

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Année 2020/2021

FACULTE DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

# THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de doctorat en sciences

Option: Catalyse

## Synthèse organique catalysée par des catalyseurs solides

Présenté par : M<sup>r</sup> MOUMEN Abdelhak.

Devant le jury :

M <sup>r</sup> . BOUHEDJA Yacine Abdelkader	Président	Professeur	Université d'Annaba
M <sup>me</sup> . HATTAB Zhour	Directrice de thèse	Professeur	Université d'Annaba
M <sup>me</sup> . BERREDJEM Yamina	Examinatrice	Professeur	Université de Souk-Ahras
M <sup>r</sup> . BOUHADIBA Abdelaziz	Examineur	MCA	Université de Skikda
M <sup>me</sup> . BENREDJEM Zahia	Examinatrice	MCA	Université d'Annaba
M <sup>r</sup> . BENDJEFFAL Hacene	Examineur	MCA	ENSET de Skikda

## Dédicace

*A ma très chère mère, en signe de son grand amour.*

*A la mémoire de mon père et ma sœur.*

*A ma très chère femme qui m'a toujours soutenu.*

*A mes anges Ayhem et Rafif*

*A mes très chers frères, sœurs*

*A tous mes collègues de travail,*

*A tous ceux qui me sont chers....*

## **REMERCIEMENTS**

Je remercie dieu, tout puissant de m'avoir accordé la force et le courage et la patience pour accomplir ce travail

Cette thèse et le fruit d'un travail acharné, de sacrifices et participation de beaucoup de gens sans lesquels mon travail sera incomplet aujourd'hui. Je tiens donc sincèrement à les remercier. Ces travaux de thèse ont été réalisés au Laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels (LTEVDI).

Je tiens à remercier très vivement le Professeur **GUERFI Kamel**, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, et m'avoir donné les moyens pour mener à bien ce travail.

Je remercie également Monsieur le Professeur **REBBANI Nacer**, de m'avoir aidé dans le bon accomplissement de ce travail.

Je tiens, à remercier Madame **HATTAB Zhour**, Professeur à l'université de Badji Mokhtar Annaba, d'avoir accepté de diriger cette thèse de doctorat. Je tiens à témoigner pour ses qualités aussi bien humaines que scientifiques, qu'elle trouve ici l'expression de ma grande gratitude.

Je remercie vivement Monsieur **BOUHEDJA Yacine**, Professeur à l'université de Badji Mokhtar Annaba, qui me fait l'honneur de présider mon jury.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame **BERREDJEM Yamina**, Professeur à l'université de Mohammed Chérif Messaadia, Souk-Ahras, d'avoir accepté d'examiner cette thèse et de faire partie de ce jury. Je lui exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur **BOUHADIBA Abdelaziz**, maître de conférences classe A à l'université de Skikda, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont également à Madame **BENREDJEM Zahia**, maître de conférences classe A à l'université de Badji Mokhtar Annaba. Qu'elle trouve ici, l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'elle porte à ce travail en me faisant l'honneur de participer au jury.

Je remercie Monsieur **BENDJEFFAL Hacene** Maître de conférences classe A à ENSET de Skikda, pour avoir bien voulu faire partie du jury.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à monsieur **BELHOCINE Youghourta**, maître de conférences classe A à l'université de Skikda et je lui ai très reconnaissant pour son aide précieuse.

Je remercie également monsieur **BOULMOKH Ahmed**, professeur à l'université de Badji Mokhtar Annaba.

Mes remerciements au personnel de la Faculté de Chimie pour leur diligence dans le règlement de toutes les formalités administratives.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

<b>ATG</b>	Analyse thermogravimétrique
<b>ATD</b>	Analyse thermique différentielle
<b>AA</b>	Anhydride Acétique
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett et Taller
<b>CCM</b>	Chromatographie sur couche mince
<b>DSC</b>	Calorimétrie Différentielle à Balayage
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>E<sub>g</sub></b>	gap optique
<b>FTIR</b>	Infrarouge à Transformé de Fourier
<b>hν</b>	énergie photonique
<b>KG<sub>t</sub></b>	Kaolin de Djebel Dbbagh Guelma traité
<b>KJ<sub>n</sub></b>	Kaolin de Jijel naturel
<b>KJ<sub>t</sub></b>	Kaolin de Jijel traité
<b>KG<sub>n</sub></b>	Kaolin de Djebel Dbbagh Guelma naturel
<b>MEB</b>	Microscope électronique a balayage
<b>Me</b>	Méthyle
<b>MeOH</b>	Méthanol
<b>MO</b>	Microscope optique
<b>PolyTHF</b>	Polytetrahydrofurane
<b>R<sub>f</sub></b>	Rapport frontal
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	Résonance Magnétique Nucléaire de proton
<b>St</b>	Styrène
<b>THF</b>	Tetrahydrofurane
<b>UV</b>	ultra-violet

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1</b>	Comparaison entre la catalyse homogène et hétérogène	<b>9</b>
<b>Tableau I.2</b>	Classification des principaux groupes de minéraux argileux	<b>20</b>
<b>Tableau I.3</b>	Les valeurs de $H_0$ de Hammett pour des différents types d'argiles	<b>23</b>
<b>Tableau I.4</b>	Types de catalyseur employés dans l'industrie	<b>24</b>
<b>Tableau I.5</b>	Les applications de kaolin	<b>29</b>
<b>Tableau II .1</b>	Propriétés physiques des polystyrènes PS	<b>40</b>
<b>Tableau II. 2</b>	Thermodynamique de la polymérisabilité des monomères vinyliques à 25°C	<b>43</b>
<b>TableauIV .1</b>	Composition chimique du kaolin de Guelma ( $KG_n\%$ )en (%)	<b>64</b>
<b>Tableau IV.2</b>	Composition chimique du kaolin de JIJEL ( $KJ_n$ )	<b>64</b>
<b>Tableau IV.3</b>	Surfaces spécifiques des différents catalyseurs	<b>65</b>
<b>Tableau IV.4</b>	pH des différents catalyseurs	<b>66</b>
<b>Tableau IV.5</b>	Interprétation du spectre IR-TF de styrène	<b>87</b>
<b>Tableau IV.6</b>	Comparaison de l'activité catalytique des différents catalyseurs	<b>91</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1</b>	Schéma très simplifié d'interactions entre molécules de réactif R et catalyseur pour donner un produit P (Catalyse homogène)	<b>8</b>
<b>Figure I.2</b>	Schéma très simplifié d'interactions entre molécules de réactif R et catalyseur pour donner un produit P ou des produits P + Q. (Catalyse hétérogène)	<b>9</b>
<b>Figure I.3</b>	Les cinq étapes d'une réaction catalytique	<b>10</b>
<b>Figure I.4</b>	Diverses formes de grains de catalyseur	<b>11</b>
<b>Figure I.5</b>	Échantillon d'argile	<b>15</b>
<b>Figure I.6</b>	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate	<b>15</b>
<b>Figure I.7</b>	Illustration de la structure feuilletée des phyllosilicates	<b>17</b>
<b>Figure I.8</b>	Éléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres	<b>18</b>
<b>Figure. I.9</b>	Etat de charge des surfaces d'une plaquette de kaolinite	<b>22</b>
<b>Figure I.10</b>	Échantillon du kaolin sous forme solide	<b>25</b>
<b>Figure I.11</b>	Micrographe de kaolinite par microscope électronique à balayage	<b>26</b>
<b>Figure I.12</b>	Structure d'une feuille de la kaolinite.	<b>27</b>
<b>Figure I.13</b>	Schéma développé de la structure d'un monomère de kaolin	<b>28</b>
<b>Figure I.14</b>	Représentation schématique d'un feuillet de kaolinite	<b>28</b>
<b>Figure II.1</b>	Polymérisation cationique par ouverture de cycle	<b>39</b>
<b>Figure II.2</b>	Polymérisation anionique par ouverture de cycle	<b>39</b>
<b>Figure II.3</b>	Polymérisation de styrène	<b>40</b>
<b>Figure II.4</b>	Les différentes voies de polymérisation du styrène	<b>40</b>
<b>Figure III.1</b>	Localisation géographique du gisement de Tamazert	<b>51</b>
<b>Figure III.2</b>	Localisation géographique du kaolin de Djebel Debbagh	<b>52</b>
<b>Figure III.3</b>	Les étapes de préparation du kaolin traité	<b>53</b>
<b>Figure III.4</b>	Les étapes de préparation de catalyseur supporté Co/kaolin	<b>54</b>
<b>Figure III.5</b>	Échantillon de polyTHF sous forme solide	<b>55</b>
<b>Figure III.6</b>	Réaction de la synthèse de polyTHF	<b>55</b>

<b>Figure III.7</b>	Structure linéaire de polyTHF	<b>56</b>
<b>Figure III.8</b>	Réaction de la synthèse de polystyrène	<b>56</b>
<b>Figure III.9</b>	Principe d'un appareil DSC	<b>58</b>
<b>Figure III.10</b>	Microscope optique utilisé pour l'observation de polymère	<b>59</b>
<b>Figure III.11</b>	Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).	<b>60</b>
<b>Figure IV.1</b>	Spectre Infrarouge du kaolin (KG <sub>n</sub> ).	<b>66</b>
<b>Figure IV.2</b>	Spectre Infrarouge du kaolin (KG <sub>t</sub> ).	<b>67</b>
<b>Figure IV.3</b>	Spectre Infrarouge du kaolin( KJ <sub>n</sub> ) naturel et traité( KJ <sub>t</sub> )	<b>68</b>
<b>Figure IV.4</b>	Spectre Infrarouge du kaolin( KJ <sub>t</sub> ) après la polymérisation du styrène	<b>69</b>
<b>Figure IV.5</b>	Spectre Infrarouge du kaolin (KJ) (0.1, 0.5 M,naturel)	<b>69</b>
<b>Figure. IV.6</b>	Spectre IR de catalyseur Co/kaolin.	<b>70</b>
<b>Figure. IV.7</b>	Spectre DRX du kaolin naturel (KG <sub>n</sub> ).	<b>71</b>
<b>Figure IV.8</b>	DRX de Kaolin (KJ <sub>n</sub> ) et (KJ <sub>t</sub> ).	<b>71</b>
<b>Figure IV.9</b>	Diffractogramme du catalyseur Co/kaolin.	<b>72</b>
<b>Figure IV.10</b>	Morphologie de poudre du kaolin naturel (KJ <sub>n</sub> )	<b>72</b>
<b>Figure IV.11</b>	Morphologie de poudre du kaolin naturel (KG <sub>n</sub> )	<b>73</b>
<b>Figure IV.12</b>	Courbe ATG etATD du kaolin (KG <sub>n</sub> ).	<b>73</b>
<b>Figure IV.13</b>	Spectre FT-IR du PolyTHF (5h , 5% de KG <sub>t</sub> et 3% en (AA))	<b>74</b>
<b>Figure IV.14</b>	Spectre RMN <sup>1</sup> H du PolyTHF (20h ,5% de KG <sub>t</sub> et 3% (AA))	<b>75</b>
<b>Figure IV.15</b>	Spectre RMN <sup>1</sup> H du PolyTHF	<b>75</b>
<b>Figure IV.16</b>	Thermo gramme du polyTHF obtenu par DSC avec une vitesse de chauffage de 5C° /min	<b>76</b>
<b>Figure IV.17</b>	Spectre DRX du polyTHF	<b>76</b>
<b>Figure IV.18</b>	Image de polyTHF obtenue par microscope optique	<b>77</b>
<b>Figure IV.19</b>	Spectre FT-IR du PolyTHF à l'état solide (5h, 5% de KJ <sub>t</sub> et 3% en (AA)).	<b>77</b>
<b>Figure IV.20</b>	Spectre FT-IR du PolyTHF à l'état fondu	<b>78</b>
<b>Figure IV.21</b>	Spectre DRX du polyTHF	<b>78</b>



<b>Figure IV.22</b>	Echantillons de polyTHF fondu à 40 °C	<b>79</b>
<b>Figure IV.23</b>	Croissance des sphérolites de polyTHF	<b>79</b>
<b>Figure IV.24</b>	Sphérolites de polyTHF	<b>80</b>
<b>Figure IV.25</b>	UV-Vis Spectre de Absorption du polyTHF à température ambiante	<b>80</b>
<b>Figure IV.26</b>	UV-Vis spectre de transmittance du polyTHF à température ambiante.	<b>81</b>
<b>Figure IV.27</b>	$(\alpha h\nu)^2=f(h\nu)$ du film de polyTHF	<b>81</b>
<b>Figure IV.28</b>	Évolution de la conversion du THF en fonction de la fraction du $H^+(K_{Gt})$ en présence de 3% AA et après 20h de réaction	<b>82</b>
<b>Figure IV.29</b>	Évolution de la conversion du THF en fonction du temps de la réaction en présence de 3% AA et après 20h de réaction	<b>83</b>
<b>Figure IV.30</b>	Évolution de la conversion du THF en fonction de la fraction du kaolin- $H^+(K_{Jt})$ en présence de 3% AA et après 20h de réaction	<b>84</b>
<b>Figure IV.31</b>	Évolution de la conversion du THF en fonction du temps de la réaction en présence de 3% AA et après 20h de réaction	<b>84</b>
<b>Figure IV.32</b>	spectre FTIR de styrène	<b>87</b>
<b>Figure IV.33</b>	Spectre FTIR de polystyrène obtenu par les catalyseurs a) $K_{Jt}$ (0.1 M), b) $K_{Gt}$ (0.1 M) c) supporté Co / kaolin	<b>88</b>
<b>Figure IV.34</b>	Évolution de la conversion du styrène en fonction de la fraction du kaolin- $H^+$	<b>89</b>
<b>Figure IV.35</b>	Évolution de la conversion de la réaction de polymérisation du styrène en fonction du temps de la réaction	<b>89</b>
<b>Figure IV.36</b>	Évolution de la conversion de la réaction du styrène en fonction de la fraction du Co/kaolin.	<b>90</b>
<b>Figure IV.37</b>	Évolution de la conversion de la réaction de polymérisation du styrène en fonction du temps de la réaction	<b>91</b>

## **Résumé :**

Les argiles sont considérées comme des catalyseurs solides efficaces pour la polymérisation de monomères hétérocycliques et vinyliques. Dans le présent travail.

La polymérisation cationique par ouverture de cycle en masse du tétrahydrofurane (THF) et la polymérisation de styrène à température ambiante ont été étudiées par deux types d'argiles locales [(kaolin de Djebel Debbagh (Guelma) et kaolin de Tamazert (Jijel)].

Afin d'obtenir des catalyseurs ciblés [kaolin-H<sup>+</sup>, Co/kaolin], les deux kaolins naturels ont été traités par (HCl 0.1M). Le kaolin de Tamazert a été utilisé comme support avec le nitrate de cobalt comme précurseur de la phase active dans la préparation du catalyseur Co/kaolin.

Avant leur utilisation dans la synthèse du polyTHF et du polystyrène ils ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse. La polymérisation du THF n'est possible qu'en présence de l'anhydride acétique (AA), avec des taux de conversion faibles. Les effets de la quantité de catalyseur et du temps de réaction sur le taux de conversion ont été étudiés. Un mécanisme cationique a été proposé pour les deux réactions.

Les techniques expérimentales spectroscopiques RMN <sup>1</sup>H, FTIR et UV et les techniques d'analyse DRX, DSC et MO ont été utilisées pour caractériser les produits des réactions.

Mots clés : Catalyse, polymérisation cationique, kaolin, polyTHF, Polystyrène.

## **Abstract:**

Clays are considered effective solid catalysts for the polymerization of heterocyclic and vinylic monomers. In the present work, the mass ring-opening cationic polymerization of tetrahydrofuran (THF) and styrene polymerization at room temperature were studied using two types of local clays [(kaolin from Djebel Debbagh Guelma and kaolin from Tamazert Jijel)].

In order to obtain catalysts [kaolin - H<sup>+</sup>, Co/kaolin] the two natural kaolins were treated with (HCl 0.1M), and Tamazert kaolin was used as a carrier with cobalt nitrate as a precursor of the active phase in the preparation of the supported Co/kaolin catalyst and before their use in the synthesis of polyTHF and polystyrene were characterized by different analytical techniques.

The polymerization of THF is only possible in the presence of acetic anhydride (AA), with low conversion rates. The effects of the amount of catalyst and reaction time on the conversion rate were studied. A cationic mechanism was proposed for both reactions. Techniques such as H<sup>+</sup> NMR, FTIR, DRX, DSC, OM, and UV were used to characterize the reaction products.

Key words: catalysis, cationic polymerization, kaolin, poly THF. Polystyrène

## ملخص

تعتبر الطين من المحفزات الصلبة الفعالة لبلمرة المونومرات الحلقية الغير متجانسة ومونومرات الفينيل. في العمل الحالي، تمت دراسة البلمرة الكاتيونية بفتح الحلقة الكتلية لرباعي هيدروفوران وبلمرة الستايرين عند درجة حرارة الغرفة بواسطة نوعين من الطين المحلي [(كاولين جبل الدباغ قالمة وكاولين تمازرت جيجل)].

من أجل الحصول على المحفزات [كاولين<sup>H+</sup>، كاولين/Co] تمت معالجة الكاولين الطبيعيين بـ (مولار 0.1 تركيز حمض الهيدروكسيد) ، وتم استخدام كاولين جيجل كدعم مع نترات الكوبالت التي تمثل تمهيدا للجهة النشطة في تحضير محفز كاولين/Co المدعوم وقبل استخدامهم في بلمرة متعدددهيدروفوران والبوليستيرين تم تحليلهم بتقنيات تحليلية مختلفة. بلمرة هيدروفوران ممكنة فقط في وجود أنهيدريد الخل (AA) ، بمعدلات تحويل منخفضة.

تم دراسة تأثير كمية المحفز ووقت التفاعل على معدل التحويل. تم اقتراح آلية كاتيونية لكلا التفاعلين. تقنيات تم استخدامها مثل H<sup>+</sup> NMR و FTIR و DRX و DSC و OM و UV لتوصيف نواتج التفاعلات.

**الكلمات المفتاحية:** الحفز ، البلمرة الموجبة ، الكاولين ، بوليهدروفوران. البوليستيرين

# *Sommaire*



*Liste des abréviations*

*Liste des tableaux*

*Liste des figures*

## Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>références bibliographiques</b>	<b>4</b>

## Partie I

### PARTIE BIBLIOGRAPHIQUES

#### Chapitre I : Généralités sur la catalyse et les argiles

I.1. Introduction	7
I.2. Notions fondamentales sur la catalyse	7
I.2.1. Généralités sur la catalyse	7
I.2.2. Définition de la catalyse	7
I.2.3. Les types de la catalyse	8
I.2.4. La description qualitative de l'acte catalytique	10
I.2.5. Classification des catalyseurs solides	11
I.2.6. Généralités sur les supports	12
I.2.7. Les méthodes de préparation des catalyseurs supportés	12
I.2.8. Mode d'action d'un catalyseur	12
I.2.9. Propriétés de catalyseur	13
I.2.10. L'importance de la catalyse	13
I.3. Notions fondamentales sur les argiles	14
I.3.1. Introduction	14
I.3.2. Les matériaux argileux	14
I.3.3. Structure et classifications des argiles	16
I.3.4. Les composés non phylliteux associés aux argiles	20
I.3.5. Propriétés acido-basiques des sites réactionnels	21
I.3.6. Acidité des argiles	23
I.3.7. Les argiles et la catalyse hétérogène.	24
I.3.7. 1. Les argiles dans les procédés industriels.	24

I.4. Minérale argileux : kaolin	25
I.4.1 Généralités	25
I.4.2 .La Structure du kaolin	26
I.4.3. Applications de kaolin	29
Références bibliographiques	30

## **Chapitre II : Généralités sur la polymérisation**

II.1. Introduction	36
II.2. Réaction de polymérisation	36
II.3. Généralités sur les polymères et les polymérisations	36
II.3.1 .Classification des polymères	36
II.3.2. Polymérisation cationique par ouverture de cycle	37
II.4. Généralités sur le polyTHF	38
II.4.1 Polymérisabilité des monomères hétérocycliques	38
II.4.2 Mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle	39
II.5. Le styrène et le polystyrène	39
II.5.1. Polymérisation du styrène	40
II.6. La polymérisation cationique des monomères vinyliques	41
II.7. Généralités sur la polymérisabilité	42
II.8. Polymérisation hétérogène du styrène	44
II .9. Réactions de Polymérisation catalysée par Argile -H <sup>+</sup>	44
Références bibliographiques	48

## **Partie II**

### **ETUDE EXPERIMENTALE**

## **Chapitre III : Matériels et Méthodes**

III.1.Introduction	51
III.2. Préparation des catalyseurs	51
III .2.1 Géologie et situation géographique du kaolin]	51
III.2.2 Préparation des catalyseurs solide kaolin –H <sup>+</sup> (KG et kJ)	52
III.2.3 Préparation du catalyseur supporté Co/kaolin	53
III.3.Synthèse de Poly THF.	55
III.3.1. Synthèse par l'utilisation de kaolin- H <sup>+</sup> comme catalyseur	55
III.4.Synthèse de polystyrène	56

III.5. Techniques des caractérisations	57
III.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier TFIR	57
III.5.2. Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC	57
III.5.3. Microscopie optique MO	58
III.5.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)	59
III.5.5. Fluorescences des rayons x	59
III.5.6. Diffraction des rayons X	60
III.5.7 Analyse thermogravimétrique (ATG)	60
III.5.8 Résonance magnétique nucléaire RMN $-H^+$	61
III.5.9. La surface spécifique (BET) (Brunauer, Emmett et Taller)	61
III.5.10. Spectrophotomètre UV	62
III.6. Réactifs utilisés	62
Références bibliographiques	63

## **Chapitre IV Résultats et Discussions**

IV.1. Introduction	64
IV.2. Caractérisations des catalyseurs	64
IV.2.1. Analyse chimique	64
IV.2.2. Surface spécifique (BET )	65
IV.2.3. Mesure de l'acidité (pH) des catalyseurs	65
IV.2.4 .Analyse par Spectroscopie Infrarouge	66
IV .2.5 Diffraction des Rayons X	70
IV .2.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)	72
IV .2.7 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrique	73
IV.3 Caractérisations de polymère (synthétisé par (KGt ) )	74
IV.3.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge	74
IV. 3.2. Résonance Magnétique Nucléaire de proton RMN $H^+$	75
IV. 3.3 Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC	76



IV. 3.4. Diffraction des Rayons X	76
IV .3.5. .Microscope optique	77
IV. 4. Caractérisations de polyTHF synthétisé par le kaolin de jijel (KJ)	77
IV .4.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge	77
IV .4.2. Diffraction des Rayons X	78
IV .4.3 .Microscope optique	79
IV.4.4. Propriétés optiques	80
IV. 5. Effet catalytique des catalyseurs (KG <sub>t</sub> ) et (KJ <sub>t</sub> ) dans la réaction de polymérisation de THF	82
IV. 5.1. Effet de la quantité de kaolin -H <sup>+</sup> (KG <sub>t</sub> ).sur la conversion du THF	82
IV. 5.2. Effet du temps de la réaction sur la conversion du THF	83
IV.5.3. Effet de la quantité de kaolin -H <sup>+</sup> (KJ <sub>t</sub> ).sur la conversion du THF	83
IV. 5.4. Effet du temps de la réaction sur la conversion du THF	84
IV. 6. Mécanisme réactionnel	85
IV .7. Caractérisations de polystyrène synthétisé par les catalyseurs (KG <sub>t</sub> ,KJ <sub>t</sub> ,Co/kaolin )	87
IV.7. 1. Analyse de styrène par Spectroscopie Infrarouge	87
IV .7. 2. Analyse de polystyrène par Spectroscopie Infrarouge	88
IV .8 Etude cinétique de la réaction de polymérisation du styrène catalysé par les catalyseurs KJ <sub>t</sub> (0.1 et 0.5 M) et Co/kaolin [Activité catalytique]	88
IV .8.1. Effet de la quantité de catalyseur sur la polymérisation de styrène	88
IV .8.2. Effet du temps de la réaction sur la polymérisation du styrène	89
IV .8.3. Effet de la quantité de catalyseur Co/kaolin sur la polymérisation de styrène	90
IV .8.4. Effet du temps de la réaction sur la polymérisation du styrène	90
IV .9. Mécanisme réactionnel	92
Références bibliographiques	94
Conclusion générale	96

# *I*ntroduction Générale



## Introduction générale

La fabrication de plus de 80% des produits chimiques dépend des réactions catalytiques [1]. Parmi ces réactions nous nous sommes intéressés à celle de la polymérisation des monomères hétérocycliques et vinyliques comme le tétrahydrofurane (THF) et le styrène qui sont d'une grande importance à cause de leurs nombreuses applications dans l'industrie chimique [2-6].

La polymérisation peut être initiée par des agents électrophiles, tels que : les acides de Brønsted (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, etc.) et les acides de Lewis (AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, OEt<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, etc.) [7]. Cependant, les premiers sont des acides protoniques très nocifs, corrosifs et coûteux, alors que les seconds exigent une grande quantité. Pour surmonter ces inconvénients et éviter la pollution de l'environnement, il est donc nécessaire de se tourner vers des alternatives effectives en appliquant des procédés propres, économiques et efficaces pour la polymérisation du THF et du styrène. À cet égard des catalyses hétérogènes dans des conditions douces et écologiques sont devenues obligatoires [8].

L'intérêt suscité par les matériaux à base d'argile vient du fait de leur abondance dans la nature, leur bas coût, la présence de charges électriques sur leur surface et l'échangeabilité des cations interfoliaires [9], leur conférant ainsi des propriétés chimiques et mécaniques particulières.

Les matériaux argileux trouvent de multiples applications notamment dans les industries pétrolière, plastique, agroalimentaire, pharmaceutique, céramique et cimentière, ils sont également utilisés dans la catalyse hétérogène pour initier plusieurs réactions chimiques [10,11]

Les argiles sont considérées comme des acides (les valeurs des fonctions H<sub>0</sub> de Hammett sont voisines de celles de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [12]. Elles présentent des propriétés catalytiques dans les réactions de polymérisation [10,13], remplaçant très avantageusement les acides minéraux forts.

Plusieurs groupes de recherche ont valorisé et appliqué des matériaux naturels à base d'argiles comme catalyseurs solides pour la polymérisation de monomères vinyliques, hétérocycliques et d'esters. [14-25].

Vu l'importance du polyTHF et du polystyrène dans l'industrie, de nombreux travaux ont été consacrés à la polymérisation de monomères hétérocycliques et vinyliques tels que le THF et le styrène en utilisant des argiles comme catalyseurs [26 -34].

Parmi ces matériaux argileux, le kaolin est considéré comme un nouveau catalyseur cationique non-toxique et peu coûteux. Il a aussi montré une efficacité catalytique dans une variété de réactions organiques [8, 35-36].

Récemment, Ouis et coll. [12] ont étudié la polymérisation du THF et du styrène, à l'aide du kaolin de Tamazert (Mila), afin d'améliorer le processus de polymérisation de deux monomères.

Dans le présent travail, deux types de kaolin ayant différentes origines, le kaolin de la région de Guelma (nord-est de l'Algérie) et celui d'El-Milia de Jijel (Est de l'Algérie) ont été utilisés d'une part en tant que catalyseurs après avoir été traités avec l'acide chlorhydrique (HCl) dans le but d'améliorer leurs propriétés acides et l'activité catalytique vis-à-vis des réactions de synthèse de polyTHF (en présence de l'anhydride acétique) et de polystyrène et d'autre part comme support dans la préparation du catalyseur métallique supporté Co/kaolin, ce dernier a été utilisé dans la synthèse du polystyrène .

Cette étude a été menée pour évaluer et comparer l'activité catalytique de différents catalyseurs à base de kaolin préparé localement.

L'objectif principal de notre travail est de réaliser plusieurs caractérisations de catalyseurs avec des méthodes expérimentales en vue de conclure sur la possibilité de les utiliser dans la réaction de polymérisation du THF et du styrène.

Cette thèse est structurée en deux grandes parties :

**Partie I :** Concerne une synthèse bibliographique, qui contient deux chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à des généralités sur la catalyse et les argiles.
- Le deuxième chapitre porte sur des généralités sur la polymérisation.

**Partie II :** La deuxième partie de ce manuscrit, présente la partie expérimentale de notre étude, elle est divisée en deux chapitres :

- Le troisième chapitre traite les méthodes de préparation des catalyseurs et des polymères avec les méthodes d'analyse utilisées.

- Le quatrième chapitre est dédié aux résultats et discussions des tests catalytiques de nos catalyseurs dans la réaction de polymérisation du THF et du styrène, ainsi que la caractérisation de nos catalyseurs et polymères par les méthodes expérimentales telles que, la fluorescence X, BET, ATG, MEB, FTIR, DRX, MO, DSC, RMN H<sup>+</sup> et UV)

Enfin, notre thèse se termine par une conclusion générale.

---

**Références bibliographiques**

- [1] D.E.Kherroub et al, catalytic activity of Maghnite  $-H^+$  in the Synthesis of polyphenylmethyl siloxane under Mild and Solvent -Free conditions, periodica polytechnica chemical Engineering. 62 (2)(2018) 195-201.
- [2] J.Dale, The contrasting behavior of coxirane and oxetane in cationic cyclooligomerization and polymerization , Tetrahedron. 49(1993)8707-8725.
- [3] J.Clark, S.Elustondo, F.Trevitt, G.P. Boyall, D. Robortson, J. Blake, A.J. Wilson, C. Stammen, B. Tetrahedron. 58(2002) 1973-1982.
- [4] M.Jayakannan, S.Ramakrishnan, Recent Developments in polyether synthesis, Macromolecular Rapid Communications. 22(2001)1463-1473.
- [5] M.Shibayama, H.Takahashi, S.Nomura, M.Imai, Isothermal crystallization os end-linked poly(tetrahydrofuran) networks ,3.small-angle neutron, scattering ,Polymer.39(1998)3759-3766.
- [6] A.Aouissi, S.S.AL-Deyab, H.AL-Shehri, The cationic Ring – opening polymerization of Ttetrahydrofuran with 12-Tingstophosphoric Acid, Molecules.15(2010)1398-1407.
- [7] A.Aouissi, S.S.AL-Deyab, H.AL-Shehri, Chinese Journal of Polymer Science.28 (2010) 305-310.
- [8] A.Yahiaoui, M.Belbachir, J.C.Soutif Fon-taine, Materials Letters. 59 (2005) 759-767.
- [9] A.Qlihaa et coll, caracterisation physico-chimique d'une argile marocaine [physico-chemical characterization of a morrocan clay], J.Mater .Environ .Sci .7 (5)(2016) 1741-1750.
- [10] M.Belbachir, A.Bensaoula . US Patent N 6 274(2001) 527.
- [11] B.Chen et al,Cationic Ring Opening polymerization of Octamethylcyclotetrasiloxane Initiated by Acid Treated Bentonite, Chinese journal of chemical Engineering .15(5)(2007)661-665.<https://doi.org/10.1016/S1004->

9541(07)60142-6.

- [12] N.Ouis, Thèse de doctorat, université de Mohamed Boudiaf Oran.(2009) .
- [13] A .loupy, effets de milieu en synthèse organique, Sciences de l'ingénieur paris .(1996) .
- [14] A.Harrane, N.Naar, M.Belbachir, Ring opening polymerization of oxetane by the use of a Montmorillonite clays as catalyst , Materials Letters. 61(2007)3555-3558.
- [15] J.Kadokawa, Y.L.wasaki, H Taqaya, Ring-Opening Polymerization of Lactones Catalysed by Ion-Exchanged Clay Montmorillonite, Green Chemistry. 4(2002)14-16.
- [16] A.Chandramohan, M.Mandhakini, K.Dina- karan, M.Alagar, Preparation and Characterization of Vinyl Ester Monomer- Toughened Epoxy-Clay Hybrid Nanocompo- sites: Thermal and Morphological Properties, International Journal of Polymer Analysis and Characterization.17(2012)477-484.
- [17] A.Aslya, A.Harrane, M.Belbachir, Polymerization of DL-Lactide induced by Protonated Montmorillonite Clays as a Solid Catalyst: Mechanism Study, Materials Re- search. 19(2016)132-137 .
- [18] A.Harrane, R.Meghabar, M.Belbachir, A Protons Exchanged Montmorillonite Clays as an Efficient Catalyst for the Reac- tion of Isobutylene Polymerization, Interna- tional Journal of Molecular Sciences.3(2002)790- 800.
- [19] A.Yahiaoui, M.Belbachir, Ring- Opening Polymerization of Styrene Oxide with Maghnite  $-H^+$  as Ecocatalyst, Journal of Applied Polymer Science. 100(2006)1681-1687.
- [20] D.Kherroub, M.Belbachir, S.Lamouri, Green Polymerization of Hexadecame- t hylcyclooctasiloxane Using an Algerian Pro- ton Exchanged Clay Called Maghnite- $H^+$ , Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis.13(2018)36-46.
- [21] M.Ayat, M.Belbachir, A.Rahmouni, Selective Synthesis, Characterization and Ki- netics Studies of poly( $\alpha$ -Methyl styrene) in- duced by Maghnite- $Na^+$  Clay (Algerian MMT),Bulletin of Chemical Reaction Engi- neering & Catalysis.11(2016)376-388.

- [22] R.Meghabar, A.Megherbi, M.Belbachir, Ecocatalyst for Cationic Polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone, *Polymer*.44(2003)4097-4100.
- [23] A.Belmokhtar, N.Sahli, A.Yahiaoui, M.Belbachir, Polycondensation of Pyrrole and Benzaldehyde Catalyzed by Maghnite-H<sup>+</sup>, *EXPRESS Polymer Letters*.1(2007)443- 449.
- [24] A.Rahmouni, M.Belbachir, Green Synthesis of Cationic Polyacrylamide Composite Catalyzed by an Ecologically Catalyst Clay Called Maghnite-H<sup>+</sup> (Algerian MMT) Under Microwave Irradiation, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*.11(2016)170-175.
- [25] A.Harrane, N.Naar, M.Belbachir, Ring–Opening Polymerization of Oxetane by the Use of a Montmorillonite Clay as Catalyst, *Materials Letters*. 61(2007)3555-3558.
- [26] K.Benkenfoud, A.Harrane, M.Belbachir, Ring Opening Polymerization of Tetrahydrofuran Catalysed by Maghnite–H<sup>+</sup>, *Chinese Journal of Polymer Science*.30(2012)56-62.
- [27] D.H. Solomon , M.J. Rosser, *J. Appl. Polym. Sci*.9(1965)1261.
- [28] D.H. Solomon, J.D. Swift, *J. Appl. Polym. Sci*.11(1967)2567.
- [29] D.H. Solomon, B.C. Loft, J.D. Swift, *Clay Miner*.7(1968)399.
- [30] D.H. Solomon, *Clays Clay Miner*.16(1968) 31.
- [31] S.A. Hassan, A-R.M. Mousa, M. Abdel-Khalik, A.-A.A. Abdel-Azim, *J. Catal*.53(1978)175.
- [32] J.A.Bittles, A.K.Chaudhuri and S.W. Benson, *J. Polym. Sci. A*, 2 (1964)3203.
- [33] M.C.Baghdadli et al, Acid – Activated Algerian Montmorillonite as heterogeneous catalysts for cationic polymerization of styrene, *Asian journal of chemistry*. 28 (6)(2016) 1197-1204.
- [34] N.Ouis, N.Benharrats, M. Belbachir, *Comptes Rendus Chimie*.7 (2004)955-962.
- [35] H.Hartati, A.Widati, T.Dewi, D. Prasetyoko, Direct Synthesis of Highly Crystalline ZSM-5 from Indonesian Kaolin, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. 12(2017)251-255.
- [36] T.H.Dang, B.H.Chen, D.J. Lee, Application of Kaolin-based Catalysts in Biodiesel Production via Transesterification of Vegetable Oils in Excess Methanol, *Biore-source Technology*.145(2013)175-181.



