

Liste des abréviations.

α -MS	Alpha-méthylstyrène
P α -MS	PolyAlpha-méthylstyrène
St	Styrène
PS	Polystyrène
EPS	Polystyrène Expansé
ABS	Acrylonitrile Butadiène Styrène
SAN	Acrylonitrile styrène
UPR	Résines Polyesters Insaturées
SBR	Caoutchouc Styrène Butadiène
FPR	Plastiques Renforcés de Fibres
VDC	Chlorure de Vinylidène
PVDC	PolyChlorure de Vinylidène
NMP	Méthyl-1 Pyrrolidone –2
IB	Isobutylène
THF	Tétrahydrofurane
IBVE	Isobutylvinyléter
PIBVE	Poly Isobutylvinyléter
CEVE	2-Chloroethyl Vinyl Ether
TMSI	TrimethylSilylIodide
ZnI ₂	Iodure de Zinc
n-BVE	n-ButylVinyl Ether)
PIBVE	Poly IsobutylVinylEther
MMA	Méthacrylate de Méthyle
PMMA	PolyMéthacrylate de Méthyle
EA	Acrylate d’Ethyle
BA	Acrylate de Butyle
PC	Poly Carbonate
PRC	Polymérisation Radicalaire Controlée
PVC	Polychlorure de Vinyle

PBT	Poly(butylène terephthalate)
PB	Peroxyde de benzoyle
BrPy	1-(Bromoacétyl) pyrène
AIBN	2,2- Azobis-isobutyro-nitrile
AMPS	2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique
TPSE	1,1,2,2-tetraphenyl-1,2-bis(trimethylsilyloxy)ethane
MEHQ	Méthyl hydroquinone
PB	Peroxyde de benzoyle
DCB	1,2Dichlorobenzène
Magh-H ⁺	Maghnite-H ⁺
Magh-Na ⁺	Maghnite-Na ⁺
MMT-Na	Motmorillonite sodé
RMN ¹ H	Résonance Magnétique Nucléaire du proton ¹ H
RMN ¹³ C	Résonance Magnétique Nucléaire du carbone ¹³ C
DSC	Calorimètre. à Balayage
GPC	Chromatographie par permeation de gel
UV	Ultra Violet
IR-FT	Infrarouge.à Transforme de Fourier
M _n	La Masse Molaire Moyenne en nombre
M _w	La masse Molaire Moyenne en masse
I	L'indice de polydispersité
δ (ppm)	Unité de déplacement chimique
DP _n	Degré de polymérisation
ν	Fréquence

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale.....	1
 CHAPITRE I : Rappel bibliographique.	
I- Introduction.....	7
I-1- Synthèse de L'α-méthylstyrène.....	7
I-2- Propriétés physico-chimiques de l'α-MS.....	8
I-3- Propriétés importantes de l'α-méthylstyrène.....	9
I-4- L'homopolymérisation de l'α-méthylstyrène.....	10
I-5- Copolymérisation de l'α-méthylstyrène.....	10
II- Synthèse du Chlorure de Vinylidène.....	11
II-1- Propriétés physico-chimique du Chlorure de Vinylidène.....	12
II-2- Structure du Chlorure de Vinylidène.....	13
II-3- Polymérisation du Chlorure de Vinylidène.....	14
II-3-1- Polymérisation en Masse.....	15
II-3-2- Polymérisation en Emulsion.....	17
III- Télomérisation du Chlorure de Vinylidène	18
IV- Copolymérisation du Chlorure de Vinylidène.....	18
IV- 1- Analyse Structurale du Poly Chlorure de Vinylidène	20
IV-2-Température de Transition Vitreuse du Poly Chlorure de Vinylidène	20
IV-3- Solubilité des Copolymères	21
V- Caractérisation de l'IsobutylVinyl Ether.....	21
V- 2- Polymérisation Cationique des monomères vinyliques.....	23
V- 2- 1- Polymérisation Cationique des Ethers Vinyliques.....	25
V- 3- Applications de Poly IsobutylVinyl Ether.....	26
V-4- Polymérisation Cationique Vivante des Ethers Vinyliques.....	27
VI - Caractérisation du Méthacrylate de Méthyle.....	29
VI -2- Préparation du Méthacrylate de Méthyle.....	30
VI-3-Utilisations du Méthacrylate de Méthyle.....	31
VI -4- Propriétés Chimiques du Méthacrylate de Méthyle.....	31
VI -5- Propriétés Physiques du Méthacrylate de Méthyle.....	31

VI-6- Polymérisation de Méthacrylate de Méthyle.....	32
VII- Synthèse du Poly Méthacrylate de Méthyle.....	33
VII-1-Avantages du Poly Méthacrylate de Méthyle.....	35
VII-2-Inconvénients du Poly Méthacrylate de Méthyle	36
VII-3-Applications du Poly Méthacrylate de Méthyle	36
VII-4- Propriétés Physico-Chimiques du Poly Méthacrylate de Méthyle	37
Bibliographie.....	38

CHAPITRE II: Polymérisation de l' α -méthylstyrène catalysée par la Maghnite.

I-Généralités sur les argiles.....	43
I.1.Structure et propriétés des phyllosilicates.....	43
I.2.Activation des argiles.....	45
I.3.Modification des argiles.....	45
I.4.Caractérisations de la Maghnite.....	45
I.4.1. Diffraction des Rayons X de la Maghnite H^+ et la Maghnite Na^+	45
I.5. Polymérisations catalysées par la Maghnite- H^+	49
II- Synthèse de poly l' α -méthyl styrène catalysées par la Maghnite- H^+	50
II- 2- Polymérisation de l' α -méthyl styrène catalysée par la Maghnite- Na^+	52
II-3 Caractérisation des produits obtenus par la Maghnite $-H^+$:.....	53
II-3 Caractérisation des produits obtenus par la Maghnite $-Na^+$:.....	57
II-4- Etude cinétique.....	63
II-5-Mécanisme probable de poly (α -MS) par la maghnite H^+	68
II-6-Mécanisme probable de poly (α -MS) par la maghnite Na^+	70
Bibliographie.....	73

CHAPITRE III: La Copolymérisation de l' α - MS et le Chlorure de Vinylidène Catalysée Par la Maghnite.

I-Introduction.....	76
II- Copolymères téléchéliques.....	77
III- Copolymérisation Cationique.....	77
IV- Copolymérisation du Chlorure de Vinylidène	78
IV-2- Description des Expériences.....	79
IV-3- Caractérisation du poly(α -MS/VDC)	80
V- Etude cinétique	91
VI- Mécanisme Probable du Poly(α -MS/VDC)/Magh H ⁺	97
VII- Mécanisme Probable du Poly(α -MS/VDC)/Magh Na ⁺	98
Conclusion.....	101
Bibliographie	106

CHAPITRE IV: La Copolymérisation de l' α - MS et l'Isobutyl Vinyl Ether Catalysée Par la Maghnite.

I- Généralités Sur la Copolymérisation.....	107
I-1- Copolymères à Bloc.....	107
I-2- Copolymérisation Vivante.....	107
II- Polymérisation des Ethers Vinyliques Par la Magh H ⁺	109
II-1- Copolymérisation du CEVE avec le St par Catalyse Homogène.....	110
II-2- Copolymérisation du CEVE avec le St Par la Magh-H ⁺	112
II-3- Caractérisation du Poly (CEVE - co- St).....	112
III- Copolymérisation Vivante du PS-PVE.....	115
III-1- Caractérisation de Poly(St -co- n-BVE).....	117
IV- Polymérisation de l'isobutylvinyl éther Par la Maghnite-H ⁺	119
IV-2- Caractérisation de PolyIBVE.....	120
V- Copolymérisation de l' α -MS avec l'IBVE Par la Magh- H ⁺	123
V-3- Caractérisation des Produits Obtenus.....	125
V-3-6- Etude Cinétique	134
VI- Mécanisme Probable du Poly(α -MS/IBVE)/Magh/H ⁺	137

VII- Mécanisme Probable du Poly(α -MS/IBVE)/Magh/Na ⁺	140
Conclusion.....	143
Bibliographie	145

CHAPITRE V: La Copolymérisation de l' α - MS et le Methacrylate de méthyl catalysée par la Maghnite

I-Introduction.....	146
II- Copolymérisation du (MMA) avec le α -MS.....	147
II.1. Synthèse du Poly (α -MS -co-MMA).....	150
II.2. Description des Expériences.....	152
II.3.1.Caractérisation des Produits Obtenus.....	155
III. Etude cinétique.....	165
IV Mécanisme probable du Poly (α -MS -co-MMA).....	168
Conclusion.....	172
Bibliographie.....	173

CONCLUSION

GENERALE	174
-----------------------	-----

PARTIE EXPERIMENTALE	178
-----------------------------------	-----

Rapport Gratuit.com

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Le polystyrène est un produit de grande diffusion. Chaque année les Etats-Unis en produisent environ 3,5 millions de tonnes qui sont utilisés comme plastiques et près d'un million de tonne employée comme élastomères. Tous les produits élastomères à base de styrène sont des copolymères ou des mélanges de polymères. Seul un tiers du polystyrène, sous forme plastique, est constitué d'homopolystyrène. Il trouve son application dans plusieurs domaines, en particulier dans l'industrie des emballages, des plastifiants, des résines, des récipients, les vitres, les diffuseurs de lumière et les équipements électriques...etc.

Cependant, il existe plusieurs qualités de polystyrène, qui sont fabriqués pour des usages spécifiques et divers, nous avons les polystyrènes à usage générale, les polystyrènes résistants à la chaleur, les polystyrènes durcis et enfin les polystyrènes expansés qui sont très répandus comme matériaux d'isolation thermique.

La polymérisation en continu et en solution constitue la principale méthode de production industrielle du polystyrène [1]. Cependant le polymère obtenu est complètement amorphe ($T_g=85^{\circ}\text{C}$). Ceci est du à la grande masse des noyaux de benzène, qui ne permettent pas un rapprochement des chaines du polymère, donnant lieu, par conséquent, à une disposition désordonnée de ces chaines. Il présente une bonne résistance mécanique et une grande stabilité dimensionnelle (1-3% d'élongation). Grâce à ces chaines encombrées et rigides.

Le polystyrène (PS) est un plastique rigide typique, c'est un très bon isolant électrique. Au point de vue chimique, il résiste aux bases et aux acides forts. Il est insoluble dans les hydrocarbures aliphatiques et les alcools inférieurs, soluble dans les esters, les alcools supérieures, les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures chlorés.

Ses excellentes propriétés électriques à savoir un facteur de puissance très faible et une grande rigidité diélectrique en font un produit très utilisé dans l'industrie de la radio et des équipements électriques. Il peut être également utilisé dans le domaine médical, donnant de nombreux articles pouvant être stérilisés par les radiations ionisantes (pipettes, boîtes de Pétri, récipients médicaux).

Le polystyrène (PS) peut être moulé par injection pour donner un grand nombre de produits (gobelets, ustensiles de cuisine, poignée de peigne, jouets....etc.).

Il présente cependant quelques inconvénients: il est attaqué par les UV, l'oxygène et l'ozone à cause de la mobilité de ces hydrogènes benzyliques. Il est fragile et sa résistance au choc est faible à cause de la rigidité de ses chaînes.

Sa résistance au vieillissement est largement améliorée par l'addition de stabilisants. Sa résistance aux solvants est augmentée grâce à l'emploi de fibres de verre ou d'autres agents renforçant. La réaction de copolymérisation permet d'élargir le domaine d'application des produits à base de styrène. On peut citer comme exemple, le SBR (styrène-butadiène rubber) qui est un caoutchouc synthétique, sa production représente plus de 40% de la production mondiale du caoutchouc [2].

Le PS résistant à la chaleur a des propriétés électriques meilleures que celles du PS à usage général. Cette combinaison de grande résistance à la chaleur et de bonnes propriétés électriques est souvent très utile en particulier pour les coffrets des postes de radio qui peuvent être soumis à des températures relativement élevée. Il peut être aussi utilisé dans la fabrication des carcasses de bobines, les transformateurs de fréquences de radio et dans l'emballage.

Les PS durcis conviennent particulièrement à l'emploi sous forme de feuille, le plus grand débouché étant les garnitures intérieures de réfrigérateurs. Enfin nous avons le PS expansé qui est très répandu comme matériau d'isolation thermique (les halles de dépôts réfrigérés, les voitures de transport réfrigérées et les chambres froides).

Dans cette étude, le monomère choisi est le **Alpha-Méthyle Styrène** appartient à la famille des monomères styréniques et le catalyseur utilisé, est une argile naturelle, la Maghnite.

Les conditions opératoires seront choisies, dans le respect de l'environnement (température ambiante, concentrations minimales, temps de réaction réduits..).

On considère que pour les emballages plastiques, Il est souhaitable d'utiliser des compatibilisants à base de l'alpha-Méthyle Styrène et un comonomère connu et usuel (chlorure de vinylidène, le Méthacrylate de méthyle et l' Isobutylvinyl éther). Il s'agit de polymères constitués de molécules relativement grandes (poids moléculaire supérieur à 1000g/mole).

C'est pourquoi, dans le présent travail, le chapitre II est consacré à la synthèse des poly (alpha-Méthyle Styrène), qui seraient d'excellents plastifiants potentiels. Quant au chapitre III, IV et V, il regroupe des copolymères de l'alpha-Méthyle Styrène et les comonomères usuels, qui seraient, eux aussi, de bons compatibilisants, pour les plastiques destinés à l'emballage. La réaction de copolymérisation permet d'élargir le domaine d'application des produits styréniques.

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à la copolymérisation en chaîne. un des cas particuliers de cette polymérisation est la copolymérisation à blocs, qui se fait par La combinaison de deux ou plusieurs polymères de natures chimiques et de propriétés physiques différentes, permet d'avoir dans certains cas des matériaux d'intérêt pratique avec des performances supérieures aux produits de départ. Cette technique a été employée durant les dernières années, pour améliorer les propriétés physiques comme la résistance aux chocs, la flexibilité et la stabilité thermique.

Des essais de polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle et de l'alpha-Méthyle Styrène sur les surfaces de certains minéraux argileux ont été réalisés sur la Maghnite échangée (argile de type montmorillonite) [3-9], moins coûteuse, naturelle qui a fait preuve d'une grande efficacité pour la préparation de plusieurs polymères et copolymères au sein du laboratoire [10-25].

Dans ce travail nous utilisons la Maghnite-H⁺ (Maghnite activée par l'acide sulfurique 0.25M) et la Maghnite-Na⁺ (Maghnite activée par l'HexaMéthaphosphate de sodium 1M) dans la polymérisation du alpha-Méthyle Styène, le chlorure de vinylidène, le Méthacrylate de méthyle et l'Isobutylvinyl éther avec pour objectif d'apporter des éléments de réponses aux questions suivantes:

la Maghnite-Na⁺ catalyse-t-il les réactions de polymérisation avec la même efficacité que la Maghnite-H⁺? Peut-on copolymériser un monomère tel que le CV₂ et du méthacrylate de méthyle qui n'est polymérisable que par amorçage radicalaire avec le styrène, qui lui est amorçable quel que soit le mode de catalyseur ? Quel est le mécanisme mis en jeu?

La Maghnite est un excellent catalyseur, vis-à-vis des monomères vinyliques et hétérocycliques.

Les objectifs que nous nous sommes fixés pour mener à bien ce travail s'articulent autour de cinq chapitres:

- ❖ Dans un premier chapitre, un Rappel bibliographique aux différents travaux effectués auparavant sur la polymérisation et la copolymérisation de l' α -MéthylStyrène, l'IsobutylVinyléther, VDC et le MMA.
- ❖ Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse et caractérisation de poly α -MéthylStyrène catalysée par la Maghnite échangée.
- ❖ Le troisième chapitre regroupe les résultats expérimentaux des synthèses et caractérisations de copolymère (α -MéthylStyrène/Chlorure de Vinylidène) catalysée par la Maghnite échangée.
- ❖ Le quatrième chapitre: présente les résultats expérimentaux des synthèses et caractérisations de copolymère de l'IsobutylVinyléther / l' α -MéthylStyrène catalysée par la Maghnite échangée.
- ❖ Le cinquième chapitre: nous avons essayé de copolymériser le Méthacrylate de méthyle et l' α -MéthylStyrène catalysée par la Maghnite Na⁺.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale.

Références:

- [1]. Moore. E.R.E.D « styrenes polymers » pp 1-246 in « Encyclopedia of Polymère Science and Menges». Eds Wiley. Interscience. New York. **[1989]**.
- [2]. W.M.SALTMAN in « Encyclopedia of science and Technology, Wiley New York »vol.2,p.701.**[1965]**.
- [3]. Bensaada, N., Ayat, M., Meghabar., R., Belbachir, M. Current Chemistry Letters, 4 (2), 55-60. **(2015)**.
- [4]. Ayat, M., Bensaada, N., Belbachir, M., Harrane, A., Meghabar, R. Orient. J. Chem., 31(4) 2115-2123 **(2015)**.
- [5]. Baghdadli, M. C., Meghabar, R., Belbachir, M. Asian Journal of Chemistry; 28 (6) 1197-1204 **(2016)**.
- [6]. Ayat, M., Harrane, A., Belbachir, M. Journal of Applied Polymer Science, 109, 1476–1479 **(2008)**.
- [7]. Ayat, M., Rahmouni, A., Belbachir, M. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11 (3) , 376-388 **(2016)**.
- [8]. Ayat, M., Rahmouni, A., Belbachir, M. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11 (3) , 316-329 **(2016)**.
- [9]. Benadda, M., Ferrahi, M. I., Belbachir, M. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11 (2) , 201-206 **(2014)**.
- [10]. M. Belbachir, A. Bensaoula; U.S. Patent N° 0069446 A₁ **(2006)**.
- [11]. Medjdoub, L., Rahmouni, A., Belbachir, M. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11 (2) , 151-160 **(2016)**.
- [12]. Hamam, N., Ferrahi, M. I., Belbachir, M. Orient. J. Chem., 32 (3) 1313-1317 **(2016)**.
- [13]. Rahmouni, A., Belbachir, M. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11 (2) , 170-175 **(2016)**.
- [14]. Aouinti, L., Roizard, D., Belbachir, M. Separation and Purification Technology, 147, 51-61. **(2015)**.

- [15]. El-Kebir, A., Harrane, A., Belbachir, M. Arabian Journal for Science and Engineering, 1-6. **(2015)**.
- [16]. Kherroub, D. E., Belbachir, M., Lamouri, S. Arabian Journal for Science and Engineering, 40(1), 143-150. **(2015)**.
- [17]. Seghier, S., Belbachir, M. Arabian Journal for Science and Engineering, 1-7. **(2015)**.
- [18]. Draoua, Z., Harrane, A., Belbachir, M. Journal of Macromolecular Science, Part A, 52(2), 130-137. **(2015)**.
- [19]. Hennaoui, F., Belbachir, M. Journal of Macromolecular Science, Part A, 52(12), 992-1001. **(2015)**.
- [20]. Bennabi, S., Belbachir, M. Advanced Materials Letters 3, 5 **(2015)**.
- [21]. Benosman, A. S., Taïbi, H., Mouli, M., Senhadji, Y., Belbachir, M., Bahlouli, I. M., Houivet, D. J. Mater. Environ. Sci. 6 (2) 559-571 **(2015)**.
- [22]. Belbekiri, H., Meghabar, R., Belbachir, M. Der Pharma Chemica, 7(9):201-209 **(2015)**.
- [23]. Mekkaoui , H., Yahiaoui , A., Hachemaoui , A., Benkouider, A. M., Belbachir , M. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 7(9):933-944 **(2015)**.
- [24]. Reguieg, F., Sahli, N., Belbachir, M. Orient J Chem;31(3) 1645-1657 (**2015**).
- [25]. Mrah , L., Meghabar, R., Belbachir , M. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 10 (3), 249-255 **(2015)**.

Chapitre I

Rappel Bibliographique

La Polymérisation et La Copolymérisation

de L' α -MethylStyrene, L'IsobutylVinylEther, Le Chlorure de Vinylidene et Le Methacrylate de Methylene

I- INTRODUCTION

Les polymères styréniques, le polystyrène, le poly α -méthylstyrène et ses copolymères offrant un vaste champ d'application en particulier dans l'industrie de l'emballage, des équipements électriques, des résines et des plastifiantsetc.

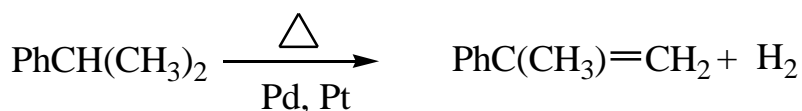
Ses excellentes propriétés électriques, en font un produit très utile dans l'industrie et des équipements électriques. Leurs utilisations sont très nombreuses: tasses et ustensiles, meubles, équipements de salle de bain et de cuisine, fournitures hospitalières et scolaires, bateaux, équipements sportifs et de loisir, pièces automobiles et emballages de toutes sortes. Il peut être également utile dans le domaine médical, de nombreux articles sont stérilisables par les radiations ionisantes (pipettes, boîtes de pétri, récipients médicaux). Les principales propriétés des polymères styréniques sont:

- Barrière contre les gaz
- Résistance à la température
- Résistance à l'humidité
- Résistance à la traction
- Résistance à la déchirure
- Résistance aux chocs
- Rigidité

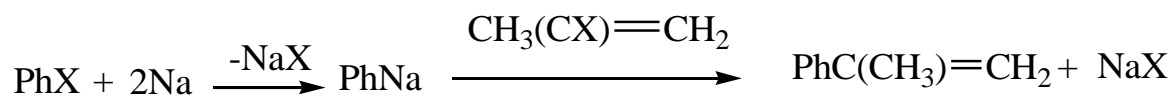
I-1- Synthèse de L' α -méthylstyrène

Il existe différentes méthodes de synthèse possible de l' α -méthylstyrène. On peut compter parmi celles-ci :

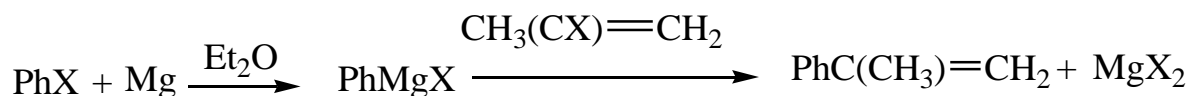
- la déshydrogénation catalytique du cumène dont l' α -méthylstyrène est le produit majoritaire:



- la réaction de Wurtz-Fittig, à partir d'un halogénobenzène, d'un 2-halogénopropène et de sodium :



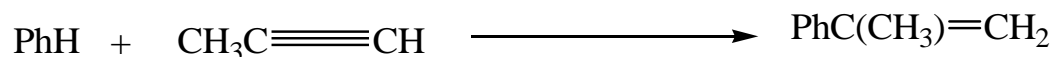
- la réaction de Grignard à partir d'un halogénobenzène. La première étape consiste à le faire réagir avec le magnésium en milieu anhydre, puis de faire réagir l'organomagnésien mixte ainsi obtenu avec un 2-halogénopropène :



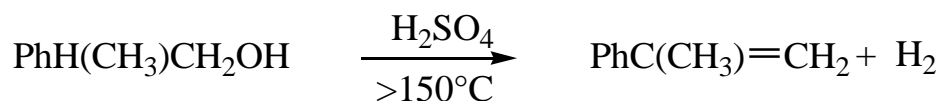
- l'alkylation de Friedel-Crafts du benzène avec un 2-halogénopropène :



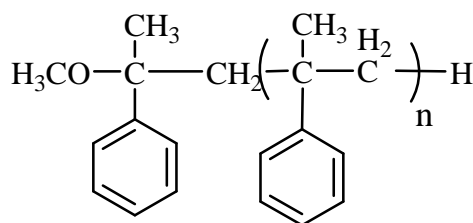
- l'addition nucléophile catalysée du propyne sur le benzène :



- déshydratation du 2-phénylpropan-1-ol ou du 2-phénylpropan-2-ol (alcool cumylique). Cette réaction est favorisée à haute température (>150 °C) :



ou



(D)

I-2- Propriétés physico-chimiques de l' α -MS

L' α -méthylstyrène, ou 2-phénylpropène, est un composé chimique de formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. Il s'agit d'un liquide incolore inflammable légèrement volatil à l'odeur désagréable, pratiquement insoluble dans l'eau. C'est un intermédiaire utilisé dans la production de plastifiants, de résines et de polymères. C'est un coproduit issu d'une variation du procédé au cumène. L'homopolymère obtenu à partir de ce

monomère, le poly(α -méthylstyrène), est instable, étant caractérisé par une température plafond assez basse.

Les Valeurs des principales grandeurs physiques caractéristique de l' α -méthylstyrène sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Les propriétés physico-chimiques de L' α -méthylstyrène

Grandeurs physiques	Valeurs
Masse molaire (g/mol)	118,18
Point d'ébullition (C°)	165
Point de fusion (C°)	-23,2
Pression de vapeur à 20 C° (mmHg)	1,9
Densité à (20 C°)	0,91
Chaleur de polymérisation	32,4
Indice de réfraction	1,5386
Tension superficielle à 20C° (Kcal/mol)	9,5

1-3- Propriétés importantes de l' α -méthylstyrène

L'incorporation d' α -méthylstyrène dans un copolymère présente deux intérêts principaux.

Le premier repose sur la température de transition vitreuse relativement élevée ($T_g = 177^\circ\text{C}$) du polyAMS comparée à celle du polystyrène ($T_g = 100^\circ\text{C}$). L'insertion d'unités d'AMS dans le polymère permet donc d'augmenter sa température de transition vitreuse et donc d'améliorer sa résistance aux hautes températures.

La seconde propriété importante de l'AMS est sa capacité à dépropager pour des températures supérieures à 61°C (température plafond de l'AMS). Ainsi, la présence d'AMS limitera la conversion.

I-4- L'homopolymérisation de l' α -méthylstyrène

L'homopolymérisation radicalaire de l' α -méthylstyrène est très difficile. Les taux de conversion obtenus sont généralement très faibles. Ceci est dû à sa faible réactivité et aux interactions stériques dues à la présence du groupement méthyle en position α .

La vitesse de propagation correspondante est peu élevée. Elle est associée à des réactions de transfert importantes qui entraînent une limitation des longueurs de chaîne. Sa basse température plafond (61°C) [26], est à l'origine d'une réaction de dépropagation. Cependant, couplé avec d'autres monomères (styrène, méthacrylate de méthyle...), ce monomère est susceptible de copolymériser [27]. Par ailleurs, la température de transition vitreuse de l'homopolymère, synthétisé par voie ionique par exemple, est élevée (177 °C). Les copolymères contenant de l' α -méthylstyrène ont ainsi une meilleure stabilité thermique. D'un autre côté, les propriétés mécaniques des matériaux sont affectées, car le copolymère est plus cassant. Ainsi, un compromis devra être trouvé selon les applications recherchées.

1-5- Copolymérisation de l' α -méthylstyrène

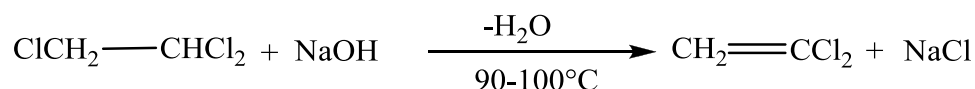
La copolymérisation de l' α -méthylstyrène avec différents monomères a connu un intérêt continu au cours de l'histoire de la polymérisation. Martinet *et al* [28]. ont étudié sa copolymérisation avec le méthacrylate de méthyle (MMA) en solution, en masse et en émulsion.

Une autre publication décrit la copolymérisation de l' α -méthylstyrène avec le N-cyclohexylacrylamide a été étudiée par Pazhanisamy *et al* [29]. la copolymérisation de l' α -méthylstyrène avec le méthacrylonitrile a également été étudiée par Fleischauer *et al* [30].

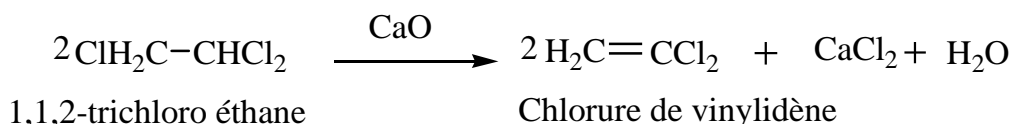
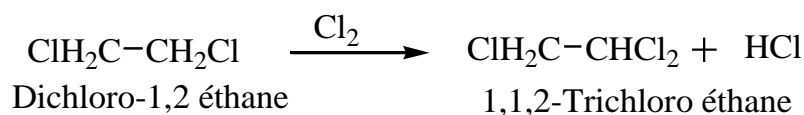
II- Synthèse du chlorure de vinylidène (VDC)

La production et l'utilisation d'emballages plastiques, d'adhésifs, de fibres synthétiques peuvent également libérer le VDC.

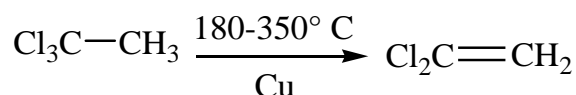
Le VDC est produit à partir de la réaction faisant intervenir du 1,1,2-trichloroéthane (TCE) et une base forte telle que l'hydroxyde de sodium ou de calcium. La réaction a lieu de façon stœchiométrique pour aboutir à une conversion totale comme le montre la réaction ci-dessous [31].



Le chlorure de vinylidène peut également être obtenu par chloration du dichloro-1,2 éthane ou l'éthylène pour donner du trichloro 1, 1,2 éthane qui est, à son tour, subit une pyrolyse pour donner du chlorure de vinylidène.



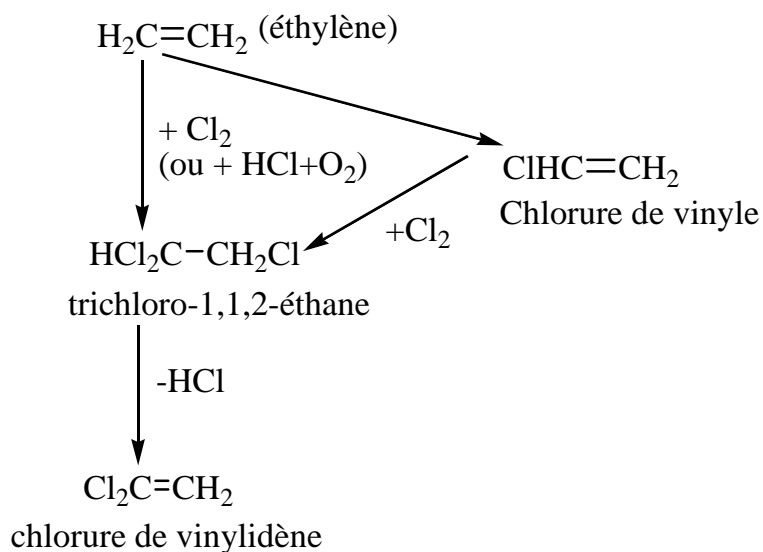
Le chlorure de vinylidène peut également être obtenu par décomposition thermique de méthyle chloroforme en présence de cuivre.



Le chlorure de vinylidène peut être produit par déhydrochloration du 1,1,1-trichloroéthane ou du 1,1,2-trichloroéthane, par action de l'hydroxyde de potassium ou de sodium comme la montre les deux réaction ci-dessous.



Le chlorure de vinylidène est obtenu par déshydrochloration alcaline du 1,1,2-trichloroéthane, lui-même fabriqué par addition d'une molécule de chlore sur le monochloroéthylène (chlorure de vinyle), selon les réaction présentées ci-dessous.



II-1- Propriétés physico-chimiques du VDC

Le chlorure de vinylidène est un liquide très volatil, transparent, incolore, dégageant une odeur sucrée caractéristique, avec point d'ébullition est d'environ 32 °C, dont la pression de vapeur est élevée, soit de 65,8 kPa à 20°C et dans la constante de la loi de Henry est de 0,19 atm.m³/mol [32].

Il est soluble dans la plupart des solvants organiques polaires et non polaires, comme le benzène, l'acétone et l'éthanol Il est très soluble dans le chloroforme et l'éther.

les propriétés physico-chimiques du chlorure de vinylidène sont regroupées dans le tableau 2 [33].

Tableau 2: Les propriétés physico-chimiques du VDC

propriétés	valeur
Masse molaire (g/mol)	96,94
Point d'ébullition (° C) à pression normale point de congélation (° C)	32 -122,5
Pression de vapeur(Pa)	$6,6474 \cdot 10^4$ à 20°C et $7,8793 \cdot 10^4$ à 25°C
Densité	1,214 (liquide) et 3,34-(vapeur) à 20°C
Viscosité dynamique (Pa.s)	$3,3 \cdot 10^{-4}$ à 20°C
solubilité dans l'eau (mg/l)	$2,2 \cdot 10^3$ à 20°C et $2,5 \cdot 10^3$ à 25°C
Constante de Henry (Pa . m ³ /mol)	$2,83 \cdot 10^3$ à 25°C
Coefficient de diffusion dans l'air (Cm ² /s)	$8,7 \cdot 10^{-2}$ Cm ² /s
Coefficient de diffusion Dans l'eau (Cm ² /s)	$9,9 \cdot 10^{-6}$ Cm ² /s

II-2- Structure du VDC

La structure VDC a été étudiée par diffraction électronique et une étude spectroscopique a prouvé que la molécule est plane. Les angles de liaison et les distances interatomiques sont regroupés dans le tableau 3.

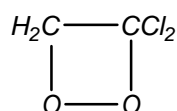
Tableau 3 : Les distances des liaisons et des angles

Bandes	Angles	Distances
C-H		1.07 Å°
C-C		1.32 Å°
C-Cl		(1.71-1.727) Å°
1 H-C-C	120°	
1 C-C-Cl	122.8°-123° 10'	
1 Cl-C-Cl	114.5 °	

Stull et al [34] ont réalisé une étude pour déterminer les propriétés thermiques du VDC. Il ont déterminé la température de fusion (T_m), d'ébullition (T_{eb}) et les températures de transition. Evans [35], a analysé le VDC par les méthodes spectroscopiques IR et Raman.

La double liaison du chlorure de vinylidène (VDC) spécifie les types de réactions possibles telles, les réactions d'oxydation et de polymérisation.

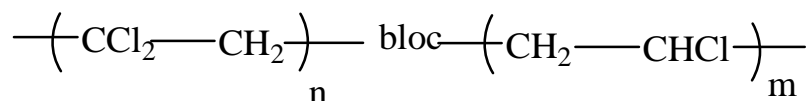
Si on expose le VDC à l'oxygène, un peroxyde polymère se formera selon la structure : $-(CH_2 - CCl_2 - O - O)_n$. Ce peroxyde se décompose en formaldéhyde et en phosgène. Mayumi et al [36], ont proposé la structure montrée ci dessous pour le peroxyde formé. Ils ont utilisés ce dernier pour initier la polymérisation du VDC.



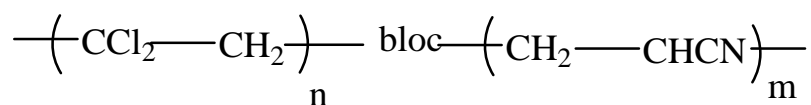
II-3- Polymérisation du chlorure de vinylidène

"Dow chemical compagny" a produit une variété de polymères SARAN parmi les quels on peut citer:

les SARAN B: (chlorure de vinylidène / chlorure de vinyle) employés sous forme de films.



- les SARAN F: (Chlorure de Vinylidène / acrylonitrile) employés dans les enduits de laque, les copolymères à base d'acrylates et de méthacrylates sont utilisés dans les latex.



Le PVDC et ses copolymères avec le chlorure de vinyle, l'acrylonitrile ou les acrylates sont en général préparés par polymérisation en suspension ou en émulsion et forment de longues chaînes de chlorure de vinylidène.

Ces copolymères sont souvent utilisés dans la fabrication des feuilles d'emballage résistant à l'oxygène, à l'eau, aux huiles, aux graisses, aux acides, aux bases, et aux solvants. Ils peuvent également être utilisés comme récipients dans le revêtement de protection interne des citernes, ainsi que dans la fabrication de fils utilisés dans les tissus d'ameublements et dans les filtres industriels.

Les réactions initiées par un radical libre sont effectuées en masse, dans un solvant, en suspension ou en émulsion.

II-3-1- Polymérisation en masse

* Le processus original du **SARAN** est basé sur la réaction en masse, elle est fortement auto catalytique et exothermique et nécessite une agitation et un transfert de chaleur qui doit être mise sous contrôle.

* Sa réalisation pose problème à cause de l'hétérogénéité de la réaction.

* Le précipité du polymère est obtenu en faible taux de conversion 10-20 %.

* La courbe de temps de conversion de la réaction de polymérisation en masse initié par le peroxyde de benzoyle (PB) est montrée dans la figure 1[37].

Dans l'étape finale, la réaction devient très exothermique avec dégagement de gaz HCl, on peut arrêter la réaction jusqu'au taux de conversion 30 % pour éviter la dégradation du polymère formé.

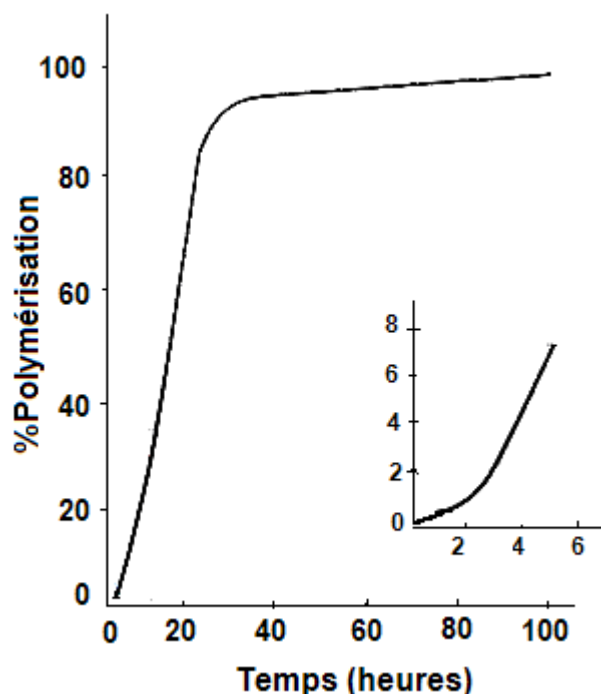


Figure 1: la conversion de la polymérisation en masse du chlorure de vinylidène en fonction du temps en présence 0.5% [PB] à 45°C

a- Réaction chimique:

La polymérisation par un radical libre peut être amorcée par un amorceur chimique ou par des radiations. L'amorçage thermique n'est plus utilisé dans ce genre de réaction.

La polymérisation spontanée du PVDC est toujours observée à température ambiante, en présence d'un peroxyde et en présence d'oxygène ou en présence de photons lumineux. La température de dissociation des amorceurs utilisés dans la polymérisation radicalaire est regroupée dans le tableau 4.

Tableau 4: température de dissociation des amorceurs utilisés dans la polymérisation radicalaire

Amorceurs	T _d (°C)
Peroxyde de benzoyle	40-80
AIBN	35-70
Percarbonate d'isopropyle	0-40
Tri-butyle boron /O ₂	-78-25

b- Réaction photochimique

On utilise également l'amorçage photochimique qui introduit un radical libre permettant la polymérisation du VDC. Cette méthode peut être appliquée à basse température. Qui a été étudiée en détail par Burnett et Melville [38].

Il a été ainsi montré que le rendement est proportionnel aux quantités de radiation utilisée, le meilleur rendement est obtenu en utilisant une lampe UV.

L'intérêt de la photo-ionisation est pratiquement limité par deux critères dans le procédé de polymérisation:

- La dispersion des photons lumineux provoque une diminution de la vitesse d'amorçage.
- D'autre forme d'énergie de radiation comme les rayons γ qui polymérise le VDC à température proche de 0°C [39]. Il y a une possibilité d'enclenchement d'une polymérisation au cours de la copolymérisation du VDC /IB [40].

II-3-2- Polymérisation en émulsion**- Réaction redox**

Le PVDC est préparé en émulsion aqueuse [41], ou en suspension [42]. Ces méthodes sont utilisées pour préparer une grande quantité de polymère, mais ils sont compliqués du point de vue théorique et pratique. La réaction est hétérogène puisque le monomère et le polymère sont incompatibles et sont insolubles dans H₂O.

III-Télomérisation du VDC

Plusieurs tentative de valorisation , soit par copolymérisation , soit par addition de stabilisants et de plastifiants , ont été réalisées par la Dow Chemical Company], Plusieurs études ont également été réalisées par Talamini et al [43], Serdynsky [44], Belbachir et al [45], Svezdin et al [46], Asscher [47], Freidlina et al [48], Roberts et al [49]. ont étudié les possibilités des réaction de télomérisation du chlorure de vinylidène.

IV- Copolymérisation du VDC

Le chlorure de vinylidène se polymérise généralement par voie radicalaire et peut se polymériser par initiation anionique, mais jamais par voie cationique. Sa copolymérisation peut se faire avec une large variété de monomère, Ces données peuvent être examinés en montrant la relation qui existe entre la structure et la réactivité des monomères [39].

La réactivité des monomères est déterminé par la nature des substituant liés au double liaison, l'influence de ces substituant sur la cinétique de la polymérisation peut être discuter dans les thermes de résonance, polarité et l'effet stérique.

Le VDC peut être polymérisé avec une grande variété de monomères en se basant sur l'initiation par radical libre ou par des mécanismes ioniques.

Le but est de préparer un polymère possédant des propriétés spécifiques et d'étudier la copolymérisation du VDC.

Beaucoup d'études ont été faites pour déterminer les rapports de réactivité pour une variété de paire de monomère. Le VDC a été un parmi les quatre monomères étudiés par Lewis, Mayo et Hulse [50]. Les autres sont: Le styrène, acrylonitrile et méthacrylate de méthyle.

Les réactivités de ces monomères dans les combinaisons possibles donnent une idée de l'existence d'ordre générale de réactivité. Un exemple ou la copolymérisation du VDC avec l'isobutylène (IB) a été difficile à réaliser. L'effet stérique de l'IB gêne la réaction de la copolymérisation [51].

Comme l'homopolymérisation radicalaire, la copolymérisation radicalaire est largement étudié, ces mécanismes ont donnés des résultats dans le cas de copolymérisation de VDC et les acrylates. La copolymérisation du VDC avec des composés peu réactifs comme le styrène ou l'acétate de vinyle qui forme des radicaux stables prend une place mais avec une difficulté marquée. Les rapports de réactivité du copolymère VDC sont regroupées dans le tableau 5[52].

Tableau 5: Les rapports de réactivité du monomère VDC (r_1) et r_2 pour différentes monomères

Monomère	r_1 (VDC)	r_2
Chlorure de vinylidène	-	-
Styrène (ST)	0.14	2.0
Butadiene (BD)	0.05	1.9
Chlorure de vinyle (VC)	3.25	0.30
Anhydride maleique	9.0	0.0
Acrylonitrile (AN)	0.49	1.20
Acrylate de butyle	0.88	0.83
Acrylate de méthyle	1.0	1.0
Méthacrylate de méthyle	0.24	2.53
Acétate de vinyle	5.0	0.05
Ethyle vinylether	3.2	0.0

La composition instantané du copolymère formé de différents types de monomère peut être calculé en se basant sur l'équation:

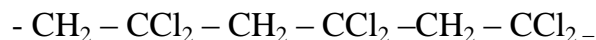
$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

F_1 fraction molaire d'espèce 1 dans le copolymère.

f_1 fraction molaire d'espèce 1 dans le monomère.

IV-1- Analyses structurales de PVDC

Le polymère a une chaîne tête à queue schématisé ci dessous [53]:



IR: la bande CCl_2 apparaît dans la région $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$.

RMN: pour le méthylène est détecté à $\tau = 6.18\text{ ppm}$, $\delta = 3.82\text{ ppm}$.

IV-2- Température de transitions de PVDC

L'ATD reste la meilleure méthode pour la détermination de la température de fusion pour le PVDC [54]. La DSC est une autre méthode pour la détermination du T_M et T_g (Figure 2). La détermination des changements du PVDC à basse température peut être détecté par les méthodes classiques comme la dilatométrie.

les températures de transitions chlorure poly de vinylidène sont regroupées dans le tableau 6 [55].

Tableau 6 : les températures de transitions pour le PVDC

Propriété	Valeur
T_M	200-205°C
T_g	-18°C

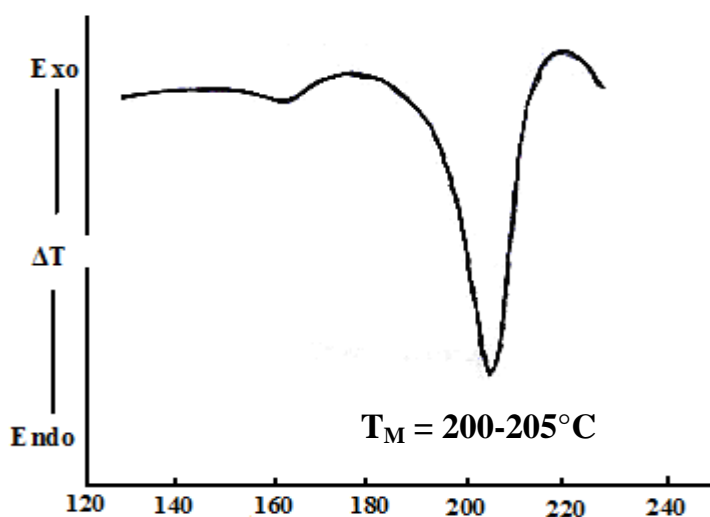


Figure 2 : Thermogramme DSC du polymère PVDC

IV-3- Solubilité des copolymères

Les valeurs de la solubilité des copolymères sont regroupées dans le tableau 7.

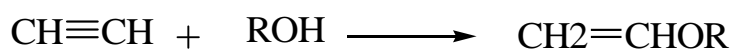
Tableau 7: Solubilité des copolymères SARAN

Solvants	Type de copolymères	Ts °C
THF	Tous	<60
Methylethylcétone	Polymères basse cristallinité	<80
1.4-dioxane	Tous	50-100
cyclohexanone	Tous	50-100
cyclopentanone	Tous	50-100
acetate d'éthyle	Polymères de basse cristallinité	<80
chloro benzene	Tous	100-130
dichlorobenzene	Tous	100-140
DMF	Grand % d'AN (acrylonitrile)	<100

V- Caractéristiques de l' Isobutylvinyl éther

V-1- Introduction

Les éthers vinyliques de formule générale: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$ où R est un groupe alkyl tels que le Methyl , Ethyl; Isobutyl, etc, font partie de la grande famille des monomères vinyliques, qui sont facilement préparés par l'addition d'acétylène à l'alcool approprié.



C'est la seule méthode de préparation des éthers vinyliques qui a réalisée une importante production à l'échelle industrielle, la réaction est fortement exothermique le processus est suivi à une température de 180°C et à une pression de 5 à 20 bars en présence de catalyseurs basiques [56].

La polymérisation des éthers vinyliques était connue dès 1878, depuis plusieurs polymères ont été produits et commercialisés [57].

Les propriétés physiques de ces monomères sont déterminées par la nature du groupement alkyle ou aryle comme il est illustré dans le tableau 8.

Tableau 8: Propriétés physiques des monomères d'éthers vinyliques

Monomère	Densité	Viscosité (mPas)	Point d'ébullition (°C)	Point de fusion (°C)
Methyl vinyl ether (MVE)	0.747 (20°C)	0.236 (5°C)	6	-122
Ethyl vinyl ether (EVE)	0.754 (20°C)	0.280 (5°C)	36	-155
Propyl vinyl ether	0.768 (20°C)	0.31 (20°C)	65	-70
Isobutyl vinyl ether (IBVE)	0.769 (20°C)	0.476 (5°C)	82.0-83.3	-112
Octadecyl vinyl ether	0.812 (40°C)	4.16 (40°C)	183-192	27
Cyclohexyl vinyl ether	0.891 (20°C)	1.23 (20°C)	150-152	-109
Vinyl-4-hydroxybutyl éther	0.944 (20°C)	5.94 (20°C)	189	-33
Butanediol divinyl ether	0.898 (20°C)	1.3 (20°C)	166	-8
2-Chloro ethylvinyl éther (CEVE)	1,049	-	108	-70

Les propriétés physiques de leurs polymères dépendent de la nature des groupements alkyles liés à l'oxygène comme le montre le tableau 9.

Tableau 9 : Propriétés physiques des polymères éthers vinyliques

Polymère	Hydrophile	Hydrophobe	Tg(°C)	Tf(°C)
Methyl vinyl ether (MVE)	X		-34	50
Ethyl vinyl ether (EVE)		X	-42	
Propyl vinyl ether		X	-49	
Isobutyl vinyl ether (IBVE)		X	-19	
Octadecyl vinyl ether		X		
Cyclohexyl vinyl ether		X	81	

V-2- Polymérisation cationique des monomères vinyliques

La polymérisation par voie cationique ait lieu si le monomère vinylique doit porter un substituant électro donneur. La double liaison est alors polarisée de telle sorte que l'attaque par le site cationique, soit favorisée.

Parmi les monomères vinyliques qui sont susceptibles de se polymériser par voie cationique, on peut citer: l'Isobutylène, les Diènes, les Ethers Vinyliques , les coumarones, le N-Vinylcarbazole et les Indènes.

Comme toutes les polymérisations, l'initiation, la propagation, les réactions de terminaisons et de transferts forment les réactions élémentaires de la polymérisation cationique.

Le mécanisme de la polymérisation cationique en solution des monomères vinyliques est représenté dans le schéma réactionnel 1 [58].

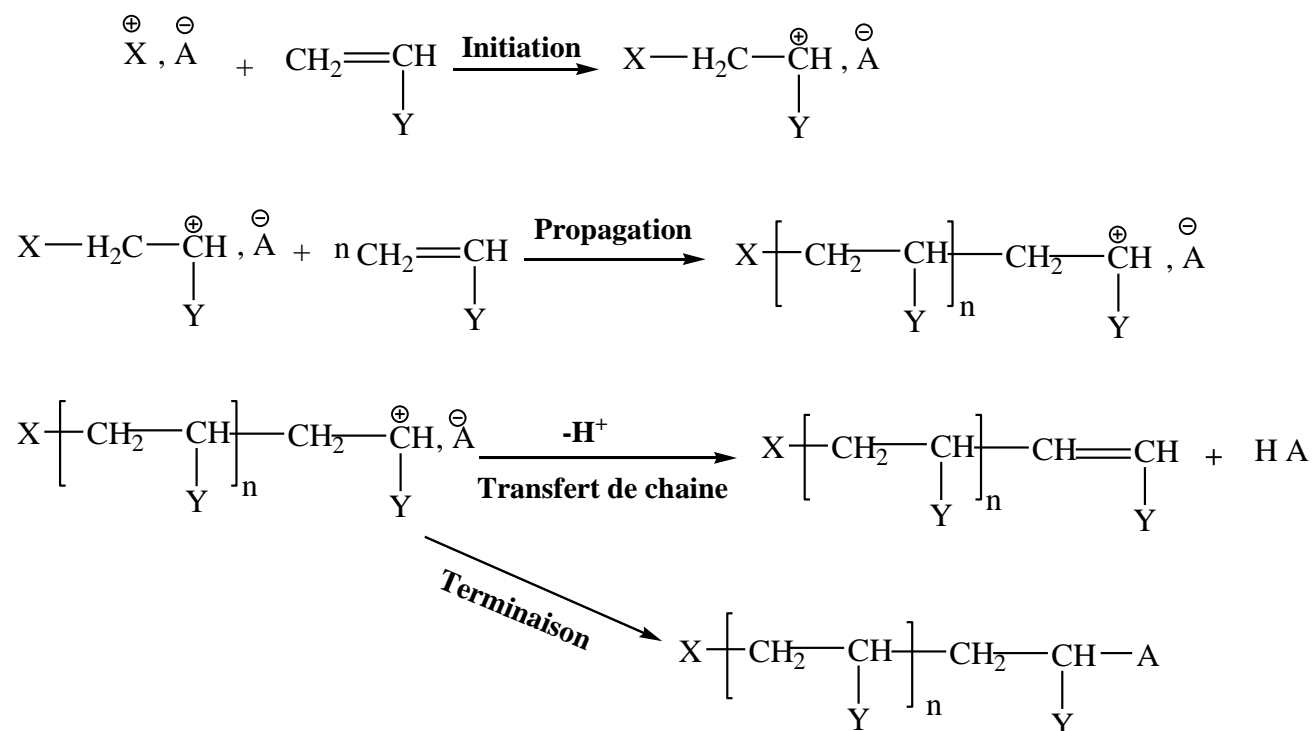


Schéma réactionnel 1: mécanisme de polymérisation cationique en solution des monomères vinyliques

V-2-1 Polymérisation cationique des éthers vinyliques

La polymérisation cationique « Classique » des éthers vinyliques donne des polymères avec une large distribution de la masse moléculaire avec des bouts de chaînes mal définis.

Les polymérisations ont été faites à des températures supérieures à -78°C , donne un rendement élevé, mais les réactions sont incontrôlables. La polymérisation des éthers vinyliques n'est possible que par voie cationique.

La polymérisation cationique des éthers vinyliques par les acides de Lewis a fait l'objet de plusieurs études [59].

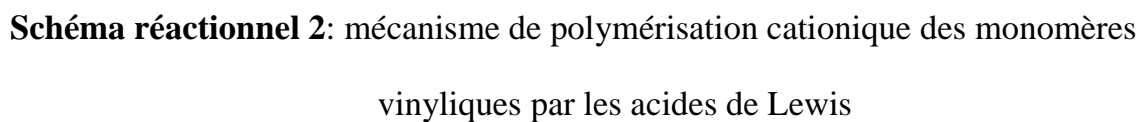
K. Yamada [60] a préparé le polyisobutylvinyl éther avec le BF_3 comme amorceur. Il a obtenu un polymère avec une masse moléculaire moyenne de l'ordre de 870 kg pour la masse moyenne en nombre (M_n) et 1080 kg pour la masse moyenne en poids (M_w).

Cette faible masse moléculaire est due à la grande réactivité des carbocations, ce qui rend le contrôle de la réaction de polymérisation difficile, surtout les réactions de transfert et de terminaison [61].

Le mécanisme de la polymérisation cationique des éthers vinyliques par les acides de Lewis est représenté dans le schéma réactionnel 2.

Le cas de BF_3





La découverte de la polymérisation cationique vivante des éthers vinyliques (aussi bien que d'autres monomères oléfiniques) a ouvert un nouveau champ dans la synthèse des polymères synthétiques et des copolymères à bloc [61].

Les polyéthers vinyliques trouvent leur application dans divers domaines tel que l'industrie pétrolière et l'industrie du cosmétique, dans la synthèse des saveurs, des parfums et celle des produits pharmaceutiques, utilisés comme adhésifs ou encres.

Ils sont aussi utilisés dans les peintures antisalissure, où la fonctionnarisation des résines vinyliques confèrent des propriétés d'adhérence importante à la peinture qui sera bien ancrée sur le support grâce au groupe IBVE.

Les polyIBVE sont également utilisés pour éliminer la mousse dans les milieux aqueux [62].

V-4- Polymérisation cationique vivante des éthers vinyliques

La polymérisation des éthers vinyliques d'une manière vivante ont été développés en 1984.

Miyamoto et al [63], ont rapporté la première polymérisation cationique véritablement vivante des alkyls vinyls éthers initiée par le système HI/I₂ comme indiqué le schéma réactionnel 3.

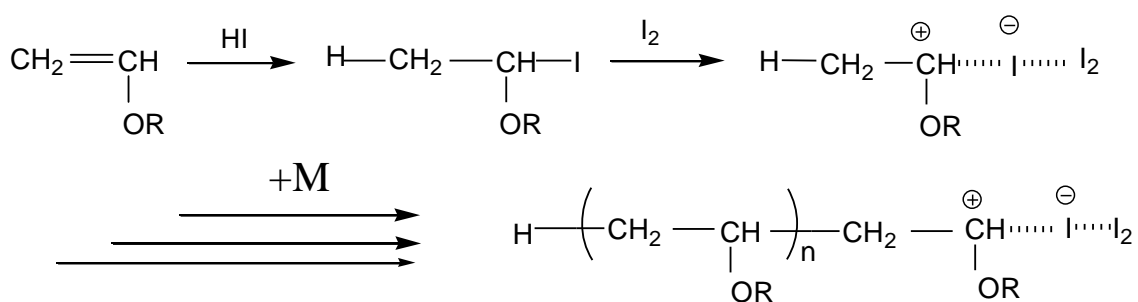


Schéma réactionnel 3: Polymérisation cationique vivante des éthers vinyliques

amorcée par HI/I₂

Où M représente le monomère

L'intérêt pour ces polymérisation a augmenté d'une façon remarquable, pour ce qu'elles offrent de possibilités de produire un nombre très large de polymères avec un poids moléculaire contrôlé [64].

Choi et al [65], Ont décrit la polymérisation cationique vivante des éthers vinyliques amorcée par le dichlorure d'éthylaluminium (EtAlCl_2), en présence de base de Lewis.

Le mécanisme d'action de l'éther fait intervenir l'interaction avec le centre actif porteur de la charge partielle positive (**Schéma réactionnel 4**).

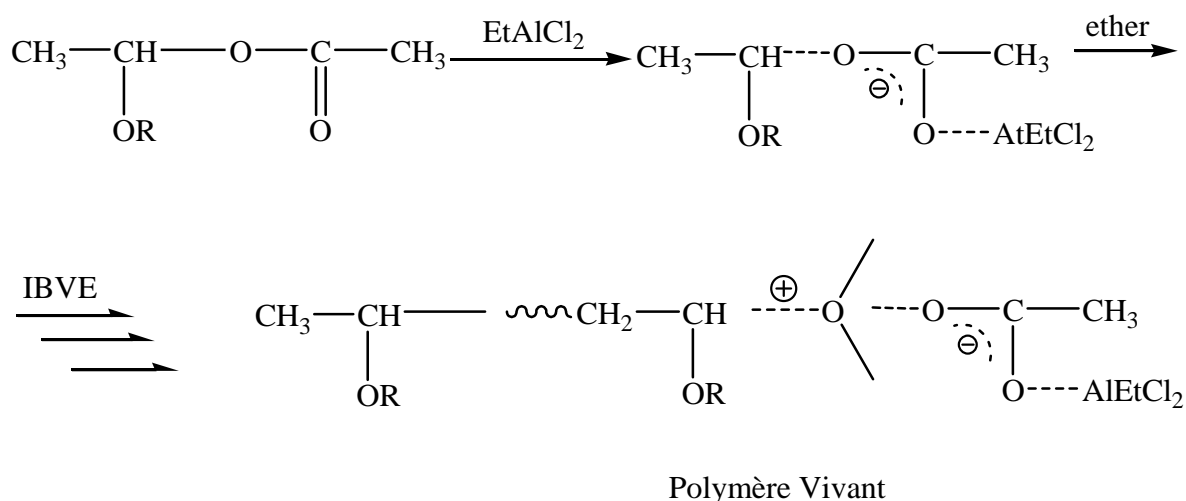


Schéma réactionnel 4: Mécanisme de la polymérisation cationique vivante de L'IBVE en présence de d'une base de Lewis (éther).

