



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



CENTRE UNIVERSITAIRE EL WANCHARISSI DE TISSEMISILT

Visa du chef de département des
Sciences et Technologies

Signature:.....

Date:.....

*Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de master
Académique en « génie du raffinage »*

Elaboration et caractérisation physico-chimique de poly (2-ethyl-2- oxasoline) / argile
nanocomposite

Encadreur : **Dr. BELHOCINE MOHAMED**

Signature

Date:

Réalisé par :

-Kebdi NASSIRA

-Ziane Zoubir

Membres du jury

M.Bidaoui Mourad	(MCA)	<i>(Président) centre universitaire de Tissemsilt</i>
M.Kaas Sid Ahmed	(MAA)	<i>(Examineur) centre universitaire de Tissemsilt</i>
Md. Boukanoun Karima	(MAA)	<i>(Examineur) centre universitaire de Tissemsilt</i>
M. Belhocine Mohamed	(MCB)	<i>(Encadreur) centre universitaire de Tissemsilt</i>

Année universitaire : 2019/2020

Remerciement

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'analyses physico-chimique de l'université de Tiaret.

Notre gratitude s'adresse à monsieur BELHOCINE MOHAMED pour son encadrement, son orientation, ses conseils et la disponibilité qu'il nous a prodigué, la patience, la confiance qu'il nous a témoignés ont été déterminants dans la réalisation de notre travail de recherche.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à monsieur BIDAOUI MOURAD qui a accepté de présider le jury de soutenance, pour tout ce qu'il a pu nous apprendre ; qu'il trouve ici l'expression de notre profonde et sincère reconnaissance.

Nous tenons à remercier monsieur KAAS SID AHMED et Madame BOUKANOUN KARIMA pour nous avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail.

Pour finir, nous adressons nos remerciements à nos familles et nos amis qui par leurs prières et leurs encouragements, nous avons pu surmonter tous les obstacles.

DEDICACE

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

A mes chères sœurs pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral

A mes chers frères pour leur appui et leur encouragement

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire

A mon époux

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infaillible, Merci d'être toujours là pour moi

A tous les amis

A tous ceux qui me sont chers

Nassira

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*A mes parents Aucun hommage ne pourrait être à la
hauteur de*

*L'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur
procure Bonne santé et longue vie*

*A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au
long de ce projet*

A mes frères Mohamed et Hakim et Khaled et ALI

A Mes Sœurs , sans oublié ma Grand mère

A toute Ma famille, et Mes Amis Yousef- Sofiane

Said-Ilyas- Djalil et Yacine

A mon binôme SAMIHA

A toute la famille ziane

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que
ce projet soit possible, je vous dis merci.*

zoubir

Sommaire

Remerciement	I
Dédicace	II
Liste des matières.....	IV
Liste des tableaux.....	VIII
Liste des figures	VIII
Liste des abréviations.....	X
Introduction générale	2
Références bibliographiques.....	4

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles

I.1 Les argiles.....	8
I.1.Origine.....	8
I.1.2. Définition.....	8
I-2. Structure des argiles.....	9
I-3.Classification des argiles.....	10
I-3-1.Les minéraux fibreux.....	10
I-3-2. Les argiles phylliteuses ou phyllosilicates.....	10
I-3-2-1.Minéraux de type TO	10
I-3-2-2-Minéraux de type TOT	11
I-3-2-3-Minéraux type TOTO	12
I-3-3. Minéraux interstratifiés	13
I-4.Propriétés des argiles.....	14
I-4-1. Capacité d'échange cationique et adsorption.....	14
I-4-2. La surface spécifique.....	15
I-4-3. La densité de charge spécifique.....	15
I-4-4. Gonflement.....	15
I-4-4-1.Propriétés de gonflement et le rôle du cation compensateur.....	15
I-4-4-2. Le gonflement cristallin (interfoliaire)	16
I-4-4-3.Le gonflement osmotique (libre)	16
I-5. Intérêt des argiles	17
I-6.Montmorillonite.....	17
I-6-1. Introduction	17

I-6-2. Définition.....	18
I-6-3. La structure de la montmorillonite.....	18
I-6-4. Microstructure de la montmorillonite	19
I-6-4-1. Le feuillet.....	20
I-6-4-2. La particule primaire.....	20
I-6-4-3. L'agrégat	20
I-6-5. Propriétés de la montmorillonite.....	20
I-6-6. Applications.....	21
I-7. Les Nanocomposites à base d'argiles.....	22
I-7-1. Historique	22
I-7-2. Définition.....	23
I-7-3. Structure des nanocomposites	23
I-7-3-1. Les microcomposite	23
I-7-3-2. Les nanocomposites intercalés.....	24
I-7-3-3. Les nanocomposites exfoliés	24
I-7-4. Les différentes méthodes d'intercalation de l'argile modifiée avec le polymère.....	25
I-7-4-1. La polymérisation in situ.....	26
I-7-4-2. Intercalation de polymère et de pré-polymère en solution.....	26
I-7-4-3. Intercalation du polymère à l'état fondu.....	27
I-7-5. Propriétés des nanocomposites.....	29
I-7-5-1. Stabilité thermique et effet retardateur de flamme.....	29
I-7-5-2. Propriétés barrière.....	30
I-7-5-3. Comportements mécaniques	30
I-7-6. Techniques utilisées pour la caractérisation des nanocomposites.....	30
I-7-7. Intérêt des nanocomposites.....	31
Conclusion	32
Références bibliographiques	33

Chapitre II : les polymères

II-1. Généralités sur les polymères.....	39
II-2. Historique.....	39
II-3. Définitions	40
II-3-1. Polymères	40
II-3-2. Monomère.....	40
II-3-3. La polymérisation	42

II-3-4.Degré de polymérisation	42
II-4.Classification des polymères.....	42
II-4-1. Selon l'origine.....	42
II-4-2.Selon la structure des polymères.....	43
II-4-2-1.l'état amorphe.....	43
II-4-2-2.l'état amorphe orienté.....	43
II-4-2-3.l'état cristallin.....	43
II-4-2-4. L'état semi cristallin.....	43
II-4-3.Classification selon la structure chimique.....	44
II-4-3.1. Les homopolymères.....	44
II-4-3-2. Les copolymères.....	44
II-4-4.Classification selon Comportement thermique et mécanique.....	45
II-4-4-1.Les thermoplastiques.....	45
II-4-4-2.Les polymères thermodurcissables.....	45
II-4-4-3.Les élastomères.....	45
II-4-4-4.Les polymères thermostables.....	46
II-4-5. Selon leur domaine d'application.....	46
II-5. Propriétés des polymères	46
II-5-1. Les Propriétés physiques	46
II-5-2. Les Propriétés thermiques.....	46
II-5-2-1.La température	46
II-5-3. Propriétés optiques des polymères.....	47
II-6.Domaines d'utilisation.....	47
II-7.Les Polyoxazolines	48
II-8. Poly (2-éthyl-2-oxazoline)	49
II-8-1.Definition.....	49
II-8-2. Production de ETOX.....	50
II-8-2-1. De l'acide propionique et de ses dérivés.....	50
II-8-2-2.Du propanal.....	52
II-8-3. Synthèse de PEOX.....	52
II-8-4.Propriétés.....	53

II-8-5.Applications.....	53
Conclusion	54
Références bibliographiques.....	55

Chapitre III : partie expérimentale , Résultats et discussions

III-1. Introduction.....	61
III-2.Traitement d’argile brute.....	61
III-2-1.Purification par sédimentation.....	61
III-2-2.Préparation de la montmorillonite sodique.....	61
III-2-2-1. Sédimentation.....	61
III-2-2-2. Echange avec le cation compensateur.....	64
III-3. Intercalation de poly (2-ethyl-2-oxazoline) dans l'argile	65
III-4. Résultats et discussions.....	66
III-4-1. Caractérisation de l’argile modifiée	66
III-4-2. Diffraction des rayons X (DRX)	66
III-4-2-1. Principe.....	66
III-4-3. Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	68
III-4-4. Etude par analyse thermique.....	69
III-4-5. Etude par Microscopie électronique à balayage (MEB).....	71
Références bibliographiques.....	73
Conclusion général	76
Résumé.....	77

Liste des tableaux

Chapitre01 : Synthèse bibliographique sur les argiles

Tableau 1: Surface spécifique de certaines montmorillonites naturelles21

Chapitre II : les polymères

Tableau II-1 : Présentation de quelques polymères courants.....41

Chapitre III : partie expérimentale résultats et discussions.

Tableau III-1 : Résultats du dosage (% atomique).66

Tableau III- 2 : Les valeurs de d_{001} d'une montmorillonite échangée avec Na et PEOX.....67

Listes des figures

Chapitre01 : Synthèse bibliographique sur les argiles

Figure I-1 : Schéma d'une couche octaédrique et d'une autre tétraédrique.10

Figure I-2 : Structure cristallographique des argiles phyllosilicates de type TO.11

Figure I-3 : Structure cristallographique des argiles phyllosilicates de type TOT.....12

Figure I-4 : Représentation schématique de la structure de chlorite13

Figure I-5 : Structure des minéraux interstratifiés14

Figure I-6 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.....19

Figure I-7: Microstructure de la montmorillonite, selon Lepluart20

Figure I-8 :Schéma définissant les structures désirées et correspondantes aux nanocomposites lamellaires, d'après Alexandre et al.....24

Figure I-9: Illustration schématique de nanocomposite intercalé et nanocomposite exfolié....25

Figure I-10 : nanocomposite produit par polymérisation d'un monomère in-situ.....26

Figure I-11 : Elaboration d'un nanocomposite en solution27

Figure I-12 : exemple d'élaboration de nanocomposite en masse.....29

Chapitre II : les polymères

Figure II-1 : Modèle schématique de la synthèse d'un polymère.42

Figure II-2 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.44

Figure II-3 : a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. copolymère alterné,d.copolymère séquencé45

Figure II-4: Formule chimique générale des polyoxazolines.....48

Figure II-5 : La structure moléculaire de poly (2-éthyl-2-oxasoline) (POEX).50

Figure II-6 : Bilan de synthèse des (2- alkyl-2- oxazoline).	50
Figure II-7 : synthèse de l'ETOX	51
Figure II-8:synthèse de l'ETOX à partir de l'éthanolamine	51
Figure II-9: synthèse de l'ETOX à partir le propanal	52
Figure II-10 :synthèse du PEOX.....	52
Figure II-11 :L'élimination du groupe propionyle de PEOX.....	53

Chapitre III : partie expérimentale, résultats et discussions

Figure III-1 : Le mode de purification de la montmorillonite naturelle.	62
Figure III-2 : Représentation de la montmorillonite en suspension.	62
Figure III-3 : Image représentative de la centrifugeuse.	63
Figure III-4 : Protocole de sédimentation.	64
Figure III-5 : Protocole d'échange d'une Montmorillonite avec le cation Na.	65
Figure III-6 :Spectre DRX de montmorillonite sodique et intercalée avec Poly (2-ethyl-2-oxazoline).	67
Figure III-7 : Spectres IRTF de : PEOX (vert) ; M-Na (noir) ; M-PEOX (rouge).....	69
Figure III-8 : Courbes ATG de PEOX (noir) et M-PEOX (rouge).....	70
Figure III-9 : Thermogrammes DSC de PEOX (noir) et M-PEOX (rouge).....	71
Figure III-10 : Images MEB de M-Peox montrant une morphologie en couches dans deux zones balayées à différentes échelles.....	72
Figure III-11 : Analyse cartographique EDS de M-Peox.....	72

Liste des abréviations

CMS : Clay Minerals Society

T : la couche tétraédrique.

O : la couche octaédrique.

CEC : capacité d'échange cationique.

d_{001} : La distance interfoliaire.

PMMA : le poly (méthacrylate de méthyle).

Tg : La température de transition vitreuse .

Tf : La température de fusion

(POx)s : Les polyoxazolines

PEtOx, : Le poly (2-éthyl-2-oxazoline)

PMeOx: Le poly (2-méthyl-2-oxazoline)

PPhOx: Le poly (2-phényl-2-oxazoline)

LCST : Lower Critical Solution Temperature

PVA : L'alcool polyvinylique .

pH : Potentiel hydrogénéque .

TEM : Microscopie électronique à transmission .

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.

DRX : Diffraction des rayons X .

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .

ATG : Analyse thermique gravimétrique.

MEB : Microscopie électronique à balayage

M-Na: Montmorillonite sodique.

MMt : Montmorillonite

m : Masse

μm : Micromètre.

nm : Nanomètre.

Å : Angström.

T : Température (en °C, K).

°C : Degré Celsius.

ppm: Partie par million.

λ : Longueur d'onde

Θ : Angle

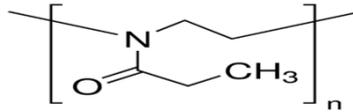
φ : Masse volumique

δ : Viscosité de l'eau

Introduction générale

Introduction générale

Ces dernières années, le poly (2-éthyl-2-oxazoline; Peox) a reçu une grande attention [1-10], en raison de sa biocompatibilité, de sa non-toxicité et de ses excellentes propriétés physiques et chimiques [11-13]. 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 [12]. Les performances et la stabilité chimique de ce polymère sont supérieures lorsque comparées à celles des polymères couramment utilisés. éthylène-glycol) [9,14]. 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)



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 [11, 6, 14,15].

La montmorillonite (Mt) est le matériau le plus utilisé pour l'argile smectite en raison de sa perméabilité élevée, sa surface spécifique élevée, son comportement de gonflement, son adsorption et sa capacité d'échange cationique élevée (CEC) [16]. Elle est utilisée dans diverses applications telles que l'hydrogéologie, le génie civil, le génie pétrolier, sciences de l'environnement et pour des applications biologiques et catalyse [17]. Cette argile est 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 [17,18]. 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. [17].

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 [17,19, 20]. Les nanocomposites polymère-argile sont appliqués dans de nombreuses applications telles que les biomatériaux, les fluides électrorhéologiques, les matériaux anti-corrosion, les fils moléculaires, les dispositifs électrochimiques, l'industrie pharmaceutique et bien d'autres domaines [17, 21, 22].

La présente étude rapporte sur l'effet de l'intercalation de poly (2-éthyl-2-oxasoline) dans la montmorillonite sodique. En particulier, on étudie les propriétés physico-chimiques de nanocomposite poly (2-éthyl-2-oxasoline)/ 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, dans la première partie de ce chapitre, des généralités sur les argiles, ses structures, ses propriétés et ses différentes applications d'une façon générale et la montmorillonite en particulier. Dans la deuxième partie, nous présentons des généralités sur les matériaux nanocomposite a base d'argile et ces applications.

Le deuxième chapitre rapport sur une généralité sur les polymères et en particulier le poly (2-éthyl-2-oxasoline).

Le troisième chapitre représente dans la première partie, les méthodes de préparations de nos échantillons. Les différents résultats obtenus à partir des différentes méthodes d'analyses utilisés pour la caractérisation des échantillons i.e. ATG, DRX, IRTF, MEB sont discutés dans la deuxième partie de ce chapitre.

Enfin, un réassemblage de tous les résultats est donné dans la conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] 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.
- [2] 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)-TiO₂ nanocomposite coatings for the conservation of matte painted artworks, *RSC Adv.*, (2015), 5, 84879.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] R. Konefał, J.Spěváček, P. Černoč, 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.

[12] J.H. Sung, D.C. Lee, Molecular shape of poly(2-ethyl-2-oxazoline) chains in THF, *Polymer*, 42 (2001) 5771-5779.

[13] 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.

[14] 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.

[15] E. Cagli, E. Ugur, S. Uluhan, 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.

[16] 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.

[17] 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.

[18] 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.

[19] 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.

[20] 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.

[21] 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.

[22] 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.

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur les argiles

I.1 Les argiles

I-1.Origine

Les minéraux argileux résultant de la destruction des roches, peuvent soit restés sur place, soit être transportés sur de longues distances. Les argiles sont issues d'une érosion naturelle, effectuée pendant des milliers d'années. Les reliefs qui forment la surface de la terre sont composés de différentes roches, pour certaines magmatiques (issues directement du magma) pour d'autres, métamorphiques (seconde cristallisation de sédiments ou de roches magmatiques). En fonction des roches mères et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents. En climat froid : l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé et les smectites en milieu confiné [1].

I-1-2. Définition

Il y a souvent confusion dans la littérature entre argile et minéral argileux. De plus, par souci de facilité, certains utilisent le mot argile pour parler des minéraux argileux. Parfois le terme argile (ou minéral argileux) est cité sous des appellations qui ne déclinent pas au lecteur de leur appartenance à cette grande famille, telles que boues, bentones, poreux, lamellaires... L'origine du terme Argile vient du grec ARGILOS dont la racine ARGO signifie blanc et du latin ARGILLA, couleur blanche des matériaux utilisés en céramique. Dans les ouvrages de référence, il existe différentes propositions de définitions. Par exemple, Eslinger & Peaver (1988) définissent les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine inférieure à 2 microns des roches et des sols [2]. Par contre, Weaver (1989) regroupe tous les minéraux argileux sans connotation de taille et propose pour éviter les confusions d'utiliser le terme de « physil » [3]. Il y a plusieurs concepts pour définir les argiles, selon le producteur, selon l'utilisateur et selon la discipline considérée de l'ingénieur et du chercheur. La définition des argiles dépend de l'intérêt qui est porté à une de ses catégories spécifiques (Talc, Kaolins, Bentonites, etc...). Selon la JNCs "The Joint Nomenclature committees of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) and the Clay Minerals Society (CMS)" [4].

L'argile est un matériau en occurrence naturel, composée principalement des particules minérales très fines, qui est généralement plastique en contact avec de l'eau et qu'elle devient dure après déshydratation. Cette définition se base sur les termes "**plasticité et durcissement des argiles**". Généralement, Une argile naît majoritairement par altération des roches, puis

est en perpétuelle évolution sur des temps à l'échelle géologique, en passant d'un minéral argileux à un autre et en changeant ses propriétés initiales en fonction de l'environnement. L'argile abondante à la surface de la terre est aussi présente dans certaines météorites [4-5].

I-2. Structure des argiles

A l'exception du groupe relativement peu important des argiles dites fibreuses, les minéraux argileux sont constitués d'un empilement de feuillets de structure bien définie, séparés par des intervalles désignés sous le nom d'espace interfoliaire [6-7-8]. Chaque feuillet se présente comme une superposition de plans ioniques organisés suivant deux types précis de couches: le type **tétraédrique (Te)** et le type **octaédrique (Oc)** [9-10]. L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente l'unité structurale du minéral phylliteux (Figure I-1) [11]. Quatre ions principaux forment la structure des feuillets: les ions Si^{4+} ; Al^{3+} , O^{2-} et OH^- . De plus, selon le type d'argile, d'autres ions sont également rencontrés tels que: Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} [12]. Dans le feuillet, un ion silicium Si^{4+} s'insère dans l'espace compris entre quatre ions O^{2-} disposés autour de lui. Géométriquement, Si^{4+} occupe le centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets seraient les centres des ions O^{2-} ; le silicium est dit en position tétraédrique. Electriquement, les quatre charges positives de l'ion silicium sont neutralisées par quatre charges négatives appartenant aux quatre ions O^{2-} qui entourent l'ion Si^{4+} . Il reste quatre charges négatives libres, compensées par les charges positives de cations voisins. Un dispositif tétraédrique n'est en effet pas isolé, mais fait partie d'un ensemble structural [12].

L'ion aluminium Al^{3+} se trouve dans le feuillet logé dans l'espace compris entre six ions O^{2-} ou OH^- , géométriquement, Al^{3+} occupe le centre d'un octaèdre dont les six sommets seraient les centres des six ions O^{2-} ou OH^- périphériques; l'aluminium est dit en position octaédrique. Electriquement, les trois charges positives de l'ion aluminium sont neutralisées par trois des charges négatives des anions de l'octaèdre; pour utiliser complètement leurs charges négatives, les ions O^{2-} et OH^- compensent des charges positives appartenant soit à des octaèdres voisins soit, à des tétraèdres voisins. Dans les feuillets, les dispositifs octaédriques apparaissent disposés les uns à côté des autres, constituant **la couche octaédrique**(Figure I-1). La juxtaposition de couches tétraédriques et octaédriques forme **le feuillet**. Chaque feuillet est séparé du suivant par un **espace interfoliaire** [12].

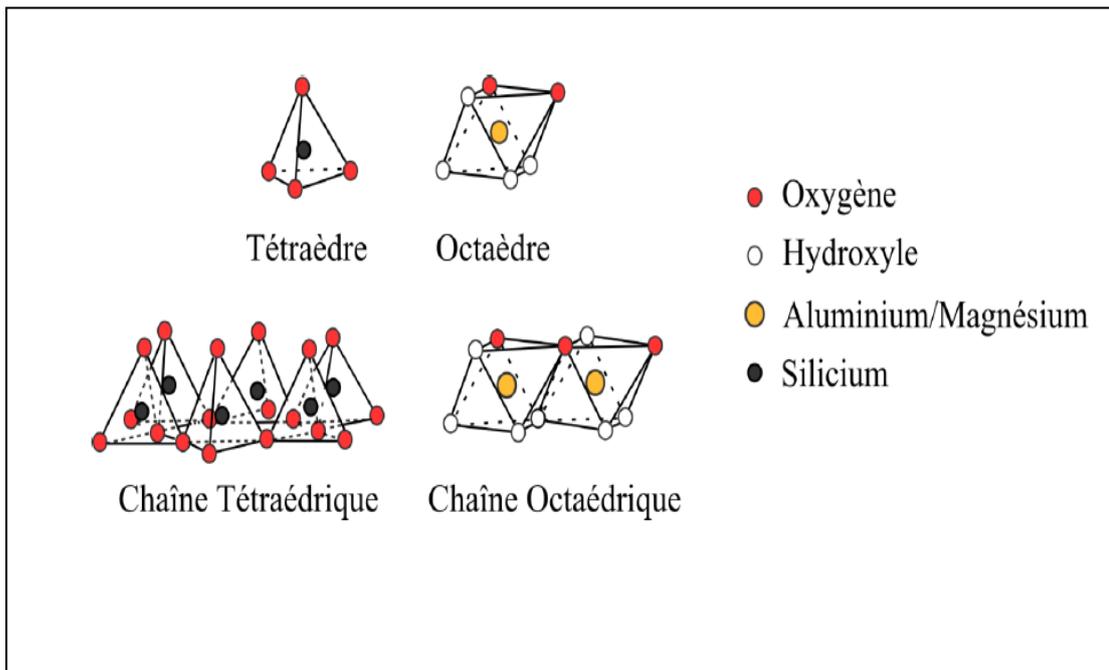


Figure I-1 : Schéma d'une couche octaédrique et d'une autre tétraédrique [13].

I-3. Classification des argiles

La classification est basée sur des notions structurales : Le nombre de couches octaédriques et tétraédriques. Il existe différentes classifications des argiles, La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet, on distingue ainsi 3 groupes:

I-3-1. Les minéraux fibreux

Les minéraux fibreux qui sont des espèces à pseudo feuillets, par exemples les palygorskites (attapulgite) et les sépiolites.

