

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID- TLEMCEN

Faculté des sciences  
Département de Chimie

*Mémoire de Master en chimie*

*Option : Chimie Macromoléculaire*

Présenté par :

**BENSLIMANE Hanane**

---

**Matériaux pigmentaires à base de 4-VP et du Mica –  
Etude de stabilité-**

---

**Soutenu à Tlemcen le 26 Juin 2016 devant le jury composé de :**

Mme. BELKAID Soraya	Maitre de Conférences B	E.P.S.T Tlemcen	Présidente
Mme. MEMOU Cherifa Hakima	Maitre de Conférences B	Université de Sidi Belabès	Examinatrice
Mr. DERGAL Fayçal	Maitre de Recherche B	C.R.A.P.C	Encadreur
Mr. MANSRI Ali	Professeur	Université de Tlemcen	Co-Encadreur

# Remerciements

*Tous d'abord je remercie Dieu pour m'avoir donné la santé, le courage et la volonté pour achever ce travail.*

*Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université Abou Bekr-Belkaid de Tlemcen dirigé par Monsieur le professeur A.MANSRI.*

*Je tiens à remercier le Pr A. MANSRI Directeur du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pour que je puisse améliorer mes connaissances et mon savoir faire.*

*J'adresse un grand remerciement à mon encadreur Dr F. DERGAL qui a proposé le thème de ce mémoire et qui était tout le temps présent par ses conseils et ses explications.*

*Je tiens à remercier Mme S. BOUHADJAR Maitre de conférence « B » à l'école préparatoire en sciences et techniques de Tlemcen, qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail et de présider le jury de mon mémoire de Master. Je lui adresse mes remerciements les plus respectueux.*

*Je tiens à remercier Mme C. MEMOU Maitre de conférence « B » à l'université Djillali Liabès de Sidi Belabès d'avoir mobilisé de son temps pour examiner et juger ce travail.*

*J'ai le plaisir de présenter mes sincères remerciements à toutes les personnes de loin ou de près qui ont participé à me soutenir pendant toutes les étapes jusqu'à ce jour.*

*Enfin, j'aimerais bien remercier deux personnes qui sont la vraie lumière de ma vie et qui ont partagé ce long chemin avec ses hauts et ses bas ; ces deux personnes se sont mes parents.*

*Sans que j'oublie mes amis et mes proches.*

# Dédicaces

*A mes parents pour leur amour inestimable, leur confiance, leur soutien, leurs sacrifices et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer.*

*A mes frères et A mes sœurs ainsi qu'à mes beaux frères pour leur tendresse, leur complicité et leur présence malgré la distance qui nous sépare*

*A mon oncle NOUALI Mostafa pour toute l'affection qu'il m'a donnée et pour leurs précieux encouragements.*

*A tous ma famille ainsi qu'a mes amis*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	01
<b>CHAPITRE I : Rappel bibliographique</b>	
I.1 Introduction.....	04
I.2 Généralités sur le Mica.....	05
I.2.1 Introduction au Mica.....	05
I.2.2 Types de Mica.....	06
I.2.3 Structure de Mica .....	06
I.2.4 Caractérisations de Mica.....	07
I.2.5 Applications du Mica.....	10
I.3 Généralités sur le poly(4 -vinylpyridine).....	10
I.3.1 Copolymérisation de poly(4-vinylpyridine).....	12
I.3.2 Quaternisation de poly(4-vinylpyridine).....	12
I.3.3 Polymérisation spontanée .....	13
I.3.4 Les applications de poly (4-vinylpyridine)(s).....	13
I.4 Généralités sur les colorants.....	13
I.4.1 Historique des colorants.....	13
I.4.2 Définition des colorants.....	14
I.4.3 Nature des colorants.....	14
I.4.4 Différence entre colorants et pigments.....	16
I.4.5 Type des pigments.....	16
I.4.6 Applications des colorants.....	17
I.5 Référence.....	17
<b>CHAPITRE II : Techniques expérimentales</b>	
II.1 Analyse thermogravimétrique ATG.....	20
II.2 La calorimétrie Différentielle à Balayage DSC .....	21
II.3 La spectroscopie UV-visible.....	23
II.4 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	23
II.5 Potentiométrie .....	24
II.6 Conductimétrie.....	25
II.7 Références.....	26
<b>CHAPITRE III : Synthèses des matériaux composites par polymérisation in-situ de la 4-vinylpyridine à la surface du Mica</b>	
III.1 Introduction.....	27
III.2 Synthèses des matériaux composites.....	28
III.3 Caractérisations des matériaux composites [P4VP@Mica] R=0.5 et R=1.....	30
III.3.1 Caractérisations des matériaux composites par analyses Thermogravimétrique ATG.....	31
III.3.2 Caractérisations des matériaux composites par Calorimétrie différentielle à balayage DSC .....	33
III.3.3 Caractérisations des matériaux composites par Infrarouge à Transfer de Fourier (IRTF).....	35
III.4 Etude de stabilité par conductivité et par potentiométrie.....	37
III.5 Conclusion.....	43
III.6 Références.....	44

<b>CHAPITRE VI : Fixation des colorants sur la surface des matériaux composites</b>	
IV.1 Introduction.....	45
IV.2 Fixation des colorants sur la surface des matériaux composites.....	46
IV.3 Caractérisation des matériaux pigmentaires.....	51
IV.3.1 Caractérisations des matériaux pigmentaires par Analyses Thermogravimétrique ATG.....	51
IV.3.2 Caractérisation des matériaux pigmentaires par Infrarouge à Transfer de fourrier IRTF.....	54
VI.4 Conclusion.....	57
VI.5 Références.....	58
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>59</b>

# Introduction générale

## Introduction générale

Certains disent que « la couleur c'est la vie » c'est peut être une exploitation à la croissance des effets dans le monde de la couleur. C'est la nature elle-même qui nous offre non seulement une très large palette de couleurs mais également un grand nombre de phénomènes optiques fascinant tels les effets de nacre ou effets interférentiels que l'on peut observer aussi bien dans l'arc -en- ciel , nacre des huîtres , plumes de paons ,bulles de savons ,écailles de poissons et les ailles de papillons ....



**Figure1 : Effets interférentiels**

L'effet de nacre est obtenu par le passage de la lumière à travers différentes couches d'indices de réfraction différents. Chaque couche va absorber et diffuser une partie de la lumière. La couleur réfléchiée dépend de la composition et de l'épaisseur de la couche traversée.

L'utilisation des colorants et des pigments naturels est développée. Les anciens égyptiens apportèrent de nombreuses innovations dans ce domaine, ils inventèrent, entre autres, le bleu égyptien. Les Chinois qui étaient très en avance avec l'invention du papier, ont mis au point la teinte Vermillon. Les Grecs et les Romains utilisèrent également des pigments pour toutes sortes de colorations, certains de ces pigments étaient très rares et très chers.

Aujourd'hui, les pigments sont toujours utilisés, et il est bon, de temps en temps, de se rappeler leur histoire au fil des civilisations, divers secteurs industriels comme le cosmétique les fibres textiles, l'industrie automobile ou les peintures ...recherchent ainsi de nouveaux effets optiques pour leurs produits commerciaux.

Le champ d'étude de ces pigments est vaste. Les derniers développements portent sur les pigments effets spéciaux (effets optiques) dont l'industrie des pigments essaye d'imiter la nature en créant des apparences de plus en plus sophistiquées de leurs produits par exemple :

l'angle d'observation et les conditions d'éclairage changent l'apparence (couleur et aspects) des objets.

Dans le cadre de l'intérêt croissant pour les matériaux à effet interférentiel et effets de nacre, on désigne les pigments minéraux comme le mica qui est la silicate d'aluminium et de potassium, qui compose diverses roches métamorphiques ou volcaniques comme le granit, le gneiss et le micaschiste, de structure lamellaire feuilletée. Elle est inorganique et se conserve indéfiniment. Elle est brillante, incolore mais combine avec des oxydes, de dioxyde de titane et des polymères ... Elle prend de différentes couleurs (effet interférentiel) à cause de sa structure lamellaire et au dépôt de ces particules d'une couche minérale d'indice de réfraction différente. La figure représente la structure feuillet de mica.



**Figure 2 : Le mica**

Le Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'université Abou Bakr Belkaid a une grande expérience dans la synthèse des matériaux composites à base de Mica. Des pigments à base de [P4VP@Mica] ont été obtenus avec des effets interférentiels qui modifient la couleur des particules de mica.

Notre travail consiste à faire la synthèse de nouveau pigment [P4VP@Mica] par une nouvelle méthode. Cette méthode se base sur la polymérisation in-situ du 4-Vinyl de Pyridine sur la surface de mica puis fixation de colorants sur ce matériel composite de façons à générer un changement de couleurs puis caractériser le matériel obtenu avec différentes techniques.

L'ensemble de notre travail est décrit dans quatre chapitres dont nous précisons brièvement le contenu ci-dessous :

Le premier chapitre est consacré au rappel bibliographique ou nous avons présenté avec détails les propriétés du mica et ces applications, du polymère poly(4-vinylpyridine) utilisé, les types des polymérisations ainsi que les colorants et leurs applications.

Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit les principes des différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser les différents matériaux. Ainsi nous avons utilisé cinq grandes techniques que nous avons jugées capable de nous donner toutes les informations que nous recherchons pour les différents matériaux à savoir (analyses thermogravimétriques (ATG), Calorimétrie différentielle à balayage (DSC), spectroscopie UV-Visible, Infrarouge à Transformée de Fourier, Potentiométrie et Conductivité.

Le troisième chapitre décrit le mode opératoire de la polymérisation in-situ du monomère 4-vinylpyridine à la surface de mica pour avoir un composé [P4VP@Mica] et la caractérisation des matériaux composites obtenus [P4VP@Mica] avec différentes techniques.

Le quatrième chapitre décrit le mode opératoire de la fixation des colorants D&C Red6 et D&C Red7 à la surface des matériaux composites d'autre part nous avons effectué des études avec différentes techniques .Les résultats ont été interprétés quantitativement et qualitativement.

# Chapitre I : Rappel bibliographique

## Chapitre I : Rappel bibliographique

### I.1 Introduction :

Aujourd'hui, les macromolécules font l'objet de très nombreux travaux de recherches au niveau international, les recherches trouvent dans les polymères, naturels ou synthétiques, une grande variété de propriétés très utilisées pour les applications pratiques, mécaniques, optiques..... etc. Les polymères synthétiques sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets de la vie courante dans lesquels ils sont souvent remplacés par les substances naturelles, ils sont présents dans nombreux domaines : industriel, médical, agricole, l'emballage... [1]

Les matériaux composés organiques/inorganiques ont suscité un grand intérêt dans le milieu industriel car ils présentent une amélioration remarquable dans les propriétés. De très grands travaux ont été publiés sur ces composites en raison de leurs multiples applications dans chacun des marches d'application : bâtiment, électricité, équipement industriel... [2]

Un matériau composite est par définition, tout alliage ou matière première comportant un renfort sous forme filamentaire. Il nécessite l'association intime d'au moins deux composants le renfort et la matrice qui doivent être compatibles entre eux et se solidariser. Beaucoup de travaux se sont succédé par le développement de nouvelles méthodes de synthèses [3].

Le classement des matériaux composites se fait en considérant la nature et l'importance de la force de l'interaction entre les phases organiques (O) et inorganique (I) du matériau. Les classes principales sont au nombre de deux et regroupées dans le tableau 1

La structure de classe I résulte essentiellement d'interactions faibles et de type électrostatique est définie par l'incorporation de l'une des deux phases dans l'autre. La classe II correspond aux interactions qui peuvent être aussi bien faibles que fortes. La structure résultante présente deux types de configurations issues soit d'une greffe soit d'une greffe et une incorporation d'une phase dans l'autre.

**Tableau 1** : Les classes principales des matériaux composites

classe	Interactions entre O et I	Structure
<b>Classe I</b>	Faibles : interactions électrostatiques	Incorporée : O dans I ou I dans O
<b>Classe II</b>	Fortes : liaisons covalentes, ioniques ou de coordination et interactions et interactions électrostatiques	Greffée : O-I Greffée et incorporée : I et/ou O dans O-I

Dans le présent travail, le polymère utilisé est le poly(4-vinylpyridine) qui a des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridine, les faibles basicités de la pyridine rend possible divers réactions d'azote sur le poly(4-vinylpyridine). Elle est utilisée dans la rétention du cuivre, dans la fabrication des membranes et pour la préparation des micros gels.

La stabilité de dispersions de ces microgels se produit principalement à partir des groupes ionisés. La 4-vinylpyridine à la possibilité de faire des coordinations avec les ions métalliques [4-8]. Le matériau inorganique utilisé est le mica sur lequel nous allons faire une polymérisation du 4VP. Le P4VP ainsi présent sur la surface du Mica a un intérêt potentiel pour la modification des propriétés interférentiels de celle-ci.

## I.2 Généralités sur le Mica :

### I.2.1 Introduction au Mica:

On distingue sous le nom collectif de Mica (du latin micare = briller) des silicates alumineux susceptibles de se diviser en feuillets minces ou en paillettes élastiques flexibles au chalumeau et se laissent rayer avec l'ongle, leurs teintes ordinaires sont le brun, le vert, le noirâtre, le blanc d'argent ou le jaune d'or. Malgré cette analogie d'aspect, les Micras présentent de grandes différences dans leurs structures cristallines. D'autres noms ont été donnés au Mica tel que : pierre miracle, pierre qui respire ou pierre mystérieuse [9]. Ils forment des cristaux dans le système monoclinique leur dureté varie de 2 à 4 et leur densité de 2.7 à 3.2. Leur éclat est métallique. Il est inerte, non toxique et très stable [10].