Où $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Choi et al [65], Ont utilisé le système (HI/ZnX_2 ; $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) pour la polymérisation cationique vivante de l'Isobutylvinyl éther. Le but de ces travaux était de comparer l'effet des différents halogènes sur la polymérisation, ainsi que l'effet de

la température et du solvant sur le système (HI/ZnI₂), la réaction est illustré dans le schéma réactionnel 5.

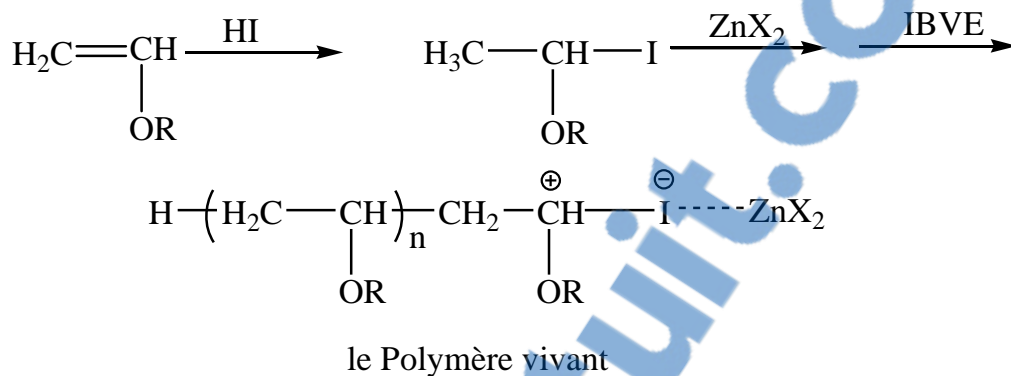


Schéma réactionnel 5: Polymérisation cationique vivante de l'IBVE amorcée par le système HI/ZnX₂

VI- Caractéristiques du Méthacrylate de méthyle

VI-1- Introduction:

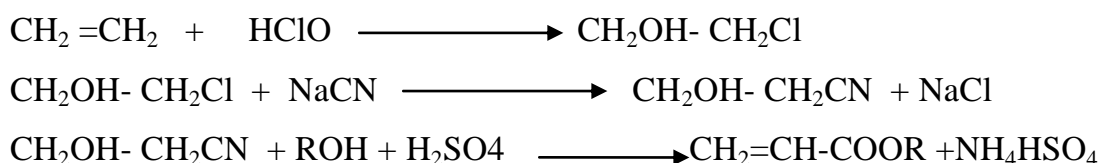
Le développement des acrylates était handicapé par la complexité de leur synthèse. Mais, en 1927, Röhm met au point un procédé industrialisable et démarre une petite production pilote d'esters acryliques.

Le début de l'industrialisation d'acrylates a lieu en 1931, par Röhm également. À partir de 1928, de nombreux brevets déposés par la société Röhm und Haas, en Allemagne, en Angleterre, en France et aux Etats-Unis., ces brevets concernent : l'utilisation des résines acryliques pour la fabrication de verre composite, la fabrication de cuir synthétique à base de polyacrylate de méthyle, de résines pour revêtement, Des vitrages en feuilles de verre contre collées avec une résine acrylique, objets en résines transparentes, joncs, lentilles, gobelets, verres de lunette.

On présente également un casque de protection et un violon totalement transparent. Les applications déclarées sont les verres de sécurité, les vitrages organiques, les isolants électriques, les résines pour laques et vernis, le traitement des cuirs, les applications thermoplastiques.

VI-2- Préparation du MMA

Le procédé industriel de synthèse des esters acryliques comporte les étapes suivantes.



Le méthacrylate de méthyle et ses homologues, sont obtenus à partir d'acétone cyanhydrine, la déshydratation de cette dernière est obtenue par action de POCl_3 ou P_2O_5 .

Les modes de préparation préconisés pour synthétiser le méthacrylate de méthyle étaient les suivants:

- ❖ -Acétone cyanhydrine \longrightarrow déshydratation par POCl_3 ou P_2O_5 , puis traitement par le méthanol \longrightarrow méthacrylate de méthyle.
- ❖ -Acétone cyanhydrine \longrightarrow hydrolyse en présence d'alcool méthylique \longrightarrow déshydratation par P_2O_5 \longrightarrow méthacrylate de méthyle.
- ❖ L'acétone cyanhydrine est déshydratée par l'acide sulfurique ou un de ses dérivés.
- ❖ Acétone cyanhydrine \longrightarrow ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MeOH}$) \longrightarrow (distillation) méthacrylate de méthyle

VI-3- Utilisations du MMA

- Préparation de polymères et de copolymères acryliques utilisés pour la fabrication de nombreux produits à base de matières plastiques ou en caoutchoucs synthétiques peintures, encres, colles, verres organiques, produits dentaires et orthopédique.
- Intermédiaire de synthèse organique (préparation d'acide méthacrylique et de méthacrylates supérieurs).

VI-4- Propriétés chimiques du MMA

Le méthacrylate de méthyle est un composé très réactif qui se polymérise facilement à la température ambiante, lorsqu'il n'est pas convenablement stabilisé. La chaleur, la lumière, le contact avec des initiateurs (produits oxydants tels que les peroxydes et les nitrates, bases ou acides forts, l'oxyde de fer), même à l'état de traces, provoquent ou accélèrent la polymérisation. La réaction est exothermique et peut devenir dangereuse.

Pour pallier cette tendance à la polymérisation, le produit commercial est généralement stabilisé par addition d'un dérivé phénolique, le plus souvent 10 à 15 ppm d'éther mono méthylique de l'hydroquinone. Toutefois, l'efficacité du stabilisant est nulle en absence d'oxygène et elle diminue si la température dépasse 25 °C. Les métaux usuels ne sont pas attaqués par le méthacrylate de méthyle.

VI-5- Propriétés physiques du MMA

Le méthacrylate de méthyle est un liquide incolore facilement inflammable (point d'éclair = 10 °C en coupelle ouverte) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air, volatil et d'odeur caractéristique détectable dès 1 ppm.

Il est soluble dans l'eau (1,5 g dans 100 g d'eau à 20 °C) et forme un azéotrope qui bout à 83 °C, et contient 14 % d'eau. Il est miscible à de nombreux solvants organiques, notamment l'éthanol et l'oxyde de diéthyle. Ses principales Propriétés physiques sont reportées dans le tableau 10.

Tableau 10: Propriétés physiques méthacrylate de méthyle à 20 °C et 101 kPa,

1 ppm = 4,1 mg/m³.

Masse molaire	100,11
Point de fusion	– 48 °C
Point d'ébullition	100 - 101 °C
Densité (D ₄ ²⁰)	0,944
Densité de vapeur (air = 1)	3,45
Pression de vapeur	36-47 hPa à 20 °C
Coefficient de partage octanol/eau log Pow	0,67-1,38 à 20°C
Point d'éclair (en coupelle ouverte)	10°C
Température d'auto-inflammation	421-435°C
Limites d'explosivité (% en volume dans l'air)	
limite inférieure d'inflammabilité	1,7 %
limite supérieure d'inflammabilité	12,5 %

VI-6- Polymérisation de Methacrylate de Methyle

Il existe trois principaux procédés de polymérisation de méthacrylate de méthyle:

- par coulée entre deux plaques de verre
- en suspension
- en masse

Les deux derniers procédés sont principalement utilisés pour la production de plaques extrudées et la fabrication de granules.

VI-6-1- La polymérisation en masse: est utilisée pour la fabrication des plaques commercialisées sous le nom de marque Plexiglas. Le méthacrylate de méthyle est coulé dans un moule formé de deux plaques de verre, maintenues écartées par des cales et bordées par une bande de papier. La polymérisation est amorcée par le peroxyde de benzoyle. Ce procédé permet de la fabrication de plaques d'épaisseurs variées de 0,5 à 55 mm (7 à 8 mm pour l'aviation). Avant 1937, la polymérisation porte sur un mélange de méthacrylate de méthyle et d'acrylate de butyle (4%), ce dernier étant remplacé ultérieurement par un plastifiant externe, comme le phtalate de butyle. Pour certaines qualités exigeantes au niveau optique la présence de plastifiant est prohibée.

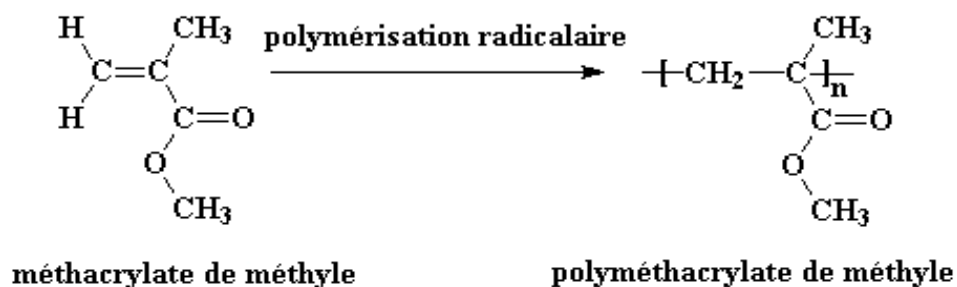
VI-6-2- La polymérisation en suspension: (agent de suspension: copolymère méthacrylate de méthyle-acide méthacrylique) est utilisée pour la fabrication de poudres à mouler. Par polymérisation en émulsion sont fabriqués des copolymères avec des esters acryliques dans le domaine des vernis.

VII- Synthèse du poly Méthacrylate de méthyle :

Le poly méthacrylate de méthyle (PMMA), est un thermoplastique transparent dont le monomère est le méthacrylate de méthyle (MAM). Ce polymère est plus connu sous son premier nom commercial de Plexiglas.

Ce matériau appartient à la famille des thermoplastiques, c'est-à-dire des matières plastiques qui se déforment et peuvent être façonnées sous l'action de la chaleur, Il a pour propriétés d'être transparente et très résistante.

le PMMA se polymérise à l'aide de radicaux qui amorcent une polymérisation radicalaire en chaîne, également possible, la polymérisation anionique, à l'aide d'amorceurs nucléophiles de types cabanions.



La polymérisation anionique doit se faire en milieu anhydre, en effet, dans ce type de réaction, il n'y a pas d'étapes de terminaison, la chaîne en construction continue à absorber des monomères jusqu'à épuisement du stock.

C'est seulement à ce moment là que l'on peut précipiter le PMMA en lui fournissant un proton (à l'aide d'un acide par exemple), ou y ajouter un monomère différent, dans le but de former des copolymères à blocs (de type AAABBB).

Le milieu anhydre sert donc à éviter que les chaînes de PMMA ne se terminent trop tôt à cause d'un proton, ce qui ferait baisser leur degré de polymérisation (nombre de monomères présents dans la chaîne). C'est aussi pour cette raison que la réaction se fait sous atmosphère inerte (argon, azote). Le solvant et l'amorceur utilisés définiront la tacticité du polymère et donc ses propriétés physiques.

La température de transition vitreuse (T_g) est comprise entre 48 °C pour un PMMA syndiotactique (les groupements sont alternés autour de la chaîne) et 160 °C dans le cas d'un PMMA isotactique (tous les groupements esters sont alignés du même côté de la chaîne). La majorité des PMMA sur le marché actuellement est atactique avec une T_g entre 90 °C et 105 °C.

La modification du groupe ester induit également un abaissement du T_g (exemple: Ethyl +65 °C, n-Buthyl +20 °C).

Le PMMA peut également être modifié par copolymérisation avec d'autres monomères tels que des acrylates, des acrylonitriles, des styrènes et butadiènes.

Le PMMA / Plexiglas est un excellent plastique qui a de nombreux avantages : possède des qualités optiques et mécaniques très intéressantes.

VII-1- Avantages du poly Méthacrylate de méthyle

- il est transparent
- il est résistant
- propriété optique exceptionnelle : Il peut remplacer le verre dans la fabrication de vitres (transmission lumineuse supérieure à celle du verre, Soit jusqu'à 92 % de la lumière visible), transparence, limpidité, brillance). Indice optique de 1,49.
- Les surfaces de PMMA montrent une grande rigidité, ainsi qu'une bonne résistance aux produits chimiques. C'est ainsi le matériau idéal pour les parois transparentes des grands aquariums.
- aspect de la surface très lisse et brillant en surface en fait un matériau esthétique.
- excellente résistance aux agents atmosphériques.
- excellente tenue aux rayons ultra-violets, Pour sa résistance aux ultra-violets, il est utilisé pour les vitrages, les protections de tuiles ou certains éléments de voiture (feux arrière), à la corrosion ;
- recyclable : il peut être fondu puis remoulé. Il peut aussi être chauffé pour obtenir son monomère de départ, le MAM, qui sera réutilisé pour une nouvelle polymérisation.
- légèreté : Masse volumique de $1,19 \text{ g/cm}^3$ (beaucoup plus léger que le verre) ;
- coefficient de dilatation thermique : 10^{-4} K^{-1} .
- voire design, pouvant être utilisé dans les domaines de la construction et de l'ameublement.
- usage dentaire : sensible à long terme (plusieurs mois) à la présence de la salive (le matériau devient cassant), de chlorhexidine (désinfectant buccal) ou de certains colorants alimentaires (colorations).

Malgré tout ces avantages pour le PMMA / Plexiglas. Ce polymère possède encore des Inconvénients:

VII-2- Inconvénients du poly Méthacrylate de méthyle

Malgré tout le PMMA est assez fragile et brûle facilement. Ce polymère exige également une trempe (recuison) pour relâcher les tensions internes du polymère. Il a une faible résistance aux solvants, particulièrement aux carburants, peu de résistance chimique, fendillement sous charge possible, tenu en température limitée, cassant, fragile, rayable.

Le PMMA ne peut pas être utilisé pour fermer des machines industrielles, il est nécessaire d'utiliser du polycarbonate qui ne présente pas de danger lorsqu'il se brise.

VII-3- Applications

Le plexiglas est un matériau très apprécié pour sa transparence et sa solidité, On le retrouve donc naturellement dans une multitude d'applications très variées :

- Son excellente transmission de la lumière lui permet de remplacer le verre dans la fabrication de vitres (il transmet jusqu'à 92% de la lumière visible).
- Utilisé dans le secteur du bâtiment, les meubles modernes et Maquettes
- Enseigne, bandeaux lumineux, panneaux signalétiques et publicitaires,
- Supports et étagères
- Les murs antibruit
- Présentoir, gravure, ameublement, agencement de magasin, décoration,
- Pièces industrielles
- Accessoires de sécurité,
- Balle de contact,
- Prothèse dentaire,
- Implant en ophtalmologie,
- Membranes pour hémodialyseurs, etc.

- Art (objets design, sculpture)
- Hublots et cockpit d'avion
- Feux arrières automobiles
- Lentilles d'appareille photo
- Aquariums géants(car il supporte la pression de plusieurs tonnes d'eau).
- Par chauffage, le PMMA redonne son monomère de départ et peut alors être réutilisé pour une nouvelle polymérisation.

VII-4- Les Propriétés physico-chimiques du (PMMA)

La polymérisation des acrylates vinyliques n'est pas possible par voie cationique, Ses principales Propriétés physico-chimiques du PMMA sont reportées dans le tableau 11[66].

Tableau 11 : Propriétés physico-chimiques du Poly méthacrylate de méthyle

Point de fusion	130 - 140 °C
Point d'ébullition	200 °C
Indice de réfraction (optique) (η^{20})	1,49
Masse volumique	1.19g/cm ³
Point de transition vitreuse(PMMA Syndiotactique)	48°C
Point de transition vitreuse(PMMA Isotactique)	160°C
Coefficient de dilatation thermique	10 ⁻⁴ K ⁻¹

VII-4-1- Propriétés électroniques : constante diélectrique [67].

3,12 (1 kHz, 27°C)

2,76 (1 MHz, 27°C)

2,6 (1 GHz, 27°C)

3,80 (1 kHz, 80°C) ; 2,7 (1 MHz, 80°C)

2,6 (1 GHz, 80°C).

Références:

- [1]: Moore. E.R.E.D « styrenes polymers » pp 1-246 in « Encyclopedia of Polymère Science and Menges». Eds Wiley. Interscience. New York. [1989].
- [2]: W.M.SALTMAN in « Encyclopedia of science and Technology, Wiley New York » vol.2,p.701.[1965].
- [3]. Bensaada, N., Ayat, M., Meghabar., R., Belbachir, M. Current Chemistry Letters, 4 (2), 55-60. (2015).
- [4]. Ayat, M., Bensaada, N., Belbachir, M., Harrane, A., Meghabar, R. Orient. J. Chem., 31(4) 2115-2123 (2015).
- [5]. Baghdadli, M. C., Meghabar, R., Belbachir, M. Asian J. Chem; 28 (6) 1197-1204 (2016).
- [6]. Ayat, M., Harrane, A., Belbachir, M. Journal of Appl. Polym. Sci, 109, 1476–1479 (2008).
- [7]. Ayat, M., Rahmouni, A., Belbachir, M. M. Bull. Chem. React. Eng. Cat, 11 (3) , 376-388 (2016).
- [8]. Ayat, M., Rahmouni, A., Belbachir, M. Bull. Chem. React. Eng. Cat, 11 (3) , 316-329 (2016).
- [9]. Benadda, M., Ferrahi, M. I., Belbachir, M. Bull. Chem React Eng. Cat, 11 (2) , 201-206 (2014).
- [10]. M. Belbachir, A. Bensaoula; U.S. Patent N° 0069446 A₁ (2006).
- [11]. Medjdoub, L., Rahmouni, A., Belbachir, M. Bull. Chem. React. Eng. Cat, 11 (2) , 151-160 (2016).
- [12]. Hamam, N., Ferrahi, M. I., Belbachir, M. Orient. J. Chem., 32 (3) 1313-1317 (2016).
- [13]. Rahmouni, A., Belbachir, M. Bull. Chem. React. Eng. Cat, 11 (2) , 170-175 (2016).
- [14]. Aouinti, L., Roizard, D., Belbachir, M. Separation and Purification Technology, 147, 51-61. (2015).
- [15]. El-Kebir, A., Harrane, A., Belbachir, M. Arab. J. Sci. Eng, 1-6. (2015).

- [16]. Kherroub, D. E., Belbachir, M., Lamouri, S. Arab. J. Sci. Eng, 40(1), 143-150. (2015).
- [17]. Seghier, S., Belbachir, M. Arab. J. Sci. Eng, 1-7. (2015).
- [18]. Draoua, Z., Harrane, A., Belbachir, M. J. Macromol. Sci., Part A, 52(2), 130-137. (2015).
- [19]. Hennaoui, F., Belbachir, M., J. Macromol. Sci., Part A, 52(12), 992-1001. (2015).
- [20]. Bennabi, S., Belbachir, M. Adv. Mater. Lett. 3, 5 (2015).
- [21]. Benosman, A. S., Taïbi, H., Mouli, M., Senhadji, Y., Belbachir, M., Bahlouli, I. M., Houivet, D. J. Mater. Environ. Sci. 6 (2) 559-571 (2015).
- [22]. Belbekiri, H., Meghabar, R., Belbachir, M. Der Pharma Chem., 7(9):201-209 (2015).
- [23]. Mekkaoui, H., Yahiaoui, A., Hachemaoui, A., Benkouider, A. M., Belbachir, M. J. Chem. Pharma. Res, 7(9):933-944 (2015).
- [24]. Reguieg, F., Sahli, N., Belbachir, M. Orient J Chem;31(3) 1645-1657 (2015).
- [25]. Mrah, L., Meghabar, R., Belbachir, M. Bull. Chem. React. Eng. Catal, 10 (3), 249-255 (2015).
- [26]. M.C CORMICK, H.W. Ceiling temperature of α -methylstyrene J. Poly. Sci., 25, 111, 488-490 (1957).
- [27]. G. OLUBEVA, A.V. ; USMANOVA, N. F. and VANSHEIDT, A. A. Copolymers of α -methylstyrene and vinyl naphthalene with others vinyl compounds J. Poly. Sci., 52, 63-69 (1961).
- [28]. FLEISCHAUER, J., SCHMIDT-NAAKE, G. et SCHELLER, D. Investigations on the reaction behavior in the presence of depolarization reactions. Investigation of copolymerization with α -methylstyrene Angewandte Macromolecular Chem., 243, 11-37 (1996).
- [29]. MARTINET, F. et GUILLOT, J. Copolymerization of α -methylstyrene with methyl methacrylate. 3. Emulsion process: experimental data on kinetics, particle size, composition, molecular weight, and glass transition temperature J. Appl. Polym. Sci, 72 (12), 1627-1643 (1999).

- [30]. PAZHANISAMY, P., ARIFF, M. et ANWARUDDIN, Q. Copolymers of alpha-methylstyrene with N-cyclohexylacrylamide: synthesis, monomer reactivity ratios, and mean sequence length J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem., A34 (6), 1045 - 1054 (1997).
- [31]. P. W. Sherwood, Ind. Eng. Chem., **54**, 29 (1962).
- [32]. 1, 1-dichloroethene, Agenc for toxic Substances and Disease Registry. Draft update of the toxilogical profile. U.S. Public Health Service, Atlanta, GA (1992).
- [33]. Grayson, M., ed Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical tech third Edition, Volume 23. John Wiley and sons, New York, pp. 764-798 (1983).
- [34]. D. L. Hildebrand. R. A. McDonald. W. R. Kramer and D. R. Stull. J. Chem. Phys. 30.930 (1959).
- [35]. J. C. Evans, J. Chem. phs., 30, 934 (1959).
- [36]. K. Mayumi. O. Shibuya and S. jikinose. Nippon Kagaku Zasshi, 78,280 CA 53: 5225. (1957).
- [37]. R. C. Reinhardt. Ind. Eng. Chem., 35.422 (1943).
- [38]. J. D. Burnett and H. W. Melville, Tran. Faraday Soc., 46, 976 (1950).
- [39]. W. J. Burlant and D. H .Green, J. Polym. Sci., 31,227 (1958).
- [40]. E. V. Kristal'nyi and S. S. Medvedev. Vysokomol. soyed., **7**, 1373 (1965).
- [41]. P. M. Hay, J. C. L. Marker, R. W. Murray, A. T, Santonicola ,O. J. Swetting and J. G. Wepsic, J. Appl. Polym. Sci., **5**,23 (1961).
- [42]. L. C. Friedrich, Jr., T. W. Peters and M. R. Rector, U.S. 2,968,651,to the DOW Chemical Company (1961).
- [43]. G. Talamini, E. G. Peggion, « vinylpolymerization», Chap.I, Vol.1, New york (1967).
- [44]. E. D. Serdynski, « The Chemistry and Technology of Fibers», Vol.3, Wiley and Sons, New york (1968).
- [45]. M. Belbachir et al, Makromol. Chem. **185**, 1583-1595 (1984).
- [46]. L. M. Bobinova, E. N. Zil'Berman V. S. Svezdin, Zh. Org. Khim. **5**,216; Chem. Abstr. **70**, 105854 (1969).
- [47]. M. Asscher, Thèse (Weizmann Institut, Rheovoth) Israel,(1967).

- [48]. N. A. Grigor'ev, N.A. Kuz'Mina, E. Tschukovskaya, A. L. Tumanskaya, R. Kh. Freidlina, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 6,1333; Chem. Abstr. **93**, 185661c (1980).
- [49]. D. R. Roberts, R. H. Beauer, J. Polym. Sci., polym. Lett. Ed. **17**, 155 (1979).
- [50]. F. M. Lewis. F. R. Mayo and W. F. Hulse. J. Am. Chem. Soc. 67. 1701 (1945).
- [51]. J. R. Kinsinger. T. Fischer and C. W. III. Polym. Lett. 5. 285 (1967).
- [52]. H. Mark. B. Immergut, E. H Immergut, L. J. Young and K. I. Kenyon. In J. Brandrup and E. H Immergut, (eds.), Polymer Handbook, Interscience, N. Y. pp.II-268 .L. J. Young, ibid., pp.II-333 to II-34, (1996).
- [53]. U. Johnsen, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **70**,320 (1966).
- [54]. R. A. Wessling, J. H. Oswald, I. R. Harrison, J. Polym. Sci. Phs., **11**, 875 (1973).
- [55]. K. Schmieder and K. Wolf, Kolloid-Z. Z. Polym., **134**, 149 (1953).
- [56]. E. Hofmann, In Enzyklopaedie der Technischen Chemie;3rd ed; Vol. 18, pp 95-99, (1967).
- [57]. Wislicenus, J. Ann. Chem.192:106 (1878).
- [58]. Y. Yagci, I.Reetz.Prog.Polym.Sci,Vol.23,1485-1538, (1998).
- [59]. R. Faust, Macromol, Symp,157,101.(2000).
- [60]. K. Yamada, M. Miyazaki, K. Ohno,T. Fukuda, M. Minoda, Macromolécules. 32, 290. (1999).
- [61]. Wouter G. S. Reyntjens and Eric J. Goethals. Polym. Adv. Technol. 12,107-122 (2001).
- [62]. Fock. J, Esselborn. E, Fink. H, Heilen. Wernfried, U. S. Patent 4, 692, 267 (1987).
- [63]. M. Miyamoto ; T. Higashimura ; Macromol 17, 265268 (1984).
- [64]. L. Peng, N. Haucourt, E. Goethals, Macromol. Rapid Commun.15,197-202 (1994).
- [65]. W. O. Choi, M. Sawamoto;T. Higashimura. J. Polym. Sci: Part A: Polymer Chemistry, 28, 2923-2935 (1990).
- [66]. J. G. Speight, Norbert Adolph Lange, Lange's handbook of chemistry, McGraw-Hill, 16^e éd., 1623 p. (ISBN 0071432205), p. 2.807,(2005).
- [67]. David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, , 90^e éd., Relié, 2804 p. (ISBN 978-1-420-09084-0), (2009).

Chapitre II

Polymérisation de L' α -MéthylStyrène

Catalysée Par La Maghnite

Ce travail a fait l'objet des publications internationales :

1- Maghnite-H⁺, a solid Catalyst for the Cationic Polymerization of α -Methylstyrene
Ayat Moulkheir, Amine Harrane, Mohamed Belbachir. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 109, 1476–1479 (2008).

2- Synthesis and Characterization of poly(α -MethylStyrene) by Cationic Polymerization Using a New Solid Ecological Catalyst

Moulkheir Ayat, Naima Bensaada, Mohamed Belbachir, Amine Harrane, Rachid Meghabar. Oriental journal of Chemistry, N° 4, Vol. 31, 2115-2123 (2015).

3- The Synthesis of polyStyrene) with a New chemical approach

Naima Bensaada, Moulkheir Ayat, Rachid Meghabar, Mohamed Belbachir,. " Current Chemistry Letters 4, 55-60 (2015).

4- Selective Synthesis, Characterization, and Kinetics Studies of poly(α -Methyl styrene) induced by Maghnite-Na⁺ Clay (Algerian MMT)

Moulkheir Ayat, Abdelkader Rahmouni, Mohamed Belbachir, Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11 (3) , 376-388 (2016).

I-Généralités sur les argiles

Les roches argileuses sont formées par l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites [1]. Elles portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis) [2]. Elle contient plus de 75 % de montmorillonite; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon (Vienne, France) [3].

En Algérie les gisements de bentonite (Maghnite) les plus importants économiquement se trouvent au Nord-Ouest, du pays, à Maghnia (Hammam Boughrara) d'où vient le nom de Maghnite [4].

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [5-10].

I.1.Structure et propriétés des phyllosilicates

La Montmorillonite est un alumino-silicate phylliteux, Le feuillet de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques.

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires.

Les phyllosilicates forment une grande famille minérale au sein de laquelle se côtoient des argiles de structure, de texture et de morphologies variées. Ainsi, la

montmorillonite se présente sous la forme de particules souples, anisotropes, et de grande taille (quelques centaines de nanomètres).

La structure cristalline de la montmorillonite est basée sur celle de la pyrophyllite depuis que le modèle structural proposé par Hofmann[11], Marshall[12], et Hendricks[13], a été retenu.

La formule de la pyrophyllite est $[Si_4Al_2O_{10}(OH)_2]$. Dans le cas de la montmorillonite cette formule devient $[Si_4O_{10}Al^{3+}(2-x)Mg^{2+}x(OH)_2]$, du fait de substitutions isomorphes dans la couche d'oxyde d'aluminium. Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet. Cette charge négative est contrebalancée par la présence de cations dits "compensateurs" entre les feuillets.

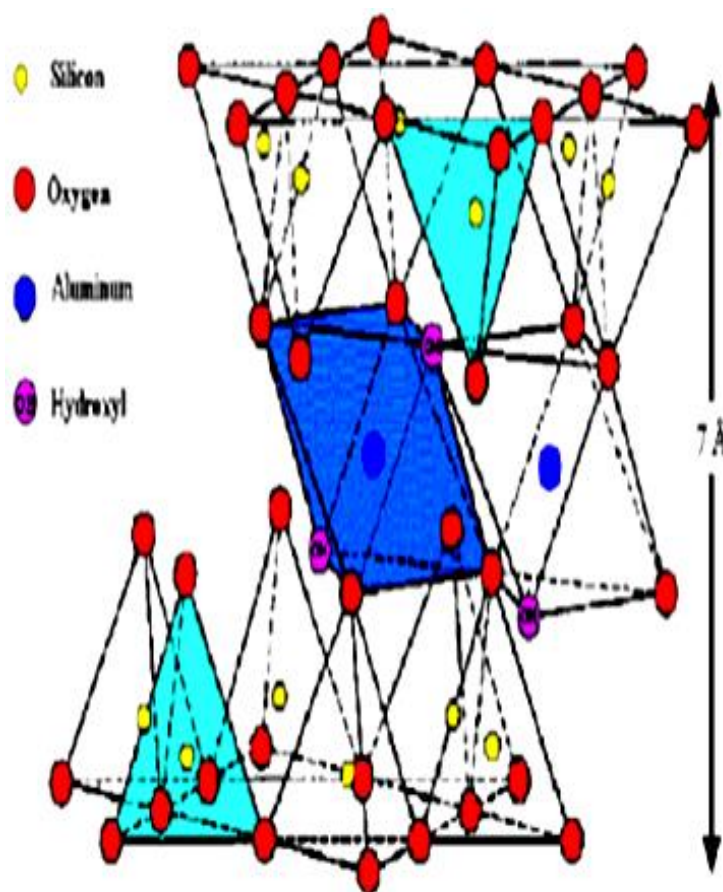


Figure 1 : Structure cristallographique de la pyrophyllite [11].

I.2.Activation des argiles

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'absorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (attaque acide).

La Bentonite de Maghnia est activée par :

- 1- une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) pour donner la Maghnite- H^+ à une concentration de 0,25 M.
- 2- une solution d'HexaMétaphosphate de sodium ($NaPO_3$)₆ pour donner la Maghnite- Na^+ à une concentration de 1M.

I.3.Caractérisations de la Maghnite

Après que la Maghnite est été activée par l'acide Sulfurique (0.25M) , l'HexaMétaphosphate de sodium (1M) et pour vérifier son appartenance à la famille des argiles montmorillonitiques, nous avons procédé à son analyse avant et après traitement en utilisant les méthodes suivantes:

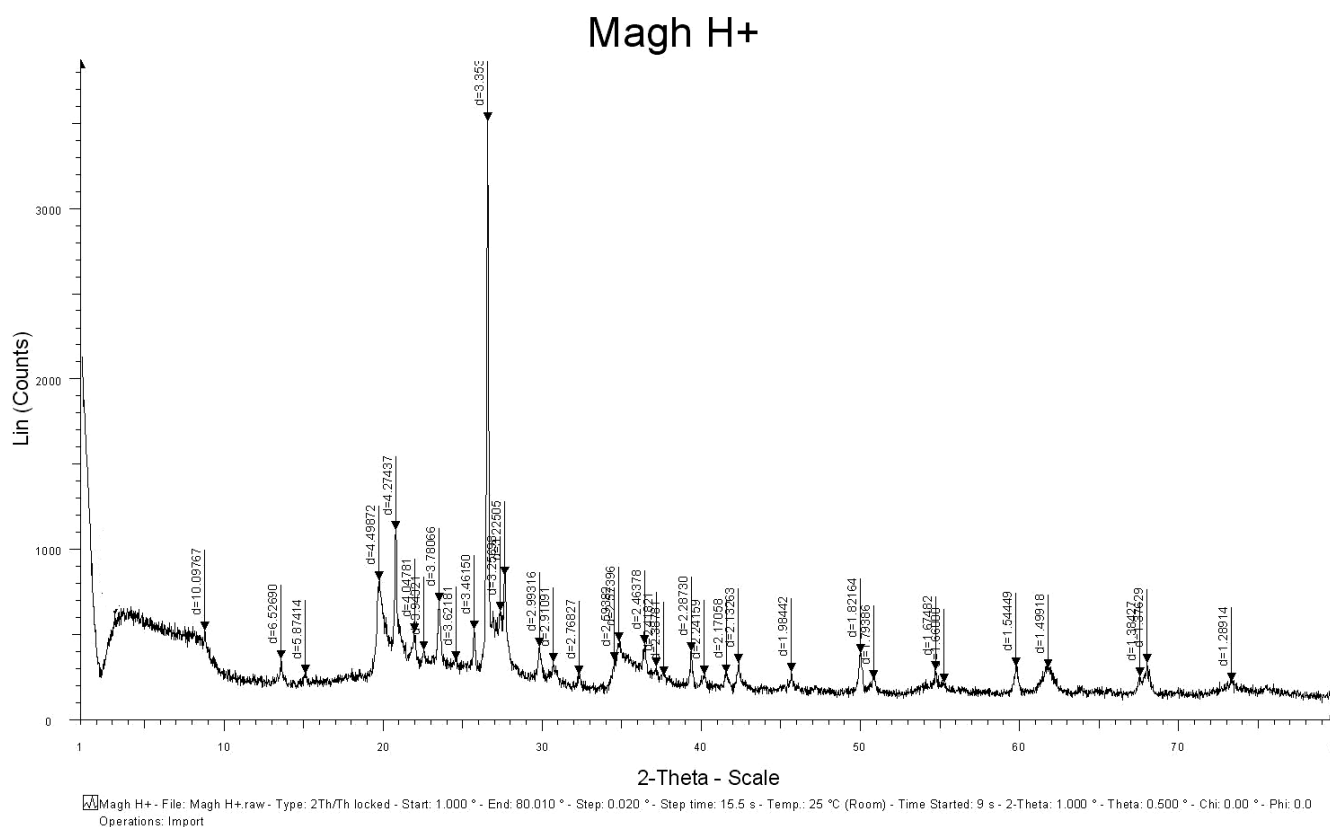
I.4. Diffraction des Rayons X (DRX) de la Maghnite H^+ et la Maghnite Na^+

La Diffraction des Rayons X (DRX), à l'aide de la raie $K\alpha$ de cuivre, a été utilisée dans le but de vérifier l'appartenance de la Maghnite à la famille des argiles montmorillonitiques et de voir les modifications qui ont eu lieu après avoir activé la Maghnite à l'acide sulfurique (0,25M) et l'HexaMétaphosphate de sodium (1M).

Les diffractomètres de la Maghnite avant et après son traitement par H_2SO_4 (0.25M) et par l'HexaMétaphosphate de sodium (1M) sont réunis dans les Tableaux 1et 2 (Figures 2,3 et 4).

Tableau 1 : Résultats d'analyse par Diffraction des RX de la Maghnite avant et après traitement [14].

	Phase argileuse		Impuretés					
	Montmorillonite		Quartz		Dolomite		Calcite	
	θ	d	θ	d	θ	d	θ	d
Maghnite non traité	5.75	12.50	26.59	3.34	30.9	2.89	20.4	3.03
	19.70	4.50	20.80	4.26	-	-	39.37	2.28
	34.79	2.75	50.03	1.28	-	-	43.09	2.09
	61.94	1.94	-	-	-	-	-	-
Maghnite H^+	5.65	15.34	26.59	3.35	-	-	-	-
	19.73	4.48	20.76	4.26	-	-	-	-

**Figure 2:** Diffractogrammes DRX de la Maghnite- H^+

Le traitement acide de la Maghnite entraîne la substitution des cations interlamellaire par H^+ , ce phénomène se traduit par l'augmentation de la distance interfolière de 12 Å° correspondante à une seule couche d'eau interfolière dans la Maghnite non traitée, vers 15 Å°, distance attribuée à deux couches d'eau inter-foliaire dans la Maghnite- H^+

Tableau 2 : Résultats d'analyse par Diffraction des RX de la Bentonite (Wyoming) et la Maghnite.

	Phase argileuse		Impuretés							
	Montmorillonite		Quartz		Dolomite		Calcite		Smectite	
	θ	d	θ	d	θ	d	θ	d	θ	d
Bentonite Wyoming [2]	4.50	9.69	13.50	3.35	23.75	1.91	19.5	2.28	31.0	1.50
	10.00	4.48	11.00	4.05	-	-	13.75	3.20	-	-
	17.50	2.56	12.00	3.76	-	-	-	-	-	-
	27.25	1.69	34.50	1.36	-	-	-	-	-	-
Maghnite Brute	4.50	9.692	13.40	3.349	15.75	2.848	14.95	3.001	31.0	1.497
	10.00	4.485	11.00	4.045	-	-	18.25	2.488	-	-
	17.50	2.557	11.75	3.782	-	-	13,90	3.222	-	-
	27.00	1.692	36.25	1.287	-	-	-	-	-	-
Bentonite Na^+ [2]	3.5	12.79	-	-	-	-	14.0	3.13	31.0	1.50
	9.95	4.51	-	-	-	-	-	-	-	-
	17.45	2.58	-	-	-	-	-	-	-	-
	27.25	1.69	-	-	-	-	-	-	-	-
Maghnite Na^+	3.50	12.766	26.59	3.347	15.75	2.847	14.0	3.221	31.0	1.497
	10.00	4.483	20.76	4.045	-	-	14.25	3.136	-	-
	17.50	2.557	-	3.774	-	-	18,5	2.490	-	-
	27.00	1.696	-	1.286	-	-	-	-	-	-

Les résultats trouvés sont en accord avec ceux de la littérature scientifique [2], la Maghnite contient un mélange d'impuretés (quartz, dolomite, calcite et Smectite), et contient aussi de la Montmorillonite, qui est le principal composant de la Bentonite.

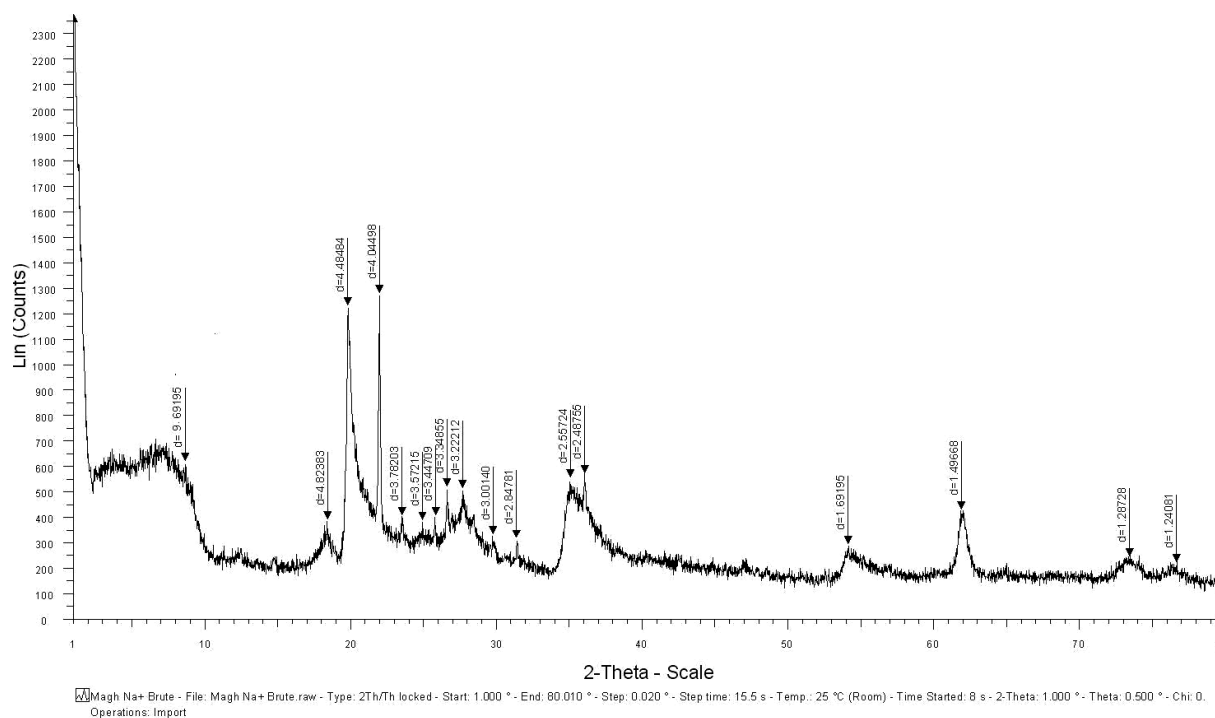


Figure 3: Diffractogrammes DRX de la Maghnite-brute.

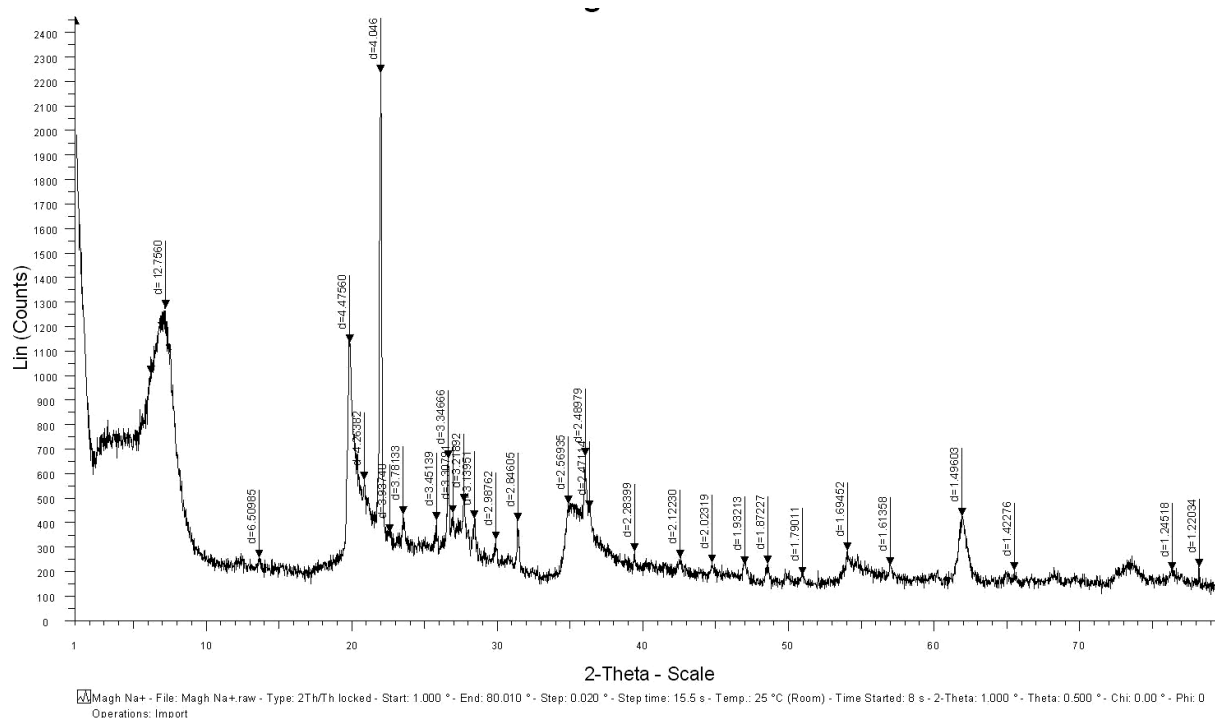


Figure 4: Diffractogrammes DRX de la Maghnite- Na^+

L'augmentation de la distance interfilaire de 9.69 à 12.76 Å, due à la substitution des cations inter lamellaires Na^+ , distance attribuée à deux couches d'eau interfoliaires dans la Maghnite- Na^+ traitée par l'Hexamétaphosphate de sodium.

Les études menées par Mohammed Belbachir et al [4], montrent que la Maghnite- H^+ appartient à la catégorie des montmorillonites qui possèdent les propriétés de gonflement les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates [15]. Cette aptitude permet leur emploi pour la réalisation de nanocomposites.

En effet, leur gonflement en milieu aqueux facilite énormément leur modification en matériaux inorganiques organophiles.

I.5. Polymérisations catalysées par la Maghnite- H^+

Plusieurs travaux ont été effectués aux laboratoires de Chimie des Polymères concernant l'introduction de la Maghnite- H^+ dans l'amorçage des réactions de polymérisation. Mohammed Belbachir et al, ont effectué la polymérisation de plusieurs monomères cycliques et vinyliques en utilisant la Maghnite- H^+ comme catalyseur [16-41].

D'après les différents travaux effectués au laboratoire de Chimie des Polymères, montrent que la Maghnite- H^+ possède des capacités catalytiques remarquables vis-à-vis des réactions de polymérisation cationique.

II- Synthèse de poly l' α -méthyl styrène catalysées par la Maghnite- H^+

II-1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la polymérisation cationique de l' α -méthyl styrène catalysé par la Maghnite H^+ et la Maghnite Na^+ , argile de type montmorillonitique.

Afin de connaître le type et la structure de la Maghnite, Belbachir et al [4], Haoues et al [42], l'ont étudié en utilisant différentes techniques d'analyses telles que la résonance magnétique nucléaire du solide (RMN ^{27}Al et ^{29}Si), la diffraction X (XRD), l'analyse microscopique électronique à transition (le TEM). Ils ont aboutis aux résultats suivants:

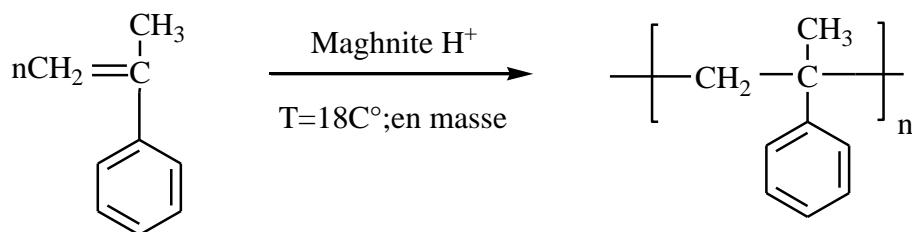
- la Maghnite appartient à la famille des argiles montmorillonitiques.
- elle est de structure lamellaire, formée de silicates et d'aluminosilicates, prouvée par la RMN ^{27}Al , ^{29}Si ,
- la surface spécifique de la Maghnite est de 48.40 m²/g.
- la surface spécifique de la Maghnite H^+ est de 196.19 m²/g.

II-1-2 Polymérisation de l' α -méthyl styrène catalysée par la Maghnite- H^+

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'évolution du rendement en fonction de la température, de la quantité de catalyseur employée et en fonction du solvant utilisé [43-45].

La détermination des extrémités des chaînes du poly α -MéthylStyrène (P α -MS) par IR, RMN 1H , RMN ^{13}C et GPC nous a permis de proposer un mécanisme pour la polymérisation de l' α -méthyl styrène induite par la maghnite- H^+ .

La polymérisation du α -méthyl styrène catalysé par la Maghnite H^+ activée par l'acide sulfurique (0.25M) a été effectuée en masse selon la réaction :



Nous avons effectué une série d'expériences dans les quelles, nous avons fait varier la proportion du catalyseur part apport au monomère.

Des pourcentages de catalyseur 1, 2, 3, 4, 5, 8 et 10 ont été choisis. Pour suivre l'évolution rendement en fonction de la quantité du catalyseur lors de la polymérisation en masse de l' α -méthyl styrène.

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau 3.

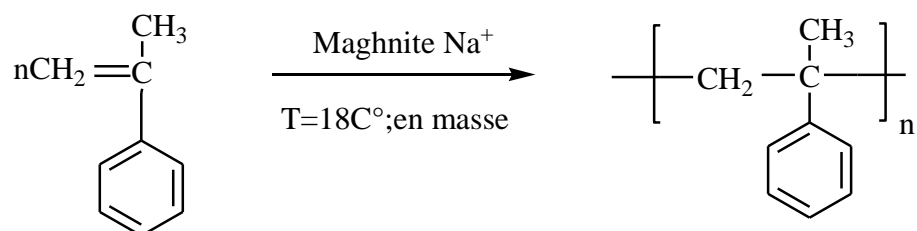
Tableau 3 : Conditions expérimentales de la polymérisation du α -méthyl styrène en présence de la Maghnite- H^+ (0,25M), à $T=18C^\circ$, en masse et $t=8h$.

Expérience	Quantité de monomère (10^2 mol)	Quantité Massique du catalyseur (%)	Rendement (%)
E1	1,7	1	39.50
E2	1,7	2	44,33
E3	1,7	3	52,00
E4	1,7	4	56,14
E5	1,7	5	60,30
E6	1.7	8	59.50
E7	1.7	10	58.00

On observe que l'augmentation du pourcentage en catalyseur favorise l'augmentation régulière du rendement. cela est expliqué par l'augmentation du nombre de centres actifs. Ce résultat montre la nature cationique du mécanisme mis en jeu.

II- 2- Polymérisation de l' α -méthyl styrène catalysée par la Maghnite- Na^+ **II-2-1- Description des expériences**

Nous avons effectués la polymérisation du α -méthyl styrène catalysé par la Maghnite Na^+ activée par HexaMétaphosphate de sodium $(NaPO_3)_6$ (1M) selon la réaction:



Dans le but de trouver les conditions opératoires optimales, nous avons effectué une série d'expériences dans lesquelles, nous avons fait varier la proportion catalyseur part apport au monomère.

Les réactions ont été effectuées en masse, puis en solution, avec différents solvants. Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau 4.

Tableau 4: Conditions expérimentales de la polymérisation du α -méthyl styrène en présence de la Maghnite- Na^+ (1M), à $T=18\text{C}^\circ$, en masse et $t=8\text{h}$.

Expérience	Quantité de monomère (10^2 mol)	Quantité Massique du catalyseur (%)	Rendement (%)
E ₁	1.7	5	47.50
E ₂	1.7	8	49,50
E ₃	1.7	10	58.50
E ₄	1.7	12	69.00
E ₅	1.7	15	67.50
E ₆	1.7	20	65.00

Les pourcentages de catalyseur ont été choisis au dessous de 12 % après une série d'expériences allant de 5% jusqu'à 20% en poids de la Maghnite. On a constaté qu'au-delà de la valeur de 12%, toutes les réactions ont été extrêmement exothermiques, elles sont, par conséquent difficiles à contrôler.

On observe que le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de Maghnite - Na^+ , cela est expliqué par l'augmentation du nombre de centres actifs. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus quand utilise la Maghnite - H^+ [43-45].

II-3 Caractérisation des produits obtenus par la Maghnite - H^+

Le produit obtenu est dissout dans le 1,4 dioxane comme solvant pour ôter la Maghnite, puis précipité dans le méthanol à froid. Après filtration et séchage, il est caractérisé par les méthodes suivantes: IR, RMN 1H , RMN ^{13}C et GPC.

II-3-1 Identification structurale

• Analyse par IR

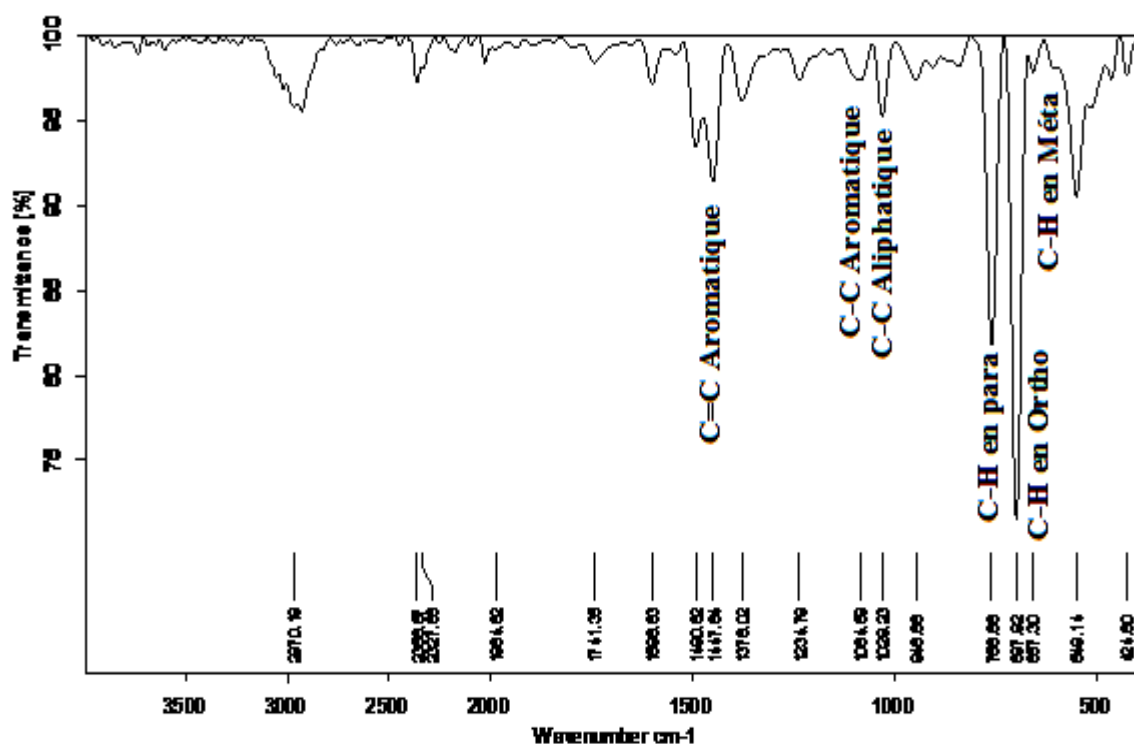


Figure 5: Spectre Infrarouge du poly α -MéthylStyrène

Nous citons les bandes et leurs fréquences du poly α -MS dans le tableau 5 (**Figure 5**)

Tableau 5: les principaux bandes caractéristiques de poly α -MS.

Groupements	Fréquence expérimentale en cm^{-1}
C-H aromatique en Méta	657.30 (Faible)
C-H aromatique en ortho	697,92 (fort)
C-H aromatique en para	758,88 (large)
C-C aliphatique	1029,23 (moyen)
C-C aromatique	1084,59
C=C aromatique	1490.82 - 1598.63

• RMN 1H

On a choisi l'échantillon E₅ pour la caractérisation Par la RMN 1H , (300MHZ) (**Figure 6**) où il a été dissous dans le chloroforme deutéré $CDCl_3$.

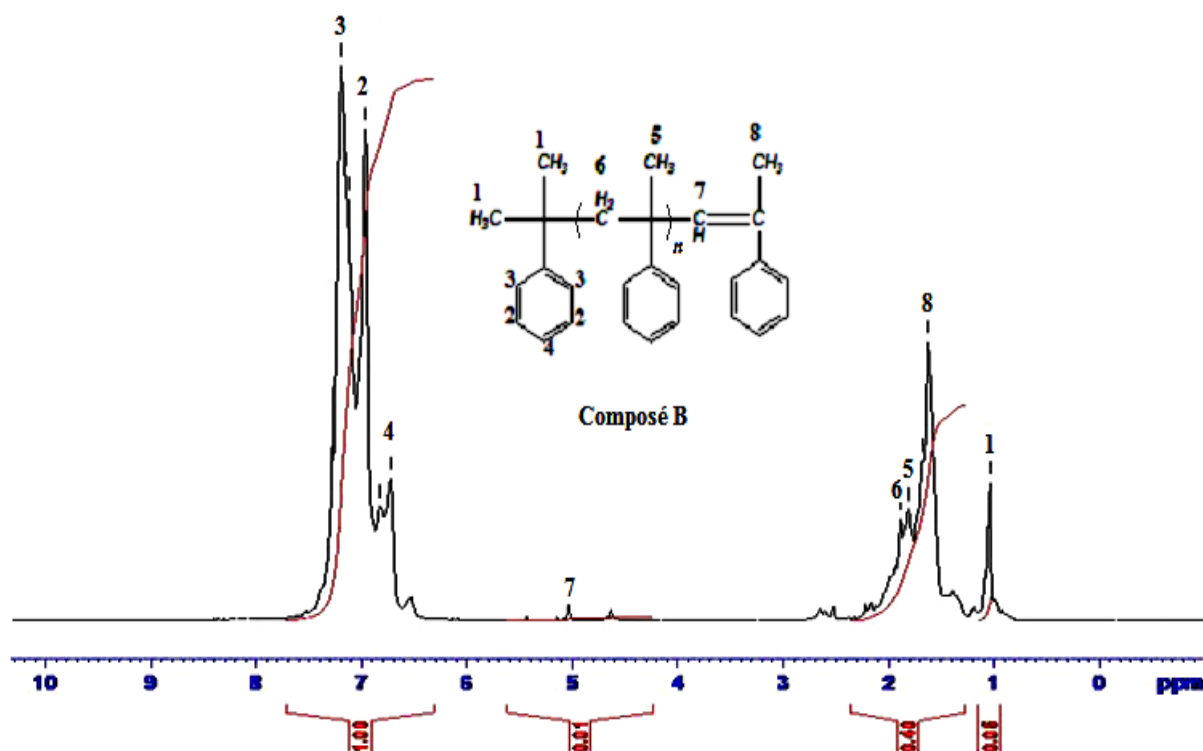


Figure 6 Spectre RMN 1H du Poly α -MS dans le $CDCl_3$

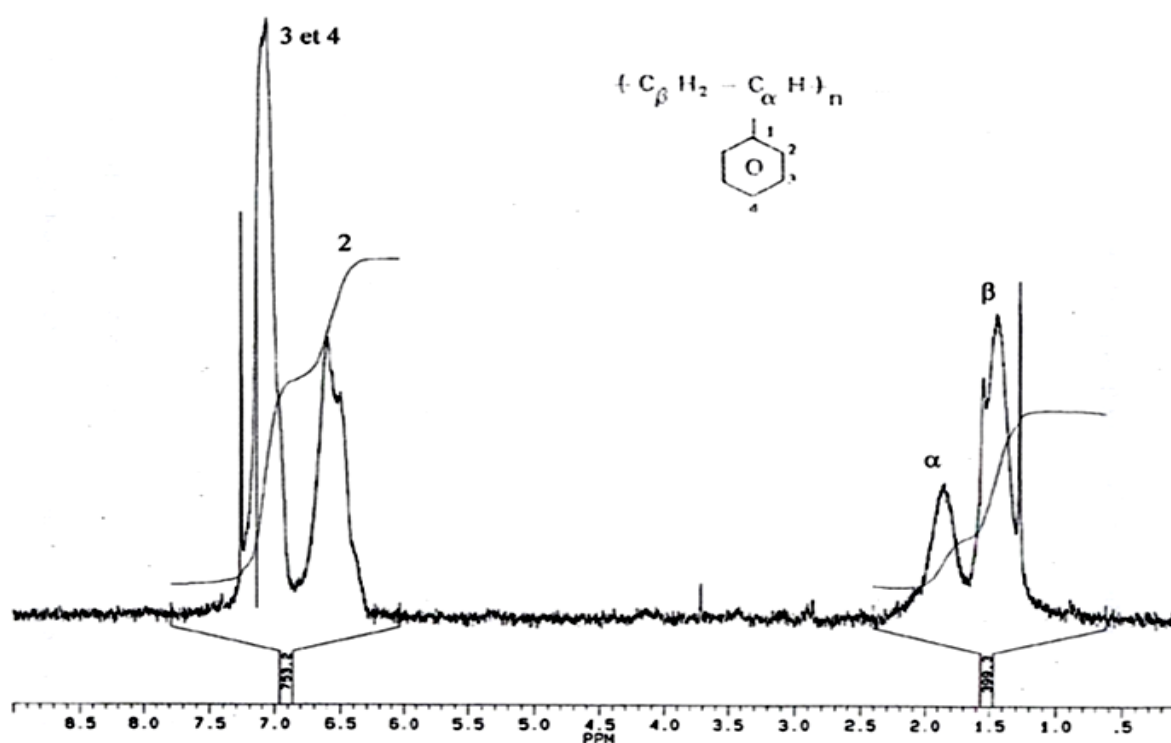


Figure 7 Spectre RMN 1H du polyStyrène dans le $CDCl_3$

Le spectre d'analyse RMN 1H de notre produit (**Figure 6**) est identique à celui du spectre du polystyrène étudié par M^r M.C. Baghdadli (**Figure 7**) [46].

