



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique  
Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département des Sciences de la Matière  
Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme

de Master académique en

Filière : **Chimie**

Spécialité : **Chimie moléculaire**

Présentée par : **GADOUM Iman**

*Thème*

---

**Etude d'interaction de poly (2 éthyle- 2- oxazoline)  
par une argile vermiculite modifiée**

---

Soutenu le, 19/06/2022

**Devant le Jury :**

BOUCHETA Abbès	Président	M.C.B	Univ-Tissemsilt
BIDAOUI Mourad	Examineur	M.C.A.	Univ-Tissemsilt
BELHOCINE Mohamed	Encadreur	M.C.A.	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2021-2022

# AL-FATIHA

*{ Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très  
Miséricordieux (1)*

*Louange à Allah, Seigneur de l'univers (2). Le Tout  
Miséricordieux,*

*Le très Miséricordieux (3), Maître du Jour de la rétribution  
(4).*

*C'est Toi [Seul] que nous adorons, et c'est Toi [Seul] dont nous  
Implorons secours (5). Guide-nous dans le droit chemin (6),*

*Le chemin de ceux que Tu as comblés de faveurs,*

*Non pas de ceux qui ont encouru Ta colère,*

*Ni des égarés (7). }*



*"Dans la vie, rien n'est à craindre,  
tout est à comprendre."*

*[Marie CURIE]*

## Dédicace

# Didécace

*Grâce au dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.*

*Je dédie ce modeste travail à :*

- ♥ *Mes chers **parents** : {Mohamed} et {Fatima} qui ont tout sacrifié pour moi, Grâce à eux que je suis là, et Grâce à eux que je serais loin. ils restent toujours dans mon cœur.*
- ♥ *Mes chers frères {Fathi} Et {Ayoub} qui sont mes bras.*
- ♥ *Ma chère sœur : {Soumia} Mon âme sœur.*
- ♥ *Toute ma famille.*
- ♥ *Toute mes amis surtout : {Fatima}*
- ♥ *Mon encadreur {BELHOCINE Mohamed} qui m'a aider pendant la réalisation de ce travail.*
- ♥ *L'ensemble des mes enseignants et mes collègues de Université de Tissemsilt.*
- ♥ *Et enfin à tous qui m'ont aidé et m'ont donné leur soutien de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.*

# Iman

# Remerciement

Je remercie **ALLAH** le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je tiens à exprimer mes profondes gratitude à tous les personnes qui m'ont donné leur soutien directement ou indirectement pour réaliser ce travail et qu'ils se sont intéressés au succès de cette modeste étude de près ou de loin. Particulièrement :

✓ Les membres de jury :

Mr. BOCHETA Abbès « Le président de mon mémoire ».

Mr. BIDAOUI Mourad. « L'examineur de jury de mon mémoire ».

Mr. BELHOCINE Mohamed. « L'encadreur de mon mémoire ».

- ✓ Monsieur le directeur de université de Tissemsilt, le monsieur le doyen de la faculté des sciences et des technologies, le monsieur le chef de département des sciences de la matière et en particulier : le monsieur le chef de domaine SM le Pr. DAHMANI, et le monsieur le chef de spécialité de master : chimie moléculaire.
- ✓ Tous les enseignants de département des sciences de la matière de l'université de Tissemsilt pendant les cinq ans d'étude.
- ✓ Enfin, je voudrais remercier ma famille, mes amis et mes parents pour leur soutien durant ces années d'étude. Que ce travail rende hommage à leur dévouement et à leur affection.

**Iman**

# *Liste des abréviations et des sigles*

## **Listes des abréviations et des sigles :**

**CEC** : Capacité d'Echange Cationique

**T** : La Couche Tétraédrique

**O** : La Couche Octaédrique

**ADN** : Acide Désoxyrébonucléique

**CMC** : La Concentration Micellaire Critique

**PVC** : Polychlorure De Vinyle

**Vt** ;Vermiculite

**M** : Montmorillonite

**MWY** : Montmorillonite Wyoming

**DRX** : Diffraction Des Rayon X

**PMMA** : Le Poly (Méthacrylite De Méthyle)

**PET** : Polyéthylène Et Polyster

**TG** : La Température De Fusion

**PVA** : L'alcool Polyvinylique

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire

**IRTF** : Spectroscopie Infrarouge A Transformée De Fourier

**ATG** : Analyse Thermique Gravimétrique

**MEB** : Microscopie Electronique A Balayage

**M** : Masse

# Liste des figures et tableaux

## Liste des figures :

Figure. I. 1. Schématisation d'un feuillet, d'une couche et d'un plan d'atomes.....	8
Figure. I. 2.(a) Tétraèdre [TO4] ; (b) couche tétraédrique. Oa et Ob se réfèrent à apicale et basale des atomes d'oxygène, respectivement. a et b indiquent les paramètres de maille. ....	9
Figure. I. 3. Structure de la couche octaédrique [10]. ....	9
Figure. I. 4. Représentation d'un feuillet trioctaédrique (a) et dioctaédrique. ....	10
Figure. I. 5. Classification des types d'argile par leur structure [15]. ....	11
Figure. I. 6. Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite)[17]. ....	13
Figure. I. 7. Microscopie électronique à balayage de la kaolinite [10]. ....	14
Figure. I. 8. Représentation schématique de la structure de la smectite [18]. ....	15
Figure. I. 9. Micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage de la montmorillonite-Na [10]. ....	15
Figure. I. 10. Représentation de la structure du feuillet de chlorite[10]. ....	16
Figure. I. 11. Micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage de chlorite [10]. ....	17
Figure. I. 12. Phyllosilicates interstratifiés régulièrement et au hasard. A et B sont des couches avec périodicité différente le long de la direction c [9]. ....	18
Figure. I. 13. (a) : représente double couche (Gouy-Chapmann). (b) : Transport des éléments colloïdes [22]. ....	20
Figure. I. 14. Vermiculite brute. [33] ....	22
Figure. I. 15. Représentation schématique de la structure cristalline de la vermiculite [34]. ....	23
Figure. I. 16. Diagramme structural de la vermiculite [36]. ....	24
Figure. I. 17. structure de la montmorillonite [40]. ....	26
Figure. II. 1. Elaboration d'un nanocomposite en solution [1]. ....	34
Figure. II. 2. nanocomposite produit par polymérisation in-situ d'un monomère [12]. ....	35
Figure. II. 3. Elaboration de nanocomposites par voie directe en masse [12]. ....	36
Figure. II. 4. Différents types de nanocomposites [1]. ....	37

## *Liste des figures et tableaux*

Figure. II. 5. Modèle proposé pour le chemin de diffusion tortueux en zigzag dans un nanocomposite polymère-argile exfolié lorsqu'il est utilisé comme barrière gazeuse.....	39
Figure. II. 6. Modèle schématique de la synthèse d'un polymère. La lettre n est appelée « degré de polymérisation. ....	41
Figure. II. 7. Les différentes classes de copolymère. ....	43
Figure. II. 8. structure de Polymère semi-cristallin.....	46
Figure. II. 9. Allongement à la rupture du polymère [33].....	50
Figure. II. 10. Module de Young du polymère [33]. ....	50
Figure. II. 11. La ténacité du matériau polymère [33]. ....	51
Figure. II. 12. La structure moléculaire de poly (2-éthyl-2-oxazoline) (POEX). ....	52
Figure. II. 13. La polymérisation cationique par ouverture de cycle de 2-éthyl-2-oxazoline. Mécanisme en trois étapes : étape d'initiation (a), de propagation(b) et de terminaison (c) [41]. ....	53
Figure. III. 1. Mode de purification de la vermiculite naturelle. ....	60
Figure. III. 2. Image représentative de la centrifugeuse. ....	60
Figure. III. 3. Protocole de sédimentation. ....	61
Figure. III. 4. Protocole d'échange d'une Vermiculite homoionique.....	62
Figure. III. 5. Spectre de DRX d'une vermiculite purifié (V-brute) et échangée avec le cation compensateur (Na <sup>+</sup> ). ....	64
Figure. III. 6. Spectre DRX d'une vermiculite sodique (V-Na) et intercalée avec le PEOX (V-PEOX).....	65
Figure. III. 7. Spectre infrarouge des échantillons : (a) : Poly (2-éthyl-2-oxazoline) ; (b) : Vermiculite sodique (V-Na) et (c) : Vermiculite intercalée avec le PEOX (V-PEOX). ....	67
Figure. III. 8. Diffractogrammes DRX de nos échantillons. (M) désigne : montmorillonite et (Q) : quartz. ....	68
Figure. III. 9. Spectres infrarouge en mode ATR de : PEOX (vert) ; M-Na (noir) ; M-PEOX (rouge). ....	70
Figure. III. 10. Diffractogramme DRX d'une montmorillonite et vermiculite sodique intercalée par PEOX. ....	71

# *Liste des figures et tableaux*

## **Liste des tableaux :**

<b>Tableau. I. 1. Classification des phyllosilicates, x représente la charge du feuillet par unité structurale [14].</b> .....	<b>12</b>
<b>Tableau. I. 2. Capacité d'Echange Cationique des principales familles argileuses [18].</b> .....	<b>18</b>
<b>Tableau. I. 3. Surface spécifique de quelques particules argileuses [20].</b> .....	<b>19</b>
<b>Tableau. II. 1. Les températures de transition vitreuse de certains polymères [33].</b> .....	<b>48</b>
<b>Tableau. III. 1. La composition chimique de la vermiculite brute.</b> .....	<b>59</b>



# Sommaire

# Sommaire

## **Sommaire :**

Liste des figures : .....	ii
Liste des tableaux : .....	4
Introduction générale .....	1
Références bibliographiques.....	3
Chapitre I : Synthèse bibliographique sur argiles .....	Error! Bookmark not defined.
I.1. Préambule : .....	6
I.2. Les argiles : .....	6
I.2.1. Généralités : .....	6
I.2.2. Définition : .....	6
I.3. Structure des argiles : .....	7
<input type="checkbox"/> La couchetétraédrique : .....	8
<input type="checkbox"/> La coucheoctaédrique : .....	9
I.4. Classification des minéraux argileux : .....	10
I.4.1. Minéraux de type 1/1 : .....	13
I.4.2. Minéraux de type 2/1 : .....	14
I.4.3. Minéraux de type 2/1/1 : .....	16
I.4.4. Les minéraux interstratifiées : .....	17
I.5. Propriétés des argiles : .....	18
I.5.1. Capacité d'échange cationique CEC : .....	18
I.5.2. La surface spécifique : .....	19
I.5.3. La densité de charge spécifique : .....	19
I.5.4. Propriétés colloïdales : .....	19
I.5.5. Charge des surfaces argileuses : .....	20
<input type="checkbox"/> La charge permanente : .....	20
<input type="checkbox"/> La charge variable : .....	20

# Sommaire

I.6. Intérêt des argiles : .....	21
I.7. Vermiculite : .....	22
I.7.1. Origine, structure et propriétés : .....	23
I.8. La montmorillonite : .....	25
I.8.1. Structure de la montmorillonite : .....	25
I.10. Conclusion : .....	27
I.11. Références bibliographiques : .....	28
Chapitre II : Les argiles nano composites à matrix polymère .....	32
II.1. Introduction : .....	32
Partie A : Les nanocomposites argile/polymère : .....	32
1. Introduction : .....	32
2. Définition : .....	33
2.1. Nanocomposites : .....	33
a. Le renfort ou la charge : .....	33
3. Procédés d'élaborations des nanocomposites : .....	34
3.1. Méthode de mélange de solutions : .....	34
3.2. La polymérisation in situ : .....	35
3.3. Mélange dans le polymère fondu : .....	35
4. Les différents types de nanocomposites argile/polymère : .....	36
4.1. Microcomposite (Structure à phases séparées) : .....	36
4.2. Nanocomposite intercalé : .....	37
4.3. Nanocomposite exfolié : .....	37
5. Propriétés des nanocomposites : .....	38
5.1. Stabilité thermique : .....	38
5.2. Propriétés barrière : .....	38
5.3. Propriétés mécaniques : .....	39
6. Applications des nanocomposites : .....	39

# Sommaire

<b>Partie B : Généralités sur les polymères :</b> .....	<b>40</b>
<b>1. Introduction :</b> .....	<b>40</b>
<b>2. Définitions :</b> .....	<b>40</b>
<b>2.1. Polymère :</b> .....	<b>40</b>
<b>2.3. La polymérisation :</b> .....	<b>41</b>
<b>3. Classification des polymères :</b> .....	<b>41</b>
<b>3.1. Selon leurs origines :</b> .....	<b>41</b>
<input type="checkbox"/> <b>Polymères naturels :</b> .....	<b>42</b>
<input type="checkbox"/> <b>Polymères synthétiques :</b> .....	<b>42</b>
<b>3.2. Selon leurs Structures :</b> .....	<b>42</b>
<input type="checkbox"/> <b>Homopolymères :</b> .....	<b>42</b>
<input type="checkbox"/> <b>Copolymères :</b> .....	<b>42</b>
<b>a. Les copolymères à structure homogène :</b> .....	<b>42</b>
<b>b. Les copolymères à structure hétérogène :</b> .....	<b>42</b>
<b>3.3. Selon leur composition chimique :</b> .....	<b>43</b>
<b>3.4. Selon leur comportement thermique :</b> .....	<b>43</b>
<b>3.4.1. Les thermoplastiques :</b> .....	<b>43</b>
<b>3.4.2. Les polymères thermodurcissables :</b> .....	<b>44</b>
<b>3.4.3. Les polymères élastomères :</b> .....	<b>44</b>
<b>3.5. Selon leur domaine d'application :</b> .....	<b>45</b>
<input type="checkbox"/> <b>Les polymères structuraux :</b> .....	<b>45</b>
<input type="checkbox"/> <b>Les polymères fonctionnels :</b> .....	<b>45</b>
<b>4. Propriétés des polymères :</b> .....	<b>45</b>
<b>4.1. Les Propriétés physiques :</b> .....	<b>45</b>
<b>4.1.1. Le poids moléculaire :</b> .....	<b>45</b>
<b>4.1.2. Cristallinité du polymère :</b> .....	<b>46</b>
<b>4.2. Les Propriétés thermiques :</b> .....	<b>47</b>

# Sommaire

4.2.1. Point de fusion et température de transition vitreuse : .....	47
4.3. Propriétés mécaniques des polymères : .....	48
4.3.1. Résistance à la contrainte : .....	49
□ Facteurs affectant la résistance des polymères : .....	49
a. Masse moléculaire : .....	49
b. Réticulation : .....	49
c. Cristallinité : .....	49
4.3.2. Pourcentage d'allongement à la rupture (allongement ultime) : .....	49
4.3.3. Module d'Young (module d'élasticité ou module de traction) : .....	50
4.3.4. Ténacité : .....	51
5. Poly (2-éthyl-2-oxazoline) : .....	51
5.1. Définition : .....	51
5.2. Propriétés : .....	52
5.3. Synthèse de PEOX : .....	52
II.2. Conclusion : .....	55
II.3. Références bibliographiques : .....	56
III.1.INTRODUCTION .....	59
III.2.TRAITEMENT DE LA VERMICULITE BRUTE .....	59
III.3.PREPARATION DE LA VERMICULITE HOMOIONIQUE .....	59
1. Sédimentation : .....	59
2. Echange cationique .....	62
III.4.Intercalation du poly (2-éthyl-2-oxazoline) PEOX dans la vermiculite (V-Na) .....	63
III.5. Intercalation de PEOX par une montmorillonite sodique (M-Na).....	63
III.5. Résultats et discussion .....	63
III.5.1.Diffraction des rayons X (DRX) .....	63
III.5.1.1. Principe.....	63
III.5.2. Spectroscopie infrarouge en mode ATR (IRTF-ATR).....	65

# Sommaire

III.5.2. Etude de l'effet de type d'argile sur l'intercalation de PEOX.....	67
III.5.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) .....	67
III.5.2.1.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge en mode ATR (IRTF-ATR).....	68
III.5.3. Etude comparative structurale de l'intercalation de BZT dans une montmorillonite et vermiculite sodique. ....	70
Conclusion.....	72
Références bibliographiques.....	73
Conclusion générale :.....	75
ملخص .....	77
Résumé .....	77
Summary:.....	77



Introduction

Générale

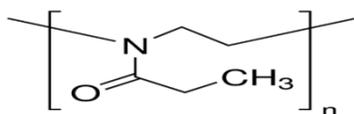
# Introduction générale

## Introduction générale

Les argiles sont considérées aujourd'hui comme étant des matériaux adsorbants les plus utilisées, en raison de sa perméabilité élevée, sa surface spécifique élevée, son comportement de gonflement, son adsorption et sa capacité d'échange cationique élevée (CEC) [1]. Elles sont utilisées dans diverses applications telles que l'hydrogéologie, le génie civil, le génie pétrolier, sciences de l'environnement et pour des applications biologiques et catalyse [2]. Ces argiles sont de type alumino-silicate de type 2: 1 avec une structure cristalline présentant une alumine octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques de silice [2, 3]. En raison de la substitution isomorphe de  $Al^{+3}$  par  $Si^{+4}$  dans la couche tétraédrique et de  $Mg^{+2}$  par  $Al^{+3}$  dans la couche octaédrique, la charge négative sur la surface d'argile est compensée par des cations échangeables tels que  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $K^+$  ... etc. [2].

L'intercalation de cations échangeables dans l'espace interfoliaire avec différentes molécules organiques, en particulier des polymères solubles, donne ce que l'on appelle les nanocomposites polymère-argile. Ces matériaux présentent des propriétés mécaniques et barrières très remarquablement améliorées, des stabilités thermiques et chimiques et d'excellentes propriétés diélectriques [2,4, 5]. Les nanocomposites polymère-argile sont appliqués dans de nombreuses applications telles que les biomatériaux, les fluides électro-rhéologiques, les matériaux anti corrosion, les fils moléculaires, les dispositifs électrochimiques, l'industrie pharmaceutique et bien d'autres domaines [2, 6, 7].

Ces dernières années, le poly (2-éthyl-2-oxazoline ; Peox) a reçu une grande attention [8-17], en raison de sa biocompatibilité, de sa non-toxicité et de ses excellentes propriétés physiques et chimiques [18-20]. Le peox est un polymère amorphe qui inhibe une bonne solubilité dans l'eau et les solvants organiques avec une excellente stabilité thermique, une fabrication facile à l'état fondu et une miscibilité élevée avec divers thermoplastiques courants [19]. Les performances et la stabilité chimique de ce polymère sont supérieures lorsque comparées à celles des polymères couramment utilisés. éthylène-glycol) [16, 21]. En particulier, Peox a à l'extrémité le groupe amide (-N-) reliant le squelette et sur l'extrémité de la chaîne latérale le groupement (-C = O)



# *Introduction générale*

Le Peox est utilisé dans diverses applications telles que les applications biologiques, et biomédicales, i.e. les médicaments, les protéines, les microparticules, les microsphères ou les microbilles, les capsules ou films couche par couche, les micelles [18, 13, 21, 22].

La présente étude sert à élaborer et étudier les propriétés physico-chimiques de nano composite poly (2-éthyl-2-oxasoline)/ vermiculite et faire une comparaison avec celle de la montmorillonite.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

- ❖ Le premier chapitre de ce travail est consacré à une étude bibliographique dans laquelle nous donnons, des généralités sur les argiles, ses structures, ses propriétés et ses différentes applications d'une façon générale et la vermiculite en particulier.
- ❖ Dans la première partie de deuxième chapitre, nous présentons des différents concepts sur les nanocomposite argile / polymère et ces applications. Des généralités sur les polymères et en particulier le poly (2-éthyl-2-oxasoline) est l'objectif de la deuxième partie de ce chapitre.
- ❖ Le troisième chapitre représente dans la première partie, les méthodes de préparations de nos échantillons. Les différents résultats obtenus sont discutés dans la deuxième partie de ce chapitre.
- ❖ Enfin, un réassemblage de tous les résultats est donné dans la conclusion générale.

# *Introduction générale*

## **Références bibliographiques**

- [1] M. Belhocine, A. Haouzi, G. Bassou, T. Phou, D. Maurin, J. L. Bantignies, F. Henn, Isothermic heat of water adsorption and desorption in homoionic alkaline-earth montmorillonites, *Chemical Physics*, 501 (2018), 26-34.
- [2] M. Belhocine, A. Haouzi, Abdelkader Ammari, Y. Chaker, G. Bassou, On the effect of Benzethonium intercalation process: Structural and dielectric properties of exchanged montmorillonite. *Colloids and Surfaces A*, 577(2019), 224–230.
- [3] M.A. Khedr, A.I. Waly, A.I. Hafez, H. Ali, Synthesis of Modified Chitosan- Montmorillonite Nanocomposite, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 6, (2012) 216-226.
- [4] T. T. Zhua, Ch. H. Zhoua, F. B. Kabwea, Q. Q. Wua, Ch. Sh. Lid, J. R. Zhang, Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites, *Applied Clay Science*, 169 (2019), 48–66.
- [5] W. Sun, L. Li, E. A. Stefanescu, M. R. Kessler, N. Bowler, Dynamics of poly(methyl methacrylate)–montmorillonite nanocomposites: A dielectric study, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 410 (2015), 43–50.
- [6] U. U. Ozkose, C. Altinkok, O. Yilmaz, O. Alpturk, M. A. Tasdelen. In-situ preparation of poly(2-ethyl-2-oxazoline)/clay nanocomposites via living cationic ring-opening polymerization, *European Polymer Journal*, 88(2017), 586–593.
- [7] I. Khelifa, A. Belmokhtar, R. Berenguer, A. Benyoucef, E. Morallon, New poly(o-phenylenediamine)/modified-clay nanocomposites: A study on spectral, thermal, morphological and electrochemical characteristics, *Journal of Molecular Structure*, 1178 (2019), 327-332.
- [8] B. Trzebick, N. Koseva, V. Mitova, A. Dworak, Organization of poly(2-ethyl-2-oxazoline)-block-poly(2-phenyl-2-oxazoline) copolymers in water solution, *Polymer* 51 (2010) 2486-2493.
- [9] A. Colombo, F. Gherardi, S. Goidanich, J. K. Delaney, E. R. de la Rie, M. C. Ubaldi, L. Toniolo, R. Simonutti, Highly transparent poly(2-ethyl-2-oxazoline)-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings for the conservation of matte painted artworks, *RSC Adv.*, (2015), 5, 84879.

## *Introduction générale*

- [10] S. Hendessi, P. T. Güner, A. Miko, A. L. Demirel, Hydrogen bonded multilayers of poly(2-ethyl-2-oxazoline) stabilized silver nanoparticles and tannic acid, *European Polymer Journal*, 88 (2017), 666–678.
- [11] B. Stubbe, Y. Li, M. Vergaelen, S. V. Vlierberghe, P. Dubruel, K. D.Clerck, R. Hoogenboom, Aqueous electrospinning of poly(2-ethyl-2-oxazoline): Mapping the parameter space, *European Polymer Journal*, 88 (2017), 724–732.
- [12] R. Konefał, J. Spěváček, P. Černoch, Thermoresponsive poly(2-oxazoline) homopolymers and copolymers in aqueous solutions studied by NMR spectroscopy and dynamic light scattering, *European Polymer Journal*, 100 (2018), 241–252.
- [13] Z. Altıntaş, E. Adatoz, A. Ijaz, A. Miko, A. L. Demirel, Self-assembled poly(2-ethyl-2-oxazoline)/malonic acid hollow fibers in aqueous solutions, *European Polymer Journal*, 120 (2019) 109222.
- [14] L. Plet, G. Delecourt, M. Hanafi, N. Pantoustier, G. Pembouong, P. Midoux, V. Bennevault, Ph. Guégan, Controlled star poly(2-oxazoline)s: Synthesis, characterization, *European Polymer Journal*, 122 (2020) 109323.
- [15] D. Pizzi, J. Humphries, J. P. Morrow, N. L. Fletcher, C.A. Bell, K. J. Thurecht, K. Kempe, Poly(2-oxazoline) macromonomers as building blocks for functional and biocompatible polymer architectures, *European Polymer Journal*, 121 (2019) 109258.
- [16] B. A. Drain, C. R. Becer, Synthetic approaches on conjugation of poly(2-oxazoline)s with vinyl based polymers, *European Polymer Journal*, 119 (2019) 344–351.
- [17] T.U. Kirilaa, A.V. Smirnova, A.S. Filippov, A.B. Razina, A.V. Tenkovtsev, A.P. Filippov, Thermosensitive star-shaped poly-2-ethyl-2-oxazine, Synthesis, structure characterization, conformation, and self-organization in aqueous solutions, *European Polymer Journal*, 120 (2019) 109215.
- [18] A. Riabtsevaa, L. I. Kaberova, L. Noirez, V. Ryukhtinc, C. Nardind, B. Verbraekene, R. Hoogenboome, P. Stepaneka, S. K. Filippov, Structural characterization of nanoparticles formed by fluorinated poly(2-oxazoline)-based polyphiles, *European Polymer Journal*, 99 (2018), 518–527.

## *Introduction générale*

- [19] J.H. Sung, D.C. Lee, Molecular shape of poly(2-ethyl-2-oxazoline) chains in THF, *Polymer*, 42 (2001) 5771-5779.
- [20] G. K. Abilova, D. B. Kaldybekov, E. K. Ozhmukhametova, A. Zh. Saimova, D.S.Kazybayeva, G. S. Irmukhametova, V. V. Khutoryanskiy, Chitosan/poly(2-ethyl-2-oxazoline) films for ocular drug delivery: formulation, miscibility, *in vitro* and *in vivo* studies, *European Polymer Journal*, 116 (2019), 311–320.
- [21] A. Podevyn, K. Arys, V. R. de la Rosa, M. Glassner, H. Richard, End-group functionalization of poly(2-oxazoline)s using methyl bromoacetate as initiator followed by direct amidation, *European Polymer Journal*, 120 (2019), 109273.
- [22] E. Cagli, E. Ugur, S. Ulasan, S. Banerjee, I. Erel-Goktepe, Effect of side chain variation on surface and biological properties of poly(2-alkyl-2-oxazoline) multilayers, *European Polymer Journal*, 114 (2019), 452–463.

Chapitre I

Synthèse  
bibliographique  
sur les argiles

# *Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles*

## **I.1. Préambule :**

Dans ce chapitre, nous détaillons la nomenclature et les différentes structures des argiles au sens large pour accéder ensuite aux propriétés des argiles gonflantes (montmorillonites). Nous allons présenter le matériau étudié et ses interactions avec l'eau ainsi que la séquence d'hydratation des argiles généralement proposée dans la littérature. On conclura cette partie par l'aspect thermodynamique du phénomène d'adsorption-désorption, on citera en particulier comment déterminer la chaleur isostérique. Ce paramètre permettra de mieux comprendre et suivre la cinétique du processus d'adsorption-désorption.

