

Liste des abréviations

| | |
|--------------------------------------|--|
| DVB | Divinylbenzène. |
| EVB | Ethylvinylbenzène |
| PDVB | Polydivinylbenzène. |
| St | Styrène. |
| PSt | Polystyrène. |
| Magh-H ⁺ | Maghnite-H ⁺ . |
| RMN | Résonance magnétique nucléaire. |
| UV | Ultra violet. |
| IR | Infrarouge. |
| CB | Charbon. |
| CW | Charbon de Whisker. |
| MEB | Microscopie électronique par balayage. |
| IB | Isobutylène. |
| Mn | La masse molaire moyenne en nombre. |
| M _w | La masse molaire moyenne en masse. |
| I | L'indice de polydispersité. |
| AIBN | Azobisisobutyronitrile. |
| CH ₂ ClCH ₂ Cl | 1,2-dichloroethane. |
| CTAB | Bromure de cetyltriméthylamonium. |
| Na | Sodium. |
| DRX | Diffraction des rayons X. |
| ATG | Analyse thermogravimétrique. |
| PIn | Polyindane. |
| SSA | Surface spécifique. |
| CEC | Capacité d'échange cationique. |

Tables des matières

| | |
|---|----|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| CHAPITRE I. Rappels bibliographiques. | |
| I- Polymérisation cationique des monomères vinyliques par catalyse homogène..... | 5 |
| I-1- La polymérisabilité..... | 5 |
| I-2- L'influence des substituant sur la polymérisation des monomères vinylique..... | 8 |
| A- Amorçage..... | 9 |
| A-1. Les acides de Brøsted..... | 9 |
| A-2. Les acides de Lewis..... | 10 |
| B- Propagation..... | 13 |
| C- Transfert de chaînes et terminaison..... | 14 |
| C-1. Transfert de chaîne au monomère..... | 14 |
| C-2- Transfert de chaîne au contre- ion..... | 14 |
| C-3. Transfert de chaîne au polymère..... | 15 |
| C-4. Terminaison de chaîne par recombinaison avec le contre- ion..... | 15 |
| C-5. Autres réactions de transfert et de terminaison..... | 16 |
| II. Polymérisation cationique du DVB..... | 17 |
| a- Le polyindanes..... | 17 |
| b- Le poly (divinylbenzène) linéaire et polymères relatifs..... | 19 |
| III- La polymérisation radicalaire du DVB..... | 23 |
| a- Polymères à base de styrène en présence des groupements vinyliques..... | 23 |
| b- Poly (divinylbenzène) réticulé et polymères reliaer..... | 24 |
| c- Autres polymères synthétisés a base du DVB..... | 26 |
| d- Nouveau support de polymère pour la chimie combinatoire..... | 30 |
| IV- Polymérisation des monomères vinyliques par catalyses hétérogène..... | 31 |
| IV-1. Introduction..... | 31 |
| IV-2. Polymérisation cationique en présence du charbon..... | 32 |
| IV-3. Polymérisation par les minéraux d'argiles. | 35 |
| V- La synthèse de nanocomposites a base de divinylbenzène..... | 36 |
| Conclusion..... | 37 |
| Références bibliographiques..... | 38 |
| CHAPITRE II. Polymérisation de Divinylbenzène par la Maghnite H ⁺ | |
| I -Introduction..... | 45 |
| II –Nature et caractéristiques de la Maghnite H ⁺ | 45 |
| III -Polymérisation de différents monomères par la Maghnite H ⁺ | 46 |

| | |
|---|----|
| IV- la polymérisation de DVB par la Maghnite H ⁺ | 51 |
| V- Caractérisations du polydivinylbenzène..... | 52 |
| VI- Mécanisme probable de la réaction..... | 61 |
| Conclusion..... | 63 |
| Références bibliographiques..... | 64 |

CHAPITRE III. Copolymérisation de Divinylbenzène avec le styrène par La Maghnite H⁺.

| | |
|--|----|
| I -Introduction..... | 66 |
| II- Classification et nomenclature des copolymères..... | 66 |
| III- Copolymérisation cationique..... | 68 |
| III-1. Introduction..... | 68 |
| III-2. La Copolymérisation de DVB par la Maghnite-H ⁺ | 68 |
| III-3.Caractérisations. | 69 |
| IV- Mécanisme probable de la réaction..... | 77 |
| Conclusion..... | 79 |
| Références bibliographiques..... | 80 |

CHAPITRE IV. Polymérisation avec cyclisation du Divinylbenzène par La Maghnite H⁺: polyindane

| | |
|---|----|
| I -Introduction..... | 82 |
| II- Synthèse du polyindane par la Maghnite-H ⁺ | 82 |
| III- Caractérisations du Polyindane..... | 83 |
| IV- Etude de la masse molaire en fonction du temps..... | 88 |
| V- Mécanisme..... | 88 |
| Conclusion..... | 90 |
| Références..... | 91 |

CHAPITRE V. Synthèses de nanocomposites Maghnite-Polydivinylbenzène.

| | |
|--|----|
| I-Introduction..... | 92 |
| II- Mise en œuvre de nanocomposites..... | 92 |
| III- Modification organophile des phyllosilicates par échange cationiqu..... | 94 |
| a- Influence de la structure hôte..... | 94 |
| b- Influence du cation compensateur..... | 95 |
| c- Influence du type d'ion alkylammonium..... | 96 |
| IV- Synthèse du composite polydivinylbenzene/Maghnite-Na et du composite polydivinylbenzene/Maghnite-CTAB..... | 97 |

| | |
|---|------------|
| 1- Préparation de la Maghnite-CTAB..... | 97 |
| 2- Analyse effectuées sur les Maghnites..... | 98 |
| 2-1- Analyse DRX..... | 98 |
| 2-2- Analyse IR..... | 99 |
| 2-3- Analyse ATG..... | 100 |
| 3- Polymérisation in situ..... | 101 |
| 4- Morphologies des nanocomposites du divinylbenzène..... | 102 |
| 4-1- Diffraction des rayons X (DRX)..... | 102 |
| 4-2- Analyse thermogravimétrique (ATG)..... | 105 |
| Conclusion..... | 107 |
| Références bibliographiques..... | 107 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 109 |
| PARTIE EXPERIMENTALE..... | 111 |

INTRODUCTION GENERALE.

Introduction Générale.

Les matériaux jouent un rôle déterminant dans toutes les applications technologiques. L'apparition de matériaux polymères a entraîné pour notre monde une révolution comparable à celle introduite au siècle dernier par développement de la métallurgie. Ainsi, de nouveaux mots sont apparus : matériaux composites, biocompatibles, thermodurcissables, gels, résines, alliages organiques, verres de synthèses et récemment matériaux hybrides et céramiques.

De nos jours, les polymères ont élargi leurs applications à des champs plus avancés telles que la technologie de l'information, la science électrique et électronique, et la biotechnologie comprenant des produits biochimiques et biomédicaux [1-3].

Les monomères vinyliques ont fait l'objet de plusieurs travaux de polymérisation : cationiques, anioniques et radicalaires.

Parmi les monomères vinyliques nous nous sommes intéressés au divinylbenzène (DVB) qui est un composé aromatique simple de la famille du styrène, très utilisé comme agent de réticulation dans plusieurs réactions de polymérisation et est employé pour modifier les propriétés physiques et chimiques d'une grande variété de matériaux. Typiquement, il est utilisé pour augmenter les propriétés de résistance physique, la dureté, la résistance à la traction, la résistance aux chocs tout en, également, contribuant à la facilité du traitement et fabrication.

Le DVB est principalement employé dans la synthèse des résines, des plastiques, des latex utilisés dans les enduits, la chimie combinatoire [6], les résines échangeurs d'ions [7], le diagnostic médical [8], le dégageant commandé des médicaments [9]. Il trouve aussi son utilisation dans d'autres domaines très importants tels que la chromatographie d'exclusion stérique [10].

Selon le mode de polymérisation employé, des polymères linéaires, cycliques ou réticulés ou des copolymères de divinylbenzène sont préparés. Le DVB est généralement employé sous sa forme commerciale (de catégorie technique), qui contient des isomères en méta et Para DVB et l'éthylvinylbenzène (EVB), habituellement composés de 50 à 80 % en DVB.

La polymérisation du DVB par voie radicalaire conduit à des polymères réticulés avec des groupements vinyles pendants. Ces résines styriennes sont régulièrement employées en tant que supports solides pour la préparation des polymères fonctionnels [11]. Peu de chercheurs ont tiré profit réellement de la présence des groupements vinyle.

L'une des méthodes les plus utilisées pour préparer les résines à base de polystyrène avec des groupements pendants de vinyle est la conversion étape par étape de l'unité de styrène en unité de vinylstyrène par chlorométhylation, suivie de conversion dans leurs sels de phosphonium et finalement d'une vinylation de Wittig. Neumann et Peterseim ont préparé le poly (para-vinylstyrène) dans le but de préparer diverses résines macroporeuses commerciales [12].

La polymérisation du DVB par voie cationique donne des polymères linéaires [13] ou cycliques [14], selon les conditions opératoires utilisés. La linéarité est obtenue par utilisation de différents acides comme catalyseurs tels que le BF_3OEt_2 , en présence d'un solvant (1,2-dichloroéthane).

La polymérisation du DVB par des acides tels que CF_3COOH comme catalyseur, dans un solvant, ayant un point d'ébullition élevé comme le 1,2-dichloroéthane, conduit à des polymères cycliques de structure d'indane ou bien polyindanes.

D'autre part, pour améliorer diverses propriétés des matériaux polymères telles que les propriétés barrières, la résistance thermique, l'aptitude à la coloration, la stabilité dimensionnelle, les propriétés mécaniques, la conductivité, etc., des nanocomposites ont été préparés à base de DVB et d'argile [15-19].

L'objectif de cette recherche est d'utiliser une argile locale de type montmorillonite appelée Maghnite dans la polymérisation du DVB et la synthèse de nanocomposites à base de DVB. La Maghnite a fait l'objet de plusieurs études et applications sur les monomères vinyliques et cycliques [20-25]. Ainsi, nous essayerons, dans un premier temps, d'améliorer les conditions d'obtention de polydivinylbenzène linéaire, c'est-à-dire voir si la polymérisation du DVB par la Maghnite- H^+ peut fournir un processus de bonne productivité à température ambiante

sans solvant. En second lieu, nous étudierons les conditions d'obtention de polyindane à partir du divinylbenzène en utilisant la Maghnite-H⁺ comme catalyseur. Et enfin, préparer une Maghnite organophile et tester son efficacité dans la préparation des nanocomposites à base de divinylbenzène.

Cette thèse est organisée comme suit : dans un premier chapitre nous proposons une étude bibliographique sur les différents travaux effectués sur la polymérisation du divinylbenzène par catalyse homogène, ainsi que sur les mécanismes proposés. Dans le second chapitre, nous exposons la polymérisation cationique du DVB par la Maghnite-H⁺ ainsi que la caractérisation des polymères obtenus par différentes méthodes d'analyse telles que la RMN ¹H, la RMN ¹³C, l'IR, l'UV ainsi que la viscosimétrie. Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la copolymérisation cationique du DVB avec le St. Quant au quatrième chapitre, il porte sur l'étude de la polymérisation du divinylbenzène en solution à une température de 80 °C catalysée par la Maghnite-H⁺ pour l'obtention de polymère cyclique. Ce chapitre comporte aussi deux parties :

- Etude des conditions expérimentales, la caractérisation du polymère par RMN ¹H, IR, GPC, DSC et ATG.
- Etude de la cinétique de la copolymérisation cationique du DVB en solution à 80 °C.

Enfin, dans le cinquième chapitre nous étudions la préparation d'une Maghnite organophile pour la préparation de nanocomposites avec le divinylbenzène. Ce chapitre comporte les analyses IR, DRX et ATG de la Maghnite organophile préparées et les nanocomposites synthétisés.

Références bibliographiques :

- [1]. H. Fudouzi ; Y. Xia. Adv Mater, 15, 892, **2003**.
- [2]. J. Ugelstad; P. Stenstad; L. Kilaas; W. S. Prestvik; A. Rian; K. Nustad; R. Herje; A. Berge; Macromol Symp, 101, 491, **1996**.
- [3]. V. L. Covolan; L. H. I. Mei ; C. L. Rossi ; Polym. Adv. Technol. 8, 44, **1997**.
- [6]. P.H.H. Hermkens; H.C.J. Ottenheijm; D. Rees; Tetrahedron, 52, 4527, **1996**.

- [7].C.W. Klampfl; W. Buchberger; G. Rieder; G.K. Bonn; J. Chromatogr. A, 770, 23, **1997**.
- [8]. B.J. Glasgow; Ophthalmology, 104, 753, **1997**.
- [9]. R. Narayani; K. Panduranga ; J. Appl. Polym. Sci ; 58. 1761, **1995**.
- [10]. W.H.Li, H.D.H. Stover, A.E. Hamielec; J. Polym. Sci, Part A, Polym. Chem; Vol. 32, 2029, **1994**.
- [11].W. Funke, J. Oil Col. Chem. Assoc. 60, 438, **1977**.
- [12].W.P. Neumann, M. Peterseim, React. Polym., 20, 189, **1993**.
- [13].H. Hasegawa, T. Higashimura, Macromolecules 13, 1350, **1980**.
- [14].O. Nuyken; M.B. Leitner; G. Maier; Makromol. Chem., 193, 487-500, **1992**.
- [15]. S.-K. Yoon, B.-S. Byun, S. Lee, S.-H. Choi, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 14, 417–422, **2008**.
- [16]. B.H.F. Moura, R.H.B. Assis, P.I.B.M. Franco, N.R. Antoniosi Filho, D. Rabelo, Reactive & Functional Polymers, 73, 1255–1261, **2013**.
- [17]. R. Scherer, A.M. Bernardes, M.M.C. Forte, J.Z. Ferreira, C.A. Ferreira, Materials Chemistry and Physics, 71, 131–136, **2001**.
- [18]. R. Scherer, A.M. Bernardes, M.M.C. Forte, J.Z. Ferreira, C.A. Ferreira. Mater. Chem. Phys. 71, 131–136, **2001**
- [19]. S.K. Yoon, B.S. Byun, S. Lee, S.H. Choi. J. Ind. Eng. Chem. 14, 417–422, **2008**.
- [20]. M. Belbachir et col. US Patent, Bub N° 066969.0101, **2001**.
- [21]. R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir. Polymer 44, 4097-4100, **2003**.
- [22].A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir.J. Mol. Sci. 3, 790-800, **2002**.
- [23].A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachemaoui, J. Mol. Sci. 4, 572-585, **2003**.
- [24]. A. Harrane, R. Meghabar & M. Belbachir, Designed Monomers and Polymers, 9(2), 181-191, **2006**.
- [25]. Z. Draoua, A. Harrane & M. Belbachir, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 52(2), 130-137, **2015**.

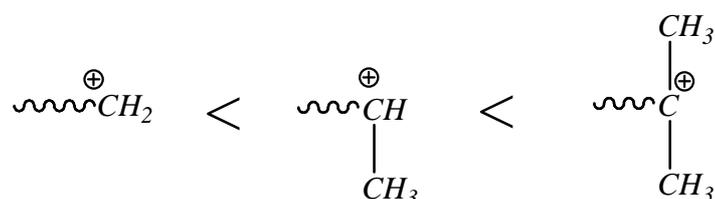
CHAPITRE I.
Rappels bibliographiques.

I- Polymérisation cationique des monomères vinyliques par catalyse homogène :

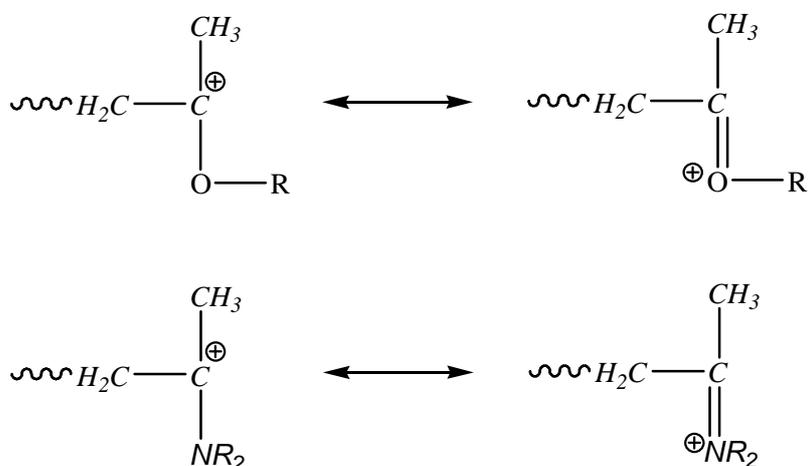
I-1. Polymérisabilité:

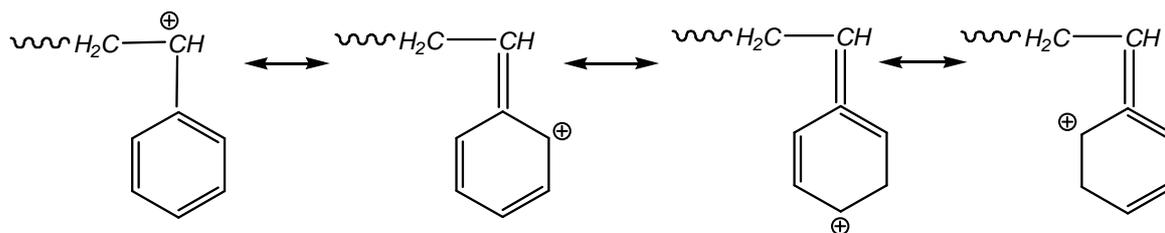
La polymérisation cationique est étudiée depuis très longtemps, elle a fait l'objet de plusieurs livres et applications. Elle est très importante sur le plan industriel, elle permet d'obtenir, par exemple, le caoutchouc butyle (copolymère : isobutène – isoprène), le poly (tétrahydrofurane) qui entre dans la composition de polyuréthane, élastomères,... etc.

La polymérisation d'un monomère vinylique dépendra beaucoup des substituants portés par la double liaison. En effet, la présence des groupements électrodonneurs augmente la densité électronique de la double liaison et donc son affinité protonique ou cationique, et d'autre part, stabilise l'espèce propagatrice par délocalisation de la charge sur l'atome de carbone en α . Ce qui explique l'ordre de stabilité des ions carbenium aliphatiques :



De la même manière, les groupements alkoxy, phényle, vinyle stabilisent les ions carbenium par effet mésomère :





Ainsi, les monomères comme l'isoprène, le vinylcarbazole, la N-vinylpyrrolidone, l'isoprène, le styrène, le divinylbenzène, etc..., peuvent être polymérisés par voie cationique.

C'est à partir de considérations thermodynamiques et cinétiques que l'on peut déterminer, si un monomère donné peut être transformé en polymère. La polymérisation sera impossible, quelles que puissent être les conditions expérimentales, si ce monomère ne réussit pas à passer le test de faisabilité thermodynamique. La polymérisation n'est possible que si la différence d'énergie libre ΔG entre le monomère et le polymère est négative. Une valeur négative de ΔG , ne signifie cependant pas que la polymérisation peut se dérouler dans n'importe quelles conditions (nature de l'amorçage, la température, etc...).

La réalisation effective d'une polymérisation thermodynamiquement possible, dépend de la faisabilité cinétique, c'est-à-dire du fait que le processus puisse ou non être conduit à vitesse raisonnable dans les conditions expérimentales choisies.

Les caractéristiques thermodynamiques ΔH , ΔS , ΔG d'une polymérisation sont d'une grande importance, ils représentent respectivement la différence d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre, entre une mole de monomère et une mole d'unité de répétition dans le polymère.

La polymérisation en chaîne des monomères vinyliques est exothermique ($\Delta H < 0$) et exotropique ($\Delta S < 0$). L'exothermicité d'une réaction de polymérisation provient de la transformation des liaisons π des monomères en liaisons σ dans le polymère. La valeur négative de ΔS est due à la perte de degré de liberté de l'unité de répétition par rapport à la molécule de polymère [1].

Le tableau 1 représente la gamme très étendue des valeurs de ΔH et ΔS de différents monomères vinylique.

Tableau 1: Thermodynamique de la polymérisabilité de quelques monomères vinyliques à 25°C [2, 3].

| MONOMERES | $-\Delta H$ (KJ / MOLE) | $-\Delta S$ (J / K. MOLE) |
|---------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Styrène. | 73 | 104 |
| α – Méthylstyrène. | 35 | 110 |
| Isobutylène. | 48 | 121 |
| Chlorure de vinylidène. | 73 | 89 |
| Acrylonitrile. | 76,5 | 109 |
| Isoprène. | 75 | 101 |
| Acétate de vinyle. | 88 | 110 |
| Méthacrylate de méthyle. | 56 | 117 |
| Ethylène | 93 | 155 |
| 1,3- Butadiène | 73 | 89 |
| Tétrafluoroéthylène | 163 | 112 |
| Anhydride maléique | 59 | - |
| Propène | 84 | 116 |

Ainsi, bien qu'il existe un très grand nombre de monomères vinyliques dont la polymérisation est thermodynamiquement possible, des conditions expérimentales très spécifiques doivent souvent être réunies pour que la cinétique soit compatible avec la réalisation d'une polymérisation donnée [1].

Le tableau N° 2 représente le type de polymérisabilité de différents monomères insaturés par divers types d'amorçages [4].

Tableau 2 : La polymérisabilité de différents monomères insaturés selon le type de polymérisation [4].

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

I-2- L'influence des substituants sur la polymérisation des monomères vinyliques :

Ce sont les caractéristiques d'induction électrique et de résonance du substituant qui déterminent la polymérisabilité d'un monomère par un type d'amorceur donné (radicalaire, cationique ou anionique). L'influence du substituant se manifeste à la fois par la modification de la densité électronique sur la double liaison et par sa capacité de stabiliser l'espace formé (un radical, un cation ou un anion).

Des substituants électrodonneurs tels que des alkoxyes, alkyles, alkenyles et phényles augmentent la densité électronique de la double liaison carbone-carbone, et facilite la formation d'une liaison avec l'espèce cationique [5-8].



De plus ces substituants stabilisent par résonance l'espèce propageante cationique.

Les substituants électroattracteurs, tels que les groupes nitriles et carbonyles (aldéhyde, cétone, acide ou ester), facilitent l'attaque des espèces anioniques grâce à la diminution de la densité électronique de la double liaison, et stabilisent par résonance l'espèce anionique propageante [9-13].



Les halogènes sont des électroattracteurs par effet inductif et des électrodonneurs par résonance, mais ces deux effets sont relativement faibles, de ce fait les monomères halogénés tels que le chlorure de vinyle ne se polymérisent que par voie radicalaire.

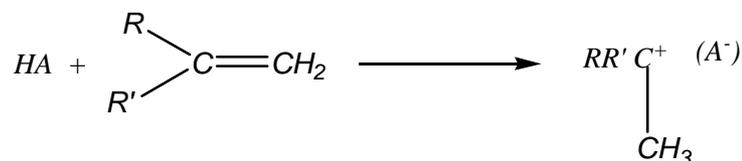
La plupart des monomères vinyliques sont sensibles aux amorceurs radicalaires, la stabilisation par résonance du radical responsable de la propagation se produit avec pratiquement tous les substituants.

A- Amorçage :

On distingue en polymérisation cationique deux catégories principales d'amorceurs.

A-1. Les acides de Brønsted :

Les acides de Brønsted (acides protiques) amorcent la polymérisation cationique par protonation de l'oléfine. L'acide doit être assez fort pour produire une concentration suffisante d'espèces protonées.



Cependant, la nucléophilie de l'anion ne doit pas être trop élevée, afin de ne pas provoquer la terminaison par recombinaison avec l'oléfine protonée (terminaison de chaîne par capture d'anion).



Ainsi, l'emploi d'acides forts, en tant qu'amorceur cationique est limité par le fait que les anions qui en dérivent sont le plus souvent trop nucléophiles, on peut citer comme exemples les acides halohydriques.

D'autres acides forts dont les anions sont moins nucléophiles amorcent la polymérisation cationique, on peut citer comme exemple :

- ♦ L'acide sulfurique H_2SO_4 .
- ♦ L'acide perchlorique $HClO_4$.
- ♦ L'acide trifluorométhanesulfonique (triflique) CF_3SO_3H .
- ♦ L'acide trifluoroacétique CF_3COOH .

On tient cependant, à signaler que les masses molaires des polymères obtenus lors des polymérisations par des acides de Brønsted, sont en général limitées à quelques milliers.

A-2. Les acides de Lewis :

Les acides de Lewis constituent la classe d'amorceurs cationiques la plus importante, le plus souvent à basse température, et permettent l'obtention de polymères de masse molaire élevée avec de très bons rendements.

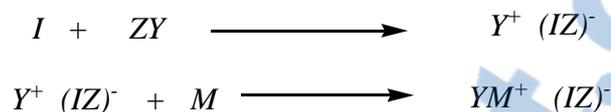
On peut citer parmi ces amorceurs les halogénures métalliques ($AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$, $SbCl_5$, $ZnCl_2$, $TiCl_4$, $AlBr_3$) des dérivés organométalliques ($RAICl_2$, R_2AlCl , R_3Al) et les oxyhalogénures ($POCl_3$, CrO_2Cl).

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

Le générateur de proton ou de cation est appelé amorceur et l'acide de Lewis est appelé coamorceur [14].

L'amorceur et le coamorceur constituent le système amorceur, ce dernier réagit et donne naissance au complexe amorceur- coamorceur.

Le mécanisme d'amorçage proposé est le suivant :



Où I, ZY et M représentent respectivement le coamorceur, l'amorceur et le monomère.

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

L'activité d'un complexe amorceur-coamorceur dépend de sa capacité à transférer un proton ou un carbocation en monomère, capacité qui dépend elle-même de la nature de l'amorceur, du coamorceur, du solvant et du monomère utilisés.

La concentration en complexe amorceur –coamorceur et sa vitesse d'addition au monomère augmente généralement avec l'acidité de l'acide de Lewis servant de coamorceur. Ainsi, l'ordre d'activité croissante du coamorceur à base d'aluminium varie dans le même sens que leur dureté(molaisse) :

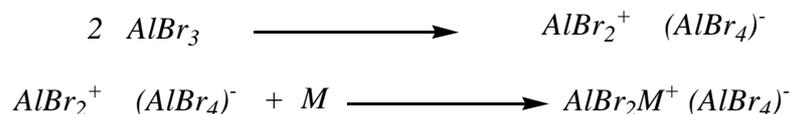


L'activité du complexe amorceur(acide de Lewis)-coamorceur(donneur) augmente également avec l'acidité croissante de l'amorceur. Ainsi, dans le cas de la polymérisation de l'isobutylène par le chlorure d'étain [17,18], la réactivité de l'amorceur décroît dans l'ordre :

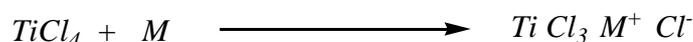
Acide chlorhydrique > acide acétique > nitroéthane > phénol > eau > méthanol > acétone.

Il a été démontré, qu'un certain nombre d'acide de Lewis, en particulier ceux qui possèdent une acidité élevée tel que $AlCl_3$ et $TiCl_4$, sont capables d'amorcer la polymérisation par un processus d'auto-ionisation [19-23].

Le mécanisme d'amorçage fait appel à l'ionisation bimoléculaire de l'acide de Lewis.



Un autre processus d'amorçage, par addition directe au monomère, peut avoir lieu :

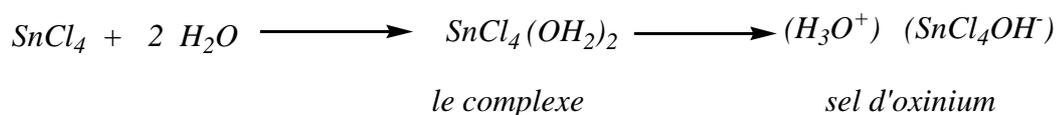


Certains mélanges d'acide de Lewis, tels que $TiCl_4$ et $AlCl_3$ ou $FeCl_3$ et BCl_3 peuvent amorcer la polymérisation cationique selon un mécanisme voisin, mais plus efficace que l'auto-ionisation [24].

La décroissance de la vitesse observée à concentration élevée en amorceur peut être expliquée de manière :

♦ La décroissance de la vitesse est provoquée par l'inactivation du coamorceur par l'amorceur. L'inactivation peut provenir de l'hydrolyse des liaisons Sn-Cl en Sn-OH, cette réaction a été effectivement observée lorsque l'amorceur et le coamorceur sont présents en concentration voisines.

♦ Au-dessus de la concentration critique, l'amorceur entrerait en compétition avec le monomère et pourrait réagir avec le complexe amorceur- coamorceur pour donner naissance à un sel d'oxonium, trop peu réactif pour protoner le monomère.



B- Propagation :

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

La réaction se schématise de la manière suivante :



La propagation sans réarrangement intramoléculaire est favorisée pour des monomères tels que : le styrène, l'indène, l'acénaphthylène, la coumarone, l'isobutylène et les éthers vinyliques.

Ceci est dû non seulement à la stabilité du carbocation en croissance tel que les carbocations tertiaires, benzyliques ou de type oxocarbenium, mais aussi de plus ces monomères ne peuvent pas donner lieu à des isomérisations en carbocations plus stables.

Dans le cas de polymérisation du styrène amorcé par l'acide perchlorique (HClO₄) [24-26], la propagation se produit à la fois par des espèces ioniques et par des espèces covalentes, de telles polymérisations sont appelées polymérisation pseudocationiques. Leurs contributions respectives dépendent des conditions expérimentales (température et solvant). Ainsi, lorsque la réaction est effectuée à -20°C dans le chlorure de méthylène ($\epsilon = 9,08$), trois étapes successives sont observées :

L'étape I est constituée par une réaction ionique rapide, mais très limitée dans le temps, suivie d'une étape II plus lente, mais beaucoup plus longue, durant laquelle ni la conductivité ni la spectroscopie ne permettent de détecter la présence d'ion. Cependant, vers la fin de cette étape II, un accroissement rapide et simultané de la conductivité et de la vitesse de polymérisation sont observés, ce qui détecte la présence d'espèces actives de type ionique (étape III).

Cependant, la propagation par les espèces ioniques, donne naissance à des polymères de masse molaire voisine de 10^4 , tandis que les esters produisent des oligomères de masse molaire comprises entre **600 et 700**.

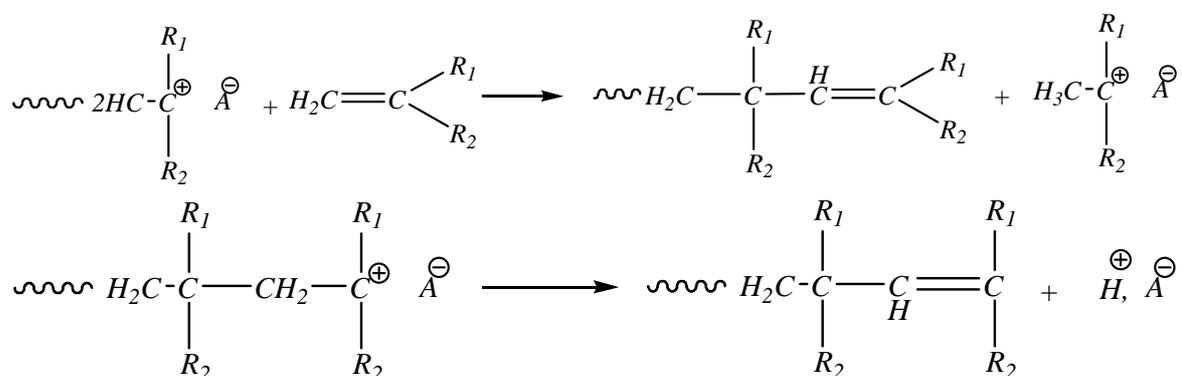
C- Transfert de chaînes et terminaison :

Les mécanismes de terminaison et de transfert de chaîne dans la polymérisation cationique, sont encore imparfaitement connus, de plus, il est souvent difficile de distinguer entre une réaction de terminaison vraie et une réaction de transfert avec régénération d'espèces ionique possédant une activité catalytique.

C-1. Transfert de chaîne au monomère :

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

Cependant, cette réaction ne constitue pas une terminaison de chaîne, puisqu'une nouvelle espèce apte à la propagation est générée. La réaction de transfert de chaîne au monomère constitue la réaction principale de limitation de la masse molaire pour la plupart des monomères, en particulier à température supérieure à la température ordinaire.



C-2. Transfert de chaîne au contre- ion :

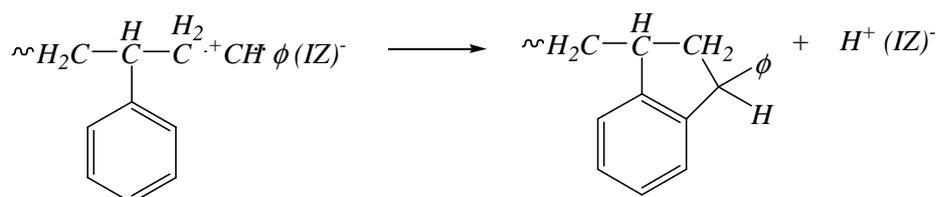
Cette réaction se produit par expulsion d'un proton du carbocation, ce qui entraîne la régénération du complexe amorceur- coamorceur et la formation d'une insaturation terminale sur la molécule de polymère.



C-3. Transfert de chaînes au polymère :

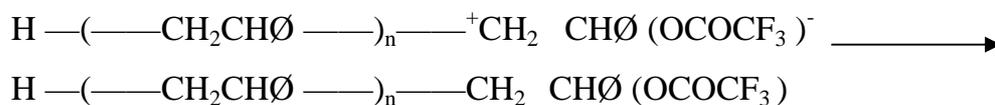
Transfert par attaque électrophile intramoléculaire du carbocation en croissance sur un noyau aromatique avec formation d'un cycle pentaatomique et régénération du complexe amorceur- coamorceur [27,28].

Il s'agit d'une cyclisation de Friedel- Craft, ce type de transfert de chaîne n'intervient que dans le cas de la polymérisation des monomères aromatiques tels que le styrène.



C-4. Terminaison de chaîne par recombinaison avec le contre- ion :

Un exemple qui illustre ce type de réaction est donné par la polymérisation du styrène par l'acide trifluoroacétique [29].



Le carbocation peut également se recombinaison avec le fragment (anionique) du contre ion comme dans le cas de la polymérisation du styrène et de l'isobutylène amorcée par BCl₃ et BF₃. Ainsi, lorsque la polymérisation du styrène est amorcée par BCl₃, la terminaison se produit presque exclusivement par recombinaison avec l'ion chlorure [30], alors que lorsque la réaction est amorcée par BF₃, c'est le transfert au monomère qui constitue la mode principal d'arrêt de chaîne, avec une faible contribution de la recombinaison avec OH⁻. Ceci est dû aux différences de forces de liaison [31] :



C-5. Autres réactions de transfert et de terminaison :

L'eau, les alcools, les acides, les anhydrides et les esters sont des agents de transfert plus ou moins efficaces [32], ils peuvent cependant être utilisés afin d'arrêter la croissance d'une chaîne de polymère, par fixation de l'anion OH-, OR- ou RCOO- sur le carbocation propageant. Les composés aromatiques, les éthers et les halogénures d'alkyles sont des agents de transfert relativement faibles, le transfert aux composés aromatiques se produit par alkylation du noyau aromatique.

En polymérisation cationique, les réactions de transfert et de terminaison se produisent très couramment, ce qui limite la masse moléculaire du polymère obtenue et accroît sa polydispersité. Des progrès considérables ont été réalisés dans les années 80 lorsqu'un certain nombre de polymérisations cationiques vivantes ont pu être effectuées [33-37].

Ainsi, dans les polymérisations vivantes, les centres actifs ne participent ni aux réactions de transfert ni aux réactions de terminaison. La variation de la masse moyenne en nombre M_n du polymère en fonction de la conversion est linéaire, de plus lorsqu'on atteint un taux de conversion de 100%, une nouvelle addition du monomère provoque la reprise de la polymérisation jusqu'à une consommation totale de ce dernier. De telles polymérisations offrent la possibilité de préparer des structures à extrémités contrôlées (polymères téléchéliques) par addition délibérée d'un réactif particulier ou du copolymère à blocs par addition séquentielle de deux ou plusieurs monomères différents. Les premières polymérisations vivantes ont été réalisées par voie anionique avec le styrène.

Cependant, les polymérisations cationiques vivantes ont été beaucoup plus difficiles à réaliser à cause de la grande réactivité du centre actif en propagation.

Ainsi, il est indispensable d'utiliser un système réactionnel dans lequel les centres actifs sont suffisamment stables et ceci en diminuant leur réactivité de manière à supprimer les réactions de transfert et de terminaison, sans empêcher l'amorçage et la propagation de se produire.

La polymérisation cationique vivante du styrène a été considérée comme étant difficile à réaliser, mais Matyjazewsky et col. [38] ont montré que le système acétate d'aryle / BCl_3 amorce la polymérisation vivante du styrène.

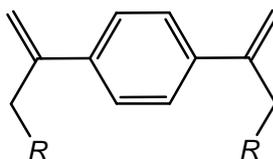
Récemment, Higashimura et col. [39,40] ont étudié la polymérisation vivante du styrène en utilisant le système 1-Chloroéthylbenzène / SnCl_4 dans le chloroforme, à l'intervalle de température de -15 à 20°C . Ils ont montré que le caractère vivant dépendait du solvant et de la température.

II. Polymérisation cationique du DVB :

a- Le polyindanes :

La polymérisation cationique des monomères de type « 1,4- bis (alk-2-en-2-yl) benzène » a été décrite par O. Nuyken et col. [41]. La polymérisation rapporte des polymères cycliques contenant différents éléments isométriques de structure d'indane.

La polymérisation de diisopropenylbenzène et ses dérivés catalysés par les acides de Lewis, a été déjà connue [42,43]. Etonnamment, le seul produit obtenu par cette polymérisation cationique est soluble, malgré la présence de deux doubles liaisons dans le monomère. Par analogie à la dimérisation acide- catalysée du α -methylstyrène [44].

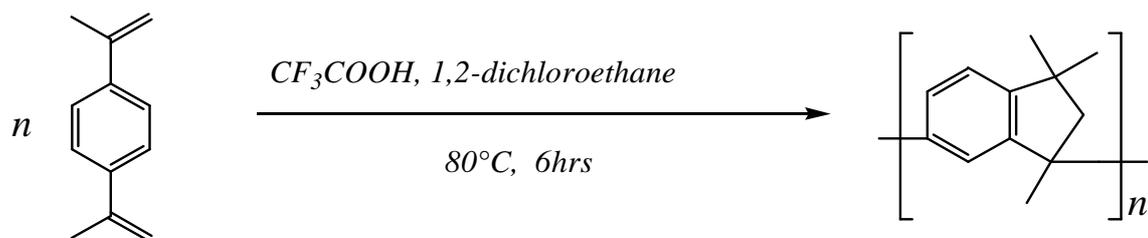


1,4-bis(alk-2-en-2-yl)benzène

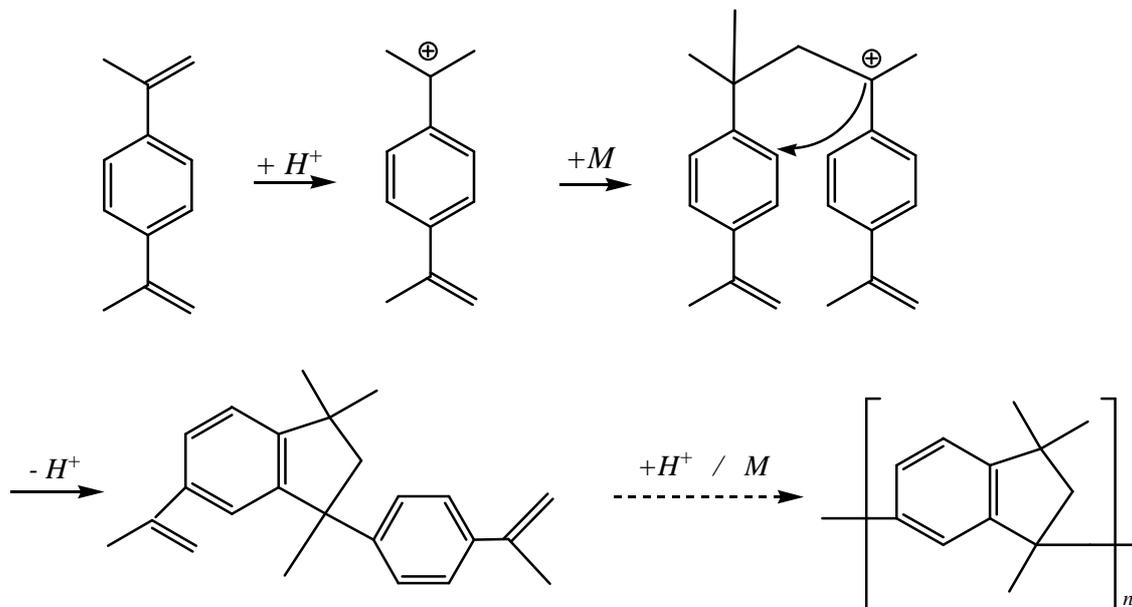
$$R = -H, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_4\text{H}_9, -\text{C}_5\text{H}_{11}.$$

Ces types de monomères ont été synthétisés [45] et utilisés dans la synthèse des polyindanes sans l'utilisation de gaz inerte [46,47]. Cette dernière est possible avec différentes catalyses acides (acide de Lewis ou de Brønsted).

