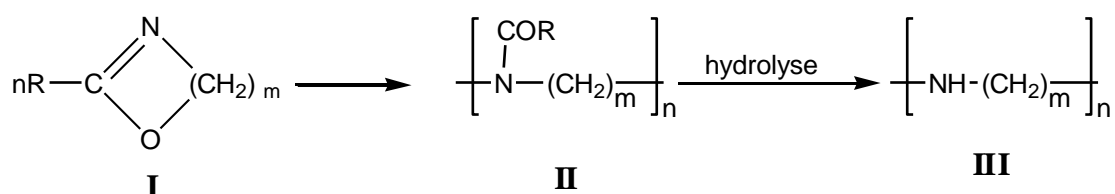
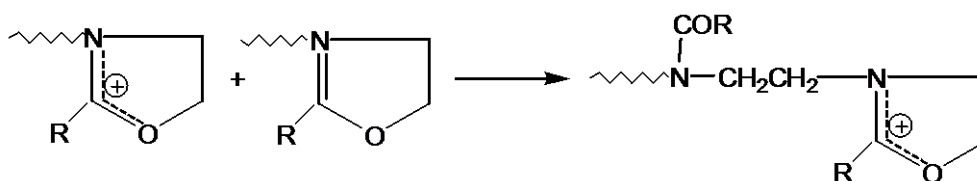


I. INTRODUCTION

Certains éthers cycliques de type endo-imine (**I**) peuvent se polymériser par voie cationique et donner naissance à une poly (N-acylalkylèneimine) (**II**).

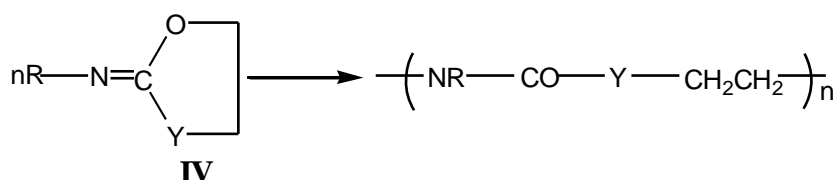


Les monomères les plus étudiés sont les 2-oxazolines substituées en position 2 ($m = 2$) (également appelées 2-alkyl-1,3-oxazolin-2-ènes) [1-7]. La propagation se produit par attaque nucléophile du monomère sur la liaison C-O de l'ion oxazolinium.

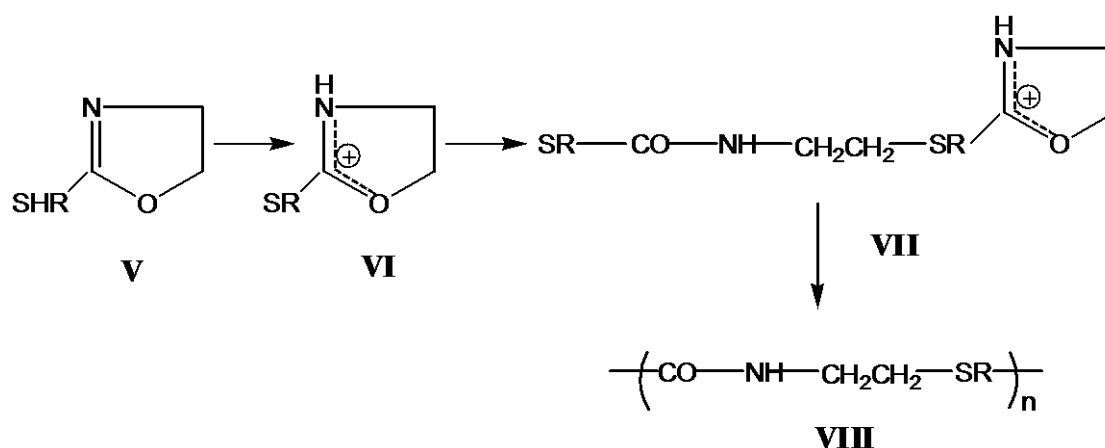


Certain 5,6-dihydro-4H-1,3 oxazines ($m = 3$) substituées en position 2 ont également été polymérisées. L'hydrolyse du polymère **II** donne naissance à la polyamine correspondante **III**. Cette méthode constitue la seule voie d'accès à la polyéthylèneimine linéaire ($m = 2$) [8], car la polymérisation de l'éthylèneimine donne naissance à un produit fortement ramifié et partiellement cyclisé.

Certains composés cycliques de type exo-imine (**IV**) tels que les iminocarbonates ($Y = O$), les 2-imino-1,3-oxazolidines ($Y = \text{NR}$) et les 2-imonotétrahydrofuranes ($Y = \text{CH}_2$) peuvent également se polymériser.



Il existe une autre méthode permettant d'accéder à des polymères de structure de type 2-oxazoline : le réactif **V** se polymérise par chauffage pour donner le composé **VIII** [9].



On pense que la réaction se produit par l'intermédiaire du zwitterion **VI**, lui-même formé par le transfert de proton du soufre à l'azote. Le zwitterion peut réagir sur lui-même (attaque nucléophile de S^- sur le cycle oxazolinium et rupture de la liaison (C-O) pour former un zwitterion de plus grande taille (**VII**) ; la propagation peut alors se poursuivre de manière semblable et finalement donner naissance au produit **VIII**.

Les polymères dérivés de la polymérisation cationique par ouverture de cycle des oxazolines montrent des propriétés physiques et chimiques intéressantes. Ils trouvent de nombreuses applications industrielles dans des domaines variés, tels que les matériaux de revêtement, les agents de surface et des agents inhibiteurs de corrosion pour les surfaces des métaux [10-13].

La polymérisation cationique par ouverture de cycle des 2-oxazolines a été découverte dans les années 60 [14-17]. Après, un grand nombre de 2-oxazoline avec différents groupes attachés au cycle a été polymérisé.

La polymérisation par ouverture de cycle de l'oxazoline est réalisée en présence d'initiateurs cationiques et elle n'est possible avec les initiateurs anionique et générateur de radicaux.

Ainsi, **KAGIYA** et **MATSUDA** [18] ont étudié la polymérisation du 2-phényl-2-oxazoline par des acides de Brönsted.

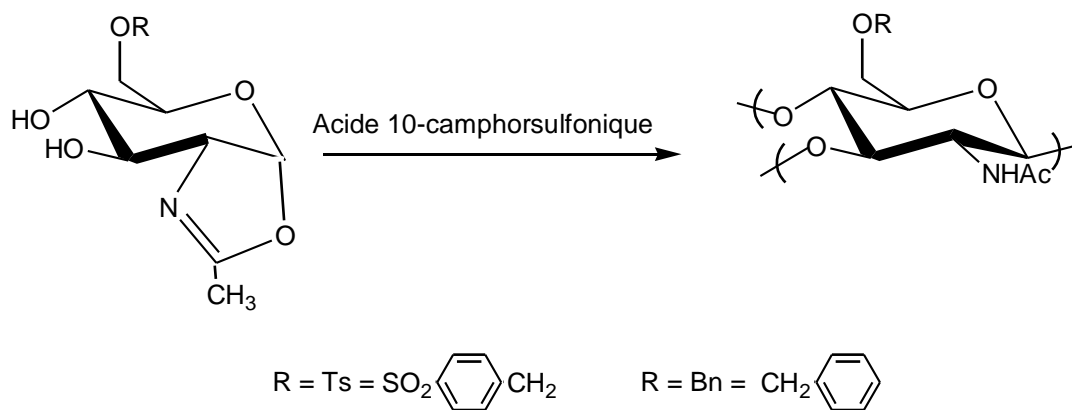
GUIMARÃES et al [19] ont polymérisé le même monomère en utilisant trois systèmes catalytiques, le diméthysulfate, le diéthylsulfate et le di-sec-butylsulfate. La polymérisation a été réalisée en masse à température élevée (130 °C), il est apparu clairement que la polymérisation déroule plus rapidement avec le diméthysulfate conduisant à un polymère à viscosité intrinsèque élevée.

CHERADAME et al [20] ont étudié la polymérisation de la 2-méthyl-2-oxazoline initiée par le bromure de benzyle en présence du trimethylsilylazide (TMSA). Leur étude a montré qu'il est possible de fonctionnaliser par un groupe azide le poly (N-acétylthylenimine) pendant sa polymérisation vivante initiée par le bromure de benzyle en présence du TMSA.

Par ce même monomère **LEGROS** et al [21] ont étudié la Synthèse du poly [(2-méthyl-2-oxazoline)-co-(2-[3-(1,3)-dioxolan-2-ylpropyl]-2-oxazoline)].

