HAL
open science

Maghnite-H+ : Un nouveau catalyseur solide non toxique utilise dans la polymérisation cationique du divinylbenzène en vue de synthèse du polyindane

Naima Bensaada, Rachid Meghabar, Mohammed Belbachir

To cite this version:

Naima Bensaada, Rachid Meghabar, Mohammed Belbachir. Maghnite-H+ : Un nouveau catalyseur solide non toxique utilise dans la polymérisation cationique du divinylbenzène en vue de synthèse du polyindane. Conférence Matériaux 2014 - Colloque Ecomatériau, Nov 2014, Montpellier, France. hal-01144560

HAL Id: hal-01144560

https://enpc.hal.science/hal-01144560

Submitted on 22 Apr 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Maghnite-H^+ : Un nouveau catalyseur solide non toxique utilise dans la polymérisation cationique du divinylbenzène en vue de synthèse du polyindane.

Naima Bensaada*[1], Rachid Meghabar[1], Mohammed Belbachir[1]

[1] Laboratoire de Chimie Des Polymères,
Faculté des sciences appliquées, Département de chimie, Université d'Oran
Es-Senia, BP, 1524, El M'Naour, Oran, Algérie
* bensaadanaima@yahoo.fr

RESUME : *La polymérisation du divinylbenzène (DVB) catalysée par Maghnite-H^+, un catalyseur non-toxique, est étudiée. Ce travail montre une étude sur la polymérisation cationique de divinylbenzène commercial en utilisant Maghnite-H^+ comme initiateur à 83°C à reflux. Le polyindane a été obtenu. Les réactions ont été analysées par rapport au taux de conversion des monomères, la structure du polymère, la stabilité thermique et les poids moléculaires moyens. Le produit de la réaction de polymérisation a été caractérisé par résonance magnétique nucléaire ^{1}H (RMN), chromatographie par perméation de gel (CPG), par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermogravimétrique (ATG). Le DSC et ATG thermogramme montre la grande stabilité thermique du polymère.*

ABSTRACT: *The copolymerization of divinylbenzene (DVB) catalyzed by Maghnite-H^+, a non-toxic catalyst, is investigated. This work presents a study on the cationic polymerization of commercial divinylbenzene using Maghnite-H^+ as initiator at 83°C in solution. The polyindane was obtained. The reactions were analyzed in relation to the monomer conversion rate, polymer structure, thermal stability and average molecular weights. The polymerization reaction product was characterized by ^{1}H nuclear magnetic resonance (NMR), gel permeation chromatography (GPC), by differential scanning calorimetry (DSC) and by thermogravimetric analysis (TGA). The DSC and TGA thermogram shows the high thermal stability of the polymer.*

MOTS-CLÉS *: Maghnite-H^+, Divinylbenzène, polymérisation cationique, polyindane.*

KEYWORDS*: Maghnite-H^+, Divinylbenzene, cationic polymerization, polyindane.*

1. INTRODUCTION

Nouvelle législation sur l'environnement appelle à la réduction de la production de déchets et l'utilisation de plusieurs solvants et des catalyseurs alternatifs respectueux de l'environnement, ce qui rend le système actuel de polymérisation homogène inacceptable pour l'environnement [1].

La substitution de catalyseurs homogènes traditionnels de type acide de Lewis et acide de Brönsted pour ceux hétérogènes, par exemple, des catalyseurs acides solides, peut constituer une alternative plus respectueux de l'environnement pour le procédé de polymérisation. De tels catalyseurs offrent de nombreux avantages par rapport à leurs homologues homogènes: les conditions réactionnelles plus douces, pas besoin de solvants ou de l'utilisation de matières moins toxiques (par exemple, des hydrocarbures), la séparation facile du catalyseur du mélange réactionnel

par filtration, et sa régénération possible et de réutilisation, réduire la production de déchets (pas de l'étape de trempe à l'eau) et donc nuire à l'environnement.

Beaucoup de travaux ont été effectué a propos de la polymérisation du diisopropenylbenzène et ces dérives.