## **I.2. Les argiles :**

### **I.2.1. Généralités :**

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, leur bas coût, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, et de la plasticité, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [1]. Les argiles gonflantes sont aussi très connues par leur capacité à retenir un ensemble de molécules organiques et elles sont donc utilisées dans le processus de filtration.

### **I.2.2. Définition :**

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes ; argiles et minéraux argileux (en anglais Clay and Clay Mineral) et qui sont utilisés dans des contextes très différents. Le terme "argile" se réfère maintenant à tout matériau qui présente un comportement plastique lorsqu'il est mélangé avec de l'eau, tandis que les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (comme le quartz par exemple) [2].

Le terme Argile trouve son origine dans le mot grec Argilos dont la racine Argos signifie blanc. L'argile est une matière première depuis la plus haute antiquité dans toutes les civilisations ; c'est ainsi que les plus anciennes céramiques du monde ont été découvertes sur les berges

# *Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles*

du fleuve Amour en Russie orientale. Il y a une certaine ambiguïté dans la définition du terme argile. Georgius Agricola (1494-1555), le fondateur de la géologie, était apparemment le premier avoir formalisé une définition de l'argile. Le dernier effort dans cette direction a été fait après cinq siècles plus tard par la nomenclature commune comités (JNCs) de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) et la Société des Minéraux des argiles (CMS). Les JNCs ont défini les argiles comme étant des minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés[3,4, 5]. Quand ces matériaux contiennent suffisamment de silicates dont la structure cristalline se présente sous forme de feuillets, ils peuvent être assimilés à la famille des phyllosilicates. Toutefois une définition, plus minéralogique, considère les argiles comme une sous famille des phyllosilicates[3, 4, 6].

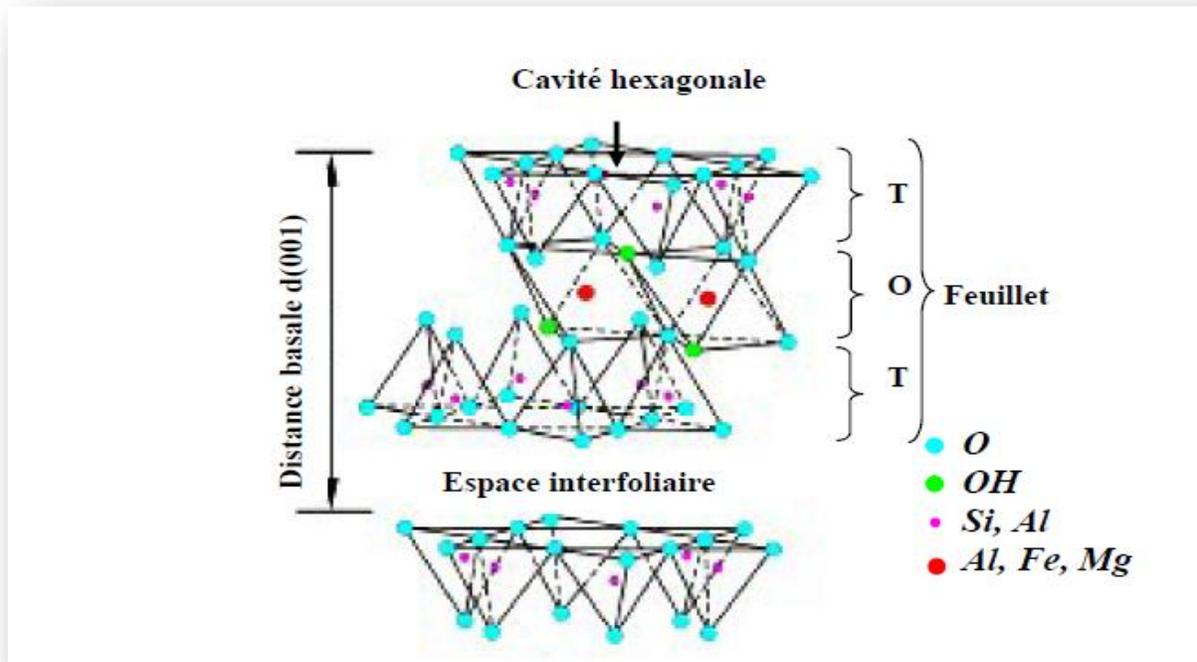
Du point de vue chimique, ce sont des silicates d'alumine hydratés, comprenant le plus souvent en outre, des alcalins, des alcalino-terreux et du fer.

Autant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines tel que carbonates, feldspars et quartz [4].

## **I.3. Structure des argiles :**

En 1980, les comités de nomenclature de l'A.I.P.E.A. ont fixé une standardisation des termes structuraux[4, 6]. Les termes : plan, couche, et feuillet se réfèrent à des arrangements plus ou moins épais d'atomes et sont utilisés de la manière suivante :

- une couche est une combinaison de plans
- un feuillet est une combinaison de couches, comme représenté sur la Figure I-1.
- La zone se situant entre les feuillets est appelée zone interfoliaire et peut contenir des cations, de l'eau, des cations hydratés, des molécules organiques ou des feuillets entiers....

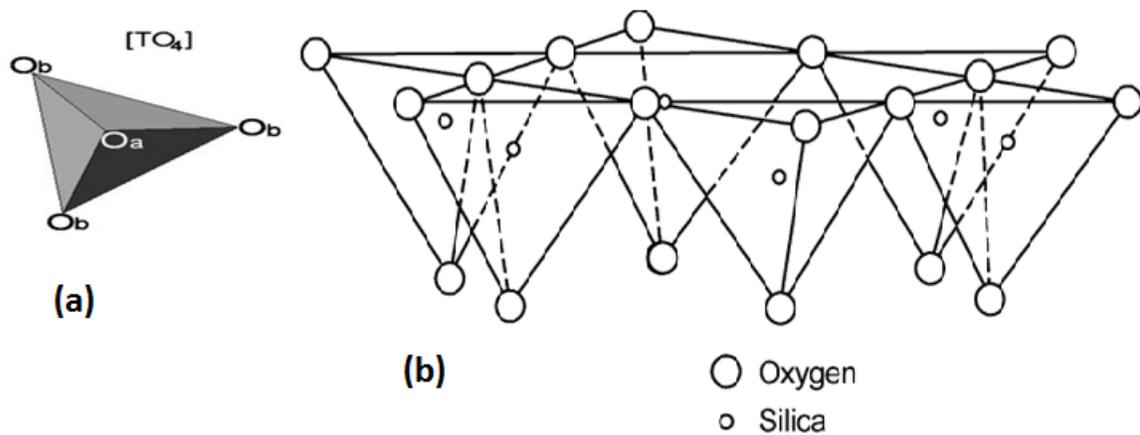


**Figure. I. 1. Schématisation d'un feuillet, d'une couche et d'un plan d'atomes.**

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés. Ces minéraux ont une morphologie lamellaire en raison de l'agencement des atomes dans la structure[7]. Ils sont formés par un empilement de feuillets, chacun étant formé par un arrangement de deux types de couches, l'une tétraédrique (T) à base de silice, et l'autre octaédrique (O) à base d'hydroxyde d'aluminium.

➤ **La couche tétraédrique:**

L'atome dominant dans le tétraèdre est le cation  $\text{Si}^{+4}$ , mais le cation  $\text{Al}^{+3}$  peut se placer également sur ce site [7]. Les tétraèdres  $(\text{SiO}_4)^{-4}$  sont liés par la mise en commun de trois sommets sur quatre (oxygène basaux, le quatrième étant l'oxygène apical). Grâce au partage d'atomes d'oxygènes, les tétraèdres sont liés l'un à l'autre pour former une maille hexagonale et forment une couche composée de 6 tétraèdres comme le montre la figure. I-2. La distance oxygène-oxygène est égale à 2,55 Å ; l'espace disponible pour l'ion de silicium est de 0,55 Å, et l'épaisseur de la couche dans les structures de minéraux argileux est 4,63Å [8].

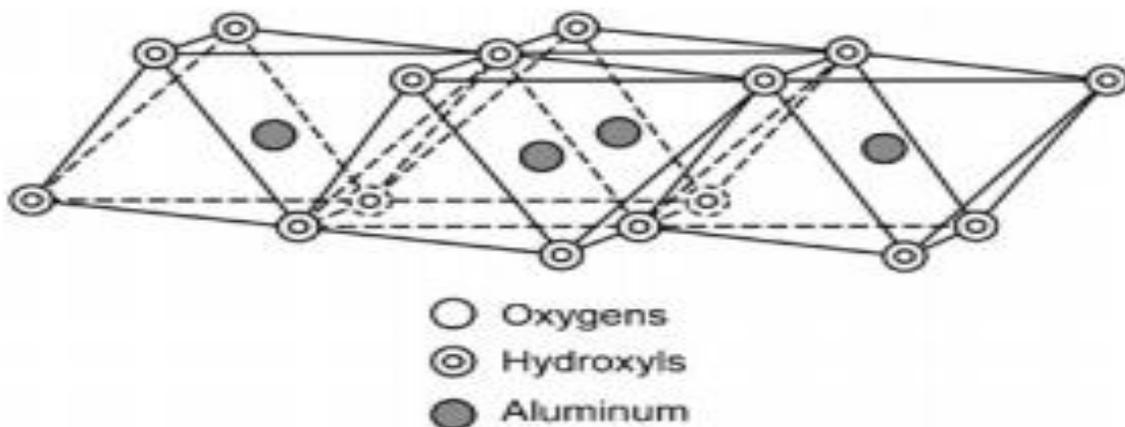


**Figure. I. 2.** (a) Tétrahédre  $[TO_4]$ ; (b) couche tétraédrique.  $O_a$  et  $O_b$  se réfèrent à apicale et basale des atomes d'oxygène, respectivement.  $a$  et  $b$  indiquent les paramètres de maille.

➤ **La couche octaédrique:**

Elle est composée d'aluminium ou de magnésium coordonné avec des atomes d'oxygène ou des groupes hydroxyle en formant l'octaèdre [8, 9]. Dans certains cas, d'autres cations sont présents au lieu de  $Al^{+3}$  et  $Mg^{+2}$ , tel que  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Mn^{+2}$ .....

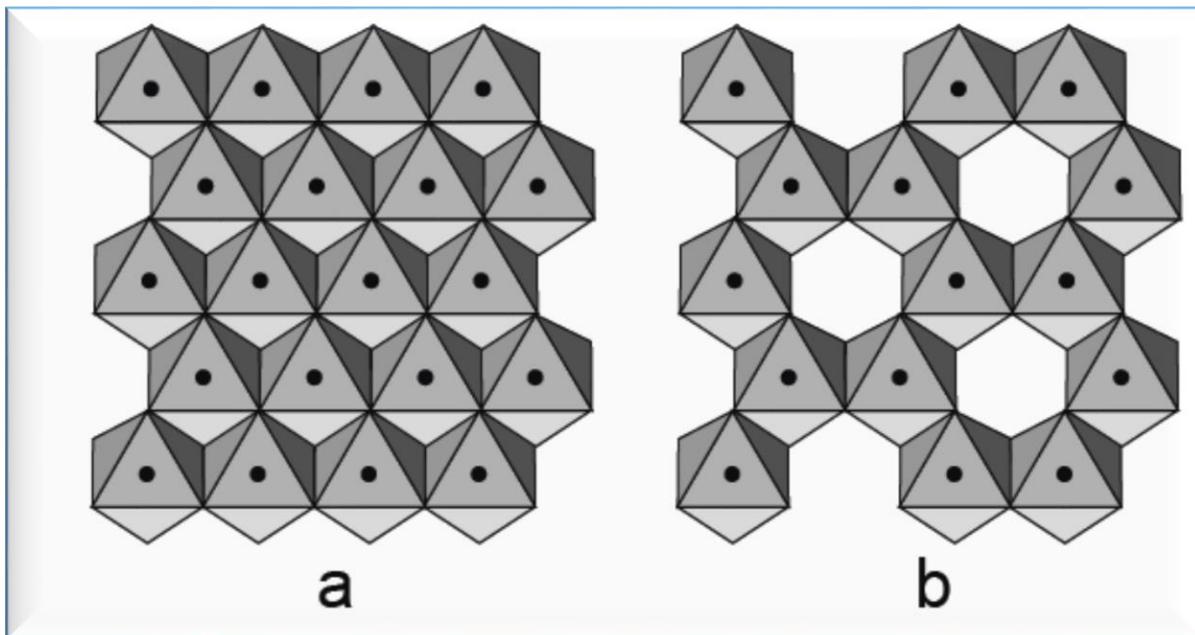
Les octaèdres sont reliés entre eux par des anions communs et forment une couche plane (figure.I-3). La distance oxygène-oxygène est de 2,60 Å, et l'espace disponible pour le cation coordonné octaédrique est 0,61 Å. L'épaisseur de la couche est de 5,05 Å dans les argiles[8].



**Figure. I. 3.** Structure de la couche octaédrique [10].

# Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles

Si tous les sites octaédriques sont occupés, principalement par les cations bivalents, chaque anion est partagé entre trois octaèdres voisins ; la couche est dite trioctaédrique (figure I.4a). Si les cations des octaèdres sont principalement trivalents, deux sites sur trois sont occupés ; chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins ; la couche est dite dioctaédrique (figure I-4b) [9]. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans la couche tétraédrique ( $\text{Si}^{+4} \rightarrow \text{Al}^{+3}, \text{Fe}^{+3}$ ) et /ou octaédrique ( $\text{Al}^{+3} \rightarrow \text{Mg}^{+2}, \text{Fe}^{+2}$ ) [11]. La substitution est dite isomorphe car les dimensions du feuillet restent quasi inchangées. Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé par des cations compensateurs [12, 13]. Il peut arriver aussi que les substitutions entraînent une charge globalement positive de la couche et ainsi la présence d'anions compensateurs. Cette caractéristique est un élément essentiel qui explique une partie des propriétés des argiles.



***Figure. I. 4. Représentation d'un feuillet trioctaédrique (a) et dioctaédrique (b).***

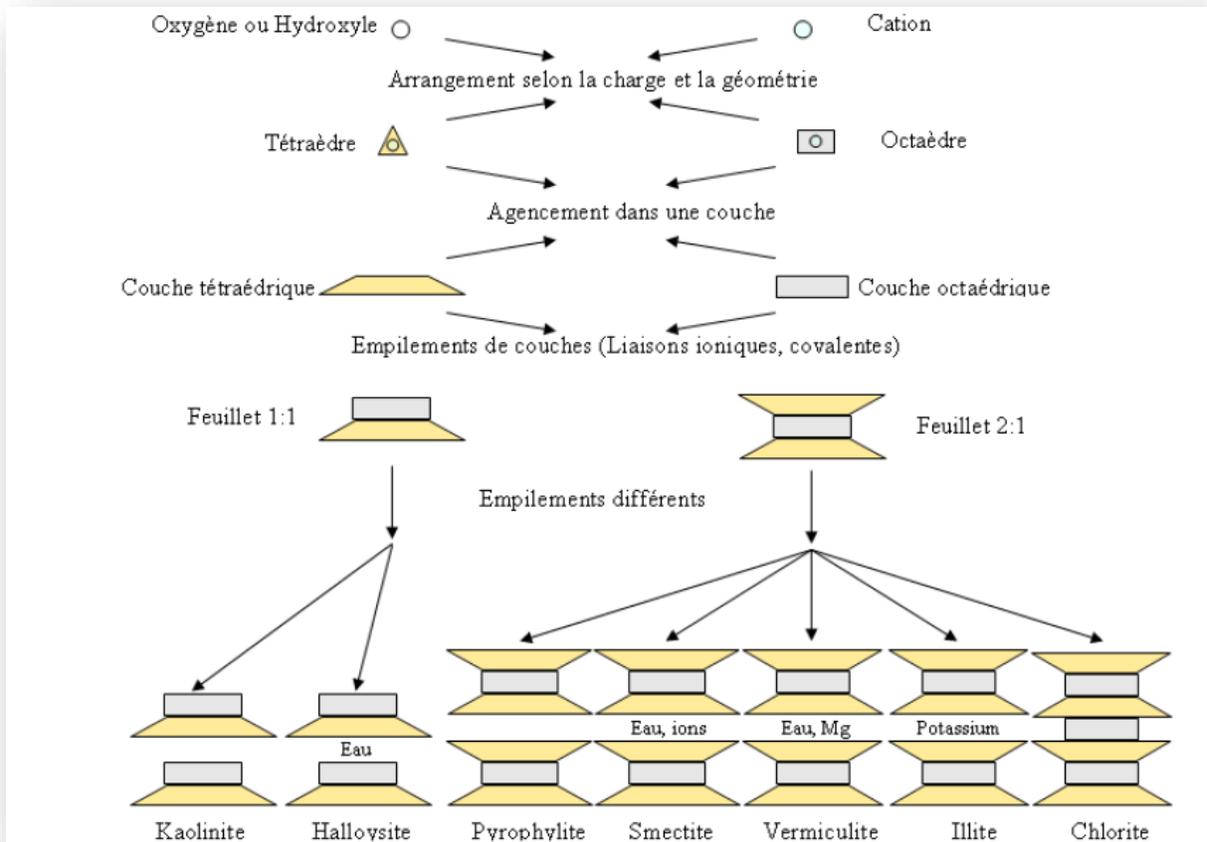
## **I.4. Classification des minéraux argileux :**

Les principaux critères de classification des minéraux argileux sont basés sur les paramètres suivants :

- Type de feuillet (T/O ou 1 :1, T/O/T ou 2 :1 , T/O/T/O ou 2 :1 :1) ; (figure I-5)
- La charge de la couche (tableau I-1)

# Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles

- Le caractère dioctaédrique ou trioctaédrique ;
- Le type de l'espèce dans l'espace interfoliaire [14].



***Figure. I. 5. Classification des types d'argile par leur structure [15].***

# Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles

**Tableau. I. 1. Classification des phyllosilicates,  $x$  représente la charge du feuillet par unité structurale [14].**

Type de feuillet	Élément dans la couche interfoliaire-charge	groupe	Caractère de la couche octaédrique	Espèce
<b>1 :1 TO</b>	Aucun ou H <sub>2</sub> O (x.0)	Serpentine-kaolin	Trioc-taédrique	Lizardite, berthierine, amesite, cronstedtite, nepouite, kellyite, fraipontite, brindleyite
			Dioc-taédrique	Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite
			Di-trioc-taédrique	Odinite
<b>2 :1 TOT</b>	Aucun (x.0)	Talc-pyrophyllite	Trioc-taédrique	Talc, willemseite, kerolite, pimelite
			Dioc-taédrique	Pyrophyllite, ferripyrophyllite
	Cations échangeables hydratés (x.0,2-0,6)	Smectite	Trioc-taédrique	Saponite, hectorite, sauconite, stevensite, swinefordite
			Dioc-taédrique	Montmorillonite, beidellite, nontronite, volkonskoite
	Cations échangeables hydratés (x.0,6-0,9)	Vermiculite	Trioc-taédrique	vermiculite trioc-taédrique
			Dioc-taédrique	Vermiculite dioc-taédrique
	Cations monovalents non hydratés (x.0,6-1)	Mica vrai	Trioc-taédrique	Annite, phlogopite, lepidolite, aspidolite
			Dioc-taédrique	Muscovite, celadonite, paragonite
	Cations divalents non hydratés (x.0,8-2)	Mica fragile	Trioc-taédrique	Clintonite, kinoshitalite, bityite, anandite
			Dioc-taédrique	Margarite, chernykhite
<b>2 :1 TOT/ O</b>	Couche hydroxyde (x=variable)	Chlorite	Trioc-taédrique	Clinochlore, chamosite, pennantite, nimite, baileychlore
			Dioc-taédrique	Donbassite
			Di-Trioc-taédrique	Cookeite, sudoite

Il existe d'autre classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) qui s'appuie sur les grandes données

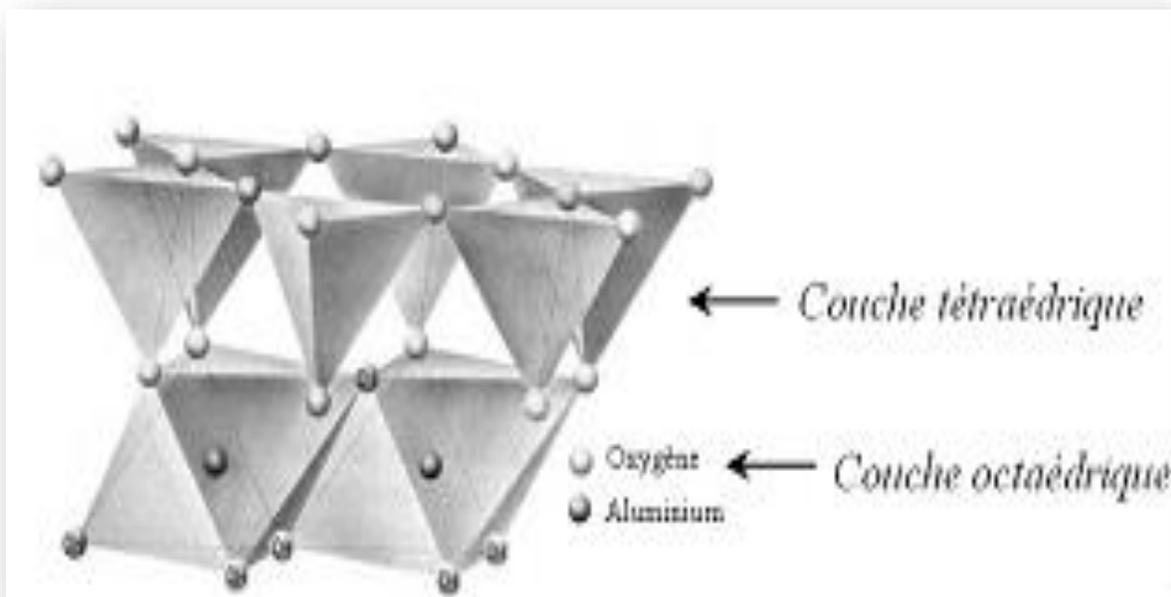
# Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles

structurales. Ainsi, sur la base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, et l'épaisseur on distingue 4 groupes :

- Les minéraux de type 1/1,
- Les minéraux de type 2/1,
- Les minéraux de type 2/1/1,
- Les minéraux interstratifiés.

## **I.4.1. Minéraux de type 1/1:**

Les minéraux de type 1/1 sont constitués par l'empilement des feuillets formés par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique dans leur structure [16](figure I-6). Ils ont une épaisseur égale à 7 Å. L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet est électriquement neutre. La cohésion des feuillets est assurée par des ponts hydrogènes. La kaolinite est le minéral le plus connue dans ce groupe. Elle possède un caractère dioctaédrique de formule générale  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . La forme de la kaolinite est constituée de plaques et d'empilements pseudo-hexagonaux (figure I-7).



**Figure. I. 6. Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite)[17].**

Figure I.6 :

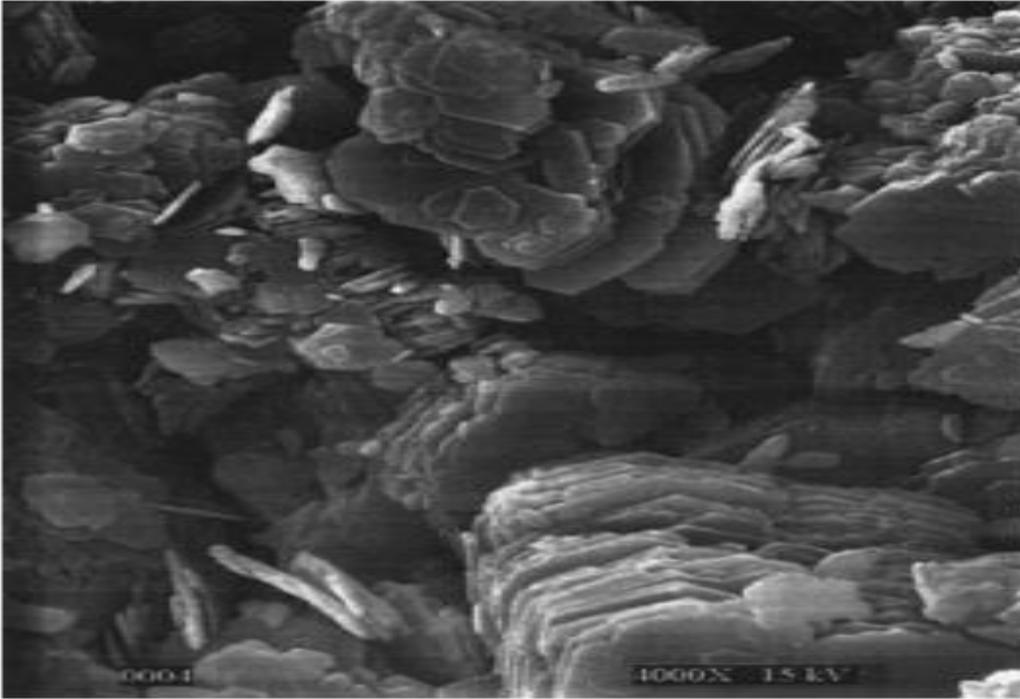
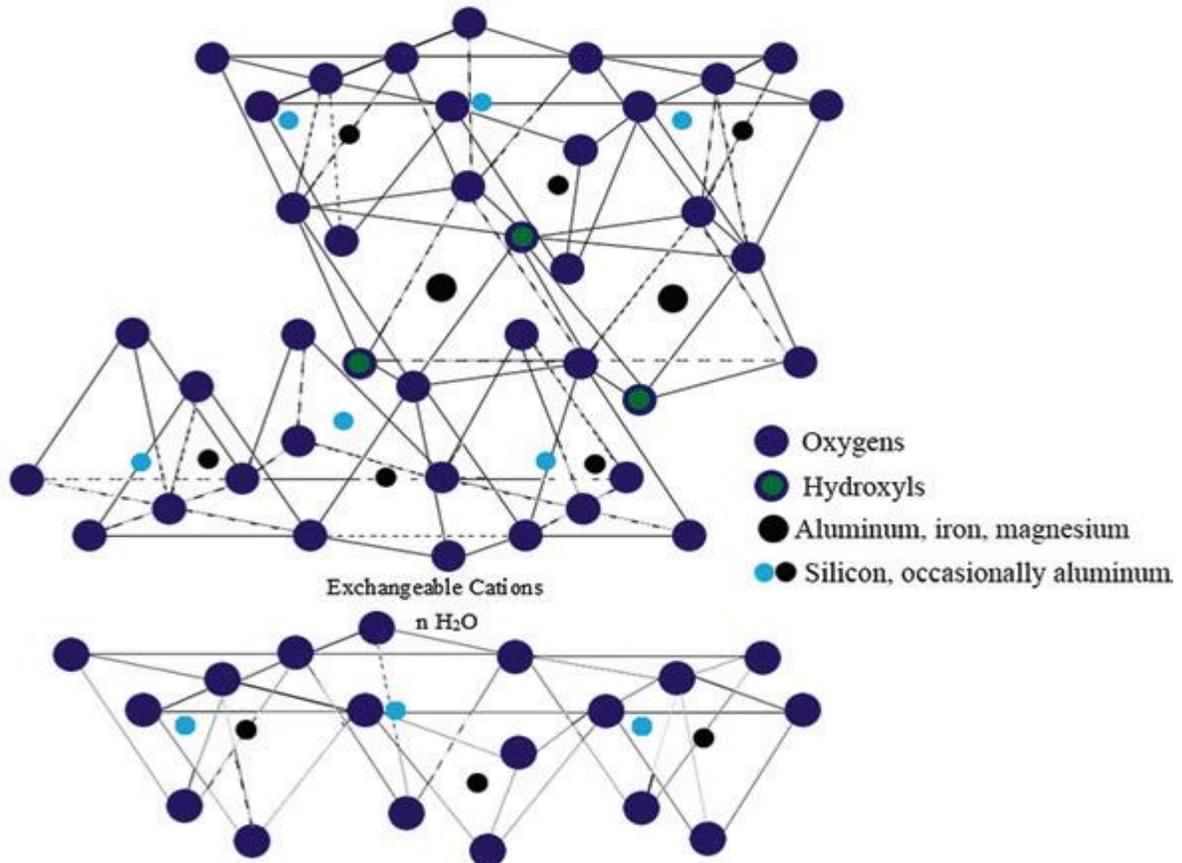


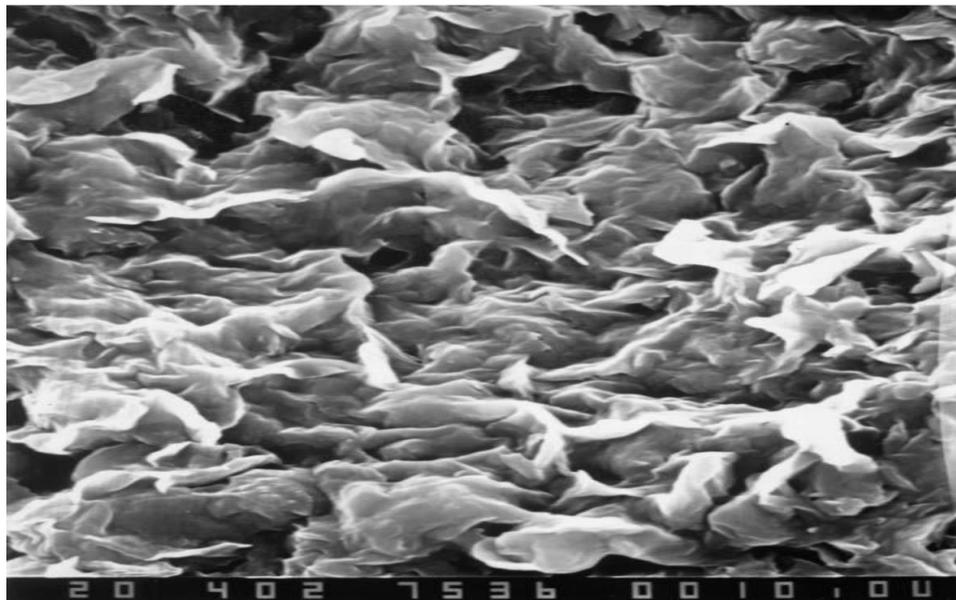
Figure. I. 7. Microscope électronique à balayage de la kaolinite [10].

