

BET	Méthode de Brunayer, Emmet et Teller
MMT	Montmorillonite
ATG	Analyse thermogravimétrique
DRX	Diffraction des rayons X
IRTF	Infrarouge à Transformer de fourrier
MET	Microscopie électronique à transmission
ACN	Acétonitrile
TBAHS	Hydrogénosulfate de tétrabutyl-ammonium
CTAB	Bromure de Cetyl tétraméthyl-ammonium
PGMA	Poly(Méthacrylate de glycidyle)
GMA	Méthacrylate de glycidyle
MEB	Microscopie électronique à Balayage
AM	Anhydride Méthacrylique
AA	Anhydride Acétique
Mag	Maghnite
Nano	Nanocomposite
So	Sonication
In	In-Situ
PB	peroxyde de benzoyle
CEC	Capacité d'échange cationique
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
Rpm	Rotation par minute

Sommaire

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I

Revue Bibliographique

I. Introduction	06
II. Les argiles	06
II.1. Introduction	06
II.2. Organisation structurale des argiles	08
II.3. Les différents types d'argiles	09
A- Phyllosilicates TO ou 1 : 1	09
B- Phyllosilicates TOT ou 2 : 1	10
B.1- Phyllosilicates	10
B-2- les pseudo-phylites où argiles fibreuses	11
C- Phyllosilicates TOT : O ou 2 : 1 : 1	12
II.4. Propriétés d'argiles	12
A- Forme et Surface spécifique	12
B- Taux de gonflement	14
C- Capacité d'échange cationique	15
II.5. Classification des phyllosilicates planaire	15
II.6. Arrangement structurale	18
II.7. Application des argiles	19
A- Dans la catalyse	19
B- Dans la synthèse de nanocomposites	20
C- Dans la rétention de métaux lourds	20
III. Les nanocomposites	21
III.1. Introduction	21
III.2. Définition de nanocomposite	22

III.3. La matrice.....	22
III.4. Intérêt de l'argile.....	22
III.5. Structure de nanocomposites.....	23
III.6. Procédés de mise en œuvre de nanocomposites.....	25
IV. Principales familles de nanoparticules.....	27
IV.1. La dispersion des charges.....	27
IV.2. Les ondes ultrasoniques.....	28
A- Les ultrasons à faible puissance.....	29
B- Les ultrasons à forte puissance.....	29
IV.3. Interaction d'une onde ultrasonore avec un milieu liquide.....	29
IV.3.1. Effets primaires.....	29
V. Références Bibliographiques.....	32

Chapitre II

Maghnite activation et caractérisation

I. Introduction.....	39
II. Localisation du gisement	39
III. La Maghnite.....	39
III.1. Purification et homoionisation de la Maghnite.....	40
III.1.1. Purification de la maghnite naturelle	40
A- Elimination des matières solubles dans l'eau	40
B- Elimination des carbonates	40
C- Elimination des matières organiques	41
III.1.2. Homoionisation de la maghnite brute	41
III.2. Caractérisation de la maghnite sodique (Mag-Na ⁺).....	41
III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	41
III.2.2. Caractérisation par Infrarouge à transformée de Fourier de la Maghnite-Na ⁺	43
III.2.3. Caractérisation par Microscope électronique à balayage de la Maghnite-Na ⁺	43
III.2.3. Caractérisation par Microscope électronique à transmission de la Maghnite-Na ⁺	44
III.3. Activation acide de la Maghnite-H et de la Maghnite-Zn.....	45

III.3.1. Caractérisation de la maghnite (Mag-H) et (Mag-Zn).....	47
III.3.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	47
IV. Argile organophilique	48
IV.1. Echange cationique	48
IV.1.1. Influence du cation compensateur.....	48
IV.1.2. Influence du type d'alkylammonium.....	49
IV.1.3. Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets.....	49
IV.2. Préparation de la Maghnite organophile.....	51
IV.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	52
IV.2.2. Caractérisation par Infrarouge à transformée de Fourier	55
IV.2.3. Propriétés texturales et Caractérisation par la BET.....	55
IV.2.4. Caractérisation par microscope électronique à balayage	57
IV.2.5. Caractérisation par microscope électronique à transmission	58
V. Conclusion	60
VI. Références bibliographiques	61

Chapitre III

Synthèse et de Macromonomères réticulables à base de GMA

1. Introduction	64
II. Synthèse des macromonomères α,ω-fonctionnalisés	64
A- A partir du GMA.....	64
B- D'autres exemples de macromonomères.....	69
III. Préparation de macromonomères à partir du méthacrylate de Glycidyle	72
III-1- Polymérisation par ouverture de cycle du méthacrylate de Glycidyle catalysée par la Maghnite-H ⁺ et la Maghnite-Zn.....	72
III-1-a-Catalysée par la Maghnite-H ⁺	72
III-1-b-Catalysée par la Maghnite-Zn.....	76
III-2- Polymérisation par ouverture de cycle du méthacrylate de Glycidyle en présence d'anhydride.....	78

III-2-a- En présence d'anhydride acétique.....	78
III.2-b- En présence de l'anhydride méthacrylique (AMet).....	80
IV. Conclusion	83
V.Références bibliographique	84

Chapitre IV

Synthèse de nanocomposites poly(GMA)/Maghnite-Organophile

1. Introduction	88
II. Matériaux Composites	89
III. Dispersion des charges de la Maghnite dans la matrice polymère	89
IV. Préparation de nanocomposites Poly(GMA)/Maghnite-Organophile	90
IV.1.Incorporation u Poly(GMA) dans la Maghnite-organophile par ultrasons.....	90
IV.2. Polymérisation In-situ du GMA.....	91
V. Caractérisation des nanocomposites obtenus	93
V.1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	93
V.2. Caractérisation par IRTF.....	98
V.3. Caractérisation par microscope électronique à Balayage.....	102
V.4. Caractérisation par microscope électronique à Transmission	105
V.5. Caractérisation par ATG.....	108
VI. Conclusion	110
VII. Références bibliographiques	111

Conclusion Générale	115
Partie Expérimentale	118

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : Rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi ! »

Albert Einstein

Introduction Générale

Introduction générale

L'évolution peut être définie comme un processus menant à une complexité accrue et viable. En acceptant cette définition, on peut certainement affirmer que les humains font partie de la biosphère contribuant également à l'évolution en créant de nouvelles constructions impliquant des procédés et des méthodes de synthèse de divers matériaux. L'industrie chimique s'est considérablement développée au cours du dernier siècle, et plus particulièrement après la seconde guerre mondiale. La chimie fait aujourd'hui partie de notre quotidien. En effet, de nos jours des millions de tonnes de produits chimiques, tels que les carburants, les engrais, les polymères et composites, les produits pharmaceutiques, les détergents, les additifs alimentaires, les colorants, les produits agrochimiques, etc. sont utilisés partout pour maintenir ou même augmenter le niveau de vie de notre société [1,2].

En outre, cette production est fortement basée sur des ressources fossiles, c'est-à-dire le pétrole brut, le gaz naturel et le charbon, dont la société dépend. Bien que ce nombre augmente continuellement, des informations sont disponibles sur l'impact des nouveaux composés sur organismes vivants et environnement. En libérant ces composés dans la biosphère, ces matériaux pourraient interagir avec des substances naturelles et une très petite partie peut être intégrée dans les systèmes vivants existants sans préjudice. Le reste doit être considéré comme une menace plus ou moins toxique, qui se manifeste par l'interaction néfaste des xénobiotiques avec des biomolécules. Plusieurs problèmes environnementaux et de santé ont été causés par des produits chimiques au cours des 50 dernières années. Par exemple, les catastrophes chimiques à Seveso (Italie, 1976) [3] ou à Bhopal (Inde, 1985), [4] l'utilisation à grande échelle des substances telles que le dichlorodiphényltrichloroethane (DDT) (1940-1970), [5] chlorofluorocarbures (1960s-1994), [6,7] ou l'utilisation de la substance chirale thalidomide (1960), [8]. Ainsi, La prise de conscience de l'étendue et des effets de ces catastrophes sur l'environnement et l'homme, a imposé aux chercheurs la nécessité de changer le mode de développement des voies de synthèse chimique, en utilisant de nouvelles méthodologies respectueuses de l'environnement. Par conséquent, une nouvelle forme de pensée respectueuse de la nature a été développée sous le nom de "chimie verte".

La chimie verte aussi parfois appelée chimie durable ou encore chimie écologique est apparue aux Etats-Unis dans les années 90; elle englobe la conception, le développement et

l'implantation de procédés et de produits chimiques dans le but de réduire ou d'éliminer les substances dangereuses à la santé humaine ou à l'environnement [9].

.Ceux qui pratiquent la chimie verte reconnaissent qu'ils sont responsables de tous les effets sur le monde que peuvent avoir leur les produits chimiques ou les processus chimiques. Loin d'être économiquement régressif et un frein aux profits, la chimie verte consiste à augmenter les profits et à promouvoir l'innovation tout en protégeant la santé humaine et l'environnement. La chimie verte est portée sur douze piliers fondés par Paul Anastas [10]

Afin d'atteindre ses objectifs, la chimie verte peut modifier ou totalement repenser les produits chimiques et les procédés dans le but de minimiser les déchets et l'utilisation ou la production de matériaux particulièrement dangereux. L'évolution de la chimie verte, peut être considéré comme l'une des premières réponses à ces objectifs se concentrant sur les matériaux et des processus qui pourraient opérer en harmonie avec la nature et minimiser leurs risques sur l'impact environnemental.

Ainsi, dans cette thèse nous allons voir trois domaines clés interconnectés, tous liés à l'utilisation d'une argile locale (Algérienne), appelée « Maghnite » [11] comme écocatalyseur (ou catalyseur vert) dans les réactions de préparation de macromonomères photo-réliculables, par polymérisation cationique par ouverture de cycle du méthacrylate de glycidyle, et comme nanorenfort dans la préparation de nanocomposites poly(méthacrylate de glycidyle)/Maghnite.

La présente thèse comporte quatre chapitres :

- Le premier concerne une synthèse bibliographique consacrée à des généralités sur les argiles et leurs applications.
- Le deuxième chapitre concerne la préparation et la caractérisation des différentes Maghnites utilisées
- Le troisième chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation de macromonomères photo-réliculables à partir du GMA et de quelques anhydrides.
- Enfin, le quatrième chapitre est dédié à la préparation et la caractérisation de nanocomposites à base du poly (GMA) et la Maghnite comme nanorenfort.

Référence bibliographique

- [1] White, Michael J; CHAPTER 3 Chemical Patents. Chemical Information for Chemists: A Primer, (2014).53-90
- [2] Pérez, Sandra and Farré, Marinella and Gonçalves, Carlos and Aceña, Jaume and Alpendurada, M. F. and Barceló, Damià; Chapter 9 Green Analytical Chemistry in the Determination of Organic Pollutants in the Environment,Challenges in Green Analytical Chemistry;(2011). 224-285
- [3] B. Eskenazi, P. Mocarelli, M. Warner, L. Needham, D. G. Patterson, S. Samuels, W. Turner, P. M. Gerthoux and P. Brambilla, Environ Health Perspect, (2003), 112, 22–27.
- [4] E. Broughton, Environ Health, (2005), 4, 1–6.
- [5] B. Eskenazi, J. Chevrier, L. G. Rosas, H. A. Anderson, M. S. Bornman, H. Bouwman, A. Chen, B. A. Cohn, C. de Jager, D. S. Henshel, F. Leipzig, J. S. Leipzig, E. C. Lorenz, S. M. Snedeker and D. Stapleton, Environ Health Perspect, (2009), 117, 1359–1367.
- [6] M. J. Molina and F. S. Rowland, Nature, (1974), 249, 810–812.
- [7] R. G. Prinn, R. F. Weiss, P. J. Fraser, P. G. Simmonds, D. M. Cunnold, F. N. Alyea, S. O'Doherty, P. Salameh, B. R. Miller, J. Huang, R. H. J. Wang, D. E. Hartley, C. Harth, L. P. Steele, G. Sturrock, P. M. Midgley and A. McCulloch, J. Geophys. Res., (2000), 105, 17751–17792.
- [8] J. H. Kim and A. R. Scialli, Toxicol. Sci., (2011), 122, 1–6.
- [9] Erythropel, Hanno C. and Zimmerman, Julie B. and de Winter, Tamara M. and Petitjean, Laurène and Melnikov, Fjodor and Lam, Chun Ho and Lounsbury, Amanda W. and Mellor, Karolina E. and Janković, Nina Z. and Tu, Qingshi and Pincus, Lauren N. and Falinski, Mark M. and Shi, Wenbo and Coish, Philip and Plata, Desirée L. and Anastas, Paul T,The Green ChemisTREE: 20 years after taking root with the 12 principles,Green Chem.(2018) 20-9,1929-1961".
- [10] H. C. Erythropel, J. B. Zimmerman, T. M. de Winter, L. Petitjean, F. Melnikov, C. H. Lam, A. W. Lounsbury, K. E.Mellor, N. Z. Jankovic, Q. Tu, L. N. Pincus, M. M. Falinski, W. Shi, P. Coish, D. L. Plata and P. T. Anastas, Green Chem. (2018).
- [11] M. Belbachir, A. Bensaoula, U S Patent N° 6, 274, 527 B1 Aug.14, (2001).

CHAPITRE I

Revue Bibliographique

I. Introduction

La fabrication de plus de 80 % des produits chimiques dépend de réactions catalytiques pour créer de nouveaux produits. Le neuvième concept de la chimie verte porte sur la catalyse. En effet, cette approche constitue une nouvelle manière d'aborder la chimie dans son ensemble.

Qu'est-ce que c'est un catalyseur ? Un catalyseur est une entité qui induit une réaction chimique à un taux raisonnable, sans être lui-même consommé dans le processus. Généralement le catalyseur peut être récupéré et réutilisé.

La catalyse porte sur des axes allant de la chimie moléculaire (organocatalyse et catalyse homogène)[1-4] à la physique et chimie de l'état solide (photocatalyse, catalyse hétérogène)[5-10]. La mise en place de ces notions demande une évaluation dans la conception de réacteurs catalytiques, dans l'analyse environnementale, en génie chimie et agroalimentaire, et dans l'application de diverses techniques d'analyse telles que les méthodes spectroscopiques, la microscopie électronique et la diffraction.

Le développement de l'industrie chimique exige de remplacer les catalyseurs solubles, difficiles à éliminer, par des catalyseurs hétérogènes qui peuvent être retirés par simple filtration dans un réacteur fermé ou d'être fixés dans le flux d'un réacteur ouvert. Cela permet de limiter les quantités de catalyseur utilisées et d'éviter des étapes de purification des produits.

En atteignant plusieurs de ces objectifs, les catalyseurs aident grandement la chimie de synthèse. Les catalyseurs peuvent être simples ou produits chimiques complexes, synthétiques ou naturels, capables de provoquer une réaction impraticable dans les conditions les plus douces possibles.

Une importante famille de catalyseurs qui a reçu une attention considérable de la part des chimistes est issue du sol, les plus remarquables étant les argiles et les zéolithes. L'application de substances naturellement inoffensives telles que les argiles comme catalyseurs de réactions chimiques constitue une composante passionnante de la chimie verte.

II. Les argiles

II.1. Introduction

Les roches argileuses sont présentes partout à la surface de la planète. Cependant, leurs propriétés et leurs compositions varient selon les conditions dans lesquelles elles se sont formées. L'altération de diverses roches, au cours des âges, sont à l'origine des différentes argiles. L'argile est caractérisée par un ensemble de facteurs qui sont : le type de roche dont elle est issue, le climat, la topographie du sol, etc.

La formation des argiles provient de l'altération et de la dégradation des roches ou de résidus de roches. L'altération se fait selon deux mécanismes, soit physique ou mécanique avec désagrégation des roches, sous l'effet des variations de température, ou chimique où l'eau joue un rôle prépondérant, en effet, au contact de l'eau la roche se décompose en particules très fines insolubles formant principalement des argiles. Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [11].

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètre ($<2\mu\text{m}$) qui représente les individus cristallins (phase minérale pure) appelés minéraux argileux qui sont responsables de ses propriétés tels que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption. Mais dans les sols, ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes, hydroxyde de fer ou d'aluminium, quartz et feldspaths) au sein d'agrégats de tailles beaucoup plus grandes [12].

Les minéraux argileux sont utilisés en millions de tonnes par an pour des applications industrielles et produits domestiques dans le monde entier. Ceux-ci comprennent la céramique, les cosmétiques, les produits pharmaceutiques, les aliments, les boissons, les emballages, les composites, la catalyse, les fluides de forage et les matériaux tampons. Le grand domaine d'application des argiles peut être attribué à leur inertie générale, stabilité et propriétés d'écoulement, mais aussi à leur réactivité spécifique, leur activité catalytique et capacité d'adsorption [13].

II.2. Organisation structurale des argiles

Les minéraux argileux sont essentiellement des phyllosilicates dont l'élément de base constituant la structure est un feuillet bidimensionnel silicaté qui résulte de l'empilement de couches tétraédriques et octaédriques.

- Le plan tétraédrique :

Souvent noté « T », est composé de tétraèdres d'atomes d'oxygène autour de chaque atome central (Figure 1) dans la couche tétraédrique, le cation dominant est le Si^{4+} mais de fréquentes substitutions ont lieu avec les cations Al^{3+} et, plus rarement, avec les cations Fe^{3+} .

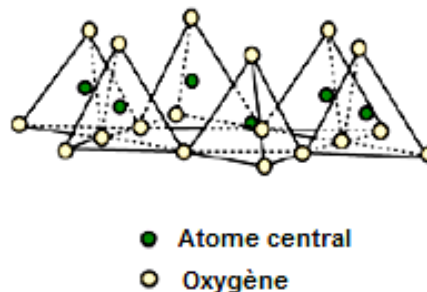


Figure 1 : représentation structurale d'un plan tétraédrique « T »[14]

- Le plan octaédrique :

Le plan d'octaèdres, est noté O, il est formé d'oxygène et des groupements hydroxyles autour de chaque atome central. Ces octaèdres (Figure 2) forment un réseau hexagonal répété dans le plan du feuillet.

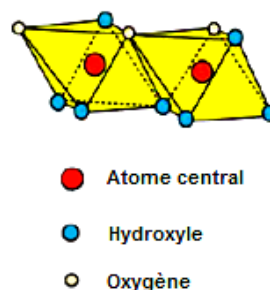


Figure 2 : représentation structurale d'un plan octaédrique « O »[14]

L'association de couches tétraédriques et octaédriques constitue un empilement compact présentant des cavités octaédriques dans lesquelles peuvent se loger des ions bivalents ou trivalents. La stabilité du feuillet est assurée par la présence de cations à l'intérieur de ces cavités.

II.3. Les différents types d'argiles

Les minéraux argileux phyllosilicates sont le constituant principal des argiles. Ce sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais parfois de silicates de magnésium) [15]. La grande structure et variabilité des phyllosilicates a permis leur utilisation dans divers milieux industriels et domestiques. Leurs structures difficiles qui proviennent non seulement de leur composition hétérogène, mais aussi des incertitudes liées à l'anisotropie et à l'hétérogénéité interne de ces matériaux.

Le développement d'applications des phyllosilicates dans des domaines spécifiquement adaptées, les recherches sont donc nécessaires pour révéler les caractéristiques structurales de ces matériaux. Leur classification en grands groupes structuraux s'appuie, d'une part sur le mode d'association des couches structurales et d'autre part, sur le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique.

L'agencement de ces couches permet de distinguer trois principaux groupes de minéraux :

A- Phyllosilicates TO ou 1 : 1

Leur structure résulte de l'empilement d'une couche tétraédrique (T) et d'une couche octaédrique (O). Ces feuillets élémentaires adhérents assez fortement entre eux par leurs faces basales, la distance de leurs espaces interfoliaires étant environ 7 angströms (Å), aussi des liaisons hydrogènes existant entre les oxhydroyles de la base d'un feuillet et les oxygènes du haut du feuillet et en dessous. Ce type de phyllosilicate regroupe principalement la kaolinite, la serpentine. La formule générale d'un feuillet de kaolinite est donnée dans la figure 3[16].

B- Phyllosilicates TOT ou 2 : 1

Cette famille regroupe les phyllosilicates mais aussi les argiles dite fibreuses.

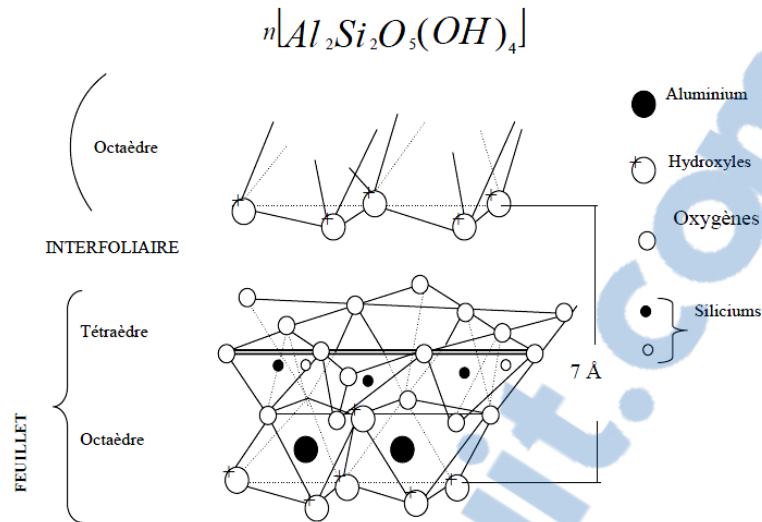


Figure 3 : Structure atomique de la Kaolinite [16]

B.1- Phyllosilicates :

Ce type est formé de deux couches tétraédrique (T) et au milieu une couche octaédrique (O)(figure 4), la distance interfoliaire peut varier de l'ordre de 10-17 angströms (Å) à l'état naturel, c'est le cas des smectites, la montmorillonite, le mica et le talc, etc.[12]

La cohésion d'un cristal est déterminée par la nature des forces qui permettent l'association des feuillets [13]. Dans le cas de cette deuxième famille **TOT**, les phyllosilicates possèdent des liaisons interfoliaires de type van der Waals et se défont facilement, or dans certains cas dans la famille des **TO**, il existe une liaison assez forte due aux liaisons hydrogènes [14,15]. Cette famille regroupe principalement les smectites et les micas, la structure atomique d'une montmorillonite est donnée dans la figure 4.

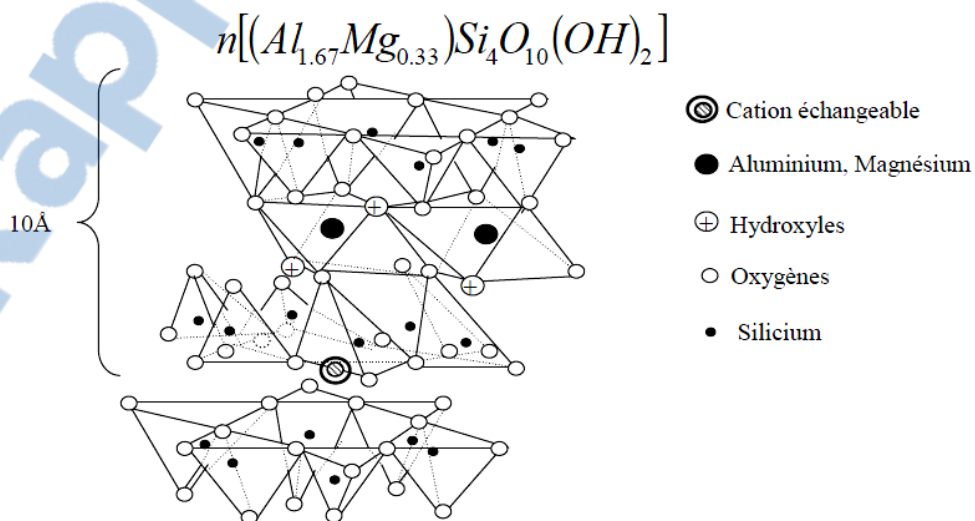


Figure 4: Structure atomique de la Montmorillonite [12]

B. 2- Pseudo-phyllites où argiles fibreuses :

Les minéraux fibreux sont des espèces à pseudo-feuillets. Leur faciès fibreux résulte d'une discontinuité du feuillet [16]. Ce pseudo-feuillet est constitué de plans continus d'oxygène. Dans ces plans, les oxygènes sont aux sommets d'un hexagone plus ou moins régulier. Entre deux plans continus d'oxygène, on trouve deux plans discontinus formés d'oxygène et d'hydroxyle. L'empilement des deux plans discontinus forme des octaèdres enchevêtrés créant ainsi un ruban. Cette rupture donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux entre des rubans. La largeur de ces rubans est caractéristique de chaque famille. Les oxygènes du plan continu forment la base de tétraèdre dont la pointe est constituée par un oxygène du ruban. Ces tétraèdres sont occupés en leur centre par des ions Si^{4+} . Les ions Mg^{2+} ou Al^{3+} occupent les lacunes octaédriques. Les rubans se terminent par des liaisons entre ces cations et des molécules d'eau. On distingue deux principales familles (Figure 5)[16] :

- La famille des palygorskites (appelée aussi attapulgite) où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à cinq octaèdres. Les particules ont la forme d'aiguilles rigides. La palygorskite est riche en Mg et Al; sa formule idéale se présente comme : $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Al}_2\text{Mg}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$

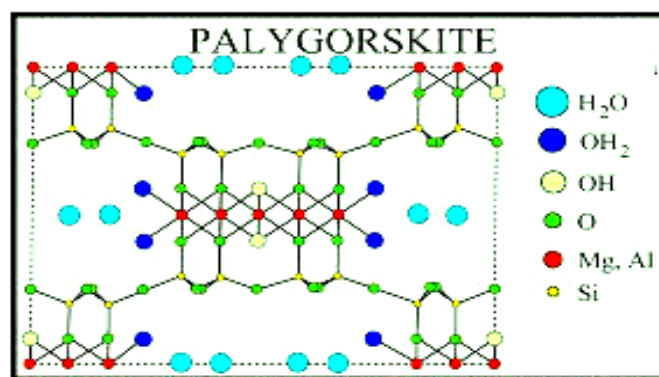


Figure 5 : Structure atomique de la Palygorskite[17]

- La famille des sépiolites où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à huit octaèdres. Les particules ont la forme de fibres flexibles. La sépiolite est purement magnésienne; sa formule idéale est : $\text{Si}_6\text{Mg}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (Figure 6).

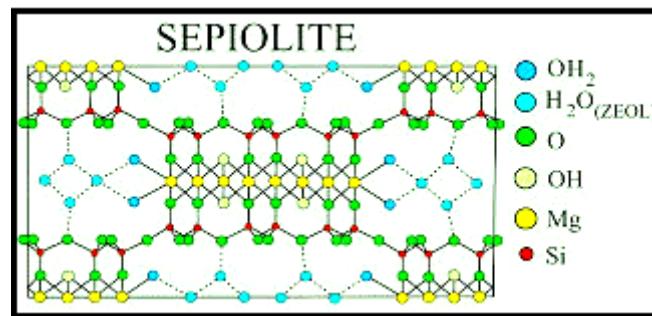


Figure 6 : Structure atomique de la Sepiolite [17]

C- Phyllosilicates TOT:O ou 2:1:1

Ces types de phyllosilicates sont constitués de deux feuillets tétraédriques encadrant une couche octaédrique, leur structure est de type **TOT:O** avec une couche octaédrique isolée dans l'espace interfoliaire, l'épaisseur de l'espace interfoliaire étant de l'ordre de 14 angströms (Å). Les phyllosilicates de type TOT:O les plus connus sont les chlorites dont la structure correspond à l'association d'un feuillet 2/1 de type micacé avec une couche interfoliaire supplémentaire et indépendante, constituée d'hydroxyde de magnésium ou de fer ferreux. Les feuillets 2/1 sont liés entre eux par cette couche hydroxylique : les charges négatives provenant de substitutions diverses dans le feuillet 2/1 sont en effet compensées par les charges positives développées dans la couche octaédrique hydroxylée au sein de laquelle se produisent des substitutions bivalent/trivalent (par exemple : $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$, $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) [18].

II.4. Propriétés d'argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par quatre propriétés principales :

A- Forme et Surface spécifique

On peut trouver les argiles sous trois formes principales (Figure 7)[19].

- Sous forme de flocons, où l'épaisseur est d'environ le vingtième de la longueur, avec une dimension identique dans les deux directions.
- Sous forme de lattes, où l'épaisseur reste la même que dans la forme précédente (flocon), et avec une dimension plus longue.



- Sous forme d’aiguilles, ces derniers possèdent les mêmes dimensions que les formes lattes, avec une troisième beaucoup plus grande.

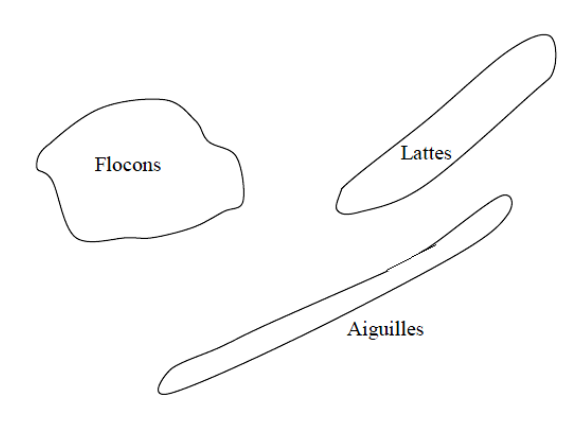


Figure 7 : Principales formes argileuses [19]

La fine taille des argiles leur confère une surface spécifique importante par rapport au volume des particules. C'est-à-dire que la surface relative augmente avec la diminution du diamètre. Les particules d'argiles présentent des surfaces spécifiques très importantes et peuvent de ce fait attirer un grand nombre de molécules d'eau et d'ions, mais aussi exercer entre elles d'importantes forces d'interactions. Ces dernières influent amplement sur le comportement Physique des argiles. Le tableau1indique les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles des argiles [20]. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire.

Tableau 1: Surface spécifique de quelques particules argileuses [20]

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

L'intensité de la charge électrique est liée à la surface spécifique de la particule. Dans le cas des argiles, cette surface varie entre 10 à 20 m²/g et peut atteindre 800 m²/g dans le cas

de la montmorillonite sodique. Autrement dit, plus l'argile possède un caractère hygroscopique (gonflant), plus elle possède une surface spécifique plus grande. Les smectites possèdent les surfaces totales les plus élevées :

Surface spécifique des Smectites > Vermiculites >>> Illites > Kaolinites = Chlorites.

B- Taux de gonflement

Le matériau argileux, présente la particularité de voir sa consistance se modifier en fonction de sa teneur en eau. Un certain degré d'humidité peut le transformer en un matériau plastique et malléable, par contre, lorsqu'il est chauffé ou asséché, il devient dur et cassant. Un taux d'hydratation élevée se manifeste par une forte augmentation de volume, c'est ce qu'on appelle le phénomène de gonflement, qui diffère d'une famille argileuse à une autre. Ce comportement réversible est lié à certains paramètres environnementaux des sols, tel que la géologie et de la lithologie du gisement. La grande famille des smectites, possède une structure de base qui peut varier de l'ordre de 10 Å à 17 Å, ceci dépend du degré d'hydratation. En effet, une hydratation conduit à une augmentation du volume pouvant atteindre 95% du volume à l'état sec. Cependant il existe des minéraux argileux comprenant de l'eau adsorbée mais qui n'ont pas pour autant des propriétés de gonflement. Le **tableau 2** résume quelques types d'argiles selon leurs propriétés de gonflement[21].

Tableau 2 : Propriétés de gonflement de quelques particules argileuses[21]

Type	Elément dominant	Variation de l'espace inter
Argiles gonflantes		
Beidelite	Al ³⁺	10-17 Å
Montmorillonite	Al ³⁺	10-17 Å
Nontronite	Fe ³⁺	10-17 Å
Saponite	Mg ²⁺ , Al ³⁺	10-17 Å
Vermiculite	Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Al ³⁺	12-15.5 Å
Argiles non gonflantes		
Illite	K ⁺ , Al ³⁺	10 Å
Glaucosite	K ⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺	10 Å
Celadonite	K ⁺ , Fe ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ³⁺ , Al ³⁺	10 Å
Chlorite	Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Al ³⁺	14 Å
Berthiérine	Fe ²⁺ , Al ³⁺	7 Å
Kaolinite	Al ³⁺	7 Å
Halloysite	Al ³⁺	10.2 Å
Sepiolite	Mg ²⁺ , Al ³⁺	12.4 Å
Palygorskite ou attapulgite	Mg ²⁺ , Al ³⁺	10.5 Å
Talc	Mg ²⁺ , Fe ²⁺	9.6 Å

C- Capacité d'échange cationique

La composition structurale des phyllosilicates varie fortement dans la nature. Les variations importantes sont des substitutions isomorphes, ce sont des éléments qui apparaissent à la place de l'aluminium ou du silicium sans provoquer de changements importants dans la structure de la couche. Les substitutions avec une charge nucléaire positive inférieure par rapport aux atomes non substitués génèrent une charge de couche réseau négative. Cette charge est compensée par l'inclusion de cations entre les couches, dans l'espace inter-couche. En fonction de la charge de la couche et du type de cations, l'espace inter-couche peut également contenir une quantité variable d'eau ($n\text{H}_2\text{O}$) [22].

La capacité d'échange cationique est la concentration des cations nécessaire pour arriver à l'électro-neutralité. La capacité d'échange cationique est exprimée en milliéquivalent par 100 grammes d'argile. Le tableau 3 résume la capacité d'échange cationique de quelques types d'argiles [23].

Tableau 3 : Capacité d'échange cationique des principaux minéraux argileux [23]

Minéraux argileux	Capacités d'échange cationique (meq/100g)
Smectites	80-150
Vermiculites	120-200
Illites	10-40
Kaolinite	1-10
Chlorite	<10

II.5. Classification des phyllosilicates planaire

La grande variété de phyllosilicates 2: 1 est classée en groupes séparés sur la base de la charge de la couche et le matériau de couche intermédiaire. La charge de la couche montre généralement une sélectivité vers un certain type de matériau de couche intermédiaire, ce qui explique pourquoi la charge de la couche et le matériau de couche intermédiaire sert de base pratique pour la classification. La division supplémentaire des phyllosilicates en sous-groupes est basée sur le caractère de leur couche octaédrique: « phyllosilicates trioctaédriques », tous les sites atomiques de la nappe octaédrique sont occupés, tandis que dans les « phyllosilicates dioctaédriques », comme le montre la **figure 8**, les trois sites octaédriques restent vacants.

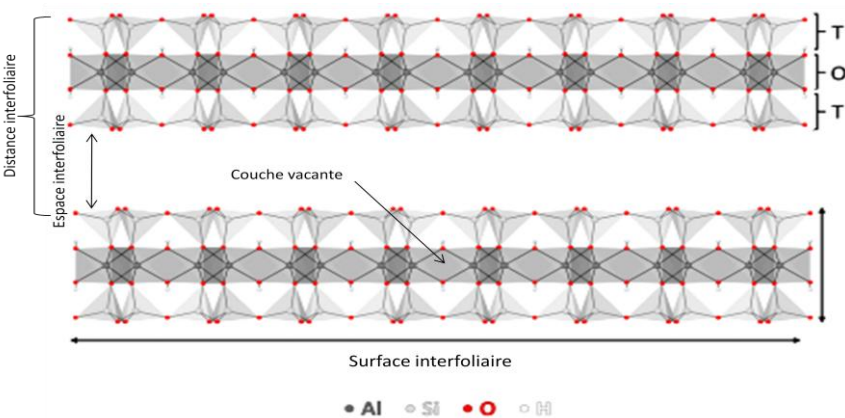


Figure 8 : Représentation atomique des phyllosilicates planaires 2: 1

Les sous-groupes sont finalement identifiés sur la base de leur composition chimique (tableau 4). [24]

Ttableau 4 : La classification des phyllosilicates planaires 2: 1[24]

Charge De la couche	Matériau intercalaire	Groupe	Caractère Octaédrique	Exemple
0	Aucun	Talc-pyrophyllite	Trioctaédrique Dioctaédrique	Talc Pyrophyllite
0.4–1.2	Cations hydratés échangeable	Smectite	Trioctaédrique Dioctaédrique	Saponite Montmorillonite
1.2–1.8	Cations hydratés échangeable	Vermiculite	Trioctaédrique Dioctaédrique	Vermiculite Vermiculite
1.7–2.0	Cations non-hydratés monovalent($\geq 50\%$)	Mica flexible	Trioctaédrique Dioctaédrique	Phologopite Muscovite
1.2–1.7	Cations mono ou non- hydratés divalent	Mica inter- déficient	Trioctaédrique Dioctaédrique	Illite
2.6–4.0	Cations non-hydratés divalent ($\geq 50\%$)	Mica fragile	Trioctaédrique Dioctaédrique	Clintonite Margarite
Variable	Feuille d’hydroxyde	Chlorite	Trioctaédrique Dioctaédrique	Clinochlore Donbassite

Ces configurations idéales aboutissent à une compensation de l'ensemble des charges présentes dans le feuillet. De tels systèmes comportant des feuillets de charges globales

électriquement neutre sont observés aussi bien pour les argiles dioctaédriques (pyrophyllite) que pour les trioctaédriques (talc).

Cependant, on constate généralement qu'une partie de ces cations structuraux sont isomorphiquement substitués par des cations de valences inférieures, provoquant ainsi un déficit de charge du feuillet. L'électro-neutralité est conservée par l'insertion de contre-ions dans l'espace situé entre les feuillets, appelé espace interfoliaire.

De la localisation de la charge dans le feuillet (tétraédrique ou octaédrique) ainsi que de son intensité découlent de nombreuses propriétés qui sont susceptibles d'être à l'origine de la grande variété de comportement physico-chimique des matériaux argileux (gonflement rétention, . . .). Le phénomène de substitution isomorphique est un processus lent, hautement dépendant de l'environnement géologique, ce qui explique le caractère spécifique de chaque gisement.

Les Phyllosilicates, pour lesquels la charge de la couche est comprise entre 0,4 et 1,2, appartiennent au groupe des smectites. Elles possèdent une capacité de gonflement élevée en présence d'eau. Le comportement extraordinaire de gonflement de ces minéraux est basé sur leur charge de couche, qui est juste assez élevé pour attirer des cations hydratables, tels que Na^+ et Ca^{2+} , dans l'espace interfoliaire et rendre les surfaces de l'inter-couche hydrophiles.

Ces structures caractéristiques des smectites permettent à l'eau, par un phénomène électrostatique et l'interactions de van der Waals, de pénétrer dans l'espace interfoliaire. Ce flux d'eau augmente la distance entre les couches, et on dit que l'argile gonfle. Indépendamment de la similarité structurelle avec les smectites, les phyllosilicates à couche supérieure ne présentent qu'un gonflement limité ou ne gonflent pas du tout. Ce qui est dû à des interactions électrostatiques plus fortes entre les charges positives des cations intercalaires et les couches chargées négativement[22, 25].

La bentonite est probablement l'argile la plus connue et la plus gonflante dans la famille des smectites. Elle est utilisée comme charge, liant et adsorbant/absorbant dans diverses applications, y compris comme matériau tampon pour l'élimination à long terme des déchets nucléaires.[26-27] d'importance industrielle. Le composant principal dans la bentonite est la montmorillonite.

L'espèce dioctaédral des smectites est caractérisée par l'apparition de substitutions de Mg (II) par les cations Al (III) dans la feuille octaédrique. En d'autres termes, l'espèce idéale,

est rare dans la nature, et donc d'autres smectites sont également présentes dans chaque montmorillonite. Ceux-ci comprennent souvent les cations tétraédrique Al(III) par les cations Si(IV) et les cations octaédrique Fe(II/III) par les cations Al(III), respectivement caractéristiques de la beidellite et de la nontronite(**figure 9**).[28,29]

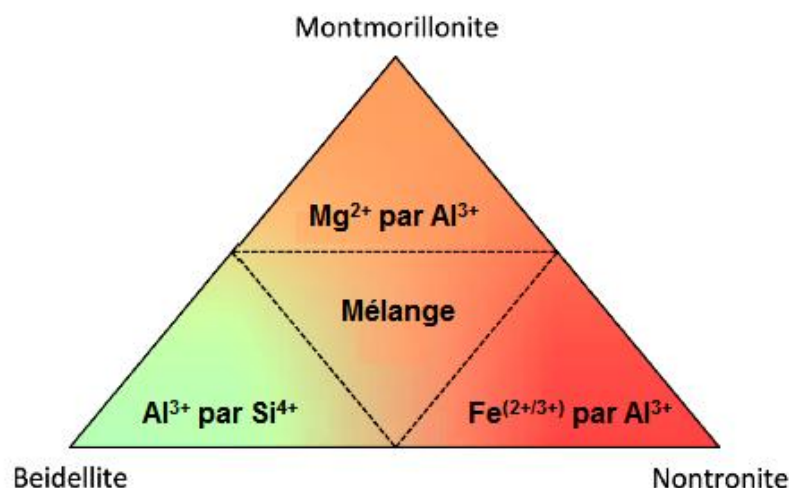


Figure9: La conception des substitutions caractéristiques de composition de montmorillonite, beidellite et nontronit[29]

II.6. Arrangement structurale

Les feuillets décrits précédemment s'associent entre eux sur la surface basale et forment ainsi des ensembles appelés tactoïdes. Cet empilement est désordonné pour les montmorillonites, c'est à dire que les motifs de surface ne se superposent pas d'un feuillet à l'autre mais ils s'associent de manière aléatoire. On parle d'ordre turbostratique. Le nombre de feuillets composant le tactoïde est fonction simultanément de la nature des cations compensateurs, de la composition des feuillets et de leurs charges. L'espace poreux situé entre les feuillets d'un même tactoïde est appelé porosité interfoliaire ou intra-particulaire.

Ces particules, de dimensions d'ordre de grandeur du micron, s'assemblent en agrégats qui eux-mêmes, à plus grande échelle de description, vont former des grains. On obtient un arrangement multi-échelle où chaque niveau de description correspond à un type de porosité inter-particulaire donné (micro-méso et macropore). Un schéma de cet arrangement est présenté dans la figure10.

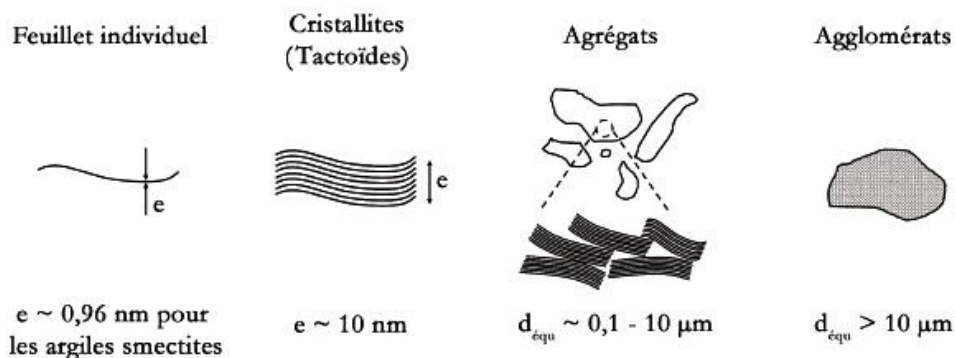


Figure 10: Arrangement multi-échelle des particules d'argile [30]

II.7. Application des argiles

A- Dans la catalyse

L'un des principaux défis actuels des chimistes consiste à mettre au point des méthodes de synthèse moins polluantes, c'est-à-dire concevoir des transformations chimiques propres ou «vertes». Les procédés de fabrication de produits chimiques ne doivent pas causer de dommages permanents à l'environnement ou perturber l'équilibre écologique.

Dans le cadre des efforts visant à développer de nouveaux composés médicamenteux, des sociétés pharmaceutiques et des laboratoires de recherche universitaires génèrent également une quantité importante de déchets chimiques dangereux pour l'environnement. Depuis l'adoption, en 1990, de la loi sur la prévention de la pollution, les chimistes ont tenté de minimiser les déchets en concevant de nouvelles méthodes, respectueuses de l'environnement, pour la synthèse de composés organiques. Ce mouvement, souvent appelé La «chimie verte» a produit une série de méthodologies améliorées. Du fait des propriétés présentées plus haut, les argiles connaissent un champ d'applications très varié notamment l'utilisation des argiles comme catalyseurs.

