

## SOMMAIRE

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

### Chapitre I : Rappels Bibliographiques

I. Introduction :.....	5
II. Les terpènes :.....	5
II.1. Définition :.....	5
II.2. Classification :.....	5
II.3. Exemples de terpènes :.....	6
III. Le limonène :.....	7
III.1. Définition :.....	7
III.2. Utilisations :.....	8
IV. Les argiles :.....	10
IV.1. Généralité sur l'argile :.....	10
IV.2. Structure et propriétés des phyllosilicates :.....	10
IV.3. Utilisation et usages :.....	10
V. La Maghnite :.....	10
V.1. L'activation acide de la Maghnite :.....	11
V.2. Réactions de polymérisation catalysées par la Maghnite :.....	11

### Chapitre II : polymérisation du limonène catalysée par la Maghnite

I. Introduction :.....	23
II. Les techniques de polymérisation :.....	23

II.1. Polymérisation cationique de Monoterpènes : .....	23
II.2. Polymérisation anionique : .....	24
III. Préparation de la Maghnite-H <sup>+</sup> : .....	25
III.1. Analyse par infrarouge : .....	26
III.2. Analyse par DRX : .....	27
IV. polymérisation du limonène catalysée par la Maghnite-H <sup>+</sup> : .....	28
IV.1. Polymérisation du limonène R et S catalysé par la Maghnite-H <sup>+</sup> : .....	29
IV.2. Réaction de polymérisation du limonène : .....	29
IV.3 Polymérisation cationique du (R)-limonène catalysée par la Maghnite-H <sup>+</sup> : .....	29
IV.3.1 Mode opératoire : .....	29
IV.4 Effets des divers paramètres de synthèse : .....	29
IV.3.1 Effet de la quantité de Maghnite-H <sup>+</sup> : .....	29
IV.3.2 Effet de température : .....	32
IV.3.3 Effet du temps de réaction: .....	33
IV.3.4 Effet de solvant: .....	34
IV.4 Caractérisation : .....	35
IV.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier FT-IR : .....	35
IV.4.2 Résonance magnétique nucléaire (RMN- <sup>1</sup> H) : .....	40
IV.4.3 Chromatographie par perméation du gel (GPC) : .....	45
IV.4.4 Analyse thermique (DSC): .....	46
IV.5. Polymérisation cationique du (S)-limonène avec la Maghnite-H <sup>+</sup> : .....	47

IV.5.1. Réaction de polymérisation du S-limonène : .....	47
IV.5.2. Effet de la quantité de catalyseur : .....	47
IV.5.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge : .....	49
VI. Mécanisme proposé pour la polymérisation cationique du limonène : .....	51
V. Polymérisation du limonène catalysée par la Maghnite-Na <sup>+</sup> : .....	53
V.1. Caractérisation : .....	53
V.1.a. spectroscopie infrarouge (FT-IR) : .....	53
V.1.b. Résonance magnétique nucléaire (RMN-H <sup>1</sup> ) : .....	55
V.3. Mécanisme réactionnel probable proposé pou la polymérisation anionique du limonène catalysé par la Maghnite-Na <sup>+</sup> : .....	56
IV. Conclusion : .....	58

### **Chapitre III : copolymérisation du limonène avec le β-pinène**

I. Introduction.....	61
II. Les différents types de copolymères:.....	61
II.1. Copolymères statistiques: .....	61
II.2. Copolymères aléatoires:.....	62
II.3. Copolymères alternés:.....	62
II.4. Copolymères à blocs : .....	62
II.5. Copolymères greffés : .....	63
II.6. Copolymères non précisés: .....	63
III. Importance de la copolymérisation:.....	63

IV. Copolymérisation du limonène avec le $\beta$ -pinène catalysé par la Mag-H <sup>+</sup> :.....	64
IV.1. Mode opératoire : .....	64
IV.2. Effets des divers paramètres de synthèse:.....	65
IV.2.1. Effets de la quantité du catalyseur : .....	65
IV.2.2. Effets de température : .....	66
IV.2.3. Effets du temps : .....	67
IV.2.4. Influence du solvant:.....	68
IV.2.5. Effets du rapport des monomères: .....	69
IV.3. Caractérisations des produits obtenus : .....	70
IV.3.a. spectroscopie infrarouge (FT-IR) : .....	70
IV.3.b. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire RMN- <sup>1</sup> H <sup>1</sup> :.....	73
IV.3.c. Chromatographie par perméation du gel (GPC): .....	77
IV.3.d. Analyse Enthalpique Différentielle à balayage (DSC): .....	78
IV.4. Mécanisme réactionnel proposé pour la réaction de la copolymérisation: .....	79
V. Conclusion : .....	83

## **Chapitre IV : copolymérisation du limonène avec le styrène**

I. Introduction.....	85
II. Copolymérisation du limonène avec le styrène catalysé par la Mag-H <sup>+</sup> :.....	86
II.1. Mode opératoire : .....	86
II.2. Effets des divers paramètres de synthèse: .....	87
II.2.1. Effet de la quantité de catalyseur :.....	87

II.2.2. Effet de température sur le rendement de copolymérisation :	88
II.2.3. Effet du temps sur le rendement de copolymérisation :	89
II.2.4. Effets du rapport des monomères:	90
II.3. Caractérisation de produit obtenu :	91
II.3.a. Analyse par infrarouge FT-IR :	91
II.2.b. Analyse par résonance magnétique nucléaire RMN- <sup>1</sup> H :	93
II.2.c. Analyse Enthalpique Différentielle à balayage (DSC) :	96
II.3. Mécanisme proposé pour la réaction de copolymérisation (Lim-co-Sty):	97
III. Conclusion :	100

## **Chapitre V : synthèse et caractérisation des nanocomposites-verts PLM /Mag**

I. Introduction :	102
II. Définition :	102
III. Classification des nanocomposites :	102
IV. Morphologie des nanocomposites :	103
V. Préparation des nanocomposites polymère/argile organophile :	104
VI. Synthèse et caractérisation des nanocomposites PLM/Mag :	104
VI.1. Préparation de nanorenfort (l'argile):	104
VI.1.1. Préparation de la Maghnite-Na :	105
VI.1.2. Préparation de la Maghnite organophile (Mag-CTA <sup>+</sup> ) :	107
VI.1.3. Caractérisation de la Mag-CTA <sup>+</sup> :	107
VI.1.3.a. Caractérisation par FT-IR :	107

VI.1.3.b. Caractérisation par DRX :.....	109
VI.2. Préparation et caractérisation des nanocomposites-verts PLM/Mag :.....	111
VI.2.1. Préparation des nanocomposites-verts PLM/Mag :.....	111
VI.2.2. caractérisation des nanocomposites-verts PLM/Maghnite :.....	111
VI.2.2.a. caractérisation par FT-IR :.....	111
VI.2.2.b. caractérisation par DRX :.....	113
VI.2.2.c. Analyse thermogravimétrique (ATG):.....	115
VI.2.2.d. La microscopie électronique à balayage (MEB) :.....	116
VI.2.2.d. La microscopie électronique à transmission (MET) :.....	118
VII. Conclusion :.....	119
Conclusion générale .....	122
Partie expérimentale .....	124

## *LISTE DES ABREVIATIONS*

<b>THF</b>	Tétrahydrofurane
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	Dichlorométhane
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	Chloroforme
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Chloroforme deutérié
<b>MeOH</b>	Méthanol
<b>Mag-H<sup>+</sup></b>	Maghnite activée par l'acide sulfurique
<b>Mag-Na<sup>+</sup></b>	Maghnite activée par le NaCl
<b>Mag-CTA<sup>+</sup></b>	Maghnite organophile
<b>CTAB</b>	Bromure de cétrimonium ou bromure de cetyltriméthylammonium
<b>AIBN</b>	L'azobisisobutyronitrile
<b>LIM</b>	Limonène
<b>PLM</b>	Polylimonène
<b>BP</b>	B-pinène
<b>PBP</b>	PolyB-pinène
<b>STY</b>	Styrène
<b>ε</b>	Constant d'électrique.
<b>RMN-H<sup>1</sup></b>	Résonance magnétique nucléaire du proton
<b>FT-IR</b>	Spectroscopie infrarouge
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>GPC (SEC)</b>	Chromatographie par perméation du gel
<b>DSC</b>	Analyse Enthalpique différentielle
<b>ATG</b>	Analyse Thermogravimétrique

<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>MET</b>	Microscopie électronique à transmission
<b>CEC</b>	Capacité d'échange cationique
$\overline{M}_n$	Masse molaire moyenne en nombre
$\overline{M}_w$	Masse molaire moyenne en poids
$\overline{M}_v$	Masse molaire moyenne viscosimétrique
$\overline{DP}_n$	Degré de polymérisation
<b>I<sub>p</sub></b>	Indice de polydispersité
<b>T<sub>g</sub></b>	Température de transition vitreuse
<b>T<sub>amb</sub></b>	Température ambiante
$\delta$	vibration de déformation (IR)
$\nu$	vibration de valence
$\delta$ (ppm)	déplacement chimique (en partie par million) (RMN)
<b>LCP</b>	Laboratoire de Chimie des polymères

# Introduction générale

---

## Introduction générale

*Au cours de ces siècles, les polymères ont été associés à la plupart des développements des grands secteurs industriels : le bâtiment, l'automobile, l'habillement, l'agriculture, la santé, l'aéronautique.*

*Les polymères sont formés de macromolécules de grande taille, leur fabrication nécessite une étape de polymérisation à partir des molécules plus petites (monomères).*

*La diversité des utilisations des polymères, de leurs structures et de leurs propriétés rend difficile leur classement. Néanmoins, on peut les regrouper en trois familles industrielles: les polymères de commodités. Les plastiques techniques et les polymères de spécialité. Les premiers, auxquels appartiennent parmi d'autres les polyéthylènes. Le polychlorure de vinyle, sont produits en grandes quantités, et leur nombre est relativement limité. A l'inverse, les polymères spéciaux sont nombreux, et chacun d'entre eux est fabriqué généralement à une échelle plus réduite lorsqu'ils sont introduits dans un matériau.*

*Les polymères représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux, grâce à :*

- *leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées ;*
- *leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels) ;*
- *leur possibilité du recyclage, au moins en ce qui concerne les matières thermoplastiques.*

*Certains, dits polymères de commodité, sont produits à l'échelle de millions de tonnes annuellement.*

*Chronologiquement, les recherches sur les polymères ont porté sur les grands homopolymères, puis sur les copolymérisations statistiques ; pour ces derniers, la réactivité est le facteur directeur de la structure. Ensuite, il est très vite apparu qu'il était intéressant de préparer des polymères de structures plus complexes en ce qui concerne l'introduction des divers monomères, mais l'opération n'est pas aisée, et pendant les vingt dernières années un effort intense de recherche a été fait dans ce domaine.*

*En même temps, toutes les grandes méthodes de polymérisation ont pratiquement été mises en œuvre pour atteindre cet objectif. Ces méthodes sont :*

## Introduction générale

---

- *Les polycondensations (ou polyadditions),*
- *Les polymérisations ioniques (anioniques ou cationiques),*
- *Les polymérisations par l'intermédiaire de complexes métalliques,*
- *Les polymérisations radicalaires. [1]*

*La chimie durable de la réaction de polymérisation est un champ d'application qui cherche une voie efficace et durable vers la production des polymères, par exemple, en utilisant les ressources renouvelables et le développement de procédés de polymérisation sans solvant. [2].*

*Le concept de « chimie verte » (« green chemistry ») a été développé aux États-Unis au début des années 1990 dans le but d'offrir un cadre à la prévention de la pollution liée aux activités chimiques. Ce concept est introduit en 1998 par les chimistes américains Paul Anastas et John C. Warner, appartenant à l'EPA (United States, Environmental Protection Agency).*

*La chimie verte a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses. Elle s'appuie sur 12 principes :*

***1. Prévention. 2. Economie d'atomes. 3. Catalyseur. 4. Synthèses – toxiques. 5. Produits chimiques + sûrs. 6. Réduire l'utilisation de solvants et d'auxiliaires. 7. Analyse en temps réel pour prévenir la pollution. 8. Minimiser les risques d'accidents. 9. Réduire les produits dérivés (gpts protecteurs). 10. Minimiser les dépenses énergétiques. 11. Biodégradabilité. 12. Matières premières alternatives renouvelables. [2]***

*Pour répondre aux normes industrielles tout en respectant l'environnement, les **acides** ont été remplacés par autre éco-catalyseur à base d'argile appelée **Maghnite**. Cette dernière est de type **montmorillonite** et a fait l'objet de plusieurs études. [3-5]*

*En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (l'ouest algérien). On cite en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimés à un million de tonnes et celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes. [6-7]*

*Dans cette étude, le monomère choisi est **d'origine végétale (Limonène)** et le catalyseur utilisé, est une **argile naturelle, la Maghnite**.*

## Introduction générale

---

*Cette thèse est structurée, après une introduction générale, en cinq chapitres comme suit :*

*- **Chapitre 1** : présente un rappel bibliographique concernant la polymérisation cationique et les terpènes. Ainsi que des généralités sur les argiles et plus précisément la Maghnite.*

*- **Chapitre 2** : synthèse et caractérisation du polylimonène (R et S) obtenu par voie cationique en présence de la Maghnite- $H^+$  la Maghnite- $Na^+$  en masse et à température ambiante, en donnant des résultats expérimentaux*

*- **Chapitre 3** : concerne la copolymérisation du limonène avec le  $\beta$ -pinène, en utilisant la Maghnite- $H^+$  comme catalyseur, en regroupant les résultats expérimentaux de la synthèse et caractérisation des copolymères obtenus.*

*- **Chapitre 4** : regroupe des résultats expérimentaux de la copolymérisation du limonène avec le styrène catalysée par la Maghnite- $H^+$ .*

*- **Chapitre 5** : regroupe des résultats expérimentaux de la synthèse et caractérisation des nanocomposites-verts polylimonène/Maghnite, en utilisant la Maghnite- $CTA^+$  comme un nanorenfort vert.*

*Nous terminons notre thèse par une conclusion générale.*

# Introduction générale

---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: Matériaux polymères enjeux et perspectives, observation Français des techniques avancées, MASSON, Editeur 120, bd Saint-Germain 75280 Paris Cedex 06, juin (1995).
- [2]: Dr. Aurore Richel. Unité de chimie Biologique industrielle université of liège- Gembloux Agro-Bio Tech. La chimie verte. Principes généraux et illustration pour la valorisation des agroressources. 24-Aout-(2011).
- [3]: M. Belbachir, A. Bensaoula, Composition and method for catalysis using bentonites. U.S.Patent 7094823, USA, (2006).
- [4]: Rahmouni A et al. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 13 (2) (2018).
- [5]: Bennabi S., Belbachir M .Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 1-13. (2017)
- [6]: H. Khalaf, O. Bouras, V. Perrichon. Microporous Mater., 8, 141. (1997).
- [7]: O. Bouras, M. Houari, H. Khalaf. Toxicol. Environ. Chem., 70, 221. (1999).

## I. Introduction :

Dans ce premier chapitre, nous allons donner un rappel bibliographique concernant les terpènes.

Nous évoquerons ensuite les argiles de façon globale à travers leurs structures ainsi que leurs propriétés.

Enfin, nous nous focaliserons sur la Maghnite- $H^+$  en détaillant ses propriétés, sa structure ainsi que certaines réactions qui ont été réalisées avec ce catalyseur.

## II. Les terpènes :

### II.1. Définition :

Le terme terpène inventé par Kékulé [2], vient de leur origine historique de l'arbre de terebinth : " Pistacia Terebinthus "[3].

Du point de vue structural, les terpènes constituent une grande famille de composés prénologues, c'est-à-dire d'homologues à enchaînement isoprénique [4]. Ces substances organiques font parti des métabolites secondaires, les plus répandus dans la nature [5]. En effet, plus de 36.000 structures différentes ont été identifiées [6]. Plusieurs sont isolés à partir des fleurs, des tiges, des racines et différentes parties des plantes [7]. On peut en rencontrer encore, chez les animaux, les phéromones et hormones des insectes et dans les organismes marins [8].

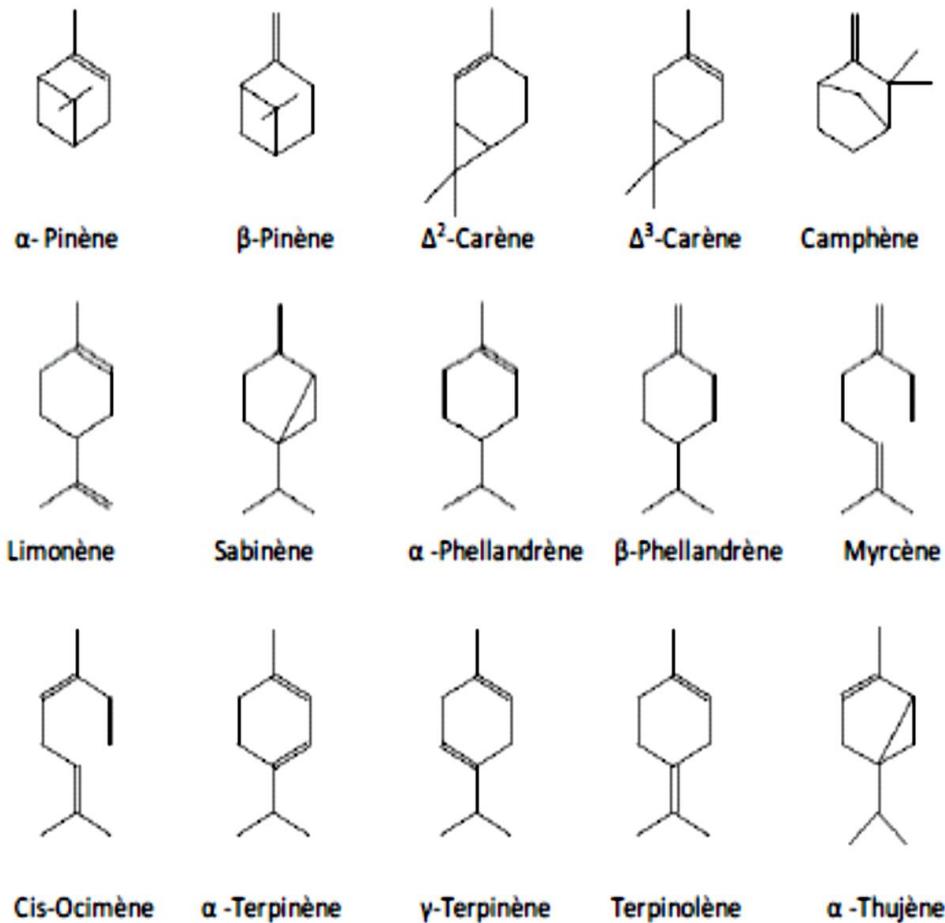
Les terpènes sont présents chez tous les êtres vivants et possèdent des structures, des propriétés physiques et chimiques, et des activités biologiques très diverses. Plusieurs d'entre eux sont exploités à l'échelle industrielle (industrie des cosmétiques et des parfums, industrie du caoutchouc, industrie agroalimentaire pour les arômes et les colorants alimentaires,...) [9].

### II.2. Classification :

Selon le nombre d'entités isopréniques les terpènes sont classés en :

- Monoterpène à 10 atomes de carbone.
- Sesquiterpène à 15 atomes de carbone.
- Diterpène à 20 atomes de carbone.
- Tri, tétra à 30, 40 atomes de carbone etc. [7].

Parmi les terpènes les plus importants, on trouve :



**Figure 4:** Représentation des monoterpènes les plus présents dans l'atmosphère. [10].

### II.3. Exemples de terpènes :

Les terpènes les plus étudiés, sont les pinènes et le limonène.

- **$\alpha$ -pinène**
- **$\beta$ -pinène**
- **Limonène**

### III. Le limonène :

#### III.1. Définition :

Limonène est un terpène monocyclique existant dans de nombreuses huiles essentielles extraites de zeste d'agrumes. À ce jour, le limonène a été largement utilisé dans une large gamme de produits tels que les cosmétiques, comme additifs alimentaires, en médicaments et même comme un solvant vert. [11-12] De quelque intérêt pour les travaux en cours, le limonène a également été utilisé comme un agent de transfert de chaîne renouvelable pour les polymérisations de type métallocène. [13]

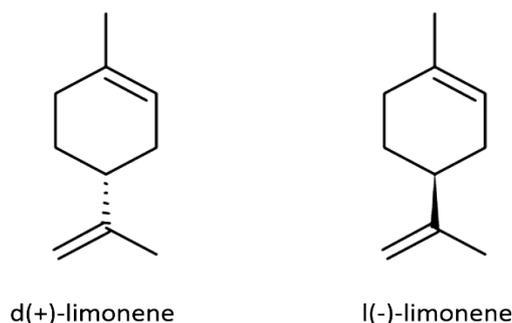


**Figure 5** : la molécule du limonène.

L'isoprène peut être polymérisé à travers polyisoprène radicaux cationiques, anioniques, polymérisations ou de coordination. Anionique polymérisation est la technique la plus utilisée. [14].

Le limonène est une molécule chirale, et, comme pour beaucoup de molécules chirales, les sources biologiques produisent un énantiomère spécifique. La principale source industrielle, l'orange, contient du D-limonène ((+)-limonène), qui est l'énantiomère *R* dextrogyre [15]. Le citron, quant à lui, contient du (-)-limonène. Le limonène racémique est connu en tant que dipentène [16]. La deuxième forme est le L (-)-limonène, qui est l'énantiomère *S* lévogyre [17].

Limonène est un terpène monocyclique. D-Limonene ((+) - limonène, voir la figure 1) isomère est une composante importante d'huiles d'agrumes (par exemple, citrons, oranges, pamplemousses) et a une odeur d'orange évident; L-limonène ((-) - limonène, voir la figure 1) isomère peut être trouvé dans de nombreuses huiles essentielles.



**Figure 6 :** La structure chimique d'énantiomères du limonène

**Tableau 1 :** Propriétés physiques et chimiques du limonène

Composé chimique	Limonène
Formule	$C_{10}H_{16}$
Point d'ébullition	348,8 °F (176 °C)
Densité	841 kg/m <sup>3</sup>
Masse molaire	136,24 g/mol
Nom IUPAC	1-methyl-4-(1-méthylethényl)-cyclohexène
Point de fusion	-101,8 °F (-74,35 °C)

### III.2. Utilisations :

Comme l'odeur principale qui constitue les agrumes (famille des Rutaceae), le D-limonène est utilisé dans l'industrie agroalimentaire ainsi que dans l'industrie pharmaceutique pour parfumer les médicaments, notamment les alcaloïdes amères. Il est également utilisé dans les produits nettoyants pour son odeur rafraichissante orange-citron et son effet dissolvant.

Ainsi, le limonène est également de plus en plus utilisé comme solvant, notamment le dégraissage des machines, puisqu'il est produit depuis une source renouvelable, l'huile de citrus, comme un sous-produit de la fabrication de jus d'orange. Le limonène fonctionne comme solvant à peinture lorsqu'elle est appliquée sur du bois. L'énantiomère R est également utilisé comme insecticide.

L'énantiomère S (ou L-limonène) a une odeur plus proche du pin et de la térébenthine.

L'utilisation du limonène est très fréquente dans les produits cosmétiques.

## IV. Les argiles :

### IV.1. Généralités sur l'argile :

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom [18]. Les argiles présentent un intérêt technique considérable, une présentation de l'ensemble des utilisations industrielles des argiles, en fonction de leurs propriétés, a été faite par R.H.S. Robertson [19].

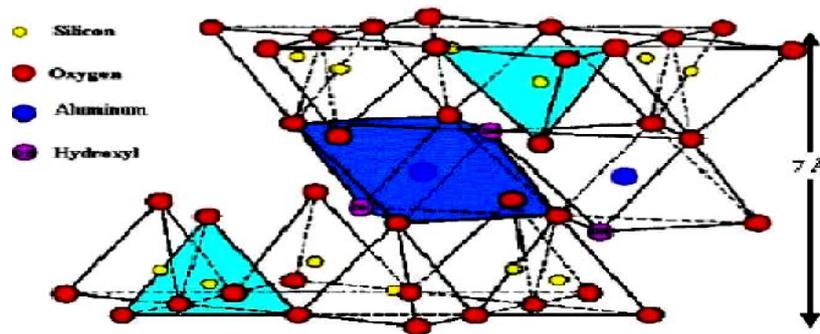
### IV.2. Structure et propriétés des phyllosilicates :

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de Si-O<sub>4</sub> forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires.

Les phyllosilicates forment une grande famille minérale au sein de laquelle se côtoient des argiles de structure, de texture et de morphologies variées. Ainsi, la montmorillonite se présente sous la forme de particules souples, anisotropes, et de grande taille (quelques centaines de nanomètres)

La structure cristalline de la montmorillonite est basée sur celle de la pyrophyllite depuis que le modèle structural proposé par Hofmann [20], Marshall [21] et Henricks [22] a été retenu.

La formule de la pyrophyllite est  $[\text{Si}_4 \text{Al}_2 \text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ . Dans le cas de la montmorillonite cette formule devient  $[\text{Si}_4 \text{O}_{10} \text{Al}^{3+}_{(2-x)} \text{Mg}^{2+x}(\text{OH})_2]$ , du fait de substitutions isomorphes dans la couche d'oxyde d'aluminium. Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet. Cette charge négative est contrebalancée par la présence de cations dits "compensateurs" entre les feuillets.



**Figure 07 :** Structure cristallographique de la pyrophyllite

La Maghnite- $H^+$  appartient à la catégorie des montmorillonites qui possèdent les propriétés de gonflement les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates [23]. Cette aptitude au gonflement permet leur emploi pour la réalisation de nanocomposites.

En effet, leur gonflement en milieu aqueux facilite énormément leur modification en matériaux inorganiques organophiles. L'obtention d'un gonflement similaire en milieu organique doit permettre l'amélioration des propriétés des matériaux polymères.

#### **IV.3 .Utilisation:**

L'argile est un des plus anciens matériaux utilisés par l'homme. Pétrie avec de l'eau, elle donne une pâte plastique qui peut être facilement moulée ou mise en forme. Le modelage s'effectuait selon trois techniques fondamentales, par colombin, par plaque ou par estampage. Après cuisson, elle donne un objet résistant et (si argile de haute température, émaillé ou porcelaine) imperméable. Ces propriétés remarquables sont à l'origine de son utilisation très ancienne pour réaliser des objets en céramique, en porcelaine...

#### **V. La Maghnite :**

C'est une bentonite extraite de la région de Lalla Maghnia, commercialisée par la société BENTAL (ENOF) et dont les propriétés catalytique ont été étudiées par l'équipe du laboratoire de chimie des polymères de l'Université d'Oran. Plusieurs brevets et publications international ont été réalisés sur cette argile.

Le premier brevet a démontré l'originalité de l'argile de Maghnia par rapport à celle du Wyoming (Fort Benton, Texas) et de Montmorillon (Vienne, France). C'est ce qu'il lui a valu son nom de Maghnite. En 2006, un autre brevet regroupe les applications des dérivés de la Maghnite et de leurs propriétés catalytiques [24].

### V.1. L'activation acide de la Maghnite :

L'activation des argiles par l'attaque aux acides a fait l'objet de nombreuses études. [25,26]

Les différentes recherches sur l'activation acide des bentonites 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<sup>-</sup>) du réseau cristallin.
- Remplacement de l'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) par l'hydrogène et passage du Fe, Al et Mg en solution.
- Remplacement des cations échangeables tel que Ca<sup>+2</sup> Na<sup>+2</sup> par le proton H<sup>+</sup>.
- Apparition de défautuosité dans la structure cristalline.
- Augmentation de l'activité de l'argile due à la porosité de SiO<sub>2</sub> libre.

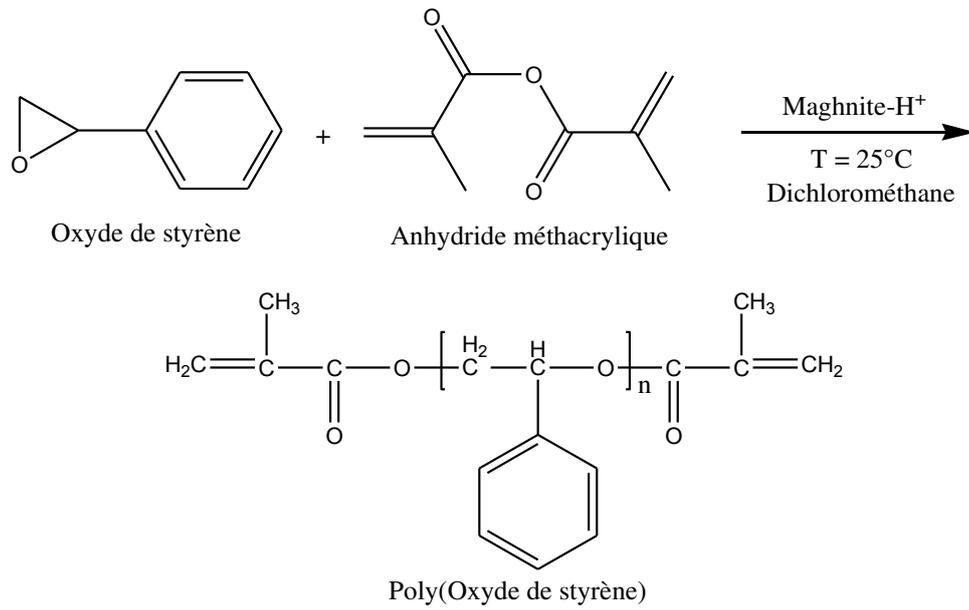
La Maghnite est activée par une solution d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour donner la Maghnite-H<sup>+</sup>, qui fait l'objet de travail de cette thèse.

La composition de Maghnite-H<sup>+</sup>, au même titre qu'un solide acide [27], lui permet de jouer le rôle d'un catalyseur cationique assez particulier. En effet, les protons localisés dans l'espace intercalaire de Maghnite peuvent amorcer la polymérisation cationique, les feuilles de montmorillonite jouant le rôle de contre-ion.

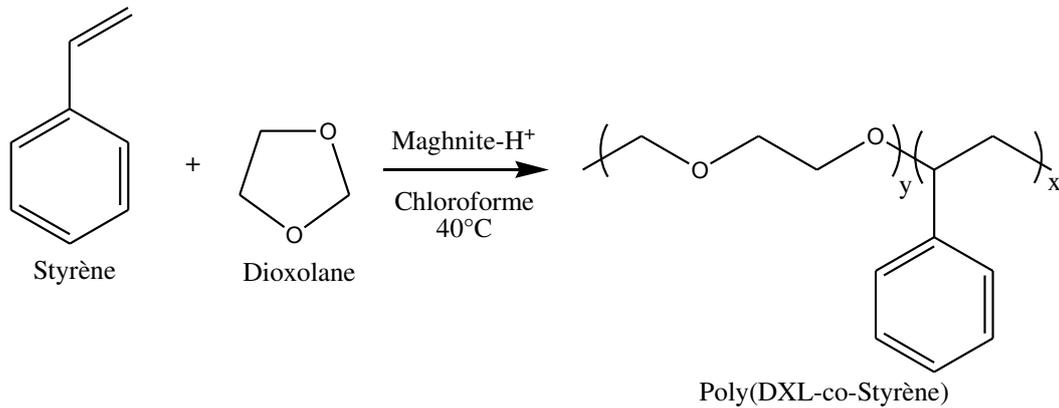
### V.2. Réactions de polymérisation catalysées par la Maghnite :

BELBACHIR et Col [28] ont montré que la Bentonite de Maghnia pouvait être le siège de réactions de polymérisation pour de nombreux monomères hétérocycliques, vinyliques et ainsi que des réactions de polymérisation in situ.

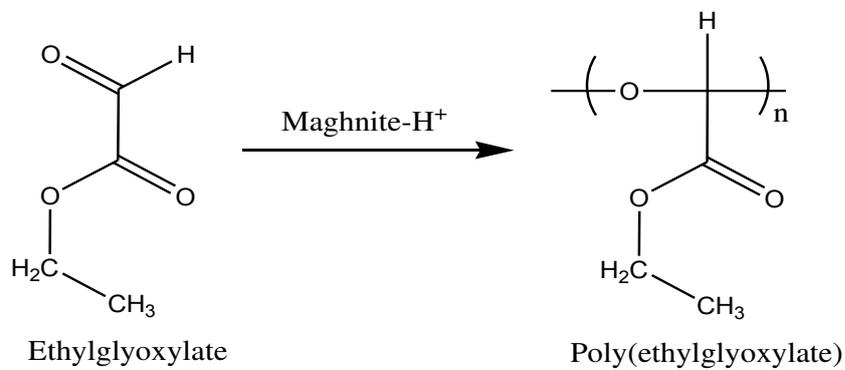
- La synthèse du Poly (Oxyde de Styrène) Bis-macromonomère selon la réaction suivante [29]



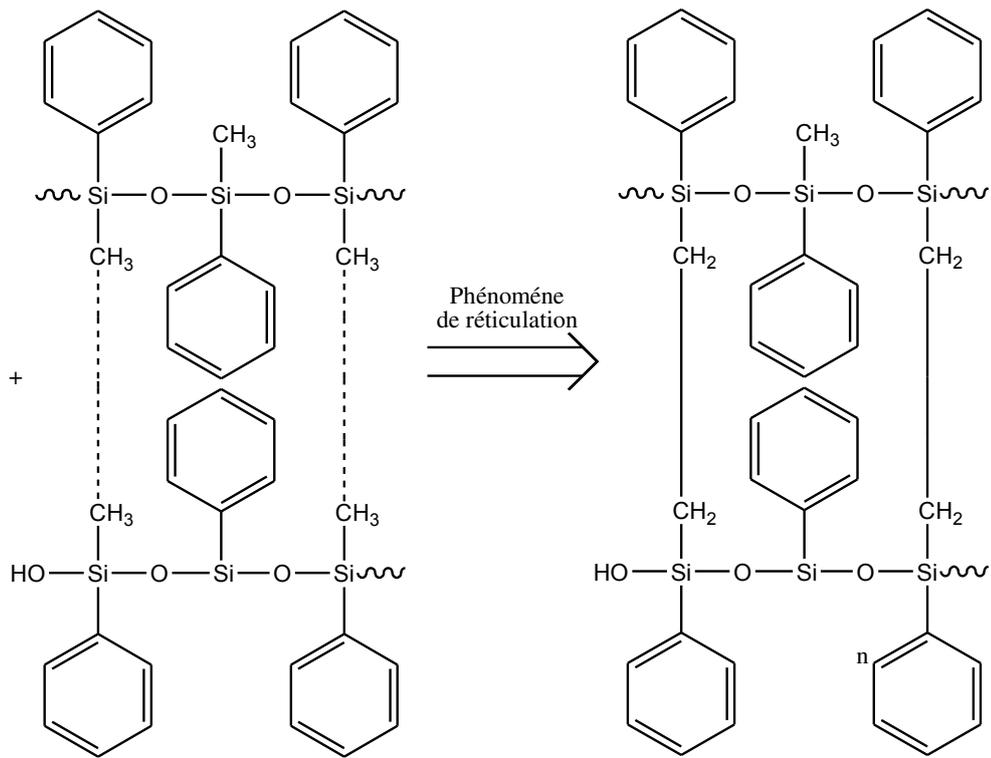
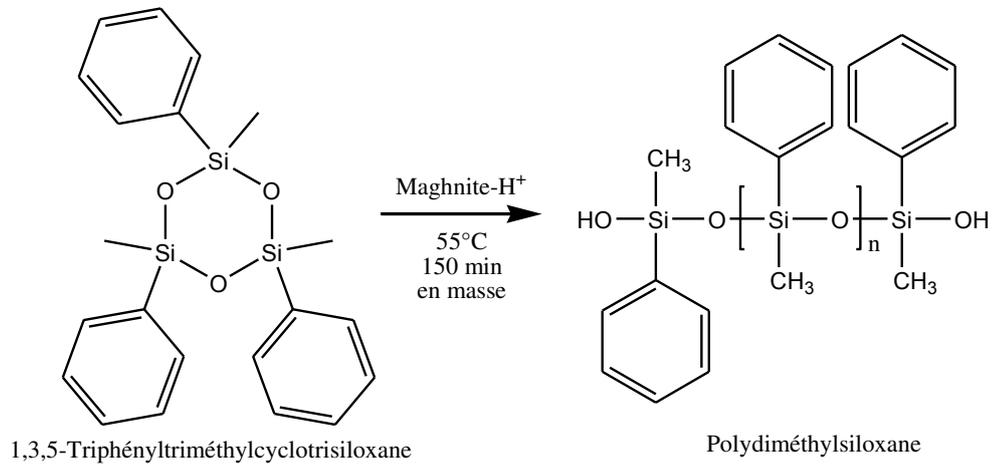
- La copolymérisation cationique par ouverture du cycle du 1,3-Dioxolane avec le Styrène [30]



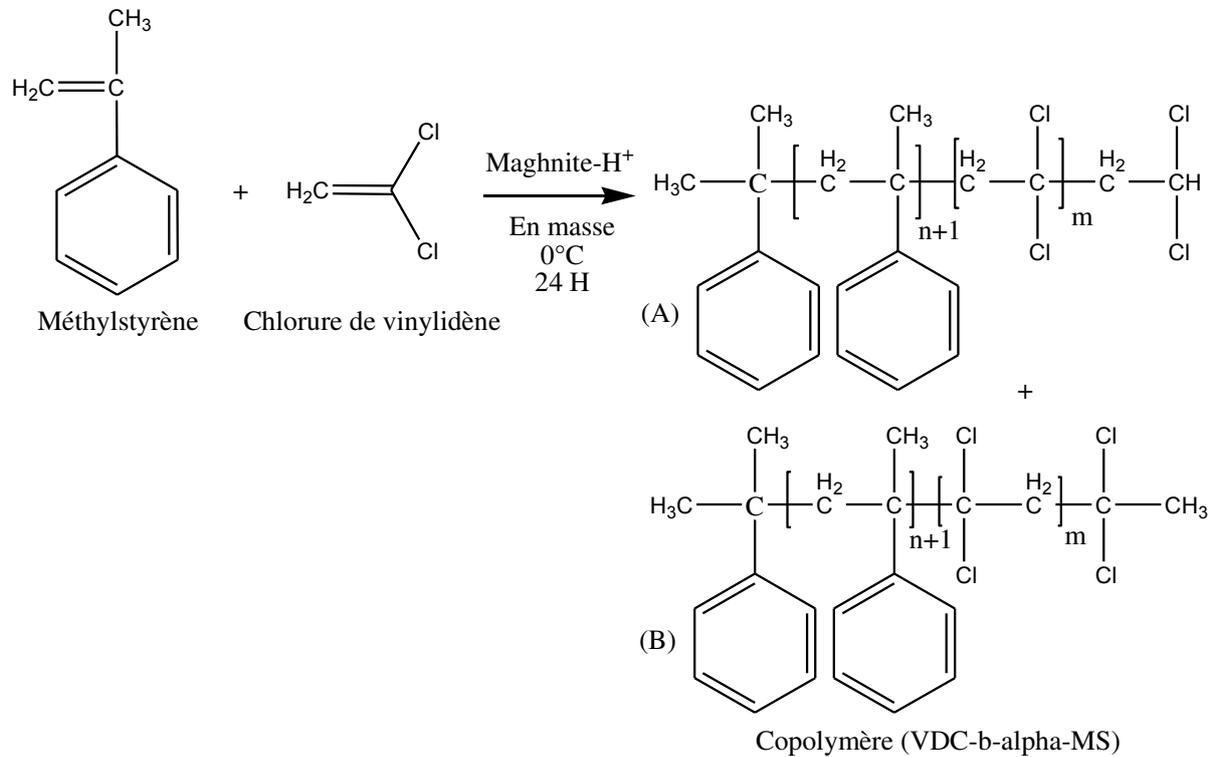
- La synthèse du poly(ethylglyoxylate) [31]



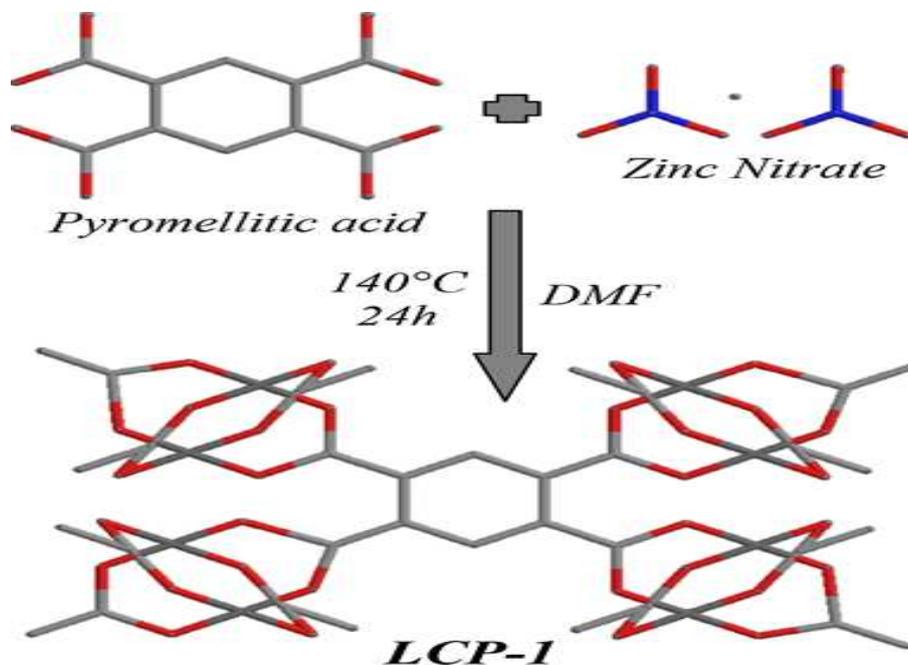
➤ La synthèse du Polyphénylméthylsiloxane sous des conditions douces [32]



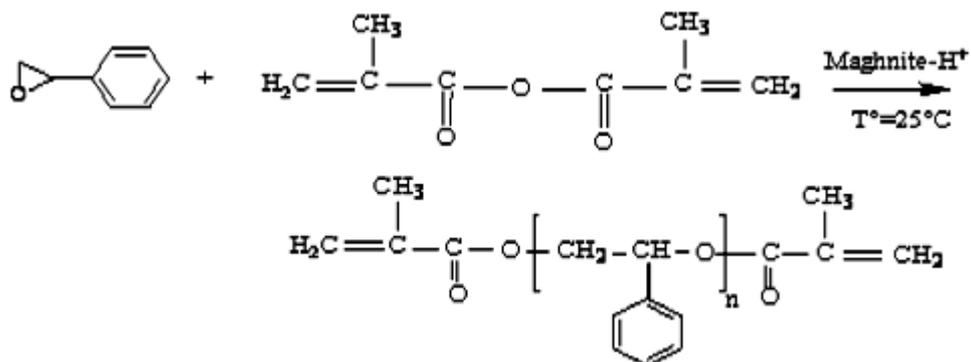
- La synthèse du Poly( $\alpha$ -méthylstyryène-b-chlorure de vinyle) par polymérisation cationique[33]



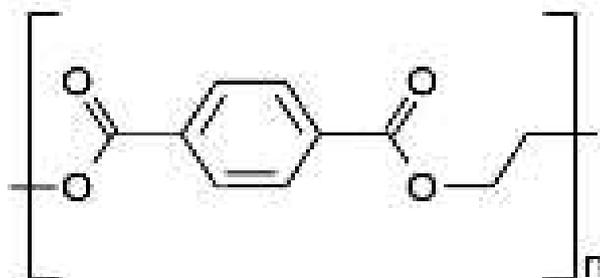
- Dans la synthèse du LCP-1, les résultats trouvés par S. Benabi. [34]



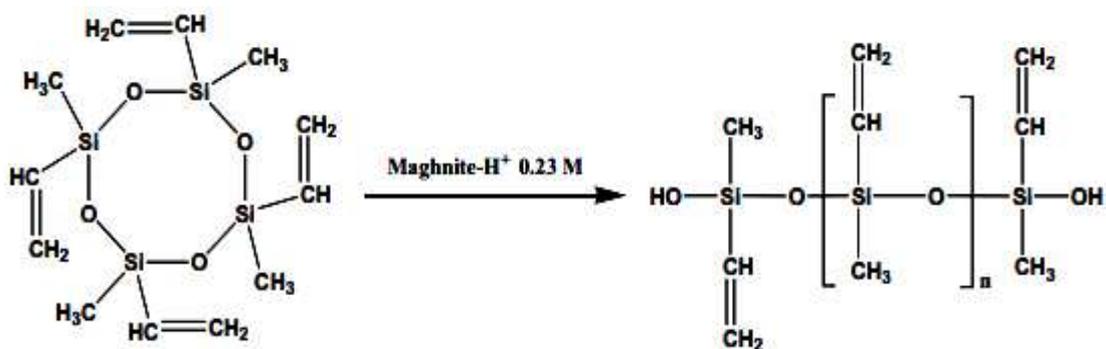
- Par le même catalyseur M. Bentahar [35] a réalisée la polymérisation du styrène oxide avec la présence de l'anhydride méthacrylique dans le dichlorométhane.