*P* *artie* I

---

*PARTIE BIBLIOGRAPHIQUES*

---



# Chapitre I

*Généralités sur la catalyse et les argiles*

## **I.1. Introduction**

Dans le premier chapitre, nous présentons une revue bibliographique qui porte sur deux parties, la première est consacrée aux notions fondamentales sur la catalyse, la seconde partie sera dédiée aux argiles d'une façon générale et particulièrement aux argiles de type kaolin dont les propriétés, leur classification et leurs applications seront présentées.

## **I.2. Notions fondamentales sur la catalyse**

### **I.2.1. Généralités sur la catalyse**

L'utilisation d'un catalyseur constitue une des diverses méthodes pour activer une réaction chimique homogène.

Il y a encore une trentaine d'années, la catalyse était considérée comme un phénomène mystérieux qui n'est d'ailleurs actuellement pas totalement élucidé, les applications de la catalyse tiennent une place de plus en plus importante dans la technique industrielle, mais il faut noter que la catalyse n'est pas limitée à de telles réactions, en effet, de nombreuses réactions, industrielles notamment, sont catalysées par des solides et relèvent donc de la catalyse hétérogène.

Ce mode d'activation est certainement l'un de plus puissants et des plus intéressants de ceux qui s'offrent au chimiste voulant mettre en œuvre une réaction homogène ou hétérogène, thermo dynamiquement possible mais s'effectuant, sans cette activation à une vitesse trop faible ou même nulle [1].

### **I.2.2 .Définition de la catalyse**

Le terme catalyse a été introduit pour la première fois par Berzelius en 1835 [2]. Depuis, la catalyse est devenue un vaste domaine de la science moderne et actuellement près de 90 % des procédés industriels sont basés sur l'utilisation ou bien la présence d'un catalyseur.

La catalyse est l'action par la quelle une espèce chimique augmente la vitesse d'une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelée catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux réactifs en présence [3,4].

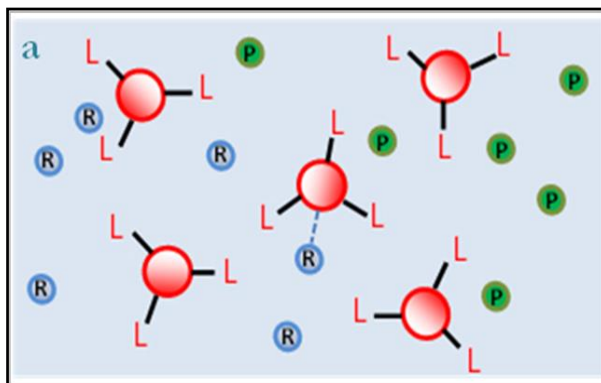
L'espèce chimique qui détermine ce phénomène n'apparaît pas dans l'équation bilan de réaction ; il y a donc une association temporaire du catalyseur avec un ou plusieurs réactifs [5].

Le catalyseur ne modifie pas la thermodynamique de la réaction mais plutôt le mécanisme réactionnel de cette réaction, c.à.d. la nature et le nombre des étapes permettant de passer de l'état des réactifs à l'état des produits [3,4].

### I.2.3. Les types de la catalyse

La catalyse est classée en deux grands types selon l'état physique du catalyseur

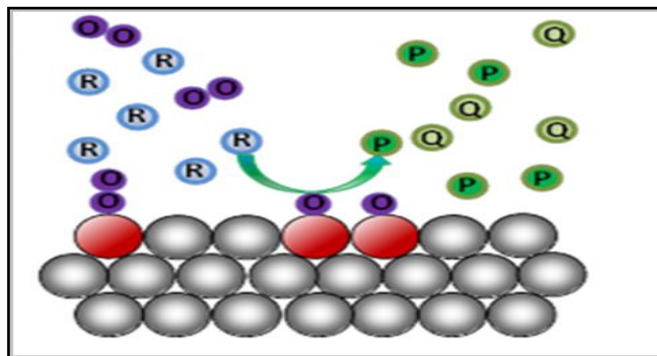
➤ **Catalyse homogène** : Une catalyse est dite homogène si le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs : dans ce cas la réaction se déroule dans tout le volume occupé par le système ; elle est d'autant plus rapide que la concentration en catalyseur est élevée (Figure I.1)



**Figure I.1** : Schéma très simplifié d'interactions entre molécules de réactif R et catalyseur pour donner un produit P (Catalyse homogène)

- **Catalyse hétérogène** : Quand le catalyseur est insoluble dans le milieu réactionnel la catalyse est dite hétérogène. La base de la catalyse hétérogène est l'adsorption de molécules réactives avec suffisamment d'énergie pour former un complexe activé adsorbé sur la surface du solide.

Le type d'adsorption nécessaire à la surface est la chimisorption [6], cette adsorption met en jeu des sites spécifiques, capables de former, avec les réactifs, des liaisons chimiques plus ou moins fortes (Figure I.2).



**Figure I.2** : Schéma très simplifié d'interactions entre molécules du réactif R et un catalyseur pour donner un produit P ou des produits P + Q, (Catalyse hétérogène)

Les deux types de catalyse présentent certaines bonnes activités et sélectivités. Une comparaison entre les catalyseurs homogènes et hétérogènes [7,8] est présentée dans le Tableau I.1

**Tableau I.1** : Comparaison entre la catalyse homogène et hétérogène .

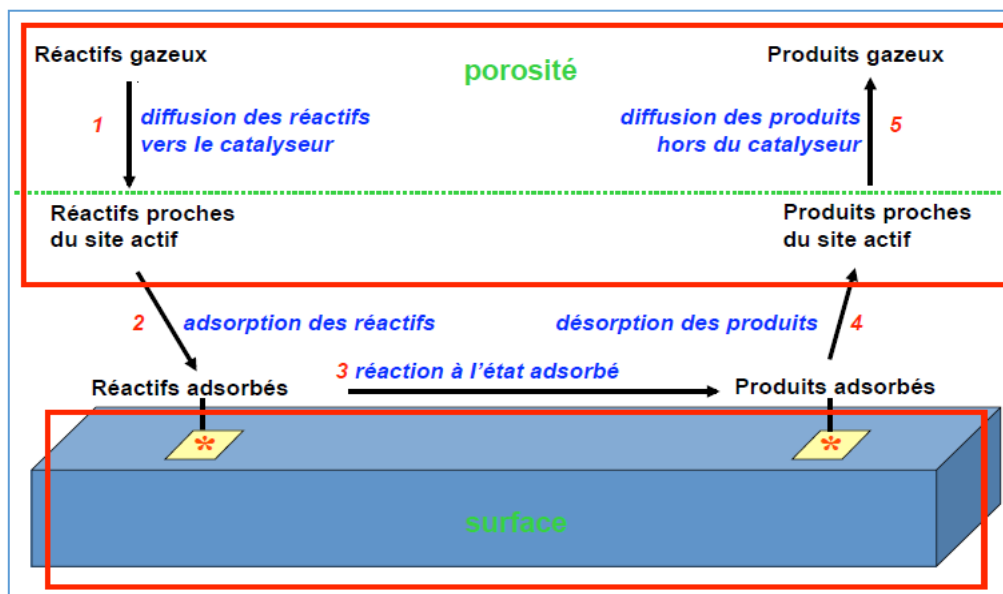
	<b>Catalyse Homogène</b>	<b>Catalyse Hétérogène</b>
Activité	haute	variable
Sélectivité	élevée	variable
État de la réaction	douce	dure
Temps de vie du catalyseur	variable	longtemps
Sensibilité à la désactivation	basse	haute
Problèmes dus à la diffusion	aucun	difficile à résoudre
Le recyclage du catalyseur	habituellement difficile	peut facilement être fait
Les propriétés électriques et stériques	Changent facilement	aucune variation possible
Mécanisme	Des modèles réalistes existent	non évident

Les catalyseurs hétérogènes, ou plus spécifiquement les catalyseurs solides, dominent la catalyse industrielle. De tous les procédés catalytiques industriels, 80% d'entre eux comportent l'utilisation des catalyseurs solides, quant aux 20% restants, ils se répartissent entre les catalyseurs homogènes (17%) et les biocatalyseurs (3%) [9].

#### I.2.4. La description qualitative de l'acte catalytique

En catalyse de contact, la réaction catalytique se déroule selon les cinq étapes consécutives [10,11] suivantes :

- 1) Diffusion des réactifs à la surface du catalyseur.
- 2) Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3) Interaction en surface des réactifs adsorbés.
- 4) Désorption des produits de la surface du catalyseur.
- 5) Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.



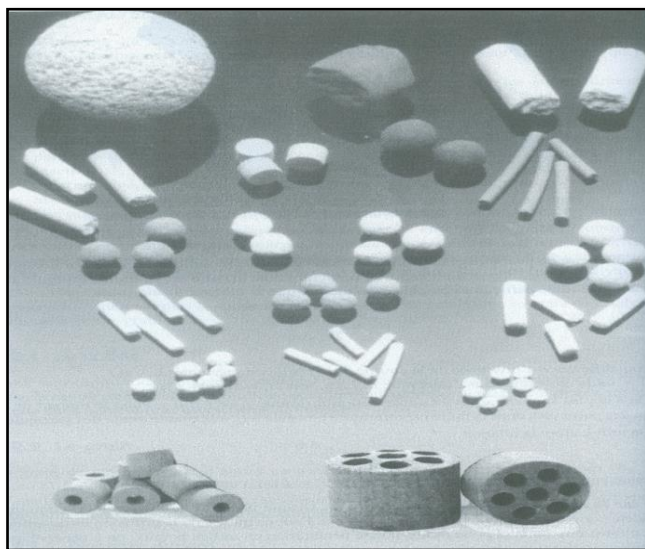
**Figure I.3 :** Les cinq étapes d'une réaction catalytique [12].

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques, par contre les étapes 2, 3 et 4 correspondent à des phénomènes chimiques (Figure I.3)

### I.2.5. Classification des catalyseurs solides

Il est possible de classer les catalyseurs en deux grandes familles : les catalyseurs massiques et les catalyseurs supportés.

Comme présenté sur la figure I.4, on peut utiliser des formes et des tailles variées de grain de catalyseur selon l'application concernée.



**Figure I.4 :** Diverses formes de grains de catalyseur [13]

Notre travail se focalise sur les catalyseurs supportés.

#### ➤ **Catalyseur supporté**

Un catalyseur supporté se présente sous la forme d'un solide finement divisé. Il comporte une matrice (ou support) servant d'ossature qui contient la phase active. Plus régulièrement, il est formé de grains d'un support pouvant avoir une taille d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, possédant généralement une grande surface spécifique, et renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. Il s'agit donc d'un couplage d'au moins deux matériaux solides non miscibles mais possédant une forte capacité d'adhésion et formant un matériau composite. C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Ces derniers possèdent l'avantage d'offrir une bonne dispersion (fraction d'atomes en surface) de l'agent actif. Les agents actifs sont généralement distingués selon trois grandes classes : les métaux, les oxydes et sulfures métalliques, et les oxydes isolants. [14]

### I.2.6 Généralités sur les supports

Très souvent, l'activité des catalyseurs est liée à la morphologie du support. Les interactions du métal avec le support permettent au métal d'acquérir une certaine stabilité à l'état dispersé [15] et d'augmenter ainsi sa surface active disponible.

Parmi les supports les plus utilisés on trouve les alumines les zéolites, les silices, les charbons actifs et les argiles.

#### ➤ **Propriétés des supports**

L'efficacité d'un support dépend de certaines caractéristiques géométriques et mécaniques [16-18]:

✚ Caractéristiques géométrique du support:

- offrir une surface et une porosité convenables pour permettre au métal de bien se disperser et d'éviter le phénomène de diffusion dans les pores.
- permettre le passage des gaz sans accroissement exagéré de la contre-pression.

✚ Caractéristiques mécaniques du support :

Il doit posséder une bonne résistance aux chocs thermiques et à l'usure par frottements.

### I.2.7. Les méthodes de préparation des catalyseurs supportés

Pour les catalyseurs supportés on les prépare souvent par imprégnation. On distingue deux types d'imprégnations [19] :

- Imprégnation sans interaction entre le support et les précurseurs.
- Imprégnation avec interaction entre le support et les précurseurs.

### I.2.8. Mode d'action d'un catalyseur

De façon générale, l'action d'un catalyseur est liée à la possibilité pour ce dernier de former avec au moins un réactif, un intermédiaire réactionnel correspondant à une voie différente et plus rapide que la réaction non catalysée, cet intermédiaire réactionnel réagit seul



ou avec un autre réactif, pour former en une ou plusieurs étapes. L'intervention du catalyseur a pour effet de remplacer une ou plusieurs étapes difficiles dans la réaction non catalysée par une succession d'étapes plus faciles. Ceci se traduit généralement par une énergie d'activation globale de la réaction catalysée plus faible que celle de la réaction spontanée.

La catalyse permet d'augmenter substantiellement la vitesse des transformations chimiques en améliorant la sélectivité de la réaction vers le produit recherché [1].

### **I.2.9. Propriétés du catalyseur**

Pour connaître de quelle manière un solide peut avoir telle ou telle action, il est nécessaire de déterminer d'abord ses propriétés fondamentales, le caractère des réactants, la nature des liaisons catalyseurs-réactifs. Les propriétés catalytiques d'un solide sont déterminées par sa nature et son état électronique. Le mécanisme de son action catalytique réside tant à l'intérieur qu'à la surface solide elle-même.

### **I .2.10 . L'importance de la catalyse**

Les possibilités qu'offre la catalyse pour améliorer les procédés chimiques sont nombreuses. La catalyse devrait permettre de trouver des solutions ingénieuses pour élaborer plus efficacement (économie de matières premières, d'énergie, d'investissement) les molécules chimiques que nous utilisons.

La catalyse hétérogène est impliquée dans plusieurs procédés industriels, à savoir la chimie minérale, la synthèse de molécules médicamenteuses, la synthèse des polymères, le traitement des rejets polluants, etc.

La catalyse hétérogène est un domaine pluridisciplinaire nécessitant des informations approfondies sur les catalyseurs solides, allant de leur préparation à leurs caractérisations (en particulier celle de leur surface), mais aussi sur la cinétique, le mécanisme et la mise en œuvre des réactions impliquées [20].

Les catalyseurs acides solides à base d'argiles [1] jouent un rôle important à cause de leur disponibilité et leurs propriétés uniques. En effet, elles s'avèrent efficaces pour l'élimination des polluants organiques via le processus d'adsorption.

### I. 3. Notions fondamentales sur les argiles

#### I.3.1.Introduction :

La première définition scientifique de l'argile date de 1546 [21]. Depuis, plusieurs définitions se sont succédées, qui avaient toutes en commun des critères de plasticité, de taille de particules et présentaient les argiles comme des matériaux réfractaires [22]. L'association internationale pour l'étude des argiles (A.I.P.E.A) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde [23]. Les argiles sont classées parmi les composés terrestres les plus consistants, les plus poreux et les moins nocifs. Vu leurs propriétés physico-chimiques intéressantes, elles trouvent des applications dans divers domaines.

Les argiles présentent, comme de nombreux autres matériaux (alumine, gels de silice, zéolites, etc.) des propriétés catalytiques remarquables [24,25]. Elles sont également utilisées comme catalyseurs de nombreuses réactions chimiques, après leur activation par des acides.

Elles peuvent aussi être utilisées comme support de catalyseur pour la catalyse de plusieurs réactions chimiques [26]. Les argiles ayant des propriétés acides, peuvent ainsi fort remplacer avantageusement les acides minéraux forts dans bon nombre de réactions acido-catalysées [27].

#### I.3.2. Les matériaux argileux

Les argiles occupent une place importante et prépondérante dans l'ensemble des roches sédimentaires [26]. Les roches argileuses sont formées de mélanges de minéraux argileux, auxquels viennent s'associer des minéraux allogènes (Quartz, feldspaths, micas, minéraux lourds) ou authigènes (anatase, sulfates, etc.) [28,29]. Dans les ouvrages de référence, différentes définitions d'argile sont proposées. Par exemple, Eslinger & Peaver définissent les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine (< 2 microns) des roches et des sols. Par contre, Weaver regroupe tous les minéraux phyllosilicatés sans aucune connotation de taille et propose d'utiliser le terme de "physils" pour éviter les confusions [30]. Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels des feuillets infinis bidimensionnels sont formés par des tétraèdres de  $\text{SiO}_4$ .

Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport (2:1) ou (1:1).

Les phyllosilicates sont également appelés silicates lamellaires [31].



Figure I.5 : Échantillon d'argile

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentées sur la figure 1.6

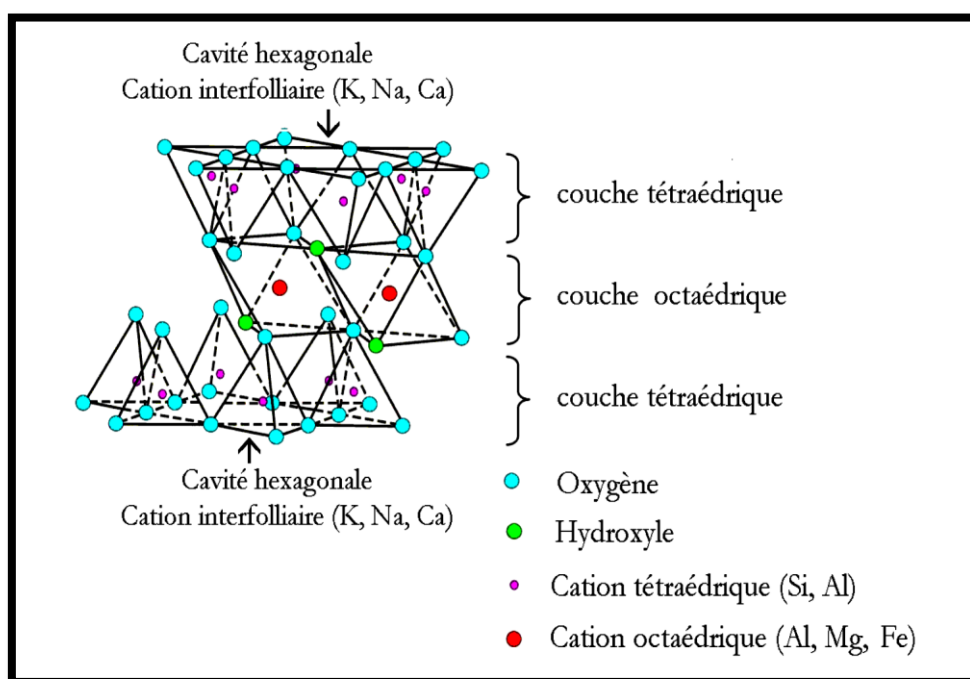


Figure I.6: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate [32]

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  [33]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $O^{2-}$  et  $OH^-$ ) et tétraédriques ( $O^{2-}$ ). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet.

L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $Al^{3+}$  (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

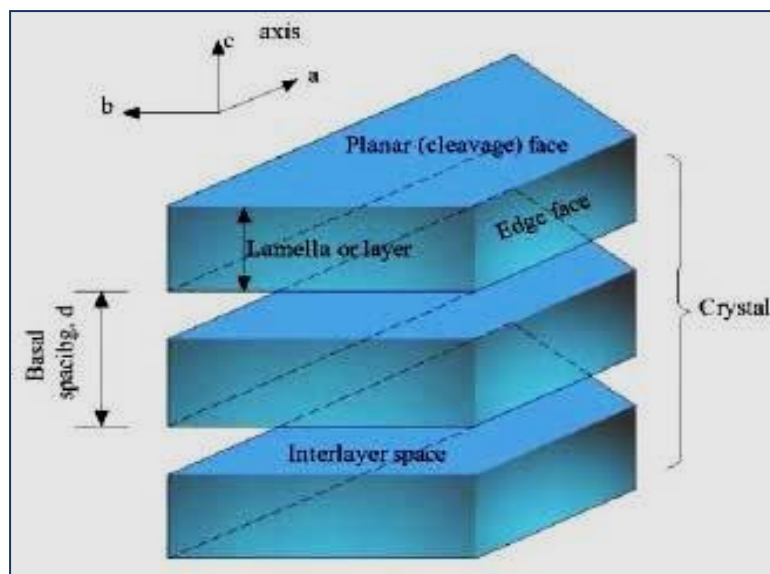
Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ( $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) et/ou octaédrique ( $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , ou  $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ ). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs [34].

### **I.3.3. Structure et classification des argiles**

Les minéraux argileux commencent seulement à être bien connus ; c'est le résultat des progrès techniques, en particulier des méthodes telles que les analyses thermiques différentielles et notamment les rayons X, qui permettent de déterminer la structure des minéraux. L'organisation des atomes dans les feuillets élémentaires des minéraux argileux est la seule base possible d'une classification [28]

Les argiles sont classées comme des aluminosilicates à structure phylliteuses bidimensionnelle [35] ou fibreuse monodimensionnelle, la plupart de ces minéraux fait partie des phyllosilicates ( $SiO_4 \dots Al_2O_3 \dots nH_2O$ ).

➤ La structure des argiles est en feuillet et chaque feuillet est constitué d'une couche formée par l'empilement de plans d'anions et de cations assemblés. Les études expérimentales montrent que ces couches ne sont que des chaînes tétraédriques et octaédrique [36]. On montre également l'existence d'un espacement dit inter-lamellaire entre les feuilles (figure I.7).



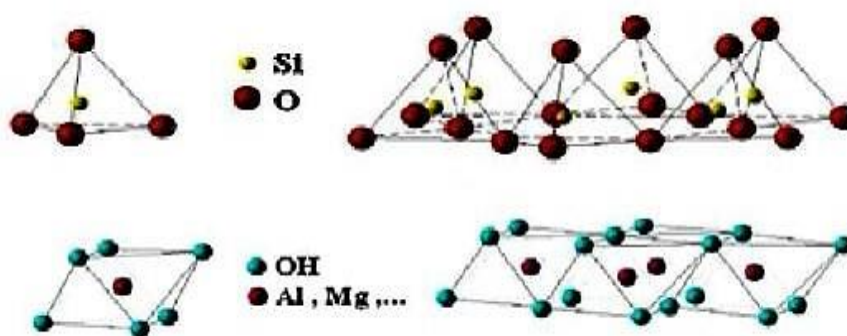
**Figure I.7 :** Illustration de la structure feuilletée des phyllosilicates [37]

➤ **La couche octaédrique :**

La superposition de deux plans compacts qui constituent une succession d'octaèdres forme une couche octaédrique, chaque octaèdre est défini par six anions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  et présente une cavité centrale où se logent les cations  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ . Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par un ion métallique trivalent la structure est dénommée di-octaédrique. Lorsque la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle tri-octaédrique [38].

➤ **La couche tétraédrique:**

Un tétraèdre est composé d'un atome de silicium (Si) entouré de quatre atomes d'oxygène (O). Ces tétraèdres s'agencent entre eux pour former des mailles hexagonales en se partageant des oxygènes, ceci donne naissance à un empilement tétraédrique [39].



**Figure I.8 :** Eléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres [40] .

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Du point de vue chimique, ces minéraux sont des silicates d'alumine qui se présentent sous forme de feuillets. L'empilement de ces feuillets constitue le grain dont la dimension est généralement inférieure à  $2\mu\text{m}$  [41]. Les argiles sont classées en différents groupes de minéraux selon l'épaisseur de leurs feuillets.

➤ **Groupe minéraux à 7 Å**

Chacun de leur feuillet est constitué d'une couche de cations tétraédriques et une couche de cations octaédriques, parmi ces minéraux figure la kaolinite qui est une espèce minérale de formule  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .

➤ **Groupe minéraux à 10 Å**

Leur structure est un peu complexe que celle du groupe à 7 Å, en raison de la présence d'une couche supplémentaire tétraédrique.

Parmi ces minéraux, se trouvent les smectites (dont les montmorillonites) et les illites.

➤ **Groupe minéraux à 14 Å**

Ce sont des argiles que l'on rencontre le plus souvent en forage, dont on peut citer les chlorites, elles sont constituées de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques [42].

✚ **Minéraux interstratifiés:**

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes décrits ci-dessus. Par ailleurs, on trouve dans la littérature, différents modèles pour la classification des phyllosilicates. La première classification, établie par le comité international de classification et de nomenclature des minéraux argileux en

1966, est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique [43].

Parmi l'ensemble des argiles citées, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites.

➤ **Kaolinite:**

C'est l'argile qui nous intéresse dans la présente étude, il s'agit une espèce minérale composée de silicate d'aluminium hydraté de composition  $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)(\text{O}_5)(\text{OH})_4$  par demi-maille [44,45]. Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets [45,46].

➤ **Smectites:**

La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que le positionnement des substitutions, ont conduit à une classification de ces minéraux. Ainsi, on distingue deux familles de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois, parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite). Typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe un troisième type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite). Les autres smectites sont trioctaédriques, car, dans ce cas, tous les sites octaédriques sont occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique (hectorite), alors que pour d'autres, les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique, où le silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite) [46,47].

➤ **Illite :**

Les illites appartiennent à la famille de phyllosilicate 2:1. Les feuillets ont une charge globale négative, supérieure à celle des smectites, qui est équilibrée par des ions potassium. La différence essentielle avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible [45-48]. Il n'y a pas d'hydratation des espèces.

**Tableau I.2 :** Classification de minéraux argileux [44-49].

Classe	Type	Groupe	Série	Espèce
Phyllosilicates	1 : 1	Kaolin Serpentine	Dioctaédrique Trioctaédrique	Kaolin Halloysite, antigorite, chrysotyle
	2: 1	Pyrophyllite- talc	Dioctaédrique Trioctaédrique	Pyrophyllite, Talc
		Smectite	Dioctaédrique Trioctaédrique	Montmorillonite bedeilite, Sapionite
		Vermiculite	Dioctaédrique Trioctaédrique	Vermiculite, Vermiculite
		Illite	Dioctaédrique Trioctaédrique	Illite Ledikite
		Mica	Dioctaédrique Trioctaédrique	Muscovite Phlogopite
		Brittle Mica	Dioctaédrique Trioctaédrique	Margarite Clintonite
2:1:1	Chlorite	Dioctaédrique Di-tri-octaédrique Trioctaédrique	Donbassite Sudoite Pennine, clinochlore	
Silicates pseudo-couche	2: 1	Palygorskite -	Di-tri-octaédrique	Palygorskite
		Sépiolite	Trioctaédrique	Sépiolite

### I.3.4. Les composés non phylliteux associés aux argiles

En plus des minéraux argileux, les argiles naturelles renferment, dans la plupart des cas, des minéraux non phylliteux qui sont en fait des impuretés.

Il s'agit essentiellement des matières organiques, des gels des minéraux ferrifères, alumineux, siliceux, des composés du manganèse et des carbonates.

Ces composés annexes peuvent être cristallisés ou amorphes. La présence des

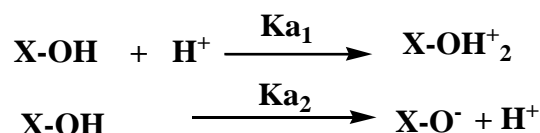


hydroxydes en particulier permet de cimenter les argiles avec les autres composés et les transforment en agrégats. L'existence de ces impuretés peut modifier les propriétés physicochimiques des argiles (par exemple via l'adsorption) [50].

### I.3.5. Propriétés acido-basiques des sites réactionnels

Le caractère acido-basique des argiles est généralement assigné aux groupements superficiels de bordure X-OH (avec X = Al ou Si) et comparé à celui des oxydes minéraux. On peut distinguer deux types d'acido-basicité :

- **L'acido-basicité au sens de Brönsted:** lorsque les sites superficiels X-OH disposent des propriétés amphotères, ils sont alors susceptibles de capter ou de libérer un ion hydrogène selon les deux réactions suivantes [51,52].



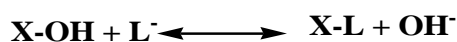
où  $\text{Ka}_1$  et  $\text{Ka}_2$  sont les constantes de ces équilibres.

En milieu acide, c'est l'espèce  $\text{X-OH}_2^+$  qui est prédominante tandis qu'en milieu basique c'est  $\text{X-O}^-$ . En fonction du pH et de la nature du site, la surface du minéral acquiert une charge positive, nulle ou négative. Il existe une valeur particulière du pH pour laquelle les proportions en  $\text{X-OH}_2^+$  et  $\text{X-O}^-$  sont équivalentes. C'est le point de charge nulle (P.C.N). Il est calculé simplement à partir des constantes des deux équilibres acido-basiques selon la relation suivante :  $\text{pH (P.C.N)} = 1/2 (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)$ .

- **L'acido -basicité au sens de Lewis :**

S'il est banal de rappeler qu'un acide, au sens de Brönsted, s'identifie à une substance susceptible de libérer un proton, il n'est peut-être pas inutile d'explicitier la conception de Lewis dans son extension à l'acidité superficielle. Lewis considère comme acide toute molécule pourvue d'une orbitale libre et qui, par conséquent, tend à s'unir à une molécule possédant une paire libre d'électrons et agissant comme une base.

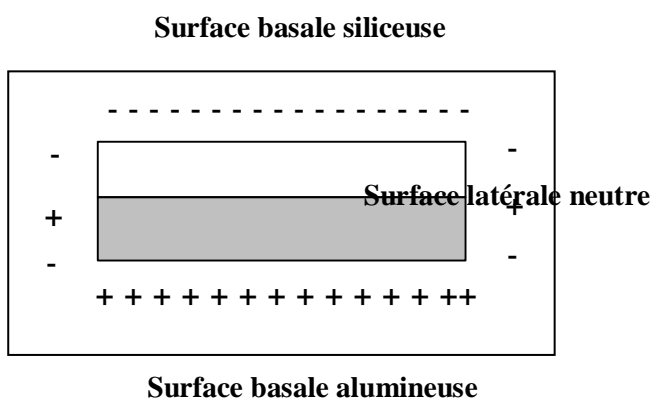
Le radical X du groupement X-OH agit comme un acide de Lewis accepteur d'électrons et peut ainsi être lié à la base  $\text{OH}^-$ , donneur d'électrons, ou à un autre donneur  $\text{L}^-$ , base plus forte, selon l'équilibre suivant [51-53]



Dans les argiles, la présence simultanée de sites de Lewis et de sites de Brönsted permet d'envisager la formation d'une acidité [expliqué en dessous] exaltée par interaction

entre les deux types de sites [54-56]. Ces sites seraient responsables de la catalyse de nombreuses réactions chimiques [57-59].

D'après la littérature [51, 60, 61], les phénomènes d'adsorption ont été principalement attribués aux propriétés acido-basiques des surfaces latérales des particules argileuses qui sont constituées de liaisons coupées. L'approche communément admise est une approche de type Brönsted. Selon cette approche, les réactions d'adsorption ne sont possibles que par ionisation des groupes fonctionnels de bordure des particules argileuses. Ainsi, les atomes de silicium de bordure fixeraient des groupements  $\text{OH}^-$  pour donner des entités silanols ( $\text{Si-OH}$ ) ionisables ayant un comportement acide ( $\text{Si-O}^-/\text{H}^+$ ). Les atomes d'aluminium de bordure, à caractère plutôt amphotère, fixeraient des protons  $\text{H}^+$  ou des ions hydroxyle  $\text{OH}^-$ . D'autres études [62-64] concernant le comportement des argiles en milieu aqueux, considèrent que les surfaces basales siliceuses sont chargées négativement tandis que les surfaces basales alumineuses seraient chargées positivement. Quant aux surfaces latérales elles seraient électriquement neutre (Figure.9).



**Figure I.9** : Etat de charge des surfaces d'une plaquette de kaolinite [65]

Contrairement à l'idée généralement admise qui attribue les phénomènes d'adsorption au seul fait des liaisons coupées des surfaces latérales, Carty a observé dans une kaolinite bien cristallisée, le kaolin Kga-1b, qu'il faut beaucoup plus de dispersant que ne peuvent adsorber les surfaces latérales pour disperser une suspension de kaolinite.

En effet, l'ensemble des sites d'adsorption des surfaces latérales plus celui d'une des surfaces basales représente 59% des sites totaux d'adsorption, ce qui correspond à la demande en dispersant de cette kaolinite.

### I.3.6. Acidité des argiles

Elle due à l'acidité naturelle de leur surface, les argiles possèdent des propriétés catalytiques dans les réactions de polymérisation. L'acidité des couches d'argile a été mesurée avec plusieurs techniques, parmi lesquelles, on peut citer la conductivité de surface [12], la RMN et les indicateurs de Hammett. [49, 50, 66, 67]. L'argile possède des propriétés acides à la fois de Bronsted et Lewis. La source la plus importante de l'acidité de type Bronsted résulte de la dissociation des molécules d'eau dans la sphère d'hydratation des cations échangeables à l'interface [15, 16, 51, 52] comme le montre la réaction suivante :



L'acidité dépend de la quantité d'eau présente dans l'argile, elle est due à un changement dans le réseau octaédrique ou tétraédrique [49-52].

Le maximum de l'acidité a été obtenue lorsque le contenu de l'argile en eau est faible (la charge des ions  $M^{4+}$  est peu dissipée par l'excès d'eau) et quand des espèces hautement polarisantes telles que  $M^{3+}$  sont substituées par les cations naturels  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$  [53].

Ces montmorillonites montrent des caractéristiques acides qui sont estimées à l'aide de leurs fonctions  $H_0$  de Hammett.