L'activité chimique des argiles en général et de la MMT en particulier, notamment l'activité acide de la surface de l'argile, a été très discutée dans la deuxième moitié du vingtième siècle. Un intérêt particulier a été porté au mécanisme par lequel le silicate d'aluminium de l'argile, après séchage à des températures modérées, peut initier la polymérisation de monomères susceptibles de se polymériser par voie cationique. Il est généralement admis que le séchage de la MMT entraîne une augmentation de la surface acide,

mais la question qui reste posée, jusqu'à nos jours, est de savoir si la surface se comporte comme un acide de Lewis ou comme un acide de Bronsted, ou les deux en même temps [31].

Au Laboratoire de Chimie des Polymères de l'Université Oran 1, beaucoup de travaux de recherche sur les réactions de polymérisation catalysées par des argiles ont été étudiées. Nous donnons quelques réactions faisant intervenir « La Maghnite » qui est une argile algérienne de type MMT dans quelques réactions de polymérisations:

- Derdar *et al.* ont rapporté la Polymérisation du limonène catalysée par la Maghnite- H^+ [32].
- Mahi *et al.* ont synthétisés un polymère conducteur le poly(N-phenylsuccinimide-thiophène) catalysée par la Maghnite- H^+ [33].
- Derdar *et al.* ont effectués une copolymérisation du Limonène avec le β -Pinène catalysée par la Maghnite- H^+ [34].
- Ayat *et al.* ont réalisés une polymérisation anionique de l'acrylamide catalysée par la Maghnite- Na^+ [35].

B- Dans la Synthèse de nanocomposites.

En dépit de sa grande abondance, une cristallinité élevée et une grande pureté, un grand nombre de travaux sur l'intercalation de polymères organiques dans les argiles ont été rapportés [36-44]. Ceci est dû au fait que ces matériaux inorganiques possèdent deux types de structure : octaédrique substituée et tétraédrique substituée. De plus, la charge négative présente sur la surface des couches de silicate, induit une interaction entre les matrices de polymères, donc ils peuvent interagir plus facilement. L'introduction de nouveaux matériaux composites « polymères/argiles » par intercalation de polymères entre les feuillets des argiles a montré une amélioration avérée des propriétés physico-chimiques, en particulier thermiques et mécaniques [45-47].

C- Dans la rétention des métaux lourds.

Les argiles, telles que la montmorillonite et la Kaolinite, sont très utilisées dans la rétention des métaux [48], l'adsorption peut avoir lieu sur les couches de silice et les couches d'alumine [49].

Le processus d'adsorption avec les argiles est devenu l'un des procédés préférés pour l'élimination de contaminants toxiques, comme les métaux lourds. Le procédé est très efficace, économique, simple et polyvalent. D'autre part, l'adsorption présente des avantages d'application à de très faibles concentrations, simplicité d'utilisation, possibilité de régénération, de réutilisation et de faible coût. Les processus ont acquis une importance mondiale pour la réduction des problèmes de contamination de l'eau et de l'air.

III. Nanocomposites

III.1. Introduction

Une large variété de nanostructures et nanocomposites existe déjà dans la nature comme l'os, les toiles d'araignée, certaines bactéries parviennent également à fabriquer des nanostructures, etc. Les nanoparticules, telles les nanotubes de carbone et les argiles, sont de plus en plus utilisées ces dernières années.

La nanoscience est l'étude des atomes, des molécules et des objets dont les tailles sont à l'échelle nanométrique (1-100 nanomètres) et consiste à appliquer la science à des dimensions très petites. Cette science est multidisciplinaire et implique des physiciens, des chimistes et des biologistes dans l'étude, la recherche et l'ingénierie à des structures de plus en plus petites.

Les nanocomposites à base de polymères et de silicates sont devenus un domaine très étudié dans les laboratoires de recherche, gouvernementaux et industriels. Ce type de matériaux synthétiques a été breveté pour la première fois en 1950[50]. Cependant, ce type de structure a été mis en évidence par Toyota, au début des années 1990, qui ont porté sur la formation de nanocomposites à base l' ϵ - caprolactame/montmorillonite par la polymérisation in-situ [51-54].

D'une approche industrielle, en raison des coûts élevés de développement, de synthèse et de commercialisation de nouveaux polymères, la plupart des chercheurs étudient de nouveaux matériaux en renforçant ou en mélangeant des polymères existants, ce qui permet d'obtenir des propriétés sur mesure [55].

Aujourd'hui, d'un point de vue des activités industrielles et économiques, on peut facilement supposer que la technologie nous a ouvert une fenêtre qui détermine les normes de nos vies. Ces exigences entraînent des efforts continus pour de nouvelles performances, en

plus des matériaux à faible coût, pour répondre aux demandes croissantes. Les polymères sont couramment mélangés avec une variété de composés synthétiques et naturels pour améliorer leurs performances.

III.2. Définition de nanocomposite

Il existe de nombreuses définitions du terme nanocomposite notamment comme étant des matériaux qui combinent un ou plusieurs phases (constituants) distinctes afin d'obtenir les meilleures propriétés de chacune des phases. Ce sont, donc, des matériaux multiphasés dans lesquels au moins une des phases est à l'échelle nanométrique (10^{-9} m).

Les nanocomposites à base de silicate lamellaire (NSL) sont une nouvelle classe de matériaux constitués de matrices polymères contenant de faibles quantités (<10%) de silicates stratifiés dispersés à l'échelle nanométrique, leurs propriétés ne peuvent être obtenues que par dispersion microscopique.

III.3. Matrice

Les principales classes de composites structurels existant aujourd'hui sont définies par les types de leurs matrices, à savoir polymère, métal, céramique, carbone-carbone, composites à matrice intermétallique. Parmi la diversité des nanocomposites, on peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine restreint de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C, alors que les autres types de composites sont utilisés jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 2000 degrés pour une matrice céramique. Les composites à matrice polymère sont la classe la plus développée de matériaux composites, fabriqués en grandes formes complexes et ont été acceptés dans diverses applications aérospatiales et commerciales. [56]

III.4. Intérêt de l'argile

Dans le cas de l'interaction entre une argile et une macromolécule, le premier travail réalisé dans ce domaine par Bower [57]. Les nanocomposites ont été rapportés pour la première fois par Blumstein [58], démontrant la polymérisation de monomères vinyliques

intercalés entre les feuillets de la montmorillonite. Les nanocomposites utilisant des minéraux argileux présentent un certain nombre d'avantage:

- Produit naturel, très abondant ;
- Pourcentage de chargement faible ;
- Flexibilité d'incorporation ;
- Non couteuse ;
- Les particules de nano-argile ont une dimension inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible,
- Ils peuvent résister aux solvants, aux températures de polymérisation et au cisaillement. Ils peuvent être traités sans souci de dégradation,
- Les argiles sont généralement des matériaux inoffensifs et ont été utilisés sans danger dans les produits de consommation depuis des décennies,
- Synergies avec d'autres additifs, et minéraux [59].

III.5. Structure de nanocomposites

Les nanocomposites à matrice polymériques et de renfort silicate sont appelés matériaux hybrides, entre une phase organique (le polymère) et une phase inorganique (le silicate) et peuvent être classés en fonction de la forme de la nano-charge, où les particules sont caractérisées par une distribution nanométrique. Les différents types de nano-renforts sont monodimensionnels ou linéaires (les nanofibres, comme par exemple, les nanotubes de carbone), bidimensionnels ou feuillets ou encore lamellaires (par exemple, les argiles ou phyllosilicates) et tridimensionnels ou nanoparticules (par exemple, les nanoparticules de métaux) [60].

Ces matériaux peuvent constituer une phase séparée, souvent appelée «interphase», y compris les interactions interfaciales contribuant à l'augmentation des propriétés des matériaux. En principe, en raison de la similitude entre les échelles de longueur des matériaux nanocomposites, il est possible de rendre les matériaux complètement interphase plutôt que la forme en vrac. [61]

En fonction de la méthode de préparation, du type de nanorenfort et du type de matrice polymère, on distingue trois états de dispersion (**figure 11**) :

- **Systèmes immiscibles ou microcomposites (a)** : dans ce cas, l'espace interfoliaire reste inchangé. Le polymère est chargé conventionnellement et l'argile n'est dispersée que sous forme d'agglomérats.
- **Nanocomposites intercalés (b)** : le nanorenfort ou argile est dispersée sous forme d'empilements de feuillets plus ou moins reliés. Les chaînes de polymères s'intercalent entre les feuillets en provoquant une augmentation de l'espace interfoliaire, tout en conservant l'empilement ordonné de l'argile.
- **Nanocomposites exfoliés ou délaminés (c)** : c'est le système le plus intéressant et présente les meilleures propriétés physicochimiques. En effet, la pénétration du polymère entre les feuillets provoque, dans ce cas, un éclatement total de la structure périodique des feuillets. Les feuillets se retrouvent ainsi dispersés dans la matrice polymère.

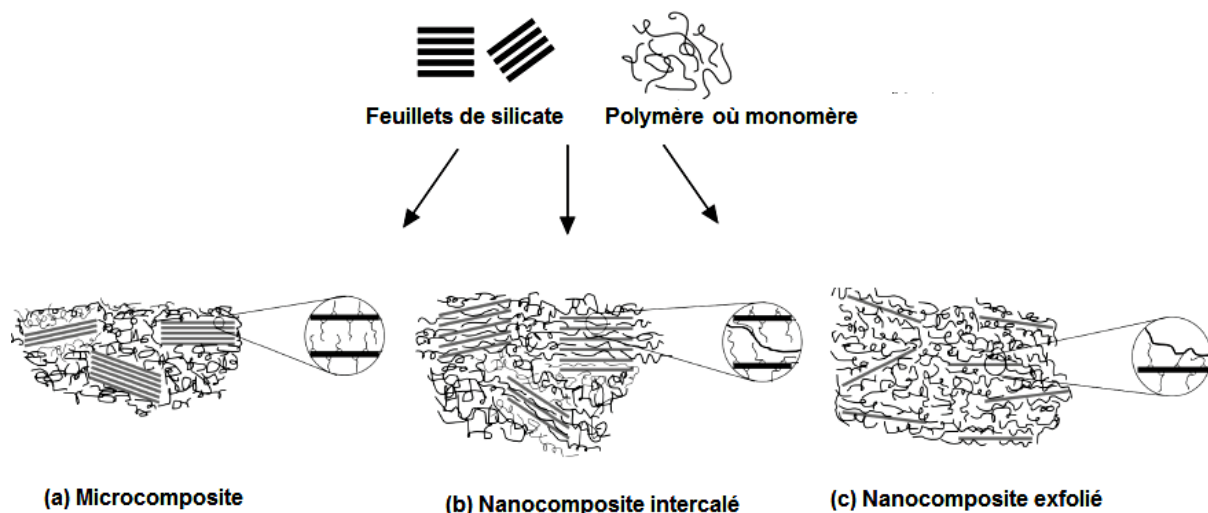


Figure 11: Schémas des différentes morphologies possibles pour les composites à renfort d'argile [62].

Les différents systèmes, décrits précédemment, constituent le cas idéal. En fait, la morphologie des nanocomposites est beaucoup plus complexe. En effet, les nanocomposites résultent de la combinaison de structures intercalées et exfoliées, d'où l'apparition de la notion «exfoliation partielle». D'autre part, il existe les notions de morphologie "exfoliée ordonnée" et de morphologie "intercalée désordonnée". La première décrit l'état d'exfoliation dans lequel les feuillets individualisés exhibent une orientation privilégiée et la seconde se caractérise par une organisation moins régulière des feuillets [63].

III.6. Procédés de mise en œuvre de nanocomposites

Il existe principalement trois méthodes d'élaborations de nanocomposites (polymère/argile TOT) les plus utilisées.[64]

- **Mélange en solution**

Cette méthode est basée sur la dissolution du polymère, avec l'ajout d'un pourcentage défini d'argile, cette dernière va subir un phénomène de gonflement des molécules de solvants et du polymère dissous dedans. A la fin de la réaction le solvant est éliminé par évaporation, pour pouvoir récupérer le nanocomposite (schéma 1). L'utilisation de cette méthode est généralement limitée au laboratoire de recherche.

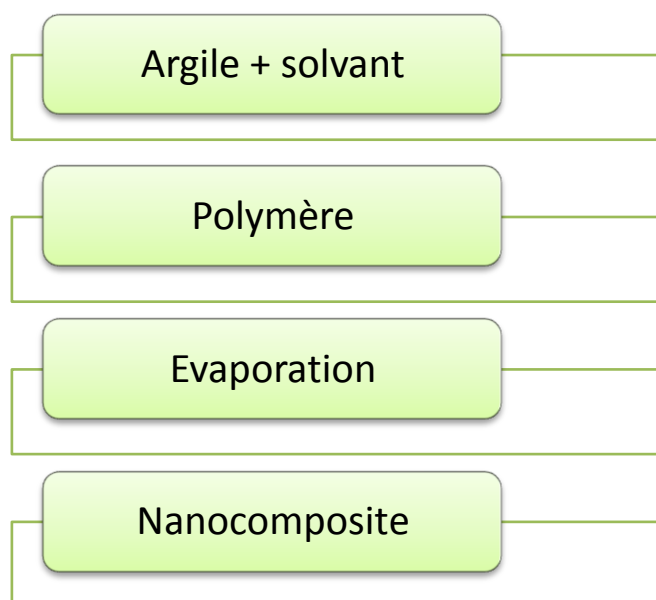


Schéma 1 : Préparations de nanocomposites par dispersion en solution [64].

- **Polymérisation in-situ**

Le principe de la deuxième méthode consiste à introduire des monomères dans les galeries de l'argile, ce qui se traduit par un gonflement de cette dernière, ensuite une réaction de polymérisation est lancée (schéma 2), soit par l'utilisation d'un amorceur, ou par l'utilisation d'autres paramètres comme la température, le rayonnement ultra-violet, etc.

▪ Mélange à l'état fondu

L'utilisation de la température est primordiale, de manière à faire fondre la matrice, pour pouvoir y incorporer le polymère fondu dans l'argile (schéma 3). La possibilité d'utilisation de procédé continu comme l'extrusion fait de cette technique la plus abordé dans le domaine industriel.

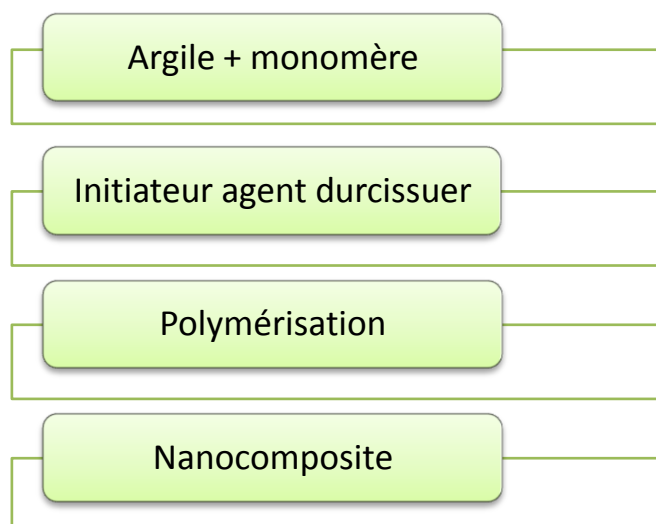


Schéma 2: Préparations de nanocomposites par polymérisation in-situ [64].

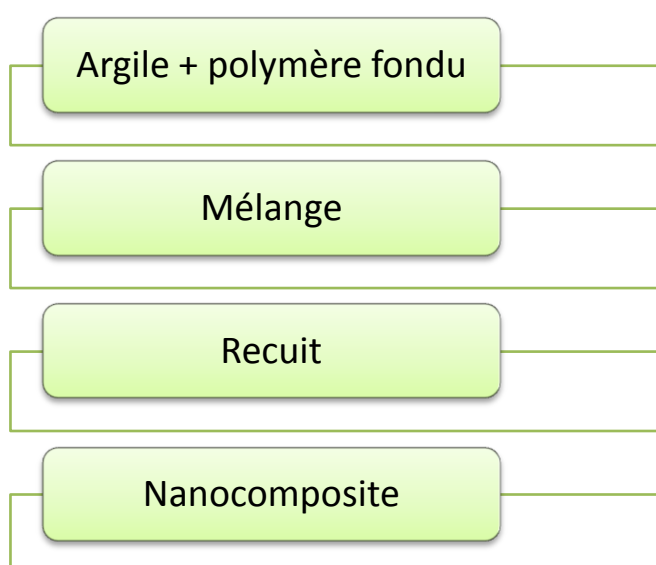


Schéma 3: Préparations de nanocomposites à l'état fondu [64].

IV. Principales familles de nanoparticules

Les nanoparticules peuvent être classées en nanoparticules organiques et inorganiques, dont les principales utilisées comme nanorenfort dans des matrices polymères sont brièvement présentées dans le tableau 5. [65-66]

Tableau 5 : Exemple de nanoparticules et de leurs applications commerciales [65-66]

Type	Exemples d'utilisation
Fullerènes	Applications mécaniques et tribologiques (additifs aux huiles de lubrification)
C60	
Nanotubes de carbone	Additifs pour des composites polymères (performances mécaniques, conductivité)
nanotubes de carbones monofeuillets	« Médicaments et produits chimiques micronisés » (vitamines, pigments, produits pharmaceutiques)
Nanoparticules organiques	Dispersions de polymères
Nanoparticules Semi-conductrices	Dispositifs pour l'électronique et l'optique
CdTe, GaAs	
Argiles	Additifs pour des composites polymères (diminution de la perméabilité aux gaz (eau, O ₂ , CO ₂), augmentation de la rigidité de la matrice sans perte de ténacité ou de résistance du matériau)
Saponite	
Montmorillonite	
Hectorite	
Oxydes	Additifs pour des composites polymères
Silice (SiO ₂)	Protection contre les UV-A en cosmétique
Dioxyde de titane (TiO ₂)	Cellules solaires
Alumine (Al ₂ O ₃)	Pharmacie / médecine
Oxyde de fer (Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₃)	Additifs pour revêtements : résistance à la rayure
Zircone (ZrO ₂)	
Oxyde de zinc (ZnO)	Utilisation dans les catalyseurs, les capteurs et les dispositifs optoélectroniques

IV.1. La dispersion des charges

Plusieurs études ont fait l'objet d'améliorer la dispersion des charges des nanocomposites (polymère/argile). Parmi ces méthodes, trois se sont principalement distinguées. En effet, on retrouve l'emploi de slurry, la dispersion par des ondes ultrasoniques et enfin, l'utilisation du dioxyde de carbone supercritique.

- **Dispersion de slurry :**

Le principe de cette technique repose sur la dispersion de l'argile dans un milieu aqueux pour former une sorte de pâte, cette dernière est mélangée avec une matrice de polymère à l'état fondu à l'aide d'une machine à extrusion. [67]

- **Dispersion par CO₂ Supercritique :**

En général, l'état supercritique est considéré comme un état où la matière est soumise à une très forte pression ou température. Le dioxyde de carbone est généralement choisi pour ses propriétés fortes intéressantes. Dans sa phase supercritique, il présente l'avantage d'être un solvant "vert" totalement neutre, non toxique, non polluant, non inflammable. Cette technique a été utilisée dans la préparation d'argiles organophile (Cloisite), mais aussi pour la mise en œuvre de nanocomposites poly(diméthylsiloxanes)/argile en contact avec le sc-CO₂ dans des cuves à haute pression. Cependant le choix de la matrice et du renfort doivent faire une étude de comptabilité pour favoriser la diffusion du sc-CO₂. [68]

- **Dispersion par méthode des ultrasons :**

L'utilisation des ultrasons furent utilisés par les animaux, avant d'être utilisés par l'homme. En effet, plusieurs espèces dans le milieu aquatique ont adoptés cette technique, tel que les dauphins et les baleines, on peut citer aussi la race des chauves-souris qui produisent des ondes sonores pour pouvoir naviguer au sein de leur environnement. Ce n'est qu'à la fin de la première guerre mondiale que l'être humain a réussi à appliquer cette technique, réalisée par Langevin, afin de détecter la présence de sous-marin [69]. En 1927, Richard et Loomis [70] et Harvey et Loomis [71] étudièrent pour la première fois l'effet chimique des ultrasons. Dans le domaine biologique, l'utilisation des ultrasons a été réalisée pour la première fois en 1930 par Dognon [72]. Plusieurs travaux ont été réalisés en utilisant les ondes acoustiques pour aboutir à une dispersion optimale [73-75].

IV.2. Ondes ultrasoniques

Les ondes ultrasons sont généralement classées en deux catégories :

A- Ultrasons à faible puissance

La fréquence de ces ondes est comprise entre quelques Mégahertz et quelques Gigahertz. Leurs fréquences ont une intensité relativement plus ou moins faible (quelques Watts par cm^2) ; ces ondes n'entraînent aucune modification irréversible du milieu de propagation. Le principe consiste à émettre une onde ultrasonore dans le milieu à étudier et de capter l'écho produit par les hétérogénéités ou les frontières du milieu. Les applications les plus connues des ultrasons se trouvent dans cette catégorie : l'échographie, la télémétrie (mesure de distances) ou encore la mesure des propriétés élastiques des matériaux... Elles sont toutes regroupées dans ce que l'on appelle le Contrôle Non Destructif(CND).

B- Les ultrasons à forte puissance

Ces les ultrasons Dont la fréquence est située entre 16 kHz et quelques Mégahertz. Les intensités peuvent atteindre plusieurs centaines de Watts par cm^2 et de ce fait, l'interaction de l'onde avec le milieu de propagation peut créer des modifications physico-chimiques irréversibles au sein de celui-ci. De nombreuses applications sont possibles: le nettoyage, l'émulsification, l'homogénéisation, la sonoélectrochimie, etc. Cette catégorie est elle-même divisée en deux groupes : les ultrasons basse fréquence allant de 20 à 100 kHz étant les plus utilisés et les ultrasons haute fréquence de 100 kHz à quelques Mégahertz.

IV.3. Interaction d'une onde ultrasonore avec un milieu liquide

L'interaction de l'onde acoustique avec le milieu liquide de propagation peut se traduire par différents effets présentés ici. Certains sont dits primaires car directement liés à la propagation de l'onde alors que d'autres, étant des conséquences de ces derniers, sont dits secondaires.

IV.3.1. Effets primaires

Les principaux effets primaires sont le phénomène de cavitation (le plus important), l'échauffement du milieu, la pression de radiation et les courants de convection

- *La cavitation acoustique*

Au sein de l'onde stationnaire, l'activité ultrasonore est maximale dans les ventres de pressions. Dans ces ventres, le liquide est soumis à des dépressions et compressions successives. A partir d'un certain seuil de dépression, la cohésion moléculaire du liquide peut être rompue donnant naissance à la création de micro-cavités qui, alimentées par les gaz dissous ou les molécules de liquides vaporisées sous l'effet de la dépression, vont mener à la

formation de petites bulles : ce sont des bulles de cavitation. Les conditions de pression et de température à l'intérieur de ces bulles sont drastiques : on peut atteindre localement plusieurs milliers de K et plusieurs centaines de bars. La zone d'interface liquide/gaz est également soumise à de fortes valeurs de température et de pression (**Figure 12**).

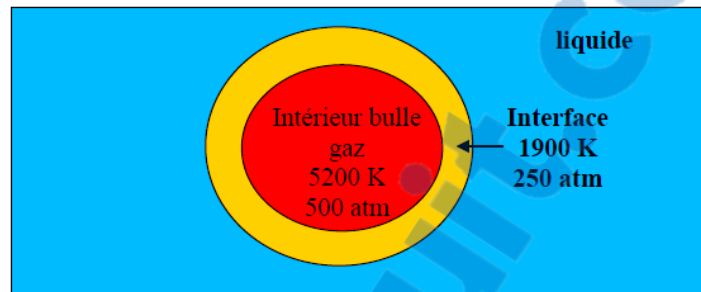


Figure 12 : Représentation schématique d'une bulle de cavitation

Ces bulles vont croître lors des phases de dépression et décroître lors des phases de compression. Néanmoins, le volume de gaz entrant dans la bulle lors de la phase d'expansion est plus important que le volume de gaz sortant de la bulle lors de la phase de compression (ceci est dû au fait que la surface d'échange avec le liquide est plus petite) : la bulle grossit à chaque cycle de dépression/compression (**Figure 13**). Lorsque celle-ci atteint une taille critique, elle peut imploser violemment au sein du liquide, libérant ainsi de grandes quantités d'énergie. Cette implosion va générer plusieurs effets présentés plus loin.

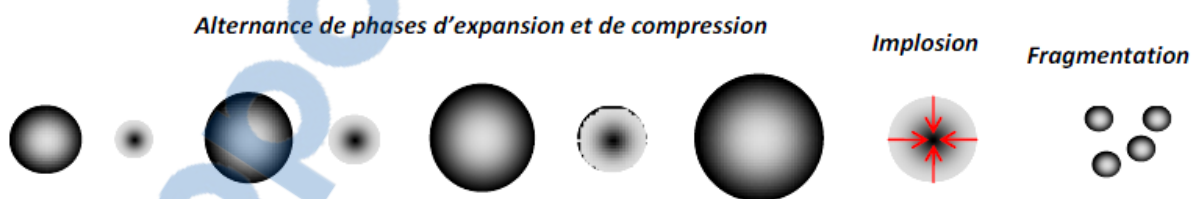


Figure 13: Représentation schématique de l'évolution d'une bulle de cavitation dans un champ ultrasonore [76].

Deux types de cavitation peuvent être distingués [77]:

La cavitation stable : apparaissant à des fréquences élevées et à des faibles intensités acoustiques, pour laquelle on assiste à des oscillations de faibles variations de taille de bulle. Ces bulles ont une durée de vie relativement longue.

La cavitation inertielle : beaucoup plus violente que la précédente. Elle est caractérisée par la croissance rapide et explosive de la bulle suivie d'une violente implosion. Elle est prépondérante aux basses fréquences et hautes intensités.

Le comportement des bulles de cavitation dépend donc fortement des propriétés de l'onde ultrasonore (fréquence, intensité) mais aussi de la nature du liquide (viscosité, tension de surface). L'implosion des bulles de cavitation stable est beaucoup moins violente que celles des bulles de cavitation inertielle. L'explication réside dans le fait que pour les premières, le volume de la bulle augmente suite à de nombreux cycles de dépression/compression. La bulle se charge donc en gaz qui vont amortir l'implosion de manière considérable. D'un point de vue thermique, l'absorption de l'onde acoustique se traduit par une augmentation de la température du milieu de propagation. Cet effet est à la base de la caractérisation calorimétrique du sonoréacteur qui sera développée plus loin. La première cause de cette élévation de température est due aux échanges thermiques entre les phases de compression / relaxation. En effet, lors d'un cycle acoustique, la chaleur absorbée par une zone de compression est plus faible que celle cédée lors de la phase de dépression lui succédant. La deuxième cause de l'échauffement du milieu trouve son origine dans les frottements visqueux entre les tranches du liquide. Ce phénomène est donc très dépendant de la nature du liquide, notamment sa viscosité. L'élévation de température au sein du milieu va être à l'origine de courants convectifs [78].

V. Références Bibliographiques

- [1] A. Moores, in Handbook of Green Chemistry: Vol.1 Green Catalysis: Homogeneous Catalysis, ed. P. T. Anastas and R. H. Crabtree, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2009), ch. 1, vol. 1, pp. 1–13.
- [2] J. Dupont and F. R. Flores, in Handbook of Green Chemistry: Vol.1 Green Catalysis: Homogenous Catalysis, ed. P. T. Anastas and R. H. Crabtree, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2009), ch. 10, vol. 1, pp. 319–338.
- [3] T. J. Collins, S. K. Khetan and A. D. Ryabov, in Handbook of Green Chemistry: Vol.1 Green Catalysis: Homogenous Catalysis, ed. and P. T. Anastas and R. H. Crabtree, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2009), ch. 3, vol. 1, pp.39–74.
- [4] Müller and D. Vogt, in Handbook of Green Chemistry: Vol.1 Green Catalysis: Homogenous Catalysis, ed. P. T. Anastas and R. H. Crabtree, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2009), ch. 6, vol. 1, pp. 127–149
- [5] Jacobsen, in Handbook of Green Chemistry: Vol.2 Green Catalysis: Heterogenous Catalysis, ed. P. T. Anastas and R. H. Crabtree, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2009), ch. 5, vol. 2, pp. 93–114.
- [6] L. M. Gilbertson, J. B. Zimmerman, D. L. Plata, J. E. Hutchison and P. T. Anastas, Chem. Soc. Rev., (2015), 44, 5758–5777.
- [7] A. Nachtergaele, O. Coulembier, P. Dubois, M. Helvenstein, P. Duez, B. Blankert and L. Mespouille, Biomacromolecules, (2015) 16, 507–514.
- [8] V. Escande, C. H. Lam, C. Grison and P. T. Anastas, ACS Sustainable Chem. Eng., (2017), 5, 3214–3222.
- [9] V. Escande, C. H. Lam, P. Coish and P. T. Anastas, Angew. Chem., Int. Ed., (2017), 56, 9561–9565.
- [10] P.-A. Deyris and C. Grison, Curr. Opin. Green Sustain. Chem., (2018), 10, 6–10.
- [11] Gaombalet Jérôme. Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage .Ecole polytechnique. Thèse de Doctorat (2004), P.30.
- [12] AMIROUCHE Leila. Etude de pouvoir de sorption du cuivre II, du zinc II et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-onde. Université de MouloudMammeri de Tizi-Ouzou. Mémoire de Magister (2011), P.3-5.

- [13] Harvey, C. C.; Lagaly, G. In Developments in clay science; Bergaya, F., Theng, B. K. G. and Lagaly, G., Eds.; Elsevier Ltd: Oxford, UK; Vol. 1, **(2006)** p.501-540.
- [14] Jlassi, K.; Krupa, I.; Chehimi, M.M. Overview: Clay Preparation, Properties, Modification. In Clay-Polymer Nanocomposites; Jlassi, K., Chehimi, M.M., Thomas, S., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **(2017)**; pp. 1–28.
- [15] MRAD Mohamad. Modélisation de comportement hydromécanique des sols gonflants non saturés. Institut national polytechnique de LORRAINE ; **(2005)**. P .6.
- [16] Hafsi, A. " Théorie de la double couche et gonflement des argiles non saturées ".Euromech colloquium N°209 : Mechanics of swelling, Rhodes,Greece, August **(1993)**23-27.
- [17] Callen, R.A, Clays of the palygorskite-sepiolite group: depositional environment, age, and distribution, in Singer, A., and Galan, E. (eds.), Palygorskite - Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses: Developments in Sedimentology, v. 37, Elsevier, **(1984)** NY, p. 1-38.
- [18] Torrence Martin, R.. Reference Chlorite Characterization for Chlorite Identification in Soil Clays.Clays and Clay Minerals **(1954)** 3. 117-145
- [19] Jean Shimatu,, Caractérisation et mise en œuvre des sols argileux destinés aux matériaux de construction cuits, Octobre **(2012)** Thèse de Doctorat page 29. .
- [20] E. Eslinger D. Peaver, « Clay minerals for petroleum geologists and engineers ». SEPM Short course 22.Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, 1988.
- [21] Jean Shimatu,, Caractérisation et mise en œuvre des sols argileux destinés aux matériaux de construction cuits, Octobre **(2012)** Thèse de Doctorat page 31.
- [22] Brigatti, M. F.; Galán, E.; Theng, B. K. G. In Developments in clay science; Bergaya, F., Theng, B. K. G. and Lagaly, G., Eds.; Elsevier Ltd: Oxford, UK; **(2006)** Vol. 1; p.19-48.
- [23] J. Madejová, FTIR techniques in clay mineral studies. Vibrational Spectroscopy,**(2003)** 31: 1–10.
- [24] Guggenheim, S.; Adams, J. M.; Bain, D. C.; Bergaya, F.; Brigatti, M. F.; Drits, V. A.; Formoso, M. L. L.; Galán, E.; Kogure, T.; Stanjek, H. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: Report of Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) nomenclature committee for **(2006)**. Clays Clay Miner. 54, 761-772.
- [25] Schoonheydt, R. A.; Johnston, C. T. In Developments in clay science; Bergaya, F., Theng, B. K. G. and Lagaly, G., Eds.; Elsevier Ltd: Oxford, UK; **(2006)** Vol. 1; p 87-99.

- [26] P. Gikryl, R. In *Expansive soils: recent advances in characterization and treatment*; AlRawas, A. A., Goosen, M. F. A., Eds.; Taylor & Francis Group: London, UK; (2006) pp 48. 7.
- [27] Pusch, R. Use of bentonite for isolation of radioactive waste products. *Clay Miner.* (1992) 27, 353-361.
- [28] Emmerich, K.; Wolters, F.; Kahr, G.; Lagaly, G. Clay profiling: the classification of montmorillonites. *Clays Clay Miner.* (2009), 57, 104-114.
- [29] Wolters, F.; Lagaly, G.; Kahr, G.; Nueesch, R.; Emmerich, K. A comprehensive characterization of dioctahedral smectites. *Clays Clay Miner.* (2009), 57, 115-133.
- [30] Richard A. Vaia, Klaus D. Jandt, Edward J. Kramer, and Emmanuel P. Giannelis Kinetics of Polymer Melt Intercalation Macromolecules, (1995), 28 (24), pp 8080–8085
- [31] D. H. Solomon, J. D. Swift and A. J. Murphy, Acidity of clay minerals in polymerizations and related reactions, *J. Macromol. Sci. Chem.*, (1971) 5: 585.
- [32] Hodhaifa Derdar, Mohammed Belbachir, Amine Harrane. A Green Synthesis of Polylimonene Using Maghnite-H⁺, an Exchanged montmorillonite clay, as Eco-catalyst. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. In Press (2018)
- [33] Ahmed Mahi, Mohammed Belbachir, Abdelkader Ammari, Mohammed Ferahi, Rachid Meghabar, Synthesis and characterization of poly(N-phenyl succinimide-thiophene) conducting polymer catalyzed by Maghnite-H⁺ Synthesis and characterization of poly(N-phenyl succinimide-thiophene) conducting polymer catalyzed by Maghnite-H⁺, In Press (2018).
- [34] H. Derdar, M. Belbachir, F. Hennaoui, M. Akeb and A. Harrane Green Copolymerization of Limonene with β -Pinene Catalyzed by an Eco-Catalyst Maghnite-H⁺. *Polymer Science, Series B*, In Press (2018).
- [35] Abdelkader Rahmouni · Mohammed Belbachir · Molkheir Ayat. Structural Investigation: Anionic Polymerization of Acrylamide under Microwave Irradiation using Maghnite-Na⁺ Clay (Algerien MMT) as Initiator. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, In Press (2018)

- [36] Majeed, K.; Jawaid, M.; Hassan, A.; Abu Bakar, A.; Abdul Khalil, H.P.S.; Salema, A.A.; Inuwa, I. Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. *Mater.Des.* (2013) 46,391–410.
- [37] Jawaid, M.; Qaiss, A.K.; Bouhfid, R. *Nanoclay Reinforced Polymer Composites: Nanocomposites and Bionanocomposites*; Springer: Singapore, (2016).
- [38] Yusoh, K.; Kumaran, S.V.; Ismail, F.S. Surface Modification of Nanoclay for the Synthesis of Polycaprolactone(PCL)—Clay Nanocomposite. In *Proceedings of the MATEC Web of Conferences*, Penang, Malaysia, 6–7 December (2017).
- [39] Choudalakis, G.; Gotsis, A. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *Eur. Polym. J.* (2009), 45,967–984.
- [40] Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* (2008) 33, 1119–1198.
- [41] Ambre, A.H.; Katti, K.S.; Katti, D.R. Nanoclay Based Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering Applications. *J. Nanotechnol. Eng. Med.* (2010), 1, 031013.
- [42] Cudjoe, E.; Khani, S.; Way, A.E.; Hore, M.J.A.; Maia, J.; Rowan, S.J. Biomimetic Reversible Heat-Stiffening Polymer Nanocomposites. *ACS Cent. Sci.* (2017), 3, 886–894.
- [43] Vo, V.S.; Mahouche-Chergui, S.; Babinot, J.; Nguyen, V.H.; Naili, S.; Carbonnier, B. Photo-induced SI-ATRP for the synthesis of photoclickable intercalated clay nanofillers. *RSC Adv.* (2016), 6, 89322–89327.
- [44] Chakrabarty, A.; Zhang, L.; Cavicchi, K.A.; Weiss, R.A.; Singha, N.K. Tailor-Made Fluorinated Copolymer/Clay Nanocomposite by Cationic RAFT Assisted Pickering Miniemulsion Polymerization. *Langmuir* (2015), 31, 12472–12480.
- [45] Ozkose, U.U.; Altinkok, C.; Yilmaz, O.; Alpturk, O.; Tasdelen, M.A. In-situ preparation of poly(2-ethyl-2-oxazoline)/clay nanocomposites via living cationic ring-opening polymerization. *Eur. Polym. J.* (2017), 88, 586–593.
- [46] Karamane, M.; Raihane, M.; Tasdelen, M.A.; Uyar, T.; Lahcini, M.; Ilsouk, M.; Yagci, Y. Preparation of fluorinated methacrylate/clay nanocomposite via in-situ polymerization: Characterization, structure, and properties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* (2017), 55, 411–418.

- [47] Saad, A.; Jlassi, K.; Omastová, M.; Chehimi, M.M. Clay/Conductive Polymer Nanocomposites. In Clay-Polymer Nanocomposites; Elsevier: Cambridge, MA, USA, (2017); pp. 199–237.
- [48] Uddin, M.K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. Chem. Eng. J. (2017), 308, 438–462.
- [49] Pandey, S. A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. J. Mol. Liq. (2017), 241, 1091–1113.
- [50] Dennis H.R., Hunter D.L., Chang D., Kim S., White J.L., Cho J.W. and Paul D.R. Polymer, (2001) 42, 9513-9522.
- [51] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., and Kamigaito O., J. of Appl. Polym. Sci. (1993) 31, 983-986.
- [52] Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., and Kamigaito O., Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, (1993) 31, 2493-2498.
- [53] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., and Kamigaito O., J. of Appl. Polym. Sci., (1993) 49, 1259-1264.
- [54] Messersmith P.B., and Giannelis E.P., Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, (1995) 33, 1047-1057.
- [55] Guozhen Z., Shichi T. and Takagi K., Materials Letters, (2002) 4077, 1858-1862.
- [56] Schwartz M., 'Composite Materials', Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, N.J., USA, Vol.1, (1997)
- [57] Bower C.A., Iowa Agricultural Experiment Station Research Bulletin, (1949) 362, 39.
- [58] Blumstein A., Bull. Chim. Soc. (1961) 889.
- [59] Giannelis E.P., 'Polymer/Layered-silicate Nanocomposites (PLSNs), An internet paper, www.ccmr.cornell.edu/~giannelis/research/silicate.html
- [60] K. Jlassi, M. M. Chehimi, S. Thomas, Clay-Polymer Nanocomposites, Ed. Elsevier Inc., (2017) ; Y. Shchipunov, Pure Appl. Chem. (2012) 84, 2579-2607.
- [61] Lanie R.M., Choi J., and Lee I., Advanced Materials, (2001) Vol.13, No. 11, 800-803.
- [62] H. MonteirtoCordeiro de Azeredo, L.H. CapparelliMattoso and T. Habig McHugh, Nanocomposites in Food Packaging: A Review, Ed. Boreddy S. R. Reddy, Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites, InTech-Open Access Publisher, (2011) p.57-78.
- [63] T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, Polymer-clay nanocomposites, John Wiley & Sons, (2000).

- [64] P. AMARELIS, Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle-silicates lamellaires, Thèse de doctorat, Université Paris 6, France, (2005).
- [65] K.J. Loh and D. Chang. Zinc oxide nanoparticle-polymeric thin films for dynamic strain sensing. *Journal of Materials Science*, pages 1–10, (2011).
- [66] H. Koo. Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications. McGraw-Hill Professional, (2006).
- [67] BilenAkuzumLutfiAgartanJ. LoccoE. C. Kumbu ; Effects of particle dispersion and slurry preparation protocol on electrochemical performance of capacitive flowable electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, March (2017), Volume 47, Issue 3, pp 369–380
- [68] YH Kim, HM Lee, SW Choi, IW Cheong. A study on amphiphilic fluorinated block copolymer in graphite exfoliation using supercritical CO₂ for stable graphene dispersion. *Journal of colloid and interface* 510. Sep (2017) – Elsevier
- [69] P. Langevin, Brevet, England, (1920).
- [70] W.T. Richards, A.L. Loomis, *Journal of the Acoustical Society of America*, 49 (1927) 3086.
- [71] E.N. Harvey, A.L. Loomis, *Nature*, 59 (1928) 306.
- [72] A. Dognon, *Les ultrasons et leurs applications*, PUP, Paris, (1953).
- [73] N Vardast, M Haghighi, S Dehghani. Sono-Dispersion of Calcium over Al-MCM-41 Used as a Nanocatalyst for Biodiesel Production from Sunflower Oil: Influence of Ultrasound Irradiation and Calcium Content on Catalytic Properties and Performance. *Renewable Energy*, In press (2018)- Elsevier.
- [74] O Gul, FT Saricaoglu, ABesir, I Atalar, F Yazici. Effect of ultrasound treatment on the properties of nano-emulsion films obtained from hazelnut meal protein and clove essential oil. *Ultrasonicsonochemistry*, In press (2018) – Elsevier
- [75] R Navik, Y Gai, W Wang, Y Zhao. Curcumin-assisted ultrasound exfoliation of graphite to graphene in ethanol. *Ultrasonicsonochemistry*, In press (2018) – Elsevier
- [76] L. Hallez, Thèse, Université de Franche-Comté, Besançon, (2009).
- [77] A. Mandroyan, Thèse, Université de Franche-Comté, Besançon, (2006).
- [78] A.D. Pierce, *Acoustic Society of America Woodbury*, N.Y (1989) 678.

CHAPITRE II

Maghnite, Activation et Caractérisation

I. Introduction

L'intérêt porté sur les argiles n'a cessé de s'accroître au fil du temps. Leur composition chimique et la morphologie de leur particules permet de classer les argiles en plusieurs familles, telles que la smectite, la chlorite, la kaolinite, l'illite et l'halloysite [1].

En raison de leur grande disponibilité, coût relativement faible, impact environnemental et la croissance rapide de la recherche scientifique, les minéraux argileux ont été étudiés et développés pour diverses applications [2, 3].

Ce chapitre a porté sur la purification, modification et caractérisation d'une argile locale appelée « Maghnite » qui fait partie de la famille des montmorillonites « TOT » de la région de Maghnia, wilaya de Tlemcen, nord-ouest Algérien.

II. Localisation du gisement

Le gisement de Maghnia (Hammam Boughrara) est l'un des plus importants d'Algérie, l'exploitation de ce dernier a commencé dans les années 1930. En 1972, la société SONAREM a exposé un rapport sur les résultats de travaux de recherche et de prospection géologique exécutés sur le gisement d'Hammam Boughrara.

Ce n'est qu'en 1994, que SIDAM a réévalué les réserves de Roussel, dans le cadre d'une étude de la faisabilité préliminaire et a réalisé des cartes de distribution des paramètres chimiques ou physico-chimiques des argiles de la région de Maghnia.

III. La Maghnite

La Maghnite est une argile naturelle qui provient de la région de Maghnia. Cette argile se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. La maghnite est composée essentiellement de 65% de montmorillonite, ce qui fait d'elle une phyllosilicate du deuxième groupe 2 : 1 « smectite dioctaédrique ». Elle est fournie à l'état brut par l'ENOF Bental Spa de l'Entreprise Nationale des Produits Miniers non Ferreux, Unité de Maghnia (Algérie).

