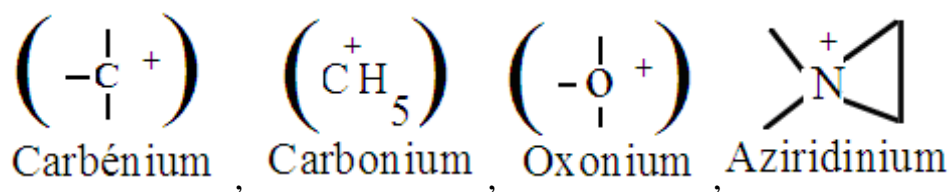


I. GÉNÉRALITÉS SUR LA POLYMÉRISATION CATIONIQUE

La polymérisation cationique est une réaction en chaîne pour laquelle le site réactionnel est un ion (centre actif), qui possède une charge électrique positive sur un ou plusieurs atomes de carbone (généralement associés à un contre-ion négatif) ou bien constitués d'une liaison fortement polarisée, réagissant avec des molécules de monomères.

Les principaux types [1] de centres actifs sont:

Les ions:



La polymérisation cationique peut donc être considérée, comme la réaction d'un acide (centre actif), avec une base qui est le monomère.

L'électroneutralité de l'espèce électrophile est obtenue par la présence d'un contre-ion dont la nature est déterminée par le système d'amorçage employé [2].

I.1. Polymérisation cationique par ouverture de cycle

En plus de la polycondensation et la polymérisation en chaîne, il existe une autre méthode de polymérisation ; il s'agit de la polymérisation par ouverture de cycle de monomères cycliques [3-6] de types acétals, éthers, amide (lactame), ester (lactone), imino éthers et siloxane.

Cette polymérisation est utilisée en particulier pour l'oxyde d'éthylène. Ainsi en 1863 Wurtz [7] a obtenu des oligomères par ouverture de cycle de l'oxyde d'éthylène $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$.

I.2. Caractéristiques générales des monomères cycliques

I.2.a. La polymérisabilité

Plusieurs monomères peuvent être polymérisés par ouverture de cycle [8-10]. On cite les vinyles, les amines, les sulfures, les oléfines et les anhydrides de Leuchs.

L'aptitude à cette polymérisation dépend des facteurs thermodynamiques et cinétiques.

Tableau.1: Polymérisabilité des principaux monomères cycliques [11].

Classe	Grandeur du cycle					
	3	4	5	6	7	8
Ether	+	+	+	-	+	
Sulfure	+	+	-	-		
Amine	+	+	-	-	+	
Cyclane	+	+	+	-	+	+
Lactone		+	-	+	+	+
Lactame		+	+	+	+	+
Anhydride			-	-	+	+

- Aspect thermodynamique

Le facteur le plus important qui détermine la polymérisabilité d'un monomère est d'ordre thermodynamique, il représente la stabilité relative du monomère cyclique par rapport à la structure linéaire [12,13] du polymère.

Du point de vue thermodynamique, la polymérisation est possible dans tous les cas, sauf pour les cycles à six atomes, à quelques exceptions près.

La polymérisation est induite presque exclusivement par la suppression de la distorsion des angles de valence des liaisons, lorsqu'on passe d'une structure cyclique à une architecture en chaîne.

Bien que la polymérisation par ouverture de cycle soit thermodynamiquement possible, plusieurs cycles n'ont pu être polymérisés sauf dans quelques cas.

Ceci montre bien qu'il ne suffit pas que la thermodynamique soit favorable: il faut de plus qu'un mécanisme adéquat soit mis en œuvre et que la cinétique d'ouverture de cycle soit acceptable (**tableau.2**)

Tableau.2: Les valeurs de ΔH et ΔS dans la polymérisation des éthers et des acétals [14].

Monomère	Taille du cycle	$-\Delta H$ (Kj/mol)	$-\Delta S$ (Kj/mol)	Réf
Oxyde d'éthylène	3	94,5	174	-
Oxétane	4	81	-	-
Tétrahydrofurane	5	23,4	82,4	14 a
1,3-dioxolane	5	17,6	47,7	14 b
Trioxane	6	4,6	18	-
1,3-dioxepane	7	15,1	48,1	-
1,3,6-trioxocane	8	13,0	21,0	14 c
1,3,6,9-tétraoxacycloundécane	11	8,0	6,2	-

En effet, il faut qu'il existe des possibilités pratiques d'ouverture de cycle lors d'une attaque par un amorceur. Les cycloalcanes ne possèdent pas dans leurs structures cycliques de liaisons susceptibles d'être attaquées facilement par un amorceur. Il en va différemment des lactames [15,16], lactones [17], éthers cycliques [18], acétals cycliques [19] et d'autres hétérocycliques.

La présence d'un hétéroatome permet à un amorceur nucléophile ou un amorceur électrophile d'attaquer ce site privilégié et de déclencher la polymérisation par ouverture du cycle.

I.2.b. Nucléophilie et basicité des hétérocycles

La nucléophilie et basicité reflètent la même propriété c'est-à-dire le pouvoir de combiner un doublet électronique libre (ou doublet) avec un substrat électrophile. La nucléophilie est déterminée dans des conditions cinétiquement contrôlées tandis que la basicité est déterminée dans des conditions thermodynamiquement contrôlées (d'après les études de l'équilibre).

En pratique, on estime que l'ordre de nucléophilie et de basicité varie dans le même sens. Bien que ce ne soit pas totalement justifié, cette technique permet de faire des comparaisons semi-quantitatives des valeurs connues de pKa, typique qu'il n'existe aucune échelle universelle de nucléophilie [20].

I.3. Mécanisme de la polymérisation cationique

I.3.a. Mécanisme par bout de chaîne activée

Dans le cas du mécanisme par bout de chaîne activée, l'espèce propageante cationique est portée par la chaîne en croissance. D'un point de vue mécanistique, l'étape d'amorçage consiste en une attaque du monomère sur un proton ou sur tout autre groupement électrophile issu de l'amorceur. Ceci aboutit à la formation d'un ion oxonium porté par le monomère qui a alors une réactivité suffisante pour permettre l'attaque d'un nouveau monomère sur le carbone en α de l'ion oxonium [21] selon le processus décrit **Schéma.1**.

L'espèce active propageante cationique est alors de nouveau reformée sur la fin de chaîne et peut être attaquée par une nouvelle molécule de monomère.



Schéma.1: Propagation par le mécanisme de la « fin de chaîne activée ».

Des réactions secondaires de transfert et/ou de terminaison interviennent fréquemment durant ce processus. En effet, si l'espèce cationique propageante est suffisamment réactive pour être attaquée par une espèce peu nucléophile comme un éther cyclique, alors les oxygènes portés par la chaîne formée sont capables d'avoir le même comportement. Ces oxygènes d'éthers possèdent un caractère basique plus fort que celui du cycle époxyde et cela conduit à des réactions intramoléculaires de rétroscission [21] (**Schéma.2**) ou des réactions intermoléculaires (**Schéma.3**). Lors de ces réactions, la formation de macrocycles est alors observée. Pour les mêmes raisons, les macrocycles formés qui possèdent des oxygènes de type éthers sont eux aussi réactifs et peuvent participer à nouveau à la réaction (**cf Schéma.2**) et être de nouveau insérés dans les chaînes.

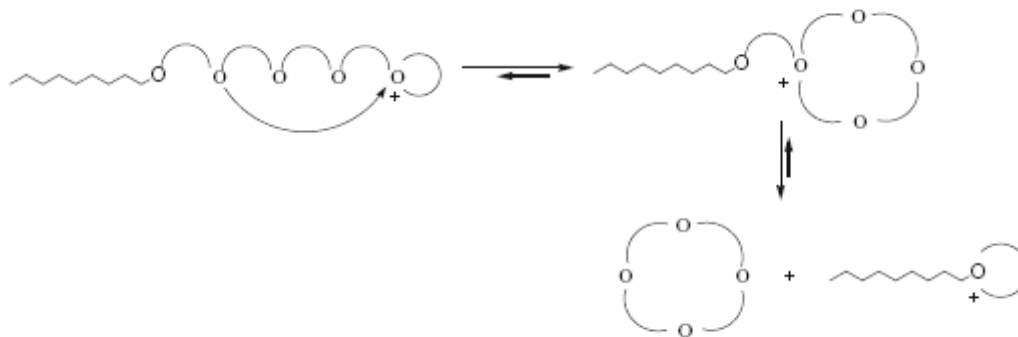


Schéma.2: Réactions de transfert intramoléculaires.

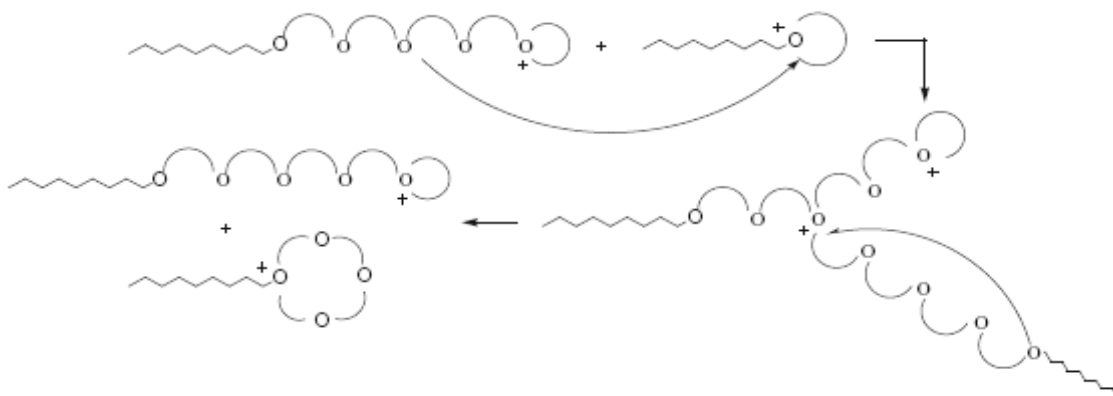


Schéma.3: Réactions de transfert intermoléculaires.