Nuyken et ces collaborateurs ont fais beaucoup d'études développées sur les propriétés thermiques des 1,1,3-trimethyl substituée polyindanes synthétisés a partir de la polymérisation cationique de diisopropenylbenzène [2]. Ils utilisent des acides de Brφnsted comme catalyseur telle que l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'acide triflique (CF_3COOH) ou des acides de Lewis comme BCl_3 et $AlCl_3$.

D'autres travaux montrent que l'utilisation de l'acide trifluorométhanesulfonique (CF_3SO_3H) comme catalyseur dans la polymérisation cationique du diisopropenylbenzène et ces dérivés a des températures plus petites conduise à avoir des polymères avec des chaines d'indanes plus longues, ceci est du a la forte acidité de ce dernier [3].

On fait rappeler que le polyindane est aussi synthétisé au niveau de notre laboratoire en utilisant la Maghnite-H^+ comme catalyseur dans la polymérisation de l'indène [4].

L'objectif principal de ce travail est d'utiliser la Maghnite-H^+ [5], un nouveau catalyseur solide non-toxique, pour la synthèse du polyindane de structure cyclique à partir de divinylbenzène commerciale.

La caractérisation du produit synthétisé en utilisant la Maghnite-H^+ comme catalyseur a été réalisée au moyen de RMN ^1H et par la chromatographie par perméation de gel (CPG). L'effet de la quantité de la Maghnite-H^+ et le poids moléculaire de cette polymérisation sont discutés ainsi que la stabilité thermique du polymère.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. MATERIAUX

Le divinylbenzène : Le divinylbenzène utilisé dans ce travail est commercialisé par la société MERCK, sous la forme d'un mélange d'isomères : 65% de divinylbenzène, 33% de ethyl-vinyl-benzène, 2% en stabilisant (Tertiobutyl 4-pyrocatéchol).

Ce monomère est distillé à une température de 75°C sous pression réduite, en présence de l'hydroquinone pour éviter la polymérisation des doubles liaisons. Après distillation, le monomère est récupéré et stocké à l'abri de la lumière et à basse température.

Le styrène : Le styrène commercial est pur à 99% (ALDRICH), il est séché par le $MgSO_4$ avant chaque utilisation.

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

Le méthanol : Le méthanol est utilisé comme reçu sans aucune purification.

2.2. PREPARATION DE LA MAGHNITE H^+

Le catalyseur utilisé est la Maghnite (argile de Maghnia). L'activation acide de L'argile se fait comme suit [5] :

- Une masse de 30 g de Maghnite brute est combinée avec 120 ml d'eau distillée à température ambiante. La suspension obtenue est laissée sous agitation.
- 100 ml d'une solution de H_2SO_4 (0,23 M) sera ajoutée après trente minutes. l'agitation est maintenue durant quarante-huit heures.

- Après filtration et lavage successive, la Maghnite activée est séchée dans l'étuve durant vingt quatre heures à une température de 105C°.
- Enfin, broyer, tamiser et stocker à l'abri de l'air et de l'humidité.

2.3. PROCEDURE DE LA POLYMERISATION

La quantité de la Maghnite-H^+ utilisée est chauffée sous vide avec agitation mécanique pendant trente minutes. La polymérisation est effectuée en solution en utilisant le 1,2-dichloroethane comme solvant à reflux sous une température de 83 °C.

On ajoute 1 g de DVB (65 %) à un ballon qui contient une quantité de 5 g de Maghnite- H^+ bien séchée, le ballon est plongé dans un bain d'huile, porté à l'agitation à 83 °C (a reflux). Le temps de la réaction est compris entre 6 h et 120 h. Après filtration la Maghnite est régénérée, et le filtrat est précipité dans le méthanol à froid (non solvant).

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

2.4. CARACTERISATION

Pour la caractérisation des copolymères obtenus, différentes techniques ont été utilisées telles que la RMN ^{1}H, la GPC, la DSC et l'ATG,

Spectre RMN 1H a été enregistrés sous la température ambiante sur un spectromètre FT AM 300 Bruker utilisant le tétraméthylsilane comme étalon interne et le chloroforme deutéré comme solvant.

