



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



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

de Master académique en

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie moléculaire

Présentée par : Boudjefna Hakim

Thème

Synthèse et caractérisation d'un nanocomposite argile/polymère

Soutenu le, 31/05/2023

Devant le Jury :

Chaker Yacine	Président	M.C.A	Univ-Tissemsilt
Belhocine Mohamed	Examineur	M.C.A.	Univ-Tissemsilt
Bidaoui Mourad	Encadrant	M.C.A.	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2022-2023

Remerciement

Je remercie avant tout ALLAH, le Tout-Puissant et Miséricordieux, pour la volonté et la patience qu'il m'a accordées. Loué soit-il pour l'aide qu'il m'a apportée pour terminer mes études et pour m'avoir guidé sur le bon chemin dans ma vie.

Je souhaite surtout exprimer mes sincères remerciements, ma reconnaissance et mon respect à monsieur Bidaoui Mourad, mon encadrant, pour sa guidance, ses conseils et son soutien tout au long de l'accomplissement de ce travail.

Je tiens à exprimer également ma gratitude envers les membres de l'honorable jury, le président monsieur Chaker Yacine et l'examineur monsieur Belhocine Mohamed pour avoir gentiment accepté d'évaluer ce modeste travail. Je m'incline humblement devant leur esprit scientifique.

Un vif remerciement à monsieur Kaas Sidahmed et monsieur Bouchetta Abbes pour leur immense soutien, leur conseils et leur encouragements qui m'ont aidé à surmonter tous les obstacles.

Je veux remercier aussi notre chef de département monsieur Boucharef Mohamed, ainsi que tous les enseignants qui m'ont accompagné au long de parcours universitaire.

Un très grand merci à mes chers collègues Amira, Imene et Amel pour leur chaleureux accueil, leur esprit familial et leur précieuse collaboration au cours de notre parcours ensemble.

Pour finir, Je tiens à exprimer ma gratitude envers ma mère, mes frères et sœurs, et mes amis pour leur soutien indéfectible à travers leurs prières et leurs encouragements, qui m'ont permis de surmonter les obstacles auxquels j'ai été confronté.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À la mémoire de mon père et ma grande mère, restent à jamais gravés dans mon cœur.

À ma mère, la lumière qui guide ma vie, la force qui m'inspire et l'amour qui me reconforte.

À mes chères sœurs, les étoiles qui illuminent ma vie.

À mes chers frères, les piliers solides de ma vie.

À toute ma famille, leur soutien et leur présence sont des trésors inestimables.

À tous mes amis, notre amitié est un cadeau que je chéris profondément.

À tous ceux qui me sont chers.

Que ce travail puisse réaliser tous les souhaits que vous avez exprimés et qu'il soit le fruit de votre soutien indéfectible. Je vous remercie du fond du cœur pour votre confiance et votre soutien sans faille.

Remerciements.....	I
Dédicace.....	II
Liste des matières.....	III
Liste des tableaux.....	VI
Liste des figures.....	VII
Liste des abréviations.....	IX
Introduction générale.....	2
Références bibliographiques.....	4

Sommaire

Chapitre I : Généralités sur les argiles

I.1 Introduction.....	8
I.2.Définition.....	8
I.1.2. Structure des argiles.....	9
I.2 La maille.....	10
I.3 Feuillet.....	11
I.3.3 Espace interfoliaire.....	11
I.4 Classification des argiles.....	12
I.4.1 Les argiles phylliteuses ou phyllosilicates.....	12
I.4.1.1 Minéraux de type TO.....	13
I.4.1.2 Minéraux de type TOT.....	13
I.4.1.3 Minéraux type TOTO.....	15
I.4.2 Minéraux interstratifiés.....	16
I.4.3 Les minéraux fibreux.....	17
I.5 Couleurs des argiles.....	18
I.6 Propriétés des argiles.....	19
I.6.1 Charge des surfaces argileuses.....	19
I.6.2 Capacité d'échange cationique.....	19
I.6.3 La surface spécifique.....	20
I.6.4 Capacité de gonflement et d'adsorption.....	21
I.7 La bentonite.....	22
I.7.1 Définition.....	22
I.7.2 Origine.....	23
I.7.3 La structure.....	24
I.7.4 Types de bentonite.....	24

I.7.4.1 Bentonite naturelle.....	24
I.7.4.2 Bentonite activée.....	25
I.8 Caractéristiques de bentonite.....	25
I.9 Utilisations des argiles.....	25
I.10 Conclusion.....	27
Références bibliographiques.....	28

Chapitre II : les polymères

II.1 Introduction.....	30
II.2 Définitions.....	31
II.2.1 Polymères.....	31
II.2.2 Monomère.....	32
II.2.3 La polymérisation.....	32
II.2.4 Degré de polymérisation.....	32
II.3 Classification des polymères.....	33
II.3.1 Selon l'origine.....	33
II.3.2 Selon la dimensionnalité.....	34
II.3.3 Selon la structure chimique.....	36
II.3.3.1 Les homopolymères.....	36
II.3.3.2 Les copolymères.....	36
II.3.4 Selon Comportement thermique.....	37
II.3.4.1 Les thermoplastiques.....	37
II.3.4.2 Les polymères thermodurcissables.....	37
II.3.4.3.Les élastomères.....	37
II.3.5 Selon leur domaine d'application.....	38
II.4 Structure macromoléculaire des polymères.....	38
II.4.1 Polymère cristallin.....	38
II.4.2 Polymère semi-cristallin.....	38
II.4.3 Polymère amorphe.....	38
II.5 Polymères homogènes et hétérogènes.....	38
II.5.1 Polymères homogènes.....	38
II.5.2 Polymères hétérogènes.....	39
II.6 Propriétés des polymères.....	39
II.6.1 Les Propriétés chimiques.....	39
II.6.2 Les Propriétés physiques.....	39

II.6.3 Propriétés mécaniques	39
II.6.4 Propriétés thermiques.....	40
II.7 Applications des polymères.....	40
II.8 Les Polyoxazolines.....	41
II.9 Poly (2-éthyl-2-oxazoline).....	42
II.9.1 Elaboration de l'ETOX.....	43
II.9.1.1 De l'acide propionique et ses dérivés.....	43
II.9.1.2 Du propanal.....	44
II.9.2 Synthèse de PEOX.....	45
II.9.3 Applications.....	45
II.10 Les nanocomposites argile/polymère.....	46
II.10.1 Définition.....	46
II.10.2 Typologie.....	46
II.10.3 Elaboration des nanocomposites polymère/argile.....	47
II.10.4 Applications des nanocomposites polymère/argile	49
II.11 Conclusion	50
Références bibliographiques.....	51

Chapitre III : partie expérimentale, Résultats et discussions

III.1 Introduction.....	56
III.2 L'échantillon étudiée.....	56
III.3 Protocoles expérimentaux.....	57
III.3.1 Traitement de la bentonite.....	57
III.3.1.1 Traitement avec du NaCl.....	57
III.3.1.2 Echange cationique.....	60
III.3.2 Intercalation de poly (2-ethyl-2-oxazoline) dans l'argile.....	61
III.4 Résultats et discussions.....	63
III.4.2 Diffraction des rayons X (DRX).....	63
III.4.3 Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	65
Références bibliographiques.....	70
Conclusion général.....	74
Résumé.....	75

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur les argiles

Tableau I.1: Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces...18

Tableau I.2 : Valeurs de la capacité d'échange cationique20

Tableau I.3 : Valeur de la surface spécifique de quelques familles.....21

Tableau I.4 : Les principales utilisations de l'argile.....26

Chapitre II : les polymères

Tableau II.1 : Présentation de quelques polymères courants33

Tableau II.2 : Les domaines d'application des polymères.....40

Listes des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles

Figure I.1 : Structure en feuillets des argiles observées au microscope électronique à balayage..	9
Figure I.2 : Structure d'une argile.....	9
Figure I.3 : Couche tétraédrique.....	10
Figure I.4 : Couche octaédrique.....	10
Figure I.5 : Schéma représentatif d'un feuillet.....	11
Figure I.6 : Schéma représentative de l'espace interfoliaire.....	12
Figure I.7 : Représentation schématique de la structure de kaolinite	14
Figure I.8 : Représentation schématique de smectite.....	14
Figure I.9 : Représentation schématique de la structure de l'illite.....	15
Figure I.10 : Structure de chlorite.....	16
Figure I.11 : Différents modes de succession des feuillets.....	17
Figure I.12 : Localisation de l'eau dans les particules argileuses.....	22
Figure I.13 : Structure de la montmorillonite.....	24

Chapitre II : les polymères

Figure II.1 : la formation de polyéthylène par polymérisation des monomères de l'éthylène...	32
Figure II.2 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.....	34
Figure II.3 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel (carbone graphite)...	35
Figure II.4 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.....	35
Figure II.5 : a. homopolymère, b. copolymère statistique, b. copolymère alterné,..... d. copolymère séquencé.	36
Figure II.6 : Formule chimique générale des polyoxazolines.....	41
Figure II.7 : Valeurs de LCST des polyoxazolines en fonction de la nature de R.....	42
Figure II.8 : La structure moléculaire de poly (2-éthyl-2-oxazoline) (POEX).....	43
Figure II.9 : Synthèse de (2- alkyl-2- oxazoline).....	44

Figure II.10 : Synthèse de l'ETOX.....	44
Figure II.11 Synthèse de l'ETOX à partir le propanal.....	44
Figure II.12 : Synthèse du PEOX.....	45
Figure II.13 : 13 Différents types de nanocomposites argile	47
Figure II.14 : Schéma représentant la technique de polymérisation in situ	48
Figure II.15 : Schéma représentant la technique de l'utilisation de solvant	48
Figure II.16 : Schéma représentant la technique du mélange à l'état	49
Chapitre III : Partie expérimentale, résultats et discussion :	
Figure III.1 : Bentonite purifiée.....	56
Figure III.2 : L'argile et NaCl sous agitation.....	57
Figure III.3 : Filtration par papiers filtrés.....	58
Figure III.4 : Séchage à l'aide d'une étuve.....	58
Figure III.5 : Procédé de broyage.....	59
Figure III.6 : Mélange M/NaCl.....	60
Figure III.7 : Argile sodique M-Na.....	61
Figure III.8 : Dissolution de PEOX dans l'eau distillée.....	62
Figure III.9 : Le mélange sous oscillation par un secoueur.....	62
Figure III.10 : Spectre DRX de montmorillonite sodique et intercalée avec.....	64
Poly (2-ethyl-2-oxazoline). M : montmorillonites.	
Figure III.11 : Spectres infrarouge en mode ATR de :	65
PEOX (bleu) ; M-Na (noir) ; M-PEOX(rouge).	

Liste des abréviations

CMS : Clay Minerals Society

T : la couche tétraédrique.

O : la couche octaédrique.

CEC : capacité d'échange cationique.

As : Surface totale.

Ss : Surface spécifique.

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 hydrogénique.

TEM : Microscopie électronique à transmission.

DRX : Diffraction des rayons X.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .

M-Na: Montmorillonite sodique.

MMt : Montmorillonite

m : Masse

μm : Micromètre.

nm : Nanomètre.

Å : Angström.

T : Température.

°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

Introduction générale

Les argiles sont très utilisées aujourd'hui comme matériaux adsorbants en raison de leur haute perméabilité, leur grande surface spécifique, leur comportement de gonflement, leur capacité d'adsorption et leur capacité d'échange cationique élevée (CEC) [1]. Elles sont employées dans une multitude d'applications telles que l'hydrogéologie, le génie civil, le génie pétrolier, les sciences de l'environnement, ainsi que pour des applications biologiques et catalytiques [2]. Ces argiles, qui sont des aluminosilicates de type 2:1, présentent une structure cristalline avec une couche d'alumine octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques de silice [2,3]. Grâce à la substitution isomorphe de l'aluminium (Al^{3+}) par le silicium (Si^{4+}) dans la couche tétraédrique, ainsi que du magnésium (Mg^{2+}) par l'aluminium (Al^{3+}) dans la couche octaédrique, la charge négative à la surface de l'argile est compensée par des cations échangeables tels que Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , etc. [2].

L'incorporation de cations échangeables dans l'espace interfoliaire avec diverses molécules organiques, en particulier des polymères solubles, conduit à la formation de nanocomposites polymère-argile. Ces matériaux se caractérisent par des propriétés mécaniques et barrières significativement améliorées, une excellente stabilité thermique et chimique, ainsi que d'excellentes propriétés diélectriques [2, 4, 5]. Les nanocomposites polymère-argile sont utilisés dans diverses applications, telles que les biomatériaux, les fluides électrorhéologiques, les matériaux anticorrosion, les fils moléculaires, les dispositifs électrochimiques, l'industrie pharmaceutique et bien d'autres domaines encore [2, 6, 7].

Au cours des dernières années, le poly (2-éthyl-2-oxazoline ; Peox) a suscité un grand intérêt [8-17] en raison de sa biocompatibilité, de sa non-toxicité et de ses propriétés physiques et chimiques exceptionnelles [18-20]. Le Peox est un polymère amorphe peu soluble dans l'eau et les solvants organiques, mais avec une excellente stabilité thermique, une facilité de fabrication à l'état fondu et une bonne miscibilité avec différents thermoplastiques courants [19]. Comparé aux polymères couramment utilisés, ce polymère présente des performances et une stabilité chimique supérieures.

Cependant, le Peox est employé dans une variété d'applications, notamment dans les domaines biologiques et biomédicaux tels que les médicaments, les protéines, les microparticules, les microsphères, les microbilles, les capsules ou films multicouches, ainsi que les micelles [18, 13, 21, 22].

Introduction générale

L'objet de cette étude consiste à élaborer et à examiner les propriétés physico-chimiques du nanocomposite constitué de poly(2-éthyl-2-oxazoline)/bentonite.

Le travail est réparti en trois chapitres :

- Le premier chapitre est dédié à une revue bibliographique dans laquelle nous présentons des informations générales sur les argiles, leur structure, leurs propriétés ainsi que leurs diverses applications, en mettant l'accent sur la bentonite.
- Le deuxième chapitre, dans sa première partie traite les polymères en général, avec une attention particulière portée sur le poly (2-éthyl-2-oxazoline), suivi d'un état de l'art sur les nanocomposites argile/polymère.
- Le troisième chapitre de ce travail se compose d'une première partie présentant les méthodes de préparation de nos échantillons, tandis que la deuxième partie examine les résultats obtenus et en discute les implications.

En fin de compte, une récapitulation de tous les résultats est présentée dans la conclusion générale.

Introduction générale

Références bibliographiques

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

Introduction générale

- [9] A. Colombo, F. Gherardi, S. Goidanich, J. K. Delaney, E. R. de la Rie, M. C. Ubaldi, L. Toniolo, R. Simonutti, Highly transparent poly(2-ethyl-2-oxazoline)-TiO₂ nanocomposite coatings for the conservation of matte painted artworks, *RSC Adv.*, (2015), 5, 84879.
- [10] S. Hendessi, P. T. Güner, A. Miko, A. L. Demirel, Hydrogen bonded multilayers of poly(2-ethyl-2-oxazoline) stabilized silver nanoparticles and tannic acid, *European Polymer Journal*, 88 (2017), 666–678.
- [11] B. Stubbe, Y. Li, M. Vergaelen, S. V. Vlierberghe, P. Dubruel, K. D.Clerck, R. Hoogenboom, Aqueous electrospinning of poly(2-ethyl-2-oxazoline): Mapping the parameter space, *European Polymer Journal*, 88 (2017), 724–732.
- [12] R. Konefał, J. Spěváček, P. Černoch, Thermoresponsive poly(2-oxazoline) homopolymers and copolymers in aqueous solutions studied by NMR spectroscopy and dynamic light scattering, *European Polymer Journal*, 100 (2018), 241–252.
- [13] Z. Altıntaş, E. Adatoz, A. Ijaz, A. Miko, A. L. Demirel, Self-assembled poly(2-ethyl-2-oxazoline)/malonic acid hollow fibers in aqueous solutions, *European Polymer Journal*, 120 (2019) 109222.
- [14] L. Plet, G. Delecourt, M. Hanafi, N. Pantoustier, G. Pembouong, P. Midoux, V. Bennevault, Ph. Guégan, Controlled star poly(2-oxazoline)s: Synthesis, characterization, *European Polymer Journal*, 122 (2020) 109323.
- [15] D. Pizzi, J. Humphries, J. P. Morrow, N. L. Fletcher, C.A. Bell, K. J. Thurecht, K. Kempe, Poly(2-oxazoline) macromonomers as building blocks for functional and biocompatible polymer architectures, *European Polymer Journal*, 121 (2019) 109258.
- [16] B. A. Drain, C. R. Becer, Synthetic approaches on conjugation of poly(2-oxazoline)s with vinyl based polymers, *European Polymer Journal*, 119 (2019) 344–351.
- [17] T.U. Kirilaa, A.V. Smirnova, A.S. Filippov, A.B. Razina, A.V. Tenkovtsev, A.P. Filippov, Thermosensitive star-shaped poly-2-ethyl-2-oxazine, Synthesis, structure characterization, conformation, and self-organization in aqueous solutions, *European Polymer Journal*, 120 (2019) 109215.
- [18] A. Riabtsevaa, L. I. Kaberova, L. Noirez, V. Ryukhtinc, C. Nardind, B. Verbraekene, R. Hoogenboome, P. Stepaneka, S. K. Filippov, Structural characterization of nanoparticles

Introduction générale

formed by fluorinated poly(2-oxazoline)-based polyphiles, *European Polymer Journal*, 99 (2018), 518–527.

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

[20] G. K. Abilova, D. B. Kaldybekov, E. K. Ozhmukhametova, A. Zh. Saimova, D.S.Kazybayeva, G. S. Irmukhametova, V. V. Khutoryanskiy, Chitosan/poly(2-ethyl-2-oxazoline) films for ocular drug delivery: formulation, miscibility, *in vitro* and *in vivo* studies, *European Polymer Journal*, 116 (2019), 311–320.

[21]A. Podevyn, K. Arys, V. R. de la Rosa, M. Glassner, H.Richard, End-group functionalization of poly(2-oxazoline)s using methyl bromoacetate as initiator followed by direct amidation, *European Polymer Journal*, 120 (2019), 109273.

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

CHAPITRE I :
Généralités
sur
les argiles

Chapitre I : Généralités sur les argiles

I.1 Introduction :

L'argile est une matière brute amplement utilisée depuis l'existence de l'être humain. Sa disponibilité immédiate et son abondance dans la nature expliquent sa large utilisation à travers l'histoire [1].

La formation des sols argileux implique des combinaisons complexes de conditions et de processus aboutissant à la production des minéraux argileux ayant des structures et des propriétés spécifiques [2].

L'importance donnée par de nombreux laboratoires à travers le monde à l'étude des argiles, se justifie non seulement par leurs abondances dans la nature, mais aussi par la taille marquante des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur ces surfaces et surtout à l'échangeabilité des cations inter-foliaires [2].

I.2 Définition:

L'étymologie du mot argile provient du latin Argilla. Ce même mot est dérivé du grec argillos, dont la racine, argos, signifie " une blancheur éclatante " [3].

Dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes qui se recoupent; argiles et minéraux argileux. Les minéraux argileux contiennent des argiles suspendues et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (comme le quartz par exemple) [4].

Les argiles proviennent de l'altération et de la détérioration des roches ; une altération physique due à des variations brusques de température, et en particulier, une transformation chimique au contact de l'eau qui lui permet de se décomposer en particules très fines, avec un diamètre de grain inférieur deux micromètres [5].

En terme chimique l'argile est un phyllosilicate composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeable de fer(Fe),magnésium(Mg) et de faibles quantités de sodium(Na),de calcium(Ca) et de potassium(K) [5].