Pour ces différentes raisons, les masses molaires des polyéthers formés sont limitées, la polymérisation cationique conduisant surtout à la formation d'oligomères et d'oligocycles.

Il est cependant possible dans certains cas de limiter les réactions secondaires notamment lorsque la réactivité de l'éther cyclique utilisé est élevée. C'est le cas par exemple de l'oxyde de cyclohexène (**Schéma.4**) pour lequel la tension de cycle est bien plus importante que celle d'un époxyde classique. Ceci influence fortement la réactivité du monomère et conduit à l'obtention de polymères de masses molaires bien plus élevées (jusqu'à 88 000 g/mol) [22] mais sans contrôle de la réaction.

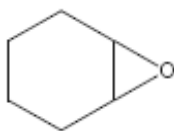


Schéma.4: Oxyde de cyclohexène.

I.3.b. Mécanisme par monomère activé

Le deuxième processus susceptible d'opérer en polymérisation cationique est le mécanisme par monomère activé. Celui-ci intervient lors de l'addition d'alcool ou de polyol dans le milieu réactionnel, en plus de l'espèce protonique issue de l'acide de Brönsted utilisé comme catalyseur, **Schéma.5**.

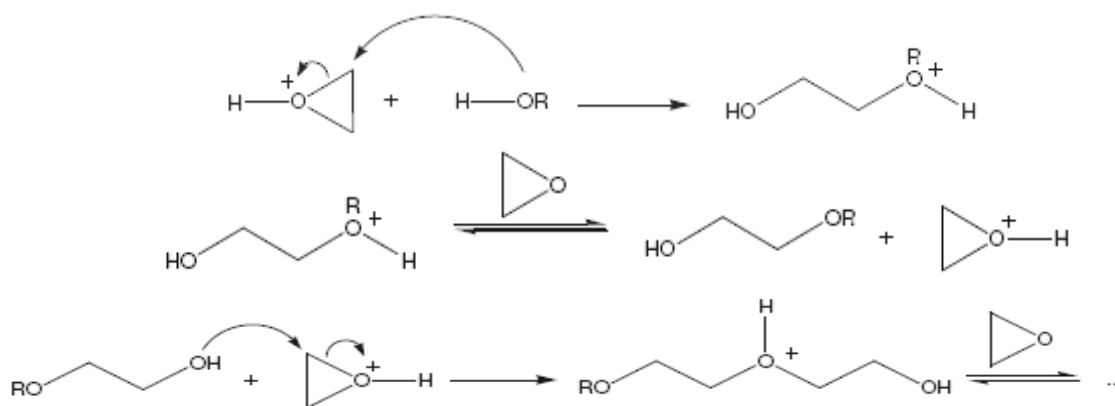


Schéma.5: Mécanisme par activation du monomère dans le cas de la polymérisation cationique de l'oxyde d'éthylène [23].

Le proton généré dans le milieu vient se complexer sur le monomère pour former un ion oxonium ce qui a pour effet d'activer fortement le cycle époxyde. La propagation résulte de l'addition du monomère protoné (activé) sur le groupe hydroxyle de l'alcool puis de la chaîne en croissance qui sont alors suffisamment nucléophiles pour ouvrir le cycle activé. L'ion oxonium, fonction réactive de la polymérisation cationique, est porté par le monomère et non plus par la fin de chaîne. Le **Schéma.5** présente le cas simple de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène. La situation est plus complexe dans le cas des monomères monosubstitués, tels que l'oxyde de propylène. La présence d'irrégularités dans la chaîne, avec des enchaînements tête-tête, tête-queue et queue-queue ayant des probabilités de formation quasi-équivalentes, est notamment observée dans le cas de l'oxyde de propylène [24].

Lors de ce mécanisme, un des oxygènes d'une chaîne en croissance peut attaquer le monomère activé, **Schéma.6**, et donner lieu à nouveau à des réactions indésirables, de type scission de chaîne. Ce type de réaction secondaire est toutefois moins fréquent dans le cas de ce mécanisme. C'est le cas notamment pour les oxiranes substitués à cause, d'une part, de la plus grande basicité du groupement hydroxyle terminal et,

d'autre part, de l'encombrement stérique qui rend plus difficile la réaction avec une chaîne polymère.

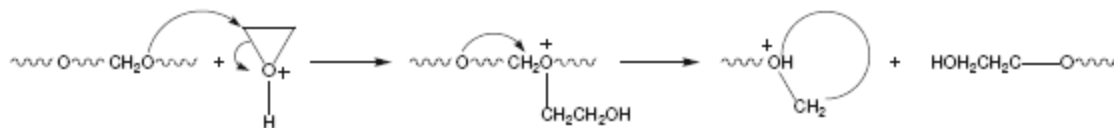


Schéma.6: Réaction secondaire lors de la polymérisation cationique par activation du monomère.

Il est à noter que les deux types de mécanismes présentés coexistent la plupart du temps et entrent en compétition. Il est cependant possible de privilégier l'un des deux processus en modifiant les concentrations relatives en monomère et alcool, paramètres dont sont directement dépendantes les vitesses d'intervention des deux mécanismes. La polymérisation par activation du monomère sera notamment privilégiée dans le cas d'une augmentation de la quantité d'alcool dans le milieu ou dans le cas d'une addition lente du monomère [23]. Quelques résultats de polymérisation cationique d'oxiranes, précisément de l'oxyde de propylène et de l'épichlorhydrine sont rassemblés dans le Tableau 1. Comme indiqué, les temps de polymérisation sont parfois très longs et les masses molaires dépassent rarement 5 000 g/mol.

Tableau.3 : Polymérisation cationique d'oxiranes, dans le CH₂Cl₂ [25,26]

Monomère	amorceur	alcool	T (°C)	temps (h)	Conv(%)	\overline{Mn} (g/mol)	Ip
PO	B(C ₆ F ₅) ₃	MeOH	23	4	84	2300	1.28
PO	B(C ₆ F ₅) ₃	1,4-butanediol	23	2	89	2800	1.25
ECH	SnCl ₄	1,4-butanediol	30	<i>non précisé</i>	<i>non précisé</i>	2100	1.41
ECH	BF ₃ , Et ₂ O	1,4-butanediol	65	<i>non précisé</i>	<i>non précisé</i>	1200	1.20

I.4 Différent amorceurs utilisés

La polymérisation cationique des monomères vinylique et cyclique peut initier par différents amorceurs (initiateurs), les initiateurs les plus utilisés sont : les acides protiques, les acides de Lewis, les carbocations et les amorceurs couvalants [27,28].

I.4.a Les acides protiques

Les acides protiques (de brönsted) qui sont par définition, des corps capable de céder un proton, ces acides amorcent la polymérisation cationique par protonation du monomère hétérocyclique [28-30].

Le schéma suivant représente la polymérisation cationique de l'oléfine:

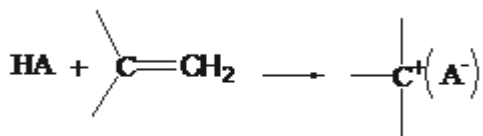


Schéma.7: Initiation par les acides protiques.

Dans ce type d'amorçage, la nucléophilie de l'anion A^- ne doit pas être trop élevée afin de ne pas provoquer la terminaison par recombinaison de l'oléfine protonée avec A^- . L'emploi d'acides forts, tels que les acides halohydriques, en tant qu'amorceurs cationiques est limité par l'effet de la grande nucléophilie de leurs anions, par contre, les acides : perchloriques, sulfuriques, phosphoriques, fluoro et chloro sulfoniques, méthane sulfonique, et trifluorométhanesulfonique (triflique), dont les anions sont moins nucléophiles peuvent amorcer la polymérisation cationique. On tient à signaler que les masses molaires moyennes des polymères obtenus lors des polymérisations par les acides protiques, sont limités à quelques milliers seulement.

I.4.b Les acides de Lewis :

Les acides de Lewis constituent la classe d'amorceurs cationiques la plus importante. Le plus souvent à basse température, et permettent l'obtention de polymères de masse molaire élevée avec de très bons rendements. On peut citer parmi ces amorceurs les halogénures métalliques (AlCl_3 , TiCl_4 , BF_3 , AlBr_3 ,...).

L'amorçage par les acides de Lewis exige la présence d'un donneur, ce dernier peut être soit protique (générateur de proton) tel que (H_2O , CCl_3COOH , OOH ...), soit de type carbonique (générateur de cation) tel que le chlorure de Tertibutyle, ou le chlorure de Triphenylmethyl.

Le générateur de proton ou de cation est appelé amorceur et l'acide de Lewis est appelé coamorceur [27]. Le mécanisme d'amorçage proposé est le suivant :



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

I.4.c Carbocations

Les plus utilisés sont : $\text{ph}_3\text{C}^+, \text{SbCl}_6^-$ (hexachloroantimonate de triphényl-carbénium) et $\text{PhCO}^+, \text{SbF}_6^-$ (hexachloroantimonate d'oxocarbénium).

