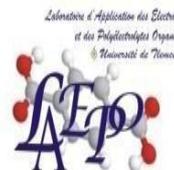


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID- TLEMCEM  
Faculté des sciences  
Département de Chimie

*Thèse de doctorat en Chimie*

*Option : Chimie et physico-chimie Organiques Macromoléculaires*

Présentée par :

**Mme RAMDANI Nassima**

**Préparation des Copolymères Poly(4-vinylpyridine)(s)  
Greffés par des Groupes Alkyles.  
Application à la Modification des Argiles et à la  
Rétention des Molécules Organiques**

Soutenue à Tlemcen le 14 Décembre 2014 devant le jury composé de:

*Président*

**Mr Yahia HAREK**

Professeur à l'université de Tlemcen

*Examineurs*

**Mr Soufi KACIMI**

Professeur au Centre Univ. Ain-Temouchent

**Mr Chafi NAFA**

Professeur à l'université Djilali Liabès Sidi Bel Abbas

**Mr Lahcène BELARBI**

Maître de conférences (A) au Centre Univ. Ain-Temouchent

**Mr Nesr-Eddine BELKHOUCHE**

Maître de conférences (A) à l'université de Tlemcen

*Directeur de Thèse :*

**Mr Ali MANSRI**

Professeur à l'université de Tlemcen

*À mes adorables parents*

*Pour votre amour...*

*Pour tous vos sacrifices...*

*Pour tout l'enseignement que vous m'avez transmis...*

*En témoignage de mon éternelle reconnaissance.*

*À mes a sœurs et frères*

*En témoignage de mon amour et de ma profonde admiration.*

*À Anes mon petit adorable fils*

*En témoignage de mon amour.*

*Que Dieu te protège et te prête bonne santé et longue vie.*

*À mon marie*

*Pour tes encouragements et affection.*

*Que Dieu te Protège.*

*À mes neveux et mes nièces*

*Mes oncles et mes tantes*

*À mon professeur Mansri,*

*En témoignage de mon amour, de mon profond respect et de ma reconnaissance.*

*À tous mes amis*

*Merci pour votre soutien.*

# *REMERCIEMENTS*

## **Remerciements**

*Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université de Tlemcen, dirigé par Monsieur le Professeur Ali MANSRI.*

*Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur le Professeur Ali MANSRI pour la confiance qu'il m'a témoignée en me donnant la chance d'effectuer mon doctorat au sein de son laboratoire. Il a su percevoir l'envie qui m'habitait alors d'approfondir mon apprentissage dans ce domaine qui me passionne toujours autant, celui de la chimie et la chimie macromoléculaire. Sa présence m'a permis d'élargir mes connaissances et de m'épanouir dans la diversité des compétences à acquérir. Le Professeur Ali MANSRI m'a également fait découvrir l'envers du décor en m'encourageant à participer activement aux diverses commissions régissant la vie institutionnelle. Sa disponibilité permanente, sa patience et ses conseils judicieux ont contribué au dynamisme de recherche que je me suis efforcée de maintenir pendant ces années. La reconnaissance de ses hautes qualités scientifiques ayant largement dépassés les frontières de l'Institut, de nombreux contrats extérieurs nous ont permis de réaliser les analyses de nos produits, Je suis profondément reconnaissante de ses conseils, ses encouragements. Son expérience et son tempérament chaleureux ont été pour moi une source permanente d'enrichissement.*

*Mais comme chacun le sait, il est impossible de construire sans fondation solide. Je remercie donc tous les Professeurs qui, au cours de mon cursus universitaire, se sont efforcés de nous prodiguer un enseignement de qualité, évoluant avec l'air du temps.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur Bruno Grassl, Directeur de l'équipe chimie à l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) à Pau (France), qui nous a permis d'effectuer les analyses de RMN, DRX et ATG au sein de son laboratoire.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur le Professeur BENGUEDDACH Abdelkader Directeur du laboratoire de chimie des matériaux à l'Université ORAN, qui nous a permis d'effectuer les analyses de IFTR au sein de son laboratoire.*

*Que Monsieur Yahia HAREK professeur à l'Université de Tlemcen qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail et de présider mon jury de thèse de doctorat.*

*Je lui adresse mes remerciements les plus respectueux.*

*Je voudrais remercier également Messieurs Soufi KACIMI Professeur au Centre Universitaire de Ain-Temouchent, Chafi NAFA Professeur a l'université Djilali Liabès Sidi*

*Bel Abbes, Lahcen BELARBI Maître de Conférences (A) au Centre Universitaire de Ain-Temouchent, Nesr-Eddine BELKHOUCHE, Maître de conférences (A) l'université de Tlemcen pour avoir mobilisé de leurs temps pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir accepté de l'examiner.*

*Un grand merci à tous les membres du Laboratoire (LAEPO) sans exception, enseignants et thésards en particulier Bouras et Soraya pour leur savoir et leurs conseils, Chérifa, Samia, Zoulikha, Fayçal, Wassila, Abderrahim Hanane, Ahmed, Hocine, Anissa, Souhila.... Nos discussions drôles et animées participent grandement au délicieux souvenir que je conserve de cette période.*

*Je remercie également Monsieur Djamal DARI, Maître de conférences A de l'université d'Oran, Madame Esma CHOUKCHOU-BRAHAM et Messieurs Ismet BENABADJI, Lahcen TANNOUGA, pour leurs conseils et encouragements.*

*Il faut reconnaître que je n'en serai pas arrivée à ce point sans le soutien constant de mon frère Said et mon mari Oussama.*

*Un grand merci pour mes frères et sœurs pour leurs encouragements et leur soutien.*

*Je terminerai par remercier mes parents. Leur droiture, leur courage et leurs qualités humaines ont imprégné l'éducation sans laquelle je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui. Ils sont mes modèles et les architectes de ma vie. J'espère qu'en ce jour je pourrai leur rendre la fierté que je ressens d'être leur fille.*

*Enfin, je ne pourrais terminer sans remercier tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont permis de mener à bien ce travail. Qu'ils soient assurés de ma profonde amitié.*

*Veillez trouvez dans ce travail l'expression de ma profonde reconnaissance.*

***N. Ramdani ép. Zenagui***

# *SOMMAIRE*

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Références Bibliographiques.....	6

## CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. INTRODUCTION	8
I.2. RAPPELS SUR LES ARGILES.....	10
I.2.1. Matériau argileux.....	10
I.2.2. Classification.....	12
I.2.3. Les smectites.....	15
I.3. RAPPELS SUR LES POLY(4-VINYLPYRIDINE).....	38
I.3.1. Introduction	38
I.3.2. Définition.....	39
I.3.3. Polymérisation des vinylpyridines.....	39
I.3.4. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly(4-vinylpyridine).....	42
I.3.5. Influence de la position de l'atome d'azote sur la cinétique de la quaternisation des PVP.....	44
I.4. RAPPELS SUR LES COMPOSITES POLYMERE/BENTONITE.....	45
I.4.1. Définition.....	45
I.4.2. Synthèse des composite.....	45
I.4.3. les propriétés des composites polymere/argile.....	50
I.4.4. Applications.....	51
I.5. CONCLUSION.....	51
Références Bibliographiques.....	53

## CHAPITRE II : PRINCIPE ET TECHNIQUE EXPERIMENTALES

II.1. SPECTROMETRIE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN).....	59
II.2. ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC).....	60
II.3. VISCOSIMETRIE.....	61
II.4. CONDUCTIMETRIE.....	64
II.5. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG).....	66
II.6. LA SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE TRANSFORME DE FOURIER (FTIR)...	69
II.7. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	73
II.8. LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	75
II.9. SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLET-VISIBLE.....	76
Références Bibliographiques.....	79

## CHAPITRE III : SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COPOLYMERES DERIVES DU POLY(4-VINYLPYRIDINE)

III.1. PREPARATION DU POLYMERE POLY(4-VINYLPYRIDINE).....	82
III.2. CARACTERISATION DU POLYMERE POLY(4-VINYLPYRIDINE).....	83
III.2.1. Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H.....	83

III.2.2. Caractérisation par Infra Rouge Transformé de Fourier (FTIR).....	84
III.2.3. Caractérisation par viscosimétrie : Détermination de la masse molaire.....	85
III.3. PREPARATION DU COPOLYMERE POLY(BROMURE DE N-OCTYLE-4-VINYLPYRIDINIUM).....	87
III.4. ESTIMATION DE TAUX DE QUATERNISATION PAR CONDUCTIMETRE ...	88
III.5. CARACTERISATION DU COPOLYMERE POLY(BROMURE DE N-OCTYLE-4-VINYLPYRIDINIUM) PAR ATG.....	91
III.6. PREPARATION DES COPOLYMERES [POLY(BROMURE DE N-OCTYL-4-VINYLPYRIDINIUM)-X ou X=20%, 50% et 85%].....	92
III.7 CARACTERISATION DU COPOLYMERE POLY(BROMURE DE N-OCTYLE-4-VINYLPYRIDINIUM) PAR (RMN).....	96
III.8. PREPARATION DES COMPOSITES POLY(BROMURE DE N-OCTYLE-4-VINYLPYRIDINIUM)/ BENTONITE.....	104
III.9. CONCLUSION.....	110
Références Bibliographiques.....	111

#### **CHAPITRE IV : PREPARATION DES MATERIAUX COMPOSITES POLY(4-VINYLPYRIDINE)/BENTONITE**

INTRODUCTION.....	114
IV.1.PREPARATION DES COPMPOSITESPOLY(4-VINYLPYRIDINE)/BENTONITE	114
IV.2. CARACTERISATION DES COPMPOSITES POLY(4-VINYLPYRIDINE)/BENTONITE .....	118
IV.2.1. Caractérisation des composite poly(4-vinylpyridine/bentonite(X) par (IFTR).....	118
IV.2.2. Caractérisation des composite poly(4-vinylpyridine/bentonite(X) par (ATG).....	120
IV.2.3. Caractérisation des composite poly(4-vinylpyridine/bentonite(X) par (DSC).....	122
IV.2.4. Caractérisation des composite poly(4-vinylpyridine/bentonite(X) par (DRX).....	125
IV.2.5. Caractérisation des composite poly(4-vinylpyridine/bentonite(X) par (MEB).....	128
IV.3. Effet de pourcentage de chlorure de N-dodecylpyridinium (DPC) su la quantité du P4VP intercalé .....	130
IV.3. CONCLUSION.....	131
Références Bibliographiques.....	132

#### **CHAPITRE V: APPLICATION POUR LA RETENTION DU TOLUENE**

V.1. LES MODELES D'EQUILIBRE D'ADSORPTION.....	134
V.2. CHOIX DE LA MOLECULE ORGANIQUE ETUDIEE .....	136
V.3. RETENTION DU TOLUENE PAR POLY(BROMURE DE N-OCTYLE-4-VINYLPYRIDINIUM)/BENTONITE.....	137
V.4. RETENTION DU TOLUENE PAR POLY(4-VINYLPYRIDINE/BENTONITE(X)).	148
V.5. CONCLUSION.....	150
Références Bibliographiques.....	151
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>152</b>



# *INTRODUCTION GENERALE*

## INTRODUCTION GENERALE

L'univers de la chimie des polymères s'est développé à un niveau tel qu'il a ouvert désormais d'immenses possibilités à la créativité des chimistes. Nous pouvons maintenant fabriquer sur mesure de nouvelles substances macromoléculaires que nous caractérisons entre autres par leurs masses molaires, leurs structures et leurs propriétés en solution.

Les progrès actuels et les développements récents des polymères fonctionnels dictés par les besoins du marché sont énormes. Le champ des applications s'étend considérablement sans cesse et chaque jour, nous apporte la preuve de l'efficacité des matériaux fonctionnels pour répondre aux nouvelles exigences des secteurs: industriel, médical, agricole et de l'environnement. La demande en polymères connaît une croissance continue depuis de longues années et elle est tous les jours enrichie par de nouvelles applications de matériaux macromoléculaires spécifiques. Les macromolécules ont trouvé des champs d'applications variés dans les domaines de la pharmacie, des biotechnologies et de la chimie [1].

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (métaux, hydrocarbures, colorants...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. Actuellement, nous nous intéressons plus sérieusement au problème de pollution et aux meilleurs moyens destinés à éliminer certaines substances nuisibles rejetées dans la nature [2, 3].

Les polymères hydrosolubles et plus particulièrement les polyélectrolytes constituent une classe importante de macromolécules. Le terme polyélectrolyte désigne les systèmes de polymères consistant d'une part, en un polyion c.a.d. une macromolécule portant des groupes anioniques et/ou cationiques, et d'autre part de petites molécules de contre-ions qui assurent l'électroneutralité du système[4].

L'une des propriétés les plus importantes des polyélectrolytes est leur solubilité dans l'eau. Ils doivent généralement leur solubilité au groupement ionisable porté par le monomère. Dans l'eau, ce groupement se dissocie en un monomère chargé et un contre-ion. Mais bien plus que de simples polymères auxquels des charges ont été ajoutées, les polyélectrolytes possèdent des propriétés très spécifiques qui font d'eux une famille à part entière.

Les polyélectrolytes jouent un rôle essentiel dans la protection de surfaces. Par exemple, l'addition de copolymères de poly(4-vinylpyridine) aux solutions acides empêche la corrosion par formation d'une couche mince sur les surfaces métalliques [5-7]. Les complexes

de polyélectrolytes sont efficaces dans la dépollution des eaux. Ils peuvent être employés dans la rétention sélective des ions de métaux lourds [2; 8].

D'un point de vue fondamental, les poly(4-vinylpyridine)(s) appartiennent à la famille des polymères vinyliques dont le squelette est semblable ou proche de celui du polystyrène. Les poly(4-vinylpyridine)(s) ont des propriétés intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. Le caractère basique du noyau pyridinique rend possible diverses réactions sur les poly(vinylpyridine)(s).

Notre laboratoire ayant une grande expérience de ce polymère, aussi bien au niveau de la maîtrise de sa synthèse que de l'étude de ses propriétés en solution [9-14, 16]. Ces travaux effectués dans notre laboratoire regroupent les connaissances fondamentales et nécessaires à toute étude ultérieure relative à l'application des poly(4-vinylpyridine) dans la rétention des polluants minéraux ou organiques.

Nous citons à titre d'exemple, l'étude de l'influence de l'augmentation de la masse macromoléculaire sur la viscosité du polymère [12]. Mansri et *al* ont utilisé le poly(bromure de N-isopentyl-4-vinylpyridinium) comme inhibiteur de corrosion du fer pur [13]. Une étude effectuée en 2012 montre que le Poly(bromure de N-hexadecyl-4-vinylpyridinium) est un bon inhibiteur de corrosion pour les surfaces de l'acier doux [6].

Le poly(4-vinylpyridine) est un des polymère présentant de très grands intérêts de part le nombre important d'applications auxquelles il a donné lieu [11,12]. Il présente de très bonnes propriétés mécaniques et filmogènes. Du point de vue chimique, c'est un très bon polymère complexant avec un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu. Le P4VP a été utilisé pour la rétention des ions de Cu(II) et de Chrome [3, 13]. Il participe aussi à la préparation des nouveaux copolymères thermo associatifs [14].

En parallèle, d'autres travaux effectués dans notre laboratoire s'intéressent à la modification de la bentonite de Maghnia. La bentonite qui 'est un minerai friable à grains fins devient un matériau très intéressant dans l'industrie à cause de la possibilité de le modifier et d'améliorer ses propriétés. Cette argile fût découverte, en 1888 à Fort Benton, région de Roche-Greek dans le Wyoming (états unis d'Amérique). Le nom de Bentonite lui fût donné par Knghit qui a publié déjà une étude très complète [15]. La bentonite contenant comme minéral prédominant la montmorillonite (plus de 82%), associée à d'autres minéraux argileux comme la Kaolinite, l'illite, le chlorite, en présence d'impuretés sous forme de quartz et de carbone [15].

En effet, la modification des matériaux argileux par des surfactants ou des polymères cationiques constitue une nouvelle classe de matériaux adsorbants. Leurs propriétés particulières rendent ces systèmes indispensables dans de nombreuses applications telle que la rétention des colorants, des polluants organiques et les ions métalliques à partir des solutions aqueuses [2,11].

Il a paru intéressant de baser notre travail de thèse sur la modification de la bentonite par deux méthodes ; la première d'intercaler un copolymère directement dans l'espace interfoliaire. La deuxième sera la polymérisation *in situ* du 4-VP au sein de la bentonite.

Pour cela trois copolymères de poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium), à différents pourcentages de quaternisation ont été synthétisés et caractérisés par différentes méthodes d'analyses. En suite on a préparé de nouveaux matériaux composites organophiles basés sur l'adsorption du copolymère poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium), avec différents pourcentages de quaternisation sur les feuillets de la bentonite (BC) de Maghnia afin d'espacer le plus possible les feuillets du minéral argileux et de donner un caractère organophile au matériau polymère-argile[6].

La même bentonite est modifiée par la polymérisation *in-situ* en additionnant un agent tensioactif le chlorure de N-dodecylpyridinium[16].

Les supports polymère-argile (s) et copolymère-argile (s) sont utilisés, dans cette étude, pour la rétention du toluène à partir des solutions aqueuses. L'ensemble de nos travaux est décrit dans cinq chapitres dont nous précisons brièvement le contenu ci-dessous:

- ❖ Le chapitre I est consacré aux rappels bibliographiques sur les argiles, les polymères, la polymérisation, et les composites argile/polymère.
- ❖ Le chapitre II décrit les principes et les techniques expérimentales utilisées dans la réalisation de ce travail.
- ❖ Le chapitre III est consacré à la synthèse et la caractérisation structurale des copolymères poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium), avec différents pourcentages de quaternisation. Ensuite, on décrit l'immobilisation des copolymères poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium), sur la bentonite
- ❖ Le chapitre IV décrit la polymérisation *in-situ* du monomère 4-VP dans la bentonite pour avoir un composite P4VP/BC.

- ❖ Le chapitre V décrit l'application des différents matériaux composites synthétisés : le poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium)/bentonite et P4VP/BC pour la rétention du toluène.

## Références Bibliographiques

1. E. Igor, Conception, synthèse et caractérisation de nouvelles macromolécules branchées biocompatibles pour encapsuler des principes actifs hydrophobes, Thèse de Doctorat. Montreal (2014).
2. Z. Djamaa, K. I. Benabadji, E. Choukchou-Braham, A. Mansri, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 50, 679–684 (2013)
3. M. I. Toral a, J. González-Navarrete, A. Leiva, H. E. Ríos, M. D. Urzúa, *European Polymer Journal* 45 730–737 (2009)
4. Bernward, A. Manna, C. Holm, K. Kremer, *The Journal of Chemical Physics* 122, 154903 (2005)
5. Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, *J. chim. Phys.* 96, 1347 (1999)
6. S. Belkaid, K. Tebbji, A. Mansri, A. Chetouani, B. Hammouti, *Res Chem Intermed*, DOI 10.1007/s11164-012-0547-4 (2012)
7. A. Mansri, B. Bouras, B. Hammouti, I. Warad, A. Chetouani, *Res Chem Intermed*, DOI 10.1007/s11164-012-0710-y (2012)
8. A. Mansri, K. I. Benabadji, J. Desbrières, J. François, *Desalination* 245, 95–107 (2009)
9. A. Mansri, E. Choukchou-Braham, *Macromolecules*, 4(2-3), [113-120] (2008)
10. E. Choukchou-Braham, Z. Djamaà, A. Mansri, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 49, 1084–1091 (2012)
11. A. Mansri, S. Belkaid, *Desalination and Water Treatment*, Doi:10.1080/19443994.883191 (2014).
12. E. Choukchou-Braham, K. I. Benabadji, A. Mansri, J. François, *European Polymer Journal* 39 297-303 (2003).
13. A. Chetouani, K. Medjahed, K. I. Benabadji, B. Hammouti, S. Kertit, A. Mansri. *Progress in Organic Coatings*, 46 312-316 (2003)
14. A. Mansri, S. Bedjaoui and J. Desbrières, *European Polymer Journal* 43, 540-549 (2007)
15. W. C. Knight, *Engin. Miner. Jour.* 66, 491, 1898
16. A. Mansri, N. Ramdani, *Res Chem Intermed*; DOI 10.1007/s11164-013-1310-1 (2013)

*CHAPITRE I :*  
*SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE*

## I.1. INTRODUCTION

Les minéraux argileux tels que la montmorillonite et la smectite sont abondants dans la nature. Ces matériaux sont connus pour leurs propriétés gonflantes en raison de leurs tendances à s'hydrater en présence d'eau [1]. Ils sont largement utilisés dans plusieurs domaines de l'industrie comme des nanocomposites, catalyseurs, réactifs pour des réactions photochimiques et adsorbants [2]. Parmi d'autres applications, les argiles sont utilisées comme adsorbants dans les systèmes environnementaux, et le plus souvent l'argile utilisée est la montmorillonite en raison de sa grande capacité d'échange cationique (CEC), ses propriétés de gonflement et sa grande surface spécifique, et par conséquent une forte capacité d'adsorption/absorption [3].

La bentonite, qui est une argile constituée principalement de montmorillonite, est caractérisée par une couche octaédrique d'atome d'Aluminium (Al) placée entre deux couches tétraédriques d'atomes de silicium (Si). La substitution isomorphe de  $Al^{3+}$  par  $Si^{4+}$  et  $Mg^{2+}$  par  $Al^{3+}$  dans la couche octaédrique conduit à une charge négative nette sur la surface de la bentonite. Ce déséquilibre de charge est compensé par des cations échangeables ( $Na^+$  et  $Ca^{2+}$  etc..) à la surface de la bentonite [4].

En raison de l'hydratation des cations inorganiques sur les sites d'échanges, la surface de l'argile est de nature hydrophile, ce qui rend les argiles naturelles inefficaces pour la rétention des composés organiques. Une telle difficulté a été surmontée grâce à l'échange des cations inorganiques par des cations organiques. En effet, la modification de la surface des argiles a reçu beaucoup d'attention, car elle permet la création de nouveaux matériaux et de nouvelles applications [5-6].

Les matériaux organo-argileux sont des minéraux argileux, dans lequel les cations échangeables inorganiques ont été remplacés par des cations organiques tels que les cations d'ammonium quaternaire représenté par  $[(CH_3)_3NR]^+$  ou  $[(CH_3)_2NR_2]^+$  où R est un groupe alkyle. En introduisant les molécules tensioactives cationiques dans l'espace interlamellaire de la bentonite par l'intermédiaire de l'échange d'ions, ou par une simple polymérisation in-situ, les propriétés des minéraux argileux sont modifiées à partir d'une montmorillonite à un matériau organo-argileux. Ainsi, la surface de l'argile devient plus hydrophobe en fonction de la quantité de la matière organique intercalée [7]. L'intercalation d'agent tensioactif cationique, modifie non seulement les propriétés de surface d'hydrophile en hydrophobe, mais accroît aussi considérablement l'espace entre les feuillets et de nouveaux sites de sorption sont

exposés. Ces propriétés de surface réalisées change les applications des matériaux organo-argileux [8].

Les changements de propriétés des agents tensioactifs sont importants pour l'application des matériaux organo-argileux, et leurs importances dans les matériaux organo-argileux hydrophobe est mise en évidence dans la purification des eaux.

À ce jour, l'application des matériaux organo-argileux pour l'adsorption de divers composés organiques a été rapportés, et par rapport à des argiles non traités, la capacité d'adsorption pour la rétention des polluants organiques a été améliorée par l'utilisation des matériaux organo-argileux [9].

Les tensioactifs cationique comme le bromure de Hexadecyltrimethylammonium et de dodécylpyridinium, par exemple, ont été utilisés pour préparer des matériaux organo-argileux mais il ya très peu de travaux concernant la préparation de matériaux organo-argileux avec un polymère cationique comme le poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium) [10-11].

Dans cette étude, nous avons utilisé le poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium) comme polycation à long chaîne alkyle et à différent pourcentage de quaternisation pour la préparation de nouveaux matériaux organo-argileux à partir de la bentonite (BC) de Maghnia, puisque l'effet de la longueur de la chaîne alkyle avec différentes charges peuvent accroître l'utilité de l'argile modifiée.

Le présent travail a été entrepris pour étudier les changements de la structure et les propriétés physiques de la modification des argiles.

Le toluène a été choisi comme molécule modèle pour la rétention dans cette recherche. Les résultats obtenus nous donne de nouvelles perspectives sur la structure et les propriétés des matériaux organo-argileux, et nous permettent d'améliorer les applications potentielles des matériaux organo-argileux comme matériaux filtre dans la purification des eaux.

## I.2. RAPPEL SUR LES ARGILES

### I.2.1. Matériaux argileux

Le terme « phyllosilicate » rassemble une grande famille de minéraux qui diffèrent par leur structure cristalline et leur morphologie. Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés silicates lamellaires. Généralement, les argiles qui appartiennent à la famille des phyllosilicates, peuvent être classées en trois groupes: type 1:1, type 2:1 et type 2:1:1.

**Type 1:1** : Décrit un empilement où un feuillet tétraédrique est juxtaposé sur un autre feuillet octaédrique par la base.

**Type 2:1** : Décrit un empilement où un feuillet octaédrique (couche d'ions aluminium) est prise en sandwich entre deux feuillets tétraédriques.

**Type 2:1:1** : Ce type d'empilement décrit un cas particulier de la structure 2:1, lorsqu'elle implique une couche additionnelle (soit de bruche soit de gibbiste).

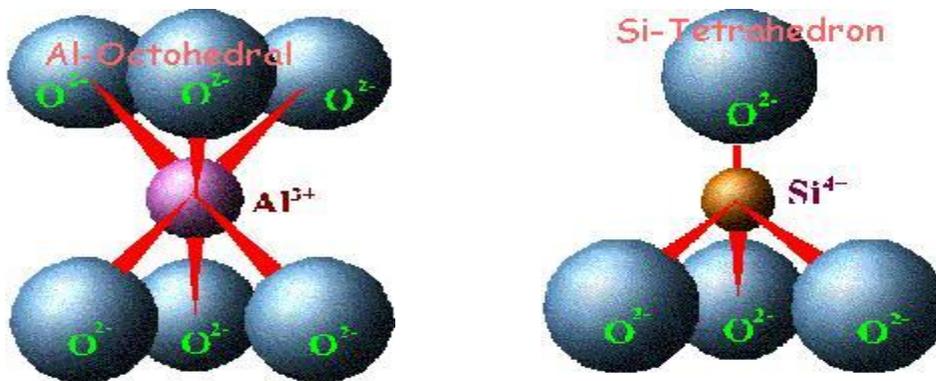
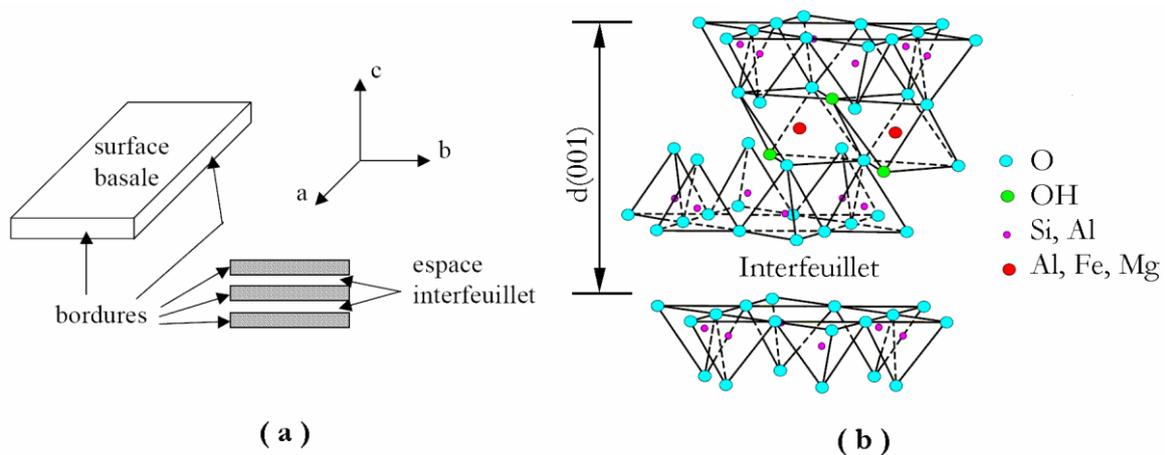


Figure I.1: Structure générale des phyllosilicates [12].

On distingue 4 niveaux d'organisation:

- les plans sont constitués par les atomes;
- les couches tétraédriques ou octaédriques (Figure I.1), sont formées par une combinaison de plans;
- les feuillets correspondent à des combinaisons de couches;
- le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches.

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  [13]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $O^{2-}$  et  $OH^-$ ) et tétraédriques  $O^{2-}$  (figure I.2). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet.



**Figure I.2:** Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate [Luckham et Rossi (1999)]. [14]

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

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

### I.2.2. Classification des argiles

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, 1966-1972) et plus tard, ceux de Pedro (1994), ont permis d'aboutir à une classification (Tableau I.1) qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1;
- Charge globale du feuillet;
- Nature des cations inter-foliaires.

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes [15]:

- **Minéraux à 7 Å**: Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1; Son épaisseur est d'environ 7Å.
- **Minéraux à 10 Å**: Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1 ; Son épaisseur est d'environ 10Å.
- **Minéraux à 14 Å**: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.
- **Minéraux interstratifiés**: L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates. La première classification, établie par le Comité International de Classification et de Nomenclature des Minéraux argileux en 1966, est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. La deuxième, établie par Mering et Pedro (1969), prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. Cette classification ne prend pas en compte les silicates synthétiques, parfois utilisés dans l'élaboration de nanocomposites, que sont la fluorohectorite, le fluoromica ou la laponite. Le Tableau I.1 présente une classification déduite des travaux de Brindley (1966) et Mc Kenzie (1975) qui donne la valeur de la charge permanente du feuillet qui a servi comme critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1 (famille qui nous intéresse dans la présente étude).

Parmi l'ensemble des argiles citées dans le tableau I.1, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites :

(i) **Kaolinite** : Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition  $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$  par demi-maille [16]. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets [15]. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surfaces amphotères.

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

**Tableau I.1:** Classification des phyllosilicates (Guggenheim, 2006) [15].

Type de feuillet	Éléments dans la couche interfoliaire	Groupe	Caractère de la couche octaédrique	Espèce
1 : 1	Aucun ou H <sub>2</sub> O (x ~ 0)	Serpentine - Kaolin	Trioctaédrique	Lizardite, berthierite, amesite, cronstedtite, nepouite, kellyite, fraipontite, brindleyite
			Diocctaédrique	Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite (plan)
			Di trioctaédrique	Odinite
2:1	Aucun (x ~ 0)	Talc-pyrophyllite	Trioctaédrique	Talc, willemseite, kerolite, pimelite
			Diocctaédrique	Pyrophyllite, ferripyrophyllite
	Cations échangeables hydratés (x ~ 0,2 - 0,6)	Smectite	Trioctaédrique	Saponite, hectorite, sauconite, stevensite, swinefordite
			Diocctaédrique	Montmorillonite, beidellite, nontronite, volkonsikoite
	Cations échangeables hydratés (x ~ 0,6 - 0,9)	Vermiculite	Trioctaédrique	Vermiculite trioctaédrique
			Diocctaédrique	Vermiculite diocctaédrique
	Cations monovalents non hydratés (x ~ 0,6-1,0)	Mica vrai	Trioctaédrique	Biotite, phlogopite, lepidolite, etc.
			Diocctaédrique	Muscovite, illite, glauconite, celadonite, paargonite, etc.
	Cations divalents non hydratés (x ~ 1,8 - 2,0)	Mica fragile	Trioctaédrique	Clintonite, kinoshitalite, bityite, anadite
			Diocctaédrique	Margarite
	Couche hydroxyde (x = variable)	Chlorite	Trioctaédrique	Clinochlore, chamosite, pennantite, nimite, baileychlore
			Diocctaédrique	Donbassite
			Di -trioctaédrique	Cookeite, sudoite

La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, d'où l'importance de la classification décrite ici. Cependant, la montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions ont principalement lieu dans la couche octaédrique, sont les plus répandues dans la nature, et donc les plus souvent étudiées.

(iii) **Illites** : Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires [15, 18].

### I.2.3. Les smectites

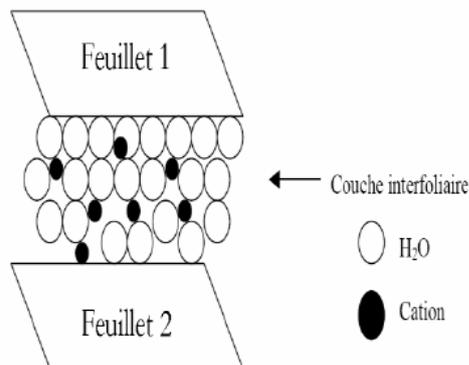
Comme nous l'avons déjà indiqué plus haut, ce type de phyllosilicates est constitué des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite [15]. Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns.

La figure (I.2. a) illustre l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets [17]. La figure (I.2. b) représente schématiquement l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite [14].

Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type "jeu de cartes" (figure I.2.a). L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ  $14\text{\AA}$  [17]. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'insérer dans l'espace interfoliaire (figure I.2. b). Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de "gonflement" des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme "*argiles gonflantes*", comme nous le verrons plus loin.

Les études électrocinétiques menées sur les smectites indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celles-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par des cations dits "compensateurs". La principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure. Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente et se situe aux alentours de  $7 \cdot 10^{-3} \text{ e/\AA}^2$ . Elle est à l'origine du gonflement de ces minéraux en présence d'eau. D'autres facteurs interviennent également dans la formation de la charge de surface : certaines imperfections au sein du réseau cristallin, la présence de liaisons rompues en bordure des particules, ou celle d'hydroxyles structuraux en surface [17].

Pour les phyllosilicates, les espaces qui se trouvent entre les feuillets (figure I.3) peuvent être vides ou remplis. Ils sont vides dans le cas où les feuillets sont neutres et occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique [16].



**Figure I.3:** Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés [15].

Ces cations peuvent être soit *secs* soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ . Dans le cas des smectites où les cations compensateurs sont hydratés avec la présence d'un film d'eau entre les feuillets concourant à leur écartement, on parle de *minéraux expansibles*. La propriété essentielle de ces minéraux est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate (figure I.3). On caractérise alors chaque phyllosilicate par sa *Capacité d'Echange Cationique (CEC)* définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 g de minéral calciné. Il y a, dans les argiles, deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe:

**i) La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne) :** La plus fréquente est la substitution de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile [13], la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet

est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.

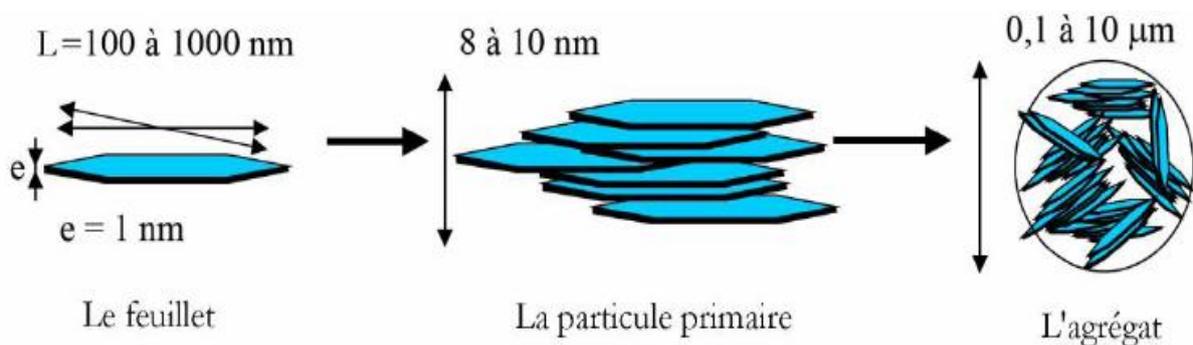
**ii) Les phénomènes de bordure (CEC externe) :** Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH [15]. Langmuir (1997) a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20 % de la capacité totale d'échange d'une smectite. En résumé, la charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations, essentiellement le sodium et le calcium dans le cas des smectites. Ces contre-ions sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. Cette capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution, elle est en général mesurée à pH neutre, ce qui permet une comparaison fiable des différentes données expérimentales. Dans le cas des montmorillonites, la littérature rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile [17].

#### **I.2.4. Microstructure de la bentonite**

Pour comprendre la microstructure de la bentonite, nous présentons dans ce paragraphe une revue bibliographique sur la microstructure de la montmorillonite en prenant en considération les différents types de minerais et d'empilements de particules constituant l'argile en question. Cette démarche est motivée par :

- (i) la forte présence de la montmorillonite dans la littérature [14, 19, 20],
- (ii) le fait que les phyllosilicates présentent des similitudes de structure et de propriétés [1]
- (iii) la bentonite en général, particulièrement celle étudiée ici, est constituée en grande partie par ce type de minerais.

En plus de leur facteur de forme exceptionnel ( $L$ ) généralement compris entre 100 et 1000nm (figure I.4), les montmorillonites possèdent la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. Nous nous attachons dans cette partie à décrire leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques. Ceci est rendu possible par l'utilisation de techniques expérimentales telles que la Diffusion aux Petits Angles des Rayons X (DPAX), la Microscopie Electronique à transmission (MET) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites. Nous avons repris sur la figure I.4 la présentation des différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation proposée par Le Pluart *et al.* (2004) [21]. Nous présentons donc dans cette partie les trois différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle des montmorillonites.



**Figure I.4:** Organisation multi-échelle de la montmorillonite [21]

#### I.2.4.1. Le feuillet

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions  $x$  et  $y$ . Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables.

L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille. Comme nous l'avons dit plus haut, les cations compensateurs à la surface

des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calciue" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations.

#### **I.2.4.2. La particule primaire**

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. Si on considère les principales espèces minéralogiques, la structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets peut se présenter suivant trois grands types d'empilement:

(i) *Empilement ordonné* où les feuillets sont empilés les uns sur les autres dans un ordre parfait. C'est le cas des phyllosilicates dont l'espace interfoliaire est vide ou anhydre (plutôt pour les kaolinites ou illites).

(ii) *Empilement semi-ordonné* (ou désordre translationnel). Dans ce cas, les feuillets successifs présentent des translations "semi-définies". Ils sont séparés par quelques molécules d'eau, l'épaisseur de la particule est variable et dépend du degré d'hydratation. Ils peuvent glisser latéralement les uns sur les autres.

(iii) *Empilement désordonné* (ou désordre turbostratique). Dans ce cas, des feuillets successifs présentent des translations et/ou des rotations quelconques dans tout l'édifice. Les feuillets sont séparés par un film d'eau permettant une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule [16]. Il existe un nombre important de termes pour désigner les particules. Le plus petit élément cristallin (le plus petit volume cohérent) produisant des interférences dans un phénomène de diffraction X a été appelé par Mering et Oberlin (1971) "particule primaire". La particule plus grossière, obtenue après une dispersion dans certaines conditions, constituée par l'association de plusieurs particules primaires, a été désignée par les mêmes auteurs par le terme de "particule libre". La montmorillonite est généralement constituée par l'association de plusieurs particules primaires, dont l'extension latérale est particulièrement importante [22]. Ces auteurs avaient été amenés à concevoir une juxtaposition, par les bords, des cristallites présentant une légère désorientation les unes par rapport aux autres. Toujours dans le cas de la montmorillonite, Aylmore et Quirk (1971)

avaient introduit la formation, par chevauchement face-face à partir de particules libres ou primaires, d'édifices à extension latérale considérable : les "domaines". Si nous nous limitons à la dimension des particules dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets, l'épaisseur de ces particules a été évaluée, par l'analyse classique aux Rayons X des réflexions 001, à une dizaine de feuillets maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur (figure I.5). La taille des particules est à peu près constante, c'est-à-dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule [15].

D'autre part, la montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique [14]. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer. L'arrangement global des feuillets, au sein d'une particule primaire de montmorillonite, est donc turbostratique. Ils présentent un désordre dans le plan latéral mais sont tous perpendiculaires à la direction z. Cela a été bien confirmé dans le cas des montmorillonites calciques fortement hydratées en utilisant l'analyse de la diffusion aux petits angles et la microscopie électronique à transmission [22, 23]. Ces auteurs ont défini la particule comme étant un empilement parallèle quel que soit le degré d'ordre dans la répétition de ces feuillets à l'intérieur de l'empilement. Comme nous le verrons plus loin, ces particules constituent les "parois" du réseau de pores développé au sein de l'échantillon et ont une épaisseur extrêmement variable en fonction de la teneur en eau de l'échantillon.

Dans la littérature, on trouve souvent des travaux sur des bentonites constituées par des minéraux non homogènes dites "interstratifiées" [13, 24]. Ces particules d'argile sont constituées par la superposition de feuillets qui sont :

- (i) soit de nature différente (illite-smectite, vermiculite-smectite, etc..),
- (ii) soit de même nature mais qui diffèrent par leurs remplissages interfoliaires comme le cas de la montmorillonite hydratée où l'espace interfoliaire peut contenir une, deux, trois ou quatre couches d'eau,
- (iii) ou par la nature et le remplissage interfoliaire à la fois, comme le cas de l'illite-smectite avec des feuillets de smectite dans des états d'hydratation variables [15].

Parmi ces minéraux, les interstratifiés illite/smectite sont les plus étudiés. On les trouve dans des bentonites couramment utilisées dans les boues de forage [15, 18, 24].

Dans le cas des minéraux interstratifiés, l'empilement se caractérise essentiellement par le mode de succession des feuillets de nature différente suivant la normale à leur plan.

Ainsi si on considère un minéral interstratifié qui contient deux types de feuillets A et B, on peut envisager essentiellement trois types d'interstratifiés:

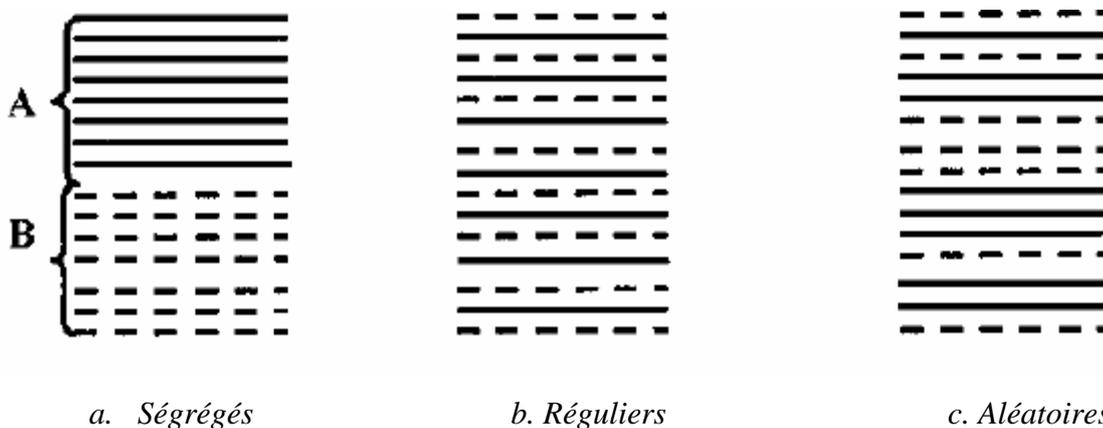
(i) *ségrégés*: une particule donnée présente des séquences AAABBB (figure I. 6. a). Le diagramme de diffraction X est la superposition des diagrammes produits par chacun des constituants,

(ii) *Réguliers*: une particule donnée comporte des séquences ABABAB...AB (figure I. 6. b). Une période de surstructure perpendiculairement au plan des feuillets égale à la somme des épaisseurs des deux feuillets apparaît ( $dT=dA+dB$ ). Le diagramme de diffraction X comporte alors des réflexions basales de surstructure correspondant à  $dT$ ,

(iii) *Aléatoires*: tous les cas intermédiaires entre les deux décrits précédemment (figure I. 5. c). Dans ce cas, les diagrammes de diffraction X présentent des réflexions (00l) irrationnelles [16] et leur interprétation est très délicate.

#### I.2.4.3. L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la figure I.5 [25]. Il s'agit d'un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction).



