

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGUERRA DE BOUMERDES
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Mémoire pour l'obtention du Diplôme de Magister

Option chimie appliquée

Présenté par

M^{lle} DADDI OUBEKKA Leila

ELECTROPOLYMERISATION CATIONIQUE DU 1,3-DIOXOLANE PAR DISSOLUTION ANODIQUE ET CARACTERISATION

Soutenu le 7 décembre 2005 devant le Jury

Mr. D. ALIOUCHE
Mr. H. KHIREDINE
Mr. M. LITIM
Mr. L. NOURI
Mr. N.E. DJELALI
Mme. F. ZIBOUCHE

Président
Examineur
Examineur
Examineur
Rapporteur
Invitée

M.C à l'Université de Boumerdes
M.C à l'Université de Béjaïa
M.C. à l'Université de Skikda
M.C. à l'Université de Boumerdes
M.C à l'Université de Boumerdes
C. C. à l'Université de Boumerdes

Année Universitaire 2005 - 2006

Dédicace

Avec beaucoup d'amour et de gratitude je dédie ce travail :

A mes très chers parents que j'aime plus que tout au monde, qui ont tant sacrifié pour moi, et qui m'ont encouragé tout le long de ce parcours.

A ma sœur adorable Samia, à mes frères Nadir, Mounir et Amine.

A ma chère amie Feriel qui m'a tant aidé et avec qui j'ai passé des moments de joie inoubliables.

Au professeur O. Akki Alouani à l'université de Sétif et à sa famille.

A tous ceux qui m'aiment

Remerciements

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M.D.Aliouche, Directeur du Laboratoire de Traitement et Mise en Forme des Polymères Fibreux, Maître de conférences à l'université de Boumerdès, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance.

Je remercie vivement M. N.E.Djelali qui a encadré et suivi mon travail de près et qui m'a fait bénéficier de ses conseils précieux, ses critiques utiles, son savoir et ses encouragements pour surmonter les difficultés.

J'adresse mes plus vifs remerciements à MM. M. Litim, L. Nouri et H. Khireddine, Maîtres de conférences qui ont accepté de mobiliser leur temps et leurs compétences pour examiner et juger ce travail.

Je tiens à remercier M. M. Mekki Daouadji Chargé de cours à l'IAP, qui m'a permis de travailler dans le laboratoire de corrosion et bénéficier des moyens de l'institut.

Que M. Ourari Professeur à l'université de Sétif, trouve ici l'expression de ma gratitude pour son aide en particulier dans l'approvisionnement en produits, sans lui ce travail n'aurait pas pu aboutir.

Je remercie chaleureusement Mme F. Zibouche Chargée de cours à la faculté des sciences, pour son aide appréciable et ses encouragements.

Je tiens aussi à remercier MM. Y.Badjah et Benchetarra professeurs à l'université USTHB.

Je remercie M. D.Haddad (laboratoire de catalyse et adsorption à l'IAP), M. M. khoudja (laboratoire de techniques des puits au CRD), M. R.Talamalli (laboratoire des rayons X au CRD) , Mme F.Tibaoui et M.A.Boubguira du laboratoire des analyses spectrales au CRD, M. S. Ghezali, Chargé de cours à l'IAP, Melle A.Ait Ouakli et M. H. Nazef (laboratoire d'analyses spectrales à l'IAP) , M. K. Bal (Maître de conférences à l'université de Médéa), Melle N.Ouis, Mme N. Saheli et Melle R. Megherbi de l'université d'Oran, ainsi que tous les techniciens du laboratoire de chimie de la faculté des sciences, pour leur aide et disponibilité.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma reconnaissance au corps enseignant du département de chimie de la faculté des sciences.

Je remercie M. B. Attouche, responsable de service de documentation à l'IAP, et ses collègues qui m'ont facilité l'accès aux ouvrages.

Je remercie en particulier M. L.Toppare Professeur à l'université d'Ankara (Turquie), pour sa contribution.

Je remercie mes ami(e)s F.Dridi, F. Benziane et N. Benhefri, S.Bakhta, Y.Hanafi, N.Naib, S.Larbes, H.Irinislimane, et C.Boubekeri pour leur soutien.

Une mention spéciale à l'Internet pour les facilités qu'il fournit aux chercheurs.

SOMMAIRE

Liste des abréviations	iv
Liste des figures	v
Liste des tableaux	vi

INTRODUCTION	1
--------------------	---

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I - Polymérisation Cationique des acétals cycliques

I. Généralités sur la polymérisation cationique.....	4
I.1 les monomères.....	6
I.2 Les Solvants.....	6
I.3 L'amorçage.....	7
I.3.1 Les facteurs qui gouvernent l'amorçage.....	7
I.3.2 Les amorceurs.....	7
I.3.2.1 Les acides de Bronsted.....	8
I.3.2.2 Les acides de Lewis.....	10
I.3.2.3 Les sels d'acides organiques.....	11
I.3.2.4 Les sels métalliques.....	12
II. Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle.....	14
II.1 Amorçage.....	14
II.2 Propagation.....	15
II.3 Réactions de transfert et de terminaison.....	17
II.3.1 Réaction de transfert sur les chaînes du polymère.....	17
II.3.2 Réaction de terminaison.....	18
II.3.3 Réaction de terminaison par transfert d'hydrure.....	19
III. Mécanisme de polymérisation par monomère activé.....	21
IV. Polymérisation cationique du 1,3-dioxolane.....	23

Chapitre II - Electropolymérisation cationique

I. Généralités.....	26
II. Génération d'amorceurs à potentiel constant.....	27
II.1 Oxydation du monomère.....	27
II.2 Oxydation d'espèces non polymérisables.....	28

III. Génération d'amorceurs à courant constant.....	29
III.1 Oxydation de l'anion de l'électrolyte support.....	29
III.2 Oxydation de l'anode.....	30
IV. Les cations métalliques en solution non aqueuse.....	31
IV.1 Dissociation des sels métalliques en solution non aqueuse.....	31
IV.2 Complexation des cations métalliques par différents anions.....	32
V. Electropolymérisation du 1,3-dioxolane.....	34

Chapitre III - Dissolution anodique des métaux (Al, Hg)

I. Oxydation de l'aluminium.....	35
II. Oxydation du mercure.....	38
III. Electropolymérisation du styrène par dissolution anodique.....	39

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV - Etude des cations Al, Hg issus de la dissolution anodique en milieu non aqueux

IV.1 Conditions expérimentales.....	41
IV.1.1 Cellule d'électrolyse.....	41
IV.1.2 Electrodes.....	42
IV.1.3 Dispositif électrique : mesure potentiodynamique.....	43
IV.2 Etude électrochimique préliminaire.....	43
IV.2.1 Courbe voltampérométrique d'oxydation du métal utilisé comme anode.....	44
IV.2.2 Courbe voltampérométrique d'oxydation de l'anion de l'électrolyte support.....	46
IV.2.3 Courbe voltampérométrique d'oxydation du monomère.....	48
IV.3 Résultats expérimentaux.....	50
IV.3.1 Dosage des cations d'aluminium issus de la dissolution anodique.....	50
IV.3.1.1 Gravimétrie.....	50
IV.3.1.2 Spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme.....	52
IV.3.2 Détermination du degré d'oxydation du mercure.....	55

Chapitre V - Electropolymérisation du 1,3- dioxolane par dissolution anodique des métaux

V.1 Polymérisation cationique chimique par les sels métalliques.....	57
V.2 Electropolymérisation du 1 ,3- dioxolane en masse et en solution.....	58
V.2.1 Electropolymérisation du 1,3- dioxolane en masse.....	60
V.2.1.1 Influence de la concentration en amorceur.....	60
V.2.1.2 Influence de la nature de l'anode.....	61
V.2.1.3 Influence de la température.....	62
V.3 Electropolymérisation du 1,3- dioxolane en solution.....	63
V.3.1 Influence de la concentration en 1,3- dioxolane sur la polymérisation.....	63
V.3.2 Influence du solvant sur la polymérisation.....	64

Chapitre VI - Caractérisation des polymères synthétisés

VI.1 Caractérisation par la spectroscopie infrarouge.....	66
VI.2 Etude par RMN ¹ H.....	68
VI.3 Comportement thermique.....	70
VI.4 Morphologie des produits.....	75

CONCLUSION	78
------------------	----

BIBLIOGRAPHIE.....	79
--------------------	----

Liste des abréviations

PCOC	polymérisation par ouverture de cycle
GPC	chromatographie par perméation de gel.
Y	hétéroatome
Mt	métal
X	atome d'halogène
M	monomère
A	amorceur
SN ₂	substitution nucléophile d'ordre 2
AM	mécanisme par activation du monomère
ACE	mécanisme d'extrémité de chaîne active
ECS	électrode à calomel saturé
I	indice de polydispersité
$\overline{M}_p$	masse molaire moyenne en poids
$\overline{M}_n$	masse molaire moyenne en nombre
DP _n	degré de polymérisation en nombre
IR	spectroscopie par infrarouge
FTIR	infrarouge par transformée de Fourier
RMN	résonance magnétique nucléaire
ATG	analyse thermogravimétrie
ATD	analyse thermique différentielle
MEB	microscope à balayage électronique

Liste des figures

- Figure 1 : Cellule d'électrolyse
- Figure 2 : Courbe Voltampérométrique d'oxydation de l'aluminium dans le nitrométhane.
- Figure 3 : Courbe voltampérométrique d'oxydation du mercure dans le nitrométhane.
- Figure 4 : Courbe voltampérométrique d'oxydation de ClO_4^- dans l'acétonitrile.
- Figure 5 : Courbe voltampérométrique d'oxydation de ClO_4^- dans le dichlorométhane.
- Figure 6 : Courbe voltampérométrique d'oxydation de ClO_4^- dans le nitrométhane.
- Figure 7 : Courbe voltampérométrique d'oxydation du 1,3-dioxolane dans l'acétonitrile.
- Figure 8 : Courbe d'étalonnage de l'absorption atomique des cations Al^{+3} .
- Figure 9 : Spectre infrarouge du 1,3-dioxolane.
- Figure 10 : Spectre infrarouge du poly(1,3-dioxolane).
- Figure 11 : Spectre RMN ^1H (250 MHz) du 1,3-dioxolane
- Figure 12 : Spectre RMN ^1H (250 MHz) du poly(1,3-dioxolane)
- Figure 13 : Exemple de courbe thermogravimétrique TG et thermogravimétrique différentielle DTG de polymère
- Figure 14 : Analyse thermogravimétrique des échantillons PDXLC1-C4.
- Figure 15 : Analyse thermique différentielle des échantillons PDXLC1-C4.
- Figure 16 : Analyse thermogravimétrique des échantillons POLY20, POLY40
- Figure 17 : Analyse thermique différentielle des échantillons POLY20, POLY40
- Figure 18 : Micrographie MEB des échantillons PDXLC 1- 4
- Figure 19 : Micrographie MEB des échantillons POLY 20 et POLY40

Liste des tableaux

- Tableau I.1 : Résultats de la polymérisation par les sels métalliques obtenus par J.Colomb.
- Tableau IV. 1 : Analyse de la plaque d'aluminium par fluorescence X.
- Tableau IV. 2 : Détermination par gravimétrie du nombre d'oxydation des cations aluminium issus de l'électrolyse en milieu organique.
- Tableau IV.3 : Analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme des solutions contenant les cations Al^{3+} .
- Tableau IV.4 : Analyse des solutions d'électrolyse.
- Tableau IV.5 : Calcul du degré d'oxydation du mercure en milieu non complexant.
- Tableau V.1 : Polymérisation du 1,3-dioxolane par le cation d'aluminium issu du $Al(ClO_4)_3 \cdot x H_2O$.
- Tableau V.2 : Electropolymérisation du 1,3-dioxolane pur. Influence de la concentration des cations d'aluminium.
- Tableau V.3 : Electropolymérisation du 1,3-dioxolane pur. Influence de la nature des cations amorceurs.
- Tableau V.4 : Electropolymérisation du 1,3-dioxolane pur. Influence de la température.
- Tableau V.5 : Electropolymérisation du 1,3-dioxolane dans le nitrométhane. Influence de la concentration initiale en monomère.
- Tableau V. 6: Polymérisation du 1,3-dioxolane en solution, Influence de la nature du solvant.
- Tableau VI. 1 : Les bandes caractéristiques dans le poly(1,3-dioxolane)
- Tableau VI. 2 : Déplacements chimiques du 1,3-dioxolane et du poly(1,3-dioxolane)
- Tableau VI. 3 : Exemple de phénomènes thermiques

Introduction

Introduction

Les amorceurs de la polymérisation cationique se présentent sous forme de sels métalliques de type MtB_n où Mt symbolise un métal et B^- une base faible telle que l'ion perchlorate ClO_4^- ou triflate $CF_3SO_3^-$.

On distingue trois types de monomères. Les monomères n-donneurs qui sont des composés cycliques contenant un hétéroatome O, S, N, Si ... ; les monomères Π -donneurs qui sont des oléfines aliphatiques ou aromatiques, où le site nucléophile est la double liaison carbone - carbone et les monomères n, Π -donneurs où la double liaison est liée à un hétéroatome, l'accroissement de la nucléophilie des électrons Π rend ces monomères plus réactifs que les précédents, et parmi ces monomères, on peut citer les éthers vinyliques [1].

J.Collomb et col [2] ont montré que ces monomères peuvent polymériser aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène (le sel n'est pas dissout) et les sels de mercure, d'aluminium, de cuivre et de magnésium sont parmi les plus actifs. Une des difficultés majeures de cette méthode de polymérisation réside dans l'utilisation de sels qui sont hygroscopiques et explosifs. Leur dissolution en milieu non aqueux peut en outre être lente. C'est pourquoi nous avons pensé à utiliser une méthode originale qui consiste à les générer in situ par voie électrochimique en employant une anode du métal étudié et en introduisant un électrolyte support contenant l'anion de la base faible comme par exemple un perchlorate d'ammonium quaternaire. De larges études ont concerné l'électropolymérisation des monomères Π -donneurs [3, 4], n, Π -donneurs [5,6], et n-donneurs [7] par dissolution anodique des métaux.

Le but de notre travail est de montrer qu'il est ainsi possible de réaliser la polymérisation cationique du 1,3-dioxolane en tant que monomère de type n-donneur, sans oxyder ce dernier ni utiliser d'espèce intermédiaire transportant les électrons, une méthode utilisée ailleurs [8,9]. Les potentiels utilisés sont en effet très inférieurs à ceux qui correspondent

à leur oxydation et ne peuvent entraîner que l'oxydation de l'anode métallique. Ceci exclut donc toute possibilité de mécanisme de polymérisation électrochimique semblable à ceux précédemment décrits. Notre choix de l'aluminium et du mercure comme anode est dicté par les bons résultats obtenus dans les travaux précédents [3-7].

La génération électrochimique des cations est très intéressante, du fait de la facilité d'opérer dans des conditions anhydres, en milieu homogène, avec des concentrations très faibles d'espèces susceptibles d'amorcer la polymérisation et aisément calculables à partir de la quantité de courant mesurée lors des oxydations à potentiel contrôlé.

Le choix d'étudier l'électropolymérisation du 1,3-dioxolane est basé d'une part sur l'importance des monomères hétérocycliques dans le domaine biologique ou dans la chimie médicale qui suggère la possibilité de l'électropolymérisation de monomères hétérocycliques synthétiques nouveaux, dans l'espoir de découvrir des propriétés intéressantes pour un nouveau matériau [6], d'autre part, la possibilité d'utiliser le poly(1,3-dioxolane) après insertion du lithium comme polymère conducteur, dans les batteries au lithium, les cellules électrochromes et les cellules photoélectrochimiques par exemple [10].

Notre travail est partagé en deux parties, la première concerne la recherche bibliographique où nous faisons le point sur les travaux qui nous ont précédés. Dans le premier chapitre, nous exposons des généralités sur la polymérisation cationique des acétals cycliques dont fait partie le 1,3-dioxolane, le mécanisme et les résultats de la polymérisation chimique du 1,3-dioxolane obtenus dans les travaux précédents. Dans le chapitre II, nous présentons les différentes techniques de l'électropolymérisation cationique ainsi que quelques résultats de l'électropolymérisation du 1,3-dioxolane.

Le troisième chapitre concerne la dissolution anodique de l'aluminium et du mercure dans les solvants organiques, qui sont les amorceurs choisis dans nos expériences de polymérisation du 1,3-dioxolane.

La deuxième partie de notre travail présente les résultats expérimentaux obtenus et leur interprétation. Avant d'effectuer l'électropolymérisation du 1,3-dioxolane par anode soluble, nous étions obligés de mener une étude électrochimique préliminaire pour déterminer le degré d'oxydation de l'aluminium dans les solvants choisis, suivie par des essais de l'électropolymérisation du 1,3-dioxolane en masse et en solution. Nous terminons notre travail par la caractérisation du poly (1,3-dioxolane) obtenu, par différentes méthodes d'analyses, telles que l'infrarouge (IR), la résonance magnétique (RMN), l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD), et le microscope électronique à balayage (MEB).

PARTIE THEORIQUE

Polymérisation cationique des acétals cycliques

CHAPITRE

I



Généralités sur la
polymérisation
cationique

Mécanisme de la
polymérisation cationique
par ouverture de cycle

Mécanisme de la
polymérisation par monomère
activé

Polymérisation cationique du
1,3-dioxolane



Chapitre I - Polymérisation Cationique des acétals cycliques

I. Généralités sur la polymérisation cationique

Un polymère est une macromolécule composée d'un grand nombre de petites molécules appelées monomère. En conséquence, le produit à masse molaire faible, avec un nombre relativement petit d'unités de répétition dans la structure moléculaire s'appelle oligomère [11]. Il peut s'agir de polymère formé de motifs monomères de deux types différents dit copolymère. Un polymère est caractérisé par sa masse molaire moyenne en poids $\overline{M}_P$ et sa masse molaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$. Elles sont définies à l'aide de N_i et M_i respectivement nombre de moles et masse molaire des espèces i .

La masse molaire moyenne en nombre ($\overline{M}_n$), est définie comme la somme de toutes les masses molaires M_i des i familles d'espèces présentes dans le système, chacune affectée de sa proportion en nombre, soit $N_i / \sum_i N_i$:

$$\overline{M}_n = \sum_i M_i \frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Comme $N_i M_i$ représente la masse de chacune des familles d'espèces, leur somme $\sum_i N_i M_i$ désigne la masse totale de l'échantillon. Ainsi $\overline{M}_n$ est égale à la somme totale de l'échantillon, divisée par le nombre total de moles d'espèces polymères présentes.

La masse molaire moyenne en poids ($\overline{M}_P$), est définie comme la somme $\sum_i$ de toutes les masses molaires M_i des i familles d'espèces présentes dans le système, chacune affectée de sa proportion en poids soit $N_i M_i / \sum_i N_i M_i$:

$$\overline{M}_P = \sum_i M_i \frac{M_i N_i}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

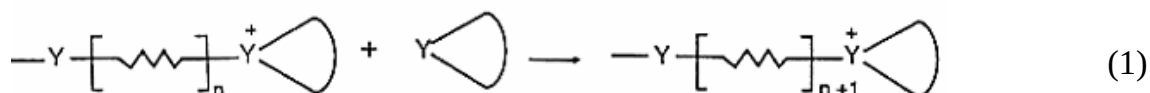
On définit l'indice de polydispersité : $I = \overline{M}_P / \overline{M}_n$ [12].

Dans la réaction de polymérisation on peut distinguer trois étapes :

- L'amorçage : étape de formation de molécules actives.
- La propagation : correspond à la croissance des chaînes macromoléculaires, elle est plus ou moins longue.
- La terminaison : étape au cours de laquelle les chaînes macromoléculaires se désactivent et cessent de croître.

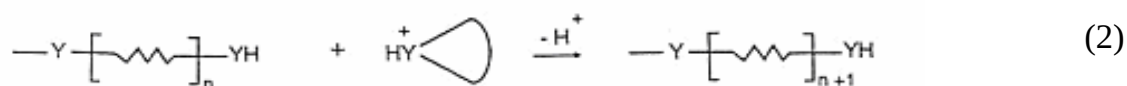
La polymérisation est considérée comme étant «cationique» quand elle implique une espèce active chargée positivement, agissant en tant qu'électrophile vers le monomère. Généralement cette espèce est située à l'extrémité d'une molécule croissante de polymère et réagit avec le monomère en tant que nucléophile [13].

La polymérisation cationique par ouverture du cycle (PCOC) [14] procède soit par attaque nucléophile de la molécule monomère sur l'ion oxonium situé au bout de la chaîne macromoléculaire croissante :



Y : hétéroatome

Soit par attaque nucléophile du bout de chaîne sur une molécule monomère portant une charge positive, lorsque le monomère est protoné.



Ce deuxième type de mécanisme connu sous le nom de « polymérisation par monomère activé », a été récemment développé.

La polymérisation cationique a connu une période de développement intense, au milieu du vingtième siècle, lorsqu'elle a pu être appliquée à la polymérisation de certains hydrocarbures éthyléniques, des monomères carbonylés, des éthers et des acétals cycliques. Un grand nombre de monomères ont pu être polymérisés par un tel mécanisme [15].

I. 1 Les monomères

Trois catégories principales de monomères se sont avérées aptes à être polymérisés par la polymérisation cationique.

- Les monomères π -donneurs : ce sont les oléfines aliphatiques, les diènes aliphatiques et les oléfines aromatiques. Nous citerons comme exemples l'isobutane, le cyclopentadiène et le styrène.
- Les monomères n- π donneurs : ce sont les monomères dont la double liaison est liée à un hétéroatome porteur d'un doublet libre tels que le vinyléther, le vinylcarbazole.
- Les monomères n donneurs : ce sont les monomères cycliques contenant un ou plusieurs hétéroatomes (O, S, N, Si), comme le 1,3-dioxolane, le ϵ -caprolactone, les thioéthers, les amines, l' hexaméthylcyclotrisiloxane [1].

I. 2 Les Solvants

Les solvants appropriés à la polymérisation cationique, doivent être neutres vis-à-vis de l'amorceur, car toute tendance du milieu à réagir avec l'amorceur électrophile va compromettre la chance d'augmenter la concentration en espèces actives. Nous devons faire attention à ce qu'aucune interaction chimique ne se passe, particulièrement lorsque nous utilisons un acide fort comme amorceur.

La polymérisation cationique peut être réalisée dans les solvants non polaires tels que le pentane, le tétrachlorure de carbone, ou bien dans les solvants de polarité moyenne comme par exemple le dichlorométhane et le 1,2-dichloroéthane ou encore dans les solvants polaires tels que le nitrométhane et l'acétonitrile.

Il existe quelques fois des interactions entre le solvant et d'autres composés dans le système de la polymérisation, qui doivent être prises en compte.

Deux autres types de solvants sont souvent utilisés dans la polymérisation comme c'est le cas du SO₂ liquide, un composé de polarité modeste ($\epsilon = 12,4$ à 22°C) ; ou le CO₂ liquide qui a une constante diélectrique et une viscosité faible, qui est non toxique, non inflammable et acceptable pour l'environnement. Mais il est très difficile de les utiliser car ils nécessitent un matériel lourd [1, 16, 17].

I. 3 L'amorçage

I. 3. 1 Les facteurs qui gouvernent l'amorçage

Le mécanisme de la polymérisation peut être entièrement différent lorsqu'on change un des constituants du système monomère – solvant - catalyseur ou bien si on modifie les conditions opératoires : température et pureté des réactifs.

Ces facteurs sont :

- L'affinité du proton ou bien le pouvoir nucléophile du monomère et la stabilité des espèces ioniques ou polaires qui lui correspondent,
- L'acidité du catalyseur et les propriétés des anions formés après amorçage,
- La polarité du milieu et l'existence du phénomène de solvation,
- L'effet de la température sur l'ensemble du processus.

Un rendement élevé de la polymérisation à basse température est une caractéristique de la polymérisation ionique. A température ambiante le rendement et la masse molaire moyenne sont beaucoup plus faibles [1, 18, 19].

I. 3. 2 Les amorceurs

L'amorçage des polymérisations cationiques par ouverture de cycle est très semblable à celui de la polymérisation des monomères vinyliques [20].

La polymérisation cationique des monomères vinyliques et cycliques peut être amorcée par des amorceurs variés, tels que les acides de Bronsted, les acides de Lewis, les sels d'acides organiques ou les sels métalliques.

I. 3. 2. 1 Les acides de Bronsted

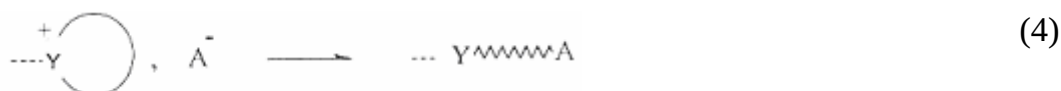
Les acides de Bronsted HA sont une source de protons, ils sont d'autant plus efficaces lorsqu'ils sont dissociés dans le milieu réactionnel.

Les acides de Bronsted les plus utilisés pour l'amorçage de la polymérisation cationique sont l'acide perchlorique HClO_4 , l'acide trifluoromethane sulfonique HSO_3CF_3 , l'acide trifluoroacétique HOCCF_3 , l'acide iodhydrique HI .

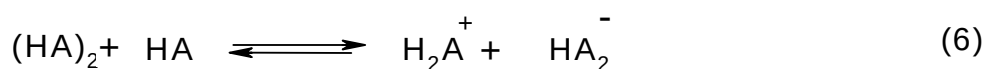
Les acides protoniques sont généralement capables de donner la réaction suivante avec les hétérocycles par addition directe du proton sur le monomère :



Mais, selon la nucléophilie de l'anion associé et du monomère, la propagation a lieu ou non.