I-3-2. Les argiles phylliteuses ou phyllosilicates

I-3-2-1. Minéraux de type TO

Le feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique. Les cristallites des minéraux de type TO ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements d'hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogènes interfeuillets stabilisent alors l'empilement (figure I-2). Cet assemblage peut se faire pour différentes positions des deux plans, ce qui entraîne des déplacements relatifs des feuillets et détermine le système cristallin du minéral [14]. L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le

feuille est électriquement neutre. La cohésion des feuillets est assurée par des ponts hydrogènes. Dans ce sous-groupe d'argiles, on peut citer la famille des **kaolinites (la kaolinite, la dickite et la nacrite) et l'halloysite [15]**. L'équidistance caractéristique est environ 7.1\AA [16].

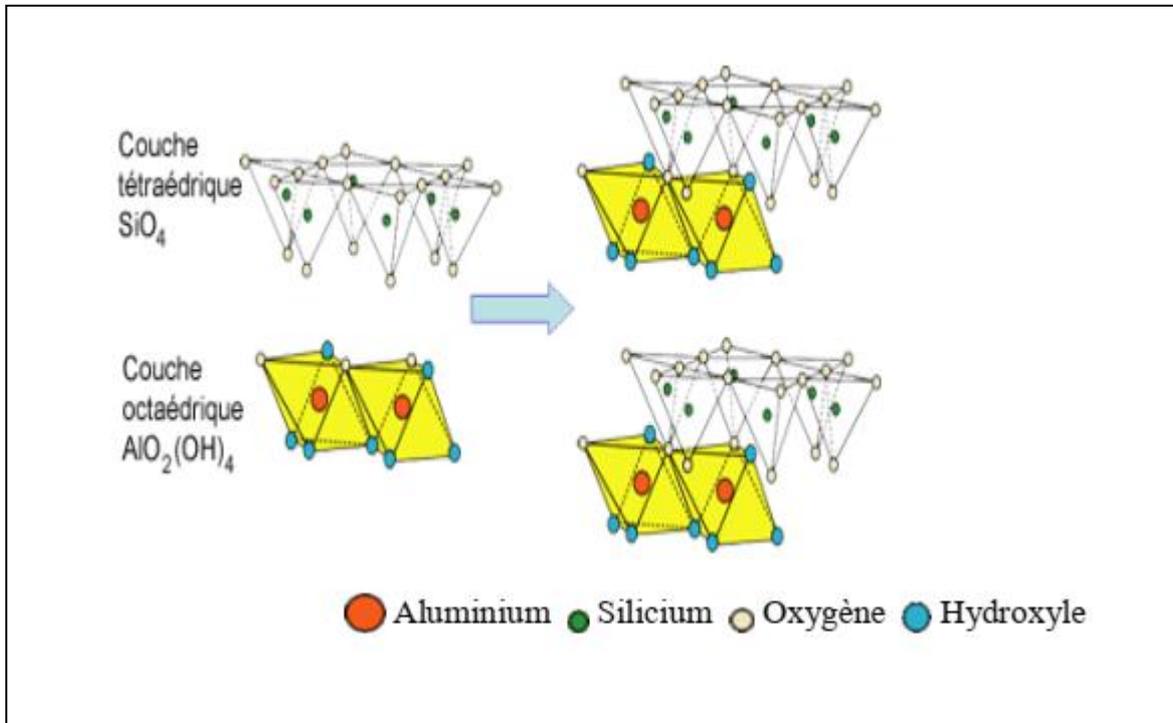


Figure I-2 : Structure cristallographique des argiles phyllosilicates de type TO [17].

I-3-2-2. Minéraux de type TOT

Ce type de minéraux résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques (figure I-3). Les minéraux présentant cette structure sont très nombreux, car les substitutions sont fréquentes aussi bien dans la couche tétraédrique que dans la couche octaédrique, ce qui entraîne la présence de différents cations nécessaires à la neutralisation électrique. La nature de ces cations et leur liaison plus ou moins intime avec le feuillet qu'ils relient, multiplie les espèces chimiques et modifie les propriétés physicochimiques des minéraux [14]. L'équidistance caractéristique varie de 9.4 à 15\AA selon le contenu de l'interfeuillet. À ce type correspondent les groupes du **talc, des smectites, des vermiculites et des micas [16]**.

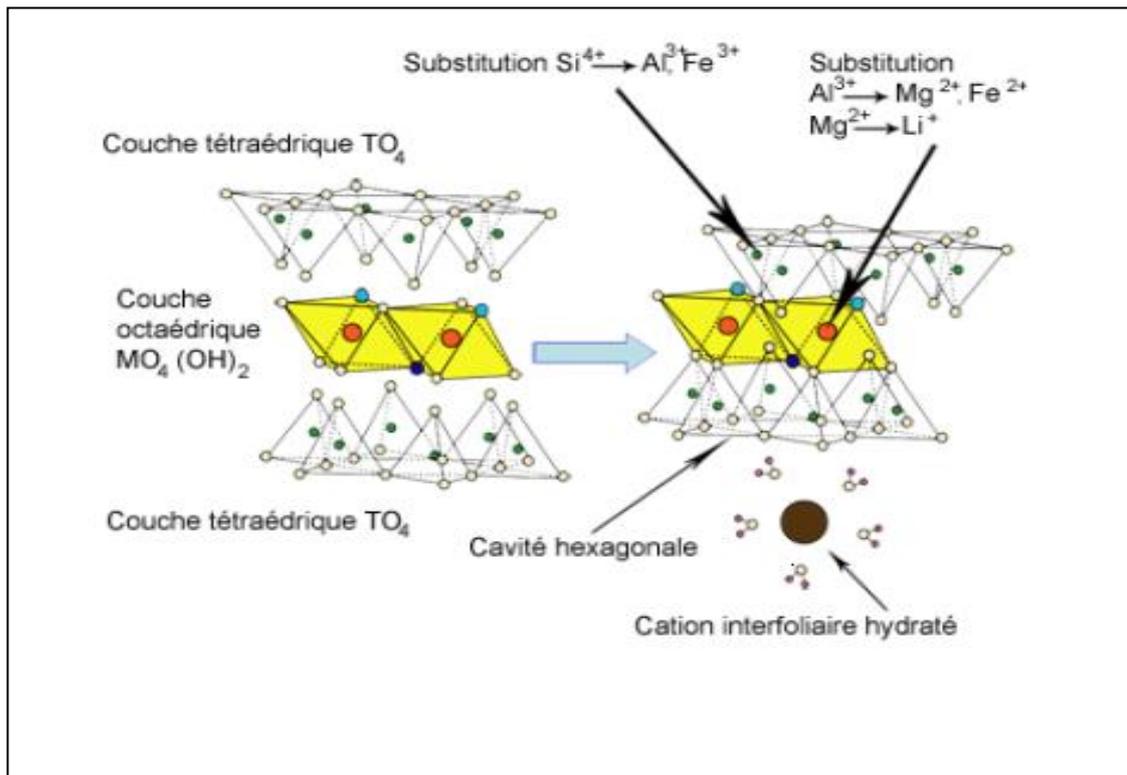


Figure I-3 : Structure cristallographique des argiles phyllosilicates de type TOT [17].

I-3-2-3. Minéraux type TOTO

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdre contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium (figure I-4) [14]. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å, à ce type correspond le groupe du **chlorite** [16].

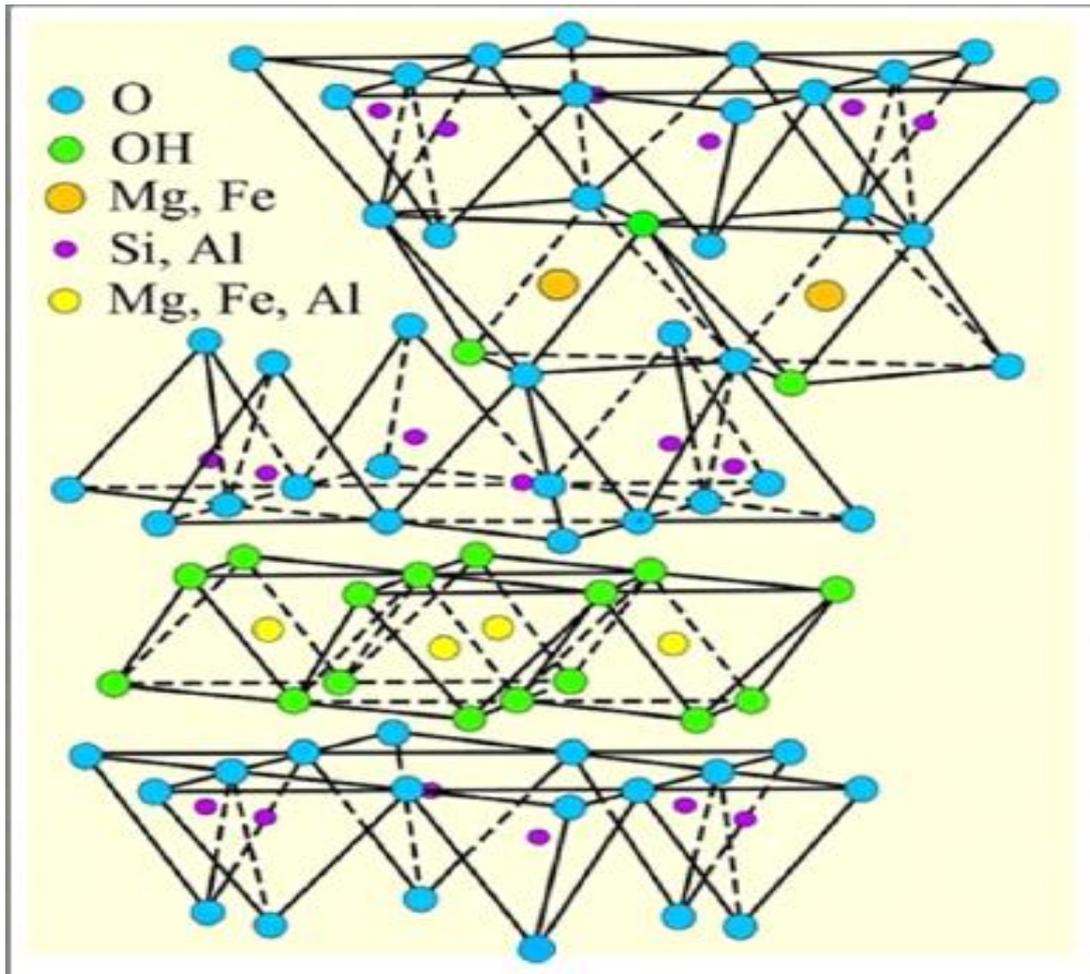


Figure I-4 : Représentation schématique de la structure de chlorite [18].

I-3-3. Minéraux interstratifiés

Les similitudes dimensionnelles, à micro échelle, des différentes argiles, permettent l'inter stratification de plusieurs types de feuillets. Parmi les interstratifiés les plus fréquents, citons : Illite-smictite, entre argiles T-O-T, mais aussi interstratifiés entre argiles T-O-T et argiles T-O, tel que smectite-kaolinite. Ces interstratifiés peuvent présenter tous les degrés d'ordre, entre distribution parfaitement régulière et distribution totalement aléatoire des différents types de feuillets [19]. Un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de feuillets de minéraux argileux élémentaires de nature différente, en proportion variées. Dans ce cas l'empilement des différents types de feuillets se fait selon des séquences répétitives (exemple :A-B-A-B-A-B). Un interstratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des différents types de feuillets est aléatoire, c'est-à-dire si aucune séquence répétitive ne se dessine (figure I-5) [20].

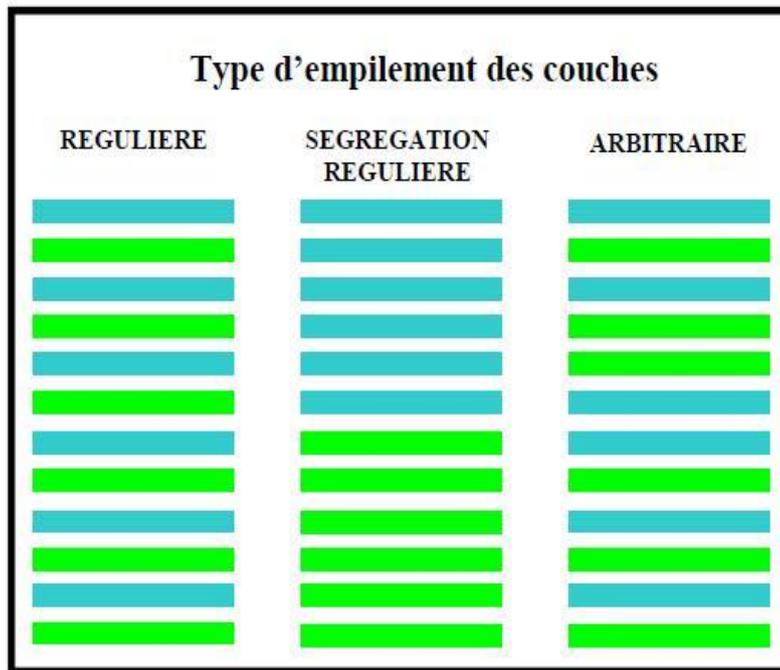


Figure I-5 : Structure des minéraux interstratifiés [14].

I-4. Propriétés des argiles

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillet et la charge négative des particules. Pour définir une smectite de façon très précise. Il faut passer au plusieurs points ou bien définir leurs propriétés comme : la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, la densité de charge spécifique, le gonflement et le rôle du cation compensateur.

I-4-1. Capacité d'échange cationique et adsorption

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant: Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+ [21].

Le nombre de sites d'échange disponibles sur une argile définit la quantité maximale d'ions positifs susceptibles de participer au phénomène d'échange de cations. Elle est exprimée en milliéquivalent gramme d'ions échangeables par 100g argile ($\text{m}_{\text{eq}} / 100$ gramme). La somme de tous les cations susceptibles d'être échangés est appelée capacité d'échange cationique ou CEC [22].

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la capacité des échanges cationiques; parmi elles il y a une qui utilise la cobalthéxamine. Cette méthode est basée sur une mesure de calorimétrie, elle est très claire et facile en présence de spectroscopie UV-visible pour

mesurer la concentration de la cobaltihéxamine avant et après l'addition de montmorillonite pour connaître la quantité de la cobaltihéxamine qui disparaît; donc il est possible de mesurer la capacité d'échange cationique.

D'autres méthodes basées sur l'introduction d'une quantité précise naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire, et enfin on mesure l'évaluation de la quantité de cations échangés entre la montmorillonite et la solution. Cette méthode se fait généralement avec NH_4^+ , ou Ba^{2+} ; le dosage est précis à l'aide de microanalyse élémentaire; Les cations qui restent dans la montmorillonite définissent la capacité d'échange cationique qui dépend de l'argile étudiée [23].

I-4-2. La surface spécifique

La surface spécifique est égale au rapport des volumes sur la surface des phyllosilicates. Pour cette raison les méthodes les plus utilisées qui déterminent la surface spécifique des phyllosilicates sont basées sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à sa saturation. Pareillement, on mesure le volume qui est additionné jusqu'à la saturation du phyllosilicate. Le réactif sélectif est nécessaire. Il peut se développer depuis l'interaction spécifique avec le phyllosilicate étudié jusqu'à couvrir toute sa surface. L'éthylène glycol est utilisé dans ce cas. Des liaisons hydrogènes sont développées entre le réactif et les atomes d'oxygène de surface [24].

I-4-3. La densité de charge spécifique

Parmi les caractéristiques les plus intéressantes, nous avons la densité de charge spécifique qui est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifiques de la particule argileuse.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux.

I-4-4. Gonflement

I-4-4-1. Propriétés de gonflement et le rôle du cation compensateur

Le gonflement est une séparation des feuillets de montmorillonite jusqu'à l'équilibre interfoliaire et sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre jusqu'à 100 \AA , sous pression atmosphérique pour certaines montmorillonites sodiques. Presque toute la surface interfoliaire est occupée par les anions, donc les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophilique. Ce qui est évident car il existe des cations compensateurs dans les galeries interfoliaires. Cependant, Cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement ne concernent que le greffage des cations inorganiques dans les galeries, Ce qui n'est pas valable pour tous les phyllosilicates. Dans le

cas des micas, la couche tétraédrique est localisée par un fort déficit de charges qui constituent des liaisons très fortes entre les ions compensateurs et les surfaces interfoliaires, Ce qui provoque l'hydratation des cations. Dans les cas de Vermiculite di ou trioctaédrique, ils sont de très faibles forces déficitaires par rapport au mica, donc sa capacité de gonflement est très bonne en raison du changement des ions de compensateurs qui sont très facile à changer.

Les substitutions octaédriques sont meilleures que les tétraédriques au gonflement, Car l'interaction des feuilles qui changent les cations compensateurs est très aisée. C'est pour cette raison que nous pouvons dire que les montmorillonites sont les phyllosilicates ayant les meilleures propriétés de gonflement [25].

Le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petites tailles et faiblement chargés. Selon le type de cation compensateur suivant, on classe le gonflement des feuillets en décroissant: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{+2} > \text{Fe}^{+2} > \text{K}^+$. Le cas du potassium est spécifique parce que cet ion possède la dimension des cavités en surface du feuillet et s'y retrouve piégé à cause de leur structure. Il devient donc moins hydratatable et difficilement échangeable. Un premier effet est le gonflement qui se fait par l'organisation des feuillets de montmorillonite qui développe la surface spécifique et permettent une forte adsorption d'eau et leur flexibilité permet de créer des pores au sein des particules. Un deuxième effet consiste en une délamination par translation ou rotation sur le plan (x, y). Ces deux effets permettent de créer des pores au sein des particules primaires. On distinguera donc l'eau liée aux feuillets, par l'hydratation des cations ou par des liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygène du cristal et de l'eau libre contenue dans les pores aux différentes échelles (eau interfoliaire, eau interparticulaire et eau interagrégat). Le gonflement d'une montmorillonite peut être séparé en deux groupes [25].

I-4-4-2. Le gonflement cristallin (interfoliaire)

Permet l'augmentation de la distance interfoliaire de 9,6 à 20 Å. Ce gonflement est appelé gonflement en présence d'eau vapeur car quand on sèche la montmorillonite à 105 C°, Le gonflement reste encore et sa distance est d'environ 12 Angströms. Ce gonflement prouve que l'existence de l'eau est liée à ses feuillets. L'étude de gonflement cristalline est liée à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs [25].

I-4-4-3. Le gonflement osmotique (libre)

Appelé aussi le gonflement macroscopique ou le gonflement libre. Macroscopique par rapport à l'eau qui en prend une échelle macroscopique, Libre parce que l'eau est libre sur les feuillets d'argile. Il disparaît facilement à la température presque de vaporisation de l'eau à 105C°. Il se produit donc lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière

de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre les feuillets [25].

I-5. Intérêt des argiles

De nos jours, l'argile est utilisée :

Pour la fabrication de céramiques ; pour prothèses dentaire ou osseuse ; en agroalimentaire. On s'en sert pour purifier des huiles. L'industrie pétrolière utilise l'argile dans la préparation des boues de forage, la décoloration des huiles, cires et paraffines, le traitement catalytique des essences [26]

Des couches argileuses sont également retrouvées dans le stockage des déchets radioactifs.

Des argiles gonflantes seront incorporées à certains types de peintures pour éviter le coulage et le gouttage.

Les argiles sont présentes dans des matériaux composites comme par exemple les plastiques (le plastique coûte cher car provient du raffinage des hydrocarbures), cela n'entraîne aucune modification du comportement des matériaux plastiques. L'argile est surtout utilisée pour son imperméabilité face aux liquides ainsi qu'aux gaz dans les emballages alimentaires, les balles de tennis [27]. Pour ses propriétés mécaniques, on l'incorpore à certains matériaux pour rigidifier les structures, améliorer la résistance à la traction, la flexion ainsi qu'au choc, au vieillissement. Elle est pour cette raison retrouvée dans les carrosseries, les pare-chocs mais aussi le mobilier de jardin, permettant une résistance aux intempéries et aux longs séjours en extérieur. Elle a un rôle inhibiteur ou du moins retardateur de flamme dans le bâtiment. Elle va donc recouvrir les portes coupe-feu, les gaines des fils électriques, les conduits de chaufferie ainsi que les réservoirs de combustibles. Lors d'une combustion, une couche carbonneuse se forme à la surface du matériau, riche en argile, cela crée un film imperméable qui va étouffer la flamme, la contenant et diminuant son apport en oxygène. On retrouve aussi l'argile dans la matrice des vêtements de protection (elle y joue un rôle d'isolant thermique pyrofuge.). Elle est additionnée à la lessive, elle va piéger les corps gras dans sa structure. Retrouvée également dans les litières pour chats ; elle capte odeurs et urines [27].

I-6. Montmorillonite

I-6-1. Introduction

Nous allons nous restreindre à l'étude de la montmorillonite parce que c'est sur cette smectite que nous avons travaillé pour étudier ces interactions avec le poly(2-ethyl-2-oxasoline) .

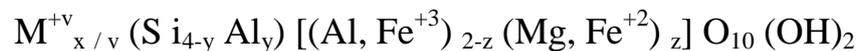
I-6-2.Définition

Les smectites (montmorillonite) sont des argiles dites potentiellement très gonflantes. Le feuillet élémentaire est composé, d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 10 \AA . Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des Kaolinites et des Illites. La faiblesse de ces liaisons leur confère de grandes surfaces spécifiques et de forts potentiels de gonflement. Pour ces raisons, nous avons choisi la montmorillonite pour cette étude [25].

Les montmorillonites possèdent, en plus de leur facteur de forme exceptionnel « Longueur / Épaisseur », des feuilles qui sont comprises entre cent et mille dont les propriétés de gonflement sont les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. Cette aptitude au gonflement permet leur emploi dans la réalisation de composites. En effet, leur gonflement en milieu aqueux facilite énormément leur modification en matériaux inorganiques organophiles [25].