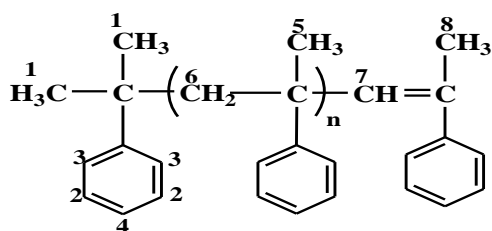
L'analyse RMN 1H indique la présence des principaux protons correspondant au poly α -méthyl styrène.

Nous observons un singulet situé à environ 1,1 ppm qui correspond, probablement, au méthyle de bout de chaîne. Les autres protons sont confondus avec les protons de la chaîne polymère.

L'analyse RMN 1H confirme la disparition des protons de la double liaison situer entre 5 à 6 ppm de la chaîne polymère.

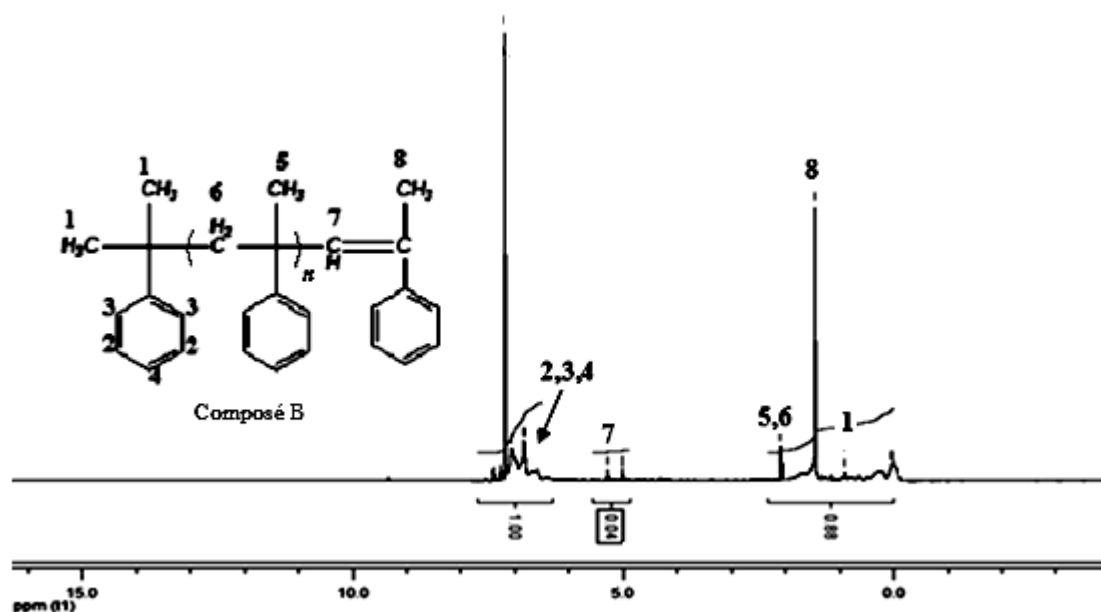
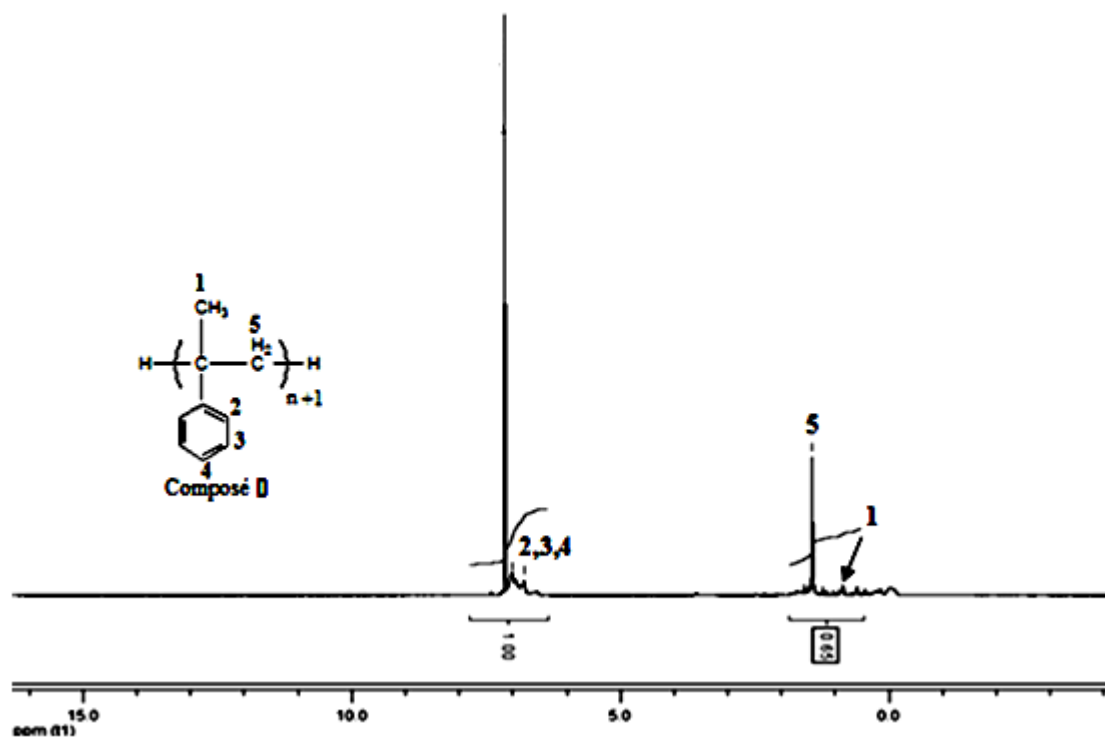
Les différents protons observés et leurs déplacements chimiques sont portés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le poly α -méthyl styrène ($CDCl_3$).



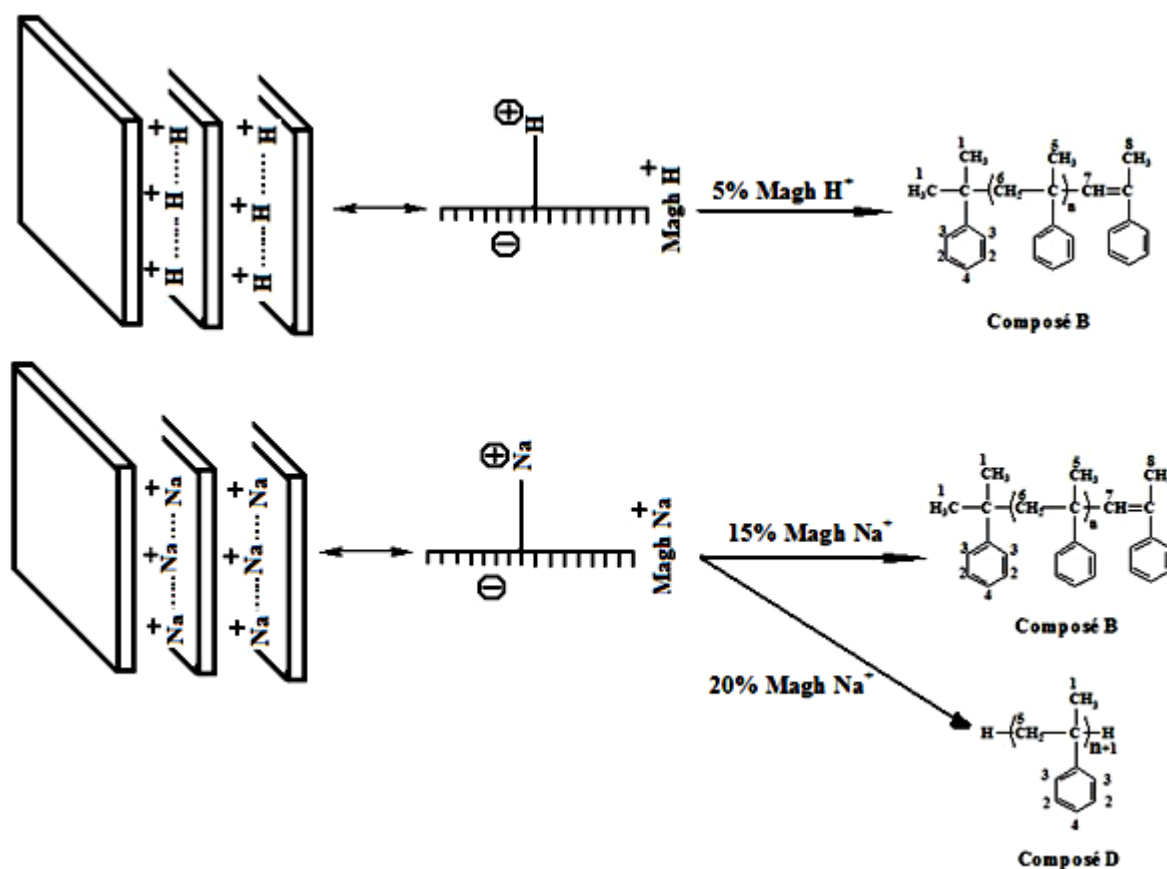
Composé B

δ (ppm)	Attribution
6,720-7,193	$2H_2+2H_3+1H_4$
5,100	$1H_7$
1,838-1,879	$2H_6$
1,671-1,725	$3H_5$
1,564-1,621	$3H_8$
1,033-1,053	$3H_1$

II -3-2- Caractérisation des produits obtenus par la Maghnite $-Na^+$ Figure 8 : Spectre RMN^1H du poly α -méthylstyrène dans le $CDCl_3$ (15% Na^+)Figure 9 : Spectre RMN^1H du poly α -méthylstyrène dans le $CDCl_3$ (20% Na^+)

L'existence des signaux, entre 5 à 6 ppm dans le spectre d'analyse RMN¹H de notre produit poly α -MS catalysé par la Maghnite - Na^+ avec un pourcentage précis du catalyseur 15% (**Figure 8**) confirme la présence de la double liaison sur un bout de chaîne (polymère B). Ce résultat est identique à celui du spectre du poly α -MS (**Figure 6**) lorsqu'on utilise la Maghnite - H^+ comme catalyseur [43-45].

Avec 20% de la Maghnite- Na^+ l'analyse RMN¹H (**Figure 9**) confirme la disparition des protons de la liaison situés entre 5 à 6 ppm de la chaîne polymère, ce qui donne le (polymère D), selon le schéma présenté ci-dessous.



• RMN ¹³C des produits obtenus par la Maghnite- H^+

L'analyse RMN ¹³C, indique la présence des principaux carbones correspondant au poly α -méthyl styrène (**Figure 10**).

Les différents carbones observés et leurs déplacements chimiques sont portés dans le tableau 7.

Tableau 7: Déplacements chimiques des différents carbones présents dans le poly α -méthyl styrène ($CDCl_3$).

δ (ppm)	Attribution
23,86	C-(8)
28,15	C-(1)
61,08	C-(5)
38,44	C-(6)
34,17	C (10)
43,07	C (1')
123,09 – 128,08	C-(2,3,4, 7,9)
150,08	C (4')

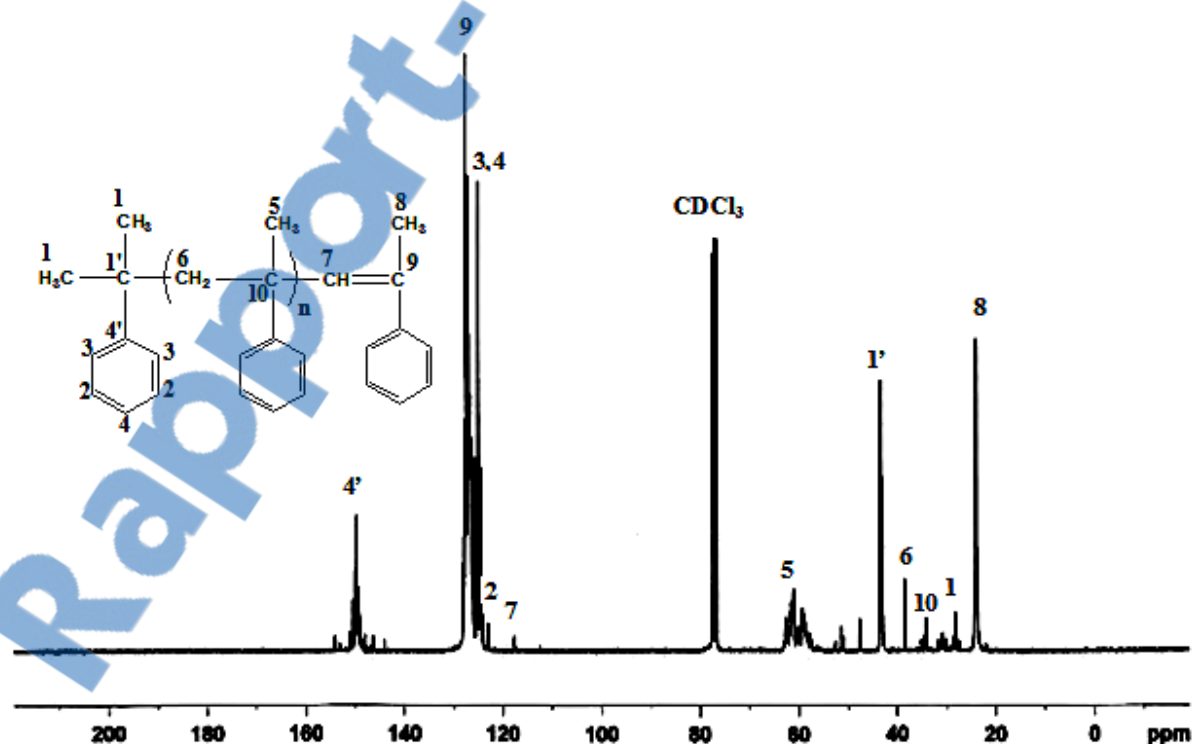


Figure 10 : Spectre $RMN^{13}C$ du poly α -méthylstyrène dans le $CDCl_3$

II-3-3- Analyse Viscosimétrique

Parmi les techniques de caractérisation du polymère, nous avons utilisé la viscosité. Ainsi, nous avons choisis cette méthode pour sa simplicité et qui permet aussi de déterminer la masse molaire moyenne viscosimétrique du polymère.

La masse moléculaire des polymères est obtenue à partir de la loi empirique de Mark et Houwink : $[\eta] = KM^a$

K et a sont des constantes caractéristiques du polymère, du solvant et de la température ; $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque.

Nous avons déterminé la masse viscosimétrique des polymères obtenus dans le Toluène comme solvant à $T = 25C^\circ$, $a = 0,71$, $K=10,1.10^{-3}$ (dl/g)

Les résultats de la viscosité intrinsèque et Les masses molaires viscosimériques obtenues sont résumées dans le tableau 8

Tableau 8: les masses molaires viscosimétriques obtenues lors des différentes expériences déterminées par viscosimétrie.

Quantité de catalyseur (% en mol)	Temps (heure)	Rendement (%)	M_v (g/mol)	$[\eta]$ (ml/g)
2	8	69.00	2615	2.69
3	6	61.66	2582	2.00
4	5	43.33	2355	1.63
5	4	37.62	1029	1.21
8	3	9.81	627	1.00
10	2	3.54	560	0.85

Selon le tableau 8 la viscosité intrinsèque et la masse molaire viscosimétrique est inversement proportionnelle à la quantité de la quantité de la Maghnite $-H^+$. Cela est expliqué par les réactions de transferts qui sont plus importantes en présence d'une grande quantité de catalyseur.

II-3-4- Analyse par GPC du poly α -MS catalysé par la Maghnite Na^+

Le tableau 9 regroupe les masses molaires moyenne M_n , M_w et M_v ainsi, l'indice de polydispersité de Poly α -méthylstyrène des réactions catalysée par la Magh Na^+ pour les expériences E_5 et E_6 .

Tableau 9: les masses molaires moyenne obtenues lors des différentes expériences déterminées par GPC.

Quantité de la Magh Na^+	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_v (g/mol)	$I = M_w / M_n$
15% Na^+ (E_5)	639	1086	989	1.69
20% Na^+ (E_6)	887	1508	1395	1.7

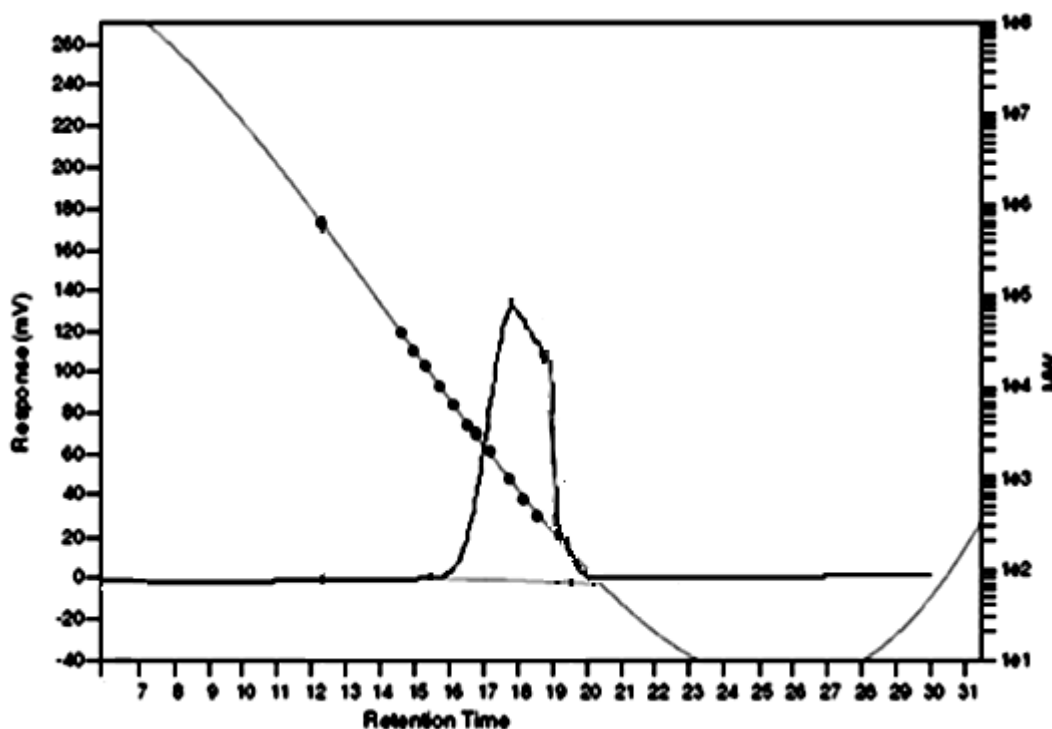


Figure 11 : Chromatogramme GPC du poly α -MS (E_5).

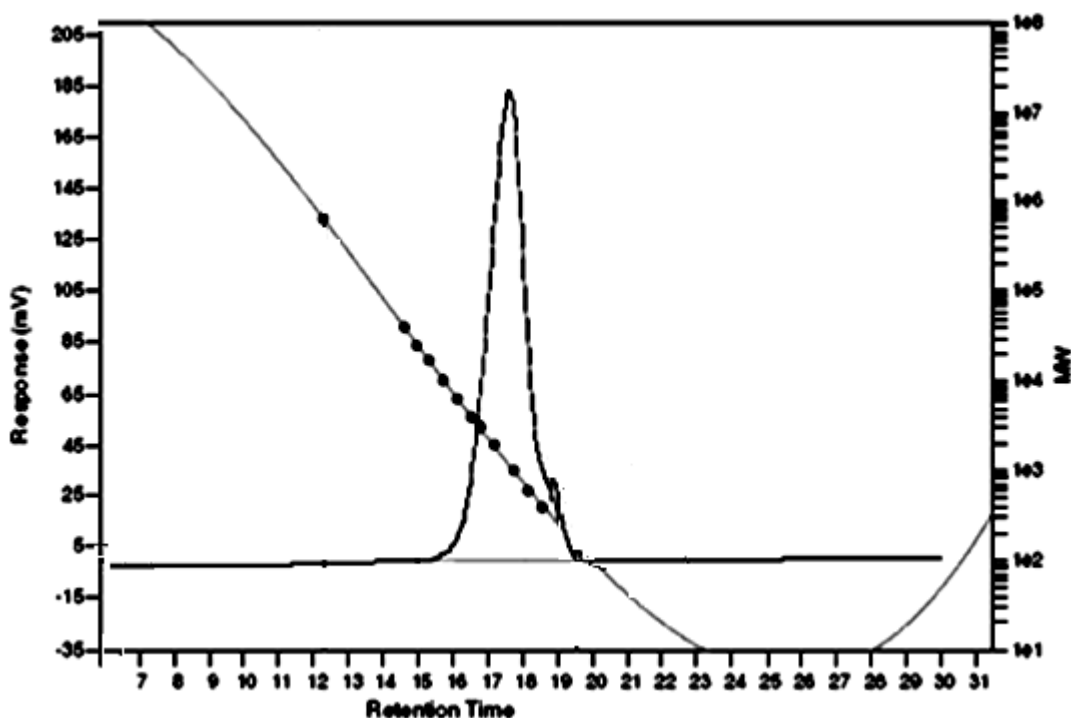


Figure 12 : Chromatogramme GPC du poly α -MS (E_6).

D'après les deux chromatogrammes de GPC on constate que les masses moyenne en nombre et en poids augmente avec l'augmentation de la quantité de catalyseur.

II-3-5- Analyse par DSC du poly α -MS

Une quantité de 20 mg du poly α -MS à analyser est mise dans un creuset en aluminium, les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau 10.

Tableau 10: caractéristiques des copolymères poly (α -MS) déterminées par DSC.

polymères	Tg(c°)	Tm(c°)
Poly (α -MS) théorie	168	216
Poly (α -MS)/Maghnite- H^+	155.1	259,7

-la présence à la fois de la température de transition vitreuse (T_g) et de la température de fusion (T_m), montre que le poly (α -MS) est semi cristallin.

-La vitesse de chauffe est de 10 C°/ mn, $25^\circ C < T (^\circ C) < 350^\circ C$.

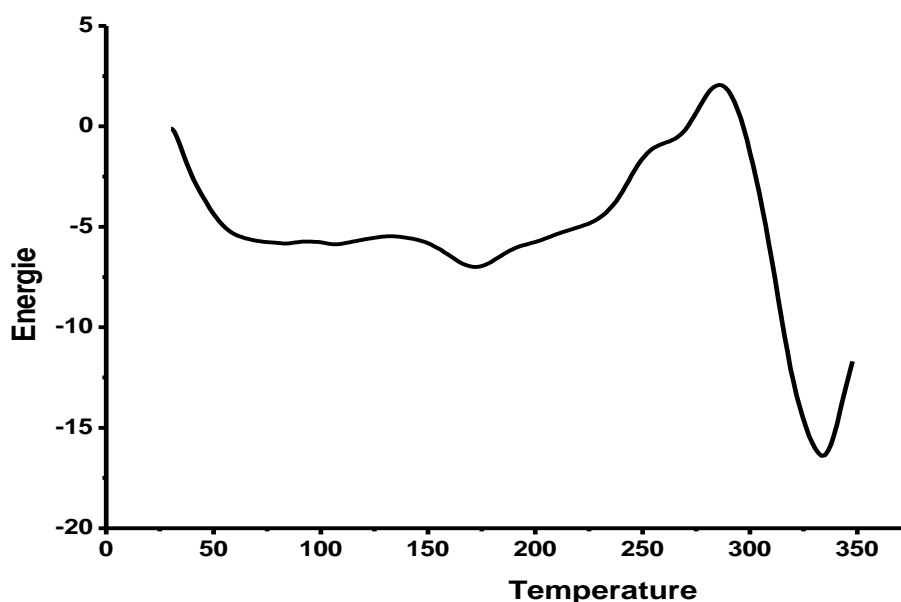


Figure 13 : Thermogramme DSC du poly α -MS (E₅).

II-4- Etude cinétique

II-4-1- Etude de la variation du rendement en fonction du temps

L'étude de la variation du rendement en fonction du temps a été réalisée à une température 18C°, en masse.

Nous avons voulu savoir comment évolue notre système (α -MS+Magh- H^+) en masse, lors de l'expérience E₅ (5%) de Maghnite- H^+ , au cours du temps.

La polymérisation est effectuée dans des tubes à essai, dans lesquels on met 2g (0.017mole) de α -MS. Les tubes sont maintenus sous agitation magnétique à une température (T=18C°). A chaque intervalle de temps, on prélève un tube et on procède rapidement au traitement, on ajoutant un volume de 10ml du solvant (1,4 dioxane), qui est cinq fois la quantité du monomère, pour ôter la Maghnite par simple filtration, on précipite le filtrat dans le méthanol à froid

Dans les mêmes condition on va étudier un notre système (α -MS+Magh- Na^+) on utilise (15%) de Maghnite- Na^+ au lieu de (5%) de Maghnite- H^+ .

Les résultats des différents prélèvements sont représentés dans le tableau 11 pour le poly α -MS / Magh- H^+ .

Tableau 11: Variation du rendement en fonction du temps lors de l'expérience E₅.

Expérience	Temps (h)	Rendement (% en poids)
E5-1	2	22,75
E5-2	3	32.00
E5-3	4	42,33
E5-4	5	52,66
E5-5	6	57.00
E5-6	7	59.33
E5-7	8	60.30

Les résultats des différents prélèvements sont représentés dans le tableau 12 pour le poly α -MS/ Magh- Na^+ .

Tableau 12: Variation du rendement en fonction du temps lors de l'expérience E₅.

Expérience	Temps (h)	Rendement (% en poids)
E5-1	2	35,75
E5-2	3	42.00
E5-3	4	52,33
E5-4	5	60.50
E5-5	6	64.75
E5-6	7	67.50
E5-7	8	69.00

Nous remarquons d'après les résultats obtenus lors de l'expérience E₅, que le rendement est proportionnel au temps, la réaction est tout d'abord très lente (amorçage lent), au bout de deux premières heures puis elle s'accélère brusquement jusqu'à atteindre un rendement de 60.3 % lorsqu'on utilise la maghnite H^+ et 69 % lorsqu'on utilise la maghnite Na^+ au bout de huit heures et l'évolution du rendement devient presque linéaire entre 5 heures et 8 heures.

II-4-2- Effet du solvant sur la polymérisation du α -MS

II-4-3- Influence du solvant sur le rendement

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

Tableau 13 : les valeurs expérimentales des différents solvants [43-45].

Solvants	Maghnite en %	Rendement (%)	Constante Diélectrique ($F.m^{-1}$)	Moment Dipolaire (Debye)	Mv (g/mol)	Mw/Mn
1,4 Dioxane	10	45,5	2.21	1.5	7841	1.19
Toluene	10	36,15	2.38	1.0	7669	1.18
CH_2Cl_2	10	32,8	8.93	5.2	7602	1.23
1,2 dichloro Benzene	10	15.66	9.93	7.1	7369	1.21

Rapport Magh- H^+ / α -MS=10%, t = 8h, T = 18°C.

On constate que pour cette série de solvants choisis, le rendement est inversement proportionnel aux constantes diélectrique.

II-4-4- Influence de la température sur le rendement

Pour étudier l'effet de la température sur le rendement de la réaction de polymérisation du α -MS, on a réalisé une série de réaction à différentes température pendant 8 heures.

a-Résultats et discussion

Deux quantités de catalyseur soient (5% maghnite - H^+ et 12% maghnite - Na^+ de la masse de monomère) ont été choisies pour synthétiser le poly (α -MS) à différentes températures. Nos résultats figurent dans les tableaux 14 et 15.

Tableau 14: Influence de la température sur le rendement [43-45].

Température (C°)	0	5	10	18	25	30
Rendement (%)	80.00	77.33	72.50	69.00	65.50	58.27

- La polymérisation est effectuée en masse par la Maghnite - Na^+
- Rapport Magh- Na^+ / α -MS=12%, t = 8h.

Tableau 15: Influence de la température sur le rendement.

Température (C°)	0	5	10	18	25	30
Rendement (%)	76.00	73.5	70	60.30	62.5	44.5

- La polymérisation est effectuée en masse par la Maghnite - H^+
- Rapport Magh- H^+ / α -MS=5%, t = 8h.

b-Réactivité générale du Styrène

Le styrène réagit aussi bien avec les acides (protons ou acides de Lewis), qu'avec des nucléophiles (amidure de sodium, organomagnésien ou organolithien...), qu'avec des radicaux. Les intermédiaires sont stabilisés par mésomérie (présence du noyau aromatique, inerte dans les conditions de réaction utilisées).

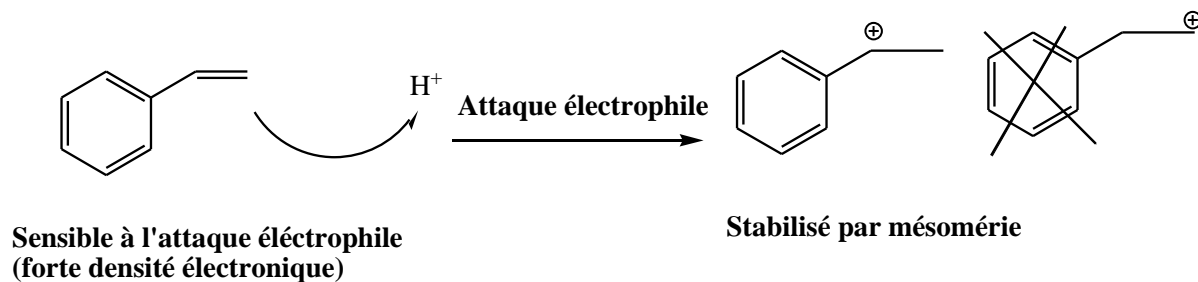


Schéma 2: Réaction du styrène avec un électrophile (proton)

Le carbocation formé est en effet stabilisé par mésomérie, d'où sa stabilité et donc sa « facilité » à le former (énergie d'activation abaissée) :

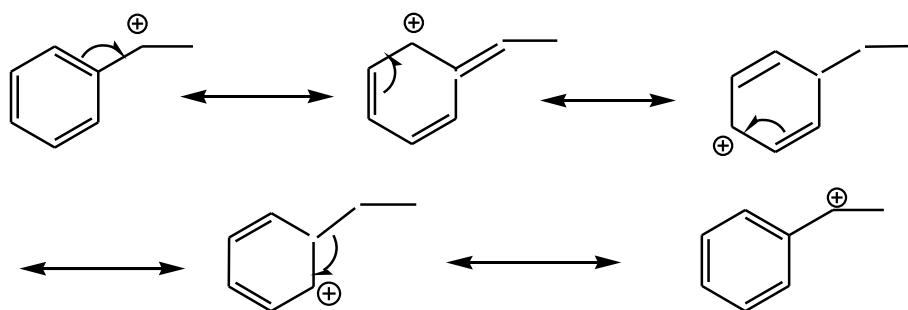
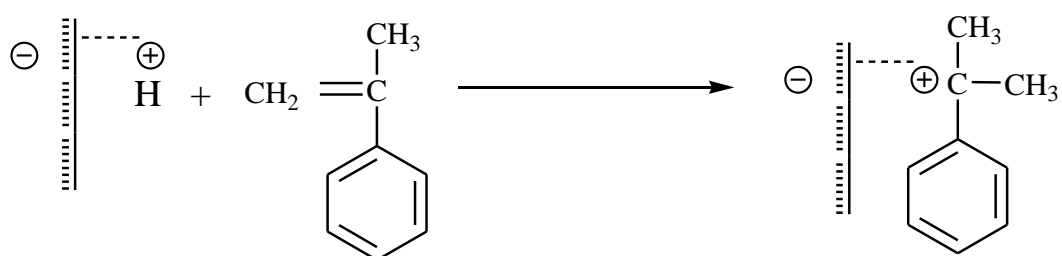


Schéma 3: Résonance du carbocation benzylique

II-5-Mécanisme probable de poly (α -MS) par la maghnite H^+

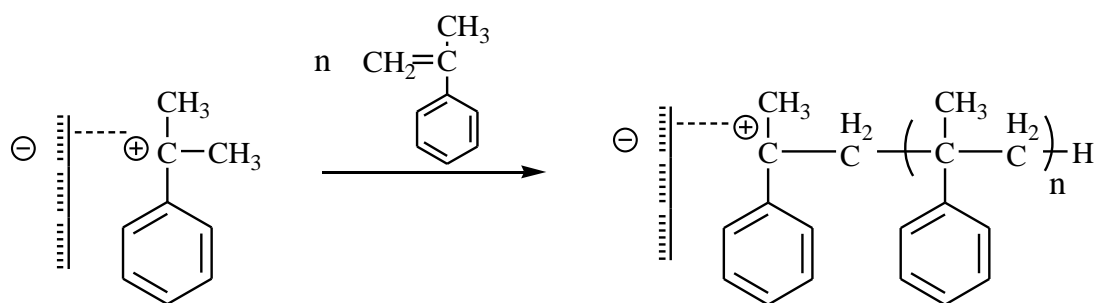
II-5-1- Amorçage

La structure du polymère obtenu, ainsi que la nature de la Maghnite H^+ qui est en fait une montmorillonite échangée cationiquement par des protons H^+ , nous a permis de proposer le mécanisme de la polymérisation du α -méthylstyrène. Cependant les feuillets d'argiles ainsi, que les protons intercalés entre ces derniers forment le système amorceur. L'étape d'initiation se fait alors par protonation du monomère.

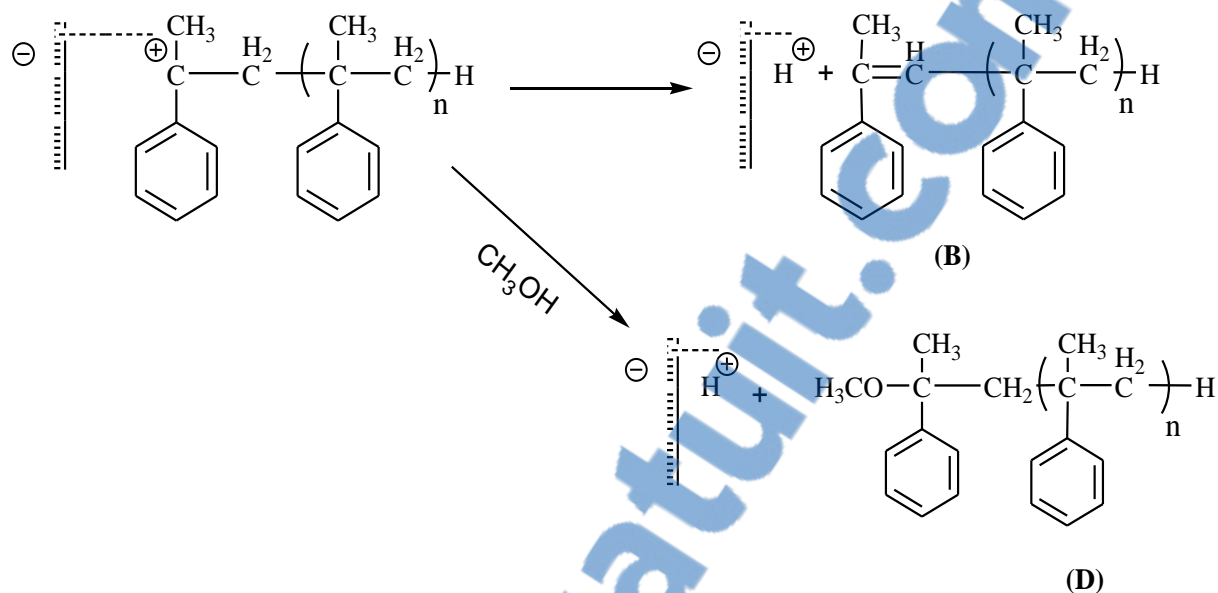


II-5-2-Propagation

La propagation se fait par l'insertion successive des molécules de α -méthylstyrène entre le centre actif et son contre- ion (feuille).



II-5-3-Transfert de chaîne et terminaison

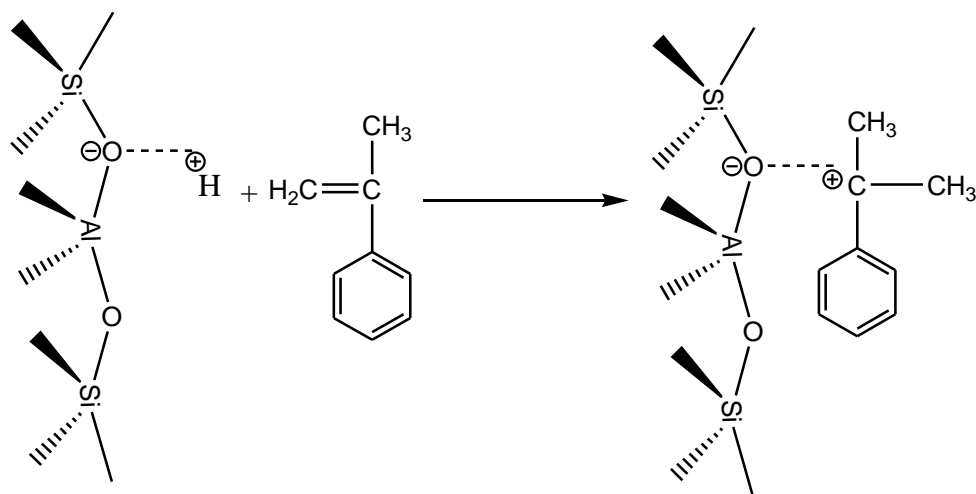


On suppose que La réaction de transfert spontané a eu lieu. L'existence de signaux, entre 4.5-5 ppm dans le spectre RMN-¹H confirme la présence de la double liaison sur un bout de chaîne (polymère **B**).

Alors que vers 1.2 ppm, il existe un signal correspondant probablement au méthyle du deuxième bout de chaîne, ce qui donne (le polymère **D**), résultante de la réaction de terminaison.

II-6-Mécanisme probable de poly (α -MS) par la maghnite Na^+

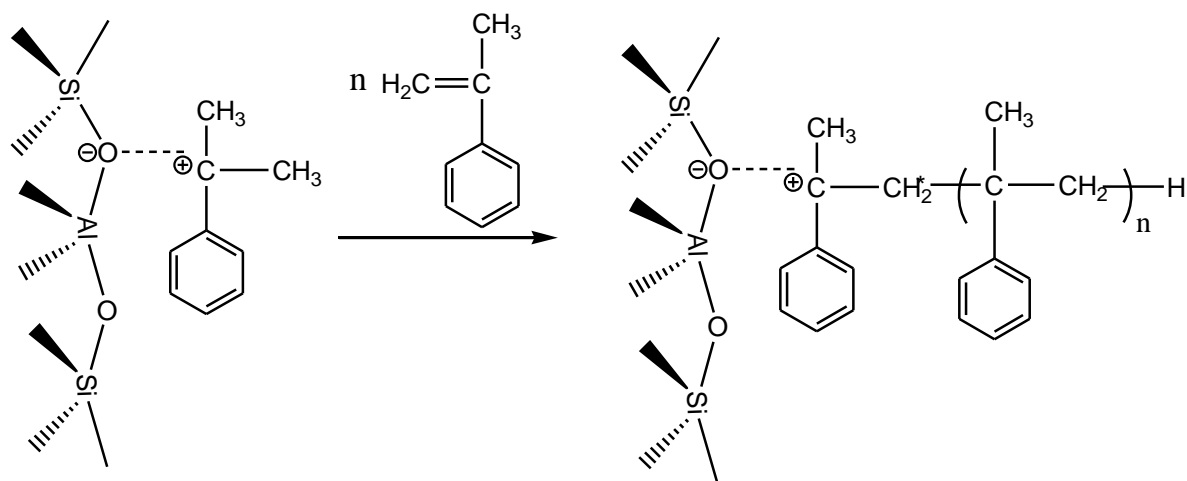
II-6-1- Amorçage



Le mécanisme de la réaction se fait à l'intérieur des feuillets de la Maghnite sodée, qui contient des sites électrophiles, échangés par des cations Na^+ , qui sont capable d'initier la polymérisation cationique.

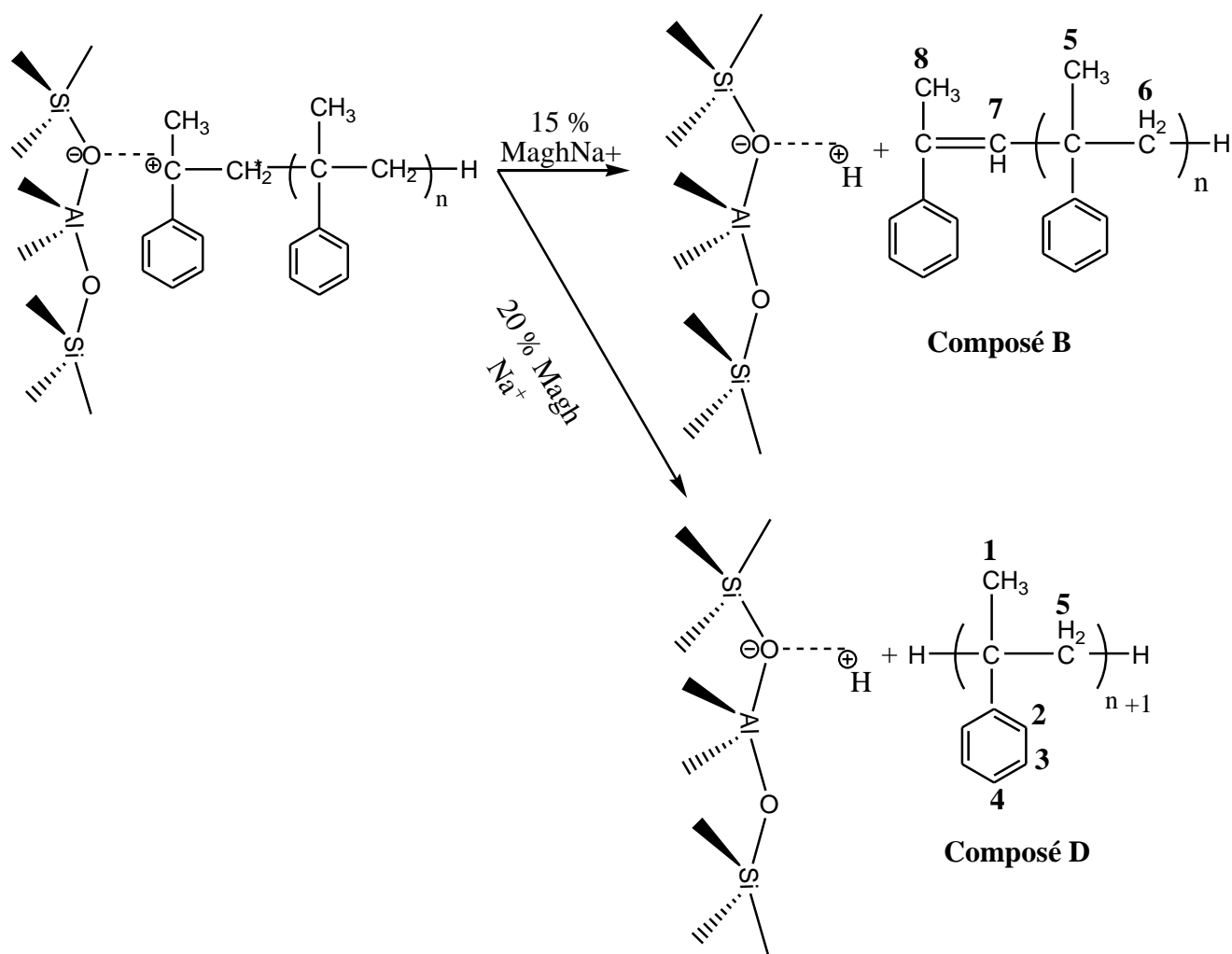
Ainsi l'amorçage se fait par les acides de lewis de la maghnite- Na^+ intercalés.

II-6-2-Propagation



La propagation se fait par l'adjonction successive du monomère sur le macrocation de la chaîne croissante.

II-6-3-Transfert de chaîne et terminaison



Ce mécanisme est prouvé par le spectre RMN 1H , par comparaison des intégrations des protons du méthyle de bout de chaîne, et des protons aromatiques ainsi, que celles des protons des méthylènes.

L'existence des signaux entre 4.5 et 5 ppm, dans le spectre RMN 1H confirme la présence de la double liaison de bout de chaîne (**composé B**), alors que vers 1,1 ppm, il existe un signal correspondant au méthyle de bout de chaîne (**composé D**).

Conclusion

La polymérisation du α -MS, a été réalisée en utilisant la Maghnite- H^+ , et la Maghnite- Na^+ comme catalyseur. Le poly (α -MS) a été caractérisé par différentes méthodes d'analyses tels que : L' IR, RMN 1H , RMN ^{13}C , GPC, DSC, UV, et l'analyses viscosimétriques.

L'étude de la polymérisation cationique du α -MS a abouti aux conclusions suivantes :

- La polymérisation est possible en masse et en solution
- Le rendement croît avec l'augmentation de la quantité du catalyseur
- Les rendements des réactions en masses sont moyennement élevés
- Les rendements augmentent en fonction du temps
- Les masses molaires viscosimétriques et les viscosités intrinsèques diminuent avec l'augmentation de la quantité du catalyseur
- Le spectre RMN 1H , RMN ^{13}C ainsi l'analyse par GPC nous a permis de proposer un mécanisme qui confirme la structure du polymère
- La masse moyenne en nombre et en poids augmente avec l'augmentation de la quantité de catalyseur
- Les solvants, dont les constantes diélectriques sont moyennes, favorisent la polymérisation cationique

Références bibliographiques

- [1] A. Wooley, R. Symes, A. Clark « Encyclopédie des minéraux » (1985).
- [2]. Bentonite, U. Wyoming (USA), Analytical Data Reference, Clay Min, Report N° 7. Am Petro 49, (1950).
- [3]. Damour, A.; Salvetat, D. Ann Chim Phys, 21, 376. (1847).
- [4]. M. Belbachir, A. Bensaoula; U.S. Patent N° 0069446 A₁ (2006).
- [5]. A. Bendjama, " Diplôme de Magister", ENP Alger (1981).
- [6]. J. Amboise, " Thèse de Doctorat", Université de Lyon (1984).
- [7]. R. Swarnacker, B. Brandtand et A. Kydd. Applied. Catalysis A : Général. 142, 61-71 (1996).
- [8]. C. Volzone, L. B. Carrido. Applied Clay Science. 6pp, 143-154 (1991).
- [9]. A. Chaturvedi, V. C. Argawal, R. P. Singh. Journal of Scientific and Industrial Research. 53(2) pp.106-110 (1994).
- [10]. A. Bessix. Environmental Technology. 204, pp39-41 (2001).
- [11]. Hofmann. U, Endell. K, Wild. M. D, Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonite. Z. Kristallogr, 86, 340-348, (1993).
- [12]. Marshall C.E., Layer lattices and the base-exchange clays. Z. Kristallogr 91, 433-449, (1935).
- [13]. Hendricks S.B., Lattice structure of clay minerals and some properties of clays. J. Geol., 50, 276-290, (1942).
- [14]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachmaoui, Int. J. Mol. Sci., 4, 572-585, (2003).
- [15]. Churchman G. J, Askary M, Peter P, Wright M, Raven M. D, Self P. G., Applied Clay Science, 20, 199-209, (2002).
- [16]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, Int. J. Mol. Sci. 3, 790-800, (2002).
- [17]. R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir, 44, 4097-4100, (2003).
- [18]. M.I. Ferrahi, M. Belbachir, Int. J. Mol. Sci. 4, 312-325, (2003).
- [19]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachmaoui, Int. J. Mol. Sci. 4, 548-561, (2003).
- [20]. N. Ouis, N. Benharrats, M. Belbachir. C. R. Chimie ; Vol 7, 955–962 (2004).

- [21] M.I. Ferrahi, M. Belbachir, *Molecules*. 9, 968-977, **(2004)**.
- [22]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, *Designed Monomers and Polymers*, Vol 8 N° 1, p 11-24, **(2005)**.
- [23]. A. Harrane, K. Oussadi, A.Belaouedj, R. Meghabar, M. Belbachir, *Journal of Polymer Reasearch*, Vol. 12,5, pp 361-365. **(2005)**.
- [24]. A. Harrane, K. Oussadi, A.Belaouedj, R. Meghabar, M. Belbachir, *Journal of Polymer Reasearch*, Vol. 12,5, pp 367-371. **(2005)**.
- [25]. A. Hachmaoui, M. Belbachir, *Mendeleev Communications*; 15 (3),124-125. **(2005)**.
- [26]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, J.C.Soutif, L. Fontaine, *Materials Letters*, Vol 59,767-795, **(2005)**.
- [27]. M.I. Ferrahi, M. Belbachir, *Journal of Polymer Research*, Vol 12: 167–171**(2005)**.
- [28]. A. Yahiaoui, M. Belbachir, *Mendeleev Communications*; 6, 242-244. **(2005)**.
- [29]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, *Designed Monomers and Polymers*, Vol. 9, No. 2, pp. 181–191 **(2006)**.
- [30]. A.Hachmaoui, A. Yahiaoui, M. Belbachir *J. Appl. Polym. Sci*, Vol 102, 3741-3750, **(2006)**.
- [31]. M.I. Ferrahi, M. Belbachir, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 102, 1240–1243 **(2006)**.
- [32]. M.I. Ferrahi, A. Aït Amer, M. Belbachir, A. Benyoucef and E. Morallón *Global Journal of Molecular Sciences* 1 (1): 15-21, **(2006)**.
- [33]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, *Journal of Reactive & Functional polymers*, 66, 1696-1702, **(2006)**.
- [34]. R. Megherbi, M.Belbachir, R. Meghabar, *J. Appl. Polym. Sci*, Vol. 101, 78–82 **(2006)**.
- [35]. A. Yahiaoui, M. Belbachir *J. Appl. Polym. Sci*, Vol 100, 1681-1687, **(2006)**.
- [36]. F. Reguieg, N. Sahli, M. Belbachir, P.J. Lutz *J. Appl. Polym. Sci*, Vol. 99, 3147-3152 **(2006)**.
- [37]. A. Harrane, N. Naar, M.Belbachir, *Materials Letters*, 61, 3555–3558, **(2007)**.
- [38]. A. Harrane, M.Belbachir., *Macromol. Symp.* 247, 379–384, **(2007)**.

- [39]. A. Hachmaoui, A. Yahiaoui, M. Belbachir J. Appl. Polym. Sci, Vol 110, 3195-3202. **(2008)**.
- [40]. M. Marref; R. Meghabar, M.Belbachir, Annales de chimie ,vol.35, n2, pp.73-79, **(2010)**.
- [41]. K. Benkenfoud, A. Harrane, M. Belbachir, Chinese Journal of Polymer Science, 30, 56-62, **(2012)**.
- [42].M. Haoues, A.Harrane, M.Belbachir, F.Taulelle. Journal of polymer science: Part B: Polymer physics, Vol. 45, 3060-3068 **(2007)**.
- [43]. M. ayat, , A.Harrane, M.Belbachir, J. Appl. Polym. Sci, vol. 109, 1476-1479 **(2008)**.
- [44]. Ayat, M., Bensaada, N., Belbachir, M., Harrane, A., Meghabar, R. Orient J Chem; 31(4) 2115-2123 **(2015)**.
- [45]. Bensaada, N., Ayat, M., Meghabar, R., Belbachir, M. Current Chemistry Letters, 4(2), 55-60. **(2015)**.
- [46]. Baghdadli, M. C., Meghabar, R., Belbachir, M., Asian Journal of Chemistry; 28 (6) 1197-1204 **(2016)**.

Chapitre III

Copolymérisation de L' α MéthylStyrène et Le Chlorure de Vinylidène Catalysée Par La Maghnite

I- Introduction

Tous polymères possédant deux unités de répétition différentes, est appelé un copolymère ou copolycondensat. La répartition des unités de répétition les une par rapport aux autres permet de définir différents types de copolymères [1].

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

- Nature des monomères.
- Leurs proportions respectives dans la molécule.
- La répartition des séquences dans la chaîne.

La copolymérisation avec quelques pour-cent du second monomère peut produire des changements profonds dans les propriétés du copolymère.

L'importance de la copolymérisation comme méthode de modification des propriétés des polymères est prouvée avec des milliers de copolymères décrits par des brevets et littératures scientifiques [2]. Il faut noter que les propriétés du copolymère dépendent de l'arrangement des unités monomères dans la molécule.

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 telle que la solubilité, les performances mécaniques (résistance aux chocs et à l'abrasion), thermiques (résistance aux hautes températures), chimique (résistance à la corrosion), les caractéristiques optiques...., etc.

La synthèse des copolymères à blocs a connu une activité soutenue car elle donne accès à des matériaux associant deux ou plusieurs homopolymères de propriétés différentes. Il existe plusieurs méthodes de polymères comportant deux ou plusieurs blocs dont les unités de répétition sont différentes [3].

II- Copolymères téléchéliques

Les téléchéliques sont porteurs à l'une de leurs extrémités (ou de deux) de groupes fonctionnels capables de réagir avec d'autres molécules ; ces polymères sont utilisés dans la synthèse de copolymères à blocs et de différents autres types de copolymères [4]. Les téléchéliques mono fonctionnels porteurs des groupes hydroxyle, amine, ou carboxyle, peuvent donner naissance à des copolymères diblocs par réactions avec un autre polymère téléchélique porteur d'une fonction antagoniste. Tous les téléchéliques peuvent être préparés par ouverture de cycle). Ceux fonctionnels sont employés pour la synthèse de copolymères triblocs ou multiblocs [5].

III- Copolymérisation cationique

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 [6-10]. Cette polymérisation est beaucoup plus sélective, le nombre de comonomère capable de se polymériser par voie cationique est relativement limité en raison du plus grand domaine de réactivité des monomères [11].

l'influence d'un substituant sur la réactivité d'un monomère dépend à la fois de sa contribution à l'augmentation de densité électronique de la double liaison, et de sa capacité à stabiliser le carbocation formé par résonance.

Cependant, en copolymérisation cationique comme en copolymérisation anionique, l'ordre de réactivité des monomères n'est pas aussi bien défini qu'en copolymérisation radicalaire.

Souvent, la réactivité dépend plus des conditions réactionnelles (solvant, contre-ion, température) que de la structure du monomère. Il existe très peu d'études décrivant la réactivité d'un monomère vis-à-vis d'un grand nombre de comonomères, dans des conditions comparables de solvant, de contre-ion et de température.

IV- Copolymérisation du chlorure de vinylidène

IV-1- Introduction

Le chlorure de vinylidène, n'a pas eu le même essor industriel que le chlorure de vinyle. Il existe sous la forme de polymère (PVDC) en préparations pellicules ou résine de latex [12]. Le dichloro 1,1 éthylène est copolymérisé avec différents monomères par voies radicalaire tels que le chlorure de vinyle (VC) et les acrylates.

Le PVDC possède des propriétés physico-chimiques intéressantes. Ainsi, sa grande cristallinité à la température ambiante, et même jusqu'à $100^\circ C$, ainsi que sa température de transition vitreuse relativement basse ($-18^\circ C$) [13], lui permettent d'être utilisé pour la synthèse des fibre et des films.

Il possède, en outre, une résistance exceptionnelle aux solvants et aux agents chimiques autres que les bases, celle-ci étant susceptibles de le dégrader avec dégagement d'acide chlorhydrique [14].

Parmi les polymères utilisés pour les revêtements de surface, il est, de loin, celui qui possède le plus bas indice de perméabilité aux gaz et aux vapeurs [15,16]. Toute fois, malgré ces propriétés intéressantes pour un polymère, le PVDC n'a pas été très utilisé comme matériau à cause de sa grande insolubilité dans les solvants courants, et surtout à cause de son extrême instabilité thermique.

En effet, il se dégrade à partir de $120^\circ C$, en libérant une grande quantité d'acide chlorhydrique [17], qui limite sa mise en œuvre industrielle.

Le but de ce travail est d'étudier la réaction du copolymérisation de l' α -MS et le VDC catalysé par la Maghnite activée par l'acide sulfurique (0,25M) et par l'HéxaMétaphosphate de sodium $(NaPO_3)_6$ (1M).

Dans le but d'améliorer ces résultats, on a copolymérisé le VDC avec le α -MS. On constate que l'utilisation du α -MS au lieu de styrène réaction à été réalisé par M.

Chaibi [18], a donné de meilleur résultat, en conséquent l'utilisation d'un autre monomère plus réactif peut donné des résultats encore plus meilleurs.

Dans ce travail, le styrène est remplacé par le α -MS pour améliorer les résultats car ce dernier est plus réactif que le styrène.