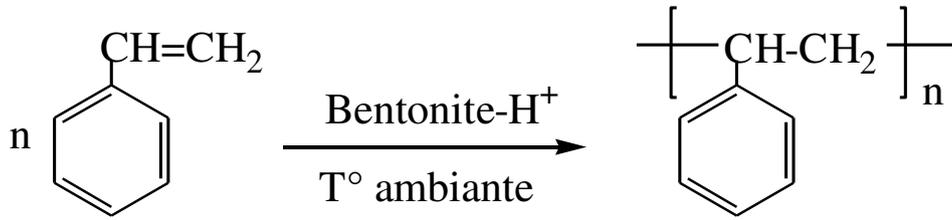
- Par ce même catalyseur A. S Benosmane [36] a synthétisé le polyéthylène triphalate Thermoplastique.



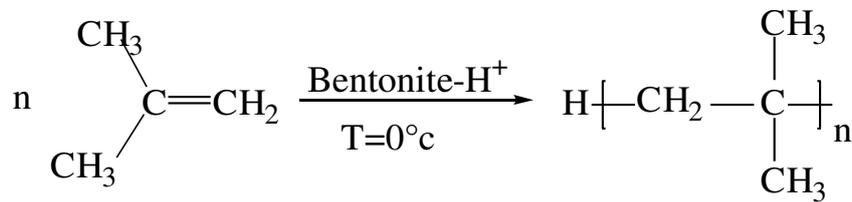
- D.E. Kheroub [37] a polymérisé le Tetravinyltetramethylcyclotetrasiloxane.



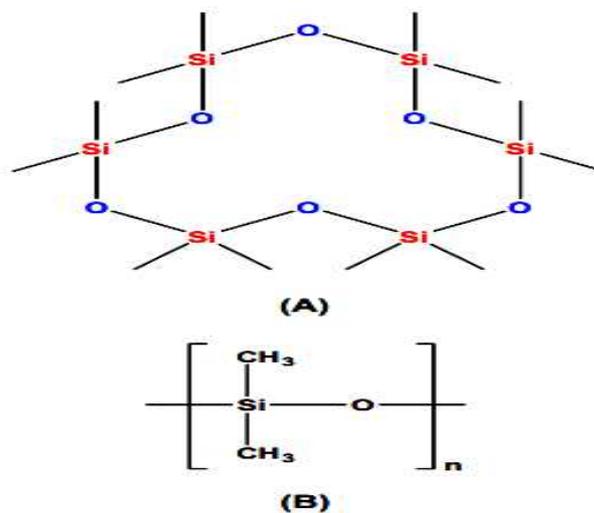
- Baghdadli [38] et al ont étudiés la polymérisation du styrène en présence de la Mag-H<sup>+</sup> à température ambiante, en masse et en solution dans plusieurs solvants selon la réaction suivante:



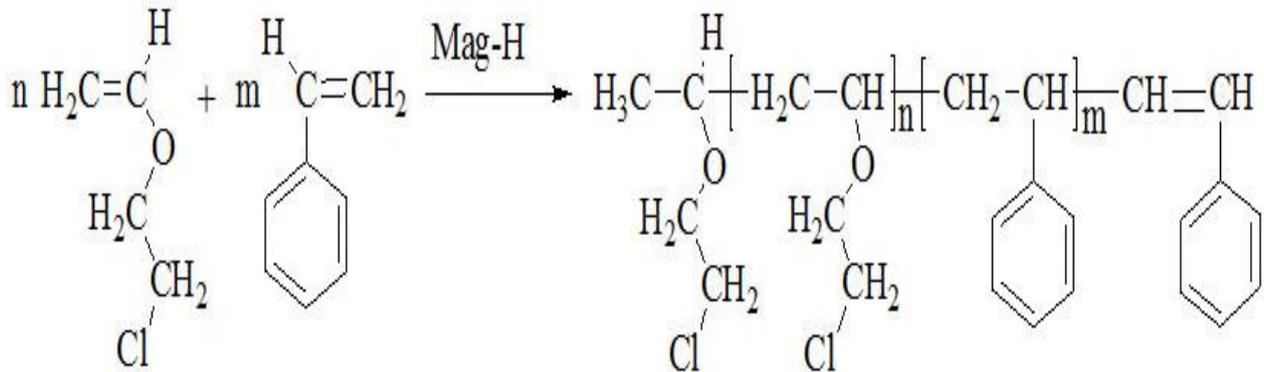
- A Harrane [39] a effectué la polymérisation de l'isobutylène en présence de la Mag-H<sup>+</sup> selon la réaction suivante :



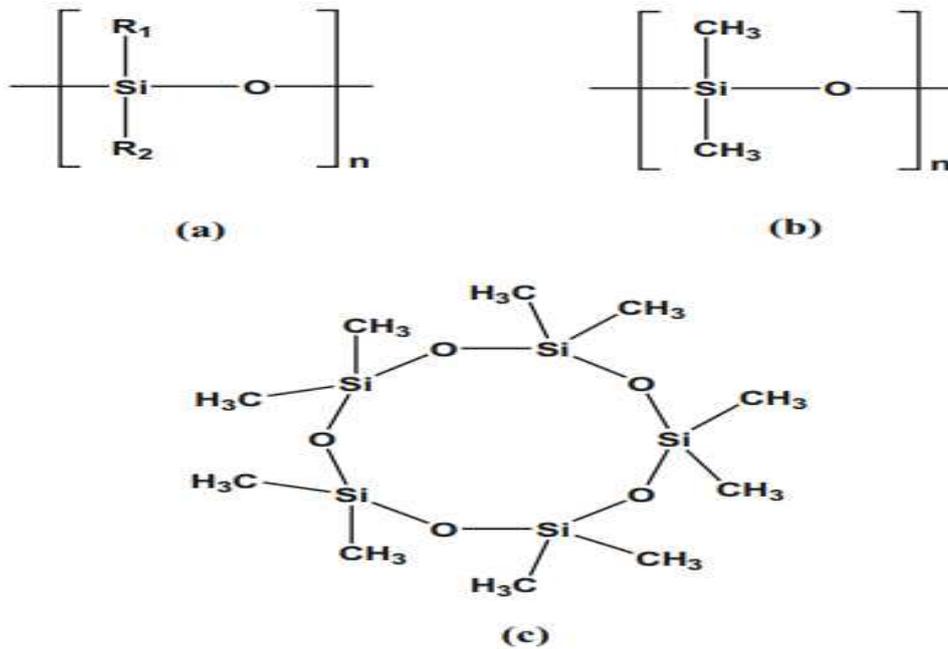
- D.E. Kheroub et al [40] ont effectué la synthèse du poly Dodecamethylcyclohexasiloxane



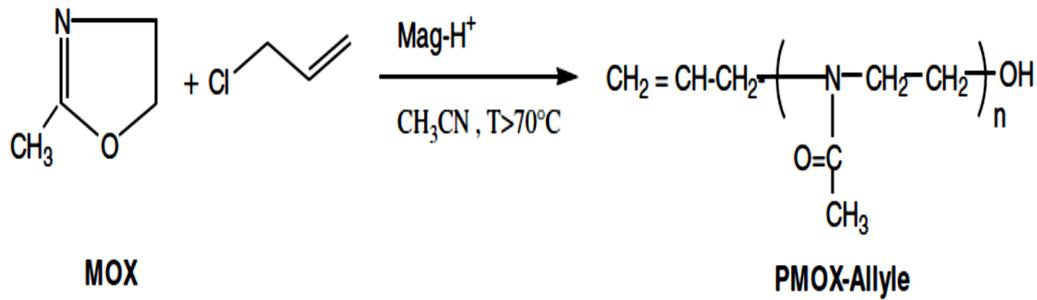
- M. Chabani et al [41] ont effectué La copolymérisation du 2-Chloroethyl Vinyl Ether avec le Styrene



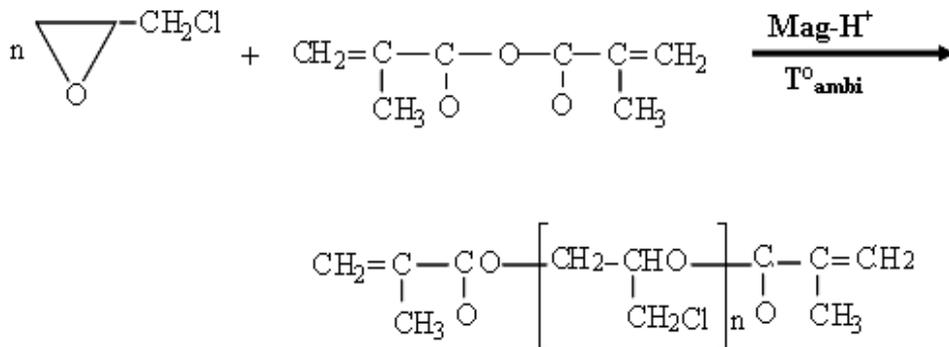
- D, E. Kheroub et al [42] ont effectué La synthèse du decaméthylcyclopentasiloxane:



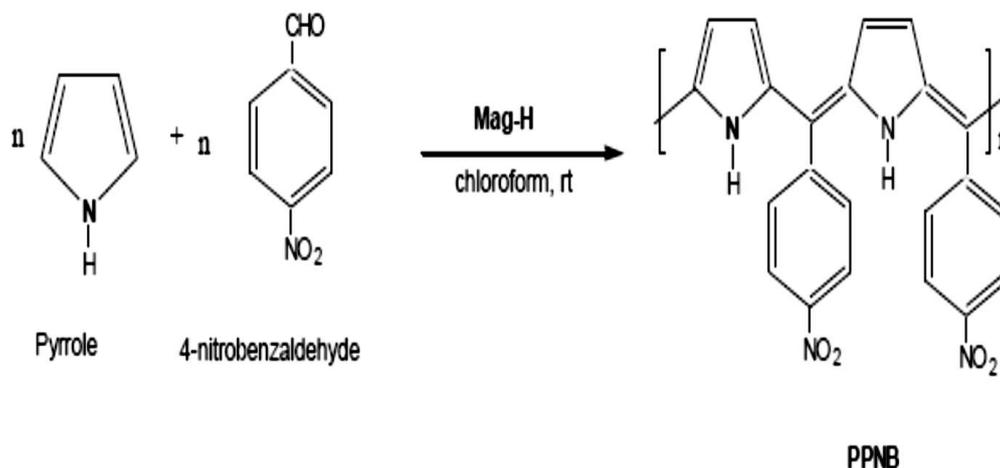
- Ghillal a synthétisé la poly (Mox-Allyle) en présence du même catalyseur suivant la réaction [43].



- H. Mekkaoui a synthétisé la poly Epichlorhydrine fonctionnalisée en présence du la magnite H<sup>+</sup> [44].



- H. Gharras a étudié la Copolymérisation du pyrrole avec le 4-nitrobenzaldehyde [45].



*REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES*

- [1]. P.WEISS. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires. La chimie des polymères. Université Médicale. Virtuelle Francophone.2008-2010.
- [2]. P.J. Teisseire. Chemistry of odorous substances, Tec et Doc, Lavoisier, Paris, pp : 9. 1991.
- [3]. A. Koskinen , John Wiley & Sons ltd, England, pp .1-3. 1993.
- [4]. J.C. Donald ET S.H. Gearge. Organic chemistry, 2 Edition, Gautier Villars. 1968.
- [5]. F. Bouvier, A. Rahier, B. Camara, Progress in lipid research, 44, p.357-429. 2005.
- [6]. R.A. Hill. Dictionary of natural products on CD-ROM, Ed. version, 10:2, Chapman & Hall, CRC, New York. 2002.
- [7]. H. Schulz, B. Schrader, R. Quilitzsch, S. Pfeffer, H.J. Kruger. AgricFoodChem,51, pp. 2475-2481. 2003.
- [8]. J. Bruneton. Medicinal pharmacognosy, photochemistry, plants, 2Edition, Université de paris sud, France, pp.389-617.1993.
- [9]. S. Minkue M'eny. Chemical study of the extractable substances of Okoumé, thesis M.Sc, Univ, Laval. 2000.
- [10]. C. Geron, R. Rasmussen, R.R. Arnts, A. Guenther. Atmos, Review and synthesis of monoterpenes speciation from forests in the United States, Envir 34, pp.1761-1781. 2000.
- [11]. J. Sun. Alternat. Med. Rev 12,pp-29-264. 2007.
- [12]. A. Mohammad. In Green solvents. I, Properties and application in chemistry, (Eds: Inamuddin), Springer, New York. 2012.

- [13]. R. T. Mathers, K. Damodaran. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 45, 15. 2007.
- [14]. V. Jitchum and S. Perrier, *Macromolecules FIELD Full Journal*  
Title: *Macromolecules* 4, pp. 1408-1412. 2007.
- [15]. M. Modena, R. Bates and C. Marvel, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem* 3, pp. 949-960. 1965.
- [16]. M.T. Barros, K.T. Petrova and A.M. Ramos, *Eur. J. Org. Chem* 8. pp. 1357-1363. 2007.
- [17]. E. Norström, Master of Science Thesis, Royal Institute of Technology, School of Chemical Science and Engineering, Stockholm, Sweden, 2011.
- [18]. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima. *Mechanical Properties of nylon 6 - clay hybrid. J. Mater. Res* 8, pp. 1185–1189. 1993.
- [19]. R.H.S. Robertson: *Mineral Use Guide*, Cleaver-Hume press, London  
R.H.S. Robertson: *Silicate industriels* 37, pp. 33-43. 1972.
- [20]. U. Hofman, K. Endell, M.D. Wild, *Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonite. Z Kristallogr.* 86, pp. 340-348, 1993.
- [21]. C.E. Marshall, *Layer lattices and the base-exchange clays. Z Kristallogr* 91, pp. 433-449, 1935.
- [22]. S.B. Hendricks, *Lattice structure of clay minerals and some properties of clays. I. Geol* 50, pp. 276-290. 1942.
- [23]. G.J. Churchman, M. Askary, P. Peter, M. Wright, M.D. Raven, P.G. Self, *Applied Clay Science* 20, pp. 199-209, 2002.
- [24] M. Belbachir ; US patent N°6, 094, 823 B2, 2006.

- [25]. E.A. Hausser, E.M. Dannenberg. U.S Patent. 1946.
- [26]. T. Agotenhuis. U.S Patent. 1958.
- [27]. M. Belbachir, A. Bensaoula. US Pat. 6, 274,527. 2001.
- [28] R. A. Vaia, R.K. Teukolsky, E.P. Giannelis, Chem.Mater. 6, pp. 1017-1022. 1994.
- [29] M. Bentahar, R. Meghabar, K. Guemra, M. Belbachir, Der. Pharma. Chemica 9, pp.40-47. 2017.
- [30] Hamam N., Ferrahi M.I., Belbachir M., Oriental Journal Of Chemistry 32, pp. 1313-1317. 2016.
- [31] S.Bennabi, N.Sahli, M.Belbachir , C.H. Brachais , G. Boni , J.P. Couvercelle , Journal of Macromolecular Science, Part A Pure and Applied Chemistry, in press, 2017.
- [32] DE. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri, L. Bouhadjar, K. Chikh, Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 2017.
- [33] M.Ayat, M.Belbachir, A.Rahmouni, Journal of Molecular Structure 1139, pp.381-389, 2017.
- [34] S.Bennabi, M.Belbachir, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, pp.1-13. 2017.
- [35] M.Bentahar, R. Meghabar, K.Guemra , Der Pharma Chemica 9, pp.40-47. 2017.
- [36] Benosman, A. S et al. Plastics and Recycling Technology, 33(3), pp.171-202. 2017.
- [37] Kherroub, D. E et al. Research on Chemical Intermediates, 1-16. 2017.
- [38]. Baghdadli M.C et al. Asian journal of chemistry , 28 (6),pp.1197-1204. 2016.
- [39]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir. Int. J. Mol. Sci 3,pp. 790-800. 2002.

- [40]. D. E. Kherroub. Et al. *Silicon-* pp, 1-9, 2018
- [41]. M. Chabani. R. Meghabar. M. Belbachir. *Oriental Journal of Chemistry*, pp, 834-841, 2018
- [42]. D. E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri, K. Chikh. *Bulletin of Materials Science 41 pp, 36*, 2018
- [43].A. Ghillal, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui. *J. Polym Res* 21, pp. 528. 2014.
- [44]. H. Mekkaoui, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 7(9), pp.933-944. 2015.
- [45]. H. Gherras, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, M. Belbachir and A. Belfedal *Materials Science and Engineering* 28, pp.1-8. 2012.

## I. Introduction :

La durabilité fait référence à la capacité de répondre aux besoins actuels sans mettre en péril la capacité des générations futures pour répondre à leurs propres besoins. Le développement des technologies durables a été l'objet de plusieurs des moyens, dont l'un est l'application des principes de la chimie verte à différents processus.

L'industrie des polymères joue un rôle significatif dans notre société ou les polymères sont devenus omniprésents. Questions avec l'utilisation intensive des matières premières fossiles et de grandes quantités de réactifs qui sont de l'environnement préoccupation, en plus de l'accumulation de polymère matériaux dans l'environnement, donne aux scientifiques et ingénieurs la responsabilité de réexaminer le processus de polymérisation à la lumière des 12 principes de la chimie verte. [1]

Dans ce chapitre, nous allons explorés l'utilisation du limonène comme un candidat dans la synthèse d'un polymère vert en utilisant la Maghnite comme catalyseur.

Les polymères obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyses : FT-IR, RMN-<sup>1</sup>H, DSC et GPC.

## II. Les techniques de polymérisation :

### II.1. Polymérisation cationique de monoterpènes :

La première polymérisation déclarée de terpènes date de 1798, lorsque l'évêque Watson ajoute une goutte d'acide sulfurique pour produire un terpène et une résine collante. [2] Cependant, ce moment-là, les chercheurs ne pouvaient pas reconnaître les propriétés intéressantes de ce matériel, ce qui a retardé davantage son étude pour un demi-siècle. En 1950, William Roberts a étudié la polymérisation cationique de limonène,  $\alpha$ -pinène et le  $\beta$ -pinène avec Catalyseurs de type Friedel-Crafts, par exemple,  $AlBr_3$ ,  $SnCl_4$  [3]. En ajoutant moins de 1% de chlorure d'aluminium  $AlCl_3$  et  $ZnCl_2$ , en utilisant du toluène en tant que solvant, Un polymère solide de  $\beta$ -pinène a été produit avec un poids moléculaire moyen d'environ 1500. Le degré de polymérisation de  $\beta$ -pinène, certes très faible, est supérieur à celui des deux autres monomères. La polymérisation du  $\beta$ -pinène a fourni un rendement maximal en polymère à  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , tandis que pour  $\alpha$ -pinène le maximum était à  $40\text{ }^\circ\text{C}$ .

En outre, les poly- $\beta$ -pinène contenaient un grand nombre de motifs récurrents monocycliques avec une double liaison, et le poly- $\alpha$ -pinène avait environ une double liaison pour deux motifs récurrents. Pas d'autres détails sur la structure de poly (limonène) ont été

fournis. Il a été suggéré que le cadre de l' $\alpha$ -pinène a été isomérisé à limonène et ensuite polymérisé et les propriétés du polylimonène sont connues pour être tout à fait similaire à celles de l' $\alpha$ -pinène [3]. En 1965, le groupe de Modène découvrit de type Ziegler catalyseurs à faire polylimonène et d'autres polymères terpéniques. La conversion maximale qu'ils étaient capable d'atteindre était de 67,5% à 0 °C, en utilisant  $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{Cl}$  et  $\text{TiCl}_4$  comme catalyseurs, mais la réaction a pris 5 jours. En dépit de l'obtention de polymères seulement de bas poids moléculaire, la structure de polylimonène a été clarifié.

Ils ont prétendu que le polylimonène avait seulement 0.36- 0,44 double liaison par unité récurrente. Sur cette base, la principale conclusion était que ce polymère du limonène était différent du poly- $\alpha$ -pinène. [4] Une quantité considérable de recherche a depuis énormément contribué à notre compréhension de cationique polymérisation de terpènes, mais la plupart ont porté sur  $\alpha$ -pinène et  $\beta$ -pinène. [5] Dans une thèse récente de la Suède, la polymérisation cationique du limonène a été réalisée avec  $\text{AlCl}_3$  comme catalyseur. La polymérisation a été effectuée à différents températures et il a été montré pour être plus efficace à 40 °C. Le poids moléculaire moyen du polylimonène est de 400 à 600 g mol<sup>-1</sup>, qui indiquent que des oligomères ont été produits. La copolymérisation du limonène avec d'autres monomères (par exemple, le styrène, le butyle vinyle éther) a été tentée, mais seulement la copolymérisation cationique de le styrène et le limonène été couronnées de succès. [6]

## **II.2. Polymérisation anionique :**

Dés 1956.M. Szwarc a reconnu le caractère « vivant » de certaines polymérisations de monomères vinyliques amorcées par des composés organométalliques. Les sites actifs sont des carbanions associés à des contre-ions alcalins qui s'avèrent stables en milieu aprotique (polaire ou non polaire). Pour être polymérisable par voie anionique, un monomère doit être porteur d'un substituant électroattracteur qui polarise la double liaison et la rend sensible à l'attaque par les carbanions. [7-8]

Une polymérisation « vivante » ne comprend ni terminaison ni transfert spontanés.

En d'autres termes, la durée de vie d'un site actif doit largement excéder la durée totale de la réaction de synthèse [9]. Une telle polymérisation ne comporte donc que deux types de réactions :

**Amorçage** : (création d'un site actif sur une molécule de monomère).

**Propagation** : (additions successives de monomère sur le site actif). Pour que le contrôle de la structure des polymères formés puisse être assuré, plusieurs autres conditions doivent être remplies. [10]

L'amorçage doit être rapide et quantitatif.

- La dépropagation doit être négligeable par rapport à la propagation.
- Les sites actifs doivent être tous de même nature, ou sinon, pouvoir s'interconvertir très rapidement d'une forme à une autre.
- Lorsque ces conditions sont remplies,
- Le degré de polymérisation moyen en nombre est déterminé par le rapport molaire [Monomère]/ [Amorceur], et peut être choisi à volonté.
- La polymolécularité de l'échantillon de polymère est faible (<1.1).
- Les chaînes formées portent à leur(s) extrémité(s) un site actif. Une nouvelle addition de monomère (identique ou différent) conduit à l'allongement des chaînes existantes.
- L'utilisation d'un amorceur fonctionnel permet, dans certains cas, d'accéder à des polymères  $\omega$ -fonctionnels. Cependant, on a plutôt recours à la désactivation induite des sites actifs par un composé électrophile fonctionnel.[11]

Parmi les monomères relevant de la polymérisation anionique vivante, citons le styrène et certains de ses dérivés, les 1,3-diènes (butadiène, isoprène...), les vinyl-pyridines, les méthacrylates d'alkyle, ainsi que certains monomères hétérocycliques (oxirane, thiirane, lactones, lactides, lactames, oligomères cycliques du diméthylsi-loxane) [7-10].

L'intérêt essentiel des polymérisations anioniques vivantes est permettre la synthèse de macromolécules de structure connue, de masse molaire choisie à l'avance, et de faible polymolécularité en masse, en composition et en structure. De telles espèces sont appelées macromolécule modèles (ou polymères faits sur mesure), et ont contribué au développement de l'ingénierie macromoléculaire. [12]

### III. Préparation de la Maghnite-H<sup>+</sup> :

20 g de Maghnite brute sont ajoutés à 1 litre d'une solution d'acide sulfurique 0,23 M. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 48 h à température ambiante. La suspension est ensuite filtrée, lavée à l'eau distillée à plusieurs reprises jusqu'à l'élimination complète d'ions sulfates. Un test au nitrate de baryum au résidu du rinçage est nécessaire pour

s'assurer que les sulfates sont totalement éliminés. Ensuite, la Maghnite-H<sup>+</sup> est séchée à 150°C à l'étuve, broyée et conservée dans un dessiccateur.

### III.1. Analyse par infrarouge (FT-IR) :

Le spectre d'analyse infrarouge de la Maghnite brute et la Maghnite-H<sup>+</sup> présente :  
La bande observée à 3500 cm<sup>-1</sup> correspond à groupements OH liés à l'aluminium octaédrique. La bande intense 1007 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration de valence de Si-O dans la couche tétraédrique.

Une bande de faible intensité à 780 cm<sup>-1</sup> est attribuée au silicium tétravalent due à la présence de la silice amorphe, la comparaison des intensités de cette bande dans les spectres de la Maghnite traitée et non traitée permet de déduire qu'il y a une altération de la structure, traduite par l'augmentation de cette intensité lors du traitement acide. [13]

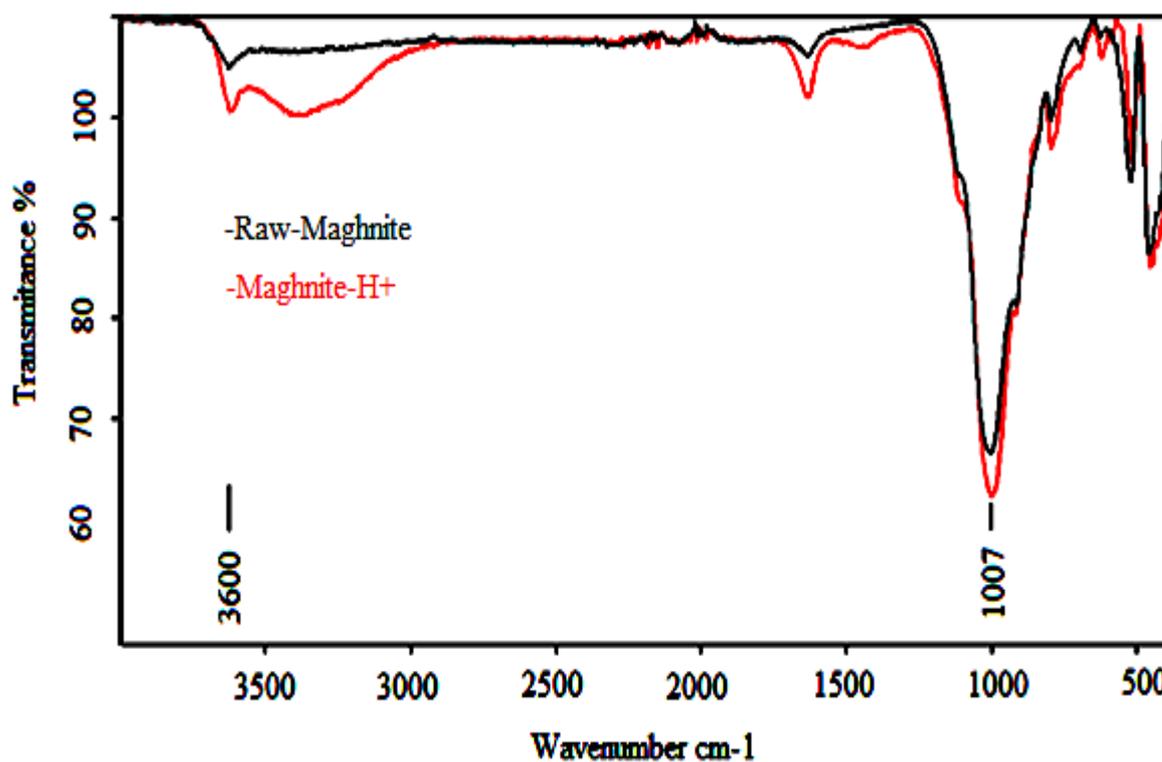


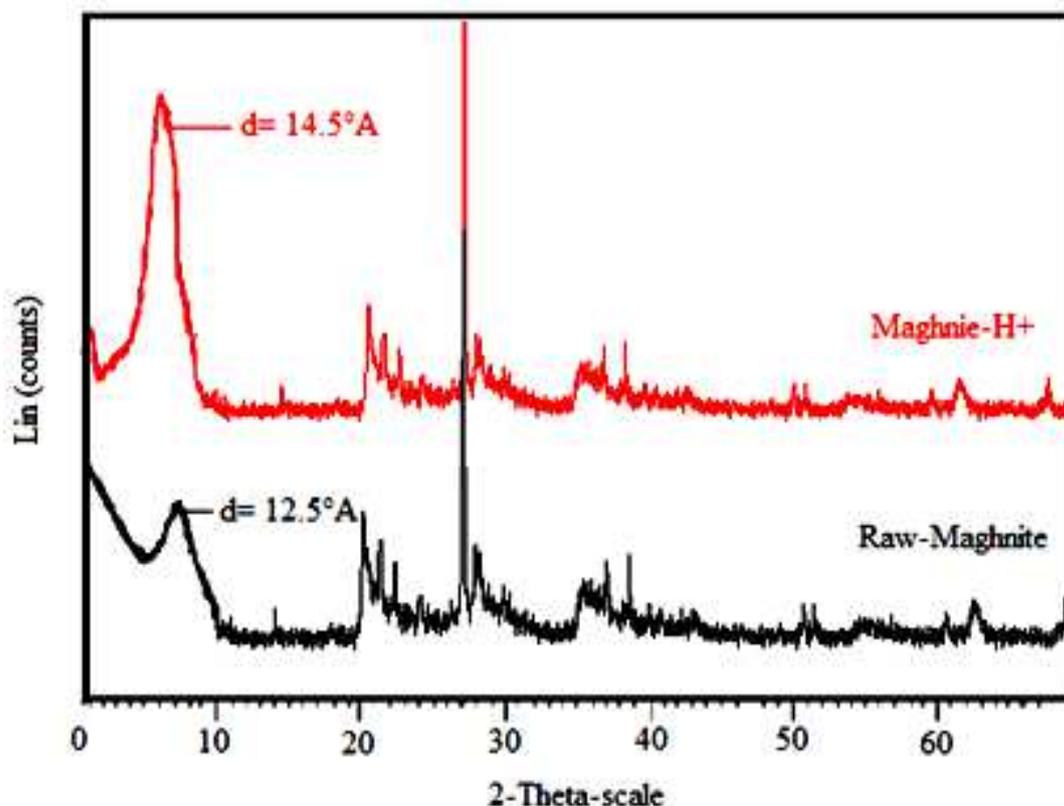
Figure1: IR-FT-ATR de la Maghnite brute et la Maghnite-H<sup>+</sup>

### III.2. Analyse par DRX :

Les diffractogrammes RX de la Maghnite-brute et la Maghnite-H<sup>+</sup> sont représentés sur la (figure 2), on observe que :

- la distance interfoliaire de la Maghnite-H<sup>+</sup> dans le diffractogramme RX est de 14.544 Å et cela du à la taille des ions H<sup>+</sup>.
- le pic qui représente la distance interfoliaire de la Maghnite-H<sup>+</sup> est plus large que le pic de la Maghnite-brute, et cela du à localisation des ions H<sup>+</sup> dans l'espace interfoliaire de la Maghnite.

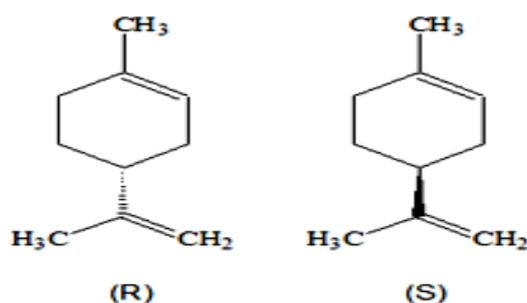
On obtient des distances interfoliaires pour les différents cations intercalés dans la Maghnite par calcul en utilisant la loi de Bragg, ce qui démontre que la taille du cation détermine l'expansion de la distance interfoliaire.



**Figure 2 :** Diffractogrammes RX de la Maghnite brute et la Maghnite-H<sup>+</sup>.

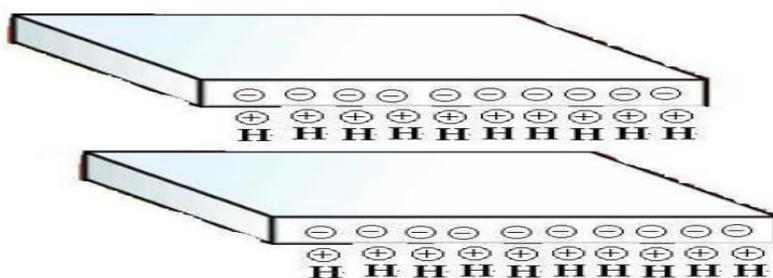
**IV. polymérisation du limonène catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup> :**

Le Limonène, produit d'origine végétale, est un monomère polymérisable. Le but de ce travail est la polymérisation du limonène par voie cationique avec la Maghnite-H<sup>+</sup> et par voie anionique avec la Maghnite-Na<sup>+</sup>, en utilisant les principes et méthodes de la chimie verte.



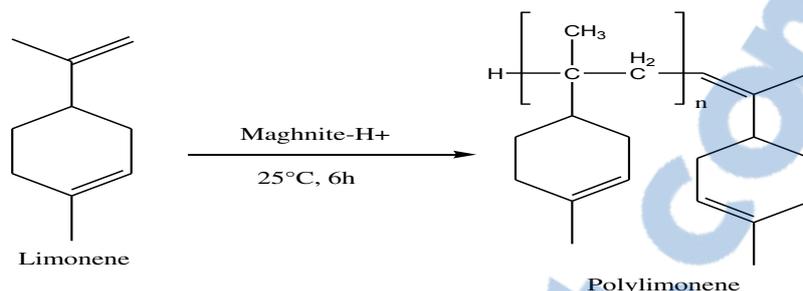
**Figure 3 :** Énantiomères *R* et *S* du limonène.

La composition de la Maghnite-H<sup>+</sup>, au même titre qu'un acide solide [14] lui permet de jouer le rôle d'un catalyseur cationique. En effet, les protons localisés dans l'espace intercalaire de l'argile (schéma 1) peuvent amorcer la polymérisation cationique.



**Figure 4 :** représentation schématique de la Maghnite-H<sup>+</sup> [15]

### IV.1. Réaction de polymérisation du limonène :



**Schéma1** : réaction de polymérisation du limonène catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup>

Les réactions ont été effectuées en masse et à température ambiante, deux homopolymérisation du limonène par polymérisation cationique ont été menées, la Maghnite-H<sup>+</sup> a été utilisé pour catalyser les deux polymérisations de monomère R et S.

Le mélange réactionnel tourné en orange lorsque la Maghnite-H<sup>+</sup> a été ajoutée. En outre, il se sombre et plus visqueux avec le temps de la polymérisation. Après 6 h, les polymères qui ont été obtenus après purification et précipitation dans le Me-OH, à partir de l'homopolymérisation du limonène, étaient visqueux. Les produits obtenus ont été caractérisés par IR-FT, RMN-<sup>1</sup>H, DSC et GPC.

### IV.2 Polymérisation cationique du (R)-limonène catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup> :

#### IV.2.1 Mode opératoire :

Dans un erlenmeyer de 50 ml, on verse 2g du (R)-limonène (0,01 mol) fourni par (Aldrich). La Maghnite-H<sup>+</sup> est séchée, puis ajouté au monomère. Le mélange est mis sous agitation durant 6h. Le brut réactionnel est solubilisé dans le dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (fourni par Aldrich), et filtré pour isoler la Maghnite-H<sup>+</sup>. La précipitation du polymère se fait dans le méthanol froid.

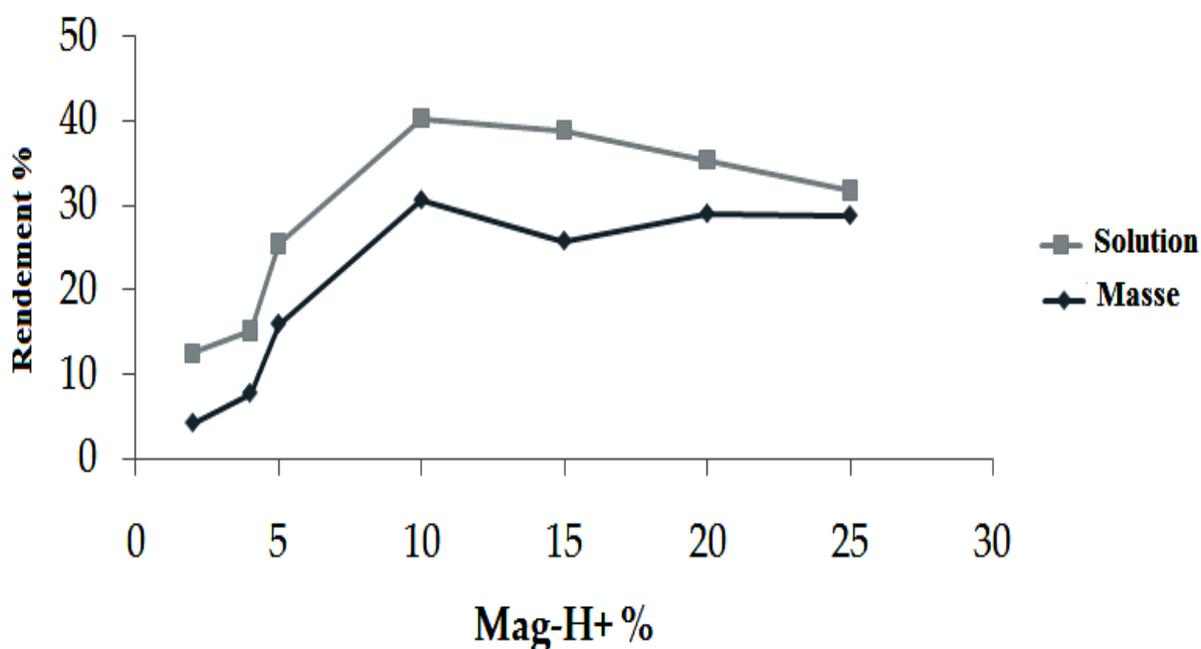
### IV.3 Effets des divers paramètres de synthèse sur le rendement de la polymérisation :

#### IV.3.1 Effet de la quantité de Maghnite-H<sup>+</sup> :

L'évolution du rendement du Poly (R-limonène), à différents pourcentages en poids de catalyseur a été suivie, à température ambiante, en masse et en solution pendant 6h.

**Tableau 1** : Effet du rapport Mag-H<sup>+</sup> /Lim sur le rendement de la polymérisation, T ambiante, durant 6 h

Maghnite-H <sup>+</sup> (%)	2	4	5	10	15	20	25
rendement (%) en solution	12.64	15.25	25.5	40.3	38.9	35.43	31.86
rendement (%) en masse	4.25	7.79	16.02	30.75	25.89	29.12	28.9

**Figure 5** : Evolution du rendement en fonction de la quantité de catalyseur.

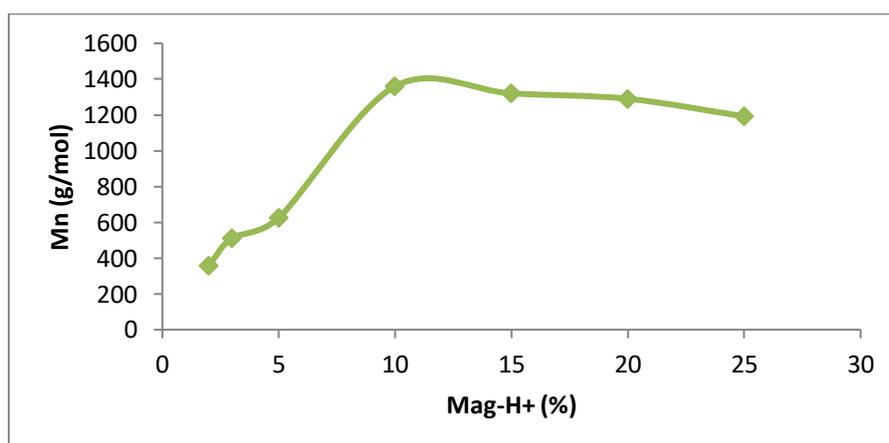
La polymérisation est effectuée à 25 ° C pendant 6 h, en utilisant différentes quantités de Mag-H +. Les résultats du tableau 1 et de la figure 5 montrent que le rendement en polymère augmente avec la quantité de Mag-H + pour les deux polymérisations, en solution et en masse. La sortie augmente en fonction de la quantité de Mag-H + jusqu'au point optimal, ce qui correspond à 10%. Ce comportement s'explique par l'augmentation des sites actifs disponibles sur la Maghnite-H + responsable de l'initiation et de l'accélération de la réaction de polymérisation jusqu'à la saturation de ces sites. Les résultats obtenus montrent également

que la viscosité de l'environnement dans la polymérisation en masse limite la croissance du polylimonène donnant des rendements plus faibles par rapport à ceux du limonène polymérisé en solution. Cependant, la polymérisation en masse reste une technique préférée pour que la synthèse du PLM soit conforme aux principes de la chimie verte.

La figure 6 montre l'effet de la quantité de Mag-H<sup>+</sup> sur la masse du polymère obtenu (PLM), en utilisant diverses quantités de Mag-H + (2, 4, 5, 10, 15, 20 et 25% en poids). La polymérisation du limonène est réalisée en solution à 25 ° C, pendant 6 h. La quantité de catalyseur (Mag-H +) est un facteur important de polymérisation. En effet, les résultats résumés dans le tableau 3 et la figure 6 montrent qu'une valeur critique de 10% en poids de catalyseur semble limiter l'augmentation des masses molaires (= 1360 g / mol). Une quantité supérieure à 10% en poids de Maghnite-H + conduit à la dégradation du polymère donnant un Mn inférieur. L'analyse GPC du PLM synthétisé avec 10% en poids de Mag-H +, en solution, à -5 ° C pendant 6 h, est également fournie pour donner le poids moléculaire du produit.