III.1. Purification et homoionisation de la Maghnite

La purification de la maghnite naturelle a été effectuée selon un protocole rigoureux que nous avons fixé au laboratoire de chimie des polymères (LCP, Oran), qui se déroule en deux étapes :

- La première étape consiste en une simple extraction et purification de la fraction argileuse (mise en suspension) de la Maghnite qui correspond à la montmorillonite pure. Cette dernière va subir plusieurs lavages de purification.
- La seconde partie correspond à l'homoionisation de la maghnite, afin d'obtenir un seul contre-ion dans toute la surface de l'argile. Les lavages successifs tout du long de la préparation assurent une neutralité, par l'absence de cations en excès (cation Na^+).

Le choix du sodium comme contre ion s'explique d'une part, par le fait qu'il présente un taux majoritaire dans les montmorillonites à l'état naturel avec le cation du calcium (Ca^{2+}) et donc l'étape d'homoionisation en est d'autant plus facilitée. D'autre part, la Maghnite sodique que nous allons préparer, servira de base pour la préparation des autres argiles modifiées. La qualité de l'argile ainsi extraite et homoionisée, est contrôlée par différentes méthodes d'analyses (DRX, IR, etc).

III.1.1. Purification de la maghnite naturelle

A- Elimination des matières solubles dans l'eau: ce traitement consiste à laver l'argile plusieurs fois afin de pouvoir éliminer les matières solubles dans l'eau. Nous avons dans un premier temps dispersé 30 g d'argile dans 1 litre d'eau distillé (3% en poids), puis maintenu, le mélange sous forte agitation (600 rpm) pendant 24 h à température ambiante. Le mélange est placé par la suite dans une éprouvette de 1 litre (sédimentation) afin de pouvoir récupérer la partie en suspension de la maghnite.

B- Elimination des carbonates : une fois qu'on a récupéré le maximum de la partie en suspension nous procédons à un deuxième lavage par une solution d'acide diluée à 0.1N d'acide sulfurique pendant 24 h sous forte agitation (600 rpm) et à température ambiante. Ce traitement permet l'élimination des carbonates contenus dans l'argile. Plusieurs lavages à l'eau distillée sont nécessaires jusqu'à l'obtention d'un test négatif avec le nitrate d'argent.

C- Elimination des matières organiques : Après avoir filtré et séché l'argile à la suite du traitement acide, nous avons effectué un lavage à l'aide d'une solution d'eau oxygénée H_2O_2 à 30% et à température ambiante pendant 12 h. Une augmentation de la température à 70 °C est requise pour décomposer l'eau oxygénée résiduelle. Ce traitement va permettre l'élimination des matières organiques présente dans la Maghnite. L'argile est par la suite lavée plusieurs fois à l'eau distillée, puis filtrée, séchée, broyée et tamisée pour obtenir la Maghnite Brute.

III.1.2. Homoionisation de la Maghnite brute:

À l'aide d'une solution de 1N de NaCl nous avons effectué une homoionisation sodique de la Maghnite brute en introduisant 20g (2% en poids) de cette dernière dans 1 litre de solution de chlorure de sodium, soit par une méthode classique « agitation magnétique » pendant 24 heures et à température ambiante, ou alors suivant une nouvelle approche à l'aide des ondes ultrasoniques pendant 1 heure. La maghnite-Na récupérée a été lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un test négatif avec du nitrate d'argent. Les conditions opératoires sont rapportées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Conditions expérimentales de la préparation de la Maghnite-Na

Argile	Méthode	Temps	Sel	Volume	Concentration	fréquence
Maghnite-Brute	Classique	24 h	NaCl	1 L	1 N	/
Maghnite-Brute	Ultrasons	1 h	NaCl	1 L	1 N	20 KHZ

III.2. Caractérisation de la Maghnite sodique (Mag- Na^+)

III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction de rayons X des argiles est complexe, les minéraux argileux d'une même famille donnent des diffractogrammes similaires puisqu'ils possèdent des structures cristallographiques très proches. En outre, leur origine naturelle leur confère une inhomogénéité structurale qui les rend difficilement discernable par cette technique. Néanmoins, du fait de sa rapidité et de sa relative simplicité de mise en œuvre, la DRX demeure le moyen privilégié pour l'analyse principale de la composition d'une argile.

Les caractéristiques structurales de la Maghnite ont été déterminées par diffraction des rayons X.

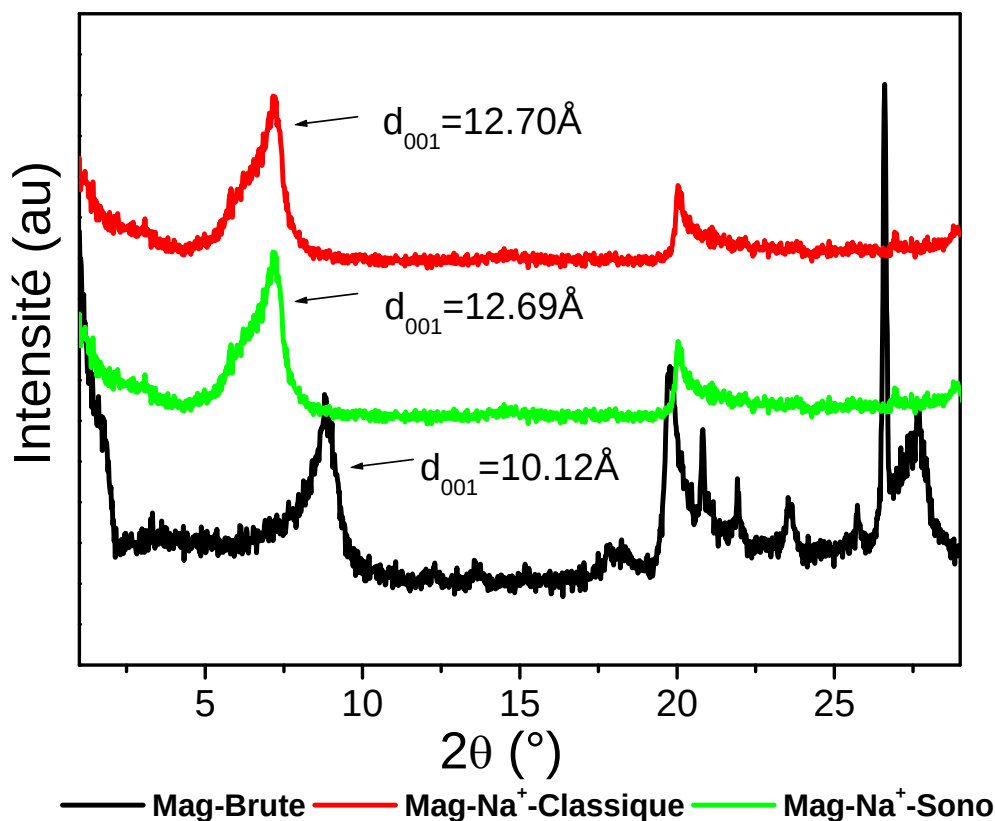


Figure 1 : Diffractogrammes de la Maghnite Brute et de la Maghnite-Na⁺

Nous avons effectué les analyses sur les poudres d'argiles préalablement séchées. Les grands angles de la Maghnite brute confirment la présence d'impuretés telles que le quartz, le feldspath et la calcite. La position et la forme du pic de la réflexion basal (d_{001}), fournit une évaluation directe de la distance interfoliaire. Ainsi, la **figure 1** montre que la Maghnite brute présente un pic à $2\theta = 8,27^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire $d_{001} = 10,12 \text{ \AA}$. Alors que la Maghnite homoionisée préparée par les deux méthodes (agitation classique et ultrasons) présente un pic à $2\theta = 7,19^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire $d_{001} = 12,70 \text{ \AA}$.

Ces résultats obtenus pour la Maghnite-Na sont satisfaisants car d'une part, le mica et le quartz présents dans la fraction grossière de la Maghnite brute semblent avoir été éliminés, d'autre part les intensités des pics attribués aux phases minérales secondaires (feldspath et cristobalites) se montrent faibles ou négligeables face à celles observées pour la phase dans la Maghnite brute.

Le pic d_{001} vers les bas angles, correspondant à la distance interfoliaire centrée sur la valeur $d_{001} = 12,69 \text{ \AA}$, révèle de par sa position que les feuillets sont majoritairement dans un état monohydraté.

III.2.2. Caractérisation par Infrarouge à transformée de fourier de la Maghnite-Na

Sur les spectres infrarouge de la Maghnite-Na, nous notons un pic intense à 1057 cm^{-1} et deux bandes à 455 et 515 cm^{-1} relatives aux vibrations d'élongation et de torsion des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al, respectivement [4,5]. La bande à 1000 cm^{-1} est due au mode de vibration hors du plan de Si-O de la Montmorillonite. Les bandes larges à 1643 cm^{-1} et 3625 cm^{-1} sont attribuables aux élongations des groupements hydroxyles de l'eau liée par liaison hydrogène à l'argile [6,7].

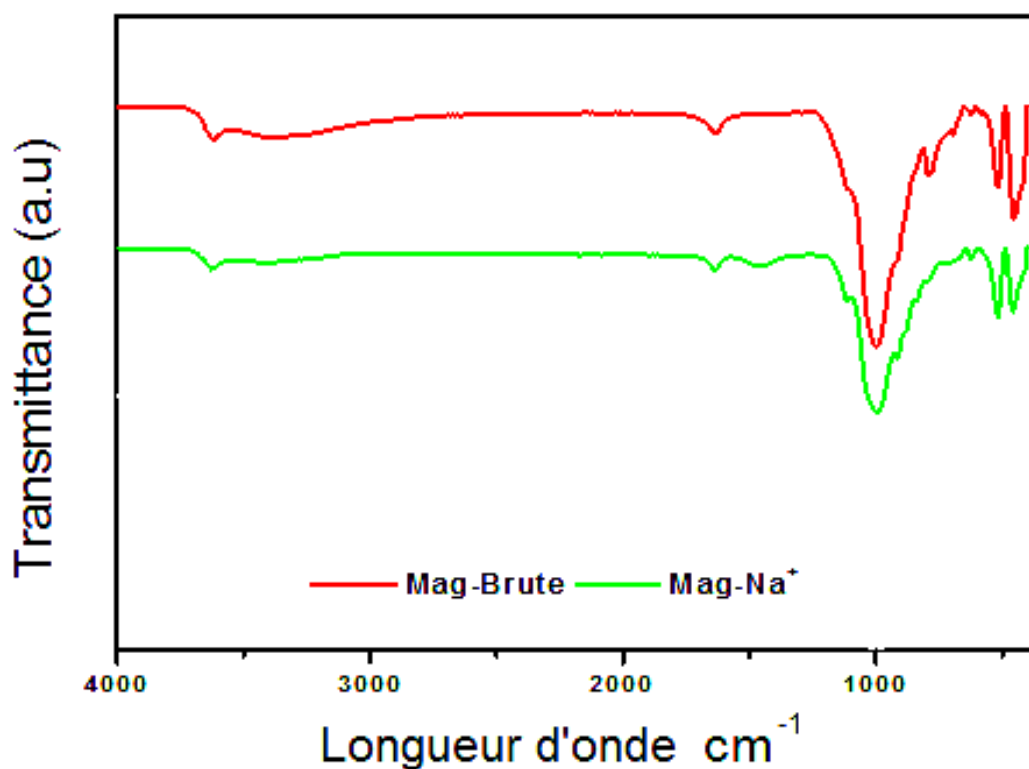


Figure 2 : Spectre IRTF de la Maghnite Brute et de la Maghnite-Na.

III.2.3. Caractérisation par Microscopie électronique à balayage MEB de la Maghnite-Na

Les clichés de Microscopie électronique à balayage (MEB) de la Maghnite-Na sont représentés sur la Figure 3. Elles montrent l'aspect morphologique de l'argile homoionisée. La taille observée des particules de la Maghnite-Na ne dépasse pas les $10 \mu\text{m}$. Ces particules

présentent un encombrement en flocons et une forme désordonnée turbostratique qui confirme la structure en couches de l'argile.

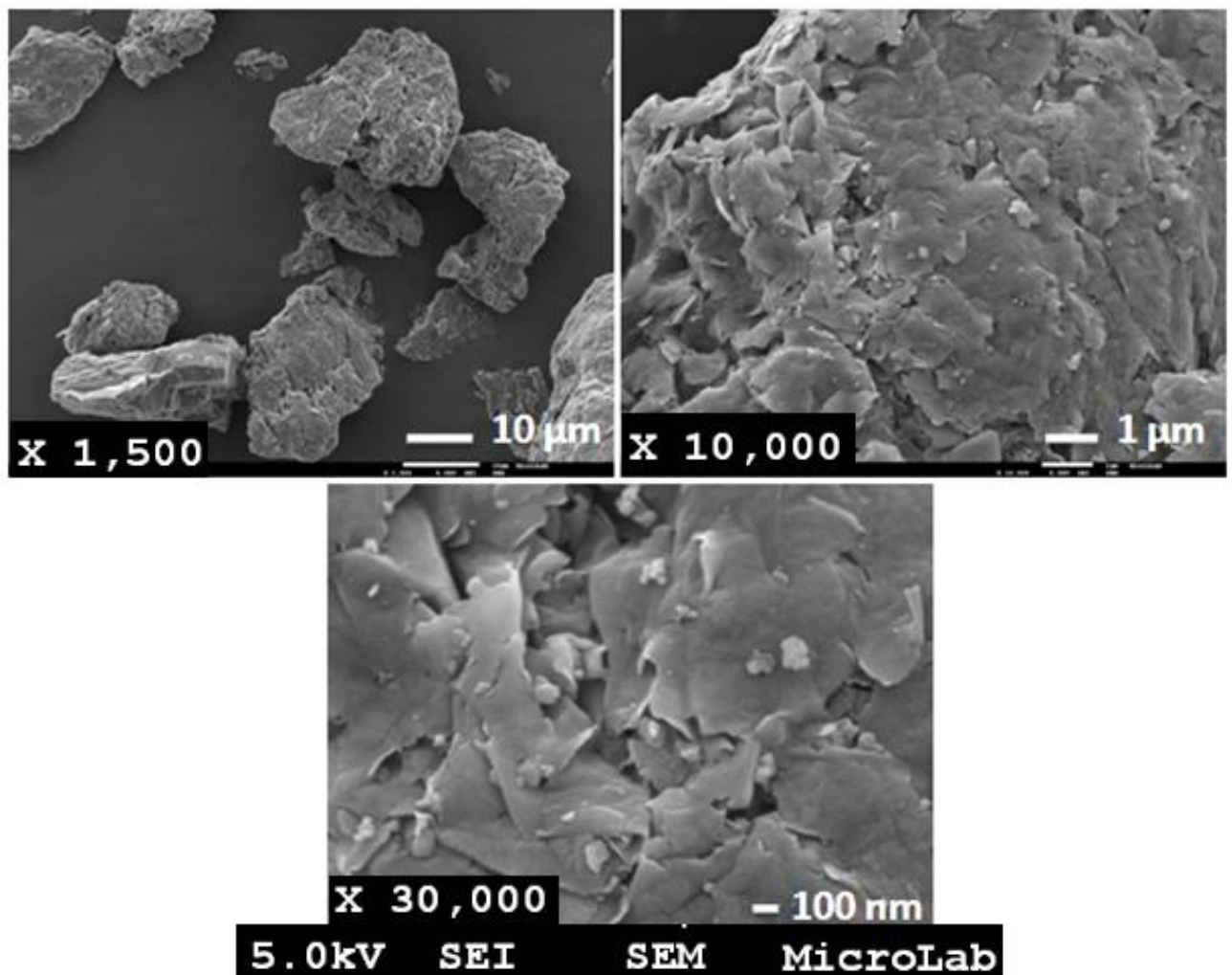


Figure 3 : Images MEB de la Maghnite-Na à différentes échelles

III.2.4. Caractérisation par Microscopie électronique à transmission MET de la Maghnite-Na

Les images observées dans la **figure 4** montrent que le système présente une structure d'agglomérats à l'échelle de 500 nm et une structure d'agrégats à l'échelle de 200 nm. Cela résulte d'un empilement désordonné des tactoïdes qui conduit à un ordre turbostratique dans la Maghnite-Na.

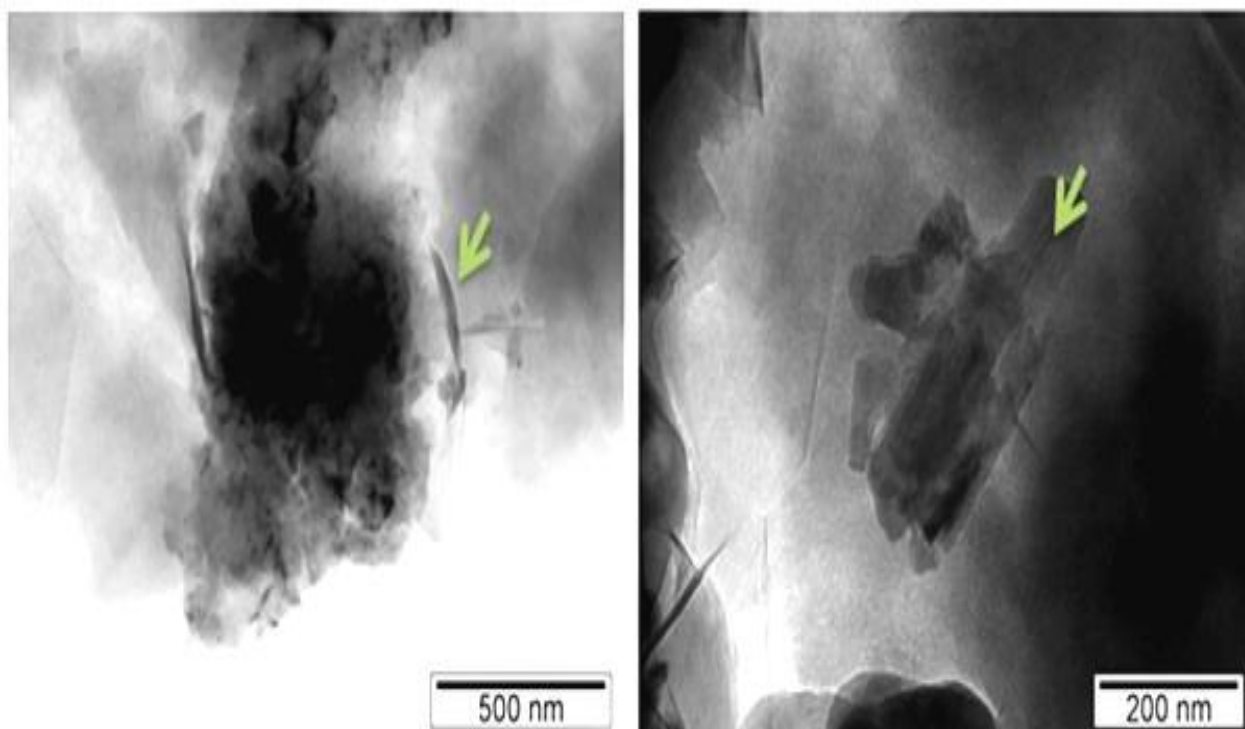


Figure 4 : Images MET de la Maghnite- Na^+

III.3. Préparation de la Maghnite-H et la Maghnite-Zn

La demande croissante de processus plus vert est encouragée par des règles environnementales rigoureuses qui exigent l'utilisation de catalyseurs écologiques, sélectifs, facile à stockés. Dans cet esprit, l'utilisation d'argiles activées en tant que catalyseurs hétérogènes [8] présente un intérêt certains, car elle permet de donner lieu à une alternative aux catalyseurs conventionnels qui sont le plus souvent toxiques.

Dans ce cadre nous avons songé à la préparation de deux catalyseurs verts « la Maghnite-H et la Maghnite-Zn » à partir de la Maghnite- Na (**figure 5**). La préparation a été effectuée suivant le protocole suivant :

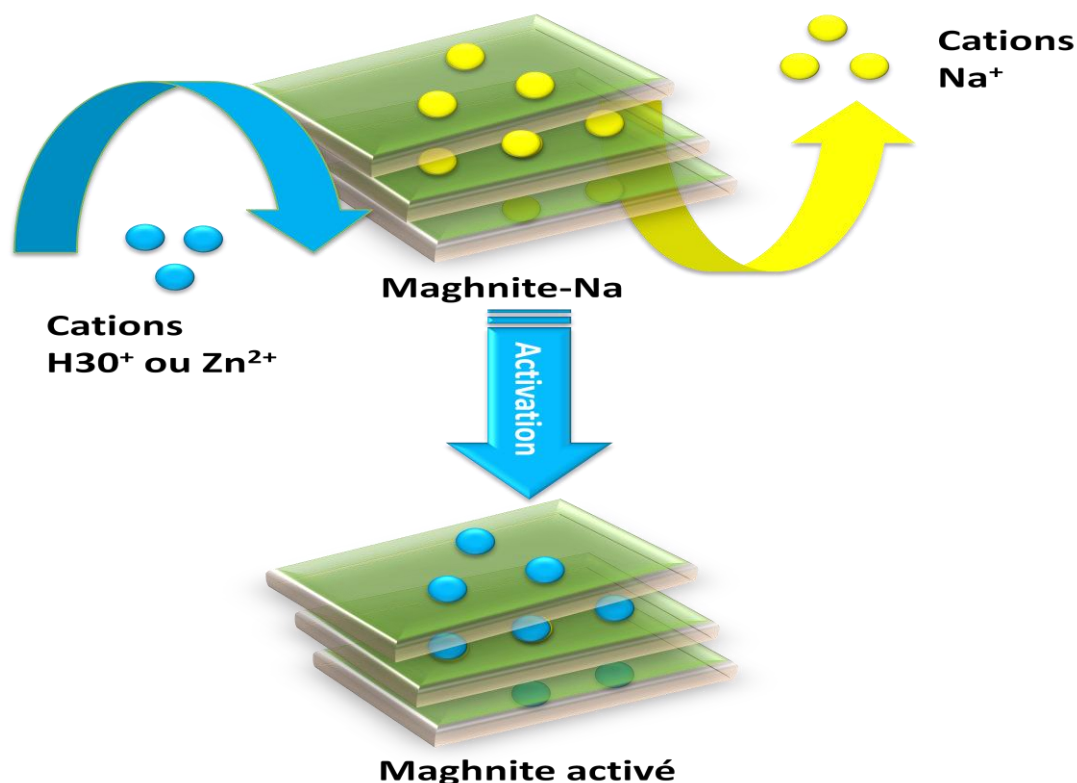


Figure 5 : Mécanisme d'activation de la Maghnite-Na.

Dans deux ballons de 1000 ml, 20g de Maghnite- Na^+ sont dispersés dans 800 ml d'eau distillée, une forte agitation d'une heure à 600 rpm favorise la dispersion et l'homogénéité de l'argile dans la solution. Par la suite, dans le premier ballon on ajoute une solution de 200 ml d'acide sulfurique avec une concentration de 0.25M (0.5 N), et le deuxième ballon une solution de 200ml de chlorure de zinc ZnCl_2 . Le tout est laissé sous agitation à température ambiante pendant 24 heures.

Les argiles obtenues sont filtrées, puis lavées successivement avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un test négatif avec le nitrate d'argent AgNO_3 . Par la suite, la Maghnite est séchée dans l'étuve à 200°C pendant 24 heures pour éliminer toute trace d'eau capillaire. Le Tableau 2 résume les conditions expérimentales de l'activation de la Maghnite-Na.

Tableau 2: conditions expérimentales de l'activation de la Maghnite-Na.

Argile	Masse	Temps	Entité	Volume	Concentration
Maghnite- Na^+	20 g	24 h	H_2SO_4	1 L	0.5 N
			ZnCl_2		

III.3.1. Caractérisations de la Maghnite (Maghnite-H) et (Maghnite-Zn)

III.3.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

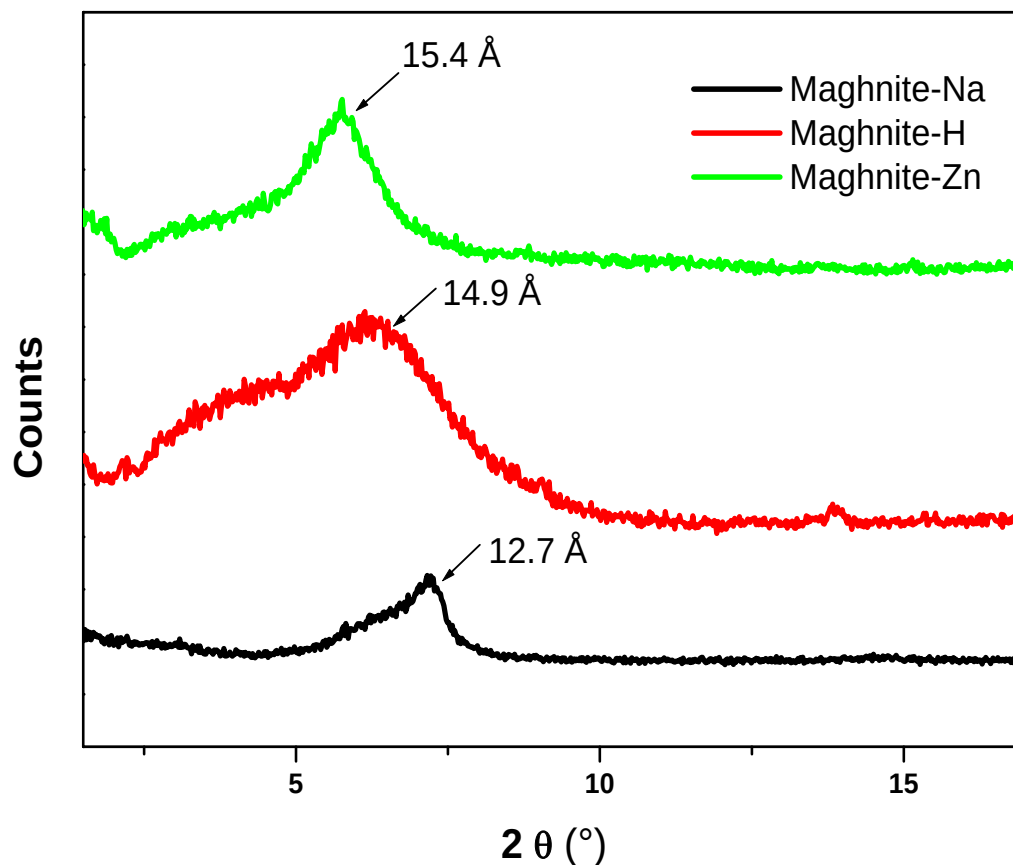


Figure 6 : Diffractogrammes de la Maghnite-Na, la Maghnite-H et la Maghnite-Zn

La figure 6 présente le diffractogramme comparatif entre la Maghnite-Na, la Maghnite-H et la Maghnite-Zn. On peut observer une augmentation significative dans la distance interfoliaire qui passe de $d_{001} = 12,70 \text{ \AA}$ (Maghnite-Na) à $d_{001} = 14,9 \text{ \AA}$ (Maghnite-H) et de $d_{001} = 12,70 \text{ \AA}$ (Maghnite-Na) à $d_{001} = 15,4 \text{ \AA}$ (Maghnite-Zn) correspondant respectivement à $2\theta = 7,19^{\circ}$, $2\theta = 6,20^{\circ}$ et $2\theta = 5,80^{\circ}$, ceci peut être traduit par l'incorporation des cations H_3O^+ pour le cas de la Maghnite-H et des cations Zn^{2+} pour le cas de la Maghnite-Zn dans les galeries de l'argile.

IV. Argile organophilique

IV.1. Echange cationique

Cette voie de comptabilisation de l'argile avec la matrice consiste à substituer les cations compensateurs (Na^+ , Ca^{2+} , etc.). Le comportement hydrophobique et la voluminosité des chaînes alkylammoniums jouent en faveur de l'équilibre d'échange cationique. Les cations du sodium Na^+ , plus favorable à la solvatation, sont chassés hors des galeries de l'argile et sont substitués par des cations porteurs de chaînes alkyles [9]. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la Maghnite facilite l'insertion des ions alkylammoniums au sein des galeries interfoliaires.

La quantité d'ions adsorbés à la surface des feuillets dépend du nombre de sites accessibles, c'est-à-dire de la capacité d'échange cationique (CEC) (voir chapitre I) et de la structure minérale de l'argile. Ainsi, lors d'un échange cationique, la quantité d'ions adsorbés augmente avec la densité de charge de l'argile.

IV.1.1. Influence du cation compensateur

Le cation compensateur inorganique des phyllosilicates 2:1 joue un rôle lors de la dispersion de l'argile en solution aqueuse. Plus le cation est gros et fortement chargé, plus l'ouverture des feuillets est difficile et moins échangeable. Par contre, plus le cation est mobile et facilement hydratable, plus l'échange est facile. Ainsi, les cations tels que K^+ , NH_4^+ et Cs^+ qui sont peu hydratés et gros entraînent une forte attraction entre les feuillets et mènent à une distance interfoliaire de l'ordre de 10 Å. Tandis qu'avec des cations comme Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , ou Mg^{2+} , les distances interfoliaires correspondent à une ou plusieurs couches d'eau. Pour ce type de cations la distance interfoliaire est d'environ 12,5, 15 ou 20 Å ce qui mène parfois à une exfoliation des feuillets (absence de la d_{001}) ce qui facilite l'échange. Mac Atee [10] a également observé l'effet de charge porté par le cation. Il a montré que pour un même alkylammonium, un échange total se fait avec une montmorillonite sodique, alors qu'il est de 70 à 80% pour des montmorillonites calciques ou contenant du Mg^{2+} .

Par conséquent, plus le cation compensateur est petit et mobile plus l'échange cationique est facile. Les cations compensateurs les plus étudiés peuvent être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cs}^+$

IV.1.2. Influence du type d'alkylammonium

Le type d'alkylammonium joue aussi un rôle important dans l'échange cationique. Ainsi, la longueur de la chaîne alkyle, la taille et le type de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion influent sur l'échange cationique.

L'échange cationique est favorisé lorsque l'ammonium présente un groupement capable d'interagir avec les oxygènes de surface des feuillets par le biais de liaisons hydrogènes. L'échange est également facilité si l'ion possède des cycles aromatiques capables d'échanger des électrons π avec la surface. C'est le cas, par exemple, du bleu de méthylène qui s'adsorbe très facilement sur les feuillets d'argile. C'est la raison pour laquelle il est utilisé pour mesurer la surface spécifique de la montmorillonite.

La tête polaire de l'alkyle joue aussi un rôle prépondérant dans l'échange cationique. En effet, cette dernière dépend de la taille et de la forme de la tête polaire. D'après Rowland et Weiss [11] les petits cations NH_4^+ et ceux comportant un ou deux groupements méthyle peuvent se loger dans les cavités hexagonales de l'argile et accroître ainsi la force de leur liaison avec la structure hôte, ce qui diminue la réversibilité de l'échange cationique. D'autre part, Mac Atee [10] a montré que les ammoniums primaires ne s'adsorbaient pas suffisamment pour atteindre la CEC contrairement aux ammoniums quaternaires. Il a aussi montré que la force d'échange croît d'un ammonium primaire à un ammonium quaternaire.

IV.1.3. Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets

Les chaînes peuvent adopter différentes conformations entre les feuillets. Le type d'arrangement obtenu dans les galeries dépend de la concentration initiale en alkylammonium par rapport à la CEC. L'adsorption de la première couche d'ions à la surface est liée au processus d'échange cationique, mais les couches qui s'adsorbent par la suite sont liées à la première par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals.

La caractérisation structurale pour déterminer l'orientation et la disposition de la chaîne alkyle entre les feuillets se fait par analyse de diffraction des rayons X aux bas angles. Lagaly [12] décrit les conformations possibles des ions alkylammonium à la surface des feuillets. Selon la longueur de la chaîne alkyle et le déficit en charges du feuillet, ils peuvent s'organiser en monocouche, en bicouche, selon un arrangement pseudotrimoléculaire, ou de type paraffine (figure 7). Cependant, Vaia et al [13] considèrent que ces conformations sont irréalistes. Ainsi, en

utilisant l'analyse par spectroscopie IRFT et en suivant le déplacement de la fréquence des bandes de vibrations d'élongation et de déformation de CH_2 , ils montrèrent que les chaînes tensioactives intercalées présentent différentes structures. Ils ont montré aussi que les conformations des chaînes alkyles peuvent varier selon la longueur de la chaîne alkyle. En effet, les molécules tensioactives à courtes chaînes (6 carbones) sont isolées et adoptent une conformation monocouche, (figure 8, (a)). Par contre pour des chaînes alkyles de 9 carbones, les chaînes intercalées s'enchevêtrent et adoptent une structure désordonnée proche de l'état liquide pour former une bicouche (figure 8, (b)). Enfin, pour des longueurs de chaînes plus grandes, les chaînes ne sont plus complètement désordonnées et présentent un état caractéristique de liquide cristallin (figure 8, (c)).



Figure 7 : Arrangement des ions alkylammonium entre les couches silicates du mica. (a) : monocouche, (b) : bicouche, (c) : pseudotrimoléculaire et (d) : paraffine [11].

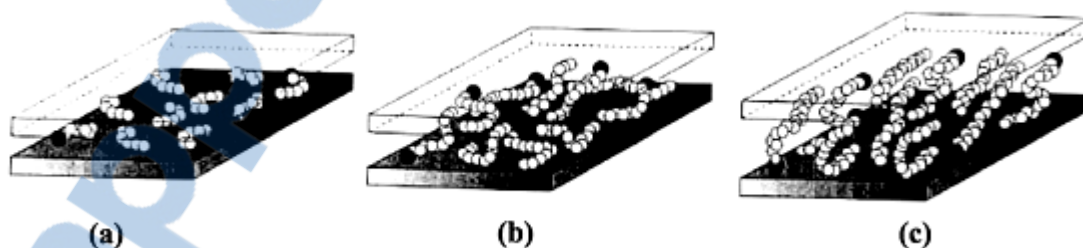


Figure 8 : Model d'agrégation des chaînes Alkyles: (a) chaînes courtes, les molécules sont isolées les unes des autres et forment une monocouche, (b) longueur de chaîne moyenne, couches quasi-discrètes sont en désordres et s'enchevêtrent entre elles et (c) chaîne longue, la distance entre les feuillets augmente conduisant à un état de liquide-cristallin [11].

Une monocouche est inter-digitée lorsque les ions adsorbés à la surface d'un feuillet couvrent moins de la moitié de la surface de celui-ci. Cette structure est caractérisée par une distance interfoliaire de l'ordre de 14 Å. Cette distance est observée pour des ions possédant des chaînes alkyles de moins de 10 carbones. Lorsque les ions couvrent plus de la moitié de la surface

du feuillet, on est en présence d'une bicouche. La distance interfoliaire est alors d'environ 18 Å. Cette différence de 4 Å correspond à l'épaisseur des méthylènes de la chaîne alkyle. Si les ions alkylammonium possèdent des chaînes alkyles très longues, en raison d'encombrement stérique, ces dernières s'organisent en un arrangement pseudotrimoléculaire et la distance interfoliaire est d'environ 22 Å. Enfin, on est en présence d'un arrangement paraffine, lorsque la quantité d'ions adsorbée est importante et l'encombrement stérique entraîne un redressement des chaînes alkyles. Dans ce cas la distance interfoliaire varie selon la longueur de la chaîne alkyle et l'angle d'inclinaison des chaînes carbonées [10].

Lorsque la concentration des ions alkylammonium est inférieure à 1,5 CEC, l'arrangement est de type paraffinique. La distance interfoliaire peut augmenter jusqu'à 20 Å. Pour des concentrations supérieures à 1,5 CEC, la surface externe des agrégats est totalement recouverte par la seconde couche adsorbée et on observe des distances interfoliaires de type bimodal, centrées sur deux valeurs 20 et 35 Å [14].

IV.2. Préparation de la Maghnite organophile

Deux types d'argiles organo-modifiées ont été préparées par échange cationique. Cette préparation fait intervenir deux tensioactifs à partir de la Maghnite sodique, le bromure de cétyltriméthyl-ammonium « CTAB » et le tétrabutylhydrogénosulfate « TBAHS » par différentes concentrations.

La Maghnite faisant partie de la famille des Montmorillonite possède un espace interfoliaire de 10 Å à l'état brute et une capacité d'échange cationique CEC = 90 meq/100g [15].

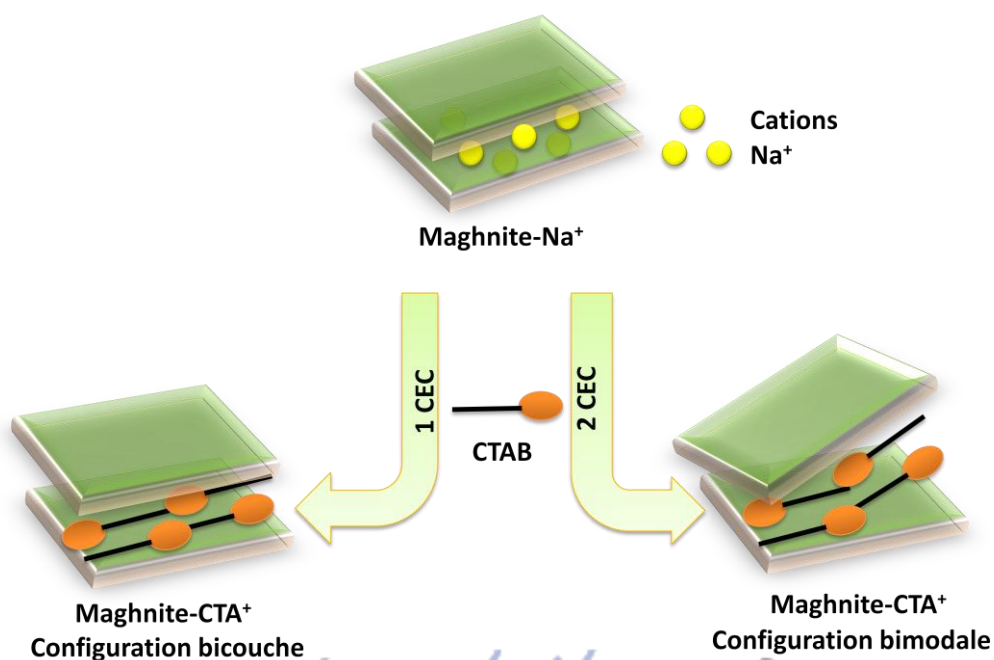
10 g de Maghnite-Na est introduit dans 1L d'eau avec deux concentrations choisies de (CTAB, TBAHS). L'activation organophilique a été réalisée par méthode classique et méthode des ultrasons. À la fin de chaque échange la suspension est filtrée puis lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un test négatif avec le nitrate d'argent. Après filtration de la suspension et séchage de la Maghnite, la présence des ions alkylammonium à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à la Maghnite un caractère « organophile ». Les conditions opératoires sont rapportées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Condition expérimentale de la préparation de la Maghnite-Organophile

Argile	Méthode	Temps	T.A	Volume	Concentration	Fréquence
Maghnite-Na	Classique	24 h	CTAB	1 L	1 CEC	/
					2 CEC	
Maghnite-Na	Ultrasons	1 h	TBAHS	1 L	1 CEC	20 KHZ
					2 CEC	

IV.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure 9 résume les diffractogrammes comparatifs de la Mag-Na, la Mag-CTA (1 CEC) et la Mag-CTA (2 CEC) préparées par les deux méthodes (ultrasons et agitation magnétique). Les DRX obtenus par les deux méthodes sont pratiquement identiques et indiquent une incorporation des chaînes alkyles du tensioactif « CTAB » dans les galeries de la Maghnite. En effet, pour une concentration à 1 CEC, la distance interfoliaire de la Mag-Na a augmenté en passant de 12,7 Å à 18,16 Å pour la Mag-CTA préparée par ultrasons et à 17,95 Å pour celle préparée par agitation classique, correspondant à une organisation en « bicouche ». Cependant pour une concentration de 2 CEC, on observe un profil bimodale pour la Mag-CTA (2 CEC), centrée sur deux valeurs, 19,73 Å et 33,9 Å (par ultrasons) et 19,27 Å et 33,53 Å (par agitation classique) (figure 10).

**Figure 10** : Schéma d'incorporation du CTAB dans la Maghnite-Na

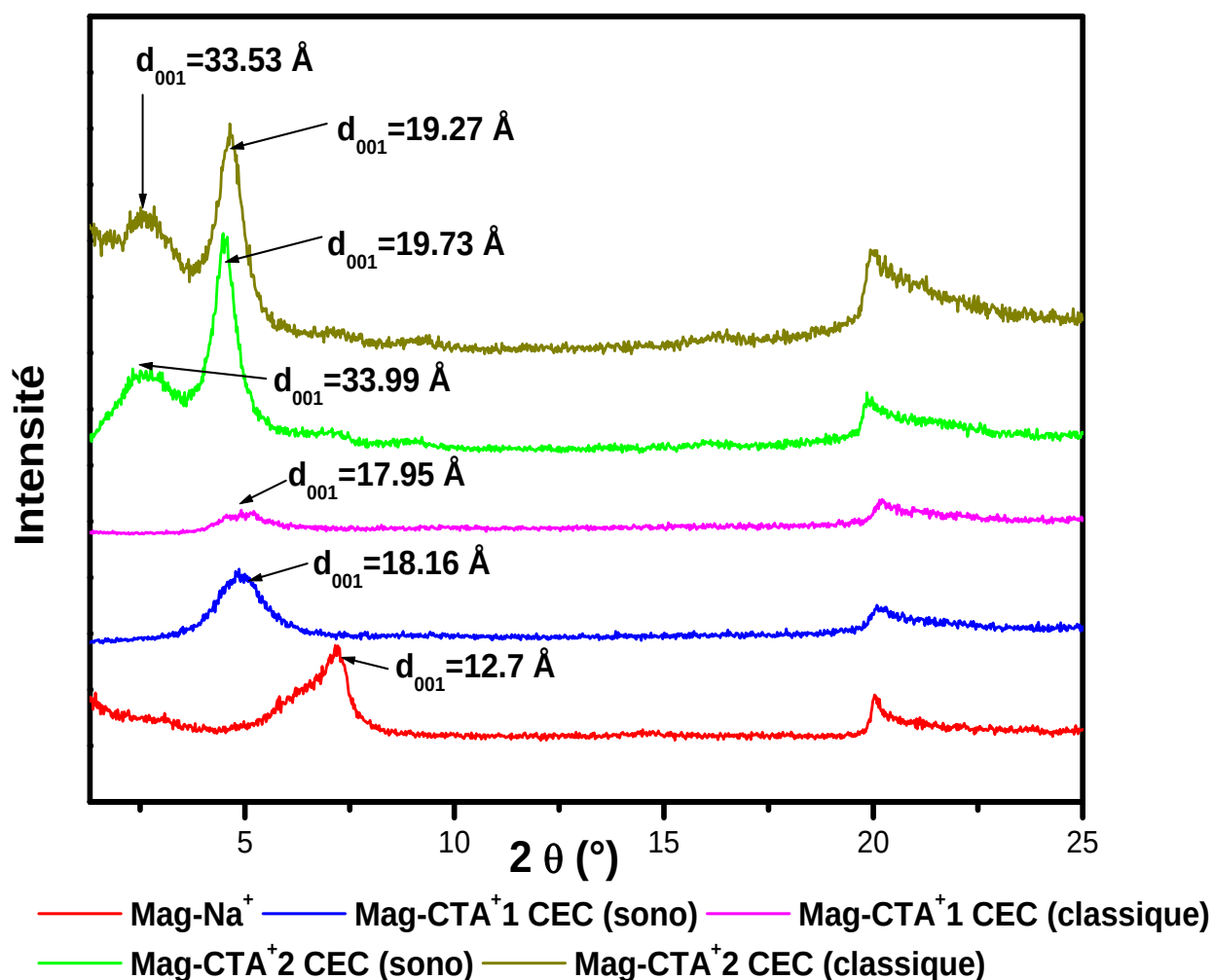


Figure 9 : Diffractogrammes de la Maghnite-Na et de la Maghnite-CTA (1 CEC).