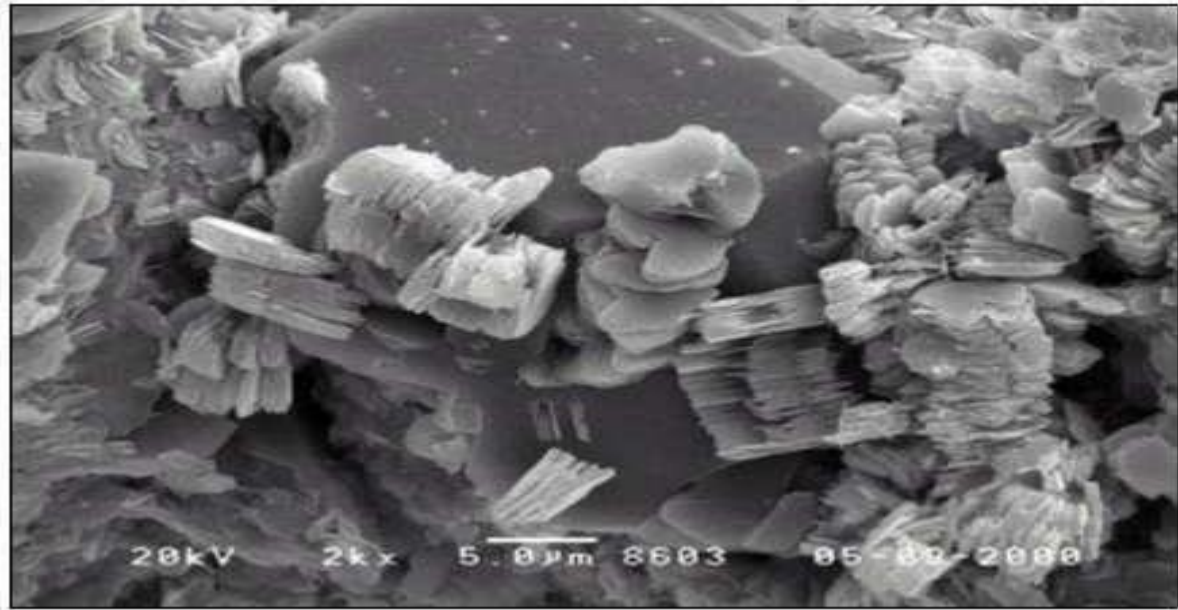


Figure I.1 : Structure en feuillets des argiles observée au microscope électronique à balayage [9].

I.3 Structure des argiles :

Les particules de l'argile se présentent sous forme de feuillets empilés et séparés par des intervalles qu'on les appelle espace interfoliaire. La combinaison du feuillet avec l'espace interfoliaire représente l'unité structurale du minéral argileux [1].

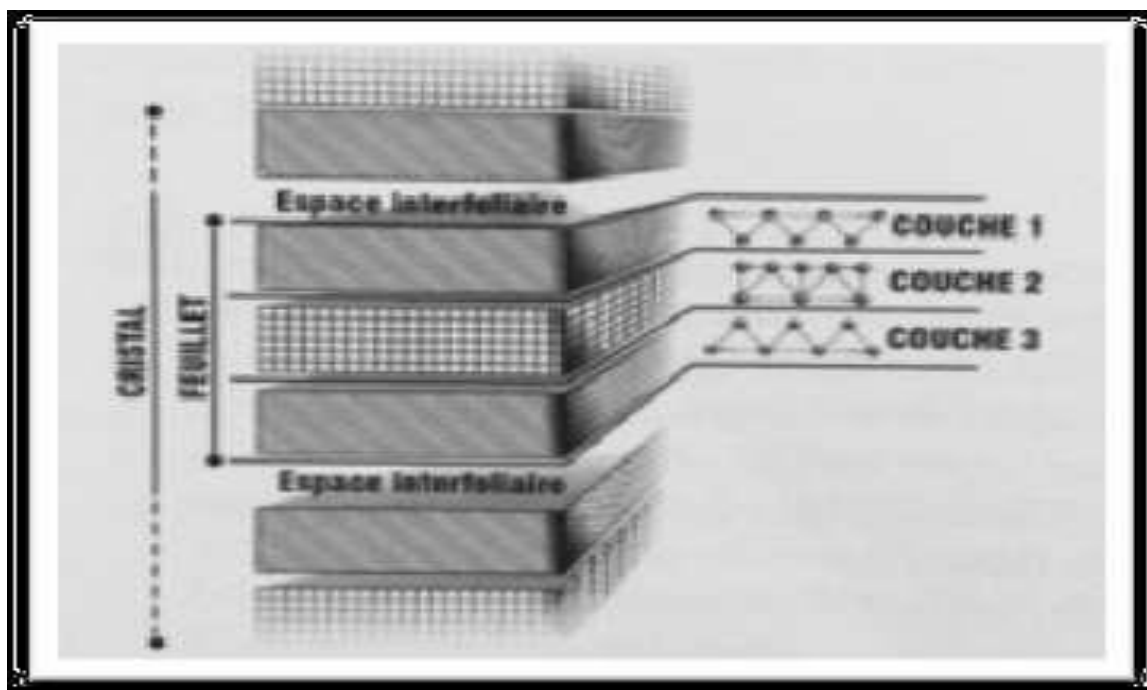


Figure I.2 : Structure d'une argile [6]

Chapitre I : Généralités sur les argiles

On parle donc de trois compartiments principaux :

- La maille.
- Le feuillet.
- L'espace interfoliaire.

I.3.1 La maille (motif cristallin) :

C'est la structure élémentaire du cristal. Le feuillet est constitué de deux types de motifs cristallins : type octaédrique et type tétraédrique [3].

❖ Type tétraédrique :

L'unité structurale tétraédrique est formée d'un tétraèdre au sommet duquel quatre ions d'oxygène (O^{2-}) entourent un ion de silicium (Si^{4+}), équidistant de chacun d'eux [6].

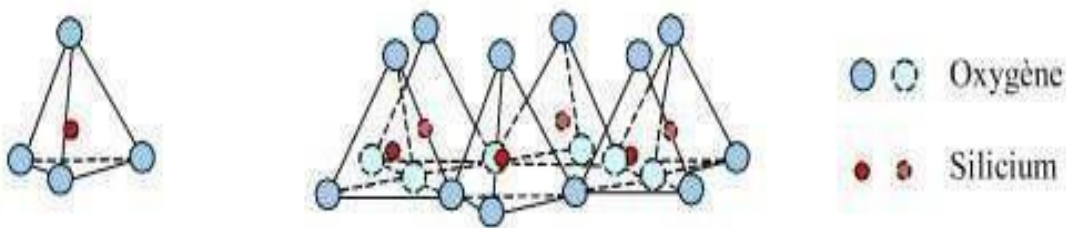


Figure I.3 : Couches tétraédriques [1].

❖ Type octaédrique :

L'unité structurale octaédrique est formée d'un octaèdre au centre duquel un ion d'aluminium (Al^{3+}) ou de magnésium (Mg^{2+}) est équidistant aux six hydroxydes (OH^-) occupent les sommets [6].

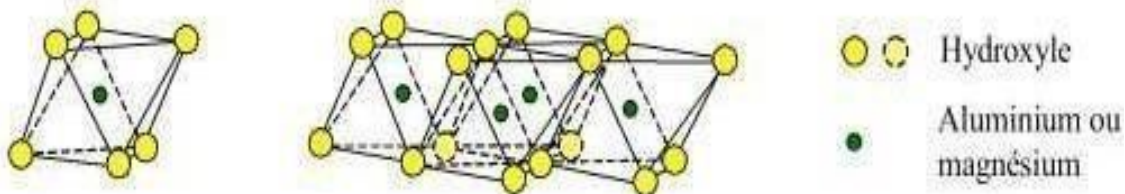


Figure I.4 : Couches octaédriques [1].

Chapitre I : Généralités sur les argiles

I.3.2 Feuillet :

Le feuillet est une superposition de couche tétraédrique et octaédrique. Cet arrangement est très stable et très énergétique [3].

Il y a deux types de feuillet : type 1/1 (T/O) tel que kaolinite et type 2/1 (T/O/T) comme la montmorillonite [3].

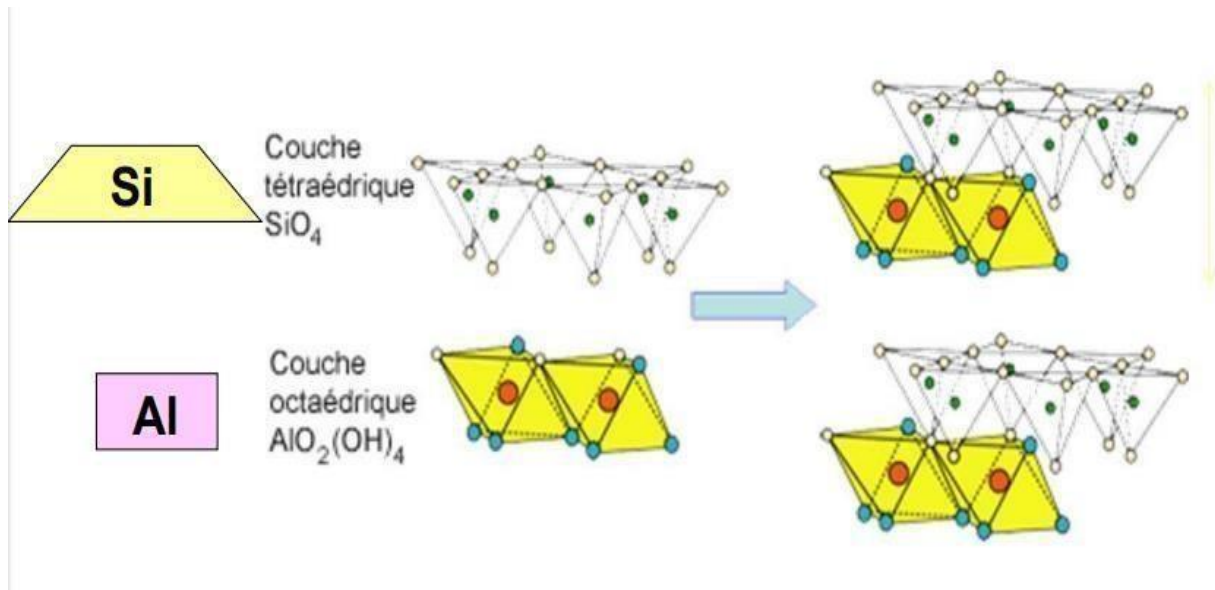


Figure I.5 : Schéma représentatif d'un feuillet [3].

I.3.3 Espace interfoliaire :

Les feuillets sont séparés par des espaces dites interfoliaires. Ces espaces sont de l'ordre de quelques angströms, dans lesquelles on trouve divers cations tels que : Ca²⁺, Na⁺ et K⁺etc [3].

Chapitre I : Généralités sur les argiles

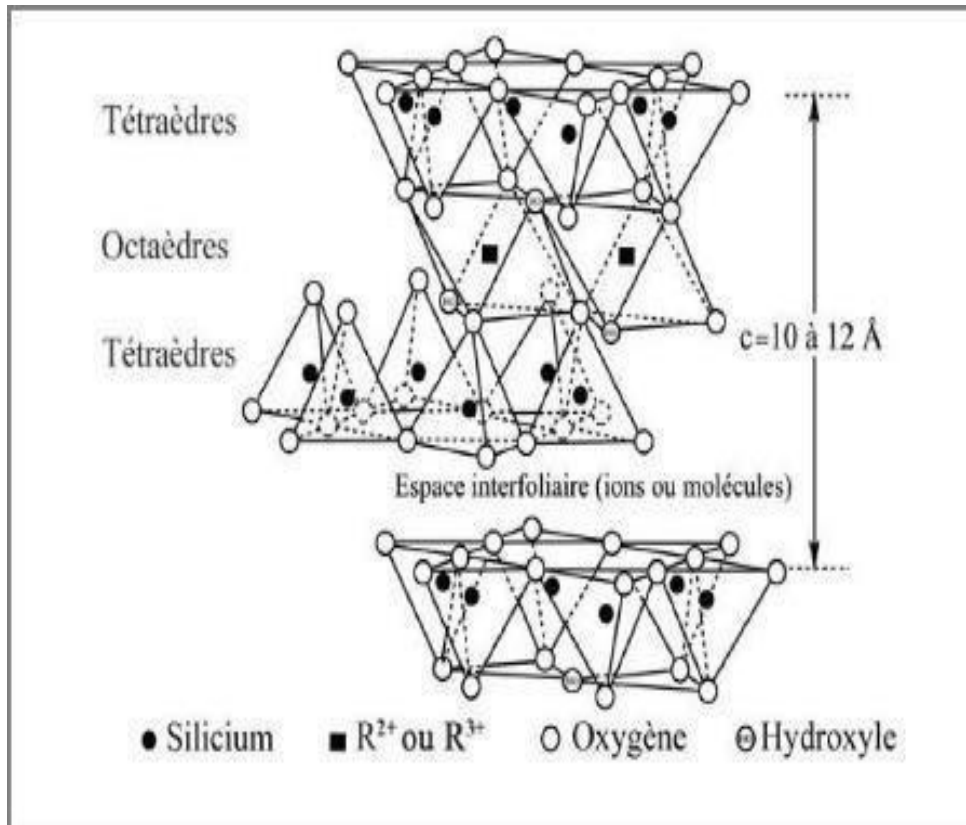


Figure I.6 : Schéma représentative de l'espace interfoliaire [3].

I.4 Classification des argiles :

Les minéraux argileux sont classés selon divers critères, la plus recourue est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet.

On distingue ainsi trois familles principales : [7]

- ❖ Les argiles phylliteuses.
- ❖ Les argiles interstratifiées.
- ❖ Les argiles fibreuses.

I.4.1 Les argiles phylliteuses :

La disposition, le nombre de couches tétraédriques et octaédriques ainsi que la distance entre les feuillets sont des facteurs affectant la classification des argiles phylliteuses en trois catégories : [8]

Chapitre I : Généralités sur les argiles

i) **Minéraux de type 1:1 (ou T-O)** : Les minéraux de ce groupe sont caractérisés par un feuillet contenant une couche tétraédrique et une couche octaédrique. Son épaisseur est d'environ 7 Å (exemple : Le kaolinite) [8].

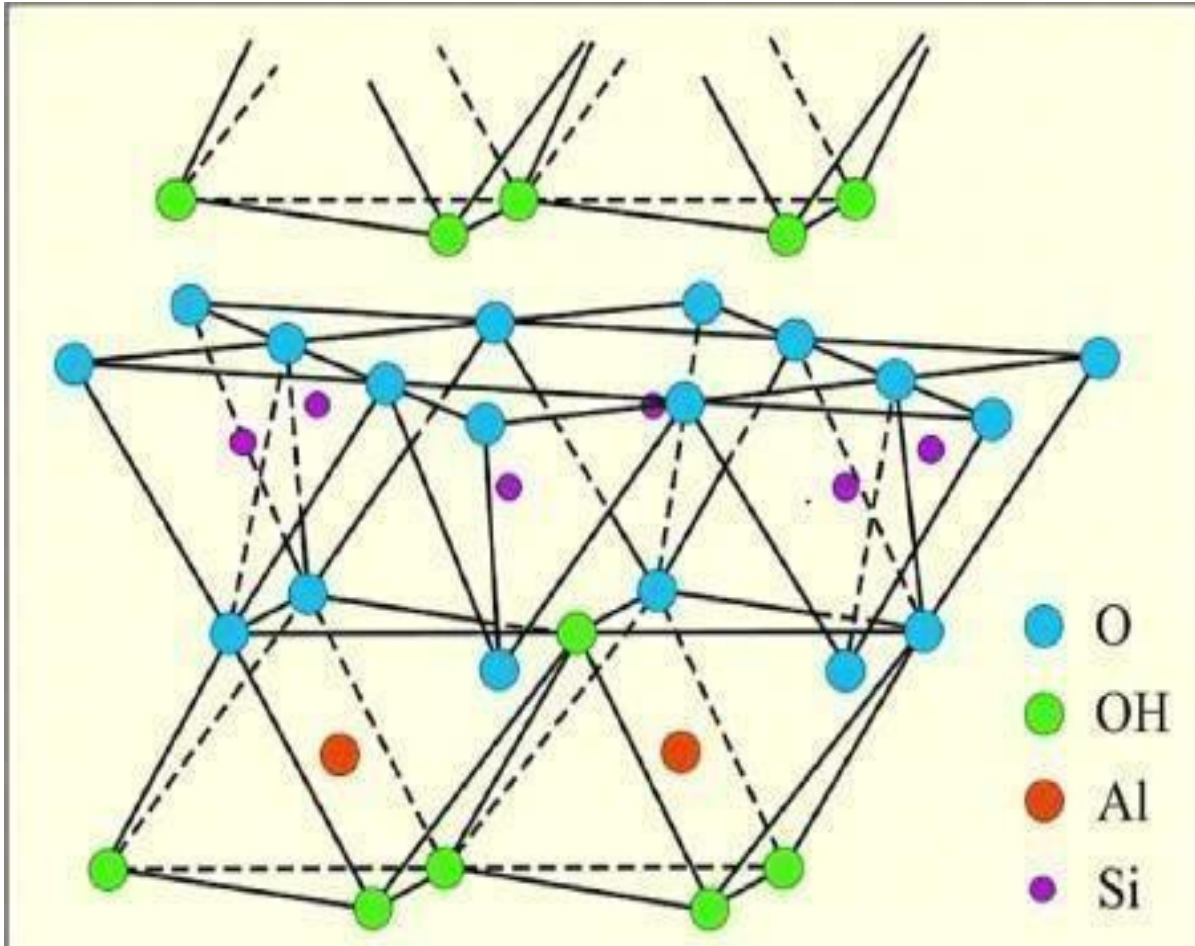


Figure I.7 : Représentation schématique de la structure de kaolinite [10].

ii) **Minéraux de type 2:1 (ou T-O-T)** : Le feuillet est composé de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Son épaisseur est d'environ 10 Å. Cette famille comprend deux groupes : smectites et Illite [3].

❖ Les smectites :

Ce type est constitué des deux couches tétraédriques entourant une couche octaédrique. Les principaux minéraux de ce groupe sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une forte expansion latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns [3] [7].

Chapitre I : Généralités sur les argiles

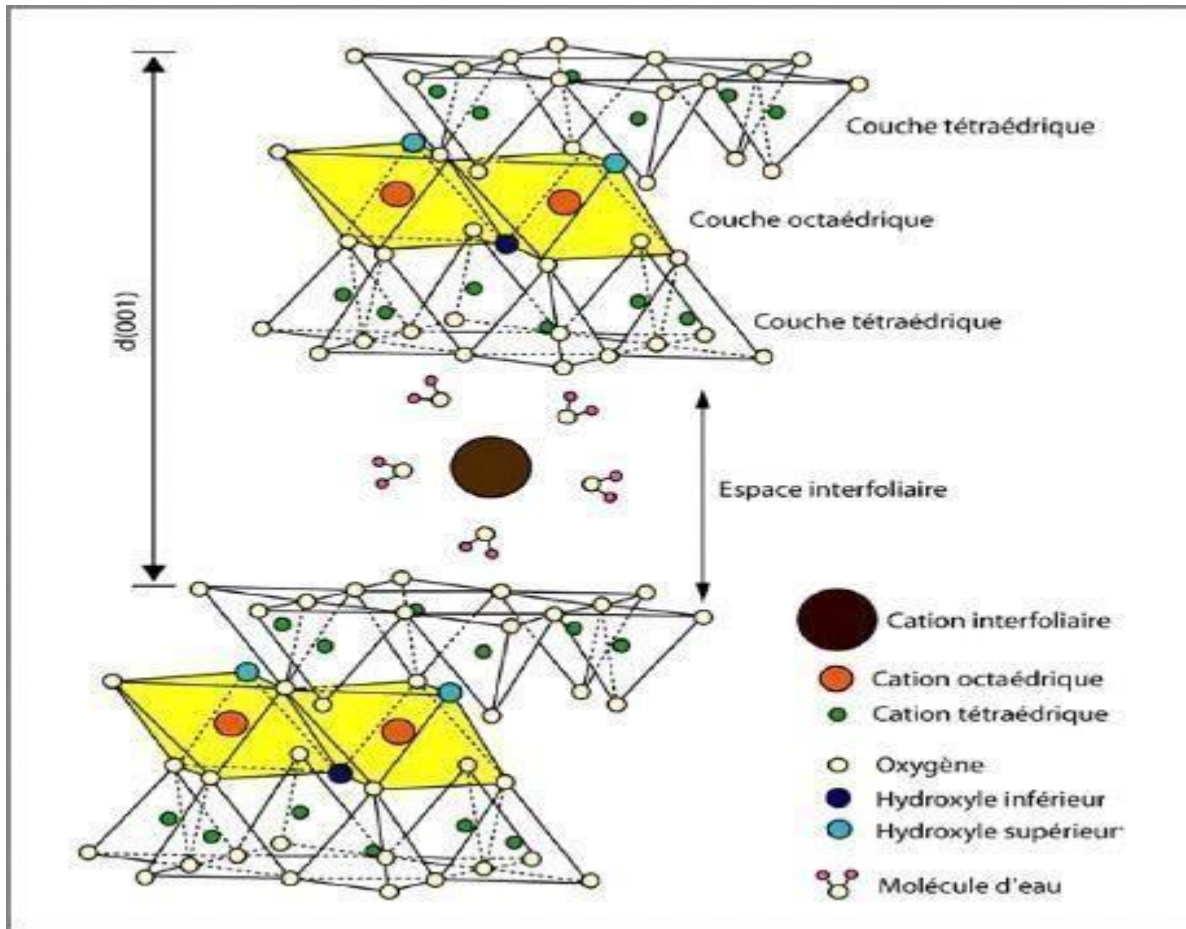


Figure I.8 : Représentation schématique de la structure d'une smectite [10].