**Table 3.** Effet de la quantité Mag-H + sur la masse molaire moyenne ( $\overline{Mn}$ ) de PLM, en solution, à 25 ° C pendant 6 h.

Maghnite-H <sup>+</sup> (%)	2	4	5	10	15	20	25
Mn (g/mol)	360	513	625	1360	1320	1290	1192



**Figure 6 :** Effet de la quantité Mag-H + sur la masse molaire moyenne ( $\overline{Mn}$ ) de PLM, en solution, à 25 ° C pendant 6 h.

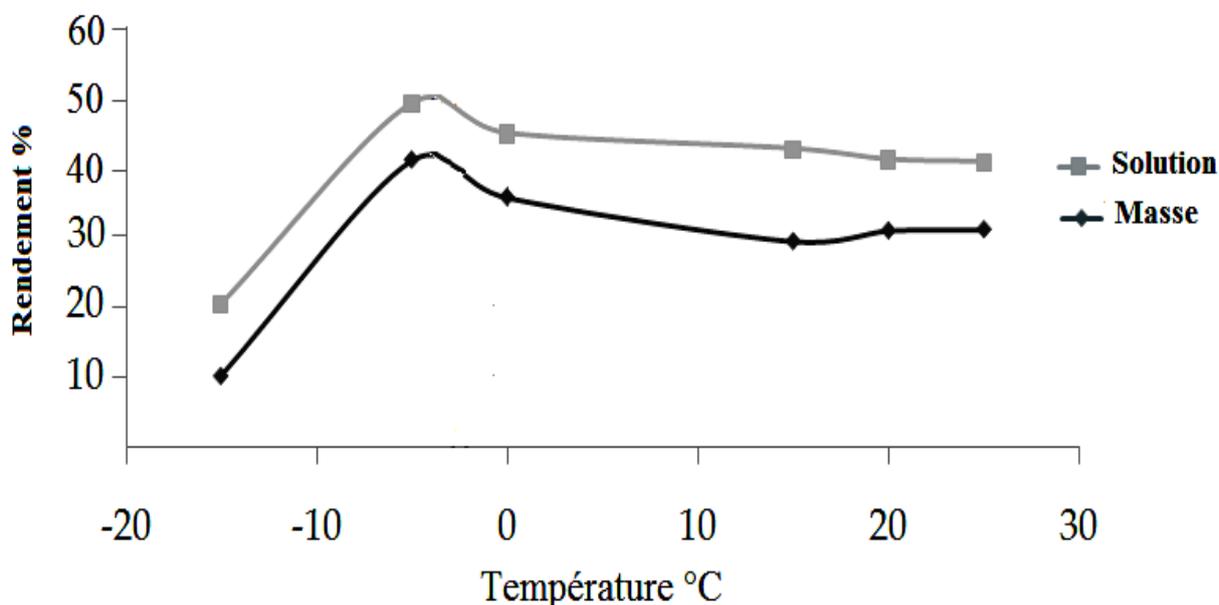
## IV.3.2 Effet de température:

L'effet de température sur le rendement de la polymérisation du (R)-limonène avec la Maghnite-H<sup>+</sup> a été étudié, pendant 6h dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avec 10% de Maghnite-H<sup>+</sup>.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 4.

**Tableau 4** : Effet de la température sur le rendement de polymérisation.

Temperature (°C)	-15	-5	0	15	20	25
<b>Rd (%) en solution</b>	20.25	48.5	44.28	42.1	40.6	40.3
<b>Rd (%) en masse</b>	10.25	40.5	35.28	29.1	30.6	30.75



**Figure 7** : évolution du rendement en fonction de la température.

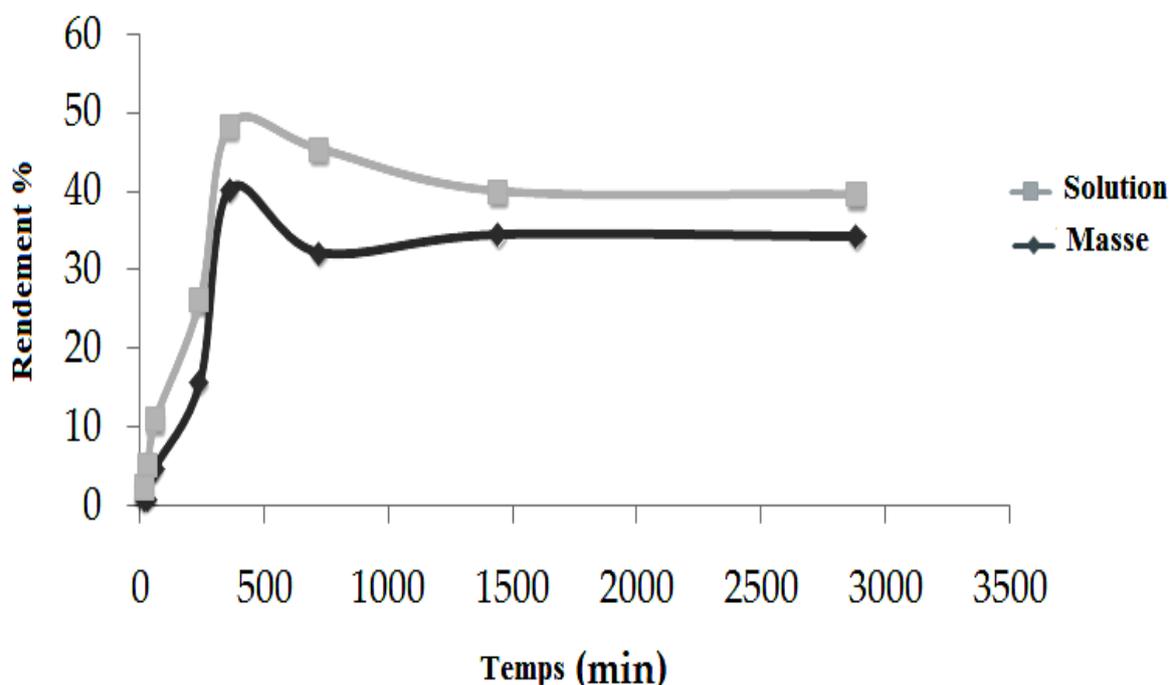
La figure 7 montre l'effet de la température sur le rendement de la polymérisation. Cette étude est réalisée en solution et en masse à différentes températures: -15, -5, 0, 15, 20 et 25 ° C, pendant 6 h avec 10% poids de Mag-H +. Un résultat intéressant est que Maghnite-H + est capable d'amorcer la polymérisation du limonène même à basse température à la fois en masse et avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le rendement de la réaction atteint son maximum (40,5% en masse, 48,5% en solution) pour une température de -5 ° C. Le rendement diminue avec la température de 0 à 25 ° C. Il est à noter que la température a une grande influence sur le rendement.

## IV.3.3 Effet de temps de réaction:

L'effet de temps sur le rendement de polymérisation du R-limonène a été étudié à  $-5^{\circ}\text{C}$ , à laquelle le rendement est optimal, dans le Dichlorométhane avec 10% de Maghnite- $\text{H}^+$ .

**Tableau 5** : Effet de temps sur le rendement de polymérisation.

Temps (min)	15	30	60 (1 h)	240 (4 h)	360 (6 h)	720 (12 h)	1440 (24 h)	2880 (48 h)
<b>Rendement (%) en solution</b>	2.49	5.3	11.07	26.3	48.5	45.5	40.12	39.7
<b>Rendement (%) en masse</b>	0.86	1.04	4.95	15.9	40.5	32.35	34.65	34.43



**Figure 8** : évolution du rendement en fonction du temps.

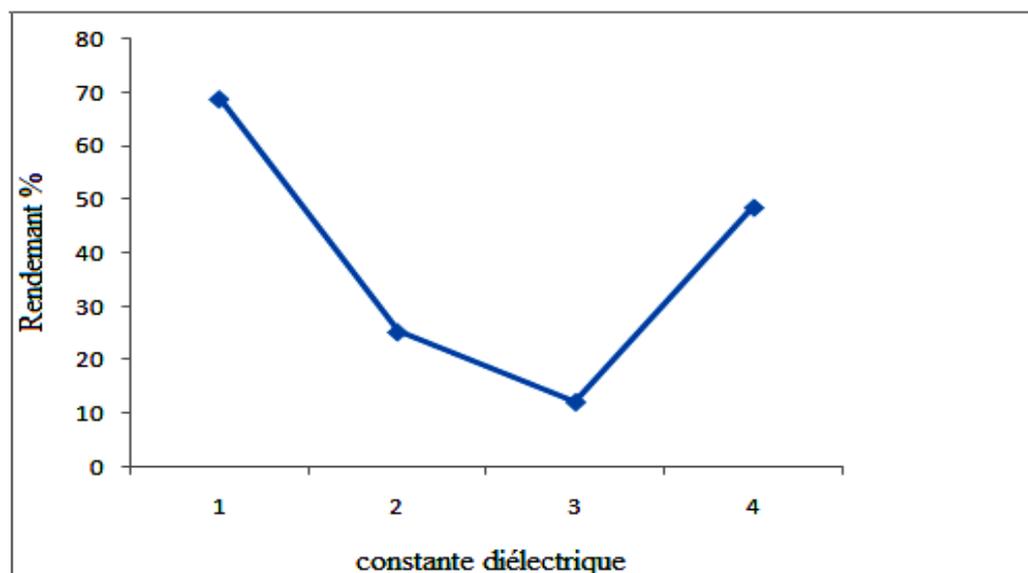
La figure 8 et le tableau 5 montrent le rendement en polymère en fonction du temps pour la polymérisation du limonène en utilisant du Mag-H + comme catalyseur. Comme le montre la figure au bout de 6 h, la polymérisation se déroule rapidement et atteint les meilleurs rendements (48,5% en solution, 40,5% en masse) en présence de 10% poids de Mag-H + à  $-5^{\circ}\text{C}$ . Après ce temps, la polymérisation ralentit progressivement et le rendement devient presque constant.

**IV.3.4 Effet de solvant:**

L'effet de solvant sur le rendement de polymérisation a été étudié à  $-5^{\circ}\text{C}$ , pendant 6h, avec 10% de Maghnite- $\text{H}^+$ . Après la précipitation dans le Me-OH, les résultats sont regroupés sur le tableau 6.

**Tableau 6 :** effet de solvant sur la polymérisation du R-limonène.

Solvants	Constante diélectrique	Rendement massique %
Chloroforme	4,80	25,2
Dichlorométhane	9,1	48,5
Tétrahydrofuranne	7,58	12,1
Toluène	2,38	68,8



**Figure 9:** évolution du rendement en fonction de la nature de solvant

Cette série de solvants a été choisie en fonction de la solubilité du monomère. Le THF joue un double rôle, il est solvant et co-monomère, donc, la valeur du rendement est peu précise. Le Dichlorométhane et le Toluène donnent les meilleurs résultats. [16]

#### IV.4 Caractérisation :

Les techniques d'analyse utilisées pour caractériser le produit obtenu (poly (R)-limonène), sont :

- L'infrarouge à transformé de Fourier FT-IR.
- La résonance magnétique nucléaire de proton RMN-<sup>1</sup>H.
- La chromatographie par perméation du gel (GPC).
- La calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

##### IV.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier FT-IR :

Cette technique permet :

- Identification des groupements fonctionnels d'un composé.
- Identification du type des liaisons chimiques.

Les analyses ont été effectuées au laboratoire de chimie des polymères (LCP). L'appareil est un Bruker Alpha équipé d'un (ATR Diamond).

Le spectre IR du limonène est représenté par la (figure 10). Les diverses bandes caractéristiques sont regroupé dans le tableau 7

**Tableau 7:** Bandes caractéristique IR du limonène.

Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	groupements
3020	=C-H
2918	C-H
2868	C-H
1640	C=C
1457	C-H
1367-1382	CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>
872-853	C-H
765	CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>

Le spectre IR-FT-ATR du limonène R et de son polymère ont été représentés dans les figures 10 et 11. La double liaison C=C à 1640 cm<sup>-1</sup> caractéristique du monomère est aigue et fine.

Les spectres IR du (R)-limonène et de ses polymères ont déjà été étudiés par Emilie Norstrom [6], (figure 12). On observe une petite bande à 1640 cm<sup>-1</sup> (C=C) du monomère en passant aux diverses fractions de polymère. On observe aussi que les pics à 1309, 1217, 956, 913 et 885 cm<sup>-1</sup> qui correspondent aux doubles liaisons dans limonène ont disparu.

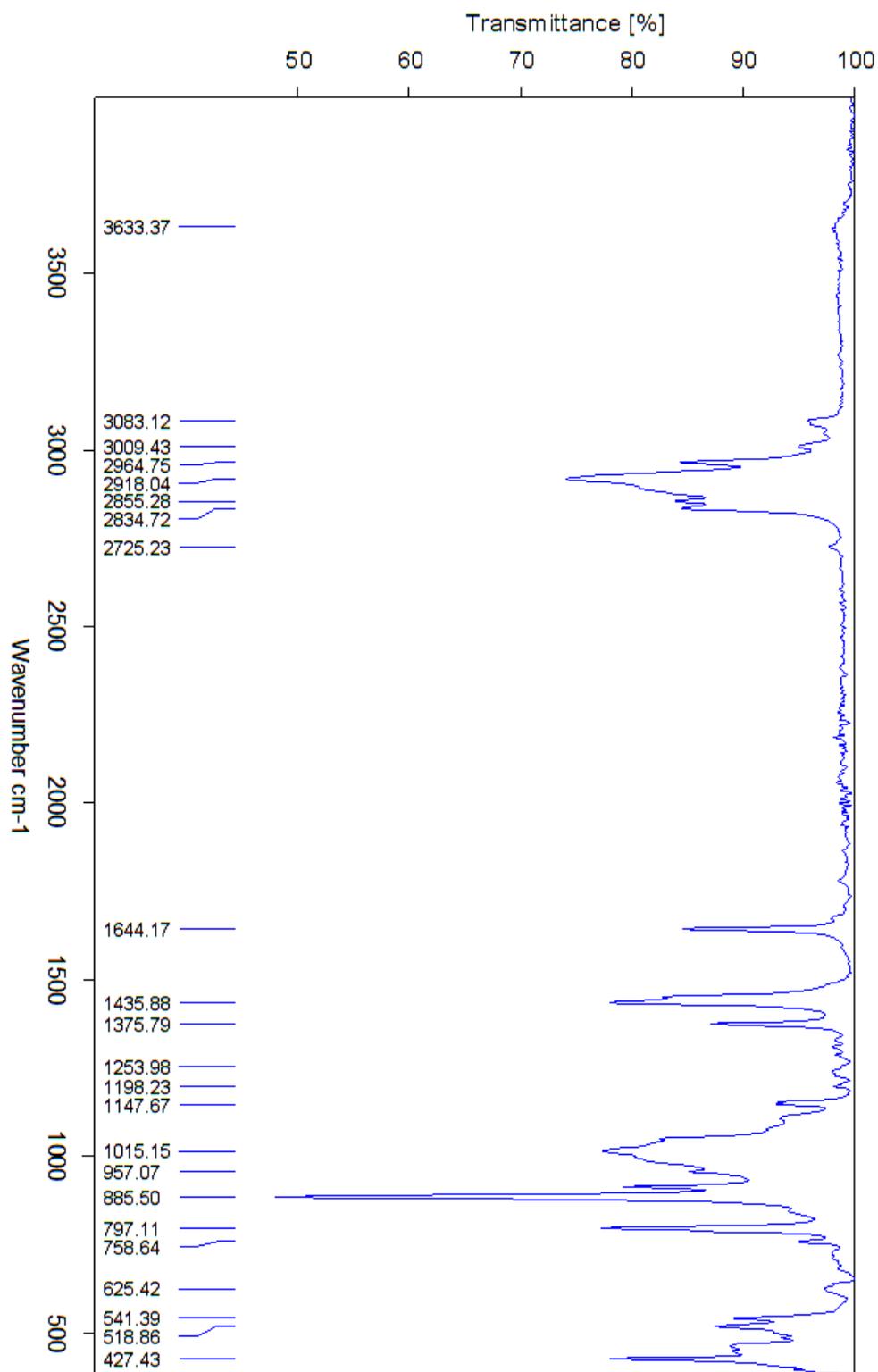


Figure 10 : Spectre FT-IR du (R)-limonène (ATR Diamond)

Le spectre IR du poly (R)-limonène (figure 11) présente les changements suivants :

- les pics à 1309, 1217, 956, 913 et 885  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux doubles liaisons dans limonène  $\text{R}=\text{CH}_2$  ont disparu.
  
- Augmentation d'intensité pour les bandes C-H entre (2700 et 3000  $\text{cm}^{-1}$ ).
  
- Disparition de la double liaison C=C à 1644  $\text{cm}^{-1}$ .

Ce qui prouve qu'il y a une polymérisation.

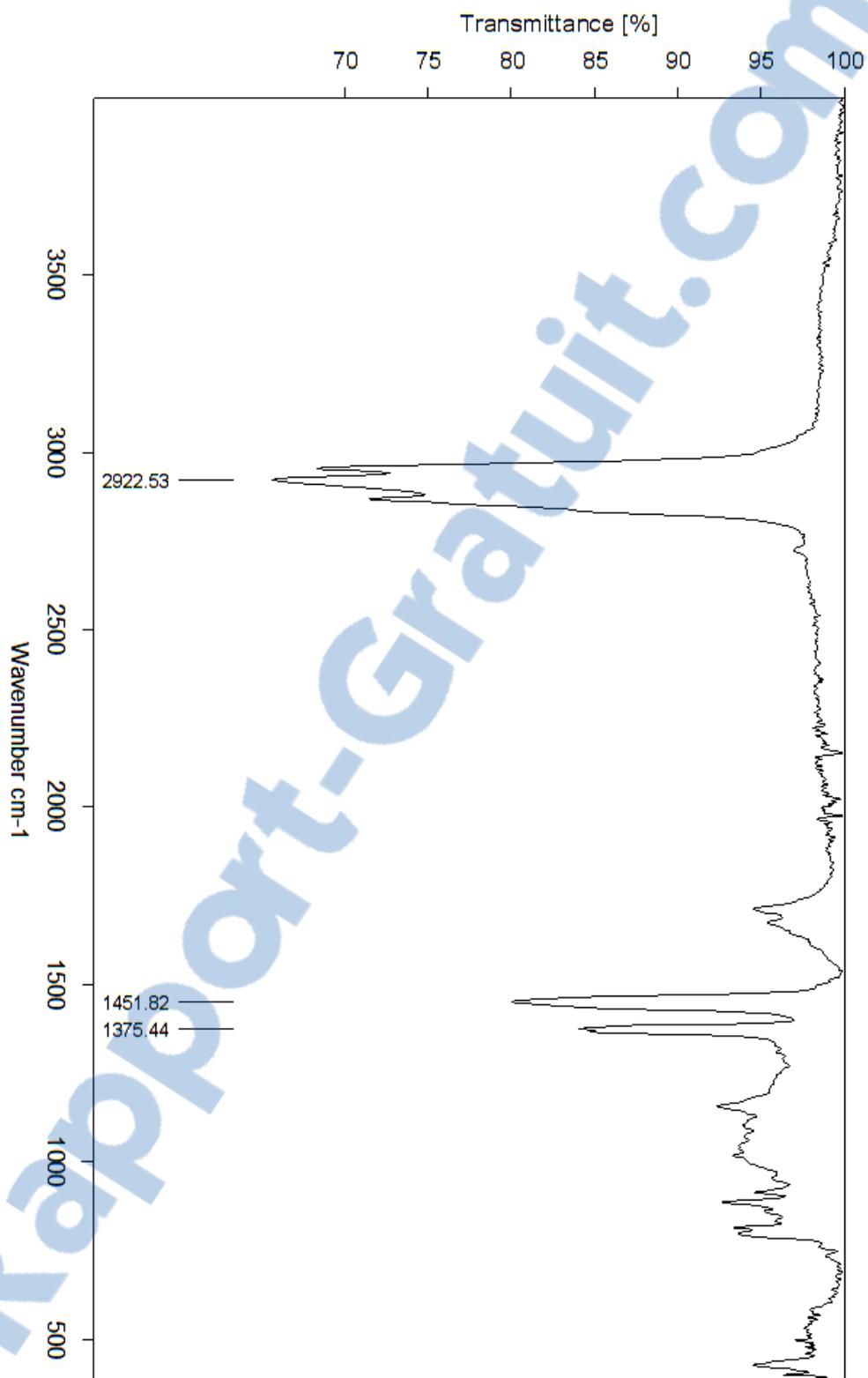


Figure 9 : Spectre FT-IR du poly (R)-limonène (ATR Diamond)

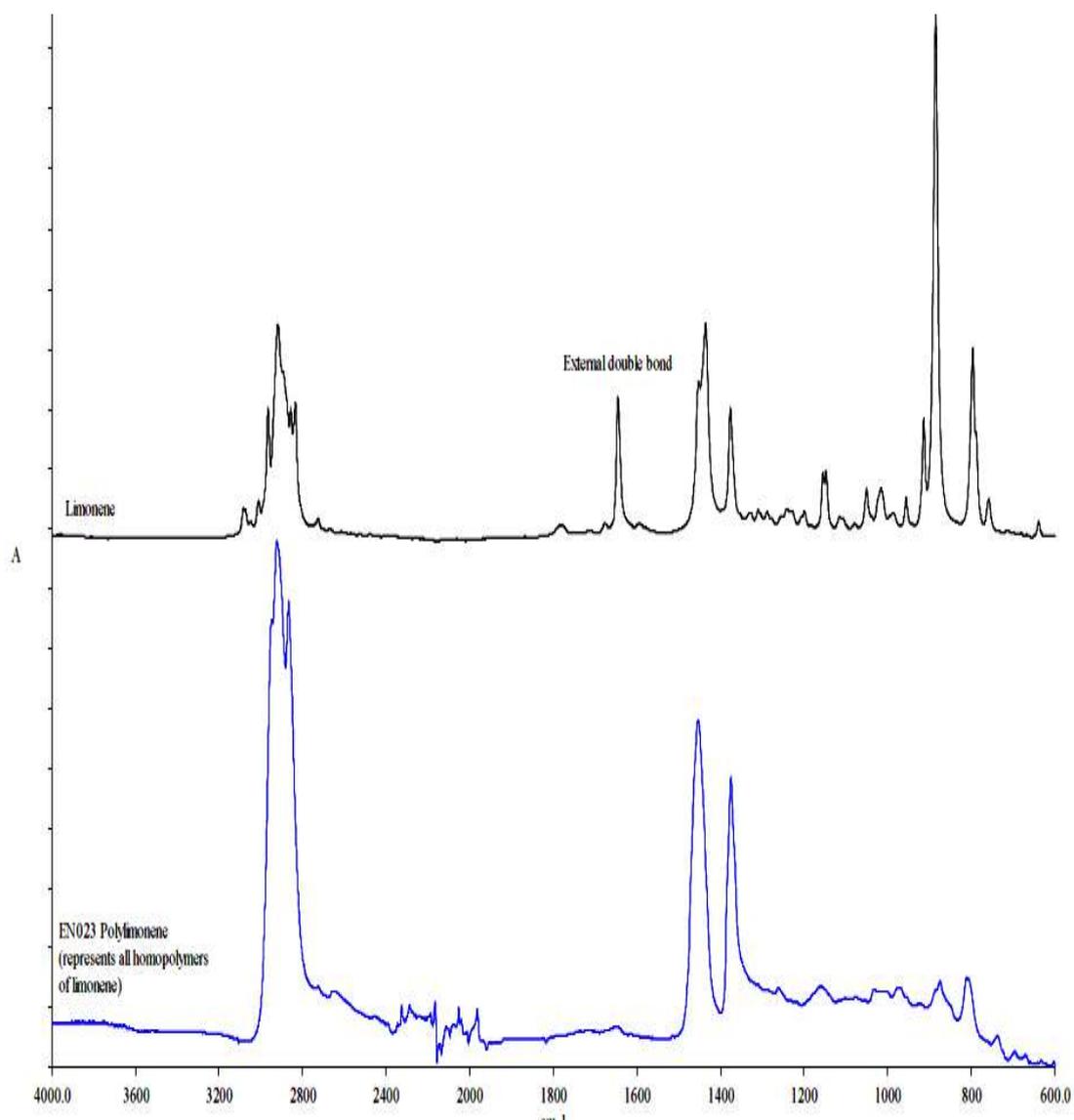


Figure 12 : spectres IR du R-limonène et le poly R-limonène [6]

#### IV.4.2 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN-<sup>1</sup>H).

La résonance magnétique nucléaire est une méthode d'analyse très puissante d'élucidation des structures chimiques.

Cette technique permet de déterminer la structure de la molécule et sa stéréochimie. Les spectres RMN-<sup>1</sup>H ont été enregistrés sur un appareil Bruker-Avance 400MHZ, dans le CDCl<sub>3</sub>.

Le spectre RMN-<sup>1</sup>H du (R)-limonène est représenté sur la (figure 13), il va servir de modèle pour pouvoir comparer sa structure avec celle du polymère obtenu.

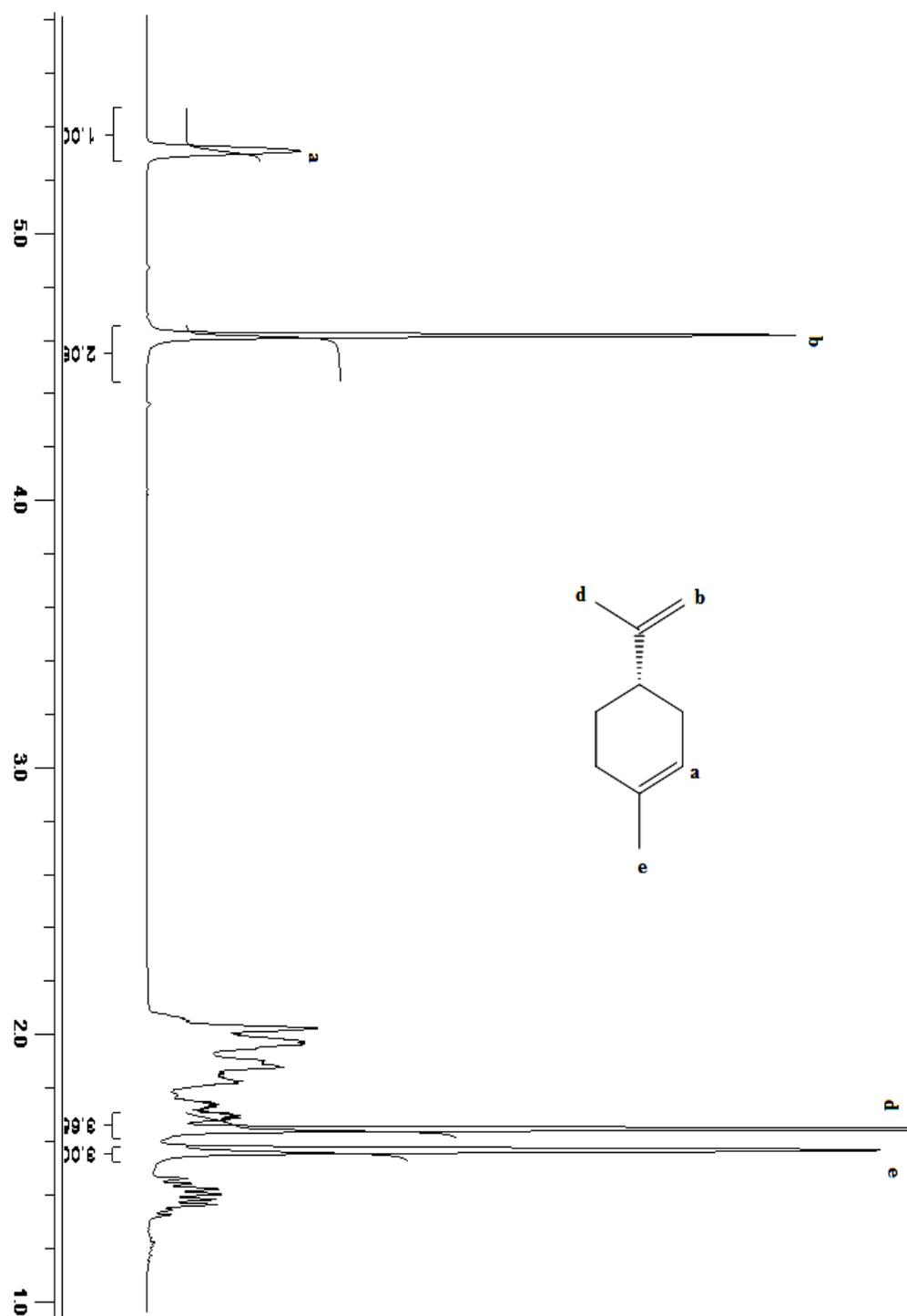
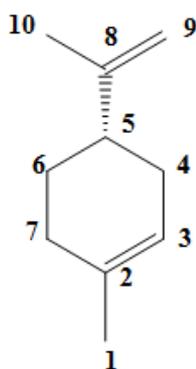


Figure 13: spectre RMN- $^1\text{H}$  (400MHZ) du (R)-limonène, ( $\text{CDCl}_3$ )

Le spectre RMN-<sup>1</sup>H du (R)-limonène montre les déplacements suivants :

**Tableau 8** : déplacements chimique du (R)-limonène.

Déplacement chimique (ppm)	Multiplicité	Nombre d'hydrogène	Protons
5,45	S élargi	1	H3
4,76	S	2	H9
2,20-2,06	M	3	H5+H4
2,03-1,92	M	2	H7
1,85	M	1	H6a
1,78	S	3	H10
1,70	S	3	H1
1,53	M	1	H6b



On constate que les protons portés par les deux doubles liaisons sont les plus déblindés.

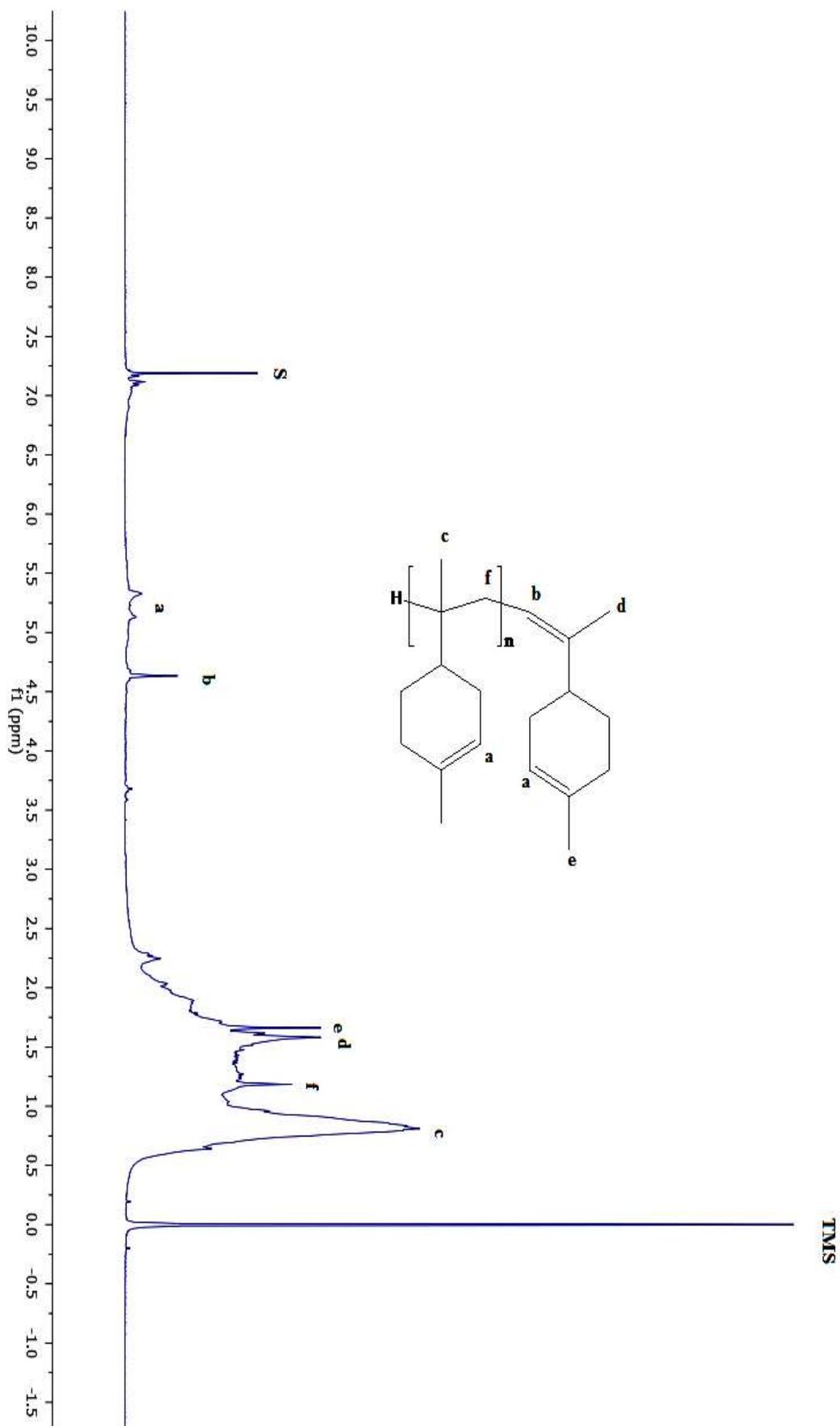


Figure 14: spectre RMN- $^1\text{H}$  (400MHZ) du poly (R)-limonène, ( $\text{CDCl}_3$ )

Le spectre RMN- $^1\text{H}$  (figure 15) est celui du poly (R)-limonène, car il est très semblable, à ceux déjà étudié par Emilie Norstrom (figure 16).

Le spectre RMN- $^1\text{H}$  du polymère montre:

- Un doublet centré à 5,14-5,31 ppm, **a**
- Un singulet centré à 4,63 ppm, **b**
- Un singulet centré à 1,56 ppm, **e**
- Un singulet centré à 1,65 ppm, **d**
- Un triplet entré à 0,81 ppm, **c**

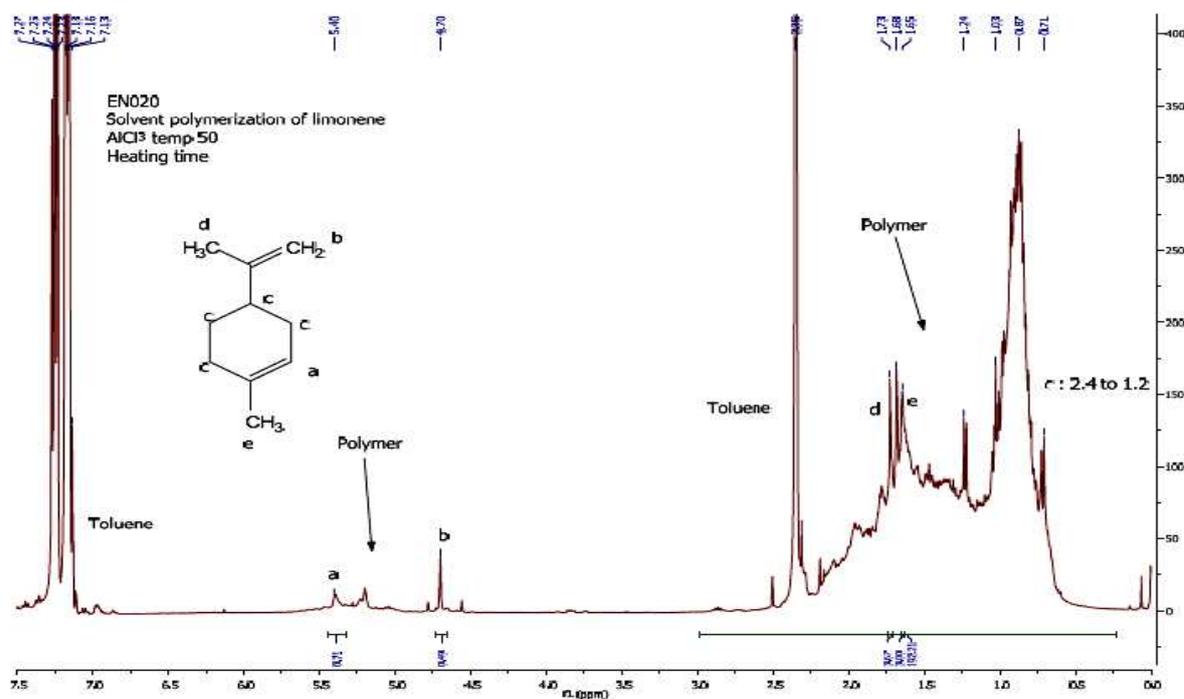
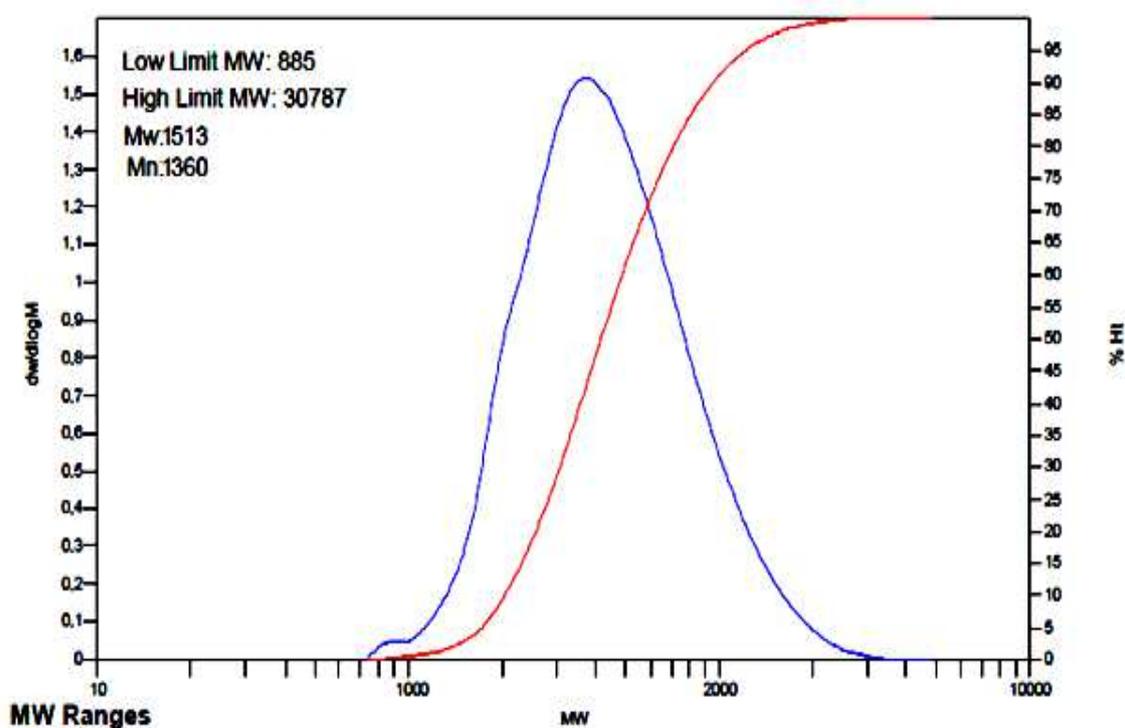


Figure 15 : spectre RMN- $^1\text{H}$  (300MHZ) du polylimonène. [6]

#### IV.4.3 Chromatographie par perméation du gel (GPC) :

La chromatographie par perméation du gel (GPC), également appelée chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ou chromatographie par filtration sur gel (GFC). La GPC est employée pour caractériser des polymères, des biopolymères, des protéines ou des nanoparticules naturelles ou synthétiques. Elle mesure la distribution de la masse molaire absolue, la taille des molécules, la viscosité intrinsèque et donne des informations sur la structure macromoléculaire, l'agrégation, la conformation et la ramification.

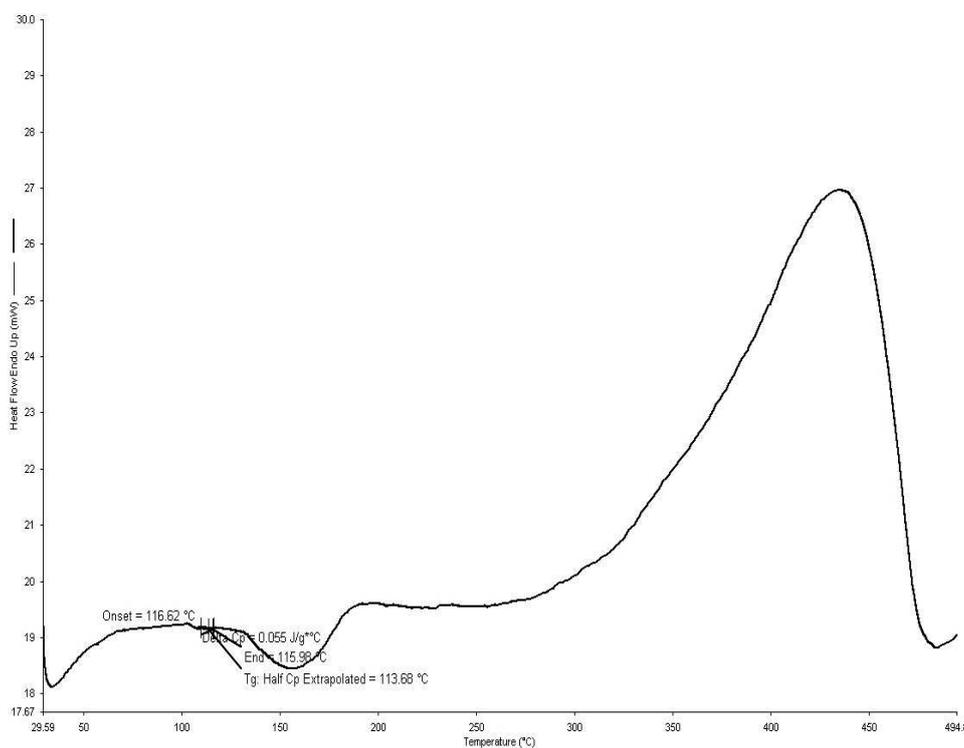


**Figure 16 :** Chromatogramme GPC du poly (R)-limonène ( $M_w=1513$  g/mol et  $M_n=1360$  g/mol)

Le poids moléculaire moyen du polylimonène est de  $1513 \text{ g mol}^{-1}$ , ce qui indique que des oligomères ont été produits.