Ou bien par addition d'une espèce cationique H_2A^+ résultant d'une auto-ionisation des acides dans les solvants polaires :



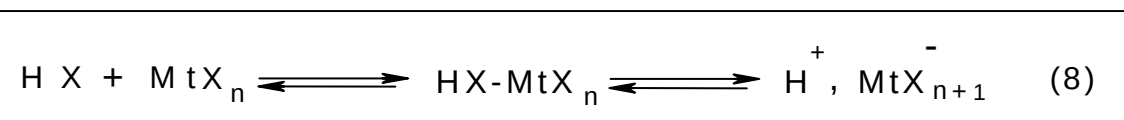
ou bien :



Ces réactions sont d'une grande importance dans la polymérisation des monomères à pouvoir nucléophile faible tels que le styrène, le 1,1-diphenylethylene, alors qu'elles peuvent être négligées pour les monomères à pouvoir nucléophile fort comme le vinylcarbazole par exemple.

- Les acides protoniques à anions complexes

La combinaison par exemple de l'acide fluorhydrique (HF) avec le trifluorure de bore (BF₃) ou bien avec le pentafluorure d'antimoine (SbF₅) dans un solvant polaire conduit à la formation d'un acide protonique avec anions complexes suivant la réaction ci-dessous :



Avec : Mt : atome de métal

X : atome d'halogène

La stabilité de l'anion complexe dépend à la fois de la nature de Mt et de X ; elle décroît dans l'ordre suivant : $\text{SbF}_6^- \approx \text{AsF}_6^- > \text{PF}_6^- > \text{SbCl}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{AlCl}_4^-$.

- Les acides protoniques à anions non complexes

En présence des anions non complexes tels que Cl^- , CF_3COO^- , ClO_4^- , CF_3SO_3^- , il faut tenir compte de la compétition entre la recombinaison de ces anions avec les macrocations en croissance qui forment par la suite des liaisons covalentes. Ceci est la différence majeure entre les anions non complexes et les anions complexes car ces derniers sont incapables de former de telles liaisons.

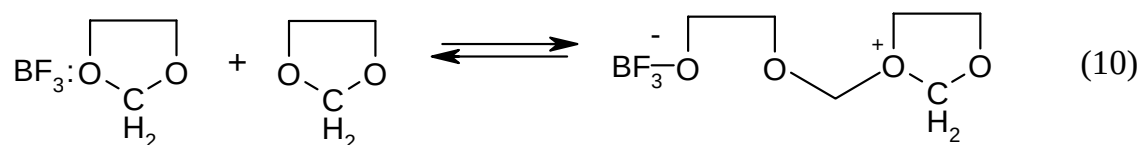
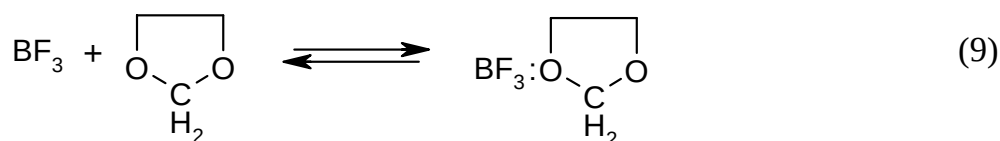
Un anion donné peut empêcher la polymérisation d'un monomère à pouvoir nucléophile faible, alors que ce même anion peut recombiner après plusieurs étapes de propagation d'un monomère très nucléophile.

L'anion chlorure peut être cité comme exemple. D'un côté il donne une réaction d'addition dès l'amorçage et ne peut pas, par conséquent, être utilisé dans la polymérisation des acétals cycliques et des éthers (polymérisation de l'oxyde d'éthylène par HCl). D'un autre côté, les amines cycliques N-substitués peuvent être polymérisés avec succès en présence de cet anion.

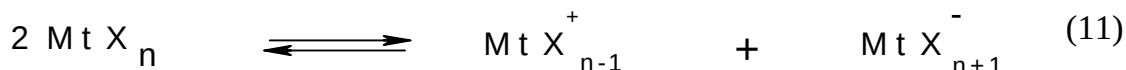
Ce n'est qu'avec des monomères très nucléophiles et très réactifs en polymérisation cationique, tels que le vinylcarbazole, qu'on obtient avec les acides de Bronsted des polymères de masse molaire élevée. [13, 20- 23]

I. 3. 2. 2 Les acides de Lewis

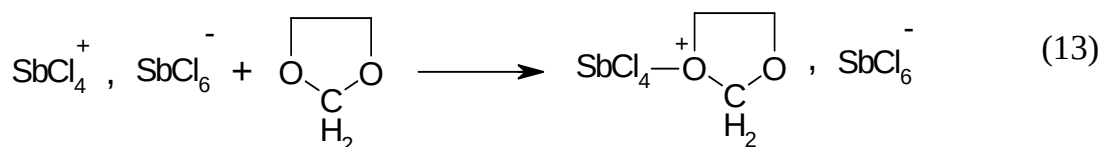
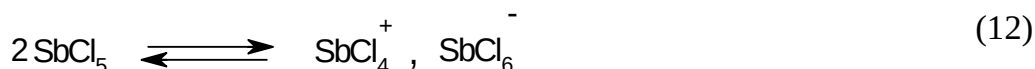
Les plus couramment utilisés sont BF_3 , AlCl_3 , TiCl_3 , SnCl_4 et SbCl_5 , c'est à dire de formule générale MtX_n (Mt : métal, X : halogénure). Ils sont capables d'amorcer la polymérisation par addition directe :



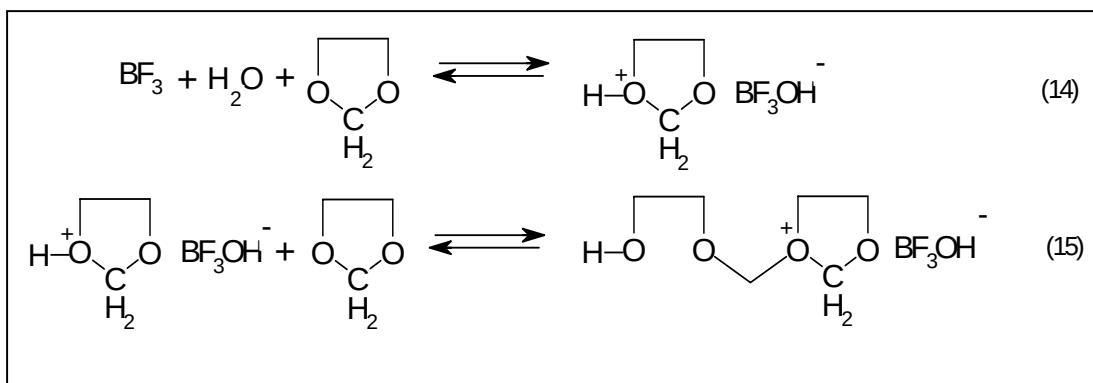
L'acide de Lewis subit une auto-ionisation dans un solvant à faible polarité :



Cette situation est généralement observée dans le dichlorométhane par exemple pour : TiCl_4 , SbCl_5 , AlCl_3 , AlBr_3 .



Des chercheurs ont postulé que la partie cationique résultante de l'auto-ionisation des acides de Lewis pourrait amorcer la polymérisation des monomères hétérocycliques.



Les acides de Lewis agissent généralement en présence d'un co-amorceur, qui est un acide de Bronsted faible tel que : H_2O , CH_3OH , CCl_3COOH , CH_3COOH [13, 15, 21-23].

I. 3. 2. 3 Les sels d'acides organiques

On peut en trouver de différents types :

- Les sels carbénium : formés à partir des cations de cycloheptatrienyl (tropylium) C_7H_7^+ ou de triphenylmethyl (trityl) Ph_3C^+ avec les anions tels que SbCl_6^- , SbF_6^- , PF_6^- , AsF_6^- , ClO_4^- , BF_4^- [24]. Les cations tropylium et les cations trityl sont des amorceurs très efficaces pour la polymérisation des vinyles et pour la polymérisation par ouverture de cycle des hétérocycles [25, 26].

- Les sels oxacarbénium: $\text{RC} \equiv \text{O}^+ \text{A}^-$ ($\text{C}_6\text{H}_5 \equiv \text{O}^+ \text{A}^-$) ,

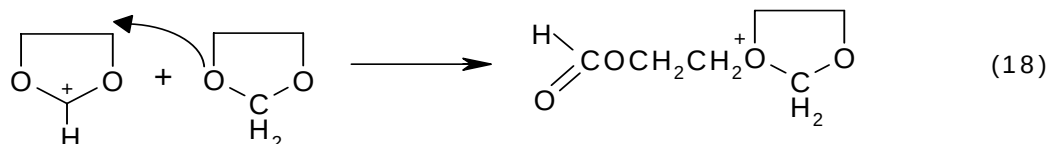
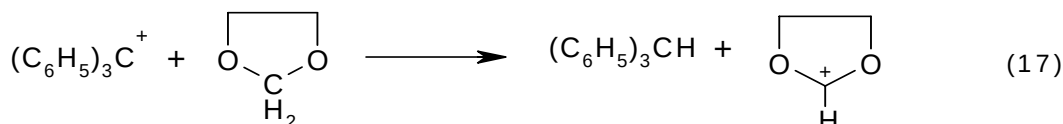
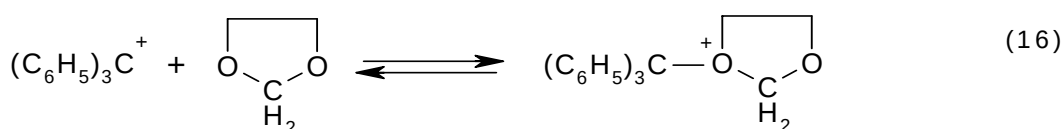
- Les sels alkoxycarbénium : $\text{ROCH}_2^+ \text{A}^-$ ($\text{CH}_3\text{OCH}_2^+ \text{A}^-$) ,

- Les sels onium : $\text{R}_n\text{X}^+ \text{A}^-$ ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+ \text{A}^-$) .

Avec A^- : SbCl_6^- , SbF_6^- , PF_6^- , AsF_6^- , ClO_4^- , BF_4^-

La polymérisation du ϵ -caprolactone par différents sels organiques dans le dichlorométhane à 25°C a donné des oligomères linéaires avec une masse molaire moyenne $\overline{M}_p = 1000$ à 3000 [27].

Dans le cas des sels triphenylmethylium l'amorçage de la polymérisation des éthers et des acétals cycliques, se fait par transfert d'ion hydruure à l'ion carbénium ; car la réaction d'alkylation est lente [13,22].



I. 3. 2. 4 Les sels métalliques

Un grand nombre de sels métalliques (perchlorates et triflates) se sont avérés des amorceurs efficaces pour la polymérisation cationique d'une grande variété de monomères. Dans une solution de nitrométhane, leur réactivité décroît dans l'ordre suivant : $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 > \text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 > \text{Al}(\text{ClO}_4)_3 > \text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 > \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

Il faut mentionner que ces sels métalliques sont actifs dans des conditions hétérogènes. Par exemple, l'isobutylène est amorcé lentement par $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ dans une solution de dichlorométhane ou d'hexane, par contre $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ sous les mêmes conditions donne des polymérisations instantanées. Ces amorceurs donnent une polymérisation très exothermique d'où la nécessité de travailler à basse température.

Une auto-ionisation des amorceurs a été suggérée dans le cas des triflates d'aluminium



Ce composé a été utilisé pour amorcer la polymérisation de divers monomères éthyléniques dans le nitrométhane. L'utilisation de sel ionique $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^+ \text{SbF}_6^-$, qui est également un amorceur très efficace, est un argument en faveur d'une polymérisation par addition directe de la partie $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^+$ sur la double liaison [13]. J.Collomb [2] également propose dans son rapport l'utilisation de différents perchlorates et de triflates de métaux comme amorceurs hétérogènes pour la polymérisation cationique de

monomères variés, particulièrement de l'isobutène. Les sels de lithium et d'argent sont inactifs. Les sels des métaux du groupe IIA et en particulier les sels de magnésium ont montré une activité très prononcée. Les sels $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, et $\text{Ga}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ font preuve d'une très grande efficacité. Les résultats suggèrent fortement que les cations métalliques à la surface du sel sont responsables de l'attaque électrophile sur la double liaison du monomère, et la présence d'humidité est nuisible pour un tel processus.

Les résultats de J.Collomb sont portés dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Résultats de la polymérisation par les sels métalliques obtenus par J.Colomb [28]

Monomère	Solvant	Anion du sel métallique	Métal du sel	Rendement %	Masse molaire
Isobutène	CH_3NO_2	ClO_4^- , CF_3SO_3^-	Ni, Co, Al, Fe, Cu, Ag	100	200-400
Butadiène	CH_3NO_2	ClO_4^-	Al, Mg	50	
Isoprène	CH_3NO_2	ClO_4^- , CF_3SO_3^-	Al, Mg	100	37000
THF	-	ClO_4^- , CF_3SO_3^-	Al, Hg	10	
1,3-dioxolane	-	ClO_4^- , CF_3SO_3^- CF_3SO_3^-	Al, Hg	100	
			Mg	5	
ϵ -caprolactone	CH_3NO_2	CF_3SO_3^-	Al	100	$\overline{M}_p = 610000$
Hexamethyl-cyclotrisiloxane	CH_3NO_2	CF_3SO_3^-	Al	100	$\overline{M}_n = 240000$

II. Mécanisme de la polymérisation cationique par ouverture de cycle

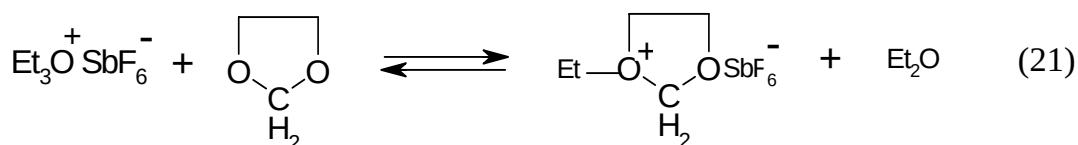
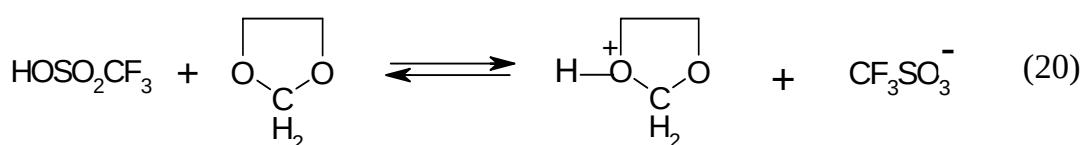
L'amorçage par les acides de Lewis ou de Bronsted procède par une protonation et la réaction de propagation dans la polymérisation par ouverture du cycle, procède par un mécanisme SN_2 . Les vitesses de la réaction de terminaison et de transfert de chaîne deviennent rapides à des températures élevées, et ceci peut être la raison première pour laquelle la masse molaire moyenne des polymères obtenus par ouverture du cycle est basse. Lorsque la concentration en monomère augmente ($[M] / [A]$), la masse molaire moyenne du polymère augmente et la proportion d'ouverture par cycle diminue [29, 30].

M : monomère

A : amorceur

II. 1 Amorçage

Les acétals cycliques se polymérisent exclusivement par un mécanisme cationique. L'étape la plus rapide de l'amorçage est la protonation ou l'alkylation (acylation) de la molécule monomère. Ceci conduit à la formation des ions oxonium secondaires ou tertiaires comme le montre le schéma qui suit pour le 1,3-dioxolane [31].



Dans d'autres cas l'amorçage peut se faire par transfert d'ion hydrure.

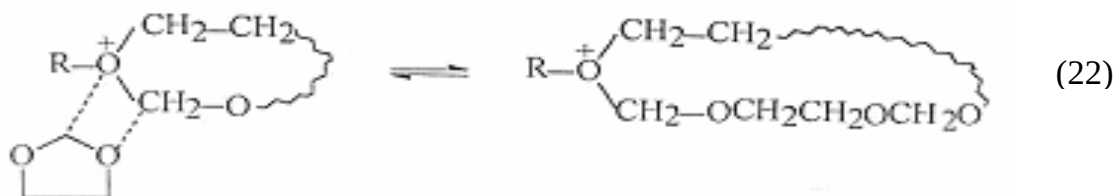
La polymérisation du 1,3-dioxolane amorcée par $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ dans le dichlorométhane est attribuée à la rupture de la liaison C-O et ainsi les ions oxonium sont les espèces actives de la polymérisation pour les monomères hétérocycliques [32,33].

II. 2 Propagation

Dans la PCOC la réaction de propagation peut être décrite comme une réaction de substitution nucléophile SN_2 dans laquelle l'espèce active chargée positivement est l'électrophile et le monomère est le nucléophile ; ce qui implique la rupture de la liaison carbone-onium.

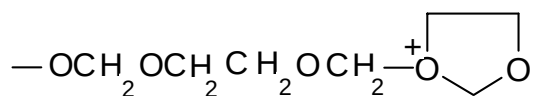
La liaison acétal est plus réactive et s'ouvre facilement en présence des catalyseurs acides, par conséquent, la polymérisation cationique peut convertir les acétals cycliques en polymère linéaire.

Plesch et col proposent une croissance exclusive de l'espèce active par expansion de cycle au cours de l'étape de propagation selon le schéma suivant :

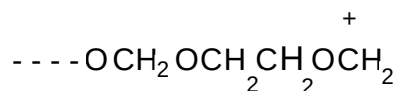


Alors que V.Jaacks, N.S.Enikolopyan et S.Penszek, supposent que la macromolécule en croissance est linéaire et non pas cyclique et que les centres actifs sont de types :

Oxonium :

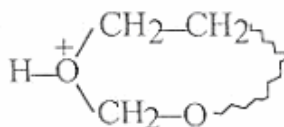


Alkoxy carbénium :



Lors de la polymérisation du 1,3-dioxolane, amorcée par un acide protique, les protons responsables de cette polymérisation seront de types différents selon que la propagation se produit par expansion de cycle ou par macromolécules linéaires.

1^{er} cas : Les protons doivent être portés par des ions oxonium secondaires :



2^{ème} cas : Les protons doivent constituer les extrémités hydroxylées des chaînes en croissance :



P.kubisa et S.Penszek ont montré la présence de chaînes linéaires portant à une extrémité des ions oxonium tertiaires et à l'autre des groupements hydroxyles. Les auteurs ont montré qu'au début de la polymérisation, lorsque les chaînes sont encore courtes, il existe un équilibre entre l'ion oxonium secondaire et l'ion oxonium tertiaire.



Oxonium secondaire

Oxonium tertiaire

Cet équilibre est déplacé vers la gauche, c'est-à-dire vers les ions oxonium secondaires, bien moins réactifs (les ions qui prédominent sont les ions oxonium).

II. 3 Réactions de transfert et de terminaison

II. 3. 1 Réaction de transfert sur les chaînes du polymère

Durant la propagation de l'espèce active, il y'a formation de segments de chaîne contenant les mêmes hétéroatomes, de nucléophilie comparable à celle du monomère, et qui peuvent entrer en compétition avec ce monomère par l'attaque des centres actifs. Cette réaction peut être intramoléculaire (formation des structures cycliques) ou intermoléculaire (formation des ions oxonium branchés) suivie par un échange de fragments linéaires de chaîne.

1^{er} cas : suivant la position dans la chaîne de l'hétéroatome concerné, on aura les réactions de:

- Dépropagation, s'il s'agit de la dernière unité de la chaîne, précédant immédiatement le centre actif.
- Rétroscission (back-biting), s'il s'agit des autres unités.
- Couplage par les extrémités (end-biting), s'il s'agit de l'autre extrémité de la chaîne.

2^{ème} cas : si l'attaque a lieu par l'hétéroatome d'une autre macromolécule, on a alors un transfert de chaîne conduisant à la formation d'un oxonium tertiaire linéaire.



L'ion formé va donc lui-même servir à la propagation. La structure de cet ion oxonium implique que l'attaque d'un nucléophile peut avoir lieu en 3 positions (a), (b) et (c).

Cette réaction sera ainsi responsable du réarrangement des chaînes, le nombre de centres actifs ne change pas, le nombre total de chaînes restera inchangé mais celles-ci subissent une réorganisation qui entraîne un élargissement de la distribution des masses molaires.

II. 3. 2 Réaction de terminaison

Dans le cas du 1,3-dioxolane on a observé une terminaison par recombinaison du macrocation en croissance et de son anion, ce qui a compliqué les premières études.

La réaction de recombinaison produit un haloacétal qui peut réagir de nouveau avec MtX_n .



Mt : atome de métal

X : atome d'halogène

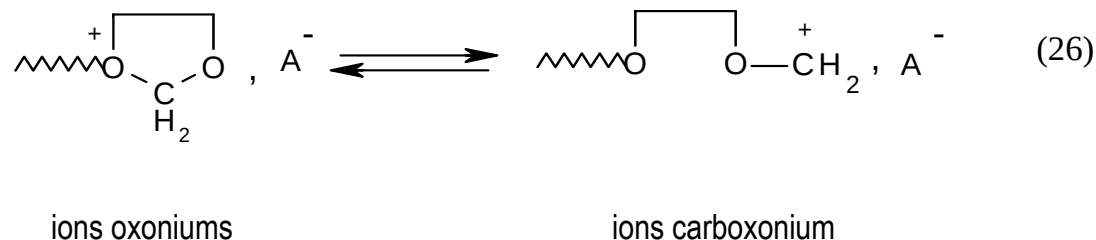
Cette difficulté provient de l'emploi de SbCl_6^- comme contre-ion ; ce problème ne se pose pas lorsqu'on utilise le contre-ion SbF_6^- plus stable.

Pour le 1,3-dioxolane, les anions peuvent être divisés en trois groupes :

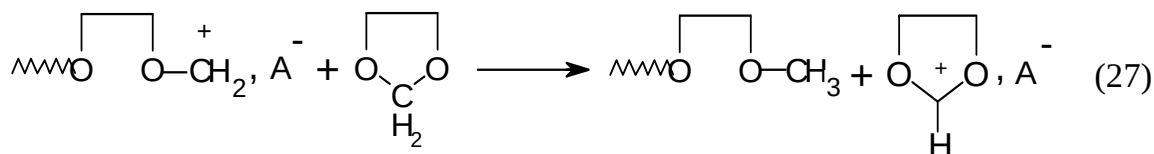
- SbF_6^- et AsF_6^- ne donnent pas de terminaison, ni de terminaison réversible,
- PF_6^- donne des réactions de terminaison,
- SbCl_6^- et BF_4^- donnent lieu à d'importantes réactions de terminaison de sorte que seul 1% de l'amorceur environ, donne lieu à la formation d'un macrocation.

II. 3. 3 Réaction de terminaison par transfert d'hydrure

Comme on l'a déjà vu, dans la polymérisation des acétals cycliques, l'ion carboxonium existe en équilibre avec l'ion oxonium :



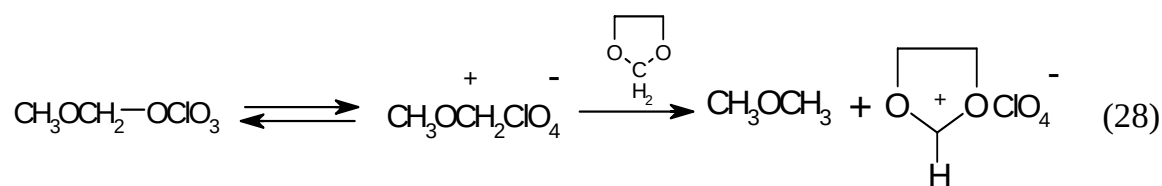
Les ions carboxonium participent dans la réaction de transfert sur chaîne de polymère par arrachement d'un hydrure :



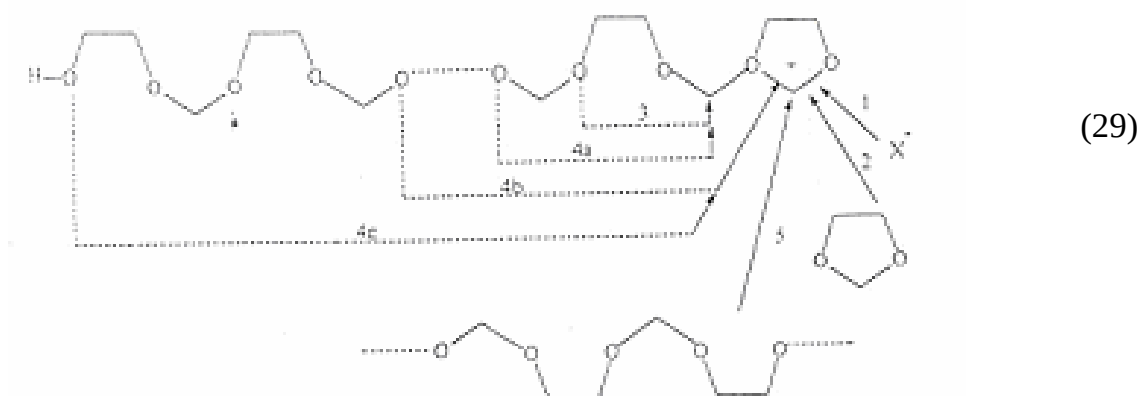
Ce type de réaction de transfert prédomine dans la polymérisation du 1,3,5-trioxane, dans leur étude H.D.Herman et col ont montré que certaines molécules ont comme groupements terminaux le groupement O-CH₃.

Lors de la polymérisation du 1,3-dioxolane, V.Jaacks a montré que les ions alkoxy-carbénium qui existent dans le milieu en faible quantité, sont capables d'arracher un ion hydrure au 1,3-dioxolane.

En utilisant le perchlorate de méthoxyméthylum (CH₃OCH₂-OCIO₃), à température ordinaire, une réaction lente se produit.