Les carbocations sont stabilisés par une délocalisation importante de la charge.

L'amorçage a lieu par attaque nucléophile du monomère sur le carbocation.

Avec les **monomères éthyléniques**, la réaction d'amorçage se produit par attaque nucléophile de la double liaison sur le centre actif électrophile E^+ [28]:

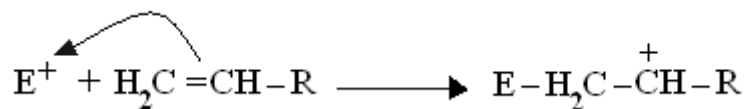


Schéma.8: Réaction d'amorçage pour les monomères éthyléniques.

Avec les monomères hétérocycliques, la réaction d'amorçage se produit par protonation ou alkylation de l'hétéroatome [28].

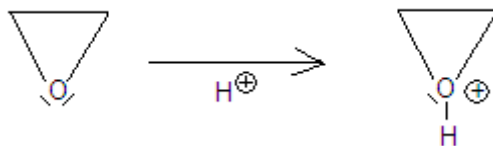


Schéma.9: Réaction d'amorçage pour les monomères hétérocycliques.

I.4.d Les amorceurs covalents

Une autre classe d'amorceurs a été étudiée par Smith Hubin, [31] c'est celle des amorceurs covalents.

Les esters d'acides protoniques forts (trifluorométhane-sulfonique, fluorosulfonique, perchlorique) sont capables d'amorcer la polymérisation de tout les monomères de faible nucléophilie (éthers cycliques, acétals cycliques) [32-36].

Leurs anhydrides tels que l'anhydride trifluorométhane sulfonique sont également des amorceurs efficaces. L'utilisation des anhydrides $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ et $(\text{FSO}_2)_2\text{O}$ présente un intérêt particulier, puisqu'elle permet d'obtenir des composés bifonctionnels lors de la polymérisation des éthers cycliques [31].

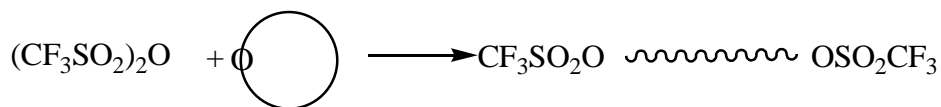


Schéma.10: polymérisation des éthers cycliques.

I.5. Monomères cycliques :

I.5.a. Oxazolines

L'hétérocycle constitue le squelette de base pour une grande variété de composés d'intérêt chimique, biologique, pharmacologique et industriel [37,38]. On note que les deux-tiers des composés organiques connus dans la littérature sont des hétérocycles [39]. De ce fait, la chimie hétérocyclique est devenue le centre d'intérêt d'une grande communauté de chimistes expérimentateurs et théoriciens.

Dans ce travail nous sommes intéressés par les oxazolines substituées, en particulier les 2-oxazolines, **Schéma.11**. Les 2-oxazolines sont des imino éthers hétérocycliques à cinq chaînons, ces composés peuvent définir comme des monomères nucleophilique [40, 41].

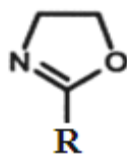


Schéma.11: Composés 2-oxazolines.

- **Synthèse de poly (2-oxazolines)**

Parce qu'elle présente toutes les caractéristiques d'un processus « vivant » la polymérisation cationique par ouverture de cycle des oxazolines substituées en position 2 a été largement employée pour préparer des copolymères à blocs, des polymacromonomères et des polymères en étoile.

Le premier système efficace pour la polymérisation par ouverture de cycle des R-2-oxazolines (R=méthyle ou phényle) a été décrit par Dworak et Schulz [42] à partir d'un amorceur trifonctionnel, le tris(chloroformate) du 2,2-bis(hydroxyméthyl)-1-butanol. Cette molécule, mise en présence de triflate d'argent ou d'iodure de

potassium, permet la synthèse de polymères en étoile à trois branches avec un faible indice de polymolécularité. Ces résultats ont supplanté ceux obtenus par Cai et al. [43] et Saegusa et coll. [44] qui en utilisant le 1,3,5-tris(bromométhyl) benzène ont observé des distributions de masses molaires assez larges ($I_p=1,5$) reflétant l'hétérogénéité en taille des branches.

Un autre amorceur trifonctionnel, la 2-perbromométhyl-2-oxazoline, a permis à Bera et Sivaram [45] de synthétiser des étoiles de poly (méthyl-2-oxazoline) de faible polymolécularité ($I_p < 1,3$). L'utilisation de cet amorceur est ingénieuse puisqu'il possède une fonction oxazoline située sur le coeur des polymères en étoile susceptible de se polymériser ultérieurement. Bien que la réaction d'amorçage ne soit pas simultanée sur les trois fonctions oxazoline, les étoiles obtenues se caractérisent par un faible indice de polymolécularité en raison de la diminution de la vitesse de consommation du monomère au cours du temps.

Kobayashi et al. [46] ont utilisé le tétrakis (bromométhyl) éthylène comme amorceur tétrafonctionnel capable d'induire la polymérisation des 2-oxazolines. Les échantillons de poly (oxazoline) en étoile à quatre branches sont relativement isomoléculaires ($I_p=1,2$). Contrairement à Cai et Litt [43], ces auteurs n'ont pas observé, avec ce système d'amorçage tétrafonctionnel, de réactions de transfert.

Chang et al. [47] ont élaboré un nouvel amorceur hexafonctionnel doté de six groupements bromure de benzyle autour d'un coeur cyclotrisphosphazène. Cette molécule a servi à l'amorçage de la polymérisation de la 2-méthyl-2-oxazoline et a mené à la formation d'une structure à six branches de distribution de masses molaires relativement faibles ($I_p \leq 1,3$), dans un domaine de masses molaires toutefois assez étroit ($4500 \leq M_w \leq 24300 \text{ g.mol}^{-1}$).

La polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP) des 2-oxazolines est découverte en 1966 [48-51]. Cette polymérisation peut être initiée par l'attaque électrophilique d'un initiateur, contre l'atome d'azote du cycle oxazoline. Ces attaques résultent la formation des espèces cationique oxazolinium [52]. La réaction de ces espèces oxazolinium avec un nouveau monomère résulte un nouveau centre cationique et une ouverture de cycle de poly (2-oxazoline). À la fin de la polymérisation, un nucléophile peut être ajouté pour arrêter la polymérisation ou fonctionnalisé l'extrémité. Le polymère formé contient des groupes amide, qui sont moins nucléophilicité que les groupes imino dans le monomère, et comme résultat, les réactions de transfert de chaîne sont absentes [53], à cause de l'absence des réactions de transfert de chaîne dans des conditions de polymérisation appropriées, on peut préparer des polymères bien définis via la polymérisation cationique par ouverture de cycle de 2-oxazolines.

Le mécanisme détaillé de cette polymérisation est présenté dans la **Schéma.12**.

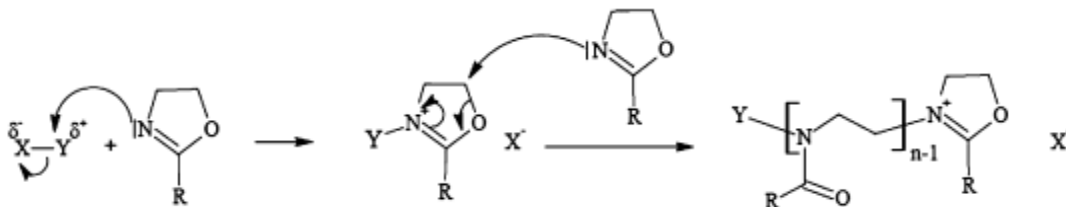


Schéma.12: Représentation schématique de mécanisme de la polymérisation cationique par ouverture de cycle de 2-oxazoline [54].

I.5.b. Epichlorhydrine

L'épichlorhydrine est un agent chimique utilisé principalement dans la fabrication des résines époxydes et du glycérol synthétique. Elle est employée également dans la production des élastomères, traitement des eaux et dans l'industrie des produits pharmaceutiques et cosmétiques [55,56].

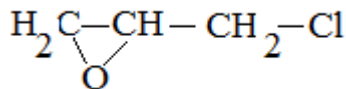
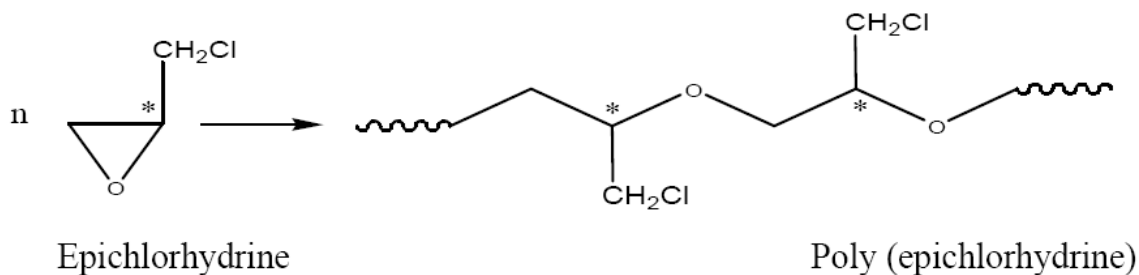


Schéma.13: Epichlorhydrine

- **Synthèse de poly (Epichlorhydrine)**

Le poly (Epichlorhydrine) est obtenu par polymérisation par ouverture de cycle d'épichlorhydrine généralement par voie cationique. Son hydrophilie lui confère un intérêt très important sur le plan industriel, car le poly (épichlorhydrine), ainsi ces copolymères sont utilisés comme des élastomères. Conserve sa flexibilité même à basse température. Il possède une bonne résistance chimique aux carburants, aux huiles, à l'ozone et à la chaleur.