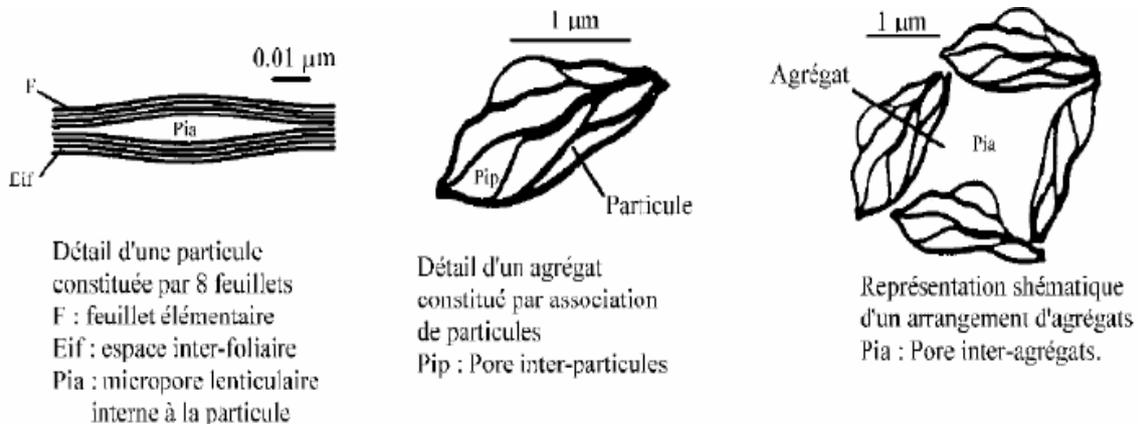
**Figure I.5:** Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée

En effet, lorsque les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée. Ces particules s'assemblent au sein d'*agrégats*, plus au moins denses selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre celles-ci. Tessier (1975), en prenant pour référence les données de Mering et Oberlin (1971) et de Van Olphen (1963), portant sur les minéraux expansibles, a proposé une nomenclature

pour nommer les différents modes d'association des particules (détaillés plus loin) : l'agrégat constitué de plusieurs particules primaires a été nommé *unité morphologique* ; le dernier niveau d'organisation est constitué par les *super-agrégats*, où se regroupent les agrégats.

Selon la quantité d'eau présente au sein du système et la nature de l'argile considérée, l'organisation sera plus ou moins variée. Il en résulte différents types de structuration comme, par exemple, dans le cas de la montmorillonite, qui possède des unités morphologiques très déformables. Ces déformations sont probablement plus aisées que dans les autres phyllosilicates, même si elles sont relativement limitées du fait que les particules possèdent une certaine rigidité [14, 15].

On en conclut que l'organisation de la microstructure de la bentonite (du feuillet à l'assemblage d'agrégats) ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est prise en considération. La dimension, la forme et la distribution des espaces poraux dépendent de la granulométrie de l'argile, de son caractère gonflant et aussi du fluide interstitiel et des contraintes auxquelles la bentonite est soumise. Touret *et al.* (1990) ont décrit l'existence de trois types d'espaces liés à l'organisation de la phase solide dans des argiles (figure I.6):



**Figure I.6:** Les différents types d'espaces poraux [26]

(i) *L'espace interfoliaire* sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée (1 à 4) et des cations échangeables, et son épaisseur moyenne est comprise entre 1,5 et 2,5 nm.

(ii) *L'espace interparticulaire* séparant les particules argileuses qui forment les agrégats.

Il est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées. Dans ce type d'espace, la double couche, qui sera traitée en détail plus loin, peut se développer. Les micropores lenticulaires sont intérieurs aux particules, à l'échelle de quelques nm.

(iii) *L'espace interagregat* a une section moyenne comprise entre 1,6 et 16 nm où l'eau circule librement (eau libre) limitant les effets électrostatiques de la double couche (figure I. 6).

### **I.2.5. Méthodes de modification des phyllosilicates**

Il est essentiel qu'il y ait compatibilité entre le polymère et l'argile pour obtenir des matériaux nanocomposites bien dispersés. Cependant, la nature hydrophile de l'argile empêche sa dispersion homogène dans la matrice organique. Deux possibilités sont envisageables pour surmonter ce problème :

1) créer des groupes polaires sur les chaînes polymère : par exemple, les groupes polaires oxazoline dans un copolymère styrène – méthyl vinyl oxazoline [27] conduit à une compatibilité entre la matrice polymère et l'argile.

2) rendre organophile la surface de la galerie de l'argile avant son introduction dans une matrice polymère. La modification a lieu essentiellement dans la galerie interfoliaire et dans une moindre mesure sur la surface externe des feuillets [28].

Deux principaux procédés sont retenus pour modifier les silicates lamellaires par cette voie :

- L'échange cationique des ions présents (sodium ou calcium) dans l'espace interfoliaire avec des cations organiques connus, le plus souvent des sels d'ammonium quaternaires ou de phosphore.

- Le greffage d'organosilanes sur les bords des feuillets (présence de groupes silanol)

D'autres modifications originales sont possibles comme l'utilisation d'ionomères ou de copolymères à blocs.

#### **I.2.5.1. L'échange cationique**

Les réactions d'échange ionique peuvent être réalisées avec les agents tensioactifs cationiques comprenant les cations primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires d'alkylammonium ou d'alkylphosphonium. Le rôle du cation organique sur le silicate modifié est double : réduire l'énergie de surface du silicate afin d'améliorer la mouillabilité de la charge par le polymère ou le monomère et augmenter l'espace interfoliaire de la charge [29].

Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium. Les sels de phosphonium sont également des ions modifiants intéressants pour leur stabilité thermique plus élevée [30] mais ils n'ont été que peu utilisés jusqu'à présent. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkylammonium à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile. De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire, ce qui facilite l'introduction de monomères ou de polymère fondu entre les feuillets.

#### **a. Influence de la structure hôte**

La quantité d'ions modifiants adsorbée à la surface des feuillets dépend du nombre de sites accessibles, donc de la CEC et de la structure du minéral argileux. Ainsi, lors d'un échange cationique, la quantité d'ions adsorbée augmente avec la densité de charges de l'argile. Cependant dans le cas des micas, cette quantité adsorbée reste faible malgré une plus forte densité surfacique de charges. Ceci est dû aux fortes interactions entre feuillets, dues à la localisation des substitutions isomorphes dans la couche tétraédrique. Ce phénomène empêche l'hydratation des cations, l'ouverture des galeries interfoliaires, et donc l'aptitude à l'échange cationique des micas [31]. Dans le cas des vermiculites, les cations compensateurs peuvent être hydratés, car la densité de charges est moins importante que dans le cas des micas. Cependant la CEC des vermiculites est très élevée (environ 200 meq/100g) et un échange cationique trop important peut également être contraignant pour la réalisation de nanocomposites. En effet, la diffusion de monomères dans les galeries peut être limitée par un encombrement stérique trop important [32].

Les substitutions isomorphes de la montmorillonite se situent dans les couches octaédriques. Les interactions électrostatiques avec les cations compensateurs sont donc atténuées par la couche tétraédrique. Elle présente le compromis le plus intéressant entre une CEC suffisamment importante pour permettre une modification organophile de qualité sans encombrer stériquement les galeries interfoliaires, et suffisamment faible pour permettre la séparation des feuillets en milieu aqueux. C'est pour cette raison que la montmorillonite est le phyllosilicate de prédilection pour la réalisation de nanocomposites polymère/argile. L'hectorite possède la même prédisposition que la montmorillonite à l'échange cationique mais son facteur de forme plus faible fait que son utilisation dans les matrices polymères est moins fréquente.

## **b. Influence du cation compensateur**

Le cation compensateur inorganique de la montmorillonite que l'on veut remplacer a également une influence. Ceci est lié à son rôle lors de la dispersion de la montmorillonite en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture des galeries et sont moins facilement échangeables. Plus le cation est mobile et facilement hydratable, plus l'échange est facilité. Ainsi, les cations de type  $K^+$ ,  $NH_4^+$  ou  $Cs^+$  qui sont gros ou peu hydratés, induisent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à des distances interfoliaires de l'ordre du nanomètre (feuillets collapsés) alors qu'avec les cations  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$ , les distances interfoliaires correspondent à une ou plusieurs couches d'eau (12,5 - 15 ou 20 Angströms) et même parfois à une dissociation complète des feuillets (absence de réflexion [001] en diffraction des rayons X) ce qui favorise l'échange cationique. L'effet de la charge portée par le cation a également été observé par Mc Atee [33]. Il a prouvé que pour un même ion alkylammonium, un échange total se fait avec une montmorillonite sodique alors qu'il reste limité à 70 ou 80 % avec des montmorillonites contenant des ions calcium ou magnésium. En résumé, plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique :  $Cs^+ < Rb^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Na^+ < Li^+$ .

## **c. Influence du type d'ion alkylammonium**

Le type d'ion alkylammonium joue un rôle considérable sur l'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange.

L'augmentation de l'espace interfoliaire, et donc l'amélioration de la dispersion dans un polymère et des propriétés du matériau final, sont liées à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium [34]. Ainsi, en augmentant la longueur de la chaîne carbonée des ions, on augmente la contribution entropique de l'énergie d'adsorption et on développe plus d'interactions de Van der Waals. Cependant, d'après Cowan *et al.* [35], l'adsorption se poursuit au-delà de la CEC de l'argile par l'intermédiaire d'interactions de Van der Waals entre chaînes carbonées pour des ions possédant plus de 10 atomes de carbone. Cette adsorption excédentaire conduit, d'après les travaux de Patzko et Dekany [36], à la formation de nouvelles couches à la surface des feuillets rendant partiellement son caractère hydrophile à l'argile, ou à l'adsorption de contre ions négatifs et de molécules peu ou pas dissociées.

Enfin, l'augmentation de la longueur de chaîne entraîne la diminution de la concentration micellaire critique pour un même pourcentage molaire initial. Il est alors nécessaire d'augmenter la température pour bien disperser les ions alkylammonium et réussir un échange cationique optimal.

La fixation des cations organiques dépend également de la taille et de la forme de la tête polaire, d'après Rowland et Weiss [37]. Les petits cations  $\text{NH}_4^+$  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.

De plus, ce renforcement de l'interaction ion/argile diminue la réversibilité de l'échange cationique. Les résultats des travaux de Mc Atee [33] ont montré que les ions issus d'amines primaires ne s'adsorbaient pas en quantité suffisante pour atteindre la CEC contrairement aux ammoniums quaternaires. Il a également été démontré que la force des liaisons des dérivés aminés décroît fortement des composés primaires aux secondaires et aux tertiaires. Le cas des amines quaternaires est particulier puisque selon leur conformation, symétrique ou asymétrique, leur comportement se rapproche respectivement de celui des secondaires ou de celui des primaires.

Enfin, les groupements portés par la chaîne carbonée de l'ion jouent également sur la qualité du greffage. En effet, l'échange cationique est favorisé lorsque l'ammonium présente un groupement capable d'interagir avec les oxygène de surface des feuillets par le biais de liaisons hydrogène. L'échange est également facilité si l'ion possède des cycles aromatiques capables d'échanger des électrons  $\pi$  avec la surface. C'est pour cette raison par exemple que le bleu de méthylène s'adsorbe particulièrement facilement sur les feuillets d'argile. On l'utilise, comme nous l'avons déjà vu, pour des mesures de surface spécifique mais également comme agent d'intercalation en vue de l'incorporation dans des nanocomposites (Planomers commercialisés par TNO Materials, Eindhoven, Pays Bas).

Le choix des groupements organiques portés par la chaîne carbonée de l'ion est également crucial en vue de l'incorporation de l'argile organophile dans une matrice polymère. On peut ainsi créer des interphases argile/polymère aux propriétés différentes, selon le choix de ces groupements :

- Dans le cas d'un alkylammonium simple à chaîne carbonée non réactive, l'ion modifiant peut établir une liaison ionique avec le feuillet et interagit avec la matrice par des liaisons de type Van der Waals. On veillera dans le choix de l'ion alkylammonium, à ce que les groupements organiques de la chaîne carbonée favorisent la compatibilité de l'argile avec les monomères que l'on souhaite introduire dans les galeries interfoliaires [29, 38].

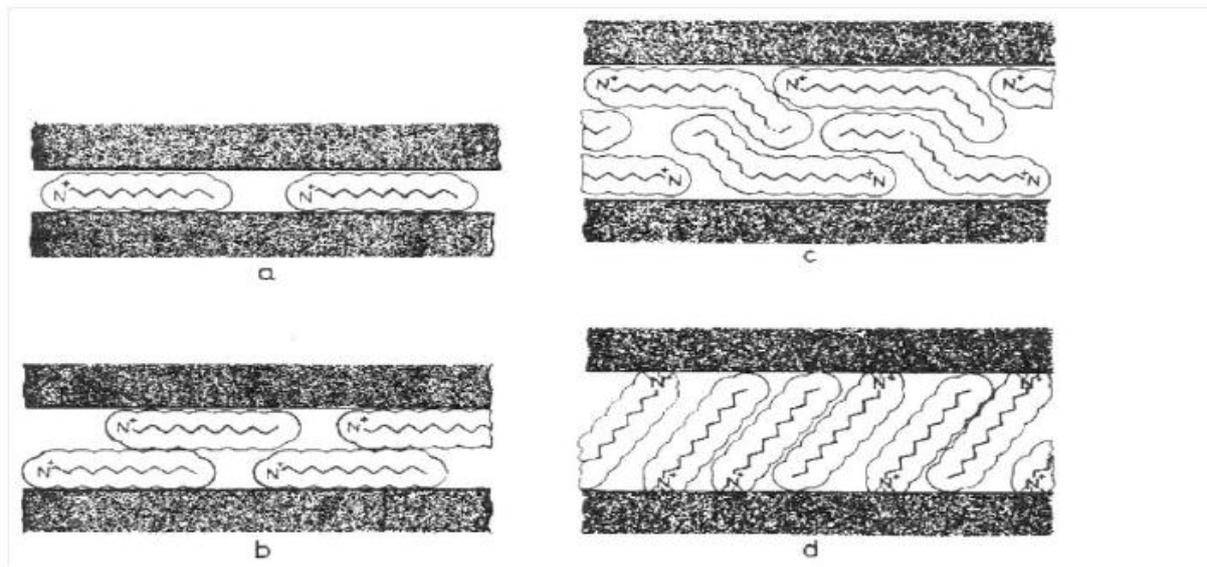
- Dans le cas d'un ion alkylammonium possédant une fonction réactive, l'ion modifiant peut établir une liaison covalente avec la matrice. On utilise ce procédé pour initier la réaction de polymérisation au sein de l'espace interfoliaire (fonction styrène réactive lors de la polymérisation du polystyrène [39] ou méthacrylate pour celle du PMMA [40] par exemple). On peut également utiliser ce procédé pour coupler la charge à la matrice lors de la polymérisation au sein des galeries d'un réseau en choisissant pour l'ion modifiant une fonction réactive vis à vis de l'un des monomères du réseau [41].

#### **d. Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets**

Il n'est pas aisé de maîtriser la structure obtenue après la modification organophile, car les chaînes peuvent adopter différentes conformations au sein des galeries [42,43]. Le type d'arrangement obtenu dans les galeries est fortement dépendant de la concentration initiale en alkylammonium par rapport à la CEC de la montmorillonite. En effet, l'adsorption de la première couche d'ions à la surface est liée au processus d'échange cationique, mais les couches adsorbées par la suite sont liées à la première par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals et suivent des lois d'adsorption classiques. Lagaly et al. [42] décrivent les conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets. Selon la longueur de la chaîne carbonée et le déficit de charges du feuillet, ils peuvent s'organiser en monocouches (figure I.7a), en bicouches (figure I.7b), suivant un arrangement pseudotrimoléculaire (figure I.7c) ou de type paraffinique (figure I.7d).

On parle de monocouche inter-digitée lorsque les ions adsorbés à la surface d'un feuillet couvrent moins de la moitié de la surface de celui-ci. Dans ce cas, les ions substitués de deux feuillets adjacents se situent dans le même plan et se confondent en une monocouche organique. Cette structure est caractérisée par une distance interfoliaire d'environ 14 Angströms et est observée pour des ions modifiants dont la chaîne carbonée possède moins de dix groupements méthylène. Lorsque la surface couverte par les ions est supérieure à la moitié de la surface du feuillet, les ions alkylammonium de deux feuillets en vis à vis s'organisent en bicouche. La distance interfoliaire est alors d'environ 18 Angströms. Cet incrément de 0,4 nm correspond à "l'épaisseur" des groupements méthylène de la chaîne alkyle. Si les ions alkyl-ammonium substitués possèdent de longues chaînes carbonées, pour des raisons d'encombrement stérique, ces chaînes s'organisent dans un arrangement pseudotri- moléculaire. La distance interfoliaire est dans ce cas d'environ 22 Angströms. Enfin, on parle d'arrangement de type paraffinique lorsque la quantité d'ions adsorbés est importante et que l'encombrement stérique (lié à la longueur de la chaîne et à la présence de

groupements ou de molécules interagissant avec la surface du feuillet) entraîne un redressement des chaînes carbonées. La distance entre feuillets varie alors selon la longueur de la chaîne carbonée et l'angle d'inclinaison des chaînes par rapport à la surface du feuillet.



**Figure I.7 :** Représentation des différentes conformations des ions alkylammonium au sein de la galerie interfoliaire : a) monocouche, b) bicouche, c) arrangement pseudotrimoléculaire et d) arrangement paraffinique, d'après Lagaly [42]

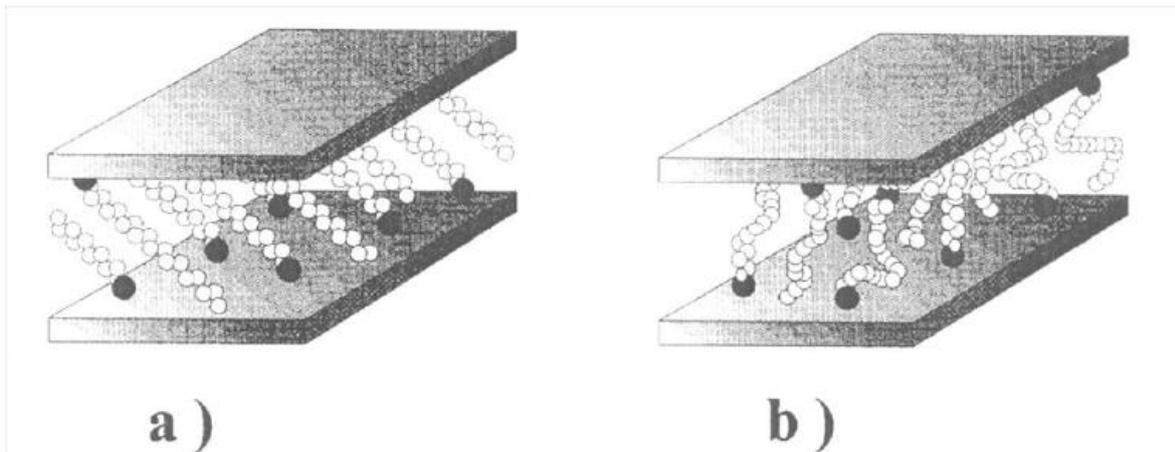
Cet arrangement est stabilisé par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals. Concernant les arrangements en mono-, bi-, ou tri-couche, les interactions ioniques (entre la tête polaire et la surface du feuillet) et les interactions spécifiques, entre les groupements fonctionnels de la chaîne (groupements polaires, noyaux aromatiques) et la surface du feuillet, sont prépondérantes. Ces différentes conformations dépendent de la structure chimique des ions alkylammonium mais également de leur concentration lors de l'échange cationique par rapport à la CEC de la montmorillonite.

Ainsi, Gherardi [44] décrit l'organisation d'ions alkylammonium (dont les chaînes carbonées possèdent plus de douze groupements méthylène) dans le cadre d'adsorptions supérieures à la CEC et ses conséquences sur l'organisation multi-échelle des montmorillonites en solution aqueuse. Elle constate que si la concentration initiale en ions est égale à la CEC de la montmorillonite, l'argile est totalement hydrophobe et flocule du fait des interactions entre chaînes carbonées. Les particules primaires sont alors composées de 7 à 8 feuillets. En revanche, lorsque la concentration est supérieure à la CEC de la montmorillonite (jusqu'à 1,5 fois la CEC), un réarrangement se produit dans les galeries conduisant à une organisation paraffinique qui donne une structure plus aérée. Les distances interfoliaires

augmentent jusqu'à 20 Angströms. Les particules primaires sont composées d'un nombre plus réduit de feuillets (4 à 5). De plus, avec un tel excès d'ions, une deuxième couche vient s'adsorber sur les surfaces extérieures des particules par des liaisons de Van der Waals [42, 45, 46]. Cette couche d'ions recombines à leur contre ion peut rendre un caractère hydrophile ou polaire à la surface des particules de montmorillonite et faciliter leur redispersion dans l'eau.

Enfin, pour des concentrations initiales en ions allant de 1.5 à 2 fois la CEC, la surface externe des agrégats est totalement recouverte par la seconde couche adsorbée et on constate une distribution des distances interfoliaires bimodale, centrée sur deux valeurs : 20 et 35 Angströms. La montmorillonite est alors quasiment délamérée (3 feuillets par particule).

Ce résultat indique une réorganisation partielle des ions au sein des galeries entraînant une structure interstratifiée. Cependant, les points de connexion interparticulaires et interagrégats sont persistants, c'est pourquoi les montmorillonites ainsi modifiées ne se dispersent pas dans l'eau [44].



**Figure I.8:** Différentes organisations des chaînes alkyle des ions modifiants au sein des galeries interfoliaires conduisant à la même distance interfoliaire : (a) les carbonnes sont tous en conformation trans, (b) les carbonnes présentent de nombreuses conformations gauche. D'après Vaia *et al.* [47]

Les interprétations et les propositions de conformations des chaînes faites par Lagaly utilisent uniquement des mesures de diffraction des rayons X et se basent sur l'hypothèse du cas idéal d'un arrangement des carbones de la chaîne alkyle en conformation trans. Vaia *et al.* [47] ont démontré en mesurant par spectrométrie infra-rouge les variations des longueurs d'ondes associées aux vibrations des groupements méthylène, que cette hypothèse n'était pas vérifiée. Ils relient la quantité de carbones en conformation gauche à l'état plus ou moins ordonné des chaînes alkyle au sein des galeries. Ainsi, les chaînes alkyles peuvent se trouver dans des états liquide, liquide cristal ou solide en fonction de la densité d'ions modifiants dans les galeries, de leur longueur de chaîne et de la température. Ils précisent que différents états peuvent conduire à des distances interfoliaires identiques, c'est pourquoi selon eux la déduction d'une structure de galeries à partir de la seule mesure de la distance interfolaire est abusive.

L'utilisation de la modélisation par dynamique moléculaire permet désormais de confirmer que l'organisation des chaînes dans les galeries est plus complexe que celle décrite par Lagaly dans les années 80. Les travaux de modélisation de Hackett *et al.* [43] ont montré que les chaînes alkylammonium présentaient dans les galeries une forte tendance à se coucher sur la surface des feuillets tant que la densité de matière dans la galerie reste faible. Les chaînes sont alors dans un état de mobilité proche de l'état liquide. L'augmentation de la longueur de chaîne et/ou de la densité de matière dans la galerie augmente le degré d'ordre jusqu'à ce que la distance interfolaire augmente, afin obtenir une structure plus stable énergétiquement.

Le passage d'une monocouche à une bicouche puis à un arrangement pseudotrimoléculaire se fait pas à pas en fonction de la densité de matière dans la galerie. Pospisil *et al.* [48] ont mis en évidence que l'augmentation de la concentration en ions alkylammonium lors de l'échange cationique permettait d'obtenir des distances interfoliaires plus importantes dues à l'obtention de structures paraffiniques dans les galeries. Ils calculent également l'énergie nécessaire à l'exfoliation de la montmorillonite en fonction de la structure de la galerie et concluent que les montmorillonites modifiées en grande quantité par des ions à longue chaîne carbonée peuvent être exfoliées plus facilement.

Même si l'état des chaînes alkyles dans les galeries interfoliaires est toujours sujet à de nombreuses recherches, il est communément admis que l'obtention, après l'échange cationique, d'une montmorillonite possédant une distance interfolaire et un taux d'ions

modifiants élevés va favoriser sa dispersion en milieu organique et sa capacité à être exfoliée par un polymère.

### **I.2.5.2. Greffage d'organosilanes**

Certains travaux réalisent la modification de silicates lamellaires par des organosilanes [49-51]. Toutefois, ce greffage chimique est très peu répandu pour modifier les argiles smectiques comme la montmorillonite. L'enjeu d'une telle modification est la création de liaisons covalentes entre l'organosilane et la charge. En effet, après hydrolyse, des organosilanes peuvent réagir avec les groupements hydroxyle de l'argile pour former des liaisons siloxane. Les groupements hydroxyle (silanols) les plus accessibles de la montmorillonite se situent sur les bords des feuillets. Ces groupements résultent de l'hydroxylation de liaisons rompues du cristal de l'aluminosilicate.

Lorsque l'organosilane ne possède qu'une chaîne carbonée sans groupement réactif, des liaisons de type Van der Waals avec la matrice polymère seront créées avec une éventuelle interdiffusion de cette chaîne alkyle de l'organosilane avec les chaînes macromoléculaires de la matrice.

En revanche, lorsque l'organosilane présente un groupement fonctionnel susceptible de réagir avec la matrice (ou avec ses monomères), il peut assurer un couplage covalent entre le silicate et le polymère à l'interface. Le greffage est souvent réalisé sur une argile préalablement modifiée par échange cationique. Dans les procédés de greffage, l'activation de la surface par un traitement acide ou par hydrolyse est une étape nécessaire pour obtenir une densité de greffage élevée [52,53].

La caractérisation de l'efficacité du greffage est généralement effectuée par spectroscopie infrarouge, résonance magnétique nucléaire du silicium ou par mesure de l'énergie de surface. Cependant, ces techniques ne permettent pas de savoir si le greffage s'est produit à l'intérieur ou à l'extérieur des galeries interfoliaires. En effet, l'accessibilité des groupements hydroxyle au sein des galeries et la possibilité de les faire réagir avec des organosilanes n'a pas encore été clairement prouvée [53].

### **I.2.5.3. Utilisation de polymères polaires ou d'ionomères composites (argile /polymère)**

Le principe de ces deux types de modification est le même. Il consiste à utiliser des interactions attractives entre le phyllosilicate et le polymère sans utiliser d'ions modifiants. Ces méthodes n'ont néanmoins été que peu développées dans la littérature en vue d'une introduction dans un autre polymère.

L'introduction d'un polymère polaire au sein des galeries de montmorillonite pourrait faciliter par la suite l'introduction d'un autre polymère avec lequel il serait miscible. Nous allons prendre l'exemple du Poly(oxyde d'éthylène) (ou PEO) mais d'autres polymères polaires ont été utilisés comme les poly(vinylpyrrolidone) (ou PVP), poly(alcool de vinyle) (ou PVA), polyacrylamide ou polylactide [54]. Le PEO, polymère fortement polaire, et hydrophile, s'adsorbe spontanément à la surface des feuillets en solution [55] comme à l'état fondu [56].

L'adsorption en solution est régie par le gain d'entropie, lié à la désorption des molécules d'eau, et est favorisée par une augmentation de la masse molaire du polymère [57, 44]. Les chaînes polymères se trouvent généralement en conformation complètement étendue dans les galeries (en raison des interactions qu'elles développent avec la surface du feuillet) et non pas sous forme de pelote statistique. Toute adsorption supplémentaire se fait par le biais de liaisons hydrogène entre chaînes polymères [57]. Il est difficile d'en intercaler une grande quantité par cette méthode puisque la présence du polymère dans les galeries entraîne une contraction des doubles couches électriques et la floculation de la montmorillonite. Les chaînes peuvent créer des contacts entre particules primaires entraînant l'agrégation des particules de montmorillonite [54]. Une autre voie est l'introduction du polymère à l'état fondu. Ainsi, Shen *et al.* [58] ont réussi à intercaler du PEO (masse moléculaire  $4 \cdot 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) à l'état fondu et à obtenir les mêmes dimensions de galerie et conformations du polymère que par une intercalation en solution. Ils n'ont cependant pas réussi à insérer plus d'une chaîne de polymère entre les feuillets. Dans aucun de ces travaux, où l'intercalation de polymères polaires a été réalisée avec succès, les composites obtenus n'ont été ensuite dispersés dans une matrice polymère.

Les ionomères ont également été peu utilisés pour compatibiliser la montmorillonite. Néanmoins, on peut citer les travaux de Biasci *et al.* [40] qui ont fait polymériser des monomères méthylméthacrylate avec des sels d'ammonium quaternaires porteurs de fonctions acrylate. Cette réaction permet de synthétiser un poly(méthylméthacrylate) porteur de groupements ammonium et de l'introduire dans les galeries interfoliaires de la montmorillonite gonflée par un mélange eau/acétonitrile. Elle a conduit à l'obtention de nanocomposites intercalés à partir d'une montmorillonite sodique. Le même principe a été utilisé par Hoffmann *et al.* [59] qui ont modifié une argile de synthèse par échange cationique avec du polystyrène fonctionnalisé ammonium. Cette charge organophile a ensuite été incorporée dans du polystyrène par intercalation directe de polymère fondu et a permis d'obtenir des nanocomposites exfoliés. Ces méthodes restent cependant marginales, car

coûteuses et difficilement reproductibles à grande échelle, pour la compatibilisation des argiles en vue de leur introduction dans des polymères.

#### **I.2.5.4. Utilisation de copolymères à blocs**

Il est possible, afin de compatibiliser la charge et la matrice, d'utiliser des copolymères à blocs comme l'ont fait Fischer et al. [60]. En effet, si ces copolymères possèdent à la fois une extrémité ou partie de chaîne "compatible" avec l'argile (PEO, Poly[acide méthacrylique], ou poly[2-vinylpyridine] par exemple) et un autre compatible avec la matrice, il est possible d'améliorer la dispersion des feuillets au sein de la matrice. Fischer et al. Procèdent à une pré-intercalation du copolymère à bloc dans la montmorillonite sodique, grâce aux interactions attractives entre le bloc polaire et la montmorillonite. En adaptant le bloc lipophile à la matrice, il est possible d'obtenir des nanocomposites exfoliés lorsque cette charge organophile est dispersée dans le polymère par mélangeage dans l'extrudeuse. L'obtention d'une morphologie exfoliée dépend des masses de chaque bloc. Un bloc polaire court ( $M_w=1000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) combiné à un bloc lipophile plus long ( $M_w =3000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) permet d'obtenir de bons états de dispersion, sans utiliser d'ions alkylammonium. Cependant cette méthode de compatibilisation de l'argile avec la matrice reste très peu utilisée et relativement onéreuse.

Tous les moyens de compatibilisation présentés dans cette partie permettent une bonne dispersion de la montmorillonite au sein de la matrice. Notons encore que certains auteurs n'utilisent pas d'ions modifiants et se servent du pouvoir gonflant de la montmorillonite sodique dans l'eau pour réaliser de la polymérisation en émulsion. De tels essais ont été menés avec du PMMA [61], du polystyrène [62], de la polyaniline [63] et un réseau époxyde [64], mais ces différents essais n'ont conduit jusqu'à présent qu'à l'obtention de nanocomposites intercalés.

#### **I.2.6. Propriété des argiles :**

La structure des argiles donc par nature multi-échelle, et la compréhension du transport au sien d'un tel matériau nécessitent de prendre en compte ces caractéristiques. Un des aspects fondamentaux dans cet objectif, sur lequel nous reviendrons, est celui de la connectivité entre les différents types de porosité. Avant de présenter les phénomènes de transport dans les argiles compactées, saturées en eau, nous introduisons trois propriétés fondamentales des argiles gonflantes que sont les smectites : gonflement, échange ionique, et la présence des sites réactifs en bordure de feuillet.

### I.2.6.1. Gonflement

La propriété de gonfler en présence d'eau varie d'une famille argileuse à une autre. Les minéraux argileux *T-O* n'ont pas normalement de charges présentes sur la surface. La couche tétraédrique est totalement occupée par  $Si^{4+}$  et la couche octaédrique, quant à elle, est totalement occupée par  $Al^{3+}$  ou  $Mg^{2+}$ . S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une compensation par la substitution dans d'autres couches. Ainsi, la neutralité est toujours maintenue [65]. Cette propriété particulière rend les argiles *T-O* stables et leur structure, notamment la distance entre les feuillets, n'est pas affectée par la présence d'eau. Elles n'ont aucune capacité à gonfler et c'est précisément la raison pour laquelle l'on ne peut pas obtenir de nanocomposites à partir de cette famille d'argile, car les feuillets ne sont pas séparables. Dans le cas des minéraux argileux *T-O-T*, il existe deux groupes présentant les propriétés de gonflement, le groupe des vermiculites et celui des smectites (Figure I.6). Leurs propriétés de gonflement sont principalement gouvernées par le paramètre suivant [65] : la nature des cations compensateurs. Plus les cations compensateurs sont petits et peu chargés, plus le gonflement est important.

Le gonflement croît dans l'ordre des cations suivant :  $K^+ < Fe^{2+} < Ca^{2+} < Na^+ < Li^+$ . La localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets. Les feuillets à substitution octaédrique, comme les smectites par exemple, ont une charge nettement inférieure par rapport à la substitution tétraédrique, grâce à l'effet d'écran de la couche tétraédrique.

Ceci réduit les interactions entre les feuillets, donc l'eau peut facilement s'immiscer dans l'espace de ces derniers. Les charges d'origine tétraédrique comme les vermiculites sont plus fortes en surface car la substitution se localise près de la surface. Les interactions entre les feuillets sont donc plus fortes et gênent la pénétration des molécules d'eau.

La propriété de gonflement a un lien direct avec la CEC. Le gonflement passe tout d'abord par la présence des cations compensateurs, donc une valeur de CEC non nulle. Une valeur de CEC trop importante se traduit par une forte force d'attraction électrostatique qui limite le gonflement.

### **I.2.6.2. Réactivité**

Une dernière propriété importante pour la rétention des radionucléides est la présence de groupes silanols SiOH et aluminols Al(OH)<sub>2</sub> en bordure de feuillets provenant de la coupure des feuillets et de la saturation des liaisons rompues par dissociation de molécules d'eau. Selon le pH de la solution au contact de l'argile, ces sites sont susceptibles de perdre ou d'accepter des protons ce qui confère une charge positive ou négative aux bords des feuillets. En milieu acide, la plupart des argiles ne sont pas stables et se dissolvent. Par ailleurs, une argile en contact avec de l'eau pure conduit à un pH légèrement basique. Les argiles ont également des propriétés de catalyse acide, après activation thermique.

Les sites de bordures peuvent complexer les cations tels que les éléments de transitions [31] ou les actinides [66], ce qui participe à leur rétention par les argiles. Contrairement à l'échange ionique, la complexation des cations par les sites de bordures dépend de l'état de protonation des surfaces latérales des particules, donc du pH.

## **I.3. RAPPELS SUR LES POLYMERES P4VP**

### **I.3.1. Introduction**

Les polymères sont omniprésents dans notre environnement quotidien et ils représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux et organiques, grâce à leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées, leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels) et leur possibilité de recyclage [67].

L'univers de la chimie des polymères s'est développé à un niveau tel qu'il ouvre désormais d'immenses possibilités à la créativité des chimistes. Nous pouvons maintenant fabriquer sur mesure de nouvelles substances macromoléculaires qu'on caractérise par leur masse molaire, leur structure et leurs propriétés en phase ou en solution.

Les macromolécules sont le centre de grands intérêts scientifiques, économiques, industriels et autres. Le technicien trouve dans les matériaux polymères, naturels ou synthétiques, une grande variété de propriétés très utiles pour des applications pratiques mécaniques, thermiques, électriques, optiques, etc.... Ainsi, les chimistes développent des méthodes pour la synthèse de nouveaux polymères [68].

La macromolécule la plus simple est une séquence d'un nombre élevé de groupes chimiques liés entre eux dans une chaîne par des liaisons covalentes. Dans les chaînes macromoléculaires où tous les monomères sont identiques, la macromolécule est appelée homopolymère. Les chaînes composées de monomères différents sont appelées copolymères [69].

Dans le présent travail, les polymères utilisés sont les poly(4-vinylpyridine)(s) [P4VP]. Du point de vue fondamentale, les poly(4-vinylpyridine)(s) appartiennent à la famille des polymères vinyliques dont le squelette est semblable ou proche de celui du polystyrène. Les poly(4-vinylpyridine)(s) ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. La faible basicité de la pyridine en présence de cet atome rend possible diverses réactions sur les poly(vinylpyridine)(s) notamment celles avec les acides et les agents quaternisants.

### **I.3.2. Définition**

Le poly(4-vinylpyridine) est un polymère présentant de très grands intérêts de part le nombre important d'applications auxquelles il a donné lieu. Il présente de très bonnes propriétés mécaniques et filmogènes. Du point de vue chimique, c'est un très bon polymère complexant avec un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu.

Le P4VP est utilisé dans la rétention du cuivre [70], dans la fabrication des membranes [71] et pour la préparation des microgels [72]. La stabilité des dispersions de ces microgels trouve son origine principalement à partir des groupes pyridiniums se trouvant à la surface [73]. La 4-vinylpyridine a la possibilité de faire des coordinations avec les ions métalliques [6, 8, 74].

Les effets réalisés sur la quaternisation des poly(4-vinylpyridine) sont nombreux, En effet la modification chimique des polymères naturels ou synthétiques est un volet important de la chimie macromoléculaire pour obtenir des structures nouvelles, complexes et variables, la modification de ces polymères par greffage de nouveaux substituants introduit de nouvelles propriétés chimiques dans ces macromolécules.

Dans ce chapitre, notre objectif principal est de synthétiser et de caractériser de nouveaux copolymères à base de P4VP et d'alkyle C8 bromé à différents pourcentages de quaternisation nommé poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium),(P4VP-C<sub>8</sub>Br).

### **I.3.3. Polymérisations des vinylpyridines**

Les vinylpyridines peuvent subir deux types de polymérisations entre autre, la polymérisation radicalaire et la polymérisation anionique. En polymérisation radicalaire, la polymérisabilité du 4-vinylpyridine est similaire à celle du styrène.

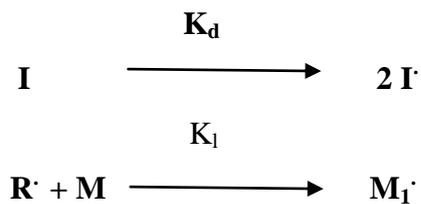
La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques est une réaction en chaîne. Elle est amorcée par une espèce réactive R\* produite à partir d'un composé I appelé initiateur Cette espèce réactive est un radical libre pour la polymérisation radicalaire. Il se fixe sur une molécule de monomère au niveau de la liaison C = C pour former un nouveau radical. Ce processus se répète et permet l'addition successive de nombreuses molécules de monomères sur la chaîne radicalaire en croissance.

Ceci constitue la phase de propagation. A un moment donné, la croissance de la chaîne se termine par disparition du centre réactif radicalaire.

### I.3.3.1. Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire comporte trois étapes classiques: l'amorçage, la propagation et la terminaison.

*i. Etape d'amorçage:* Dans cette étape initiale, nous assistons à la formation du radical par dissociation de l'initiateur et la réaction de ces radicaux avec les premiers monomères. Ces deux étapes sont estimées par les deux constantes de vitesse respectivement  $k_d$  et  $k_1$ .



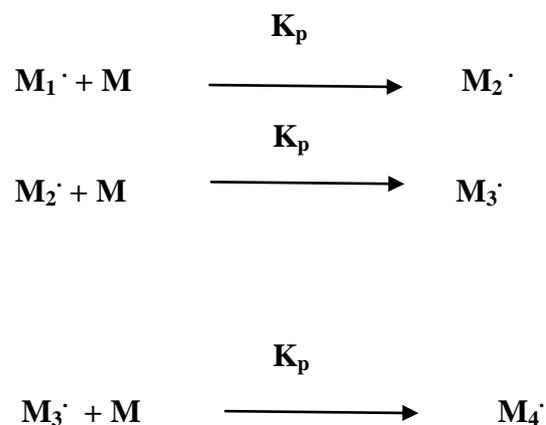
Où

M: monomère

$K_d$ : constante de vitesse de dissociation homolytique de l'initiateur

$K_1$ : constante de vitesse de l'attaque des R. aux premiers monomères.

*ii. Etape de propagation:* La propagation constitue l'étape de croissance des radicaux monomères chaque addition de monomère crée un nouveau radical de même nature que le précédent, mais dont la taille est plus grande puisqu'il possède une unité monomère de plus. Les additions successives peuvent être représentées par:

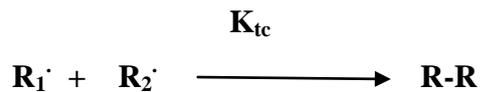


Et plus généralement par



Où  $K_p$  est la constante de vitesse de propagation.

*iii. Etape de terminaison:* La terminaison se produit par la disparition des radicaux par recombinaison ou par réactions de dismutations bimoléculaires.



Où  $K_{tc}$ : constante de vitesse de terminaison par recombinaison.

La dismutation consiste en un transfert d'un atome hydrogène situé en b du centre radicalaire sur un autre radical. Ceci engendre la formation de deux molécules de polymère, l'une saturée et l'autre portant une insaturation terminale.

### **I.3.3.2. Polymérisation anionique ou par coordination**

Les vinylpyridines (VP) se polymérisent par voie anionique. Ils se polymérisent également par coordination. Si la position de l'atome d'azote dans le cycle des VP est sans influence sur la technique anionique, elle devient un facteur déterminant l'efficacité de la technique de coordination. En effet, la position de l'azote dans la 2VP favorise la polymérisation par coordination en présence des métaux tels que le magnésium, le béryllium et le lithium. La polymérisation du 4-vinylpyridine par cette technique est très difficile à cause de l'éloignement des atomes d'azote du groupe vinyle induisant une très faible coordination des métaux par le monomère 4VP [75].

### **I.3.3.3. Copolymérisation**

Les copolymères greffés et les copolymères en blocs du vinylpyridine sont d'importants agents émulsifiants [76], des thermoplastiques [77] et des membranes [78]. Les copolymères en block sont généralement préparés par addition séquentielle des monomères aux initiateurs anioniques. La 4-vinylpyridine se copolymérise avec un grand nombre de monomères vinyliques non acides.

La 4VP peut être utilisé dans la synthèse des copolymères; citons poly(4-vinylpyridine) et polyacrylamide [79] et le bloc copolymères poly(N-isopropylacrylamide-block-(4-vinylpyridine)), ce dernier a un comportement hydrophile et une étroite polydispersité [80].

#### **I.3.3.4. Formation des complexes**

La 4-vinylpyridine est un bon donneur d'électrons. Il forme facilement des liaisons de coordination avec les métaux [74]. Les complexes sont généralement insolubles et infusibles lorsque plus de deux groupes pyridines sont attachés à l'atome de métal. Les liaisons par coordination réticulent le polymère par la formation d'un réseau macromoléculaire.

#### **I.3.3.5. Polymères stéréoréguliers**

La polymérisation radicalaire du 4VP fournit exclusivement des polymères P4VP atactiques [81]. La formation de liaisons par interactions intermoléculaires dans le cas des 4VP est plus importante que celle du 2VP [82].

#### **I.3.3.6. Polymérisation spontanée**

La polymérisation spontanée des sels de vinylpyridinium N-alkylé a fait l'objet de nombreuses études [83, 84]. Elle fournit des polymères 100 % quaternisés quelques soient les concentrations en 4VP utilisées.

### **I.3.4. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly(4-vinylpyridine)**

Les vinylpyridines se polymérisent en présence des acides [85, 86]. La structure des polymères chargés dépend des conditions de la polymérisation. Nous pouvons modifier les propriétés des P4VP par greffage de nombreux substituants.

La quaternisation de la pyridine, des pyridines substituées et des polyvinylpyridines (PVP) [83, 84, 87] par des halogénures d'alkyles, a fait l'objet de nombreuses études.

Les premiers essais menés par Strauss et al [88, 89] sur la quaternisation du poly(2-vinylpyridine) par le 1-bromododécane conduisent à un taux de conversion faible (33,7% dans le nitroéthane pendant 15 jours à 80°C). Avec le poly(4-vinylpyridine), le taux de conversion augmente légèrement (46,4%) preuve d'un certain effet stérique sur la réaction. Sur le même polymère, Boucher et al ont étudié l'effet du milieu réactionnel en opérant dans des solvants ayant des constantes diélectriques élevées comme le sulfolane [90]. Ils ont atteint ainsi une alkylation quasi-complète (95%) dans le cas d'un groupe n-propyle, greffon encore peu volumineux. En étendant la réaction à d'autres bromures d'alkyles et bromures d'arylalkyles,

ils en concluent que la diminution de réactivité serait due à un effet stérique et que l'importance de cet effet augmenterait avec la taille du réactif bromé.