Dans les zones à très forte compression géologique, c'est pourquoi les principaux sites d'extraction sont tous situés au pied des grands plissements montagneux, tels que les Alpes, La cordillère, des Andes, l'Himalaya [11] et plusieurs régions en Algérie tel que : le versant Sud

Est du village d'Abouda bouada donnant sur le chemin communal (sud-Est de Tizi Ouzou), le flanc Nord-Est du massif de l'Edough (région d'Annaba), djbeldebbagh (région de Jijel) [12,13].

### I.2.2 Types de Mica :

Au point de vue de leur aspect extérieurs, on distingue différentes sortes de Mica les quatre principales sont : [9]

**a) La muscovite :** également appelée Mica blanc, contient du potassium et de l'aluminium, elle est transparente quand elle est en feuillets minces, et translucide quand elle est en blocs plus épais. Elle est présente avec différentes couleurs : jaune, brune, vert ou rouge, de composition  $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$

**b) Laphlogopite:** qui contient du potassium, du magnésium et de l'aluminium, elle est transparente en feuillets minces, vitreuses ou pertes en blocs épais, elle est de couleur : jaune, brun, verte ou blanche, de composition  $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH,F,Cl)_2$

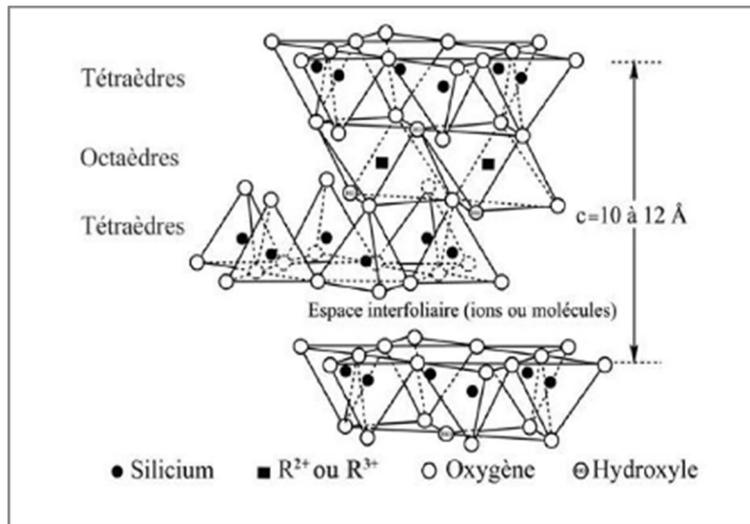
**c) La lépidolite :** ou Mica lithique, contient du potassium, du lithium et de l'aluminium, elle est habituellement de couleur lilas ou rose. de composition  $K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$ .

**d) La biotite :** contient du potassium, du magnésium, du fer et de l'aluminium elle a un éclat lustré et elle est habituellement de couleur vert foncé, brun ou noire mais elle est également être jaune, de composition  $(Mg,Fe)_3(OH,F)_2(Si_3AlO_{10})$ .

### I.2.3. Structure de Mica :

Le terme « phyllosilicate » rassemble une grande famille de minéraux qui diffèrent par leur structure cristalline et leur morphologie. Le Mica est un silicate dans lesquels les tétraèdres de  $SiO_4$  forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Le Mica est également appelé silicates lamellaires [14].

L'épaisseur d'un feuillet est environ de 1 nm et les dimensions latérales de ces couches peuvent varier de 30 nm à plusieurs microns, L'empilement de ces feuillets conduit à un espace régulier de Van der Waals entre les couches appelé la couche interfoliaire ou galerie. Un feuillet et un espace interfoliaire constituent une unité structurale [15].



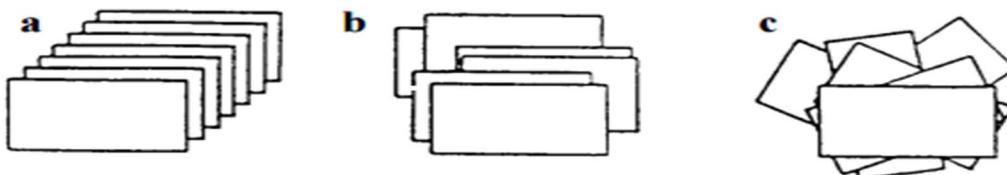
**Figure1** : Structure d'une feuille de Mica

Les feuillets peuvent être agencés selon différents modes d'empilement plus ou moins ordonnés.

-Un empilement ordonné correspondant à une superposition parfaite ou à un décalage régulier des feuillets.

-Un empilement semi-ordonné ou translationnel correspondant à une superposition des feuillets décalés par des translations quelconques. Ce mode d'empilement est appelé désordre translationnel.

- Un empilement correspondant à une superposition des feuillets décalés par des translations et des rotations quelconques est appelé désordre turbostratique.



**Figure2** : Les différents modes d'empilement des feuillets (a) empilement ordonné, (b) empilement translationnel, (c) empilement turbostratique

#### I.2.4 Caractérisations de Mica :

Pour définir le Mica de la façon complète possible, il faut connaître plusieurs propriétés essentielles.

**a) La surface spécifique :**

Le feuillet du Mica est formé par la répétition de la maille dans les directions x et y. Il est assimilable à une plaquette ou encore à un disque de dimension latérale variant de 500 à 700 nm et d'épaisseur proche du nanomètre. Ces dimensions anisotropes confèrent une surface spécifique très élevée (de l'ordre de 600 à 800 m<sup>2</sup>). La combinaison de ces deux propriétés, anisotropie et surface d'interaction importante avec les polymères, rendent ces matériaux attractifs comme renfort dans les composites [16].

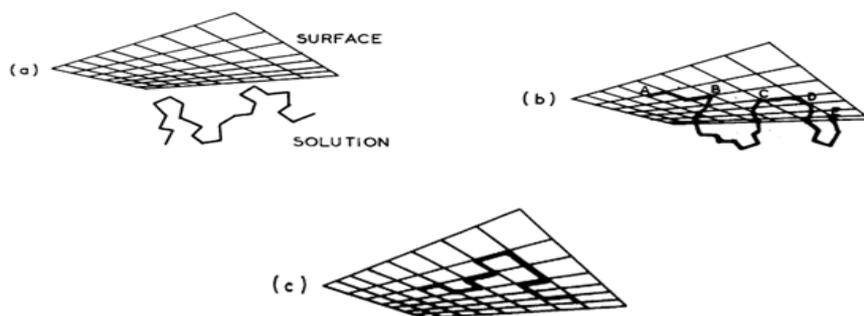
**b) Adsorption des polymères a l'interface :**

Lorsqu'une solution de polymère est en contact avec une surface solide plane, on peut imaginer les trois situations représenté en schématiquement sur la figure [17,18].

(a) Le polymère n'a aucun point de contact avec la surface.

(b) un certain nombre de segments du polymère sont en contact avec la surface .La chaine est alors caractérisée par une succession de trains d'adsorption (ex : portion AB et CD), un train ayant tous ses monomères en contact avec la surface .Entre deux trains d'adsorption, il existe des morceaux en chaine, donc aucun segment n'est en contact avec la surface (ex : portion BC). Ces éléments de la chaine, appelés boucles, pénètrent plus ou moins profondément dans la solution. Les extrémités de la chaine peuvent éventuellement pendre en solution : pour de petite masse de polymère, leur taille relative peut être importante.

(c) tous les segments de la chaine sont en contact avec la surface : le polymère possède alors une structure bidimensionnelle.



**Figure3 :** représentation schématique des positions relatives d'une surface et d'une macromolécule en chaîne : (a) ; aucun point de contact, (b) ; conformation en trains (AB, CD) et boucles (BC, DE), (c) tous les point en contact

**c) La capacité d'échange cationique :**

Comme tous les silicates en feuillet le Mica présente une capacité d'échangé cationique important : de 60 à 140mg pour 140mg de produit sec, a pH=7(faibles variation selon le pH). Elle peut libérer en solution des quantités importantes de potassium et surtout le magnésium (jusqu'à 30mg/100g de produit sec et fixer d'autres cation de la solution, c'est une solution tamponné, très actif d'un point de vus physique dont le pH=7.



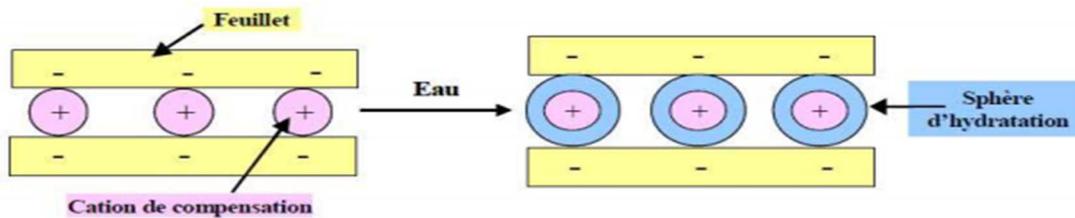
**Figure 4 :** Echange de cation dans le Mica

Les réactions d'échange ionique peuvent être réalisées avec les agents tensio-actifs cationiques comprenant les cations primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires d'alkylammonium ou d'alkylphosphonium. Le rôle du cation organique sur le Mica 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.

Les cations organiques les plus fréquemment utilisés pour la réaction d'échange sont les alkyl ammonium. Les sels de phosphonium sont également des ions modifiants intéressants pour leur stabilité thermique plus élevée de plus, l'alkylammonium ou les actions d'alkylphosphonium peuvent fournir des groupes fonctionnels qui peuvent réagir ou interagir avec le monomère ou le polymère ou dans certains cas amorcer la polymérisation des monomères et aussi améliorer les interactions entre la charge inorganique et le polymère.

**d) Le gonflement :**

Les phyllosilicates 2:1 dépend à la fois de la densité et de la localisation des charges des feuillets, et de la nature des cations de compensation. Ainsi, le gonflement des Micas (phyllosilicates 2:1 en général) est d'autant plus aisé que la charge du feuillet est plus faible ou localisée dans la couche octaédrique. L'adsorption se traduit par une augmentation de l'espace interfoliaire de la maille. Le Mica gonfle jusqu'à 2000 ou 3000 de son volume d'origine [19].



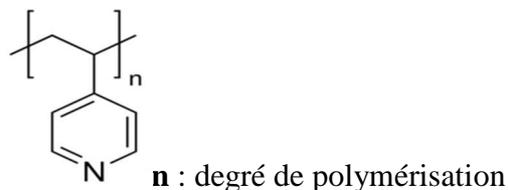
**Figure 5** : Schéma de gonflement d'un feuillet de Mica d'un l'eau

### I.2.5 Application du Mica :

Le Mica est utilisé pour ses propriétés de résistance au feu, son inertie chimique, son pouvoir couvrant, sa capacité d'isolation acoustique. Il est utilisé comme charge dans des peintures, des enduits, des matières plastiques (pour sa résistance à la traction et à la flexion). Il est aussi incorporé à d'autres matériaux comme isolant acoustique (voitures automobiles) ou anti-feu (portes coupe-feu). On l'utilise également pour son aspect esthétique et décoratif (cosmétiques). Grâce à leurs transparences, les Micras sont toujours utilisés et en grande quantité dans la synthèse des pigments à effets visuels spéciaux (interférentiels...). A côté des minéraux naturels, des Micras de synthèse uniquement fluorés ont été mis au point. Le Mica a remplacé l'amiante dans un certain nombre d'applications à haute température ou de protection contre l'incendie, car il ne présente pas du tout de risques analogues (matériau inerte, non toxique, se présentant sous forme de paillettes et non de fibres) [20].

### I.3 Généralités sur le poly(4-vinylpyridine):

Les poly (4-vinylpyridine) (s) ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyrimidiques. La faible basicité de la pyridine rend possible diverses réactions sur les poly (vinylpyridine)(s) ouvrant un large domaine aux modifications. Ses applications principales se trouvent dans le domaine de l'environnement comme un agent de rétention des métaux. Le laboratoire d'application des électrolytes et polyélectrolytes organiques (LAEPO) a une grande expérience dans la synthèse et caractérisation du P4VP.



**Figure 6** : Structure chimique de la 4-vinylpyridine

La Polymérisation de la 4-vinylpyridine peut subir différents types de polymérisations entre autre, la polymérisation radicalaire et la polymérisation anionique.

**a) Polymérisation radicalaire :**

En polymérisation radicalaire, la polymérisation de la 4-vinylpyridine (4VP) est similaire à celle du styrène. La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques est une réaction en chaîne. Elle est amorcée par une espèce réactive 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. La polymérisation radicalaire se déroule en trois phases.[21]

**-La première phase est la phase d'amorçage :**

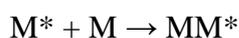
Elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère. L'activation d'un monomère M se fait grâce à un amorceur (A). Ainsi le début de l'équation de polymérisation en chaîne est de la forme :



M\* est le monomère activé ou centre actif.

**-La deuxième phase est la phase de propagation :**

Elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères, l'activité de ce monomère activé se propage à d'autres monomères.

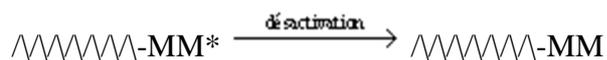


Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation :



**-La troisième phase est la phase de terminaison :**

Elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé en bout de chaîne et d'une espèce qui désactive ce monomère.