On peut schématiser les différentes réactions possibles dans la polymérisation cationique par ouverture de cycle du 1,3-dioxolane par :



1. Terminaison : évitée par emploi d'un contre ion convenable.
2. Propagation : croissance de la chaîne
3. Dépropagation
4. Transfert intramoléculaire.
 - 4a - Formation de cycles à 7 membres, inactifs en propagation.
 - 4b - Rétroscission (back-biting) : formation de macrocycles.
 - 4c - Couplage des extrémités (end-biting) : formation de macrocycles.
5. Transfert intermoléculaire : réarrangement des chaînes au hasard (scrambling)

Même lorsqu'on évite les réactions de terminaison et de transfert d'hydrure grâce au choix des conditions expérimentales, on se trouve confronté à la grande réactivité des ions oxonium tertiaires de type acétal. Ces derniers sont engagés dans de nombreuses réactions rapides en compétition qui donne lieu à :

- La formation de cycles à 7 membres, inactifs en propagation (4a).
- La formation de macrocycles (4b, 4c).
- La redistribution de chaînes (5).

Seule la réaction (2) permet la croissance de la chaîne. Il apparaît donc que lorsque ce mécanisme opère, il est impossible :

- d'éviter la formation de macrocycles.
- d'éviter la réaction de réarrangement des chaînes au hasard.

En absence des impuretés et en présence des contre-ions stables, la polymérisation des acétals cycliques simples, surtout du 1,3-dioxolane et du 1,3-dioxepane, procède avec terminaison et le groupe terminal vient d'un amorceur ou bien par introduction d'un agent de terminaison.

La polymérisation cationique ne conduit pas souvent à des polymères avec des masses molaires moyennes élevées, du fait de la présence de réactions inter ou intramoléculaires : back-biting ou bien transfert d'hydrure ou transfert de protons [23,31-36].

Nous citons comme exemple de polymérisation PCOC, la polymérisation cationique d'un sulfite cyclique à 7 et à 6 chaînons, effectuée par le trifluorométhanesulfonate de méthyl comme catalyseur dans le chlorobenzène à 25°C ; celle-ci a donné des polymères linéaires avec un rendement de 52% et 89% respectivement [37].

La réaction d'amorçage dans la polymérisation cationique de tétrahydrofurane, avec l'ester de l'acide trifluorométhanesulfoné ($R-OSO_2CF_3$), est lente et a des conséquences sur la distribution de masse molaire du polymère qui a une valeur de $I = \overline{M}_p / \overline{M}_n = 1,3$ et $\overline{M}_n = 5120$ [38].

III. Mécanisme de polymérisation par monomère activé

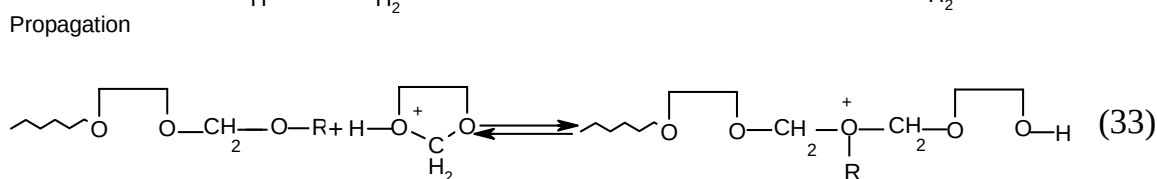
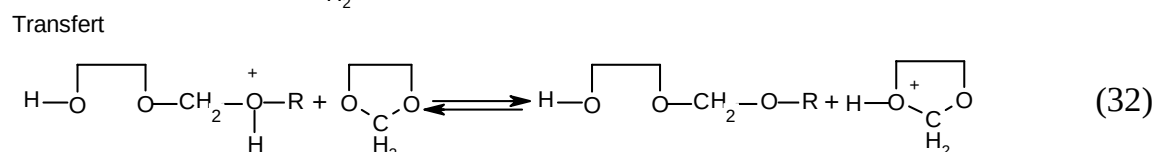
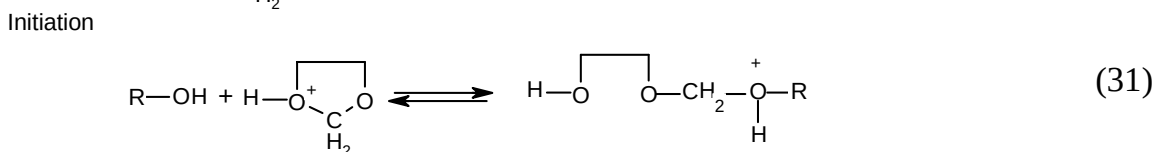
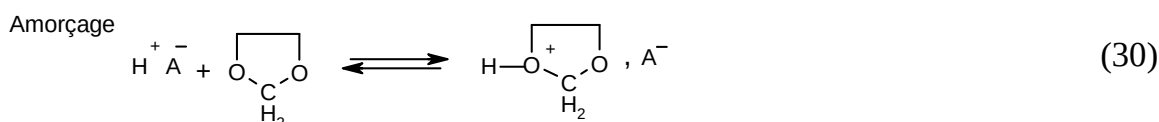
Pour obtenir un polymère linéaire P. Kubissa et S. Penszek [39] ont proposé un mécanisme par activation du monomère (AM) pour la polymérisation des monomères hétérocycliques et en particulier les acétals cycliques, en présence d'une espèce très nucléophile telle que l'alcool. Il a été montré que la polymérisation du 1,3-dioxolane en présence d'alcool, produit un groupe hydroxyle comme groupe terminal.

Lorsque la polymérisation du 1,3-dioxolane est effectuée par un mécanisme d'extrémité de chaîne active (ACE), des oligomères cycliques sont formés, par réaction de back-biting ou bien par cyclisation, tandis que dans le mécanisme par activation du monomère, le bout de chaîne reste inactif et en aucun cas des oligomères cycliques ne sont formés.

Donc l'avantage majeur de ce mécanisme de polymérisation est l'élimination des réactions secondaires accompagnant la propagation ACE, c'est à dire le back-biting ; ceci est dû à l'absence d'espèce chargée en extrémité de chaîne croissante.

En plus, il a été montré, que les polymères purement linéaires peuvent être préparés par la polymérisation AM des monomères qui donnent des polymères linéaires et des fractions cycliques lorsqu'ils sont polymérisés par un mécanisme ACE. Pour minimiser la formation des oligomères cycliques, la polymérisation doit être effectuée en présence d'un monomère en petite concentration, ceci est assuré par ajout du monomère au mélange réactionnel, à une vitesse correspondant à la vitesse de consommation du monomère ; c'est-à-dire pour augmenter la probabilité que le monomère soit protoné et ainsi réagir avec l'espèce nucléophile [40,41].

On prépare le poly (1,3-dioxolane) fonctionnalisé suivant un mécanisme par monomère activé selon le schéma réactionnel suivant :



IV. Polymérisation cationique du 1,3-dioxolane

La polymérisation chimique du 1,3-dioxolane [42,43] avec le tétrafluoroborate de triéthylxonium dans le dichlorométhane à 0°C, a donné un polymère qui comporte un groupement hydroxyle, caractérisé par une distribution de masse molaire restreinte $I = \overline{M}_p / \overline{M}_n = 1,2$; ceci s'explique par les réactions de transfert dues à la présence d'eau, et la présence de molécules cycliques le long des chaînes linéaires ne peut pas être écartée.

La polymérisation cationique du 1,3-dioxolane en masse ou dans le dichloroéthane, amorcée par $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ à 0°C a donné des oligomères cycliques $[-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$ avec $n = 2-9$ [44].

Il y a eu deux polémiques principales au sujet de la polymérisation des acétals cycliques, la première concerne la structure du polymère et la seconde a trait à la manière de la croissance de la macromolécule.

Gresham a étudié le 1,3-dioxolane comme premier modèle et a supposé que le polymère est principalement cyclique par absence de groupement terminal. Plesch et col ont confirmé l'idée exprimée par Gresham, lorsque le 1,3-dioxolane est polymérisé en présence de HClO_4 dans le dichlorométhane à -15°C, le polymère est exclusivement cyclique avec un degré de polymérisation bas (10-30). Cette conclusion est basée sur des études sur les groupes terminaux tels que OH, OCH_3 , et NH_2 qui ne sont pas identifiés par spectroscopie IR et RMN ^1H , en proposant que les macrocycles sont formés non pas par une cyclisation des macromolécules linéaires mais directement à travers une expansion du cycle cationique. Tandis que Jaacks et col sous des conditions semblables ont constaté que le polyacétal possède un groupement ethoxy terminal qui par hydrolyse acide du polymère est transformé en éthanol ; Ponomarenko et col, Okada et col, constatent que la polymérisation du 1,3-dioxolane amorcée par $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ ou bien par $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ et terminée par $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ donne des oligomères linéaires avec ethoxy comme groupe terminal.

Dans un autre travail Jaacks et Kelen, Semlyen et Andrew ont constaté que le poly (1,3-dioxolane) est un mélange de cycles et de chaînes linéaires.

En étudiant l'influence de l'eau sur la polymérisation, Plesch a conclu que sous des conditions anhydres, le mécanisme de l'expansion du cycle est opérationnel, tandis que en présence d'eau les macromolécules linéaires sont formées et que toute polymérisation du 1,3-dioxolane réalisée à une concentration du monomère inférieure ou égale à 0.8 mole/litre, produit un polymère la plupart du temps cyclique [45-47].

De nombreuses publications sont consacrées à l'étude de la polymérisation cationique par ouverture du cycle des acétals insaturés du 1,3-dioxolane et du 1,3-dioxepane. A des températures entre 23-25°C, le 2-méthylène-1,3-dioxolane est polymérisé seulement par addition 1,2-vinyl en présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$; tandis que le 2-méthylène-1,3-dioxepane, subit une polymérisation par ouverture partielle à 20°C pour donner un polymère contenant des unités ester (40-50%) par ouverture du cycle et (50-60%) des unités ketal cycliques par addition 1,2-vinyl dans le THF, CH_2Cl_2 [29,48].

La polymérisation cationique du 2-méthylène-1,3-dioxolane substitué en position 4 et 5 par des groupes alkyl, amorcée par $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ à 20-25°C dans le dichlorométhane a donné des homopolymères contenant des unités par addition 1,2-vinyl et des unités par ouverture du cycle. Le pourcentage par ouverture du cycle augmente avec la température [49,50].

La polymérisation cationique des dérivés du 4-méthylène-1,3-dioxolane substitué à la position 2 par un groupe alkyl [51,52], par $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ou bien par $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ à - 78°C a donné des polymères par addition 1,2-vinyl, tandis que leur polymérisation par $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ a donné un polymère constitué d'unités par addition 1,2-vinyl et des unités par ouverture du cycle.

La polymérisation cationique des dérivés du 4-méthylène-1,3-dioxolane substitué par des groupes methoxyphenyl en différentes positions, amorcée par $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ dans le

dichlorométhane à -30°C et -70°C , a donné un meilleur rendement (92% en polymère et 8% en produit de cyclisation) avec $\overline{M}_p = 8200$ [53].

Une autre étude [54], réalisée dans les mêmes conditions dans le CH_2Cl_2 ($\epsilon=8,9$) et le $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$ ($\epsilon=10,4$) a donné un polymère caractérisé par $\overline{M}_p = 4800- 11000$ et un indice de polydispersité $I = 1,8-2,8$, qui a révélé que non seulement la température influe sur le processus de la polymérisation et la masse molaire moyenne du polymère mais aussi la polarité du solvant : moins le solvant est polaire, plus la polymérisation est favorable et moins on aura de produits de cyclisation.

Une étude similaire du même monomère réalisée à -50°C a donné une masse molaire moyenne $\overline{M}_p = 3800- 8000$ et $I = 2-3$ [55].

Cela veut dire que plusieurs facteurs influent sur les résultats de la polymérisation : la nature du substituant et sa position, la nature de l'amorceur, la température de la polymérisation, le solvant utilisé. Ces facteurs sont étudiés en détail dans [56].

Electropolymérisation cationique

CHAPITRE II



Généralités

Génération d'amorceurs à
potentiel constant

Génération d'amorceurs à
courant constant

Les cations métalliques en
solution non aqueuse

Electropolymérisation du
1,3-dioxolane



Chapitre II - Electropolymérisation cationique

I. Généralités

L'électropolymérisation est une méthode prometteuse pour la polymérisation, en raison de ses caractéristiques spécifiques [57], particulièrement un contrôle rigoureux de l'amorçage et de l'étape de terminaison de la polymérisation, une distribution des masses molaires réduite, des propriétés physico-chimiques avec une variance faible.

L'électropolymérisation [8] a été mentionnée pour la première fois en 1900 par Szarvasy. Les publications de Rembold et Parravano ont été suivies par les travaux de Wilson sur le sujet. Le mécanisme de l'électropolymérisation peut être répertorié en deux classes primaires basées sur l'étape d'amorçage :

- Amorçage par un transfert indirect d'électrons, par oxydation des espèces non polymérisables.
- Amorçage par un transfert direct d'électrons, par oxydation d'un monomère.

Dans les premiers rapports publiés, la polymérisation est réalisée par électrolyse à courant constant. L'électropolymérisation a besoin d'être réalisée à des potentiels anodiques ou cathodiques des monomères, pour obtenir un transfert d'électrons [58]. La polymérisation et la copolymérisation amorcées par voie électrochimique de divers monomères ont été rapportées dans les années soixante [59]. Toutefois la tendance à utiliser l'amorçage par voie électrochimique s'est limitée à l'électrolyse à courant constant. Dans les années 80, il a été prouvé que l'homopolymérisation des diènes, peut être effectuée par électrolyse à potentiel constant de préférence à l'électrolyse à courant constant : lorsque le courant est constant pendant l'électropolymérisation et que le potentiel varie, la participation du solvant et de l'électrolyte support est inévitable, ainsi la nature des espèces actives ne peut être déduite. Tandis que dans le cas d'une électropolymérisation à potentiel constant, dite également à potentiel contrôlé [60], la création des espèces actives non désirées, autres que celles formées à partir du monomère sous bonnes conditions, est évitée.

Akbulut et col [61] ont montré que l'électrolyse à potentiel contrôlé sous basses températures permet la polymérisation des époxydes et d'autres monomères vinyliques avec des rendements élevés. Ils ont montré aussi que le potentiel de la polymérisation est choisi de telle façon qu'il soit inférieur aux potentiels d'oxydation anodique des monomères, ce qui permet au courant d'électrolyse d'être faible.

Un courant faible conduit à des polymères avec des masses molaires plus élevées dans les solvants tels que le dichlorométhane, où les réactions de transfert sont négligeables. Le taux de conversion diminue rapidement, ce qui peut être dû à la formation d'un mince film de polymère [62] à la surface de l'anode, réduisant le courant et par conséquent le taux d'amorçage.

Aucune différence n'est cependant observée dans les spectres d'infrarouge, des polymères obtenus par voie chimique ou électrochimique.

L'électrochimie comme méthode d'amorçage de la polymérisation a été largement utilisée durant plusieurs années. Le contrôle du potentiel conduit généralement à un amorçage sélectif en comparaison avec d'autres méthodes. Néanmoins, les pics des potentiels des monomères doivent être mesurés, la voltamétrie cyclique est une méthode rapide pour la détermination du potentiel anodique ou cathodique des monomères [63].

II. Génération d'amorceurs à potentiel constant

II. 1 Oxydation du monomère

En imposant à l'anode un potentiel qui correspond à celui de l'oxydation du monomère, un radical cation est formé :



Dans ces circonstances l'électrolyte support ne participe pas dans le processus de la génération d'ion ou bien l'amorçage; son rôle est de permettre le passage du courant [15].

Akbulut et col ont polymérisé le styrène par amorçage direct exécuté au potentiel anodique du monomère. Les auteurs [1] revendiquent le mécanisme suivant qui suppose l'adsorption du styrène à la surface de l'anode.



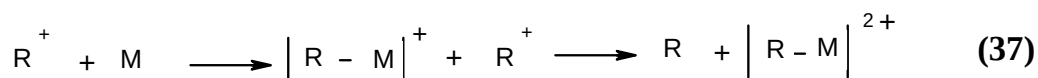
Le schéma d'amorçage est suivi par une propagation qu'ils pensent cationique.

Les exemples dans lesquels l'amorçage est considéré comme étant une oxydation directe des monomères en mesurant le potentiel d'oxydation par la voltamétrie cyclique sont cités dans les travaux d'Akbulut et col.

L'électropolymérisation cationique par amorçage directe du monomère est illustrée par les exemples suivants ; epoxystyrène, epoxycyclohexane et epoxycyclopentane [62], α -methylstyrène [63], l'isoprène [64] et le styrène halogéné [8] en présence du $(nBu)_4NPF_6$ et $(nBu)_4NBF_4$ comme électrolyte support dans le dichlorométhane. D'autres cas concernent l'électrocopolymérisation du styrène/4-méthoxystyrène [65], 4-bromostyrène/ α -methylstyrène [66], α -methylstyrène/isoprène [67], indène/ α -methylstyrène [59], isoprène/styrène [68] et indène / β -bromostyrène [69].

II. 2 Oxydation d'espèces non polymérisables

Mengoli et Videtto [70] ont étudié la polymérisation cationique du styrène amorcée par les radicaux cations produits par oxydation anodique du 9,10-diphenylanthracène ($DPA^{+\bullet}$) ou Pérylène ($P^{+\bullet}$) dans des solvants organiques. Il en résulte que ces radicaux cations, qui sont relativement stables dans l'acétonitrile et le nitrobenzène, agissent soit par une réaction d'addition (37) soit par transfert d'électrons avec le monomère (38).



Le radical cation du monomère peut ainsi amorcer la polymérisation.

La polymérisation cationique par un tel processus, étudiée dans le cas du styrène, montre quelque similarité avec un processus amorcé par l'acide perchlorique.

Les radicaux cations ($\text{DPA}^{+\bullet}$) ont été des intermédiaires efficaces pour la polymérisation cationique par amorçage électrochimique du styrène dans une solution de dichlorométhane selon Turcot et col.

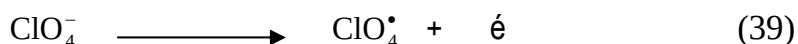
III. Génération d'amorceurs à courant constant

III. 1 Oxydation de l'anion de l'électrolyte support

L'étude de Funt et Blain a montré la formation du polymère dans le compartiment anodique quand le courant contrôlé traverse une solution de styrène dans le chlorure de méthylène en présence de $(\text{nBu})_4\text{NClO}_4$, comme électrolyte support. Des observations similaires ont été faites en utilisant $(\text{nBu})_4\text{NBF}_4$ et $(\text{nBu})_4\text{NPF}_6$ comme électrolyte support.

Les auteurs proposent deux mécanismes d'amorçage possibles :

- Oxydation du ClO_4^- en $\text{ClO}_4^{\bullet}$:



- Oxydation anodique directe du monomère en radical cation :



Dans le cas de l'électropolymérisation de l'isobutylvinylether, Funt et Blain ont proposé que l'anion BF_4^- de l'électrolyte support est oxydé anodiquement en un radical $\text{BF}_4^{\bullet}$. Ce dernier va oxyder le monomère ou bien extraire un atome d'hydrogène du solvant pour former HF et BF_3 [71,72]. Lors de l'amorçage électrochimique de la polymérisation du styrène dans une solution de propylène de carbonate contenant LiClO_4 , Pistoia [73, 74] a observé la formation de HClO_4 qui oxyde le monomère puis le dépôt de polystyrène sur

l'anode, les masses molaires moyennes sont relativement faibles, ce qui est dû à un processus de transfert à la fois spontané et impliquant le monomère.

Tidswell et Doughty [75] ont électrolysé une solution de styrène additionnée de NaBF_4 dans du sulfolane et ont obtenu du polystyrène de masse molaire moyenne faible sur l'anode ($\text{DP}_n=24-29$). Selon ces auteurs la polymérisation a été amorcée par BF_3 et HF et/ou H_2O .

Bhadani et Ghose [15] produisent un polystyrène à masse molaire moyenne faible (5000 – 8000) dans le nitrobenzène en utilisant $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NSbCl}_6$ comme électrolyte support. L'électrolyte devenait acide au niveau de l'anode durant l'électrolyse : SbCl_6^- donne son radical correspondant qui va soustraire un atome d'hydrogène à partir de l'un des composants du mélange réactionnel et donne HSbCl_6 qui est l'espèce amorceur de cette polymérisation cationique.

III. 2 Oxydation de l'anode (dissolution anodique)

- Génération de cations métalliques en milieu aqueux

Plusieurs chercheurs tels que Dong [76], Hsu [77, 78], Erbil [79], Behari [80], Saraç [81,82] ont étudié la polymérisation de l'acrylamide en présence des cations métalliques Ce^{4+} , V^{5+} , Cr^{6+} , Co^{3+} , Fe^{3+} issus de la dissolution anodique des métaux à courant constant, en milieu aqueux additionné d'alcool, d'aldéhyde ou bien d'acide. Cette technique a été aussi utilisée pour l'électropolymérisation du méthylmethacrylate [83] dans une solution méthanol/eau en présence de Ce^{4+} . Akar [84] a réussi à polymériser l'acrylonitrile en présence de sels de Ce^{4+} et sa copolymérisation avec plusieurs types de résines, un rendement élevé est obtenu à 50°C et une concentration de 0,033 mol/l en nitrate d'ammonium cerrique.

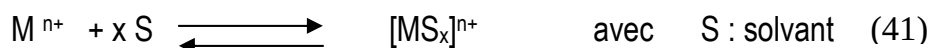
Lin et Chou [57] ont étudié la polymérisation du N,N,N-triméthyl-N-2-méthacryloxychlorure d'ammonium par un nouveau amorceur Sn^{2+} . Les cations Sn^{2+} sont produits par électrolyse d'une anode sacrificielle Sn.

L'étude montre d'une part que la vitesse d'agitation, la valeur du pH et la densité du courant affectent la conversion et la masse molaire moyenne; d'autre part la température et la concentration du monomère sont des facteurs mineurs pour l'électropolymérisation, tandis qu'ils sont d'une importance majeure pour la polymérisation chimique. Les résultats montrent que le polymère avec $\overline{M}_n = 4.10^5$ est obtenu dans les conditions optimales suivantes : pH= 5,50 , absence d'agitation de la solution, une température de 25°C , une concentration en monomère de 0,73 M, une densité de courant égale à 7,08 A.m⁻², en 6 heures de temps de réaction.

IV. Les cations métalliques en solution non aqueuse

IV. 1 Dissociation des sels métalliques en solution non aqueuse

Les ions métalliques dans les solvants organiques coordinants forment des complexes $[MS_x]^{n+}$ en présence des anions supposés être non- coordinants tels que $[ClO_4^-]$, $[PF_6^-]$, $[BF_4^-]$:



Les méthodes spectroscopiques ont montré que les ions métalliques existent comme des espèces coordinantes avec les molécules d'eau de type $[Mt(H_2O)_x]^{n+2}$, tel est le cas du Cd^{2+} lorsque il est solvaté par les molécules d'eau pour former $[Cd(H_2O)_p]^{2+}$, alors que dans l'acétonitrile on a identifié la présence du complexe $[Cd(CH_3CN)_p]^{2+}$, $p=p'$ ou bien $p \neq p'$ [85,86].

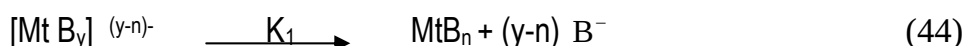
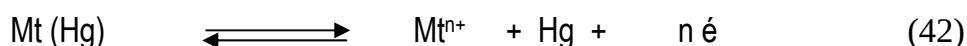
D'après les travaux de Libus et Strzelecki [87] les perchlorates de nickel, de cuivre et de zinc se dissocient et forment des complexes dans l'acétonitrile $[Mt(CH_3CN)_6]^{2+}$. L'ajout d'une quantité considérable de perchlorate de tetraethylammonium à une solution diluée de perchlorate de nickel dans l'acétonitrile ne modifie pas les spectres d'absorption UV visible, ceci indique l'absence de quantités détectables des complexes perchloratés formés. Tandis que les perchlorates des métaux alcalins (lithium, potassium et sodium) forment des paires d'ions solvatées [88- 90].

Les tétrafluoroborates de Co, Ni, Cu, Zn et Mn, se dissocient dans N,N-diméthylacétamide et forment des complexes de type $[Mt(DMA)_6]^{2+}$, et la stœchiométrie de l'électrolyte complexe est $[Mt(DMA)_6]^{2+} \cdot 2 BF_4^-$ [91].

IV. 2 Complexation des cations métalliques par différents anions

Bond et col [85,92] se sont intéressés au comportement des cations métalliques du cadmium, du thallium, du plomb, du cuivre, de l'étain, du bismuth et du zinc dissout dans le mercure en formant un amalgame, dans les solvants non-coordinants contenant 0,2 mol de $(nBu)_4NClO_4$, $(nBu)_4NPF_6$, ou bien du $(nBu)_4NBF_4$ comme électrolyte support (concentrations voisines de la concentration utilisée dans nos essais (0,1 mol/l)).

L'oxydation électrochimique de l'électrode métallique en présence du solvant non-coordinant (dichlorométhane, benzène) et un électrolyte support $[A^+][B^-]$ est supposée se faire selon les réactions suivantes :



Les réactions (42) et (43) sont contrôlées par la diffusion, et la réaction de précipitation (44) doit être suffisamment lente par rapport aux réactions électrochimiques afin d'étudier la réaction de complexation et examiner l'interaction des anions $[ClO_4^-]$, $[PF_6^-]$ et $[BF_4^-]$ avec Mt^{n+} dans le dichlorométhane.

Les méthodes électrochimiques utilisées sont :

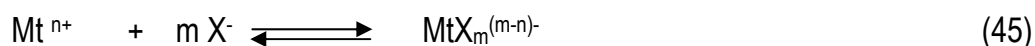
- la polarographie (électrode à goutte de mercure) pour déterminer le potentiel d'oxydation du métal,
- la polarographie à impulsion différentielle qui donne le potentiel de demi vague et la largeur du pic,
- la voltamétrie cyclique qui confirme la réversibilité de la réaction d'oxydation du métal.