**Tableau I.3 :** les valeurs de  $H_0$  de Hammett pour des différents types d'argiles

Montmorillonite naturelle	+ 1,5 à -3,0
Kaolinite naturelle	-3,0 à -5,6
Kaolinite échangée / $H^+$	-5,6 à - 8,2
K10	-5 à -6
K SF	-8,0

À partir des valeurs des fonctions  $H_0$  de Hammett et les valeurs de  $HNO_3$  et de  $H_2SO_4$  qui sont respectivement de -5 et -12, nous pouvons dire que ces composés sont donc des acides solides très forts (comme  $H_2SO_4$ ) [54].

### I.3.7. Les argiles et la catalyse hétérogène.

#### I.3.7.1. Les argiles dans les procédés industriels.

Les procédés répertoriés dans la littérature et utilisant des catalyseurs acido-basiques solides sont au nombre de 127, en tenant compte du fait que 103 concernent les catalyseurs acides, 10 les catalyseurs basiques, et 14 les catalyseurs bi-fonctionnels acide-base [68]. Les réactions mises en œuvre lors de ces procédés emploient 180 catalyseurs acido-basiques solides dont 4, c'est à dire un peu plus de 2%, sont des argiles (Tableau I.4). Les intérêts que la communauté des chimistes leur porte sont autant d'ordre écologique qu'économique.

**Tableau I.4 :** Types de catalyseur employés dans l'industrie

Zéolithes	74
Oxydes, complexes d'oxydes	54
Résines échangeuses d'ions	16
Phosphates	16
Acides solides (non spécifiés)	7
Argiles	4
Enzymes	3
Sulfates, carbonates	3
Polysiloxanes sulfonés	3
Total	180

En effet, de par leur nature hétérogène dans les réactions en phase liquide, la séparation des catalyseurs du milieu réactionnel est aisée, et s'effectue par simple filtration. De plus, les pores de surface que présentent les argiles et une acidité facilement contrôlable, en font des catalyseurs extrêmement sélectifs qui réduisent également les coûts des séparations des produits secondaires du produit désiré.

Finalement, les argiles présentent également l'avantage de pouvoir être régénérées et ne produisent pas de déchets toxiques comme cela peut être le cas avec des catalyseurs métalliques.

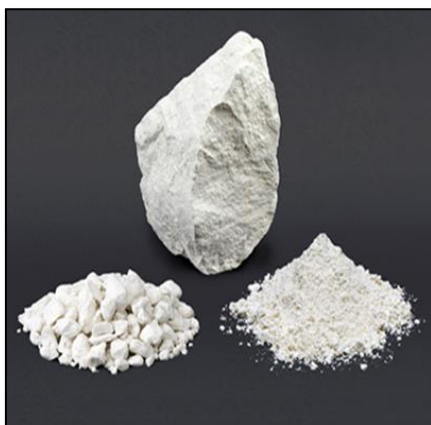
Les applications d'argiles comme catalyseur dans la réaction de polymérisation seront présentées dans la section suivante [69].

## I.4. Minérale argileux : kaolin

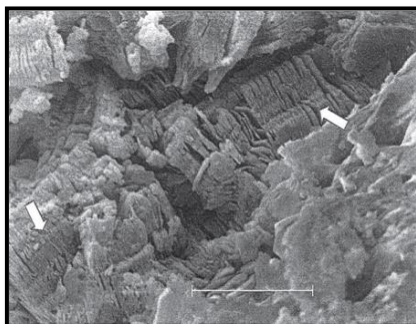
### I.4.1. Généralités

Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de "Kao ling". Il signifie littéralement « haute colline ». Cette matière première entrant dans la fabrication des porcelaines chinoises était extraite d'une colline proche de King Teching à partir de 210 avant Jésus-Christ. Le kaolin est une roche composée essentiellement de kaolinite, résultant de la décomposition des granites et des feldspaths par hydrolyse sous un climat chaud et humide, ou par une action hydrothermale. Les kaolins se distinguent des autres argiles par la blancheur et la taille fine des particules [70], constituées principalement d'une feuille de silice tétraédrique et d'une feuille octaédrique [71].

Les argiles kaolinitiques sont des argiles composées de la kaolinite ou d'halloysite. L'halloysite se différencie de la kaolinite par la présence de molécules d'eau en positions interfoliaires et par sa propriété à former des feuillets enroulés sur eux même. Ces deux minéraux se trouvent en général, dans les sols développés à partir des cendres volcaniques ou des sols tropicaux. L'halloysite est formée dans un environnement où les fluides ont de hautes concentrations ioniques. Cet environnement favorise l'accroissement désordonné et rapide des feuillets. Les défauts cristallins résultants sont énormes. Ce désordre de structure favorise l'hydratation de l'halloysite. Minéralogiquement et chimiquement, le kaolin contient du quartz comme impureté majeure et du fer (sous forme de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et de l'oxyde de titane comme impuretés mineures [72,73]. Le kaolin est généralement de couleur blanche (Figure I.10) et peut avoir d'autres couleurs (jaune, orangé, rouge ou vert). Cette coloration est due à la présence des hydroxydes de fer [74].



**Figure I.10** : Échantillon du kaolin sous forme solide

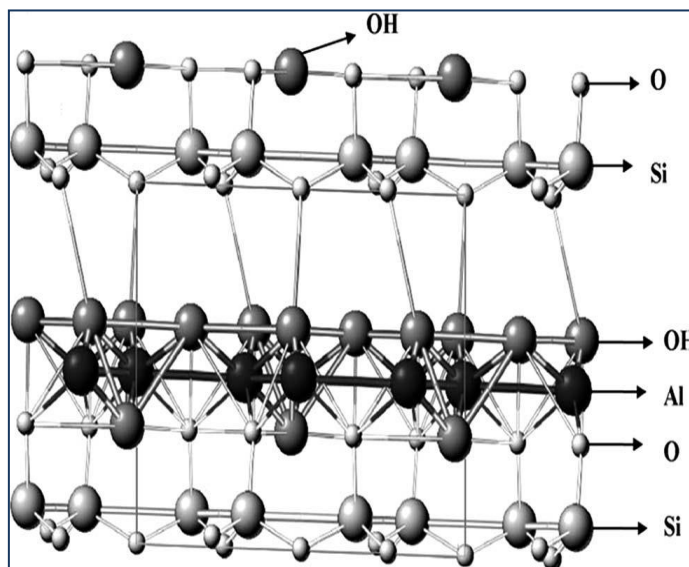


**Figure I.11** : Micrographie de kaolinite par microscope électronique à balayage [75]

#### **I.4 .2 .La Structure du kaolin**

La kaolinite (élément pur du kaolin) est un minéral d'argile de type pylosilicates en couche 1:1 qui représente 10 à 95 % du kaolin minéral. Sa structure possède un feuillet de formule structurale :  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  [76-79]. Chaque feuillet de kaolinite est constitué d'une couche de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  reliés dans un même plan par trois de leurs sommets, associée à une couche octaédrique (Figure I.12) . Deux sites octaédriques sur trois étant occupés par des atomes d'aluminium, la liaison entre les deux couches se faisant par les atomes d'oxygène. La particule de kaolinite est formée d'un empilement de ces feuillets, de l'ordre d'une centaine. Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogène relativement fortes qui empêchent le phénomène de dilatation et font de sorte que la distance de base ait une valeur faible de l'ordre de 7,2 Å. Par conséquent il en résulte que :

- L'empilement est difficile à dissocier
- Le minéral est stable et l'eau ne peut ni circuler entre les feuillets ni provoquer un gonflement ou un retrait des particules.
- Cette argile est particulièrement répandue dans les sols provenant de régions à climat chaud et humide [80].



**Figure I.12** : Structure d'une feuille de la kaolinite [81].

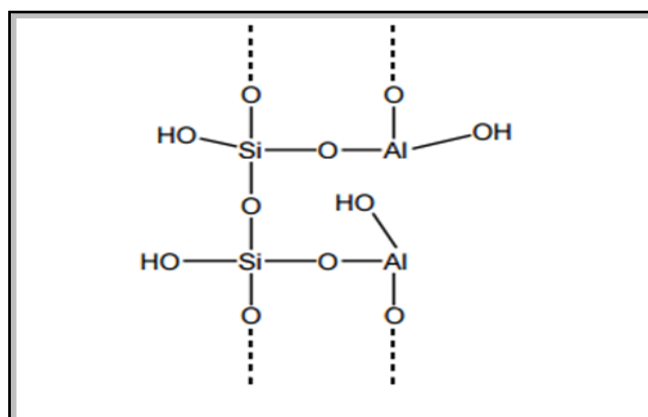
On peut considérer le feuillet comme un empilement de 5 plans atomiques :

- Un plan non compact d'atomes d'oxygène communément appelé plan hexagonal ; il constitue la base des tétraèdres  $\text{SiO}_4$
- Un plan d'atomes de silicium
- Un plan compact d'atomes d'oxygène et d'hydroxyles (hydroxyles internes) : ce plan est commun à la couche tétraédrique et à la couche octaédrique
- Un plan d'atomes d'aluminium,
- Un plan compact d'hydroxyles (hydroxyles externes).

En projetant une maille de kaolinite sur un plan hexagonal, LIETARD (1977) a obtenu une structure simplifiée localisant aisément les différents hydroxyles de la molécule et respectant l'organisation pseudo-hexagonale des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . On note différents types de liaisons:

[82]

- Des liaisons Si-O et Si-OH
- Des liaisons Al-O et Al-OH



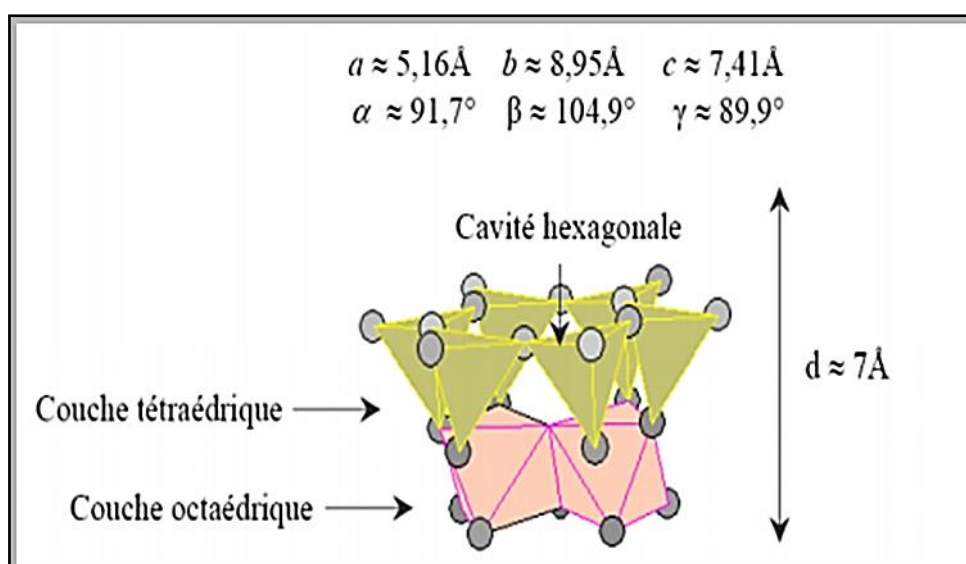
**Figure I. 13** : Schéma développé de la structure d'un monomère de kaolin.

La kaolinite présente un système cristallographique triclinique. Les paramètres cristallographiques de la maille sont [83]

$$a = 0.5115 \text{ nm } b=0.8945\text{nm } c=0.7405\text{nm}$$

$$\alpha = 91.7^\circ \beta=104.86^\circ \gamma=85.82^\circ$$

Le feuillet élémentaire de la kaolinite est électriquement neutre. Les particules constituant la kaolinite, sont en réseaux de feuillets empilés stabilisés par les liaisons hydrogènes inter feuillets.



**Figure I. 14** : Représentation schématique d'un feuillet de kaolinite.



### I.4.3. Applications de kaolin

Le kaolin est un aluminosilicate qui est largement utilisé comme matériau de construction, il est utilisé pour fabriquer les céramiques, les ciments et le papier afin d'assurer à celui-ci une certaine opacité, il sert aussi comme un support et parfois comme catalyseur acide.

La différence avec les zéolithes est le degré très faible d'organisation à longue distance de leur structure ; l'aluminium peut être non seulement en position tétraédrique, mais également en position octaédrique, ce qui assure une propriété acide plus importante mais toujours inférieure à celle des zéolithes.

Le kaolin est caractérisé par une surface spécifique importante et une acidité naturelle qui sont à l'origine des propriétés catalytiques de ce matériau ; cette propriété est exploitée dans la polymérisation catalytique du THF et celle du styrène [84].

On peut résumer quelques utilisations du kaolin dans le tableau suivant (Tableau I.5)

**Tableau I.5** : Les applications du kaolin

Rôle	Utilisation
Couchage	Couchage de papier, peinture, encre.
charge	Charge minérale de papier, caoutchouc, plastiques, polymères, adhésifs, textiles, linoléum.
matière première	Catalyseur, fibre de verre, ciment, l'industrie du bâtiment, céramiques, plâtre, filtre, émaux, fonderies, production des composés chimiques d'aluminium, production de zéolite
Diluant, adsorbant ou transporteur	Polissage, vecteur de médicament, engrais, insecticide, détergents, produits. pharmaceutiques, produits de beauté, tannerie des cuirs.

**Références bibliographiques**

- [1] G.Scacchi, M.Bouchy, Cinétique et Catalyse, paris . Tec&doc – Lavoisier I Edition (1996) 590.
- [2] S.E.Chitour, Chimie de surface introduction a la catalyse.Alger.O.P.U II Edition.(1981)394.
- [3] D.bernard, introduction a la cinétique hétérogène n° 15 Editions Technip .(1969) .
- [4] J.F.Le Page, Catalyse de contact: conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels, Editions paris Technip.(1978) .
- [5] S.Perrin, Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et (ou) non isobares. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l'octooxydede triuranium par l'hydrogène, Thèse de doctorat Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. (2002).
- [6] S.Glasston, Lewis.D, Elements of physical Chemistry, The Macmillan Press Ltd London. (1960).
- [7] D.Murzin, T.Salmi , Catalytic Kinetics , Elsevier .(2005).
- [8] M.Dmitry, S.Tapio, Catalytic Kinetics 1st edition ,Elsevier science .( 2005) 492.
- [9] The Catalyst Group Resources, Chemical Week April 28. Spring House.(2008).
- [10] P.Jaeger, Préparation de catalyseurs supportés, Sciences Géologiques. Bulletin. Minéraux finement divisés 46 (1993)281 –289.
- [11] P.N.Rylander, H.Greenfield, R.L.Augustine Eds, Cataysis of Organic Reactions, Marcel Dekker Inc . New York (1988).
- [12] S.Serir, Préparation et Caractérisation des vox et niox supportes sur la bentonite intercalée au fer application a l'époxydation du cyclozene, thèse de doctorat université de Tlemcen.(2015).
- [13] V.Belandria, B.Anne Marie, O.L Marie Debacq, E . Schear, Les reacteurs polyphasiques Master France .(2018).
- [14] Z.Henache, Mémoire de Magister, (UMMO) Tizi-Ouzou.(2011).
- [15] R.Maurel, M. Granlier, Actualité Chimique. 1(1973)8.

- [16] C.Sivaraj, C.Contescu, J.A.Shwarz, *J. of Catalyst* .132(1991)422-431.
- [17] K.Masuda, T.Sano, F.Misukami, T.Takesaki, K.Kuno, *Appl.Catal. B4*(1994)187-193.
- [18] T.Benoit, préparations et caractérisation de catalyseurs bimétalliques Re-Pd/TiO<sub>2</sub> pour l'hydrogénation de l'acide succinique issu de la biomasse, thèse de doctorat université de Poitiers.(2012) .
- [19] A.Bahareh et al, Chapter one –A Review of preparation Methods for supported Metal catalysts .*Advances in catalysis* .61(2017)1-35.
- [20] C.Naccache, M .Guisnet, *Technique D'ingénieur.JB2 Mars*.(2006).
- [21] G.Agricola, *de Natura fossilium*.(1546).
- [22] S.Guggenheim, R.T.Martin, Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees, *Clays and Clay Minerals*. 43 (2) (1995)255-256.
- [23] S.W.Bailey, Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature.Committee, *Clays and Clay Minerals*.28(1980)73.-78.
- [24] A.Loupy, A.Haucrchy, effets de milieu en synthèse organique, *Sciences de l'ingénieur masson paris*.(1996).
- [25] M.Belbachir, A.Bensaoula.*Uspatent.N°527 Bi*. (2001)274.
- [26] M.K.Prabhakaran.Pragitha, P.pushpaletha, preparation of solid acid catalyst from modified kaolinite and its characterization and catalytic activity, *Indian journal of chemical technologie*.24 (2017) 637-643.
- [27] K.boukenfoud, A.harrane, M.belbachir, ring opening polymerization of tetrahydrofuran catalyzed by maghnite-H<sup>+</sup> ,*Chinese journal of polymer science*.30(1)(2012) 56-62.
- [28] A.Vatan, OPHRYS. *Manuel de sédimentologie*. Paris. Vol 1. ISBN 9782710800736. (2000)1.
- [29] M. Erdemoglu, S.Erdemoglu, F.Sayilkan, M.Akarsud , S.Sener , H.Sayilkan, *App . Clay Sci*. 27 (2004)41.

- [30] A.Qlihaa, S.Dhimni, F.Melrhaka, N.Hajjaji, A.Srhiri, Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine [Physico-chemical characterization of a morrocan clay], J. Mater. Environ. Sci. 7 (5) (2016) 1741-1750.
- [31] L.Le Pluart et al, Rheological properties of Organo clay suspensions in epoxy network precursors, Appl. Clay Sci. 25(2004) 207-219.
- [32] A.Benchabane, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères, Thèse de doctorat Université Louis Pasteur-Strasbourg I,France. (2006).
- [33] S.Caillère, S.Hénin, M.Rautureau, "Minéralogie des argiles" Masson, Tomes 1 . (1982).
- [34] A.Hamdoun, Memoire de magister Valorisation des fractions lourdes par craquage catalytique sur des catalyseurs naturels (Bentonite) et Zéolithiques (HY), université Mohamed Boudiaf Oran .(2012).
- [35] J.Thorez, l'argile minérale plurielle, Bulletin de la société Royale des sciences de liege. 72(1)(2003)19-70.
- [36] C.A. Couenne, traite de céramiques et matériaux minéraux, 7 edition Dunod ,Paris .(1975).
- [37] M.Jean Aimé, Films composites amidon de manioc-kaolinite: Influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films, Thèse de doctorat de l'Université de Lorraine. (2013).
- [38] F.Larbi, Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles, mémoire de magister Université d'Oran .(2008).
- [39] L.Daliyoucef, Purification et caractérisation de l'attapulгите algérienne. Application à l'adsorption du bleu de méthylène,mémoire pour l'obtention du diplôme de magister, Université d'Oran. (2012) 12.
- [40] S.Caillère, S.Hénin, M.Rautureau, Minéralogie des argiles. I- Structure et Propriétés Physico-Chimiques, Masson, Tome 1 Et 2. (1982).
- [41] O.Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles; synthèse et caractérisation, thèse de doctorat de l'Université de limoges.(2003).
- [42] G.M.Hernandez, Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des

- argiles par microscopie à balayage environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'image, thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur de Strasbourg. (2002) .
- [43] J.Mering, G. Pedro, Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1, Bulletin du groupe français des argiles. 21 (1969)1-30.
- [44] G.Pédro, Les minéraux argileux dans Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol) Eds. Duchaufour Ph. et B .Southier, MassonParis. 665(1994)47-64.
- [45] N.Jozja, Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, thèse de doctorat Université d'Orléans .(2003).
- [46] H.Viallis-Terrisse, Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, thèse de doctorat université de Bourgogne.(2000).
- [47] O.M'bodj, N.K.Ariguib, M.T.Ayadi, A.Magnin, Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan, Journal of Colloidal Interface Sciences. 273 (2004)675-684.
- [48] B.K.G. Theng, formation and properties of clay-polymer complexes Elsevier scientific publishing , company clay minerals .15 (1980) 99.
- [49] G.Sposito, The surface chemistry of soils, Oxford University Pres. 277(1984) .
- [50] E.Tombàcz, Z.Libor,E. Illés, A.Majzik, E.Klumpp, Organic Geochemistry. 35(2004) 25.
- [51] D.H.Solomon, J.D. Swift and A.J. Murphy,Journal.Macromol.Sci.Chem. A5(1971)587.
- [52] A.M.Caine, Phd Thesis, Lancashire Polytechnic.(1990).
- [53] M.M. Mortland, K.V .Raman, surface acidity of smectites in relation to hydration exchangeable cation andstructure, Clay and Clay Minerals. 16(1968)393-398.
- [54] M.M. Mortland, Trans.9th Int, Congr.Soil.Sci. 691(1968).
- [55] E.Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de colorants anioniques», Thèse Doctorat université de Strasbourg. (2011) .
- [56] W.Clifford, Acid Base Chemistry, Macmillan/McGraw-Hill school Division .(1986).
- [57] W.B.Jensen, The Lewis Acid-Base Concepts an overview,WileyNew York. (1980).

- [58] C.Mirodatos, D.Barthomeuf, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications.(1981)39-40.
- [59] F.Goovaerts, E.F.Vansant,J.Philippaerts,P .De Hulsters, J .Gelan, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. 85(1989)3675-3685.
- [60] J.H.Lunsford, surface interactions of Na Y and decationated Y zeolites with nitric oxide as determined by electron paramagnetic resonance spectroscopy, The Journal of Physical Chemistry. 72(1968)4163-4168.
- [61] F.Lónyi, J.H. Lunsford, the development of strong acidity in hexafluorosilicate modified Y – type zeolites, Journal of Catalysis. 136 (1992)566-577.
- [62] M. A.Makarova, A .Garforth, V.L.Zholobenko, J. Dwyer, G. J Earl, D . Rawlence, in Brönsted acidity in US-Y zeolites, Eds: Weitkamp H. G. K. H. P. J. and Hölderich W), Elsevier. 84 (1994) 365-372.
- [63] A.Chambellan, T.Chevreau, S. Okhabetou, M .Marzin, J. C .Lavalley, Zeolites acidic sites of steamed HY zeolites active for benzene self –alkylation and hydrogenation .12(1992)306-314.
- [64] M.C. Baghdadli, mémoire de Magister, Université d’Oran.(2001).
- [65] M.Freukel, Clay and clay Miner.22(1974) 435.
- [66] J.J.Fripiat, M.I Cruz, Crumplido ;Ann, Rev. Earth.Planet.Sci .2(1968)239.
- [67] A.loupy a haucrchy, effets de milieu en synthèse organique science de l’ingenieur masson paris . (1996).
- [68] K.Tanabe, W.F.Hölderich, Appl. Catal.A. 181(1999)399.
- [69] G.Authier wine, Synthèse de zéolithe BETAsurduB-Sio et dans des nanotubes de carbone, thèse de doctorat université louis pasteur Strasbourg.(2004).
- [70] A.J.Bloodworth, D.E.Highley, C.J.Mitchell, Ind. Miner. Lab. manual: kaolin, Techn.Rep WG/93/1, Br. Geol Survey. UK.(1993)1.
- [71] C.CHarvey, H.H.Murray, industrial clays in the 21 st century:A perspective of exprolation technology and utilization, Appl. Clay Sci. 11 (1997) 285.
- [72] W.M. Carty, U.Senapati, J. Am. Ceram. Soc. 81(1)(1998)3-20.

- [73] P.G.Pinheiro, J.D.Fabris, W.N.Mussel, E.Murad, R.B.Scorzelli, V.K.Garg, J.South Am Earth Sci. 20(2005)267.
- [74] Hurray, Traditionnal and new applications for kaolin, smectite and polygoskite: a general overview, Journal, appl-clay sci. 17(2000)207-221.
- [75] M.I.from Carretero and M.pozo, Mineralogia Aplicada Saludy Medio Ambiente Thomson, Madrid Spain. (2007).
- [76] D.M.A.Melo, J.A.C. Ruiz, M.A.F.Melo, E.V.Sobrinho, M.Schmall, Microporous Mesoporous Mater. 38(2000) 345–349.
- [77] J. Madejova, Vibrational. Spectroscopy .3 (2003)1–10.
- [78] W.Yang, A.Zaoui, uranyl adsorption on (001) surfaces of kaolinite: A moleculer dynamics study, Appl.ClaySci. 80(2013)98–106.
- [79] P.A. Alaba et al, Kaolinite proprieties and advances for solid acid and basic catalyst synthesis.RSC-Adv.5(2015)101127-101147.
- [80] N.S.Soro, Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite, Thèse de Doctorat université de Limoges.(2003).
- [81] D.L.Bish, R.B.Von Dreele, Rietveld Refinement of Non hydrogen Atomic positions in kaolinite, Clays and Clay Minerals.37(1989) 289–296 .
- [82] W.Gruner, The Cristal Structure of the Kaolinite .Z-cristallo .n° 83.82.8(1992)75-88
- [83] I.R. Wilson, kaolin and halloysite deposits of china, Clay Minerals .39(2004)1.
- [84] N.Ouis, Thèse de doctorat université de Mohamed Boudiaf Oran.(2009).

# Chapitre II

## *Généralités sur la Polymérisation*



### **II.1. Introduction :**

Dans ce deuxième chapitre, nous présentons une étude bibliographique portant sur des généralités sur la polymérisation et particulièrement la polymérisation de quelques monomères cycliques et vinyliques à savoir le styrène et le THF, plusieurs réactions de polymérisation catalysées par des catalyseurs solides à base d'argile seront également étudiées.

### **II.2. Réaction de polymérisation**

La réaction de polymérisation est une réaction très importante non seulement en chimie organique, mais aussi dans l'industrie. Elle consiste en la formation des macromolécules constituées par l'enchaînement d'un grand nombre de molécules de taille beaucoup plus petite de point de vue industriel, leurs applications sont nombreuses car les produits obtenus sont largement employés en industrie des plastiques, en chimie pharmaceutique, etc.

### **II.3. Généralités sur les polymères et les polymérisations**

Les polymères sont des macromolécules constitués par l'enchaînement d'un grand nombre de molécules de taille beaucoup plus petites. Les petites molécules qui se combinent les unes aux autres pour former les molécules de polymères sont appelées monomères, et les réactions par lesquelles elles se combinent sont appelées polymérisations.

La classification des polymères s'est faite dans une certaine confusion et ceci reste d'actualité. La science des polymères a vu le développement parallèle de deux types de classifications.

La première de ces classifications divise les polymères en deux grandes catégories, ceux formés par condensation et ceux préparés par addition.

La deuxième classification distingue les polymères selon le déroulement des réactions par étapes ou en chaîne. Le monomère peut se combiner avec d'autres monomères pour former un polymère comportant des centaines ou des milliers de monomères [1].

#### **II.3.1. Classification des polymères**

Les polymères peuvent être aussi classés selon plusieurs critères :

➤ **Selon la structure**

**Constitution :** polymères à chaîne carbonée ou non (silicones), homo- et copolymères

**Dimension** : polymères linéaires, ramifiés, réticulés.

**Enchaînements des unités constitutives dans les copolymères** : copolymères statistiques, alternés, à blocs, greffés

**Configuration** : isotactique, syndiotactique, atactique

**Etat physique** : amorphe, semi-cristallin.

➤ **Selon leurs usages technologiques**

- Les élastomères.
- Les polymères thermoplastiques.
- Les polymères thermodurcissables

➤ **Selon le mode de synthèse**

- Produits de polyaddition
- Produits de polycondensation

➤ **Selon l'origine** [2,3]

- **Les polymères naturels** : sont issus du règne végétal ou animal, leur importance est considérable. On cite : les polysaccharides (cellulose, amidon...) et le caoutchouc naturel, etc.

- **Les polymères artificiels** : sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés (Ester cellulosique).

- **Les polymères synthétiques** : totalement issus du génie de l'homme, ils sont obtenus par polymérisation de molécules monomères

### II.3.2. Polymérisation cationique par ouverture de cycle

Il existe une autre grande méthode de polymérisation comme la polycondensation et la polymérisation en chaîne, il s'agit de la polymérisation par ouverture de cycle [4-7]. L'utilisation de cette polymérisation au niveau de l'industrie est très vaste.

La polymérisation cationique est une réaction en chaîne cinétique, se produisant par l'intermédiaire de centres actifs portant une charge positive (généralement associés à un contre-ion négatif) ou bien constitués d'une liaison fortement polarisée, réagissant avec des molécules de monomère .

La polymérisation cationique par ouverture de cycle peut être effectuée par les mêmes amorceurs que ceux de la polymérisation cationique des monomères vinyliques

[8-10] à savoir les acides protiques, les acides de Lewis et leurs sels et quelques argiles.

Dans la polymérisation cationique l'amorceur donne naissance à un anion stable et à un cation qui amorce la polymérisation de manière quantitative et rapide. Plusieurs monomères cycliques de nature variée peuvent être polymérisés par ouverture de cycle, comme les éthers, amides, esters les amines, les sulfures, les oléfines, les cyclotriphosphazènes. L'aptitude à la polymérisation d'un monomère cyclique dépend des facteurs thermodynamiques et cinétiques.

Le facteur qui joue le rôle principal dans la polymérisabilité d'un monomère cyclique (c'est-à-dire la possibilité d'en faire un polymère linéaire) c'est l'ordre thermodynamique : il représente la stabilité relative du monomère cyclique par rapport à structure linéaire du polymère [11,12]. Le THF est un exemple d'un monomère cyclique à cinq chaînons.

#### **II.4. Généralités sur le polyTHF**

Le polyTHF (poly (tétrahydrofurane)) ou encore le poly (oxytétraméthylène) est un polyéther très utilisé dans l'industrie comme bloc souple dans la synthèse d'élastomères thermoplastiques en combinaison avec des polyamides [13], des polyesters ou des polyuréthanes comme blocs rigides. Il est soluble dans le benzène, l'éthanol, le tétrahydrofurane et le chloroforme. Contrairement au styrène, le THF est un monomère qui ne peut être polymérisé que par voie cationique [14-16] et c'est le monomère par excellence permettant de caractériser une réaction de polymérisation cationique par ouverture de cycle [17].

##### **II.4.1 Polymérisabilité des monomères hétérocycliques**

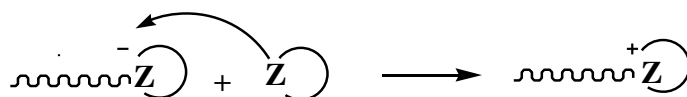
Dans la structure des composés hétérocycliques qui se polymérisent par un mécanisme cationique on trouve un ou plusieurs hétéroatomes. Ces monomères appartiennent aux différentes classes des composés organiques, suivant la nature de l'hétéroatome et son arrangement. La présence de l'hétéroatome (O) permet et facilite à un amorceur électrophile d'attaquer ce site privilégié et de déclencher la polymérisation par ouverture de cycle. En plus des facteurs stériques qui rendent possible cette polymérisation, il existe effectivement des tensions internes résultant de répulsion des atomes d'hydrogène adjacents situés en position éclipsée [4, 5, 14,18].

C'est cette tension interne dans le cycle qui conduit à une énergie libre négative de

polymérisation ( $\Delta H = -23.4 \text{ k j/mole}$  et  $\Delta S = -82.4 \text{ j/ K}$ ). L'aptitude à cette polymérisation dépend des facteurs thermodynamiques et cinétiques, et bien que la polymérisation par ouverture de cycle soit thermodynamiquement possible, il faut en plus que la cinétique soit acceptable pour que la réaction s'effectue [19-20].

#### II.4.2. Mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle

Des nombreux amorceurs ioniques peuvent être déclenchés La polymérisation par ouverture de cycle tels que les mêmes amorceurs ioniques que ceux qui ont été décrits dans le cas des polymérisations anioniques et cationiques de monomères contenant des doubles liaisons carbone-carbone ou carbone-oxygène. Dans les polymérisations cationiques par ouverture de cycle (Figure II.1) on remarque la formation d'ions onium qui sont responsables de la propagation ; la réaction implique l'attaque nucléophile du monomère sur le site actif.



**Figure II.1** : Polymérisation cationique par ouverture de cycle

En général, la polymérisation anionique par ouverture de cycle (Figure II.2) fait intervenir la formation de sites anioniques qui sont ensuite responsables de la propagation. La réaction se produit par attaque nucléophile de l'anion sur le monomère :



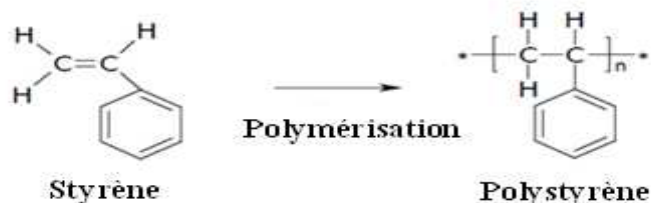
**Figure II.2** : Polymérisation anionique par ouverture de cycle

Dans l'équation, Z représente un groupe fonctionnel réactif tel que (O-C), (N-C), (Si-O), (CO-NH), qu'on trouve dans les éthers, les amines, les siloxanes, les esters et les amides, respectivement. Dans l'équation, Z- représente un site anionique du type alkoxy ou carboxylate, provenant d'un monomère cyclique [1].

#### II.5. Le styrène et le polystyrène

Le styrène,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ , c'est l'un des monomères vinyliques les plus étudiés. La polymérisation du styrène (Figure II.3) en masse [2,21] et en solution [1,3] constitue la principale méthode de production industrielle. Le styrène est légèrement plus polaire que l'éthylène et les  $\alpha$ -oléfines.

L'absence de tout groupe fonctionnel fortement polaire permet au styrène de se polymériser de manière fortement iso spécifique (>95-98%) sous l'action de nombreux catalyseurs hétérogènes (Ziegler- Natta) [22- 24]



**Figure II.3** : Polymérisation de Styrène

Les propriétés physiques des polystyrènes sont regroupées dans le tableau II.1.

