [38], le reste est le mélange d'impuretés minérales tel que le quartz, la cristobalite et le feldspath.

Les études menées par M. BELBACHIR *et al.* [19-39-40] sur une la bentonite de Maghnia (Wilaya de Tlemcen, nord-ouest d'Algérie) ont montré et ont permis de classer cette bentonite, appelée « Maghnite », dans la famille des montmorillonites.

5.4-L'activation acide de la bentonite

Les différentes recherches sur l'activation acide des argiles comme la bentonite [41], la montmorillonite [42] ou la Maghnite [43-44] ont abouti aux résultats suivants :

- ◆ Elimination de certaines impuretés (calcaire, ...).
- ◆ Elimination de l'eau et des cations métalliques.
- ◆ Augmentation de la porosité de la surface spécifique.
- ◆ Changement de la structure cristalline.
- ◆ Possibilité d'élimination des ions hydroxyles (OH⁻) du réseau cristallin.
- ◆ Remplacement de l'aluminium (Al₂O₃) par l'hydrogène et passage du Fe, Al et Mg en solution.
- ◆ Remplacement des cations échangeables tel que Ca⁺² Na⁺² par le proton H⁺.
- ◆ Apparition de défautuosité dans la structure cristalline.
- ◆ Augmentation de l'activité de l'argile due à la porosité de SiO₂ libre.

La bentonite de Maghnia est activée par une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ (0,23 M) pour donner la Maghnite-H⁺ qui est symbolisée par **Mag-H⁺**. Une activation acide plus poussée a un effet négatif sur l'efficacité catalytique de la Maghnite dans les réactions chimiques. Les résultats des analyses élémentaires de la Maghnite et Maghnite-H⁺ sont portés sur le tableau I-2 :

Tableau I-2 : tableau comparatif des compositions chimiques des échantillons Maghnite et Maghnite-H⁺ [43].

Echantillons	Composition chimique (%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	As	PF *
Maghnite	69,39	14,67	1,16	0,30	1,07	0,50	0,79	0,16	0,91	0,05	11
Maghnite-H ⁺	71,7	14,03	0,71	0,28	0,80	0,21	0,77	0,15	0,34	0,01	11

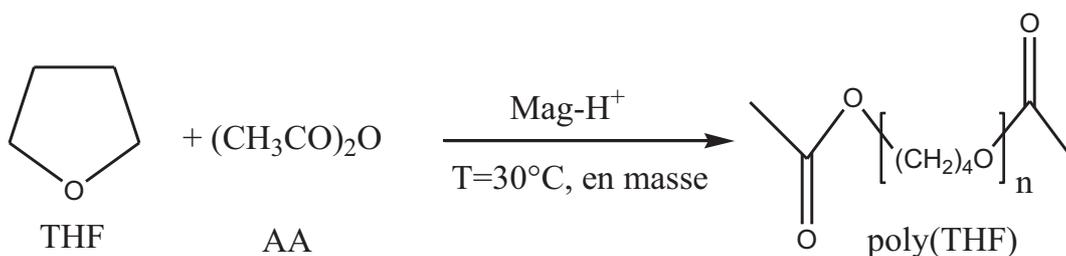
* PF : la perte au feu (déterminée par calcination).

On remarque qu'après l'activation de la Maghnite par l'acide sulfurique à (0,23 M) il y a diminution des impuretés telles que (l'alumine, l'oxyde de fer, la calcite etc....) [43-19-39].

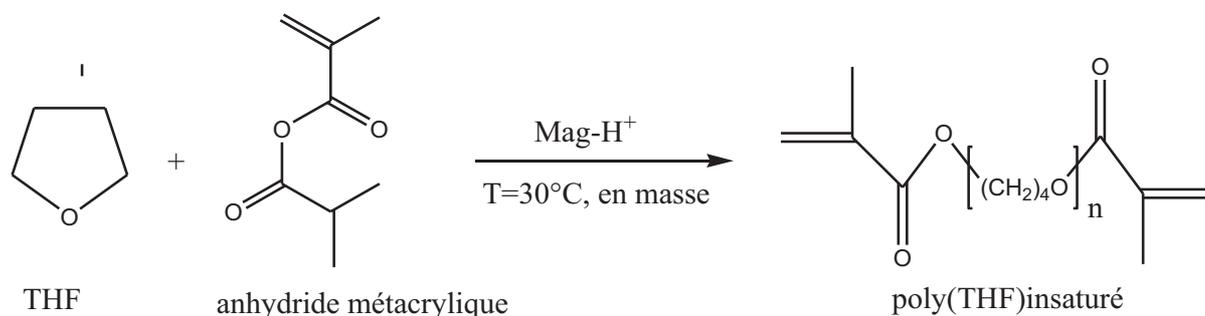
5.5-Réactions catalysées par la Maghnite-H⁺

Au laboratoire de chimie des polymères (LCP) de l'université d'Oran M.BELBACHIR *et al.* [33-39] ont effectué la polymérisation de plusieurs monomères cycliques [19-39-45-46] et vinyliques [23-47] en utilisant la Mag-H⁺ comme catalyseur.

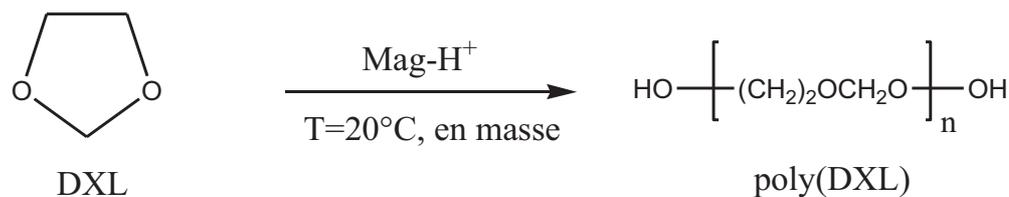
A. DRIOUCH [19] a effectué la polymérisation du THF catalysée par la Mag-H⁺ en présence de l'anhydride acétique.

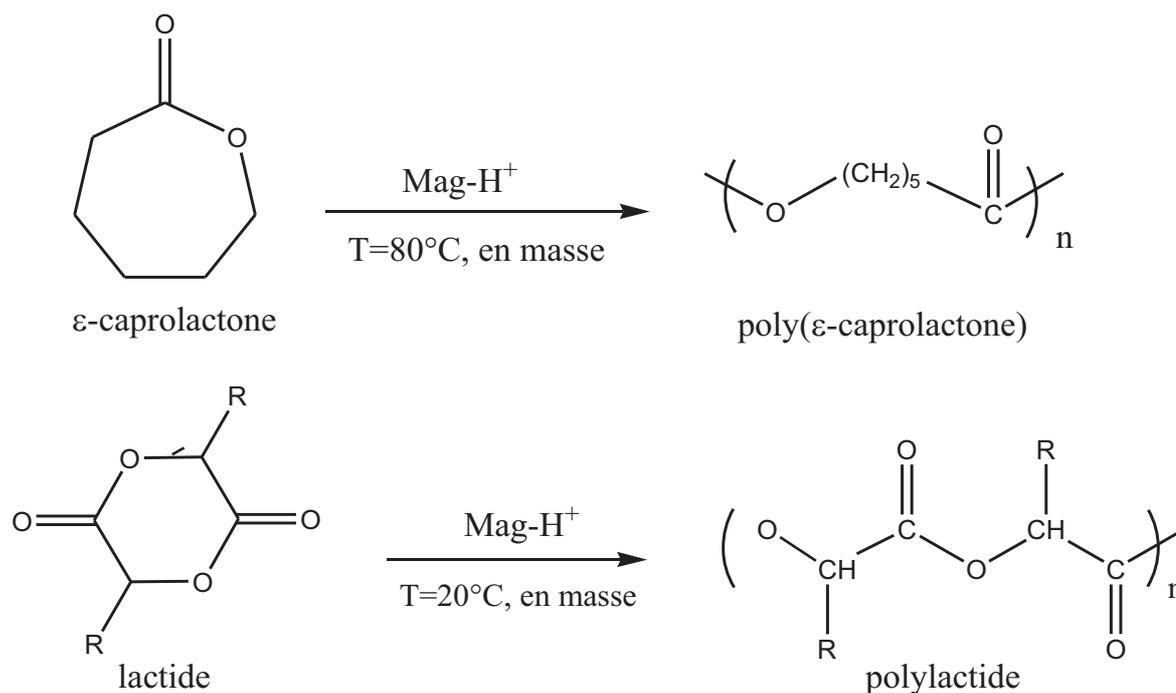


Elle a également élaboré une nouvelle méthode de fixation pour synthétiser des poly(THF) α,ω -insaturé consistant à faire réagir le monomère (THF) sur la Mag-H⁺ comme catalyseur en présence d'anhydride méthacrylique suivant la réaction.



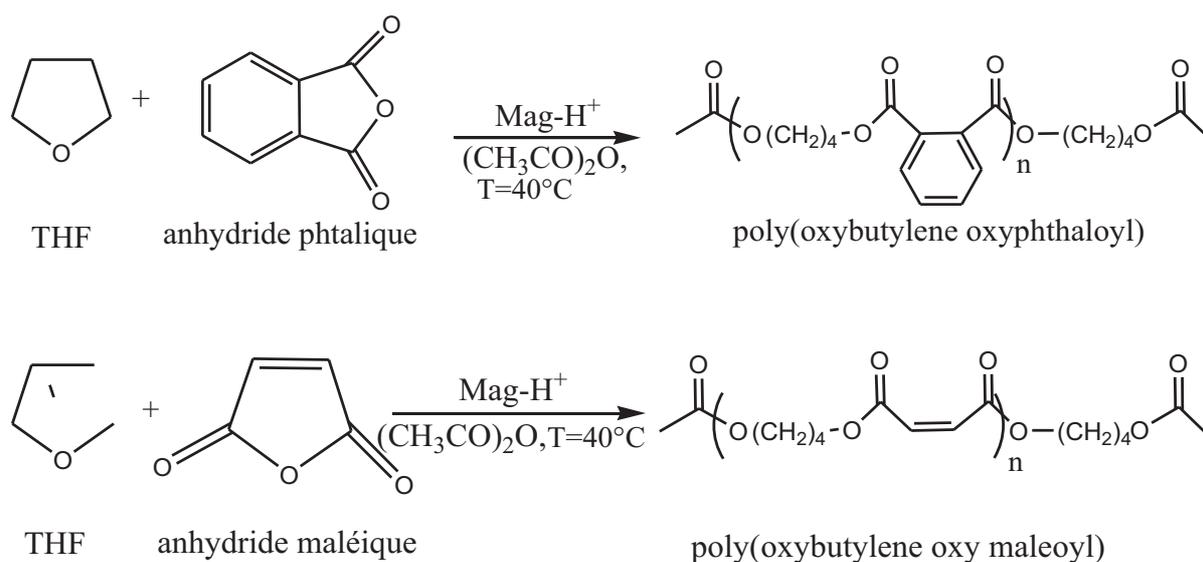
Par le même catalyseur R. MEGHERBI [48] a synthétisé le PDXL par polymérisation par ouverture de cycle du 1,3-dioxolane.

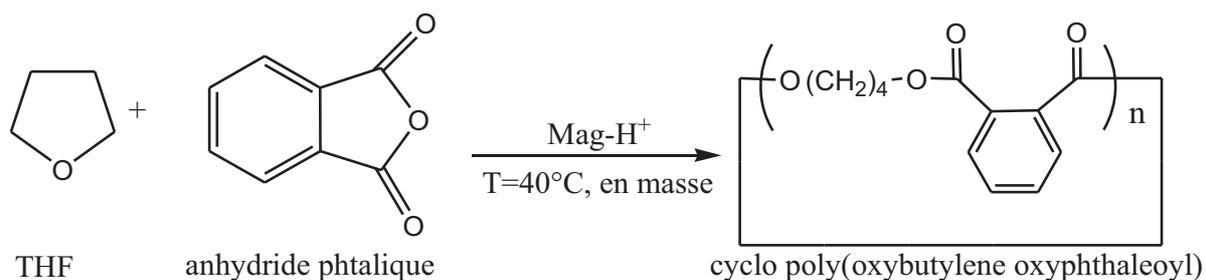




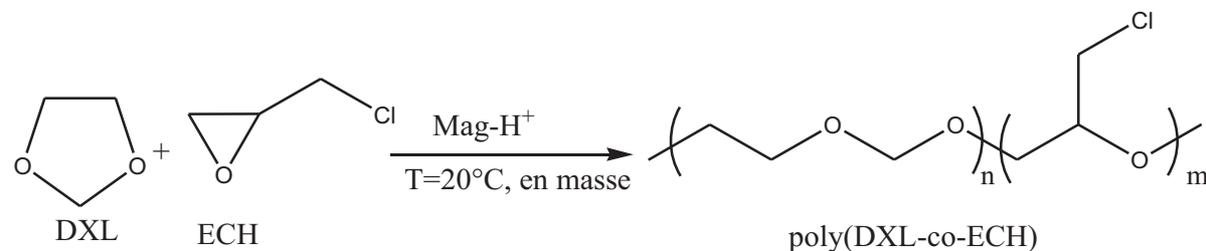
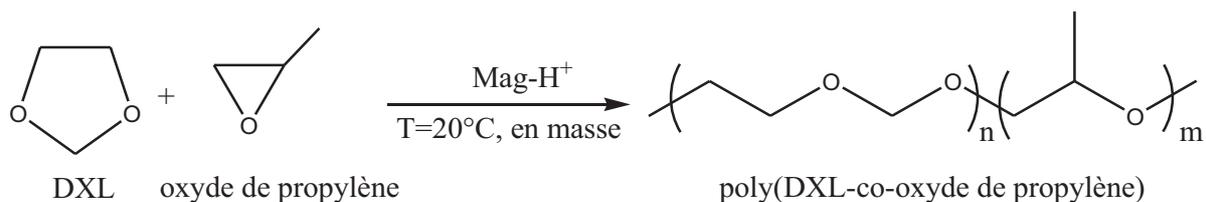
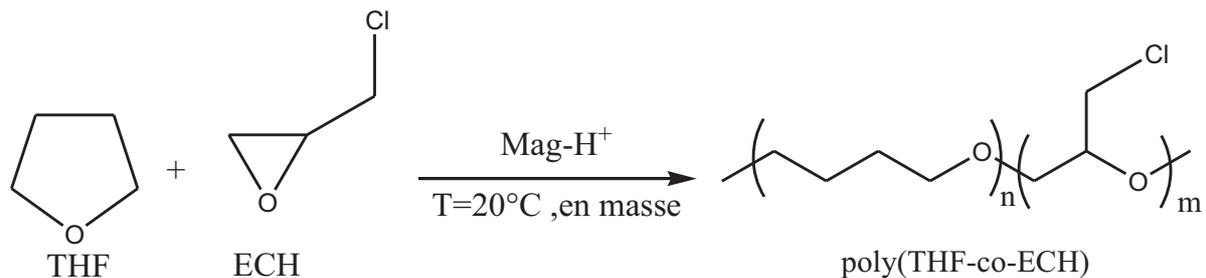
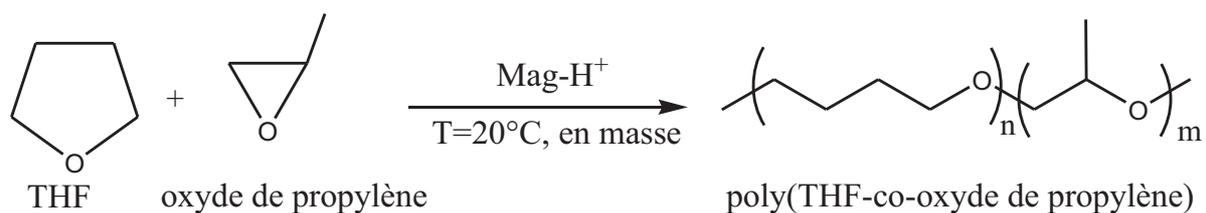
Dans le cas de copolymérisation cationique par ouverture de cycle, on peut citer les travaux fait par M. BELBACHIR *et al.* [43] sur la copolymérisation du 1,3-dioxolane avec le 1,3,5-trioxane.

M. I. FERRAHI *et al.* [56-57-58-59] a préparé des polyesters linéaires (copolymères alternés) et cycliques à partir du THF avec l'anhydride maléique puis avec l'anhydride phtalique.

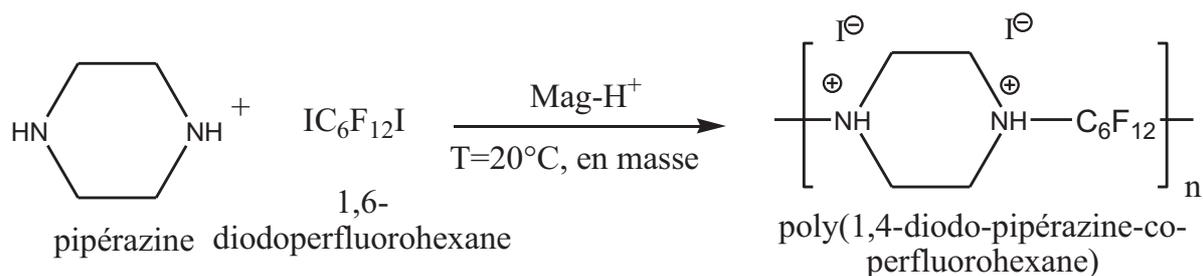




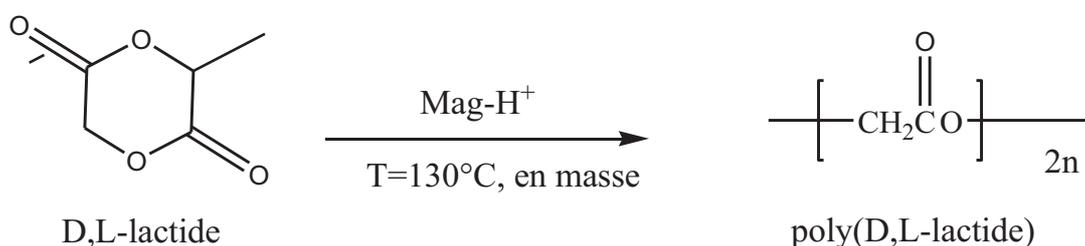
H. BELBEKIRI [60] a fait l'étude de copolymérisation des époxydes (oxyde de propylène, épichlorhydrine) avec le THF d'une part et avec le 1,3-Dioxolane d'une autre.



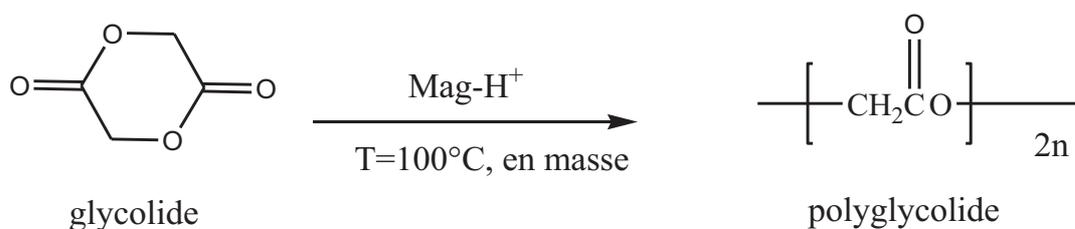
M. BRADAI a copolymérisé [45] la pipérazine et le 1,6-diodoperfluorohexane. La copolymérisation a lieu à température ambiante et sans solvant.



A. OULD SALEK [61] a effectué la polymérisation du D,L-lactide catalysée par la Mag-H⁺



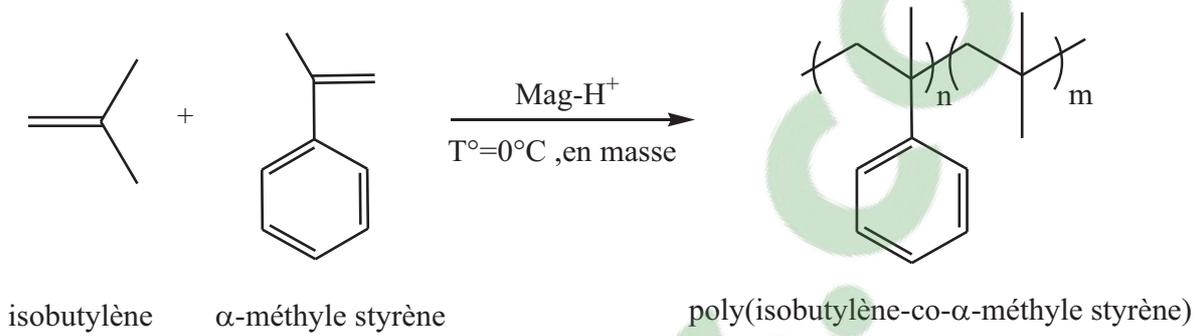
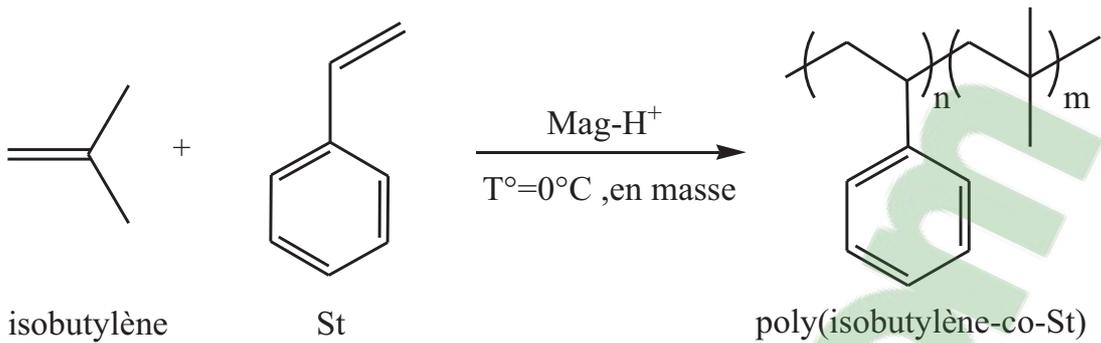
K. OUSSADI *et al.* [46] ainsi que M. A. BELAOUEDJ *et al.* [62] a également prouvé l'effet de la Mag-H⁺ sur la polymérisation du polyglycolide.



La polymérisation de monomères vinyliques catalysée par la Mag-H⁺ a été aussi étudiée par A. HARRANE *et al.* [63] ainsi que M. BELBACHIR *et al.* [64-65-66] et qui ont fait l'homopolymérisation de l'isobutylène ainsi que sa copolymérisation avec le styrène et l' α -méthyl styrène.

R. MEGHABAR *et al.* [67] ont fait la polymérisation du n-vinyl-2-pyrrolidone.

C. BAGHDADLI [47] a polymérisé le St.



6-Références bibliographiques

- [1]- Leslie Howard SPERLING - « Introduction to physical polymer science 4th ed », *John Wiley & Sons*, (2006).
- [2]- George ODIAN - « Principles of polymerization 4th ed », *John Wiley & Sons*, (2004).
- [3]- Jean P. MERCIER - « Polymérisation des monomères vinyliques », *Presses Polytechniques Romandes*, (1983).
- [4]- M. MALANGA, O.VOGL - *Polym. Eng. Sci.*, 23, p. 597, (1983).
- [5]- J. R. FRIED - *Polymer Science and Technology*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1995).
- [6]- W. RING, I. MITA, A. D. JENKINS, N. M. BIKALES - *Pure and Appl. Chem.*, 57, p. 1427, (1985).
- [7]- J. KAHOVEC, P. KRATOCHVIL, A. D. JENKINS, I. MITA, I. M. PAPISOV, L. H. SPERLING, et R. F. T. STEPTO - *Pure & Appl. Chem.*, 69, p. 2511, (1997).
- [8]- L. MATHIAS - *Solid State NMR of Polymers*, Plenum Publishers, New York, (1989).
- [9]- K. LANDFESTER, C. BOEFFEL, M. LAMBLA, H.W. SPIESS - *Macromolecules*, no. 29, p. 5972, (1996).
- [10]- Hulya MACIT, Baki HAZER - « Synthesis of PMMA-PTHF-PMMA and PMMA-PTHF-PST linear and star block copolymers », *Polym. Sci.*, vol. 93, pp. 219-226, (2004).
- [11]- Baki HAZER - « Synthesis of tetrahydrofuran-styrene(or methyl methacrylate) block copolymers via cationic-to-radical transformation », *Eur. Polym. J.*, vol. 27, no. 8, pp. 775-777, (1991).

- [12]- Baki HAZER - « Cationic polymerization of tétrahydrofurane initiated by difunctional initiators. synthesis of block copolymers », *Eur. Polym. J.*, vol. 26, no. 11, pp. 1167-1170, (1990).
- [13]- Baki HAZER - «Synthesis of styrene tetrahydrofuran branched block copolymers», *Eur. Polym. J.*, vol. 27, no. 9, pp. 975-978, (1991).
- [14]- Hülya MACIT, Baki HAZER - «Grafting on polybutadiene with polytetrahydrofuran macropoxyinitiators. Postpolymerization studies», *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 9, pp. 3865-3872, (2007).
- [15]- E. A. DZHAVADYAN, B. A. ROZENBERG, N. S. YENIKOLOPYAN - *Polymer Science U.S.S.R*, Vol. 15, no. 9, pp. 2235-2242, (1973).
- [16]- A. I. KUZAYEV, G. N. KOMRATOV, G. V. KOROVINA and S. G. ENTELIS - *Polymer Science U.S.S.R*, vol. 12, no. 5, pp. 1124-1131,(1970).
- [17]- A. I. KUZAYEV, G. N. KOMRATOV, G. V. KOROVINA, G. A. MIRONTSEVA, S. G. ENTELIS - *Polymer Science U.S.S.R*, vol. 11, no. 2, pp. 502-513, (1969).
- [18]- Ronald BRESLOW, Frédéric DENONNE - « La Chimie aujourd'hui et demain », *De Boeck Education*, (2001).
- [19]- A. DRIOUCH - «Polymérisation du THF par la Maghnite-H⁺ », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (1999).
- [20]- C. BREEN, F.D.ZAHOOR, J. MADEJOVA, P. KOMADEL - *J. Phys. Chem.*, 101, pp. 5324-5331, (1997).

- [21]- 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).
- [22]- N. OUIS, N. BENHARRATS, M. BELBACHIR - *C. R. Chimie*, no. 7, pp. 955-962, (2004).
- [23]- C. BREEN, F. D. ZAHOOR, J. MADEJOVÀ, P. KOMADEL - *J. Phys. Chem.*, no. 101, p. 5324, (1997).
- [24]- C. BREEN, J. MADÉJOVÀ - *Appl. Clay Science*, no. 10, p. 219, (1995).
- [25]- F. MOKHTARI - « Synthèse et caractérisation d'argiles pontées à l'aluminium et au titane », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (1991).
- [26]- A. YAHIAOUI *et al.* - *Materials Letters*, 59, pp. 759-767, (2005).
- [27]- G. W. BRINDLEY - « X Ray identification of clay Minerals », *Min. Soc.*, Great Britain Monograph, londre, p. 345, (1951).
- [28]- G. BROWN - « X Ray identification and crystal structure of clay Minerals », *Min. Soc.*, londre, p. 544, (1961).
- [29]- H. CAILLERES - « Minéralogie des argiles », *Masson*, Paris, p. 355, (1965).
- [30]- G. MILLOT - « Géologie des argiles », *Masson, Surv. Bull.*, pp. 950-113, (1954).
- [31]- E. A. HANSER, E. M. DANNENBERG - *U.S. Patent*, 2. 401, (1946).
- [32]- T. A. GROTTENTHUS - *U.S. Patent*, 2. 84, (1958).

- [33]- D. H. SOLOMON, M. J. ROSSER - «Reactions catalysed by minerals. Polymerization of styrene», *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, pp. 1261-1271, (1965).
- [34]- G. G. DEKKING - *Proceeding of the 12th National clay conference*, Pergamon Press, New York, pp. 603-616, (1964).
- [35]- H. Z. FFRIENLANDER, C. R. FINK - *J. polymer. Sci. Letters.*, 2, p. 475, (1964).
- [36]- R. F. GRIM - *Applied clay Minerology*, M C graw hill, New York, (1962).
- [37]- A. BLUMSTEIN - *J. polymer. Sci.*, 2, p. 769, (1964).
- [38]- W. C. KINGHT - *Eng. Mining J.*, 66, p. 491, (1898).
- [39]- M. MAKHLOUFIA - «Utilisation des spectroscopes DRX, RMN du solide, RPE et IR à l'étude des argiles de l'ouest d'Algérie », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (1999).
- [40]-R. MEGHABAR, A. MEGHERBI, M. BELBACHIR - *Polymer*, 99, p. 2397, (2003).
- [41]- Bentonite, Upton, Wyoming (U.S.A.), Analytical Data, *Clay Min.*, Report N°7, Amer. Petro. Int, Project 49, (1950).
- [42]- A. A. DAMOUR, D. SALVETAT - *J. Phys. Chem.*, 21, p. 378, (1847).
- [43]- M. BELBACHIR *et al.* - *United States Patent*, US 7,094,823 B2, (2006).
- [44]- M. BELBACHIR, A. BENSOUOLA - *US Patent, Houston*, N° 669601, (2000).
- [45]- M. BRADAI -« Synthèse d'amine de polyamine perfluorées catalysée par la bentonite de Maghnia », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (1999).

- [46]- K. OUSAËDI, A. HARRANE, M. A. BELAOUEDJ, M. BELBACHIR et R. MEGHABAR - *Journal of Polymer Research*, no. 12, pp. 361-365, (2005).
- [47]- M. BAGHDADLI - «Polymérisation du styrène par la bentonite de Maghnia», Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (2000).
- [48]- R. MEGHERBI, M. BELBACHIR, R. MEGHABAR - *J. Appl. Polym. Sci.*, no. 101, pp. 78- 82, (2006).
- [49]- A. YAHIAOUI, M. BELBACHIR - *Mendeleev Communications*, 15, pp. 242-244, (2005).
- [50]- A. YAHIAOUI, A. HACHMAOUI, M. BELBACHIR - *Int. J. Mol. Sci*, 4, pp. 572-585, (2003).
- [51]- A. YAHIAOUI, A. HACHMAOUI, M. BELBACHIR - *Int. J. Mol. Sci.*, 4, pp. 548-561, (2003).
- [52]- A. HARRANE, R. MEGHABAR, M. BELBACHIR - « Polymerization of ϵ -caprolactone using a montmorillonite clay as catalyst », *Designed Monomers & Polymers*, 8, pp.11-24, (2005).
- [53]- A. HARRANE, R. MEGHABAR, M. BELBACHIR - « Kinetics of the ring opening polymerization of ϵ -caprolactone catalysed by a proton exchanged montmorillonite clay», *Reactive and Functional Polymers*, 66, pp. 1696-1702, (2006).
- [54]- A. HARRANE, M. BELBACHIR - « Synthesis of Biodegradable Polycaprolactone/Montmorillonite Nanocomposites by Direct In-situ Polymerization Catalysed by Exchanged Clay », *Macromol. Symp.*, 247, pp. 379-384, (2007).
- [55]- M. HAOUAS, A. HARRANE, M. BELBACHIR, F. TAULELLE - «Solid state

- NMR characterization of formation of poly(ϵ -caprolactone)/Maghnite nanocomposites by in situ polymerization», *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 45, pp. 3060-3068, (2007).
- [56]- M. I. FERRAHI, M. BELBACHIR - *Molécules*, 9, pp. 968-977, (2004).
- [57]- M. I. FERRAHI, M. BELBACHIR - *Journal of Polymer Research*, 12, pp. 167-171, (2005).
- [58]- M. I. FERRAHI, M. BELBACHIR- *Int. J. Mol. Sci.* 4, pp. 312-325, (2003).
- [59]- M. I. FERRAHI, A. AÏT AMER, M. BELBACHIR, A. G. BENYOUCEF, E. MORALLÓN - *Global Journal of Molecular Sciences*, 1, pp. 15-21, (2006).
- [60]- Habiba BELBEKIRI – « Copolymérisation cationique du THF et DXL avec les epoxydes par la Maghnite-H⁺ », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (2007).
- [61]- A. OULD SALEK - « Nouvelle méthode de synthèse des polymères biorésorbables », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (1999).
- [62]- M. A. BELAOUEDJ, A. HARRANE, R. MEGHABAR, M. BELBACHIR - *IUPAC-40th Int.Symp. On Macromol, World Polymer Congress*, Paris, p.1429, (2004).
- [63]- A. HARRANE, R. MEGHABAR, M. BELBACHIR - «A Protons Exchanged Montmorillonite Clay as an Efficient Catalyst for the Reaction of Isobutylene Polymerization», *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 3, pp. 790-800, (2002).
- [64]- M . BELBACHIR, A. HARRANE, R.MEGHABAR - « Etude de la réactivité catalytique de l'ecocatalyseur vis-à-vis de la réaction de polymérisation de l'isobutylène », Communication : Synthèse de polymères biorésorbables,

Journée Algérienne de Catalyse, 25, p85, 29-30 octobre (2002).

- [65]- M. BELBACHIR, A. HARRANE, R. MEGHABAR - « La copolymérisation isobutylène -styrène par la Maghnite », *Communication : Synthèse de polymères biorésorbables*, 4^{ème} symposium national de chimie organique industrielle et pharmaceutique (sncoip), Oran, p. 144, 22-23 octobre (2002).
- [66]- M. BELBACHIR, A. HARRANE, R. MEGHABAR - « Copolymérisation isobutylène par la Maghnite », *Communication : Synthèse de polymères biorésorbables*, 4^{ème} symposium national de chimie organique industrielle et pharmaceutique (sncoip), oran, p. 96, 22-23 octobre (2002).
- [67]- R. MEGHABAR, A. MEGHERBI, M. BELBACHIR - *Polymer* , no. 44, pp. 4097-4100, (2003).

1-Copolymérisation du THF avec l'ECH

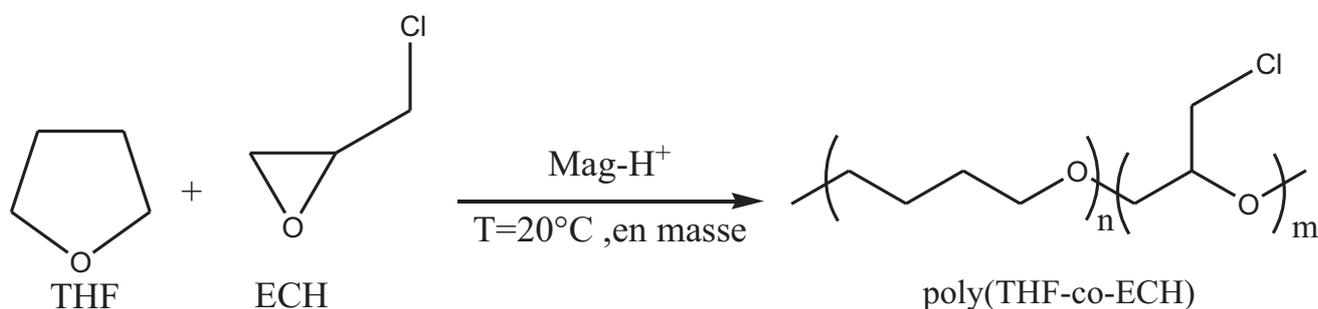
1.1-Introduction

La copolymérisation de monomères cycliques réagissant par le même type de groupes fonctionnels a beaucoup été étudiée. Certaines de ces réactions sont réalisées industriellement, en particulier celles de divers éthers cycliques et acétals [1].

H. BELBEKIRI [2] a réalisé des réactions de copolymérisation d'éthers cycliques (chapitre I, p. 17) parmi eux, la copolymérisation du THF avec l'ECH, en utilisant la Mag-H^+ comme catalyseur.

On ce qui nous concerne, nous avons repris et confirmé cette réaction qui a été suivie par 37 autres expériences dans le cadre de l'étude cinétique. Celle-ci se caractérise par l'influence de quatre paramètres (temps, température, quantité de catalyseur Mag-H^+ et proportions des monomères) sur le rendement et la viscosité intrinsèque du produit obtenu.

Le schéma de la réaction est donné comme suit:



Le tableau II-1: conditions expérimentales de la réaction.

Expérience	Proportions molaires des monomères		% Mag-H^+ **	T en ($^\circ\text{C}$)	t en (h)	% Rdt
	% THF	% ECH				
E II-1 *	50	50	5	20	6	17

* E II-1: 1^{ère} expérience du 2nd chapitre.

** % Mag-H^+ : pourcentage en masse de Mag-H^+ par rapport à la masse globale des monomères.

1.2-Caractérisation

1.2.1-Analyse par RMN ^1H

Afin d'identifier la structure du copolymère obtenu, nous avons procédé à l'analyse RMN ^1H d'un échantillon du produit obtenu par (E II-1). Les principaux déplacements chimiques des différents protons présents dans le spectre sont rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau II-2: déplacements chimiques des différents protons présents dans le produit obtenu par E II-1, d'après la RMN ^1H (300 MHz) en solution dans le CDCl_3 .

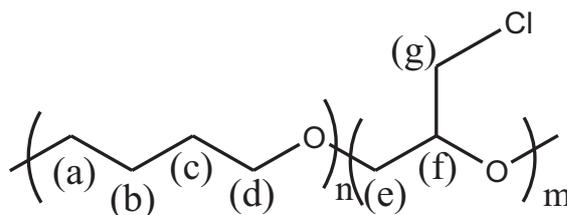
Indice (molécule jointe)	Nature du motif	Nature du proton	Déplacements chimiques δ (ppm)
a, d	THF	-O- CH₂ -CH ₂ -CH ₂ - CH₂ -O-	3,419
b, c		-O-CH ₂ - CH₂ - CH₂ -CH ₂ -O-	1,624
g	ECH	- CH₂ -Cl	3,530
e		- CH₂ -O	3,595
f		- CH -O	3,969

Sur la figure II-1 donnant le spectre RMN ^1H du copolymère, on observe les déplacements chimiques suivants :

Un signal situé à $\delta=1,624$ ppm correspondant aux deux éthylènes en position 3 et 4 du THF (-O-CH₂-**CH₂**-**CH₂**-CH₂-O-). Le pic intense à $\delta= 3,419$ ppm est attribué aux CH₂-O en position 2 et 5 du THF.

Les protons des (CH₂) de l'ECH apparaissent dans la région de $\delta= 3,5$ ppm. En fin le pic de $\delta=3,969$ ppm est attribué au (-**CH**-O).

Le CDCl_3 apparaît à $\delta= 7,279$ ppm.



poly(THF-co-ECH)

La figure suivante présente le spectre RMN¹H du monomère ECH [3].