Les données confirment la formation de complexes avec les anions de l'électrolyte support et l'ordre de stabilité des anions est le suivant : $\text{PF}_6^- < \text{BF}_4^- < \text{ClO}_4^-$ pour tous les métaux sauf pour le zinc. Pour le zinc, le complexe n'est pas formé avec Zn^{2+} car la réaction d'oxydation est irréversible. Ainsi, si les ligands peuvent réagir sur la surface de l'électrode plus rapidement que la cinétique de la précipitation, on identifie les complexes tels que : $[\text{Cd}(\text{ClO}_4)_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{BF}_4)_3]^-$, $[\text{Pb}(\text{ClO}_4)_3]^-$, $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$.

Cette méthode est utilisée pour les métaux qui forment un amalgame avec le mercure. C'est pour cette raison que Bond et col [92] ont utilisé une autre méthode, qui consiste à tracer la voltamétrie cyclique d'une électrode, où on aura déposé une quantité faible d'un métal par frottement, et plongé dans une solution de dichlorométhane contenant ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- . Les données sur les complexes formés à partir de ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- avec Sn^{2+} et Pb^{2+} sont en coïncidence avec celles dérivées de l'oxydation de l'amalgame des métaux cités ci-dessus.

L'effet de l'électrolyte support

Une concentration élevée du contre-ion conduit souvent à une performance du processus de polymérisation moins favorable. Ainsi l'utilisation d'un électrolyte support est généralement reprochée à la technique de l'électropolymérisation puisque les espèces cationiques générées dans la solution peuvent réagir avec l'anion du sel concentré utilisé comme espèce conductrice. Par exemple la formation d'un complexe entre le cation métallique (Mt^{n+}) de l'anode sacrificielle et l'anion correspondant (X^-) de l'électrolyte support selon la réaction (45), peut conduire à l'inhibition du processus de polymérisation.



D'autre part, le transfert d'un proton de l'espèce croissante au contre-ion ou bien par réaction de ce dernier avec le centre actif du polymère peut provoquer la terminaison de la réaction de polymérisation.

Nikitina et Rosolovskii [93,94] ont montré qu'en présence d'un excès de concentration de

$(n\text{Bu})_4\text{NClO}_4$ dans les solvants organiques, le cation aluminium donne naissance à l'espèce $((n\text{Bu})_4\text{N})_2\text{Al}(\text{ClO}_4)_5$. Toutefois, les conditions optimales de la polymérisation cationique, utilisant la technique d'amorçage électrochimique, n'ont pas encore été jusqu'à ce jour établies et les résultats positifs obtenus dans les travaux de G.Pierre et U.S. Youssef reflètent le fait que le monomère à l'étude a une disposition à la complexation plus forte que celle de l'anion de l'électrolyte support [4]. Leurs résultats montrent que la stabilité et le pouvoir nucléophile jouent un rôle important comme mentionné précédemment.

V. Electropolymérisation du 1,3-dioxolane

Mengoli et Valcher [95] ont étudié l'électropolymérisation du 1,3-dioxolane dans le 1,2- dichloroethane en présence de $(n\text{Bu})_4\text{NClO}_4$. Il s'agit de l'oxydation du monomère à l'anode qui donne naissance à des espèces amorceurs. Une fois amorcée la polymérisation atteint un équilibre qui est indépendant de la quantité de charge passée, de la température et de la concentration en monomère. Plusieurs essais de polymérisation ont été effectués à 10, 30 et 50°C. A 30°C en faisant passer 23 coulombs, à l'équilibre il reste 2,95 M de 1,3-dioxolane lorsque la concentration initiale de celui-ci est de 6,5 M. La polymérisation dans le 1,2- dichloroethane est lente mais atteint la même conversion (30 à 40%) et la masse molaire moyenne est de l'ordre de $\overline{M}_n = 1770\text{-}3120$. La masse molaire moyenne en nombre du polymère dépend de la température, de la concentration du monomère et de la charge passée. Mis à part, certain transfert de chaînes intervenant lors de la polymérisation, le polymère montre un aspect vivant : la masse molaire moyenne augmente avec la conversion.

Dans le but d'étudier la conductivité du polydioxolane / LiAsF_6 dont la structure attendue $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$, contient l'unité $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ qu'on trouve dans le polyoxyéthylène, J.F.Foos et S.M.Erker [96] ont polymérisé le 1,3-dioxolane en masse en présence de LiAsF_6 à un potentiel égale à 3V/Li et à 3,5V/Li sur une électrode en acier inoxydable, alors qu'aucun polymère n'est formé à 2,5V/Li. La densité de courant égale à 2 mA/cm² au début, chute et atteint une valeur de 0,1 mA/cm². La conductivité mesurée est de l'ordre de $6 \cdot 10^{-6}$ - $8 \cdot 10^{-6}$ S/cm.

Dissolution anodique des métaux (Al, Hg)

CHAPITRE III



Oxydation de l'aluminium

Oxydation du mercure

Electropolymérisation du
styrène par dissolution
anodique



Chapitre III - Dissolution anodique des métaux Al et Hg

I. Oxydation de l'aluminium

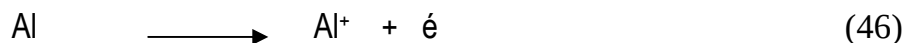
L'étude de la dissolution anodique de l'aluminium dans les solvants organiques tels que le carbonate de méthylène, le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène et le 1,2-dimethoxyethane, contenant des sels de lithium bis (perfluoroalkylsulfonyle) imides [97] aboutit aux résultats suivants : La charge des ions d'aluminium, calculée à l'aide de la loi de Faraday, est $Z=3.00\pm0.02$; l'erreur relative est due aux erreurs de mesure de la concentration de l'aluminium. Ce résultat confirme que la dissolution électrochimique de l'aluminium génère les cations Al^{3+} , avec la présence des cations Al^+ et Al^{2+} qui sont des intermédiaires dans le processus électrochimique [98,99] ce qui est aussi proposé par S.Takahashi et col [100].

D'après l'étude de L. Legrand et ses collaborateurs [101], l'oxydation électrochimique d'une électrode tournante en aluminium dans une solution $AlCl_3/DMSO_2$ à $130^\circ C$ avec une densité de courant $i = 150 \text{ mA/cm}^2$, la valence de l'aluminium calculée par la loi de Faraday est égale à 3 lorsque le potentiel est dans l'intervalle 0-1,5 V / Al. Ils ont détecté la diffusion de Al^{3+} et la formation d'une couche de sel composée d'une couche compacte à l'intérieur, dans laquelle les ions d'aluminium migrent (Al^{3+}) avec un champ de conduction élevé ; et d'une couche poreuse à l'extérieur où la conduction ionique se fait et les pores se remplissent.

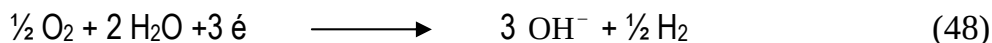
De même l'étude faite dans une solution $AlCl_3 / LiCl / DMSO_2$ à $145^\circ C$, où la densité de courant est de l'ordre de $15 \mu A/cm^2$, la valence est égale à 3 et l'analyse de cette solution a montré la présence de $AlCl_4^-$ et $Al(DMSO_2)_3^{3+}$ comme espèces solubles de l'aluminium [102].

Bay et Conway [103] ont par contre observé, lors de la dissolution anodique de l'aluminium dans $AlCl_3/CH_3CN$, la présence des ions Al^+ qui s'oxydent en Al^{3+} et l'absence de Al^{2+} .

Selon H.B.Shao et col [104], le mécanisme de la dissolution anodique de l'aluminium dans une solution d'éthanol additionnée de KOH est similaire à celui en milieu aqueux. De leur côté, A.Mukherjee et col [105] ont proposé un mécanisme d'oxydation de l'aluminium dans une solution 1M KOH additionnée de 2-propanol en deux étapes :



Ces deux réactions rapides sont suivies par la migration des ions, d'où la formation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et d'une couche compacte qui réduit le transport des ions Al^{3+} dans la solution de manière significative, avec dégagement d'hydrogène selon la réaction suivante :



Le dégagement d'hydrogène a été aussi observé sur une anode en aluminium par Turrentine [106], qui l'a attribué à l'oxydation de l'aluminium d'une valence faible à une valence élevée par l'eau. Ce qui prouve que l'aluminium passe par des valences différentes de 3.

Dans des conditions analogues à notre travail, la dissolution anodique de l'aluminium dans une solution de dichlorométhane contenant 0,1M le bromure de tetrabutylammonium $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ comme électrolyte support, en imposant un potentiel $E = +1 \text{ V/Ag/AgI/}$ dans DMF, le nombre d'oxydation varie de 0,98 à 1,05 par contre à un potentiel $E = 2\text{V}$, le nombre d'oxydation varie de 0,1 à 0,7. Cette diminution est due probablement à la présence d'une réaction chimique en parallèle avec la réaction électrochimique [107].

Selon Garreau et col [108], dans le domaine des faibles tensions anodiques $E = 3 \text{ volts}$, le degré d'oxydation de l'aluminium est égal à 1,18. Alors que aux potentiels anodiques élevés $E = 20 \text{ V}$, le degré d'oxydation est égal à 1,35 lorsque l'électrode d'aluminium est plongée dans une solution d'éthanol contenant 0,5 M de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ à 25°C . Ce résultat

n'est pas spécifique à l'éthanol, des essais effectués avec d'autres solvants comme l'acétonitrile et le carbonate de propylène ont conduit à des observations analogues. Les seuls produits de réduction apparaissant au cours de la dissolution anodique de l'aluminium sont l'hydrogène et les ions Cl^- provenant de la réduction des ions ClO_4^- .

Une réflexion sur le rôle de la solvation dans le mécanisme de la dissolution les a conduit à proposer l'explication suivante : Sous l'action combinée de l'adsorption des anions de la solution et du champ électrique créé par la tension anodique, il se forme contre le métal un milieu à forte densité ionique, où la solvation des ions susceptibles de se former à partir du métal ne peut plus se développer normalement. Cette pénurie locale de molécules solvatantes conduit à la formation exclusive d'ions monovalents au voisinage immédiat de l'électrode. Les ions monovalents en s'éloignant de l'anode rencontrent des régions plus riches en molécules de solvant ; à une certaine distance de l'anode il se produit alors une inversion des stabilités relatives des ions monovalents et plurivalents. Aux très faibles tensions, la couche anodique est riche en molécules de solvant adsorbées à la surface du métal, et l'oxydation électrochimique des ions transitoires monovalents en compétition avec l'oxydation chimique est rapide.

Lorsque la tension augmente, les anions de l'électrolyte support remplacent les molécules de solvant adsorbées, la couche pauvre en solvant commence à se former, le degré d'oxydation diminue.

Lorsque la couche d'anions adsorbés est suffisamment compacte, toute augmentation ultérieure de la tension anodique contribue surtout à augmenter la vitesse de la réaction d'oxydation $\text{M}^+ \xrightarrow{-n\text{e}^-} \text{M}^{n+}$ et par la suite faire croître le degré d'oxydation.

J. Painot et col [109] pensent que, lors de l'oxydation de l'aluminium en présence de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et NaClO_4 , la réduction de ClO_4^- constituerait la réaction cathodique alors que la réaction anodique $\text{Al} / \text{Al}^{+3}$ est localisée à l'interface métal-oxyde. Les analyses du métal recouvert ont fourni des renseignements sur la composition de la couche d'oxyde correspondant à $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, avec incorporation des ions SO_4^{2-} et Cl^- , où Cl^- provient

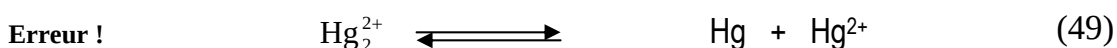
de la réduction de ClO_4^- par Al^{3+} et la formation de $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$. L'autre possibilité consisterait en la réduction de l'anion ClO_4^- par l'hydrogène adsorbé, formé au cours du processus de corrosion.

En principe il existe une troisième possibilité, la réduction de ClO_4^- par les cations Al^+ , cependant l'hypothèse concernant la formation des ions Al^+ au cours de l'oxydation anodique de l'aluminium n'est fondée sur aucune preuve concrète.

L'étude de la dissolution anodique de l'aluminium dans une solution neutre a montré la formation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et Al_2O_3 [110], ce film d'oxyde réagit comme une barrière pour le transfert d'électrons pendant l'électropolymérisation [111]. Comme ces réactions parasites peuvent diminuer l'efficacité de l'oxydation de l'aluminium dans les électrolytes organiques, Licht et ses collaborateurs [112] constatent que l'eau peut activer l'oxydation dans les solvants non aqueux. Dans une solution 0.3 M de tétraéthylammoniumchlorure $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$, dissous dans l'acétonitrile, la vitesse d'oxydation de l'aluminium augmente avec la concentration en eau (0.3 à 1.5 M). Alors qu'en absence d'eau, l'anode est passivée en donnant des densités de courant de l'ordre du $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

II. Oxydation du mercure

L'oxydation du mercure en présence de perchlorate dans le diméthylacétamide conduit à un mélange des ions Hg_2^{2+} et Hg^{2+} . L'oxydation électrochimique du mercure se fait avec un rendement de 96% et conduit à une solution contenant 19% d'ions mercuriques, et par conséquent 77% d'ions mercurieux ; ces derniers donnent lieu à une réaction de dismutation [113].



Le comportement du diméthylformamide est voisin de celui du diméthylacétamide [114]. Dans le nitrométhane et l'acétonitrile en présence de 10^{-1}M LiClO_4 ou bien Et_4NClO_4 , on observe la formation des sels mercurieux [115,116].

Cauquis et col [117] ont proposé la formation de Hg_2^{2+} dans le nitrométhane en présence de différents sels de perchlorate, mais cette proposition n'est pas soutenue par les analyses. Coetzee et col ont proposé le même processus dans l'acétonitrile contenant le même anion.

III. Electropolymérisation du styrène par dissolution anodique

Lorsque la polymérisation du p-chloro- α -méthylstyrène[3] est amorcée par les cations d'aluminium et de mercure générés par voie électrochimique dans le nitrométhane à 20°C en présence des anions ClO_4^- , PF_6^- et SbF_6^- de l'électrolyte support, la masse molaire moyenne du polymère obtenu est $\overline{M}_p = 1000 - 2000$ selon le type de métal de l'anode et les anions de l'électrolyte support.

Lorsque la polymérisation électrochimique du p-chlorométhylstyrène [4] est réalisée en utilisant Hg,Al,Cr,V ou Ti comme anode sacrificielle dans le nitrométhane à 20°C en présence des anions ClO_4^- , PF_6^- et SbF_6^- de l'électrolyte support, la masse molaire moyenne en poids varie entre 800 et 4000.

Les meilleurs rendements (95% et 90%) sont obtenus respectivement avec les couples Hg/ ClO_4^- et Al/ SbF_6^- . Concernant les masses molaires, les meilleurs résultats sont ceux obtenus avec les couples Hg/ ClO_4^- ($\overline{M}_p = 4000$) et Al / ClO_4^- ($\overline{M}_p = 3200$). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus auparavant pour l'électropolymérisation cationique du p-chloro- α - méthylstyrène [3].

En seconde position viennent les bons rendements (85% et 75%) obtenus en utilisant le vanadium et le chrome en présence de $(\text{nBu})_4\text{NClO}_4$ et $(\text{nBu})_4\text{NSbF}_6$.

Par contre aucun polymère n'est obtenu en présence de BF_4^- comme anion de l'électrolyte support et l'anode en aluminium ou mercure [3,4].

Les valeurs de la masse molaire moyenne en poids trouvées par N.E.Djelali [118] sont 3720 pour le polystyrène et 1240 pour le poly(α -méthylstyrène en présence du couple

Hg / ClO_4^- dans le nitrométhane à 20 °C. Les masses molaires moyennes en poids pour ces mêmes polymères obtenus en présence du couple Al / ClO_4^- dans les mêmes conditions sont du même ordre.

L'électropolymérisation du styrène[119] dans le dichlorométhane à -15 °C , à une concentration de 1,3 M en utilisant les cations de mercure et d'aluminium a donné un rendement de 40% et 92% et des masses molaires moyennes $\overline{M}_p = 2700$ et $\overline{M}_p = 1800$ respectivement.

La seule technique adéquate pour la production d'un polymère avec un degré de polymérisation élevé est de travailler à température basse, car au dessus de -20°C souvent l'effet des réactions de back-biting est important et conduit à la formation des oligomères [4,3].

Ces considérations concernant l'aluminium et le mercure comme anode et le perchlorate de tetrabutylammonium comme electrolyte support ont guidé notre choix pour l'électropolymérisation du 1,3- dioxolane.

PARTIE EXPERIMENTALE

Etude des cations Al, Hg
issus de la dissolution
anodique en milieu
non aqueux

CHAPITRE
IV

▲ ▲ ▲ ▲

Conditions expérimentales

Etude électrochimique
préliminaire

Résultats expérimentaux

▲ ▲ ▲ ▲

Chapitre IV - Etude des cations d'aluminium et de mercure issus de la dissolution en milieu non aqueux

IV. 1 Conditions expérimentales

IV. 1. 1 Cellule d'électrolyse

L'oxydation électrochimique du métal et la synthèse électrochimique des polymères sont réalisés dans une cellule Métrohm 880-20 d'un volume de 50 cm³ (figure1). Elle est basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser.

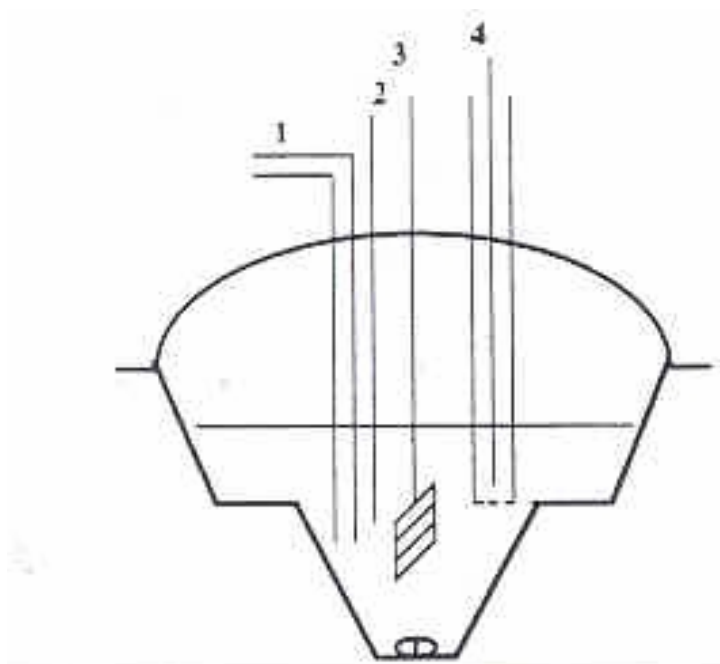


Figure 1 : Cellule d'électrolyse

- 1 : Système de barbotage d'azote,
- 2 : Electrode de référence,
- 3 : Electrode de travail,
- 4 : Electrode auxiliaire.

IV. 1. 2 Electrodes

- **Electrode de travail** : c'est celle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et constitue donc le cœur de tout système voltamétrique.

Pour effectuer l'électrolyse et l'électropolymérisation du monomère par dissolution anodique, on a utilisé une électrode de travail plane et fixe en aluminium de surface 10 cm² ou une nappe de mercure.

Avant chaque électrolyse la plaque d'aluminium subit un polissage chimique [120]: elle est plongée dans une solution d'acides à 50°C contenant 25 ml d'acide sulfurique, 70 ml d'acide orthophosphorique et 5 ml d'acide nitrique concentré, puis rincée avec de l'eau distillée et avec l'acétone puis séchée.

L'analyse de la plaque d'aluminium par fluorescence X a donné une pureté de 98,65% et la présence d'autres métaux en traces.

Tableau IV. 1 : Analyse de la plaque d'aluminium par fluorescence X

Elément	Al	Si	Mg	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Pb	S	Cu
%	98,6554	0,9453	0,0145	0,0312	0,0234	0,0214	0,2203	0,0144	0,0005	0,0663	0,0088

- **Electrode de référence** : C'est le deuxième composant clé de toute cellule voltamétrique. Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposée entre les deux électrodes.

Le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport à l'électrode au calomel saturé en KCl (Hg/Hg₂Cl₂/KCl) avec $E_{ECS} = 241$ mV.

- Electrode auxiliaire : elle assure le passage du courant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et sa mesure. Elle est usuellement en platine.

IV. 1. 3 Dispositif électrique : mesure potentiodynamique

Il comporte un potentiostat (P) / galvanostat (G) de marque PGP-201, permettant d'imposer un potentiel ou un balayage de tension (voltamétrie linéaire et cyclique) afin de déterminer le potentiel d'oxydation des constituants du milieu réactionnel.

Les électrodes de travail, de référence et auxiliaire, sont reliées au P / G ; le tout est piloté par ordinateur utilisant « voltamaster 1 » comme logiciel d'application. Ce logiciel contrôle l'ensemble des fonctions et permet un traitement différencié des courbes expérimentales obtenues.

IV. 2 Etude électrochimique préliminaire

Cette étude a pour but de déterminer le potentiel d'oxydation du métal, du monomère et de l'anion de l'électrolyte support par la voltampérométrie à balayage linéaire, afin de s'assurer que seul le métal s'oxyde au potentiel imposé pour réaliser la polymérisation. Il faut mentionner que cette technique a été utilisée par G.Pierre et ses collaborateurs [7].

Les solvants [1, 17, 43, 119,121]

Pour effectuer l'électropolymérisation on a choisi le dichlorométhane, le nitrométhane et l'acétonitrile comme solvant. Ces trois solvants remplissent les conditions suivantes :

- le solvant ne doit pas réagir ou former un complexe avec les espèces actives :
(nBu)₄NBF₄ - acétonitrile est un couple suffisamment électroinerte à température ambiante (20C°).
- le solvant doit être de préférence polaire pour promouvoir la génération d'ions.
- le solvant doit dissoudre l'électrolyte support et former une phase homogène avec le monomère. Il est souvent pratique d'utiliser un large excès en sel d'une concentration 10⁻¹ M, pour rendre le milieu conducteur.

Ces mêmes solvants sont utilisés dans la polymérisation chimique, et comme ils possèdent des constantes diélectriques différentes, on examine si ce paramètre influe sur le résultat de l'électropolymérisation.

On donne ci-dessous la constante diélectrique des solvants les plus utilisés en polymérisation cationique, mesurée à la température ambiante.

Dichloromethane $\epsilon=9.08$ (20°C)

Nitrométhane $\epsilon= 35.87$ (30°C)

Acétonitrile $\epsilon= 37.5$ (20°C)

L'électrolyte support choisi pour étudier le domaine d'électroactivité du milieu et pour l'électropolymérisation est le perchlorate de tetrabutylammonium dont la formule est $(nBu)_4N ClO_4$.

Avant d'effectuer une mesure voltamétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz inerte afin d'éliminer l'oxygène dissous.

Cette étude électrochimique consiste à tracer :

- La courbe voltampérométrique d'oxydation des métaux utilisés en tant qu'anode,
- La courbe voltampérométrique d'oxydation de l'anion ClO_4^- de l'électrolyte support dans les différents solvants.
- La courbe voltampérométrique d'oxydation du 1,3-dioxolane.

IV. 2. 1 Courbe voltampérométrique d'oxydation des métaux utilisés comme anode

La courbe d'oxydation $i = f(E)$ tracée dans une solution de nitrométhane (20cm³) contenant 10⁻¹M de $(nBu)_4NClO_4$ utilisé comme électrolyte support en présence d'une plaque d'aluminium de surface 10 cm² (dont seule une petite portion est immergée dans la solution) ou une nappe de mercure, utilisée comme électrode de travail a permis de déterminer le potentiel de dissolution anodique de l'aluminium et du mercure.

Il est important que la solution soit agitée tout au long de l'expérience.

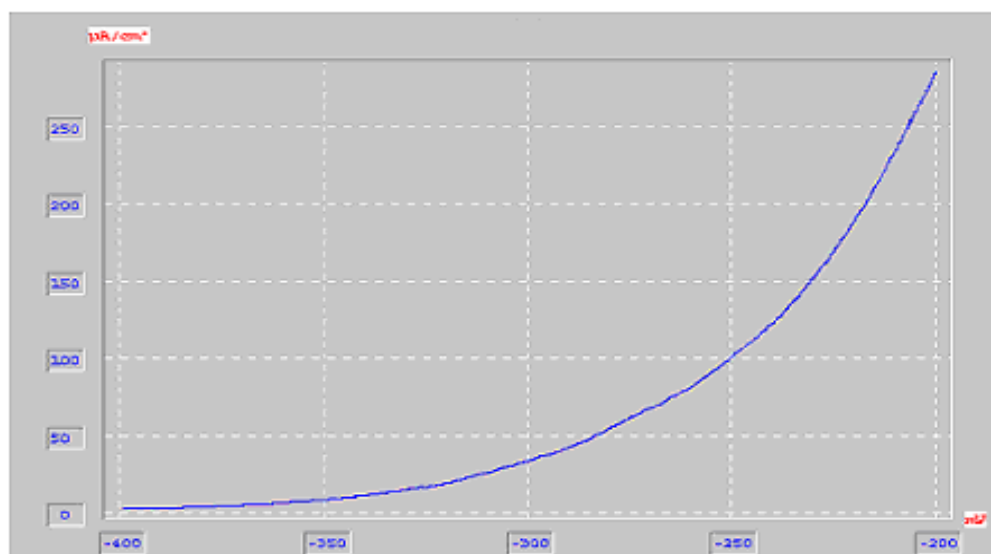


Figure 2 : Courbe voltampérométrique d'oxydation de l'aluminium dans le nitrométhane ;
0,1 M de $(nBu)_4NClO_4$; 5 mV/s ; Ref : ECS

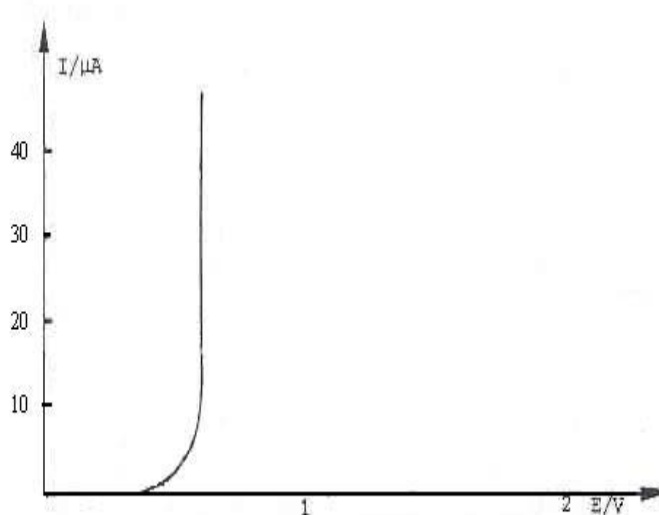


Figure 3 : Courbe voltampérométrique d'oxydation du mercure dans le nitrométhane,
0,1 M de $(nBu)_4NClO_4$; 5 mV/s ; Ref : ECS [7]

On remarque que l'oxydation de l'aluminium et du mercure ont lieu à un potentiel inférieur à 1 V/ECS.