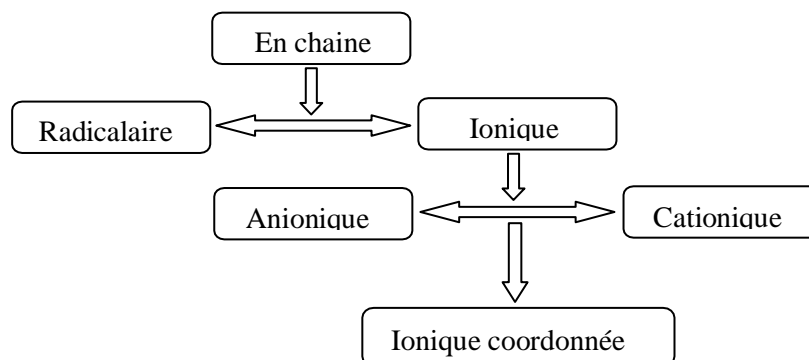
**Tableau II .1** : propriétés physiques des polystyrènes PS

Caractéristique	PSatactique	PSisotatique	PS syndiotactique
Structure	Amorphe	Cristalline	Cristalline
Cristallisation	/	Lente	Rapide
Tg (°C)	85	99	100
Tm (°C)	/	240	270

### II.5.1. Polymérisation du styrène

Le styrène (St) est très utilisé, que ce soit dans l'industrie ou dans les études académiques (théoriques), car sa polymérisation constitue un modèle pour la polymérisation en chaîne en général.

Le polystyrène peut être obtenu par voie radicalaire ou par voie ionique (anionique, cationique ou ionique coordonnée) (Figure II.4) [3].



**Figure II.4** : Les différentes voies de polymérisation du styrène

## II.6. La polymérisation cationique des monomères vinyliques

La polymérisation cationique est un type de polymérisation ionique dans lequel le centre actif est de nature cationique. Les monomères concernés sont ceux qui possèdent des groupes électro-donneurs tels que, le styrène, la N-vinylpyrrolidone, le N-vinyl carbazole, les éthers vinyliques, l' $\alpha$ -méthylstyrène, l'indène, etc....

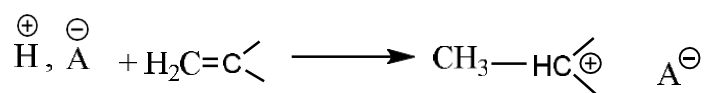
Elle est constituée de l'amorçage, la propagation, éventuellement de transfert et de terminaison.

Parmi les étapes du mécanisme de polymérisation cationique précédentes on peut citer en détail :

➤ **Amorçage** : dans la polymérisation cationique les amorceurs sont des accepteurs d'électron, on distingue deux types principaux d'amorceurs cationiques : les acides de Bronsted et les acides Lewis.

➤ **Amorçage par l'acide de Bronsted**

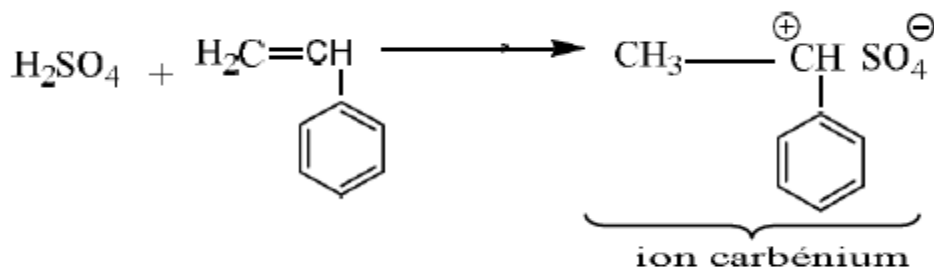
Le mécanisme d'amorçage se fait par protonation c'est-à-dire du proton sur un carbone et formation d'une paire d'ions renferment un carbocation appelé ion carbénium



Les acides de Bronsted qui sont des substances génératrices de protons, sont de bons amorceurs de la polymérisation cationique des monomères vinyliques [25] comme le styrène.

On peut citer les plus utilisés qui sont des acides minéraux forts tels que l'acide sulfurique, l'acide perchlorique et l'acide phosphorique.

La polymérisation du styrène amorcée par acide sulfurique a été réalisée par Berthelot en 1866 et par vairoin en utilisant l'acide trifluoromethane sulfonique  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  comme amorceur en 1992 et 1999 [26,27].



Si l'anion d'A<sup>-</sup> de l'acide (AH) utilisé comme amorceur dans la polymérisation cationique est très nucléophile, comme dans le cas de l'acide chlorhydrique (HCl), il se formera une liaison covalente par collapsus de la paire d'ions qui impliquera l'arrêt de la croissance de la chaîne et ainsi l'arrêt de la polymérisation.

#### ➤ L'amorçage par les acides de Lewis

Exige la présence d'un donneur, ce dernier peut être soit portique (générateur de proton) tel que l'eau, l'alcool ou l'acide carboxylique, soit de type carbocation (générateur de cation) tel que le chlorure de t-butyle, ou le chlorure de triphenylmethyl. Le générateur de proton ou de cation est appelé amorceur et l'acide de Lewis est appelé co-amorceur [28]. Cependant, l'amorçage de la polymérisation cationique par l'acide chlorhydrique nécessite l'utilisation d'un monomère très nucléophile et très réactif, tel que le N-vinyle carbazole qui donne des polymères de masse molaire élevée avec les acides de Bronsted.

### II.7. Généralités sur la polymérisabilité des monomères vinyliques

Les caractéristiques thermodynamiques ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ) d'une polymérisation sont d'une grande importance ; ils représentent respectivement la différence d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre entre une mole de monomère et une mole d'unité de répétition dans le polymère.

Pour les monomères vinyliques, leur polymérisation en chaîne est exothermique ( $\Delta H < 0$ ) et exotrope ( $\Delta S < 0$ ). L'exothermicité d'une réaction de polymérisation provient de la transformation des liaisons  $\pi$  des monomères en liaisons  $\sigma$  dans le polymère. La valeur négative de  $\Delta S$  est due à la perte de degrés de liberté de l'unité de répétition par rapport à la molécule de monomère.

Le tableau II.2 représente la gamme très étendue des valeurs de  $\Delta H$  et de  $\Delta S$  pour différents monomères vinyliques.

**Tableau II.2 :** Thermodynamique de la polymérisabilité des monomères vinyliques à 25°C<sup>a</sup> [29, 30].

Monomère	- $\Delta H$ (KJ/mole)	- $\Delta S$ (J / K.mole)
Éthylène <sup>b</sup>	93	155
Propène	84	116
1- Butène	83.5	113
Isobutylène	48	121
1,3-Butadiène	73	89
Isoprène	75	101
Styrène	73	104
$\alpha$ -Méthylstyrène	35	110
Chlorure de Vinyle	72	-
Chlorure de vinylidène	73	89
Tétrafluoroéthylène	163	112
Acide acrylique	67	-
Acrylonitrile	76.5	109
Anhydride maléique	59	-
Acétate de vinyle	88	110
Acrylate de méthyle	78	-
Méthacrylate de méthyle	56	117

a :  $\Delta H$  se rapporte à la conversion du monomère liquide en polymère amorphe ou légèrement cristallin.  $\Delta S$  se rapporte à la conversion du monomère (à la concentration de 1M) en polymère amorphe ou (légèrement) cristallin.

b : Pour la conversion du monomère à l'état gazeux en polymère cristallin.

D'un point de vue thermodynamique, la polymérisation des monomères vinyliques est favorable dans tous les cas, puisque  $\Delta G$  est toujours négatif.



## II.8. Polymérisation hétérogène du styrène

Les recherches qui ont été réalisées pendant les cinquante dernières années ont prouvé que les argiles possèdent des propriétés catalytiques, dont on peut citer les tentatives d'utilisation des catalyseurs argileux dans le craquage des produits pétroliers [31], les essais de la polymérisation du styrène, du méthacrylate méthylique et d'autres composés organiques insaturés sur les surfaces de certains minéraux argileux [32-34], les études faites sur les propriétés catalytiques de la montmorillonite dans la formation des acides aminés et de leur polymérisation en peptides [34-37] ainsi que l'étude de la polymérisation du styrène catalysée par les minéraux argileux effectuée par Solomon et coll. [32]. Il en ressort que la kaolinite et l'attapulгите donnent les meilleurs résultats, il a été également montré que la réaction de polymérisation en présence de Na-montmorillonite et de Na- attapulгите, fait intervenir simultanément un amorçage radicalaire et cationique [33].

Njopwouo et coll.[38] ont repris l'étude de Solomon [32] avec des argiles du Cameroun, afin d'examiner l'action catalytique de la Kaolinite (K), Halloysite (H), et un Mélange (kaolin+attapulгите+illite+montmorillonite) (M) traités par l'acide nitrique (1N).

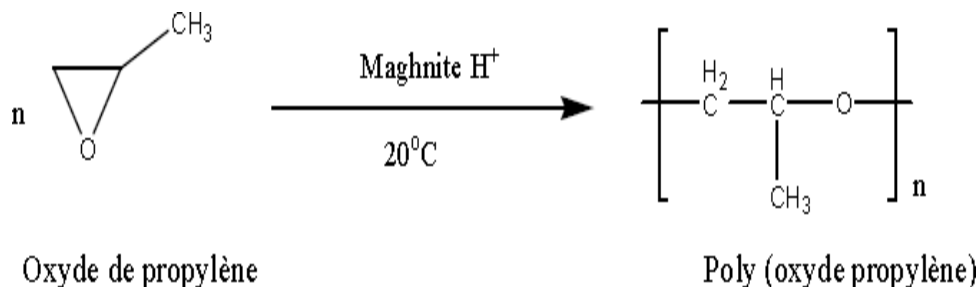
D'autres travaux plus récents ont été entrepris par Belbachir et coll. [39] sur la polymérisation des monomères vinyliques et hétérocycliques en présence de la Maghnite (bentonite de Maghnia activée par l'acide sulfurique 0,23M).

Baghdadli [40] a procédé à la polymérisation du styrène en étudiant l'influence de certains paramètres : temps, quantité de catalyseur, température, et polarité du solvant. Ainsi, il a confirmé que l'augmentation de la quantité de catalyseur et de la température entraîne un accroissement de la vitesse de polymérisation et une diminution des masses molaires ; Il a montré que les solvants polaires possédant les atomes d'oxygènes ou d'azotes, affectent sensiblement la polymérisation du styrène en bloquant les sites actifs du catalyseur, tels que la présence des principales impuretés, le prétraitement de l'argile, le temps de chauffage au reflux et la concentration du catalyseur. Le polystyrène a été préparé à partir de 2% d'argile en poids et les réactions effectuées à  $T=148^{\circ}\text{C}$  sous reflux à pression atmosphérique.

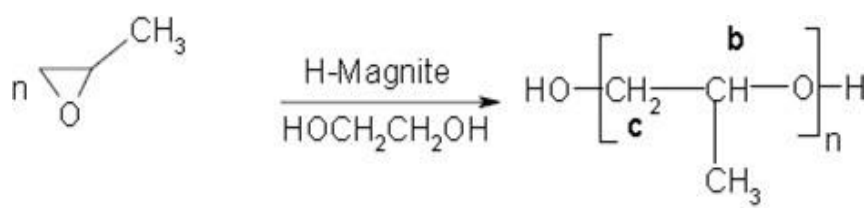
### II .8. Réactions de Polymérisation catalysée par Argile- $\text{H}^+$

Plusieurs études telle que celle de M. Belbachir et coll.se sont focalisées sur la polymérisation des monomères hétérocycliques et vinyliques [41] ; ils ont effectué plusieurs polymérisations en utilisant la Maghnite et le kaolin activé par acide fort comme catalyseurs hétérogènes ainsi que la co-polymérisation de plusieurs monomères hétérocycliques et vinyliques dont on peut citer :

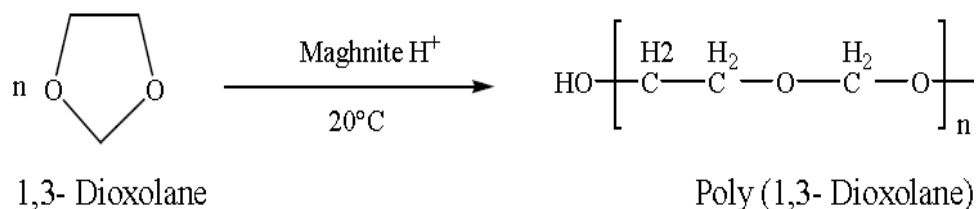
- Le poly (Oxyde de propylène) en masse a été synthétisé par Yahiaoui [42] à une température de 20°C et en présence de la Maghnite-H<sup>+</sup> activée par l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0.25M comme catalyseur.

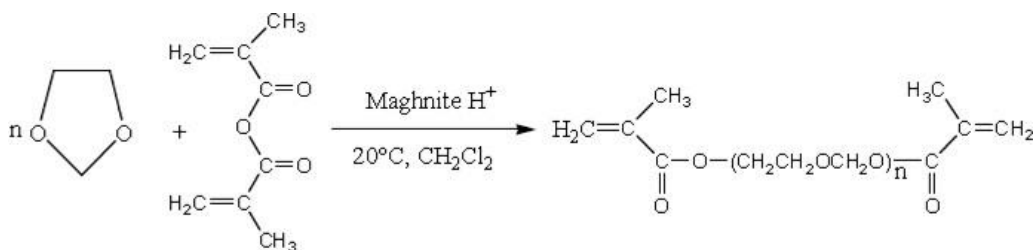


- Préparation du poly (Oxyde de propylène) en masse et en présence d'éthylène Glycol, la réaction est catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup> activée [43].



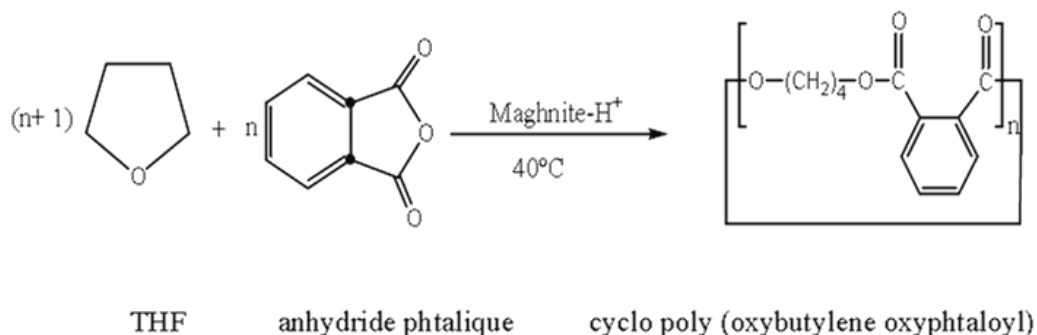
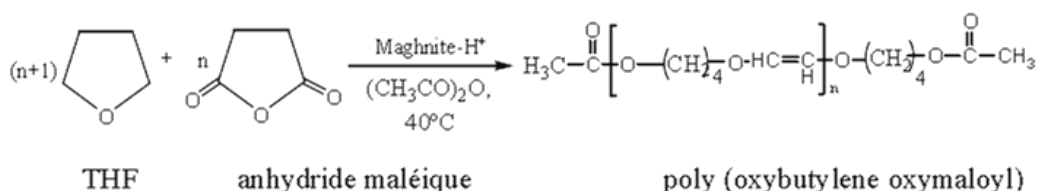
- Le poly (1,3- Dioxolane) a été synthétisé par ouverture de cycle à partir du (1,3- Dioxolane) en présence de la Maghnite-H<sup>+</sup>, en masse et à différentes températures par R. Megharbi [44, 45], ainsi que Le poly (1,3- Dioxolane  $\alpha$ ,  $\beta$ - bis-insaturé) en utilisant toujours le même catalyseur. Cette réaction a lieu en masse et en solution en présence du dichlorométhane comme solvant



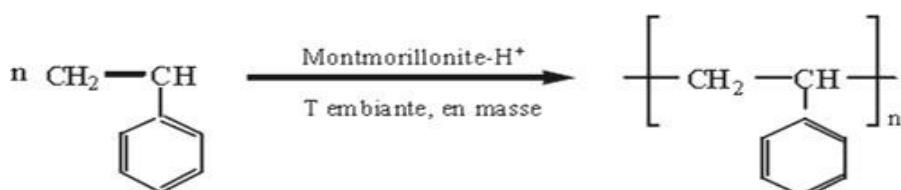


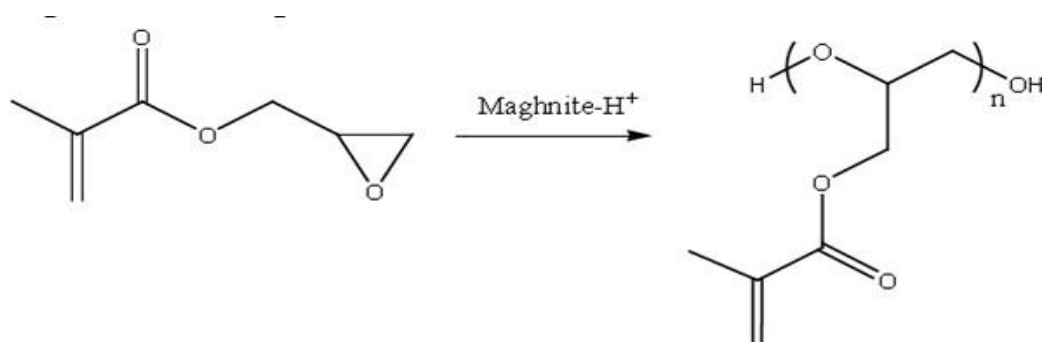
1,3- Dioxolane, Anhydride méthacrylique poly (1,3- Dioxolane  $\alpha$ ,  $\beta$ -bisinsaturé)

- En utilisant la Maghnite-H<sup>+</sup> 0.23M M.I. Ferrahi [46-47], a synthétisé des polyesters linéaires et cycliques à partir du THF et l’anhydride maléique ainsi à partir du THF et l’anhydride phtalique, en masse à une température de 40°C selon les réactions suivantes :

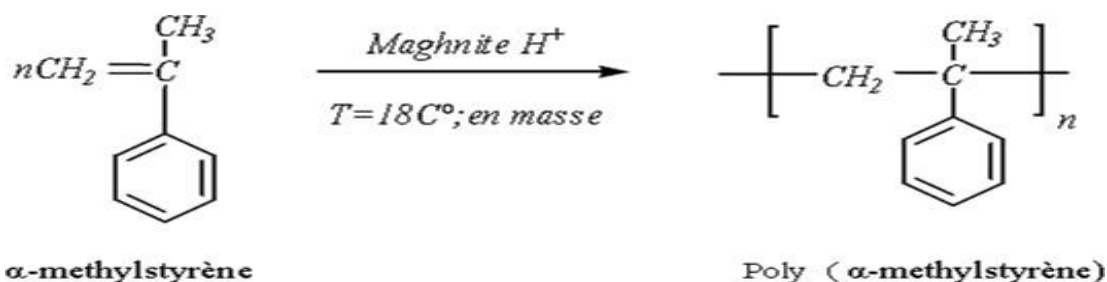


- Y. Hattab [48] a utilisé la Maghnite H<sup>+</sup> comme éco-catalyseur en présence de monomères afin d’obtenir le copolymère polytetrahydrofuran-styrène par polymérisation à 40°C pendant 6 heures. La polymérisation de styrène a été réalisée selon la réaction suivante :

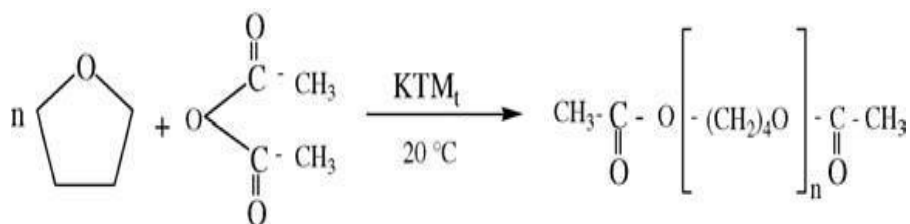




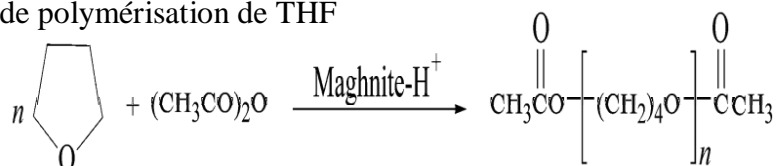
- Souli [49] a effectué la polymérisation par ouverture de cycle du glycidyl méthacrylate, utilisant la Maghnite  $\text{H}^+$  en présence de l'anhydride acétique à la température ambiante et sous vide toute la nuit.
- M. Ayat [50] a effectué la polymérisation du  $\alpha$ -méthylstyrène catalysée par la Maghnite- $\text{H}^+$  à  $18^\circ\text{C}$  sans solvant [51].



- Ouis et coll. [52] synthétisé le polyTHF catalysé par le kaolin à température ambiante



- K. Benkenfoud et coll. [53] a utilisé le mahgnite  $-\text{H}^+$  comme catalyseur dans la réaction de polymérisation de THF



**Références bibliographiques**

- [1] G.Odian, La polymérisation: principes et Application, III<sup>ème</sup>. John Wiley and Sons Inc. (1994).
- [2] M.Fontanille, Y.Gnano, Chimie et Physico-chimie Des Polymère (cours), 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup>. Dunod, Paris.(2005) 4-8.
- [3] A.Belarbi, étude de l'activité catalytique de sépiliote dans les réactions de synthèse du styrène et du tetrahydrofurane, mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf Oran. (2012).
- [4] S.Penczek, P.Kubisa, K.Matyjaszewski, cationic Ring-Opening Polymerization-mecanisms, Adv. Polym.Sci. 37:1 (1986).
- [5] S.Penczek, P.Kubisa, cationic Ring-Opening Polymerization, Ring-Opening Polymerization (D. J. Brunelle, ed.), Hanser Publishers Munich.67(1993)15-42.
- [6] S.Penczek, P. Kubisa, K. Matyjaszewski, cationic Ring-Opening Polymerization.Synthetic applications, Adv. Poly.Sci.: 1 (1985)68-69.
- [7] G.Allen, J.C.Bevington, eds, Comprehensive Polymer Science, Vol. III. Part 1. Pergamon Press Oxford.(1989)45-46.
- [8] A.Gandini, H.Cheradame; Adv. Polym.Sci. 1(1980) 34-35.
- [9] A.Gandini, H.Cheradame, H.F.Mark, N.M.Bikales, C.G.O.verberger, and G.Menges, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, ed.Wiley-Interscience New York.2 (1985)729-814.
- [10] J.P.Kennedy, E.Marechal, carbocationic polymerization, Wiley-Interscience, New York.(1982).
- [11] H.R.Allcock, J.Macromol, Ring- chain Equilibra, Sci. Revs.Macromol.Chem. C4(2). (1970)149-189 .
- [12] H.Sawada, M.Dekker, Thermodynamics of Polymerization, polymer letters New York chap IIV.(1976) .
- [13] G.H.Bohlmann, J.Wakin, Thermoplastic Elastomers, SRI. International Economics program, 104A. (1993).
- [14] P.L.Dreyfuss, M.P, Dreyfuss, Adv Polym. Sci. 4(1967)526 .
- [15] J.Furukawa, T.Saegusa, Polymerization of Aldehydes and Oxides, Wiley-Interscience New York.(1963).

- [16] P.Dreyfuss, Gordon and Breach Science Publishers, New York.(1982) .
- [17] H.Meerwein, German patent. 741, 478(1937).
- [18] H.Khall, Jr polymer Preprints. 6(2) (1965)535.
- [19] P.Dreyfuss, M.P.Dreyfuss, Eastmond, A.Ledwith , S.Russo, P.Sigwalt, Cationic ring-opening polymerization:copolymerization chp.53 in comprehensive polymer science ,G.C.Eastmond,Ed;Pergamon Press London.3(1988).
- [20] W.K.Busfield, heat and entropies of polymerization, ceiling temperature, equilibrium monomer concentration and polymerisability of heterocyclic compounds, .in polymer handbook, 2nd Ed, J.Brandrup and EH.Immergut , ed. Wiley-Interscience,New York. 2 (1989)295-334.
- [21] S.Füzessery, Technique de l'ingénieur, Plastique ..A3340 (1989).
- [22] P.Longo, A.Grassi, L.Oliva, P.Ammenda, MakromolChem. 191 (1990)237.
- [23] I.Pasquon,L. Porri,U.Giannini,2nd ed, H.F. Mark, N.M Bikales, C.G. Overberger, G. Menges Stereoregular polymers, pp.in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Ed. Willey Inter science, New York .15(1989)632-763.
- [24] K.Soga, T.Shiono, Y.Do, Makromol. Chem. 189(1988)1531.
- [25] J.Dunn, Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Publisher. Inc. Weinheim, Synthetic Rubber. 23(1993)297.
- [26] J. PVairon, A.Rives, C.Bunel, Direct observation and stability of active species in cationic polymerization: a reexamination of the polymerization of styrene initiated by triflic acid (Int Symp Cationic Polym. Relat Ionic Processes, 10th, 1991), Makromol Chem Macromol Symp. 60(1992)97–105.
- [27] J.Pvairon, B.Charleux, M.Moreau,Stopped-flow technique and cationic polymerization kinetics. Ionic polymerizations and related processes of NATO science series E.Dordrecht: Kluwer .359(1999)177–204.
- [28] j.p.kennedy, E.Marechal , Carbocationic polymerization , Wiley Inerscience New york. (1982) .
- [29] H.Sawada, Thermodynamics of Polymerisation, Marcel Dekker. New York.1-5 (1976).

- [30] J.Brandrup and E.H.Immergut, , Eds. (With W.Mc Dowell), Polymer Hand Book Wiley-Interscience, New York.(1989).
- [31] T.H.Milliken, G.A.Mills & A.G. Oblad, The chemical characteristics and structure of cracking catalysts, Trans. Faraday Soc. 8(1950)279-290.
- [32] D.H.Solomon, M.J.Rosser, J. Appl.Polym. Sci. 9(1965)1261-1271.
- [33] D.H.Solomon, J.D.Swift, J. Appl. Polym. Sci. 11(1967)2567-2575.
- [34] D.H.Solomon, B.C. Lorr, J.D. Swift. Clay Miner. 7(1968)399-408.
- [35] J.Fripiat, P.Cloos, B.Calicis & K.Makay. Proc Int Clay Conf, Jerusalem. 1(1966)233-245.
- [36] A.Brack, Clay Miner. L 1(1976)117-120.
- [37] S.Kesssaissi, Contribution à l'étude des propriétés catalytiques des argiles dans la formation des amino acides et leur polymérisation en peptides, Thèse Doctorat 3ème cycle, Strasbourg.(1978).
- [38] D.Njopwouod, G.Roques et R.Wandji, Revue de l'industrie minérale. (1987)311.
- [39] M.Belbachir, A.Bensaoula, U.S.Patent N°6, 274(2001)527.
- [40] M.C.Baghdadli, mémoire de Magister, Université d'Oran.(2001).
- [41] M.Belbachir, A.Bensaoula, US patent, no 7,094,823 b2.(2006) .
- [42] A.Yahiaoui, M.Belbachir, A.Hachemaoui, int. j. mol. sci. 10(2003)548-561.
- [43] A.Yahiaoui, A.Hachemaoui, M.Belbachir, wiley periodicals, inc. j appl polym sci. 104(2007)1792–1800.
- [44] R.Megharbi, M.Belbachir, inc. j appl polym sci .101(2006) .
- [45] R.Megharbi, M.Belbachir, macromol, world polymer congress, paris. (2004)2218 .
- [46] M.I.Ferrahi, M.Belbachir, journal of polymer research.12(2005)167–171 .
- [47] M.I.Ferrahi, M.Belbachir, int. j. mol. Sci. 4(2003)312-325.
- [48] Y.Hattab, N.Benharrats, j. chem. 6 (2)(2011) 91-95.
- [49] L.Souli, A.Harrane, R.Meghabar, j.chem.15(2011)196-202.
- [50] M.Ayat, A. Harrane, M. Belbachir, *j appl polym sci.* 109(2008)1476–1479.
- [51] H.Regad, synthèse de poly [oxy (1-ethylethylene )] catalysée par la maghnite Mémoire de magister université Oran .(2014).
- [52] N.Ouis, N.Benharrats, M Belbachir, C.R.chimie .7(2004) 955.
- [53] K.Benkenfoud et al, Ring opening polymerisation of tetrahydrofuran catalysed by maghnite , chinese journal of polymer science.30(1))(2012)56-62.

*P* *artie* II

*ETUDE EXPERIMENTALE*



# Chapitre III

*Matériels et méthodes*

### III.1. Introduction

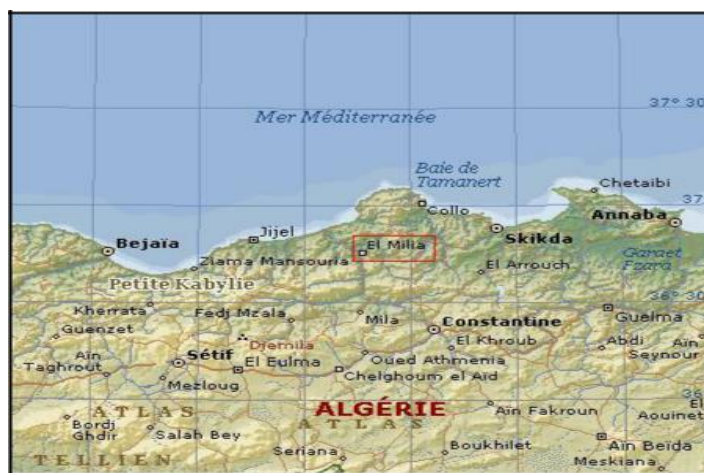
Dans ce chapitre nous sommes intéressés à la préparation de plusieurs catalyseurs solides à base d'argile. Nous avons préparé et utilisé deux variétés de kaolin provenant deux régions (Guelma et Jijel) afin d'obtenir deux types de catalyseurs solides protonés et supportés, les kaolins (Guelma et Jijel) ont été traités par l'acide HCl (0.1 M), le catalyseur supporté a été préparé par le kaolin de Jijel comme support et l'oxyde du cobalt (à partir de nitrate du cobalt) utilisé comme phase active. Nous nous intéressés également aux méthodes de synthèse du polyterahydrofuranne (polyTHF) et du polystyrène en présence des catalyseurs que nous avons préparé. Les catalyseurs et les produits obtenus ont été caractérisées par différentes techniques d'analyse et spectroscopiques, Fluorescences des rayons x, BET, DRX, FTIR, RMN  $^1\text{H}$ , DSC, MO, MEB, ATG, ATD et UV.

### III.2. Préparation des catalyseurs

#### III .2. 1. Géologie et situation géographique du kaolin de [Tamazert et Djebel Debbagh]

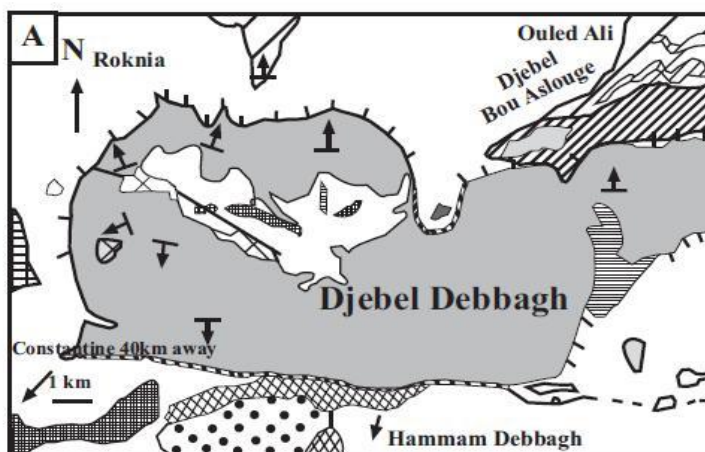
- Le kaolin de Tamazert se trouve dans un gisement situé dans la région d'El-Milia dans la wilaya de Jijel (Est algérien) qui fut découvert en 1925. Il est exploité depuis 1932[1].

Ce gisement est classé dans le monde parmi les gisements qui se sont surtout formés par un processus d'altération hydrothermale [2] de feldspaths riches en potassium.



**Figure III.1 :** Localisation géographique du gisement de Tamazert [3-4]

- Le Kaolin de Guelma provient du gisement hydrothermal de djebel Debbagh qui est situé à 35 km au Nord-Ouest de la ville de Guelma (Est d'Algérie), et qui est l'un des plus importants d'Algérie. Notre kaolin est caractérisé par sa blancheur et une bonne cristallinité.

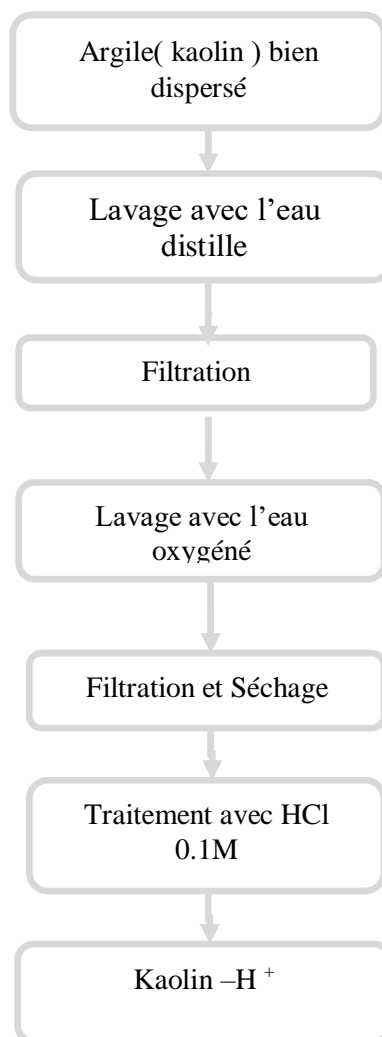


**Figure III.2 :** Localisation géographique du kaolin de Djebel Debbagh [5].

### III.2.2 Préparation des catalyseurs solide kaolin $-H^+$ (Kaolin de Guelma et Jijel)

Les deux types de Kaolin- $H^+$  ont été préparé selon la procédure décrite dans la littérature [6]. Le kaolin naturel de Guelma ( $KG_n$ ) et le kaolin naturel de Jijel ( $KJ_n$ ) ont été traités par des lavages successifs, à l'eau distillée,  $H_2O_2$  (10 volumes) à  $70^\circ C$  et finalement par le HCl (0,1 M) à température ambiante. L'agitation a été maintenue pendant toute la durée du traitement pour éviter qu'une attaque locale trop vive ne détruise les minéraux argileux. Le temps de contact a été fixé à 24 heures, le kaolin est par la suite filtré, puis lavé avec l'eau distillée jusqu'à ce que la totalité des anions ( $Cl^-$ ) introduits par ce traitement acide soient éliminés. On le vérifie lors de l'action d'une solution saturée de nitrate d'argent ( $AgNO_3$ ) sur le filtrat. L'absence de précipité blanc de chlorure d'argent ( $AgCl$ ) indique l'élimination des ions  $Cl^-$  introduits par ce traitement. Il est par la suite séché durant une nuit dans l'étuve à  $105^\circ C$ . Même protocole expérimental pour la préparation de catalyseur ( $KJ_1$ ) (0.5 M) .