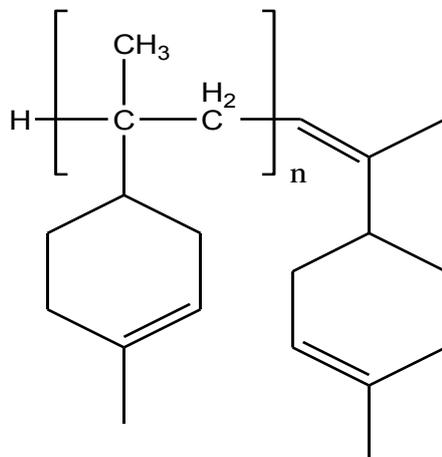
#### IV.4.4 Analyse thermique (DSC):

Les propriétés thermiques du polymère obtenu (PLM) sont déterminées par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). La figure 18 montre les résultats des mesures DSC. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du PLM est observée dans la gamme de température de 113-116 °C, le même résultat a été obtenu par (A. Singh et M. Kamal) [25].



**Figure 17 :** Thermogramme DSC du polylimonène obtenu

D'après les spectres IR et les spectres RMN-<sup>1</sup>H du poly (R)-limonène (cationique) on peut déterminer la structure du polymère. Le polymère obtenu est un polymère vivant (qui se termine par une double liaison).



#### IV.5. Polymérisation cationique du (S)-limonène catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup> :

##### IV.5.1. Réaction de polymérisation du (S)-limonène :

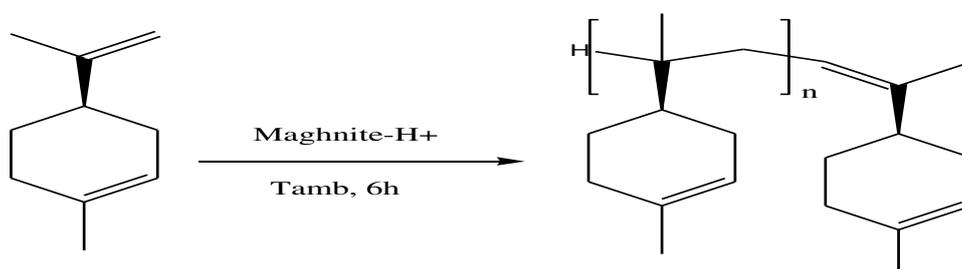


Schéma 2: réaction de polymérisation du S-limonène.

La polymérisation cationique du (S)-limonène a été réalisée avec les mêmes conditions que la polymérisation du (R)-limonène.

##### IV.5.2. Effet de la quantité de catalyseur sur le rendement de polymérisation :

Cette étude a été faite pour pouvoir comparé les rendements de polymérisation du S-limonène avec les rendements de polymérisation du R-limonène, aussi, pour déterminer l'isomère le plus réactif. Les résultats sont regroupés dans le tableau 9.

Tableau 9: effet de quantité de catalyseur sur le rendement de poly S-limonène

Manipes	S-limonène (g)	Température °C	Maghnite-H <sup>+</sup> %	Rendement %
1	2	Ambiante	2	1
2	2	Ambiante	5	10,25
3	2	Ambiante	10	19,5
4	2	Ambiante	15	17,1
5	2	Ambiante	20	14,85

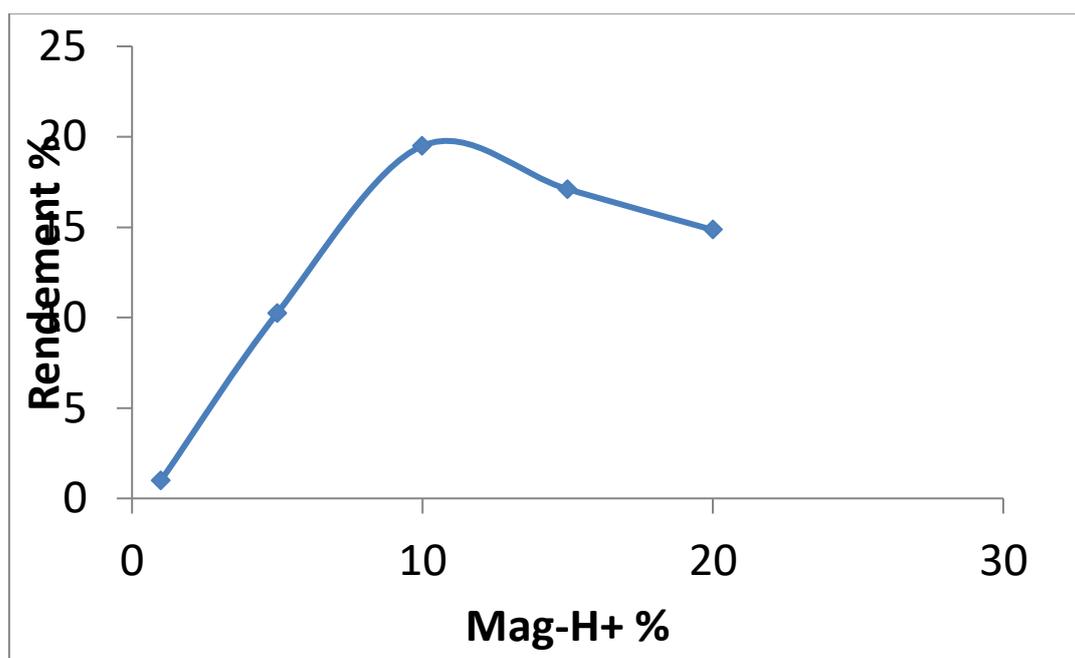


Figure 18 : Evolution du rendement en fonction de la quantité de catalyseur.

L'influence de la quantité de Maghnite-H<sup>+</sup> sur la polymérisation du S-limonène est la même que celle de la polymérisation du R-limonène, mais, les rendements du poly (S)-limonène sont plus petits que les rendements du poly (R)-limonène. On constate que le (R)-limonène est plus réactif que le (S)-limonène.

**IV.5.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FT-IR) :**

Le spectre IR du poly (S)-limonène est représenté sur la figure 19. Sur le spectre IR, on observe les mêmes bandes caractéristiques que le poly (R)-limonène.

- les pics à 1309, 1217, 956, 913 et 885  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux doubles liaisons dans limonène  $\text{R}=\text{CH}_2$  ont disparu.
- Augmentation d'intensité sur les bandes C-H entre (2700 et 3000  $\text{cm}^{-1}$ ).
- Disparition de la double liaison C=C à 1644  $\text{cm}^{-1}$ .

Ce qui prouve qu'il y a une polymérisation.

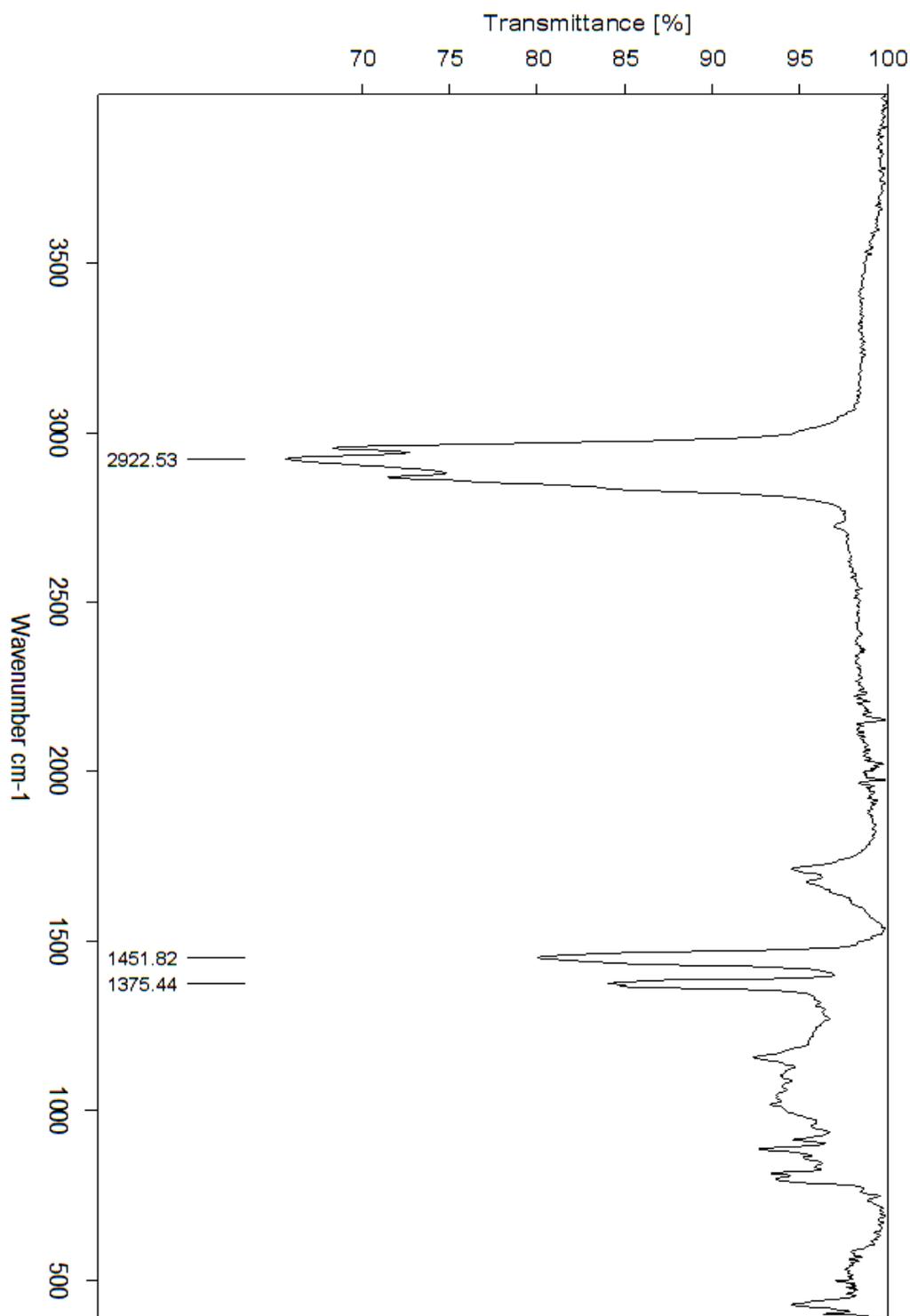
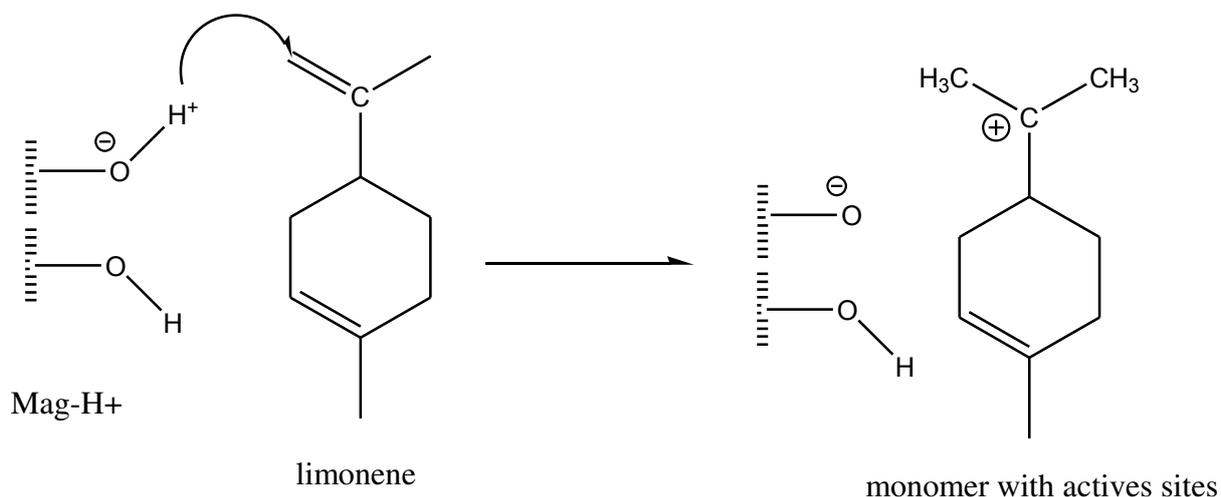


Figure 19 : Spectre FT-IR du poly (S)-limonène (ATR Diamond)

**VI. Mécanisme réactionnel proposé pour la polymérisation cationique du limonène :**

Basé sur les études par FT-IR et RMN-<sup>1</sup>H, un mécanisme proposé de polymérisation cationique du limonène avec Maghnite-H<sup>+</sup> est décrit sur le schéma 2. La première étape de la polymérisation du limonène par Mag-H<sup>+</sup> est la création de sites actifs qui sont responsable de l'induction de la polymérisation. L'initiation peut se produire par protonation du monomère. La propagation est effectuée par l'addition consécutive de chaque monomère, conduisant à une chaîne terminale activée. L'étape de terminaison est réalisée par la précipitation de la chaîne finale activée dans du méthanol froid conduisant à un polymère vivant (qui se termine par une double liaison).



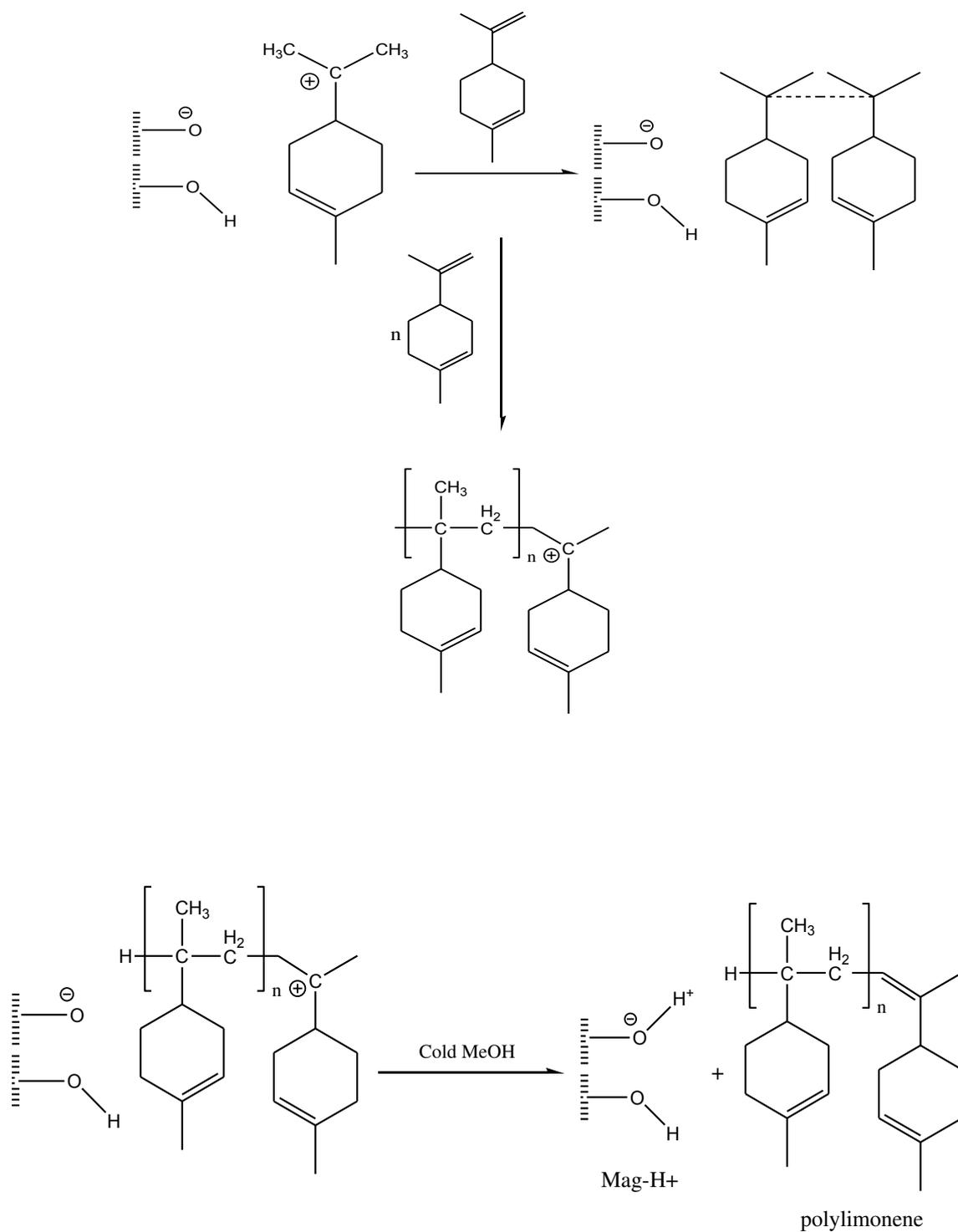
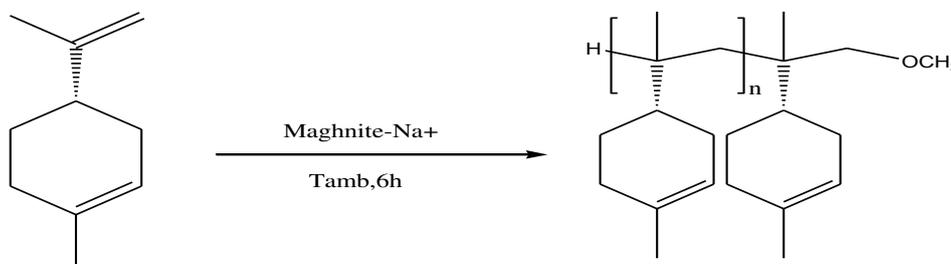


Schéma 2: Mécanisme réactionnel proposé pour la polymérisation cationique du limonène

## V. Polymérisation du limonène catalysée par la Maghnite-Na<sup>+</sup> :

Dans cette étude on a choisi l'énantiomère le plus réactif ((R)-limonène). La polymérisation du (R)-limonène par la Maghnite-Na<sup>+</sup> est effectuée à température ambiante pendant 6h selon la réaction suivante :



**Schéma 4** : réaction de polymérisation anionique du (R)-limonène par la Maghnite-Na<sup>+</sup>

**Tableau 10**: conditions expérimentales de la polymérisation du limonène par la Maghnite-Na<sup>+</sup>.

Manips	Monomère (g)	Maghnite-Na %	Temps (h)	Température (°C)	Rendement %
1	2	10	6	ambiante	20,6
2	2	10	6	0°	25,05

### V.1. Caractérisation :

Pour identifier la structure du poly R-limonène obtenu par la polymérisation promue par la Maghnite-Na<sup>+</sup>, nous avons utilisé deux méthodes d'analyse, la spectroscopie infrarouge (FT-IR) et la résonance magnétique nucléaire (RMN-<sup>1</sup>H).

#### V.1.a. spectroscopie infrarouge (FT-IR) :

Les bandes caractéristiques du polylimonène obtenu par la Maghnite-Na<sup>+</sup> sont les mêmes bandes du polylimonène obtenu par voie cationique, mais, on observe la disparition de la double liaison externe du R-limonène (C=C) à 1643 cm<sup>-1</sup>. On observe aussi une bande à 1071,06 cm<sup>-1</sup> (O-C).

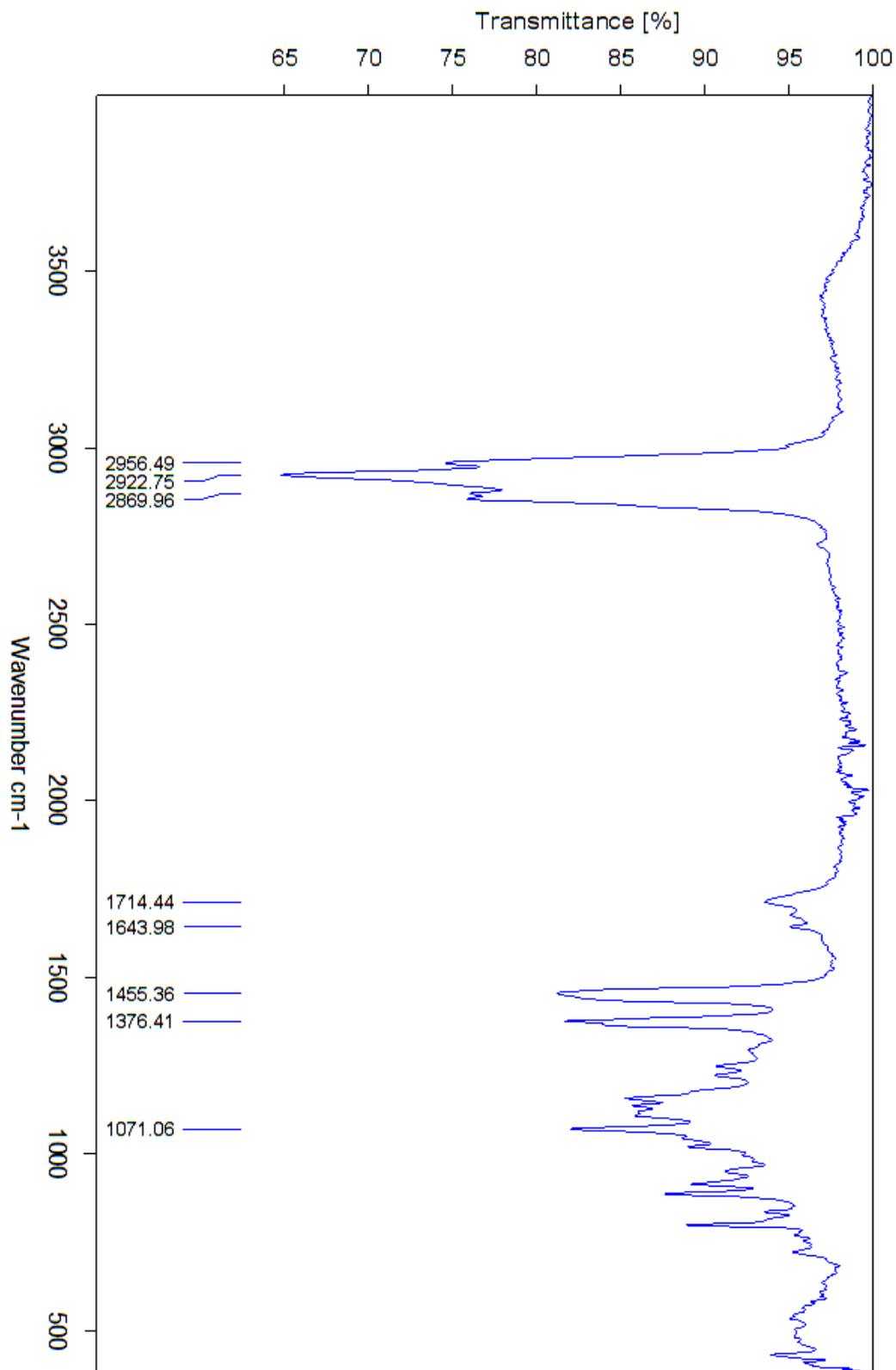


Figure 20 : Spectre FT-IR du poly (R)-limonène (ATR Diamond)

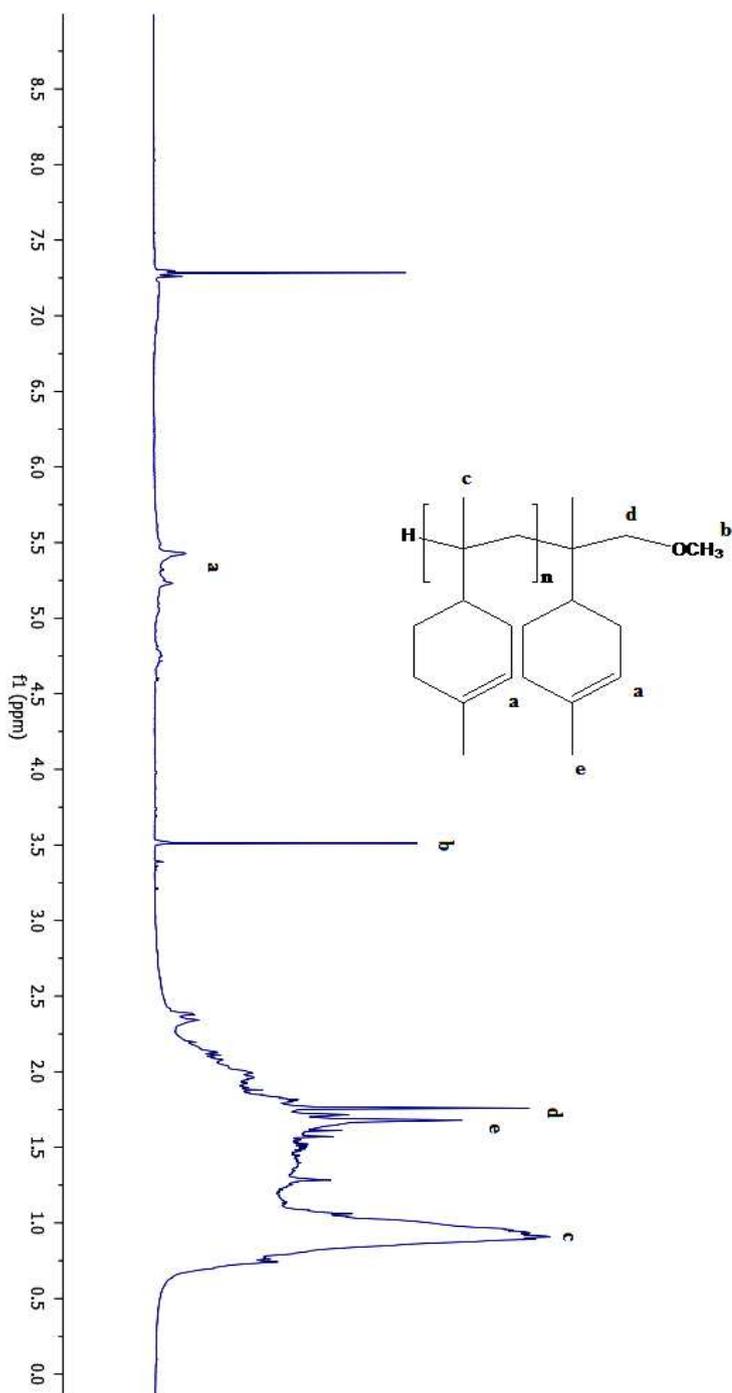
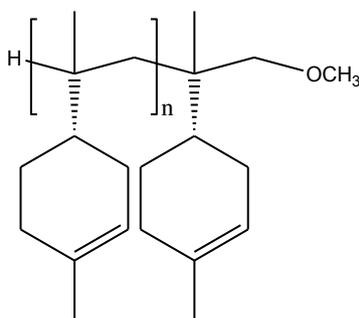
V.1.b. Résonance magnétique nucléaire (RMN- $H^1$ ) :

Figure 21 : Spectre RMN- $H^1$  du poly (R)-limonène (400MHZ), dans le  $CDCl_3$

Le spectre RMN<sup>1</sup>H du polymère obtenu : poly R-limonène par la Maghnite-Na<sup>+</sup>, (**figure 21**), montre les déplacements chimiques suivants:

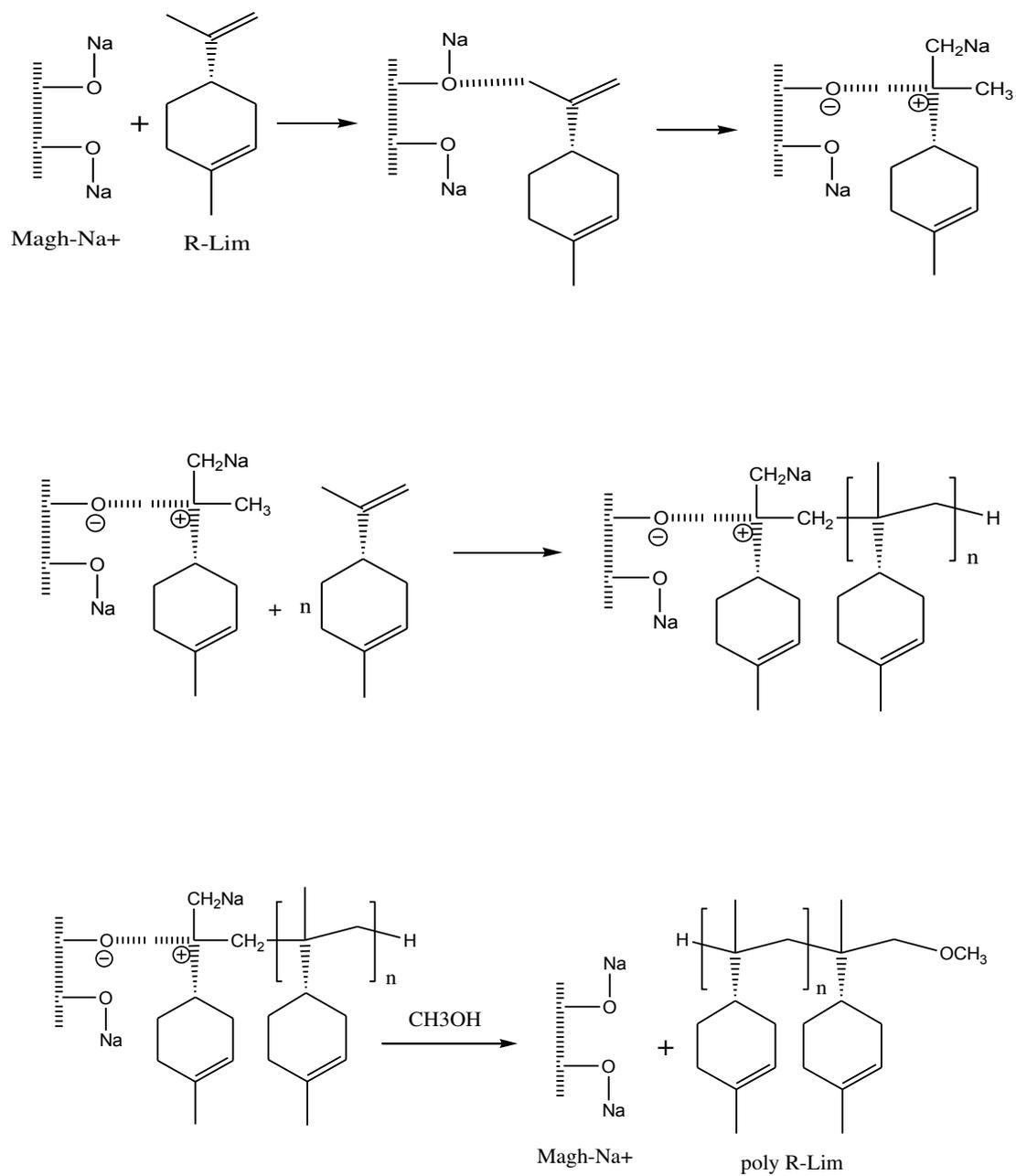
- un signal situé à 0,9 ppm correspondant au proton **c** (CH<sub>3</sub>).
- un signal situé à 3,5 ppm correspondant au proton **b** (O-CH<sub>3</sub>).
- un signal situé à 5,2-5,4 ppm correspondant au proton **a** (=CH-C).
- un signal situé à 1,68 ppm correspondant au proton **e** (CH<sub>3</sub>).
- un signal situé à 1,75 ppm correspondant au proton **d** (-CH<sub>2</sub>-).

D'après le spectre IR et le spectre RMN-<sup>1</sup>H, nous avons identifié la structure du poly R-limonène obtenu par polymérisation catalysée par la Maghnite-Na<sup>+</sup>.



### V.3. Mécanisme réactionnel probable proposé pour la polymérisation du limonène catalysée par la Maghnite-Na<sup>+</sup> :

La Maghnite-Na<sup>+</sup> est une argile échangée par des ions Na<sup>+</sup>. Le réseau de montmorillonite se compose par deux couches tétraédriques de silice avec une feuille centrale octaédrique d'alumine. Le R-limonène polymérise par l'ouverture de la double liaison externe. Selon les résultats de l'analyse des produits, nous pouvons suggérer un mécanisme anionique pour la réaction résultante de polymérisation induite par la Maghnite-Na<sup>+</sup>. Ce mécanisme est proposé selon le travail de Mme Ayat et al. [18]



**Schéma 5:** Mécanisme réactionnel probable proposé pour la polymérisation du limonène catalysée par la Maghnite-Na<sup>+</sup>

**IV. Conclusion :**

- La Polymérisation cationique du limonène catalysé par la Maghnite-H<sup>+</sup> à température ambiante, a permis l'obtention du polylimonène (R et S).
- Le polymère obtenu par la Maghnite-H<sup>+</sup> est un polymère vivant (qui se termine par une double liaison).
- La polymérisation du limonène catalysée par la Maghnite-Na<sup>+</sup> a été effectuée.
- Le rendement croît avec l'augmentation de la quantité de la Maghnite-H<sup>+</sup>.
- Le temps est plus réduit que celui des catalyseurs habituels.
- La température a une grande influence sur le rendement de la polymérisation.
- La réaction a été effectuée en masse et en solution.
- L'étude de l'effet de la quantité de Maghnite-H<sup>+</sup> sur le rendement montre que le (R)-limonène est plus réactif que le (S)-limonène.
- La structure du polylimonène a été confirmée par FT-IR, RMN-<sup>1</sup>H, DSC et GPC.

**REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Marc A. Dub, S. Salehpour, Applying the Principles of Green Chemistry to Polymer Production Technology. (2014).
- [2]. E. Rukel, R. Wojcik, H. Arlt, Journal of Macromolecular Science-Chemistry 10, pp. 1371-1390. (1976)
- [3]. W. Roberts and A. Day, J. Am. Chem. Soc. pp.1226-1230. (1950)
- [4]. M. Modena, R. Bates, C. Marvel, J. Polym. Sci. A Polym. Chem 3, pp. 949-960. (1965).
- [5]. M.T. Barros, K.T. Petrova, A.M. Ramos, Eur. J. Org. Chem 8, pp. 1357-1363. (2007).
- [6]. E. Norström, Master of Science Thesis, Royal Institute of Technology, School of Chemical Science and Engineering, Stockholm, Sweden, (2011).
- [7]. M. Szwarc, carbanions, Living Polymers, Electron transfer Processes\*, Wiley, New York. (1968).
- [8]. M. Szwarc, Adv. Polym. Sci. 49. (1983).
- [9]. M. Szwarc, Makromol. Chem., Rapid commun., 13:141. (1992).
- [10]. P. Rempp, E. Franta, J. Herz, Adv. Polym. Sci., 86:147. (1988).
- [11]. P. Rempp, P. Lutz, Makromol. Chem., Makromol. Symp 67, (1988).
- [12]. P.R. Quirk, L. Zhu, Polymer Int 27, pp.359-367. (1992).
- [13]. Moeke, H.H.W, in infrared spectra of minerals, V.C Farmer, Ed ; Mineralogical Society : London, p365, (1974).
- [14]. Farmer, VC in infra red spectra of minerals, VC Farmer, Ed, Mineralogical Society : London pp. 331-363. (1974).

[15]. M. Belbachir; US patent N°6, 094, 823 B2, (2006).

[16]. M.Francisco, journal of polymer science : polymer chemistry edition 22, pp. 673-677. (1984).

[17]. A. Singh and M. Kamal, J. Appl. Polm.Sci 125, pp. 1456-1459. (2012).

[18]. M. Ayat, M. Belbachir, A. Rahmouni. BCREC, 11, pp. 376-388 . (2016).

## I. Introduction

La copolymérisation est une réaction chimique entre deux ou plusieurs monomères de structure différente, conduisant à un produit dit copolymère, qui possède des propriétés et caractéristiques mécaniques, chimiques et physiques intermédiaires entre celles des homopolymères correspondants. Ces propriétés dépendent de la nature des monomères, la répartition des séquences dans la chaîne, et les proportions des monomères constitutifs.

Le changement de la nature et des proportions relatives des unités monomères d'un copolymère, permet la synthèse d'un grand nombre de produits, et conduit aussi à un ensemble prévisible de propriétés physiques, mécaniques et chimiques [1]. Dans ce chapitre nous avons étudié la copolymérisation du limonène avec le B-pinène et la copolymérisation du limonène avec le styrène, catalysé par la Maghnite-H<sup>+</sup>. Les copolymères obtenus ont été caractérisés par FT-IR, RMN-<sup>1</sup>H, GPC et DSC.

## II. Les différents types de copolymères:

On peut définir de différents types de copolymères selon la répartition des unités de répétition des unes par rapport aux autres.

### II.1. Copolymères statistiques:

Lorsque la distribution des deux unités monomères suit une loi statistique le long de la chaîne, on dit que c'est un copolymère statistique. On spécifie ce type de copolymère par le terme -stat-, le copolymère statistique poly (A-stat-B) pourrait apparaître comme suit:



## II.2. Copolymères aléatoires:

Un copolymère est dit aléatoire, s'il est constitué de macromolécules dans lesquelles la probabilité de trouver une unité monomère donnée en un point donné de la chaîne est indépendante de la nature des unités adjacentes. Cela veut dire qu'aucune loi statistique de distribution des motifs dans la chaîne n'est applicable. Poly (A-aléa-B) est la nomenclature du copolymère aléatoire des deux monomères A et B [2].

## II.3. Copolymères alternés:

Un copolymère alterné est un copolymère constitué de macromolécules comportant deux sortes d'unités monomères en quantités équimolaires, distribuées en alternance.

La synthèse de ce type de copolymère est provoquée par une tendance d'assemblage très forte du monomère A(ou B) avec B(ou A) qu'avec lui-même où le taux d'addition de l'autre monomère est plus rapide que l'addition sur soi-même.



Ces copolymères sont désignés par poly (A-alt.-B).

## II.4. Copolymères à blocs :

Les copolymères à blocs (appelés aussi copolymères séquencés) se distinguent des autres par la présence de segments plus ou moins nombreux de polymère A et de polymère B.



Poly (A-b-B) ou poly (A)-b-poly (B)

Au lieu d'une alternance unique pour passer du bloc poly (A) au bloc poly(B), certains copolymères montrent un passage progressif, comme ci-après :



On les appelle copolymères à blocs progressifs [5].



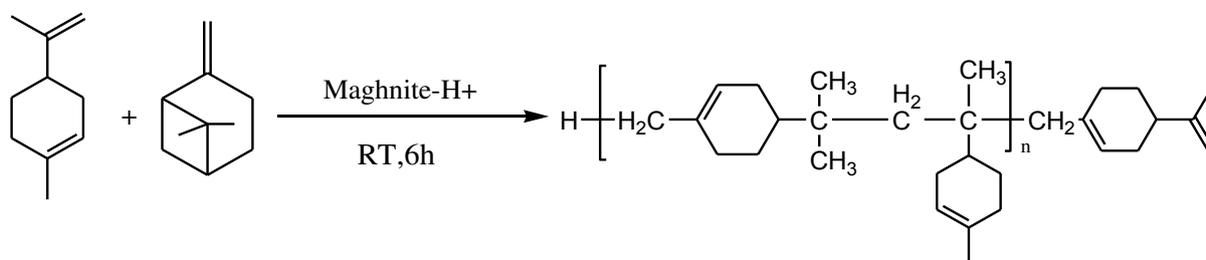
#### IV. Copolymérisation du limonène avec le $\beta$ -pinène catalysée par la Mag-H<sup>+</sup> :

Le  $\beta$ -pinène est un monoterpène de la famille des pinènes. La polymérisation du  $\beta$ -pinène est très étudiée, des brevets US ont été déposés sur la polymérisation et la copolymérisation du  $\beta$ -pinène:

- 1969, les copolymères terpéniques : la copolymérisation des terpènes alpha et beta avec l'isoprène, le perylène ou le cyclopentadiène a permis d'obtenir des résines transparentes [10].
- 1976, les terpolymères du styrène, isobutylène et  $\beta$ -pinène. Ce brevet décrit la synthèse d'un polymère solide, formé de triblock de masse vivant de 1500 à 7000 [11].
- 2008, ce brevet décrit la synthèse de nouvelles résines styréniques et terpéniques [12].

Akeb Malika et all [13]. Ont étudié la polymérisation du  $\beta$ -pinène catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup>.

La copolymérisation du limonène avec le  $\beta$ -pinène, utilisant la Maghnite-H<sup>+</sup> comme catalyseur vert a été effectué à température ambiante pendant 6h selon la réaction suivante :



**Schéma 1** : réaction de copolymérisation du (R)-limonène avec le  $\beta$ -pinène

##### IV.1. Mode opératoire :

Nous avons préparés le copoly (Limonène-co- $\beta$ -pinène) à partir du limonène,  $\beta$ -pinène et la Maghnite-H<sup>+</sup> comme catalyseur. Dans un erlen de 50 ml, contenant une masse du limonène et  $\beta$ -pinène, nous versons une quantité de Mag-H<sup>+</sup> bien séchée auparavant pendant 12 heures dans l'étuve à 105C°. Le mélange est mis sous agitation durant 6h. La Mag-H<sup>+</sup> est récupérée par filtration. Le filtrat obtenu est précipité dans le méthanol à froid. Le produit obtenu est une poudre de couleur blanche, qui est séchée puis pesée.

**Tableau 1:** les conditions expérimentales de la copolymérisation pendant 6h de réaction

Manips	Magh-H+ (%)	Limonène (mole)	$\beta$ -pinène (mole)	Température (C°)	solvant	Rd %
1	10	0,01	0,01	-5	CH <sub>2</sub> CL <sub>2</sub>	40,5
2	10	0,01	0,01	0	CH <sub>2</sub> CL <sub>2</sub>	28,06
3	10	0,01	0,01	Ambiante	–	36,9

**IV.2. Effets des divers paramètres de synthèse :**

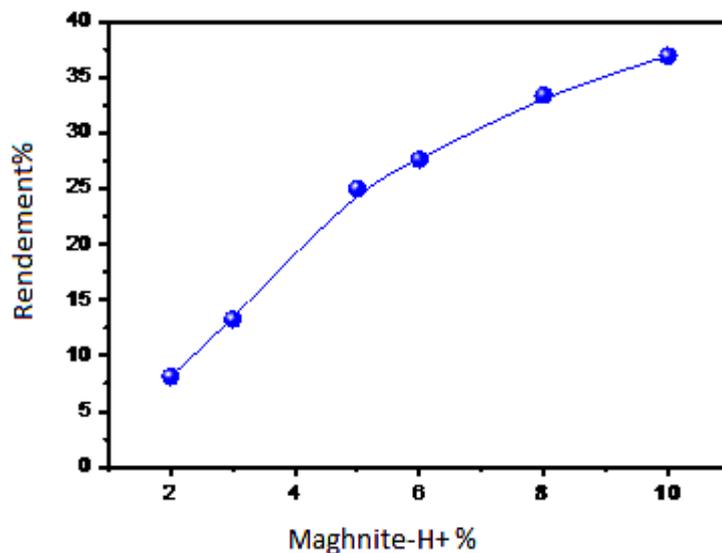
Cette étude a été faite pour étudier la cinétique de la copolymérisation (R)-limonène avec le  $\beta$ -pinène catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup>, qui consiste à faire varier séparément différents paramètres dont la quantité du catalyseur, la température, le temps de la réaction et la nature du solvant, afin de connaître leur influence respective sur le rendement du produit obtenu, dont le but de trouver les conditions optimales de la réaction.