## I.4.2. Minéraux de type 2/1 :

Les unités de cristal (couches) de ces minéraux sont caractérisées par une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (Te-Oc-Te) (figure I-8). Ils ont une épaisseur égale à 10 Å. A ce type correspondent les groupes du talc, les smectites, les saponites, les vermiculites et les micas. Les exemples les plus connus sont les smectites, parmi eux la montmorillonite et la beidellite. Elles sont connues par leur expansion intercalaire et leurs gonflements lorsqu'elles sont hydratées. L'eau pénètre dans l'espace intercalaire et force les feuillets à s'écarter [16]. La figure I-9 illustre la structure lamellaire d'une montmorillonite sodique.



*Figure. I. 8. Représentation schématique de la structure de la smectite [18].*

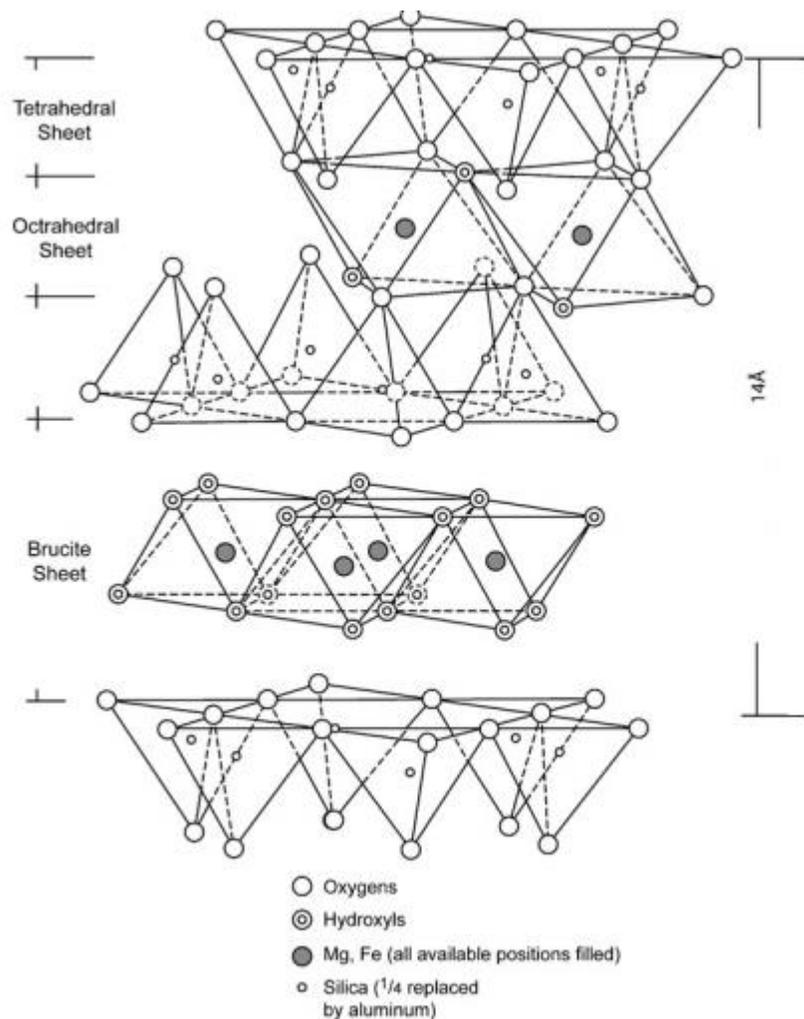


*Figure. I. 9. Micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage de la montmorillonite-Na [10].*

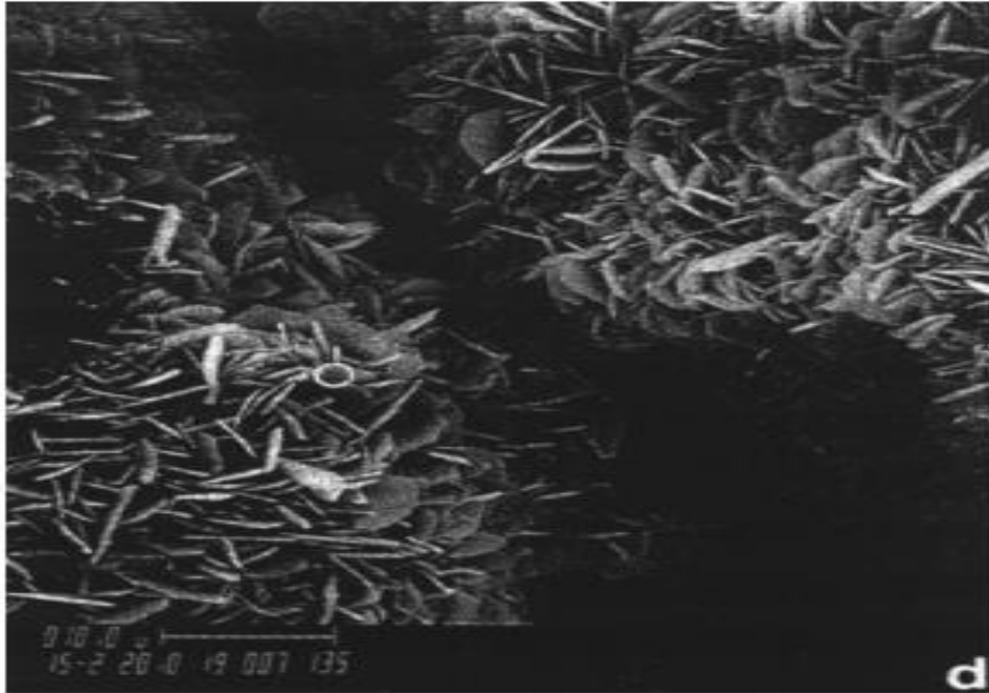
# Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles

## I.4.3. Minéraux de type 2/1/1 :

Ce type correspond au groupe de chlorite. Chaque feuillet de type 2/1 est lié à une couche octaédrique supplémentaire (Te-Oc-Te-Oc), isolée dans l'espace interfoliaire. L'épaisseur caractéristique est environ de 14 Å (Figure I-10) [10, 16]. Le chlorite possède des grains qui apparaissent comme des rosettes (Figure I-11).



**Figure. I. 10. Représentation de la structure du feuillet de chlorite[10].**



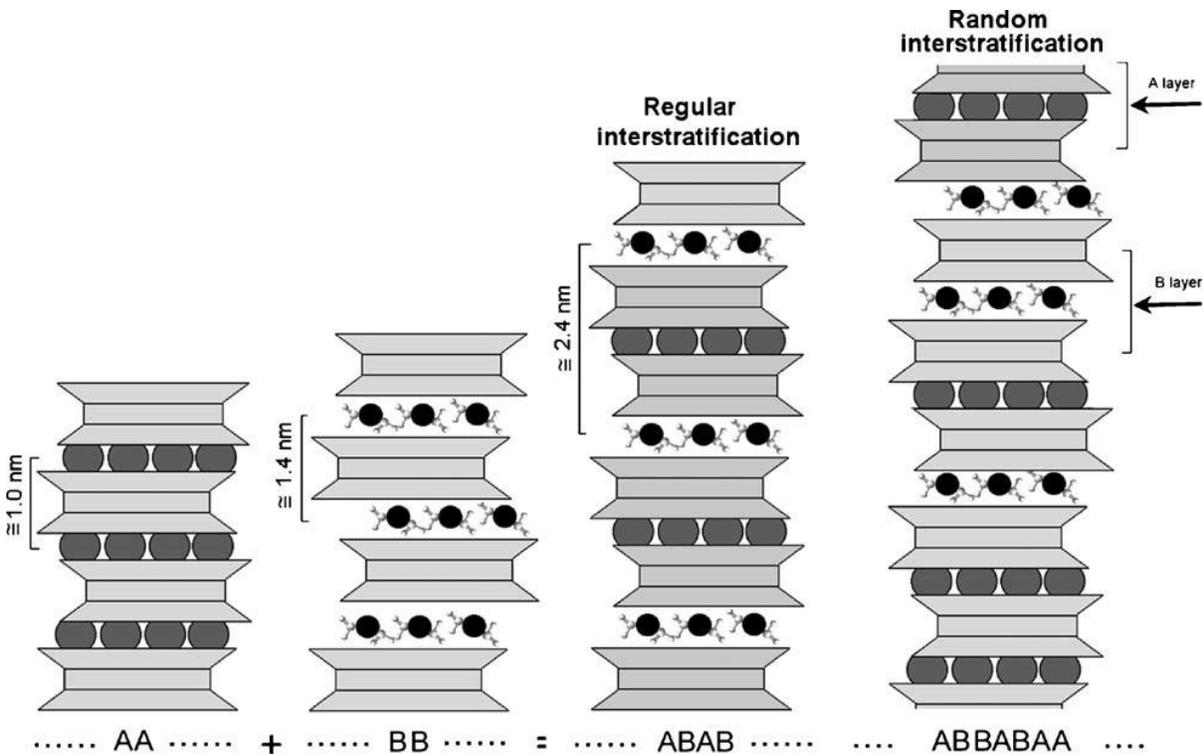
***Figure. I. 11. Micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage de chlorite [10].***

#### **I.4.4. Les minéraux interstratifiés :**

Les phyllosilicates à couches mixtes ou les phyllosilicates interstratifiés peuvent être formés par deux ou plus de composants différents. Les structures avec plus de deux composants sont moins courantes, probablement parce qu'il est difficile de reconnaître toutes les différentes couches. Les minéraux argileux interstratifiés peuvent avoir (Figure I-12) :

(i) des structures à couches mixtes ordonnées ou régulières si les différentes couches alternent le long de la direction c dans un modèle périodique (par exemple, l'empilement de deux types de couches A et B peuvent être structurés de la forme ABABAB ou AABAABAA ou AAAABAAAABAAAAB etc.). Dans ce type on peut citer le rectorite (est une interstratification régulière du mica dioctaédrique et de la smectite dioctaédrique); 'Tosudite' est une interstratification régulière du chlorite dioctaédrique et de la smectite dioctaédrique.

(ii) des structures en couches mixtes désordonnées ou irrégulières, si l'empilement le long de l'axe c des couches de type A et B est aléatoire (par exemple, ABBABAA ou AAABABBAAAAABABA) [9].



**Figure. I. 12. Phyllosilicates interstratifiés régulièrement et au hasard. A et B sont des couches avec périodicité différente le long de la direction c [9].**

## **I.5. Propriétés des argiles :**

### **I.5.1. Capacité d'échange cationique CEC :**

La capacité d'échange cationique (CEC) est l'une des propriétés importantes des minéraux argileux [18]. Elle correspond au nombre de cations qui peuvent être échangés. Elle est donc directement liée au nombre de charges négatives susceptibles de fixer des cations. Elle s'exprime en milliéquivalents (meq) pour 100g.

Voici quelques ordres de grandeur de la CEC pour des minéraux argileux (tableau I-2).

**Tableau. I. 2. Capacité d'Echange Cationique des principales familles argileuses [18].**

Capacité d'Echange Cationique des minéraux argileux (meq/100g)	
Montmorillonite sodique	80-130
Vermiculites	100-150
Illites	10-40
Kaolinite	3-15
Hectorite	80-130

# Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles

## **I.5.2. La surface spécifique :**

La surface spécifique d'une argile est composée de la surface externe des grains et agglomérats et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire [19, 20]. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important. Les smectites ont les surfaces totales maximales :

Surface : Smectites > Vermiculites >>> Illites > Kaolinites = Chlorites.

Le Tableau I-3 donne des valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses.

**Tableau. I. 3. Surface spécifique de quelques particules argileuses [20].**

Argile	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)		
	Interne	Externe	Totale
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	<1	750
Illite	5	25	30
Kaolinite	0	15	15
Chlorite	0	15	15

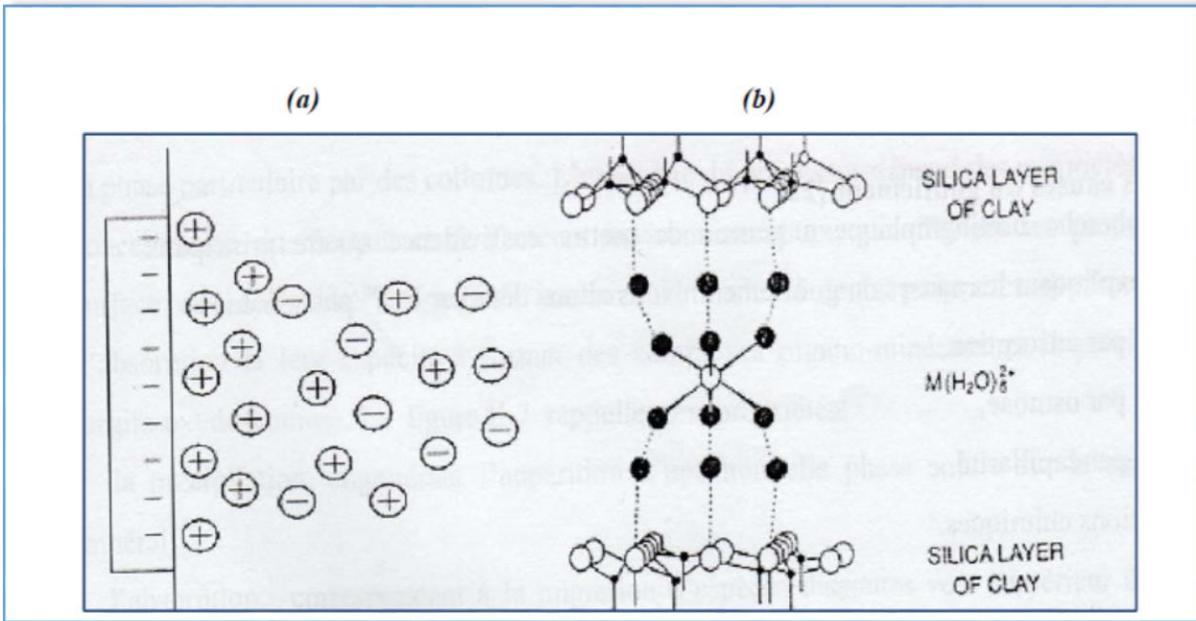
## **I.5.3. La densité de charge spécifique :**

La densité de charge spécifique  $\sigma$  est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique de la particule argileuse S.

$$\sigma \text{ (meq/m}^2\text{)} = \frac{\text{CEC}}{S} \text{ ( eq1)}$$

## **I.5.4. Propriétés colloïdales :**

Cette propriété est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosoluble de charges opposées [1] (Figure I-13). Cette propriété est très importante dans les procédés de purification des argiles, car elle permet d'éliminer des impuretés non argileuses par sédimentation [21].



**Figure. I. 13. (a) : représente double couche (Gouy-Chapmann). (b) : Transport des éléments colloïdes [22].**

## **I.5.5. Charge des surfaces argileuses :**

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectites (Figure I-7), se caractérisent principalement par une surface électriquement non neutre, qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes [23].

### ➤ **La charge Permanente:**

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  ou  $Mg^{2+}$ .

### ➤ **La charge variable:**

Elle peut être positive ou négative et est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendant du pH de la solution.

En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

# Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles

## I.6. Intérêt des argiles :

L'homme a trouvé diverses applications des argiles depuis la civilisation préhistorique en raison de leur répartition et de leur grande diversité dans la nature [24]. En fonction de la structure de la couche et des propriétés spécifiques, telles que la surface spécifique élevée, la capacité d'échange d'ions ou la propriété d'hydratation, les argiles ont été largement utilisées [10] :

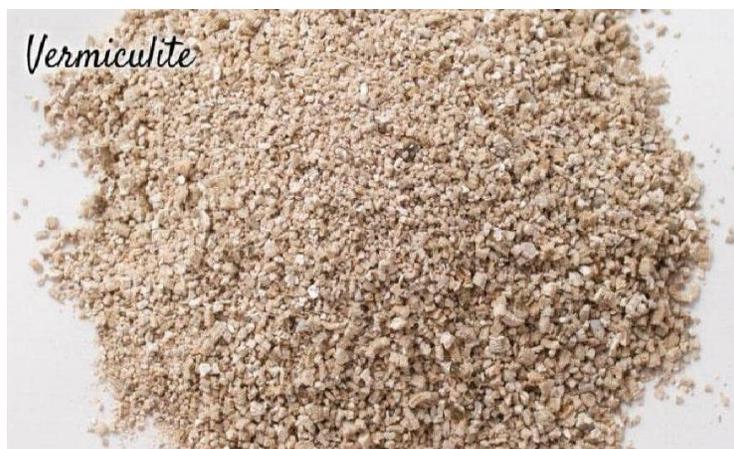
- Comme matière première par les potiers.
- Comme boues de forage.
- Dans l'industrie de foundries
- Comme Catalyseurs : Les montmorillonites de calcium sont utilisées comme catalyseurs dans certains processus impliquant le craquage de pétrole.
- Dans le domaine de construction, l'ajout de bentonite sodique à 1-2% au ciment portland dans le béton améliore la maniabilité, réduit la ségrégation des agrégats, et améliore l'imperméabilité.
- Les smectites interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques [10, 25].
- Comme détergent, la bentonite sodique est utilisée comme détergent dans le nettoyage à sec les tissus très sales. La bentonite adsorbe la saleté et d'autres matières de coloration et les retire du tissu.
- Dans le domaine d'agriculture, les argiles forment une barrière entre les insectes nuisibles et les fruits vulnérables aux attaques. Elles permettent de retenir l'eau dans la terre et sert ainsi tout naturellement de réservoir d'eau et d'engrais aux plantes.
- Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile montmorillonite est prise pour adsorber les poisons, contrôler l'acidité et les maux de l'estomac.
- Dans le domaine de l'environnement, la Bentonite a été longtemps utilisée comme matériau tampon pour les barrières ouvragées en sites d'élimination des déchets municipaux en raison de sa faible perméabilité quand elle est compactée et en raison de sa capacité de rétention des cations. La capacité de bentonite à adsorber les cations, aidera à limiter et / ou retarder la possible migration des radionucléides [26]. Ainsi, les argiles sont utilisées comme un adsorbant pour des différents polluants i.e. les métaux lourds [27].

# Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles

Dernièrement, le développement de la nanoscience et de la nanotechnologie a déclenché un nouveau cycle d'intérêt pour les argiles [23]. Sur la base de leurs couches de taille nanométrique ainsi que de l'espace intercalaire de taille nanométrique, les argiles peuvent être des nanomatériaux [28, 29, 30]. Diverses espèces ont été incorporées dans l'espace interfoliaire, ce qui a donné lieu à un grand nombre de nouveaux matériaux fonctionnels. Ces matériaux nanocomposites à base d'argile présentent une grande variété d'applications en catalyse, en adsorption, en assainissement de l'environnement.

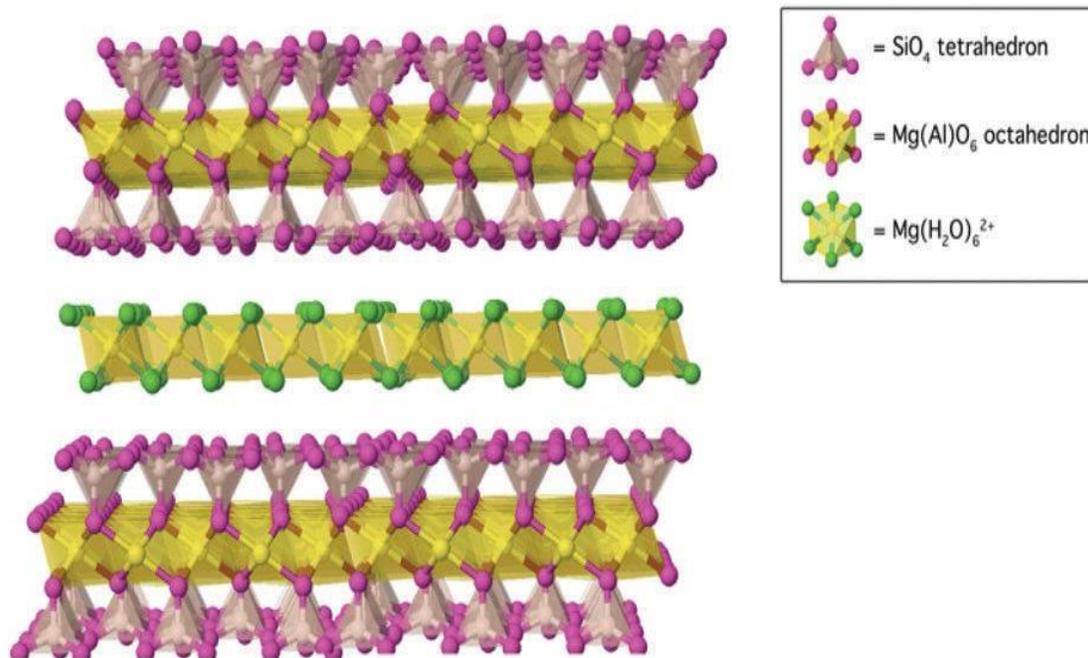
## **1.7.Vermiculite :**

Les vermiculites sont des argiles ayant une origine volcanique, riches en magnésium (figure 1.13) et elles sont formées par hydratation de minéraux basaltiques [31, 32].



**Figure. I. 14. Vermiculite brute. [33].**

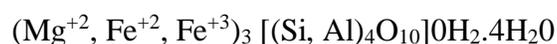
La vermiculite est une phyllosilicate de type 2 :1 , composée de feuilles octaédriques contenant des ions magnésium, pris en sandwich entre deux couches tétraèdres de silice (figure 1,14), dans lesquelles le silicium est partiellement remplacé par l'aluminium. La zone intercalaire contient des molécules d'eau faiblement liées et les cations échangeables tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  et  $\text{Ca}^{+2}$ , qui compensent le déficit de charge [34]. La vermiculite a été utilisée comme adsorbant à faible coût pour l'élimination des ions d'argent et de cuivre dans la solution aqueuse [35].