### b) Polymerisation anionique ou par coordination :

Les (vinylpyridine)(s) (VP) se polymérisent par voie anionique ou 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 influence sur 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-vinyl pyridine 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 [22].

### c) Polymérisation stéréoréguliers :

La polymérisation radicalaire du 4VP fournit exclusivement des polymères P4VP atactiques [23]. La formation de liaisons par interactions intermoléculaires dans le cas des 4VP est plus importante que celle du 2VP [24].

#### I.3.1 Copolymérisation de poly (4-vinyl pyridine) :

la copolymérisation de la 4-vinyl pyridine avec un grand nombre des monomères se fait par voie anionique ou cationique. Les copolymères obtenus sont utilisés dans un grand nombre d'applications industrielles. Grâce à leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques. Le poly (4-vinylpyridine) peut être utilisé dans la synthèse de blocs des copolymères ; citons le poly (4-vinylpyridine) avec polystyrène [25], ainsi que le P4VP avec le poly (N-isopropyl acrylamide) [26].

#### I.3.2 Quaternisation de poly (4-vinyl pyridine) :

Les poly (4-vinylpyridine) (s) se polymérisent en présence des acides. 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 poly (vinylpyridine)(s) (PVP) par des halogénures d'alkyles, a fait l'objet de nombreuses études. [27-30]

### **I.3.3 Polymerisation spontanée :**

La polymérisation spontanée des sels de vinyl pyridinium N-alkylé a fait l'objet de nombreuses études. elle fournit des polymères 100% quaternisés quel que soient les concentrations en 4VP utilisées.

Un nombre important d'homopolymères et de copolymères dérivés des vinylpyridines a été préparé. Cependant, la présence de l'azote sur la vinylpyridine introduit un facteur compliqué dans la polymérisation.

### **I.3.4 Applications des poly(4-vinylpyridine) (s) :**

L'application importante du poly(vinylpyridine) repose sur son utilisation comme polymère support dans des réactions catalytiques d'oxydation et de réduction. Nous pouvons fabriquer des membranes à base des P4VP. Ces membranes ont une excellente stabilité thermique (décomposition thermique entre 270 °C et 350 °C) et une très bonne conductivité.

Des poly(4-vinylpyridine)(s) réticulés par le 1,4-dibromobutane ont été greffés sur du charbon noir et utilisés comme adsorbants d'humidité [31-33].

Le P4VP a suscité un grand intérêt dans la formation des matériaux composites car il présente une amélioration remarquable dans les propriétés exemple préparation des composites P4VP/bentonite pour rétention des molécules organiques donc il est présent dans nombreux domaines industriels...[34]

Des gels à base de poly (4-vinylpyridine) ont été utilisés en chromatographie phase liquide pour séparer des polymères aromatiques cycliques [35]. Des copolymères greffés à base de la 4-vinyl pyridine, le polyéthylène et le poly (tetrafluoroéthylène) forment des complexes avec différents ions métalliques. Ces derniers sont utilisés comme catalyseurs pour l'hydrogénation et l'oxydation des alcènes, des sulfates, des alcools et des aldéhydes [36].

## **I.4 Généralités sur les colorants :**

### **I.4.1. Historique des colorants :**

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858. Aujourd'hui, il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification.

Un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyers and colorists» (UK) et par « l’American Association of textile chemists and colorists » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant tel que : leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu’une description des principaux domaines d’utilisation [37].

#### I.4.2. Définition des colorants :

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion.

**Le tableau 2 :** présente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante. (Perrin, Pierre, 1999).

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> )
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d’électrons (-Cl)

#### I.4.3 Nature des colorants :

Les colorants sont classés en fonction de leurs origines (Lemonnier et Viguié, 2002).

##### a) Colorants naturelles:

**Végétale:** indigo, garance, roucou, safran, orseille, cachou, curcuma, naprum, pastel, noix de galle, gaude,...

**Animale:** cochenille, kernès, pourpre,...

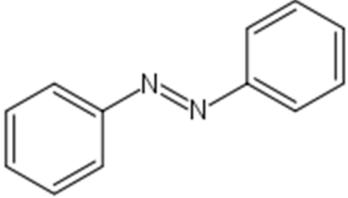
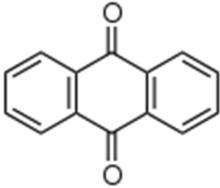
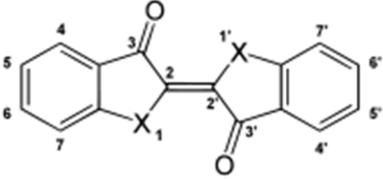
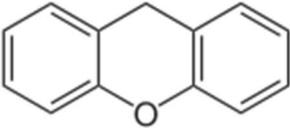
**Minérale:** oxyde de fer, bleu de prusse, graphite

**b)Colorants synthétique :**

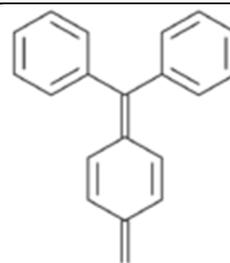
Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général à la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. Ces derniers serviront à la fabrication du colorant final. Les colorants synthétiques dont les propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation, dominent aujourd'hui le marché. Les colorants synthétique peuvent être classés selon une classification chimique ou une classification tinctoriale.

**La classification chimique** est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore (Swamy, 1998 ).

**Tableau 3** :Quelque famille des colorants

Famille	Groupement caracteristique
Colorants azoïques :ils sont caracterisés par la groupement d'azo. bien qu'incolore du fait de l'absence de d'auxochrome et d'une sequence de doubles liaison conjuguées.	
Anthraquinonique : Ils sont dérivés de l'antraquinone	
Indigoïques :ils sont dérivés de l'indigo.	
Xanthènes : ils sont dotés d'une intense fluorescence, le composé le plus connu est la fluorescéine.	

Triphénylméthanés :La coloration intense destriphénylméthanés provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocationcentral est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.



### Classification - Classification tinctoriale

Ce type de classification est défini par les groupements auxochromes. L'intérêt de cette classification est très important pour le teinturier qui préfère un classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de forces variables selon que la liaison colorant - substrat est de type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. [38]

#### I.4.4 Différence entre Colorant et pigment :

Un colorant est une espèce chimique soluble dans le milieu qu'il colore. Il est utilisé comme base pour les teintures. Le plus vieux colorant connu est l'indigo. Il était utilisé pour colorer les draps en bleu au Moyen Age. Aujourd'hui, il est utilisé pour colorer les jeans.

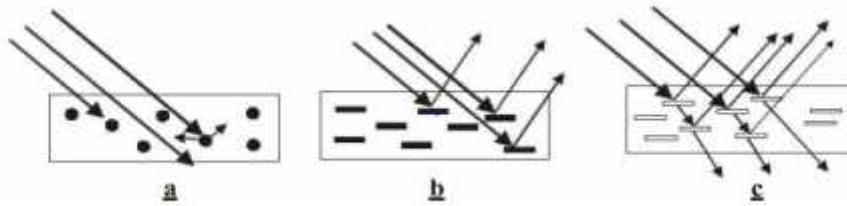
Un pigment est une espèce chimique insoluble qui se présente sous la forme d'une poudre finement broyée. Il est utilisé comme base colorante pour les peintures. Les pigments naturels sont d'origine minérale (ocres, ...). De nombreux pigments sont aujourd'hui produits de façon synthétique [39].

#### I.4.5 Type des pigments :

D'après les phénomènes ainsi cités, les pigments utilisés peuvent être divisés en trois grandes familles selon leur mode d'interaction avec la lumière.

- 1- les pigments classiques : couleur par absorption et diffusion de la lumière.
- 2- les pigments métalliques : couleur par réflexion spéculaire de la lumière.
- 3- les pigments interférentiels : couleur par réflexion spéculaire et par interférences.

Ces trois types de pigments sont représentés dans la Figure7



**Figure7** : Différents types des pigments a) classique, b) métallique, c) interférentielle

#### I.4.6 Applications des colorants :

Les colorants ont beaucoup d'applications en industrie. Ils sont utilisés pour colorer les peintures, les plastiques, le papier, le cuir, textiles, les semences, le ciment, les enduits (plâtre, colle, ciment), le bois, les fleurs séchées.

Les colorants sont aussi très utilisés pour ajouter de la couleur à une denrée alimentaire, ou pour en rétablir la couleur originale.

Les indicateurs colorés sont utilisés pour suivre à l'œil nu ou en utilisant un spectrophotomètre, l'évolution d'une réaction chimique ou un dosage (indicateur de pH, indicateur redox, indicateur de complexométrie).

Aussi, les colorants sont utilisés dans la composition chimique de cosmétique, de breuvage, mais il possède également des propriétés médicinales par exemple : la couleur rouge du carmin l'a longtemps destiné à être prescrit contre les hémorragies.

#### I.5 Références :

- [1] <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/elaboration-des-formulations-42335210/>
- [2] Jordan D.O, Mathieson A.R, Porter M.R, J.Polym.Sci 1956; 21 ; 463
- [3] Berkowitz JB, Yamin M, Fuoss RM.J Polym.Sci 1958; 23: 69
- [4] Boyes AG, Strauss UP, J Polym.Sci 1956; 28: 46
- [5] Mark H, DerFeste-Korper-Hirzel Leipzig,J ind and Eng chem, 1938; 103
- [6] Houwink M, J Prakt Chem 1940; 15; 157
- [7] C. E. Buzek, P. Sulten, E. Sirot, C. Kohler, P. Mocaër, F. Peltier et G. Grumbalt, IEEE Trans. Applied superconductivity 2(7), 1041 (1997).
- [8] Book-Materials Science and engineering an introduction, chapter 16,- Callister W.D
- [9] <http://www.cosmovisions.com/mica.htm>
- [10] <http://technique3.brayard.fr/0000009d2d093c211/0000009d2e01a3216/index.html>

- [11] <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-a-proprietes-electriques-et-optiques-42375210/micas-et-produits-micaces-d2360/le-mica-d2360niv10001.html>
- [12] [www.adsoprogess.com/v1/docs/pdau/pdau\\_aitoumalou-2012/rapport-pdau-aitoumalou](http://www.adsoprogess.com/v1/docs/pdau/pdau_aitoumalou-2012/rapport-pdau-aitoumalou).
- [13] [www.webreview.dz/?consequences-de-I-Alteration-des-Gneiss](http://www.webreview.dz/?consequences-de-I-Alteration-des-Gneiss).
- [14] Thèse, Etude expérimentale et modélisation de la stabilité des phyllosilicates soumis à un fort gradient thermique, armel LEBALDEYROU, Armelle BALDEYROU, baily Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2003.
- [15] Encyclopaedia Universalis France, (2001), p. 268-270
- [16] Fornes T. D., Paul D. R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*, 2003, 44, 4993-5013.
- [17] Book microscopic aspects of adhesion and lubrication, J.M. Georges, 1982.
- [18] Russel W.B, Saville D.A, Schowalter W.R, *J Collidal Dispersions*, Cambridge-University Press 1989
- [19] <http://omexco.com/fr/collections/mica/fotos/MTA0Mw--/MTY>
- [20] <http://www.geowiki.fr/index.php?title=Micas>
- [21] <http://chimie.sup.pagespersoorange.fr/polymères/polymerisation%20chainesh.tml>
- [22] <http://chimie.sup.pagespersoorange.fr/polymeres/polymerisation%20chaines.html>
- [23] Kikic I, Fermeglia M, Rasmussen P, *J Chem Eng Sci* 1991; 46; 2775
- [24] Tazuke S, Okamura S. *J Polymer Sci* 1967; 5(A-1); 1083
- [25] Chetouani K, Medjahed, Sid Lkhdar E., Hammouti B., et Mansri A., *J corr sci-2004* ; 46 ; 1421
- [26] Mémoire de Magister- Choukchou-B E-Sidi Belabess 1999.
- [27] Patrikeeva TI, Nechaeva TE, Mustafaev M.I., Kabanov VA, KarginVA. *Vysokomolekul. Soedin* 1967; A9; 332.
- [28] Josri RK, Krasnec L, Lacko I, *J Hevetica Chim Acta* 1971; 54; 112
- [29] Kosower EM, Skorcs JA. *J of A C S*, 1960; 82; 2195
- [30] Shyluk WP, *J Polym.Sci* 1969; 6 (A-2); 009
- [31] Frechet, *J Polym Prepr Am Chem Soc. Div Polym Chem* 1983; 24(2); 340.
- [32] Kerres J, Andreas U, Meier F, Haring T. *J Solid State Ionics* 1999; 125; 243
- [33] Yang L, Honga L, Yousi C., Wang H., Lu X. and Yang M., *Sensors and Actuators-2007*; B 123; 554.

[34] Thèse de doctorat –préparation des copolymères poly (4-vinylpyridine) Greffés par des groupe alkyls.Application à la modification des argiles et à la rétention des molécules organique, Nassima Ramdani, université de Tlemcen, 2014.

[35] Gautam U, Shundo A, Gautam M. P., Takafuji M. and Ijara H., J Chromatography-2008; 189; 77.

[36] Turmanova S, Vassilev K. and Boneva S., Reactive and Functional Polym, 2008; 68; 759-767.

[37] Perrin R, pierre S.J., "Chimie industrielle" 2eme édition, (1999).

[38] A.Wellam, J. Soc. Dyers Colour, 2000 ; 116 ; 140-143.