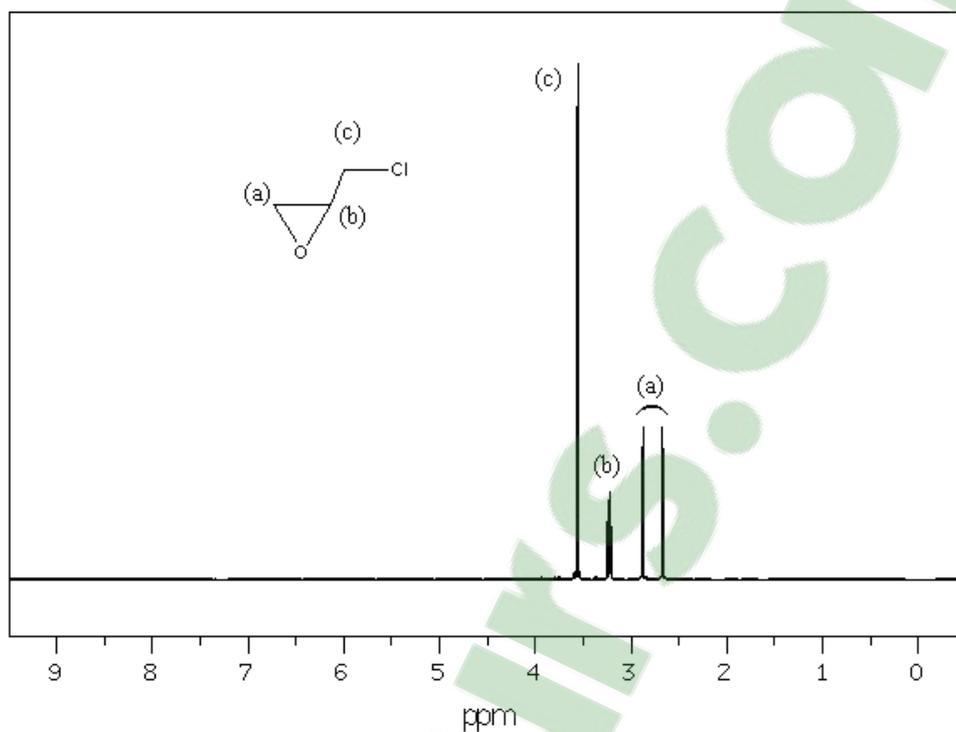


Figure II-1: spectre RMN¹H (90MHz) du ECH dans le CDCl₃ [3].

Dans la figure II-2, les deux pics entre 2,6 et 3 ppm ont disparu. Cela prouve que l'ouverture du cycle de l'ECH est au niveau du CH₂ lié à l'oxygène du cycle.

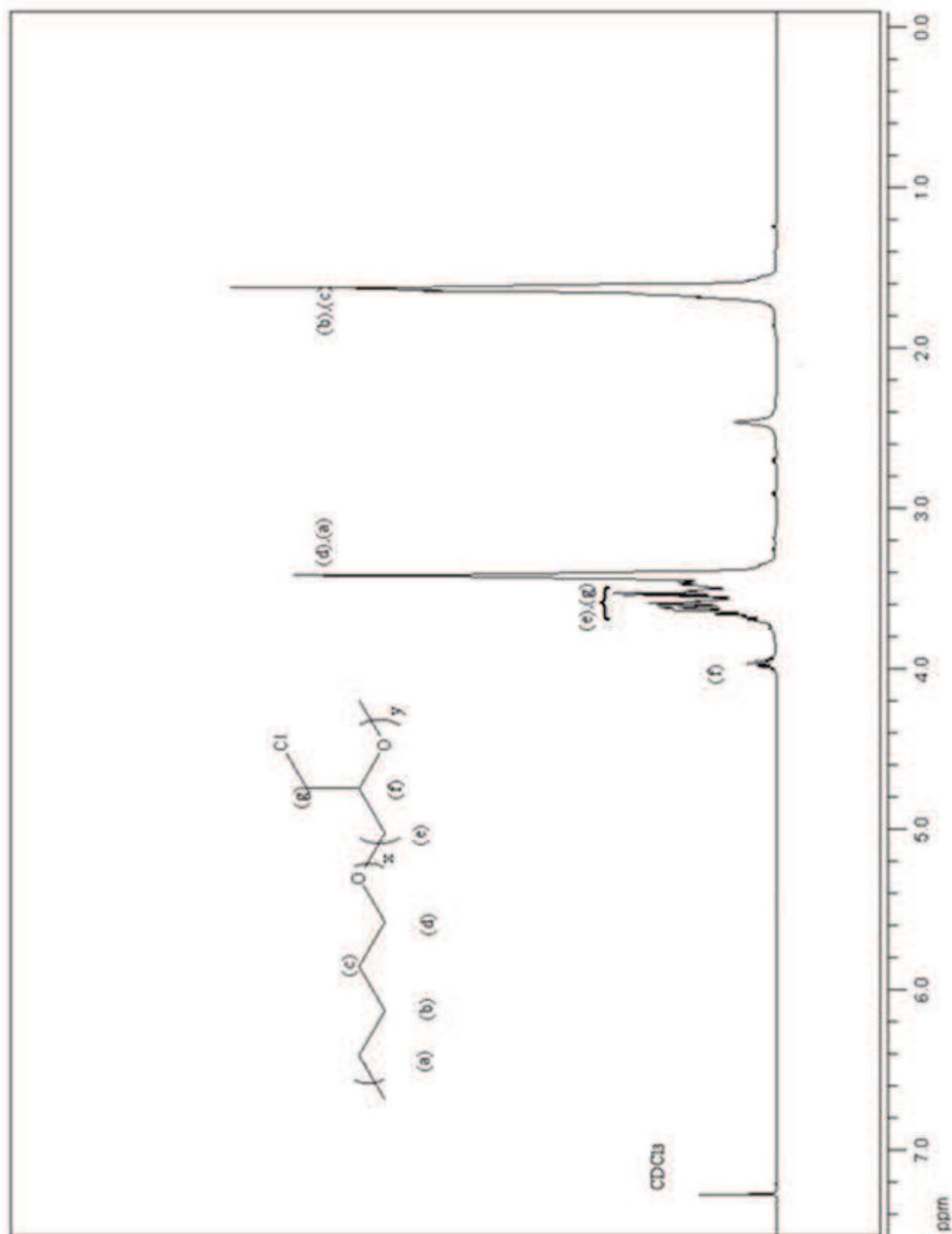


Figure II-2: spectre RMN ^1H (300 MHz) du poly(ECH-co-THF) dans le CDCl_3 .

Le singulet à $\delta = 2,464$ ppm (dans le spectre précédent) est peut être dû aux produits secondaires.

La figure suivante présente le spectre RMN¹H du même copolymère obtenu par H. BELBIKIRI [2].

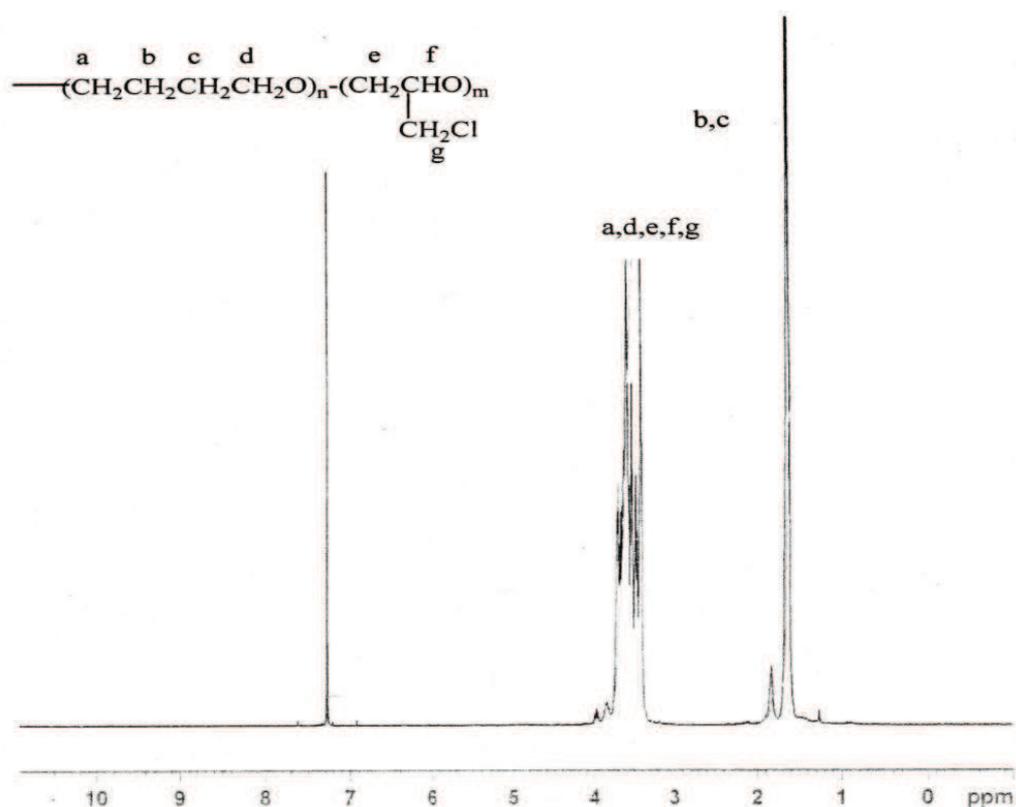


Figure II-3: spectre RMN ¹H (300 MHz) du poly(ECH-co-THF) dans le CDCl₃[2].

Ici on remarque qu'il y'a un singulet aux environs de 1,9 ppm, alors que dans le spectre RMN¹H (figure II-4) du poly(THF-co-oxyde de propylène) [2], le petit singulet apparait à 2,4 ppm.

Clicours.COM

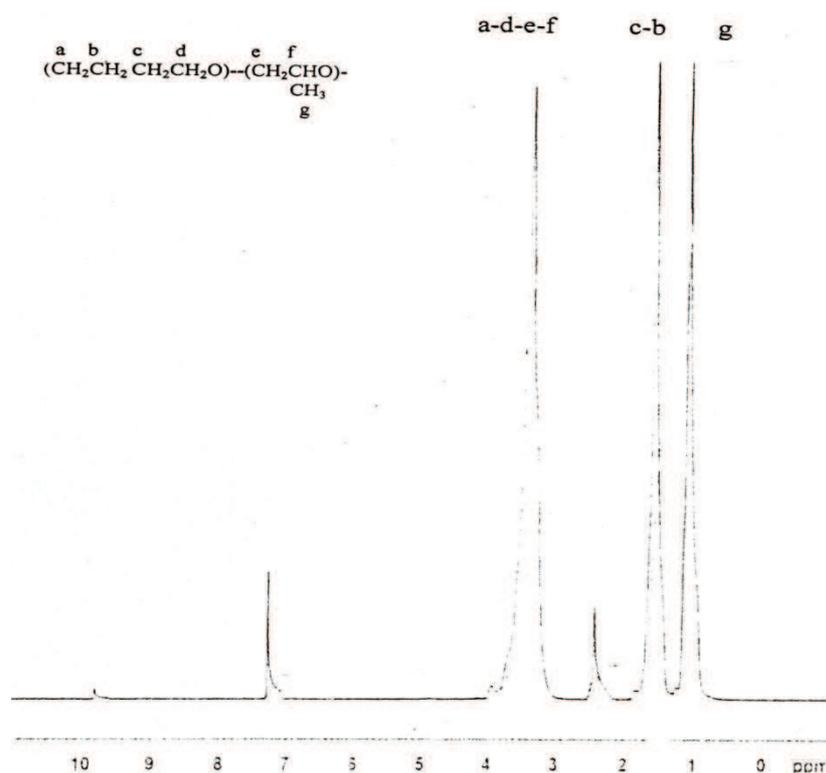
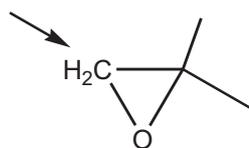
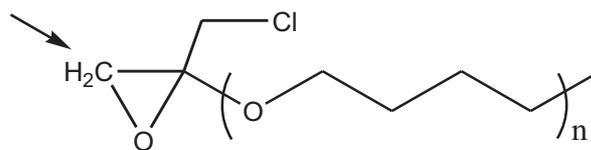


Figure II-4: spectre RMN ^1H (300 MHz) du poly(THF-co-oxyde de propylène) dans le CDCl_3 .

Le CH_2 mentionné dans la molécule jointe, ressort souvent à 2,606 ppm d'après le site SDBS [3]. Il est noté dans l'intervalle de 1,4 à 3,1 ppm selon un autre site [4]; et selon le logiciel « Chemdraw v 9.0 » il apparaît précisément à 2,46 ppm.



On peut prétendre que le singulet apparu au paravent à 2,464 ppm, est dû au CH_2 comme cela est présenté dans la molécule ci-dessous.



1.2.2-Analyse par GPC

Comme on peut s'y attendre, les propriétés des polymères sont directement liées à leur taille, leur forme, leur composition et leur uniformité. Tout polymère synthétique est un mélange de molécules de tailles et de masses moléculaires différentes suivant le nombre de motifs répétés du monomère incorporés dans sa structure [5].

La GPC permet de donner la distribution des masses molaires ainsi que la M_n , la M_w et l'indice de polymolécularité du polymère analysé.

Elle permet aussi comme dans notre cas, de confirmer l'obtention du copolymère et non pas un mélange d'homopolymères.

La figure suivante donne l'analyse GPC d'un échantillon de poly(THF-co-ECH) [2].

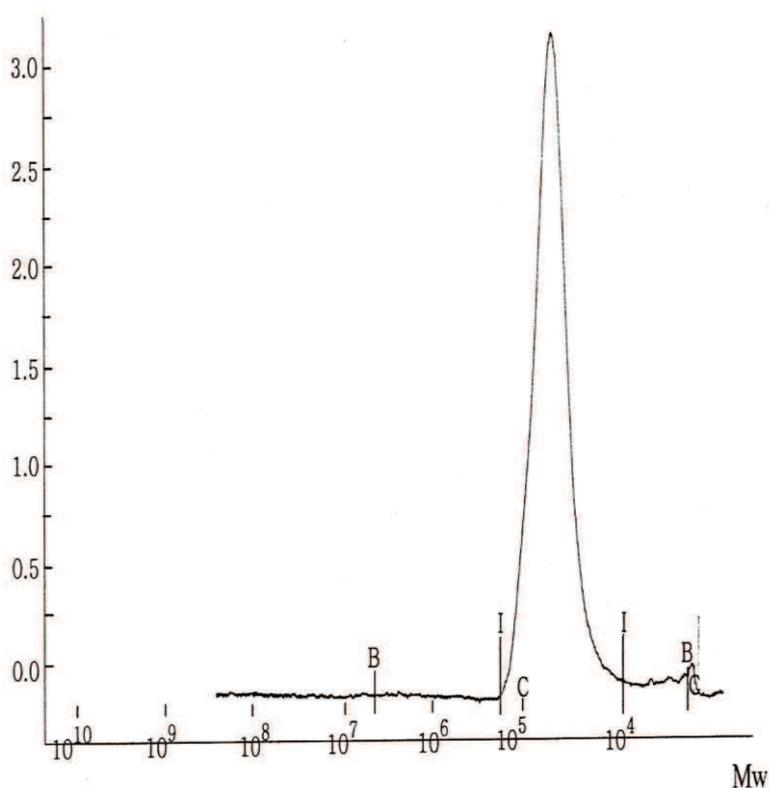


Figure II-5: courbe GPC du poly(ECH-co-THF) préparé avec des quantités équimolaires, 10% Mag-H⁺, T=20°C [2].

La présence d'une seule bande, confirme l'obtention du copolymère et exclut le fait d'avoir un mélange de deux homopolymères qui normalement doivent apparaître en deux bandes.

Tableau II-3: données obtenues par GPC [2].

Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	I
22 265	28 156	1.2646

La distribution des masses molaire est très étroite. Cela veut dire que les chaînes obtenues sont de masses molaires voisines.

1.2.3-Analyse IR

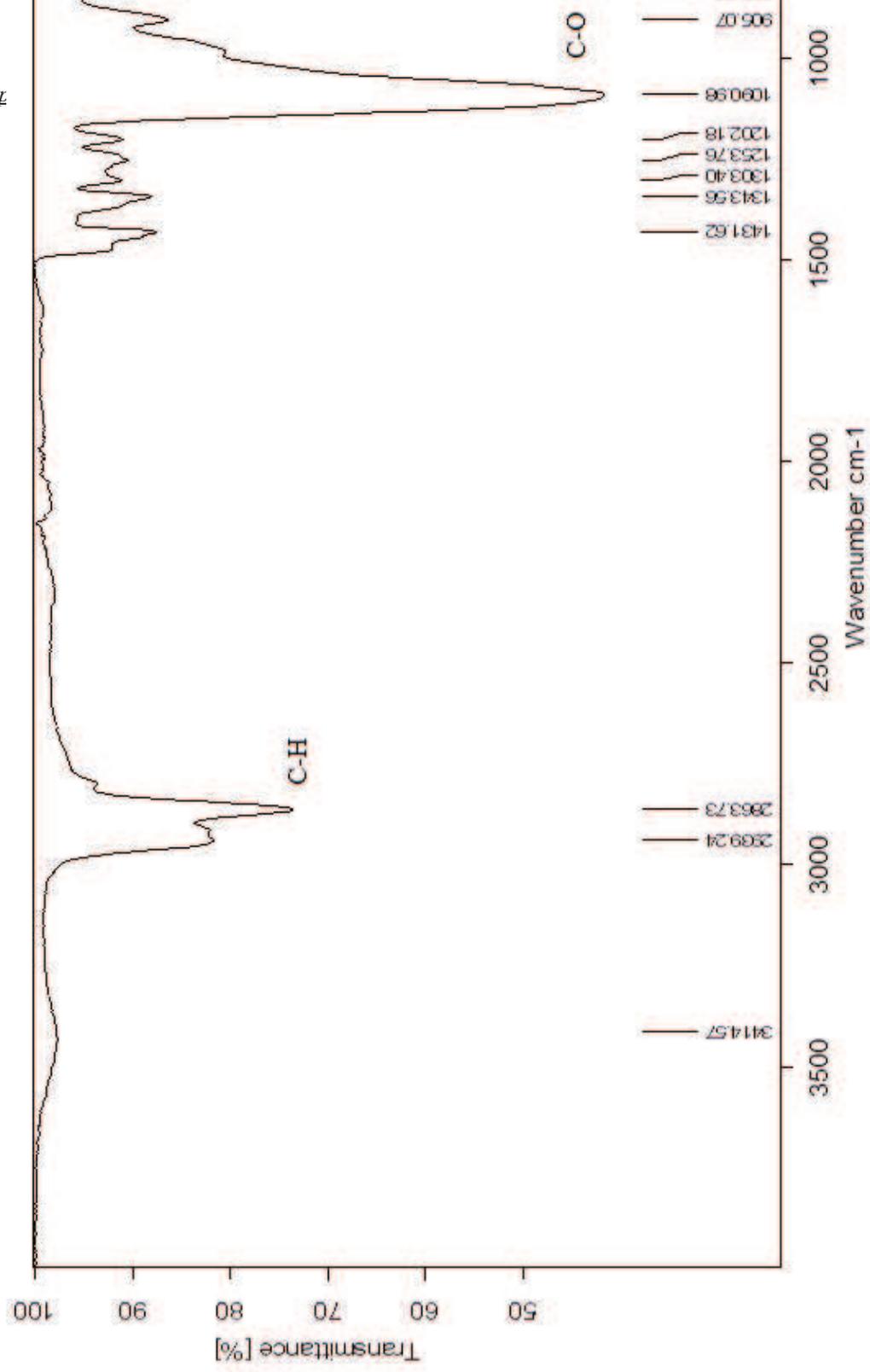
L'analyse par infrarouge (figure II-6) du polymère purifié a donné les résultats suivants :

La présence de la fonction éther est témoignée par la bande à $1090,98\text{ cm}^{-1}$.

La liaison (C-H) des méthylènes dans la chaîne du polymère apparait en trois régions : à $1431,62\text{ cm}^{-1}$ pour la déformation de cisaillement, à $2939,24\text{ cm}^{-1}$ pour l'élongation asymétrique et à $2863,73\text{ cm}^{-1}$ pour la symétrique.

La bande forte vers $742,61\text{ cm}^{-1}$ correspond à la liaison (C-Cl).

Char



le cinétique

Figure II-6: spectre infrarouge du poly(THF-co-ECH).

2-Etude cinétique de copolymérisation

On a étudié la cinétique en calculant le rendement et en mesurant la viscosité intrinsèque pour les paramètres suivants : temps, température, quantité du catalyseur, proportion des monomères.

2.1-Effets du temps

On a effectué une série de réactions en faisant varier seulement le temps de réaction pour chaque expérience. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau suivant.

Le tableau II-4: conditions expérimentales.

Conditions expérimentales	Proportions molaires des monomères		% Mag-H ⁺ *	T (°C)
	% THF	% ECH		
		50	50	5

* % Mag-H⁺: pourcentage en masse de Mag-H⁺ par rapport à la masse globale des monomères.

2.1.1- Effets du temps sur le rendement

L'évolution de la copolymérisation a été suivie par pesée du polymère obtenu.

Tableau II-5: valeurs de l'évolution du rendement du copolymère formé en fonction du temps de réaction.

Expérience *	E II-3	E II-4	E II-5	E II-6	E II-7	E II-8	E II-9	E II-10	E II-11	E II-12
t (h)	1	1,5	3	4	6	6,5	7	8	9	17
Rdt (%)	5,3	5,5	6,1	6,4	10,8	13,5	14,9	20,0	23,5	44,1

* Série de différentes expériences par ordre croissant de durée de réaction.

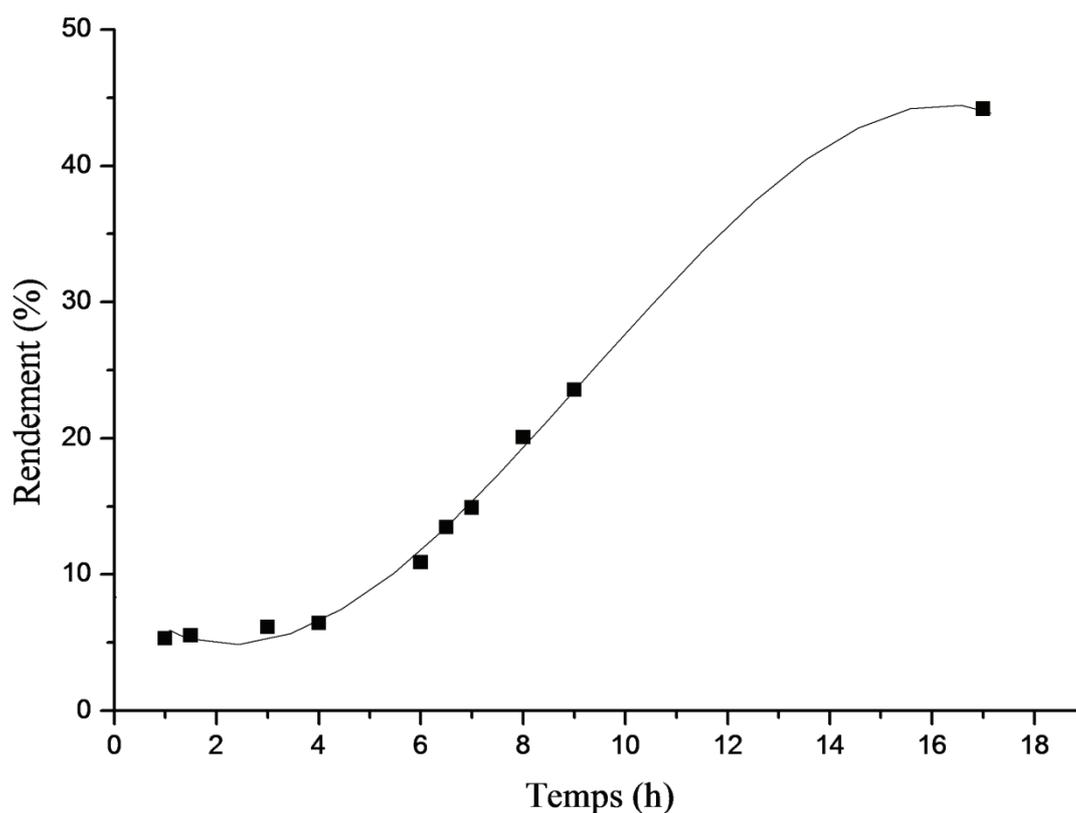


Figure II-7: effet du temps sur le rendement de la copolymérisation.

Dans cette courbe on remarque que l'évolution du rendement est très lente au début de la copolymérisation. Durant 4h on obtient un rendement de 6,4% puis la réaction s'accélère de 4h à 17h de réaction, on obtient un rendement de 44,1%.

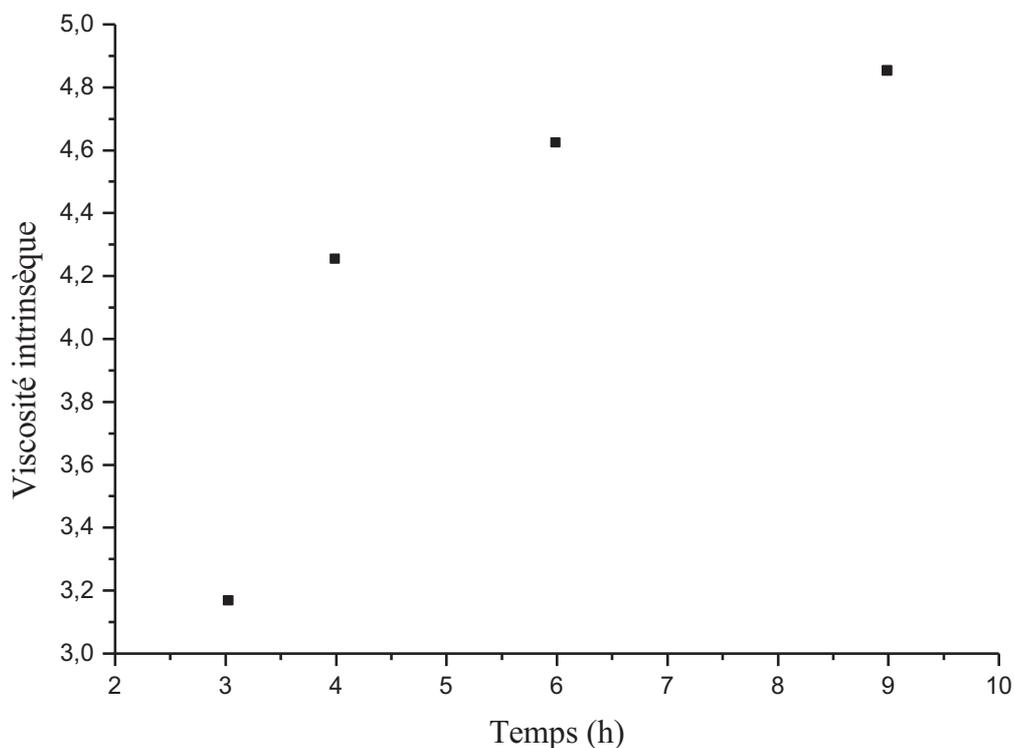
On remarque aussi un léger ralentissement du rendement qui peut être expliqué par l'augmentation de la viscosité du milieu. Celle-ci implique un mouvement des molécules plus difficile.

2.1.2- Effets du temps sur la viscosité

Pour voir l'influence de la quantité du catalyseur sur la viscosité intrinsèque, nous avons pris quelques échantillons pour mesurer la viscosité.

Tableau II-6: variation de la viscosité intrinsèque au cours du temps.

Expérience	E II-5	E II-6	E II-7	E II-11
t (h)	3	4	6	9
[η] int. (ml/g)	3,16	4,25	4,62	4,85

**Figure II-8:** effet du temps sur la viscosité intrinsèque.

Nous constatons que la viscosité croît lentement au cours du temps. Ce qui confirme que la formation des chaînes de masses molaires élevées n'est possible que dans les dernières étapes de la réaction.

2.2-Effets de la température

Les réactions ont été réalisées avec des proportions équimolaires des monomères auxquels on a ajouté une quantité de Mg-H^+ équivalente à 5 % du poids total des réactifs. A chaque expérience, on a fait varier la température du milieu pour une même durée de 4h.

2.2.1- Effets de la température sur le rendement

Le tableau suivant, présente les rendements obtenus en fonction de la température du milieu :

Tableau II-7: pourcentage du rendement en fonction de la température.

Expérience *	E II-13	E II-14	E II-15	E II-16
T (°C)	20	40	50	60
Rdt (%)	6.3	19,7	89,9	54,4

* Série de différentes expériences par ordre croissant de température.

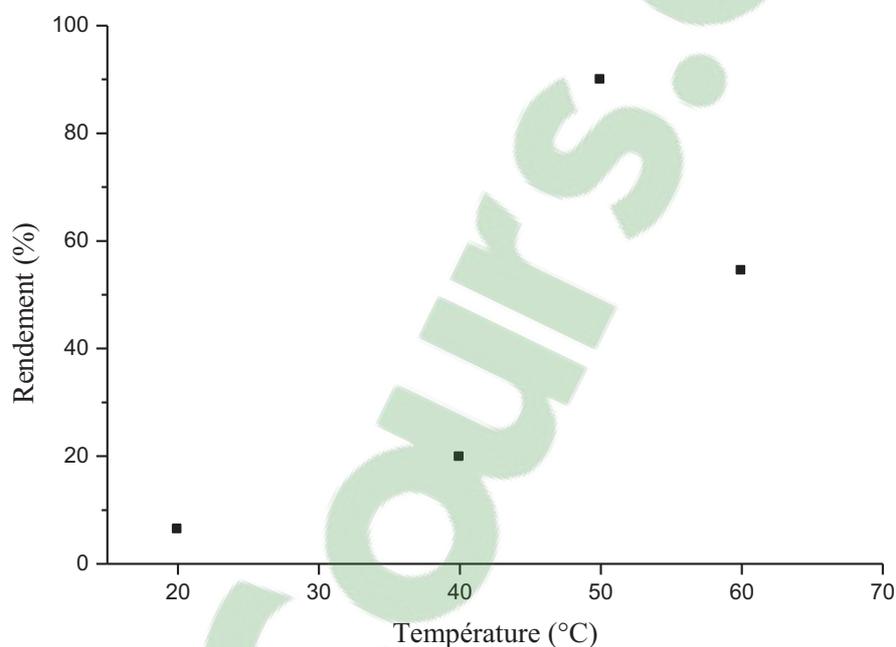


Figure II-9: évolution du rendement en fonction de la température.

Le rendement augmente très lentement pour une variation de température de 20°C à 40°C puis atteint un maximum de 89,9% pour 50°C. Ce qui montre que la température a une grande influence sur le rendement de la polymérisation.

La diminution du rendement pour T=60°C, est expliquée par le fait que celle-ci est influencée par l'approche de la température plafond.

2.2.2- Effets de la température sur la viscosité

Une courbe de la viscosité intrinsèque en fonction de la température est donnée sur la figure II-10.

Tableau II-8: variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la température.

Expérience	E II-13	E II-14	E II-15	E II-16
T (°C)	20	40	50	60
[η] int. (ml/g)	4,20	1,87	4,15	3,82

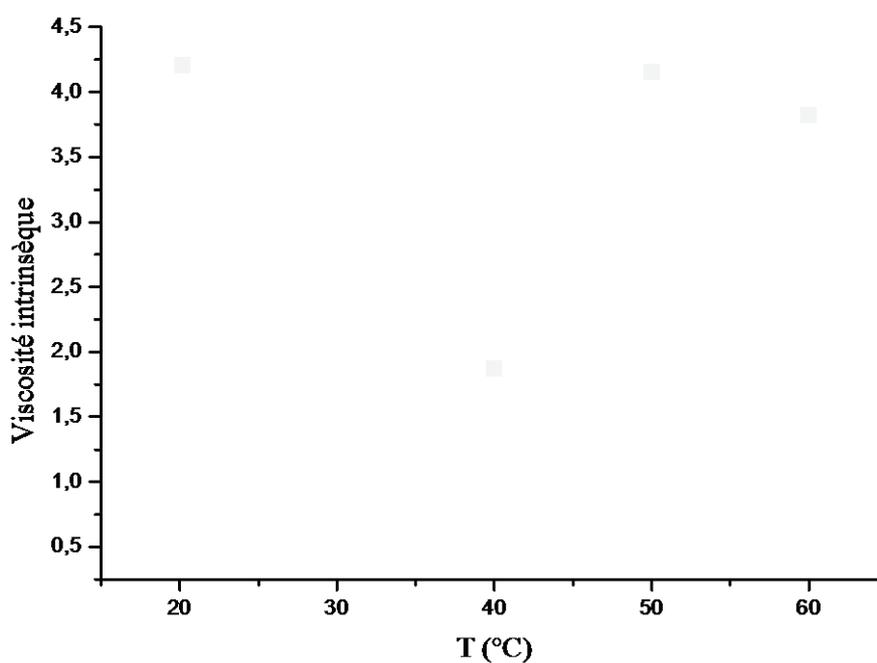


Figure II-10: effet de la température sur la viscosité intrinsèque.

Nous remarquons bien que la température influe beaucoup sur la viscosité.

La diminution de la viscosité intrinsèque à partir de T=50°C peut être expliquée par le fait qu'on tend vers la température plafond de cette réaction, où la vitesse de polymérisation est égale à la vitesse de dépolymérisation.

2.3-Effets de la quantité du catalyseur

Pour étudier cet effet, on a effectué une série d'expériences à 50°C. Le temps de réaction est fixé à 3h mais pour chaque réaction, nous avons ajouté au mélange équimolaire des monomères, un pourcentage différent en catalyseur.

2.3.1- Effets de la quantité du catalyseur sur le rendement

Le tableau suivant montre l'évolution du rendement en fonction du pourcentage de la Mag-H⁺.

Tableau II-9: valeurs du rendement en fonction de la quantité du catalyseur.

Expérience *	E II-17	E II-18	E II-19	E II-20	E II-21	E II-22	E II-23	E II-24	E II-25	E II-26	E II-27
% Mag-H ⁺ **	1	2	3	3,5	4	5	6	7	8	10	15
% Rdt	7,6	14,4	50,2	67,0	81,8	86,7	87,6	88,8	91,7	90,1	84,4

* Série de différentes expériences par ordre croissant de quantité de Mag-H⁺.

** % Mag-H⁺: pourcentage en masse de Mag-H⁺ par rapport à la masse globale des monomères.

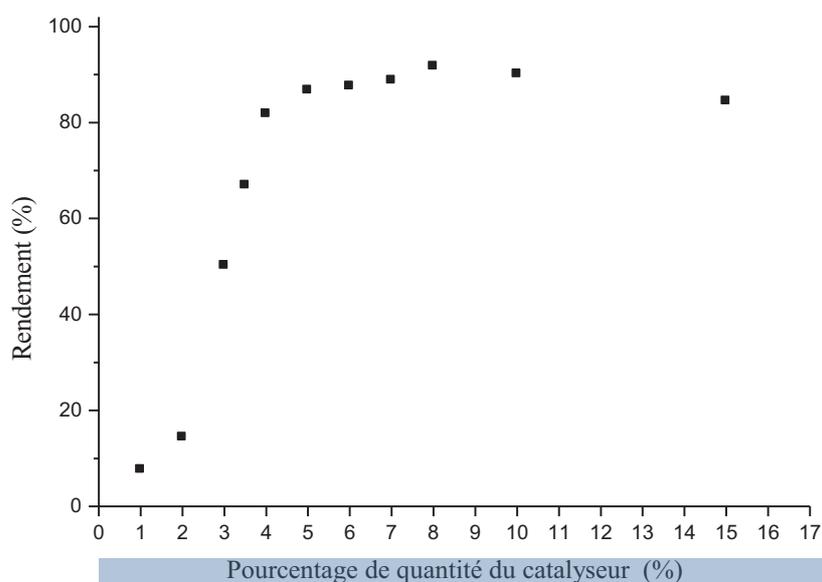


Figure II-11: Evolution du rendement en fonction de la quantité du catalyseur.

On constate que pour des faibles proportions de catalyseur ($\geq 2\%$ en masse) le rendement évolue lentement, puis s'accroît rapidement, de 14,4% jusqu'à 81,8% pour 4% de catalyseur. Après ce point, le rendement augmente très lentement pour atteindre un maximum de 91,7% pour 8% en catalyseur.

Jusqu'ici nous avons vu que plus le pourcentage en catalyseur augmente, plus le rendement augmente. Ceci est dû à l'augmentation du nombre de sites actifs (produit par le catalyseur) qui est relié à la surface de réaction mise en jeu, donc on aura beaucoup plus de chaînes et le rendement augmentera

Puis après un pourcentage de 8% le rendement commence à diminuer lentement. On explique cela par l'augmentation excessive de sites actifs générés par le catalyseur, donc on aura des chaînes plus petites.

2.3.2- Effets de la quantité du catalyseur sur la viscosité intrinsèque

Nous avons mesuré la viscosité intrinsèque de quelques échantillons. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II-10 et représentés sur la figure II-12.

Tableau II-10 : Influence de la quantité de catalyseur sur la viscosité intrinsèque.

Expériences	E II-17	E II-21	E II-23	E II-24	E II-27
% Mag-H ⁺	1	4	6	7	15
$[\eta]$ int. (ml/g)	4,20	6,51	8.02	6,30	1,57

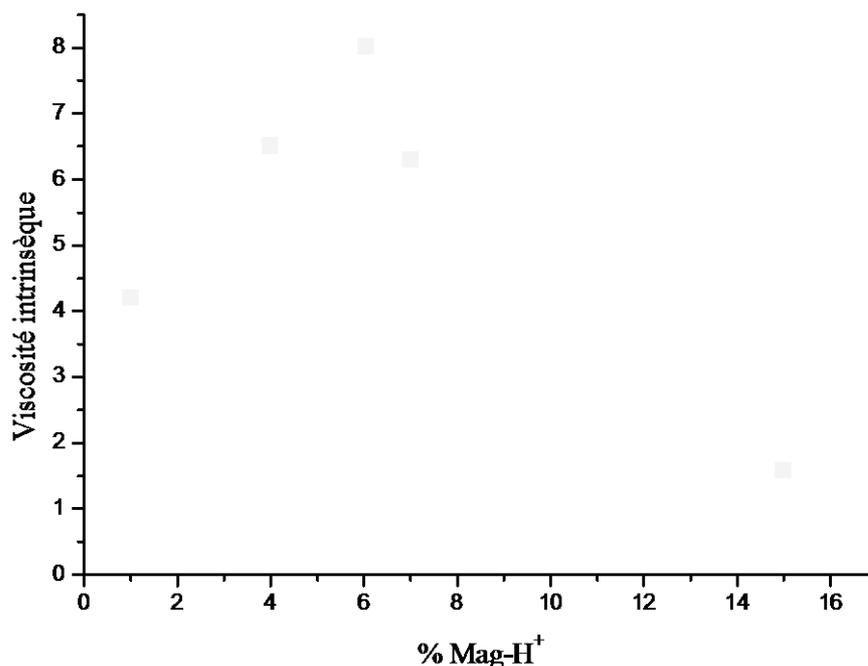


Figure II-12: effet de la quantité de Mag-H⁺ sur la viscosité intrinsèque.