Concernant le deuxième tensioactif, la figure 11 montre les diffractogrammes de la Mag-Na échangée avec le TBAHS (1 et 2 CEC) préparée par les deux méthodes. On constate, une légère augmentation de la distance interfoliaire indiquant une insertion du tensioactif dans les galeries de la Maghnite. Cette légère augmentation peut être expliquée par les courtes chaînes alkyles (4 carbones) du tensioactif. Ainsi, les ions TBA adoptent une conformation en monocouche figure 12.

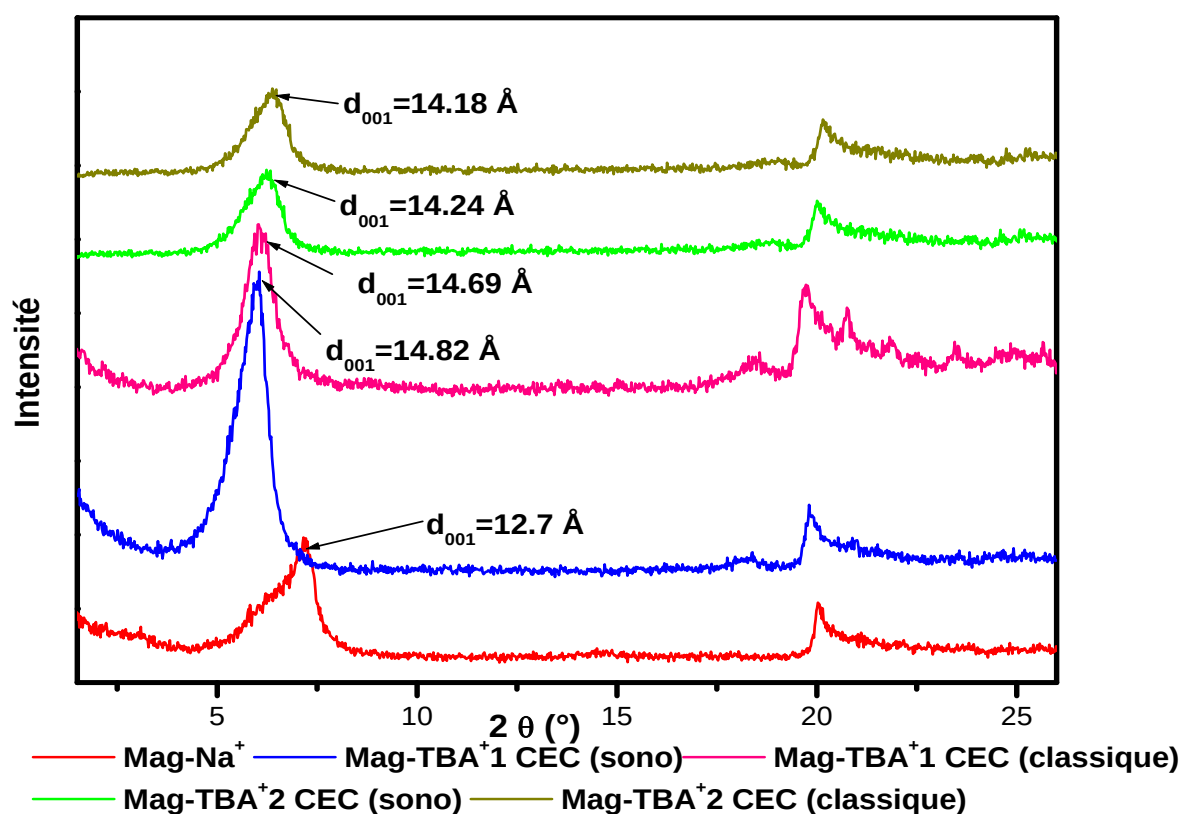


Figure 11 : Diffractogrammes de la Maghnite-Na et de la Maghnite-TBA

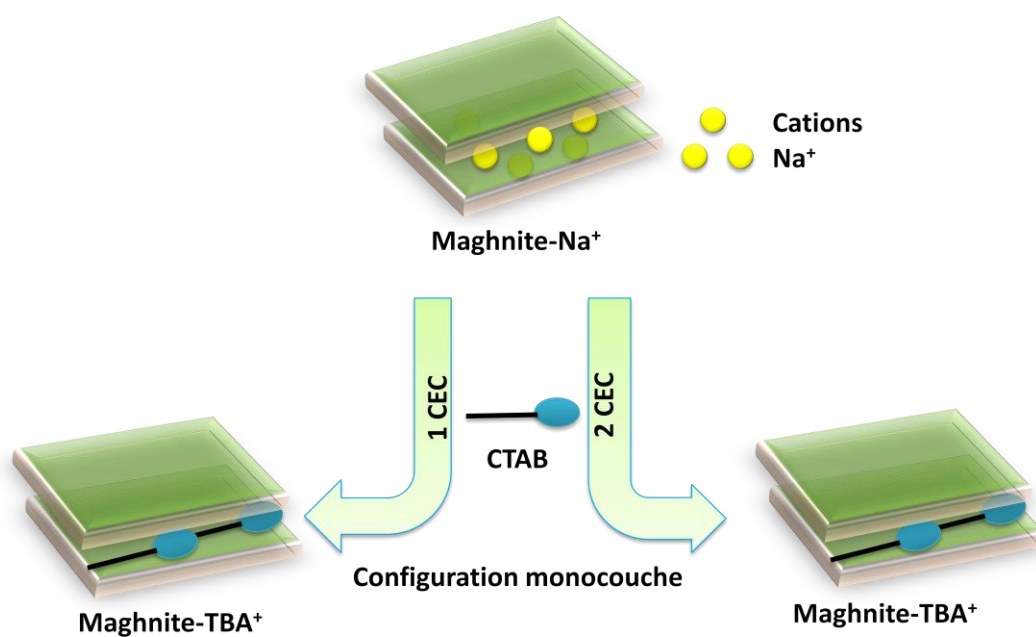


Figure 12 : Schéma d'incorporation du TBAHS dans la Maghnite-Na

IV.2.2. Caractérisation par IRTF

Les spectres IRFT (figure 13) des deux argiles organophiles (Mag-CTA et Mag-TBA) montrent plusieurs bandes de vibrations caractéristiques. En effet, en plus de celles de la Maghnite-Na, on observe les bandes de vibrations d'élongation des chaînes alkyles ν_{C-H} (CH_2 et CH_3) qui apparaissent entre 2850 et 3000 cm^{-1} et une autre bande de vibration qui apparaît à environ 1480 cm^{-1} qui est due aux vibrations d'élongation de la liaison ν_{C-N} ammonium.

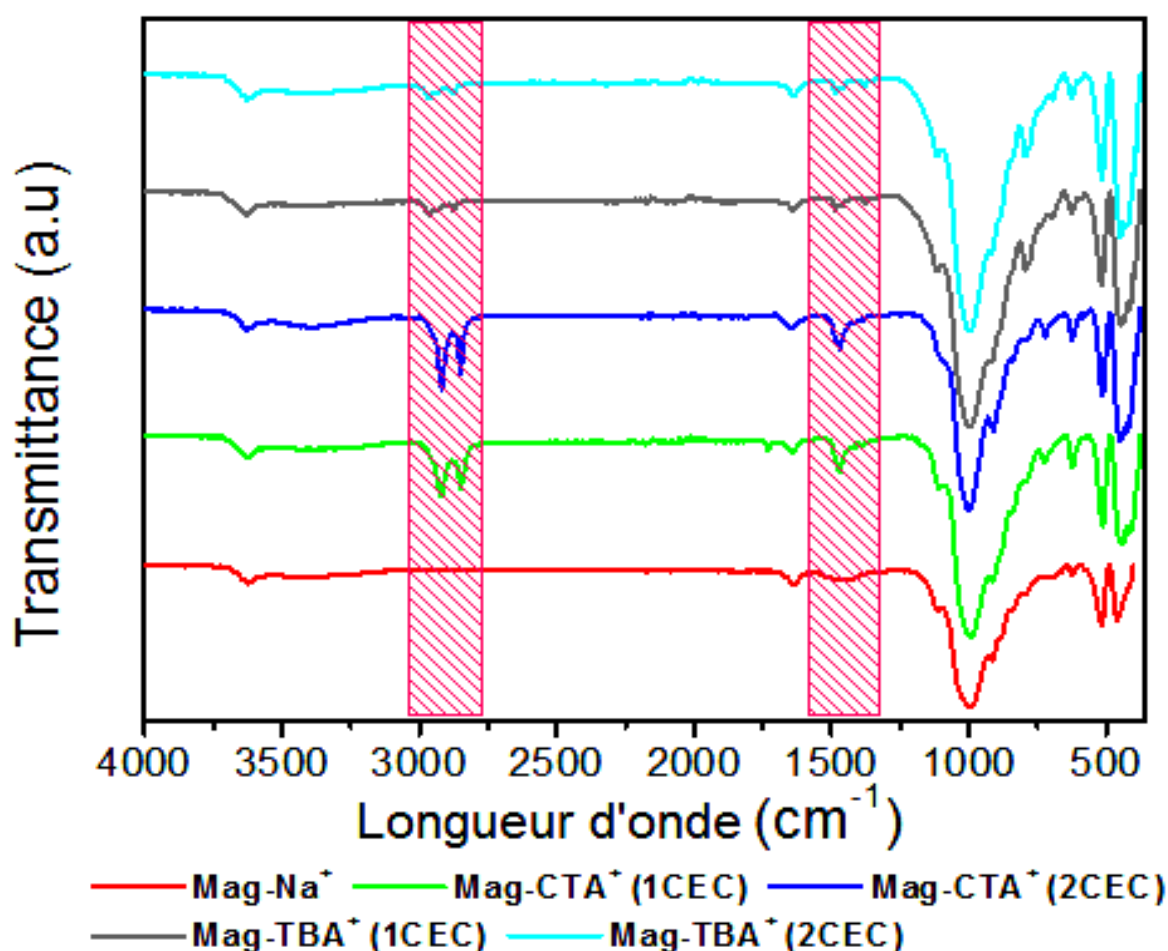


Figure 13 : Comparaison entre les spectres IRTF de la Mag-Na et les différentes Maghnite Organophile.

IV.2.3. Propriétés texturales et Caractérisation par la BET

La **figure 14** montre les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77K pour la Mag-Na⁺ et les argiles organo-modifiées. Selon la classification IUPAC, les isothermes d'adsorption / désorption d'azote pour toutes les argiles modifiées sont de type IV, à l'exception du

Mag-CTA (2CEC) qui est de type isotherme II. Cela montre que l'augmentation de la concentration en tensioactif entraîne une modification significative de la porosité de l'argile modifiée « cas de la Mag-CTA (1 CEC et 2 CEC) ».

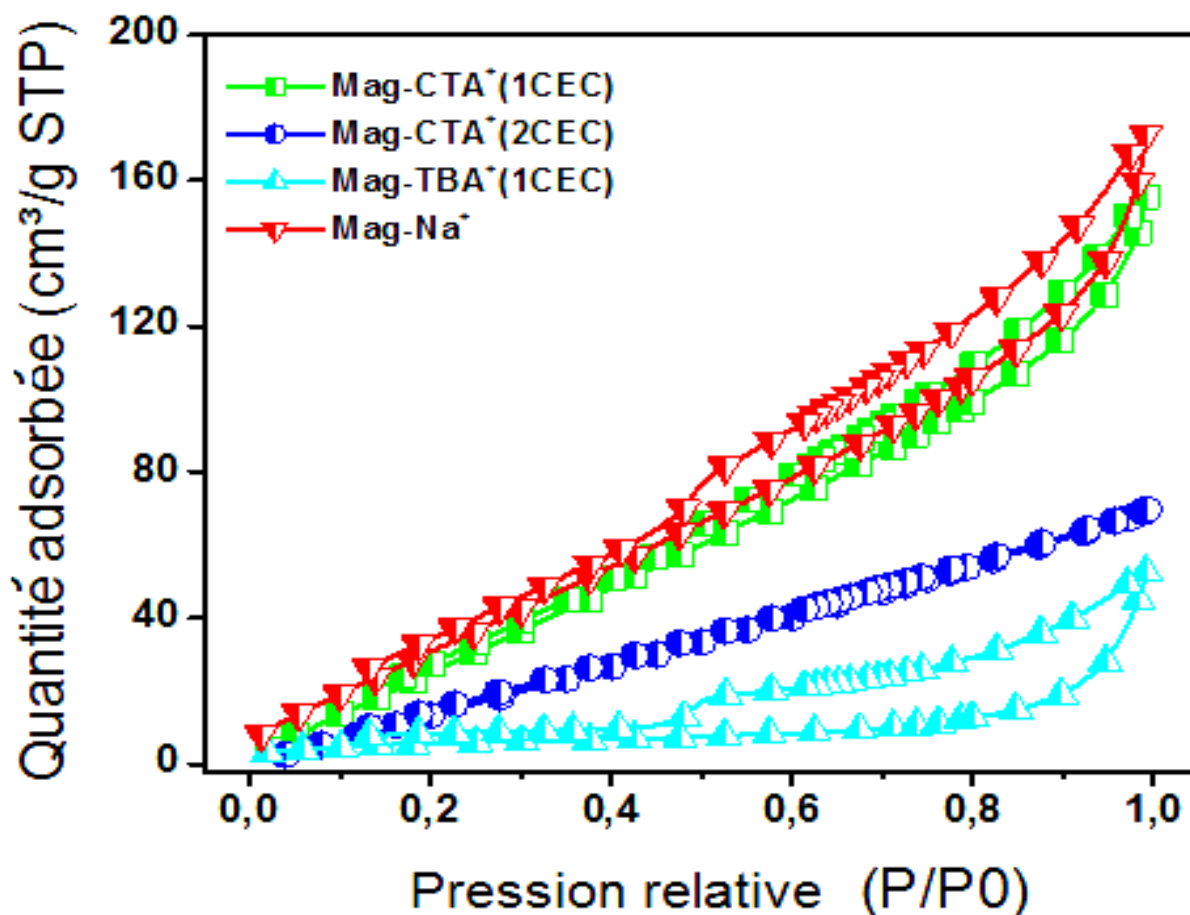


Figure 14 : Les isothermes d'adsorption d'azote de la Maghnite-Na et des argiles organophiles préparées.

La capacité d'adsorption d'azote de l'argile organo-modifiée a diminué de manière significative par rapport au matériau d'origine Mag-Na. Cette dernière pouvant adsorber plus d'azote à différentes pressions relatives (P / P_0), tandis que la Maghnite organo-modifiée adsorbait principalement à une pression relative plus élevée (P / P_0) les résultats sont cohérents avec la littérature [16].

Ce comportement peut s'expliquer par la modification des nano-pores de la Maghnite après l'échange cationique des ions CTA ou TBA qui conduit à la formation de différentes formes de pores (micro, méso et macropores). En effet, ce comportement peut être expliqué par la nature du dépôt de ces éléments dans la surface interne de l'argile.

Les mêmes observations sont notées pour la Maghnite modifié par le surfactant CTAB. La conformation bicouche de la Mag-CTA dans la surface interne de Maghnite entraîne une légère diminution de la surface spécifique et du volume des pores par rapport à la Mag-Na (tableau 4), tandis que pour une concentration de 2 CEC, elle entraîne une diminution progressive de la surface spécifique et du volume de pores dû au blocage de ces derniers.

Tableau 4 : Propriétés texturales de la Maghnite-Na et les argiles organophiles préparées.

Argile	S_{BET} (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)
Mag-Na	173.55	0.243
Mag-CTA (1CEC)	155.27	0.218
Mag-CTA (2CEC)	120.90	0.095
Mag-TBA (1CEC)	19.96	0.077

IV.2.4. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Les images de microscopie électronique à balayage de la Mag-Na et des argiles organo-modifiées sont présentées sur la figure 15. Ces images sont très similaires à celles obtenues par Yu et al [17]. En effet, les images MEB ont montré que la morphologie de Maghnite était conservée après modification par le CTAB et le TBAHS.

La taille des particules des argiles observés est d'environ 2 à 10 μm . On sait que le processus d'intercalation se produit uniquement dans l'espace inter-lamellaire. Ceci explique pourquoi nous avons obtenus une morphologie similaire entre la Maghnite-Na, et les argiles organo-modifiées (Maghnite-CTA et Maghnite-TBA).

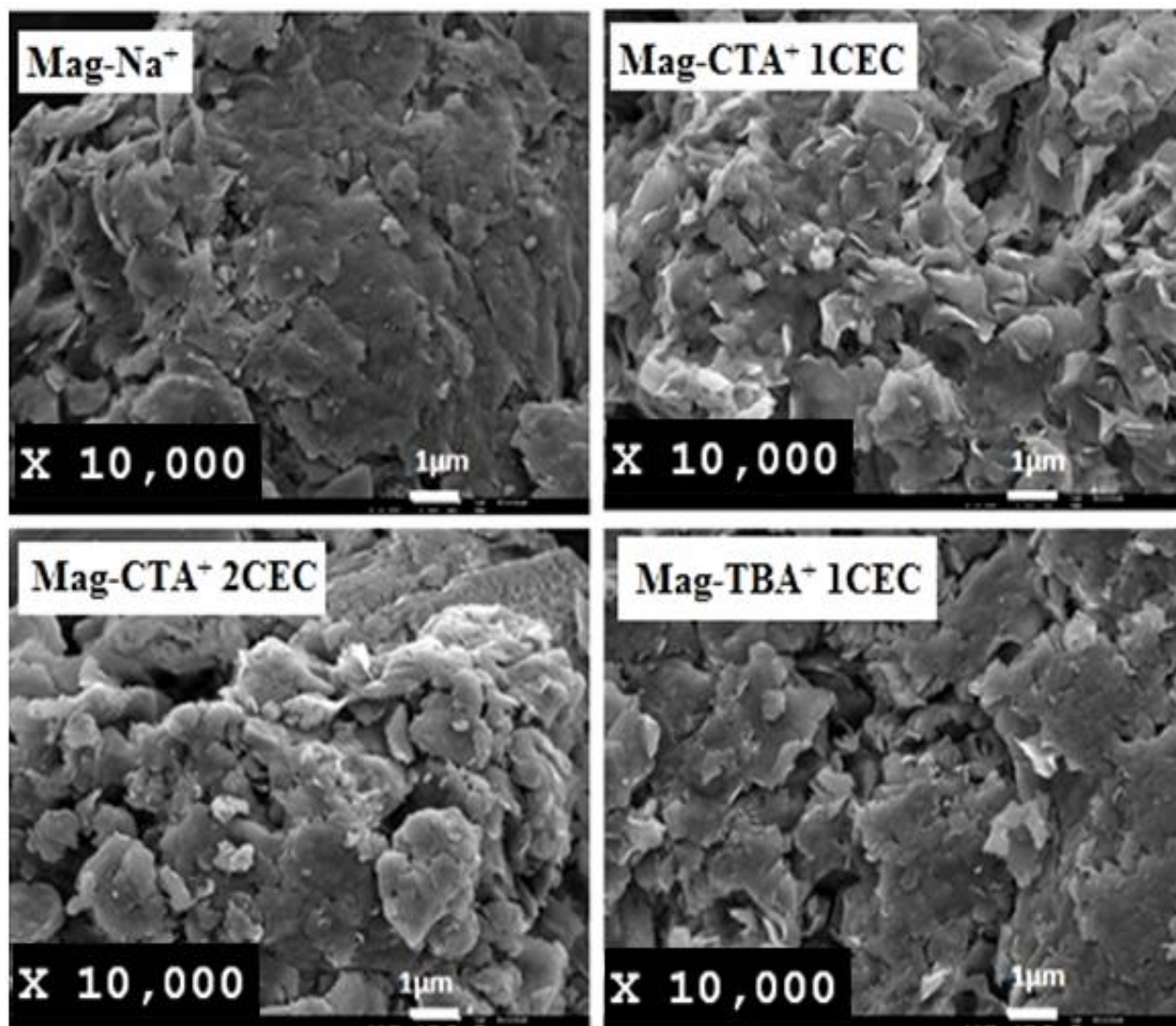


Figure 15 : Images MEB des argiles organophiles préparées

Mag-CTA (1CEC), Mag-CTA (2CEC), Mag-TBA (1CEC)

IV.2.5. Caractérisation par microscopie électronique à Transimission

Afin d'appuyer les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, la Mag-Na et ses homologues organo-modifiés ont été analysés par microscopie électronique à Transimission « MET », comme le montre la figure 16. Les images du MET observées dans la Mag-Na⁺ révèle une homogénéité de structure dans la distance couche à couche. Alors que la Mag-CTA et la Mag-TBA ont révélées quand à eux un motif rayé à l'échelle nanométrique, indiquant une structure intercalée dans laquelle les espèces de surfactant sont intercalées entre les couches de Maghnite. Ces résultats sont en accord avec les données obtenues par l'analyse DRX.

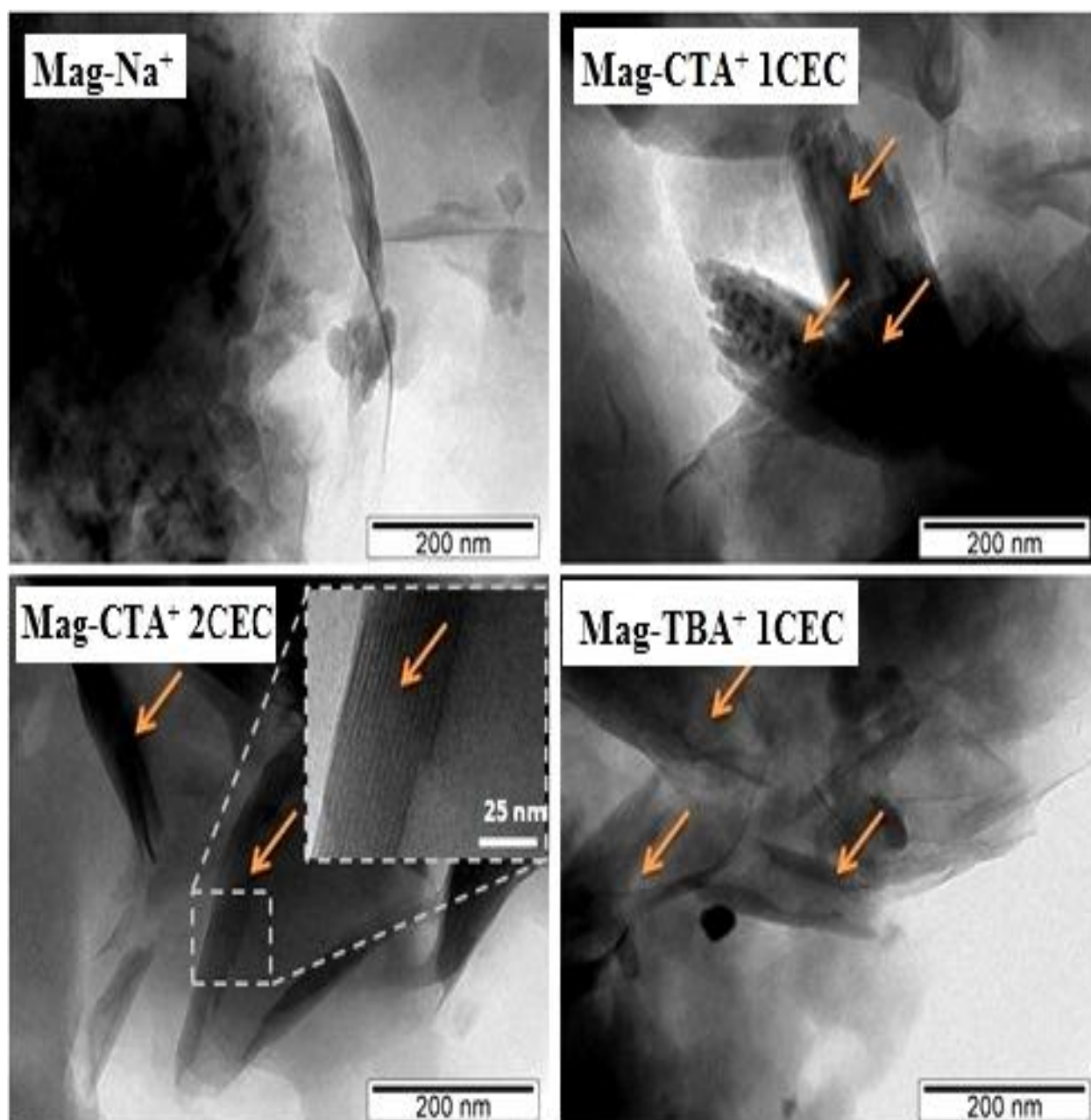


Figure 16 : Images MET des argiles organophiles préparées
Mag-CTA (1CEC), Mag-CTA (2CEC), Mag-TBA (1CEC)

V. Conclusion

Ce chapitre repose sur l'utilisation d'une argile locale appelée Maghnite issue du nord-ouest algérien dans la région de Maghnia, wilaya de Tlemcen.

- L'étude a montré le rôle clé qu'a joué l'argile homoionisée « Maghnite-Na », non seulement dans les préparations des catalyseurs hétérogènes « Maghnite-H et Maghnite-Zn », mais aussi dans les préparations des différentes argiles organo-modifiées, tout en respectant quelques principes de la chimie verte, tels que la conception de synthèses moins dangereuses grâce à l'utilisation de conditions douces ou encore la limitation des dépenses énergétique.
- La préparation des argiles organo-modifiées a montré que selon le choix et la concentration du tensioactif « CTAB ou TBAHS », les chaînes d'alkylamonium peuvent adopter différentes conformations entre les feuillets d'argiles.
- L'utilisation des ondes ultrasoniques lors de la préparation des argiles modifiées a permis de diminuer considérablement les temps de ces procédés.
- Les argiles préparées dans ce chapitre ont été caractérisées par différentes méthodes d'analyse telles que la spectroscopie IRTF, la DRX, la BET, le MEB et le MET. Ces dernières ont bien mis en évidence les caractéristiques morphologiques et structurales des argiles préparées.

VI. Références bibliographiques

- [1] Nazir, M.S.; Kassim, M.H.M.; Mohapatra, L.; Gilani, M.A.; Raza, M.R.; Majeed, K. Characteristic properties of nanoclays and characterization of nanoparticulates and nanocomposites. In *Nanoclay Reinforced Polymer Composites*; Springer: Singapore, (2016); pp. 35–55.
- [2] Müller, K.; Bugnicourt, E.; Latorre, M.; Jorda, M.; Echegoyen Sanz, Y.; Lagaron, J.M.; Miesbauer, O.; Bianchin, A.; Hankin, S.; Böhlz, U. Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields. *Nanomaterials* (2017), 7, 74.
- [3] Rytwo, G.J.M. Clay minerals as an ancient nanotechnology: Historical uses of clay organic interactions, and future possible perspectives. *Macla* (2008), 9, 15–17.
- [4] A. Hambleton., - Etude des transferts des petites molécules au travers des films comestibles encapsulant des substances actives (arôme), Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne. (2010).
- [5] A. Steinbuchel, B. H. A. Rehm.- Alginates: biology and applications, Springer: (2009). 13 5.
- [6] - V. Rocher, A. Bee, J-M. Siaugue, V. Cabuil.- Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin, *Journal of Hazardous Materials*, (2010) 178: 434-439.
- [7] Thèse de Doctorat A. Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans de alginates: Application aux traitements des eaux, Ely, Université de Limoges (201) p 11-19.
- [8] J. Madejová, J. Bujdák, M. Janek, P. Komadel, Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite, *Spectrochim. Acta A* 54 (1998) 1397–1409.
- [9] G. Lagaly, Interaction of alkylamines with different types of layered compounds, *Solid State Ionics*, 22 (1986) 43–51.
- [10] Mc Atee J. L., J. C. American Mineralogist, (1959) 44, 1230—1236,.
- [11] Rowland R.A. and Weiss E.J. , Bentonite-methylamine complexes. *Clays and Clay Minerals*, (1961). 10, 460-468.
- [12] Lagaly G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*. (1986). 22, 43–51.

- [13] Vaia RA, Teukolsky RK, Giannelis EP. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates, *Chem Mater*, (1994). 6, 1017–22.
- [14] Gherardi B., Organisation Multiéchelle et Stabilité Colloïdale de Suspensions D'argiles Organophiles En Milieu Organique. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, (1998).
- [15] M.M. Boufatit, H. Ait-Amar, W.R. Mc Whinnie, Development of an algerian material montmorillonite clay–Intercalation with selective long chain alkylammonium cations (Octadecyltrimethylammonium, Cetylpyridium and Tetraethylammonium) and with tellurium complexes Development of an algerian material montmorillonite, *Desalination*, 223 (2008) 366–374.
- [16] J. Liu, C. Zhao, H. Tu, J. Yang, F. Li, D. Li, J. Liao, Y. Yang, J. Tang, N. Liu, U(VI) adsorption onto cetyltrimethylammonium bromide modified bentonite in the presence of U(VI)-CO₃ complexes. *Applied Clay Science*, 135 (2017) 64–74
- [17] W.H. Yu, Q.Q. Ren, D.S. Tong, C.H. Zhou, H. Wang, Clean production of CTAB-montmorillonite: formation mechanism and swelling behavior in xylene, *Applied Clay Science*. 97–98 (2014) 222–234.

CHAPITRE III

Synthèse de macromonomères réticulables à base de GMA

I. Introduction

Les macromonomères sont des macromolécules ou des oligomères, de faible masse molaire, portant en bout de chaîne des groupements fonctionnels polymérisables. Ces derniers peuvent être soit sur l'une des extrémités de la chaîne soit sur les deux.

Les bouts de chaîne peuvent comprendre des groupements insaturés pouvant participer à des polymérisations radicalaires ou ioniques, des hétérocycles actifs polymérisables par ouverture de cycle ou des groupements fonctionnels pouvant participer à des réactions de polycondensation. Selon le type de la fonction en bout de chaîne, la polymérisation du macromonomère conduit à des copolymères ou à des réseaux greffés. Divers macromonomères ont été synthétisés en tant que précurseurs de copolymères greffés et de réseaux interpénétrés de polymères, présentant un large domaine d'applications telles que les revêtements, les adhésifs, les compatibilisants, les émulsifiants, les biomatériaux, les agents antistatiques, lubrifiants, supports pour la libération contrôlée de médicaments, etc. [1-7].

II- Synthèse des macromonomères α,ω -fonctionnalisés

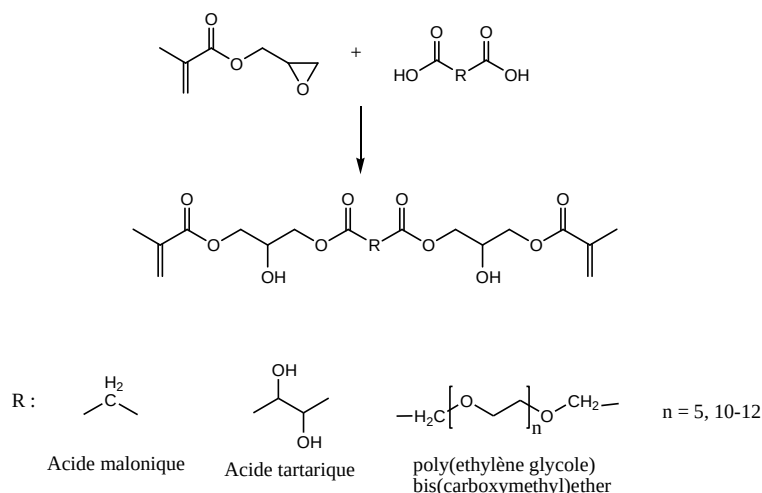
a) A partir du GMA

Le méthacrylate de glycidyle (GMA) est très utilisé dans la synthèse d'une très large gamme de macromonomères qui peuvent être réticulés et formés des réseaux [8] ou servir d'intermédiaire dans la synthèse de macromolécules [9,10], comme, par exemple, les copolymères greffés [11,12], qui sont inaccessibles par d'autres méthodes. De plus, la liaison ester dans le GMA montre une stabilité raisonnable contre les hydrolyses acide et basique. De ce fait, le GMA a été considéré comme un monomère clé pour les synthèses de macromonomères [13].

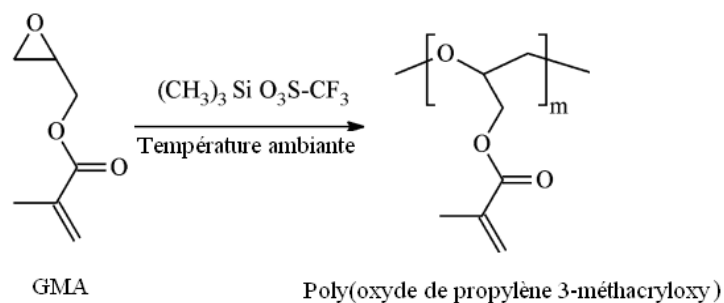
Grace à leur insaturation terminale, les macromonomères permettent, par polymérisation, d'accéder à des homopolymères ou copolymères ramifiés, à des réticulats, ou même à des copolymères séquencés [12-14].

La fonction époxyde du GMA est très réactive, elle réagit facilement avec les fonctions acide, amine ou alcool. Parmi les macromonomères synthétisés à partir du GMA, on peut citer

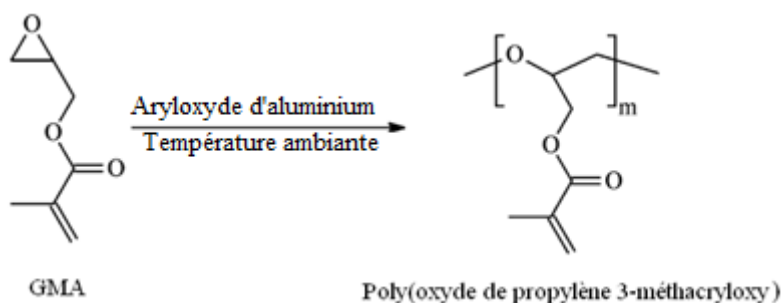
celui obtenu par Weir et *al.* [15,16] qui ont fait réagir le méthacrylate de glycidyle avec un diacide pour former un hydroxydiméthacrylate :



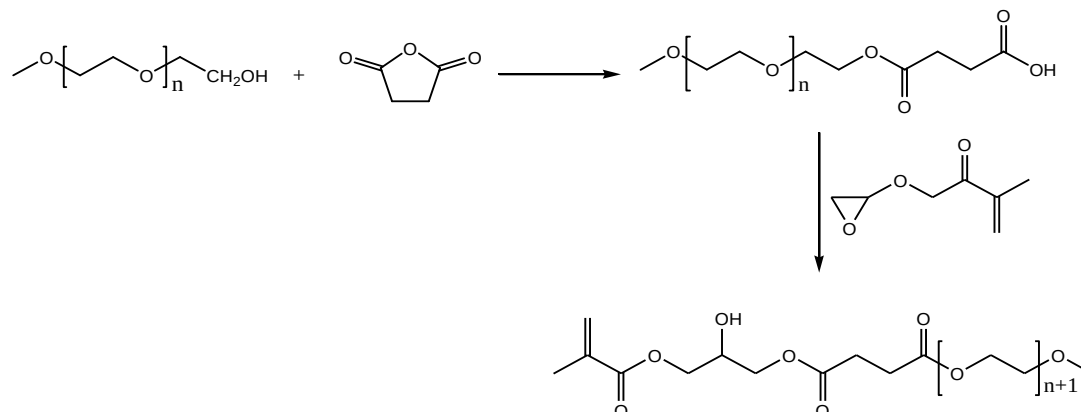
Karagoz et Bicak [8] ont préparé de nouveaux polyéthers photoréticulables à partir du GMA. En effet, un nouveau polyéther, le poly(oxyde de propylène 3-méthacryloxy) a été obtenu par polymérisation cationique par ouverture du groupe époxy du GMA en présence du Triflate de triméthylsilyle comme amorceur.



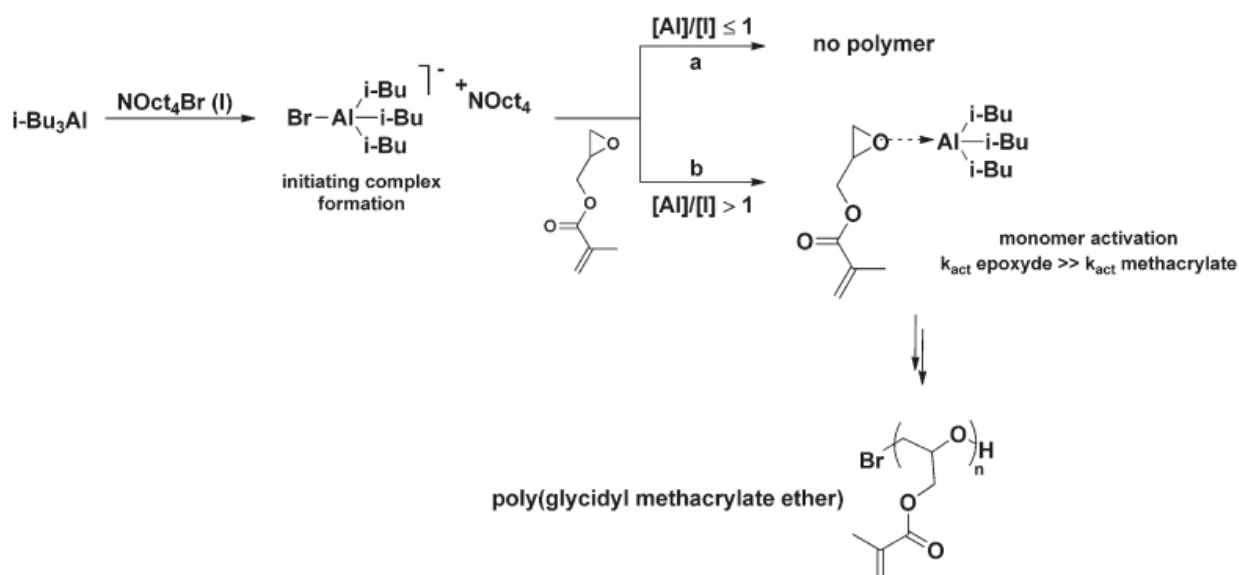
Muñoz et al. [17] ont obtenus des polyéthers photoréticulables à partir du GMA, à la température ambiante, en utilisant des aryloxydes d'aluminium comme catalyseurs.



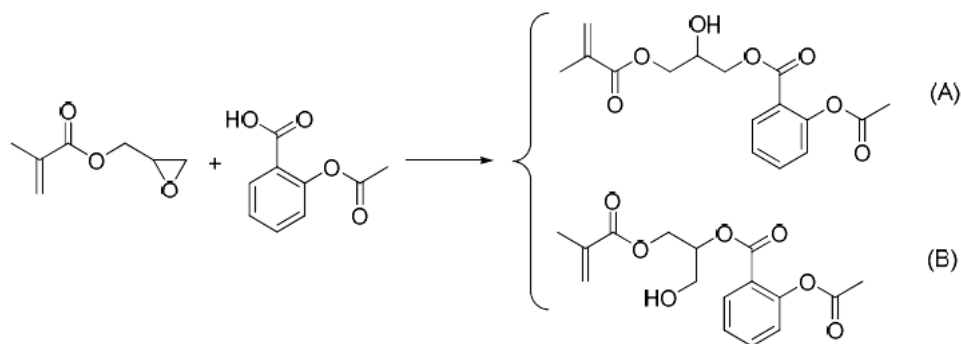
Graetz [18] a obtenu l' ω -méthylacryloyloxy polyoxyéthylène, par réaction d'un anhydride cyclique sur le poly(oxyéthylène) ω -fonctionnel, conduisant à la formation d'une fonction acide terminale qui réagit à son tour avec le méthacrylate de glycidyle pour aboutir au macromonomère :



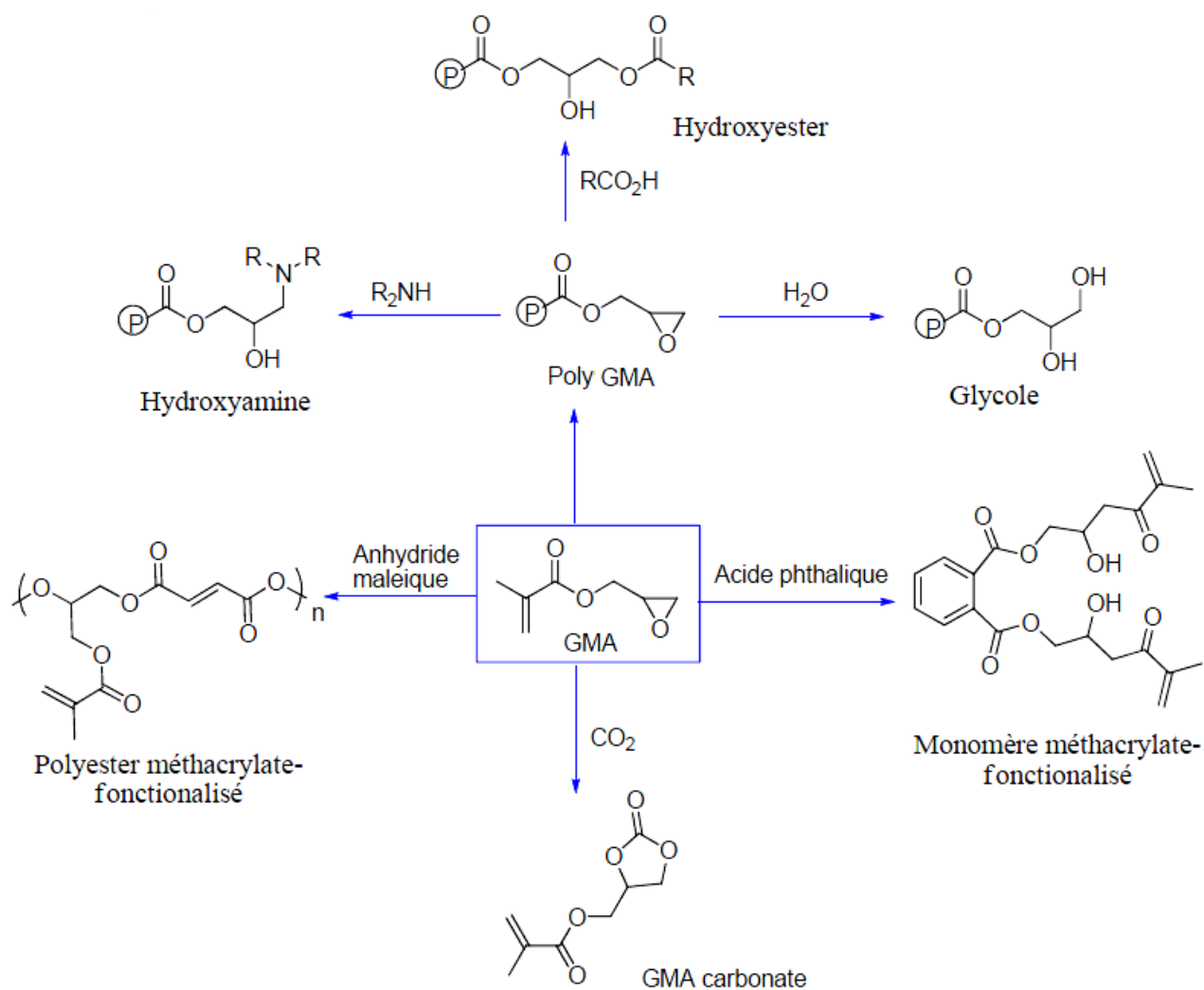
Labbé et al. [19] ont effectué la polymérisation sélective du méthacrylate de glycidyle (GMA), par la voie anionique activée par un monomère en utilisant du bromure de tétraoctylammonium / triisobutylaluminium dans du toluène à 20 ° C. La synthèse quantitative et contrôlée du poly (méthacrylate de glycidyle) avec des fonctions méthacrylate pendantes, a été obtenue par ouverture du cycle de l'époxyde.



Meghabar [20] a étudié la fixation d'un principe actif qui est l'acide acétylsalicylique sur le méthacrylate de glycidyle. Cette réaction a donné naissance à deux isomères A et B.