[39] [http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/couleurs/pigments\\_colorants.html](http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/couleurs/pigments_colorants.html)

# Chapitre II : Techniques expérimentales

## Chapitre II : Technique expérimentales

### II.1 Analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes.

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants.

La DSC est largement utilisée en milieu industriel en contrôle qualité en raison de son applicabilité dans l'évaluation de la pureté d'échantillons ou dans l'étude du durcissement de polymères [1,2].

Un appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données.

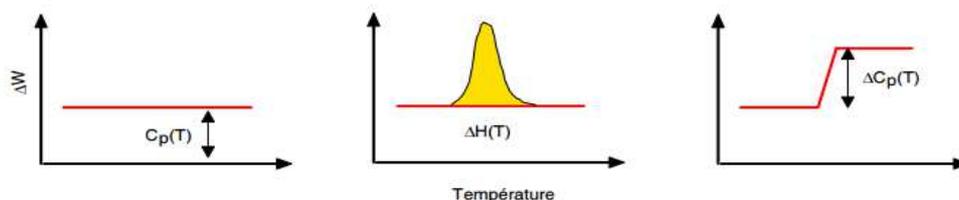
La microbalance est normalement sous atmosphère inerte (par exemple diazote ou argon) ; ce gaz constitue un « couvercle » empêchant le gaz réactif de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée, et le gaz doit être moins dense que le gaz réactif. L'appareil dispose d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, afin de limiter les parties chaudes. L'appareil utilisé dans notre travail est le TA instruments SDT Q600 du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO).



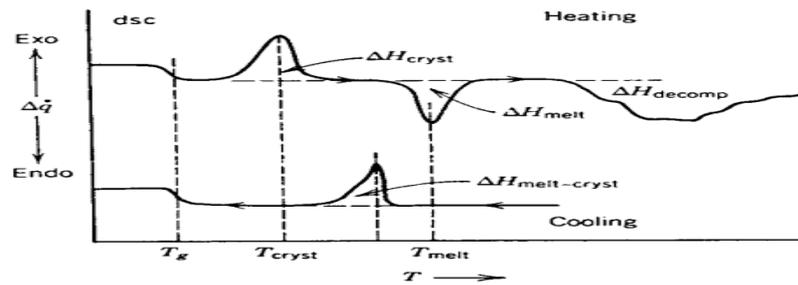
**Figure 1** : Appareil TA Instrument SDT Q600

## II.2 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux. La mesure qu'elle nous donne est le flux thermique nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente ou diminue à une vitesse choisie. Ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau à une température donnée. Des transformations thermodynamiques de 1<sup>er</sup> ordre comme la fusion vont se traduire par un pic, dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation. Par contre, une transformation de 2<sup>ème</sup> ordre sera caractérisée par une marche (changement brusque de  $C_p$ ) comme le montre la Figure 2. Une courbe de DSC typique pour un polymère semi-cristallin est montrée à la Figure 3 où l'on peut voir un premier palier qui correspond à la transition vitreuse, un pic exothermique de cristallisation (transformation de la matière amorphe en matière cristalline) et le pic endothermique de fusion. A des températures suffisamment élevées, le polymère peut se décomposer si la température de stabilité thermique du polymère est dépassée, des réactions de dégradation peuvent avoir lieu. Ces réactions peuvent être exothermiques ou endothermiques, selon la nature chimique du polymère et l'atmosphère environnante (inerte ou oxydative).

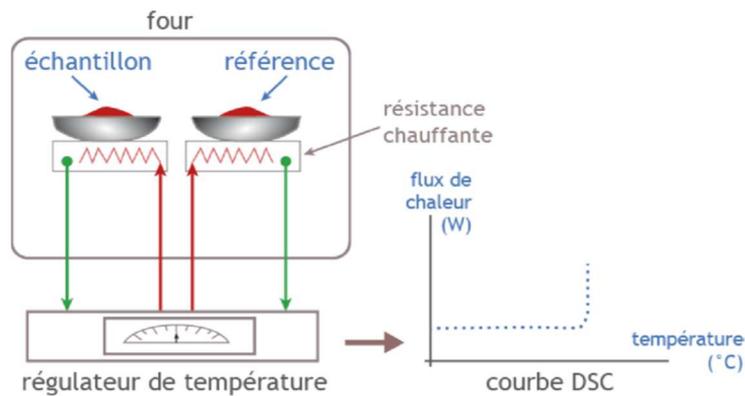


**Figure 2** - Variation de  $C_p$  en fonction de la température pour un échantillon inerte (sans transition), avec transition thermodynamique de 1<sup>er</sup> ordre (ex. fusion) et 2<sup>ème</sup> ordre (ex. transition vitreuse).



**Figure 3** - Courbe DSC d'un polymère semi-cristallin

L'appareil utilisé dans ce travail est le (Pyris 6 Perkin Elmer), L'échantillon est placé dans une capsule en aluminium, puis dans une cellule de mesure en platine. Le chauffage est réalisé par un petit corps de chauffe. La température est contrôlée dans chacune des deux cellules, de manière à ce qu'elle suive une rampe constante. Lors des changements d'état de l'échantillon, le corps de chauffe de la cellule devra délivrer un flux de chaleur différent pour maintenir la température à la valeur de consigne. La différence entre les flux de chaleur dans les deux cellules est, en principe, entièrement liée aux caractéristiques thermiques de l'échantillon.



**Figure 4** : Schéma de principe d'un appareil DSC



**Figure 5** : Appareil DSC Pyris 6

### II.3 La spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances et qui peut s'appliquer à des échantillons solides, liquides ou gazeux. Basée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu elle permet de calculer la concentration d'un constituant en utilisant la loi de Beer Lambert en solution ou la fonction de Kubelka-Munk [3] pour les solides.

Une partie de la lumière incidente sur un milieu est réfléchiée, une autre est absorbée par le milieu et le reste est transmis. Le principe de la spectrophotométrie est de mesurer la quantité absorbée par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde.

Nos mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre UV-visible Model Optizen 1412 V de longueur d'onde entre 340 à 800 nm, du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO).



**Figure 6:** UV-visible Model Optizen 1412 V

### II.4 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF (ou encore FTIR), est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.

Un spectromètre FTIR permet de collecter simultanément les données spectrales sur un spectre large. Ceci lui confère un avantage significatif sur les spectromètres à dispersion qui ne peuvent mesurer l'intensité que dans une gamme réduite de longueurs d'onde à un instant donné.

Le terme « spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier » vient du fait qu'il est nécessaire de passer par une transformation de Fourier pour convertir les données brutes en

réel résultat spectral. Pour d'autres usages de ce genre de technique, voir spectroscopie par transformée de Fourier.

Le but de toute spectroscopie d'absorption (FTIR, ultraviolet-visible (UV-Vis)...) est de mesurer combien un échantillon absorbe la lumière, en fonction de la longueur d'onde. La technique la plus simple pour le faire est la « spectroscopie dispersive », c'est-à-dire illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde donnée, mesurer combien de lumière est absorbée, puis répéter l'opération pour différentes longueurs d'onde. Nos mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre de type Agilent Technologies Cary 600 Series FTIR spectrometre, du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO).



**Figure 7 :** Agilent Technologies Cary 600 Series FTIR spectromètre.

## II.5 La potentiométrie

La potentiométrie est une technique de mesure permettant d'évaluer passivement le potentiel d'une solution entre deux électrodes tout en affectant la solution de manière minimale. L'une des électrodes est appelée électrode de référence (son potentiel reste constant) tandis que le potentiel de la seconde (l'électrode de travail) change en fonction de la composition de l'échantillon. La différence de potentiel entre les deux électrodes permet alors d'évaluer la composition de l'échantillon pour notre travail

La potentiométrie a été utilisée essentiellement pour étudier la stabilité de nos matériaux hybrides dans le temps. Nos mesures potentiométrique ont été effectuées à l'aide d'un potentiomètre CHAUS Corporation model: ST 210, du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO).



**Figure 8** : Potentiomètre utilisé avec sa cellule

## II.6 Conductivité :

La conductivité électrique s'explique par le déplacement des ions en solution, sous l'effet d'un champ électrique.

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 carbone [3].

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. Pour notre travail, la conductimétrie a été utilisée essentiellement pour étudier la stabilité de nos matériaux hybrides dans le temps. Nos mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre CDM210 (Radiometer, Meter Lab), du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO).

La valeur affichée directement sur l'appareil est soit celle de la résistivité ( $R$ ) soit celle de la conductivité ( $\sigma$ ) de la solution (Figure 12)



**Figure 9:** Conductimètre CDM210

### II.7 Références

- [1] John A. Dean, *The Analytical Chemistry Handbook*, New York, Mc GrawHill, 1995, 151–155.
- [2] Erno Pungor, *A Practical Guide to Instrumental Analysis*, Boca Raton, 1995, 181–191.
- [3] V.R.Weidner, J.J.Hsia, *journal of the Optical Society of America*, 1981, 71, 856-861.

Chapitre III : Synthèses des  
matériaux composites par  
polymérisation in-situ de la  
4-vinylpyridine à la surface du  
Mica

## Chapitre III : Synthèses des matériaux composites par polymérisation in-situ de la 4-vinylpyridine à la surface du Mica

### III.1.Introduction

De nos jours, les matériaux composites occupent une part très importante de notre quotidien, Un matériau composite est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. Certains composites, les plus représentatifs, sont issus et dérivent de l'industrie des peintures et des polymères, où des pigments inorganiques ou des agents de charge sont dispersés dans des composants organiques (solvants, tensioactifs, polymères) afin d'améliorer les propriétés optiques et mécaniques.

Cependant le concept de matériaux composites "organique- inorganique" est apparu seulement très récemment avec la naissance de la chimie douce [1] qui a décalé la recherche vers des nanocomposites plus sophistiqués et des structures originales.

C'est dans ce cadre que s'inscrit la synthèse de matériaux composites "organique-inorganique". Nous pouvons citer, par exemple, l'utilisation de matériaux composites dans des domaines comme l'opto-électronique [2], les systèmes catalytiques [3], le domaine médical ou pharmaceutique [4],et le domaine cosmétique [5]

L'intérêt de ces matériaux composites réside dans la combinaison des propriétés apportées, d'une part, par la matrice polymère (facilité de mise en œuvre...) et d'autre part, par celles du matériau inorganique (dureté, couleur...).De nombreuses procédures de synthèse ont été décrites dans la littérature [6,7]. Elles sont basées d'une part sur des méthodes physico-chimiques et d'autre part sur des méthodes de polymérisation.

Le moyen de synthèse le plus efficace de ces matériaux composites est basé sur le développement des interactions spécifiques à l'interface entre les deux phases organique et inorganique. Les compositions organiques adsorbés ou greffés sont de nature variée et dépendent de l'application à laquelle le composite final est destiné. Un certain nombre d'études théorique et expérimentales ont considéré les polymères comme composés organiques greffés sur des surfaces inorganiques [8].

### III.2 Synthèses des matériaux composites :

**a. Mica :** Au cours de notre étude, nous allons utiliser le Mica soft ® commercialisé par le comptoir des minéraux et des matières premières et dont les caractéristiques sont présentées sur le tableau (1).

**Tableau 1** : Caractéristiques physico-chimiques du Mica utilisé.

Analyses chimiques (%)	
SiO <sub>2</sub>	49.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.3
K <sub>2</sub> O	9.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.9
Na <sub>2</sub> O	0.8
CaO	1
H <sub>2</sub> O	0.2
Propriétés physiques	
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	2.8
pH (dans l'eau)	9
Taille moyenne des particules (μm)	45-150
Surface Spécifique (m <sup>2</sup> /g)	5.9

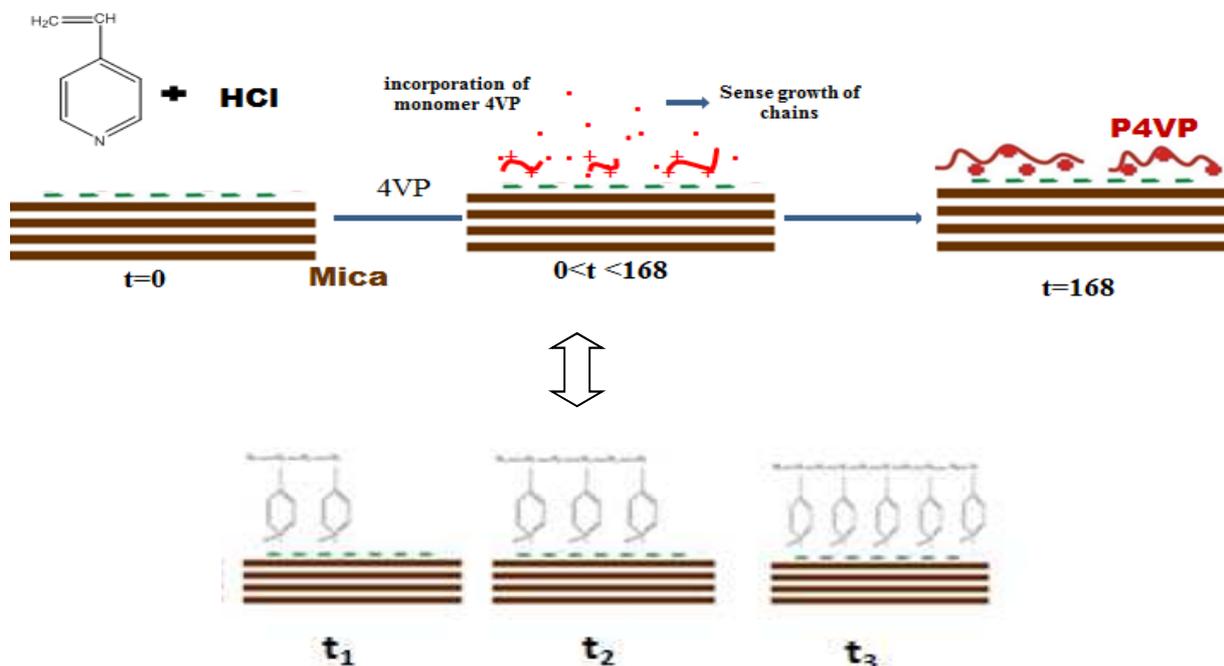
**b. la (4-vinylpyridine) :** La distillation se fait en présence d'hydroquinone pour empêcher la polymérisation. Son usage doit être immédiat. C'est un composé qui perd très facilement sa transparence au profit d'une coloration jaune, même à très basse température (-18 °C). La 4VP est nocive et ses vapeurs irritent la peau, les yeux et les voies respiratoires, soluble dans (les acides diluée, alcool, ester, ketone), M= 105.14 g/mol, T<sub>eb</sub> =110 °C, d= 0,975g/ml à 25 C°.