Gramain et al [91] reprennent le problème et partent de l'hypothèse que la réaction de quaternisation du poly(4-vinylpyridine) suit une cinétique du deuxième ordre comme dans le cas de la pyridine. Il propose un modèle cinétique simple à deux paramètres  $k_0$  et  $\beta$ .  $k_0$  caractérise la réactivité nucléophile du groupe pyridyle et  $\beta$  prend en compte l'effet stérique lié à la taille et à la nature du réactif. Sur la base d'une trentaine de mesures de cinétiques avec des agents alkylants différents et à diverses températures, les auteurs ont pu ensuite établir des corrélations entre ces deux paramètres et le taux d'alkylation.

Le solvant de quaternisation a également un effet très important sur la réaction et pour étudier ce paramètre Gramain et al ont utilisé plusieurs solvants tels que : le diméthylformamide, le nitrométhane, le carbonate de propylène, le 2,4 diméthylsulfolane et le sulfolane. Le sulfolane qui a la constante diélectrique la plus élevée, donne le plus fort taux de conversion (40,5% avec le 1-bromobutane). De plus, les solvants cités précédemment montrent un phénomène de ralentissement de la quaternisation après 20 à 30% de conversion. Sur la base de cette observation Gramain et al. mettent alors en évidence l'influence de la nature du solvant sur les conformations prises par le polymère en solution et par la suite sur le taux de conversion en ajoutant des quantités progressives du méthanol au mélange réactionnel à base de sulfolane [92]. L'addition de ce solvant provoque à partir d'une teneur de 10% la disparition des associations globulaires denses formées en présence du sulfolane. Le méthanol diminue les interactions intermoléculaires facilitant ainsi la diffusion de l'agent alkylant dans la structure macromoléculaire. Cet effet explique l'accélération de la quaternisation dans le méthanol.

En conclusion ce travail montre que la réaction de quaternisation est gouvernée par l'effet stérique de l'agent alkylant et la conformation du polymère en solution. Plus récemment, Fischer et al. [93] synthétisent par polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) des polymères diblocs, un des blocs étant le poly(4-vinylpyridine). Pour obtenir des polymères amphiphiles, ils quaternisent ensuite les motifs répétitifs de ce bloc par une chaîne alkyle en C16. En opérant la réaction dans l'éthanol pendant 48 heures à 65°C, on obtient un taux d'alkylation quasi quantitatif. D'autres travaux de Mansri et al. [94] étudie la quaternisation des copolymère poly(4-vinylpyridine) par des chaîne alkyle C16 dans l'éthanol pendant 720 heures à 70°C. Ces travaux montre qu'on peut atteindre un taux élevé de quaternisation atteint 75%.

### **I.3.5. Influence de la position de l'atome d'azote sur la cinétique de la quaternisation des PVP**

Loucheux et al. [95] ont étudié la cinétique de quaternisation des PVP par des alkyles bromés et les ont comparés à la cinétique des monomères correspondants. Les réactions de quaternisation des petites molécules A', B' et C' dans le sulfolane suivent toutes une cinétique du second ordre jusqu'à conversion complète, mais elles ont des constantes de vitesse différentes.

Le groupe éthyle ou méthyle ne favorise la basicité de l'azote que si ce dernier est placé en position ortho ou para. La faible réactivité de la molécule ne peut être expliquée que par les effets stériques.

Lors de la quaternisation du PVP, le monomère dont l'azote est en position para suit une cinétique d'ordre 2 plus longtemps que celui dont l'azote est en position méta. Lui-même suivant une cinétique d'ordre 2 plus longtemps que celui dont l'azote est en position ortho [95]. Il est constaté que plus l'amine n'est accessible, plus la plage de linéarité n'est importante.

## **I.4. RAPPELS SUR LES COMPOSITES POLYMERE/BENTONITE**

### **I.4.1. Définition**

Un matériau composite est selon Kelly [96], un matériau composé d'un agencement d'au moins deux phases distinctes. Cette définition très large, convient à n'importe quel matériau polyphasique quelle que soit la nature de chaque phase qui le compose (organique, céramique ou métallique) et quel que soit leur mode de cohésion. De sorte qu'un acier perlitique, un béton armé, ou une structure osseuse rentre tout aussi bien dans le cadre de cette définition. Kelly définit aussi les matériaux composites comme des matériaux dans lesquels au moins l'une des phases le constituant a une taille inférieure à une centaine de nanomètre.

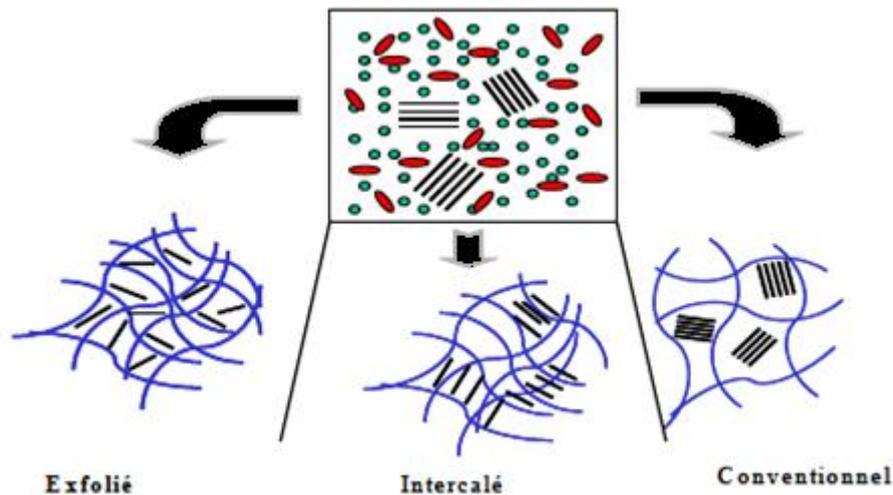
Sanchez et al. [97] définissent un matériau composite comme un matériau constitué d'au moins d'une phase organique et d'une phase inorganique, dans lequel au moins l'une de ces phases a une dimension comprise entre le dix et cent nanomètre. Il apparaît que le composite de Sanchez distingue deux types de matériaux, en fonction du mode d'arrangements entre les constituants

### **I.4.2. Synthèse des composites**

Cette partie de l'étude bibliographique a pour objectif de recenser les différentes méthodes utilisées dans la littérature pour mettre en œuvre des nanocomposites polymère/montmorillonite. L'idée d'incorporer de la montmorillonite dans des polymères est née au début des années 90 avec l'incorporation de montmorillonite dans des matrices polyamide 6-6 au centre de recherche de Toyota [98]. Étant donné le caractère fortement hydrophile de la montmorillonite, sa dispersion dans un polymère n'est pas aisée et l'état de dispersion de la charge dans la matrice donne naissance à trois catégories de nanocomposites :

- ✓ Les nanocomposites conventionnels, dans lesquels le polymère ne s'insère pas dans les galeries interfoliaires, et des agrégats de silicates agglomérés de l'ordre du micron sont dispersés dans la matrice. Dans ce cas, l'appellation nanocomposite est abusive.
- ✓ Les nanocomposites intercalés, dans lesquels la distance interfoliaire a été augmentée par l'insertion de polymère, mais où les feuillets restent face à face à des distances inférieures à 30 Angströms.
- ✓ Les nanocomposites exfoliés, dans lesquels les feuillets sont individualisés et totalement dispersés dans la matrice. Il convient de noter que ces termes ne décrivent que la dispersion des feuillets et ne tiennent pas compte de l'aspect

multi-échelle de la dispersion. Cette description un peu limitative de l'état de dispersion de la montmorillonite dans un polymère est schématisée sur la Figure I.9 [99].



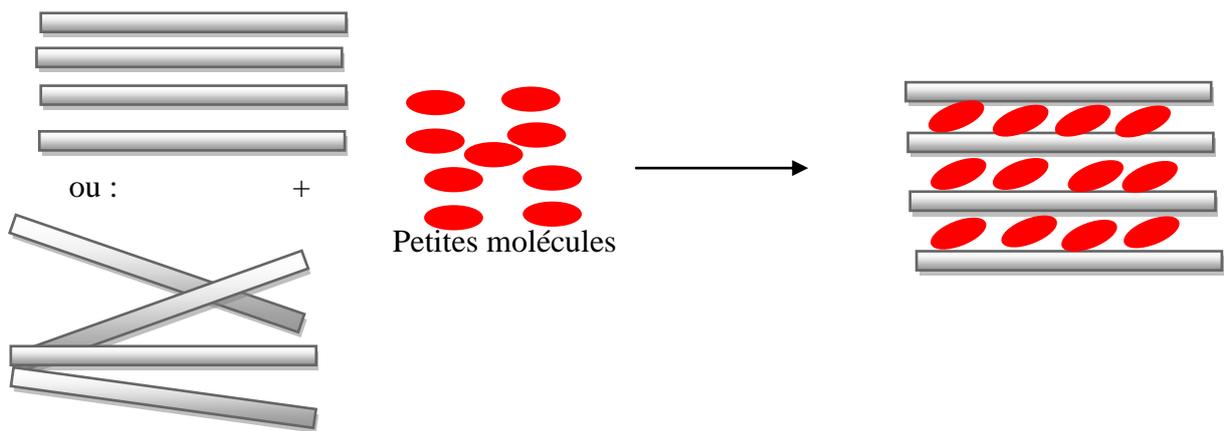
**Figure I.9.** Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile.

#### I.4.2.1. Synthèse par intercalation

Cette méthode de synthèse post création consiste en l'intercalation directe de molécules organiques de tailles variables, mais non chargées, entre les lamelles inorganiques déjà formées.

Pour atteindre cet objectif, la matrice inorganique est plongée dans un solvant organique. Le solvant pénètre alors dans l'espace interfolaire du phyllosilicate (entraînant l'apparition d'une suspension plus ou moins stable) si l'enthalpie de formation de l'interstratification est supérieure à l'entropie de dispersion des deux parties dans le solvant [100].

Cette condition dépend principalement de la nature des feuillettes inorganiques, ainsi que de la taille et la concentration des molécules organiques utilisées. Si cette condition est remplie, une évaporation lente de l'excès de solvant permet d'obtenir le composite (voir la figure I.10)



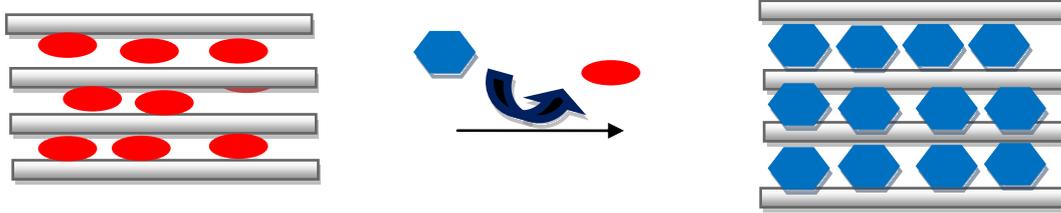
**Figure I.10.** Intercalation des petites molécules dans un phyllosilicates

Si le phyllosilicate étudié fait partie des smectites (voir classification des argiles.), et si le solvant est polaire, les feuillets pourront même complètement s'exfolier [101]. Bien que cette étape ne soit pas accessible qu'à peu de phyllosilicates et qu'il dépend aussi du solvant utilisé, il favorise néanmoins grandement l'adsorption des molécules organique à la surface des feuillets. Dès lors, l'évaporation lente d'une partie du solvant provoque le ré-empilement des feuillets dispersés donc la formation d'un composite interstratifiée (voir la figure I.10)

L'intercalation de molécules organiques de petite taille (alcools, ester, alkylamines, etc..) est facilement réalisable par cette méthode [102]. En effet, du fait de leur petite taille ces molécules organiques peuvent pénétrer facilement dans l'interfeuille. Elles sont alors stabilisées sur la surface chargée des phyllosilicates par liaison hydrogène. Les composites obtenus sont parfaitement interstratifiée, et leur distance basale varie en fonction de la taille de la molécule organique utilisée [103].

Avec les smectites, on peut réaliser de la même manière des composites interstratifiés avec des molécules organiques de grande staille [128]. En effet en tirant parti de leur propriété de dispersion en solvant polaire, il est possible de faire adsorber directement des polymères à leurs surfaces. Ce qui a été réalisé, par exemple, avec de la mortmorillonite et du polyvinylalcool (PVA) [103] et du polyoxyéthylène (PEO) [104].

Cependant, l'intercalation directe de molécules organiques volumineuses est plus délicate par cette méthode si les feuillets phylliteux ne peuvent s'exfolier, car leur pénétration dans l'espace interfoliaire est limitée par la capacité de gonflement intrinseque du phyllosilicate considéré (capacité qui dépend de la nature des feuillets qui le composent) [105]



**Figure I.11.** Intercalation par substitution hôte.

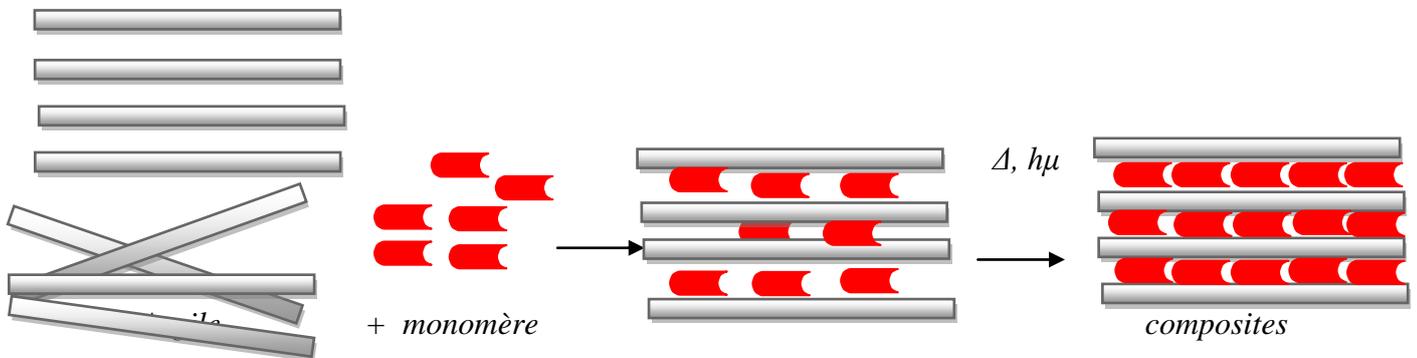
Toutefois, pour favoriser l'intercalation de molécules d'encombrement stérique important, on peut utiliser la méthode de "substitution d'hôte" [106, 55]. Cette méthode en deux étapes, consiste à écarter préalablement les feuillets par une molécule de petite taille "deter spacer", puis substituer le spacer par la molécule souhaitée. L'interfeuillet, déjà écarté, peut alors accommoder plus facilement la molécule volumineuse (figure I.11). Cette stratégie a par exemple permis d'insérer dans l'interfeuillet de la kaolinite de la p-nitroaniline et du vinyl-2-pyrrolidone par substitution d'acétate d'ammonium, ainsi que des polymères comme le polyéthylenglycol (PEG) ou le polyvinylpyrrolidone (PVP) par substitution avec respectivement, du DMSO et du méthanol alors que l'intercalation de ces deux espèces est impossible [107, 108].

#### **I.4.2.2. Synthèse par polymérisation *in-situ***

Bien que présentant les avantages d'être une méthode directe et d'être relativement simple à mettre en œuvre, l'intercalation peu opérante pour la synthèse des polymères /argile. Dans ce cas en effet, l'intercalation est limitée à la fois par la capacité de gonflement de la matrice inorganique [105] mais stérique du polymère lui-même. De sorte qu'il est très difficile d'intercaler des polymères de forts poids moléculaires [109]. Pour y remédier il faut employer une méthode post création alternative : la polymérisation *in situ*.

La polymérisation *in situ* a été la première méthode utilisée pour synthétiser des composites polymère-argile (ou nanocomposites) à base de polyamide 6. Elle consiste à mélanger intimement des molécules de monomères et des feuillets d'argile. Le principe de cette méthode est décrit sur la figure I.12 c'est une méthode de synthèse en deux étapes :

-La première étape consiste à intercaler le monomère dans l'interfeuillet du phyllosilicate. Cette étape peut être réalisée en utilisant une des stratégies d'intercalation développées précédemment (l'intercalation directe ou substitution hôte)



**Figure I.12:** Polymérisation in situ a des monomères dans un matériau inorganique lamellaire

-Une fois le monomère inséré dans l'espace interfoliaire, leur polymérisation est activée thermiquement, chimiquement, ou par traitement UV [109,110]. En contrôlant la concentration initiale en monomère et le degré de polymérisation, il est possible aussi d'obtenir des composites interstratifiés.

La difficulté est de maîtriser la polymérisation dans l'espace interfoliaire. La force motrice de la polymérisation *in situ* dépend de la polarité des molécules de monomère. Des travaux ont utilisés des agents modificateurs actifs pour favoriser l'intercalation des monomères [111, 112].

L'importante énergie de surface des argiles permet de fixer les molécules polaires de monomère, assurant ainsi le gonflement de l'argile. Au début de la polymérisation, la polarité globale des molécules intercalées diminue et déplace l'équilibre thermodynamique. Les molécules plus polaires sont attirées entre les feuillets d'argile. Cela permet de disperser l'argile et d'obtenir l'exfoliation [113]

### I.4.3. Les propriétés des composites polymère/argile

Les composites de type polymère/argile permettent d'améliorer un grand nombre de propriétés du polymère dans lequel ils sont dispersés.

Ainsi, l'argile va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi la stabilité thermique, le comportement au feu ou les propriétés barrières au gaz ou au liquide. L'amélioration de ces propriétés peut survenir même à des taux de conversion faibles. La

principale raison expliquant les propriétés améliorées des composites est la forte interaction inter-faciale entre la matrice polymère et les feuillets.

#### **I.4.3.1. Les propriétés mécaniques**

L'ajout d'argile à une matrice polymère va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier le module de Young et la contrainte à la rupture. En ce qui concerne le module de Young, l'exfoliation des feuillets est le facteur permettant cette amélioration.

Les feuillets intercalés ont une surface de contact feuille/polymère beaucoup plus faible que les feuillets exfoliés, ce qui les rend moins aptes à améliorer le module de Young. Ainsi, l'ajout d'argile à une matrice de type polyamide va permettre d'obtenir des morphologies exfoliées. Les modules de ces polyamides sont alors considérablement augmentés.

En revanche, le module d'un composite à base de polyméthylméthacrylate/argile, qui montre une structure plutôt intercalée, n'augmente que très peu. La contrainte à la rupture d'un matériau varie fortement selon la nature des interactions argile/matrice.

Pour les composites à base de polyamide, la contrainte à la rupture augmente en raison des fortes interactions argile/polymère. Pour un polymère apolaire comme le polypropylène (PP), la contrainte ne varie que très peu en raison d'un manque d'interaction interfaciale entre les feuillets de l'argile et les chaînes de PP. Il est alors nécessaire d'ajouter un compatibilisant, typiquement du polypropylène greffé par l'anhydride maléique [114, 115]

#### **I.4.4. Applications**

Les propriétés particulières des nanocomposites polymères ont élargi l'utilisation des résines et des mélanges polymères en particulier ceux à base de polyphényles, styrènes, polyamides et polyesters:

Dans l'industrie automobile (réservoirs d'essence, pare-chocs et panneaux intérieurs et extérieurs);

Dans la construction (sections d'édifices et panneaux structurels);

Dans l'aérospatiale (panneaux ignifuges et composants haute performance);

En électricité et électronique (composants électriques et cartes de circuits imprimés);

Dans l'emballage alimentaire (contenants et pellicules).

La technologie humaine a profité les propriétés de ces minéraux dans des domaines aussi divers que la papeterie, les céramiques, les forages pétroliers, la pharmacie et la parfumerie...etc.

## **I.5. CONCLUSION**

En conclusion, la montmorillonite peut permettre de valoriser tous les types de polymères en les renforçant ou en leur apportant des propriétés spécifiques.

Cette valorisation est étroitement liée à l'adhésion entre le polymère et la montmorillonite et à la qualité de sa dispersion dans le polymère.

Il a été possible de constater que les matériaux composites ont des propriétés parfois supérieures à celles des matériaux renforcés par des renforts traditionnels. Les avantages des matériaux composites utilisant des renforts lamellaires sont considérables, sur tout en ce qui concerne les propriétés mécaniques, hydrophobie et de perméabilité etc..... La recherche de matériaux composites (polymère/bentonite) en utilisant des argiles et des polymères ou des monomères peut avoir des résultats très intéressants ; il est important de continuer de proposer et d'étudier des nouvelles techniques de mise en œuvre de ce type de matériaux et en même temps de les caractériser non seulement par leurs propriétés hydrophobes mais aussi par leurs propriétés mécaniques finales, le suivi cinétique des réactions et des morphologies développées. Le présent projet de thèse se propose d'employer simultanément deux stratégies de renforcement,

- i) intercaler le polymère quaternisé dans la bentonite et lui conférer un caractère hydrophobe.
- ii) utiliser la polymérisation *in situ* du monomère 4-VP dans la bentonite pour avoir un composite poly(4-vinylpyridine)/bentonite. Ce travail propose aussi d'utiliser un agent pour augmenter la quantité du monomère intercalé.

## Références bibliographiques

1. J. A. Smith, P.R. Jaffe, C.T. Chiou, *Environ. Sci. Technol.* 24, 1167 (1990)
2. L. B. Paiva, A. R. Morales, F.R. Valenzuela Daz, *Appl. Clay Sci.* 42, 8 (2008)
3. Y. Xi, R.L. Frost, H. He, T. Klopogge, T. Bostrom, *Langmuir.* 21, 8675 (2005)
4. Y. Xi, R.L. Frost, H. He, *J. Col. Inter. Sci.* 305, 150 (2007)
5. M. Bacquet, B. Martel, M. Morcellet, K.I. Benabadji, K. Medjahed, A. Mansri, A.H. Meniai, M. Bencheikh Lehocine, *Mater. Lett.* 58, 455 (2004)
6. A. Mansri, K. I. Benabadji, J. Desbrières, J. François, *Desali.* 245, 95 (2009)
7. M. A. Zenasni, S. Benfarhi, A. Mansri, H. Benmehdi, B. Meroufel, J. Desbrieres, R. Dedriveres, *African Journal of Pure and Applied Chemistry.* 5(15). 486-493 (2011)
8. K. I. Benabadji, A. Mansri, *Desalination and Water Treatment* DOI: 10.1080/19443994.813893 (2013)
9. M. Cruz-Guzman, R. Celis, M.C. Hermosin, W.C. Koskinen, J. Cornejo, *J. Agric. Food Chem.* 53, 7502 (2005)
10. M. Borisover, N. Bukhanovsky, I. Lapides, S. Yariv, *Appl. Sur. Sci.* 256, 5539 (2010)
11. S. Changchaivong, S. Khaodhiar, *Appl. Clay. Sci.* 43, 317(2009)
12. White, *Principles and practice of soil science*, Published by Blackwell Science Third Edition (1997)
13. S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, "Minéralogie des argiles" Masson, Tomes 1 et 2, 184-189 (1982)
14. Luckham, P. F. and S. Rossi, *Adv. Colloi. Inter. Sci.* 82, 43 (1999)
15. S. Guggenheim, J. M. Adams, D. C. Bain, F. Bergaya, M. F. Brigatti, V. A. Drits, M. L. L. Formoso, E. Galan, T. Kogure, and H. Stanjek, *Clays and Clay Minerals* 54(6) pp. 761 – 772 (2006),
16. G. Pédro, Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665, 47 (1994)
17. H. Viallis-Terrisse, Thèse de doctorat. Bourgogne (2000)
18. O. M'bodj, N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin, *J. Colloi. Interf. Sci.* 273, 675-684 (2004)
19. J. D. G. Durán, M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo and F. Gonzalez-Caballero, *J. Colloi. Interf. Sci.* 229, 107-117 (2000)
20. E. Tombácz, M. Szekeres, *Appl. Clay Sci.* 27, 75-94 (2004)
21. L. Le Pluart, J. Duchet, H. Sautereau, P. Halley, J.-F. Gerard, *Appl. Clay Sci.* 25, 207-219 (2004)
22. C. H. Pons, F. Rousseaux, D. Tchoubar, *Clay Minerals.* 17, 327-338 (1982)

23. C. H. Pons, H. Ben Rhaïem, D. Tessier, C. Clinard, dans "Micromorphologie des sols, Proc. VII Int. Meet. Micromorphology". 37-42 (1987)
24. S. Laribi, J.M. Fleureau, J-L. Grossiord, N. Kbir-Arighuib, *Rheol. Acta* 44, 262-269 (2005)
25. J. Mering, *Trans. Farady Soc.*, 42B, 205-219 (1946)
26. O. Touret, C. H. Pons, D. Tessier and Y. Tardy, *Clay Minerals*. 25, 217–233 (1990)
27. N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi. *J. Appl. Polym. Sci.* 74, 3359-3364 (1999)
28. M. Alexandre, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng. Reports*. 28, 1-63( 2000)
29. J. G. Doh, I. Cho, *Polym. Bull.* 41, 511-518 (1998)
30. C.A.Wilkie, J. Zhu, F. Uhl, *Polymer preprints*. 42, 392 (2001)
31. P.F. Luckham, S. Rossi, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 82, 43-92 (1999)
32. T. Lan, P.D. Karivatna, Pinnavaia, *Chem. Mater.* 7, 2144-2150 (1995)
33. J.L. Mac Atee. *Am. Mineral.* 44, 1230-1236 (1959)
34. C. Zilg, R. Muelhaupt, J. Finter, *Macromol. Chem. Phys.* 200, 661-670 (1999)
35. C.T. Cowan, D. White, *T. Faraday Soc.* 54, 691-697(1958)
36. A. Patzko, I. Dekany, *Colloid Surface A*.71, 299-307(1993)
37. R.A. Rowland, E.J.Weiss, *Clay Clay Miner.*10, 460-468 (1963)
38. R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.* 5, 1694-1696 (1993)
39. M. Laus, M. Camerani, M. Lelli, K. Sparnacci, F. Sandrolini, O. Francescangeli, *J. Mat. Sci.*33, 2883-2888 (1998)
40. L. Biasci, M. Aglietto, G. Ruggeri, F. Ciardelli, *Polymer.* 35, 3296-3304 (1994)
41. C. Zilg, R. Thomann, R. Muelhaupt, J. Finter. *Adv. Mater.* 11, 49-52 (1999)
42. H. Favre, G. Lagaly, *Clay Miner.* 26, 19-32 (1991)
43. E. Hackett, E. Manias, E.P Giannelis, *J. Chem. Phys.*108, 7410-7415 (1998)
44. B. Gherardi, Thèse de doctorat. Orléans (1998)
45. G. Kahr, F.T. Madsen, *Appl. Clay Sci.* 9, 327-336 (1995)
46. W. Xie, Z. Gao, K. Liu, W.P. Pan, R.Vaia, D. Hunther, A. Singh, *Thermochim. Acta.* 367-368, 339-350 (2001)
47. R.A. Vaia, R.K.Teukolsky, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.* 6, 1017-1022 (1994)
48. M. Pospisil, P. Capcova, Z. Weiss, Z. Malac, J. Simonik, *J. Colloid. Interf. Sci.* 245, 126-132 (2001)
49. N. Negrete- Herrer, J. M. Letoffe, J. L. Putaux, *s. Langmuir.* 20, 1564-1571 (2004)
50. M. Park, I. K. Shim, E. Y Jung, *J. Phys. Chem. Solids.* 65, 499-501 (2004)
51. Y. Ke, J. Lu, X.Yi , J. Zhao , Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.* 78, 808-815 (2000)

52. J. Duchet, J. F. Gerard, J. P. Chapel, B. Chabert, J. Adhes. Sci. Technol. 14, 691-718 (2000)
53. H. He, J. Duchet, J. Galy. J. Colloidi. Interf. Sci. 288, 171-176 (2005)
54. G. Lagaly, Appl. Clay Sci. 15, 1-9 (1999)
55. N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara, J. Appl. Polym. Sci. 66, 573-581 (1997)
56. S. Zhiqui Shen, G.P. Simon, Y.B. Cheng, Journal of Australian Ceramic Society. 34, 1-6. (1998)
57. C. Breen, Appl. Clay. Sci. 15, 187-219 (1999)
58. Z. Shen, G.P. Simon, Y.B. Cheng, Polymer. 43, 4251-4260 (2002)
59. B. Hoffmann, C. Dietrich, R. Thomann, C. Friedrich, R. Muelhaupt, Macromol. Rapid. Comm. 21, 57-64 (2000)
60. H.R. Fischer, L.H. Gielgens, T.P.M. Koster, Acta. Polym. 50, 122-126 (1999)
61. D.C. Lee, L.W. Jang, J. Appl. Polym. Sci. 61, 1117-1122 (1996)
62. M. W. Noh, D. C. Lee, Polym. Bull. 42, 619-626 (1999)
63. Q. Wu, Z. Xue, Z. Qi, F. Wang, Polymer. 41, 2029-2032 (2000)
64. D.C. Lee, L.W. Jang, J. Appl. Polym. Sci. 68, 1997-2005 (1998)
65. D.M. Moore, R.C. Reynolds, X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2nd edition, Oxford University Press, (1997)
66. T. J. Pinnavaia, T. Lan, P.D. Karivatna, Z. Wang, H. Shi, ACS Polymeric Materials: Science and Engineering. 74, 117-118 (1996)
67. V. Massardier, C. R. Chimie 5. 507-512 (2002)
68. S. Rey, P. Lalanne, F. Cansell, T. Tassaing, M. Besnard, J. of Supercritical Fluids. 19, 199 (2001)
69. Alan D. McNaught, Andrew Wilkinson, IUPAC Recommendations, 2<sup>e</sup> éd. (1997).
70. I. Benabadi, E. Choukchou-Braham, L. Tennouga, M.F. Guimon, J. Francois, A. Mansri, Phys. Chem. News. 21, 30-33 (2005)
71. J. Kerres, U. Andreas, F. Meier, T. Haring, Solid. State. Ionics. 125, 243 (1999)
72. Q.D. Chen, S. Xinghai, H.C. Gao, Colloids and surfaces A. physic. Chem. Eng. Aspects. 275, 45 (2006).
73. Q.D. Chen, X.H. Shen, H.C. Gao, Chin. J. Polym. Sci. 23, 635 (2005)
74. S. Malynych, I. Luzinov, G. Chumanov, J. Phys. Chem. B106, 1280 (2002)
75. M. Tardi, D. Rouge, P. Sigwalt, Eur. Polym. J. 3, 85 (1967)
76. K. Ishizu, Y. Kashi, T. Fukotomi, T. Kakurai, Makromol. Chem. 183, 3099 (1982)
77. J.V. Crivello, J.L. Lee, D.A. Conlon, J. Polym. Sci. 24, 1251 (1986)

78. J. Ishizu, K. Inagaji, K. Bessho, T. Fukutomi, *Makromol. Chem.* 185, 1169 (1984)
79. A. Mansri\*, L. Tennouga, B. Bouras , *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (1) 37-42 (2014)
80. Y. Xu, L. Shi, R. Ma, W. Zhang, Y. An, X.X. Zhu, *Polymer.* xx:1(2007)
81. R. Matsuzaki, T. Kanai, T. Matsubara, T. Kanai, *J. Polym. Sci.* 15, 1573 (1977)
82. S. Tazuke, S. Okamura, *J. Polymer. Sci.* 5(A-1), 1083 (1967)
83. K. Benmansour, K. Medjahed, L. Tennouga, A. Mansri, *Europ. Polym. J.* 39, 1443-1449 (2003)
84. A. Chetouani, K. Medjahed, K. E. Sid Lakhdar, B. Hammouti, M. Benkaddour, A. Mansri, *Corro. Sci.* 46, 2421-2430 (2004)
85. T. I. Patrikeeva, T. E. Nechaeva, M. I. Mustafaev, V. A. Kabanov, V. A. Kargin, *Vysokomolekul. Soedin.* A9, 332 (1967)
86. V. A. Kabanov, K.V. Aliev, V.A. Kargin, *Vysokomolekul. Soedin.* A10, 1618 (1968)
87. E. Choukchou-Braham, Z. Djamaà, A. Mansri, *J. Macro.Scie, Part A: Pure and Applied Chemistry.* 49, 1084-1091(2013)
88. U. P. Strauss, E.G. Jackson, *J. Polym. Sc.* 6, 649-659 (1951)
89. U. P. Strauss, S.J Assony, E. G. Jackson, L. H. Layton, *J. Polym. Sc.* 9, 509- 518 (1952)
90. E. A. Boucher, J. A. Groves, C. Mollett, P. W. Fletcher, *J. Chem. Soc.* 73, 1629-1635 (1977)
91. Y. Frere, P. Gramain, *Macro.* 25, 3184- 3189 (1992)
92. C. Chovino, P. Gramain, *Macro.* 31, 7111-7114 (1998)
93. A. Fischer, A. Brembilla, P. Lochon, *Polymer.* 42, 1441-1448 (2001)
94. A. Mansri, S. Belkaid, *Desalination and Water Treatment*, Doi :10.1080/19443994.883191 (2014).
95. J. Morcellet, C. Loucheux, *Makromol. Chem.* 176, 315 (1975)
96. Kelly, *Concise encyclopaedia of composite materials*: New York (1994)
97. Sanchez et Ribot, *Design of organic materials synthesized via sol-gel chemistry*, new journal of chemistry, 18, 1007(1994)
98. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi. *J. Mater. Res.*, 6, 1185-1189 (1993).
99. M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino, *Polymer layered silicate nanocomposites.* *Macromol. Mater. Eng.*, , 279, 1-9 (2000).
100. Vaia et Giannelis, *Macromolecules*, 30, 7990, (1997)
102. Caillere, Henin et Rutueau, *Miniralogie des argiles*, Tome 2 : Classification et nomenclature, 2eme Ed., Masson, (1982)
102. Teng, *Clay et Clay Minerals*, 30, 1 (1982)

103. Alexandre et Duboi, *Mater Sci. Eng.* 28, 1-63 (2000)
104. Ogata, Kawakage et ogihara, *J. Appl. Sci.*, 66, 576 (1997)
105. Ben Brahim, thèse de doctorat, Université d'Orléant, (1985)
106. Pinnavaia et Beall, *polymer-clay nanocomposites*, Wiley & Sons (1997)
107. Kamori, Sugahara et Kuroda, *Chem. Mater.*, 11, 3 (1999)
108. Tunney, Detellier, *Aluminosilicate nanocomposite material*. *Chem. Mater.*, 8, 927 (1996)
109. Sugahara, Satokawa, Kuroda et Kato, *clay & clay Minerals*, 36, 343 (1988)
110. Vaia and Giannelis, *MRS Bulletin*, 394-401 (2001)
111. Usuki, Kojima, Kawasumi et Okada, *Synthesis of nylon 6-clay hybrid*, *J. Mater. Res.*, 8, 1179 (1993)
112. Kojima, Usuki, Kawasumi, Okada, *J. of polym. Science, Par A: Polym. Chem.*, 31, 983 (1993)
113. X. Kornmann, *Synthesis, Characterisation of Thermoset-Clay Nanocomposites*, thèse de doctorat, Université des Technologies Lulea, (2001), P 14.
114. S. SolarSKI, *Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille*, P 92-94, (2006)
115. J. Solomon, S. Almusallam, F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj, P. Varadan, *Macromolecules*, 34, 1864–1872, (2001)

*CHAPITRE II :*  
*PRINCIPE ET TECHNIQUES*  
*EXPERIMENTALES*

## II.1. SPECTROSCOPIE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

### II.1.1. Principes et méthodes

La spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, décrite par son terme de spin nucléaire. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques.

Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du noyau, d'où l'existence d'un champ magnétique interne. Ce dernier peut s'ajouter au champ extérieur: c'est le phénomène de déblindage ou s'opposer au champ extérieur: c'est le phénomène de blindage ou d'écran. Plus le blindage est intense, plus le noyau doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement des pics de résonance vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage. L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du noyau. Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent à la même valeur du champ ; ils sont dits équivalents. Pour apprécier quantitativement le blindage que subit un proton, nous avons utilisé une référence. Nous utilisons par exemple le signal que donnent les protons du tétraméthylsilane - TMS –  $(\text{Si}(\text{CH}_3)_4)$  que nous introduisons en petite quantité (1 à 2 %) dans l'échantillon. Cet étalon interne présente de nombreux avantages: les 12 protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal. Il est utilisable en faible quantité car son signal est intense et sa résonance a lieu à champ plus fort que dans la plupart des cas donc son signal est bien séparé des autres et à l'extrême droite de l'enregistrement, il présente une grande inertie chimique vis-à-vis de la grande majorité des échantillons. Il est très volatil ( $T_{\text{eb}} = 20^\circ\text{C}$ ) et s'évapore facilement de l'échantillon. Pour un proton, l'écart entre la valeur du champ pour lequel il résonne et cette origine constitue son déplacement chimique par rapport au TMS. Cette différence peut être exprimée soit en unités de fréquences (Hertz) soit avec une grandeur sans unité appelée le déplacement chimique ( $\delta$ ) qui s'exprime en ppm (parties par million)[1]. Nous avons utilisé la RMN  $^1\text{H}$  pour la caractérisation de nos copolymères poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium).

### **II.1.2. Appareillage**

Pour la caractérisation des copolymères poly(bromure de N- octyle-4-vinylpyridinium) nous avons utilisé un spectromètre Bruker 300 MHz et un autre à 400 MHz.

## **II.2. ANALYSE DIFFERENTIELLE CALORIMETRIQUE (ADC):**

### **II.2.1.Principes et méthodes**

Cette technique principalement connue sous sa dénomination anglaise DSC (Differential Scanning Calorimetry) consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire pour maintenir un échantillon à la même température qu'une référence au cours d'un chauffage ou d'un refroidissement.

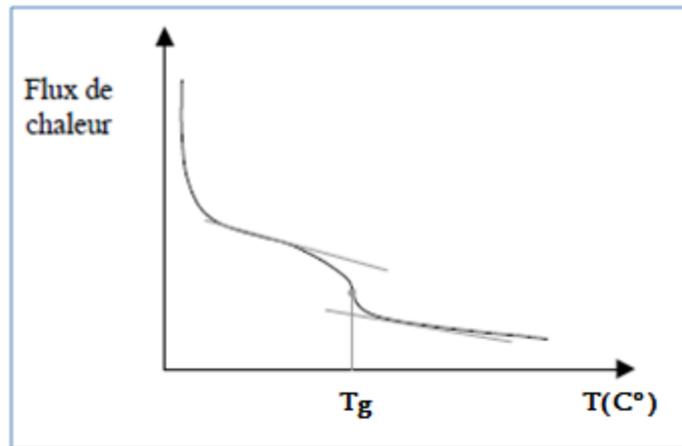
Expérimentalement l'échantillon et la référence sont placés chacun dans une coupelle placée sur une plaque thermoélectrique, elle-même placée dans le four dont la température est programmée. Sous l'emplacement des deux coupelles sont soudés deux thermocouples permettant l'enregistrement d'une tension  $Y$  proportionnelle à la différence de température  $\Delta T$  entre les deux coupelles.

### **II.2.2. Appareillage**

L'analyse enthalpique différentielle a été réalisée dans le but de déterminer les valeurs des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) des polymères synthétisés. L'appareil utilisé est un DSC 7 PERKIN ELMER piloté par un logiciel multitâche, PERKIN ELMER. 2 à 3 mg de polymère sous forme d'une poudre blanche sont pesés dans une cellule inox à joint caoutchouc. Les analyses sont alors effectuées, sous azote, en programmation de température allant de (-50 °C) à (+200 °C), associée à un gradient de 10 °C/min.

### **II.2.3. La température de transition vitreuse ( $T_g$ )**

Un polymère amorphe à l'état solide est caractérisé par sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ). A  $T < T_g$ , le polymère est dans un état vitreux caractérisé par l'absence de mouvement des segments de chaînes. Seules les vibrations des liaisons et les rotations des substituant de la chaîne principale peuvent se produire. A  $T = T_g$ , le polymère passe d'un état vitreux rigide à un état caoutchouteux caractérisé par des mouvements de segments de chaînes.



**Figure II.1 :** Représentation schématique d'une transition vitreuse mesurée par DSC.

L'insertion de groupements latéraux s'accompagne généralement d'une variation de la température de transition vitreuse dont les origines sont variées. Dans le cas d'un poly(styrène-co-chlorométhylstyrène), Rotello et *al.* [2] ont observé une augmentation de T<sub>g</sub> quand le taux de substitution des atomes de chlore des unités CMS par des entités anthracènes augmente.

Les auteurs attribuent cette croissance de la T<sub>g</sub> à une gêne stérique causée par la taille et la rigidité des groupements anthracène mais également à une cohésion interchaîne induite par des interactions π-π entre les groupes anthracène et les groupes phényle du PS.

## II.3. VISCOSIMETRIE

### II.3.1. Principes et méthodes

La viscosimétrie est considérée comme une méthode de caractérisation utilisée pour la détermination des masses moléculaires exigeant un calibrage par d'autres méthodes telles que l'osmométrie, la diffusion de la lumière ou l'ultracentrifugation (équilibre de la sédimentation). Elle reste parmi les procédés expérimentaux les plus utilisés dans la caractérisation des polymères à cause de la simplicité de sa mise en œuvre et de ses performances expérimentales. Généralement, deux types de viscosimètres sont utilisés :

- Le viscosimètre rotatif à comportement Newtonien
- Le viscosimètre à capillaire (type Ubbelohde utilisé dans notre présent travail) dont les données expérimentales sont souvent extrapolées à concentration nulle pour d'éventuelles interprétations supplémentaires.

### II.3.2. Détermination des masses moléculaires moyennes :

En chimie macromoléculaire l'application la plus importante et la plus ancienne de la viscosité est la détermination expérimentale des masses moléculaires des polymères. Lorsque l'échantillon est supposé isomoléculaire, la viscosité intrinsèque est donnée par la loi de Mark-Houwink [3] :

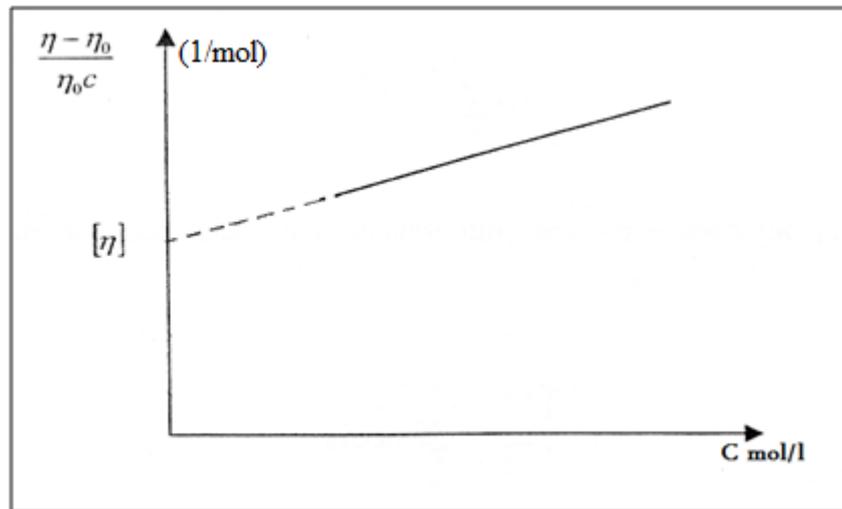
$$[\eta] = k' M_2^a \quad (\text{II.1})$$

Où  $k'$  et  $a$  sont des constantes pour un couple polymère-solvant à une température donnée, et  $a$  prend des valeurs comprises entre 0,5 et 1.

On en déduit :

$$\text{Log}[\eta] = \text{Log} k' + a \text{Log} M_2$$

et le tracé de la droite  $\text{Log} [\eta] = f(\text{Log} M_2)$  permet de déduire  $k'$  et  $a$ .



**Figure II.2 :** Exemple d'extrapolation à concentration nulle de la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration.