Les résultats obtenus et présentés sur la figure II-12 montrent que la viscosité augmente avec l'ajout du catalyseur jusqu'à un pourcentage de Mag-H⁺ égal à 5%. Après ce point, la viscosité décroît quand le pourcentage en catalyseur augmente.

L'accroissement de la quantité de catalyseur provoque un enrichissement du nombre des centres actifs dans le milieu réactionnel. Ce qui entraîne une influence sur la longueur de chaîne en croissance. Cette dernière a une relation directe avec la viscosité intrinsèque.

2.4-Effets de la fraction molaire des monomères

Afin de suivre l'effet des proportions des monomères dans la copolymérisation du THF avec l'ECH, on a fait varier la fraction molaire tandis que le temps, la température et la quantité du catalyseur sont maintenues constantes.

Le temps est maintenu à 3h, la température à 50°C et la quantité du catalyseur à 5% en masse.

2.4.1- Effets de la fraction molaire des monomères sur le rendement

La variation de la fraction molaire influe sur le rendement. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau II-11: pourcentage du rendement en fonction de la fraction molaire du THF.

Expériences *	E II-28	E II-29	E II-30	E II-31	E II-32	E II-33	E II-34	E II-35	E II-36	E II-37
Fraction molaire du THF (%)	0	10	20	30	40	50	60	70	90	100
Rendement (%)	87,0	87,1	97,3	91,9	93,8	86,7	70,3	46,7	30,8	0

* Série de différentes expériences par ordre croissant de la fraction molaire du THF.

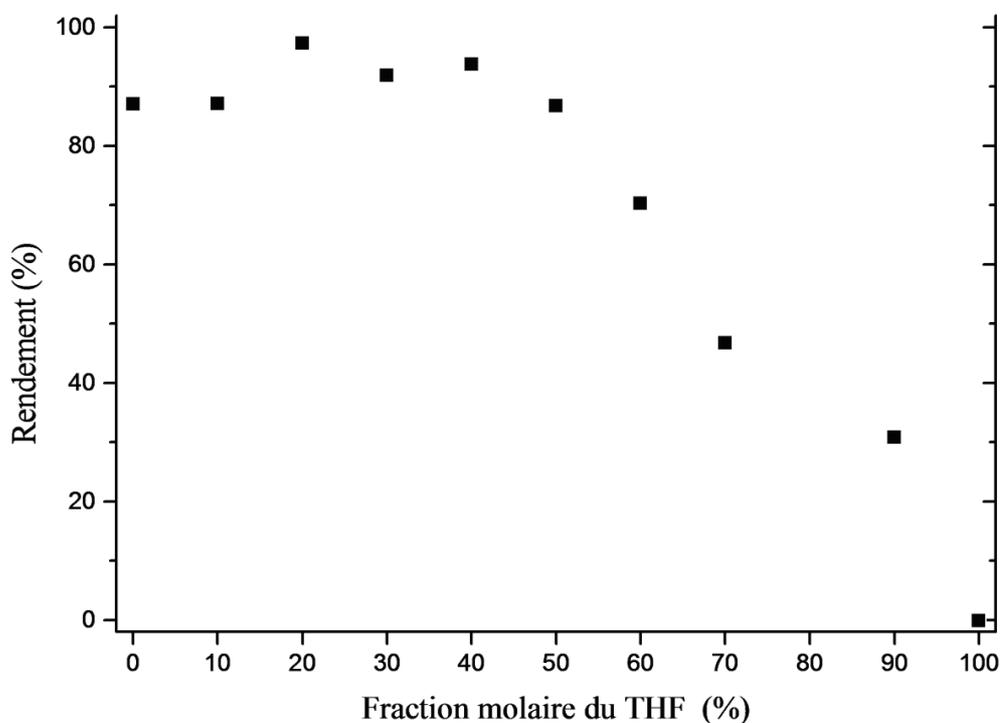


Figure II-13: variation du rendement en fonction de la fraction molaire du THF.

Les résultats obtenus montrent bien l'évolution du rendement de la copolymérisation en fonction de la fraction molaire. Il atteint un maximum de 97,3% pour une fraction molaire égale à 0,2 en THF. Le rendement diminue avant et après cette fraction.

2.4.2- Effets de la fraction molaire des monomères sur la viscosité

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II-12 et la figure II-14.

Tableau II-12: Influence de la fraction molaire des monomères sur la viscosité intrinsèque.

Expériences	E II-29	E II-30	E II-35	E II-36
Fraction molaire du THF (%)	10	30	70	90
$[\eta]$ int. (ml/g)	1,70	4,11	6.63	12,93

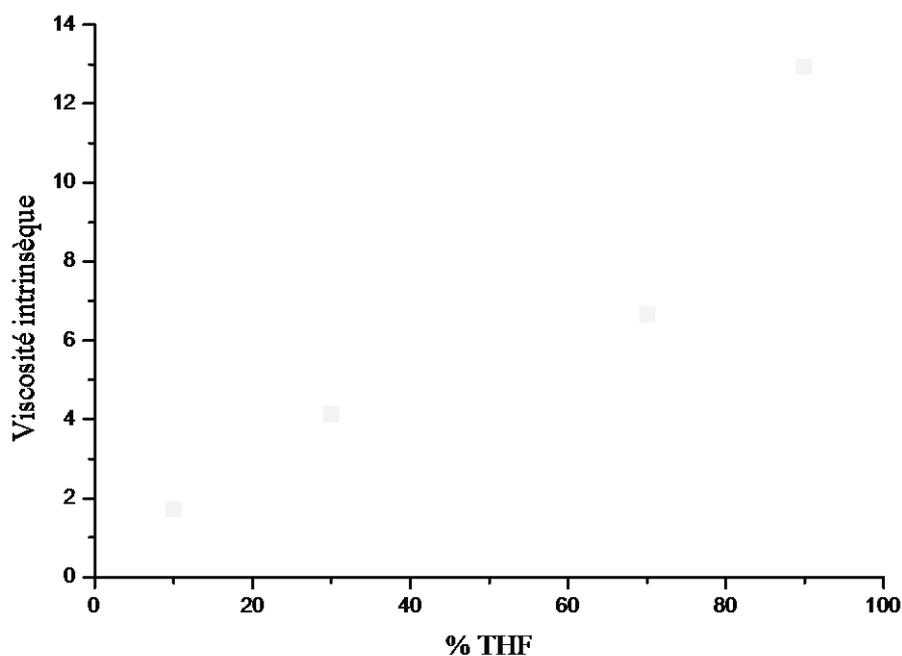


Figure II-14: effet de la fraction molaire des monomères sur la viscosité intrinsèque.

La viscosité augmente d'une façon régulière avec la fraction molaire du THF. Nous remarquons qu'il y a un grand écart entre les viscosités intrinsèques des deux homopolymères.

3-Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la cinétique de copolymérisation du THF avec l'ECH.

- L'étude de la copolymérisation cationique par ouverture de cycle du THF avec l'ECH montre bien que la Mag-H^+ a une grande activité catalytique.
- La vitesse de la réaction augmente avec la température et la quantité de catalyseur.
- La copolymérisation atteint un maximum pour des fractions molaires de 0,2 en THF et 0,8 en ECH.

Les résultats obtenus avec ce catalyseur, sont en accord avec les travaux menés par M. BELBACHIR *et al.* [6].

4-Références bibliographiques

- [1]-George ODIAN, Emile FRANTA - « Principles of polymerization 3rd ed », *John Wiley & Sons*, (1994).
- [2]- Habiba BELBEKIRI – « Copolymérisation cationique du THF et DXL avec les époxydes par la Maghnite-H⁺ », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (2007).
- [3]- Référence électronique - « SDBS (Spectral database for organic compounds) », disponible sur: (http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng).
- [4]- Référence électronique - disponible sur: (<http://www.science-and-fun.de/tools/>).
- [5]- A. WILLIAM JOHNSON - « Invitation to organic chemistry », (2002).
- [6]- M. BELBACHIR, A. BENSAOULA - *United States Patent*, US 7,094,823 B2, (2006).

1-Introduction

Dans ce chapitre nous allons décrire les réactions de copolymérisations du THF avec différents monomères.

Nous avons inclus dans ce chapitre une brève expérience qu'on a réalisée afin de copolymériser le DXL avec le THF.

La copolymérisation des monomères hétérocycliques avec les monomères vinyliques, n'est pas très étudiée [1], nous avons quand même voulu faire des réactions de ce genre avec la Mag-H⁺. Pour cela, nous avons pris le St et le MMA comme comonomères avec le THF.

Les travaux de B. HAZER (cités dans le chapitre I, pp. 8-10), montrent qu'il a réussi à obtenir des copolymères de THF (avec le MMA et avec le St) en deux étapes : il a d'abord procédé à la polymérisation du THF, puis il a ajouté le monomère suivant. Nous avons tenté ces réactions en une seule étape en utilisant la Mag-H⁺.

Afin de confirmer la structure des copolymères obtenus, nous avons fait la caractérisation à l'aide des analyses : RMN ¹H, IR et GPC.

2-Copolymérisation du THF avec le DXL

2.1-Description de la réaction

On a voulu copolymériser le THF avec le DXL en présence de Mag-H⁺. Les conditions expérimentales et le rendement de cette manipulation sont résumés dans le tableau III-1.

Tableau III-1: conditions expérimentales de l'expérience E III-1.

Expérience	Proportions molaires des monomères		% Mag-H ⁺ **	t (h)	T (°C)	% Rdt
	% THF	% DXL				
E III-1 *	50	50	5	23	19	17

* E III-1: 1^{ère} expérience du 3^{ème} chapitre.

** % Mag-H⁺: pourcentage en masse de Mag-H⁺ par rapport à la masse globale des monomères.

Cette expérience a été opérée sous pression atmosphérique et en masse.

2.2-Analyse RMN ^1H

Le produit obtenu par l'expérience E III-1 est analysé par RMN ^1H dans le CDCl_3 comme solvant.

Tableau III-2: déplacement chimiques des différents protons présents dans le produit de l'expérience E III-1.

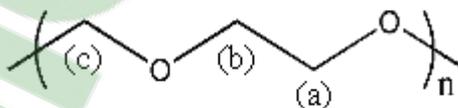
Indice (molécule jointe)	Nature du motif	Nature du proton	δ (ppm) théorique [2,3] *	δ (ppm) expérimental
a,b	DXL	O-CH ₂ -CH ₂ -O	3,3-4,0	3,729
c		O-CH ₂ -O	4,1-6,1	4,765

* Dans ce tableau et les suivant (III-4, III-5, III-7, III-10), la colonne δ (ppm) théorique comporte des données en caractère normal, *réf.* [2] et en caractère gras, *réf.* [3].

Le signal à $\delta = 3,729$ ppm est attribué aux deux méthylènes en commun (O-CH₂-CH₂-O) et le signal à $\delta = 4,765$ ppm est accordé au méthylène (O-CH₂-O).

Le pic du solvant (CDCl_3) apparaît à $\delta = 7,279$ ppm.

Les deux pics du motif THF qui normalement doivent apparaître dans les intervalles de $\delta = [1,2-1,8]$ ppm et à $\delta = [3,3-4,0]$ ppm qui sont attribués dans l'ordre aux méthylènes en position 3 et 4 $[-(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n-]$ et aux CH₂ en position 2 et 5 $[-(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n-\text{O}-]$, ne sont pas apparus. Cela prouve qu'il n'y a pas eu copolymérisation.



La figure III-1 du spectre RMN du proton confirme que le produit obtenu est le poly(DXL).

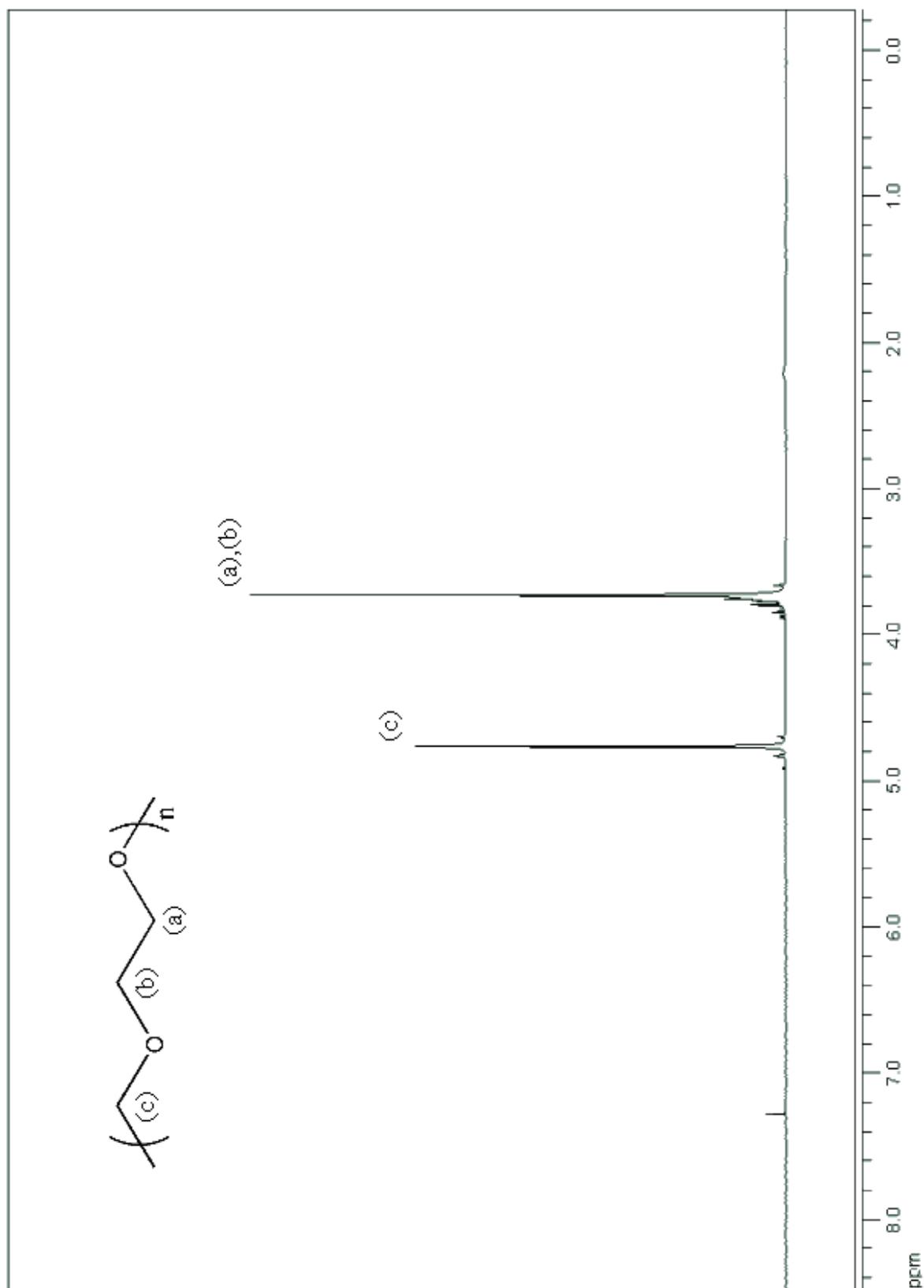


Figure III-1: spectre RMN ^1H (300 MHz) du PDXL dans le solvant CDCl_3 .

3-Copolymérisation du THF avec le St

3.1-Introduction

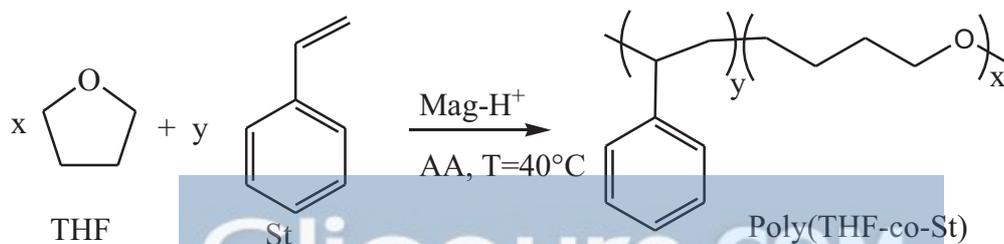
Le PSt est un plastique assez fragile, peu résistant aux chocs et aux solvants. Pour améliorer ses propriétés afin d'élargir ses domaines d'utilisation, des copolymères à base de St ont été très étudiés. Un exemple sur l'enrichissement des propriétés du PSt dans les copolymères est le SBR : la copolymérisation du St avec le 1,3-butadiène lui apporte une flexibilité suffisante pour permettre son utilisation sous la forme d'élastomère. Le SAN copolymères à base de St et de l'acrylonitrile accroît la résistance à l'impact et aux solvants. L'association du St, de l'acrylonitrile et du 1,3-butadiène améliore ces trois propriétés simultanément. Plusieurs copolymères à base de St sont produits abondamment par les industries pour des utilisations très avantageuses [1].

Pour l'importance remarquable du St et pour élargir le champ d'utilisation du THF, nous avons voulu réaliser le copolymère à base de ces deux monomères en utilisant la Mag-H⁺.

3.2-Description de la réaction

Nous avons effectué deux expériences pour la copolymérisation du THF avec le St ; la première en l'absence de AA et la seconde en sa présence.

Comme dans le cas de la polymérisation du THF par la Mag-H⁺ [4], l'ouverture du cycle n'était pas possible quelque soit la température. Mais en présence de l'AA, la réaction a été réalisée : ici on retrouve le même phénomène. La présence de l'AA est essentielle pour cette copolymérisation. Le schéma de la réaction est présenté ci-dessous :



Ces réactions sont effectuées en masse. Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau III-3.

Tableau III-3: conditions expérimentales de la copolymérisation du THF avec le St.

Expérience	Proportions molaires des monomères		% en mole de l'AA / THF *	% Mag-H ⁺ **	T (°C)	t (h)	% Rdt
	% THF	% St					
E III-2	30	70	0	5	40	6	--
E III-3	30	70	5	5	40	6	43

* pourcentage en mole de l'AA par rapport au nombre de mole de THF mis dans la réaction

** % Mag-H⁺: pourcentage en masse de Mag-H⁺ par rapport à la masse globale des monomères.

3.3-Analyse RMN ¹H

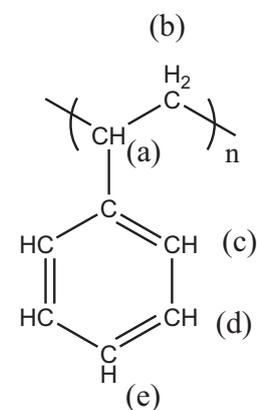
Les produits obtenus sont analysés par RMN ¹H (300 MHz). Ces analyses permettent de faire une comparaison entre les expériences E III-2 et E III-3.

Tableau III-4: signaux et déplacements chimiques des différents protons présents dans le produit de l'expérience E III-2 d'après la RMN ¹H (300 MHz) en solution dans le CDCl₃.

Indice (molécule jointe)	Nature du motif	Nature du proton	δ (ppm) théorique [2,3]	δ (ppm) expérimental
a	St	Ph-CH-	1,6-2,7	1,873
b		Ph-CH-CH ₂	1,2-1,8	1,451
c		2H (en ortho du phényle)	6,0 -8,0	6,604
d,e		3H (en méta et en para du phényle)	6,0 -8,0	7,069

Sur le spectre RMN ¹H (figure III-4) du polymère obtenu, on remarque quatre bandes principales dont les déplacements chimiques sont les suivants :

Un signal situé à δ= 1,873 ppm correspondant au groupement méthine (Ph-CH). Le signal situé à δ = 1,451 ppm est celui du méthylène (Ph-CH-CH₂).



PSt

Le phényle apparaît sous forme de deux signaux :

- $\delta = 6,604$ ppm pour les H en position ortho.
- $\delta = 7,069$ ppm pour les H en méta et en para.

Les pics du THF qui normalement doivent apparaître dans les intervalles de $\delta = [1,2-1,8]$ ppm et à $\delta = [3,3-4,0]$ ppm qui sont attribués dans l'ordre, aux méthylènes en position 3 et 4 $[-(-O-CH_2-CH_2-CH_2-)_n-]$ et aux CH_2 en position 2 et 5 $[-(-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-)_n-O-]$, ne sont pas apparus. Cela prouve qu'il n'y a pas eu copolymérisation.

Le pic à $\delta = 7.279$ ppm est celui du solvant $CDCl_3$. Dans le même spectre apparaît un second pic à $\delta = 1,558$ ppm qui est dû à un solvant $CDCl_3$ d'une moindre qualité. Le spectre RMN¹H du $CDCl_3$ utilisé est présenté ci-dessous.

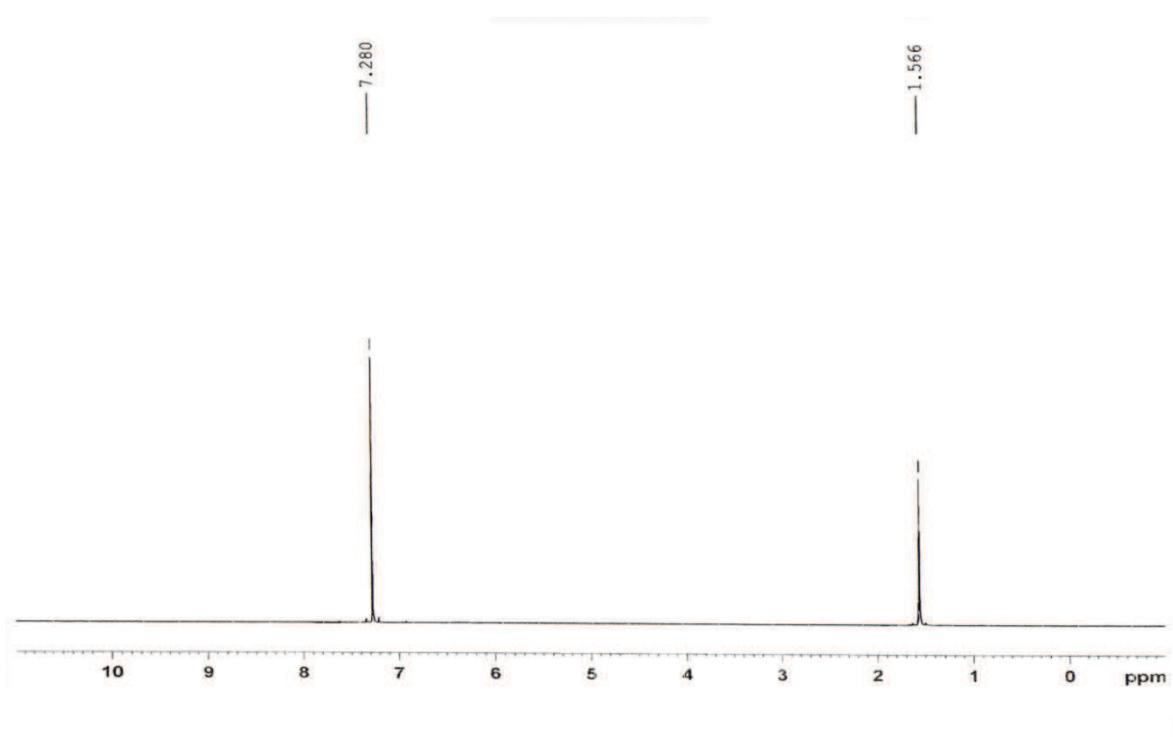


Figure III-2: spectre RMN ¹H (300 MHz) du $CDCl_3$ utilisé.

Une étude RMN a été réalisée au sujet de l'influence des solvants deutérés sur les solvants de laboratoire [5]. Dans cette dernière le pic à $\delta = 1,56$ ppm est attribué aux traces d'eaux dans le $CDCl_3$.

La figure III-3 montre le spectre RMN ^1H du monomère St [6]. L'absence de pics entre $\delta = 5$ et $6,2$ ppm, prouve la disparition de la double liaison (C=C) de l'éthylène et cela démontre que le St s'est polymérisé.

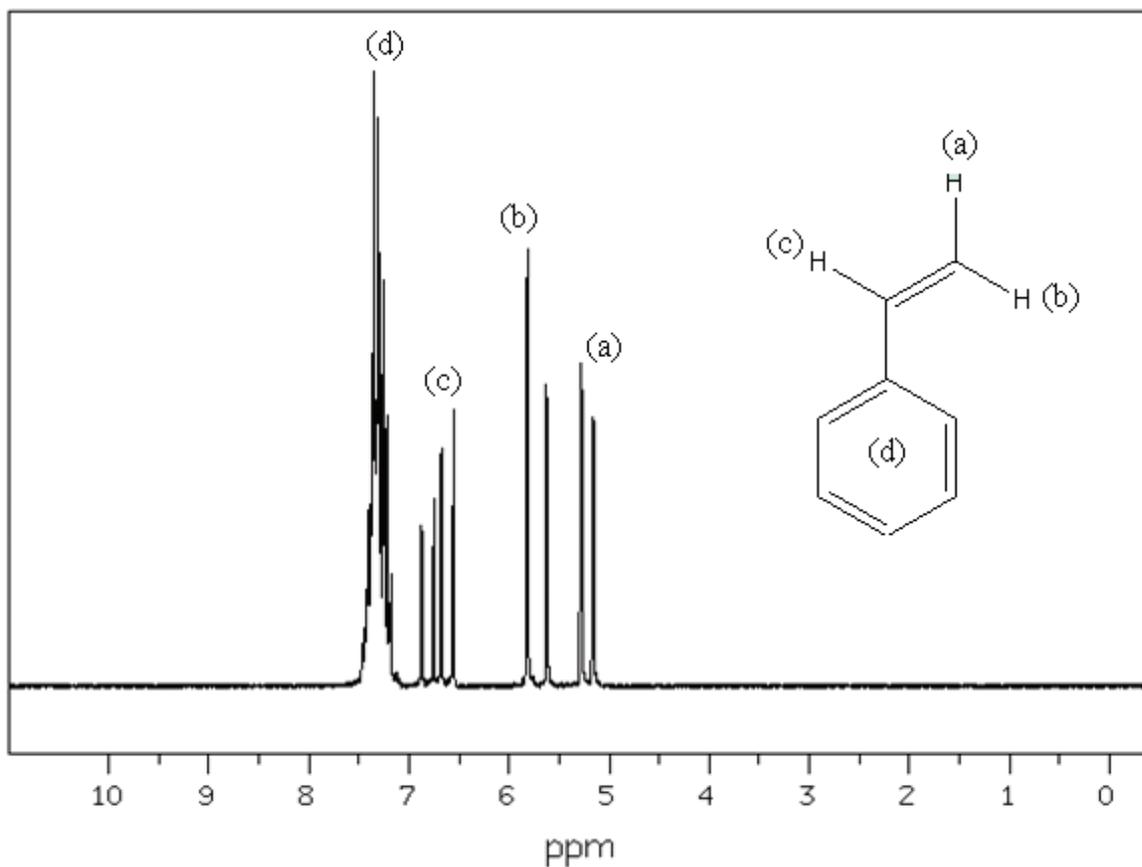


Figure III-3 : spectre RMN ^1H (90 MHz) du St dans le CDCl_3 [6].

La figure III-4 donne le spectre RMN du proton de l'expérience E III-2. L'interprétation confirme bien que le produit obtenu est le PSt.

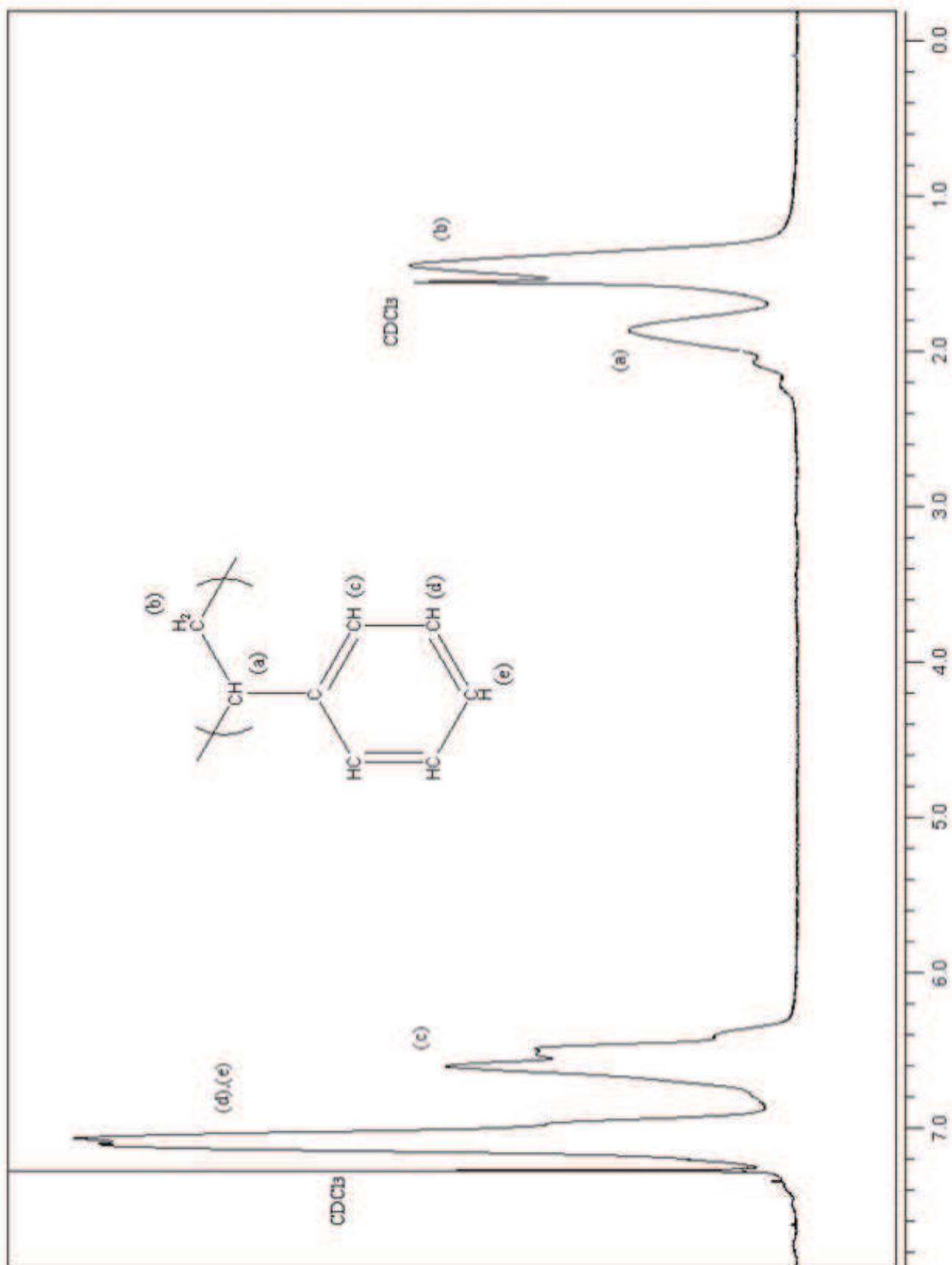
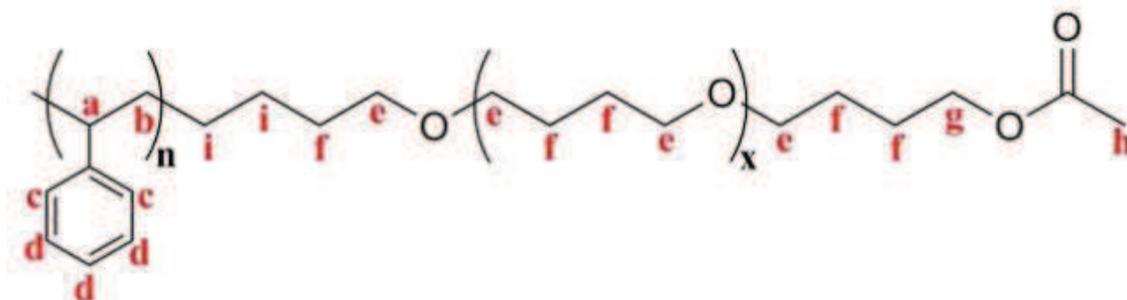


Figure III-4: spectre RMN ^1H (300 MHz) du PSt dans le CDCl_3 .

La figure III-6 donnant le spectre RMN du proton de l'expérience E III-3. Les différents déplacements chimiques observés sont portés sur le tableau III-5.

Tableau III-5 : signaux et déplacements chimiques des différents protons présents dans le produit de l'expérience E III-3, d'après la RMN ^1H (300 MHz) en solution dans le CDCl_3 .

Indice (molécule jointe)	Nature du motif	Nature du proton	δ (ppm) théorique [2,3]	δ (ppm) expérimental
a	St	Ph-CH-	1,6-2,7	1,875
b		Ph-CH-CH ₂	1,2-1,8	1,461
c		2H (en ortho du phényle)	6,0 -8,0	6,611
d		3H (en méta et en para du phényle)	6,0 -8,0	7,075
e	THF	-O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-	3,3-4,0	3,448
f		-O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-	1,2-1,8	1,645
i		-(St) _n -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-	1,2-1,8	1,237-1,262
g		-CH ₂ O-CO-CH ₃	3,9-4,6	4,116
h	AA	-CH ₂ O-CO-CH ₃	1,8-2,6	2,079



Le spectre RMN ^1H du polymère (figure III-6) présente plusieurs signaux. Les pics correspondants au phényle sont situés à $\delta = 6,611$ ppm et à $\delta = 7,075$ ppm. Un signal situé à $\delta = 1,873$ ppm correspondant au groupement méthine (Ph-CH). Le méthylène du St (Ph-CH-CH₂) est situé à $\delta = 1,451$ ppm.

Le motif du THF apparaît en deux régions principales, un signal à 1,645 ppm qui est attribué aux deux méthylènes en position 3 et 4 [-(O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)_n-] et le signal à $\delta = 3,448$ ppm divulgue les deux autres CH₂ en position 2 et 5 [-(O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O)-]. Les pics à $\delta = 1,237$ et 1,262 ppm sont affectés aux méthylènes en position 4 et 5 du THF liés au St.

L'acétate du bout de chaîne apparaît par le singulet à $\delta = 2,079$ ppm du méthyle ($-\text{CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$) et par le triplet à $\delta = 4,116$ ppm du méthylène lié à l'acétate ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$).

La figure III-5 montre le spectre RMN ^1H du monomère THF [6]. Les deux méthylènes en position 3 et 4 du THF apparaissent à $\delta = 1,841$ ppm et le signal à $\delta = 3,727$ ppm dénonce les deux autres CH_2 en position 2 et 5. Ces valeurs sont légèrement décalées par rapport à celles obtenues dans la figure III-6 et cela confirme que le THF s'est polymérisé.

Ce n'est pas toujours facile de prouver par RMN qu'il n'y a plus de traces de monomère dans l'échantillon analysé. Mais ici, on peut le démontrer. L'absence de pics entre $\delta = 5,0$ et $6,2$ ppm dans ce spectre, prouve l'ouverture de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ suite à la polymerization du St. Et il n'y a plus de produit de départ dans l'échantillon analysé parce-que, le St est le dernier réactif à être éliminé durant le séchage par sa température d'ébullition majoritaire.

Comme le spectre précédent, ici aussi on remarque qu'à cause de la qualité du CDCl_3 , ce dernier apparaît en deux pics: à $\delta = 7.279$ ppm et à $\delta = 1,558$ ppm.

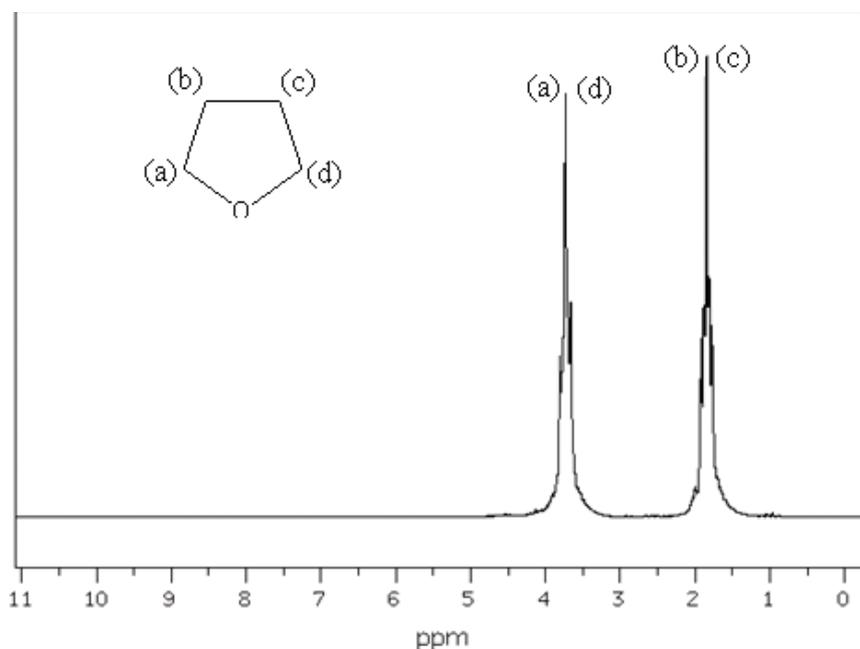


Figure III-5: spectre RMN ^1H (90MHz) du THF dans le CDCl_3 [6].

L'interprétation confirme bien que le produit obtenu est le poly(THF-co-St).

La figure III-6 donne le spectre RMN du proton du poly(THF-co-St) (expérience E III-3).