❖ L'illite :

La différence capitale avec les smectites est à propos des ions compensateurs (potassium) qui ont une très faible échangeabilité; l'illite a une capacité d'échange cationique faible. De ce fait il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires [7].

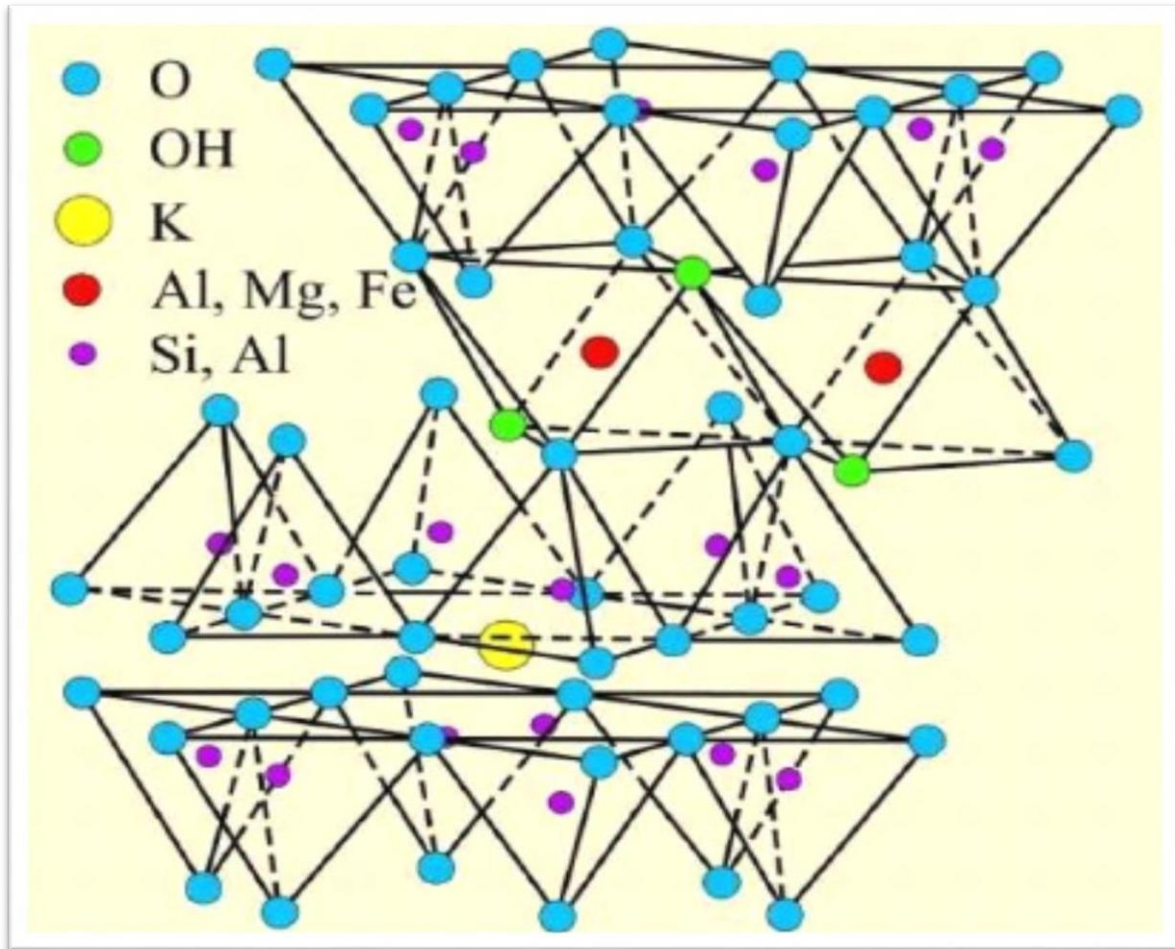


Figure I.9 : Représentation schématique de la structure de l'illite [10].

iii) **Minéraux de type 2 : 1 : 1 (ou T-O-T-O)** : Le feuillet est constitué de l'alternance successive de feuillets T/O/T et de couches octaédriques interfoliaires. Les espèces appartenant à cette famille sont appelés généralement les chlorites, qui sont caractérisés par une équidistance stable à 14 \AA [3] [8].

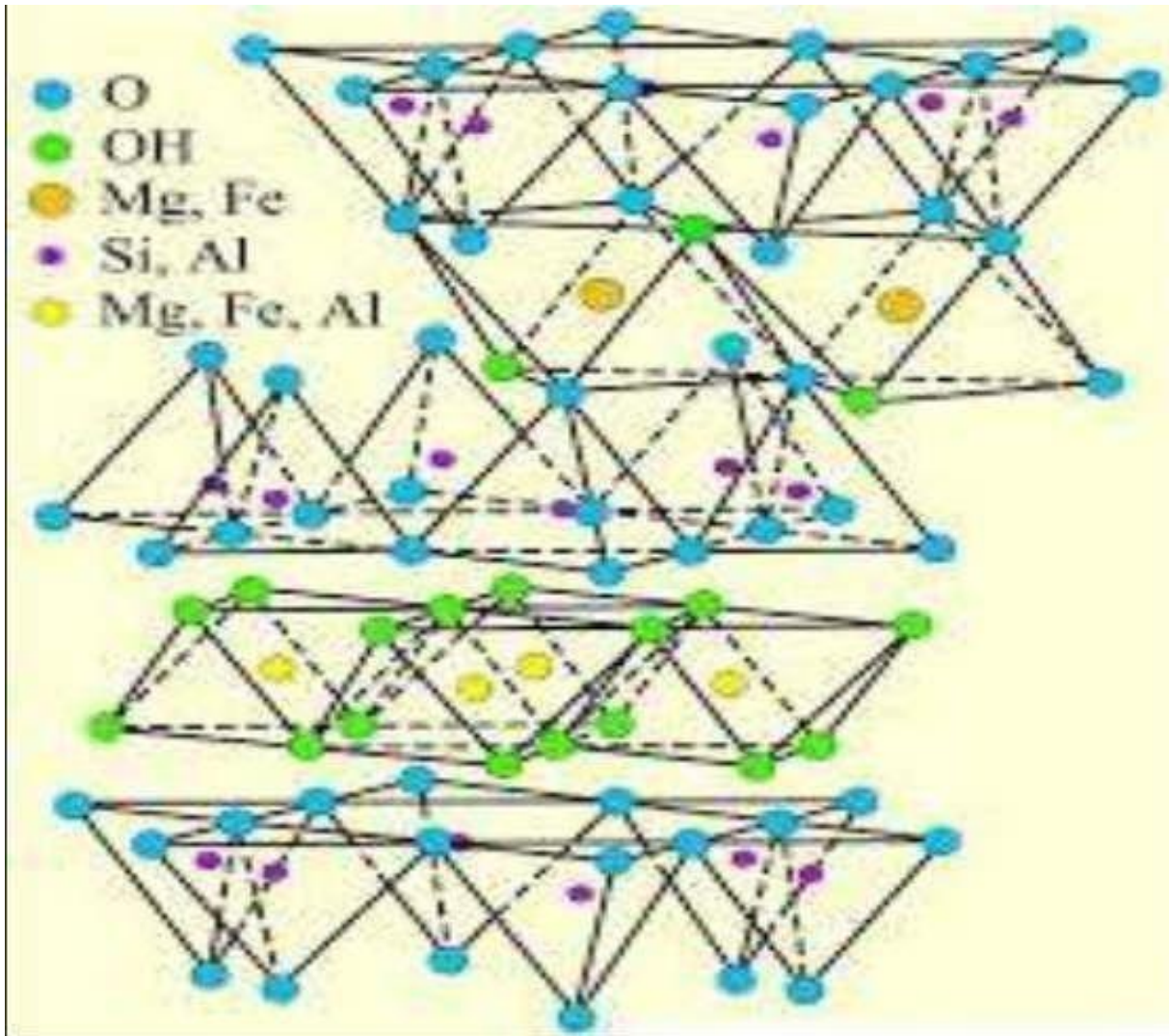


Figure I.10 : Structure des chlorites [10]

I.4.2 Argiles interstratifiées :

Ce type de minéraux est formé par un assemblage d'argiles phylliteuses, c'est une combinaison de deux ou plusieurs feuillets, qui s'alternent de différentes façons [3] [8] :

i. Structure ordonnée ou régulière :

Deux types d'argiles A et B se succèdent selon une règle simple : AB. AB. AB...par exemple la Rectorite (Pyrophyte, Vermiculite) et la Coronite (Chlorite, Chlorite gonflante) [3].

Chapitre I : Généralités sur les argiles

ii. Structure irrégulière :

La composition des minéraux est complètement désordonnée, c'est à dire ne suit aucun ordre régulier comme la Bravaisite (Illite, Montmorillonite) et l'Hyrobiote (vermiculite, Biolite) [3].

iii. Structure à couche ségrégé :

La structure de minéraux est fortement compliquée, plusieurs paquets de phyllosilicates sont arrangés [3].

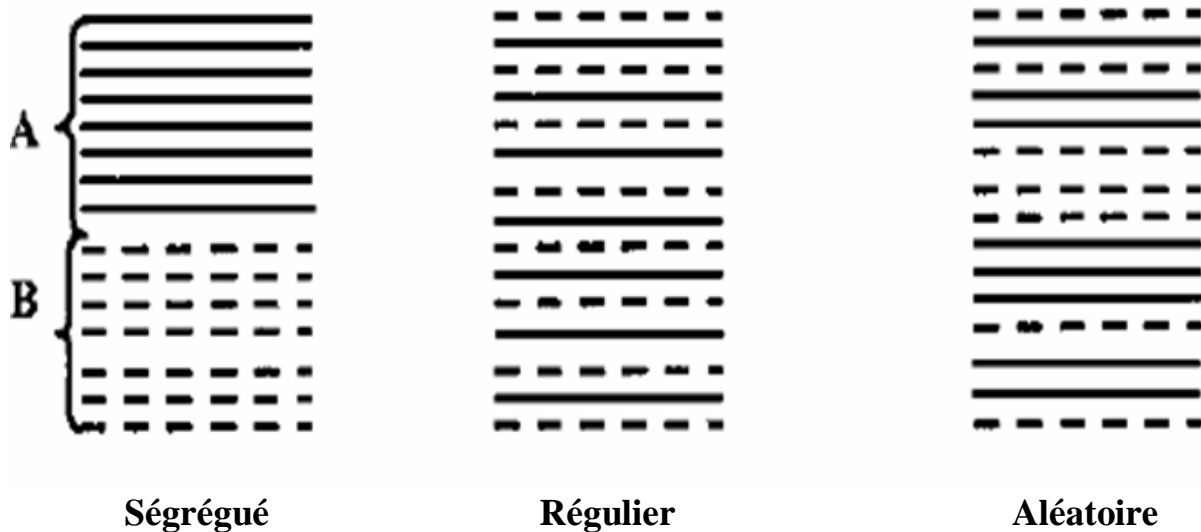


Figure I.11 : Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée [7].

I.4.3 Les argiles fibreuses :

Les argiles fibreuses comprennent deux familles : les sépiolites et les palygorskites. Ces minéraux sont formés par une succession de rubans et se caractérisent par un réseau unidimensionnel [8].

On récapitule les principaux groupes de minéraux argileux dans le tableau qui suit :

Chapitre I : Généralités sur les argiles

Tableau I.1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [9].

Groupe de minéraux argileux	Espèce minérale	Structure T=Couches tétraèdres O=Couches octaèdres
Kaolinite	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T: O T: O
Smectite Illite Vermicule Micas	Montmorillonite Saponite Nontronite Beidellite Illite Vermicule Muscovite Biotite	Minéraux à 3 couches T: O:T T: O:T
Chlorite	Chlorite	Minéraux à 4 couches T: O:T: O T: O:T: O

I.5 Couleurs des argiles :

L'argile ne peut pas être identifiée par sa couleur mais la couleur peut être attribuée à différents types d'argile :

❖ Verte :

Les argiles vertes contiennent de faibles quantités de fer et sont généralement les montmorillonites, les illites et les smectites [11].

❖ Rose :

Ces minéraux argileux ne se produisent pas dans des conditions naturelles car ils sont une combinaison d'argile rouge et blanche [11].

Chapitre I : Généralités sur les argiles

❖ Rouge :

Cette catégorie est généralement connue par sa richesse en fer [11].

❖ Jaune :

Des illites riches en oxyde de fer et de magnésie [11].

❖ Blanche :

Cette catégorie ne contient pas de matière colorée [11].

I.6 Propriétés des argiles :

Les minéraux argileux se caractérisent par des diverses propriétés tels que : leur forme, leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et leur gonflement, ainsi que les multiples possibilités d'échanges ioniques et la charge superficielle.

Généralement ils possèdent quatre propriétés remarquables [12].

- ❖ Charge des surfaces argileuses.
- ❖ Capacité d'échange ionique.
- ❖ Surface spécifique.
- ❖ Phénomène de gonflement.

I.6.1 Charge des surfaces argileuses :

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électriquement chargée. deux types de charge existent [13] :

- ✓ **Une charge permanente ou structurelle** : Elle est liée aux substitutions ioniques de Si^{4+} par Al^{3+} pour le tétraèdre (T), et de Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{3+} pour l'octaèdre (O), qui développent un excédent de charge de signe négatif [13].
- ✓ **Une charge de surface variable selon le pH du milieu** : Elle est liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe positif ou négatif [13].

I.6.2 Capacité d'échange cationique CEC :

L'existence d'une capacité d'échange cationique dans les argiles provient soit : de la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique ou aux phénomènes de bordure, par la concentration des déficits de charge de silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et

Chapitre I : Généralités sur les argiles

de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part. Par hydrolyse des molécules d'eau avec l'apparition de groupe silanols (Si-OH) ou aluminols (Al-OH) qui en fonction de pH peuvent capter ou libérer des protons. La capacité d'échange cationique (CEC), correspond au nombre de cations monovalents qu'ils peuvent être remplacés par des cations compensateurs pour créer une charge négative de l'argile [12].

On donne des exemples de valeurs de CEC de quelques espèces minéralogiques dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.2 : Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques [24].

Espèce	CEC (meq/100g)
Kaolinite	1-3
Halloysite 2H ₂ O	5-10
Illite	10-40
Chlorite	10-40
Montmorillonite	80-150
Vermiculite	100-150
Sépiolite-Attapulгите	20-30

I.6.3 Surface spécifique :

La surface spécifique d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant ; représente la surface totale (A_s) par unité de masse (M) et on l'exprime généralement en m^2/g :

$$S_s = A_s/M \text{ (m}^2/g \text{) [9].}$$

Elle se compose à la fois d'une surface externe et d'autre interne. La surface externe est constituée par des parois de mésopores et de macropores ainsi que par une surface non poreuse. La surface interne correspond uniquement à la surface des parois des micropores. Cette distinction vient du fait que, en raison de la proximité des parois, de multiples interactions peuvent se produire entre une molécule et l'adsorbant et l'adsorption est donc beaucoup plus forte sur la surface externe [14].

Le tableau suivant présente la valeur de la surface spécifique de quelques familles d'argiles :

Chapitre I : Généralités sur les argiles

Tableau I.3 : Valeur de la surface spécifique de quelques familles d'argiles [24].

Argile	Surface interne <i>m²/g</i>	Surface externe <i>m²/g</i>	Surface totale <i>m²/g</i>
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30
Smectites	750	50	800
Chlorite	0	15	15
Vermiculite	750	1	751

I.6.4 Capacité de gonflement et d'adsorption :

En général, toutes les argiles ont la capacité de former facilement des complexes lamellaires en insérant des molécules d'eau ou organiques dans leur espace interfoliaire. Ce processus est appelé gonflement et le degré de gonflement, ou d'hydratation, varie d'une famille d'argiles à une autre [15].

Les smectites, les vermiculites et les minéraux interstratifiés sont des exemples d'argiles qui ont une capacité d'expansion bien plus importante que les autres espèces d'argiles. L'absorption d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température ainsi que de l'humidité relative (pression de vapeur d'eau) de l'air. Plus l'air est humide, plus l'argile peut absorber d'eau jusqu'à sa limite de saturation. La plupart des phyllosilicates qui ont de telles propriétés de gonflement sont classés dans la famille des smectites [23].

Chapitre I : Généralités sur les argiles

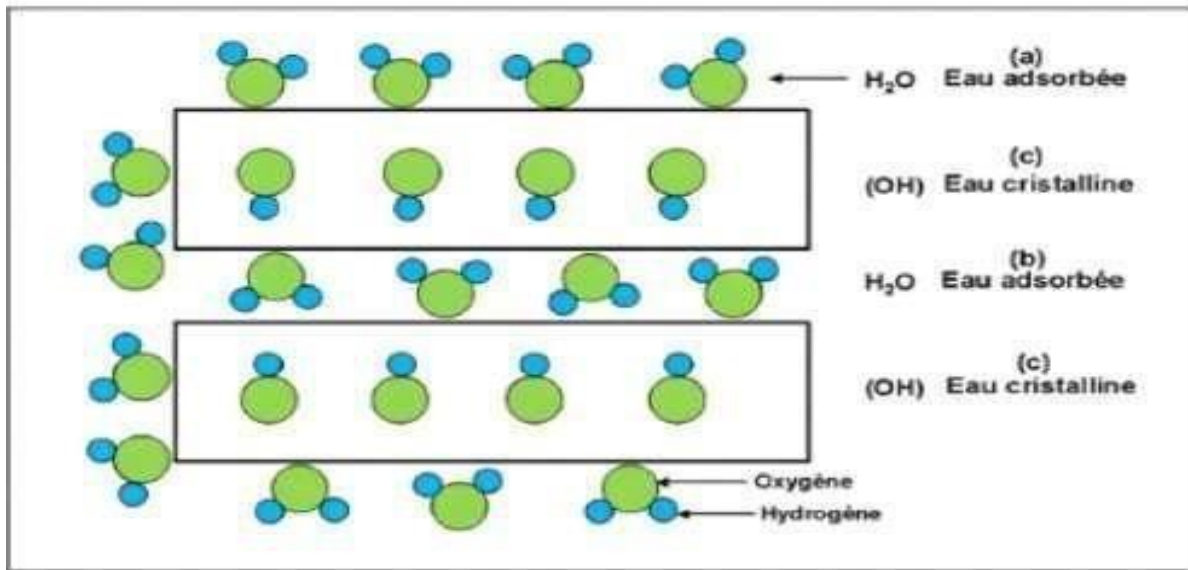


Figure I.12 Localisation de l'eau dans les particules argileuses, (a) molécules d'eau adsorbées sur la surface d'argile, (b) molécule d'eau associées avec les cations dans l'espace interfoliaire, (c) eau « cristalline » sous forme d'hydroxyles qui par déshydroxylation forme des molécules d'eau [23].

I.7 La bentonite :

Le type d'argile faisant l'objet de ce travail est connue sous le nom de la bentonite. Il s'agit généralement d'une poudre minérale constituée essentiellement de la montmorillonite. Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes. Elles sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés [16].

I.7.1 Définition :

La bentonite est une roche argileuse, croquante, tendre et lisse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et des impuretés qui lui sont étroitement associés. Elle est de couleur blanche, grise ou légèrement jaune, et possède les propriétés d'échange ionique, de gonflement et de capacité d'adsorption très élevées [17].