Le schéma suivant résume les étapes de traitement de kaolin.



**Figure III.3** : Les étapes de préparation du kaolin traité

### III.2.3 Préparation du catalyseur supporté Co/kaolin

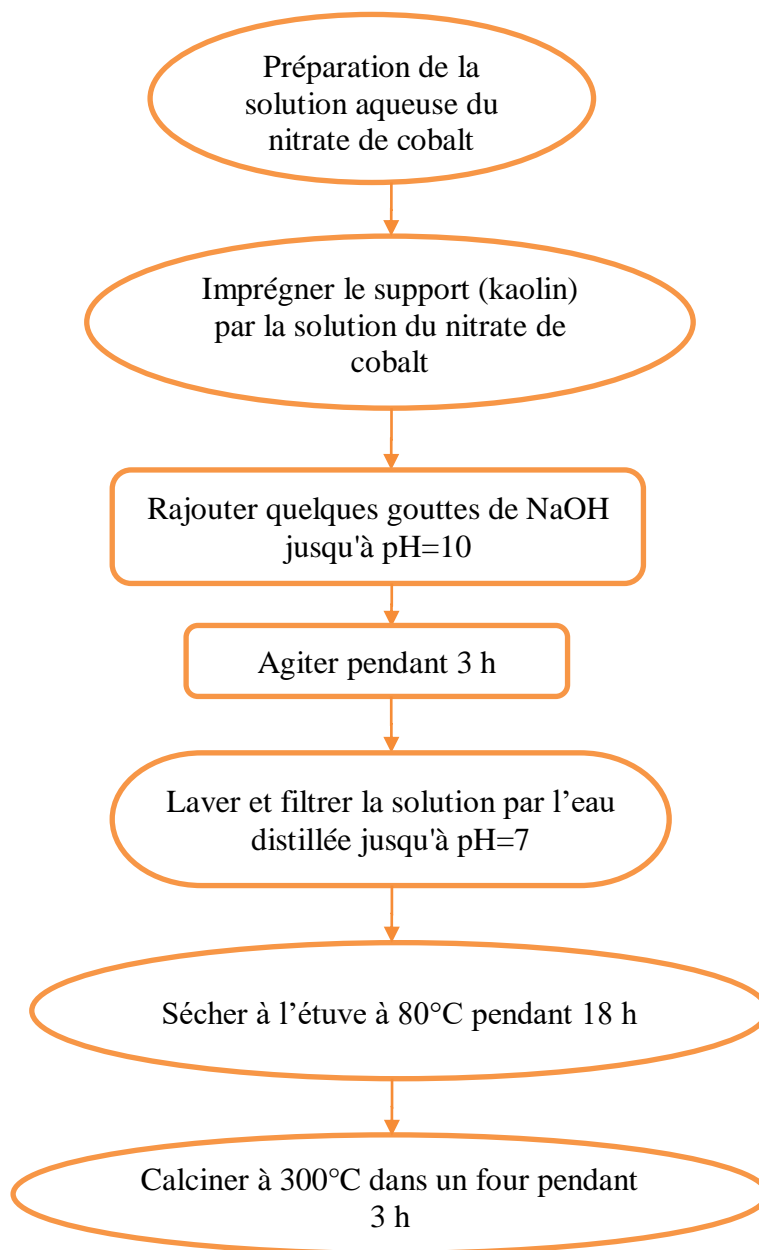
La méthode d'imprégnation est l'une des techniques d'élaboration qui permet d'obtenir des catalyseurs possédant une résistance mécanique importante et une bonne dispersion de la phase active. Cette méthode peut être définie par le dépôt à partir d'une solution, d'un précurseur adéquat et/ou des agents actifs sur le support choisi. Cette méthode a été sélectionnée pour la préparation de notre catalyseur.

Une solution aqueuse de sel métallique nitrate du Cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),

$M = 182,943 \text{ g/mol}$ ) est ajouté au support précédemment mouillé dans un minimum d'eau.

Après agitation, on ajoute quelques gouttes de NaOH jusqu'à pH =10.

La suspension est mise sous agitation magnétique à température ambiante. L'évaporation à sec du mélange est réalisée au bain de sable en agitant continuellement pendant 3 heures. La poudre résultante une fois séchée dans l'étuve à 80°C durant 18 heures sera broyée et calcinée à 300° C [7,8]. Notre objectif consiste à préparer de catalyseur, à savoir l'oxyde de cobalt (10%) comme phase active, supportée sur le kaolin (KJ<sub>n</sub>)



**Figure III.4 :** Les étapes de préparation de catalyseur supporté Co/kaolin

### III.3. Synthèse de Poly THF.

#### III.3.1. Synthèse par l'utilisation de kaolin- $H^+$ comme catalyseur

La synthèse de polyTHF a été réalisée dans un ballon Bicol. Le mélange a été préparé à partir de 10 g (0,138 mole) de THF et des quantités de kaolin ( $KG_t$  et  $KJ_t$ ) variant de 1% à 10% par rapport au poids du monomère et 0.3 g d'anhydride acétique.

Des réactions préliminaires ont permis d'optimiser la quantité d'anhydride acétique dans le mélange réactionnel. Le taux choisi dans la suite de nos travaux est fixé à 3% en masse.

Les réactions sont effectuées sous agitation magnétique, sous argon et à température ambiante, pour des temps de réaction variables.

La réaction est suivie par (CCM) qui montre l'apparition d'un produit révélé par l'iode.

$$R_f = 0,60 \text{ [AcOEt : MeOH, (9 :1)]}$$

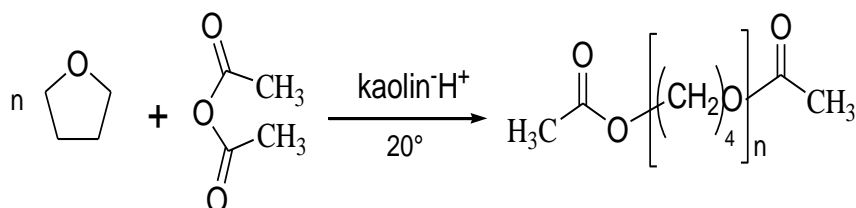
#### ➤ Traitement

Le traitement consiste à récupérer le catalyseur Kaolin- $H^+$  ( $KG$  et  $KJ$ ) par simple filtration, le polymère est précipité dans un excès de méthanol froid et concentré sous vide.



**Figure III .5:** Échantillon de polyTHF sous forme solide

Le THF est bien connu pour être polymérisé par l'acide protonique, en présence de l'anhydride acétique. La polymérisation cationique du THF pour former une structure linéaire de polyTHF (Figure III.7) a été examinée, dans notre travail en présence du kaolin- $H^+$  en poudre et à température ambiante.



**Figure III.6 :** Réaction de la synthèse de polyTHF

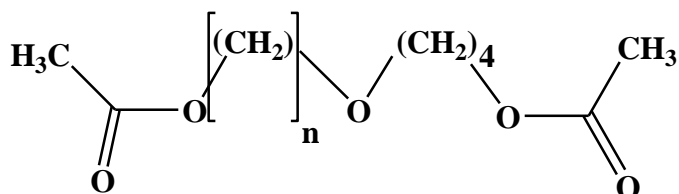


Figure III.7 : Structure linéaire de polyTHF

### III.4. Synthèse de polystyrène

#### ➤ Mode opératoire

Le polystyrène a été obtenu en utilisant (1 g) de styrène et diverses quantités de kaolin- $H^+$  et de Co/kaolin (3, 9, 15, 24 et 30 % en poids). Les mélanges ont été agités avec un agitateur magnétique à température ambiante. Après quelque temps, le produit a été dissous dans 10 ml de dichlorométhane. Le catalyseur a été séparé du produit par filtration. Ensuite, le filtrat a été précipité par 100 ml de méthanol froid pour donner un solide blanc. Le polystyrène précipité a été ensuite filtré et séché sous vide. La conversion du monomère a été déterminée par gravimétrie en pesant les chaînes de polystyrène précipitées [9].

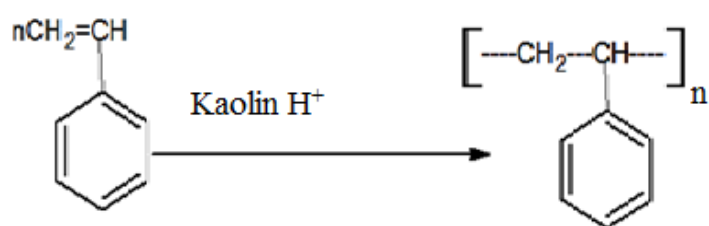


Figure III.8 : Réaction de la synthèse de polystyrène

### III.5. Techniques des caractérisations

L'étude et la caractérisation des matières premières utilisées ainsi que celles des matériaux (catalyseurs et polymères) préparés nécessitent l'utilisation de plusieurs techniques à savoir :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR, la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX), la microscopie optique (MO), la fluorescence des rayons X, la RMN  $-H^+$ , ATG, ATD, UV, DSC et BET.

#### III.5.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier TFIR

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels caractéristiques de la surface des matériaux [10]. C'est l'une des méthodes spectroscopiques les plus utilisées, elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire et fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux [11].

Les spectres d'absorption IR ont été enregistrés par un spectromètre FTIR THERMO SCIENTIFIC NICOLET IS 10. Sur une gamme de 400 à 4000  $cm^{-1}$ .

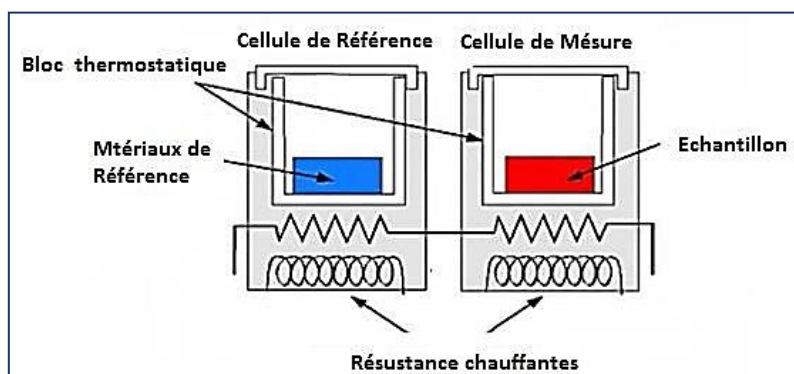
#### III.5.2 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La calorimétrie à balayage différentiel est une technique utilisée pour étudier le comportement des matériaux lorsqu'ils sont chauffés. Un calorimètre différentiel à balayage permet de mesurer de nombreuses grandeurs physiques telles que la chaleur spécifique d'un solide, la variation d'enthalpie d'une transition de phase ou d'une réaction chimique, le degré de pureté d'une substance, la vitesse d'une réaction chimique, etc.

##### Principe :

Le matériau est chauffé dans le dispositif illustré sur la Figure III.9:





**Figure III.9 :** Principe d'un appareil DSC

Il y a deux récipients. Dans le premier (le récipient témoin) nous mettons notre échantillon. Le second laissé vide sert de récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à raison de  $10^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ . Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur. L'échantillon représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son "inertie thermique" font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence.

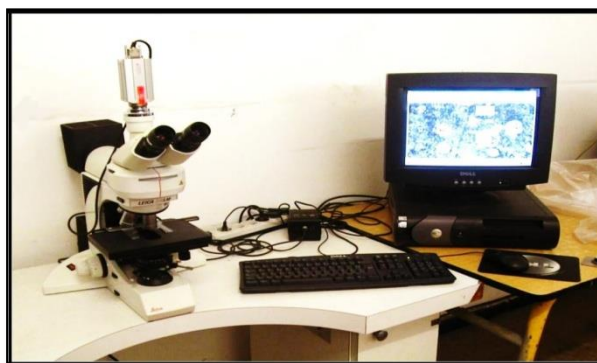
Dans notre travail la valeur de  $T_m$  a été mesurée par un instrument DSC 822 de Mehler Toledo avec une vitesse de chauffage de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sous atmosphère d'azote.

### III.5.3 Microscopie optique (MO)

Les propriétés macroscopiques des matériaux dépendent des microstructures présentes à l'échelle microscopique. Les propriétés macroscopiques sont contrôlées par la taille des particules, leurs corrélations spatiales et surtout, leur résistance à la croissance.

Dans ce travail, l'analyse de surface a été examinée à l'aide d'un microscope optique de type

Richter équipé d'une caméra vidéo de type LEICA et contrôlé par ordinateur avec des grossissements allant jusqu'à G1200. (Figure III.10).



**Figure III.10.** Microscope optique utilisé pour l'observation de polymère

#### **III.5.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage occupe une position privilégiée dans la caractérisation microstructurale des matériaux. Il est utilisé principalement pour analyser la topographie de la surface d'un matériau étudié. Le microscope électronique à balayage (MEB) permet, à partir d'un bombardement d'électrons sur un matériau, d'obtenir des images numériques des morphologies des matériaux. Le microscope utilisé est de marque JSM.6390LVet présente une résolution maximale de 100 nm. Le microscope est couplé à un détecteur de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet une analyse quantitative locale de la composition. Les observations sont réalisées sous différentes tensions (de 10 à 25 kV), selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. Les échantillons sont déposés sur des plots en aluminium [12].

#### **III.5.5. Fluorescences des rayons x**

L'analyse chimique de l'échantillon du kaolin a été réalisée à l'aide d'un appareil de type SIEMENS (S.R.S 3000).

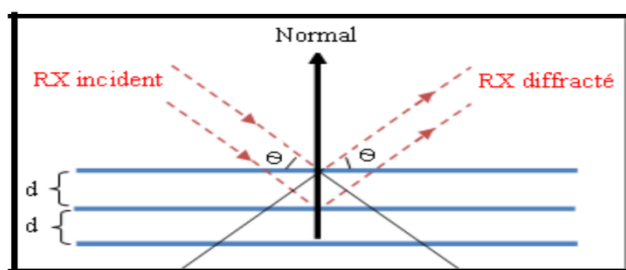
### III.5.6. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de base de caractérisation et d'identification de la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles, polymères ...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques [13].

Lorsqu'un faisceau de photons X interagit avec un échantillon cristallin, une partie du rayonnement est diffractée (de longueur d'onde du rayonnement incident  $\lambda$ ) selon des angles définis  $\theta$  dont les valeurs sont directement reliées aux distances "d" entre les plans réticulaires par la loi de Bragg :  $2d \sin\theta = n\lambda$

Où n est l'ordre de la diffraction (nombre entier).

. La figure III.11 donne le schéma de principe de la diffraction X par une famille de plans réticulaires (hkl).



**Figure. III.11.** Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

Dans notre étude Les spectres de diffraction des rayons X ont été obtenus en utilisant un diffractomètre X'pert- PROPANalytical.

### III.5.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui permet de mesurer la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il est chauffé sous atmosphère contrôlée.

Les températures auxquelles la masse d'un produit est modifiée par le départ d'un composant volatil sont mises en évidence.

Dans cette technique, l'échantillon est chauffé depuis la température ambiante jusqu'à 1000°C à une vitesse constante de 10°C par minute.

Le choix de la rampe de température n'influe que sur l'inertie de la perte de masse par rapport à la température réellement appliquée.

Les analyses thermiques sont réalisées avec un appareil TGA 2050 Thermogravimetric Analyser TA Instruments. Les expériences de gravimétrie ont été effectuées au-dessus de la température ambiante entre 30°C et 600°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn. La masse d'échantillons examinés varie de 10 à 20 mg en utilisant des capsules en aluminium refroidies par circulation d'argon. Les pertes en poids pendant le chauffage ont été calculées par un logiciel associé.

### **III.5.8 .Résonance magnétique nucléaire RMN–H<sup>+</sup>**

Les spectres RMN <sup>1</sup>H ont été obtenus dans le CDCl<sub>3</sub> avec un spectromètre de type Bruker AC 250 en utilisant le tétraméthylsilane (TMS) comme étalon interne. Cette méthode nous a permis d'identifier les produits.

### **III.5.9.La surface spécifique (BET) (Brunauer, Emmett etTaller)**

Le modèle BET est appliqué pour déterminer la surface spécifique des solides répondants aux hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée sur des sites définis.
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide.
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.
- À partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction.

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Son application pour la détermination des aires spécifiques est devenue la méthode standard.

Le principe de cette méthode est fondé sur l'adsorption de gaz par les matériaux étudiés. Une masse déterminée de matière est soumise à un dégazage poussé par le vide. Avant chaque mesure, les échantillons ont été dégazés sous vide à 100°C pendant au minimum 22h sous balayage d'azote.

L'échantillon est introduit minutieusement au fond d'une ampoule porte-échantillon en verre munie d'un bouchon. Le chauffage est assuré à l'aide d'une poche thermique, fixée par une pince à l'embout de l'ampoule.

L'étape de dégazage vise à désorber les espèces chimiques entre autres, les impuretés et les traces d'humidité présentes à la surface des particules. Lors de l'étape d'analyse, l'ampoule contenant l'échantillon dégazé est immergée dans un vase contenant de l'azote liquide à 77K.

Les isothermes d'adsorption-désorption des échantillons ont été mesurés dans un appareil Micromeritics ASAP2010 dont la cellule de mesure est traversée par un gaz (azote). Seule la surface spécifique externe accessible aux molécules de l'adsorbat est mesurée [12].

### III.5.10. Spectrophotomètre UV

Les spectres d'absorption et de transmittance en UV-visible ont été obtenus avec un spectrophotomètre Shimadzu modèle UV-2100.

- Le pH de suspension est mesuré à l'aide d'un pH mètre « HANNA 211 » avec une précision ( $\pm 0.01$ ).

### III.6. Réactifs utilisés

Acide chlorhydrique (HCl)	Fluka 37% p/p
Hydroxyde de sodium(NaOH)	Carlo Erba (98%)
Ethanol (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	Sigma Aldrich 99 %
Tetrahydrofurane THF	Biochim 99%
Methanol	Sigma Aldrich 99%
Anhydride acétique.	Biochim 98%

Styrène est pur à 99%, il est séché par le MgSO<sub>4</sub> avant chaque utilisation.

Nitrate de cobalt (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)

Peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub>

Les réactifs utilisés pour les analyses sont de qualité pure.

---

## Références bibliographique

- [1] Z.Belamri, Elaboration et caractérisation des matériaux poly cristallins à base de kaolin DD et KT2. Mémoire de magistère, université de Constantine. (2008).
- [2] L.REBIA, Etude thermodynamique de matériaux frittés à base du kaolin de Tamazert, Mémoire de magistère, université de Constantine. (2006).
- [3] D.Merabet.&H.Belkacemi, Caractérisation minéralogique et chimique du kaolin deTamazert (Algérie),In Annales de Chimie Science des Matériaux .28 (2003) 61–83.
- [4] Société Des Kaolins D’Algérie, complexe des kaolins d’el Milia, Rapport géologique actualisé. (2009).
- [5] B.Rabehi, évaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin de djebel debbagh, université m’Hamed bougara boumerdes .(2013) .
- [6] J.Kodakawa,Y.Lwasaki, H.Tagaya, Ring opening polymerization of l’actones catalyzed by Ion – exchanged clay Montmorillonite ,Green chemistry. 4 (2002) 14-16.
- [7] F.Zerrouq, Thèse de doctorat université SMBA de Fes. (2002).
- [8] M. Idrissi et al, Traitement du toluène à l’état de traces dans l’air, en présence de catalyseurs Cu-Bentonite, J.Mater. Environ.Sci .5 (S1) (2014)2303-2308.
- [9] N.Bensaada, M.Belbachir,M.Ayat, R.Meghabar, journal of Materials, processes and Environment .2(2014).
- [10] A.K.Kushwaha,N .Gupta,&M.C.Chattopadhyaya, Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of Daucus carota, Journal of Saudi Chemical Society .18(2014) 200–207.
- [11] A.Fina.& H.C.L. Abbenhuis, Polypropylene metal functionalised POSS nanocomposites: A study by thermogravimetric analysis,Polymer Degradation and Stability.91 (2006) 1064- 1070.
- [12] S.Guendouz, Élimination du Cr VI en solution aqueuse par le kaolin de tamazert et forme de complexe, Thèse de doctorat université de Annaba .(2006).
- [13] E.berhart, J.-P,Analyse structurale et chimique des matériaux, Edition Bordas Paris. (1989)614.

# Chapitre IV

---

*Résultats et discussions*

---

### IV.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les caractérisations de nos catalyseurs et celles des polymères qui ont été obtenus par différentes méthodes d'analyse. L'activité catalytique de ces catalyseurs dans la réaction de synthèse du polyTHF et du polystyrène a été testée par l'étude de plusieurs paramètres comme le temps de la réaction et la quantité de catalyseur.

### IV.2. Caractérisations des catalyseurs

Divers techniques ont été utilisées pour la caractérisation des catalyseurs à savoir : L'analyse chimique par Fluorescence X, la surface spécifique (BET), le pH, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR, la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX) et ATG, ATD.

#### IV .2. 1. Analyse chimique

Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux (IV.1, IV.2).

**Tableau IV.1** : Composition chimique du kaolin de Guelma(KG<sub>n</sub>) en (%)

Eléments	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	H <sub>2</sub> O
% Massique	43.82	36.90	0.20	0.025	0.23	0.03	18.51

D'après les résultats obtenus on remarque que le kaolin est relativement riche en silice (43.82 %) et en alumine (36.90 %) et qu'il comporte une faible quantité d'oxydes de fer (0,20 %) et de manganèse 0.03%.

À partir de ce tableau, on note également que pour l'échantillon du kaolin le rapport :  $SiO_2/(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MgO) \cong 1$  ce qui confirme que l'argile étudiée est de type 1/1.

**Tableau IV.2** : Composition chimique du kaolin de JIJEL (KJ<sub>n</sub>)

Eléments	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	autres	LOI
% Massique	67.89	1.22	18.60	0.07	0.39	3.19	0.038	0.22	2.67	5.68

D'après les résultats du Tableau IV.2, il est évident que les éléments majoritaires sont



L'oxyde de silicium(67.89%) et l'oxyde d'aluminium (18.60 %), les oxydes restants ont un pourcentage massique faible.

#### IV.2.2. Surface spécifique (BET )

Les résultats de mesure des surfaces spécifiques de nos différents catalyseurs sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau IV. 3 :** Surfaces spécifiques des différents catalyseurs

Catalyseurs	Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
KJ <sub>n</sub>	14 ,03
KG <sub>n</sub>	36.4
KJ <sub>t</sub> (0.1M)	32.6
KG <sub>t</sub> (0.1M)	56.45

Les résultats obtenus montrent que la surface spécifique du kaolin traité(KJ<sub>t</sub> et KG<sub>t</sub>)et plus grande que celles des kaolins de départ. Ceci implique que le traitement chimique permet d'éliminer plusieurs espèces telles que l'oxyde de fer, de manganèse et de calcium ainsi que les matières organiques d'origines naturelles, cette élimination se traduit par une augmentation des diamètres des pores et des surfaces spécifiques pour les deux types de kaolin.

#### IV.2.3.Mesure de l'acidité (pH) des catalyseurs

Le pH de suspension est approprié au pH d'équilibre entre la phase solide d'un échantillon de kaolin et la phase liquide représentée par l'eau distillée. Il indique l'acidité actuelle du milieu et représente la concentration d'ions H<sup>+</sup> en solution.

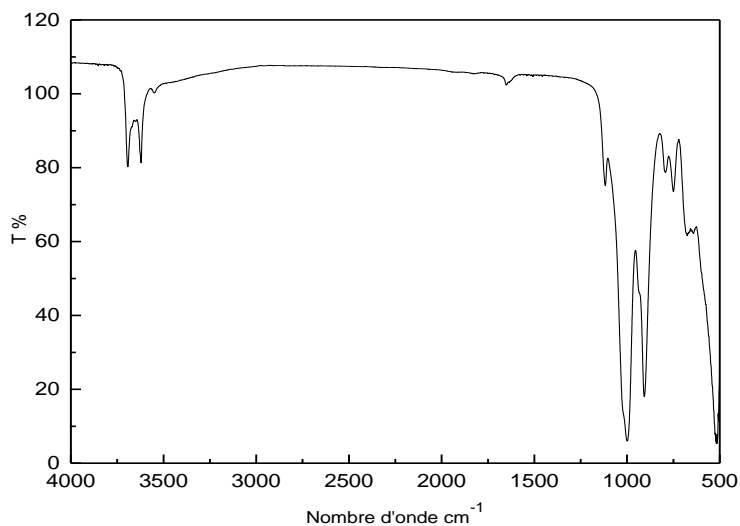
La valeur du pH de la suspension des kaolins naturels et traités par HCl (0.1 M) sont regroupés dans le tableau suivant :

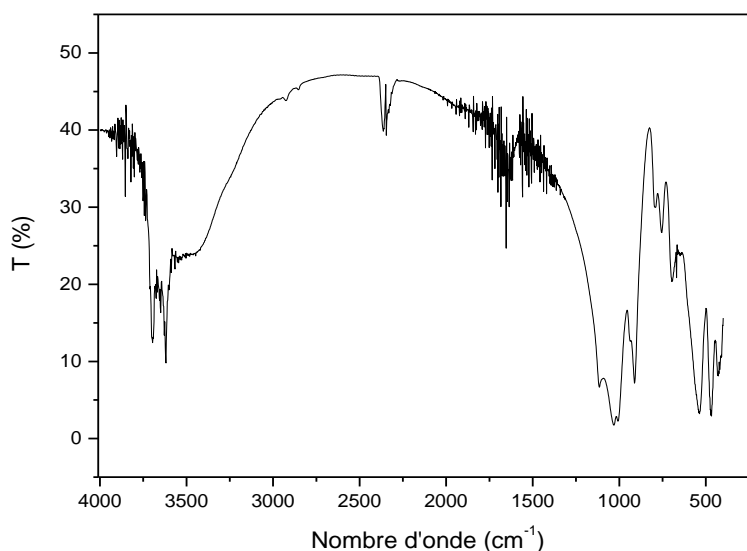
**Tableau IV. 4 :** Le pH des différents catalyseurs

Catalyseurs	pH
KG <sub>n</sub>	6.18
KJ <sub>n</sub>	6.26
KG <sub>t</sub>	4.69
KJ <sub>t</sub>	4.75

Ces résultats montrent que ce type de matériau présente une acidité de surface élevée, cette caractéristique peut s'expliquer par l'acidité naturelle de la surface des matériaux aluminosilicates [1].

#### IV.2.4. Analyse par Spectroscopie Infrarouge :

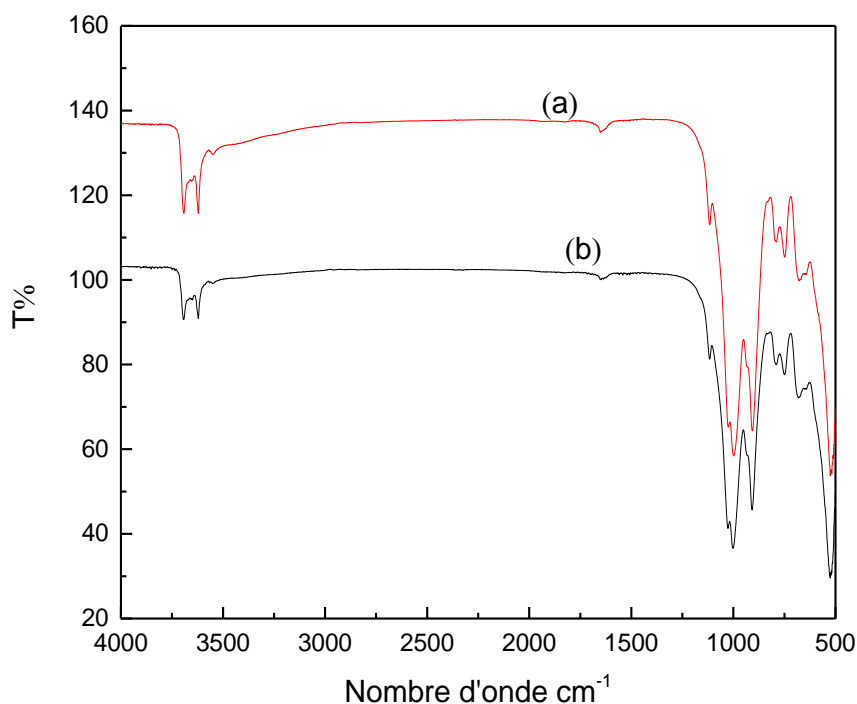
**Figure IV. 1 :** Spectre Infrarouge du kaolin (KG<sub>n</sub>).



**Figure IV. 2 :** Spectre Infrarouge du kaolin (KG<sub>t</sub>)

D'après les figures (IV. 1 et IV. 2), Les spectres IR du kaolin naturel et traité sont quasiment similaires. Les attributions des bandes de vibrations principales sont les suivantes :

- La bande centrée vers  $3622\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH situé à l'interface des couches octaédrique et tétraédrique.
- La bande intense à  $3692\text{ cm}^{-1}$ , caractérise les vibrations des groupements OH en position interfeuillet.
- La bande à  $1650\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration des molécules d'eau.
- Les bandes d'absorption situées entre  $500$  et  $1095\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration de Si-O et Si-O-Si et à l'élongation de la liaison Al-OH.



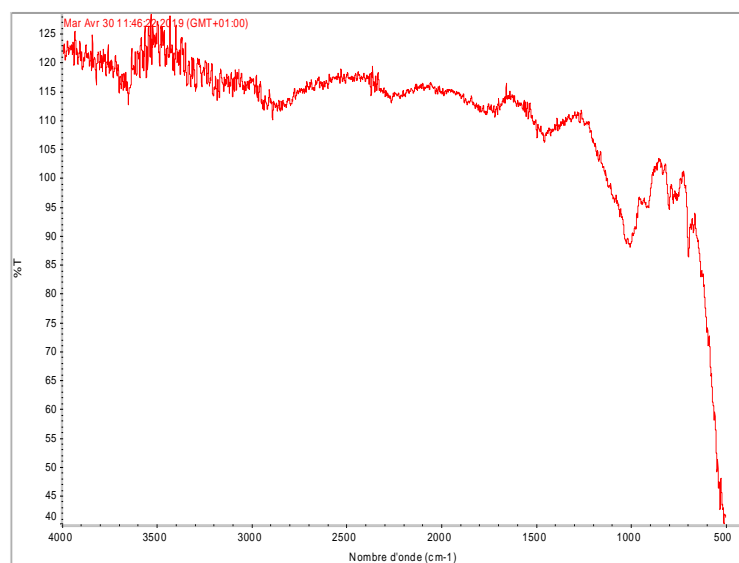
**Figure IV. 3 :** Spectre Infrarouge du kaolina)(KJ<sub>n</sub>) et b )(KJ<sub>t</sub>).

D'après les spectres IR obtenus (figure IV.3) on observe les bandes suivantes :

Deux bandes intenses situées à 3600 et 3690  $\text{cm}^{-1}$  qui sont généralement attribuées aux groupements hydroxyles  $\text{OH}^-$ , une bande qui correspond à la vibration des molécules d'eau à  $1650 \text{ cm}^{-1}$ . La bande comprise entre  $750\text{-}790 \text{ cm}^{-1}$  caractérise l'élongation de la vibration de la liaison Si-O-Al, la vibration d'élongation de la liaison Si-O est située vers  $1095 \text{ cm}^{-1}$ .

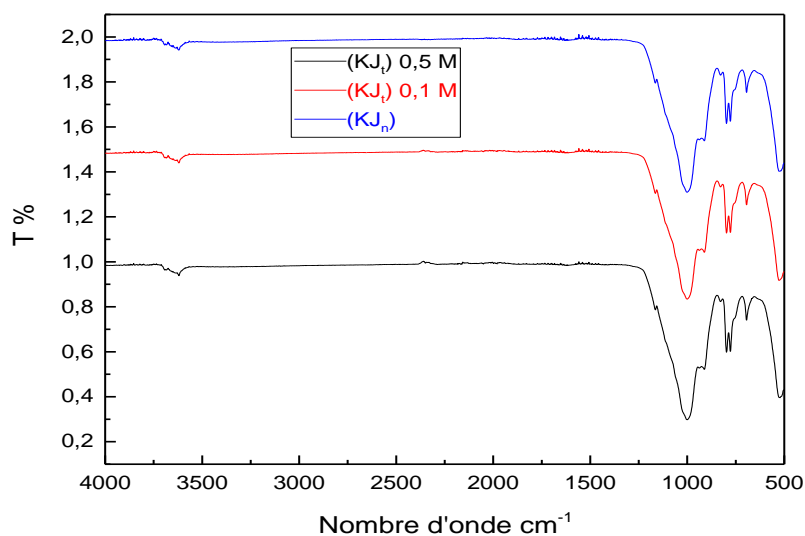
La bande observée à  $908 \text{ cm}^{-1}$  est attribuable à l'élongation de la liaison Al-OH alors que celle située vers  $525 \text{ cm}^{-1}$  est assignée à la formation de la liaison Si-O.

Après le traitement, on n'observe pas une différence significative entre le kaolin naturel et traité.



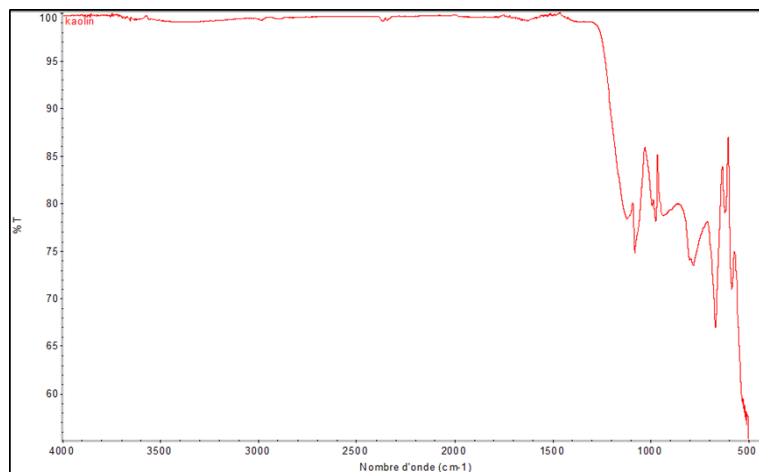
**Figure IV.4 :** Spectre Infrarouge du kaolin(KJ<sub>t</sub>) après la polymérisation du styrène

D'après le spectre du kaolin après polymérisation nous remarquons la présence de la majorité des bandes caractéristiques du kaolin KJ<sub>t</sub>. Cependant, on observe l'apparition de nouvelles bandes d'absorption de faible intensité situées entre 3000 cm<sup>-1</sup> à 2925 cm<sup>-1</sup> qui correspondent aux vibrations des groupements CH aromatiques et aliphatiques du polystyrène. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Belarbi [2]. La présence de ces bandes nous indique que le kaolin et le polymère sont liés entre eux.