Chromatographie par permeation de gel (GPC) du polymère mesures ont été effectuées en utilisant un WISP 712, Waters Associates chromatographe, le THF a été utilisé comme solvant et que l'instrument a été étalonné à une première approximation avec du polystyrène de poids moléculaire connu.

Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été effectuée sur un instrument NETZSCH DSC 200 du PC, selon le programme suivant: les échantillons ont été chauffés de la température ambiante à 400 ° C à 10 ° C, / min, maintenu à cette température pendant 5 minutes.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée sur un instrument TA (TGA Q500) par chauffage des échantillons de 20 à 550 ° C à 20 ° C / min.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

La polymérisation cationique du divinylbenzène a été étudiée il ya quelques années par Nuyken et al. [2] qui a démontré que les produits cycliques pourraient être obtenus si l'acide utilisés comme initiateurs était fort et des concentrations importantes. Dans cet article, nous essayons d'utiliser Maghnite-H^+, acide échangés argile montmorillonite, de lancer la polymérisation de divinylbenzène (mélange d'isomères), et obtenir un polymère cyclique qui est le polyindane.

3.1. LE CATALYSEUR

Cette étude porte sur la polymérisation cationique et examine l'activité catalytique d'une argile montmorillonite appelé " Maghnite-H^+ " via la polymérisation cyclique du divinylbenzène. La structure et la composition du catalyseur ont été rapportées dans des travaux antérieurs [5]. L'analyse élémentaire de Maghnite-H^+, obtenue à l'aide de spectroscopie XRF, montrent qu'il existe une excellente corrélation entre le traitement à l'acide et l'activité catalytique de Maghnite-H^+. Le traitement acide de " Maghnite-Brute " réduit la teneur octaédrique (Al_2O_3) qui provoque une augmentation de la

proportion de silice [5-7]. Il a été trouvé que la meilleure valeur pour la conversion du monomère a été obtenue avec Maghnite-brut traité par 0,25 M de solution d'acide sulfurique, dans laquelle il existe une saturation complète de la montmorillonite avec des protons, sans destruction de la structure de catalyseur [5].

3.2. STRUCTURE DU POLYMERE

La réaction entre les composants du DVB commercial conduit à de nombreux produits par l'intermédiaire d'un catalyseur cationique en raison de la présence de meta- et para-isomères. Il a été constaté que l'isomère para polymérise plus facilement que le méta-isomère [8].

Selon ces réactivités, la synthèse et le mécanisme proposé par Nuyken et al [2], nous proposons la structure suivante, ce qui conduit au polyindane, comme illustré dans le Schéma 1.

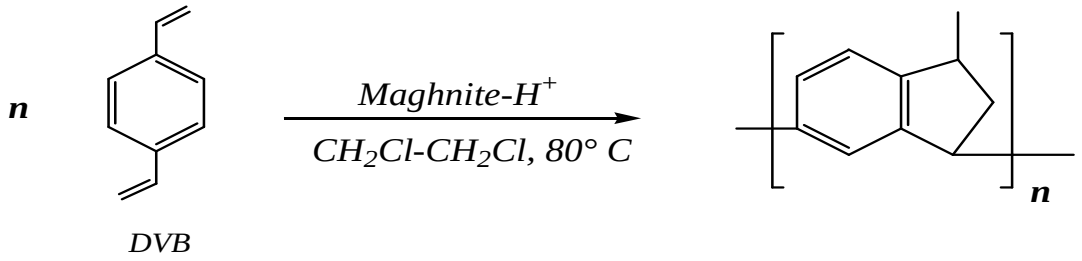
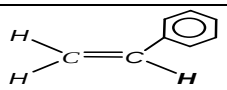
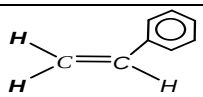
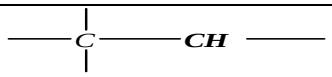
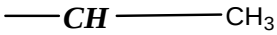
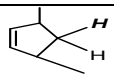
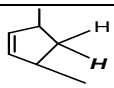
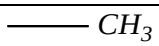


Schéma 1 : Synthèse du polyindane par polymérisation cationique du divinylbenzène.