Par définition, les bentonites sont des matériaux argileux (aluminosilicates hydratés) composés principalement de montmorillonite. Ces minéraux argileux sont constitués par l'accumulation de feuillets élémentaires, entre ces feuillets se trouvent des cations échangeable essentiellement du Ca ou Na. Par ailleurs les bentonites présentent les propriétés d'hydratation les plus développées, d'où leur qualificatif d'argiles gonflantes [17].

Chapitre I : Généralités sur les argiles

I.7.2 Origine :

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, appartenant principalement au groupe de smectite. Les roches argileuses qui en résultent appelées communément « bentonite » ; d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis).

Contenant plus de 75 % de montmorillonite; cette dernière a été découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de Vienne (France) [18].

En Algérie, les plus importants gisements notamment sur le plan économique, gisements de bentonite les plus importants économiquement situent à l'ouest du pays. Il convient de noter en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [18].

I.7.3 Structure :

La montmorillonite est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllosilicates de type 2:1 (famille de smectites) dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale, des cations échangeables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+) situés principalement entre les couches silicates; ces cations ne font pas partie de la structure et garde une certaine mobilité [19].

Sa formule chimique générale : $(\text{Na}, \text{Ca}) (\text{Al}, \text{Mg})_6 (\text{Si}_4 \text{O}_{10})_3 (\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

On en trouve de nombreuses variétés chimiques ou le Mg est remplacé par différents cation divalent tels que : Fe, Mn, Cr [17].

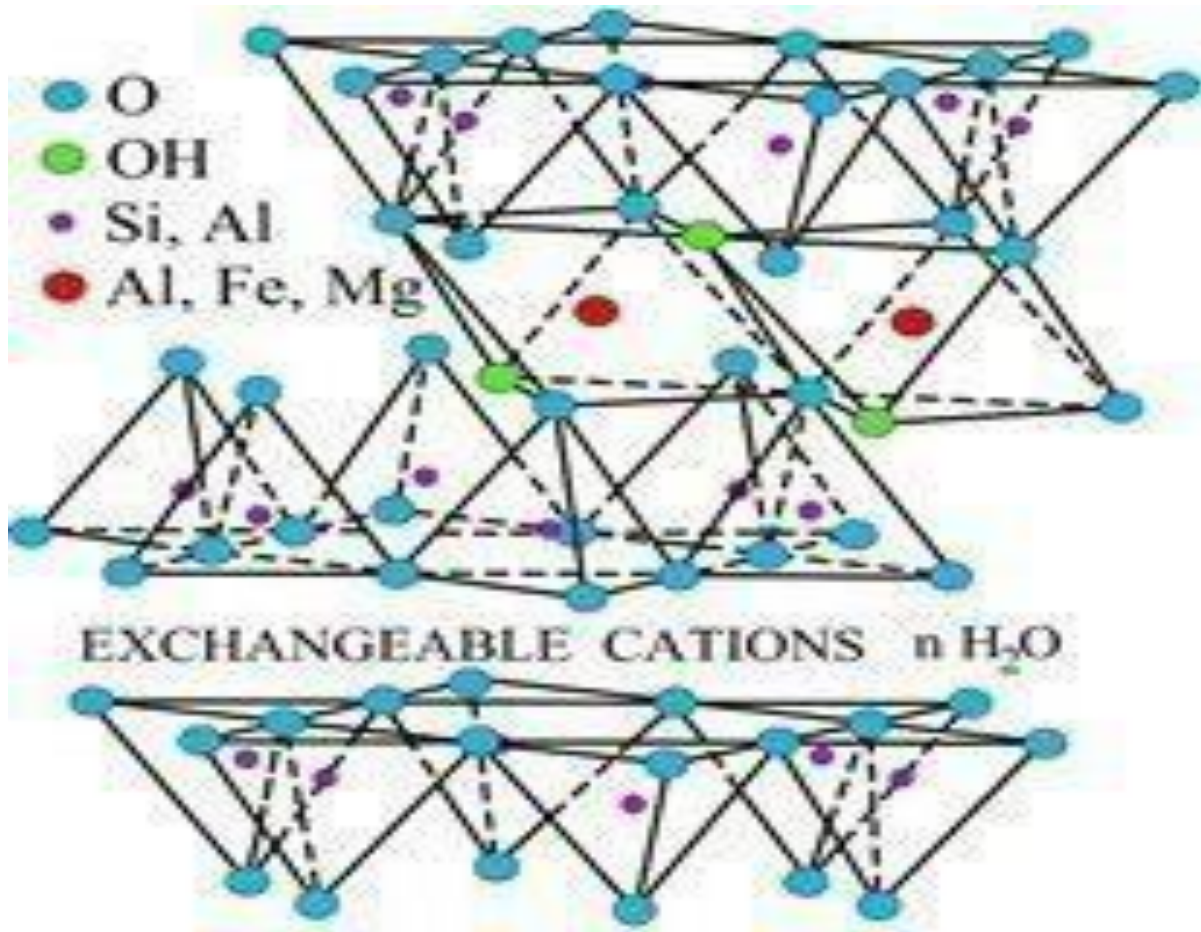


Figure I.13 : Structure de la montmorillonite [19].

I.7.4 Types de bentonite :

On distingue deux types de bentonites par rapport à leur capacité de retenir de molécules organiques [20] :

- ❖ Bentonite naturelle.
- ❖ Bentonite activée.

I.7.4.1 Bentonite naturelle :

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe deux types de bentonites à l'état naturel [21] :

- ❖ **Les bentonites sodiques** : où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont une capacité de gonflement et d'adsorption élevées [20].
- ❖ **Les bentonites calciques** : où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques [20].

Chapitre I : Généralités sur les argiles

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80 -90 °C, sont simplement broyés avant leur commercialisation [20].

I.7.4.2 Bentonite activée :

Afin de perfectionner les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, celles-ci sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont similaires ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et de la teneur en magnésium, calcium et sodium [21].

Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont une gamme de couleurs très diversifiée, du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour le reste [21].

I.7.5 Caractéristiques de bentonite :

La bentonite possède des propriétés particulières qui la distinguent des autres minéraux argileux et qui sont :

- La faible adhérence entre les couches rend le matériau facile à séparer en feuillets distincts, ce qui se produit naturellement en présence d'eau (ce qui entraîne une grande dispersion). Si aucun clivage ne se produit, l'eau et ses ions peuvent pénétrer entre les feuillets et les faire s'écarter, ce qui est une caractéristique spécifique de ce matériau, appelée gonflement [25].
- Étant donné la grande dispersion, la surface du matériau présente une réactivité élevée, notamment envers les ions OH⁻ [25].
- Les suspensions de bentonite finement divisées sont très réactives en fonction du pH, ainsi que de la nature et de la concentration des électrolytes, et présentent de nombreuses propriétés des suspensions colloïdales [25].
- Les cations adsorbés à la surface des feuillets ont des caractéristiques spécifiques, car ils peuvent être remplacés par d'autres cations lors d'une réaction d'échange d'ions entre deux sels. Cette réaction est en réalité réversible et obéit à toutes les lois classiques de l'équilibre chimique, telles que les lois d'action de masse et les lois de déplacement d'équilibre [25].

I.8 Utilisations des argiles :

Le tableau ci-dessous montre l'importance de l'argile et leurs applications et utilisations dans différents secteurs :

Chapitre I : Généralités sur les argiles

Tableau I.4 : Les principales utilisations de l'argile [22].

Secteurs d'utilisation	Exemples d'application
Industrie de forage	Liant et enrobage du forage Ingrédient minéral du forage
Industrie alimentaire	Clarification et purification des vins Décoloration des huiles
Industrie pharmaceutique et Cosmétique	Liant des pommades Adsorbant de matières pharmaceutiques
Industrie des colorants	Vernis et lutte thixotropie
Industrie chimique	Support des pesticides
Engrais	Additif d'engrais
Production végétale	Amélioration du rendement de sol
Matériaux de construction	Ingrédient du ciment
Pétrochimie	Catalyseur dans le raffinage du pétrole et leslubrifiants
Industrie des papiers	Papier pour l'impression et production spéciale

Chapitre I : Généralités sur les argiles

I.9 Conclusion :

En conclusion, les argiles sont des matériaux extrêmement utiles et polyvalents dans de nombreuses applications industrielles et scientifiques. Leur structure unique en couches leur confère des propriétés mécaniques et physico-chimiques remarquables, telles que la capacité d'adsorption, le gonflement, et la capacité d'échange cationique.

Au cours de ce chapitre, On a évoqué leurs propriétés physico-chimiques et leur structure cristalline, en prenant l'exemple de la bentonite. En outre, on à fait allusion aux applications variées des argiles dans divers domaines, tels que l'industrie pétrolière, la médecine et la cosmétique. Signalons enfin que les argiles peuvent être modifiées pour améliorer ou ajuster leurs propriétés en fonction des besoins spécifiques de chaque application.

Chapitre I : Généralités sur les argiles

Références bibliographiques

- [1] F. Nacereddine. Étude spectrométrique de la matière argileuse de la région de Hammam Boughrara. Université Abou Bakr Belkaid - Tlemcen. 2017.
- [2] B. Hadda. Synthèse et Caractérisation des Molécules Hétérocycliques par voie catalytique. Université Ziane Achour - Djelfa. 2021.
- [3] H. Safia, A. Wassila. Organo-modification d'une bentonite par des liquides ioniques, étude par spectroscopie infrarouge et diélectrique. Université Dr Moulay Tahar - Saida. 2017.
- [4] F. Salles. Hydratation des argiles gonflantes : séquence d'hydratation multi-échelle et détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques. Université Paris VI. 2006
- [5] B. Leila, A. Lydia, Etude cinétique et thermodynamique de procédé d'adsorption du NET sur l'argile et modélisation pour une surface e réponse. Université A. Mira - Bejaïa. 2017
- [6] P. Pialy, Étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité. Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces. École doctorale Science – Technologie – Santé, 2009.
- [7] B. Adel, Étude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères: Effets de l'ajout de polymères, Université de Biskra, 2006.
- [8] B. Zohra, Récupération de métaux lourds par l'argile de maghnia modifiée : cas du cuivre et du plomb, Université d'Oran, 2006.
- [9] B. Hanifa, H. Kanza, Adsorption de cuivre en milieu aqueux par le kaolin DD, Université larbi ben m'hidi - Oum El Bouaghi, 2020.
- [10] A. El Hachmi, Argile et minéraux argileux : propriétés physico-chimiques et propriétés colloïdes, Université de Tétouan, 2013.
- [11] G. Hassiba, Élimination des ions Cu^{2+} des solutions aqueuses par adsorption sur une argile locale, Université larbi ben m'hidi - Oum El Bouaghi, 2019.
- [12] M. Hakima, T. Souad, Adsorption du NET sur une argile acidifiée dans un réacteur batch : Equilibres, cinétique et optimisation par les plans d'expériences, Université A. Mira - Béjaïa, 2014.
- [13] D. Sylvain, Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la matière Organique pétrolière, Université d'Orléans, 2007.

Chapitre I : Généralités sur les argiles

- [14] J. Wakim, Influence des solutions aqueuse sur le comportement mécanique des roches argileuses, Thèse de doctorat de l'école nationale supérieure des mines de Paris - France, 2005.
- [15] B. Velde., Origin and mineralogy of clays, Clays and the environment, Springer, P8-41, 1995.
- [16] B. Imane, H. Leila, Élimination Par Photodégradation De La Rhodamine B Sur Des Films À Base De Polymère/argile Organophile/photosensibilisateur (Bleu De Méthylène), Université Saad Dahleb - Blida, 2018.
- [17] I. Aristide, Étude géologique et valorisation du gisement de bentonite des carrières Roussel I et Dar M'barek I, (Hammam Boughrara, Maghnia, Tlemcen), Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2017.
- [18] B. Abir, M. Sarah, Synthèse Et Caractérisation D'un (nano) Composite Polyacrylamide/Bentonite Modifiée. Application À La Rétention Du Phénol, Université Saad Dahleb Blida, 2020.
- [19] F. Bouazza, Élimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, mémoire de magistère, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, 2012.
- [20] B. Nabil, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire magister, Université 20 Aout 55 - Skikda, (2007).
- [21] Z. Yassine, A. Hanane, Influence du pH sur la modification de la bentonite de Maghnia et application pour l'élimination du colorant jaune viocryl, Université A. Mira Bejaia, 2015.
- [22] F. Derrouche, Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales, Université M'Hamed Bougara Boumerdes, 2007.
- [23] M. Tatiana, « Matière première argileuses du Sénégal : caractéristique et applications aux produits céramiques de grande diffusion », Thèse de doctorat, Ecole Doctorale Sciences, Technologies et Ingénierie (ED-STI), 2016.
- [24] B. Yassine., « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », Thèse de doctorat, Université De Nice, 2016.
- [25] Lahodny S., Khalaf H., Some considerations of the influence of source claymaterial and synthesis conditions of the properties of Al-pillaredclays, Application. Clay Science., 8, 405-415. (1994),

Chapitre II

Les polymères

Chapitre II : Les polymères

II.1 Introduction :

Les polymères, également appelés macromolécules, sont des molécules géantes qui jouent un rôle crucial dans notre existence. Ils sont des composants chimiques essentiels dans notre corps, tels que les protéines et les poly(acides nucléiques), dans les plantes, comme l'amidon et la cellulose, et dans notre vie quotidienne, comme les fibres, les plastiques et les élastomères [1].

Depuis les temps anciens, les êtres humains ont utilisé des polymères naturels pour fabriquer des armes, des outils, des vêtements et des abris. Les exemples de polymères naturels incluent des matériaux tels que le bois, le caoutchouc, la laine, le coton, la soie, le cuir et le papier. Aujourd'hui, cette liste s'est considérablement élargie grâce à l'ajout de centaines de polymères synthétiques, connus habituellement sous le nom de plastiques [2].

Les polymères sont des matériaux largement utilisés dans de nombreuses industries en raison de leur polyvalence, de leur faible coût, de leur légèreté et de leur facilité de mise en forme. Cependant, les propriétés des polymères peuvent varier considérablement en fonction de leur structure chimique, de leur méthode de fabrication et des conditions environnementales auxquelles ils sont soumis [2].

Les propriétés mécaniques et chimiques des différents polymères sont souvent des facteurs clés pour déterminer leur utilisation. Lors de la production de nombreuses pièces mécaniques, il est crucial de connaître les valeurs de certaines propriétés mécaniques telles que le seuil de plasticité, la ductilité et la résistance aux chocs. Comprendre comment les polymères se comportent au seuil est essentiel non seulement pour la conception, mais aussi pour les procédés de mise en forme utilisés pour façonner ces solides en différentes formes de pièces [2].

II.2 Définition :

II.2.1 Polymère :

Le terme « polymère » est dérivé du grec « poly », signifiant « plusieurs », et « meros », signifiant « parties » ou « unités ». En effet, un matériau macromoléculaire ou un polymère est constitué de longues chaînes où les unités de répétition appelées monomères sont toutes de même nature (homopolymère) ou de natures différentes (copolymère). La cohésion des atomes dans une même chaîne est assurée par des liaisons chimiques fortes, tandis que les liaisons entre les chaînes sont plus faibles. La présence de ces liaisons, à la fois fortes et faibles, confère aux matériaux polymères des propriétés physicochimiques particulières [3].

Chapitre II : Les polymères

II.2.2 Monomère :

Les monomères sont des composés qui sont constitués de molécules simples et qui peuvent réagir avec d'autres monomères pour former un polymère, qui se compose de molécules plus grandes. À l'inverse des polymères, les monomères ont une masse moléculaire relativement faible. Ils sont capables de se lier à d'autres molécules de même ou différente nature pour former le polymère [4].

II.2.3 Polymérisation :

La polymérisation est un processus chimique qui permet de synthétiser un polymère à partir de monomères. Le produit final obtenu est un polymère synthétique [5].

De manière générale, on peut distinguer deux types de réactions de polymérisation qui se différencient par leur cinétique réactionnelle :

- ❖ **La polymérisation de polyaddition** : C'est la polymérisation en chaîne dans laquelle les unités monomères sont additionnées une à une centre actif [6].
- ❖ **La polymérisation de polycondensation** : fournissent un ensemble de molécules dotées de nouvelles propriétés et à et une grande valeur ajoutée, telles que des matériaux à haute résistance thermique ou chimique, des fibres à haute ténacité, ou encore des mousses rigides à porosité contrôlée. [6].

II.2.4 Degré de polymérisation :

En général, la réaction de polymérisation est aléatoire, et son degré de polymérisation correspond au nombre de motifs monomères qui la constituent [6].

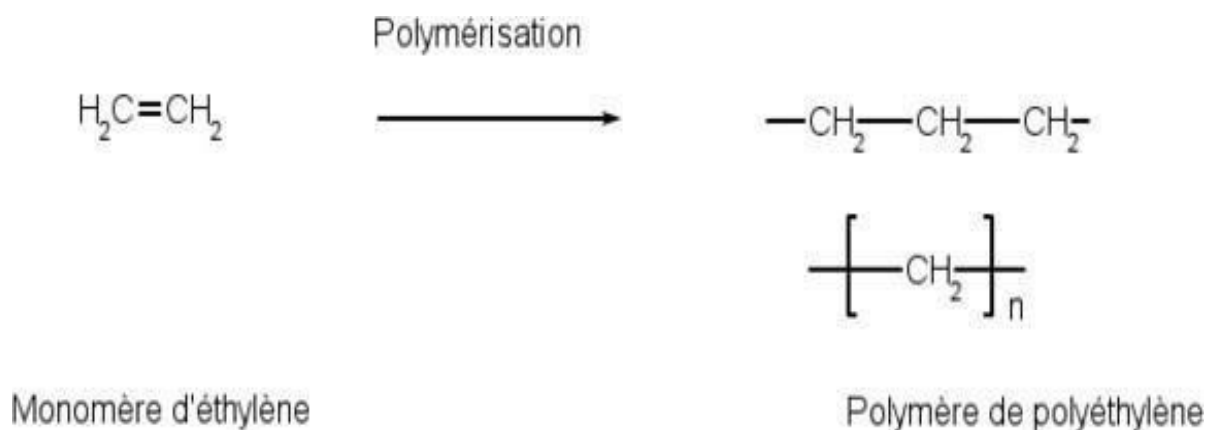


Figure II.1 : la formation de polyéthylène par polymérisation des monomères de l'éthylène [3]

Chapitre II : Les polymères

Exemples de quelques polymères sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.1 : Présentation de quelques polymères courants [3].

Nom Sigle	Monomères	Unité constitutive
Polyéthylène PE	Éthylène $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Polypropylène PP	Propylène $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $ $ CH_3
Poly(chlorure de vinyle) PVC	chlorure de vinyle $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $ $ Cl
Polystyrène PS	Styrène $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $ $ C_6H_5
Polyamide 6-6 PA6-6	acide adipique $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ hexaméthylène diamine $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$ $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$
Poly(téréphtalate d'éthylène) PET	acide téréphtalique $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ éthylène glycol $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$

II.3 Classification des polymères :

Il est possible de classer les polymères selon plusieurs critères qui ne s'excluent pas les uns des autres :

II.3.1 Selon l'origine :

On peut les classer en trois catégories :

- ❖ **Les polymères naturels** : sont proviennent des règnes végétal et animal. On peut cependant citer les polysaccharides (tels que la cellulose et l'amidon), les protéines (comme

Chapitre II : Les polymères

la laine et la soie) et le caoutchouc naturel sont des exemples de polymères d'origine biologique [7].

- ❖ **Les polymères artificiels** : sont créés par une modification chimique de polymères naturels, ce qui permet de changer certaines de leurs propriétés. Certains exemples de ces polymères incluent les esters, la cellulose modifiée et l'acétate de cellulose, qui ont toujours été économiquement importants [7].
- ❖ **Les polymères synthétiques** : sont entièrement issus du génie de l'homme, et obtenus à partir de molécules de monomères qui subissent à une réaction de polymérisation. [7].

II.3.2 Selon la dimensionnalité :

Cette classification est extrêmement importante puisque elle affecte considérablement toutes leurs propriétés des systèmes macromoléculaires, notamment les propriétés mécaniques. On peut donc les regrouper en trois catégories distinctes :

- ❖ **Polymères linéaires ou monodimensionnels** : pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est composée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomères. Cette catégorie de polymères est caractérisée par sa dimensionnalité unidimensionnelle [8].



Figure II.2 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire [8].

- ❖ **Polymères bidimensionnels ou ramifiés** : Ils se présentent sous la forme de feuilles plates d'une épaisseur similaire à celle des molécules simples.