**Figure IV.5 :** Spectre Infrarouge du kaolin (KJ)

D'après la figure IV.5, les trois spectres du kaolin (KJ) naturel et traité (0.1M et 0.5M) sont presque identiques



**Figure. IV .6:** Spectre IR du catalyseur Co/kaolin

Dans les intervalles  $[3700-3500\text{cm}^{-1}]$ , on trouve les bandes qui caractérisent le groupement OH.

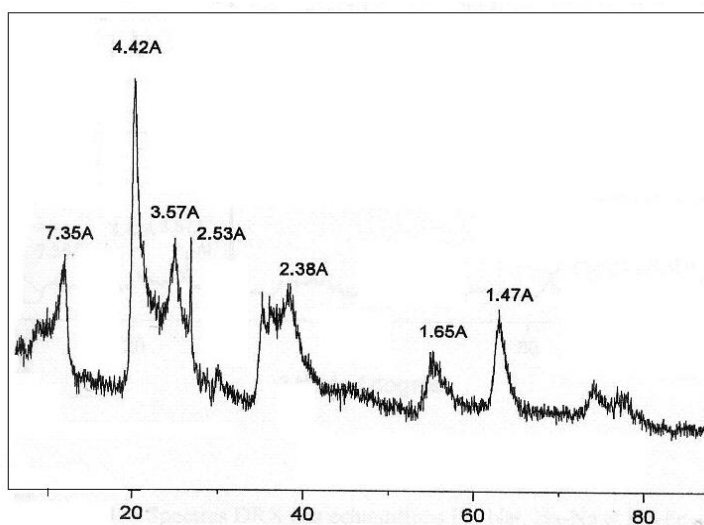
La bande située à  $1043\text{ cm}^{-1}$  caractérise la liaison Si-O.

Les bandes localisées à  $661\text{ cm}^{-1}$  et  $568\text{ cm}^{-1}$  sont attribuables aux liaisons Co-O et Co-O-Co confirmant ainsi la fixation du métal sur la surface du support [3,4]

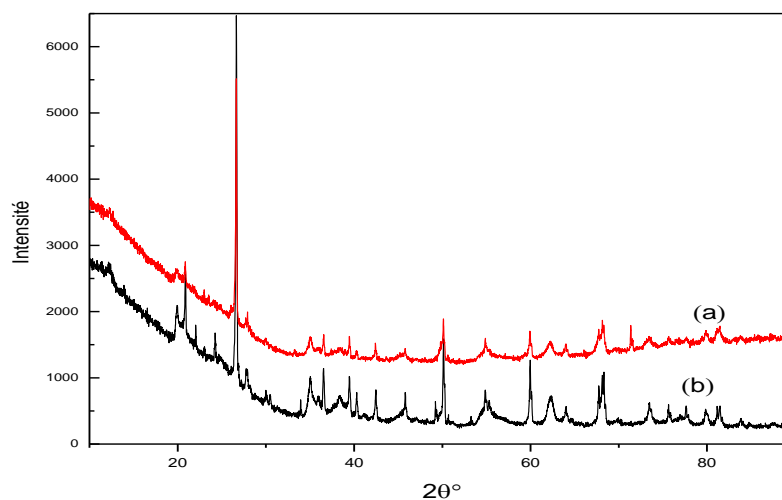
#### IV.2.5 . Diffraction des Rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X nous a permis d'identifier les différentes phases minéralogiques contenues dans le kaolin utilisé.

Le diffractogramme présenté sur la figure IV.7 révèle la présence de pics larges et dissymétriques, la raie 001 à  $7.35\text{Å}$ , la raie 211 à  $4.42\text{Å}$  et la raie 002 à  $3.57\text{Å}$  sont celles de la métahalloysite [5-7].



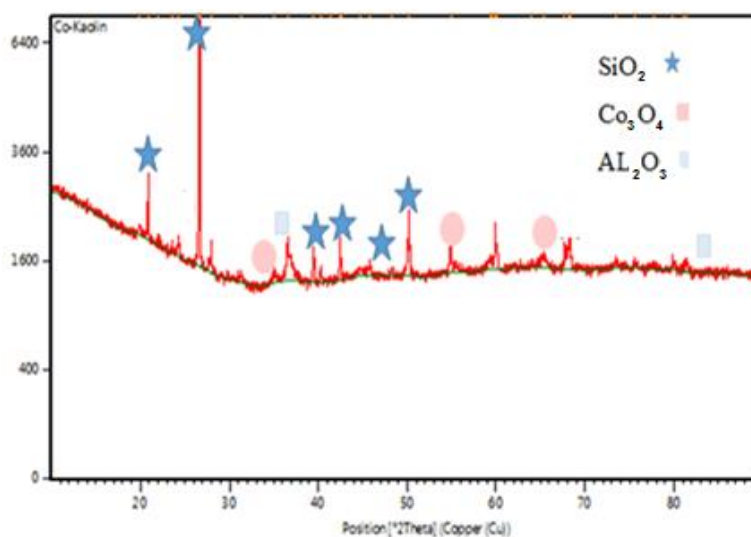
**Figure. IV .7 :** Spectre DRX du kaolin naturel ( $KG_n$ ).



**Figure IV. 8:** DRX du kaolin a)( $KJ_n$ )et b) ( $KJ_t$ )

Le diffractogramme du kaolin naturel ( $KJ_n$ ) montre et confirme la présence à  $7,16\text{\AA}$  de la kaolinite avec une intensité relative de 100%.

On constate aussi la présence des phases de smectite et illite et des quantités mineures de quartz caractérisées par leurs faibles intensités à  $4,25\text{\AA}$ . Dans le cas du kaolin traité, un changement au niveau de l'espace basal ( $7,1\text{\AA}$ ) est observé. Le traitement avec l'acide favorise la diminution de quantités de quartz [8].



**Figure IV. 9:** Diffractogramme du catalyseur Co/kaolin

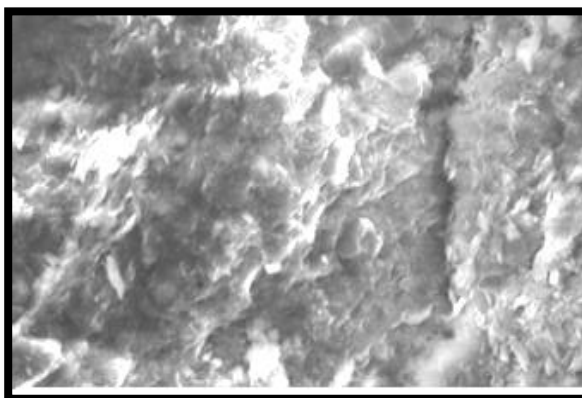
Le diffractogramme révèle la présence de trois phases caractérisées par des raies de diffraction localisées à :

$2\theta = 20.1, 26.6, 38.5, 43.3, 48.9$  et  $50.1$  pour la phase  $\text{SiO}_2$

- $2\theta = 35.1, 81.3$  pour la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- $2\theta = 36, 56, 66.5$  pour la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Le DRX suggère également la nature polycristalline de notre catalyseur en raison de la présence de pics étroits de différentes tailles et intensités indiquant ainsi une bonne cristallinité [9]

#### IV.2.6 . Microscopie électronique à balayage (MEB)



**Figure IV. 10 :** Morphologie de poudre du kaolin naturel ( $\text{KJ}_n$ )





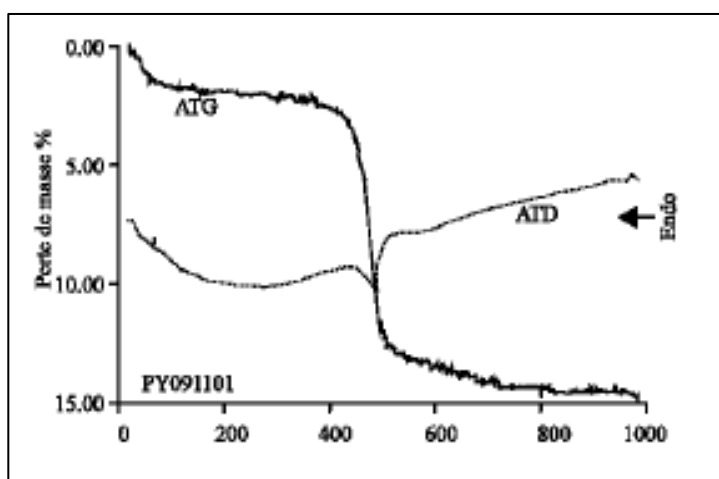
**Figure IV .11:** Morphologie de poudre du kaolin naturel (KG<sub>n</sub>)

L'analyse morphologie des deux types du kaolin naturel montre que :

- Dans le micrographe de (KG<sub>n</sub>) les particules sont sous formes de bâtonnets (tubes) et de plats [10].
- Pour le (KJ<sub>n</sub>) les diamètres des pores entre les particules sont relativement petits et les particules semblent être compactes [8,11].

#### IV.2.7 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG)

Les résultats de cette analyse sont reportés sur la figure suivante :



**Figure IV.12:** Courbe ATG et ATD du kaolin (KG<sub>n</sub>)

La courbe ATG montre une perte en poids de 14.5%, dans l'intervalle de température [420-560°C], qui correspond à la décomposition de la couche octaédrique du kaolin précédée

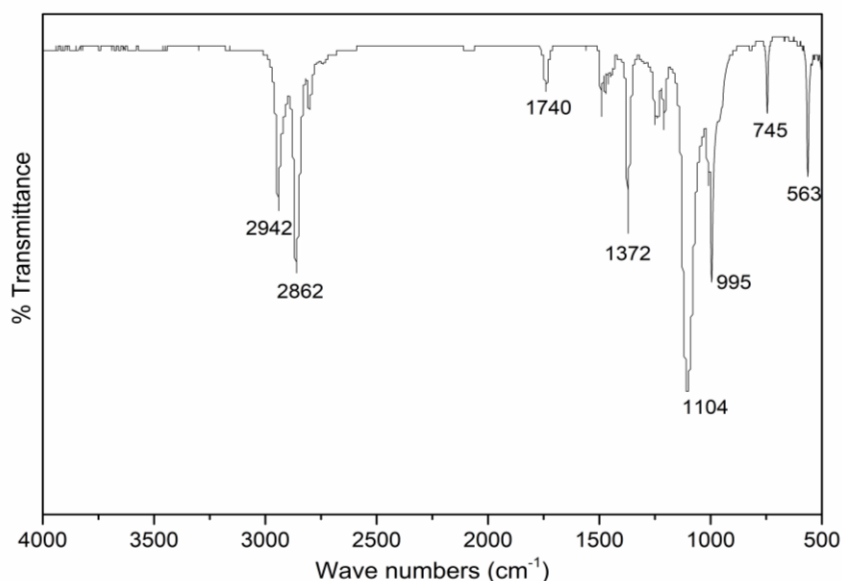
D'une légère perte en poids à 60°C de l'ordre de 2% due à l'eau d'hydratation du kaolin [12].

La courbe ATD indique la présence de deux pics. Le premier pic endothermique vers 520°C caractéristique de la déshydroxylation complète du kaolin puis, un second pic exothermique vers 1000°C qui correspond à une transformation exothermique (recristallisation) [6].

### IV. 3. Caractérisations du polymère synthétisé par (KG<sub>t</sub>)

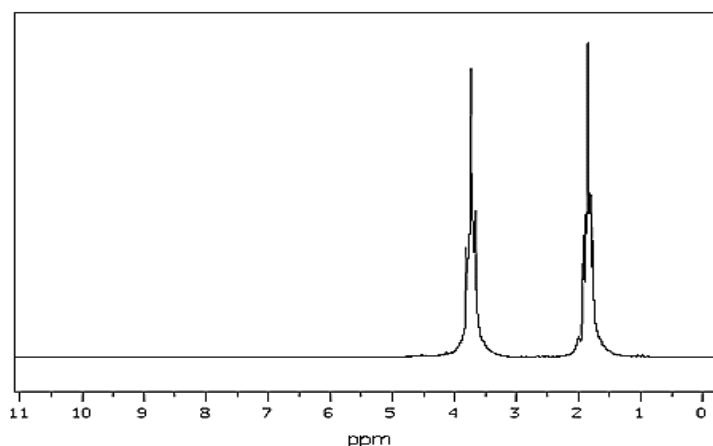
#### IV.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres IR du produit se caractérisent par la présence de bandes associées à la structure du polyTHF (Figure IV.13). Les vibrations que l'on observe à 1740 cm<sup>-1</sup>, 2862 cm<sup>-1</sup> et 1104cm<sup>-1</sup> sont respectivement caractéristiques de C=O, C-H et C-O. La présence des vibrations à 995,563 et 745 cm<sup>-1</sup> confirme la structure cristalline de polyTHF [13].



**Figure IV.13** : Spectre FT-IR du PolyTHF (5h, 5% de KG<sub>t</sub> et 3% en (AA))

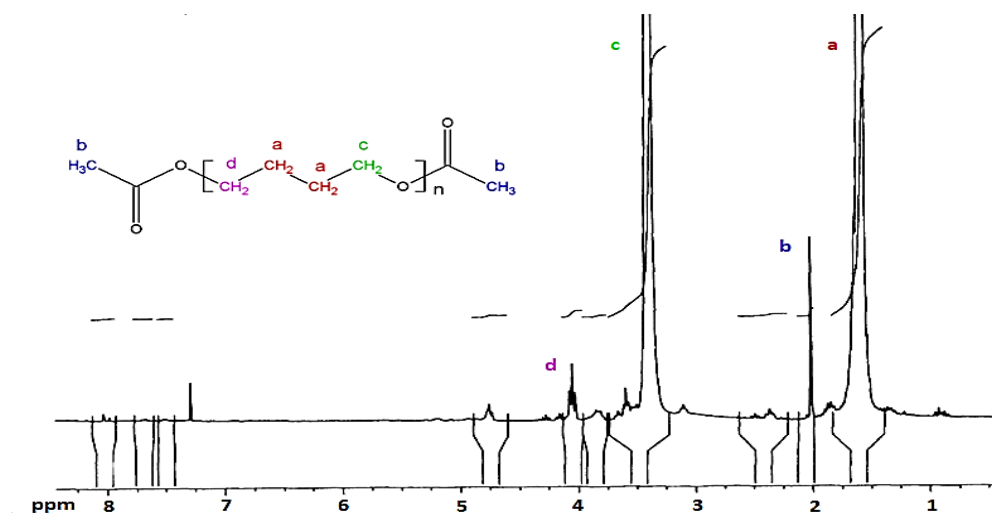
### IV. 3.2. Résonance Magnétique Nucléaire de proton RMN $^1\text{H}$



**Figure IV.14 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du THF

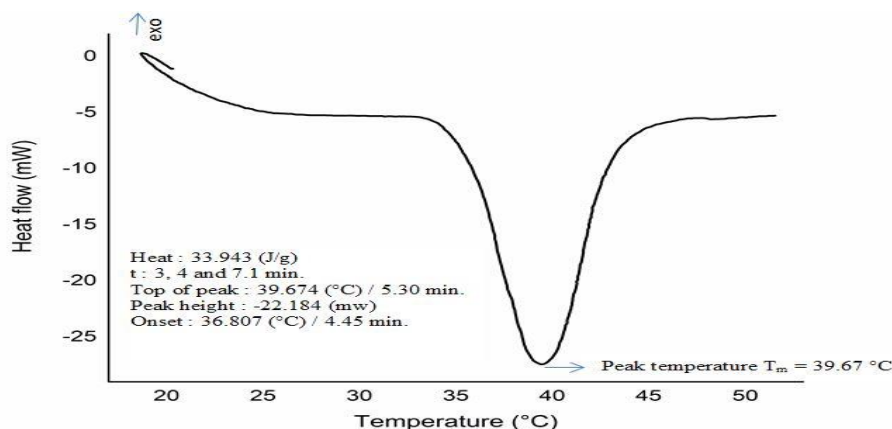
Sur la figure IV.14, on observe deux pics situés à 3,727 et 1,841 ppm indiquant l'existence de symétrie dans la structure de la molécule THF permettant ainsi la polymérisation de ce dernier.

En effet les signaux à 1,65 et 3,4 ppm correspondent aux 2 groupements  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ , quant à ceux à 4,0 et 4,1 ppm, ils correspondent aux 2 groupements  $(\text{O} = \text{CO}-[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2])$ . Les signaux à 1,92 et 2 ppm sont attribuables aux 2 groupements  $\text{CH}_3$  [14].



**Figure IV.15 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PolyTHF (20h ,5% de KGt et 3% en (AA))

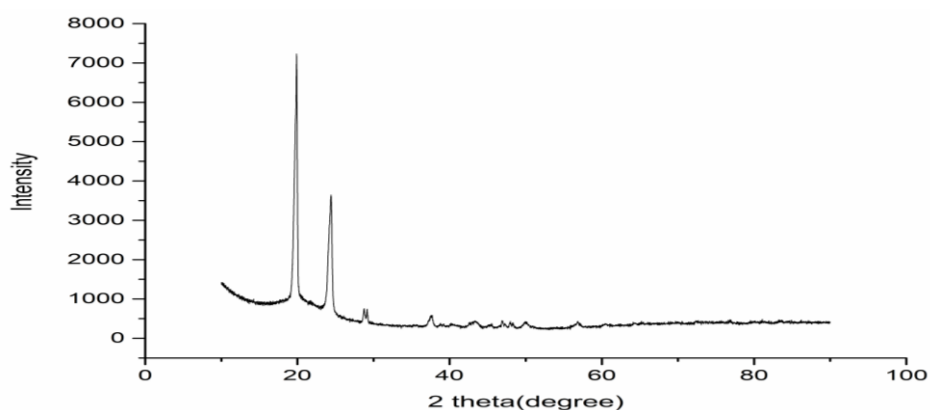
### IV.3.3 .Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC



**Figure IV.16 :** Thermogramme du polyTHF (vitesse de chauffage de 5C<sup>0</sup>/min)

Le thermogramme du poly (THF) (Figure IV.16) présente un pic endothermique DSC à 39,67 °C qui correspond à la température de fusion du produit. Le processus de fusion indique que l'homopolymère poly (THF) est hautement cristallin. Le taux de cristallinité de l'échantillon X<sub>c</sub> est calculé d'après la Relation:  $X_c = \Delta H_m / \Delta H_{m_0}$ . H<sub>m</sub> est la valeur de l'enthalpie de fusion de l'échantillon et H<sub>m0</sub> l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin. Dans la littérature, l'enthalpie de fusion d'un polyTHF 100% cristallin est de 175 J/g or l'enthalpie de fusion de notre polyTHF est égale à 33.943% J/g donc le degré de cristallinité est de 19.39%

### IV. 3.4. Diffraction des Rayons X

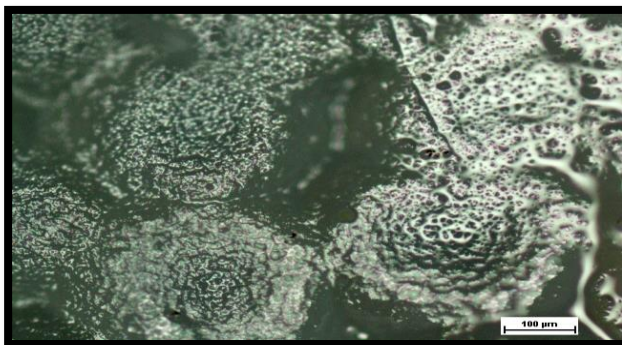


**Figure IV.17 :** Spectre DRX du polyTHF (5h, 5% de KG<sub>t</sub> et 3% en (AA))

La diffraction des rayons X donne des informations sur l'état morphologique de notre polymère et sur le taux de cristallinité.

Le spectre représenté par la figure IV.17 montre que le polyTHF a une bonne cristallinité, confirmée par l'étroitesse des pics.

### IV. 3.5. Microscopie optique

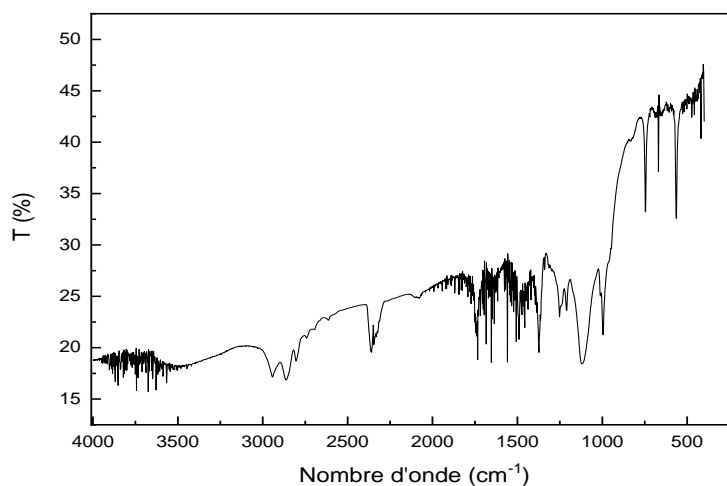


**Figure IV.18 :** Micrographie du polyTHF obtenue par la microscopie optique

En utilisant le microscope optique, on observe la présence de régions brillantes (Figure IV.18) associées à des sphérolites, caractérisant donc la morphologie semi-cristalline du polyTHF. Les lamelles cristallines sont séparées les unes des autres par la phase amorphe qui apparaît en couleur noire sur la figure (IV.18).

## IV. 4. Caractérisations du polyTHF synthétisé par le kaolin de Jijel (KJ<sub>t</sub>)

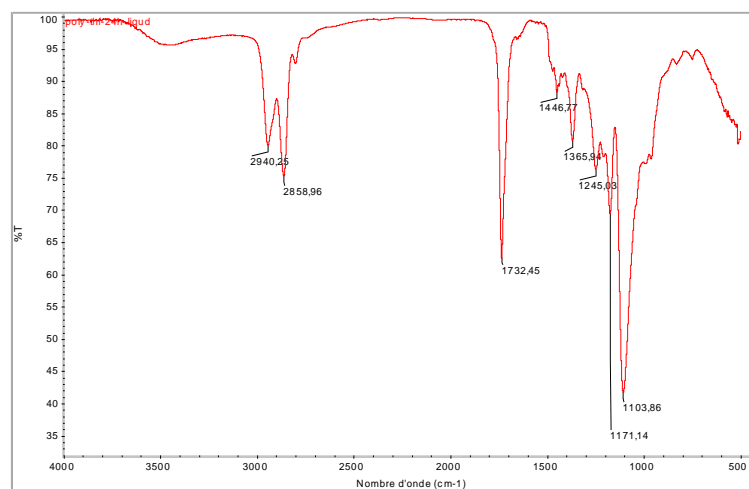
### IV .4.1. Analyse par spectroscopie infrarouge



**Figure IV.19 :** Spectre FT-IR du PolyTHF à l'état solide (5h, 5% de KJ<sub>t</sub> et 3% en (AA)).

Les vibrations que l'on observe à  $1739\text{ cm}^{-1}$ ,  $2857\text{ cm}^{-1}$  et  $1113\text{ cm}^{-1}$  sont respectivement

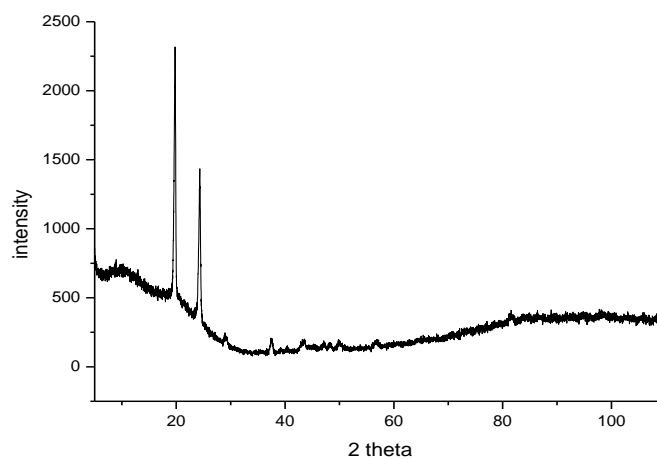
caractéristiques de C=O, C-H et C-O. Les vibrations à 995, 564 et 745 $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la structure semi cristalline de polyTHF (figure IV.19).



**Figure IV.20** : Spectre FT-IR du PolyTHF à l'état fondu

La disparition des vibrations à 995, 564 et 745  $\text{cm}^{-1}$  confirme la structure amorphe de polyTHF à l'état liquide après la fusion (figure IV.20)

#### IV .4.2. Diffraction des Rayons X



**Figure IV.21** : Spectre DRX du polyTHF (5h, 5% de KJ<sub>t</sub> et 3% en (AA) )

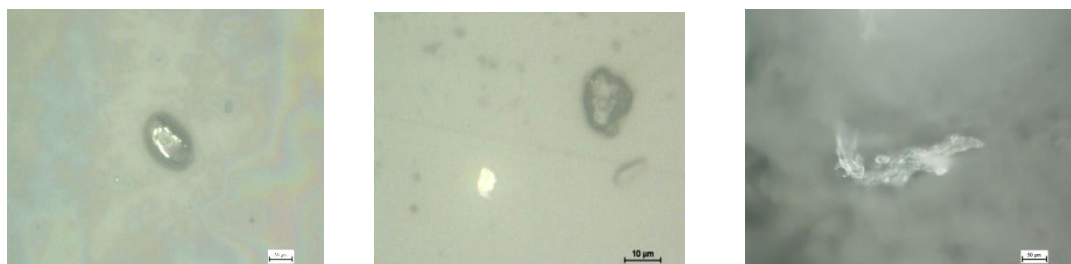
La structure semi-cristalline du polyTHF est confirmée par la présence de deux phases.

- La phase cristalline mise en évidence par des pics étroits à  $2\theta=19.81^\circ$  et  $24.30^\circ$  qui sont similaires à ceux obtenus par Li et coll. [15]

- La phase amorphe révélée par l'apparition d'un pic relativement large dans la région des faibles angles dans la structure du polyTHF.

#### IV. 4.3. Microscopie optique

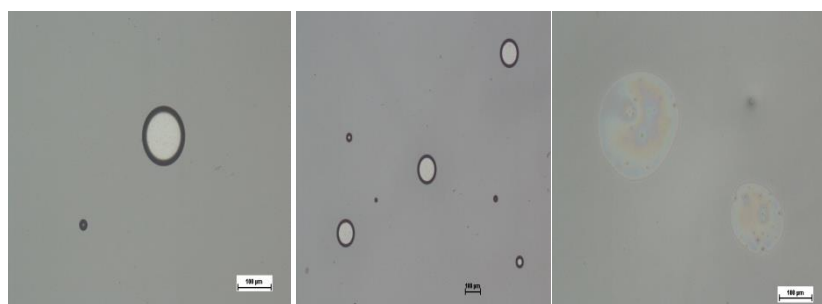
L'échantillon de polyTHF a été chauffé à une température de fusion de  $40^{\circ}\text{C}$ , ensuite il a été placé entre deux lames de verre afin d'obtenir un film pour l'observation sous le microscope optique



**Figure IV .22:** Échantillons de polyTHF fondu à  $40^{\circ}\text{C}$

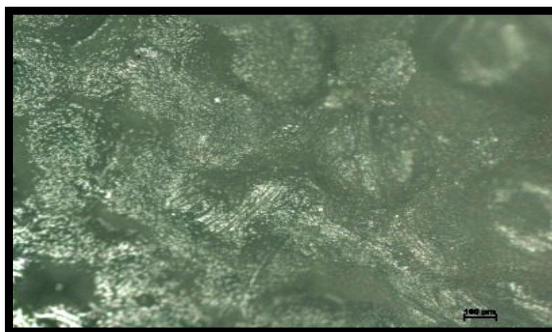
D'après la figure IV.22, nous constatons que le chauffage de l'échantillon de polyTHF à une température de  $40^{\circ}\text{C}$  ne conduit pas à une fusion totale des cristaux du polymère.

Il existe certains cristaux non fondus (le polymère est partiellement fondu) car ils sont bien ordonnés et nécessitent donc des températures plus élevées pour fondre.



**Figure IV. 23 :** Croissance des sphérolites du polyTHF

On observe dans la figure IV.23, la formation d'un noyau de petit cristal stable dans la masse fondue. Les cristaux restants non fondus peuvent agir comme des germes au cours du refroidissement, la croissance des lamelles cristallines orientée radialement vers l'extérieur à partir de ce noyau leur permet de s'assembler et s'organiser souvent en sphérolites (Figure IV.24).

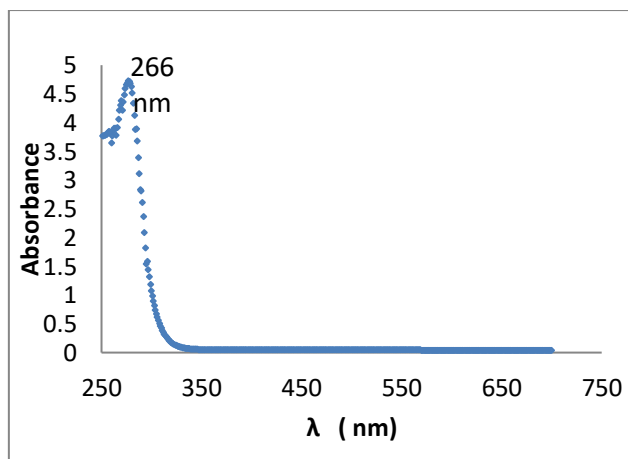


**Figure IV.24 :** Sphérolites du polyTHF

#### IV.4.4. Propriétés optiques

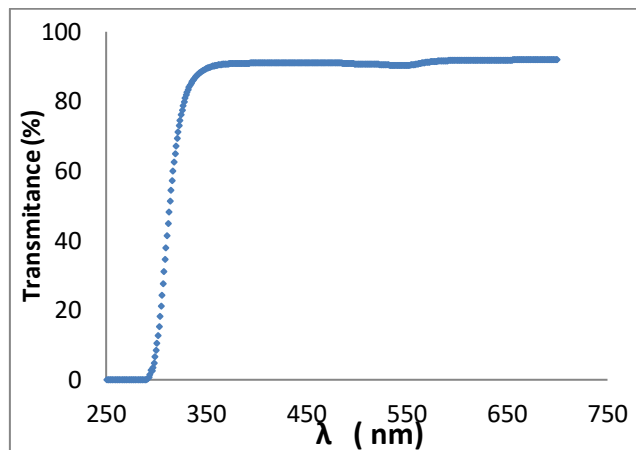
La détermination des propriétés optiques a été réalisée sur des films de polyTHF déposés sur des lames en verre (2x5 cm), les films de ce polymère ont été préparés selon le protocole opératoire suivant :

On dissout 50 mg du polyTHF dans 0,5 ml de THF à température ambiante, puis on transfère le mélange (polyTHF+THF) sur la surface d'une lame de verre bien nettoyée, après l'évaporation du solvant à température ambiante on obtient un film de polyTHF, ce dernier est analysé par spectrophotométrie UV-Vis dans le domaine spectral [250-700nm], les spectres obtenus sont présentés sur les figures (IV. 25) et (IV. 26).



**Figure IV.25:** Spectre UV-Visible de l'absorption du polyTHF à température ambiante





**Figure IV .26:** Spectre UV-Visible de transmittance du polyTHF à température ambiante

Détermination de l'énergie de gap ( $E_g$ )

Pour une transition directe la dépendance entre l'énergie du photon ( $h\nu$ ) et le coefficient d'absorption optique ( $\alpha$ ) est exprimée par la relation :

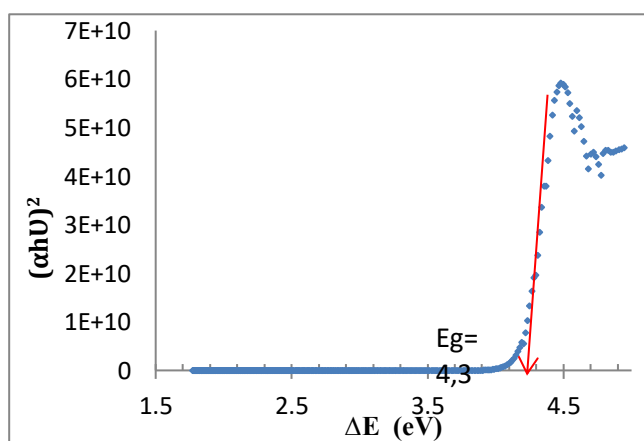
$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

$A$  : constante

$E_g$  : gap optique [eV]

$h\nu$  : énergie photonique

Le balayage du domaine de l'énergie photonique, permet d'établir la dépendance  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ . L'intersection de la tangente avec l'axe des abscisses fournit  $E_g$  ; les résultats obtenus (fig.IV.26) permettent d'observer deux domaines distincts de transmission.



**Figure IV .27 :**  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  du film de polyTHF

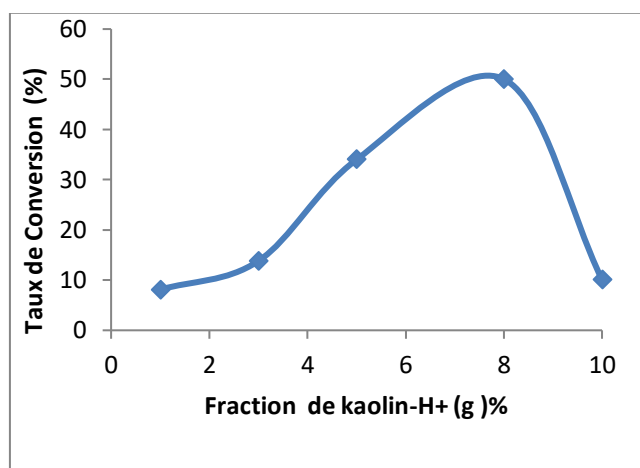
La valeur du gap optique obtenue pour le polyTHF est de 4,3 eV, elle est relativement

élevée par rapport à celle des gaps des polymères semi-conducteur ( $\approx 3$  eV) [16,17] ceci nous a permis de classer notre polymère parmi les matériaux isolants.

### III. 5. Effet catalytique des catalyseurs ( $\text{KG}_t$ ) et ( $\text{KJ}_t$ ) dans la réaction de polymérisation de THF

Pour évaluer l'effet catalytique de nos catalyseurs dans la réaction de polymérisation du THF, nous avons fait varier divers paramètres tels que, la quantité du catalyseur, le temps de la réaction afin d'observer leur influence sur le taux de conversion du monomère.