**IV.2.1. Effets de la quantité du catalyseur :**

L'influence du catalyseur sur le rendement a été étudiée pendant 6h à température ambiante et en masse, les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau suivant :

**Tableau 2 :** effet de la quantité de catalyseur sur le rendement à T° ambiante, pendant 6h et en masse.

Magh-H <sup>+</sup> (%)	2	3	5	6	8	10
Rendement %	8,12	13,27	25,01	27,62	33,38	36,9



**Figure 1** : évolution du rendement en fonction de la quantité de Maghnite-H<sup>+</sup>

On observe que le rendement de la copolymérisation augmente avec l'augmentation de la quantité de catalyseur (Maghnite-H<sup>+</sup>) qui varie entre 2 et 10%, le rendement atteint son maximum (36,9%) à 10% de Maghnite-H<sup>+</sup>. Ceci est dû à l'augmentation de la vitesse de propagation.

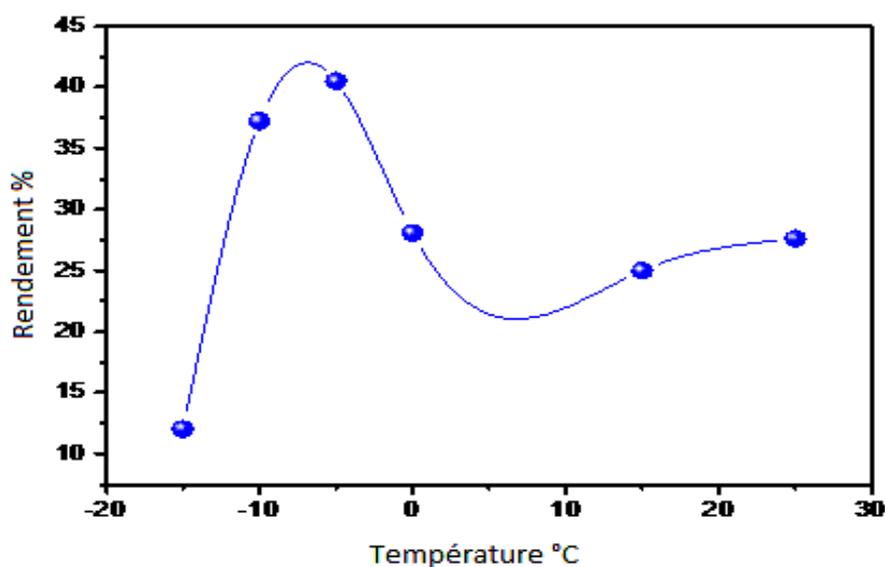
#### IV.2.2. Effets de température sur le rendement de copolymérisation :

L'influence de la température sur le rendement de copolymérisation du limonène avec le  $\beta$ -pinène catalysé par la Maghnite-H<sup>+</sup> a été étudiée pendant 6h, dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avec 10% de catalyseur.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.

**Tableau 3** : influence de la température sur le rendement de la copolymérisation, 10% de Mag-H+ dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pendant 6h

<b>Température °C</b>	-15	-10	-5	0	15	25
<b>Rendement %</b>	12,01	37,23	40,5	28,06	25	27,6



**Figure 2 :** évolution du rendement en fonction de la température.

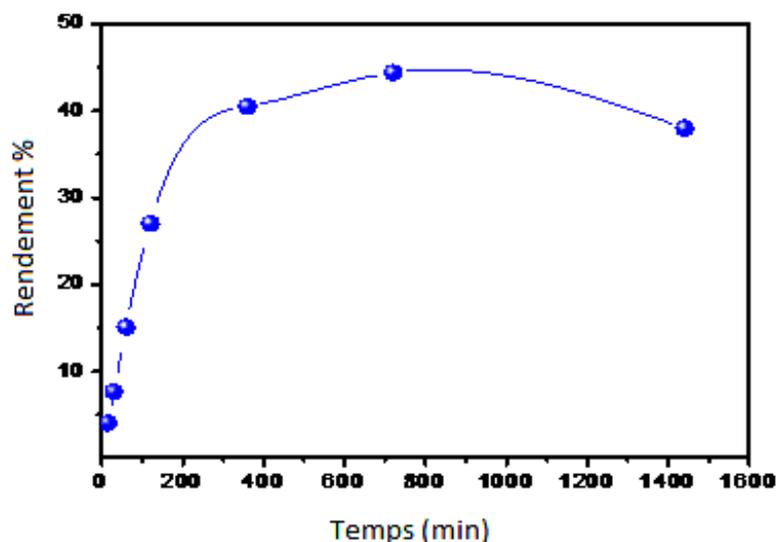
On constate qu'une augmentation de la température entraîne une augmentation du rendement qui varie entre -15 et -5°C. A partir de 0°C on remarque une diminution, après il se stabilise.

#### IV.2.3. Effets du temps sur le rendement de copolymérisation :

L'effet du temps sur le rendement de réaction de copolymérisation a été étudiée à -5°C en solution, avec 10% de Magnite-H<sup>+</sup>. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 4.

**Tableau 4 :** effet du temps sur le rendement de copolymérisation à -5°C dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Temps (min)	15	30	60	120	360	720	1440
Rendement %	4,06	7,67	15,1	27,05	40,5	44,38	38



**Figure 3** : évolution du rendement en fonction du temps.

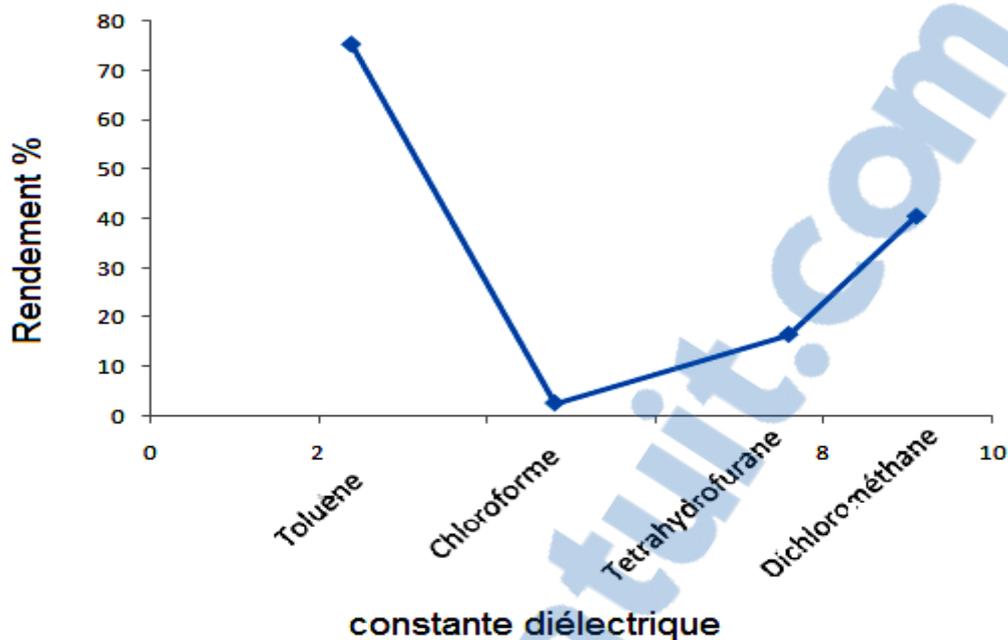
On observe que le rendement de la réaction de copolymérisation du Limonène avec le  $\beta$ -pinène catalysée par la Maghnite- $H^+$ , évolue d'une manière progressive jusqu'à 40,5% au bout de 6h, puis il se ralentit jusqu'à ou il devient presque constant.

#### IV.2.4. Effet de solvant:

Dans cette étude on utilise une série de solvants : le Dichlorométhane ( $\epsilon= 9.1$ ), le Chloroforme ( $\epsilon= 4.8$ ), le Toluène ( $\epsilon= 2.38$ ) et le THF ( $\epsilon= 7.58$ ). On a optimisé les conditions opératoires de la copolymérisation qui a été réalisée à  $-5^\circ C$ , pendant 6h, avec 10% de Maghnite- $H^+$ . Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.

**Tableau 5** : effet de solvant sur le rendement, à  $-5^\circ C$  pendant 6h.

Solvants	Chlorforme	Dichlorométhane	THF	Toluène
Constante diélectrique	4,80	9,1	7,58	2,38
Rendement %	2,6	40,5	16,52	75,4



**Figure 4 :** évolution du rendement en fonction de la nature du solvant.

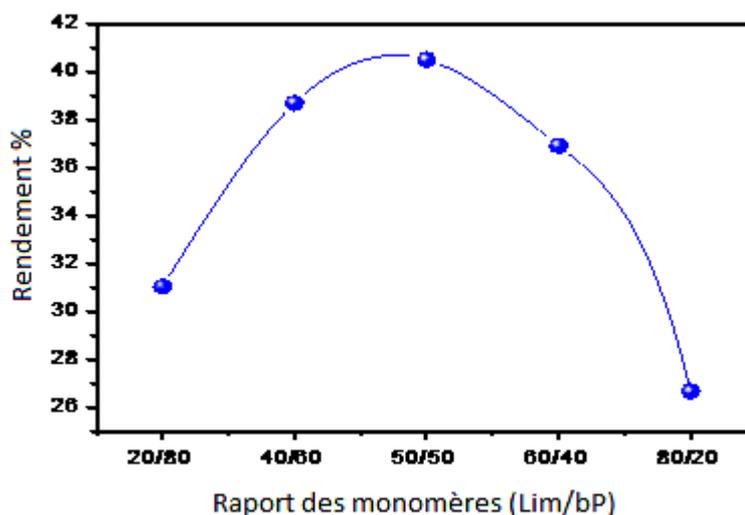
On constate que la constante diélectrique a une grande influence sur le rendement de copolymérisation du limonène avec le  $\beta$ -pinène catalysé par la Maghnite- $H^+$ , le toluène et le Dichlorométhane donnent les meilleurs résultats.

#### IV.2.5. Effets du rapport des monomères (Limonène/ $\beta$ -pinène) sur le rendement :

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à changer la quantité des monomères (le limonène et le  $\beta$ -pinène), avec une température de  $-5^\circ C$ , 10% de Maghnite- $H^+$ , pendant 6h dans le  $CH_2Cl_2$ . Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau 6.

**Tableau 6 :** effet du rapport des monomères sur la copolymérisation,  $-5^\circ C$ , 10% Mag- $H^+$ , 6h.

Rapport monomère (Lim/ $\beta$ p)	20/80	40/60	50/50	60/40	80/20
Rendement (%)	31,04	38,7	40,5	36,92	26,66



**Figure 5** : évolution du rendement en fonction de la quantité des monomères.

Les résultats obtenus montrent que la quantité des monomères, a une influence sur le rendement, et que le rendement optimal obtenu avec un rapport de 50/50 (équimolaire).

### IV.3. Caractérisations des produits obtenus :

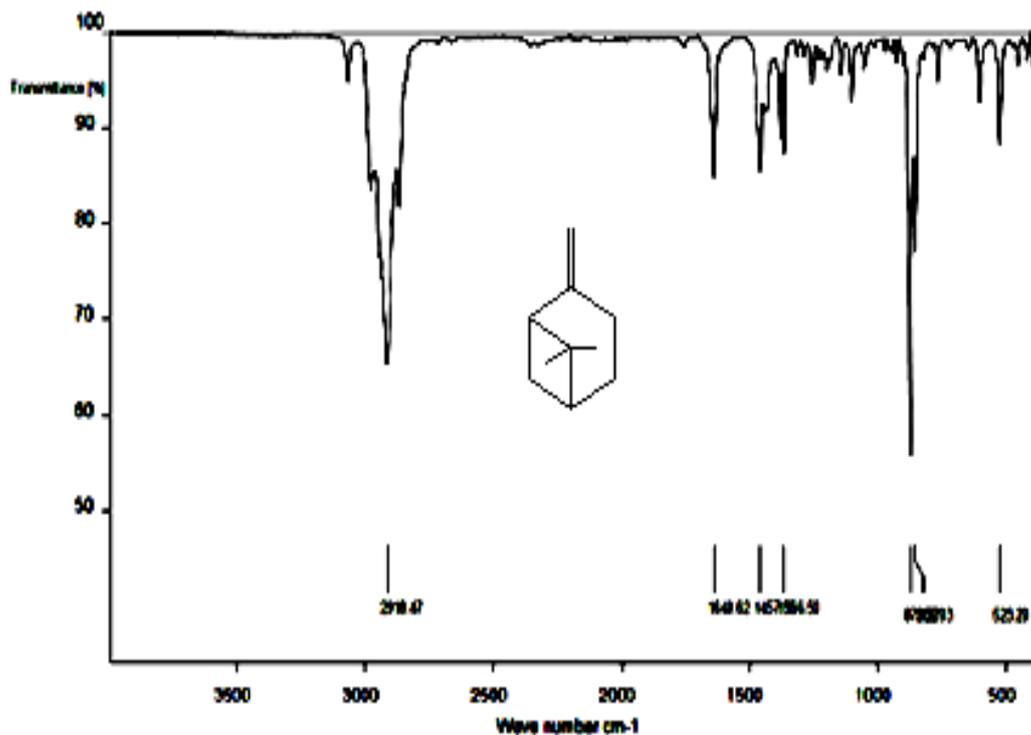
#### IV.3.a. spectroscopie infrarouge (FT-IR) :

Cette technique permet d'identifier les groupements fonctionnels d'un composé, permet d'identifier le type des liaisons chimiques.

Les analyses ont été effectuées au Laboratoire de Chimie des Polymères, avec un appareil Bruker Alpha équipé d'un ATR Diamond.

Le spectre IR du  $\beta$ -pinène a déjà été étudié par A. Malika et al [16]. Le spectre est représenté par la figure 6. Le spectre infrarouge du  $\beta$ -pinène montre les bandes caractéristiques suivantes :

- $3020\text{ cm}^{-1}$  =C-H .
- $2918\text{ cm}^{-1}$  C-H.
- $2868\text{ cm}^{-1}$  C-H.
- $1640\text{ cm}^{-1}$  C=C.
- $1367 - 1382\text{ cm}^{-1}$  CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>.



**Figure 6 :** spectre IR du  $\beta$ -pinène.

Le spectre IR du copolymère obtenu (Lim-co- $\beta$ p), est représenté par la figure 7. On observe la diminution de la bande à  $1640 \text{ cm}^{-1}$  (C=C) des monomères (le limonène et le  $\beta$ -pinène) en passant aux diverses fractions du copolymère. Le spectre du copolymère montre les bandes suivantes :

- La diminution de la bande (C=C)  $1640 \text{ cm}^{-1}$ .
- Déplacement des bandes de déformation de (C-H)  $2923 \text{ cm}^{-1}$ .
- Disparition de la bande  $870 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à (R=CH<sub>2</sub>).

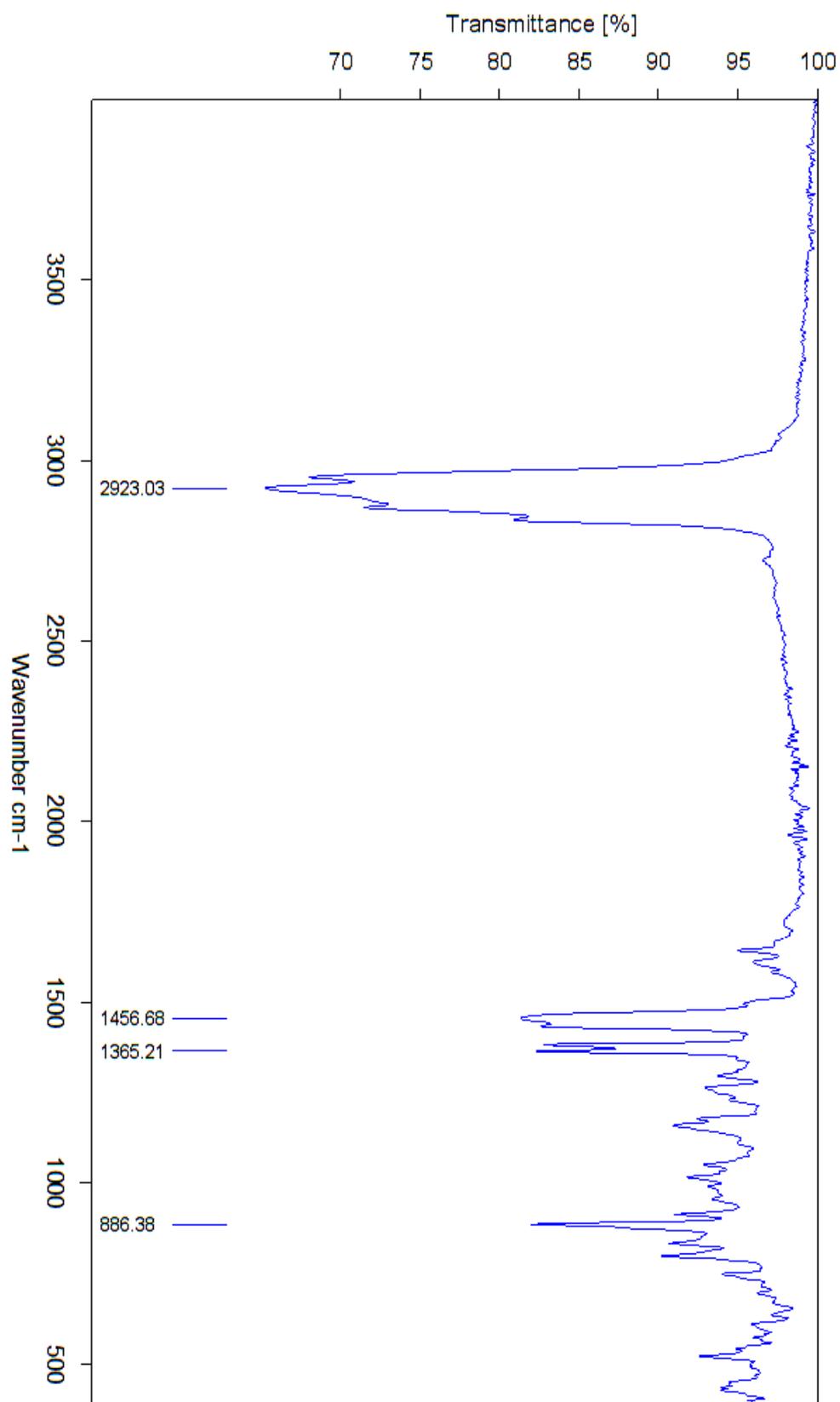


Figure 7 : Spectre FT-IR du copoly (Lim-co- $\beta$ p), (ATR Diamond)

**IV.3.b. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire RMN  $^1\text{H}$  :**

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire est un outil très puissant de détermination des structures chimiques. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés sur un appareil Bruker-Avance 300MHz, dans le  $\text{CDCl}_3$ . (Laboratoire de Chimie des Polymères).

Le spectre RMN- $^1\text{H}$  du B-pinène (figure 8), va servir de modèle pour pouvoir comparer, sa structure avec celle du copolymère obtenu.

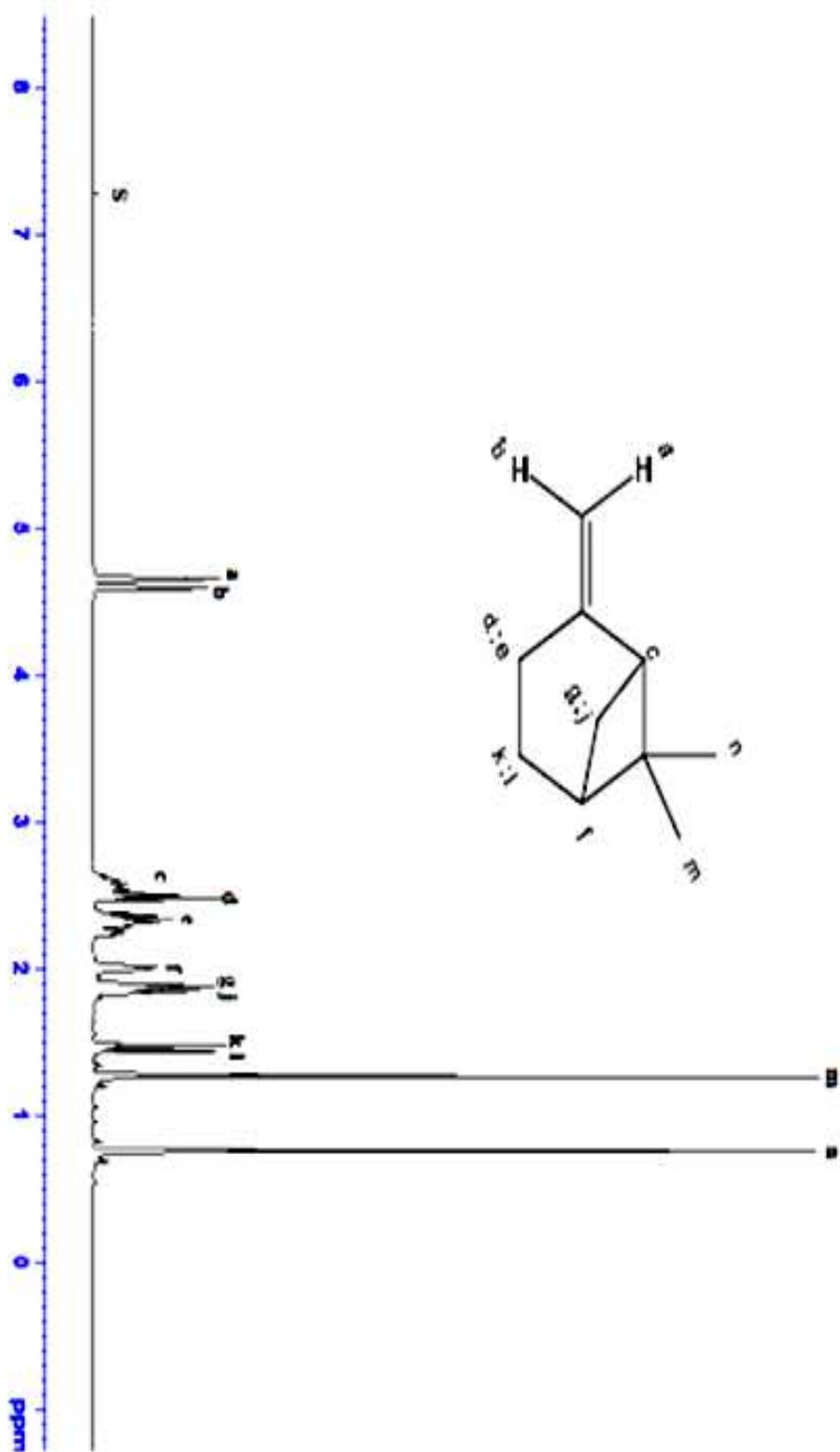


Figure 8 : spectre RMN- $^1\text{H}$  du  $\beta$ -pinène [13].

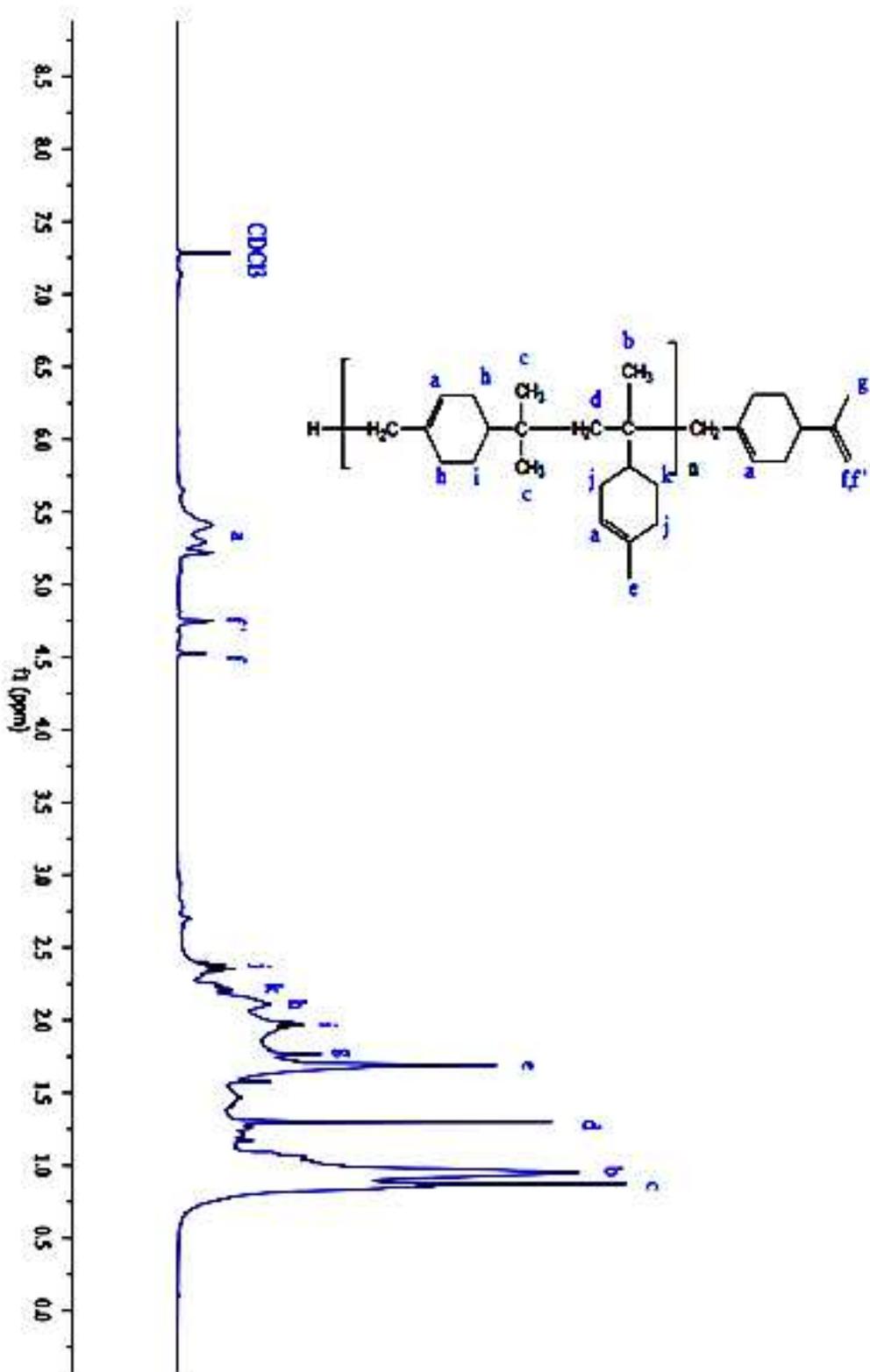


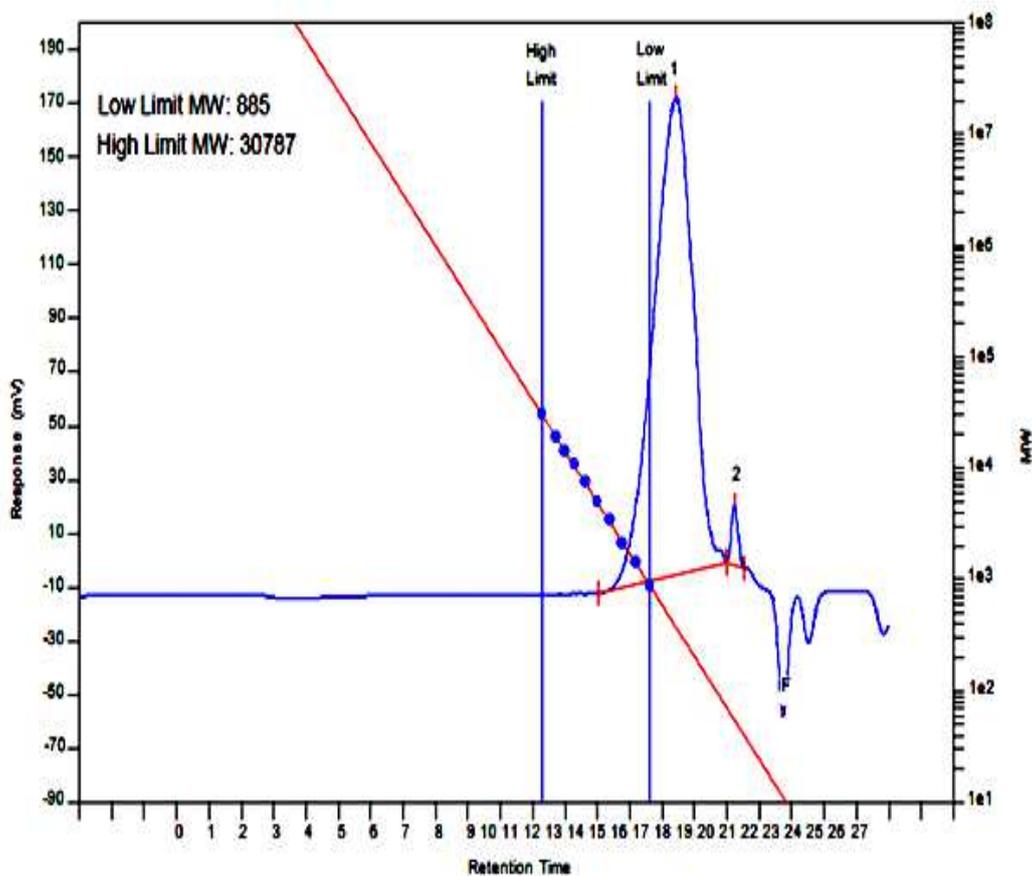
Figure 9 : spectre RMN- $^1\text{H}$  du copoly(Lim-co-Bp), Bruker-Avance 300MHz ( $\text{CDCl}_3$ )

Le spectre RMN- $^1\text{H}$  du copolymère obtenu par copolymérisation du limonène avec le B-pinène catalysé par la Maghnite- $\text{H}^+$  montre les déplacements chimiques suivants :

- Un triplet centré à 5,4 ppm correspond à  $=\text{C-H}$  (a)
- Deux singulet centré à 4,5 ppm correspond à  $=\text{CH}_2$  (f)
- Un singulet centré à 0,8 ppm correspond à  $-\text{CH}_3$  (d)
- Un singulet centré à 0,9 ppm correspond à  $-\text{CH}_3$  (c)
- Un singulet centré à 1,7 ppm correspond à  $-\text{CH}_3$  (e)
- Un singulet centré à 1,2 ppm correspond à  $-\text{CH}_2-$  (i)

**IV.3.c. Chromatographie par perméation du gel (GPC):**

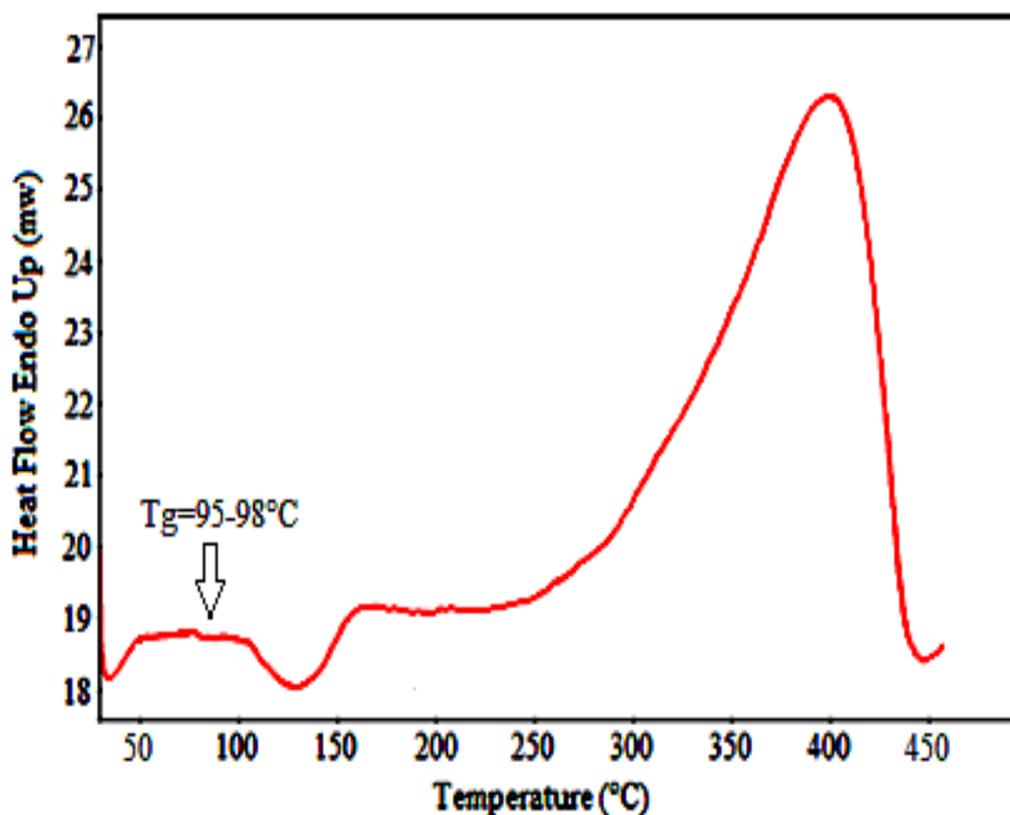
Le poids moléculaire moyen du copolymère obtenu a été mesuré par analyse GPC. L'analyse GPC du copolymère synthétisé, nous donne les poids moléculaires des produits. La figure 10 montre que  $M_n = 3500$  g / mol,  $M_w = 4970$  g / mol et  $M_w / M_n = 1,42$ .



**Figure 10 :** Chromatogramme GPC du copolymère obtenu

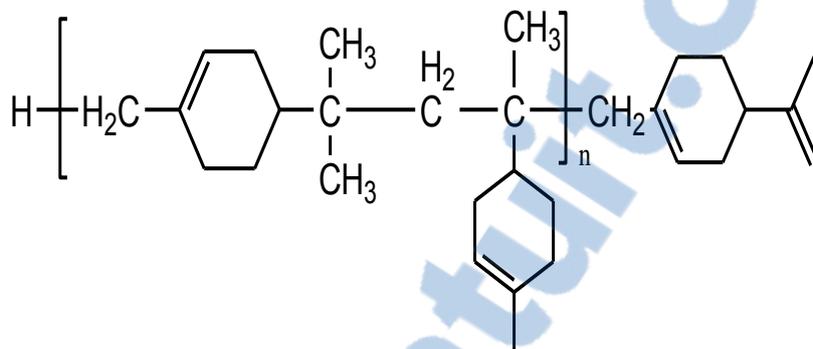
**IV.3.d. Analyse Calorimétrique Différentielle à balayage (DSC):**

Les propriétés thermiques du copolymère obtenu sont déterminées par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). La figure 11 montre les résultats des mesures DSC. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) enregistrée à partir de la courbe DSC du copoly (Lim-co- $\beta$ p) est de 95-98 ° C. De plus, la comparaison de la  $T_g$  du copolymère avec celles du polylimonène ( $T_g = 116$  ° C) [14] et du poly  $\beta$ -pinène ( $T_g = 82-87$  ° C) [15], montre clairement que la copolymérisation du limonène avec  $\beta$ -pinène est réussie avec Maghnite- $H^+$ .



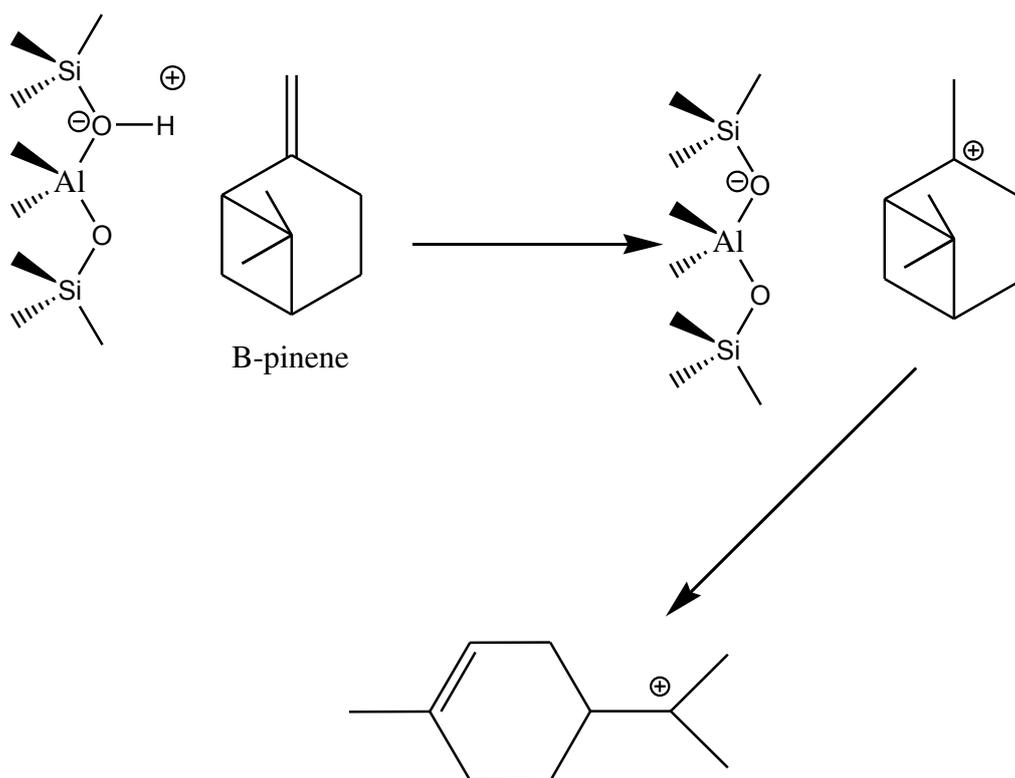
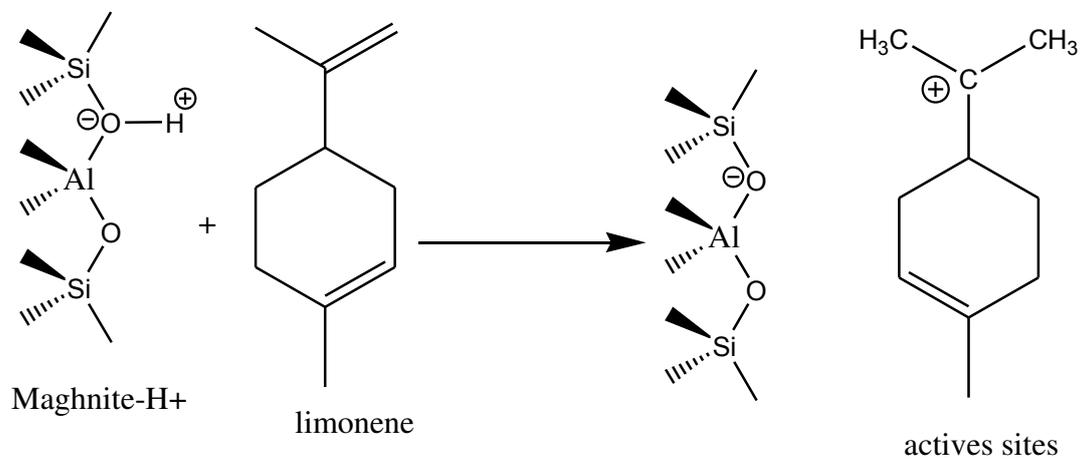
**Figure 11:** Thermogramme DSC du copolymère obtenu.

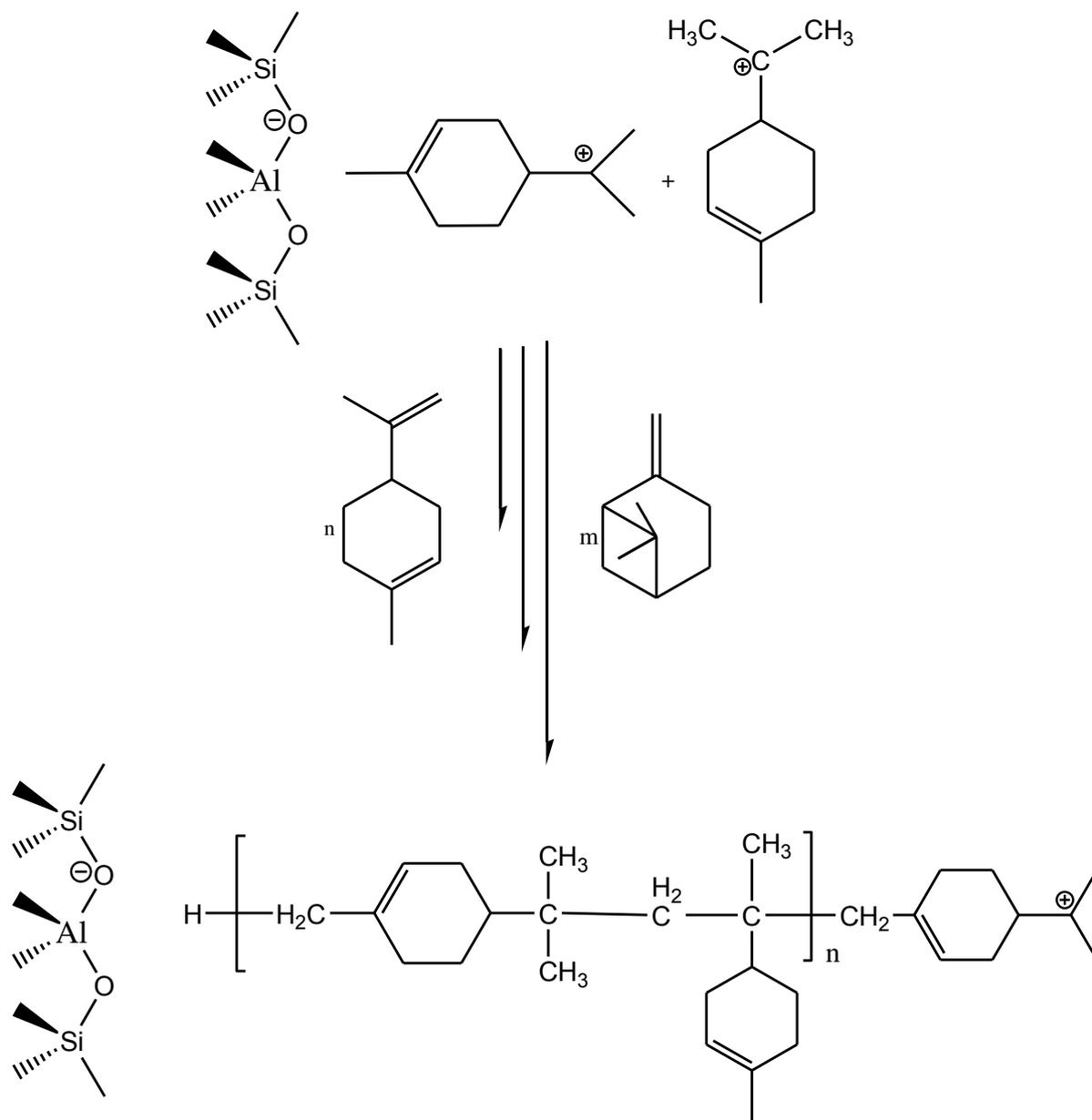
D'après la caractérisation du copolymère obtenu par voie cationique, utilisant la Maghnite- $H^+$  comme catalyseur vert, on constate que le copoly (Lim-co- $\beta$ p) est un copolymère vivant (qui se termine par une double liaison).