Chapitre II : Les polymères

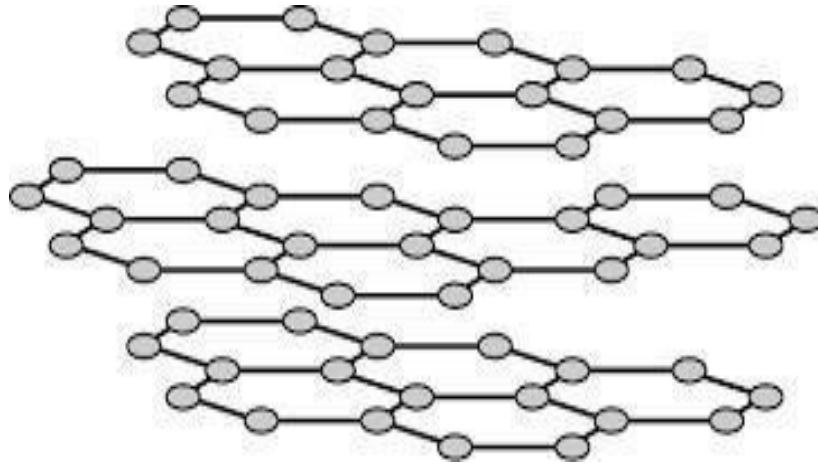


Figure II.3 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel (carbone graphite) [8].

- ❖ **Polymères tridimensionnels ou réticulés** : résultant de polymérisation de monomères avec une valence moyenne supérieure à deux, ou par la réticulation d'un polymère linéaire par des voies physiques ou chimiques. Ces polymères ont une dimension moléculaire considérée comme infinie, car toutes les unités monomères qui les composent sont liées de manière covalente pour former une seule macromolécule [8].

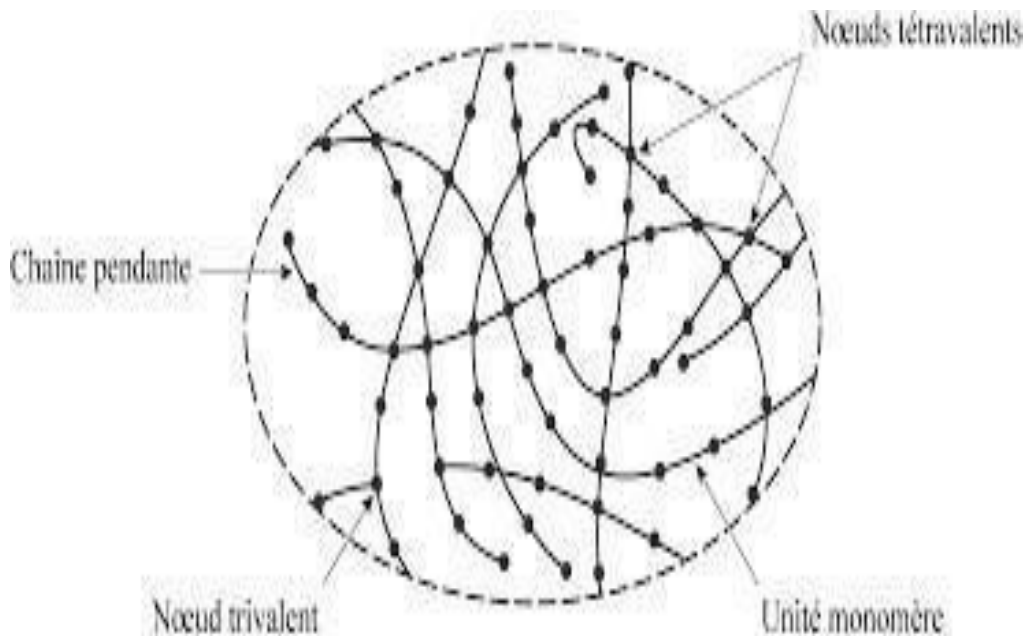


Figure II.4 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel [8].

Chapitre II : Les polymères

II.3.3 Selon la structure chimique :

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

- ❖ **Les homopolymères** : sont des polymères composés d'une seule unité monomère répétée de manière linéaire pour former une chaîne longue. Les propriétés mécaniques, optiques et d'écoulement à l'état fondu de ces homopolymères sont dues à la structure chimique des monomères et la longueur de la chaîne résultante [9].
- ❖ **Les copolymères** : ils possèdent plusieurs types d'unités monomères, contrairement aux homopolymères qui ne possèdent qu'un seul types d'unité. Les copolymères peuvent être classés en différentes familles, telles que les copolymères statiques, alternés, séquencés, et greffés [9].

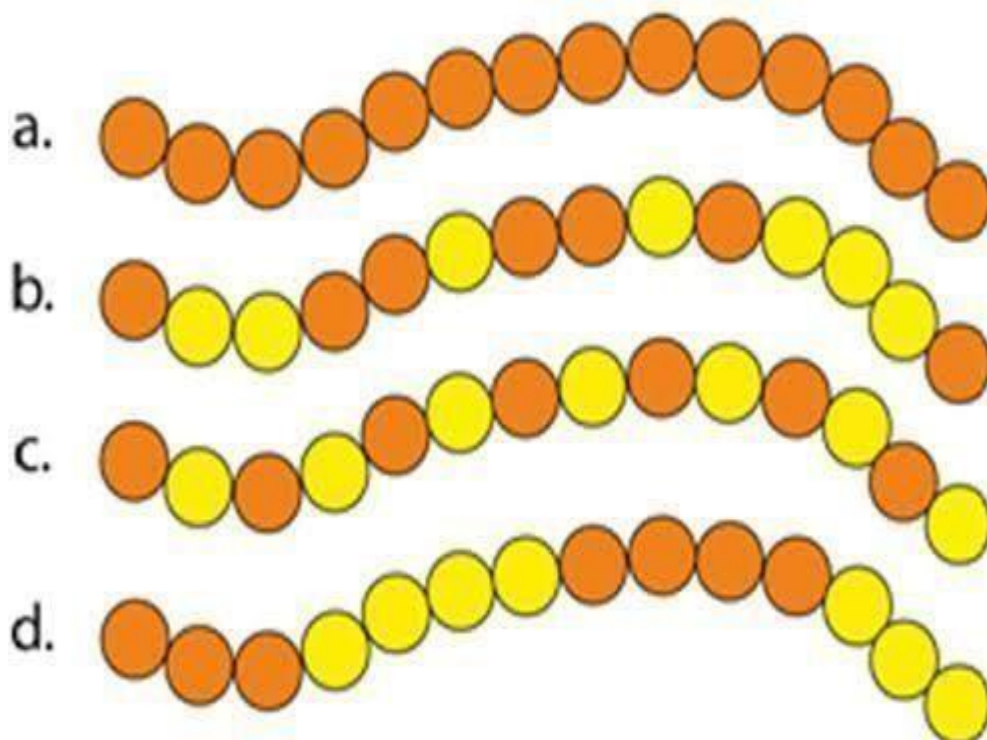


Figure II.5 : a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. copolymère alterné, d. copolymère séquencé [10].

Chapitre II : Les polymères

II.3.4 Selon le comportement thermique :

L'une des caractéristiques mise en cause est l'effet de l'augmentation de la température, ainsi que le comportement élastique. En conséquence, trois grandes familles de polymères sont distinguées : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

❖ Les polymères thermoplastiques :

Ils sont aussi appelés thermoplastes, constitués de chaînes plus ou moins linéaires liées entre elles par des forces de Van der Waals. Ils sont malléables et fusibles à température élevée. Parmi les exemples courants, on peut citer le polyéthylène, le plexiglas, les textiles en nylon. Lorsqu'ils sont chauffés, ces plastiques fondent, se vaporisent et brûlent [11].

❖ Les polymères thermodurcissables :

Ils se solidifient à des températures élevées et conservent leur forme même lorsque la température diminue. Les polyuréthanes et les résines phénoliques sont parmi les plus couramment utilisés. Contrairement aux thermoplastiques, ces plastiques ne fondent pas lorsqu'ils sont exposés à la chaleur, mais se décomposent en produisant des gaz volatils accompagnés de résidus carbonisés [12].

❖ Les élastomères :

Sont des polymères linéaires ou ramifiés qui subissent une transformation appelée vulcanisation pour former un réseau tridimensionnel faiblement réticulé, qui est infusible et insoluble. Contrairement aux thermodurcissables, les élastomères possèdent une propriété d'élasticité caoutchouteuse, qui leur permet de subir de très grandes déformations réversibles sous l'effet de contraintes mécaniques. [13].

II.3.5 Selon leur domaine d'application :

On peut toutefois classer les polymères en trois grandes catégories :

❖ Les polymères de grande diffusion :

Sont largement utilisés au quotidien. Le polyéthylène, le polystyrène, le polychlorure de vinyle et quelques autres sont à classer dans cette catégorie ; ils présentent une importance économique considérable [14].

Chapitre II : Les polymères

❖ Les polymères techniques :

sont des matériaux dotés de propriétés mécaniques exceptionnelles qui les rendent de plus en plus utilisés pour remplacer les matériaux traditionnels tels que les métaux ou les céramiques dans de nombreuses applications. Les polyamides et les polyacétals font partie de cette catégorie de polymères [14].

❖ Les polymères spéciaux :

Possèdent des propriétés spécifiques qui induisent leur utilisation pour des applications particulières. Cette catégorie englobe les polymères conducteurs, photo-actifs, thermostables, adhésifs, et bien d'autres [14].

II.4 Structure macromoléculaire des polymères :

❖ **Polymère cristallin** : Les propriétés d'un polymère peuvent varier en fonction de la disposition moléculaire, ce qui peut conduire à différentes structures cristallines. On parle alors de polymères cristallins, qui présentent des propriétés spécifiques en fonction de leur arrangement moléculaire [15].

❖ **Polymère semi-cristallin** : Ces polymères ne sont pas tous complètement cristallins, mais plutôt semi-cristallins car ils présentent un certain degré d'ordre cristallin ainsi que des régions amorphes. Lorsqu'une cristallisation se produit, les molécules s'organisent en lamelles cristallines où elles sont étroitement liées les unes aux autres avec une disposition ordonnée [15].

❖ **Polymère amorphe** : l'état amorphe est caractérisé par l'absence d'une structure ordonnée à grande distance, résultant de la disposition aléatoire des chaînes individuelles. Contrairement aux polymères cristallins, il n'y a pas de distance constante entre les macromolécules et aucune régularité dans leur arrangement et leur orientation. Les macromolécules dans la conformation d'une pelote statistique peuvent s'entrelacer, s'enchevêtrer et créer des nœuds chimiques (réticulation) à certains endroits, en fonction des conditions auxquelles elles sont soumises [15].

II.5 Polymères homogènes et hétérogènes :

II.5.1 Polymères homogènes :

On peut considérer qu'un matériau polymère est homogène lorsque ses propriétés sont identiques à grande échelle, c'est-à-dire que toute différence de propriétés entre les différentes macromolécules qui le constituent ne se manifeste pas à l'échelle macroscopique. Cela ne signifie pas nécessairement que le matériau se trouve dans un seul état physique (vitreux, caoutchouteux ou fondu) [16].

Chapitre II : Les polymères

II.5.2 Polymères hétérogènes :

Les matériaux polymères hétérogènes se composent d'au moins deux éléments organiques distincts d'un point de vue chimique, dont au moins l'un est un matériau polymère qui garantit la cohérence du système. Ces composants sont unis les uns aux autres soit chimiquement, soit physiquement [16].

II.6 Propriétés des polymères :

II.6.1 Propriétés chimiques :

Le comportement chimique d'un matériau dépend largement de la nature chimique de la partie polymère, ainsi que de son exposition aux agents extérieurs. Les produits chimiques peuvent affecter le matériau, tout comme le comportement au feu qui peut constituer une attaque chimique à température élevée. Cependant, les réactifs utilisés comme solvants peuvent également agir comme des agents d'attaque chimique, et les liaisons chimiques peuvent être dégradées sous l'action d'acides à température élevée [6].

II.6.2 Propriétés physiques :

Les propriétés physiques des matériaux polymères sont en partie une combinaison de celles de leurs composants lorsqu'il s'agit de la masse volumique ou de la reprise d'humidité. Cependant, en général, ces matériaux sont souvent hétérogènes, ce qui rend impossible de prédire leurs propriétés à partir de celles de leurs composants. Il n'existe pas de règle d'addition applicable pour le reste des propriétés physiques des polymères [17].

Il convient de souligner tout d'abord qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe de nombreux alliages métalliques. Une des caractéristiques physiques générales des polymères est leur masse volumique peu élevée, ce qui a grandement contribué à leur popularité. La légèreté des polymères est sans aucun doute l'une des qualités les plus appréciées, car elle facilite leur utilisation dans une variété de domaines. En fait, certains polymères ont une résistance à la traction/masse volumique supérieure à celle de certains matériaux métalliques. Cette faible masse volumique des plastiques est due au poids atomique faible des principaux atomes de leurs chaînes, principalement l'hydrogène et le carbone.[17].

II.6.3 Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques d'un polymère sont influencées par sa température expérimentale par rapport à ses températures caractéristiques, telles que la température de fusion et la température de

Chapitre II : Les polymères

transition vitreuse. En règle générale, le traitement du polymère est effectué à température ambiante [18].

En outre la température, la vitesse de déformation joue également un rôle important dans les propriétés mécaniques des matériaux. Pour un matériau donné, l'augmentation de la température peut entraîner une transition d'un comportement fragile à un comportement ductile [18].

II.6.4 Propriétés thermiques :

Les propriétés thermiques des polymères, comme celles des métaux, sont liées à leur conductivité thermique ainsi qu'à leur coefficient de dilatation linéique, qui dépend du type de liaisons impliquées dans la cohésion des atomes ou des molécules du matériau. Ces propriétés sont inversement proportionnelles à l'intensité des liaisons et à la cohésion du polymère, qui est faible en raison de la faible intensité des liaisons. Dans le cas d'un polymère amorphe, ramifié ou réticulé, les macromolécules ont peu de points de contact, ce qui réduit la cohésion totale du matériau [19].

II.7 Applications des polymères :

Tableau II.2 Les domaines d'application des polymères [20].

Domaines	Exemples
Le secteur de la construction	Les portes, conduites d'eau et l'assainissement, peinture des murs des plan chaires et des plafonds, revêtement du sol.
Industrie de l'emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boîtes aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo.
Médecine et santé	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, Seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie
Matériel électrique et électronique et des communications	Tension d'isolement, isolation, laveuses, ordinateurs et les caméras, Radio et télévision, téléphone.
Industrie automobile	Système vitre claire, Tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, Façades de téléviseurs, gainage de câbles.
Industrie textile	Vêtement, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, skai, similicuir, non tissés.
Industrie chimique	Tuyauterie, cuves, revêtements
Le domaine alimentaire	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs, casiers)...

Chapitre II : Les polymères

Le matériel de maison	Meuble, vaisselle, accessoires...
Sports-loisirs	Certaines parties des bâtiments, des avions et des bateaux, DVD, bandes magnétiques, Files de pêche et les cordons utilisés, piscines, coques de bateaux.

II.8 Les polyoxazolines :

Les POX sont des polymères de type polyamide dont la formule chimique générale est illustrée dans la Figure (II.6). Ils ont été synthétisés pour la première fois dans les années 1960 par polymérisation de la 2-R-2-oxazoline [21].

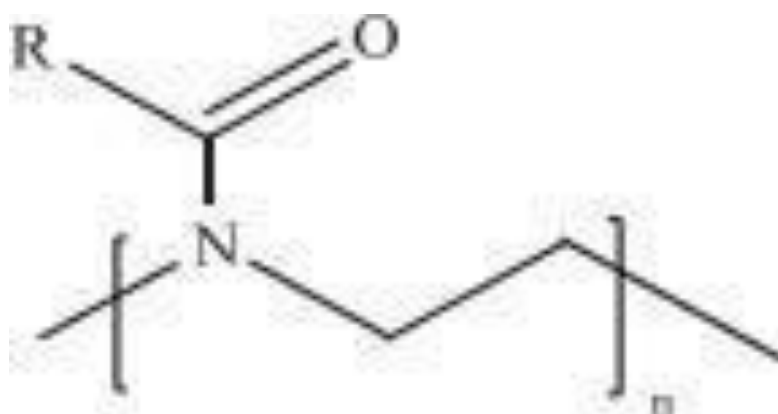


Figure II.6 : Formule chimique générale des polyoxazolines [21].

Cette famille est principalement représentée par les polyoxazolines à chaînes latérales alkyles [22] (R= 2-méthyl, 2-éthyl-, 2-n-butyl, 2-n-propyl , 2-(pent-4-ynyl) ...) [23] [24] et les groupements aromatiques [25]. Le groupement R peut posséder un grand nombre de fonctions chimiques.

Les propriétés physico-chimiques des POX sont influencées par le groupement R présent dans leur structure. En particulier, la capacité d'hydratation des groupements amide est inversement proportionnelle à la longueur de la chaîne latérale. Par conséquent, les POX avec des chaînes latérales courtes, comme la poly(2-méthyl-2-oxazoline) (PMeOX) et la poly(2-éthyl-2-oxazoline) (PEOX), présentent une bonne hydratation des groupements amide et sont facilement solubles dans l'eau [26] [27]

En revanche, les POX tels que la PPhOX, la PBuOX et la PnOX sont insolubles. De plus, la PMeOX ne présente pas de LCST (Lower Critical Solution Temperature), c'est-à-dire une température à partir de laquelle une solution de polymère présente une séparation de phase à haute

Chapitre II : Les polymères

température. Par contre, le PEtOx et la PPOx ont une LCST d'environ 70°C et 25°C respectivement. Ainsi, plus la chaîne latérale est longue, plus la valeur de la LCST diminue. Il est à noter que l'hydrophilie des POX est inversement proportionnelle à la longueur de la chaîne latérale. Les chaînes latérales courtes, comme celles de la PMeOX et de la PEOX, permettent une hydratation efficace des groupements amide [28] [29].

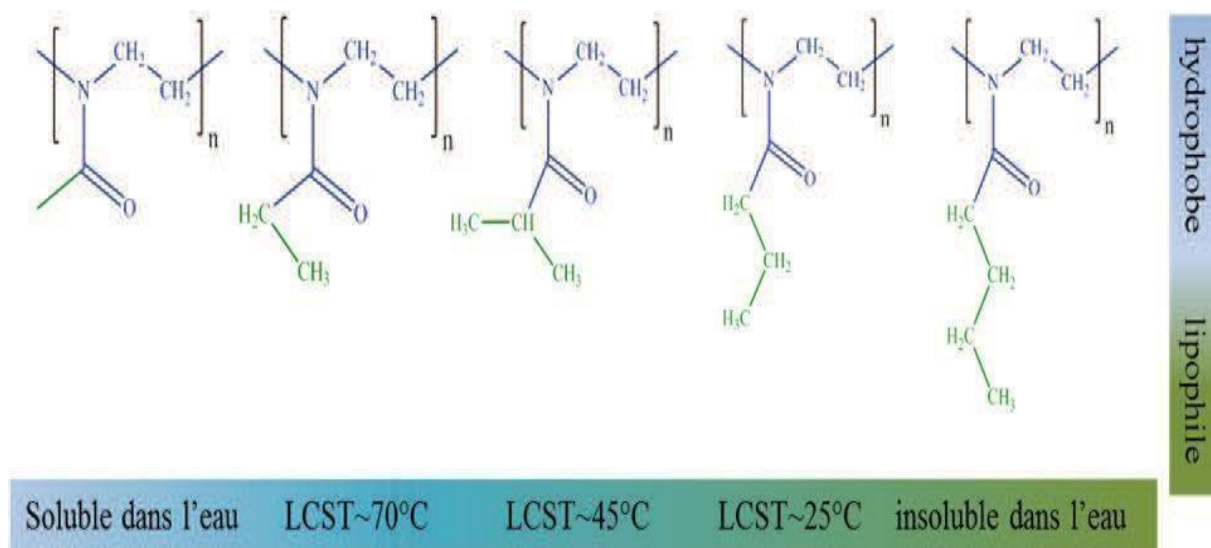


Figure II.7 : Valeurs de LCST des polyoxazolines en fonction de la nature de R [30].