La structure suivante a été assignée aux polymères, qui se sont appelés polyindanes en raison de leur unité de répétition.



Un mécanisme a été proposé [46,47] pour cette polymérisation :



Cependant, la structure de polymère n'a pas été vérifiée jusqu'à trente ans après, quand la formation de polymère soluble et de haute stabilité thermique a été observé pendant les études sur le mécanisme BENEFER de la polymérisation cationique de l'isobutène [48]. Les études suivantes [49] ont indiqué que le polyindane est un matériel amorphe avec Tg varie de 200 à 230°C, selon les conditions opératoires.

Certaines conditions réactionnelles doivent être appliquées pour cette synthèse polyindanes :

- ◆ La concentration du catalyseur acide doit être élevée pour supprimer la déprotonation des cations et pour permettre la reprotonation rapide de toutes structures insaturées qui peuvent être formées.

- ◆ Travailler à une basse concentration en monomère réduit le danger de la réaction de Friedel-Crafts intermoléculaire.

- ◆ La température du milieu réactionnel doit être au-dessus de la température plafond de la polymérisation des groupes vinyles. La température plafond du 1,4-

diisopropenylbenzène a été estimée pour être 25°C en vrac [50], les températures plafond pour les autres monomères ne sont pas connues. Néanmoins, 80°C avérée être assez élevée pour éviter la polymérisation des groupes vinyles dans tous les cas.

Les polyindanes sont solubles dans des hydrocarbures aromatiques et chlorés comme le toluène, le dichlorométhane ou le 1,2- dichlorométhane aussi bien que dans les hydrocarbures aliphatiques et les éthers cycliques comme pentane, hexane, 1,4- dioxane ou tétrahydrofurane à la température ambiante.

La GPC a été employée pour déterminer les valeurs des masses molaires. Les températures de transition vitreuses ont été déterminées par la DSC, la stabilité thermique des polymères a été effectuée par analyses thermo gravimétriques.

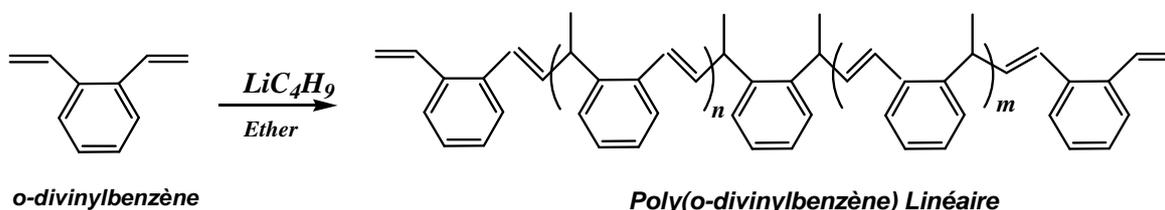
La masse M_n varie de 4900 à 6700 g/mol.

La température $T_g = 246^\circ\text{C}$.

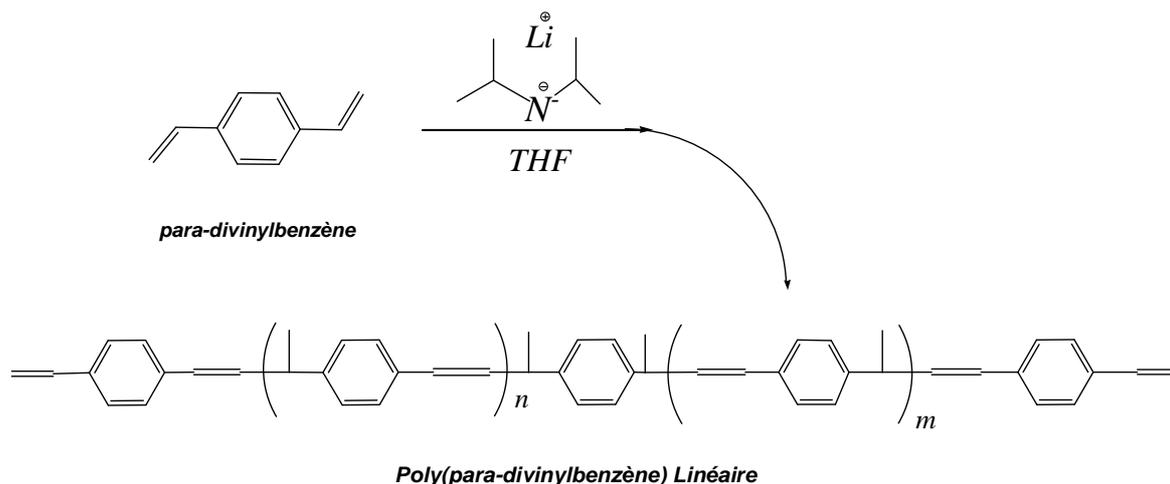
b- Le poly (divinylbenzène) linéaire et polymères relatifs.

La méthode la plus populaire de pour synthétiser le poly (divinylbenzène) linéaire est des techniques de polymérisation anioniques.

En 1968, Aso et col ont polymérisé par voie anionique l'ortho-divinylbenzène [51]. Ils ont employé différents catalyseurs : le métal -naphtalène d'organolithique et d'alcali dans divers éthers. L'ampleur de la cyclisation pour la polymérisation anionique s'est avérée moins que pour des polymérisations cationiques ou radicalaires.



En 1978, Nitadori et Tsuruta ont polymérisé le méta- divinylbenzène, aussi bien que le para- divinylbenzène, en utilisant le diisopropylamide de lithium (LDA) ou le lithium butylique comme initiateurs [52].



Nitadori et col. ont constaté que le para- DVB a polymérisé plus aisément que le méta- DVB. Ils ont changé les quantités du diisopropylamine et lithium butylique utilisés, aussi bien le choix du solvant. La meilleure réaction conditionne pour produire un polymère linéaire a comporté l'utilisation de LDA comme initiateur et tétrahydrofurane comme solvant. Quand le benzène a été employé comme solvant, ou, quand le lithium butylique seul a été employé comme initiateur, ou avec seulement un peu de diisopropylamine, un gel ou un oligomère a été produit. Les réactivités relatives de chaque unité ont été déterminées (fig1). Ceci a démontré que le groupe vinyle pendant a une réactivité inférieure à celle du DVB, par conséquent l'absence de la réticulation.

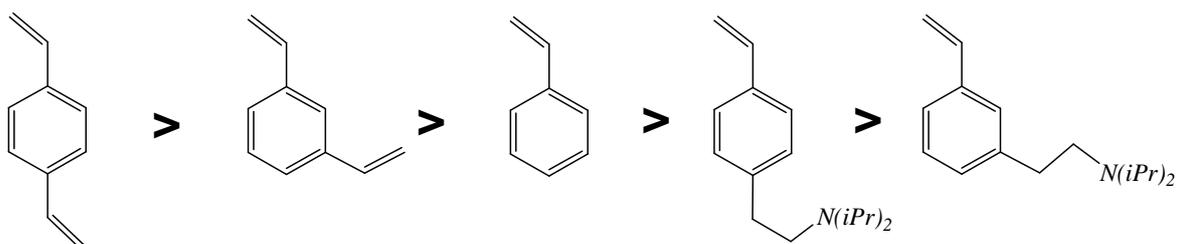


Figure 1. Réactivités relatives des monomères [52].

En 1985, Tsuruta a préparé le poly (para -divinylbenzène) soluble, avec des poids moléculaires (M_w) variables par des méthodes de polymérisation anioniques [53].

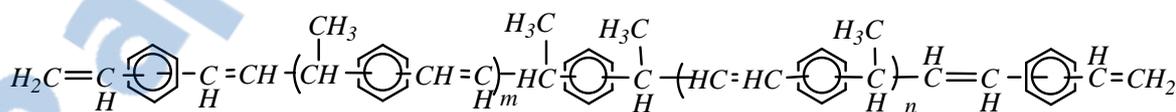
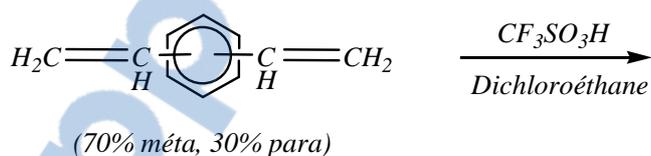
Des études étendues, y compris l'utilisation de la spectroscopie RMN ^{13}C , ont été faites pour comparer des réactivités de monomère et le degré de

fonctionnalisation. Pour un polymère de $M_w = 18000$, il y avait 98.1 unités de vinyle par 100 unités de répétition ; considérant que pour un polymère de $M_w = 32000$, il y avait 95.6 unités de vinyle par 100 unités de répétition. Les unités restantes de répétition étaient les groupes embranchés.

Un autre travail a été présenté pour étudier le mécanisme de réaction, en 1986, une analyse par RMN ^{13}C pour le poly (para- DVB)linéaire a été donnée [54].

D'autres travaux sur la polymérisation anionique du DVB ont été menés par Bates et Cohen [55]. Ils ont employé le DVB technique de catégorie (60% DVB, 40% EVB, 75% méta, 25% para pour les deux monomères), et lithium n- butylique ou lithium sec- butylique. Ils pouvaient produire des gels homogènes du DVB-EVB ayant des groupes vinyle pendants. La présence de THF ou de dioxane avec le benzène en tant que co-solvant a donné des gels homogènes clairs; considérant que l'utilisation seul du benzène a créé les poudres non homogènes opaque. L'utilisation du divinylbenzène pour former les polymères linéaires où les groupes vinyliques étaient dans l'épine dorsale du polymère au lieu d'exister comme groupes de vinylbenzènes pendants.

Hasegawa et Higashimura ont polymérisé par voie cationique un mélange de DVB (méta: para, 70:30) [56], employant des acides tels que $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, AcClO_4 , $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ou $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ en tant qu'initiateurs catalytiques, et benzène ou 1,2-dichloroéthane comme solvant.



Les meilleurs systèmes étaient d'employer le benzène comme solvant, et où bien le $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, AcClO_4 ou $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ comme catalyseur, et des faibles concentrations en monomère.

Un mécanisme a été proposé [56-59] pour cette polymérisation :

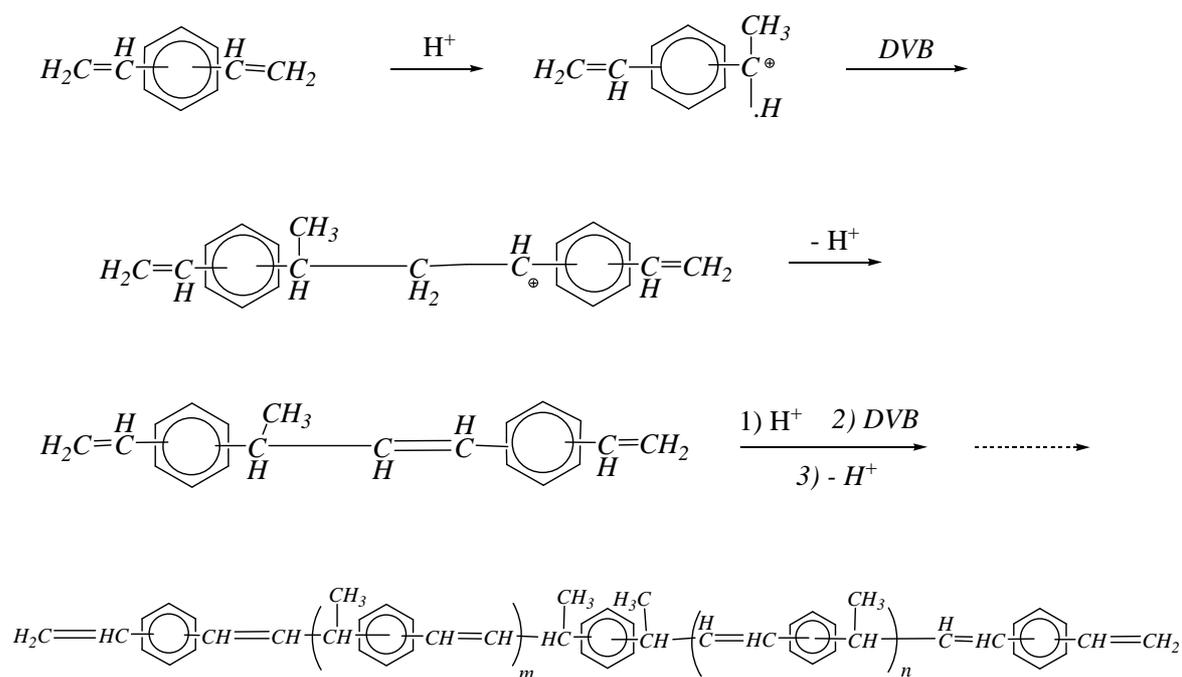
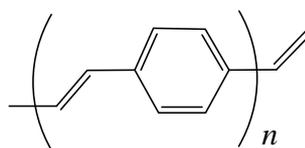


Figure 2. Mécanisme de la synthèse de poly (divinylbenzène) linéaire.

Pour des polymères linéaires de poids moléculaires élevés, l'addition séquentielle de monomère a été faite pour maintenir la concentration en monomère basse. Des poids moléculaires jusqu'à de 25000 ont été atteints et ce polymère était toujours soluble dans divers solvants. Sa structure s'est composée des groupes oléfiniques trans et des phényles dans la chaîne principale avec des groupes vinyliques aux deux extrémités (figure si dessus).

Le poly (1,4-phenylènevinylène) a été préparé par double décomposition du para.- DVB [60], selon la figure suivante :



Pour chaque monomère supplémentaire à la chaîne, une molécule d'éthylène a été évoluée dans le processus. Aucun solvant n'a été employé dans ce processus, qui a produit une poudre jaune. Le degré moyen de polymérisation (n) était entre 5 et 8.

III- La polymérisation radicalaire du DVB :

a- Polymères à base de styrène en présence des groupements vinyliques :

Pour préparer le polystyrène avec les groupes pendants, Farrall et ces collègues ont commencé avec du polystyrène soluble et utilisés l'un ou l'autre de deux itinéraires [61]. Le premier était la chlorométhylation, le processus réactionnel de Wittig, et le deuxième impliquait la N, N-diméthylformamide, suivi d'une réaction avec le bromure de méthyltriphenylphosphonium et le tert-butoxy de potassium pour constituer les groupes de vinyliques. Le contenu de vinyliques a été trouvé par conversion en dibromure, suivi d'analyse de brome. Le degré de fonctionnalisations était 12% et 36% pour l'itinéraire de chlorométhylation et 29% pour l'itinéraire d'aldéhyde.

Frechet et Schuerch ont préparé des matrices de polystyrène avec des groupes pendants d'acide allylique, ester allylique et alcool allylique par la conversion du poly(chlorométhyl- styrène) en groupe d'aldéhyde avec encore d'autres réactions suivantes [62] (fig3).

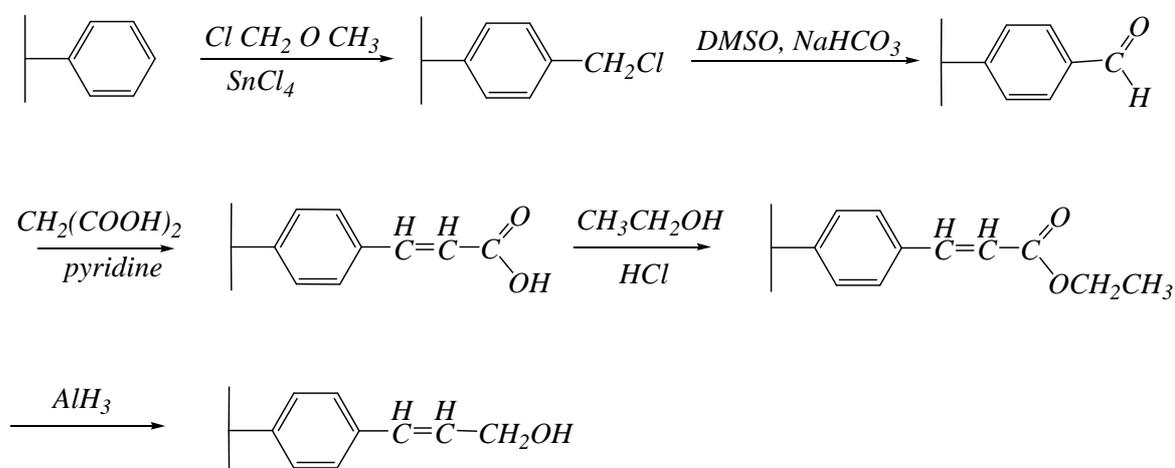


Figure 3. Préparation des résines polystyrène avec des groupements allyliques [62].

La réaction de Wittig a été employée pour convertir les groupes de chlorométhyles en groupes de chlorures d'allyles ($\text{P-CH=CH-CH}_2\text{Cl}$) par l'addition du chloroacétaldehyde sur le sel de phosphonium.

Frechet a préparé le polystyrène avec les groupes pendants de Paravinylbenzène en utilisant les états de transfert de phase [63].

Frechet et collègues ont également préparé des résines de polystyrène avec les groupes sulfonés pendants, comprenant un avec un groupement allylique (P-SO₂CH₂-CH=CH₂) [64].

Une alternative à travailler avec le polystyrène chlorométhylé était l'utilisation de méta-(1,2-dibromoéthyl) styrène qu'un monomère qui était alors copolymérisé avec le styrène ou le méta- DVB [65] (fig4).

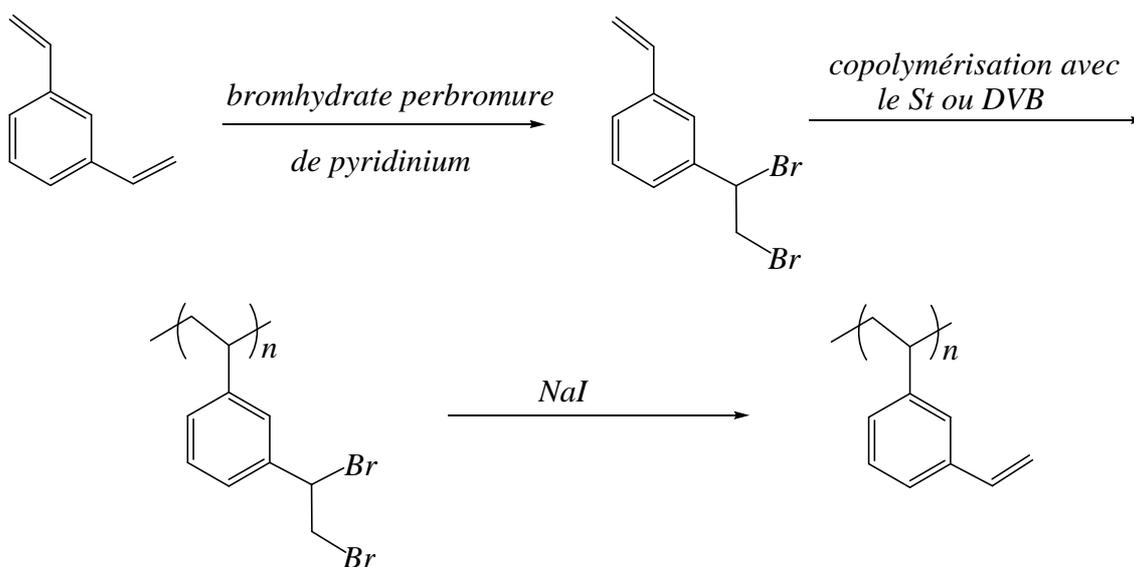


Figure 4. Préparation de polymère avec des groupes vinyliques pendants [65].

b- Poly (divinylbenzène) réticulé et polymères reliés.

La structure générale désordonnée du copolymère réticulé DVB- EVB peut être préparée à partir de DVB commercial. Ces copolymères ont une structure réticulée avec les groupes vinylbenzène et éthylbenzène pendants. Les degrés de fonctionnalisation sont indiqués par X_r de symboles, le X_{vb}, et le X_{eb} (r réticulé, vb vinylbenzène, et eb l'éthylbenzène). Dans cet exemple, les monomères sont méta et para- disubstitués.

Beaucoup de travail sur la préparation des microgels réactifs par polymérisation de divinylbenzène a été effectué par Funke [66-74].

Des microgels réticulés (ayant des diamètres de 5-10 nm [74]) avec les groupes vinylbenzène pendants ont été préparés par polymérisation en émulsion de DVB. Les monomères ont employé para.-DVB inclus, DVB commercial, et

mélanges de DVB et de styrène. Les groupes de vinylbenzene ont été homogènement distribués dans tout le polymère.

Les microgels ont été modifiés par l'addition radicale du persulfate de potassium aux groupes pendants de vinylbenzene pour constituer des groupes de sulfate, créant un polymère hydrophile [72].

Funke suggéré, mais n'a pas fait réellement, d'autres modifications à l'addition du bromure d'hydrogène, époxydation, formation des groupes d'extrémité d'hydroxyle, et formation des groupes carboxyliques d'extrémité [74].

Le DVB commercial a été employé dans la préparation des microgels [75]. Le copolymère poly (p-DVB-Co-m-DVB-Co-p-EVB-Co-m-EVB) a été caractérisé en utilisant IR. La teneur en groupe de vinyle a été calculée à partir des spectres IRS, aussi bien que par la bromation. Plus de 50% de groupes vinyle pendant ont été consommés dans la cyclisation et la réticulation. Les taux d'incorporation de chaque type de monomère étaient différents de l'un à l'autre dû aux différences dans les réactivités. Le para.-DVB s'est avéré deux fois plus réactif que le méta-DVB; tandis que le méta-EVB était seulement légèrement plus réactif que Para.-EVB.

L'ordre global de la réactivité était :p-DVB,>> m-DVB,> m-EVB,> p-EVB.

En raison d'une réactivité beaucoup plus élevée du p-DVB, la proportion de groupes de DVB avec des groupes EVB dans le polymère était beaucoup plus haute que dans le mélange de monomère.

Okubo et Nakagawa ont préparé des polymères avec les groupes vinyle pendants [76]. Les particules de graine étaient polystyrène et produit par polymérisation de dispersion. L'étape de polymérisation de graine a employé DVB, qui a gonflé les graines de polystyrène, et a fonctionné pendant 24 heures. Des résines macroporeuses peuvent être formées en utilisant des proportions élevées de DVB. La polymérisation de suspension (ou perle) est la méthode préférée pour produire les perles qui pourraient avoir des applications en tant qu'appuis pleins. Cette technique a été précédemment passée en revue [77]. En utilisant des méthodes de polymérisation de solution, DVB commercial a été polymérisé dans un mélange de toluène et n-butanol, et le polymère résultant a saupoudré [78]. Les superficies

étaient aussi hautes que 600m²/g [78]. La superficie la plus élevée a été produite quand le nonsolvant (n-butanol) par rapport le solvant (toluène) était de 1 pour 3.

Le DVB commercial était également copolymérisé en suspension avec le styrène (90%DVB, 10% styrène de) pour former des perles avec des superficies aussi grandes que 500m²/g. Une technique de rapport a comparé les crêtes spectrales d'absorption infrarouge de la crête de vinyle (1630cm⁻¹) à une crête caractéristique de polystyrène (1600cm⁻¹). Les proportions des isomères méta et para de DVB et EVB étaient presque les mêmes que pour le mélange de monomère.

Gao et collègues ont également produit les perles macroporeuses par la polymérisation en suspension du DVB de catégorie commerciale (55%DVB, 45% EVB) [79]. Le mélange de la réaction s'est composé d'eau, toluène, éther, AIBN, le monomère et la cellulose. Les perles blanches résultantes ont été caractérisées en utilisant l'IR pour mesurer la teneur en vinyle. Le degré de fonctionnalisation était entre 25 et 30%. Elles ont été caractérisées aussi par la RMN ¹³C.

Tableau 3 : l'analyse RMN ¹³C du poly (DVB-EVB).

| Δ(PPM) | 144 | 137 | 129 | 114 | 41 | 30 | 16 |
|-------------|---------------|--------------------|----------------|--------------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Attribution | C (phényl) | CH=CH ₂ | CH (phényl) | CH=CH ₂ | CH ₂ et CH | CH ₂ (EVBpendant) | CH ₃ (EVBpendant) |

D'autres chercheurs ont effectué le travail semblable sur la préparation des copolymères macroporeux du divinylbenzène et du styrène avec les groupes vinyle pendants [80]. Ils ont changé le temps de réaction, la température et les proportions d'initiateur et le processus du control de la superficie et la teneur en vinyles.

c- Autres polymères synthétisés a base du DVB :

Les polymères formés à base du DVB représentent la majorité des produits issus de la polymérisation radicalaire industrielle.

c.1- Polymérisation du DVB.

Ci-dessus nous rapportons la synthèse du poly (divinylbenzène) (catégorie commercial 55%), pour la première fois en Dioxyde de Carbone supercritique (supercritical carbon dioxide scCO₂) [81].

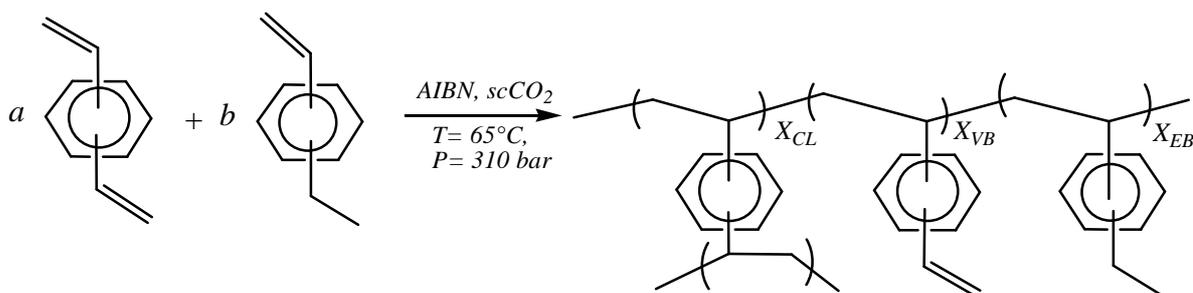


Figure 5. La polymérisation du polydivinylbenzène commercial dans le scCO₂.

La réaction a été faite en utilisant deux échantillons de DVB ; le DVB55 et le DVB 80 (HP). Dans ces conditions, Ces réactions ont été classifiées en tant que polymérisation en suspension parce que la majorité du monomère était insoluble dans la phase continue du CO₂.

Pour ce processus, le CO₂ est un solvant attractif pour la chimie de polymère parce qu'il est peu coûteux, non toxique, inerte, non inflammable [82,83] et peut être facilement séparé des produits, à la fin de la réaction, le CO₂ est simplement détendu pour laisser le polymère en tant que poudre sèche.

DeSimone et d'autres ont montrés que scCO₂ est un solvant polyvalent utilisable pour la polymérisation homogène [84-86] comme pour l'hétérogène [87-90].

Tableau 4: Résultats des réactions en utilisant le styrène seul (2g), le DVB55% et le DVB80%.

| DVB | 0 | 55 | 80 |
|---------------|--------|--------|-------|
| Rendement (%) | 56 (P) | 89 (S) | 92(S) |

P = précipitation, S = suspension, le rendement est déterminé par gravimétrie après séchage de l'échantillon sans re- précipitation.

Le polymère est complètement insoluble dans tous les solvants, il possède une grande stabilité thermique, aucune décomposition thermique n'a été observée au- dessous de 400°C.

L'analyse par MEB a montré que le diamètre des particules varie de **1,5** jusqu'à **3 μm** , quoiqu'aucun stabilisateur n'ait été utilisé.

c.2- Poly (styrène –co- divinylbenzène):

Le poly (styrène –co- divinylbenzène) est généralement synthétisé en solution par voie radicalaire en utilisant différents amorceurs.

S. Shim et col.[91] ont été travaillés sur la polymérisation du styrène en présence du divinylbenzène, l'intérêt de ce travail est d'améliorer les propriétés du polystyrène. L'étude consiste à varier la composition du mélange de comonomères Styrène et divinylbenzène, les comonomères sont amorcés par AIBN sous un courant d'azote dans l'acétonitrile. Après l'ajout de l'azote la polymérisation a été effectuée sur un bain d'eau toute en agitant constamment à une température de 70°C pendant 24 heures. Le polymère est caractérisé par plusieurs méthodes d'analyse tel que la RMN- ^1H , la DSC et par la MEB (Fig). La température de dégradation varie de $339,8$ à $376,9^{\circ}\text{C}$ toute en augmentant la concentration en DVB et une diminution dans la dimension des particules D_n qui varie de $3,5 \mu\text{m}$ (5 mol % divinylbenzène) à $2,8 \mu\text{m}$ (75% mol. Divinylbenzène). Ainsi, Les valeurs de la superficie s'étendent dans la gamme de $7,10$ - $6,08 \text{ m}^2/\text{g}$. la masse du polymère a été calculée par GPC.

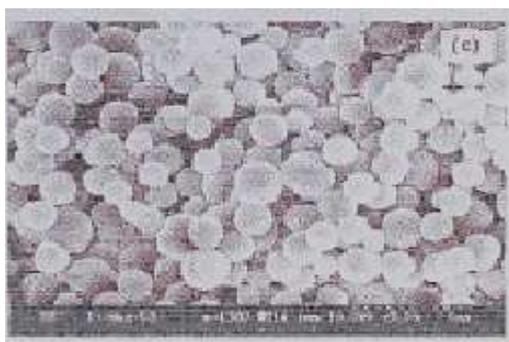


Figure 6. Analyse MEB de poly (styrène -co- divinylbenzène) à 70°C .

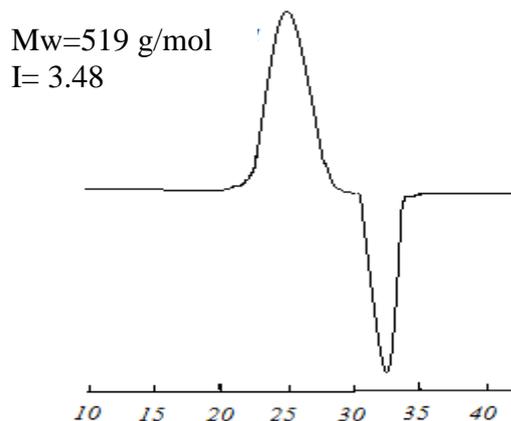


Figure 7. Tracé de GPC du poly (ST-co-DVB)

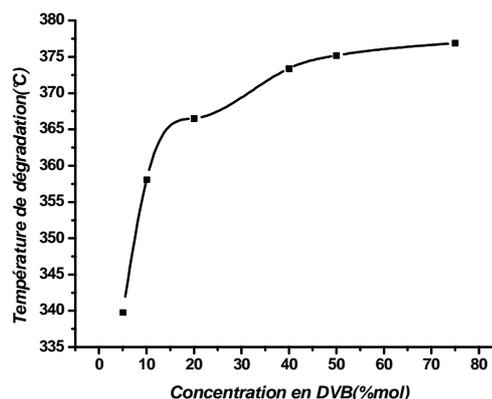


Figure 8. La variation de Td du poly(St-co-DVB) en fonction de la concentration en DVB.

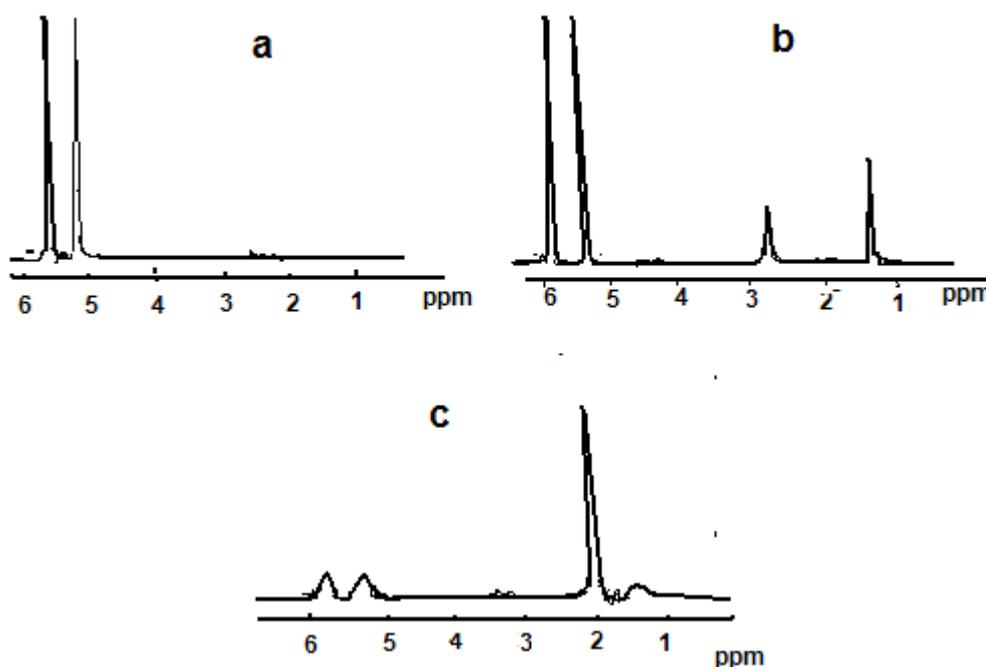


Figure 9. Spectres RMN¹H de: a (styrène), b (DVB55%), c (copolymère).

c.3- Poly (4-vinylpyridine-co- divinylbenzène):

On le sait que PVP a une réactivité exceptionnelle et une affinité d'oxygène. Le PVP et son copolymère avec le divinylbenzène ont un grand potentiel pour l'application comme polyélectrolyte [92-95], résine échangeuse d'ion, membranes de séparation de gaz [96], et d'autres matériaux utiles.

Les copolymères réticulés peuvent particulièrement être employés comme résine macroporeuse échangeuse d'anion [97]. Il y a beaucoup de documents au sujet de la synthèse [98] et caractérisations de PVP [99]. Cependant, seulement quelques uns ont été édités sur la stabilité thermique et cinétique de dégradation de PVP [100,101]. En particulier, il y a peu d'études sur la dégradation thermique de PVP copolymérisé avec le DVB [102].

L'évaluation de la stabilité thermique et la détermination des paramètres cinétiques de PVP fournis les informations additionnelles importantes pour son utilisation et applications en tant que nouveaux matériaux fonctionnels et réactifs.

Xin-Gui Li a étudié le poly (4-vinylpyridine-co-divinylbenzène) plus profondément la thermogravimétrie dérivée (DTG) et la thermogravimétrie (TG) de haute résolution pour s'assurer sa cinétique de stabilité thermique et de dégradation en azote et air à un taux de chauffage variable [103].

La température caractéristique de dégradation $T_d = 322^\circ\text{C}$.

Ce résultat est dans l'accord partiel avec les caractéristiques thermiques de dégradation de poly (styrène- co- divinylbenzène) [104]. C'est-à-dire, les copolymères de vinylpyridine ou styrène avec le divinylbenzène présentent un taux de perte de poids plus lent et de plus grands résidus carbonés qui correspondent au poly (4-vinylpyridine) ou polystyrène.

La thermogravimétrie à haute résolution TG et DTG peuvent être employé pour étudier rapidement et sûrement la dégradation thermique du P4VP-DVB, les paramètres cinétiques calculés à base de TG et DTG sont presque les mêmes. La température de dégradation de la famille de PVP est plus élevée.

d- Nouveau support de polymère pour la chimie combinatoire :

L'emploi de supports solides pour les synthèses organiques est de plus en plus populaire surtout dans le domaine de la chimie combinatoire [105]. Ce type de synthèse est basé sur l'emploi de matériaux polymériques servant de support aux molécules organiques.

Le principal avantage du procédé en phase solide est la facilité avec laquelle les produits peuvent être isolés. Étant donné que tous les intermédiaires sont immobilisés sur le polymère, il est possible de les purifier par simple filtration suivie d'un lavage.

Cette recherche porte donc sur la fabrication de nouvelles billes de polymères de styrène- divinylbenzène polymérisées par émulsion en phase aqueuse/huile/aqueuse.

Ce type de polymérisation permet, par l'ajout de micelle et de diluant, d'obtenir des billes d'une grande porosité. Une double porosité est alors observée, soit des micros $< 20\text{\AA}$ ou des mésopores entre 20 et 500 \AA .

Cette particularité permet de former de nombreuses cavités et canaux; donc la grosseur peut être déterminée en variant la grosseur des micelles et la concentration du diluant. Ceci est donc particulièrement utile pour certaines réactions pour laquelle une grandeur spécifique doit être employée.

IV- Polymérisation des monomères vinyliques par catalyses hétérogène :

IV-1. Introduction :

Les systèmes d'amorçages hétérogènes désignent : les systèmes dont le catalyseur est insoluble dans le milieu réactionnel. Cependant, il ne faut pas confondre ces derniers avec la polymérisation hétérogène, dans cette dernière, on peut avoir le cas où le catalyseur n'est pas soluble dans le solvant, mais soluble dans les émulsions du monomère (Polymérisation en Emulsion). Autrement dit, dans le système d'amorçage hétérogène, le catalyseur est totalement insoluble dans le monomère et/ou dans le solvant.

Parmi les systèmes d'amorçage hétérogène qui ont prouvé une efficacité remarquable dans le cadre de la polymérisation des monomères vinyliques et hétérocycliques on cite : le charbon et les différents matériaux argileux.

IV-2. Polymérisation cationique des monomères vinyliques en présence du charbon :

Introduction :

Les charbons sont fabriqués à partir de la combustion incomplète ou par décomposition thermique d'hydrocarbure, comme le gaz naturel, l'huile ou le mélange des deux [106,107].

Le charbon a des propriétés physiques et chimiques excellentes telles que le chauffage, la résistance à l'altération, un poids léger, une électroconductivité et une dilatation thermique faible. L'ensemble de ces propriétés lui favorise un large domaine d'application, récemment le carbone Whisker est introduit dans la formation des matériaux composites de grandes performances [108].

Le charbon, dont la surface est transformée, en y introduisant des groupements fonctionnels, a été utilisé comme amorceur et site de greffage pour de nombreux monomères vinyliques tel que le styrène, N-vinyl pyrrolidone, l'indène, N-vinylcarbazole, l' α -methylstyrène, l'isobutyl-vinyl-ether...etc.. Le charbon est susceptible d'amorcer tout type de réactions de polymérisation : radicalaire, anionique et cationique.

Le greffage des polymères sur le charbon peut donner des fonctions variées au charbon, comme la photosensibilité, la bioactivité, l'aptitude à la réticulation et des propriétés amphiphiliques [109-111].

Les groupements fonctionnels du carbone Whisker permettent d'appliquer toute sorte de réaction chimique de chimie organique classique telles que : la neutralisation, l'estérification, l'oxydation, ...etc. Ces groupements carboxyles sur la surface de charbon ont aussi une capacité d'amorcer la polymérisation des monomères vinyliques par voie cationique. Cette dernière est limitée à certains monomères vinyliques et hétérocycliques dont la partie du polymère moins de 15% reste greffée.