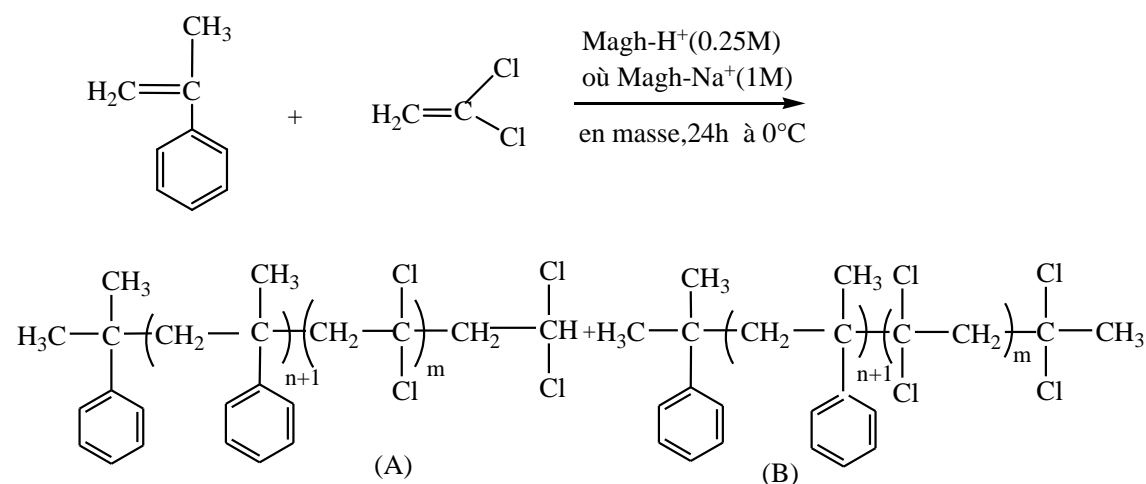
Afin d'opérer dans des meilleurs conditions de synthèse du copolymère α -MS/VDC, on a effectué une étude cinétique en effectuant plusieurs expériences avec variation de température, du solvant et de la quantité de catalyseur.

IV-2- Description des expériences

Nous avons effectué la copolymérisation du chlorure de vinylidène avec le α -MS en utilisant deux types de catalyseur.

1- La Magh- H^+ : (Maghnite activée par l'acide sulfurique 0,25M).

2-La Magh- Na^+ . (Maghnite activée par HexaMétaphosphate de sodium 1M). selon la réaction suivante :



Nous avons effectué une série d'expériences dans les quelles, nous avons fait varier la proportion du α -MS par apport au chlorure de vinylidène. Les résultats sont regroupés dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1 : valeurs expérimentales choisies dans la copolymérisation du VDC avec le α -MS catalysée par la Maghnite $-H^+$.

Expérience	m _{VDC} (g)	m _{α-MS} (g)	n _{α-MS} /n _{VDC}	Rendement (%)
E ₁	3	0,94	20/80	15,8
E ₂	3	1,22	25/75	25,5
E ₃	3	1,57	30/70	48,4
E ₄	3	1,94	35/65	43
E ₅	3	2,48	40/60	39,2

Tableau 2 : valeurs expérimentales choisies dans la copolymérisation du VDC avec le α -MS catalysée par la Maghnite –Na⁺.

Expérience	m _{VDC} (g)	m _{α-MS} (g)	n _{α-MS} /n _{VDC}	Rendement (%)
E ₁	3	0,94	20/80	17
E ₂	3	1,22	25/75	28,5
E ₃	3	1,57	30/70	52
E ₄	3	1,94	35/65	45.33
E ₅	3	2,48	40/60	41.66

-La copolymérisation est en masse, à T=0C° avec un rapport (Cat)/ (M)=15% et le temps de réaction est égale à 24h.

-n α -ms / n vdc: rapport molaire du poly α -MS / VDC.

IV-3- Analyse par RMN ¹H du poly(α -MS/VDC) catalysé par la magh échangée

Le produit obtenu est dissout dans le 1,4 dioxane à chaud comme solvant pour ôter la Maghnite, puis précipité dans le méthanol à froid. Après filtration et séchage, il est caractérisé par IR,UV , DSC, GPC, RMN ¹H et du ¹³C.

On a choisi l'échantillon 3 pour la caractérisation par la RMN¹H (300MHZ). Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré (**Figure 1**).



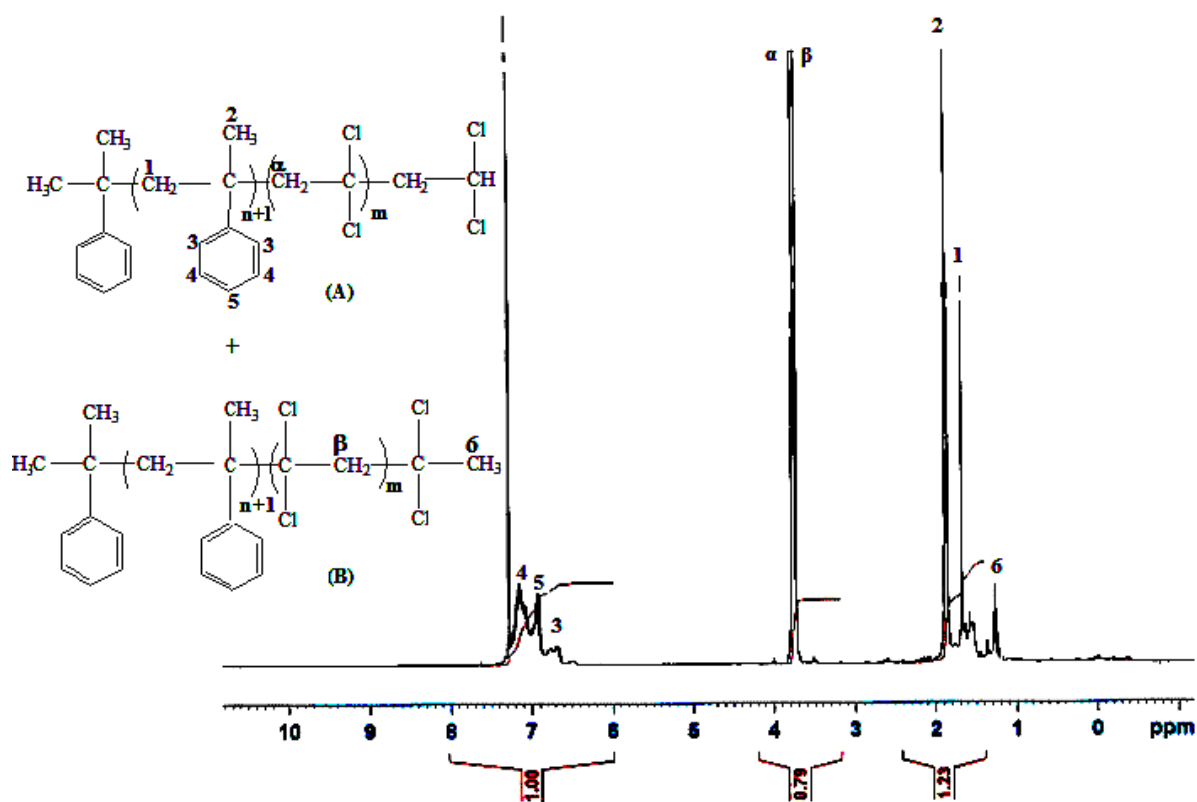


Figure 1: Spectre RMN 1H du poly (α -MS-co-VDC) par la Maghnite H^+ .

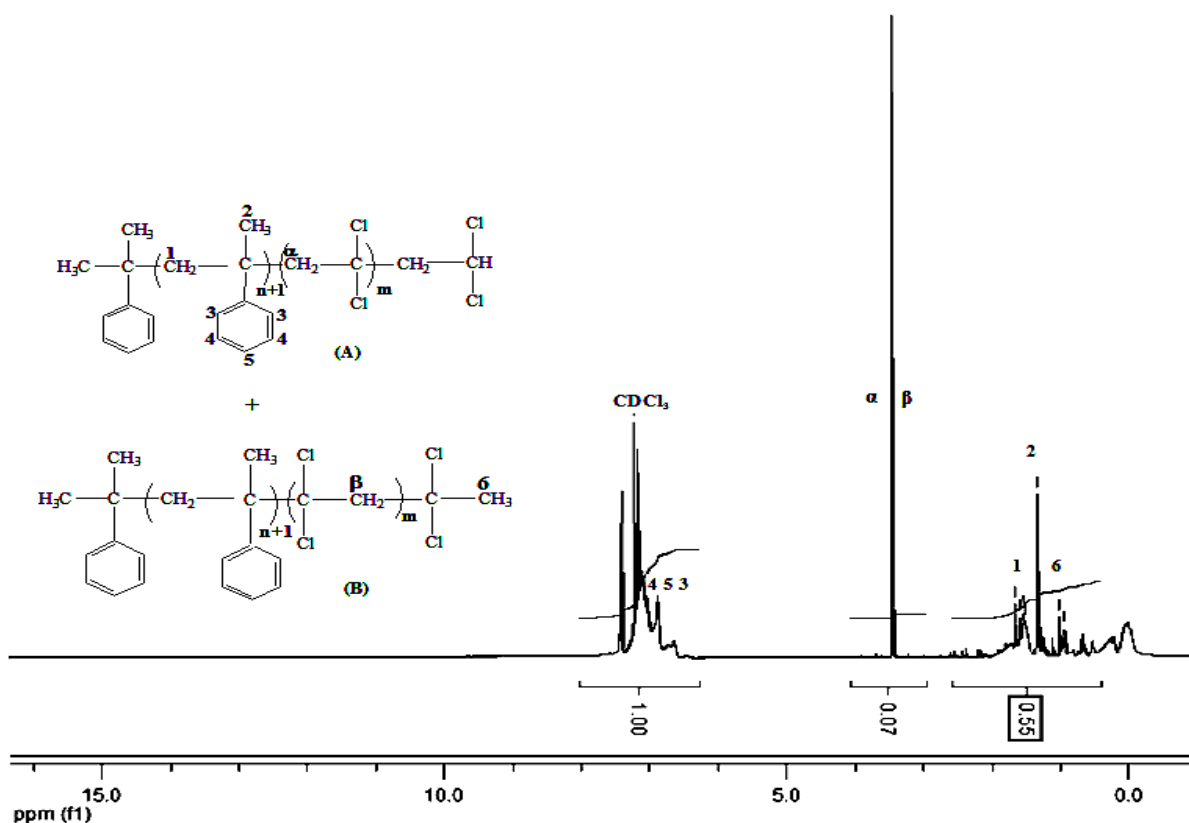


Figure 2: Spectre RMN 1H du poly (α -MS/VDC) par la Maghnite Na^+ .

Les différents protons observés et leurs déplacements chimiques sont portés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Déplacements chimiques des différents protons en ppm présents dans le poly (α -MS –co –VDC) catalysé par la Maghnite H^+ .

δ (ppm)	Attribution
6,85-7,2	$2H_3+2H_4+1H_5$ protons du noyau aromatique
1,860	$2H_1$ proton du méthylène de la molécule α -MS
3,723	$2H_\alpha$ protons de l'unité du PVDC (tête à queue) Composé B
3,766	$2H_\beta$ protons de l'unité du PVDC (tête à tête) Composé A
1,850	$2H_6$ proton de méthyl de bout de chaîne
1,872	$2H_2$ proton du méthyl de la molécule α -MS

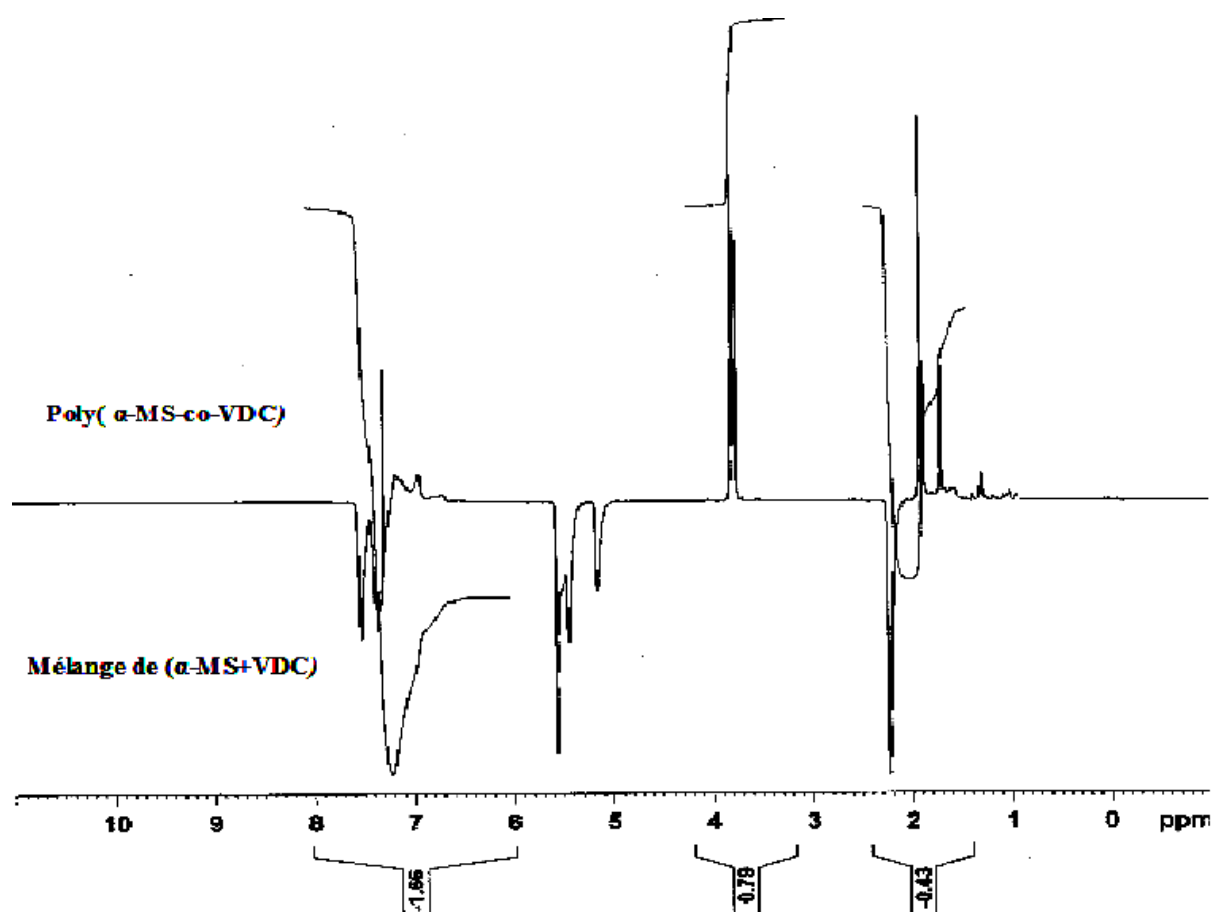


Figure 3: Spectres RMN 1H du mélanges (α -MS +VDC) avec celui du polymère.

On constate que Les deux spectres RMN ^1H du poly (α -MS/VDC) présentés dans les figures 1 et 2 sont identiques. En présence du catalyseur la Maghnite H⁺ ou la Maghnite Na⁺.

D'après la figure 3, qui présente la comparaison des spectres RMN ^1H du mélange des monomères (α -MS+VDC) avec celui du polymère (α -MS/VDC). On remarque l'apparition d'un nouveau pic entre 3 à 4 ppm caractéristique les protons CH_2Cl_2 du PVDC, qui confirme que la réaction de copolymérisation à bien eu lieu.

IV-4-Analyse par RMN ^{13}C du poly (α -MS /VDC) catalysé par la Magh échangée

On a choisi l'échantillon 3 pour la caractérisation par la RMN ^{13}C (300MHZ). Le solvant utilisé est le chloroforme deuteré (**Figure 4 et 5**).

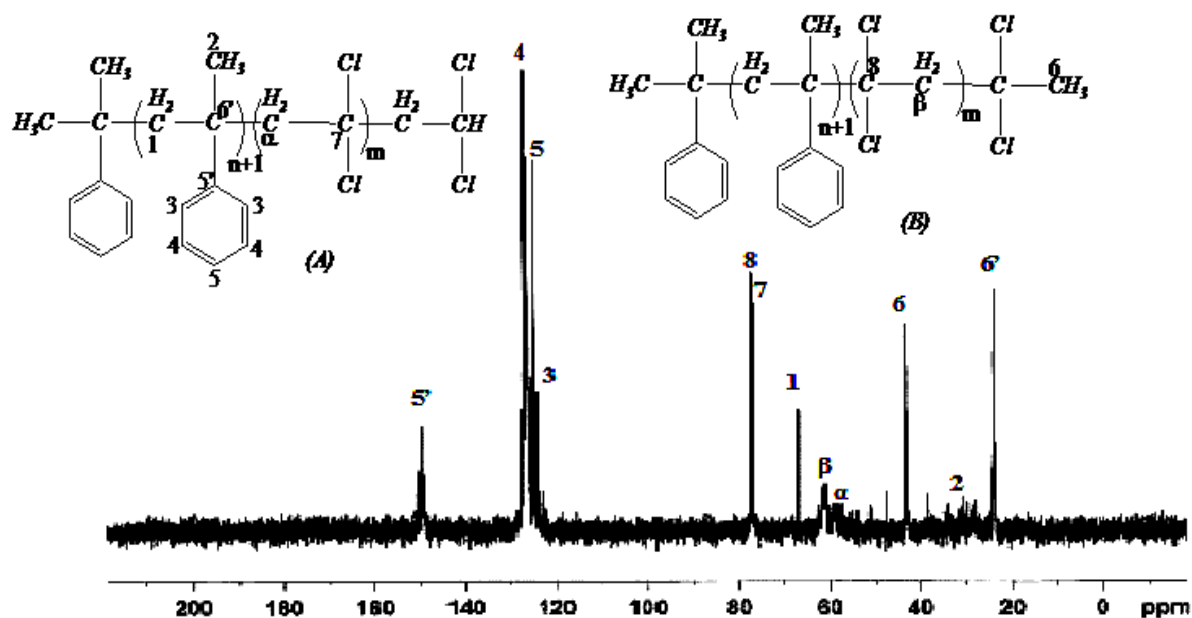


Figure 4: Le spectre RMN ^{13}C du poly (α -MS /VDC) obtenu par Maghnite H^+ .

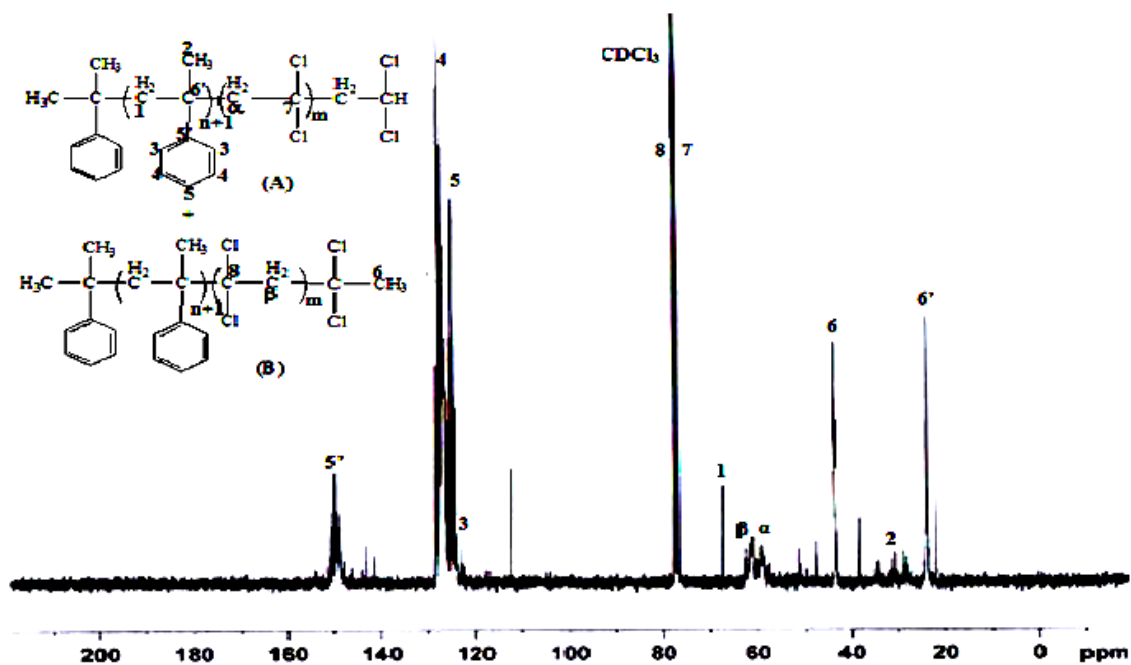


Figure 5: Spectre RMN ^{13}C du poly (α -MS/VDC) par la Maghnite Na^+ .

Les deux spectres RMN ^{13}C du poly (α -MS/VDC) catalysées par la Maghnite H^+ ou la Maghnite Na^+ sont identiques.

Les différents déplacements donnés par RMN ^{13}C (300 MHz)), sont réunis dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C des différents enchaînements du poly (α -MS -co -VDC) catalysé par la Maghnite H^+ .

δ (ppm)	23,86	28,05	38,44	150,13	77-77,50	57,43-59,3	125-125,83
Attribution	$CH_2(6')$	$CH_3(2)$	$CH_3(6)$	$CH_2(5')$	$CCl_2(7,8)$	$CH_2(\alpha,\beta,1)$	$CH_2(3,4,5)$

IV-5- caractérisation par spectroscopie Infrarouge

La caractérisation du polymère par IR se confirme par la disparition de la bande caractéristique du groupement vinyle à $1620cm^{-1}$, ce qui prouve que la polymérisation a bien eu lieu au niveau de la double liaison.

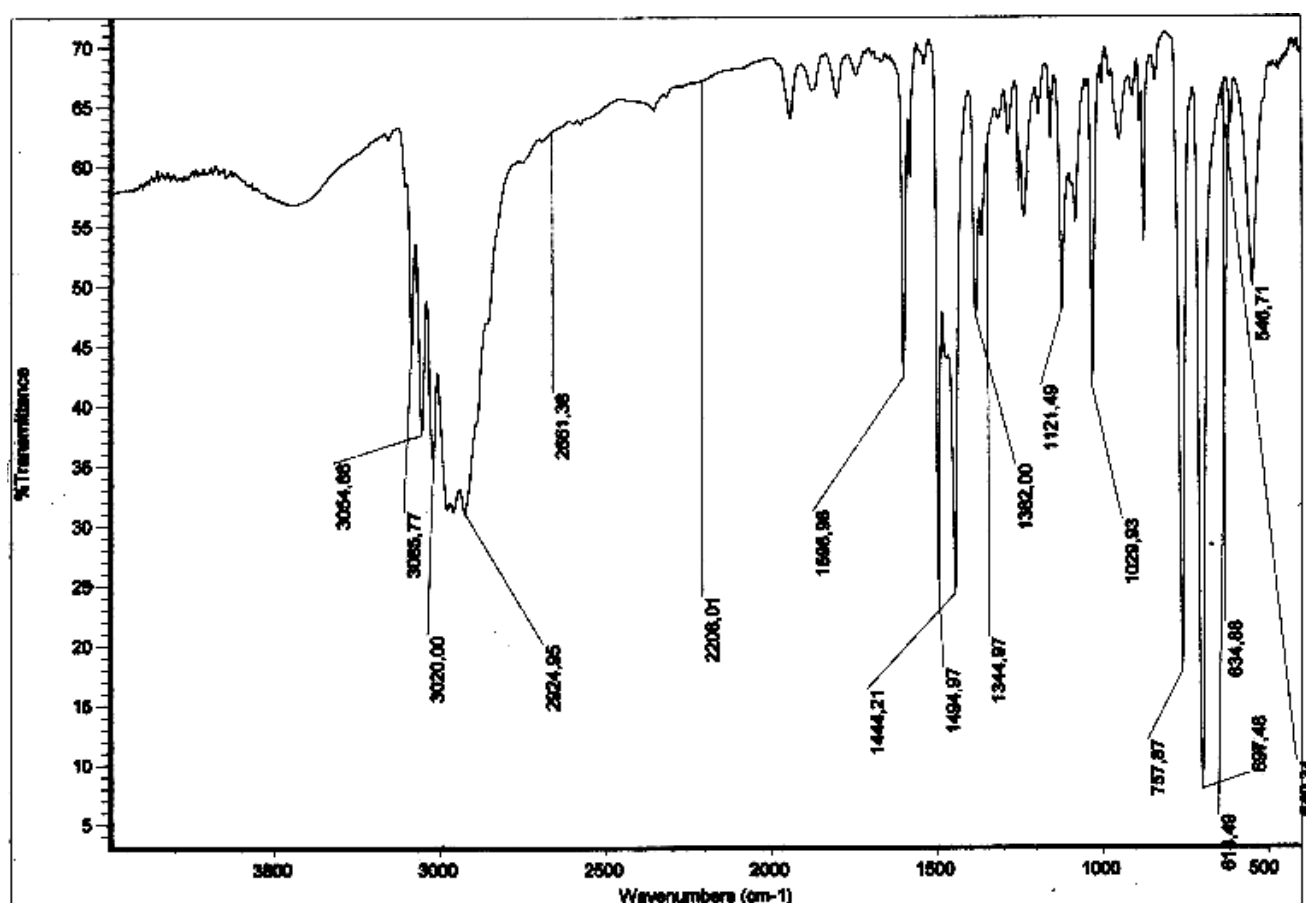


Figure 6 : Spectre Infrarouge du poly (α -MS -co-VDC)

Nous citons les bandes et leurs fréquences du poly (α -MS /VDC) dans le tableau 5.

Tableau 05: les principaux bandes caractéristiques de poly (α -MS /VDC).

Fréquence expérimentale en cm^{-1}	Groupements
640,34	❖ C-H aromatique en ortho.
697,48	❖ C-H aromatique en Méta.
757,87	❖ C-H aromatique en en para.
1029,93	❖ C-C aliphatique.
1121,49	❖ C-C aromatique.
1598,98	❖ C=C aromatique.
2661,38	❖ CH aliphatique.
2924,95	❖ CH_2 aliphatique.
3020,00	❖ CH_3 aliphatique.

IV-6- La chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion est une méthode de séparation des molécules en solution en fonction de leurs tailles. Dans le cas des phases mobiles organiques, cette méthode de séparation est appelée chromatographie à perméation de gel, et dans le cas des phases mobiles aqueuses, chromatographie de filtration de gel. Le polymère obtenu à également été analysé par GPC.

Le tableau 06 regroupe les masses molaires moyennes en nombre M_n , et en poids M_w , ainsi que les indices de polydispersité des réactions catalysées par la Magh- H^+ en masse, à température = 0 C°.

Tableau 06 : Masse molaire moyenne en nombre Mn, et en poids Mw des polymères poly (α -MS -co-VDC) obtenu lors des expériences E3 et E3'.

Expérience	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	I= Mw/Mn
E₃	3100	6900	2,22
E'₃	2700	6800	2,50

E₃: 30% α -MS +70% VDC en utilisant le 1,4 dioxane à chaud comme solvant.

E'₃: (30% α -MS +70% VDC),le solvant est le 1,2 dichloro benzène à chaud.

L'analyse par GPC confirme la structure du polymère (**Figure 7**).

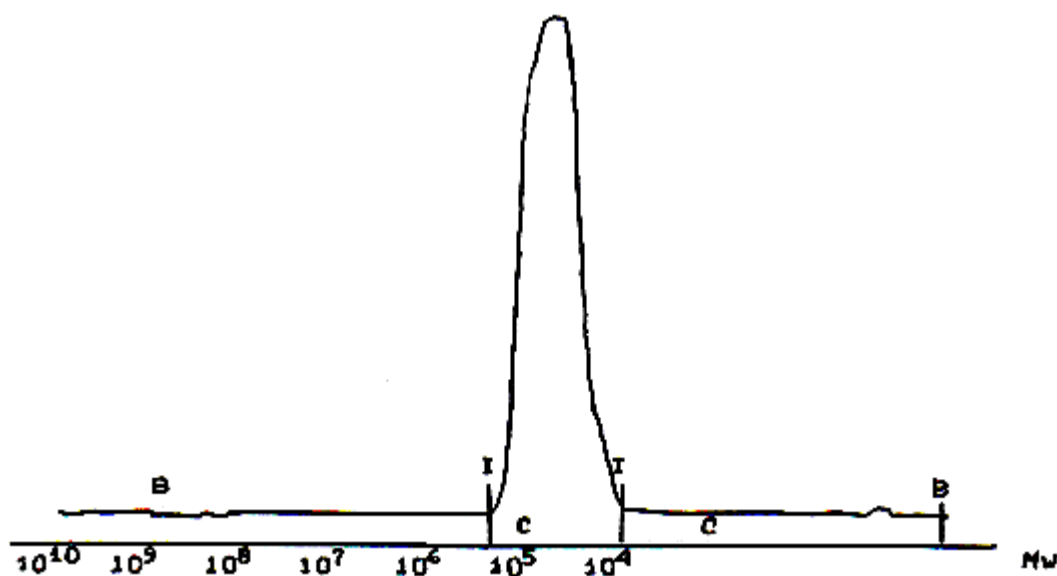


Figure 7 : Chromatogramme (E1) GPC du poly (α -MS -co-VDC).

IV-7- Caractérisation par analyse Enthalpique Différentielle

L'analyse enthalpique différentielle est particulièrement importante dans l'étude de la morphologie d'un polymère. Elle traduit le changement de la capacité thermique d'un échantillon en fonction de la température.

La fusion d'un polymère se traduit sur une plage de température plus grande que celle observée avec de petites molécules organiques; ceci est dû à la présence de régions cristallines de tailles différentes et au processus complexe de fusion des molécules de grande taille.

La température de fusion (T_m) est déterminée par l'intersection de l'extrapolation des deux régions linéaire d'un thermogramme. La température de transition vitreuse (T_g) s'étend également sur un grand domaine de température. Elle est moins bien comprise que le processus de fusion.

Une quantité de 20 mg du poly (α -MS-co-VDC) à analyser est mise dans un creuset en aluminium. Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau 7.

La vitesse de chauffe est de 10 C°/ mn, $50^\circ\text{C} < T (^\circ\text{C}) < 500^\circ\text{C}$.

Tableau 7 : caractéristiques des copolymères poly (α -MS -co-VDC) et poly (Styrène -co-VDC) déterminées par DSC.

Copolymères	$T_g (^\circ\text{C})$	$T_{m1}(^\circ\text{C})$	$T_{m2}(^\circ\text{C})$
Poly VDC	-18	100	-
Poly (Styrène -co-VDC)	105-110	192,21	198
Poly (α -MS -co-VDC)	100-120	360,62	438,95

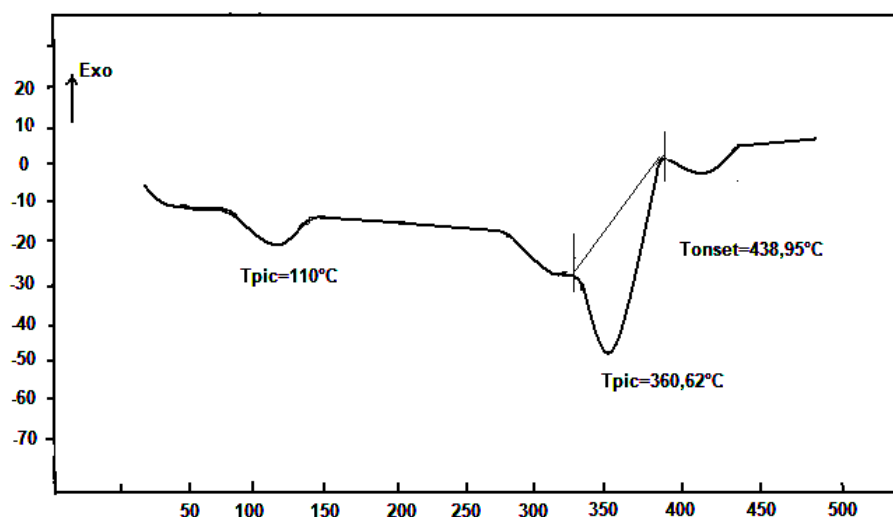


Figure 8: Thermogramme DSC du copolymère poly(α -MS -co-VDC).

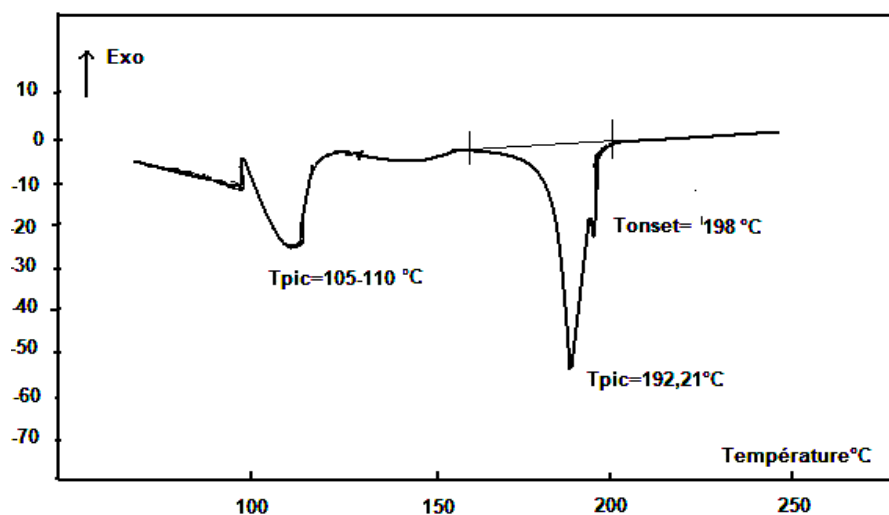


Figure 9: Thermogramme DSC du copolymère poly (Styrène -co-VDC).

-la présence à la fois de la température de transition vitreuse (T_g) et de la température de fusion (T_m), montre que le poly (α -MS -co-VDC) est semi cristallin.

La T_g du poly (VDC/ α -MS) > T_g poly (VDC/styrène) > T_g > poly VDC Ceci est du à la grande réactivité du α -MS dans le copolymère (VDC/ α -MS) car le groupement donneur du (méthyle) augmente la densité électronique dans le noyau aromatique, et de ce fait la molécule devient plus réactive par rapport au poly (VDC/styrène) [18], qui est lui-même plus réactif à celle du poly VDC [15].

IV.8- Analyse par UV

La figure 10, présente le spectre d'absorption UV du poly α - MéthylStyrène, et La figure 11, présente le spectre d'absorption UV du poly (α -MS-co-VDC) produit de la réaction de la copolymérisation en masse du α - MéthylStyrène avec le chlorure de vinylidène par la Maghnite H^+ .

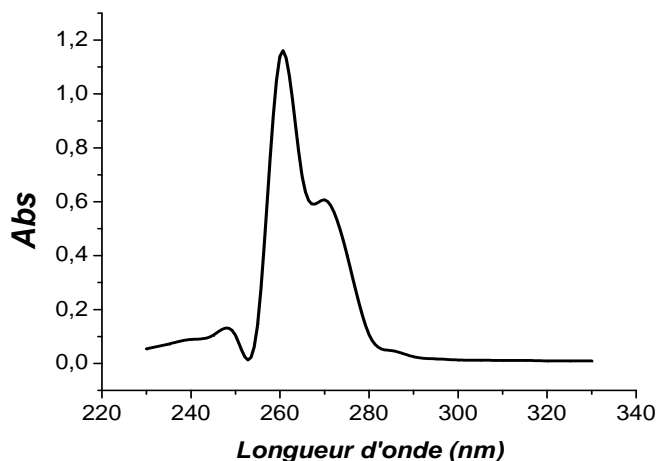


Figure 10: Le spectre d'absorption en UV du Poly (α -methylstyrène) dans le CCl_4 .

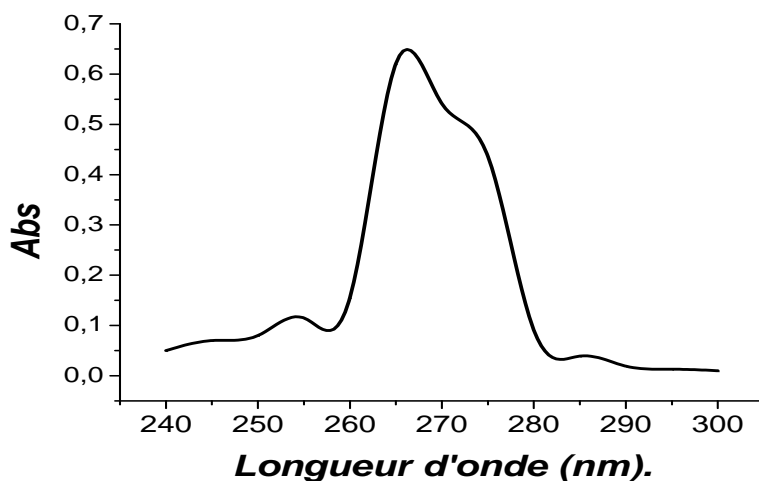


Figure 11: Le spectre d'absorption en UV du Poly (α -MS-co-VDC) dans le CCl_4 .

La comparaison entre les spectres UV du poly α - MéthylStyrène, et du copolymère Poly (α -MS/VDC), permet de déduire que l'absorption du groupement phényle dans le polymère a subi un effet bathochrome d'une longueur d'onde observée

à $\lambda_{\max} = 260 \text{ nm}$ pour le poly α - MéthylStyrène (figure 10), et vers $\lambda_{\max} = 265 \text{ nm}$ pour le poly(α -MS-co-VDC), figure 11. le facteur de cet effet sont les unités du Chlorure de Vinylidène dans la chaîne du polymère.

V- Etude Cinétique

Nous avons voulu savoir comment évolue notre système en fonction des différentes expériences en modifiant à chaque essai l'un des paramètres de synthèse.

Compte tenu des résultats trouvés au deuxième chapitre, nous avons conservé pour la suite de notre étude sur la copolymérisation du α -MS avec le chlorure de vinylidène, le rapport $[\text{Cat}] / [\text{M}]$ égal à 15% et une $T = 0\text{C}^\circ$ pendant 24h.

V-1- Influence de la quantité de catalyseur sur le rendement

Afin de connaître l'effet de la quantité de catalyseur sur le rendement, on a réalisé une série d'expériences en masse, en variant la proportion du catalyseur lors de l'expérience E₃ (30% α -MS + 70% VDC).

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau 8.

Tableau 8: Variation du rendement en fonction de la quantité du catalyseur.

Expérience	1	2	3	4	5	6
Maghnite H ⁺ (%en masse).	7	10	13	15	18	20
Rendement (%)	16	28,5	38	48,4	41	36,2
Maghnite Na ⁺ (%en masse).	7	10	13	15	18	20
Rendement (%)	20.5	30.5	40	52	43	38.2

- $n_{\alpha\text{-MS}}/n_{\text{VDC}} = (30/70)$, $T=0\text{C}^\circ$, en masse et $t=24\text{h}$.

D'après le tableau 8, on remarque que le rendement de la réaction augmente avec l'augmentation de la quantité du catalyseur employé lors de la copolymérisation, grâce à l'augmentation de la surface spécifique.

V-2 –Influence de la quantité de catalyseur sur la viscosité intrinsèque

Nous avons étudié la viscosité intrinsèque en fonction de la quantité de la Maghnite –H⁺. Les résultats trouvés sont illustrés dans le tableau 9.

Tableau 9 : La variation de la viscosités intrinsèque en fonction de la quantité de Maghnite –H⁺ .

Expérience	1	2	3	4	5	6
Maghnite -H ⁺ (%)	10	13	15	18	20	23
η (ml/g)	5.3	5.12	5.02	5,00	4,89	4,77

$n_{\alpha\text{-MS}}/n_{\text{VDC}} = (30/70)$, $T=0\text{C}^\circ$, en masse et $t=24\text{h}$.

D'après le tableau 9, on observe que La viscosité intrinsèque du copolymère est inversement proportionnelle à la quantité de la Maghnite-H⁺ employé lors de la copolymérisation. Ce phénomène est du à l'augmentation du nombre de chaîne en propagation lors de l'emploi d'une grande quantité de catalyseur, de ce faite on n'obtient que des copolymères de chaîne courtes ayants des faibles valeurs de viscosité intrinsèque.

V-3- Influence du rapport molaire $n_{\alpha\text{-MS}}/n_{\text{VDC}}$ sur le rendement

Pendant toute la durée de la copolymérisation du α -MS avec le VDC, nous avons varié le rapport molaire α -MS/VDC, le temps étant fixe, $t=24\text{h}$ et la température maintenue constante $T=0\text{C}^\circ$. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Influence du rapport molaire α -MS/VDC sur le rendement.

Expérience.	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅
$n_{\alpha\text{-MS}}/n_{\text{VDC}}$	20/80	25/75	30/70	35/65	40/60
Rendement (%) (15% H ⁺)	15,8	25,5	48,4	43	39,2
Rendement (%) (15% Na ⁺)	17.6	27.3	52	45	40.9

Chaque réaction se déroule à $T=0\text{C}^\circ$, durant 24h, Quantité de VDC= 3g, quantité de Maghnite =0,23g.

Selon le tableau 10 on remarque que le rendement augmente significativement en fonction de l'élévation du rapport du α -MS employé lors de la copolymérisation, Ceci est du à la grande réactivité du α -MS par rapport à celle du VDC, car le groupement donneur du (méthyle) augmente la densité électronique dans le noyau aromatique et de ce fait la molécule devient plus réactive. Donc les copolymères contenant une fraction du α -MS élevée sont obtenus avec des bons rendements jusqu'à le rapport 30/70, au delà de cette valeur le rendement subi une diminution.

V-4- Influence du rapport Molaire α -MS/VDC sur la viscosité intrinsèque

Dans le but de connaître la nature physique des copolymères obtenus, l'évolution des viscosité intrinsèques dans le solvant (THF) à 25C° en fonction des rapport molaire a été étudiée. La concentration est prise égale à 0,1g/10ml.

Les résultats obtenus sont réunis dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Influence du rapport molaire ($n_{\alpha\text{-MS}}/n_{\text{VDC}}$) sur la viscosité intrinsèque.

Expérience	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅
$n_{\alpha\text{-MS}}/n_{\text{VDC}}$	20/80	25/75	30/70	35/65	40/60
η (ml/g)	4,76	4,91	5,02	5,03	5,05

On remarque que l'augmentation de la viscosité intrinsèque est proportionnelle à l'augmentation du rapport du α -MS employé lors de la copolymérisation, Ceci est dû à la réactivité élevée du α -MS par rapport à celle du VDC, ainsi qu'à sa masse moléculaire la plus élevée.

V-5- Variation du rendement au cours du temps

Nous avons voulu savoir comment évolue notre système (30% α -MS +70% VDC +15% Magh) en masse, à $T=0^\circ\text{C}$ l'ors de l'expérience 3 au cours du temps.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau 12.

Tableau 12: variation du rendement en fonction du temps des expériences E₃₋₁,E₃₋₇

Expérience	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇
t (h)	21	22	23	24	25	26	27
R(%) 15% H^+	15,6	30	39.5	48,4	40,66	38	19.5
R(%) 15% Na^+	17.3	31.7	42	52	44.65	39.8	21.6

Chaque réaction se déroule à $T=0^\circ\text{C}$, en masse, Quantité de VDC= 3g, 1,57g de α -MS. (30% α -MS +70% VDC), quantité de Maghnite égal à 0,23g (15%).

Selon le tableau 12, on remarque que le rendement est proportionnel au temps. Les premières 21 heures le rendement est très faible, d'où un amorçage lent, puis il

augmente jusqu'à atteindre un maximum de (48,4%) lorsqu'on utilise la Magh H^+ et (52%) lorsqu'on utilise la Magh Na^+ , au-delà de ces deux valeurs on observe une diminution du rendement, ceci est expliquée par une réaction de dépolymérisation.

V-6 - Variation de la viscosité intrinsèque au cours du temps

Nous sommes intéressés de suivre l'évolution de la viscosité intrinsèque lors de l'expérience E_3 au cours du temps.

Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 13.

Tableau 13 : Variation de la viscosité intrinsèque en fonction du temps.

Expérience	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6
t (h)	21	22	23	24	25	26
η (ml/g)	3,22	3,80	4,66	5,02	4,5	4,12

On remarque que les viscosités intrinsèques augmentent avec le temps jusqu'à atteindre un maximum de (5,02ml/g), au-delà de cette valeur, on observe une diminution de la viscosité intrinsèque ceci est expliquée par une réaction de dépolymérisation.

V-7- Influence du solvant sur le rendement

Nous avons voulu savoir comment évolue notre système (1.57g de α -MS + 3g de VDC+0,23g de Maghnite $-H^+$), à $0C^\circ$ pendant 24h. On a utilisé une série de solvants avec des constants diélectriques différents, chaque réaction se termine par l'addition de solvant à chaud en volume 5 fois la quantité du polymère. Pour ôter la Maghnite, puis on le précipite dans le méthanol à froid (non solvant).

Les conditions expérimentales sont reportées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : les conditions expérimentales des différents solvants

Expérience	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Solvants	Constante diélectrique (F.m-1)	Moment dipolaire (Debye)	R (%)
S ₁	1,57	3	1,4-dioxane	2,21	1,5	48,4
S ₂	1,57	3	CHCl ₃	4,81	3,8	39,2
S ₃	1,57	3	THF	7,58	5,8	30
S ₄	1,57	3	1,2-dichloro benzène	9,93	7,1	25,8

Le rendement maximum est obtenu quand on utilise le 1,4 dioxane à chaud comme solvant.

V-8- Influence de la température sur le rendement de la synthèse en masse du poly (α -MS -co- VDC)

l'effet de température

Une quantité de catalyseur 15% de la masse de monomère (0,23g). Ont été choisies pour synthétiser le poly (α -MS -co- VDC) Pour étudier l'effet de température sur le rendement de la réaction, on a réalisé une série de réaction sous différentes température pendant 24heures.

Le Tableau 15 montre les résultats de cette étude.

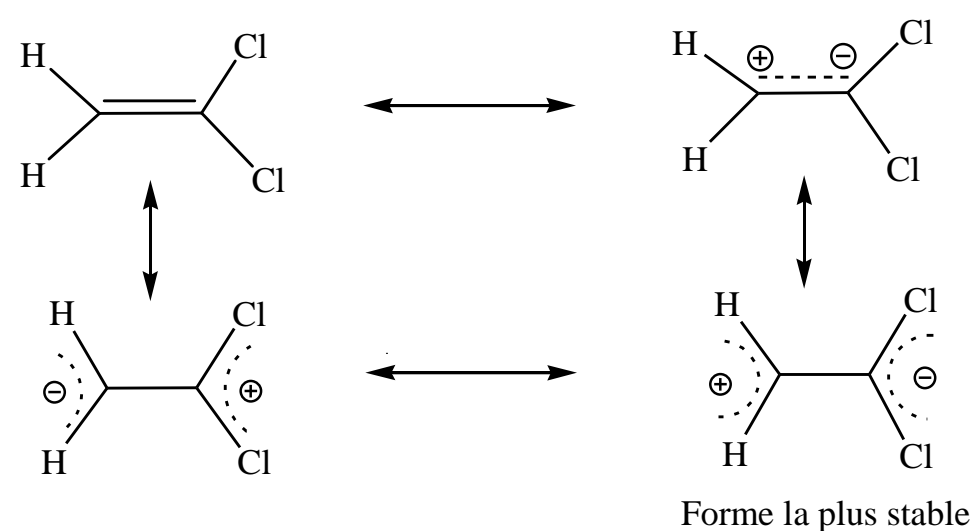
Tableau 15 : Influence de la température sur le rendement.

Température (C°)	0	5	10	15	20
R (%) 15% H⁺	48,4	45	38,3	30,5	15.5
R (%) 15% Na⁺	52	48.5	40.33	32.66	17.5

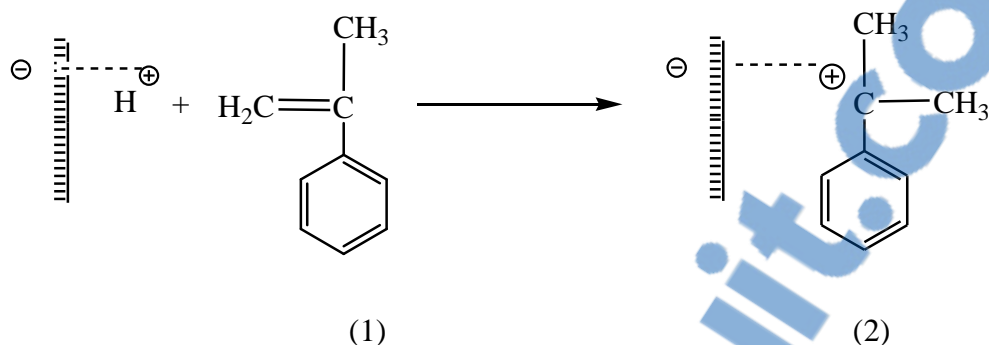
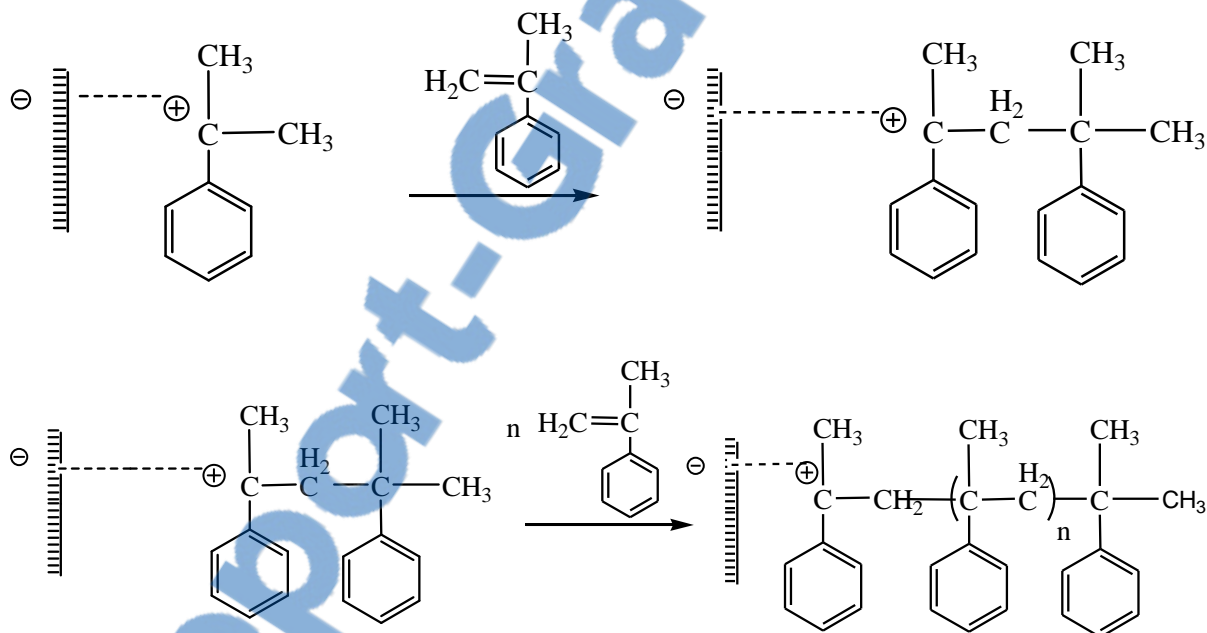
Selon le tableau 15, on remarque que le polymère atteint un maximum d'environ de 48,4% (en présence du Magh H^+) et 52% (en présence du Magh Na^+) à 0 C°, cela veut dire que la température influx sur la réaction, la diminution du rendement est expliqué par le fait que chaque réaction possède une température de plafond.

b- La relation entre la structure et la réactivité chimique

Formes mésomères du monomère VDC

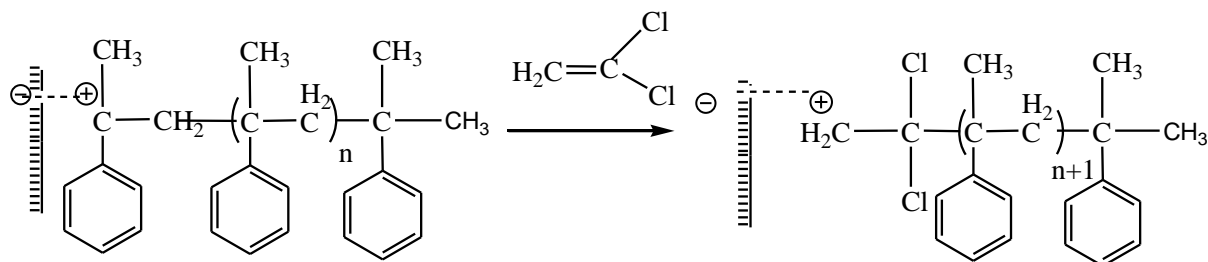


Selon les deux formes mésomères du VDC on obtient deux produits finals a la fin de la réaction (PVDC de type tête à tête et PVDC de type tête à queue).

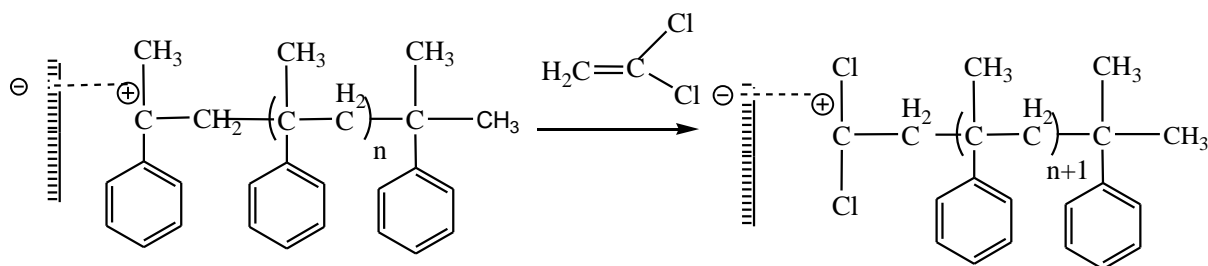
VI- Mécanisme probable de la réaction lors l'utilisation de la Maghnite H^+ **Initiation** : fixation du proton H^+ et formation du premier centre actif.**Propagation** : la réaction se poursuit par l'attaque du monomère 1 sur le centre actif formé pour aboutir à la formation du cation polystyrile.

Réinitiation : réaction entre la molécule du VDC et le cation polystyrile.

Voie 1 :

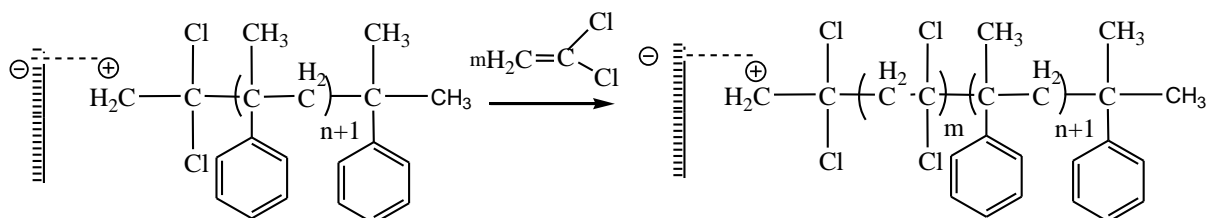


Voie 2 :

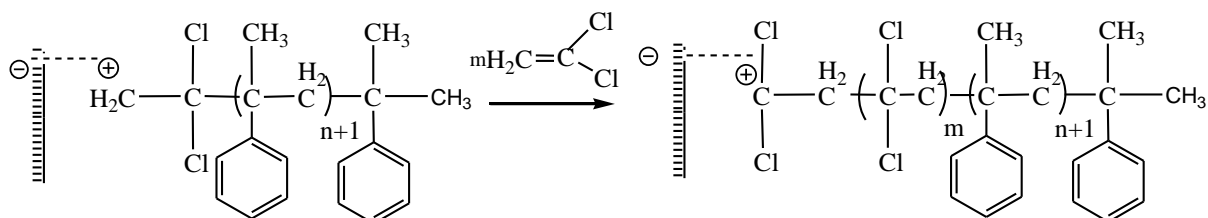


- Propagation : après la formation de l'ion ponté, l'attaque du VDC se fait d'une coté ou d'autre et ceci est due aux formes mésomères possibles du VDC.