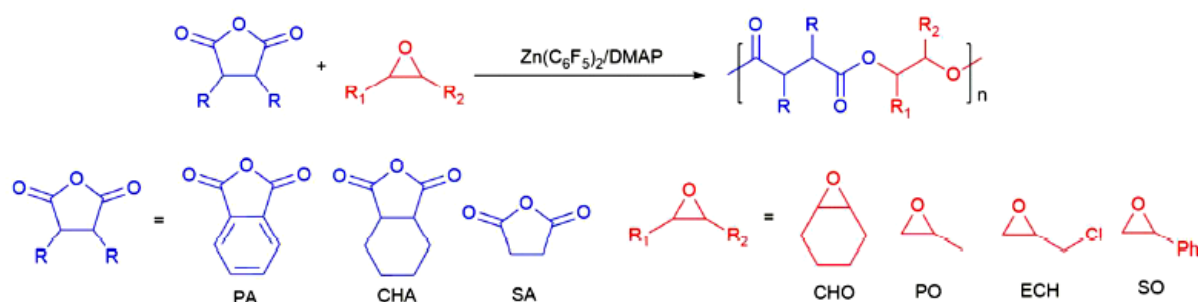


Le schéma ci-dessous résume les principales réactions de la fonction époxyde du méthacrylate de glycidyle avec les acides carboxyliques, les amines, les anhydrides, et les alcools [21]

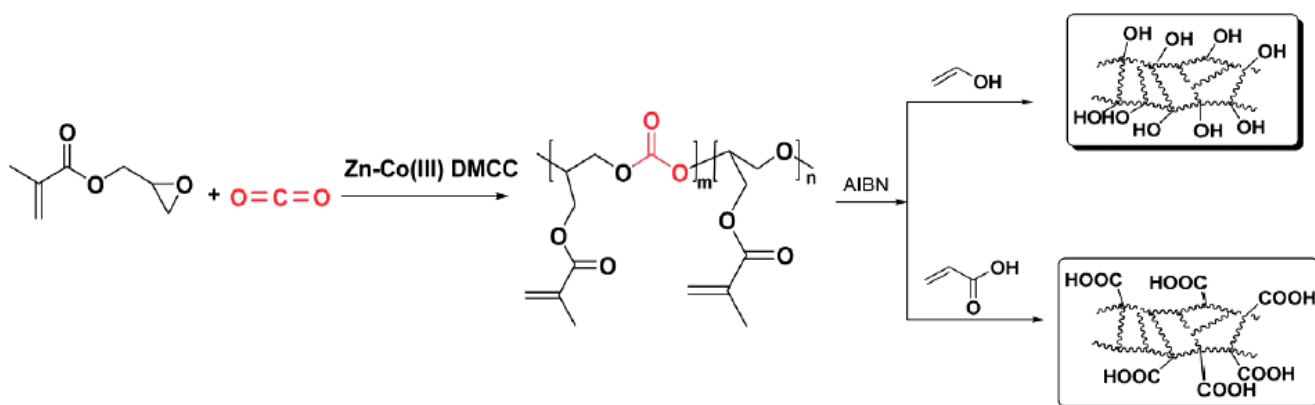


Plusieurs recherches ont été effectuées mettant en avant l'efficacité des entités à base de Zinc comme catalyseurs dans la polymérisation par ouverture du cycle epoxy.

He-Yuan Ji et *al* [22] ont rapporté une copolymérisation alternée à ouverture de cycle d'anhydrides et d'époxydes en polyesters diversifiés.



Ren-Jian Wei [23] décrit la synthèse d'un poly (carbonate-co-éther) avec des groupements acrylates pendants à partir de la polymérisation du méthacrylate de glycidyle (GMA) en présence du dioxyde de carbone (CO_2), en utilisant un complexe nanolamellaire ($\text{Zn} - \text{Co (III)}$ DMCC) comme catalyseur.



Des travaux antérieurs réalisés par SOULI [24] effectués sur l'homopolymérisation par ouverture du cycle du méthacrylate de glycidyle (GMA) (**schéma 1**), la polymérisation du GMA en présence d'anhydride pyromellitique (PMDA) (**schéma 2**), et d'anhydride maléique (Amal) (**schéma 3**), en utilisant la Maghnite-H comme catalyseur, ont montré que cette dernière possède une capacité catalytique intéressante.

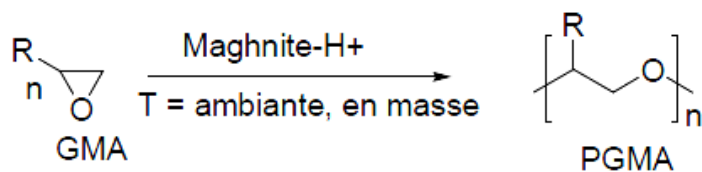


schéma 1

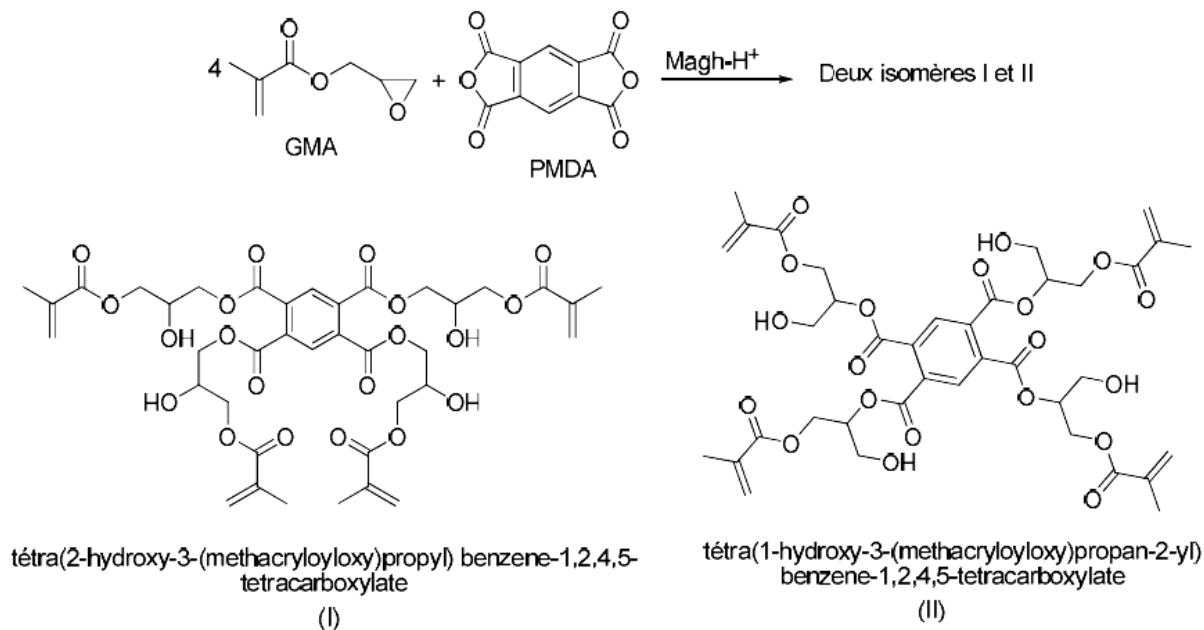


schéma 2

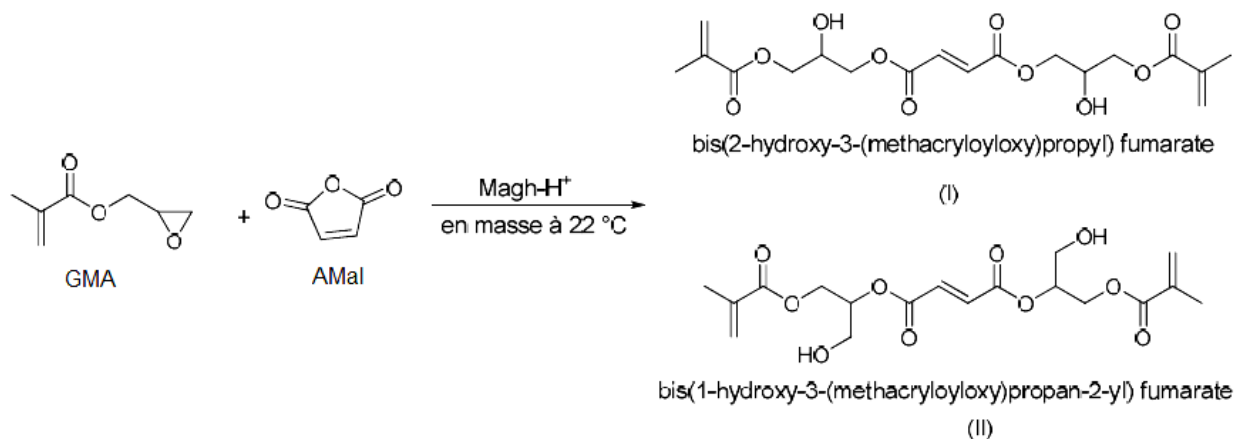
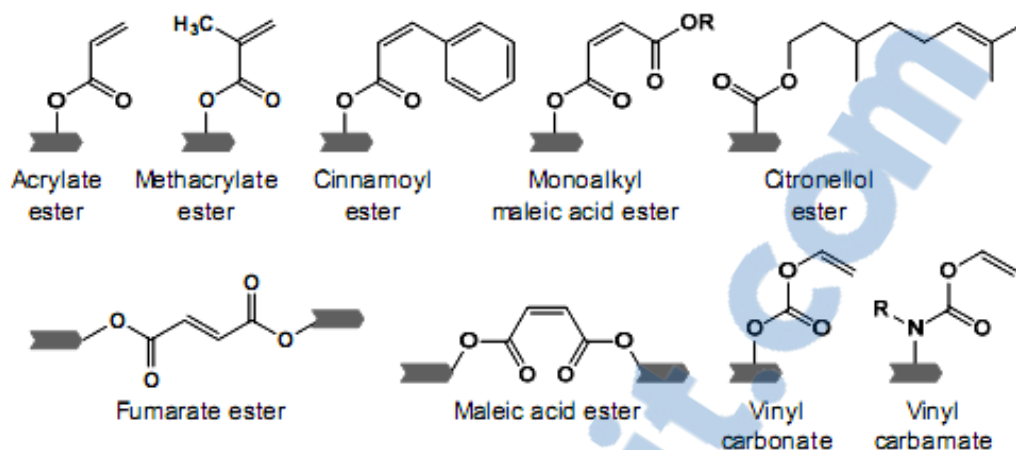


schéma 3

b) D'autres exemples de macromonomères

D'autres exemples de macromonomères avec des doubles liaisons pendantes qui peuvent prendre part à des réactions de réticulation chimique sont donnés ci-après [25].



Des macromonomères d'oligocaprolactones fonctionnalisés, en bout de chaîne avec un groupement vinyle éther (**schéma 4**), ont été synthétisés par polymérisation de l' ϵ -caprolactone en présence d'hydroxyéthyle ou de butylvinyléther [26]. Quant à Piskun et al. [27], ils ont synthétisé des macromonomères de poly(ϵ -caprolactone)s fonctionnalisés en bout de chaîne avec le même groupement en polymérisant l' ϵ -caprolactone en présence d'alcooates d'aluminium comme initiateur (**Schéma 5**).

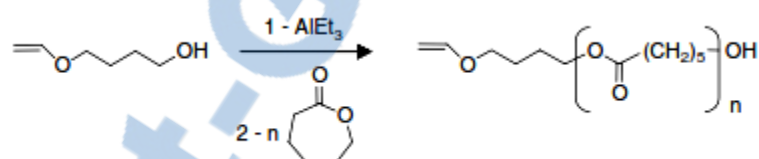


Schéma 4

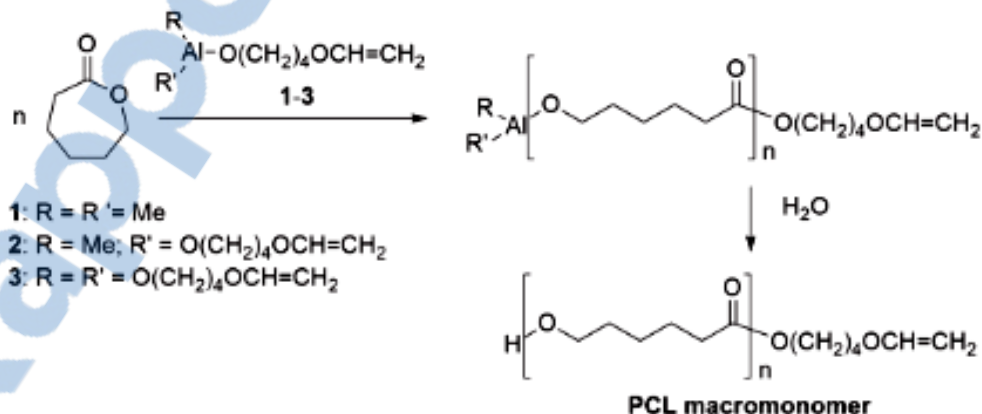
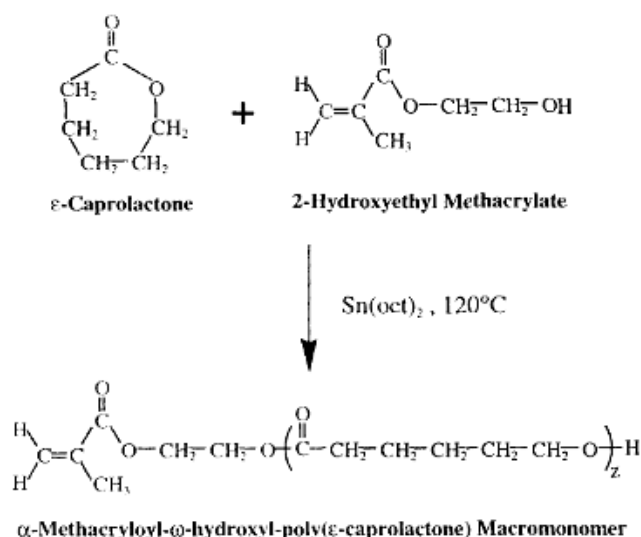
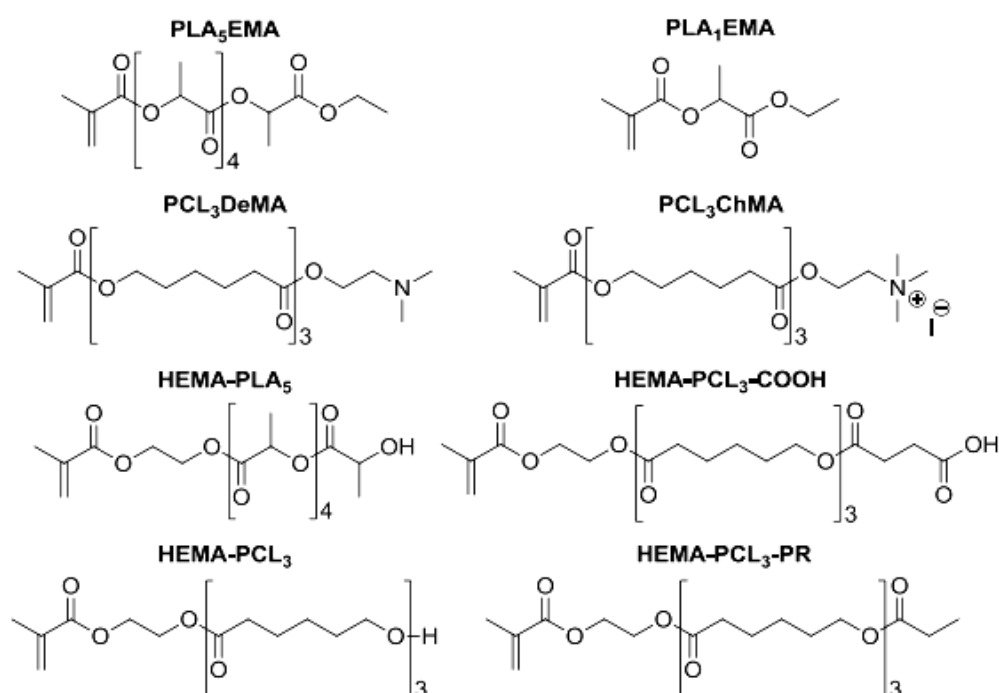


Schéma 5

Liu et al. [28] ont synthétisé des macromonomères α -Methacryloyl- ω -hydroxyl-poly(ϵ -caprolactone) en utilisant le 2-éthyl hexanoate d'étain ($\text{Sn}(\text{oct})_2$) comme catalyseur et le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle comme initiateur.



Rooney [29] a préparé une série de 5 macromonomères, avec en bout un groupement méthacrylique, par polymérisation cationique par ouverture de cycle (Ring Opening Polymérisation : ROP) de l' ϵ -caprolactone et le lactide (3,6-diméthyl-1,4-dioxane-2,5-dione) en présence d'initiateurs ROP fonctionnalisés, comme par exemple le 2-hydroxyéthyl méthacrylate : HEMA.



(PCL : Poly(ϵ -caprolactone) ; PLA : Acide Polylactique ; EMA : Méthacrylate d'éthyle ; DeMA : Méthacrylate 2-(*N,N*-diméthylamino)éthyle ; ChMA : Méthacrylate de choline ; PR : Propionate).

Reguieg et al. [30], Megherbi et al. [31] et Bentahar et al. [32] ont synthétisé des oligomères α,ω -méthacryloyl, avec des doubles liaisons méthacryliques en bouts de chaîne, par polymérisation cationique par ouverture de cycle, respectivement, du 1,3-dioxolane (schéma 6) et de l'oxyde de styrène (Schéma 7), en utilisant la Maghnite comme catalyseur.

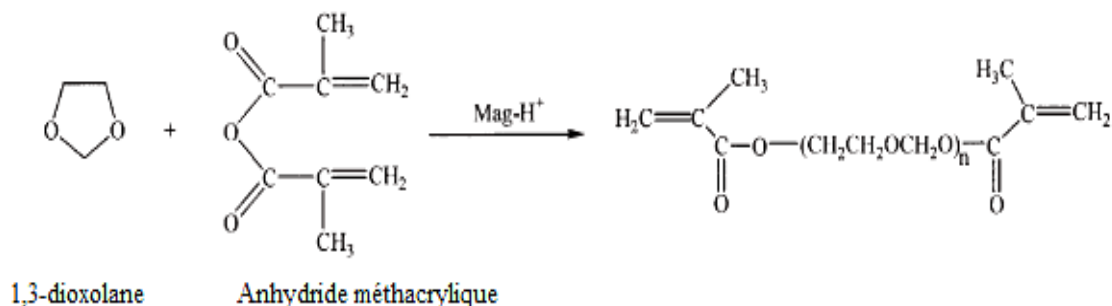


Schéma 6

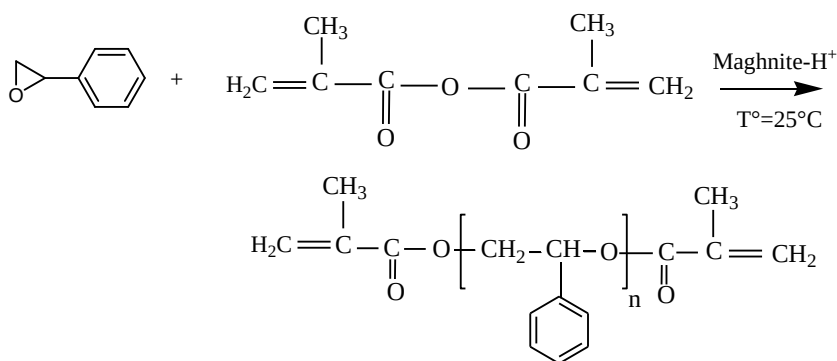


Schéma 7

III- Préparation de macromonomères à partir du méthacrylate de Glycidyle.

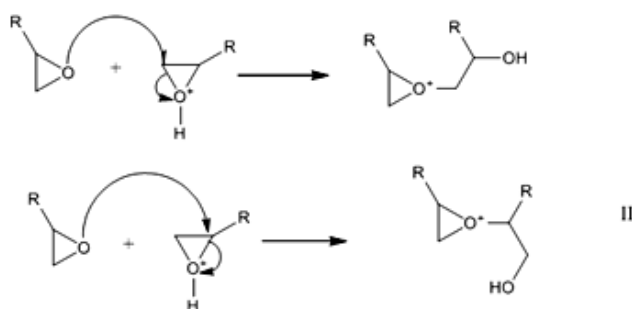
Dans cette partie les macromonomères ont été synthétisés à partir du GMA par polymérisation cationique par ouverture de cycle du groupement oxirane, dans un premier temps, catalysée par la Maghnite-H ou la Maghnite-Zn, et dans un second temps, catalysée par la Maghnite-H en présence d'anhydrides, respectivement, acétique et méthacrylique.

III-1- Polymérisation par ouverture de cycle du méthacrylate de Glycidyle catalysée par la Maghnite-H et la Maghnite-Zn

III-1-a-Catalysée par la Maghnite-H

La polymérisation par ouverture de cycle, catalysée par un acide, d'un époxyde dissymétrique, tel que le GMA peut, en principe, se produire sur deux sites différents. L'attaque

nucléophile peut avoir lieu sur l'atome de carbone 1 (I) ou 2 (II) du cycle et donner naissance à deux espèces qui conduisent à des macromonomères différents.



La polymérisation par ouverture de cycle du GMA (7,05 mmol soit 1g) catalysée par la Maghnite-H (20% en masse par rapport au GMA soit 0,2g) est faite en masse, à température ambiante et à pression atmosphérique (**Schéma 8**). Le mélange réactionnel est mis sous agitation magnétique pendant 72 heures. À la fin de la réaction, le brut réactionnel est dissout dans le dichlorométhane puis filtré pour enlever le catalyseur. La quantité de polyéthers récupérée, après purification sur colonne de silice avec le dichlorométhane comme éluant et séchage sous vide, est de 0,69 g soit un rendement massique de 69 %. Enfin, les polyéthers récupérés sont analysés par IRTF et RMN¹H. La polymérisation par ouverture de cycle du méthacrylate glycidyle est schématisée ci-dessous.

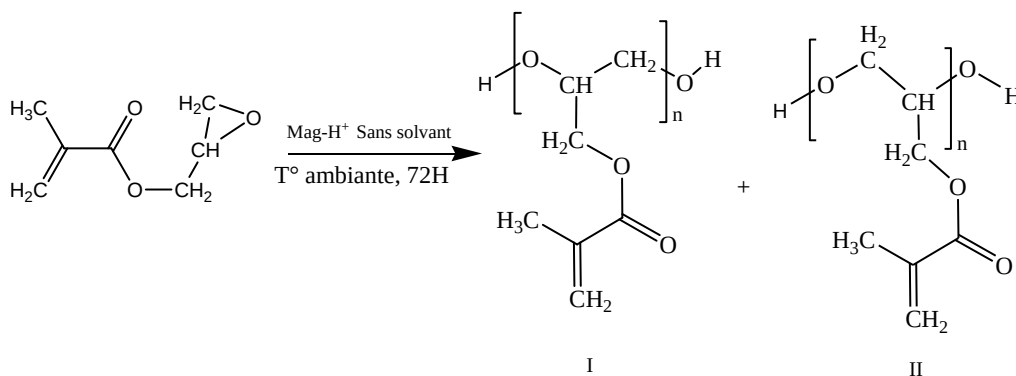


Schéma 8 : Polymérisation cationique par ouverture du cycle du GMA catalysée par la Maghnite-H

Les spectres RMN ¹H du méthacrylate de glycidyle et du poly(GMA) sont représentés, respectivement, sur les figures 1 et 2. Le spectre RMN ¹H de la figure 2 montre la disparition des signaux, situés entre 2,2 et 4,6 ppm, de la fonction époxy, ce qui montre que le GMA a bien été polymérisé par ouverture du cycle oxirane.

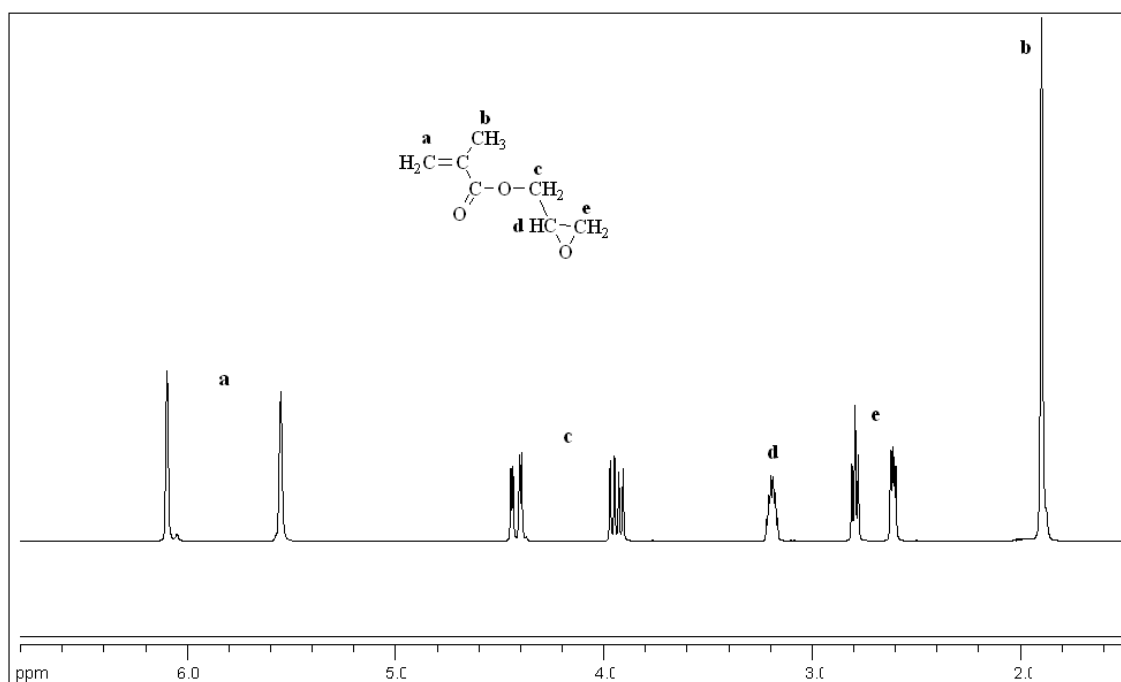


Figure 1 : Spectre RMN¹H du méthacrylate de glycidyle (Solvant : CDCl₃)

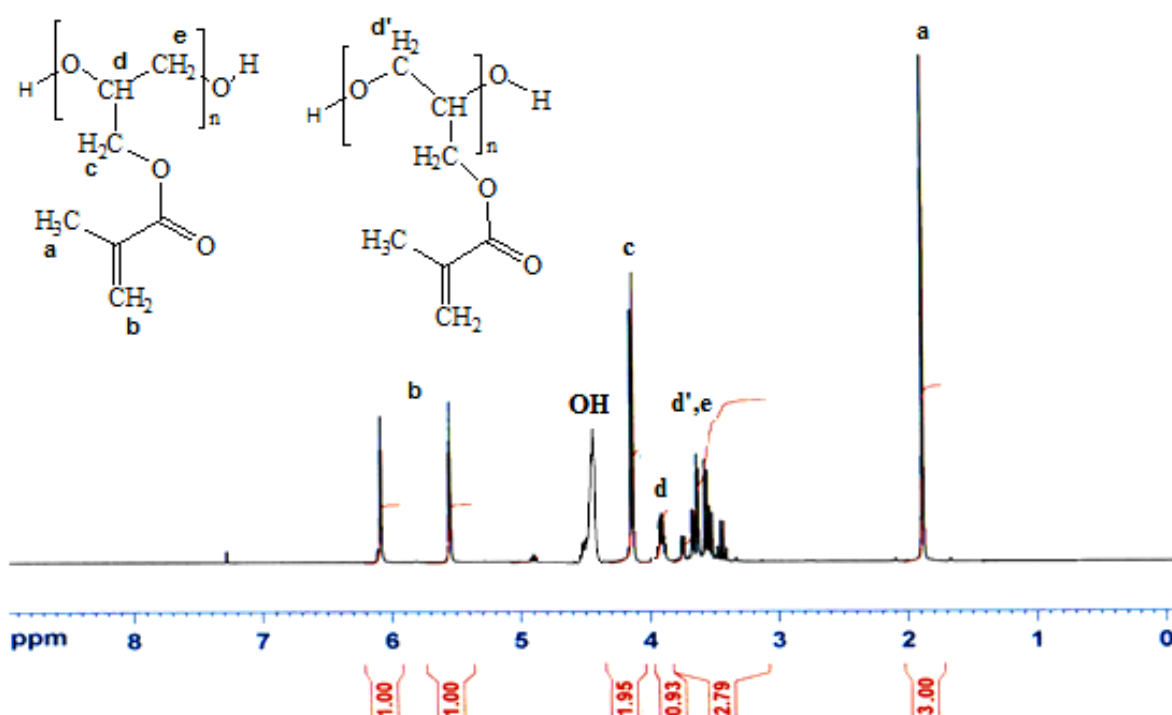
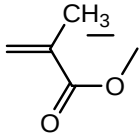
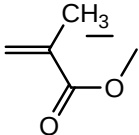
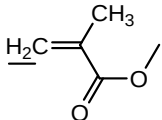
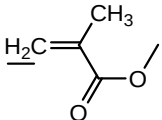
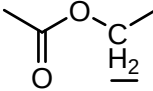
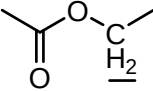
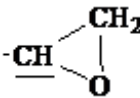
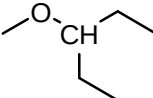
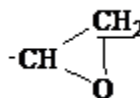
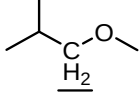


Figure 2: Spectre RMN¹H du polyGMA (Solvant : CDCl₃)

Les différents protons observés, dans le GMA et le poly(GMA), et leurs déplacements chimiques sont portés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Signaux et déplacement chimique des différents protons présents dans le méthacrylate de glycidyle et le polyGMA.

Méthacrylate de glycidyle			Poly(Méthacrylate de glycidyle)		
Groupe	Nature du signal	δ (ppm)	Groupe	Nature du signal	δ (ppm)
	Singlet	1,90		Singlet	1,95
	2 singlets	5,5 et 6,10		2 singlets	5,5 et 6,15
	Doublet	3,9 et 4,45		Doublet	4,28
	Quintuplet	3,19		Quintuplet	3,9
	Triplet et quadruplet	2,80 et 2,60		Doublet	3,4
			-CH ₂ -OH	Doublet	3,5
			-CH-OH	Quintuplet	3,7

Karagoz et Bicak [8] obtiennent les mêmes signaux, en polymérisant le GMA par ouverture du cycle oxirane (figure 5).

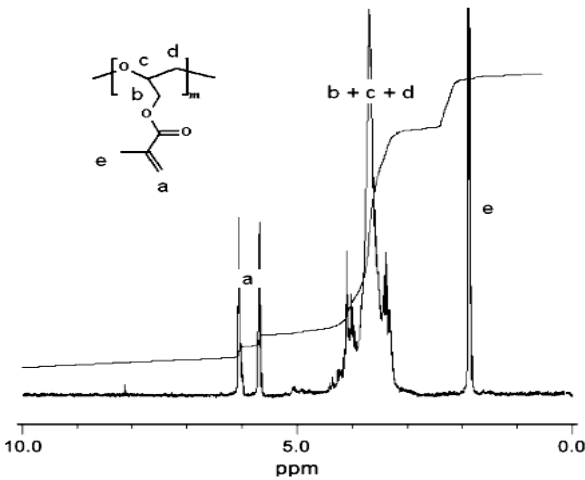
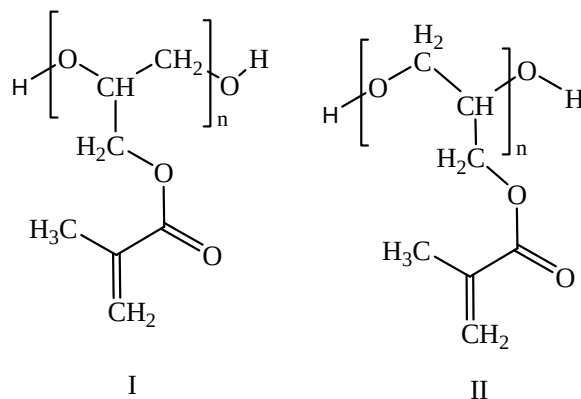


Figure 3 : Spectre RMN ¹H du polyéther obtenu par polymérisation cationique du GMA (Solvant : CDCl₃) [8].

Sur le spectre RMN¹H, nous observons également un singulet situé à environ 4.5 ppm, correspondant à l'hydroxyle.

Le rapport [CH₂OH]/[CHOH], calculé à partir des intégrations des proton a et d, est de 7:93. Le polymère majoritaire est l'isomère I, environ 93%.



III-1-b-Catalysée par la Maghnite-Zn

Le même protocole que dans le cas de la Mag-H⁺, a été utilisé. Cependant, le temps de réaction n'est que de 24 heures. La conversion du GMA, calculée à partir du spectre RMN ¹H, est de 88%. Le produit brut obtenu a été analysé par RMN ¹H (figure 6)

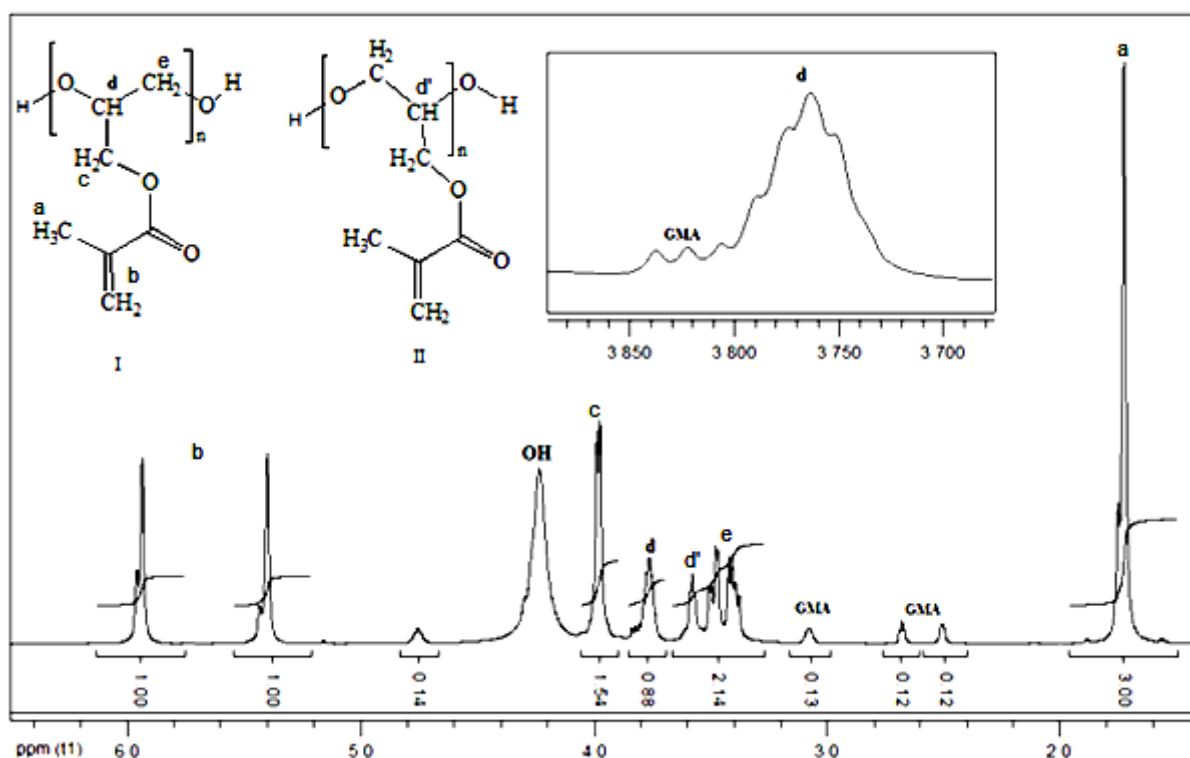


Figure 4: Spectre RMN¹H du polyGMA obtenu avec La Maghnite-Zn (CDCl₃)

Le rapport [CH₂OH]/[CHOH], calculé à partir des intégrations des proton a et d, est de 14:86. Le polymère majoritaire est l'isomère I, environ 86%.

Les figures 5 et 6, montrent les spectres IRTF, respectivement, du GMA et des polyéthers poly(GMA) obtenus. Alors que

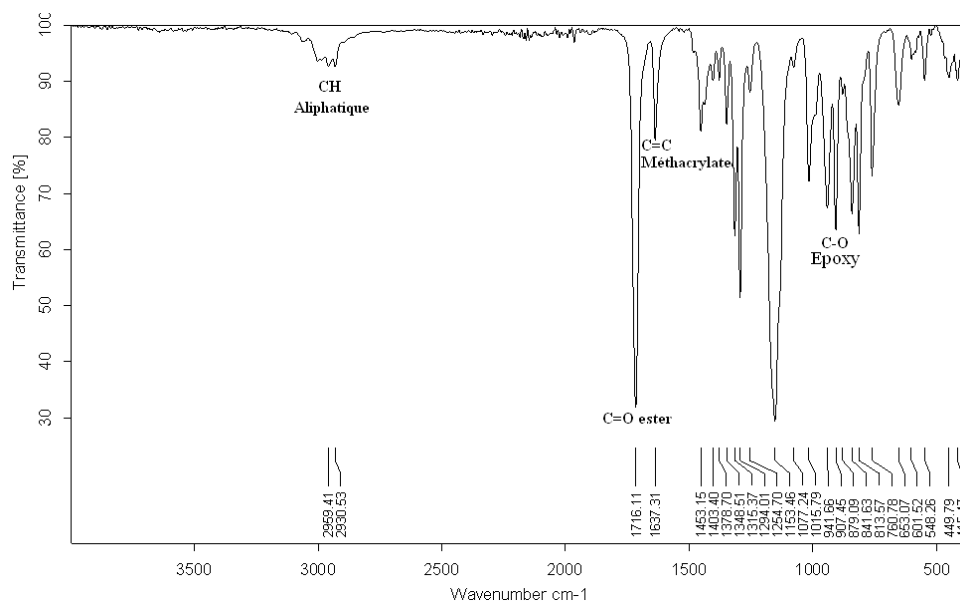


Figure 5 : Spectre IRTF du méthacrylate de glycidyle

La figure 6 montre la formation des macromonomères par ouverture du cycle oxirane. En effet, la bande de vibration située à environ 907 cm^{-1} (figure 1), qui correspond à la fonction époxy du monomère a disparu avec apparition de deux nouvelles bandes de vibration situées à environ 3370 et 1036 cm^{-1} qui correspondent, respectivement, à l'hydroxyle formé en bout de chaîne et la fonction éther due à l'ouverture de l'oxirane. De plus, la bande due aux vibrations d'élongation de la double liaison méthacrylate située à 1635 cm^{-1} est encore présente ce qui montre que les macromonomères ont bien été formés par polymérisation cationique par ouverture du cycle de la fonction époxy sans toucher à la fonction vinylique.

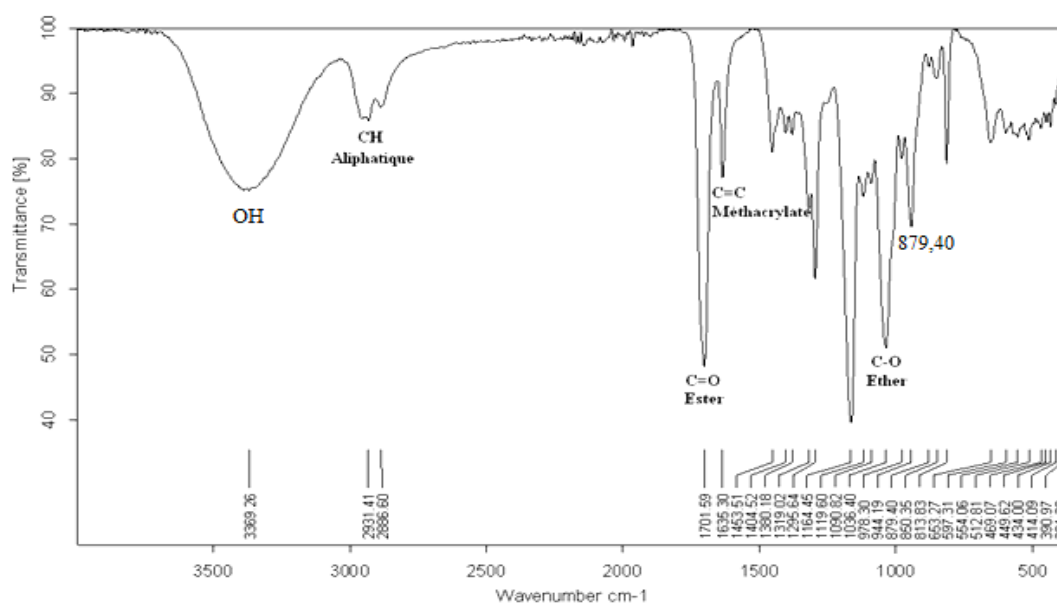


Figure 6 : Spectre IRTF du poly (méthacrylate de glycidyle).

III-2- Polymérisation par ouverture de cycle du méthacrylate de Glycidyle en présence d'anhydride

III-2-a- En présence d'anhydride acétique (AA)

1g (7 mmol) de GMA est mis dans un ballon avec 0,7 g (7 mmol) d'anhydride acétique et 0.2 g de Mag-H, soit 20% en masse. Le tout est mis sous agitation pendant 72 heures à température ambiante. A la fin de la réaction le mélange est solubilisé dans le dichlorométhane et filtré sur papier filtre pour éliminer la Mag-H. Afin d'éliminer le GMA et l'anhydride acétique n'ayant pas réagi, le brut réactionnel est passé sur colonne de gel de silice en utilisant comme éluant, dans un premier temps, le dichlorométhane, et dans un deuxième temps, on utilise un mélange d'éther et de dichlorométhane (50:50 V/V) pour récupérer les macromonomères. La quantité globale de produits récupérés, après élimination sous vide des solvants utilisés comme éluant, est de 0,63 g soit un rendement massique d'environ 63 %.

Le schéma réactionnel est le suivant représente les possibilités de fixations du groupement Acétique sur l'ouverture de l'époxyde :

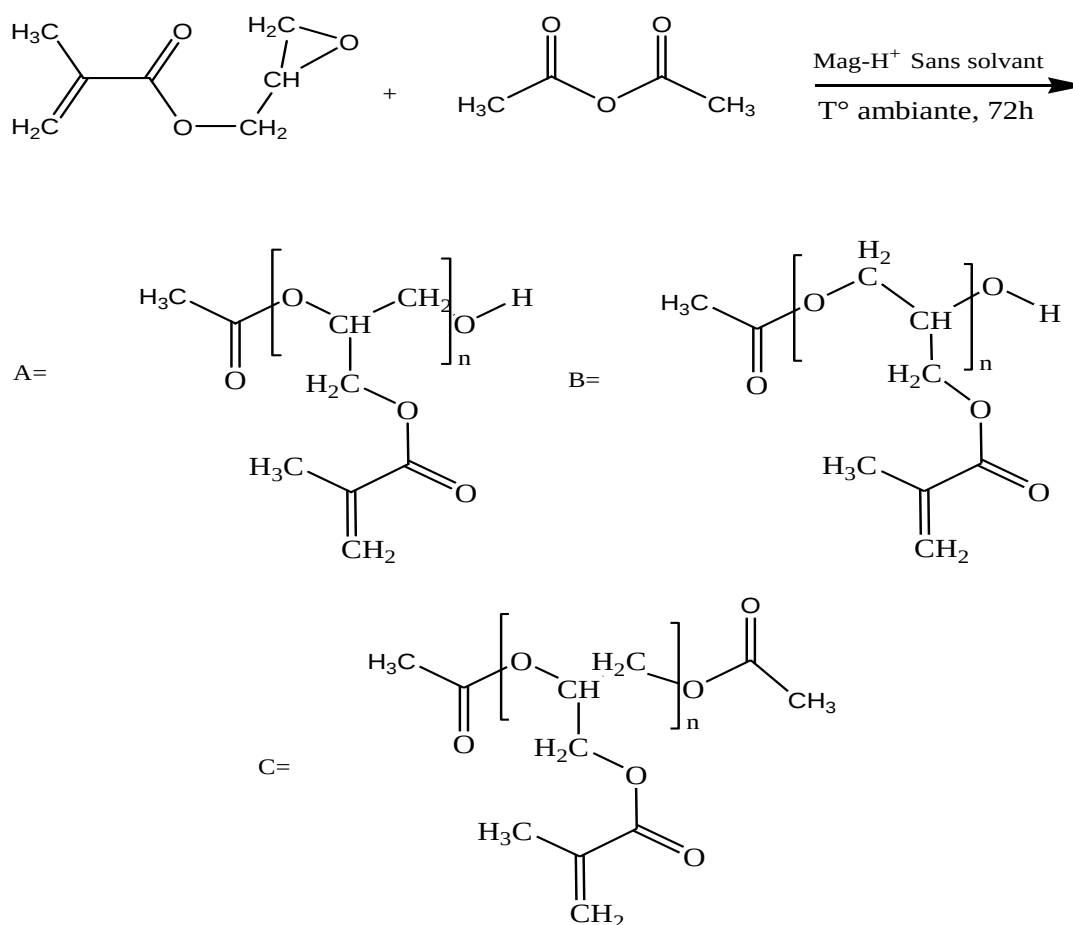


Schéma 9 : Polymérisation cationique par ouverture du cycle du GMA en présence d'AA catalysée par la Maghnite-H

Le mélange d'isomères a été caractérisé par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H). Les spectres IRTF du GMA et du mélange d'isomères sont donnés sur la figure 7.