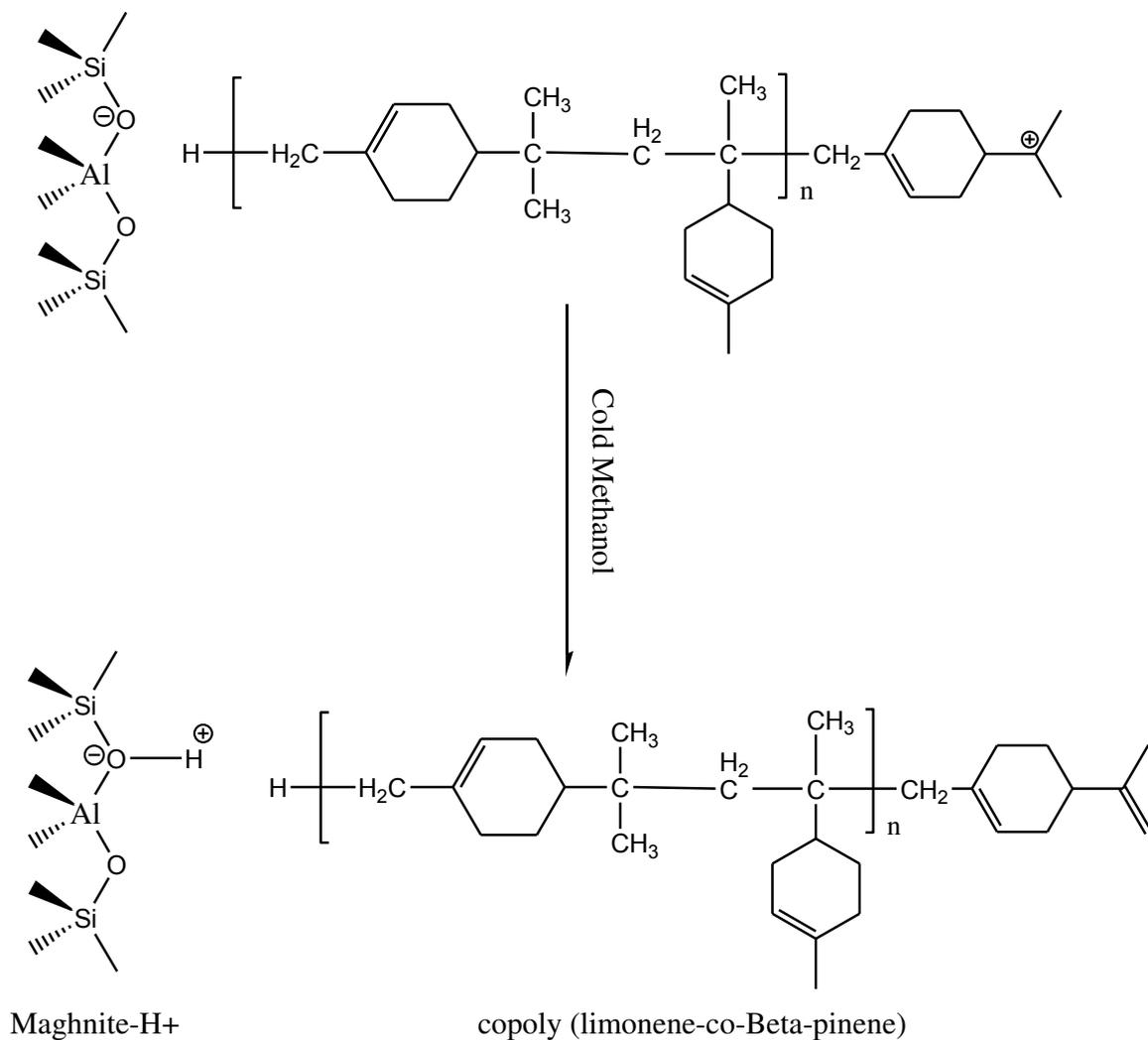


#### IV.4. Mécanisme proposé pour la réaction de copolymérisation (Lim-co- $\beta$ p) :

Les caractérisations par RMN  $^1H$  et FT-IR qui ont été faites dans l'étude de la copolymérisation du limonène avec le  $\beta$ -pinène catalysée par Maghnite- $H^+$ , ont permis de proposer un mécanisme de réaction. Le mécanisme proposé est représenté sur le schéma 2, la première étape de la copolymérisation du limonène avec le  $\beta$ -pinène catalysée par Mag- $H^+$  est la création de sites actifs et l'isomérisation du  $\beta$ -pinène. On admet que la propagation se fait par l'addition successive de chaque monomère (limonène et  $\beta$ -pinène).







**Schéma 3** : mécanisme réactionnel proposé de la copolymérisation du Lim avec le  $\beta$ p.

**V. Conclusion :**

- La copolymérisation du limonène avec le B-pinène catalysé par la Maghnite- $H^+$  a été effectué, et le copolymère obtenu se termine par une double liaison.
- Le rendement de la copolymérisation augmente avec l'augmentation de quantité du catalyseur.
- La température a une grande influence sur la réaction de copolymérisation.
- Le rendement varie d'une manière progressive en fonction du temps de réaction.
- Les quantités des monomères influencés sur les rendements de copolymérisation.
- La structure du copolymère a été confirmée par spectroscopie infrarouge (FT-IR), résonance magnétique nucléaire (RMN- $^1H$ ), chromatographie par perméation du gel (GPC) et par (DSC).

**REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]. G.Odian, la polymérisation. Principes ET applications: 3<sup>rd</sup> Ed. John Wiley and Sons, Inc. (1994).
- [2]. Leslie Howard Sperling. "Introduction to physical polymer science 4d' ed".John wiley & sons. (2006).
- [3]. M. Malanga, O. Vogl. *polym.Eng. Sci*, 23, pp 597. (1983).
- [4]. J.Kaovec, P.Karatochvil, A.D.Jenkins, I.Mita, I.M.Papisov, L.H.Sperling, et R.F.T.Stepto. *Pure & Appl. Chem*, 69, pp 2511. (1997).
- [5]. J.A.Brydson. *Plastics Materials*, Butterworth-Heinemann. (1999).
- [6]. J.R.Fried. *Polymer Science and Technology*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. (1995).
- [7]. P. Biles, G. Zorba, M. Pitsilalis and N. Hadjichristidis, *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 44, pp. 5719-5728. (2006).
- [8]. K. Matyjaszewski, K.L. Beers, A. Kern and S.G. Gaynor *J Polym Sci: Part A: Polym Chem* 36, pp. 823-830. (1998).
- [9]. G.Odian. *La Polymérisation -Principes ET Applications*, Polytechnica, Paris. (1994).
- [10]. US Patent N° 3, 478, 005. (1969).
- [11]. US Patent N° 3, 959, 238. (1976).
- [12]. US Patent N° 00 144 54 A1 (2008).
- [13]. M. Akeb, A. Harrane, M. Belbachir. *Green Materials*. doi/10.1680/jgrma.17.00040. (2018).
- [14]. A. Singh and M. Kamal, *J. Appl. Polm.Sci*. 125, pp 1456-1459. (2012).
- [15]. Nadezhda A. Kukhta, Irina V. Vasilenko and Sergei V. Kostjuk, *Green. Chem*. 13, pp 2362. (2011).

## I. Introduction

Les études les plus fructueuses concernant les réactions des terpènes dans la synthèse de chimie organique ont été rapportées [1], mais leurs applications dans le domaine de la science des polymères sont encore rares. Une recherche de la littérature révèle que les chimistes ont tenté de développer un substitut des polyterpènes à partir des distillats de pétrole [2], mais aucun substitut n'a encore été développé, la plupart des terpènes n'étant pas homopolymérisés par l'encombrement stérique [3], énergie de stabilisation faible [4] entre les monomères et les radicaux en état de transition [5], à l'exception du  $\beta$ -pinène qui a été polymérisé par Ziegler-Natta [6,7] ainsi que des catalyseurs de Friedel-Crafts [8-10].

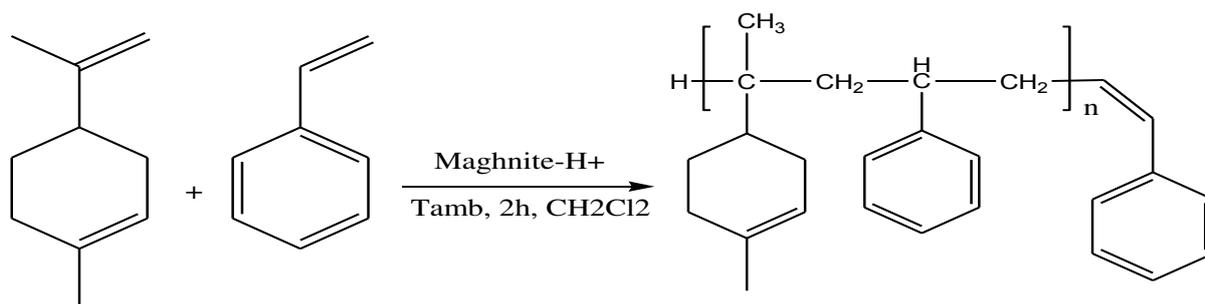
Ainsi, la littérature est presque dépourvue de polymérisation radicalaire des terpènes, à l'exception de quelques contributions récentes, à savoir citronellol-co-styrène / BPO et As-ylide / 80 °C [11], citronellol-co-vinylacétate / BPO / 80 °C [12], citronellol-co-1-vinyl-2-pyrrolidinone / BPO / 80 °C [13], géraniol-co-styrène / BPO / 80 °C [14], linalool-coacrylonitrile / BPO / 70 °C [15] et limonène-co-méthacrylate de méthyle / BPO / 80 °C [16]. Le limonène, est un terpène monocyclique optiquement actif présent dans l'huile essentielle d'agrumes [17], a été initialement homopolymérisé par Roberts, Day [18] et Marvel et col [19] en utilisant les catalyseurs de Friedel-Crafts et les catalyseurs de Ziegler-Natta, respectivement. Plus tard, il a été copolymérisé par Doiuchi et al [20] avec l'anhydride maléique.

Ce chapitre met en évidence la cinétique et le mécanisme de copolymérisation du limonène avec le styrène en utilisant la Maghnite- $H^+$  comme catalyseur cationique et non toxique à température ambiante pendant 2 h dans le  $CH_2Cl_2$ .

## II. Copolymérisation du limonène avec le styrène catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup> :

La Maghnite-H<sup>+</sup>, un catalyseur vert avait déjà été utilisée dans les réactions de polymérisation et copolymérisation du styrène [21-22]. Saroj Sharma et al [23] ont étudié la copolymérisation du limonène avec le styrène catalysée par l'azobisisobutyronitrile (AIBN).

Nous avons préparé le copolymère (Lim-Co-Sty) par une copolymérisation cationique, utilisant la Maghnite-H<sup>+</sup> comme catalyseur selon la réaction suivante :



**Schéma1:** Réaction de copolymérisation du limonène avec le styrène catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup>.

### II.1. Mode opératoire :

La réaction de copolymérisation a été réalisée en solution et à température ambiante pendant 2 h. Des parties égales en mole du limonène et du styrène ont été mises dans un erlène de 50 ml, avec 10 ml de dichlorométhane, sous agitation pendant 2h. Le copolymère a été récupéré et purifié après la précipitation dans le Me-OH. Le produit obtenu est une poudre blanche.

**Tableau 1 :** conditions expérimentales de la copolymérisation du limonène avec le styrène.

Manips	Monomère (%) (lim-sty) mole	Maghnite-H <sup>+</sup> (%)	Temps (h)	Température (°C)	Rendement (%)
1	50-50	10	2	ambiante	65
2	60-40	10	2	ambiante	42

## II.2. Effets des divers paramètres de synthèse:

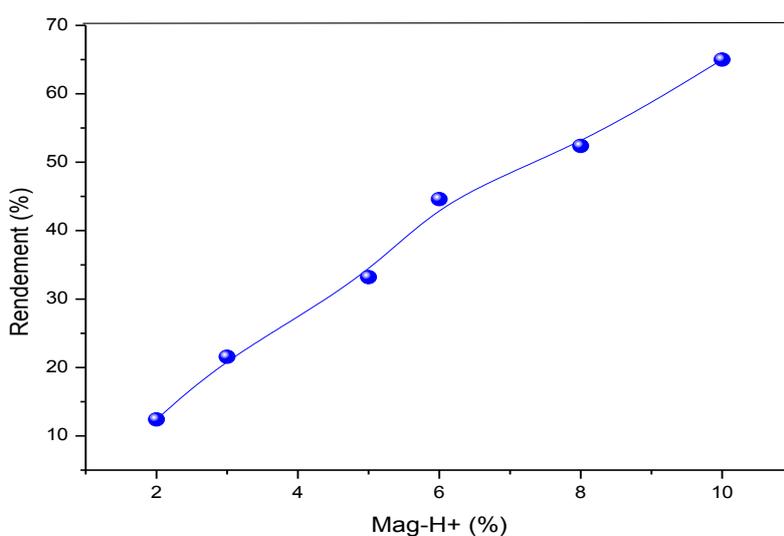
L'objectif de cette partie est l'étude de l'influence de quelques paramètres opératoires tels que la quantité de catalyseur, le temps, la température et la polarité des solvants sur le rendement de la copolymérisation du limonène avec le styrène, dans le but de trouver les conditions optimales de la réaction.

### II.2.1. Effets de la quantité du catalyseur :

Dans le but de trouver les conditions optimales de copolymérisation du Lim avec le Sty et pour suivre l'effet de la quantité du catalyseur sur le rendement de la copolymérisation, on fait varier le rapport catalyseur/monomère, cette étude a été faite à température ambiante pendant 2h. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau suivant :

**Tableau 2 :** effet de la Maghnite-H<sup>+</sup> sur le rendement de copolymérisation du (Lim-co-Sty), à T<sub>amb</sub>, pendant 2h dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Mag-H <sup>+</sup> %	2	3	5	6	8	10
Rendement %	12,4	21,56	33,2	44,6	52,38	65



**Figure 1 :** évolution du rendement en fonction de la quantité de Maghnite-H<sup>+</sup>

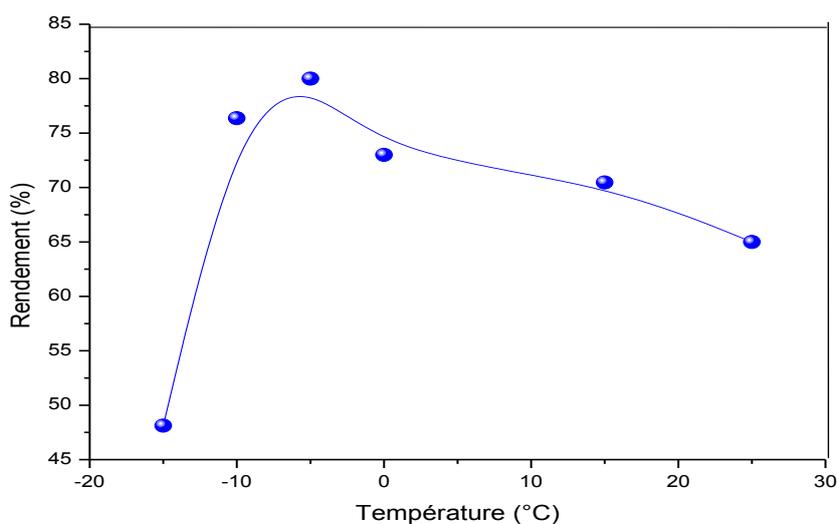
Les résultats obtenus montrent que le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de catalyseur utilisée, le meilleur rendement (65%) a été obtenu avec 10% de Mag-H<sup>+</sup>. Ce phénomène est dû essentiellement au nombre de sites actifs présents dans le milieu réactionnel car ces derniers sont proportionnels à la masse du catalyseur utilisé, plus il y'a de sites actifs plus il y'a de possibilités de contact avec les monomères.

### II.2.2. Effet de température sur le rendement de copolymérisation :

Dans le but d'étudier l'influence de la température sur le rendement la copolymérisation du limonène avec le styrène, des réactions catalysées par 10% de Mag-H<sup>+</sup> pendant 2h dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ont été réalisées avec des proportions équimolaires des deux monomères, et à des températures variables. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3 :

**Tableau 3 :** influence de la température sur le rendement de la copolymérisation, 10% de Mag-H<sup>+</sup> dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pendant 2h.

<b>Température (°C)</b>	-15	-10	-5	0	15	25
<b>Rendement (%)</b>	48,12	76,37	80	73	70,46	65



**Figure 2 :** évolution du rendement en fonction de la température.

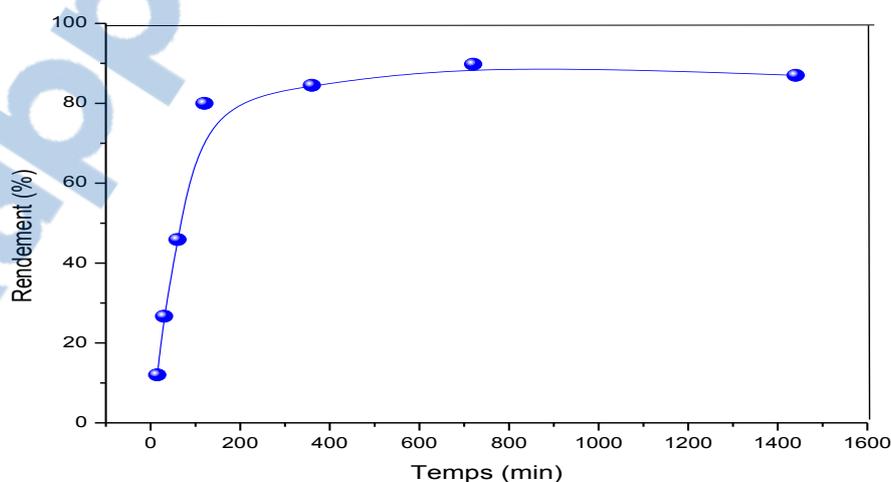
La figure 2 montre l'effet de la température sur le rendement de la copolymérisation. Cette étude est réalisée en solution à différentes températures: -15, -5, 0, 15, 15 et 25 ° C, pendant 2 h avec 10% poids de Mag-H<sup>+</sup>. Un résultat intéressant est que la Mag-H<sup>+</sup> est capable d'amorcer la polymérisation du limonène même à basse température avec le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le rendement de la réaction atteint son maximum (80%) pour une température de -5 ° C. Le rendement diminue avec la température de 0 à 25 ° C. Il est à noter que la température a une grande influence sur le rendement de la copolymérisation.

### II.2.3. Effet du temps:

L'influence de temps sur le rendement de copolymérisation du Lim avec le Sty a été étudiée à -5°C dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avec 10% de Mag-H<sup>+</sup>. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 4 :

**Tableau 4 :** effet du temps sur le rendement de copolymérisation (Lim-co-Sty), à -5°C dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avec 10% de Mag-H<sup>+</sup>

Temps (min)	15	30	60	120	360	720	1440
Rendement %	12	26,7	45,88	80	84,5	89,77	87



**Figure 3 :** évolution du rendement en fonction du temps.

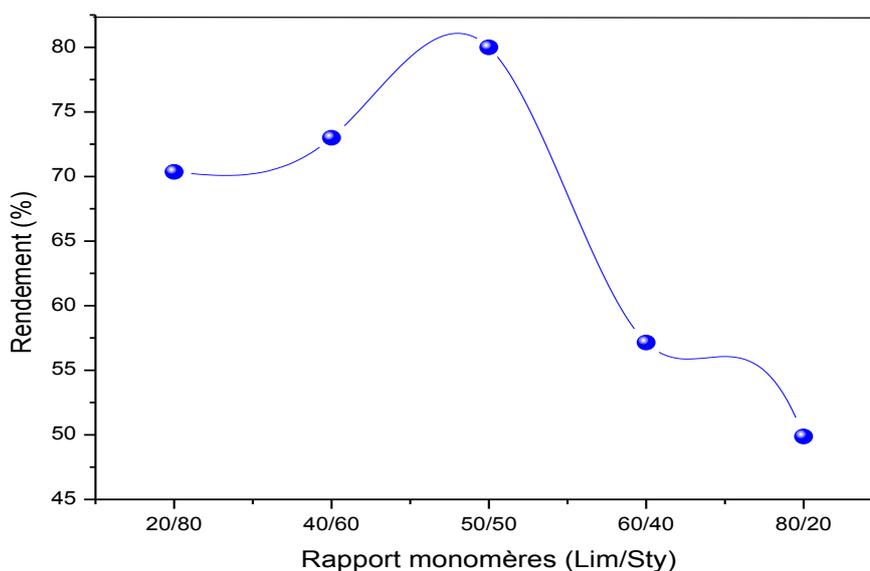
La figure 3 et le tableau 4 montrent le rendement en copolymère obtenu en fonction du temps pour la copolymérisation du limonène avec le styrène en utilisant du Mag-H<sup>+</sup> comme catalyseur. Comme le montre la figure au bout de 6 h, la copolymérisation se déroule rapidement et atteint les meilleurs rendements (89,77%) en présence de 10% en poids de Mag-H<sup>+</sup> à -5 °C. Après ce temps, la polymérisation ralentit progressivement et le rendement devient presque constant.

#### II.2.4. Effets du rapport des monomères (Lim/Sty):

Pour étudier l'influence du rapport des monomères sur le rendement de la copolymérisation du limonène avec le styrène, nous nous sommes intéressés à changer la quantité des monomères (le limonène et le styrène), avec une température de -5°C, 10% de Maghnite-H<sup>+</sup>, pendant 2h dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau suivant :

**Tableau 5** : effet du rapport (Lim/Sty) sur la copolymérisation, -5°C, 10% Mag-H<sup>+</sup>, 2h.

Rapport monomère (Lim/Sty)	20/80	40/60	50/50	60/40	80/20
Rendement (%)	70,35	73	80	57,15	49,87



**Figure 4** : évolution du rendement en fonction de la quantité de monomères.

**II.3. Caractérisation de produit obtenu :****II.3.a. Analyse par infrarouge FT-IR :**

Le spectre IR du produit montre en plus de la présence des bandes caractéristiques du polystyrène, celle du maillon polylimonène, qui en faible concentration :

- 2921-2867  $\text{cm}^{-1}$  Groupement méthylène
- 1600,84  $\text{cm}^{-1}$  La double liaison C=C
- 1500-2000 Les aliphatiques -CH-CH<sub>2</sub>
- 696  $\text{cm}^{-1}$  Le cycle du styrène

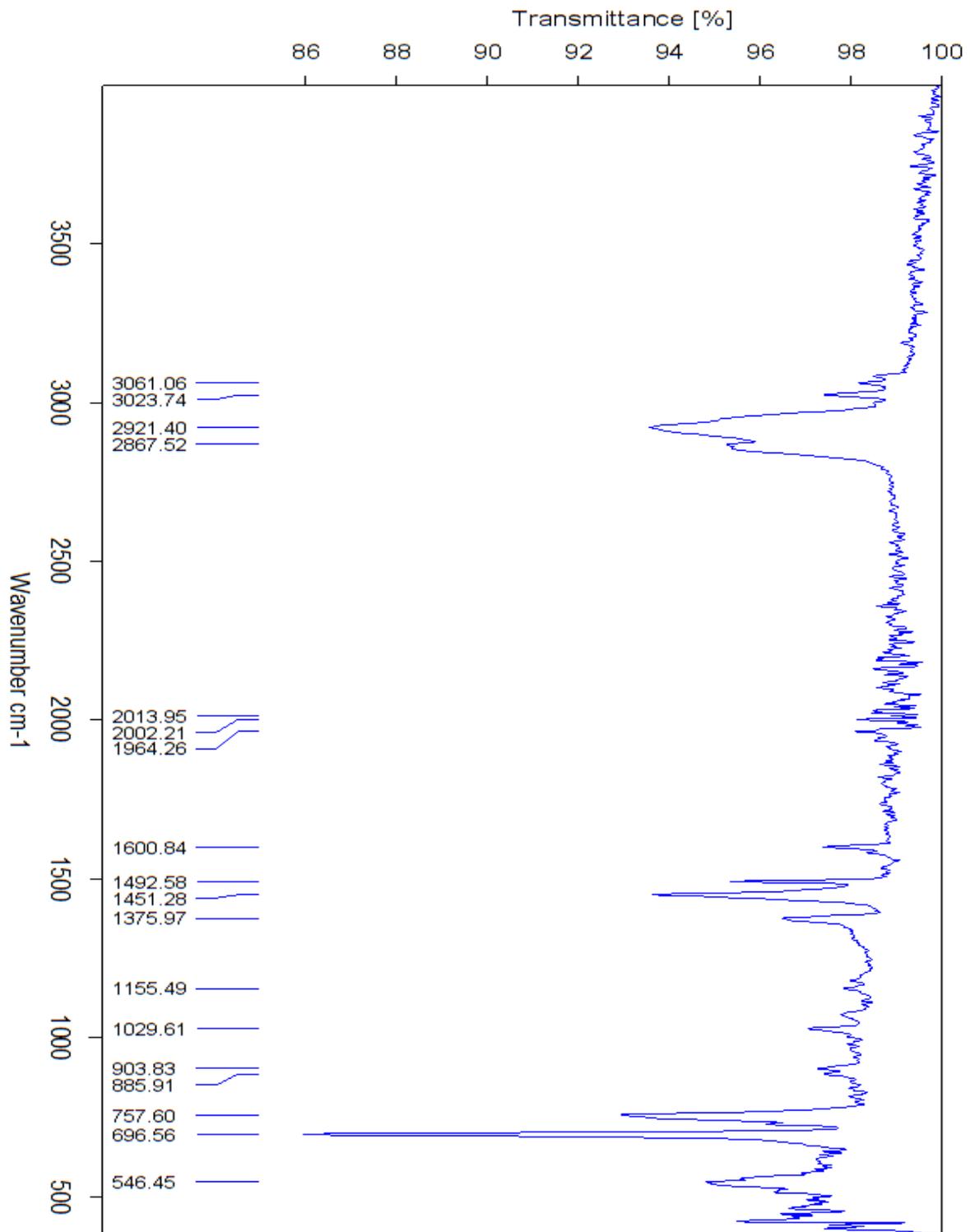


Figure 5 : spectre IR du copoly (lim-co-sty), Alpha Bruker (ATR Diamond)

**II.2.b. Analyse par résonance magnétique nucléaire RMN-<sup>1</sup>H :**

L'analyse par RMN-<sup>1</sup>H a été réalisée avec un appareil Bruker (400 MHz) dans les CDCl<sub>3</sub>. Le spectre RMN-<sup>1</sup>H du styrène (figure 6) va servir de modèle pour pouvoir comparer sa structure avec celle du copolymère obtenu.

Le spectre RMN-<sup>1</sup>H du copolymère obtenu (figure 7) montre les déplacements suivants :

- Un signal didoublé à 5,15-5,66 ppm, **(a et a')**
- Un singulet centré à 0,8 ppm, **(c)**
- Un singulet centré à 1,16 ppm, **(d)**
- Un singulet centré à 5,32 ppm, **(b)**
- Un singulet centré à 1,57 ppm, **(e)**
- Un doublé à 7,09 ppm, **(f et f')**

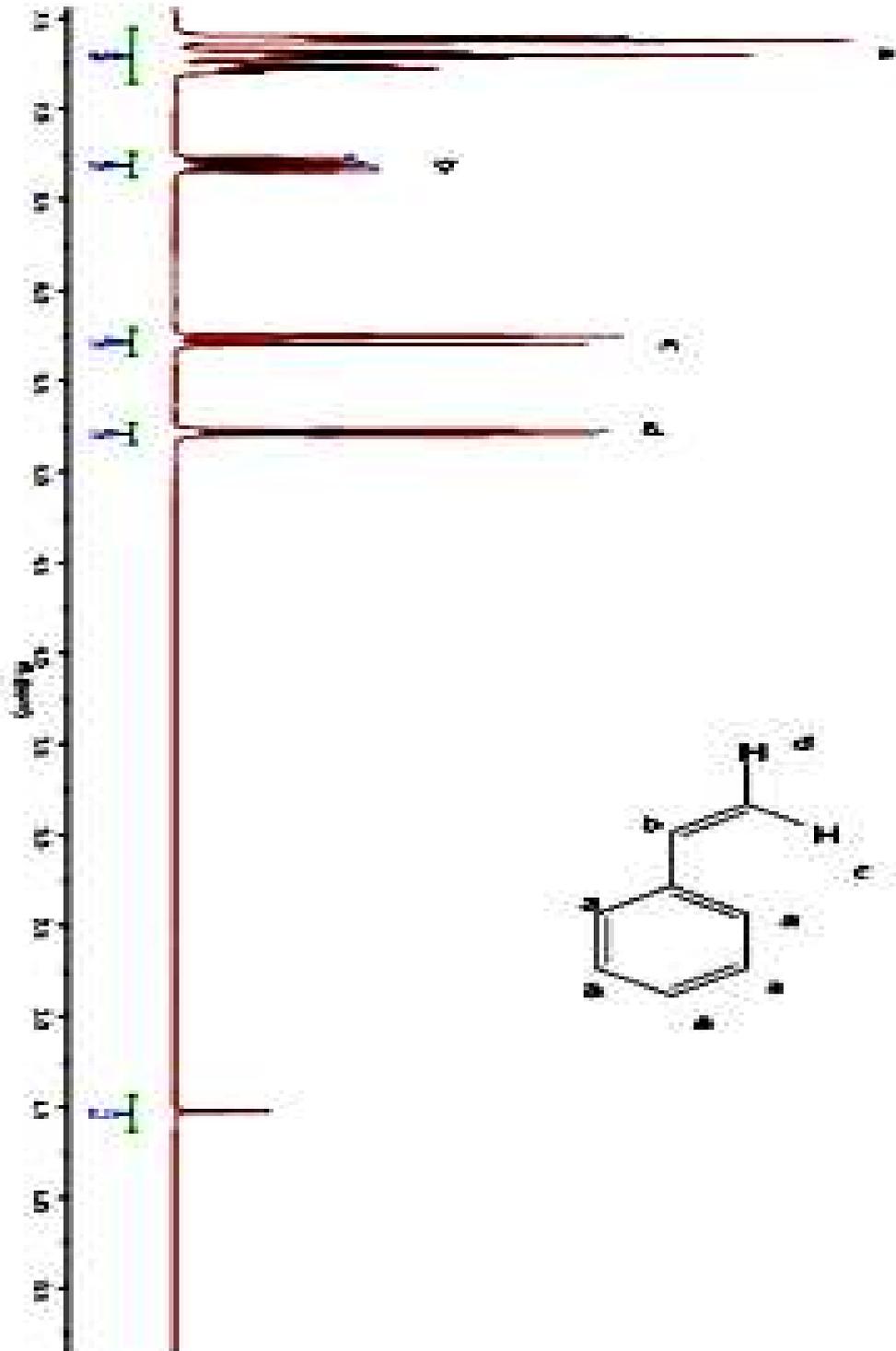
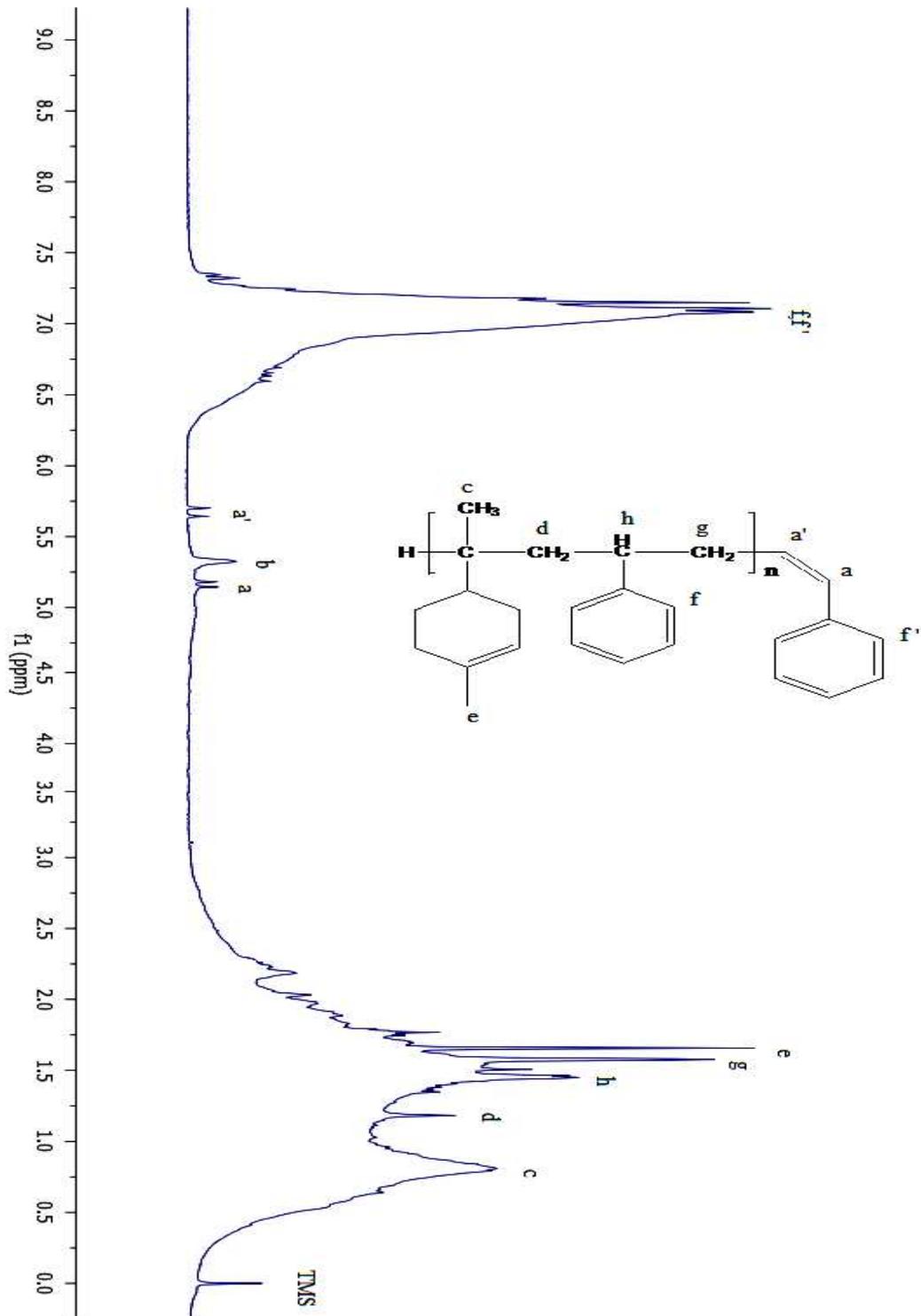


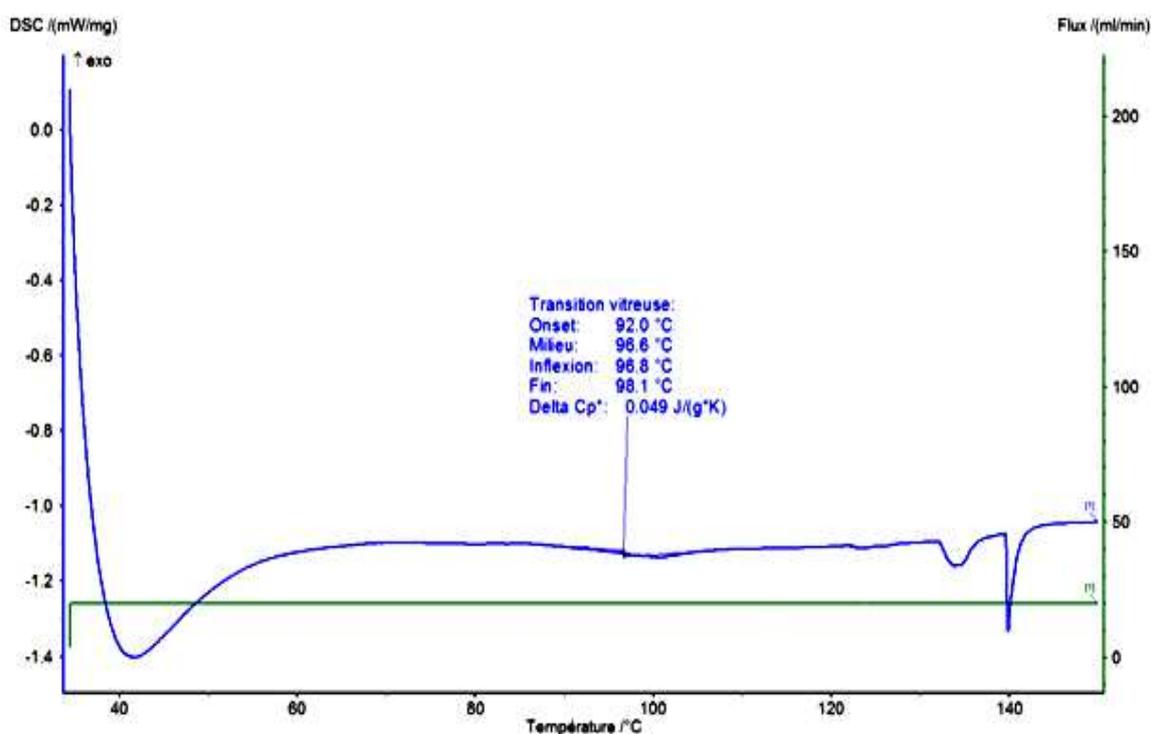
Figure 6 : spectre RMN-<sup>1</sup>H du styrène 400 MHz dans le CDCl<sub>3</sub>



**Figure 7 :** spectre RMN- $^1\text{H}$  du copoly (Lim-co-Sty) 400 MHz dans le  $\text{CDCl}_3$

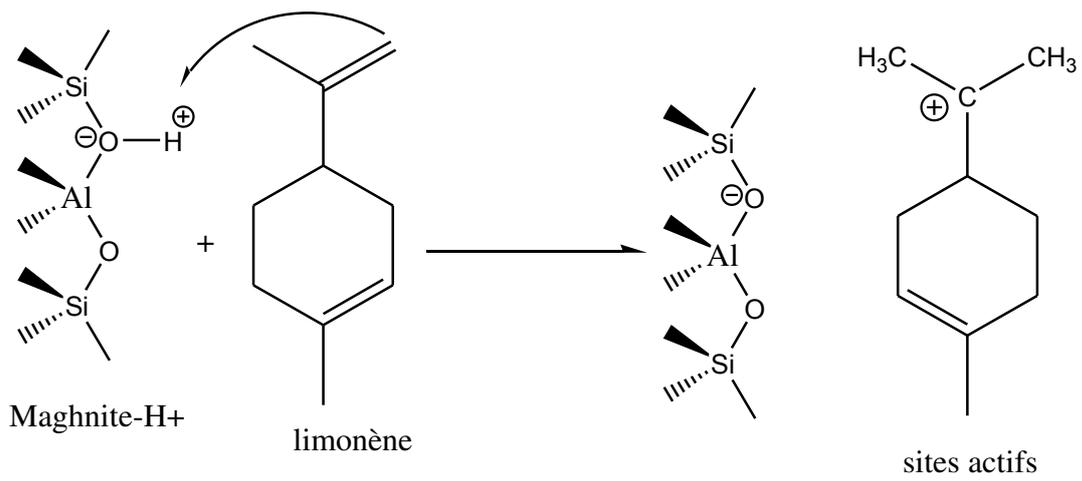
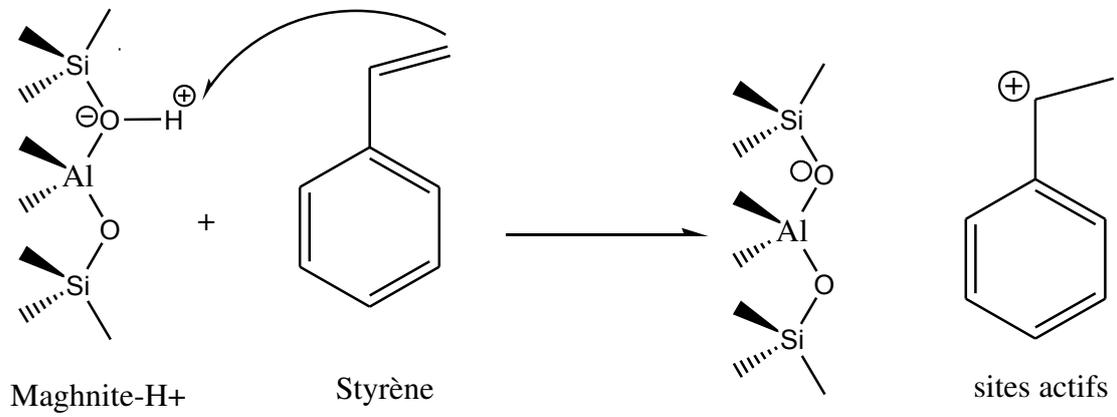
### II.2.c. Analyse Enthalpique Différentielle à balayage (DSC) :

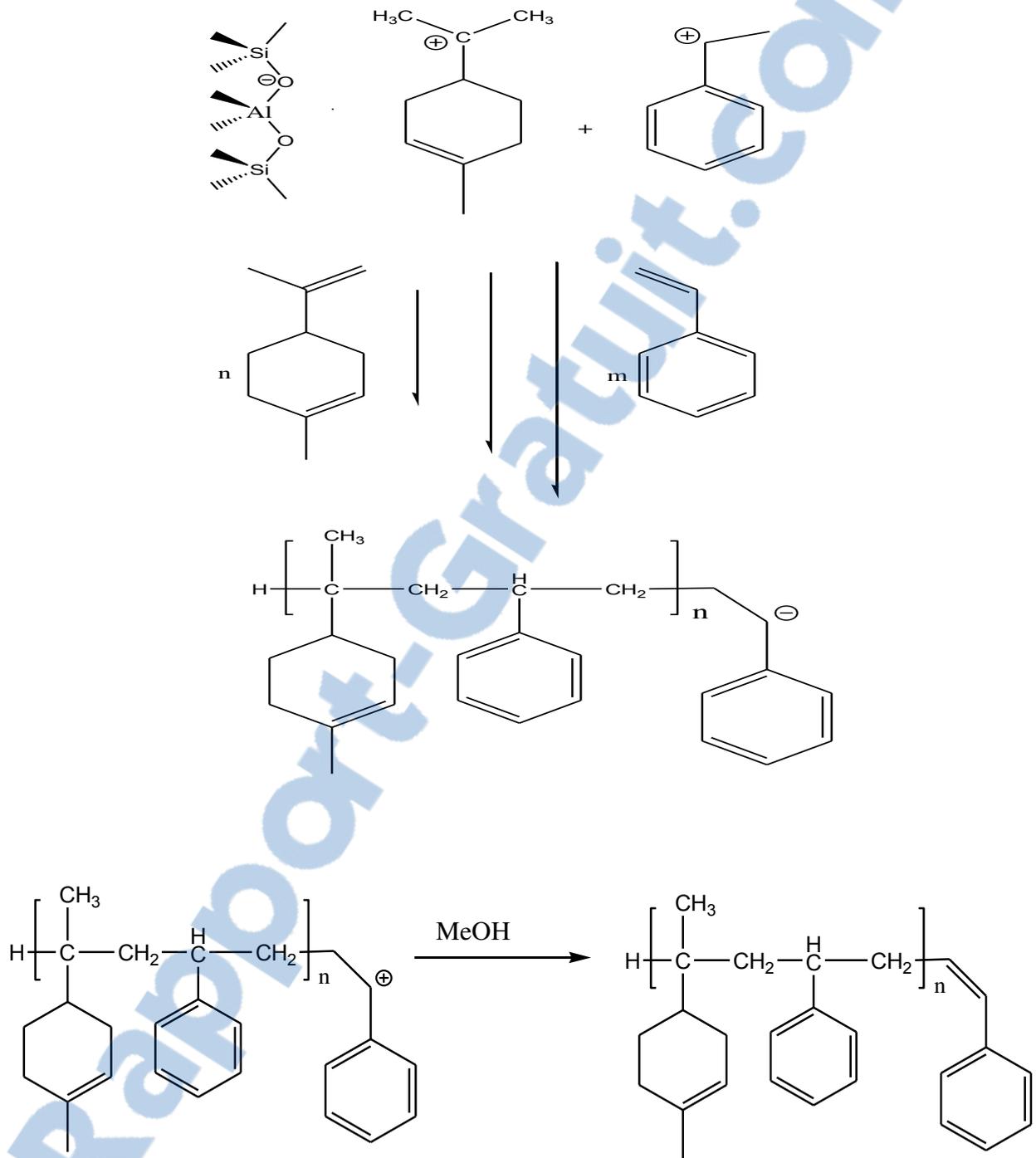
Les propriétés thermiques du copolymère obtenu copoly (Lim-co-Sty) sont déterminées par (DSC). La figure 8 montre les résultats des mesures DSC. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du copoly (Lim-co-Sty) est observée dans la gamme de température de 96-98 ° C, la comparaison de la  $T_g$  du copolymère avec celles du polylimonène ( $T_g = 116$  ° C) [14] et du polystyrène ( $T_g = 82-87$  ° C) [15], montre clairement que la copolymérisation du limonène avec le styrène est réussie avec Maghnite-H<sup>+</sup>.