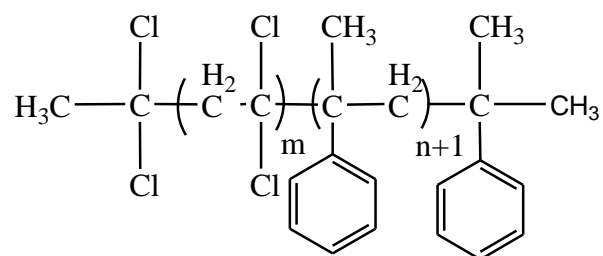
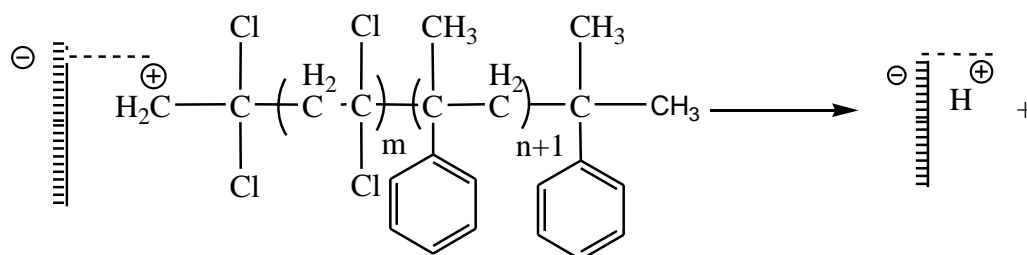
Voie 1 :

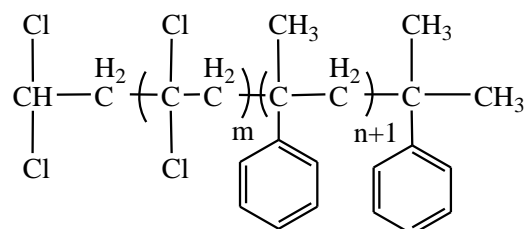


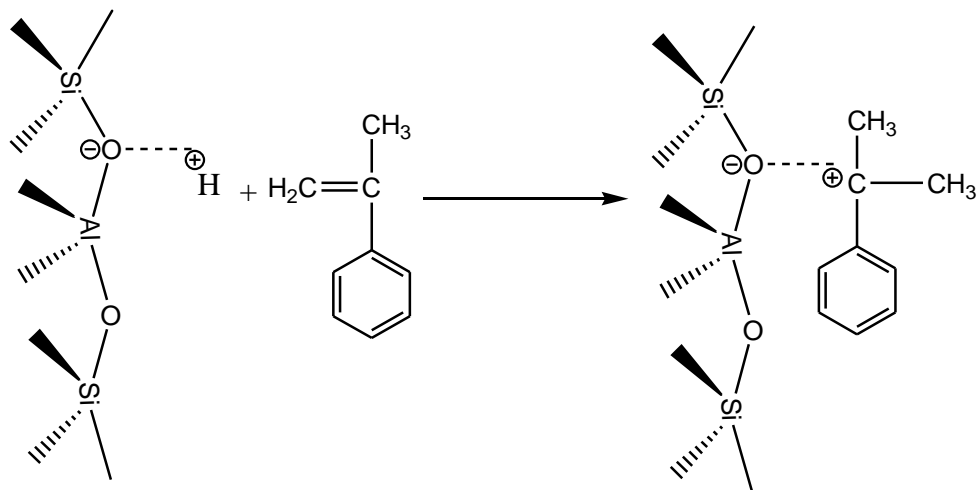
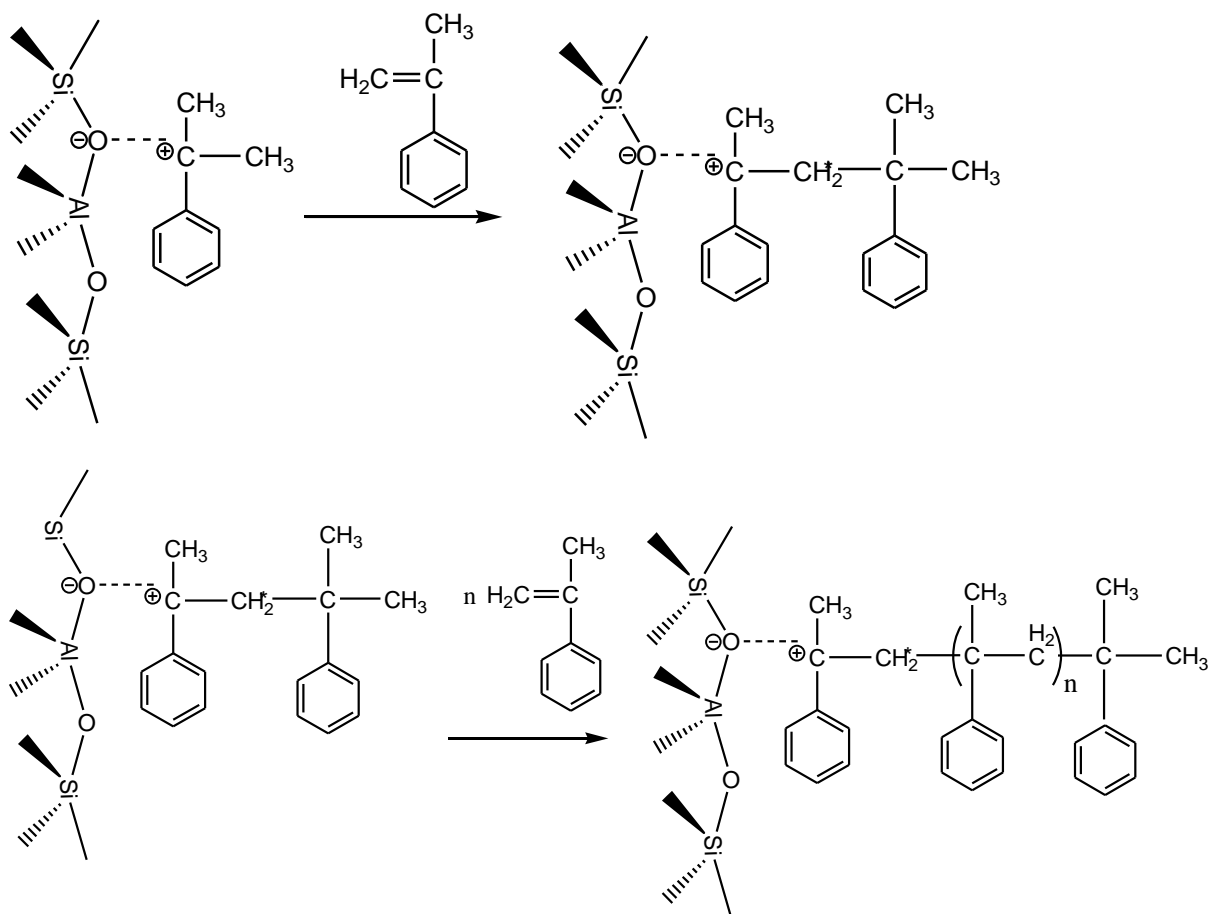
Voie 2 :



Voie 1 :

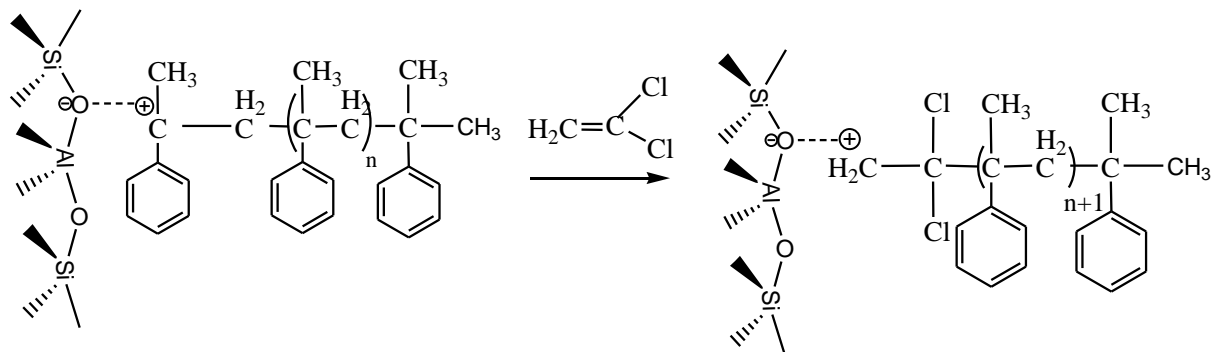


$$\text{Base}^- + \text{Polymer-H} \rightarrow \text{Polymer}^- + \text{H}^+$$


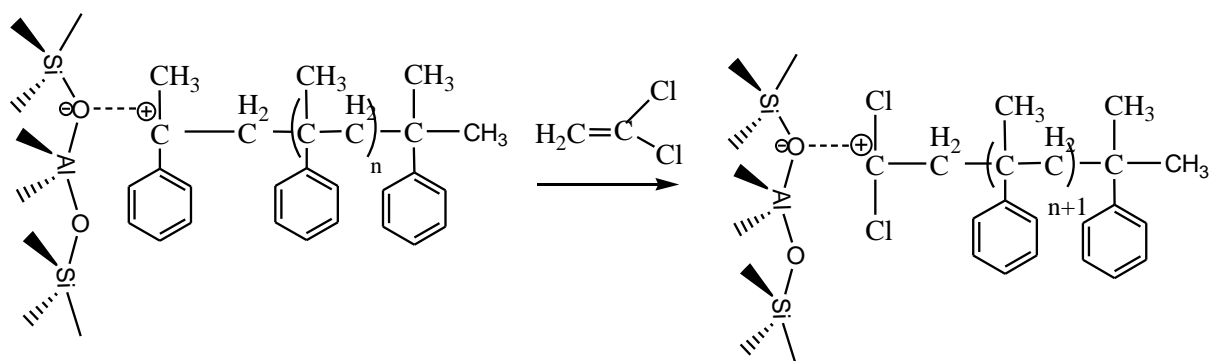
VII- Mécanisme probable de la réaction**VII -1- Initiation** : fixation du proton H^+ et formation du premier centre actif.**VII -2-Propagation** : la réaction se poursuit par l'attaque du monomère 1 sur le centre actif formé pour aboutir à la formation du cation polystyréile.

- **Réinitiation** : réaction entre la molécule du VDC et le cation polystyrile.

Voie 1 :

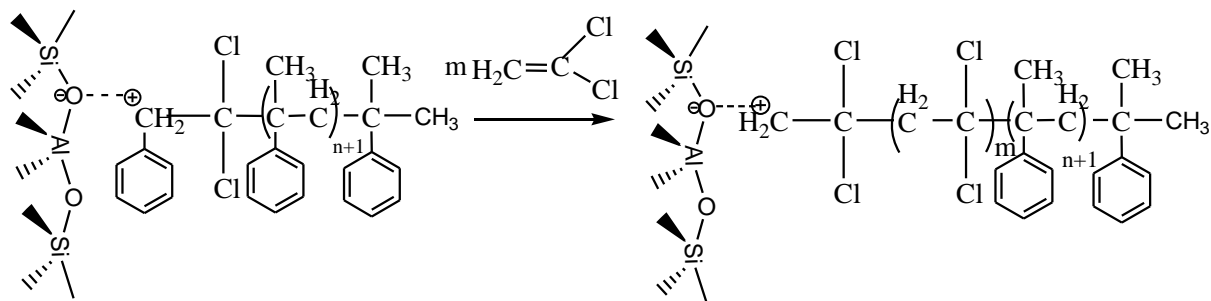


Voie 2 :

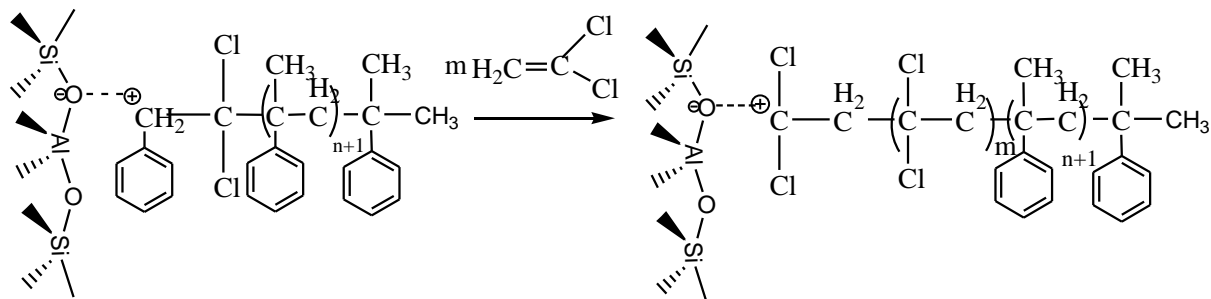


- **Propagation** : après la formation de l'ion ponté, l'attaque du VDC se fait d'une coté ou d'autre et ceci est due aux formes mésomères possibles du VDC.

Voie 1 :

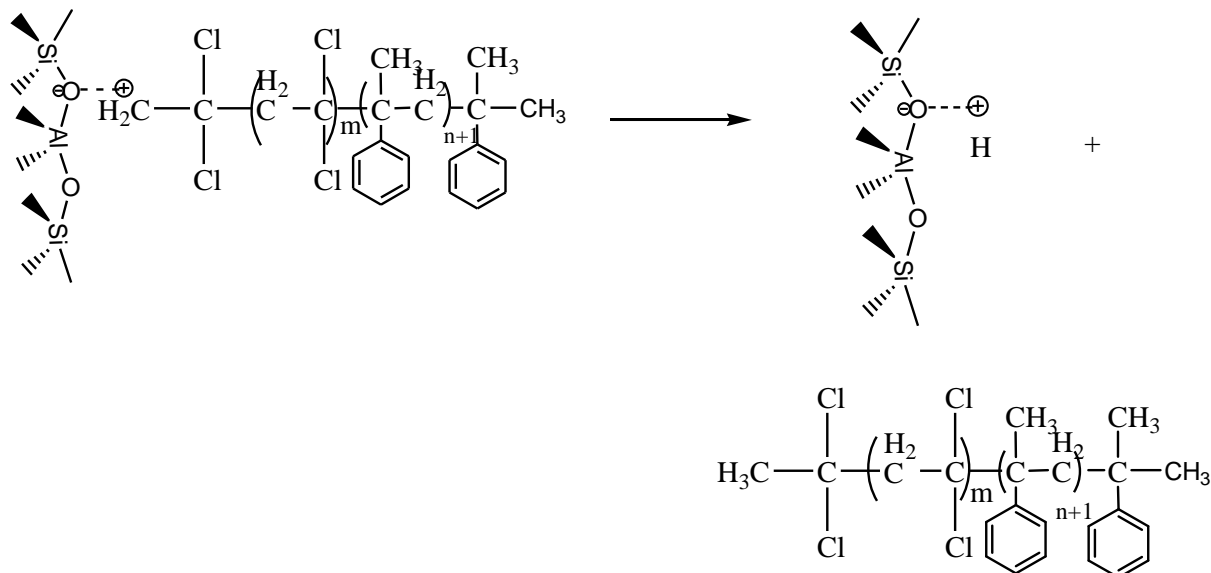


Voie 2 :

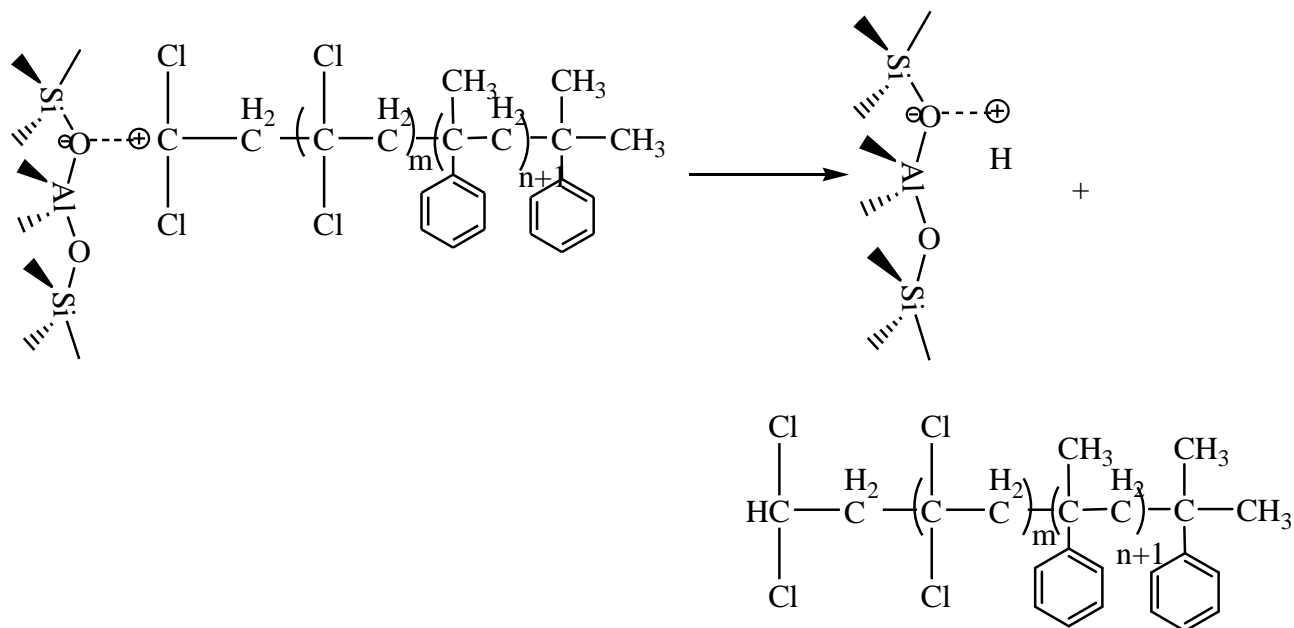


- **Terminaison** : la réaction se termine par un transfert spontané d'un proton H^+ .

Voie 1 :



Voie 2 :



Conclusion

L'utilisation d'un monomère plus réactif que le styrène nous donnera de bons rendements comme le cas de l' α -MS. Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse du copolymère poly (α -MS - co -VDC) par catalyse hétérogène est étudiée.

En effet un acide solide, la Maghnite est utilisé pour la copolymérisation du VDC avec le α -MS, avec un rapport molaire α -MS/VDC égal à (30/70), où de bon rendement sont obtenus (48,4%) par la maghnite H^+ et (52%) par la maghnite Na^+ .

L'obtention des copolymères α -MS/VDC est confirmée par différentes méthodes d'analyses.

Selon les résultats obtenus à partir des analyses IR, montre la présence des bandes correspond aux liaisons : CH, CH_2 , CH_3 , ainsi que la bande correspond à la liaison C-Cl.

Selon les résultats obtenues à partir des analyses **RMN 1H** , on constate que : l'échantillons E_3 est composé de 2 copolymères.

Les 2 copolymères synthétisés sont composés de deux chaînes : chaîne **1** courte de poly méthylstyrène et chaîne **2** longue de PVDC, un copolymère majoritaire de type tête à queue et l'autre copolymère minoritaire de type tête à tête.

Les masses molaires moyennes en nombre déterminées par la RMN 1H et par **GPC** se concordent.

Les propriétés thermiques ont été mises en évidence par la DSC

Selon les résultats observés à partir des analyses **GPC**, on peut calculer le nombre de motif de chacun des monomères.

Pour mieux interpréter les résultats on a étudié l'effet des différents paramètres tels que :

Le rapport molaire, la quantité de la Maghnite, Le temps, La température et Le solvant sur la synthèse du poly (α -MS-co- VDC)

- ✓ L'augmentation de la quantité de la Maghnite engendre la croissance du rendement mais au delà de 15% du catalyseur on aura une diminution.
- ✓ Les rendements augmentent en fonction du temps, et atteignent un maximum de 48,4 % pour la Maghnite H⁺ et 52% pour la Maghnite Na⁺ pour une durée de 24h.
- ✓ L'analyse UV montre un déplacement bathochrome du polymère, une longueur d'onde maximale vers $\lambda_{\max} = 265$ nm.
- ✓ Le copolymère subit une dégradation à des températures plus élevées d'où la diminution du rendement.

Malgré que le chlorure de vinylidène ne se polymérise pas par voie cationique, M. Chaibi [18], a réalisé une étude sur la copolymérisation du chlorure de vinylidène avec le styrène catalysé par la Maghnite H⁺. et dans le but d'augmenter les propriétés physico-chimiques et d'améliorer ces résultats, on a copolymérisé VDC avec le α -MS

Nous avons proposé un mécanisme basé sur les résultats obtenus par l'étude cinétique de la réaction pour le système (α -MS-co- VDC) /Maghnite.

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 Campany Stamford Rresearch Laboratoires stamford, CONNECTICUT, (1968).
- [3].D.C.ALLPORT, and W. H. JAMES, Eds., "Block copolymers" , Halsted Press (WILEY), NEW YORK, (1973).
- [4].O. NUKEN, and S. PASK, "Telechelic Polymers", in "Encyclopedic of Polymers, Science and Enginneerring " Vol. 16, H. P. 494 – 532 F MARK, N. M. BIKALES, C. G. OVERBERG, and MENGES, Eds., WILEY- Interscience, NEW YORK, (1989).
- [5]. R. A. REGISTER, M. FOUCART, R. JEROME, . S. DING, and S. L. COOPER, Macmolecules, 21, 1009, (1988).
- [6]. Faust, R. and J. P. Kenndy, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. , 25, 1847 (1987).
- [7]. Faust, R. , A. Fehervari, and J. P. Kennedy, Polym. Bull. , 15, 317 (1986).
- [8]. Higashmura, T. and M. Sawamoto, Makromol. Chem. Macromol. Symp. , 13/14, 457 (1988).
- [9]. Higashimura T. and M. Sawamoto, Makromol. Chem. Suppl. , 12, 153 (1985).
- [10]. Sawamoto, M. , J. Fujimori, and T. Higashmura ,Macromolecules, 20, 916 (1987).
- [11]. J.P.Kennedy, and E.Maréchal, Carbocationic Polymerizations, «Wiley-interscience», New York, (1983).
- [12]. Camford Information Services Inc. CPI product profiles. Polyvinylidene chloride (PVDC). Don Mills, Ontario (1992).
- [13].R.A.Wessling,«polyvinldène chlride», Gordon and Breach,New ork (1977).
- [14]. R.A.Wessling, j.Appl.polym.sci.14,1531(1970).
- [15].S.W.Lasoki, W.H.Cobbs,j.polym.sci.36,21(1959).
- [16].D.K.Owens, j.Appl.polym.sci.13,1741(1969).
- [17].R.D.Bohmeaud,R.A .Wessling,j.Appl.polym.sci.16,1761(1971).
- [18].M. CHAIBI. "Thèse de Magister". Université d'oran (2004).

Chapitre IV

Copolymérisation de L' α -MéthylStyrène
et L'IsobutylVinyléter Catalysée
Par La Maghnite

I-Généralités sur la copolymérisation

La copolymérisation permet la synthèse d'un nombre de produit quasi- illimité par simple changement de la nature et des proportions relatives de deux unités monomères du copolymère.

I-1- Copolymères à bloc

Comme définitions générale des copolymères diblocs, il est entendu ici qu'un premier bloc à structure homopolymère est formé dans une première étape, et que le second bloc, à structure homopolymère, est formé lors d'étapes ultérieures, spécifiquement par des réactions mettant en jeu les groupes fonctionnels présents aux extrémités des blocs existants pour produire une chaîne macromoléculaire finale à structure linéaire.

Des copolymères à blocs en forme d'étoile, des copolymères greffés, des copolymères à blocs cycliques, et d'autres architectures séquencées plus « complexes» (dendrimères, copolymères hyperramifiés, étoiles à branches greffées, etc.

ont pu être élaborés grâce, notamment, au développement des techniques de polymérisation «vivantes/contrôlées».

Les comportements de ces systèmes aux différentes échelles ont aussi été étudiés, à la fois à l'état solide et en solution diluée.

La copolymérisation à bloc est très importante parce qu'elles nous donnent un moyen de combiner un matériel avec de différentes propriétés qui peuvent être incompatibles par un mélange simple [1-3].

I-2- Copolymérisation vivante

Les polymères vivante permettent aussi la préparation des copolymères à bloc, aussi bien que des copolymères greffées et des polymères ramifiés ou même en étoile avec des architectures contrôlées (précise).

D'un point de vue pratique, il existe trois méthodes conduisant à la formation d'un copolymère à blocs [4] :

La première méthode est la polymérisation séquentielle “vivante” et/ou contrôlée de deux monomères ou plus (A et B dans le cas particulier d'un copolymère dibloc).

La deuxième méthode consiste à polymériser un monomère B à partir d'un macroamorceur préformé à base du monomère A.

On obtient alors un copolymère poly(A-b-B). Cette voie diffère de la précédente par l'absence de continuité dans le processus de polymérisation lors du passage du monomère A au monomère B. Dans ce dernier cas, l'homopolymère poly(A) doit être isolé et doté d'une fonction susceptible d'amorcer la polymérisation de B.

Cette méthode est mise en œuvre lorsque la polymérisation des deux monomères fait appel à des processus de polymérisations différents. Il convient dans la plupart des cas de transformer la nature des centres actifs en fin de polymérisation du monomère A pour les rendre aptes à amorcer la polymérisation de B.

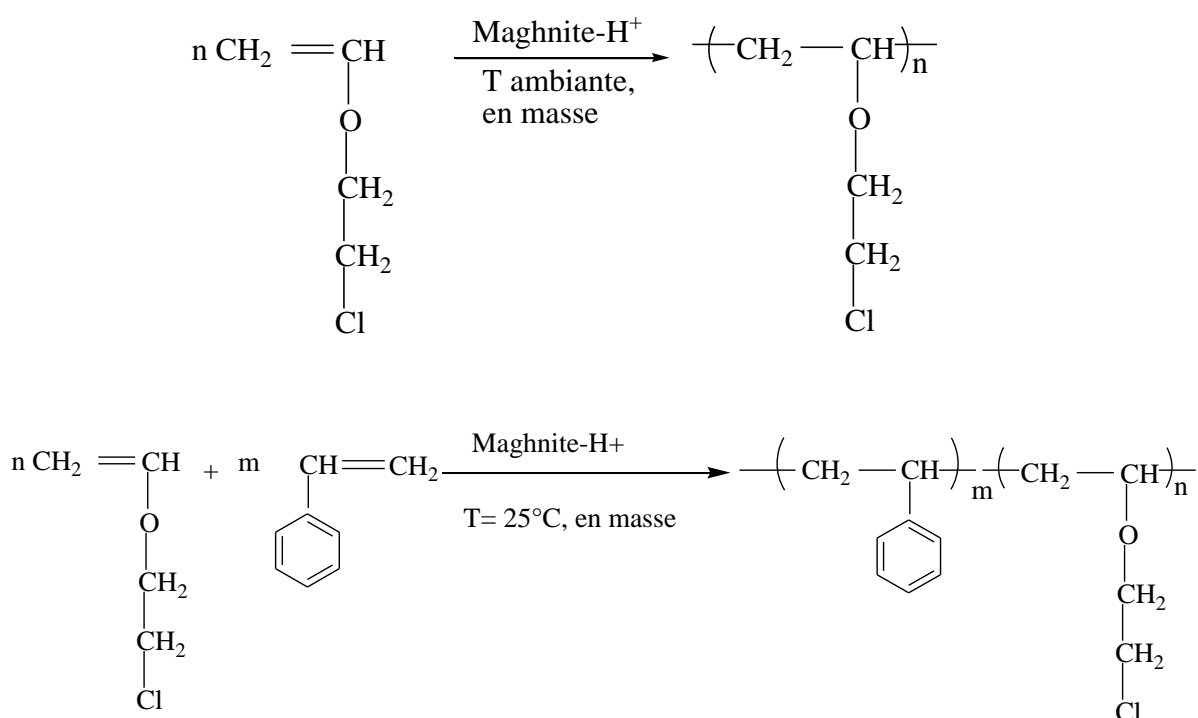
La troisième méthode à la formation d'un lien covalent entre deux précurseurs homopolymères poly(A) et poly(B) (préparés indépendamment), à partir de l'une des extrémités, formant ainsi le copolymère à blocs poly(A-b-B).

Pour donner de bons résultats, cette méthode implique que la réaction de couplage soit sélective, rapide et totale. En effet, en raison de la répulsion entre chaînes polymères de nature différente et de leur encombrement, la rencontre entre des sites réactifs antagonistes est difficile à provoquer.

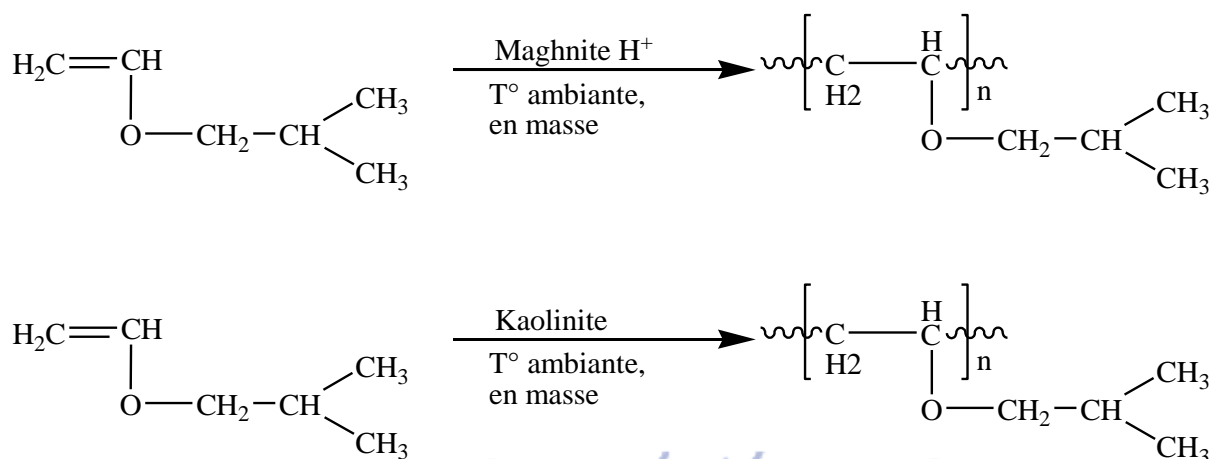
II- La polymérisation des éthers vinyliques par la Maghnite H^+

Au sein du laboratoire de chimie des polymères (LCP) de l'université d'Oran, Plusieurs travaux sont effectuées dans la synthèse des homopolymères et copolymères à base des éthers vinyliques par la Maghnite- H^+ [5-7].

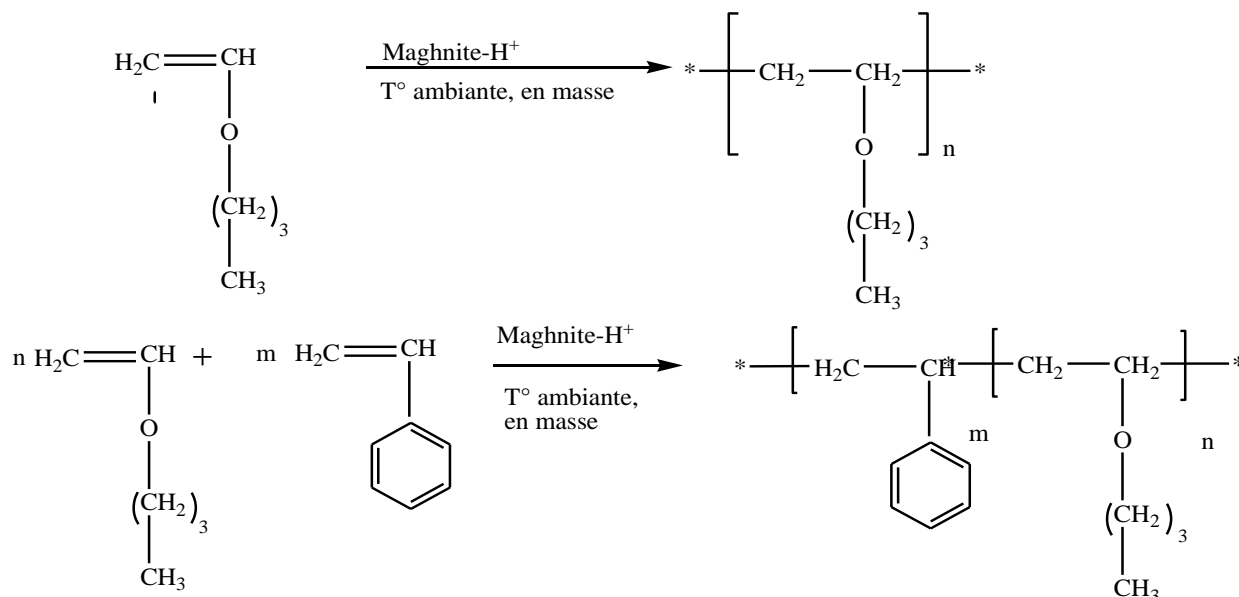
* Homopolymérisation du 2-Chloroéthyl Vinyl Ether et sa copolymérisation avec le styrène par la Maghnite- H^+ [5].



* La polymérisation de Isobutylvinyl Ether par la Maghnite H^+ et la Kaolinite de Tamazert [6].



* Homopolymérisation de n-butylvinyl Ether et sa copolymérisation avec le styrène par la Maghnite H^+ [7].



II-1- Copolymérisation du 2- Chloroethyl Vinyl Ether avec le Styrène par catalyse homogène

H. Cramail et col [8], ont utilisé le 2- Chloroethyl Vinyl ether (CEVE) et le Styrène comme monomères pour synthétiser des copolymères à blocs, le catalyseur utilisé pour cette synthèse est le Trimethylsilyl iodide (TMSI) en présence de ZnI_2 la Figure 1 : représente cette synthèse :

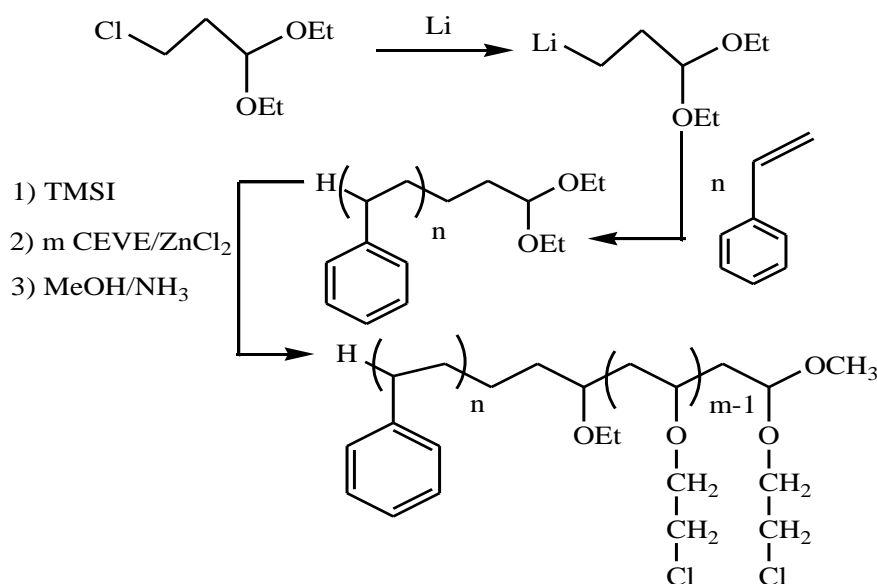
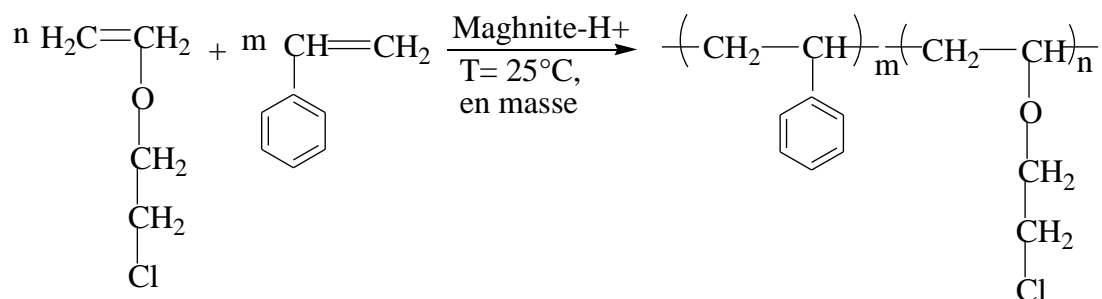


Figure 1 : Copolymerisation du CEVE avec le Styrène par TMSI / ZnI_2 .

II-2- Copolymérisation du 2- Chloroethyl Vinyl Ether avec le Styène par la Maghnite H^+

La copolymérisation du CEVE avec le Styène catalysée par la Maghnite- H^+ (0.25M), a été réalisée en masse à 25°C [5], selon le schéma réactionnel suivant :



Les conditions expérimentales utilisées sont décrites dans le tableau 1.

Tableau 1 : Conditions expérimentales de la copolymérisation de CEVE avec le Styène catalysée par la Maghnite- H^+ (0.25M), en masse, à $T^\circ=25^\circ\text{C}$.

Expérience	Maghnite- H^+ (% en masse)	Temps (h)	Rendement (%)	$[\eta]$ (ml/g)
E1	1	6	57.45	3.75
E2	2	4	64.08	2.78
E3	3	3	72.21	2.09
E4	4	Spontanée	-	-
E5	5	Spontanée	-	-

$n \text{ CEVE}=0.009\text{mole (50\%)}$, $n\text{St}=0.009\text{mole (50\%)}$, $T=25^\circ\text{C}$ en masse.

II-3- Caractérisation du poly (2-Chloroéthyl Vinyl Ether- co- Styène)

II-3- 1- Analyse par RMN- 1H

Le copolymère obtenu a été caractérisé par RMN 1H (300MHz) (**Figure 2**), le solvant utilisé est le chloroforme deutéré ($CDCl_3$).

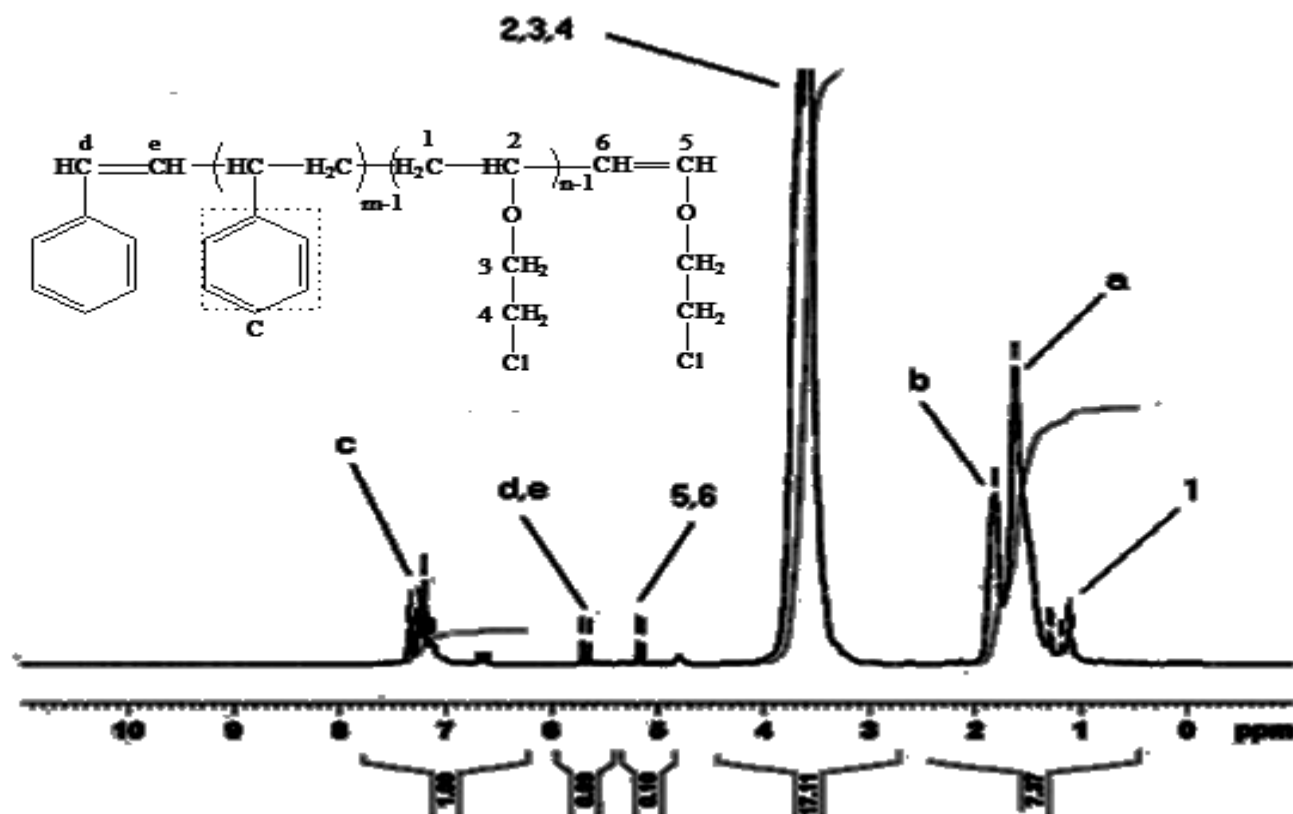
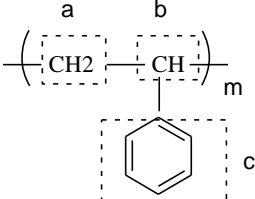
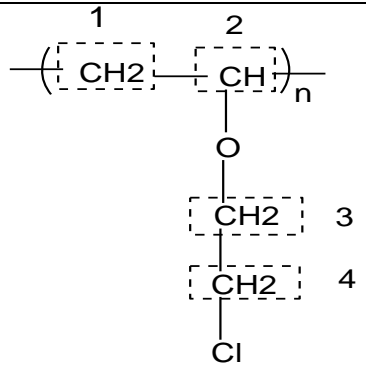


Figure 2 : Spectre RMN- 1H du copolymère CEVE-Styrène dans le $CDCl_3$ (300 MHz).

On remarque des pics situés entre 5.1 à 5.2 ppm correspondant aux protons du vinyle en bout de chaîne (5,6) du CEVE et des pics situés entre 5.6 à 5.7 correspondant probablement aux protons du vinyle en bout de chaîne (d,e) du Styène.

Les déplacements chimiques des différents protons sont portés dans le tableau 2.

Tableau2 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le poly (CEVE-co- St).

Polymère	δ (ppm)	Nature du proton
Polystyrène	$-\underline{\underline{CH}}$ (b) 1.80 $-\underline{\underline{CH_2}}$ (a) 1.4-1.5 cycle aromatique (c).7.13-7.35	
Poly (CEVE)	$-\underline{\underline{CH_2}}$ (3), $-\underline{\underline{CH}}$ (2) $-\underline{\underline{CH_2}}Cl$ (4)3.55 -3.62 $-\underline{\underline{CH_2}}$ (1) 1.1	

II-3-2- Analyse par RMN- ^{13}C

Le copolymère obtenu a été caractérisé par RMN- ^{13}C (300 MHz) dans le $CDCl_3$ (figure 3). Les déplacements chimiques des Différents carbones de poly (CEVE-co- St), sont portés dans le tableau 3.

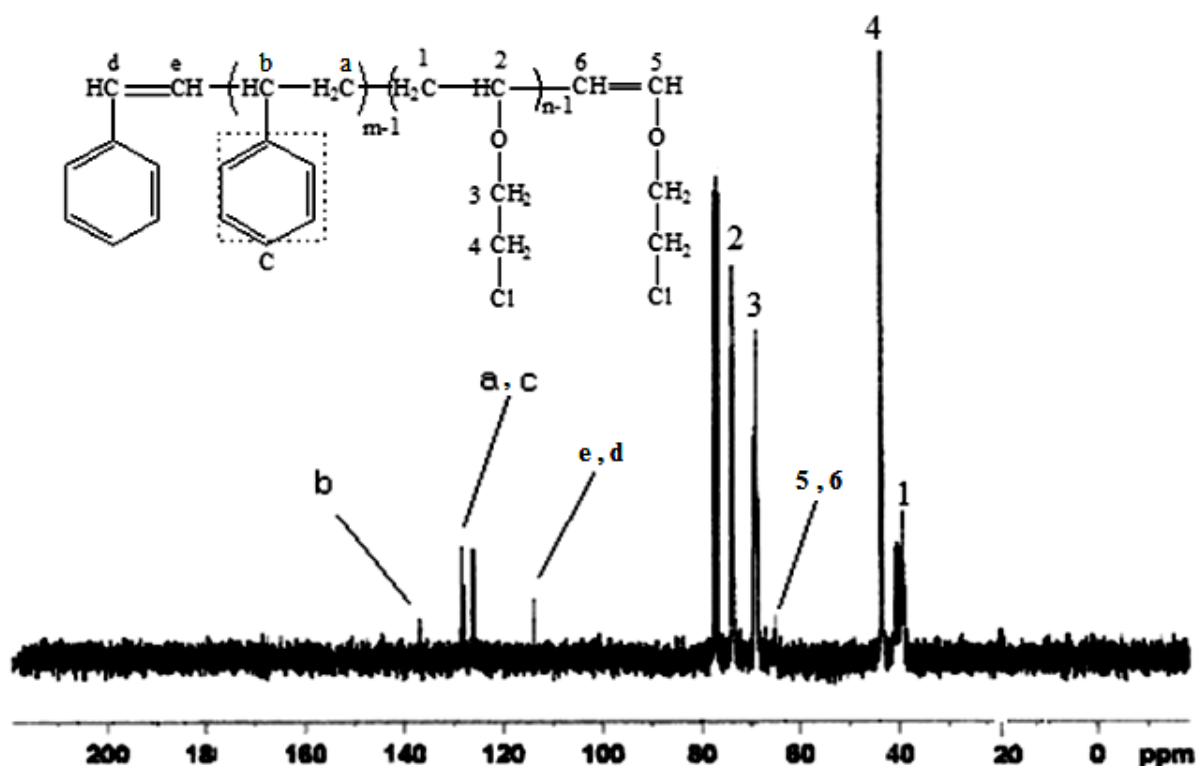


Figure 3: Spectre RMN- ^{13}C du copolymère CEVE-Styrène dans le $CDCl_3$ (300 MHz)

Tableau3 : Déplacements chimiques des différents carbones présents dans le poly (CEVE-co- St).

Polymère	δ (ppm)	Nature du carbone
Polystyrène	$-\underline{CH}_2$ (a).....113.7 $-\underline{CH}$ (b)136.8 cycle aromatique (c)....126 –128	
Poly (CEVE)	$-\underline{CH}$ (6), $-\underline{CH}$ (5).....60-65 $-\underline{CH}_2$ (3), $-\underline{CH}$ (2).....65-75 $-\underline{CH}_2$ Cl (4)45 $-\underline{CH}_2$ (1).....35-40	

III- Copolymérisation vivante du Polystyrène –poly(vinyl ether)

Higashimura et al [9], Ont pu synthétiser un copolymère à bloc de poly(p-méthoxystyrène)/poly(isobutylvinyl éther) par polymérisation cationique vivante catalysé par un système I_2 dans un solvant non polaire CCl_4 à $-15^\circ C$.

L'utilisation d'un solvant polaire a exigé l'utilisation de Bu_4NCl , qui a été cru réprimer la dissociation ionique de la fin de chaîne grandissante.

Suite à la conversion complète du p-méthoxystyrène, l'isobutyl vinyl éther est ajouté à la charge pour obtenir un copolymère dibloc.

Sawamoto et Kennedy [10], synthétise un poly((α -methylstyrene)-b-poly(isobutyl vinyl ether)-b-poly(α -methylstyrene)), un copolymère tribloc.

Ohmura et al [11], synthétise le copolymères à bloc, le poly(methyl vinyl ether)–polystyrène, catalysé par HCl en présence de $SnCl_4$ et Bu_4NCl dans le CH_2Cl_2 à $-78^\circ C$.

La polymérisation vivante est une technique permettant de synthétiser des polymères et des copolymères avec une bonne précision de la masse molaire et de faible indice de polydispersité.

De plus, elles permettent l'attachement de groupes fonctionnels ou / et molécules actives aux endroits bien définis des chaînes polymères. C'est pourquoi, on s'est intéressé au sein de notre laboratoire à préparer des copolymères à bloc à base d'un éther vinylique et de Styrène par voie cationique.

La copolymérisation du n-BVE avec le Styrène catalysée par la Maghnite- H^+ (0.25M), a été réalisée en masse à Température ambiante [7], selon le schéma réactionnel suivant :

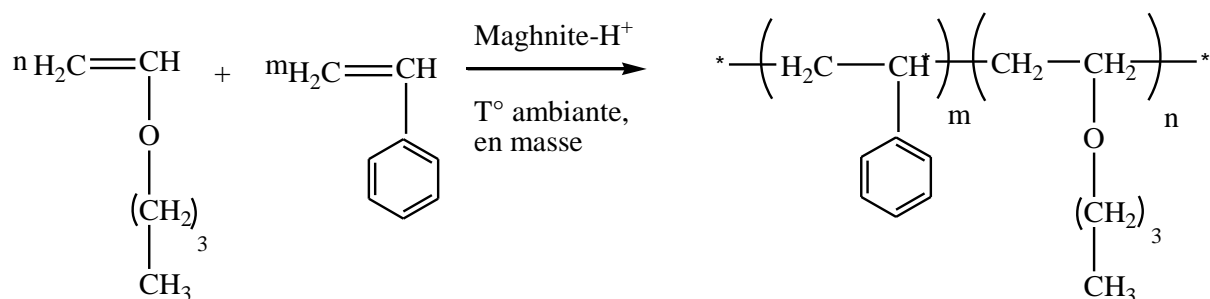


Tableau 4 : Conditions expérimentales de la copolymérisation vivante du n-BVE avec le styrène catalysé par la Maghnite- H^+ (0.25M), en masse, à température ambiante.

Expérience	mnBVE (g)	mSty (g)	n-nBVE / nSty	Rendement (%)
E1	3	3.12	50 / 50	5
E2	3	4.68	40 / 60	14
E3	3	7.29	30 / 70	36
E4	3	12.48	20 / 80	42
E5	3	28.11	10 / 90	65
E6	3	59.28	5 / 95	87

*n n-BVE / nSty : rapport molaire du poly n-BVE / Styrène.

La quantité de catalyseur, la maghnite- H^+ , est prise par rapport au premier monomère qui est, dans ce cas, le n-butyl vinyl éther.

Le rapport molaire du n-BVE / Styrène (5/95) avec 0.05% du Catalyseur (E6) est le meilleur rapport de polymérisation cationique du n-BVE. Les polymères obtenus sont tous de couleurs laiteuses et on remarque bien qu'ils n'ont pas les propriétés collantes des polyéthers vinyliques.

III-1- Caractérisation de poly(styrène -co- n-butylvinyl éther)

Les produits obtenus sont dissous dans le CH_2Cl_2 comme solvant pour ôter la Maghnite- H^+ , puis précipité dans le méthanol à froid. Après filtration et séchage, ils sont caractérisés par RMN 1H . l'échantillon (E6) donne un meilleur rendement (87%) est choisie pour la caractérisation par la RMN 1H (300MHz) [7].

III-2- Analyse par RMN- 1H

Le copolymère obtenu a été caractérisé par RMN 1H (300MHz), Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré $CDCl_3$ (Figure 4).

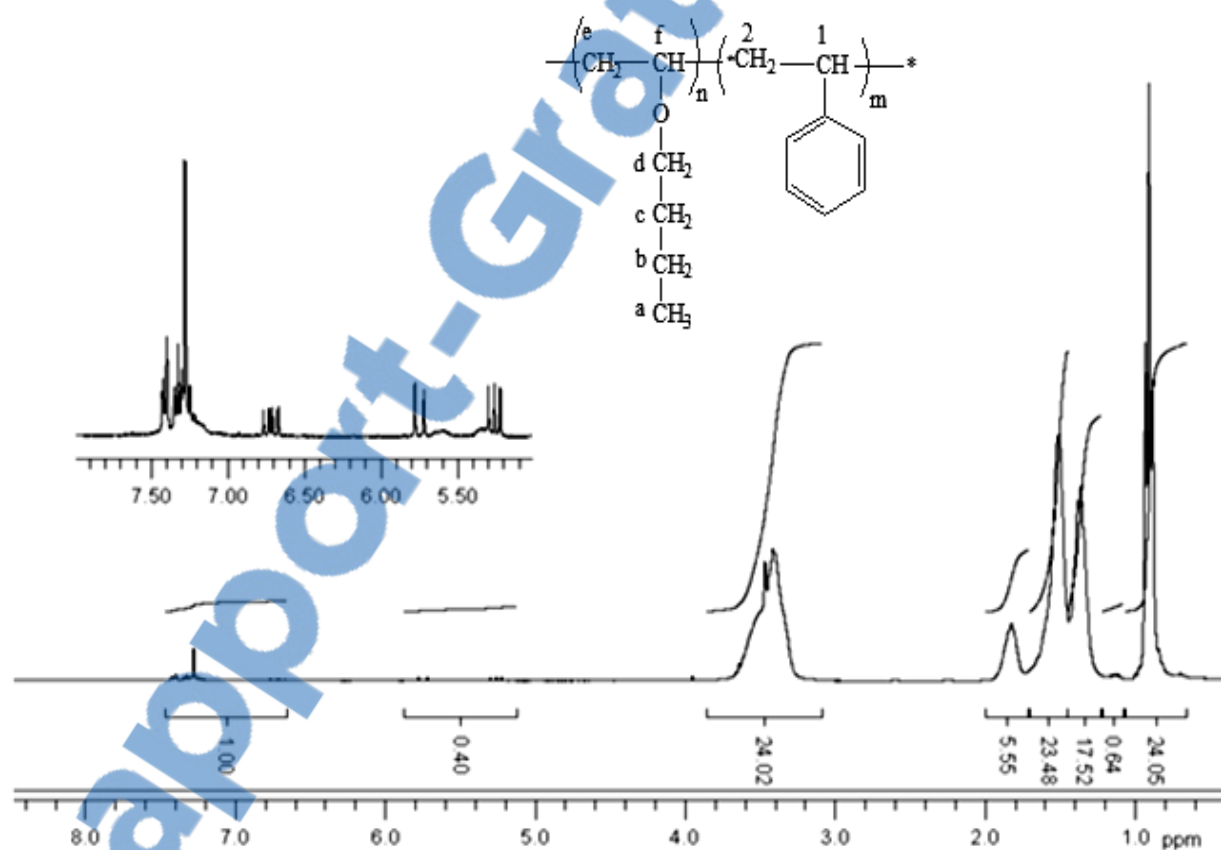


Figure 4 : Spectre RMN 1H du poly(n-BVE-co-Sty) dans le $CDCl_3$

Les déplacements chimiques des différents protons sont portés dans le tableau 5.

Tableau 5: Déplacements chimiques des différents protons présents dans le poly(n-butylvinyl éther-styrène).

Polymère	Attribution	δ (ppm)
Poly(n-butyl vinyl ether)	$-CH_3 - (a)$	0.92
	$-CH_2 - (e)$	1.39
	$-CH_2 - (c)$	1.51
	$-CH_2 - (b)$	1.86
	$O-CH - (f)$	3.44
	$O-CH_2 (d)$	3.52
polystyrene	$-CH-(1)$	1.80
	$-CH_2(2)$	1.4-1.5
	Cycle aromatique	7.13-7.35

IV- Polymérisation de l'isobutylvinyl éther par la Maghnite- H^+

IV-1 Description des expériences

Le polyIsobutylvinyl éther a été préparé par polymérisation cationique de l'isobutylvinyl éther, catalysé par la Maghnite- H^+ (0.25M), selon le schéma réactionnel [6].

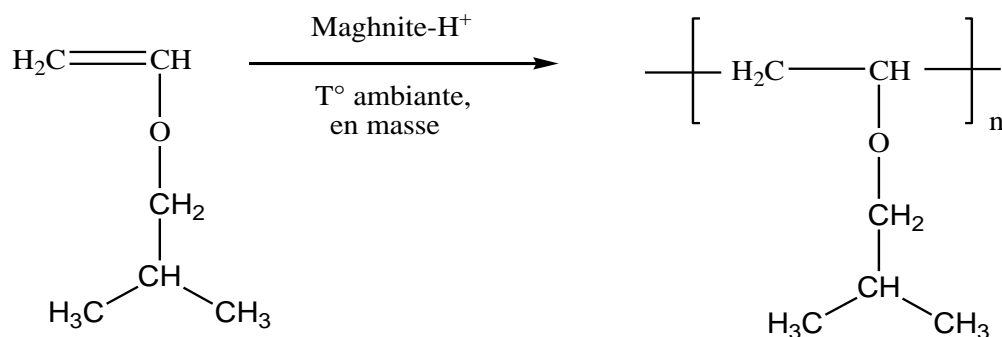


Tableau 6 : Conditions expérimentales de la polymérisation de l'IBVE avec la Maghnite- H^+ (0.25M), en masse, à Température ambiante.

Expérience	IBVE (g)	Maghnite- H^+ (% en poids)
E ₁	3	0.1
E ₂	3	0.2
E ₃	3	0.3
E ₄	3	0.5
E ₅	3	0.8
E ₆	3	1.0
E ₇	3	2.0
E ₈	3	3.0
E ₉	3	5.0

IV-2- Caractérisation de polyisobutylvinyl éther

IV-3- Analyse par RMN- 1H

L'échantillon E5 du rapport (Cat)/ (M)= 0.8% qui donne un rendement de (84.66%) est choisi pour la caractérisation Par la chromatographie d'exclusion stérique (ou par perméation de gel (GPC), la RMN 1H (300MHZ) [6]. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré $CDCl_3$ (Figure 5).

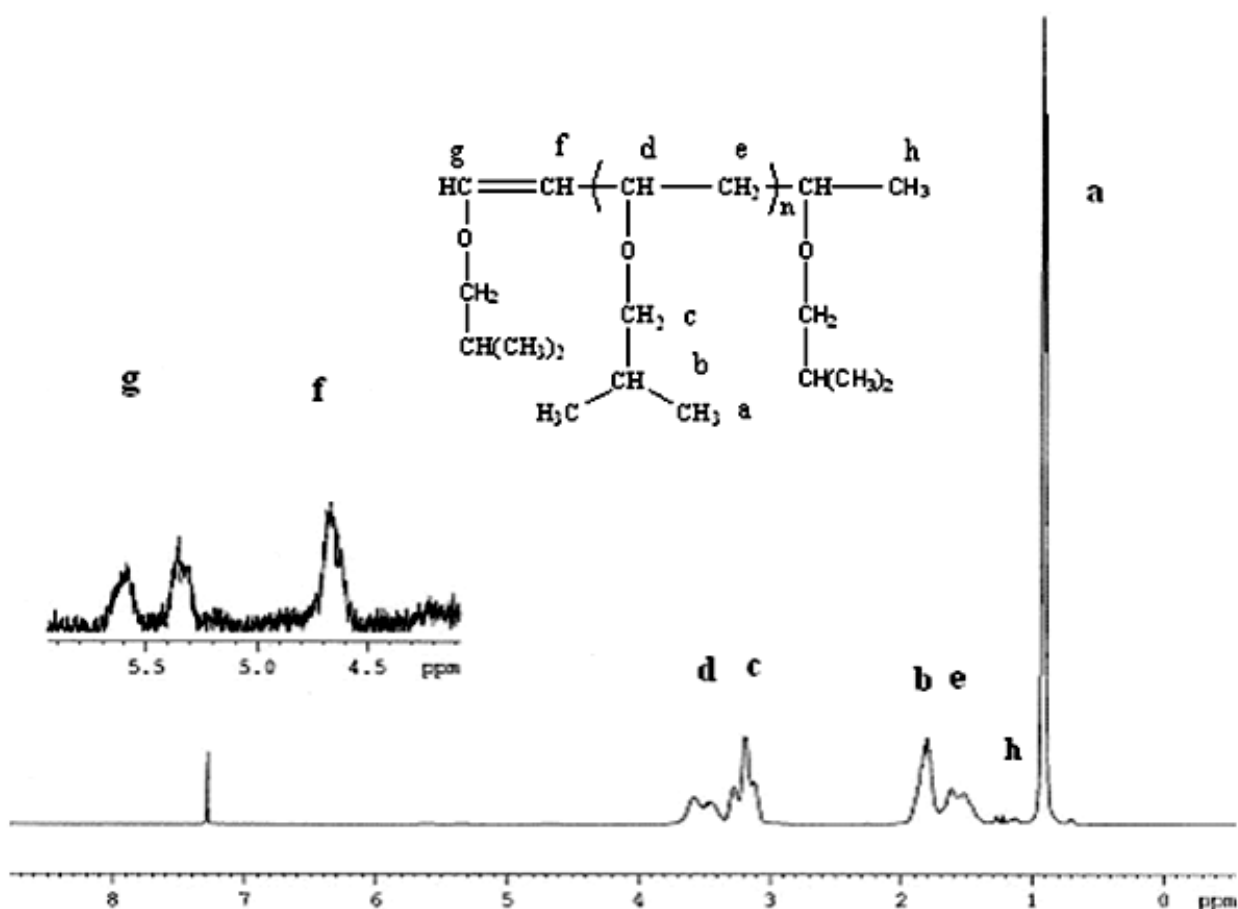
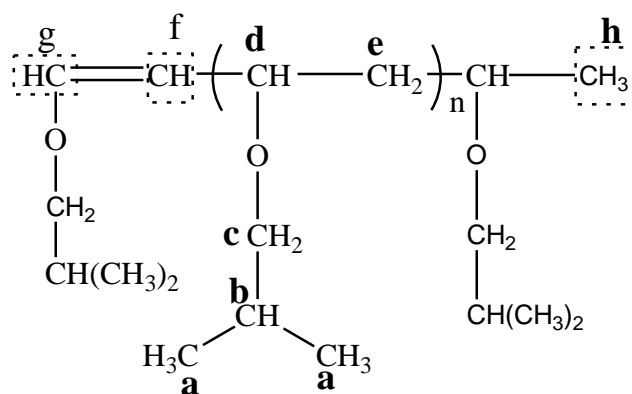


Figure 5 : Spectre RMN- 1H du PolyIsobutylvinyl Ether.