● **Initiation par les groupements carboxyliques.**

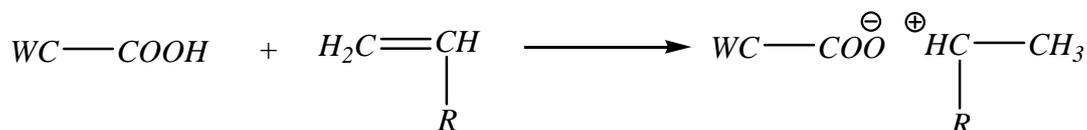
La présence de groupements hydroxyles phénoliques à la surface du charbon augmente l'acidité [112], ce qui donne à ce dernier une plus grande capacité à initier la polymérisation cationique de quelques monomères vinyliques.

Tsubokawa et Yoshihara [113] ont étudié la polymérisation cationique de N-vinylcarbazole et N-vinyl-2-pyrolidone initiée par les groupements carboxyliques COOH liés à la surface du carbone Whisker. Dans ce cas de polymérisation, une partie des polymères est greffée sur la surface du charbon.

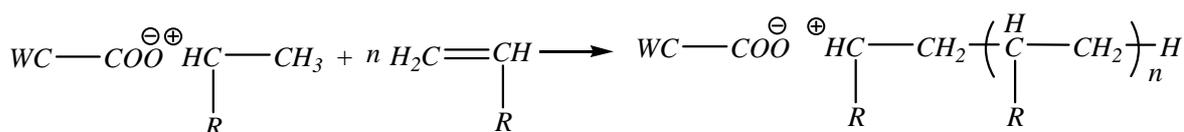
La polymérisation est initiée par le proton provenant des groupements COOH de la surface, qui en se fixant sur le monomère, déclenche la polymérisation des monomères vinyliques. Dans cette dernière, la propagation se fait avec des anions carboxylates COO⁻ comme contre- ion.

La partie des polymères greffée sur la surface du carbone Whisker CW est issue de la réaction de recombinaison du cation polymère propageant avec le contre- ion (produit A).

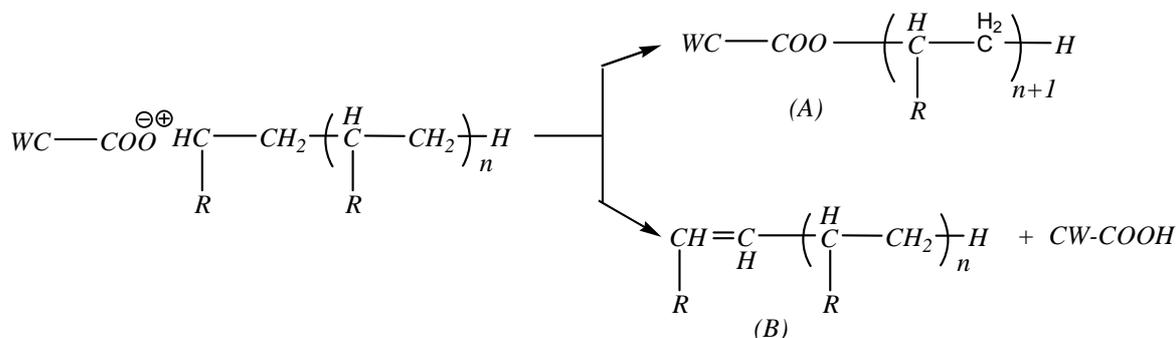
- **Initiation :**



- **Propagation :**



- **Terminaison et transfert de chaîne :**



Cependant, la polymérisation cationique du styrène et des éthers vinyliques ne se produit pas en présence du charbon portant des groupements carboxyliques.

• **Initiation à partir des groupements perchlorate d'acylium :**

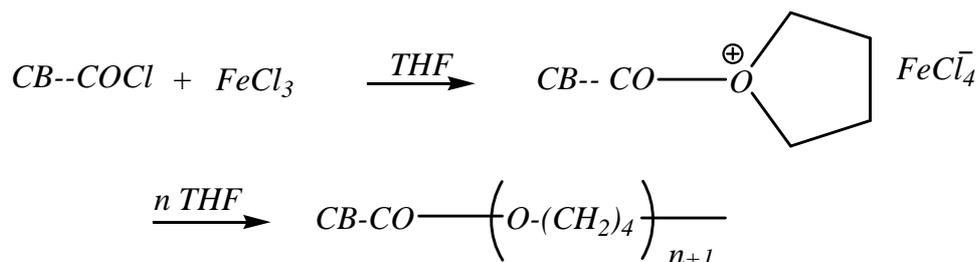
N. Tsubukawa et Yoshihara ont étudié la polymérisation cationique de différents monomères comme les éthers cycliques et les lactones, par l'introduction des groupements perchlorate d'acylium sur le charbon de whisker, ce qui a donné à ce dernier la capacité de polymériser le styrène, l'isobutyl-vinyl-ether, mais une partie de polymère reste greffée au charbon.



Les groupements perchlorate d'acylium introduits sur le charbon de Whisker ont la capacité d'amorcer, en polymérisation cationique, aussi bien les monomères vinyliques que les éthers cycliques ou les lactones ou encore les acétals cycliques [114,115].

• **Amorçage à partir des groupements chlorure d'acyle comme coinitiateurs :**

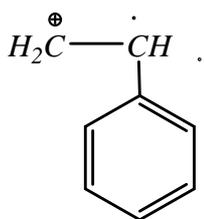
La polymérisation cationique des polymères halogénés a été très étudiée en présence de différents amorceurs [116,117]. Nous citerons, comme exemple, le greffage de poly (tetrahydrofuranne), par ouverture de cycle, en utilisant le chlorure d'anhydride ferrique (amorceur) et le charbon contenant des groupements chlorures d'acyle (coamorceur) [118].



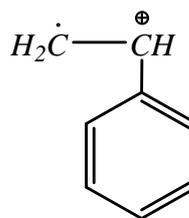
IV-3. Polymérisation cationique en présence des minéraux d'argile :

La polymérisation des monomères vinyliques amorcée par les argiles a fait l'objet de plusieurs investigations. Solomon et Rosser [119] ont étudié en détails la polymérisation du styrène par divers cations minéraux, intercalés dans la montmorillonite. Ils ont montré que la réaction de polymérisation avec le Na montmorillonite et Na attapulgite, fait intervenir simultanément un amorçage radicalaire et ionique.

Ils ont proposé un mécanisme dans lequel ils suggèrent la formation d'un radical- ion carbanium (structures I et II) dans l'étape d'initiation, suivie par une dimérisation rapide et une propagation cationique. La terminaison peut procéder par transfert d'un proton si nécessaire, au monomère.



Structure I



Structure II

Cependant, la structure II est favorisée du moment que la dimérisation conduit à un ion dicarbonium le plus stable.

La possibilité de terminaison par transfert d'un proton est due à la présence probable de deux doubles liaisons pour chaque cycle formé par trois unités de styrène. Mais aucune preuve expérimentale évidente concernant la stéréospécificité n'a été donnée dans le cas de la fraction du polymère soluble dans le méthanol par RMN et diffraction des RX.

Bittles, Chaudhuri et Benson [120] ont étudié la polymérisation du styrène par des catalyseurs de craking à base d'argile acide (catalyseurs commerciaux préparés par Filtrol Corporation à partir des argiles naturelles dans lequel le minérale actif est la montmorillonite activée à l'acide puis calcinée jusqu'à 450°C) dans le toluène et le 1,2- dichloroéthane à l'intervalle de température de -70 à 60°C, ils ont été également présenté la preuve de l'hétérogénéité de la réaction des

oléfines sur la surface de ce catalyseur et l'acidité inhérente de ce dernier [121] et ce qui en accord avec les travaux réalisés antérieurement par Jurinak et Volman [122].

Jurinak et Volman ont observé la désactivation du catalyseur par des contaminants accepteurs de protons tels que l'eau, les amines et les oléfines basiques. Ils ont montré que l'activité catalytique était due probablement à un proton actif associé à l'aluminium tétrahydrique.

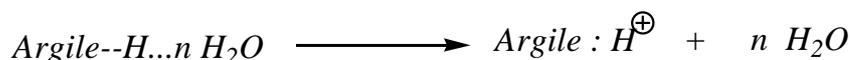
Grim [123] a montré qu'une activation de l'argile par traitement acide l'a convertit en acide de Brønsted et par traitement thermique, l'eau absorbée dans l'espace interfoliaire est chassée, ce qui génère des sites acides de Lewis. Cependant, l'étape de broyage quand à elle, est responsable de la formation des ions radicaux libres.

Les différentes étapes de transformation de l'argile se résument ainsi :

1-Traitement acide.



2-Traitement thermique.



3-Broyage.



V. Synthèse de nanocomposites à base de divinylbenzène :

Les nanocomposites à base de matrice polymère sont devenus un domaine bien en vue de la recherche et du développement des matériaux polymères. Les nanocomposites à base d'argiles exfoliées dominent actuellement les recherches sur les polymères, le nombre d'articles publiés contenant des mots tels que nanosciences, nanotechnologies, nanomatériaux, etc., a doublé en moins de deux ans à la fin des années 1990 [124]. Avec un taux de croissance annuel estimé à environ 25% et une demande importante pour être impliqués dans l'engineering des plastiques et d'élastomères, leur potentiel est tellement important qu'ils sont utilisés dans plusieurs domaines, allant de l'emballage aux applications biomédicales. De récentes études sur les nanocomposites polymère/argile ont montré des

améliorations importantes dans les propriétés thermiques et mécaniques avec l'addition de très petites quantités de particules d'argile de taille nanométrique (1 à 6% par rapport au polymère).

Très peu de travaux ont été faits sur le divinylbenzène. Cependant, nous citons quelques travaux récents comme par exemple la synthèse de résine magnétique macroporeuse à base de poly (styrène-divinylbenzène) nanocomposites [125-128] qui trouvent leurs applications dans divers domaines telles que les membranes et les résines échangeuses d'ions, la séparation de métaux lourds et la Chromatographie, les échafaudages tissulaires biologiques, la détection électrochimique, etc. ou la préparation de membranes, à partir du polypyrrole ou la polyaniline et le poly(styrène-divinylbenzène), thermiquement stables et ayant une conductivité électrique élevée [129,130], ou encore les travaux de Sivudu et al. [131] et Donescu et al. [132] qui ont préparé des nanocomposites, respectivement, à partir du poly(4-Vinylpyridine-co-divinylbenzène) et du poly(divinylbenzène-anhydride maléique).

Conclusion :

Bien que la synthèse des polydivinylbenzènes ait été largement étudiée, on a pu constater que ce type de synthèse exige la présence de solvant et des catalyseurs toxiques, en particulier dans le cas de la polymérisation de divinylbenzène par voie cationique et la synthèse de nanocomposites.

Ceci nous a conduit à utiliser d'une part un nouveau catalyseur dans la synthèse de polydivinylbenzène linéaire et cyclique (polyindane) qui est la Maghnite-H⁺, et d'autre part l'utilisation de Maghnite organophile dans la synthèse de nanocomposites.

Références bibliographiques :

- [1]. G. Odian ; La Polymérisation : principes et applications, 3eme. Ed, Chap.3, p. 219-223, polytechnica **1994**.
- [2]. H. Sawada ; Thermodynamics of Polymerisation; Chaps. 1,2,5, Marcel Dekker, New York, **1976**.
- [3].J. Brandrup; E.H.Immergut, Eds. W.Mc Dowell, Polymer Hand Book, Wiley Interscience, New York, **1989**.
- [4]. G. Odian; La Polymérisation : Principes et Applications, 3eme. Ed,p.222.
- [5]. Y. Imanishi; T. Higashimura; S. Okamura, Chem. High Polymer (Tokyo), 18,333,**1961**.
- [6]. J.P. Kennedy; Macromol. Chem. Symp., 32,119, **1990**.
- [7]. J.P. Kennedy; S.W. Yang; S.C. Feinberg; J. Polym. Scie. Polym. Chem, Vol.15, p.2801,2869, **1977**.
- [8]. G. Sauvet; P. Sigwalt, Carbocationic Polymerisation: General Aspects and Initiation,Vol.3, Chap.39, **1989**.
- [9]. S. Bywater, Anionic Polymerisation of Olefins,Vol.15, Chap.1, Elsevier, N.Y.**1976**.
- [10]. D.H. Richards; Anionic Polymerisation, Chap.1, Appleid Science Publishers, U.K.**1979**.
- [11].M. Morton, Anionic Polymerisation: Principe and practice, Academic Press, N.Y.**1983**.
- [12]. S. Bywater, Anionic Polymerisation, p.1-43. Vol.2, Wiley Interscience, N.Y.**1985**.
- [13].R.N.Yang; R.P. Quirk; L.J. Fetters, Adv. Polymer.Sci, 56,1,**1984**.
- [14].J.P. Kennedy; E. Marechal; carbocationic polymerization; Wiley-interscience, New York, **1982**.
- [15].M. Dimaina; S. Cesca; P. Giusti, G. ferraris ; P.L.Magagnini, Makromol. Chem., Vol.178, p.2223, **1977**.
- [16]. P.L.Magagnini ; S. Cesca ; P. Giusti ; A. Priola; M. Dimaina ; Makromol. Chem., Vol.178, p.2235, **1977**.
- [17].J.P. Kennedy ; J. Polym. Sci.; A 1 (6),p.3139, **1968**.

- [18].P.H. Plesch ; Cationic Polymerization : Isobutene; Chap.4; ed Macmillan, New York, **1963**.
- [19].A. Gandini ; H. Cheradame ; Adv. Polym. Sci. ;Vol.1, p.34,35, **1980**.
- [20]. A. Gandini ; H. Cheradame ; Cationic Polymerization ; Encyclopidia of Polymer Science and Engineering ; Vol.2, p.729-814 ; Wiley-Interscience, New York, **1985**.
- [21].D.W.Grattan ; P.H. Plesch ;J.Chem.Soc.Dalton Trans. ;p.1734, **1977**.
- [22].M. Masure ; G. Sauvet ; P. Sigwalt; J.Polym.Sci.Chem., Ed. 16, p.3065, **1978**.
- [23].M. Marek ; J. Pecka ; V. Halaska; Macromol. Chem. Symp., 13-14, **1988**.
- [24].D.J. Dunn ; E.Mathias ; P.H. Plesch ; Eur. Polym. J. Vol.12, p.1, **1976**.
- [25].K. Matyjaszewski; Macromol. Chem. Macromol. Symp., Vol13, p.389, **1988**.
- [26]. P.H. Plesch ; Adv. Polym. Sci., Vol.8, p.1397, **1971**.
- [27].K. Hatata; T. Kitayama; H. Yuki; Polym. Bull., Vol.2, p.15, **1980**.
- [28].J.M. Rooney; J.Polym.Sci.Symp, Vol.56, p.47, **1976**.
- [29].J.J. Throssel; S.P. Sood; M. Szwarc; V. Stannett; J. Am.Cem.Soc, Vol.78, p.1122, **1956**.
- [30].J.P. Kennedy; S.C. Feinburg; J.Polym.Sci. Polym. Chem., Vol.16, p.2191, **1978**.
- [31].W.L. Jolly; Modern Inorganic Chemistry, New York, **1984**.
- [32].A.R. Matheison; The Chemistry of Cationic Polymerization: Styrene, Chap.6, Macmillan, New York, **1963**.
- [33].R. Faust; J.P. Kennedy; J.Polym.Sci., Vol.25, p.1847, **1987**.
- [34].R. Faust; A.Fehervari; J.P. Kennedy; Polymer Bull., Vol.15, p.317, **1986**.
- [35].T. Higashimura; S. Aoshima; M. Sawamoto ; Makromol. Chem. Symp.,Vol.13, p.457, **1988**.
- [36]. T. Higashimura; M. Sawamoto ; Makromol. Chem. Suppl.,Vol.12, p.153, **1985**.
- [37]. M. Sawamoto ; J. Fujimori; T. Higashimura; S. Makromolecules, Vol.20, p.916, **1987**.
- [38].C.H. Lin; K.Matyjaszewsky; Polym.Prepr. Amer.Chem.Sco.,29 (2), p.67, **1988**.

- [38].Y. Ishihama; M. Sawamoto; T. Higashimura;Polym. Bull, Berlin,23, p.361, **1990**.
- [40].Y. Ishihama; M. Sawamoto; T. Higashimura;Polym. Bull, Berlin,24, p.201, **1990**.
- [41].O. Nuyken; M.B. Leitner; G. Maier; Makromol. Chem.193, p.487-500, **1992**.
- [42].Y.V. Mitin; N.A. Glukhov; Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 115, 97, **1957**.
- [43].H. Brunner; A.L.L. Pallwed; D.J. Walbridge; J. Polym. Sci. 28, 629, **1958**.
- [44].M.J. Rosen; Org. Synth., Coll. Vol.6, p.665, **1963**.
- [45]. O. Nuyken; M.B. Leitner; G. Maier; Makromol. Chem.192, p.3071, **1991**.
- [46].T. Dittmer; Dissertation, Technische Universität München, **1988**.
- [47].F. Gruber ; Dissertation, Technische Universität München, **1989**.
- [48].T. Dittmer; O. Nuyken ; S.D. Pask ; J. Polym. Sci., Perkin Trans, 151, **1988**.
- [49]. T. Dittmer;F. Gruber O. Nuyken ; Makromol. Chem., 190, 1771, **1989**.
- [50].P. Lutz ;G. Beinert ; P. Rempp ; Makromol. Chem. 183, 2787, **1982**.
- [51].C.Aso, T.Kunitake, Y.Imaizumi, Makromol. Chem, 16, 14, **1968**.
- [52].Y.Nitadori, T.Tsuruta, Makromol.Chem.179, 2069, **1978**.
- [53].T.Tsuruta, Makromol.Chem.Suppl.13, 33, **1985**.
- [54].Y.Nagasaki , H.Ito, T.Tsuruta, Macromol.Chem.187,23, **1986**.
- [55].F.S.Bates, R.E.Cohen, Macromolecules 14, 881, **1981**.
- [56]. H.Hasegawa, T.Higashimura, Macromolecules 13, 1350, **1980**.
- [57]. S.Aoshima, T.Higashimura, J.Polym.Sci. , Polym.Chem.Ed. 22, 2443, **1984**.
- [58]. T.Higashimura et al. Macromolecules 15, 1221, **1982**.
- [59]. T.Higashimura, M.Sawamoto. Adv. Polym. Sci.62, 49, **1984**.
- [60].A.kumar, B.E.Eichinger, Makromol.Chem.Rapid Commun 13, 311, **1992**.
- [61].M.J.Farrall, M.Alexis, M.Trecarten, Polymer 24, 114,**1983**.
- [62]. J.M.Frechet, C.Schuerch, J.Am.Chem.Soc, 93, 492, **1971**.
- [63]. J.M.J.Frechet, E.Eichler,Polym.Bull. (Berlin) 7, 345, **1982**.
- [64].A.J.Hagen, M.J.Farrall, J.M.J.Frechet, Polym.Bull (Berlin), 5, 111, **1981**.
- [65].T.Yamamizu, M.Akiyama, K.Takeda, React.Polym, 3, 173, **1985**.
- [66]. V.D.Kuhnle, W.Funke, Macromol.Chem.139,255, **1971**.
- [67]. V.D.Kuhnle, W.Funke, Macromol.Chem.158,135, **1972**.

- [68]. W. Obrecht, U.Seitz, W.Funke, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 13, 414, **1974**;
*Chem. Abstr.*82, 17294q, **1975**.
- [69]. W. Obrecht, U.Seitz, W.Funke, *Macromol .Chem.*175, 3587, **1974**; *Chem.*
*Abstr.*82, 44141u, **1975**.
- [70]. W. Obrecht, U.Seitz, W.Funke, *Macromol .Chem.*176, 2771, **1975**; *Chem.*
*Abstr.*84, 5429r, **1976**.
- [71]. W. Obrecht, U.Seitz, W.Funke, *Macromol .Chem.*177, 1877, **1976**; *Chem.*
*Abstr.*85, 63367a, **1976**.
- [72]. W. Obrecht, U.Seitz, W.Funke, *Macromol .Chem.*177, 2235, **1976**; *Chem.*
*Abstr.*85,124440t, **1976**.
- [73]. W. Obrecht, U.Seitz, W.Funke, *ACS Symp. Ser.* 24, 92, **1976**; *Chem.*
*Abstr.*85, 21898u, **1976**.
- [74]. W.Funke, *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 60, 438, **1977**.
- [75]. B. Walczynski, B.N.Kolarz, H. Galina, *Polym. Commun.* 26, 276, **1985**.
- [76]. M.Okubo, T.Nakagawa, *Colloid Polym. Sci.*270, 853, **1982**.
- [77]. R.Arshady, A. Ledwith, *React.Polym.* 1, 159, **1983**.
- [78]. J.H.Schutten, C.H. van Hastenberg, P.Piet, A.L. German, *Angew. Makromol.*
*Chem.*89, 201, **1980**.
- [79]. J.P.Gao, F.G.Morin, G.D.Darling, *Macromolecules* 26, 1196, **1993**.
- [80]. X.Jin, Z. Zhang, H.Li, B. He, P. Wang, *Lizi Jiaohuan Yu Xifu* 8, 508, **1992**
(in Chinese); *Chem. Abstr.*121, 36712 q, **1994**.
- [81]. A.I.Cooper; A.B. Holmes, *Surfactant-Free Synthesis of Cross-linked Polymer*
*Microspheres in Supercritical Carbon Dioxide. **Macromolecules**, Vol.27, p.1256,*
1997.
- [82]. A.I. Cooper; J.M. Desimone; *Curr. Opin.Solid State Mater.Sci*, Vol.1,
p.761, **1996**.
- [83]. D.A.Canelas; J.M. Desimone; *Adv.Polym.Sci*, Vol.133, p.103, **1997**.
- [84]. J.M. Desimone; Z.Guan; C.S.Eisbernd; *Science*, Vol.257, p.945, **1992**.
- [85]. J.R.Combes; Z.Guan ; J.M. Desimone ; *Macromolecules*, Vol.27, p.865,
1994.

- [86]. Z.Guan ; J.R.Combes ; Y.Z.Menceloglu ; J.M. Desimone ; *Macromolecules*, Vol.26, p.2663, **1993**.
- [87].M.R.Clark.; J.M. Desimone ; *Macromolecules*, Vol.28, p.3002, **1995**.
- [88].T.J.Romack ; J.M. Desimone ; T.A.Treat; *Macromolecules*, Vol.28, p.8429, **1995**.
- [89].K.K.Kappellen ; C.D.Mistele ; J.M. Desimone; *Macromolecules*, Vol.29, p.495, **1996**.
- [90].M. Super; E. Berluche; C. Costello; E. Beckman; *Macromolecules*, Vol.30, p.368, **1997**
- [91].S.E. Shim ; S. Yang ; H.H. Choi; S. Choe; *J.Polym.Sci ; Part A, Polym.Chem*, Vol.42, p.835-845, **2004**.
- [92].A.V. Kabanov; T.K. Bronich; K. Yu; A. Eisenberg; *Macromolecules*, Vol.29, p.6797, **1996**.
- [93].C.M. Lee; E.M. Pearee; T.K. Kwei; *Polymer*, Vol.37, p.4283, **1996**.
- [94]. N. Nugay; Z. Kucukyavnz; S. Kucukyavnz; *Polymer*, Vol.35, p.243, **1994**.
- [95].P. Verdavainc; L. Delfosse; M. Lucquin ; C. Loucheux ; *Eur. Polymer J.* ;Vol16, p.1055 , **1980**.
- [96].X.G. Li; M.R. Huang; *J.Appl.Polym.Sci*, Vol.66, p.2139, **1997**.
- [97].M. Chanda; G.L. Rempel; *Reactive Polymer*, Vol.24, p.203, **1995**.
- [98].S. Creutz; P. Teyssie; R. Jerome; *Macromolecules*, Vol.30, p.01, **1997**.
- [99].I. Porcar; C.M. Gomez; E. Perez-Paya; V. Soria ; A. Campos ; *Polymer*, Vol.35, p.4627, **1994**.
- [100].M. Lourdes Lesa; M. Cortazar; I. Casinos ; G.M. Guzman ; *Angew ; Makromol. Chem.*, Vol.168, p.195, **1989**.
- [101].K.S. Khairou; *Polymer Degrad.Stabil.*, Vol.46, p.315, **1994**.
- [102].J.P. Mathew ; M. Srinivasan ; *Polym. Int.*, Vol.29, p.179, **1992**.
- [103].Xin-Gui Li ; *High-Resolution Thermogravimetry of Poly(4VP-DVB); Reactive and Functional Polymer ; Elsvier*; Vol.42, p.53-58, **1999**.
- [104].F.H. Winslow; W. Matrecyck; *J. Polym. Sci.*; Vol.23, p.315, **1956**.
- [105]. P.H.H. Hermkens; H.C.J. Ottenheijm; D. Rees; *Tetrahedron*, VOL. 52, p. 4527, **1996**.

- [106].M.L. Stude Baker; Rubber Chem. Technol., 30, p.1400, **1957**.
- [107].J.B. Donnet and Voct; Carbon Black, Maccel Dekker, New York, **1976**.
- [108].H. Ueno; N.Tsubukawa, Polymer. Preprints, Japan,42,520,**1993**.
- [109].K. Ohkita; Grafting of Carbon Black; Rubber Digest, Tokyo, **1983**.
- [110]. N. Tsubokawa; T. Endo; Kinou Zaiyo 8(1), 13, **1988**.
- [111]. N. Tsubokawa; T. Endo; Tanso 140, 322, **1989**.
- [112]. P.H. Given; L.W. Hill; Carbon, 6, 525, **1968**.
- [113].N. Tsubokawa ; T. Yashihara ; J. Polym. Sci., Vol.23, p.177, **1991**.
- [114]. N. Tsubukawa; T. Yoshihara; Colloids and Surfaces; Part A, 81, 195, **1973**.
- [115]. N. Tsubukawa; T. Yoshihara; Composites Interfaces, 32, 71, **1994**.
- [116]. S. Aoki; T. Ohtsu; M. Imoto; Kagatu Zashi, 76, 1955, **1964**.
- [117]. P. Dreyfus; J.P. Kennedy; J.Polym.Sci, Edn14, 135, 139, **1996**.
- [118].N. Tsubukawa; N. Takeda; A. Kanamaru; Carbon, 18, 378, **1980**.
- [119].D.H. soloman ; M.J. Rosser ; Reactions Catalysed By Minerals : Polymerization of Styren ; J.Appl.Polym.Sci, Vol.9, p.1261-1271, **1965**.
- [120].J.A. Bittles; A.K. Chaudhuri; S.W. Benson; Manuscript I, **1964**.
- [121].J.A. Bittles; A.K. Chaudhuri; S.W. Benson; Manuscript II, **1964**.
- [122].J.J. Jurinak; D.H. Volman; J.Phys.Chem., Vol.63, p.1373, **1959**.
- [123].R.E. Grim; Applied Clay Mineralogy, McCraw- Hill, New York, 1962, **1985**.
- [124]. Braun T, Schubert A, Sindelys Z. 4. Nanoscience and nanotechnology on the balance. Scientometrics.; 38(2), 321-325, **1997**.
- [125]. Alexandre Vonnera, Christophe Castela, Eric Schaera, Anne Moreliereb chemical engineering research and design 93, 602–610, **2015**.
- [126] Tingting Li, Huarong Liu, Lai Zeng, Song Yang, Zichao Li, Jinde Zhanga and Xiangtian Zhou, J. Mater. Chem., 21, 12865–12872, **2011**.
- [127]. Seok-Kee Yoon, Bok-Soo Byun, Seungho Lee, Seong-Ho Choi, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 14, 417–422, **2008**.
- [128]. Tanay Kesharwani, Justin S. Valenstein, Brian G. Trewyn, Fengkui Li, Victor S.-Y. Lin and Richard C. Larock, Polymer Chemistry, 1, 1427–1429, **2010**.
- [129]. R. Scherer, A.M. Bernardes, M.M.C. Forte, J.Z. Ferreira, C.A. Ferreira, Materials Chemistry and Physics 71, 131–136, **2001**.



[130]. B.H.F. Moura, R.H.B. Assis, P.I.B.M. Franco, N.R. Antoniosi Filho, D. Rabelo, *Reactive & Functional Polymers* 73, 1255–1261, **2013**.

[131]. K. Samba Sivudu, Saji Thomas, D. Shailaja, Synthesis and characterization of poly (4vp-co-dvb)/montmorillonite nanocomposites by in situ intercalative polymerization, *Applied Clay Science* 37, 185–192, **2007**.

[132]. Dan Donescu, Marius Ghiurea, Raluca Somoghi, Sever Serban & Cristian Petcu, Synthesis and Properties of Nanocomposites with Silver/Alternating Copolymers (Divinylbenzene-Maleic Anhydride), *Journal of Dispersion Science and Technology* , 32(1), **2010**.

CHAPITRE II.
Polymérisation linéaire du divinylbenzène
catalysée par la Maghnite-H⁺.

I- Introduction :

Depuis l'apparition de la polymérisation cationique des oléfines par les acides de Lewis, beaucoup d'études ont été développées dans ce domaine. Ainsi, la polymérisation cationique du divinylbenzène a été étudiée et réalisée par différents systèmes d'amorçage.

Dans ce chapitre, on présente les résultats de la réaction de polymérisation du divinylbenzène amorcée, en catalyse hétérogène, par la Maghnite H⁺, en vue de leur efficacité prouvée dans plusieurs synthèses.

D'autre part, des études cinétique sur l'évolution du rendement en fonction du temps et en fonction de la quantité de la Maghnite-H⁺, ont été faites.

II- Nature et caractéristiques de la Maghnite-H⁺ :

Afin de caractériser la Maghnite, beaucoup d'études ont été faites Par Belbachir et col. [1-3], en utilisant différentes technique d'analyses telles que IR, RMN ²⁷Al et RMN ²⁹Si, DRX, analyse élémentaire et la BET. Ces études ont aboutis aux résultats suivants :

- La Maghnite appartient à la famille des argiles montmorillonitiques.
- Elle est de structure lamellaire, formée de silicates et d'aluminosilicates, prouvé par RMN ²⁷Al et RMN ²⁹Si.
- La surface spécifique de la Maghnite est de 48,40 m²/g.
- La surface spécifique de la Maghnite-H⁺ est de 196,19 m²/g.

Les résultats de l'analyse élémentaire de la Maghnite et la Maghnite-H⁺ sont regroupés dans le tableau N°1.

Tableau 1 : Composition chimique de la Maghnite et la Maghnite-H⁺ (2003) [1].

| ECHANTILLONS | COMPOSITION CHIMIQUES (%) | | | | | | | | | | |
|-------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|------------------|-----------------|------|-----|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | SO ₃ | AS | PAF |
| Maghnite | 69,39 | 14,67 | 1,16 | 0,30 | 1,07 | 0,50 | 0,79 | 0,16 | 0,91 | 0,05 | 11 |
| Maghnite-H ⁺ | 71,70 | 14,03 | 0,71 | 0,28 | 0,80 | 0,21 | 0,77 | 0,15 | 0,34 | 0,01 | 11 |

PAF : la perte au feu.

Il faut préciser que l'activation par l'acide sulfurique à 0,23 M, permet d'utiliser les meilleures propriétés du catalyseur [1]. En effet, pour des concentrations, en acide sulfurique, inférieures ou supérieures à 0,23 M, la Maghnite-H⁺ présente une activité faible, tandis que pour une concentration égale à 5 M, la structure cristalline de la Maghnite H⁺ est détruite [1].

D'autre par, une étude récente a été faite sur la Maghnite brute et la Maghnite traitée avec le sodium, potassium et le calcium [2]. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux suivants.

Tableau 2 : CEC et SSA de quelques Maghnites traitées.

| Echantillons | CEC (meq/100g) | SSA (m ² /g) |
|---------------------------|----------------|-------------------------|
| Maghnite-Na ⁺ | 110 | 863 |
| Maghnite-Ca ⁺⁺ | 90 | 710 |
| Maghnite-K ⁺ | 78 | 612 |

Tableau 3 : La composition chimique de la Maghnite brute et de quelques Maghnites traitées (2015)[2].

| | Maghnite Brute | Maghnite-Na ⁺ | Maghnite-Ca ⁺⁺ | Maghnite-K ⁺ |
|--|----------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|
| SiO ₂ | 53,2 | 54,0 | 52,6 | 52,0 |
| TiO ₂ | 0,03 | 0,08 | 0,04 | 0,04 |
| Al ₂ O ₃ | 18,4 | 18,6 | 18,7 | 18,3 |
| MnO | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,8 | 1,5 | 1,7 | 1,7 |
| MgO | 7,1 | 6,3 | 6,0 | 6,2 |
| CaO | 0,2 | 0,3 | 1,56 | 0,1 |
| Na ₂ O | 2,0 | 1,3 | 0,3 | 0,3 |
| K ₂ O | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,1 |
| SO ₃ | 0,15 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| P ₂ O ₃ | 0,02 | 0,03 | 0,02 | 0,02 |
| Cl | 0,30 | 0,04 | 0,03 | 0,05 |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 2,8 | 2,9 | 2,8 | 2,8 |

III -La polymérisation de différents monomères par la Maghnite H⁺ :

La polymérisation par les argiles a connue un développement très intéressant, vue leurs capacités de résoudre des problèmes, de l'ordre écologiques et

économiques. C'est pourquoi beaucoup de chercheurs dans le monde essaient de les améliorer pour d'éventuelles applications industrielles.

C'est le cas de Belbachir et col. [1] qui ont étudié la polymérisation cationique de plusieurs monomères, en utilisant la Maghnite-H⁺ comme catalyseur.

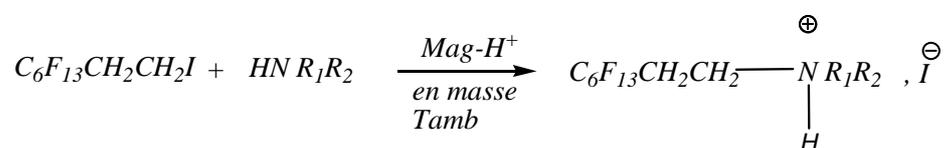
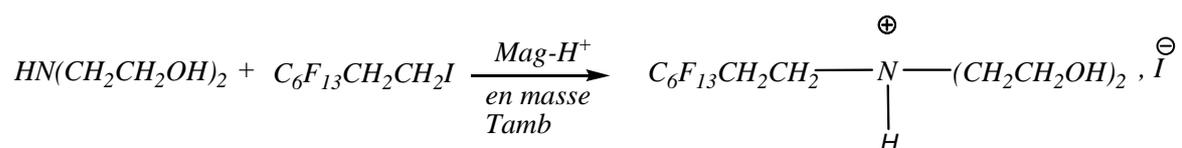
D'autres travaux ont été faits sur la synthèse de monomères [4], la polymérisation par ouverture de cycle de monomères hétérocycliques comme par exemple, le 1,3-dioxolane [3], le tétrahydrofurane [5-8], l'épichlorhydrine [9], l'oxyde du propylène et l'oxyde du 1,2-cyclohexène [10-12], l'ε-caprolactone [15] et les glycolides [16-17], ainsi que la polymérisation des monomères vinyliques [13-14,19-22].

III-1-synthèses des monomères :

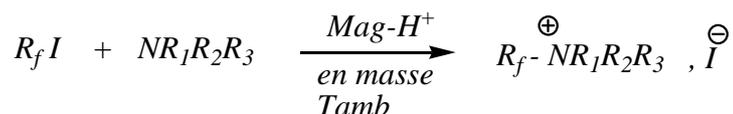
Beaucoup de travaux ont été réalisés dans la synthèse de nouveaux monomères en utilisant la Maghnite-H⁺ comme catalyseur, citons par exemple les synthèses suivantes :

a- Synthèse des amines perfluorés :

A. Hachmaoui [4] a élaboré une nouvelle méthode de synthèse des composés tensioactifs perfluorés.



$\text{HNR}_1\text{R}_2 = \text{Morpholine, diethylamine,}$



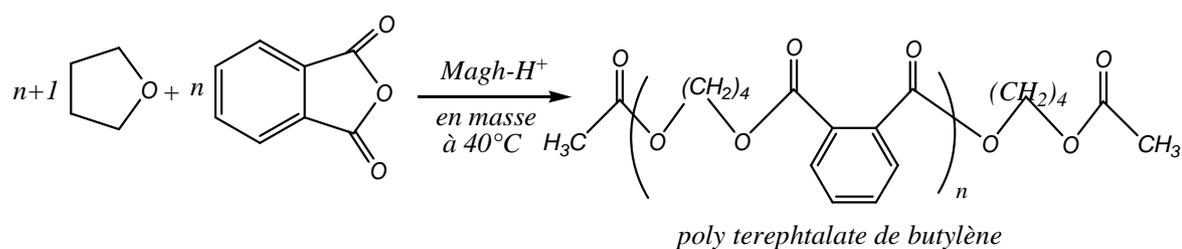
$\text{R}_f = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{C}_4\text{F}_9$

$\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3 = \text{NH}_3, \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$

III-2-Polymérisation par ouverture de cycle :

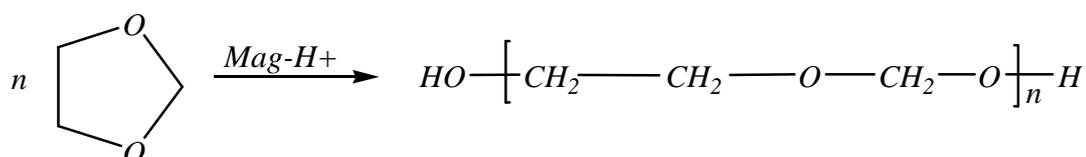
Polymérisation par ouverture de cycle des monomères hétérocycliques a été aussi étudiée par plusieurs chercheurs, nous citons les travaux suivants :

• Polycondensation THF/ anhydride phtalique [5] :



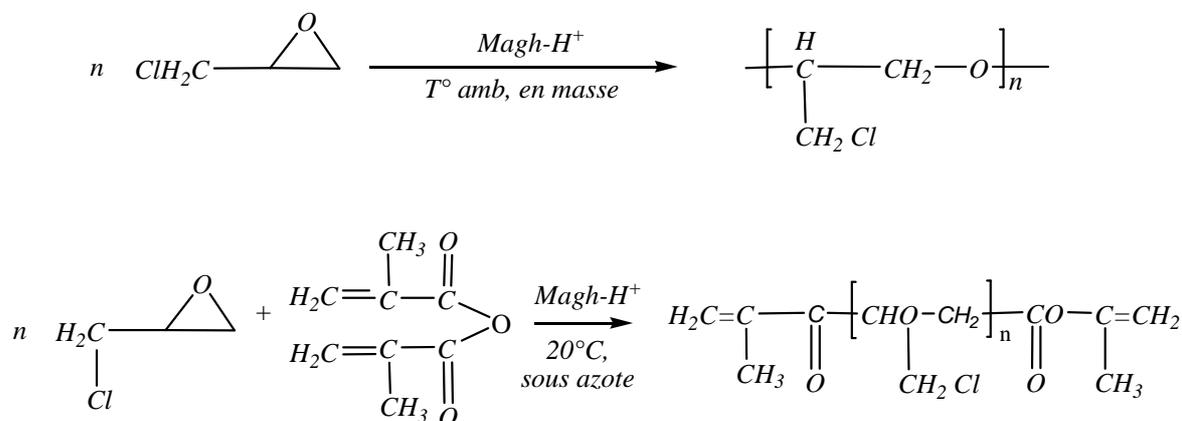
• Polymérisation du dioxolane :

R. Megherbi [3] quant à elle, a synthétisé du poly (1,3- dioxolane):



• Polymérisation de l'épichlorhydrine :

A.Yahiaoui [9-11] a effectué la synthèse du poly (épichlorhydrine) et du poly (épichlorhydrine) α, ω bis insaturée.