I-6-3.La 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-6). Elle est utilisée dans une large gamme d'applications industrielles et environnementales [28]. 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. La formule générale de demi-maille de la montmorillonite est la suivante:



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

$\text{M}^{+v}_{x/v}$ représente les cations compensateurs tels que Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}

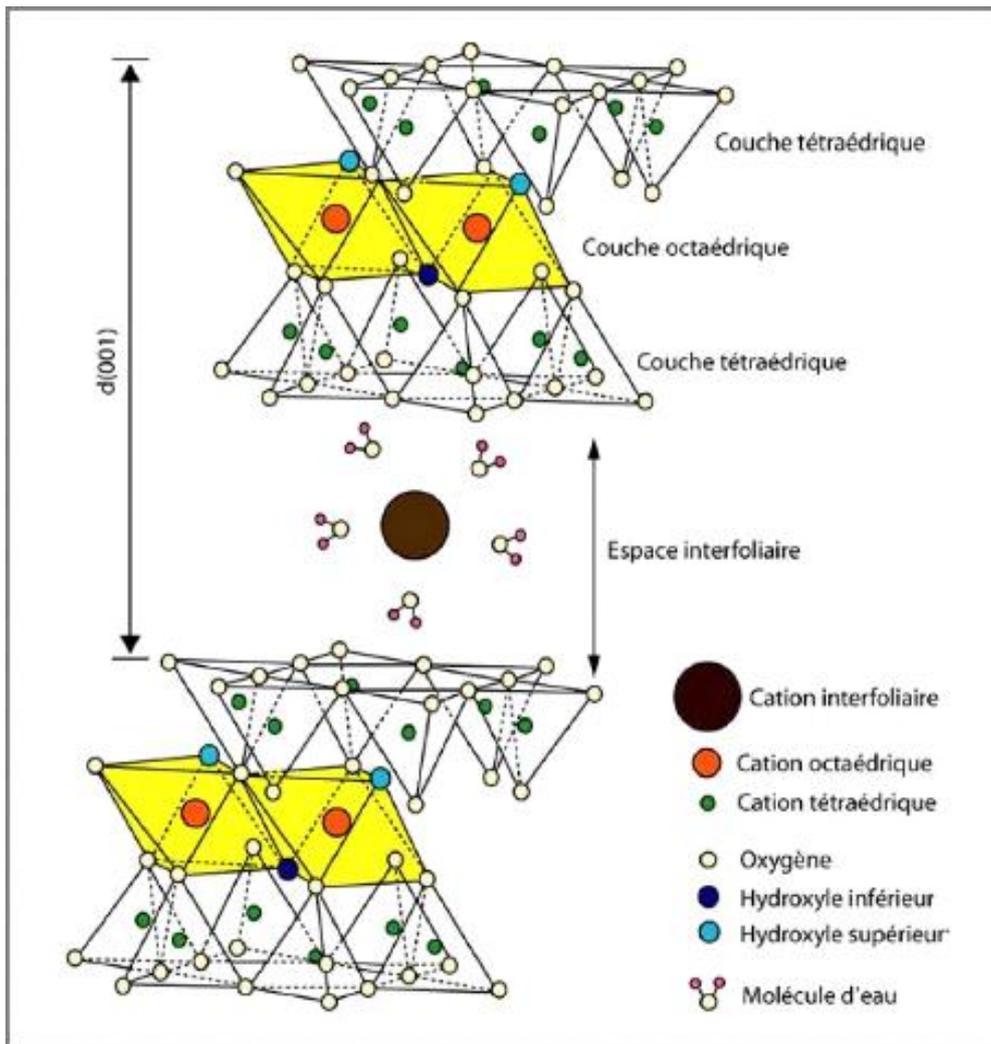


Figure I-6 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [29].

I-6.4. Microstructure de la montmorillonite

Les montmorillonites ont différentes représentations structurales par rapport à la méthode de mesure de leur échelle [25]. Nous présentons dans cette partie différents caractères spécifiques structurales multi-échelle (1 nm le feuillet, 8-10 nm la particule primaire et 0.1-10 μm l'agrégat). Celles-ci sont présentées par le schéma suivant

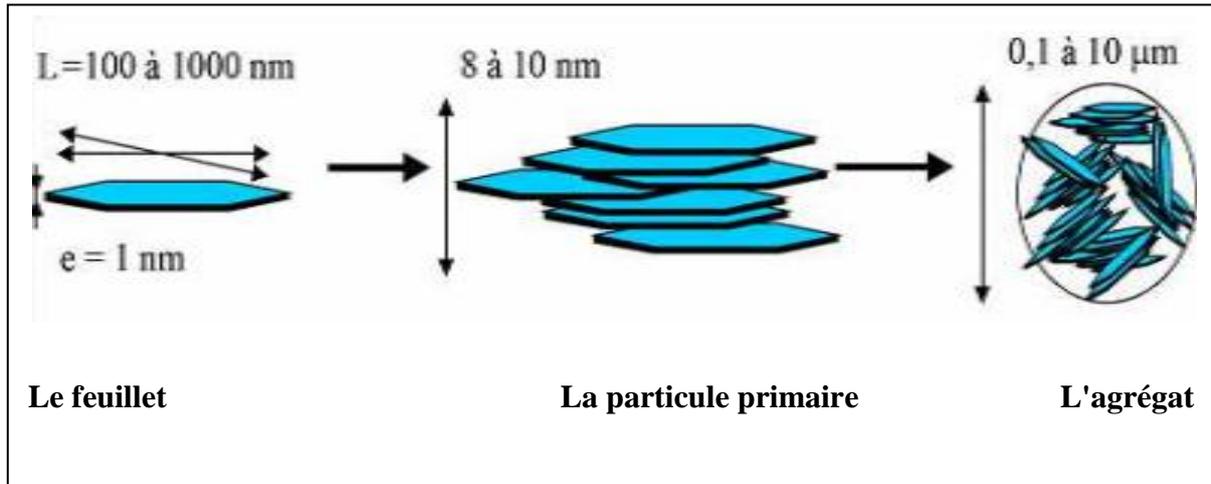


Figure I-7: Microstructure de la montmorillonite, selon Lepluart [30].

I-6-4-1. Le feuillet

Le feuillet consiste en la répétition de la maille cristalline dans les directions x et y, Sa forme est assimilable à une plaquette ou à un disque, il possède des dimensions latérales variables entre 400 et 700 nm et son épaisseur est proche du nanomètre. Ces dimensions anisotropes confèrent aux feuillets une surface spécifique de l'ordre de 600 à 800 m²/g. Les plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables [31].

I-6-4-2. La particule primaire

La particule primaire est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions échangeables et les feuillets. La taille de cette particule primaire est généralement comprise entre 8 et 10 nm et reste constante quelle que soit la distance interfoliaire.

I-6-4-3. L'agrégat

L'ensemble de particules primaires constitue un agrégat. C'est le niveau supérieur d'organisation. Le diamètre moyen de l'agrégat est de l'ordre du micromètre (de 1 à 30 μm).

I-6-5. Propriétés de la montmorillonite

Les montmorillonites possèdent une surface spécifique très importante couplée à une très grande anisotropie. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'aptitude au gonflement des montmorillonites.

La capacité d'échange cationique d'une montmorillonite résulte des faibles liaisons entre ses feuillets et encore plus avec la présence des molécules d'eau, Ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger facilement avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile.

Chapitre I : synthèse bibliographique sur les argiles

La propriété de gonflement a un lien direct avec la CEC. Le gonflement passe tout d'abord par la présence des cations compensateurs, donc une valeur de CEC non nulle. Une valeur de CEC trop importante se traduit par une forte force d'attraction électrostatique qui limite le gonflement. C'est pour cette raison que les montmorillonites, ayant une CEC modérée, sont les argiles possédant les meilleures propriétés de gonflement [32].

Dans le **tableau 1** sont mentionnés des valeurs de surfaces spécifiques de quelques montmorillonites naturelles.

Tableau 1: Surface spécifique de certaines montmorillonites naturelles [33].

Origines de quelques montmorillonites naturelles	Surface spécifique « a BET » (m^2g^{-1})
Maghnia (Ouest d'Algérie)	70-80
Mostaganem (Nord-ouest Algérie)	56
Expansia (France)	67
Wyoming (USA)	56
Guangdong (Chine)	39

I-6-6.Applications

La montmorillonite est utilisée principalement pour les qualités colloïdales qu'elle procure. Préparée en broyage jusqu'à obtention d'une poudre fine on l'emploie dans une multitude de domaines, seule ou en mélange.

Parmi les utilisations principales: adjuvant dans les charges minérales, échangeur de cations, adjuvant de filtration, sables de fonderie pour la réalisation des moules, agent de viscosité pour des dispersions, réalisation d'ouvrages de travaux publics (principalement exécution des excavations dites à parois moulées et creusement des tunnels par tunneliers à pression de boue) [34].

Dans l'industrie pétrolière, notamment dans le domaine de la catalyse, La montmorillonite traitée par acide est utilisée dans de nombreuses réactions telles que la dimérisation des acides gras insaturés en acides dicarboxyliques et l'alkylation des phénols.

Les montmorillonites échangées par les cations sont aussi des catalyseurs efficaces, nous donnons par exemple: les montmorillonites échangées par Al et Cr sont utilisées dans des réactions de lactonisation, nous notons aussi les montmorillonites échangées par le Fe et le Co

qui servent à la Protonation de plusieurs espèces organiques. La Montmorillonite est utilisée comme un fluide de forage [35].

La Montmorillonite est utilisée comme catalyseur au niveau des acides nucléiques. Sa charge anionique (ionique négative) ainsi que son pH spécifique permettent de catalyser une réaction d'activation des acides nucléiques entraînant la formation d'ARN. La NASA a également évoqué la présence de la montmorillonite sur Mars [36].

Dans les industries pharmaceutiques et médicales, une étude sur l'addition de montmorillonite aux vis des implants en orthodontie montre une meilleure intégration de ces implants aux os de la mâchoire. De plus cette association offre une plus grande stabilité grâce au mélange de nanoargiles à du phosphate tricalcique enrobant la vis de titanium. La mucoadhésivité élevée et les propriétés mécaniques de la nanoargile peuvent améliorer la stabilité et l'intégration de l'implant à l'os [37]. La montmorillonite verte est particulièrement appréciée en masque comme capteur de toxines et absorbeur de sébum pour les peaux grasses.

Elle draine la peau des toxines, sécrétions ou substances à son contact et redonne au teint terne de la luminosité [38].

Sous forme de poudre la montmorillonite était un ingrédient de base classique pour réaliser des shampoings secs.

Sous le nom de terre de Sommières, elle est utilisée comme détachant naturel à sec sur diverses surfaces telles que les tapis, cuirs fragiles (agneau plongé) et textiles délicats (soie) [39].

I-7. Les Nanocomposites à base d'argiles

I-7-1. Historique

Le terme nanocomposite est de création récente mais le concept n'est pas nouveau pour deux raisons principales.

a. Nanocomposites naturels :

Une large variété de nanostructures et nanocomposites existe déjà dans la nature comme les os et les toiles d'araignée. Les nanobiocomposites naturels ont une structure à l'échelle du nanomètre, à l'image de celle de certains coquillages, dite de brique et mortier constituée de protéines organiques et de particules de carbonate de calcium [40].

b. Nanocomposites synthétiques :

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle, même au niveau nanométrique. en 1917, le noir de carbone a

été introduit dans la composition des pneumatiques dont la durée d'utilisation a été ainsi multipliée par cinq [40].

Les nanocomposites à matrice polymère et à renforts d'argile font figures de leaders au niveau des premières applications : Les processus de mise en forme des polymères sont largement maîtrisés et peu coûteux ; les argiles naturelles sont faciles à extraire et sont des candidates idéales pour des nano-renforts [40].

I-7-2. Définition

On définit les nanocomposites [41-42] (PLSN) comme une simple incorporation de particules lamellaires ayant des dimensions nanométriques dans un polymère ne peut être qu'abusif. Si les feuillets élémentaires ou individuels d'un phyllo silicate ont bien des tailles proches du nanomètre, les argiles utilisées se présentent sous forme d'agrégats de particules aussi appelés « agrégat primaire » ou « amas » ayant des dimensions micrométriques. Afin d'obtenir un nanocomposite proprement dit, il est nécessaire d'arriver à optimiser la dispersion des particules lamellaires de façons individuelles. De nombreux nanocomposites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel sont dispersées des nanoparticules. En effet, l'incorporation des nano charges au sein des matériaux polymères permet de profondément modifier leurs propriétés telles que mécaniques[43-44] ,thermiques[45-46], électriques[47-48] et magnétiques [49-50] et ainsi d'élargir leur domaines d'applications.

I-7-3. Structure des nanocomposites

Suivant la méthode utilisée pour la préparation des nanocomposites à base de Polymère argile et la nature des composés utilisés (l'argile organiquement modifiée ou non, cation organique et polymère), il est possible d'obtenir principalement trois types de composites différents:

I-7-3-1. Les microcomposite

L'argile reste dans son état agrégé et le polymère ne peut s'intercaler entre les couches de silicates. Une séparation en phases distinctes a lieu conduisant à un système immiscible avec une faible attraction physique entre les composants organiques et inorganiques. Les propriétés mécaniques du système global sont mauvaises (figure I.8) [51].

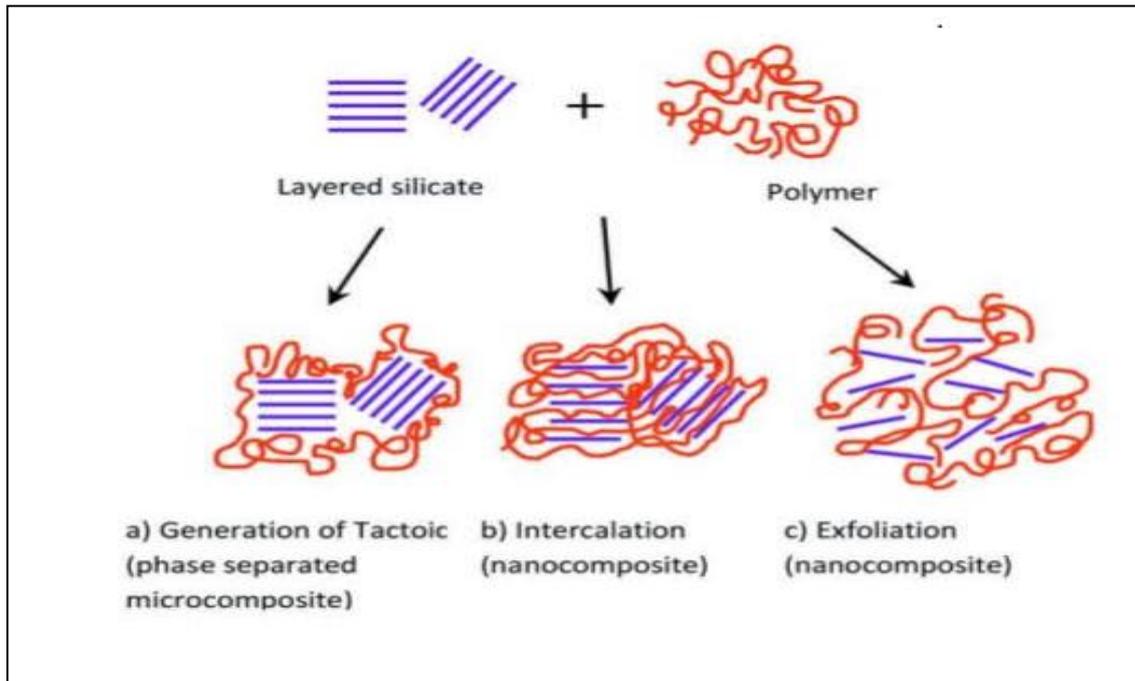


Figure I-8 : Schéma définissant les structures désirées et correspondantes aux nanocomposites lamellaires, d'après Alexandre et al. [52].

I-7-3-2. Les nanocomposites intercalés

Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés tactoïdes. Les chaînes de polymère d'argile provoquant une extension ordonnée est obtenue avec une alternance entre les couches de polymère et les couches inorganiques. L'intercalation induit une séparation des plaquettes de moins de 20–30 Å⁰ [53]. (Figure I-8, 9).

I-7-3-3. Les nanocomposites exfoliés

Ce sont des structures délaminées où les couches de silice sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant des propriétés spécifiques (Figure I.8, 9).

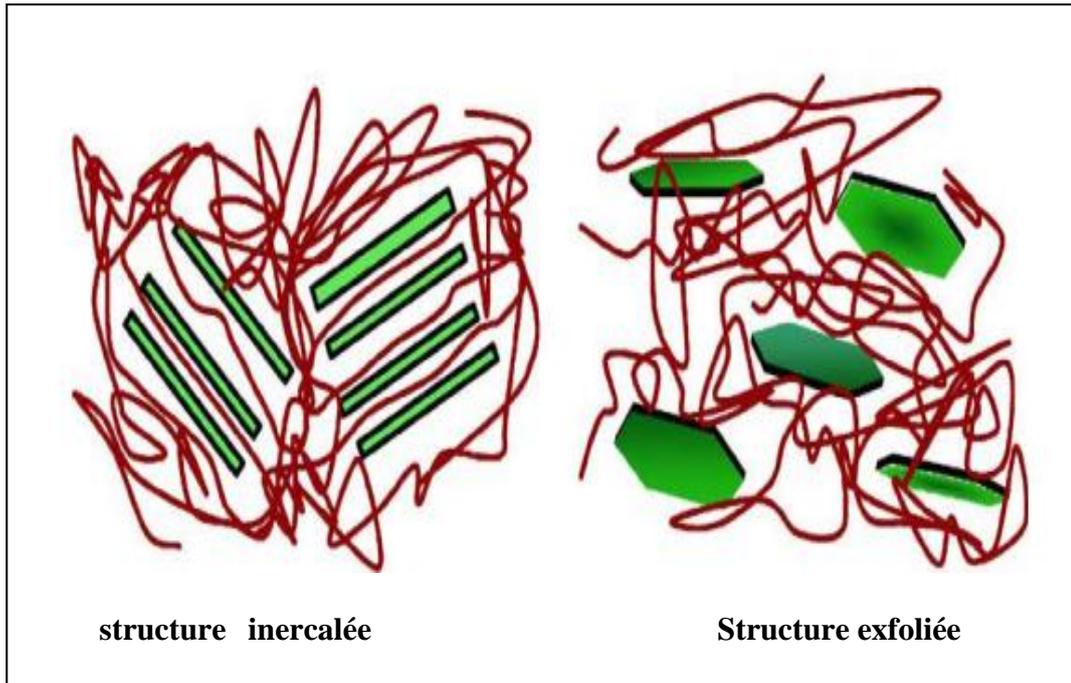


Figure I-9: Illustration schématique de nanocomposite intercalé et nanocomposite exfolié [54].

I-7-4. Les différentes méthodes d'intercalation de l'argile modifiée avec le polymère

La fabrication de nanocomposites utilisant des argiles se fait par une modification des lamelles d'argile, pour faciliter l'intercalation de polymère dans les galeries interfoliaires de l'argile (par exemple la montmorillonite). Il faut modifier la structure hydrophile et lui donner un caractère organophile [40].

Parmi les méthodes de modification organophile dans le cas de la montmorillonite, il y a l'échange cationique qui consiste à substituer aux cations compensateurs des cations porteurs de chaîne alkyle. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de la montmorillonite la présence des ions alkylammonium à la surface des feuillets, des particules primaires et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile de plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire [40].

Le polymère peut être incorporé dans l'inter-couche de l'argile soit sous forme de polymère ou de monomère qui est ensuite polymériser in situ.

Dans le cas de la montmorillonite, trois stratégies peuvent être utilisées :

I-7-4-1. La polymérisation in situ (figure I-10)

Le monomère liquide ou en solution migre vers la «gallery» entre les couches de silicate, la réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également entre les couches. Harrane et al. [55] ont réussi à intercaler le poly(ϵ -caprolactone) dans une montmorillonite, organophile par polymérisation in situ de l' ϵ -caprolactone et ont obtenu un nanocomposite exfolié (figure I-10).

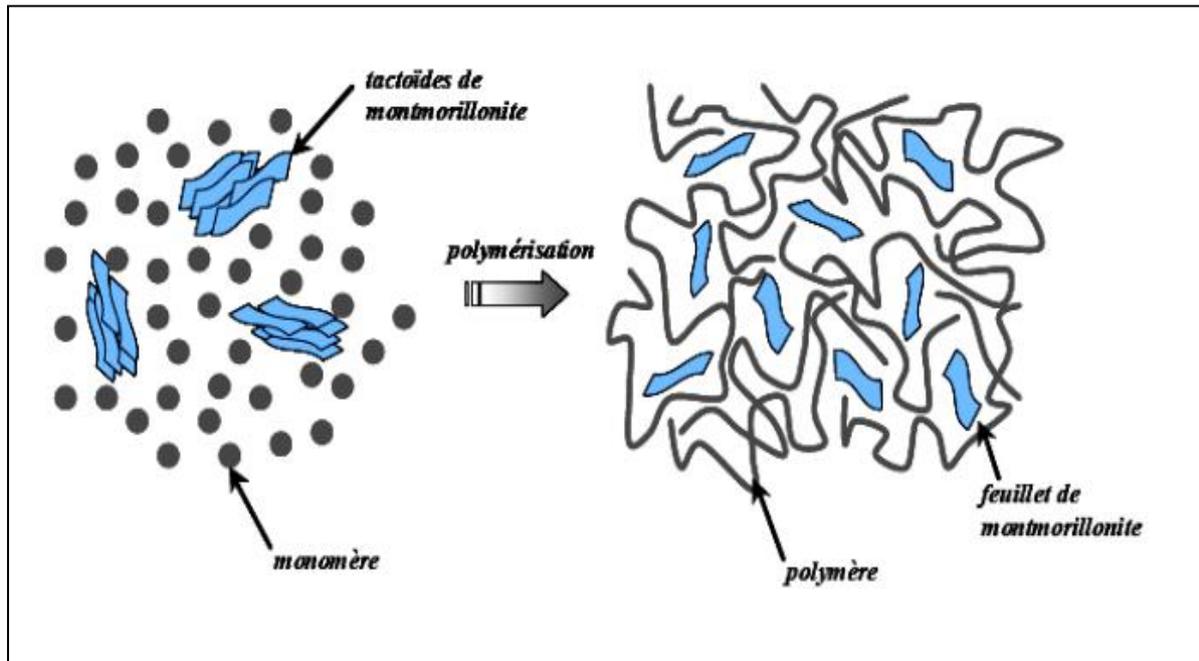


Figure I-10 : nanocomposite produit par polymérisation d'un monomère in-situ [56].

I-7-4-2. Intercalation de polymère et de pré-polymère en solution

Cette méthode est basée sur un système solvant dans lequel le polymère ou le pré-polymère est soluble et les couches de silicates sont gonflées (figure I-11). Les couches silicate sont d'abord dispersées et gonflées dans un solvant, comme l'eau, le chloroforme ou le toluène. Lorsque les solutions du polymère et des couches silicate sont mélangées, les chaînes de polymères s'intercalent dans l'espace interlamellaire des silicates. Après la disparition du solvant, la structure reste intercalée. La thermodynamique impliquée dans cette méthode est décrite ci-dessous. Pour l'ensemble du processus, dans lequel le polymère est échangé avec le solvant précédemment intercalé dans les galeries, une variation négative de l'énergie libre de Gibbs est exigée. La force responsable de l'intercalation entre les couches silicates à partir de

la solution est l'entropie gagnée par la désorption des molécules du solvant, qui compense la diminution de l'entropie des chaînes confinées et intercalées [57]. En utilisant cette méthode, l'intercalation ne se produit que pour certaines paires polymères/solvant. Cette méthode est bonne pour l'intercalation des polymères un peu polaires ou apolaires, et facilite la production de films minces de polymère avec des couches d'argiles intercalé et orientées. Toutefois, du point de vue industriel, cette méthode implique l'utilisation abondante des solvants organiques, ce qui est défavorable pour l'environnement.