Les élastomères d'épichlorhydrine (ECH) peuvent être modifiés chimiquement par des réactions de substitutions nucléophiles du groupe chlorométhyle (CH_2Cl) de la chaîne latérale. [57].

I.5.c. ϵ -caprolactone

Le ϵ -caprolactone fait partie de la famille des lactones, de formule brute ($C_6H_{10}O_2$), il se polymérise par polymérisation cationique par ouverture de cycle selon différents mécanismes (cationique, anionique et coordination).

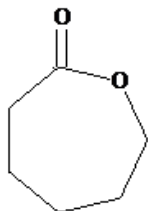


Schéma.13: ϵ -caprolactone

- **Synthèse de poly (ϵ -caprolactone)**

Le poly (ϵ -caprolactone) est un polyester aliphatique biodégradable aux propriétés thermoplastiques, et il est d'origine pétrochimique. Son domaine d'application s'étend de l'industrie de l'emballage aux applications biomédicales (sutures, implants, libération contrôlée...).

Ce polymère se dégrade par clivage du lien ester par hydrolyse ou scission enzymatique, cette dégradation peut être terminée en quelques mois à quelques années, selon la composition du polymère, la taille et l'épaisseur de l'échantillon.

Le taux d'hydrolyse dépend de la quantité de monomère résiduel et de la température.

Cette vitesse de dégradation contrôlable est d'un grand intérêt pour les applications biomédicales et pharmaceutiques. [58-59]

I.6. Monomères vinylique: N-vinyl-2-pyrrolidone

Les monomères vinyliques ont fait l'objet de plusieurs travaux de la polymérisation: polymérisation anionique, polymérisation radicalaire et polymérisation cationique.

Parmi les monomères vinyliques, nous nous sommes particulièrement intéressés à la N-Vinyl-2-pyrrolidone (γ -butyrolactame) (NVP), qui présente une bonne solubilité à la fois dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques usuels.

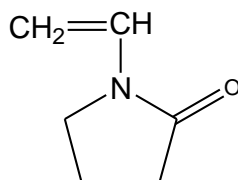


Schéma.14: N-vinylpyrrolidone.

- **Synthèse de poly (N-vinylpyrrolidone)**

La polymérisation de la NVP donne un matériau polymérique qu'on appelle : la polyvinylpyrrolidone ou povidone Poly(NVP).

La polyvinylpyrrolidone a été très utilisée dans les applications biomédicales [60-64], elle est également employée dans la fabrication des crèmes et autres produits cosmétiques.

Comme elle trouve aussi son application dans l'industrie des textiles; à cause de son affinité pour les colorants [65-67], dans la préparation des membranes d'ultrafiltration [68] ou encore comme polymères composites conducteurs [69].

Pendant la seconde guerre mondiale, les Allemands l'ont utilisé comme substitut de plasma sanguin. Toutes les études ont montré qu'elle est efficace dans le traitement des chocs traumatiques et beaucoup de chercheurs l'ont considérée comme étant aussi bonne que le plasma normal. Néanmoins, d'autres études menées sur la toxicité de la PolyNVPD [70, 71] signalent des effets secondaires indésirables. En effet, les PolyNVPD de masses élevées supérieures à 4500 sont stockées dans les tissus lipidiques et provoquent ainsi des lésions irréversibles dans certains organes comme le foie. Cependant, elle continue de servir de plasma artificiel et d'être stockée dans quelques pays en cas d'urgence.

Grâce à son pouvoir stabilisant et sa faible toxicité la NVPD a été souvent utilisée, comme monomère et comonomère, dans la fabrication de certaines formes de médicaments à action contrôlée (retardée, prolongée....) [63, 64].

La polymérisation radicalaire est la méthode la plus adoptée pour ce type de monomère (NVPD) car il est très réactif; celle-ci se traduit par l'obtention de polymères de poids moléculaire élevé avec des degrés de polymérisation de 10-100.000, qui correspondent à des poids moléculaires variant entre 1000 et 10 millions [72]. Dans l'industrie, on produit principalement des polymères de poids moléculaire variant entre 2500 et un million.

La polymérisation par voie cationique des monomères vinyliques tels que l' α -méthylstyrène, la N-vinylpyrrolidone, le N-vinylcarbazole...etc, a été largement étudiée. Cependant, les produits obtenus sont souvent des oligomères [73-79], donc de faibles poids moléculaires, ce qui limite leur utilisation dans l'industrie.

Récemment, de nouvelles méthodes dans la polymérisation de la NVPD qui donnent des poids moléculaires assez élevés, ont été étudiées. Elles consistent d'une part à l'utilisation du charbon comme amorceur [80], d'autre part à la polymérisation électroamorcée de la NVPD sur une surface de platine (Pt) [81].

II. SYNTHÈSE DES MACROMONOMÈRES

II.1. Définition

Les macromonomères (« macromolecular monomers ») sont des polymères, généralement de faible masse molaire, possédant à une ou aux deux extrémités de leur chaîne un groupement polymérisable. Ce sont donc des polymères utilisables comme des monomères.

Les macromonomères suscitent un intérêt croissant pour la synthèse de copolymères. Ils constituent une voie d'accès simple à des copolymères greffés aux greffons de taille et de nature chimique bien définie. Ils ont été utilisés en copolymérisation pour la première fois en 1958 [82] ainsi que pour certaines applications à la fin des années 60 [83, 84]. Mais ce n'est qu'à partir des premiers travaux de Milkovich en 1974 [85, 86] que les macromonomères ont été largement homopolymérisés pour former des polymères en structure en peigne. Actuellement, des macromonomères de natures chimiques très diverses sont accessibles (hydrophobes, hydrosoluble,...) [87].

II.2. Différentes voie de synthèse

Les réactions les plus connues pour la préparation des macromonomères ayant une fonctionnalité précise de 2, sont des réactions de polymérisation: anioniques, cationiques et polymérisation radicalaire contrôlée [88].

Parmi ces méthodes la polymérisation ionique vivante est préférée, car elle permet de préparer des composés téléchéliques bien définis avec une fonctionnalité, une masse moléculaire et une polydispersité bien contrôlées.

II.2.a. Polymérisation anionique

La polymérisation anionique [89-94] peut être utilisée pour la synthèse des composés téléchéliques. Dans ce type de polymérisation les espèces propageant sont des carbanions ou d'autres espèces chargées négativement. Les chaînes bivalentes croissantes permettent la production de deux groupes terminaux et la synthèse facile des polymères téléchéliques, en fonction des monomères, initiateurs, solvants et agents de terminaison [95].

La préparation de polybutadiène fonctionnalisé par une amine tertiaire est donnée par la réaction suivante [96].

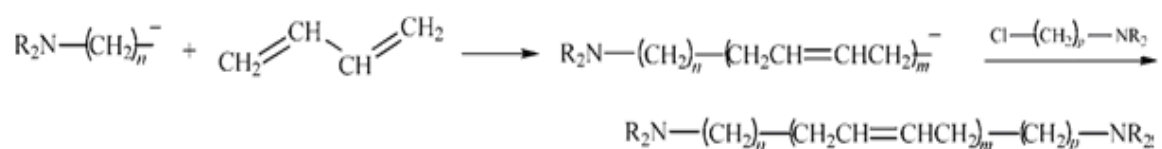


Schéma.15: Polymérisation du Butadiène avec un Amine tertiaire.

Le composé α -chloro- ω -amino-alkane est ajouté pour arrêter la réaction

II.2.b. Polymérisation cationique

Les deux méthodes de l'initiateur de début et de fin de recouvrement peuvent être utilisées pour obtenir des macromonomères par polymérisation cationique (polymérisation carbocationiques). Les polymères téléchéliques peuvent être synthétisés à partir de PTHF.

La réaction typique est donnée ci-dessous [97]:

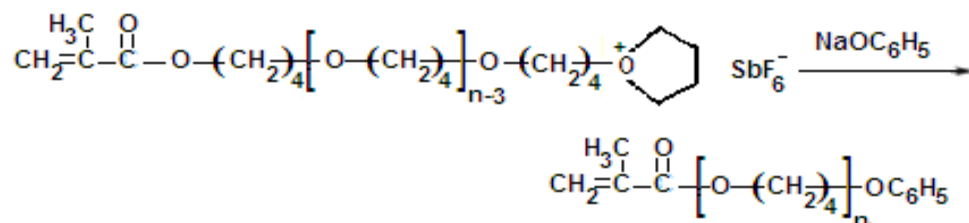
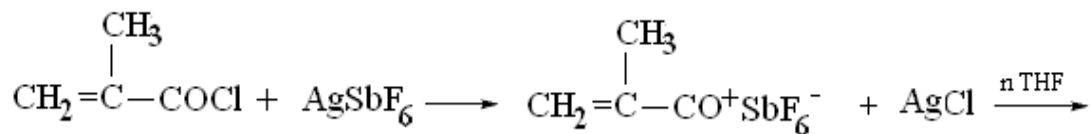


Schéma.16: Synthèse des macromonomères par polymérisation cationique.