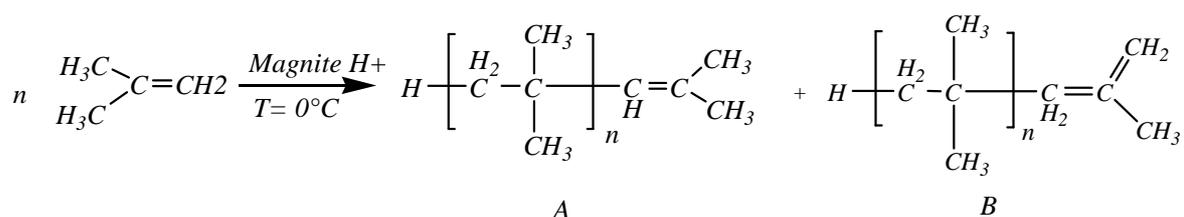


III-3-Polymérisation des monomères vinyliques :

La Maghnite-H⁺ a été utilisée, de la même manière, dans la polymérisation cationique de monomères vinyliques.

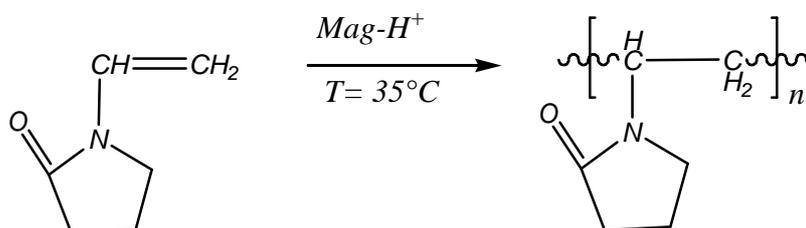
● Polymérisation de l'isobutylène :

A. Harran [14] a effectué l'homo polymérisation de l'isobutylène et sa copolymérisation avec le styrène.



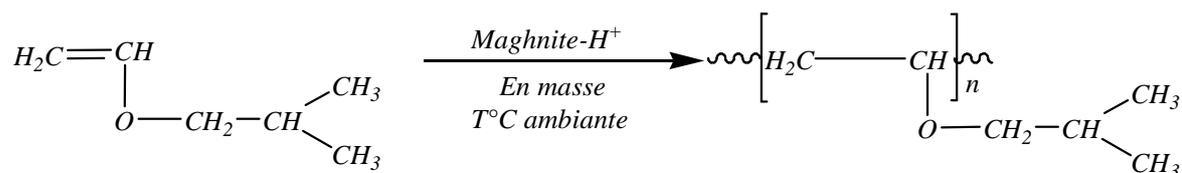
● Polymérisation du N-vinyl-2-pyrrolidone :

A. Megherbi [19] a effectué la polymérisation de la N-vinyl-2-pyrrolidone suivant la réaction suivante :



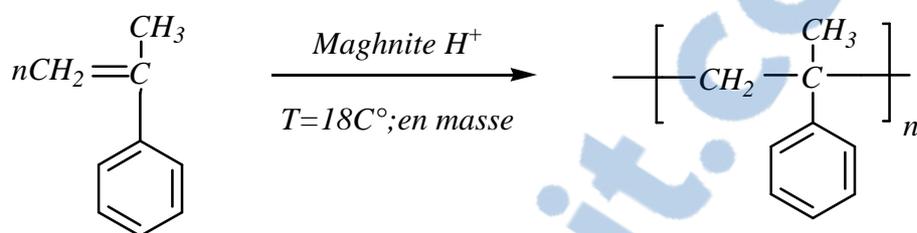
● Polymérisation de vinyl-éther :

F. Iftene [20] a réalisé la polymérisation d'Isobutylvinyl Ether par la Maghnite H⁺ et la Kaolinite de Tamazert.



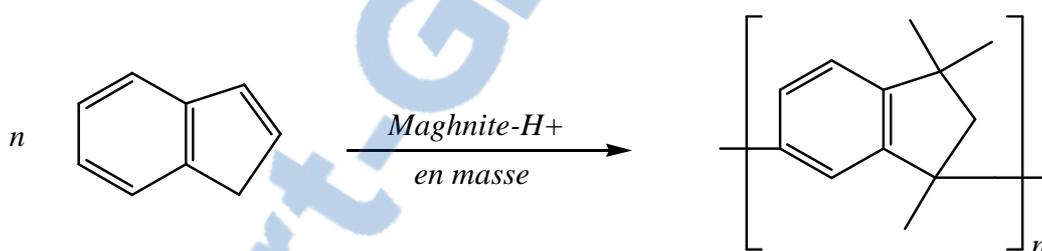
● **Polymérisation du α -méthyle styrène :**

M. AYAT [21] a effectué la polymérisation du α -méthyle styrène.



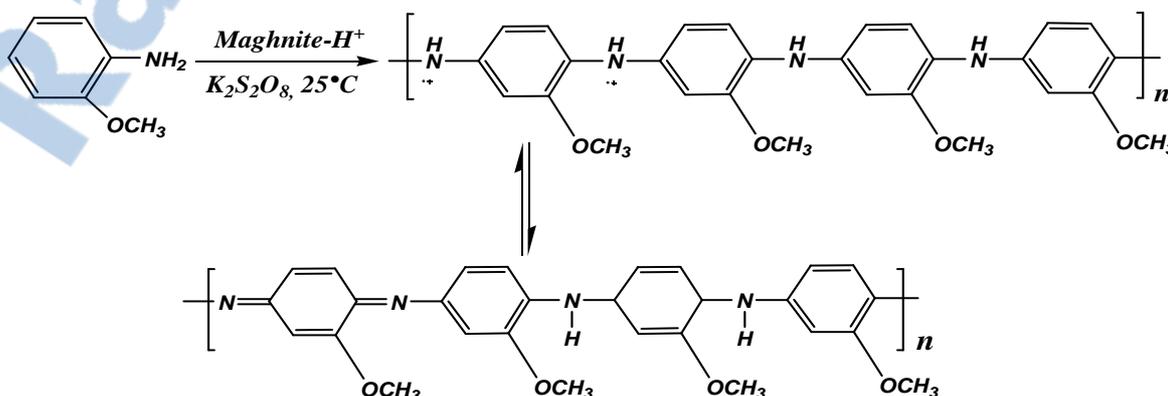
● **Polymérisation de l'indène :**

M. Maaraf [22] a réalisé la polymérisation de l'indène en masse, pour donner le polyindane.



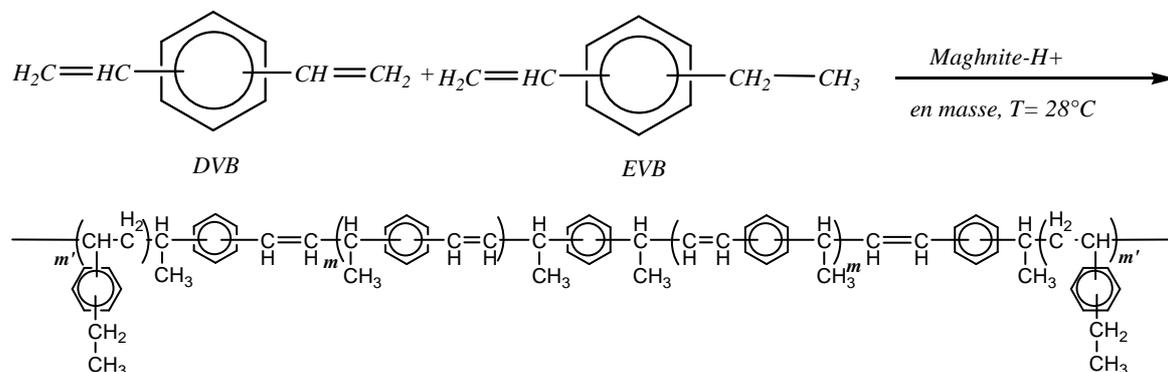
● **Synthèse de polymères conducteurs [23] :**

Des travaux récents ont été consacrés à la synthèse de polymère conducteur, citons l'exemple de la polymérisation de l'o-anisidine selon la réaction suivante :



IV- Polymérisation du divinylbenzène par la Maghnite-H⁺:

Le polydivinylbenzène a été préparé par polymérisation cationique du DVB commercial (65% en DVB et 33% en EVB) catalysé par la Mag-H⁺. Cette polymérisation est faite en masse à 28°C, selon le schéma réactionnel suivant :



Le rendement est calculé comme suit :

$$\text{Rendement pondéral} = \frac{\text{masse du polymère obtenu}}{\text{masse du monomère du départ}}$$

Les conditions expérimentales utilisées sont regroupées dans le tableau N°2.

Tableau 4 : Les conditions expérimentales de la polymérisation du DVB par la Magh-H⁺, en masse à 28°C (38,4 10⁻³ mole de DVB).

| EXPERIENCES | MAGHNITE-H ⁺ (% EN POIDS) | RENDEMENT |
|-------------|---|-----------|
| E1 | 10 | 39,4 |
| E2 | 20 | 49 |
| E3 | 30 | 53,5 |
| E4 | 40 | 57,2 |
| E5 | 50 | 60 |
| E6 | 60 | 61,5 |

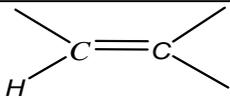
V- Caractérisations du Polydivinylbenzène :

Le polymère obtenu est caractérisé par différentes méthodes d'analyses : RMN ¹H, RMN ¹³C, IR, UV et mesure viscosimétrique.

• RMN ¹H :

Le polymère obtenu est caractérisé par RMN ¹H dans le CDCl₃ (fig 3, 4). Les résultats sont présentés par le spectre dans le tableau N°3 qui présente les différents déplacements chimiques suivants :

Tableau 5 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le spectre RMN ¹H du Polydivinylbenzène dans le CDCl₃.

| δ (ppm). | Attribution. |
|-------------|---|
| 6,9 - 7,4 | Protons liés au noyau aromatique |
| 5,25 et 5.8 |  |
| 2,65 | CH- (EVB) |
| 2,4 | CH ₂ - (EVB) |
| 2,1 | — CH ₂ — CH |
| 1,6 | CH ₃ - |
| 1,25 | CH ₃ — (EVB) |

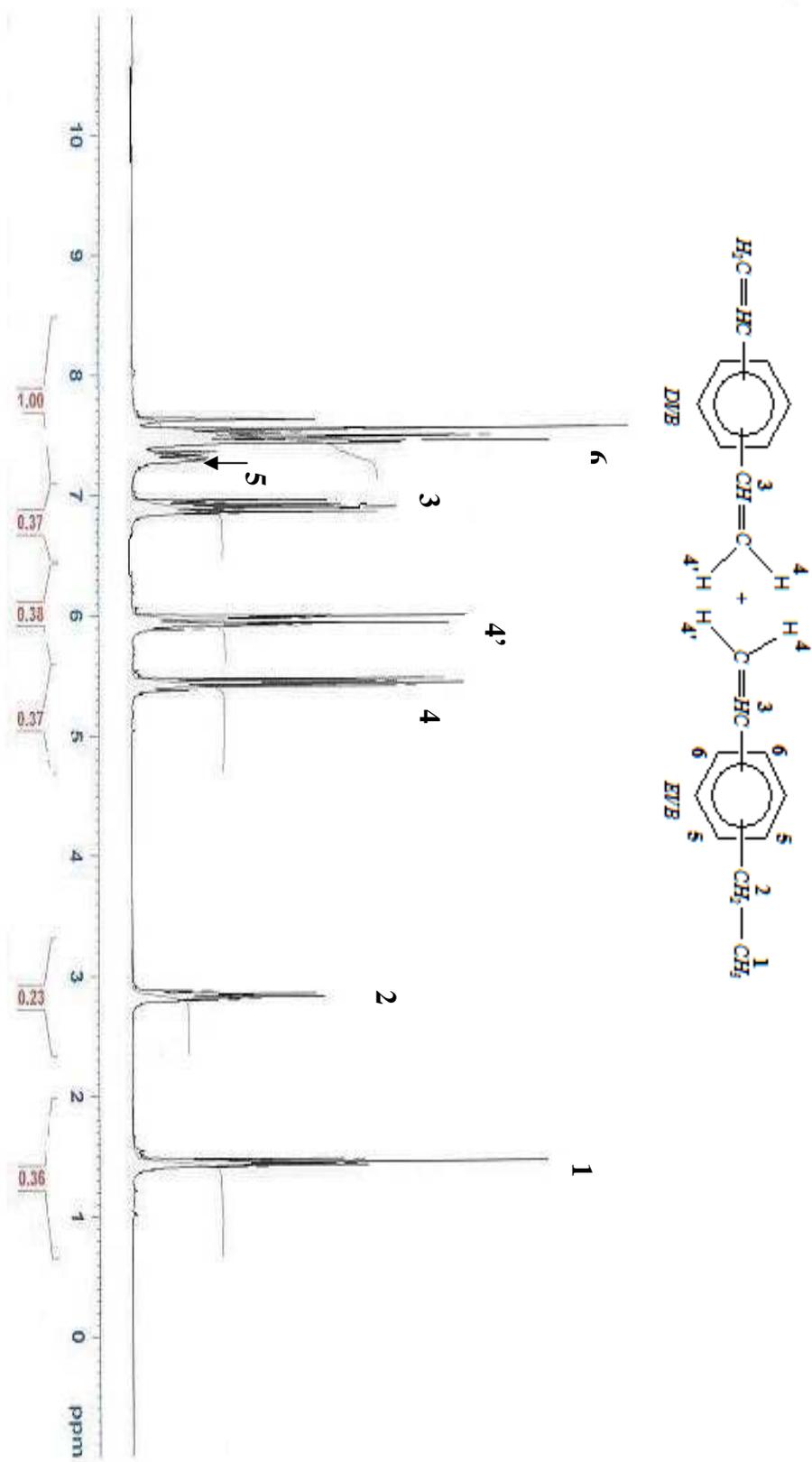


Figure 1 : Spectre RMN ¹H du mélange divinylbenzène+éthylvinylbenzène dans le CDCl₃

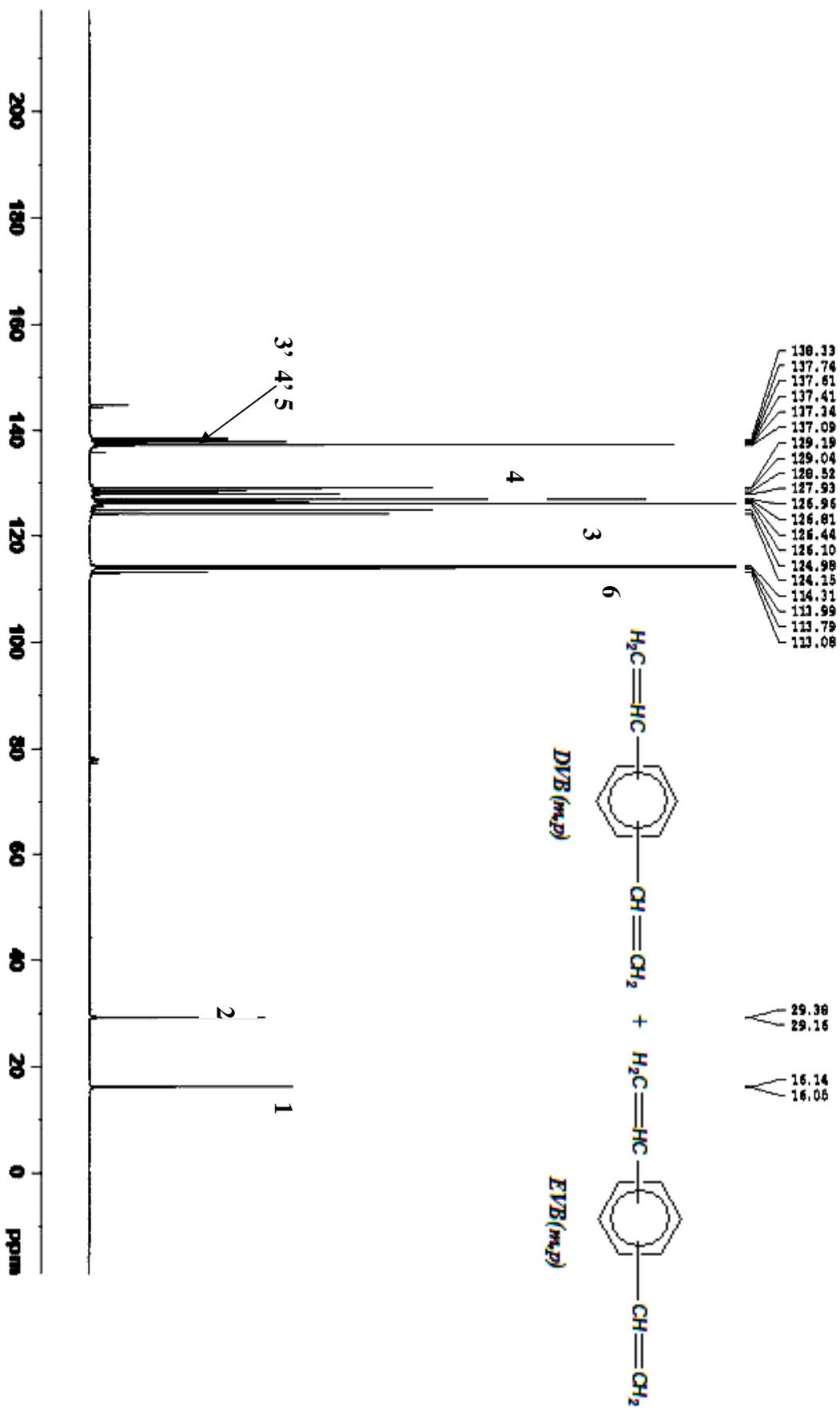


Figure 2 : Spectre RMN ¹³C du mélange DVB+EVB%.

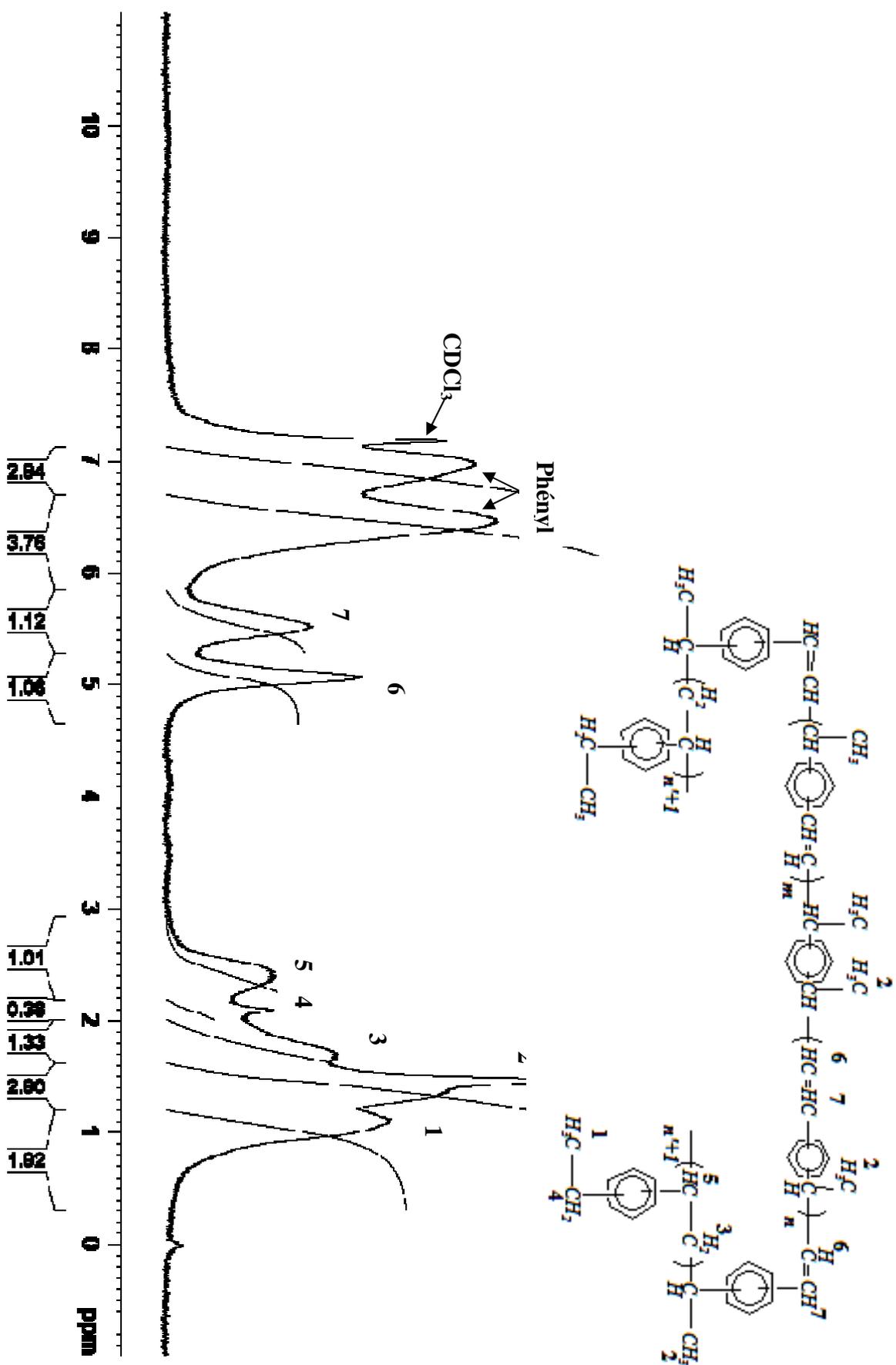


Figure 3 : Spectre RMN ¹H du poly (divinylbenzène-co-ethylvinylbenzène) dans le CDCl₃ après 24h.

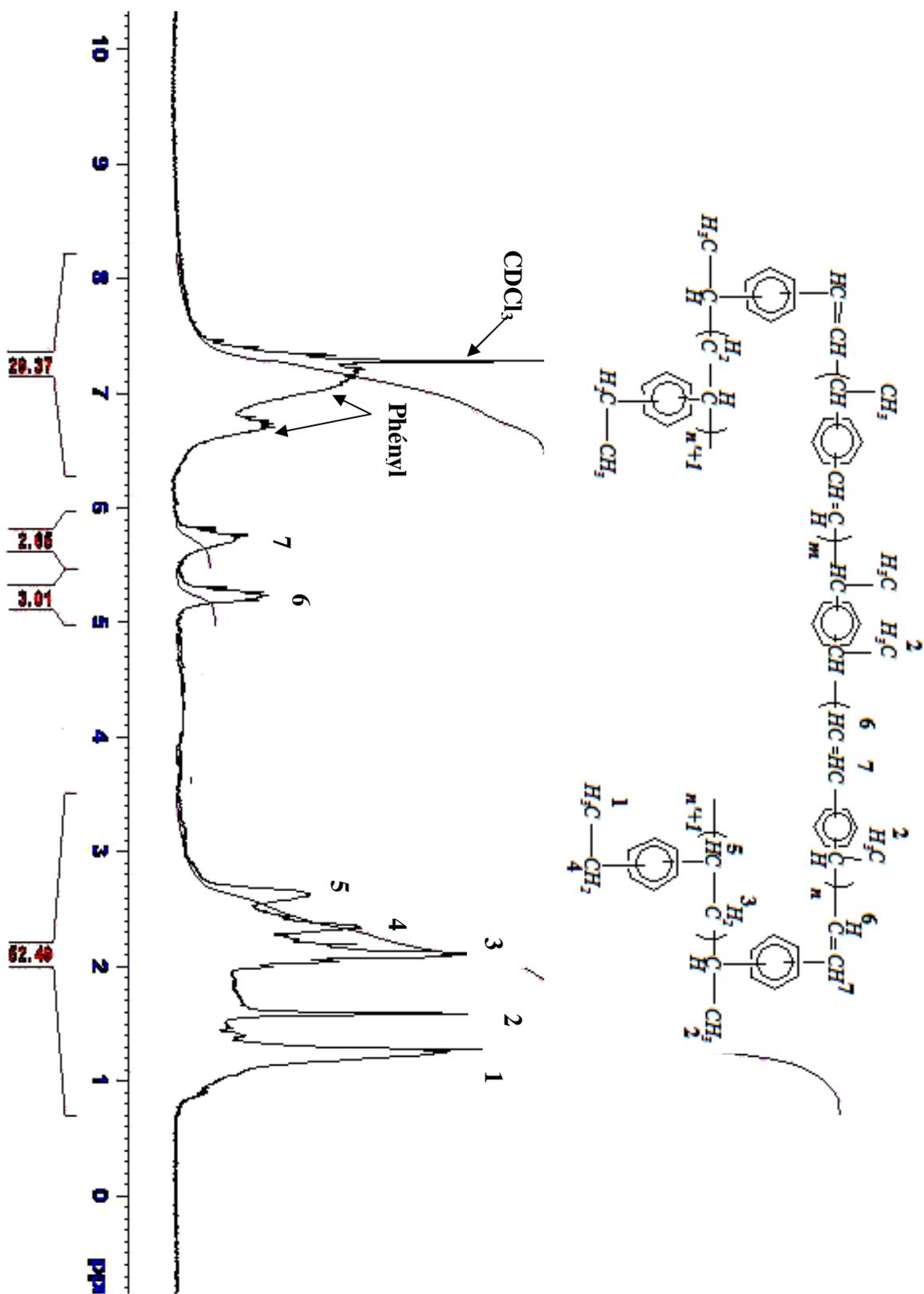


Figure 4 : Spectre RMN ¹H du poly (divinylbenzène-co-ethylvinylbenzène) dans le CDCl₃ après 120h.

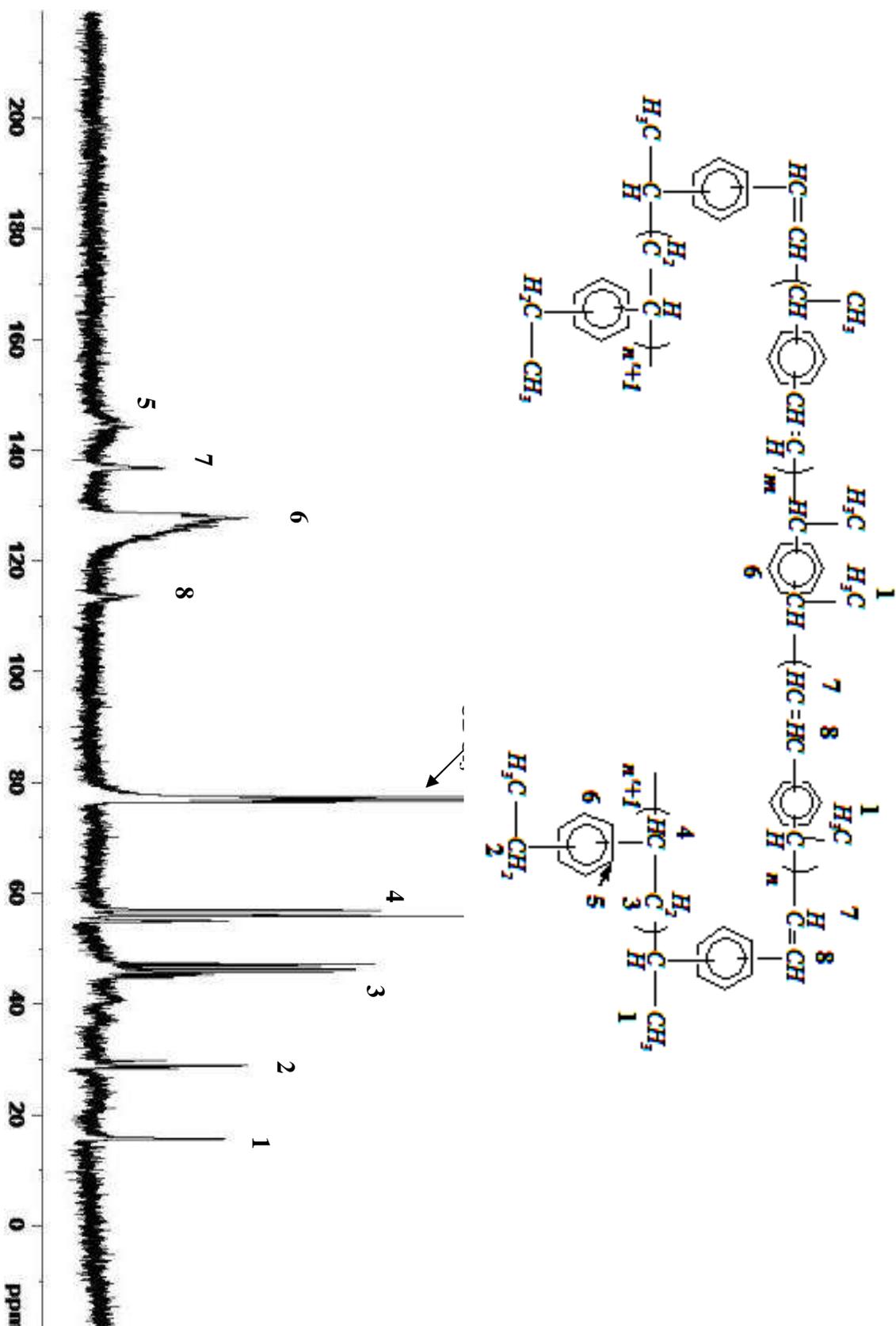


Figure 5 : Spectre RMN ¹³C du poly (divinylbenzène-co-ethylvinylbenzène) dans le CDCl₃ après 120h.

•Analyse IR :

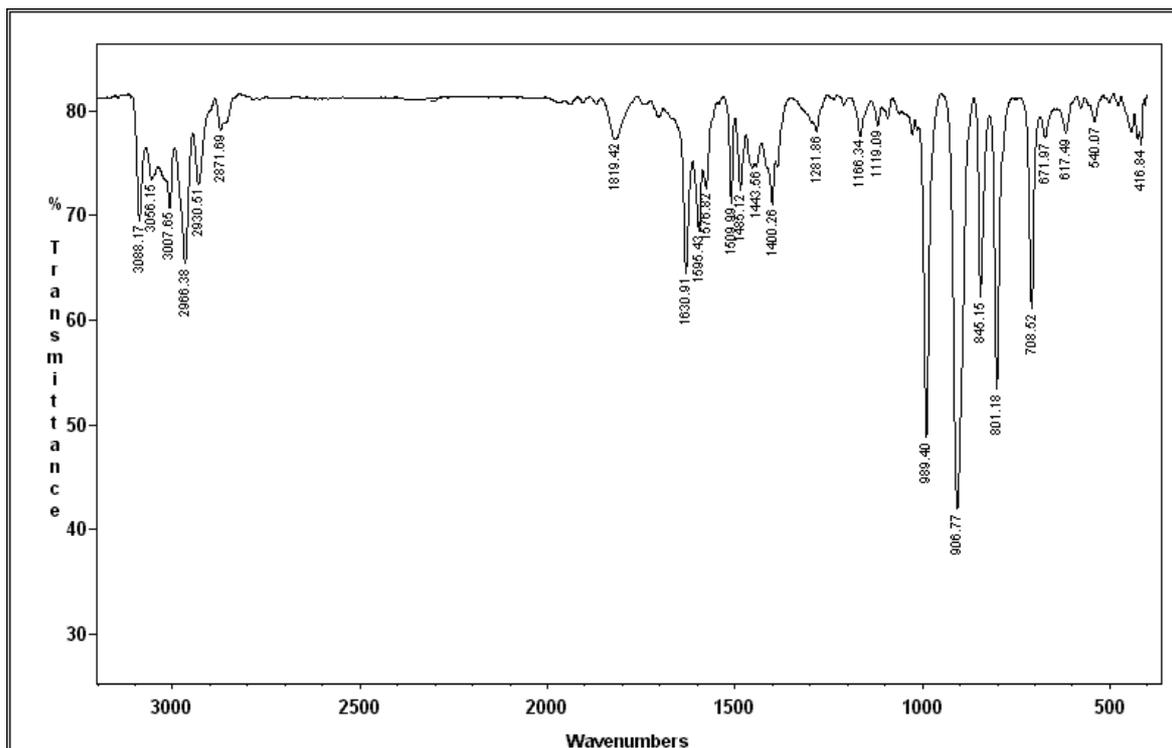


Figure 6 . Spectre IR du divinylbenzène. (Dans le KBr)

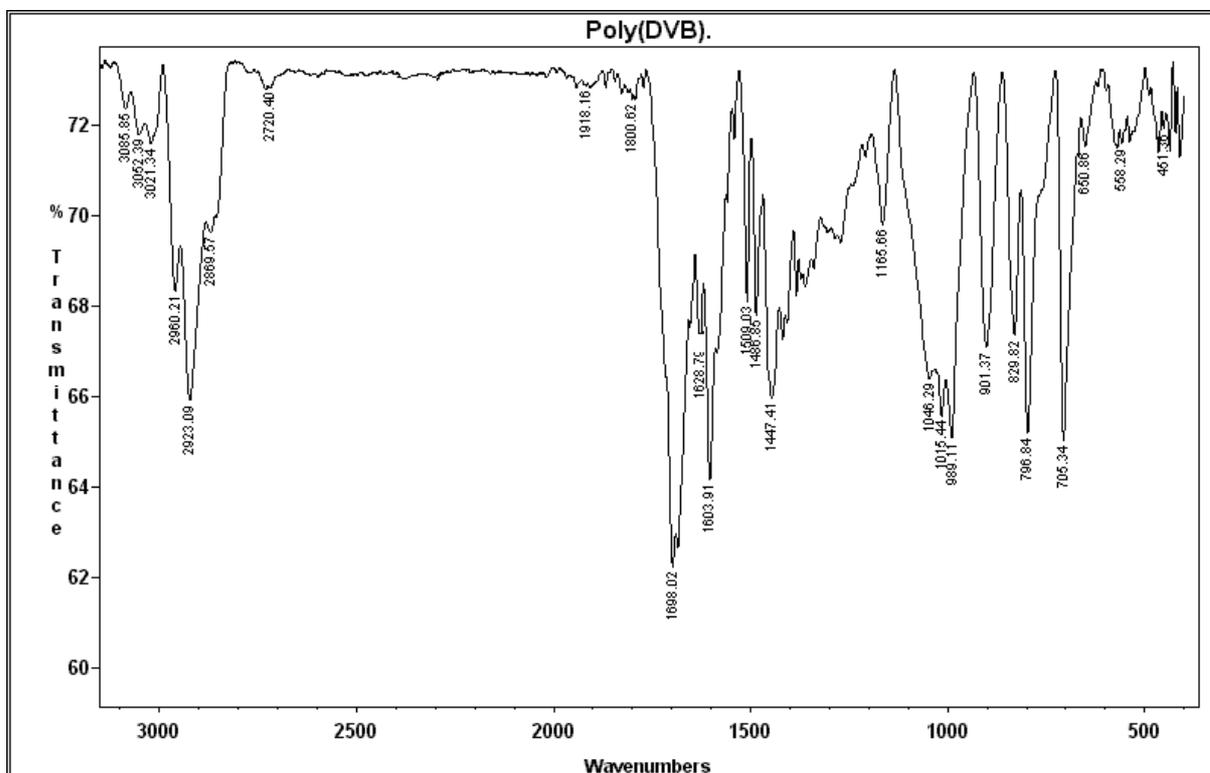


Figure 7. Spectre IR du Polydivinylbenzène. (Dans le KBr)

Sur le spectre IR du monomère, la bande située à environ 2966,38 cm⁻¹ qui correspond aux ν_{CH} aliphatique et la bande située à environ 1630,91 cm⁻¹ qui correspond aux $\nu_{\text{C=C}}$ ont la même intensité.

La bande située à 1595,43 cm⁻¹ qui correspond aux $\nu_{\text{C=C}}$ aromatique associée au groupement phényle est moins intense par rapport à la bande à 1630,91 cm⁻¹.

La bande située à 906,77 cm⁻¹ correspond aux ν_{CH} aromatique du benzène disubstitué.

On observe un changement sur le spectre du copolymère par rapport à celui du monomère :

La bande à 1628,79 cm⁻¹ qui correspond aux $\nu_{\text{C=C}}$ est beaucoup moins intense par rapport à celle à 2923,09 cm⁻¹ qui correspond aux ν_{CH} aliphatique, ce qui confirme la transformation de la double liaison (c=c) liée au noyau aromatique à une simple liaison (c-c).

Une bande à 1603,91 correspond aux $\nu_{\text{C=C}}$ aromatique associée au groupement phényle 1,3- disubstitué.

On observe aussi une bande très intense $\nu_{\text{C=C}}$ aromatique associée aux groupements phényle 1,4- disubstitué à 1698,02 cm⁻¹.

Ces deux dernières bandes sont plus intenses que celle à 1628,79 cm⁻¹ qui correspond aux $\nu_{\text{C=C}}$ qui confirme que la double liaison a réagi et elle c'est transformée en simple liaison.

Une bande très intense située à 796,84 cm⁻¹ correspond aux ν_{CH} aromatique du benzène disubstitué est aussi observée.

- **Analyse UV :**

La figure (8) présente le spectre d'absorption UV du polydivinylbenzène produit de la réaction de la polymérisation en masse du divinylbenzène (63%) par la Maghnite H⁺. Ce spectre présente deux bandes :

La première se situe à 202 nm correspond au déplacement de la liaison C=C aliphatique de l'unité de répétition.

La deuxième bande est large correspond au déplacement des doubles liaisons du noyau aromatique (le cycle benzénique).

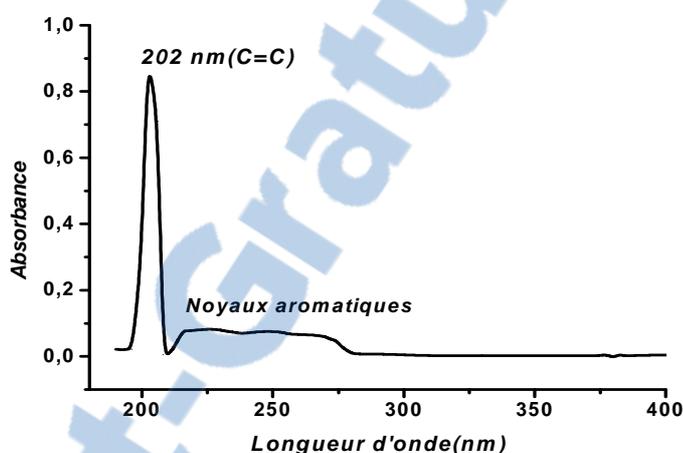


Figure 8. Le spectre d'absorption en UV du Polydivinylbenzène 65% dans l'acétonitrile.

- **Analyse ATG.**

Le thermogramme ATG montre une grande stabilité thermique du polymère.

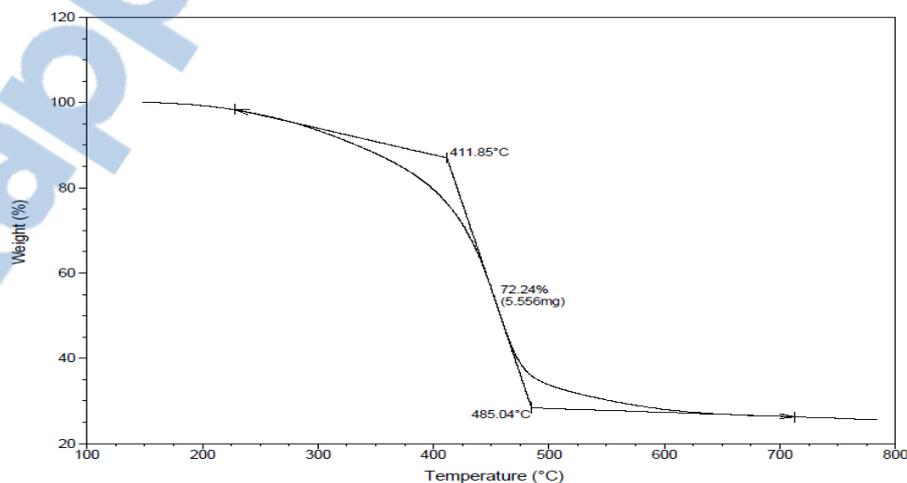
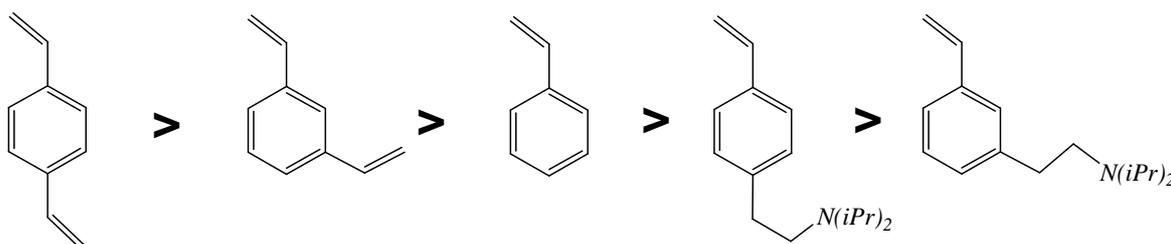


Figure 9. Thermogramme ATG du polydivinylbenzène linéaire.