**Figure 8:** Thermogramme DSC du copoly (Lim-co-Sty).







**Schéma 3** : mécanisme réactionnel proposé de la copolymérisation du limonène avec le styrène.

**III. Conclusion :**

- La copolymérisation du limonène avec le styrène catalysé par la Maghnite-H<sup>+</sup> a été effectué, et le copolymère obtenu se termine par une double liaison.
- Le rendement de la copolymérisation augmente avec l'augmentation de quantité du catalyseur.
- La température a une grande influence sur la réaction de copolymérisation.
- Le rendement varie d'une manière progressive en fonction du temps de réaction.
- Les quantités des monomères influencent les rendements de la copolymérisation.
- La structure du copolymère a été confirmée par spectroscopie infrarouge (FT-IR), résonance magnétique nucléaire (RMN-<sup>1</sup>H) et Analyse Enthalpique Différentielle à balayage (DSC).

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Finar IL. In: The terpenoids, vol. 2. London: Longman. pp 354. (1985).
- [2] Mark H. In: Encyclopaedia of polymer science and technology, vol.7, 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons. pp 771. (1987).
- [3] Ham GM. Copolymerization. New York: Interscience; (1964).
- [4] Mayo FR, Lewis FM, Walling C. Faraday Discussions. 2: pp 285. (1947).
- [5] Hayashi K. J Polym Sci. 20: pp 537. (1947).
- [6] Khan AR, Yausufazi AHA, Jeelani HA. J Macromol Sci, Chem. 22(12): pp 1673. (1985).
- [7] Synder H, McIver W, Sheffer H. J Appl Polym Sci. 21: pp 131–9. (1977).
- [8] Pietila H, Sivola A, Sheffer H. J Polym Sci, Part A. 3: pp 727–37. (1970).
- [9] Maslinska-Solich J, Rudnicka I. Eur Polym J. 24(5): pp 453–6. (1988).
- [10] Sheffer H, Greco G, Paik G. J Appl Polym Sci. 28(5):pp 1701–5. (1983).
- [11] Pandey P, Srivastava AK. Polym Int. 50: pp 937. (2001).
- [12] Pandey P, Srivastava AK. J Polym Sci, Part A. 40: pp 1245. (2002).
- [13] Pandey P, Srivastava AK. J Polym Res. pp 435-441.(2011).
- [14] Pandey P, Srivastava AK. Eur Polym J. 38: pp 709. (2002).
- [15] Shukla A, Srivastava AK. J Macromol Sci, Pure & Appl Chem. 40(1): pp 61. (2003).
- [16] Sharma S, Srivastava AK. J Macromol Sci, Pure & Appl Chem. 40(6): pp 593. (2003).
- [17] Simonson JL. In: The terpenes, vol. 11, 2nd ed. Cambridge University Press. pp 257. (1947).
- [18] Roberts WJ, Day AR. J Am Chem Soc. 72: pp 1226. (1950).
- [19] Modena M, Bates RB, Marvel CS. J Polym Sci. 3: pp 949. (1965).
- [20] Doiuchi T, Yamanguchi H, Minoura Y. Eur Polym J. 17(9): pp 961. (1981).
- [21] Baghdadli M.C et al. Asian journal of chemistry. Vol. 28, pp 1197-1204. (2016)
- [22] Hamam N., Ferrahi M.I., Belbachir M., Oriental Journal Of Chemistry 32, pp.1313-1317. (2016).
- [23] S. Sharma et al. European Polymer Journal, 40, pp 2235-2240, (2004).

## **I. Introduction :**

Lors des dernières décennies, un intérêt grandissant est porté sur une nouvelle classe de matériaux, renforcés par des particules de taille nanométrique, appelés nanocomposites. L'intérêt pour ces nouveaux matériaux, a été initié par des chercheurs de Toyota au début des années 1990. En effet, en dispersant des argiles dans le polyamide 6 par polymérisation in situ, ils ont montré une augmentation significative de la stabilité dimensionnelle, de la rigidité, de la température de déformation thermique et des propriétés barrières aux eaux et aux gaz, des nanocomposites ainsi formé [1]. Ces résultats ont été le précurseur à des nouvelles perspectives pour les nanocomposites à matrice polymère dans des nombreux domaines scientifique [1-2].

Au cours des dernières années, on assiste au remplacement des nanocomposites à base des polymères synthétiques par d'autres à base des matériaux issus des ressources renouvelables (polymères naturels ou polymères verts). Les nanocomposites dans lequel la matrice est un polymère vert, sont appelés nanocomposites-verts.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons, en particulier, aux nanocomposites-verts à matrice polymères et renfort nano-argiles (polylimonène/Maghnite).

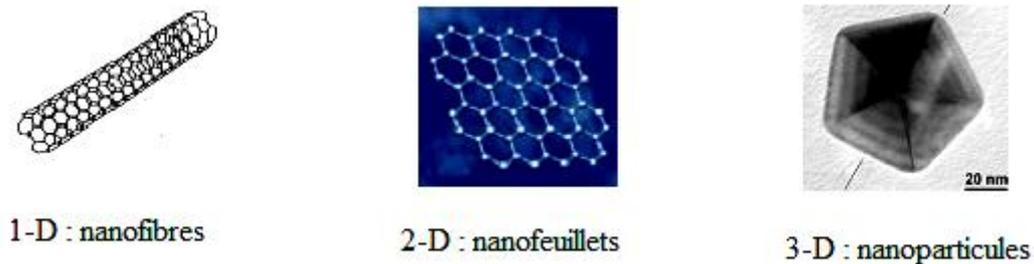
## **II. Définition :**

Les nanocomposites peuvent être définis comme nanomatériaux qui combinent un ou plusieurs phases distinctes afin d'obtenir les meilleures propriétés de chacune des phases. Ce sont, donc, des matériaux multiphasés dans lesquels au moins une des phases est à l'échelle nanométrique ( $10^{-9}$ m) [3]. Dans le cas des nanocomposites polymères, cette phase est habituellement un nanorenfort. Les nanorenforts peuvent être classés en fonction de leur nature chimique, du type de leur structure physique, mais généralement ils sont classés selon la forme des particules. Les différents types des nanorenforts sont monodimensionnels ou linéaires (les nanotubes de carbone), bidimensionnels ou feuillets (les argiles ou les phyllosilicates) et tridimensionnels ou nanoparticules (les nanoparticules des métaux).

## **III. Classification des nanocomposites :**

Les nanocomposites peuvent classer selon la classification classique des composites selon la nature de la matrice (organique, métallique ou céramique), dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les composites à matrice organique ne sont utilisés que dans une

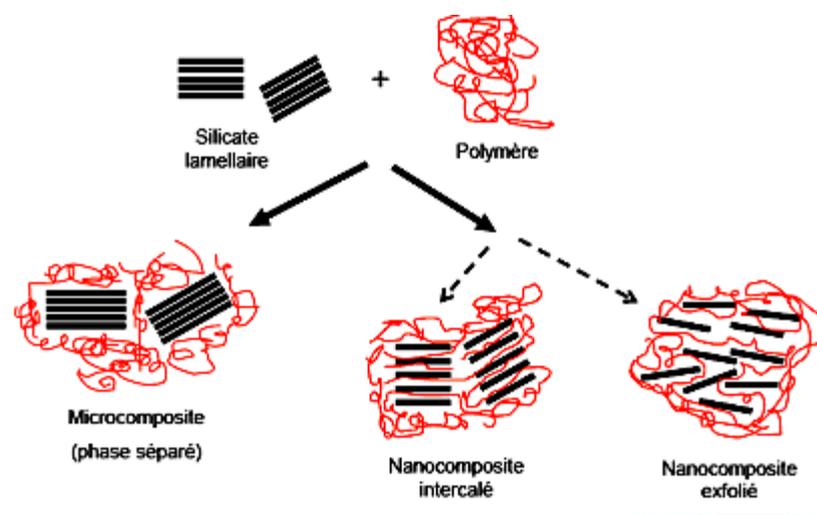
partie limitée de température (200 à 300°C) [4], alors que les autres types des composites sont utilisés à 600°C pour une matrice métallique et à plus de 200°C pour une matrice céramique [5]. De nos jours, les composites à matrice polymère sont les plus développés du fait de leur importance commerciale et de la maîtrise des nombreux processus de fabrication intervenant dans les polymères nano, utilisant des charges de type argile.



**Figure 1** : les différents phases des nanocomposites.

#### IV. Morphologie des nanocomposites :

Il existe trois états de dispersion, en fonction de la méthode de préparation, du type de nanorenfort et du type de la matrice du polymère. Les trois états sont représentés sur la figure 2.



**Figure 2** : les différentes morphologies pour les nanocomposites polymère/argile [6].

Les différents systèmes cités ci-dessus constituent le cas idéal. En fait, la morphologie des nanocomposites est beaucoup plus complexe. En effet les nanocomposites résultent de la combinaison des structures intercalées et exfoliées, d'où l'apparition d'une notion d'exfoliation partielle. En outre, il existe également le concept de morphologie (exfoliée ordonnée) et (intercalée désordonnée). [7].

## **V. Préparation des nanocomposites polymère/argile :**

Il existe quatre stratégies principales, souvent utilisées pour préparer des nanocomposites (figure3) :

- Mélange argile et polymère en solution.
- Polymérisation in situ.
- Polymérisation en fondu.
- Synthèse des charges in situ.

Les trois premières méthodes sont très connues et très utilisées. La première, appelée exfoliation/adsorption, se divise en trois grandes étapes de préparation. L'argile est, dans un premier temps, gonflé dans un solvant, ensuite on introduit le polymère, et à la fin de la réaction, le solvant est éliminé par évaporation. Cette technique a été utilisée pour la préparation de nos nanocomposites. La deuxième technique consiste en l'introduction de l'argile organophile dans un monomère liquide ou en solution. La polymérisation peut être amorcée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un amorceur intercalé également dans l'espace interfoliaire.

## **VI. Synthèse et caractérisation des nanocomposites polylimonène/Maghnite :**

### **VI.1. Préparation de nanorenfort (l'argile):**

L'argile utilisée est de type montmorillonite appelée Maghnite. Cette dernière est une smectite dioctaédrique de couleur grise, elle est fournie à l'état brut par ENOF Bental Spa de l'entreprise nationale des produits Miniers non ferreux, Unité de Maghnia (Algérie).

### VI.1.1. Préparation de la Maghnite-Na<sup>+</sup> :

La Maghnite-Na est préparé selon le protocole utilisé au LCP [8-9]. La Maghnite brut, fournie par Bental Spa, est broyée et finement tamisée, celle-ci est mise en contact avec une solution de NaCl (1M), pour échanger des ions Na<sup>+</sup> présents au sein de l'argile, puis laissée sous agitation pendant 24h, ensuite l'argile subit plusieurs fois un lavage à l'eau distillée pour éliminer l'excès du sel. Au bout de ces lavages, un simple test avec du AgNO<sub>3</sub> (0,1M) permet de mettre en évidence la présence de sels d'ammoniums résiduels. Le lavage est arrêté si aucun précipité n'est formé lors de l'addition d'AgNO<sub>3</sub> aux eaux de lavage.

La suspension de Maghnite est mise, par la suite, dans une éprouvette graduée à sédimentation de 2l et gradée à température ambiante pendant 48 h, puis la suspension est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une pipette afin de récupérer la fraction montmorillonitique dont la taille des particules est autour de 2μm.

Après chaque prélèvement, on mélange la fraction restante et on recommence l'opération complète autant de fois que possible, ensuite la Maghnite-Na<sup>+</sup> récupérée est séchée à 105°C et enfin broyée.

La Mag-Na<sup>+</sup> a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX), le Diffractogramme RX est présenté sur la figure 4.

La position du pic de diffraction du plan basal (001) d'empilement des feuillets d'argile fournit une évaluation directe de la distance interfoliaire. Ainsi, que la Maghnite brut présente un pic à  $2\theta = 8,27^\circ$  correspondant à une distance interfoliaire de  $10,01^\circ\text{A}$ . Alors que, la Mag-Na<sup>+</sup> présente un pic à  $2\theta = 7,19^\circ$  correspondant à une distance interfoliaire de  $12,29^\circ\text{A}$ .

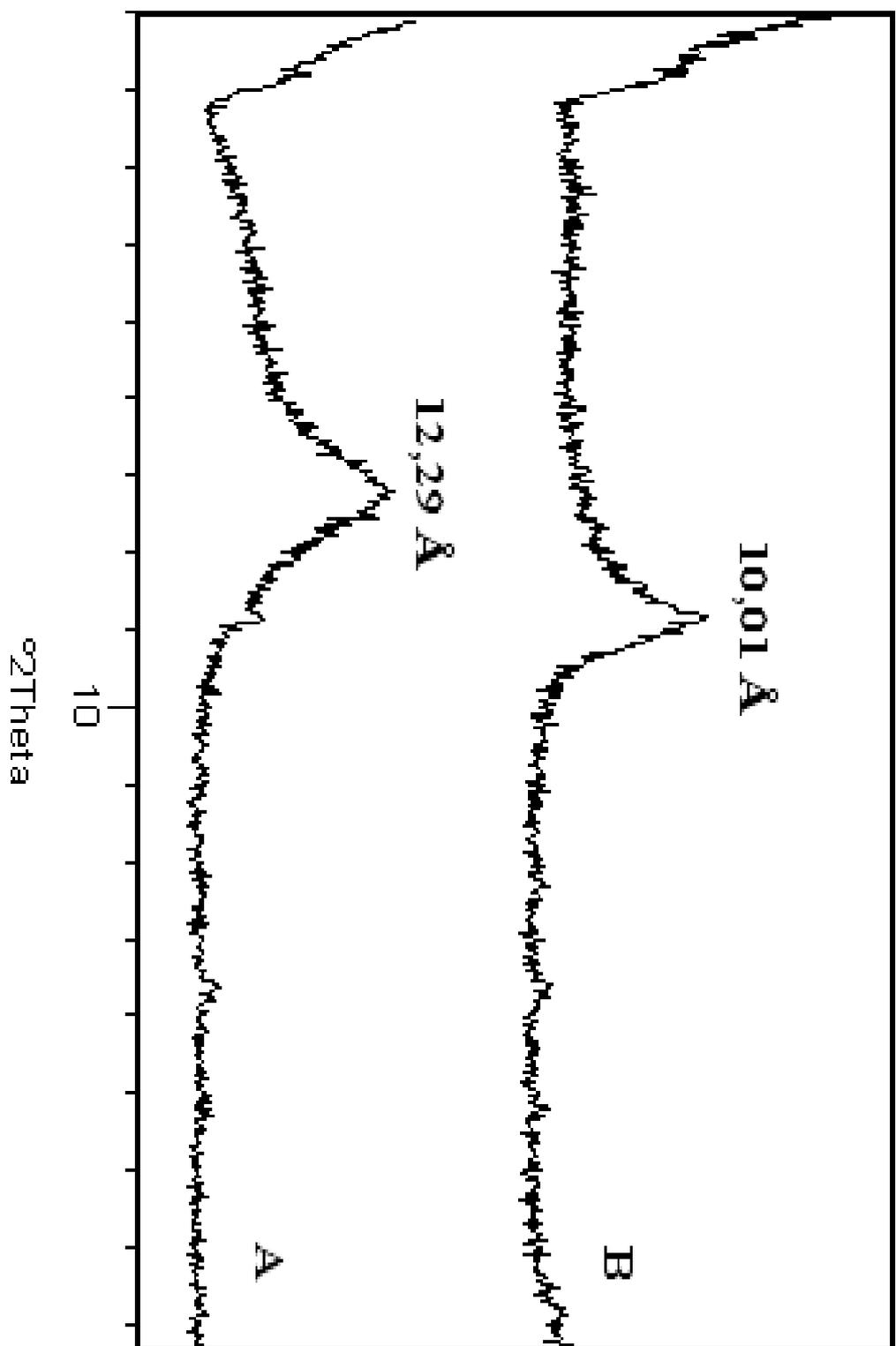


Figure 3 : Diffractogrammes RX de la Mag-Na<sup>+</sup> (A) et la Mag-brut (B).

### VI.1.2. Préparation de la Maghnite organophile (Maghnite-CTA<sup>+</sup>) :

La Maghnite organophile (Maghnite-CTA<sup>+</sup>) a été préparé comme suit : le bromure de cétrimonium ou bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NBr, dont la quantité molaire est une fois équivalent par rapport à la CEC (CEC= 90 mmol/100g) de 5g de la Mag-Na<sup>+</sup>, soit 4,5 mmol ou 1,64g, dissout dans 100 ml d'eau distillée, puis on y ajoute lentement 5g de Mag-Na<sup>+</sup>. Le mélange agité à 60°C pendant 12h, puis centrifugé pendant 30 min. Ensuite, le solide récupéré est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'aucun ion bromure ne soit détecté, en utilisant une solution aqueuse d'AgNO<sub>3</sub> (0,1M).

Une fois séché dans une étuve à 105°C, le solide est broyé, tamisé et analysé par spectroscopie infrarouge (FT-IR) et diffraction des rayons X (DRX).

### VI.1.3. Caractérisation de la Mag-CTA<sup>+</sup>:

#### VI.1.3.a. Caractérisation par FT-IR :

Sur les spectres de la Mag-Na<sup>+</sup> et la Mag-CTA<sup>+</sup>, nous notons un pic intense à 1057 cm<sup>-1</sup> et deux bandes à 455 et 515 cm<sup>-1</sup> relatives aux vibrations d'élongation et de torsion des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al respectivement [10-11]. La bande à 1000 cm<sup>-1</sup> est due au mode des vibrations hors du plan de Si-O de la montmorillonite. Les bandes larges à 1643 cm<sup>-1</sup> et 3625 cm<sup>-1</sup> sont attribuables aux élongations des groupements hydroxyles de l'eau liés par liaison hydrogène à l'argile [12-13].

Deux nouvelles bandes sont observées à 2850 et 2922 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-H des méthylènes et méthyles. Une autre bande apparaît à 1468 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration de déformation symétrique C-H des groupes N<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub> et N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub> de CTAB, on retrouve généralement ces bandes dans les argiles organophile contenant des tensioactifs alkylammonium [14]. Ainsi, le spectre FT-IR de la Mag-CTA<sup>+</sup> confirme l'incorporation du tensioactif dans l'argile.

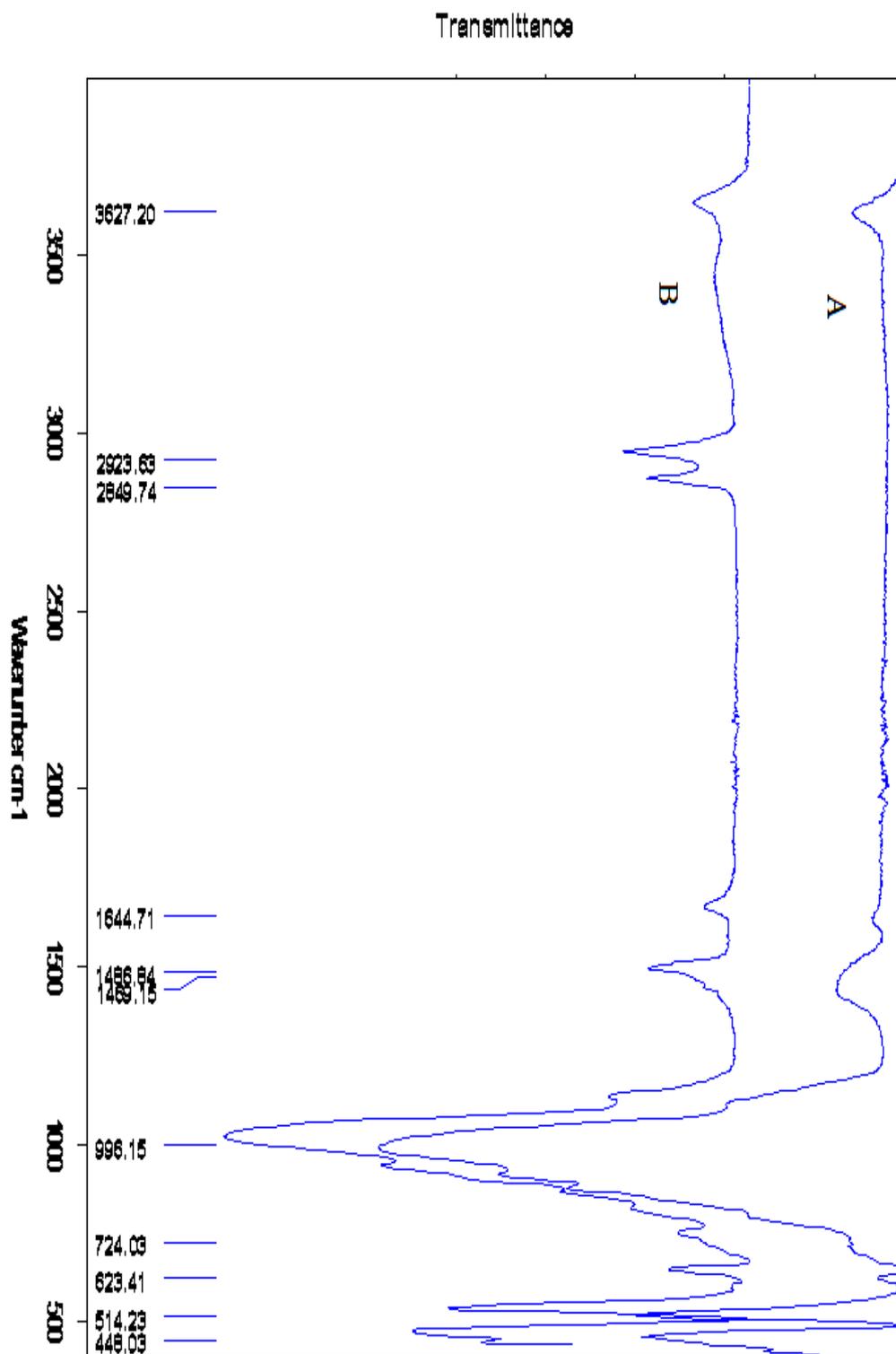


Figure 4 : spectres FT-IR de la Mag- $\text{Na}^+$  (A) et la Mag-CTA $^+$  (B)

### VI.1.3.b. Caractérisation par DRX :

Le paramètre essentiel qui permet de quantifier la modification de l'argile et clarifier l'orientation des molécules tensioactives dans la structure de l'argile est la distance entre les couches de l'argile. Ce paramètre peut être mesuré par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant la loi de Bragg  $2d \sin \theta = \lambda$ . Nous avons effectué les analyses sur les poudres d'argiles séchées.

La Mag- $\text{Na}^+$  a une distance interfoliaire de  $12,29\text{\AA}$ . L'addition des ions alkylamonium provoque un déplacement du pic caractéristique vers les faibles angles de  $4,9^\circ$  et par conséquent une augmentation du  $d_{001} = 18,01\text{\AA}$  pour la Mag-CTA $^+$ .

Cette augmentation indique qu'il y a une intercalation des alkylamoniums dans les galeries interfoliaires de la Mag- $\text{Na}^+$  par un simple échange cationique.

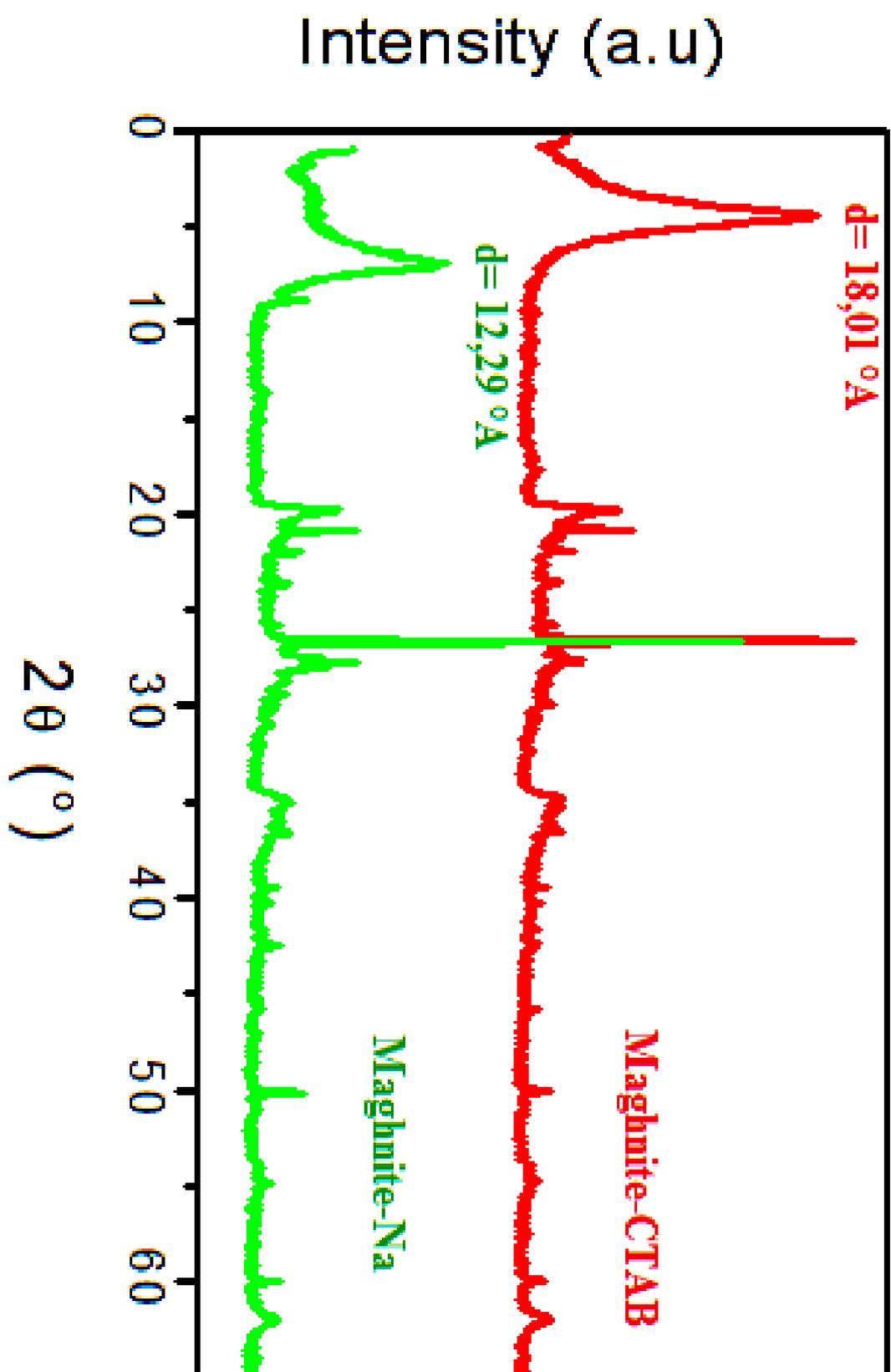


Figure 5 : diffractogrammes RX de Mag-Na<sup>+</sup> et Mag-CTA<sup>+</sup>

## VI.2. Préparation et caractérisation des nanocomposites-verts PLM/Mag :

### VI.2.1. Préparation des nanocomposites PLM/Mag :

On dissout 0,5 g du polylimonène, dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La solution est mise ensuite sous agitation magnétique pendant 15 min pour dissoudre complètement le polylimonène. Par la suite on ajoute à la solution 2% en masse de Mag-CTA<sup>+</sup> puis le mélange est traité par ultrasonification (sono-chimie) pendant 3h. Après, le mélange est versé dans une boîte de pétri en verre pour permettre au solvant de s'évaporer progressivement à température ambiante. Le produit récupéré est nommé PLM-Mag 2%. En utilisant le même protocole, une série des nanocomposites PLM/Mag a été réalisée en faisant varier la quantité de Mag-CTA<sup>+</sup> soit 3, 6 et 10 % en masse. Les produits obtenus sont nommés PLM-Mag 3%, PLM-Mag 6% et PLM-Mag 10%.

### VI.2.2. caractérisation des nanocomposites PLM/Mag :

Les nanocomposites-verts ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (FT-IR) et diffraction des rayons X (DRX).

#### VI.2.2.a. caractérisation par FT-IR :

Pour permettre l'identification des différentes contributions, les spectres FT-IR du polylimonène et le PLM-Mag 2% sont donnés sur la même figure 6. De la même manière, pour identifier les différentes bandes de vibrations caractéristiques du polylimonène et de la Mag-CTA<sup>+</sup>, Les différentes bandes de vibration sont donnés dans le tableau 1.

**Tableau 1** : les bandes caractéristiques des fonctions du PLM et PLM-Mag 2%.

Nombres d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution des bandes
2918	Vibration d'élongation de la liaison C-H
1641	Vibration d'élongation de la double liaison C=C
1457	Vibration de la liaison C-H
1367-1382	Vibration de la liaison $\text{CH}_2$ et $\text{CH}_3$
765	Vibration du groupement méthyle
3020	Vibration d'élongation de la liaison =C-H
2868	Vibration d'élongation de la liaison C-H

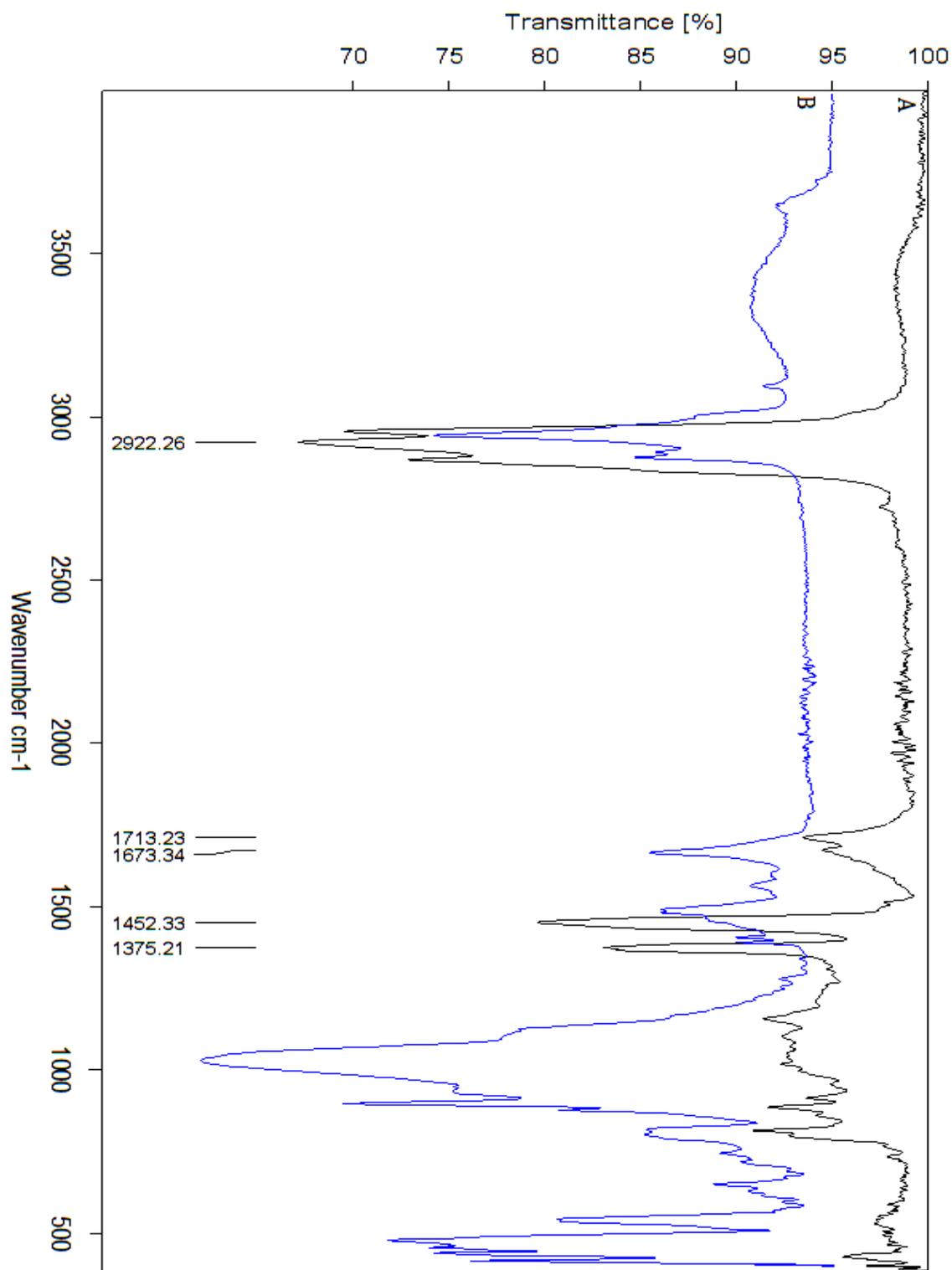


Figure 6 : spectres FT-IR du PLM (A) et PLM-Mag 2% (B)

**VI.2.2.b. caractérisation par DRX :**

La DRX permet déterminer l'orientation et l'arrangement des chaînes du polymère dans les argiles organophiles.

La figure 7 représente les diffractogrammes RX du polylimonène pur, la Maghnite-CTA<sup>+</sup> et le nanocomposite PLM-Mag.

Comparé à la réflexion basale (001) de la Mag-CTA<sup>+</sup> située à 4,90° (figure 5), celle des nanocomposites-verts PLM-Mag, l'angle s'est déplacé vers les régions angulaires inférieures, entre 3° et 4°, correspondant à des distance interfoliaires situées entre 38,18 °Å et 39,42°Å. Ceci est attribué, d'une part, à un gonflement supplémentaire de la Mag-CTA<sup>+</sup>, causé par l'insertion du polymère dans l'espace interfoliaire, d'autre part, ce résultat s'explique par une interaction entre le polymère et la Mag-CTA<sup>+</sup>, les nanocomposites obtenus, sont des nanocomposites intercalés, pour 6 et 10 % en masse de Mag-CTA<sup>+</sup>. Ainsi, la réflexion basale (001) de la Mag-CTA<sup>+</sup> a totalement disparu, pour les nanocomposites obtenus avec une quantité de 2 et 3% en masse de Mag-CTA<sup>+</sup>, cependant, l'exfoliation des feuillets de la Mag-CTA<sup>+</sup> est produite.

Pour avoir une exfoliation des feuillets de la Maghnite dans les nanocomposites, il faut que le pic de la réflexion basale (001) disparaisse complètement. Des résultats identiques ont été trouvés par D. E. Kherroub [15].

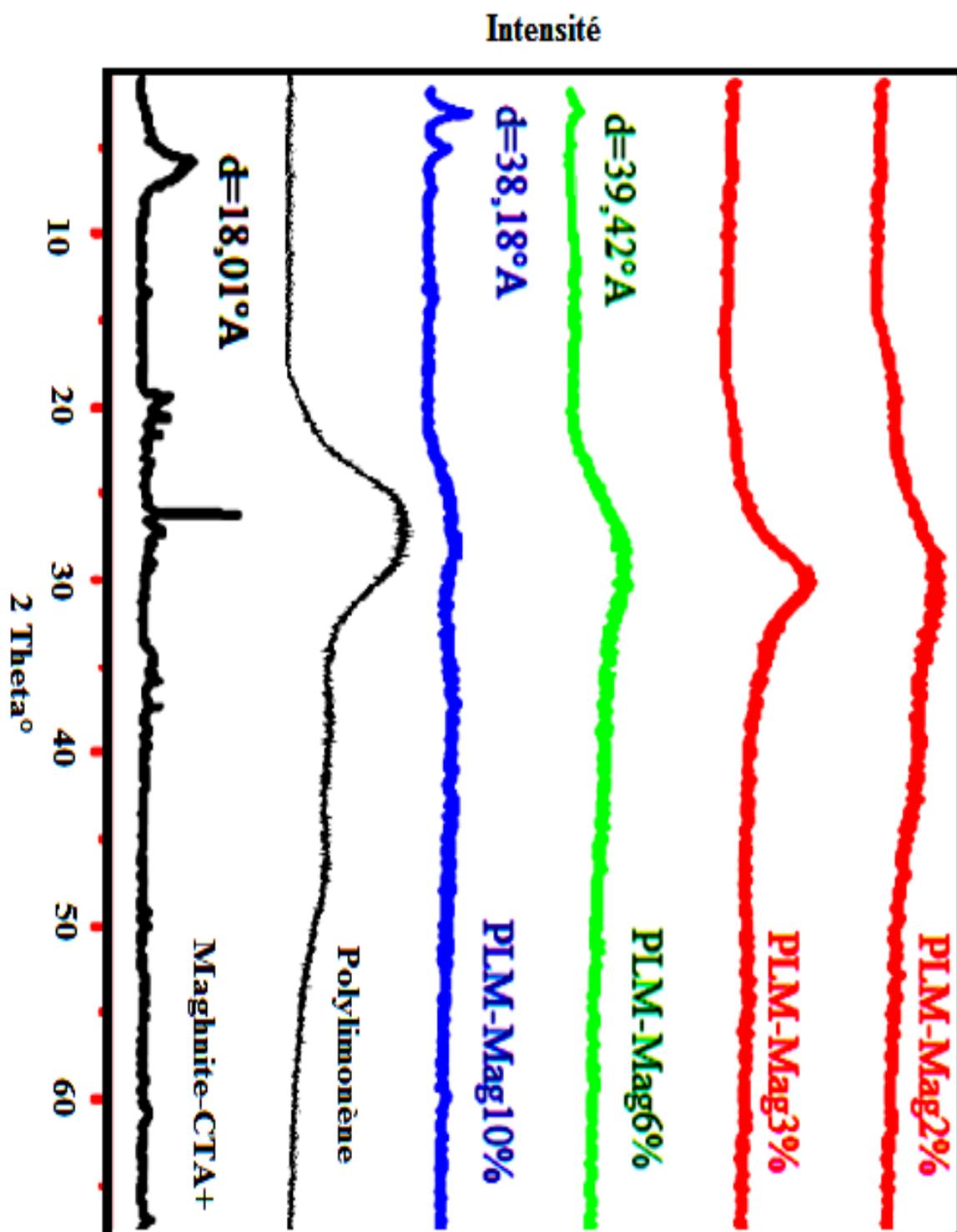
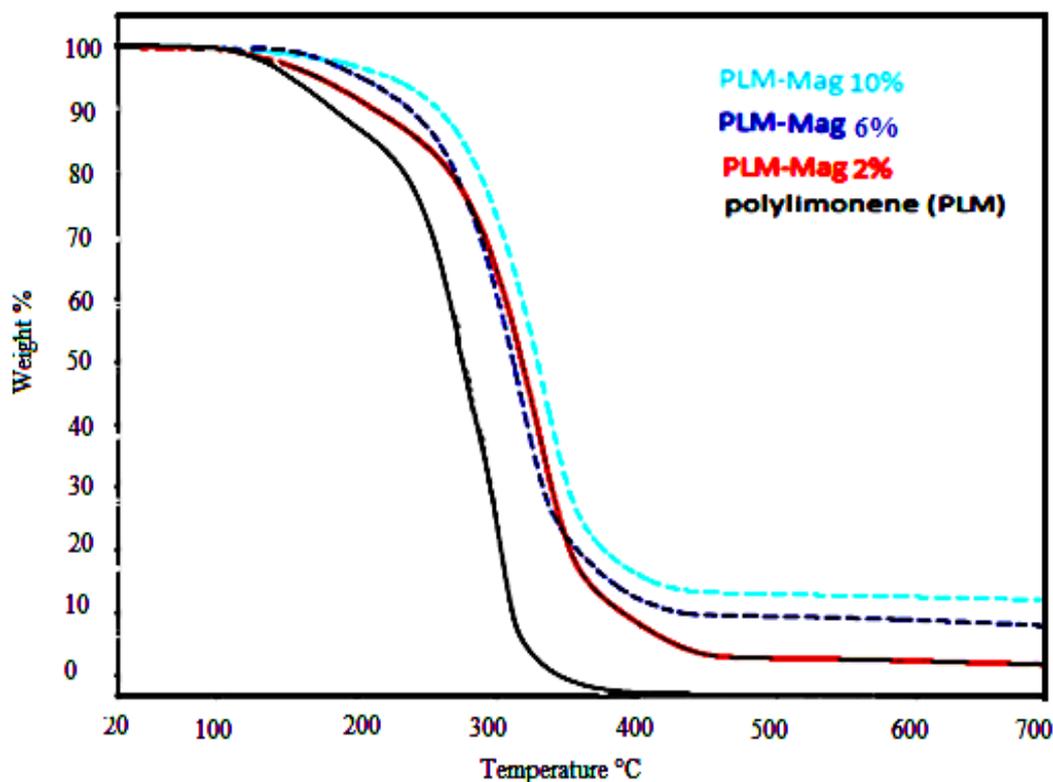


Figure 7 : diffractogrammes RX des nanocomposites-verts PLM-Mag

### VI.2.2.c. Analyse thermogravimétrique (ATG):

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sous un courant d'air avec une vitesse de chauffage de 5°K/min. La figure 8 représente les thermogrammes du polylimonène pur et celui des nanocomposites de 2, 6 et 10%w en Maghnite-CTA<sup>+</sup>. Les nanocomposites prouvent une grande stabilité thermique allant jusqu'à une température de début de dégradation environ 250°C pour le nanocomposites intercalé (10% et 6% de Mag-CTA<sup>+</sup>) et environ 200°C pour le nanocomposites exfolié (2%w de Mag-CTA<sup>+</sup>), alors que celle du polylimonène pure est d'environ 140°C. Ce gain de stabilité est dû, comme on l'avait déjà mentionné dans les premiers paragraphes, à la formation d'une couche carbonisée protectrice. La formation de cette couche est favorisée par la dispersion fine des particules intercalées ou exfoliées de montmorillonite qui jouent un rôle de support inorganique [16].