II.2.c. Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne pour laquelle le site réactionnel est un radical libre. Comme telle, elle comprend quatre étapes élémentaires qui peuvent avoir lieu simultanément à savoir l'amorçage, la propagation, le transfert et la terminaison.

La polymérisation radicalaire est une méthode de polymérisation très utilisée car elle s'applique à un très grand nombre de monomères, d'autre part, elle est réalisable par des procédés et des conditions opératoires diverses.

La polymérisation radicalaire, est la méthode la plus largement utilisée pour la synthèse chimique des polymères téléchéliques en raison de sa simplicité, et son applicabilité aux nombreux monomères [98].

Les polymères téléchéliques peuvent être synthétisés par deux types de polymérisation radicalaire:

- Polymérisation radicalaire conventionnelle.

- Polymérisation radicalaire contrôlée.

Les composés à sept chaînons, comme le 2-méthylène-1, 3-dioxepane est subi à la polymérisation par ouverture de cycle selon la réaction suivante [99-106].

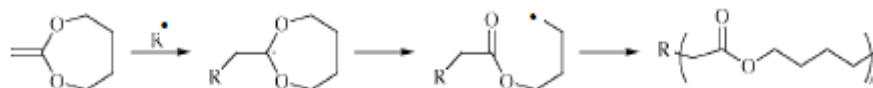


Schéma.17: Polymérisation radicalaire par ouverture de cycle

II.3. Application des macromonomères

Ces dernières années les macromonomères connaissent un succès croissant lié au domaine d'application qui ne cesse de s'élargir. Ils sont considérés comme une catégorie importante pour la construction de différents matériaux pour différentes applications.

Parmi ses importantes applications est d'être utilisés comme agent de compatibilité pour contrôler la morphologie et la taille de phase affectant la propriété physique des mélanges de polymères [107]. Le contrôle de la morphologie de ces mélanges de polymères peut être atteint par la réduction de la tension interfaciale entre les différents matériaux polymères (les polymères non polaires et polymères ayant les groupes polaires tels que l'amide ou ester) [108]. Les polymères téléchéliques peuvent être utilisés comme agents réticulants et précurseurs, pour la préparation des copolymères à blocs, copolymères greffés et les polymères étoilés [98, 109, 110].

Les macromonomères notamment le poly-électrolyte ou copolymères à bloc ont été bien connus pour être utilisés comme excellents stabilisateurs des matériaux dans le domaine de la nanotechnologie [111-114]. Ainsi, le bout de chaîne de macromonomères peut être appliqué pour la préparation de métaux de transition ou des particules semi-conducteurs.

II.4. Polymérisation des macromonomères

La technique des macromonomères connaît actuellement un développement illimité dans la synthèse de nouvelles structures polymériques grâce au choix interminables de ces macromonomères.

La capacité des macromonomères de polymériser et copolymériser avec d'autres monomères a été étudiée par beaucoup de chercheurs en utilisant différents mécanismes.

En règle générale, des macromonomères se terminant par des groupements acryliques peuvent polymériser par un mécanisme radicalaire. Des macromonomères à extrémités méthacrylates peuvent subir une polymérisation radicalaire aussi bien qu'une polymérisation anionique. Des macromonomères avec des groupements éther cycliques terminales polymérisent par voie cationique.

La polymérisation anionique [115] est sans équivoque la manière la plus efficace pour polymériser des macromonomères et aboutir à des structures bien définies. Bien que la propagation soit lente, et la durée de vie des sites actifs est pratiquement illimitée.

II.4.a. Copolymérisation des macromonomères

La copolymérisation radicalaire des macromonomères est largement utilisée durant cette décennie. C'est une méthode dans laquelle un prépolymère ayant un groupe actif à ses extrémités est soumis à la réaction de copolymérisation avec un monomère à faible poids moléculaire. Ce processus peut fournir des copolymères greffés.

Kojima et al [116] ont appliqué le procédé de copolymérisation en utilisant un macromonomère bifonctionnel. Ils ont soumis un PTHF téléchélique ayant des extrémités méthacrylate à une copolymérisation avec les méthacrylates de méthyle.

De même, Declercq et Goethals [117] ont préparé un copolymère de PDXL-PMMA en utilisant un polydioxolane téléchélique avec des extrémités méthacrylates.

Kennedy et Richard [118] eux encore ont préparé un copolymère de polyisobutylene- poly (méthacrylates de méthyle), le polyisobutylene utilisé est un prépolymère trifonctionnel ayant trois groupements méthacrylates terminaux.

Il a été trouvé que le poly(oxyde d'éthylène) (POE) copolymérise avec l'anhydride maléique par un mécanisme radicalaire [119] et fournit un copolymère alternatif portant une greffe en chaque unité de monomère. Le polymère a pu trouver des applications biomédicales.

II.4.b. Homopolymérisation des macromonomères

L'homopolymérisation des macromonomères étant fondamentalement une réaction entre deux entités macromoléculaires à extrémités polymérisables, alors cette technique peut effectivement offrir des polymères ramifiés et des réticulas compacts [120, 121].

Bien que des homopolymères compacts ou réticulés aient été récemment obtenus par la polymérisation des macromonomères, cette méthode de préparation est généralement considérée moins attrayante, la plus part des chercheurs ont noté la difficulté d'homopolymériser quantitativement des macromonomères.

Cependant, des processus de polymérisation radicalaire étant la méthode privilégiée d'homopolymérisation. Asami et al [122] ont polymérisé le PMMA à extrémités styryle par polymérisation radicalaire, à 60° C en employant l'AIBN dans le benzène, à une conversion de 95% en utilisant des macromonomères fortement purs.

III. COPOLYMERES

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 [123], qui possèdent des propriétés et caractéristiques mécaniques, chimiques et physiques intermédiaires entre celles des homopolymères correspondants.

Ces propriétés dépendent de la nature des monomères, leurs propriétés respectives dans la macromolécule, la répartition des séquences dans la chaîne, et les proportions des monomères constitutifs. Le changement de la nature et des proportions relatives des unités monomères d'un copolymère, permet la synthèse d'un grand nombre de produits, et conduit aussi à un ensemble prévisible de propriétés physiques, mécaniques et chimiques. [124]

La répartition des unités de répétition les une par rapport aux autres permet de définir différents types de copolymères.

III.1. Copolymères statistiques

Ce sont des copolymères dont les unités monomères M_1 et M_2 sont réparties statistiquement et de façon aléatoire le long de la chaîne.



Ils sont désignés par poly (M_1 - co - M_2).

III.2. Copolymères alternés

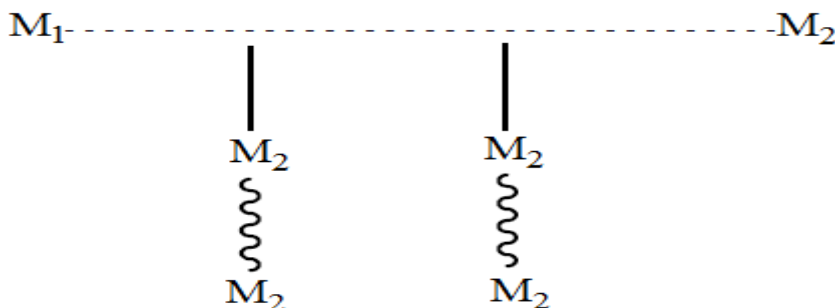
Ce sont des copolymères dont les unités monomères M_1 et M_2 se succèdent régulièrement



Ils sont désignés par poly (M_1 - alt - M_2).

III.3. Copolymères greffés

Le copolymère est formé par une chaîne poly M_1 (Appelée tronc) contenant des ramifications d'un polymère de nature différente poly M_2 (appelée greffon).



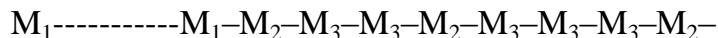
Ils sont désignés par poly ($M_1 - g - M_2$)

III.4. Variantes :

Dans le cas nous citerons des exemples car il existe de nombreuses variantes :

Exemple 1 :

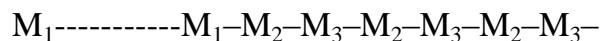
La première séquence est un poly M_1 et la deuxième séquence est constituée d'un copolymère statistique.



Ils sont désignés par poly ($M_1 - b (M_2 - co - M_3)$).

Exemple 2 :

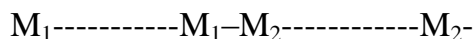
La première séquence est un poly M_1 et la deuxième séquence est constituée d'un copolymère alterné.



Ils sont désignés par poly ($M_1 - b (M_2 - alt - M_3)$).

III.5. Copolymères à blocs

Ce sont des copolymères formés par des enchaînements de séquences poly M_1 et poly M_2 .



Ils sont désignés par poly ($M_1\text{--}b\text{--}M_2$).

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 [125].

III.6. 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 [126]. 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[127].

IV. RÉACTIONS DE POLYMÉRISATION CATALYSÉES PAR LES ARGILES

IV.1. Généralités sur les argiles

Dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes argiles et minéraux argileux (en anglais clays and clay minerals) qui ne sont pas synonymes. Les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (comme le quartz par exemple) [128].

La première définition scientifique de l'argile date de 1546 [129]. Ensuite se sont succédées des définitions, qui avaient toutes en commun des critères de plasticité, de taille de particules et présentaient les argiles comme des matériaux réfractaires [130]. L'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (A.I.P.E.A) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde [131].

Malheureusement, encore aujourd'hui, cette nomenclature n'est pas totalement satisfaisante et il est nécessaire d'y faire des choix.