Les déplacements chimiques des différents protons sont portés dans le tableau7.

Tableau 7 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le polyisobutylvinyl éther .

Attribution	δ (ppm)
$-CH_3$ (a)	0.9-0.95
$-CH-$ (b) et $-CH_2$ (e)	1.4 - 2.7
$-CH-$ (d) et $-CH_2$ (c)	3 - 3.7

L'analyse RMN- 1H indique la présence des principaux protons correspondant au polyisobutylvinyl éther $\delta = 0.9$ ppm un doublet qui correspond au protons des groupements méthyle $-(CH_3)$ (a).

Les protons du méthine, $-CH-$ (b), et du méthylène, $-CH_2$ (e), provenant de la polymérisation du groupement vinyle, apparaissent entre 1.4 à 2.7 ppm.

Les signaux situés entre 3 et 3.7 ppm correspondent aux deux protons du méthylène, $-CH_2$ (c), et le proton du méthine, $-CH$ (d), du groupement vinyle.

L'analyse RMN- 1H confirme la disparition des protons de la double liaisons et l'obtention d'un poly IBVE .

On remarque aussi des pics situés entre 4 à 6 ppm correspondant aux protons du vinyle en bout de chaîne(g,f) et un autre pic situé à environ 1,2 ppm correspondant probablement au méthyle du deuxième bout de chaîne(h), résultants de la réaction de la terminaison.

IV-4- Analyse par GPC

La chromatographie par exclusion est une méthode permet de déterminer les masses moléculaires moyennes en nombre M_n et en poids M_w , ainsi l'indice de polydispersité des polymères .

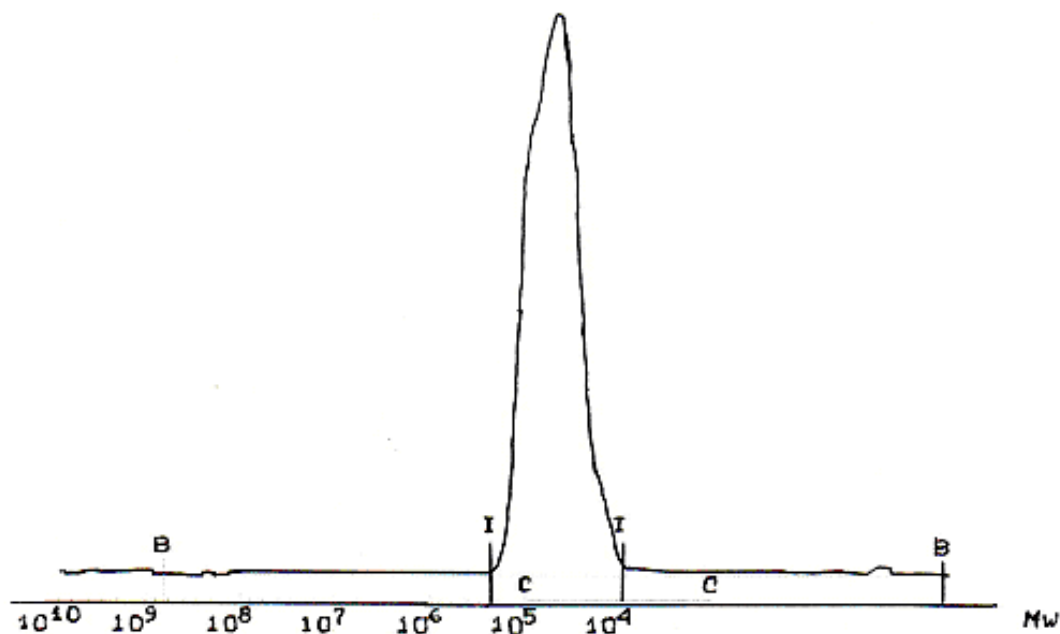


Figure 6: Chromatogramme GPC du polyisobutylvinyl éther (E_5) [6].

Le tableau 8 regroupe la masse molaire moyenne en nombre et en poids ainsi que l'indice de polydispersité de polyisobutylvinyl éther.

Tableau 8 : la masse molaire moyenne en nombre M_n et en poids M_w ainsi que l'indice de polydispersité de polyisobutylvinyl éther (E_5) [6].

M_n	M_w	$I = M_w / M_n$
35018	49974	1.4271

V- Copolymérisation de l' α -MéthylStyrène avec l'isobutylvinyl éther par la Maghnite- H^+

V-1-Introduction

Dans le but d'améliorer les propriétés physico-chimiques des éthers vinyliques, l'objectif de ce travail consiste à réaliser la réaction de la copolymérisation de l' α -MS et l'IBVE catalysé par:

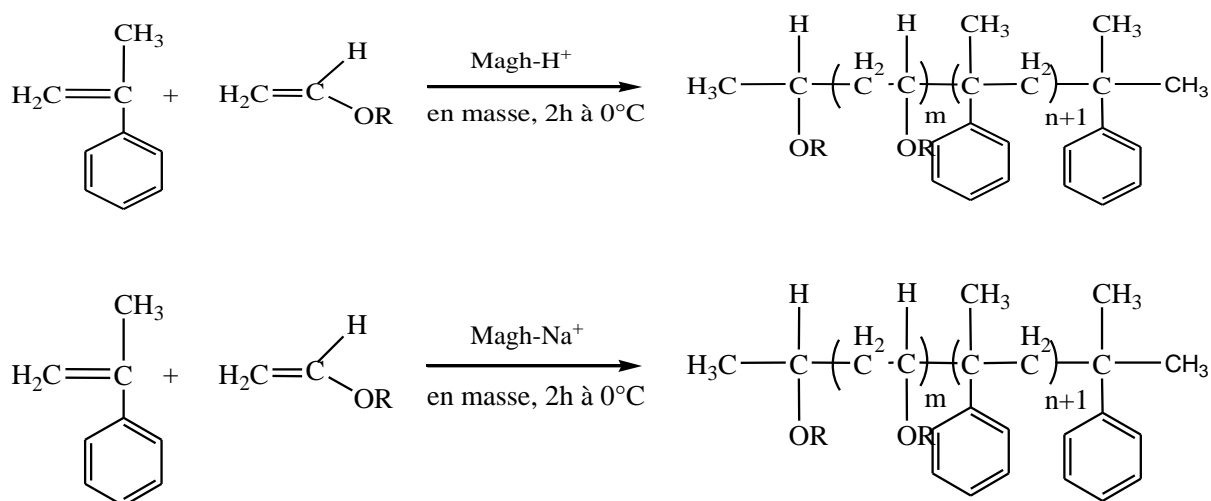
1- la Maghnite activée par l'acide sulfurique (0,25M)

2- la Maghnite activée par l'HéxaMétaphosphate de sodium $(NaPO_3)_6$ (1M).

Afin d'opérer dans des meilleurs conditions de synthèse du copolymère α -MS/IBVE, on a effectué une étude cinétique en effectuant plusieurs expériences avec variation de température, du solvant et de la quantité de catalyseur.

V-2- Description des expériences

Nous avons effectué la copolymérisation de l' α -MS avec l'IBVE en utilisant deux types de catalyseur par: la Maghnite activée par l'acide sulfurique et la Maghnite activée par HexaMétaphosphate de sodium selon les deux réactions suivantes:



Nous avons effectué une série d'expériences dans les quelles, nous avons fait varier la proportion du α -MS par rapport à l'IBVE.

Tableau 9: Conditions expérimentales choisies dans la copolymérisation de l'IBVE avec α -MS catalysée par la Maghnite $-H^+$.

Expérience	$m_{\alpha\text{-MS}}$ (g)	m_{IBVE} (g)	$n_{\alpha\text{-MS}}/n_{\text{IBVE}}$	Rendement (%)
E ₁	2	0.09	95/5	20
E ₂	2	0.19	90/10	25
E ₃	2	0.3	85/15	30
E ₄	2	0.43	80/20	36
E ₅	2	0.68	75/25	43
E ₆	2	0.73	70/30	59
E ₇	2	0.916	65/35	53
E ₈	2	1.13	60/40	50

Tableau 10: Conditions expérimentales choisies dans la copolymérisation de l'IBVE avec α -MS catalysée par la Maghnite $-Na^+$.

Expérience	$m_{\alpha\text{-MS}}$ (g)	m_{IBVE} (g)	$n_{\alpha\text{-MS}}/n_{\text{IBVE}}$	Rendement (%)
E ₁	2	0.09	95/5	24
E ₂	2	0.19	90/10	28.5
E ₃	2	0.3	85/15	33
E ₄	2	0.43	80/20	38.7
E ₅	2	0.68	75/25	46.5
E ₆	2	0.73	70/30	63
E ₇	2	0.916	65/35	58
E ₈	2	1.13	60/40	56

-La copolymérisation est en masse, à $T=0C^{\circ}$ avec un rapport (Cat)/ (M)= 5 % H^+ et 10% Na^+ . le temps de réaction est égale à 2h.

- $n_{\alpha\text{-ms}} / n_{\text{IBVE}}$: rapport molaire du poly α -MS / IBVE.

Selon les deux tableaux on remarque que le rendement augmente significativement en fonction de l'augmentation du rapport du α -MS employé lors de la copolymérisation,

Ceci est dû à la grande réactivité du α -MS par rapport à celle du IBVE, car le groupement donneur du (méthyle) augmente la densité électronique dans le noyau aromatique et de ce fait la molécule devient plus réactive. Donc les copolymères contenant une fraction du α -MS élevée sont obtenus avec des bons rendements jusqu'à le rapport 30/70, au delà de cette valeur le rendement subit une diminution.

V-3- Caractérisation des produits obtenus

Le produit obtenu est dissout dans le dichloro méthane (CH_2Cl_2) comme solvant pour ôter la Maghnite, puis précipité dans le méthanol à froid. Après filtration et séchage, il est caractérisé par IR, DSC, GPC, RMN 1H et du ^{13}C .

V-3-1-Caractérisation par RMN 1H du poly(α -MS/IBVE)

On a choisi l'échantillon 6 (E_6) pour la caractérisation par la RMN 1H (300MHZ). Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré (**Figure 7**).

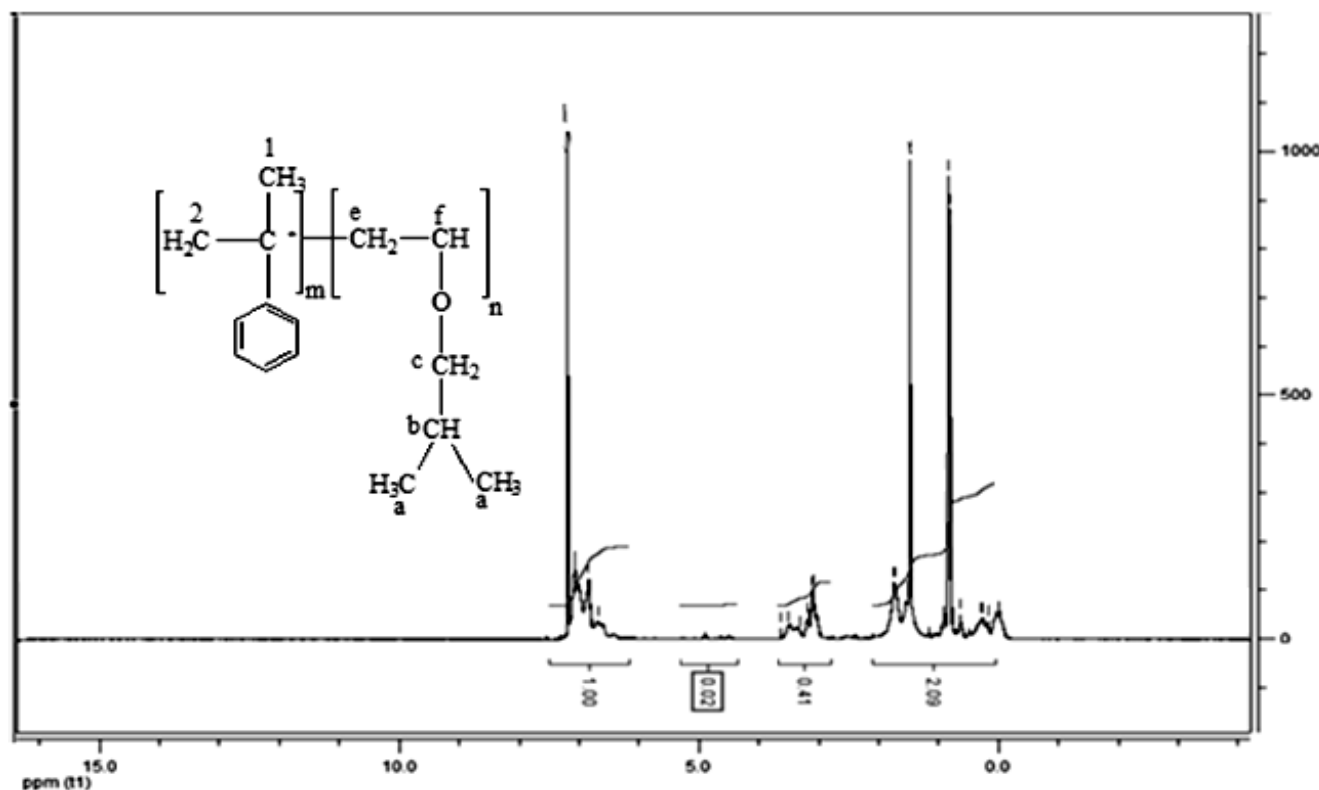


Figure 7: Spectre RMN 1H du poly (α -MS/IBVE) des Echantillons E8 (60/40)

Les différents protons observés et leurs déplacements chimiques sont portés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Déplacements chimiques des différents protons en ppm présents dans le poly (α -MS -co-IBVE) catalysé par la maghnite H^+ .

Polymère	δ (ppm)	Attribution
poly(Isobutylvinyl éther)	0.92	–CH ₃ (a)
	1.39	–CH ₂ –(e)
	1.51-1.86	–CH ₂ –(c)
	3.44	O–CH– (f)
	3.52	O–CH ₂ (c)
Poly α -Méthylstyrène	1.80	–CH ₃ (1)
	1.4-1.5	–CH ₂ –(2)
	7.13-7.35	Cycle aromatique

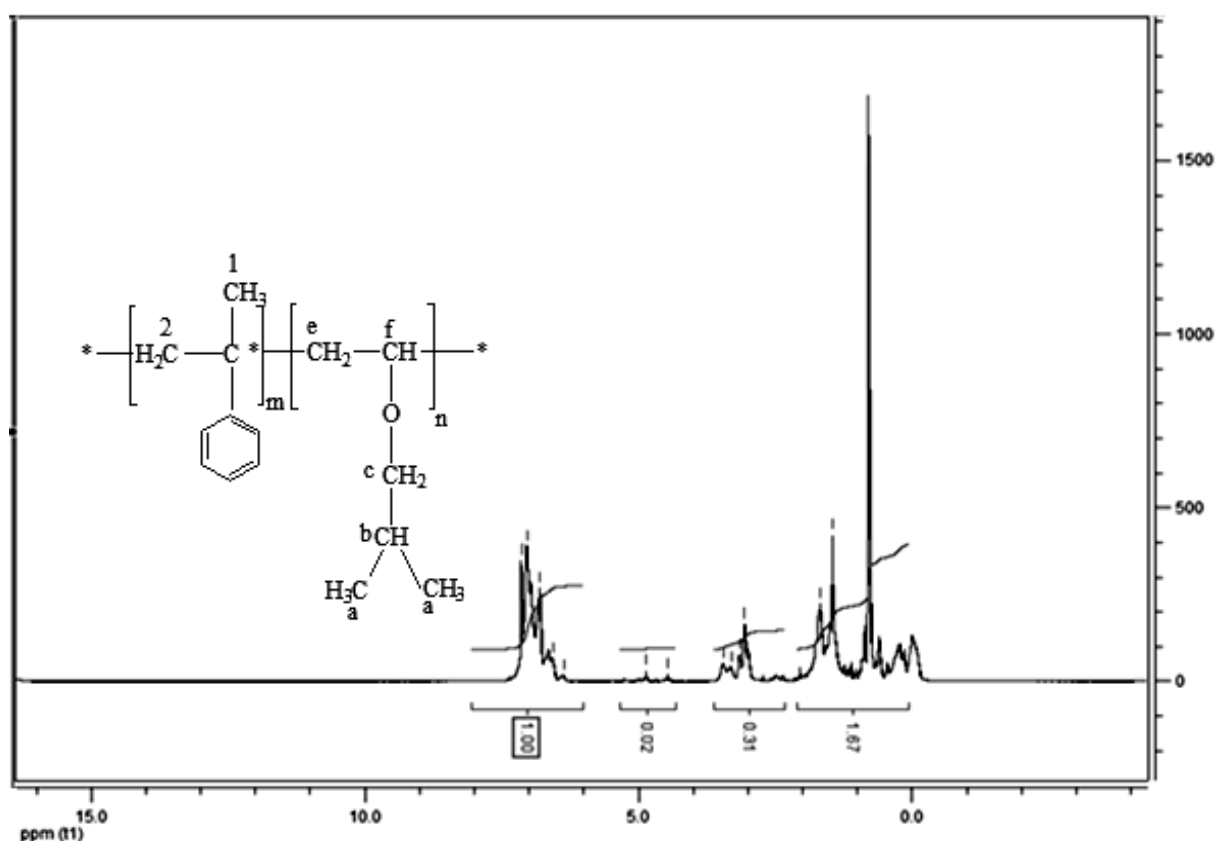


Figure 8: Spectre RMN 1H du poly (α -MS/IBVE) des Echantillons E6 (70/30)

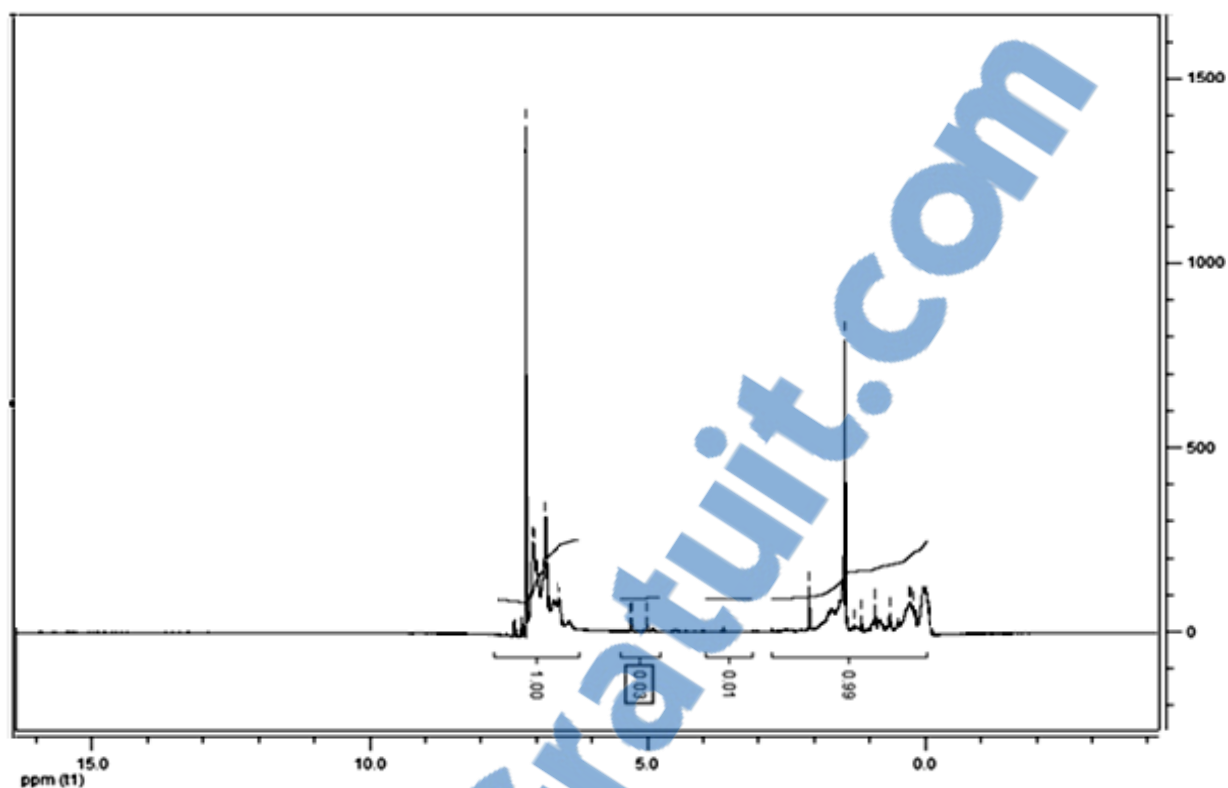


Figure 9: Spectre RMN 1H du poly (α -MS/IBVE) des Echantillons E4 (80/20)

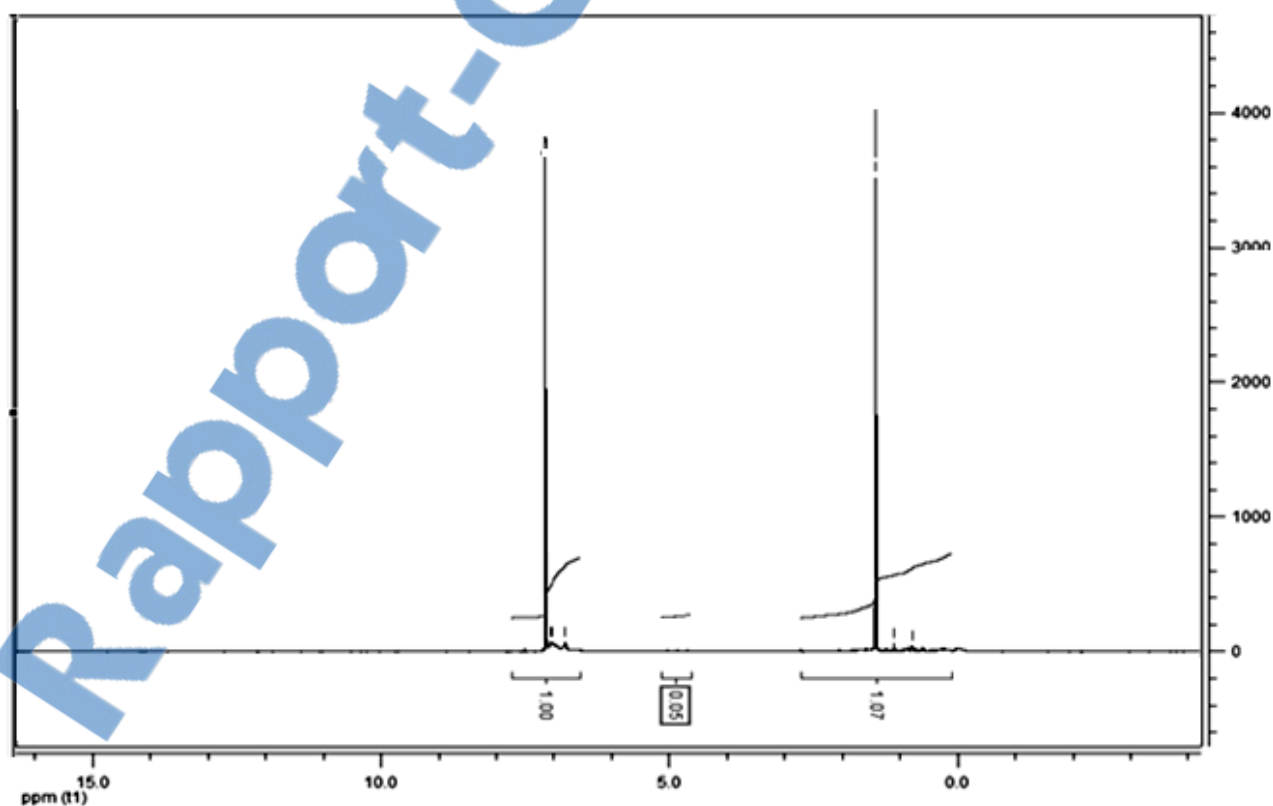


Figure 10 : Spectre RMN 1H du poly (α -MS/IBVE) des Echantillons E2 (90/10)

Conclusion

Selon les résultats obtenues à partir des analyses RMN 1H , on remarque l'apparition d'un nouveau pic entre 3 à 4ppm caractéristique au protons de l'IBVE qui confirme que la réaction de copolymérisation à bien lieux avec un rapport molaire (70% de α -MS et 30% de l'IBVE) est composé de 2 polymères. Contrairement au rapport molaire 90% et 80% de l' α -MS est composé d'un seul polymère (poly α -MS).

V-3-2- Caractérisation par RMN ^{13}C du poly(α -MS/IBVE)

Les différents déplacements donnés par RMN ^{13}C (300 MHz)) sont réunis dans le Tableau 12. (Figure 11) représente Le spectre RMN ^{13}C du poly(α -MS/IBVE) .

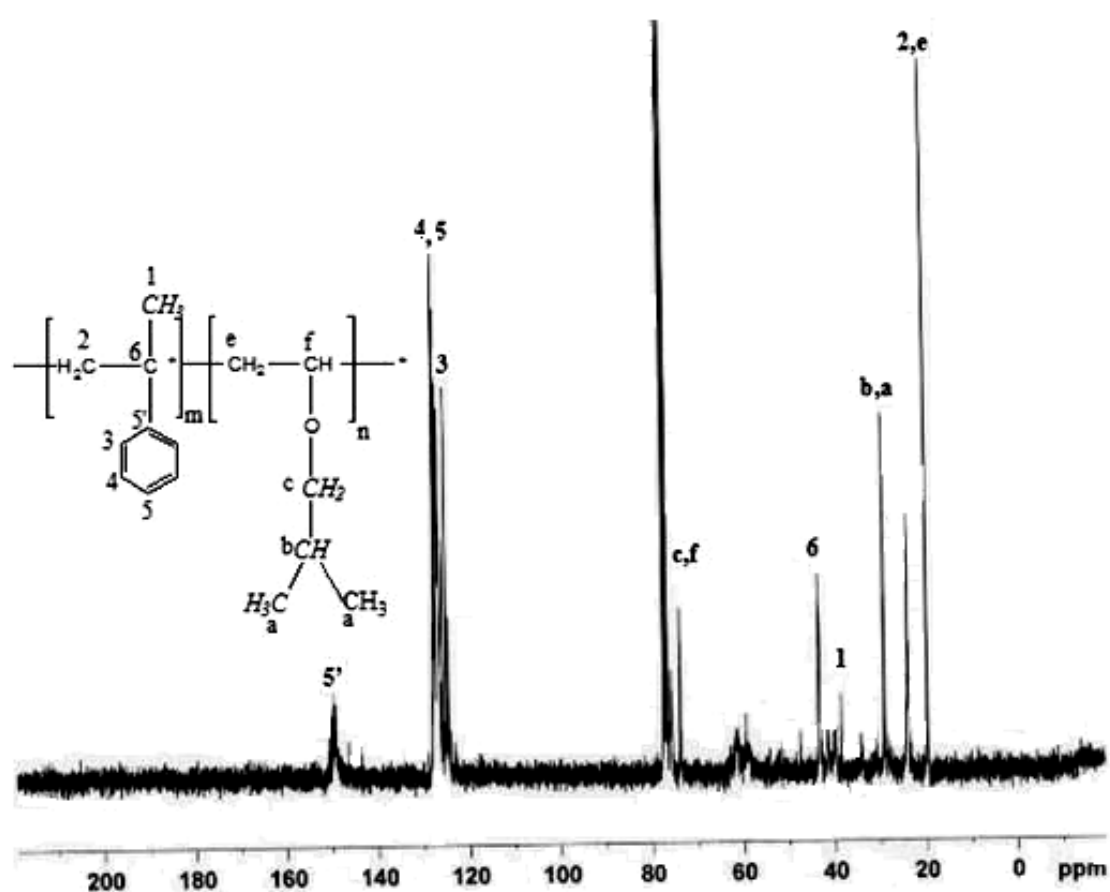


Figure 11 Spectre RMN ^{13}C du poly (α -MS/IBVE)de l'échantillon E6 (70/30)

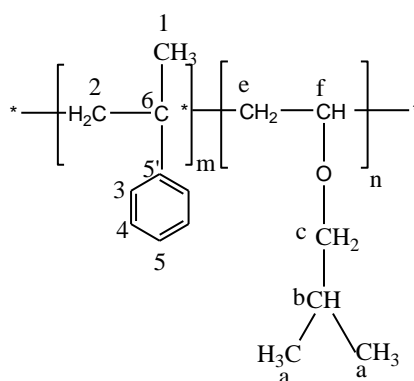


Tableau 12 : déplacements chimiques en RMN ^{13}C des différents enchaînements du poly(α -MS/IBVE) catalysé par la Maghnite H^+ .

Polymère	δ (ppm)	Attribution
poly(Isobutylvinyl éther)	20-30	$-\underline{CH}_2$ (e)
	30-35	$-\underline{CH}_3$ (a)
	30-35	$-\underline{CH}$ -(b)
	60-80	O-CH (f)
	60-80	O-CH ₂ (c)
Poly α -Méthylstyrène	20-30	$-\underline{CH}_2$ -(2)
	35-45	$-\underline{CH}_3$ (1)
	45-50	$-\underline{C}$ (6)
	120-150	Cycle aromatique

V-3-3- caractérisation par IR du poly (α -MS/IBVE)

Nous citons les bandes et leurs fréquences du copolymère poly (α -MS -co-IBVE) dans le tableau 13 (Figure 12).

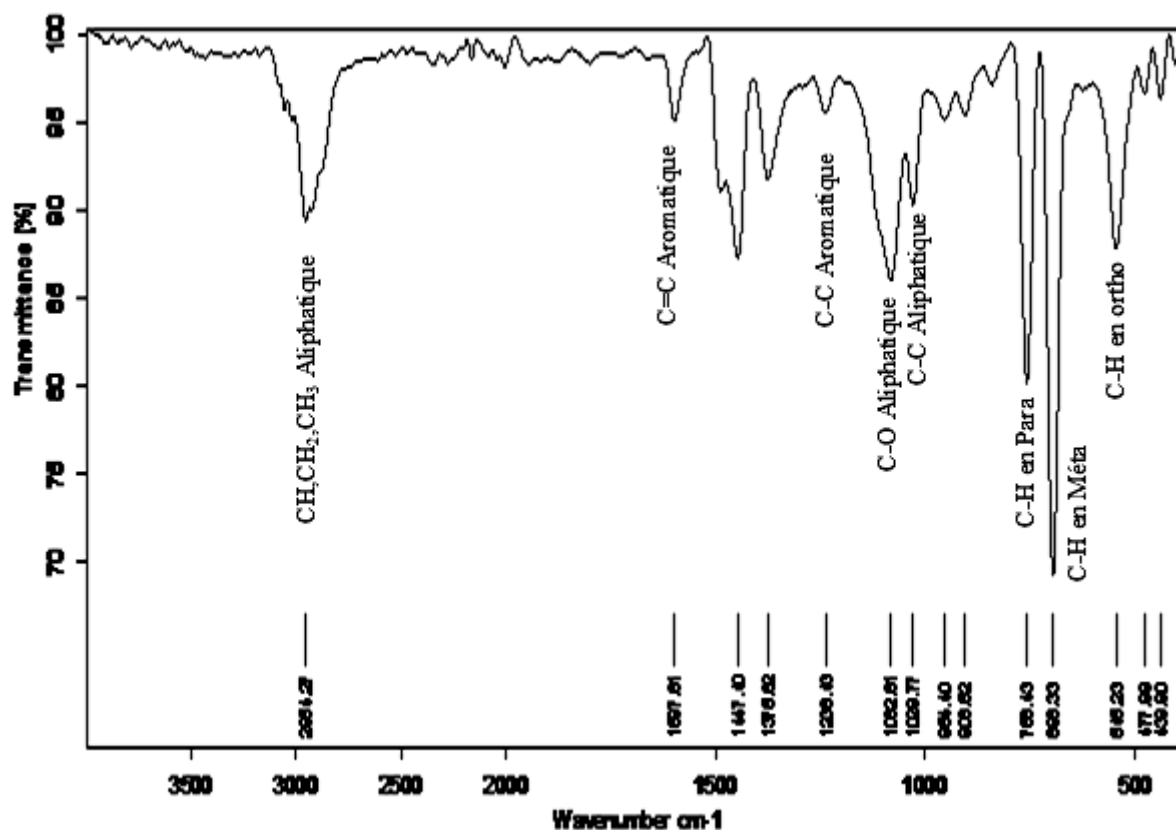


Figure 12: Spectre IR du copolymère poly (α -MS -co-IBVE).

Tableau 13: les principales bandes caractéristiques de poly (α -MS -co-IBVE).

Fréquence expérimentale en cm^{-1}	Groupements
545.23	❖ C-H aromatique en ortho.
696.33	❖ C-H aromatique en Méta.
758.43	❖ C-H aromatique en en para.
1029,77	❖ C-C aliphatique.
1082.81	❖ C-O aliphatique.
1238.43	❖ C-C aromatique.
1597.81	❖ C=C aromatique.
2900-3000	❖ CH , CH ₂ , CH ₃ aliphatique.

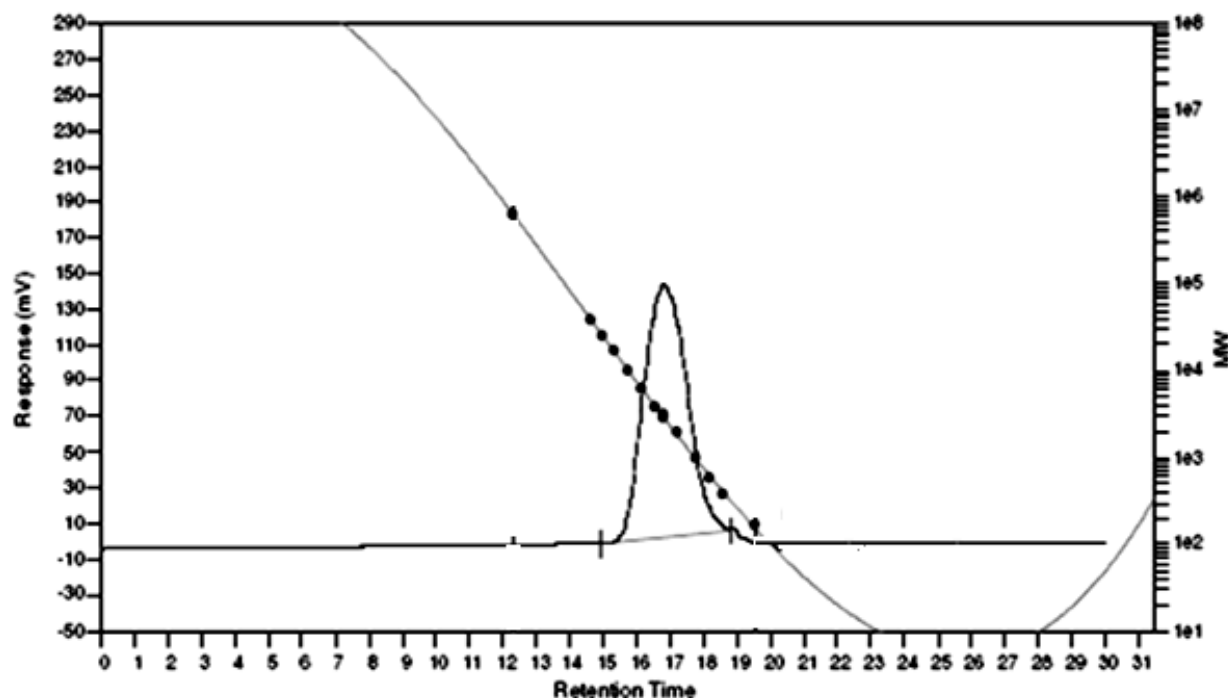
V-3-4- Caractérisation par GPC du poly(α -MS/IBVE)

Figure 13 :Chromatogramme GPC du poly (α -MS/IBVE) de l'échantillon E2 (90/10)
E2 (90% α -MS/10%IBVE): $M_n = 2121$, $M_w = 3209$, $I = 1.51297$.

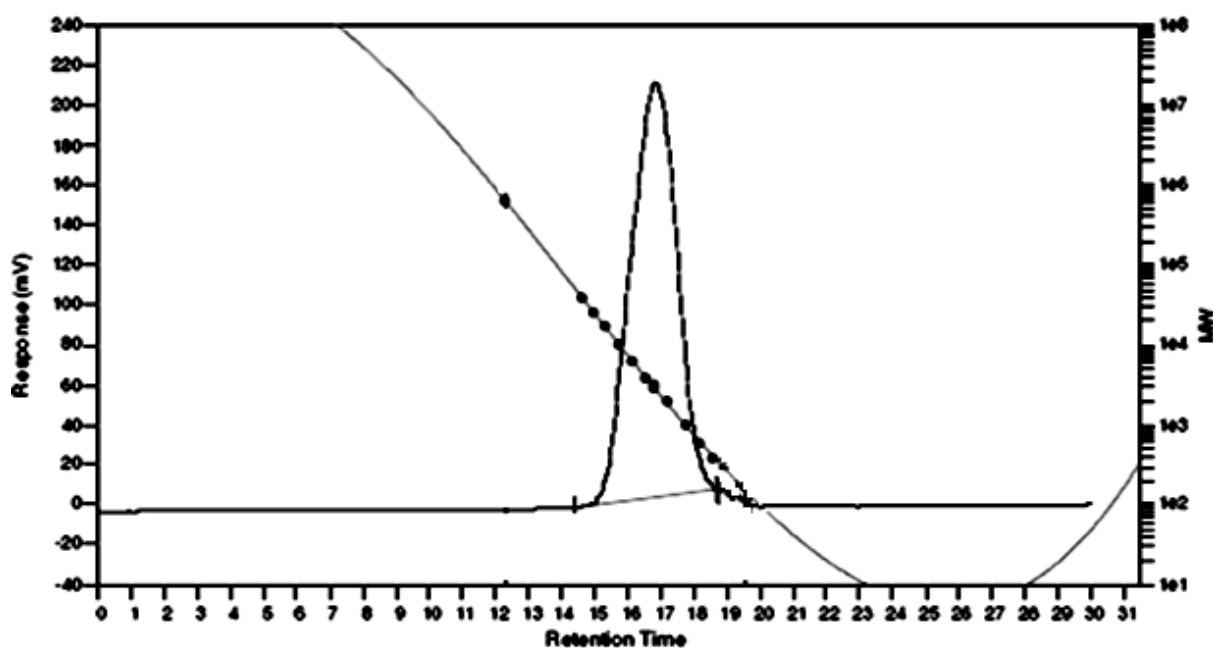


Figure 14 :Chromatogramme GPC du poly (α -MS/IBVE) de l'échantillon E3 (80/20)
E3 (80% α -MS/20%IBVE): $M_n = 2341$, $M_w = 3838$, $I = 1.63947$.

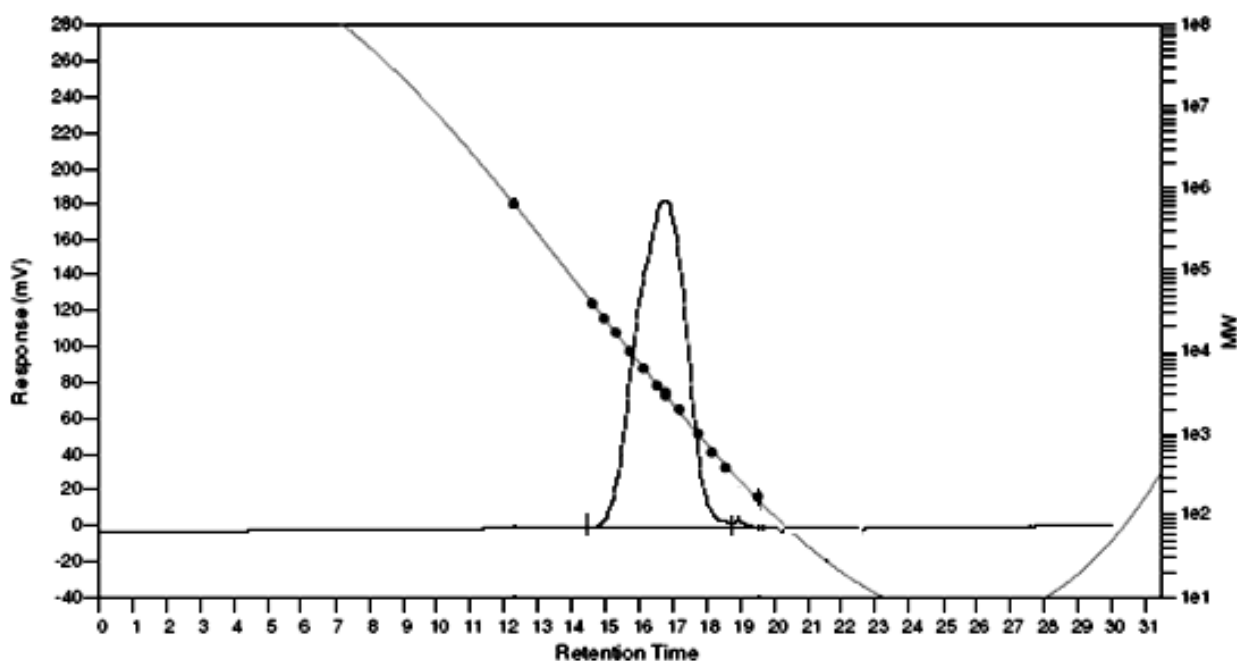


Figure 15 :Chromatogramme GPC du poly (α -MS/IBVE) de l'échantillon E5 (75/25)

E5 (75% α -MS/25%IBVE): $M_n = 2685$, $M_w = 4598$, $I = 1.71248$.

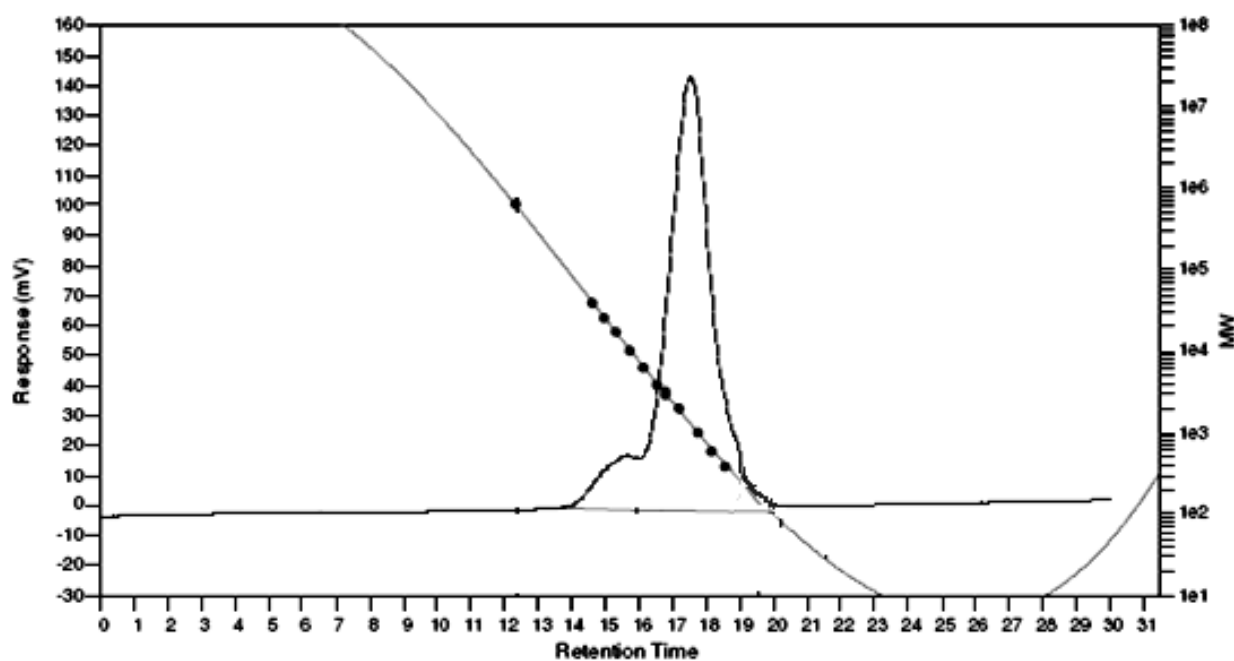


Figure 16 :Chromatogramme GPC du poly (α -MS/IBVE) de l'échantillon E6 (70/30)

E6 (70% α -MS/30%IBVE): $M_n = 16632$, $M_w = 21964$, $I = 1.32059$.

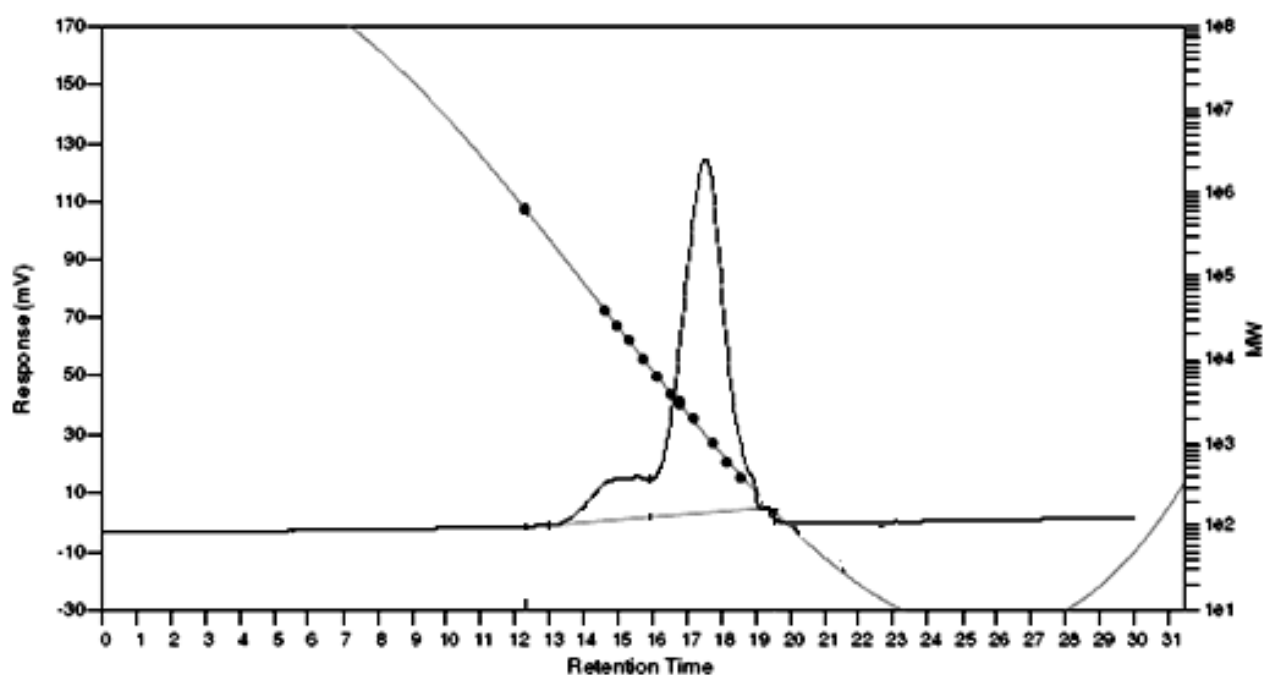


Figure 17 :Chromatogramme GPC du poly (α -MS/IBVE) de l'échantillon E7 (60/40)
E7 (60% α -MS/40%IBVE) : $M_n = 21842$, $M_w = 35341$, $I = 1.61803$.

V-3-5- Caractérisation par DSC du poly(α -MS/IBVE)

Une quantité de 15 mg pour l'échantillon E6 du poly (α -MS -co-IBVE) à analyser est mise dans un creuset en aluminium.

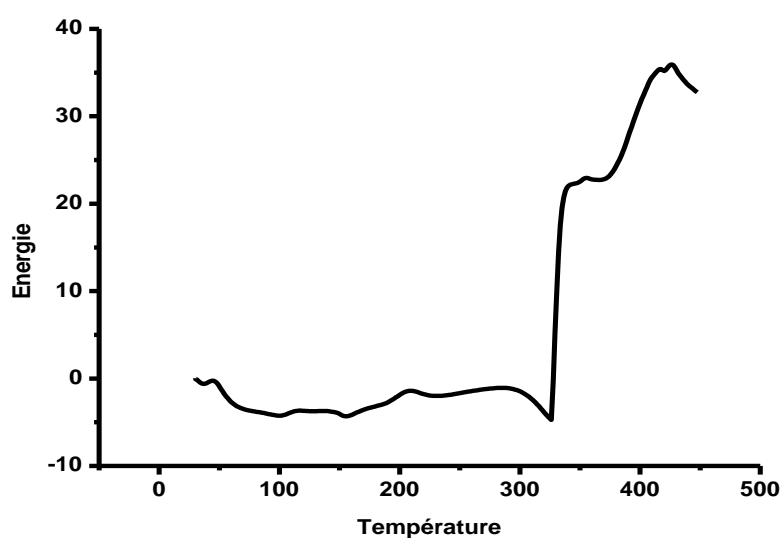


Figure 18: Thermogramme DSC du copolymère poly (α -MS -co-IBVE)

-la présence à la fois de la température de transition vitreuse $T_g=160^\circ C$ et de la température de fusion $T_m=300^\circ C$, montre que le poly (α -MS -co-IBVE) est semi cristallin.

-La vitesse de chauffe est de $10^\circ C / mn$, $50^\circ C < T (^\circ C) < 500^\circ C$.

V-3-6- Etude Cinétique

Compte tenu des résultats trouvés déjà par M^{elle} Iftène fadéla sur la polymérisation de l'IBVE, nous avons conservé pour la suite l'étude sur la copolymérisation de α -MS avec l'IBVE, le rapport $[Cat] / [M]$ égal à 5% (H^+) et 10% (Na^+) à une $T=0^\circ C$ pendant 2h. La polymérisation est effectuée en masse.

On ajoute 2g de l' α MS (30%) à un ballon qui contient 5% Maghnite H^+ pour la première série et 10% Maghnite Na^+ pour la deuxième série bien séchée, le ballon est plongé dans un bain de glace (thermostat) à $0^\circ C$ sous agitation mécanique puis on additionne le deuxième monomère (0.73g de IBVE), le mélange est laissé sous agitation pendant 2h. On obtient comme résultat un polymère visqueux de couleur marron foncé, le ballon est ensuite retiré du bain de glace.

Après filtration et séchage sous vide, le produit final est solide de couleur blanche et la Maghnite se régénère par simple filtration.

V-3-7- Variation du rendement au cours du temps

Nous avons voulu savoir comment évolue notre système (70% α -MS+30% IBVE), en masse, à $T=0^\circ C$ l'ors de l'expérience 6 au cours du temps.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau 15.

Tableau 15: variation du rendement en fonction du temps.

Expérience	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇	E ₈
t (h)	1/2	1	3/2	2	5/2	3	7/2	4
R(%) 5% H^+	18.6	30.8	45.5	59	57.5	56	55	50
R(%) 10% Na^+	28	40	51	63	61.8	60	59	54

Chaque réaction se déroule à $T=0C^\circ$, en masse, Quantité de IBVE = 0.73g, 2g de α -MS (30% α -MS +70% IBVE), quantité de Maghnite égal à (5% H^+), et 10% Na^+ .

Selon le tableau 15, on remarque que le rendement est proportionnel au temps. Durant la première heure, Le rendement est très faible, d'où un amorçage lent, puis il augmente jusqu'à atteindre un maximum de (59%) en présence de la Magh H^+ , et (63%) lors utilisation de la Magh Na^+ , au-delà de ces deux valeurs on observe une diminution du rendement, ceci est expliquée par une réaction de dépolymérisation.

V-3-8- Influence de la quantité de catalyseur sur le rendement

Afin de connaître l'effet de la quantité de catalyseur sur le rendement on a réalisé une série d'expériences en masse, en variant la proportion du catalyseur lors de l'expérience E₆ (30% α -MS +70% IBVE).

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau 16.

Tableau 16: Variation du rendement en fonction de la quantité catalyseur .

Expérience	1	2	3	4	5	6
Maghnite H^+ (%en masse).	2	3	4	5	8	10
Rendement (%)	10	25	38	59	48	40
Maghnite Na^+ (%en masse).	4	6	8	10	15	20
Rendement (%)	15	30	45	63	52	44

- $n_{\alpha\text{-MS}}/n_{\text{IBVE}} = (30/70)$, $T=0C^\circ$, en masse. $t=2h$.

D'après le tableau 16, on remarque que le rendement de la réaction augmente avec l'augmentation de la quantité du catalyseur employé lors de la copolymérisation grâce à l'augmentation de la surface spécifique.

V-3-9- Influence du solvant sur le rendement

Nous avons voulu savoir comment évolue notre système (2g de α -MS+0.73g de IBVE+5% de Maghnite - H^+ , 10% de Maghnite - Na^+), à $0C^\circ$ pendant 2h. On a utilisé une série des solvants avec des constants diélectriques différents.

Tableau 17: les conditions expérimentales avec différents solvants.

m_1 (g)	m_2 (g)	Solvants	Constante diélectrique ($F.m^{-1}$)	Moment dipolaire (Debye)	R (%)
2	0.73	CCl_4	2.21	0.0	15
2	0.73	1,4-dioxane	2,24	1,5	20
2	0.73	$CHCl_3$	4,81	3,8	22.5
2	0.73	THF	7,58	5,8	25,8
2	0.73	CH_2Cl_2	8.93	1.55	28.5
2	0.73	1,2-DCB	9,93	7,1	30

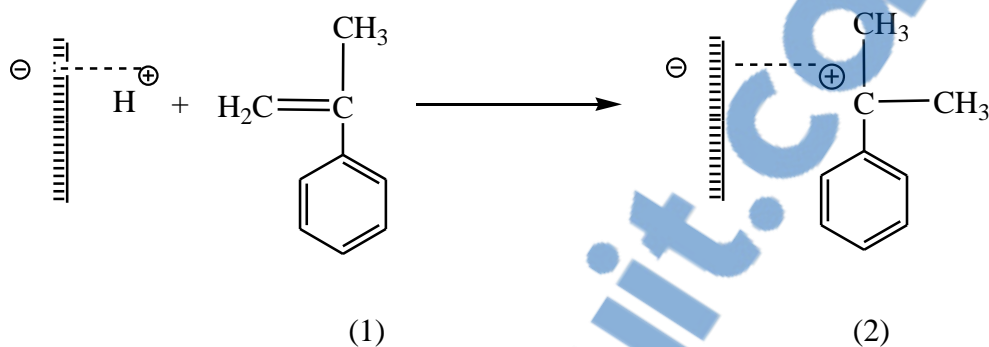
V-3-10- Influence de la température sur le rendement**Résultats et discussion**

Une quantité de catalyseur (5% H^+) et (10% Na^+) de la masse de monomère. Ont été choisies lors de l'expérience 6 à différente température, pour synthétiser le poly (α -MS -co- IBVE). Nos résultats figurent dans le tableau 18.

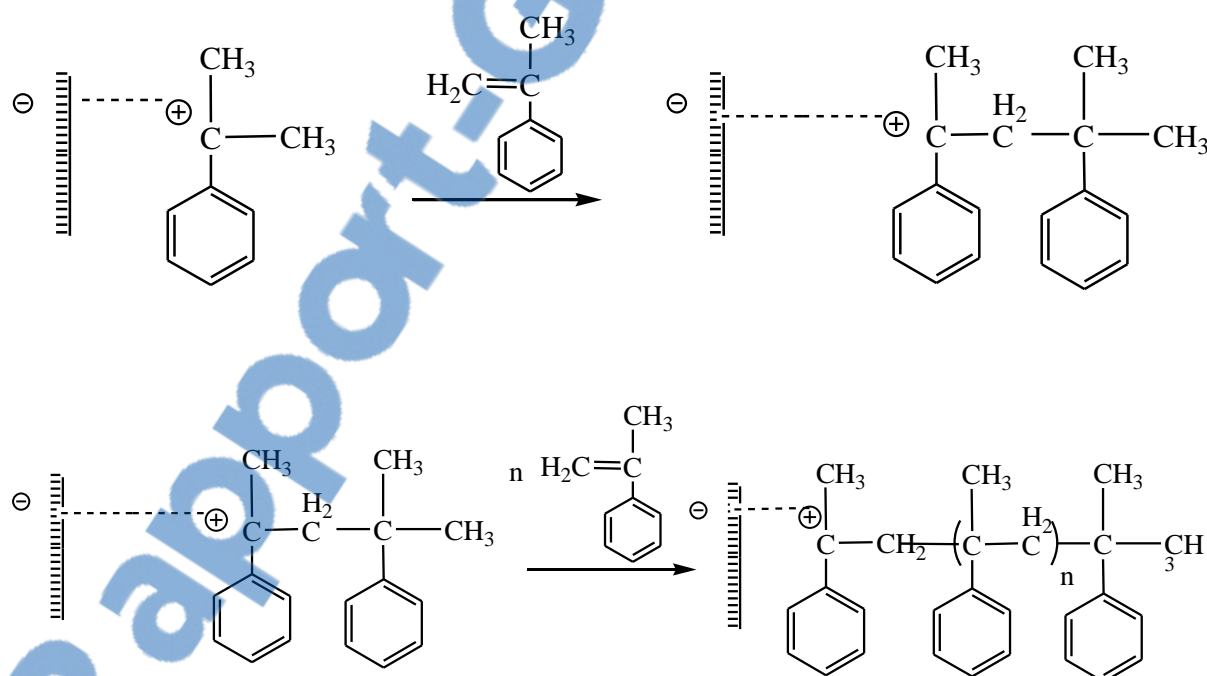
Tableau 18: Influence de la température sur le rendement

Expérience	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5
Température ($^{\circ}C$)	0	5	10	15	20
R (%) 5% H^+	59	47	40	34,5	17.5
R (%) 10% Na^+	63	50	42	36.66	20

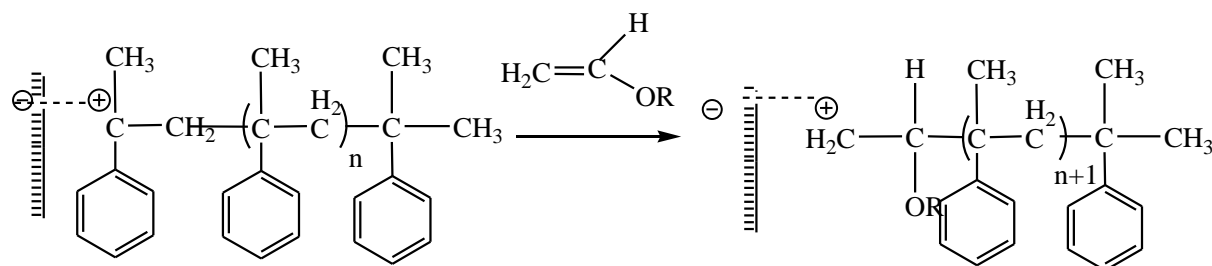
Selon le tableau 15, on remarque que le polymère atteint un maximum d'environ de 59% (en présence du Magh H^+) et 63% (en présence du Magh Na^+) à 0 $^{\circ}C$, cela veut dire que la température influe sur la réaction, la diminution du rendement est expliqué par le fait que chaque réaction possède une température de plafond.