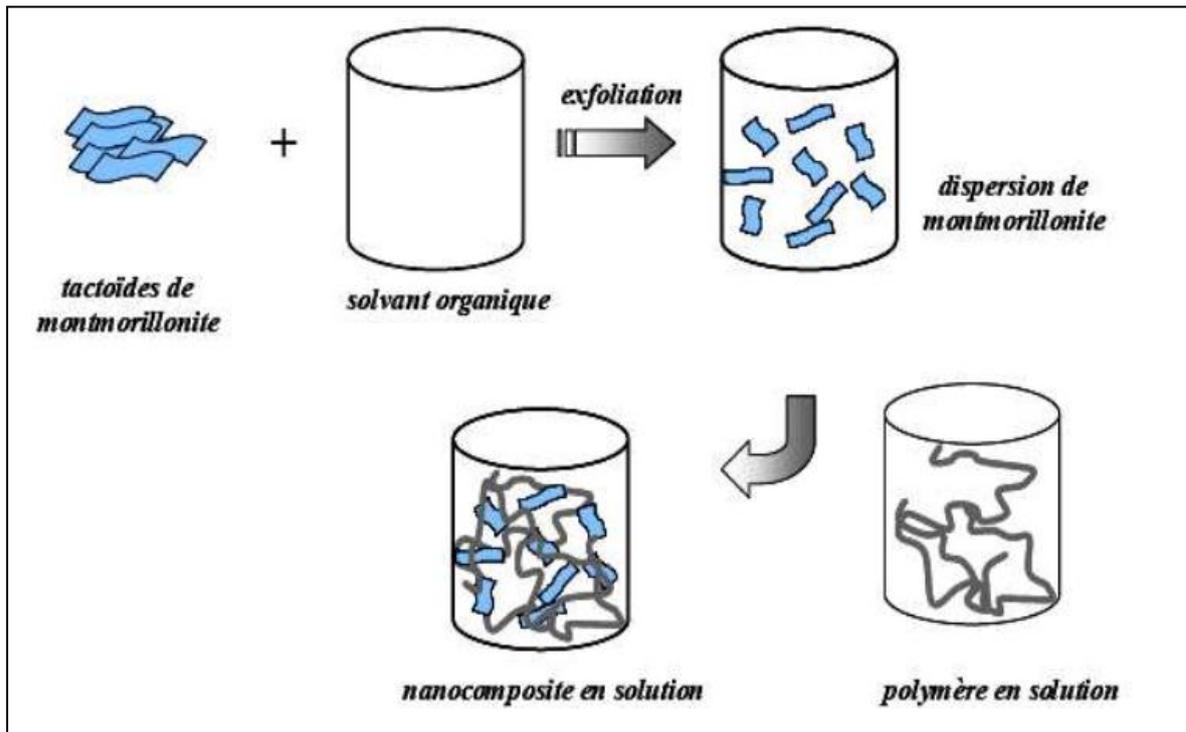


Figure I-11 : Elaboration d'un nanocomposite en solution [58].

I-7-4-3. Intercalation du polymère à l'état fondu

La technique d'intercalation à l'état fondu est devenue le standard pour la préparation de nanocomposites polymère/argile. Au cours de l'intercalation du polymère en solution, un nombre assez grand de molécules de solvant doivent être désorbées des galeries pour permettre d'accueillir les chaînes de polymère. Les molécules désorbées du solvant gagnent un degré de liberté de translation, et le gain entropique résultant compense la diminution de l'entropie de conformation des chaînes confinées de polymère. Par conséquent, il existe de nombreux avantages de l'intercalation directe à l'état fondu plus que l'intercalation en solution. Par exemple, l'intercalation directe à l'état fondu est très spécifique pour le polymère, conduisant à de nouveaux hybrides qui étaient auparavant inaccessibles. En outre,

Chapitre I : synthèse bibliographique sur les argiles

l'absence d'un solvant rend l'intercalation directe à l'état fondu d'un grand intérêt environnemental et économique [59].

Ce processus implique le recuit d'un mélange de polymère et de l'argile au-dessus du point de ramollissement du polymère, statiquement ou sous cisaillement. Pendant le recuit, les chaînes de polymères diffusent dans les galeries entre les couches silicate [59]. Une gamme de nanocomposites avec des structures intercalées jusqu'à l'exfoliées peuvent être obtenues, dépendant du degré de pénétration des chaînes de polymères dans les galeries silicates. Jusqu'à présent, les résultats expérimentaux montrent que l'intercalation du polymère dépend essentiellement de la fonctionnalisation du silicate et les interactions entre les différents constituants. Afin de comprendre la mise au point thermodynamique associée à la formation de nanocomposite, Vaia et col. [57,59], ont appliqué un modèle de matrice avec un champ moyen statistique, rapportant que les calculs basés sur la théorie de champ moyen est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Bien qu'il existe une perte d'entropie associée au confinement du polymère fondu avec la formation du nanocomposite. Ce processus est autorisé, car il existe un gain d'entropie associé avec la séparation des couches. Sur la base des études de Vaia et col. [57,59], des règles générales peuvent être établies pour la sélection potentielle des systèmes compatibles polymère /argile modifiée. Initialement, la structure intercouches de l'argile modifiée doit être optimisée afin de maximiser la liberté configurationnelle des chaînes fonctionnalisées sur la séparation des couches, et d'augmenter les sites d'interactions potentielles sur la surface des intercouches. Pour ces systèmes, les structures optimales montrent un arrangement de chaînes légèrement plus étendu, avec une pseudo-bicouche. Les polymères contenant des groupements polaires capables d'interactions associatives telles que les interactions acides de Lewis/base ou les liaisons d'hydrogènes conduisent à l'intercalation. Afin de minimiser les interactions défavorables entre les chaînes aliphatiques du polymère polaire et l'argile modifiée, les groupements fonctionnels de cette dernière doivent être très courts. Fedullo et col. [60], ont utilisé un autre procédé de mélange à l'état fondu, conduisant à l'exfoliation de la montmorillonite non modifiée dans une matrice de polyamide. Ce procédé consiste à injecter de la vapeur l'eau directement à l'état fondu, l'argile naturelle est introduite avec les granulés de polyamide. Le nanocomposite obtenu présente une structure exfoliée similaire aux nanocomposites préparés avec des argiles organo-modifiées (figure I-12) [40].

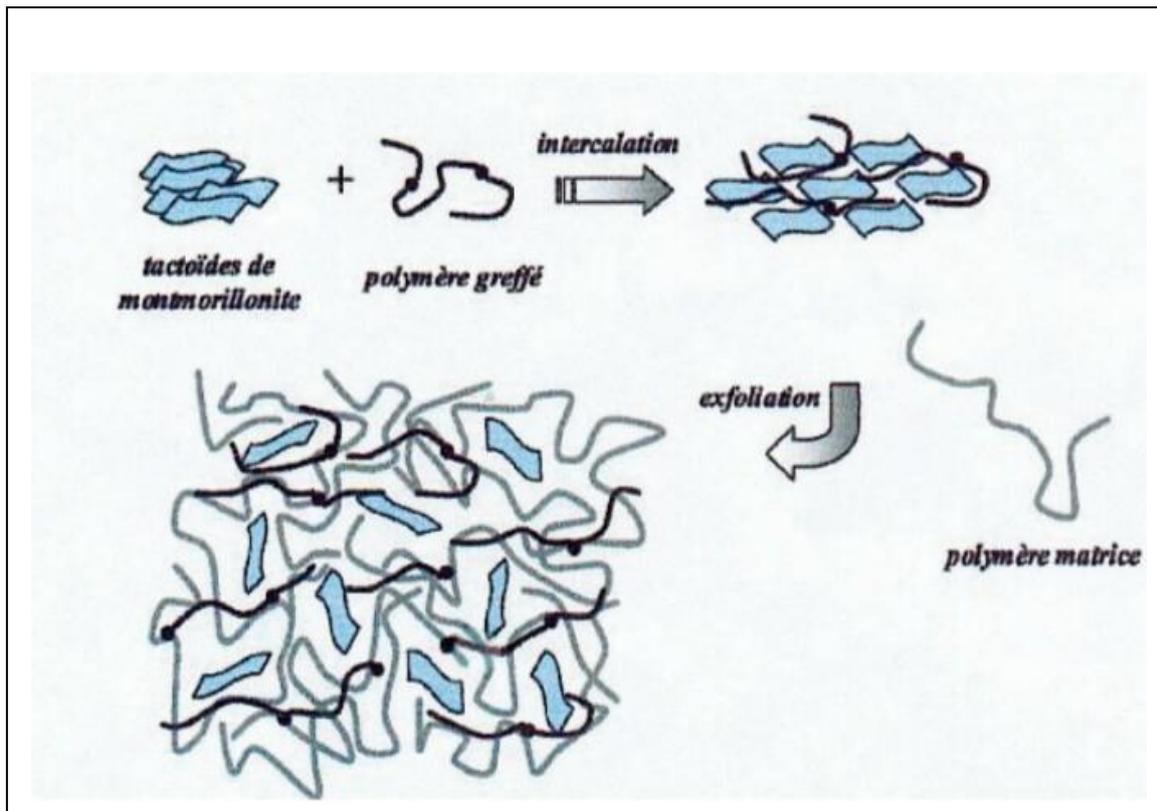


Figure I-12 : exemple d'élaboration de nanocomposite en masse [40].

I-7-5. Propriétés des nanocomposites

I-7-5-1. Stabilité thermique et effet retardateur de flamme

Les nanocomposites polymère/silicate lamellaire présentent en général des propriétés améliorées tant au niveau de la stabilité thermique que de l'inflammabilité. Blumstein fut le premier à montrer qu'un PMMA contenant 10% d'argile se dégradait à une température de 40 à 50°C plus élevée. Ces phénomènes apparaissent dès les faibles concentrations en charges.

L'introduction de plaquettes d'argile retarde la dégradation grâce à des effets barrière aux gaz soit issus de la décomposition soit à l'oxygène, suivant les auteurs. Durant la dégradation, il peut y avoir apparition d'une couche superficielle carbonisée [61] qui permet de diminuer la libération des produits volatiles issus de la dégradation du polymère [62]. Des tests effectués sur cône calorimétrique pour mesurer la quantité d'énergie dégagée (Heat Release Rate HRR) durant la combustion ont permis d'observer une diminution importante de celle-ci. La présence de charge permet aussi d'augmenter la température de ramollissement (le HDT : Heat Distortion Temperature) [63]. Ces phénomènes restent néanmoins de faible

amplitude, mais encouragent de nombreuses recherches dans l'industrie du câblage. Sud-Chemie commercialise un compound EVA/PE contenant une nouvelle nano charge pour fournir un retardateur de flamme sous halogènes dans les fils et câbles.

I-7-5-2. Propriétés barrière

L'incorporation de charges inorganiques aux polymères est apparue prometteuse en matière de propriétés barrières aux gaz et aux fluides.

Les premières études montrant l'intérêt de réaliser des nanocomposites afin d'augmenter les propriétés barrières ont été réalisées par Yano et al [64].

L'introduction de quelque pourcent en poids de nanocharges lamellaires dans une matrice polyamide a diminué fortement la perméabilité à l'oxygène, à l'hydrogène et la vapeur d'eau.

I-7-5-3. Comportements mécaniques

Les nanocomposites ont montré un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques face aux composites traditionnels. Le principal avantage est l'obtention de résultats comparables pour des concentrations plus faibles permettant de diminuer considérablement le poids total. On observe principalement en présence de charges lamellaires une augmentation du module d'Young et de la limite élastique. Les travaux montrent qu'il est préférable d'avoir un système exfolié [65], ce qui permet d'avoir une plus grande interface et d'optimiser l'effet du facteur de forme. L'adhésion interfaciale semble être aussi un élément essentiel à prendre en compte.

General Motors Corporation a utilisé ces résultats pour fabriquer des marches pieds en 2002 et des baguettes de protections TPO sur la Chevrolet Impala (modèle 2004). Ces baguettes sont plus légères de 7%, présentent un meilleur état de surface et elles sont facilement recyclables grâce au faible taux de particules [65, 66].

I-7-6. Techniques utilisées pour la caractérisation des nanocomposites

L'étude de l'état de dispersion des nanoparticules se fait généralement par l'analyse de diffraction des rayons X (DRX) et l'observation par la microscopie électronique à transmission (TEM). L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est généralement la plus utilisée pour étudier la structure du nanocomposite [67], et aussi pour étudier la cinétique de l'intercalation du polymère à l'état fondu, par le suivi de la position, la forme et l'intensité des réflexions basal des couches silicates. La structure du nanocomposite (intercalée ou exfoliée) peut être identifiée, par exemple, dans un nanocomposite exfolié, la séparation extensive des couches associée avec la délamination des couches silicates originales dans la matrice polymère apparaît dans la disparition éventuelle d'une diffraction de rayons X des

couches silicates. D'autre part, pour les nanocomposites intercalés, l'expansion finie des couches associées avec l'intercalation du polymère apparaît dans l'apparition d'une nouvelle réflexion basale correspondant à une galerie très large. La diffraction des rayons X est une méthode convenable pour déterminer l'espace interlamellaire des couches silicates, mais elle ne peut pas donner grande chose sur la distribution ou non-homogénéité structurale dans les nanocomposites. En plus, quelques couches silicates ne possèdent pas des réflexions basales bien définies à faibles angles. Ainsi, la largeur et la diminution de l'intensité sont très difficiles à étudier systématiquement. Donc, les conclusions concernant le mécanisme de formation des nanocomposites et leur structure basés seulement sur les tracés des rayons X, sont seulement des tentatives. D'autre part, la microscopie électronique à transmission TEM, permet une compréhension qualitative de la structure interne, dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère, et la vue des défauts de la structure à travers une visualisation directe. Cependant, un traitement spécial doit être fait pour garantir une coupe représentative de l'échantillon TEM et DRX qui sont deux outils essentiels [60] pour l'évaluation de la structure du nanocomposite. Cependant, le TEM donne seulement une information qualitative sur l'échantillon entier, alors que les pics à grand angles dans les DRX permettent une quantification des changements dans l'espace interlamellaire. Typiquement, quand l'espace interlamellaire est de 6-7 nm dans les nanocomposites intercalés ou lorsque les couches deviennent relativement désordonnées dans les nanocomposites exfoliés, l'appareillage de DRX associé n'étant pas utile. Cependant des études récentes de diffusion des rayons X à faibles angles (SAXS) et DRX donnent une caractérisation quantitative de la nanostructure et la structure cristalline des nanocomposites [60].

I-7-7. Intérêt des nanocomposites

Les matériaux composites sont constitués d'un assemblage d'au moins deux phases non miscibles. La synergie entre ces phases distinctes peut donner des propriétés qu'individuellement chaque élément ne possède pas. Ces matériaux sont formés d'une matrice et d'un renfort. La matrice peut être constituée d'une matière métallique, céramique ou polymère. Le renfort assure la tenue mécanique de la matrice et peut se présenter sous forme de particules ou de fibres (courtes, longues ou continues) [68]. Les nanocomposites présentent un intérêt considérable en raison de l'importance de leurs nombreux avantages fonctionnels : Légèreté, résistance mécanique et chimique, liberté de formes, meilleure résistance thermique et isolation électrique, et leurs applications dans différents secteurs industriels:

- ❖ 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) [69,70].

Conclusion

A travers cette synthèse bibliographique, nous avons donné une présentation générale sur les structures, les classifications et les applications des argiles.

D'une autre part nous avons basée dans notre travail en particulier sur la montmorillonite et ses différentes applications.

Dans une seconde partie , La découverte et l'étude des nanocomposites ont permis d'entrevoir l'énorme potentiel industriel de ce nouveau type de composite. Irréfutablement, l'utilisation d'argile lamellaire telle que les phyllosilicates en faible concentration 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.

Références bibliographiques

- [1]. Tucker, M. E, Sedimentary Petrology - An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks 3ème éditions, Edition La Livrothèque, Marseille, France, 2001.
- [2]. Eslinger E., Peaver D., Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA , 1988.
- [3]. Weaver C. E., Clay muds and shales , Developments in sedimentology 44, New York, Elsevier , 1989.
- [4]. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., Developments in Clay Science 1, Handbook of Clay Science Chapter1, Elsevier , 2006.
- [5]. Groupe Français des argiles, www.gfa.asso.fr.
- [6]. Jouenne, C. A, Traité céramique et matériaux minéraux, Edition Septima, Paris, France, 1984.
- [7]. Ben Hadj-Amara, A., Besson, G., Tchoubar. C, Caractéristiques Structurales d'une smectite dioctaédrique en fonction de l'ordre-désordre dans la distribution des charges électriques, Clay Mineral, **22** (1987) 305-318.
- [8]. Duchaufour, P, Abrégé de pédologie, Edition Masson, Paris, France, 1988.
- [9]. Abdelouahab, C. Aït Amar H., Obretenov, T. Z., Gaid, A, Caractéristiques physicochimiques et structurales de quelques argiles bentonitiques du Nord-Ouest Algérien, Analisis, **16** (1988) 292-299.
- [10]. Azouz, A., Physico-chimie des tamis moléculaires, Edition O. P. U., Alger, 1994.
- [11]. Morel, R., Les sols cultivés, Edition Technique et documentation–Lavoisier, Paris, France, 1989.
- [12]. C.HADJER, Valorisation d'une argile provenant du gisement de M'Zila (Mostaganem) dans le domaine de la dépollution des effluents de l'industrie textile, Mémoire de fin d'études, 2016.
- [13]. T. THIEBAULT, L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales. Thèse de doctorat, 2015.
- [14]. BOUDCHICHA Mohamed Réda. Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite. Université El-Hadj Lakhder –BATNA, 2010.
- [15]. Charradi Khaled. Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires. Université de GRENOBLE, 2010.

Chapitre I : synthèse bibliographique sur les argiles

- [16]. AMIROUCHE Leila. Etude de pouvoir de sorption du cuivre II, du zinc II et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-onde. Université de Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU , 2011.
- [17]. Z Wang, T J Pinnavaia. Chem Mater, Vol 10 p 3769-3771, 1998.
- [18]. L.J. Poppe, V.F. Paskevich, J.C. Hathaway, and D.S. Blackwood. A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction. U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041,2001.
- [19]. DROUIN Sylvain. Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la matière Organique pétrolière. Université D'ORLEANS. P .24-25-26, 2007.
- [20]. CHICHOUCHE Hamina Makhloufi .Influence de l'ajout pouzzolanique (argile cuite) sur les caractéristiques physico-chimique des ciments. Université de Mohamed Boudiaf de M'SILA, 2006.
- [21]. Marchal R., Barret J, Maujean A., Relation entre les caracteristiques physico-chimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption, Journal. Int. Sci. Vigne et du Vin, 1995.
- [22]. H.Safia, Organo-modification d'une bentonite par des liquides ioniques, étude par spectroscopie infrarouge et diélectrique These de doctorat. Université de Saida ,2017.
- [23]. B. khaled: Intercalation des liquides ioniques dans les argiles- Thèse de doctorat. Université de Constantine, 2017.
- [24]. Gherardi.b. Organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse de doctorat, université d'Orléans, 1998.
- [25]. MOUSSAOUI. Z. Intercalation de dendromères à travers la bentonite sodique .Mémoire de fin d'étude, 2012.
- [26]. François. H. L'argile, son utilisation a l'officine. Thèse de doctorat ,2016.
- [27]. Villieras. F. Argiles : histoire d'avenir, éditions Récréateurs, dépôt légal , 2008 .
- [28]. Belhocine. M. Etude thermodynamique de l'adsorption/désorption d'eau d'une montmorillonite échangée par des cations alcalino-terreux. Thèse de doctorat,. Université de sidi bel abbès , 2018 .
- [29]. Gautier. M. Interactions entre argile ammonie et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2008.
- [30]. Lepluard. L.. Nanocomposites epoxy/amine/ montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2002.
- [31]. Judith Henao Valencia.L. Etude des bases moléculaires de l'agrégation des sols par des exopolysaccharides bactériens, thèse de doctorat de l'université de Joseph Fourier, Grenoble1, 2008.

Chapitre I : synthèse bibliographique sur les argiles

- [32]. Lertwimolnun. M. W. Réalisation de nanocomposites Polypropylène/argile par extrusion Bivis, Thèse de doctorat, l'Ecole des Mines de Paris, 2006.
- [33]. Siham.B. Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane. Thèse de doctorat, université houari Boumediene, 2011.
- [34]. French Clay Can Kill MRSA And 'Flesh-Eating' Bacteria sur Science Daily, 26 octobre 2007.
- [35]. Murray H.H. Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays, Chapter 6, Elsevier. Edition 2007.
- [36]. Aldersley M. F., Joshi P. C., Price J. D., Ferris J. P. The role of montmorillonite in its catalysis of RNA synthesis. Applied Clay Science, Volume 54, Issue 1, Pages 1–14, doi: 10.1016/j.clay.2011.06.011, 2011.
- [37]. Zhou W.Y., Rabie A.B.M., Wong R.W.K., Tang. B. Nanocoating of montmorillonite/Mg- β - tricalcium phosphate on orthodontic titanium miniscrews. The 3rd IEEE International NanoElectronics Conference (INEC), Hong Kong. In Proceedings of 3rd INEC, pages 817-818, 2010.
- [38]. Cousin. N. Argile, éditions Eyrolles, dépôt légal .ISBN : 978-2-212-55642-1, 2013.
- [39]. La terre de Sommières, terre naturelle détachante , ConsoGlobe, 2013.
- [40].Belhadji.dj ; synthèse et caractérisation de composites polyethylenedioxyde thiophene /magnite –Fe , mémoire de magister (2010).
- [41]. Alexandre M., Dubois P., Mater. Sci. and Eng., 28, 2000.
- [42] . Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Karauchi T., Kamigaito O., J. Mater. Res., 6, 1185, 1993.
- [43] . Okada A., Usuki A., Materials Science and Engineering, C3, 109, 1995.
- [44] . Yang F., Nelson G.L. Journal of Applied Polymer Science, 91, 3844 , 2004.
- [45] . Gilman J.W., Applied Clay Science, 15, 31, 1999.
- [46] . Wang S., Hu Y., Zong R., Tang Y., Chen Z., Fan W., Applied Clay Science, 25, 49 2004.
- [47]. Knite M., Teteris V., Polyakov V., Erts D., Materials Science and Engineering, C19, 15 2002.
- [48]. Zheng W., Wong S-C., Sue H-G., Polymer, 73, 6767, 2002.
- [49]. Barnakov Y. A., Scott B.L., Golub V., Kelly L., Reddy V., Stokes K. L., Journal of Physics and chemistry of solids, 65 (5), p.1005, 2004.