RUSA et al [22] ont réalisé la polymérisation de la 2-ethyl-2-oxazoline à 80 °C en utilisant deux initiateurs photocationiques différents : une combinaison de bis {(4-diphenylsulfonium)phényl}sulfite bis {hexafluoroantimonate} et (4-phenyl sulfite) phenyl diphenyl sulfoniumhexafluoroantimonate et le η^5 -2,4- cyclopentadienne-1-yl)-[η^6 -(1-méthyl-ethyl)benzene]fer hexafluorophosphate. Ils ont conclu que les initiateurs photocationiques peuvent être utilisés pour induire la polymérisation des 2-substitués-2-oxazolines.

KADOKAWA et al [23] ont préparé l'aminopolysaccharide par polymérisation par catalyse acide d'un sucre oxazoline comme l'indique le schéma suivant :



Ce chapitre comporte deux parties:

La première partie: représente les résultats de la polymérisation cationique par ouverture de cycle de 2-Méthyl-2-Oxazoline fonctionnalisé par le chlorure d'allyle en présence de la Maghnite- H^+ et la caractérisation de macromonomères obtenues.

La deuxième partie: porte sur la cinétique de la polymérisation, qui consiste à faire varier séparément différents paramètres dont la température, la quantité du Chlorure d'allyle, la quantité de catalyseur, le temps de la réaction et la nature du solvant, afin de connaître leurs influences respectives sur le rendement des produits obtenus. Pour but de trouver les conditions optimales de la réaction.

II. SYNTHESE ET CARACTERISATION DE MACROMONOMERE PMOX-ALLYLE

II.1. Méthodes de synthèse des macromonomères

Les macromonomères sont synthétisés en introduisant un groupe fonctionnel polymérisable en début ou en fin de polymérisation, à une ou aux deux extrémités de la chaîne polymère.

L'entité polymérisable peut être introduite de deux manières différentes :

- En début de réaction (pré-introduction), lors de l'amorçage de la polymérisation, en utilisant un amorceur possédant la fonction polymérisable souhaitée. Cette méthode implique que la fonction polymérisable pré-introduite ne puisse pas réagir durant la polymérisation (avec le site en croissance ou le milieu réactionnel) ou qu'elle ait subi une réaction préalable de protection.
- En fin de réaction (post-introduction, lors de la terminaison, en désactivant le polymère vivant par addition d'une molécule possédant la fonction polymérisable. Cette méthode est beaucoup plus générale. A l'instar de la méthode de pré-introduction, le polymère une fois fonctionnalisé ne doit pas pouvoir réagir avec son environnement. Il convient alors de se placer dans les conditions permettant d'éviter (ou de minimiser) ces réactions, en abaissant par exemple la température et/ou en rendant plus sélective la réactivité de la charge portée à l'extrémité de la chaîne polymère.

Cette partie décrit la synthèse de macromonomères de PMOX-Allyle ainsi que leurs caractérisations.

Pour la synthèse de tous nos macromonomères de PMOX porteurs de groupe polymérisable, nous avons utilisé la technique de pré-introduction, en amorçant la polymérisation du MOX par un réactif halogéné possédant la fonction polymérisable souhaitée. Nous avons particulièrement étudié la formation.

II.2. Synthèse de macromonomère de PMOX-Allyle dans l'acétonitrile

La synthèse des macromonomères a été menée dans l'acétonitrile. Le mode opératoire est décrit dans la partie expérimentale. Nous avons ajouté le chlorure d'allyle (C.A) directement dans le milieu réactionnel (**Schéma 1**).

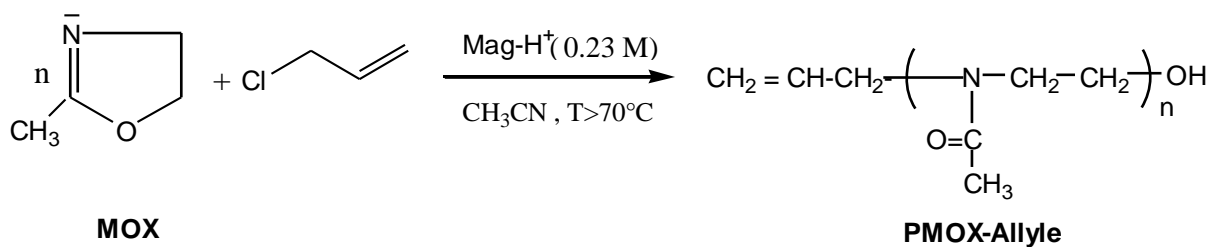


Schéma.1 : Synthèse de macromonomères de PMOX-Allyle dans l'acétonitrile.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.

Tableau.1: Préparation du PMOX-Allyle en présence de la Maghnite-H⁺ en solution à T>70°C et temps = 8 h.

| Expériences | MOX (g) | Mag-H ⁺ (% en poids) | MOX/C.A (g) | Solvant | Rdt (%) |
|-------------|---------|---------------------------------|-------------|--------------|---------|
| A | 5 | 5 | 20 | Chloroforme | 11.9 |
| B | 5 | 20 | 5 | Acétonitrile | 51.2 |
| C | 5 | 25 | 20 | Chloroforme | 55.2 |

À la fin de la réaction la Maghnite-H⁺ est récupérée par une simple filtration. Puis séchée dans l'étuve à 120 °C pendant 3 heures sous pression réduite, puis elle est réutilisée dans la synthèse de PMOX-Allyle dans les mêmes conditions opératoires.

Tableau.2: le rendement et la viscosité trouvés par la Maghnite-H⁺ et la Maghnite-H⁺ récupérée, 20 % Mag-H⁺, à 70 °C, pendant 8h et dans le CH₃CN

| | Maghnite-H ⁺ | Maghnite-H ⁺ (I) | Maghnite-H ⁺ (II) |
|----------------------|-------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Rendement (%) | 34.8 | 33.2 | 32.8 |
| [η] (dl/g) | 0.046 | 0.042 | 0.039 |

Maghnite-H⁺(I): Récupérée une fois.

Maghnite-H⁺(II): Récupérée deux fois.

Le tableau 2 montre que l'activité catalytique ne diminué pas après la deuxième et la troisième utilisation. Donc on conclut que la Maghnite-H⁺ conserve leur structure originale après la réaction de la polymérisation.

Ces résultats sont confirmés par les spectres de diffraction des rayons X figure 1.

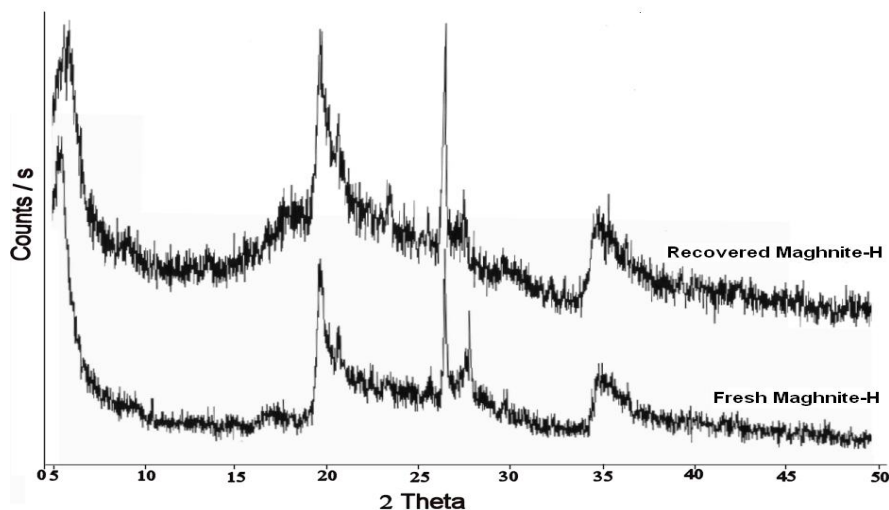


Figure.1: Spectres de diffraction des rayons X de la Maghnite-H⁺ pure et la Maghnite-H⁺ récupérée.

II.3. Caractérisation de PMOX-Allyle

Plusieurs méthodes d'analyse ont été utilisées pour caractériser les polymères obtenus. On cite la GPC, RMN ¹H, RMN ¹³C, IR, MALDI-TOF et l'UV.