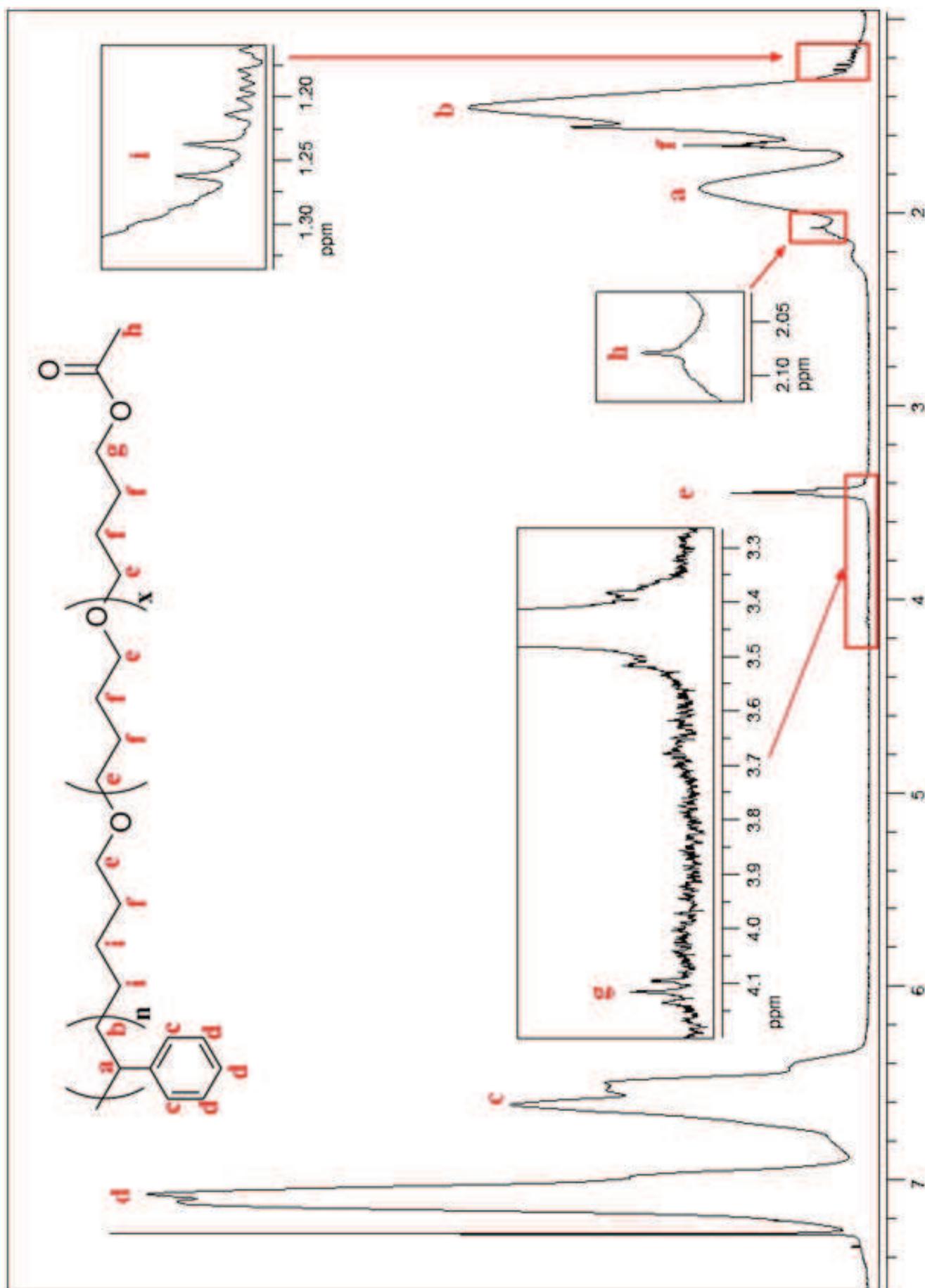


Figure III-6: spectre RMN ^1H (300 MHz) du poly(THF-co-St); solvant CDCl_3 .

3.4-Analyse infrarouge

L'analyse par spectroscopie infrarouge (figure III-7) du polymère (expérience E III-3) montre les principales fonctions présentes dans le copolymère.

La fonction ester présente dans l'acétate du bout de chaîne, apparaît clairement en deux régions : à $1735,79\text{ cm}^{-1}$ pour le groupement (C=O) et à $1185,89\text{ cm}^{-1}$ pour la fonction (C-O).

Le phényle du St apparaît en trois bandes d'absorption : une au niveau de $1596,99\text{ cm}^{-1}$ pour le (C=C), une autre à $3028,29\text{ cm}^{-1}$ pour (C-H) et la dernière à $755,80\text{ cm}^{-1}$ pour la déformation dans le plan de (C-H).

La fonction éther apparaît clairement à $1070,79\text{ cm}^{-1}$.

La bande large à $3720,29\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la liaison (O-H) qui est sans doute due à un mauvais séchage du KBr utilisé pour cette analyse.

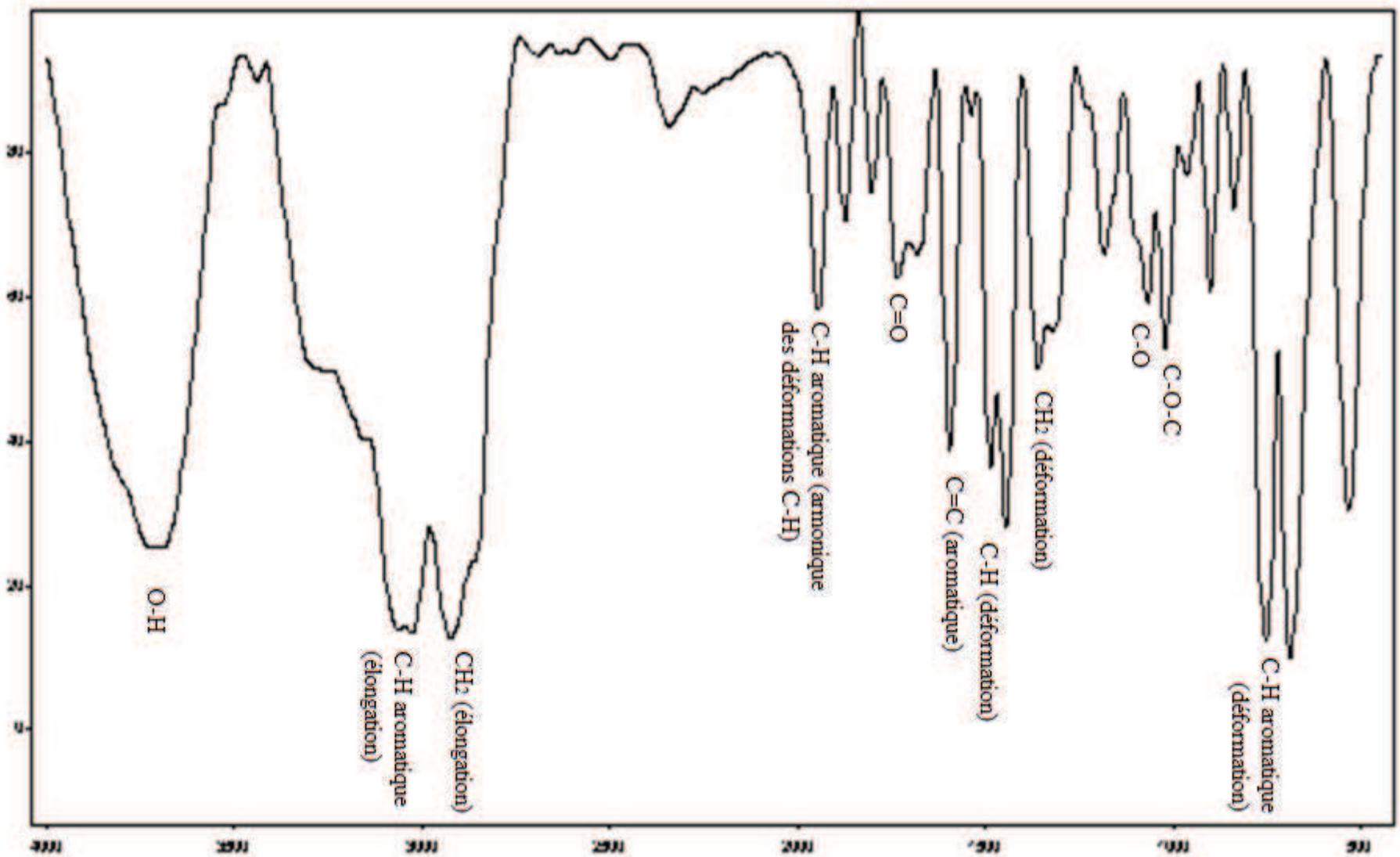


Figure III-7: spectre infrarouge du poly(THF-co-St) de l'expérience E III-3.

4-Copolymérisation du THF avec le MMA

4.1-Introduction

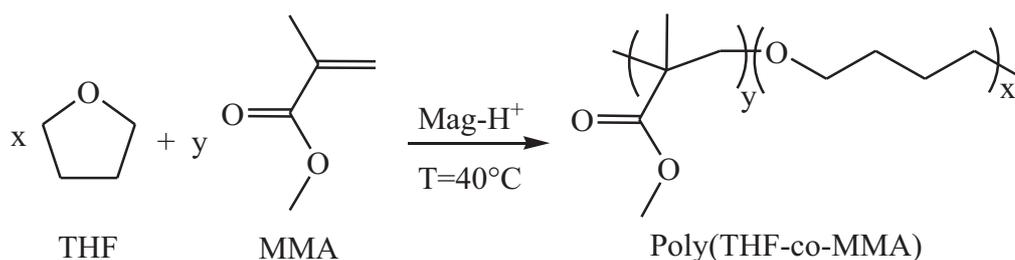
Le PMMA possède de nombreuses propriétés : transparence, dureté et résistance à la rayure, résistance dans le temps, isolation thermique et acoustique, etc. Ses caractéristiques lui permettent d'être utilisées dans de très nombreux secteurs d'activité. Connue aussi sous le nom Plexiglas, elle est utilisée pour la fabrication des disques optiques (DVD, CD Rom), les écrans LCD, les tableaux de bord des voitures et vitrages. Elle est employée aussi en architecture et en urbanisme (murs antibruit, mobilier urbain, etc.) et même pour la fabrication des baignoires.

A cause de son importance industrielle, le MMA a été employé dans la réaction de copolymérisation avec le THF en utilisant la Mag-H^+ .

4.2-Description de la réaction

Comme la réaction précédente, nous avons effectué deux expériences de copolymérisation du THF avec le MMA. En présence de Mag-H^+ et les deux monomères, la copolymérisation n'a pas eu lieu. On n'a pas obtenu de produit solide. Cela a changé avec la présence de l'AA.

Le schéma de la réaction est présenté ci-dessous.



Ces réactions sont effectuées en masse. Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau III-6.

Tableau III-6: conditions expérimentales des expériences E III-4 et E III-5.

Expérience	Proportions molaires des monomères		T (°C)	t (h)	% en mole de AA / THF	% de la Mag-H ⁺	% Rdt
	% de THF	% du MMA					
E III-4	30	70	40	3	0	5	0
E III-5	30	70	40	3	5	5	9

4.3-Analyse RMN ¹H

La figure III-9 donne l'analyse RMN du proton du produit obtenu par (E III-5). Le tableau III-7 présente les différents déplacements chimiques obtenus, ainsi que leurs attributions.

Tableau III-7 : signaux et déplacements chimiques des différents protons présents dans le produit obtenu par (E III-5), d'après la RMN ¹H (300 MHz) en solution dans le CDCl₃.

Indice (molécule jointe)	Nature du motif	Nature du proton	δ (ppm) théorique [2,3]	δ (ppm) expérimental
A	AA	-CH ₂ -O-CO-CH ₃	1,8-2,6	2,051
B	THF	-CH ₂ -CH ₂ -O-CO-CH ₃	3,9-4,6	4,107-4,086-4,065
c,d		-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-	1,2-1,8	1,628
e,f		-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-	3,3-4,0	3,429
G	MMA	-CO-(C)-CH ₃	0,6-1,4	0,847-1,026-1,219
h		-CO-O-CH ₃	3,3-4,0	3,606
i		-[-CH ₂ -(C)-CO-CH ₃	1,4-2,0	1,820

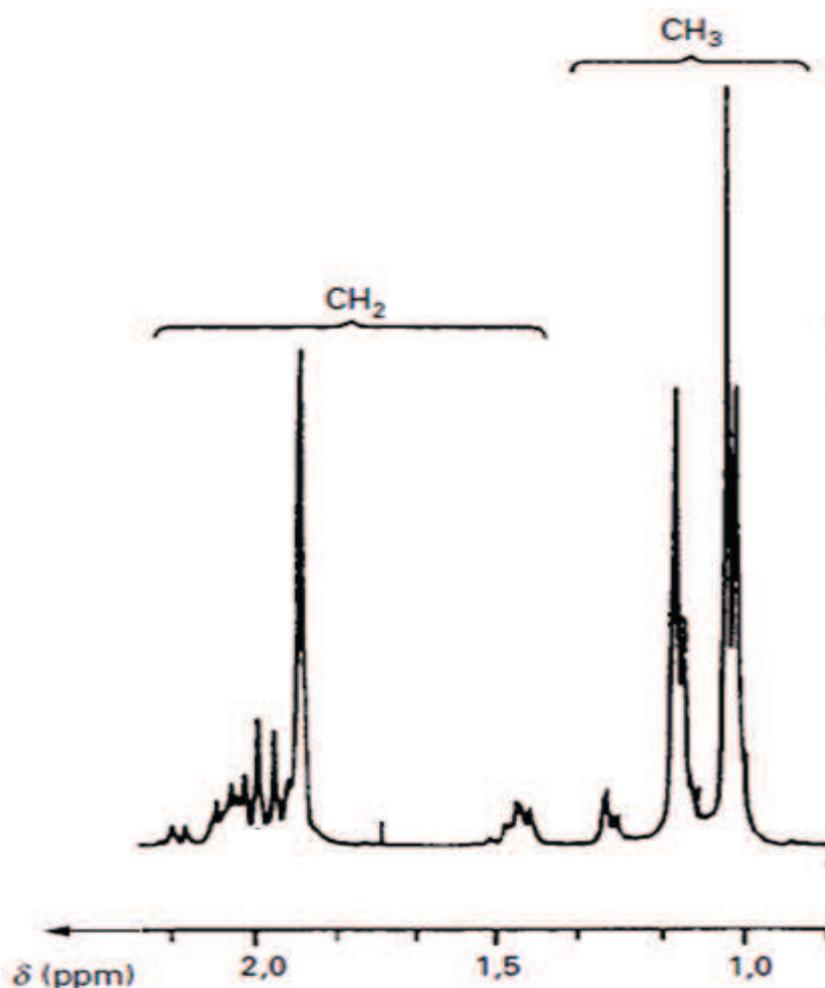


Figure III-8: spectre RMN ^1H (500 MHz) du poly(MMA) dans le chlorobenzène- D_5 [8].

L'analyse par RMN du proton du produit (E III-5), a permis de mettre en évidence la structure de la chaîne, et la nature de ces extrémités. Les différents déplacements chimiques des pics observés sur le spectre (figure III-9) correspondent aux groupements indiqués sur la formule développée du copolymère.

La figure III-10, donne le spectre RMN ^1H du copolymère a block PTHF-*b*-PMMA [9]. Elle permet de faire une étude comparative avec la figure III-9. Les principaux pics apparaissent presque aux mêmes endroits.

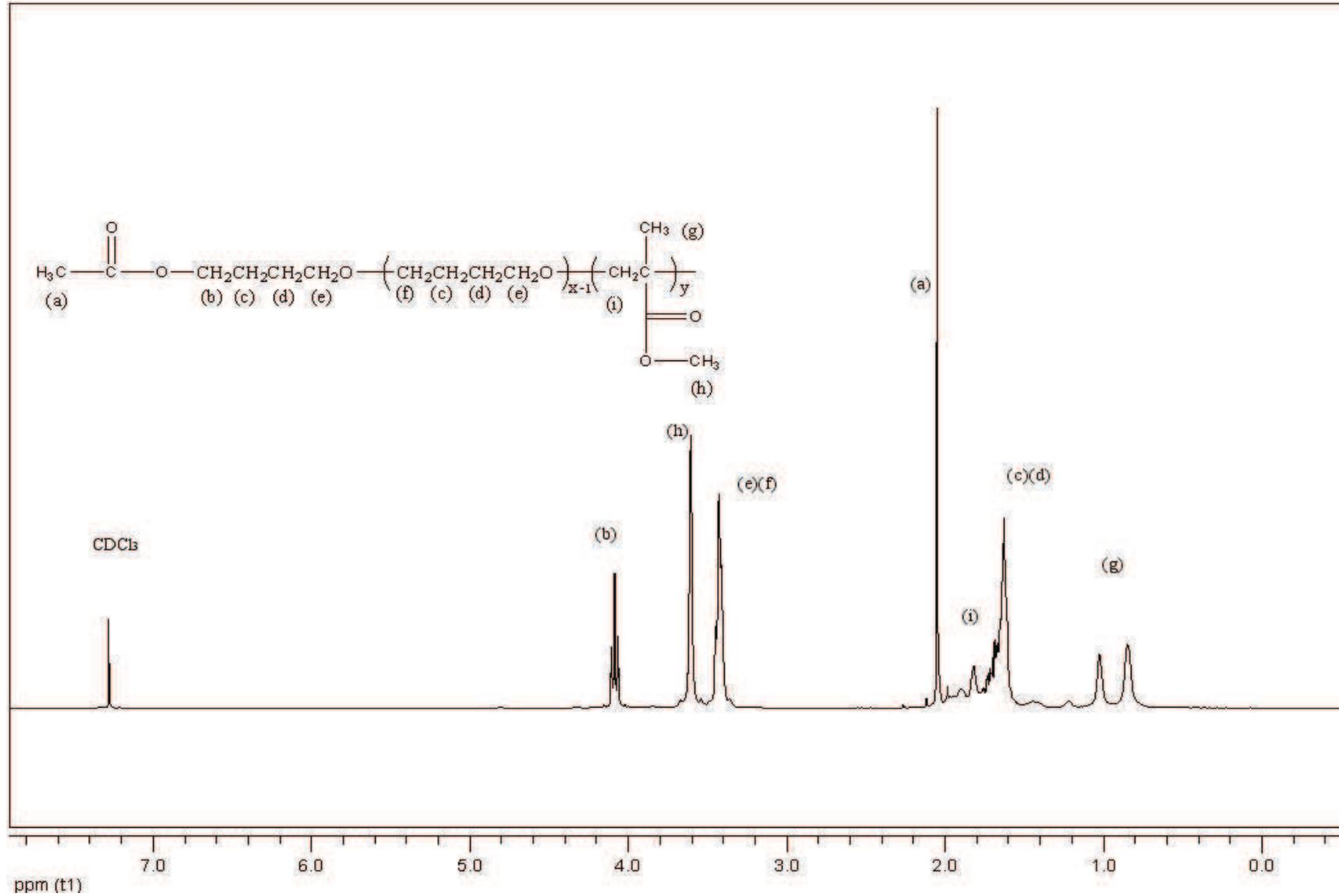


Figure III-9: spectre RMN ¹H (300 MHz) du poly(THF-co-MMA) de l'expérience E

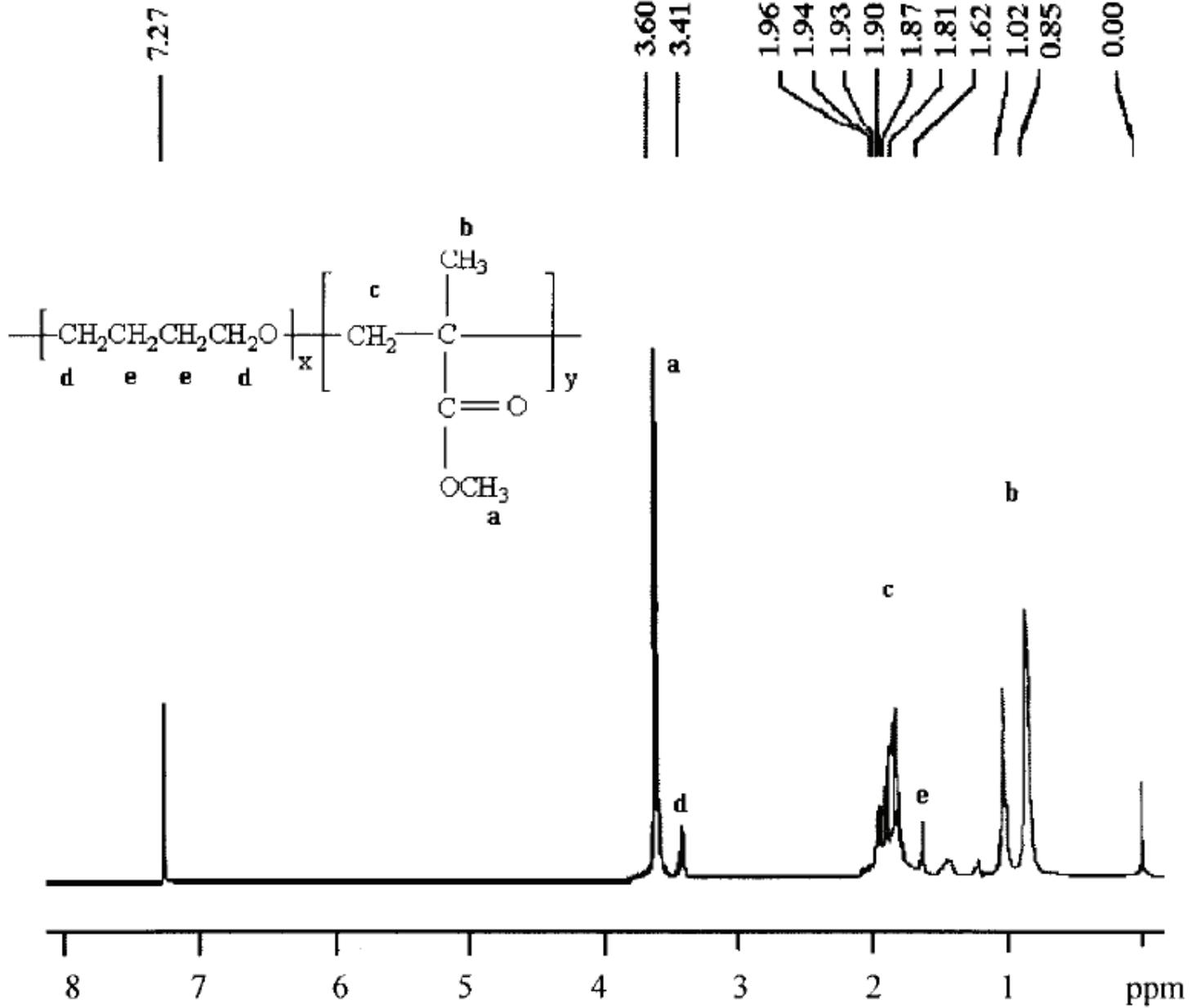


Figure III-10: spectre RMN ¹H (500 MHz) du copolymère a block PTHF-*b*-PMMA dans le CDCl₃ [9].

4.4- Analyse infrarouge

L'analyse infrarouge (figure III-11) de l'échantillon E III-5 a permis de confirmer la présence des fonctions présentes dans le copolymère.

La fonction ester présente dans le MMA et l'acétate du bout de chaîne, apparaît clairement en deux régions : à 1739.39 cm^{-1} pour groupement (C=O) et à 1242.49 cm^{-1} pour la fonction (C-O). La fonction éther (C-O) présente dans le motif du THF est schématisée à 1112.99 cm^{-1} .

La vibration asymétrique (C-H) du groupement méthyle, est située à 2940.49 cm^{-1} , et la symétrique à $2860,79\text{ cm}^{-1}$.

La bande large à $3471,69\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la liaison (O-H) qui est sans doute dû à un mauvais séchage du KBr utilisé pour cette analyse.

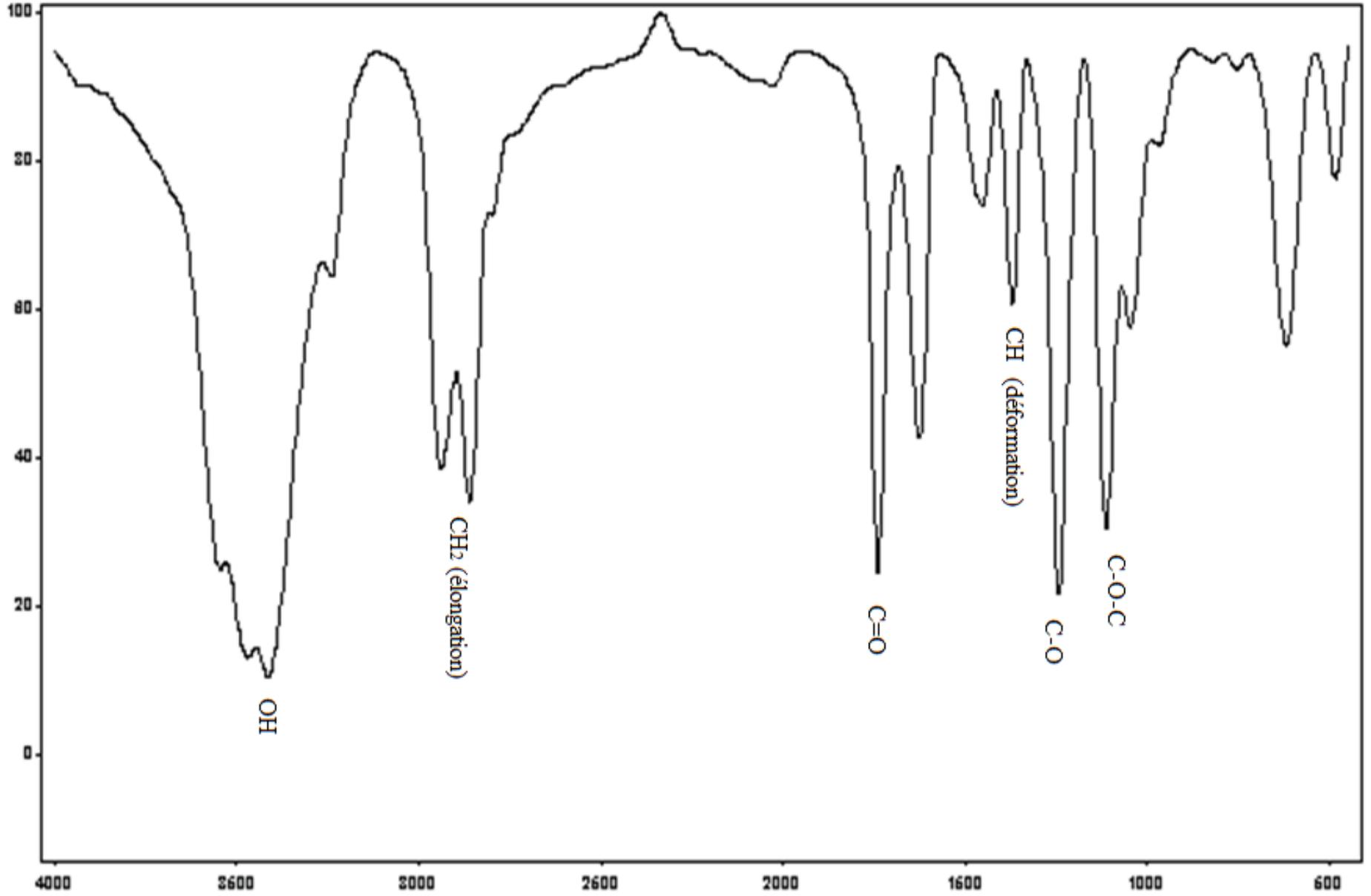


Figure III-11: spectre infrarouge du poly(THF-co-MMA) de l'expérience (E III-5).

4.5-Analyse GPC

L'analyse GPC du copolymère a permis d'identifier les masses molaires moyennes en nombre et en masse ainsi que l'indice de polydispersité. Elle nous permet aussi, de confirmer qu'il y'a obtention du copolymère et non pas un mélange d'homopolymères.

La figure suivante donne l'analyse GPC d'un échantillon de l'expérience (E III-5).

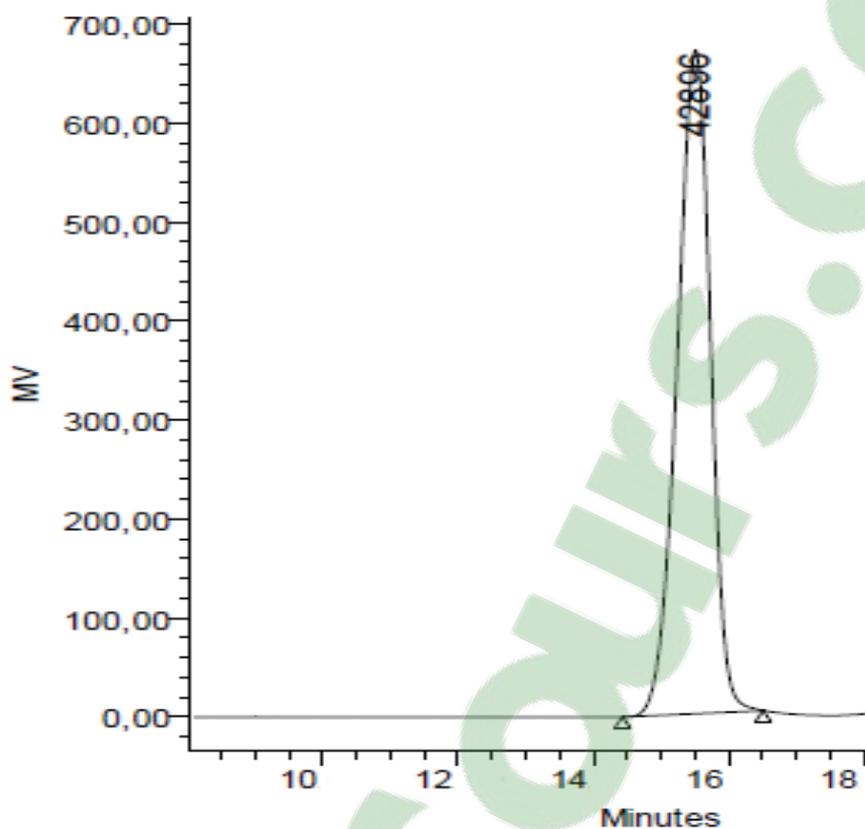


Figure III-12: courbe GPC du poly(THF-co-MMA) pour l'échantillon E III-5.

Tableau III-8: Mn, Mw et I pour un l'échantillon du copolymère (E III-5).

Expérience	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	I
E III-5	41798	50861	1,216816

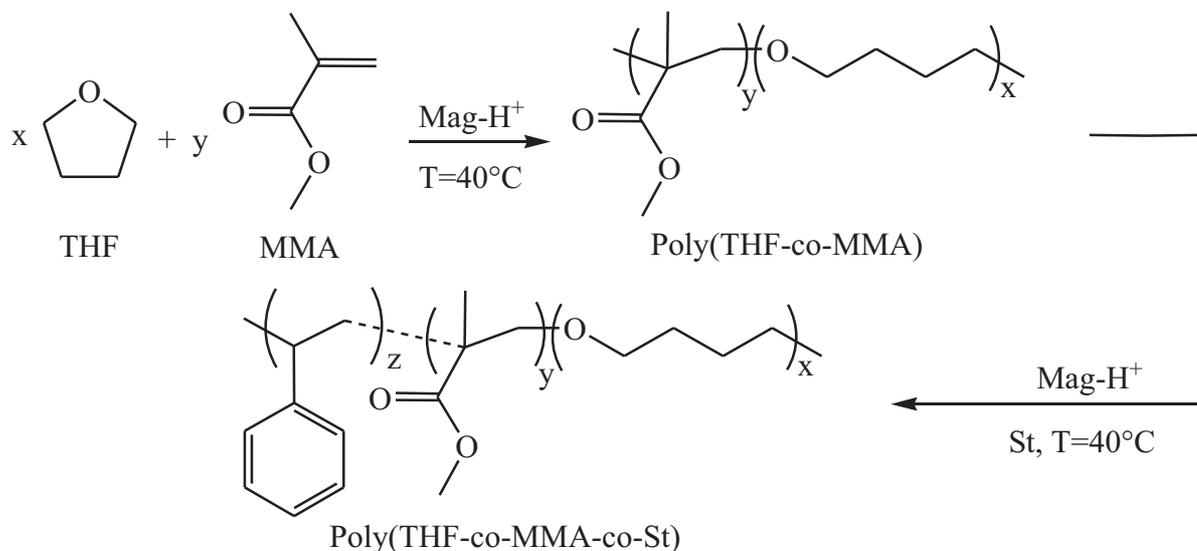
La présence d'une seule bande, confirme l'obtention du copolymère.

La distribution des masses molaires est très étroite. Cela veut dire qu'on a obtenu des chaînes de masses molaires voisines.

5-Copolymérisation du THF avec le MMA et le St

5.1-Description de la réaction

Nous avons effectué l'expérience pour la copolymérisation du THF avec le MMA et le St en deux étapes. Dans la première, nous avons copolymérisé le THF avec le MMA en ajoutant l'AA. Après une durée de temps nous avons ajouté le St au mélange. Le schéma de la réaction est présenté ci-dessous.



Ces réactions sont effectuées en masse. Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau III-9.

Tableau III-9 : conditions expérimentales de l'expérience E III-6.

Étapes de réaction	Étape n° 1				Étape n° 2	
	% en mole de MMA	% en mole de THF	% en mole de l'AA/THF	% en masse de Mag-H^+ / (St+MMA)	% en mole de St	% en masse de Mag-H^+ /St
Proportions des réactifs	15	15	5	5	70	5
Quantités en (g)	1,16	0,84	0,04	0,10	5,66	0,28
Temps de réaction	4h				1h15min	
T ($^\circ\text{C}$)	40					

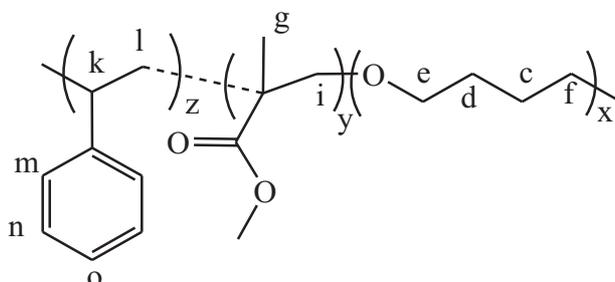
Après purification du produit solide obtenu, on a noté une masse de 4,03g, ce qui correspond à 52,61% de la masse initiale des monomères.

5.2-Analyse RMN ^1H

Un échantillon du produit obtenu par E III-6 a été analysé par RMN ^1H en utilisant le CDCl_3 comme solvant. Les déplacements chimiques apparus et le spectre sont présentés ci-dessous.

Tableau III-10: signaux et déplacements chimiques des différents protons présents dans le produit de E III-6, d'après la RMN ^1H (300 MHz) en solution dans le CDCl_3 .

Indice (molécule jointe)	Nature du motif	Nature du proton	δ (ppm) théorique [2,3]	δ (ppm) expérimental
a	AA	$-\text{CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$	1,8-2,6	2,067
b	THF	$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$	3,9-4,6	4,083-4,104-4,125
c, d		$-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$	1,2-1,8	1,645
e, f		$-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$	3,3-4,0	3,446
g	MMA	$-\text{CO-(C)-CH}_3$	0,6-1,4	0,6
i		$-\text{[CH}_2\text{-(C)-CO-CH}_3$	1,4-2,0	1,850
---		$-\text{CO-O-CH}_3$	3,3-4,0	Pas de pic à 3,60
h	St	$\text{Ph-CH-CH}_2\text{-C=O}$	2,8-3,9	3,114
j		$\text{Ph-CH-CH}_2\text{-C=O}$	2,4-3,2	2,679
k		Ph-CH-	1,6-2,7	1,850
l		Ph-CH-CH_2	1,2-1,8	1,456
m		2H (en ortho du phényle)	6,0 - 8,0	6,608
n, o		3H (en méta et en para du phényle)	6,0 - 8,0	7,106



Le spectre RMN ^1H du produit obtenu (figure III-14), confirme la structure du copolymère. L'interprétation des signaux apparus se présente comme suit.

A)-Le motif du THF

Le signal situé à $\delta = 1,645$ ppm est attribué aux deux méthylènes en position 3 et 4 $[-(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})_n\text{-}]$. Le signal à $\delta = 3,446$ ppm dévoile les deux autres CH_2 en position 2 et 5 $[-(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})_n\text{-O-}]$.

Le groupement acétate en bout de chaîne est illustré par le singulet à $\delta = 2,067$ ppm du méthyle ($-\text{CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$) et par le triplet à $\delta = 4,104$ ppm du méthylène lié à l'acétate ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$).

B)-Le motif du MMA :

Le groupement méthylène n'est pas clair, mais par analogie des figures III-6 (p. 60) et III-9 (p. 67), on peut dire qu'il est confondu avec le méthine du St à $\delta = 1,850$ ppm.

Le méthyle du MMA est aux environs de $\delta = 0,6$ ppm.

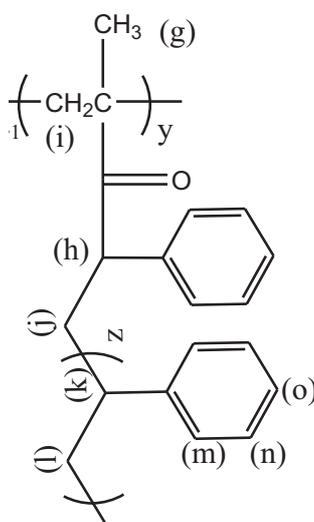
L'absence du pic à $\delta = 3,60$ ppm montre qu'il n'y a pas de groupement métoxy ($-\text{O-CH}_3$). Cela peut être dû à une cyclisation ou un greffage des motifs de St à ce niveau.

C)-Le motif du St

Les signaux situés à $\delta = 1,850$ et $\delta = 1,456$ ppm correspondent, dans l'ordre, aux groupements méthine (Ph-CH) et celui du méthylène (Ph-CH-CH_2). Le groupement phényle apparaît en deux signaux principaux :

- $\delta = 6,608$ ppm pour les hydrogènes en position ortho.
- $\delta = 7,106$ ppm pour les hydrogènes en méta et en para.

D'autres signaux qui se semblables apparaissent aux environs de 2,5 à 3,2 ppm. Ceux-là sont probablement dus au greffage discuté précédemment. À $\delta = 2,679$ ppm attribué au méthylène ($\text{Ph-CH-CH}_2\text{-C=O}$) tandis que le signal à $\delta = 3,114$ ppm est attribué au groupement méthine ($\text{Ph-CH-CH}_2\text{-C=O}$).



Pareillement aux spectres présentés précédemment (p. 57, p. 60), le solvant deutéré CDCl_3 apparaît sous forme de deux pics: à $\delta = 7.279$ ppm et à $\delta = 1,573$ ppm, à cause de sa qualité.

La figure III-13 montre le spectre RMN ^1H du monomère MMA [6]. L'absence de pics entre $\delta = 5,5$ ppm et $\delta = 6,2$ ppm dans les figures {III-9 (p. 67) et III-14 (p. 76)}, prouve la disparition de la double liaison ($\text{C}=\text{C}$). Cela démontre que le MMA s'est polymérisé.