***Figure. I. 15. Représentation schématique de la structure cristalline de la vermiculite [34].***

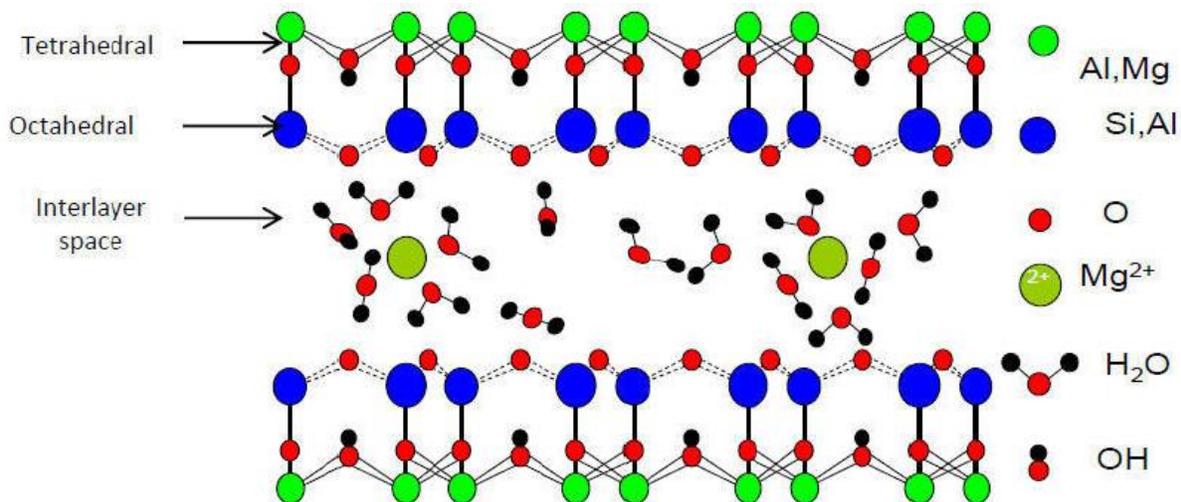
## **I.7.1. Origine, structure et propriétés :**

La vermiculite est le nom d'un groupe de phyllosilicates de type 2 :1. Elle est composée de silicate d'aluminium de magnésium hydraté. La roche à l'origine de la vermiculite est constituée de feuillets de couleur dorée, séparés par des molécules d'eau. La vermiculite se forme à partir de minéraux de mica (biotite ou phlogopite) par hydratation sous l'influence d'une altération hydrothermale. Ce processus implique l'altération de la biotite ou de la phlogopite par une réaction fluide hydrothermale. Au cours de la formation de vermiculite à partir de biotite ou phlogopite, il y a un léger réarrangement des atomes (échange cationique) dans les couches cristallines dû à l'introduction de molécules d'eau dans l'espace intercouche. Les ions potassium d'intercalaires (K<sup>+</sup>) du mica sont remplacés par d'autres cations tels que Mg<sup>+2</sup>, ou une combinaison d'ions Mg<sup>+2</sup> et Ca<sup>+2</sup>. La vermiculite produite par ce processus a un espace interfoliaire hydraté et les couches produites sont liées par des faibles liaisons de Van der Waals. La faible liaison et la présence d'eau dans l'espace intercouche de vermiculite provoque sa capacité à se gonfler et à s'exfolier. La variation de la composition chimique de la vermiculite peut entraîner une variation de ses propriétés physiques. Elle est chimiquement neutre, inerte et le pH~7. La formule chimique globale est :



# Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles

Le diagramme structural de la vermiculite avec les cations intercalaires, tétraédriques et octaédriques est représenté sur la figure.1 15, L'espace intercouche est occupé par des cations intercalaires hydratés, qui sont du magnésium lorsqu'il y a une formation complète de la vermiculite. Le degré d'hydratation et le type de cations intercouches ont un impact significatif sur son comportement physique et chimique, et affectent donc sa propriété d'exfoliation et ses applications [36].



**Figure. I. 16. Diagramme structural de la vermiculite [36].**

Diverses études ont porté sur la structure interfolaire de la vermiculite, qui peut être exfoliée par traitement thermique ou chimique. La vermiculite exfoliée présente un certain nombre d'avantages par rapport aux matériaux classiques. Elle est chimiquement inerte, durable et respectueuse de l'environnement ; elle peut être utilisée à des températures comprises entre – 240 et 1100 °C.

Elle est également très poreuse, résiste au feu et est inodore ; sa densité est d'environ 100. Elle est insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques, non toxique et possède une bonne propriété d'adsorption. D'autres propriétés physiques typiques de la vermiculite est le point de fusion relativement élevé entre 1200 °C à 1320 °C et une faible conductivité thermique (0.04-0.12W/m.K).

En raison de ses nombreuses propriétés, la vermiculite exfoliée a trouvé de nombreuses applications dans plusieurs secteurs, y compris la construction, l'industrie, l'horticulture et l'agriculture. La vermiculite présente de bonnes propriétés d'échange d'ions ; elle a été utilisée

# Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles

pour préparer des matériaux pour extraire les sels de métaux lourds (strontium, césium, plomb et zine) de l'eau. Les dispersions de vermiculite sont utilisées comme matière première pour produire des films inorganiques minces, ou comme charge minérale pour les composites polymères argileux. À l'heure actuelle, des efforts supplémentaires pour son développement et ses applications sont dirigés par des centres de recherche spécialisés, sous la direction de l'association internationale de la vermiculite située à Chicago (États-Unis) [36].

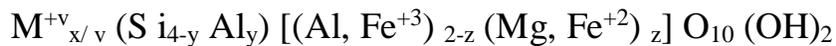
## **I.8. La montmorillonite :**

Les montmorillonites sont des smectites dioctaédrique dont les substitutions isomorphiques sont localisées principalement en couche octaédrique et minoritairement en couche tétraédrique. Ces substitutions créent un déficit de charges négatives compensé par l'addition d'une couche cationique ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ...) en position interfoliaire.

### **I.8.1. Structure de la montmorillonite :**

La montmorillonite est une argile lamellaire qui appartient à la famille des phyllosilicates de type TOT (ou 2 :1) dont une couche octaédrique est prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (figure I-14). Elle est utilisée dans une large gamme d'applications industrielles et environnementales [37, 38]. Les tétraèdres contiennent les atomes centraux dominants Si (IV) avec quelques substitutions de Al (III). Les sites octaédriques sont principalement occupés par Al (III) qui sont partiellement substitué par Fe (III) et Mg (II). En raison de ces substitutions isomorphes non équivalentes, les couches portent une charge négative, qui est équilibrée par des cations échangeables situés dans l'espace intercalaire (IC). La charge de la couche est un critère important dans le contrôle de la capacité de minérale de conserver les cations et donc d'adsorber de l'eau ou de diverses molécules organiques polaires [38].

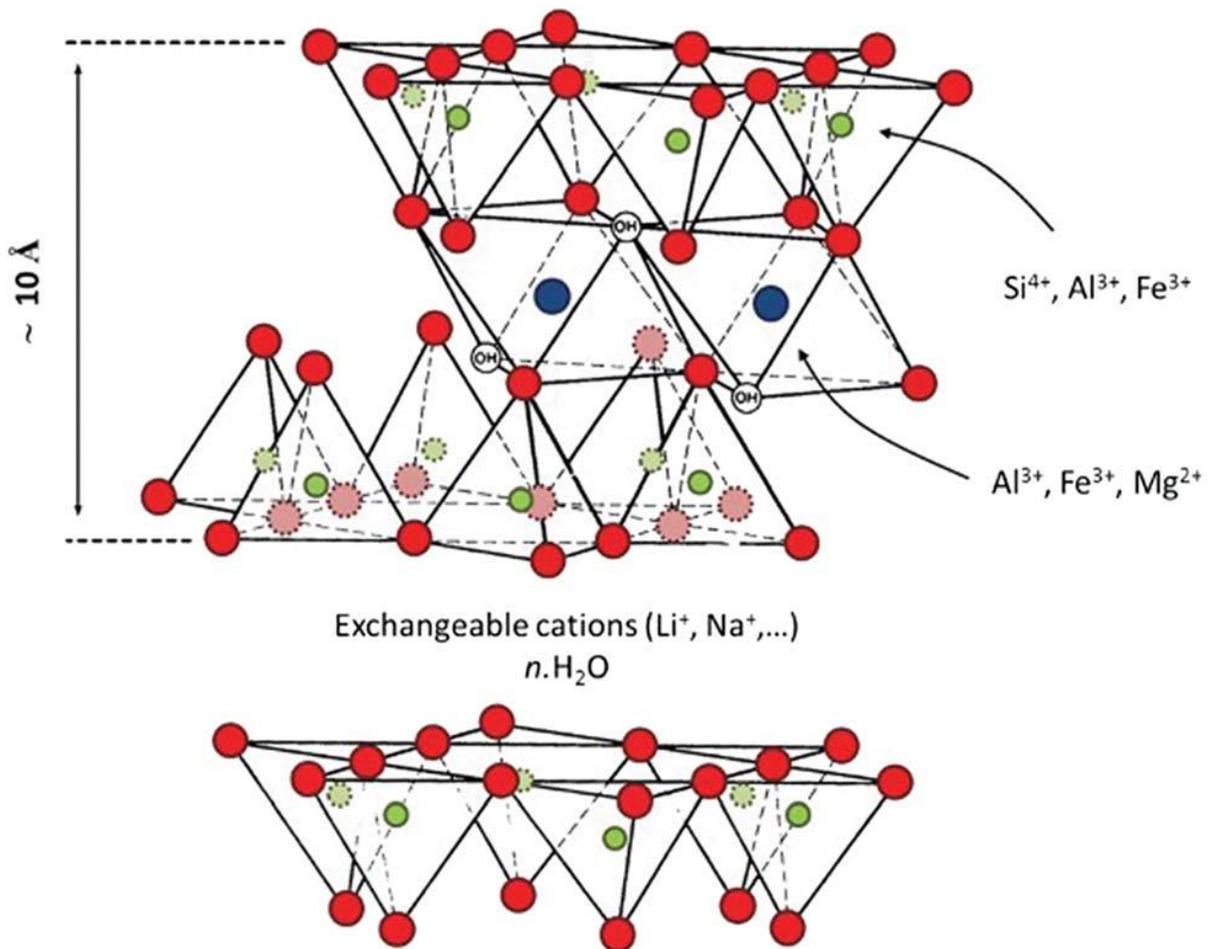
La formule générale de demi-maille de la montmorillonite est la suivante :



Avec  $x = 0,2$  à  $0,6$  ;  $x = y + z$ ,  $y$  et  $z \ll$ .

$M^{+v}_{x/v}$  représente les cations compensateurs tels que  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ .....[39].

# Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles



***Figure. I. 17. structure de la montmorillonite [40].***

# *Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles*

## **I.10. Conclusion :**

La structure des argiles peut s'envisager comme un empilement de couches tétraédriques et d'octaédriques séparées par la zone interfoliaire. Suivant la nature chimique des argiles, les feuillets peuvent être électriquement chargés. L'électroneutralité impose donc que des charges opposées viennent se placer dans l'espace interfoliaire. La répartition des charges électriques au sein du matériau est une caractéristique importante qui permet entre autres, à la smectite de s'hydrater puis de gonfler.

A travers cette synthèse bibliographique, il apparaît que la nature des argiles ainsi que le type de cations compensateurs qui sont les principaux facteurs qui influencent le phénomène d'hydratation.

A la fin, on peut conclure que la vermiculite possède un grand intérêt grâce à ses propriétés intrinsèques.

# Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles

## I.11. Références bibliographiques :

- [1] A. Qlihaa, S. Dhimni, F. Melrhaka, N. Hajjaji, A. Srhiri , Physico-chemical characterization of a morrocanclay, *Materials and Environmental Science*, vol. 7, p.1741-1750, 2016.
- [2] R. F. Giese, C. J. van Oss, *Colloid and surface properties of clays and related minerals*, ISBN: 0-8247-9527-X, 2002.
- [3] 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*, vol.43, p.255–256 and *Clay Minerals*, vol.30, p.257–259, 1995.
- [4] F. Bergaya , G. Lagaly, *General introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science*, *Handbook of Clay Science: chap1*, vol. 1, 2006.
- [5] J-M.Douillard, F. Salles, Phenomenology of water adsorption at clay surfaces, in “*Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*”, F. Wypych and K.G. Satyanarayana, Eds., Academic Press 2004.
- [6] kharoubi Mohamed ; Etude par l’analyse thermogravimétrique et spectroscopique d’impédance complexe du système montmorillonite-eau, thèse de doctorat de l’université des sciences et de la technologie d’Oran Mohamed Boudiaf ,2009.
- [7] Stephen Guggenheim, introduction to the properties of clay minerals, [www.minsocam.org/msa/...03/MG003\\_371-388.pdf](http://www.minsocam.org/msa/...03/MG003_371-388.pdf) .
- [8] Yuanyuan Zheng, modélisation et simulation à l’échelle nanométrique de l’effet de température, de pression et des polluants sur l’argile hydratée de type montmorillonite, thèse de doctorat de l’université de Lille1, 2009.
- [9] M.F. Brigatti, E.Galan and B.K.G.Theng, *Structures and Mineralogy of Clay Minerals*, *Handbook of Clay Science: chap2*, vol.1, 2006.
- [10] H. Murray, *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*, 1st Edition, Volume 2, 2006.
- [11] L. Sun, J. T. Tanskanen, J.T. Hirvi, S.Kasa, T. Schatz, T.A. Pakkanen, Molecular dynamics study of montmorillonite crystalline swelling: Roles of interlayer cation species and water content, *Chemical Physics*, vol. 455, p.23–31, 2015.
- [12] Emna Errais ; Réactivité de surface argile naturelle, étude l’adsorption de colorant anionique, thèse de doctorat de l’université de Strasbourg, 2011.

## *Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles*

- [13] A. Brtanova, J.Madejova, V.Bizovska, P.Komadel, Utilization of near infrared spectroscopy for studying salvation properties of Cu-montmorillonites, *SpectrochimicaActa Part A: Molecular BiomolecularSpectro.* Vol, 123, p.385–391, 2014.
- [14] S.Guggenheim, J.M.Adams, D.C.Bain, F.Bergaya, M.F.Brigatti, V.A.Drits, M.L.L.Formoso, E.Gala N, T.Kogure, H.Stanjek, Summary of recommendation of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: Report of the association international pour l'étude des argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 54, No. 6, p. 761–772, 2006.
- [15] Brahim Khalil Benazzouz ; étude par dynamique moléculaire des propriétés mécaniques et thermodynamiques de l'argile de type kaolinite, thèse de doctorat de l'université de Lille1, 2010.
- [16] C.D. Barton, Clay minerals, In: Rattan Lal, comp., ed. *Encyclopedia of Soil Science*. New York, New York: Marcel Dekker, 187-192, 2002.
- [17] D.M. Moore, R.C. Reynolds, *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, 2nd edition, Oxford University Press, 1997.
- [18] S.Ismadji, Suryadi, Soetaredjo, Felycia Edi, Ayucitra, Aning, *Clay Materials for Environmental Remediation*, Chp2: Natural Clay Minerals as Environmental Cleaning Agents, springer edition, 5-35, 2015.
- [19] Fatima Zohra Azzouz ; Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen, thèse de doctorat de l'université Abou BakrBelkaide, 2006.
- [20] Tatiana Maison ; Analyse à l'échelle microscopique des phénomènes d'humectation et de dessiccation des argiles, thèse de doctorat de l'école centrale Paris, 2011.
- [21] G. LAGALY, *Colloid clay science*, Handbook of Clay Science: chap5, vol.1, 2006.
- [22] M. Ibn Ghazala, synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds, thèse de doctorat de l'université de Mohammed V – Agdal, Rabat, Maroc, 2009.
- [23] M. W. Lertwimolnum, Réalisation des nanocomposites polypropylène/ argile par extrusions bivis, thèse de doctorat de l'école de mines paris, 2006.
- [24] D. Zhang, C-H. Zhou, C-X. Lin, D-S. Tong, W-H.Yu. *Synthesis of clay minerals*, Applied Clay Science, vol.50, 1–11, 2010.

## *Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles*

- [25] K. Chena, B. Guoa, J. Lua, Quaternizedcarboxymethyl chitosan/organic montmorillonite nanocomposite as a novel cosmetic ingredient against skin aging, *Carbohydrate Polymers*, vol.173 , p. 100–106, 2017.
- [26] E. Ferrage, B. Lanson, B. A. Sakharov, et V. A. Drits, Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties , *American Mineralogist*, vol. 90, n° 8-9, p. 1358-1374, 2005.
- [27] W. Oueslati, H. Ben Rhaiem, A. Ben Haj Amara, XRD investigations of hydrated homoionic montmorillonite saturated by several heavy metal cations, *Desalination*, vol. 271, p.139–149, 2011.
- [28] L. Wu, L.Liao, G.Lv, Influence of interlayer cations on organic intercalation of Montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 454, p.1–7, 2015.
- [29] Ch. Hu, Y. Deng, H. Hu, Y.Duan, K. Zhai, Adsorption and intercalation of low and medium molar masschitosans on/in the sodium montmorillonite, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 92 , p. 1191–1196, 2016.
- [30] Y-L. Chung, S.Ansari, L. Estevez, S. Hayrapetyan, E. P. Giannelis, H-M. Lai, Preparation and properties of biodegradable starch–clay nanocomposites, *Carbohydrate Polymers*, vol.79, p. 391–396, 2010.
- [31] Barabaszová, K.Č. and M. Valášková, Characterization of vermiculite particles after different milling techniques. *Powder technology*, vol.239, p. 277-283, 2013.
- [32] Hernot, F., L'argile, son utilisation à l'officine. *Faculté de Pharmacie*, 2016: p. 139.
- [33] Khadidiatou, S.L. and D. Khadijatou, *Les bétons à granulats légers*. 2019.
- [34] Janica, I., et al., Thermal insulation with 2D materials: liquid phase exfoliated vermiculite functional nanosheets. *Nanoscale*, 2018. 10(48): p. 23182-23190.
- [35] Długosz, O. and M. Banach, Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of the adsorption of Ag<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup> on vermiculite. *Journal of Molecular Liquids*, 2018. 258: p. 295-309.
- [36] Essabti, F., Mise en œuvre de nanocomposites à matrice chitosane pour renforcer l'imperméabilité aux gaz de films d'emballage alimentaire, 2018. 21. 22.
- [37] J. Theo Kloprogge, Emir Mahmutagic, Ray L. Frost. Mid-infrared and infrared emission spectroscopy of Cu-exchanged Montmorillonite, *Colloid and Interface Science*, vol. 296 , p. 640–646, 2006.

## *Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles*

[38] A. Brtanova, J.Madejova, V.Bizovska, P.Komadel. Utilization of near infrared spectroscopy for studying salvation properties of Cu-montmorillonites, *SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 123, p. 385–391, 2014.

[39] K. Emmerich, F. Wolters, G.rKahr, Gerhard Lagaly. Clay profiling: The Classification of Montmorillonites, *Clays and Clay Minerals*, vol.57, n°1, p. 104–114, 2009.

[40] L. Bailey, H. N. W. Lekkerkerker, G. C. Maitland, Smectite clay – inorganic nanoparticle mixed suspensions: phase behaviour and rheology, *Soft Matter*, vol.11, p.222–236, 2015.

Chapitre II

Nanocomposites  
argile / polymère

## **Chapitre II : Nano composites argile/ polymère**

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

Nous présentons dans la première partie de ce chapitre, une bibliographie sur les argiles nanocomposite à matrix polymère en particulier les nanocomposites. La deuxième partie est réservée pour les polymères ainsi leurs propriétés. Ensuite, une description détaillée sur le polymère étudié dans cette mémoire dans laquelle, on montre leur propriété et leur utilisation dans différents domaines.

### **Partie A : Les nanocomposites argile/polymère :**

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

Plusieurs avancées dans le domaine des polymères nanocomposites pour diverses applications telles que les secteurs de l'automobile, de l'emballage, de l'aérospatiale et de l'agriculture ont été établies ces dernières années. Les polymères nanocomposites sont appelés systèmes multiphasiques dans lesquels les nanoparticules avec au moins une dimension dans le régime nanométrique sont dispersées dans la matrice polymère [1]. Les caractéristiques de ces matériaux et le fait que seules de faibles concentrations de nanocharges sont nécessaires pour affecter les propriétés mécaniques, thermiques ou électriques d'une matrice polymère [2]. Par la suite, des activités de recherche étendues ont été tentées dans le monde entier dans le domaine des nanocomposites polymères. En effet, des améliorations remarquables des propriétés des matrices polymères sont possibles via le renforcement des nanocharges, même à des faibles charges. A l'échelle nanométrique, les nanoparticules présentent une zone de surface élevée et donc éventuellement interférer avec la mobilité des chaînes polymères, ce qui à son tour entraîne la manipulation des propriétés. Plusieurs nanocharges tels que les nanotubes de carbone, graphène, nanocellulose et nanosilice ont été testées pour leurs capacités de renforcements, et le plus largement étudié en tant que charges dans les matrices polymères depuis le siècle dernier pour obtenir une amélioration considérable de leurs propriétés sont les argiles [1,3-7].

Les argiles nanocomposites à matrix polymère ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années en raison de leurs excellentes propriétés thermiques et mécaniques [8]. Elles ont été développées par le Toyota Central Research Laboratory à la fin de 1985, alors qu'elles ont

## Chapitre II : Nano composites argile / polymère

obtenu le succès dans la fabrication de nanocomposites à base d'argile de nylon-montmorillonite (M) pour produire une couverture de ceinture pour les voitures [1,2]. La montmorillonite (M) est l'une des nanocharges de renforcement dérivées de la nature les plus couramment utilisées. C'est une argile aluminosilicatée, sa structure se compose d'une couche octaédrique interne à base oxyde/hydroxyde d'aluminium qui est entre deux couches de silicate tétraédrique [2]. Elle a été largement étudiée en raison des nombreuses caractéristiques intéressantes telles que la surface spécifique, capacité d'échange cationique [9], conductivité électrique [10] et amélioration de l'inflammabilité et de la stabilité thermique des polymères [11].

### **2. Définition :**

#### **2.1. Nanocomposites :**

Les nanocomposites correspondent à des matériaux pour lesquels l'un des constituants, au moins, présente une dimension linéique inférieure à 100 nm [12]. Ils sont constitués de deux phases :

##### **a. Le renfort ou la charge :**

Les nano-renforts ou renforts peuvent être définis comme des charges qui ont au moins une dimension inférieure à 100 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) [13].

Sa présence permet, en général, d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté,...) et d'améliorer des propriétés physiques, (comportements au feu et à l'abrasion, et les propriétés électriques) [12].

Il existe deux grands types de renforts : les charges et les fibres.

Les charges sont utilisées pour modifier les propriétés de la matière à laquelle on les ajoute (conductivité électrique, perméabilité au gaz...) alors que les renforts sous forme de fibres contribuent le plus souvent à n'améliorer que la résistance mécanique et la rigidité.

##### **a. La matrice :**

Les nanocomposites peuvent être élaborés à partir d'un très grand nombre de matrices polymères [12] :

- Les thermoplastiques (Polypropylène, Polystyrène, Polyamides, Poly (chlorure de vinyle)...)
- Les thermodurcissables (époxy, polyester insaturé...)
- Les élastomères,

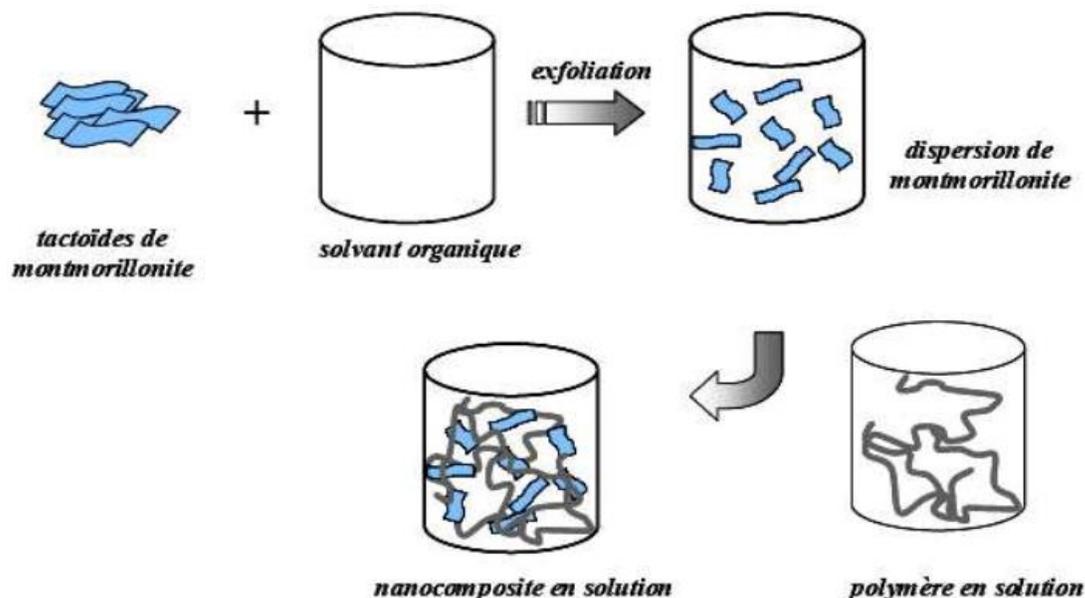
### 3. Procédés d'élaborations des nanocomposites :

En général, trois voies différentes sont suivies pour la préparation des argiles nanocomposites à matrix polymère :

#### 3.1. Méthode de mélange de solutions :

Dans ce procédé, le polymère est habituellement autorisé à se dissoudre dans un solvant approprié initialement (figure II.1). Simultanément, la matière argileuse est également dispersée dans le même solvant séparément. Ensuite, la dispersion argile/solvant est transférée dans une solution polymère/solvant. Enfin, la solution polymère/argile/solvant est homogénéisée pendant une période de temps suivie d'une élimination du solvant par évaporation ou centrifugation [1].

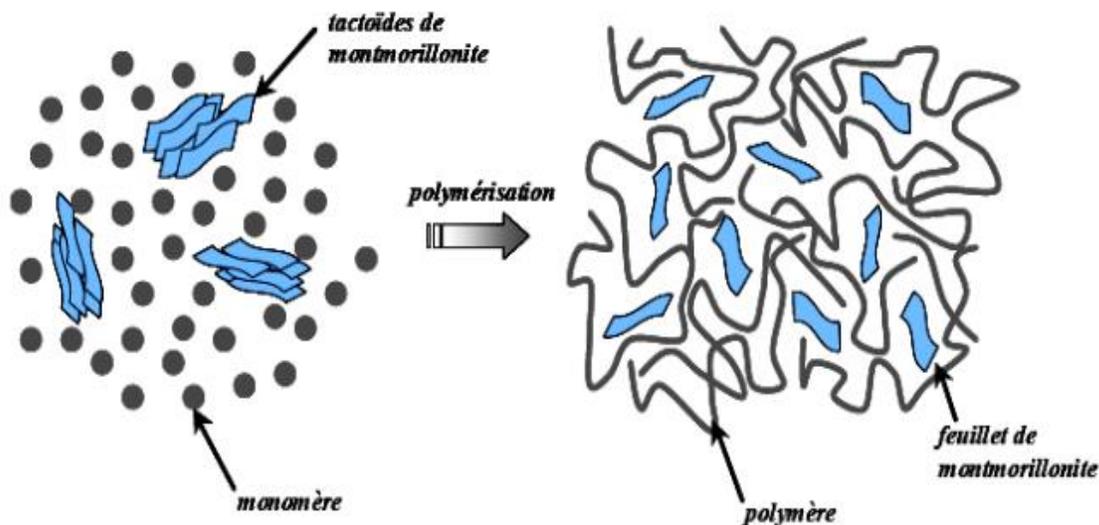
Cette méthode a été très largement utilisée dans le cas des polymères hydrosolubles comme le poly (alcool vinylique), le poly (oxyde d'éthylène), la poly (vinylpyrrolidone), l'acide polyacrylique et le poly (2-éthyl-2-oxazoline) [12]. L'intérêt cette méthode, est que l'argile (une montmorillonite-Na) est directement dispersée sans avoir recours à la modification de l'argile. En effet, cette charge se disperse totalement dans l'eau distillée et ce qui, grâce à son pouvoir de gonflement, facilite la dispersion des feuillets.