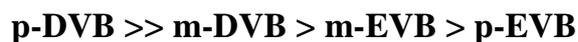
VI- Mécanisme probable de la polymérisation cationique du DVB 63% amorcé par la Magh- H^+ :

On suppose que la réaction se fait à la surface des feuillets de la Maghnite.

Le DVB utilisé dans ce travail est un mélange des isomères métras et para DVB et EVB. Les résultats trouvés par Nitadori et Tsuruta [24] après polymérisation du métra-DVB et le para-DVB, montre l'ordre de réactivités suivant :



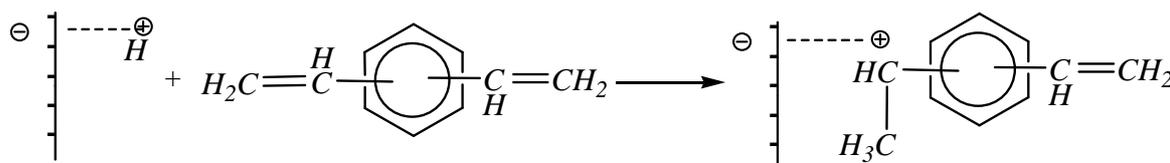
Selon les travaux faites par Walczynski [25], l'ordre global de la réactivité était :



En se basant sur la le mécanisme proposé par Hasegawa [26] et d'autres auteurs [27-31], on propose le mécanisme suivant :

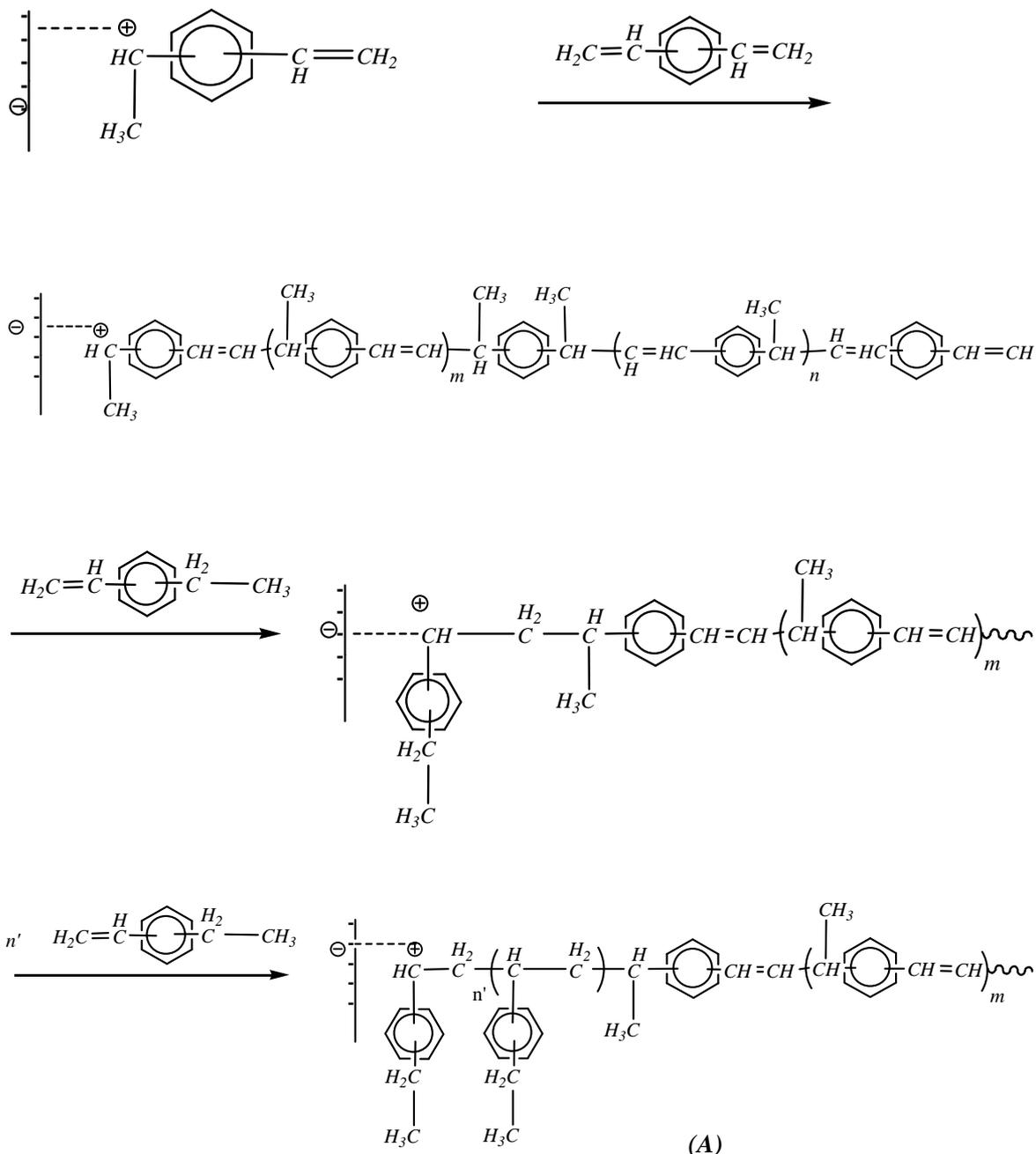
-Amorçage :

L'amorçage se fait par la protonation du métra et para DVB par la Maghnite- H^+ .



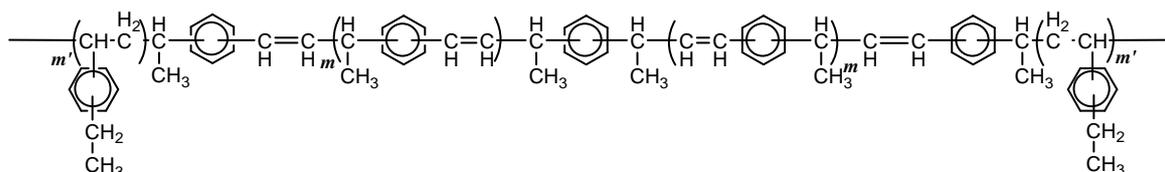
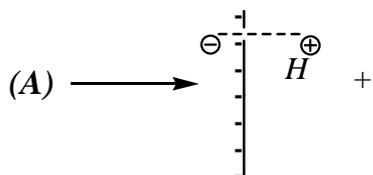
-Propagation :

On admet que la propagation se fait par l'adjonction successive du DVB (para en suite le méta) sur les deux doubles liaisons suivi d'une adjonction successive du EVB (méta et para), des deux cotés de la première chaîne obtenue.



-Terminaison :

On suppose que la réaction de terminaison a eu lieu.

**Conclusion :**

Les réactions de la polymérisation du divinylbenzène 65% sont réalisées en catalyse hétérogène par la Maghnite-H⁺. Le produit obtenu est un copolymère : **poly (divinylbenzène-co-éthylvinylbenzène)**. Le copolymère a été caractérisé par différentes méthodes d'analyse telles que la RMN ¹H, RMN ¹³C, IR, UV et ATG.

Parmi les résultats obtenus, la Maghnite-H⁺ a jouée le rôle d'un support catalytique grâce à la grande quantité utilisée pour réaliser la réaction de polymérisation.

L'analyse par RMN ¹H, RMN ¹³C et IR confirme la structure linéaire du copolymère obtenu.

Le thermogramme ATG montre une grande stabilité thermique.

L'étude de l'évolution du rendement permet de déduire que le rendement augmentent en fonction du temps et proportionnel à l'augmentation de la quantité du catalyseur.

L'analyse UV montre bien les déplacements des doubles liaisons du copolymère, deux bandes sont observées : une correspond à la double liaison aliphatique et l'autre la double liaison du cycle benzénique.

Pour améliorer les propriétés et les conditions de la polymérisation du divinylbenzène 65% en présence de la Maghnite-H⁺ (étudiée dans ce chapitre), nous allons étudier la copolymérisation du DVB65% avec le styrène en utilisant toujours la Maghnite-H⁺ comme catalyseur. Le choix du styrène comme comonomère est justifié par la grande application du poly (DVB-co-St) [15-16].

L'étude de la copolymérisation (DVB – St) catalysée par la Maghnite-H⁺ est l'objectif du chapitre III.

Références bibliographiques :

- [1].M. Belbachir, A. Bensaoula, U.S.Patent, N° 6274527 B1, **2001**.
- [2]. Fahd Arbaoui , Mohamed Nadir Boucherit, Applied Clay Science. 91–92, 6–11, **2014**
- [3].R. Megherbi, M.Belbachir, IUPAC-40th Int. Symp. Macromol,World Polymer Congress, p.2218, Paris, **2004**.
- [4]. A. Hachmaoui, M. Belbachir,A. Yahiaoui, Asian J. Chem. 17(2), 755-766, **2005**.
- [5].M.I. Ferrahi, M. Belbachir, Int. J. Mol. Sci. 4, 312-325, **2003**.
- [6].M.I. Ferrahi, M. Belbachir, J. Polym. Res. 00, 1 - 5, **2004**.
- [7].M.I. Ferrahi, A. Ait Amer M. Belbachir, Asian Journal of Chemistry. Vol.17, **2005**.
- [8].M.I. Ferrahi, M. Belbachir, Molecules. 9, 968-977, **2004**.
- [9].A. Yahiaoui, M. Belbachir, A.Hachmaoui, Int. J. Mol. Sci. 4, 548-561, **2003**.
- [10].A. Yahiaoui, M. Belbachir, A.Hachmaoui, Int. J. Mol. Sci. 4, 572-585, **2003**.
- [11].A. Yahiaoui, M. Belbachir, A.Hachmaoui,J.C.Soutif, L. Fontaine, IUPAC-40th Int. Symp. Macromol, World Polymer Congress, p.4111, Paris, **2004**.
- [12].A. Yahiaoui, M. Belbachir, J.C.Soutif, L. Fontaine,Materials Letters, **2005**.
- [13].A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, Disigned Monomers and Polymers, 8 (1), 11-24 (14), **2005**.
- [14].A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, Int. J. Mol. Sci. 3, 790-800, **2002**.

- [15].A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, *Disigned Monomers and Polymers*, 8 (1), 11-24 (14), **2005**.
- [16].A. M. Belaouedj, A.Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, IUPAC-40th Int. Symp. Macromol, World Polymer Congress, p.1429, Paris, **2004**.
- [17].A. Harrane, K. Oussadi, M.A.Belaouedj, R. Meghabar, M. Belbachir, J. Polym. Res, sous presse, 1-5, **2005**.
- [18].A. Naar, Mémoire de magister, Université d'Oran, **2004**.
- [19].R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir. *Polymer*. 44, 4097-4100, **2003**.
- [20].F. Iftene, Mémoire de magister, Université d'Oran, **2005**.
- [21]. M. Ayat, A. Harrane M. Belbachir. *Journal of Applied Polymer Sciences*. 109, 1476-1479, **2008**
- [22].M. Maaraf, R. Meghabar, M. Belbachir. *Annales de Chimie - Science des Matériaux*. 38, 73-79, **2010**
- [23]. N.Boutaleb, A.Benyoucef, H.J.Salavagione, M.Belbachir, E.Morallon. *Eur, Polym, J*. 42, 733, **2006**.
- [24].Y. Nitadori, T.Tsuruta, *Makromol.Chem*.179, 2069, **1978**.
- [25]. B. Walczynski, B.N.Kolarz, H. Galina, *Polym. Commun*. 26, 276, **1985**.
- [26].H. Hasegawa, T. Higashimura, *Makromolecules*. 13, 1350, **1980**.
- [27]. T.Yamamizu, M.Akiyama, K.Takeda, *React.Polym*, 3, 173, **1985**.
- [28]. V.D.Kuhnle, W.Funke, *Macromol.Chem*.139, 255, **1971**.
- [29]. V.D.Kuhnle, W.Funke, *Macromol.Chem*.158, 135, **1972**.
- [30]. W. Obrecht, U.Seitz, W.Funke, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl*. 13, 414, **1974**.
- [31]. W. Obrecht, U.Seitz, W.Funke, *Macromol .Chem*. 175, 3587, **1974**.

CHAPITRE III.

*Copolymérisation linéaire du divinylbenzène
avec le styrene catalysée par la Maghnite-H⁺.*

I- Introduction :

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

- la nature des monomères,
- leurs proportions respectives dans la macromolécule,
- la répartition des séquences dans la chaîne.

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

II- Classification et nomenclature des copolymères :

Suivant le type des monomères et les réactions utilisées, on peut obtenir des copolymères dont les enchaînements de base sont différents.

II-1- Copolymères statistiques :

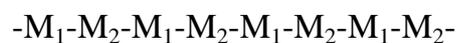
Se sont des copolymères dont les unités monomères M_1 et M_2 sont réparties statiquement et aléatoirement le long de la chaîne.



Ils sont désignés par : Poly (M_1 -stat- M_2).

II-2- Copolymères alternés :

Ce sont des copolymères dont les unités monomères M_1 et M_2 se succèdent régulièrement :



Ils sont désignés par : Poly (M_1 -alt- M_2).

II-3- Copolymères à bloc (ou séquencés) :

Se sont des copolymères formés par des enchaînements de séquences poly M₁ et poly M₂ :

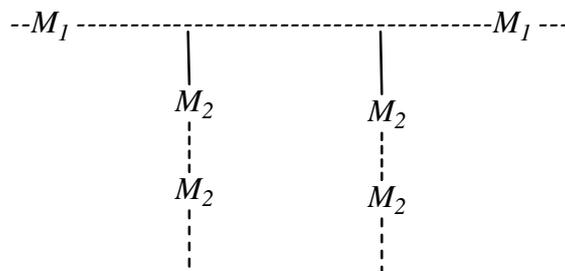


Ils sont désignés par : Poly (M₁- b- M₂).

Il existe plusieurs méthodes de polymères comportant deux ou plusieurs blocs dont les unités de répétition sont différentes [3].

II-4- Copolymères greffés :

Le copolymère est formé par une chaîne poly M₁ (appelée tronc) contenant des ramifications d'un polymère de nature différente poly M₂ (appelé greffon).



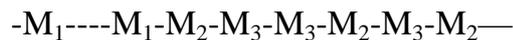
Ils sont désignés par : Poly (M₁- g- M₂).

Lorsque le type de du copolymère n'est pas spécifié, on utilise le terme poly (M₁-co-M₂).

II-5- Variantes :

Dans ce cas nous citerons des exemples car il existe de nombreuses variantes.

Exemple1 : La première séquence est constituée d'un copolymère statistique.



Ils sont désignés par : Poly (M₁- b- (M₂-stat- M₃)).

Exemple 2 : la première séquence est un poly M₁ et la deuxième séquence est constituée d'un copolymère alterné.



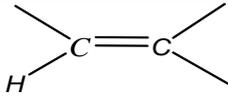
III-3. Caractérisations du Poly (divinylbenzène-co- styrène) :

Le copolymère obtenu est caractérisé par différentes méthodes d'analyses : RMN ^1H , RMN ^{13}C , IR, UV et mesure viscosimétrique.

• RMN ^1H :

Le copolymère obtenu est caractérisé par RMN ^1H dans le CDCl_3 (fig 4). Ces résultats sont regroupés dans le tableau N°1 qui présente les différents déplacements chimiques.

Tableau 1 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le spectre RMN ^1H du Poly (divinylbenzène -co- styrène) dans le CDCl_3 .

| Δ (PPM). | ATTRIBUTION. |
|-----------------|--|
| 6,8 - 7,45 | Protons liés au noyau aromatique |
| 5,3 et 5.75 |  |
| 2,75 | CH- |
| 1,8 | CH_2 - (EVB) |
| 1,6 | $\text{--- CH}_2 \text{--- CH}$ |
| 1,3 | CH_3 - |
| 1,25 | $\text{CH}_3 \text{--- (EVB)}$ |

Interprétation des résultats :

- L'intégration des pics des CH- aromatique est presque égale à celle des doubles liaisons, et elle fait le double pour les CH_2 et CH_3 (dans le monomère).
- Cette dernière, l'intégration des pics CH- aromatique, est devenue égale à celle des protons CH, CH_2 et CH_3 dans la zone entre 1 et 3 ppm, et 11 fois plus grande que celle des $\text{CH}=\text{CH}_2$

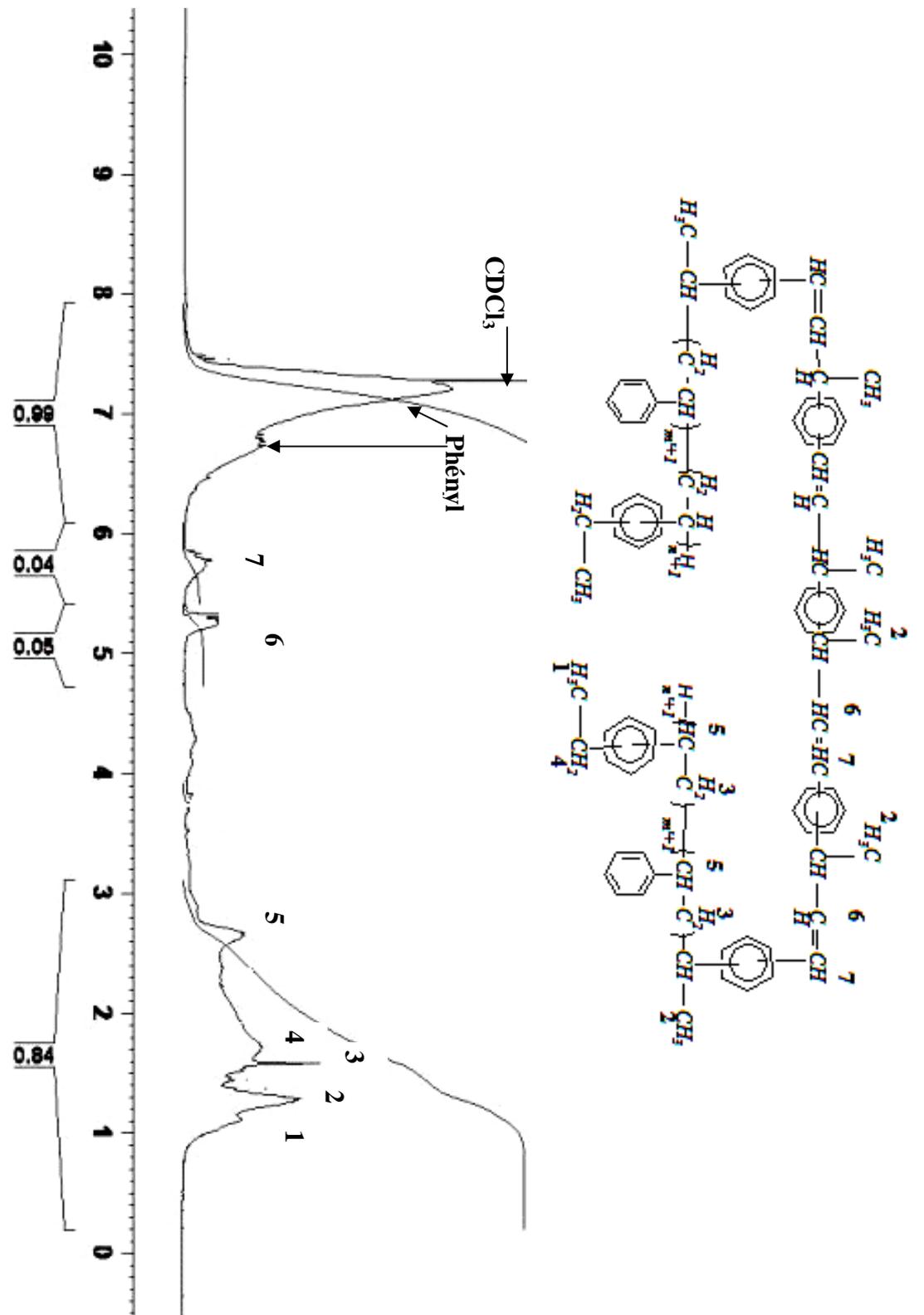


Figure 1 : Spectre RMN ¹H du poly (divinylbenzène65- co- styrène) dans le CDCl₃

● RMN ^{13}C :

Le copolymère obtenu est caractérisé par RMN ^{13}C dans le CDCl_3 (fig 5). Ces résultats sont regroupés dans le tableau N°2 qui présente les déplacements chimiques.

Tableau 2 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le spectre RMN ^{13}C du Poly (divinylbenzène65 –co- styrène) dans le CDCl_3 .

| Δ (PPM). | ATTRIBUTION. |
|-----------------|---|
| 15,82 | -CH ₃ |
| 28,94 | -CH ₂ |
| 40,77 | -CH (unité de répétition). |
| 43,72 | -CH ₂ (unité de répétition). |
| 123,82 | =CH-ph |
| 137,39 | CH ₃ - CH -CH= |
| 126,21 | CH- Phenyl |
| 145,58 | C- Phenyl |

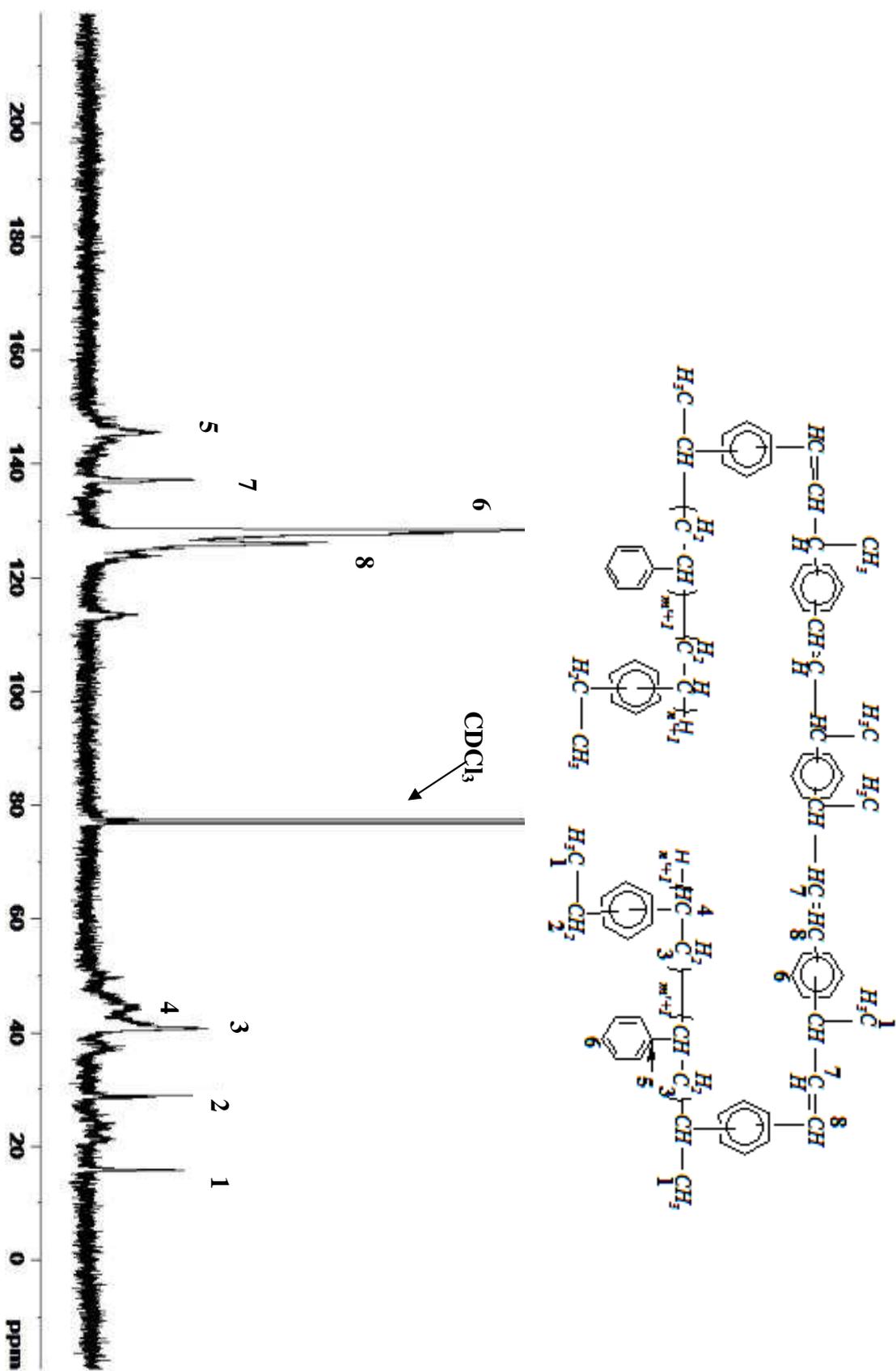


Figure 2 : Spectre RMN ^{13}C du poly (divinylbenzène65- co - styrène) dans le CDCl_3

● Analyse IR :

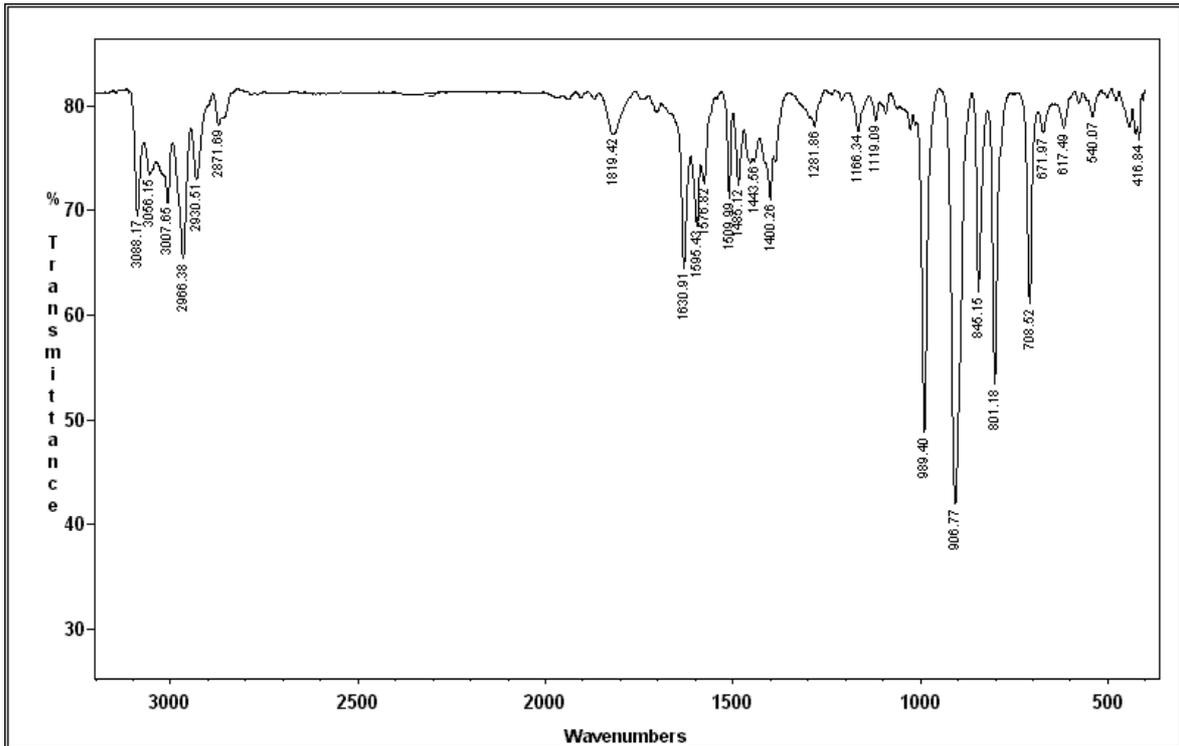


Figure 3. Spectre IR du divinylbenzène65%.(dans le KBr)

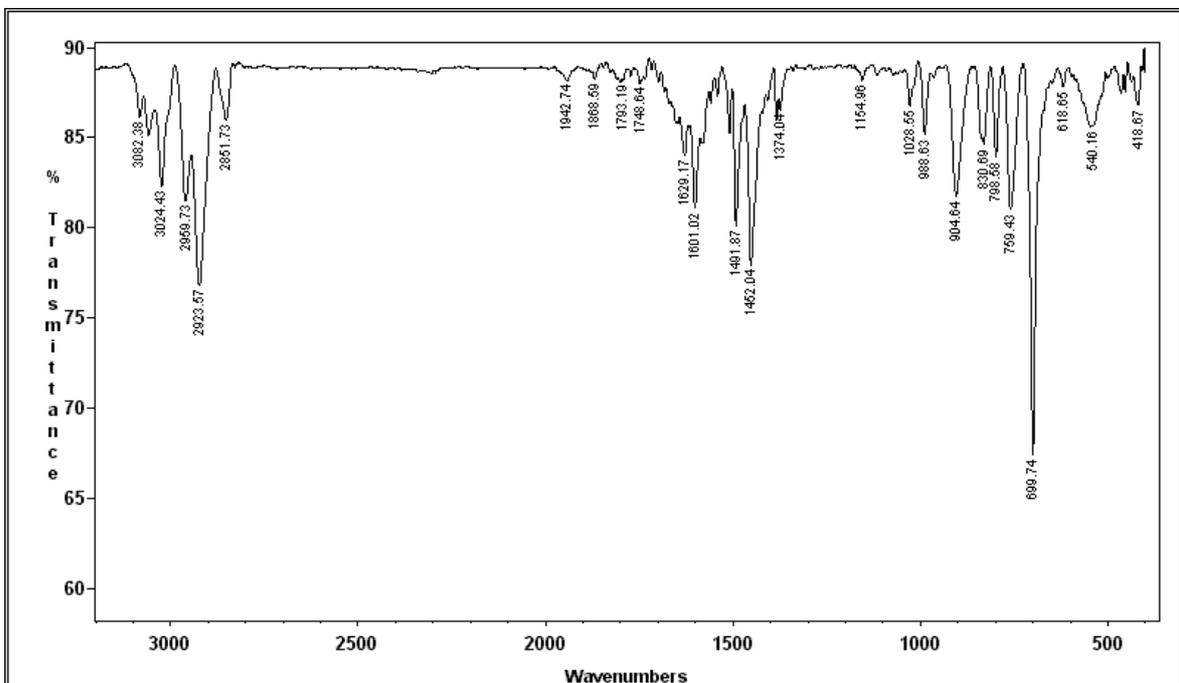


Figure 4. Spectre IR du Poly (divinylbenzène 65-co- styrène) (Dans le KBr)

Sur le spectre IR du monomère, la bande située à environ $2966,38\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux ν_{CH} aliphatique et la bande située à environ $1630,91\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ont la même intensité.

La bande située à $1595,43\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ aromatique associée au groupement phényle est moins intense par rapport à la bande à $1630,91\text{ cm}^{-1}$.

La bande située à $906,77\text{ cm}^{-1}$ correspond aux ν_{CH} aromatique du benzène disubstitué.

On observe un changement sur le spectre du copolymère par rapport à celui du monomère :

La bande à $1629,17\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ est beaucoup moins intense par rapport à celle à $2923,57\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux ν_{CH} aliphatique, ce qui confirme la transformation de la double liaison ($\text{C}=\text{C}$) liée au noyau aromatique à une simple liaison ($\text{C}-\text{C}$).

Une bande à $1452,04$ correspond aux $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ aromatique associée au groupement phényle 1,3- disubstitué.

On observe aussi une bande très intense $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ aromatique associée au groupements phényle 1,4- disubstitué à $1601,02\text{ cm}^{-1}$.

Ces deux dernières bandes sont plus intenses que celle à $1629,17\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ qui confirme que la double liaison a réagi et elle s'est transformée en simple liaison.

Une bande très intense située à $699,74\text{ cm}^{-1}$ correspond aux ν_{CH} aromatique du benzène disubstitué est aussi observée.

• Analyse UV :

La figure (8) présente le spectre d'absorption UV du poly (DVB65- co- St) produit de la réaction de la copolymérisation en masse du divinylbenzène et le styrène catalysée par la Maghnite H⁺. Le spectre représente deux bandes :

La première est celle du déplacement de la double liaison C=C aliphatique présente à 200 nm.

La deuxième bande est large correspond aux déplacements des doubles liaisons du cycle aromatique (noyaux benzénique).

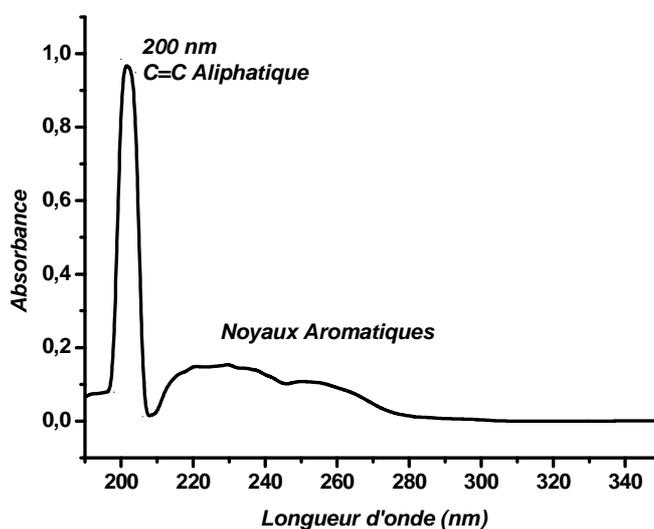


Figure 5. Le spectre d'absorption en UV du poly (divinylbenzène65 –co-styrène) dans l'acétonitrile.

- Analyse DSC.

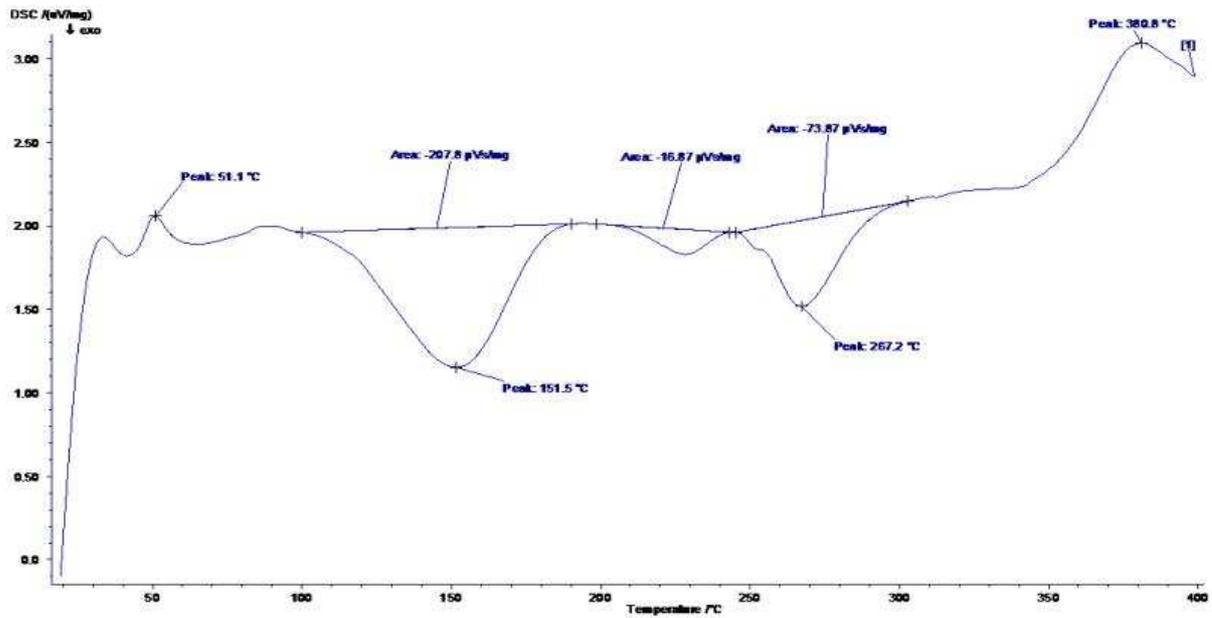


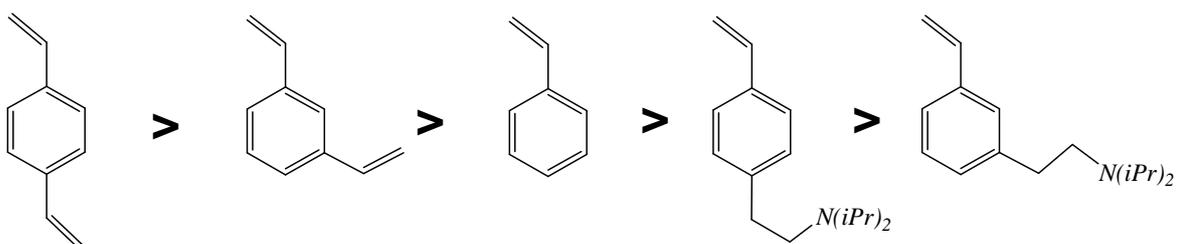
Figure 6. Thermogramme DSC du copolymère.

Le thermogramme montre l'existence de trois peaks exothermiques. Le premier peak à 151,5°C peut être dû à la réaction de couplage entre les doubles liaisons. Le deuxième peak à 230 °C correspond à l'oxydation des doubles liaisons. Le dernier à 267,2 °C peut être expliqué comme température de fusion.

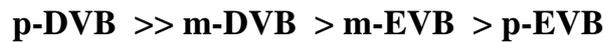
IV- Mécanisme probable de la copolymérisation cationique du DVB 65% avec le styrène amorcé par la Magh-H⁺ :

On suppose que le mécanisme de la réaction de copolymérisation se fait à la surface des feuillets de la Maghnite.