IV. 2. 2 Courbe voltampérométrique d'oxydation de l'anion de l'électrolyte support

Le domaine des potentiels accessibles en oxydation dans les solvants organiques courants, est limité à 3V/ECS. Cette limite dépend essentiellement de la nature de l'électrolyte support, autrement dit c'est son anion qui fixe la limite du domaine d'oxydation. Le potentiel d'oxydation de ClO_4^- est déterminé dans le dichlorométhane, le nitrométhane et l'acétonitrile - la solution étant constamment agitée - il a été mesuré en présence d'une électrode de platine tournante avec une vitesse $V=10$ tr/s, d'une électrode de référence à calomel saturé et d'une électrode auxiliaire en platine.

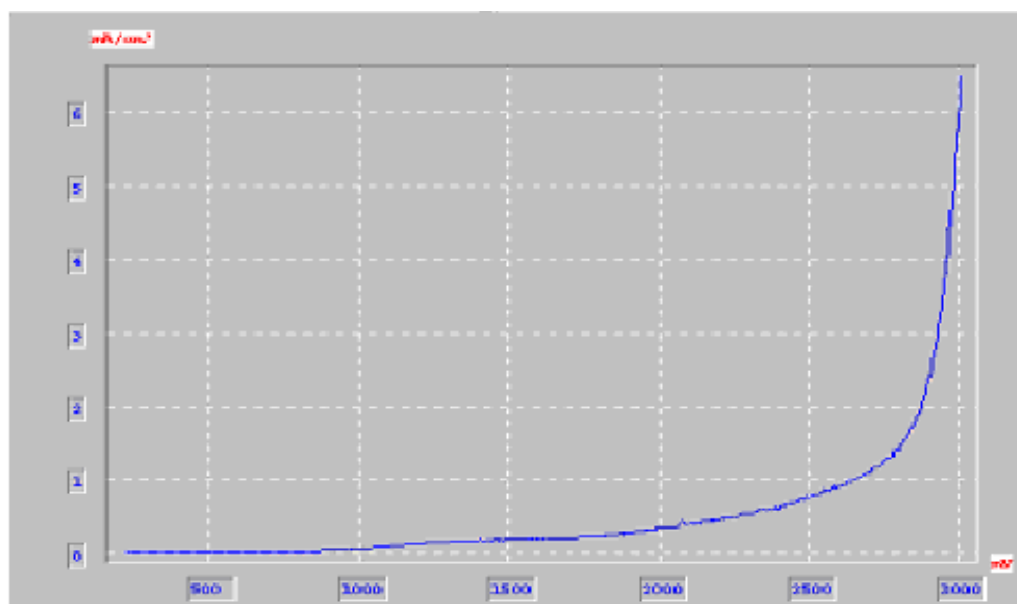


Figure 4 : Courbe voltampérométrique d'oxydation de ClO_4^- dans l'acétonitrile ;
0,1 M de $(\text{nBu})_4\text{NClO}_4$; 10 tr/s ; Ref : ECS

D'après les figures 4, 5 et 6 le potentiel d'oxydation de l'ion perchlorate est :

$E_{\text{ox}}(\text{ClO}_4^-) = 2,6$ V/ECS et ceci a été indiqué dans [122].

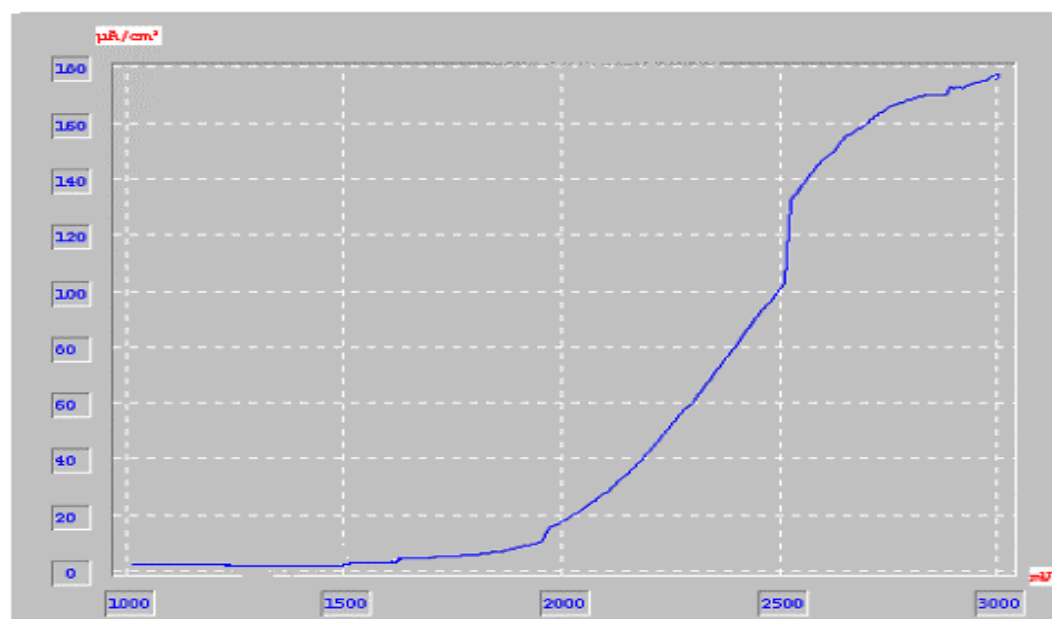


Figure 5 : Courbe voltampérométrique d'oxydation de ClO_4^- dans le dichlorométhane;
0,1 M de $(\text{nBu})_4\text{NClO}_4$; 10 tr/s ; Ref : ECS

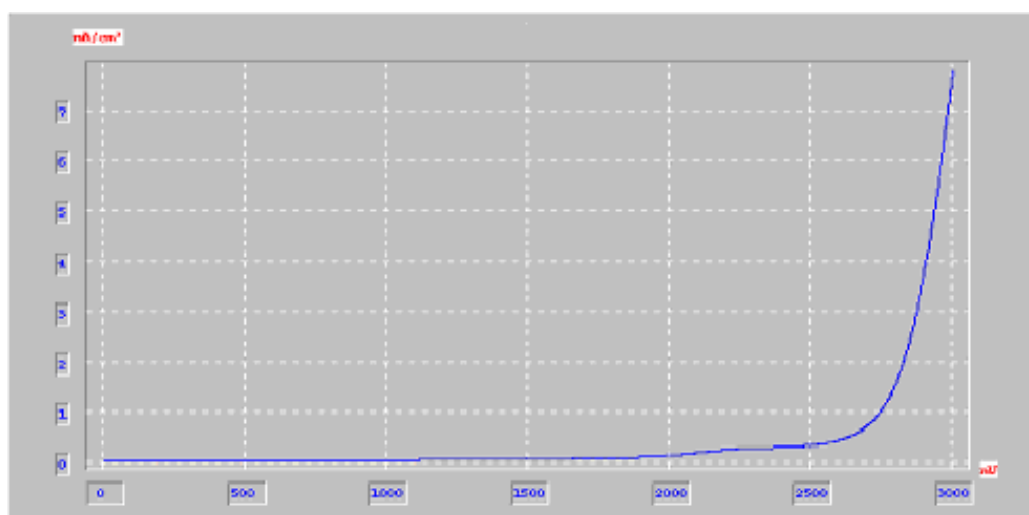


Figure 6 : Courbe voltampérométrique d'oxydation de ClO_4^- dans le nitrométhane;
0,1 M de $(\text{nBu})_4\text{NClO}_4$; 10 tr/s ; Ref : ECS

Lorsque le milieu contient du perchlorate de terabutylammonium comme électrolyte support, les courbes voltampérométriques tracées sur une électrode de platine tournante avec une vitesse égale à 10 tr/s, montrent que les solvants sont stables jusqu'au potentiels suivants :

CH_3CN : $E = 2,0 \text{ V/ECS}$, CH_2Cl_2 : $E = 1,94 \text{ V/ECS}$ et CH_3NO_2 : $E = 2,5 \text{ V/ECS}$.

On remarque que le potentiel d'oxydation des solvants est supérieur à celui des anodes en aluminium ou de mercure ce qui convient bien pour l'électropolymérisation du 1,3-dioxolane par dissolution anodique où seul le métal s'oxyde à $E = 1 \text{ V/ECS}$.

IV. 2. 3 Courbe voltampérométrique d'oxydation du monomère

La courbe $i=f(E)$ est tracée dans une solution d'acétonitrile contenant 10^{-1} M de $(\text{nBu})_4\text{NClO}_4$ - la solution est agitée - sur une électrode de platine tournante comme électrode de travail.

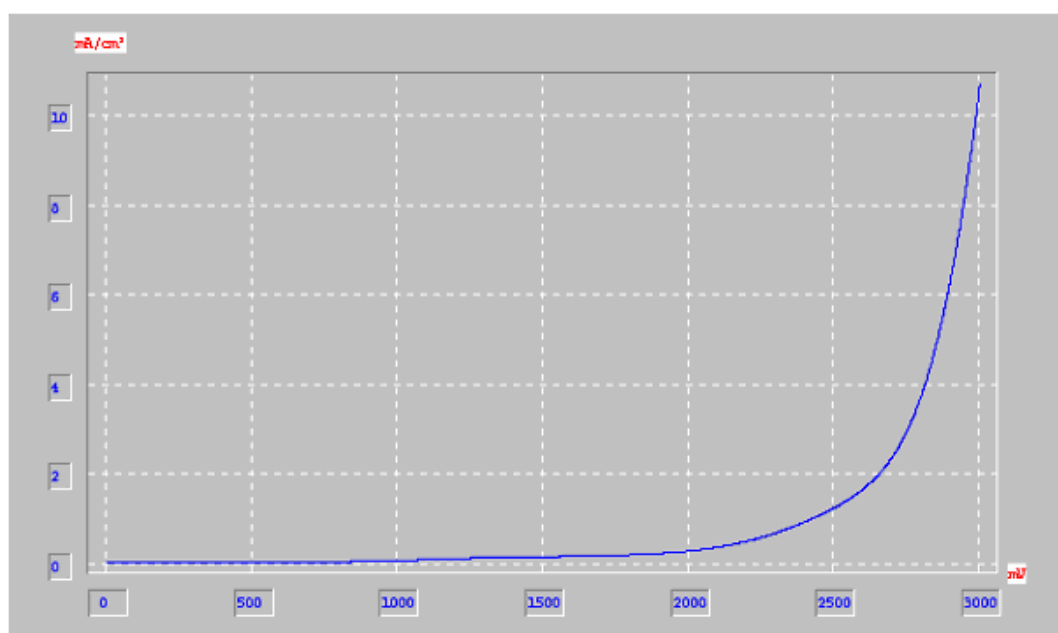


Figure 7 : Courbe voltampérométrique d'oxydation du 1,3-dioxolane dans l'acétonitrile,
 $[1,3\text{-dioxolane}] = 10^{-2} \text{ M}$, $0,1 \text{ M}$ de $(\text{nBu})_4\text{NClO}_4$; 10 tr/s ; Ref : ECS

D'après la figure 7: $E_{\text{ox}} (1,3\text{-dioxolane}) = 2,2 \text{ V/ECS}$ dans l'acétonitrile. Ceci est bien identique à la valeur donnée dans [96].

Le potentiel d'oxydation du 1,3-dioxolane est supérieur à celui de l'aluminium et du mercure, par conséquent l'oxydation du 1,3-dioxolane ne peut pas se faire en présence de ces anodes à un potentiel $E = 1V/ECS$. Donc l'électropolymérisation cationique du 1,3- dioxolane en masse ou en solution ne se fait pas par oxydation de ce dernier mais plutôt par dissolution anodique des métaux choisis.

IV. 3 Résultats expérimentaux

IV. 3. 1 Dosage des cations d'aluminium issus de la dissolution anodique

Pour déterminer le degré d'oxydation des cations d'aluminium issus de l'oxydation de la plaque d'aluminium dans les solvants organiques on a choisi deux méthodes :

- la gravimétrie
- la spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme

Le choix de ces deux méthodes est basé sur la simplicité et la rapidité de leur mise en œuvre après l'électrolyse.

IV. 3. 1. 1 Gravimétrie

Principe

La technique employée pour l'identification du degré d'oxydation des espèces cationiques de l'aluminium est basée sur la comparaison de la perte en masse de l'anode après l'électrolyse et la quantité de courant consommée.

La perte en masse de l'électrode en aluminium est une conséquence de la dissolution anodique. Le degré d'oxydation est calculé par la loi suivante :

$$Q = n F \Delta m / M \quad (50)$$

Avec :

Q= quantité de courant.

n= nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique.

F= le Faraday (ou mole d'électrons) est égale à 96500 coulombs.

Δm = la perte en masse de l'électrode d'aluminium qui est égale à la différence entre la masse avant et après l'électrolyse.

M : représente la masse molaire du produit électroactif.

Les résultats sont donnés dans le tableau VI. 2 qui suit.

Tableau IV. 2 : Détermination par gravimétrie du nombre d'oxydation des cations aluminium issus de l'électrolyse en milieu organique.

Solvant	Nombre de coulombs	Perte en masse (mg)	Nombre d'oxydation calculé (n)
CH ₃ NO ₂	20	4,58	1,22
	40	7,82	1,43
	60	10,90	1,54
CH ₂ Cl ₂	20	3,61	1,55
	40	6,58	1,70
	60	9,43	1,78
CH ₃ CN	50	8,42	1,66
	60	9,59	1,75

Conditions opératoires :

Volume du solvant = 20 cm³ ; électrolyte support : 0,1 M (nBu)₄NClO₄ ; E= 1 V/ ECS .

En faisant passer une quantité de courant de 20,40, 50 et 60 coulombs à une densité de courant de l'ordre de 14 mA/cm² la perte en masse est faible et le degré d'oxydation de l'aluminium dans les solvants organiques est d'ordre 1. Ces résultats sont en accord avec les résultats précédents [7,123] où la dissolution anodique de l'aluminium dans le dichlorométhane a donné des cations avec un degré d'oxydation moyen égal à 1,5. Ceci confirme que dans notre cas la dissolution anodique de l'aluminium dans le dichlorométhane, le nitrométhane et l'acétonitrile conduit à la formation des cations Al⁺ ; Il en est de même dans d'autres solvants organiques où la présence de Al⁺³ est vérifiée [103] en passant par des intermédiaires Al⁺ et Al²⁺ .

La perte en masse calculée ne signifie pas que tout l'aluminium dissout dans la solution se retrouve sous la forme de cations, mais une partie peut se trouver sous la forme de Al₂O₃ ou Al(OH)₃, car les solvants et l'électrolyte support renferment toujours une quantité d'eau malgré leur distillation et séchage avant utilisation.

IV. 3. 1. 2 Spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme

Principe

Le dosage des cations d'aluminium dans une solution d'électrolyse est possible par l'absorption atomique dès lors qu'on peut relier sa concentration avec l'intensité de l'absorbance.

$$A = KC \quad (51)$$

A : absorbance

K : coefficient propre à chaque élément pour la longueur d'onde choisie

C : concentration de l'élément à doser

Toutes les solutions préparées sont portées dans l'appareil Unicam 939 où le brûleur est alimenté par un mélange gazeux acétylène/ N_2O , à une température élevée $T = 3000^\circ C$ et où la longueur d'onde est fixée $\lambda = 309,3 \text{ nm}$.

- Tracé des courbes d'étalonnage

A partir d'une solution mère d'une concentration de 1 g/l en Al^{3+} , obtenue par dissolution du sel $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ dans l'eau distillée, on constitue une série de cinq solutions de concentration entre 3 et 15 mg/l en Al^{3+} . D'un autre côté on prépare une autre série de cinq solutions contenant 3 à 15 mg/l de Al^{3+} à partir de $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ additionné de 1 cm^3 de nitrométhane et $0,1 \text{ M}$ de $(nBu)_4NClO_4$ pour se mettre dans les mêmes conditions d'électrolyse.

Comme les cations d'aluminium qu'on veut doser après électrolyse sont dans le nitrométhane additionné de $0,1 \text{ M}$ de $(nBu)_4NClO_4$, Cette 2^{ème} série permettra de voir si le solvant et l'électrolyte support influent sur l'absorbance.

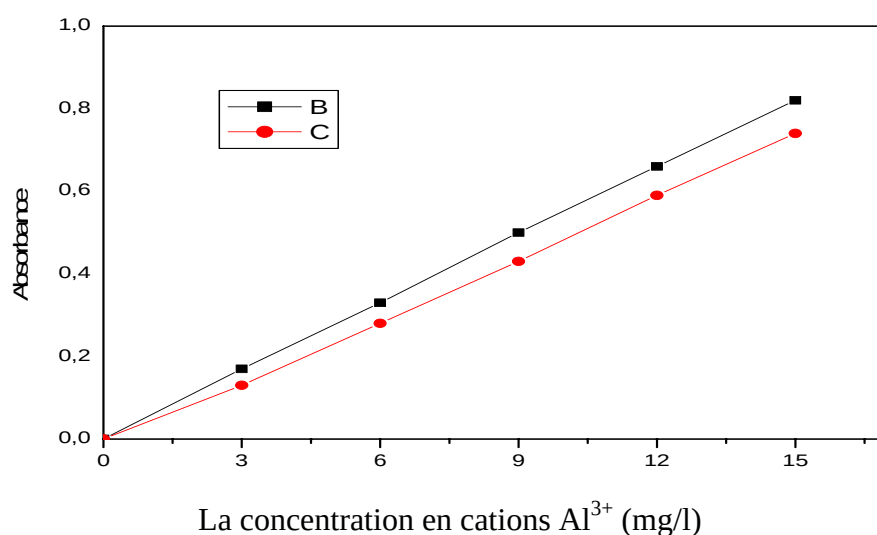
A partir des absorbances obtenues pour ces séries de solutions, on trace les courbes d'étalonnage de l'absorption atomique du cation Al^{3+}

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau IV. 3 : Analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme
des solutions contenant les cations Al^{3+} .

Concentration en Al^{3+} (mg/l) dans H_2O	Absorbance	Concentration en Al^{3+} (mg/l) dans $\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$	Absorbance
3	0,17	3	0,13
6	0,33	6	0,28
9	0,50	9	0,43
12	0,66	12	0,59
15	0,82	15	0,79

A partir de ces données on trace les courbes d'étalonnage de l'absorption atomique du cation Al^{3+}



B : en solution dans l'eau

C : en solution dans l'eau contenant 2% (CH_3NO_2 + 0,1 M $(\text{nBu})_4\text{NClO}_4$)

Figure 8 : Courbe d'étalonnage de l'absorption atomique des cations Al^{3+}

On remarque :

- une linéarité entre l'absorbance et la concentration en Al^{3+} .
- un écart faible entre les deux courbes d'étalonnage, ce qui veut dire que le nitrométhane et le perchlorate de tétrabutylammonium n'influent pas sur l'absorbance.

- Analyse des solutions d'électrolyse

Au cours de l'oxydation de la plaque d'aluminium à un potentiel $E = 1V/ECS$ dans une solution de 20 cm³ de nitrométhane contenant 0,1 M de (nBu)₄NClO₄, on prélève 1 cm³ de la solution d'électrolyse après passage de 15, 20, 25, 30, 35 et 40 Coulombs à laquelle on ajoute 49 cm³ d'eau distillée. Ces solutions sont analysées par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme dans les mêmes conditions citées ci-dessus.

Après extrapolation des absorbances trouvées dans le cas de nos solutions d'électrolyse, sur la droite d'étalonnage (C) on détermine les concentrations correspondantes, puis on détermine la masse d'aluminium en milligramme. On calcule le degré d'oxydation des cations d'aluminium en utilisant la loi donnée en page 50.

Tableau IV. 4 : Analyse des solutions d'électrolyse

Nombre de coulombs passés dans la solution d'électrolyse	15	20	25	30	35	40
Absorbance	0,09	0,15	0,18	0,20	0,27	0,31
Masse de l'aluminium (mg) dans la solution d'électrolyse	2,29	3,47	4,06	4,56	5,82	6,61
Masse théorique de Al ⁺ (mg)	4,2	5,6	6,9	8,4	9,8	11,1
Masse théorique de Al ³⁺ (mg)	1,4	1,8	2,3	2,8	3,3	3,7
Degré d'oxydation des cations aluminium dans les solutions d'électrolyse	1,83	1,61	1,72	1,84	1,68	1,69

D'après ces résultats, le degré d'oxydation des cations d'aluminium est du même ordre que celui calculé par gravimétrie.

Les résultats trouvés soit par gravimétrie ou par la spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme confirment que l'oxydation de l'aluminium dans les solvants organiques ne conduit pas à la formation directe des cations Al³⁺.

IV. 3. 2. Détermination du degré d'oxydation du mercure [7]

Mesurer la perte de masse d'une nappe de mercure après électrolyse s'avère quasiment impossible, d'autant plus que la nappe va contenir des traces de solvant, de l'électrolyte support, d'eau (si on a lavé la nappe après électrolyse) et de sel formé tel que le perchlorate de mercure par exemple.

A la difficulté de mesurer cette perte de l'ordre de quelques milligrammes, s'ajoute une erreur liée à la formation possible du cation Hg^+ et son oxydation en Hg^{2+} .

Pour ces raisons on propose d'utiliser la méthode suivante :

Une quantité de mercure dont la masse varie entre 4 et 12 mg est déposée sur une mini électrode d'or. L'électrode auxiliaire est constituée par un cylindre de grande surface (15cm^2) placé autour de la goutte de mercure dans le même compartiment de la cellule qui contient aussi l'électrode de référence (ECS).

On mesure la quantité de courant nécessaire pour faire disparaître par oxydation à potentiel contrôlé, la goutte de mercure. La fin de l'électrolyse est décelée lorsque le courant d'oxydation est très faible : il passe d'une valeur de 100 à 200 μA pendant l'électrolyse, à une valeur inférieure à 0,5 μA .

Les réactions d'oxydation possibles s'écrivent :



La réaction (54), si elle peut avoir lieu au potentiel imposé, est minimisée par la surface, de l'ordre de 3 mm^2 , de la mini goutte de mercure utilisée. En effet, le mercure est fixé sur la surface de l'anode tandis que les ions mercureux sont en solution et en faible concentration.

L'électrode auxiliaire est introduite dans le même compartiment que l'anode car s'il se forme des ions mercureux, ceux-ci iront préférentiellement se réduire sur la cathode évitant ainsi d'intervenir selon la réaction (54).

Manipulation :

On met en contact l'embout d'or de l'électrode tournante et une gouttelette de mercure, on plonge l'électrode dans le solvant qui contient 0,1 M de l'électrolyte support avec un anion non complexant.

La solution est agitée, on impose un potentiel convenable à l'électrode et on laisse l'oxydation se poursuivre pendant plusieurs heures (entre 5 et 8 heures).

Le potentiel imposé lors de l'électrolyse est $E = 1,02 \text{ V/ECS}$.

Le tracé de la courbe voltampérométrique montre que l'or s'oxyde à 1,6 V/ECS, par conséquent seule la réaction d'oxydation de mercure est possible.

Les valeurs de n , mesurant le degré d'oxydation, sont précises et reproductibles sans ambiguïté. A titre d'exemple, trois mesures faites dans le nitrométhane en présence de 0,1 M de Et_4NClO_4 ou LiClO_4 ont donné les résultats suivants : 1,00 ; 0,98 et 1,02. On en déduit donc que dans le cas des milieux non complexant, seul l'ion mercurieux se forme.

Après électrolyse en milieu ClO_4^- , on a essayé de faire une voltamétrie cyclique sur une électrode à disque de platine. On n'a pas détecté d'espèce Hg^+ , ce qui prouve que l'ion mercurieux formé est immédiatement réduit sur la cathode, ou réagit pour donner un précipité, ou encore se dismute.

Les résultats obtenus sont présentés ci - dessous :

Tableau IV.5 : Calcul du degré d'oxydation du mercure en milieu non complexant

Solvant	Anion	m Hg (mg)	E/ECS	I μA	Q (Cb)	n
CH_3NO_2	ClO_4^-	5,2	1,05	110	2,59	1,03
	BF_4^-	4,9	1,02	130	2,36	1,00
	PF_6^-	5,4	1,02	140	2,65	1,02
	SbF_6^-	4,1	1,02	140	2,00	1,01
CH_3CN	ClO_4^-	6,7	0,80	220	3,19	0,99

Tenant compte de ces résultats, on considère dans nos expériences que l'oxydation du mercure donne naissance à des cations Hg^+ .