#### III. 5.1. Effet de la quantité de kaolin - $\text{H}^+$ ( $\text{KG}_t$ ) sur la conversion du THF



**Figure IV. 28** : Évolution de la conversion du THF en fonction de la fraction du kaolin- $\text{H}^+$  ( $\text{KG}_t$ ) en présence de 3% (AA) et après 20h de réaction

En variant le rapport en poids du kaolin de 1 à 10% (% de AA fixé à 3%) on note une augmentation du taux de conversion du monomère en polymère.

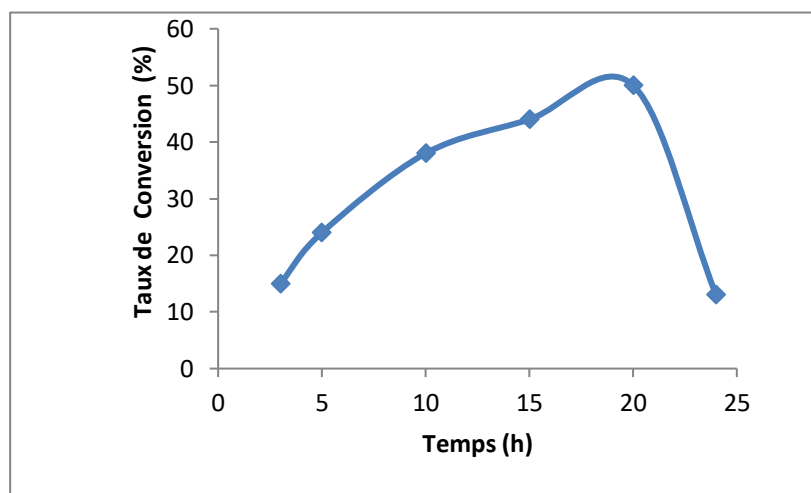
Notre étude a été réalisée en maintenant les quantités des autres réactifs constantes. Lorsque la quantité du catalyseur augmente, le nombre de sites actifs disponibles pour la réaction est plus important et de ce fait, permet l'obtention d'un taux de 50,02% avec une fraction de 8% de kaolin. Par contre, une augmentation de la fraction de kaolin au-delà de 8% provoque une forte chute du taux de conversion, le faisant passer de 50,02% à 10,1%.

La perte d'activité est essentiellement due aux difficultés rencontrées par les réactifs pour approcher et accéder aux sites actifs à cause de l'encombrement.

Une grande quantité de catalyseur (Kaolin- $H^+$ ) crée des agglomérations de particules, d'où la réduction de la surface totale d'adsorption et par conséquent une diminution de l'activité catalytique de notre catalyseur en bon accord avec les résultats des études de Belmokhtar et coll. [18] et Reguieg et coll. [19] et Yahiaoui et coll. [20].

### III. 5.2. Effet du temps de la réaction sur la conversion du THF

Afin de suivre la variation du taux de conversion en fonction du temps de réaction, les réactions ont été réalisées à température constante avec 3% AA

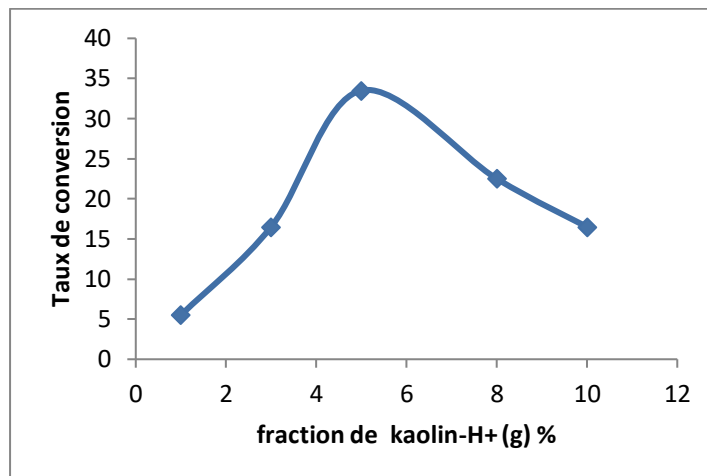


**Figure IV. 29 :** Évolution de la conversion du THF en fonction du temps de la réaction en présence de 3% (AA)

L'étude de l'influence du temps de réaction sur le taux de conversion du THF (Figure IV. 29) a montré que le taux de conversion maximum obtenu vingt heures après le début de la réaction est de l'ordre de 50.02%.

### IV.5.3. Effet de la quantité de kaolin - $H^+$ ( $KJ_t$ ) sur la conversion du THF

Pour le kaolin ( $KJ_t$ ), nous avons appliqué le même protocole expérimental en changeant le catalyseur cationique avec les mêmes quantités.

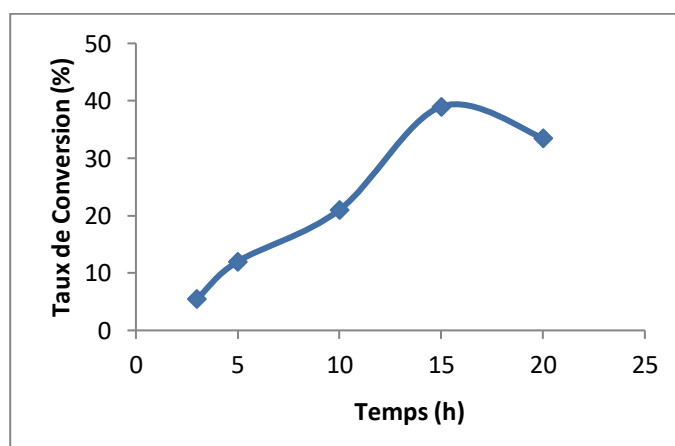


**Figure IV. 30 :** Évolution de la conversion du THF en fonction de la fraction du kaolin- $H^+$ (KJ<sub>t</sub>) en présence de 3%AA et après 20h de réaction

Le taux de conversion augmente en fonction de la quantité du catalyseur (Figure IV. 30), la valeur maximale du taux de conversion (33.5%) a été obtenue à (5%en poids) du catalyseur, au-delà de cette valeur le rendement diminue. Des résultats similaires ont été obtenus par Yahiaoui et coll. [20]. Ce résultat peut être expliqué par le nombre de sites actifs responsable de la polymérisation.

### III. 5.4. Effet du temps de la réaction sur la conversion du THF

Pour le kaolin (KJ<sub>t</sub>), nous avons également maintenu le même protocole expérimental en changeant le temps de la réaction avec les mêmes quantités.



**Figure IV. 31 :** Évolution de la conversion du THF en fonction du temps de la réaction en présence de 3%AA

En se référant au graphe de l'évolution de la conversion du THF en fonction du temps de la réaction et en présence de 3% (AA) illustré par la figure IV. 31, nous remarquons qu'au bout de 15h la polymérisation évolue avec une vitesse moyenne et un taux de conversion de l'ordre de 39 %, puis elle ralentit progressivement avec une diminution du taux de conversion. (Ayat et coll. [21]).

La comparaison de l'activité catalytique entre les deux catalyseurs sa montré que le catalyseur à base du kaolin de Guelma (KG) est un peu plus actif que celui de Jijel (KJ), ceci peut être dû aux nombre des ions d'aluminium et les rapports  $Si^{4+}/Al^{3+}$  qui jouent un rôle important vis-à-vis du nombre de sites acides à la surface des catalyseurs [22-23].

En comparant ces résultats avec ceux obtenus par Ouis et coll.[13] qui ont utilisé le kaolin de Mila, nous constatons que ce dernier montre une certaine activité dans la réaction de synthèse de polyTHF qui est plus élevée que celle du catalyseur (KJ), mais moins élevée que celle du (KG) avec un taux de conversion de 56 % au bout de 20h et 15 % en poids du catalyseur.

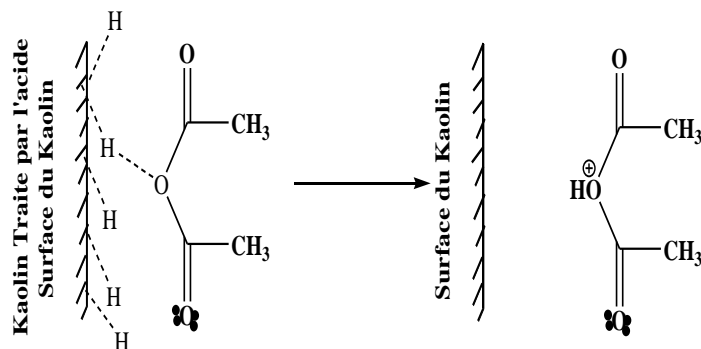
#### IV. 6. Mécanisme réactionnel

Sur la base des résultats obtenus nous pouvons proposer le mécanisme réactionnel suivant :

##### ♦ Amorçage

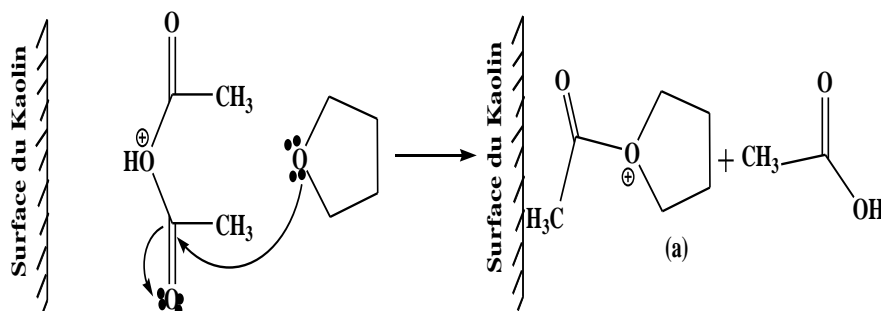
L'amorçage de la polymérisation du THF ne se fait pas directement par le kaolin, c'est la présence de l'anhydride acétique qui joue le rôle d'un agent de transfert qui rend cette polymérisation possible. On distingue deux sous-étapes d'amorçage

La première étape commence par l'addition protonique du kaolin traité à l'anhydride acétique selon la réaction suivante :



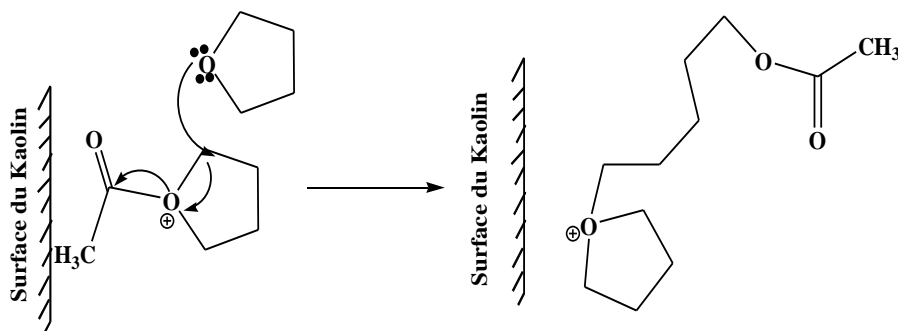
La deuxième étape sera l'attaque nucléophile de l'anhydride acétique protoné par une

molécule du monomère. Lors de cette réaction, une molécule d'acide acétique est formée.

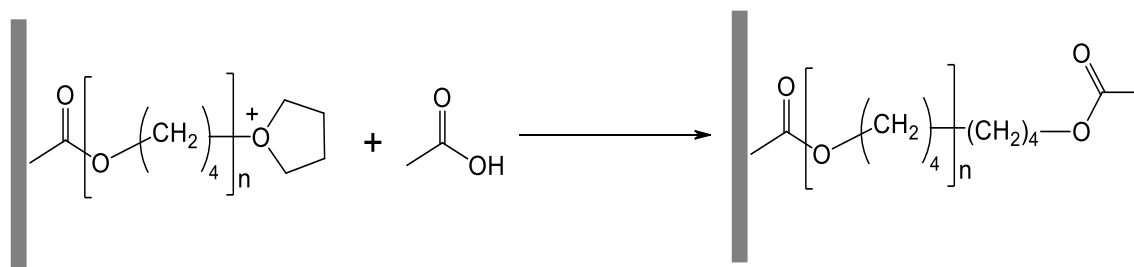


◆ Propagation

L'étape de propagation consisterait en l'ouverture du cycle de la molécule (a) pour aboutir à une chaîne linéaire stable énergétiquement.

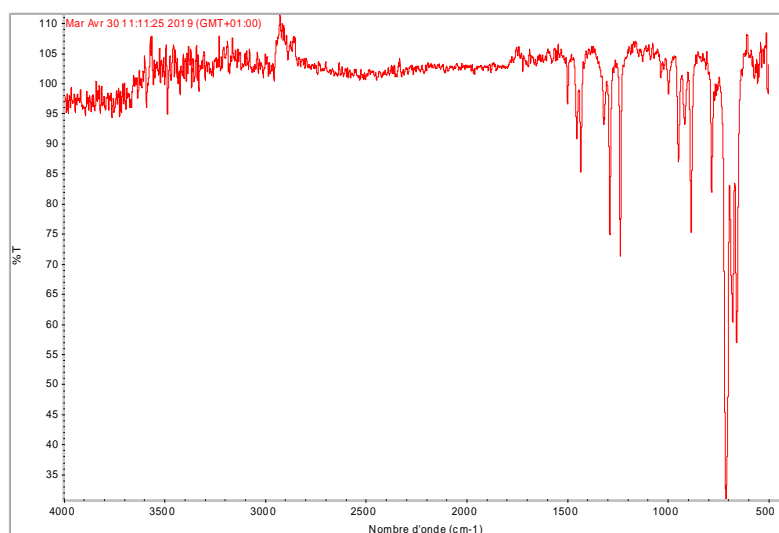


L'arrêt de la croissance de la chaîne ou bien la terminaison de la chaîne est le résultat de la présence de l'acide acétique lors de l'étape d'amorçage



## IV .7 Caractérisations du polystyrène synthétisé par les catalyseurs (KG<sub>t</sub>, KJ<sub>t</sub> et Co/kaolin)

### IV .7. 1 Analyse du styrène par spectroscopie infrarouge



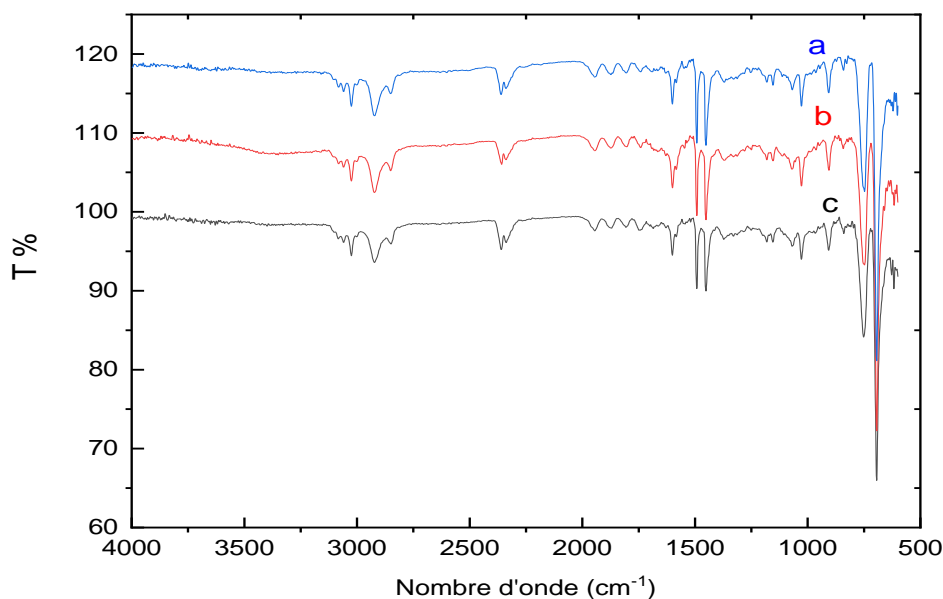
**Figure IV .32** : Spectre infrarouge du styrène

Les attributions des bandes de vibrations principales sont reportées dans le tableau IV .5:

**Tableau IV .5** : Interprétation du spectre IR-TF de styrène .

Bandes et pics (cm <sup>-1</sup> )	Groupement
3026.1 et 3082.0	Vibration de valence de liaison (=CH) du noyau aromatique.
1600.8	Vibration de valence de la liaison (-C=C-) du groupement vinylique.
1492.8	Vibration de déformation de la liaison (C-H) du noyau aromatique.
1028.0	Vibration de déformation dans le plan de la liaison (=C-H) du groupe vinyle.
906.5	Vibration de déformation hors du plan de la liaison (=CH <sub>2</sub> ) du groupement vinylique.

### IV .7. 2. Analyse de polystyrène par Spectroscopie Infrarouge



**Figure IV.33 :** Spectre (FTIR) du polystyrène obtenu par les catalyseurs a)  $KJ_t$  (0.1 M), b)  $KG_t$  (0.1 M) c) supporté Co/kaolin

Le spectre IR du produit est en bon accord avec la structure du polystyrène, tous les polymères obtenus ont des spectres FTIR similaires. Les vibrations que l'on observe à  $2920\text{ cm}^{-1}$ ,  $3020\text{ cm}^{-1}$  sont respectivement caractéristiques de liaisons C-H aliphatiques et C-H aromatiques. La polymérisation est confirmée par la disparition de la double liaison vinylique du styrène prévisible à  $1630\text{ cm}^{-1}$

### IV .8. Étude cinétique de la réaction de polymérisation du styrène catalysée par les catalyseurs $KJ_t$ (0.1 et 0.5 M) et Co/kaolin [Activité catalytique]

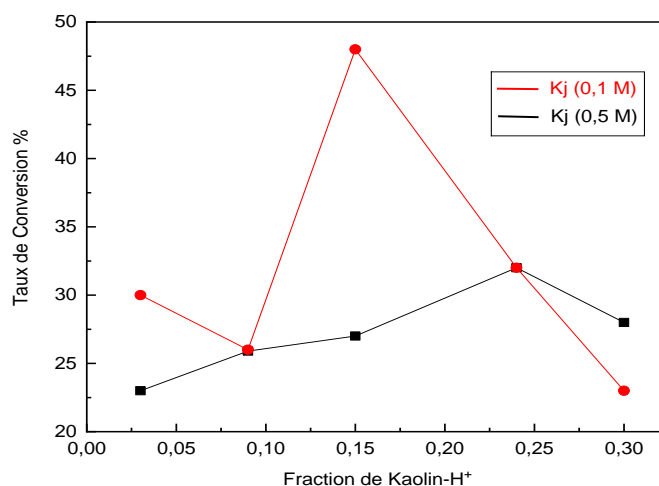
Dans le but de déterminer les paramètres cinétiques optimaux qui influencent la polymérisation du styrène catalysée par le kaolin- $H^+$ (0.1 et 0.5 M) et le catalyseur supporté Co/kaolin nous avons étudié l'effet du temps de la réaction et la quantité du catalyseur.

#### IV .8.1 Effet de la quantité du catalyseur ( $KJ_t$ ) sur la polymérisation de styrène

La polymérisation a été réalisée dans des tubes à essais dans les quels on met 1g de styrène et des quantités variables du kaolin- $H^+$ (0.1 et 0.5 M)

Les résultats de la variation du taux de conversion en fonction de la quantité de catalyseur Sont représentés sur la figure IV.34 :

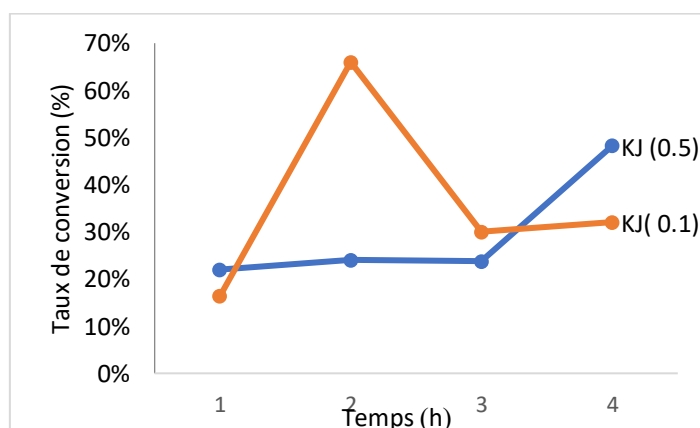




**Figure IV.34 :** Évolution du taux de conversion du styrène en fonction de la fraction du kaolin-H<sup>+</sup>

D'après la figure IV.34, la valeur maximale du taux de conversion (48%) a été obtenue pour une masse optimale du catalyseur  $KJ_t(0.1 M)$  de 0.15g, au-delà de cette valeur, le taux de conversion diminue, (Abdelkader rahmouni et coll. [24]), cependant, pour le catalyseur  $KJ_t(0.5 M)$  la valeur optimale du taux de conversion atteint 32 % pour une masse du catalyseur égale à 0.24g

#### IV .8.2 . Effet du temps de la réaction sur la polymérisation du styrène



**Figure IV.35 :** Évolution du taux de conversion de la réaction de polymérisation du styrène en fonction du temps.

Les résultats de la figure IV.35 montrent que la variation de la conversion en fonction du temps est régulière et rapide pour le catalyseur  $KJ_t(0.1M)$  par rapport à la conversion en

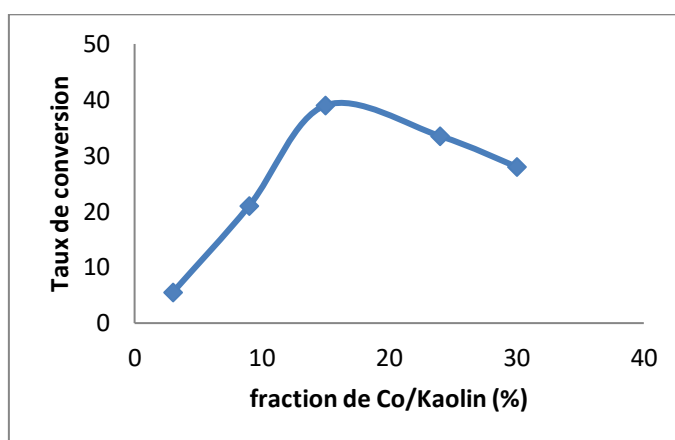
présence du  $KJ_t$  (0.5M).

Pour  $KJ_t$  (0.1M), la valeur optimale de la conversion (66 %) est atteinte au bout de 2 heures, quant à  $KJ_t$  (0.5M) la valeur optimale du taux de conversion est obtenue au bout de 4 heures.

La faible évolution de la conversion dans le cas du  $KJ_t$ (0.5M) est probablement due à la viscosité élevée du milieu.

#### IV .8.3. Effet de la quantité de catalyseur Co/kaolin sur la polymérisation de styrène

Pour le catalyseur Co/kaolin, nous appliquons le même protocole expérimental en changeant le catalyseur de la réaction avec les mêmes quantités.

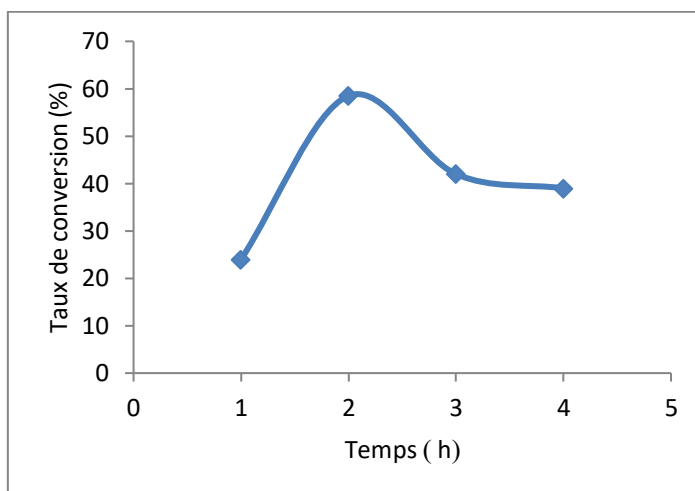


**Figure IV.36 :** Évolution de la conversion du styrène en fonction de la fraction du Co/kaolin

On constate que l'évolution de la conversion est lente pour les faibles proportions du catalyseur, puis sa croissance devient remarquable, la valeur maximale (39 %) est atteinte pour une masse de catalyseur égale à 0.15g, au-delà de cette valeur, la décroissance devient assez lente. Yahiaoui et coll. [25] ont obtenu des résultats similaires. Cette décroissance peut être due aux nombres de sites actifs initiateurs responsables de la polymérisation

#### IV .8.4. Effet du temps de la réaction sur la polymérisation du styrène

Pour le catalyseur Co/kaolin, le même protocole expérimental est appliqué en changeant le temps de la réaction avec les mêmes quantités.



**Figure IV.37** : Évolution du taux de conversion de la réaction de polymérisation du styrène en fonction du temps

D'après les résultats de la figure (IV.37), la variation de la conversion en fonction du temps est rapide, atteignant 58,5% au bout de 2 heures, puis elle diminue et au-delà de 3 heures elle devient relativement constante.

- Une étude comparative de l'activité catalytique a été réalisée entre les trois catalyseurs qui ont été préparés et le kaolin naturel, les résultats de cette comparaison sont regroupés dans le tableau IV.6 :

**Tableau IV.6** : Comparaison de l'activité catalytique des différents catalyseurs étudiés

Temps (min)	Masse du catalyseur (g)	Catalyseur	Taux de conversion %
90	0.15	KJ <sub>n</sub>	27
90	0.15	KJ <sub>t</sub> 0.1M	48.26
90	0.15	KJ <sub>t</sub> 0.5M	29
90	0.15	Co/kaolin	34.5

Les résultats illustrés sur le tableau (IV.6) montrent la comparaison de l'efficacité catalytique de nos catalyseurs (KJ<sub>n</sub>, KJ<sub>t</sub> (0.1M), KJ<sub>t</sub> (0.5M) et Co/kaolin) lors de polymérisation de styrène.

La valeur optimale du taux de conversion (48.26%) a été obtenue avec le catalyseur KJt (0.1M) au bout de 90 minutes suivi par le catalyseur supporté avec une valeur acceptable de 34.5%. Ce dernier a montré que l'activité de kaolin a augmenté lors de l'imprégnation avec le cobalt. L'introduction du cobalt dans le kaolin entraîne une amélioration de l'activité catalytique ce qui implique que l'acidité du catalyseur a fortement augmenté.

Nous pouvons faire une comparaison de ces résultats avec ceux portant sur l'utilisation du Kaolin de Mila (Ouis et coll. [26]) ainsi que ceux de Baghdadli et coll. [27] qui ont étudié la Maghnite-H<sup>+</sup>. Le Kaolin de Mila (fraction de 10%) a donné un taux de conversion de styrène inférieur à 40 % après deux heures de réaction, alors que le taux de conversion atteint 94% spontanément avec une fraction de 5% du catalyseur (Maghnite-H<sup>+</sup>).

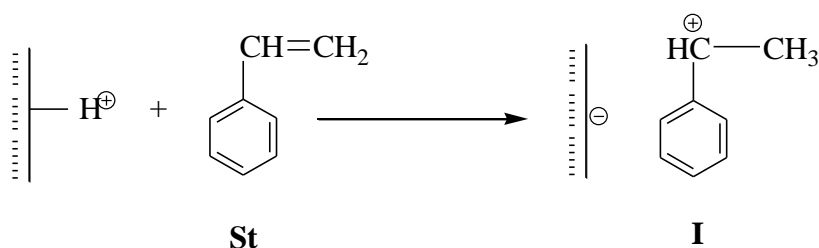
Nos résultats confirment l'activité catalytique de notre catalyseur (Kaolin -H<sup>+</sup>) dans la réaction de synthèse de polystyrène car après deux heures de temps de réaction, on obtient un taux de conversion de 66 % avec une fraction optimale du catalyseur qui est égale à 15 %.

Notre kaolin (KJ) est donc plus actif que celui de Mila, mais la Maghnite-H<sup>+</sup> est la plus active.

#### IV .9.Mécanisme réactionnel

La polymérisation du styrène peut être réalisée soit par voie ionique ou radicalaire, mais sur la base des résultats obtenus nous pouvons proposer le mécanisme réactionnel suivant [26] :

##### Amorçage

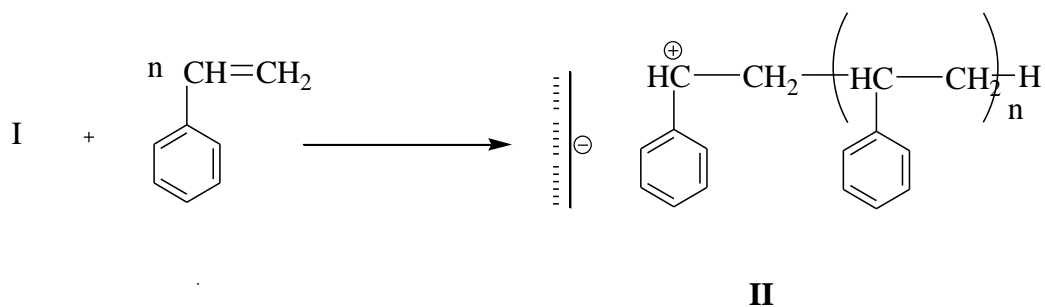


L'amorçage de la polymérisation du styrène se fait grâce à l'acidité du kaolin (sites acides de surface de bord)

##### Propagation

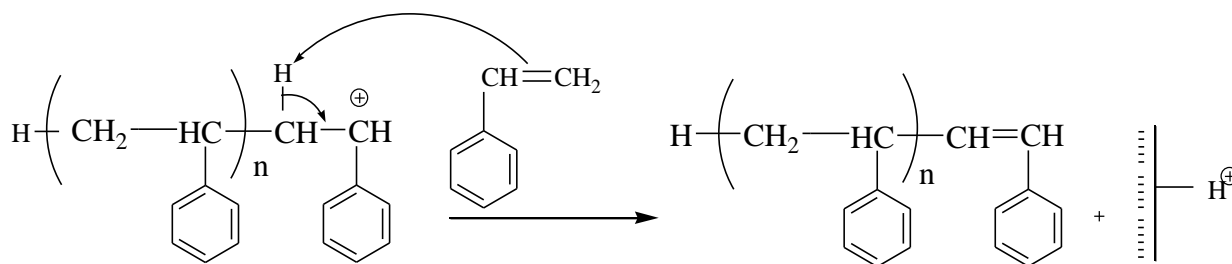
L'étape de propagation consisterait, en l'addition successive de molécules de styrène au centre

actif crée par les protons de bords :



### Terminaison

Dans l'étape de terminaison, il ya formation d'une double liaison à l'extrémité de la chaîne de polystyrène.

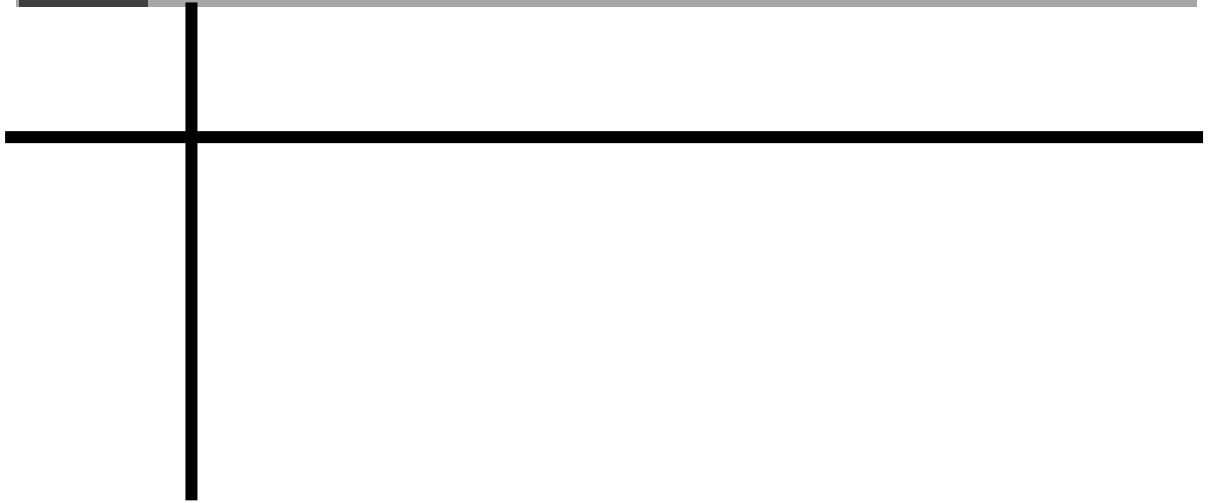


## Références bibliographique

- [1] S.Salvadir, J. Ponso, Construction and building Materials , 14 (2000)109-117.
- [2] A.Belarbi, étude de l'activité catalytique de sépiliote dans les réactions de synthèse du styrène et du tetrahydrofurane, Mémoire de magister université Mohamed Boudiaf Oran.(2012).
- [3] D.Durai, M.Prabaharam et al, precipitation method and characterization of cobalt oxide nanoparticles , Appl.phys.A. 123 (2017)264.
- [4] SH.WU.DH .Chen, J. interface Colloid Sci. 259 (2003)282-286.
- [5] G.W.Brindly, G.Brwn, crystal structure of clay minerals and their X-ray identification mineralogical, society London kaolinite Science . 143(1980)244-246.
- [6] A.Boulmokh, Y.Berredjem, K .Guerfi , A.Gheid, Research J.Applied Science. 2(4) (2007) 435.
- [7] N.Hezil et al, Elimination of chromium (VI) by adsorption onto natural and /or Modified Kaolinite Diffusion Foundations.18(2018)106-112.
- [8] S.Zen, F.Z. Elberrichi, Adsorption of tannery anionic dyes by modified kaolin from aqueous solution ,Desalination and water treatment DOI: 10.1080/19443994.2014.981218.
- [9] A.Oyewemi, controlled syntheses of Multi –Walled carbon nanotubes from Bimetallic Fe- Co catalyst supported on kaolin by chemical vapor deposition Method, Arabian journal for science and engineering .DOI :org /10.1007/s133369-018-03696-4
- [10] A.Boulmokh, Y.berredjem , K.Guerfi, A.Gheid, Etude de l'adsorption du bleu de Metylene sur un Kaolin Modifié Appartenant à la famille Hallysite, journal de la société Algérienne de chimie . 14 (1) (2004) 155-165.
- [11] S.Guendouz, Élimination du Cr VI en solution aqueuse par le kaolin de tamazert et forme de complexe, Thèse de doctorat université de Annaba .(2006).
- [12] S.Caillère et al, Mineralogie des argiles Masson.(1982).
- [13] W.W.Fan, X.D .Fan, W.Tian, X.Q .Liao, X.Q.Zhang, W.B.Mu, C.G.Kong, Poly(ethyleneglycol)-poly(tetrahydrofuran)-poly(ethyleneglycol)triblock

- copolymer synthesis, crystallization behavior and novel morphology, *eXPRESS Polymer Letters*. 7 (2013) 416-430.
- [14] N.Ouis, N.Benharrats, M. Belbachir, *C.R.chimie* .7(2004) 955.
- [15] Y.Li et al, Branched polytetrahydrofuran and (polytetrahydrofuran-co- $\epsilon$ -caprolactone) synthesized by janus polymerization: A novel Self-Healing Material. *Macromol.Chem.phys.* DOI/10.1002/macp.201600450.(2017).
- [16] J.Roncali, *Chemical Reviews* .97 (1997) 173.
- [17] P.W.Morgan, *Condensation Polymers: By Interfacial, and Solution Methods*, Wiley New York. (1995).
- [18] A.Belmokhtar, N.Sahli, A .Yahiaoui, M. Belbachir, Polycondensation of Pyrrole and Benzaldehyde Catalyzed by Maghnite-H<sup>+</sup>, *eXPRESS Polymer Letters*.1(2007) 443- 449.
- [19] F.Reguieg, N.Sahli, M.Belbachir, P.J.Lutz, One-step Synthesis of bis-Macromonomers of poly(1,3-dioxolane) catalyzed by Maghnite-H<sup>+</sup>, *Journal of Applied Polymer Science*. 99(2006) 3147-3152.
- [20] A.Yahiaoui, M.Belbachir, J.C . Soutif, L. Fotaine, *Materials letters* .59 (2005) 759-767.
- [21] M.Ayat et al, selective synthesis , characterization and kinetics studies of poly( $\alpha$ -Methystyrene) induced by Maghnite Na<sup>+</sup> clay (Algerian MMT) , *bulletin of chemical Reaction engineering catalysis* .11(3) (2016)376-388.
- [22] M.I.Rokhsana et al, Kaolin and bentonite catalysts efficiencies for the debutylation of 2-tert-butylphenol , *chemistry international*. 7 (1) (2021)21-29.
- [23] U.Lohse, P.Barbara, Y.Zeolite, acidity dependence on the S/Al ration, *The journal of physical chemistry* . 93 (1989) 3677-3683.
- [24] A.Rahnoumi et al, Mechanochemical synthesis and characterization of polyaniline catalysed by Maghnite -H<sup>+</sup> , *Recherch journal of Recent science*. 2 (10)(2013)1-5.
- [25] A.Yahiaoui, M.Belbachir, *Me'ndlev communications*.15 (2005) 242-244.
- [26] N.Ouis, Thèse de doctorat, université de Mohamed Boudiaf Oran .(2009) .
- [27] M.C.Baghdadli et al, Acid - Actived Algerien Montmorillonite as heterogeneous catalysts for cationic polymerization of styrene ,*Asian journal of chemistry* .28(6) (2016)1197-1204.