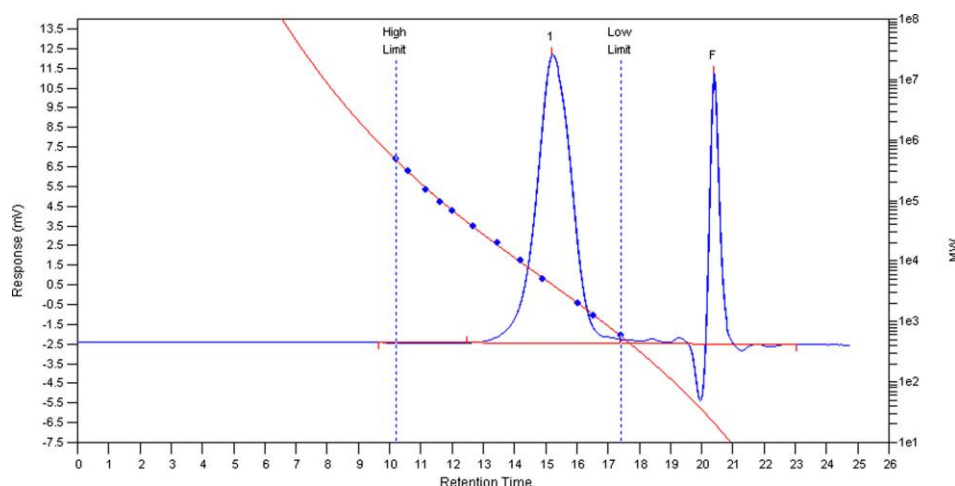
II.3.a. Analyse par GPC

Les masses molaires des macromonomères obtenus ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC).

Les valeurs des masses molaires déterminées sont portées dans le tableau 3.

Tableau .3: Masses molaires moyennes M_n et M_w et indice de polydispersité I de PMOX-Allyle déterminées par GPC.

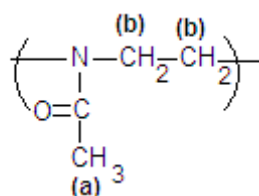
| | |
|--------------------------|------|
| \overline{M}_n (g/mol) | 3220 |
| \overline{M}_w (g/mol) | 3900 |
| I | 1.21 |

**Figure.2:** Chromatogramme GPC du macromonomère PMOX-Allyle obtenu avec 20 % de Mag- H^+ , 80 C° et pendant (8h).

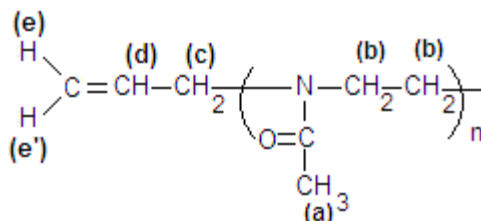
II.3.b. Analyse par RMN 1H

La RMN 1H permet principalement de comparer la structure chimique de polymère PMOX (**Figure 3**) et de macromonomère PMOX-Allyle (**Figure 4**).

Sur le spectre RMN 1H , du polymère obtenu (**Figure 3**), on observe la présence des signaux caractéristiques du PMOX un pic à 2.1 ppm correspondant aux protons méthyle (**a**) du groupement acétyl. Et un pic entre 3.3 et 3.8 ppm correspondant aux protons méthylène (**b**) liés à l'atome d'azote.



Par contre sur le spectre RMN 1H , du macromonomère PMOX-Allyle (**Figure 4**), on remarque l'apparence des signaux des protons de la double liaison allylique entre 5.5 et 6.0 ppm. On y observe également un signal situé à 2.7 ppm. Nous interprétons ce spectre de la façon suivante :



- le signal centré à 6.0 ppm correspond au proton (d) qui est sous forme d'un triplet deux fois dédoublé.
- le signal situé à 5.6 ppm correspond aux deux protons (e) et (e'); le proton (e) se couple avec le proton (e') et (d) pour donner un doublet dédoublé, il est de même pour le proton (e').
- le signal à 2.7 ppm est attribué aux deux protons (c) déblindés par l'atome d'azote et par leur position allylique. Ils sont dédoublés par le proton (d).
- le signal situé entre 3.4 et 3.8 ppm correspond aux protons méthylène (b) liés à l'atome d'azote.
- le signal situé à 2.2 ppm correspond aux protons méthyle (a) du groupe acétyl.

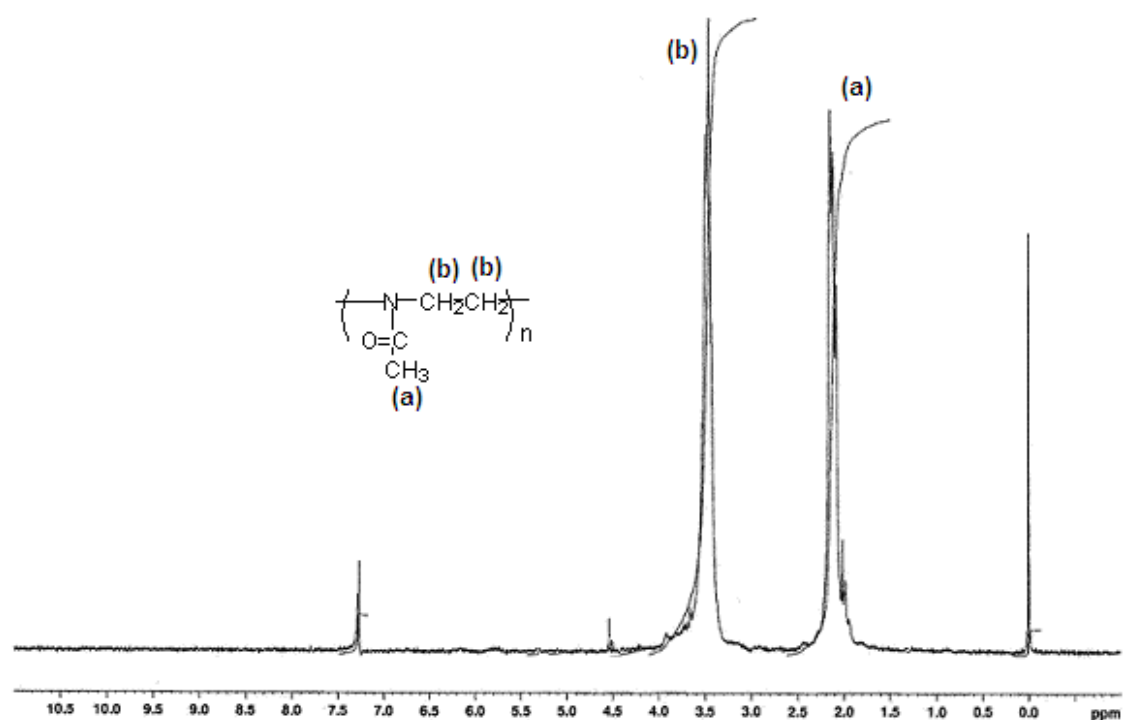


Figure.3: RMN ^1H (250 MHz) du PMOX dans CDCl_3 .

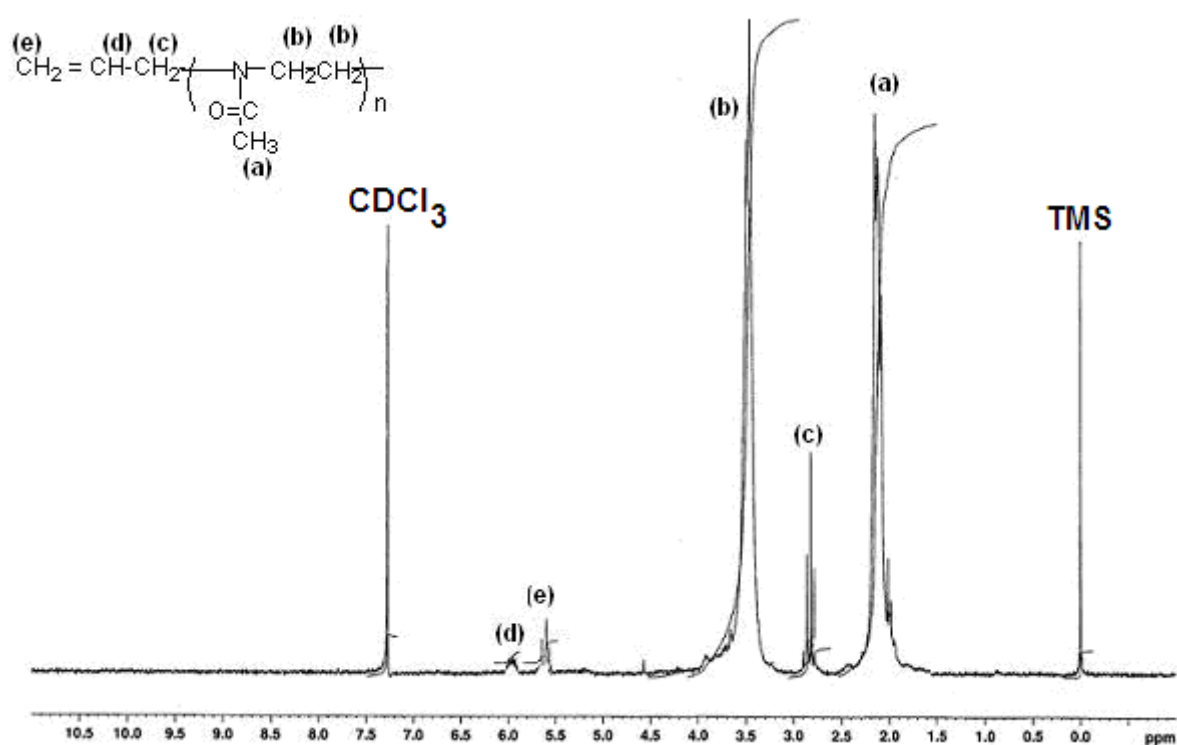


Figure.4: RMN ^1H (200 MHz) du macromonomère PMOX-Allyle dans CDCl_3 .