3.3. L'ANALYSE RMN ^{1}H

Le polymère obtenu est caractérisé par RMN ^{1}H dans le $CDCl_3$ (figure 1). Les résultats sont présentés par le spectre dans le tableau 1, qui présente les différents déplacements chimiques

Tableau 1 : Déplacements chimiques des différents protons présents dans le spectre RMN ^{1}H du Polyindane dans le $CDCl_3$.

δ (ppm).	**Attribution.**
6,8 - 7,56	Protons liés au noyau aromatique
6,66	
5,2 et 5.7	
4,31	
2,59	
1,58	
1,52	
1,2	

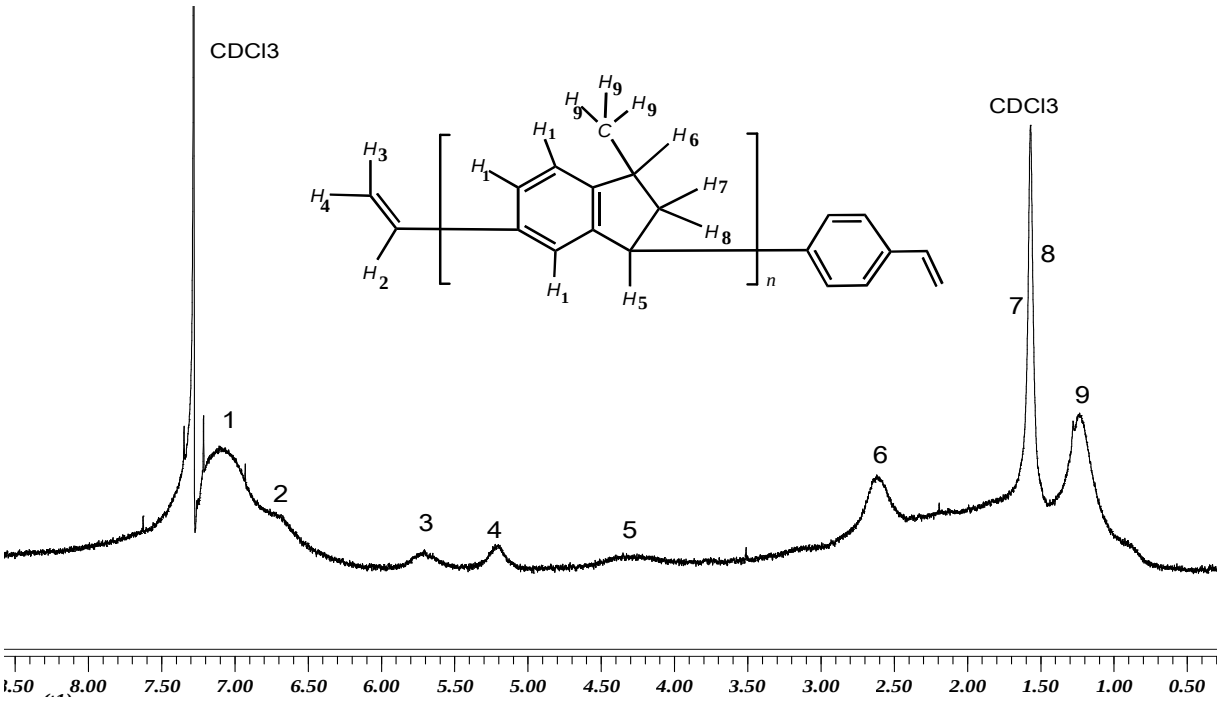


Figure 1 : Spectre RMN ^{1}H du polyindane obtenu après 72 h dans le $CDCl_3$.

3.4. L'ANALYSE DSC

L'analyse par DSC, montre que le polymère a une température de transition vitreuse de 123,9 °C et température de fusion de 193,5°C. on peut dire que nos résultats sont comparable avec ceux trouvées dans des travaux antérieurs [2-3].