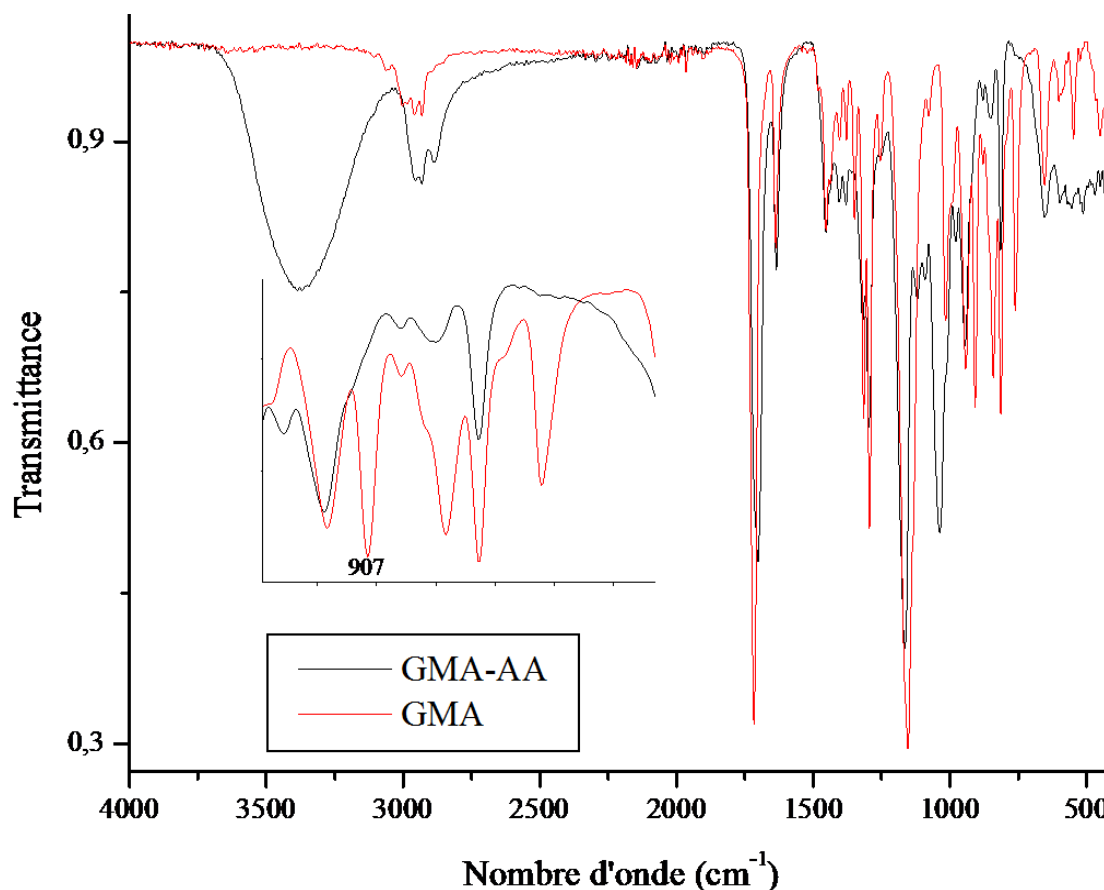


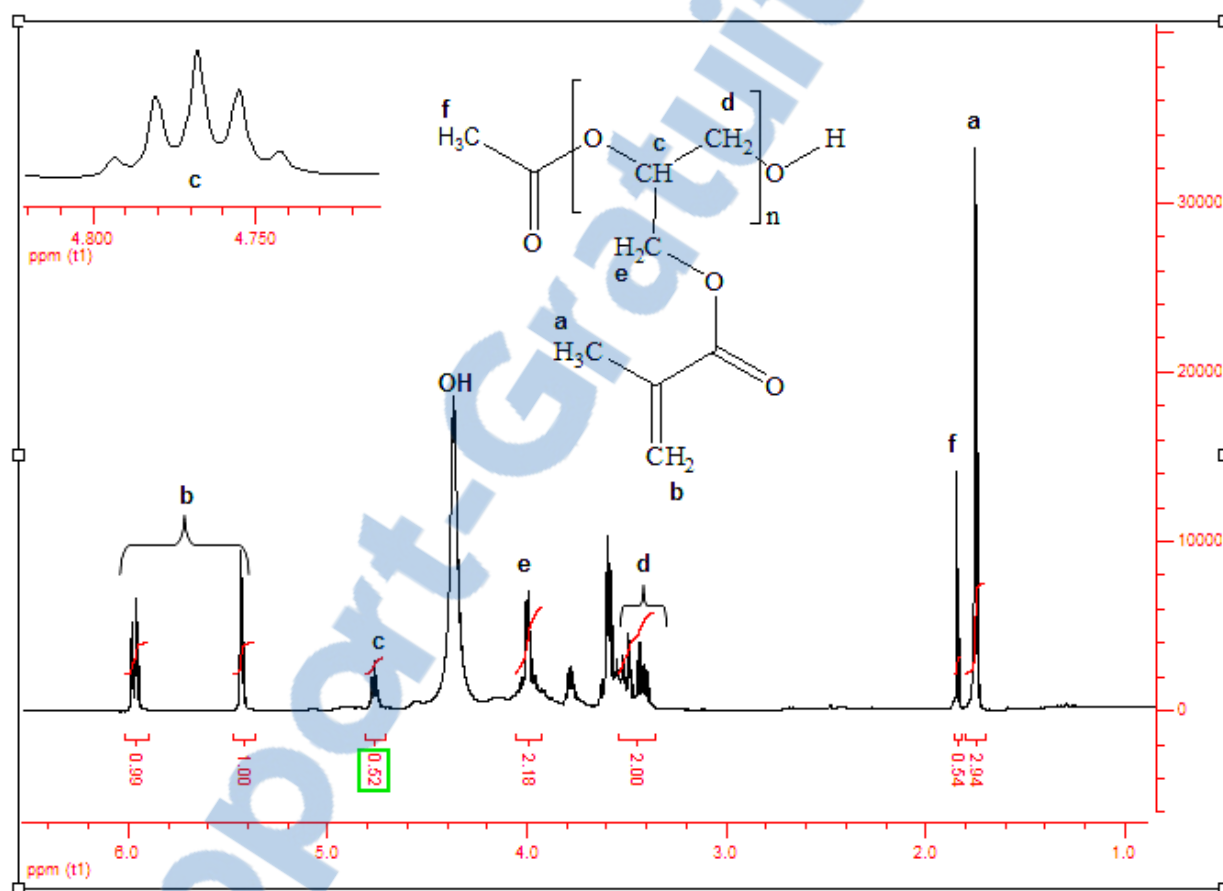
Figure 7: Spectre IRTF du GMA et des macromonomères obtenus avec AA.

La figure 7 confirme l'ouverture du cycle oxirane. En effet, la bande de vibration située à environ 907 cm^{-1} , qui correspond à la fonction époxy du monomère a disparu avec apparition de deux nouvelles bandes de vibration situées à environ 3370 et 1036 cm^{-1} qui correspondent, respectivement, à l'hydroxyle formé en bout de chaîne et la fonction éther. La présence de la bande OH montre que la fraction de la structure C est négligeable ou inexistante. De plus, la bande due aux vibrations d'élongation de la double liaison méthacrylate située à 1635 cm^{-1} est encore présente.

Le spectre RMN ^1H de la figure 8 montre la disparition des signaux, situés entre 2,2 et 4,6 ppm, de la fonction époxy, ce qui montre que le GMA a bien été polymérisé par ouverture du cycle oxirane. D'autre part, la figure 4 montre l'apparition d'un multiplet, qui apparaît à environ

4,8 ppm (b), qui correspond à un méthine lié à un acétate. Les pics situés à 3.5 et 3.7 ppm montrent la présence d'un produit secondaire qui est le glycérol.

Les deux signaux (a) situés à 5,6 ppm et 6,15 ppm et celui situé à 1,93 ppm correspondent, respectivement, aux protons de la double liaison et méthyle du groupement méthacrylate. La présence d'un autre signal aux environs de 2 ppm (f) indique la présence du méthyle du groupement acétyle. De plus, l'intégration du pic du groupement méthyle (a) comparé à l'intégration du groupement acétyle (f), prouve que le motif « n = 6 ».



III.2-b- En présence de l'anhydride méthacrylique (AM)

1g (7 mmol) de GMA sont mis dans un ballon avec 1,07 g (7 mmol) d'anhydride méthacrylique et 0.2 g de Maghnite-H, soit 20% en masse. Le tout est mis sous agitation pendant 72 heures à température ambiante. A la fin de la réaction le mélange est solubilisé dans le dichlorométhane et filtré sur papier filtre afin d'éliminer la Maghnite-H. pour la séparation des produits on procède de la même manière que pour l'anhydride acétique. La quantité globale de

produits récupérés, après élimination sous vide des solvants utilisés comme éluant, est de 0,56 g soit un rendement massique d'environ 56 %.

Le schéma réactionnel est le suivant :

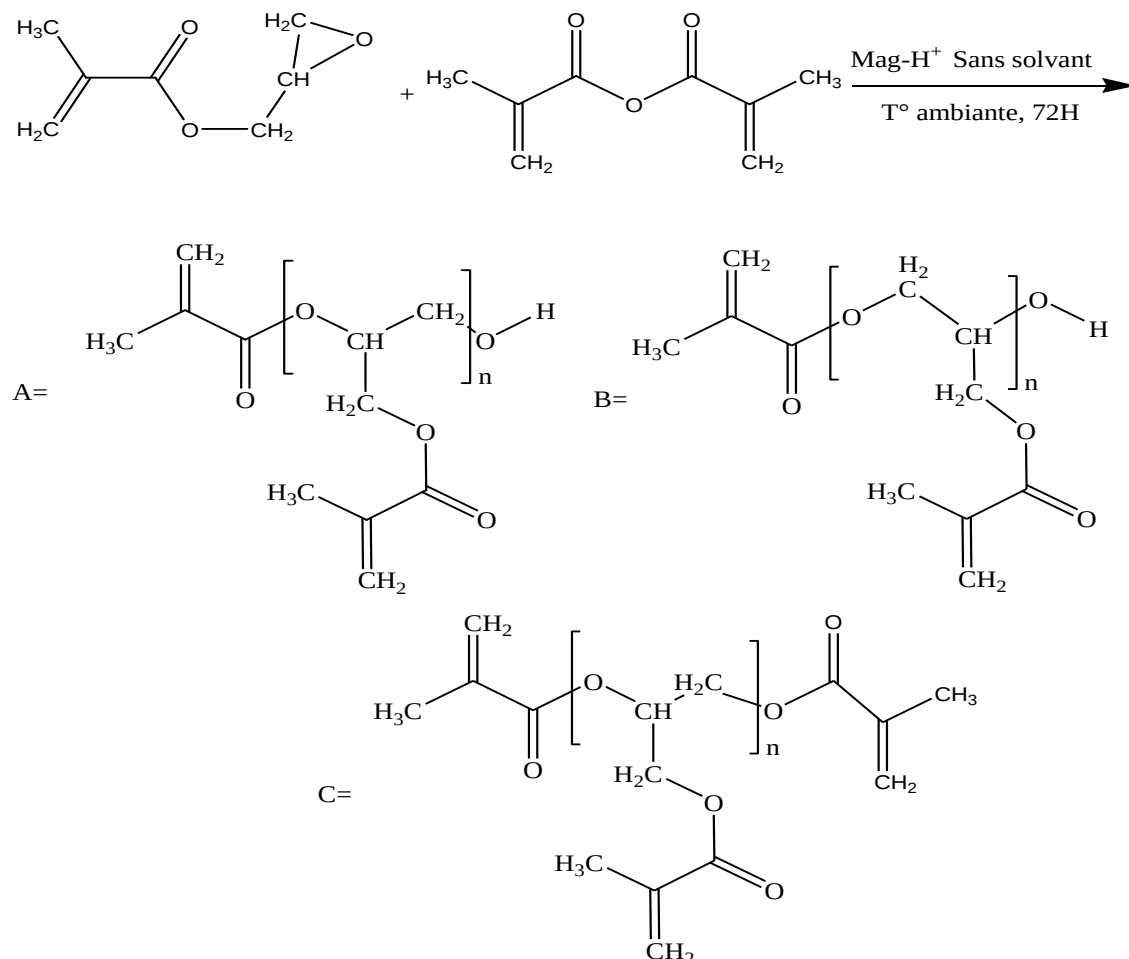


Schéma 9 : Polymérisation cationique par ouverture du cycle du GMA en présence d'AM catalysée par la Maghnite-H

Les produits obtenus ont été caractérisés par IRFT (figure 9) et par RMN ^1H (figure 10).

La figure 9 montre la disparition de la bande caractéristique de la fonction époxy (cycle oxirane) ce qui indique la polymérisation par ouverture de cycle a bien eu lieu tout en gardant la double liaison du groupement méthacrylate (1635 cm^{-1}). De plus, comme dans le cas de l'anhydride acétique, la présence de la bande OH nous permet d'éliminer la structure C.

Le spectre de la figure 10 montre la présence des isomères A et B (schéma 9) ainsi que des pics caractéristique du glycérol observé à 3,7 et 3,9 ppm. Les déplacements chimiques observés dans la figure 10 sont similaires que ceux obtenus dans le cas de l'anhydride acétique.

En plus l'intégration du pic multiplet (c) située à 4.9 ppm comparé à l'intégration du double liaison, prouve que le motif « n=1 ».

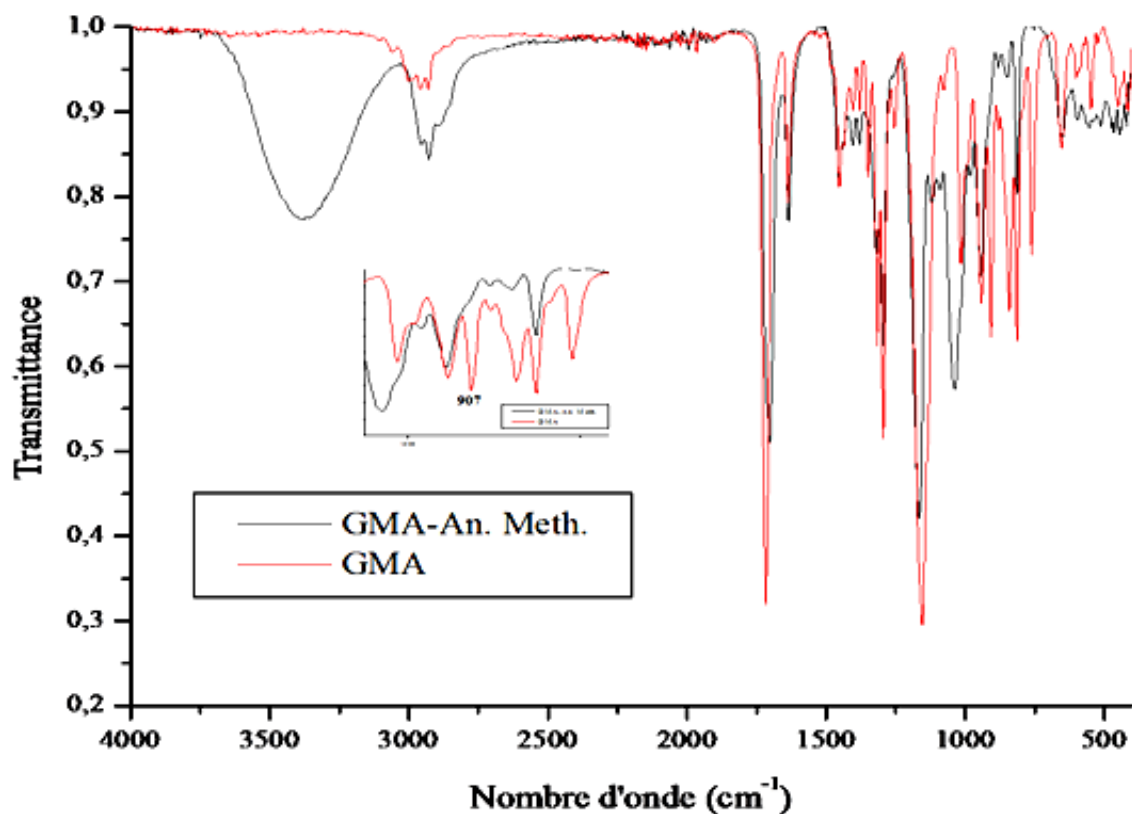


Figure 9 : Spectre IRTF du GMA et des macromonomères obtenus avec AM

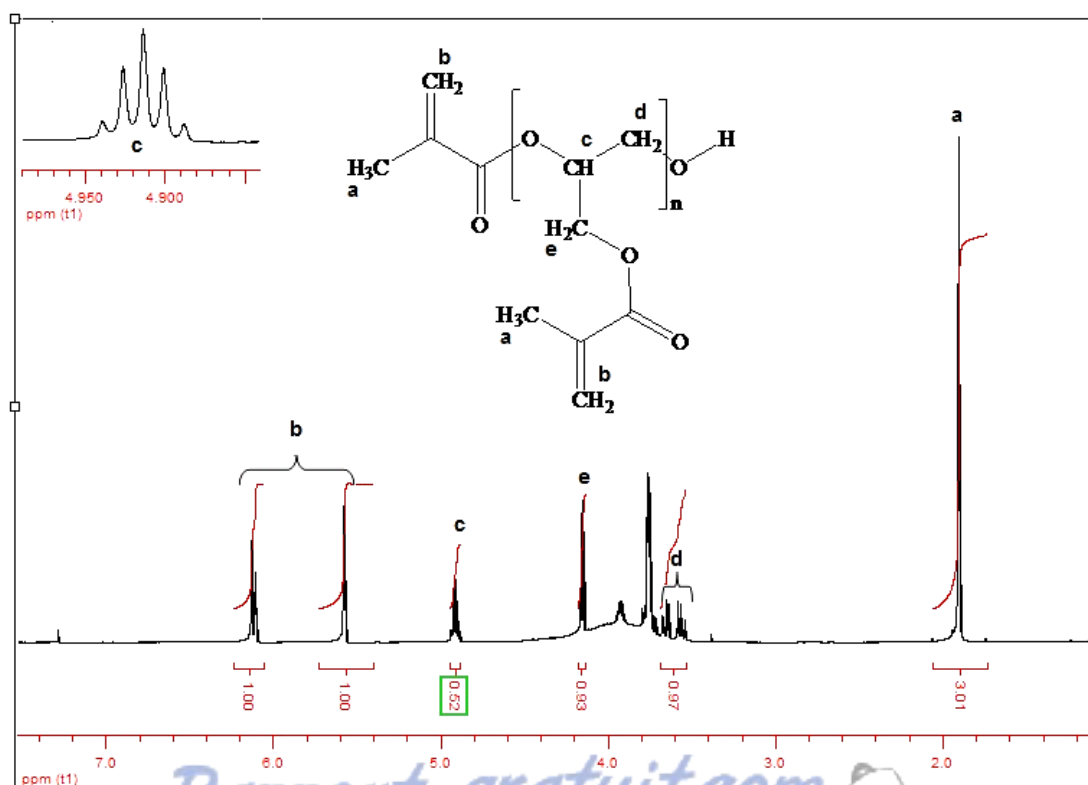


Figure 10: Spectre RMN ^1H des macromonomères (GMA + AM). Solvant : CDCl_3

IV- Conclusion

Ce chapitre porte sur l'utilisation d'un écocatalyseur qui est la Maghnite, pour la préparation de macromonomères réticulables par polymérisation cationique par ouvertures de cycle oxirane du méthacrylate de glycidyle en présence de différents anhydrides tels que l'anhydride acétique et l'anhydride méthacrylique, en masse, à température ambiante et en une seule étape.

- La polymérisation par ouverture du cycle du GMA catalysé par la Maghnite-H a montré une meilleure régiosélectivité sélectivité par rapport à la Maghnite-Zn. Cependant, cette dernière a permis d'obtenir un meilleur rendement et une diminution significative dans le temps de réaction.
- L'étude a montré qu'il était possible de préparer de tels macromonomères en respectant quelques principes de la chimie verte tel que : la conception de synthèses moins dangereuses grâce à l'utilisation de conditions douces et non toxiques, l'utilisation de synthèses sans solvant, l'application de la catalyse en utilisant un matériau issu de ressources renouvelables qui est l'argile. La méthode présentée offre une voie très intéressante pour la préparation de polyesters avec des groupements méthacrylates pendants
- Les produits obtenus ont été caractérisés par deux méthodes d'analyses telles que l'IRTF et la RMN¹ H. Ces techniques nous ont permis de bien mettre en évidence les structures des produits obtenus.

V- Références bibliographiques

- [1] Bamford C.H. and White E.F.T., Trans. Faraday Soc., (1958), 54, 268.
- [2] Milkovich R. and Chiang M.T., US Patent 3,786,116 (1974); Milkovich R., ACS Polym. Prepr., Div. Polym. Chem., 21(1), (1980), 40.
- [3] Yamashita Y., J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., 36, (1981), 193.
- [4] Rempp P., Masson P., Vargas J.S. and Franta E., Plaste-Kautschuk, 28, (1981), 365.
- [5] a) Xie H. Q. and Sun W., ACS Polym. Prepr., Div. Polym. Chem., 25(2), 67, (1984); b) Xie H.Q. and Liu Y., Eur. Polym. J., 27(12), (1991), 1339.
- [6] Onyari J.M. and Huang S.J., Polymeric Materials Science & Engineering, 72, Proceedings of ACS, Division of Polymeric Materials: Science & Engineering, Spring Meeting 1995, Anaheim, California, (1995), 137.
- [7] Onyari J.M. and Huang S.J., J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem., A 33(5), (1996), 57.
- [8] Karagoz B., Bicak N., Novel photocurable polyethers with methacrylate pendant groups, European Polymer Journal, 44, (2008), 106–112.
- [9] Rempp P.F., Franta E., Grafting and branching of polymers, Pure Appl. Chem., 30:229, 1972.
- [11] Tsukahara Y., in Macromolecular Design Concept and Practice MK Mishra, Polymer Frontier International, New York, (1994) p 161.
- [12] Rempp P.F. and Franta E., Macromonomers: Synthesis, characterization and applications, Adv. Polym. Sci., 58, (1984), 1-53.
- [13]. Kennedy J. P. and Ivan B., “Designed Polymers by Carbo-cationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice”, Hanser-Gardner Publications, Munich, (1992).
- [14]. Ronny R. De Clercq, Eric J. Goethals, Polymer networks containing degradable polyacetal segments, Macromolecules, 25 (3), (1992), 1109–1113.
- [15] Weir M.D., Richards D.N., Antonucci M.J., Structural Effect Of Experimental Comonomers On Conversion and Polymerization Shrinkage of Dental Composites, Polymer division, National institute of Standards and technology, Gaithersburg, MD (2003) 20899-8545.
- [16] Weir M.D, Khatri C.A. and Antonucci J.M., polymer division, national Institute of standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, Polymer Preprints, 42 (2), (2001), 131.
- [17] Muñoz M.T., Palenzuela M., Cuenca T. and Mosquera M. E.G., Aluminum Aryloxy Compounds as Very Active Catalysts for Glycidyl Methacrylate Selective Ring-Opening Polymerization, 10(5), (2018), 936-939.
- [18] Graetz C. W., Europ. Pat. Appl., (1980), 12524.
- [19] Labbé A., Brocas A-L., Ibarboure E., Ishizone T., Hirao A., Deffieux A., and Carlotti, S., Selective Ring-Opening Polymerization of Glycidyl Methacrylate: Toward the Synthesis of

Cross-Linked (Co)polyethers with Thermoresponsive Properties. *Macromolecules*, 44(16), (2011), 6356–6364.

[20] R.Meghabar ; thèse de Doctorat d'état, « Recherche de Copolymère à activité pharmacologique potentielle », université d'oran, (1993).

[21] Dow Plastics, Acrylic monomers, delivering the difference, Methacrylate (GMA), USA, (1998).

[22].He-Yuan Ji, Bin Wang, Li Pan, Yue-Sheng Li. Lewis Pairs for Ring-Opening Alternating Copolymerization of Cyclic Anhydrides and Epoxides, *Green Chem.*, (2018), 20, 641-648.

[23] Wei, Ren-Jian and Zhang, Xing-Hong and Zhang, Ying-Ying and Du, Bin-Yang and Fan, Zhi-Qiang and Qi, Guo-Rong", "Functional poly(carbonate-co-ether) synthesis from glycidyl methacrylate/CO₂ copolymerization catalyzed by Zn–Co(iii) double metal cyanide complex catalyst, *RSC Adv.*(2014) 4-7,3188-3194.

[24] Lahcene SOULI Thèse de Doctorat en sciences chimie des polymères. Polymérisation cationique par ouverture de cycle du méthacrylate de glycidyle, synthèse de macromonomères et du poly (HMBC-co-AM). Etude de l'efficacité inhibitrice du poly (HMBC-co-AM) vis-à-vis de la corrosion. Université d'oran, (2013).

[25] Hacker M.C. and Nawaz H.A., Multi-Functional Macromers for Hydrogel Design in Biomedical Engineering and Regenerative Medicine, *Int. J. Mol. Sci.*, 16, (2015), 27677–27706.

[26] Iojoiu C., Cade D., Fessi H. and Hamaide T., Synthesis of oligocaprolactone vinyl ether macromonomers and their use for indomethacin encapsulation in polymer nanoparticles based on polycaprolactone macromonomer-maleic anhydride-N-vinyl pyrrolidone terpolymers. *Polymer International*, 55(2), (2006), 222–228.

[27] Piskun, Y. A., Vasilenko, I. V., Zaitsev, K. V., Oprunenko, Y. F., and Kostjuk, S. V., Synthesis of Functional Poly(ϵ -caprolactone)s via Living Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone Using Functionalized Aluminum Alkoxides as Initiators. *Macromol. Chem. Phys.*, 218(7), (2017), 1600-580.

[28] Liu Y., Schulze M. and Albertsson A.-C., α -Methacryloyl- ω -Hydroxyl Poly(ϵ -caprolactone) Macromonomer: Synthesis, Characterization, and Copolymerization, *J.M.S.-Part A: Pure Appl. Chem.*, 35(2), (1998), 207-232.

[29] Rooney T.R., Synthesis, polymerization kinetics, and applications of novel macromonomer-based degradable materials, Thesis, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada, (2017).

[30] Reguieg F., Sahli N. and Belbachir M., One step synthesis of bis-macromonomers of poly(1,3-dioxolane) catalyzed by Maghnite-H⁺ » *J. Appl. Polym. Sci.*, 99, (2006), 3147-352.

[31] Megherbi R., Belbachir M., Meghabar R., Maghnite-H⁺ as a Cationic Catalyst in the Synthesis of Poly(1,3-dioxolane) and α,ω -Methacryloyloxy-Poly(1,3dioxolane), J. Appl. Polym. Sci., 101, (2006) 78– 82.

[32] Bentahar M., Meghabar R., Guemra K. and Belbachir M., A green catalyst for synthesis of bis-macromonomers of poly (styrene oxide), Rev. Roum. Chim., 62(11), (2017). 839-848.

CHAPITRE IV

Synthèse de nanocomposites poly(GMA)/Maghnite- Organophile

I. Introduction

Les progrès récents des technologies matérielles ont favorisé le développement de diverses stratégies de préparation et applications de nouveaux composites polymère-argile. Plusieurs voies de synthèse ont abouti à de nouveaux composites avec des propriétés, qui ont été incorporés avec succès dans divers domaines d'applications tels que l'aérospatiale, automobile, construction, pétrole, biomédical et traitement des eaux usées.

Les nanocomposites ont suscité un grand intérêt en tant que matériaux avancés prometteurs en raison de leurs propriétés supérieures comparés au polymère classique [1,2], telles que la densité, la grande résistance au traitement de surfaces, le module d'élasticité élevé, l'ininflammabilité et les propriétés thermomécaniques / optoélectroniques / magnétiques [3-5]. En effet, l'utilisation d'une matrice polymère en ajoutant un pourcentage bien défini d'argile comme renforcement conduit à l'amélioration des propriétés physicochimiques du nanocomposite résultant, et augmente la biodégradabilité du polymère [6-10]. Toutes ces améliorations dépendent de plusieurs paramètres tels que la distribution de l'argile (dimensions, facteur de forme, exfoliation ...) et l'interaction polymère-argile [7].

L'amélioration des propriétés des nanocomposites polymère/argile s'explique par les propriétés particulières des argiles, telles que le gonflement et l'échange ionique, mais aussi par leur nature structurale [11,12]. Leurs structures bidimensionnelles sous forme lamellaire et leur charge, colloïdales électronégative, en font des composés de choix pouvant accueillir diverses molécules organiques, y compris des molécules de surfactant cationique [12]. Les matériaux hybrides résultants sont utilisés dans divers domaines tels que l'adsorption [13], les applications barrières [14] et les supports pour le développement de nanocomposites [12].

Ce chapitre porte sur la préparation de nanocomposites poly (méthacrylate de glycidyle)/Maghnite-Organophile. Des séries de nanocomposites ont été préparés par deux méthodes différentes. La première porte sur la polymérisation in-situ de Méthacrylate de glycidyle « GMA » dans les galeries d'argiles organophiliques, la seconde voie implique l'utilisation d'un mélange en solution du poly «(GMA) assisté par ultrasons.

II. Matériaux Composites

Les principales classes de composites structurels existants actuellement sont définies par la nature de leurs matrices, qui peut être de type polymère, métallique, céramique, ou encore à base de carbone. Les composites à matrice polymère sont la classe la plus développée de matériaux composites, fabriqués dans de grandes formes complexes et ont été acceptés dans diverses applications [15]. Approximativement 75 à 80% des composites polymères / argile sont mis en œuvre dans l'automobile, l'aéronautique et les industries de l'emballage. Les entreprises investissent des milliards de dollars par an dans le développement de nouveaux matériaux composites polymère / argile [16].

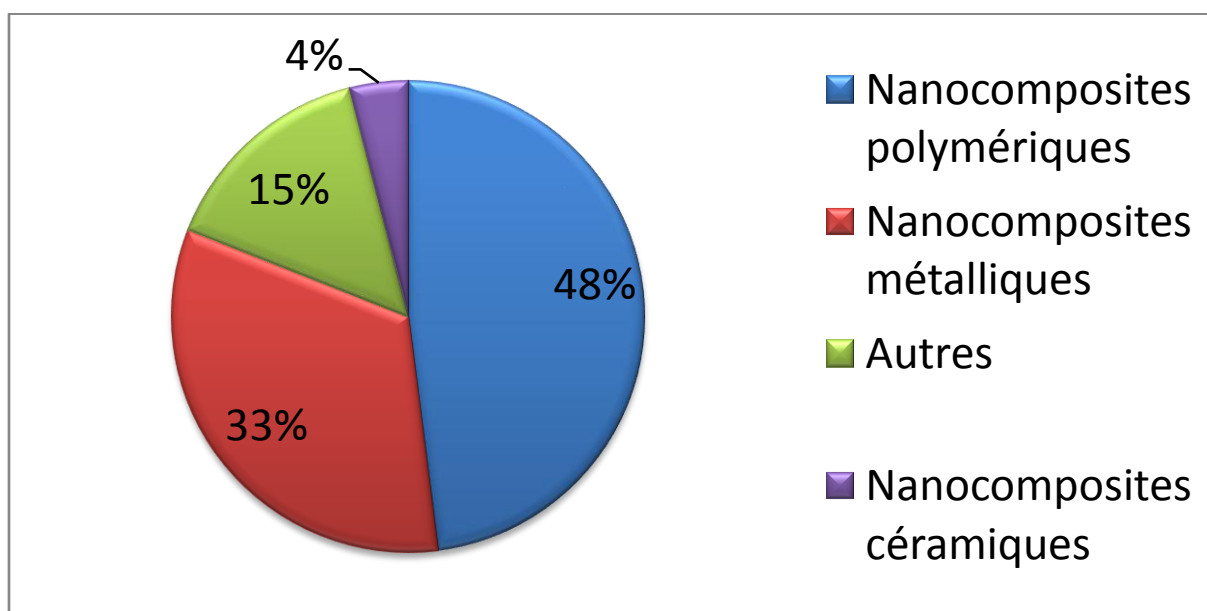


Figure 1 : Diagramme statistiques de publications relatives à divers types de nanocomposites. [17].

III. Dispersion des charges de la Maghnite dans la matrice polymère

En général, La dispersion de notre argile dans un polymère nécessite des contributions enthalpiques suffisamment favorables pour surmonter les éventuelles pénalités entropiques. Le confinement du polymère à l'intérieur des couches intermédiaires entraîne une diminution de l'entropie conformationnelle des chaînes polymères. Cependant, cette pénalité peut être

compensée en partie par la liberté accrue des chaînes de tensioactifs attachées localisées dans un environnement moins confiné lorsque les couches se séparent. Une enthalpie de mélange favorable pour le polymère/argile est obtenue lorsque les interactions polymère/argile sont plus favorables que les interactions tensioactif /argile [18].

Pour la plupart des polymères polaires ou polarisables, un tensioactif à base d'alkylammonium est suffisant pour offrir une enthalpie en excès suffisante et favoriser la formation de nanocomposites. La structure de ces nanocomposites ne change pas sensiblement avec le traitement. Si la dispersion de montmorillonite organiquement modifiée n'est pas favorisée thermodynamiquement, les couches seront dans des empilements parallèles à faible espacement pendant le traitement à haute température, formant des nanocomposites remplis de manière classique [19].

IV. Préparation de nanocomposites Poly(GMA)/Maghnite-Organophile

Sur la base de la force d'interaction du polymère / argile modifié, deux types différents de structures nanocomposites peuvent être synthétisés, (I) des nanocomposites intercalés, de sorte que l'insertion des chaînes polymères dans la structure silicatée se fait de manière cristallographique régulière (II) des nanocomposites exfoliés, dans lesquels les différentes couches de silicate sont dispersées dans la matrice polymère. La synthèse de nanocomposites peut être réalisée par différentes méthodes telles que la polymérisation in situ [20], le mélange de solutions de polymères et d'autres méthodes [21].

Dans cette partie, nous avons procédé à une étude comparative entre deux méthodes de préparations : la polymérisation in-situ du GMA et l'incorporation du polymère dissous à l'aide d'ultrasons en utilisant deux types d'argiles organophiles.

IV.1. Incorporation du Poly(GMA) dans la Maghnite-organophile par ultrasons

Pour commencer, nous avons effectué une polymérisation radicalaire du GMA en utilisant l'acétonitrile comme solvant et le peroxyde de benzoyle (2% en poids) comme catalyseur. Le mélange a été placé pendant 24 heures à une température de 85-90°C avec une agitation de 400 rpm. Le poly (GMA) formé est précipité dans de l'éthanol froid puis filtré et séché sous vide, le rendement de la réaction est de 85%. Différents pourcentages massique d'argile organophile ont été dispersés dans l'acétonitrile, puis 1 g de poly (GMA) dissous dans le même solvant a été ajouté au mélange, et soumis à des ultrasons. Le choix du temps

d'irradiation adéquat découle d'une optimisation (voir la figure 5). Les nanocomposites ont été récupérés, lavés à l'eau distillée puis séchés sous vide. Les échantillons obtenus ont été nommés Nano-So selon la méthode ultrasonore utilisée (tableau 1).

Tableau 1: Conditions expérimentales pour la préparation de nanocomposites poly (GMA) /maghnite-orgranophile par ultrasons.

Matériaux	PGMA	Temps	Solvant	Maghnite-organophile	Fréquence	Amplitude
Nano-So1	1g	3 h	30 ml	Mag-CTA ⁺ 1CEC 3%	20 KHZ	40%
Nano-So2	1g	3 h	30 ml	Mag-CTA ⁺ 1CEC 5%	20 KHZ	40%
Nano-So3	1g	3 h	30 ml	Mag-CTA ⁺ 1CEC 7%	20 KHZ	40%
Nano-So4	1g	3 h	30 ml	Mag-CTA ⁺ 2CEC 3%	20 KHZ	40%
Nano-So5	1g	3 h	30 ml	Mag-CTA ⁺ 2CEC 5%	20 KHZ	40%
Nano-So6	1g	3 h	30 ml	Mag-CTA ⁺ 2CEC 7%	20 KHZ	40%
Nano-So7	1g	3 h	30 ml	Mag-TBA ⁺ 1CEC 3%	20 KHZ	40%
Nano-So8	1g	3 h	30 ml	Mag-TBA ⁺ 1CEC 5%	20 KHZ	40%
Nano-So9	1g	3 h	30 ml	Mag-TBA ⁺ 1CEC 7%	20 KHZ	40%

IV.2. Polymérisation In-situ du GMA

Dans un ballon rodé, 1 g de GMA (7 mmol) a été dissous dans de l'acétonitrile, puis différents pourcentages d'argile organophile (3, 5 et 7%) ont été ajoutés au mélange. Après agitation pendant quelques minutes pour permettre au monomère de pénétrer dans les galeries d'argiles, un initiateur de polymérisation radicalaire le peroxyde de benzoyle a été ajouté 2% (0,14 mmol) au mélange avec une agitation de 400 rpm pendant 24 h (voir le mécanisme de réaction dans le **schéma 1**) à une température de 85-90°C. Chaque nanocomposite obtenu à la fin de la réaction, a été précipité dans 100 ml d'éthanol froid, puis filtré et séché sous vide (Les conditions opératoires sont indiquées dans le **tableau 2**). Les étapes de modifications de l'argile jusqu'à l'obtention de nanocomposites poly (GMA) / argile sont présentées dans le **schéma 2**.

Tableau 2: Conditions expérimentales pour la préparation de nanocomposites poly(GMA)/maghnite-organophile par polymérisation in-situ.

Matériaux	GMA	Temps	Solvant	Maghnite-organophile	Catalyseur	Rendements
Nano-In1	1g	24 h	10 ml	Mag-CTA ⁺ 1CEC 3%	PB 2%	80%
Nano-In2	1g	24 h	10 ml	Mag-CTA ⁺ 1CEC 5%	PB 2%	78%
Nano-In3	1g	24 h	10 ml	Mag-CTA ⁺ 1CEC 7%	PB 2%	70%
Nano-In4	1g	24 h	10 ml	Mag-CTA ⁺ 2CEC 3%	PB 2%	40%
Nano-In5	1g	24 h	10 ml	Mag-CTA ⁺ 2CEC 5%	PB 2%	30%
Nano-In6	1g	24 h	10 ml	Mag-CTA ⁺ 2CEC 7%	PB 2%	10%
Nano-In7	1g	24 h	10 ml	Mag-TBA ⁺ 1CEC 3%	PB 2%	83%
Nano-In8	1g	24 h	10 ml	Mag-TBA ⁺ 1CEC 5%	PB 2%	80%
Nano-In9	1g	24 h	10 ml	Mag-TBA ⁺ 1CEC 7%	PB 2%	75%

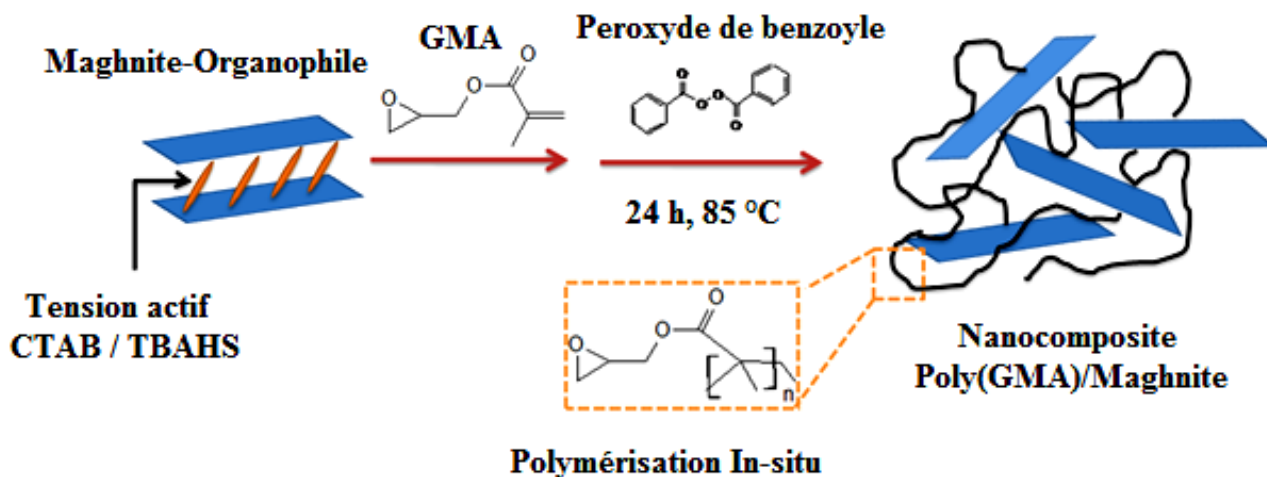


Schéma 1 : Polymérisation radicalaire du GMA catalysée par le peroxyde de benzoyle

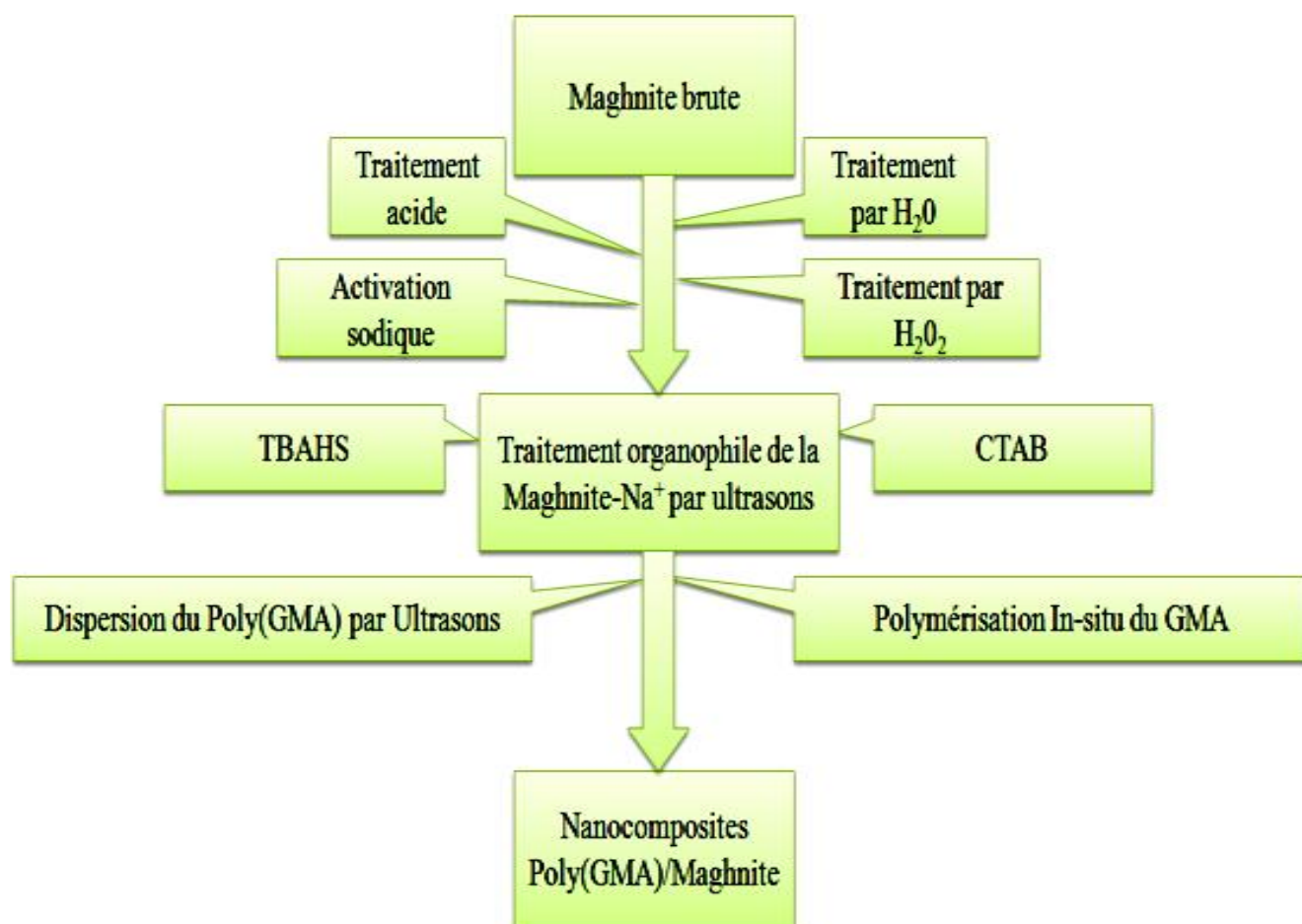


Schéma 2 : Illustration schématique des différentes étapes pour la préparation de nanocomposite poly (GMA)/Maghnite-organophile.