D'autre part le tracé de  $\eta_{sp}/C = (\eta - \eta_0) / (\eta_0 * C)$  pour des valeurs de  $C$  variables, et l'extrapolation pour  $C = 0$  donne la viscosité intrinsèque (figure II.2)

Lorsque l'on a affaire non plus à des fractions isomoléculaires mais à un système polymoléculaire, la viscosité intrinsèque moyenne  $[\eta]$  est égale à la somme des viscosités intrinsèques des fractions de degré de polymérisation  $i$ , affectées de leur masse relative

(II.2)

$$[\eta] = \sum_i \frac{m_i}{m} [\eta_i] = \frac{\sum_i m_i [\eta_i]}{\sum_i m_i}$$

comme :

(II.3)

$$[\eta_i] = k' M_i^a$$

$$[\eta] = \frac{\sum_i m_i k' M_i^a}{\sum_i m_i} \quad (II.4)$$

et comme

$$\sum_i m_i = \sum_i n_i M_i \quad (II.5)$$

on déduit l'expression suivante :

$$[\eta] = k' \frac{\sum_i n_i M_i^{1+a}}{\sum_i n_i M_i} \quad (II.6)$$

Si l'on définit une masse moléculaire moyenne viscosimétrique par l'expression suivante :

$$\overline{M}_v = \left[ \frac{\sum_i n_i M_i^{1+a}}{\sum_i n_i M_i} \right]^{1/a} \quad (II.7)$$

On a

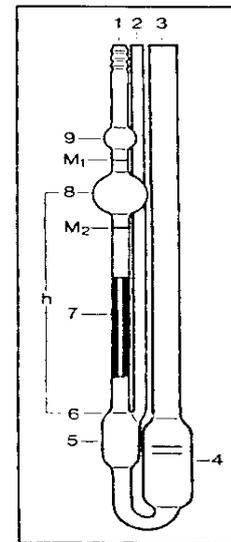
$$[\eta] = k' \overline{M}_v^a \quad (II.8)$$

Dans le cas où  $a = 1$ ,  $M_v = M_p$  et comme  $a$  est en général voisin de 0,7,  $M_v$  et  $M_p$  sont souvent assez voisines.

### II.3.3. Appareillage

- *Viscosimètre* : Les mesures viscosimétriques ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre capillaire type «Ubbelohde» AVS200 à mesure automatique du temps d'écoulement, thermostaté à  $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ , (figure II.3)

**Figure II.3.** viscosimètre capillaire type «Ubbelohde»



## II.4. CONDUCTIMETRIE

### II.4.1. Rappels théoriques

La conductivité électrique s'explique par le déplacement des ions en solution, sous l'effet d'un champ électrique. Dans les solutions ioniques, les anions et les cations participent au transport du courant électrique, c'est le transport par migration des ions. Le sens de déplacement des cations donne le sens du courant électrique, les anions se déplacent en sens contraire [4].

### II.4.2. Principe de fonctionnement d'un conductimètre

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On mesure la résistance  $R$  de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles et de même surface  $S$ , distantes d'une longueur  $l$ . Ces deux plaques sont des électrodes en platine recouvertes de noir de platine [5]. En imposant une différence de potentiel à ces électrodes, un courant électrique continu traverse la solution ionique. Sous l'action du champ électrique ainsi créé, les anions migrent vers l'anode et les cations vers la cathode. Il y a accumulation de charges électriques autour des électrodes (charges négatives autour de l'anode, charges positives autour de la cathode) ce qui va créer un champ électrique antagoniste qui s'oppose au mouvement initial des ions.

### II.4.3. Conductance et résistance

La résistance de la solution électrolytique piégée dans la cellule de mesure du conductimètre s'exprime en fonction de la surface des électrodes et de la distance qui les sépare par la relation :

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (\Omega) \quad (\text{II.9})$$

Le rapport est appelé constante de cellule et a pour unité  $\text{m}^{-1}$  ou en  $\text{cm}^{-1}$ .

$\rho$ : résistivité de la solution ( $\Omega \cdot \text{m}$ )

$\sigma$ : conductivité spécifique de la solution ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ou  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

La conductance électrique, G, est la mesure de l'aptitude d'un corps de forme et de dimensions connues à conduire le courant électrique.

$$G = \frac{1}{R} \frac{\sigma}{K} \quad (\Omega^{-1} \text{ ou } S)$$

Où R: résistance de la solution

K: constante de cellule conductivité de la solution

### II.4.4. Conductivité spécifique

Dans le cas d'un mono électrolyte en solution diluée, la conductivité spécifique  $\sigma$  est égale à la somme des conductivités de toutes les espèces ioniques présentes en solution :

$$100\sigma = \sum C_i \lambda_i$$

Où  $\lambda_i$  : conductivité molaire exprimée en ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

En première approximation, pour un polyélectrolyte en solution diluée et en absence de sel, on pourrait écrire en supposant un taux d'ionisation  $\alpha$  des charges égale à l'unité :

$$1000 \sigma = (Xc + Xp)C \quad \text{II.10}$$

Où

$\chi_c$ : conductivité molaire du contre-ion

$\chi_p$ : conductivité du polyion (par monomère charge)

C: concentration du polymère exprimée en 'moles d'unités monomères par litre).

L'équation (II.10) suppose que toute charge portée par le polymère contribue à la conductivité de la solution, tout comme un contre ion, et on néglige ainsi les effets liés à l'expansion de la chaîne.

#### **II.4.5. Appareillage**

La conductimétrie est une méthode de mesure qui renseigne directement sur la variation de mobilité des entités porteuses de charges au sein de la solution. Toutes nos mesures ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre type CD 75 TACUSSEL. Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de type CDC641T, de constante  $k = 0,805 \text{cm}^{-1}$ . Nous mesurons directement la conductivité spécifique ( $\chi$ ) du volume de la solution compris entre les deux plaques.

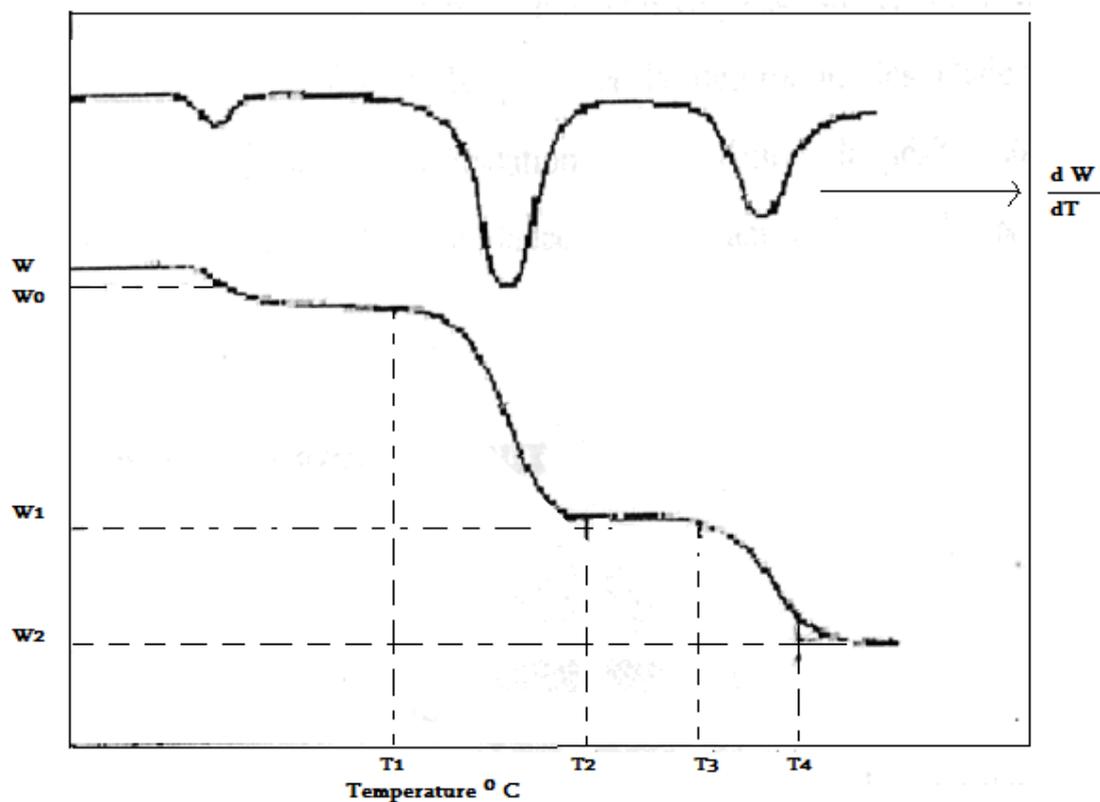
Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à  $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$  à l'aide d'un thermostat à circulation.

### **II.5. ANALYSE THERMOGRAVITRIQUE (ATG)**

#### **II.5.1.Principes et méthodes**

Généralement, l'analyse thermogravimétrique est une technique de mesure qui consiste en la mesure continue de la perte en poids de l'échantillon à des températures variables et contrôlées.

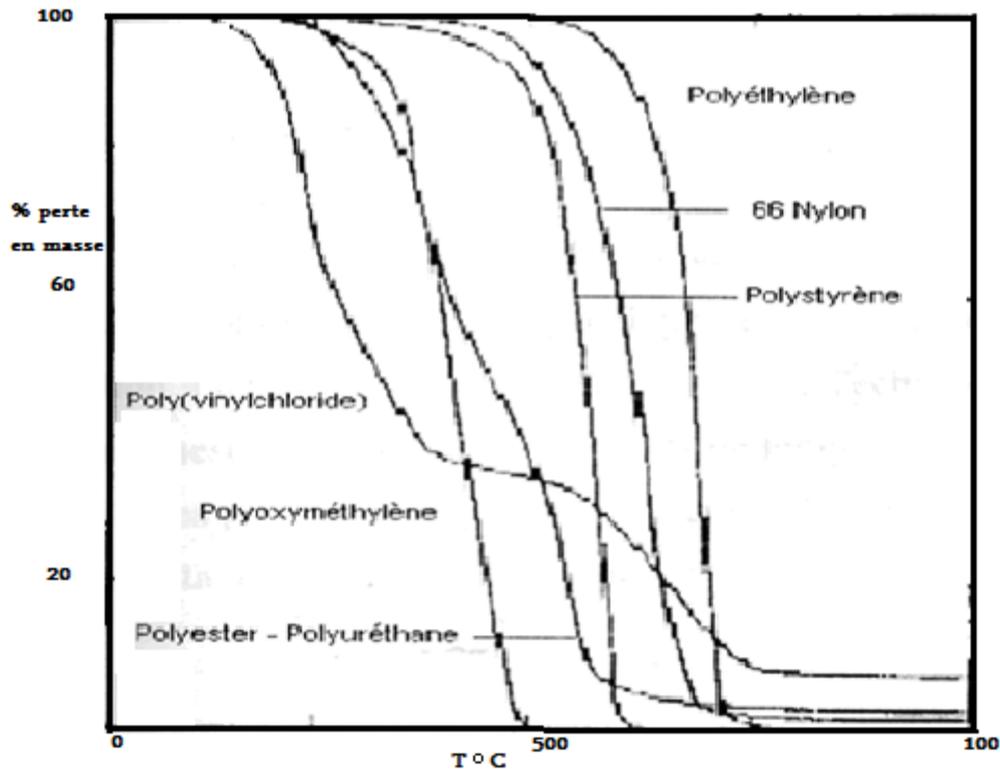
La perte en masse peut être également mesurée en fonction du temps à température constante. L'utilisation de l'analyse thermogravimétrique dans l'application des polymères se résume à l'étude de leurs décompositions et de leurs stabilités [6, 7]. Sur les thermogrammes typiques, la variation en poids est fonction de la température, une perte en poids initial, comme indiqué de  $W$  à  $W_0$ , résulte généralement de la désorption du solvant. Si elle se produit près de  $100^\circ\text{C}$ , elle ne peut être associée qu'à la perte de l'eau. Sur l'exemple de la figure, une décomposition importante se produit à  $T_1$  correspondant à la perte en poids ( $W_0 - W$ ). Entre  $T_2$  et  $T_3$ , une autre phase stable qui donne une autre décomposition plus importante. Quelques thermogrammes typiques sont indiqués sur la figure II.4.



**Figure II.4:** Thermogramme type ATG

Sur quelques thermogrammes, les phénomènes de décomposition sont presque identiques qu'il est difficile de choisir les températures appropriées.

Il est plus facile de le faire avec le tracé de la courbe différentielle : la vitesse de changement en poids par rapport à la température figure II.5.



**Figure II.5:** Thermogrammes de quelques polymères. Vitesse de Chauffage 10°C/min, sous hélium

L'analyse thermogravimétrique est idéale pour l'étude de la stabilité et de la décomposition sous air ou sous atmosphère inerte, en plus des phénomènes des réactions en phase solide, la détermination de l'humidité, les substances volatiles, l'adsorption et la désorption, les chaleurs latentes d'évaporation ou de sublimation, la dégradation par oxydation, la déshydratation et le phénomène d'hygroscopicité, mesure de l'importance de la vulcanisation dans les polymères de condensation.

### II.5.2. Appareillage.

L'identification des produits synthétisés a été faite par analyse thermogravimétrie ATG. Les mesures ont été effectuées sous air en utilisant un analyseur instruments Instrument: 2950 TGA V5.4A. Tous les tests ont été réalisés dans les mêmes conditions, avec une vitesse de chauffage de 10°C/mn dans un intervalle de 0 à 1000 °C.

## **II.6. LA SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORME DE FOURRIER (FTIR)**

### **II.6.1. Principes et méthodes**

La technique à Transformé de Fourier FTIR est un développement récent de la spectroscopie infrarouge bénéficiant des techniques informatiques modernes d'enregistrement et de traitement de grandes quantités de données. Elle s'est imposée comme méthode standard et a totalement supplanté sur le marché les appareils IR conventionnels.

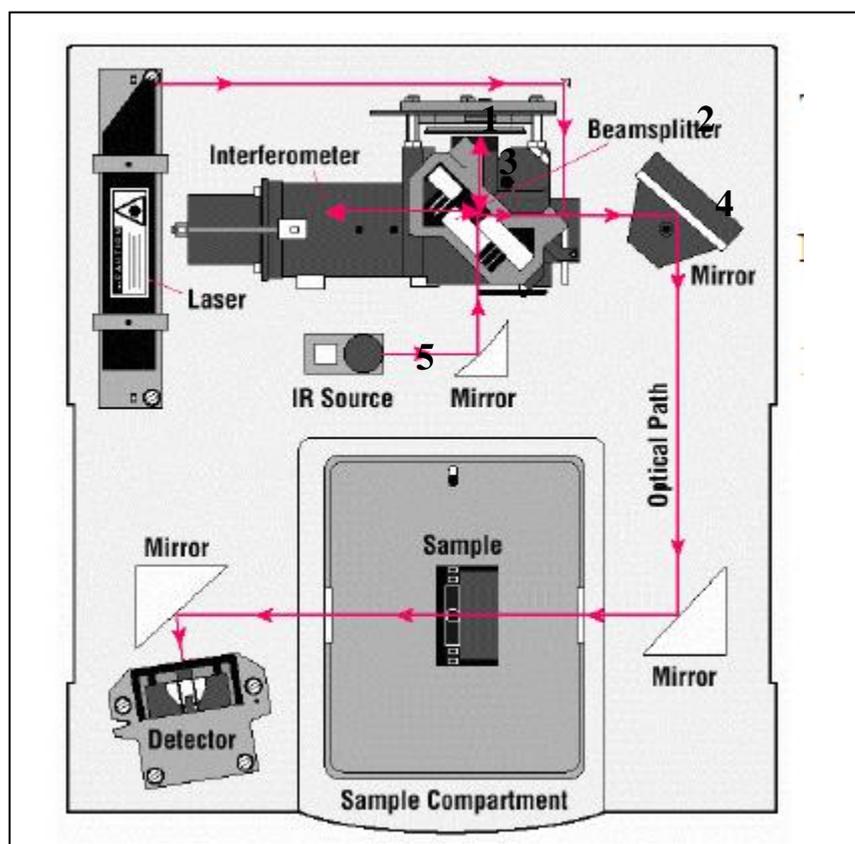
La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristique des liaisons chimique, d'effectuer l'analyse des fonctions chimique présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{cm}^{-1}$  et  $400\text{cm}^{-1}$  ( $2,5\text{-}25\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Par conséquent, un matériau de composition chimique et d'une structure donnée, lui correspond un ensemble de bandes d'adsorption caractéristique permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde et les intensités de d'adsorption, auxquelles le matériau adsorbe. La figure II.6 décrit le schéma d'un spectromètre a transformée de Fourier.

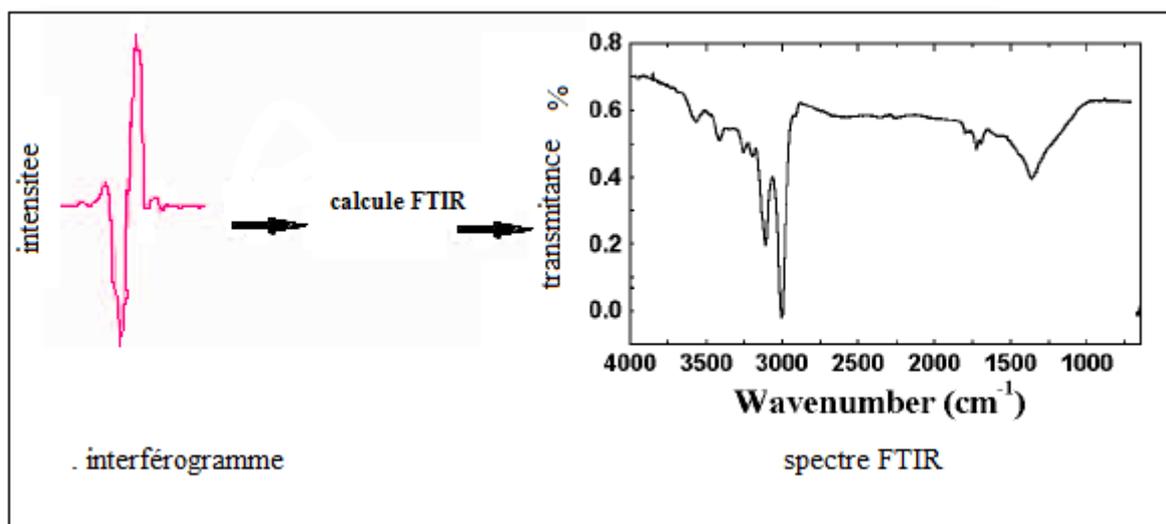
Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigée vers l'interféromètre de Michelson (réalisé en 1891), (figure II.6). Les radiations issues de la source rencontrent dans cet interféromètre une séparatrice (diviseur optique) formé d'un film de germanium déposée sur une lame de KBr. La semi-transparence de cette plaque permet de générer deux faisceaux dont l'un est dévié sur un miroir fixé (1) et l'autre sur un miroir mobile (2), dont on fait varier la distance a la séparatrice.



**Figure II.6.** Interféromètre de Michelson.

Cette plaque est plus traitée pour laisser passer l'intégralité des signaux (3) et (4) issue des réflexions sur ces deux miroirs. L'interférence de ces deux signaux (constructive ou destructive), selon la position du miroir se produit donc a ce niveau. Ces deux faisceaux, recombinaés sur le même trajet (5), traversent l'échantillon avant de venir frapper le détecteur qui mesure l'intensité lumineuse globalement reçue.

Le signal du détecteur apparait comme un interférogramme (figure II.7), c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelé transformé de Fourier.



**Figure II. 7.** Passage de l'interférogramme au spectre IR par transformation de Fourier

### II.6.2. Informations qualitatives:

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Le tableau II.1 présente quelques exemples de bande de vibration caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques. Un même groupe peut donner lieu à plusieurs types de vibration et donc a des absorptions à différentes fréquences.

### II.6.3. Information quantitatives

L'intensité à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'adsorption.

En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des fils les uns à par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue, il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre l'intensité du signal et la proportion ou l'épaisseur.

**Tableau II. 1.** Fréquences de vibrations de principales fonctions rencontrées dans les composés organiques

Composé	Vibrations caractéristiques	Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )
Alcane	CH	2950-2850
Insaturé	CH	1500-1400
	CH	3050-3000
	C=C	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique <i>bending</i>	800-750
Alcool	OH	3400 larges
	C-O élongation OH déformation	1250-1050 (1<2<3<Phenol)
	C=O élongation	1690-1680
	H-C=O	2800-2650
	C=O élongation	1710-1700
Acide	OH (liaison hydrogène)	
	C=O élongation	1725-2500
	C-O	1440-1395
	OH	950-900
AMINE	NH élongation	3400-3300
	NH déformation	1650-1550
	C-N élongation	1350-1250
Nitrile	C≡N	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
Sulfone	S=O	1100-1000
	C-S élongation	740-690
	SO <sub>2</sub>	1380-1300

## II.6.4. Appareillage

Les spectres FTIR ont été réalisés à partir de poudre KBr. Le mélange de notre échantillon sous forme solide avec le KBr permet, après passage sous presse, la synthèse de pastille, les pastilles ainsi formées sont ensuite placées dans le spectroscope Perkin-Elmer 2000 qui a une résolution de  $4\text{cm}^{-1}$

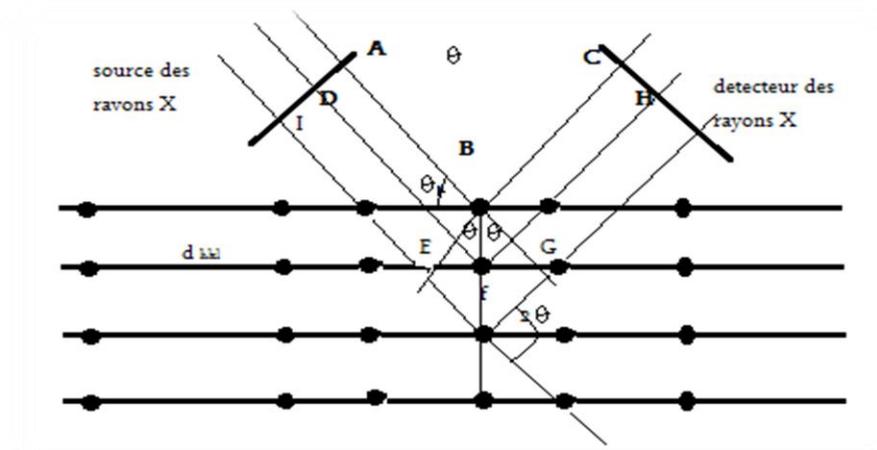
## II.7. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

### II.7.1. Principe

La diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffractés par un matériau, nous avons étudié la diffraction s'effectuant spéculairement sur la surface de l'échantillon en fonction de l'angle  $\theta$  entre le faisceau de rayons X incident et l'échantillon [8] La présence d'une périodicité due à l'empilement régulier de plans cristallins peut être observée à chaque fois que la loi de Bragg est respectée :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (II.11)$$

où  $\lambda$  correspond à la longueur d'onde monochromatique du rayons X incident,  $d_{hkl}$  est la distance réticulaire entre les plans cristallins (les indices hkl désignant la direction des plans considérée dans le cristal) et  $2\theta$  est l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon (figure II.8)

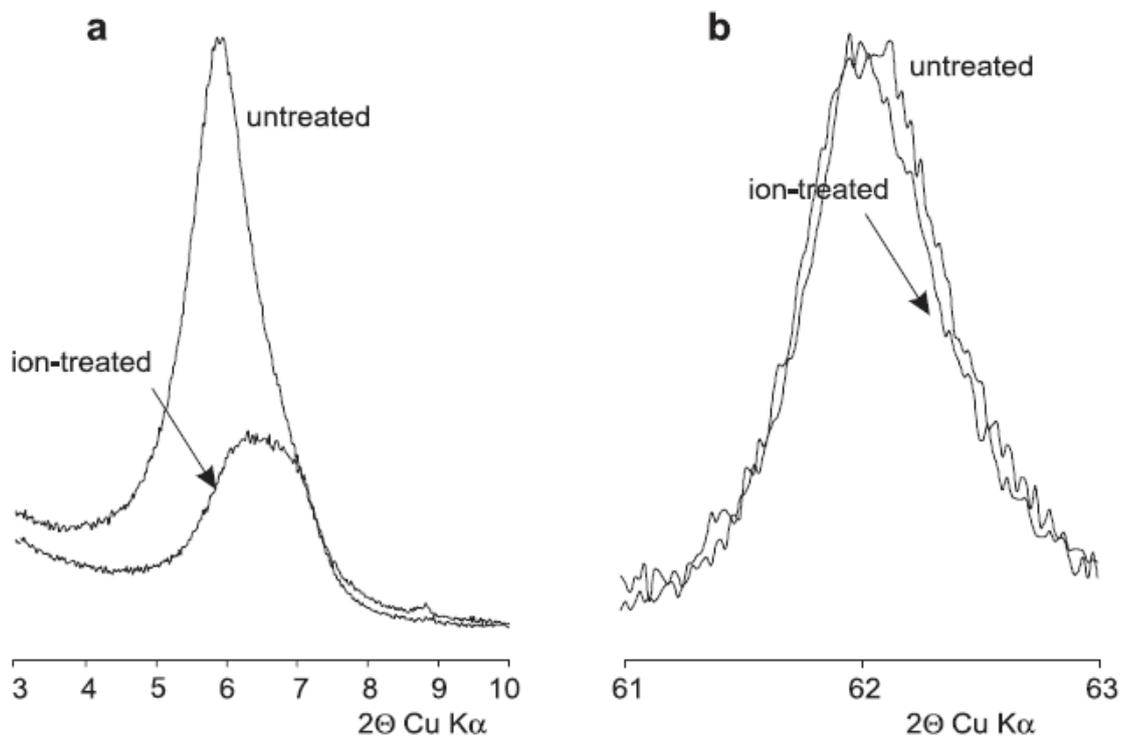


**Figure II.8.** Réflexion de Bragg par une famille de plans cristallins d'espacement  $d_{hkl}$

## II.7.2. Appareillage

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique *Inel* qui a un Détecteur *CPS 120* et Source *XRG 3000*, travaillant sur la radiation monochromatique  $K=1$  du cuivre ( $1,54056 \text{ \AA}$ ) et comprenant un monochromateur arrière permettant d'éliminer la fluorescence du fer. Les fenêtres avant et arrière ont été fixées à 2mm, plus une fente supplémentaire à l'arrière de 0,2 mm. Les paramètres choisis sont une faible vitesse de rotation ( $0,01 \text{ }^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec un pas de  $0,01 \text{ }^\circ$  et un temps assez long pour obtenir des raies bien définies.

Le domaine observé de l'angle  $2\theta$  est compris entre  $2$  et  $80 \text{ }^\circ$  pour les bentonites brutes et purifiées et entre  $2$  et  $15 \text{ }^\circ$  pour les matériaux.



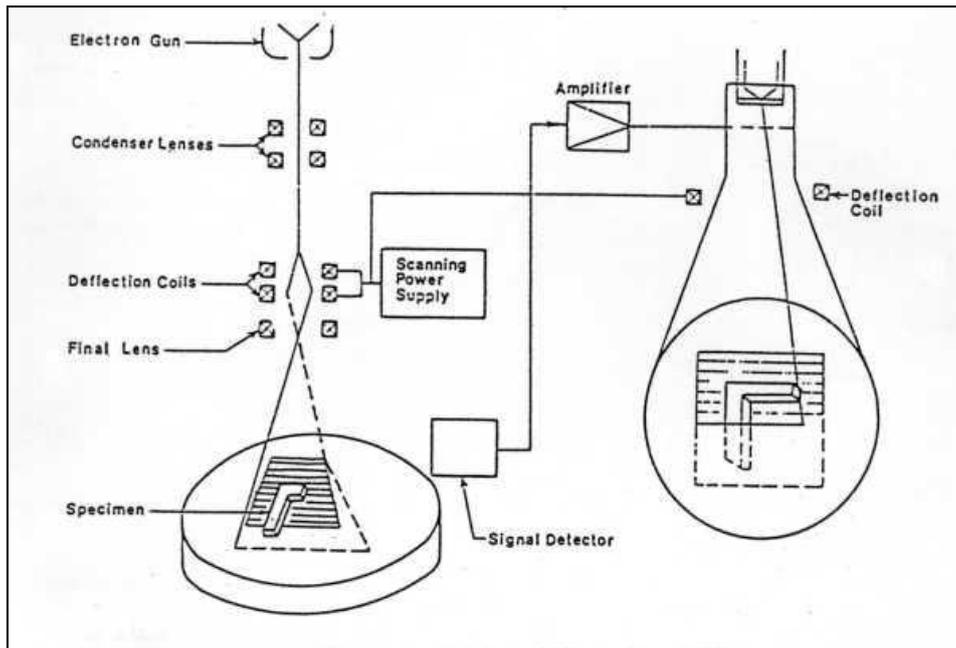
**Figure II.9:** Comparaison entre le spectre DRX avant et après traitement ionique de la montmorillonite: (a) (001) basal pic ; (b) (060) pic. Temps de traitement 600 s [8]

## **II.8. LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)**

### **II.8.1. Principes et méthodes**

La conception du MEB date de 1929, la première réalisation de 1938. Il a fallu attendre le début des années 1960 pour voir la première commercialisation, mais depuis lors la technique s'est considérablement développée et le MEB est maintenant considéré comme un outil standard en sciences des matériaux.

Le Microscope Electronique à Balayage est un appareil d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition d'un objet solide. Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. L'échantillon placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très important. Sous l'impact du faisceau d'électrons accéléré, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires sont émis par l'échantillon et recueillis sélectivement par les détecteurs. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures conductrices, les charges électriques sont écoulées par l'intermédiaire du porte-objet. L'observation d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une fine couche conductrice d'or ou de carbone transparente aux électrons. On peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé [6, 7]. La figure II.10 représente un schéma général du microscope électronique à balayage qui comporte deux parties distinctes : la colonne à gauche du schéma, l'écran cathodique à droite.



**Figure II.10. :** Schéma de base d'un MEB

## II.8. 2. Appareillage

L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage environnemental et haute résolution de la faculté des sciences CHETOUENE Université de TLEMCEM, de marque MEB HITACHI TM 1000 équipée par analyse EDX, l'agrandissement est possible jusqu'à x 10 000.

## II.9. SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLET-VISIBLE

### II.9.1. Principes et méthodes

L'absorption moléculaire dans l'UV-Vis du spectre électromagnétique présente un très grand intérêt car elle dépend de la structure électronique de la molécule. Le domaine UV-Visible du spectre électromagnétique s'étend de 190 à 800 nm. Un spectre dans l'UV-Vis est une courbe précisant les variations d'absorption d'énergie pour une substance exposée à ces radiations. La courbe représente l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. La position du ou des maximums (s) d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ) correspond à la longueur d'onde de la radiation dont l'énergie provoque la transition électronique [1].

La spectroscopie d'absorption moléculaire est basée sur la mesure de l'absorbance  $A$  des solutions contenues dans des cellules transparentes ayant une longueur du trajet d'absorption égale à 1 cm selon l'équation de Beer-Lambert ou la fonction de Kubelka -Munk [9,10]:

$$A = \log I_0/I = \epsilon .l.C \quad (\text{II.12})$$

Où: A: Absorbance

l: longueur du trajet d'absorption

C: concentration molaire

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire

Le spectre, document de base fourni par le spectrophotomètre correspond au tracé des variations d'absorbance en fonction de la longueur d'onde exprimée en (nm). Lorsque les atomes s'unissent pour former des molécules, des orbitales moléculaires (O.M) apparaissent. A l'état fondamental, les électrons des liaisons occupent des orbitales dont les énergies sont les plus basses. L'absorption des photons se traduit par des transitions des électrons engagés dans les orbitales moléculaires et qui sont situées à la frontière entre les derniers niveaux occupés de l'état fondamental et les premiers niveaux non occupés des états excités [1].

Les transitions possibles sont:

- **Transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$**

La grande stabilité des liaisons  $\sigma$  des composés organiques se traduit par un écart important entre les niveaux orbitaux frontières correspondants. Cette transition demande beaucoup d'énergie.

- **Transition  $n \rightarrow \pi^*$**

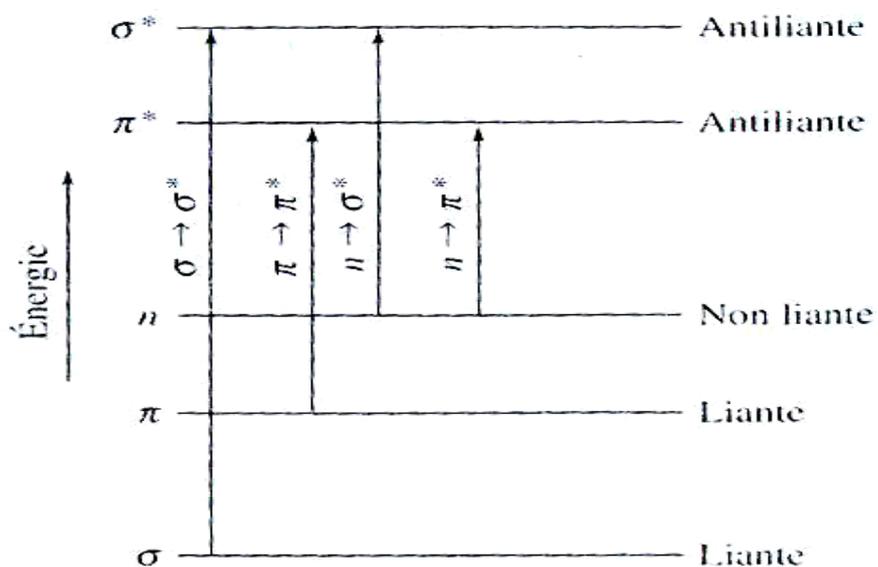
Cette transition est associée aux groupements tel que: carbonyle, nitroso. Elle résulte du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire liante  $n$  à une orbitale moléculaire antiliante  $\pi^*$ . Ce type de transition est rencontré dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un composé insaturé.

- **Transition  $n \rightarrow \sigma^*$**

Le transfert d'un électron d'une paire libre (doublet  $n$ ) des atomes tels que O, N, S, X (halogène) à un niveau  $\sigma^*$  est observé pour les alcools vers 180nm. Cette transition est d'intensité moyenne.

- **Transition**

Les composés, qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption (figure II.11).



**Figure II.11:** Graphe comparatif rassemblant les transitions les plus souvent rencontrées dans les composés oxygénés ou azotés.

### II. 9. 2. Appareillage

Les spectres d'adsorption ont été enregistrés à température ambiante en utilisant des cellules en quartz de traversée optique de 1cm. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre JEN WAY, 6405 UV/VIS.

## Références bibliographiques.

1. A. Skoog, F. Holler, A. Nieman. Principes d'analyse Instrumentale France, De Boeck, Paris (2003).
2. R. Shenhar, A. Sanyal, O. Uzun, V. M. Rotello, *Macromolecules* 37, 92-98, (2004)
3. Choukchou-Braham E., Benabadji I., Mansri A., François J., *Eur. Polym. J.*, 39, 297(2003).
4. K. J. McCarthy, C. W. Burkhardt, and D. P. Parazak, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 33, 1699-1714 (1987)
5. G. Milazzo, C. Furlani, H. Hilbert, M. Lederer, E. Levart. Bases théoriques, applications analytiques, électrochimie des colloïdes. Dunod, Paris (1969)
6. F. Rouessac dans *Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes*, Masson, Paris (1994)
7. G. Schwedt, dans *Atlas de poche des méthodes d'analyse*, *Medicine-sciences*, Edition Flammarion (1993)
8. T. Cseri, *Utilisation de montmorillonites comme catalyseurs ou supports dans des réactions organiques*, Thèse de doctorat, Lyon, 130 (1995).
9. P. Kubelka, *Journal of the Optical Society of America*, 5, 448-457 (1947)
10. V. R. Weidner, J. J. Hsia, *Journal of the Optical Society of America*, 71, 856-861 (1981)

*CHAPITRE III :*  
*SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION*  
*DES COPOLYMERES DERIVES DU*  
*POLY(4-VINYLPYRIDINE)*

## II.1. PREPARATION DU POLYMERE POLY(4-VINYLPYRIDINE)

La polymérisation radicalaire de (4-vinylpyridine) peut se faire en utilisant plusieurs types d'initiateurs, comme les peroxydes, les persulfates, les composés azoïques tel que l'AIBN. Cette réaction donne des masses macromoléculaires variables [1] en fonction de la température, de la concentration du monomère et des conditions opératoires [2-4], en jouant sur le rapport monomère/amorceur.

### III.1.1. Solvants et réactifs

**La 4-vinylpyridine** : est distillée sous vide sur la potasse et à l'abri de la lumière. La distillation se fait en présence d'hydroquinone pour empêcher la polymérisation. Son usage doit être immédiat. C'est un composé qui perd très facilement sa transparence au profit d'une coloration jaune, même à très basse température (-18 °C). La 4VP est nocive et ses vapeurs irritent la peau, les yeux et les voies respiratoires.  $M = 104$  g/mol,  $T_{eb} = 110$  °C,  $d = 0,98$

**Le peroxyde de benzoyle** : est l'amorceur utilisé.

On a utilisé comme solvant:

**L'éthanol**:  $C_2H_6O$ ,  $M = 46,06$  g/mol,  $T_{eb} = 79$  °C,  $d = 1,025$ .

C'est un liquide incolore d'odeur caractéristique, miscible avec l'eau, l'acétone et l'éther.

**Le Méthanol**:  $CH_4O$ ,  $M = 32,06$  g/mol,  $T_{eb} = 64,7$  °C,  $d = 0,791$  g/cm<sup>3</sup>. C'est un liquide incolore et sans odeur, miscible avec l'eau, l'acétone et l'éther.

**Le Toluène**:  $C_7H_8$ ,  $M = 92,14$  g/mol,  $T_{eb} = 110,58$  °C,  $d = 0,87$ . C'est un liquide incolore, d'odeur caractéristique miscible avec l'éthanol, l'acétone, l'hexane et le dichlorométhane, distillé sous vide.

**L'éther diéthylique**:  $C_4H_{10}O$ ,  $M = 74,12$  g/mol,  $T_{eb} = 35$  °C,  $d = 0,71$ . C'est un liquide incolore très volatil, d'odeur caractéristique.

Où,  $M$  : masse molaire en g.mole<sup>-1</sup>.

$d$  : densité.

$T_{eb}$  : température d'ébullition.

$T_f$  : température de fusion.

Les solvants sont utilisés sans aucune purification ultérieure. Sauf le toluène utilisé pour la polymérisation; les impuretés provoquent les réactions secondaires.

### III.1.2. Mode opératoire :

Dans un ballon tri-cols, sous courant d'azote, nous plaçons 260 mL de toluène, nous ajoutons 30 ml de 4VP ( $n_1 = 0,084$  mole; de concentration 0,32 mole/l); puis nous additionnons 0,5 g ( $n_2 = 0,002$  mole) du peroxyde de benzoyle /4VP ( $n_2/n_1 = 0,0245$ ). Nous plaçons le ballon dans un bain d'huile thermostatée à 65 °C et sous agitation pendant 72h [2].

Le produit final est une poudre fine jaune qu'on peut récupérer par une simple filtration. Sécher sous vide et dissoudre le produit dans le chloroforme, on a remarqué que le produit ne se dissout pas totalement dans le chloroforme. Extraire la partie soluble et précipiter dans l'hexane. De cette façon nous avons éliminé les courtes chaînes. Sécher le reste sous vide puis dissoudre dans le méthanol et précipiter dans l'éther diéthylique plusieurs fois. Sécher le produit obtenu jusqu'à masse constante  $m_f = 22,7$ g. Le rendement R de cette réaction était de :

$$m_i = 29,4$$

$$m_f = 22,7\text{g}$$

$$R = \frac{m_f}{m_i} = \frac{22,7}{29,4} = 77,2\%.$$

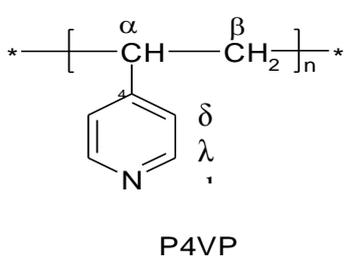
Le rendement de cette réaction est élevé.

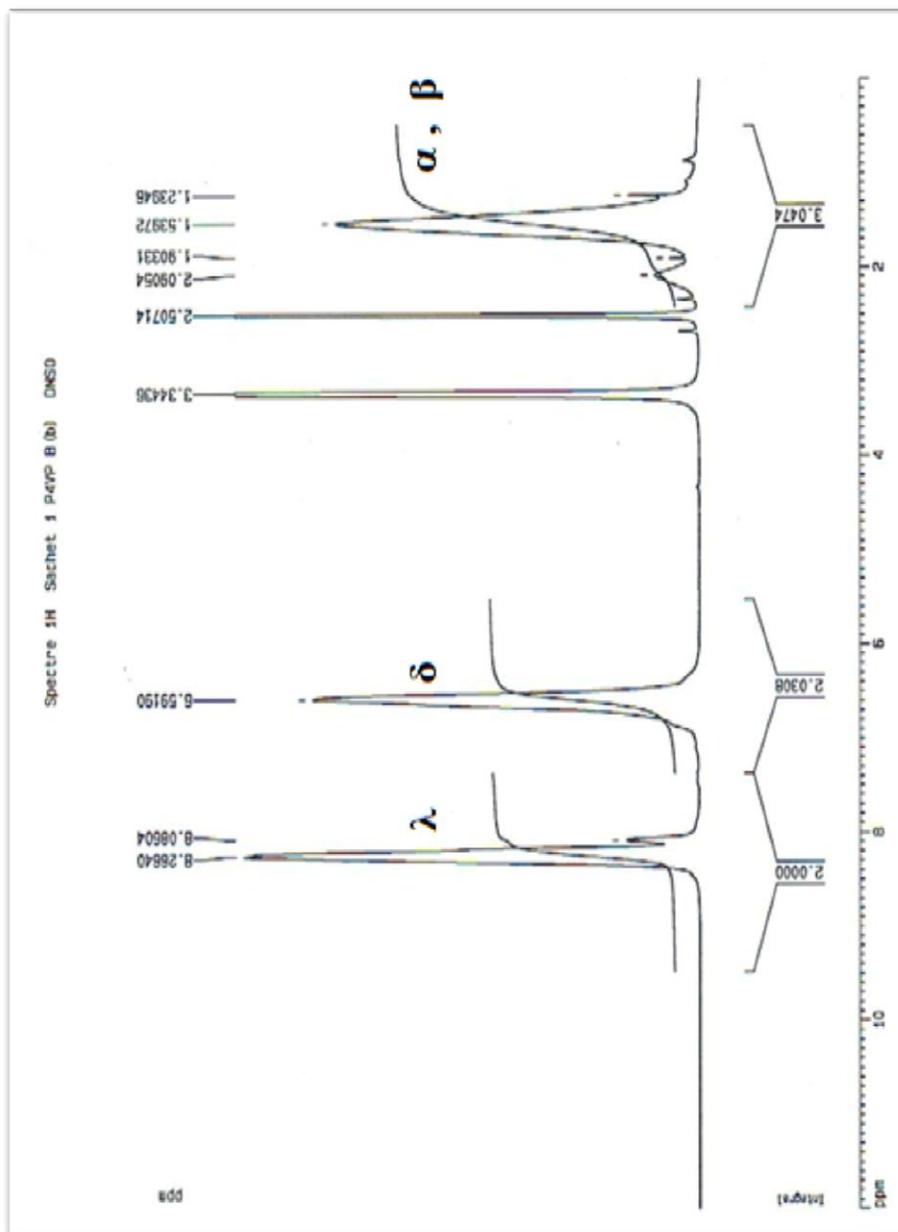
## III.2. CARACTERISATION DU POLYMERE POLY(4-VINYLPYRIDYNE)

### III.2.1. Spectroscopie RMN $^1\text{H}$

Le P4VP présente un spectre RMN  $^1\text{H}$  dans DMSO confirmant la présence des différents protons de la structure (figure III.1). Les déplacements chimiques sont regroupés dans le tableau II.1. Ces valeurs sont en accord avec ceux décrits par Yong et *al* [5].

**Tableau. III.1** : Résultats d'analyse RMN $^1\text{H}$  de la P4VP (éthanol / eau deutérée)

Structure	$\delta$ (ppm), intensité	Attribution
 <p>P4VP</p>	(8,3, m, 2H) (6,7, m, 2H) (1,1- 2,3, m, 3H)	$\text{H}_\lambda$ $\text{H}_\delta$ $\text{H}_\alpha$ et $\text{H}_\beta$



**Figure III.1.** Spectres RMN<sup>1</sup>H du polymère P4VP.

### III.2.2. Caractérisation par infra-rouge IR

Le spectre IRTR a été réalisée à partir de la poudre de KBr, avec l'échantillon de P4VP de masse viscosimétrique  $3,55 \cdot 10^5$  g/mole. Le mélange de notre échantillon sous forme solide avec le KBr permet, après passage sous presse, la préparation de pastille. Le pastille ainsi formée est ensuite placée dans la fente Perkin-Elmer 2000 qui a une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre du polymère (P4VP) est représenté sur la figure III.2. Il présente la plupart des bandes caractéristiques du polymère.