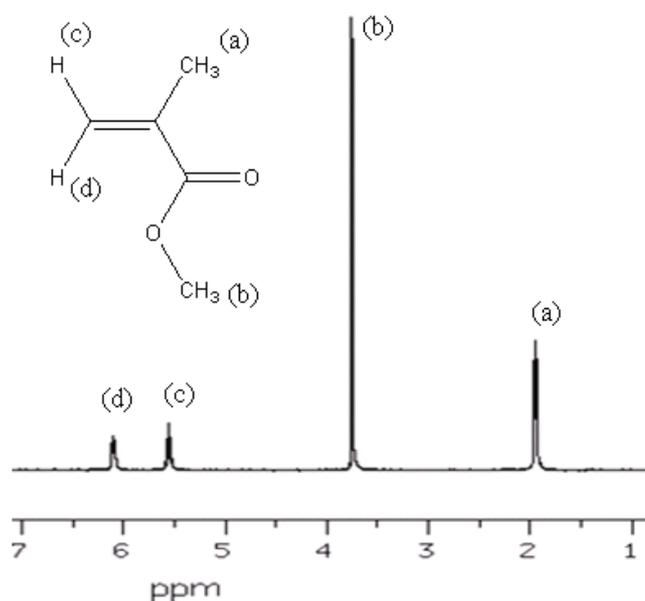


Figure III-13: spectre RMN ^1H (90MHz) du MMA dans le CDCl_3 [6].

L'analyse par RMN du proton démontre la structure du copolymère et la nature de ces extrémités. Le produit est le poly(THF-co-MMA-g-PSt).

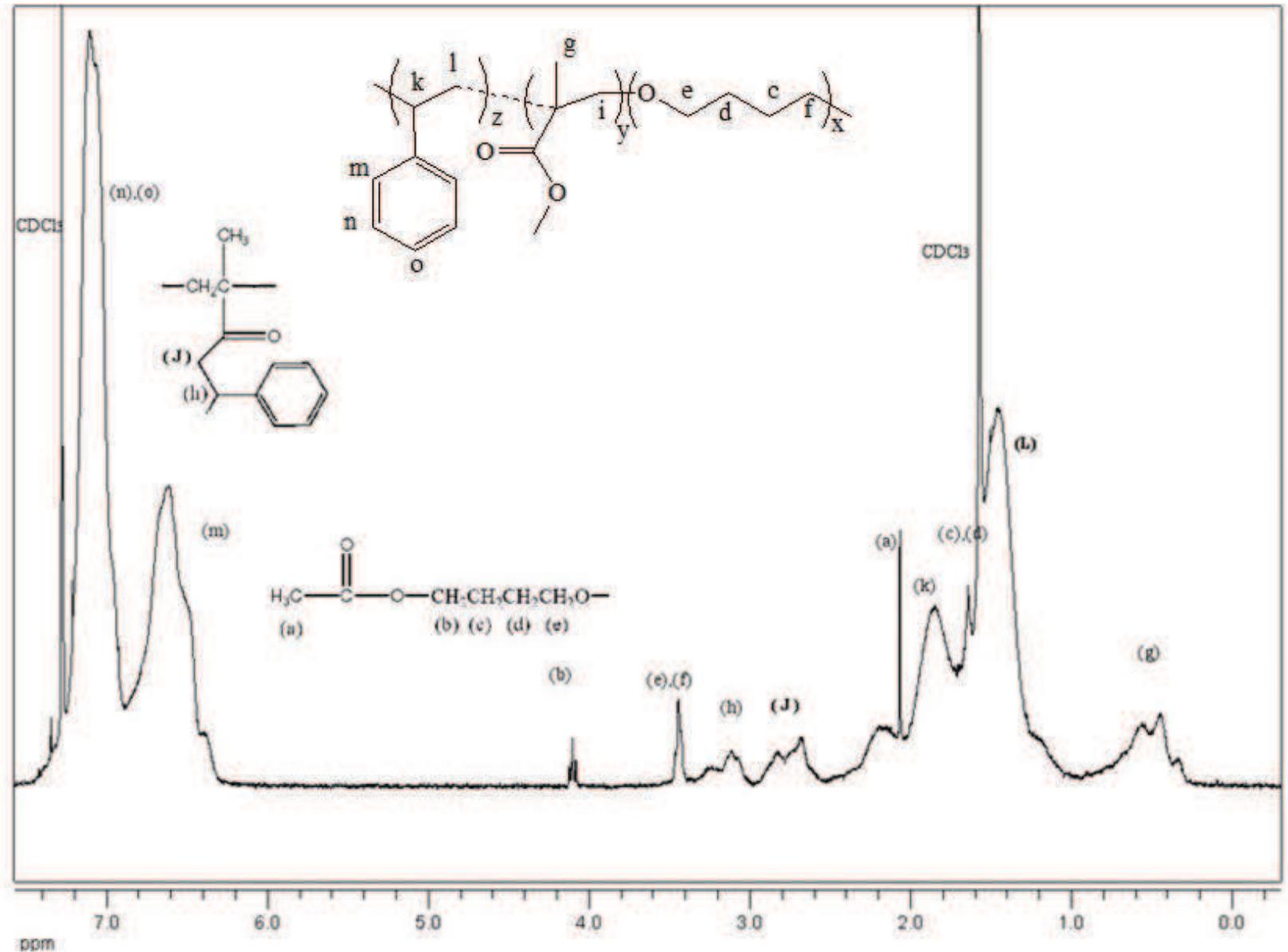


Figure III-14: spectre RMN ¹H (300 MHz) du poly(THF-co-MMA-co-St) ; solvant

La figure III-15 montre le spectre RMN ^1H du PMMA-b-PSt [10], autrement dit, dans une même chaîne du copolymère, il y a des blocs de PSt et de PMMA. On remarque que l'existence du groupement métoxy ($-\text{O}-\text{CH}_3$) est bien justifié par le pic à $\delta = 3,6$ ppm.

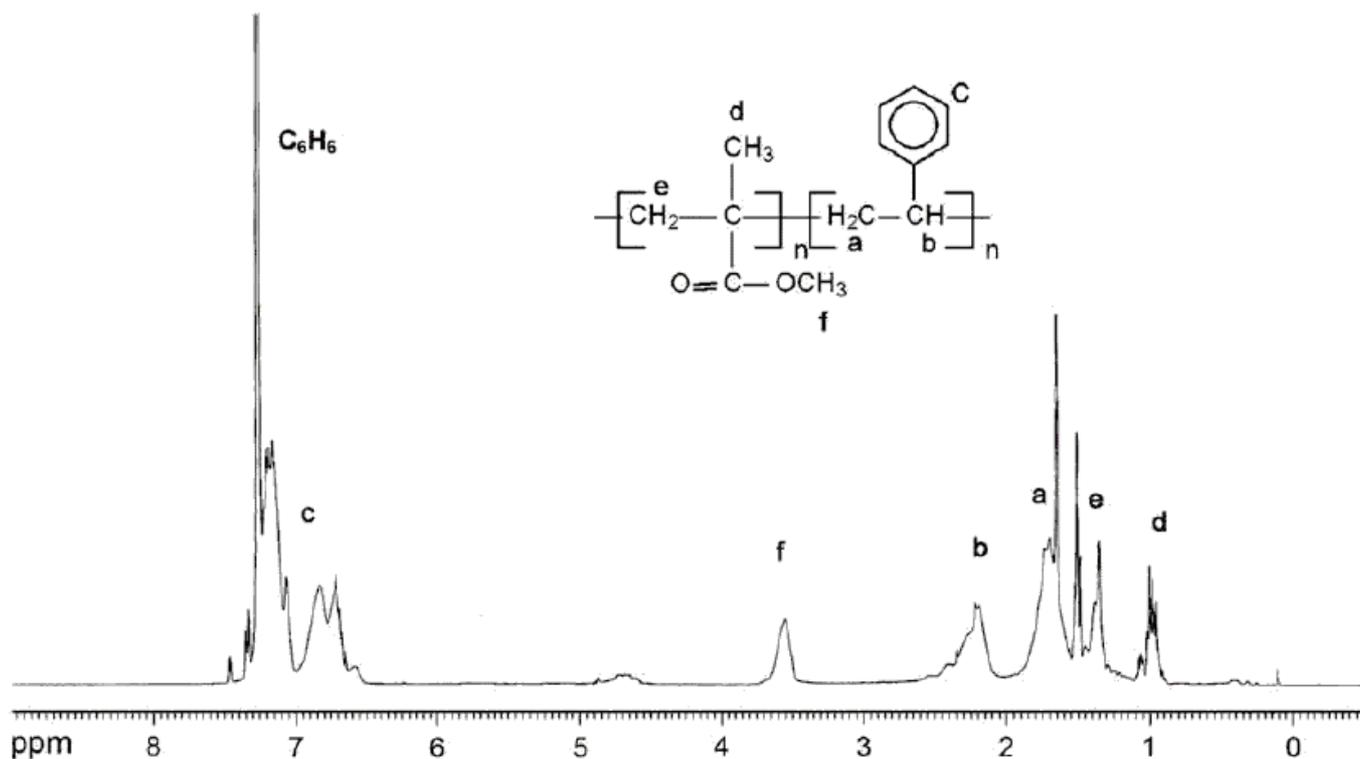


Figure III-15 : spectre RMN ^1H du PMMA-b-PSt [10].

Le spectre RMN ^1H du copolymère non précisé du MMA avec le St (figure III-16) [11], présente deux signaux entre $\delta = 2,5$ ppm et $\delta = 3,5$ ppm. Ces derniers prouvent que le copolymère obtenu ici, a un autre type d'architecture que celui obtenu précédemment.

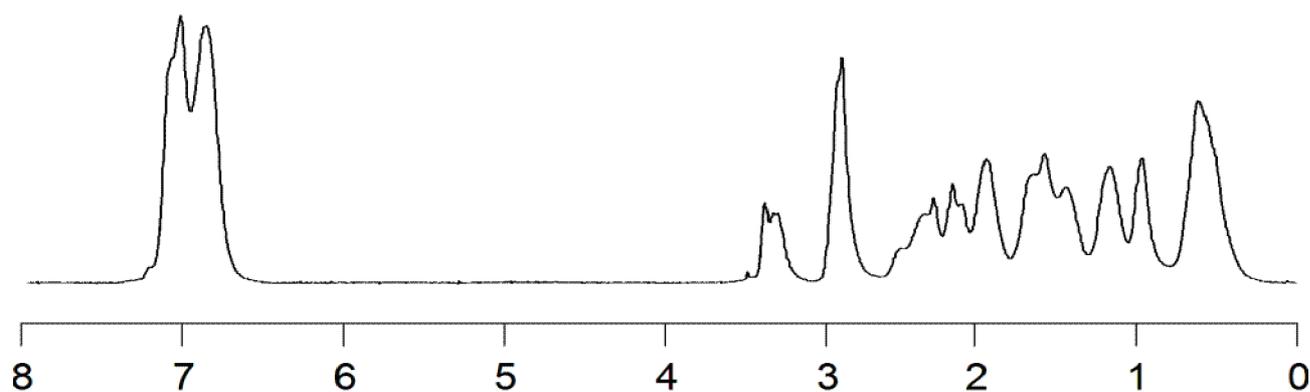


Figure III-16 : spectre RMN ^1H du poly(MMA-co-St) [11].

Dans notre spectre (figure III-14) et la (figure III-16), on a obtenu deux pics dans le même intervalle (de 2,5 à 3,5 ppm). En confrontant ces deux figures avec la figure III-15, on pourra supposer que les deux signaux qui apparaissent, sont dus au greffage des chaînes de PSt sur chaque motif du MMA.

5.3- Analyse infrarouge

L'analyse par infrarouge (figure III-17) du polymère purifié a donné les résultats suivants :

La bande d'absorption vers $1738,39\text{ cm}^{-1}$ correspond au groupement carbonyle (C=O) de l'ester (acétate en bout de chaîne). La bande à $1323,79\text{ cm}^{-1}$ correspond au (C-O) de l'ester aussi.

La présence du phényle est confirmée par la bande intense à $1516,99\text{ cm}^{-1}$ qui est associée à la double liaison (C=C). Aussi par la bande à $687,70\text{ cm}^{-1}$ pour la déformation dans le plan de la liaison (C-H) et l'élongation du (C-H) vers 3050 cm^{-1} .

La fonction cétone est confondue avec le (C=O) de l'ester dans la bande large à $1739,39\text{ cm}^{-1}$.

La fonction éther apparaît clairement à $1195,99\text{ cm}^{-1}$.

La bande large à $3703,19\text{ cm}^{-1}$ attribuée à la liaison (O-H) est sans doute due à un mauvais séchage du KBr utilisé pour cette analyse.

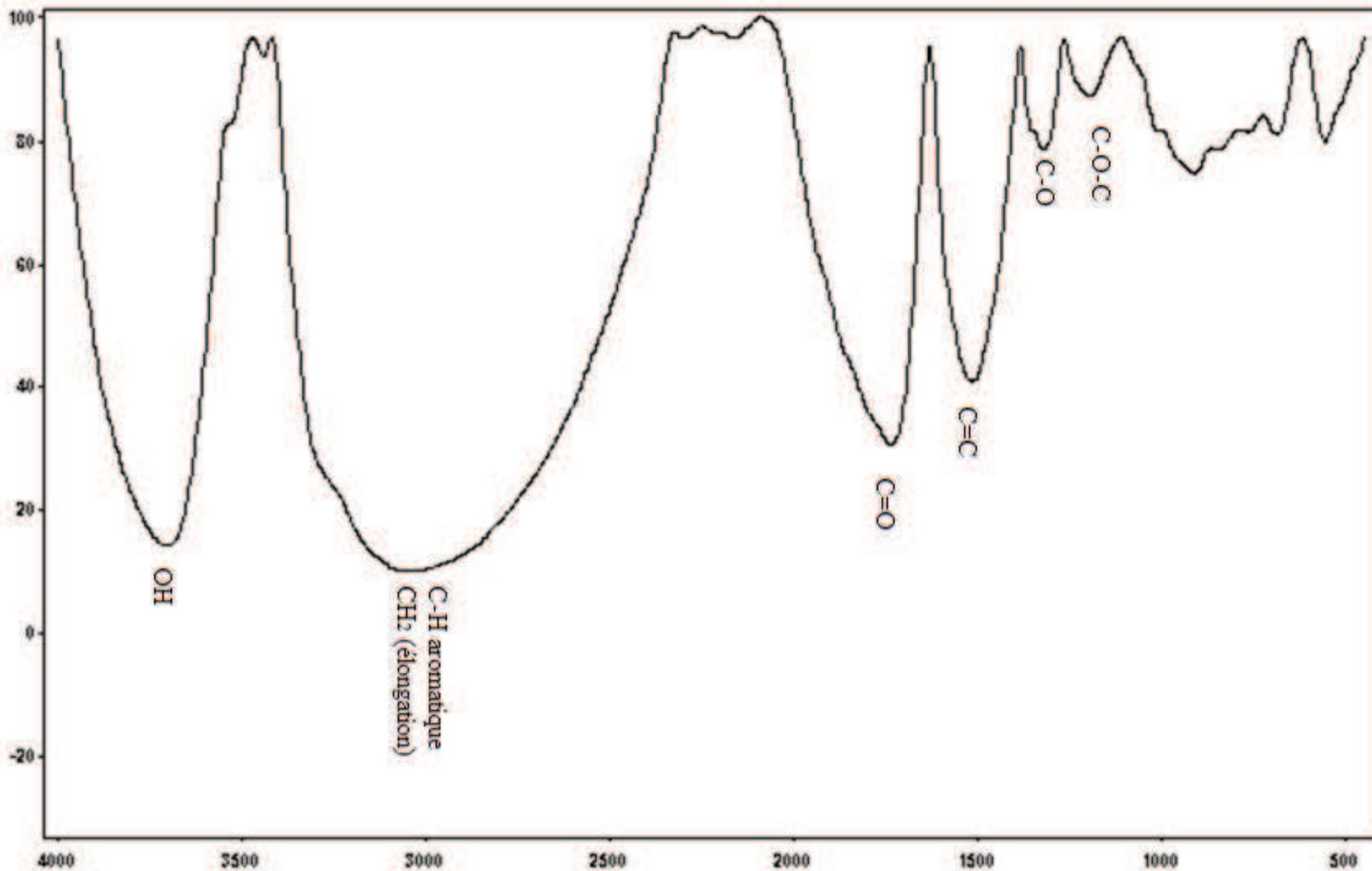


Figure III-17: spectre infrarouge du poly(THF-co-MMA-co-St)

5.4-Analyse GPC

Pour l'analyse GPC, le produit obtenu par l'expérience (E III-6) est dissout dans le THF. Cette dernière a permis d'identifier les masses molaires moyennes en nombre, en masse ainsi que l'indice de polydispersité.

L'analyse GPC est présentée ci-dessous.

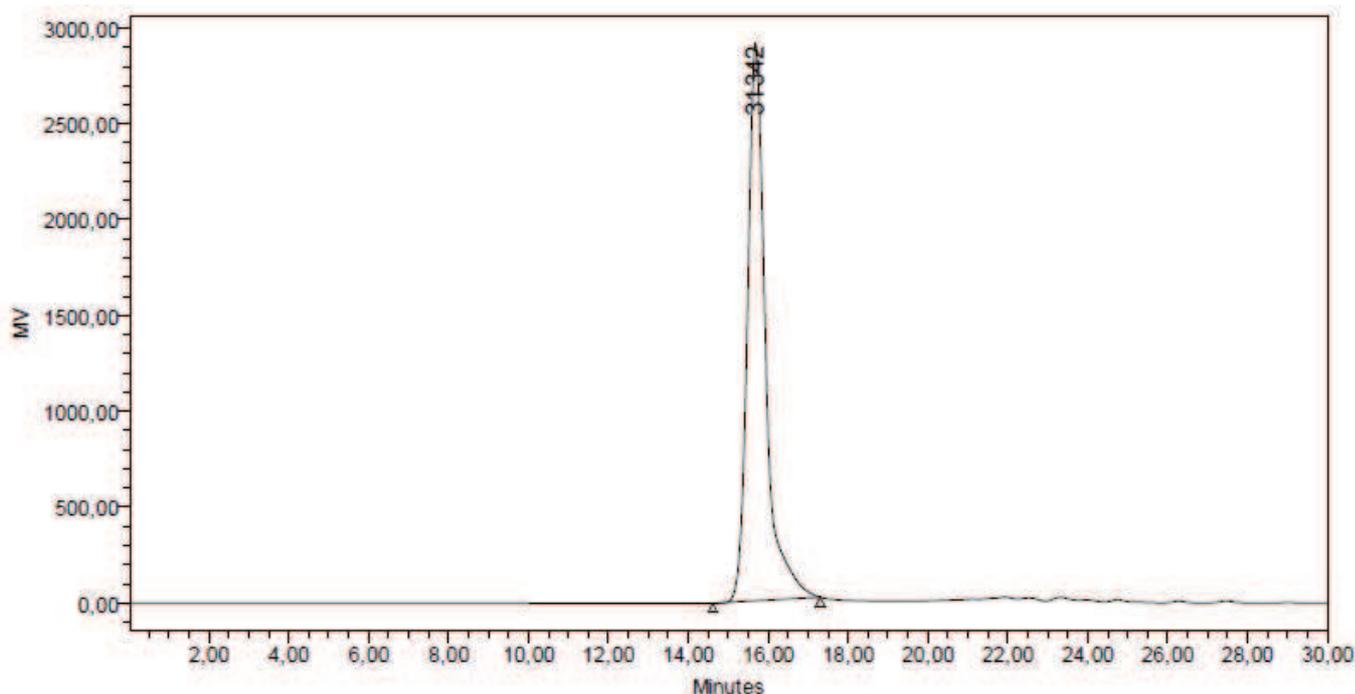


Figure III-18: courbe GPC du poly(THF-co-MMA-co-St) pour l'échantillon E III-6.

Tableau III-11: Mn, Mw et I pour un l'échantillon du copolymère (E III-6).

Expérience	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	I
E III-6	24392	30642	1,256220

La présence d'une seule bande confirme l'obtention du copolymère.

L'indice de polydispersité de l'échantillon analysé est petit. Donc on peut dire que la distribution des masses molaires est très étroite. Cela implique que les chaînes de polymères obtenus ont des masses molaires voisines.

6- Conclusion

D'après toutes les expériences et les analyses réalisées, on constate que :

Le THF ne se copolymérise pas avec le DXL ou le St en présence de Mag-H^+ seulement. Le THF reste comme solvant dans la réaction. On n'obtiendra que le PDXL ou le PSt, ou comme dans le cas du MMA, on n'aura aucun polymère.

On peut avoir des copolymères de THF avec le St, ou de THF avec le MMA, en ajoutant l'AA au mélange et en présence de Mag-H^+ .

L'utilisation de la Mag-H^+ , nous donne la possibilité de fabriquer des polymères avec un degré de polymérisation plus homogène

Cela implique que les propriétés des polymères seront alors plus prédictibles [12].

7-Références bibliographiques

- [1]- George ODIAN, trad. Emile FRANTA - « La Polymérisation principe et applications 3^{éd} », *John Wiley & Sons*, (1994).
- [2]- N. L. ALLINGER, M. P. CAVA, D. C. JONGH, N. A. LEBEL, C. L. STEVENS - *Ediscience, groupe Mc Graw Hill*, (1975).
- [3]- Référence électronique - disponible sur: (<http://www.science-and-fun.de/tools/>).
- [4]- A. DRIOUCH - « Polymérisation du THF par la Maghnite-H⁺ », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (1999).
- [5]- Hugo E. GOTTLIEB, Vadim KOTLYAR, Abraham NUDELMAN - « NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities », *J. Org. Chem.*, vol. 62, pp. 7512-7515, (1997).
- [6]- Référence électronique - « SDBS (Spectral database for organic compounds) », disponible sur: (http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng).
- [7]- Marie-Florence GRENIER-LOUSTALOT - « Caractérisation des polymères par RMN », *Technique de l'ingénieur*, p. 5-6, PE 3 764.
- [8]- F. SHILLING, F.A. BOVEY, M. BRUCH, S. KOZLOWSKI - *Macromolecules*, no. 18, p. 1418, (1985).
- [9]- Hulya MACIT, Baki HAZER - « Synthesis of PMMA-PTHF-PMMA and PMMA-PTHF-PST linear and star block copolymers », *Polym. Sci.*, vol. 93, pp. 219-226, (2004).

- [10]- Tao MENG, Xia GAO, Jun ZHANG, Jinying YUAN, Yuzhu ZHANG, Jiasong HE - *Polymer*, 50, pp. 447-454, (2009).
- [11]- C. M. FELLOWS, E. SENOGLES - *Eur. Polym. J.*, 35, pp. 9-16, (1999).
- [12]- A. WILLIAM JOHNSON - «Invitation to organic chemistry», *Jones and Bartlett Publishers*, (2002).

1-Copolymérisation du THF avec le FA

1.1-Introduction

Le formaldéhyde est un produit important dans l'industrie chimique. Il est très utilisé dans l'industrie des polymères : plastiques, textiles, colles, peintures, les matériaux d'isolation notamment dans la synthèse des polyacétals très durs et résistants à l'abrasion remplaçant actuellement les métaux dans la mécanique [1].

Le polyformaldéhyde (ou POM) a une t_g égale à $(-75,15\text{ }^\circ\text{C})$ et c'est une propriété très recherchée dans la physique des polymères. Les copolymères de formaldéhyde sont parmi les plus importants en plastiques thermodurcissables (résines) : UF (urée-formaldéhyde), MF (mélamine-formaldéhyde) ou encore le PF (phénol-formaldéhyde) qui est très connue sous le nom de bakélite. Ces trois exemples sont produits avec la polymérisation par condensation [2].

Dans cette partie, la réaction de copolymérisation en une seule étape du tétrahydrofurane avec le formaldéhyde catalysée par la Mag-H^+ a été étudiée. Les analyses spectrochimiques ($\text{RMN-}^1\text{H}$, $\text{RMN-}^{13}\text{C}$, IR) ainsi que thermal (DSC) ont été établis afin de confirmer le produit obtenu.

1.2-Description de la réaction

La réaction de copolymérisation le THF avec le FA en présence de Mag-H^+ a été étudiée. Les conditions expérimentales et le rendement de cette manipulation sont résumés dans le tableau IV-1.

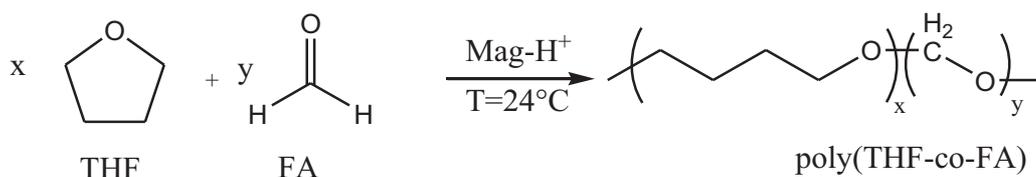


Tableau IV-1: conditions expérimentales de l'expérience E IV-1.

Expérience	Proportions molaires des monomères		% Mag-H^+ **	t (h)	T ($^\circ\text{C}$)	% Rdt
	% THF	% FA				
E IV-1 *	30.59	69.41	8.11	4h17	24	31.81

* E IV-1: 1^{ère} expérience du 4^{ème} chapitre.

** % Mag-H^+ : pourcentage en masse de Mag-H^+ par rapport à la masse globale des monomères.

Cette expérience a été opérée sous pression atmosphérique et en masse.

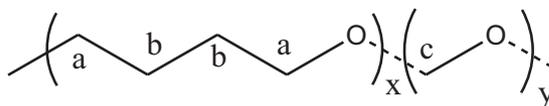
1.3-Analyse RMN ^1H

L'échantillon d'E IV-1 dissout dans le DMSO- d_6 et analysé par RMN- ^1H a révélé des déplacements chimiques sur le spectre et sont listés sur le tableau suivant.

Tableau IV-2: signaux et déplacements chimiques des différents protons présents dans le produit de l'expérience (E IV-1) d'après la RMN ^1H (300 MHz) en solution dans le DMSO- d_6 .

Indice (molécule jointe)	Nature du motif	Nature du proton	δ (ppm) théorique [3,4]*	δ (ppm) expérimental
a	THF	-O- CH₂ -CH ₂ -CH ₂ - CH₂ -O-	3,3-4,0	3,568
b		-O-CH ₂ - CH₂ - CH₂ -CH ₂ -O-	1,2-2,0	1,717
c	FA	-O- CH₂ -O-	4,1-6,1	4,437
d		-----(CH-OH)-- --	3,5-5,3	4,621
e		O- CH-OH -	3,5-5,3	4,686
f		- CH-OH	3,0-5,1	4,758
DMSO- d_6				2,513
CH ₃ -OH				3,201

* Dans ce tableau et les suivants (IV-3 et IV-5), la colonne δ (ppm) théorique comporte des données en caractère normal, *réf.* [3] et en caractère gras, *réf.* [4].



Poly(THF-co-FA)

L'interprétation des signaux apparus se présente comme suit :

Le signal situé à $\delta = 1,717$ ppm est attribué aux deux méthylènes en position 3 et 4 $[-(-O-CH_2-CH_2-CH_2-)_n-]$. Le signal à $\delta = 3,568$ ppm dévoile les deux autres CH_2 en position 2 et 5 $[-(-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-)_n-O-]$. La figure III-5 montre le spectre RMN 1H du monomère THF [5]. Les deux méthylènes en position 3 et 4 du THF apparaissent à $\delta = 1,841$ ppm et le signal à $\delta = 3,727$ ppm dénonce les deux autres CH_2 en position 2 et 5. Ces valeurs sont légèrement décalées de celles obtenues dans la figure IV-2 et qui se présentent sous forme de petits massifs. Tout cela confirme que le THF s'est polymérisé.

Le FA apparaît avec une bande du méthylène dans la chaîne du copolymère à 4,437 ppm. Ce signal prouve que la réaction de propagation s'est lancée par l'ouverture de la double liaison du carbonyle. Il convient de rappeler aussi que les traces du monomère FA ont pratiquement disparus par rapport au spectre du monomère FA (Figure IV-1).

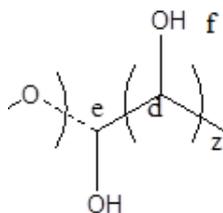
Les trois pics intenses apparus sont interprétés comme suit :

A 4,621 ppm pour un **CH** lié au OH

A 4,686 ppm pour **O-CH-OH-**

A 4,758 ppm pour un **OH**

Dans la chaîne du copolymère, ces fonctions peuvent être des motifs de FA associées d'une manière différente que celle décrite précédemment. Ci-dessous, le motif proposé du FA pouvant apparaître dans la chaîne.



Le solvant deutéré DMSO- d_6 apparaît avec le pic à $\delta = 2,513$ ppm.

Le déplacement apparu à 3,201 ppm témoigne de l'existence du méthanol dans la solution analysée. Ce méthanol peut être formé par la réaction de réduction du FA issue de la dégradation du polymère avec l'eau se trouvant dans le DMSO deutéré.

L'analyse par RMN du proton démontre la structure du copolymère et la nature de ces extrémités. Le produit est le poly(THF-co-FA).

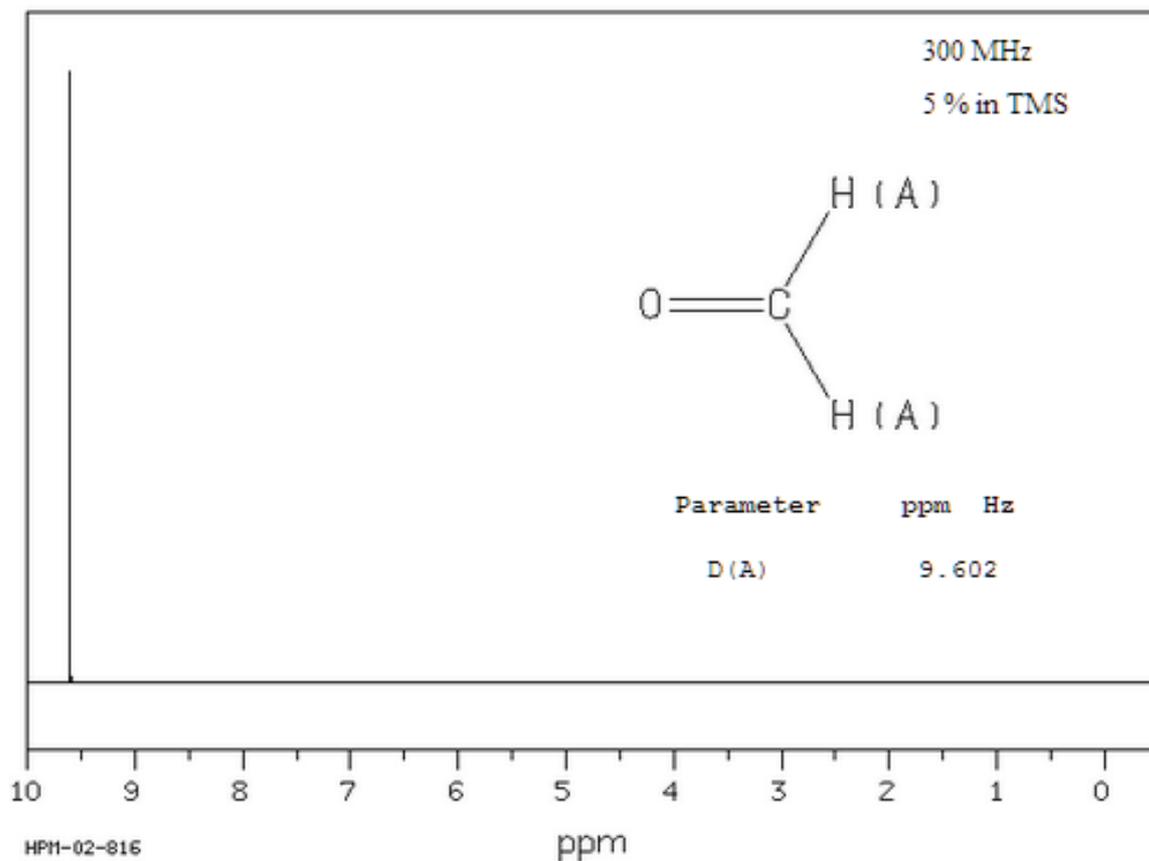


Figure IV-1: spectre RMN ^1H (300MHz) du FA dans le DMSO- d_6 [5].

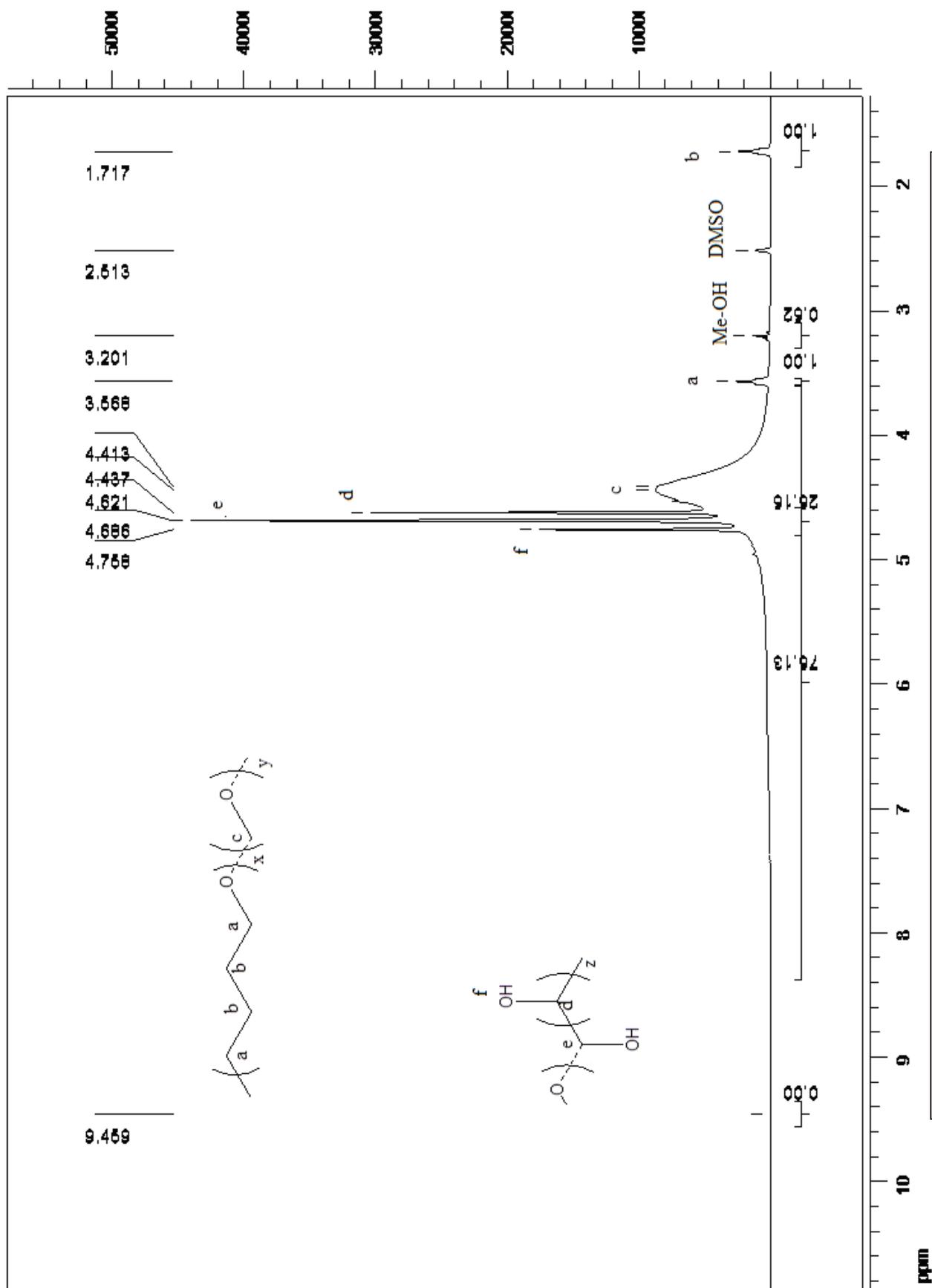


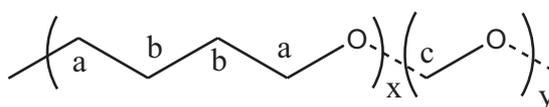
Figure IV-2: spectre RMN ¹H (300 MHz) du poly(THF-co-FA) dans le DMSO-*d*₆.

1.4-Analyse RMN ^{13}C

L'analyse RMN- ^{13}C du produit E IV-1 a montré plusieurs pics. Le solvant utilisé pour cette analyse est le DMSO- d_6 . Le tableau suivant montre l'interprétation du spectre obtenu.

Tableau IV-3: signaux et déplacements chimiques des différents carbones présents dans le produit de E IV-1, d'après la RMN ^{13}C (300 MHz) en solution dans le DMSO- d_6 .

Indice (molécule jointe)	Nature du motif	Nature du carbone	δ (ppm) théorique [4]	δ (ppm) expérimental
a	THF	-O- CH₂ -CH ₂ -CH ₂ - CH₂ -O-	40 - 70	67,114
b		-O-CH ₂ - CH₂ - CH₂ -CH ₂ -O-	25-45	24,755
c	FA	-O- CH₂ -O-	70-100	84,607- 85,274- 85,515
d		- CH -OH-	70-85	81,592
e		O- CH -OH-	70-100	87,482- 88,126- 88,336
DMSO- d_6				38,043



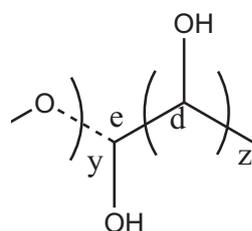
Poly(THF-co-FA)

Le spectre RMN ^{13}C du polymère (figure IV-5) présente plusieurs signaux.

Le motif du THF apparaît en deux signaux, à $\delta = 24,755$ ppm qui est attribué aux carbones des deux méthylènes en position 3 et 4 $[-(-O-CH_2-\mathbf{CH_2}-\mathbf{CH_2}-CH_2-)_n-]$ et le signal à $\delta = 67,144$ ppm divulgue les deux autres CH_2 en position 2 et 5 $[-(-O-\mathbf{CH_2}-CH_2-\mathbf{CH_2}-)_n-O-]$.

Les déplacements à $\delta = 84,607-85,274-85,515$ ppm sont affectés au motif répétitif méthylène du FA.

Le méthine du FA lié au OH apparait à $\delta = 81,592$ ppm. Les autres pics à $\delta = 87,482-88,126-88,336$ ppm sont attribués au méthine se trouvant entre un alcool et un oxygène dans la chaîne.