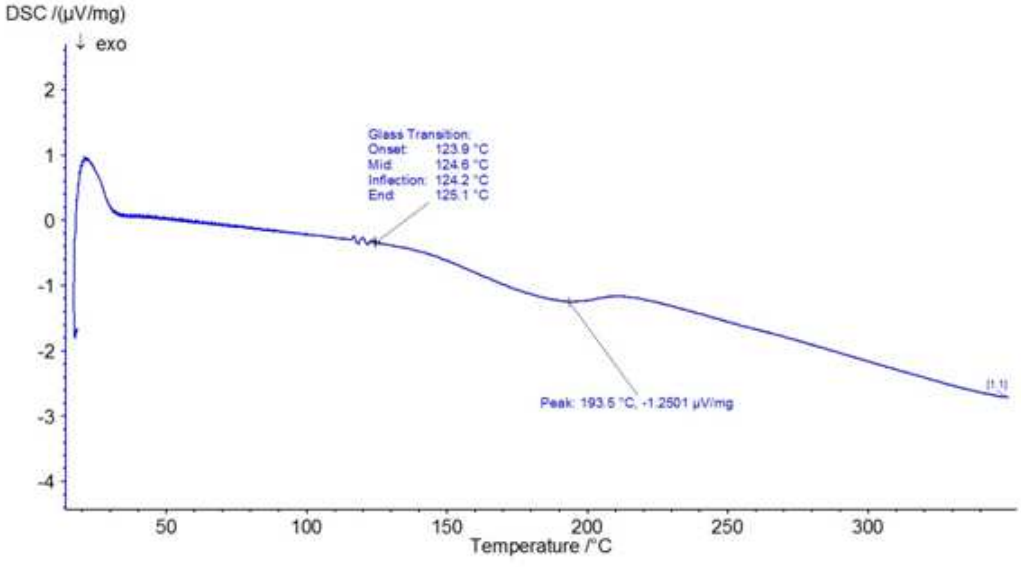


Figure 2 : Thermogramme DSC du polyindane obtenu après 72 h de réaction.

3.5. L'ANALYSE ATG

L'analyse ATG du polymère illustre la grande stabilité thermique de ce dernier. Le polymère commence à se dégrader a partir de 400 °C. Même résultats sont trouvées par Nuyken [2] et Iwasaki [3].

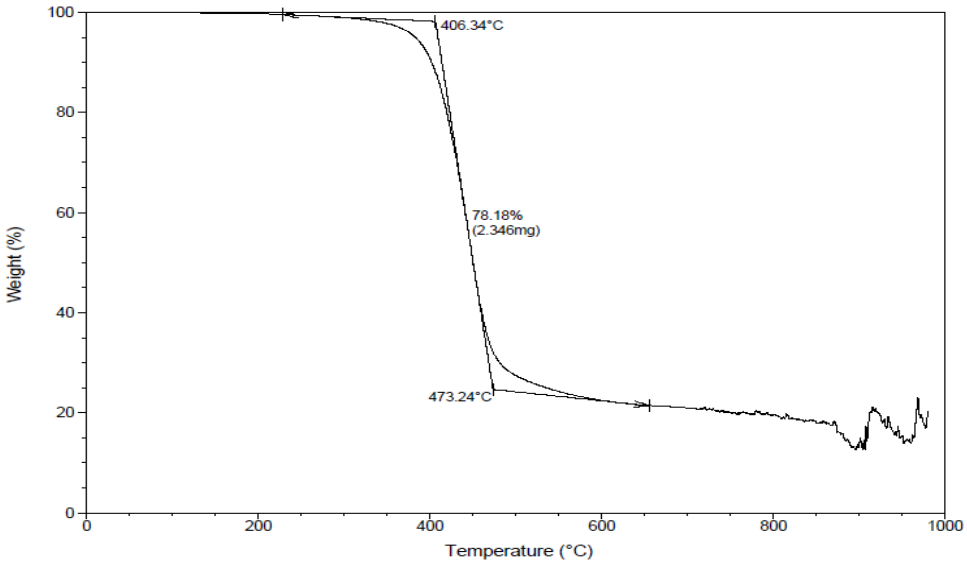


Figure 3 : Thermogramme ATG du polyindane obtenu après 72 h de réaction.

3.6. ETUDE DE LA MASSE MOLAIRE EN FONCTION DU TEMPS :

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

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2 : M_n, M_w et I_{PD} des polyindanes à différents temps.