En général, le terme argile se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du μm), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles, qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates [131]. Les argiles sont parmi les composés terrestres les plus abondants, les plus poreux et les moins nocifs.

IV.2. Classification des minéraux argileux

Les premières classifications des argiles sont basées sur la composition chimique, le gonflement, l'interprétation des courbes thermiques, l'activité, la porosité, et la surface spécifique.

Actuellement, grâce au progrès des méthodes physiques d'analyses, un classement basé sur les notions structurales a été établi par certains auteurs, Brindley [132], Brown [133], Caillère [134] et Millot [135], et on s'accorde à considérer les argiles comme des silicates de structure cristalline monodimensionnelle (fibreuse) ou bidimensionnelle (phyllosilicateuse: en feuillets).

En 1945, Hausser et Grim [136, 137] ont donné les formules des principaux minéraux argileux que nous reproduisons sur le **Tableau.4**

Tableau.4: Formules des principaux minéraux argileux

Minéraux	Composition chimique ⁽¹⁾	Type cristallin
Kaolinite	$\text{Al}_4 (\text{Si}_4\text{O}_{10}) (\text{OH})_8$	
Dickite	$\text{Al}_4 (\text{Si}_4\text{O}_{10}) (\text{OH})_8$	Kaolinite
Nacrite	$\text{Al}_4 (\text{Si}_4\text{O}_{10}) (\text{OH})_8$	
Halloysite	$\text{Al}_4 (\text{Si}_4\text{O}_6) (\text{OH})_{16}$	
Métahalloysite	$\text{Al}_4 (\text{Si}_4\text{O}_{10}) (\text{OH})_8$	
Attapulgit	$\text{Mg}_5 (\text{Al}) (\text{Si}_8\text{O}_{20}) (\text{OH}_2)_4 (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
Pyrophyllite	$\text{Al}_4 (\text{Si}_8\text{O}_{20}) (\text{OH})_4$	
Tale	$\text{Mg}_6 (\text{Si}_8\text{O}_{20}) (\text{OH})_4$	
Montmorillonite	$\text{Al}_4 (\text{Mg}) (\text{Si}_8\text{O}_{20}) (\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Montmorillonite
Nontronite	$\text{Fe}_4 (\text{Mg}) (\text{Si}_8\text{O}_{20}) (\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	
Beidellite	$\text{Al}_4 (\text{Mg}) (\text{Si}_8 (\text{Al})\text{O}_{20}) (\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	
Saponite	$\text{Mg}_6 (\text{Si}_8 (\text{Mg})\text{O}_{20}) (\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	
Illite	$\text{K}_y \cdot \text{Al}_4 (\text{Fe}_4\text{Mg}_4 \cdot \text{Mg}_6) (\text{Si}_{8-y} \cdot \text{Al}_y\text{O}_{20})$ ⁽²⁾	Illite
Muscovite	$\text{K}_2\text{Al}_4 (\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}) (\text{OH})_4$	Mica

⁽¹⁾ les métaux entre parenthèses peuvent se substituer au métal situé à la gauche de la parenthèse.

⁽²⁾ y peut varier entre 1 et 1.5 (d'après Grim)

Plusieurs gisements d'argiles sont reconnus dans le monde, les plus connus sont ceux de Wyoming (USA) et de Montmorillon (France). Dans notre étude nous sommes intéressés au gisement de l'Ouest Algérien et plus précisément de Hammam boughrara (Maghnia). Ce dernier gisement est exploité depuis les années trente et comporte une rangée de carrière (Torba, Dar Embarek, Roussel etc.), dont les réserves sont estimées à un million de tonnes.

IV.3. Les argiles montmorillonitiques

IV.3.A. Définition

La montmorillonite est une argile décrite par Mauduyt (1847), dans la localité de Montmorillon (dans la Vienne, en France) [138, 139]. Ce minéral argileux est connu

sous le nom commercial de « Bentonite » qui dérive d'une roche trouvée dans le Fort benton dans le Wyoming (USA) en 1883 [140, 141].

Le terme Bentonite a été utilisé pour la première fois par knight [142] à la fin du XIX^{ième} siècle. En effet, ce terme pour l'instant est généralisé pour n'importe quelle argile présentant des propriétés de plasticité de gonflement et des propriétés colloïdales quelle que soit son origine.

IV.3.B. Propriétés

a- surface spécifique

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation.

Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires [143].

b- capacité d'échange cationique

Mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle est exprimée en milliéquivalent par 100 grammes d'argiles et varie dans le même sens que la densité de charge surfacique. Donc, pour les argiles ayant une valeur élevée de CEC, elles ont tendance à peu gonfler, et cela à surfaces spécifiques égales [144].

c- gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Angströms pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries [143].

d- Colloïdalité

La propriété colloïdale des particules argileuses est liée à la présence des charges négatives à la surface de chaque grain d'argile en suspension. Dans le cas de la montmorillonite, la charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ions O^{2-} et OH^- fortement liées, autour desquels gravite un nuage d'ions positifs assurant la neutralité du système (H^+ et cations échangeables) [145]. Les grains ainsi chargés négativement sur leur périphérie, se repoussent et il se produit une défloculation avec formation de suspension stable. Dans le cas contraire les particules s'agglomèrent et il y a un phénomène de floculation avec formation d'une suspension instable.

IV.3.C. Structure de la montmorillonite ou bentonite

Plusieurs études ont été faites sur la structure de la montmorillonite. Edelman et Favejic [146] ont proposé un modèle constitué par une couche octaédrique de Al, Fe, Mg, Ni, présente dans tous les minéraux argileux entre deux couches d'acides siliciques hydratés (couche tétraédrique ou feuillet Silice-oxygène) (Figure.1).

La montmorillonite appartient à la famille des smectites dont les cations compensateurs interfoliaires sont toujours hydratés et facilement échangeables. La

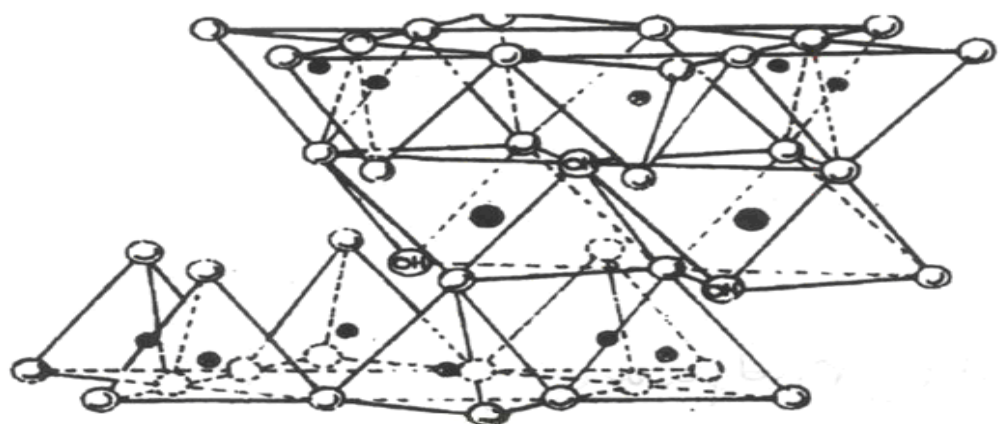
C.E.C (capacité d'échange cationique) est de l'ordre de 80 à 100 méq/100g [147]

L'équidistance est de 12 à 15 Å pour une smectite séchée à l'air.

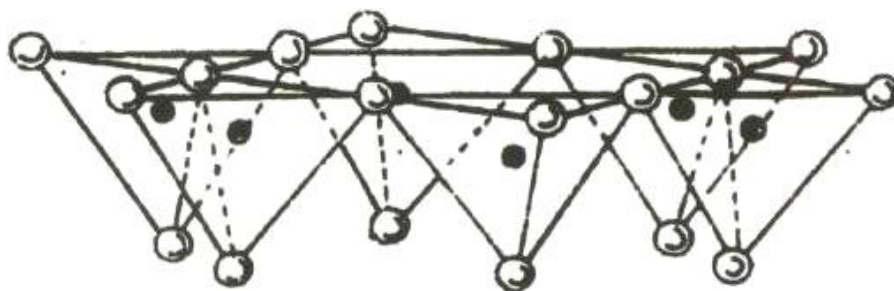
La montmorillonite répond à la formule générale :



La Maghnite, qui fait l'objet de travail de cette thèse, est de type montmorillonitique [147, 148].