Le DVB utilisé dans ce travail est un mélange des isomères méta et para DVB et EVB. Les résultats trouvés par Nitadori et Tsuruta [8] après polymérisation du méta-DVB et le para-DVB, montre l'ordre de réactivités suivant :



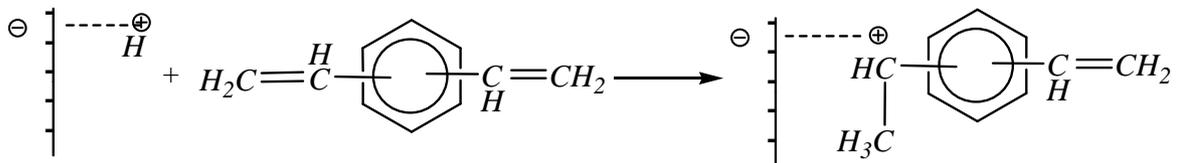
Selon les travaux faites par Walczynski [9], l'ordre global de la réactivité était :



En se basant sur la le mécanisme proposé par Hasegawa et d'autres auteurs [10-14], on propose le mécanisme suivant :

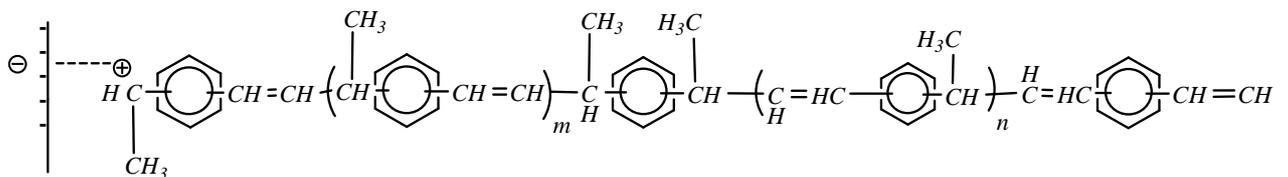
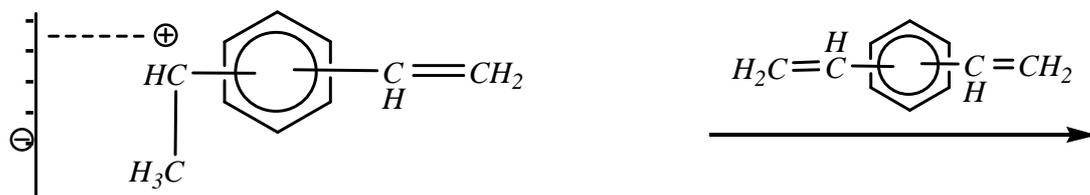
-Amorçage :

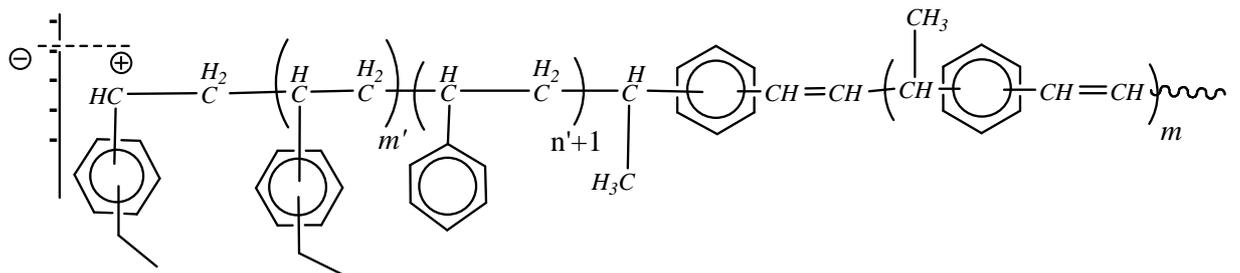
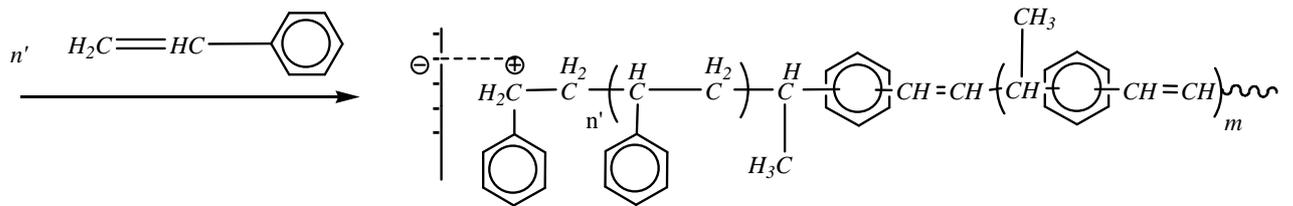
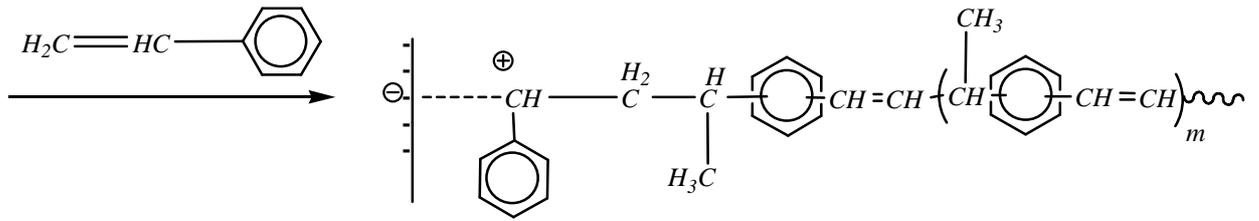
L'amorçage se fait par la protonation du méta et para DVB par la Maghnite- H^+ .



-Propagation :

On admet que la propagation se fait par l'adjonction successive du DVB (para en suite le méta) sur les deux doubles liaisons suivi d'une adjonction successive du St et en fin l'EVB (méta et para), des deux cotés de la première chaîne obtenue.

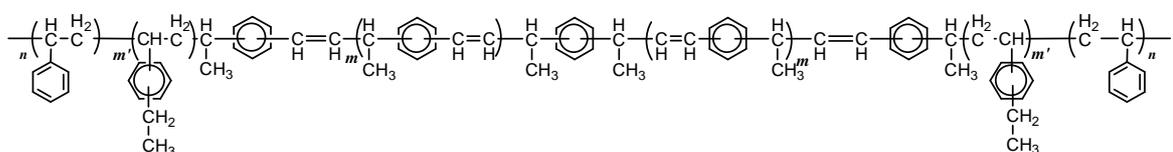
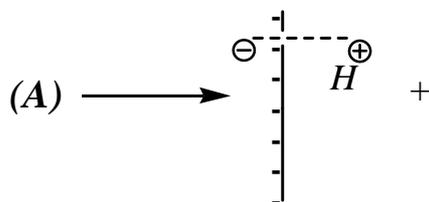




(A)

-Terminaison :

On suppose que la réaction de terminaison a eu lieu.



Conclusion :

La copolymérisation du divinylbenzène avec le styrène a été réalisée en utilisant la Maghnite-H⁺ comme catalyseur. Le copolymère obtenu est sous la forme de **poly (divinylbenzène-co-styrène-co-éthylvinylbenzène)**. Ce dernier a été caractérisé par différentes méthodes d'analyse telles que la RMN ¹H, RMN ¹³C, IR, UV.

L'étude de la copolymérisation cationique du divinylbenzène avec le styrène a abouti aux conclusions suivantes :

- La Maghnite-H⁺ joue le rôle d'un support catalytique à cause de la grande quantité utilisée en réaction de copolymérisation.

-Le rendement croît avec l'augmentation de la quantité du catalyseur.

-L'analyse UV du copolymère montre deux déplacements chimiques importants :

*La première bande correspond à la double liaison C=C aliphatique ;

*La deuxième bande correspond aux doubles liaisons du cycle benzénique.

-Le thermogramme DSC montre stabilité thermique.

Pour avoir d'autres types de polymères à base de divinylbenzène, on a essayé de changer les conditions opératoires utilisées dans les deux chapitres qui précèdent. Le choix de ces conditions opératoires est fait selon les travaux qui ont été déjà faits par **Nuyken** et ses collaborateurs [15-16] dans le but d'obtenir le polyindane qui est un polymère cyclique peut être synthétisé en utilisant différents monomères, et c'est l'objectif du chapitre IV.

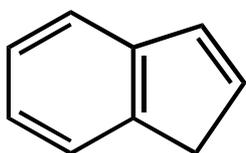
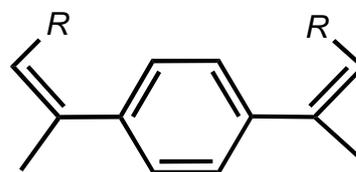
Références bibliographiques:

- [1]. W. Ring, I. Mita, A.D. Jenking, and N. M. Bikales, *Pure Appl. Chem.*, 57, 1427, **1985**.
- [2]. M. L. Miller "The Structure of Polymers" American Canamid Company Stamford Research Laboratoires Stamford, Connecticut, **1968**.
- [3]. D.C. Allport, and W. H. James, Eds., "Block Copolymers", Halsted Press (Wiley), New York, **1973**.
- [4]. Faust, R. and J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 25, 1847 (**1987**).
- [5]. Faust, R., A. Fehervari, and J. P. Kennedy, *Polym. Bull.*, 15, 317 (**1986**).
- [6]. A. Harrane, Mémoire de magister, Université d'Oran, **2000**.
- [7]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, *Int. J. Mol. Sci.* 3, 790-800, **2002**.
- [8]. Y. Nitadori, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* 179, 2069, **1978**.
- [9]. B. Walczynski, B.N. Kolarz, H. Galina, *Polym. Commun.* 26, 276, **1985**.
- [10]. T. Yamamizu, M. Akiyama, K. Takeda, *React. Polym.*, 3, 173, **1985**.
- [11]. V.D. Kuhnle, W. Funke, *Macromol. Chem.* 139, 255, **1971**.
- [12]. V.D. Kuhnle, W. Funke, *Macromol. Chem.* 158, 135, **1972**.
- [13]. W. Obrecht, U. Seitz, W. Funke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 414, **1974**; *Chem. Abstr.* 82, 17294q, **1975**.
- [14]. W. Obrecht, U. Seitz, W. Funke, *Macromol. Chem.* 175, 3587, **1974**; *Chem. Abstr.* 82, 44141u, **1975**.
- [15]. O. Nuyken, M.B. Leitner, G. Maier, *Macromol. Chem.* 193, 487-500, **1992**.
- [16]. T. Iwasaki, J. I. Yoshida, *Macromol. Rapid Commun.* 28, 1219-1224, **2007**.

CHAPITRE IV.
Polymérisation par cyclisation du divinylbenzène
catalysée par la Maghnite-H⁺ :
Synthèse de polyindane

I- Introduction :

Le polyindane est un polymère cyclique, obtenu à partir de la polymérisation par voie cationique de différents monomères contenant une ou deux doubles liaisons comme le diisopropenylbenzène avec ces dérivées et l'indène.

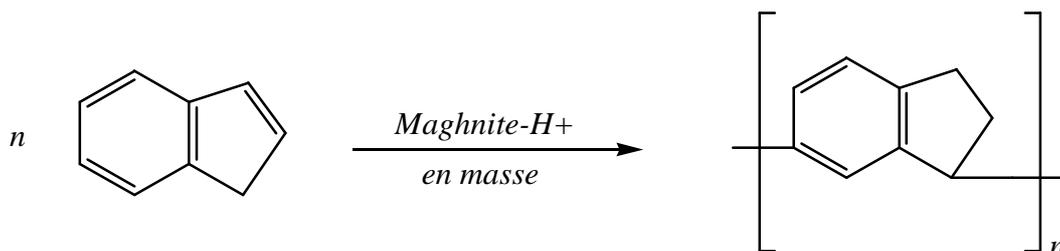
*L'indène**le diisopropenylbenzène (R= H)***Figure 1.** Monomères vinyliques conduisent aux polyindanes.

Beaucoup de travaux ont été effectués à propos de la polymérisation du diisopropenylbenzène et ces dérivés.

Nuyken et ses collaborateurs ont fait beaucoup d'études développées sur les propriétés thermiques des 1,1,3-triméthyl substitués polyindanes synthétisés à partir de la polymérisation cationique de diisopropenylbenzène [1]. Ils utilisent des acides de Brønsted comme catalyseur tels que l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'acide triflique (CF_3COOH) ou des acides de Lewis comme BCl_3 et $AlCl_3$.

D'autres travaux montrent que l'utilisation de l'acide trifluorométhanesulfonique (CF_3SO_3H) comme catalyseur dans la polymérisation cationique du diisopropenylbenzène et ces dérivés à des températures plus petites conduit à avoir des polymères avec des chaînes d'indanes plus longues, ceci est dû à la forte acidité de ce dernier [2].

On fait rappeler que le polyindane est aussi synthétisé au niveau de notre laboratoire en utilisant la Maghnite- H^+ comme catalyseur dans la polymérisation de l'indène [3].

**Figure 2.** Polyindane obtenu par polymérisation de l'indène.

Dans ce chapitre, on présente les résultats de la réaction de polymérisation du divinylbenzène amorcée, en catalyse hétérogène, par la Maghnite-H⁺ en solution et a haute température, en vue d'obtention des polyindanes.

D'autre part, une étude cinétique sur l'évolution du rendement en fonction du temps a été faite.

II- Polymérisation du divinylbenzène par la Maghnite-H⁺:

Le polyindane a été préparé par polymérisation cationique du DVB65% catalysé par la Mag-H⁺. Cette polymérisation est faite dans le 1,2- dichloroethane comme solvant à 80°C, selon le schéma réactionnel suivant :

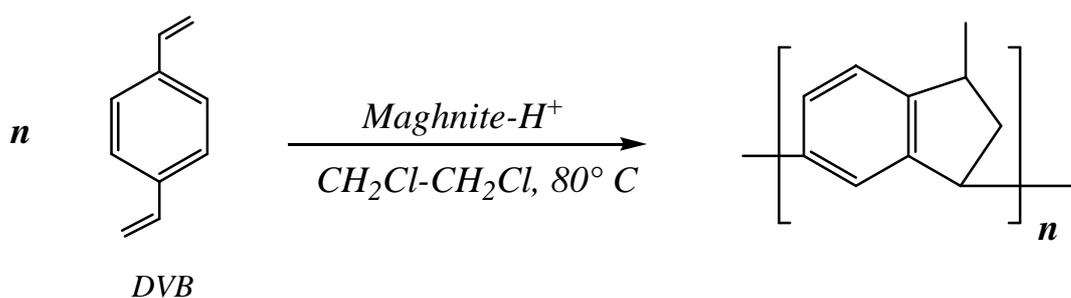


Figure 3. Synthèse de polyindane à partir de divinylbenzène commercial.

Le rendement est calculé comme suit :

$$\text{Rendement pondéral} = \frac{\text{masse du polymère obtenu}}{\text{masse du monomère du départ}}$$

Les conditions expérimentales utilisées sont regroupées dans le tableau N°1.

Tableau 1 : Les rendements de la polymérisation du DVB par la Magh-H⁺, dans CH₂Cl-CH₂-Cl à 80°C (38,4 10⁻³ mole = 1g de DVB) à différents temps.

| Expériences | Temps de Réaction (h) | Rendement (% en masse) |
|----------------|-----------------------|------------------------|
| E ₁ | 6 | 7 |
| E ₂ | 24 | 10 |
| E ₃ | 48 | 25 |
| E ₄ | 72 | 33 |
| E ₅ | 120 | 28 |

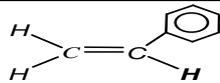
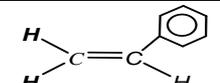
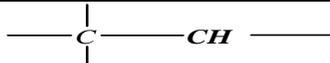
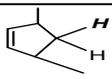
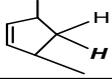
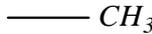
III- Caractérisations du Polyindane:

Le polymère obtenu est caractérisé par différentes méthodes d'analyses : RMN ¹H, IR, GPC, DSC et ATG.

• RMN ¹H :

Le polymère obtenu est caractérisé par RMN ¹H dans le CDCl₃ (figure 1). Les résultats sont présentés par le spectre dans le tableau N°2 qui présente les différents déplacements chimiques suivants :

Tableau 2 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le spectre RMN ¹H du Polyindane dans le CDCl₃.

| δ (ppm). | Attribution. |
|------------|---|
| 6,8 - 7,56 | Protons liés au noyau aromatique |
| 6,66 |  |
| 5,2 et 5,7 |  |
| 4,31 |  |
| 2,59 |  |
| 1,58 |  |
| 1,52 |  |
| 1,2 |  |

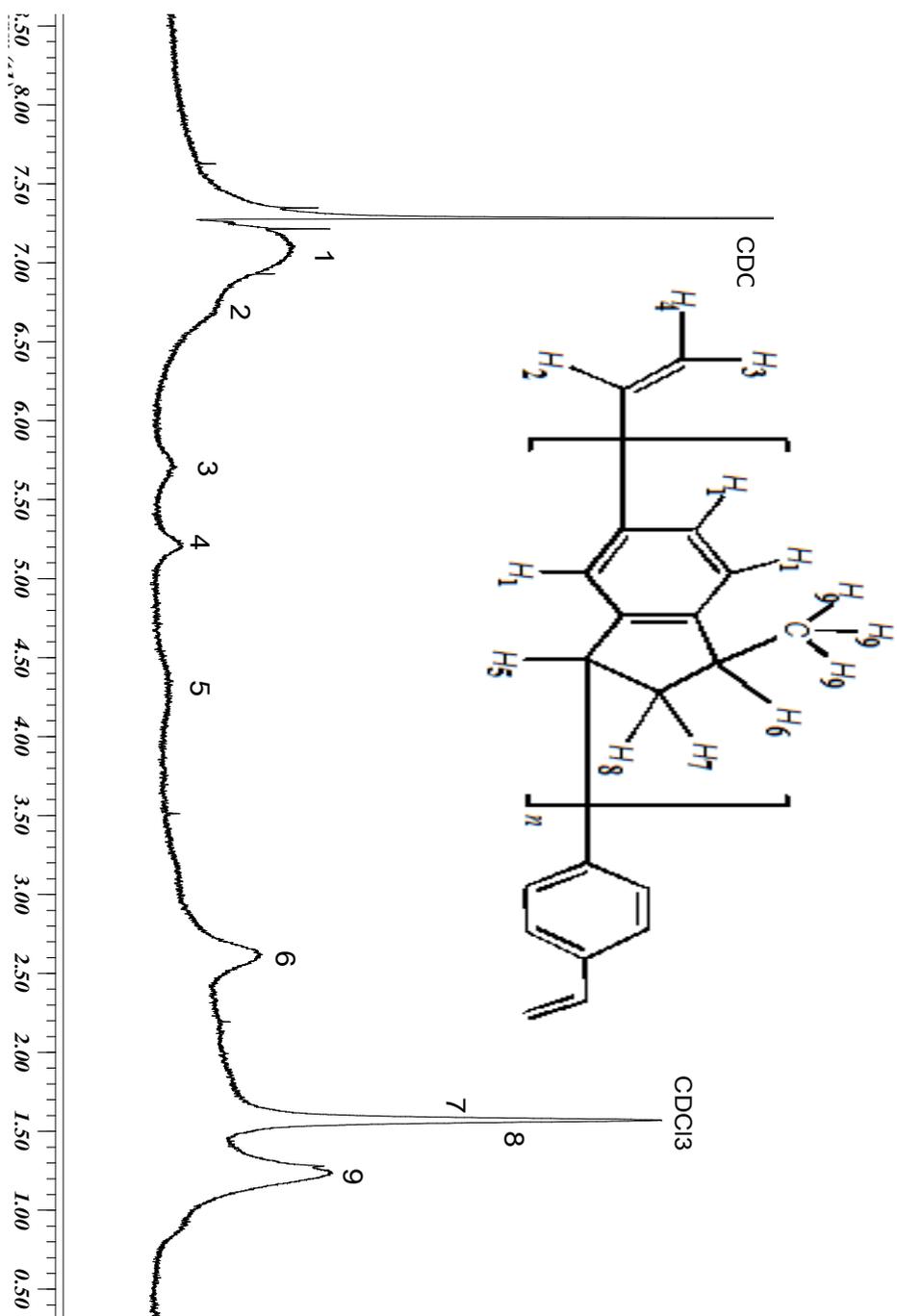


Figure 4. Spectre RMN 1H du polyindane obtenu après 72 h dans le CDCl₃.

• Analyse IR :

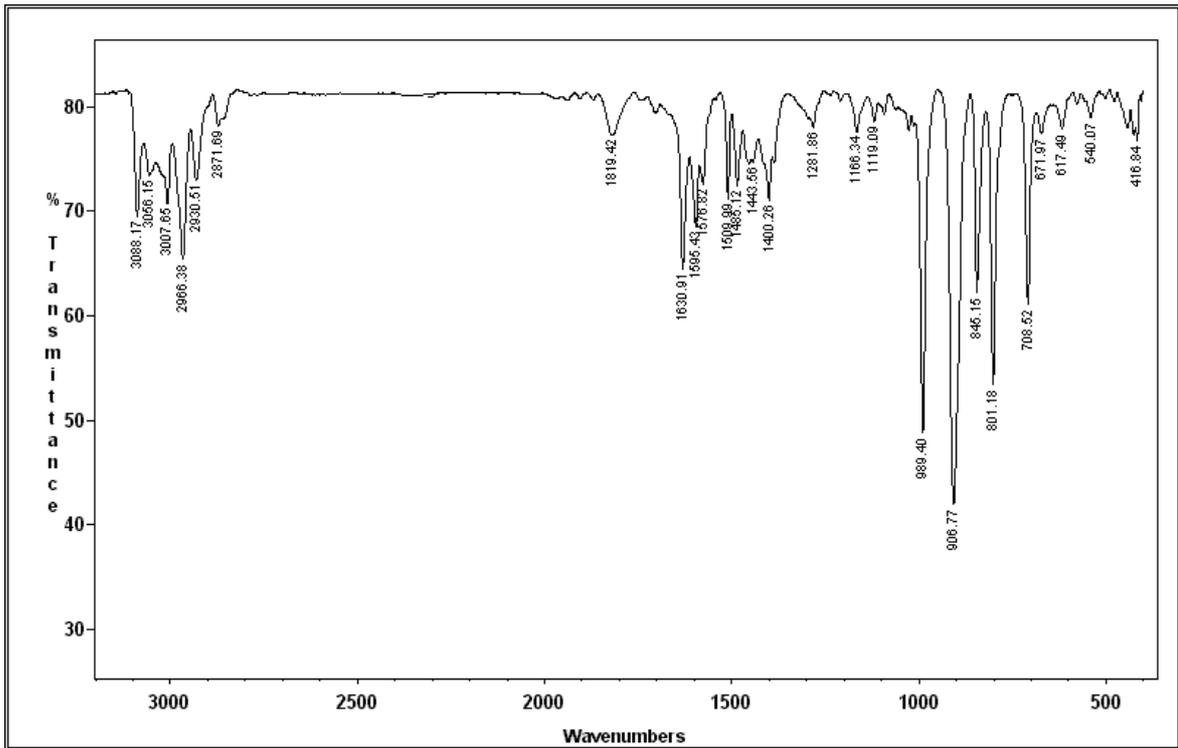


Figure 5. Spectre IR du divinylbenzène (dans le KBr)

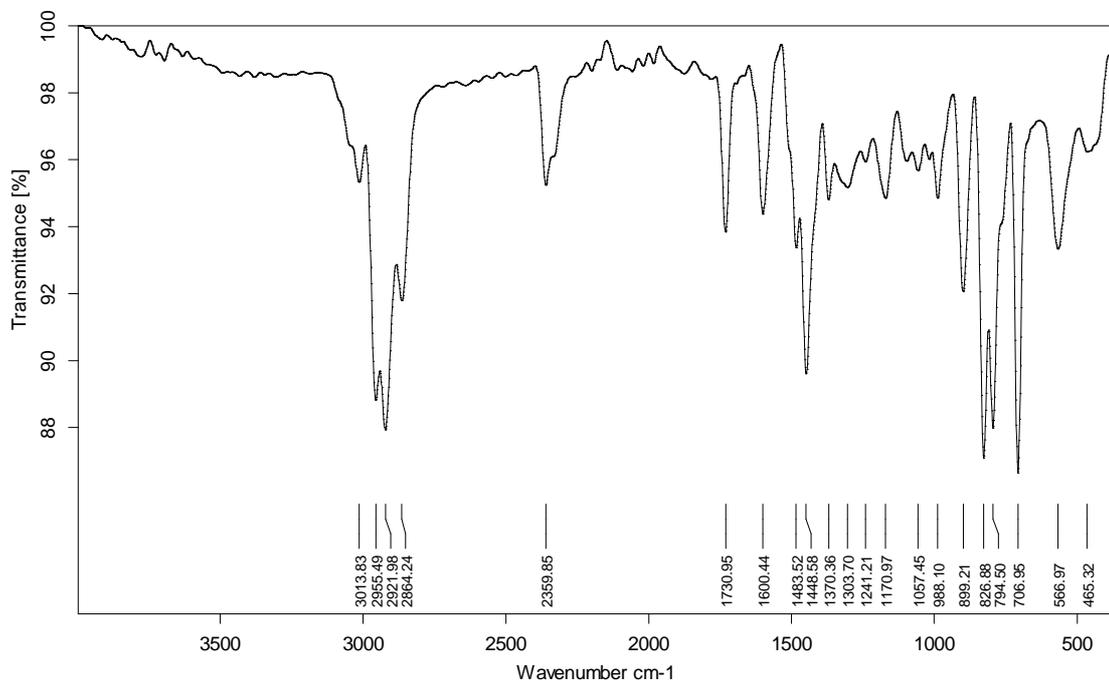


Figure 6. Spectre IR du Polyindane.

Sur le spectre IR du monomère, la bande située à environ $2966,38\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux ν_{CH} aliphatique et la bande située à environ $1630,91\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ont la même intensité.

La bande située à $1595,43\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ aromatique associée au groupement phényle est moins intense par rapport à la bande à $1630,91\text{ cm}^{-1}$.

La bande située à $906,77\text{ cm}^{-1}$ correspond aux ν_{CH} aromatique du benzène disubstitué.

On observe un changement sur le spectre du polymère par rapport à celui du monomère :

La bande à $1600,44\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ est beaucoup moins intense par rapport à celle à $2921,98\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux ν_{CH} aliphatique, ce qui confirme la transformation de la double liaison ($\text{C}=\text{C}$) liée au noyau aromatique à une simple liaison ($\text{C}-\text{C}$).

Une bande à $1600,91$ correspond aux $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ aromatique associée au groupement phényle substitué.

On observe aussi une bande très intense $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ aromatique associée au groupements phényle 1,4- disubstitué à $1698,02\text{ cm}^{-1}$.

L'apparition d'une bande à $2369,85\text{ cm}^{-1}$ correspond aux ν_{CH} liée aux groupements méthyles qui n'existent pas au niveau du monomère.

La bande a $1730,93\text{ cm}^{-1}$ a faible intensité correspond aux $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ attachée aux phényle 1,3 ou 1,4-di-substitué.

La bande à $988,10\text{ cm}^{-1}$ beaucoup moins intense correspond aux ν_{CH} d'une double liaison linéaire confirme sa transformation simple liaison.

Une bande très intense située à $794,50\text{ cm}^{-1}$ correspond aux ν_{CH} (CH_2) confirme le cycle a 5 chaînons.

- **Analyse DSC.**

L'analyse par DSC, montre que le polymère a une température de transition vitreuse de 123,9 °C et température de fusion de 193,5°C.

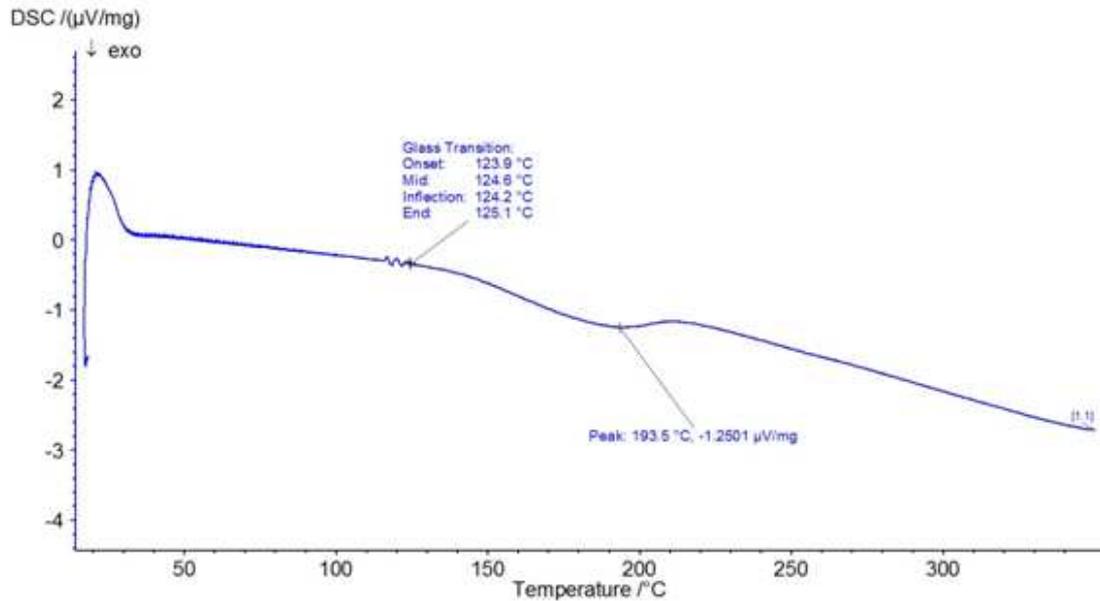


Figure 7. Thermogramme DSC du polyindane obtenu après 72 h de réaction.

- **L'analyse ATG.**

L'analyse ATG du polymère illustre la grande stabilité thermique de ce dernier. Le polymère commence à se dégrader à partir de 400 °C.

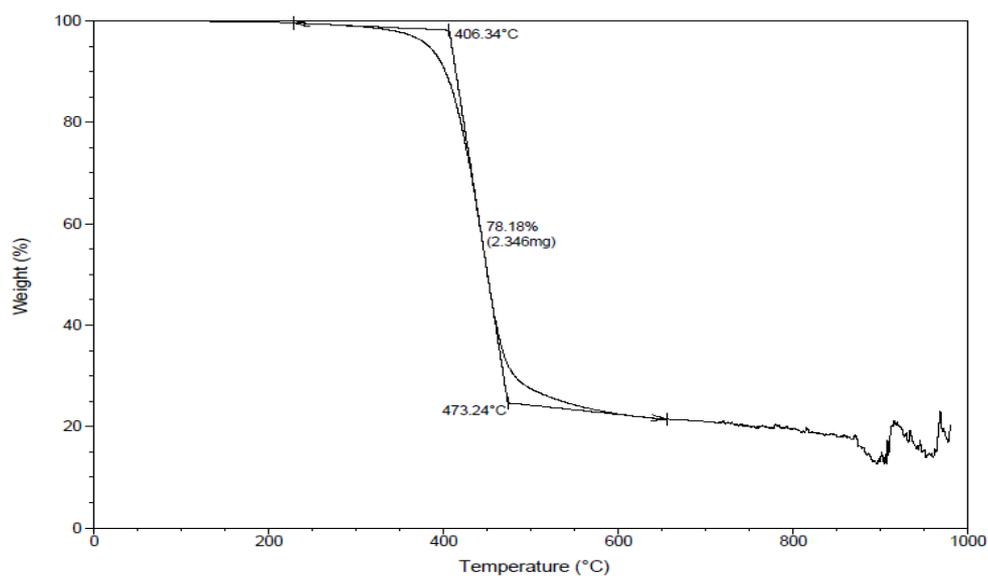


Figure 8. Thermogramme ATG du polyindane obtenu après 72 h de réaction.

IV. Etude de la masse molaire en fonction du temps :

L'analyse par GPC nous a permis de déterminer les masses molaires en nombre M_n et en masse M_w ainsi que l'indice de polydispersité I_{PD} .

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.

Tableau 3 : M_n , M_w et I_{PD} des polyindanes à différents temps.

| Expériences | Temps (h) | M_n (g/mol) | M_w (g/mol) | I_{PD} |
|----------------|-----------|---------------|---------------|----------|
| E ₁ | 6 | 1255 | 2423 | 1,93 |
| E ₂ | 24 | 1671 | 2538 | 1,51 |
| E ₃ | 48 | 2343 | 8210 | 3,5 |
| E ₄ | 72 | 2794 | 6398 | 2,28 |
| E ₅ | 120 | 1607 | 2989 | 1,85 |

Les résultats montrent que la masse molaire en nombre du polymère augmente au cours du temps, jusqu'à un sommet de 2794 g/mol pour 72 heures de réaction. L'explication qu'on peut donner c'est que l'amorçage est lent parce que la réaction se fait en solution.

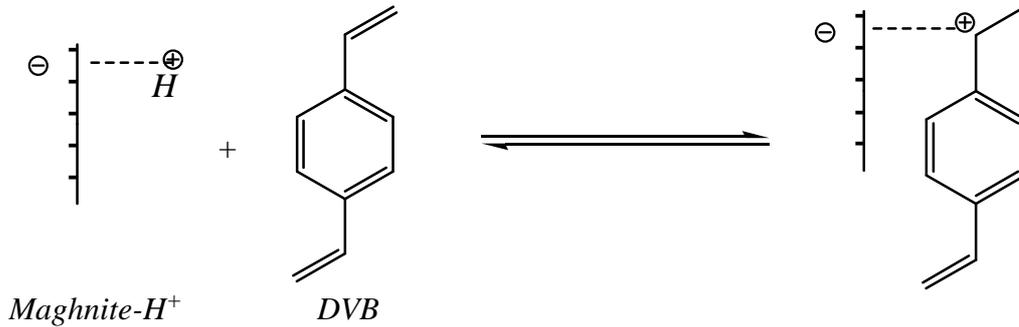
V- Mécanisme:

On suppose que le mécanisme de la réaction se fait à la surface des feuillets de la Maghnite.

Le DVB utilisé dans ce travail est un mélange des isomères (méta et para).

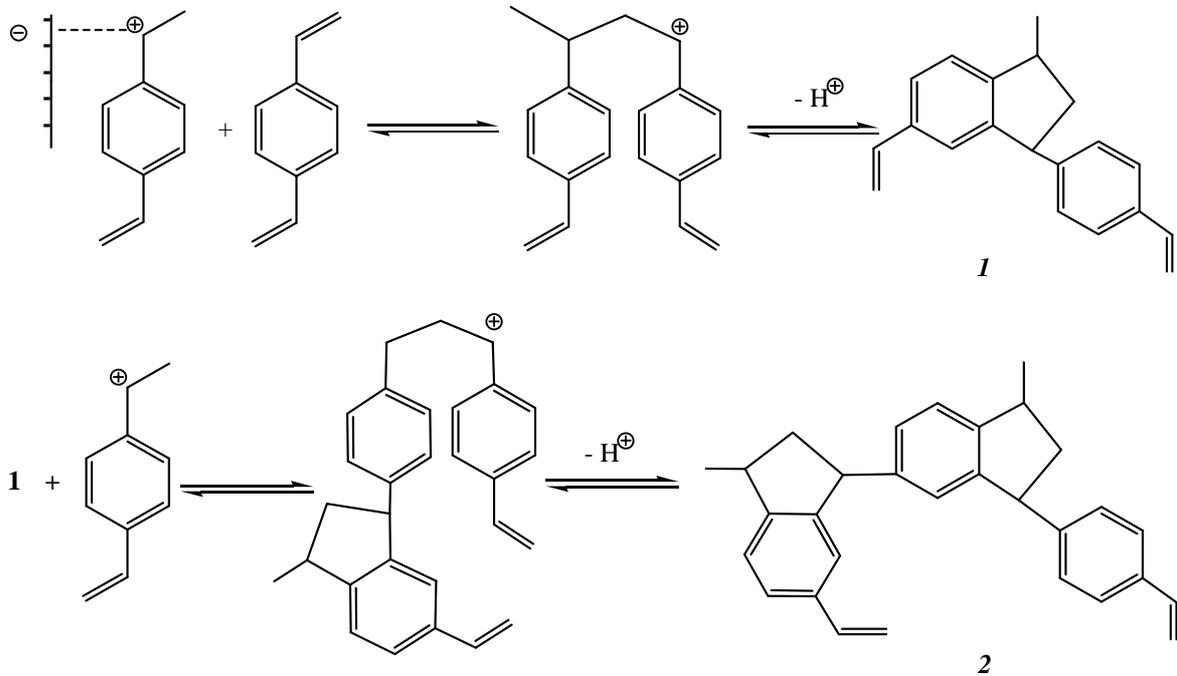
-Amorçage :

L'amorçage se fait par la protonation du DVB par la Maghnite-H⁺.



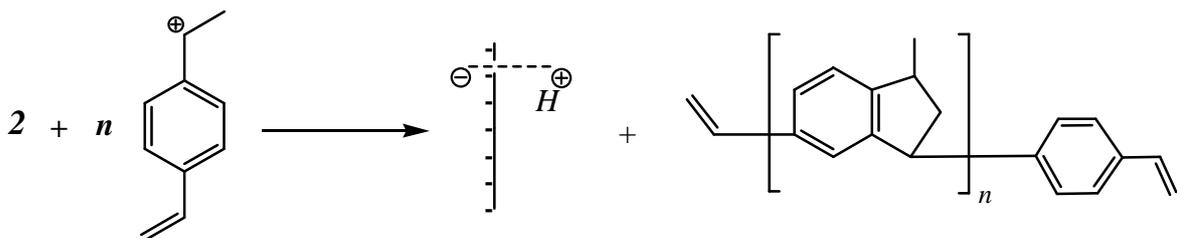
-Propagation :

On admet que la propagation se fait par l'adjonction successive du DVB.



-Terminaison :

On suppose que la réaction de terminaison a eu lieu par élimination du catalyseur et formation du polymère.



Conclusion :

Les réactions de la polymérisation du divinylbenzène 65% sont réalisées en catalyse hétérogène par la Maghnite-H⁺ en solution. Le produit obtenu est un polymère cyclique: **le polyindane**.

Le polymère a été caractérisé par différentes méthodes d'analyse telles que la RMN ¹H, IR, DSC et ATG.

Parmi les résultats obtenus, la Maghnite-H⁺ a jouée le rôle d'un support catalytique grâce à la grande quantité utilisée pour réaliser la réaction de polymérisation.

L'analyse par RMN¹H et IR confirme la structure cyclique du polymère obtenu.

L'étude de l'évolution du rendement permet de déduire que le rendement augmente en fonction du temps.

Les masses molaires sont importantes et augmente avec le temps de la réaction. La réaction de polymérisation du divinylbenzène n'est pas contrôlée vue la valeur de l'indice de polydispersité assez important.

L'analyse par DSC et ATG montre une température de transition vitreuse importante et une température de dégradation assez grande. Le polymère a une grande stabilité thermique.

Pour améliorer les propriétés de la Maghnite, on a essayé de préparer une nouvelle Maghnite échangée par les ions Na⁺ et tester son efficacité dans la polymérisation hétérogène. Le choix du styrène comme monomère est justifié par la forte polymérisabilité de ce dernier [4-6].

Dans le but d'améliorer les propriétés thermique du polydivinylbenzène, on va synthétiser des nanocomposites poly DVB/la Maghnite-Na⁺ et polyDVB/Maghnite CTAB est l'objectif du chapitre V.

Références bibliographiques:

- [1]. O. Nuyken, M.B. Leitner, G. Maier. *Macromol. Chem.* 193, 487-500, **1992**.
- [2]. T. Iwasaki, J. I. Yoshida. *Macromol. Rapid Commun.* 28, 1219-1224, **2007**.
- [3]. M. Maaraf, R. Meghabar, M. Belbachir. *Annales de Chimie - Science des Matériaux.* 38, 73-79, **2010**.
- [4]. V. Sage, J. H. Clark , D. J. Macquarrie. *J. Catal.* 227, 502–511, **2004**.
- [5]. R. Vijayaraghavan *, J.M. Pringle, D.R. MacFarlane. *Europ. Polym. J.* 44 1758–1762, **2008**.
- [6]. M. Hasegawa, M. Kimata, I. Takahashi. *Advanced Powder Technol.*, 18, 541–554, **2007**.

CHAPITRE V.

*Synthèse de nanocomposites de type
polydivinylbenzène / Maghnite-Na
et polydivinylbenzène / Maghnite-CTAB*

I-Introduction

Dans ce travail, nous utilisons une méthode alternative pour la synthèse in situ des nanocomposites polydivinylbenzène/Montmorillonite à partir du divinylbenzène et de la Maghnite en se basant sur la capacité de la Maghnite à amorcer la réaction de polymérisation. Le traitement de la montmorillonite sodique Maghnite-Na par le Bromure de Cetyl Trimethyl Ammonium (CTAB) ,dans le but d'intercaler le cation cetyltriméthylammonium à la surface des feuillets de l'argile, permet de rendre la Maghnite organophile tout en gardant la capacité d'amorcer la réaction de polymérisation. On utilisera dans ce qui suit le terme "Maghnite-CTAB" pour désigner la Maghnite organophile issue de ce traitement.

La structure des nanocomposites obtenus et l'évolution de leurs propriétés thermiques en fonction de la quantité de Maghnite employée ont été étudiées. Cependant, il est nécessaire d'apporter quelques généralités sur les composites et les nanocomposites de type polymère/Montmorillonite, notamment les étapes clés nécessaires à la fabrication des nanocomposites. Ce suivi de l'élaboration des nanocomposites se fera depuis la modification organophile de l'argile jusqu'aux propriétés généralement attendues pour ces matériaux, en passant par les procédés de mise en œuvre.

II- La mise en œuvre de nanocomposites

L'idée d'incorporer de la montmorillonite dans des polymères est née au début des années 90 avec l'incorporation de montmorillonite dans des matrices polyamide 6-6 au centre de recherche de Toyota [1]. Etant donné le caractère fortement hydrophile de la montmorillonite, sa dispersion dans un polymère n'est pas aisée et l'état de dispersion de la charge dans la matrice donne naissance à trois catégories de nanocomposites :

1- Les nanocomposites conventionnels, dans lesquels le polymère ne s'insère pas dans les galeries interfoliaires, et des agrégats de silicates agglomérés de l'ordre du micron sont dispersés dans la matrice. Dans ce cas, l'appellation

nanocomposite est abusive.