L'étude comparative entre le spectre RMN ¹H du PMOX et celui du macromonomère PMOX-Allyle (**Figure 3** et **Figure 4**) nous a permis de constater que, le polymère POMX fixe un groupement Allylique dans leur chaîne en présence de la Maghnite-H⁺.

II.3.c. Analyse par RMN ¹³C

L'analyse RMN ¹³C indique la présence des principaux carbones correspondant au PMOX-Allyle (**Figure 5**).

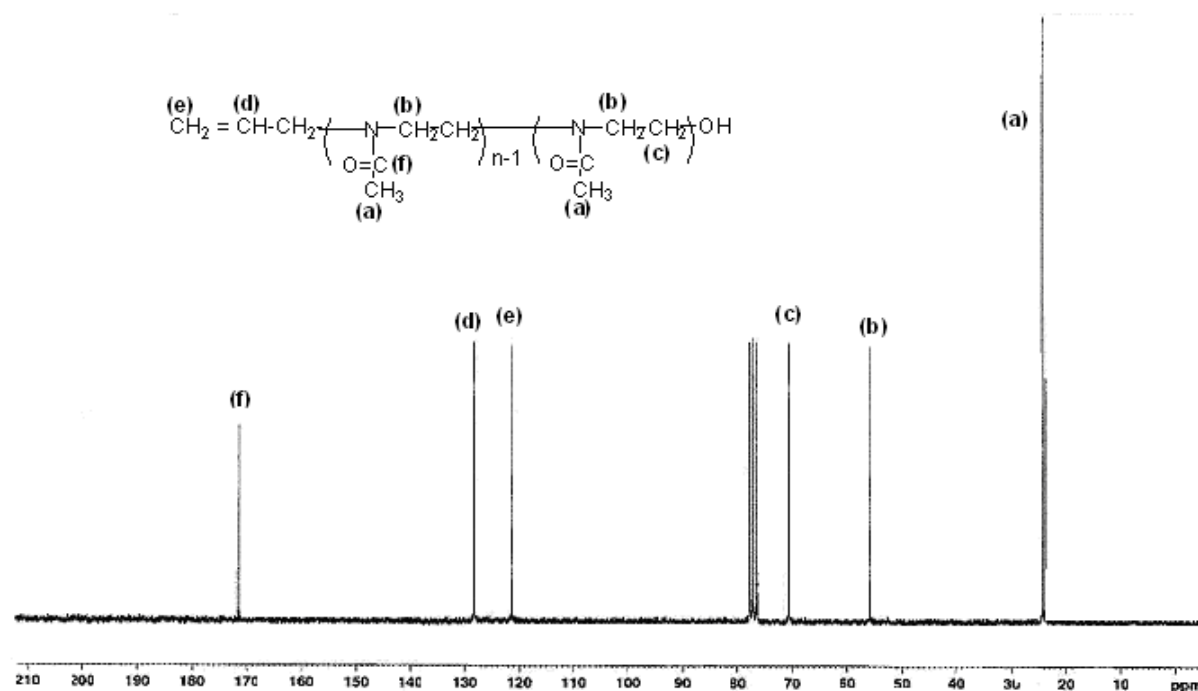


Figure.5: RMN¹³C (200 MHz) du macromonomère PMOX-Allyle dans CDCl₃.

Le spectre RMN-¹³C du macromonomère PMOX-allyle (**Figure 5**) montre:

- Un pic entre 23.83 et 24.74 ppm, CH₃-C(O)-
- Un pic à 55.95 ppm, CH₂-N
- Un pic à 70.64 ppm, CH₂-O
- Un pic centré à 121 ppm, CH₂=CH
- Un pic centré à 128 ppm, CH₂=CH-
- Un pic à 171.53 ppm, CH₃-C=O

II.3.d. Analyse par IR

L'étude comparative entre le spectre infra-rouge du monomère MOX et celui du polymère PMOX-Allyle (**Figure 6 et Figure 7**) nous a permis de constater que, sur le spectre du polymère :

- Les bandes à 2942 cm^{-1} et 2916.33 cm^{-1} , qui se présentent sous forme d'épaulements, sont observés sur les deux spectres. Elles seraient donc caractéristiques de la liaison C-H du groupe méthylène du groupe oxazoline.
- La bande à 1673 cm^{-1} se présente sous forme d'une bande intense. Par ailleurs, cette bande observée sur le spectre du MOX, disparaît dans celui du poly MOX Allylique. Elle serait donc caractéristique de la liaison imine (C=N) (**Figure 6**).
- La bande à 1622.08 cm^{-1} de moyenne intensité est observée que dans le spectre du polymère PMOX-Allyle. Elle serait donc caractéristique de la liaison C=O du groupe acétyle (**Figure 7**).
- La bande à 1731.45 cm^{-1} de moyenne intensité existe uniquement sur le spectre du PMOX-Allyle, elle serait donc caractéristique de la liaison C=C, cette dernière montre que la chaîne du polymère PMOX-Allyle porte un groupement Allylique (**Figure 7**).
- La bande de vibration de valence de la liaison C-N apparaît autour de 1000 cm^{-1} .
- Enfin, en comparant le spectre IR du MOX à celui de PMOX-Allyle, nous avons observé une bande à 3283.55 cm^{-1} existe uniquement sur le spectre du PMOX-Allyle ; par conséquent, elle serait caractéristique de la fonction alcool (O-H) (**Figure 7**), ce qui prouve que la chaîne de polymère se termine par un groupement hydroxyle.

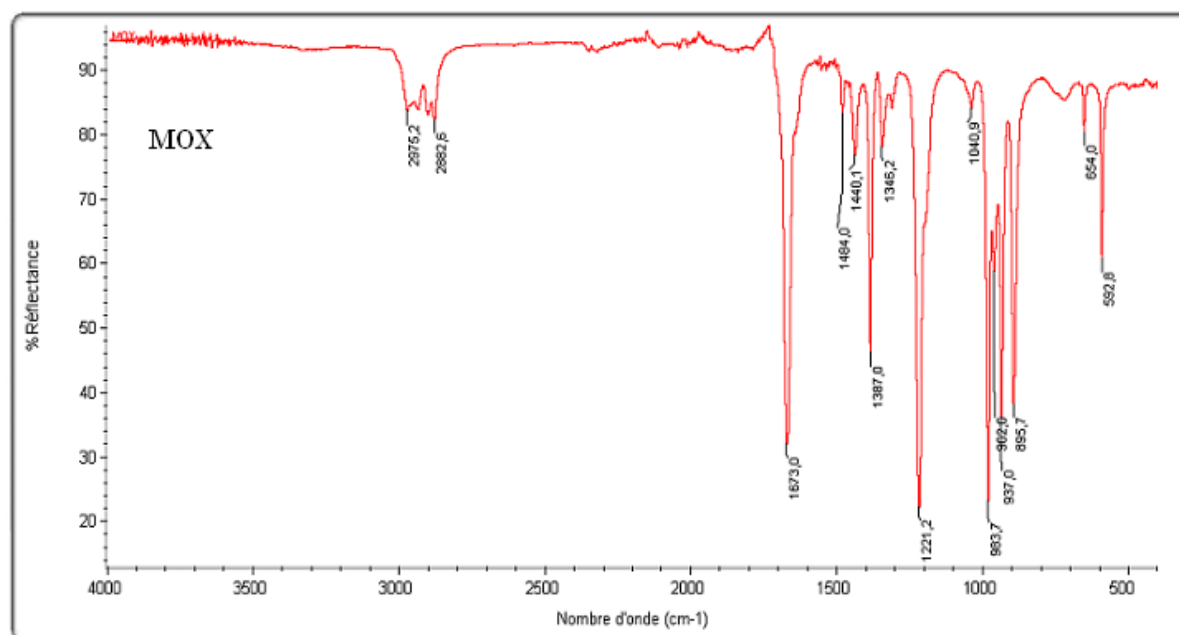


Figure.6: Spectre infrarouge ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) du monomère MOX (liquide pur).