II.9 Poly (2-éthyl-2-oxazoline) :

Dans cette thèse, le polymère étudié est identifié sous le nom de poly(2-éthyl-2-oxazoline) abrégé en PEOX. On peut la décrire comme un polymère d'amide tertiaire qui est synthétisé à partir de la polymérisation cationique de la 2-éthyl-2-oxazoline par l'ouverture de cycle. La figure II.8 représente la structure de ce polymère.

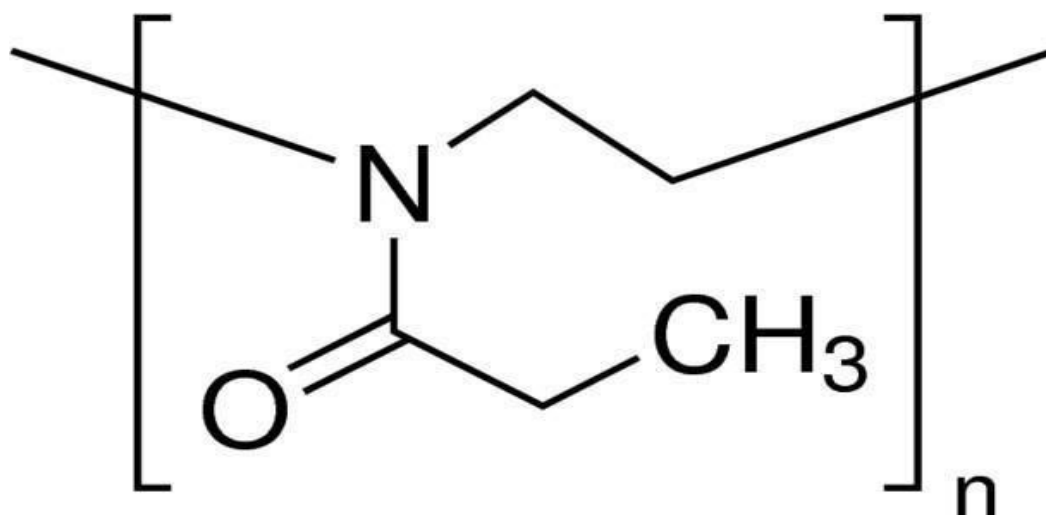


Figure II.8 : La structure moléculaire de poly (2-éthyl-2-oxazoline) (PEOX) [30].

Le PEOX présente une grande diversité de solubilité dans les solvants organiques communs tels que les alcools et les cétones. Il a également été observé qu'il adhère bien à différentes surfaces, telles que le papier d'aluminium, le nylon, le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) et le l'alcool polyvinylique (PVA) [31]. De plus, grâce à sa faible cytotoxicité et à sa caractéristique de "polymérisation vivante", le PEOX est utilisé dans diverses applications, notamment dans les dispositifs électroniques et en biomédecine pour des applications telles que l'administration de médicaments, les revêtements antisalissure, ainsi que comme monomère de copolymères en blocs [32][33].

Le PEOX peut être adopté comme matériau de revêtement en raison de sa résistance à la lumière et de sa capacité à se dissoudre [34] [35].

II.9.1 Élaboration de l'ETOX :

La 2-éthyl-2-oxazoline est obtenue à partir de :

II.9.1.1 De l'acide propionique et ses dérivés :

À une température de 200°C, les acides carboxyliques, les esters carboxyliques, les amides carboxyliques et les nitriles peuvent réagir avec des alcools 2-aminés pour former de la N-(2-hydroxy) carbamide. Cette N-(2-hydroxy) carbamide peut alors réagir à une température de 260-280°C pour se déshydrater et former de la 2-alkyl-2-oxazoline [36].

Chapitre II : Les polymères

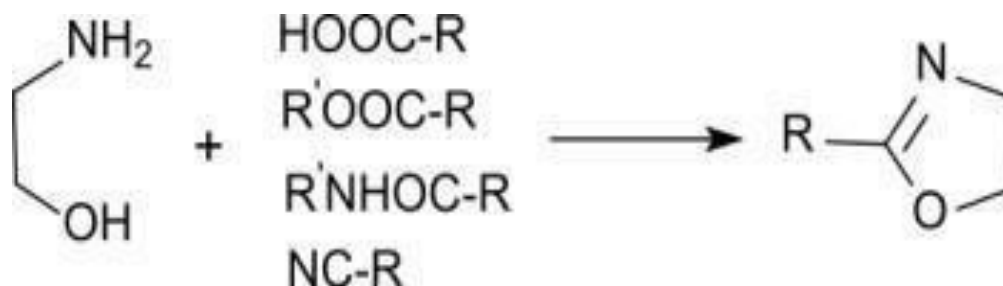


Figure II.9 : Synthèse de (2- alkyl-2- oxazoline) [36].

➤ Exemple :

Le N-(2hydroxyéthyl) propionamide est obtenu à partir d'acide propionique et d'éthanolamine avec un rendement de 74%. Ce composé peut ensuite subir une déshydratation pour produire de la 2-éthyl-2-oxazoline, avec un rendement d'environ 75% [37].

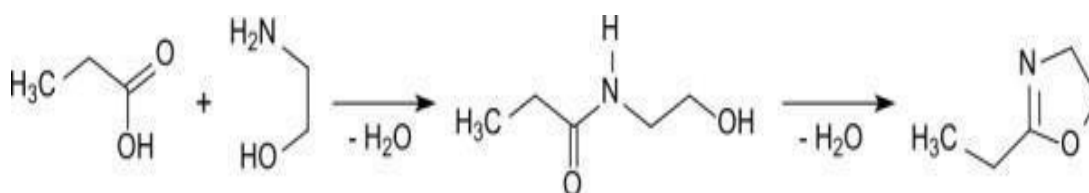


Figure II.10 : Synthèse de l'ETOX [36].

II.9.1.2 Du propanal :

En présence du réactif d'iodation 1,3-diiodo-5,5-diméthylhydantoïne (DIH) et du carbonate de potassium, le propanal réagit avec le 2-aminoéthanol dans du tert-butanol pour donner du 2-éthyl-2-oxazoline [37].

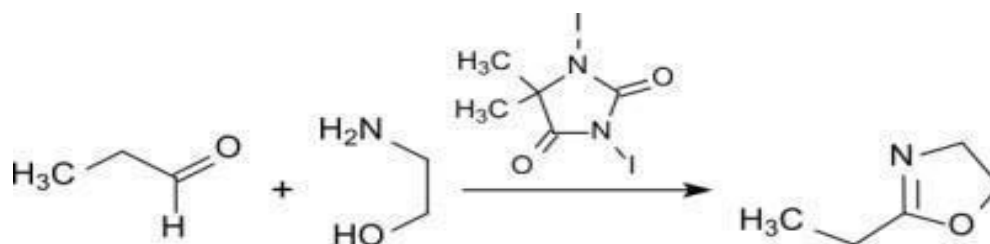


Figure II.11 : Synthèse de l'ETOX à partir le propanal [37].

Chapitre II : Les polymères

II.9.2 Synthèse de PEOX :

Pour synthétiser le poly(2-éthyl-2-oxazoline) (PEOX), on utilise la polymérisation cationique par ouverture de cycle de la 2-éthyl-2-oxazoline. Le mécanisme de cette réaction comporte trois étapes : l'initiation, la propagation et la terminaison [38].

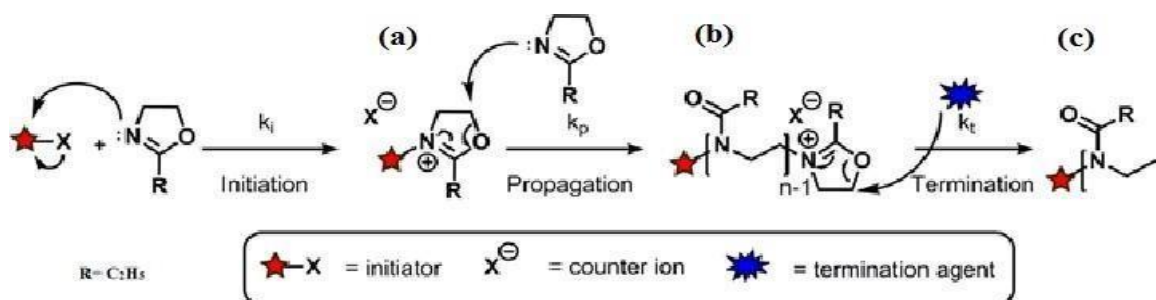


Figure II.12 : Synthèse du PEOX [38].

Pour amorcer la réaction de polymérisation, la première étape consiste en une attaque nucléophile de la paire isolée d'azote du monomère 2-oxazoline sur un initiateur électrophile, formant un cation oxazolinium. Plusieurs systèmes d'initiateurs peuvent être utilisés, notamment les sulfonâtes d'alkyle tels que le méthyl p-toluenesulfonate (MeOTs), qui est le plus couramment utilisé en raison de sa stabilité accrue, les p-nitrobenzènesulfonates (nosylates) et les triflates (trifluorométhanesulfonates) [39] [40].

Lors de l'étape de propagation, le monomère 2-éthyl-2-oxazoline attaque l'intermédiaire cationique oxazolinium (voir figure II.9b), conduisant à l'ouverture du cycle et à la formation d'un amide, tout en maintenant l'extrémité de la chaîne polymérique vivante de l'oxazolinium. Cela aboutit à la formation du squelette du poly(2-éthyl-2-oxazoline) [38].

La réaction de polymérisation du cycle 2-éthyl-2-oxazoline activé se termine par une attaque nucléophile d'un agent de terminaison ajouté sur l'extrémité de chaîne cationique vivante. Les agents de terminaison les plus couramment utilisés sont la solution méthanolique d'hydroxyde de potassium ou de sodium, car ils permettent une terminaison rapide et fiable de la réaction de polymérisation [38].

II.9.3 Applications de PEOX :

En raison de leurs propriétés physico-chimiques uniques et de leur biocompatibilité, les poly (2-éthyl-2-oxazolines) sont largement étudiés pour leur utilisation en biomédecine. Ces matériaux sont

Chapitre II : Les polymères

utilisés pour la délivrance de médicaments, de protéines, de radionucléides ou de gènes. Ils sont également utilisés pour la préparation de revêtements de surface qui résistent à l'adsorption non spécifique de protéines, de bactéries et d'organismes supérieurs, ce qui en fait un choix idéal pour les applications biomédicales [41].

De plus, le PEOX a récemment fait l'objet de nombreuses études, en particulier en ce qui concerne son utilisation dans des applications biologiques telles que les microparticules, les microsphères ou les microbilles, les capsules ou les films couche par couche, les micelles et les nanogels [42].

Des études ont également démontré que les copolymères PEOx-b-polyéthylèneimine (PEOx-b-PEI) forment des polyplexes avec l'ADN qui se désintègrent à faible pH. Cette caractéristique pourrait être exploitable pour la livraison d'ADN dans les cellules [43].

II.10 Les nanocomposites argile/polymère :

II.10.1 Définition :

Les nanocomposites argile/polymère sont des matériaux hybrides qui combinent des nanoparticules d'argile avec une matrice polymère. Ils offrent des propriétés améliorées par rapport aux matériaux polymères conventionnels en raison de la dispersion et de l'interaction des nanoparticules d'argile à l'échelle nanométrique [44].

Les nanoparticules d'argile utilisées couramment dans les nanocomposites argile/polymère sont généralement des argiles de type smectite, telles que la montmorillonite. Ces argiles sont composées de feuillets minces avec une structure cristalline en couches. Les feuillets peuvent être séparés et dispersés à l'échelle nanométrique dans une matrice polymère, ce qui entraîne la formation d'une structure en nanoréseau [44].

II.10.2 Typologie :

Il est possible d'obtenir trois types de nanocomposites en combinant des argiles avec une matrice polymère [45] :

- **Microcomposites** : le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les deux phases restent séparées et non miscibles, ce qui conduit généralement à la préservation des propriétés propres aux microcomposites [45].
- **Nanocomposites intercalés** : une ou plusieurs chaînes de polymère sont insérées entre les couches de l'argile. Cela donne lieu à une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée [45].
- **Les nanocomposites exfoliés** : sont des structures où les couches d'argile sont entièrement et uniformément dispersées dans la matrice polymère. La délamination permet de maximiser les

Chapitre II : Les polymères

interactions entre le polymère et l'argile, ce qui augmente considérablement la surface de contact et crée les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites [45].

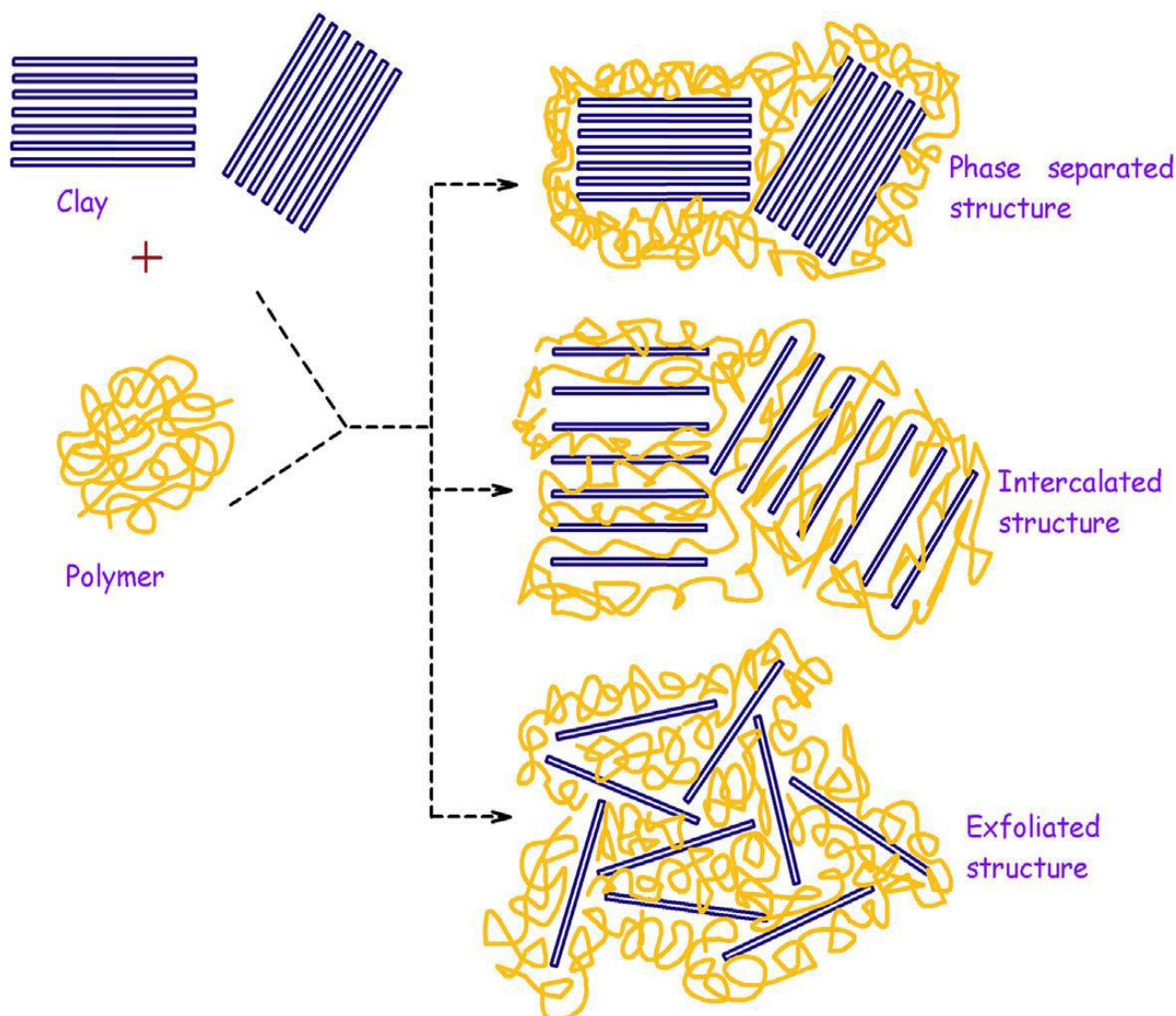


Figure. II. 13 Différents types de nanocomposites argile/polymère [46].

II.10.3 Elaboration des nanocomposites polymère/argile :

Pour réaliser des nanocomposites, on peut identifier trois principales stratégies couramment utilisées :

- 1) **Polymérisation in situ :** Cette technique implique généralement l'introduction d'une argile dans un monomère liquide ou en solution. Le monomère pénètre dans l'espace entre les feuillets de l'argile par diffusion. La réaction de polymérisation peut être initiée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également dans l'espace entre les feuillets (Figure II.14). Les chaînes polymères se forment alors dans cet espace entre les feuillets, provoquant leur écartement, ce qui entraîne une augmentation de la distance interlamellaire et éventuellement une exfoliation à la fin de la polymérisation [47] [48].

Chapitre II : Les polymères

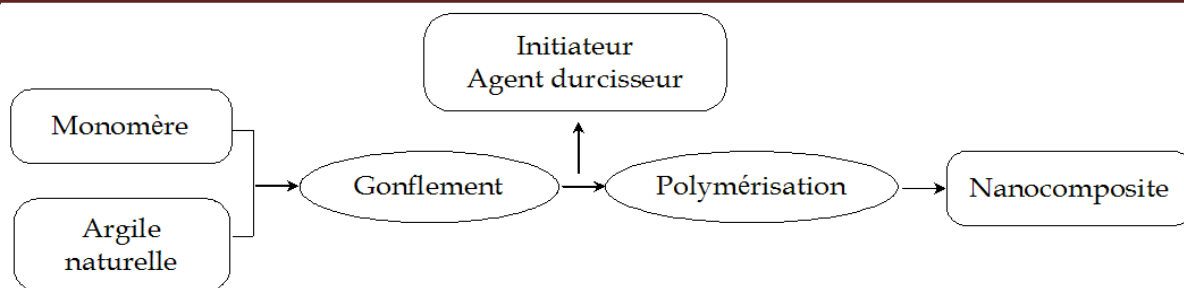


Figure II.14 : Schéma représentant la technique de polymérisation in situ [48].

- 2) **Utilisation de solvant (intercalation en solution) :** Cette technique est également connue sous le nom d'exfoliation/adsorption et se compose de trois étapes principales de synthèse (Figure II.15). Tout d'abord, l'argile est gonflée dans un solvant, puis le polymère est introduit, et enfin le solvant est évaporé. Cette technique est utilisée pour les polymères sans ou à faible polarité. Le choix du solvant est crucial car il doit être capable à la fois d'exfolier les feuillets d'argile et de solubiliser le polymère. L'utilisation de solvants est le principal inconvénient de cette technique. Cependant, elle est particulièrement adaptée aux polymères hydrosolubles, qui permettent d'utiliser l'eau comme solvant [47] [48].

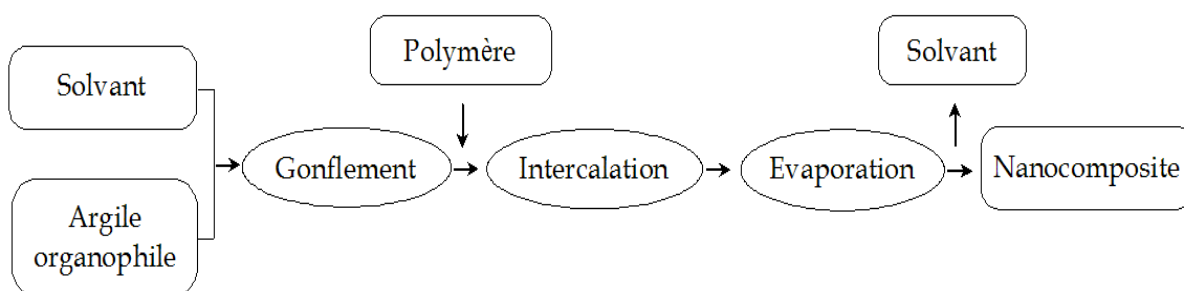


Figure II.15 : Schéma représentant la technique de l'utilisation de solvant [48].

- 3) **Mélange à l'état fondu :** Cette technique implique de mélanger directement les argiles avec un polymère à l'état fondu (Figure II.16). Elle présente un intérêt majeur car elle permet de travailler sans l'utilisation de solvants et de ne pas modifier le procédé habituel de mise en œuvre des polymères thermoplastiques. La séparation des couches d'argile se produit grâce à la diffusion des chaînes macromoléculaires dans l'espace entre les feuillets, combinée à un processus de mélange classique tel que l'extrusion bivis. Cependant, cette méthode nécessite des conditions spécifiques, notamment la compatibilité entre la matrice polymère et l'argile. Dans le cadre de notre travail de thèse, nous nous sommes principalement intéressés à cette technique, et nous la détaillerons par la suite [47] [48].