V. Caractérisation des nanocomposites obtenus

V.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les séries de nanocomposites obtenues par polymérisation in situ de GMA ou par mélange de poly (GMA) dissous assisté par ultrasons sont présentées sur les figures 2,3 et 4. Le poly (GMA) présente des pics larges à $2\theta = 18,62$ et $30,15^\circ$ confirmant sa nature amorphe [22-24]. Ces pics ont également été observés dans les nanocomposites avec l'apparition de pics supplémentaires caractéristiques de la Maghnite-organophile, ce qui confirme sa bonne dispersion dans la matrice polymérique. Tous les nanocomposites préparés par Mag-CTA⁺ (1CEC) ont montré un pic autour de $2\theta \approx 2,9-2,49^\circ$ correspondant respectivement aux distances entre les couches $d_{001} \approx 30,4-35,4 \text{ \AA}$.

. La distance entre les couches de ces nanocomposites a augmenté de presque deux fois par rapport à la Mag-CTA⁺ (1CEC), qui avait une $d_{001} \approx 18,1 \text{ \AA}$. Ce résultat nous confirme l'intercalation du poly (GMA) dans la Mag-CTA⁺ (1CEC).

L'utilisation d'ultrasons a montré que les nanocomposites préparés ont été obtenus dans un temps de réaction court en ayant presque les mêmes propriétés structurales que ceux obtenus par polymérisation in situ. Comme le montre la figure 5, le nanocomposite Nano-So7 a présenté une structure intercalée lorsque les temps de réaction étaient compris, entre 1h et 2h, alors qu'à partir de 3h, une structure exfoliée a été obtenue.

La préparation des nanocomposites par la Mag-CTA⁺ (2CEC) a montré le déplacement du pic basal d_{001} à des faibles angles entre $2\theta \approx 2,6-2,5^\circ$, les distances entre les couches étant respectivement de 33,9 à 35,3 $\text{\AA}$, confirmant ainsi leurs formes intercalées (voir figure 3). À l'exception des nanocomposites préparés avec 5% et 7% de Mag-CTA⁺ (2CEC) par polymérisation in situ de GMA qui ont montré une exfoliation partielle de l'argile avec des rendements plus faibles (voir tableau 2).

Les meilleurs rendements ont été obtenus uniquement par Mag-CTA⁺ (1CEC) et Mag-TBA⁺ (1CEC) ce qui suggère une bonne diffusion du GMA dans les galeries d'argile (voir tableau 2). À fortes concentrations en surfactant (cas de Mag-CTA⁺ (2CEC)) des rendements plus faibles ont été obtenus en raison de la fermeture des galeries d'argile conduisant par la suite à des voies de diffusion tortueuses. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans la littérature [25].

Des résultats intéressants ont été obtenus par Mag-TBA⁺ (1CEC) en utilisant les deux méthodes de synthèse dans lesquelles des formes d'exfoliation partielle ou totale ont été observés (voir figure 4). Ce comportement est fortement lié à la courte chaîne du tensioactif TBA⁺ qui conduit à une grande diffusion du poly (GMA) ou du GMA dans les galeries d'argile.

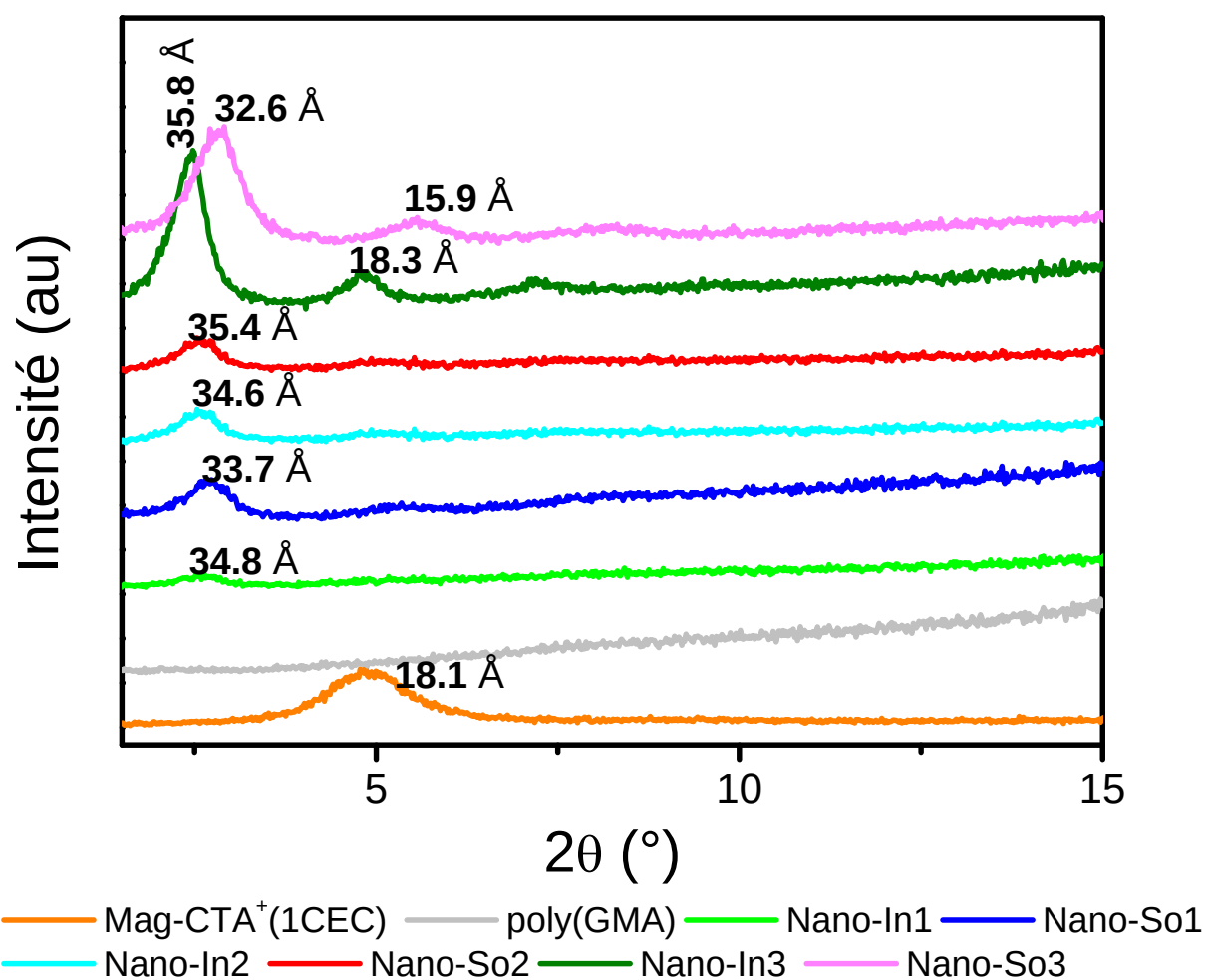


Figure 2 : Diffractogrammes des différents nanocomposites préparées par la Maghnite-CTA⁺ (1 CEC)

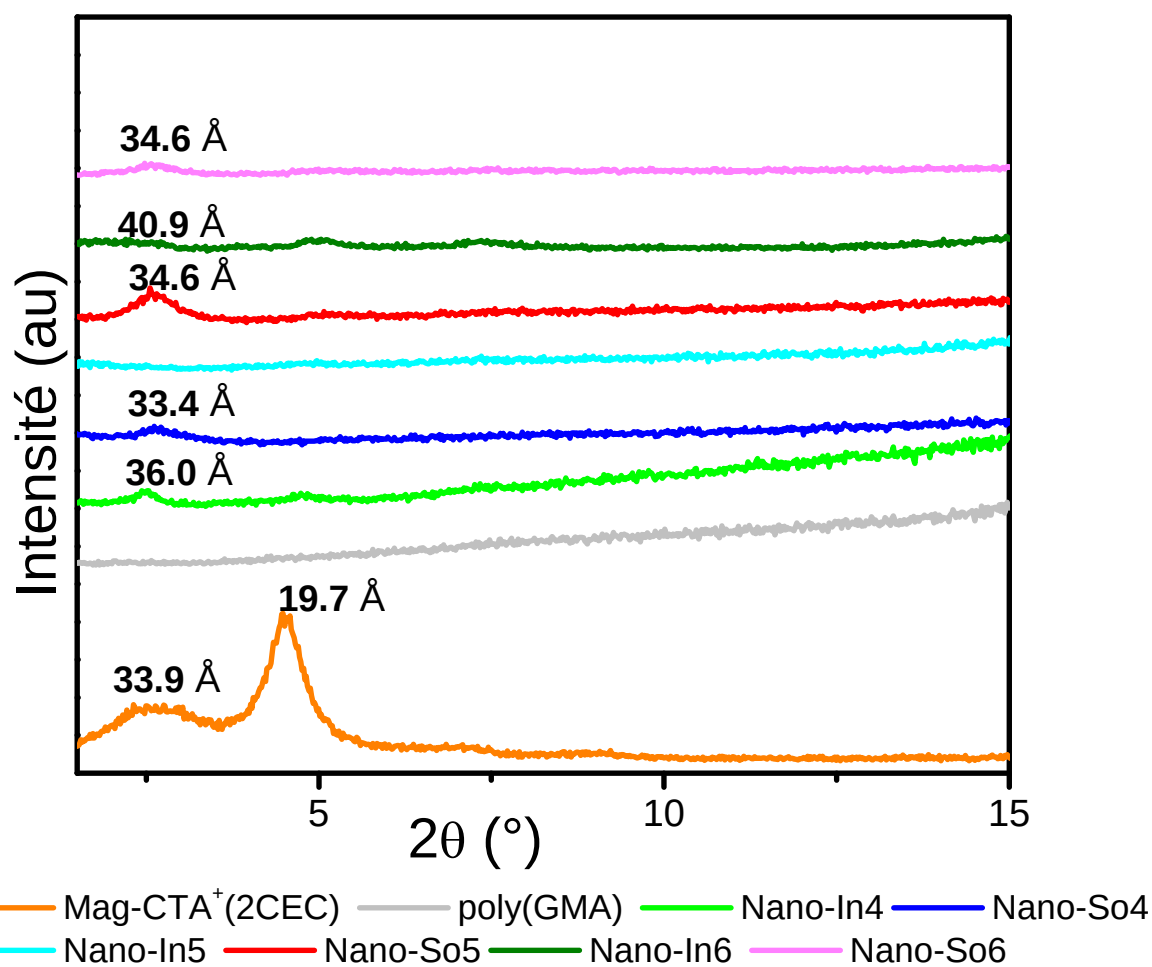


Figure 3 : Diffractogrammes des différents nanocomposites préparées par la Maghnite-CTA⁺ (2 CEC)

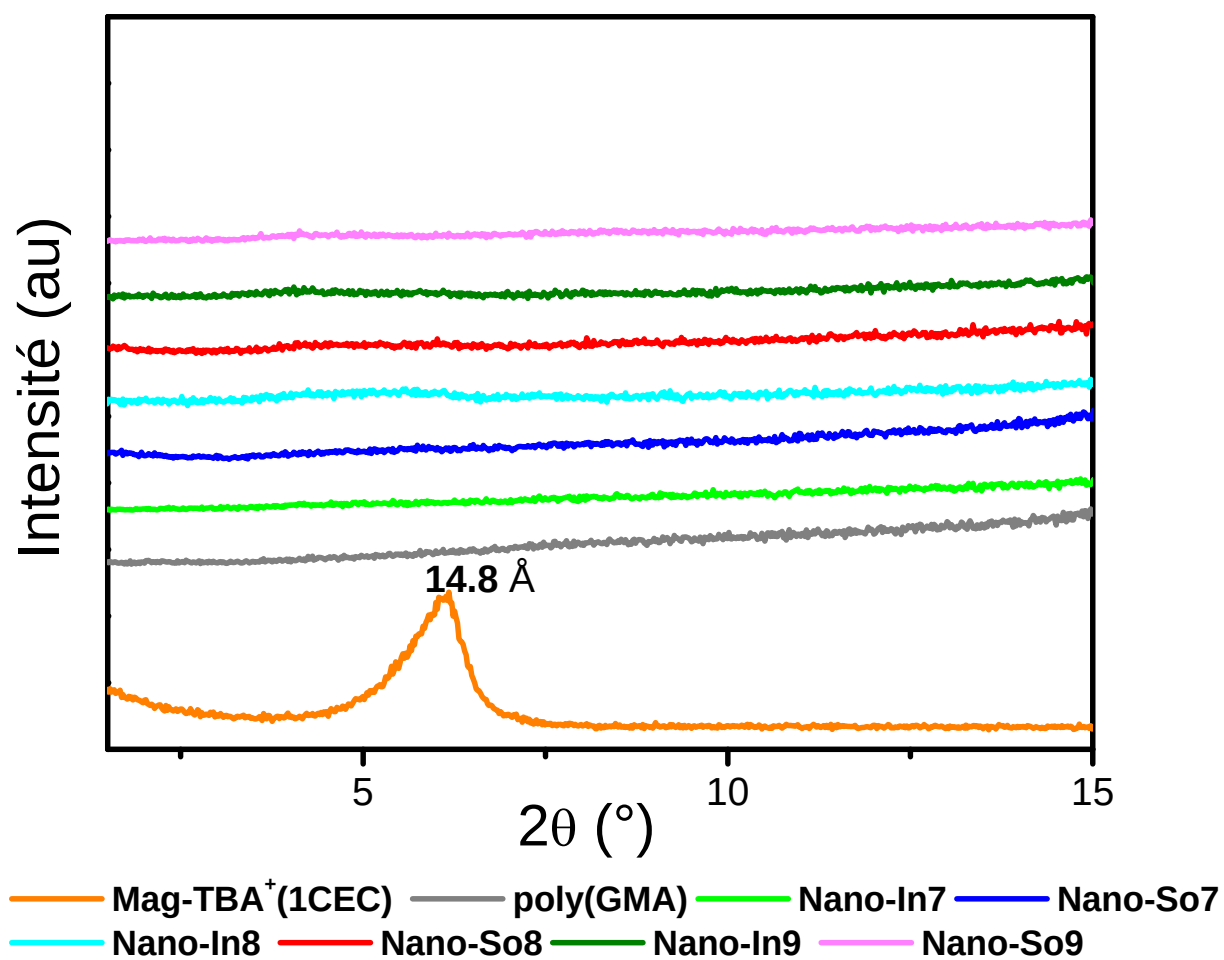


Figure 4 : Diffractogrammes des différents nanocomposites préparées par la Maghnite-TBA⁺ (1 CEC)

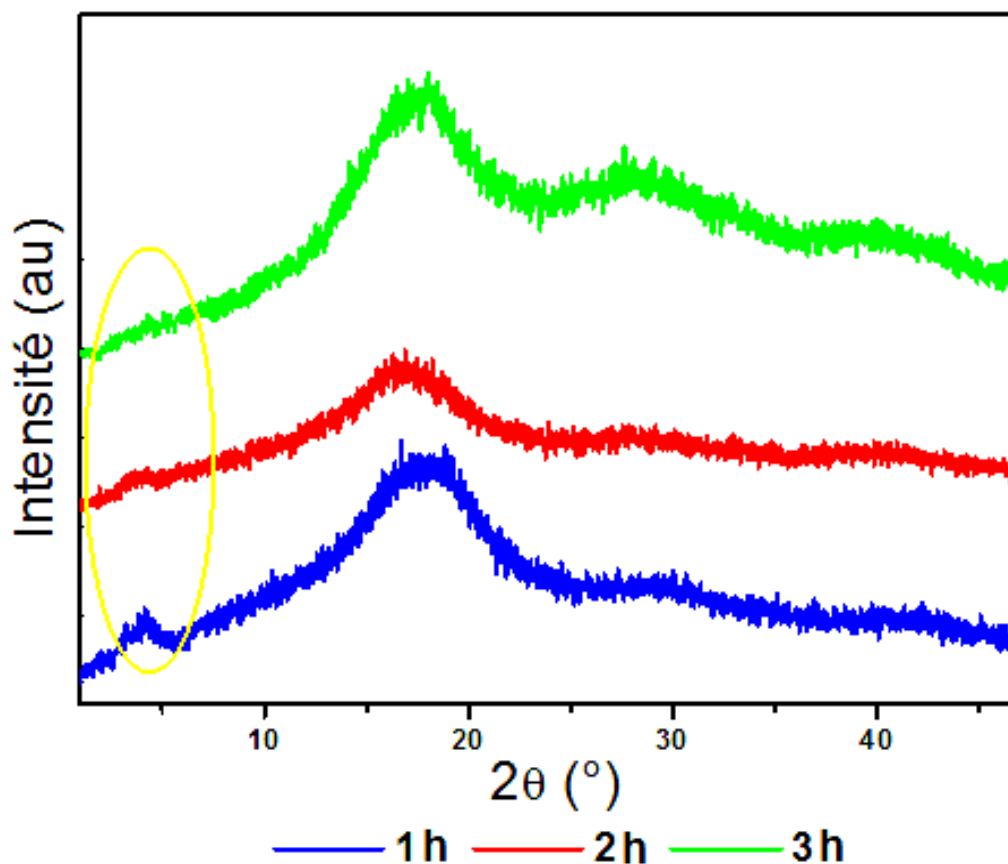


Figure 5 : Diffractogrammes d'optimisation du temps d'ultrasonification « Nano-So7 »

V.2. Caractérisation par IRTF

Les spectres infrarouges des nanocomposites préparés par les différentes argiles organo-modifiées en utilisant les deux méthodes de préparation sont présentés à la figure 6,7 et 8. Ces spectres infrarouges montrent que le poly (GMA) et les nanocomposites présentent presque les mêmes bandes de vibration qui se chevauchent avec les bandes de vibration de l'argile organo-modifiée. En effet, la bande d'absorption à 1264 cm^{-1} est affectée à l'étirement des liaisons cycliques du groupe époxy.

La bande d'absorption à 843 cm^{-1} est attribuée aux vibrations asymétriques des cycles époxy [26-29]. Cette bande est décalée de 843 à 835 cm^{-1} , suggérant plusieurs interactions entre poly (GMA) et l'argile organophile. Les bandes d'absorption à 1724 et 1393 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'étirement C=O et C-O du groupe ester [29,30].

La bande de vibration C-H symétrique et asymétrique des groupements méthyle et méthylène est observée à 2999 et 2935 cm^{-1} [29]. La bande à 3420 cm^{-1} , correspondant aux bandes de vibration des molécules d'eau physisorbées par le poly (GMA).

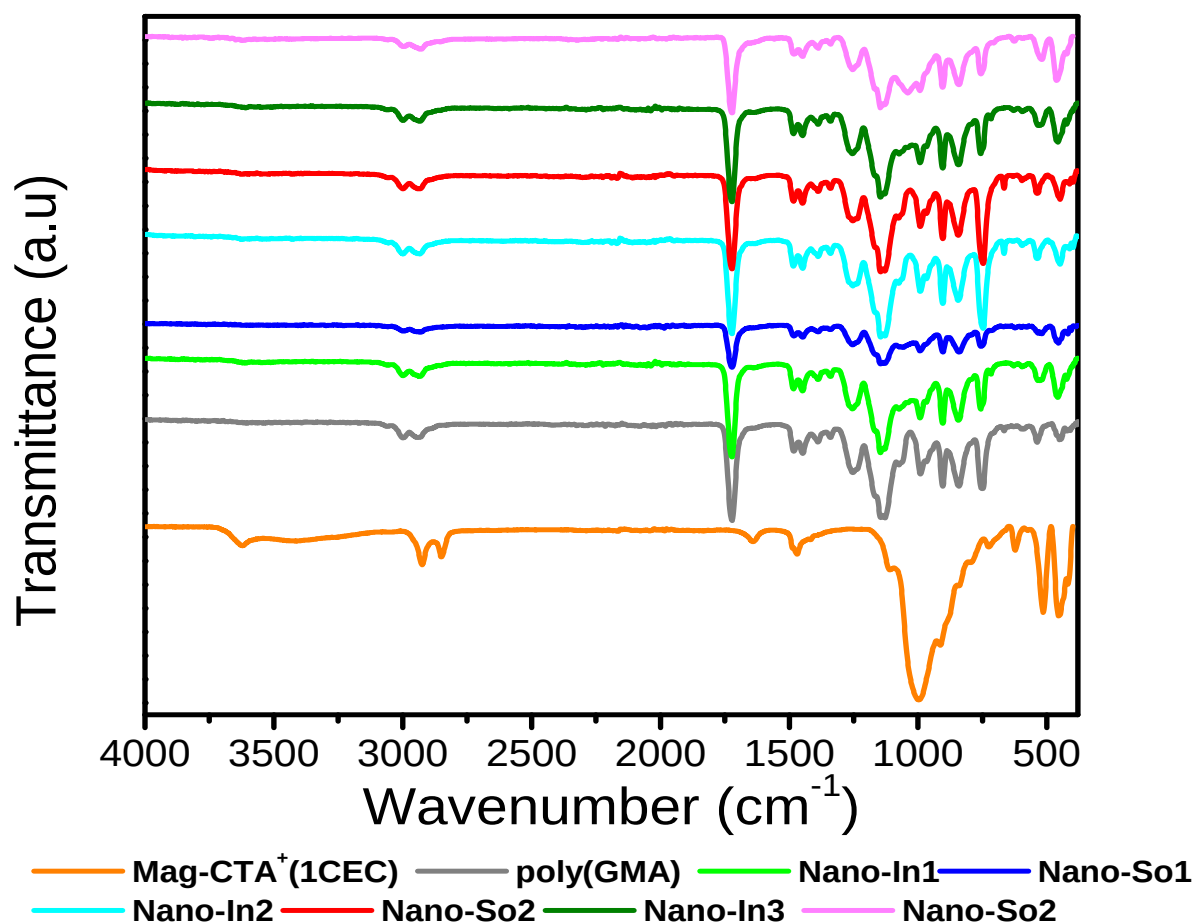


Figure 6 : Spectres IRTF des différents nanocomposites préparées par la Maghnite-CTA⁺ (1 CEC)

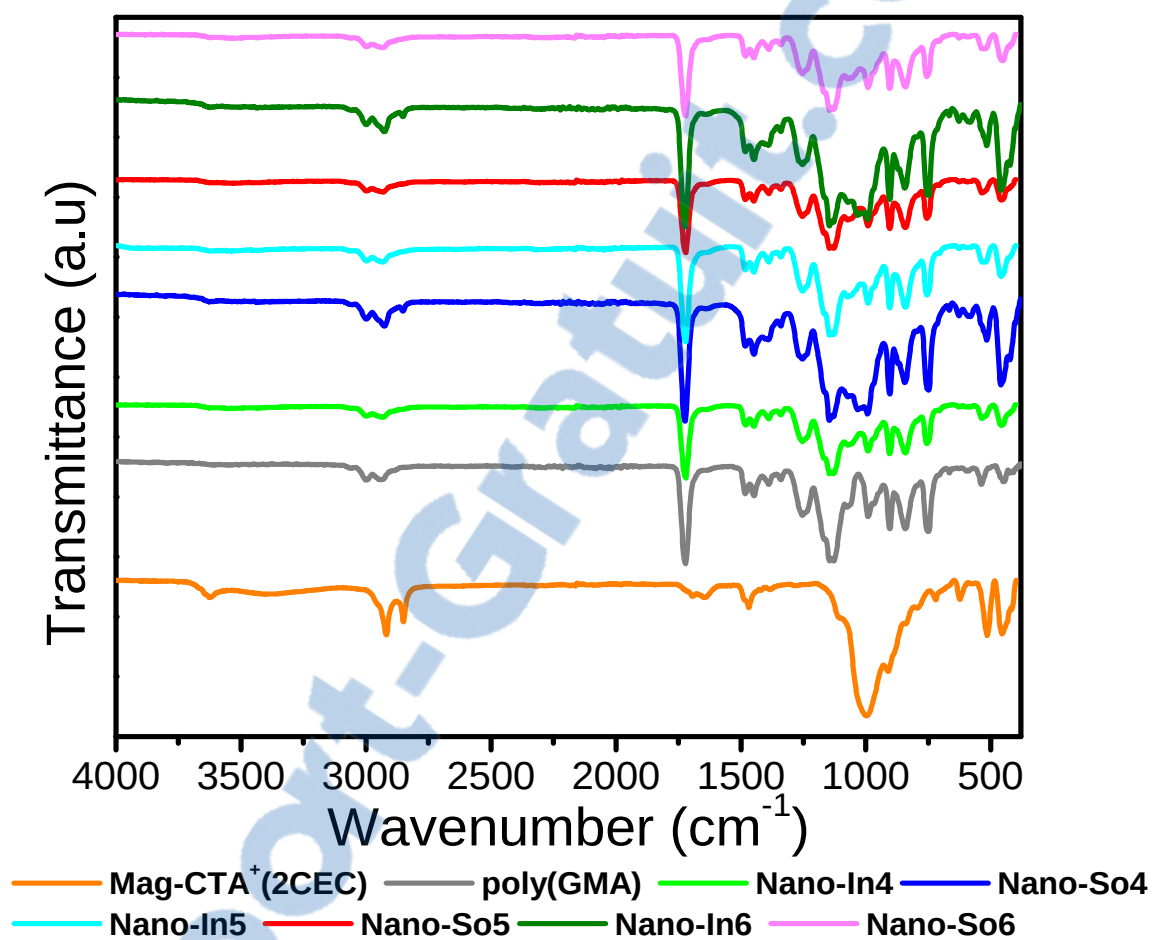


Figure 7 : Spectres IRTF des différents nanocomposites préparées par la Maghnite-CTA⁺ (2 CEC)

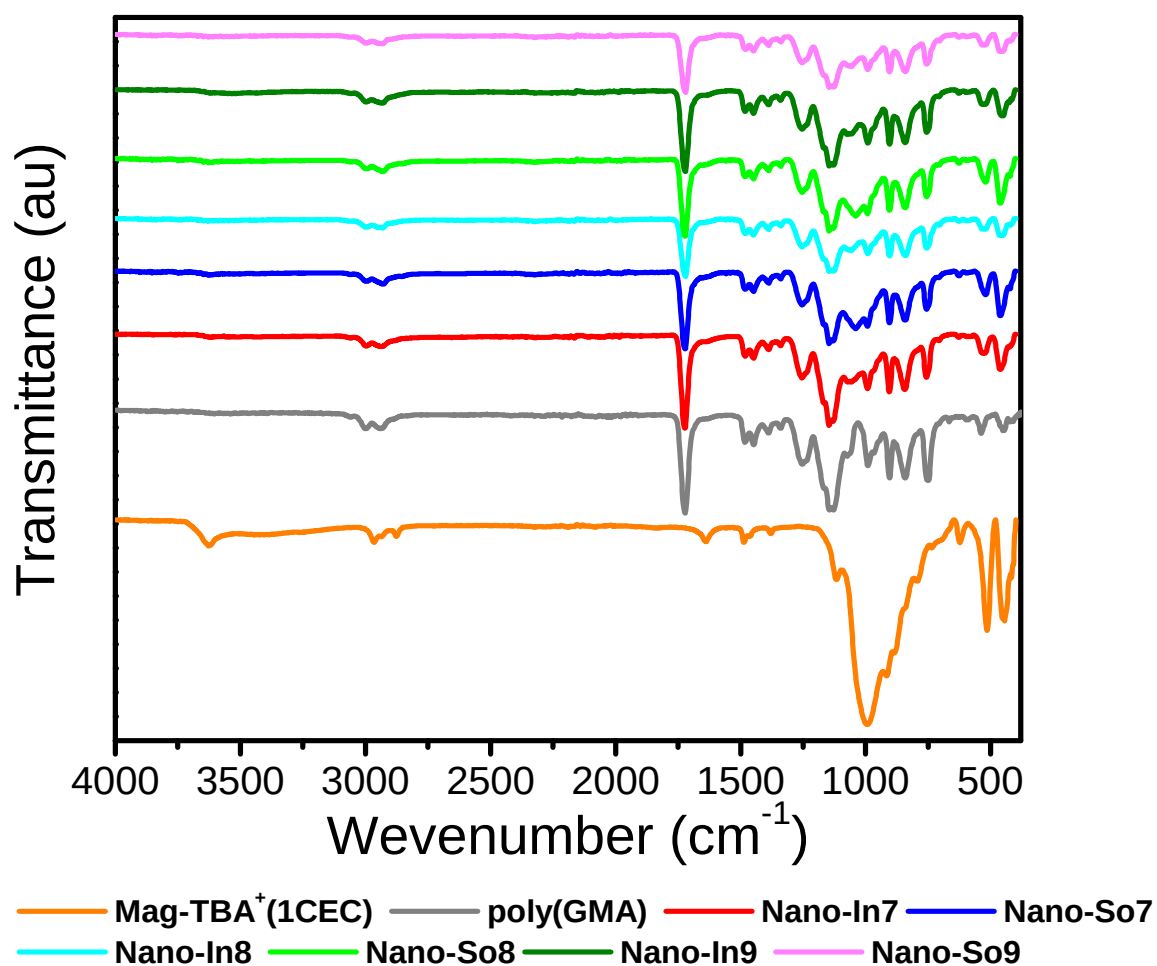


Figure 8 : Spectres IRTF des différents nanocomposites préparées par la Maghnite-TBA⁺
(1 CEC)

V.3. Caractérisation par microscope électronique à Balayage

La figure 9 montre les images MEB de différents nanocomposites poly (GMA) / organo-argile obtenus par ultrasons. Les images montrent la présence de différentes morphologies avec des proportions diverses.

La nature de l'argile organique modifiée joue un rôle très important dans leur dispersion dans la matrice polymère poly (GMA). Les nanocomposites obtenus par la Mag-CTA⁺ 1 ou 2 CEC (cas de Nano-So1 et Nano-So4) ont montré une dispersion partielle due à la présence de particules nanométriques de poly (GMA) (particules sphériques) et de feuillets d'argile.

Cependant, les nanocomposites obtenus par Mag-TBA⁺ (1CEC) ont montré des particules poreuses et homogènes, leurs morphologies diffèrent selon le pourcentage d'argile utilisé. La bonne dispersion est probablement due à l'exfoliation de l'argile par le poly (GMA).

Le nanocomposite Nano-So9 a présenté une morphologie poreuse différente de celle des autres échantillons, ce qui est probablement dû à la forte implosion des bulles de cavitation conduisant ultérieurement à une structure poreuse.

Concernant les images MEB de nanocomposites obtenues par polymérisation in-situ du GMA dans les galeries d'argiles organo-modifiées, qui sont présentées sur la figure 10. Les images apparaissent comme étant différentes de celles obtenues par ultrasons. L'hétérogénéité de la forme peut s'expliquer par la dispersion hétérogène des feuillets d'argile dans la matrice polymérique Poly (GMA). Tous les nanocomposites obtenus par les deux méthodes montrent des particules sphériques de différentes tailles confirmant ainsi la formation de poly (GMA) non substitué.

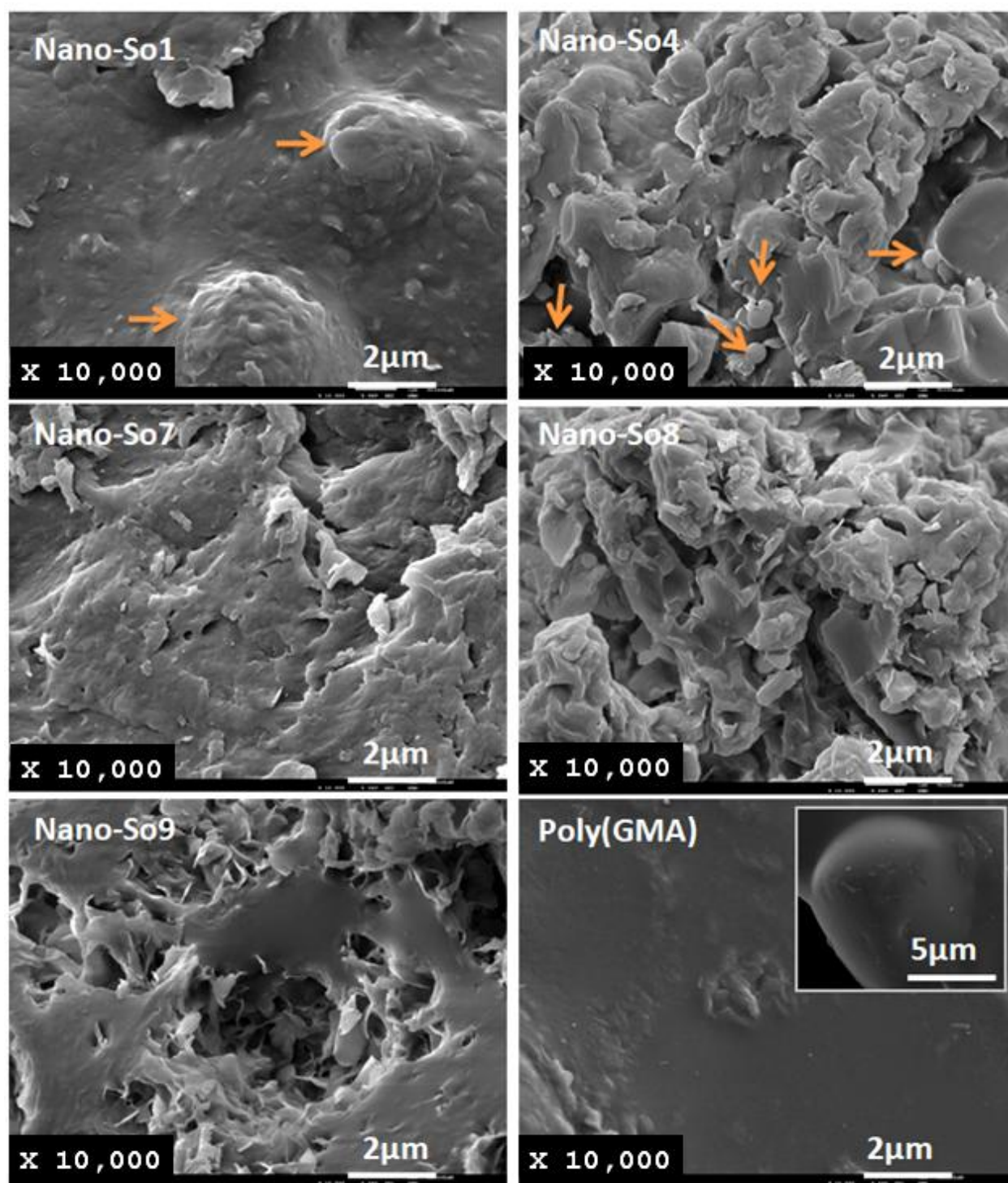


Figure 9 : images MEB de quelques nanocomposites obtenues par le mélange en solution du Poly (GMA) à l'aide des ultrasons.

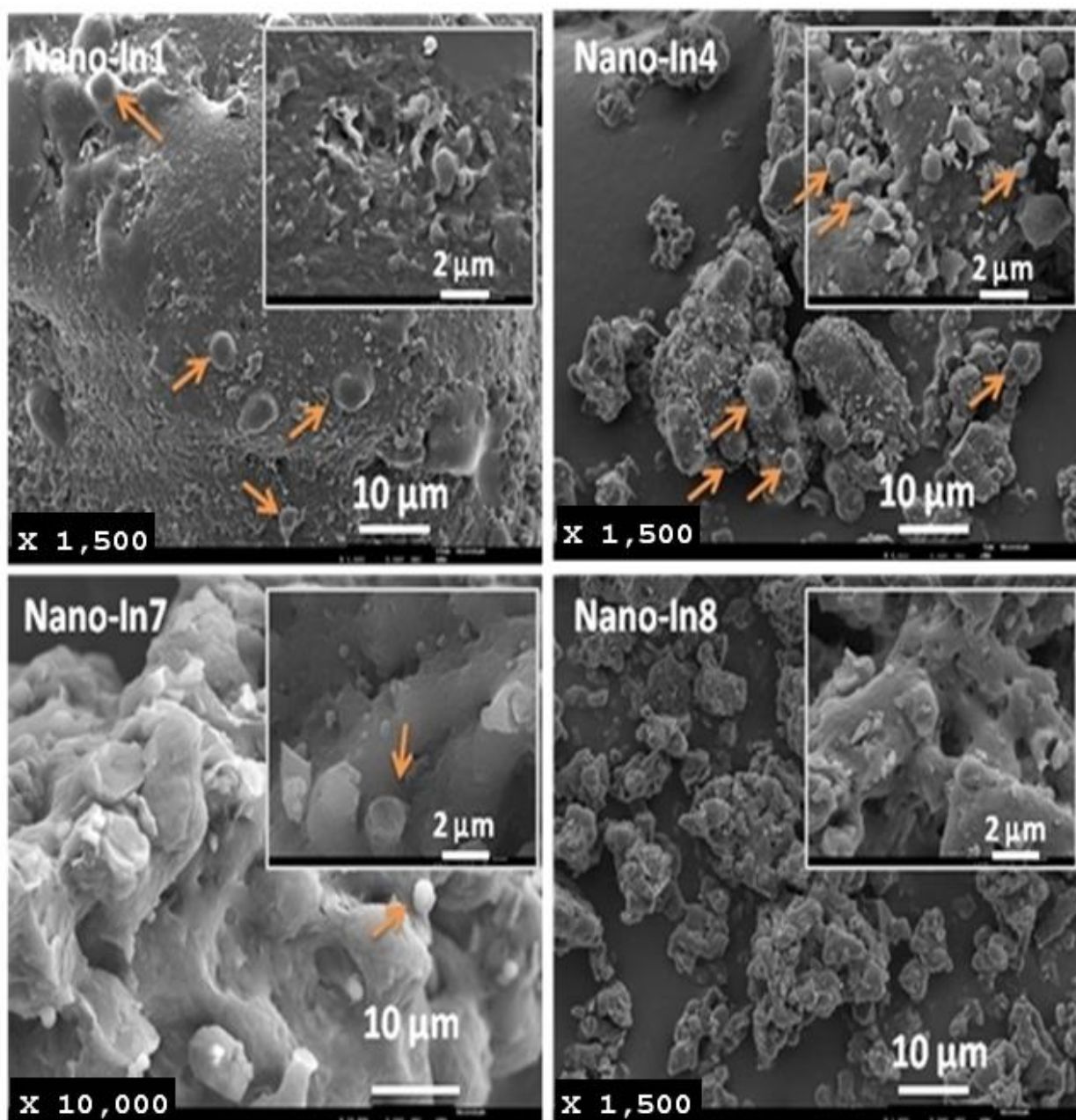


Figure 10 : Images MEB de quelques nanocomposites obtenues par polymerisation in-situ du GMA

V.4. Caractérisation par microscope électronique à Transmission

La microscopie électronique à transmission a été utilisée pour déterminer la dispersion de l'argile organophile dans le poly (GMA) et aussi pour confirmer les résultats obtenus par l'analyse DRX.

Les nanocomposites obtenus par ultrasons sont illustrés dans la figure 11. Le nanocomposite (Nano-So4) préparé par la Mag-CTA⁺ (1CEC) a montré une structure intercalée de l'argile modifiée. Cependant, les séries de nanocomposites (3, 5 et 7%) préparés par la Mag-TBA⁺ (1CEC) ont montré une structure exfoliée partielle ou totale. Ces résultats sont en accord avec la DRX. Ceci explique également l'effet bénéfique des ultrasons sur la dispersion du nano-renfort dans la matrice polymérique.

Les images à MET des différents nanocomposites obtenus par polymérisation in-situ de GMA dans les galeries de l'argile modifiée sont présentées dans la figure 12. Les nanocomposites Nano-In1 et Nano-In4 ont présenté une structure intercalée de l'argile modifiée. Cependant, les nanocomposites (Nano-In 7-8) ont montré une structure partiellement exfoliée. L'existence de régions d'argile intercalées ou d'une exfoliation partielle est probablement due à la limitation de la diffusion du GMA dans les couches d'argile organophile résultant d'une viscosité plus élevée aux stades de la polymérisation.