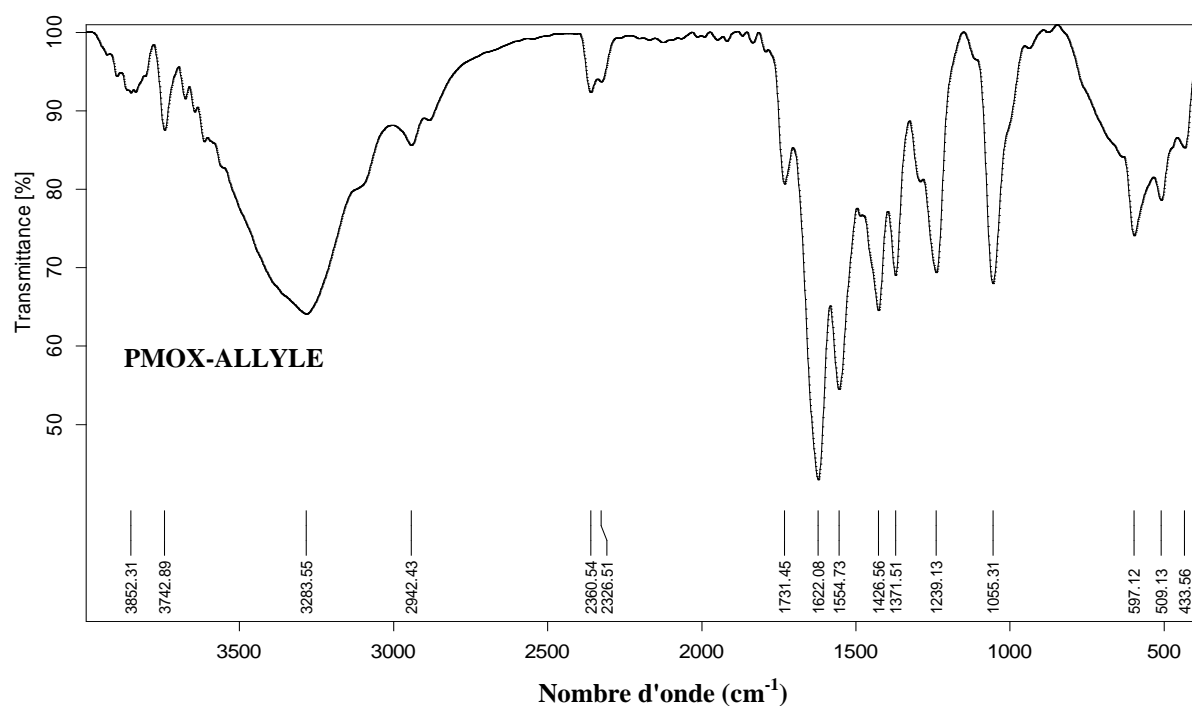


Figure.7: Spectre infrarouge ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) du Macromonomère PMOX-Allyle (liquide pur).

II.3.e. Analyse par UV

Le PMOX-Allyle obtenu a également été analysé en UV.

L'analyse par UV en solution de chloroforme, nous a permis de doser la quantité de chromophore représenté par la double liaison allylique se trouvant aux deux extrémités de la chaîne du PMOX-Allyle.

La figure 8 donne l'allure de spectre d'absorption UV du PMOX-Allyle obtenu. Nous observons le maximum d'absorption à $\lambda_{\max}=240$ nm pour le PMOX-Allyle, ceci s'approche de la valeur 243 nm obtenu pour la double liaison de groupement allylique du chlorure d'allyle.

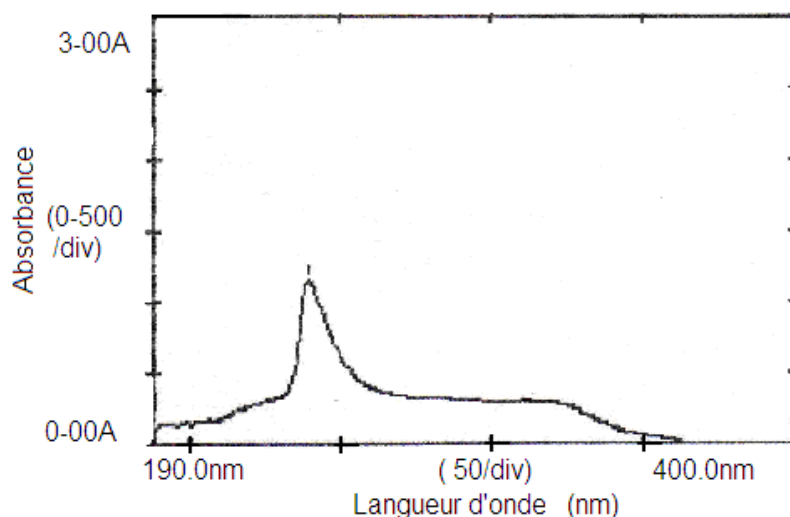


Figure.8: Spectre d'absorption UV en solvant (chloroforme) du PMOX- Allyle.

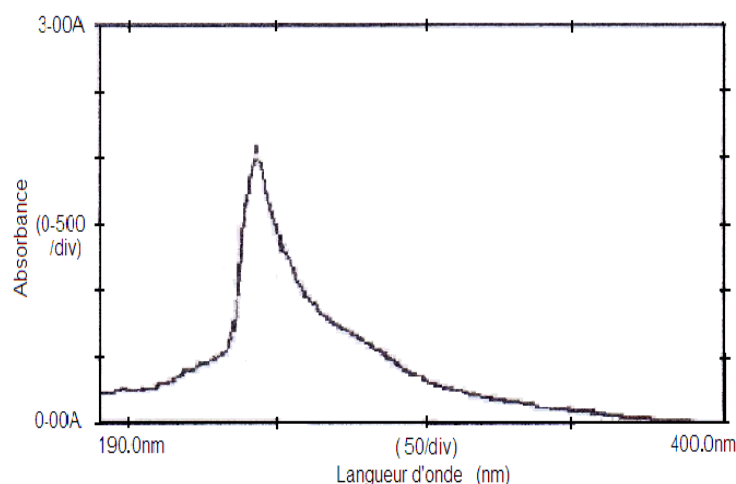


Figure.9: Spectre d'absorption UV en solvant (chloroforme) du chlorure d'Allyle.

II.3.e. Analyse par MS MALDI-TOF

L'analyse du PMOX-Allyle, par spectroscopie de masse MALDI-TOF (figure 10) montre que les masses moléculaires obtenues correspondent à des polymères linéaires, chaque groupe est formé d'un pic principal correspondant au mode d'ionisation $[MH]^+$. Les pics de même nature sont séparés de $\Delta M = 85$ qui correspond à la masse de l'unité répétitive du polymère

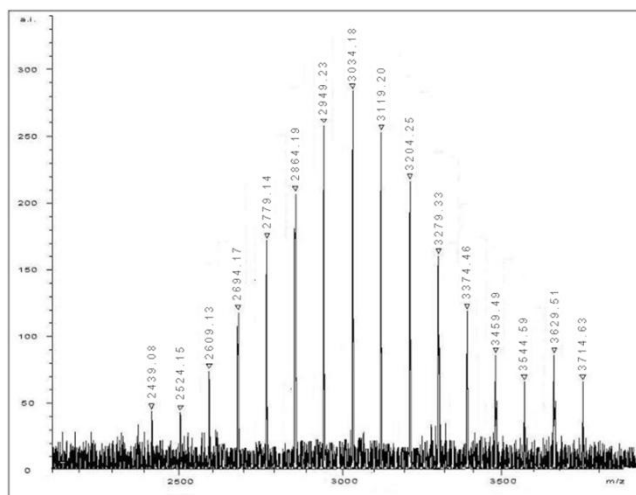
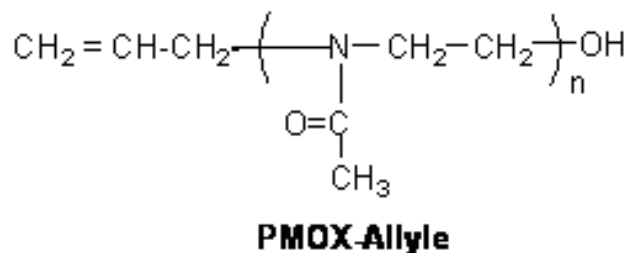


Figure .10: Spectre MS MALDI-TOF du PMOX-Allyle obtenu avec 20% de Mag- H^+ à $T = 70^\circ\text{C}$, durant 8h.