Electropolymérisation du 1,3-dioxolane par dissolution anodique des métaux

CHAPITRE

V

▲ ▲ ▲ ▲

Polymérisation cationique
chimique par les sels
métalliques

Electropolymérisation du
1,3-dioxolane en masse et en
solution

▲ ▲ ▲ ▲

Chapitre V - Electropolymérisation cationique du 1,3-dioxolane par dissolution anodique des métaux

V. 1 Polymérisation cationique chimique par les sels métalliques

Afin de montrer l'efficacité des cations métalliques vis-à-vis la polymérisation, G. Silva [10] a testé le cation d'aluminium issu du $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ additionné directement au monomère. Les rendements sont appréciables (tableau V.1) ce sel étant très hygroscopique est déshydraté à des températures avoisinant les 100 °C malgré l'instabilité des perchlorates. On relève la remarque suivante : le sel commercial $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ très hygroscopique ,ne peut acquérir son activité catalytique par simple effet d'un vide dynamique, mais un chauffage s'impose et la déshydratation est d'autant plus efficace que le vide atteint une meilleure valeur. Cette observation qui justifie l'utilisation d'une technique manipuloire assez délicate est l'une des raisons qui nous a poussé à générer ces amorceurs (cations métalliques) électrochimiquement.

Tableau V .1 : Polymérisation du 1,3- dioxolane par le cation d'aluminium
issu du $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

	Solution	Durée sous azote (jours)	Rendement %	$\overline{M}_p$
$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,3-dioxolane	2	86	7186
	1,3-dioxolane + $10^{-1}\text{M Bu}_4\text{NClO}_4$	2	79	2697
	1,3-dioxolane + CH_3NO_2	3	87	4359
	1,3-dioxolane + CH_3NO_2 + $10^{-1}\text{M Bu}_4\text{NClO}_4$	3	82	4024
$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,3-dioxolane + CH_3NO_2 + $10^{-1}\text{M Bu}_4\text{NClO}_4$	3	86	11600

Conditions opératoires : [1,3-dioxolane] = 4M, masse de l'aluminium= 7 mg, T= 20 C°

V.2 Electropolymérisation du 1,3- dioxolane en masse et en solution

Procédé de la polymérisation

En polymérisation cationique, les sites des acétals cycliques sont très sensibles aux impuretés, et notamment aux traces d'eau ; les différents réactifs utilisés sont purifiés.

Purification des réactifs

- Le 1,3-dioxolane $C_3H_6O_2$ commercialisé par la société Prolabo, a les propriétés physiques suivantes : $M = 74,08$, $T_{eb} = 75^\circ C$, $d = 1,064$, $n = 1,4000$ il est d'abord séché sur la potasse pendant 3 jours pour éliminer les peroxydes, ensuite filtré et distillé sur $MgSO_4$ anhydre.
- Le dichlorométhane CH_2Cl_2 : ce solvant est d'un usage très courant dans la polymérisation des acétals cycliques et en particulier le 1,3-dioxolane. Ce solvant qui est commercialisé par la société Merck est d'une pureté de 98%, et a les propriétés physiques suivantes : $T_{eb} = 40^\circ C$, $d = 1,3266$ ^{20/4}, $n = 1,4242$, Il est soluble dans l'alcool et l'éther. Le dichlorométhane est séché sur $MgSO_4$ anhydre pendant 48 heures, filtré puis distillé sur $MgSO_4$ anhydre et stocké à l'abri de la lumière ; Il est distillé avant chaque utilisation.
- Le nitrométhane CH_3NO_2 est commercialisé par la société Merck d'une pureté de 98%, il a les propriétés physiques suivantes : $T_{eb} = 100,8^\circ C$, $d = 1,1371$ ^{20/4}, $n = 1,3817$, il est soluble dans l'alcool, l'éther et l'acétone. Le nitrométhane est séché sur $MgSO_4$ anhydre durant 48 heures puis filtré et distillé sur $MgSO_4$ anhydre et stocké à l'abri de la lumière. Avant chaque utilisation il est distillé.
- L'acétonitrile CH_3CN est commercialisé par la société Merck d'une pureté de 99%, il a les propriétés physiques suivantes :

$T_{eb} = 81,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d=0,7822^{20/4}$, $n= 1,3441$, il est soluble dans l'alcool et l'éther, il est séché sur MgSO_4 anhydre durant 48 heures puis filtré et distillé sur MgSO_4 anhydre et stocké à l'abri de la lumière. Avant chaque utilisation il est distillé.

- Le perchlorate de tetrabutylammonium n $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ (Fluka) 98%, $T_f = 212\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il est séché durant 48 heures à 100°C sous pression réduite [35, 65].

Description de l'expérience

Dans une cellule d'électrolyse on introduit 20 ml du solvant additionné de 0.1 M de $(\text{nBu})_4\text{NClO}_4$ et on soumet le système à une agitation continue et à un barbotage d'azote pendant 30 minutes, puis on fait passer une quantité de courant à potentiel constant $E = 1\text{ Volt}$, en présence d'une électrode d'aluminium ou d'une nappe de mercure. La méthode électrochimique utilisée est la chronocoulométrie. Après avoir terminé l'électrolyse, on ajoute en général 10 ml du monomère (cas d'une polymérisation en solution) et on laisse la cellule sous barbotage pendant 3 jours.

La purification du polymère

Dans le cas d'une polymérisation en solution, on évapore tout d'abord le solvant utilisé; puis le polymère visqueux est dissout avec le minimum de dichlorométhane puis précipité dans du méthanol pur refroidi à 0°C , une poudre blanche du polymère est récupérée par filtration et est lavée plusieurs fois par le méthanol et séchée sous vide à 40°C ensuite pesé. Sa masse nous permet de calculer le rendement.

Le rendement et le degré de polymérisation sont calculé comme suit :

$$\text{Rendement} = \frac{\text{masse du polymère}}{\text{masse du monomère}} \cdot 100 \quad (55)$$

$$\text{DP}_n = \frac{\overline{\text{Mn}}}{\text{masse molaire du 1,3 – dioxolane}} \quad (56)$$

La chromatographie par perméation de gel (GPC) est la technique utilisée pour déterminer les masses molaires moyennes $\overline{M}_p$ et $\overline{M}_n$ des poly(1,3- dioxolane).

Les échantillons sont analysés dans un appareillage constitué d'un injecteur Waters 590 équipé d'un détecteur réfractométrique différentiel Waters 410 et d'un enregistreur intégrateur Waters 745 B et en utilisant un jeu de trois colonnes d'ultrastyrigel (500, 10^3 , 10^4 Å, L= 30 cm, diamètre= 0,78 cm) et le THF comme solvant d'élution (débit= 1,2ml/mn). Les masses molaires moyennes $\overline{M}_p$ et $\overline{M}_n$ ont été déterminées en équivalents polystyrène. Ces analyses ont été effectuées au Laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux et des interfaces de Grenoble.

V. 2. 1 Electropolymérisation du 1,3- dioxolane en masse

Comme le 1,3-dioxolane a une constante diélectrique de valeur $\epsilon = 7,1$ (20°C) [124] et peut dissoudre l'électrolyte support, il va donc servir de monomère et de milieu de polymérisation.

Dans cette partie on étudie l'influence de trois paramètres sur l'électropolymérisation du 1,3 - dioxolane :

- L'influence de la concentration de l'amorceur,
- L'influence de la nature des cations amorceurs,
- L'influence de la température.

Dans tout les cas, la polymérisation est amorcée dans l'intervalle de la première heure qui suit la fin de l'électrolyse, la viscosité augmente au fur et à mesure avec échauffement de la solution et apparition des taches blanches qui se propagent, au bout de trois jours; la solution prend en masse et devient toute blanche.

V. 2. 1. 1 Influence de la concentration en amorceur

Pour étudier l'influence de la concentration de l'amorceur, on a effectué l'électrolyse en fonction de la quantité de courant (tableau V.2). D'après les résultats obtenus, on remarque que le rendement augmente avec la concentration en amorceur et il en est de même pour la masse molaire moyenne en poids et en nombre du poly (1,3-dioxolane) [125].

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant

Tableau V.2 : Electropolymérisation du 1,3- dioxolane pur. Influence de la concentration des cations d'aluminium

Potentiel appliqué (V)	Charge passée (Cb)	Concentration en amorceur (mol/l)	Rendement (%)	$\overline{M}_p$	$\overline{M}_n$	I
1	20	$7,5 \times 10^{-3}$	42	18241	10654	1,71
1	40	$1,3 \times 10^{-2}$	62	26710	14600	1,82

Conditions opératoires : Anode Al ; volume de 1,3-dioxolane= 20 cm³;
temps de réaction = 3 jours sous azote ; T= 20°C ; 0,1 M de (nBu)₄NClO₄.

V. 2. 1. 2 Influence de la nature de l'anode

Pour étudier l'influence de la nature de l'anode (cations amorceurs), on a réalisé l'électrolyse en faisant passer une quantité de courant calculée de telle façon que la même concentration en amorceur est conservée, en tenant compte qu'en oxydant la nappe de mercure on forme des cations Hg⁺.

Tableau V. 3 : Electropolymérisation du 1,3-dioxolane pur. Influence de la nature des cations amorceurs.

Anode	Potentiel appliqué (V)	Charge passée (Cb)	Concentration en amorceur (mol/l)	Rendement (%)	$\overline{M}_p$	$\overline{M}_n$	I
Al	1	20	$7,5 \times 10^{-3}$	42	18241	10654	1,71
Hg	1	3	$7,5 \times 10^{-3}$	47,56	21993	14123	1,55

Conditions opératoires : volume de 1,3-dioxolane= 20 cm³; temps de réaction = 3 jours sous azote ; T= 20°C ; 0,1 M de (nBu)₄NClO₄.

D'après les résultats portés dans le tableau ci-dessus, la polymérisation cationique amorcée par les cations d'aluminium ou de mercure donne des polymères avec des

masses molaires moyennes en poids du même ordre. Néanmoins l'indice de polydispersité du poly (1,3- dioxolane) est meilleur lorsque les cations de mercure assurent l'amorçage. Le rendement varie peu avec la nature de l'amorceur.

V. 2. 1. 3 Influence de la température

Pour examiner l'influence de la température sur la polymérisation, on a prévu de tester trois températures : 18°C, 0°C et – 20°C.

Les résultats sont donnés dans le tableau qui suit :

Tableau V.4 : Electropolymérisation du 1,3-dioxolane pur. Influence de la température

T (C°)	Rendement %	$\overline{M}_p$	$\overline{M}_n$	I
18	47,25	6729	4093	1,32
0	65,86	8811	5047	1,74
-20	60,94	9743	5883	1,65

Conditions opératoires : Anode Al ; volume de 1,3-dioxolane= 20 cm³; [Amorceur]= 1,3.10⁻² M ; E= 1 volt/ECS ; Temps de réaction = 2 jours sous azote ; T= 20°C ; 0,1 M de (nBu)₄NClO₄.

La masse molaire moyenne en poids des polymères croît lorsque la température baisse, ce qui est généralement observé pour la polymérisation ionique ; mais la variation n'est pas si grande (8811-9743). Ceci peut être expliqué par la présence des réactions de transfert ou de terminaison qui augmentent avec la température.

L'abaissement de la température entre 18 et -20°C a permis de mettre en évidence une certaine croissance du rendement et des masses molaires moyennes, ce qui est également caractéristique des polymérisations cationiques avec la participation de réactions de transfert et de terminaison [10]. On constate aussi que le degré de polymérisation diminue avec l'augmentation de la température, il passe de 79 à 68 et puis à 55. Les polymères représentent des indices de polydispersité faibles. On constate une amélioration de l'indice de polydispersité qui tend vers la valeur 1, lorsque la température est voisine de 18°C.

V . 2. 2 Electropolymérisation du 1,3- dioxolane en solution

V . 2. 2. 1 Influence de la concentration en 1,3- dioxolane sur la polymérisation

L'électrolyse est effectuée dans le mélange monomère + solvant, après l'avoir purgé avec de l'azote. On applique un potentiel $E=1V/ECS$ de manière à n'oxyder que la plaque d'aluminium. Les résultats sont donnés dans le tableau V.5.

Tableau V. 5 : Electropolymérisation du 1,3-dioxolane dans le nitrométhane. Influence de la concentration initiale en monomère

Concentration molaire en 1,3- dioxolane M	Rendement %	$\overline{M}_p$	$\overline{M}_n$	I
2,87	18	12122	9444	1,21
4,10	54	19259	14018	1,37
4,78	68	21771	11767	1,85
5,38	65	24956	15316	1,62
6,15	60	36858	18883	1,95

Conditions opératoires : Anode : Al ; [Amorceur]= $1,3 \cdot 10^{-2}$ M ; $E=1$ volt/ECS ; $T=20^\circ C$; 0,1 M de $(nBu)_4NClO_4$.

On remarque qu'on augmentant la concentration en monomère de 2,87 à 4,78 M, le rendement en poly (1,3-dioxolane) augmente, ceci veut dire que la vitesse de réaction semble être linéairement dépendante de la concentration, ceci est mentionné dans plusieurs polymérisations cationiques [73]. Mais au-delà de cette concentration le rendement se stabilise, ceci est probablement dû à la réversibilité de la réaction de polymérisation du 1,3-dioxolane, à l'existence de compétitivité dans la réaction de propagation entre les chaînes polymère - polymère et polymère – monomère.

La masse molaire moyenne en poids du poly (1,3- dioxolane) augmente aussi avec la concentration initiale en monomère. Ceci peut être expliqué par le fait qu'en augmentant la concentration en monomère, les chaînes en croissance du polymère s'additionnent de plus en plus aux unités monomériques, et ainsi on obtient un produit à haut poids moléculaire. En augmentant la concentration de 2,87 à 6,15 M, le degré de polymérisation des polymères augmente de 127 à 254.

V. 2. 2. 2 l'influence du solvant sur la polymérisation

Pour voir si le caractère du solvant et sa constante diélectrique, ont une influence sur la polymérisation du 1,3-dioxolane, on a prévu de faire la polymérisation dans le dichlorométhane, le nitrométhane et l'acétonitrile. On rappelle que le dichlorométhane est considéré comme solvant de polarité moyenne avec une constante diélectrique faible et le nitrométhane et l'acétonitrile sont des solvants polaires avec une constante diélectrique plus élevée (les constantes diélectriques sont mentionnées au chapitre IV, page 44).

L'électrolyse a été effectuée dans le solvant désaéré, auquel on a ajouté le monomère. Les résultats de la polymérisation du 1,3- dioxolane sont portés dans le tableau suivant :

Tableau V. 6 : Polymérisation du 1,3-dioxolane en solution : Influence de la nature du solvant.

Solvant	Rendement %	$\overline{M}_p$
CH ₂ Cl ₂	80	4400
CH ₃ NO ₂	56	2700
CH ₃ CN	72	1030

Conditions opératoires : Anode Al ; [1,3- dioxolane] = 4,78 M ; [Amorceur]= $7,5 \times 10^{-3}$ M ;
E= 1 volt/ECS ; Temps de réaction = 3 jours sous azote ; T= 20°C ; 0,1 M de (nBu)₄NClO₄.

On remarque que le dichlorométhane donne le meilleur rendement parce qu'il est le moins polaire. Par contre le l'acétonitrile qui est le plus polaire a donné un rendement moyen. En effet, l'utilisation d'un solvant dans le milieu de polymérisation a donné des

polymères avec des masses molaires moyennes faibles par rapport à ceux synthétisés en masse, ceci peut être expliqué soit par le fait de la diminution de la concentration des espèces amorceur, car plus le solvant est polaire plus il s'adsorbe beaucoup mieux sur l'anode, en provoquant la diminution de la diffusion de ces cations dans la solution d'électrolyse ; soit par le fait de la diminution de réactivité de ces cations (Al^{3+}) vis-à-vis du monomère. Cette diminution est due à leur complexation avec le solvant comme c'est le cas avec l'acétonitrile [93,94], ou bien par la conjugaison des deux effets.

D'après ces résultats, le dichlorométhane est le meilleur solvant pour la synthèse des polymères en rendement et en masse molaire moyenne.

- **Influence de la procédure de polymérisation sur $\overline{M}_p$**

La concentration étant de 4,78 M en monomère dans le nitrométhane ; en comparant le résultat donné dans le tableau V.6 (lorsque l'électrolyse a été faite dans le solvant auquel on a ajouté le monomère) avec le résultat donné dans le tableau V.5 (cas d'électrolyse faite dans le mélange monomère et solvant), on remarque que la masse molaire moyenne en poids est beaucoup plus élevée dans ce dernier cas. On pense que les cations d'aluminium ont plus tendance à se complexer avec le monomère qu'avec le solvant quand ils se retrouvent dans le mélange (monomère + solvant) et ceci a déjà été mentionné par G.Pierre et col [7].

Caractérisation des polymères synthétisés

CHAPITRE VI



Caractérisation par la
spectroscopie infrarouge

Etude par RMN¹H

Comportement thermique

Morphologie des produits



Chapitre VI - Caractérisation des polymères synthétisés

VI. 1 Caractérisation par la spectroscopie infrarouge

Après purification et séchage des polymères on a analysé nos échantillons par spectroscopie infrarouge, les échantillons sont préparés dans le KBr sous forme de pastilles. L'analyse a été faite dans un appareil de marque Mania-IR 560 Esp.

L'identification et la confirmation de la présence des groupements caractéristiques de chaque polymère peut se faire par l'analyse des spectres infrarouge par transformée de Fourier FTIR. Par simple comparaison avec le spectre du monomère – en se basant sur les données théoriques concernant le mode vibrationnel de quelques groupements chimiques – la modification chimique, si elle existe, peut apparaître.

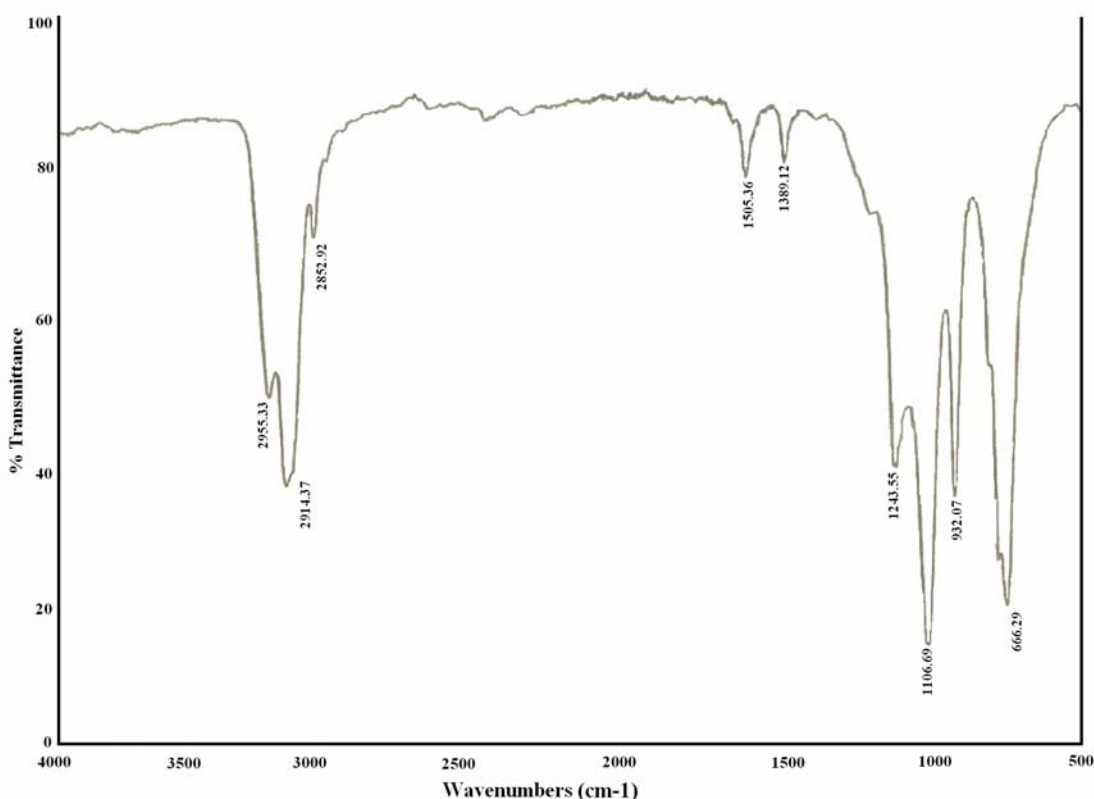


Figure 9 : Spectre infrarouge du 1,3 - dioxolane

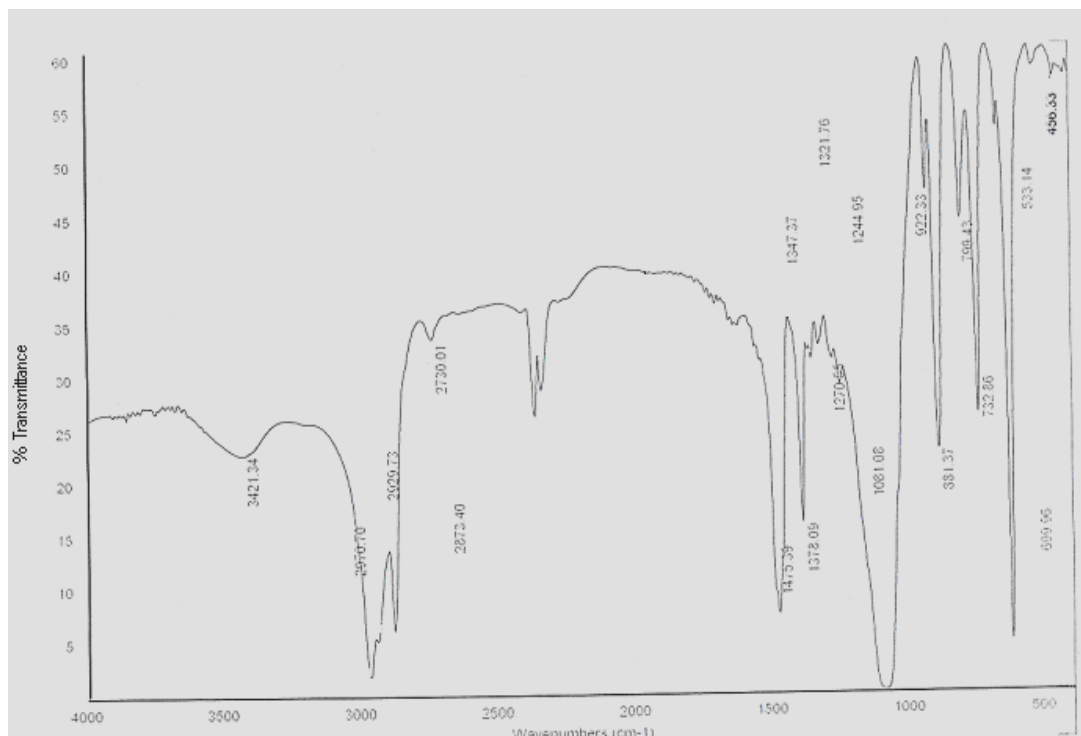


Figure 10 : Spectre infrarouge du poly(1,3 – dioxolane)

L'analyse qualitative du spectre présenté dans la figure 10 du poly (1,3- dioxolane) montre une forte ressemblance avec celui du monomère 1,3- dioxolane présenté dans la figure 9. En comparant les deux spectres on observe la présence des mêmes pics, car les deux produits ont les mêmes liaisons chimiques.

Le spectre du poly (1,3- dioxolane) révèle la présence d'une bande large à $3421,34 \text{ cm}^{-1}$ que l'on attribue au mode de vibration de valence des groupements hydroxyles -OH appartenant au domaine $3300\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$, ce qui est expliqué par une teneur en humidité [126].

On constate aussi la présence de quatre pics $2970,70$; $2929,73$; $2873,40$ et $2730,01 \text{ cm}^{-1}$ qui appartiennent au domaine $2850\text{-}2970 \text{ cm}^{-1}$ et que l'on attribue à la vibration de valence de la liaison C-H dans le groupement méthylène, et aux vibrations de déformation $1475,39$; $1378,09$; $1347,37$ et $1321,76 \text{ cm}^{-1}$ qui se définissent dans le domaine $1350\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$.

On observe aussi une bande forte et fine qui se situe à $1081,08\text{ cm}^{-1}$ que l'on attribue à la vibration de valence de la liaison C-O-C dans la chaîne polymérique, et qui appartient au domaine de vibration de valence $900\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. Elle est du même ordre que celle trouvée dans les travaux précédents [29,53-55].

Le tableau suivant donne les bandes caractéristiques du monomère et du polymère correspondant :

Tableau VI. 1 : Les bandes caractéristiques dans le poly(1,3- dioxolane)

Domaine (cm^{-1})	Bandes observées (cm^{-1})	Fonction	Type de vibration
3300 –3500	3421,34	OH	valence
2850-3000	2970,70 ;2929,73 ;2873,40	CH_2	valence
1350-1500	1475,39 ;1378,09 ;1347,37 ;1321,76	CH_2	déformation
900-1300	922,33 ; 1081,08 ; 1270,65	C-O-C	valence

L'analyse des spectres infrarouge de nos polymères est en accord avec celles obtenues par G.Silva lorsque elle a polymérisé le 1,3-dioxolane par la polymérisation cationique habituelle [10].

VI. 2 Etude par RMN¹H

Les polymères obtenus sont caractérisés par RMN ¹H dans un appareil Bruker AC250 (250 MHZ).Les différents protons observés et leurs déplacements chimiques sont portés dans le tableau suivant :

Tableau VI. 2 : Déplacements chimiques du 1,3-dioxolane et du poly(1,3- dioxolane)

Solvant : CDCl_3

Produits	Groupement étudié	Déplacements chimiques δ (ppm)
1,3-dioxolane	-OCH ₂ O-	4,80
	-OCH ₂ CH ₂ O-	3,80
Polydioxolane *	-OCH ₂ O-	4,76
	-OCH ₂ CH ₂ O-	3,73
Polydioxolane**	-OCH ₂ O-	4,76
	-OCH ₂ CH ₂ O-	3,70

* : polymérisé par voie chimique [10,35]

** : polymérisé par dissolution anodique

Les spectres de RMN ^1H du 1,3-dioxolane et du poly(1,3-dioxolane) sont représentés respectivement sur les figures 11 et 12.