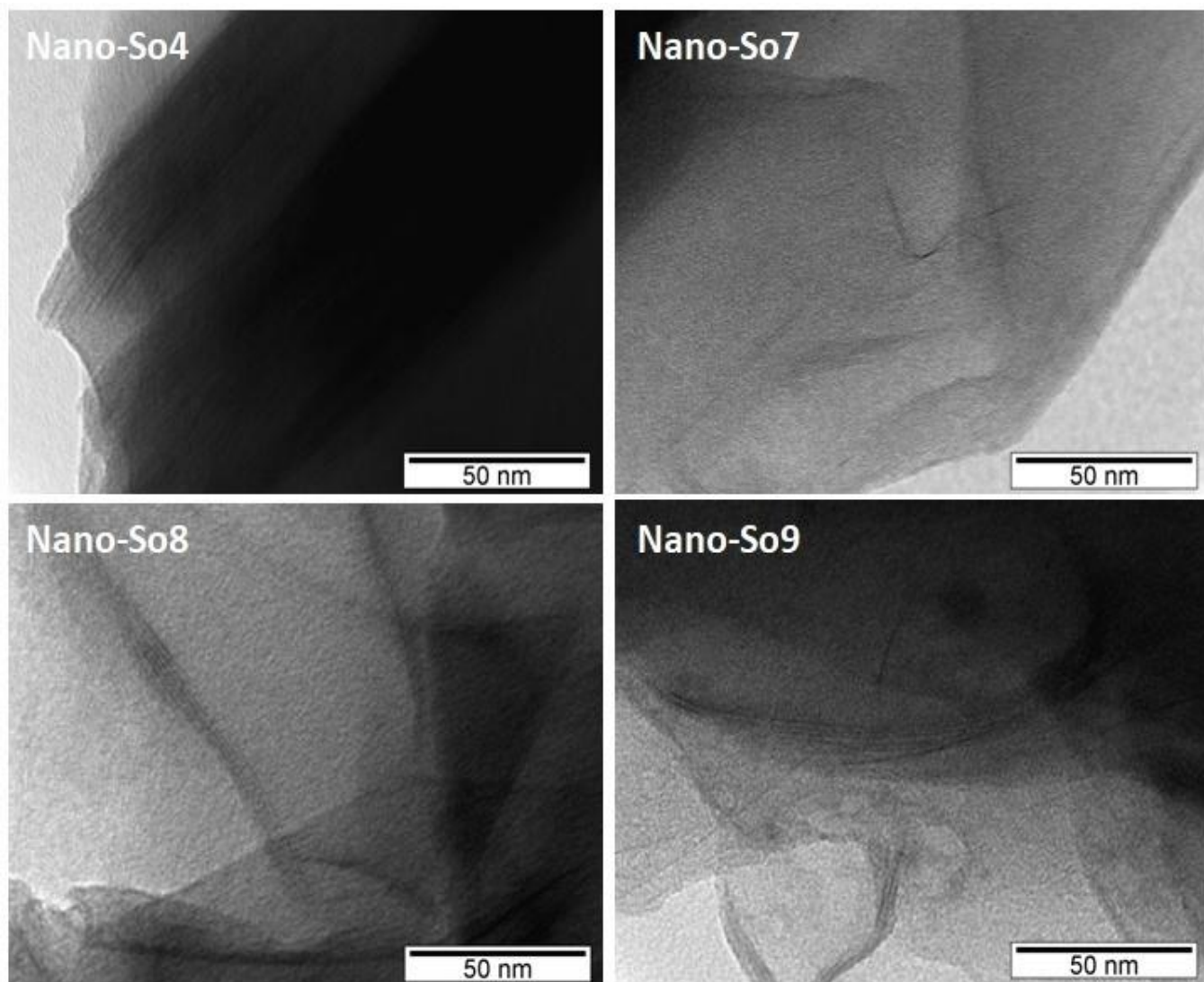


Figure 11 : images MET de quelques nanocomposites obtenues par le mélange en solution du Poly (GMA) à l'aide des ultrasons.

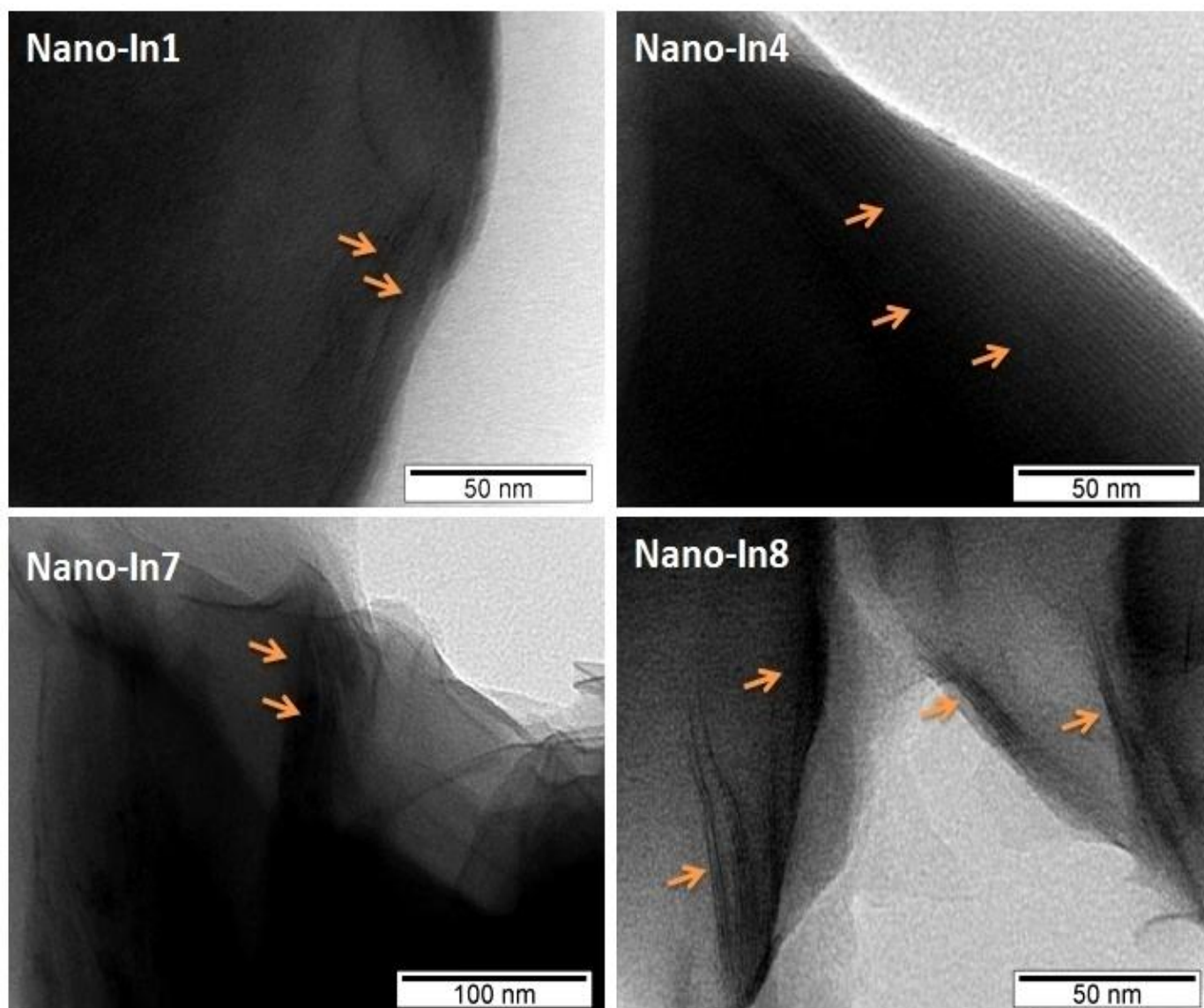


Figure 12 : Images MET de quelques nanocomposites obtenues par polymérisation in-situ du GMA

V.5. Caractérisation par ATG

Les courbes ATG de poly (GMA) et des nanocomposites obtenues sont représentées sur la figure 13. Selon les courbes ATG, le poly (GMA) et ses nanocomposites présentent plusieurs paliers de dégradation, le premier étant compris entre 40 et 200 ° C qui correspond à une perte de molécule d'eau liée et inter-liée (dans l'espace interfoliaire).

Dans cette plage de température, environ $\approx$ 1-5% de perte de masse a été enregistré, confirmant le caractère hydrophobe du poly (GMA) et des argiles modifiés. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par spectroscopie infrarouge.

À des températures comprises entre 240-500 °C, plusieurs pertes de masse ont été enregistrées, principalement dues à la dégradation du poly (GMA). Les pertes de masse enregistrées dans cette plage de température varient entre 78 et 90%.

Généralement, les produits formés lors de la dégradation du poly (GMA) sont des monomères (produit principal) dus à la réaction de dépolymérisation ainsi que les sous-produits issus de la décomposition des esters tels que l'acroléine, alcool allylique, glycidol, dioxyde de carbone, isobutène, [48]. Il est clairement indiqué que l'ajout de certains pourcentages d'argiles modifiées a amélioré la stabilité thermique du poly (GMA). En effet, le poly (GMA) pur est stable à une température de 240 ° C, tandis que la meilleure stabilité pour les nanocomposites a été enregistrée à 275 ° C et 284 ° C respectivement pour le Nano-So8 et le Nano-In1.

Ces résultats montrent clairement que la stabilité thermique des nanocomposites obtenus est liée à la teneur et la nature de l'argile, à la méthode utilisée pour la préparation des nanocomposites et à l'état d'existence de l'argile dans la matrice polymère (intercalation ou exfoliation).

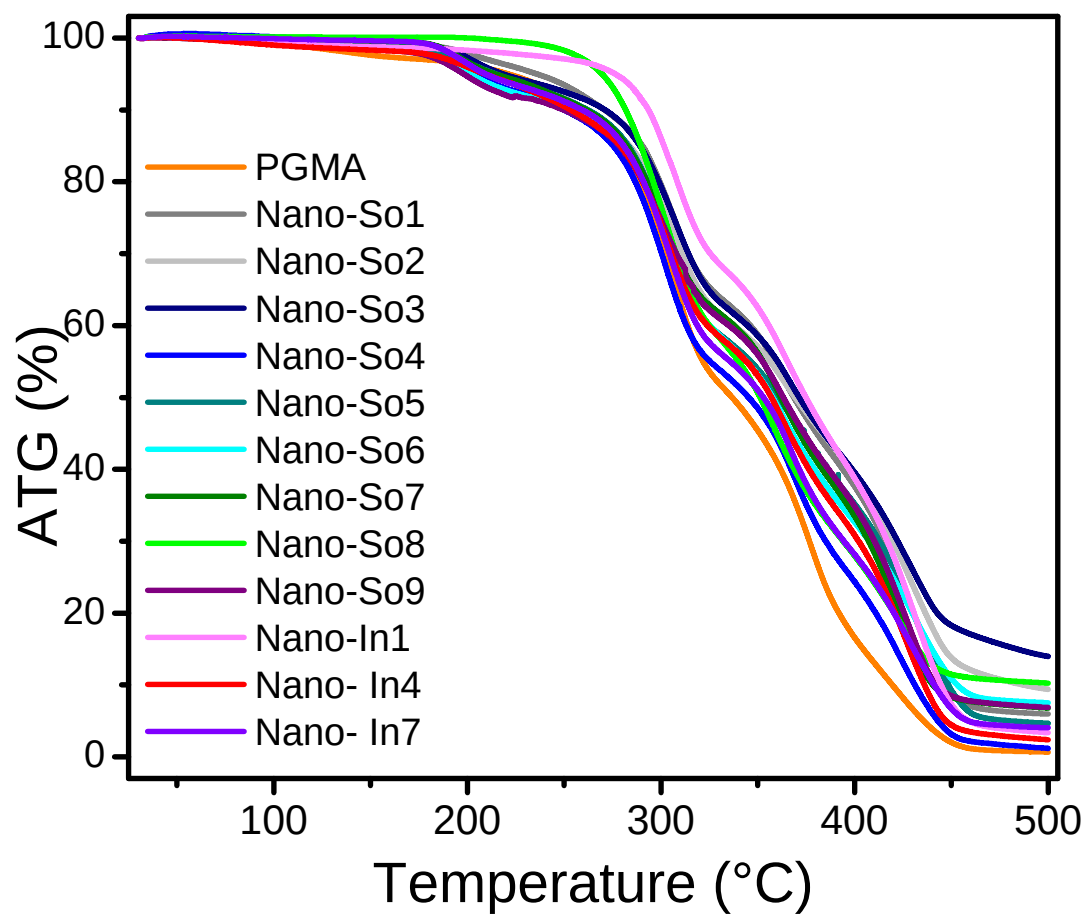


Figure 13 Analyse thermogravimétrique comparative entre le Poly(GMA) et quelques nanocomposites obtenues sous flux d'azote

VI. Conclusion

Le présent chapitre porte sur la mise en œuvre de nanocomposites « poly (méthacrylate de glycidyle)/Maghnite-Organophile » par deux méthodes : La polymérisation In-situ et l'intercalation du polymère dissous assisté par les ondes ultrasons.

- Les nanocomposites préparés ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse tel que : la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie infrarouge à transformée de fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).
- La caractérisation par DRX, MEB et MET des nanocomposites obtenus par les deux méthodes a montré différentes morphologies et différentes structures dans lesquelles les formes exfoliées et intercalées ont été observées.
- L'analyse thermogravimétrique a montré que l'ajout d'un certain pourcentage d'argile organophile améliore les propriétés thermiques du polymère (PGMA). En effet on observe une amélioration de la température de dégradation allant jusqu'à 35 °C pour le nano-So8 et de 44 °C pour le nano-In1.
- L'étude a montré l'utilité de l'application des ultrasons dans la préparation de nanocomposites « poly(GMA)/Maghnite ». En outre, les résultats obtenus en termes de temps de réaction, de dispersion des charges et de rendement se sont avérés meilleurs que ceux obtenus par polymérisation In-situ.

VII. Références bibliographiques

- [1] O. Zabihi, M. Ahmadi, S. Nikafshar, K.C. Preyeswary, M. Naebe, A technical review on epoxy-clay nanocomposites: Structure, properties, and their applications in fiber reinforced composites, *Composites Part B: Engineering*, 135 (2018) 1–24.
- [2] "Chen, Junjie and Liu, Baofang and Gao, Xuhui, Xu, Deguang. A review of the interfacial characteristics of polymer nanocomposites containing carbon nanotubes, *RSC Adv*, 8-49 (2018) 28048-28085.
- [3] B. Tan, N.L. Thomas, A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites, *Journal of Membrane Science*, 514 (2016) 595–612.
- [4] R. Msaadi, S. Ammar, M.M. Chehimi, Y. Yagci, Diazonium-based ion-imprinted polymer/clay nanocomposite for the selective extraction of lead (II) ions in aqueous media, *European Polymer Journal*, 89 (2017) 367–380.
- [5] X. Feng, G. Zhang, S. Zhuo, H. Jiang, J. Shi, F. Li, H. Li, Dual Responsive Shape Memory Polymer/clay Nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 129 (2016) 53–60.
- [6] Y. Zare, M. Fasihi, K.Y. Rhee, Efficiency of stress transfer between polymer matrix and nanoplatelets in clay/polymer nanocomposites, *Applied Clay Science*, 143 (2017) 265–272.
- [7] Z. Cherifi, B. Boukoussa, A. Zaoui, M. Belbachir, R. Meghabar, Structural, morphological and thermal properties of nanocomposites poly(GMA)/clay prepared by ultrasound and in-situ polymerization, *Ultrason. Sonochem.* 48 (2018) 188–198.
- [8] S. Mykola, N. Olga, M. Dmitry, The influence of alkylammonium modified clays on the fungal resistance and biodeterioration of epoxy-clay nanocomposites, *Int Biodeterior Biodegrad*, 110 (2016) 136–140.
- [9] HG. Hosseinabadi, Kh. Khederlou, J. Payandehpeyman, R. Bagheri, On variations of the interphase thickness and the slope of strengthening by clay addition in exfoliated polymer-clay nanocomposites, *Polymer*, 90 (2016) 302–308.
- [10] B. Boukoussa, F. Abidallah, Z. Abid, Z. Talha, N. Taybi, H. Sid El Hadj, R. Ghezini, R. Hamacha, A. Bengueddach, Synthesis of polypyrrole/Fe-kanemite nanocomposite through in situ polymerization: effect of iron exchange, acid treatment, and CO₂ adsorption properties, *J Mater Sci*, 52 (2017) 2460–2472.
- [11] Pedreira-Segade, Ulysse and Michot, Laurent J, Daniel, Isabelle. Effects of salinity on the adsorption of nucleotides onto phyllosilicates, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20-3 (2018) 1938-1952.

- [12] Honorio, Tulio, Brochard, Laurent and Vandamme, Matthieu and Lebée, Arthur. Flexibility of nanolayers and stacks: implications in the nanostructuration of clays, *Soft Matter*. 14-36 (2018) 7354-7367.
- [13] D. Bouazza, H. Miloudi, M. Adjdir, A. Tayeb, A. Boos. Competitive adsorption of Cu (II) and Zn (II) on impregnate raw Algerian bentonite and efficiency of extraction, *Applied Clay Science*, 151 (2018) 118–123.
- [14] Q. Zhao, H. Choo, A. Bhatt, S.E. Burns, B. Bate, Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclays in barrier applications, *Applied Clay Science*. 142 (2017) 2–20.
- [15] Leite, Á. J, Mano, J. F. Biomedical applications of natural-based polymers combined with bioactive glass nanoparticles, *J. Mater. Chem. B*, 5-24 (2017) 4555-4568.
- [16] Gul, S.; Kausar, A.; Muhammad, B.; Jabeen, S. Research progress on properties and applications of polymer/clay nanocomposite. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 55 (2016) 684–703.
- [17] Kumar, S.; Nehra, M.; Dilbaghi, N.; Tankeshwar, K.; Kim, K.H. Recent advances and remaining challenges for polymeric nanocomposites in healthcare applications. *Prog. Polym. Sci.* 80 (2018) 1–38.
- [18] Thickett, Stuart C ; Teo, Guo Hui. Recent advances in colloidal nanocomposite design via heterogeneous polymerization techniques, *Polym. Chem RSC* (2019) In Press.
- [19] Fornes T.D., Yoon P.J., Keskkula H., and Paul D.R., *Polymer*, 42, 9929-9940 (2001).
- [20] Sharma, S.; Poddar, M.K.; Moholkar, V.S. Enhancement of thermal and mechanical properties of poly(MMA-co-BA)/Cloisite 30B nanocomposites by ultrasound-assisted in-situ emulsion polymerization. *Ultrason. Sonochem.* (2017), 36, 212–225.
- [21] Jawaid, M.; Qaiss, A.K.; Bouhfid, R. *Nanoclay Reinforced Polymer Composites: Nanocomposites and Bionanocomposites*; Springer: Singapore, (2016).
- [22] S. Mohammed Safiullah, K. Abdul Wasi, K. Anver Basha, Synthesis of poly(glycidyl methacrylate)–copper nanocomposite beads by in-situ suspension polymerization and deposition method– A comparative study, *Polymer*, 66 (2015) 29–37.
- [23] S. Mohammed Safiullah, K. Abdul Wasi, K. Anver Basha, Poly(glycidyl methacrylate)–A soft template for the facile preparation of poly(glycidyl methacrylate) core-copper nanoparticle shell nanocomposites, *Applied Surface Science*, 357 (2015) 112–121

- [24] S. Mohammed Safiullah, K. Abdul Wasi, K. Anver Basha, Preparation of poly(Glycidyl methacrylate)–copper nanocomposite by in-situ suspension polymerization – A novel synthetic method, *Materials Letters*, 133 (2014) 60–63
- [25] H. Salmi-Mani, Z. Ait-Touchente, A. Lamouri, B. Carbonnier, J.F. Caron, K. Benzarti, M.M. Chehimi, Diazonium salt-based photoiniferter as a new efficient pathway to clay–polymer nanocomposites, *RSC Adv*, 6 (2016) 88126.
- [26] Z. Luo, C. Zou, S. Syed, L.A. Syarbaini, G. Chen, Highly monodisperse chemically reactive sub-micrometer particles: polymer colloidal photonic crystals, *Colloid Polym. Sci*, 290 (2012) 141–150.
- [27] J. Liu, N. Feng, S. Chang, H. Kang, Preparation and characterization of poly(glycidyl methacrylate) grafted from magnesium hydroxide particles via SI-ATRP, *Appl. Surf. Sci*, 258 (2012) 6127–6135.
- [28] Y. Mao, K.K. Gleason, Hot Filament Chemical Vapor Deposition of Poly(glycidyl methacrylate) Thin Films Using tert-Butyl Peroxide as an Initiator, *Langmuir*, 20 (2004) 2484–2488.
- [29] X. Yan, M. Li, J. Long, X. Zhang, H. Wei, Q. He, D. Rutman, D. Cao, S. Wei, G. Chen, Z. Guo, Highly Monodisperse Sub-microspherical Poly(glycidyl methacrylate) Nanocomposites with Highly Stabilized Gold Nanoparticles, *Macromol. Chem. Phys.* 215 (2014) 1098–1106.
- [30] J. Oh, J.H. Lee, J.C. Koo, H.R. Choi, Y. Lee, T. Kim, N.D. Luong, J.D. Nam, *J. Mater. Chem*, 20 (2010) 9200.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le travail de cette thèse a porté sur l'utilisation d'une argile locale, appelée Maghnite, de type montmorillonite, dans un premier temps, sous la forme, par H^+ et Zn^{++} , comme éco-catalyseur dans la polymérisation cationique par ouverture de cycle, en masse et à la température ambiante, du GMA pour former des macromonomères fonctionnalisés photo-réticulables et, dans un second temps, comme nanocharges dans la préparation de nanocomposites polyGMA/Maghnite.

Les profils DRX confirment l'activation de la Maghnite-H, la Maghnite-Zn et les différentes intercalations des tensioactifs TBA^+ et CTA^+ dans les galeries d'argile. L'analyse spectroscopie infrarouge IRTF révèle la présence des bandes de vibration C-H aliphatiques et C-N confirmant ainsi la présence de surfactants dans les galeries d'argile. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont montré une structure microporeuse d'argile traitée par CTAB (Mag- CTA^+ 1 et 2 CEC), tandis que pour celle traitée par TBAHS, la porosité (micro, méso et macroporeux) est différente. Les images MET montrent la bonne dispersion du tensioactif dans la structure argileuse sous forme intercalée.

La polymérisation du GMA par ouverture de cycle a été effectuée en présence de deux catalyseur vert la « Maghnite-H » et la « Maghnite-Zn », cette dernière présente une meilleure activité catalytique, on observe un rendement supérieur à celui obtenu en présence de la Maghnite-H. Les différents macromonomères ont été préparés soit par polymérisation cationique par ouverture de cycle du GMA tout seul, soit en présence de l'anhydride acétique et l'anhydride méthacrylique, catalysée par la Maghnite-H. Les macromonomères obtenus ont été caractérisés par RMN¹H et IRTF. Cette étude a montré qu'il était possible de préparer de tels macromonomères en respectant quelques principes de la chimie verte tels que la conception de synthèses moins dangereuses grâce à l'utilisation de conditions douces, sans solvants et l'utilisation d'un catalyseur vert non toxique issu de ressources renouvelables.

L'utilisation des nanocharges préparées dans la synthèse de nanocomposites sous ultrasons a montré de bons résultats non seulement sur la qualité des rendements obtenus mais

aussi sur leurs propriétés thermiques qui ont été améliorées par rapport à ceux du poly(GMA) pure. Lors de l'utilisation de l'argile modifiée par le CTA⁺, les nanocomposites obtenus présentent une forme intercalée. Alors que des formes totalement ou partiellement exfoliées ont été obtenues en utilisant la Maghnite-TBA⁺ (1CEC) comme nanocharge. Les images MEB et MET ont montré une bonne dispersion des argiles organo-modifiées dans la matrice polymère par rapport à celles obtenues par polymérisation in situ.

Les nanocomposites résultant de la polymérisation in situ de GMA ont montré une bonne stabilité thermique par rapport à ceux obtenus par un mélange en solution de poly(GMA). La concentration et la nature du surfactant utilisé influencent de manière significative sur les rendements du nanocomposite. Les meilleurs rendements ont été obtenus par des argiles organiques modifiées à de faibles concentrations du surfactant (1 CEC), ce qui suggère une diffusion significative du monomère dans les galeries d'argile organophile.

Partie Expérimentale

I- Matériels et méthodes

I-1-Localisation du gisement de la Maghnite :

Le gisement de la Maghnite se situe dans la région de Hammam Boughrara (figure 1) à Maghnia wilaya de Tlemcen, Algérie. L'argile nous a été fournie à l'état brut par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux (Bental).



Figure 1 : Localisation du gisement de la Maghnite

I-2- Purification et activation de la Maghnite :

La purification de la Maghnite a été effectuée au laboratoire de chimie des polymères (LCP) université Oran 1 A.B selon le protocole suivant :

- Lavage et mise en suspension :

Plusieurs lavages ont été entamés qui ont pour but de purifier la Maghnite naturelle afin d'obtenir une Maghnite brute. À commencer par un lavage à l'eau distillée (3% en poids) à plusieurs reprises pour éliminer les matières solubles dans l'eau. S'en suit un lavage avec un acide dilué (0.1N HCl) qui a pour but d'éliminer les carbonates contenus dans la Maghnite. Un dernier lavage à l'aide d'une solution à 30% de H_2O_2 pour éliminer les matières organiques présentes dans l'argile. La Maghnite est mise

en suspension (figure 2) pour récupérer la partie surnageante par siphonage, qui correspond à un taux élevé de Montmorillonite (figure 3).

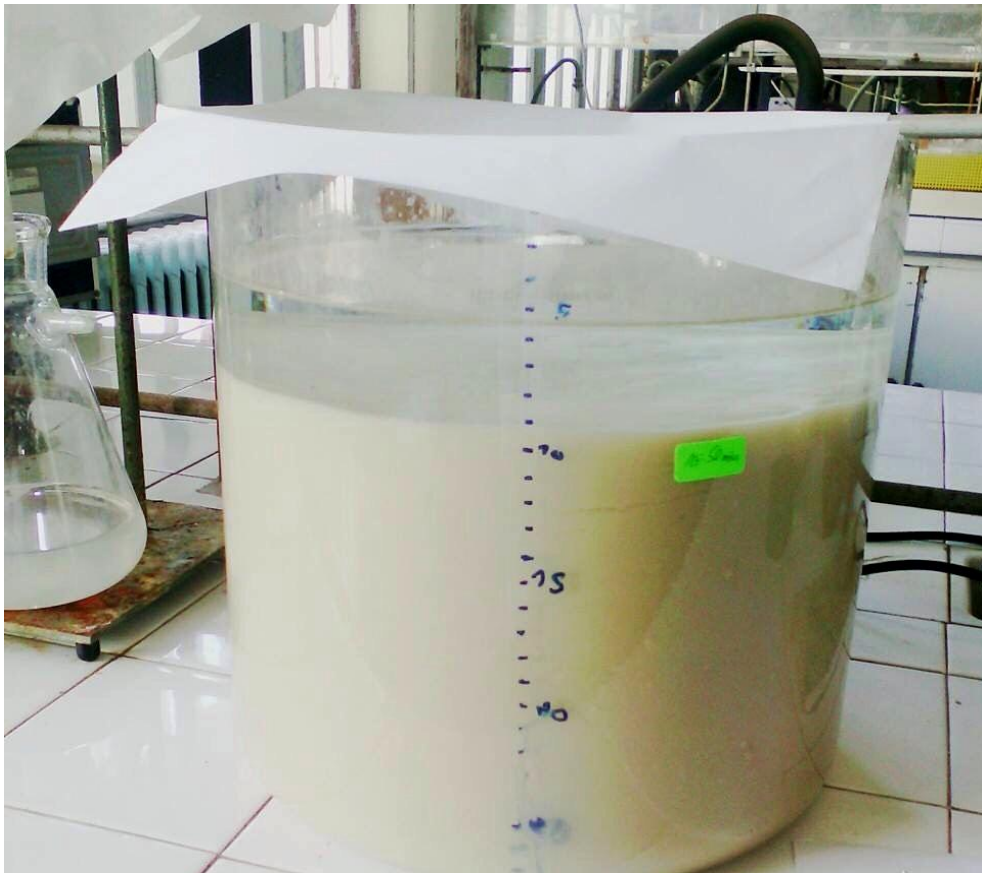


Figure 2 : Mise en suspension de la Maghnite Brute.

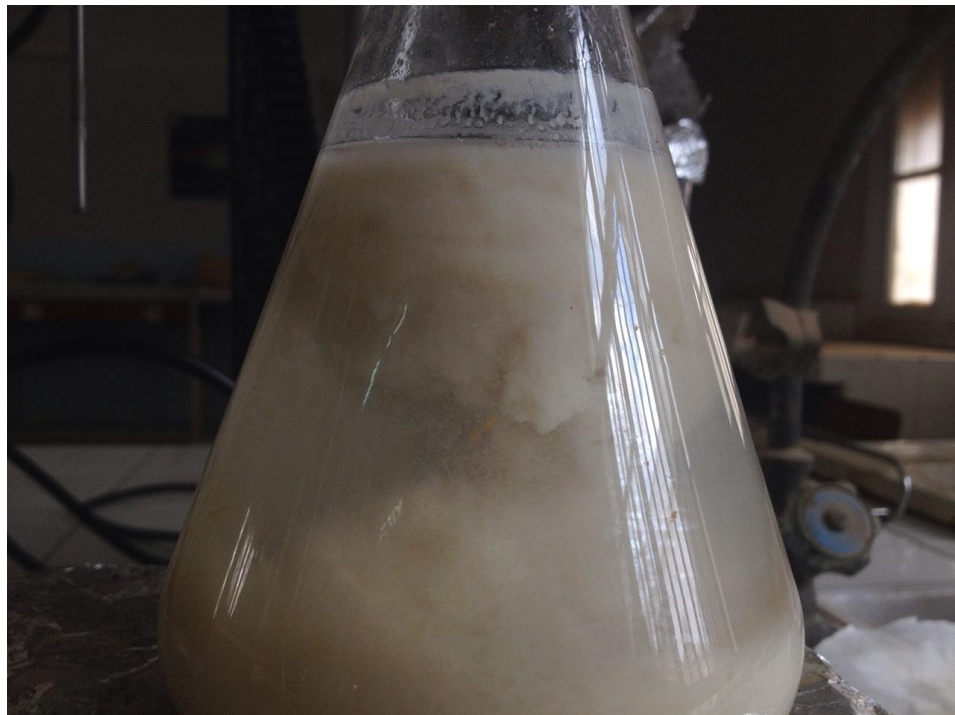


Figure 3 : Partie surnageante de la Maghnite Brute.

- Homoionisation de la Maghnite brute :

La partie surnageante a été traitée par une solution de NaCl à une concentration (1N), dans le but d'aboutir à une activation sodique de la Maghnite brute (figure 4). L'activation s'est faite par deux méthodes : agitation classique pendant 24 h à température ambiante et par activation ultrasonique à l'aide d'un réacteur ultrasons pendant 1 h. À la fin du traitement, la Maghnite-Na est lavée plusieurs fois à l'eau distillé jusqu'à l'obtention d'un test négatif avec le Nitrate d' Argent (AgNO_3). De plus l'analyse par Fluorescence des Rayons X (FRX), montre un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ supérieur à 2 confirmant une structure TOT, et après homonisation une augmentation significative dans la teneur en sodium (tableau I).



Figure 4 : Image de la Maghnite Brute et de la Maghnite-Na.

Tableau I : Composition chimique de la Maghnite brute et sodique déterminée par FRX.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Maghnite brute	61,21	15,01	3,87	1,44	3,46	1,24	1,71	0,16	4,078
Maghnite Homoionisée	59,90	15,09	3,32	0,12	2,16	1,19	3,03	0,20	3,97

L'argile homoionisée (figure 5) va servir par la suite dans la préparation de catalyseurs (Maghnite-H et Maghnite-Zn) ; et aussi dans la préparation de nano-renfort (Maghnite-CTA et Maghnite-TBA).



Figure 4 : Image de la Maghnite homoionisée

- Préparation de catalyseurs Maghnite-H et Maghnite-Zn :
Deux catalyseurs hétérogènes ont été préparés à partir de la Maghnite-Na dans deux ballons différents de 1 L avec 20 g d'argile, en utilisant le H_2SO_4 et le ZnCl_2 avec une concentration de 0.5 N pendant 24 heures à température ambiante. Les catalyseurs sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un test négatif avec le Nitrate d'Argent (AgNO_3).
- Préparation de Nanorenforts verts Maghnite-CTA et Maghnite-TBA :
Deux tensioactifs ont été choisis le « CTAB » et le « TBAHS » à différentes concentrations (1 CEC et 2 CEC) (Tableau II), par les deux méthodes : agitation classique à Température ambiante pendant 24 h et par ultrasons pendant 1 h. Les argiles organophiles (figure 5) plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un test négatif avec le Nitrates d'Argent (AgNO_3).

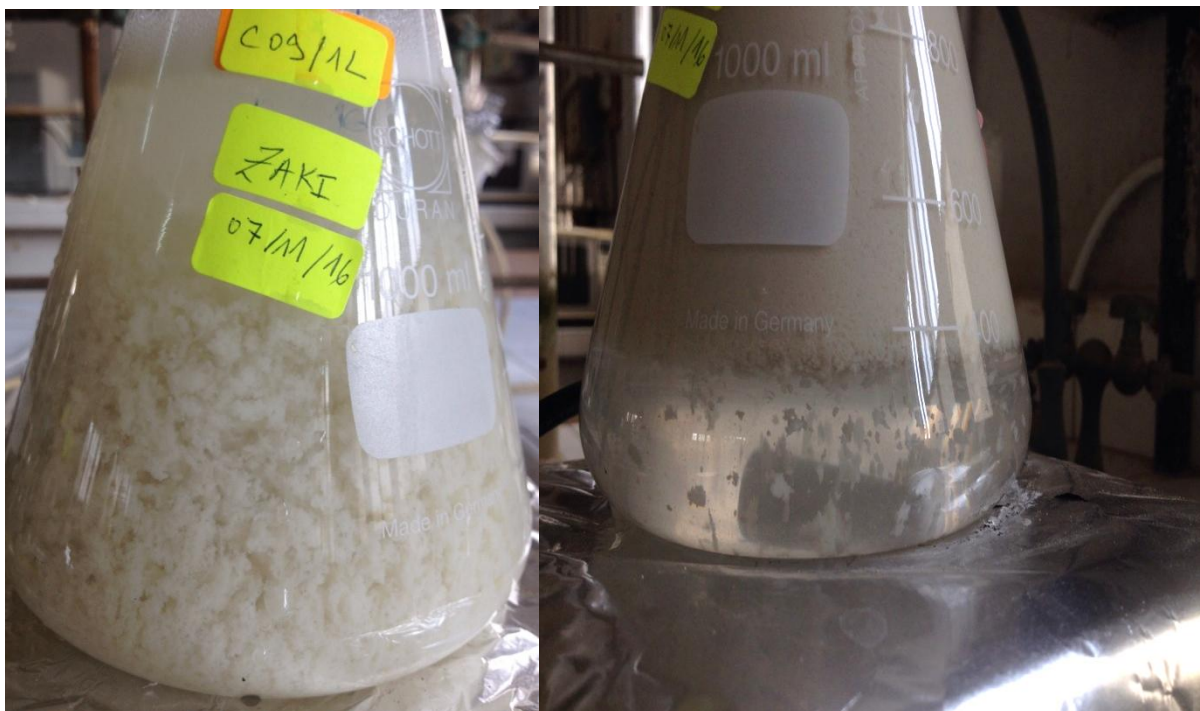


Figure 5 : Image d'une argile organophile

Les Calculs des concentrations ont été faits selon le tableau suivant :

Tableau II : Calculs des concentrations des Tensioactifs CTAB et TBAHS.

Masse du tensioactif = $CEC_{\text{Maghnite}} * M_{T.A} * \text{masse}_{\text{Maghnite}}$			
Solution	Tensioactif	Maghnite-Na	Concentration
1L	CTAB (3,29g)	10 g	1 CEC
1L	TBAHS (3,05g)	10 g	
1L	CTAB (6,57g)	10 g	2 CEC
1L	TBAHS (3,11g)	10 g	

$CEC_{\text{Maghnite}}=90 \text{ meq}/100\text{g}$, $M_{\text{CTAB}}=365,45 \text{ g/mol}$, $M_{\text{TBAHS}}=339,24 \text{ g/mol}$

I-3- Purification des macromonomères:

A la fin des différentes réactions de synthèse des macromonomères, le brut réactionnel est dissous dans le CH_2Cl_2 (le catalyseur est récupéré par simple filtration). Le GMA n'ayant pas réagi est éliminé sur une colonne de silice en utilisant le $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (50 :50 V/V) comme éluant.

I-4- Synthèses sous ultrasons:

Le réacteur utilisé pour la préparation des argiles organophiles et des nanocomposites est constitué d'un récipient en verre à double enveloppe muni d'un cornet à ultrasons (diamètre

13,6 mm en alliage de titane Ti-6Al-4V non remplaçable) équipé d'un générateur sonic VC-750 Vibra-Cell. Les conditions de traitement sont définies à la fréquence de 20 kHz et la puissance de sortie nominale de 117 V, 750 W (figure 6).



Figure 6 : Générateur sonic VC-750 Vibra-Cell

Laboratoire de Chimie des Polymères Université Oran 1 A.B.

II- Techniques d'analyses :

- **Diffraction des Rayons X (DRX)**

L'appareil utilisé est un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance (Rayonnement Cu-K α) équipé d'un détecteur Bruker Lynx Eye à localisation linéaire comportant 192 bandes de silicium (équivalent à 192 détecteurs rectilignes). L'utilisation de ce type de détecteur permet une acquisition simultanée sur 4° et permet donc une acquisition rapide des diagrammes avec la radiation K α 1 du Cuivre (1,54056 Å) sélectionné par un monochromateur. Les échantillons ont été scannés à une vitesse de 0,02°/seconde à la température de salle (figure 7).



Figure 7 : Diffractomètre de rayons X, Bruker AXS D8 Advance
Laboratoire de Chimie des Polymères Université Oran 1 A.B.

- **Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

Les spectres Infrarouges à Transformée de Fourier (IRTF) ont été réalisées, à l'aide d'un spectromètre Infrarouge Bruker Alpha à transformée de Fourier, muni d'un module **ATR** diamant et piloté par ordinateur pour une gamme d'absorbance comprises entre 360 – 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} (figure 8).

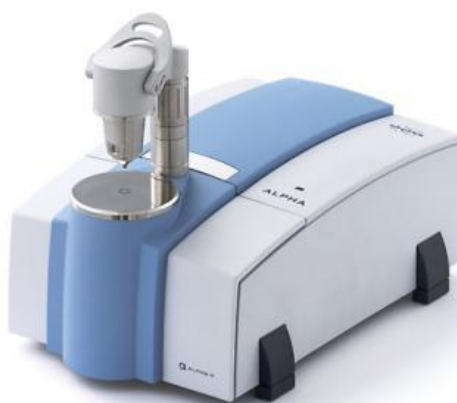


Figure 8 : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier
Laboratoire de Chimie des Polymères Université Oran 1 A.B.

- **Microscope Électronique à Balayage (MEB)**

La morphologie de surface des matériaux préparés a été observée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) « JEOL 7001F, FEG-SEM ». Détecteur EDS et détecteur EBSD pour éléments légers Oxford (figure 9).



Figure 9 : Microscope Électronique à Balayage (MEB) « JEOL 7001F, FEG-SEM ».

Institut technique supérieur de Lisbonne, Portugal.

- **Microscope Électronique à Transmission (MET)**

Les micrographies électroniques à transmission (MET) ont été effectuées sur un Hitachi 8100 (figure 10).



Figure 10 : Microscope Électronique à Transmission (MET) Hitachi 8100
Institut technique supérieur de Lisbonne, Portugal.

- **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**

Les spectres de la Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN ^1H) ont été faits sur un appareil Bruker 400MHz (figure 11)



Figure 11 : Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 400 MHz

Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC).

- **Analyse Thermogravimétrique (ATG)**

Les propriétés thermiques ont été déterminées par analyse thermogravimétrique (ATG) en utilisant un PerkinElmer STA 6000 sous air et azote dans une plage de températures allant de 20 à 500 ° C avec une vitesse de chauffage de 10 ° C / min (figure 12).



Figure 12 : Dispositif d'analyse thermogravimétrique (ATG) PerkinElmer STA 6000
Institut polytechnique de Leiria CDRSP, Portugal.

- **Propriétés texturales et Caractérisation par la BET**

Les Propriétés texturales des argiles modifiées ont été mesurées par adsorption/désorption d'azote à 77 K dans un instrument volumétrique TriStar 3000 V6.04A. Les matériaux obtenus ont été dégazés à 353 K avant la mesure d'adsorption jusqu'à atteindre un vide statique de $3 \cdot 10^{-3}$ Torr (figure 13).



Figure 13 : Appareil BET TriStar 3000.

Université de Paris-Sorbonne

Accepted Manuscript

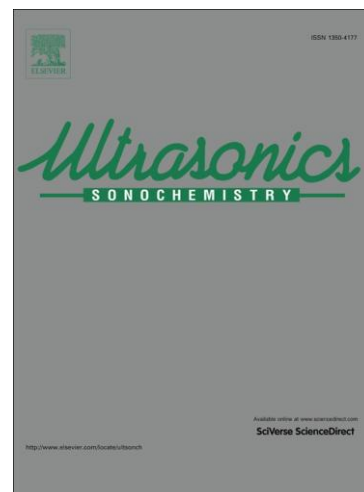
Structural, morphological and thermal properties of nanocomposites poly(GMA)/clay prepared by ultrasound and in-situ polymerization

Zakaria Cherifi, Bouhadjar Boukoussa, Aniss Zaoui, Mohammed Belbachir, Rachid Meghabar

PII: S1350-4177(18)30437-1
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.027>
Reference: ULTSON 4185

To appear in: *Ultrasonics Sonochemistry*

Received Date: 16 March 2018
Revised Date: 15 May 2018
Accepted Date: 22 May 2018



Please cite this article as: Z. Cherifi, B. Boukoussa, A. Zaoui, M. Belbachir, R. Meghabar, Structural, morphological and thermal properties of nanocomposites poly(GMA)/clay prepared by ultrasound and in-situ polymerization, *Ultrasonics Sonochemistry* (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.027>

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

Abstract:

This work treats the preparation, the characterization and the use of an Algerian clay called "Maghnite", which at first was homoionized then activated with two acids " H_2SO_4 " and " $ZnCl_2$ ". Activated Maghnite was used as a catalyst in the ring opening polymerization of glycidyl methacrylate "GMA" in the presence of acetic and methacrylic anhydride. The second step involves the modification of Maghnite-Na by an ultrasound-assisted method, using different concentrations of CTAB and TBAHS. The resulting clays were subsequently used as green nanofillers in the preparation of nanocomposites poly (GMA)/Orgnaophilic clay, by two methods. The first one by ultrasound, and the second by in-situ polymerization. X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), proton nuclear magnetic resonance (H^1 NMR), nitrogen sorption at 77 K (BET), scanning and transmission electron microscopy (SEM, TEM) and thermogravimetric analysis (TGA) were used to evaluate their structural, morphological and thermal properties of the prepared materials.

Résumé :

Ce travail porte sur la préparation, la caractérisation et l'utilisation d'une argile algérienne prénommée «Maghnite», qui dans un premier temps a été homoionisée puis activé avec deux acides « H_2SO_4 » et « $ZnCl_2$ ». La Maghnite activé a été utilisée comme catalyseur dans la polymérisation par ouverture du cycle du méthacrylate de glycidyle « GMA » en présence d'anhydride acétique et méthacrylique. La seconde étape, traite la modification de la Maghnite-Na par une méthode assistée par ultrasons, en utilisant différentes concentrations de CTAB et de TBAHS. Les argiles ainsi obtenues ont par la suite été utilisées en tant que nano-renforts verts pour la préparation de nanocomposites poly(GMA)/argile orgnaophile par deux méthodes. La première par ultrasons, et la deuxième par polymérisation In-situ. La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la résonance magnétique nucléaire de proton (RMN ^1H), la sorption de l'azote à 77 K (BET), la microscopie électronique à balayage et à transmission (MEB, MET) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) ont été utilisés afin d'évaluer les propriétés structurelles, morphologiques et thermiques des matériaux préparés.

الملخص:

يتعلق هذا العمل بالتحضير والتوصيف واستخدام الطين الجزائري المسمى "Maghnite"، والذي تم تجانسها في البداية ثم تم تنشيطه باستخدام اثنين من الأحماض " H_2SO_4 " و " $ZnCl_2$ ". تم استخدام "Maghnite" المنشط كعامل مساعد في بلمرة غليكسيديل ميثاكريلات "GMA" في وجود أنهيدريد الخل والميثاكريليك. تشتمل الخطوة الثانية على تعديل Maghnite-Na بمساعدة الموجات فوق الصوتية باستخدام تركيزات مختلفة من CTAB أو TBAHS والتي تم استخدامها في شكل شحنة نانوية خضراء لتحضير nanocomposites poly (GMA)/Orgnaophilic clay. من خلال طريقتين. الأولى بالموجات فوق الصوتية، والثانية بواسطة البلمرة داخل الموقع. حيود الأشعة السينية (XRD)، تحويل فورييه الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، الرنين المغناطيسي النووي للبروتون (NMR^1H)، امتصاص النيتروجين عند 77 K (BET)، مسح المجهر الإلكتروني و تم استخدام ناقل الحركة (SEM، TEM) والتحليل الحراري-الحراري (TGA) لتقييم خواصهم الهيكلية، المورفولوجية والحرارية للمواد المعدة.