- [50]. Wan M., Fan J., journal of polymer science, part A, polymer chemistry, 36, p.2749, 1998.
- [51]. Benbayer.C ; Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers) : synthèse et propriétés. Autre. Université Nice Sophia Antipolis, 2014. Français.
- [52]. Dubois, P., Alexander M., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 28: p. 1-63, 2000.
- [53]. Panwar A., Choudhary. V., Sharma. D. K. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 30(5), 446-459, 2011.
- [54]. CHAOUIS ;Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale, Thèse de Doctorat, Université ferhat abbas- setif ,2018.
- [55]. Harrane, A.,synthèse de copolymères a base de 1,3-dioxolane catalysé par la maghnite – H^+ , Thèse de Doctorat en Science, Université d'Oran, (2005).
- [56]. S.Hibon ; Elaboration de formulations Polyuréthane/Nanocharges minérales : Influence des charges sur la synthèse des prépolymères et sur les propriétés des matériaux finaux, Thèse de Doctorat, Institut INSA de Lyon, 2006.
- [57]. Vaia R.A., Giannelis E.P., Lattice of polymer melt intercalation in organically modified layered silicates, *Macromolecules*, 30: 7990–9, 1997.
- [58]. A.Rachini; Nanocomposites argiles-photopolymères:Préparation, caractérisation et application, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, 2007.
- [59]. Vaia R.A., Giannelis E.P., Polymer melts intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment, *Macromolecules*, 30: 8000–9, (1997).
- [60]. Fedullo N., Sclavons M., Bailly C., Lefebvre J.M., Nanocomposite from Untreated Clay: Amyth, *macromo.Symp.*, 233, 235-245, 2006.
- [61]. Morgan. A.B., Harris D.J., Kashiwagi T., Chyall L.J., Gilman J.W. Flammability of Polystyrene Layered Silicate (Clay) Nanocomposites: Carbonaceous Char Formation. *Fire and Materials*, 26: p. 247-253, 2002.
- [62]. Gilman, J.W., Jakson C.L., Morgan A.B., Harris.R, Manias.E, Giannels.E.P,Wuthenow.M., Hilton.D., Philips.Sh.H. Flammability Properties of Polymer/Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites. *Chemistry of materials*, 12 (7): p. 1866-1873, 2000.
- [63]. Sinha Ray S., Yamada. K., Okamoto .M, Ueda. K. New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. *Polymer*, 44 (3): p. 857-866, 2003.

- [64]. Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O.; Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. *J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem.* ; vol. 31, p.2493-2498, 1993.
- [65]. Alexandre, M. et Dubois P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: Reports*, 28 (1-2): p. 1-63, 2000.
- [66]. Sinha Ray, S. et Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28 (11): p. 1539-1641, 2003.
- [67]. Biswas. M, Ray S.S., Recent progress in synthesis and evaluation of polymer montmorillonite nanocomposites. *Adv. Polym. Sci.* 155, 167–221, 2001.
- [68]. Avila M.H.; Etude de mélanges ternaires: Epoxyde/PMMA/montmorillonite, élaboration, Contrôle de la morphologie et des propriétés, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2007.
- [69]. Ray S., Quek S.Y., Eastal A., Chen X.D. ; The Potential use of polymer-clay nanocomposites in food packaging, *International Journal of Food Engineering*, 2, p. 4-5, 2006.
- [70]. Yu T., Lin J., Xu J., Chen T., Lin S., Tian X.; Novel polyacrylonitrile/Na-MMT/silica nanocomposite: Co-incorporation of two different form nano materials into polymer matrix, *China Composites Science and Technology*, 67, p.3219–3225, 2007.

Chapitre II

Les polymères

II-1. Généralités sur les polymères

Depuis l'aube de la civilisation, l'homme a utilisé des polymères naturels comme matière à partir de laquelle il pourrait produire des armes, des outils, des vêtements et un abri.

Aujourd'hui, les polymères naturels qui comprennent des matériaux tels que le bois, le caoutchouc, la laine, le coton, la soie, le cuir et le papier ont été par des certaines de polymères synthétiques, communément connu sous le nom de plastique. Ces dernières années, les polymères ont trouvé une utilisation dans une variété d'application. Certains sont utilisés dans des applications dentaires et médicales. Leur excellente isolation les rend bien adaptés aux applications électriques. En outre, ils ont un usage intensif comme matériaux d'emballage. En termes d'application mécanique, dans certains systèmes, les roulements, les pignons, les joints sont faits de plastique. En remplacement des métaux, ils sont maintenant largement utilisés pour la fabrication des tubes pour le transport des fluides [1].

II-2. Historique

De tout temps, les polymères naturels avaient été utilisés par l'homme sous forme de matériaux ou de fibres textiles. La rareté de certains d'entre eux avait mobilisé les chercheurs qui, dès la fin du 19^{ème} siècle, sont parvenus à générer des polymères artificiels présentant des nouvelles propriétés susceptibles d'engendrer des nouvelles applications [2].

Une étape importante avait été franchie avec la production industrielle des premiers polymères synthétiques (Bakélite, caoutchoucs synthétiques,...). Mais c'est à partir de la théorie proposée par Staudinger (prix Nobel de chimie 1953) que leurs variétés se sont accrues de façon considérable [3].

A la fin de la seconde guerre mondiale, les polymères montraient déjà une capacité à substituer de nombreux matériaux traditionnels au détriment d'une qualité médiocre du produit final. Des investigations, menées tant dans les laboratoires académiques que dans les centres de recherche industriels, ont abouti à des améliorations surprenantes permettant aux polymères de pénétrer les différents aspects technologiques les plus avancées [3]. Pour honorer cette nouvelle branche de la science physico-chimique, des prix Nobel furent attribués à nombreux polyméristes tel : Staudinger (1953), Ziegler et Natta (1963), Flory

(1974), Pierre-Gilles de Gennes (1991), Mc Diarmid, Shirakawa et Heeger (2000) et plus récemment, Chauvin, Grubbs et Schrock (2005).

Le quart de la fin du dernier siècle a été marqué par l'explosion des connaissances de la science des polymères, grâce à l'apparition de concepts physiques ou mathématiques novateurs et des nouvelles méthodes de caractérisation (diffusion des neutrons et des rayons X, microscopie électronique, spectroscopie, simulation et modélisation numérique...). Tous ces progrès contribuèrent à de nombreuses publications, traités, livres et ouvrages de référence [4].

II-3. Définitions

II-3-1. Polymères

Les polymères (du grec *polus*, plusieurs et *meros*, partie) sont des macromolécules constituées d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes, leurs poids moléculaires sont supérieurs à 2000g / mol [5].

II-3-2. Monomère

Un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire [5]. Le monomère est constitué de molécules simples, et capable de se combiner à d'autres molécules semblables ou différentes pour former un polymère [6]. Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère. Des exemples sur des monomères et des polymères correspondant sont regroupés dans le Tableau II-1.

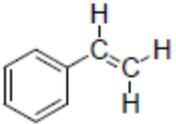
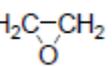
Monomère	Polymère	Utilisation
éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	polyéthylène (PE) $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	Le polymère le plus utilisé pour emballage, Bouteille de Produit d'entretien, tubes, films, isolement électrique
propylène $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)$	polypropylène (PP) $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	plastique dur utilisé comme matériaux de plomberie
chlorure de vinyle $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	polychlorure de vinyle (PVC). $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Disques vinyl, canalisations d'eau, avec un plastifiant : isolation fils électriques, toiles imperméables, chaussures synthétiques
Tétrafluoroéthylène $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	polytétrafluoroéthylène (PTFE). $\left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$	Téflon® (anti-adhésif), Applications hautes températures, isolement électrique, film étirable, coef frottement
Styrène 	Le polystyrène (PS) $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	Emballage, Objets moulés, Isolant thermique
oxyde d'éthylène $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ 	polyoxyde d'éthylène (POE) $\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right)_n$	cosmétique

Tableau II-1 : Présentation de quelques polymères courants [7].

II-3-3. La polymérisation

La réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants, des composés de masse moléculaire plus élevée : les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés) [5]. La polymérisation, qui désigne la réaction chimique de fabrication des macromolécules. Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère [5].

II-3-4. Degré de polymérisation

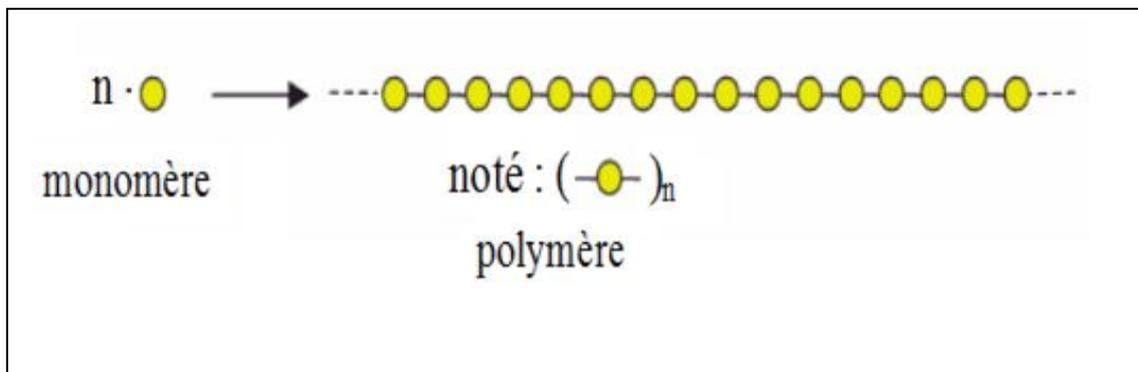


Figure II-1 : Modèle schématique de la synthèse d'un polymère [8].

La lettre **n** est appelée « degré de polymérisation » ou « indice de polymérisation ».

II-4. Classification des polymères

Il existe plusieurs modes de classification des polymères qui peuvent être classés selon divers critères :

II-4-1. Selon l'origine

On peut les classer en trois catégories : les polymères naturels, les polymères artificiels et les polymères synthétiques [6].

- ✓ Les polymères naturels : cellulose, caoutchouc naturel, etc.
- ✓ Les polymères artificiels, dérivés des polymères naturels : nitrate et acétate de cellulose, ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre).
- ✓ Les polymères synthétiques, produits dans des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation.

II-4-2. Selon la structure des polymères

On peut les classer en quatre types d'état :

II-4-2-1. l'état amorphe

Dans lequel les arrangements moléculaires n'ont pas d'ordre prédéfini. Les macromolécules ont enchevêtrées en pelotes. Cette absence d'ordre engendre une absence de point de fusion, l'existence d'une température de transition Vitreuse qui marque le passage d'un état vitreux (où le matériau se comporte comme un verre, c'est-à-dire dur et cassant) à un état caoutchoutique (où les chaînes peuvent glisser plus facilement), ainsi qu'une transparence dans le visible comme cela est le cas du polystyrène « cristal » ou du poly (chlorure de vinyle) « cristal » qui sont tous deux amorphes [9].

II-4-2-2. l'état amorphe orienté

Où les arrangements moléculaires sont tous orientés dans la même direction [9].

II-4-2-3. l'état cristallin

Caractérisé par un arrangement organisé des molécules. Les chaînes s'organisent de façon ordonnée et compacte. Le cristal polymère est décrit par son réseau et son motif. Le réseau caractérise la périodicité dans les trois directions de l'espace.

Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont :

- Une compacité supérieure à celle de la phase amorphe,
- l'existence d'un point de fusion et l'absence de transition vitreuse,
- une rigidité supérieure à celle de la phase amorphe [9].

II-4-2-4. L'état semi cristallin

Qui associe à la fois un arrangement organisé et des zones amorphes [9]. On rencontre généralement soit des polymères amorphes, soit des polymères semicristallins.

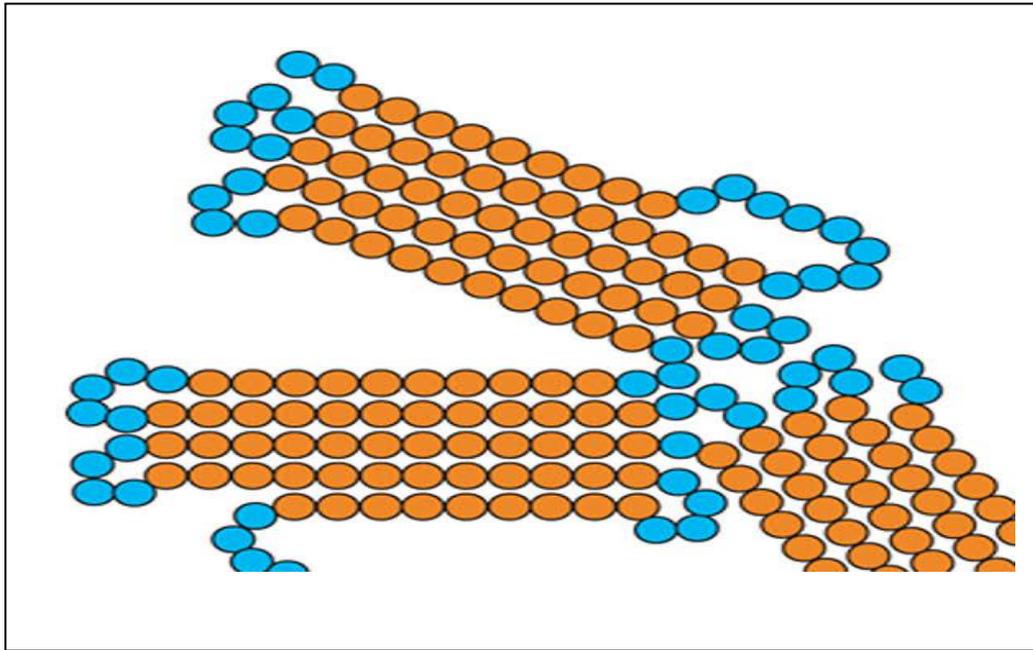


Figure II-2 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé [10].

II-4-3. Classification selon la structure chimique

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

II-4-3.1. Les homopolymères

Sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère. Leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optiques, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes [11].

Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve: les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

II-4-3-2. Les copolymères

Sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères. Les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons: le mode statistique, alterné, séquencé et greffé [11].

La figure II-3 donne différents exemples de polymères linéaires [10].

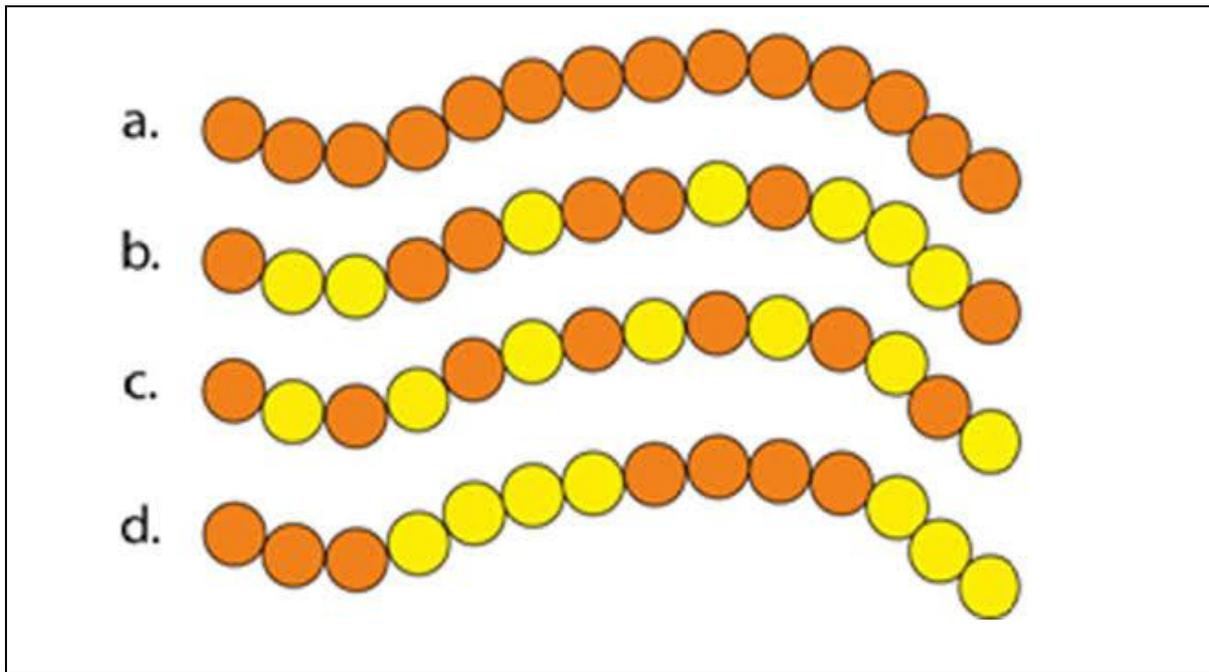


Figure II-3 : a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. copolymère alterné, d. copolymère séquencé [10].

II-4-4. Classification selon Comportement thermique et mécanique

II-4-4-1. Les thermoplastiques

Ce sont des polymères linéaires, fusibles et soluble dans les solvants organiques et ils sont en générale recyclable, c'est-à-dire, ils permettent le chauffage et le refroidissement plusieurs fois lors du moulage des pièces [12, 13].

II-4-4-2. Les polymères thermodurcissables

Ils durcissent au cours de la polymérisation lors de la montée en température en formant un réseau tridimensionnel de monomères liés par des liaisons covalentes.

La transformation est unique et donne lieu à une pièce définitive. Donc, il n'existe pour eux ni solvant, ni phase fondue. Les thermodurcissables ne sont pas recyclables et leur mise en forme est plus complexe [13, 14].

II-4-4-3. Les élastomères

Ce sont des polymères qui peuvent être étirés à au moins deux fois leur longueur d'origine et qui se rétractent à leur dimension initiale dès que cesse la force d'étirement et ce sans vulcanisation. Parmi les avantages des élastomères, il faut citer une excellente mise en œuvre, de bonnes propriétés mécaniques, un très faible échauffement interne et une très bonne

tenue au froid [14, 15].

II-4-4-4. Les polymères thermostables

Ce sont des polymères qui conservent leurs propriétés quelques minutes à 600°C, quelques heures à 400°C, plus de 100 heures à 300°C et plus de 30 000 heures à 220°C [14].

II-4-5. Selon leur domaine d'application

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories :

- a. Les polymères de grande diffusion.
- b. Les polymères techniques.
- c. Les polymères spéciaux (ou polymères de fonction) [16].

II-5. Propriétés des polymères

II-5-1. Les Propriétés physiques

Les propriétés physiques des matériaux polymères sont une moyenne de celles des composants quand il s'agit de masse volumique ou de la reprise d'humidité. Pour le reste, ces matériaux sont souvent inhomogènes et il n'y a pas de règle d'addition pour prévoir les propriétés à partir de celles des composants [17].

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques. L'une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute l'une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion. En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques [18]. La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone).

II-5-2. Les Propriétés thermiques

II-5-2-1. La température

La température de transition vitreuse "**T_g**" et la température de fusion "**T_f**" sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères. La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force

de cohésion importante autre que l'enchevêtrement. Les températures caractéristiques 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.

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température [18].

II-5-3. Propriétés optiques des polymères

Les matériaux polymères, à quelques rares exceptions, sont des milieux transparents dans le domaine visible [19]. Ceci s'explique par :

- ❖ Ces matériaux ne possèdent pas d'électrons libres (à l'exception des polymères conjugués et dopés).
- ❖ La contribution de la polarisation ionique est négligeable.
- ❖ La principale contribution provient de la polarisation électronique.

De plus, ces matériaux sont isotropes à l'échelle de la longueur d'onde (ex. un polymère amorphe non orienté). Si bien qu'ils se comportent comme des matériaux non biréfringents. L'origine de l'absorption de rayonnement dans le domaine visible provient d'une part d'un phénomène de diffusion élastique provoqué par les fluctuations spatiales de densité (donc d'indice de réfraction) existant dans les structures non cristallines et d'autre part des modes propres de vibrations moléculaires [19].

II-6. Domaines d'utilisation

Les polymères ont envahi tous les domaines de notre vie quotidienne. C'est pourquoi les exemples ci-dessous n'offrent qu'une vue très partielle de la réalité :

- ✓ Vêtements et textiles : fibres textiles naturelles et synthétiques, non tissés, skaï, simili cuir.
- ✓ Maroquinerie chaussure : skaï, simili cuir, mousses isolantes.
- ✓ Ameublement : skaï, simili cuir, colles, vernis, mousses.
- ✓ Articles ménagers: Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.
- ✓ Sports-loisirs: cannes à pêche, coques de bateaux, piscines, bandes magnétiques, DVD.
- ✓ Emballage alimentaire (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs) ou industriel (flacons de détergents, sachets et sacs, casiers, sacs poubelles).

✓ Transports et en particulier l'automobile (boucliers, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, réservoirs d'essence)

✓ Industrie électrique et électronique: boîtiers, gainage de câbles, façades de téléviseurs.

✓ Bâtiment-travaux publics : peintures, isolation, revêtement de sol, tuyauteries, géotextiles

✓ Agriculture: irrigation, arrosage, serres, bâches.

✓ Hygiène: verres de lunettes, lentilles de contact, prothèses, matériel hospitalier (seringues, poches, tubes pour transfusion), couches.

✓ Industrie chimique: tuyauteries, cuves, revêtements [20].

✓ L'optique : Les « fibres optiques plastiques » sont des applications des polymères en optique. Les performances de ces fibres (transmission et dispersion) sont très inférieures aux performances des fibres optiques à base de silice [21]. Les fibres optiques en matériau polymère sont généralement constituées de PMMA (on trouve aussi des fibres à base de polystyrène ou polycarbonate), et sont utilisées pour des transmissions à très courte distance [19].

II-7. Les Polyoxazolines

Les polyoxazolines (POX) sont des polymères à structure polyamide dont la formule chimique générale est représentée sur la Figure (II-4). Leur synthèse, par polymérisation de la 2-R-2-oxazoline, a été découverte au milieu des années 1960 [22].

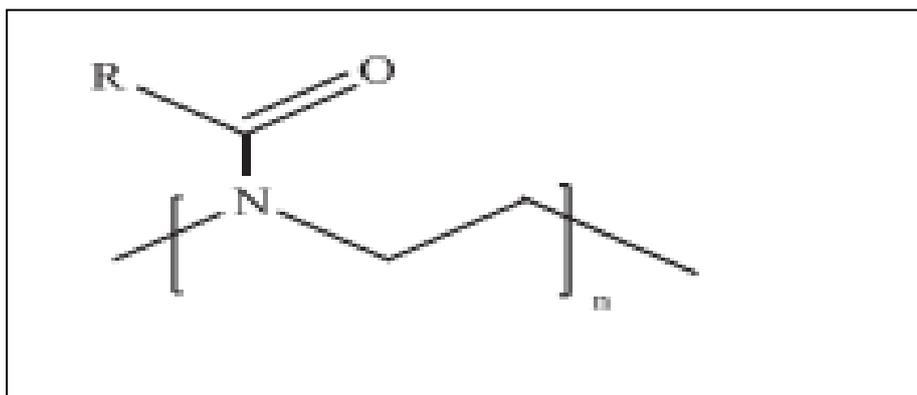


Figure II-4: Formule chimique générale des polyoxazolines.

Cette famille est principalement représentée par les polyoxazolines à chaînes latérales alkyles [23]. (R= 2-méthyl, 2-éthyl-, 2-n-butyl, 2-n-propyl [24], 2-(pent-4-ynyl) [25] ...) et les groupements aromatiques [26]. Le groupement R peut posséder un grand nombre de fonctions chimiques.

La nature du groupement R a une influence sur les propriétés physico-chimiques des POX. En effet, l'hydrophilie des POX est inversement proportionnelle à la longueur de la chaîne latérale. Par exemple, les courtes chaînes latérales de la poly(2-méthyl-2-oxazoline) (PMeOX) et de la poly(2-éthyl-2-oxazoline) (PEOX), assurent une hydratation efficace des groupements amide [27]. Ainsi, ces polymères sont spontanément solubles dans l'eau [28].