#### c. Mode opératoire :

Dans un ballon bi-cols de 250 ml, disperser 3g de mica dans 50 ml méthanol. Placer le ballon dans un bain d'huile chauffé à 65 °C et mettre sous agitation pendant 15 mn. Ajouter ensuite 100 mg de KBr et 50 ml de HCl de concentration 1 mol/l. Laisser sous agitation à une température de 65 C° pendant 30mn.

Refroidir sous courant d'eau et nous mettons notre mélange dans le congélateur pendant 2h. Prendre le ballon et le mettre dans un bain de glace et ajouter 1.5 ml de monomère 4VP froid sous agitation pendant 3h, ensuite plonger le ballon dans un bain d'huile chauffé à T= 60 °C sous agitation pendant 168 heures.

Après 168h, faire une centrifugation de la solution à une vitesse de 4000 tr/min pendant 30 mn. Le produit obtenu est ensuite séché à l'étuve à une température de 80 °C.



**Figure 1 :** Polymérisation in-situ du (4-vinylpyridine) sur la surface de Mica

**d. Les rendements :**

Echantillon [P4VP@Mica/R=0.5] :

Nous avons obtenus une masse  $m = 2.51$  g, ce qui représente un rendement de 56% par rapport à la masse totale (mica+polymère) et 84 % par rapport au mica.

Echantillon [P4VP@Mica/R=1]:

Nous avons obtenus une masse  $m = 2.26$  g, ce qui représente un rendement de 38 % par rapport à la masse totale (mica+ polymère) et 75 % par rapport au mica.

Les résultats sont résumés dans le tableau n°2.

**Tableau 2 :** Tableau récapitulatif des résultats

<b>Matériau composite [P4VP@Mica /R=0.5]</b>	Masse mica = 3g Masse P4VP =1.5g	Masse obtenu =2.51g	Rendement/ poids total = 56 % Rendement /mica = 84 %
<b>Matériau composite [P4VP@Mica /R=1]</b>	Masse mica =3g Masse P4VP =3g	Masse obtenu = 2.26g	Rendement/ poids total =38% Rendement /mica = 75%

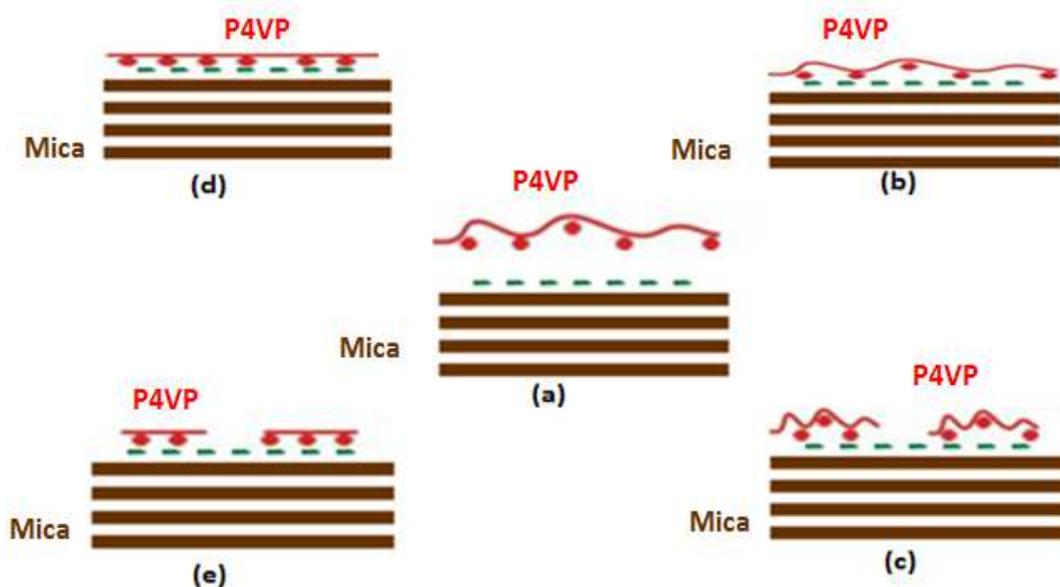
### III.3 Caractérisations des matériaux composites [P4VP@Mica] R=0.5 et R=1

Les techniques utilisées permettent de connaître la manière dont la polymérisation de 4VP se fait à la surface de Mica. La manière de la polymérisation du 4VP à la surface de Mica à une importance capital car :

1) L'indice de réfractons est déterminante pour la perception visuelle de chaque matériau, La façon dont le 4VP est polymérisé à la surface de Mica entraine l'observation du différent indice de réfractons et joue un rôle dans l'aspect visuel des matériaux.

2) La quantité de colorants fixé sur les matériaux composites dépend la manière de la polymérisation de 4VP sur la surface de Mica.

La polymérisation du 4VP à la surface de Mica peut se fait suivant cinq configurations schématisé dans la figure 2 [9].



**Figure 2 :** Différents configurations de polymérisation du 4VP sur la surface de Mica

**Configuration (a) :** le polymère n'a aucun point de contact avec la surface de Mica.

**Configuration (b) :** les segments du polymère couvrent la totalité de la surface et un certain nombre de ces segments sont en contact avec la surface de Mica,

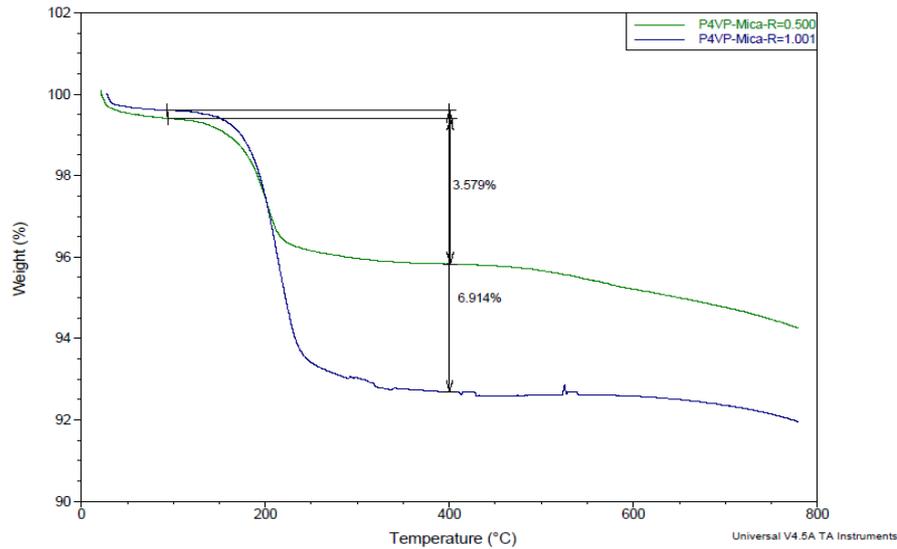
**Configuration (c) :** les segments du polymère ne couvrent pas la totalité de la surface et un certain nombre de segments du P4VP sont ont contact avec la surface de Mica.

**Configuration (d) :** tous les segments des chaines sont en contact avec la surface et couvrent la totalité de sa surface.

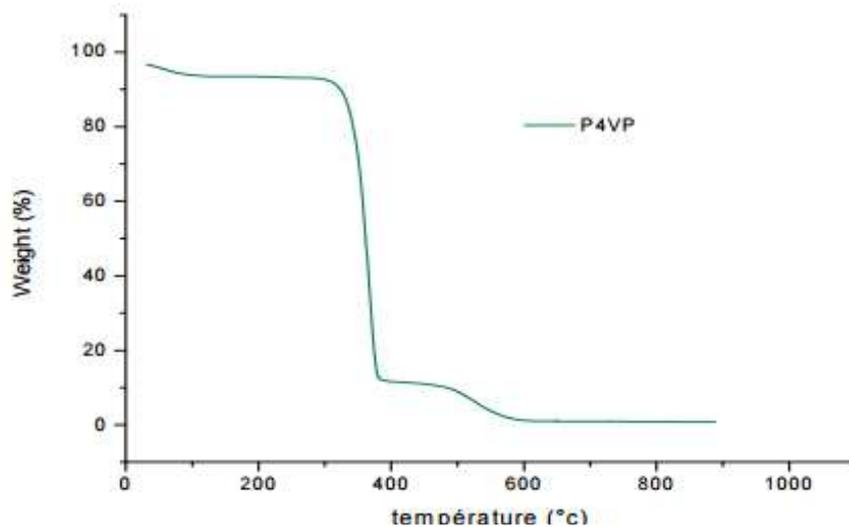
**Configuration (e)** : les segments du polymère ne couvrent pas la totalité de la surface et tous les segments des chaînes sont en contact avec la surface

### III.3.1 Caractérisations des matériaux composites par analyses Thermogravimétrique ATG :

La méthode consiste à déterminer en fonction de la température les quantités de P4VP dégagées pendant la dégradation thermique de l'échantillon.



**Figure 2** : Thermogrammes du : [-] matériau composite [P4VP@Mica/R=0.5] ; [-] Matériau composite [P4VP@Mica/R=1]



**Figure3** : Thermogramme du P4VP

Les pertes de masse les plus visibles sont observées pour le matériau composite [P4VP@Mica/R=1]. La perte de masse maximale atteinte est de 6.91% en P4VP.

Pour les échantillons du matériau composite [P4VP@Mica/R=0.5], La perte de masse de P4VP atteinte est de 3.57% en P4VP.

L'analyse thermogravimétrique montrent que la polymérisation de 4VP sur la surface de Mica est efficace et que la quantité de 4VP polymérisé sur la surface de Mica est plus visible dans l'échantillon de matériau composite [P4VP@Mica/R=1] que pour matériau composite [P4VP@ Mica/R=0.5]. Les résultats sont résumés dans le tableau 3 :

**Tableau 3** : Résultats de l'analyse thermogravimétrique

	[P4VP@Mica/R=0.5]	[P4VP@Mica/R=1]
<b>Td : Température de début de dégradation (2%)</b>	160 °C	170°C
<b>T<sub>5%</sub> : Température de début de dégradation (5%)</b>	260°C	230°C
<b>S<sub>dr</sub> : Seuil de dégradation rapide</b>	195°C	210°C
<b>Masse résiduelle</b>	94%	92%

La perte de masse de P4VP qui existe dans les matériaux composites [P4VP@Mica] R=0.5 et R=1 et la perte de masse de P4VP seule correspond au phénomène de quaternisation rapide résultant de la coupure des liaisons C-N<sup>+</sup>. Claret et al ont montré que près de 300 °C, la phase fondamentale de dégradation consiste en un transfert d'électrons à partir de l'halogène X pour l'orbitale  $\pi^*$  du noyau aromatique. Un complexe de transfert de charge est formé avec coupure homolytique simultanée de la liaison C-N. [10]

Nous observons que les températures de début de dégradation du P4VP qui existe dans les matériaux composites [P4VP@Mica] R=0.5 et R=1 sont inférieures à la température de début de dégradation du P4VP seul. Cette différence est due à la faible masse de 4VP polymérisé sur la surface du Mica, nous sommes en présence en polymère de faible masse ou d'oligomères. [11]

La surface de Mica recouverte par le P4VP peut être calculée pour deux matériaux composites [P4VP@Mica] R=0.5 et R=1.

Sachant que la concentration à la saturation est de 5.15 mg de P4VP pour 1 g de Mica, les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

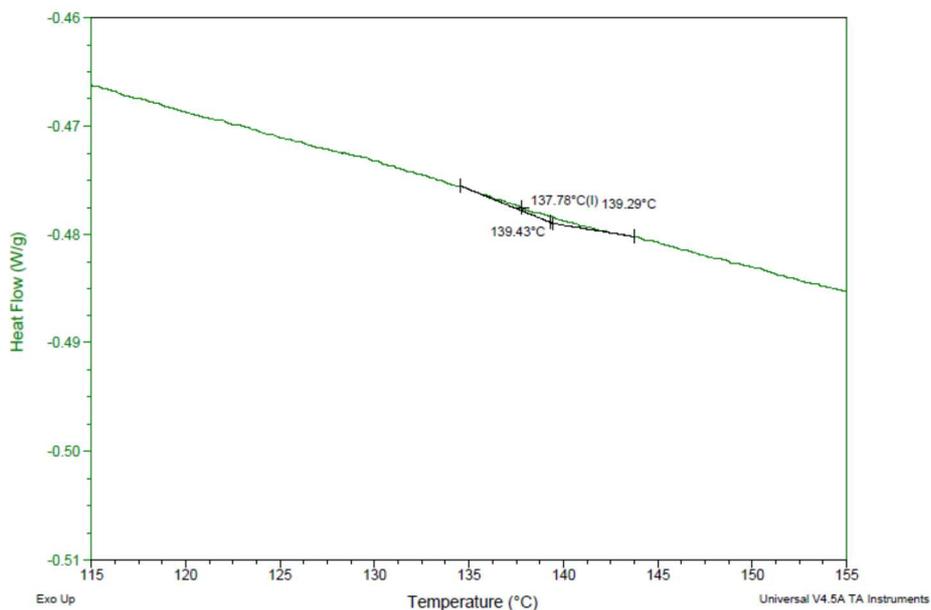
**Tableau 3** : surfaces de Mica recouverte par le P4VP calculé pour [P4VP@Mica] R=0.5 et R=1.