**Figure. II. 1. Elaboration d'un nanocomposite en solution [1].**

### 3.2. La polymérisation in situ :

La polymérisation *in-situ* a été la première méthode utilisée pour synthétiser des nanocomposites polymère-argile à base de polyamide 6 (figure II.2) [14]. Dans cette technique, les feuillets d'argile sont gonflés par un monomère liquide ou une solution de monomère. Le monomère migre dans les galeries du phyllosilicates, de sorte que la réaction de polymérisation se produise entre les feuillets intercalés. La réaction peut être initiée soit par la chaleur, ou par rayonnement, ou par la diffusion d'un initiateur approprié, ou par un initiateur organique ou un catalyseur fixé par voie cationique qui est échangé à l'intérieur de l'espace interfoliaire avant l'étape de gonflement par le monomère. La polymérisation produit des polymères à longue chaîne dans les galeries d'argile.



**Figure. II. 2. nanocomposite produit par polymérisation in-situ d'un monomère [12].**

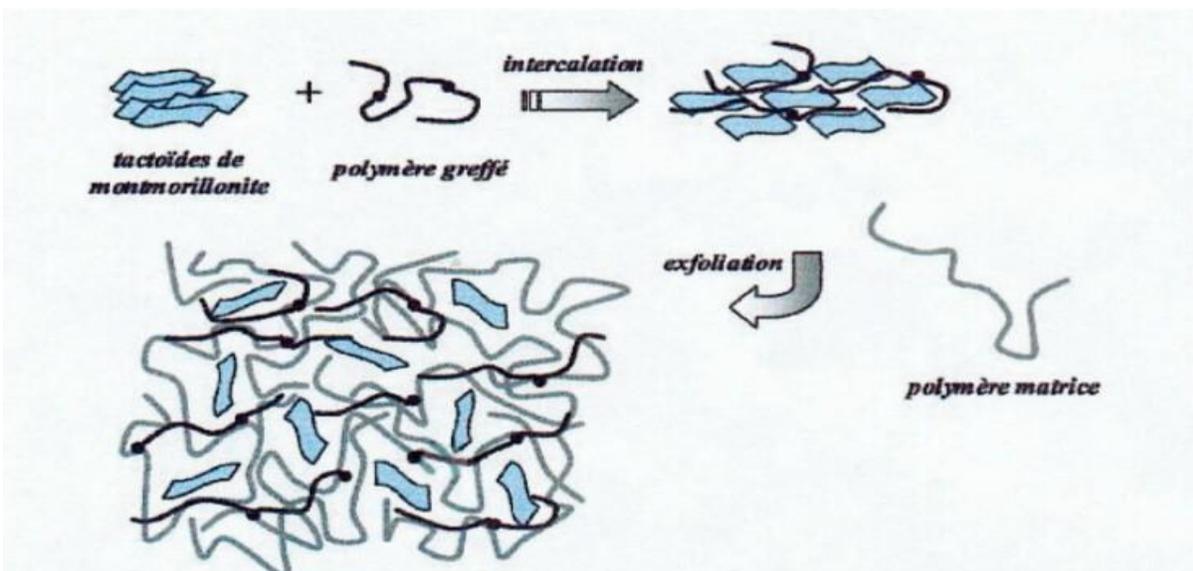
### 3.3. Mélange dans le polymère fondu :

Cette technique consiste à mélanger l'argile avec la matrice polymère à l'état fondu. Sous des tels conditions et si les surfaces des couches sont suffisamment compatibles avec le polymère choisi, le polymère peut se glisser dans l'espace intercalaire et forment un nanocomposite intercalé ou exfolié [14]. C'est pourquoi, pour gérer les interactions polymère – nanocharges, il est souvent nécessaire de faire intervenir un agent compatibilisant, qui peut être un copolymère à blocs, un polymère fonctionnel ou un polymère greffé. La Figure II.3 schématise la voie dite « fondu » pour l'élaboration de nanocomposite lamellaire avec agent compatibilisant (un polymère greffé).

## Chapitre II : Nano composites argile / polymère

A titre exemple, Vaia et al [15] ont élaborés un nanocomposite dans le quelle un thermoplastique fondu (polystyrène) est mélangé avec une argile organophile afin d'optimiser les interactions polymère-argile. Ensuite le polymère est ajouté et le mélange est recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère matrice, aboutissant à la formation d'un nanocomposite.

Dans le cas de polypropylène (PP), l'intercalation directe du PP n'a pu être obtenue qu'à partir d'une argile modifiée à cause de la polarité de polymère. Les solutions généralement adoptées sont soit l'utilisation d'un PP greffé par de l'anhydride maléique (PP-MA) ou des groupes hydroxyles (PP-OH) [16], soit l'emploi d'un copolymère PP/PP-MA [17].



***Figure. II. 3. Elaboration de nanocomposites par voie directe en masse [12].***

### **4. Les différents types de nanocomposites argile/polymère :**

Selon le niveau de différence dans la capacité d'interaction entre la matrice polymère et la particule d'argile, trois types de structures composites en argile polymère sont probables, comme décrit ci-après et représenté sur la figure II.4 [1] :

#### **4.1. Microcomposite (Structure à phases séparées) :**

Ce type de structure composite en argile polymère résulte d'une très faible affinité d'interaction entre le polymère et le matériau argileux. La raison en est qu'il est impossible de réaliser

## Chapitre II : Nano composites argile / polymère

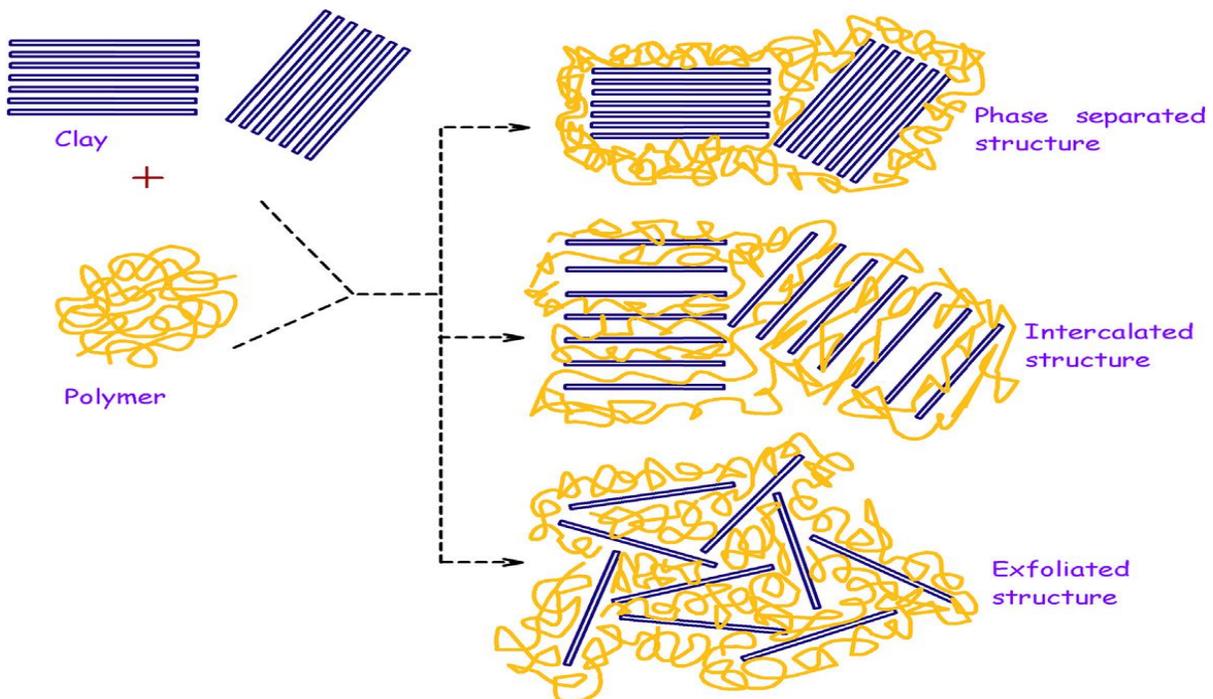
l'intercalation du matériau polymère dans les couches d'argile. La structure composite résultant de la séparation de phases dans ce cas est appelée microcomposite et non nanocomposite. Par conséquent, on s'attend à ce que ces types de composites en argile polymère présentent une baisse de leurs propriétés [1, 18,19].

### 4.2. Nanocomposite intercalé :

Lors de la fabrication du nanocomposite en argile polymère, les chaînes polymères sont intercalées entre les couches d'argile. Dans ce cas, la distance intercalaire entre les couches d'argile est en fait augmentée en raison du processus d'intercalation de polymère [1].

### 4.3. Nanocomposite exfolié :

La structure délaminée/exfoliée se traduit par une conséquence de l'exfoliation complète des couches d'argile sous forme de feuilles individuelles et celles-ci sont dispersées de manière homogène dans la phase polymère. Cette dispersion uniforme de feuilles d'argile complètement exfoliées dans la matrice polymère joue un rôle important dans l'amélioration des caractéristiques mécaniques, thermiques et barrières du nanocomposite d'argile/polymère résultant [1, 18,19].



***Figure. II. 4. Différents types de nanocomposites [1].***

### **5. Propriétés des nanocomposites :**

#### **5.1. Stabilité thermique :**

La stabilité thermique des matériaux polymères est généralement étudiée par l'analyse thermogravimétrique (ATG). La perte de masse due à la formation de produits volatils après dégradation à haute température est suivie en fonction de la température (et/ou du temps). Lorsque le chauffage se produit sous un flux de gaz inerte, une dégradation non oxydative se produit, tandis que l'utilisation d'air ou d'oxygène permet une dégradation oxydative des échantillons [14, 20, 21].

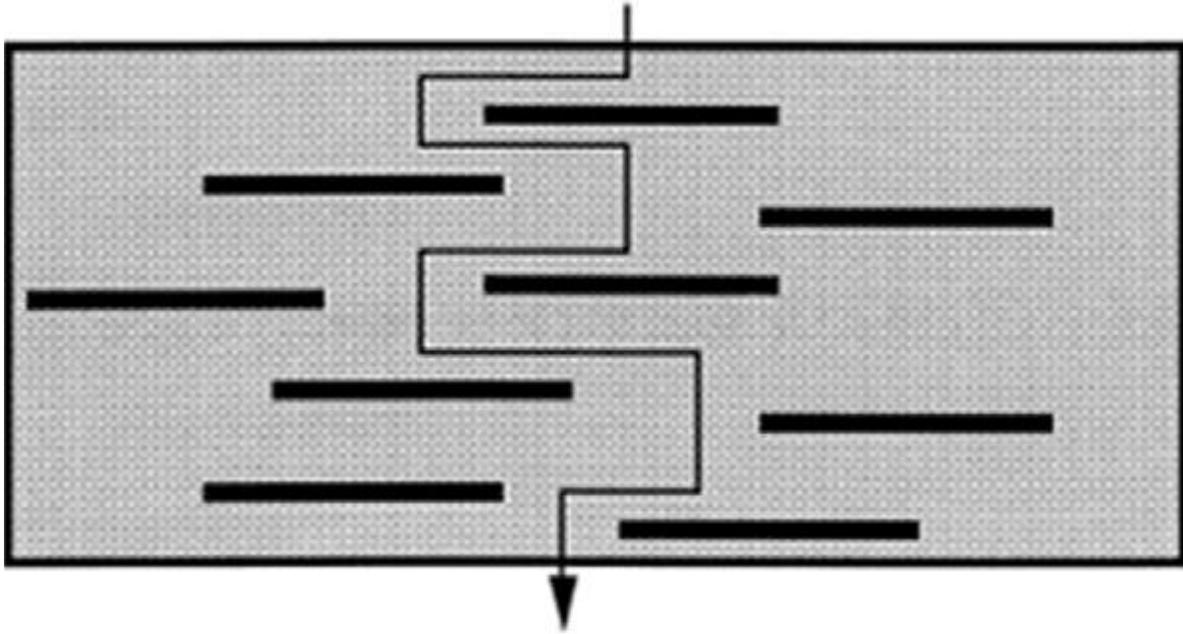
En général, l'incorporation d'argile dans la matrice polymère améliore la stabilité thermique en agissant comme un isolant supérieur et une barrière de transport de masse pour les produits volatils générés pendant la décomposition, ainsi qu'en aidant à la formation d'une couche superficielle carbonisée après la décomposition thermique qui permet de diminuer la libération des produits volatils issus de la dégradation du polymère [14, 20-23].

Vyazovkin et al [24] ont comparé la dégradation thermique de nanocomposite polystyrène (PS) /argile avec celle du polymère PS sous azote et air. Dans les deux cas, la température de décomposition des nanocomposites a augmenté de 30 à 40 °C. Les auteurs ont également observé que le polymère se dégrade sans former de résidus, alors que le nanocomposite (comme prévu) laisse des résidus.

#### **5.2. Propriétés barrière :**

Généralement, les nanocomposites polymère/argile se caractérisent par des très fortes améliorations de leurs propriétés barrières. Les polymères allant des époxyds, de bons mastics (comme les siloxanes), semi-perméables (par exemple les polyuréés) et hautement hydrophiles (par exemple le PVA) sont tous améliorés jusqu'à un ordre de grandeur par l'incorporation de faibles charges d'argile [14, 25].

L'amélioration spectaculaire des propriétés barrières peut s'expliquer par le concept de chemins tortueux. C'est-à-dire que lorsque des nanoparticules imperméables sont incorporées dans un polymère, les molécules pénétrantes sont obligées de se tortiller autour d'elles selon une marche aléatoire, et donc de diffuser par un chemin tortueux [14, 25, 26], comme le montre la figure II.5.



**Figure. II. 5. Modèle proposé pour le chemin de diffusion tortueux en zigzag dans un nanocomposite polymère-argile exfolié lorsqu'il est utilisé comme barrière gazeuse.**

### **5.3. Propriétés mécaniques :**

La plupart des études sur les nanocomposites polymères/argiles ont montré l'amélioration considérable des propriétés mécaniques, en fonction de la teneur en argile. En général, l'ajout d'une argile organiquement modifiée dans une matrice polymère entraîne des améliorations significatives du module de Young de la résistance à la traction [14, 27].

Une notre propriété mécanique importante c'est l'étude de la rhéologie dans les nanocomposites. La rhéologie offre potentiellement des moyens d'évaluer l'état de dispersion dans les nanocomposites, directement à l'état fondu. En plus, les propriétés rhéologiques des suspensions particulières sont sensibles à la structure, la taille des particules, la forme et les caractéristiques de surface de la phase dispersée. Ainsi, la rhéologie peut être envisagée comme un outil complémentaire aux méthodes traditionnelles de caractérisation des matériaux telles que la microscopie électronique, la diffusion des rayons X, l'analyse mécanique dynamique et les tests mécaniques [27].

### **6. Applications des nanocomposites :**

Les nanocomposites présentent un intérêt considérable en raison de l'importance de leurs nombreux avantages fonctionnels : Légèreté, résistance mécanique et chimique, liberté de

## *Chapitre II : Nano composites argile / polymère*

formes, meilleure résistance thermique et isolation électrique, et leurs applications dans différents secteurs industriels [14, 28] :

- Automobile (réservoirs d'essence, pare-chocs et panneaux intérieurs et extérieurs).
- Construction (sections d'édifices et panneaux structurels).
- Aérospatiale (panneaux ignifuges et composantes haute performance).
- Emballage alimentaire (contenants et pellicules).
- Electrique et électronique (circuit imprimée, composant électrique).

### **Partie B : Généralités sur les polymères :**

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

Aujourd'hui, les polymères jouent un rôle important dans le développement durable de matériaux et de technologies. Ils présentent un intérêt profond pour la société et remplacent les métaux dans divers domaines de la vie, qui peuvent être encore modifiés en fonction des applications modernes. Ils sont plus souhaitables que les matériaux traditionnels dans des domaines tels que l'emballage, la construction et les applications médicales [29].

Les polymères, sont également appelés macromolécules et qu'ils peuvent être utilisés comme plastiques ou comme fibres, peintures, caoutchoucs, revêtements, adhésifs, épaississants, tensioactifs et membranes échangeuses d'ions. Les propriétés des polymères sont modifiées en faisant varier l'architecture moléculaire ou la formulation, en les combinant avec différents matériaux en systèmes multicomposante et multi-phase. En comparaison avec d'autres matériaux, les polymères sont exceptionnels en ce qui concerne leurs combinaisons attrayantes, de traitement facile avec une faible masse et une grande polyvalence en termes de propriétés, d'applications, de choix flexible de matières premières et de recyclage. L'intégration de systèmes de polymères fonctionnels représente la clé du développement de technologies avancées avec des applications variantes de l'ingénierie légère aux industries de l'emballage, de la construction, de l'aérospatiale et de l'automobile, ainsi que l'ingénierie biomédicale [30].

#### **2. Définitions :**

##### **2.1.Polymère :**

Le terme polymère désigne des macromolécules (grec : poly = plusieurs, meros = parties) composées de plusieurs unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes, et avoir des masses molaires clairement au-dessus de  $10^3$

## Chapitre II : Nano composites argile / polymère

g/mol [30, 31, 32]. Le degré de polymérisation, P, et le poids moléculaire, M, sont les caractéristiques les plus importantes des polymères.

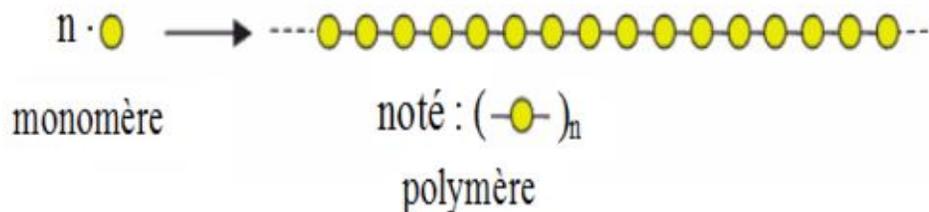
### 2.2. Monomère :

Les monomères sont des molécules simples capables de se combiner à d'autres molécules semblables ou différentes pour former un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire [32].

### 2.3. La polymérisation :

La réaction par lesquelles les monomères se combinent sont appelées polymérisations [30]. Le degré de polymérisation indique combien d'unités monomères sont liées pour former la chaîne polymère (figureII.6) [32].

C'est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule.



**Figure. II. 6. Modèle schématique de la synthèse d'un polymère. La lettre n est appelée « degré de polymérisation.**

### 3. Classification des polymères :

Les polymères peuvent être classés selon les critères suivants [29, 30,31] :

- Leur origine
- Structure moléculaire des polymères
- Selon leur composition chimique
- Selon leur comportement thermique et mécanique
- Selon leur utilisation

#### 3.1. Selon leurs origines :

Les polymères peuvent être classés selon leurs origines en :

## Chapitre II : Nano composites argile / polymère

### ➤ Polymères naturels :

Ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...

### ➤ Polymères synthétiques :

Ce sont les matières plastiques comme les élastomères, les fibres, les adhésifs.....

### 3.2. Selon leurs Structures :

Cette classification est basée sur le nombre de différentes unités structurales présentes dans la chaîne :

#### ➤ Homopolymères :

La définition formelle d'un homopolymère est un polymère dérivé d'une espèce de monomère. Cependant, le mot homopolymère est souvent utilisé plus largement pour décrire des polymères dont la structure peut être représentée par la répétition multiple d'un même type d'unité de répétition qui peut contenir un ou plusieurs espèces d'unité monomère. Cette dernière est parfois appelée unité structurale [31].

La structure chimique d'un polymère est généralement représentée par celle de l'unité répétée entre crochets. Ainsi, l'homopolymère  $\sim\text{A-A-A-A-A-A-A}\sim$  est représenté par  $-\text{[A]}_n-$  où  $n$  est le nombre d'unités répétées liées entre elles pour former la macromolécule.

#### **Exemple:**

Ethylene ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ )  $\rightarrow$  poly (ethylene):  $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-$

#### ➤ Copolymères :

Les copolymères sont des polymères dont les molécules contiennent au moins deux types différents d'unités répétées [31]. Ils peuvent se classer en deux familles :

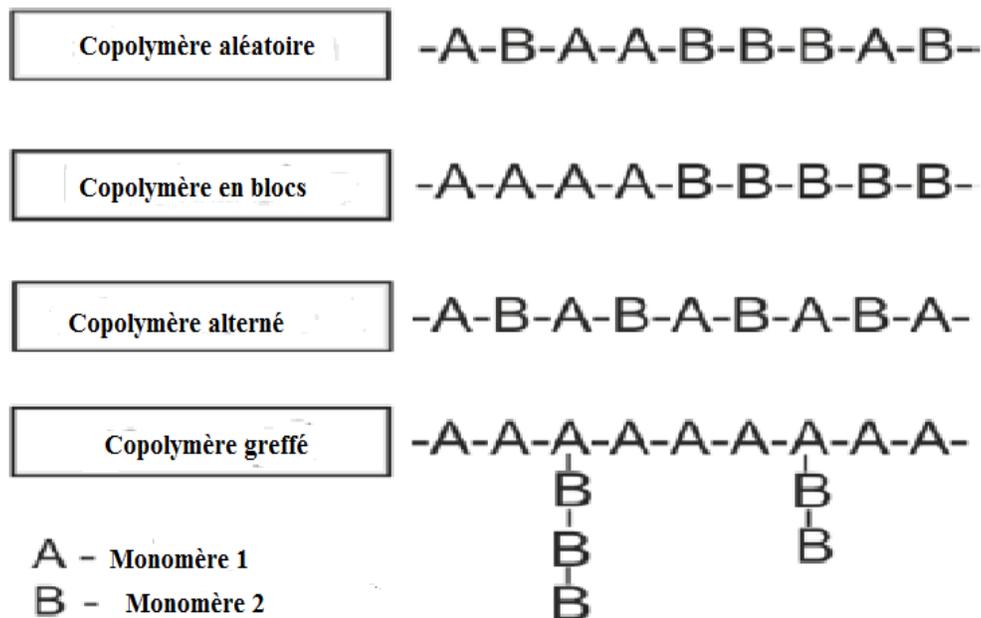
##### a. Les copolymères à structure homogène :

Ils comportent une seule phase amorphe et une seule  $T_g$  (température de transition vitreuse) qui est intermédiaire à celle relevée avec chacun des homopolymères correspondants. Ce type de copolymère peut être : alterné ou aléatoire (figure II.3),

##### b. Les copolymères à structure hétérogène :

Ces copolymères sont issus du greffage sur un homopolymère. Ils comportent au moins deux phases amorphes ou cristallines et forment donc des microstructures. Il est possible d'observer au moins deux  $T_g$ , identiques à celles mesurées sur les homopolymères correspondants. On distingue les copolymères greffés et à blocs.

La figure II.7 donne différents types de copolymères.



**Figure. II. 7. Les différentes classes de copolymère.**

### **3.3. Selon leur composition chimique :**

Un autre critère de classification des polymères basée sur leurs compositions chimiques. Lorsqu'ils ne contiennent que du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, des halogènes et du phosphore, ils sont dites *organiques*. S'ils contiennent en plus des atomes métalliques, ou s'ils ont une chaîne principale sans carbone mais des substituants latéraux organiques - tels que les polysiloxanes, les polysilanes et les polyphosphazènes, ils sont appelés *organométalliques ou hybrides*. Enfin, s'ils ne contiennent pas du tout d'atomes de carbone, ils sont dits inorganiques comme le polymère à base de soufre (polythiazyle) [32].

### **3.4. Selon leur comportement thermique :**

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types :

#### **3.4.1. Les thermoplastiques :**

Les polymères thermoplastiques, souvent appelés simplement plastiques, sont des polymères linéaires ou ramifiés qui deviennent liquides lors de l'application de chaleur. Ils sont séparés en ceux qui sont cristallins et ceux qui sont amorphes (c'est-à-dire non cristallins) [31]. Ces polymères peuvent être moulés (et remoulés) dans pratiquement n'importe quelle forme en

## *Chapitre II : Nano composites argile / polymère*

utilisant des techniques de traitement telles que le moulage par injection et l'extrusion, et constituent maintenant de loin la plus grande proportion des polymères dans la production commerciale. Généralement, les thermoplastiques ne cristallisent pas facilement lors du refroidissement à l'état solide car cela nécessite un ordre considérable des macromolécules fortement enroulées et enchevêtrées présentes à l'état liquide. Ceux qui cristallisent invariablement ne forment pas des matériaux parfaitement cristallins mais sont plutôt semi-cristallins avec des régions à la fois cristallines et amorphes. Les phases cristallines de ces polymères sont caractérisées par leur température de fusion  $T_m$ , au-dessus de laquelle ces polymères peuvent être transformés en artefacts par des techniques classiques de traitement des polymères telles que l'extrusion, le moulage par injection et le moulage par compression. De nombreux thermoplastiques sont, cependant, complètement amorphes et incapables de cristallisation, même lors d'un recuit. Les polymères amorphes (et les phases amorphes des polymères semi-cristallins) sont caractérisés par leur température de transition vitreuse  $T_g$ , température à laquelle ils passent brutalement de l'état vitreux (dur) à l'état caoutchouteux (mou). Cette transition correspond au début du mouvement de la chaîne ; en dessous de la  $T_g$ , les chaînes polymères sont incapables de se déplacer et sont « gelées » en position. Les deux températures  $T_m$  et  $T_g$  augmentent avec l'augmentation de la rigidité de la chaîne et les forces d'attraction intermoléculaire [31].

Parmi les polymères thermoplastiques les plus courants utilisés sont : polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polystyrene (PS), polyvinylchloride (PVC), poly méthylméthacrylate (PMMA), acrylonitrile butadienestyrene (ABS), polycarbonate (PC), polyéthylène téréphtalate (PET) et polyamide (PA).

### **3.4.2. Les polymères thermodurcissables :**

Les thermodurcissables sont des matériaux rigides et sont des polymères en réseau dans lesquels le mouvement de la chaîne est fortement limité par un degré élevé de réticulation. Ils sont intraitables une fois formés et se dégradent plutôt que de devenir fluides lors de l'application de chaleur. Par conséquent, leur transformation en artefacts est souvent effectuée à l'aide de processus, tels que le moulage par compression, qui nécessitent des quantités minimales d'écoulement [32]. Les principaux polymères thermodurcissables sont : les époxydes, les phénoliques et les polyamides.

### **3.4.3. Les polymères élastomères :**

Les élastomères sont des polymères caoutchouteux réticulés (c'est-à-dire des réseaux

## Chapitre II : Nano composites argile / polymère

caoutchouteux) qui peuvent être facilement étirés à des extensions élevées (par exemple 3 à 10 fois de leurs dimensions d'origine) et qui retrouvent rapidement leurs dimensions d'origine lorsque la contrainte appliquée est relâchée [31].