Expériences	Temps (h)	M_n (g /mol)	M_w (g /mol)	I_{PD}
E_1	6	1255	2423	1,93
E_2	24	1671	2538	1,51
E_3	48	2343	8210	3,5
E_4	72	2794	6398	2,28
E_5	120	1607	2989	1,85

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

3.7. LE MECANISME

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

Amorçage : L'amorçage se fait par la protonation des molécules DVB par la Maghnite-H^+.

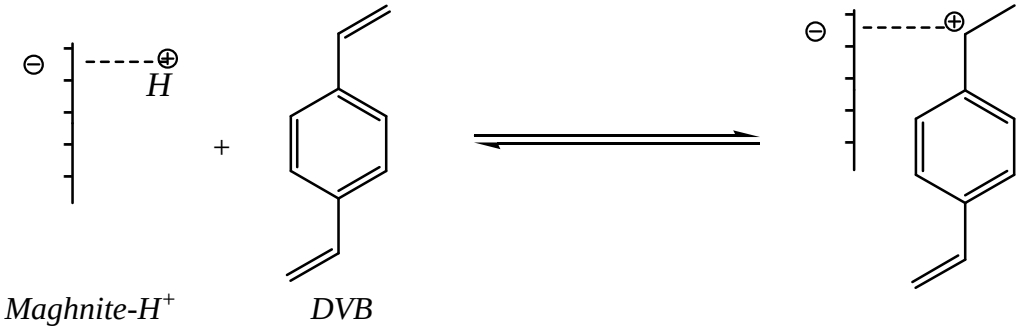


Schéma 2 : Initiation

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

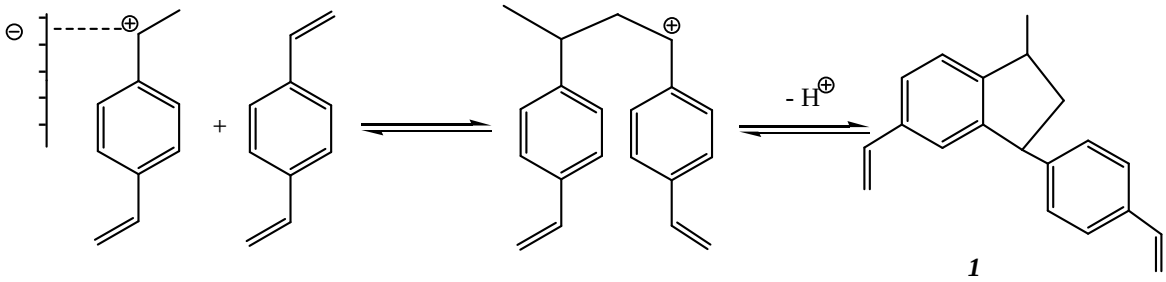


Schéma 3 : Formation de la 1ère molécule d'indane

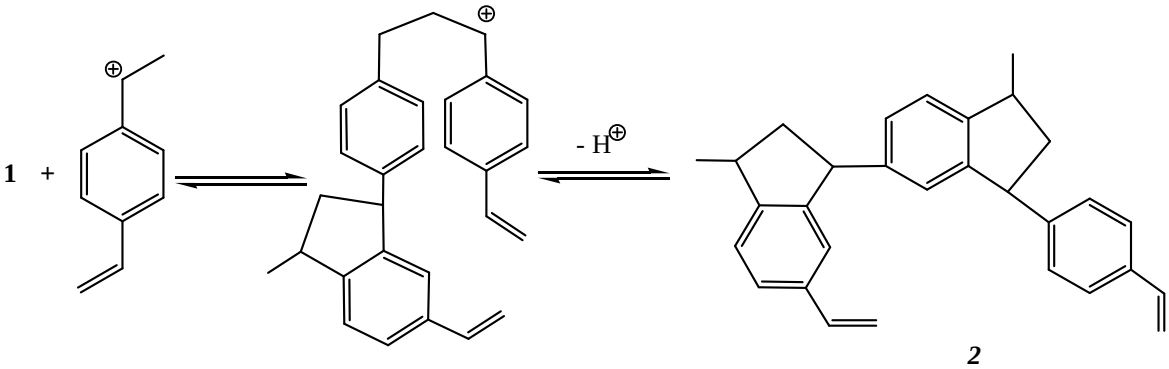


Schéma 4 : L'addition successive des monomères

Terminaison : On suppose que la réaction de terminaison a eu lieu.