	[P4VP@Mica/R=0.5]	[P4VP@Mica/R=1]
<b>La perte de masse de P4VP</b>	3.57%	6.91%
<b>Surface théorique</b>	48%	98%
<b>Surface réel</b>	10%	15%

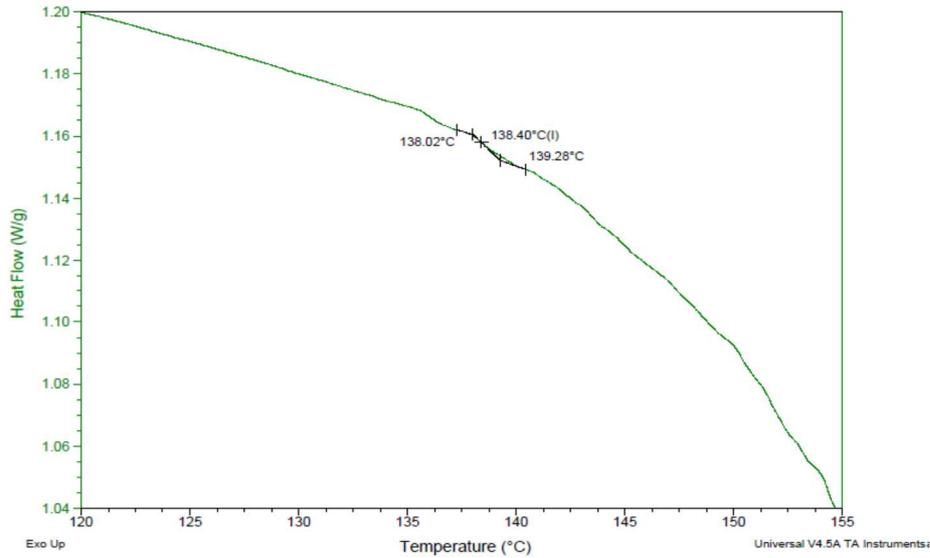
Les résultats de l'analyse thermogravimétrie montrent que la polymérisation de 4VP sur la surface du Mica ne couvre pas la totalité de la surface, nous avons donc exclue les configurations (d) et (b).

### III.3.2 Caractérisations des matériaux composites par Calorimétrie différentielle à balayage DSC :

Nous avons effectué des mesures par DSC, pour les échantillons [P4VP@Mica] R=0.5 et R=1, et le polymère P4VP seul afin de déterminer les températures de transitions vitreuses (T<sub>g</sub>) des différents échantillons.



**Figure 4** : Thermogramme DSC de matériau composite [P4VP@Mica/R=0.5]



**Figure 5 :** Thermogramme DSC de matériau composite [P4VP@Mica/R=1]

Le tableau 4 résume les températures de transitions vitreuses pour les échantillons du P4VP, les matériaux composites [P4VP@Mica] R=0.5 et R=1

**Tableau 4 :** Résultat DSC pour les échantillons du P4VP, les matériaux composites [P4VP@Mica] R=0.5 et R=1

matériaux	Tg (°C)
P4VP <sup>[12]</sup>	147.8
[P4VP@mica/R=0.5]	137.8
[P4VP@mica/R=1]	138.4

Les températures de transitions vitreuses Tg pour les deux matériaux composites [P4VP@Mica]R=0.5 et R=1 sont respectivement 137.8°C et 138.4°C.

Les valeurs de températures de transitions vitreuses des matériaux composites [P4VP@Mica] R= 0.5 et R=1, sont inférieures à la température de transition vitreuse du P4VP seul, cette différence est due au faite que nous avons une partie de polymère (P4VP) fixé sur le Mica et une autre partie qui est mobile. Nous pouvons donc exclure la configuration (a).

III.3.3 Caractérisations des matériaux composites par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

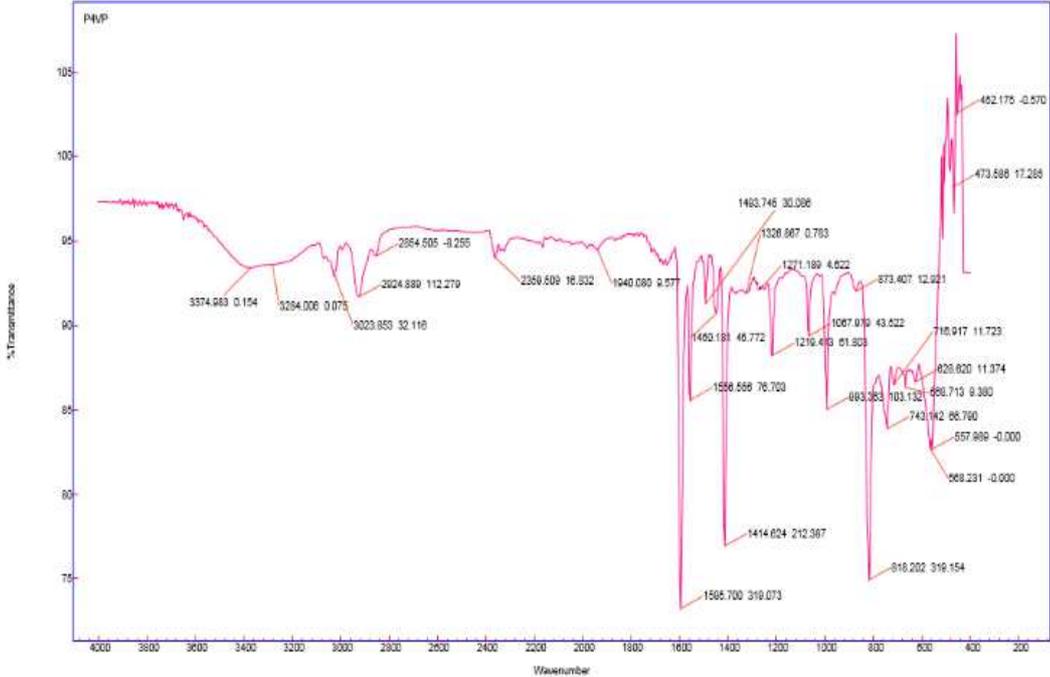


Figure 6 : Spectre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) du P4VP seul

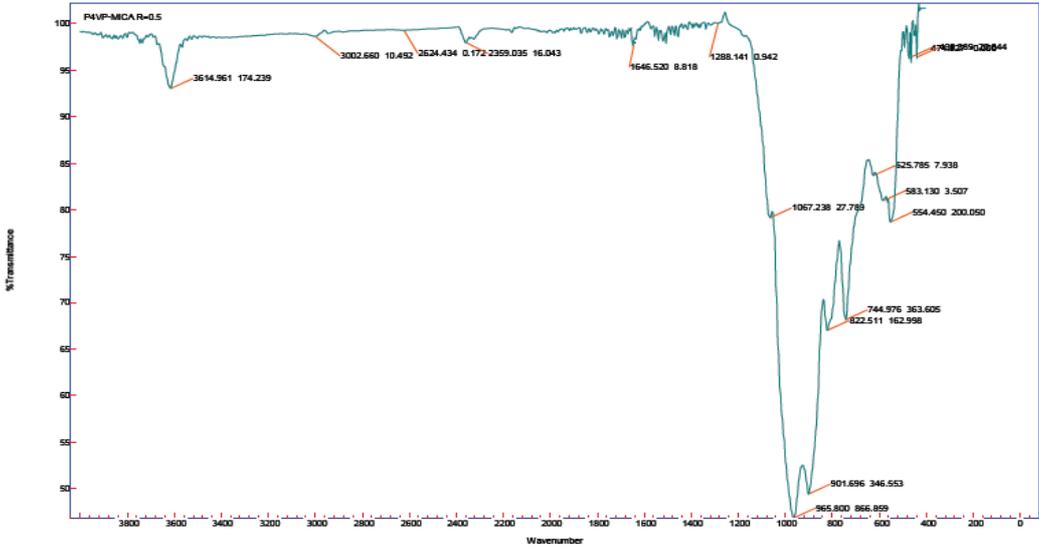
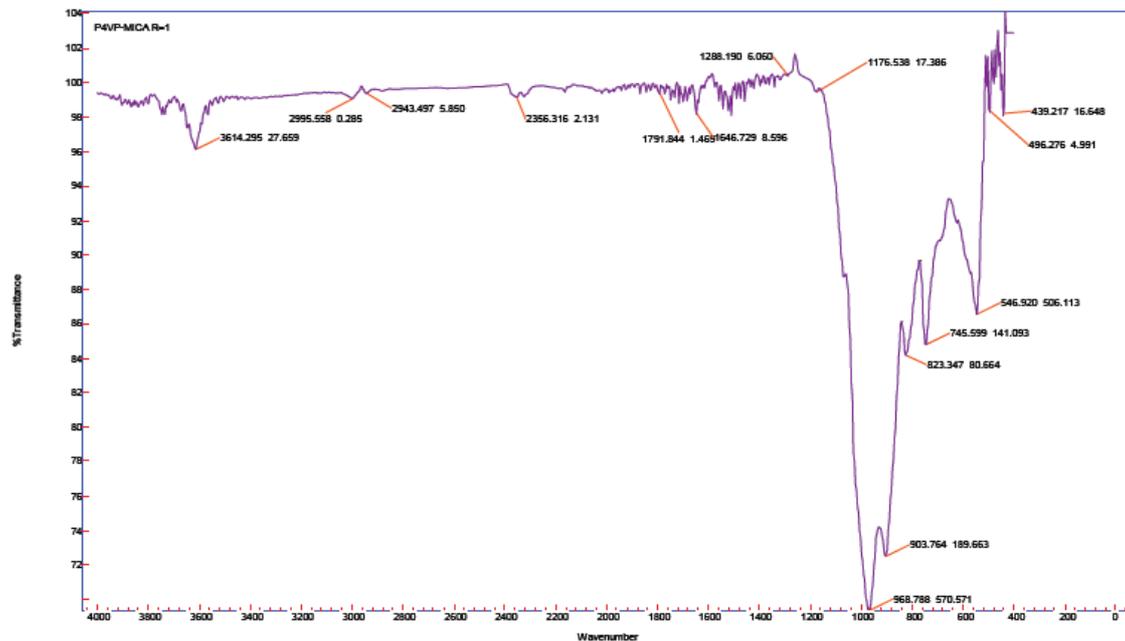


Figure 7 : Spectre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) du matériau composite [P4VP@Mica/R=0.5]



**Figure 8** : Spectre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) du matériau composite [P4VP@Mica/R=1]

La spectroscopie infrarouge des matériaux composites [P4VP@Mica] R=0.5 et R=1 (figures 7 et 8) a permis de confirmer la présence du polymère à surface de Mica, les bandes caractéristiques de P4VP entre 3000 à 3500  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux liaisons aromatiques d'élongation de =C-H et 1600  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à une vibration de C=C, la bande de vibration à 1400  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une vibration d'élongation de C=N [10].

Nous observons une diminution de l'intensité de longueur d'onde de vibration de C=N dans l'anneau aromatique pour les deux matériaux composites [P4VP@Mica] R=0.5 et R=1 en comparaison à l'intensité de la longueur d'onde de C=N de P4VP pur. D'un autre côté, nous observons une apparition d'une large bande entre 2400-3200  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'élongation d'ion ammoniums  $\text{NH}^+$ . Ces deux observations montrent qu'il y a une bonne interaction entre le Mica et le P4VP.

Les faibles bandes d'adsorption sont observées aux environs de 3250 et 3400  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux bandes de vibration d'élongation de l'amine secondaire NH. Donc l'adsorption du P4VP comporte des parties libres à la surface du mica.

La structure de Mica est identifiée par les pics s'étendant entre 900 à 2000  $\text{cm}^{-1}$  et à 546  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des Si-O et Si-Al-O.

En effet, le silicium, quand il est lié à Si-O d'atome d'oxygène donne trois types de vibrations correspondant à Si-O élongation ( $968\text{ cm}^{-1}$ ), Si-O bending ( $823\text{ cm}^{-1}$ ), Si-O basculant ( $546\text{ cm}^{-1}$ ) et à la bande de SiOH à  $3500\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$  [13].

### **III.4 Etude de stabilités par conductivité et par potentiométrie**

Nous allons suivre l'évolution du pH et de la conductivité de sept solutions, jusqu'à stabilisation des valeurs prélevées, les sept solutions sont :

#### **Solutions du matériau hybride [P4VP@Mica/R=0.5] :**

On introduit 30mg du matériau composite [P4VP@Mica /R=0.5] dans un bêcher de 50 ml. Puis On ajoute 40 ml d'eau bi- distillée et on laisse sous agitation jusqu'à stabilisation des valeurs de pH et de conductivité.