Chapitre II : Les polymères

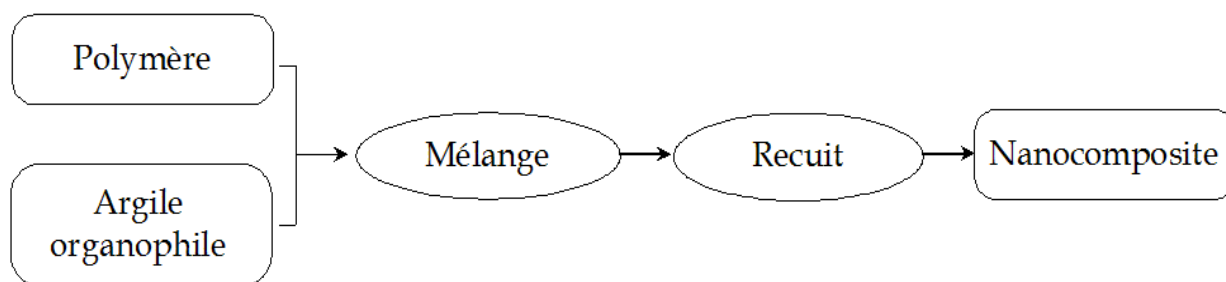


Figure II.16 : Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu [48].

II.10.4 Applications des nanocomposites :

Les nanocomposites suscitent des intérêts considérables en raison de leurs nombreux avantages fonctionnels, tels que leur légèreté, leur résistance mécanique et chimique, leur polyvalence en termes de formes, leur amélioration de la résistance thermique et de l'isolation électrique. Ils trouvent ainsi des applications dans de nombreux domaines [49] :

- ❖ Emballage alimentaire : Les nanocomposites argile/polymère sont utilisés pour fabriquer des films d'emballage alimentaire qui offrent une meilleure barrière aux gaz, à l'humidité et aux substances indésirables, prolongeant ainsi la durée de conservation des aliments [49].
- ❖ Automobile et aéronautique : Les nanocomposites argile/polymère sont utilisés pour fabriquer des pièces légères et résistantes, telles que des pare-chocs, des panneaux intérieurs, des pièces structurelles, offrant une meilleure résistance aux chocs et une réduction de poids [49].
- ❖ Électronique : Les nanocomposites argile/polymère sont utilisés dans la fabrication de composants électroniques tels que les cartes de circuits imprimés, les connecteurs et les boîtiers, offrant une isolation électrique améliorée et une meilleure résistance à la chaleur [49].
- ❖ Revêtements et peintures : Les nanocomposites argile/polymère sont utilisés dans les revêtements et les peintures pour améliorer les propriétés de barrière, la résistance aux rayures, la résistance à la corrosion et la stabilité des couleurs [49].
- ❖ Énergie : Les nanocomposites argile/polymère sont utilisés dans les batteries et les supercondensateurs pour améliorer la conductivité ionique et la capacité de stockage d'énergie.
- ❖ Médecine : Les nanocomposites argile/polymère sont utilisés dans la fabrication de matériaux biomédicaux tels que les implants, les pansements et les systèmes de libération contrôlée de médicaments, en raison de leur biocompatibilité et de leurs propriétés de délivrance ciblée [49].
- ❖ Construction : Les nanocomposites argile/polymère sont utilisés dans les matériaux de construction tels que les revêtements de sol, les adhésifs et les composites pour améliorer les propriétés mécaniques, la résistance au feu et la durabilité [49].

Ces applications ne sont que quelques exemples parmi une large gamme de domaines où les nanocomposites argile/polymère sont utilisés pour leurs propriétés améliorées et leur polyvalence [49].

Chapitre II : Les polymères

II.11 Conclusion :

Les polymères jouent un rôle crucial dans de nombreux domaines tels que la médecine, l'industrie, l'électronique et bien d'autres encore. Ils présentent des propriétés physico-chimiques uniques qui leur permettent d'être utilisés dans des applications variées. Leur synthèse est basée sur des mécanismes réactionnels complexes.

Les nanocomposites argile/polymère sont une classe spécifique de nanocomposites qui se caractérisent par l'incorporation de nanoparticules d'argile dans une matrice polymère. Cette combinaison offre des propriétés uniques et améliorées par rapport aux polymères purs.

Dans ce chapitre, on a présenté une description simplifiée des polymères, en mettant l'accent sur la poly (2-éthyl-2-oxazoline). Ainsi, les nanocomposites argile/polymère sur lesquels on a fourni des exemples de sa structure, sa production, et de ses diverses applications.

Chapitre II : Les polymères

Références bibliographiques :

- [1] M. Fontanille, Y.Gnanou, chimie et physico-chimie des polymères, Dunod, Paris, 2002.
- [2] 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).
- [3] M. Mohammed Ettayib, Influence Du Vieillissement Electrique Sur Les Propriétés D'un Polymère Isolant Utilisé Dans Le Transport D'énergie Electrique, Université Mohamed Boudiaf - M'sila, 2016.
- [4] A. Aberaouf, Comportement mécanique en traction monotone d'un polymere associe au carbonate de calcium (pehd 5502/caco3), mémoire de master, Université d'Annaba, (2017).
- [5] A. Malia, Les techniques de modification de surfaces de matériaux polymères, Mémoire de master, École Nationale Polytechnique, 2016.
- [6] I. Saber, T. Lyes, Caractérisation d'une géomembrane soudée utiliser pour l'étanchéité d'une Station d'épuration des eaux usées, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2017.
- [7] Michel. Fontanille, Yves. Gnaoui, Chimie et physico-chimie des polymères, 3ème édition Dunod, 2014.
- [8] D. Kahina, C. Amina, Effet de l'ajout de la sciure de bois sur les propriétés du polypropylène, Université A. Mira - Bejaïa, 2021.
- [9] S. Jouenne, Option chimie et physicochimie des polymères, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2005.
- [10] B. Traoré, Elaboration et caractérisation d'une structure composite (sable et déchets plastiques recyclés):Amélioration de la résistance par des charges en argiles, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort Montbéliard, 2018.
- [11] D. Fouozi, Introduction à la physique, 2ème et 3ème édition, École de l'ingénieur Paris, 2008.
- [12]. C. Paris, Étude et modélisation de la polymérisation dynamique de composites à Matrice thermodurcissable, thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2011.
- [13] : C. Chassanieux, H. Lefebvre, S.Pascual, Indispensable en polymère, Ed Bréal, pp 42-44,111, 2008.

Chapitre II : Les polymères

- [14] Ch. Boulechfar, Synthèse et caractérisation des nanocomposites polyéthylène haute densité / Montmorillonite, Université Mentouri Constantine, 2007.
- [15] G.W. Ehvenstein, F. Montagne, Matériaux polymères, structure, propriétés et application, Hermés, Paris 2000.
- [16] L. Houria, Étude expérimentale du Comportement Mécanique des Polymères. Université Badji Mokhtar-Annaba, 2011
- [17] C. Marc, Aide-mémoire, Matières plastiques, 2ème édition, Dunod, Paris, 54-62, 2005, 2009.
- [18] S. Degallaix, B. Ilschner, Caractérisation expérimental des matériaux I, propriétés physiques, thermiques et mécaniques, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2007.
- [19] P. Bilon, J-M. Dorlot, Des matériaux, École polytechnique de Montréal, Département de Chimie, 2009.
- [20] F. Mohellebi, Étude Du comportement mécanique du pph après du vieillissement, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, 2016.
- [21] Hoogenboom, R., Poly (2-oxazoline)s : A Polymer Class with Numerous Potential Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, (43), 7978-7994, 2009.
- [22] 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.
- [23] Kobayashi, S.; Masuda, E.; Shoda, S.; Shimano, Y., Synthesis of acryl- and methacrylytype macromonomers and telechelics by utilizing living polymerization of 2-oxazolines. *Macromol.*, 22, (7), 2878-2884, 1989.
- [24] Luxenhofer, R.; Jordan, R., Click Chemistry with Poly(2-oxazoline)s. *Macromol.*, 39, (10), 3509-3516, 2006.
- [25] Aoi, K.; Okada, M., Polymerization of oxazolines. *Prog. Polym. Sci.*, 21, (1), 151-208, 1996.
- [26] Hoogenboom, R., Poly(2-oxazoline)s based on fatty acids. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 113, (1), 59-71, 2011.
- [27] 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.

Chapitre II : Les polymères

- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] Chloé. G, Synthèse de surfactifs à base de polyoxazoline propriétés physicochimiques et formulation, Thèse de doctorat, École Nationale supérieure de chimie de Montpellier, 2011.
- [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] 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, 2017.
- [33] Kelly AM, Kaltenhauser V., Muhlbacher I., Rametsteiner K., Kren H., Slugovc C., Stelzer F., Wiesbrock F. Biocides de contact dérivé de la poly (2-oxazoline): Contributions à la compréhension de l'activité antimicrobienne. *Macromol. Biosci*; 13 : 116-125. mabi.201200240, 2013.
- [34] 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 la conservation des oeuvres peintes mates. *RSC Adv*; 5 : 84879-84888, 2015.
- [35] Wolbers RC, McGinn M., Duerbeck D. Poly (2-éthyl-2-oxazoline): Un nouveau consolidant de conservation. Dans: Doge V., Howlett FC, éditeurs. *Proceedings of Painted Wood: History and Conservation*, Williamsburg, VA, États-Unis, 11-14 novembre 1994.
- [36] "Process for preparing 2-oxazolines", US 4203900, 1985.
- [37] 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.
- [38] M. Glassner, M. Vergaelen, R. Hoogenboom, Poly(2-oxazoline)s: A comprehensive overview of polymer structures and their physical properties, *polymer international*, 67,32-45, 2017.

Chapitre II : Les polymères

- [39] D. Pizzi, J. Humphries, J. P. Morrow, N. L. Fletcher, C.A. Bell, K. J. Thurecht, K. Kempe, Poly(2-oxazoline) macromonomers as building blocks for functional and biocompatible polymer architectures, *European Polymer Journal*, 121, 109258, 2019.
- [40] B. Verbraeken, B. Monnery, K. Lava, R. Hoogenboom, The chemistry of poly(2-oxazoline)s, *European Polymer Journal*, 88, 451–469, 2017.
- [41] A. Riabtseva, L. I. Kaberov, L. Noirez, V. Ryukhtin, C. Nardin, B. Verbraeken, R. Hoogenboom, P. Stepanek, S. K. Filippov, Structural characterization of nanoparticles formed by fluorinated poly(2-oxazoline)-based polyphiles, *European Polymer Journal*, 99, 518–527, 2018.
- [42] Z. Altıntaş, E. Adatoz, A. Ijaz, A.Miko, A. L. Demirel, Self-assembled poly(2-ethyl-2-oxazoline)/malonic acid hollow fibers in aqueous solutions, *European Polymer Journal*, 120, 109222, 2019.
- [43] 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.
- [44] M. Alexandre, P. Dbois, Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of new class of materials. *Materials Science and Engineering Reports*. 1-63, 2000.
- [45] B. K.G, Theng, Chapter 7 - Polymer–Clay Nanocomposites : Developments in Clay Science. 201-241, 2012.
- [46] R.B. Valapa, S.Loganathan, G.Pugazhenthii, S.Thomas,T.O.Varghese, Chapter 2 - An Overview of Polymer–Clay Nanocomposites, *Clay-Polymer Nanocomposites*, 29-81, 2017.
- [47] P. Ammarelis, Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle-silicate lamellaires, Thèse de doctorat, Université de Paris 6, 2005.
- [48] M. Lertwimolnun, Realisation De Nanocomposites Polypropylene/Argile Par Extrusion Bivis, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2006.
- [49] 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*, 4-5, 2006.

CHAPITRE III :
Partie expérimentale,
résultats et discussion

III.1 Introduction :

L'intercalation argile-polymère est un processus clé pour la préparation de nanocomposites à base d'argile et de polymères. Ce processus implique l'insertion de chaînes polymériques dans les espaces entre les feuillets d'argile, ce qui conduit à une structure nanocomposite à trois dimensions, avec des propriétés améliorées.

Dans cette partie expérimentale, On a procédé a l'intercalation d'un polymère à savoir le poly(2-éthyl-2-oxazoline) dans la bentonite (Montmorillonite). On a commencé par la préparation de la bentonite en tant que matériau de départ, puis on a effectué une traitement avec du NaCl pour le but d'augmentation de la surface spécifique de l'échantillon. Ensuite, on a procédé à l'insertion du polymère dans l'argile.

En outre, on a présenté les différentes méthodes de caractérisation des échantillons préparées au cours de cette étude, et discuté les résultats obtenus.

III.2 L'échantillon étudié :

L'échantillon utilisé dans cette étude est une bentonite prélevée dans une carrière située dans l'ouest de l'Algérie, ce qui peut influencer ses propriétés physiques et chimiques. Avant l'utilisation, l'échantillon a été purifié pour éliminer les impuretés et les matériaux indésirables.



Figure III.1 : Bentonite purifiée.

III.3 Protocoles expérimentaux :

III.3.1 Traitement de la bentonite

III.3.1.1 Traitement avec du NaCl :

Le traitement de la bentonite avec du NaCl (chlorure de sodium) est une étape courante pour modifier ses propriétés physiques et chimiques. Elle peut être effectuée en ajoutant une solution de NaCl à l'argile sous agitation pendant trois heures (Figure III.2). Le NaCl réagit avec les ions échangeables présents dans l'argile, entraînant une expansion des feuillets d'argile.

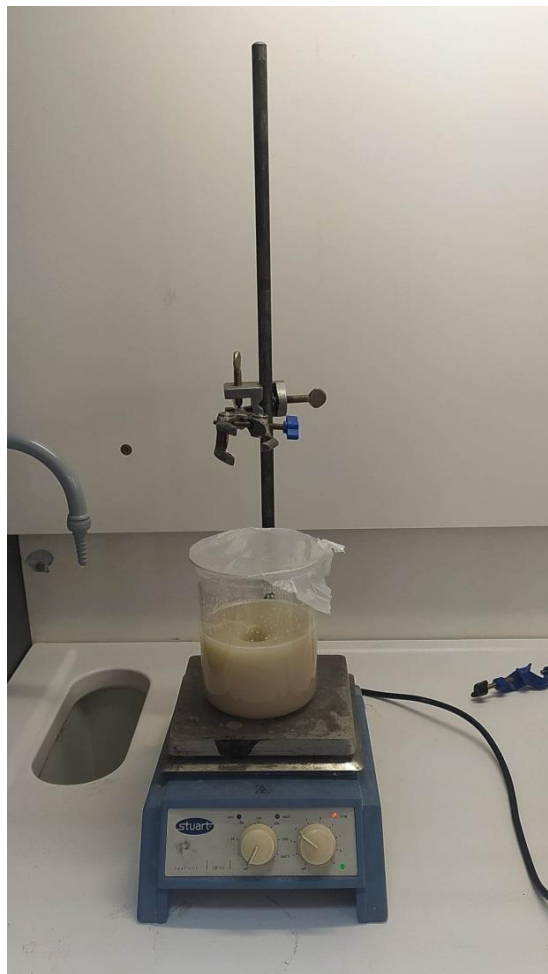


Figure III.2 : L'argile et NaCl sous agitation

Puis, le mélange doit être filtré pour le séparer en une pâte humide et éliminer l'eau distillée. La filtration est effectuée à l'aide des filtres en papier (Figure III.3).



Figure III.3 : Filtration par papiers filtrés.

Une fois filtré, la pâte doit être séchée pour éliminer toute trace d'eau restante. Le séchage est effectué à l'aide d'une étuve à 100 C pendant 24 heures (Figure III.4).



Figure III.4 : Séchage à l'aide d'une étuve.

Chapitre III : Partie expérimentale, résultat et discussion

Après le séchage, la pâte solide doit être broyée pour obtenir une poudre fine et homogène (Figure III.5).

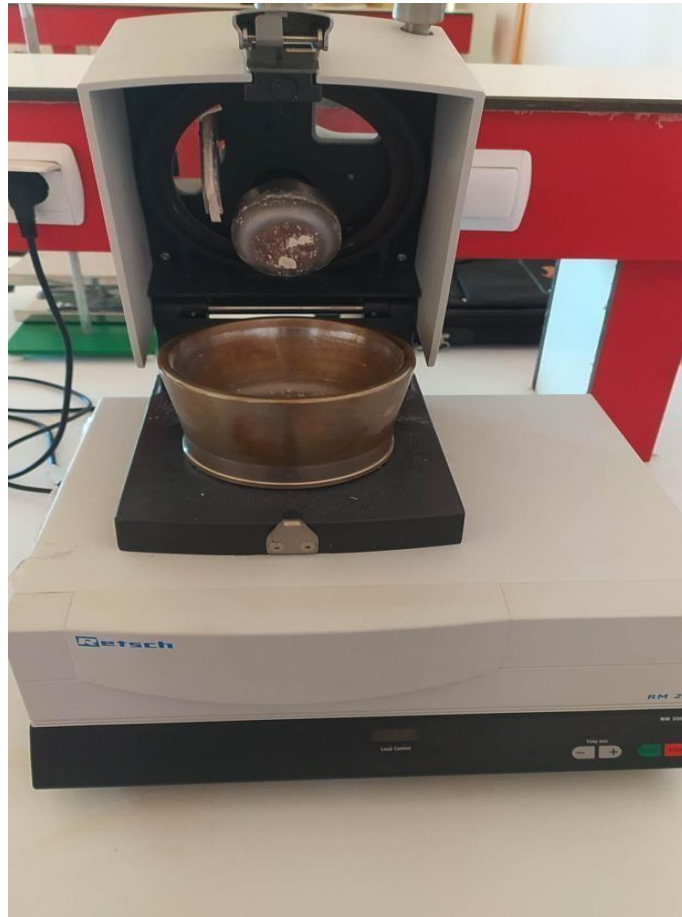


Figure III.5 : Procédé de broyage.

On obtient donc après le broyage un mélange granulaire homogène de M-NaCl.



Figure III.6 : Mélange M/NaCl

III.3.1.2 Échange cationique :

Cette étape est effectuée en utilisant de l'eau distillée pour éliminer efficacement les ions de chlorure. L'échantillon doit être lavé plusieurs fois en suivant les mêmes étapes précédentes :

- Agitation
- Filtration
- Séchage
- Broyage

À la fin, on obtient généralement une argile modifiée avec des ions Na^+ dans sa structure. Ce matériau est appelé couramment argile sodique ou "M-Na" (Figure III.7).

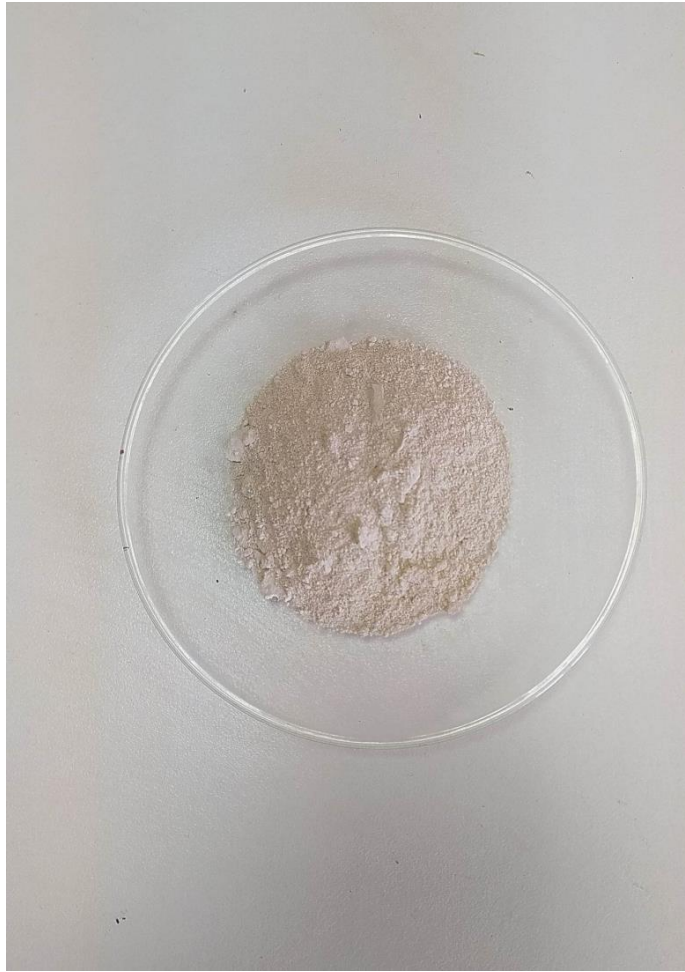


Figure III.7 : Argile sodique M-Na.