Les masses molaires des macromonomères obtenus ainsi que l'indice de polydispersité ont été également déterminées par MS MALDI-TOF.

$$\overline{M}_n = 3050 \text{ g/mol}, \overline{M}_w = 3150 \text{ g/mol} \text{ et } I = 1.03$$

III. ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA POLYMÉRISATION

Pour étudier la cinétique de la synthèse de PMOX-Allyle on a varié à chaque fois un paramètre et on a fixé les autres, dans le but de savoir leurs influences sur le rendement des réactions et sur la viscosité intrinsèque du produit.

III.1. Influence du rapport $\text{Mag-H}^+/\text{MOX}$ sur le rendement et la viscosité intrinsèque

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

- *Description de l'expérience*

Dans un ballon de 100ml, on introduit une quantité de Mag-H^+ , 5g du MOX, 0.23 g de chlorure d'allyle, les quantités du catalyseur utilisées sont portées dans le tableau 4. Les réactions ont lieu à température de 80°C , en solution durant 8 heures.

Après réaction, le polymère est filtré et au même temps lavé par un solvant puis on élimine ce solvant par le passage du polymère dans l'évaporateur rotatif, le rendement est déterminé par simple pesée.

Les résultats sont illustrés sur le tableau 4, les figures 11, 12.

Tableau.4. Effet du rapport $\text{Mag-H}^+ / \text{MOX}$ sur le rendement et la viscosité intrinsèque.

| $\text{Mag-H}^+ / \text{MOX}$ | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Rendements (%) | 8.6 | 10.8 | 11.9 | 34.8 | 55.2 |
| $[\eta]$ dl/g | 0.078 | 0.074 | 0.069 | 0.037 | 0.020 |

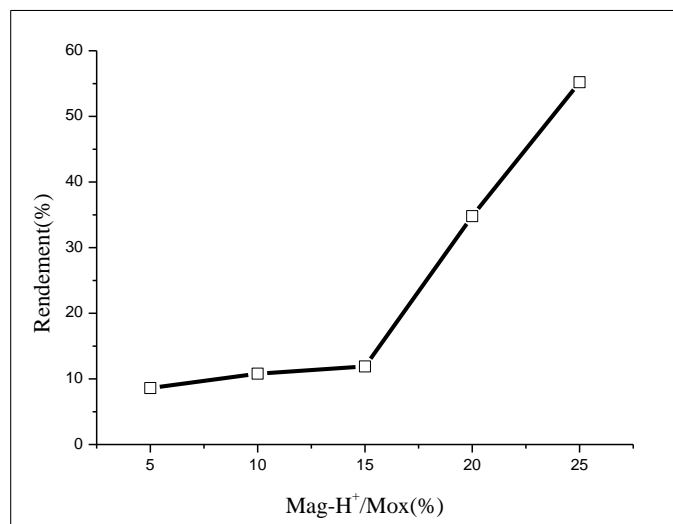


Figure.11 : Effet du rapport $\text{Mag-H}^+ / \text{MOX}$ sur le rendement de la polymérisation.

Dans le cas de la synthèse de PMOX-Allyle par la Maghnite- H^+ , si on augmente la quantité de catalyseur à concentration en monomère constante, cela entraîne effectivement une augmentation du rendement en polymère (**Tableau 4** et **Figure 11**). Ce phénomène est probablement le résultat du nombre de sites actifs responsable de l'induction de la polymérisation, ce nombre étant lié à la quantité de catalyseur utilisée (surface de réaction mise en jeu). Les mêmes résultats sont trouvés par **YAHIAOUI et al** [24, 25], **NJOPWOUO et al** [26] dans la polymérisation de l'épichlorhydrine, de l'oxyde de propylène, l'oxyde de cyclohexène par Mag-H^+ ; et dans le cas de la polymérisation du styrène par montmorillonite Camerounaise, respectivement.

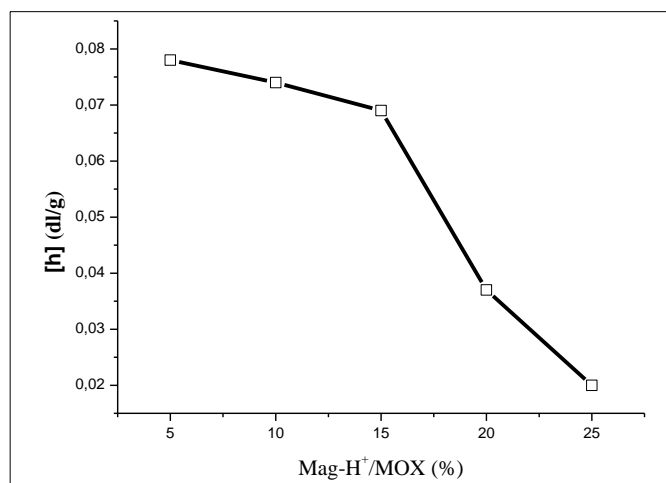


Figure.12: Effet du rapport $\text{Mag-}H^+ / \text{MOX}$ sur la viscosité intrinsèque.

D'après la figure 12 on remarque que la viscosité intrinsèque diminuée avec la quantité de catalyseur, ceci est expliqué par l'enrichissement du nombre des centres actifs dans le milieu réactionnel, provoqué par l'accroissement de la quantité de catalyseur, qui par conséquent entraîne une diminution du nombre moyen de molécules dans la chaîne du macromonomère. Donc on peut dire que les viscosités intrinsèques les plus importantes sont obtenues lors de l'emploi de petites quantités de catalyseur. Les mêmes résultats sont obtenus par **KADAKOWA** et al [27], et **CRIVELLO** et **FAN** [28] dans la polymérisation des lactones par montmorillonite-Sn, et l'oxyde de cyclohexène par le cobalt.

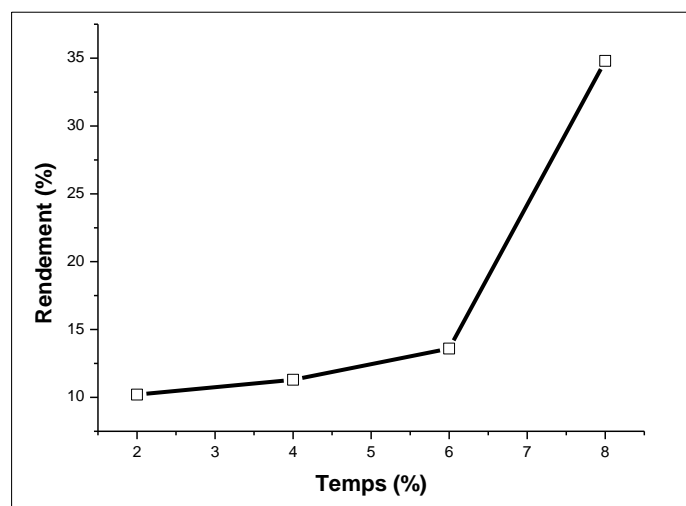
III.2. Influence du temps sur le rendement et la viscosité intrinsèque

Pour connaître l'effet du temps sur la polymérisation du MOX avec le chlorure d'allyle, on fait varier le temps de la réaction, nous avons effectué un certain nombre d'expérience pour déterminer le rendement.