#### **Solutions du matériau hybride [P4VP@Mica/R=1] :**

On introduit 30 mg du matériau composite [P4VP@Mica /R=1] dans un bêcher de 50 ml. On ajoute 40 ml d'eau bi- distillée et on laisse sous agitation jusqu'à stabilisation des valeurs de pH et de conductivité.

#### **Solution d'un mélange simple [Mica + P4VP] :**

On introduit 15 mg de P4VP et 30 mg de mica dans un bêcher de 100 ml. On ajoute 50 ml d'eau bi-distillée et on laisse sous agitation jusqu'à stabilisation des valeurs de pH et de conductivité.

#### **Solution du Mica seul :**

On introduit 30 mg de mica dans un bêcher de 100 ml. On ajoute 50 ml d'eau bi-distillée et on laisse sous agitation jusqu'à stabilisation des valeurs de pH et de conductivité

#### **Solution de P4VP seul :**

On introduit 15 mg de P4VP dans un bêcher de 100 ml. On ajoute 50 ml d'eau bi-distillée et on laisse sous agitation jusqu'à stabilisation des valeurs de pH et de conductivité.

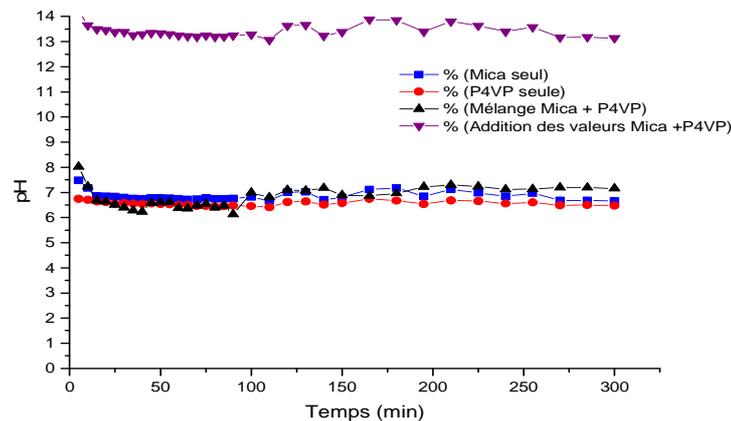
#### **Solution d'un mélange [P4VP + HCl] :**

On prépare une solution de 0.14 ml HCl et 8.86 ml d'eau bi-distillée. On ajoute 15 mg de P4VP, on ajoute ensuite 40 ml d'eau bi-distillée et on laisse le mélange sous agitation jusqu'à stabilisation des valeurs de pH et de conductivité.

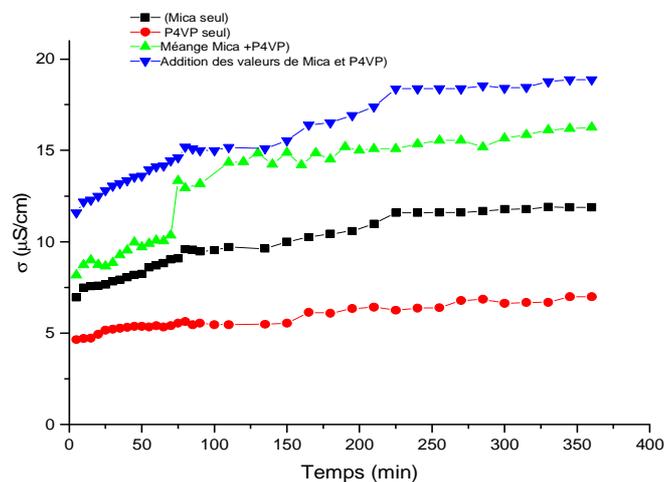
#### **Solution d'un simple mélange [Mica + HCl + P4VP] :**

On prépare une solution de 0.14 ml HCl et 8.86 ml d'eau bi-distillée. On ajoute 15 mg de P4VP et 30 mg de Mica, on ajoute ensuite 40 ml d'eau bi-distillée et on laisse le mélange sous agitation jusqu'à stabilisation des valeurs de pH et de conductivité.

Avant de mesurer les pH des sept solutions respectives, on doit prendre les mesures du pH et de conductivité pour l'eau bi-distillée utilisée. On mesure ensuite, le pH et la conductivité pour les sept solutions à intervalles réguliers jusqu'à stabilisation des valeurs prélevées. Les variations du pH et de la conductivité en fonction du temps sont représentées sur les graphes suivants :



**Figure 9 :** Variation du pH en fonction du temps [■] d'une suspension Mica m= 30mg dans 50ml d'eau bi- distillée ; [●] d'une suspension de P4VP m= 15 mg dans 50 ml d'eau bidistillée ; [▲] d'un mélange P4VP m= 15mg et Mica m= 30 mg dans 50ml d'eau bi- distillée ; [▼] Addition des valeurs obtenues pour la conductivité du Mica seul et du P4VP seul dans 50 ml d'eau bi- distillée à T= 21°C.  $pH_{\text{eau bi- distillée}} = 6.50$ .



**Figure 10 :** Variation de la conductivité en fonction du temps [■] d'une suspension Mica m= 30mg dans 50ml d'eau bi- distillée ; [●] d'une suspension de P4VP m= 15mg dans 50ml d'eau bi- distillée ; [▲] d'un mélange P4VP m= 15mg et Mica m= 30 mg dans 50 ml d'eau bidistillée.; [▼] Addition des valeurs obtenues pour la conductivité du Mica seul et du P4VP seul dans 50 ml d'eau bi- distillée à T= 21°C.  $pH_{\text{eau bi- distillée}} = 6.50$ .

La courbe de la cinétique du pH-métrie du Mica seul en fonction du temps peut se découper en deux parties :

Pour la première partie qui correspondait les 70 premières minutes, la valeur du pH diminue avec le temps, cette variation peut être expliquée par le phénomène de gonflement du Mica dans le milieu aqueux où l'eau pénètre à l'intérieur des particules de Mica (Le Mica peut fixer une quantité notable d'eau ce qui a pour effet d'écartier les feuilles en traduisant ainsi un gonflement et augmente ce dernier le pH). Ceci va provoquer la libération de cations.

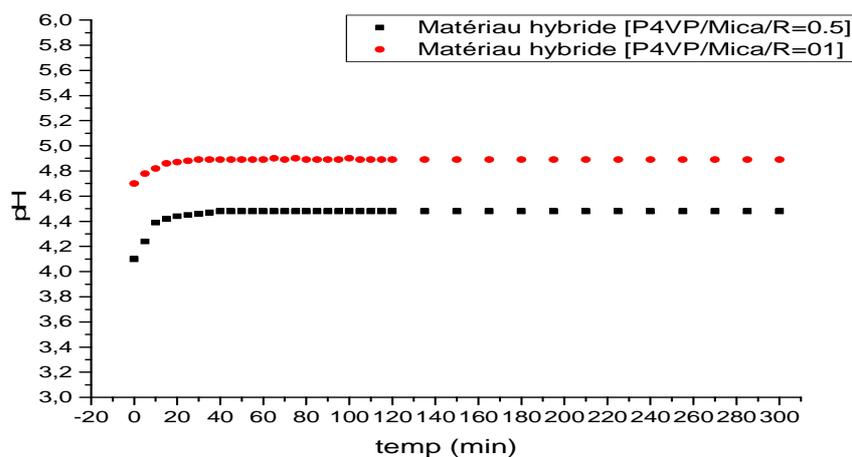
Frederikson a proposé d'expliquer l'action de l'eau sur un cristal silicaté. La surface de Mica est chargée négativement car les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  qui le composent ne sont pas saturés à la surface. Les dipôles d'eau se disposent à la surface du cristal du côté de leur charge positive ( $\text{H}^+$ ), les protons  $\text{H}^+$  pénètrent dans le réseau cristallin où ils entrent en compétition avec les cations comme  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  qui sont faiblement liés aux ions oxygène alors que les  $\text{H}^+$  établissent des liaisons fortes. Les gros cations sont déplacés et passent en solution. Ce qui explique l'augmentation de la conductivité dans les 70 premières minutes [14].

Pour la deuxième partie après 70 minutes nous remarquons une stabilité du pH et de la conductivité avec le temps. Cette stabilité peut être attribuée par le gonflement maximal de toutes les particules de Mica sur cet intervalle de temps.

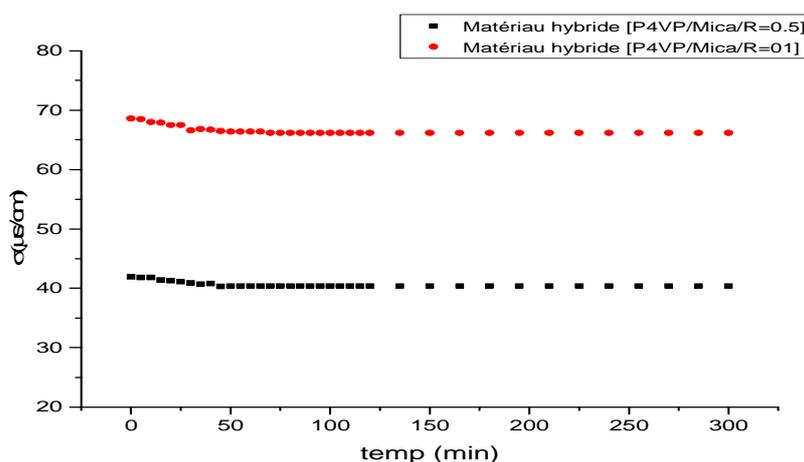
La courbe de la cinétique du pH-mètre et de la conductivité du P4VP seul en fonction du temps démontre une stabilité du polymère dans l'eau cette stabilité correspond aux espèces  $\text{OH}^-$  dégagées par la réaction qui a lieu entre le P4VP et l'eau qui correspond à la quaternisation partielle du P4VP et à une libération des ions  $\text{OH}^-$  [15].

La courbe de la cinétique du pH-mètre et de la conductivité d'un simple mélange de mica et du P4VP en fonction du temps peut se découper en deux parties. Le premier correspond aux phénomènes de gonflement de Mica (la diminution du pH) et la libération des gros cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  en solution (L'augmentation de la conductivité). Pour la deuxième partie nous remarquons une stabilité du pH et de la conductivité avec le temps qui correspond à la réaction entre l'eau et le P4VP qui aboutit à une quaternisation partielle du P4VP par l'eau puis la réaction entre le P4VP quaternité et la charge négative de mica pour former un matériau proche du matériau composite qui reste stable dans le temps.

La courbe de la cinétique du pH-mètre et de la conductivité de la somme des valeurs du mica seul et du P4VP seul est différente à la courbe de la cinétique du pH-mètre et de la conductivité de mélange [P4VP + Mica]. Ce résultat montre que le mélange du P4VP avec le Mica n'est pas une simple addition des valeurs de chacun de ces deux derniers seuls et confirme les interactions qui existent entre le mica et le P4VP.



**Figure 11** : Variation du pH en fonction du temps [■] Matériau composite [P4VP@Mica/R=0.5] dans 40 ml d'eau bi-distillée ; [●] Matériau composite [P4VP@Mica/R=01] dans 40 ml d'eau bi-distillée à T= 25°C. pH eau bi-distillée= 5.68.



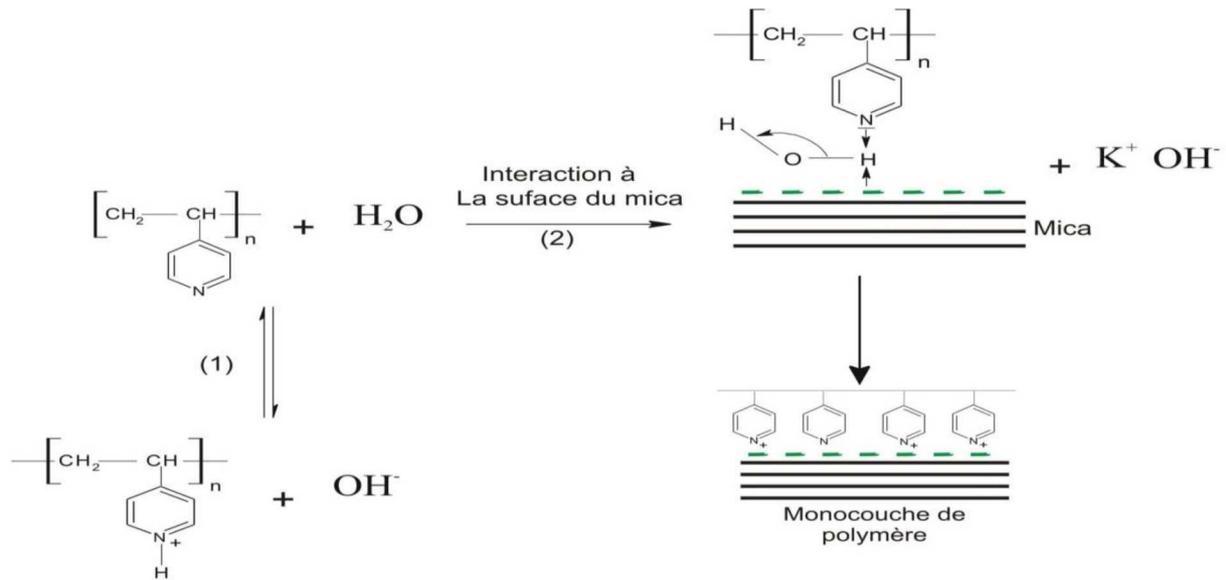
**Figure 12** : Variation de la conductivité en fonction du temps [■] Matériau composite [P4VP@Mica/R=0.5] dans 40 ml d'eau bi-distillée ; [●] Matériau composite [P4VP@Mica/R=01] dans 40 ml d'eau bi-distillée à T= 25°C. pH eau bi-distillée= 5.68.