. On observe bien aussi, le septuplet à $\delta = 38,043$ ppm qui est ordinairement affecté au DMSO-*d*₆.

Ici aussi on remarque qu'il n'y a plus de cétone entre $\delta = 205$ et 220 ppm. Preuve qu'il ne reste plus de monomère de FA.

On peut comparer facilement la (figure IV-5) avec les figures suivantes (IV-3 et IV-4) exposant des spectres RMN-¹³C expérimentaux, issu de la bibliographie, des deux homopolymères afin de localiser l'affectation des principaux déplacements.

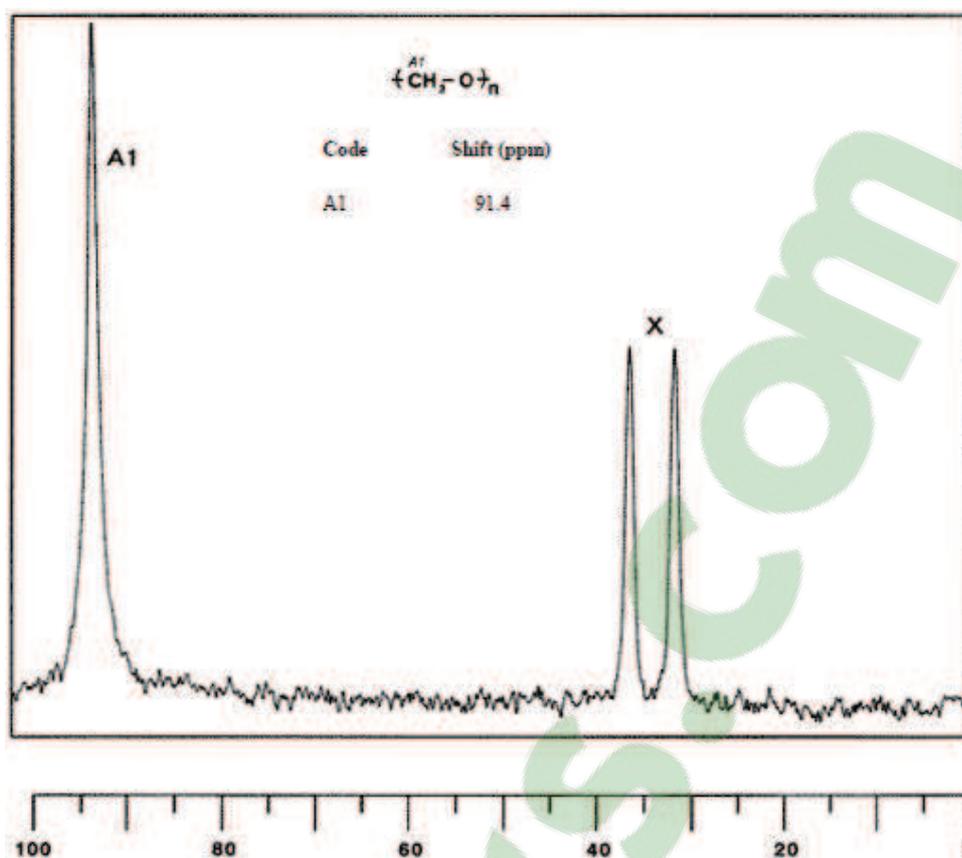


Figure IV-3: spectre RMN ^{13}C (100.4MHz) du Polyoxymethylene (POM) dans le DMF- d_7 [6].

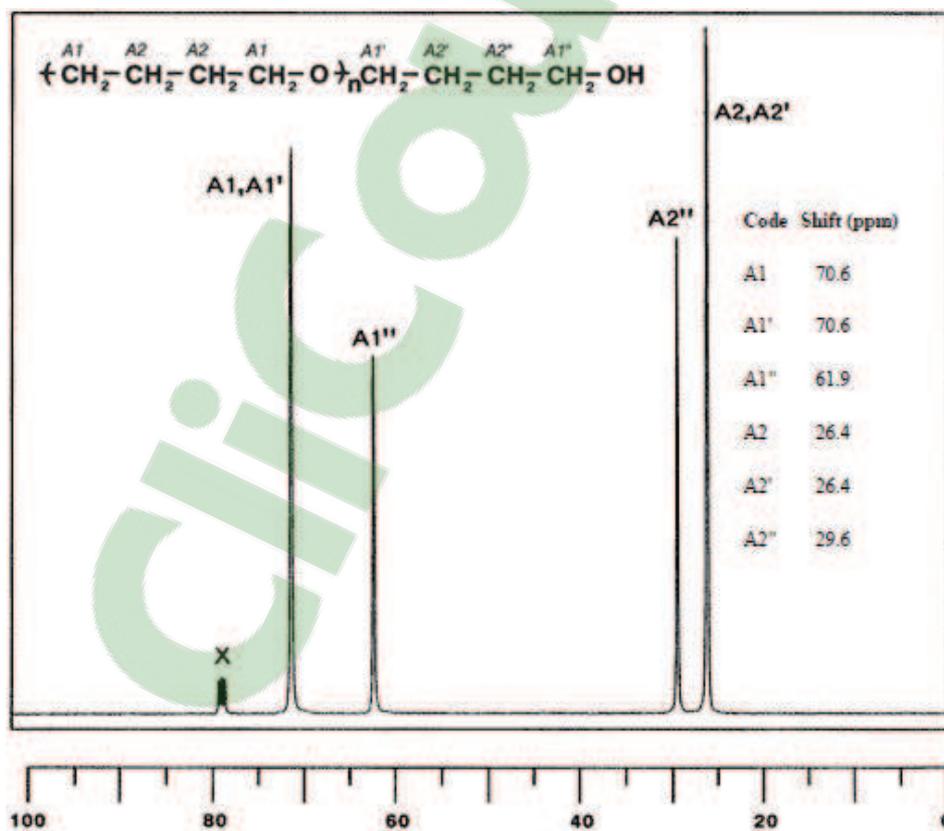


Figure IV-4: spectre RMN ^{13}C (100.4MHz) du PTHF dans le CDCl_3 [6].

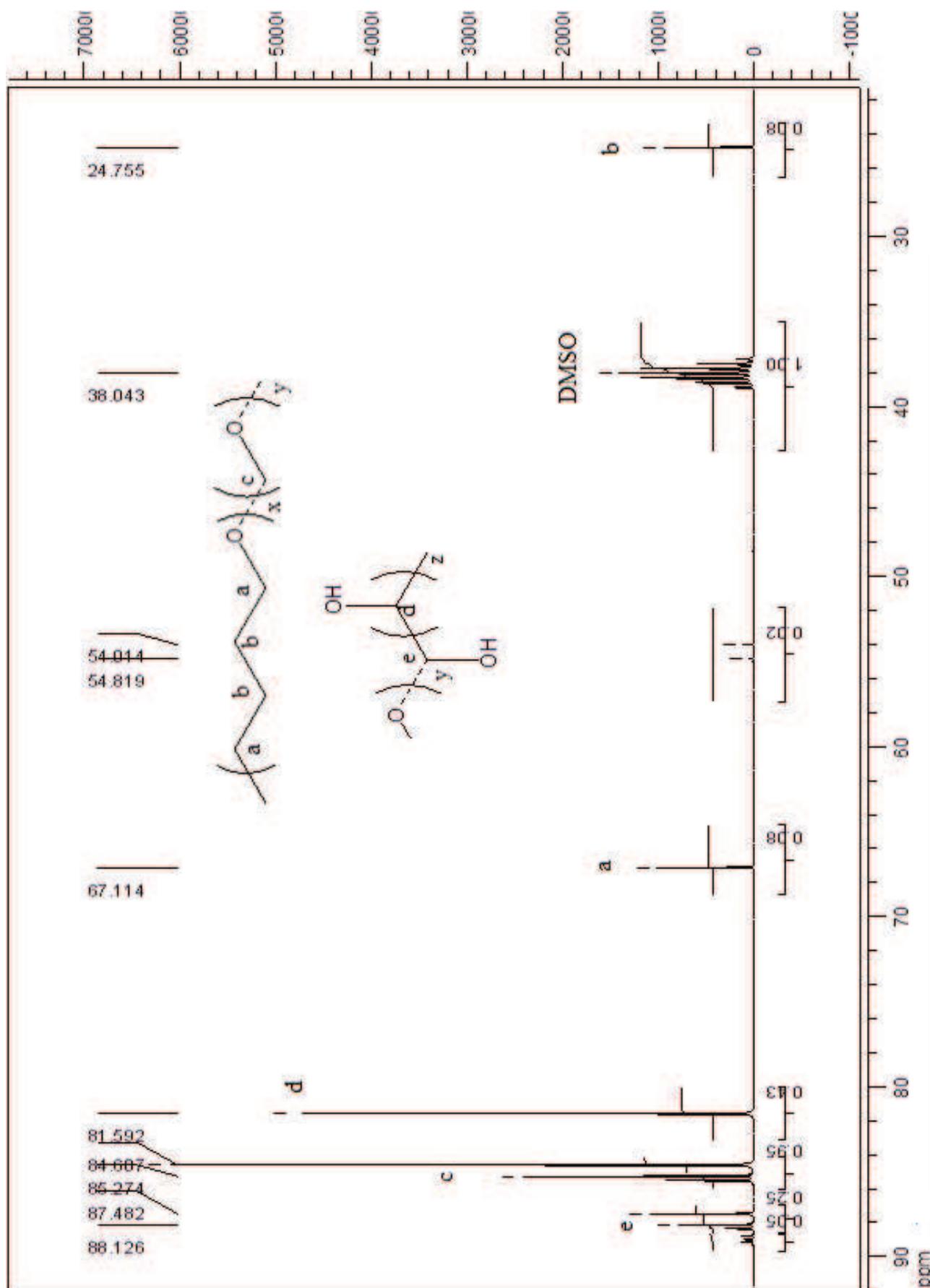


Figure IV-5: spectre RMN ^{13}C (300 MHz) du poly(THF-co-FA) dans le DMSO.

1.5-Analyse infrarouge

Les principales fonctions présentes dans le copolymère, sont démontrées par spectroscopie infrarouge (figure IV-6) du produit E IV-1.

La fonction éther apparait clairement à $1019,47\text{ cm}^{-1}$.

La fonction alcool est témoinnée par la bande large à $3334,47\text{ cm}^{-1}$ pour l'élongation de la liaison O-H. Un autre signal intense vers $1273,72\text{ cm}^{-1}$ pour l'élongation de la liaison C-O alcool.

Le signal moyen à $1691,44\text{ cm}^{-1}$ est attribué à la fonction C=O du FA issue de la dégradation du copolymère comme il est cité auparavant.

Les liaisons (C-H) alcanes apparaissent avec les bandes à $1503,66\text{ cm}^{-1}$ pour la déformation asymétrique vers $1420,91\text{ cm}^{-1}$ pour la déformation symétrique, à $2973,91\text{ cm}^{-1}$ pour l'élongation asymétrique et à $2906,10\text{ cm}^{-1}$ pour l'élongation symétrique.

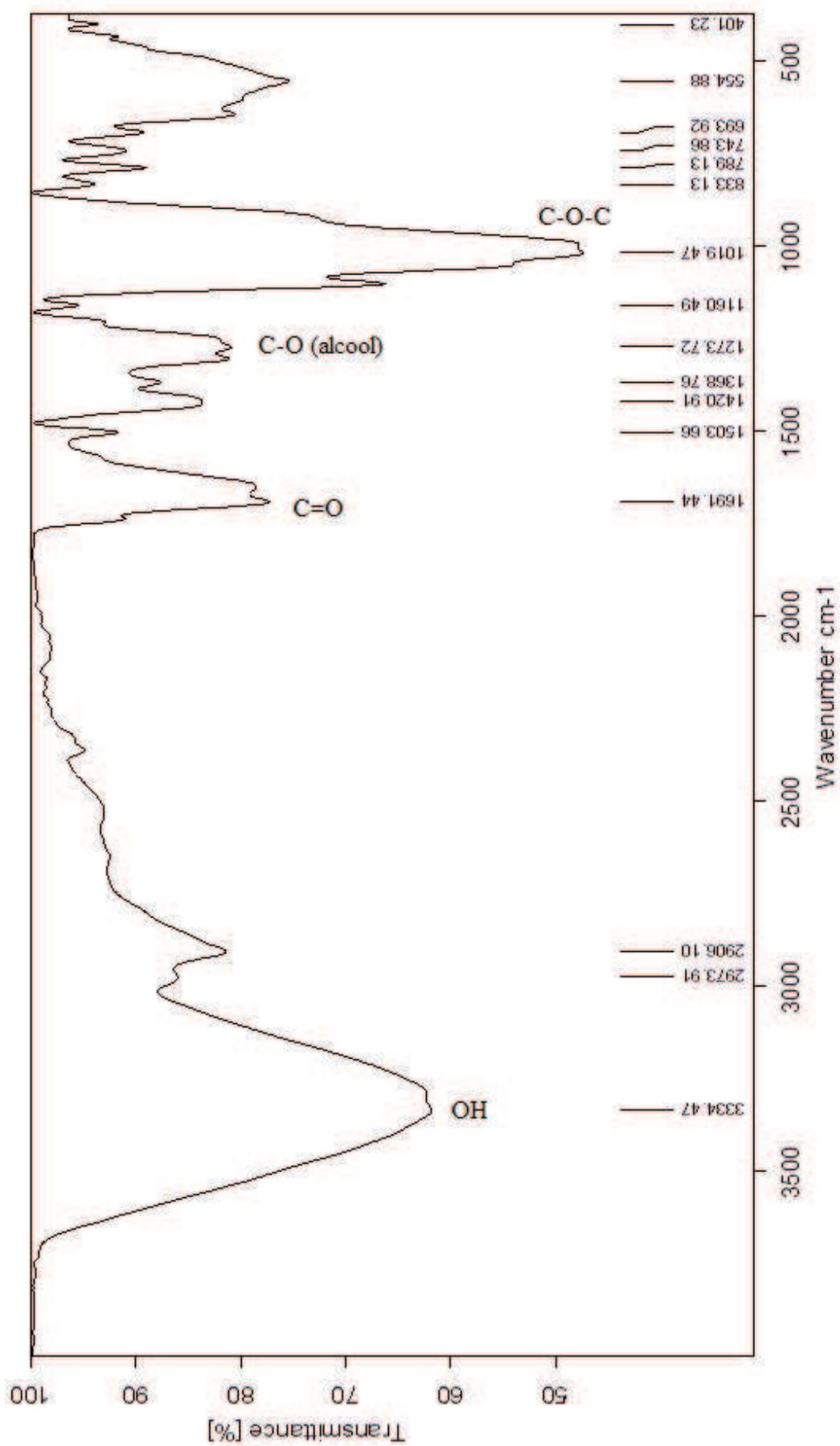


Figure IV-6: spectre infrarouge du poly(THF-co-FA) de l'expérience E IV-1.

1.6-Analyse DSC

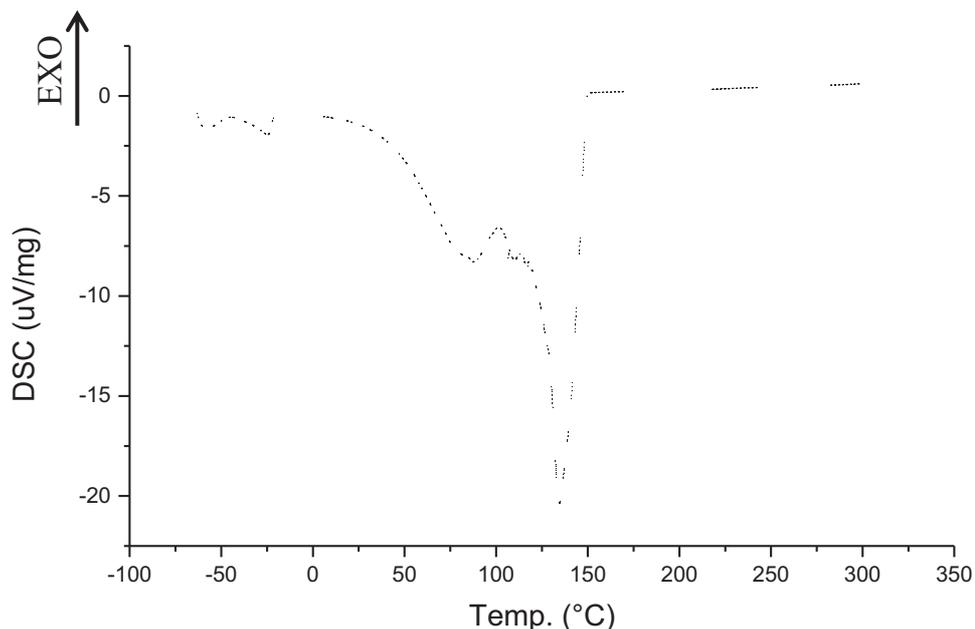


Figure IV-7 : spectre DSC du poly(THF-co-FA) de l'expérience E IV-1.

Cette analyse nous a permis de trancher sur le fait d'avoir un mélange d'homopolymères ou un copolymère sous forme de macromolécules par la (ou les) Tf obtenu(s).

La Tf du PFA apparait habituellement vers 200°C et pour le PTHF, c'est à 60°C [7]. Le thermogramme montre deux phénomènes ; un pic endothermique à 135,27°C est attribué au copolymère obtenu. Un autre pic endothermique à 86,71°C qui caractérise la fusion du PTHF. Cela explique que l'homopolymère PTHF est présent dans le produit.

Le PFA n'existe pas dans le milieu vu qu'il n'y a pas de pic vers 200°C.

2-Copolymérisation du THF avec l'AcA

2.1-Introduction

L'AcA copolymérisé avec le 1,3-dihydroxybenzène donne un copolymère très utilisé dans l'industrie. C'est un adhésif pour la VFB (void-freely bonding) qui est une technique qui présente beaucoup d'avantages pour le collage du caoutchouc, des fibres et de l'acier [8].

Aussi, plusieurs travaux sur la copolymérisation de l'AcA ont été publiés : celle de la copolymérisation de l'AcA avec le trichloroéthanal [9] ou avec le cyanure d'hydrogène [10].

Dans ce qui suit, on décrit la réaction de copolymérisation du THF avec l'AcA a été étudiée en présence de la Mag-H⁺ en une seule étape.

2.2-Description de la réaction

Les conditions expérimentales et le rendement de cette manipulation sont résumés dans le tableau IV-4.

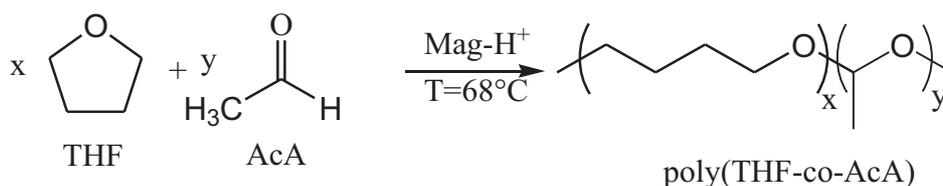


Tableau IV-4: conditions expérimentales de l'expérience E IV-2.

Expérience	Proportions molaires des monomères		% Mag-H ⁺	t (h)	T (°C)	% Rdt
	% THF	% AcA				
E IV-2	47.88	52.12	2.46	19h09	68	22.72

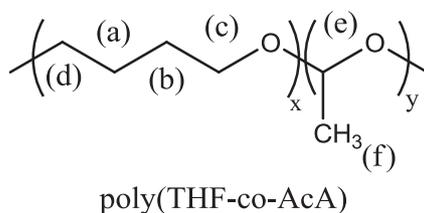
Cette expérience a été opérée sous pression atmosphérique et en masse.

2.3-Analyse RMN ¹H

Le tableau suivant ainsi que le spectre, présentent les signaux RMN-¹H du produit E IV-2 dans le solvant deutéré CDCl₃.

Tableau IV-5: signaux et déplacements chimiques des différents protons présents dans le produit de E IV-2, d'après la RMN ¹H (300 MHz) en solution dans le CDCl₃.

Indice (molécule jointe)	Nature du motif	Nature du proton	δ (ppm) théorique [3,4]	δ (ppm) expérimental
b,c	THF	-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-	1,2-2,0	1,715
a,d		-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-	3,3-4,0	3,763
k		-O-(CH ₂) ₃ -CH ₂ -CH-O-CO	1,2-2,0	1.345
e	AcA (poly)	-O-CH-O-	3,9-6,9	5,073
f		CH ₃ -CH-O	0,9-1,6	1,173
g	bouts de chaînes majoritaires	-CH ₂ -O-CO	3,9-4,6	4,077
h		-O-CO-CH ₃	1,8-2,5	2,031
i	bouts de chaînes minoritaires	CH ₂ -CO-R	2,3-3,6	2.459
j		CH ₂ -CO-CH ₃	1,8-2,4	2,573
	AcA (monomère)	CH ₃ -CHO	1,8-2,6	2,200
		CH ₃ -CHO	9,3-10,0	9,767
CDCl₃				7,490



Le spectre RMN ¹H du produit obtenu (figure IV-9), confirme la structure du copolymère. L'interprétation des signaux apparus se présente comme suit.

A)-Le motif du THF

Le signal sous forme de massif situé à $\delta = 1,715$ ppm est attribué aux deux méthylènes en position 3 et 4 $[-(-O-CH_2-\mathbf{CH_2-CH_2-CH_2-})_n-]$. Le signal à $\delta = 3,763$ ppm dévoile les deux autres CH_2 en position 2 et 5 $[-(-O-\mathbf{CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-})_n-O-]$.

B)- Le motif de l'AcA

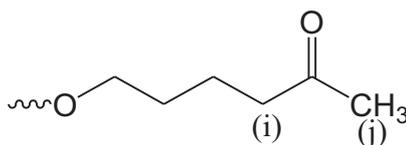
Le signal très intense situés à $\delta = 1,173$ ppm correspond au méthyle ($-CH-\mathbf{CH_3}$). Le massif à $\delta = 5,073$ est attribué au groupement méthine ($O-\mathbf{CH-O}$).

Des petits pics témoignent des fines traces du monomère AcA : à $\delta = 2,200$ ppm pour le méthyle ($\mathbf{CH_3-CHO}$) et $9,767$ ppm pour la fonction aldéhyde ($\mathbf{CH_3-CHO}$). Ces déplacements sont clairement ceux du monomère AcA en comparant avec le spectre RMN 1H (Figure IV-8).

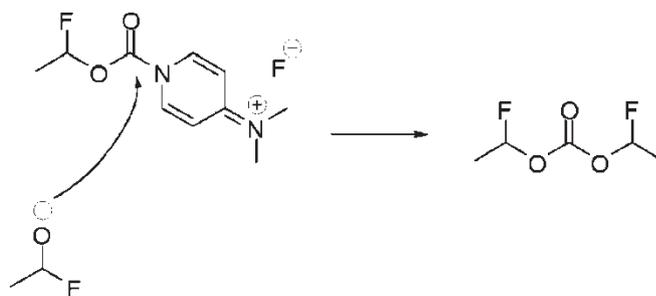
B)-Les bouts de chaînes :

Le spectre montre qu'il y a deux types de bouts de chaînes : le groupe acétyle et le groupement acétate qui est majoritaire.

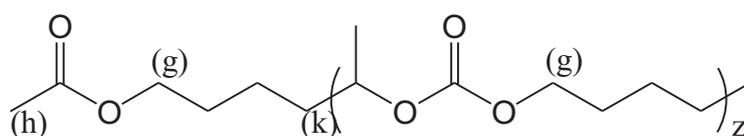
La petite quantité d'acétyle en bout de chaîne est illustrée par des signaux peu intense à $\delta = 2,573$ ppm du méthyle ($-CH_2-CO-\mathbf{CH_3}$) et par le signal à $\delta = 2,459$ ppm du méthylène lié à l'acétyle ($-CH_2-\mathbf{CH_2-CO-CH_3}$).



L'acétate en bout de chaîne est démontrée par des pics plus intenses que les premiers à $\delta = 2,031$ ppm pour le méthyle ($-CH_2-O-CO-\mathbf{CH_3}$) et à $\delta = 4,077$ ppm pour le méthylène lié à l'acétate ($-CH_2-\mathbf{CH_2-O-CO-CH_3}$). On remarque ici, que la quantité de méthylènes est abondamment plus grande par rapport au méthyle. Cela peut être expliqué par la formation de fonctions carbonates ($-O-CO-O$) entre deux motifs de THF dans la chaîne. Ces carbonates peuvent se former par la réaction de deux molécules d'acétaldéhyde. Ci-dessous un exemple de mécanisme tiré de la bibliographie [11].



Le pic bien distinct à 1,345 ppm est attribué aux méthylènes du THF lié directement au méthine de l'AcA. Cela est une preuve tangible de la formation du copolymère.



Le solvant deutéré CDCl_3 apparaît avec le pic à $\delta = 7,490$ ppm.

L'analyse par RMN du proton démontre la structure du copolymère et la nature de ses extrémités. Le produit est le poly(THF-co-AcA)

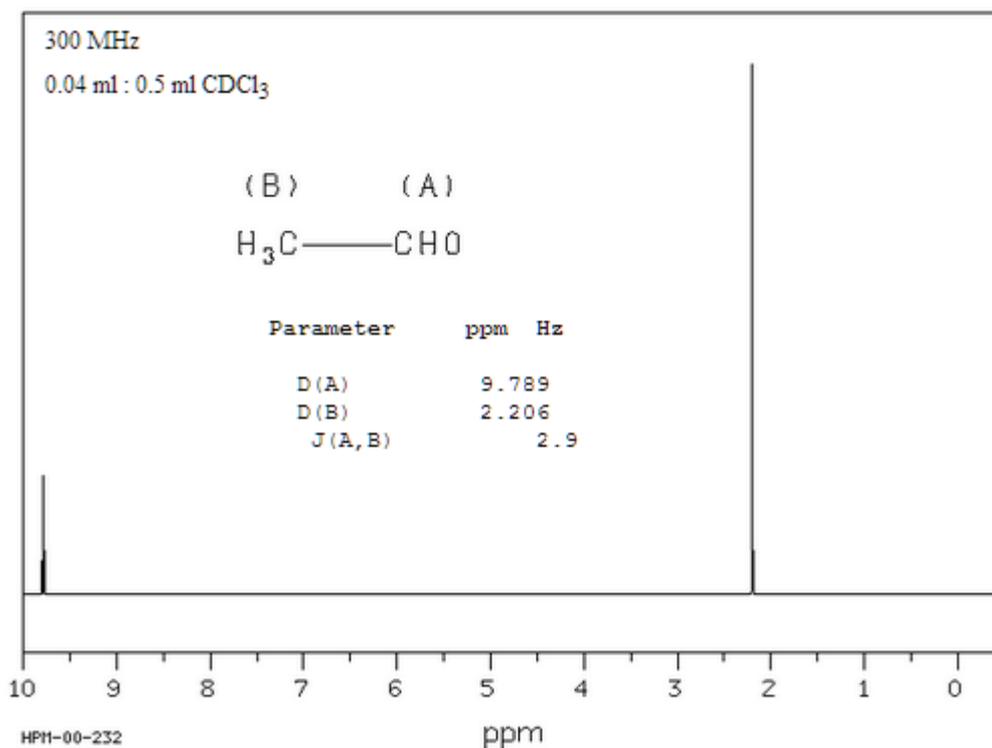


Figure IV-8: spectre RMN ^1H (300MHz) de l'AcA dans le CDCl_3 [3].

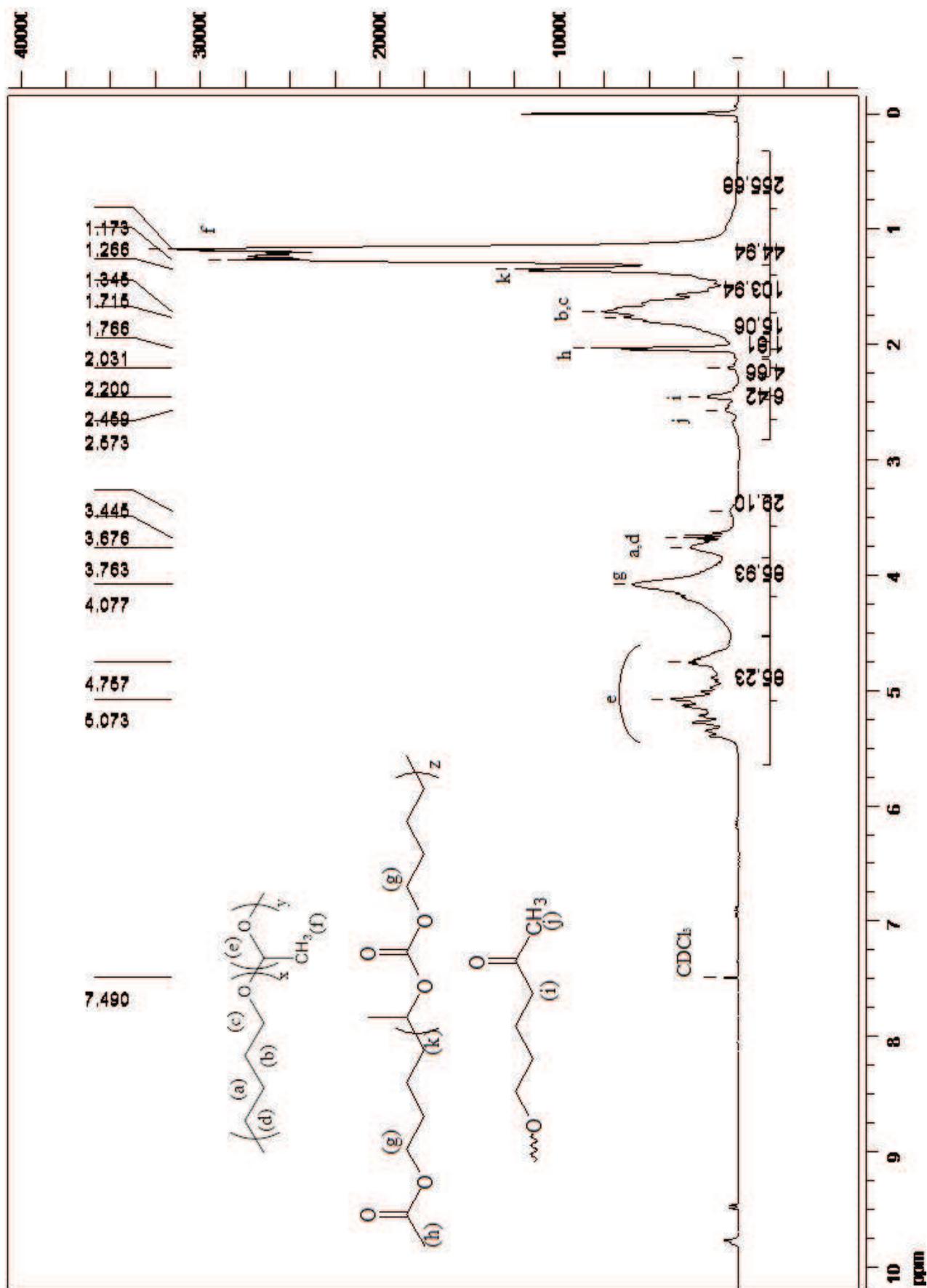


Figure IV-9: spectre RMN ^1H (300 MHz) du poly(THF-co-AcA) dans le CDCl_3 .

2.4-Analyse infrarouge

L'analyse infrarouge (figure IV-10) du produit (expérience E IV-2) montre les principales fonctions présentes dans le copolymère.

La présence de la fonction éther est témoinnée par l'élongation de la liaison C-O avec la bande à $1087,77\text{ cm}^{-1}$.

La bande d'absorption à $1730,52\text{ cm}^{-1}$ correspond au groupement carbonyle (C=O) de l'ester. La bande vers $1140,00\text{ cm}^{-1}$ correspond au (C-O) de l'ester aussi. L'acétate en bout de chaîne ainsi que la fonction carbonate sont démontrées grâce à ces deux bandes.

La fonction cétone, des bouts de chaînes minoritaires, doit être confondue avec le (C=O) de l'ester dans la bande à $1730,52\text{ cm}^{-1}$.

Les liaisons (C-H) alcanes apparaissent avec les bandes à $1416,96\text{ cm}^{-1}$ pour la déformation asymétrique, à $1376,50\text{ cm}^{-1}$ pour la symétrique, à $2971,72\text{ cm}^{-1}$ pour l'élongation asymétrique et à $2879,28\text{ cm}^{-1}$ pour la symétrique.

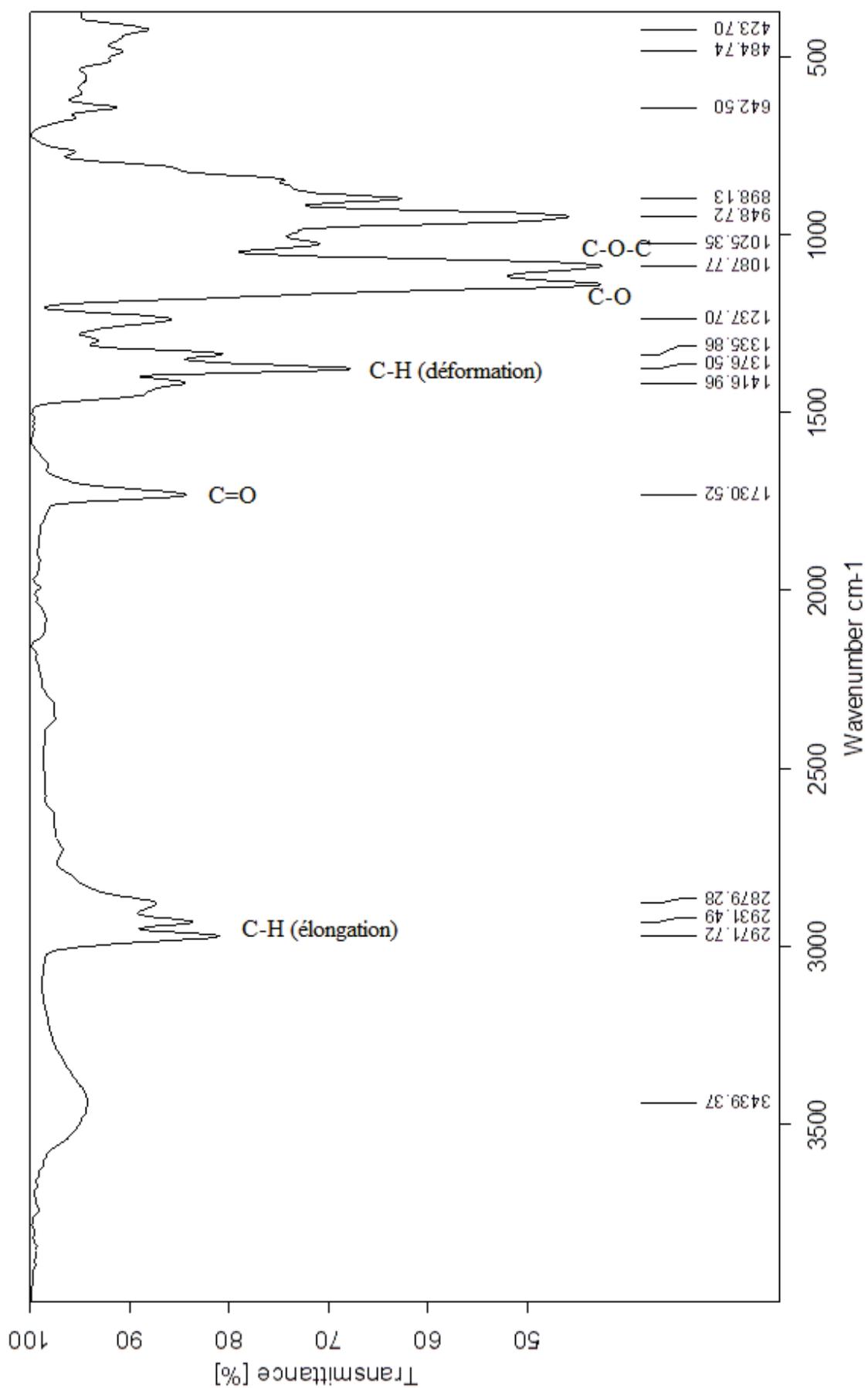


Figure IV-10: spectre infrarouge du poly(THF-co- AcA) de l'expérience E IV-2.

2.5-Analyse DSC

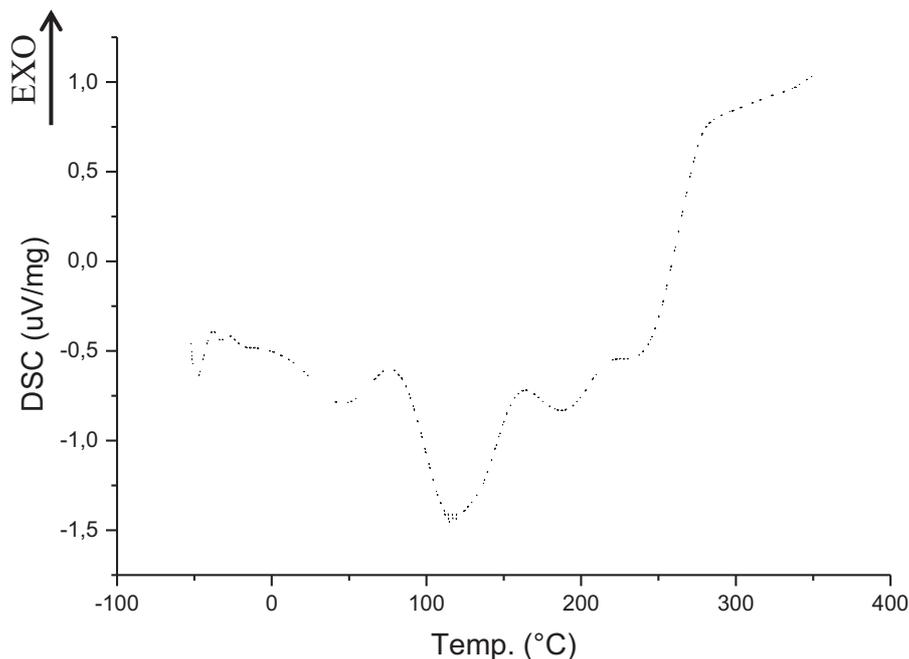


Figure IV-11 : spectre DSC du poly(THF-co-AcA) de l'expérience E IV-1.

La T_f de l'PAcA apparaît ordinairement vers 165°C et pour le PTHF, c'est à 60°C [7].

Ce thermogramme montre trois signaux endothermique à $T = 46,02^\circ\text{C}$, $T = 135,27^\circ\text{C}$ et $T = 188,06^\circ\text{C}$. Ils caractérisent respectivement, la fusion de l'homopolymère PTHF puis la fusion du poly(THF-co-AcA) et finalement la fusion du l'homopolymère PAcA.