Cette propriété extrêmement importante et utile est le reflet de leur structure moléculaire dans laquelle le réseau est de faible densité de réticulation. Les chaînes polymères caoutchouteuses s'allongent lors de la déformation mais sont empêchées de s'écouler de manière permanente par les réticulations et reviennent à leurs positions d'origine lors de la suppression de la contrainte.

On trouve dans cette famille : le Polyisobutylène, Polybutadiène et le polyuréthane.

### **3.5. Selon leur domaine d'application :**

Pour des raisons pratiques, il est utile de classer les matériaux polymères selon où et comment ils sont utilisés en polymères structuraux et polymères fonctionnels [32].

#### ➤ **Les polymers structuraux :**

Ils sont caractérisés par leurs bonnes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques. Par conséquent, ils sont principalement utilisés comme matériaux de construction en plus ou à la place des métaux, de la céramique ou du bois dans des applications telles que les plastiques, les fibres, les films, les élastomères, les mousses, les peintures et les adhésifs [32].

#### ➤ **Les polymers fonctionnels :**

En revanche, ils ont des profils de propriétés complètement différents, par exemple des propriétés électriques, optiques ou biologiques spéciales. Ils peuvent assumer des fonctions chimiques ou physiques spécifiques dans des dispositifs pour des applications microélectroniques, biomédicales, analytiques, synthétiques, cosmétiques ou hygiéniques [32].

## **4. Propriétés des polymères :**

### **4.1. Les Propriétés physiques :**

Les propriétés physiques des polymères comprennent le poids moléculaire, le volume molaire, la densité, le degré de polymérisation, la cristallinité du matériau, etc.

On rappelle que le degré de polymérisation (P) dans une molécule de polymère est défini comme le nombre d'unités répétitives dans la chaîne polymère.

#### **4.1.1. Le poids moléculaire :**

Le poids moléculaire d'une molécule de polymère est le produit du degré de polymérisation et du poids moléculaire de l'unité répétitive. Les molécules de polymère ne sont pas identiques mais sont un mélange de nombreuses espèces avec différents degrés de polymérisation, c'est-à-dire

## Chapitre II : Nano composites argile / polymère

avec des poids moléculaires différents.

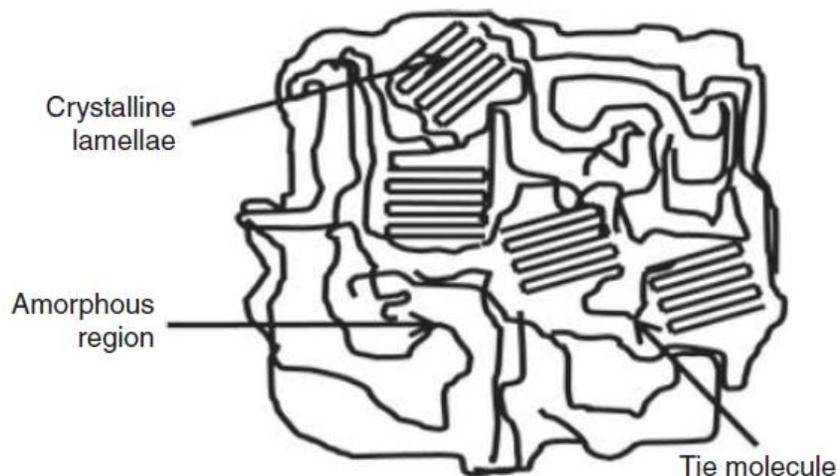
Par conséquent, dans le cas des polymères, nous parlons des valeurs moyennes des poids moléculaires [33].

Les propriétés physiques et mécaniques dépendent du poids moléculaire du polymère. Plus le poids moléculaire est bas, plus la température de transition, la viscosité et les propriétés mécaniques sont basses. En raison de l'enchevêtrement accru des chaînes (les chaînes s'interpénètrent de diverses manières) avec l'augmentation de poids moléculaire, le polymère obtient une viscosité plus élevée à l'état fondu, ce qui rend le traitement du polymère difficile [33].

### **4.1.2. Cristallinité du polymère :**

Les chaînes polymériques étant très longues, se retrouvent dans le polymère sous les deux formes suivantes :

Forme cristalline lamellaire dans laquelle les chaînes se replient et forment une structure lamellaire disposée de manière régulière et forme amorphe dans laquelle les chaînes sont de manière irrégulière. Les lamelles sont encastrées dans la partie amorphe et peuvent communiquer avec d'autres lamelles via des molécules de liaison (voir Figure II. 8) [33].



**Figure. II. 8. Structure de Polymère semi-cristallin.**

Le polymère peut être de nature amorphe ou semi-cristalline. Le pourcentage de cristallinité est donné par :

## Chapitre II : Nano composites argile / polymère

$$\% \text{ Cristallinité} = \rho_c (\rho_s - \rho_a) / \rho_s (\rho_c - \rho_a) \times 100$$

$\rho_c$  = densité du polymère complètement cristallin,

$\rho_a$  = densité du polymère totalement amorphe,

$\rho_s$  = densité de l'échantillon.

Les polymères ayant des chaînes structurales simples sous forme des chaînes linéaires et une vitesse de refroidissement lente conduiront à une bonne cristallinité. En refroidissement lent, un temps suffisant est disponible pour que la cristallisation ait lieu. Les polymères ayant un degré élevé de cristallinité sont rigides et ont un point de fusion élevé, mais leur résistance aux chocs est faible.

Cependant, les polymères amorphes sont mous et ont des points de fusion plus bas.

### Exemples :

Polymères amorphes : polystyrène et poly (méthacrylate de méthyle).

Polymères cristallins : polyéthylène et polyester (PET).

### **4.2. Les Propriétés thermiques :**

Dans la région amorphe du polymère, à plus basse température, les molécules du polymère sont, par exemple, à l'état congelé, où les molécules peuvent vibrer légèrement mais ne sont pas capables de se déplacer de manière significative. Cet état est appelé *état vitreux*. Dans cet état, le polymère est cassant, dur et rigide analogue au verre. D'où le nom d'état vitreux. L'état vitreux est similaire à un liquide surfondu où le mouvement moléculaire est à l'état gelé.

L'état vitreux montre une nature dure, rigide et cassante analogue à un solide cristallin avec un désordre moléculaire comme un liquide. Maintenant, lorsque le polymère est chauffé, les chaînes polymères sont capables de s'agiter les unes autour des autres et le polymère devient mou et flexible comme le caoutchouc. Cet état est appelé état *caoutchouteux*. La température à laquelle l'état vitreux fait une transition vers l'état caoutchouteux est appelée *température de transition vitreuse*  $T_g$ . Notez que la transition vitreuse ne se produit que dans la région amorphe, et la région cristalline reste inchangée pendant la transition vitreuse dans le polymère semi-cristallin [33].

#### **4.2.1. Point de fusion et température de transition vitreuse :**

La température de transition vitreuse "**T<sub>g</sub>**" et la température de fusion "**T<sub>f</sub>**" sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères. La température de transition vitreuse est la propriété de la région amorphe du polymère, tandis que la région cristalline est caractérisée par le point de fusion. Les températures caractéristiques

## Chapitre II : Nano composites argile / polymère

d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante : Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique [33, 34].

**Tableau. II. 1. Les températures de transition vitreuse de certains polymères [33].**

polymère	Tg (°C)
Polytetrafluoroéthylène	-97
Polypropylène (isotactique)	+100
Polystyrène	+100
Poly (méthacrylate de méthyle) (atactic)	+105
Nylon 6,6	+57
Polyéthylène (LDPE)	-120
Polyéthylène (HDPE)	-90
Polypropylène (atactic)	-18
Polycarbonate	+150
Polyacétate de vinyle (PVAc)	+28
Polyester (PET)	+69
poly (alcoolvinylique) (PVA)	+85
Polychlorure de vinyle (PVC)	+87

Le polymère semi-cristallin présente à la fois les transitions correspondant à leurs régions cristallines et amorphes. Ainsi, les polymères semi-cristallins ont de vraies températures de fusion ( $T_m$ ) auxquelles la phase ordonnée se transforme en phase désordonnée, tandis que les régions amorphes se ramollissent sur une plage de température connue sous le nom de transition vitreuse ( $T_g$ ).

Le point de fusion du polymère  $T_m$  est augmenté si les doubles liaisons, les groupes aromatiques, les groupes latéraux volumineux sont présents dans la chaîne polymère, car ils restreignent la flexibilité de la chaîne. La ramification des chaînes entraîne la réduction du point de fusion, car des défauts sont produits à cause de la ramification [33].

### **4.3. Propriétés mécaniques des polymères :**

Lorsque l'on considère les propriétés mécaniques des matériaux polymères, et en particulier

## Chapitre II : Nano composites argile / polymère

lorsque l'on conçoit des méthodes pour les tester, les paramètres les plus généralement considérés sont la contrainte, la déformation et le module de Young.

La contrainte est définie comme la force appliquée par unité de section transversale et son unité de base est  $N.m^{-2}$ .

La déformation est une quantité sans dimension, définie comme une augmentation de la longueur de l'échantillon par unité de longueur d'origine. Il représente la réponse du matériau à la contrainte qui lui est appliquée [35].

### **4.3.1. Résistance à la contrainte :**

Il existe plusieurs types de résistance, tel que la résistance à la traction (étirement du polymère), la résistance à la compression (compression du polymère), la résistance à la flexion (flexion du polymère), la résistance à la torsion (torsion du polymère)...

Les polymères suivent l'ordre de résistance croissante suivant [33] :

linéaire < ramifié < réticulé < réseau.

#### ➤ **Facteurs affectant la résistance des polymères :**

##### a. **Masse moléculaire :**

La résistance à la traction du polymère augmente avec l'augmentation du poids moléculaire et atteint le niveau de saturation à une certaine valeur du poids moléculaire. Elle est liée au poids moléculaire par l'équation suivante :

$$\sigma = \sigma_{\infty} - A/M$$

$\sigma_{\infty}$  : est la résistance à la traction du polymère avec un poids moléculaire infini.

A : est une constante et M : est le poids moléculaire.

##### b. **Réticulation :**

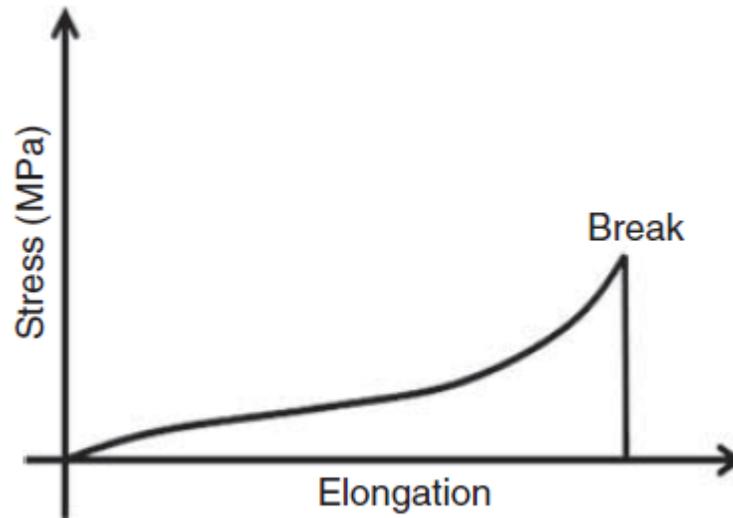
La réticulation limite le mouvement des chaînes et augmente la résistance du polymère.

##### c. **Cristallinité :**

La cristallinité du polymère augmente la résistance, car dans la phase cristalline, la liaison intermoléculaire est plus importante [33].

### **4.3.2. Pourcentage d'allongement à la rupture (allongement ultime) :**

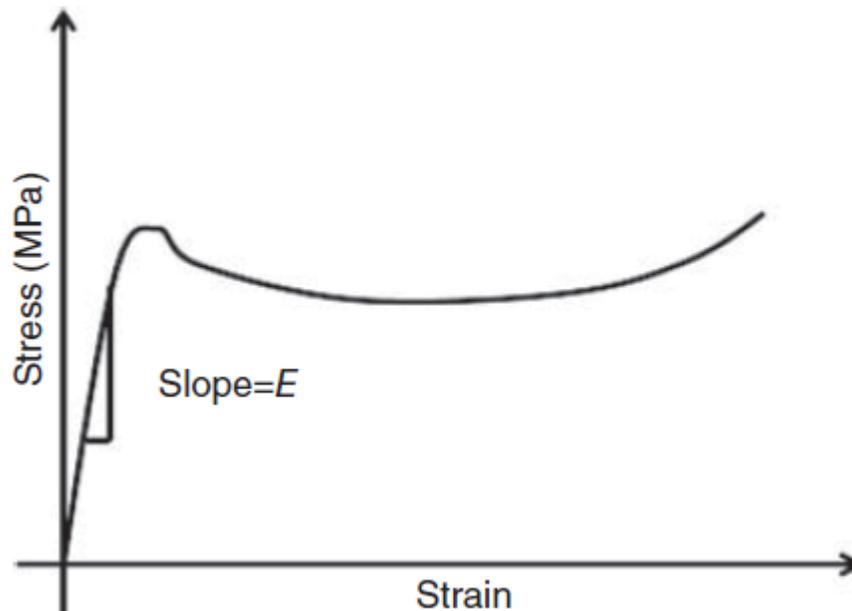
Il s'agit de la déformation du matériau lors de sa rupture. Il mesure la variation en pourcentage de la longueur du matériau avant rupture (figure II.9). C'est une mesure de la ductilité. Les céramiques ont une valeur d'allongement à la rupture très faible (<1%), les métaux ont une valeur d'allongement à la rupture modérée (1–50%) et thermoplastique (>100%), les thermodurcissables (<5%).



*Figure. II. 9. Allongement à la rupture du polymère [33].*

### **4.3.3. Module d'Young (module d'élasticité ou module de traction) :**

Le module de Young (E) est le rapport entre la contrainte et la déformation dans la région linéairement élastique (figure II.10). Le module d'élasticité est une mesure de la rigidité du matériau.  $E = \text{contrainte de traction } (\sigma) / \text{déformation de traction } (\epsilon)$  [33].

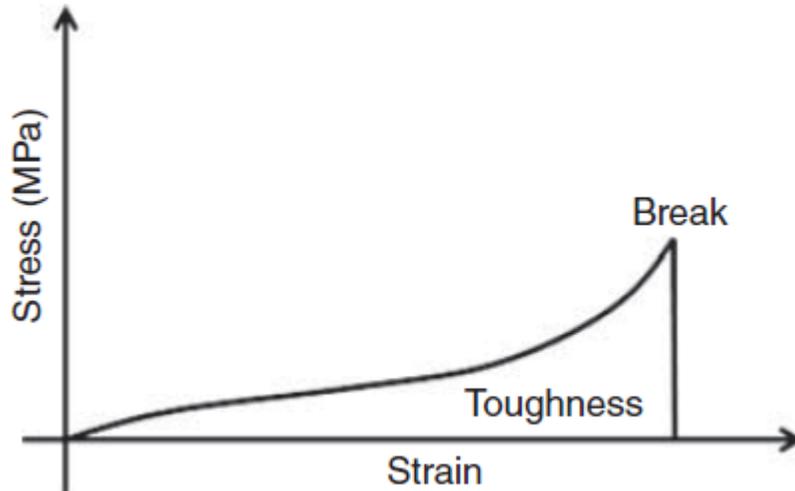


*Figure. II. 10. Module de Young du polymère [33].*

## Chapitre II : Nano composites argile / polymère

### 4.3.4. Ténacité :

La ténacité d'un matériau est donnée par l'aire sous une courbe contrainte-déformation (figure II.11) [33]. La ténacité =  $\int \sigma d\varepsilon$



*Figure. II. 11. La ténacité du matériau polymère [33].*

### 5. Poly (2-éthyl-2-oxazoline) :

#### 5.1. Définition :

Le polymère étudié dans cette thèse est connu sous le nom le poly (2-éthyl-2-oxazoline). Récemment, le poly (2-éthyl-2-oxazoline) (PEOX) a reçu une attention croissante dans les domaines industriels et académiques et spécialement pour les applications biomédicales [36-43]. Sans aucun doute, cet intérêt découle des propriétés inhabituelles du PEOX et de ses applications potentielles en tant que nouveau matériau fonctionnel [36]. Le PEOX est un polymère thermoplastique et une classe importante de polymères formés à partir de polymérisation cationique par l'ouverture de cycle de 2-éthyl-2-oxazoline. Sa structure est constitué du groupe amide (-N-) sur l'extrémité du squelette de polymère et le groupement (C=O) sur l'extrémité de la chaîne latérale (figure II-12) [39, 42].



*Figure. II. 12. La structure moléculaire de poly (2-éthyl-2-oxazoline) (PEOX).*

### **5.2. Propriétés :**

Le poly (2-éthyl-2-oxazoline) est un polymère d'amide tertiaire amorphe, non ionique, et présentant une bonne solubilité à la fois dans les solvants organiques courants et dans l'eau [36]. Leur similitude structure avec les polypeptides a conféré au PEOX des propriétés biologiques importantes, telles que la biocompatibilité et la non-toxicité [44]. Le matériau présente également une excellente stabilité thermique au-dessous de 327 °C [45]. Il présente une température de transition vitreuse  $T_g = 43$  °C [45] et une température de ramollissement varie entre 110 à 120 °C [46].

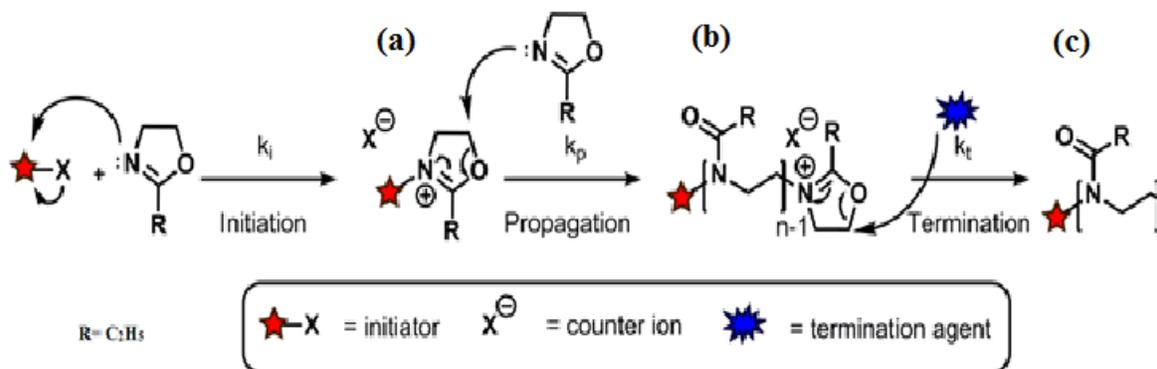
Sa fabrication est facile à l'état fondu et il possède une miscibilité élevée avec divers thermoplastiques courants. La performance et la stabilité chimique de ce polymère sont supérieures à celles des polymères couramment utilisés, i.e. le poly (éthylène-glycol) [45].

### **5.3. Synthèse de PEOX :**

La synthèse de PEOX se fait par polymérisation cationique par ouverture de cycle de la 2-éthyl-2-oxazoline [37, 47]. Le mécanisme se fait en trois étapes :

L'initiation, la propagation et la terminaison (figure II-13).

## Chapitre II : Nano composites argile / polymère



**Figure. II. 13. La polymérisation cationique par ouverture de cycle de 2-éthyl-2-oxazoline. Mécanisme en trois étapes : étape d'initiation (a), de propagation (b) et de terminaison (c) [41].**

Dans la première étape, une attaque nucléophile de la paire isolée d'azote du monomère 2-oxazoline sur un initiateur électrophile formant un cation oxazolinium, initiant la réaction de polymérisation (figure II.9a) [37, 41, 47]. Différents systèmes d'initiateurs peuvent être utilisés, y compris les sulfonates d'alkyle tels que le méthyl p-toluenesulfonate (MeOTs), que l'on trouve le plus fréquemment dans la littérature en raison de sa plus grande stabilité, les p-nitrobenzènesulfonates (nosylates) et les trifluorométhanesulfonates (triflates) ....

Par la suite, dans l'étape de propagation, le monomère 2-éthyl-2-oxazoline attaque l'intermédiaire cationique oxazolinium (figure II.9b), formant le squelette poly (2-éthyl-2-oxazoline) par ouverture de cycle et formation d'un amide tout en restant l'extrémité de chaîne vivante de l'oxazolinium[37].

Enfin, la terminaison de la polymérisation des 2-éthyl-2-oxazolines se produit via une attaque nucléophile d'un agent de terminaison ajouté sur l'extrémité de chaîne cationique vivante (figure II.9c). La solution méthanolique d'hydroxyde de potassium ou de sodium sont les agents de terminaison les plus préférés pour terminer la réaction de polymérisation du cycle 2-éthyl-2-oxazoline activé, en raison d'une terminaison rapide et fiable [47].

### **5.4. Applications de PEOX :**

En raison de leur biocompatibilité ainsi de leur propriétés physico-chimique uniques, le poly (2-éthyl-2-oxazoline) est largement étudiés en tant que matériaux pour des applications biomédicales telles que la délivrance de médicaments, de protéines, de radionucléides ou de gènes ainsi que pour la préparation de revêtement des surfaces non encrassées (non-fouling

## *Chapitre II : Nano composites argile / polymère*

surface coatings) qui résistent à l'adsorption non spécifique de protéines , bactéries et organismes supérieurs [48].En plus, le PEOX a été récemment beaucoup étudiée notamment en ce qui concerne l'utilisation de microparticules, microsphères ou microbilles, capsules ou films couche par couche, micelles, nanogels dans des applications biologiques [39].

Aussi, le PEOX est utilisé en tant que monomère pour la préparation des copolymères en blocs [49]. Ging-Ho Hsiue et al [50] ont montrés que les copolymères à blocs PEOX-bpolyéthylèneimine (PEOX-b-PEI) forment des polyplexes avec l'ADN qui se dissocient pour des valeurs de pH faibles. Ainsi, ce phénomène peut libérer l'ADN intracellulaire.

### **II.2. Conclusion :**

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présentés les différents concepts sur les nanocomposites argiles/polymère, commençant par leurs définitions, propriétés et utilisations. A partir de cette étude, on peut conclure que :

- L'utilisation des argiles lamellaires au tant que renfort permet d'améliorer considérablement les propriétés des polymères.
- La recherche sur les nanocomposites conduisant toujours à la découverte et à l'utilisation de nouveaux matériaux.

La seconde partie de ce chapitre est réservée sur les polymères. Nous avons vu que le polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive, encore appelée unité de répétition, comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes.

Nous intéresserons dans de ce chapitre, à décrire de manière simplifié les polymères, en particulier le poly (2-ethyl-2-oxasoline). Nous avons présentés sa définition, sa synthèse et ainsi ses intéressantes propriétés et différentes applications.

### II.3. Références bibliographiques :

- [1] R.B. Valapa, S.Loganathan, G.Pugazhenth, S.Thomas,T.O.Varghese, Chapter 2 - An Overview of Polymer–Clay Nanocomposites, Clay-PolymerNanocomposites, p.29-81,2017.
- [2] L.Papadopoulos, Z. Terzopoulou,, A. Vlachopoulos, P. A. Klonos, A. Kyritsis, D. Tzetzis, G. Z. Papageorgiou, D.Bikiaris, Synthesis and characterization of novel polymer/clay nanocomposites based on poly (butylene 2,5-furan dicarboxylate), Applied Clay Science, 190, 105588, 2020.
- [3] N.G. Sahoo, S. Rana, J.W. Cho, L. Li, S.W. Chan, Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes, Prog. Polym. Sci. 35, 837-867, 2010.
- [4] J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, Graphene-based polymer nanocomposites, Polymers, 52, 5-25, 2011.
- [5] K.Y. Lee, Y. Aitomaki, L.A. Berglund, K. Oksman, A. Bismarck, On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites, Compos. Sci.Technol, 105, 15-27, 2014.
- [6] S. Barus, M. Zanetti, M. Lazzari, L. Costa, Preparation of polymeric hybrid nanocomposites based on PE and nanosilica, Polymers 50, 2595-2600, 2009.
- [7] J. Zhang, E. Manias, C.A. Wilkie, Polymerically modified layered silicates: an effective route to nanocomposites, J. Nanosci. Nanotechnol, 8, 1597-1615, 2008.
- [8] B.Liu, N. Vu-Bac, X.Zhuang, T. Rabczuk, Stochastic multiscale modeling of heat conductivity of Polymeric clay nanocomposites, Mechanics of Materials, 142, 103280, 2020.
- [9] Gul, S., Kausar, A., Muhammad, B., Jabeen, S., Research progress on properties and applications of polymer/clay nanocomposite. Polym.-Plast. Technol. Eng. 55, 684–703, 2016.
- [10] De Jong, E., Ballantyne, A.K., Cameron, D.R., Read, D.W.L., Measurement of apparent electrical conductivity of soils by an electromagnetic induction Probe to Aid Salinity surveys 1. Soil Sci. Soc. Am. J. 43, 810–812, 1979.
- [11] Kiliaris, P., Papaspyrides, C.D., Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy. Prog. Polym. Sci. 35, 902–958, 2010.
- [12] Mohamed Amine Zenasni, Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue), thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2015.

## Chapitre II : Nano composites argile / polymère

- [13] Vi. Ojijo, S. S. Ray, Processing strategies in bionanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 38, 1543–1589, 2013.
- [14] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 33, 1119–1198, 2008.
- [15] R.A.Vaia, H.Ishii, E.P.Giannelis, Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates, *Chem. Mater*, 5, 1694-1696, 1993.
- [16] M.Kato, A.Usuki, A.Okada, Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds, *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 1781, 1997.
- [17] P.Svoboda, C.Zeng, H.Wang, L.J.Lee, D.L.Tomasko, Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclaynanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 1562, 2002.
- [18] V. Mittal, Polymer layered silicate nanocomposites: a review, *Materials* 2, 992-1057, 2009.
- [19] J.M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, P. Dubois, Polylactide (PLA)-basednanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 38, 1504-1542, 2013.
- [20] Ray SS, Bousima M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Prog Mater Sci*, 50, 962–1079, 2005.
- [21] Ray SS, Okamoto M. Polymer-layered silicate nanocomposite: a review from preparation to processing. *ProgPolymSci*, 28, 1539–641, 2003.
- [22] Becker O, Varley RJ, Simon GP. Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites. *Eur. Polym .J*, 40, 187–95, 2004.
- [23] Zhu J, Uhl FM, Morgan AB, Wilkie CA. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. *Chem .Mater*, 13, 4649–54, 2001.
- [24] Vyazovkin. S, Dranka .I, Fan .X, Advincula .R. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of a polystyrene-clay nanocomposite. *Macromol Rapid Commun*, 25, 498–503, 2004.
- [25] Manias E. Origins of the materials properties enhancements in polymer/ clay nanocomposites, <http://raman.plmsc.psu.edu/~manias/pdfs/nano2001b.pdf>, 2001.
- [26] Zanetti M, Bracco P, Costa L. Thermal degradation behavior of PE/clay nanocomposites. *Polym. Degrad. Stabil*, 85, 657–65, 2004.