III.3.2 L'intercalation du poly (2-ethyl-2-oxazoline) dans l'argile :

En général, l'intercalation du PEOX dans la montmorillonite peut être effectuée en mélangeant l'argile sodique avec une solution de PEOX. Cependant on commence premièrement par la préparation d'une solution de PEOX (1g) en le laissant sous agitation avec l'eau distillée jusqu'à sa dissolution complète (Figure III.8). Puis on ajoute une petite quantité de l'argile sodique M-Na et on laisse tout le mélange sous agitation pendant 24h puis oscillation pendant 48h (Figure III.9). A la fin on récupère l'argile par la filtration puis séchage et broyage.



Figure III.8 : Dissolution de PEOX dans l'eau distillée.

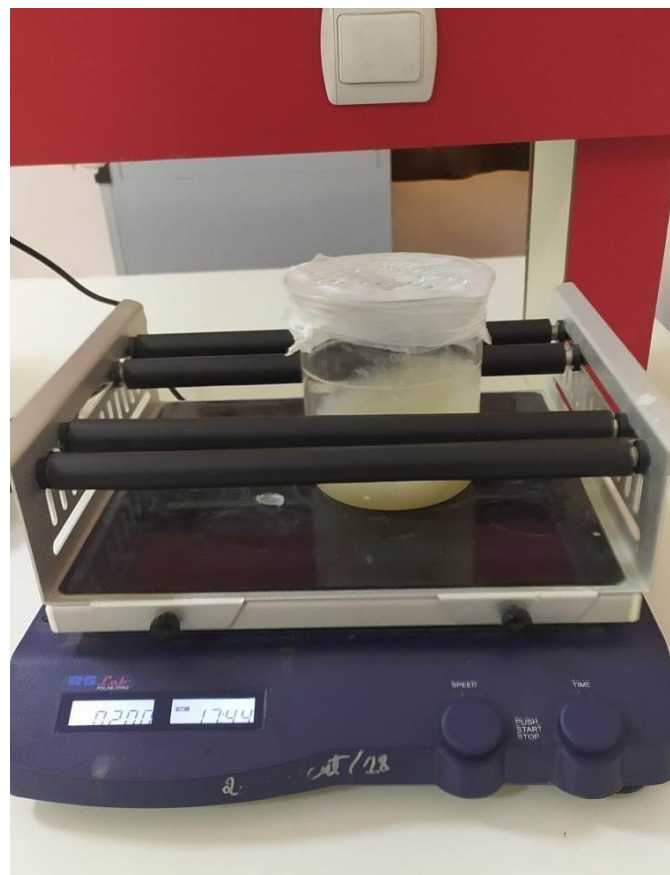


Figure III.9 : Le mélange sous oscillation par un secoueur.

III.4 Résultats et discussions

III.4.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

Actuellement, la diffraction des rayons X est considérée comme l'une des techniques les plus pratiques et couramment utilisées pour caractériser la structure cristalline des matériaux argileux [4,5]. Cette méthode est préférée pour évaluer les modifications de la maille cristalline avant et après des traitements physiques et chimiques. Elle repose sur l'hypothèse que les poudres d'une phase cristalline particulière produiront toujours des pics de diffraction dans des directions identiques.

Ainsi, chaque espèce cristalline produit un diffractogramme de rayons X distinctif qui présente des pics de diffraction. Ces pics obéissent à la loi de Bragg, exprimée par $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$, où :

n : est l'ordre de diffraction (un nombre entier).

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incidents.

d_{hkl} : représente la distance interréticulaire ou la distance entre deux plans cristallographiques.

θ : est le demi-angle de déviation (la moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

En utilisant les indices de Miller (hkl) pour identifier les plans cristallographiques, les pics de diffraction peuvent être indexés en fonction de ces indices. Par exemple, les pics d_{001} correspondent à la distance interfeuille de la montmorillonite. Les échantillons étudiés présentent un domaine d'observation de l'angle 2θ compris entre 2 et 60° .

La figure III.10 ci-dessous illustre les spectres de DRX de montmorillonite intercalée avec PEOX (en rouge), en comparaison avec ceux de la montmorillonite sodique M-Na (en noir).

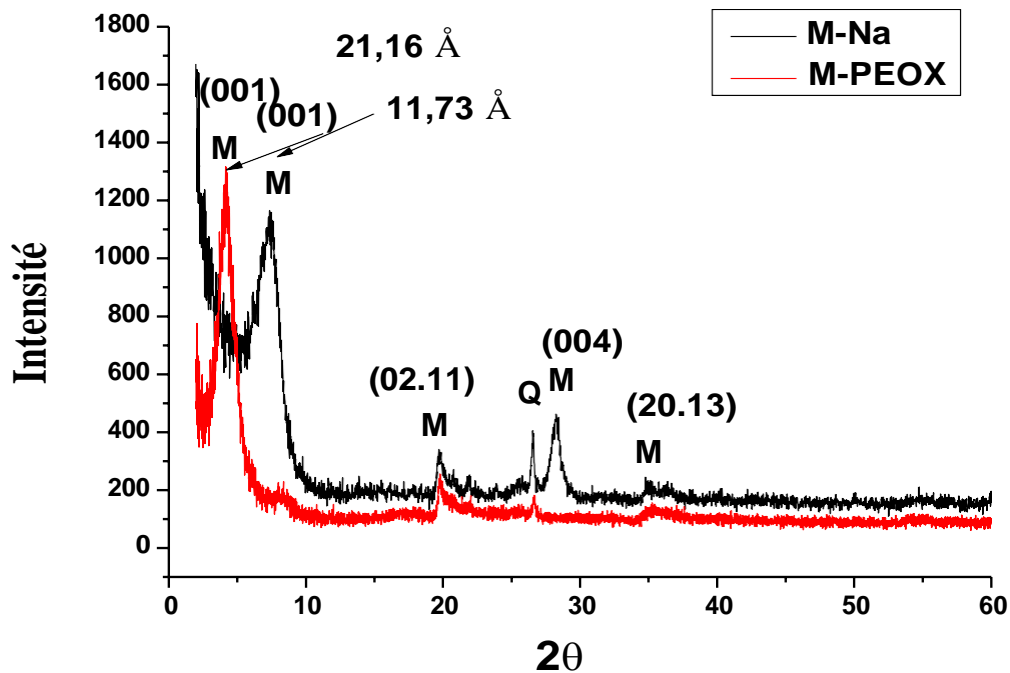


Figure III.10 Spectre DRX de montmorillonite sodique et intercalée avec Poly (2-ethyl-2-oxazoline). M : montmorillonites.

Interprétation

Le spectre DRX de M-Na révèle un pic principal vers $2\theta = 7,48^\circ$, cela implique une distance inter feuillet équivalant à $d_{001} = 11,7 \text{ \AA}$ d'après la loi de Bragg, et caractéristique d'une montmorillonite hydratée à monocouche.

Le remplacement du cation Na^+ dans la montmorillonite par le PEOX entraîne une augmentation de l'espace interfoliaire d_{001} (21,16 Å). Ceci est en accord avec des travaux précédents [8] qui ont montré que l'espacement interfoliaire est lié à la longueur de la chaîne d'alkyle, et indique également que le polymère est intercalé entre les couches de la montmorillonite.

Le diffractogramme de M-PEOX est caractérisé par une intensité élevée et un pic bien défini de d_{001} , ce qui indique également la formation d'une structure plus orientée.

En conclusion, les résultats ont montré que le remplacement du cation Na^+ par le PEOX a entraîné une augmentation de l'espace interfoliaire, confirmant que la longueur de la chaîne d'alkyle joue un rôle important dans cette modification de la structure. De plus, la formation d'une structure plus orientée dans M-PEOX a également été mise en évidence par les résultats de la diffraction des rayons X.

III.4.2 Spectroscopie infrarouge (IRTF) :

La spectroscopie IRTF (Infrarouge à Transformée de Fourier) est une technique d'analyse qui utilise la spectroscopie infrarouge pour étudier les vibrations moléculaires dans les échantillons. Elle se base sur la mesure de l'absorption du rayonnement infrarouge par les molécules, ce qui permet d'obtenir des informations sur leur structure chimique et leurs liaisons. Les spectres IRTF fournissent des informations détaillées sur les groupes fonctionnels présents dans les échantillons, ce qui permet d'identifier des composés, de suivre des réactions chimiques, et de caractériser des matériaux. Cette technique est largement utilisée dans divers domaines de recherche, notamment en chimie, en biologie, en pharmacologie et en science des matériaux.

Dans notre travail, l'IRTF a été essentielle pour comprendre les changements structuraux induits par le processus étudié.

La figure III.11 montre les spectres d'absorption infrarouge de nos échantillons :

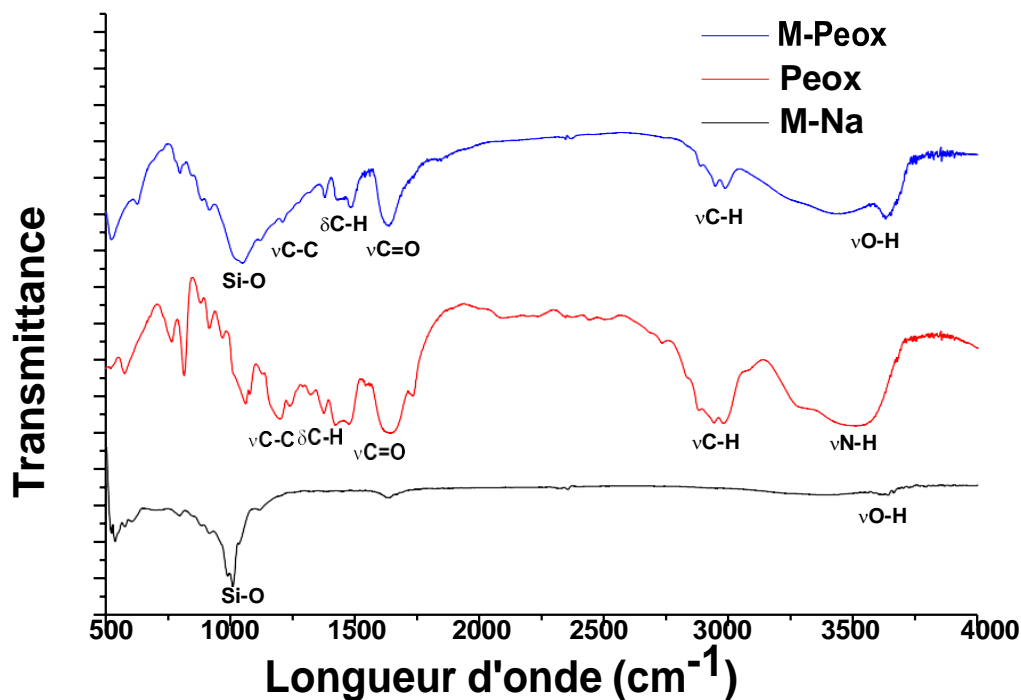


Figure III.11 Spectres infrarouge en mode ATR de : PEOX (bleu) ; M-Na (noir) ; M-PEOX (rouge).

Interprétation :

➤ Spectre du PEOX :

Représente les bandes caractéristiques du polymère :

- Un pic d'absorption à 3499 cm⁻¹ attribué au mode d'étirement de la liaison N-H [9]. Les

Chapitre III : Partie expérimentale, résultat et discussion

bandes d'absorption à 2979, 2939 et 2878 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique du CH_2 [10,11].

- La bande caractéristique à 1638 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la bande C = O de l'amide tertiaire.
- Les bandes d'absorption dans l'intervalle 1365 à 1471 cm^{-1} sont attribuées à la déformation de la bande CH de groupement CH_2 et CH_3 de la chaîne d'alkyle.
- Les bandes caractéristiques à 1238, 1199 et 1061 cm^{-1} représentent la vibration d'étirement de la bande C-C [9,12]. Ces résultats sont en accord avec les données IRTF de PEOX rapportées dans littérature [9].

➤ Spectre du M-Na :

Représente les bandes caractéristiques d'une montmorillonite suivantes :

- Une large bande observée à 983 cm^{-1} avec un épaulement à 1115 cm^{-1} a été attribuée à la vibration d'étirement de la liaison Si-O de la montmorillonite [6,7, 11, 13, 14].
- Des 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 [6,15]. La bande à 533 cm^{-1} a été attribuée à la vibration de déformation de la liaison Al-O-Si [6].
- Les bandes de vibration de l'eau ont donné deux signaux : 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 déformation (δOH) [6, 7, 13].
- Le pic à 3628 cm^{-1} est attribué aux groupes hydroxyles de réseau de montmorillonite [6, 7, 13].

➤ Spectre de M-PEOX :

Après l'interaction de PEOX, des nouvelles bandes correspondant aux vibrations des liaisons PEOX sont apparues :

- Des pics à 1481, 1431 et 1374 cm^{-1} sont les caractéristiques des vibrations $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ et $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ des chaînes alkyles.
- Un pic à 1209 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement C-C et la bande d'élongation de la liaison C = O de l'amide tertiaire est observée à 1631 cm^{-1} .

Chapitre III : Partie expérimentale, résultat et discussion

- Les vibrations d'étirement du CH₂ sont observées avec les deux bandes à 2944 et 2984 cm⁻¹.
- Les vibrations d'élongation asymétriques et symétriques de la chaîne hydrocarbure (v_{as}(CH₂) et v_{as}(CH₂)) sont observées dans la plage de 2850 à 3000 cm⁻¹.
- Une large bande à 3428 cm⁻¹ est attribuée à la présence d'eau.
- Une bande à 3629 cm⁻¹ est attribuée à v_{OH} structurale du réseau argileux.

Pour conclure, la présence des bandes caractéristiques du polymère sur les spectres infrarouges d'organo-montmorillonite confirme le processus d'intercalation. De plus, la disparition de la bande attribuée à la liaison N – H dans le spectre de M-PEOX suggère que l'intercalation du polymère résulte de la forte interaction entre le groupe N – H de PEOX et la charge négative de la surface de la montmorillonite. Xiao et coll. ont suggéré un mécanisme similaire pour interpréter les données d'une montmorillonite intercalée par un liquide ionique [16].

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] 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.
- [7] 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.
- [8] A. Naderi, M. Amir Delavar, Y. Ghorbani, B. Kaboudin, M. Hosseini, *Modification of nano-clays with ionic liquids for the removal of Cd (II) ion from aqueous phase*, *Applied Clay Science* 158 (2018) 236–245.
- [9] A. Colombo, F. Gherardi, S. Goidanich, J. K. Delaney, E. R. de la Rie, M. C. Ubaldi, L. Toniolo, R. Simonutti, *Highly transparent poly(2-ethyl-2-oxazoline)-TiO₂ nanocomposite coatings for the conservation of matte painted artworks*, *RSC Adv.*, 2015, 5, 84879.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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*

Chapitre III : Partie expérimentale, résultat et discussion

Systems (NAWDMPV), IEEE North African Workshop (2014) 1-9.

[14] T.T. Zhua, Ch.H. Zhoua, F.B. Kabwea, Q.Q. Wua, ChSh. Lid, J.R. Zhang, *Appl. Clay. Sci.* 169, 48 (2019).

[15] 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.

[16] F. Xiao, F. Xiao, B. Yan, X. Zou, X. Cao, L. Dong, X. Lyu, L. Li, J. Qiu, P. Chen, S. Hu, Q. Zhang, *Colloids. Surf. A* 587, 124311 (2020).

[17] 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.

[18] 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, *Macromol.* 43, 4098 (2010).

[19] 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.

[20] 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.

[21] M.N. Bureau, J. Denault, K.C. Cole, G.D. Enright, The role of crystallinity and reinforcement in the mechanical behavior of polyamide-6/clay nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 42, 1897–1906 (2002)

[22] D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri, Nylon 6/clay nanocomposites prepared with Algerian modified clay (12-maghnite). *Res. Chem. Int.* 41, 5217–5228 (2014)

[23] R.A. Vaia, G. Price, P.N. Ruth, H.T. Nguyen, J. Lichtenhan, Polymer/layered silicate nanocomposite as high-performance ablative materials. *Appl. Clay Sci.* 15, 67–92 (1999)

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

La présente étude visait à élaborer et étudier les propriétés physico-chimiques d'une bentonite intercalée avec le poly-2-éthyl-2-oxazoline (PEOX)..

Tout d'abord, une étude bibliographique a été menée pour donner une vue d'ensemble des argiles, de leurs structures, de leurs propriétés et de leurs diverses applications, en particulier la bentonite. Ensuite, des concepts sur les polymères et précisément le poly(2-éthyl-2-oxazoline).

Dans la partie expérimentale, les différentes méthodes de préparation des échantillons ont été présentées, en commençant par la modification de l'argile, passant par l'intercalation du polymère, et enfin remettre en discussion les résultats obtenus.

En utilisant la technique de la diffraction des rayons X (DRX), on a pu confirmer de manière concrète l'intercalation de PEOX entre les feuillets de la montmorillonite. On a constaté une variation significative de la valeur de d_{001} entre une montmorillonite intercalée avec PEOX (21,2 Å) et celle obtenue avec de la montmorillonite sodique (11,7 Å). Cette variation peut être attribuée à la longueur de la chaîne polymérique utilisée.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) nous permet d'observer les différentes bandes d'absorption qui caractérisent la montmorillonite sodique (M-Na), la montmorillonite intercalée avec PEOX (M-PEOX) et le PEOX lui-même.

Ainsi, les résultats de nos analyses ont permis de confirmer la présence de PEOX intercalé dans l'argile et ont fourni des informations sur les interactions entre PEOX et la surface de l'argile.

Dans l'ensemble, notre travail a contribué à une meilleure compréhension des mécanismes d'intercalation de PEOX dans l'argile et a ouvert des perspectives intéressantes pour l'application de ces matériaux dans divers domaines tels que la catalyse, les nanocomposites, et les dispositifs optoélectroniques. Les résultats de notre travail peuvent être utiles pour optimiser les conditions de synthèse et améliorer les propriétés des matériaux résultants, et pour ouvrir la voie à de nouvelles applications potentielles dans des domaines tels que la biotechnologie, la médecine, et l'énergie.

Résumé

Le but de la présente étude est d'étudier l'effet de l'intercalation de poly-2-éthyl-2-oxazoline (PEOX) sur les propriétés structurales d'une montmorillonite échangée avec le cation Na (M-Na). Le nanocomposite a été préparé par l'intercalation de PEOX dans la montmorillonite M-Na. L'analyse DRX a révélé une augmentation significative de la distance interfoliaire de 11,7 à 21,2 Å. Les spectres infrarouges ont représenté les bandes vibrationnelles caractéristiques de montmorillonite et PEOX.

Mots clés : montmorillonite, POEX, DRX, IRTF.

Abstract

The aim of the present study is to study the effect of poly-2-ethyl-2-oxazoline (PEOX) intercalation on the structural of the Na-exchanged montmorillonite (M-Na). The nanocomposite was prepared by the intercalation of PEOX into the montmorillonite M-Na. The X-ray diffraction analysis revealed a significant increase in the inter-planar distance from 11.7 to 21.2 Å. The infrared spectra depicted the characteristic vibrational bands of montmorillonite and PEOX.

Keywords : montmorillonite, PEOX, DRX, IRTF.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو التحقيق في تأثير إقحام poly-2-ethyl-2-oxazoline (PEOX) على الخواص الهيكلية للمونتموريلونيت المتبادلة مع الكاتيون Na (M-Na). تم تحضير المركب النانوي عن طريق إقحام PEOX في مونتموريلونيت M-Na. كشف تحليل DRX عن زيادة كبيرة في المسافة بين الأوراق من 11.7 إلى 21.2 Å. تمثل أطيف الأشعة تحت الحمراء النطاقات الاهتزازية المميزة IRTF للمونتموريلونيت و PEOX.

الكلمات المفتاحية : مونتموريلونيت ، PEOX ، DRX ، IRTF