3-Conclusion :

La copolymérisation du THF avec les aldéhydes FA et AcA a été effectuée.

Les réactions ont été catalysées par la Mag-H⁺ sans solvant, avec un procédé simple et les produits ont été obtenus avec une grande pureté.

La caractérisation par les techniques d'analyses : RMN-¹H, RMN-¹³C (pour E IV-1) et IR nous ont permis de distinguer les structures des produits obtenus.

Les Tf des copolymères ont bien été déterminés par DSC et confirmés par notre étude.

4-Références bibliographiques

- [1]- Référence électronique - disponible sur: (www.inrs.fr), *INRS*, Fiche toxicologique N° 7, (2008).
- [2]- J. E. MARK-« Polymer Data Handbook », *Oxford University Press*, University of Cincinnati, (1998).
- [3]- N. L. ALLINGER, M. P. CAVA, D. C. JONGH, N. A. LEBEL, C. L. STEVENS - *Ediscience, groupe Mc Graw Hill*, (1975).
- [4]- Référence électronique - disponible sur: (<http://www.science-and-fun.de/tools/>).
- [5]- Référence électronique - « SDBS (Spectral database for organic compounds) », disponible sur: (http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng).
- [6]- A. J. BRANDOLINI, D. D. HILLS – «*NMR spectra of polymers and polymer additives*». *Mobil Chemical Company: eds. Marcel Dekker*. (2000).
- [7]- J. BRANDRUP, E. H. IMMERGUT, E. A. GRULKE - «Polymer Handbook », *John Wiley & Sons*, 4th Ed. 2 Volume Set, (2003).
- [8]-Référence électronique – (<http://product.lookchem.com>), Poly(acetaldehyde-resorcinol), *CAS N°: 28410-56-2*.
- [9]- X. ZHAO, B. XU1, JAMES C. W. CHIEN, D. N. KHANNA - «Radiolysis of poly(acetaldehyde-co-chloral): A positive E-beam resist », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 27, no. 5, pp.1571–1588, April (1989).

- [10]- Akihito HASHIDZUME, Junya SHIOTA, Yusuke UENO, Tetsuya NODA, Yoshinori TAKASHIMA, Akira HARADA, Mikiharu KAMACHI - « Polymer formation utilizing ‘crisscross’ addition (crisscross addition polymerization) of acetaldehyde azine and 1,4-phenylene diisocyanate», *Polymer*, vol. 47, no. 2, pp. 501-505, (2006).
- [11]- Bomkamp MARTIN - «Process for the manufacture of 1, 1-difluorosubstituted dialkyl carbonates, isomers thereof and electrolyte compositions containing them », *European Patent Office*, N° 2602241-A1, (2011).

1-Copolymérisation du THF avec l'AC

1.1-Introduction

Des recherches ont traité sur l'homopolymérisation cationique de l'AC [1] ainsi que sur sa copolymérisation avec d'autres monomères [2,3]. Ces copolymères ont dévoilé beaucoup d'intérêt : La copolymérisation de l'AC avec l'allyl N-phenylurethane améliore la réactivité de ce dernier [4]. L'intégration par copolymérisation de l'AC avec le MMA donne un produit plus stable à la dégradation que le PMMA [5].

Afin d'initier d'autres recherches avec but d'élargir les propriétés du PAC ou du PTHF, on a étudié la réaction de copolymérisation du THF avec l'AC. Celle-ci, en une seule étape a été catalysée par de Mag-H^+ . Le produit final a été caractérisé par la RMN- ^1H , IR et DSC.

1.2-Description de la réaction

Les conditions expérimentales et le rendement de cette manipulation sont résumés dans le tableau V-1.

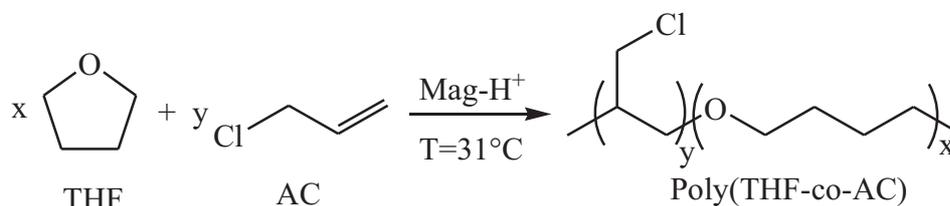


Tableau V-1: conditions expérimentales de l'expérience E V-3.

Expérience	Proportions molaires des monomères		% Mag-H^+	t (h)	T ($^\circ\text{C}$)	% Rdt
	% THF	% AC				
E V-1	50.50	49.50	1.13	18	31	6.33

Cette expérience a été opérée sous pression atmosphérique et en masse.

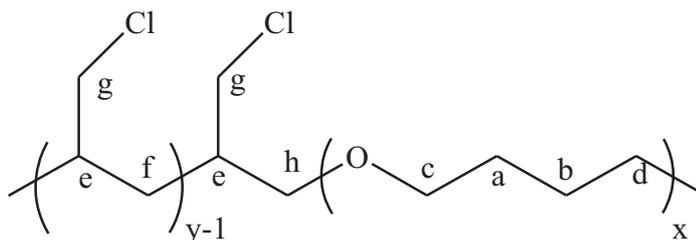
1.3-Analyse RMN ^1H

Le spectre RMN- ^1H obtenu du produit E V-1 dans le solvant CDCl_3 , est présenté ci-dessous après le tableau d'interprétation.

Tableau V-2: signaux et déplacements chimiques des différents protons présents dans le produit d'E V-1, d'après la RMN ^1H (300 MHz) en solution dans le CDCl_3 .

Indice (molécule jointe)	Nature du motif	Nature du proton	δ (ppm) théorique [6,7]	δ (ppm) expérimental
a,b	THF	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	1,2-2,0	1,854
c,d		$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	3,3-4,0	3,586
e	AC (polymère)	$-\text{CH}-\text{CH}_2-$	1,6-2,7	2,180
f		$-\text{CH}-\text{CH}_2-$	1,0-1,7	1,481
g		$-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	3,1-4,6	3,949
h		$-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}$	3,3-4,0	3,746
--	AC (monomère)	$-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	3,1-4,6	4,040
		$\text{CH}=\text{CH}_2$	4,5-5,7	4,934-5,086
		$\text{CH}=\text{CH}_2$	4,5-6,1	5,756
CDCl_3				7,272

* Dans ce tableau et les suivants (V-4 et V-6), la colonne δ (ppm) théorique comporte des données en caractère normal, *réf.* [6] et en caractère gras, *réf.* [7].



Le spectre RMN ^1H du produit obtenu (figure V-2), confirme la structure du copolymère. L'interprétation des signaux apparus se présente comme suit :

A)- Le motif du THF

Le signal situé à $\delta = 1,854$ ppm est attribué aux deux méthylènes en position 3 et 4 [$-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$]. Le signal à $\delta = 3,586$ ppm dévoile les deux autres CH_2 en position 2 et 5 [$-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{O}-$]. En comparant ces déplacements avec le spectre RMN ^1H du monomère THF figure III-5 [8], on remarque que ces signaux ont un aspect différents et se présentent sous forme de larges massifs.

B)- Le motif de l'AC

Le méthine de l'AC apparaît à $\delta = 2,180$ ppm. Le méthylène lié au chlore est témoinné avec le signal à $\delta = 3,949$ ppm. L'autre méthylène se situe à $\delta = 1,481$ ppm.

Le signal à $\delta = 3,746$ ppm peut être attribué à la liaison entre motifs des deux monomères THF et AC : l'oxygène d'un motif THF lié avec le méthylène de l'AC.

D'autres signaux montrent la présence de fines traces du monomère AC en considérant le spectre du monomère AC (Figure V-1). À $\delta = 5,756$ ppm pour le méthine. À $\delta = 4,040$ ppm pour le méthylène lié au chlore. Et à $\delta = 4,934$ - $5,086$ ppm pour méthylène lié au méthine.

Le solvant deutéré CDCl_3 apparaît avec le pic à $\delta = 7.272$ ppm.

L'analyse par RMN du proton démontre la structure du copolymère et la nature de ces extrémités. Le produit est le poly(THF-co-AC).

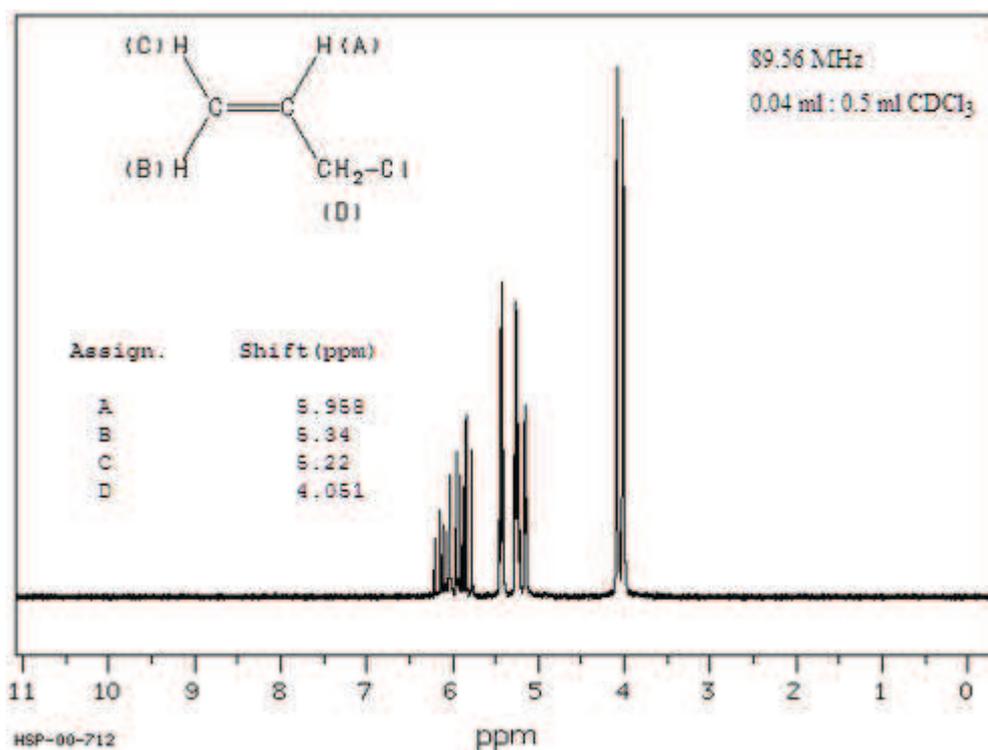


Figure V-1: spectre RMN ^1H (90MHz) de l'AC dans le CDCl_3 [8].

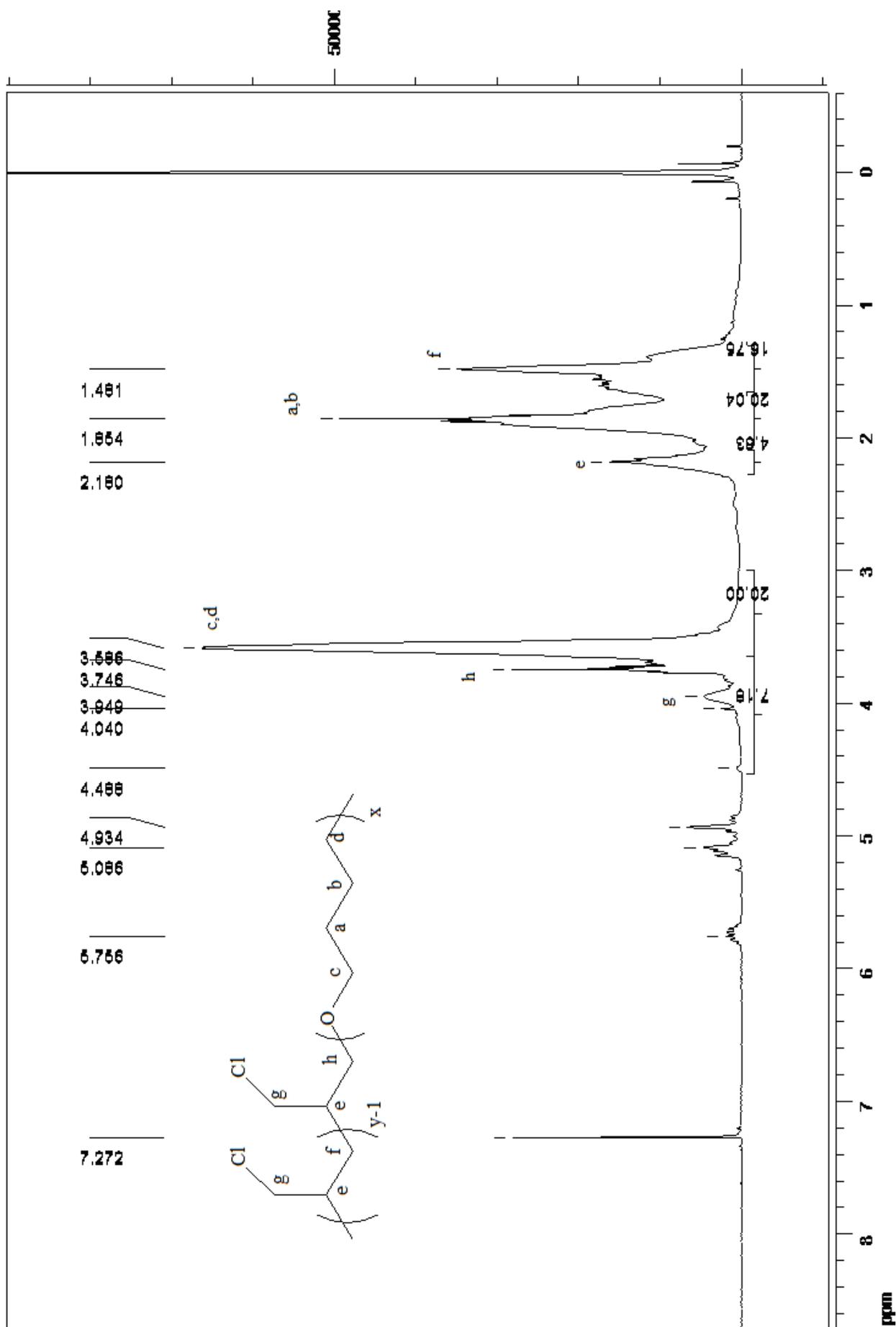


Figure V-2: spectre RMN ^1H (300 MHz) du poly(THF-co-AC) dans le CDCl_3 .

1.4-Analyse infrarouge

La spectroscopie infrarouge nous a permis de vérifier les principales fonctions présentes dans le copolymère (figure V-3 / expérience E V-1).

La présence de la fonction éther est témoignée par la bande à $1062,49\text{ cm}^{-1}$.

Les liaisons (C-H) alcanes apparaissent avec les bandes à $1445,23\text{ cm}^{-1}$ pour la déformation asymétrique vers $1371,00\text{ cm}^{-1}$ pour la déformation symétrique, à $2930,20\text{ cm}^{-1}$ pour l'élongation asymétrique et à $2862,80\text{ cm}^{-1}$ pour l'élongation symétrique.

La bande forte à $684,17\text{ cm}^{-1}$ correspond à la liaison (C-Cl).

On remarque que dans l'intervalle 1620 et 1680 cm^{-1} , il n'y a presque plus de signal qui témoigne de la double liaison (C=C) et donc, l'absence de monomère AC.

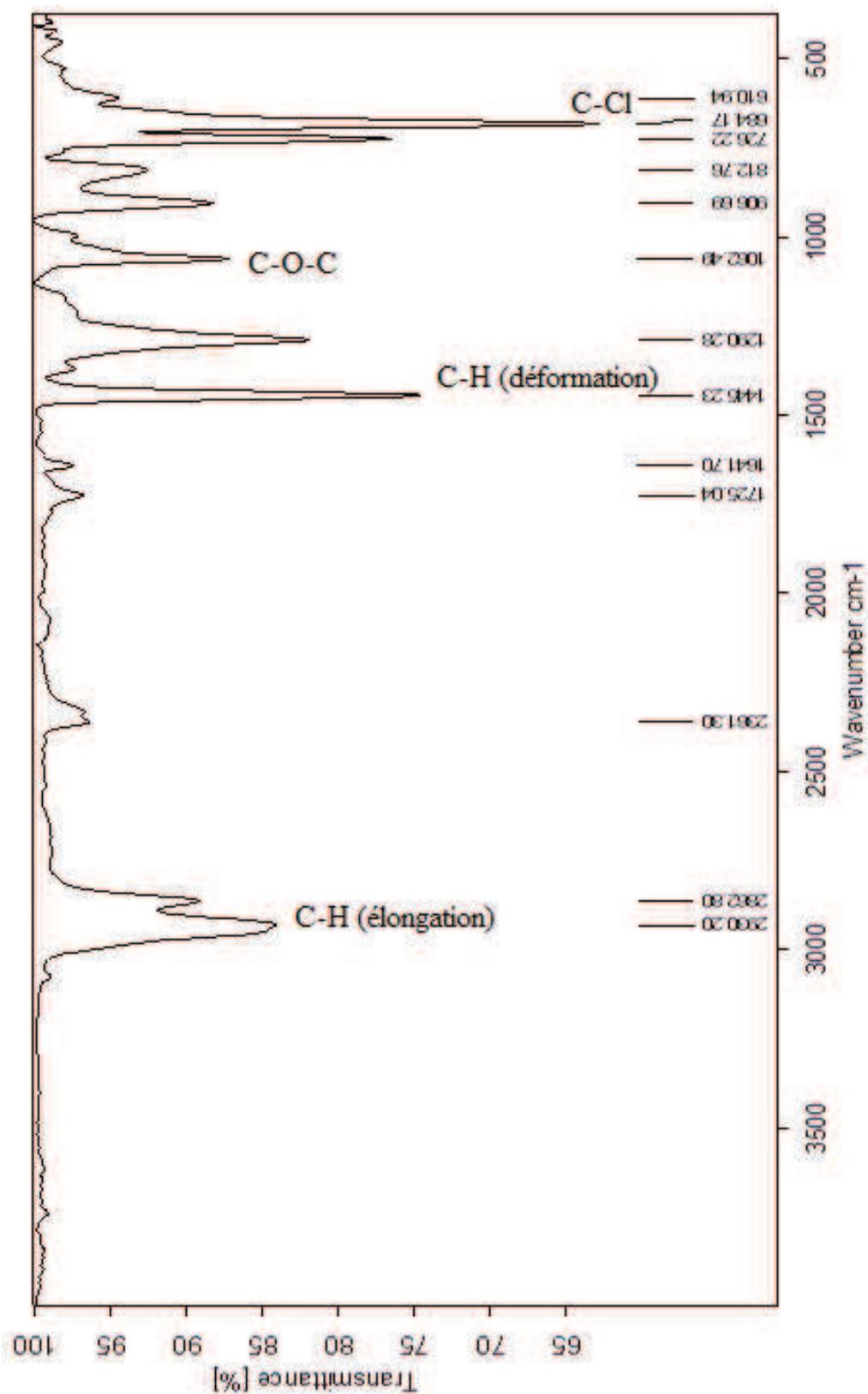


Figure V-3: spectre infrarouge du poly(THF-co-AC) de l'expérience E V-3.

1.5-Analyse DSC

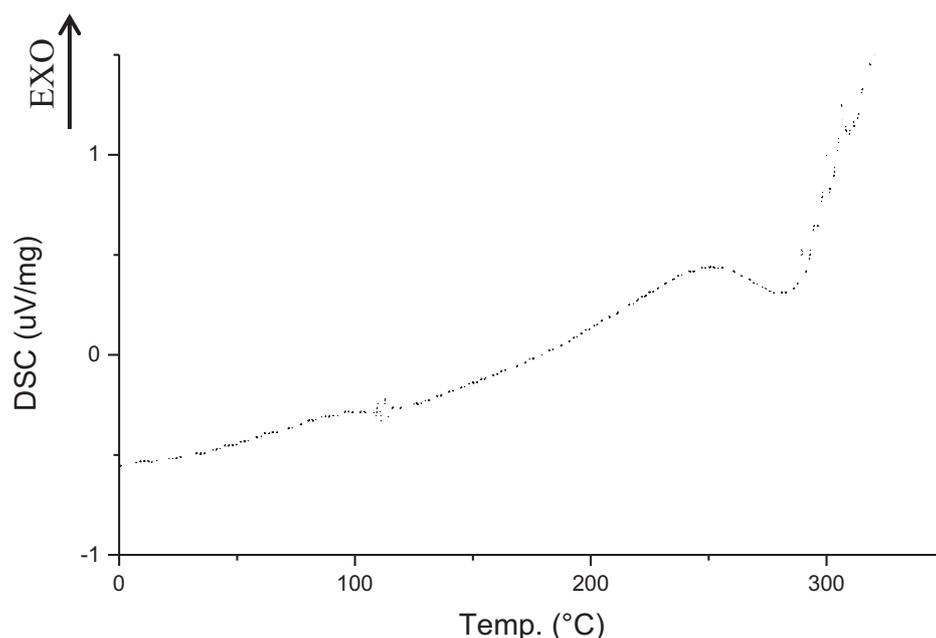


Figure V-4 : Analyse DSC du poly(THF-co-AC) de l'expérience E V-1.

La T_f du PTHF est à $T=60\text{ °C}$ [9] mais la T_f du PAC nous est inconnue. Malgré cela, on peut confirmer qu'on a obtenu uniquement le copolymère étudié.

Le thermogramme montre un seul signal endothermique à $T = 280,95\text{°C}$ qui caractérise la température de fusion d'un unique produit et qui est le copolymère.

Il convient de préciser qu'il n'y a pas de pic endothermique à $T = 60\text{°C}$, caractéristique à la température de fusion de l'homopolymère PTHF.

2-Copolymérisation du THF avec le DDSA

2.1-Introduction

Le DDSA est un produit très exploité par les industriels. Plusieurs brevets sont apparus pour l'utilisation du DDSA dans la pétrochimie, plus exactement dans les carburants, le diesel et les huiles [10-11-12].

Il est aussi très cité dans d'autres brevets du domaine des polymères : polyesters, composites, thermoplastiques, des produits à faible brillance, résines...etc [13-14-15-16-17].

Dans cette partie, la réaction de copolymérisation du THF avec le DDSA en présence de Mag-H⁺ a été réalisée en une seule étape. Les analyses RMN-¹H, IR et DSC nous ont permis de confirmer le produit final.

2.2-Description de la réaction

Les conditions expérimentales et le rendement de cette manipulation sont résumés dans le tableau V-3.

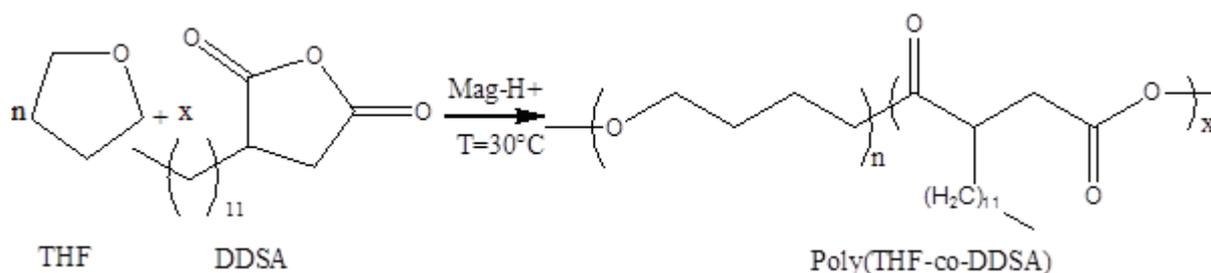


Tableau V-3: conditions expérimentales de l'expérience E V-2.

Expérience	Proportions molaires des monomères		% Mag-H ⁺	t (h)	T (°C)	% Rdt
	% THF	% DDSA				
E V-2	89,95	9,05	4,9	18	30	27,03

Cette expérience a été opérée sous pression atmosphérique et en masse.

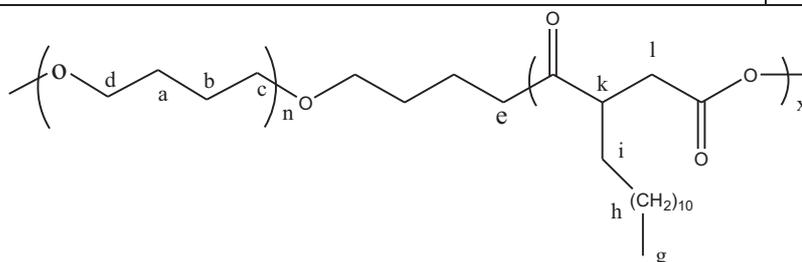
Le DDSA est un liquide visqueux ; donc pour avoir une bonne agitation du mélange réactionnel, nous avons mis une plus grande quantité de THF que le DDSA.

2.3-Analyse RMN ¹H

L'analyse par RMN-¹H dans le CDCl₃ de l'échantillon E V-2 a révélé plusieurs déplacements chimiques. Ceux-là, sont présentés sur le tableau et la figure ci-dessous.

Tableau V-4: signaux et déplacements chimiques des différents protons présents dans le produit de E V-2, d'après la RMN ¹H (300 MHz) en solution dans le CDCl₃

Indice (molécule jointe)	Nature du motif	Nature du proton	δ (ppm) théorique [6,7]	δ (ppm) expérimental
a,b	THF	-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-	1,2-2,0	1,857
c,d		-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-	3,3-4,0	3,753
e		-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO-CH	2,3-3,6	2,662-2,718-2,796
f		-O-CH-O-CO-CH ₂	3,9-6,9	4,977-5,283
g	DDSA	CH ₃ -----	0,5-1,2	0,874
h		(CH ₂) ₁₀	1,2-2,0	1,298-1.629
i		----CH ₂ -CH-CO	1,2-2,0	2,024
j		-OH	9,0-13,4	11,880
k		CH ₂ -CH-CO	2,3-3,6	3,198
l		CH ₂ -CO-OH	2,3-3,6	2,976-2,547
CDCl ₃				7,346



Poly(THF-co-DDSA)

Le spectre RMN ¹H du produit obtenu (figure V-5), confirme la structure du copolymère. L'interprétation des signaux apparus se présente comme suit.

A)- Le motif du THF

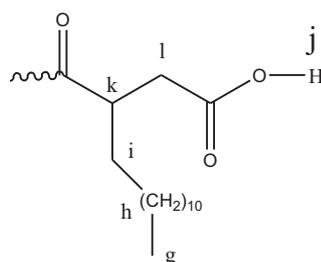
Le signal situé à δ = 1,857 ppm est attribué aux deux méthylènes en position 3 et 4 [-(O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-)_n]. Le signal à δ = 3,753 ppm est attribué aux deux autres CH₂ en position 2 et 5 [-(O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-)_n-O-].

B)- Le motif du DDSA

Les déplacements chimiques se présentent sous forme de plusieurs massifs entre 0,8 et 3,1 ppm.

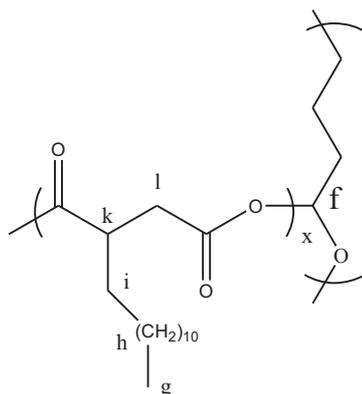
Le singlet intense à $\delta = 0,874$ ppm est attribué au méthyl. Les massifs entre $\delta = 1,298$ et $1,629$ ppm sont attribués aux méthylènes aliphatiques du DDSA. Le premier méthylène dans la chaîne aliphatiques lié avec le méthine se situe à $\delta = 2,024$ ppm.

La formation de l'acide carboxylique durant la copolymérisation est témoinnée par un signal à $\delta = 1,880$ ppm pour le (OH) ainsi que les deux signaux (suite à la position des hydrogènes dans l'espace) à $\delta = 2,976$ et $2,547$ ppm pour le méthylène lié à la fonction carboxyle. La présence de l'acide carboxylique prouve l'ouverture du cycle par l'anhydride et cela démontre qu'on a une réaction de copolymérisation.



Le signal à $\delta = 3,198$ ppm est affecté au méthine ($\text{CH}_2\text{-CH-CO}$).

Enfin les petits massifs à $\delta = 4,977$ et $5,283$ ppm sont attribués pour un CH entre deux oxygènes. Ce (CH) peut être formé par l'attaque de la fonction ($\text{CH}_2\text{-CO-O}$) de l'anhydride sur le méthylène en position 1 du THF et le départ d'un hydrogène. Cette attribution est la même que celle décrite dans un article scientifique d'un monomère presque similaire au DDSA (octenyl succinic anhydride) copolymérisé avec l'épsilon caprolactone [18].



La figure V-6 montre le spectre RMN-¹H du monomère DDSA.

Le solvant deutéré CDCl_3 apparaît avec le pic à $\delta = 7,346$ ppm.

L'analyse par RMN du proton démontre la structure du copolymère et la nature de ces extrémités. Le produit est le poly(THF-co-DDSA).

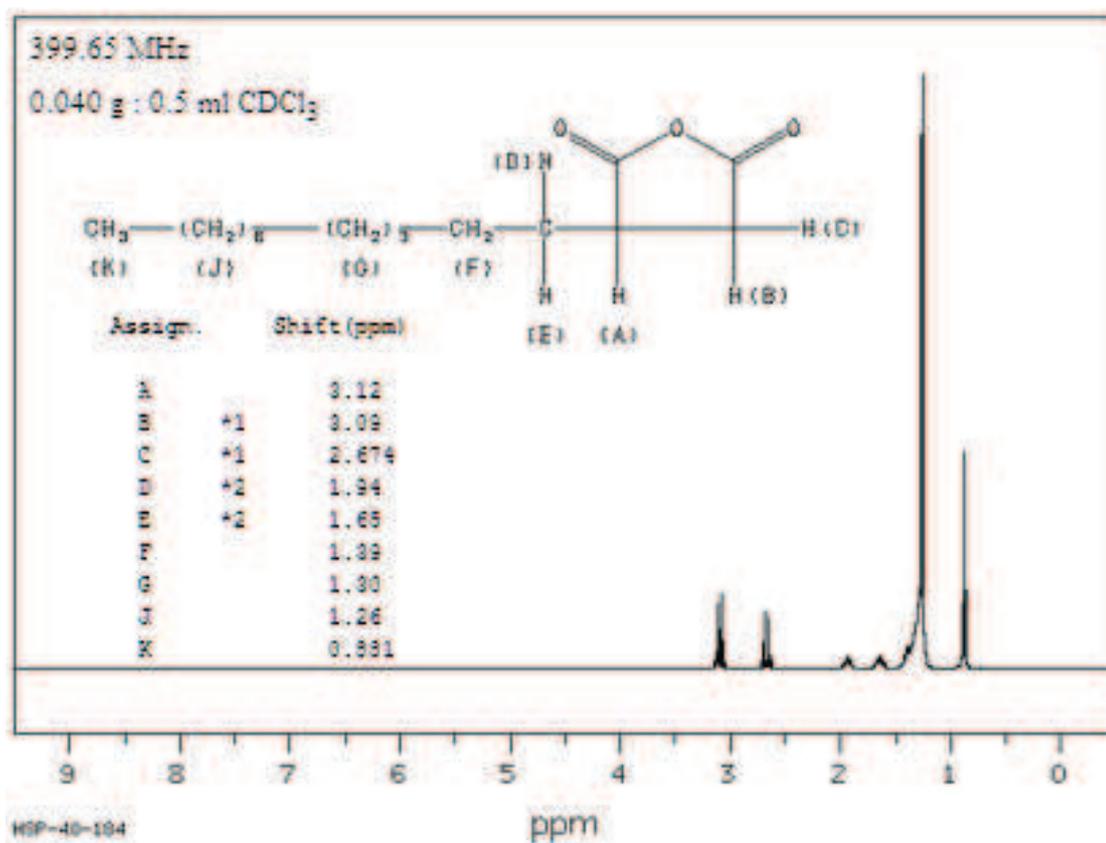


Figure V-6: spectre RMN ¹H (400MHz) du DDSA dans le CDCl₃ [8].

2.4-Analyse infrarouge

Le spectre infrarouge (figure V-7) du produit (expérience E V-2) reflète les principales fonctions présentes dans le copolymère.

Les liaisons (C-H) alcanes apparaissent avec les bandes à $1503,95\text{ cm}^{-1}$ pour la déformation asymétrique vers $1409,54\text{ cm}^{-1}$ pour la déformation symétrique, à $2928,32\text{ cm}^{-1}$ pour l'élongation asymétrique et à $2870,66\text{ cm}^{-1}$ pour l'élongation symétrique.

La présence de la fonction éther est témoignée par la bande à $1062,12\text{ cm}^{-1}$.

La copolymérisation a été accompagnée par la formation de deux autres fonctions : l'acide carboxylique et ester.

La bande large à $2958,82\text{ cm}^{-1}$ est celle du (O-H) de l'acide carboxylique formé durant la copolymérisation. Les autres à $1691,15\text{ cm}^{-1}$ et vers $1320,00\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées à l'élongation du (C=O) et du (C-O) respectivement.

L'ester, formé lui aussi durant la copolymérisation est observé avec la bande d'absorption à $1780,36\text{ cm}^{-1}$ pour le carbonyle (C=O) et la bande à $1220,36\text{ cm}^{-1}$ pour la liaison C-O.

Le petit signal à $1860,03\text{ cm}^{-1}$ et le signal à $912,03\text{ cm}^{-1}$, témoignent de la présence du (C=O) et du (C-O) de l'anhydride.

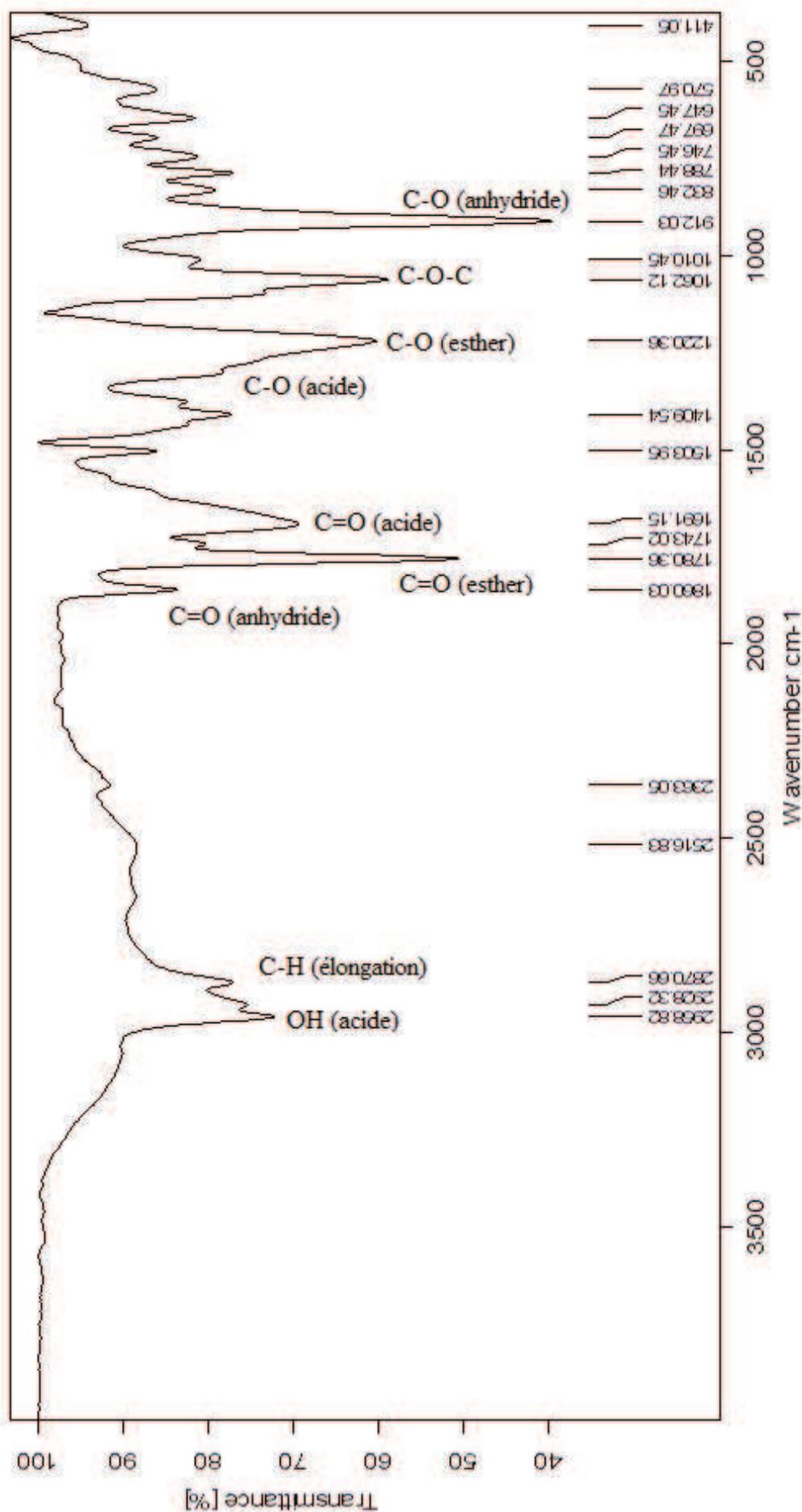


Figure V-7: spectre infrarouge du poly(THF-co-DDSA) de l'expérience E V-2.

2.5-Analyse DSC

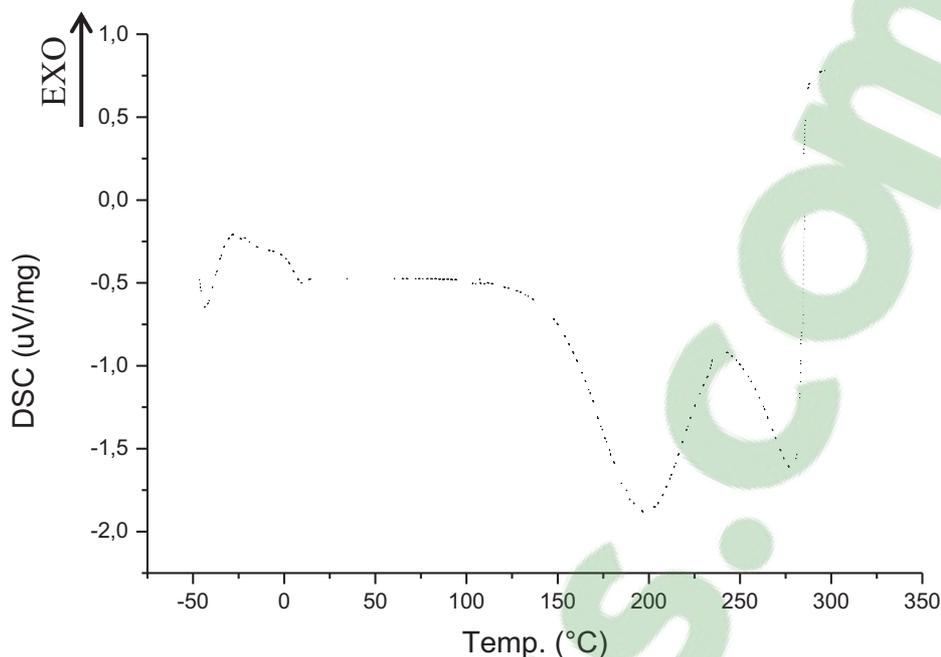


Figure V-8 : Analyse DSC du poly(THF-co-DDSA) de l'expérience E V-2.