## *Chapitre II : Nano composites argile / polymère*

- [27] Solomon MJ, Almusallam AS, Seefeldt KF, Somwangthanaroj A, Varadan P. Rheology of polypropylene/clayhybridmaterials, *Macromolecules*, 34, 1864–72, 2001.
- [28] Gacitua WE, Ballerini AA, Zhang J. Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers. A review. *MaderasCiencia y tecnologia* , 7, 159–78, 2005.
- [29] B. Elvers,Ullmann's Polymers and Plastics: Products and Processes, 4 Volume Set,Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-33823-8, 2016.
- [30] M. N. Subramanian, Basics of Polymers: Fabrication and Processing Technology, ISBN-13: 978-1-60650-583-0, Momentum Press, 2016.
- [31]R.J. Young and P. A. Lovell, Introduction to polymers,CRCPress,ISBN 9780849339295, 2011.
- [32] D. Braun, H. Cherdrón, M. Rehahn, H.Ritter, B.Voit, Polymer Synthesis: Theory and Practice: Fundamentals, Methods, Experiments, Fifth edition, springer, ISBN 978-3-642-289798, 2013.
- [33] K. Balani,V. Verma, A. Agarwal, R. Narayan, Physical, Thermal, and Mechanical Properties of Polymers, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118950623.app1>, 2014.
- [34] M. CARREGA, Aide-mémoire, Matières plastiques, 2<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris, 2009.
- [35] J. W. Nicholson, the Chemistry of Polymers, 3<sup>rd</sup> Edition, ISBN 0–85404–684–4, Royal Society of Chemistry, 2006.
- [36] J.H. Sung, D.C. Lee, Molecular shape of poly (2-ethyl-2-oxazoline) chains in THF, *Polymer*, 42, 5771-5779, 2001.
- [37] M. Glassner, M. Vergaelen, R. Hoogenboom, Poly(2-oxazoline)s: A comprehensive overview of polymer structures and their physical properties, *polymer international*, 67,32-45, 2017.
- [38] R. Konefał, J.Spěvák, P. Černoch, Thermoresponsive poly(2-oxazoline) homopolymers and copolymers in aqueous solutions studied by NMR spectroscopy and dynamic light scattering,*European Polymer Journal* 100, 241, 2018.
- [39] Z. Altıntaş, E. Adatoz, A. Ijaz, A.Miko, A. L. Demirel, Self-assembled poly(2-ethyl-2-oxazoline)/malonic acid hollow fibers in aqueous solutions, *European Polymer Journal*, 120, 109222, 2019.
- [40] L. Plet, G. Delecourt, M. Hanafi, N. Pantoustier, G. Pembouong, P. Midoux, V. Bennevault,

## *Chapitre II : Nano composites argile / polymère*

Ph. Guégan, Controlled star poly (2-oxazoline) s: Synthesis, characterization, *European Polymer Journal* 122, 109323, 2020.

[41] D. Pizzi, J. Humphries, J. P. Morrow, N. L. Fletcher, C.A. Bell, K. J. Thurecht, K. Kempe, Poly(2-oxazoline) macromonomers as building blocks for functional and biocompatible polymer architectures, *European Polymer Journal*, 121, 109258, 2019.

[42] B. A. Drain, C. R. Becer, Synthetic approaches on conjugation of poly(2-oxazoline)s with vinyl based polymers, *European Polymer Journal*, 119, 344-351, 2019.

[43] T.U. Kirila, A.V. Smirnova, A.S. Filippov, A.B. Razina, A.V. Tenkovtsev, A.P. Filippov, Thermosensitive star-shaped poly-2-ethyl-2-oxazine. Synthesis, structure characterization, conformation, and self-organization in aqueous solutions, *European Polymer Journal*, 120, 109215, 2019.

[44] E. Cagli, E. Ugur, S. Ulsan, S. Banerjee, I. Erel-Goktepe, Effect of side chain variation on surface and biological properties of poly(2-alkyl-2-oxazoline) multilayers, *European Polymer Journal*, 114, 452–463, 2019.

[45] S. Bouktab, B. Saidat, M. Belhocine, A. Ammari, F. Dergal, Structural and dielectric properties of poly(2-ethyl-2-oxazoline)/montmorillonite nanocomposite, *J. Mater Sci: Mater Electron*, 32, 13871–13881, 2021.

[46] Th.T. Chiu, B. P. Thill, W.J. Fairchok, Poly (2-ethyl-2-oxazoline): A New Water-and Organic-Soluble Adhesive, *Advances in Chemistry*, Chapter 23, Vol 213, 425-433, 1986.

[47] B. Verbraeken, B. D. Monnery, K. Lava, R. Hoogenboom, The chemistry of poly(2-oxazoline)s, *European Polymer Journal*, 88, 451–469, 2017.

[48] A. Riabtseva, L. I. Kaberov, L. Noirez, V. Ryukhtin, C. Nardin, B. Verbraeken, R. Hoogenboom, P. Stepanek, S. K. Filippov, Structural characterization of nanoparticles formed by fluorinated poly(2-oxazoline)-based polyphiles, *European Polymer Journal*, 99, 518–527, 2018.

[49] B. Trzebicka, N. Koseva, V. Mitova, A. Dworak, Organization of poly(2-ethyl-2-oxazoline)-block-poly(2-phenyl-2-oxazoline) copolymers in water solution, *Polymer*, 51, 2486-2493, 2010.

[50] G.-H.Hsiue, H.-Z Chiang, C.-H.Wang, T.-M.Juang, Nonviral Gene Carriers Based on Diblock Copolymers of Poly (2-ethyl-2-oxazoline) and Linear Polyethylenimine, *BioconjugateChem*, 17, 781-786, 2006.

Chapitre III

Partie

expérimentale,

résultats et

discussions

### III.1.INTRODUCTION

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes de préparation des matériaux utilisés au cours de cette étude ainsi que les différentes méthodes de caractérisation des échantillons préparés.

### III.2.TRAITEMENT DE LA VERMICULITE BRUTE

L'argile utilisée est une vermiculite qui a été fournie par Sigma Aldrich. Elle a une capacité d'échange cationique (CEC) de 123 mmol/ 100g. La composition chimique de cette argile est donnée dans le suivant :

*Tableau. III. 1. La composition chimique de la vermiculite brute.*

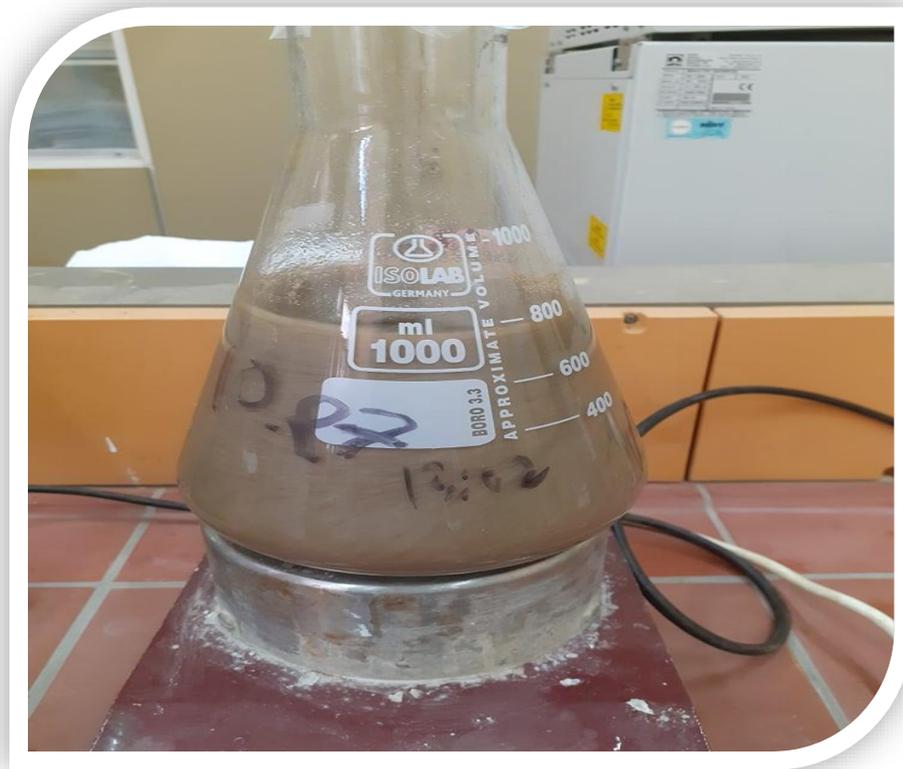
Elément	Pourcentage (%)
SiO <sub>2</sub>	42,66
MgO	24,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,77
Rb <sub>2</sub> O	6,31
K <sub>2</sub> O	5,46
TiO <sub>2</sub>	1,35
CaO	0,21
Na <sub>2</sub> O	0,12

La vermiculite brute a été lavé avec l'eau déminéralisé, afin d'éliminer tous les impuretés présentés dans l'échantillon.

### III.3.PREPARATION DE LA VERMICULITE HOMOIONIQUE

#### 1. Sédimentation :

La méthode consiste à prendre 25 g d'argile brute dans 1 litre de l'eau distillée, et agiter la suspension pendant 4 heures.



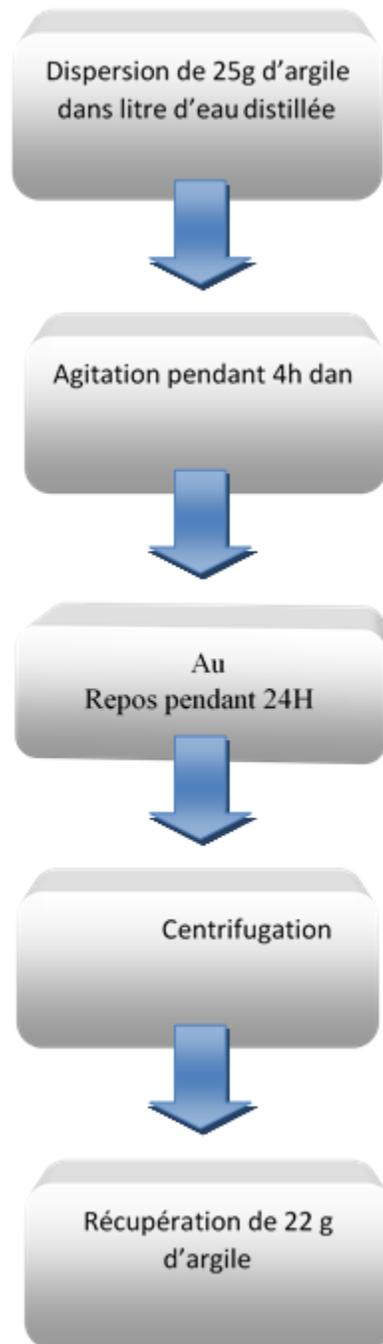
**Figure. III. 1. Mode de purification de la vermiculite naturelle.**

La centrifugation nous permet de récupérer l'argile.



**Figure. III. 2. Image représentative de la centrifugeuse.**

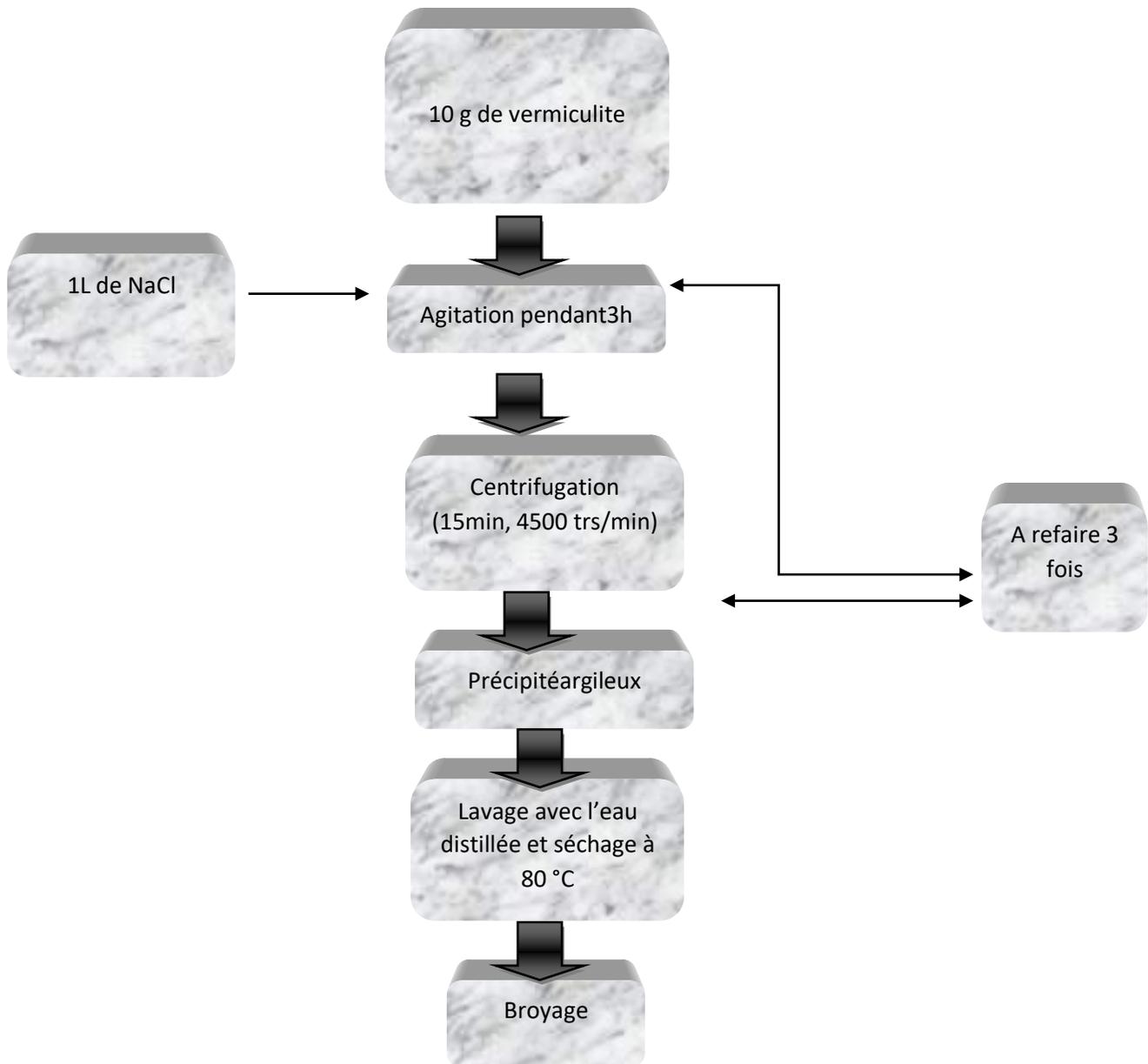
L'argile récupérée est séchée dans un four à la température 100°C pendant 24 heures. La fraction argileuse ainsi obtenue est broyée au mortier.



*Figure. III. 3. Protocole de sédimentation.*

### 2. Echange cationique

Le protocole d'échange suivi est schématisé dans la figure (III.4). La quantité récupérée d'argile est lavée à l'eau distillée jusqu'à trois fois pour éliminer les ions chlorure (Cl<sup>-</sup>).



***Figure. III. 4. Protocole d'échange d'une Vermiculite homoionique.***

### III.4. Intercalation du poly (2-éthyl-2-oxazoline) PEOX dans la vermiculite (V-Na)

Nous avons dispersé 1 g d'argile dans une solution contenant 1,3 g de PEOX, et un volume de 350 ml d'eau distillait. Premièrement, le mélange est chauffé à 80 °C pendant 24h puis il est placé sur un secoueur pendant un temps de contact de 48h. L'argile obtenue par centrifugation, est séchée et broyée.

### III.5. Intercalation de PEOX par une montmorillonite sodique (M-Na)

L'intercalation du PEOX a été réalisée selon le mode opératoire suivant : 1 g de M-Na et 1.3 g de PEOX ont été mélangés dans 350 ml d'eau distillée et agités à température ambiante dans le secoueur pendant 48h. Ensuite, le mélange a été centrifugé à 4500 tr / min pendant 5 minutes. Enfin, la poudre a été lavée plusieurs fois jusqu'à ce qu'aucune trace d'ions chlorure ne soit détectée en testant avec  $\text{AgNO}_3$ . La montmorillonite échangée au PEOX (M-PEOX) a été séparée de la phase liquide par centrifugation et séchée à l'air.

## III.5. Résultats et discussion

### III.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)

#### III.5.1.1. Principe

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [1, 2] à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques. Cette méthode est basée sur le postulat qu'une poudre d'une phase cristalline donnée va toujours donner des pics de diffractions dans les mêmes directions.

En conséquence, chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique, appelé diffractogramme. Les pics de diffraction, obéissent à la loi de Bragg [ $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ , où  $n$  est l'ordre de diffraction (nombre entier),  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau des rayons X incidents,  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire ou distance entre deux plans cristallographique,  $\theta$  est le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur)].

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller ( $hkl$ ), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Les raies  $d_{001}$  correspondent à la distance

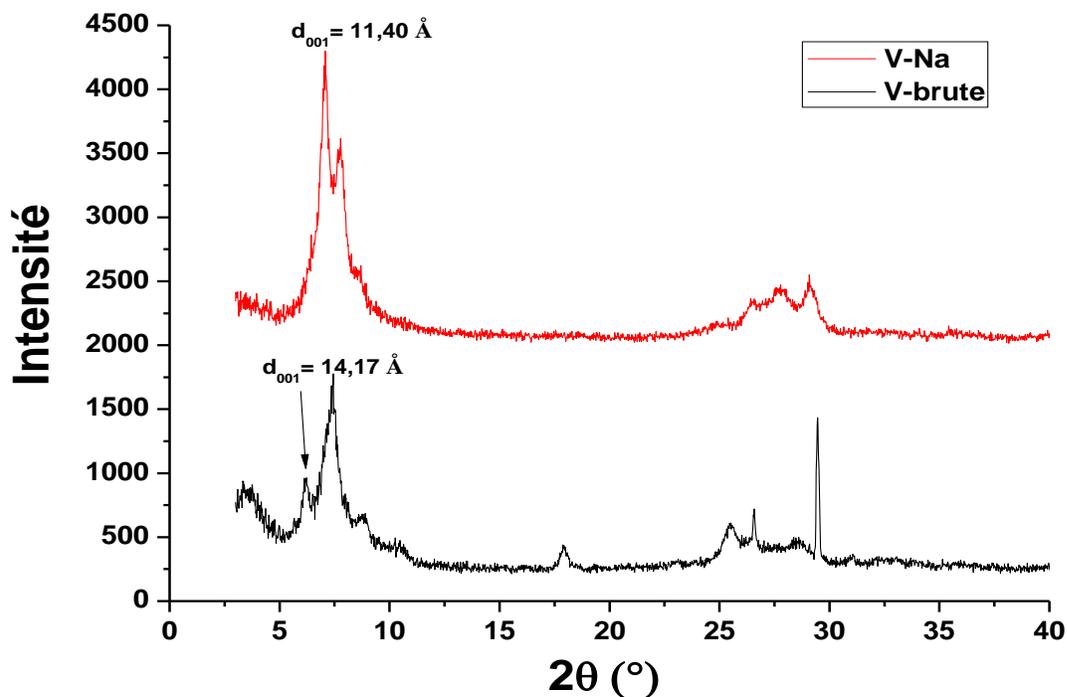
## Chapitre III : Partie expérimentale, résultats et discussions

interfeuillet de l'argile. Le domaine observé de l'angle  $2\theta$  est compris entre 2 et  $50^\circ$  pour les différents échantillons. Dans cet intervalle, on s'intéresse sur la variation de  $d_{002}$ .

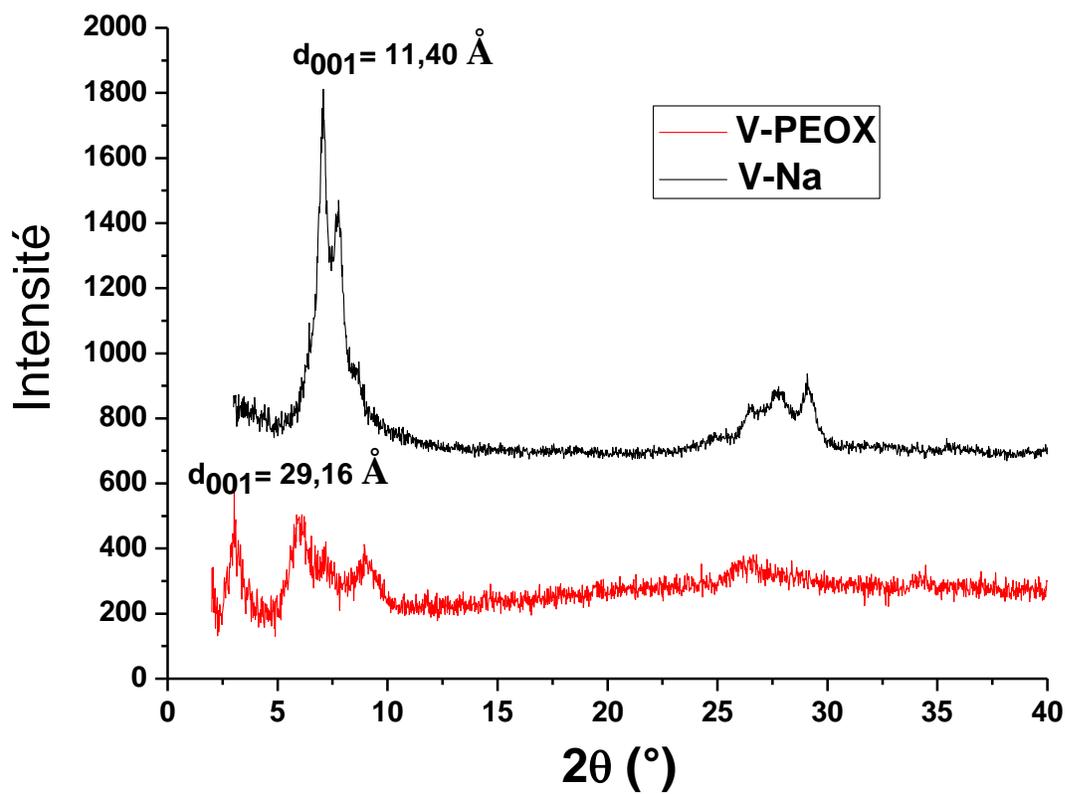
La figure **III.5** ci-dessous représente le spectre de DRX d'une vermiculite (Vt) échangée avec le cation compensateur  $\text{Na}^+$  comparé par la vermiculite purifiée.

Comme on peut le voir sur cette figure, le processus homoionique diminue l'espacement interfoliaire du VT-brut de 14,17 à 11,40 Å. La diminution des espacements entre les couches peut être causée par le complexe de sphère interne (IS) ou de sphère externe (OS) formé par les ions cationiques adsorbés. Le cation  $\text{Na}^+$  a tendance à former un complexe OS avec une énergie libre plus élevée [3, 4].

Dans la figure **III.6**, on remarque dans le spectre DRX de V-PEOX que le premier pic se déplace vers les petits angles ( $2\theta = 4^\circ$ ,  $d_{001} = 29,16$  Å) par rapport à la vermiculite sodique V-Na ( $2\theta = 7^\circ$ ,  $d_{001} = 11,4$  Å). Cela confirme l'intercalation de PEOX dans l'espace interfoliaire de la vermiculite sodique V-Na.



**Figure. III. 5. Spectre de DRX d'une vermiculite purifiée (V-brute) et échangée avec le cation compensateur ( $\text{Na}^+$ )(V-Na).**



**Figure. III. 6. Spectre DRX d'une vermiculite sodique (V-Na) et intercalée avec le PEOX (V-PEOX).**

### Remarque :

L'analyse DRX a été faite dans le laboratoire synthèse et catalyse de Tiaret (LSCT).

### III.5.2. Spectroscopie infrarouge en mode ATR (IRTF-ATR).

La figure IV.7 montre les spectres infrarouges de nos échantillons. Le spectre IRTF du PEOX montre un pic d'absorption à  $3500\text{ cm}^{-1}$  attribué au mode d'étirement de la liaison N-H [5]. Les bandes d'absorption à  $2979$ ,  $2939$  et  $2878\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique du  $\text{CH}_2$  [6, 7]. La bande caractéristique à  $1638\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'élongation de la bande C = O de l'amide tertiaire. Les bandes d'absorption dans l'intervalle  $1365$  à  $1471\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la déformation de la bande CH de groupement  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  de la chaîne d'alkyle. Les bandes caractéristiques à  $1238$ ,  $1199$  et  $1061\text{ cm}^{-1}$  représentent la vibration

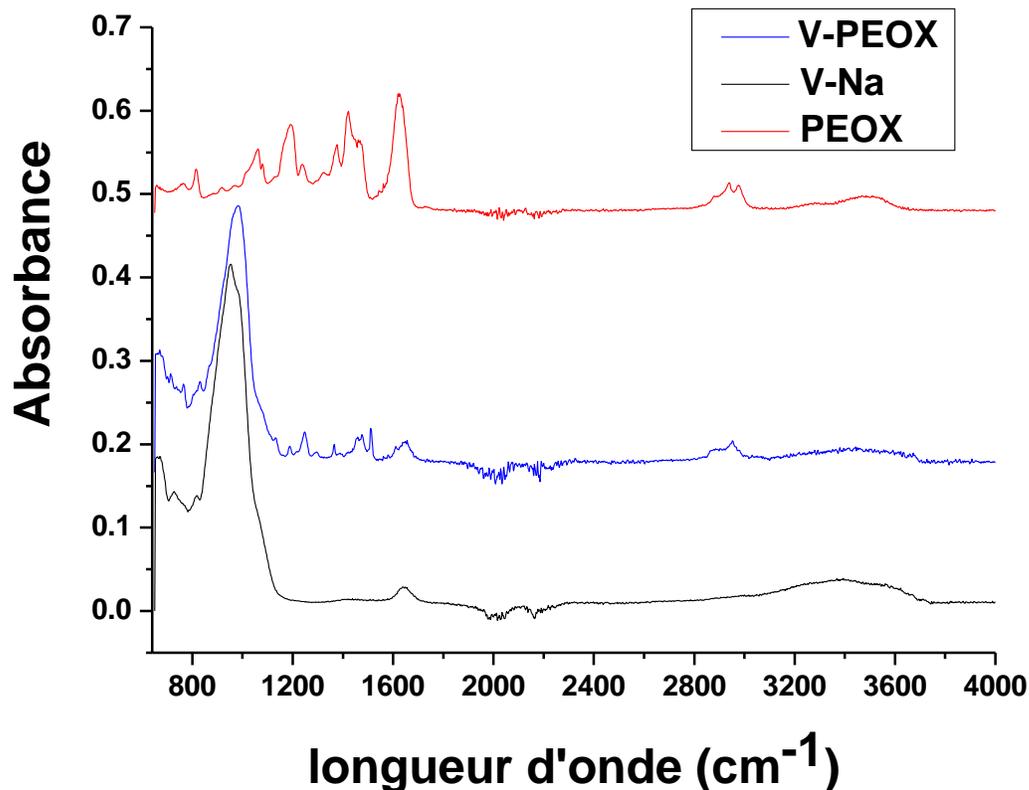
## Chapitre III : Partie expérimentale, résultats et discussions

d'étirement de la bande C-C [5, 8]. Ces résultats sont en accord avec les données IRTF de PEOX rapportées dans littérature [5].