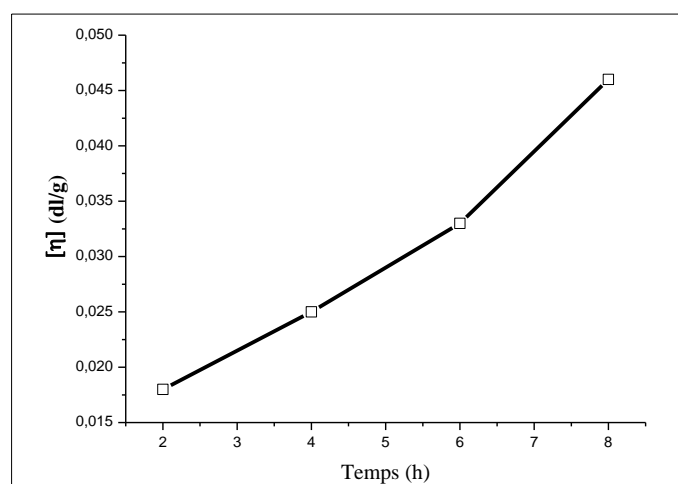
Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 5 et les figures (13, 14)

Tableau 5. Effet du Temps sur le rendement et la viscosité intrinsèque, 80°C et 20 % de Mag- H^+

| Temps (h) | 2 | 4 | 6 | 8 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| Rendements (%) | 10.2 | 11.3 | 13.6 | 34.8 |
| $[\eta]$ dl/g | 0.018 | 0.025 | 0.033 | 0.046 |

**Figure.13:** Effet du Temps sur le rendement de la polymérisation.

Nous remarquons d'après les résultats portés sur la figure 13, que le rendement est proportionnel au temps, la réaction est tout d'abord très lente (**amorçage lent**), au bout de quatre heures puis elle s'accélère brusquement jusqu'à atteindre un rendement de 34.8 % au bout de huit heures.

**Figure.14:** Effet de Temps sur la viscosité intrinsèque.

Effet de Temps de la réaction sur la viscosité intrinsèque est présenté sur la figure 14, d'après cette courbe on remarque que la viscosité intrinsèque augmente avec l'augmentation de temps de 2h à 8h, de la valeur 0.018 dl/g à 0.046 dl/g. Cela est expliqué par la formation des chaînes de macromonomères dès le début de la réaction.

III.3. Influence de la température sur le rendement et la viscosité intrinsèque

Nous avons effectué la polymérisation en solution, à différentes températures (40, 50, 60, 70, 80), pour une même durée de huit heures en présence de la Maghnite- H^+ (0,23M) à 20%. On calcule à chaque fois le rendement dont la variation porté dans le tableau 6 et les figures (15, 16).

Tableau 6. Effet de la Température sur le rendement et la viscosité intrinsèque.

| Température (°C) | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Rendements (%) | 3.2 | 6.3 | 12.0 | 21.0 | 34.8 |
| $[\eta]$ dl/g | 0.037 | 0.050 | 0.061 | 0.069 | 0.081 |

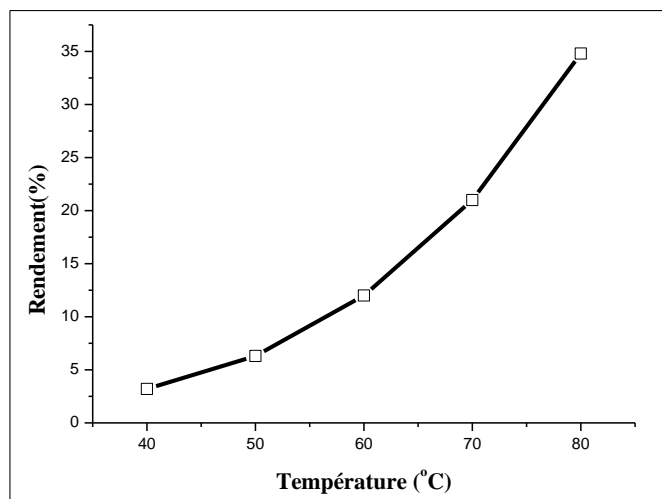


Figure.15: Influence de la température sur le rendement

D'après la figure 15 on constate que la température exerce une influence considérable sur la polymérisation, par conséquent, une augmentation de température entraîne une augmentation de rendement. Les mêmes résultats sont trouvés par

YAHIAOUI et al [29] dans le cas de la synthèse des polymères hydrosoluble des oxazolines par l'utilisation de la Maghnite- H^+ comme catalyseur.

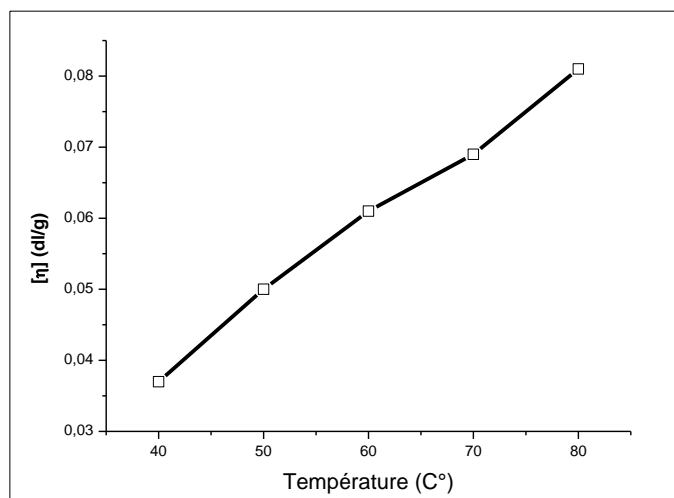


Figure.16: Influence de la température sur la viscosité intrinsèque

L'effet de la température sur le degré de la polymérisation est très complexe. Dans la plupart des réactions de polymérisations, une augmentation de la température provoque une diminution de la masse molaire du polymère, par exemple dans le cas de la polymérisation de poly (épichlorohydrine) [24]. La viscosité diminue en fonction de la température dans l'ordre: 20 °C > 30 °C > 50 °C > 70 °C. Ceci est dû à l'augmentation de la température qui cause l'augmentation des réactions de transfert. Mais dans notre cas la viscosité augmente avec l'accroissement de la température. C'est-à-dire pas de formation des groupes macrocycliques, ce résultat est confirmé par la méthode d'analyse GPC (figure 2) donc on dit que la réaction est une réaction vivante.

III. 4. Influence du rapport chlorure d'allyle/MOX sur le rendement et la viscosité intrinsèque

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à changer la concentration du chlorure d'allyle, en maintenant les autres paramètres de synthèse constants: la température est de 80°C, et la quantité de la Maghnite- H^+ est égale à 20%.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 7 et sur les figures 17, 18.

Tableau 7. Effet du rapport chlorure d'allyle/MOX sur le rendement et la viscosité intrinsèque.

| CA/MOX (% en poids) | 4 | 5 | 7 | 10 | 15 | 20 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Rendements (%) | 17.6 | 20.0 | 20.8 | 23.2 | 37.8 | 51.2 |
| $[\eta]$ dl/g | 0.075 | 0.069 | 0.059 | 0.050 | 0.045 | 0.034 |

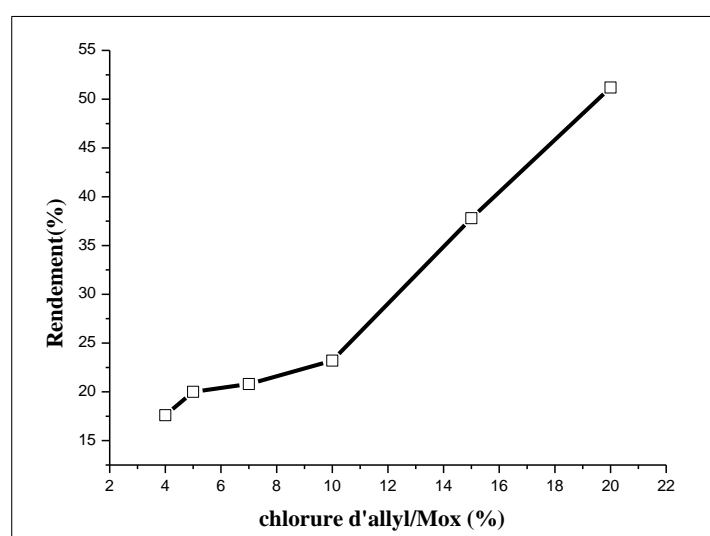


Figure.17: Effet du rapport Chlorure d'allyle/MOX sur Le rendement

D'après la figure 17, on peut dire que l'utilisation d'une concentration élevée en chlorure d'allyle permet d'atteindre un rendement plus élevé, une augmentation de la quantité du chlorure d'allyle permet d'augmenter la fixation du groupement allylique sur l'extrémité de la chaîne de polymère.