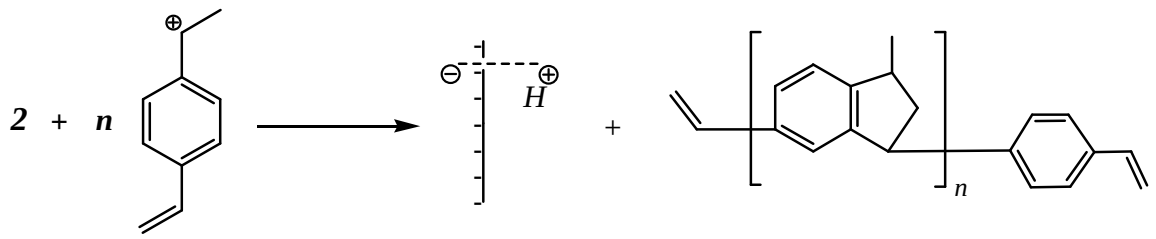


Schéma 5 : Elimination du catalyseur et formation du polymère

4. CONCLUSION

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

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

Parmi les résultats obtenus, la Maghnite-H^+ a jouée le rôle d'un support catalytique grâce à la grande quantité utilisée pour réalisé la réaction de polymérisation. La Maghnite-H^+ est moins couteuse et moins dangereuse les catalyseurs utilisés dans la synthèse du polyindane reportée dans des travaux antérieurs.

L'analyse par RMN^1 confirme la structure cyclique du polymère obtenu. Les masses molaires sont importantes et augmente avec le temps de la réaction. La réaction de polymérisation du divinylbenzène n'est pas contrôlée vue la valeur de l'indice de polydispercité assez important. L'analyse par DSC et ATG montre une température de transition vitreuse importante et une température de dégradation assez grande. Le polymère a une grande stabilité thermique.

5. REFERENCES

1. J.H. Clark, C.N. Rhodes. *Clean Synthesis Using Porous Inorganic Solid Catalysts and Supported Reagents*, J.H. Clark (Ed). Royal Society of Chemistry. Cambridge. Ch. I, 2000, 10-16.

2. O. Nuyken, M.B. Leitner, G. Maier. *Cationic polymerization of bis (1-alkylvinyl) benzenes and related monomers 5*[a)]. Macromolecules Chemistry.193, 1992, 487-500.

3. T. Iwasaki, J. I. Yoshida. *CF_3SO_3H Initiated cationic polymerization of diisopropenylbenzenes in macrobatch and microflow systems*[a]. Macromolecular Rapid Communication. 28, 2007, 1219-1224.

4. M. Maaraf, R. Meghabar, M. Belbachir. *Synthesis and characterization of polyindane synthesized by cationic polymerization of indene using maghnite as catalyst*. Annales de Chimie - Science des Matériaux. 38, 2010, 73-79.

5. M. Belbachir, A. Bensaoula. *Composition and method for catalysis using bentonites*. U. S. Patent 2003, 0 069 446 A1.

6. M. Ayat, A. Harrane M. Belbachir. *Maghnite-H^+, a Solid Catalyst for the Cationic Polymerization of α–Methylstyrene,* Journal of Applied Polymer Sciences. 109, 2008, 1476-1479.

7. A. Harrane , M. A. Belaouedj, M. Belbachir. *Cationic ring-opening polymerization of (D,L-lactide) using Maghnite-H^+, a non-toxic catalyst*. Reactive & Functional Polymers. 71, 2011, 126–130.

8. K.L. Hubbard, J.A. Finch, G.D. Darling. *Polymer with pendant vinyl groups, including poly(divinylbenzene-co-ethylvinylbenzene),* Reactive & functional polymers. 36, 1998, 1-16.