De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés [17-18], ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures.

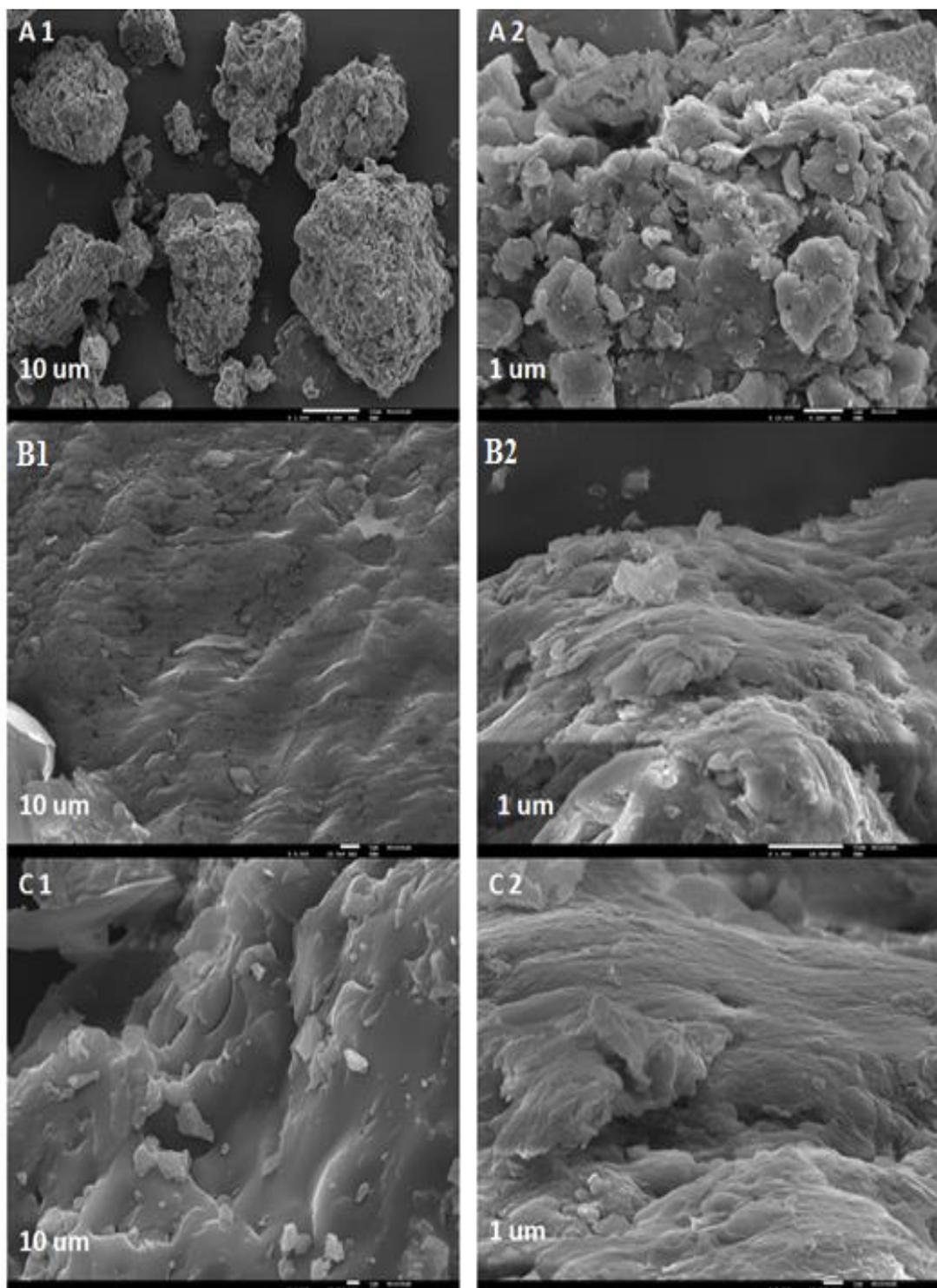


**Figure 8.** Thermogrammes (ATG) du polylimonène, PLM-Mag 10%, PLM-Mag 6% et PLM-Mag 2%

**VI.2.2.d. La microscopie électronique à balayage (MEB) :**

La figure 9 montre les images (MEB) de la Maghnite organophile (Mag-CTA<sup>+</sup>, A), les nanocomposites intercalés (PLM-Mag 10%, B) et les nanocomposites exfoliés (PLM-Mag 2%, C). Les échantillons ont été revêtus de platine et examinés sous vide avec un appareil FEG-SEM JEOL 7001F microscopie électronique.

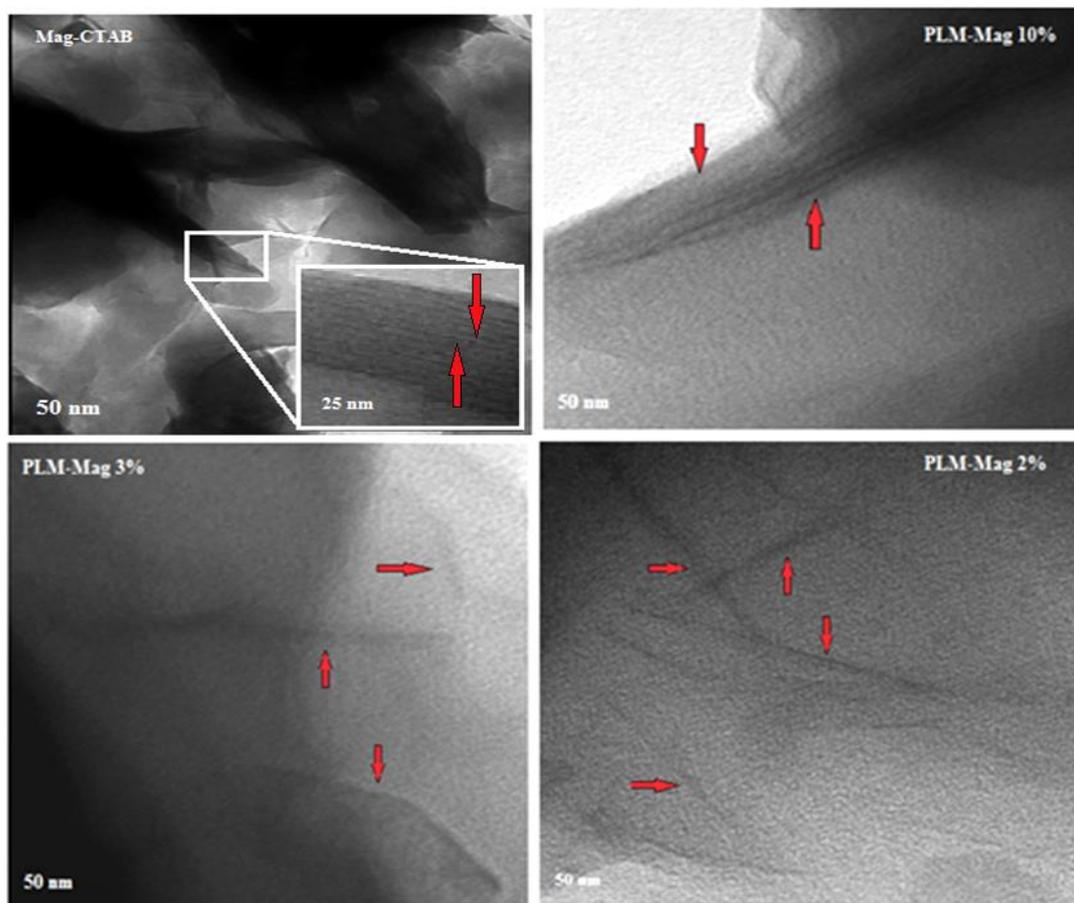
La comparaison de la morphologie de Mag-CTAB (figure 9 (A1 et A2)) avec le premier nanocomposites PLM-Mag 10% (figure 9 (B1 et B2)) montre une structure de montmorillonite plus organisée en petites particules. Dans le nanocomposites PLM-Mag 2% (figures 9 (C1 et C2)), l'observation de nanocomposites à 10  $\mu\text{m}$  (figure 9 (C1)), révèle une formation de plaque montmorillonite séparée, le même échantillon observé à 1  $\mu\text{m}$  (figure 9 (C2)), montre une surface plus rugueuse et un recouvrement de la surface de la montmorillonite par le polylimonène.



**Figure 9** : images MEB de la Mag-CTA<sup>+</sup> et de nanocomposites obtenus

### VI.2.2.e. La microscopie électronique à transmission (MET) :

La microscopie électronique à transmission a été utilisée pour déterminer la dispersion de Maghnite-CTA<sup>+</sup> dans la matrice de polylimonène et également pour comparer les résultats obtenus par analyse DRX. Les images MET de Maghnite-CTA<sup>+</sup> et les nanocomposites obtenus (2, 3 et 10%) sont montrés dans la figure 10. Pour la Maghnite-CTA<sup>+</sup>, il est facile de définir les couches de silicate par les lignes sombres et claires. Les nanocomposites (PLM-Mag 10%) préparés par 10% de Maghnite-CTA<sup>+</sup> présentent une structure intercalée de l'argile modifiée. Cependant, pour les nanocomposites (PLM-Mag 2 et 3%) préparés par 2 et 3% de Maghnite-CTA<sup>+</sup>, la structure exfoliée est partielle ou totale et les nanoparticules d'argile sont principalement bien dispersées dans la matrice de polylimonène. Ces résultats sont en accord avec l'analyse DRX.



**Figure 10:** Images MET de Mag-CTA<sup>+</sup>, PLM-Mag 10%, PLM-Mag 2% et PLM-Mag 2% (Hitachi 8100)

## VII. Conclusion :

- L'étude a montré qu'il était possible de préparer de tels nanocomposites verts tout en respectant quelques principes de la chimie verte tels que :
  - la conception de synthèses moins dangereuses grâce à l'utilisation des conditions douces.
  - la limitation des dépenses énergétiques.
  - l'utilisation de la biomasse et l'utilisation d'une argile comme nanorenfort vert.
- Les résultats obtenus montrent que les nanocomposites-verts PLM/Mag préparés avec 2 et 3% en masse de Mag-CTA<sup>+</sup> sont de type exfoliés.
- Les nanocomposites-verts préparés avec 4, 6 et 10% en masse de Mag-CTA<sup>+</sup> sont de type intercalés.
- Les produits obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse telles que la spectroscopie FT-IR, la DRX, l'ATG, le MEB et le MET.
- Cette étude a bien mis en évidence les structures des nanocomposites-verts préparés.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]. Y. Kojima, A. Usiki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8(05) : 1185-1189, (1993).
- [2]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, in situ polymerization of caprolactone catalysed by Maghnite-TOA to prduce poly (caprolactone)/MMT nanocomposites, 9 (2), 181-191, (2006).
- [3]. M. Wautelet et coll, les nanotechnologies, Edition Dunod, Paris, (2003).
- [4]. J.M. Berthelot, Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures, 4<sup>ème</sup> Edition, Lavoisier, (2005).
- [5]. G. Camus, C. Lorrette, R. Pailler, F. Rebillat, B. Reignier, et F. Teyssandier, Matériaux composites à matrice céramique et à renfort par fibre longues, techniques de l'ingénieur, l'expertise technique et scientifique de référence, N 4803, p 2645. (2014).
- [6]. H. Monteirto Cordeiro de Azeredo, L.H. Capparelli Mattoso and T. Habig Mchugh, Nanocomposites in food Packaging : A review, Ed. Boreddy S. R. Reddy, *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, in tech-open access publishier, P. 57-78, (2011).
- [7]. T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, *Polymer-clay nanocomposites*, John Wiley and sons. (2000).
- [8]. M. Belbachir, A. Bensaoula, U.S. Patent. 2003/0069446 A1. (2003).
- [9]. M. Belbachir, A. Bensaoula, U.S. Patent. 2001/6, 274,527 B1. (2001).
- [10]. Huang. ZM, Zhang, YZ, Kotati, M, Ramakrishna, S, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science eand Technology*. 63(15) : 2223-53. (2003).
- [11]. Grenier, A, Wendorff Joachim, H, *Electrospinning : A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers*. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(30) : 5670-703. (2007).
- [12]. M. Xu, Y. S. Choi, Y. K. Kim, K. H. I. Wang, I. J. Chung. *Polymer*, 92, 6387-6395. (2003).

- [13]. Madejova, J, Billik, P, Komadel, P, Fajnor, V, S, Dry grinding of Ca and octadecyltrimethylammonium montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 316, 589-595. (2007).
- [14]. Bureau, M. N, Denault, J, Cole, K, C. and Enright, G. D., The role of crystallinity and reinforcement in the mechanical behavior of polyamide-6/ clay nanocomposites, *Polym. Eng. Sci*, 42(9) : 1897-1906. (2002).
- [15]. Djamel Eddine Kherroub. Mohammed Belbachir. Saad Lamouri, Nylon 6/clay nanocomposites prepared with Algerian modified clay (12-maghnite), *Res Chem Intermed*, (2014).
- [16]. Vaia R.A., Price G., Ruth P.N., Nguyen H.T., Lichtenhan J., Polymer/layered silicate nanocomposite as high performance ablative materials. *Appl. Clay Sci*. 15, 67-92. (1999).
- [17]. Zhu Z.K., Yang Y., Yin J., Wang X.Y., Ke Y.C., Qi Z.N., Preparation and properties of organosoluble montmorillonite/polyimide hybrid materials. *J. Appl. Polym. Sci*. 73, 2063-2068. (1999).
- [18]. Wang S., Long C., Wang X., Li Q., Qi Z., Synthesis and properties of silicone rubber/organomontmorillonite hybrid nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci*. 69, 1557-1561. (1998).

### Conclusion générale

*Plusieurs méthodes pour polymériser le limonène de terpène ont été évalués dans la tentative de créer un nouveau matériau vert à partir d'une matière première verte (limonène).*

*La nouvelle technique de polymérisation qui a été utilisée au niveau du laboratoire de chimie des polymères (LCP) pour polymériser le limonène est :*

- *la polymérisation du limonène en utilisant un catalyseur écologique et non toxique appelé la Maghnite- $H^+$  et la Maghnite- $Na^+$ .*
- *Avec la polymérisation cationique du limonène par la Maghnite- $H^+$  on peut obtenir un polymère vivant. (qui se termine par une double liaison)*

*Le polylimonène obtenu a une température de vitrification :  $T_g$  entre 113 et 116 °C.*

*La polymérisation du **limonène R et S** catalysée par la Maghnite- $H^+$  a été effectuée ainsi que la copolymérisation du limonène avec des monomères vinyliques tels que le  $\beta$ -pinène et le styrène.*

*La copolymérisation du limonène avec le  $\beta$ -pinène et avec le styrène, a permis l'obtention des copolymères vivants. Les analyses spectrales par spectroscopie infrarouge (FT-IR), RMN-H et DSC sont concordantes.*

## Conclusion générale

---

*Les nanocomposites-verts à base du polylimonène et la Maghnite-CTA<sup>+</sup> sont préparés tout en respectant quelques principes de la chimie verte tels que :*

- *la conception de synthèses moins dangereuses grâce à l'utilisation des conditions douces.*
- *l'utilisation de la biomasse et l'utilisation d'une argile comme nanorenfort vert.*

*Les nanocomposites obtenus avec le mélange du polylimonène et la Maghnite-CTA<sup>+</sup> en solution, sont des nanocomposites de type **exfoliés** et de type **intercalés**, les caractérisations par FT-IR, DRX, ATG, MEB et par le MET confirment ces types des nanocomposites.*

*Les produits obtenus sont : le poly (R)-limonène, le poly (S)-limonène, le copoly (lim-co- $\beta$ p), le copoly (lim-co-Sty) et les nanocomposites PLM-Mag (**exfolié et intercalé**).*

*Les produits synthétisés ont été bien caractérisés par FT-IR, RMN-<sup>1</sup>H, DRX, DSC, ATG, GPC, MEB et le MET.*

### Techniques d'analyse

#### Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule.

-Les différentes modes de vibrations de liaison qui sont de types :

- Les vibrations de déformation angulaire
- Les vibrations d'allongement ou d'élongation (également appelées de valence).

Au sein du laboratoire LCP, Les spectres Infrarouges à Transformée de Fourier (FTIR) sont réalisés à l'aide d'un spectromètre Infrarouge Bruker Alpha (figure 1), à transformée de Fourier, muni d'un module **ATR diamant** et piloté par ordinateur pour une gamme de fréquences comprises entre  $360 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Les nombres d'ondes sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 1:** Spectromètre IRTF BRUKER ALPHA avec module ATR Diamant (Laboratoire de Chimie des Polymères, Université d'Oran)

### Diffraction des rayons X

Les rayons X couvrent une gamme de longueur d'onde autour du dixième de nanomètre. Cette distance est de l'ordre des distances interatomiques (quelques angströms) dans la matière condensée.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est généralement la plus utilisée pour étudier la structure du nanocomposites. La structure du nanocomposites (intercalée ou exfoliée) peut être identifiée, par exemple, dans un nanocomposites exfolié, la séparation extensive des couches associée avec la déamination des couches silicates originales dans la matrice polymère apparait dans la disparition éventuelle d'une diffraction de rayons X des couches silicates. D'autre part, pour les nanocomposites intercalés, l'expansion finie des couches associées avec l'intercalation du polymère apparait dans l'apparition d'une nouvelle réflexion basale correspondant à une galerie très large. Quoique la diffraction des rayons X est une méthode convenable pour déterminer l'espace inter-lamellaire des couches silicates, mais elle ne peut pas donner grande chose sur la distribution ou non-homogénéité structurale dans les nanocomposites.

Les spectres DRX ont été fait, au Laboratoire de Chimie des Polymères à l'Université d'Oran, sur un diffractomètre de rayons X, Bruker AXS D8 Advance équipé d'un détecteur Bruker LynxEye (figure 7) à localisation linéaire comportant 192 bandes de silicium (équivalent à 192 détecteurs rectilignes). L'utilisation de ce type de détecteur permet une acquisition simultanée sur  $4^\circ$  et permet donc une acquisition rapide des diagrammes avec la radiation  $K\alpha_1$  du Cuivre ( $1,54056 \text{ \AA}$ ) sélectionné par un monochromateur. Les échantillons ont été scannés à une vitesse de  $0,02^\circ/\text{s}$  sur un intervalle  $2\theta$  de  $0$  à  $70^\circ$  à la température de salle. Le programme "EVA" et la base de données PDF-2 JCPDS sont utilisés pour identifier les différents produits.



**Figure 2 :** Diffractomètre de rayons X, Bruker AXS D8 Advance (LCP, Oran).

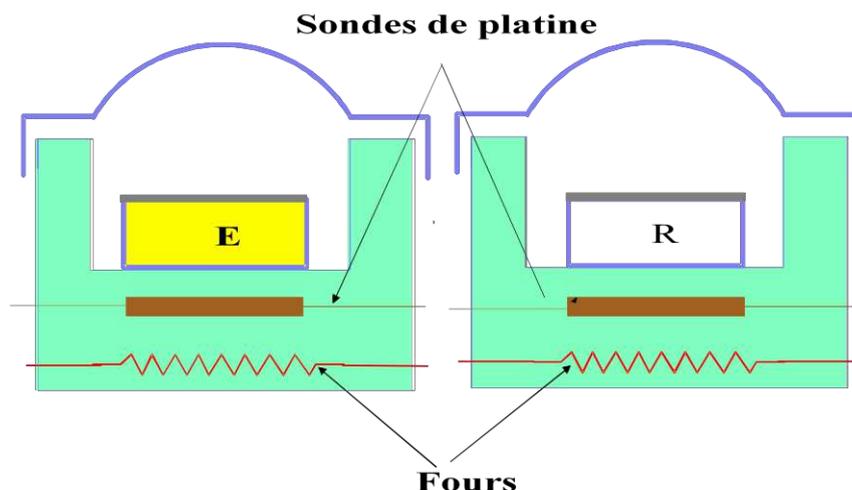
### **Analyse enthalpique différentielle ou Differential Scanning Calorimetry (DSC)**

L'analyse enthalpique différentielle ou D.S.C. est une technique d'analyse thermique basée sur la mesure du flux de chaleur différentiel entre un échantillon et une référence inerte soumis à une même loi d'échauffement ou de refroidissement linéaires.

- Deux types d'appareils existent sur le marché
  - l'un utilise le principe d'une compensation de puissance pour déterminer l'énergie du phénomène étudié (par exemple le D.S.C. PERKIN-ELMER) (figure 3),
  - l'autre basé sur la mesure différentielle de l'effet thermique à l'aide de deux piles thermoélectriques du type TIAN-CALVET (D.S.C. SETARAM).

Dans les deux cas l'allure des courbes est analogue à celles des courbes d'analyse thermique différentielle (ATD). Les appareils sont très sensibles et permettent d'étudier de faibles quantités de matière (10 à 20 mg).

Les applications sont celles de l'ATD mais les mesures sont quantitatives. La D.S.C. permet également la détermination des données cinétiques et la mesure des chaleurs spécifiques.



**Figure 3 :** Schéma d'un appareil DSC à compensation de puissance (PERKIN-ELMER).

- Le D.S.C. PERKIN-ELMER se compose de deux fours en platine iridié de faibles masses placées dans un bloc en aluminium servant de volant thermique.
- La température de l'échantillon et celle de la référence sont maintenues égales et programmées par injection d'énergie électrique supplémentaire ; soit dans le four contenant l'échantillon si le phénomène est endothermique, soit dans celui de la référence si le phénomène est exothermique.
- Les températures sont mesurées à l'aide de thermomètres à résistance de platine (de -175 °C à 725 °C).
- La précision des mesures calorimétriques est d'environ 1%.

Les différents thermogrammes ont été faits sur un DSC 204 F1 Phoenix (figure 4), avec les spécifications techniques :

- Gamme de température: -100°C à 200°C
- Creuset: Al ouvert
- Lampe: DELOLUX 04 (Hg)
- Puissance: < 9900 mW/cm<sup>2</sup>
- Gamme de longueur d'onde: 280/320 à 500 nm (UV-B, UV-A, blue light)
- Temps d'irradiation: 0.1 - 1000 s
- Diamètres des orifices: 8, 4, 2 mm
- Filtres: dépend de l'application

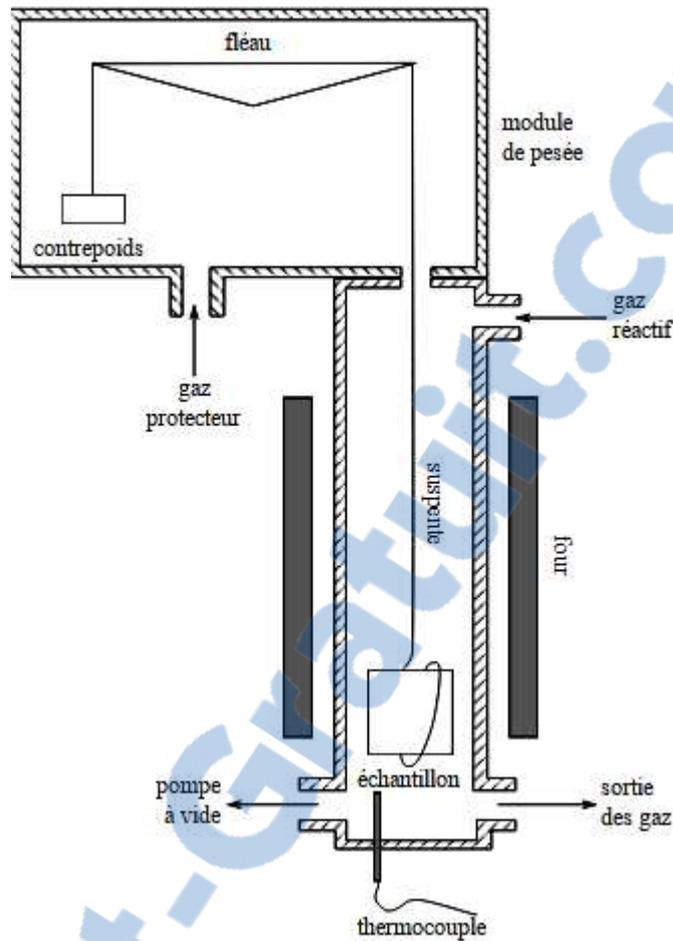


**Figure 4 :** DSC 204 F1 Phoenix du LCP, Oran

### **Analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes.

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants.



**Figure 5 :** Représentation schématique d'un ATG

Un appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données.



**Figure 6 :** ATG Perkin Elmer STA 6000

### Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN- $^1\text{H}$ )

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une propriété de certains noyaux atomiques possédant un spin nucléaire (par exemple  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{129}\text{Xe}$ ...), placés dans un champ magnétique. Lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement électromagnétique (radiofréquence), le plus souvent appliqué sous forme d'impulsions, les noyaux atomiques peuvent absorber l'énergie du rayonnement puis la relâcher lors de la relaxation. L'énergie mise en jeu lors de ce phénomène de résonance correspond à une fréquence très précise, dépendant du champ magnétique et d'autres facteurs moléculaires. Ce phénomène permet donc l'observation des propriétés quantiques magnétiques des noyaux dans les phases gaz, liquide ou solide. Seuls les atomes dont les noyaux possèdent un moment magnétique donnent lieu au phénomène de résonance.

Le phénomène RMN est exploité par la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (spectroscopie RMN), une technique utilisée par plusieurs disciplines : en physique et chimie (chimie organique, chimie inorganique, science des matériaux...) ou en biochimie (structure de molécules). Une extension sans doute plus connue dans le grand public est l'imagerie par résonance magnétique (IRM) utilisée en médecine, mais également en chimie. Récemment, le phénomène RMN a été utilisé dans la technique de microscopie à force de résonance magnétique (MFRM) pour obtenir des images à l'échelle nanométrique grâce à une détection mécanique. Cette technique combine les principes de l'imagerie par résonance magnétique et de la microscopie à force atomique (AFM).



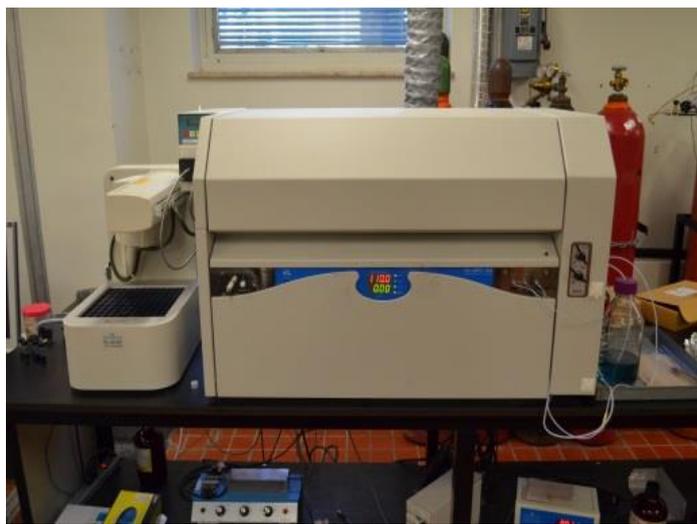
**Figure 7 :** RMN 400 MHz Bruker

### **Chromatographie par perméation de gel (GPC/SEC)**

La chromatographie par perméation de gel (GPC), également appelée chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ou chromatographie par filtration sur gel (GFC), est une technique chromatographique qui sépare les molécules dissoutes selon leur taille en les pompant dans des colonnes spéciales contenant un matériau de garniture microporeux.

À mesure que l'échantillon est séparé et élué de la colonne, il peut être caractérisé par un seul détecteur de concentration (calibration conventionnelle) ou une série de détecteurs (calibration universelle et triple détection). La GPC est employée pour caractériser des polymères, des biopolymères, des protéines ou des nanoparticules naturelles ou synthétiques.

Lorsque la séparation GPC est couplée à un détecteur de diffusion de lumière, à un viscosimètre et à un détecteur de concentration (triple détection), elle mesure la distribution de la masse molaire absolue, la taille des molécules, la viscosité intrinsèque et donne des informations sur la structure macromoléculaire, l'agrégation, la conformation et la ramification.



**Figure 8 : GPC- PL 120**

### **La microscopie électronique à balayage (MEB/SEM)**

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

S'appuyant sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, la MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Les travaux menés dans les années 1960 dans le laboratoire de Charles Oatley à l'université de Cambridge ont grandement contribué au développement de la MEB, et ont conduit en 1965 à la commercialisation par Cambridge Instrument Co. des premiers microscopes à balayage. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie à la science des matériaux, et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4 nanomètre et 20 nanomètres.



**Figure 9** : microscopie électronique FEG-SEM JEOL 7001F

### **La microscopie électronique à transmission (MET)**

Le microscope électronique en transmission (MET ou TEM en anglais) utilise un faisceau d'électron à haute tension, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements. En général, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée.



**Figure 10** : microscopie électronique MET Hitachi 8100

### **Réactifs utilisés**

Les réactifs utilisés dans la synthèse sont :

- Le R-(+) Limonène 97%, Sigma Aldrich.
- Le S-(-) Limonène 96%, Sigma Aldrich.
- Le B-pinène 97%, Sigma Aldrich.
- Le Styrène 99%, Sigma Aldrich.
- Le bromure de cétrimonium ou bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB).
- Le chlorure de sodium (NaCl).

### **Les solvants utilisés**

Les solvants utilisés dans la synthèse et la purification des produits obtenus sont :

- Le Dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 99%, Sigma Aldrich.
- Le Chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) 99%, Sigma Aldrich.
- Le Tétrahydrofurane (THF) 99%, Sigma Aldrich.
- Le Méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 99%, Sigma Aldrich.
- Le Toluène 98%, Sigma Aldrich.

### **Les catalyseurs utilisés**

Les catalyseurs utilisés sont des catalyseurs verts, écologiques et non toxiques (la Maghnite), ont été fournis à l'état brut par l'ENOF (Maghnia-Algérie). La Maghnite brute a été activée par des simples échanges :

- La Maghnite- $\text{H}^+$ .
- La Maghnite- $\text{Na}^+$ .
- La Maghnite- $\text{CTA}^+$ , comme un nanorenfort.

### **Activation de La Maghnite- $\text{H}^+$**

## Partie Expérimentale

---

20 g de Maghnite brute sont ajoutés à 1 litre d'une solution d'acide sulfurique 0,23 M. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 48 h à température ambiante. La suspension est ensuite filtrée, lavée à l'eau distillée à plusieurs reprises jusqu'à l'élimination complète d'ions sulfates, un test au nitrate de baryum au résidu du rinçage est nécessaire pour s'assurer que les sulfates sont totalement éliminés. Ensuite la Maghnite-H<sup>+</sup> est séchée à 150°C à l'étuve, broyée et conservée dans un dessiccateur.

### **Activation de la Maghnite-Na<sup>+</sup>**

La Maghnite-Na est préparé selon le protocole utilisé au LCP [8-9]. La Maghnite brut, fournie par Bental Spa, est broyée et finement tamisée, celle-ci est mise en contact avec une solution de NaCl (1M), pour échanger des ions présents au sein de l'argile par Na<sup>+</sup>, puis laissée sous agitation pendant 24h, ensuite l'argile subit plusieurs lavages à l'eau distillée pour éliminer l'excès du sel. Au bout de ces lavage, un simple test avec du AgNO<sub>3</sub> (0,1M) permet de mettre en évidence la présence de sels d'ammoniums résiduels. Le lavage est arrêté si aucun précipité n'est formé lors de l'addition d'AgNO<sub>3</sub> aux eaux de lavage.

### **Activation de la Maghnite-CTA<sup>+</sup>**

Le bromure de cétrimonium ou bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NBr, dont la quantité molaire est une fois équivalent par rapport à la CEC (CEC= 90 mmol/100g) de 5g de la Mag-Na<sup>+</sup>, soit 4,5 mmol ou 1,64g, dissout dans 100 ml d'eau distillée, puis on y ajoute lentement 5g de Mag-Na<sup>+</sup>. Le mélange agité à 60°C pendant 12h, puis centrifugé pendant 30 min. Ensuite, le solide récupéré est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'aucun ion bromure ne soit détecté, en utilisant une solution aqueuse d'AgNO<sub>3</sub> (0,1M). Une fois séché dans une étuve à 105°C, le solide est broyé, tamisé et analysé par spectroscopie infrarouge (FT-IR), diffraction des rayons X (DRX), analyse thermogravimétrique (ATG) et microscopie électronique à balayage.

### **Synthèse du poly (R)-limonène**

Dans un erlenmeyer de 50 ml, on verse 2g du (R)-limonène (0,01 mol) fourni par (Aldrich). La Maghnite-H<sup>+</sup> est séché, puis ajouté au monomère. Le mélange est mis sous agitation durant 6h. Le brut réactionnel est solubilisé dans le dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) fourni par (Aldrich), et filtré pour isoler la Maghnite-H<sup>+</sup>. La précipitation du polymère se fait dans le méthanol froid

### **Synthèse du poly (S)-limonène**

Le poly (S)-limonène a été synthétisé avec le même mode opératoire de la synthèse du poly

## Partie Expérimentale

---

(R)-Limonène, on change que l'énantiomère R par l'énantiomère S.

### **Synthèse du polylimonène par la Maghnite-Na<sup>+</sup>**

Dans un erlenmeyer de 50 ml, on verse 2g du (R)-limonène (0,01 mol) fourni par (Aldrich). La Maghnite-Na<sup>+</sup> est séché, puis ajouté au monomère. Le mélange est mis sous agitation durant 6h. Le brut réactionnel est solubilisé dans le dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) fourni par (Aldrich), et filtré pour isoler la Maghnite-Na<sup>+</sup>. La précipitation du polymère se fait dans le méthanol froid.

### **Synthèse du copoly (Lim-Co-βp)**

Nous avons préparé le copoly (Limonène-co-β-pinène) à partir du limonène, β -pinène et la Maghnite-H<sup>+</sup> comme catalyseur. Dans un Erlen de 50 ml, contenant une masse du limonène et β -pinène, nous versons une quantité de Mag-H<sup>+</sup> bien séchée auparavant pendant 12 heures dans l'étuve à 105C°. Le mélange est mis sous agitation durant 6h. La Mag-H<sup>+</sup> est récupérée par filtration. Le filtrat obtenu est précipité dans le méthanol à froid. Le produit obtenu est une poudre de couleur blanche, qui est séchée puis pesée.

### **Synthèse du copoly (Lim-Co-Sty)**

La réaction de copolymérisation a été réalisée en solution et à température ambiante pendant 2 h. Des parties égales en mole du limonène et du styrène ont été mises dans un Arlène de 50 ml, avec 10 ml de dichlorométhane, sous agitation pendant 2h. Le copolymère a été récupéré et purifié après la précipitation dans le Me-OH. Le produit obtenu est une poudre blanche.

### **Synthèse des nanocomposites-verts PLM/Mag**

On dissout 0,5 g du polylimonène, dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La solution est mise ensuite sous agitation magnétique pendant 15 min pour dissoudre complètement le polylimonène. Par la suite on ajoute à la solution 2% en masse de Mag-CTA<sup>+</sup> puis le mélange est traité par ultrasonification (sono-chimie) pendant 3h. Après, le mélange est versé dans une boîte de pétri en verre pour permettre au solvant de s'évaporer progressivement à température ambiante. Le produit récupéré est nommé PLM-Mag 2%. En utilisant le même protocole, une série des nanocomposites-verts PLM/Mag-CTAB a été réalisée en faisant varier la quantité de Mag-CTA<sup>+</sup> soit 3, 6 et 10 % en masse. Les produits obtenus sont nommés PLM-Mag 3%, PLM-Mag 6% et PLM-Mag 10%.

# Résumé

---

## Résumé :

La polymérisation avec la Maghnite comme catalyseur vert et non polluant pour l'environnement, est très utilisés dans la préparation de nouveaux polymères ou copolymères qui sont difficiles à obtenir par d'autres méthodes classiques de polymérisation.

Une nouvelle technique utilisant la Maghnite-H<sup>+</sup> comme catalyseur vert a été évaluée pour synthétisé le polylimonène dans le but de faire sortir un matériau vert à partir d'une matière première verte (Limonène). Le limonène est un monomère d'origine végétale qui peut être trouvé dans la térébenthine. Il a une structure plane et devrait fonctionner comme modèle pour d'autres terpènes.

Dans la première partie une étude bibliographique concernant la polymérisation cationique et les terpènes. Ainsi que des généralités sur les argiles et plus précisément la Maghnite. Dans la deuxième partie, la synthèse et la caractérisation du polylimonène (R et S) en utilisant la Maghnite-H<sup>+</sup> et la Maghnite-Na<sup>+</sup> comme catalyseurs en masse et a température ambiante, en donnant des résultats expérimentaux. La troisième partie, concerne la copolymérisation du limonène avec le  $\beta$ -pinène et avec le styrène catalysée par la Mag-H<sup>+</sup>. La dernière partie, regroupe des résultats expérimentaux de la synthèse et caractérisation des nanocomposites-verts polylimonène/Maghnite, en utilisant la Maghnite-CTA<sup>+</sup> comme un nanorenfort vert.

Les techniques de caractérisations utilisées sont : FT-IR, RMN-<sup>1</sup>H, DRX, DSC, ATG, GPC, MEB et le MET.

**Mots clés :** Limonène, Maghnite-H<sup>+</sup>, Maghnite-Na<sup>+</sup>, Maghnite-CTA<sup>+</sup>, FT-IR, RMN-<sup>1</sup>H, DSC, ATG, DRX, GPC, MEB, MET,  $\beta$ -pinène, styrène, nanocomposites-verts.

# Résumé

---

## **Abstract :**

Polymerization with Maghnite as a green catalyst is widely used in the preparation of new polymers or copolymers that are difficult to obtain by other conventional methods of polymerization.

A new technique using Maghnite-H<sup>+</sup> as a catalyst was evaluated to synthesize polylimonene in order to obtain a green material from a green raw material (Limonene). Limonene is a plant-based monomer that can be found in turpentine. It has a flat structure and should work as a model for other terpenes.

In the first part a bibliographic study concerning cationic polymerization and terpenes, as well as generalities on the clays and more precisely the Maghnite. In the second part, the synthesis and characterization of polylimonene (R and S) using Maghnite-H<sup>+</sup> and Maghnite-Na<sup>+</sup> as a catalysts in bulk and at room temperature, giving experimental results. The third part concerns the copolymerization of limonene with  $\beta$ -pinene and with styrene catalyzed by Mag-H<sup>+</sup>. The last part brings together experimental results of the synthesis and characterization of green-nanocomposites polylimonene / Maghnite, using Maghnite-CTA<sup>+</sup> as a green nanorenfort.

The characterization techniques used are: FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, XRD, DSC, TGA, GPC, SEM and TEM.

**Key words:** Limonene, Maghnite-H<sup>+</sup>, Maghnite-Na<sup>+</sup>, Maghnite-CTA<sup>+</sup>, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, DSC, TGA, XRD, GPC, SEM, TEM,  $\beta$ -pinene, styrene, green-nanocomposites.

# Résumé

## ملخص:

البلمرة مع المغنيت كمحفز صديق للبيئة ، تستخدم على نطاق واسع في تحضير بوليمرات أو بوليميرات جديدة يصعب الحصول عليها عن طريق طرق تقليدية أخرى للبلمرة.

تم تقييم تقنية جديدة تستخدم فيها المغنيت-H كمحفز أخضر لتوليف البولي ليمونين من أجل استخراج مادة خضراء من مادة خام خضراء (ليمونين). الليمونين هو مونومر نباتي يمكن العثور عليه في زيت التربنتين. لديه هيكل مسطح ويجب أن يعمل كنموذج لل تربنتين الأخرى.

في الجزء الأول ، دراسة بيليوغرافية تتعلق بالبلمرة الموجبة والتربين. وكذلك العموميات على الطين وبالتحديد المغنيت. في الجزء الثاني ، توليف وتوصيف البولي ليمونين باستخدام المغنيت-H و المغنيت-Na كمحفزات بكميات كبيرة وفي درجة حرارة الغرفة ، مما يعطي نتائج تجريبية. الجزء الثالث يتعلق بالبلمرة المشتركة للليمونين مع  $\beta$  بينان ومع الستايرين المحفز بواسطة المغنيت-H و الجزء الأخير ، يجمع بين النتائج التجريبية لتوليف وتوصيف المركبات النانوية - بوليمونين أخضر / المغنيت ، وذلك باستخدام المغنيت-CTA باعتباره نانو رنفور خضراء. تقنيات التوصيف المستخدمة هي: FT-IR ، 1H-NMR ، DRX ، DSC ، ATG ، GPC ، SEM و MET.

**الكلمات الأساسية:** ليمونين ، المغنيت-H ، المغنيت-Na ، المغنيت-CTA ، FT-IR ، 1H-NMR ، DSC ، ATG ، DRX ، GPC ، MEB ، MET ، بينان- $\beta$  ، ستايرين ، مركبات نانوية خضراء

## Résumé

La polymérisation avec la Maghnite comme catalyseur vert et non polluant pour l'environnement, est très utilisés dans la préparation de nouveaux polymères ou copolymères qui sont difficiles à obtenir par d'autres méthodes classiques de polymérisation. Une nouvelle technique utilisant la Maghnite-H<sup>+</sup> comme catalyseur vert a été évaluée pour synthétiser le polylimonène dans le but de faire sortir un matériau vert à partir d'une matière première verte (Limonène). Le limonène est un monomère d'origine végétale qui peut être trouvé dans la térébenthine. Il a une structure plane et devrait fonctionner comme modèle pour d'autres terpènes. Dans la première partie une étude bibliographique concernant la polymérisation cationique et les terpènes. Ainsi que des généralités sur les argiles et plus précisément la Maghnite. Dans la deuxième partie, la synthèse et la caractérisation du polylimonène (R et S) en utilisant la Maghnite-H<sup>+</sup> et la Maghnite-Na<sup>+</sup> comme catalyseurs en masse et à température ambiante, en donnant des résultats expérimentaux. La troisième partie, concerne la copolymérisation du limonène avec le  $\beta$ -pinène et avec le styrène catalysée par la Mag-H<sup>+</sup>. La dernière partie, regroupe des résultats expérimentaux de la synthèse et caractérisation des nanocomposites-verts polylimonène/Maghnite, en utilisant la Maghnite-CTA<sup>+</sup> comme un nanorenfort vert. Les techniques de caractérisations utilisées sont : FT-IR, RMN-<sup>1</sup>H, DRX, DSC, ATG, GPC, MEB et le MET.

### Mots clés :

Limonène; Maghnite-H<sup>+</sup>; Maghnite-Na<sup>+</sup>; Maghnite-CTA<sup>+</sup>; FT-IR ; RMN-<sup>1</sup>H; DSC; ATG; DRX; GPC; MEB; MET;  $\beta$ -pinène; Styrène; Nanocomposites-verts.