La T_f du PTHF apparaît habituellement vers 60°C [9]. Malheureusement la T_f du PDDSA n'est pas mentionné dans la bibliographie. Mais on peut quand-même tirer des conclusions par cette analyse.

On doit rappeler qu'il n'y a pas d'homopolymère de PTHF dans le produit analysé vu l'absence de signal endothermique à $T = 60^\circ\text{C}$ caractéristique à la T_f du PTHF.

On remarque dans ce thermogramme deux signaux endothermiques situées à $T = 197,91^\circ\text{C}$ et $T = 278,63^\circ\text{C}$. Sachant que le motif répétitif du PTHF a été prouvé par les analyses précédentes, on peut prétendre que le pic à $T = 278,63^\circ\text{C}$ caractérise la fusion de l'homopolymère PDDSA et le premier pic à $T = 197,91^\circ\text{C}$ caractérise la fusion du copolymère.

3-Copolymérisation du THF avec le gamma-butyrolactone

3.1-Introduction

Les polyesters biodégradables sont l'un des polymères synthétiques les plus importants vu qu'ils sont reconnus comme étant non toxiques. Pour cela, ils ont de nombreuses applications potentielles dans le domaine des biomatériaux telles que les sutures biorésorbables, plates-formes d'ingénierie tissulaire comme le tissu cardiovasculaire. Ils sont toujours synthétisés par polymérisation par ouverture de cycle de lactones cycliques [19]. L'exception est le GBL, qui n'a pas encore été étudié largement en raison de sa faible aptitude à la polymérisation [20]. Cependant, l'utilisation de GBL en tant que monomère pour la synthèse de matériaux polymères biodégradables à bon marché. Plusieurs séries de nouveaux copolymères amorphes statistiques sur la base de glycolide, L-lactide, β -propiolactone, δ -valerolactone ainsi que ϵ -caprolactone ont été synthétisés et l'introduction du monomère GBL dans la chaîne polymère a abouti à un produit avec une plus grande flexibilité et biodégradabilité [21-22-23-24-25-26].

Dans cette partie, on a étudié la réaction de copolymérisation du THF avec le GBL catalysée par la Mag-H⁺ en une seule étape. La détermination de la structure du copolymère a été étudiée par caractérisation RMN-1H, IR et DSC.

3.2-Description de la réaction

Les conditions expérimentales et le rendement de la réaction de copolymérisation du THF avec le GBL en présence de Mag-H⁺, sont résumés dans le tableau V-11.

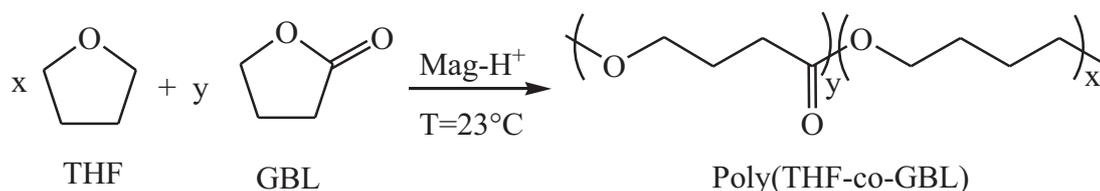


Tableau V-5: conditions expérimentales de l'expérience E V-6.

Expérience	Proportions molaires des monomères		% Mag-H ⁺	t (h)	T (°C)	% Rdt
	% THF	% GBL				
E V-6	30.09	69.91	4.99	16h06	23	66.11

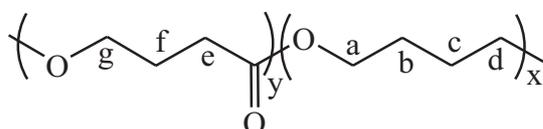
Cette expérience a été opérée sous pression atmosphérique et en masse.

3.3-Analyse RMN ¹H

Le produit obtenu par E V-6 a été analysé par RMN-¹H en utilisant le CDCl₃ comme solvant. Le spectre et les déplacements chimiques apparus sont présentés ci-dessous.

Tableau V-6: signaux et déplacements chimiques des différents protons présents dans le produit d'E V-6, d'après la RMN-¹H (300 MHz) en solution dans le CDCl₃

Indice (molécule jointe)	Nature du motif	Nature du proton	δ (ppm) théorique [6,7]	δ (ppm) expérimental
a,d	THF (1)	-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-	3,3-4,0	3,663
b,c		-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-	1,2-2,0	1,827
h,i	THF (2)	-O-CH ₂ -CH[-(CO-CH ₂ -)]-CH[-(CO-CH ₂ -)]-	2,8-4,0	2,981
j,k		-O-CH ₂ -CH-CH-CH ₂ -O-	3,3-4,0	3,379
e	GBL	-CO-CH ₂ -	1,9-2,5	2,489
f		-CO-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-	1,4-2,9	2,288
g		CH ₂ -O-	3,9-4,6	4,354
CDCl₃				7,657



Poly(THF-co-GBL)

Le spectre RMN ¹H du produit obtenu (figure V-10), confirme la structure du copolymère. L'interprétation des signaux apparus se présente comme suit.

A) -Le motif du GBL

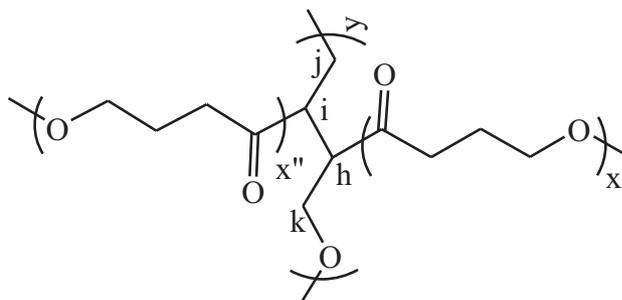
Le méthylène lié au carbonyle [-CO-CH₂-] apparaît à 2,489 ppm. Le méthylène en position 3 [-CO-CH₂-CH₂-CH₂-O-] apparaît à 2,288 ppm. Le dernier méthylène en position 4 [-CO-CH₂-CH₂-CH₂-O-] apparaît à 4,354 ppm.

Si l'on compare les deux spectres RMN ¹H du produit (figure V-10) et monomère GBL (figure V-9) [8], on remarque que pour le monomère GBL, la RMN-¹H ne nous permet pas de voir si les signaux sont ceux du monomère ou ceux des motifs répétitifs dans une chaîne de polymère.

B)-Le motif du THF

La présence du THF est prouvée par l'apparition du signal à $\delta = 3,663$ ppm CH_2 qui est attribué aux méthylènes en position 2 et 5 $[-(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n-\text{O}-]$. Le signal des méthylènes du THF en position 3 et 4 se situe à $\delta = 1,827$ ppm.

D'autres signaux affectés aux motifs du THF associés autrement dans le copolymère. Cette supposition est représentée avec la molécule ci-dessous.



Les méthylènes en position 2 et 5 sont déterminés avec le pic à $\delta = 3,379$ ppm. Le large signal à $\delta = 2,981$ ppm peut être attribué aux deux méthines en position 3 et 4 $[-(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-)_n-]$ éventuellement greffés par des motifs de GBL avec le carbonyle.

Plusieurs autres indices démontrent le produit final :

Sur le spectre le spectre RMN ^1H du monomère THF figure III-5 [8], les deux méthylènes en position 2 et 5 apparaissent à $\delta = 3,727$ ppm. Le déplacement de ces mêmes méthylènes est légèrement décalé de celui obtenu dans la figure V-10 à $\delta = 3,379$ et qui se présente avec un seul signal.

Il y a aussi le fait que le THF ne s'homopolymérise pas sans co-amorceur. Et du fait de l'apparition de certains signaux affectés au THF, même après évaporation du reste des monomères de THF, confirme que le THF s'est copolymérisé avec le GBL.

Le solvant deutéré CDCl_3 apparaît avec le pic à $\delta = 7,657$ ppm.

L'analyse par RMN du proton démontre la structure du copolymère et la nature de ces extrémités. Le produit est le poly(THF-g-GBL).

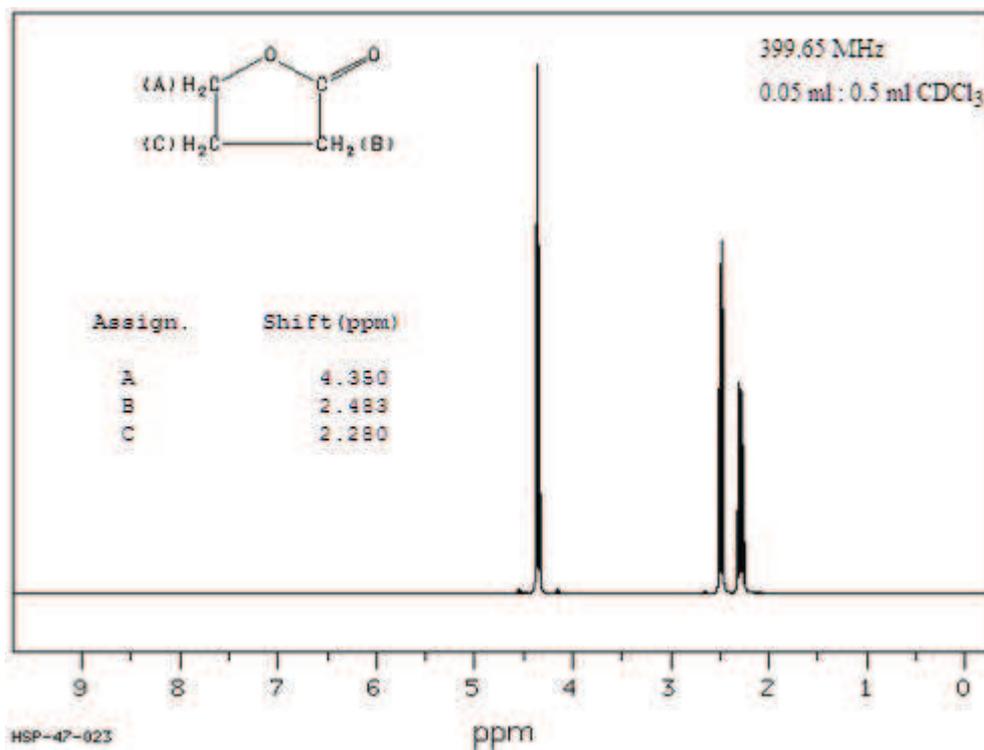


Figure V-9: spectre RMN ¹H (400MHz) du GBL dans le CDCl₃ [8].

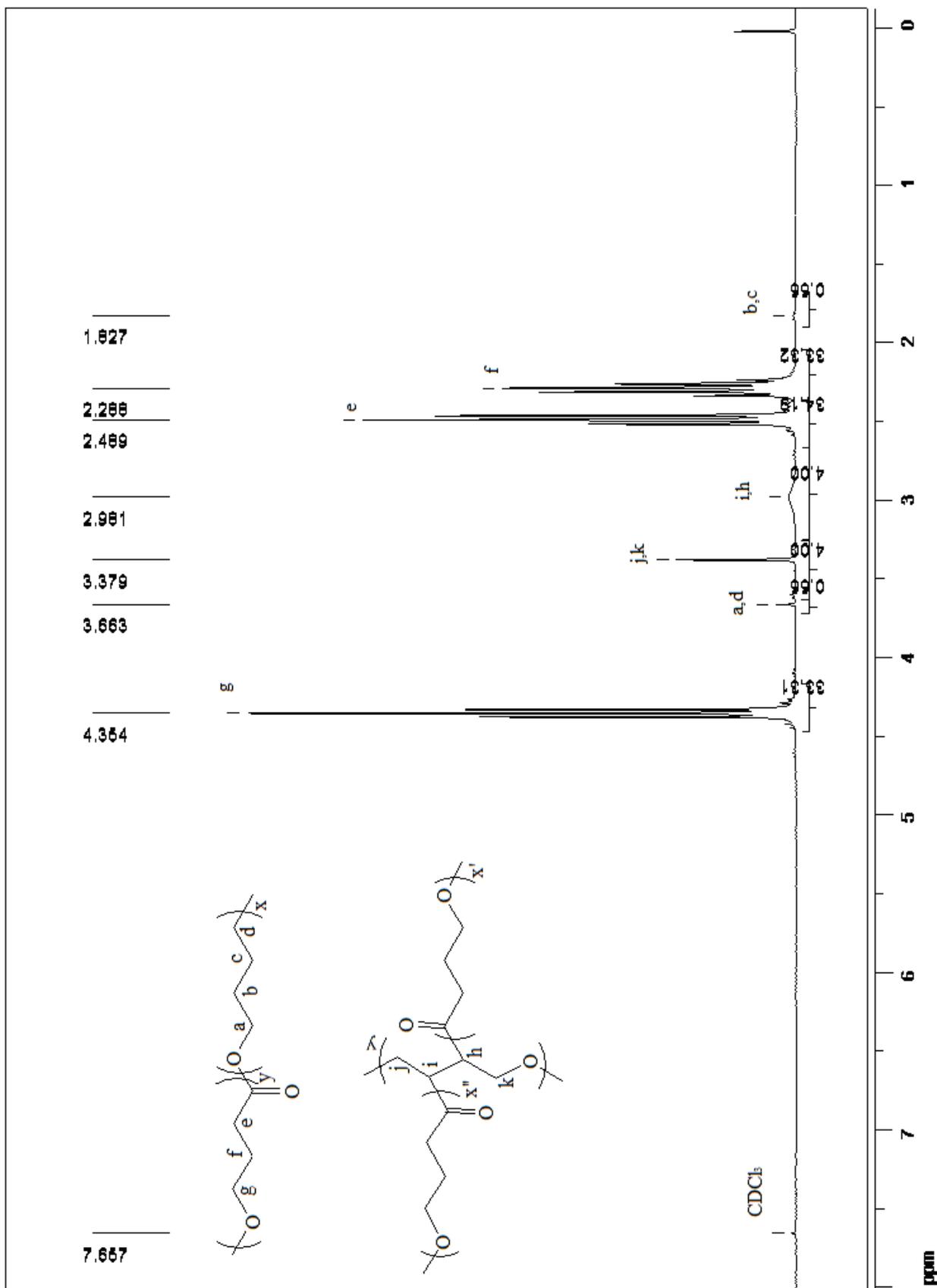


Figure V-10: spectre RMN ^1H (300 MHz) du poly(THF-co-GBL) dans le CDCl_3 .

3.4-Analyse infrarouge

Les fonctions présentes dans le copolymère ont été déterminées par l'analyse infrarouge (figure V-12) du produit (expérience E V-3).

La bande forte à $1760,70 \text{ cm}^{-1}$ correspond à l'élongation du groupement carbonyle (C=O) des motifs du GBL. Sur le spectre IR du monomère GBL, on remarque que la bande d'absorption à 1770 cm^{-1} est plus épaisse et décalée de celle obtenue dans la figure V-11 à $1760,70$. Les deux bandes d'absorptions, de ces carbonyles, sont différentes et cela prouve l'ouverture du cycle lactonique.

La présence de la fonction C-O ether est témoignée par la bande à $1160,70 \text{ cm}^{-1}$ et l'ester par la bande à $1032,47 \text{ cm}^{-1}$.

Les liaisons (C-H) alcanes apparaissent avec les bandes à $1461,54 \text{ cm}^{-1}$ pour la déformation asymétrique, à $1375,85 \text{ cm}^{-1}$ pour la déformation symétrique, à $2989,25 \text{ cm}^{-1}$ pour l'élongation asymétrique et à $2914,69 \text{ cm}^{-1}$ pour l'élongation symétrique.

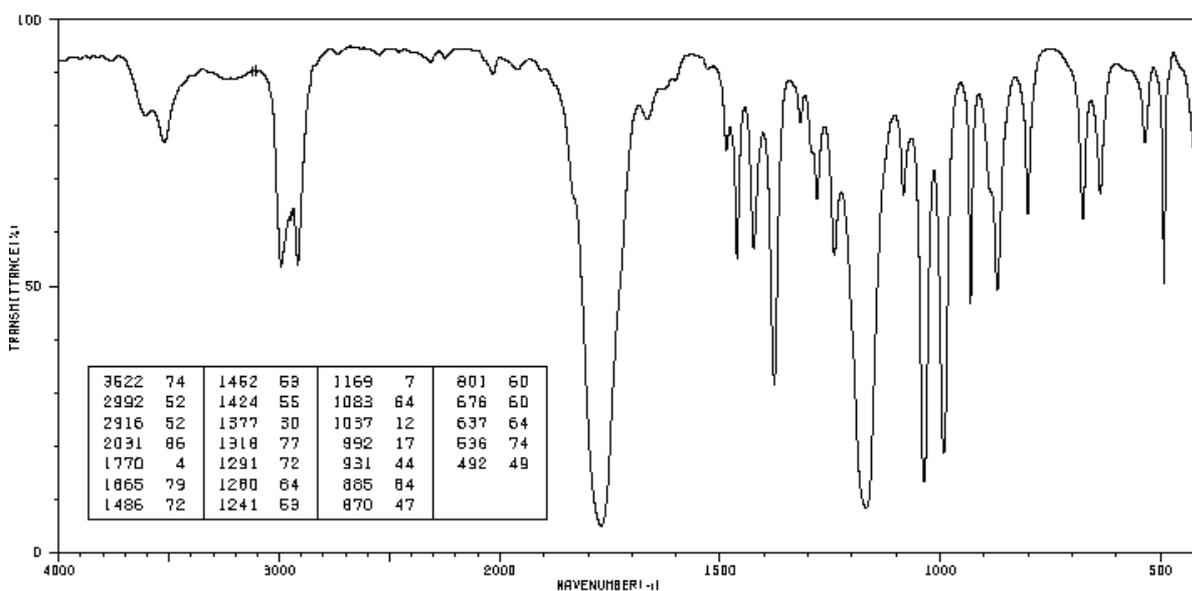


Figure V-11: spectre infrarouge du GBL [8].

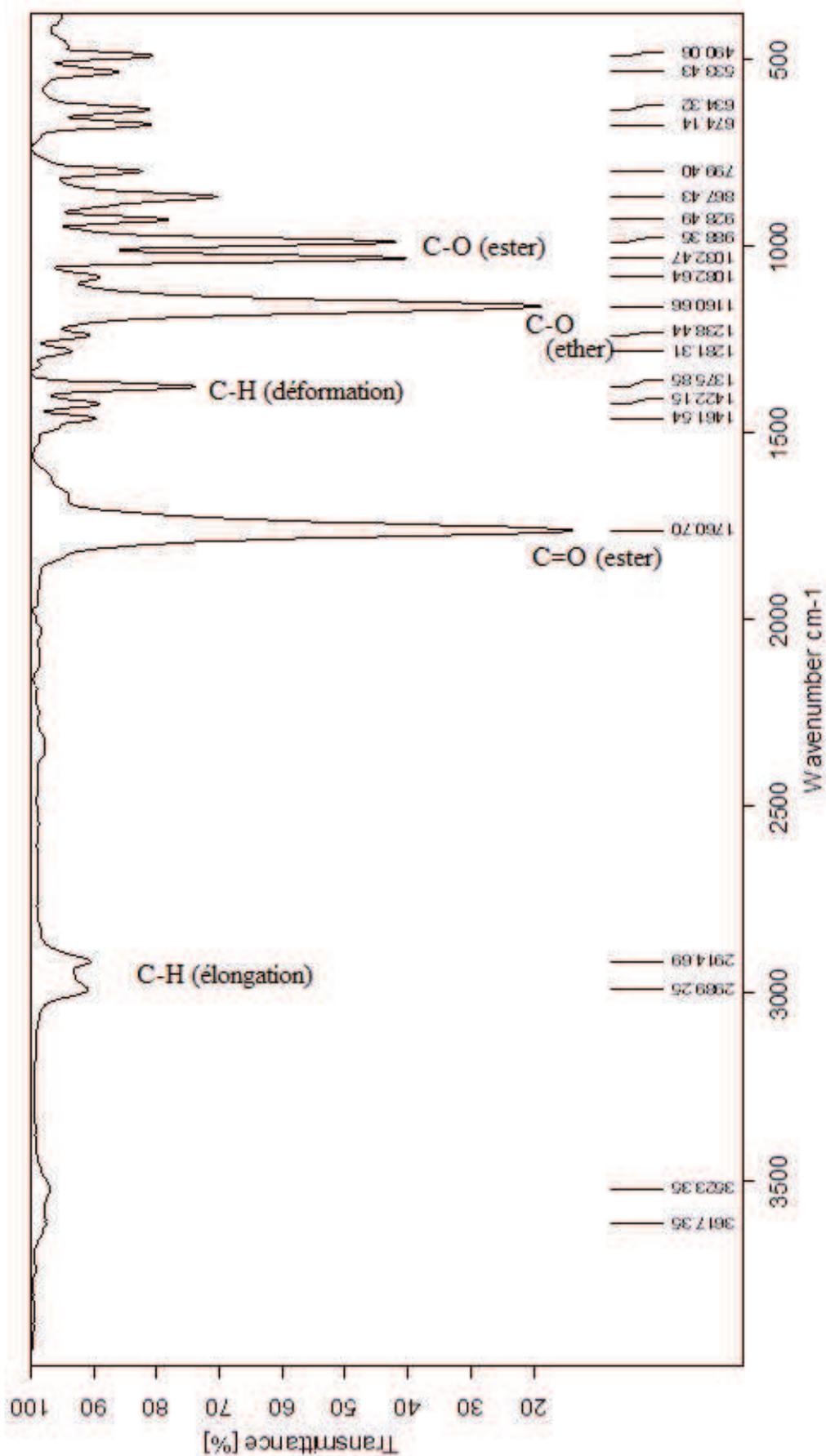


Figure V-12: spectre infrarouge du poly(THF-co-GBL) de l'expérience E V-6.

3. 5-Analyse DSC

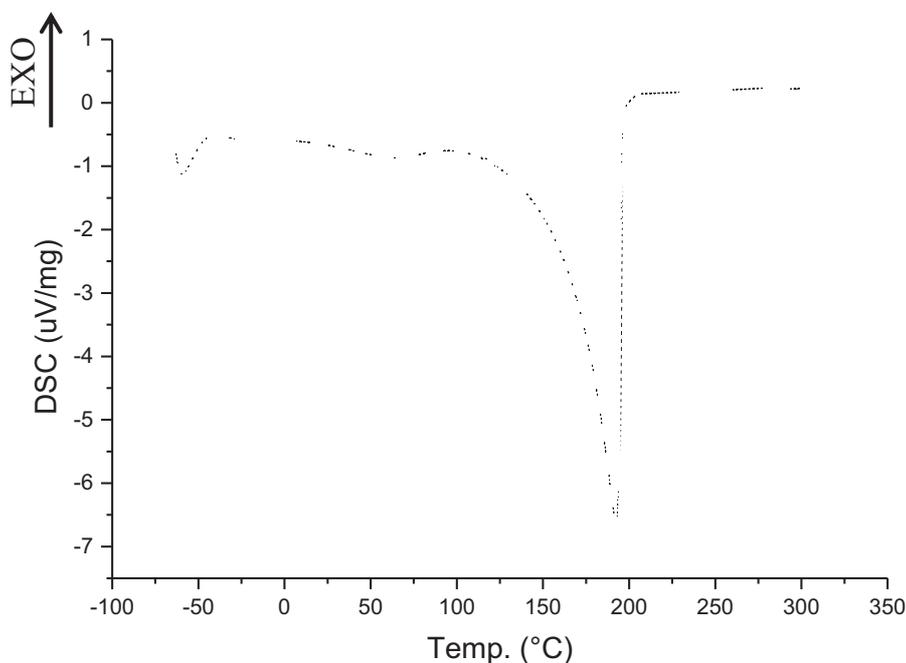


Figure V-13 : Analyse DSC du poly(THF-co-GBL) de l'expérience E V-3.

La T_f du PTHF est à 60 °C [9]. On rappelle que le GBL ne s'homopolymérise pas [20], donc il ne peut pas y avoir de T_f dans l'étude bibliographique.

Dans ce thermogramme on remarque deux signaux endothermiques. Le premier à peine détectable, à $T = 64,49^\circ\text{C}$ caractérise la fusion de l'homopolymère PTHF qui existe dans le produit obtenu en petites quantités. Le deuxième signal à $T = 192,70^\circ\text{C}$ caractérise la fusion d'un nouveau produit et qui est par conséquent le copolymère étudié. Le palier montre qu'il n'y a pas d'autres constituants dans ce produit obtenu.

4-Conclusion :

Les monomères AC et DDSA se sont copolymérisés avec le THF. En se basant sur la bibliographie [20], le GBL ne s'homopolymérise pas mais la réaction de copolymérisation avec le THF s'est réalisée. La Mag-H⁺ a enclenché ces réactions de copolymérisation, à températures ambiante, sans solvant et les produits ne sont pas contaminés par le catalyseur. Les copolymères étudiés ont tous été parfaitement caractérisés grâce à la combinaison des techniques d'analyses : RMN-¹H, IR et DSC.

La DSC nous a fourni des données sur la composition et les Tf pour chaque produit des expériences réalisées.

5-Références bibliographiques

- [1]- P. Y. VLKTKOVSKII, G. A. BEIKHOL'D, I. D. LEONOV, A. D. POMGAILO, N. M. CHIRKOV – « POLYMERIZATION OF ALLYL CHLORIDE AND SOME OF THE PROPERTIES OF THE POLYMER », *Vysokomol. soyed.*, A12, no. 9, pp. 2010-2013, (1970).
- [2]- R. K. YUMAGULOVA, Y. N. BIGLOVA, S. I. KUZNETSOV, I. A. IONOVA, S. V. KOLESOV, Y. B. MONAKOV – « Fullerene C60 in Copolymerization of Allyl Chloride with Methyl Methacrylate », *Polymer Science*, ser. A, vol. 50, no. 3, pp. 260–264, (2008).
- [3]- R.I. DRYAGILEVA, A.P. KARNAUKH, I.A. PRONINA, Y.L. SPIRIN - « Polymerization and copolymerization of allyl chloride and allyl N-phenylurethane », *Polymer Science U.S.S.R.*, vol. 18, no. 10, pp. 2658–2662, (1976).
- [4]- R. I. DRYAGILEVA, A. P. KARNAUKH, I. A. PRONINA, Y. L. SP1RIN – « POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF ALLYL CHLORIDE AND ALLYL N-PHENYLURETHANE », *Vrysokomol. soyed.*, A. 18, no. 10, pp. 2324-2327, (1976).
- [5]- Shagufta ZULRQAR, Asifa PIRACHA, Gulshan ARA – « Effect of allyl chloride comonomer on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate-co-allyl chloride) », *Polymer Degradation and Stability*, 66, pp. 359-364, (1999).
- [6]- N. L. ALLINGER, M. P. CAVA, D. C. JONGH, N. A. LEBEL, C. L. STEVENS - *Ediscience, groupe Mc Graw Hill*, (1975).
- [7]- Référence électronique - disponible sur: (<http://www.science-and-fun.de/tools/>).

- [8]- Référence électronique - « SDBS (Spectral database for organic compounds) », disponible sur:(http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng).
- [9]- J. BRANDRUP, E. H. IMMERGUT, E. A. GRULKE - «Polymer Handbook », 4th *John Wiley & Sons*, ed. 2 vol. Set, (2003).
- [10]- A. PRISCILLA, D. BREAKSPEAR, R. CAPROTTI, R. M. THOMSON – « Diesel fuel composition », *European Patent Specification*, N° EP2088185 B1. (2011).
- [11]- A. PRISCILLA, D. BREAKSPEAR, R. CAPROTTI, R. M. THOMSON – « Method and use for the prevention of fuel injector deposits », *European Patent Specification*, EP 1887074 B1 (2011).
- [12]- R. CAPROTTI, G. JACKSON, M. J. WILLIS – « Fuel oil compositions », *United states patent*, N° 8021444 B2, (2011).
- [13]- G. G. SACRIPANTE, K. ZHOU, R. M. DUQUE, S. HADZIDEDIC, B. ASFAW – « Toner compositions of biodegradable amorphous polyester resins », *United States Patent*, N° 8574803 B2, (2013).
- [14]- Santiago FAUCHER, Guerino G. SACRIPANTE, Shigang S. QIU, Allan K. CHEN, Jordan H. WOSNICK, MOINS - « Robust Resin For Solvent-Free Emulsification », *United States Patent*, N° 20130245197 A1, (2013).
- [15]- Tomohide FUJIGUCHI, Hideyuki ITOI, Akihiro SAITO – « Low-gloss thermoplastic resin compositions », *European Patent*, N° 0549206 B1, (1999).

- [16]- Frederick B. JOYNER, Jimmy R. TROTTER, Richard L. MCCONNELL – « Polyester modified with alkyl- oralkenylsuccinic anhydrides », *United states patent*, N° 4363908 A, (1982).
- [17]- Tohru YAMAMOTO – « A composite substance and a method for the production of the same », *European Patent*, N° 0287877 B1, (1995).
- [18]-Michael C. SWEEDMANA, Morgan J. TIZZOTTIA, Christian SCHÄFERB, Robert G. GILBERTA – « Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches », *A Review Carbohydrate Polymers*, 92, pp. 905–920, (2013).
- [19]-A. NAKAYAMA, N. KAWASAKI, S. AIBA, Y. MAEDA, I. ARVANITTOYANNIS, N. YAMAMOTO – « Synthesis and biodegradability of novel copolyesters containing γ -butyrolactone units », *Polymer*, vol. 39, no. 5, pp. 1213-1222, (1998).
- [20]- George ODIAN, trad. Emile FRANTA - « La Polymérisation principe et applications 3^{ed} », *John Wiley & Sons*, (1994).
- [21]- C. W. Lee, R. Urakawa, Y. Kimura – *Macromolecular Chemistry And Physics*, 198, 4, pp. 1109-1120 (1997).
- [22]- Oishi AKIHIRO, Fujita KEN'ICHI, Ikeda YOSHIKAZU, Taguchi YOICHI, Masuda TAKASHI – « Copolymerization of GAMMA-Butyrolactone under High Pressure », *Program and Abstracts of Papers. High Pressure Conference of Japan*, vol.41, p.194, (2000).
- [23]- Andrzej DUDA, Stanislaw PENCZEK, Philippe DUBOIS, David MECERREYES, Robert JÉRÔME – « Oligomerization and copolymerization of γ -butyrolactone — a monomer known as unable to homopolymerize, 1.

- Copolymerization with ϵ -caprolactone », *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 197, no. 4, pp. 1273–1283, April (1996).
- [24]- W. ZHIYONG, Liu LIAN, Qi MIN – « Synthesis and characterization of homo- and co-polymers of (R,S)- β -butyrolactone and γ -butyrolactone or β -valerolactone initiated with cyclic tin alkoxide », *Reactive & Functional Polymers*, 66, pp. 1411–1419, (2006).
- [25]- Feng HE, Li SUMING, Henri GARREAU, Michel VERT, Renxi ZHUO – « Enzyme-catalyzed polymerization and degradation of copolyesters of 3-caprolactone and γ -butyrolactone », *Polymer*, 46, pp. 12682–12688, (2005).
- [26]- Tim MOOREA, Raju ADHIKARIA, Pathiraja GUNATILLAKE – « Chemosynthesis of bioresorbable poly(γ -butyrolactone) by ring-opening polymerisation », *A Review Biomaterials*, 26, pp. 3771–3782, (2005).

Conclusion générale

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse des copolymères à base de THF par catalyse hétérogène a été mise en œuvre.

Le catalyseur utilisé Mag-H⁺ nous a permis d'avoir les copolymères de THF avec les monomères suivants : ECH, St, MMA, FA, AcA, AC, DDSA et GBL.

La Mag-H⁺ amorce la copolymérisation du THF avec le St ou avec le MMA, mais la présence de l'AA comme comonomère reste nécessaire.

L'étude cinétique nous a permis de connaître l'évolution du rendement et de la viscosité intrinsèque avec des conditions de réactions différentes.

Les produits ont été parfaitement caractérisés par des analyses RMN'H, IR et parfois par GPC, RMN¹³C ainsi que DSC.

L'intérêt de cette technique réside dans le fait que la copolymérisation nécessite un protocole opératoire assez simple. Ce catalyseur accélère énormément les réactions et permet ainsi à celles-ci de se produire dans des conditions très douces. La Mag-H⁺ est éliminée par simple filtration et peut être recyclée de 4 à 5 fois après un simple lavage.

L'étendue de l'efficacité des catalyseurs argileux permettra d'améliorer grandement les procédés actuellement utilisés pour fabriquer des polymères d'une façon écologique, un coût très bas et à des températures raisonnables.

Partie expérimentale

1-Traitement de la Maghnite

On met 30g d'argile broyée dans un ballon de 500 ml puis on ajoute 200ml d'une solution d'acide sulfurique de concentration 0,23M. On met le mélange sous agitation pendant 48h à température ambiante ($T=19^{\circ}\text{C}$). On filtre l'argile puis on la lave à l'eau distillée jusqu'à neutralisation « $\text{pH}=7$ » (généralement 7 lavages suffisent). 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 pour bien sécher, puis mise dans un flacon hermétique à l'abri de l'humidité.

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

Remarque : avant de faire le test, le styrène doit être purifié comme énoncé dans le (§-2.3).

2-Propriétés des homopolymères

Les propriétés physiques des homopolymères sont présentées dans le tableau suivant.

Homopolymère	Tg ($^{\circ}\text{C}$) Homopolymère	Tf ($^{\circ}\text{C}$) Homopolymère
PTHF	-83,15	60
PMMA	44,85	?
PECH	-14,65	135
PSt	99,85	240
PFA	-75,15	200
PAcA	?	165
PAC	?	?
PDDSA	?	?

3- Conditions expérimentales

Toutes les réactions étudiées ont été réalisées à pression atmosphérique et en masse.

La Maghnite traitée est hygroscopique, la présence de trace d'eau lui fait perdre son efficacité. Pour cela, avant chaque usage, la Maghnite activée doit être mise dans l'étuve à 105°C pendant deux jours, pour éliminer le maximum d'eau.

Dans une petite fiole équipée d'un barreau magnétique, on introduit les réactifs avec les quantités désirées. On ajoute la quantité de Mag-H⁺ prescrite et on met le tout sous agitation.

La cinétique de copolymérisation a été faite dans des tubes à essai.

Pour donner la chaleur au milieu réactionnel, on a utilisé un bain d'huile chauffant.

A la fin de chaque expérience, le produit est dissout dans le THF. La solution obtenue est ensuite filtrée pour séparer le catalyseur du mélange réactionnel, puis séchée par évaporation pour éliminer le solvant et le reste des monomères.

Pour calculer les rendements, dans le cas de polymérisation en chaîne, on divise la masse du polymère obtenu par la masse initiale des monomères.

4-Techniques d'analyse

Afin de caractériser nos produits, nous avons fait appel aux techniques d'analyses : RMN ¹H, RMN ¹³C, IR, GPC et DSC.

Dans l'étude cinétique de réaction de copolymérisation du THF avec l'ECH, nous avons utilisé le viscosimètre.

4.1-Analyse RMN

Les spectres RMN du proton ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AC 300MHZ au laboratoire de chimie des polymères à l'Université d'Oran. Cette méthode est très importante pour l'identification des produits obtenus : les analyses ont été

faites dans le chloroforme deutéré ou parfois dans le DMSO deutéré et le TMS a été utilisé comme référence.

4.2- Analyse infrarouge

Les spectres IR sur les figures (III-7, III-11, III-17) ont été tirés sur un spectromètre de type JASCO FT-IR-4200, au Laboratoire de Chimie Organique de l'Université d'Oran, dans une gamme de 400 à 4000cm⁻¹.

Les spectres IR sur les figures (II-6, IV-6, IV-10, V-3, V-7, V-12) ont été tirés sur un spectromètre IR-FT ALPHA Bruker avec ATR en diamant, au laboratoire de chimie des polymères à l'Université d'Oran

4.3- Analyse GPC

La chromatographie par perméation de gel a été réalisée en utilisant le THF comme solvant.

Cette technique a permis la détermination des masses molaires moyennes (en nombre et en masse) des polymères et de donner l'indice de polydispersité.

Le solvant utilisé est le THF avec un débit 1mL/min. Le système Waters utilisé est doté d'une colonne PLgel 5 µm Mixed C de 60 Cm de long, d'une pompe d'injection Waters 510 HPLC et d'une vanne d'injection Rhéodyne de 20 µL. La détection se fait à l'aide d'un réfractomètre différentiel Waters 410. Les masses molaires sont mesurées par rapport à des standards polystyrène.

4.4- Analyse DSC

Les analyses DSC ont été réalisées sur un appareil NETZSCH DSC 204F1 Phoenix. Les pastilles utilisées sont de type : *Pan Al*, assemblé et percé, avec une masse de références aux environs de 39,3 mg. L'exothermique est représenté vers le haut dans les courbes obtenues DSC/(µV/mg). La vitesse dynamique de changement de température, fixée pour tous les échantillons, est de 10.0 °C/min.

4.5- Analyse viscosimétrique

Ces analyses sont réalisées au Laboratoire de Chimie des Polymères de l'Université d'Oran. Les mesures ont été faites sur un viscosimètre à capillaire, le VISCOLOGIC T11, les enceintes viscosimétriques comprennent un capillaire de type Ubbelohde à dilution.

Cette méthode permet la détermination expérimentale de la masse molaire viscosimétrique du polymère. La viscosité intrinsèque et la M_v sont liées par la loi de Mark-Houwink: $[\eta]=k.M_v^a$, (le 'k' et le 'a' sont des constantes spécifiques aux polymères, au solvant et à la température).

Dans notre cas, les constantes 'k' et 'a' des copolymères synthétisés ne sont pas connus. De ce fait, on ne peut pas déduire la M_v de la viscosité intrinsèque, mais la variation de cette dernière (dans la cinétique du chapitre II), a un comportement analogue avec l'évolution de la M_v .