VI- Mécanisme probable de poly (α -MS -co- IBVE) par la Maghnite H^+ **VI- 1- Initiation**

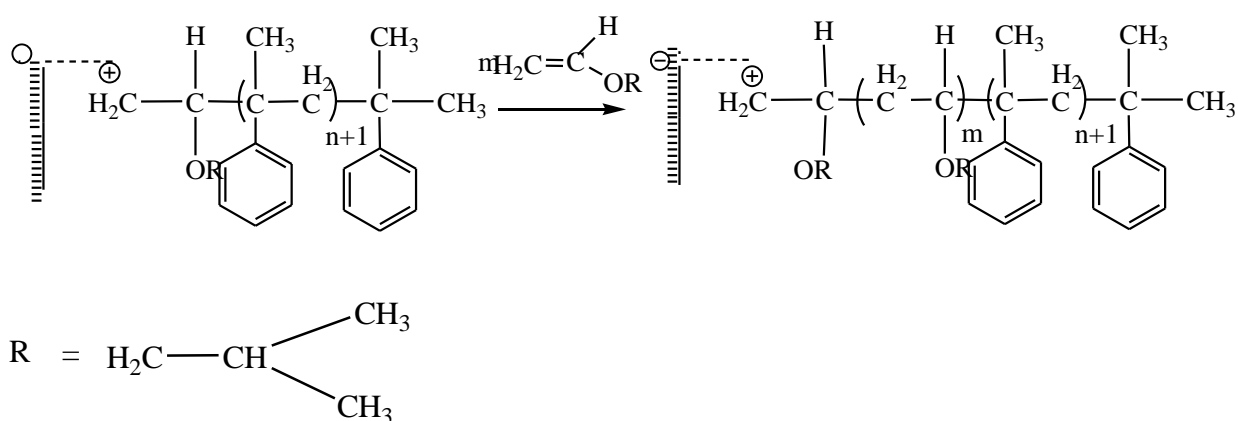
Fixation du proton H^+ et formation du premier centre actif.

VI- 2- Propagation

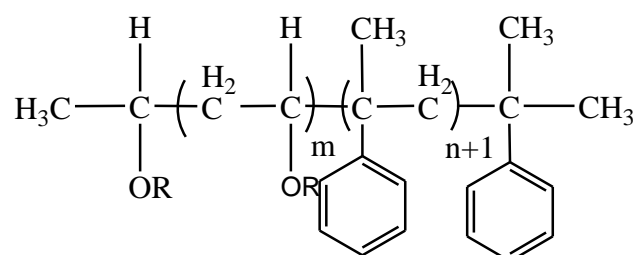
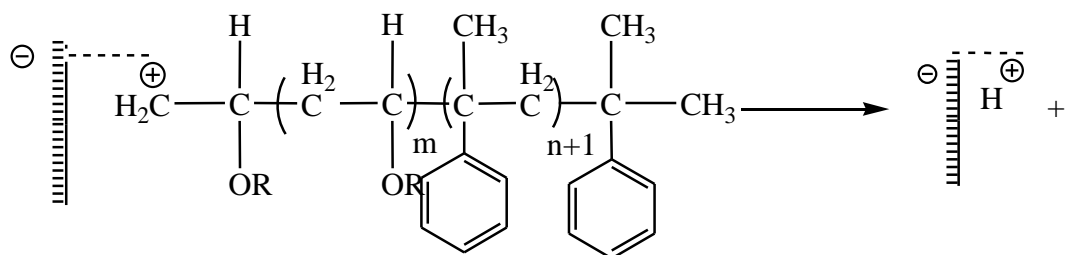
La réaction se poursuit par l'attaque du monomère 1 sur le centre actif formé pour aboutir à la formation du cation polysterile.

VI- 3- Réinitiation

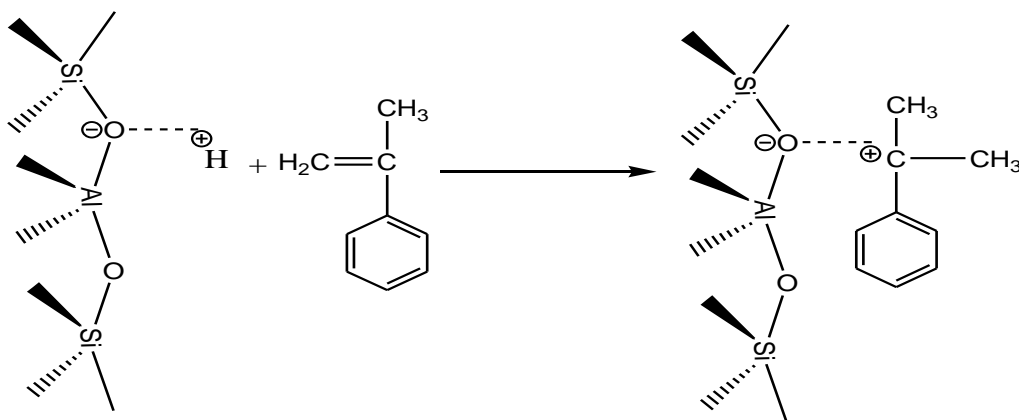
Réaction entre la molécule du IBVE et le cation polysterile.

VI- 4- Propagation

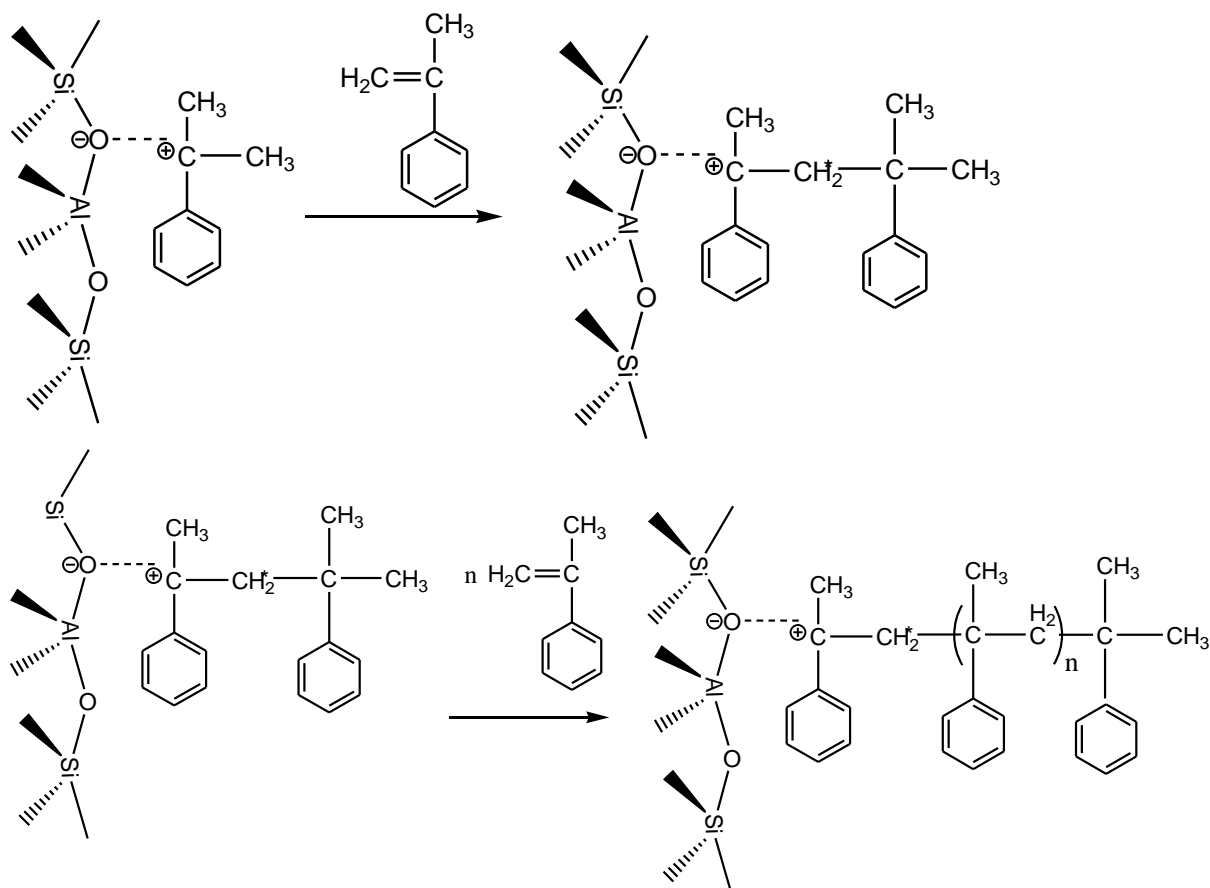
Après la formation de l'ion ponté, la propagation se fait par l'adjonction successive du monomère, qui est le IBVE, sur le macrocation de la chaîne croissante. La réaction continue jusqu'à la consommation totale du IBVE.

VI- 5- Terminaison

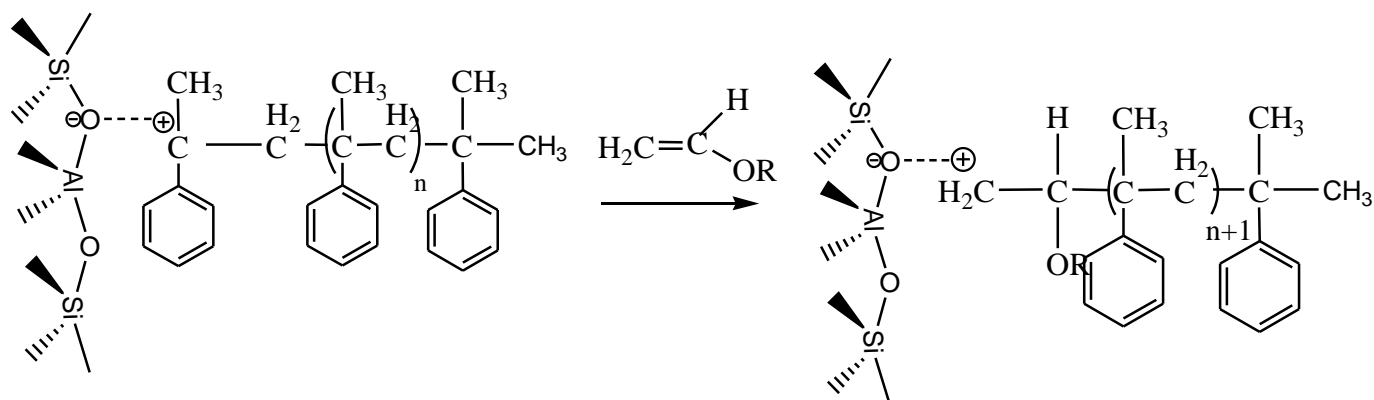
la réaction se termine par un transfert spontanée d'un proton H^+ .

VII- Mécanisme probable de poly (α -MS -co- IBVE) par la Maghnite Na^+ **VII -1- Initiation**

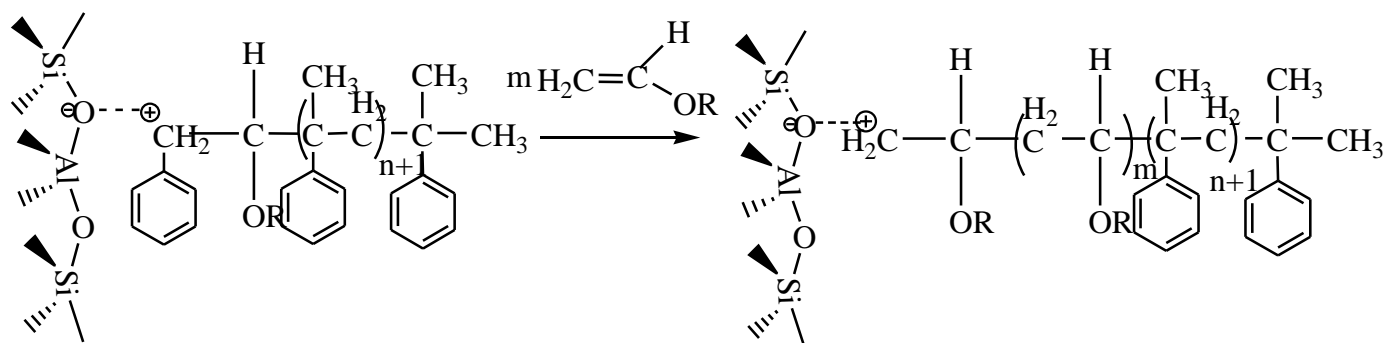
Fixation du proton H^+ et formation du premier centre actif.

VII-2- Propagation

La réaction se poursuit par l'attaque du monomère 1 sur le centre actif formé, pour aboutir à la formation du cation polystérique.

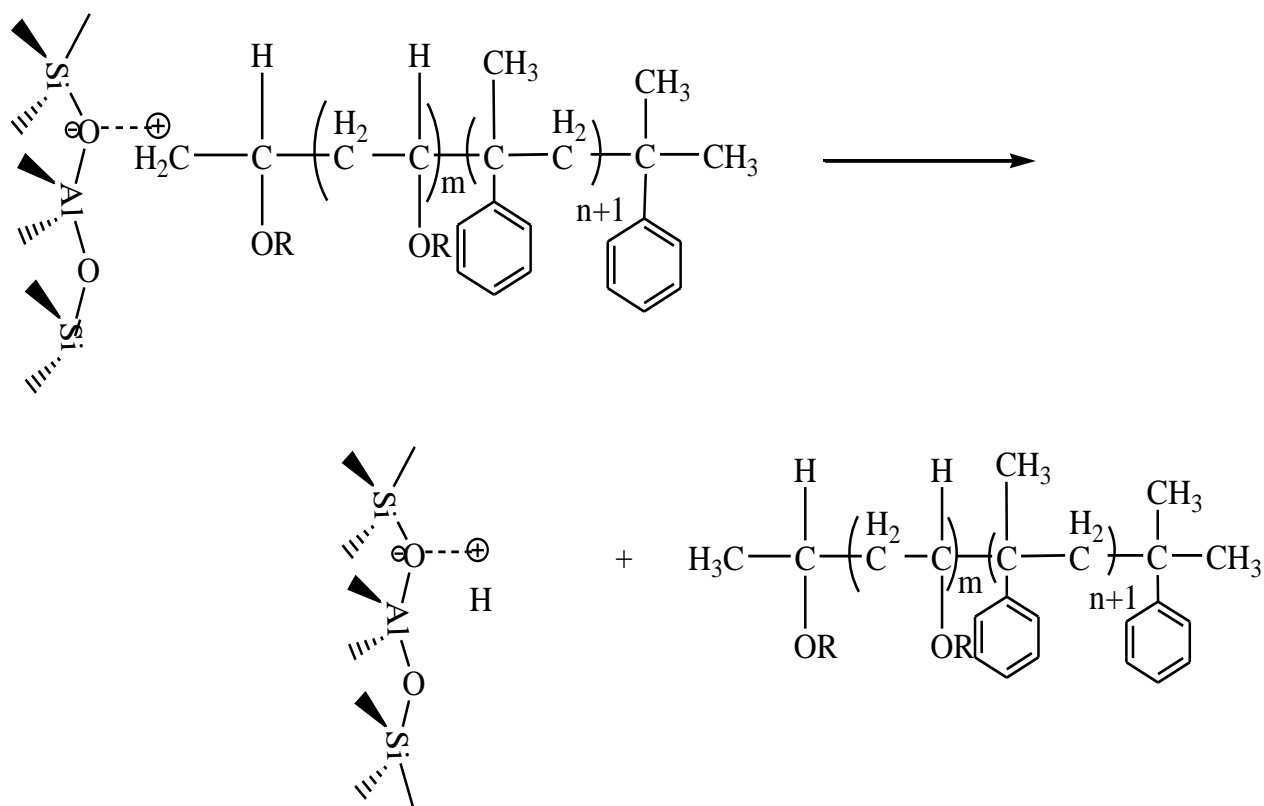
VII-3- Réinitiation

Réaction entre la molécule du IBVE et le cation polystérique.

VII-4- Propagation

Après la formation de l'ion ponté, la propagation se fait par l'adjonction successive du monomère, qui est le IBVE, sur le macrocation de la chaîne croissante. La réaction continue jusqu'à la consommation totale du IBVE.

VII-5-Terminaison



La réaction se termine par un transfert spontanée d'un proton H^+ .

Conclusion

L'étude de la copolymérisation cationique en présence de la Maghnite- H^+ et la Maghnite Na^+ mène aux conclusions suivantes :

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse du copolymère poly (α -MS - co- IBVE) par catalyse hétérogène est proposée.

En effet la Maghnite activée par l'acide sulfurique (0,25M) et la Maghnite activée par HexaMétaphosphate de sodium (1M) est utilisé pour la copolymérisation de l'IBVE avec le α -MS, avec un rapport molaire α -MS/ IBVE égal à (30/70), où de bon rendement sont obtenus(59 %) Lorsqu'on utilise la maghnite H^+ et (63 %).

Lorsqu'on utilise la maghnite Na^+ . L'obtention des copolymères α -MS/ IBVE par voie cationique est confirmée par différentes méthodes d'analyses la RMN 1H , RMN ^{13}C , IR, DSC, et GPC.

Selon les résultats obtenus à partir des analyses IR, montre la présence des bandes correspond aux liaisons : CH, CH $_2$, CH $_3$, ainsi que la bande correspond à la liaison C-O.

Selon les résultats obtenues à partir des analyses **RMN 1H** , on constate que : l'échantillons E $_6$ est composé de 2 polymères.

Les 2 polymères synthétisés sont composés de deux chaînes : chaîne **1** courte de poly méthylstyrène et chaîne **2** longue de IBVE.

Selon les résultats obtenues à partir des analyses **GPC**, on peut calculée le nombre de motif de chacun des monomères.

Pour mieux interpréter les résultats trouvés on a étudié l'effet catalytique de la quantité de la Maghnite, temps, rapport molaire, température et solvant sur la synthèse du poly (α -MS -co- IBVE).

- L'augmentation de la quantité de la Maghnite engendre la croissance du rendement mais au delà de 5% du catalyseur (Magh H^+) ou 10% (Magh Na^+) on aura une diminution.
- Les rendements augmente en fonction du temps, et atteint un maximum de 56 % pour la maghnite H^+ et 60 % pour la maghnite Na^+ pour une durée de 2 h.
- Le copolymère subit une dégradation à des température plus élevées d'où la diminution du rendement.
- Les propriétés du copolymère diffèrent par changement de méthode de copolymérisation.

Références bibliographiques

- [1].P.Sigwalt ; Makromol Chem; 47:179–201. **(1991)**.
- [2].Puskas JE, Kaszas G. Rubber Chem Technol;69(3):462.(**1996**).
- [3].Rempp P, Franta E. Polym Prepr;34(2):658–9. **(1993)**
- [4].C.Lefebvre ; Thèse Doctorat ; Université de Bordeaux I.(**2007**).
- [5]. M. Chabani, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, M. Belbachir ; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 122, 1800-1806 **(2011)**.
- [6].F. IFTENE. "Diplôme de Magister". Université d'oran **(2005)**.
- [7].Z. TALEB. " Diplôme de Magister". Université d'oran **(2009)**.
- [8].H.Cramail,M.Schappacher ,A.Deffieux., Makromol Chem.,193, 2793, **(1992)**.
- [9]. Higashimura T, Kishiro O. Polym J;9:87. **(1977)**.
- [10]. M.Sawamoto, J.Kennedy ; J. ACS Symp Ser;193:213–27. **(1982)**.
- [11]. T.Ohmura, M.Sawamoto, T.Higashimura ; Macromolecules ; 27(14):3714–20. **(1994)**.

Chapitre V

Copolymérisation de L' α -MéthylStyrène et Le Méthacrylate de Méthyle Catalysée Par La Maghnite

Ce travail a fait l'objet des publications internationales :

5- Methyl Methacrylate and alpha-Methylstyrene, New strategy for synthesis of bloc copolymers for use in potential biomedical applications generated by an ecologic catalyst called maghnite (Algerian MMT).

Moukheir Ayat, Abdelkader Rahmouni, Mohamed Belbachir, Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11 (3) , 316-329 (2016).

I-Introduction

La polymérisation anionique stéréospécifique du méthacrylate de méthyle a fait l'objet de nombreux travaux.

Les études concernant les mécanismes de polymérisation anionique dans les solvants protoniques sont peu nombreuses. Cependant, dès 1952, Higginson et Wooding étudiaient la cinétique de polymérisation du styrène dans l'ammoniac liquide, amorcée par des amidures métalliques.

Ils ont montré qu'il y avait protonation des fins de chaîne par le solvant, formation d'ion amidures capables d'amorcer de nouvelles propagations, et par conséquent, établissement d'un état stationnaire. La polymérisation est lente et les masses moléculaires sont faibles.

Le méthacrylates de méthyle (MMA) est susceptible, lui aussi, d'être polymérisé dans NH_3 liquide. La vitesse de polymérisation est rapide et le coefficient de polydispersité est de l'ordre de 1,5 pour des masses moléculaires de 10^5 .

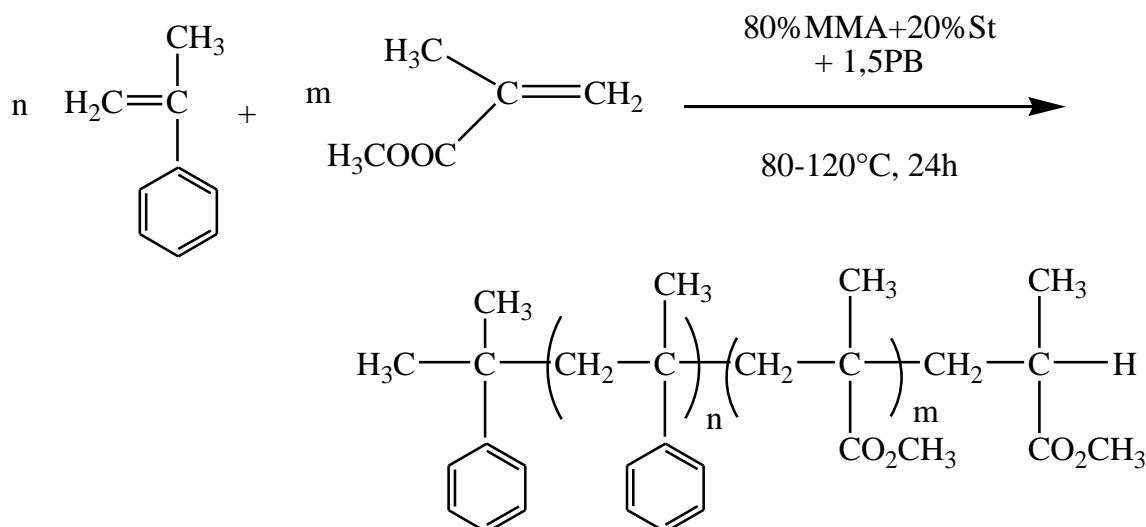
Enfin il faut signaler, dans le même ordre d'idée, l'amorçage du MMA par le nBuLi dans le toluène, en présence d'une base de Lewis telle que la diéthylamine.

Malgré donc de nombreux travaux publiés jusqu'à présent, il s'avère impossible de relier la tacticité du polymère à la nature des centres actifs [1,2].

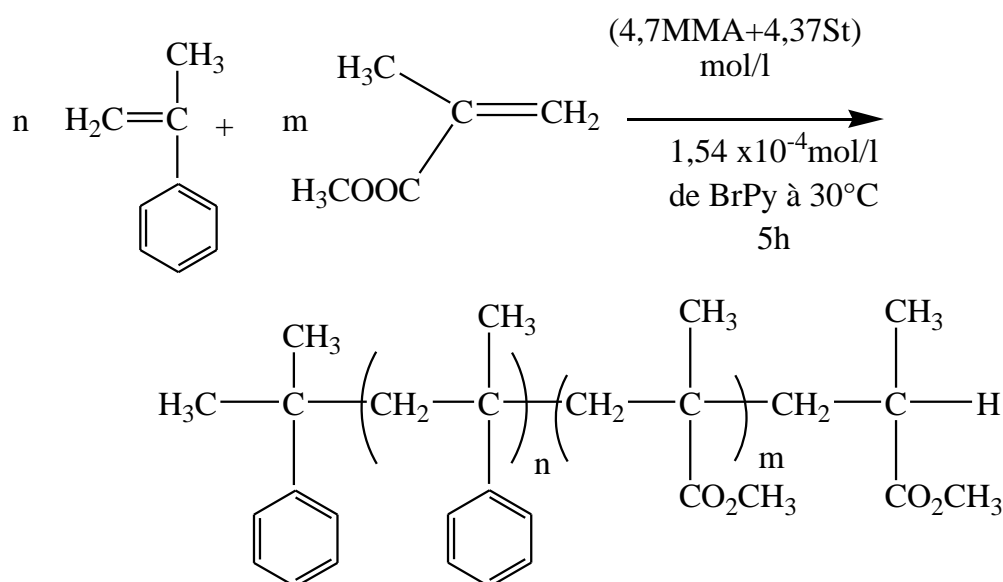
II- Copolymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) avec le Styrène

Plusieurs travaux ont été publiés sur la copolymérisation de MMA avec le styrène

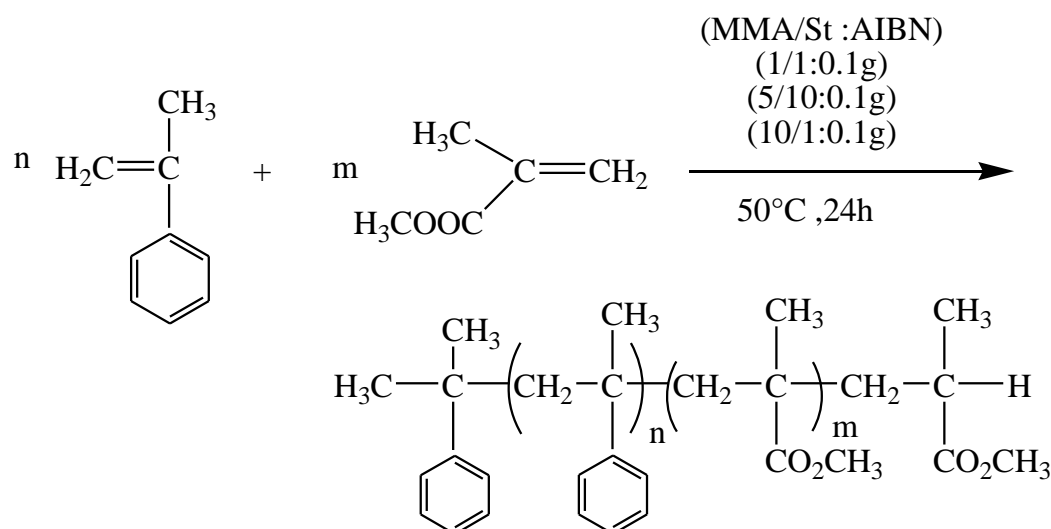
L. Morejón et al [3] en utilisant le peroxyde de benzoyle comme catalyseur entre 80-120°C pendant 24h avec (80MMA:20St:1.5PB) %. selon le schéma réactionnel suivant:



A. Mishra et al [4] en utilisant comme catalyseur le (BrPy) à 30°C (4.7:4.37:1.54x10⁻⁴) mol/l pendant 5h, selon le schéma réactionnel suivant:

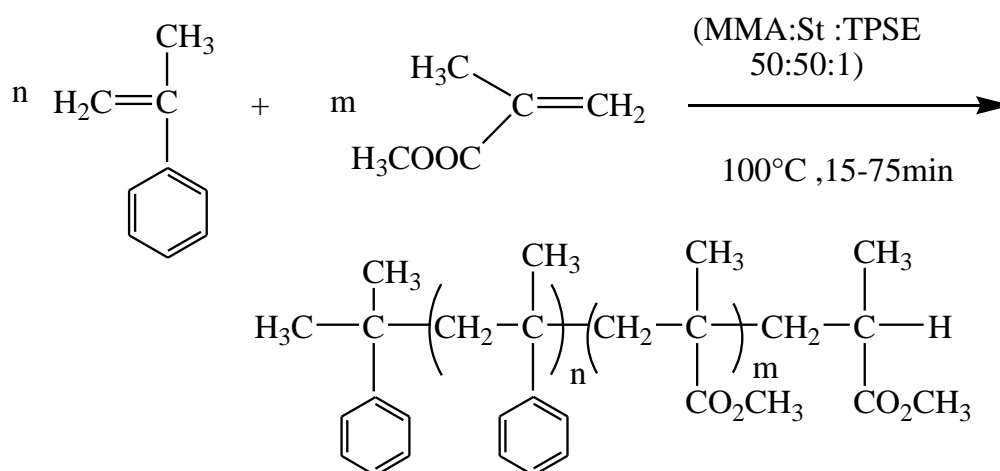


H-C. Chiu et al [5], en utilisant comme catalyseur l'AIBN 0.1g avec différentes rapport massiques ($[\text{MMA}]:[\text{St}] = 1:1;5:1;10:1$) à 50°C pendant 24h. en utilisant le THF(le solvant) et le méthanol comme non solvant dans la synthèse des membranes, selon le schéma réactionnel suivant:



M. Xu et al [6], en utilisant la MMT- Na échangé par l'agent tension actif (AMPS) dans la synthèse des nano composites exfolié.

Z. Guo et al [7], en utilisant comme catalyseur le (TPSE)1,1,2,2-tetraphenyl-1,2-bis(trimethylsilyloxy) éthane ($[\text{MMA}]:[\text{St}]:[\text{TPSE}]=50:50:1$)% en masse à 100°C pendant 15-75min, selon le schéma réactionnel suivant:



Y. Yagci et al [8], en utilisant, le 2-bromoisobutyrate comme catalyseur par la polymérisation radicalaire de transfert d'atome (ATRP).

Les copolymères cités si dessus, sont polluants et présentent un danger pour l'environnement. Nous avons repris cette copolymérisation du MMA avec le α -MS mais avec un catalyseur hétérogène et écologique c'est la Maghnite échangée par $-\text{H}^+$ et Na^+ [9], un catalyseur a été élaboré au laboratoire de chimie des polymères (LCP) à l'université d'Oran.

Les copolymères sont caractérisés par la RMN- H^1 , la RMN- C^{13} , l'IR, la GPC, et la DSC.

II.1. Synthèse du poly (α -MS -co- MMA)

a- Résultats et discussion

Nous avons effectué les réactions de copolymérisation du méthyle méthacrylate avec le α -méthylstyrène en masse.

Des pourcentages en poids du catalyseur 10 ;15 et 20% de la masse du monomère Ont été choisies pour synthétiser le poly (α -MS -co- MMA) en masse, durant 24h, en utilisant la Maghnite- H^+ activée par l'acide sulfurique (0.23M), selon le schéma réactionnel suivant:

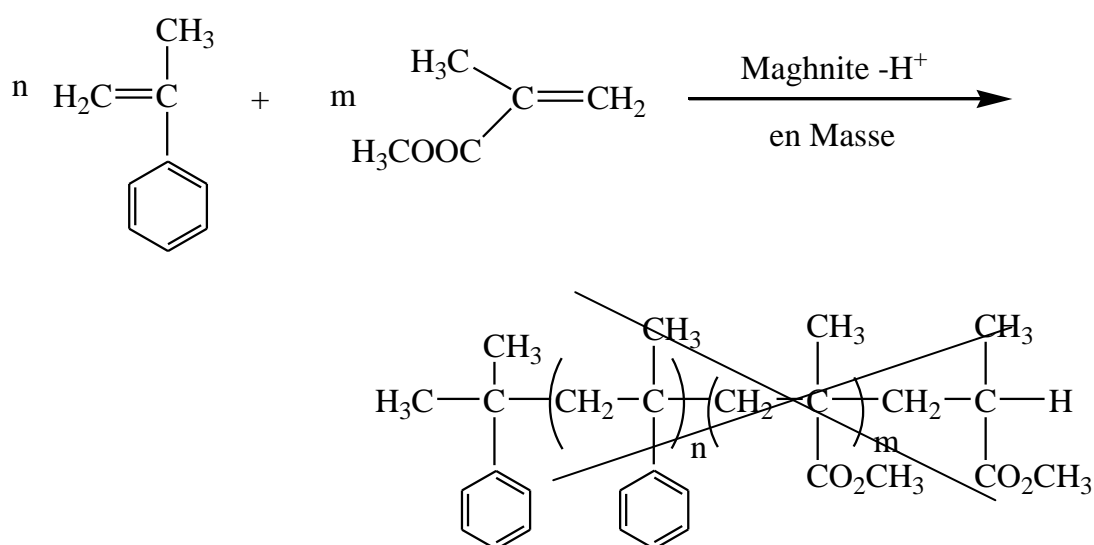


Tableau 1 : Résultat obtenue de la réaction de la copolymérisation (MMA/ α -MS) catalysé par la Maghnite- H^+ .

Température (C°)	0	10	15
Rendement (%)	-	-	-
Rapports molaire	60/40 ;70/30 ;80/20	60/40 ;70/30 ;80/20	60/40 ;70/30 ;80/20
Quantité de catalyseur(%)	10 ;15 ;20	10 ;15 ;20	10 ;15 ;20

L'absence de pic situé entre 3-4 ppm du méthylène ester dans les deux spectres RMN H^1 (**Fig1 et 2**) permet de confirmer que la réaction de copolymérisation du MMA avec le AMS catalysé par la Maghnite H^+ n'est pas eux lieu.

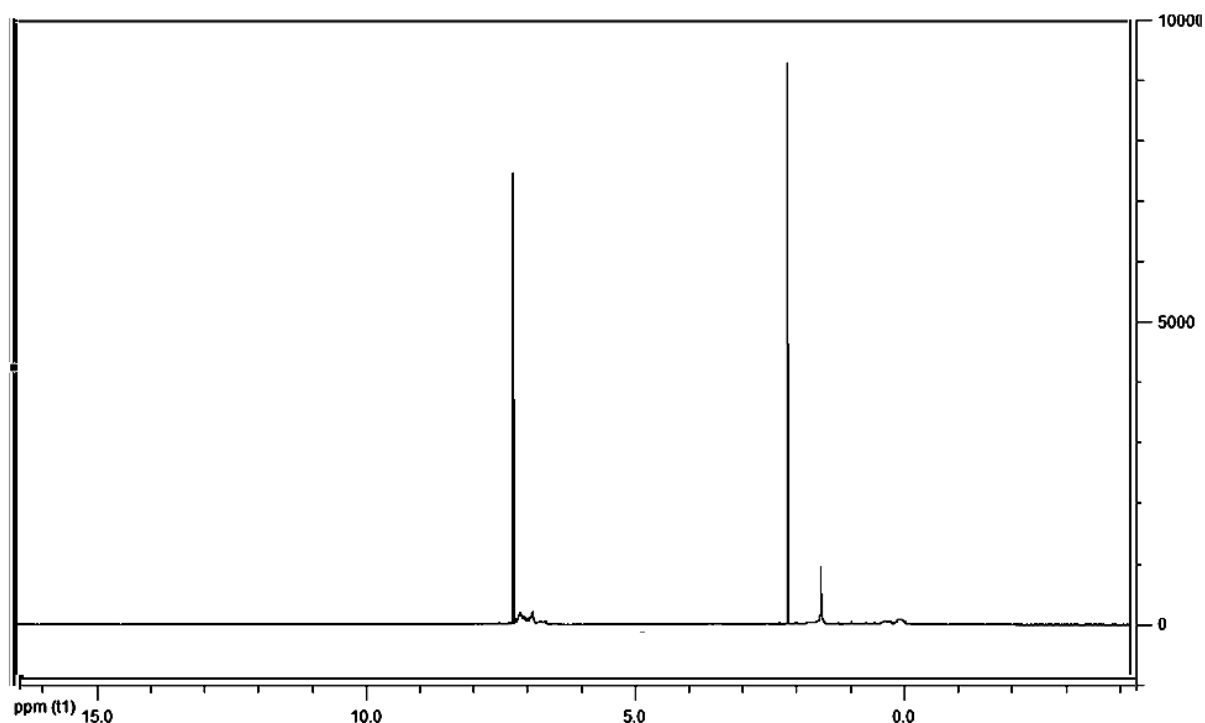


Figure 1 : Spectre RMN H^1 du Poly (70% α -MS -co- 30% MMA) dans le CDCl_3

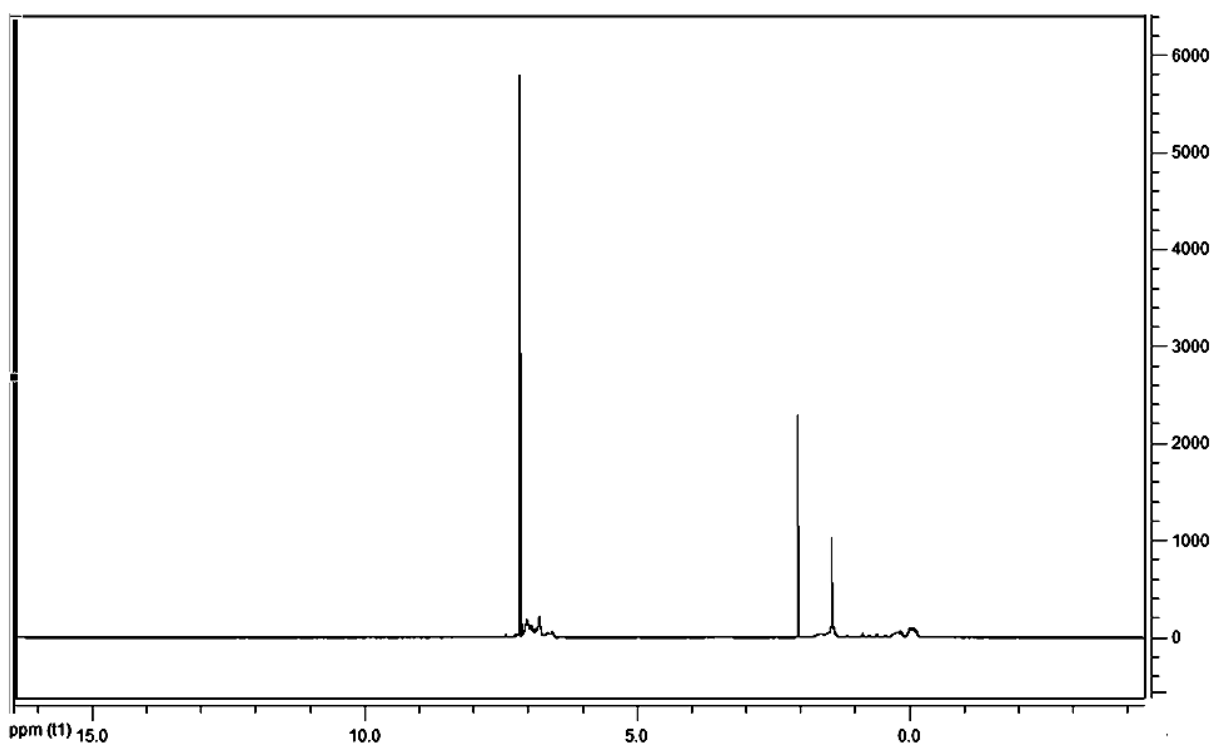


Figure 2 : Spectre RMN H^1 du Poly (80% α -MS -co- 20% MMA) dans le CDCl_3

Malgré que la réaction de polymérisation du MMA avec le α -MS catalysé par la Maghnite H^+ n'est pas eue lieu, nous avons pensé à un autre catalyseur c'est la

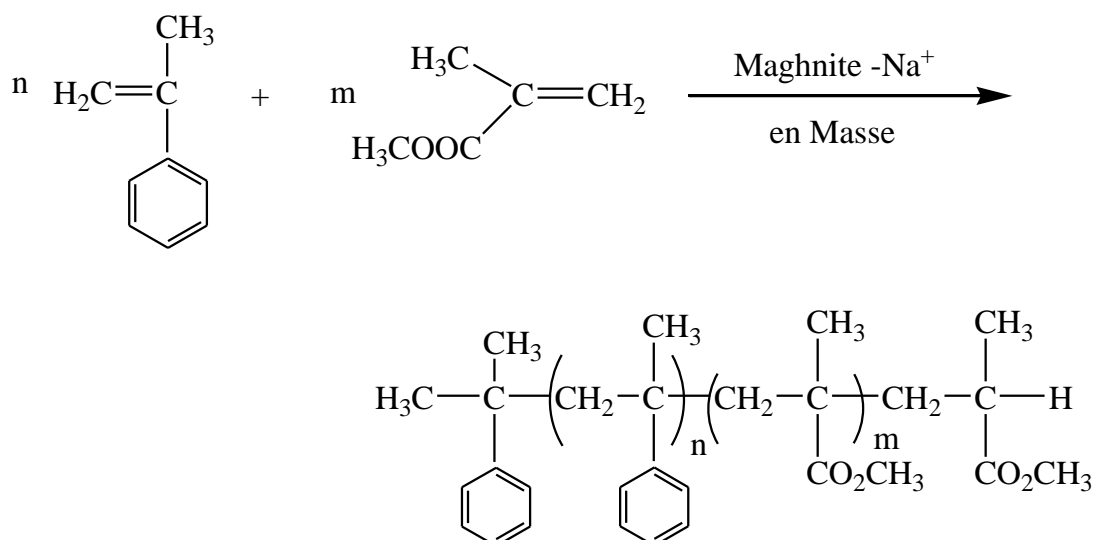
Maghnite Na^+ . Dans le but de détermination des meilleurs conditions opératoires de la synthèse du copolymère α -MS/MMA.

On a effectué une étude cinétique en effectuant plusieurs expériences avec variation de température, rapport molaire et de quantité de catalyseur.

Le but de ce travail est d'étudier la réaction de la copolymérisation de l' α -MS et le MMA catalysé par la Maghnite activée par HexaMétaphosphate de sodium (1M).

II.2. Description des expériences

Nous avons effectué la copolymérisation du MMA avec le α -MS catalysé par la Maghnite Na^+ activée par l'HéxaMétaphosphate de sodium $(\text{NaPO}_3)_6$ (1M), La copolymérisation est en masse, à $T=0^\circ\text{C}$ avec un rapport $(\text{Cat})/(\text{M})=15\%$, selon la réaction suivante.



Dans le but de trouver les condition opératoires optimales, nous avons effectué une série d'expériences dans les quelles, nous avons fait varier la proportion du α -MS par apport au méthyle méthacrylate .

Tableau 2 : valeurs expérimentales choisies dans la copolymérisation du MMA avec le- α -MS catalysée par la Maghnite $-\text{Na}^+$.

Expérience	m_{MMA} (g)	$m_{\alpha\text{-MS}}$ (g)	$n_{\alpha\text{-MS}}/n_{\text{MMA}}$	Rendement (%)
E ₁	3	0,89	20/80	17,6
E ₂	3	1,18	25/75	27,3
E ₃	3	1,54	30/70	50
E ₄	3	1,91	35/65	45
E ₅	3	2,36	40/60	40,9

II.3. Analyse par RMN- ^1H du Poly(Styrène-co-MMA)

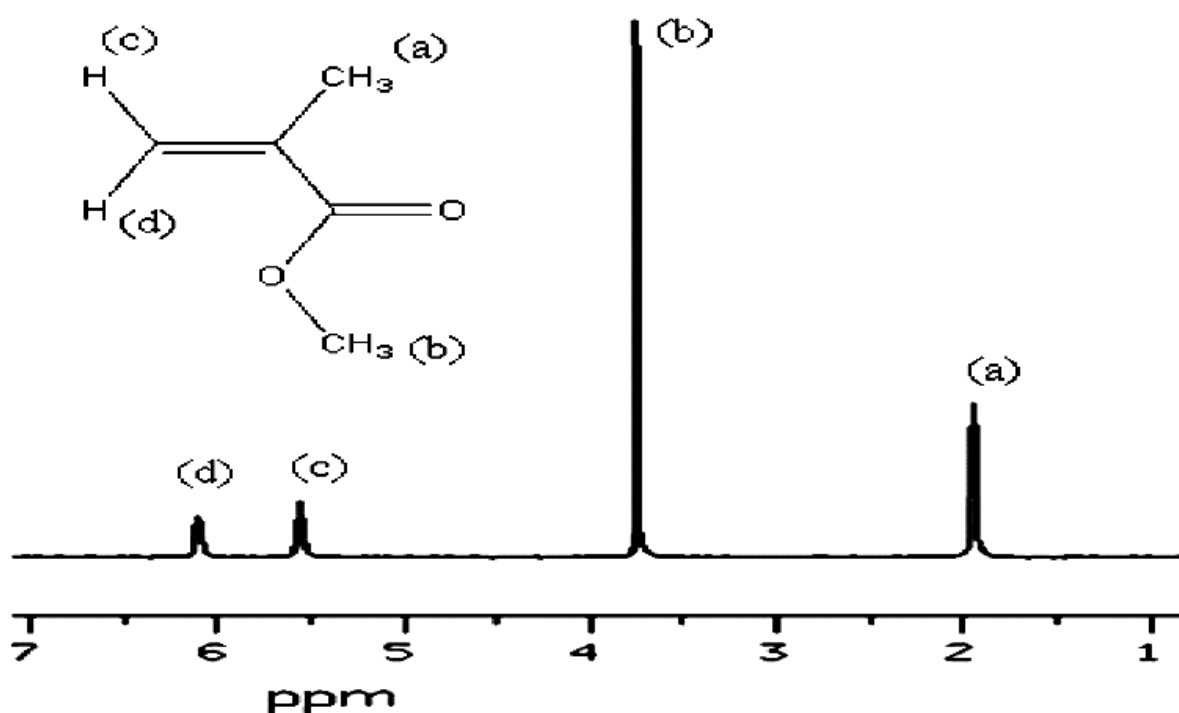


Figure 3 : Spectre RMN ^1H (90 MHz) du MMA dans le CDCl_3 . [10].

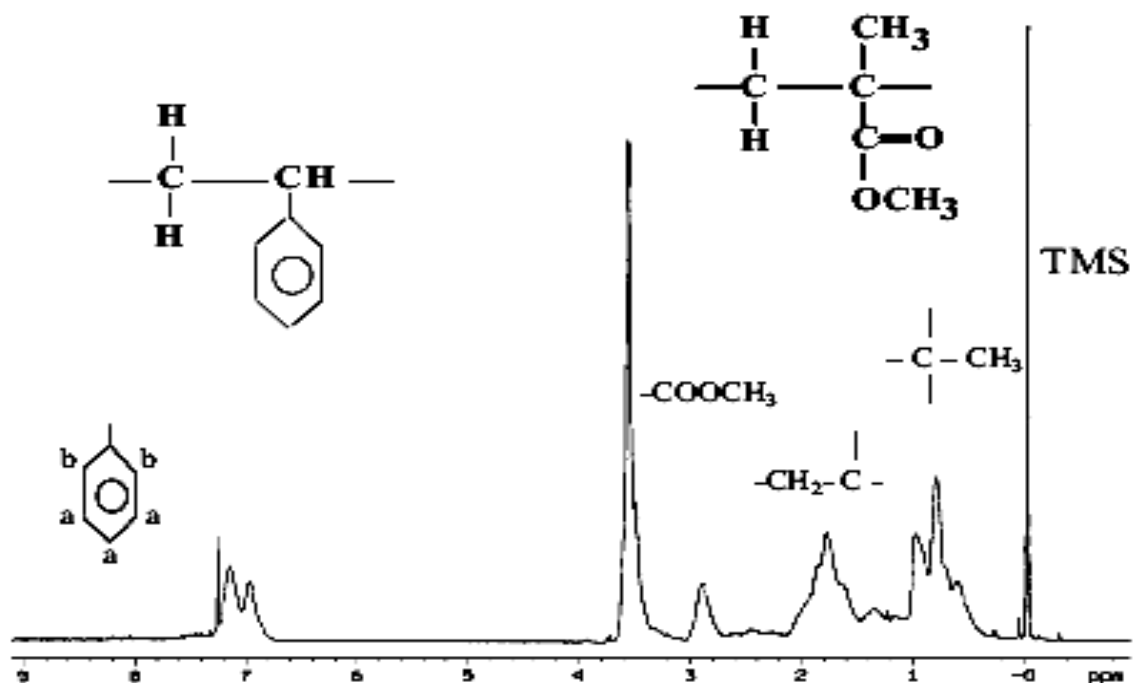


Figure 4 : Spectre RMN^1H du Poly(Styrène-co-MMA) dans le CDCl_3 . [3].

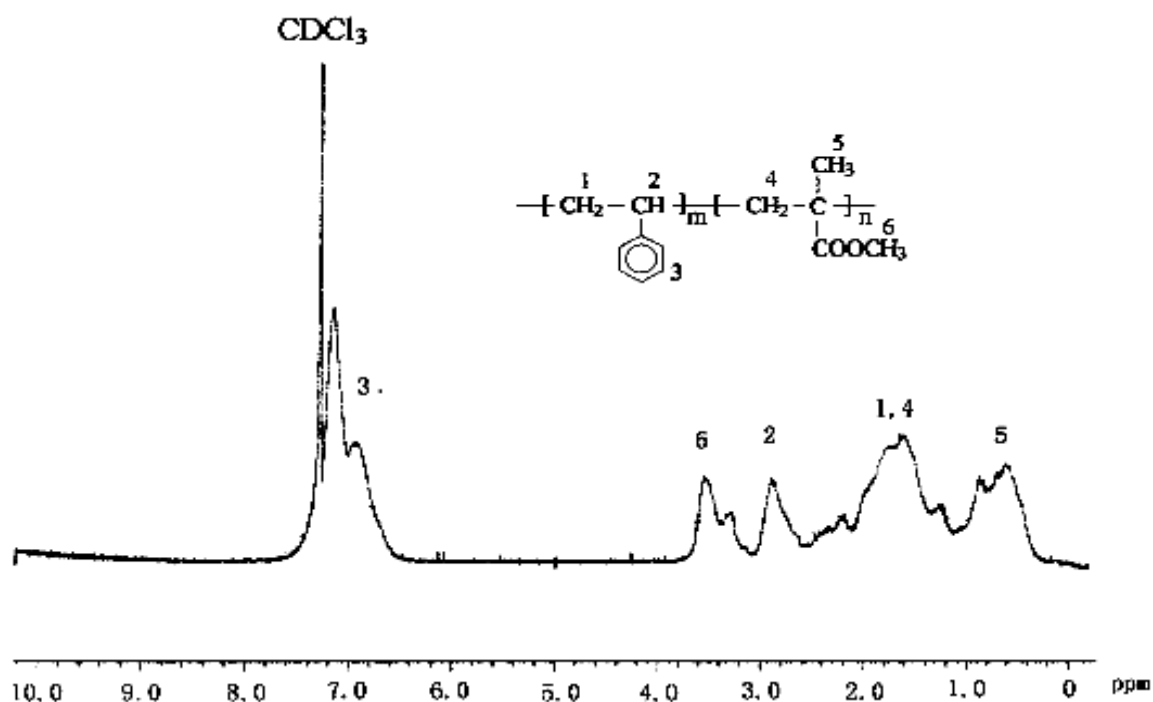


Figure 5 : Spectre RMN^1H du Poly(Styrène-co-MMA) dans le CDCl_3 [5].

Le spectre illustré dans la figure 6 montre l'absence de pics situé entre $\delta = 5$ à 6 ppm se qui prouve la disparition de la double liaison ($\text{C}=\text{C}$) qui se trouve déjà dans le spectre représenté sur la figure 3 [10]. Cela montre que le MMA s'est polymérisé.

II.3.1 Caractérisation des produits obtenus

Le produit obtenu est dissout dans le 1,4 dioxane comme solvant pour ôter la Maghnite, puis précipité dans le méthanol à froid. Après filtration et séchage, il est caractérisé par DSC, IR, GPC, RMN ^1H et du ^{13}C .

II.3.2. Analyse par RMN- ^1H

On a choisi l'échantillon 3 pour la caractérisation par la RMN ^1H (300MHz). Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré (**Fig 6**).

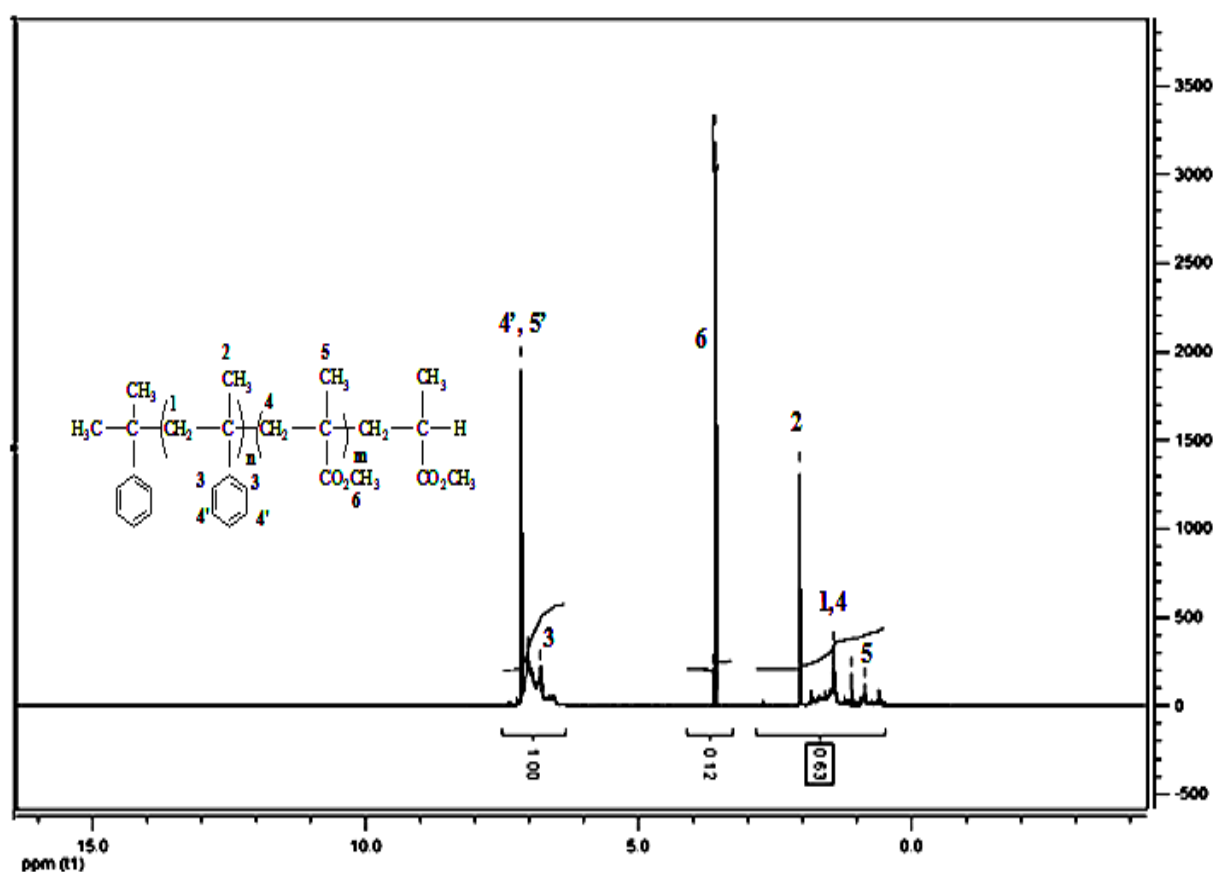


Figure 6: Spectre RMN H^1 (300 MHz) du Poly (α -MS-co-MMA) dans le CDCl_3 .

Le spectre illustré dans la figure 6 est identique à celui du spectre trouvées dans la littérature [3].(figure 4), Cela montre que notre produit le (α -MS-co-MMA) s'est polymérisé

Le PMMA apparaît en trois signaux principaux, qui sont attribués à la résonance du groupement méthylène à $\delta = 1,2\text{-}1,77$ ppm et aux protons du groupement méthoxy qui résonnent sous forme d'un pic fin à $\delta = 3,56\text{-}3,65$ ppm, et le pic du groupement méthyle apparaît aux environs de $\delta = 0,5\text{-}1,0$ ppm.

Le P α -MS à quatre signaux principaux :

Un signal situé à $\delta = 0,80$ ppm correspondant au groupement méthyle (Ph-C-CH_3).

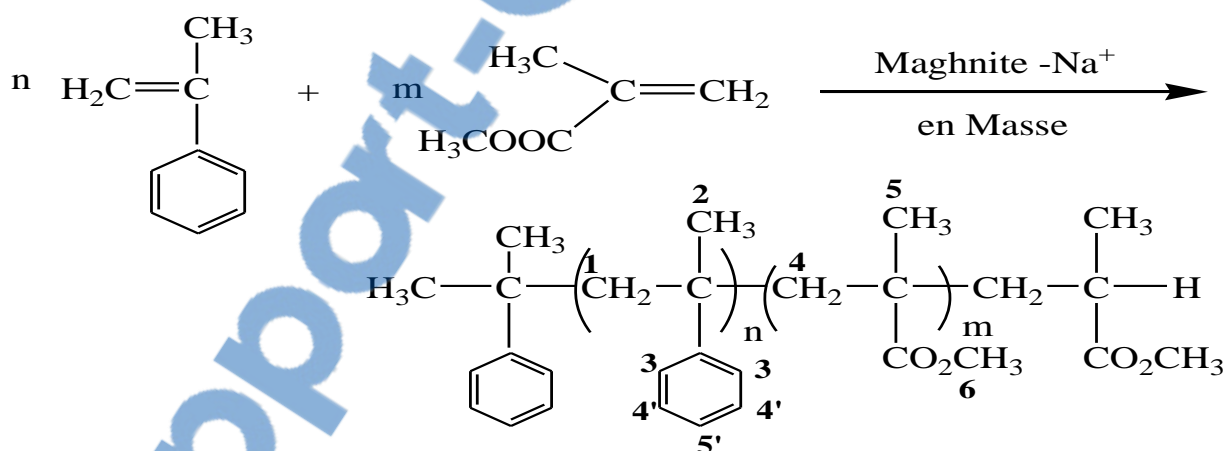
Un signal situé à $\delta = 1,64$ ppm est celui du méthylène ($\text{Ph-C(CH}_3\text{)-CH}_2$).