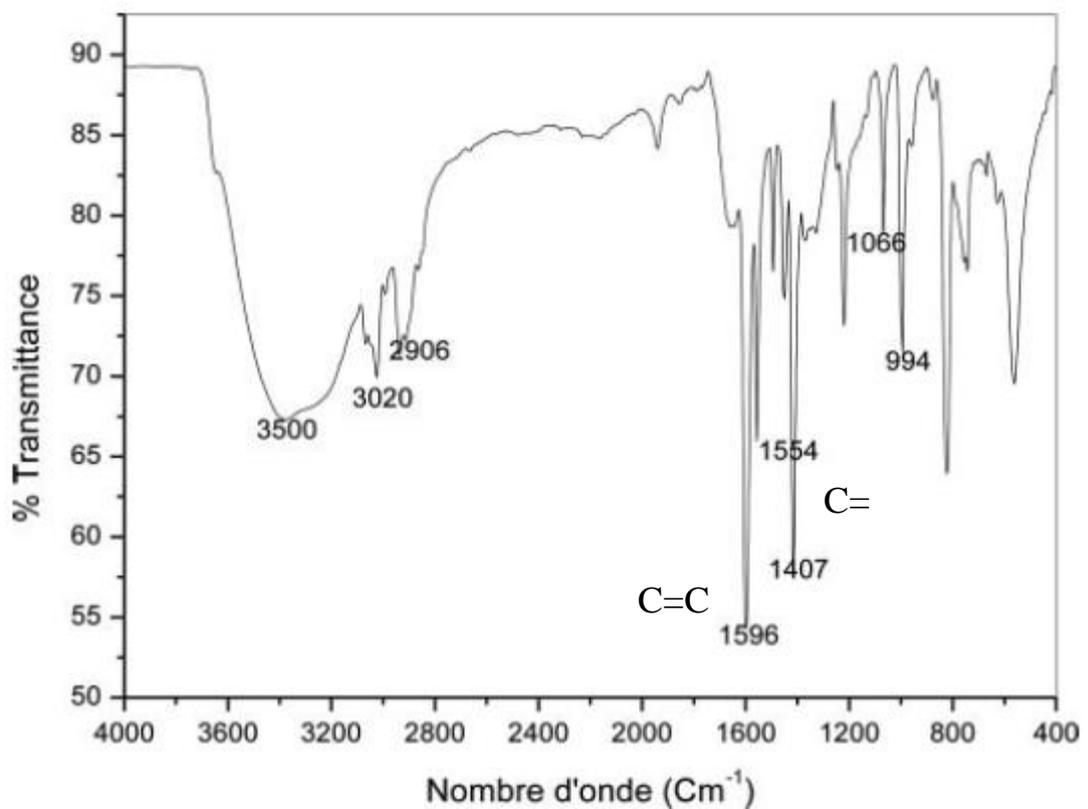
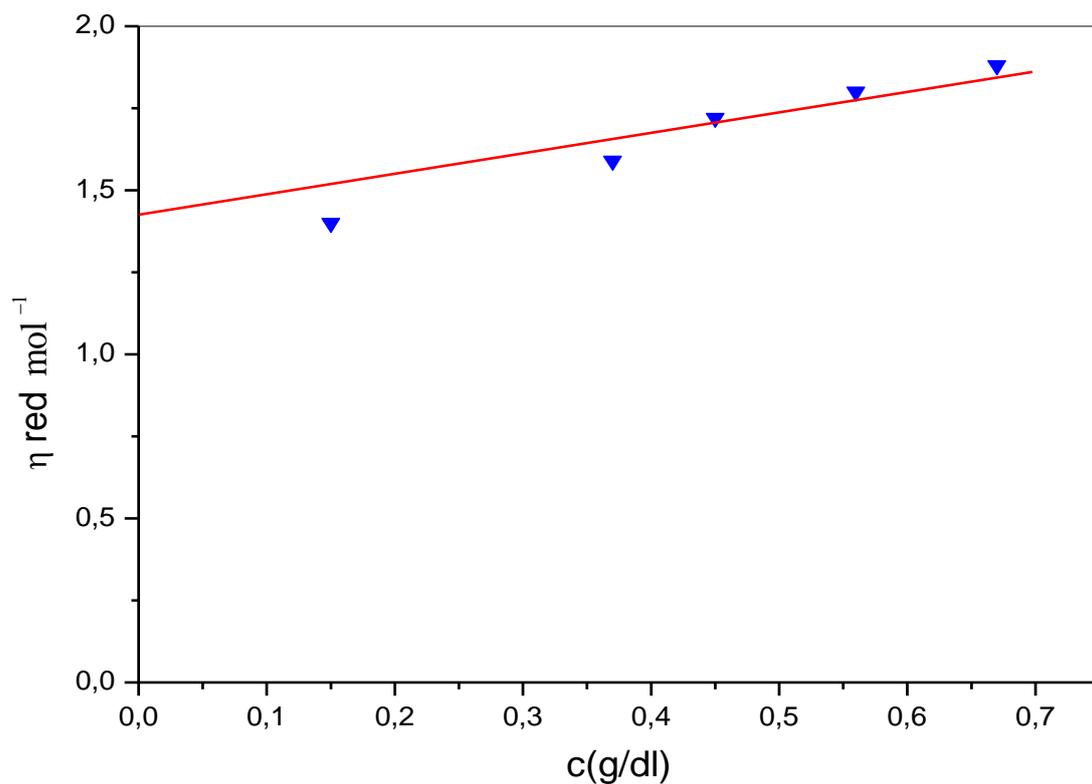


Figure III.2. Le spectre du polymère (P4VP).

Pour la P4VP pure, le spectre est caractérisé par deux groupes principaux: à  $1596 \text{ cm}^{-1}$  (C = N vibration d'élongation de l'anneau aromatique) et à  $1407 \text{ cm}^{-1}$  (C = C vibration d'élongation de l'anneau aromatique). Dans le spectre IR du P4VP, les deux bandes caractéristiques du polymère [5] sont présentes .

### III.2.3. Caractérisation par viscosimétrie : Détermination de la masse molaire

La masse macromoléculaire a été déterminée par viscosimétrie dans l'éthanol ( $M_v$ ). L'étude viscosimétrique nécessite la préparation des solutions du polymère à de faibles concentrations. Préparer d'abord la solution mère en suite faire des dilutions. Peser 0,7548g du P4VP, dissoudre dans 100 mL de l'éthanol. Mettre en agitation pendant deux jours. Faire six dilutions, chaque solution doit être agitée au moins deux heures avant de l'injecter au viscosimètre. Le viscosimètre à capillaire utilisé dans ce présent travail est de type Ubbelohde.



**Figure III.3.:** Variations de la viscosité réduite du P4VP en fonction de la concentration à  $T=25^{\circ}C$ , solvant éthanol, le volume 20mL.

**Conditions du viscosimètre :**

Température =  $25^{\circ}C$

$K= 0,294$ , Temps du solvant :  $t_0 = 58$  s

Les données expérimentales sont souvent extrapolées à concentration nulle pour d'éventuelles interprétations supplémentaires. Dans notre cas, la masse molaire est calculée à partir de la viscosité réduite

### Calcul de la viscosité réduite :

$$\eta_{\text{red}} = (t-t_0) / (t_0 C) \quad (\text{III.1})$$

La figure III.3 représente la variation de la viscosité réduite  $\eta_{\text{red}}$  en fonction de la concentration. L'extrapolation de la viscosité réduite  $\eta_{\text{red}}$  à concentration nul donne la viscosité intrinsèque  $[\eta]$ :

$$[\eta] = 1,46 \text{ mol}^{-1} \quad (\text{III.2})$$

Pour la détermination des masses des polymères, nous avons utilisé la formule proposée par Mansri et al. [2].

$$\ln M_v = (\ln[\eta] - \ln 6,08 \times 10^{-4}) / 0,61 \quad (\text{III.3})$$

On déduit que :  $M_v = 3,55 \times 10^5 \text{ g/mol}$ .  
(III.4)

Donc la masse molaire viscosimétrique du polymère préparé est de  $3,55 \times 10^5 \text{ g/mol}$ .

### III.3. PREPARATION DU COPOLYMERE POLY(BROMURE DE N-OCTYL-4-VINYLPYRIDINIUM)

Dans le but de préparer des copolymères avec des pourcentages de charges fixes, nous étions obligés de faire d'abord une étude sur le taux de conversion en fonction du temps pour la quaternisation du P4VP par le 1-bromo-octane.

#### III.3.1. Solvants et réactifs :

**Le P4VP:** est préparé dans notre laboratoire. Sa masse moléculaire moyenne est de  $3,55 \times 10^5 \text{ g/mol}$ .

**Le 1-bromo-octane** est l'alkyle bromé utilisé.  $M=193 \text{ g/mol}$ .  $d= 1,118$

Les solvants ont été utilisés sans aucune purification ultérieure.

**Ethanol et éther éthylique:** comme solvants.

**Le nitrate d'argent:**  $\text{AgNO}_3$ ,  $T_f = 212\text{ }^\circ\text{C}$ .  $M = 196\text{g/mol}$ . Il est sous forme de cristaux, très solubles dans l'eau, il est très sensible aux poussières ambiantes.

Où ;

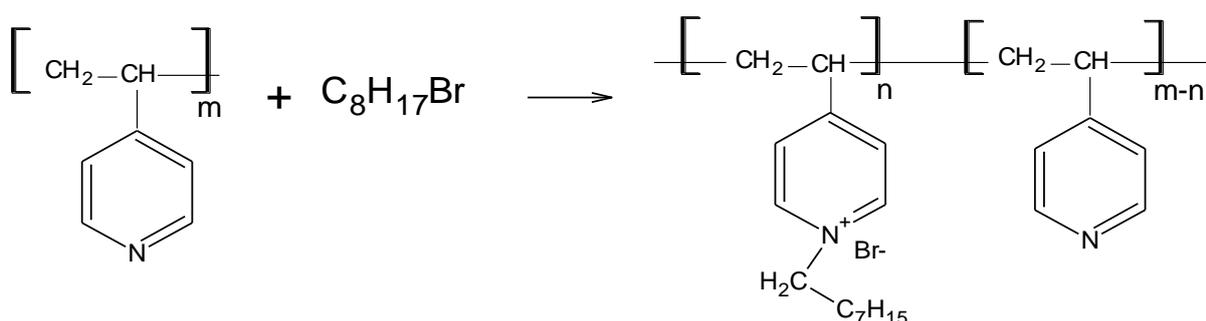
**M** : masse molaire en  $\text{g.mole}^{-1}$ .

**d** : densité.

**Teb** : température d'ébullition.

**Tf** : température de fusion.

### III.3.2. Le mécanisme réactionnel:



### III.3.3. Mode opératoire :

Dans un ballon bi-col sec de 500ml, muni d'un réfrigérant, placer le **P4VP** ( $3,55 \cdot 10^5$ ) ( $5,25\text{g}$  ;  $0,05\text{ mol}$ ) dans l'éthanol absolue ( $100\text{mL}$ ). Dans un autre récipient dissoudre ( $8,63\text{ mL}$  ;  $0,05\text{mol}$ ) de bromure d'octane  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$  dans ( $20\text{mL}$ ) de l'éthanol absolue barboter précédemment dans de l'azote pendant 15minute. Additionner la solution dans le ballon. Le mélange mis sous agitation sous une température de  $70^\circ\text{C}$  dans un bain d'huile pendant un moi (720 Heurs) [6].

### III.3.4. Précipitation et purification du copolymère poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium)

Chasser l'excès de solvant et solubiliser le copolymère dans un minimum de toluène puis le précipiter dans l'hexane. La purification du solide se fait dans le couple solvant éthanol/ l'éther diéthylique 2 fois. Le produit est séché à l'étuve à  $70^\circ\text{C}$  jusqu'à obtenir une masse constante.

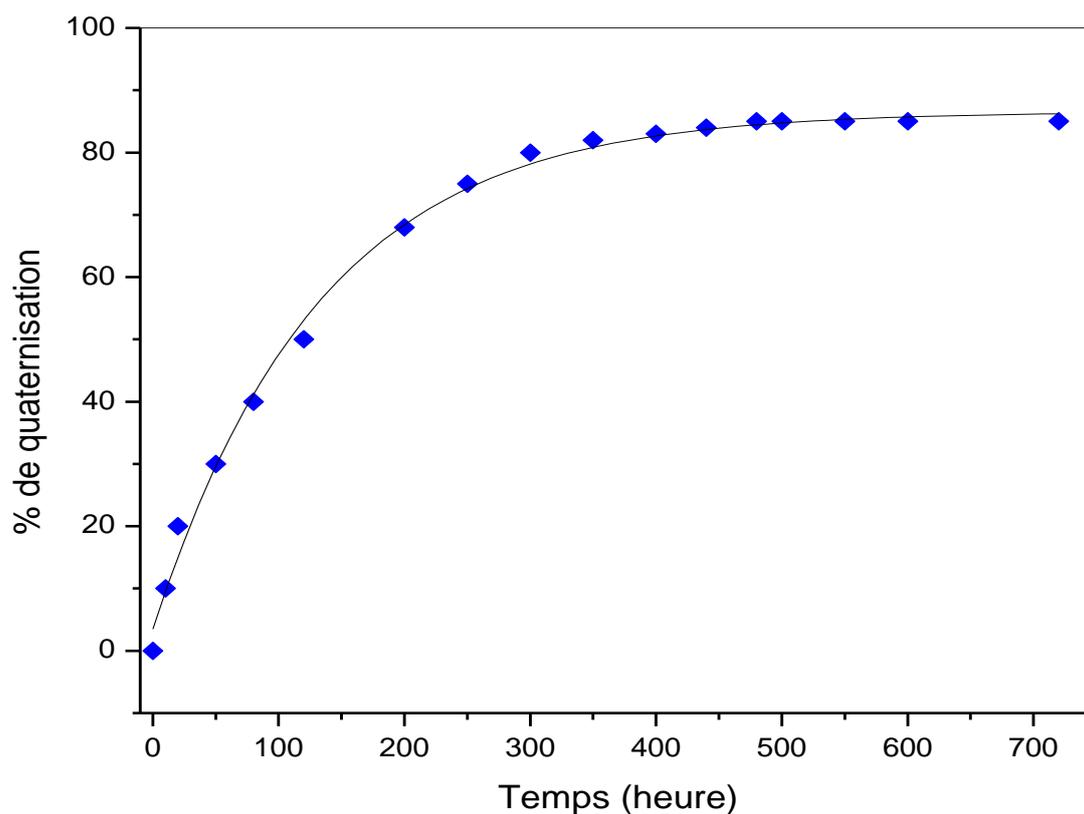
### III.4. ESTIMATION DE TAUX DE QUATERNISATION PAR CONDUCTIMETRIE

Plusieurs méthodes sont susceptibles de renseigner sur les concentrations et les motifs quaternisés [7-9]. Nous avons choisi le dosage des ions  $\text{Br}^-$  par conductimétrie en utilisant une solution de nitrate d'argent de normalité  $10^{-3}$  M, et pour des taux de conversion plus élevée, on a travaillé avec une concentration plus faible  $5 \cdot 10^{-4}$  M. Le volume de 0,2 ml prélevé est solubilisé dans un mélange eau – éthanol. Le volume équivalent de la solution  $\text{AgNO}_3$  permet de calculer la concentration en ions bromures  $\text{Br}^-$  de chaque prélèvement.

La figure III.4 montre la variation du taux de quaternisation en fonction du temps. Les effets gérants la cinétique de quaternisation des polymères sont d'ordres stériques, électrostatiques ou sont liés à la solvation des systèmes polymères-agent alkylant. Dans le cas de la quaternisation des P4VP avec les halogénures d'alkyles, il faut considérer que ces derniers peuvent se déplacer librement dans la solution. En revanche, non seulement, les bases sont rattachées à une chaîne macromoléculaire, mais de plus, elles sont très proches des bases vicinales.

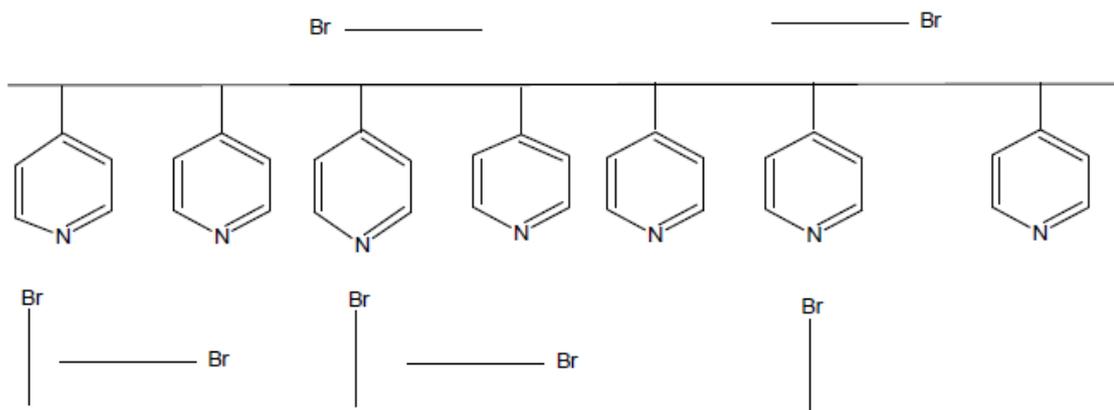
La réactivité des pyridines, imbriquées dans le polymère, diminue après que l'un des deux cycles voisins, ou les deux, aient réagi, conduisant alors à un ralentissement de la réaction. Ce phénomène est appelé « ralentissement par l'effet de proches voisins » [10]

A temps (t) égal zéro, tous les motifs pyridiniques ont la même probabilité de réagir, ce qui conduirait en principe à un greffage tout à fait aléatoire.

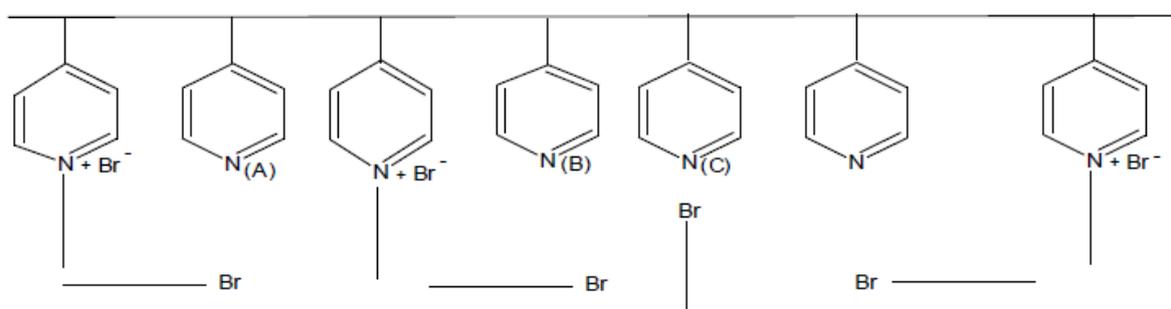


**Figure III.4.:** Variation du taux de quaternisation du copolymère poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) en fonction du temps dans l'éthanol et à 70°C.

Cependant, à partir du moment où il y a formation de polysel, la probabilité de réagir pour les noyaux libres voisins n'est plus la même. Il est certain que, dans les premiers instants de la réaction, les pyridines qui réagissent sont très éloignées les unes des autres. Expérimentalement la vitesse de réaction dans cette étape pour le polymère est similaire à celle des petites molécules analogues, l'effet voisin est donc nul. Tout se passe comme si les cycles pyridines étaient des entités indépendantes dans la chaîne. Ensuite, trois types de noyaux peuvent être identifiés et classés suivant leur susceptibilité à la quaternisation.



**Figure III.5:** Greffage aléatoire.



**Figure III.6:** Greffages possibles sur des noyaux pyridiniques.

Ou

- (A) Ceux dont les deux voisins ont déjà réagi.
- (B) Ceux dont l'un des voisins a déjà réagi.
- (C) Ceux dont les deux voisins n'ont pas encore réagi.

Les noyaux de type (C) sont les plus aisément greffables selon la cinétique caractérisée par  $k_0$ , puis les noyaux de type (A). En fait, les quantités relatives de ces entités expliquent la cinétique observée expérimentalement [11]. C'est ainsi que la zone où la cinétique est d'ordre différent de deux, ( $t > t^*$ ) est caractérisée pratiquement par la présence de proportions non négligeables de sites (B) et (A).

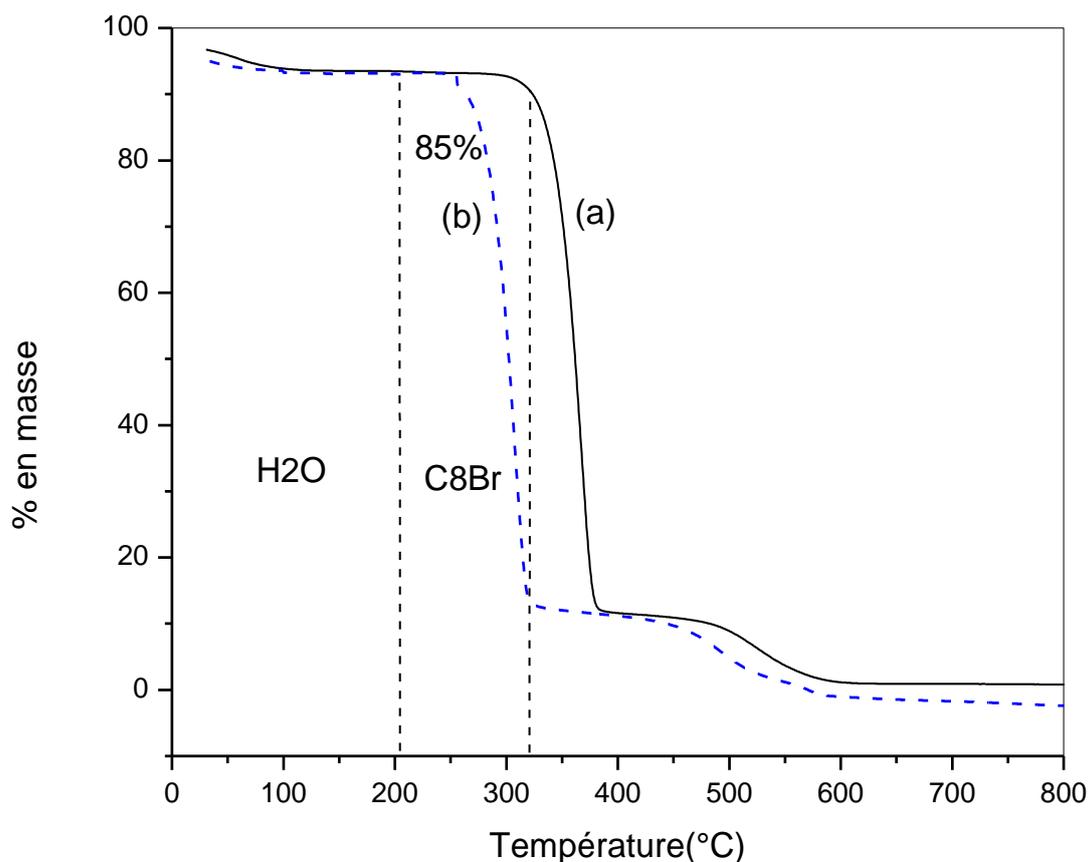
Les premières recherches faites dans ce domaine ont abouti à la conclusion que ce sont surtout les charges électrostatiques des pyridiniums formés qui empêchent les pyridines voisines de réagir librement [11,12]. D'autres études plus récentes montrent que ce sont plutôt les effets stériques qui jouent le rôle principal dans le ralentissement de la réaction et la conformation du polymère en solution [13,14].

### III.5. CARACTERISATION DU COPOLYMERE POLY(BROMURE DE N-OCTYL-4-VINYLPYRIDINIUM) PAR ATG

La stabilité thermique du copolymère P4VP-C<sub>8</sub>Br-X a été étudiée dans l'intervalle de température 35-800°C, sous air. L'appareillage utilisé est un instrument d'analyse thermogravimétrique 2950 TGA V54.

Malgré le séchage du copolymère par différentes techniques, les traces de solvants demeurent inévitables. En effet, une perte de masse de presque 7% est observée jusqu'à 100°C et correspondrait au départ des molécules de solvants tels que l'*Ethanol*, *éther éthylique* et le toluène. Le commencement de la perte brutale de masse apparaît à 200 °C pour le copolymère étudié. Par ailleurs, il a été montré que cette perte brutale de masse est causée par le phénomène de déquaternisation rapide due à la nature de la liaison C-N<sup>+</sup> [15,16].

On note que le pourcentage de poids perdu entre 200 et 400 °C, correspond à la quantité de l'agent alkylant C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Br contenu dans l'échantillon (figure III.7). La dégradation effective du copolymère P4VP- C<sub>8</sub>Br 50% a lieu autour de 340 °C. Claret et Williams [17] ont montré qu'au voisinage de 300°C, l'étape fondamentale de la réaction de dégradation consistent en un transfert de l'électron de l'halogénure à un orbitale  $\pi^*$  du noyau aromatique. Il se forme donc un complexe à transfert de charge avec simultanément la rupture homolytique de la liaison C-N<sup>+</sup>. La dégradation du squelette principale du copolymère a lieu à partir de 400°C. La dégradation du copolymère P4VP- C<sub>8</sub>Br 85% est totale à 350 °C



**Figure III.7:** Thermogrammes de la (a) P4VP et (b) [P4VP-C<sub>8</sub>Br-85%]

En conclusion, le copolymère est stable jusqu'à 200°C ; et on confirme que le pourcentage de quaternisation est de 85 % selon la méthode décrite dans la littérature [17,18].

### III.6. PREPARATION DES COPOLYMERES [POLY(BROMURE DE N-OCTYL-4-VINYLPYRIDINIUM)-X ou X=20%, 50% et 85%]

L'étude cinétique de quaternisation par conductimétrie nous permet d'estimer le taux de quaternisation en fonction du temps, par la suite nous allons préparer des copolymères avec des taux de quaternisation bien définis.

En se basant sur des travaux réalisés au sein de notre laboratoire [6, 19], nous avons choisi trois taux différents 20%, 50% et le maximum de cette quaternisation 85%, qui correspondent respectivement à 20h, 120h et 480h.

### **III.6.1. Synthèse des copolymères P4VP-C<sub>8</sub>Br 20 %**

#### ***Mode opératoire***

Dissoudre **0,15 mole** de P4VP ( $3,55 \cdot 10^5$  g/mole) dans 130mL d'éthanol absolu, à cote ajouter **0,15 mole** de 1- bromooctane dans 20 ml d'éthanol absolu. Le mélange est réalisé dans un bain thermostaté à 70°C et sous agitation, après 20 Heures de la réaction on préleve 50mL de la solution. On chasse l'excès de solvant et on précipite le copolymère dans 400mL d'éther diéthylique. Après la filtration du copolymère obtenu on le sèche sous vide. Le cycle de dissolution- précipitation est répète 2 fois afin d'obtenir un copolymère pur dans le couple solvant éthanol/éther diéthylique Le produit obtenu est séché à l'étuve à 70°C jusqu'à obtenir une masse constante.

### **III.6.2. Synthèse des copolymères P4VP-C<sub>8</sub>Br 50 %**

#### ***Mode opératoire***

Laisser le mélange réactionnel en fonction 120 heures on préleve 50 mL de la solution. On chasse l'excès de solvant et on précipite le copolymère dans 400mL d'éther diéthylique. Après la filtration du copolymère obtenu on le sèche sous vide. Le cycle de dissolution- précipitation est répète 2 fois afin d'obtenir un copolymère pur dans le couple solvant éthanol/éther diéthylique Le produit obtenu est séché à l'étuve à 70°C jusqu'à obtenir une masse constante.

### **III.6.3. Synthèse des copolymères P4VP-C<sub>8</sub>Br 85 %**

#### ***Mode opératoire***

Laisser le mélange réactionnel en fonction après 480 heures arrêtez la réaction. Chasser l'excès de solvant et précipiter le copolymère dans 400mL d'éther diéthylique. Après la filtration du copolymère obtenu on le sèche sous vide. Le cycle de dissolution- précipitation est répète 2 fois afin d'obtenir un copolymère pur dans le couple solvant éthanol/éther diéthylique Le produit obtenu est séché à l'étuve à 70°C jusqu'à obtenir une masse constante.

### **III.6.4. Calcul du pourcentage de quaternisation du copolymère poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium)-X après 1 jour de réaction**

Pour calculer le taux de quaternisation de chacun des copolymères synthétisés après 2, 5 et 20 jours de réactions respectivement, on a procédé au dosage conductimétrique des ions bromures. Peser 18 mg du copolymère et les dissoudre dans 5ml d'éthanol absolu. Compléter à 25ml avec de l'eau. La solution est dosée à l'aide d'une solution nitrate d'argent ( $10^{-3}$ M). Le

volume équivalent correspond à la quantité totale de bromure et on en déduit le taux de quaternisation.

Si  $V_{eq}$  est le volume équivalent de la solution de nitrate d'argent  $AgNO_3$  ( $V_{eq} = 26 \text{ mL}$ ,  $26 \cdot 10^{-3} \text{ L}$ ), le nombre de mole  $Br^-$  à l'équivalence ( $n_{Br^-}$ ) est:

$$n_{Br^-} = (10^{-3} * 26 \cdot 10^{-3})$$

$$n_{Br^-} = (2,6 \cdot 10^{-5})$$

$$n_{Br^-} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mole}$$

Ce qui correspond à la masse de P4VP quaternisé

$$M_Q = n_{Br^-} * 297 \text{ (1 motif P4VP quaternisé)}$$

$$M_Q = 2,6 \cdot 10^{-5} * 297$$

$$M_Q = 0,0078 \text{ g}$$

Par conséquent on en déduit la masse de P4VP non quaternisé.

$$M_{nq} = (\text{masse initiale}) - (\text{masse quaternisée})$$

$$M_{nq} = 0.0109 \text{ g}$$

D'où le nombre de mole de P4VP non quaternisé

$$n_{nq} = M_{nq} / 105 \text{ (1 motif P4VP non quaternisé)}$$

$$n_{nq} = 0.0109 / 105$$

$$n_{nq} = 10.4 \cdot 10^{-5} \text{ mole}$$

$$\% \text{ quaternisation} = \frac{\text{nombre de mole}}{\text{nombre de mole totale}}$$

$$\% \text{ quaternisation} = \frac{2,6 \cdot 10^{-4}}{13 \cdot 10^{-4}}$$

$$\% \text{ quaternisation} = 20\%$$

De la même manière on a procédé au calcul du pourcentage de quaternisation du copolymère  $[P4VP-C_8Br-X]$  après 5 jours et 20 jours de réaction et la réaction atteint un taux de quaternisation de 50% et 85% respectivement.

**Tableau II.2 :** Variation des volumes équivalents et des taux de quaternisation en fonction du temps pour les copolymères poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium)-X

Quaterisant (I)	Rapport molaire I/P4VP	Temps de réaction	% de quaternisation
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br	1	1 jour	20%
	1	5 jours	50%
	1	20 jours	85%

Le tableau II.2 regroupe la variation des volumes équivalents et des taux de quaternisation en fonction du temps pour le copolymère poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium)-X. Le tableau II.2 montre que le volume équivalent et le taux de la quaternisation augmente avec le temps jusqu'à une valeur critique de 20 jours où elle atteint sa valeur maximale.

#### III.3.4.1. Solubilité des copolymères synthétisés

Les trois copolymères sont hydrophobes. Ils présentent l'intérêt d'être solubles dans des solvants organiques (malgré leur nature chargée). Cette propriété permet d'étudier le comportement de ces copolymères chargés en milieu organique, tel que le type d'association des charges. La solubilité de ces copolymères est résumée dans le tableau II.3.

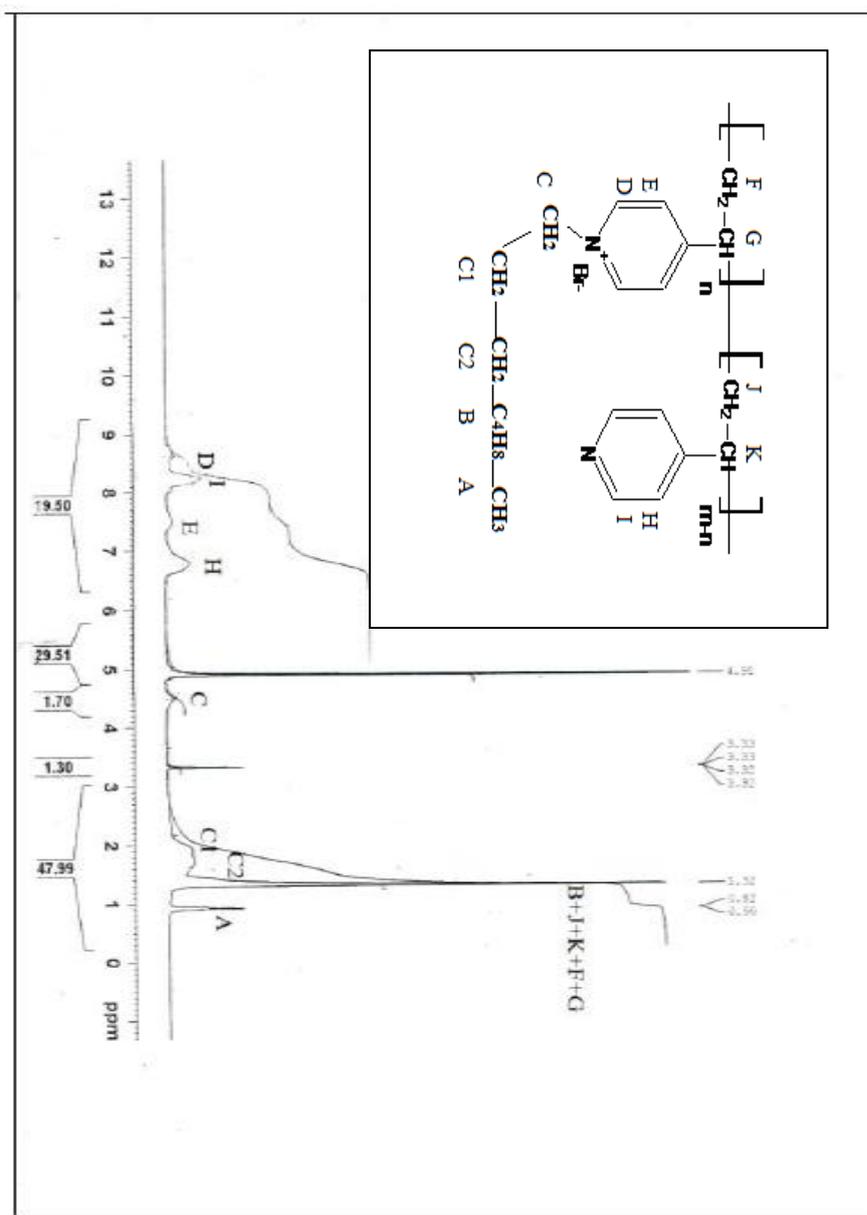
**Tableau II.3:** Solubilité des copolymères [P4VP-C<sub>8</sub>Br-X]. **S:** Soluble, **T.S:** Très Soluble, **Ins:** Insoluble

Copolymères	Toluène	Chloroforme	Ether	Méthanol	Ethanol	H <sub>2</sub> O
[P4VP-C8Br-20%]	Ins	Ins	Ins	T.S	S	Ins
[P4VP-C8Br-50%]	Ins	Ins	Ins	T.S	S	Ins
[P4VP-C8Br-85%]	Ins	Ins	Ins	T.S	S	Ins

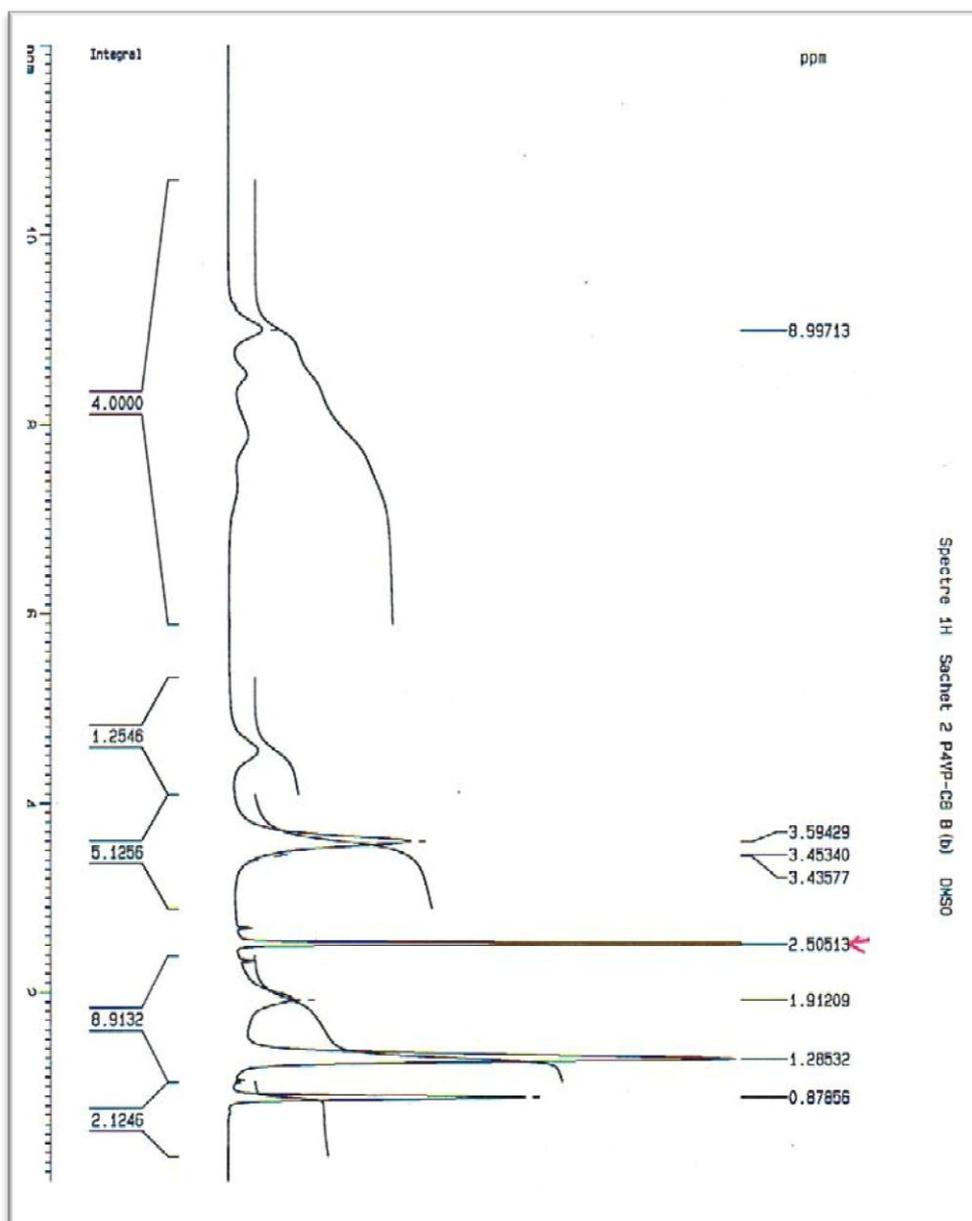
### **III.7. CARACTERISATION DU COPOLYMERE POLY(BROMURE DE N-OCTYL-4-VINYLPYRIDINIUM)-X PAR RMN**

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER de 300 Mhz, Les trois spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) des copolymères P4VP- $\text{C}_8\text{Br}$  20%, 50% et 85% présentent les mêmes déplacements chimiques ; La figure II.6 présente les spectres RMN  $^1\text{H}$  du copolymère P4VP- $\text{C}_8\text{Br}$  50% obtenu dans le méthanol deutéré.

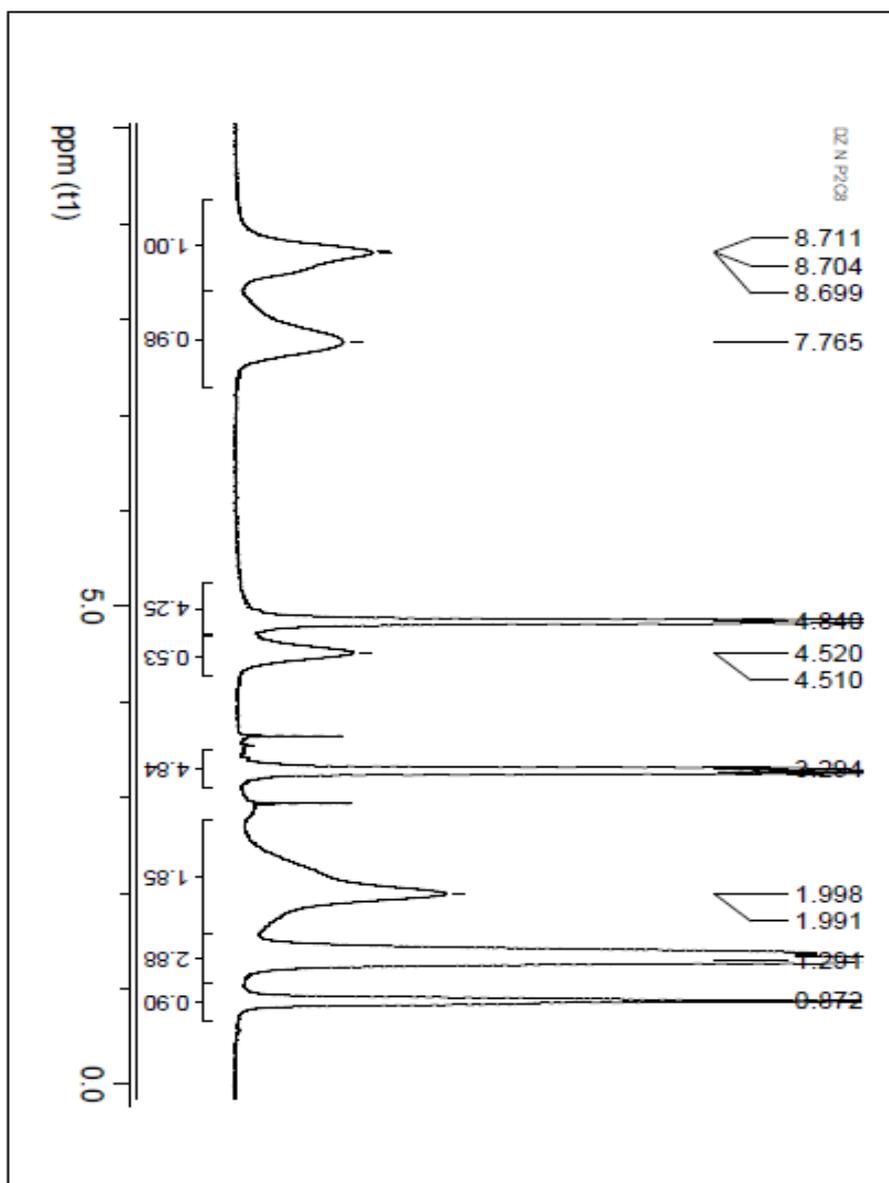
Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des copolymères poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) avec des taux de quaternisation différents sont presque identiques, ils présentent des différences sur l'intégration des protons des chaînes alkyles. Ils indiquent la présence des différents protons de chaque structure (tableau III.5)



**Figure III.8:** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du copolymère P4VP- $\text{C}_8\text{Br}$  20 %



**Figure III.8:** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du copolymère P4VP-C<sub>8</sub>Br 85 % dans DMSO-d<sub>6</sub>



**Figure III.9:** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du copolymère P4VP- $\text{C}_8\text{Br}$  50%

### III.7.1. Interprétation

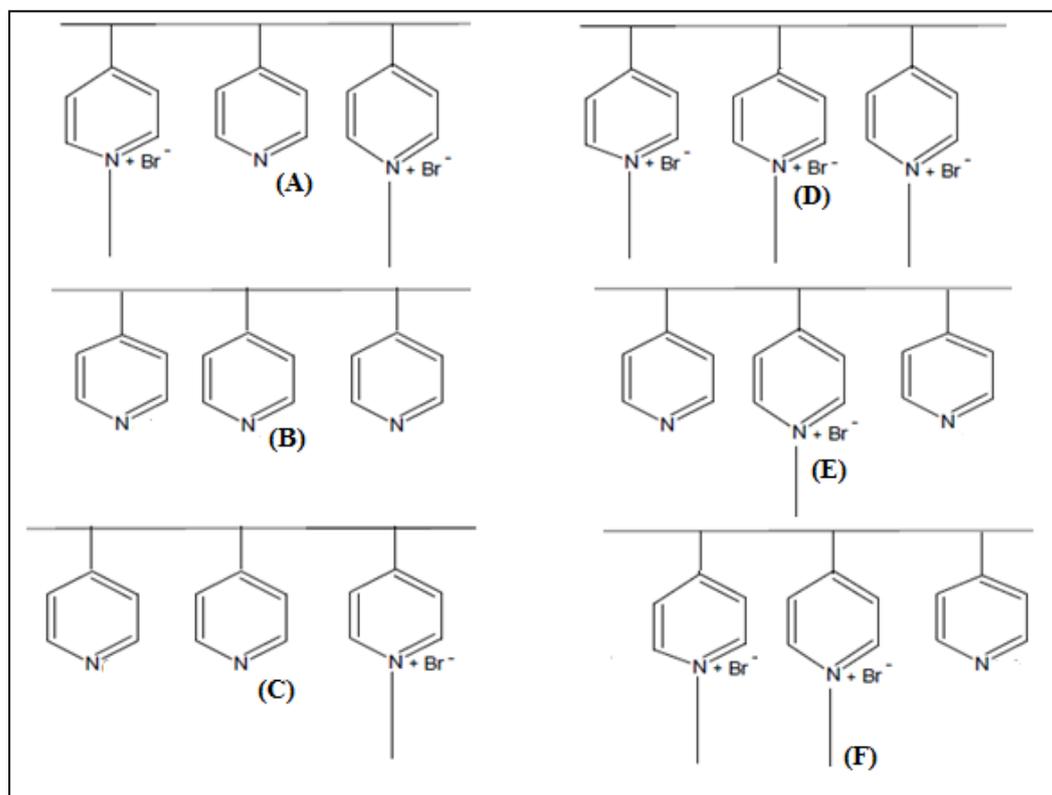
Les spectres RMN<sup>1</sup>H des trois copolymères poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) [P4VP-C<sub>8</sub>Br-X] ou X= 20%, 50% et 85% se composent d'un premier pic très étroit δ=0,82 - 0,92 ppm aux très faibles déplacements chimiques qui correspond aux protons du groupe méthyle CH<sub>3</sub> à la fin de la chaîne alkyle de l'agent quaternisant. Entre δ= 1,28 et 1,32ppm, on observe un autre pic qui est attribué aux protons du CH et CH<sub>2</sub> du squelette carboné du poly(4-vinylpyridine) et les protons de la chaîne alkyle. Ces protons sont déblindés vers les faibles champs par l'effet du cycle aromatique. Entre 1,7 et 1,9 ppm apparaissent les signaux des protons des groupes méthyle CH<sub>2</sub> de la chaîne alkyle de l'agent quaternisant liés directement à CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup> pour les deux copolymères [P4VP-C<sub>8</sub>Br-20%] et [P4VP-C<sub>8</sub>Br-50%], par contre les même protons apparaissent vers 2,5 pour le copolymère [P4VP-C<sub>8</sub>Br-85%]

**Tableau III.4:** Attributions des signaux caractéristiques des protons du copolymère poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) à différents pourcentages de quaternisation

Structure	Attributions	δ (ppm) intensité		
		20%	50%	85%
	Protons	20%	50%	85%
	A	0,92	0,87	0,87
	F,G,J,K,B	1,32	1,20	1,28
	C2	1,7	1,99	1,91
	C1	2	1,99	2,55
	C	4,5	4,5	3,59
	H	6,8	7,76	7
	E	7,5	8,69	8
	I	8,24	8,7	8,7
	D	8,7	8,7	8,7

Le solvant donne un déplacement chimique de 4,80 ppm pour les deux copolymères [P4VP-C<sub>8</sub>Br-20%], et 2,3ppm pour le copolymère [P4VP-C<sub>8</sub>Br-85%]. Alors que pour [P4VP-C<sub>8</sub>Br-50%] le signal n'apparaît pas ; a 50% les chaînes deviennent hydrophobes et ne contiennent aucunes trace d'eau.