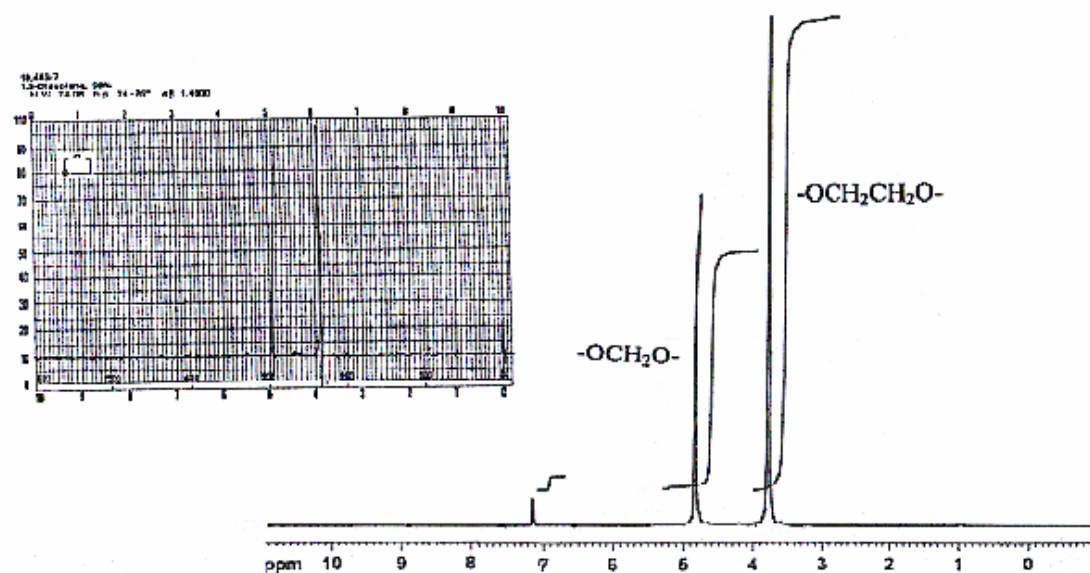


Figure 11 : Spectre RMN ^1H (250 MHz) du 1,3-dioxolane

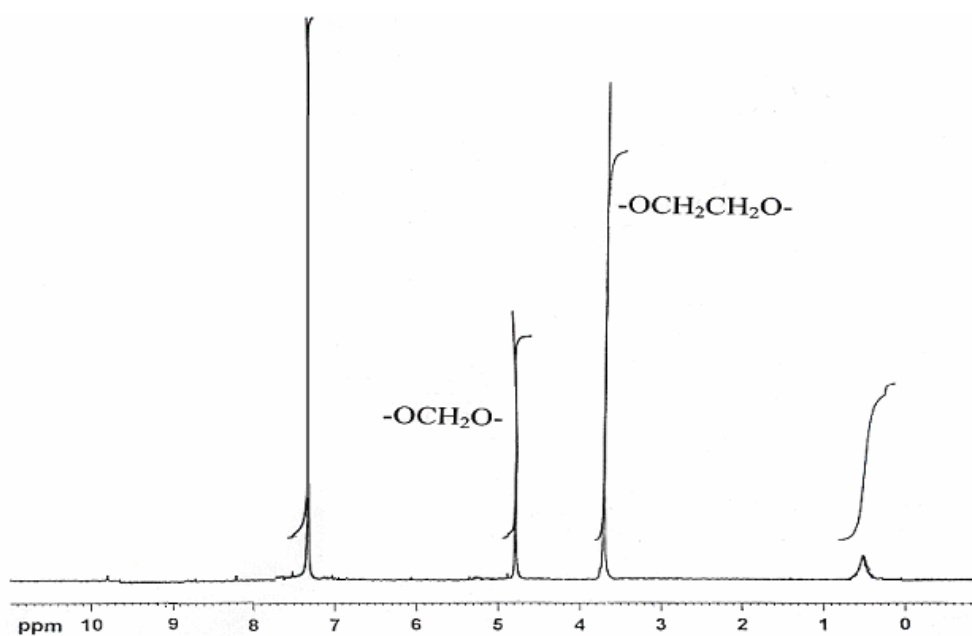


Figure 12 : Spectre RMN ^1H (250 MHz) du poly(1,3-dioxolane)

L'examen des deux spectres montre :

- Un singulet à 4,76 ppm correspondant au groupement méthylène des fonctions acétals $-(OCH_2O)-$ présents dans la chaîne du polydioxolane, situé en rapport avec le même signal du monomère (1,3-dioxolane) résonnant à 4,80 ppm.
- Un singulet à 3,70 ppm correspondant au groupement $-(OCH_2CH_2O)-$ de la chaîne polydioxolane, situé en rapport avec le même signal du monomère (1,3-dioxolane) qui résonne à 3,80 ppm.

VI.3 Comportement thermique

Les méthodes thermiques d'analyse apportent des résultats complémentaires aux techniques d'analyse qualitative de notre produit. L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) est une technique de choix pour caractériser les phénomènes endothermiques ou exothermiques. Cette analyse a été effectuée dans le laboratoire de cristallographie (CRISMAT) de Caen.

On enregistre la différence de température entre l'échantillon et un corps de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température exploré. La différence de température observée entre les deux échantillons, est le résultat de changements de phases, cristallisations ou réactions chimiques qui consomment ou libèrent de la chaleur au sein de l'échantillon.

Cette différence atteint son maximum quand la vitesse de production ou de consommation de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre l'échantillon et son environnement. Elle diminue ensuite plus au moins lentement, jusqu'à ce que l'équilibre des températures soit de nouveau atteint.

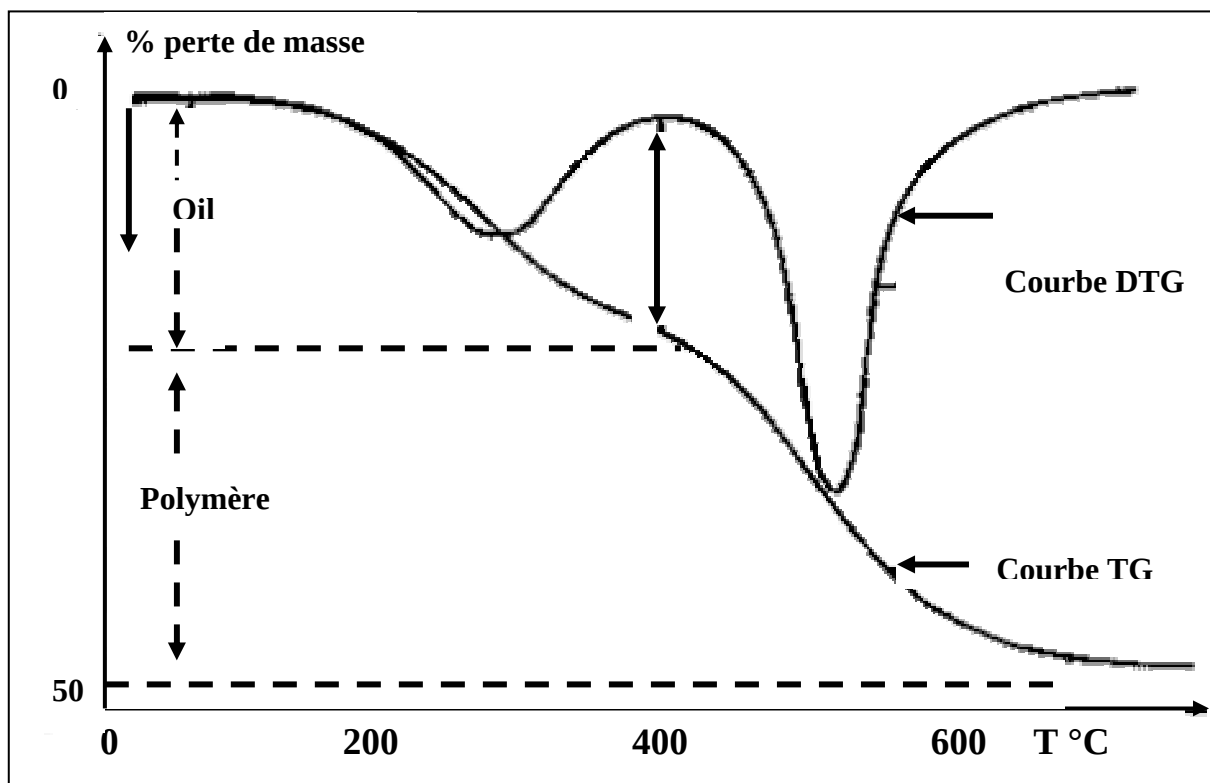


Figure 13 : Exemple de courbe thermogravimétrique TG et thermogravimétrique différentielle DTG de polymère.

La manipulation se fait sous gaz inerte (Argon), puis s'achève sous O_2 . Les échantillons sont généralement de l'ordre de 20 mg. Ils sont étudiés sur une plage de température pouvant aller de 25 °C à +250 °C à des vitesses de l'ordre de 3°C/mn. On utilise des creusets en Al.

L'utilisation de la dérivée de la courbe d'ATG permet de mieux distinguer les sauts, et par conséquent de déterminer le nombre de constituants d'un matériau complexe. On met deux creusets dans un four (un pour l'échantillon et un pour la référence). On chauffe de façon linéaire. On peut alors mesurer le flux thermique de compensation.

Tableau VI. 3 : Exemple de phénomènes thermiques.

ENDOTHERMIQUES	EXOTHERMIQUES
- Fusion - Ordre / Désordre	- Cristallisation

La figure 14 représente l'analyse thermogravimétrique TG, des échantillons PDXIC1-C4 synthétisés en solution à différentes concentrations en monomère entre 2,87 et 5,38 M, (tableau V.5). Les échantillons montrent respectivement une diminution régulière de la perte de masse entre 25 et 50°C, puis une chute à ce niveau de température, suivie d'une élévation (transition). Cette perte de masse diminue à nouveau de façon plus régulière.

Pour tous nos échantillons on observe une transition qui s'étale de 50 à 70°C selon le polymère (en rapport avec sa masse molaire moyenne). Cette transition est probablement liée à des pertes de molécules d'eau interfaciales adsorbées de manière physique par nos échantillons. Cependant, la présence d'eau dans les divers composés PDXL a été montrée par des analyses au FTIR.

Il est observé également que les échantillons PDXLC1-C4, présentent la même allure de courbe TG, ils subissent le même mécanisme de dégradation, ce qui laisse à penser qu'ils ont des séquences identiques dans leur structure. Seulement, il y a un décalage qui est plus visible surtout pour l'échantillon PDXLC4, au niveau des températures correspondant aux phénomènes subis. Une explication possible est celle de leur différence dans le nombre d'unités monomères. L'élimination de l'eau mise à part, la courbe TG confirme la pureté de nos échantillons.

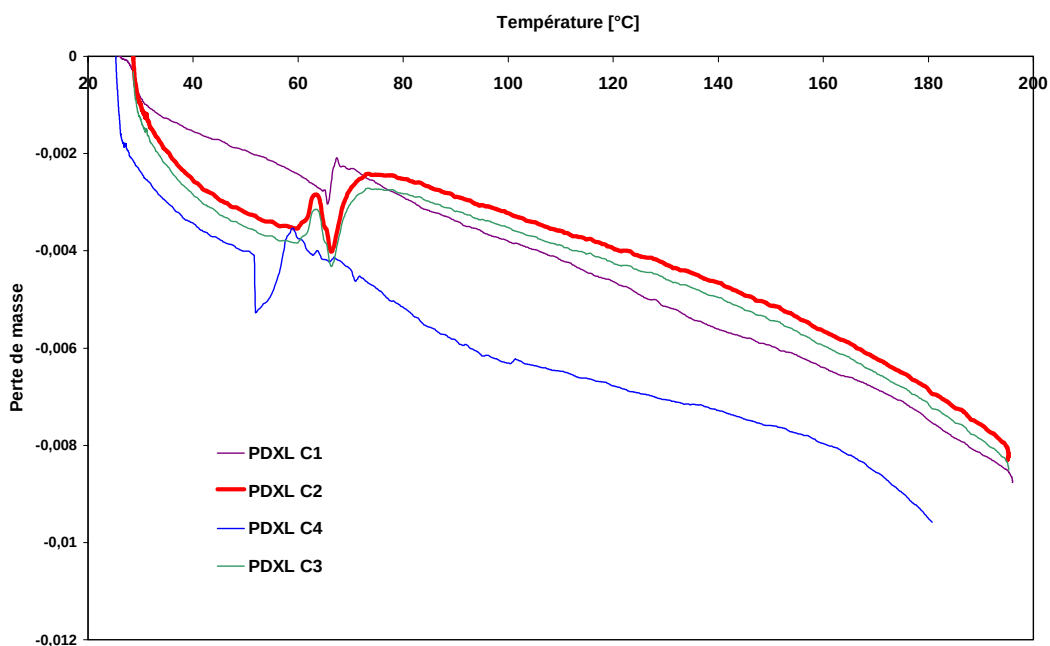


Figure 14 : Analyse thermogravimétrique

Le comportement de perte de masse qui a lieu respectivement au environ de 50 – 70°C, pour chaque composé est relatif à un phénomène endothermique. Il s'agirait probablement d'une fusion. D'ailleurs, la littérature a rapporté que les polydioxolanes présentent une fusion vers une température comprise entre 45 et 60 °C [10]. L'analyse thermique différentielle ATD a mis en évidence un phénomène endothermique qui conforterait cette hypothèse (figure 15).

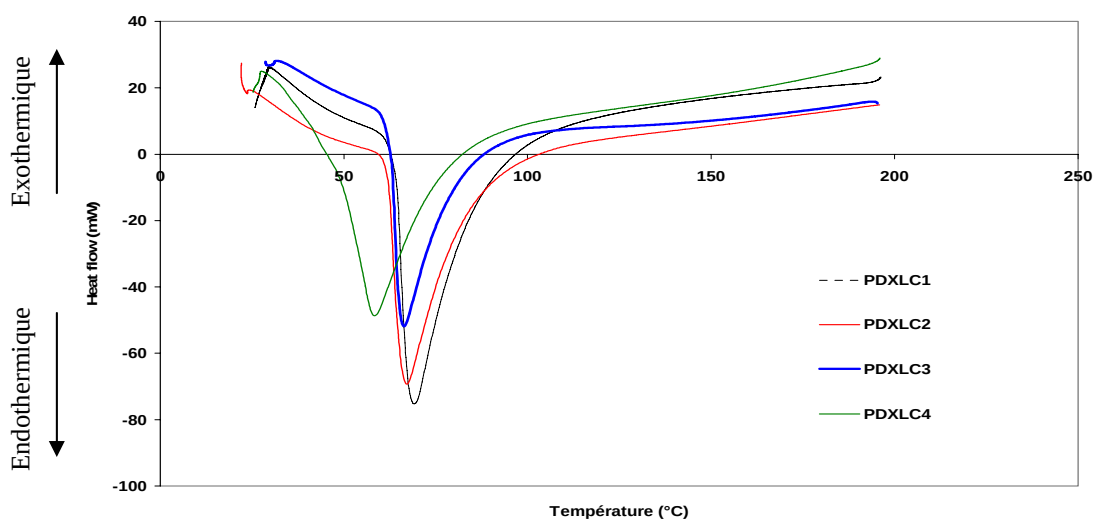


Figure 15 : Analyse thermique différentielle des échantillons PDXLC1-C4

- *Échantillons POLY20, POLY40*

Ils ont un comportement analogue dans la perte de masse à celui du PDXLC1-C4, mais moins accentué. Dans l'intervalle de température de 60 - 70°C, le phénomène observé est identique à celui des échantillons précédents. L'analyse ATD des échantillons POLY20, POLY40 synthétisés en masse (tableau V.2) présente un phénomène endothermique de la même manière que pour les autres échantillons PDXLC1-C4, mais également moins accentué.

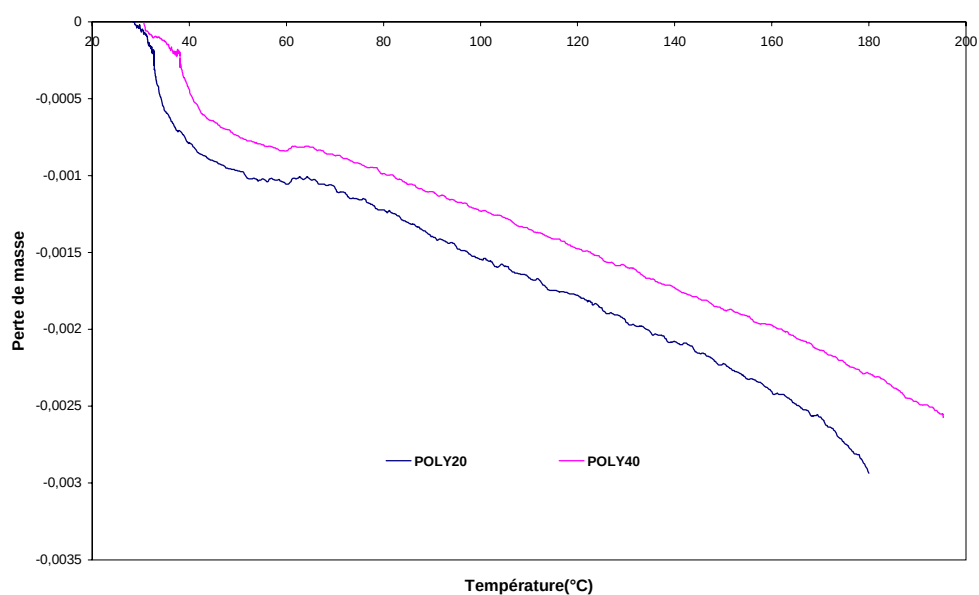


Figure16 : Analyse thermogravimétrique des échantillons POLY20, POLY40

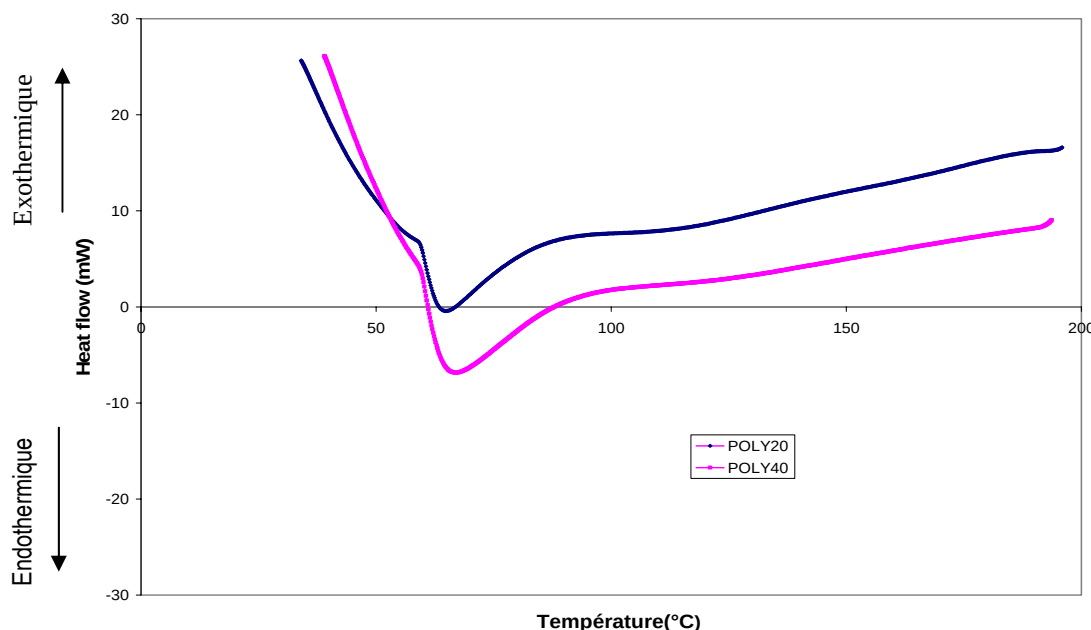


Figure17 : Analyse thermique différentielle des échantillons POLY20, POLY40

VI.4 Morphologie des produits

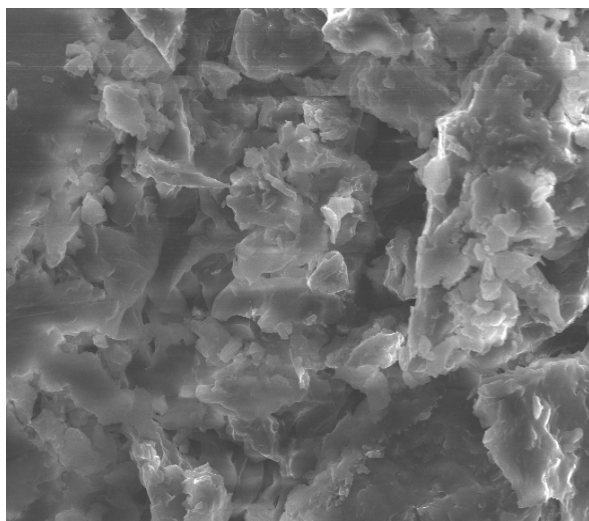
La microscopie à balayage électronique est une technique d'analyse des matériaux qui fournit des renseignements sur la taille et la forme des unités élémentaires, mais aussi sur leur état d'agglomération. Cette analyse a été effectuée dans le laboratoire de cristallographie (CRISMAT) de Caen.

L'objectif de l'analyse est l'observation de l'évolution de la microstructure obtenue pour chacune des différentes préparations expérimentales du poly (1,3-dioxolane) (voir tableaux V.2 et V.5). La préparation en vue de l'observation au M.E.B est réalisée sur la poudre déposée sur un support en graphite, suivie d'une métallisation par pulvérisation cathodique Au/Pd.

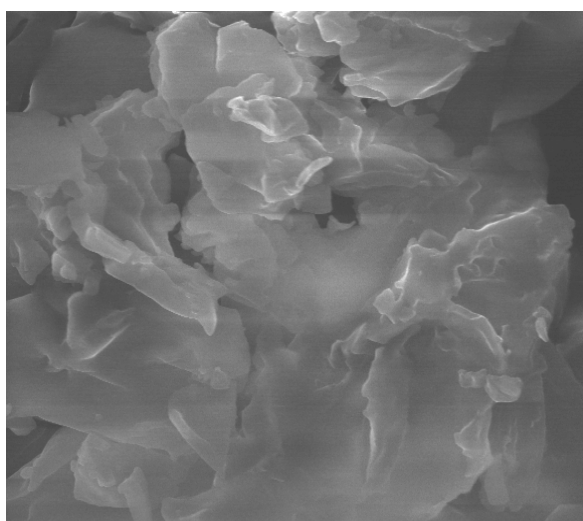
Le matériel utilisé est un M.E.B. LEO S 260 équipé :

- d'un détecteur d'électrons secondaires,
- d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés,
- d'un spectromètre à dispersion d'énergie (E.D.S.) de marque PGT, diode germanium (analyse chimique élémentaire),
- d'un système de numérisation des images.

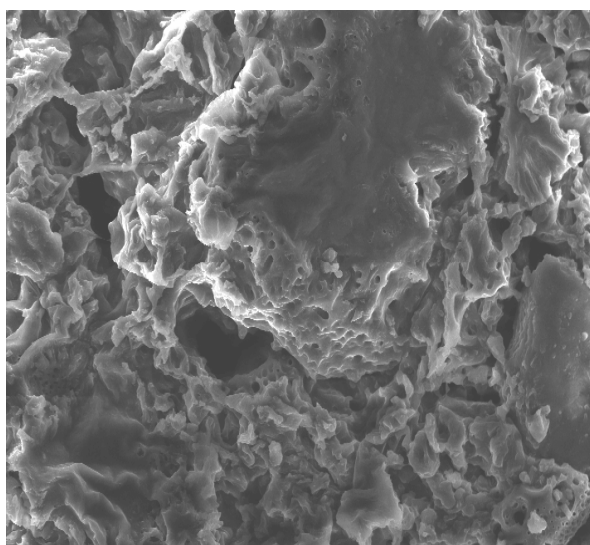
L'observation des échantillons au microscope électronique à balayage a montré une texture homogène de ces derniers.



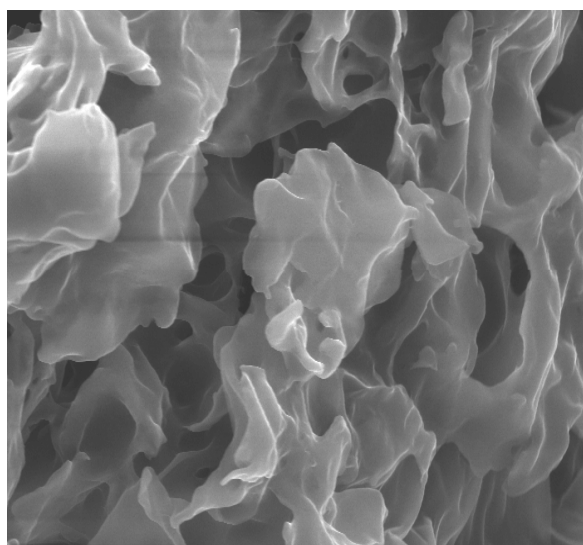
PDXLC1



PDXLC2



PDXLC3

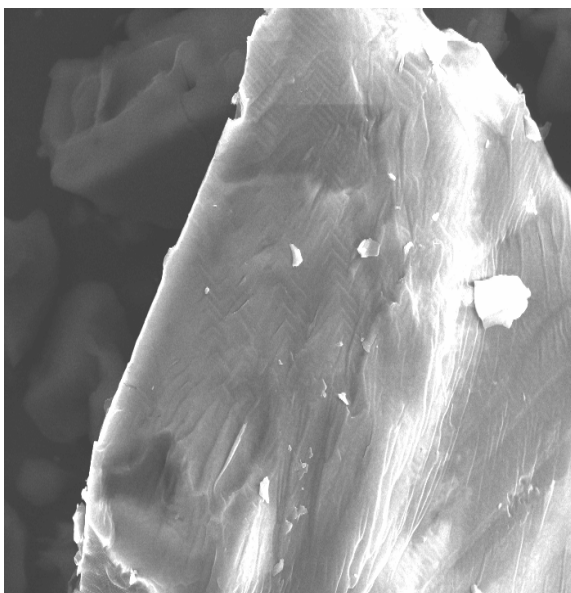


PDXLC4

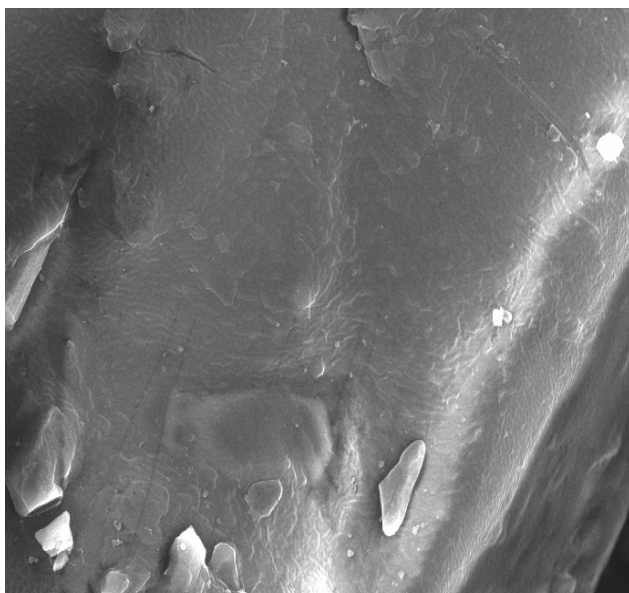
Figure 18 : Micrographie MEB des échantillons PDXLC1-4

Les micrographies MEB des échantillons PDXLC1-4, montrent une texture homogène lamellaire, avec une distribution irrégulière probablement due à une structure désordonnée (figure 18).