Le phényle apparaît sous forme de deux signaux :

$\delta = 6,92$ ppm pour les H en position ortho.

$\delta = 7,13$ ppm pour les H en position méta et en para.

Ces valeurs sont conformes à celles obtenues dans la figure 4 et cela confirme qu'on a obtenu le poly (α -MS-co- MMA).



H_1 et H_4 : correspond au proton du méthylène de la molécule α -MS et MMA.

H_2 : correspond au proton du méthyl de la molécule α -MS.

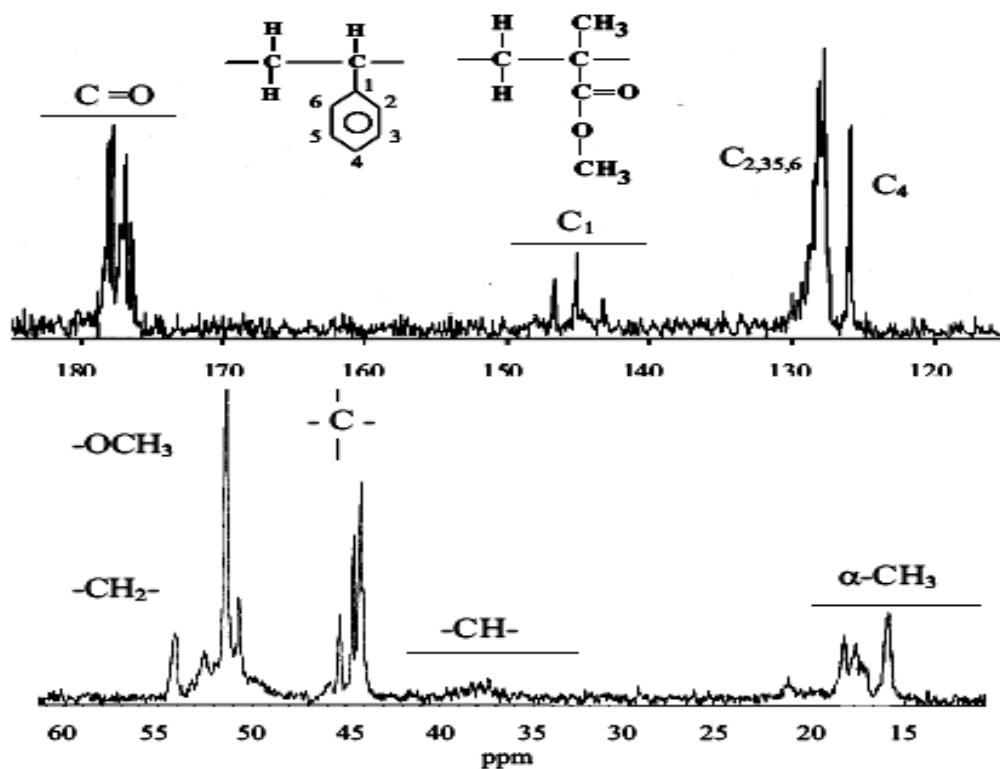
H_3 , H_4 , et H_5 : correspond au proton du noyau aromatique.

H_5 et H_6 : correspond au proton du méthyl de la molécule MMA.

Les différents protons observés et leurs déplacements chimiques sont portés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Déplacements chimiques des différents protons en ppm présents dans le poly (α -MS-co- MMA).

Attribution	δ (ppm)expérimental	δ (ppm)Théorie [3]	δ (ppm)Théorie [4]
$2\text{H}_3+2\text{H}_4$, + 1H_5 ,	7.17	7,15	7.2
2H_3	6.94	6,97	6.8
3H_6	3.50-3.78	3.56	3.6
2H_2	2.18-2.86	2.88	2.2
$2\text{H}_{1,4}$	1.63	1.77	1.5
3H_5	0.73-1.25	0.5-1.0	1.2

II.3.3. Analyse par RMN ^{13}C :**Figure 7 :** Spectre RMN ^{13}C du Poly (Styrène-co-MMA) dans le CDCl_3 [3].

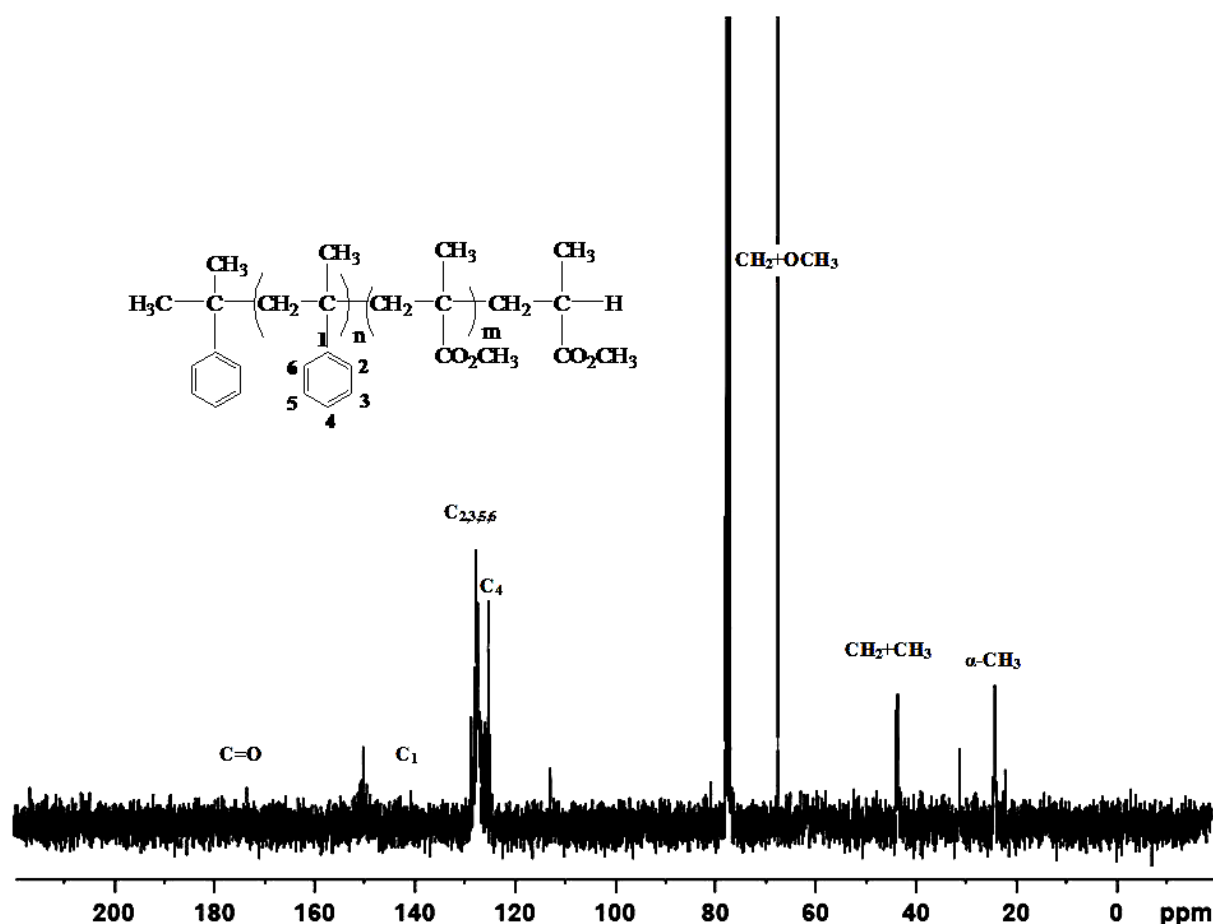
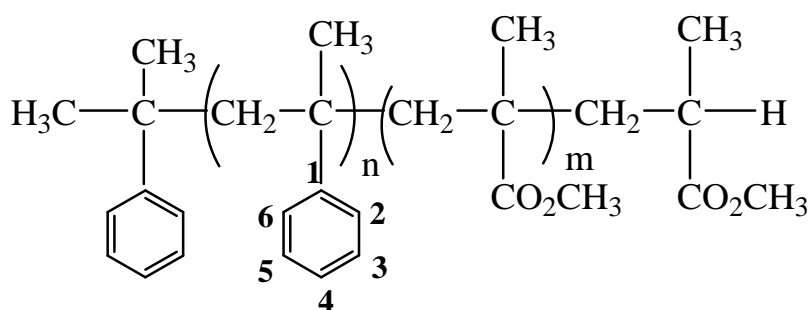


Figure 8 : Spectre RMN ^{13}C (300 MHz) du Poly (α -MS-co-MMA) dans le CDCl_3 .

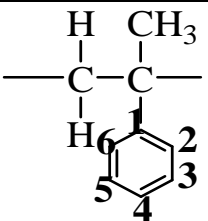
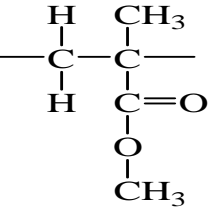
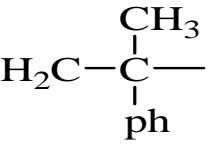
Le spectre RMN ^{13}C du poly (α -MS-co-MMA) illustré dans la figure 8 est identique à celui du spectre trouvées dans la littérature de poly (Styrène-co-MMA) [3].(figure 7), Cela montre que notre produit le (α -MS-co-MMA) s'est polymérisé.

Le schéma réactionnelle suivante représente l'Attribution des différents carbones de poly (Styrène-co-MMA).



Les différents déplacements donnés par RMN ^{13}C (300 MHz) sont réunis dans le Tableau 4.

Tableau 4 : déplacements chimiques en RMN ^{13}C des différents enchaînements du polymère (α -MS-co-MMA).

Attribution	δ (ppm)expérimental	δ (ppm)Théorie [3]
	C_1 :149.32-150.152	C_1 : 143.5-145.15 C_1 :145.15-146.8 C_1 :146.8-147.5
$\text{C}_{2,3,5,6}$	123.05-128.22	$\text{C}_{2,3,5,6}$ 121.7-130
C_4	126.18	C_4 :126
	170-180 43.41-61-15 43.41-61-15	CO: 177 OCH ₃ : 47-55 + CH ₂ : 47-55
	38.45-51.30	44-47
$\alpha\text{-CH}_3$	21,81-30.75	16.5-23.0

II.3.4. caractérisation par spectroscopie Infrarouge

Nous citons les bandes et leurs fréquences du poly (α -MS -co- MMA) dans le tableau 5.

Tableau 5: représente les différentes bandes de vibrations et leurs fréquences en cm^{-1} des groupements caractéristiques de poly (α -MS -co- MMA) avec les vibrations du poly (α -MS -co- MMA) trouvées dans la littérature [4].

Groupements	ν expérimental en Cm^{-1}	ν Théorie en Cm^{-1} [4]
C-H, CH_2 , CH_3	2960.45-3000	3000
$\text{C}=\text{H}$ Aromatique	544.66-757.86	550-760
$\text{C}-\text{H}$ méthyl,méthylène, methine	2850-2930	2850-2927
$\text{C}-\text{C}$ Aliphatique	1028,23	1000
$\text{C}=\text{O}$	1730-1750	1730
$\text{C}=\text{C}$ Aromatique	1597.56	~ 1600
$\text{C}-\text{H}$	1376.82-1489.58	1390-1450
$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ et C-C aromatique	1118.83-1242.75	1120-1160

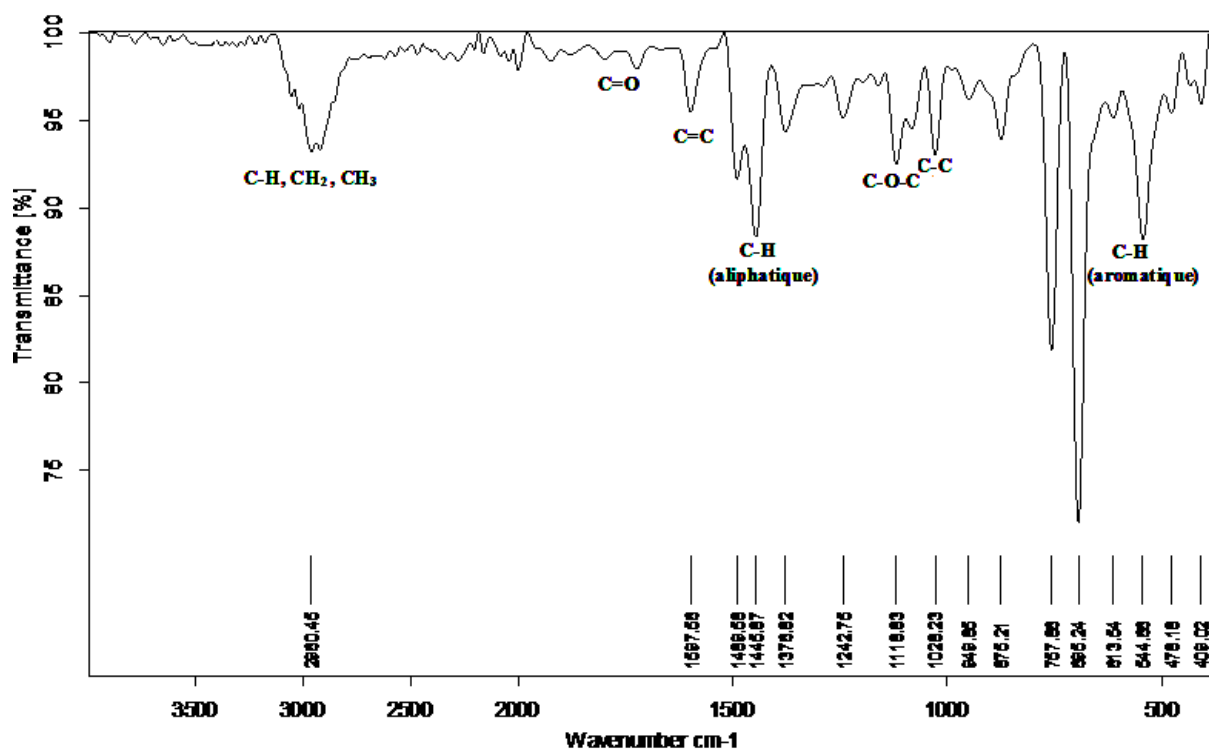
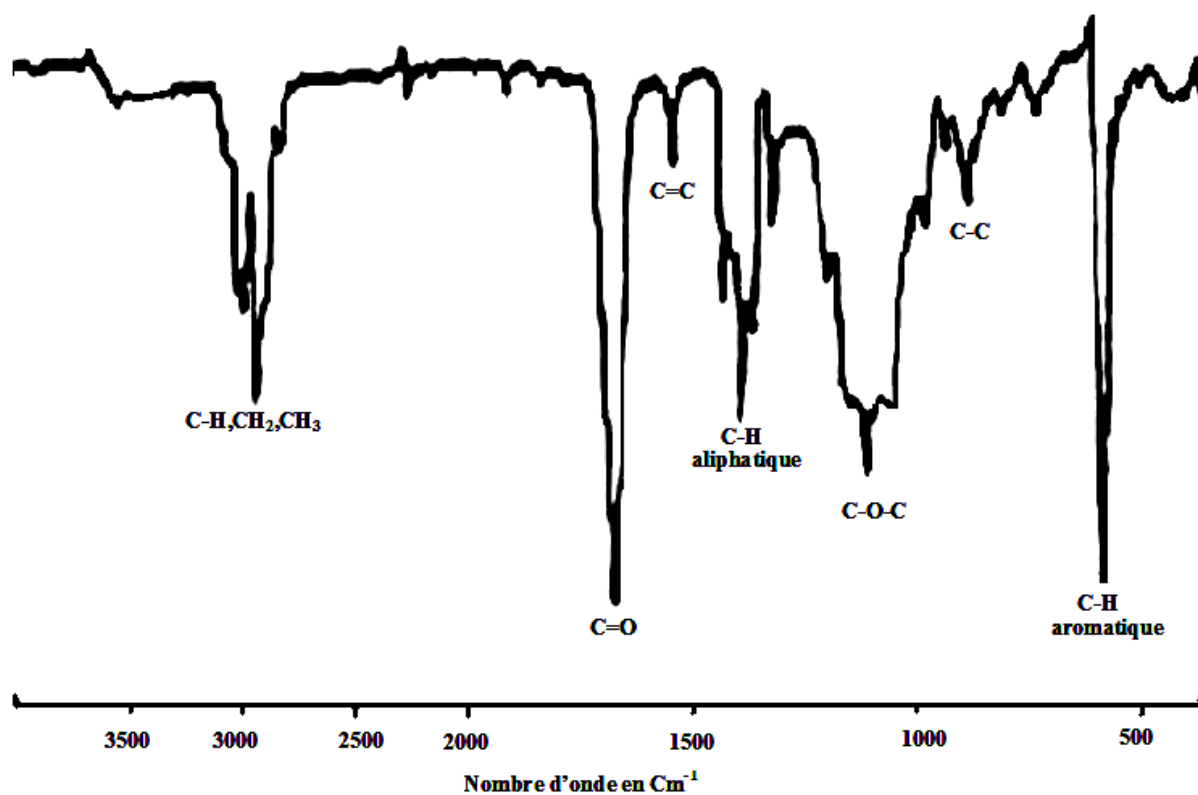
Figure 9 : Spectre Infrarouge du poly (α -MS -co-MMA)

Figure 10 : Spectre Infrarouge du poly (Styrène -co-MMA)[4]

II.3.5 La chromatogramme d'exclusion

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

Le tableau 6 regroupe la masse molaires moyenne en nombre M_n et en poids M_w , de poly (MMA -co- α -MS) catalysée par la Maghnite- Na^+ en masse, à température = 0°C .

Tableau 6: Masse molaires moyenne en nombre M_n et en poids M_w des polymères poly (MMA -co- α -MS) obtenu lors l'expérience E_3 .

Expériences	M_n	M_w	$I = M_w/M_n$
E_3	3994	5346	1.33851

E_3 : en utilisant la Maghnite Na^+ comme catalyseur et le 1.4 dioxanne comme solvant.

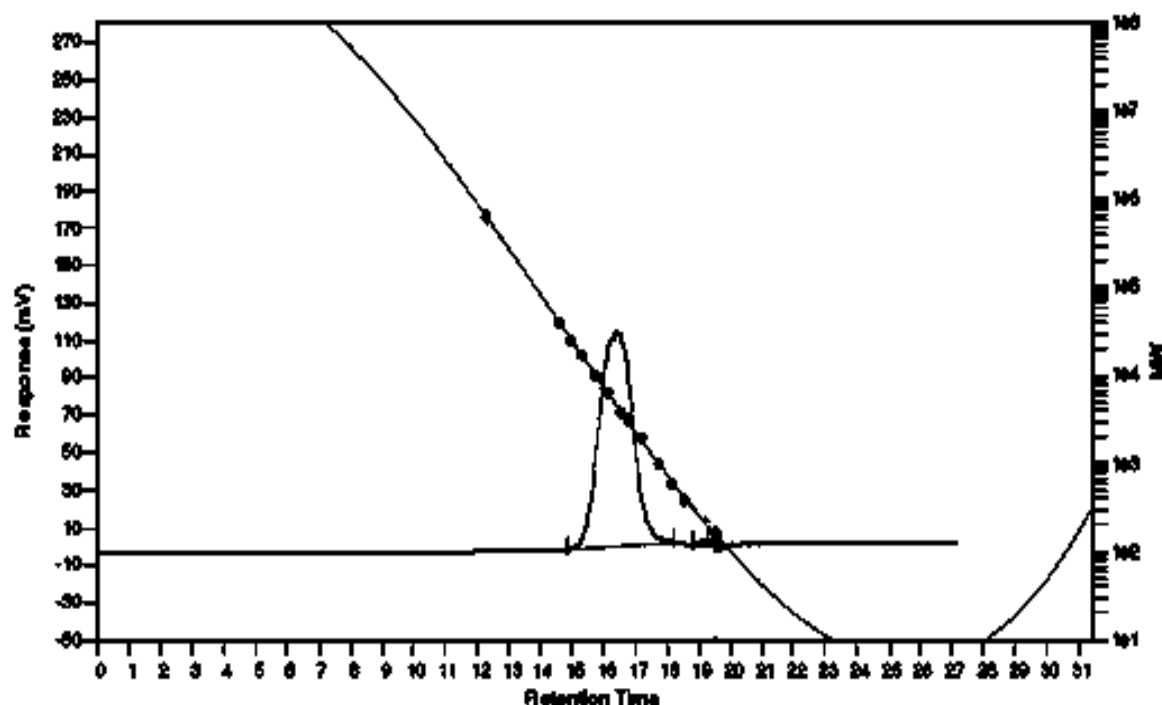


Figure 11: Chromatogramme (E_3) GPC du poly (α -MS-co-MMA)

II.3.6 Caractérisation par analyse Enthalpique Différentielle

Le polyméthacrylate de méthyl (PMMA) appelé Plexiglas par la compagnie chimique Rohm and Haas est un polymère thermoplastique amorphe avec une Température de transition vitreuse, T_g se situe entre 105 et 130°C. Il se polymérise à l'aide de radicaux libre qui amorcent une polymérisation radicalaire en chaîne.

La cohésion est assurée par des enchevêtrements de chaînes ainsi que des liaisons faible de type hydrogène et Van der Waals.

Le PMMA est un matériau qui présente une excellente transparence, un polymère très répandu qui a fait l'objet de nombreuses études ce qui en fait un polymère modèle. Une quantité de 11.2 mg du poly (α -MS-co-MMA) à analyser est mise dans un creuset en aluminium.(Figure 13).

La vitesse de chauffe est de 10 C°/ mn, $25^\circ\text{C} < T (^\circ\text{C}) < 300^\circ\text{C}$.

Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau 7

Tableau 7: caractéristiques des copolymères poly (α -MS-co-MMA) et poly MMA déterminées par DSC.

Copolymères	$T_g(^\circ\text{C})$	$T_m(^\circ\text{C})$
poly MMA	105	200
poly (α -MS-co-MMA)	140	280

la présence à la fois de la température de transition vitreuse (T_g) et de la température de fusion (T_m), montre que le poly (α -MS-co-MMA). est semi cristallin.

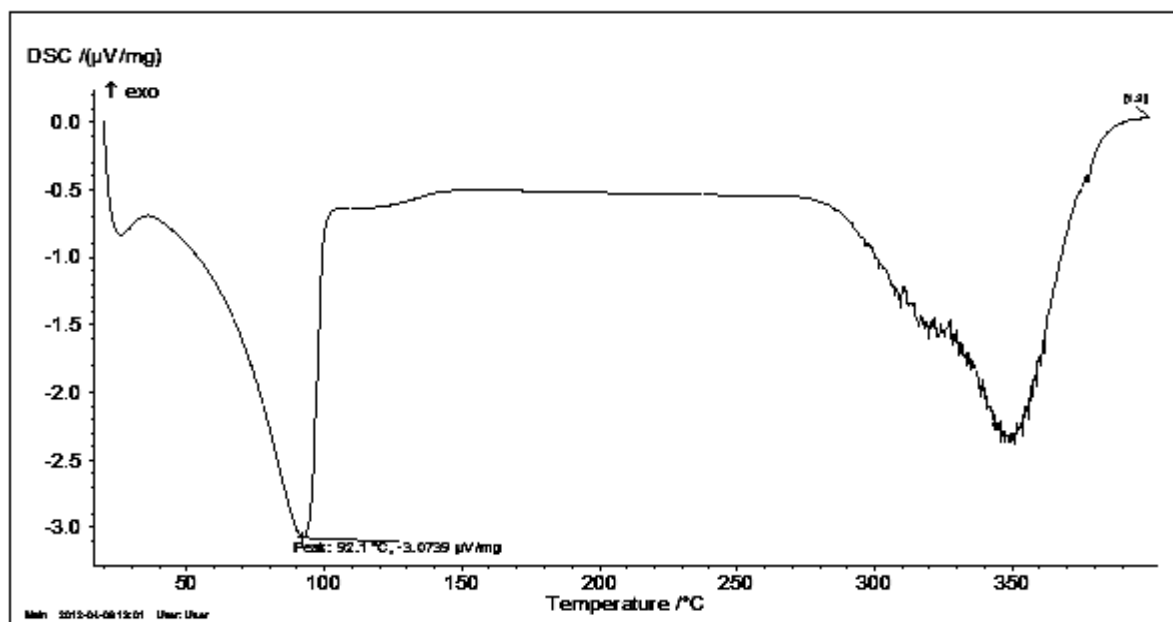


Figure 12: Thermogramme DSC du copolymère poly (α -MS-co-MMA).

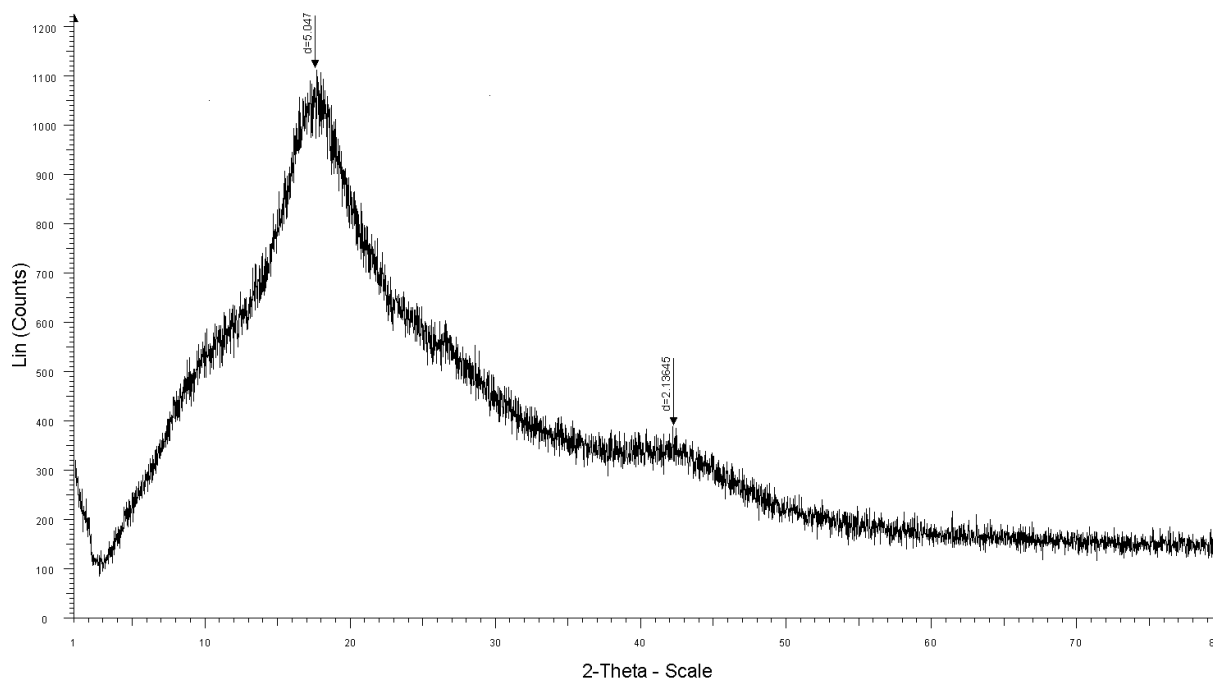


Figure 13: Le Diffractogramme DRX du copolymère poly (α -MS-co-MMA).

L'analyse par DRX indique que le poly (α -MS-co-MMA) est un constitué en deux états semi cristallin et amorphe.

III. Etude Cinétique

Compte tenu des résultats trouvés au deuxième chapitre, nous avons conservé pour la suite de notre étude sur la copolymérisation du méthyl méthacrylate avec le α -MS le rapport $[\text{Cat}] / [\text{M}]$ égal à 15% et une $T = 0^\circ\text{C}$ pendant 24h. La polymérisation est effectuée en masse (sans solvant).

On ajoute 1,57g de α MS (30%) à un ballon qui contient 0,23g (15%) de Maghnite- Na^+ bien séchée, le ballon est plongé dans un bain de glace (thermostat) à 0°C sous agitation mécanique puis on additionne le deuxième monomère (3g de MMA), le mélange est laissé sous agitation pendant 24h. On obtient comme résultat un polymère visqueux de couleur marron foncé, le ballon est ensuite retiré du bain de glace. On dissout le produit dans le 1.4 dioxane pour ôter la maghnite puis on le précipite dans le méthanol à froid.

Après filtration et séchage sous vide, le produit final est solide de couleur blanche et la Maghnite se régénère par simple filtration.

III.1. Influence du rapport molaire $n_{\alpha\text{-MS}}/n_{\text{MMA}}$ sur le rendement

Pendant toute la durée de la copolymérisation du MMA avec le α -MS, nous avons varié le rapport molaire α -MS/MMA, Chaque réaction se déroule à $T=0^\circ\text{C}$, durant 24h, Quantité de MMA = 3g, rapport Cat/ α -MS= 15 %.

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 8.

Tableau 8: Influence du rapport molaire α -MS/MMA sur le rendement.

Expérience.	1	2	3	4	5
$n_{\alpha\text{-MS}}/n_{\text{MMA}}$	20/80	25/75	30/70	35/65	40/60
Rendement (%)	17.6	27.3	50	45	40.9

D'après le tableau 8 on remarque que le rendement augmente significativement en fonction de l'élévation du rapport du α -MS employé lors de la copolymérisation, Ceci est dû à la grande réactivité du α -MS par rapport à celle du MMA, car le groupement donneur du (méthyl) augmente la densité électronique dans le noyau aromatique et de ce fait la molécule devient plus réactive. Donc les copolymères contenant une fraction du α -MS élevée sont obtenus avec des bons rendements jusqu'à le rapport 30/70, au delà de cette valeur le rendement subit une diminution.

III.2. Variation du rendement au cours du temps

Nous avons voulu savoir comment évolue notre système (30% α -MS +70% MMA +15% Magh- Na^+), en masse à $T=0^\circ\text{C}$ lors de l'expérience 3 au cours du temps.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau 9.

Tableau 9: variation du rendement en fonction du temps des expériences.

Expérience	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆
t (h)	21	22	23	24	25	26
R(%)	17,3	26,5	34,2	50	42,36	38,25

Chaque réaction se déroule à $T=0^\circ\text{C}$, en masse, Quantité de MMA = 3g, 1,57g de α -MS. (30% α -MS +70% MMA), quantité de Maghnite égal à 0,23. (15%).

Selon le tableau 9, on remarque que le rendement est proportionnel au temps. Les premières 21 heures le rendement est très faible, d'où un amorçage lent, puis il augmente jusqu'à atteindre un maximum de (50%), au-delà de cette valeur on observe une diminution du rendement, ceci est expliquée par une réaction de dépolymérisation.

III.3. Influence de la quantité de catalyseur sur le rendement

Afin de connaître l'effet de la quantité de catalyseur sur le rendement on a réalisé une série d'expériences en masse, en variant la proportion du catalyseur lors de l'expérience E_3 (30% α -MS +70% MMA).

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau 10.

Tableau 10: Variation du rendement en fonction de la quantité catalyseur

Expérience	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6
Maghnite Na^+ (%en masse).	7	10	13	15	18	20
R (%)	20	30,5	40	50	43	38,2

- $n_{\alpha\text{-MS}}/n_{\text{MMA}} = (30/70)$, $T=0\text{C}^\circ$, en masse. $t=24\text{h}$.

D'après le tableau 10, on remarque que le rendement de la réaction augmente avec l'augmentation de la quantité du catalyseur employé lors de la copolymérisation grâce à l'augmentation de la surface spécifique.

III.4. Influence du solvant sur le rendement

Nous avons voulu savoir comment évolue notre système (1,57gde α -MS +3g de MMA+0,23g de Maghnite - Na^+), à 0C° pendant 24h. On a utilisé une série de solvants avec des constants diélectriques différents, chaque réaction se termine par l'addition de solvant en volume 5 fois la quantité du polymère. Pour ôter la Maghnite, puis en le précipite dans le méthanol à froid.

Les Valeurs expérimentales sont reportées dans le Tableau 11.

Tableau 11: les Valeurs expérimentales des divers solvants

m_1 (g)	m_2 (g)	Solvants	Constante diélectrique (F.m^{-1})	Moment dipolaire (Debye)	Rendement (%)
1,57	3	1,4-dioxane	2,21	1,5	50
1,57	3	CHCl_3	4,81	3,8	40,2
1,57	3	THF	7,58	5,8	32
1,57	3	1,2-dichloro benzène	9,93	7,1	27,8

Le rendement maximum est obtenu quand on utilise le 1,4 dioxane comme solvant.

III.5. Influence de la température sur le rendement

a-Résultats et discussion

Une quantité de catalyseur 15% de la masse de monomère (0,23g). Ont été choisies pour synthétiser le poly (α -MS -co-MMA) à différente température.

Nos résultats figurent dans le tableau 12.

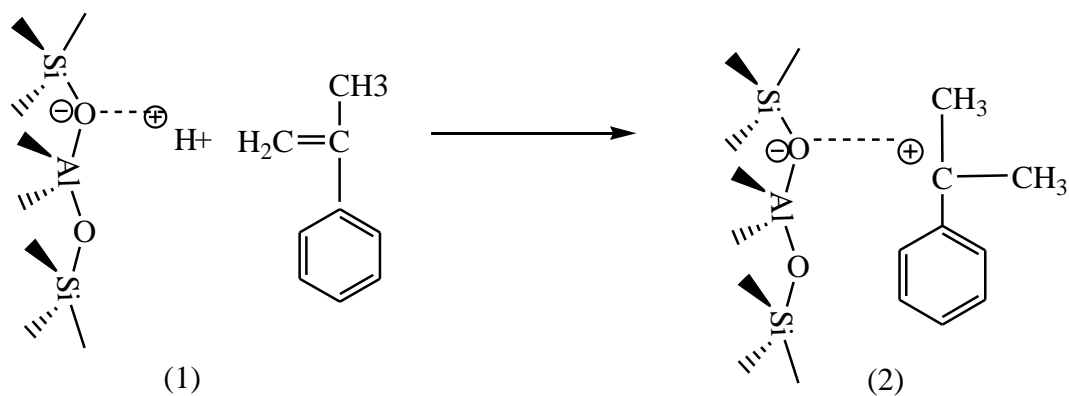
Tableau 12: Influence de la température sur le rendement.

Température ($^{\circ}\text{C}$)	0	5	10	15
Rendement (%)	50	45	40,5	30,5

On remarque que l'augmentation de la température entraine une diminution du rendement donc la réaction est favorisé à basse température.

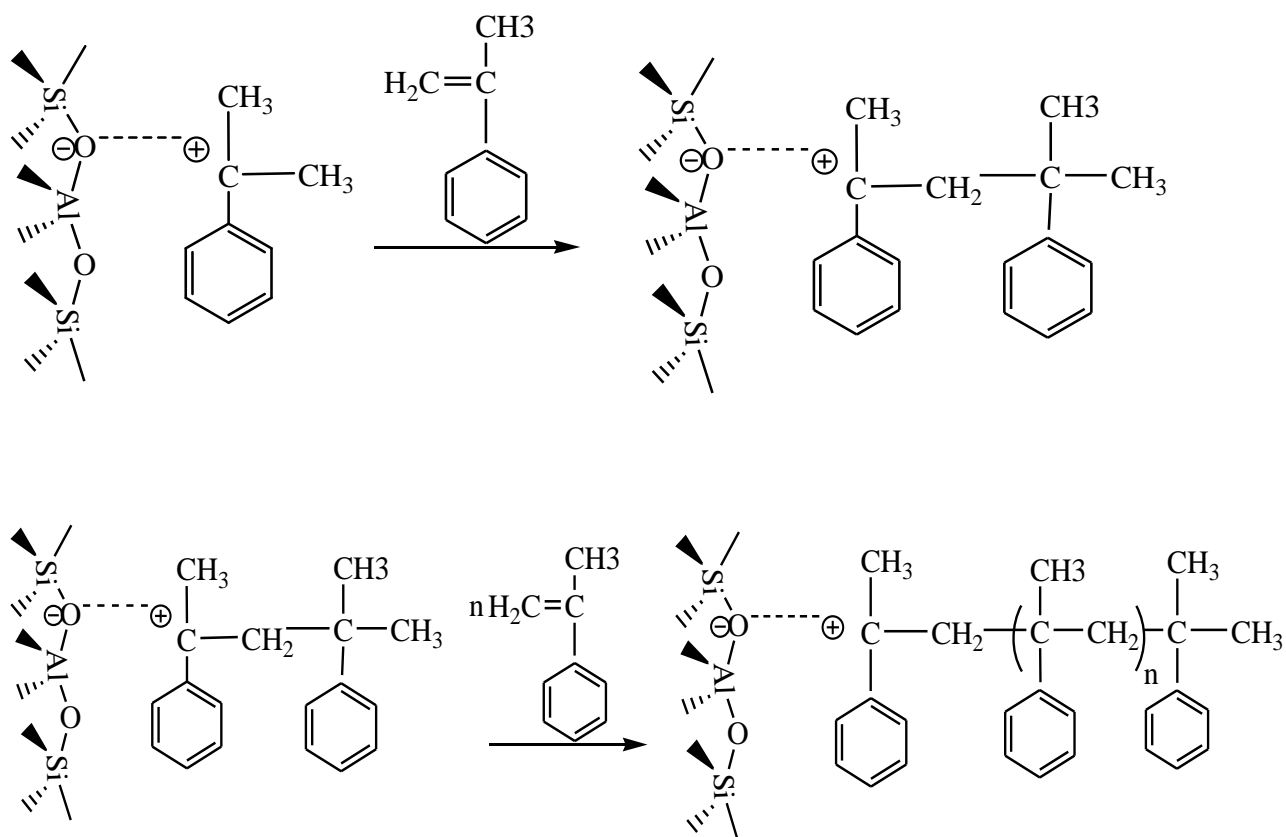
IV- Mécanisme probable de la réaction

-Initiation

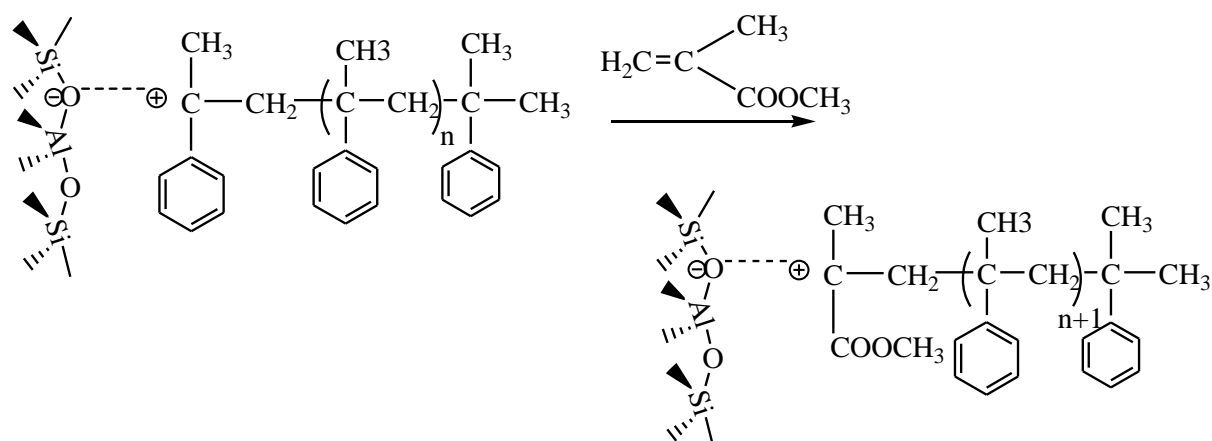


Fixation du proton H^+ et formation du premier centre actif.

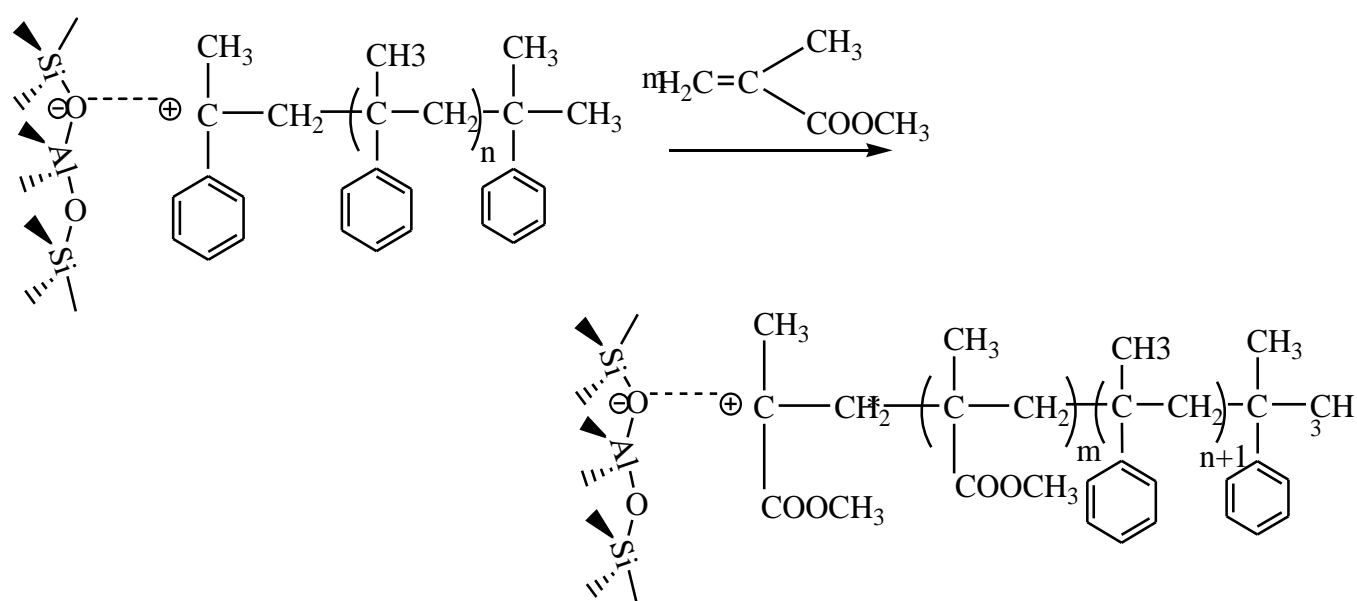
-Propagation



La réaction se poursuit par l'attaque du monomère 1 sur le centre actif formé pour aboutir à la formation du cation polystérique.

-Réinitiation

Réaction entre la molécule du MMA et le cation polystyrile

-Propagation

Après la formation de l'ion ponté, l'attaque du MMA se fait d'une coté ou d'autre et ceci est due aux formes mésomères possibles du MMA.

Conclusion

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse du copolymère poly (α -MS - co- MMA) par catalyse hétérogène est proposée. En effet la Maghnite Na^+ est utilisé pour la copolymérisation du α -MS avec le MMA, avec un rapport molaire α -MS/MMA égal à (30/70), où de bon rendement sont obtenus (50%).

L'obtention des copolymères α -MS/MMA est confirmée par différentes méthodes d'analyses.

Selon les résultats obtenus à partir des analyses IR, montre la présence des bandes correspond aux liaisons : CH, CH_2 , CH_3 , ainsi que la bande correspond à la liaison C-O et O- CH_3 .

Selon les résultats obtenus à partir des analyses RMN ^1H et ^{13}C montre la présence des pics correspond aux protons et carbones : CH, CH_2 , CH_3 , et O- CH_3 .

Selon les résultats obtenues à partir des analyses RMN ^1H , on constate que : l'échantillons E_3 (30 α -MS /70 MMA), est composé de deux chaînes: chaîne **1** courte de poly méthylstyrène et chaîne **2** longue de PMMA.

Selon les résultats obtenues à partir des analyses GPC, on peut calculée le nombre de motif de chacun des monomères.

L'analyse DRX indique que notre produit est un polymère amorphe.

Pour mieux interpréter les résultats trouvés on a étudié l'effet catalytique de la Maghnite, du temps, du rapport molaire, du température, et du solvant sur la synthèse du poly (α -MS - co- MMA).

- L'augmentation de la quantité de la Maghnite engendre la croissance du rendement mais au delà de 15% du catalyseur on aura une diminution.
- Les rendements augmente en fonction du temps, et atteint un maximum de 50 % pour une durée de 24h.
- Le copolymère subit une dégradation à des température plus élevées d'où la diminution du rendement.

Références bibliographiques

- [1].j. P. Pascault, J. Kawak, J. Golé et Q. T. Pham* European Polymer Journal. Vol. 10. pp. 1107 to 1114, Pergamon Press **(1974)**.
- [2]. J. Kawak, J. Golé et Q. T. Pham,* C. Pilot et j. P. Pascault European Polymer Journal. Vol. 10. pp. 997 to 1003, Pergamon Press **(1974)**.
- [3]. L . Morejón¹, E. Mendizábal², J. A. Delgado¹, N. davidenko¹, F. López-Dellamary², R. Manríquez², M. P. Ginebra³, F. J. Gil³ and J. A. Planell³ Lat. Am. Appl. Res. V.35 n.3 Bahía Blanca jul. / sept.**(2005)**.
- [4]. A. Mishra, S. Daswal / Radiation Physics and Chemistry 75, 1093-1100 **(2006)**.
- [5]. H-C. Chiu, Jun-Jie Huang, Chia-Hung Liu, Shing-Yi Suen /Reactive & Functional Polymers 66, 1515-1524 **(2006)**.
- [6]. Mingzhe Xu, Yeong Suk Choi, Yoon Kyung Kim, Ki Hyun wang, In jae Chung/ Polymer 44, 6387-6395 **(2003)**.
- [7]. Z. Guo ,G. Yang, D. Wan, J. Huang, J Appl Polym Sci, Vol, 82, 1474-1482 **(2001)**.
- [8].Yusuf Yagci* ,M. Atilla Tasdelen, Prog. Polym. Sci. 31 (2006) 11333-1170, **(2006)**.
- [9]. M. Belbachir, M. Bensaoula. US patent, No 7, 094-823 B2; **(2006)**.

Conclusion Générale

Conclusion générale

En conclusion, la Maghnite a été classée parmi la famille des montmorillonites d'après les études faites par M. Belbachir et al.

Dans ce travail, nous avons effectués la polymérisation de α -MéthylStyrène et sa copolymérisation avec le chlorure de vinylidene, l'Isobutylvinylether et le Méthacrylate de Methyl catalysées par la Maghnite- H^+ et Na^+ .

Après une étude étendue sur les modes de synthèse des polymères et copolymères vinyliques, une méthode simple et rentable de poly α -MéthylStyrène, homopolymère et copolymère par catalyse hétérogène a été proposée.

Cette méthode est différente de celle citées dans la littérature scientifique par l'utilisation d'un nouveau écocatalyseur à base d'argile nommé, Maghnite.

Les études faites telles que l'effet de la température et du catalyseur sur la synthèse du polymère à base de α -MS ont prouvé l'efficacité de la Maghnite.

Les copolymères ont été synthétisé dans des conditions opératoires peu coûteuses, en masse et a des températures plus basse que celles choisies par différents auteurs.

Les différents paramètres étudiés n'ayant que peu d'influence sur l'enchaînements dans les polymères, il est probable, par conséquent, que les chaînes en croissance se trouvent sous une forme complexée.

Les résultats obtenus, bien que préliminaires permettent une approche de la compréhension et l'explication des mécanismes de polymérisation amorcée par la Maghnite.

Plusieurs réactions ont été effectuées en variant la température, la quantité de catalyseur et le solvant dans le but de détermination des meilleures conditions opératoires pour la synthèse du poly (α -MéthylStyrène), du poly (α -MéthylStyrène -co-Chlorure de vinylidène), du poly (α -MéthylStyrène -co-Isobutylvinyleher) et du poly (α -MéthylStyrène -co-Methacrylate de Methyl).

Les résultats nous ont permis d'observer que :

- La polymérisation se fait cationiquement dans les quatres cas.
- La grande réactivité du α -MéthylStyrène facilite la polymérisation.
- Le rendement pour l'homopolymérisation peuvent atteindre 60.30% pour la Maghnite H^+ et 69% pour la Maghnite Na^+ à des temps très court.
- L'augmentation de la quantité de catalyseur engendre un accroissement des rendements.
- L'effet de temps sur la copolymérisation de α -MéthylStyrène et le chlorure de vinylidène nous a montré que pour la Maghnite- H^+ et Na^+ le rendement maximal est atteint au bout de 24h.
- L'effet de temps sur la copolymérisation de α -MéthylStyrène et le Methacrylate de Methyl nous a montré que pour la Maghnite- Na^+ le rendement maximal est atteint au bout de 24h.
- L'effet de température sur la copolymérisation de chlorure de vinylidène et de Methacrylate de Methyl avec le α -MéthylStyrène nous a montré que pour la Maghnite- H^+ et Na^+ le rendement maximal est atteint à une température égale à $0^\circ C$.

L'analyse RMN du 1H et du ^{13}C nous a montré la présence de l'unité $CH_2 CCl_2$ pour les deux types de copolymères tête à tête et tête à queue.

L'analyse RMN du ^1H et du ^{13}C nous a montré la présence de l'unité COOCH_3 pour le copolymères poly (α -MéthylStyrène -co-Methacrylate de Methyl).

L'analyse RMN permet de proposer un mécanisme pour la polymérisation du α -MS et sa copolymérisation avec l'IBVE, le VDC, et le MMA. selon ses formes mésomères.

Les polymérisations cationiques se font en utilisant la Maghnite - H^+ et Na^+ comme catalyseurs, par un simple procédé à une température basse ou ambiante, en masse. La séparation entre le catalyseur et le polymère se fait par simple filtration sans risque, ni de contamination ni de toxicité des polymères produits.

Une des applications les plus importantes de la polymérisation cationique est la synthèse de copolymères à blocs par addition séquentielle de monomères.

La possibilité de préparer de telles structures bien définies est une conséquence directe de la stabilité de la chaîne carbocationique.

Toute nouvelle addition de monomère (le même ou un autre) provoque une reprise de la polymérisation. Les polyéthers vinyliques nous ont servis d'exemple pour la préparation d'un copolymère à bloc éther vinylique- α -MethylStyrène et, prouvons par conséquent, que les polymérisations catalysées par la Maghnite- H^+ et Na^+ , sont des polymérisations cationique vivante.

La Maghnite est un bon catalyseur malgré sa mauvaise sélectivité aux produits désirés et présente des caractéristiques suivantes :

- Bonne activité catalytique.
- Bonne stabilité chimique.

Malgré que le chlorure de vinylidène et le Méthacrylate de Methyl ne sont polymérisent pas par voie cationique. La Maghnite $-H^+$ et Na^+ , prouve son efficacité, en effet elle répond à l'amorçage de la polymérisation cationique, est confirmé par les différentes analyses effectuées.

Partie Expérimentale

Partie expérimentale

L'objectif de cette partie expérimentale est de répertoirer de synthèse et de purification, que nous avons utilisés. Cette partie comprend les procédés de synthèse des polymères et enfin les techniques expérimentales de caractérisation.

1-Préparation du catalyseur

1-1- 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 :

- A une masse de 30g de Maghnite et à température ambiante au quel 100ml d'une solution de H₂SO₄ (0,23M) de Maghnite, une quantité de 120ml d'eau distillée sera ajoutée.
- Le mélange (Maghnite + eau distillée) est laissé en suspension sous agitation sera ajoutée après trente minutes. l'agitation est maintenue durant quarante-huit heures.
- Après filtration, la Maghnite activée est séchée dans l'étuve durant vingt quatre heures à une température de 105C°.
- Enfin, l'étape de broyage pendant vingt minutes et le stockage à l'abri de l'air et de l'humidité.

1-2- La Maghnite Na⁺

L'argile est purifiée par séparation de la phase argileuse et des phases grossières par un tamisage à l'aide de l'eau distillée (tamis $\leq 0.04\text{mm}$).

L'argile brute est mise en suspension dans l'eau distillée. Dans la suspension, le rapport solide/liquide est d'environ 1/10.

La suspension est ensuite tamisée sur un tamis de 0.02 mm de diamètre de pores pour éliminer la matière grossière et cailloux. Elle est ensuite versée dans des éprouvettes et laissée au repos pendant 2 heures.

La séparation de la phase argileuse de la fraction grossière qui reste au fond se fait par siphonage. La suspension récupérée est ensuite centrifugée à 4500 tr/min pendant 20 min.

L'argile récupérée est traitée avec une solution 1M d'Héxamétaphosphate de sodium $(\text{NaPO}_3)_6$ (20g d'argile dans 100ml), en maintenant l'agitation, pendant 3h.

La suspension est versée ensuite dans les éprouvettes de séparation et la Maghnite-Na est séparée 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 de l'eau distillée aux éprouvettes. Après chaque siphonage, on agite pendant 15min 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 de pores de 16 à 40 μm), séchée dans l'étuve à 100°C, broyée à l'aide d'un mortier et gardée dans un dessiccateur.

2-Purification des produits chimiques

-le α – méthyl styrène

Le styrène commercial est pur à 99% (Aldrich): le monomère est d'une grande pureté, il est utilisé sans purifications supplémentaires.

-Le méthanol

Le méthanol commercial est séché sur MgSO_4 anhydre et distillé avant utilisation

-le dichloro méthane

Le solvant commercial est purifié par un lavage avec une solution à 5% de carbonate de sodium, suivi d'un autre lavage avec de l'eau distillée, en suite, on le sèche sur CaH_2 anhydre, et distillé à la veille de la réaction.

3-Méthodes de synthèse

3-1- Synthèse du polymère (α -MS -CO- VDC)

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 1,57g de α MS (30%) à un ballon qui contient 0,23g (15%) de Maghnite- H^+ bien séché, le ballon est plongé dans un bain de glace (thermostat) à 0°C . le système est mis sous agitation mécanique pendant 2mn ; lorsque le mélange devient visqueux, on additionne par la suite le deuxième monomère (3g de VDC), le mélange est laissé sous agitation pendant 24h.

On obtient comme résultat un polymère visqueux de couleur marron foncé, le ballon est ensuite retiré du bain de glace.

Afin de séparer la Maghnite du polymère, on ajoute 20 ml de solvant (1,4 dioxane à chaud), après filtration, on le précipite dans le méthanol à froid (non solvant). la Maghnite se régénère par simple filtration.

Après filtration et séchage sous vide, le produit final est solide et il est de couleur blanche.

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

$$R (\%) = (m_0/m_1).100$$

m_0 : poids initial du monomère.

m_1 : poids final du polymère.

3-2- Synthèse du polymère (α -MS -CO-MMA)

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

On ajoute 1,54g de α MS (30%) à un ballon qui contient 0,23g (15%) de Maghnite- Na^+ bien séché, le ballon est plongé dans un bain de glace (thermostat) à 0C° . le système est mis sous agitation mécanique pendant 2mn ; lorsque le mélange devient visqueux, on additionne par la suite le deuxième monomère (3g de MMA), le mélange est laissé sous agitation pendant 24h.

On obtient comme résultat un polymère visqueux de couleur rose , le ballon est ensuite retiré du bain de glace.

Afin de séparer la Maghnite du polymère, on ajoute 20 ml de solvant (1,4 dioxane), après filtration, on le précipite dans le méthanol à froid (non solvant). la Maghnite se régénère par simple filtration.

Après filtration et séchage sous vide, le produit final est solide et il est de couleur blanche.

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

$$R (\%) = (m_0/m_1).100$$

m_0 : poids initial du monomère.

m_1 : poids final du polymère.

4- Techniques de caractérisation

Pour la caractérisation des copolymères obtenus, différentes techniques ont été utilisées telles que la RMN du proton, la RMN du carbone 13, L'infrarouge, la DSC, la GPC et la viscosimétrie.

*** RMN du proton et du carbone 13**

Les spectres de résonance magnétique ont été enregistrés sur un appareil BRUKER qui fonctionne à 300MHZ. au centre d'analyse au laboratoire de chimie des polymères de l'université d'ORAN.

La RMN ^1H , la RMN ^{13}C nous ont permis d'identifier la structure des produits obtenus. Les échantillons de polymère sont solubilisés dans le chloroforme deutérié (CDCl_3) suivant la solubilité des polymères étudiés.

*** Infrarouge (IR)**

Les spectres obtenus des polymères ont été effectués au laboratoire de chimie des polymères dirigé par le Professeur BELBACHIR, à l'université Es-Senia (ORAN) sur un appareil, FTR alpha - α - BRUKER.

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

*** Viscosimétrie**

Les mesures ont été faites dans un viscosimètre à capillaire, le VISCOLGIC TI1, les enceintes viscosimétriques comprennent le capillaire de type Ubbelohde à dilution, protégé par une jaquette extérieure de thermostation. Le VISCOLOGIC TI1 est piloté par un micro-ordinateur, il prend automatiquement en charge toutes les opérations de dilution. Le programme peut ainsi réaliser et extrapoler une mesure de la viscosité intrinsèque sans d'autres interventions que la saisie des paramètres initiaux de l'expérience.

*** Analyse viscosimétrique**

Parmi les techniques de caractérisation du polymère, nous avons la mesure de la viscosité. Ainsi, nous sommes intéressés d'utiliser cette méthode d'une part, pour sa simplicité et d'autre part, elle permet de déterminer la masse molaire moyenne viscosimétrique du polymère. La masse moléculaire viscosimétrique de Mark et Houwink.

$$[\eta] = K M^a$$

$[\eta]$: la viscosité intrinsèque.

K et **a** : sont des constantes caractéristiques du polymère, du solvant et de la température.

Puisque les solvants suivants : le N-méthylpyrrolidone , le tétraméthylène sulfoxides, et le hexaméthylephosphoramide ne sont pas disponibles, on s'est intéressé seulement à la viscosité intrinsèque.

Nous avons mesurés les viscosités intrinsèques des polymères obtenus dans le THF comme solvant à $T = 25^\circ\text{C}$.

***UV (spectroscopie Ultra Violet)**

L'analyse par spectrométrie UV permet de détecter les doubles liaisons ($C=C$ et $C=O$) 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.

*** DSC**

Nous avons effectué les mesures sur la DSC 200 PC NETZCH, 204F1 PHOENIX240-12-0110-L. au laboratoire de chimie des polymères à l'université d'Oran. avec une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ et de température (-190 à 600) $^{\circ}\text{C}$.

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

- Les mesures des masses molaires et d'indices de 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 utilisé est le THF et les valeurs des masses molaires sont calculées sur la base d'un étalonnage établi à partir de standards de polystyrène.

L'installation utilisée est celle du laboratoire de chimie Macromoléculaire ENSC-Montpellier-France.

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

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

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