**Cations échangeables
x. H₂O**



○ Oxygène ⊕ Hydroxyle ● Aluminium, Fer, Magnésium
● et ● Silicium, occasionnellement Aluminium

Figure.1: Structure de la montmorillonite [149]

IV.3.D. Activation de la Maghnite

Les différentes recherches sur l'activation acide des bentonites ont abouti aux résultats suivants :

- Elimination de certaines impuretés (calcaire, ...)
- Elimination de l'eau et des cations métalliques
- Augmentation de la porosité de la surface spécifique
- Changement de la structure cristalline
- Possibilité d'élimination des ions hydroxyles (OH^-) du réseau cristallin
- Remplacement de l'alumine (Al_2O_3) par l'hydrogène et passage des éléments tel que Fe, Al et Mg en solution
- Remplacement des cations échangeables tels que Ca^{+2} , Na^+ par le proton H^+
- Apparition de défectuosité dans la structure cristalline.
- Augmentation de l'activité de l'argile due à la porosité de SiO_2 libre
- Cependant, une activation acide poussée peut aussi avoir un effet négatif sur l'efficacité catalytique des bentonites dans les réactions chimiques [150, 151]

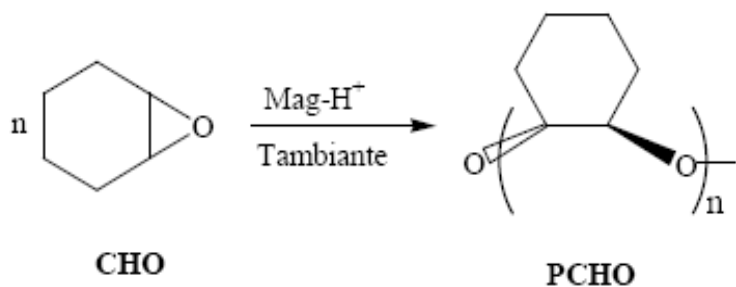
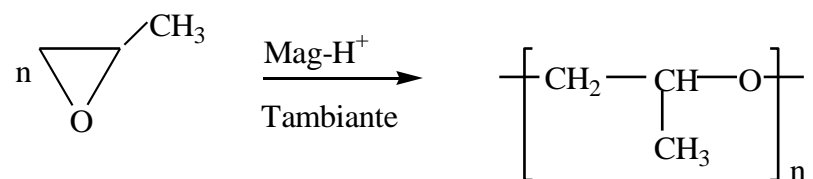
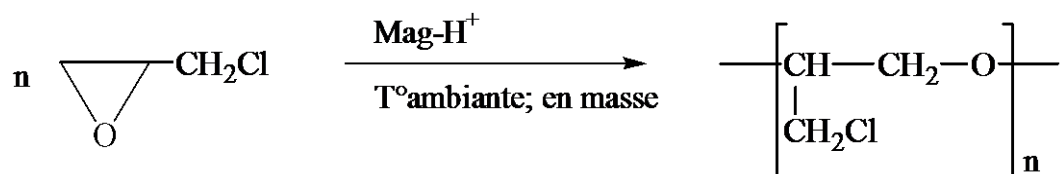
Les études menées par Belbachir et al [147, 142-157]. Ont montré et ont permis de classer la Maghnite-H dans la famille des Montmorillonites

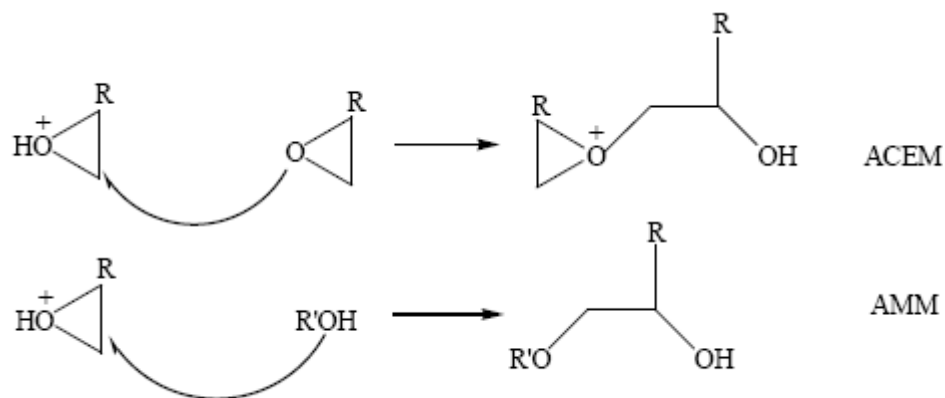
IV.4 Différentes réactions de polymérisation catalysées par les argiles

L'utilisation des minéraux d'argile dans la catalyse des réactions de polymérisation remonte au début des années 60. Solomon et Rosser [158] dans leurs travaux sur la polymérisation du styrène par différents types d'argiles ont proposé une théorie qui relie l'activité du catalyseur avec sa structure. On note ainsi les travaux de Hauser et Kollman [159] sur la polymérisation de certains diènes conjugués par les minéraux argileux.

Plusieurs travaux ont été effectués concernant l'introduction de la Maghnite-H⁺ comme catalyseur dans l'amorçage des réactions de polymérisation de plusieurs monomères cycliques et vinyliques. On mentionne à titre d'exemples :

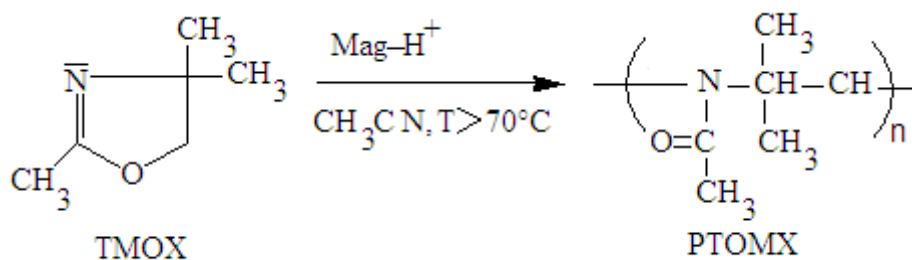
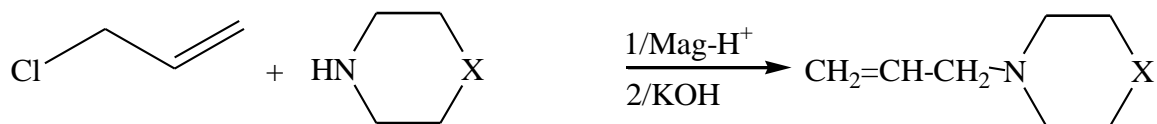
Polymérisation de l'épichlorhydrine, de l'oxyde de propylène et de l'oxyde de cyclohexène [154,160]



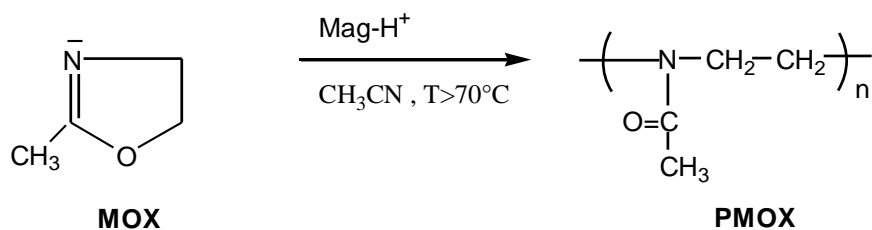
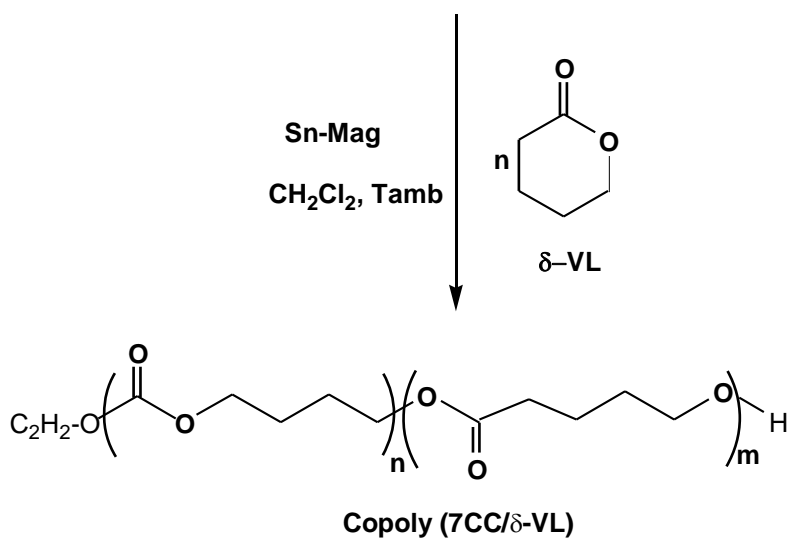
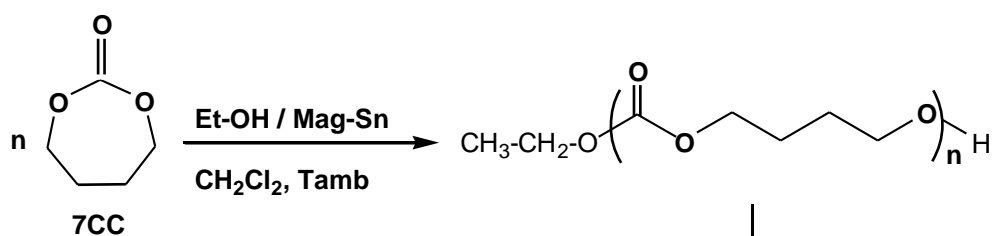
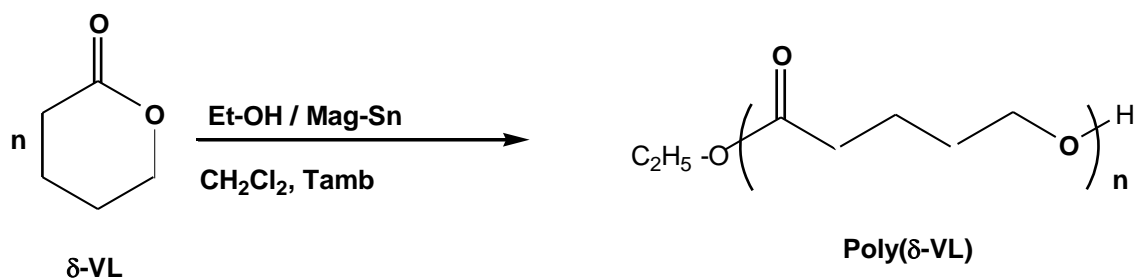
Polymérisation du 1,2-Epoxypropane [153]