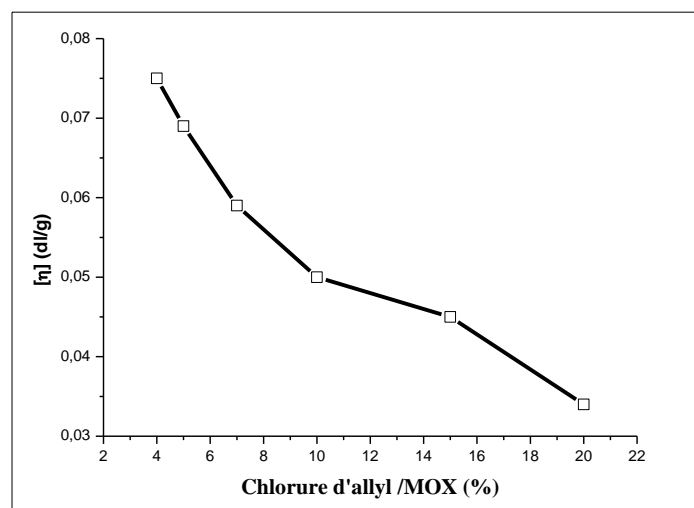


Figure.18: Effet du rapport Chlorure d'allyl/MOX sur la viscosité intrinsèque, $T=80^{\circ}\text{C}$

D'après cette figure on observe que lorsque la quantité de chlorure d'allyle augmente la viscosité diminue.

III.5. Effet du solvant sur le rendement

On a utilisé une série de solvants ayant des constantes diélectriques différentes: Toluène ($\epsilon = 2.38$), chloroforme ($\epsilon = 4.80$) et l'acétonitrile ($\epsilon = 37.5$).

La polymérisation a été réalisée à une température de 80°C , et en prenant les mêmes quantités, de catalyseur ($\text{Mag-H}^+ / \text{MOX} = 20\%$), et de solvant. Le temps de réaction a été fixé à six heures.

Les résultats sont illustrés sur le tableau 8.

Tableau 8. Effet du solvant sur le rendement de la polymérisation.

| Solvants | Toluène | Chloroforme | Acétonitrile |
|----------------|---------|-------------|--------------|
| Rendements (%) | 4 | 13.6 | 34.9 |

On constate que pour cette série de solvants choisis, le rendement est proportionnel aux constantes diélectriques, donc Les solvants, dont les constantes diélectriques élevés, favorisent la polymérisation cationique du MOX.

IV. ESSAIS DE SOLUBILITÉ

Les résultats obtenus pour les tests de solubilité effectués sur le macromonomère sont regroupés dans le tableau suivant :

| Solvant | PMOX-Allyle |
|-----------------|-------------|
| Eau | + |
| Dichloromethane | + |
| Chloroforme | + |
| Méthanol | + |
| Ethanol | + |
| Acétone | + |
| Toluène | + |
| Acétonitrile | + |
| Diéthyléther | - |

(+) : soluble; (-) : insoluble

V. Conclusion :

La polymérisation du PMOX fonctionnalisé par le chlorure d'allyle a été réalisée en utilisant la Maghnite-H⁺ comme catalyseur. L'obtention de PMOX-Allyle est confirmée par différentes méthodes d'analyses telles que RMN¹H, RMN¹³C, IR, MALDI-TOF, UV et GPC.

L'étude de la polymérisation cationique du MOX fonctionnalisé par le chlorure d'allyle a abouti aux conclusions suivantes :

- Le rendement croît avec l'augmentation de la quantité de la Maghnite-H⁺, le temps, la température et la concentration de chlorure d'allyle.
- L'augmentation de temps et la température permet d'augmenter la viscosité intrinsèque.
- La viscosité intrinsèque diminuée avec l'augmentation de la quantité du la quantité de la Maghnite-H⁺ et de chlorure d'allyle.
- Les solvants, dont les constantes diélectriques élevées favorisent la polymérisation cationique.
- Le macromonomère obtenu est soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques et insoluble dans le diéthylether.
- Les analyses RMN¹H, ¹³C, confirment la structure attendue du polymère PMOX-Allyle.
- Les résultats de l'analyse spectroscopique IR, montrent tous les groupements caractéristiques du polymère PMOX-Allyle.
- L'analyse par DALDI-TOF, montre que notre macromonomère synthétisé est linéaire.

Références Bibliographiques

- [1] **E. J. Goethals**
" Cationic Ring-Opening Polymerization : Amines and N-Containing Heterocycles, " Chap. 52 in " Comprehensive Polymer Science, " Vol. 3, G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, and P. Sigwalt, Eds., Pergamon Press, London, (1989).
- [2] **E. J. Goethals**
" Cationic Ring-Opening Polymerization : Sulfides Heterocycles, » Chap. 51 in « Comprehensive Polymer Science, " Vol. 3, G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, and P. Sigwalt, Eds., Pergamon Press, London, (1989).
- [3] **S. Kobayashi et T. Saegusa**
« Cyclic 1,3-Oxaza Compound, » Chap. 11 in « Cationic Ring-Opening Polymerization, » Vol. 2, K. J. Ivin, and T. Saegusa, Eds., Elsevier, London, (1984).
- [4] **S. Kobayashi et T. Saegusa**
" Cyclic Imino Ethers, " Polymerization, " PP. 525-537 in " Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, " Vol. 4, 2nd ed., H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, Eds., Wiley-Interscience, New York, (1986).
- [5] **S. Kobayashi, Y. Tsukamoto et T. Saegusa**
Macromolecules, 23, 2609, (1990).
- [6] **S. Kobayashi, H. Uyama et T. Saegusa**
Macromolecules, 23, 352, (1990).
- [7] **D. A. Tomalia et G. Killat**
" Alkylenimine Polymers, " PP. 680-739 in " Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, " Vol. 1, 2nd ed., H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, Eds., Wiley-Interscience, New York, (1985).
- [8] **R. Tanaka, I. Ueoka, Y. Takari, K. Kataoka et S. Saito**
Macromolecules, 16, 849, (1983).
- [9] **P. A. Gunatillake, G. Odian et D.A. Tomalia**
Macromolecules, 21, 1556, (1988).
- [10] **S. Kobayashi**
Progr. Polym. Sci. 15, 751, (1990).

-
- [11] **M. Aoi et M. Okada**
Progr. Polym. Sci. 21, 151, (1996).
- [12] **T. Saegusa**
Makromol. Chem., Macromol. Symp. 13/14, 111, (1988).
- [13] **C. I. Simionescu et G. David**
in : The Polymeric Materials Encyclopedia, Vol. 7, J. C. Salamone, Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, p. 5334, (1996).
- [14] **T. G. Bassiri, A. Levy et M. Litt.**
J. Polym. Sci.-Part C: Polym. Lett. 5, 871, (1967).
- [15] **A. Levy et M. Litt**
J. Polym. Sci.-Part C: Polym. Lett. 5, 881, (1967).
- [16] **T. Saegusa, H. Ikeda et H. Fujii**
Polym. J. 1, 35, (1972).
- [17] **M. Litt, A. Levy et J. Herz**
J. Macromol. Sci. Chem. A9, 703, (1975).
- [18] **T. Kagiya, T. Matsuda et R. Hirata**
J. Macromol. Sci. Chem. A6, 451, (1972).
- [19] **I. P. C. Guimarães, A. P. Monteiro et J. L. Mazzei**
Eur. Polym. J. 31, 1251, (1995).
- [20] **C. Guis et H. Cheradame**
Eur. Polym. J. 36, 2581, (2000).
- [21] **C. Legros, M. C De Pauw-Gillet, K. C. Tam, S. Lecommandoux et D. Taton**
European Polymer Journal, 62, 322–330, (2015).
- [22] **M. Rusa, G. David et B. C. Simionescu, J. Couve et M. J. M. Abadie**
Macromol. Rapid Commun. 22, 372, (2001).
- [23] **J. Kadokawa, E. Takei, M. Yamamoto et H. Tagaya**
J. Eur. Polym. 40, 1967 (2004).
- [24] **H. Gherras, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, M. Belbachir et A. Belfedal**
Chemical synthesis and characterization of a new soluble conducting polymer.
Synthetic Metals., **162**, 19–20, 1750–1755 (2012).

- [25] **A. Belmokhtar, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui et M. Belbachir**
Synthesis and Characterization of Zn Phtalocyanine (ZnPc) Using Maghnite-Zn as Clay Catalyst. *Key Engineering Materials*, **553**, 111-115 (2013).
- [26] **D. Njopwouo, G. Roques et R. Wandji**
Clay. *Miner.* **22**, 45, (1987).
- [27] **J. Kadokawa, Y. Iwasaki et H. Tagaya**
Ring-opening polymerization of lactones catalyzed by ion-exchanged clay montmorillonite. *Green Chemistry*, **4**, N° 1, 14-16 (2002).
- [28] **J.V. Crivello et M. Fan**
Regioselective rhodium-containing catalysts for ring-opening polymerizations and hydrosilylations. *J. Polym. Sci. Part A.*, **30**, N° 1, 1-11 (1992).
- [29] **A. Yahiaoui, A. Hachemaoui et M. Belbachir**
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 104, 1792–1800, (2007).