Par contre, les structures révélées par les échantillons POLY20 et POLY40, semblent lisses, plus ordonnées, leurs lamelles plus compactes. Ces deux échantillons ont été synthétisés en masse, alors que les quatre autres l'ont été en présence de solvant. A partir de là, on peut penser à une influence du solvant. Nos résultats sont similaires à ceux observés par R. ALAMO et col [127].



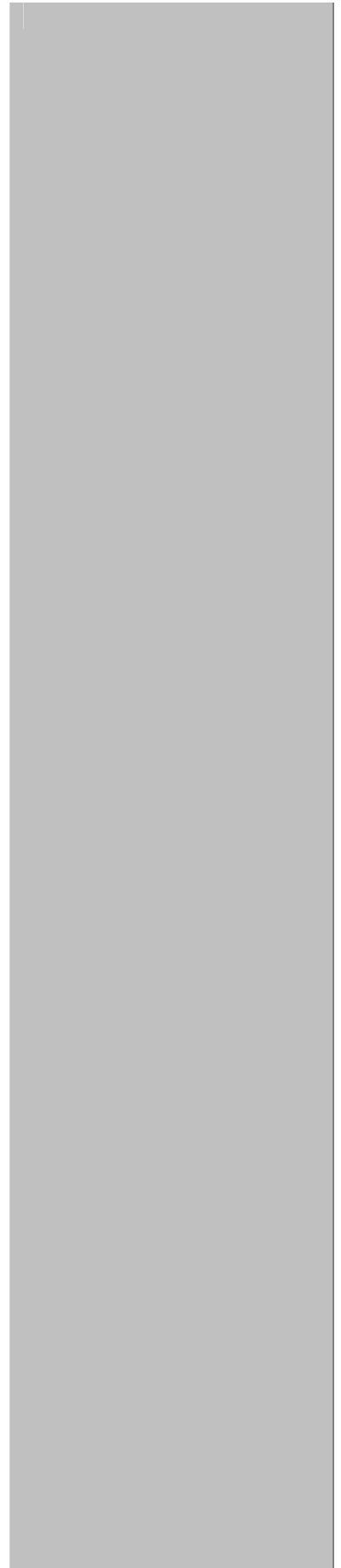
POLY 20



POLY 40

Figure 19 : Micrographie MEB des échantillons POLY 20 et POLY40

Conclusion



Conclusion

Dans ce travail nous avons montré qu'il est possible de synthétiser le poly(1,3-dioxolane) en utilisant des amorceurs cationiques générés par voie électrochimique. La génération électrochimique des cations métalliques à partir des anodes sacrificielles est une méthode adéquate pour la réaction d'amorçage de la polymérisation cationique. La nécessité d'utiliser un électrolyte support n'est pas un handicap, vu que l'anion ClO_4^- de l'électrolyte support est bien choisi, il est stable et faiblement nucléophile.

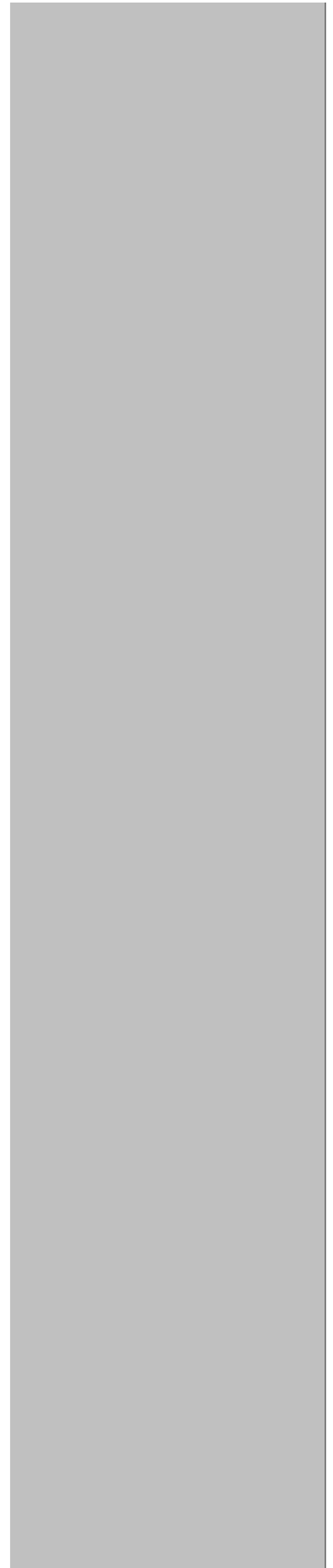
Nous avons montré aussi que le 1,3-dioxolane est électrochimiquement stable et qu'il n'intervient pas dans le processus de l'amorçage par son oxydation.

Nous avons déterminé le degré d'oxydation des cations aluminium issus par dissolution anodique en milieu organique, les méthodes d'analyses indiquent la présence des cations Al^+ qui s'oxydent en Al^{3+} par l'ion ClO_4^- de l'électrolyte support.

Nous avons pu polymériser le 1,3-dioxolane en masse et en solution par les cations métalliques d'aluminium générés par dissolution anodique, même dans des conditions défavorables des électrolyses c'est-à-dire en présence de fortes concentrations d'anions de l'électrolyte support, car cet anion ne doit être ni basique - pour ne pas favoriser le transfert de proton -, ni nucléophile pour ne pas participer dans le processus de terminaison. Alors que les avantages de cette méthode sont multiples, la dissolution de l'amorceur est immédiate, sa concentration est aisément connue par la mesure de la quantité de courant passée pendant l'électrolyse et la vitesse de son apparition en solution peut être contrôlée par l'intensité de courant de la dissolution anodique.

Enfin un certain nombre de métaux méritent d'être testés comme le chrome et le vanadium, de même pour une application éventuelle du poly(1,3-dioxolane) comme polymère conducteur, par insertion d'ion lithium, une étude de conductivité s'impose.

Bibliographie



Bibliographie

- [1] A.Gandini, H.Cheradame, Adv.Polym.Sci, «cationic polymerization», springer verlag, New york, 34/35, 1-22, 225-226, 1980.
- [2] J.Collomb, B.Morin, A.Gandini, H.Cheradame, Eur.Polym.J., 16(12), 1135-1144, 1980.
- [3] M.Abdel-Azzem, U .S.Yousef, G.Pierre, Eur.Polym.J., 32(1), 111-116, 1996.
- [4] U.S.Yousef, Eur.Polym. J., 34(5/6), 637-643, 1998.
- [5] S.H.El-hamouly, M.Abdel Azzem, U.S.Yousef, Eur.Polym.J., 29(9), 1271- 1275, 1993.
- [6] M.Abdel Azzem, S.H.El-hamouly, M.M.Azab, A.A.Hathoot, Eur.Polym.J., 31(4), 369-376, 1995.
- [7] G.Pierre, D.Limosin, N.E.Djellali , Makromol.Chem., 192, 2767-2775,1991.
- [8] U.Akbulut, L.Toppare, L.Turker, J.Polym.Sci : Polym.Chem.Edit., 23, 1631-1639, 1985.
- [9] S.K.Samal, B.Nyak, Polymer, 29, 2105-2110, 1988.
- [10] G.Silva, thèse, Grenoble, 1992.
- [11] M. Chanda, advanced polymer chemistry, Marcel Dekker, INC, 2, 2000.
- [12] G. Champetier, L.Monnerie, introduction à la chimie macromoléculaire, Masson §Cie, New York,12, 1969.
- [13] G .Sauvet, P.Sigwalt, « carbonation polymerization: general aspects and initiation », vol 3, comprehensive polymer science, the synthesis, characterization, reactions and application of polymer, G.Eastmond, A.Ledwith, S.Russo, P.Sigwalt , Pergamon Press, New York,39,579-618, 1989.
- [14] E.J.Goethals, S.Penszek, « cationic ring-opening polymerization: introduction and general aspects »,vol 3, comprehensive polymer science, the synthesis, characterization, reactions and application of polymer, G.Eastmond, A.Ledwith, S.Russo, P.Sigwalt, Pergamon Press, New York, 45, 711-717, 1989
- [15] J.P.Kennedy, E.Maréchal, carbocationic polymerization, John wiley § sons, INC, 37-55, 1982.
- [16] S.D.Pask, O.Nuyken, Eur. Polym. J., 19(2), 159 - 163, 1983.
- [17] M.R.Clark, J.L.Kendall, J.M.DeSimone, Macromolecules, 30, 6011-6014, 1997.

- [18] F. W. Billmeyer, jr, textbook of polymer science, 3RD edition, John Wiley & Sons, INC, New York, 85-86, 1984.
- [19] G. Champetier, R. Buvet, P. Sigwalt, chimie macromoléculaire I, Hermann, New York, 167, 1970.
- [20] J. Pierre Mercier, E. Maréchal, traité de matériaux 13, chimie des polymères, synthèses, réactions, dégradations, 220, 1993.
- [21] M. Fontanille, Y. Gnanou, chimie et physico-chimie des polymères, Dunod, Strasbourg, 312, 2002.
- [22] S. Penczek, P. Kubissa, K. Matyjaszewski, Adv. Polym. Sci., 37, « cationic ring-opening polymerization of heterocyclic monomers », 15, 1980.
- [23] R. Megherbi, mémoire de magister, université d'Oran Es- Senia, 2000.
- [24] N. G. Gaylord, M. Svestka, J. Macromol. Sci-Chem, A3(5), 897-909, 1969.
- [25] M. Rodriguez, L. M. Léon, Eur. Polym. J., 19(7), 585-588, 1983.
- [26] M. Rodriguez, L. M. Léon, Eur. Polym. J., 19(7), 589-592, 1983.
- [27] N. E. Manolova, I. B. Rashkov, R. S. Velichkova, Eur. Polym. J., 20(5), 463-465, 1984.
- [28] J. Collomb, thèse Grenoble, 1981.
- [29] Y. Liu, Charles U. Pittman jr, J. Polym. Sci., part A : Polym. Chem., 35(17), 3655-3671, 1997.
- [30] M. Masatoshi, T. Watanaba, Y. Kimura, Macromol. Rapid commun., 18, 897-902, 1997.
- [31] S. Penczek, P. Kubissa; « cationic ring-opening polymerization: acetal », vol 3 comprehensive polymer science, the synthesis, characterization, reactions and application of polymer, G. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt, Pergamon Press, New York, 49, 787-811, 1989.
- [32] V. A. Ponomarenko, E. L. Berman, A. M. Sakharov, Z. N. Nyseno, Eur. Polym. J., 17, 1111-1114, 1980.
- [33] N. S. Yenikolopyan, V. V. Ivanov, G. V. Korovina, M. A. Markevich, T. I. Prokof'eva, A. T. Ponomarenko, G. V. Rokova, Polym. sci. U.S.S.R., 19(9), 2200-2222, 1977.
- [34] S. Penczek, S. Solomkowski, « cationic ring-opening polymerization, cyclic esters », vol 3, comprehensive polymer science, , the synthesis, characterization, reactions and application of polymer, G. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt, Pergamon Press, New York, 50, 813-823, 1989.

- [35] N.Saheli, thèse, université d'Oran Es-Senia, 2001.
- [36] A.Ravve, principles of polymer chemistry, 2nd édition, Kewer academic, Plenum publisher, New York, 193-216, 2000.
- [37] N.Azuma, F.Sanda, T.Takata, T.Endo, j.Polym sci., part:A, Polym .Chem., 35, 3235-3240,1997.
- [38] M.F.Dubreuil, E.J.Goethals, Macromol.Chem .Phys.,198, 3077-3087, 1997.
- [39] P.Kubissa, S.Penczek, Prog.Polym.Sci., 24, 1409-1437, 1999.
- [40] P.Kubissa, M.Bednarrek, T.Biedron, T.Biela, S .Penczek, Makromol.Symp., 153, 217-226, 2000.
- [41] A.Yahiaoui, M.Belbachir, A.Hachemaoui, Int.Mol.Sci., 4, 572-585, 2003.
- [42] R.Alamos, J-G .Fatou, A.Bello, Polym. J., 15(7), 491- 498, 1983.
- [43] E.Franta, P.Kubissa, J.Refai, S.Ould.Kada, L.Reibel, Makromol.Chem., Makromol.Symp., 83-84,1988.
- [44] J.M.Andrews, J.A.Semlyen, Polymer, 13, 142-144, 1972.
- [45] R.Alamos, J.Guzman, J.G.Fatou, Anal.quimica, 78,317-320, 1982.
- [46] P.Kubissa, S.Penczek, Makromol.Chem., 179, 445-454, 1978.
- [47] R.Szymanski, P.Kubissa, S.Penczek, Macromolecules, 16, 1000-1008, 1983.
- [48] P.C.Zhu, Z. H. Wu, C. U.Pittmann jr., J.Polym.Sci., part A: Polym. Chem., 35, 485-491, 1997.
- [49] L.Cao, C.U.Pittman jr., J.Polym.Sci., part A: Polym. Chem., 37(15), 2823-2840, 1999.
- [50] Z. H.Wu, C.U.Pittman jr., J.Polym.Sci., part A: Polym. Chem., 36, 873-881, 1998.
- [51] J.Park, T. Yokozawa, T.Endo, J.Polym.Sci., part A: Polym. Chem., 31(5), 1141- 1145,1993.
- [52] J.Park, T.yokozawa, T.Endo, Die makromol. Chimie, 194(7), 2017-2023, 1993.
- [53] W.C.Jang, M-S.Gong, Bull .Korean.Chem.Soc., 20(10),1195-1199, 1999.
- [54] J.Tea, M-S.Gong, Bull.Korean .Chem.Soc., 20(6),663-665,1999.
- [55] S.J.Lee, J-K. park, M-S. Gong, Bull. Korean .chem .Soc., 16, 769-773, 1995.
- [56] E.Kelemm, T.Schulze, Acta. Polym.,50,1-19,1999.
- [57] T.y.Lin ,T.C.Chou, J.App.Electrochem., 29, 489-496, 1999.
- [58] S.Aeiyaeh, M.Delamr, J.E.Dubois, P.C.Lacaze, polymer, 27, 11273-1276,1986.

- [59] L. Toppare, S. Eren, U. Akbulut, J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed., 22, 2941–2944, 1984.
- [60] B. Yurttas, L. Toppare, U. Akbulut, J. Macromol. Sci. Chem., A25(2), 219 –230, 1988.
- [61] U. Akbulut, L. Toppare, A. Usanmaz, A. Onal, Macromol. Chem., Rapid Commun., 4, 259-261,1983.
- [62] U. Akbulut ,S. eren, L.K. Toppare, Polymer, 25, 1028-1030,1984.
- [63] S. Yigit, D. Kisakurek, L.Turker, L.Toppare, U.Akbulut, Polymer, 30, 348-352, 1989.
- [64] U. Akbulut, L. Toppare, B. Yurttas, J.Polym.Sci., part C, Polym Lett., 24, 185-189,1986.
- [65] L. Toppare, S.Eren, U. Akbulut, J. Macromol .Sci.Chem., A21 (10), 1281-1286, 1984.
- [66] S.Eren, L. Toppare, U. Akbulut, Polym. Commun., 28, 36-38,1987.
- [67] U. Akbulut, L. Toppare, B. Yurttas, Polymer, 27, 803-806, 1986.
- [68] U. Akbulut, L. Toppare, B. Yurttas, British. Polym. J., 18(4), 273-276, 1986.
- [69] L. Toppare, S. Eren, U. Akbulut, Polymer, 25, 1655-1656, 1984.
- [70] G. Mengoli et G.Vidotto,J.Electroanal.Chem., 75(2), 595-605,1977.
- [71] S .Nakahama, K.Hashimoto, N .Yamazaki, polym.J., 4(4),437-445,1973.
- [72] G.D.Guerra, « electroinitiated polymerization », vol 4, comprehensive polymer science, G.Eastmond, A.Ledwith, S.Russo, P.Sigwalt, Pergamon Press, New York 24, 453-458,1989.
- [73] G. Pistoia, Eur. Polym. J., 10(3), 279-284, 1974.
- [74] G. Pistoia, Eur. Polym. J., 10(2), 285-290, 1974.
- [75] B.M. Tidswell, A.G. Doughty, Polymer, 12(7), 431-443, 1971
- [76] J.Huadong, K.Y.Qui, X.De Ferg, Macromol. Chem.Phys., 195(3), 823-831, 1994.
- [77] W.C.Hsu, J.F.Kuo, C.Y.Chen, J.Polym.Sci., partA: Polym. Chem., 31(13), 3213-3222, 1993.
- [78] W.C.Hsu, C.Y.Chen, J-F.Kuo, E.M.Wu, Polymer, 35(4), 849- 856,1994.
- [79] C.Erbil, C.Cin, A.B.Soydan, A.S.Saraç, J.App.Polym.Sci., 47(9), 1643-1648, 1993.
- [80] K.Behari, U. Agrawal, R.Das, Polymer, 34(21), 4557-456, 1993.
- [81] A. S.Saraç, C. Erbil, A. B.Soydan, J.App.Polym.Sci., 44(5), 877-881, 1992.
- [82] B.Ustamehmetogoelu, Z.G.Diler, A.S.Saraç, Int.J.Polym.Ana.Chara., 7(4), 263-272, 2002.
- [83] A.S.Sarac, F.C.Cebeci, Int.J.Polym.Mat., 53(9), 763-776, 2004.

- [84] A.Akar, O.Galoglu, A. Gôçmen, A.S.Sarac, J.Appl.Polym.Sci., 39(8), 1657-1663, 1990.
- [85] A.M.Bond, S.R.Ellis, A.F.Hollenkamp, J.Am.Chem.Soc., 110, 5293-5297, 1988.
- [86] N.Tanaka, Electrochem.Acta, 21, 701-710,1976.
- [87] W.Libus, H.Strzelecki, Electrochem .Acta, 15, 703-710, 1970.
- [88] R.L.Kay,B..J.Hales,G.P.Cunningham, J.Phys.Chem., 71, 3925-3930,1967.
- [89] P.Zuman, Electrochem. Acta, 21, 687-692, 1976.
- [90] K.M. Tawarah, S.A. Mizyed, J.Inclu.Phe., 6, 555-564,1988.
- [91] E.Kamienska, I.Uruska, Electrochem.Acta., 22, 181-183,1977.
- [92] A.M.Bond, A .Bobrowski, F.Scholz ,J.Chem.Soc.,Dalton trans., 411-416,1991,
- [93] Z.K.Nikitina,V.Ya.Rosolovskii,Russ. J.Inor.Chem.,24(9),1325-1328, 1979
- [94] Z.K.Nikitina,V.Ya.Rosolovskii,Bull.Acad.Sci.USSR,Div.Chem.,Sci., 29,849-852,1980
- [95] G.Mengoli, S.Valcher, Eur.Polym. J., 11(2),169-175,1975.
- [96] J.S.Foos, S.M.Erker, J.Electrochem.Soc., 134 (7),1724-1726,1987.
- [97] L.Péter, J.Arai, J.App.Electrochem., 29, 1053-1061,1999.
- [98] D.Vanmaekelbergh, B.H.Erné, J.Electrochem.Soc., 146(7), 2488-2494,1999.
- [99] L.Péter, J.Arai, H. Akahoshi, J.Electroanal.Chem.,482, 125-138,2000.
- [100] S.Takahashi, N.Koura, J.Electroanal.Chem.,188, 245-255,1985.
- [101] L .Legrand, E.Chassaing, A.Chausse, R.Messina, Electrochem.Acta., 43(21/22), 3109-3115,1998.
- [102] L.Legrand, A.Tranchant, R.Messina, Electrochem.Acta., 41(17), 2715-2720,1996.
- [103] L.Bai, B.E.Conway,J.Electrochem.Soc, 137(12),3737-3747,1990.
- [104] H.B.Shao, J.M.Wang, X.Y.Wang, J.Q.Zhang, C.N.Cao, Electrochem.Comm., 16 (1), 6-9, 2004.
- [105] A.Mukherjee, I-N- Basumallick, J.Power.Sourc., 58, 183-187,1996.
- [106] J.W.Turrentine, J.Phys.Chem., 12,448-467,1908 .
- [107] G.Silvestri, S.Gambino, G.Filardo, Electrochem.Acta, 32(6) , 965-970,1987.
- [108] M .Garreau, Métaux, Corrosion industrie, N° 544, 425-447,1970.
- [109] J.Painot, J.Augustynski, Electrochem.Acta.,20 ,747-752,1975.
- [110] E.Scarano, J.Electroanal.Chem., 3(5), 304-312, 1962.
- [111] L.C.Scienza, G. E.Thompson, Polimeros, 11(3) ,1-12, 2001.

- [112] S.Licht, G.Levitin, R.Tel-vered, C.yarnitzky, *Electrochem.Commun.*, 2, 329-333,2000.
- [113] M.Bréant, J.Georges, J.L.Imbert, D.Schmidt, *Ann.Chi.*, 6, 245-250,1971.
- [114] M.Nguyen Van Kiet, M .Bréant, *C.R .Acad.Sc. , t 264*,1042-1048, 1967.
- [115] J.F.Coetzee, D.K.McGuire, J.L.Hedrick, *J.Phys.Chem.*, 67,1814-1820,1963.
- [116] J.Badoz-Lambling, J.C. Bardin, *Electrochem.Acta.*, 19, 725-731, 1974.
- [117] G.Cauquis, D.Serve,*Bull.Soc.Chim.F.*,302-313,1966.
- [118] N.E.Djelali, thèse, Grenoble,1992.
- [119] Malika Kolli, DEA , Grenoble, 1987.
- [120] Tegart, W.J.McG, polissage Electrolytique et chimique des métaux au laboratoire et dans l'industrie. Dunod, Paris, 10,122 ,1962.
- [121] S.Dummung, E.Eichnom, S.Scheirer, B.Spiser, M .Wurde, recycling of the supporting electrolyte tetra(n-butyl) ammonium hexafluorophosphate from used electrolyte solution, 1996.
- [122] A.Talleg, *électrochimie organique, synthèse et mécanismes*, édition Masson ,15 -28,1985
- [123] G.Silvestri, S.Gambino,G.Filardo, *Adv.polym.Sci. ,38*,27,1981
- [124] M.Alamgir, R.D.Moulton, K.M.Abraham, *Electrochi.acta*, 36(5/6), 773-782,1991.
- [125] M.K.Mishra, S.N.Bhadani, *polymer commun.*,24,247-250,1983.
- [126] L..G.B. Benning , V.R.Phoenix, N.Yee, M. J. Tobin, *Géochim.Cosmoch.Acta.*, 68 (4) , 729-741,2004.
- [127] R.Alamo, J.G.Fatou, J.Guzman, *polymer*, 23, 379-384,1980.

Résumé

Notre travail a pour but l'étude de la polymérisation cationique du 1,3-dioxolane qui est un acétal cyclique, par dissolution anodique de l'aluminium et du mercure malgré la présence de forte concentration en anion ClO_4^- de l'électrolyte support qui ne doit être ni basique ni nucléophile.

Le degré d'oxydation des cations d'aluminium en milieu organique est déterminé par gravimétrie et spectroscopie d'absorption atomique avec flamme, qui confirment la formation des cations Al^+ oxydés en Al^{3+} par l'ion ClO_4^- réduit en Cl^- .

Les polymères obtenus sont analysés par spectroscopie IR, RMN¹H. Leurs masses sont comparables avec celles obtenues par polymérisation cationique, malgré les conditions défavorables à ce type de réaction et sont déterminées par la GPC.

Enfin, une étude de ces polymères a été faite par ATG, ATD et MEB.

Mots clés: Polymérisation cationique, 1,3-dioxolane, dissolution anodique, aluminium, mercure

Abstract

The aim of our work is to polymerize 1, 3 -dioxolane a cyclic acetal, with anodic dissolution of aluminium and mercury even in the presence of high concentrated solutions of anions ClO_4^- of the supporting electrolyte which have to be neither basic nor nucleophilic. The oxidation degree of the aluminium cations electrochemically obtained in non-aqueous media is determined with gravimetric and atomic absorption methods which confirm that the oxidation of aluminium gives Al^+ oxidized into Al^{3+} by ClO_4^- reduced to Cl^- .

The obtained polymers are analysed by several methods as IR, RMN¹H and GPC. The measured weights are similar to those obtained by the others cationic polymerization methods.

At the end, a study of these polymers was carried by ATG, ATD and MEB.

Key words : cationic polymerization , 1,3- dioxolane , anodic dissolution, aluminium, mercury