Par contre, les poly(2-phényl-2-oxazoline) (PPhOX), poly(2-n-butyl-2-oxazoline) (PBuOX) et poly(2-nonyl-2-oxazoline) (PnOX) sont insolubles. [29-30]. De même, la PMeOX n'a pas de LCST (Lower Critical Solution Temperature), c'est-à-dire, une température à partir de laquelle la solution contenant le polymère présente une séparation de phase à haute température. Par contre, le PEtOx et la poly(2-propyl-2-oxazoline) (PPOx) possèdent une LCST d'environ 70 et 25°C respectivement. Ainsi, plus la chaîne latérale est longue, plus la valeur de la LCST diminue.

II-8. Poly (2-éthyl-2-oxazoline)

II-8-1. Définition

La poly (2-éthyl-2-oxazoline), qui est souvent abrégée en PEOX est un polymère d'amide tertiaire polymérisé par une polymérisation cationique par l'ouverture de cycle de 2-éthyl-2-oxazoline (figure II-5).

Le PEOX a une grande variété de solubilité dans les solvants organiques courants, y compris les alcools et les cétones. En outre, le PEOX a été signalé avec une bonne adhérence sur différentes surfaces, notamment le papier d'aluminium, le nylon, le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) et l'alcool polyvinylique (PVA) [31]. De plus, en raison de sa faible cytotoxicité et de sa caractéristique de «polymérisation vivante», le PEOX a été appliqué dans des dispositifs électroniques [32,33], pour des applications biomédicales, y compris l'administration de médicaments [34], revêtements antisalissure individuellement ou en tant que monomère de copolymères en blocs [35,36, 37].

Le PEOX peut également être adopté comme matériau de revêtement en raison de sa bonne stabilité à la lumière et de sa solubilité [38 , 39].

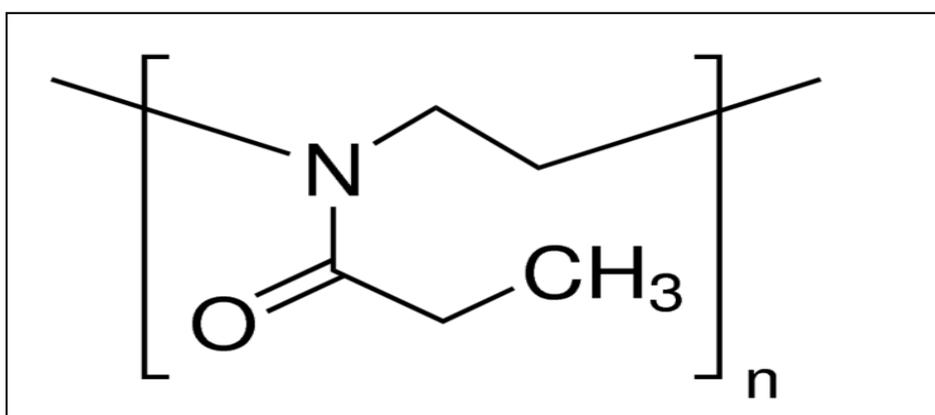


Figure II-5 : La structure moléculaire de poly (2-éthyl-2-oxazoline) (POEX).

II-8-2. Production d'ETOX

La 2-éthyl-2- oxazoline se produit à partir :

II-8-2-1. De l'acide propionique et de ses dérivés

Les acides carboxyliques, les esters carboxyliques, les amides carboxyliques et les nitriles peuvent réagir avec les alcools 2-aminés à 200 °C lors de la déshydratation en N- (2-hydroxy) carbamide correspondant, qui réagissent à 260-280 °C lors de la déshydratation vers le 2- alkyl-2- oxazoline.

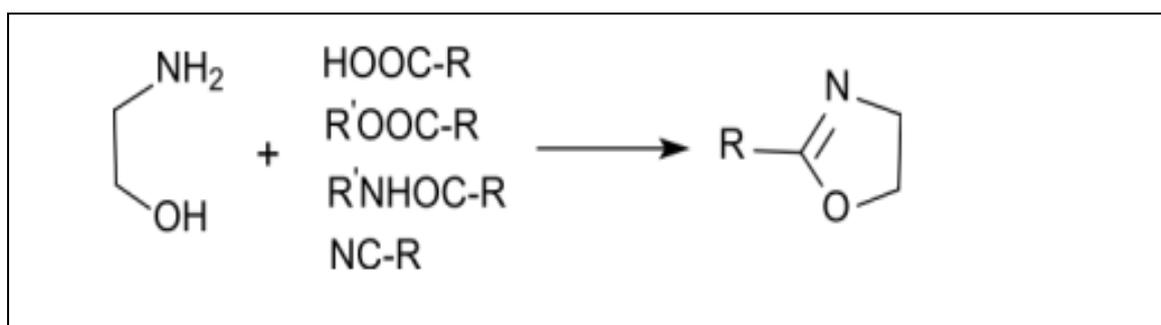


Figure II-6 : Bilan de synthèse des (2- alkyl-2- oxazoline) [40].

Exemple :

- le N- (2-hydroxyéthyl) propionamide est d'abord formé à partir d'acide propionique et d' éthanolamine avec un rendement de 74% qui peut être déshydraté pour donner de la 2-éthyl-2- oxazoline avec un rendement d'environ 75% .

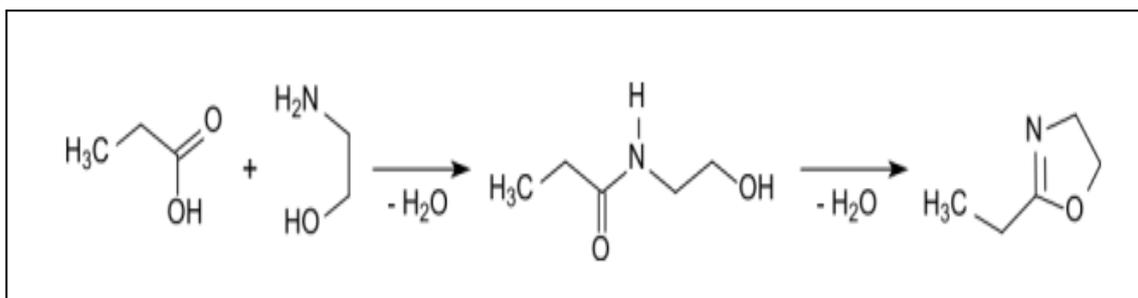


Figure II-7 : synthèse de 1' ETOX [40].

Des conditions de réaction moins drastiques nécessitent la déshydratation du N-(2-hydroxyéthyl) propionamide sous vide en présence de chlorure de fer (III), qui délivre le produit avec un rendement de 90% [40]. Un rendement encore plus élevé de 96,2% est obtenu par chauffage en présence de l'acétate de zinc [41].

Une réaction économique en un seul pot consiste à chauffer le sel d'acide propionique avec de l'éthanolamine à 200 ° C sous vide en présence de chlorure de zinc donnant 82% de 2-éthyl-2-oxazoline. [41]. Du distillat contenant de l'eau, la 2-éthyl-2-oxazoline pure peut être isolée par extraction au diéthylbenzène et distillation ultérieure. Ou par distillation uniquement après addition de phosphite de diéthyle ou de diméthylchlorosilane . Le produit peut être séché jusqu'à une teneur en eau résiduelle de 10 ppm [42].

- Dans une autre réaction en pot, l'acide propionique est d'abord converti avec du 2-aminoéthanol en 2-hydroxyéthylamide , puis mis à réagir avec de l'acide borique à 130 °C, ce qui donne un ester d'acide borique qui est finalement thermolysé à 280 °C. A la fin, un rendement de 92% de 2-éthyle -2-oxazoline est obtenu [43].

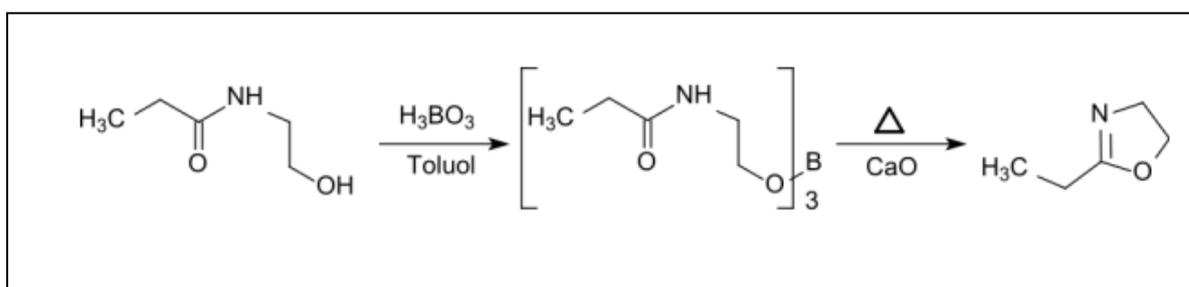


Figure II-8:synthèse de 1' ETOX à partir de l'éthanolamine [43].

II-8-2-2. Du propanal

Le propanal réagit avec le 2- aminoéthanol dans le t- butanol pour obtenir le 2- éthyl-2-oxazoline en présence du réactif d'iodation 1,3-diiodo-5,5-diméthylhydantoïne (DIH) et du carbonate de potassium [44].

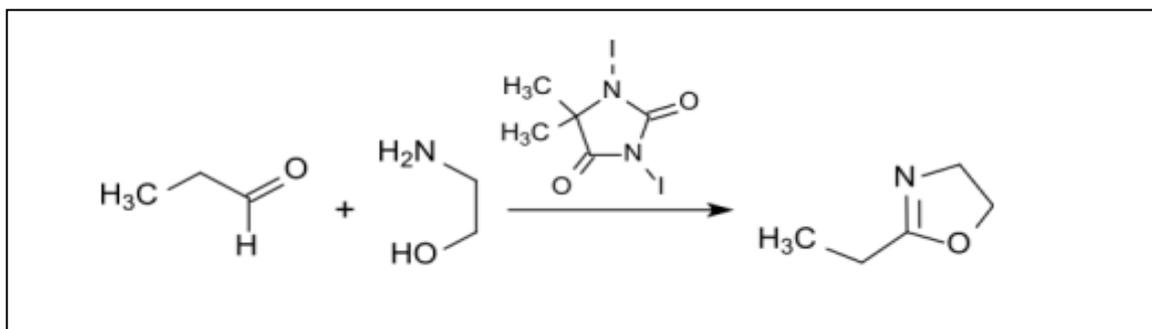


Figure II-9: synthèse de 1' ETOX à partir le propanal [44].

II-8-3. Synthèse de PEOX

La synthèse de **PEOX** se fait par polymérisation cationique par ouverture de cycle de la 2-éthyl-2-oxazoline [45]. elle peut être déclenchée par alkylation avec, par exemple, du tosylate de méthyle ou des triflates (en particulier le triflate de méthyle) et conduit à la poly (2-éthyl-2-oxazoline) soluble dans l'eau qui est une polyéthylénimine linéaire substituée par un propionyle et peut également être considérée comme un pseudo-peptide [46].

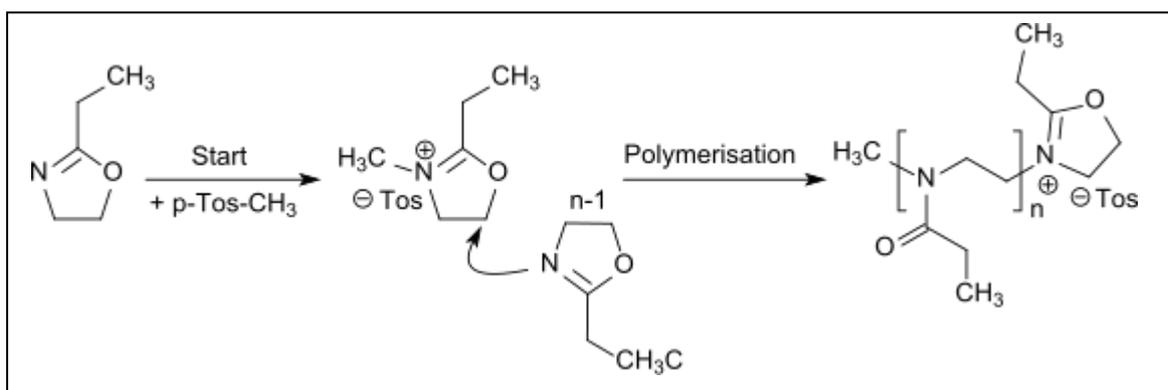


Figure II-10 : synthèse du PEOX [45].

La polymérisation de la 2-éthyl-2-oxazoline peut également être réalisée en tant que polymérisation cationique vivante [47].

L'élimination du groupe propionyle de la poly (2-éthyl-2-oxazoline) donne une polyéthylèneimine linéaire [48].

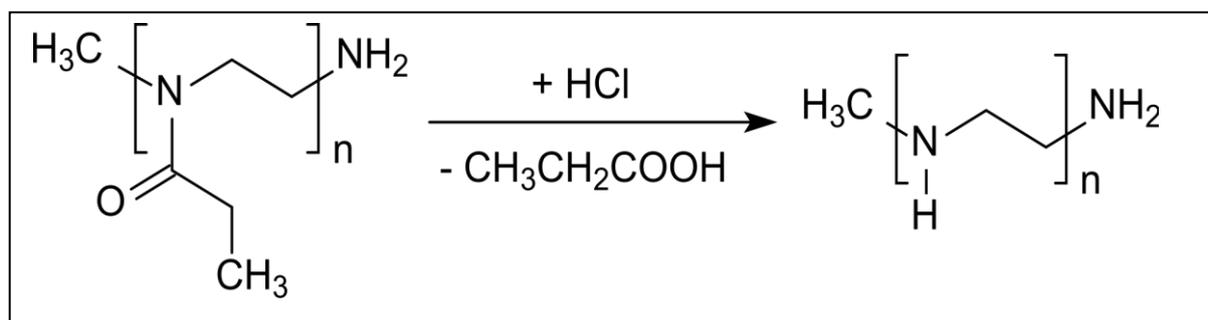


Figure II-11 :L'élimination du groupe propionyle de PEOX [48].

II-8-4. Propriétés

La 2-éthyl-2-oxazoline est un liquide incolore facilement soluble dans l'eau qui est également soluble dans une variété de solvants organiques et possède une odeur de type amine. Les solutions aqueuses réagissent alcalines. Le composé est stable en milieu alcalin mais s'hydrolyse sous action acide [49].

De nombreuses caractéristiques du polymère proviennent de sa structure moléculaire, qui a un squelette alternant deux atomes de carbone et un azote avec un groupe propionyle pendant de l'azote. Sur le plan rhéologique, le comportement de la poly (2-éthyl-2-oxazoline) est plus newtonien et relativement stable au cisaillement que celui des thermoplastiques courants. La large solubilité du polymère, allant de l'eau et l'acétonitrile ou chlorure de méthylène, conduit à des applications de systèmes polymères miscibles. Des températures de transition vitreuse unique ont été observées dans un certain nombre de mélanges avec le poly (2-éthyl-2-oxazoline). La propriété unique de la poly (2-éthyl-2-oxazoline), étant soluble dans l'eau et thermofusible. Son point d'ébullition et son point de congélation sont respectivement de 128 et - 62 °C [49].

II-8-5. Applications

Le PEOX peut également être adopté comme matériau de revêtement en raison de sa bonne stabilité à la lumière et de sa solubilité [38, 39]. Cependant, jusqu'à présent, le matériau respectueux de l'environnement PEOX a rarement été signalé et évalué comme un consolidant pour les peintures murales.

En raison de sa faible cytotoxicité et de sa caractéristique de «polymérisation vivante», le PEOX a été appliqué dans des dispositifs électroniques [32, 37].

Pour des applications biomédicales, le PEOX a des pouvoirs filmogène et absorbant [50]. Elle est utilisée pour éviter la déstabilisation des formulations cosmétiques et comme fixateur pour les cheveux [51, 52]. En effet, les produits de soins capillaires contenant des polyoxazolines se caractérisent par un bon pouvoir de fixation, une viscosité résiduelle réduite et un bon effet antistatique. Ils sont également facilement pulvérisables et peuvent être aisément retirés des cheveux par brossage et par lavage [53].

D'un point de vue général, les formulations contenant de la PEOX appliquées sur les cheveux forment un film flexible, transparent, non-poudreux, incolore qui s'élimine facilement avec un shampoing [53].

Il a également été montré 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 traduire une potentielle livraison de l'ADN dans les cellules[54].

Conclusion

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. Les polymères ainsi obtenu trouvent une grande application dans le domaine industriel.

Nous intéresserons dans ce chapitre à décrire de manière simplifié les polymères, en particulier la poly (2-ethyl-2-oxasoline). Nous avons donné des exemples sur sa production ainsi ses intéressantes propriétés et ses différentes applications.

Références bibliographiques

- [1]. K. Hachour, « contribution à l'élaboration d'un critère de plasticité pour le Pehd », thèse de doctorat en génie mécanique, université mouloud mammeri tizi ouzou, (2010).
- [2]. S. Maou, Etude des propriétés thermiques de mélanges à base de PVC et PVC- PEHD et les phénomènes de dégradation, Mémoire de Magister, Université Kasdi Merbah- Ouargla, (2012).
- [3]. M. Fontanille, Y. Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères, 2ème édition, Dunod, Paris (2010).
- [4]. P. Combette, I. Ernoult, Physique des polymères : Tome I Structure, fabrication, emploi. Collection enseignement des sciences (2005).
- [5]. Cours de Pr. BENRABAA Rafik (IAP : institut algérien du pétrole), (2015).
- [6]. A. Atmani, comportement mécanique en traction monotone d'un polymère associé au carbonate de calcium (pehd 5502/caco₃), _memoire de master, université d'annaba, (2017).
- [7]. J.M. HAUDIN; Matériaux pour l'ingénieur, PP46-69, 2006.
- [8]. CERCLÉ Claire, optimisation du phénomène d'émulsion dans les Mélanges Amidon thermoplastique/polyéthylène, Université de Montréal École Polytechnique de Montréal, mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de maîtrise ès sciences appliquées, génie chimique, 33-40, octobre 2009.
- [9]. A. SEYNI, Propriétés physico-chimiques, article, université de Toulouse, PP13-26, 2008.
- [10]. P. Wiess, la chimie des polymères, Université Médicale Virtuelle Francophone, (2010).
- [11]. S. Jouenne, thèse de Doctorat ; option chimie et physicochimie des polymères; Université Pierre et Marie Curie, (2005).
- [12]. M. Dupeux, Aide-mémoire Science des matériaux, Editions Dunod, (2004).
- [13]. C. Paris, Étude et Modélisation de la Polymérisation Dynamique de Composites à Matrice Thermodurcissable, thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2011).
- [14]. R. Perrin, J. P Scharff, Chimie industrielle, Dunod, 2ème Ed (1999).
- [15]. J. P. Arlie, Caoutchoucs synthétiques. Procédés et données économiques. Éditions Technip, (1980).
- [16]. BOULECHFAR.Ch, Synthèse et caractérisation des nanocomposites polyéthylène haute densité / Montmorillonite, Université Mentouri Constantine, magister en chimie analytique, physique et environnement, (2007).
- [17]. A.SAEEDI Mojtaba, Poostforush Mohammad and Jiriyaie Salman, Thermal degradation mechanism of HDPE Nanocomposites containing NanoCaCO₃, Research Journal

of Engineering Sciences, Vol. 3(6), 15-28, June (2014).

[18]. CARREGA .Marc, Aide-mémoire, Matières plastiques, 2^{ème} édition, ©Dunod, Paris, 54-62, 2005, 2009.

[19]. S. Etienne, L. David, Introduction à la physique des polymères, 2^{ème} Edition, Dunod, (2002).

[20]. A. MAIDI; Etude comparative de l'analyse physico-chimique et comportement mécanique d'un pehd realises a alfapipe et cp2k Skikda, mémoire de master, universite badji mokhtar annaba, (2018).

[21]. J. Marcou, Les Fibres Optiques Plastiques - Mise En Œuvre et applications, Elsevier Masson, (1994).

[22]. Hoogenboom, R., Poly (2-oxazoline)s : A Polymer Class with Numerous Potential Applications. *Angew.Chem.Int.Ed*,48,(43),7978-7994,2009.

[23]. Kempe, K.; Lobert, M.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S., Screening the Synthesis of 2-Substituted-2-oxazolines. *J. Comb. Chem*, 11, (2), 274-280, 2009.

[24]. Kobayashi, S.; Masuda, E.; Shoda, S.; Shimano, Y., Synthesis of acryl- and methacryltype macromonomers and telechelics by utilizing living polymerization of 2-oxazolines. *Macromol*,22,(7),2878-2884,1989.

[25]. Luxenhofer, R.; Jordan, R., Click Chemistry with Poly(2-oxazoline)s. *Macromol.*,39,(10),3509-3516,2006.

[26]. Aoi, K.; Okada, M., Polymerization of oxazolines. *Prog. Polym. Sci.*, 21, (1), 151-208, 1996.

[27]. Hoogenboom, R., Poly(2-oxazoline)s based on fatty acids. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, 113, (1), 59-71, 2011.

[28]. Rueda, J. C.; Zschoche, S.; Komber, H.; Krahl, F.; Arndt, K.-F.; Voit, B., New Thermo-Sensitive Graft Copolymers Based on a Poly(N-isopropylacrylamide) Backbone and Functional Polyoxazoline Grafts with Random and Diblock Structure. *Macromol. Chem. Phys*,211,(6),706-716, 2010.

[29]. Aoi, K.; Takasu, A.; Okada, M.; Imae, T., Synthesis and assembly of novel chitin derivatives having amphiphilic polyoxazoline block copolymer as a side chain. *Macromol. Chem.Phys*,200,(5),1112-1120,1999.

[30]. Luxenhofer, R.; Schulz, A.; Roques, C.; Li, S.; Bronich, T. K.; Batrakova, E. V.; Jordan, R.; Kabanov, A. V., Doubly amphiphilic poly(2-oxazoline)s as high-capacity delivery systems for hydrophobic drugs. *Biomaterials*, 31, (18), 4972-4979,2010.

[31].Chiu TT, Thill BP, Fairchok WJ Poly (2-éthyl-2-oxazoline): un nouvel adhésif

hydrosoluble et organique. Dans: Glass JE, éditeur. Polymères hydrosolubles. Volume 213. American Chemical Society; Washington, DC, États-Unis: pp. 425-433,1986.

[32]. Nam S., Seo J., Woo S., Kim WH, Kim H., Bradley DD, Kim Y. Cellules solaires en polymère inversé à plus de 10% d'efficacité avec des nanopoints de poly (2-éthyl-2-oxazoline) sur des électrons -collection de couches tampons. *Nat. Commun* ; 6 : 8929. doi: 10.1038 / ncomms9929,2015.

[33]. Lin H., Zhu L., Huang H., Reckmeier CJ, Liang C., Rogach AL, Choy WC Diodes électroluminescentes proche infrarouge efficaces à base d'halogénure organométallique perovskite-poly(2-éthyl-2-oxazoline) films minces nanocomposites. *Échelle nanométrique*; 8 : 19846–19852. doi: 10.1039 / C6NR08195A,2016.