Un signal caractéristique de la réaction de quaternisation du poly(4-vinylpyridine) se trouve à 4,5ppm est attribué au proton du groupe méthyle lié directement à l'atome d'azote [20-22]. On peut estimer à partir de l'intensité du pic à  $\delta = 4,5$  ppm le degré de quaternisation par rapport au poly(4-vinylpyridine) seul [23]. Les protons aromatiques du cycle pyridinique quaternisés et non quaternisés sont très déblindés, Le déblindage est causé par le phénomène de résonance et la forte électronégativité de l'atome d'azote, ils apparaissent sous forme massive. Pour les protons aromatiques, on distingue quatre types, les protons en méta et ortho du cycle pyridinique non quaternisé du copolymère [P4VP-C<sub>8</sub>Br-20%] apparaissent respectivement à  $\delta = 6,8$ ppm et  $\delta = 8,24$ ppm (H, I) et les protons en méta et ortho du cycle pyridinique quaternisé apparaissent respectivement à  $\delta = 7,5$ ppm et  $8,7$ ppm (E, D).



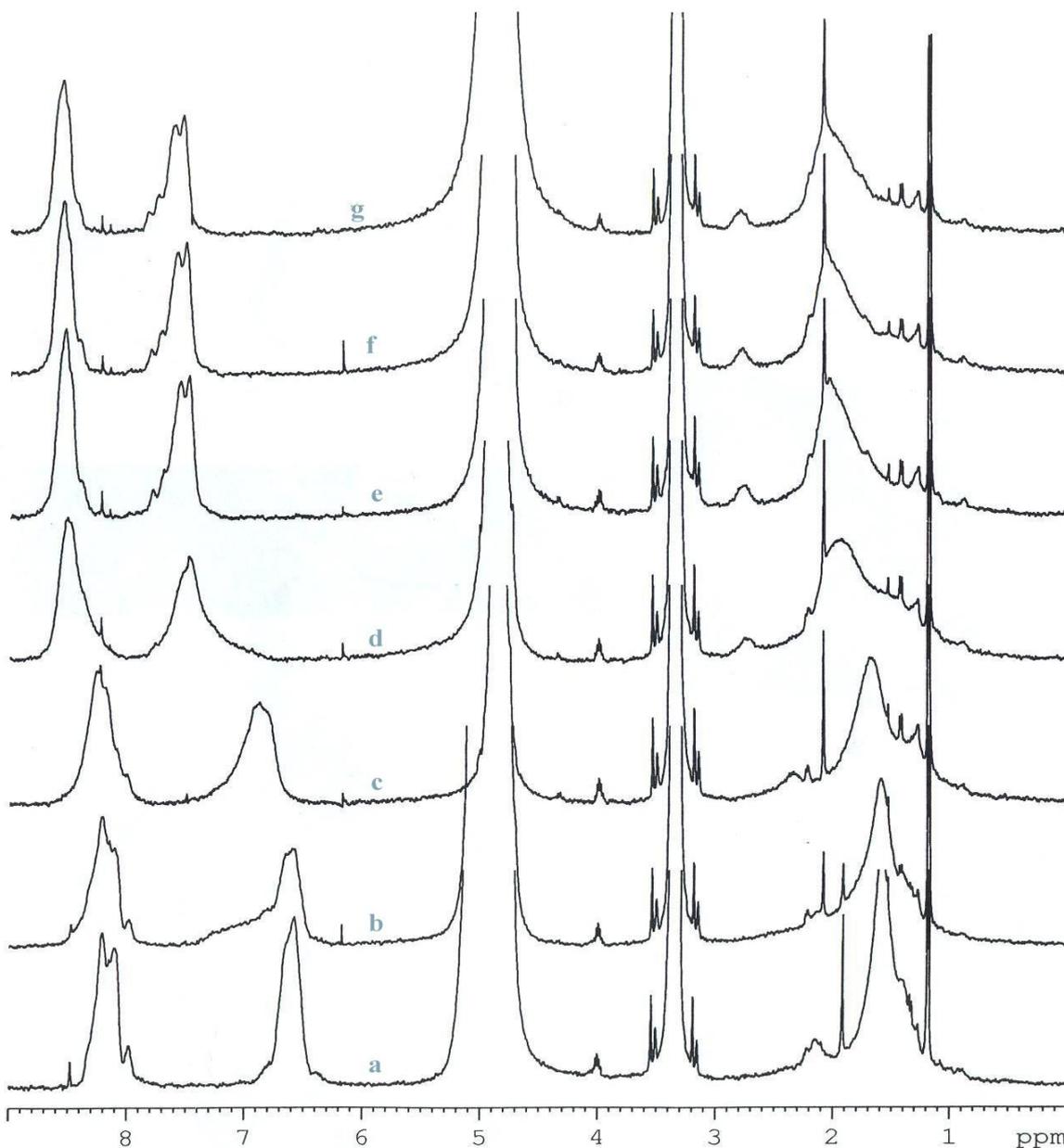
**Figure III.10 :** Différentes Positions occupées par un motif quaternisé ou non quaternisé.

Le déplacement chimique des protons aromatiques du cycle pyridinique quaternisé des copolymères [P4VP-C<sub>8</sub>Br-50%] et [P4VP-C<sub>8</sub>Br-85%] en méta et ortho apparaissent respectivement à  $\delta = 7.7\text{ppm}$  et  $8.7\text{ppm}$ . On remarque que lorsque le taux de quaternisation augmente les protons aromatiques du cycle pyridinique quaternisé deviennent plus déblindés. Le déplacement chimique des protons aromatique en ortho et méta du cycle pyridinique non quaternisé des copolymères [P4VP-C<sub>8</sub>Br-50%] et [P4VP-C<sub>8</sub>Br-85%] n'apparaissent pas cela s'explique par l'effet d'anisotropie des motifs quaternisés. A partir des courbes d'intégration des spectres RMN<sup>1</sup>H, on peut aussi déterminer le taux de quaternisation de chaque copolymère.

La quaternisation de l'azote pyridinique entraîne le déblindage des protons aromatiques. En effet, une étude détaillée de ce phénomène a été menée dans notre laboratoire par *Mansri et al.* et permet de quantifier les déplacements chimiques des protons proches du noyau pyridinique (figure III.12)[24].

Cette étude nous permet de confirmer nos résultats, à 50% de quaternisation les protons H et I sont déblindés au point où ils apparaissent très proches des protons E et D respectivement.

Les spectres du P4VP seul et P4VP protonés sont donnés dans la figure III.12



**Figure III.12:** Spectres RMN<sup>1</sup>H du P4VP4 ( $2,88 \cdot 10^{-3}$  M) en présence de HCl dans le mélange deutéré d'eau-méthanol (50 %) a:  $\alpha = 0$ ; b:  $\alpha = 0,15$ ; c:  $\alpha = 0,3$ ; d:  $\alpha = 0,45$ ; e:  $\alpha = 0,6$ ; f:  $\alpha = 0,75$ ; g:  $\alpha \gg \gg 1$

### III.7.2. Calcul du pourcentage de quaternisation du copolymère [P4VP- C<sub>8</sub>Br-X] après 480 heures de réaction

$20X + 3Y = 17,42$  ; c'est l'intégration des protons aliphatiques liés au cycle de la pyridine quaternisée et les protons aliphatiques liés au cycle pyridinique non quaternisé.

$4X + 4Y = 4$  ; c'est l'intégration des protons du cycle pyridine quaternisé et non quaternisé.

Ou X= proton quaternisé et Y= proton non quaternisé.

A partir de ces deux équations le pourcentage de la quaternisation se calcule comme suit :

$$X\% = (X/X+Y)*100$$

$$Y\% = (Y/X+Y)*100$$

$$X = 85 \%$$

De la même façon on calcule les taux de quaternisation pour les deux autres copolymères.

### III.8. PREPARATION DES COMPOSITES POLY(BROMURE DE N-OCTYLE-4-VINYLPYRIDINIUM)/ BENTONITE

Des matériaux englobant ou mélangeant différents types d'adsorbants sont envisagés de façon à compenser ou associer les propriétés spécifiques d'un type de matériau avec les avantages d'un autre. Dans ce contexte, nous avons intérêt à préparer des matériaux à base de bentonite et copolymères.

#### III.8.1. Mode opératoire :

Dans un ballon de 50 mL, muni d'une agitation magnétique et à une température ambiante, introduire sous flux d'azote 5,5g de bentonite dans 30mL éthanol absolu. Une masse de 0,5g de poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) est préalablement dissoute sous flux d'azote dans 10 mL d'éthanol absolu. Laisser sous agitation jusqu'à obtention d'une solution limpide. Ajouter cette solution goutte à goutte à la suspension de bentonite. Barboter pendant 10mn avec de l'azote et laisser agiter pendant 24 heures. Placer la solution dans un godet de centrifugation. Séparer la fraction solide de la solution à (3000 t/min pendant 15min) [6]. Par la suite, nous avons procédé aux lavages par une solution acide de HCl 10% et une solution basique NaOH (2N) :

*Lavage basique* : Ajouter une solution de NaOH (2N) au précipité et laisser le mélange sous agitation pendant 24 heures. Centrifuger la solution et laver à l'eau.

*Lavage acide* : Ajouter une solution de HCl 10% au précipité et laisser le mélange sous agitation pendant 24 heures, centrifuger la solution et laver à l'eau.

Laisser sécher à l'étuve à 75°C pendant 24 heures.

Le même mode opératoire est utilisé pour les deux copolymères poly poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) à différents pourcentages de quaternisation (P4VP-C<sub>8</sub>Br-X) ou X= 50% et 85%. Nous sommes limités à 50% et 85%.

Les bentonites modifiées sont appelées (BC/P4VP-C<sub>8</sub>Br-X) et sont caractérisées par analyse thermogravimétrique.

### III.8.2. Caractérisation IFTR des composites (BC/P4VP-C<sub>8</sub>Br-X)

L'analyse FTIR a été utilisée pour confirmer l'adsorption du copolymère (P4VP-C<sub>8</sub>Br-X) sur la bentonite.

Les figures III.12 et III.13 donnent respectivement les spectres de FTIR de (BC/P4VP-C<sub>8</sub>Br-50%) et de (BC/P4VP-C<sub>8</sub>Br-85%).

Rappelons ici que pour la bentonite, seulement une large bande d'absorption apparaît entre 1600 et 1800 cm<sup>-1</sup>, avec un maximum à 1650 cm<sup>-1</sup>, il correspond à l'eau adsorbée.

Ainsi que pour P4VP pur, le spectre est caractérisé par deux bandes principales : à 1600 cm<sup>-1</sup> (C=C l'étirement de la vibration dans l'anneau aromatique) et à 1420 cm<sup>-1</sup> (vibration d'étirement de C=N dans l'anneau aromatique) les deux bandes caractéristiques du polymère pur et bentonite non modifiée sont représentées sur les figures III.14 (a) et (b) respectivement [25].

Dans les spectres IR de (BC/P4VP-C<sub>8</sub>Br-50%) et de (BC/P4VP-C<sub>8</sub>Br-85%) (les figures III.12 et III.13). La présence de P4VP sur bentonite est clairement attestée par deux bandes étroites à 1600 cm<sup>-1</sup> et 1420 cm<sup>-1</sup>.

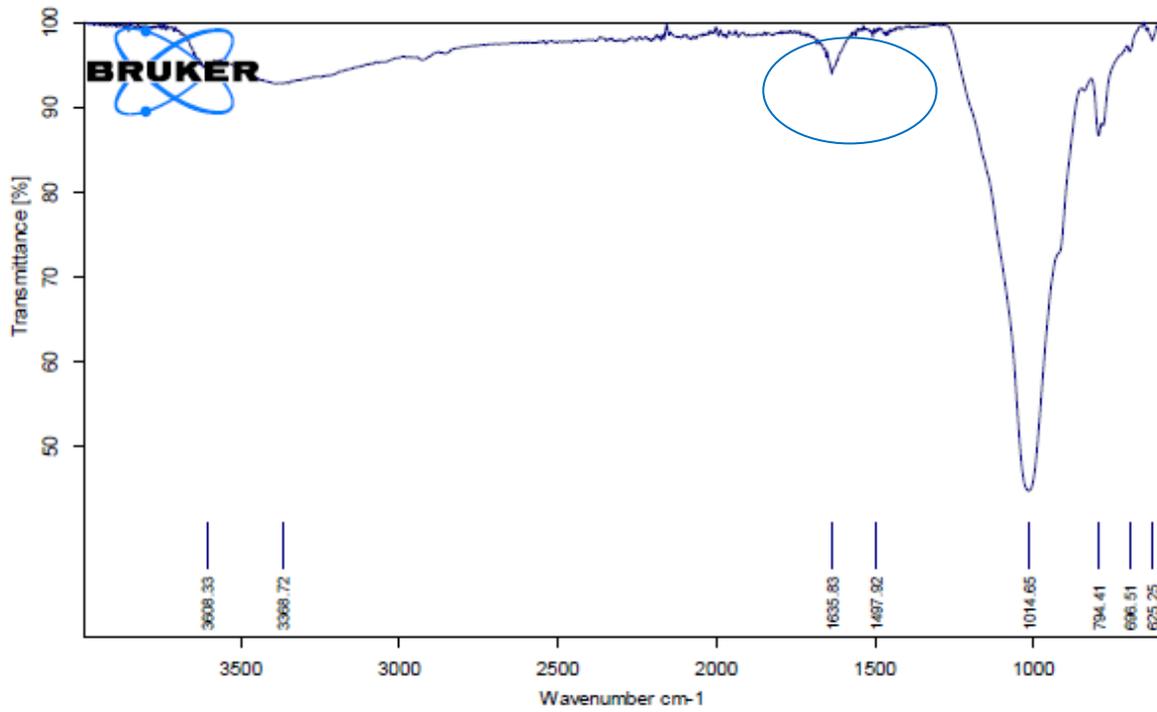


Figure III.12 : spectre infra rouge du composite (BC/P4VP-C<sub>8</sub>Br) (50%)

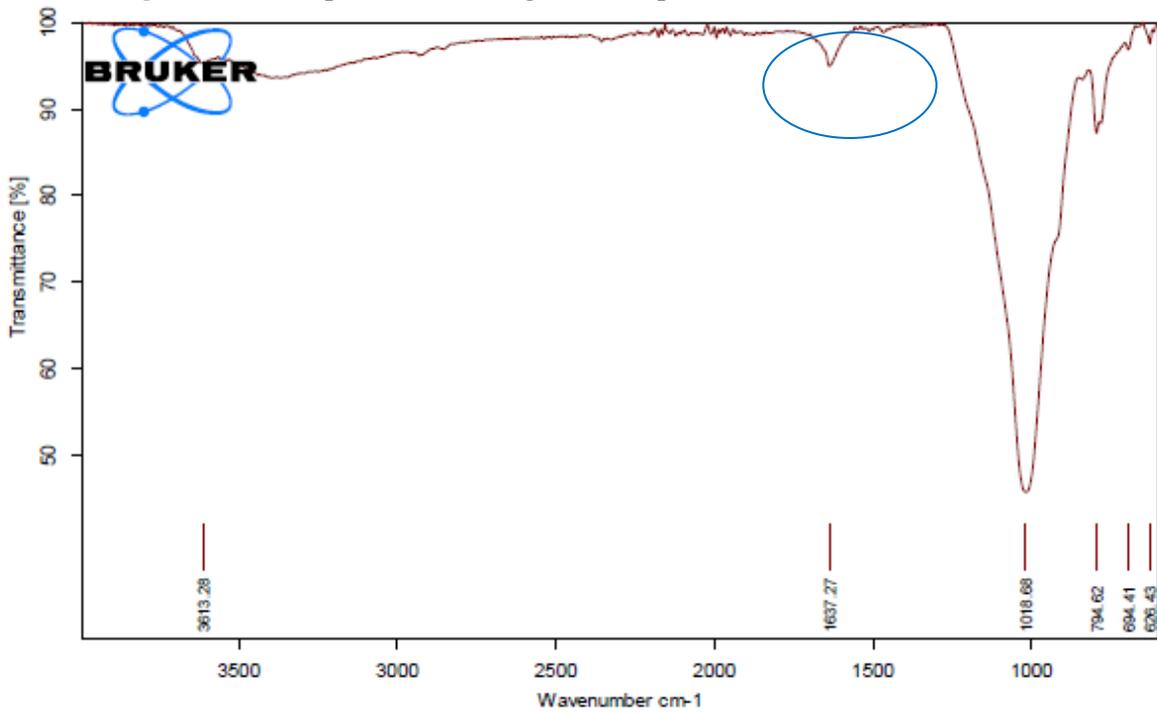
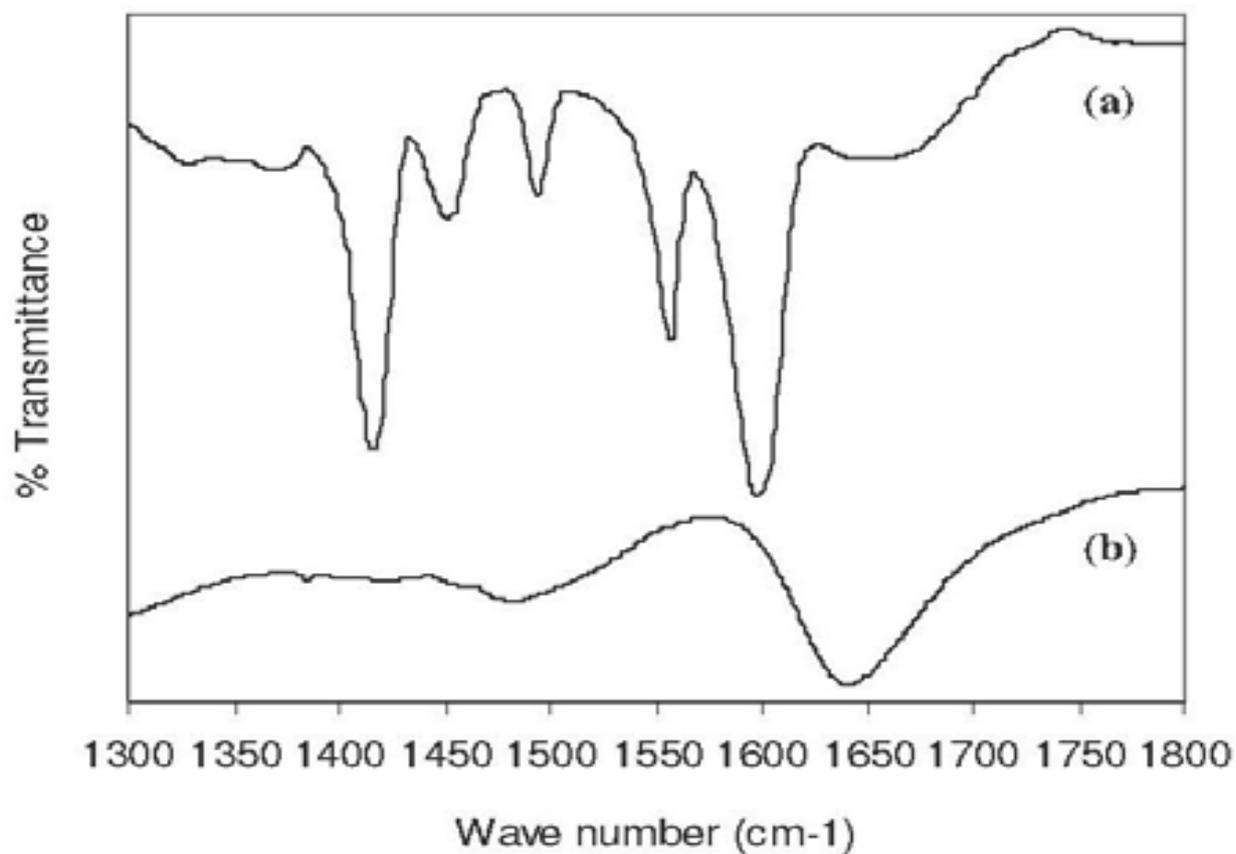


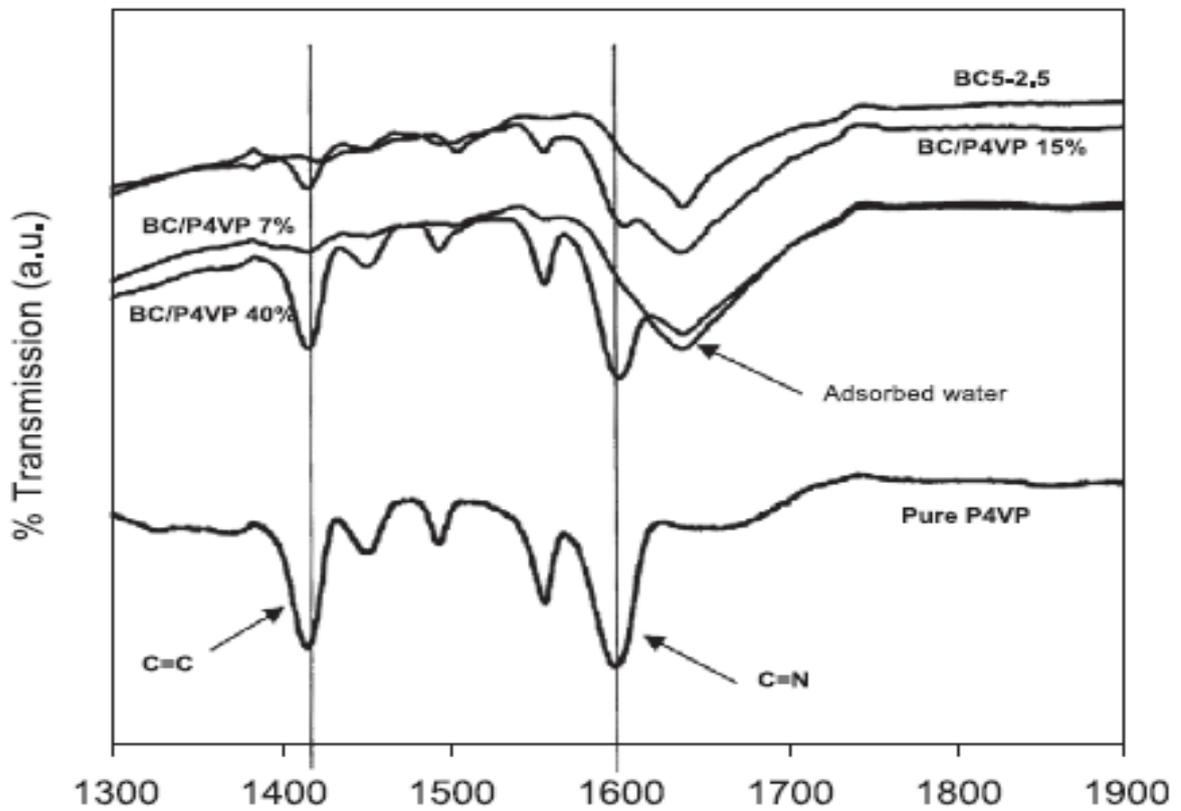
Figure III.13 : Spectre infra rouge du composite (BC/P4VP-C<sub>8</sub>Br) (85%)



**Figure III.14** : Spectre infra rouge du bentonite (b) et P4VP seul (a).

Une étude effectuée toujours dans notre laboratoire par Mansri et *all.*[25], ou ils ont étudié les mélanges physiques bentonite/P4VP par l'infra rouge (figure III.15). Cette étude montre que le polymère n'est détectable par FTIR qu'au-delà d'un seul d'environ 7%.

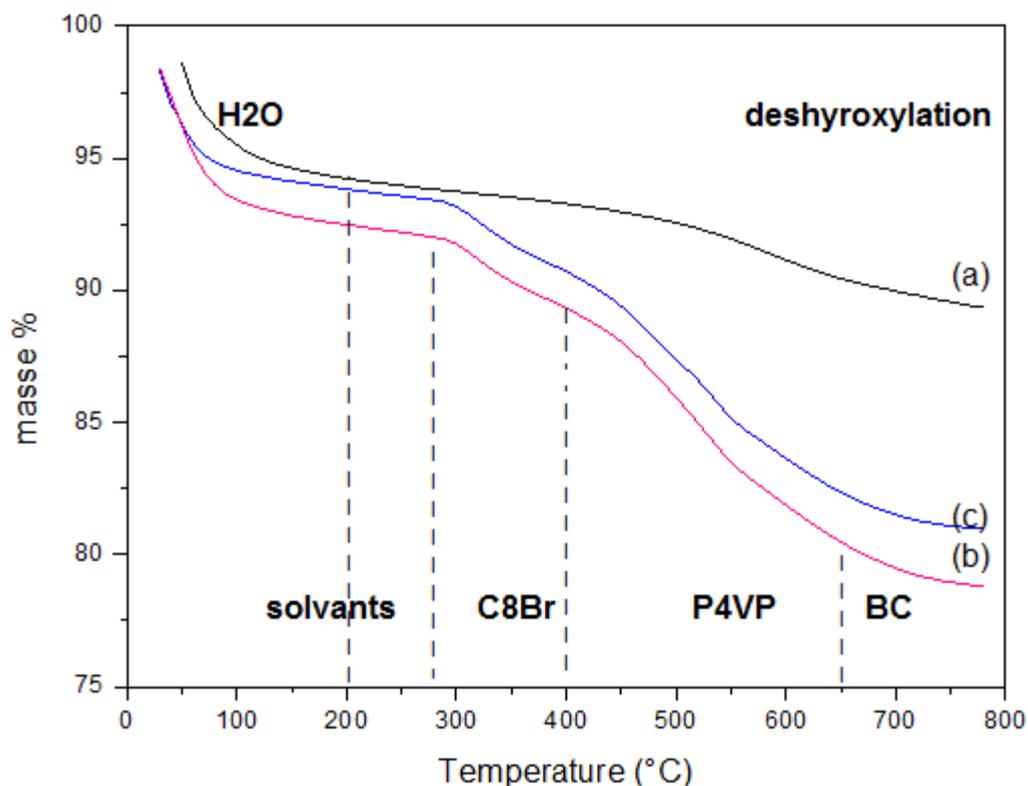
En comparant avec nos résultats, les figures V.12 et V.13 relèvent que les copolymères sont bien adsorbés et confinés dans la bentonite. Par la suite une analyse ATG confirme nos résultats.



**Figure III.15** : Spectre infra rouge du P4VP (a), et des mélanges physiques bentonite/P4VP 7%, 15% et 40%. [25]

### III.8.3. Caractérisation du composite bentonite/poly(bromure de N-octyl-4-vinyl pyridinium) par ATG

L'analyse thermogravimétrique nous renseigne sur la quantité du copolymère poly(bromure de N-octyl-4-vinyl pyridinium) [4VP-C8Br-X] adsorbée sur la bentonite. La stabilité thermique des argiles et la disposition des polycations organiques dans les argiles à des températures élevées est déterminée par ATG [26-28].



**Figure III. 16:** Thermogrammes ATG de (a)BC, (b) BC/P4VP-C<sub>8</sub>-Br-85% ET (C), BC/P4VP-C<sub>8</sub>-Br-50%

L'analyse du TGA thermogrammes permet de quantifier les du copolymères P4VP-C<sub>8</sub>-Br-X P4VP adsorbées sur la bentonite (Figure . III.16), selon une méthode auparavant décrite dans la littérature [29, 30]. Les résultats présentés dans la Table III. 5 correspondent au perte de poids des copolymères exprimé en pourcentage dans intervalles de température, de 280 à 800 °C qui sont attribués aux quantités de C8-Br et de P4VP intercalées[31].

Tableau III.5.

Composites	[BC/P4VP-C <sub>8</sub> Br-50%]	[BC/P4VP-C <sub>8</sub> Br-85%]
Quantité du copolymère adsorbé dans la bentonite	17 %	15%

Pour les deux supports [BC-4VP-C<sub>8</sub>Br-X], la première perte de masse correspond en général, au départ des molécules d'eau adsorbées à la surface de la bentonite. A 280°C on assiste à l'oxydation et la décomposition des copolymères [P4VP-C<sub>8</sub>Br-50%] et [P4VP-C<sub>8</sub>Br-

85%], le décalage de la température de décomposition des polycations vers des températures plus basses est la preuve de l'existence de deux types d'interaction pour les polycations. Il a ceux qui sont liés par des forces électrostatiques par la bentonite chargée négativement et d'autres interactions par l'intermédiaire des forces de Van Der Waals [32].

### **III.9. CONCLUSION**

Après une riche étude bibliographique qui nous a fourni des outils aussi importants qu'indispensables sur les P4VP et les P4VP quaternisés, nous nous sommes intéressés à la préparation des P4VP quaternisés par le 1-bromo-octane avec différents pourcentages de quaternisation. Trois copolymères ont été synthétisés et parfaitement caractérisés par les dosages conductimétrique, RMN <sup>1</sup>H et ATG.

L'étude cinétique nous a permis de synthétiser des copolymères avec des pourcentages de quaternisation précis et de conclure que le taux maximum de quaternisation est de 85% pour le copolymère poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium).

Cette étape de la synthèse décrit comment nous avons obtenu ces nouveaux copolymères poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) avec des pourcentages de charges fixes. A partir de la courbe de variation des pourcentages de quaternisation obtenus, trois autres copolymères ont été synthétisés avec des taux de modification bien déterminé l'un à 20%, 50% et à 85%. Ces copolymères auront les propriétés du quaternisant, et ce proportionnellement aux taux de quaternisation. Par exemple, un quaternisant hydrosoluble aura pour effet d'augmenter la solubilité du copolymère dans l'eau même si le P4VP initial n'est pas hydrosoluble. Ensuite, nous avons l'intérêt de préparer des matériaux à base de ces copolymères, et les caractériser.

Dans le chapitre qui suit nous allons tester ces matériaux pour la rétention des polluants organiques.

## Références Bibliographiques

1. Zoulikha Djamaà, Kamel Ismet Benabadji, Esmâ Choukchou-Braham & Ali Mansri DOI: 10.1080/10601325.792194 (2013)
2. E. Choukchou-Braham, I. Benbadji, A. Mansri, J. François. Eur polym J. 39 : 297 (2003)
3. G. Bauduin, Y. Pietrasanta, A. Rousseau, D. Granier-Azema, European Polymer Journal 28, 8, 923–927 (1992)
4. Nurettin Sahiner Alper O. Yasar, International Journal of Hydrogen Energy 38, 16, Pages 6736–6743 (2013)
5. Yang R, Wang Y, Wang X, He W, Panc C. Eur Polym J; 39: 2029 (2003)
6. A. Mansri, S. Belkaid, Desalination and Water Treatment, Doi: 10.1080/19443994.883191 (2014)
7. E. A. Boucher, J. Groves, C. Mollett, P. W. Fletcher, J. Chem. Soc. 73, 1629-1635 (1977)
8. M. Metelko, M. Zupan. J. Macromol. Sci. Chem. A27, 289 (1990)
9. B.D. Coleman, R.M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. 11, 5472 (1955)
10. Boucher EA, Mollet CC. J.C.S Faraday Trans; 78: 75(1982)
11. Fuoss RM, Watanabe M, Coleman BD. J Polym Sci XVI 1960; 5
12. E. Tsuchida, S. Irie, J. Polym. Sci. Polym. Chem. 11, 789 (1973)
13. L. Muteau, C. Caze, C. Loucheux, *European Polymer Journal, Volume 16, Issue 11, Pages 1063-1068 (1980).*
14. C. Loucheux, Thèse de Doctorat, Lille (1994)
15. P. Verdavaine, L. Delfoss, M. Lucquin, C. Loucheux, Europ. Polym. J. 16, 1055 (1980)
16. L. Muteau, L. Delfoss, C. Caze, I. Bid, 16, 1069 (1980)
17. P. A. Claret, G.H. Williams, J. Chem. Soc. 146 (1969)
18. A. Mansri, Y. Frere, C. Chovino, P. Gramain, Des. Monomeres. Polym. 31, 55 (2000)
19. Choukchou-Braham, Z. Djamaà, A. Mansri, J. Macro.Scie, Part A: Pure and Applied Chemistry. 49, 1084-1091(2013)
20. S.S. Elkholy, K.D. Khalil, M.Z. Elsabee, J. Appl. Polym. Sci. 99, 3308–3317 (2006)
21. B.J. Gao, X. Cao, H.F. Jiu, Acta. Polym. Sin. 487–492 (2002)
22. T. Liu, Q.F. An, Q. Zhao, K.R. Lee, B.K. Zhu, J.W. Qian, C.J. Gao, J. of Membrane Sci. 429, 181–189 (2013)
23. J. Bohrisch, U. Wendler, W. Jaeger, Macromol. Rapid Commun. 18, 975–982 (1997)
24. Ali Mansri, Esmâ Choukchou-Braham, Abdel Khoukh, Res Chem Intermed, DOI 10.1007/s11164-014-1732-4 (2014)
25. A. Mansri, K.I. Benabadji, J. Desbrières, J. François, Desalination. 245 95–107 (2009)

26. Y. Xi, R.L. Frost, H. He, T. Kloprogge, T. Bostrom, *Langmuir*. 8, 67521 (2005)
27. H. He, Z. Ding, J. Zhu, P. Yuan, Y. Xi, D. Yang, R.L. Frost, *Clays Clay Min.* 53, 287 (2005)
28. Y. Xi, Q. Zhou, R.L. Frost, H. He, *J. Colloid Interf. Sci.* 311, 347(2007)
29. [9] P.A. Claret, G.H. Williams, *J. Chem. Soc.* (1969) 146.
30. A. Mansri, Y. Fre`re, C. Chovino, P. Gramain, *Des. Monomers Polym.* (2000) 55.
31. M. Bacquet, B. Martel, M. Morcellet, K.I. Benabadji, K. Medjahed, A. Mansri, A.-H. Meniaic, M. Bencheikh Lehocine, *Materials Letters* 58 (2004) 455– 459
32. M. Majdana, S. Pikusa, A. Gajowiaka, D. Sternika, E. Ziębab, *J. of Hazardous Materials*. 184, 662–670 (2010)

*CHAPITRE IV :*  
*PREPARATION DES MATERIAUX*  
*COMPOSITES*  
*POLY(4-VINYLPYRIDINE)/BENTONITE*

## **Introduction**

Les progrès récents de la modification de surface des minéraux argileux avec des polymères par adsorption physique, greffage chimique et par polymérisation in-situ sont passés en revue. La modification de surface des minéraux argileux en particulier, tel que la bentonite, avec des polymères pourrait améliorer nettement leur surface physique et les propriétés chimiques de sorte que les minéraux argileux modifiés pourraient être appliqués en tant que catalyseurs, adsorbants, matériaux composites, etc...

La présente étude est basée sur la structure de la bentonite qui se compose de couches élémentaires organisées de manière caractéristique. De ce fait, on va essayer d'augmenter l'espace entre les feuillets de la bentonite en introduisant une polymérisation insitu (radicalaire) à l'intérieur. Le polymère formé va permettre de modifier la structure des couches. L'espace inter-feuillet devient plus grand par gonflement dans l'eau. Cette caractéristique permet aux molécules du monomère du 4-vinylpyridine de s'adsorber et se polymériser à l'intérieur de la bentonite en présence tensioactif DPC comme tensioactif et le persulfate d'ammonium comme initiateur [1].

### **IV.1. Préparation des composites poly(4-vinylpyridine)/bentonite**

#### **IV.1.1. Solvant et réactifs :**

*Les bentonites* sont des aluminosilicates hydratés qui cristallisent en couches. Ces bentonites sont produites naturellement et sont exploitées par la Société nationale des Produits non-ferreux (Entreprise Nationale des Produits Non Ferreux , ENOF). Après broyage, les bentonites peuvent être vendues sous le nom de "bentonite de charge." Une fois broyées, activées dans de l'acide sulfurique à chaud (32% -38% en poids), séchées, broyées, tamisées et conditionnées, les bentonites sont commercialisées sous le nom de "blanchiment d'argile". Bentonites sont souvent utilisées pour filtrer la cuisson, minéraux et huiles biologiques. Si l'on ajoute les carbonates de calcium, mais non traitées à l'acide, les bentonites sont utilisées pour le forage pétrolier sous le nom de "les bentonites de forage." Les bentonites sont souvent utilisées comme agent de blanchiment pour les huiles argiles, les boues de forage pour le forage pétrolier, en tant que stabilisant pour les peintures et les caoutchoucs, et isolateurs pour les fonderies. Cependant, l'utilisation de bentonites en tant que catalyseurs est très nouvelle [2]. Nous utilisons ici la Terre Décolorante de Maghnia (bleaching clay : BC) ; les principales

caractéristiques de la bentonite provenant du gisement de Roussel (Maghnia - Algérie) sont regroupées dans le tableau IV.1. [3] :

**Tableau IV.1.:** Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids) :

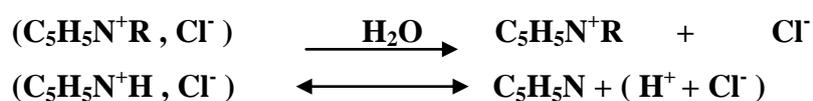
Composés	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	LOI
% (w/w)	65,2	17,25	2,10	1,20	3,10	2,15	0,60	0,20	8,20

**Le 4-vinylpyridine** : (voir le passage chapitre III.1.1.)

**Le persulfate d'ammonium** : Ce produit est inflammable en présence de matières réductrices, il se décompose si chauffé à 120 °C (3). On le garde toujours à froid pour éviter sa décomposition. On l'utilise comme amorceur, le choix de cet amorceur est basé sur sa solubilité dans l'eau (milieu réactionnel aqueux).

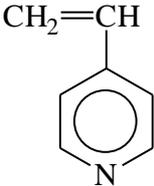
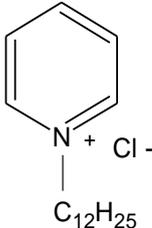
**Le Tensioactif** ; chlorure de N-dodecylpyridinium : Ce produit est utilisé dans le but d'augmenté l'espace inter feuillé de la bentonite. Le tensioactif utilisé est le chlorure de N-dodecylpyridinium (DPC), c'est un composé ionique. Sa structure est représentée dans le tableau II. En solution aqueuse, il donne des cations dodecylpyridinium (DP<sup>+</sup>) et des anions chlorures (Cl<sup>-</sup>), la solution conduit le courant électrique. Le cation dodecylpyridinium est constitué de deux parties de caractères très différents:

La tête pyridinium C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sup>+</sup> porte la charge, elle a une affinité pour l'eau. On dit que c'est la partie polaire ou hydrophile de la molécule. La chaîne d'alcane linéaire à 12 atomes de carbone (dodecyl). Cette partie est très peu polaire, le dodécane ne se dissout pas dans l'eau, comme l'hexane ou le pétrole; on dit aussi qu'il est hydrophobe. Le Chlorure de N-dodecyl pyridinium appartient à la famille des tensioactifs cationiques (composés azotés, alkyl d'ammonium quaternaire), qui ont des applications particulières dans l'industrie textile comme retardateurs d'adsorption des colorants avec lesquels ils rentrent en compétition, de façon à obtenir une coloration plus uniforme. Pour des raisons similaires, ils sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion, particulièrement en milieu acide, où ils rentrent en compétition avec les protons. M= 283,5 g.mole<sup>-1</sup>. Son nombre d'agrégations est: 48 [4]. Il a un pH acide, il se dissocie dans l'eau en donnant :



Avec R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> –

**Tableau IV.2.:** Les structures chimiques des produits utilisés :

4-vinylpyridine (4VP)	Chlorure de N-dodecylpyridinium	Persulfate d'ammonium
		$\text{S}_4\text{O}_8(\text{NH}_4)_2$

**Adsorbat** : La molécule organique utilisée pour vérifier la capacité d'adsorption des composites P4VP/BC est le toluène (voir chapitre III.1.1.).

#### IV.1.2. Préparation des composites Poly(4-vinylpyridine)/bentonite:

La préparation de ces composites est basée sur l'in-situ polymérisation [5–7]. des monomères 4-VP au sein de la bentonite. Au premier lieu, nous allons préparer l'amorceur à base de la bentonite et le DCP aussi que le persulfate d'ammonium. Ensuite, nous allons lancer l'in-situ polymérisation dans un milieu aqueux.

#### IV.1.3. Préparation de l'amorceur:

Dissoudre 1,0g de tensioactif (**DPC**) dans 10 mL d'eau (mélange I), agiter le mélange pendant une nuit, ajouter 1g de bentonite (terre décolorante de Maghnia: **BC**) sur le mélange I. Dans un autre récipient dissoudre 0,1g de persulfate d'ammonium (**PSA**) dans 5 mL d'eau (mélange II) [8]. Ajouter le mélange II sur le mélange I laisser sous agitation pendant 24 heures, on obtient un nouveau amorceur **BC/DPC/PSA (1g de DPC)** de masse 1g, laver l'amorceur avec 20 mL d'eau bi-distillé pour éliminer toutes traces de tensioactif ou de l'amorceur, filtrer le nouveau amorceur, garder le **BC/DPC/PSA (1g de DPC)** à basse température (éviter la dégradation de l'amorceur).

Le même mode est répété pour 0,5 et 0,3 g de DPC.