2- Les nanocomposites intercalés, dans lesquels la distance interfoliaire a été augmentée par l'insertion de polymère, mais où les feuillets restent face à face à des distances inférieures à 30 Angströms.

3- Les nanocomposites exfoliés, dans lesquels les feuillets sont individualisés et totalement dispersés dans la matrice.

Il convient de noter que ces termes ne décrivent que la dispersion des feuillets et ne tiennent pas compte de l'aspect multi-échelle de la dispersion. Cette description un peu limitative de l'état de dispersion de la montmorillonite dans un polymère est schématisée sur la figure 1.

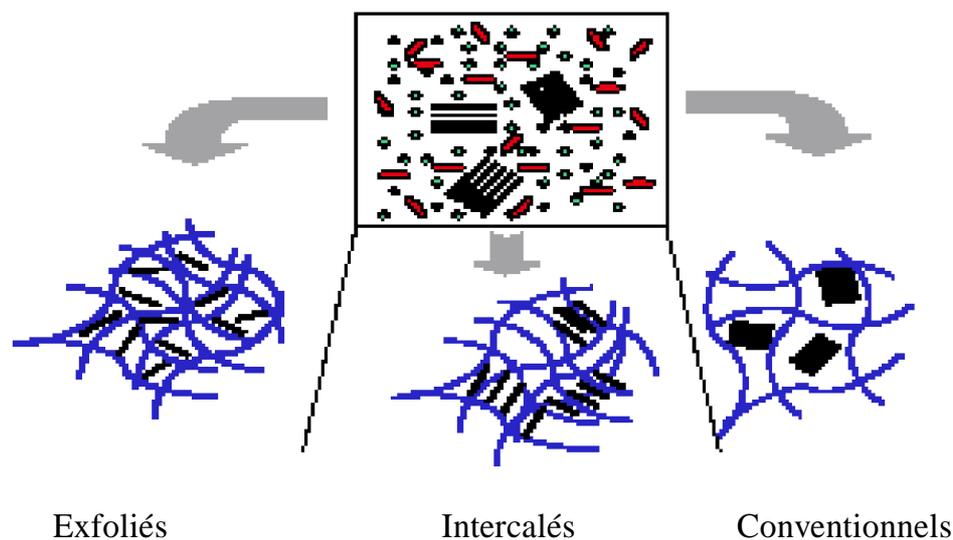


Figure 1. Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile

Pour faciliter l'intercalation de polymère dans les galeries interfoliaires de la montmorillonite ou obtenir son exfoliation, il faut modifier sa surface hydrophile et lui donner un caractère organophile.

III- Modification organophile des phyllosilicates par échange cationique

Parmi les méthodes de modification organophile, l'échange cationique est celle qui est la plus couramment mise en oeuvre. Cette voie de compatibilisation de la montmorillonite avec la matrice (ou ses précurseurs) consiste à substituer aux cations compensateurs des cations porteurs de chaînes alkyle. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium. Les sels de phosphonium sont également des ions modifiants intéressants pour leur stabilité thermique plus élevée [2] mais ils n'ont été que peu utilisés jusqu'à présent.

La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkylammonium à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile. De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire, ce qui facilite l'introduction de monomères ou de polymère fondu entre les feuillets [3].

a) Influence de la structure hôte

La quantité d'ions modifiants adsorbée à la surface des feuillets dépend du nombre de sites accessibles, donc de la CEC et de la structure du minéral argileux. Ainsi, lors d'un échange cationique, la quantité d'ions adsorbée augmente avec la densité de charges de l'argile. Cependant dans le cas des micas, cette quantité adsorbée reste faible malgré une plus forte densité surfacique de charges. Ceci est dû aux fortes interactions entre feuillets, dues à la localisation des substitutions isomorphes dans la couche tétraédrique. Ce phénomène empêche l'hydratation des cations, l'ouverture des galeries interfoliaires, et donc l'aptitude à l'échange cationique des micas [4]. Dans le cas des vermiculites, les cations compensateurs peuvent être hydratés, car la densité de charges est moins importante que dans le cas des micas. Cependant la CEC des vermiculites est très élevée (environ 200 meq/100g) et un échange cationique trop important peut également être

contraignant pour la réalisation de nanocomposites. En effet, la diffusion de monomères dans les galeries peut être limitée par un encombrement stérique trop important [5].

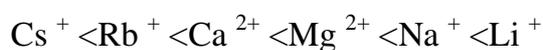
Les substitutions isomorphes de la montmorillonite se situent dans les couches octaédriques. Les interactions électrostatiques avec les cations compensateurs sont donc atténuées par la couche tétraédrique. Elle présente le compromis le plus intéressant entre une CEC suffisamment importante pour permettre une modification organophile de qualité sans encombrer stériquement les galeries interfoliaires, et suffisamment faible pour permettre la séparation des feuillets en milieu aqueux. C'est pour cette raison que la montmorillonite est le phyllosilicate de prédilection pour la réalisation de nanocomposites polymère/argile.

b) Influence du cation compensateur

Le cation compensateur inorganique de la montmorillonite, que l'on veut remplacer, a également une influence. Ceci est lié à son rôle lors de la dispersion de la montmorillonite en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture des galeries et sont moins facilement échangeables. Plus le cation est mobile et facilement hydratable, plus l'échange est facilité. Ainsi, les cations de type K^+ , NH_4^+ ou Cs^+ qui sont gros ou peu hydratés, induisent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à des distances interfoliaires de l'ordre du nanomètre (feuillets collapsés) alors qu'avec les cations Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} , les distances interfoliaires correspondent à une ou plusieurs couches d'eau (12.5, 15 ou 20 Angströms) et même parfois à une dissociation complète des feuillets (absence de réflexion [001] en diffraction des rayons X) ce qui favorise l'échange cationique.

L'effet de la charge portée par le cation a également été observé par Mc Atee [6]. Il a prouvé que pour un même ion alkylammonium, un échange total se fait avec une montmorillonite sodique alors qu'il reste limité à 70 ou 80 % avec des montmorillonites contenant des ions calcium ou magnésium.

En résumé, plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique :



c) Influence du type d'ion alkylammonium

Le type d'ion alkylammonium joue un rôle considérable sur l'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange. L'augmentation de l'espace interfoliaire, et donc l'amélioration de la dispersion dans un polymère et des propriétés du matériau final, sont liées à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium [7-9].

La fixation des cations organiques dépend également de la taille et de la forme de la tête polaire, d'après Rowland et Weiss [10]. Les petits cations NH_4^+ et ceux comportant un ou deux groupements méthyle peuvent se loger dans les cavités hexagonales de l'argile et accroître ainsi la force de leur liaison avec la structure hôte. De plus, ce renforcement de l'interaction ion/argile diminue la réversibilité de l'échange cationique. Les résultats des travaux de Mc Atee [6] ont montré que les ions issus d'amines primaires ne s'adsorbent pas en quantité suffisante pour atteindre la CEC contrairement aux ammoniums quaternaires. Il a également été démontré que la force des liaisons des dérivés aminés décroît fortement des composés primaires aux secondaires et aux tertiaires. Le cas des amines quaternaires est particulier puisque selon leur conformation, symétrique ou asymétrique, leur comportement se rapproche respectivement de celui des secondaires ou de celui des primaires.

Enfin, les groupements portés par la chaîne carbonée de l'ion jouent également sur la qualité du greffage. En effet, l'échange cationique est favorisé lorsque

l'ammonium présente un groupement capable d'interagir avec les oxygène de surface des feuillets par le biais de liaisons hydrogène. L'échange est également facilité si l'ion possède des cycles aromatiques capables d'échanger des électrons avec la surface. C'est pour cette raison par exemple que le bleu de méthylène s'adsorbe particulièrement facilement sur les feuillets d'argile. On l'utilise, comme nous l'avons déjà vu, pour des mesures de surface spécifique mais également comme agent d'intercalation en vue de l'incorporation dans des nanocomposites (Planomers commercialisés par TNO Materials, Eindhoven, Pays Bas).

IV- Synthèse du nanocomposite polydivinylbenzene/Maghnite-Na et du nanocomposite polydivinylbenzene/Maghnite-CTAB

IV- 1. Préparation de la Maghnite-CTAB

Le rôle premier de la modification organophile est de garantir de bonnes interactions entre la montmorillonite et le milieu dans lequel elle est dispersée. Cette condition est un pré requis nécessaire à l'obtention de nanocomposites intercalés ou exfoliés dans la matrice polydivinylbenzène.

Le mode opératoire que nous avons utilisé, pour passer de l'argile brute à l'argile sodée Maghnite-Na puis à l'argile organophile Maghnite-CTAB par des échanges cationiques successifs, sera détaillé dans la partie expérimentale. Le passage de Maghnite-Na au Maghnite-CTAB consiste à substituer les ions cetyltriméthylammonium et H^+ aux ions Na^+ présents à la surface des feuillets de la montmorillonite. En bref, il consiste à traiter la Maghnite-Na par une solution aqueuse concentrée d'hydrogénéosulfate puis avec cetyltriméthylammonium (1M) pour aboutir à la saturation totale de la Maghnite avec les ions cetyltriméthylammonium et H^+ .

IV-2. Analyse effectuées sur les Maghnites

IV-2-1. Analyse DRX

La comparaison entre les spectres DRX de la Maghnite-Na et la Maghnite-CTAB (figure3) permet de déduire que le traitement organique conduit à l'intercalation des cations cetyltriméthylammonium et H^+ . Cela se traduit par l'augmentation de la distance interfoliaire de $14,25\text{\AA}$ dans la Maghnite-Na à $19,37\text{\AA}$ dans la Maghnite-CTAB.

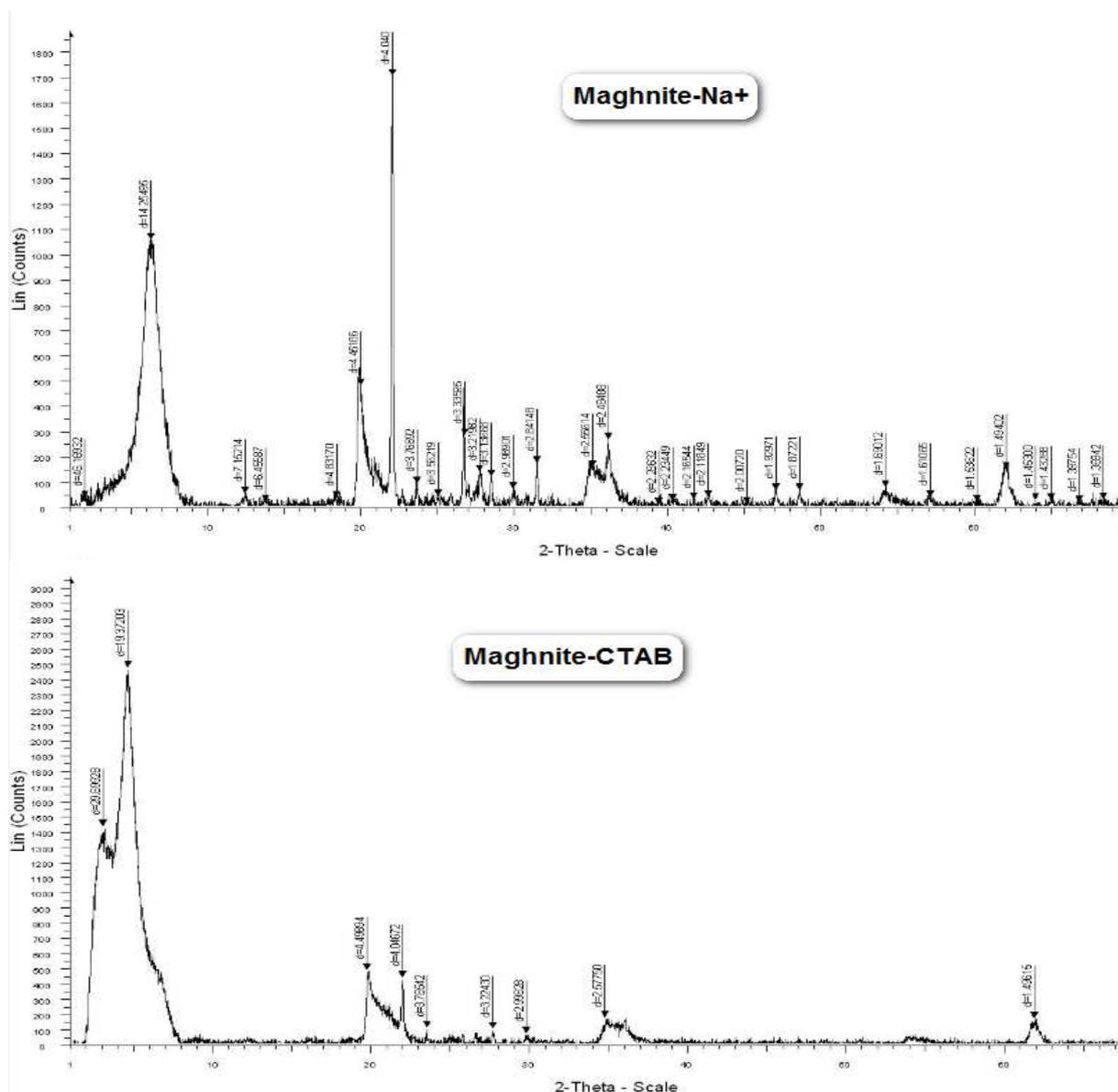


Figure 2. Diffractogrammes DRX de la Maghnite-Na et la Maghnite-CTAB.

IV-2-2. Analyse IR

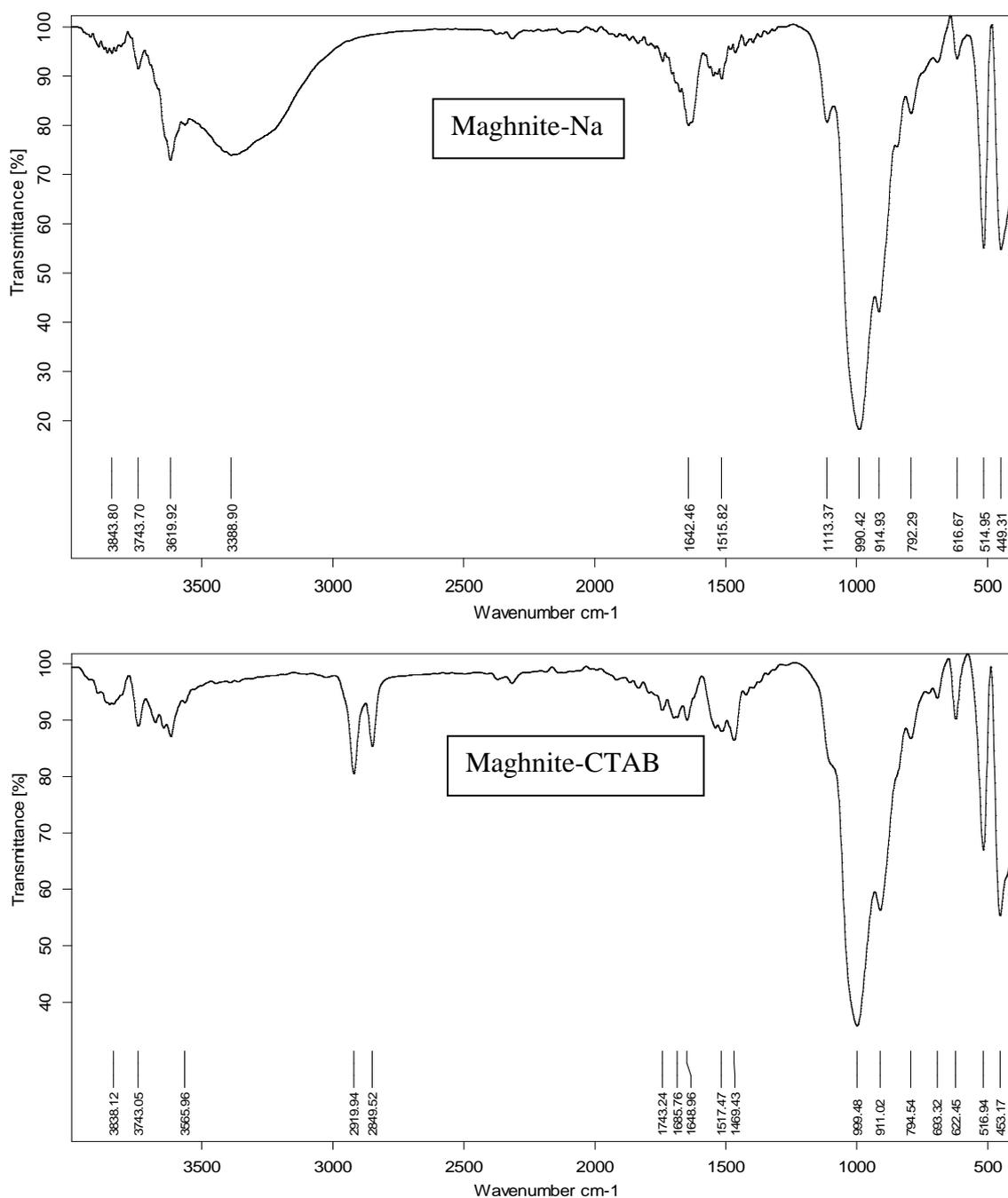


Figure 3. Spectres IR de la Maghnite-Na et la Maghnite-CTAB.

La comparaison entre les spectres IR de la Maghnite-Na et la Maghnite-CTAB (figure3), on voit clairement l'apparition des bandes à 2849cm⁻¹ et 2919cm⁻¹ correspondantes au groupement CH₂ (CTAB) et une bande à 1469cm⁻¹ correspond à CH (CTAB). Donc on peut dire qu'on a bien réussi à avoir de la maghnite organophile.

IV-2-3. Analyse ATG

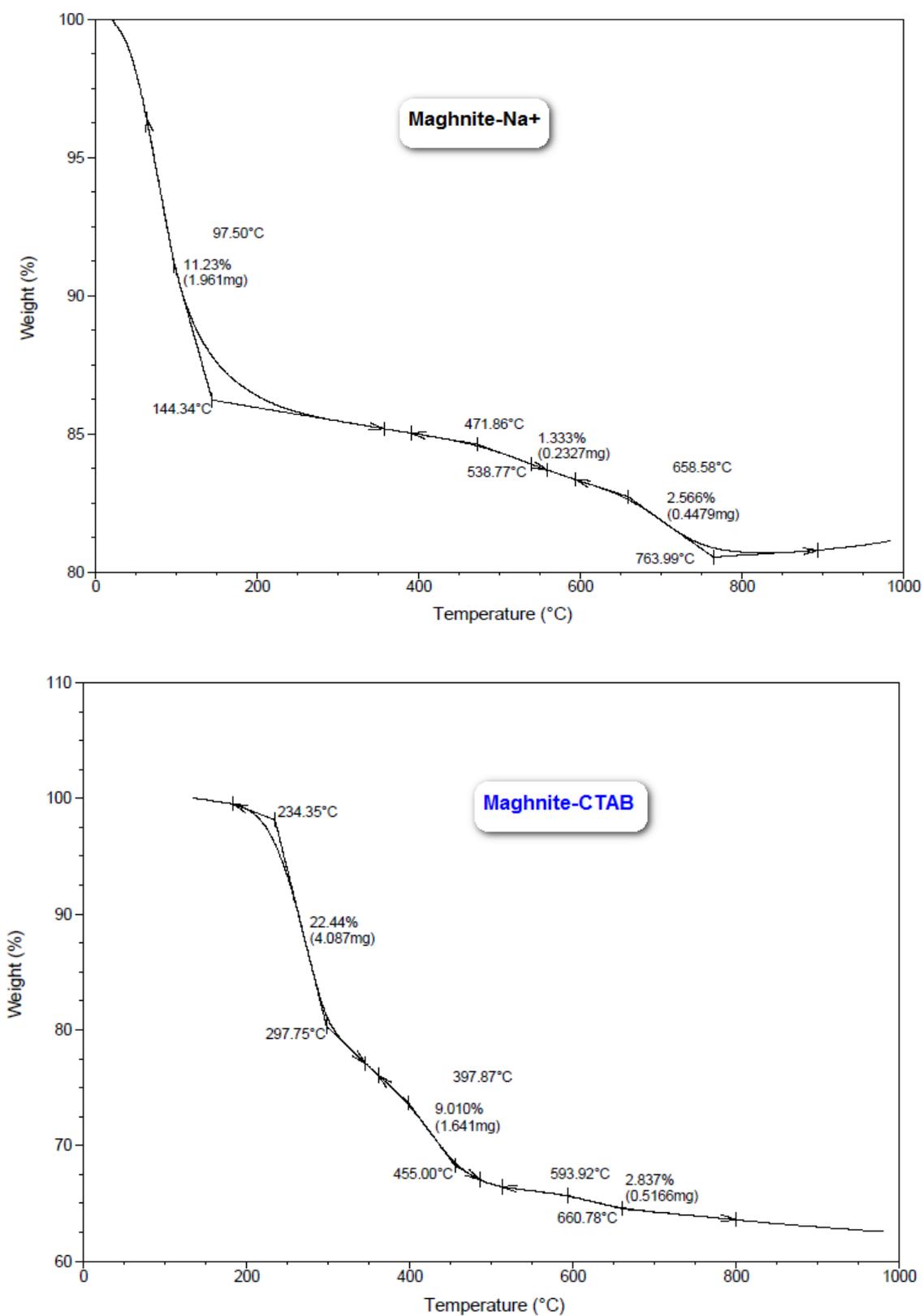


Figure 4. Spectre ATG de la Maghnite-Na⁺ et la Maghnite-CTAB.

Pour le spectre ATG de la Maghnite-Na⁺, on peut déduire trois parties. La première partie jusqu'à 200 °C ; correspond a la perte d'eau à la surface interfoliée. La deuxième partie jusqu'au 500 °C correspond a la perte en eau résiduelle. Au delà de 500 °C, la Maghnite subit une dehydroxylation.

Pour le spectre ATG de la Maghnite-CTAB, les mêmes allures sont observées mais avec une autre partie entre 234 et 290 °C correspond a la fusion de la CTAB. (Même résultats sont obtenus dans des travaux antérieurs [11]).

IV-3. Polymérisation in situ

Nous avons synthétisé des composites polydivinylbenzène/Maghnite-Na et polydivinylbenzène/Maghnite-CTAB par la réaction de polymérisation in situ de divinylbenzène en utilisant la Maghnite-Na et la Maghnite-CTAB comme amorceurs à température ambiante. Différents types de composites ont été synthétisés en utilisant des pourcentages massiques en Maghnite-Na et Maghnite-CTAB de 3 et 5% respectivement.

La figure suivante représente la méthode suivie pour la préparation de ces nanocomposites :

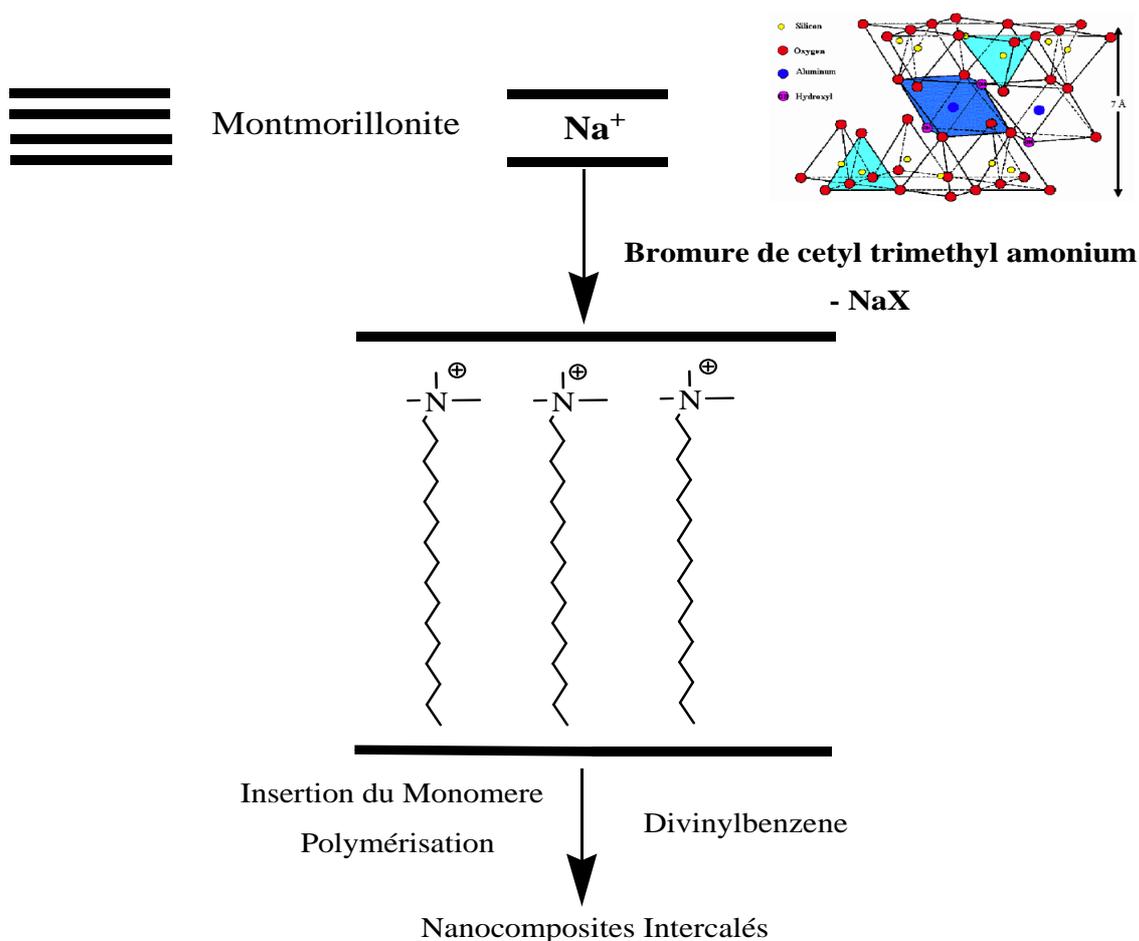


Figure 5. Préparation des Nanocomposites.

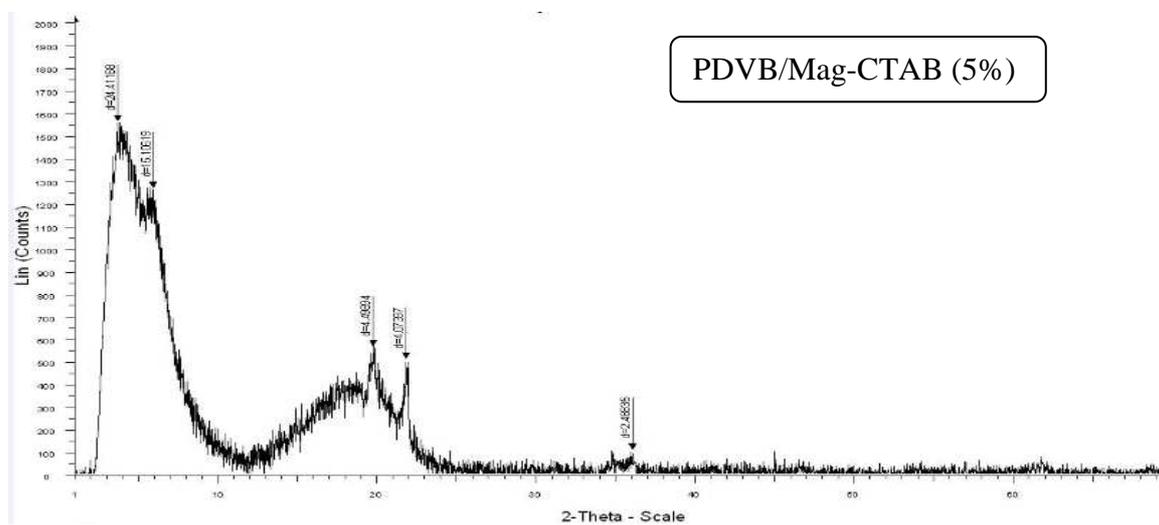
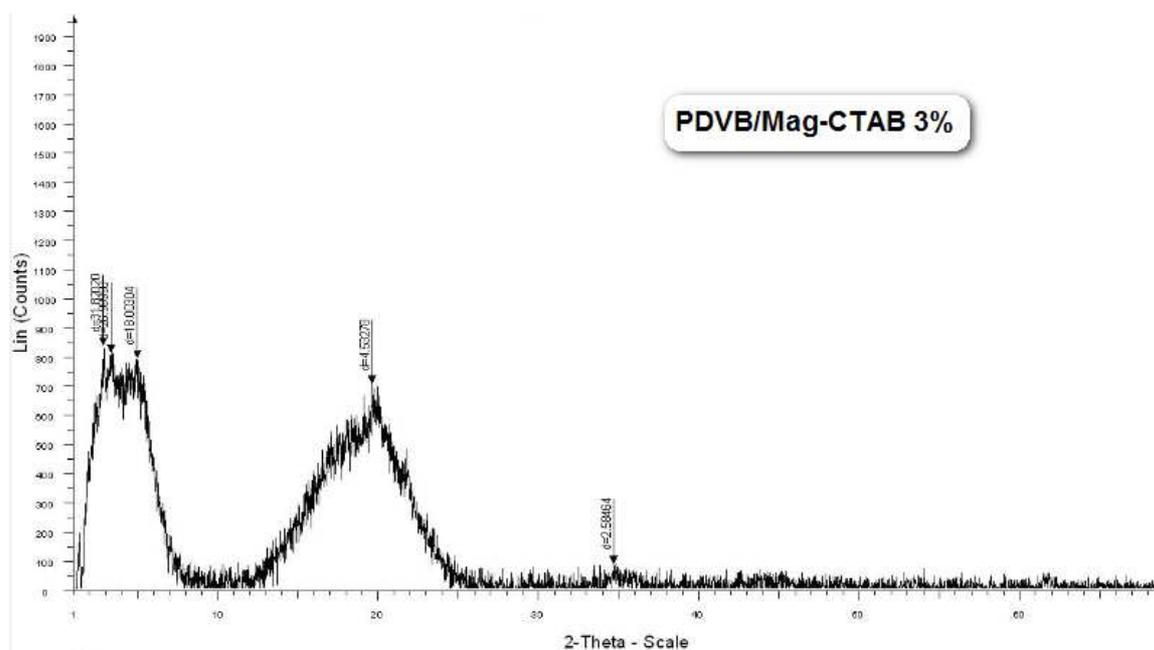
IV-4. Morphologies des nanocomposites du divinylbenzène

Nous avons étudié l'influence du taux de charges sur la morphologie finale des nanocomposites. Nous avons réalisé des nanocomposites polydivinylbenzène / Maghnite-CTAB et des composites polydivinylbenzène / Maghnite-Na contenant 3 et 5 pourcent de Maghnite-CTAB ou bien Maghnite-Na. La morphologie des composites obtenue est déterminée par diffraction des rayons X (DRX) et analyse thermogravimétrique (ATG).

IV-4-1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes DRX des composites à différents taux de charges (figure 5) permet de suivre l'évolution de la distance interfoliaire en fonction du pourcentage de la Maghnite-CTAB et Maghnite-Na employé.

l'apparition d'un pic large dans la région des faibles angles permet de déduire qu'il y a formation d'une structure *partiellement intercalée*.



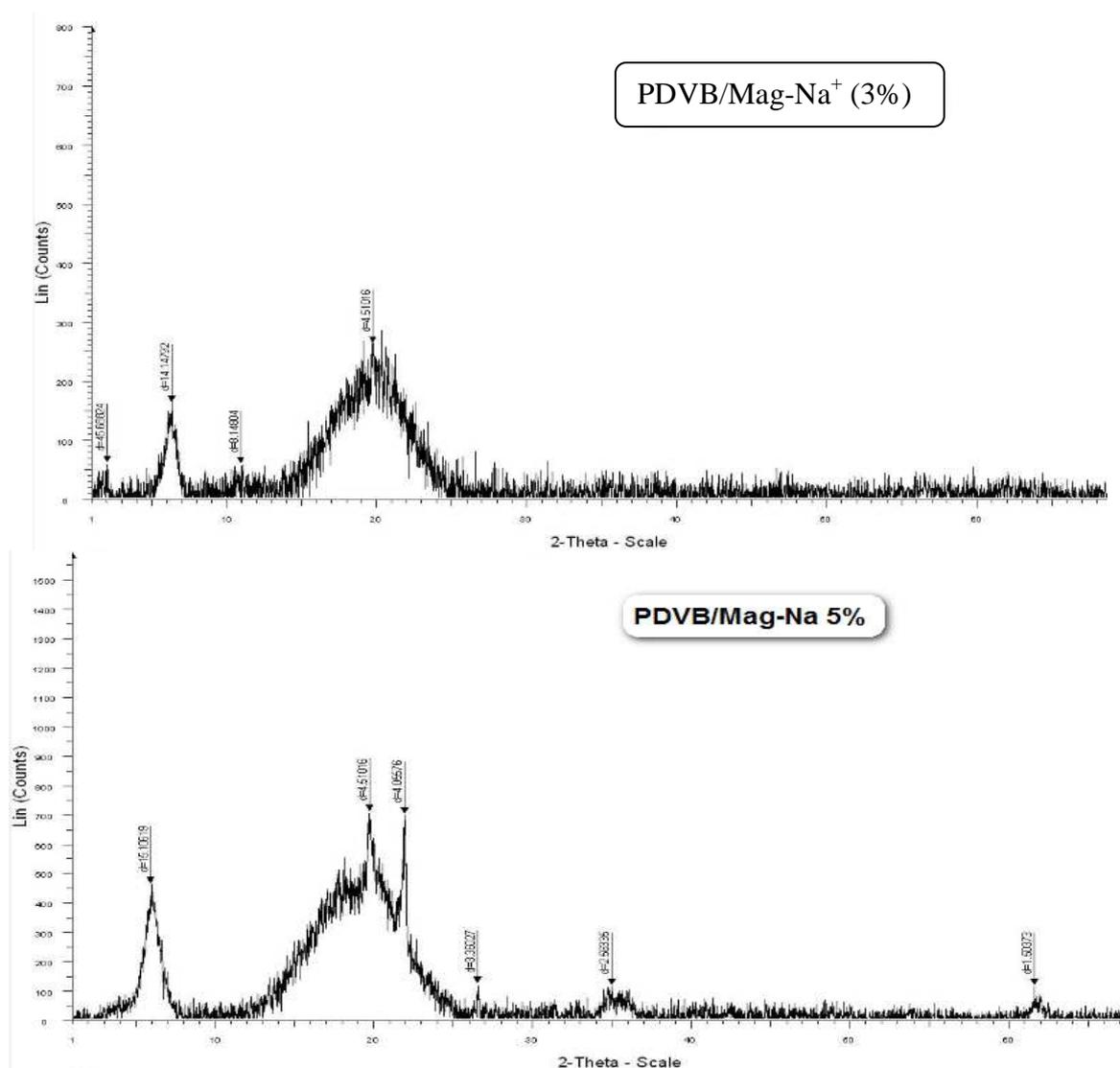
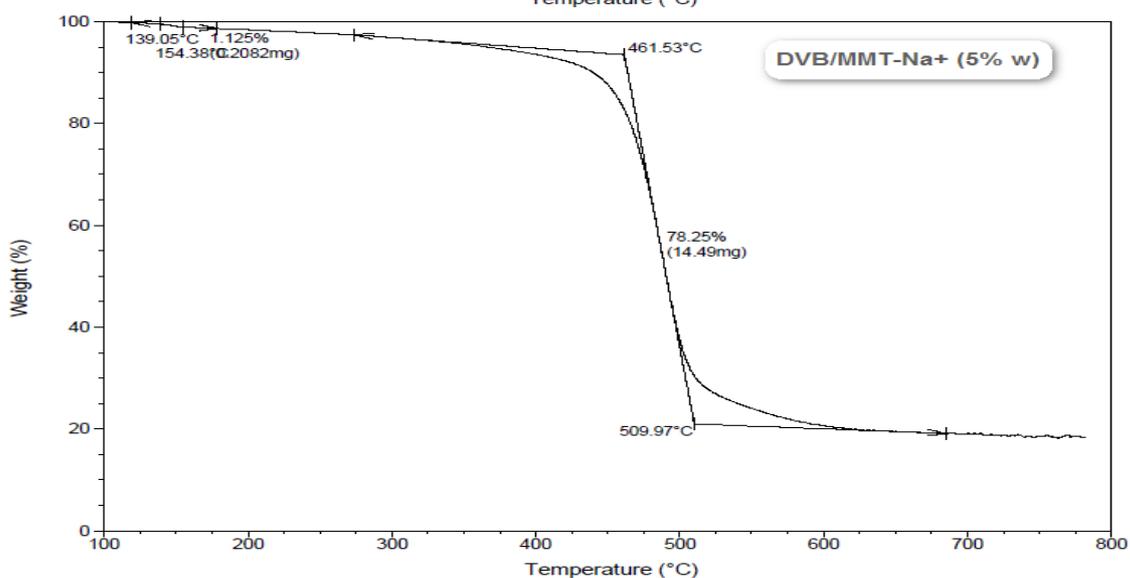
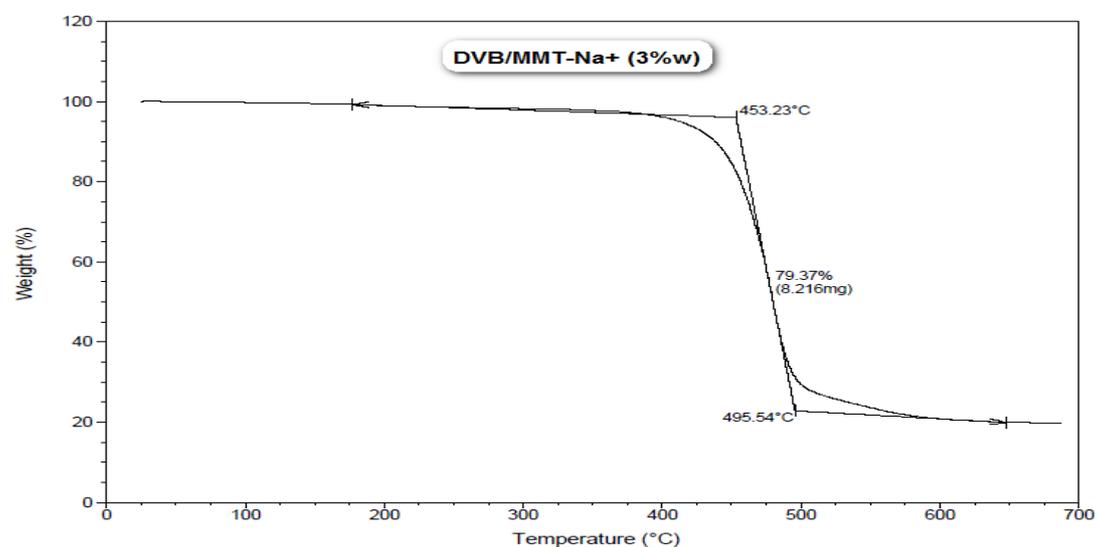
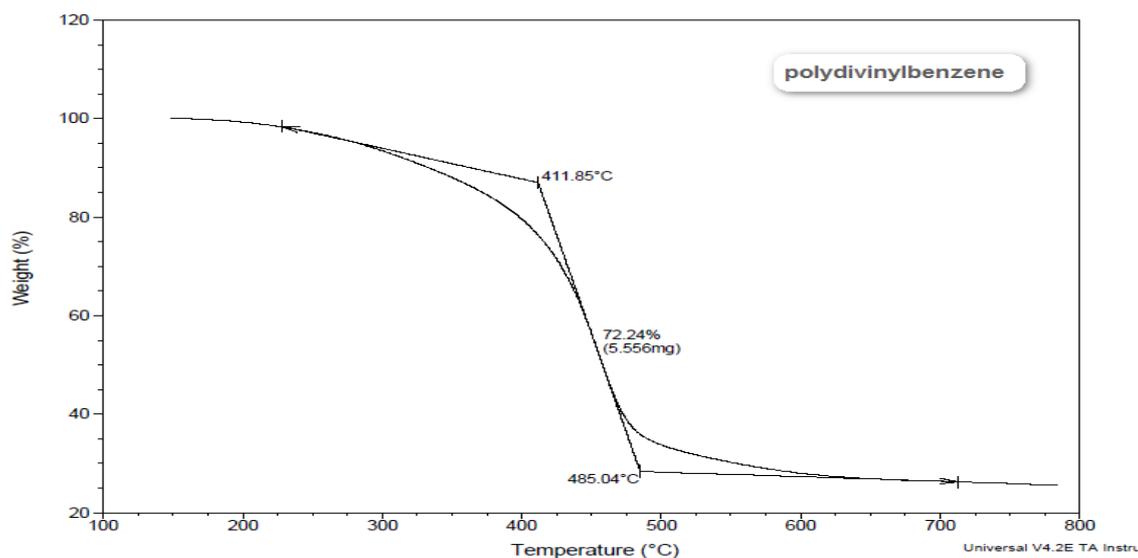


Figure 6. Spectres DRX de différents nanocomposites synthétisées à différents pourcentage de Montmorillonite sodique et organophile.