Le spectre IRTF de la vermiculite-Na (V-Na ) (figure III.7) révèle la présence des bandes suivantes:

La large bande observée à  $950\text{ cm}^{-1}$  est dû à la vibration d'élongation de la liaison Si-O [9]. Les pics de faible intensité observés à  $912$  et  $877\text{ cm}^{-1}$  ont été attribués au mode de déformation OH des groupes Al-Al-OH et Mg-Al-OH, respectivement [9]. Une large bande à  $3450\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au  $\nu$  (OH) de l'eau, et un pic à  $1640\text{ cm}^{-1}$  attribué aux vibrations de déformation de l'eau ( $\delta$ OH) [9].

D'autre part, le spectre IRTF de vermiculite intercalé par le PEOX (V-PEOX) montre des bandes caractéristiques de PEOX et la vermiculite (figure III.7) et confirme le processus d'intercalation. le pic à  $960\text{ cm}^{-1}$  est du à la bande  $\nu$  (Si-O). Les pics à  $1490$ ,  $1450$  et  $1440\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à des vibrations  $\delta_{as}$  ( $\text{CH}_2$ ) et  $\delta_{as}$  ( $\text{CH}_3$ ) des chaînes alkyles. Le pic à  $1250\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la vibration d'étirement C-C et la bande situé vers  $1650\text{ cm}^{-1}$  est dû à l'élongation de la liaison C = O de l'amide tertiaire. Les bandes situées à  $2950$  et  $2890\text{ cm}^{-1}$  sont assignés aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques de la chaîne hydrocarbure ( $\nu_{as}$  ( $\text{CH}_2$ ) et  $\nu_s$  ( $\text{CH}_2$ )). La large bande à  $3500\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'eau adsorbée. A la fin, la bande à  $3629\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à  $\nu$ OH structurale du réseau argileux.

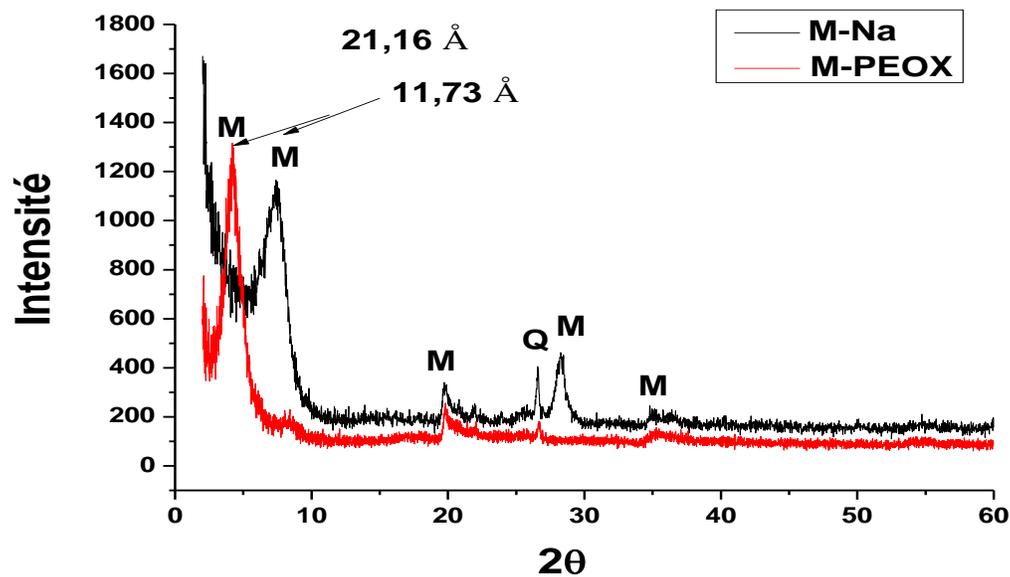


**Figure. III. 7. Spectre infrarouge des échantillons : (a) : Poly (2-éthyl-2-oxazoline) ; (b) : Vermiculite sodique (V-Na) et (c) : Vermiculite intercalée avec le PEOX (V-PEOX).**

### III.5.2. Etude de l'effet de type d'argile sur l'intercalation de PEOX

#### III.5.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La figure III.8 montre les spectres DRX de nos échantillons. Les diffractogrammes révèlent la présence d'une phase secondaire, constituée de silice sous forme de quartz (Q) [10, 11]. Le spectre DRX du M-Na montre que la montmorillonite présente une bonne structure cristalline. Le pic principal est autour de  $2\theta = 7,48^\circ$  ( $d_{001} = 11,73 \text{ \AA}$ ). Cette distance interfoliaire est caractéristique à un état hydraté monocouche. Le diffractogramme de M-PEOX montre qu'un pic étroit est observé indiquant la formation d'une structure plus orientée. L'augmentation de la distance entre les couches ( $d_{001} = 21,16 \text{ \AA}$ ), confirme le processus d'intercalation du PEOX.



**Figure. III. 8. Diffractogrammes DRX de nos échantillons. (M) désigne : montmorillonite et (Q) : quartz.**

### III.5.2.1.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge en mode ATR (IRTF-ATR).

La figure III.9 montre les spectres d'absorption infrarouge de nos échantillons. Le spectre IRTF du PEOX montre un pic d'absorption à  $3499\text{ cm}^{-1}$  attribué au mode d'étirement de la liaison N-H [5]. Les bandes d'absorption à  $2979$ ,  $2939$  et  $2878\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique du  $\text{CH}_2$  [6, 7]. La bande caractéristique à  $1638\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'élongation de la bande  $\text{C}=\text{O}$  de l'amide tertiaire. Les bandes d'absorption dans l'intervalle  $1365$  à  $1471\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la déformation de la bande CH de groupement  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  de la chaîne d'alkyle. Les bandes caractéristiques à  $1238$ ,  $1199$  et  $1061\text{ cm}^{-1}$  représentent la vibration d'étirement de la bande C-C [5, 8]. Ces résultats sont en accord avec les données IRTF de PEOX rapportées dans littérature [5].

D'autre part, le spectre infrarouge de la montmorillonite-Na (M-Na) représente les bandes caractéristiques d'une montmorillonite :

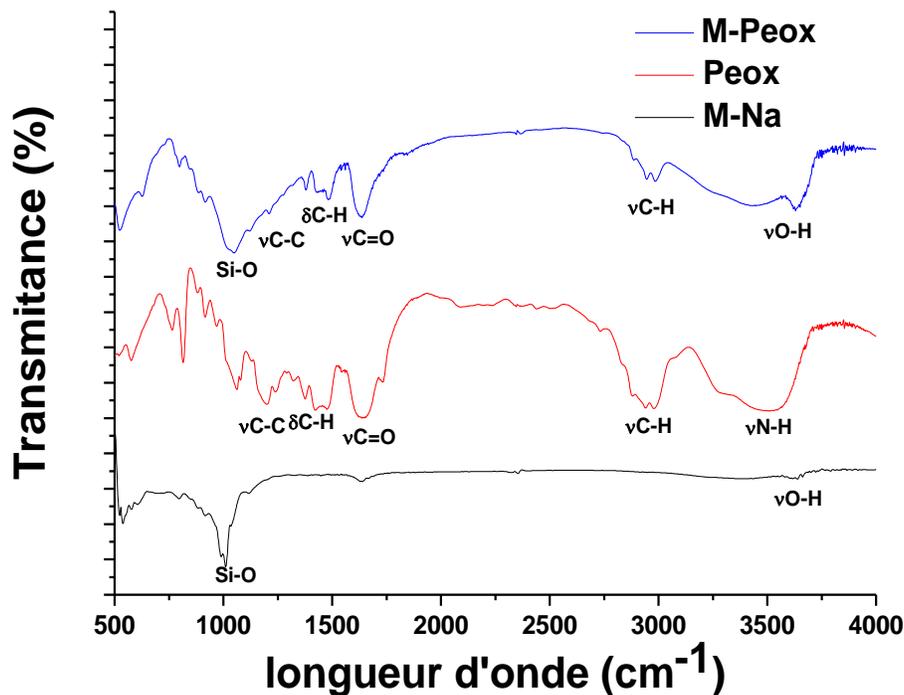
La large bande observée à  $983\text{ cm}^{-1}$  avec un épaulement à  $1115\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à la vibration d'étirement de la liaison Si-O de la montmorillonite [12, 13]. Les pics de faible intensité observés à  $912$  et  $877\text{ cm}^{-1}$  ont été attribués au mode de déformation OH des groupes Al-Al-OH et Mg-Al-

### *Chapitre III : Partie expérimentale, résultats et discussions*

OH, respectivement [14]. La bande à  $533\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à la vibration de déformation de la liaison Al-O-Si [4]. Les bandes de vibration de l'eau ont donné deux signaux (Figure III.9) :

Une large bande à  $3353\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'étirage asymétriques et symétriques des liaisons OH, et un pic à  $1628\text{ cm}^{-1}$  attribué aux vibrations de déformation ( $\delta\text{OH}$ ) [12]. Le pic à  $3628\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux groupes hydroxyles de réseau de montmorillonite [12].

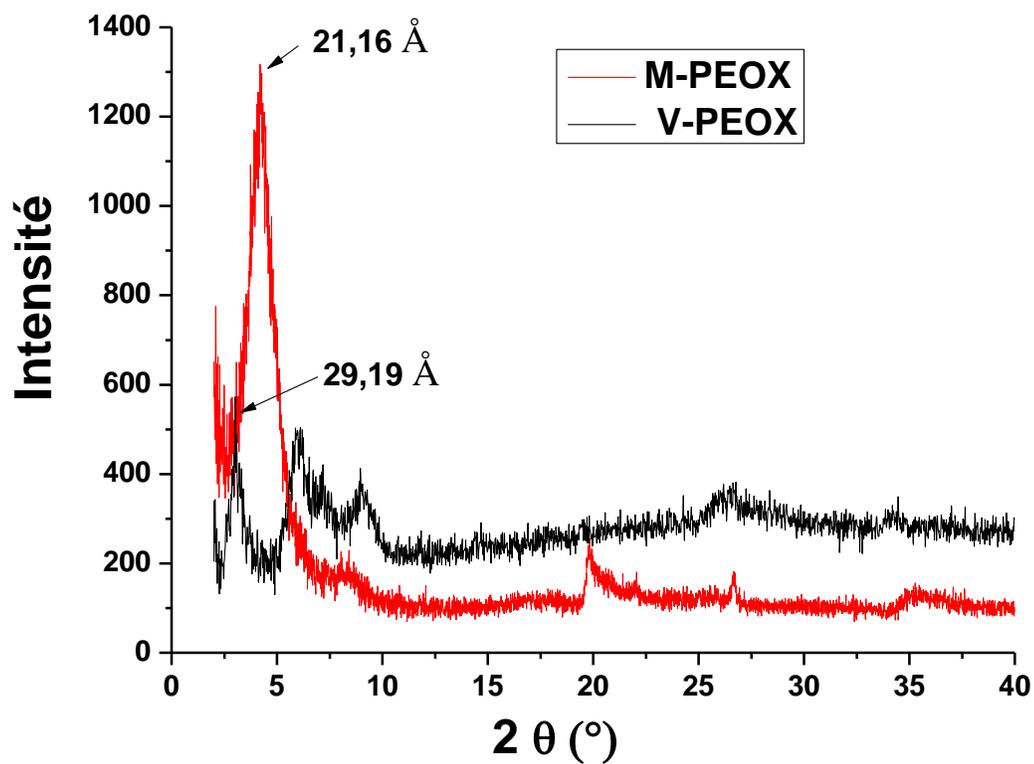
Après l'interaction de PEOX, des nouvelles bandes correspondant aux vibrations des liaisons PEOX sont apparues dans le spectre de M-Peox (figure III.9). Les pics à  $1481$ ,  $1431$  et  $1374\text{ cm}^{-1}$  sont les caractéristiques des vibrations  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  et  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  des chaînes alkyles. Le pic à  $1209\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la vibration d'étirement C-C et la bande d'élongation de la liaison C = O de l'amide tertiaire est observée à  $1631\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations d'étirement du  $\text{CH}_2$  sont observées avec les deux bandes à  $2944$  et  $2984\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations d'élongation asymétriques et symétriques de la chaîne hydrocarbure ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  et  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ ) sont observées dans la plage de  $2850$  à  $3000\text{ cm}^{-1}$ . La large bande à  $3428\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la présence d'eau. A la fin, la bande à  $3629\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à  $\nu\text{OH}$  structurale du réseau argileux. La présence des bandes caractéristiques du polymère sur les spectres infrarouges d'organo-montmorillonite confirme le processus d'intercalation. De plus, la disparition de la bande attribuée à la liaison N – H dans le spectre de M-Peox suggère que l'intercalation du polymère résulte de la forte interaction entre le groupe N-H de PEOX et la charge négative de la surface de la montmorillonite [15].



**Figure. III. 9. Spectres infrarouge en mode ATR de : PEOX (rouge) ; M-Na (noir) ; M-PEOX (bleu).**

### III.5.3. Etude comparative structurale de l'intercalation de PEOX dans une montmorillonite et vermiculite sodique.

La figure III.10 représente les spectres DRX d'une montmorillonite et vermiculite sodique intercalé par le PEOX. En remarque que les deux spectres possèdent une bonne cristallinité et les deux premiers pics sont aussi bien orientés. La différence la plus pertinence c'est la valeur de l'espace interfoliaire qu'elle plus importante dans la vermiculite ( $d_{002}=29,19 \text{ \AA}$ ) par rapport à la montmorillonite ( $d_{001}=21,71\text{\AA}$ ). Cela est dû à la différence de capacité d'adsorption entre la montmorillonite et la vermiculite [16-18].



*Figure. III. 10. Diffractogramme DRX d'une montmorillonite et vermiculite sodique intercalée par PEOX.*

### Conclusion

Notre première partie expérimentale avait pour objectif l'obtention d'une vermiculite homoionique et intercalée par le poly (2-éthyl-2-oxazoline) PEOX, ainsi que leurs caractérisations. Nous avons donc procédé à la purification des argiles ainsi qu'à l'échange des cations compensateur i.e.  $\text{Na}^+$ .

Le spectre DRX de la vermiculite-Na (V-Na) montre un état hydraté mono couche.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons intercalé le PEOX avec la vermiculite sodique. Nous avons aussi observés que le spectre DRX de V-PEOX marque une valeur de  $d_{001}$  très importante ( $d_{001}=29,19 \text{ \AA}$ ) par rapport à la vermiculite-Na ( $d_{001}=11,40 \text{ \AA}$ ) qui confirme le processus d'intercalation.

Nous avons aussi étudié l'intercalation de PEOX avec une montmorillonite sodique en suivant le même protocole expérimental. L'analyse DRX et IRTF ont confirmés bien le processus d'intercalation.

A la fin, une étude comparative entre une vermiculite et une montmorillonite intercalée avec le PEOX a montré que la valeur de distance interfoliaire de la vermiculite est plus grande que celle de la montmorillonite à cause de la différence de capacité d'échange cationique entre la montmorillonite et la vermiculite.

### Références bibliographiques

- [1] V.C. Farmer, the Infrared spectra of Minerals. Monograph 4, Mineralogical Society, London, editor, 1974.
- [2] S. Guggenheim, R.T. Martin, Clay's, clay. Miner, 43, 255, 1995.
- [3] W. Zang, M.Gao, T. Shen, F. Ding, J. Wang, Facile modification of homoionic-vermiculites by a Gemini surfactant: Comparative adsorption exemplified by methyl orange, Colloids Surf. A 533 (2017) 99–108.
- [4] T. Ikeda, S. Suzuki, T. Yaita, Characterization of adsorbed alkali metal ions in 2:1 type clay minerals from first-principles metadynamics, J. Phys. Chem. A. 119 (2015) 8369-8375.
- [5] A. Colombo, F. Gherardi, S. Goidanich, J. K. Delaney, E. R. de la Rie, M. C. Ubaldi, L. Toniolo, R. Simonutti, Highly transparent poly(2-ethyl-2-oxazoline)-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings for the conservation of matte painted artworks, RSC Advances, 5, 84879, 2015.
- [6] A. Belbel, M. Kharroubi, J.M. Janot, M. Abdessamad, A. Haouzi, I.K. Lefkaier, S. Balme, Preparation and characterization of homoionic montmorillonite modified with ionic liquid: Application in dye adsorption, Colloids and Surfaces A, 558, 219–227, 2018.
- [7] L. Reinert, K. Batouche, J-M. Lévêque, F. Muller, J-M. Bény, B.Kebabi, L.Duclaux. Adsorption of imidazolium and pyridinium ionic liquids on montmorillonite: Characterization and thermodynamic calculations, Chemical Engineering Journal, 209, 13–19, 2012.
- [8] G. K. Abilova, D. B. Kaldybekov, E. K. Ozhmukhametova, A. Zh. Saimova, D.S.Kazybayeva, G. S. Irmukhametova, V. V. Khutoryanskiy, Chitosan/poly (2-ethyl-2-oxazoline) films for ocular drug delivery: formulation, miscibility, *in vitro* and *in vivo* studies, European Polymer Journal, 116, 311–320, 2019.
- [9] K. Zhang, J. Xu, K.Y. Wang, L. Cheng, J. Wang, B. Liu, Preparation and characterization of chitosan nanocomposites with vermiculite of different modification, Polymer Degradation and Stability, 94, 2121–2127, 2009.

## *Chapitre III : Partie expérimentale, résultats et discussions*

- [10] Belhocine, M., Haouzi, A., Bassou, G., Bantignies, J. L., Maurin, D., & Henn, F. (2014, October). Characterization and dynamic of water in alkali homoionic montmorillonites. In *Dielectric Materials for Photovoltaic Systems (NAWDMPV), 2014 North African Workshop on* (pp. 1-9). IEEE.
- [11] Le Forestier, L., Muller, F., Villieras, F., & Pelletier, M. (2010). Textural and hydration properties of a synthetic montmorillonite compared with a natural Na-exchanged clay analogue. *Applied Clay Science*, 48(1-2), 18-25.
- [12] M. Belhocine, A. Haouzi, G. Bassou, J. L. Bantignies, D. Maurin, F. Henn, Characterization and dynamic of water in alkali homoionic montmorillonites, In *Dielectric Materials for Photovoltaic Systems (NAWDMPV)*, IEEE North African Workshop 1-9, 2014.
- [13] T.T. Zhua, Ch.H. Zhoua, F.B. Kabwea, Q.Q. Wua, ChSh. Lid, J.R. Zhang, *Appl Clay. Sci*, Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites, 169, 48-66, 2019.
- [14] U. U. Ozkose, C. Altinkok, O. Yilmaz, O. Alpturk, M. A. Tasdelen. In-situ preparation of poly(2-ethyl-2-oxazoline)/clay nanocomposites via living cationic ring-opening polymerization, *European Polymer Journal*, 88, 586–593, 2017.
- [15] F. Xiao, B. Yan, X. Zou, X. Cao, L. Dong, X. Lyu, L. Li, J. Qiu, P. Chen, S. Hu, Q. Zhang, Study on ionic liquid modified montmorillonite and molecular dynamics simulation, *Colloids and Surfaces A*, 587, 124311, 2020.
- [16] S. Türker, F. Yarza, R.T. Sánchez, S. Yapar, Surface and interface properties of benzethonium chloride-montmorillonite, *Colloids Surf. A* 520 (2017) 817–825.
- [17] F. Ding, M. Gao, T. Shen, H. Zeng, Y. Xiang, Comparative study of organo-vermiculite, organo-montmorillonite and organo-silica nanosheets functionalized by an ether-spacer-containing Gemini surfactant: Congo red adsorption and wettability, *Chemical Engineering Journal* 349 (2018) 388–396.
- [18] J. Zhu, H. He, J. Guo, D. Yang and X. Xie, Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA + pillared montmorillonites, *Chinese Sci. Bull.* 48 (4) (2003) 368-372.



Conclusion

Générale

# *Conclusion générale*

## **Conclusion générale :**

Cette présente étude avait pour objectif principal d'élaborer et étudier les propriétés physico-chimiques d'une vermiculite et une montmorillonite intercalée avec poly (-2-éthyl-2-oxazoline) (POEX).

Cette étude a été orientée sur trois grands axes : une revue bibliographique de quelques généralités des argiles et de leurs applications dans l'industrie. Elle est suivie d'une présentation des nanocomposites argile/polymère et de leurs propriétés et leurs utilisations. Ensuite une présentation des matières premières étudiées et des méthodes expérimentales utilisées lors des travaux de recherche.

Nous avons réussi à préparer une argile homoionique que possible, à l'aide d'un protocole expérimental en suivant les deux étapes : la sédimentation et l'échange cationique.

La vermiculite est un type d'argile qui a une capacité d'échange cationique très élevée. Elle a été échangée avec le cation compensateur Na. L'analyse de spectre DRX d'une vermiculite sodique montre que un état hydraté monocouche.

La partie la plus importante de ce travail était l'intercalation de la vermiculite homoionique avec le polymère (PEOX). Le diffractogramme X et la spectroscopie infrarouge (IRTF) ont montré que le PEOX a été intercalé dans l'espace interfoliaire de la vermiculite.

Du même protocole expérimental, nous avons intercalé une montmorillonite homoionique avec le PEOX. L'analyse spectral par Spectroscopie infrarouge de transformée de Fourier (IRTF) et DRX a confirmée aussi le processus d'intercalation.

Ensuite, une analyse comparative entre une vermiculite et une montmorillonite intercalée avec le PEOX a montré que la valeur de l'espace interfoliaire est importante dans la vermiculite ( $d_{002}=29,16 \text{ \AA}$ ) par rapport à la montmorillonite ( $d_{001}=21,16 \text{ \AA}$ ). Cela est dû à la capacité d'échange cationique élevée de la vermiculite.

## *Conclusion générale*

Comme **perspectives**, nous souhaitons d'utiliser d'autres méthodes spectroscopiques telles que l'analyse thermique, la microscopie électronique à transmission et la spectroscopie diélectrique pour bien comprendre l'effet de l'intercalation de PEOX sur les propriétés physico-chimie des argiles.

Aussi, cette étude va constituer une source importante d'informations sur l'utilisation de la vermiculite modifiée par le poly (-2-éthyl-2-oxazoline) (PEOX) comme un biomatériau dans des différents domaines tels que : l'adsorption des protéines, dans la délivrance des médicaments et comme matériau antibactérien.

## Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de l'intercalation de poly (2-éthyl-2-oxazoline) (PEOX) sur les propriétés structurales d'une vermiculite homoionique i.e. Na<sup>+</sup> (V-Na) comparée à la montmorillonite. Dans un premier temps, le nanocomposite (V-PEOX) a été préparé par l'intercalation de PEOX dans la vermiculite sodique en utilisant une méthode de synthèse verte. L'analyse par diffraction des rayons X révèle une augmentation significative de la distance interfoliaire de V-PEOX (d001= 29,16 Å) par rapport à V-Na (d001= 11,40 Å) et qui confirme le processus d'intercalation. Le spectre infrarouge de V-PEOX montre la présence des pics caractéristiques de la vermiculite et le PEOX. D'autre part, le nanocomposite à base montmorillonite a été caractérisé par l'analyse DRX, et IRTF en mode ATR. Nos résultats confirment aussi bien le processus d'intercalation. A la fin, une étude comparative entre une montmorillonite et vermiculite intercalé par le PEOX montre que l'espace interfoliaire est plus grand dans la vermiculite par rapport à la montmorillonite dû à la capacité d'échange cationique très élevé de la vermiculite.

**Mots clés :** montmorillonite, vermiculite, PEOX, DRX, IRT

## Abstract:

The objective of this work is to study the intercalation effect of poly (2-ethyl-2-oxazoline) (PEOX) on the structural properties of a homoionic vermiculite i.e. Na<sup>+</sup> (V-Na) compared to the montmorillonite. First, the nanocomposite (V-PEOX) was prepared by the PEOX intercalation in sodium vermiculite using a green synthesis method. X-ray diffraction analysis reveals a significant increase in the interlayer distance of V-PEOX (d001= 29.16 Å) compared to V-Na (d001= 11.40 Å) and which confirms the intercalation process. Infrared spectra of V-PEOX shows the presence of the characteristic peaks of vermiculite and PEOX. On the other hand, the montmorillonite-based nanocomposite is characterized by XRD and IRTF ATR analysis. Our results confirm also the intercalation process. Finally, a comparative study between montmorillonite and vermiculite intercalated by PEOX shows that the interfoliar space is larger in vermiculite compared to the montmorillonite due to the very high cation exchange capacity of vermiculite.

**Keywords:** montmorillonite, vermiculite, PEOX, DRX, IRTF.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير التداخل بين بولي (2-إيثيل-2-أوكسازولين) (بيوكس) على الخصائص الهيكلية للفيرميكلوليت المتماثل أي Na<sup>+</sup> (V-Na) مقارنة مع المونتمريلونايت. في البداية، تم إعداد المركب النانوي (V-POX) عن طريق إدخال مركب بيوكس في فيرميكلوليت الصوديوم باستخدام طريقة التركيب الأخضر. ويكشف تحليل حيود الأشعة السينية عن زيادة كبيرة في المسافة بين أوراق فيروس d001= 29.16 Å (بالمقارنة مع فيروس V-Na d001= 11.40 Å) ويؤكد عملية التشبع. ويظهر التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء في نمط ATR لـ V-POX وجود قمم مميزة لكل من الفيرميكلوليت والبيوكس. ومن ناحية أخرى، فإن المركب النانوي القائم على montmorillonite، يتميز بتحليل DRX و IRTF في نمط ATR. نتائجنا تؤكد عملية الإحكام أيضاً في النهاية، أظهرت دراسة مقارنة بين المونتمريلونايت والفيرميكلوليت المتخللين مع البيوكس أن الفضاء بين الأوراق أكبر في الفيرميكلوليت منه في المونتمريلونايت بسبب السعة العالية جداً للتبادل الموجب للفيرميكلوليت.

الكلمات المفتاحية: Montmorillonite, vermiculite, PEOX, DRX, IRTF.