#### IV.1.4. L'in-situ polymérisation du 4-VP :

La méthode est décrite pour le composite **BCP-X (X=1, 2, 3)**. La même procédure a été appliquée pour les trois composites **BCP-X (X=1, 2, 3)**, ou 1 correspond à 1 gramme de DPC, 2 à 0,5 gramme de DPC et 3 à 0,3 gramme de DPC. 4 ml (4,5g; 0,011 mol) de 4-vinylpyridine, et 1 g de l'amorceur sont introduits dans un ballon bi-col de 250mL. On additionne 40 mL d'eau bi-distillée. Le ballon est alors rempli d'azote avant d'être plongé dans un bain d'huile thermostaté à  $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 168 heures [1].

Pour purifier le produit obtenu **BCP1 (1g)**, **BCP2 (0,5g)** et **BCP3 (0,3g)** (très visqueux avec une couleur blanche) chasser l'eau et laver avec l'éther plusieurs fois, sécher le produit sous vide jusqu'obtenir une masse constante qui est de 4.g (dure et difficile à rendre en poudre).

Dissoudre le produit **BCP-X (X=1, 2, 3)** dans 70mL d'éthanol, agiter pendant 24h, on obtient deux phases :

- phase colloïdale : contient le polymère hors la bentonite.
- phase résiduelle contient la bentonite modifiée,

On sépare les deux phases par centrifugation (3000 tours /mn,  $T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , temps=15mn). Extraire la phase colloïdale, filtrer et sécher le polymère et le composite sous vide.

#### IV.1.5. Taux de conversion

On remarque que le taux de conversion varie légèrement en fonction de la quantité de DPC utilisée. On suppose que l'espace inter-feuillé est réellement occupée par le polymère **P4VP**. La taille du polymère est plus grande que celle du DPC. On estime aussi que la petite quantité du DPC ; qui reste piégé dans l'espace inter-feuiller est la même dans les trois composites.

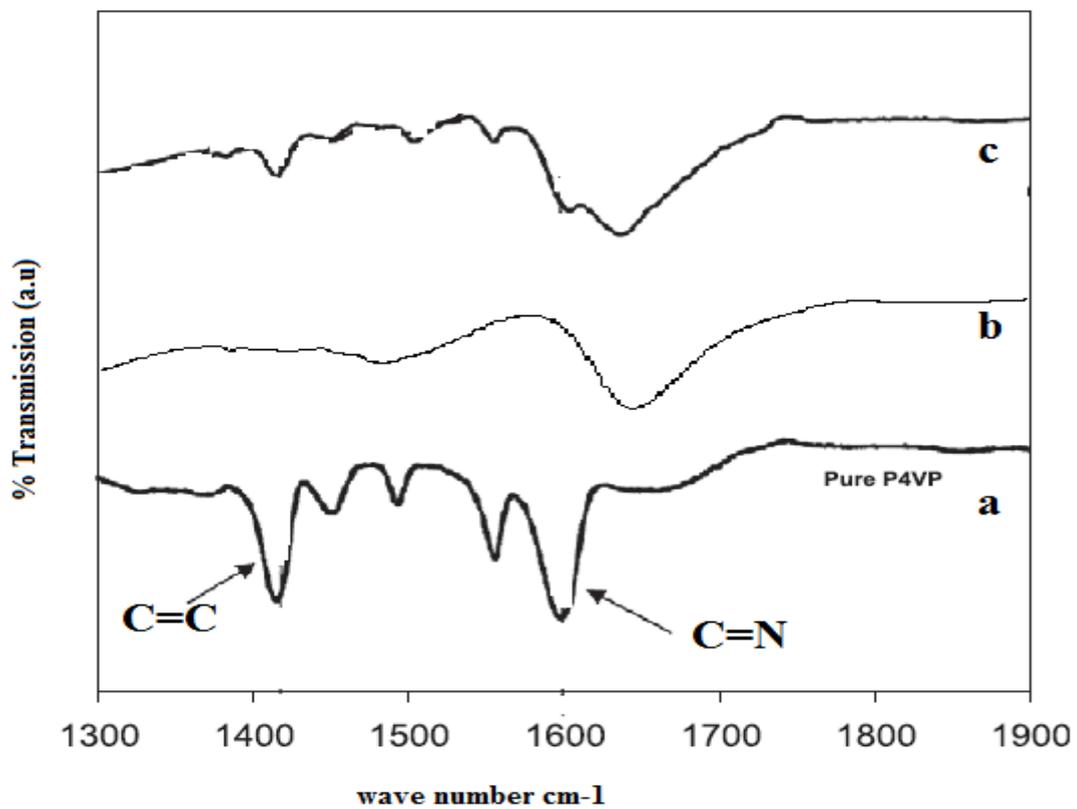
**Tableau IV.3.** Le taux de conversion en fonction de la quantité de DPC utilisée.

Composites	Poids initial (g)	conversion (g)	Taux conversion (%)
BCP1	6,6	4,12	62,42
BCP2	6,1	4,09	67,05
BCP3	5,9	4,08	69,15

## IV.2. Caractérisation des composites poly(4-Vinylpyridine)/Bentonite

### IV.2.1. Caractérisation des composites par IFTR

L'analyse IFTR est utilisée pour confirmer la présence du polymère dans la bentonite. Nous reproduisons par la figure IV.1 les spectres IFTR superposés de la P4VP seule (a), la bentonite seule (b) et la bentonite modifiée (c).



**Fig.III. 1:** FTIR spectre du (a) P4VP, (B) BC, (C) BCP-1.

### Interprétation :

Pour la P4VP seul (a) les deux bandes caractéristiques du polymère apparaissent vers 1400 et 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Pour la bentonite (b), on observe une bande entre 1600 et 1700 avec un maximum à 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Sur le spectre (c) la présence de P4VP est justifiée par un léger épaulement à 1600  $\text{cm}^{-1}$  attribué à une vibration d'élongation la liaison C=C dans le noyau aromatique, un léger pic à 1420  $\text{cm}^{-1}$  attribuer à une vibration d'élongation la liaison C=N dans le noyau aromatique. Un travail précédant concernant les mélanges physiques (polymère/bentonite) montre que les polymères ne sont détectables par IR qu'à partir de 7% [9- 11]. La surface spécifique de la bentonite (*bleaching clay*) est de 92  $\text{m}^2/\text{mg}$  [10]

### IV.2.2. Caractérisation des composite poly(4-vinylpyridine/bentonite(X)) par (ATG)

Nous avons constaté que les produits noté P2PC et P3PC obtenus à partir des phases colloïdales; sont des polymères P4VP comme le montre la figure IV.2. C'est le même thermogramme dans la littérature [11,12], aussi obtenu pour les polymères P4VP synthétisés dans la deuxième partie de ce travail.

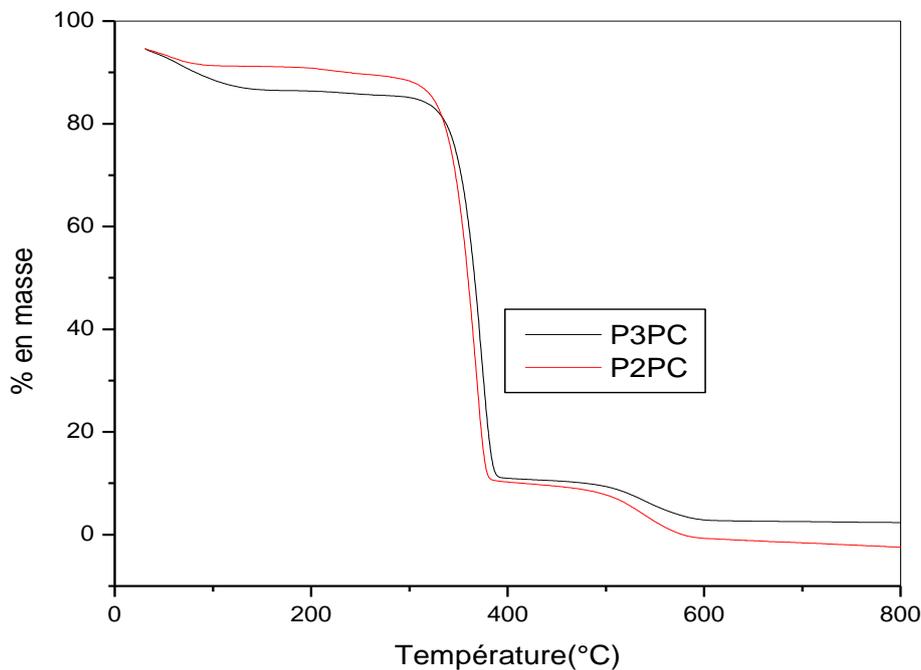
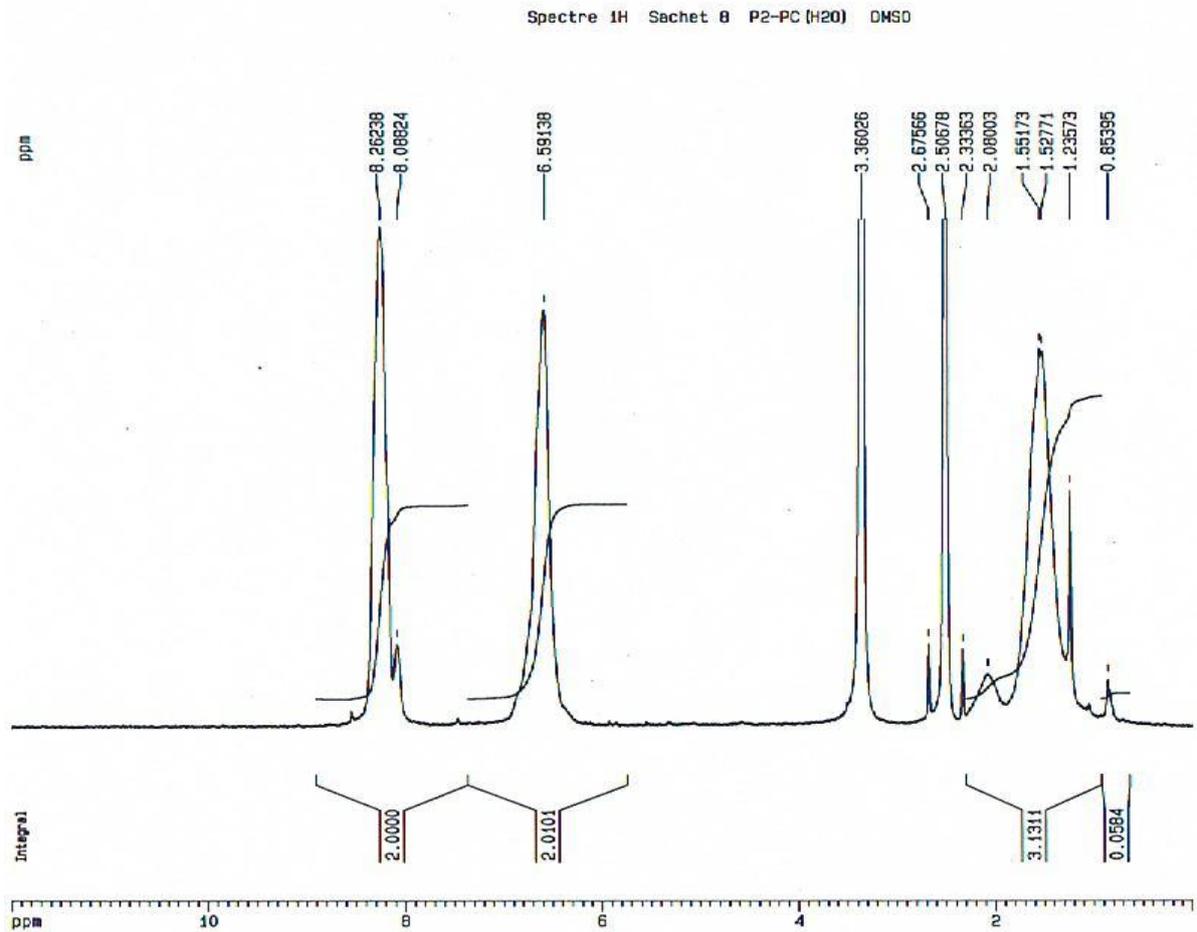


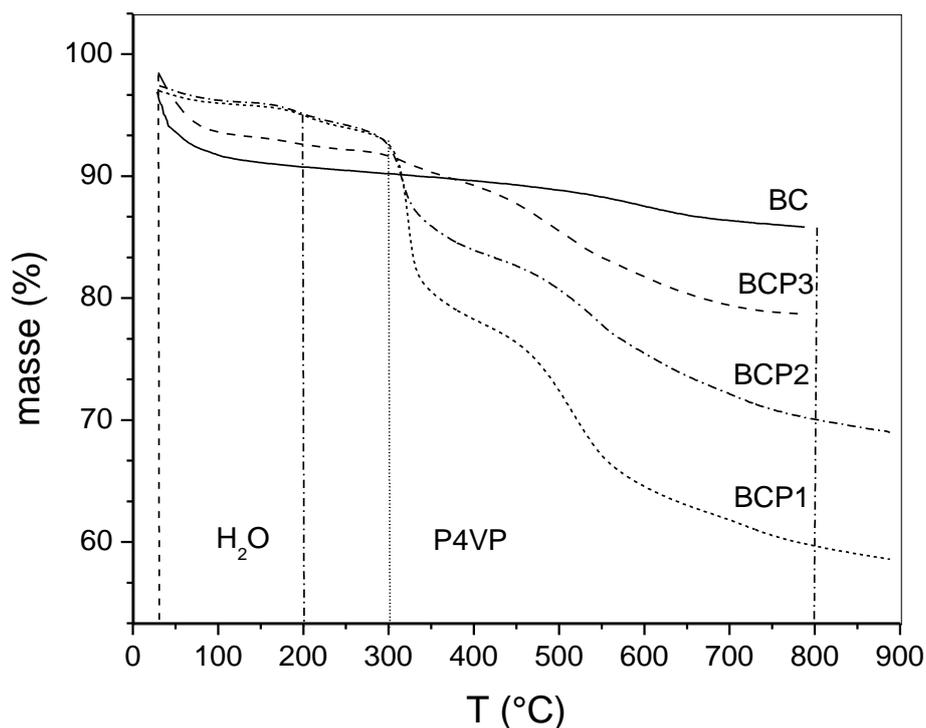
Figure IV.2. : thermogrammes P4VP des phases colloïdales hors bentonite

L'analyse par RMN<sup>1</sup> H a confirmé les résultats de ATG comme il est illustrée sur la figure IV.3. D'après ces résultats la polymérisation s'effectuée dans le milieu réactionnel ors l'espace interfoliaire, malgré les lavages effectués avec l'eau distillée pour éliminer l'amorceur du milieu, des traces de PS ont resté et provoquer une polymérisation secondaire.



**Figure IV.3.:** Spectre RMN <sup>1</sup>H du polymère P4VP de la phase colloïdale

La stabilité des produits des phases contenant la bentonite résiduelle a été étudiée par ATG. La figure IV.4 montre l'ATG de la bentonite seule ainsi que modifiée; les composites BCP-X (X=1, 2, 3).



**Figure IV.4.** : Thermogrammes des produits BC, BCP-X (X = 1, 2, 3.)

L'analyse thermogravimétrique nous renseigne sur la quantité du poly(4-vinylpyridine) [P4VP-BC-X] adsorbée par la bentonite. La stabilité thermique des argiles et la disposition des polycations organique dans les argiles à des températures élevées est déterminée par ATG [13-15].

Les courbes thermogravimétrique obtenues pour la bentonite seul et les supports [P4VP-BC-X] ou X= 0,3, 0,5, et 1 sont représentées sur la figure IV.4.

L'analyse thermogravimétrique nous permet de quantifier la quantité de polymère intercalé dans la bentonite. Le tableau IV.3 illustre les quantités du P4VP+DPC intercalée par rapport à la ligne de la bentonite, dépendants du pourcentage du DPC utilisé par rapport à 1 gramme de bentonite.

Pour la bentonite seule une perte de masse est observée dans l'intervalle de température entre 30 et 200°C. Cette perte est due essentiellement à la rupture des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau contenue dans l'argile, que l'on qualifie d'hydratation. Il s'agit d'une eau physiquement adsorbée sur les surfaces externes des feuillets et dans les

espaces interlamellaires. Une autres décomposition est aussi observée entre 380°C et 650°C et correspond à la libération d'eau aussi formée par la condensation des groupements silanol. Il s'agit de l'eau issue de la déshydroxylation des feuillets [16].

Pour les trois supports [P4VP-BC-X], la première perte de masse correspond en général, au départ des molécules d'eau adsorbées à la surface de la bentonite. A 300°C on assiste à l'oxydation et la décomposition du polymère [P4VP]. Le décalage de la température de décomposition des polymères vers des températures plus basse est la preuve de l'existence de deux types d'interaction pour les polymères. Il ya ceux qui sont lié par des forces électrostatiques par la bentonite chargé négativement et d'autres interactions par l'intermédiaire des forces de Van Der Waals [17].

On en déduit que la stabilité thermique dépend de la quantité de polymère intercalé. Par ailleurs, la dégradation du squelette principale P4VP commence à partir de 350-400°C jusqu'à 600-800°C. La décomposition de la bentonite modifiée apparait vers 650°C, elle est attribué à la déshydroxylation de la bentonite, est la preuve du détachement de la structure de la bentonite lorsque les polymères sont dans l'espace interlamellaire. Les changements dans la structure de l'argile au cours de processus de modification sont cependant pas assez fort pour endommager les liaisons Si-O ou Al-O [17].

Le pourcentage (g/g) du polymère [P4VP] adsorbé peut être estimé par la différence de perte de masse entre la bentonite seule et le support polymère/bentonite modifié dans un domaine de température compris entre 300 et 800°C.

La comparaison des thermogrammes faites entre les matériaux composites [P4VP-BC-X] (X= 0,3, 0,5, 1) nommé respectivement BCP1, BCP2 et BCP3 montre que le matériau composite [BCP1 contient la plus faible quantité de [BCP3] 7,8 % en poids, 15,7 % en poids correspondent à la quantité du polymère [P4VP] contenu dans [BCP2] et en fin 27.4 % du polymère dans le matériau composite [BCP1]

L'observation de ces résultats montre que la quantité de DPC influe sur le taux d'adsorption du monomère et par conséquence sur la quantité du polymère adsorbé sur la bentonite.

L'intercalation de polymère entre les feuillets de l'argile, modifie les propriétés de la surface de la bentonite.

**Table IV.2** : Pourcentage de poids de P4VP/DPC enduite sur BC bentonite (1 g) par rapport à la quantité initiale du P4VP dans 50 ml de méthanol, temps de contact est 24 h) (incertitude F0.2%)

Echantillons	Quantité initial of 4VP (g)	Masse du DPC (g)	Perte de masse de 20 200 °C water	Perte de masse de 300 à 800 °C P4VP Para port à BC	Tg (DSC) °C
4VP	4,5	-	-	-	-
P4VP	-	-	-	-	142
BC	-	0	4,5-4,6	0.0	-
BCP3	-	0,3	6,6-6,7	7,8-7,9	160
BCP2	-	0,5	2,2-2,3	15,7-15,8	159,30
BCP1	-	1.0	2,2-2,3	27,4-27,5	142,02

#### IV.2.3. Caractérisation des composite poly(4-vinylpyridine)/bentonite(X) par (DSC)

Les résultats de DSC pour les composites BC, BCP1 et BCP2 sont montrés dans la figure IV.5 a, b et c. la Tg du P4VP égale à 142 °C. Les Tg des composites BCP-X (X=1, 2, 3) et P4VP pur pour comparer sont rassemblé dans le tableau IV.2. On observe qu'après l'in-situ polymérisation du 4VP dans la bentonite les Tg du BCP1et BCP2 ont augmenté en la comparant avec du P4VP seul [18]. Une quantité du polymère intercalé dans la bentonite entre les feuillé conduit une augmentation du Tg. Ces résultats sont dus à l'incorporation du P4VP dans la bentonite. En plus, le polymère confiné entre les feuillets reste rigide ne bouge pas librement

L'objectif de cette étude consiste à synthétiser et caractériser des composites poly(4-vinylpyridine /bentonite organo-modifiée à stabilité thermique améliorée. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a confirmé ces propriétés thermiques.

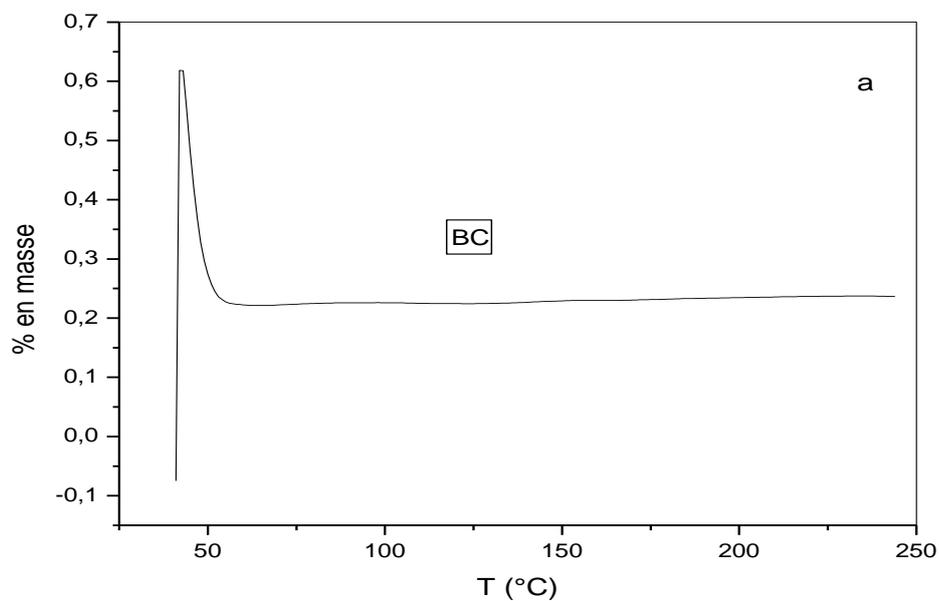


Figure VI.5 (a). La courbe DSC obtenue pour bentonite pure **BC** (a).

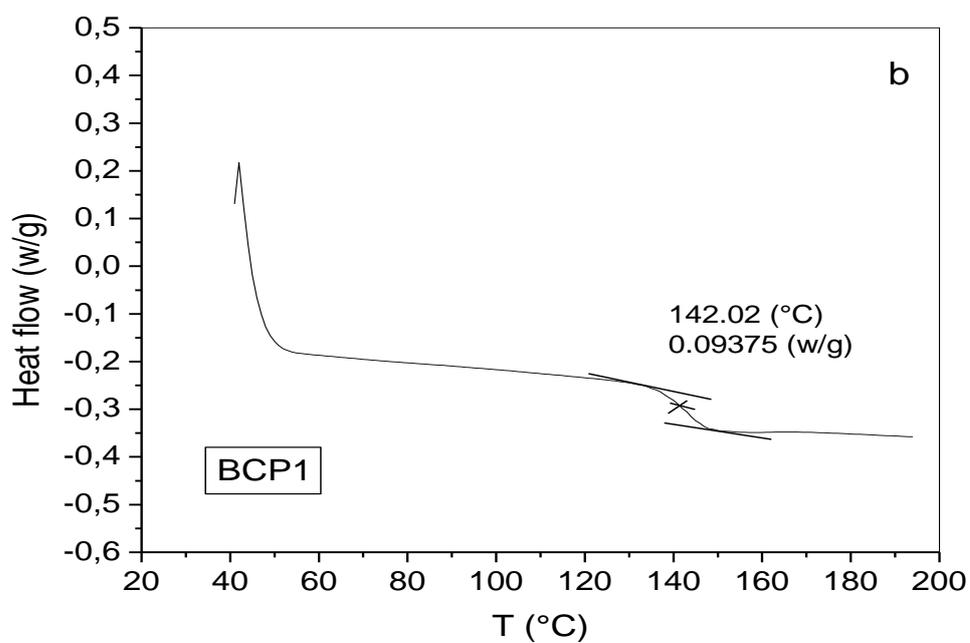
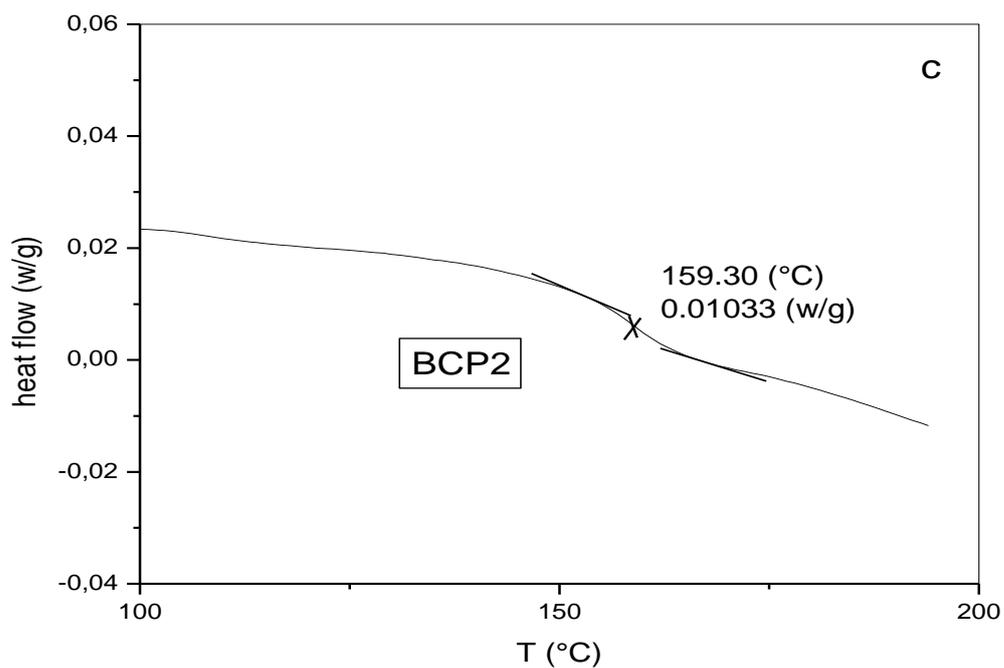


Figure VI.5 (b). La courbe DSC obtenue pour le composite **BCP1** (b).



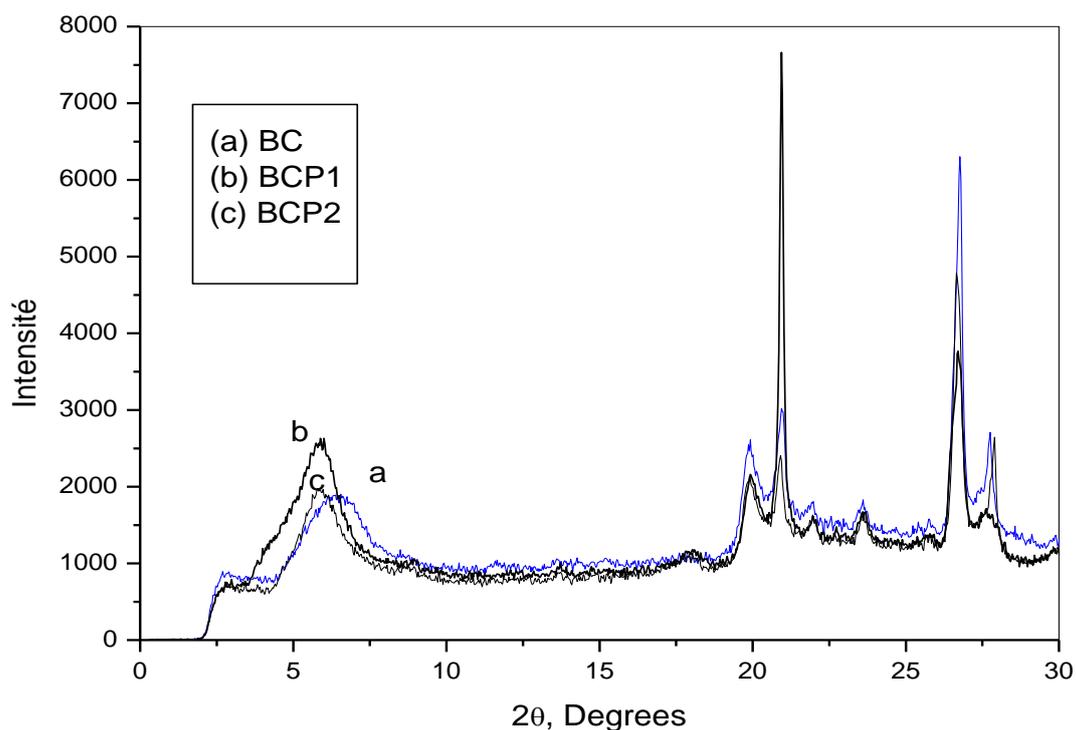
**Figure VI.5 (c).** La courbe DSC obtenu pour le composite **BCP2(c)**

#### **VI.2.4. Diffraction des rayons X (DRX) :**

Nos essais ont été réalisés sur un appareil à Détecteur *Inel CPS 120*, et une source *XRG 3000*.

$$2d \sin \theta = \lambda, \text{ avec } \lambda = 1.54 \text{ \AA}$$

Les diffractogrammes des matériaux poly(4-vinylpyridine /bentonite présentés sur la Figure VI.6 révèlent la présence du P4VP dans l'espace interlamellaire.



**Figure VI.6** : Spectres de DRX de BC, BCP-X (X=1, 2)

Nous observons un pic de diffraction présent pour tous les échantillons. Son déplacement d'un angle de  $6,39^\circ$  à  $5,88^\circ$  traduit un élargissement de l'espace interlamellaire c'est à dire l'augmentation de la distance entre les feuillets cristallins qui passe de  $13,8 \text{ \AA}$  à  $15 \text{ \AA}$ . Celui-ci doit résulter de la pénétration partielle du polymère dans les galeries de l'argile qui conserve sa structure cristalline en feuillets. Nous observons aussi que le déplacement des pics vers  $5,88^\circ$  est le même pour tous les matériaux de la bentonite BC modifiée par du P4VP.

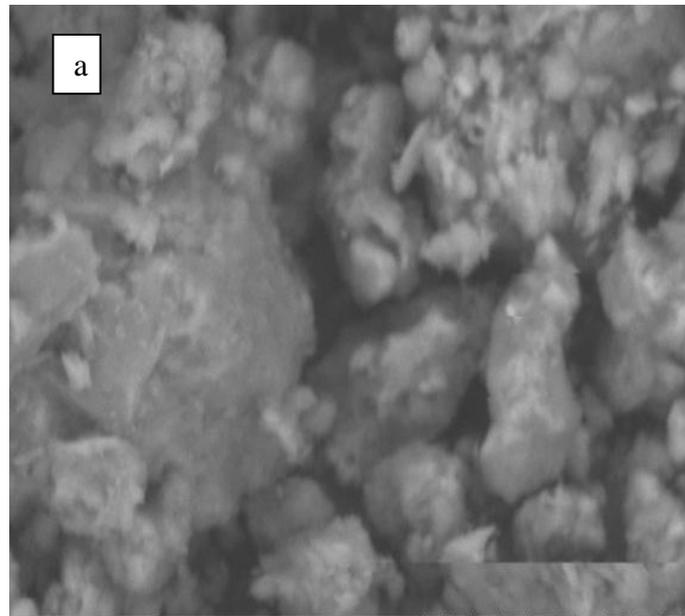
#### **IV.2.5. Caractérisation des composites poly(4-vinylpyridine/bentonite-X) par (MEB)**

Le microscope électronique à balayage (MEB) nous offre la possibilité d'observer la microstructure des matériaux dans leur état naturel.

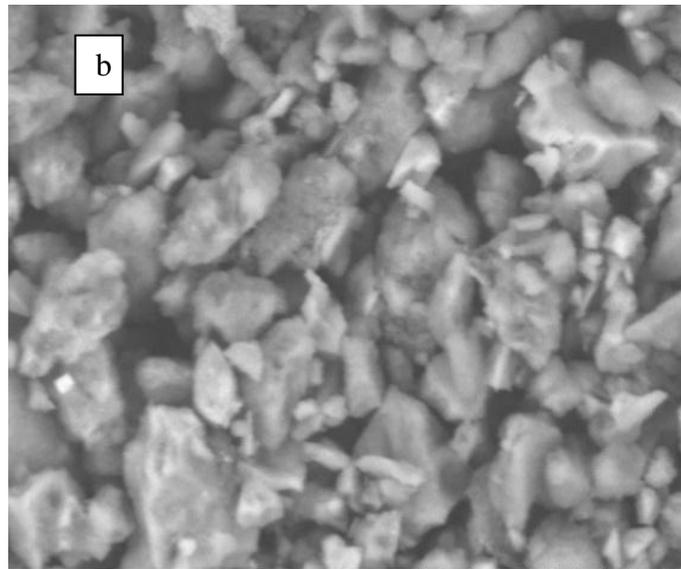
Les photos sur la figure VI.7 illustre la morphologie de la bentonite pure BC (a), celle du BCP2 obtenu pour 0,5g de DPC pour 1g de bentonite (b), et le BCP1 obtenu pour 1g de DPC pour 1g de bentonite (c). La comparaison de ces trois photos montre clairement une différence importante entre les dimensions de blocs. Sachant qu'on est dans le même agrandissement ( $20\mu\text{m}$ ); cette différence de taille est due à un espacement entre les feuillets, provoqué par une augmentation de la quantité du 4-VP polymérisé dans BCP1 (photo c) est

plus importante que celle dans BCP2 (photo b), ce qu'est en accord avec les résultats de la ATG [1].

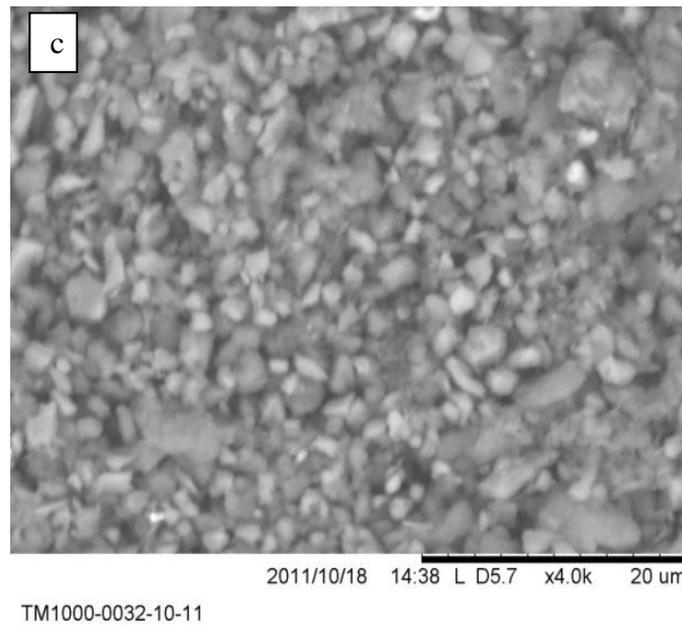
Chaque fois les résultats montrent que la quantité de DPC introduite au début influe sur la polymérisation du 4-VP dans l'espace inter-foliaire.



TM1000-0027-10-11



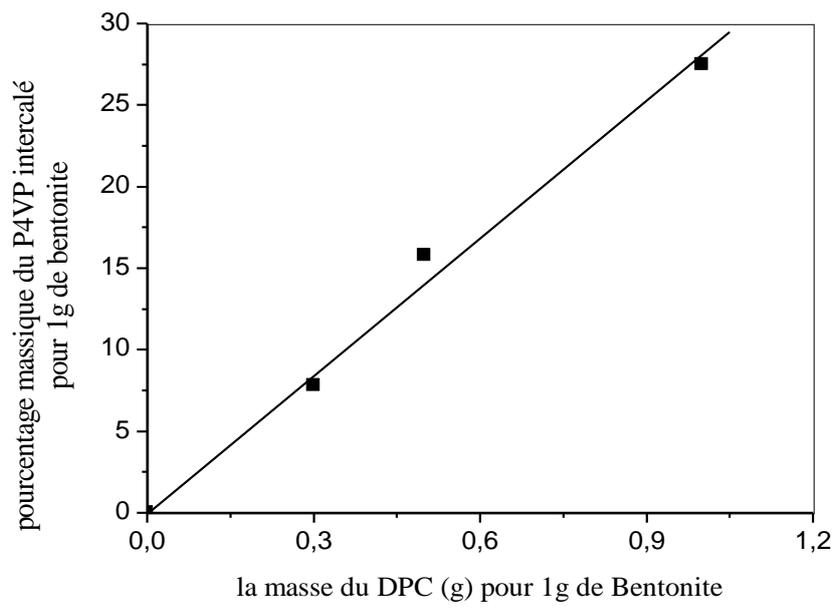
TM1000-0030-10-11



**Figure VI.7 :** Images MEB de pur BC (a), BCP-2 (b), et BCP-1 (c)

### **IV.3. Effet du pourcentage du chlorure de N-dodecylpyridinium (DPC) sur la quantité du P4VP intercalé**

La quantité du P4VP dans la bentonite modifiée est tracée en fonction de masse du tensioactif DPC (figure IV.8.). On n'observe que la quantité du P4VP intercalé dans les feuillets de la bentonite augmente avec la masse du DPC. Ces résultats nous permettent de conclure que l'utilisation d'une quantité adéquate de l'agent tensioactif pour la même quantité de la bentonite et du 4VP; favorise l'in-situ polymérisation du monomère dans l'espace inter-feuillé de la bentonite. La présence du polymère fixé sur la bentonite donne des propriétés hydrophobes aux composites BCP-X (X=1, 2, 3)



**Figure VI. 8:** Variation de la quantité P4VP intercalée pour un de la bentonite en fonction de la masse du DPC pour 1gramme de BC.

## **Conclusion**

Nous avons synthétisé et caractérisé les composites poly(4-vinylpyridine/bentonite-X) organo-modifié. La modification de la bentonite a été faite par polymérisation in-situ dans l'espace inter-foliaire par 4-vinylpyridine (4VP). Les composites préparés ont été caractérisés par différentes méthodes. Les analyses effectuées ont montré que le DPC qu'on utilisé à aide le monomère à s'intercaler en suite a polymériser par le PS comme amorceur.

Ces analyses ont confirmé la présence du polymère au sein de la bentonite. L'ATG montre une stabilité thermique améliorée pour ces composites. Les résultats de la diffraction des RX montrent un déplacement de 15 Å de la raie correspondant au plan [001] confirmant l'intercalation des chaînes poly(4-vinylpyridine). Comme application nous allons utiliser le toluène comme molécule modèle pour la rétention.

## Référence bibliographie

1. A. Mansri & N. Ramdani, Res Chem Intermed DOI 10.1007/s11164-013-1310-1 (2013)
2. A. Harrane , N. Naar, M. Belbachir, Materials Letters 61 ,3555–3558 (2007)
3. B.Q. Zhang, G.D. Chen, C. Yuan Pan, B. Luan, C.Y. Hong, J. Appl. Polym. Sci. 102, 1950–1958 (2006)
4. M. Mehrian, A. de Keizer, A.J. Korteweg, J. Lyklema, Colloids Surf. A: 71, 255 (1993).
5. R. J. Kalbasi, N. Mosaddegh, Catal. Commun. 12(13), 1231–1237 (2011)
6. S. Changchaivong, S. Khaodhiar, Appl. Clay Sci. 43(3–4), 317–321 (2009)
7. M. Huskic, M. Z igon, Eur. Polym. J. 43(12), 4891–4897 (2007)
8. P. Wiecinska, T. Graule, M. Szafran, Journal of the European Ceramoc Society, 34 6, 1581-1589 (2014).
9. A. Mansri, K.I. Benabadji, J. Desbrières, J. François. Desalination 245 ,95–107 (2009)
10. K. I. Benabadji, Thèse de Doctorat , Tlemcen (2009)
11. K. Samba Sivudu, S. Thomas, D. Shailaja, Applied Clay Science 37, 185–192 (2007).
12. M. Bacquet, B. Martel, M. Morcellet, K.I. Benabadji, K. Medjahed, A. Mansri, A.-H. Meniai, M. Bencheikh Lehocine, Materials Letters 58 ,455– 459 (2004)
13. Y. Xi, R.L. Frost, H. He, T. Klopogge, T. Bostrom, Langmuir. 8, 67521 (2005)
14. H. He, Z. Ding, J. Zhu, P. Yuan, Y. Xi, D. Yang, R.L. Frost, Clays Clay Min. 53, 287 (2005)
15. Y. Xi, Q. Zhou, R.L. Frost, H. He, J. Colloi. Interf. Sci. 311, 347(2007)
16. P. Souza Santos, Cienciae Tecnologia de Argilas, Sao Paulo: Edgard Blucher (1992)
17. M. Majdana, S. Pikusa, A. Gajowiaka, D. Sternika, E. Ziębab, J. of Hazardous Materials. 184, 662–670 (2010)
18. J. Brandrup, E.H. Immergut, W. Mcdawn, Polymer handbook (Wiley, New York, 1975), 3–158

*CHAPITRE V:*  
*APPLICATION POUR LA RETENTION DU*  
*TOLUENE*

## V.1. LES MODELES D'EQUILIBRE D'ADSORPTION

Parmi les modèles présentant la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée à la surface du solide  $q_e$  et la concentration du soluté en solution de  $C_e$ , deux d'entre eux sont les plus classiques : le modèle de Langmuir et le modèle Freundlich. D'autres peuvent être intéressants dans la mesure où les paramètres extraits de leurs équations ont soit une signification physique, soit apportent des informations supplémentaires sur la nature des mécanismes de sorption mis en jeu. La détermination de l'énergie libre de réaction par le modèle de Dubin-Radushkevich en est un exemple. Ces modèles sont décrits dans la suite de ce paragraphe.

### V.1.1 Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée)
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées)

Il est applicable à l'adsorption monomoléculaire du soluté (S) à la surface de l'adsorbant (A) à l'équilibre.

$$Q = Q_m \cdot [K \cdot C_r / (1 + K \cdot C_r)] \quad (V.1)$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme  $K \cdot C_r$  peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$Q = Q_m \cdot K \cdot C_r \quad (V.2)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbé, le terme  $K \cdot C_r$  devient largement supérieur à 1. Cela implique que  $Q$  tend vers  $Q_m$ .

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$1/Q = [(1/Q_m \cdot K) \cdot (1/C_r) + (1/Q_m)] \quad (V.3)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $1/Q_m \cdot K$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m$  ; ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :  $Q_m$  et  $K$ .

Les isothermes d'adsorption sont réalisées suivant le même mode opératoire que les cinétiques d'adsorption.

Nous faisons juste varier la concentration du polluant entre 15 et 500ppm et le temps de contact est de 90 minutes.

Les résultats obtenus sont représentés sous forme de courbes donnant la quantité de polluant adsorbé par gramme de support en fonction de la concentration résiduelle du surnageant à l'équilibre.

### V.1.2. Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. Elle se présente sous la forme

$$q_e = K \cdot C_r^{1/n} \quad (V.4)$$

Avec :

$q_e$  : quantité de l'adsorbé adsorbé par l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$C_r$  : concentration de l'adsorbé dans la solution à l'équilibre (mg/L).

$K$  : constante de Freundlich.

$n$  : constante indiquant le nombre de couche.

Cette équation peut être linéarisée de la façon suivante:

$$\ln q_e = K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (V.5)$$

Si cette équation est vérifiée avec les données d'équilibre d'adsorption nous devons obtenir une droite dans le système de coordonnées  $\ln q_e = f(\ln C_e)$ , la pente et l'ordonnée à l'origine donnent respectivement  $n$  et  $K$ .

## **V.2. CHOIX DE LA MOLECULE ORGANIQUE ETUDIEE**

### **V.2.1. les risques du toluène sur la santé humain**

Les substances inhalées sont des substances volatiles, qui sont intentionnellement inhalées pour leurs effets psycho-actifs. Le toluène est un ingrédient puissant de nombreux produits commerciaux telles que les colles et les peintures et est l'un des inhalants plus souvent abusés. Ce solvant produit une large gamme d'effets similaires à ceux produits par d'autres médicaments nerveux centraux dépresseurs du système [1]. Parmi eux, l'apprentissage et troubles de la mémoire ont observés chez les sujets exposés de façon chronique au toluène en milieu de travail (à de faibles concentrations pendant de longues périodes de temps) ou due à l'inhalation volontaire (à des concentrations élevées pour de courtes périodes) [2]. Le toluène provoque un détournement déclenche généralement à un âge précoce, lorsque le système nerveux central est encore immature, entraînant des effets délétères tels que des troubles cognitifs Mécanismes de régulation épigénétiques ont été proposées pour expliquer les changements à long terme impliqués non seulement dans la mémoire, mais aussi par les actions de toluène.