[34]. Rettler EFJ, Lambermont-Thijs HML, Kranenburg JM, Hoogenboom R., Unger MV, Siesler HW, Schubert US Water uptake of poly (2-n-alkyl-2-oxazoline) s: Influence of cristallinity and hydrogène-bonding on les propriétés mécaniques. *J. Mater. Chem*; 21 : 17331-17337. doi: 10.1039 / c1jm12541a,2011.

[35]. Wang H., Li L., Tong Q., Yan M. Évaluation de films minces de poly (2-éthyl-2-oxazoline) immobilisés photochimiquement en tant que surfaces résistantes aux protéines. *ACS Appl. Mater. Interfaces*; 3 : 3463–3471. doi: 10.1021 / am200690s, 2011.

[36]. Krumm C., Hijazi M., Trump S. Saal S., Richter L., Noschmann GGFK, Nguyen T.-D., Preslikoska K., Moll T., Tiller JC Poly polychimique antimicrobien hautement actif et sélectif(2oxazoline)copolymères. *Polymère*; 118 :107115. doi:10.1016/j.polymer.2017.04.074 ,2017.

[37]. Kelly AM, Kaltenhauser V., Muhlbacher I., Rametsteiner K., Kren H., Slugovc C., Stelzer F., Wiesbrock F. Biocides de contact dérivés de la poly (2-oxazoline): Contributions à la compréhension de l'activité antimicrobienne. *Macromol. Biosci*; 13 : 116-125. doi: 10.1002 / mabi.201200240, 2013.

[38]. Colombo A., Gherardi F., Goidanich S., Delaney JK, de la Rie ER, Ubaldi MC, Toniolo L., Simonutti R. Hautement transparents poly (2-éthyl-2-oxazoline) -tio2 revêtements nanocomposites pour le conservation des oeuvres peintes mates. *RSC Adv*; 5 : 84879–84888. doi: 10.1039 / C5RA10895K, 2015.

[39]. Wolbers RC, McGinn M., Duerbeck D. Poly (2-éthyl-2-oxazoline): Un nouveau consolidant de conservation. Dans: Dorge V., Howlett FC, éditeurs. *Proceedings of Painted*

- Wood: History and Conservation, Williamsburg, VA, États-Unis, 11-14 novembre 1994.
- [40]. "Process for preparing 2-oxazolines", US 4203900, 1985;
- [41]. Preparation of 2- substituted 2-oxazolines with organic zinc saltcatalysts". US 4354029, 1989.
- [42]. Purification of 2- oxazolines, US 4281137, 1991.
- [43].B. Ilkgul; D. Gunes; O. Sirkecioglu; N. Bicak, "Synthesis of 2-oxazolines via boron esters of N-(2-hydroxyethyl) amides", Tetrahedron Lett., 51 (40), pp. 5313–5315, 2010.
- [44]. S. Takahashi; H. Togo, "An Efficient Oxidative Conversion of Aldehydes into 2-Substituted 2- Oxazolines Using 1,3-Diiodo-5,5-dimethylhydantoin", Synthesis, 14(14), pp. 2329–2332, 2009.
- [45]. BL Rivas; SI Ananias (1987), "Polymérisation par ouverture de cycle de la 2-éthyl-2-oxazoline", Polym. Taureau. , **18** (3), p. 189–194.
- [46].H. Schlaad; R. Hoogenboom (2012), «Poly (2-oxazoline) s et pseudo-polypeptides apparentés», Macromol. Chem. Rapid Commun. , **33** (19), p. 1599.
- [47]. C. Guerrero-Sanchez; R. Hoogenboom; US Schubert (2006), "Polymérisation par ouverture cationique vivante" rapide et "verte" de la 2-éthyl-2-oxazoline dans des liquides ioniques sous irradiation micro-ondes ", Chem. Commun. , **36** (36), pp. 3797–3799.
- [48]. Lambermont-Thijs; FS van der Woerd; A. Baumgaertel; L. Bonami; FE Du Prez; US Schubert; R. Hoogenboom (2010), «Linear Poly (ethylene imine) s by Acidic Hydrolysis of Poly (2-oxazoline) s: Kinetic Screening, Thermal Properties, and Temperature-Induced Solubility Transitions», Macromolecules , **43** (2), pp. 927–933.
- [49]. Thomas T. Chiu, Bruce P. Thill, et William J. Fairchok Poly (2-éthyl-2-oxazoline): un nouvel adhésif hydrosoluble et organique-soluble ISBN13: 9780841209312, (1985).
- [50]. R. Hoogenboom, "Poly(2-oxazoline)s: A polymer class with numerous potential applications", Angew. Chem. Int. Ed., 48 (43), pp. 7978–7994, 2009.
- [51]. E.Belli, E.Sheldon, D.Pasquet, Cosmetic compositions containing styling polymers, hair-care method, and use of the compositions. 2001.
- [52]. J.Mondet,; F. X.Quinn, C.Sanchez, Cosmetic or dermatological composition containing organometallic compounds, polymers, and alcohols. 1998.

[53]. J.Conradi, U.Eicken, W.Emmerling, A.Niemann, L.Schieferstein, Polymercontaining hair care products. WO1995021602, 1995.

[54]. 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. Bioconjugate Chem, 17, (3), 781-786, 2006.

Chapitre III

Partie expérimentale, résultats et discussion

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 utilisées pour caractériser les échantillons préparés. D'autre part, les résultats obtenus sont aussi présentés et discutés dans ce chapitre.

III-2. Traitement d'argile brute

L'argile utilisée est une montmorillonite de Wyoming provenant du gisement de Crook Country, Wyoming, USA (University, 915 West State Street, West Lafayette, source Clay Minerals Repository, SWy-3). Celle-ci est souvent utilisée comme échantillon de référence dans les études se rapportant aux montmorillonites. Les caractéristiques géologiques et physico-chimiques de cette argile avant traitement peuvent être trouvées sur le site de la société Clay Minerals [1].

Ce matériau présente plusieurs impuretés tels que le quartz, les carbonates, la matière organique...

III-2-1. Purification par sédimentation

La sédimentation est une opération qui permet la séparation d'une argile à granulométrie limitée à $2\mu m$. Son principe est que pour des particules bien dispersées dans un liquide, il existe une relation entre la taille des particules et leur vitesse de chute (v):

$$v = \frac{2}{9} \frac{gr^2(\varphi - \delta)}{\eta}$$

Avec :

r : Rayon de la particule supposée sphérique

φ : Masse volumique de la particule

δ : Viscosité de l'eau

η : 10 poises à $T = 20^\circ C$

Cette opération permet l'élimination d'une partie de quartz, car ce dernier présente des particules de diamètres plus importants que les argiles, il se dépose avant les particules de minéral argileux.

III-2-2. Préparation de la montmorillonite sodique

III-2-2-1. Sédimentation

La méthode consiste à prendre 20g d'argile brute dans 1 litre de l'eau distillée et agiter la suspension pendant 2 heures, le pH de la suspension est ajusté à 8 en ajoutant de quelques gouttes de NaOH.



Figure III-1 : Le mode de purification de la montmorillonite naturelle.

On récupère après la fraction argileuse inférieure à $2 \mu m$ qui se trouve dans la partie supérieure ($400cm^3$) de l'éprouvette.

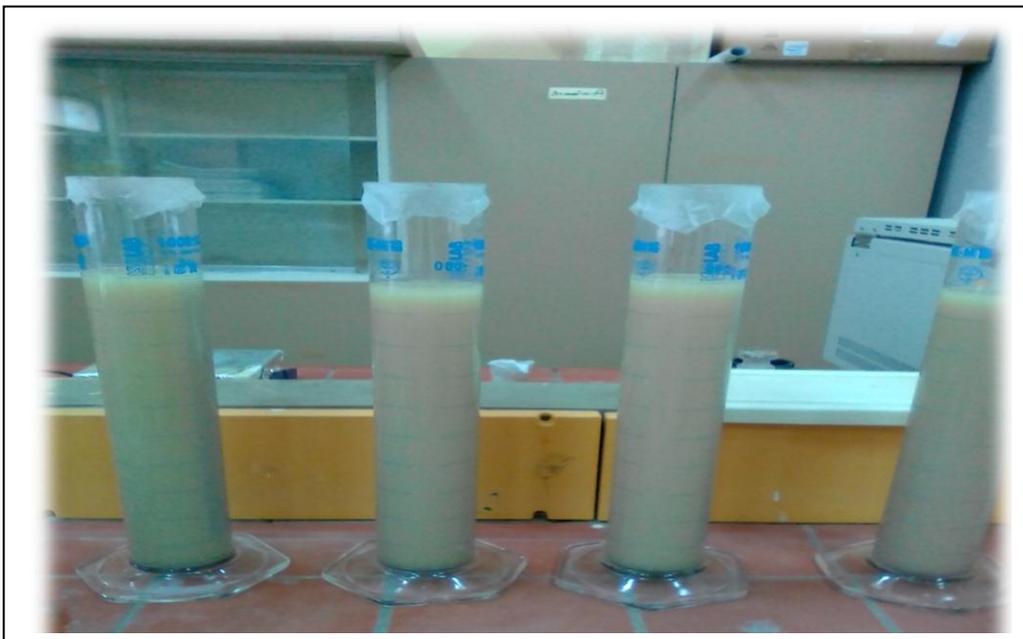


Figure III-2 : Représentation de la montmorillonite en suspension.

La centrifugation nous permet de récupérer l'argile.



Figure III-3 : Image représentative de la centrifugeuse.

L'argile récupérée est séchée dans un four à la température 105°C pendant 24 heures. La fraction argileuse ainsi obtenue est broyée au mortier.

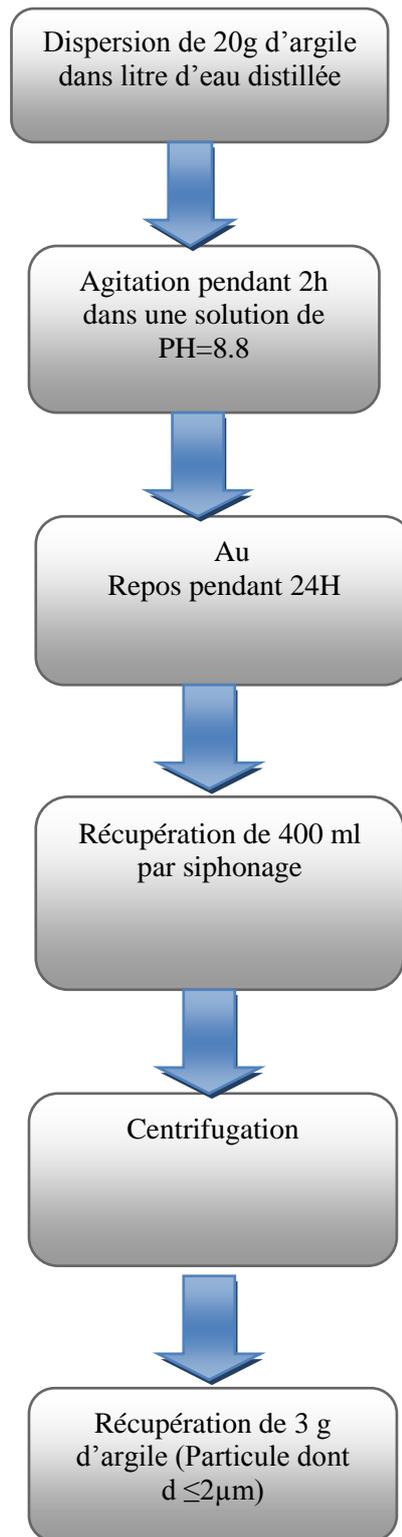


Figure III-4 : Protocole de sédimentation.

III-2-2-2. Echange avec le cation compensateur

Le protocole d'échange suivi est schématisé dans la figure (III.5). La quantité récupérée d'argile doit être lavée à l'eau distillée jusqu'à trois fois pour éliminer le chlore (Cl).

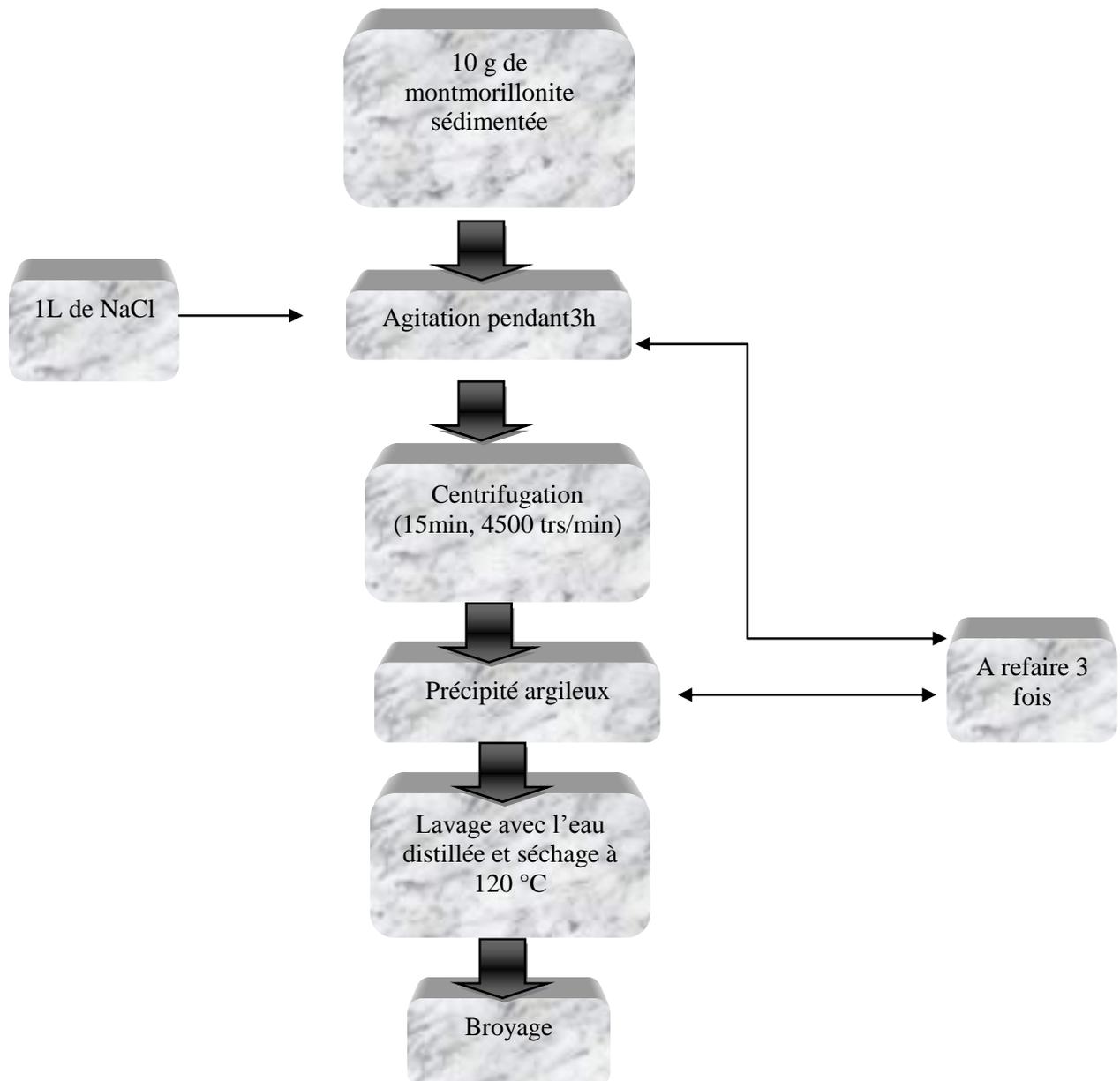


Figure III-5 : Protocole d'échange d'une Montmorillonite avec le cation Na.

III-3. Intercalation de poly (2-ethyl-2-oxazoline) dans l'argile

Nous avons intercalé 1 g d'argile avec 1 g de PEOX, dans 350 ml d'eau distillée ; le mélange est placé sur une table d'agitation (GFL3016) avec une oscillation horizontale pendant un temps de contact de 72 h. L'argile, obtenue par centrifugation, est ensuite séchée et broyée.

III-4. Résultats et discussions

III-4-1. Caractérisation l'argile modifiée

Nous avons dans un premier temps caractérisé l'argile homoionique par l'analyse chimique (tableau III.1). L'analyse élémentaire de montmorillonite échangée par le cation Na^+ a été faite au Service d'analyse des roches et des minéraux du CNRS (Nancy, France) et reporter dans le tableau III.1.

Tableau III-1 : Résultats du dosage (% atomique).

Elément	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
Atomique %	1.4	1.25	9.52	26.68	0.09	0.05	2.56

La comparaison avec la composition chimique de la montmorillonite- SWY2 naturelle et des données qui ont été décrites précédemment [2, 3], montre clairement que la procédure d'échange a été faite avec succès et que tous l'échantillon échangé peut être considérés comme homoionique. L'analyse chimique a également confirmé l'absence de chlorure qui confirme que la procédure de lavage de l'échantillon est complète.

III-4-2. Diffraction des rayons X (DRX)

III-4-2-1. 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 [4, 5] 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 [$\lambda n = 2d_{hkl}\sin\theta$, où n est l'ordre de diffraction (nombre entier), λ est la longueur d'onde du faisceau des rayons X incidents, d_{hkl} est la distance inter-réticulaire ou distance entre deux plans cristallographique, θ 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 interfeuille de la montmorillonite. Le domaine observé de l'angle 2θ est compris

CHAPITRE III : partie expérimentale, résultats et discussion

entre 2 et 50° pour les différents échantillons.

Les figures III-6 ci-dessous représente le spectre de DRX d'une montmorillonite intercalée avec PEOX comparé avec la montmorillonite sodique.

L'échange du cation Na^+ dans la MMT par PEOX conduit à une augmentation de l'espace interfoliaire d_{001} . Ce la confirme que l'espacement interfoliaire est lié à la longueur de la chaîne alkyle, c'est ce qu'on trouve dans d'autres travaux [6].

Dans le cas du minéral organo-argileux modifié avec PEOX, le diffractogramme est obtenu avec une bonne intensité et le pic de d_{001} est bien défini, ce qui peut donner une bonne indication sur la structure de l'organo- argileux obtenu. Le tableau III.2 montre la d_{001} obtenue avec le polymère incorporé dans la montmorillonite. On remarque que la valeur de l'espace interfoliaire est 21,16 Å correspondant à MWy+PEOX. Cela indique probablement que le cation est intercalé entre les couches de montmorillonite.

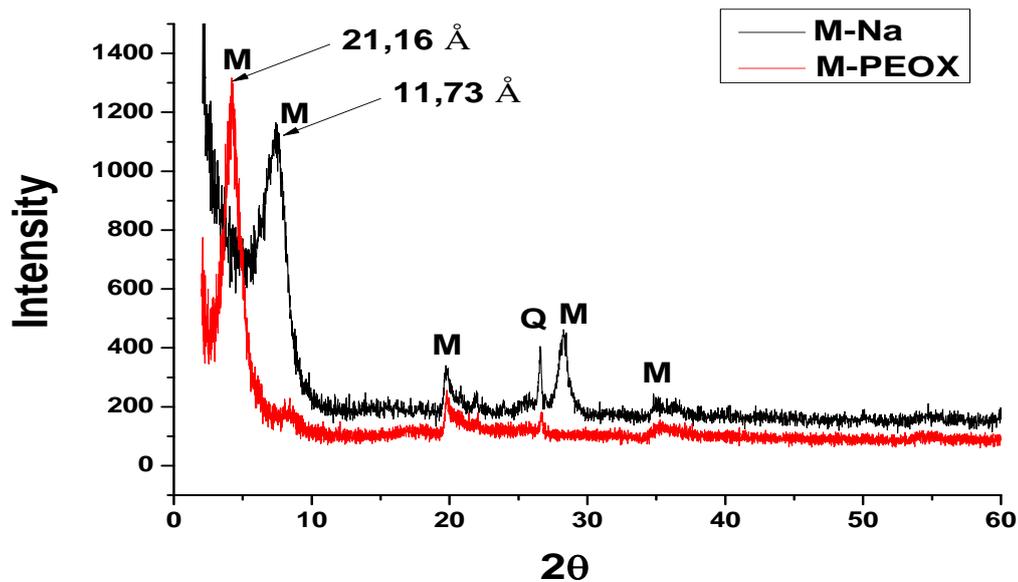


Figure III-6 : Spectre DRX de montmorillonite sodique et intercalée avec Poly (2-ethyl-2-oxazoline).

Tableau III- 2 : Les valeurs de d_{001} d'une montmorillonite échangée avec Na et PEOX.

Echantillons	d_{001} (Å)
M-Na	11,73
M- PEOX	21 ,16

Remarque: Les mesures de DRX a été faite dans le laboratoire synthèse et catalyse de Tiaret (LSCT).

III-4-3. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les expériences moyen infrarouge ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) sont effectuées en utilisant un spectromètre infrarouge de transformée de Fourier (Agilent Cary série 600) en mode transmission. La résolution spectrale est de 2 cm^{-1} et 128 scans sont enregistrés en moyenne pour chaque spectre. Les mesures sont effectuées au centre d'analyse physico-chimique CRAPC à Tlemcen, Algérie.

La figure III.7 montre les spectres d'absorption infrarouge des nos échantillons. Le spectre IRTF du PEOX montre un pic d'absorption à 3499 cm^{-1} attribué au mode d'étirement NH [7]. Les bandes d'absorption à 2978 et 2932 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement du CH_2 [7,8]. La bande caractéristique à 1638 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la bande $\text{C} = \text{O}$ de l'amide tertiaire. Les bandes d'absorption à 1471 , 1417 , 1363 et 1321 cm^{-1} ont été attribuées à la déformation de la bande CH. Les bandes caractéristiques à 1238 , 1199 et 1061 cm^{-1} représentent la vibration d'étirement de la bande C-C [7,8]. Ces résultats sont en accord avec les données IRTF de PEOX rapportées dans [7].

Dans le spectre infrarouge de la montmorillonite-Na, la large bande observée à 983 cm^{-1} avec un épaulement à 1115 cm^{-1} a été attribuée à la vibration d'étirement Si-O de la montmorillonite [9,10, 11, 12, 13]. Les pics de faible intensité observés à 912 et 877 cm^{-1} ont été attribués au mode de déformation OH des groupes Al-Al-OH et Mg-Al-OH, respectivement [9,14]. La bande à 533 cm^{-1} a été attribuée à la vibration de flexion des liaisons Al-O-Si [12]. Les bandes de vibration de l'eau ont donné deux signaux (Figure III.7): une large bande à 3353 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'étirage asymétriques et symétriques des liaisons OH, et un pic à 1628 cm^{-1} attribué aux vibrations de flexion (δOH) [9, 10, 12, 13]. Le pic à 3628 cm^{-1} est attribué aux groupes hydroxyles de la couche de montmorillonite [10, 12, 13].

Le spectre infrarouge de M-PEOX (Figure III-7) a indiqué l'apparition de plusieurs pics correspondant aux liaisons PEOX. Les pics à 1481 , 1431 et 1374 cm^{-1} sont les caractéristiques des vibrations de déformation de la bande CH. Le pic à 1209 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement C-C et la bande d'élongation de la liaison $\text{C} = \text{O}$ de l'amide tertiaire est observée à 1631 cm^{-1} . Les vibrations d'étirement du CH_2 sont observées avec les deux bandes à 2944 et 2984 cm^{-1} . La large bande à 3428 cm^{-1} est attribuée à la présence d'eau. Enfin, la bande à 3629 cm^{-1} est attribuée à νOH structurale du réseau argileux. La présence des bandes caractéristiques du polymère sur les spectres infrarouges d'organo-montmorillonite confirme le processus d'intercalation.