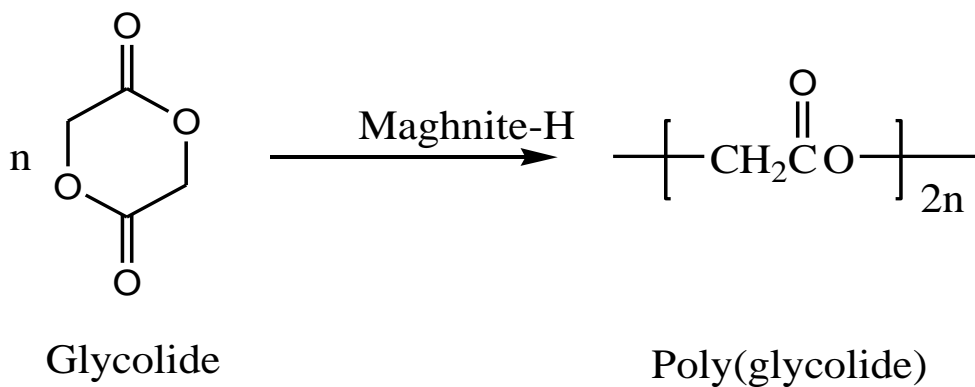
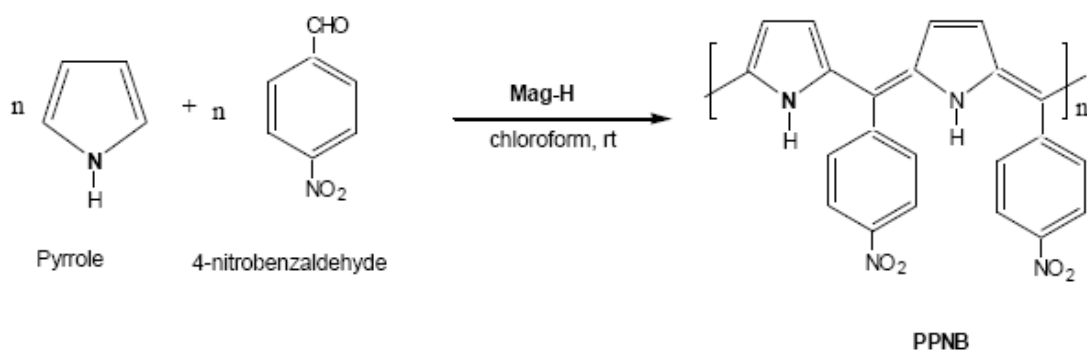
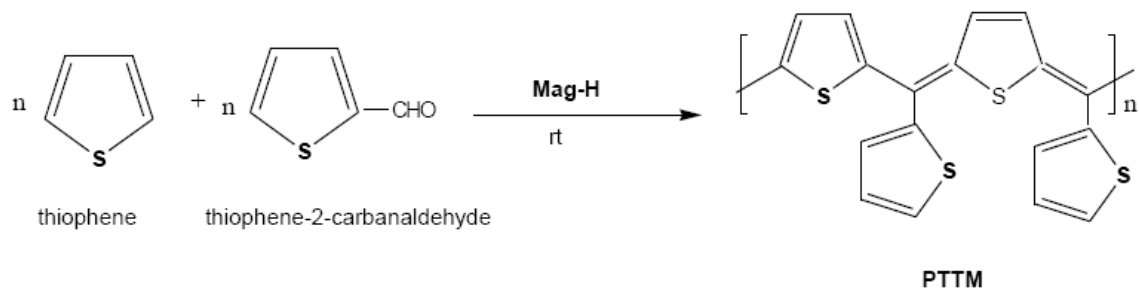
ACEM: Mécanisme par bout de chaîne activée

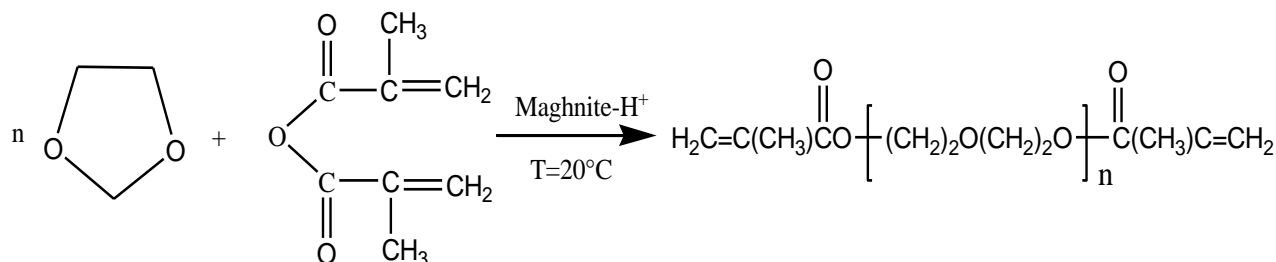
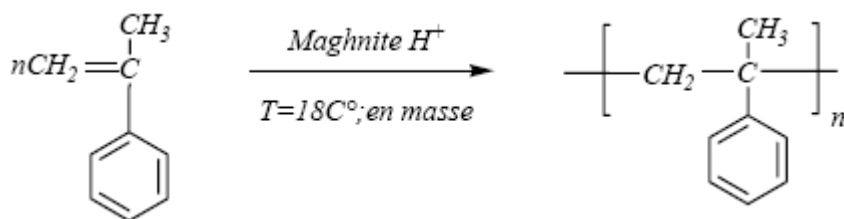
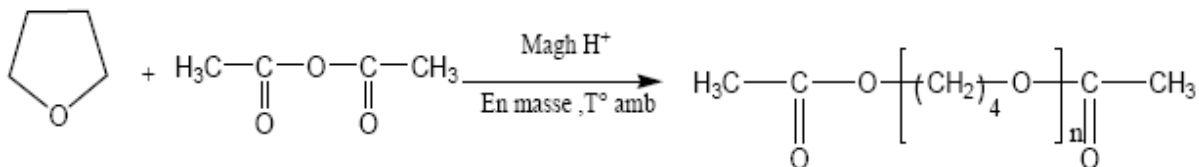
AMM: Mécanisme par monomère activé

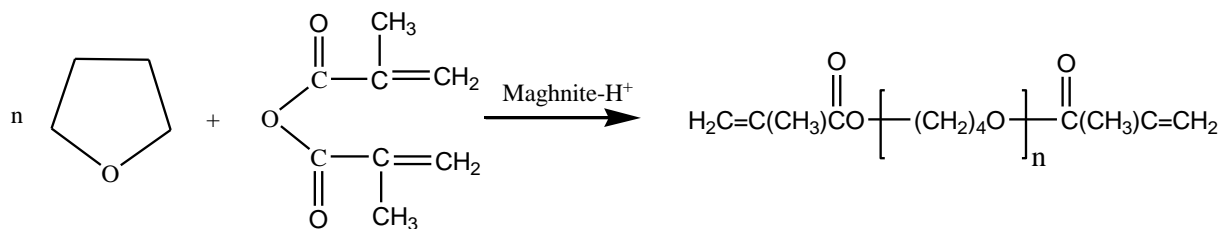
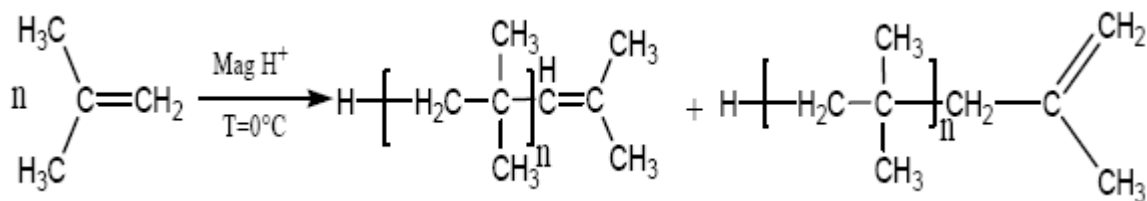
Polymérisation du 2,4,4-triméthyl-2-oxazoline [161]Synthèse du N-allyle morpholine à température ambiante et en masse [162]

Par ce même catalyseur A. HACHEMAOUI [163, 164] a synthétisé de nouveaux polymères biodégradables à base de δ valérolactone et de 1,3-dioxepan-2-one (7CC) et d'oxazolines.



Polymérisation du glycolide [165]Copolymérisation du pyrrole avec le 4-nitrobenzaldehyde [166]copolymérisation du thiophene avec le thiophene-2-carbanaldehyde [167]

Polymérisation du 1,3-dioxolane [168]Polymérisation du α -méthyl styrène [169]Polymérisation du THF en présence de l'anhydride acétique [152]

Polymérisation du THF en présence de l'anhydride méthacrylique [152]Polymérisation du isobutylène [155]

IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rappelé la polymérisation cationique par ouverture de cycle, puis nous avons parlé sur les polymères oxazolines, pour décrire tout d'abord la synthèse des macromonomères à partir des monomères oxazolines.

Et finalement nous avons fait un rappel sur les argiles et ensuite nous avons cité quelques travaux effectués par les chercheurs sur la polymérisation cationique catalysée par la Maghnite-H⁺.

A la fin on peut dire que la Maghnite-H⁺ utilisée est plus économique et elle pèse moins sur l'environnement. Ce qui justifie notre choix.