Le but de cette étude est d'évaluer les effets de l'exposition au toluène aiguë et chronique sur l'apprentissage, la mémoire et l'acétylation des histones dans l'hippocampe du rat au cours de deux étapes de la vie : l'adolescence et l'âge adulte. Parce que les tests de mémoire utilisés dans ce travail impliquent l'exploration et la perception d'un stimulus nociceptif, l'activité générale et les tests de nociception ont également été menés que l'inhalation de toluène provoque des troubles d'apprentissage aiguë et chronique, à court terme et une perte de mémoire à long terme. Cet effet était dépendant de la concentration et s'est même à de faibles concentrations dans le toluène (1000 ppm, 2000 ppm) qui étaient autrement non- efficace. Inhalation de toluène aiguë produite antinociception, et la tolérance à cet effet développé après une exposition chronique [3].

### **V.2.2. L'élaboration de la solution du toluène**

De nombreux travaux ont élaboré le toluène afin de l'éliminer des eaux et des rejets industriels.

Le toluène présente un contaminant organique non ionique, peut être efficacement absorbé par organo-argile. Les tétraméthylammonium (TMA)-montmorillonites ont été utilisés pour évaluer l'absorption du toluène à partir de l'eau. L'adsorption du toluène a été mesurée par spectrophotométrie UV-visible. La stabilité thermique de la TMA-montmorillonites diminue en outre TMA augmente, la perte de masse totale a diminué avec l'augmentation de la température jusqu'à 500 ° C. La quantité de carbone retenue par les montmorillonites-TMA a été proportionnelle à la surface de la bande infrarouge à 1488 cm<sup>-1</sup> (C-H asymétrique vibration de flexion de groupe-CH<sub>3</sub>). La rétention du toluène par TMA-montmorillonites augmente de 0,2 à 0,22 mg g<sup>-1</sup> principalement intercouche adsorption [4].

## **V.3. RETENTION DU TOLUENE PAR LE POLY(BROMURE DE N-OCTYLE-4-VINYLPYRIDINE-X)/BENTONITE**

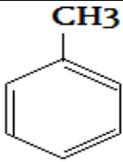
### **V. 3. 1. Introduction**

Les argiles modifiées sont souvent proposées comme matériaux de piégeage des hydrocarbures en raison de leur stabilité thermique et de l'affinité thermodynamique avec des hydrocarbures [7]. À leur tour, elles aident à stabiliser les métaux de transition dans leur structure à fonctionner à la fois en tant que catalyseurs pour l'oxydation des HC et de réduction des oxydes d'azote présents dans les gaz d'échappement. Les propriétés des argiles poreuses, à savoir, leurs structures différentes, de composition différente et le degré d'hydrophobie, favorisent leur choix sur d'autres matériaux. De ce fait, nous avons examiné l'adsorption du toluène, sur les deux types de supports préparés.

Les cinétiques d'adsorption sont réalisées afin de déterminer le meilleur temps de contact entre le support et la solution de polluant, nous avons ensuite effectué les isothermes d'adsorption dans le but d'évaluer la capacité d'adsorption à saturation de nos systèmes.

Dans cette étude, la concentration initiale  $C_0$  et la longueur d'onde de dosage en UV sont respectivement de 250ppm et de 261 nm. La formule chimique et les propriétés du toluène sont représentées dans le tableau V.1:

**Tableau V.1:** les principales caractéristiques du toluène [8].

Structure chimique	
Masse molaire (g/mol)	92,14
Aspect physique	Liquide transparent
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	0,87
Température de fusion (C°)	110,6
Miscibilité	Acétone, benzène....
Non miscible	Eau.

### V.3. 2. Courbe d'étalonnage

Les matériaux préparés sont de bons adsorbants de molécules hydrophobes, pour cela nous avons utilisé le toluène comme molécule modèle pour mesurer leur pouvoir organophiles [9]. Pour tous les composites étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont par la suite analysées par spectrophotométrie UV-visible. Nous avons établis ainsi la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C.

Le tracé est linéaire et obéit à la relation de Beer Lambert [10]:

$$A = \varepsilon L C \quad \text{V (6)}$$

A : absorbance,

L : longueur de la cellule,

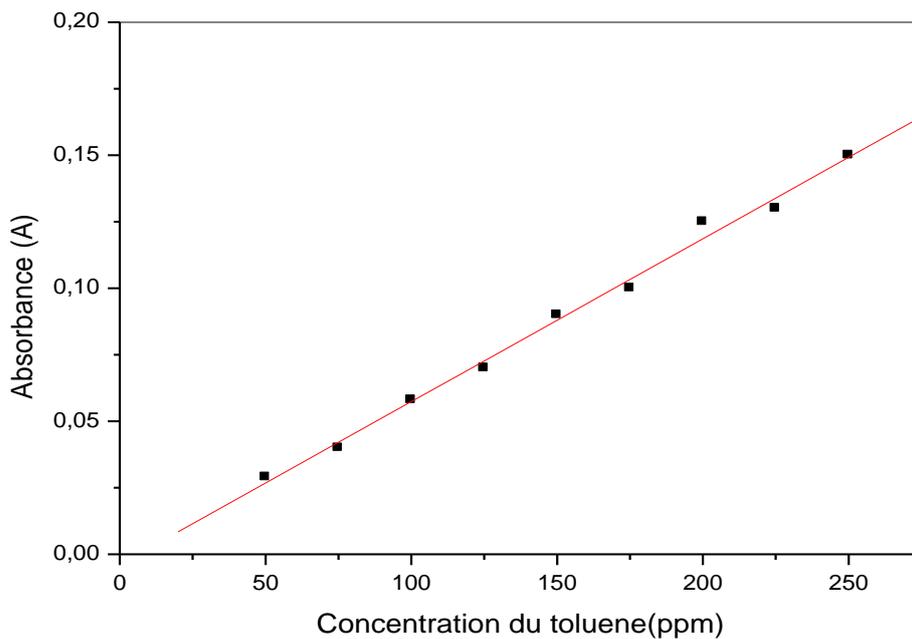
C : concentration,

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction moléculaire (L. mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

Le spectre *UV-Vis* du toluène présente une absorption maximale à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}=261$  nm [11]

**Tableau V. 2:** Résultats obtenus pour la courbe d'étalonnage du toluène

Concentration (ppm)	50	100	125	150	175	200	225	250
Absorbance (A)	0,029	0,04	0,058	0,07	0,09	0,1	0,125	0,13



**Figure V.1 :** Courbe d'étalonnage du toluène.

La figure V.1 présente la courbe d'étalonnage qui nous permet de calculer la valeur de  $\epsilon L$  pour poursuivre les cinétiques d'adsorption.

$$\epsilon L = 6,15238 * 10^{-4} \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

### V.3.3. Calcul des quantités adsorbées

En général, la quantité de toluène retenue par l'adsorbant à différents temps d'équilibre est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté  $C_0$  et la concentration finale du soluté  $C_e$ . La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre  $q_e$  est donnée par l'équation (V.7) [12]. Toutes les valeurs de capacités d'adsorption seront exprimées en mg/g de matière:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (\text{V.7})$$

Où les paramètres suivants représentent:

q<sub>e</sub> : Quantité de polluant par unité de masse de support (mg.g<sup>-1</sup>).

C<sub>0</sub> : Concentration initiale (mg.L<sup>-1</sup>)

C<sub>e</sub>: Concentrations résiduelles à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>)

V : Volume de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

#### V.3.4. Cinétiques d'adsorption

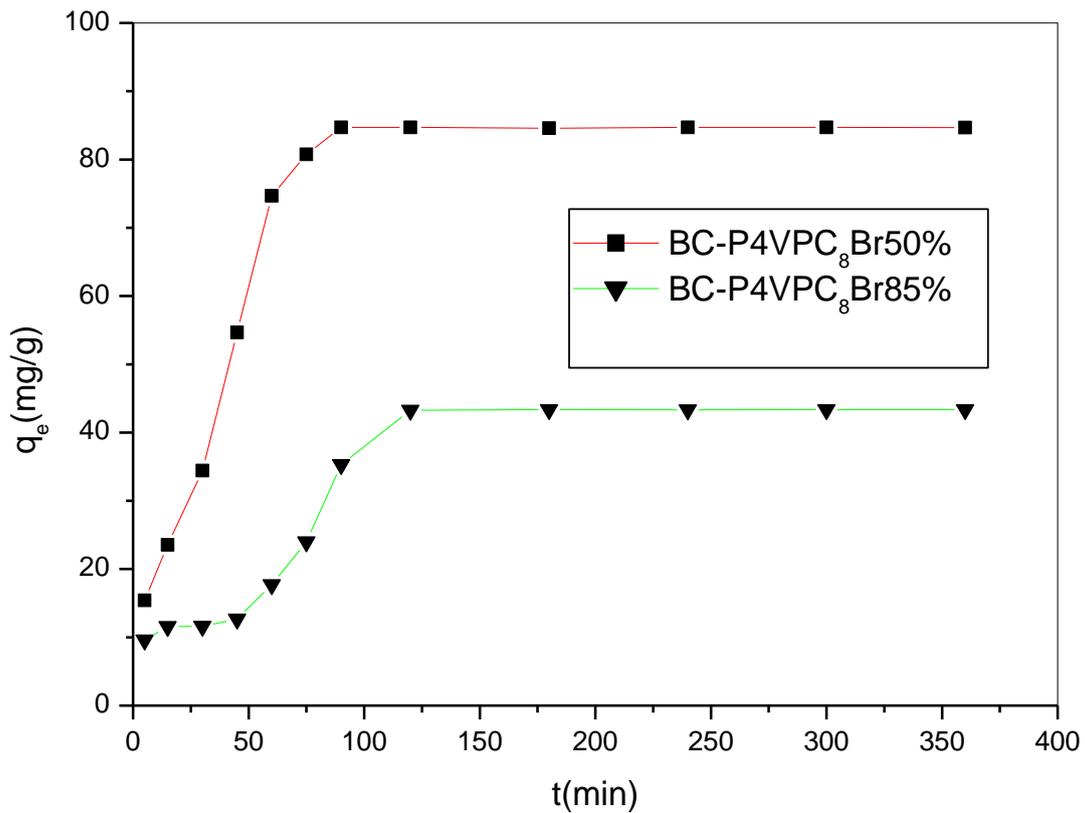
Les études concernant la cinétique d'adsorption ont été menées à température ambiante (25 ± 1 °C). Le pH initial est de 5 et 5,5 pour la solution du toluène. Les mesures sont effectuées à différents temps de contact : 5 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 12 h et 24 h. Les cinétiques sont modélisées à l'aide du logiciel Origine.

50ml de solution du polluant *toluène* sont initialement préparés. La concentration du *toluène* est fixée à une concentration initiale de 250 ppm. Tous les essais sont faits à température ambiante.

50 mg du matériau composite poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium)/bentonite X); X=50% et 85% sont pesés directement dans un pilulier et 40ml d'une solution aqueuse de polluant de concentration définie sont ajoutés. Les piluliers sont placés sur un banc vibrant pour mettre le support en suspension dans la solution. Le temps de contact varie de 10 minutes à 6 heures. La suspension est centrifugée 15 minutes à 3000 t/min, puis le surnageant est immédiatement dosé par la spectroscopie UV-visible [9].

Les courbes représentent la quantité de toluène adsorbée sur le solide en fonction du temps pour une concentration initiale de 250 ppm.

La première partie de la courbe représente le temps de mouillage de la bentonite. Ce phénomène s'observe pour les trois matériaux composites. Le retard de rétention du *toluène* par les matériaux est dû à l'hydrophobie accrue causé par les alkyles.



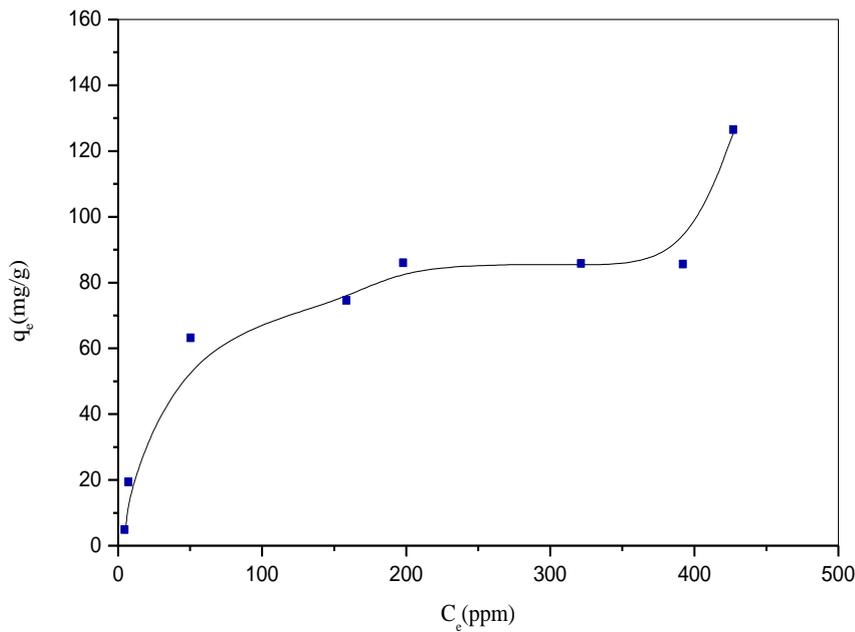
**Figure V.2:** Cinétique d'adsorption du toluène 250 ppm sur les supports (BC-P4VP-C<sub>8</sub>Br – 50%) et (BC-P4VP-C<sub>8</sub>Br –85 %), pH=6, (volume Solution: 40ml, masse du support: 50 mg, température ambiante)

La deuxième partie est rapide, elle est caractérisée par une fixation rapide du *toluène* à la surface ou la couche. La variation de la concentration du *toluène* indique la diffusion de la solution dans les galeries interfoliaires dans les matériaux composites. A la troisième et dernière partie l'adsorption devient plus lente à cause des forces répulsives. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes.

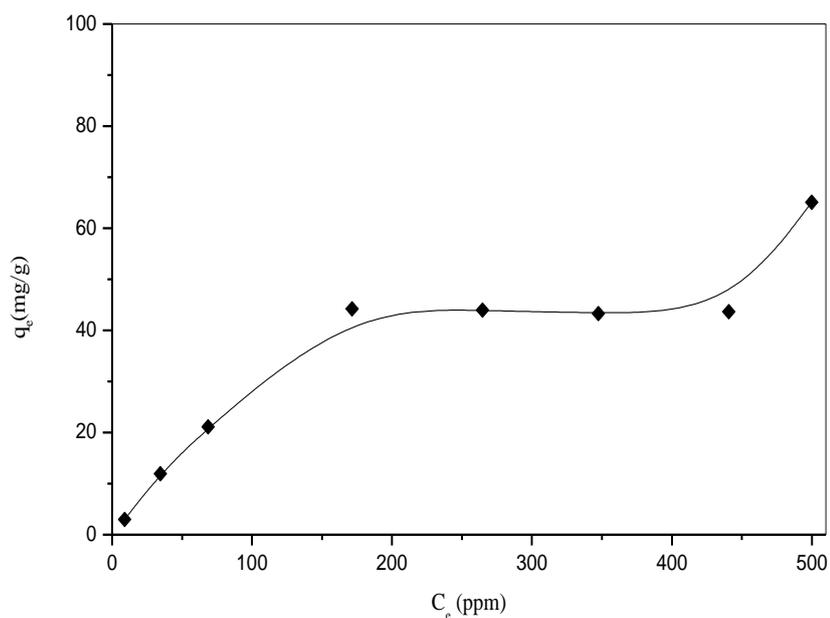
La quantité et le taux de quaternisation des copolymères cationique [P4VP-C<sub>8</sub>Br-X] sont des facteurs très important pour déterminer la quantité adsorbée du *toluène* sur les matériaux composites.

### V.3.5. Isothermes d'adsorption

Les concentrations du polluant le *toluène* et les matériaux composites (BC-P4VP-C<sub>8</sub>Br-X) sont des facteurs très importants pour une adsorption efficace. Pour démontrer l'effet de la concentration du *toluène* sur l'adsorption des expériences ont été effectuées à différentes concentrations en *toluène*, elles sont comprises entre 20 et 500 ppm (figure V.3 et V.4).



**Figure V.3** Isotherme d'adsorption du support (BC-P4VPC<sub>8</sub>Br-50%) vis-à-vis du toluène, (V solution : 40ml, m composite : 50 mg, concentration initial du toluène de 0 a 500 ppm température ambiante), pH=6.



**Figure V.4** Isotherme d'adsorption du support BC-P4VPC<sub>8</sub>Br85% vis-à-vis du toluène, (V Solution: 40ml, m composite 50mg, concentration initial du toluène de 0 a 500 ppm), pH=6.

Les deux autres matériaux composites [BC-P4VP-C8Br-50%] et [BC-P4VP-C8Br-85%] sont classés de type II. L'adsorption du toluène augmente avec la concentration jusqu'à atteindre un quasi palier ce qui indique la formation d'une monocouche puis une augmentation brusque de la rétention du toluène apparaît preuve de l'apparition d'une deuxième couche cela signifie que les matériaux composites ont une faible affinité pour le toluène.

À une faible concentration et l'adsorption devient plus facile quand la concentration du *toluène* augmente dans la phase liquide. On a observé le même comportement dans le cas du *toluène* adsorbé sur une bentonite dioctahédrale modifiée par un polycation [13].

L'observation de ces résultats laisse supposer que les polycations sont adsorbées dans l'espace interlamellaire de la bentonite, par conséquent les propriétés de surface de l'argile change et devient hydrophobe. Ces polycations s'adsorbent non seulement entre les feuillets de l'argile mais aussi sur la surface de la bentonite.

Toutefois, cette interprétation est basée sur les résultats concernant les argiles modifiés avec des tensioactifs cationiques qui n'ont qu'un seul site positif chargé par molécule et il a été montré à partir d'une étude de BET, qu'il existe deux groupes de matériaux organo-argileux.

Les matériaux composites préparés à partir de tensioactif à faible charge (entre 0,25 et 0,5 CEC) l'adsorption se fait préférentiellement dans l'espace entre les couches d'argile et par conséquent l'adsorption du *toluène* se fait dans l'espace interfollier de l'argile [14].

Cependant, les matériaux composites préparés à partir des tensioactifs ou les charges sont supérieures à 1,0 CEC, les molécules tensioactives sont intercalées dans l'espace interlamellaire de l'argile ainsi que dans les pores inter-particules, les molécules de p-nitrophénol sont retenues non seulement à l'intérieur de l'espace interfollier de l'argile, mais également par les pores dilatés [15].

En effet, dans notre cas on observe le même comportement. Le matériaux composite [BC-P4VP-C<sub>8</sub>Br-50%] retient une quantité importante de toluène par rapport au matériaux composite [BC-P4VP-C<sub>8</sub>Br-85%], ceci est probablement du à l'augmentation de la gêne stérique qui gêne la diffusion des molécules de toluène dans les galeries interfoliaires, puisque en a plus d'agent quaternisant dans le cas du [BC-P4VP-C<sub>8</sub>Br-85%].

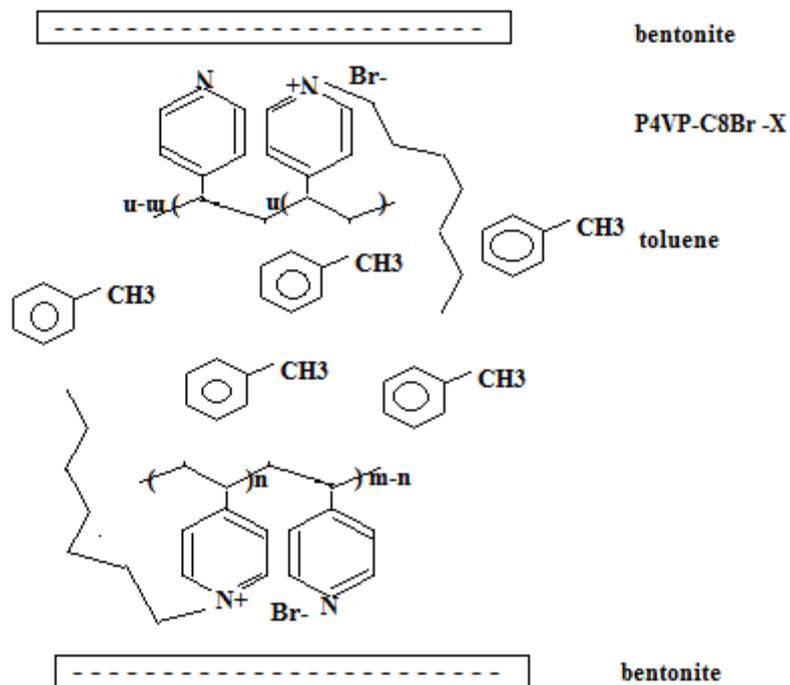
Le taux de charges du polymère quaternisé modifie l'état électrostatique de l'espace interlamellaire, lieu de la rétention du toluène. L'écrantage des charges de la bentonite par le polymère amphiphile [P4VP-C<sub>8</sub>Br-X] rend l'espace interfoliaire moins polaire et donc difficile à la pénétration des molécules du toluène. Si le pourcentage du toluène retenu augmente avec le taux de charges, celui-ci sera alors plus faible quand le taux d'agent quaternisant augmente.

La rétention du toluène est gérée par l'équilibre de la balance entre le taux de charges dans l'espace interfoliaire et le taux de quaternisant immobilisé sur la bentonite.

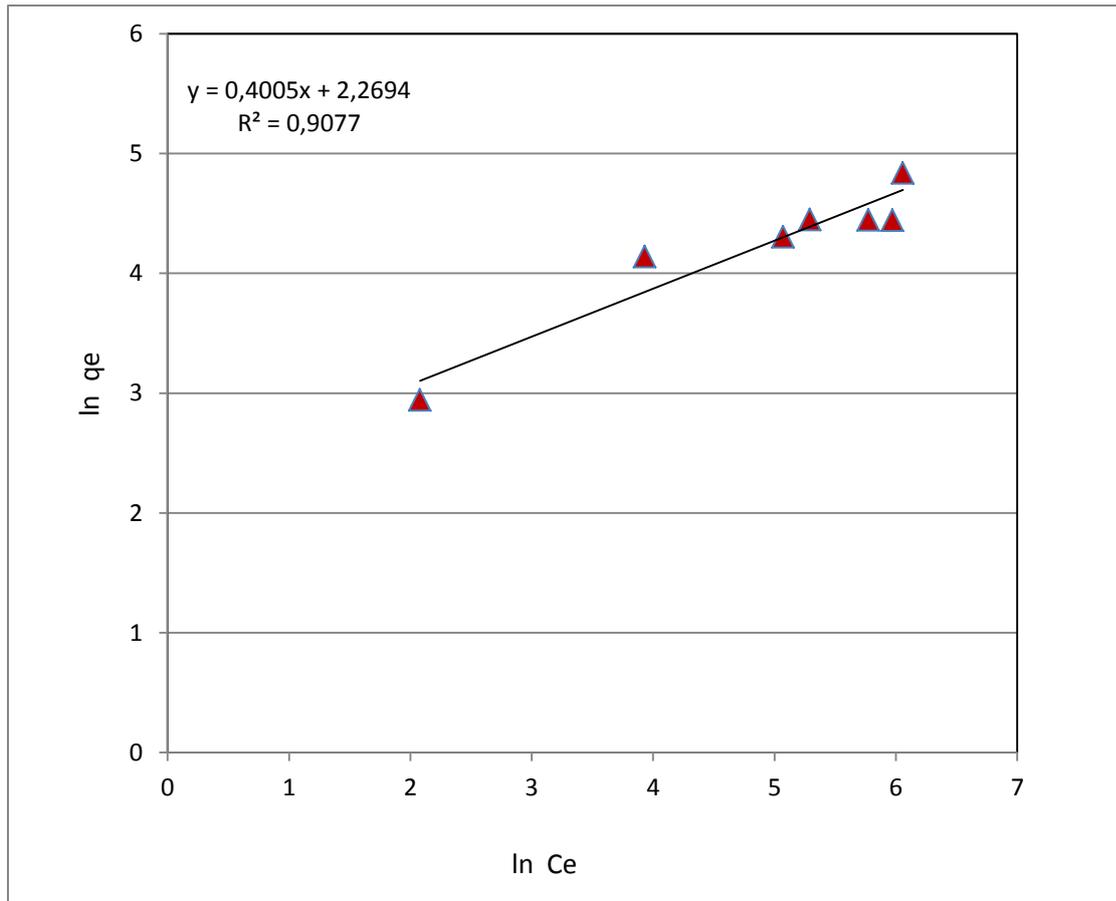
L'efficacité de l'adsorption du toluène sur les matériaux organo-argileux est basée sur la distribution et la disposition des polycations organiques.

Le résultat devient intéressant dans le cas du matériau composite préparé à base du copolymère [P4VP-C<sub>8</sub>Br-50%] ou la diffusion du toluène de la phase aqueuse dans le volume interlamellaire de la bentonite atteint ses valeurs maximales.

La figure V.5 présente une hypothèse de la microstructure proposé du l'inter-couche du composite [BC-P4VP-C<sub>8</sub>Br -X] et le toluène absorbé. La variation de la hauteur de couche de la couche à la couche existe dans tous deux composites pendant que la variation plus évidente est trouvée dans le composite avec le copolymères de taux de quaternisation élevés.

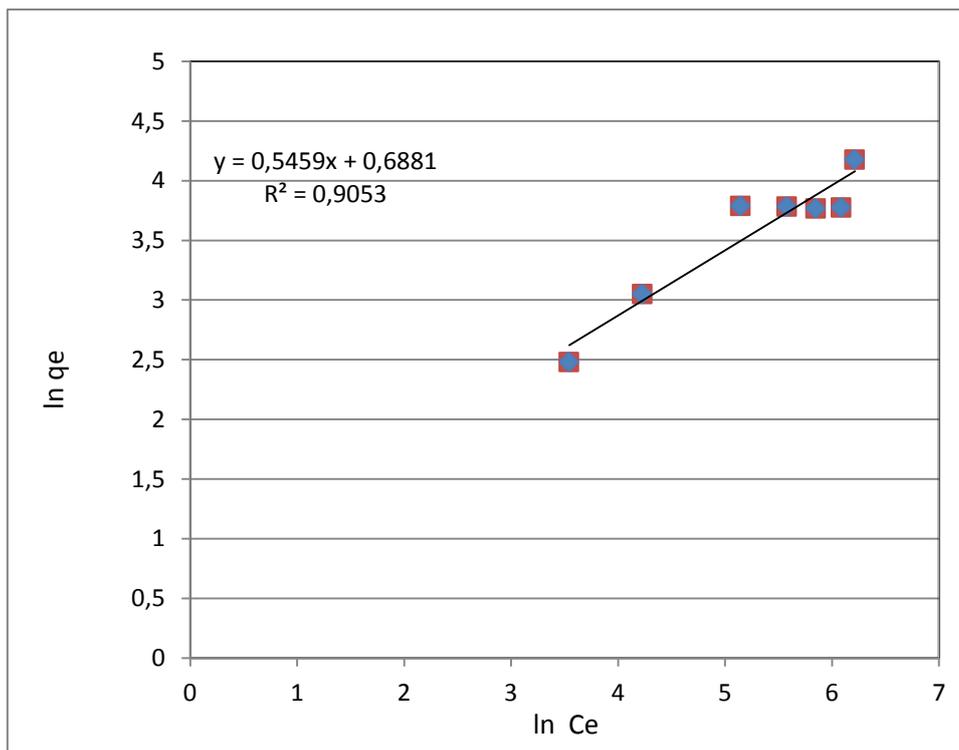


**Figure V.5** La microstructure proposée de l'inter-couche du composite [BC-P4VP-C8Br -X].



**Figure V.6:** Modélisation des isothermes d'adsorption du toluène sur le support (BC-P4VP-C<sub>8</sub>Br-50%) en solution, (V solution, m adsorbant) (40mL, 50mg) selon le model de Freundlich

Les graphes sur les figures V.6 et V.7 représentant Ln qe en fonction de Ln Ce montrent que nos résultats expérimentaux obtenus sont bien décrit par le modèle de Freundlich parce que le coefficient de corrélation est supérieur à 0,90 [16]. En utilisant l'isotherme de Freundlich, on a pu accéder au calcul de la pente n qui est de l'ordre de 2 pour les matériaux composites [BC-P4VP-C<sub>8</sub>Br-50%] et [BC-P4VP-C<sub>8</sub>Br-85%] respectivement.



**Figure V.7:** modélisation des isothermes d'adsorption du toluène sur les supports [BC-P4VP-C<sub>8</sub>Br-85%], (V solution, m adsorbant) (40ml, 50mg) selon le model de Freundlich

**Tableau V.3:** Coefficients de Freundlich pour l'adsorption du toluène sur les supports [BC-P4VP-C<sub>8</sub>Br-50%] et [BC-P4VP-C<sub>8</sub>Br 85%] en solution, (V solution, m adsorbant) (40ml, 50mg)

Composites	[BC-P4VP-C <sub>8</sub> Br-50%]			[BC-P4VP-C <sub>8</sub> Br-85%]		
	n	K	R <sup>2</sup>	n	K	R <sup>2</sup>
Coefficients de Freundlich	2	0,66	0,90	2,5	2,26	0,90

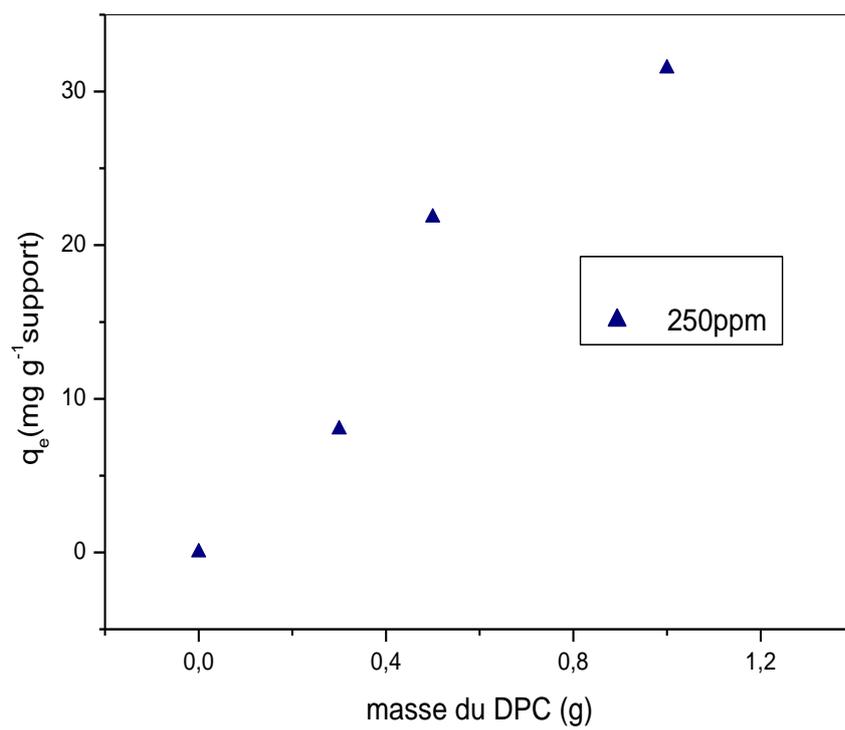
#### V.4. RETENTION DU TOLUENE PAR LES COMPOSITES POLY(4-VINYLPYRIDINE/BENTONITE-X) [BCP-X]

40 mL de solution du polluant *toluène* sont initialement préparés. La concentration du *toluène* est fixée à une concentration initiale de 250 ppm. Tous les essais sont faits à température ambiante.

40 mg du matériaux composites poly(4-vinylpyridinium)/bentonite); [BCP-X] X=1, 2, 3 sont pesés directement dans un pilulier et 40mL d'une solution aqueuse de polluant de concentration définie sont ajoutés. Les piluliers sont placés sur un banc vibrant pour mettre le support en suspension dans la solution. Le temps d'équilibre de contact est de 1 heure. La suspension est centrifugée 15 minutes à 3000 t/min, puis le surnageant est immédiatement dosé par la spectroscopie UV-visible [9].

Tableau V.4. Variation de pourcentage de P4VP adsorbé dans la bentonite en fonction de  $q_e$  (masse de toluène adsorbé en mg par gramme du support) à  $C_0 = 250$  ppm pour les matériaux poly(4-vinylpyridine/bentonite-X).

Composite	% en masse de P4VP / 1g de bentonite	$q_e$ pour 250 ppm de toluène
BCP1 (1g)	27,4-27,5	31,5
BCP2 (0,5g)	15,7-15,8	21,8
BCP3 (0,3g)	7,8-7,9	8



**Figure V. 3:** Pourcentage du toluène retenu à pH=6 en fonction du poids de **DPC** utilisée.

## V.5. CONCLUSION

Les composites de bentonite avec certains polymères cationiques sont capables d'éliminer des proportions raisonnablement élevées de polluants non ioniques de l'eau. Un composite poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridine-X)/bentonite enlevé presque autant de toluène que un complexe entre la bentonite et un cation ammonium quaternaire double chaîne.

Les éléments de la littérature montrent que différents types d'adsorbants et de matériaux d'origines diverses, peuvent être encapsulés dans des argiles en vue de l'élimination, à la fois, des éléments métalliques et des composés organiques toxiques. Les matériaux préparés peuvent inclure des adsorbants classiques (charbons actifs, argiles, zéolithes) ou d'autres matériaux de natures différentes (déchets organiques, ligands magnétiques, biomasse...). Les mécanismes d'adsorption sur ces matériaux composites sont rarement précisés ainsi que l'éventuelle additivité de leurs capacités adsorbantes. Le but de ce travail est de mieux comprendre le fonctionnement d'un matériau composite constitué d'une argile montmorillonite et un polymère dans l'élimination du toluène en solutions aqueuses.

## Référence bibliographie

1. S. E. Bowen, J. C. Batis, N. Páez-Martínez, S.L. Cruz, *Neurotoxicol Teratol*, 28, 636–647(2006)
2. S. Cairney, P. Maruff, C. Burns, B. Currie, *Neurosci Biobehav Rev*, 26, 81–89(2002)
3. A. Huerta-Rivas, C. López-Rubalcava, S. L. Sánchez-Serrano, M. Valdez-Tapia, M. Lamas, Silvia L. Cruz, *Pharmacology Biochemistry and Behavior*, 102, 1 48–57, (2012),
4. Ramiro M. Serra, Eduardo E. Miró, Manuel K. Sapag, Alicia V. Boix, *Microporous and Mesoporous Materials*, 138, 1–3, 102–109(2011)
5. R. M. Serra, E.E. Miró, A.V. Boix, *Microporous Mesoporous Mater.* 127 182–189. (2010)
6. S.P. Elangovan, M. Ogura, Y. Zhang, N. Chino, T. Okubo, *Appl. Catal. B* 57 (2005) 31–36.
7. G. jock churchman, *Applied Clay Science*, 21 (2002) 177-189.
8. E., Baty, C., LeCorre, D., Souchon, I., and Martin, N., . *J. Agric. Food Chem.* 50:6459-6467.( 2002)
9. S. Belkaid, K. Tebbji, A. Mansri, A. Chetouani, B. Hammouti *Res Chem Intermed* DOI 10.1007/s11164-012-0547-4
10. J. H. Lambert, *Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*, *Sumptibus Vidae Eberhardi Klett*, (1760)
11. N. C. Vidal , C. Volzone *Applied Clay Science* 45, 4, 227–231(2009)
12. Z. Rawajfih, N. Nsour, *J. Colloid Interface Sci.*, 298, 39-49 (2006)
13. A. Mansri, N. Ramdani, *Res Chem Intermed*; DOI 10.1007/s11164-013-1310-1 (2013)
14. H. He, Q. Zhou, W.N. Martens, T.J. Klopogge, P. Yuan, Y. Xi, J. Zhu, R.L. Frost, *Clays Clay Min.* 54, 689 (2006)
15. L. Bogyi, A. Oszkó, F. Solymosi, *Surf. Sci.* 461, 177 (2000)
16. B. Sarkar, Y. Xi, M. Megharaj, G.S.R. Krishnamurti , R. Naidu, *J. Colloidi. Inter. Sci.* 350, 295–304 (2010)

## *CONCLUSION GENERALE*

## Conclusion

L'objectif principal de ce travail est de synthétiser de nouveaux copolymères à base de poly(4-vinylpyridine) et un alkyle bromé avec une chaîne moyenne et d'apporter une contribution à la compréhension de leurs comportements en solution afin de les utiliser ultérieurement comme matériau de base pour les différentes applications.

Une série de copolymères poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium) a été réalisée en faisant varier les pourcentages de quaternisation et parfaitement caractérisée par un dosage conductimétrique, RMN<sup>1</sup>H et ATG.

Le suivi cinétique de la réaction de quaternisation du poly(4-vinylpyridine) par le 1-bromo-octane a été réalisé par conductimétrie. Nous avons montré d'après l'étude cinétique que le taux maximal de quaternisation des motifs pyridine est de 85% en nombre de moles. Les effets gênants la cinétique de quaternisation des polymères sont d'ordre stérique, électrostatiques où ils sont liés à la solvation des systèmes polymères-agent alkylant. Les pourcentages de quaternisation de chaque copolymère ont été déterminés par conductimétrie et confirmés par RMN<sup>1</sup>H et ATG.

Dans ce travail la Bentonite a été modifiée avec succès à l'aide de nouveaux copolymères cationiques avec trois pourcentages de quaternisation. Les résultats montrent TGA intercalation de cations organiques [4VP – C<sub>8</sub>Br -X] où X = 20 %, 50 % et 85% entre les couches de l'argile minérale. Les courbes ATG pour ces argiles organiques montrent la dégradation en quatre étapes, qui correspond à la dégradation due à la désorption de l'eau résiduelle, la déshydratation, suivie de la décomposition de l'agent de modification organique et la déshydroxylation des argiles organiques. La propriété hydrophobe de ces argiles composites a été établie en utilisant le toluène en tant qu'agent indiquant pour la diffusion de l'eau dans ces composite. Les résultats de la cinétique rétention du toluène sur l'exposition de la bentonite montre que la modification de la bentonite par les polycations [P4VP – C<sub>8</sub>Br - X] ou X = 50 % et 85 % ajoute pour ces matériaux des propriétés hydrophobes. Ces résultats sont intéressants dans le cas du matériau composite préparé à partir du copolymère [4VP – C<sub>8</sub>Br - 50 %] ou la diffusion du toluène de la phase aqueuse au volume de bentonite interlamellaire atteint ses valeurs maximales

.D'autre part, trois composites poly (4 - vinylpyridine) / bentonite étaient obtenus avec succès par polymérisation in-situ de monomères dans 4VP sur la bentonite, la préparation faite avec trois différents pourcentages de DPC / BC.

Les résultats de cette étude indiquent que P4VP/BC présente un caractère hydrophobe et pourrait effectivement extraire le toluène de l'eau. L'absorption de toluène maximale a été observée à un pourcentage élevé du DPC en raison de la grande quantité du 4VP polymérisé dans la BC.

Les résultats de cette étude seront utiles pour déterminer les conditions optimales (Rapport DCP) pour l'enlèvement de toluène de l'eau en utilisant la bentonite organophile (présence de polymère cationique).

Les études d'adsorption ont été réalisées pour évaluer les effets de la quantité de DPC utilisé. Il est admis que l'augmentation de la quantité de DPC utilisé augmente l'introduction de 4VP dans la bentonite. Par conséquent, la quantité d'P4VP revêtu augmente. La modification organique conduit à une augmentation de la quantité du toluène adsorbé.

Enfin, cette étude vise à fournir une source d'informations importantes sur les matériaux argile/polymères contenant P4VP et la BC. Une gamme de caractérisation et des données d'application ont été recueillies, mais la richesse et la complexité du sujet laissent la voie libre à une poursuite des travaux.

## المخلص

تم تحضير مجموعة من المواد المركبة الجديدة قادرة على إزالة الجزيئات العضوية من محلول مائي عن طريق البلمرة الداخلية للمونومر (4-vinylpyridine) داخل (bleaching clay BC) bentonite للحصول على مواد عضوية و معدنية في نفس الوقت. تم إدراج المونومر (4-vinylpyridine) داخل (bleaching clay BC) بواسطة (DPC) N - dodecylpyridinium. حضرنا ثلاث مواد مختلفة (BCP-1, BCP-2, و BCP-3) بنسب مختلفة من (DPC). و من جهة أخرى تم تحضير كبوليميرات من نوع [poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium)] عن طريق تربيع الوظيفة الأروتية و بنسب مختلفة لإعداد المواد [bentonite/ poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium)]; [P4VP - C<sub>8</sub>Br - X]. تم تحديد بنيه هذه المواد بطرق تحليلية مختلفة كالرنين المغناطيسي النووي (RMN1H) و التحليل الحراري الكمي (ATG) لكلا المادتين. وكذا الناقلية و تحويل فورييه للأشعة ما تحت الحمراء ( FTIR ) ل poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium). التحليل الحراري الكمي (ATG) يظهر الاستقرار الجيد لكلا المادتين في درجات حرارة عالية. كما اظهر بوضوح تحليل انكسار الأشعة السينية (DRX) وجود poly(4-vinylpyridine) و كذا [P4VP - C<sub>8</sub>Br - X] داخل bentonite. في دراستنا استعملت هذه المواد في تصفية المياه بالتقاطها لجزئ toluène. و قد أعطت نتائج جيدة مما يدل على تغيير في خصائص كراهية bentonite للماء.

**الكلمات المفتاحية:** Poly(4-vinylpyridine)، البلمرة في الموقع، تربيع الوظيفة، الطين، التقاط Toluène.

## ABSTRACT

A new composite material capable of removing the organic molecules from an aqueous solution is obtained by in situ polymerization of (4 -vinylpyridine (4VP) in the bleaching clay (BC, bentonite) as carrier. 4VP monomer is inserted into the inter-space bentonite chloride using N - dodecylpyridinium (DPC) as surfactant intercalating reagent, three composite samples (BCP- 1, BCP- 2, and BCP- 3) were prepared varying the initial amount of DPC. Moreover again composite was prepared by introduction of poly (4 -vinylpyridine - octyl bromide) [P4VP - C<sub>8</sub>Br - X] different percentages quaternization into bentonite for obtened [bentonite/ poly (4 -vinylpyridine - octyl bromide)]. thermogravimetric analysis (TGA ) shows a good stability of both types of materials at high temperatures. Fourier transform infrared ( FTIR ) analysis and X-ray diffraction (DRX ) analysis shows clearly that is actually polymerized 4VP and adsorbed on bentonite , also the copolymer in the organo-clay media [P4VP - C<sub>8</sub>Br -X] . Good efficiency to remove toluene from the aqueous solution is demonstrated by the adsorption kinetics. Therefore, the organic modified clay leads to a hydrophobic modification of properties of these composite materials BCP- X (X = 1, 2, 3) and [P4VP - C<sub>8</sub>Br -X].

**Keywords:** Poly (4- vinylpyridine), Quaternization, In-situ Polymerization, Bentonite, Retention of Toluene.

## RESUME

Un nouveau matériau composite, capable d'éliminer les molécules organiques à partir d'une solution aqueuse, est obtenu par polymérisation in-situ du (4 -vinylpyridine; 4VP) au sein de l'argile décolorante (BC, la bentonite) comme support. Le monomère 4VP est inséré dans l'espace intercalaire de la bentonite en utilisant le chlorure de N - dodécylpyridinium (DPC) comme tensioactif réactif intercalant, trois échantillons composites (BCP- 1, BCP- 2, et BCP-3) ont été préparés en faisant varier la quantité initiale de DPC. D'autre part de nouveaux composites ont été préparée par introduction du copolymère poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium) [P4VP-C<sub>8</sub>Br-X] de différents pourcentages de quaternisation dans la bentonite pour avoir [bentonite/ poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium)]. L'analyse thermogravimétrique (ATG) révèle une bonne stabilité des deux types de matériaux à hautes températures. L'Analyse à transformée de Fourier infrarouge (FTIR) et l'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) montrent clairement que le 4VP est effectivement polymérisé et adsorbé sur de la bentonite, aussi que le copolymère dans les supports organo-argileux [P4VP-C<sub>8</sub>Br-X]. Une bonne efficacité pour éliminer le toluène de la solution aqueuse est démontrée par la cinétique d'adsorption. Par conséquent, la modification organique de l'argile conduit à une modification des propriétés hydrophobes de ces matériaux composites BCP- X (X = 1, 2, 3) et [P4VP-C<sub>8</sub>Br-X].

**Mots clés:** Poly (4-vinylpyridine), Quaternisation, Polymérisation In-situ, Bentonite, Rétenion du Toluène.