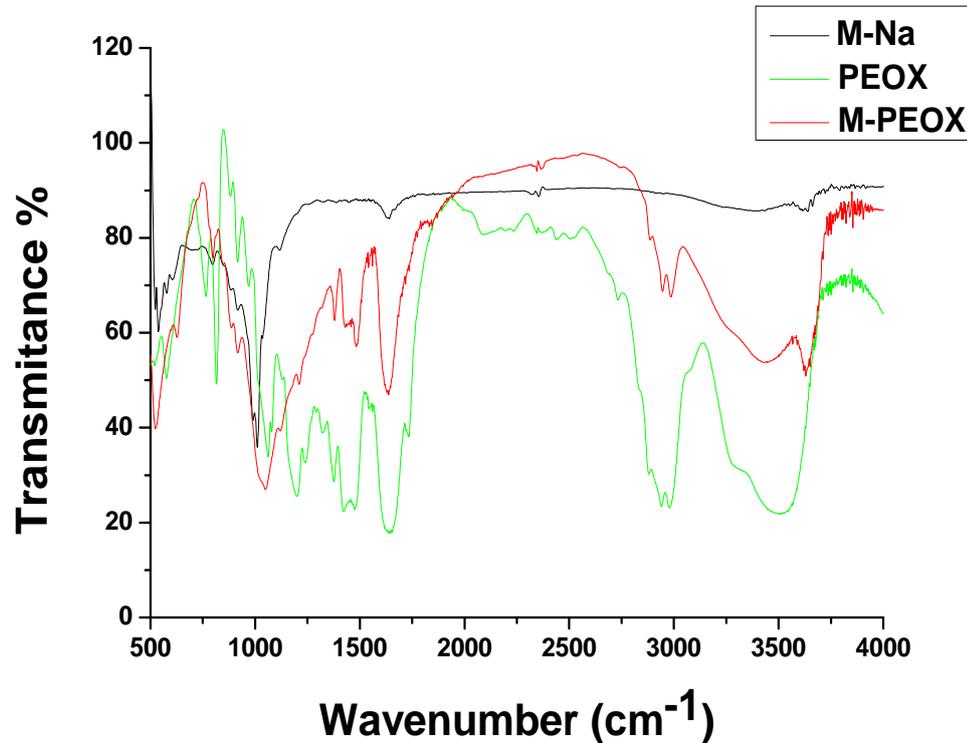


Figure III-7 : Spectres IRTF de : PEOX (vert) ; M-Na (noir) ; M-PEOX (rouge).

III-4-4. Etude par analyse thermique

Les mesures sont effectués au centre d'analyse physico-chimique CRAPC à Tlemcen. L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse calorimétrique à balayage différentiel (DSC) ont été effectuées à l'aide d'un appareil Lineseis-STA-PT1600 ATG-DSC pour étudier le comportement thermique des échantillons dans la plage de température de 25 ° C à 700 ° C, en utilisant une vitesse de balayage de 10 ° C / min sous atmosphère inerte (N₂). Le thermogramme DSC a été enregistré en utilisant une vitesse de balayage de 20 ° C / min.

Les figures III.8 et 9 montrent respectivement les thermogrammes ATG et DSC des nos échantillons. La stabilité thermique des deux composés (PEOX et M-PEOX) est examinée avec une vitesse de chauffage de 10 ° C / min. Le polymère PEOX a commencé à se dégrader autour de 350 ° C avec une décomposition thermique en une seule étape. Nous avons observé environ 3% de perte de poids du matériau composite M-PEOX après dégradation. De plus, il s'agit de la même température de dégradation observée pour le polymère PEOX soit 380 ° C; afin que nous puissions quantifier le pourcentage de PEOX dans le matériau composite. Ainsi, nous avons ~3% de PEOX en matériau composite.

CHAPITRE III : partie expérimentale, résultats et discussion

La température de transition vitreuse (T_g) est également un autre paramètre important pour caractériser les propriétés du polymère. La valeur T_g de PEOX s'est avérée être d'environ $43,7^\circ\text{C}$ sur la base du thermogramme DSC (figure. III.9). Cette valeur correspond bien aux données rapportées récemment dans la littérature [11, 15, 16]. Pour l'échantillon M-PEOX, la T_g a été observée à environ 47°C (figure. III.9). Cette légère augmentation de $\sim 4^\circ\text{C}$ dans la valeur de la transition vitreuse est due à la mobilité en chaîne limitée du polymère au sein de la matrice argileuse. Les couches de silicate ont conduit à la suppression des mouvements segmentaires des chaînes de polymère près des interfaces organiques-inorganiques des couches de silicate, qui sont plus présumées se produire dans les argiles à forte charge [11, 17, 18].

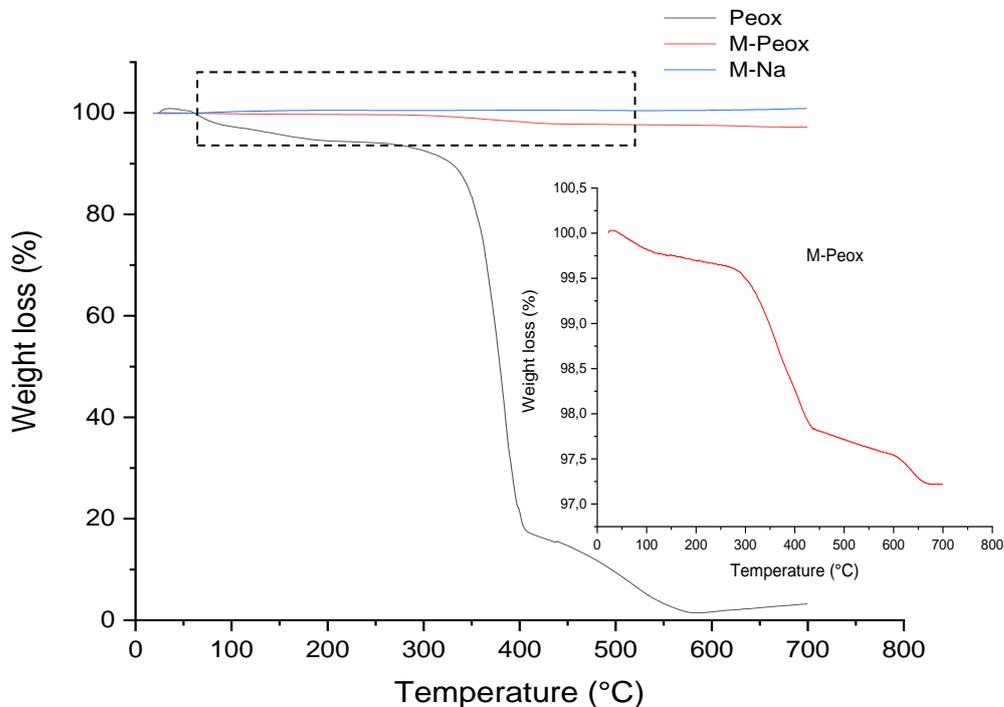


Figure III-8 : Courbes ATG de PEOX (noir) et M-PEOX (rouge).

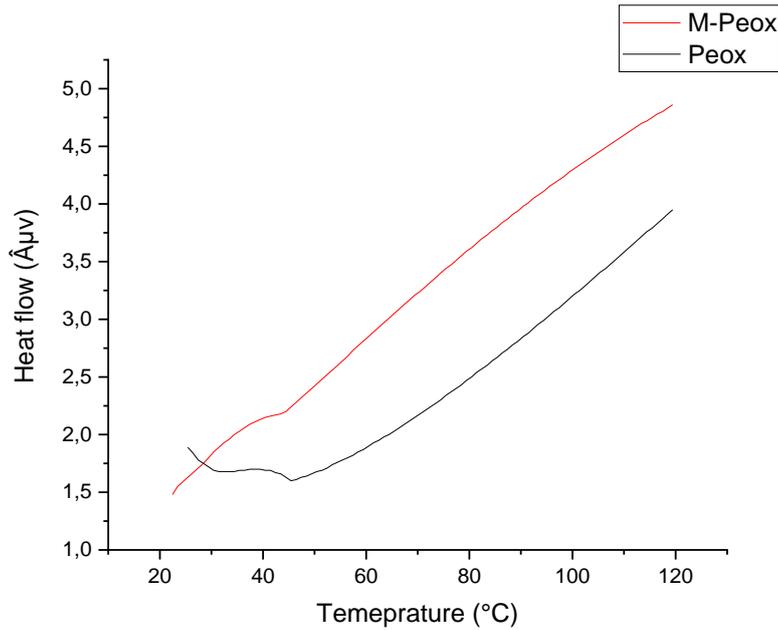


Figure III-9 : Thermogrammes DSC de PEOX (noir) et M-PEOX (rouge).

III-4-5. Etude par Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie a été analysée par un microscope électronique à balayage (SEM, Quanta-650), équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) pour l'analyse élémentaire au laboratoire de physique à Blida.

La figure.III 10 montre les images SEM de M-Peox avec deux échelles différentes. Comme on peut le voir, l'échantillon affiche une morphologie en couches. L'analyse cartographique EDS (figure.III 11), confirme la présence d'éléments O, C et N dans M-Peox, qui sont dispersés de manière homogène dans le nanocomposite. Ces éléments proviennent de la composition élémentaire du polymère Peox, qui est donnée par la formule linéaire générale: $[-N (COC_2H_5) CH_2CH_2-]_n$.

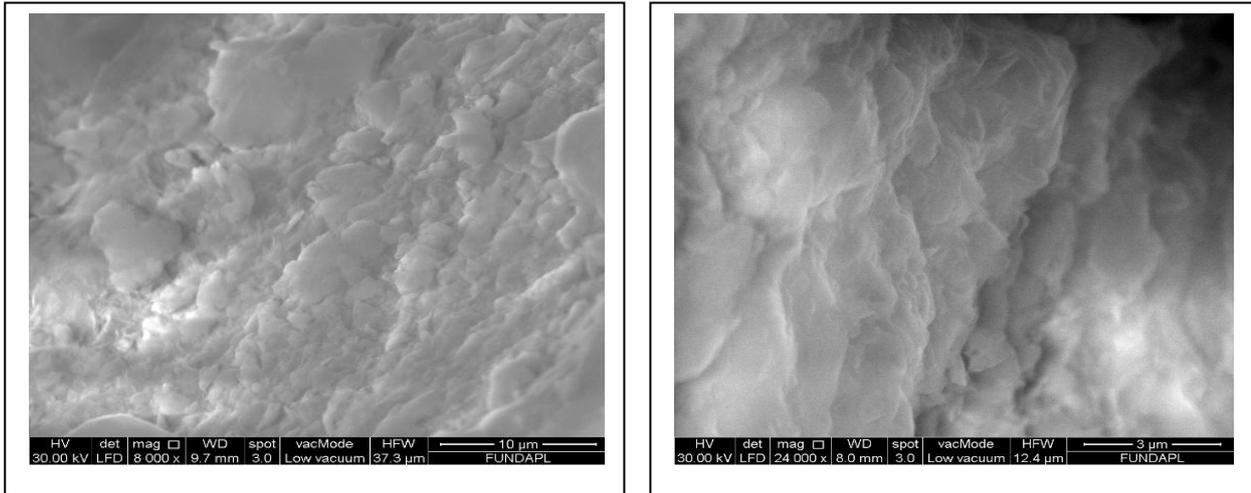


Figure III-10 : Images MEB de M-Peox montrant une morphologie en couches dans deux zones balayées à différentes échelles.

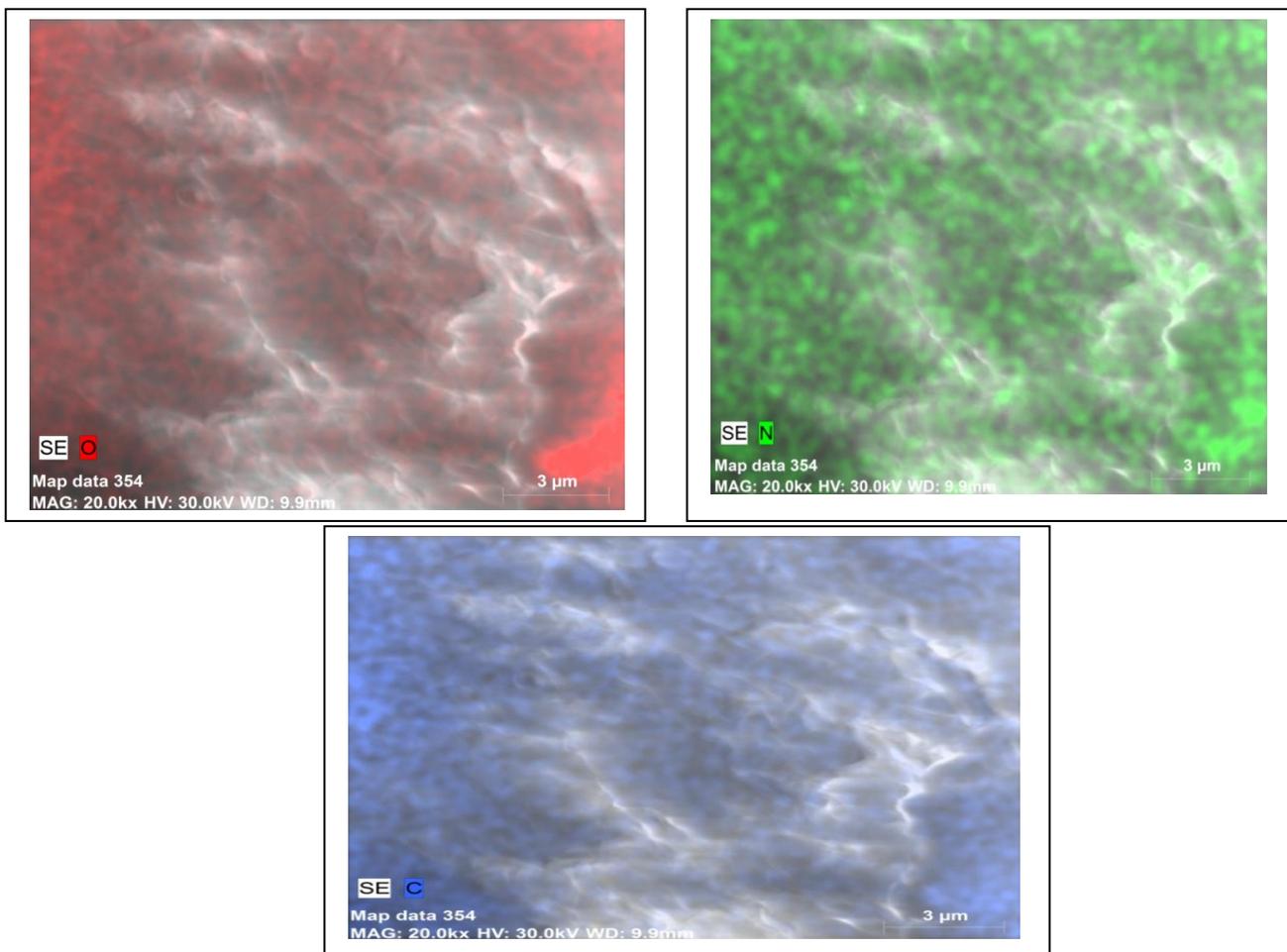


Figure III-11 : Analyse cartographique EDS de M-Peox.

Références bibliographiques

- [1]. J. Sun Koo, N-S. Kwak, T. Sung Hwang, *Journal of Membrane Science*, 423–424 (2012) 293–301.
- [2]. <http://www.clays.org/SOURCE%20CLAYS/SCdata.html>.
- [3]. M. Kharroubi, S. Balme, A. Haouzi, H. Belarbi, D. Sekou, et F. Henn, *Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 28, (2012) 14970–14978.
- [4]. V.C. Farmer, *the Infrared spectra of Minerals*. Monograph 4, Mineralogical Society, London, editor, 1974.
- [5]. S. Guggenheim, R.T. Martin, *Clay's, clay. Miner*, 43, 255, 1995.
- [6]. A.Naderi, M. Amir Delavar, Y. Ghorbani, B. Kaboudin, M. Hosseinid, Modification of nano- clays with ionic liquids for the removal of Cd (II) ion from aqueous phase, *Applied Clay Science* 158 (2018) 236–245.
- [7]. 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)-TiO₂ nanocomposite coatings for the conservation of matte painted artworks, *RSC Adv.*, 2015, 5, 84879.
- [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 (2019), 311–320.
- [9]. M.Belhocine, A.Haouzi, G.Bassou, T.Phou, D.Maurin, J. L.Bantignies, F.Henn, Isosteric heat of water adsorption and desorption in homoionic alkaline-earth montmorillonites, *Chemical Physics*, 501 (2018), 26-34.
- [10]. 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.
- [11]. 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.

- [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 (2014) 1-9.
- [13]. 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(2012), 13–19.
- [14]. 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 Surf. A, 558 (2018), 219–227.
- [15]. M. Glassner, K. Lava, V.R. de la Rosa, R. Hoogenboom. Tuning the LCST of poly(2-cyclopropyl-2-oxazoline) via gradient copolymerization with 2-ethyl-2-oxazoline, J. Polym. Sci. Part A – Polym. Chem. 52 (2014), 3118–3122.
- [16]. K. Kempe, S. Jacobs, H.M.L. Lambermont-Thijs, M. Fijten, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Rational design of an amorphous poly(2-oxazoline) with a low glass-transition
- [17]. F.Dergal, A.Mansri, L.Billon. Characterization by TGA and UV-Visible of new pigment materials containing mica, p4vp and d&c red6 dye, chemical Engineering transactions, 32(2013), 2131-2136. DOI: 10.3303/CET1332356.
- [18]. A.Mansri, F. Dergal, L. Billon, Formulation and characterization of new pH dependent [Alizarin-poly(4-vinylpyridine)-mica] Pigments, Macromol. Symp, 354(2015)131–144. DOI: 10.1002/masy.20140000

Conclusion général

Conclusion général

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

Nous avons réussi à préparer un échantillon homionique pur que possible, à l'aide d'un protocole expérimental en suivant les deux étapes : la sédimentation et l'échange cationique. L'analyse élémentaire montre que l'échange cationique a été bien effectué.

L'analyse par DRX nous a permis de confirmer réellement l'intercalation de PEOX entre les feuilles de la montmorillonite avec une variation importante de la valeur de d_{001} d'une montmorillonite intercalée avec PEOX (21,2 Å) par rapport à celles obtenues par la montmorillonite sodique (11,7 Å). Cette différence peut être expliquée par la longueur de la chaîne de polymère.

L'analyse spectral par Spectroscopie infrarouge de transformée de Fourier (IRTF) montre les différentes bandes d'absorption caractéristiques de la M-Na, M-POEX et POEX.

L'analyse ATG a montré que le nanocomposite présente une bonne stabilité thermique. De plus, Peox subit une décomposition thermique supérieure à 327 °C. L'analyse DSC a montré que la température de transition vitreuse (T_g) augmente légèrement (~ 4 °C) dans le nanocomposite en raison de la mobilité limitée des chaînes au sein de la matrice d'argile.

L'examen de microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de visualiser la morphologie de M-POEX.

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 et thermiques d'une montmorillonite sodique (M-Na). Dans un premier temps, le nanocomposite a été préparé par l'intercalation de poly-2-éthyl-2-oxazoline (Peox) dans la montmorillonite échangé avec le cation Na^+ (M-Na) en utilisant une méthode de synthèse verte. L'analyse par diffraction des rayons X révèle une augmentation significative de la distance inter-planaire de 11,7 à 21,2 Å qui confirme le processus d'intercalation. Les spectres infrarouges montre bien les bandes vibratoires caractéristiques de la montmorillonite et de la Peox. L'analyse thermique a montré une bonne stabilité thermique en dessous de 327 °C, et au dessus de cette température, Peox subit une décomposition thermique. L'analyse DSC a montré que la température de transition vitreuse (T_g) augmente légèrement (~ 4 °C) dans le nanocomposite en raison de la mobilité limitée des chaînes dans la matrice d'argile. A la fin, l'examen de microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de visualiser la morphologie de M-POEX d'une part, et d'autre par l'analyse EDS confirme la présence de composition élémentaire de PEOX dans le nanocomposite .

Mots clés : montmorillonite, POEX, DRX, IRTF, ATG, DSC, MEB.

Abstract

The objective of this work is to study the effect of the intercalation of poly-2-ethyl-2-oxazoline (Peox) on the structural and thermal properties of a sodium montmorillonite (M-NA). At first, the nanocomposite was prepared by the intercalation of poly-2-ethyl-2-oxazoline (Peox) in the Montmorillonite exchanged with the Na^+ (M-NA) cation using a green synthesis method. X-ray diffraction analysis reveals a significant increase in the interplanar distance from 11.7 to 21.2 to which confirms the intercalation process. Infrared spectra clear show the characteristic vibratory bands of Montmorillonite and Peox. Thermal analysis showed good thermal stability below 327 °C, and above this temperature, Peox undergoes thermal decomposition. The DSC analysis showed that the glass transition temperature (T_g) increases slightly (~ 4 °C) in the nanocomposite due to the limited mobility of the chains in the clay matrix. At the end, the scanning microscopic examination (MEB) showed the morphology of M-POEX on the one hand, and on the one hand by the EDS analysis confirms the presence of Elemental PEOX composition in nanocomposite.

Key words: Montmorillonite, POEX, DRX, IRTF, ATG, DSC, MEB.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير تداخل (poly-2-ethyl-2-oxazoline) (Peox) على الخصائص الهيكلية والحرارية لمونتموريلونيت الصوديوم (M-NA). في البداية ، تم تحضير المركب النانوي عن طريق تداخل (Peox) في لمونتموريلونيت مع تبادل Na^+ (M-NA) باستخدام طريقة تخليق خضراء. يكشف تحليل حيود الأشعة السينية عن زيادة كبيرة في المسافة بين المستويين من 11.7 إلى 21.2 والتي تؤكد عملية الإقحام. توضح أطيف الأشعة تحت الحمراء الشرائط الاهتزازية المميزة لمونتموريلونيت و Peox. أظهر التحليل الحراري استقرارًا حراريًا جيدًا أقل من 327 درجة مئوية ، وفوق درجة الحرارة هذه ، يخضع Peox للتحلل الحراري. أظهر تحليل DSC أن درجة حرارة التزجج (T_g) تزداد قليلاً (~ 4 °C) في مركب النانو بسبب الحركة المحدودة للسلاسل في مصفوفة الطين. في النهاية ، أظهر الفحص المجهرى المسح (MEB) مورفولوجيا M-POEX من ناحية ، ومن ناحية واحدة بواسطة تحليل EDS يؤكد وجود تكوين PEOX في النانو المركب.

الكلمات الرئيسية: لمونتموريلونيت، POEX ، DRX ، IRTF ، ATG ، DSC ، MEB.