Selon les spectres DRX des nanocomposites synthétisés, on remarque que les chaînes de polydivinylbenzène sont partiellement intercalées à l'intérieur des feuillets de la Maghnite-Na et la Maghnite-CTAB. Cette intercalation est plus importante avec la Maghnite-CTAB que celle avec la Maghnite-Na. On peut expliquer cette différence par l'espace interfolié qui est plus important dans la montmorillonite organophile que dans la montmorillonite sodée.

IV-4-2. Analyse thermogravimétrique (ATG)



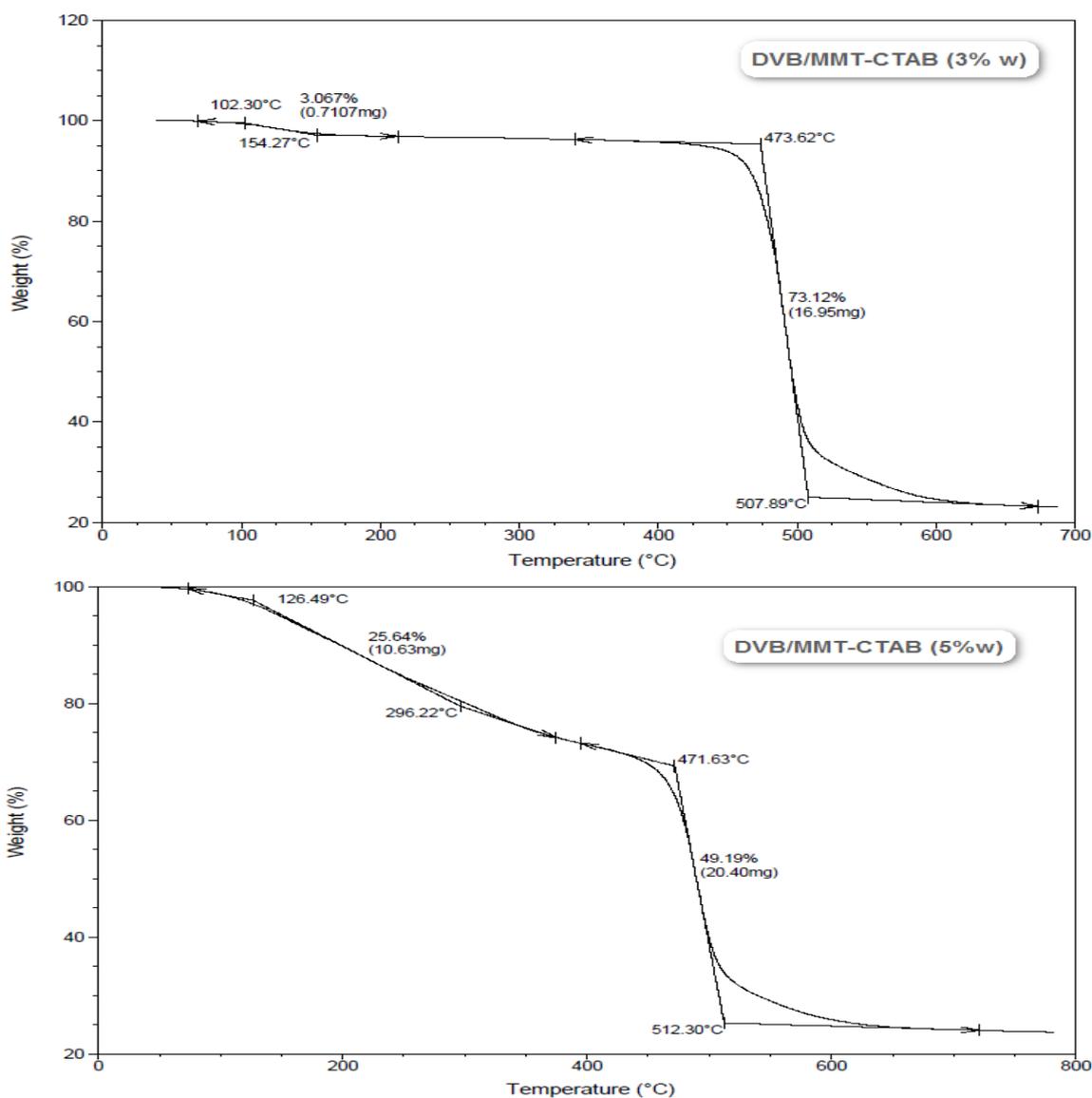


Figure 7. Les spectres ATG des nanocomposites et du polydivinylbenzène.

Les analyses thermogravimétriques des différents nanocomposites synthétisés sont effectuées. On remarque que la température de la décomposition thermique varie de 411°C à 473 °C pour le polymère seul et le nanocomposite avec la Maghnite-CTAB (3%/w) respectivement. Cette température de décomposition est plus importante avec la Maghnite-CTAB qu'avec la Maghnite-Na toujours à raison des propriétés de la montmorillonite organophile. Des résultats similaires sont obtenus dans des travaux antérieures, concernant la synthèse de nanocomposite poly (styrène-divinylbenzène)/Montmorillonite [12]. Ces résultats sont regroupés dans le tableau suivant ci-dessous.

Tableau 1. La température de décomposition des nanocomposites.

| | | | | |
|----------------------------|---------|---------|---------|----------|
| St/DVB/Mont (%massique) | 40/60/0 | 40/60/3 | 40/60/5 | 40/60/10 |
| Température (°C) | 372 | 398 | 402 | 416 |

Conclusion :

Des nanocomposites intercalées à base de divinylbenzène et de deux types de montmorillonite ont été synthétisés.

La modification de la montmorillonite par CTAB a été réalisée. Les analyses DRX, FT-IR et ATG montrent les résultats suivants :

- Le CTAB est bien été intercalée dans les galeries de la montmorillonite.
- Les nanocomposites synthétisées sont de type intercalées.
- La température de la décomposition thermique des nanocomposites est plus importante par rapport au polymère propre.

Référence :

- [1]. Okada A., Kawasumi M., Usuki A., Kojima Y., Kurauchi T., Kamigaito O, Nylon 6 clay hybrid., Mater. Res. Soc. Proc., 1990, 171, 45-50.
- [2]. Wilkie C.A., Zhu J., Uhl F., How do nanocomposites enhance tthermal stability of polymers, Polymer preprints, 2001, 42, 392.
- [3]. Lagaly G., Interaction of alkylamines with different types of layered compounds.,Solid State Ionics, 1986, 22, 43-51.
- [4]. Lukham.F., Rossi S., The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions., Adv. Colloid Interfac. Science, 1999, 82, 43-92.
- [5]. Lan T., Karivatna P.D., Pinnavia T.J., Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites. Chem. Mater., 1995, 7, 2144-2150.

- [6]. Macatee J.L., Inorganic-organic cation exchange on montmorillonite. *Am. Mineral.*, 1959, 44, 1230-1236.
- [7]. Pinnvaia T.J., Lan T., Karivatna P. D., Wang Z., Shi H., Clay-reinforced epoxy nanocomposites: synthesis, properties and mechanism of formation, *ACS Polymeric Materials: Science and Engineering*, 1996, 74, 117-118.
- [8]. Lan T., Karivatna P.D., Pinnavaia T.J., On the Nature of Polyimide-Clay nanocomposites. *Chem. Mater.*, 1994, 6, 573-575.
- [9]. Zilg C., Muelhaupt R., Finter J., Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride cured epoxy resins and layered silicates, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, 200, 661-670.
- [10]. Rowland R.A., Weiss E.J., Bentonite-methylamine complexes. *Clay Miner*, 1963, 10, 460-468.
- [11]. M. Alshabanat, A. Al-Arrash, W. Mekhamer, Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposites: Study of the Morphology and Effects of Sonication Time on Thermal Stability, *Journal of Nanomaterials* Volume 2013, Article ID 650725, 12 pages.
- [12]. Seok-Kee Yoon, Bok-Soo Byun, Seungho Lee, Seong-Ho Choi, Radiolytic synthesis of poly (styrene-co-divinylbenzene)-clay Nanocomposite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2008, 14, 417-422.

CONCLUSION GÉNÉRALE.

Conclusion Générale.

Suite aux travaux déjà réalisés au sein du laboratoire de chimie des polymères à l'Université d'Oran, nous avons utilisé la Maghnite, comme catalyseur ou support catalytique dans les réactions de polymérisations du divinylbenzène et la synthèse de nanocomposites.

La première partie porte :

- ❖ D'une part, en phase hétérogène, en masse et à une température de 28°C pour synthèse de polymères linéaires : polydivinylbenzène et poly (divinylbenzène-co styrène). Les analyses effectuées sur les produits obtenus sont la RMN ^1H , la RMN ^{13}C , l'IR et l'UV.
- ❖ D'autre part, en phase hétérogène, en solution et à une température de 80 °C pour la synthèse de polyindane. Les analyses effectuées la RMN ^1H , l'IR, la GPC, la DSC et l'ATG confirment que la polymérisation cyclique a eu lieu.

Une deuxième partie concerne la préparation de nanocomposites de type polymère-montmorillonite, en utilisant le polydivinylbenzène comme matrice polymère et la Maghnite-Na ou la Maghnite-CTAB comme charge.

Les résultats obtenus nous ont permis de conclure comme suit :

- La Maghnite- H^+ a servi comme support catalytique (20%) pour la polymérisation du DVB 65% et sa copolymérisation avec le styrène et aussi dans le cas de la synthèse du polyindane.
- Le rendement pour les deux polymérisations peut atteindre des taux moyennement élevés mais à des temps court.
- Le rendement pour le poly (DVB-co-St-co-EVB) est plus important par rapport au poly (DVB-co-EVB).
- L'augmentation de la quantité de la Maghnite- H^+ engendre un accroissement des rendements.

- Le temps très faible de la réaction de polymérisation est dû à la faible réactivité des isomères (para et méta - éthylstyrène) présents dans le monomère utilisé.
- L'analyse par UV nous a permis d'observer les déplacements très remarquables du noyau aromatique et de la double liaison aliphatique. Des longueurs d'onde voisines pour les deux polymères.
- Le temps de la réaction de copolymérisation est plus court que celui de l'homo polymérisation, à cause de la présence du styrène qui est plus réactif.
- Les masses molaires augmentent en augmentant la quantité du catalyseur.
- L'analyse par DSC et ATG montrent une stabilité thermique importante.
- La polymérisation cationique du DVB peut se faire en utilisant la Maghnite-H⁺ comme catalyseur à la température ambiante et en masse. La séparation entre le catalyseur et le polymère se fait par simple filtration.
- Le passage de la Maghnite-Na⁺ à une argile organophile la Maghnite-CTAB, s'est fait avec succès, ceci est confirmé par la DRX, l'ATG et l'IR.
- Les nanocomposites synthétisés sont de type Intercalés et possèdent une température de décomposition thermique importante.

PARTIE EXPERIMENTALE

Partie expérimentale :**1- Préparation de la Maghnite H⁺ :**

Le catalyseur utilisé est la Maghnite, appelée aussi la terre décolorante Activée (TDA). L'activation acide de la terre décolorante se fait comme suit :

- Une masse de 30 g de Maghnite brute est combinée avec 120 ml d'eau distillée à température ambiante. La suspension obtenue est laissée sous agitation.
- 100 ml d'une solution de H₂SO₄ (0,23 M) sera ajoutée après trente minutes. l'agitation est maintenue durant quarante-huit heures.
- Après filtration et lavage successive, la Maghnite activée est séchée dans l'étuve durant vingt quatre heures à une température de 105 °C.
- Enfin, broyer, tamiser et stocker à l'abri de l'air et de l'humidité.

2- Préparation de la Maghnite-Na :

L'argile est purifiée par séparation de la phase argileuse et des phases grossières.

Une masse de 250 g de L'argile brute broyée est mise en suspension dans 1980 ml de l'eau distillée. La suspension est ensuite portée sous agitation magnétique pendant 2 heures à température ambiante, ensuite on ajoute 20 ml de solution 1M d'hexametaphosphate de sodium (NaPO₃)₆ (a raison de 20 g dans 100 ml d'eau) et laisser agiter pendant 2 jours. La suspension est ensuite versée dans une éprouvettes de 2 litres et laissée au repos pendant 24 heures. La séparation de la phase argileuse de la fraction grossière qui reste au fond se fait par siphonage. la Maghnite-Na est séparer en jouant sur sa vitesse de chute, La montmorillonite traverse à 20°C, une distance de 10 cm chaque 8h. Donc Maghnite-Na est récupérée par siphonage à une distance de 20 cm après 16h de décantation. On ajoute le même volume d'eau distillée aux éprouvettes Après chaque siphonage, on agite pendant 10 min et on laisse la suspension se décanter avant de procéder à un nouveau siphonage.

La montmorillonite est ensuite récupérée par centrifugation à 4500 tr/min pendant 1h. A la fin, elle est lavée à l'eau distillée (à plusieurs reprises), filtrée à l'aide

d'un fritté de porosité 3 (diamètre maximal pores 16 à 40 μm) ou bien récupérée par centrifugation, séchée dans l'étuve à 100°C, broyée à l'aide d'un mortier et gardée dans un dessiccateur.

3- Préparation de la Maghnite-CTAB :

Maghnite-CTAB est la Maghnite échangée aux cations cetyltriméthylammonium.

On prépare Maghnite-CTAB par échange cationique à partir de Maghnite-Na. On traite une suspension de Maghnite-Na (20g dans 100ml) par 100 ml d'une solution 1M de bromure de cetyltriméthylammonium $\text{Br-N}(\text{CH}_3)_3\text{-C}_{16}\text{H}_{32}$. on maintient l'agitation à l'aide d'un agitateur magnétique.

Après trois jours d'échange cationique, la suspension est filtrée par centrifugation. La montmorillonite est alors rincée plusieurs fois par addition de l'eau distillée afin d'éliminer les cations inorganiques.

Lorsque les phases de rinçage et de lavage sont achevées, Maghnite-CTAB est filtrée totalement, puis séchée à 100°C en étuve, broyée à l'aide d'un mortier et conservée dans un dessiccateur.

4-Purification des monomères et solvants :

- le styrène :

Le styrène commercial est pur à 99%, il est séché par le MgSO_4 avant chaque utilisation.

- Le divinylbenzène :

Combiner le divinylbenzène (DVB) avec une solution de NaOH (1M) et bien mélanger. Verser le mélange dans une ampoule à décompter et laisser découler. Récupérer le divinylbenzène (la phase de couleur jaune claire).le produit est séché sous Mg SO_4 .

- Le méthanol :

Le méthanol est utilisé comme reçu.

- le chlorure de méthylène :

Le chlorure de méthylène ne subit aucune purification, il est utilisé comme reçu.

- le 1,2-dichloroethane:

Le 1,2-dichloroethane ne subit aucune purification, il est utilisé comme reçu.

5- Méthodes de synthèse :**5-1- Synthèse du polydivinylbenzène:**

La quantité de la Maghnite-H⁺ utilisée est chauffée sous vide avec agitation mécanique pendant trente minutes. La polymérisation est effectuée en masse (sans solvant).

On ajoute 1 g de DVB (65 %) à un ballon qui contient une quantité de Maghnite- H⁺ bien séché (différent pourcentage), le ballon est porter sous agitation à 28 °C. Le mélange devient visqueux à la fin de la réaction.

Afin de séparer la Maghnite du polymère, on ajoute 20 ml du dichlorométhane (solvant). Après filtration la Maghnite est régénérée, et faire précipiter le filtrat dans le méthanol à froid (non solvant).

Le polymère est récupéré par simple filtration et séchée sous vide. Le produit final est solide et de couleur blanche.

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

$$\text{Rendement pondéral} = \frac{\text{masse du polymère obtenu}}{\text{masse du monomère du départ}}$$

5-2- Synthèse du poly (divinylbenzène-co-styrène):

La quantité de la Maghnite-H⁺ utilisée est chauffée sous vide avec agitation mécanique pendant trente minutes. La polymérisation est effectuée en masse (sans solvant).

On ajoute 1 g de DVB (65 %) et 1 g de styrène à un ballon qui contient une quantité de Maghnite- H⁺ bien séché (différent pourcentage massique par rapport a l'un des monomères), le ballon est porter sous agitation à 28 °C. Le mélange devient visqueux à la fin de la réaction.

Afin de séparer la Maghnite du polymère, on ajoute 20 ml du dichlorométhane (solvant). Après filtration la Maghnite est régénérée, et le filtrat est précipité dans le méthanol à froid (non solvant).

Le polymère est récupéré par simple filtration et séché sous vide. Le produit final est solide et de couleur blanche.

5-3- Synthèse du polyindane:

La quantité de la Maghnite-H⁺ utilisée est chauffée sous vide avec agitation mécanique pendant trente minutes. La polymérisation est effectuée en solution en utilisant le 1,2-dichloroéthane comme solvant à reflux sous une température de 80 °C.

On ajoute 1 g de DVB (65 %) à un ballon qui contient une quantité de 5 g de Maghnite- H⁺ bien séchée, le ballon est plongé dans un bain d'huile, porté à l'agitation à 80 °C (à reflux). Le temps de la réaction est compris entre 6 h et 120 h. Après filtration la Maghnite est régénérée, et le filtrat est précipité dans le méthanol à froid (non solvant).

Le polymère est récupéré par simple filtration et séché sous vide. Le produit final est solide et de couleur marron claire.

5-4-- Synthèse de nanocomposites :

La quantité de la Maghnite-Na ou bien la Maghnite-CTAB (chacune séparément) utilisée est chauffée sous vide avec agitation mécanique pendant trente minutes (ou bien séchée à l'étuve). La polymérisation est effectuée en masse et à température ambiante pendant 1 h. On ajoute 2g de DVB à un ballon qui contient une quantité de Maghnite-Na (3% et 5% en masse par rapport au monomère).

Lorsque l'heure de réaction est achevée, le mélange est porté sous reflux en ajoutant du THF (tétrahydrofurane) et une quantité d'AIBN (3% en masse par rapport au monomère) à 80°C pendant 2h.

Le mélange est filtrée et laver au méthanol, ensuite filtrée est séché a l'air libre.

6- Techniques de caractérisation :

Pour la caractérisation des copolymères obtenus, différentes techniques ont été utilisées telles que la RMN du proton ^1H , la RMN du carbone ^{13}C , L'IR, la DSC, la GPC, la DRX et la viscosimétrie.

* RMN du proton ^1H et du carbone ^{13}C :

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil BRUKER 300 MHz au centre d'analyse au laboratoire de chimie des polymères de l'université d'ORAN.

* Infrarouge (FT-IR) :

Les spectres infrarouge ont été tirés sur un spectrophotomètre Nicolet OMNIC FT-IR utilisant des pastilles en KBr, dans la gamme 200- 4000 cm^{-1} .

Les spectres infrarouge ont été tirés sur un spectrophotomètre Nicolet OMNIC FT- IR utilisant des pastilles en KBr, dans la gamme 4000-200 cm^{-1}

* DSC :

L'analyse enthalpique différentielle ou « differential scanning calorimeter » (DSC) permet une analyse quantitative des transitions en termes énergétiques. On mesure alors le gradient de puissance électrique nécessaire pour maintenir l'échantillon et le témoin à une température identique et programmée, variant linéairement en fonction du temps. Le système est dit à compensation de puissance. Cette dernière est maintenue à varier automatiquement selon les exigences en énergie de l'échantillon, elle est enregistrée comme ordonnée dans l'analyseur enthalpique différentiel. Elle est notée chaque instant à l'aide d'un Watt mètre.

Soit W la puissance électrique de compensation fournie dans le temps dt et dQ la quantité de chaleur correspondante :

$$W dt = JdQ$$

J : équivalent mécanique de la calorie.

Les mesures ont été effectuées par la DSC SETARAM 92 au laboratoire de chimie des polymères à l'université d'Oran.

*** Spectroscopie Ultra Violet (UV):**

L'analyse par spectrométrie UV permet de détecter les doubles liaisons C=C présentes dans le polymère. Les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre de type SPECTRONIC GENESYS 5, au laboratoire de chimie des polymères à l'université d'Oran.

*** Chromatographie à exclusion stérique (GPC) :**

Les mesures des masses molaires et d'indices de polymolécularité des polymères ont été effectuées par GPC sur un appareillage Spectra-Physics à détection par réfractométrie différentielle RI SP 8430. Un jeu de colonnes Ultrastyrigel de porosités différentes 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 Å°. Permet une séparation des chaînes macromoléculaires sur une large gamme de masses molaires. Le solvant utilisée est le THF et les valeurs des masses molaires sont calculées sur la base d'un étalonnage établi à partir de standards de polystyrène.

***Diffraction des rayons X (DRX) :**

L'appareil utilisé est un diffractomètre en réflexion, Philips, équipé d'un générateur de Rayons X de type PW 1732/10 et d'un tube de Rayons X à anticathode de cuivre ($\lambda = 1.5405$ Å). Le goniomètre Philips PW 10-50, doté d'un monochromateur arrière en graphite, est couplé à un système d'acquisition DACOMP et un système d'exploitation SIEMENS D-500 entièrement géré par le logiciel Diffract-AT.

***Analyse thermogravimétrique (ATG) :**

Les courbes ont été enregistrées en utilisant un instrument thermogravimétrique de type TGA Q500 V6.4 Build 193. Des échantillons de polymère de 4 à 10 mg ont été analysés à une vitesse de chauffage de 10 °C / min sous une purge d'azote à un débit de 50 ml / min.



Synthesis and Characterization of Linear Poly (divinylbenzene-co-ethylvinylbenzene) Via A Cationic Solid Catalyst

N. BENZAADA, R. MEGHABAR and M. BELBACHIR

Departement of Chimistry, Laboratory of Polymer Chemical, Faculty of Science,
University of Oran, Es Senia BP 1524 El Menaouar, 31000 Oran, Algeria.

<http://dx.doi.org/10.13005/ojc/290449>

(Received: September 10, 2013; Accepted: October 27, 2013)

ABSTRACT

The polymerization of divinylbenzene (DVB) catalyzed by Maghnite-H⁺ is investigated. This paper shows that the cationic polymerization of DVB is initiated by Maghnite-H⁺ at 28°C in bulk and gives the linear poly (divinylbenzene-co-ethylvinylbenzene) which is proved with ¹H and ¹³C NMR spectra. The effect of the amount of Maghnite-H⁺ on the molecular weight and the intrinsic viscosities is studied. The results indicate that the molecular weight and the intrinsic viscosities increased with the decrease in the proportion of catalyst. According to our results, a mechanism of this polymerization was proposed.

Key words: catalysts; Maghnite-H⁺; Cationic polymerization;
Divinylbenzene; poly (divinylbenzene-co-ethylvinylbenzene).

INTRODUCTION

The commonly used commercial divinylbenzene (technical grade) contains *meta*- and *para*- isomers of divinylbenzene (DVB) and ethylvinylbenzene (EVB). It is usually composed of 50 to 80 wt % DVB, and, depending on polymerization methods, either linear or crosslinked polymers or copolymers of DVB can be prepared ¹.

The most popular method for preparing linear polydivinylbenzene is by using anionic polymerization techniques. With this method Aso et al obtain, in 1968, *ortho*-divinylbenzene using organolithium and alkali metal-naphtalene catalysts in various ethers ². Further work on this method was

carried out by Bates et al ³. They were able to produce homogeneous gels of DVB-EVB using technical grade DVB (60% DVB, 40%EVB), and either *n*-butyl lithium or sec-butyl lithium. In 1978, Nitadori and Tsuruta polymerized *meta*-divinylbenzene, as well as *para*-divinylbenzene, using lithium diisopropylamide (LDA) or butyl lithium as initiators ⁴. However, a mixture of these same compounds (*meta*: *para*, 70:30) were synthesized by Hasegawa et al using BF₃-OEt₂ (oxoacids) as catalytic initiators, and 1, 2-dichloroethane as solvent ⁵.

Acid-treated clays, such as montmorillonite, kaolinite, are widely used in a number of industrial significant reactions because they constitute an available, inexpensive solid source of protons. They



have been employed as cracking catalysts until the 1960s ⁶, and are still used in industrial processes, such as alkylation of phenols ⁷ and dimerization ⁸ and polymerization of vinylic and heterocyclic monomers ⁹⁻¹⁵. With their both Brønsted and Lewis acid sites, montmorillonites exchange cations having a high charge density with protons, producing highly active catalysts for acid-catalyzed reactions of polymerization ⁷⁻¹⁰.

The main goal of this paper is to synthesize and characterize linear poly (divinylbenzene-*co*-ethylvinylbenzene) obtained from commercial divinylbenzene via Maghnite-H⁺, a new nontoxic cationic catalyst ¹⁰. In this work, the characterization of the synthesized product was carried out by means of ¹H and ¹³C NMR. The effect of the amount of the Maghnite-H⁺ on both the molecular weight and the intrinsic viscosities of the product as well as the mechanism of initiation of this polymerization are discussed.

EXPERIMENTAL

Materials

The monomer [technical grade: 65% *meta*- and *para*-isomers of DVB, 33% EVB and 2% of stabilizing (tert-butyl-4-pyrocatechol) Fluka], was purified by fractional distillation under reduced pressure. Methanol was initially dried over magnesium sulfate, and then distilled. Dichloromethane, (Aldrich Chemical) was used as received.

Preparation of Maghnite-H⁺

The preparation of the Maghnite-H⁺ was carried out using a method similar to that described by Belbachir and al. ¹⁰. The raw-Maghnite (20 g) was crushed for 20 min using a Prolabo ceramic balls grinder and dried by baking at 105°C for 2 h. It was subsequently weighed and placed in an erlenmeyer flask together with 500 mL of distilled water. The suspension solution was first stirred using a magnetic stirrer and then combined, at room temperature, with 0.25M sulfuric acid, until saturation, which is achieved after 2 days. The product was washed with distilled water and finally dried at 105°C for 24 h.

Polymerization procedures

DVB-EVB copolymers were obtained by using 7.69 mmol (1 g) of DVB and various amounts

of Maghnite-H⁺ (10, 20, 30 and 50 % wt). The mixtures were stirred with a magnetic stirrer under dry nitrogen. After 48 h, the product was dissolved in 10 ml of dichloromethane. The catalysts were removed from the mixtures of the products by simple filtration. Subsequently, the filtrates were precipitated in 100 ml of methanol. The precipitates were then filtrated and dried in vacuum. The monomer conversion was determined gravimetrically by weighing the precipitated linear poly (DVB-*co*-EVB) chains.

Characterization

¹H and ¹³C NMR spectra were recorded under ambient temperature on an AM 300 FT Bruker spectrometer using tetramethylsilane as internal standard and deuterated chloroform as solvent.

Gel permeation chromatography (GPC) measurements of the polymer were carried out using a WISP 712, Waters Associates chromatograph, THF was used as solvent and the instrument was calibrated to a first approximation with polystyrene of known molecular weight.

Intrinsic viscosity measurements were performed on SEMATECH Viscologic TI 1 apparatus at 25°C using THF as solvent.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of copolymer

During the past, linear poly divinylbenzene by oxoacids initiating the cationic polymerization of DVB has been obtained ⁵. In this paper, we try to use Maghnite-H⁺ to initiate the polymerization of commercial DVB, and obtain a copolymer between EVB and DVB.

Catalyst

This study is concerned with cationic polymerization and examines the catalytic activity of a proton-exchanged montmorillonite clay called "Maghnite-H⁺" via DVB polymerization. The structure and the composition of the catalyst were reported in previous work ¹⁰. The elementary analysis of Maghnite-H⁺, obtained using XRF spectroscopy and monomer conversions, show that there is an excellent correlation between the acid treatment and the catalytic activity of Maghnite-H⁺. Acid treatment of "raw-Maghnite" reduces the octahedral

content (Al_2O_3) which causes an increase in the proportion of silica ^{7, 10, 16, 17}. It has been found that the best value for monomer conversion was obtained with raw-Maghnite treated by 0.25M sulfuric acid solution, in which there is a complete saturation of montmorillonite with protons without destruction of catalyst structure ¹⁰.

¹H and ¹³C NMR measurements

¹H and ¹³C NMR spectra of polymer were recorded in CDCl_3 using a Bruker AM 300 MHz apparatus at 25°C. These characterizations gave the following informations:

- (1) The ¹H NMR spectrum (see figure 1) allowed confirmation of the structure of the copolymer obtained in this study. The signals between 6,9 and 7,4 ppm (h) are attributed to the aromatic protons; the signals observed between 5,25(f) and 5,8 ppm (g) are attributed to the vinylic hydrogens (conjugation); the signals at 2,1 (c) and 2,4 (d) and 1,6 (b) ppm are assigned to methine, methylene and methyl protons of the polymer repeating unit respectively; the signals at 2,65 (e) and 1,25 ppm (a) are attributed to the CH_2 and CH_3 of the pendant ethyl groups from the EVB repeat unit (The

letters used in the text are indicated on figures 1).

- (2) The peaks of the ¹³C-NMR spectra are assigned as follows: the 128 ppm peak is attributed to phenyl C; the 115 ppm and 138 ppm are from $\text{CH}=\text{CH}$, the 28 ppm peak is attributed to CH_3 . The resonances at 18 ppm and 30 ppm are assigned to the CH_3 and CH_2 of the pendant ethyl groups from the EVB repeat unit and the 47 ppm and 57 ppm peaks are tentatively assigned to the CH_2 and CH in the sequence of EVB units.

Table 1: Mn, I, and intrinsic viscosity of PDVB

| Maghnite-H ⁺ /DVB weight ratio (%) | Mn ^a | I ^b | Intrinsic viscosity ^c [ml/g] |
|---|-----------------|----------------|---|
| 10 | 1369 | 1.75 | 3.59 |
| 20 | 1324 | 2.13 | 3.12 |
| 30 | 1215 | 2.00 | 2.68 |
| 50 | 1178 | 2.09 | 1.97 |

^a determined by GPC with polystyrene standard; ^b I – polydispersity index (M_w/M_n); ^c in THF at 25°C.

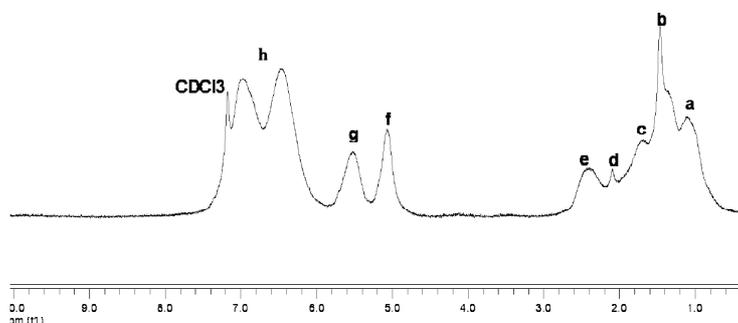
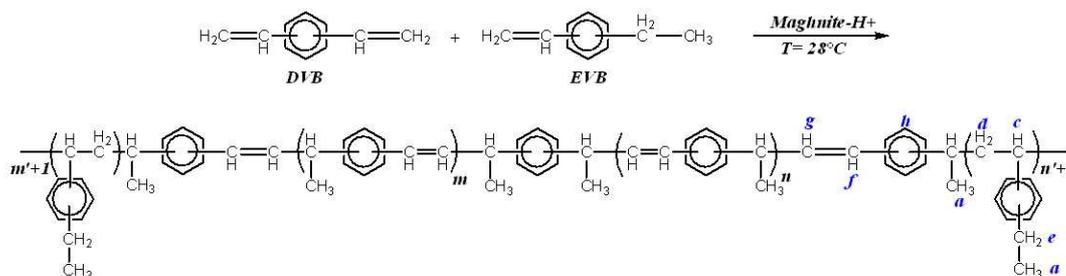


Fig.1: ¹H NMR spectrum of poly (divinylbenzene-co- ethylvinylbenzene) in CDCl_3



Scheme 1: Polymerization of DVB

According to this analysis, the resulting poly (DVB-*co*-EVB) (PDVB) seems to be the only detectable product and no ambiguity remains on its structure.

GPC and intrinsic viscosity Analysis

Table 1 shows that the molecular weight and the intrinsic viscosity of PDVB increase when the proportion of Maghnite-H⁺ decrease, thus clearly showing the effect of Maghnite-H⁺ as a catalyst. This phenomenon is probably the result of number of 'initiating active sites' responsible of inducing polymerization, a number that is prorata to the catalyst amount used in the reaction ¹⁸.

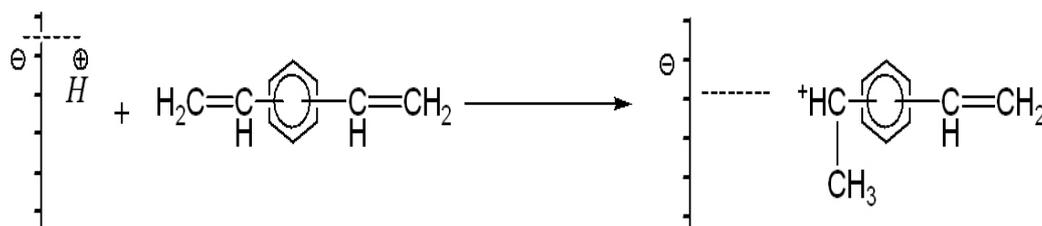
Mechanism

It has been reported that the cationic polymerization of DVB can be initiated by oxoacids in solution ⁵. Using this procedure, commercial DVB was examined in the presence of Maghnite-H⁺ powder in

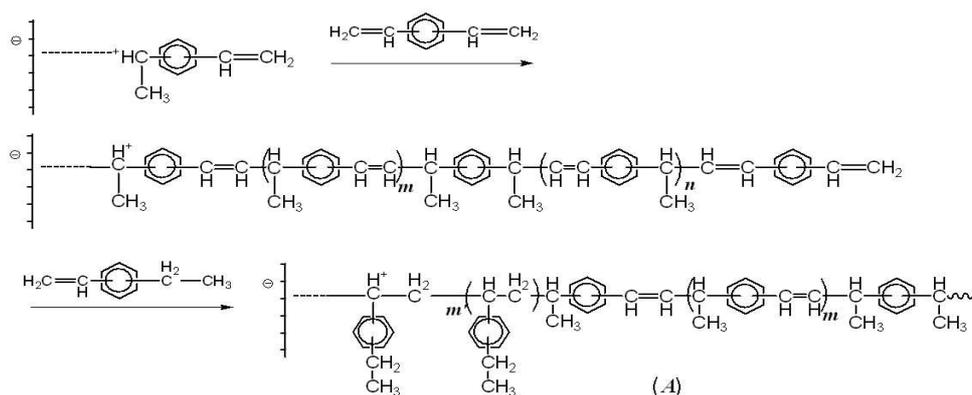
bulk at 28°C.

The reaction between the components of commercial DVB leads to several products via cationic catalyst because of the presence of *meta*- and *para*-isomers. It was found that the *para*-isomer polymerized more readily than the *meta*-isomer ¹. The overall order of reactivity was: *para*-DVB > *meta*-DVB > *meta*-EVB > *para*-EVB ¹⁹. Due to the relatively *higher* reactivity of *para*- and *meta*-DVB ³, the proportion of DVB to EVB groups in the polymer was greater than in the monomer mixtures.

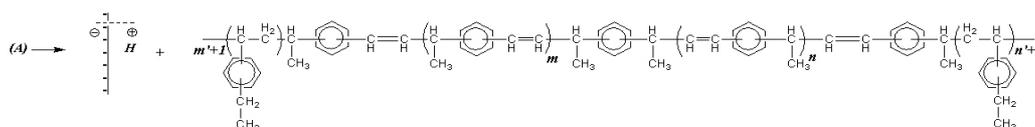
According to these relative reactivities of monomers ¹⁹ and the mechanism proposed by Hasegawa and Higashimura ⁵, we propose the following mechanism, which leads to the corresponding linear poly (DVB-*co*-EVB) as shown in Scheme 1.



Scheme 2: Initiation



Scheme 3: Propagation



Scheme 4: Termination

The polymerization of DVB is considered to be initiated between the initiator and a first molecule of DVB to form the active species (Scheme 2), the Maghnite-H⁺ acting as counterion. Propagation is ensured by successive adjunction of DVB and is followed by successive adjunction of molecules of EVB (Scheme 3). Termination is probably caused by spontaneous transfer of EVB to the linear polymer growing chains (Scheme 4).

via cationic catalyst. The linear polymerization was found to be initiated by Maghnite-H⁺ powder. It has been shown that the polymerization rate increased with the amount of Maghnite-H⁺, and the cationic catalyst role of Maghnite-H⁺ for commercial DVB is clearly shown. Finally, the mechanism of polymerization was defined; the structure of the polymer explained and confirmed with ¹H and ¹³C NMR spectra.

CONCLUSION

This paper provides a method for synthesizing linear copolymer of poly (divinylbenzene -co-ethylvinylbenzene) from commercial divinylbenzene

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Dr. Ahmed Bensaada (Montreal) for helpful suggestions during the preparation of this paper.

REFERENCES

- Hubbard KL, Finch JA, Darling GD. *Reactive and functional polymers*. **36**: 1 (1998).
- Aso C, Kunitake T, Imaizumi Y. *Makromol Chem.* **116**(14): 287 (1968).
- Bates FS, Cohen RE. *Makromolekules*. **14**: 881 (1981).
- Nitadori Y, Tsuruta T. *Macromol Chem*. **179**: 2069 (1987).
- Hasegawa H, Higashimura T. *Makromolekules*. **13**: 1350 (1980).
- Thomas CL, Hickey J, Stecker G. *Ind Eng Chem*. **42**: 866 (1950).
- Kaplan H. U.S. Pat. 3,287,422 (1966).
- Hojabri F. *J Appl Chem Biotechnol*. **21**: 87 (1971).
- Ballantine JA, Davies M, Purnell H, Rayanakorn M, Thomas JM, Williams KJ. *J Chem Soc Chem Commun*. **427**: 8 (1981).
- Belbachir M, Bensaoula A. U.S. Pat. **6**: 274,527 B1 (2001).
- P.K. Reddy, K. Mukkanti and Dadda M. Rao, *Orient J. Chem.*, **29**(3): 1015-1019 (2013).
- Meghabar R, Megherbi A, Belbachir, M. *Polymer*. **44**: 4097 (2003).
- Harrane A, Meghabar R, Belbachir M. *Desig Monom and Polym*. **8**(1): 11 (2005).
- Megherbi R, Belbachir M, Meghabar R. *J Appl Polym Sci*. **101**: 78 (2006).
- Harrane A, Meghabar R, Belbachir M. *Reactive & Functional Polymers*. **66**: 1696 (2006).
- Ayat M, Harrane A, Belbachir M. *J Appl Polym Sci*. **109**: 1476 (2008).
- Breen C, Madejova J, Komadel P. *J Mater Chem*. **5**: 469 (1995).
- Breen C, Zahoor FD, Madejova J, Komadel P. *J Phys Chem B*. **101**: 5324 (1997).
- R. Soleymani, N. Niakan, S. Tayeb and S. Hakimi, *Orient J. Chem.*, **28**(1): 687-701 (2012).
- Ferrahi MI, Belbachir M. *eXPRESS Polymer Letters*. **1**: 24 (2007).
- Walczynski B, Kolarz BN and Galina H. *Polym Commun*, **26**: 276 (1985).