# C *Conclusion Générale*





## Conclusion générale

Nous avons étudié dans le cadre de cette thèse la polymérisation du tétrahydrofurane en présence de l'anhydride acétique et du styrène en utilisant des catalyseurs solides écologique à base d'argile (kaolins), les produits obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes spectroscopiques et d'analyse.

En conclusion, nous avons montré que :

L'activation de la polymérisation en masse par ouverture de cycle du THF par le kaolin de Guelma et celui de Jijel est possible.

La polymérisation du styrène a été menée avec succès par les catalyseurs kaolin-H<sup>+</sup> et Co/kaolin.

En l'absence de tout produit toxique non récupérable, le mécanisme d'amorçage semble de nature cationique.

Le kaolin traité par l'acide et le catalyseur supporté amorcent la polymérisation du styrène à température ambiante, cependant, les rendements restent moyens.

Le kaolin de Guelma-H<sup>+</sup> s'avère être le plus efficace pour la polymérisation de THF avec un rendement de 50,02%.

Pour la polymérisation du styrène, la valeur optimale du rendement a été obtenue par le kaolin-H<sup>+</sup> (0.1 M) de Jijel avec un rendement de 48.26% au bout de 90 min.

En raison de l'efficacité catalytique du catalyseur métallique supporté Co/kaolin, la réaction de polymérisation du styrène se traduit par un taux de conversion de 58.5 % au bout de 2h

Les mesures du gap optique ont mis en évidence le caractère isolant du polyTHF.

La diffraction des rayons X et les techniques d'analyse morphologique ont permis de confirmer la structure cristalline du polyTHF.

En perspective, il est envisagé d'utiliser les catalyseurs étudiés dans la synthèse d'autres monomères hétérocycliques et vinyliques en tenant compte de l'effet de la température et la fraction molaire de monomère, nous nous intéresserons également à la synthèse de nanocomposites polystyrène/argile et à l'amélioration des propriétés optiques du PolyTHF via différentes techniques de dopage.



Research Article

## Synthesis of Polytetrahydrofuran Using Protonated Kaolin as A Solid Acid Catalyst

Abdelhak Moumen<sup>1,2\*</sup>, Zhour Hattab<sup>1</sup>, Youghourta Belhocine<sup>2</sup>, Kamel Guerfi<sup>1</sup>,  
Nacer Rebbani<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Water Treatment and Valorization of Industrial Waste, Department of Chemistry,  
Faculty of Sciences, Badji-Mokhtar University, BP12, 23000, Annaba, Algeria

<sup>2</sup>Department of Petrochemical and Process Engineering, Faculty of Technology,  
University of 20 Août 1955 Skikda, Algeria

Received: 2<sup>nd</sup> May 2018; Revised: 28<sup>th</sup> November 2018; Accepted: 12<sup>nd</sup> December 2018;  
Available online: 30<sup>th</sup> April 2019; Published regularly: 1<sup>st</sup> August 2019

### Abstract

In this work, a non-toxic protonated kaolin clay exchanged with protons, was successfully applied as a solid acid catalyst for the polymerization of tetrahydrofuran (poly(THF)) at room temperature in the presence of acetic anhydride. Prior to using the kaolin as a catalyst, it was treated with HCl (0.1 M) and characterized using various analytical techniques. The amounts of catalyst and reaction time on the conversion of THF were investigated. Characterizations of nuclear magnetic Resonance of proton (1H-NMR), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray Diffraction (XRD), Optical Microscopy (OM), and Differential Scanning Calorimetry (DSC) techniques were used to examine the resulting polymer. X-ray characterization and DSC data indicated that the obtained poly(THF) is a highly crystalline substance. The results showed that protonated kaolin (kaolin-H<sup>+</sup>) has a high catalytic activity for the polymerization of THF with a conversion rate of 50.02% after 20 hours. Copyright © 2019 BCREC Group. All rights reserved

**Keywords:** polymer synthesis; cationic polymerization; protonated kaolin clay; polytetrahydrofuran

**How to Cite:** Moumen, A., Hattab, Z., Belhocine, Y., Guerfi, K., Rebbani, N. (2019). Synthesis of Polytetrahydrofuran Using Protonated Kaolin as A Solid Acid Catalyst. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 14 (2): 294-300 (doi:10.9767/bcrec.14.2.2605.294-300)

**Permalink/DOI:** <https://doi.org/10.9767/bcrec.14.2.2605.294-300>

### 1. Introduction

Many researchers have been interested in the polymerization of THF because of its industrial applications in the synthesis of plastic and fiber materials [1-8]. The polymerization can be initiated by electrophilic agents, such as: Brønsted acids (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, etc.) and Lewis acids (AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, OEt<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, etc.) [9]. However, the Brønsted acids were very harmful

protonic acids, corrosives, and expensive, while the Lewis acids required the use of a large amount. To overcome these drawbacks and to avoid the environmental pollution, the application of clean, economical, and efficient processes for the polymerization of THF requires immediate attentions. For this purpose, the use of non-toxic heterogeneous catalysts instead the mentioned homogenous catalysts can be an efficient solution method [10]. Regarding the application of heterogeneous catalysis for the polymerization process, over the last few decades, several research groups have valorized and applied some natural materials based on clays that have

\*Corresponding Author.

E-mail: [abdo\\_moumen@yahoo.fr](mailto:abdo_moumen@yahoo.fr) (A. Moumen),  
Telp: +213 7 91 89 29 95

been already used as solid catalysts for the polymerization of vinyl, heterocyclic and ester monomers [11-23]. Among these clay materials, the kaolin, a class of inexpensive and a new non-toxic cationic catalyst, exhibited much higher catalytic reactivities in different organic synthesis processes [10,24-25]. Many works have been devoted to the polymerization of heterocyclic monomers, such as: THF using clays as catalysts [22,26]. Recently, Ouis *et al.* [22] have studied the polymerization of THF using the kaolin of Tamazert (Mila, Algeria). The results of their research confirmed the high efficiency of kaolin for the THF polymerization where the conversion rate was 56% by the use of 15% of kaolin.

In the present study, a local kaolin obtained from the region of Guelma (north-eastern Algeria) is used as a solid catalyst in an attempt to enhance the process of THF polymerization. In order to reduce the reaction time and the amount of kaolin applied and to increase the conversion rate of THF by improving the catalyst acidity [27], the kaolin has been treated by HCl before its use. The kaolin used is whitish hydrothermal kaolin, much less plastic than most sedimentary clays and very refractor.

Two parameters were considered in the present study on the monomer conversion rate, the effect of the amount of catalyst and the reaction time. One of the most important advantages of the use of solid catalysts is certainly the easy separation of Kaolin-H<sup>+</sup> particles from the polymer after the reaction and therefore, can be regenerated and reused [28]. The kaolin used in this work has been characterized using different analytical methods such as X-Ray Fluorescence (XRF), FT-IR, Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area, and X-ray Diffraction (XRD) [29]. The obtained poly(THF) was identified and characterized using <sup>1</sup>H-NMR, FTIR, XRD, OM, and DSC.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Materials and Reagents

The materials and reagents needed in this study were obtained from the following sources: tetrahydrofuran (THF, 99%, BIOCHIM) was distilled over CaH<sub>2</sub> under argon atmosphere before use; acetic anhydride (98% BIOCHIM); hydrochloric acid (37% w/w Fluka) and methanol (99%); local kaolin clay was procured from ECVE (society of ceramic) Guelma (Eastern Algeria).

### 2.2 Preparation of the Catalyst (Kaolin-H<sup>+</sup>)

Kaolin-H<sup>+</sup> was prepared according to the procedure described in the literature [11], it has been washed respectively with distilled water and by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 70 °C. Acid treatment by HCl (0.1 M) until saturation was achieved over 2 days at room temperature. Kaolin-H<sup>+</sup> was then isolated by filtration and dried at 105 °C. This process was repeated until the disappearance of chloride ion by checking the filtrate by adding one drop of 0.1 M AgNO<sub>3</sub>.

### 2.3 Catalyst and Polymer Characterization

The details of the characterization techniques of catalyst (kaolin) by different methods (X-Ray Fluorescence (XRF), Fourier Transform Infra red spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area, and X-ray Diffraction (XRD)) were reported in our previous paper [29]. In the present paper, the chemical composition of the catalyst was determined with X-Ray Fluorescence (XRF) method using a Siemens type apparatus (SRS3000).

The chemical structure of the polymer was characterized according to the following procedure: <sup>1</sup>H-NMR spectra were obtained in CDCl<sub>3</sub> with a Bruker AC 250 spectrometer using tetramethylsilane (TMS) as an internal standard. The IR absorption spectrum was recorded by an FTIR-spectrometer THERMO SCIENTIFIC NICOLET IS 10. The value of *T<sub>m</sub>* was measured by a DSC 822 instrument from Mehler Toledo with a heating rate of 5 °C/min under nitrogen atmosphere. The X-ray diffraction spectrum was obtained using an X'pert-PROPANalytical diffractometer. Surface analysis was examined using optical microscope of Richter type with magnifications up to G1200 equipped with a video camera type LEICA and computer-controlled.

### 2.4 Synthesis of Poly(THF)

Synthesis of the poly(THF) was carried out in a two-necked flask. The procedure was realized by mixing of 10 g (0.138 mol) of THF with the kaolin at different weight ratios (g/g) ranging from 1 to 10% (1, 3, 5, 8, and 10%) and 0.3 g of acetic anhydride (3% of the weight of monomer). Preliminary tests were achieved to optimize the amount of acetic anhydride in the reactional mixture. The optimal ratio of acetic anhydride was 3% of the weight of monomer. The reactions were carried out with magnetic stirring under argon at room temperature for

different reaction times (3, 5, 10, 15, 20, and 24 h). The nomenclature of polymer samples obtained from this experiment is of the following form poly(THF)<sub>(mass fraction of kaolin)</sub><sub>(reaction time in h)</sub>. The kaolin was recovered by simple filtration. The polymer was precipitated into an excess of cold methanol and dried under vacuum.

### 3. Results and Discussion

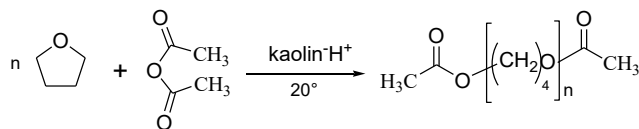
#### 3.1 Characterization of the Catalyst

The results of the elemental analysis of used Kaolin are presented in Table 1. The kaolin consists mainly of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and water which confirms the typical composition of hydrated aluminum silicates materials. The surface area of the kaolin treated with HCl is 56.45 m<sup>2</sup>/g. The results of the characterization of the kaolin by different methods (XRF, FTIR, SEM, TGA, BET, and XRD) were reported in our previous paper [29].

#### 3.2 Polymerization Reaction

THF is well known to be polymerized by protonic acid, in the presence of acetic anhydride. The cationic polymerization of THF was initiated in this work using kaolin-H<sup>+</sup> as a solid catalyst at room temperature; the reaction of the polymerization of THF can be summarized in Scheme 1.

The IR measurements of the product are in good agreement with the structure and composition of poly(THF) (Figure 1). Vibrations observed at 1740 cm<sup>-1</sup>, 2862 cm<sup>-1</sup>, and 1104 cm<sup>-1</sup> are respectively characteristic of C=O, CH, and CO groups. The vibrations at 995, 563, and 745 cm<sup>-1</sup> were attributed to the crystalline structure of poly(THF) [30]. The results deduced from the <sup>1</sup>H-NMR spectrum (Figure 2) confirm the structure of the poly(THF) resulting from the



Scheme 1. Polymerization of THF using kaolin-H<sup>+</sup>

polymerization and they adapted the results described by Ouis *et al.* [22].

Indeed the signals at 1.65 and 3.4 ppm correspond to the two groups (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), whereas those at 4.1 and 4.0 ppm correspond to the two groups (O = -CO- [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]), and finally those at 1.92 and 2 ppm are assigned to the two methyl groups. The thermogram of the poly(THF) (Figure 3) presents a DSC endothermic peak at 39.67 °C which corresponds to the melting temperature of the product. The presence of a fine single peak during melting process indicates that poly(THF) homopolymer is highly crystalline. The crystallinity rate of the sample X<sub>c</sub> is calculated from the relation: X<sub>c</sub> = ΔH<sub>m</sub>/ΔH<sub>m0</sub>. Where H<sub>m</sub> is the value of the enthalpy of melting of

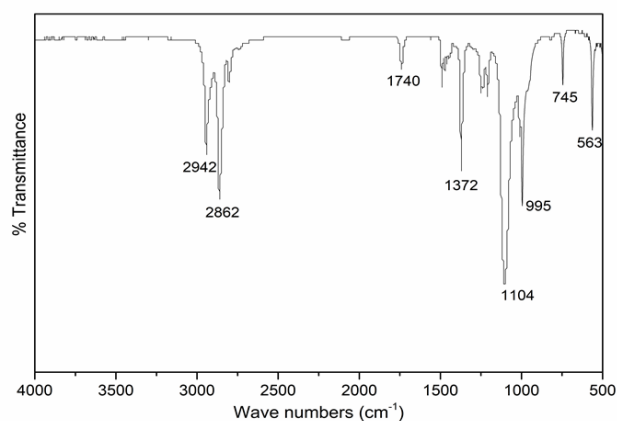


Figure 1. The FTIR spectrum of poly(THF)<sub>0.5\_5</sub>

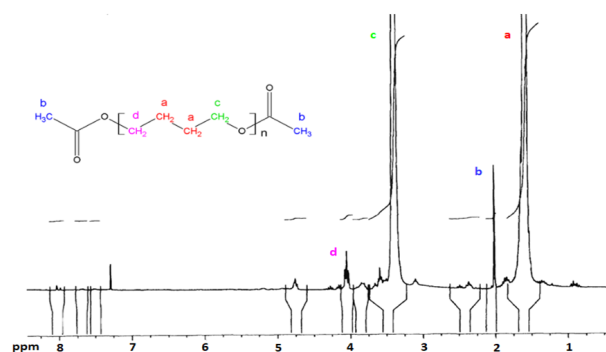


Figure 2. <sup>1</sup>H NMR spectrum of poly(THF)<sub>0.5\_20</sub>

Table 1. Elemental composition of the Kaolin of Guelma

Oxides	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	H <sub>2</sub> O
Weight (%)	43.82	0.20	36.90	0.23	0.03	0.025	18.51

the sample and  $H_{m0}$  the enthalpy of fusion of the polymer 100% crystalline. The literature melting enthalpy of a 100% crystalline poly(THF) sample is 175 J/g; the melting enthalpy of poly(THF) is 33.943 J/g, therefore its degree of crystallinity is 19.39%.

The X-ray diffraction provides information about the morphological state of poly(THF) polymer and its degree of crystallinity. The narrow peaks of the spectrum shown in Figure 4 confirm the good crystallinity of the poly(THF). Using the optical microscopy, a bright spherical regions indicating a semi-crystalline spherulitic morphology of poly(THF) were observed (Figure 5). The crystalline lamellae are separated from each other by the amorphous phase which appears black.

### 3.3 Catalyst Reactivity

The reactivity of the catalyst used in the polymerization of tetrahydrofuran was examined by studying the effect of kaolin- $H^+$  amount

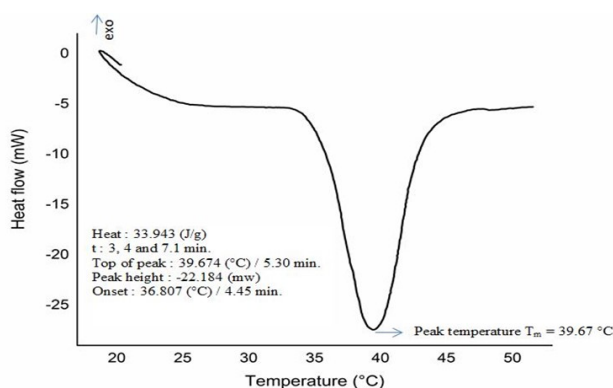


Figure 3. DSC Thermogram of poly(THF) 0.5\_20 with a heating rate of 5 °C/min

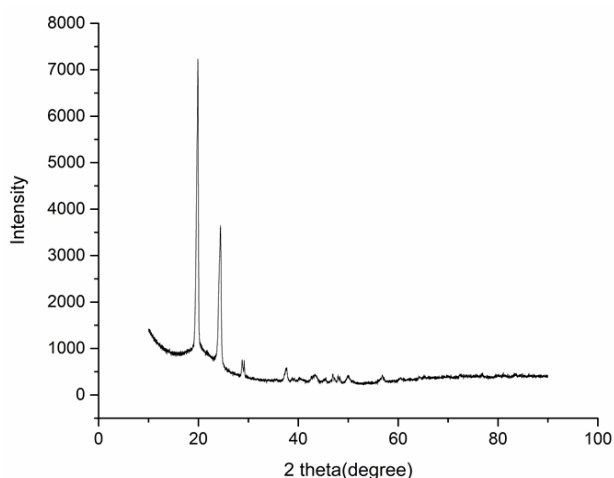


Figure 4. X-ray diffraction pattern of Poly(THF) 0.5\_5

and time on the conversion of tetrahydrofuran.

#### 3.3.1 Effect of the amount of Kaolin- $H^+$ on the conversion of the THF

Figure 6 shows that the variation of the weight ratio of kaolin from 1 to 10% (% of AA set at 3%) leads to an increase of the conversion rate of the monomer to the polymer. This study was carried out while keeping the amounts of the other reagents constant. When the amount of the catalyst increases, the number of active sites available for reaction is larger and therefore allows obtaining a rate of 50.02% with 8% of kaolin. However, an increase of the fraction of kaolin beyond 8% causes a sharp drop in the conversion rate from 50.02% to 10.1%. Similar results were found by Yahiaoui *et al.* [10] for the polymerization of cyclohexene oxide by Mag- $H^+$  and by Belmokhtar *et al.* [19] for the polycondensation of pyrrole and benzaldehyde catalysed by Maghnite- $H^+$ , and by Reguieg *et al.* [31] in one-step synthesis of Bis-macromonomers of poly(1,3-dioxolane) catalyzed by Maghnite- $H^+$ . The decrease in activity is mainly due to the difficul-

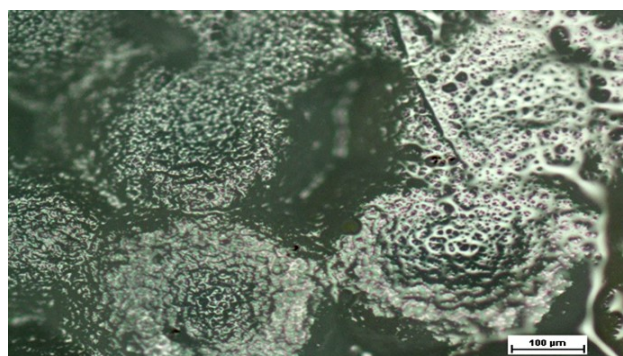


Figure 5. Optical microscopy images of poly(THF)

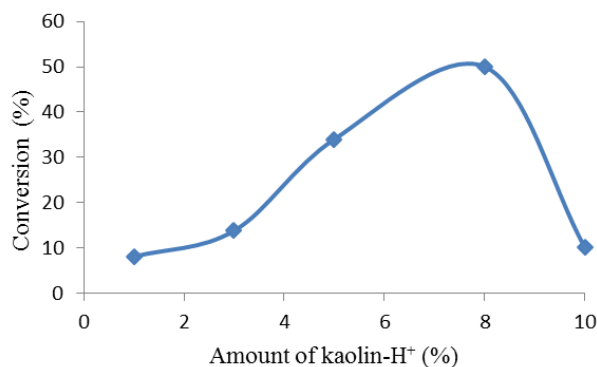


Figure 6. Evolution of the conversion of the THF as a function of the fraction of the kaolin- $H^+$

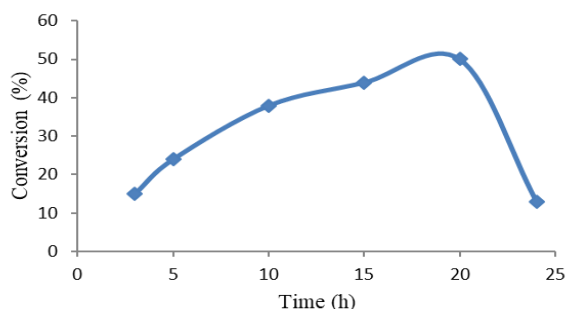


ties encountered by the reactants to approach and reach the active sites due to congestion. A large amount of catalyst (kaolin-H<sup>+</sup>) creates particle agglomerations, which reduces the total adsorption area and therefore a decrease in the catalytic activity.

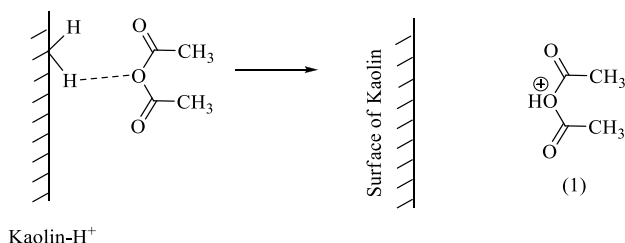
### 3.3.2 Effect of reaction time on the conversion of the THF

The study of the influence of reaction time on the conversion rate of the THF, Figure 7 showed that the maximum yield of 50.02% is obtained after 20 hours of reaction. The initiation of the polymerization of THF is not done directly by kaolin, the presence of acetic anhydride acts as a transfer agent which makes this polymerization feasible, this process is carried out in two sub-steps:

The first step begins with the protonic addition of treated kaolin to the acetic anhydride



**Figure 7.** Evolution of the conversion of the THF as a function of reaction time with a fraction of 8% kaolin



**Scheme 2.** Protonation of acetic anhydride

(Scheme 2) according to the following reaction. The second step is the nucleophilic attack of the protonated acetic anhydride by a monomer molecule involving the formation of a molecule of acetic acid (Scheme 3). The propagation step would be the opening of the ring of the molecule (a) to achieve a straight chain stable energetically. The stopping of the growth of the chain is the result of the presence of the acetic acid of the initiation stage (Scheme 4).

## 4. Conclusion

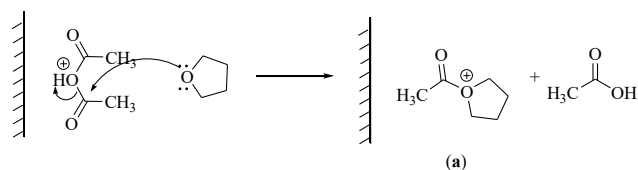
In summary, a successful synthesis of poly(THF) has been reported. The kaolin-H<sup>+</sup> used in this study has proved to be an effective catalyst for the ring opening polymerization reaction of THF. The various techniques used, such as: FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, DSC, optical microscopy and XRD, show that kaolin-H<sup>+</sup> initiates the polymerization process of THF by achieving 50.02% conversion rate and yields a crystalline polymer with a temperature of melting  $T_m$  of 39.67 °C. The optimum reaction conditions for the polymerization of THF are 8 wt% of kaolin-H<sup>+</sup> and 20 hours for the reaction time.

## Acknowledgement

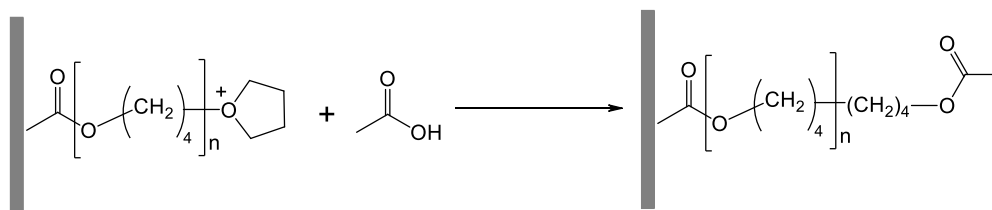
We thank all staff of laboratory of applied organic chemistry (LCOA), University of Annaba for their kind cooperation.

## References

- [1] Dale, J. (1993). The Contrasting Behaviour of Oxirane and Oxetane in Cationic Cyclooligomerization and Polymerization. *Tetrahedron*, 49: 8707-8725.



**Scheme 3.** Reaction between protonated acetic anhydride and THF monomer



**Scheme 4.** Ring-opening polymerization reaction of tetrahydrofuran

- [2] Won Kang, J., Kyoo Han, Y. (1997). Polymerization of Tetrahydrofuran with New Transition Metal Catalyst and its Mechanism:(p-Methylbenzyl)-O-Cyanopyridinium Hexafluoroantimonate. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 18: 433-438.
- [3] Clark, J.S., Elustondo F., Trevitt, G.P., Boyall, D., Robortson, J., Blake, A.J., Wilson, C., Stammen, B. (2002). Preparation of Cyclic Ethers for Polyether Synthesis by Catalytic Ring-Closing Enyne Metathesis of Alkynylethers. *Tetrahedron*, 58: 1973-1982.
- [4] Javakannan, M., Ramakrishnan, S. (2001). Recent Developments in Polyether Synthesis. *Macromolecular Rapid Communications*, 22: 1463-1473.
- [5] Shibayama, M., Takahashi, H., Nomura, S., Imai, M. (1998). Isothermal Crystallization of fend-Linkedpoly(Tetrahydrofuran) Networks. 3. Small-Angle Neutron Scattering. *Polymer*, 39: 3759-3766.
- [6] Aouissi, A., AL-Deyab, S.S., AL-Shehri, H. (2010). The Cationic Ring-Opening Polymerization of Tetrahydrofuran with 12-tungstophosphoric Acid. *Molecules*, 15: 1398-1407.
- [7] Niyomthai, T., Jongsomjit, B., Praserttham, P. (2018). Impact of AlCl<sub>3</sub> and FeCl<sub>2</sub> Addition on Catalytic Behaviors of TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>/THF Catalysts for Ethylene Polymerization and Ethylene/1-Hexene Copolymerization. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 13(3): 393-404. doi: 10.9767/bcrec.13.3.2116.393-404.
- [8] Kušan, J., Keul, H., Höcker, H. (2013). Block Copolymers Comprising a Polytetrahydrofuran Block and One or Two [5]-polyurethane Block(s): Synthesis and Characterization. *e-Polymers*, 1: 94-102. doi: 10.1515/epoly.2001.1.1.94.
- [9] Aouissi, A., AL-Deyab, S.S., AL-Shehri, H. (2010). Cationic Ring-Opening Polymerization of Tetrahydrofuran with Keggin-Type Heteropolycompounds as Solid Acid Catalysts. *Chinese Journal of Polymer Science*, 28: 305-310.
- [10] Yahiaoui, A., Belbachir, M., Soutif, J.C., Fontaine, L. (2005). Synthesis and Structural Analyses of poly (1,2-Cyclohexene Oxide) over Solid Catalyst. *Materials Letters*, 59: 759-767.
- [11] Kadokawa, J., Lwasaki, Y., Taqaya, H. (2002). Ring-Opening Polymerization of Lactones Catalysed by Ion-Exchanged Clay Montmorillonite. *Green Chemistry*, 4: 14-16.
- [12] Chandramohan, A., Mandhakini, M., Dinakaran, K., Alagar, M. (2012). Preparation and Characterization of Vinyl Ester Monomer-Toughened Epoxy-Clay Hybrid Nanocomposites: Thermal and Morphological Properties. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 17: 477-484.
- [13] Aslya, A., Harrane, A., Belbachir, M. (2016). Polymerization of DL-Lactide induced by Protonated Montmorillonite Clays as a Solid Catalyst: Mechanism Study. *Materials Research*, 19: 132-137.
- [14] Harrane, A., Meghabar, R., Belbachir, M. (2002). A Protons Exchanged Montmorillonite Clays as an Efficient Catalyst for the Reaction of Isobutylene Polymerization. *International Journal of Molecular Sciences*, 3: 790-800.
- [15] Yahiaoui, A., Belbachir, M. (2006). Ring-Opening Polymerization of Styrene Oxide with Maghnite -H<sup>+</sup> as Ecocatalyst. *Journal of Applied Polymer Science*, 100: 1681-1687.
- [16] Kherroub, D., Belbachir, M., Lamouri, S. (2018). Green Polymerization of Hexadecamethylcyclooctasiloxane Using an Algerian Proton Exchanged Clay Called Maghnite-H<sup>+</sup>. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 13: 36-46.
- [17] Ayat, M., Belbachir, M., Rahmouni, A. (2016). Selective Synthesis, Characterization and Kinetics Studies of poly( $\alpha$ -Methyl styrene) induced by Maghnite-Na<sup>+</sup> Clay (Algerian MMT). *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 11: 376-388.
- [18] Meghabar, R., Megherbi, A., Belbachir, M. (2003). Ecocatalyst for Cationic Polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone. *Polymer*, 44: 4097-4100.
- [19] Belmokhtar, A., Sahli, N., Yahiaoui, A., Belbachir, M. (2007). Polycondensation of Pyrrole and Benzaldehyde Catalyzed by Maghnite-H<sup>+</sup>. *eXPRESS Polymer Letters*, 1: 443-449.
- [20] Rahmouni, A., Belbachir, M. (2016). Green Synthesis of Cationic Polyacrylamide Composite Catalyzed by an Ecologically Catalyst Clay Called Maghnite-H<sup>+</sup> (Algerian MMT) Under Microwave Irradiation. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 11: 170-175.
- [21] Harrane, A., Naar, N., Belbachir, M. (2007). Ring-Opening Polymerization of Oxetane by the Use of a Montmorillonite Clay as Catalyst. *Materials Letters*, 61: 3555-3558.
- [22] Ouis, N., Benharrats, N., Belbachir, M. (2004). Synthèses de Polytétrahydrofurane Catalysées par le kaolin de tamazert. *Comptes Rendus Chimie*, 7: 955-962.
- [23] Kherroub, D., Belbachir, M., Lamouri, S. (2017). Synthesis and Characterization of Polyvinylmethylsiloxanes by Cationic Polymerization Using a Solid Green Catalyst. *e-Polymers*, 17: 439-448.



- [24] Hartati, H., Widati, A., Dewi, T., Prasetyoko, D. (2017). Direct Synthesis of Highly Crystalline ZSM-5 from Indonesian Kaolin. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 12: 251-255.
- [25] Dang, T.H., Chen, B.H., Lee, D.J. (2013). Application of Kaolin-based Catalysts in Biodiesel Production via Transesterification of Vegetable Oils in Excess Methanol. *Biore-source Technology*, 145: 175-181.
- [26] Benkenfoud, K., Harrane, A., Belbachir, M. (2012). Ring Opening Polymerization of Tetrahydrofuran Catalysed by Maghnite-H<sup>+</sup>. *Chinese Journal of Polymer Science*, 30: 56-62.
- [27] Kumar, S., Panda, A. K., Singh, R.K. (2013). Preparation and characterization of acids and alkali treated Kaolin clay. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 8: 61-69.
- [28] Ferrahi, M.I., Belbachir, M. (2003). Polycondensation of Tetrahydrofuran with Phthalic Anhydride induced by a Proton Exchanged Montmorillonite Clay. *International Journal of Molecular Sciences*, 4: 312-325.
- [29] Boulmouk, A., Berrejem, Y., Guerfi, K., Gheid A. (2007). Kaolin from Djebel Debbagh Mine, Guelma, Algeria. *Research Journal of Applied Sciences*, 2:435-440.
- [30] Fan, W.W., Fan, X.D., Tian, W., Liao, X.Q., Zhang, W.B., Mu, C.G.; Kong, J. (2013). Poly(ethyleneglycol)-poly(tetrahydrofuran)-poly(ethyleneglycol) triblock copolymer: synthesis, crystallization behavior and novel morphology. *eXPRESS Polymer Letters*, 7: 416-430.
- [31] Reguieg, F., Sahli, N., Belbachir, M., Lutz, P.J. (2006). One-step Synthesis of bis-Macromonomers of poly(1,3-dioxolane) catalyzed by Maghnite-H<sup>+</sup>. *Journal of Applied Polymer Science*, 99: 3147-3152.