Les deux courbes de la cinétique du pH-mètre et la conductivité de ces deux matériaux composites [P4VP@Mica] R=0.5 et R=1 ne donnent pas le même graphe ni pour le mélange ni pour la somme. Donc, ceci confirme que nous avons obtenu des nouveaux matériaux stables dans les conditions expérimentales.

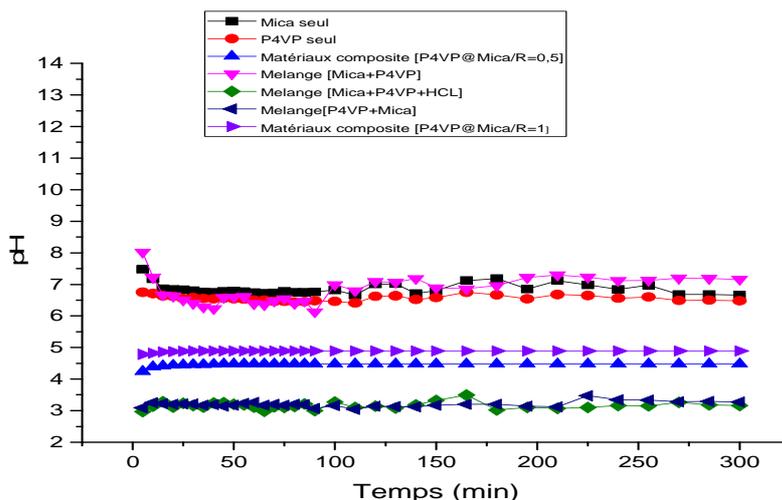
Ces deux courbes présentent la même allure avec un décalage constant, mais les valeurs de pH et de la conductivité du matériau composite [P4VP@Mica/R=01] sont élevées par rapport aux celles de matériau composite [P4VP@Mica/R=0.5], cette différence peut être attribuée à la

quantité de P4VP adsorbé a la surface de Mica, donc ces études confirment que l'adsorption de polymère P4VP est efficace dans l'échantillon de matériau composite [P4VP @ Mica/R=1] que pour matériau composite [P4VP @ Mica/R=0.5].

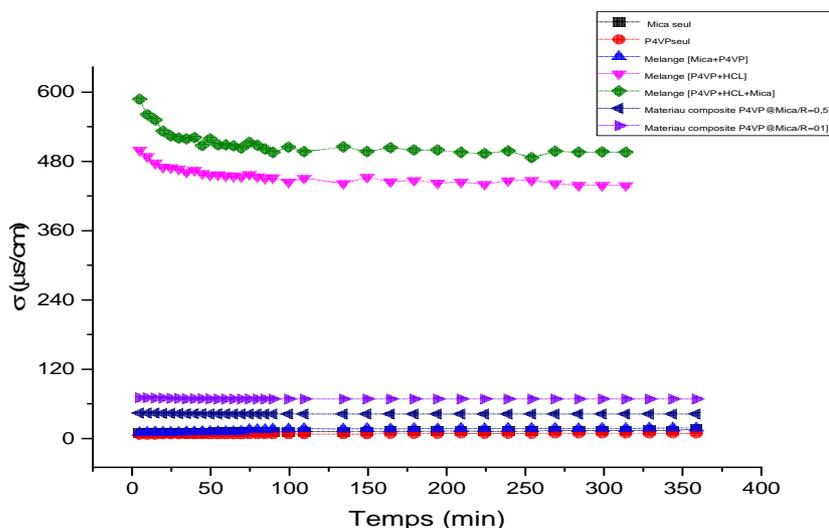
Les deux graphes obtenus par l'étude cinétique de la stabilité des deux matériaux composites [P4VP@Mica]R=0.5 et R=1 par conductimétrie et par pH-métrie montrent une très grande stabilité. Nous pouvons donc schématiser ce qui se passe dans la réaction et dans le mélange par le mécanisme réactionnel de la figure n°14 suivante :



**Figure 13** : Mécanisme de formation de la couche de polymère à partir d'un simple mélange entre le P4VP et le Mica dans l'eau [16]



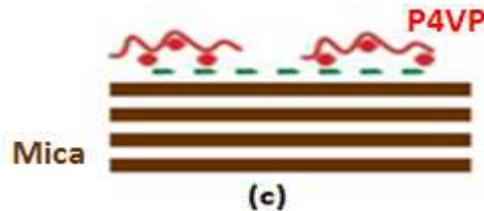
**Figure 14** : Variation du pH en fonction du temps [■] d'une suspension Mica  $m=30\text{mg}$  dans 50ml d'eau bi- distillée ; [●] d'une suspension de P4VP  $m=15\text{mg}$  dans 50ml d'eau bi- distillée ; [▲] Matériau composite [P4VP@Mica/R=0.5] dans 50ml d'eau bi- distillée ; [▼] Matériau composite [P4VP@Mica/R=1] dans 50ml d'eau bi- distillée [◄] d'un mélange de P4VP  $m=15\text{mg}$  et Mica  $m=30\text{mg}$  dans 50ml d'eau bi- distillée ; [▽] d'un mélange P4VP  $m=15\text{mg}$  et HCl  $V=0.14\text{ml}$  dans 50ml d'eau bi- distillée ; [◆] d'un mélange de Mica  $m=30\text{mg}$  P4VP  $m=15\text{mg}$  et HCl  $V=0.14\text{ml}$  dans 50ml d'eau bi- distillée à  $T=21^\circ\text{C}$ .  
 $\text{pH}_{\text{eau bi- distillée}}=6.50$



**Figure 15** : Variation de la conductivité en fonction du temps [■] d'une suspension mica  $m=30\text{mg}$  dans 50ml d'eau bi- distillée ; [●] d'une suspension de P4VP  $m=15\text{mg}$  dans 50ml d'eau bi- distillée ; [▲] Matériau composite [P4VP@mica/R=0.5] dans 50ml d'eau bi- distillée ; [▼] Matériau hybride [P4VP@mica/R=0.1] dans 50ml d'eau bi- distillée ; [◄] d'un mélange de P4VP  $m=15\text{mg}$  et mica  $m=30\text{mg}$  dans 50ml d'eau bi-distillée ; [▽] d'un mélange P4VP  $m=15\text{mg}$  et HCl  $V=0.14\text{ml}$  dans 50ml d'eau bi-distillée ; [◆] d'un mélange de mica  $m=30\text{mg}$ , P4VP  $m=15\text{mg}$  et HCl,  $V=0.14\text{ml}$  dans 50ml d'eau bi- distillée à  $T=21^\circ\text{C}$ .  
 $\text{pH}_{\text{eau bi- distillée}}=6.50$ .

On remarque une diminution très important du pH et une augmentation de la conductivité ce qui peut être expliqué par la forte acidité de HCl qui s'ionise totalement en milieu aqueux [17], ce qui provoque une protonation maximal du P4VP et la libération des ions  $H^+$ .

L'étude par potentiométrie et conductimétrie montrent que nous avons obtenu des nouveaux matériaux composites non pas un mélange, donc La polymérisation du 4VP sur la surface de Mica comporte la configuration (c).



**Figure 16 :** La polymérisation de 4VP sur la surface de Mica

### III.5 Conclusion

Après les expériences menées lors de cette étude, nous avons constaté :

Les deux matériaux composites [P4VP@Mica]  $R=0.5$  et  $R=1$  ont été préparés par polymérisation in-situ de la 4-vinylpyridine à la surface de Mica. Cette polymérisation consiste à mélanger intimement des molécules de monomères 4VP et de Mica.

L'analyse thermogravimétrique montre que la polymérisation du 4VP est efficace et que la quantité de 4VP polymérisé à la surface de Mica est plus visible dans l'échantillon de matériau composite [P4VP@Mica/ $R=1$ ] que pour matériau composite [P4VP@Mica/ $R=0.5$ ]. Elle avoisine les 6.91% pour le matériau composite [P4VP@Mica/ $R=0.1$ ] et 3.57 % pour le matériau composite [P4VP@Mica/ $R=0.5$ ].

L'étude par Infrarouge à Transformée de Fourier et l'analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage montrent clairement que le 4VP est effectivement polymérisé à la surface de Mica dans les deux matériaux composites [P4VP@Mica]  $R=0.5$  et  $R=1$ .

Etude de stabilité par Conductivité et par potentiométrie de ces deux matériaux composites [P4VP@Mica]  $R=0.5$  et  $R=1$  montrent une très grande stabilité avec le temps.

En conclusion ces résultats permettent de déterminer la manière de polymérisation du 4VP à la surface du Mica. Nous avons départagé plusieurs configurations (figure 2).

### III.6 Références :

- [1] Boissiere M, Thèse de doctorat 2003.
- [2] Trindade O, Brian N, Pickett L, J Chem. Mater 2001; 13; 3843-63858
- [3] Shipway A. N, Kats E, Willner I, Chemphys. Chem 2000; 1; 18-52
- [4] Daniel M. C, Astrue D.J Chem. Rev-2004; 104, 293-346
- [5] <http://www.google.com/patents/EP2315575A2?cl=fr>
- [6] Sanchez C, Ribot F, New J. Chem 1994; 18; 35-1007
- [7] Raghavendra S.C, Khawim, Revanasiddappa M, Anbika M.V.N. Prasad and A. B. Kulkarni. Bul. Mater. Sci 2003; 26, No.7
- [8] Caseri W. R., and Suter U. W., in “The Polymeric Materials Encyclopedia” (J. C. Salamone, Ed) 1996; (5); CRC Press, Boca Raton, FL.
- [9] Book-microscopic aspects of adhesion and lubrication-J.M.Georges
- [10] Claret P.A, Williams G.H, J Chem. Soc 1969 ; C ; 146-151.
- [11] Mémoire de Magister-Préparation et étude de la stabilité thermique des polyuréthanes-L’université ferhat abbas setif 2012
- [12] Polymer Handbook, fourth edition, Chapter VI 200; 217.
- [13] Radoslovich E.W, Acta Cryst 1960; 13; 919-932
- [14] <https://www.u-picardie.fr/beauchamp/cours-sed/sed-3.htm>
- [15] Mansri A, Dergal F, JMES, 2013; 4(2) 257-262.
- [16] Ali Mansri, Fayçal Dergal, Laurent Billon, Macromol. Symp. 2015, 354, 131–144
- [17] Livre chimie des solutions, Steven S. Zumdahl, 1999.

# Chapitre VI : Fixation des colorants à la surface des matériaux composites

## Chapitre VI : Fixation des colorants à la surface des matériaux composites

### VI .1 Introduction :

Les pigments se présentent sous formes sèches en poudres colores plus ou moins fines. Ils sont pratiquement insolubles, et sont utilisés pour leurs pouvoirs colorant et opacifiant dans diverses préparation (peinture, enduit, glaci,.....).[1]

En effet, notre but est de développer de nouveaux matériaux pigmentaires de différentes couches par polymérisation in-situ du (4-vinylpyridine) à la surface du Mica et la fixation de colorant sur le polymère. Toutes les couches se distinguent par leur indice de réfraction et au moins une couche présentant une épaisseur optique différente de toutes les autres couches. Les pigments à effet interférentiel (multicouche) peuvent être utilisés dans des applications cosmétiques et industrielles. [2]

Nous allons utiliser deux colorants D&C Red6 et D&C Red7, ce sont des colorants azoïques utilisés dans les produits cosmétiques et les dispositifs médicaux. L'additif de couleur D&C Red 6 et D&C Red 7 peut être utilisé en toute sécurité pour la coloration des produits cosmétiques en général dans des quantités compatibles avec les bonnes pratiques de fabrication [3].



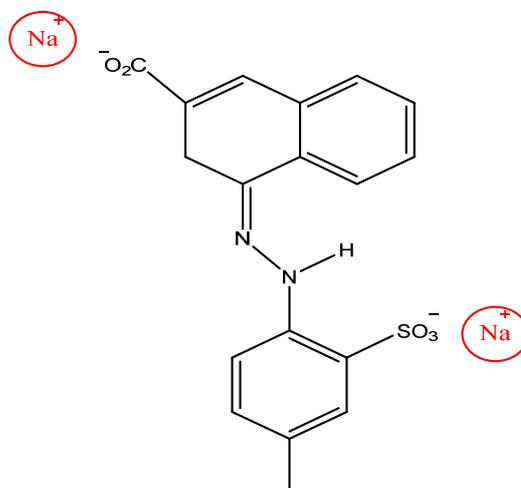
**Figure 1** : Concept de fixation du colorant sur le matériau composite

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différents modes opératoires utilisés pour la fixation des colorants sur les matériaux composites [P4VP@Mica]  $R=0.5$  et  $R=1$ . Les matériaux pigmentaires vont être caractérisés par différentes techniques expérimentales : l'ATG et IRTF qui vont nous permettent de confirmer la fixation des colorants sur les matériaux composites et la quantité fixée. Ceci nous permet de faire une étude quantitative et qualitative des matériaux pigmentaires.

## VI.2 Fixation des colorants sur la surface des matériaux composites

Colorants utilisés :

### a) D&C Red 6

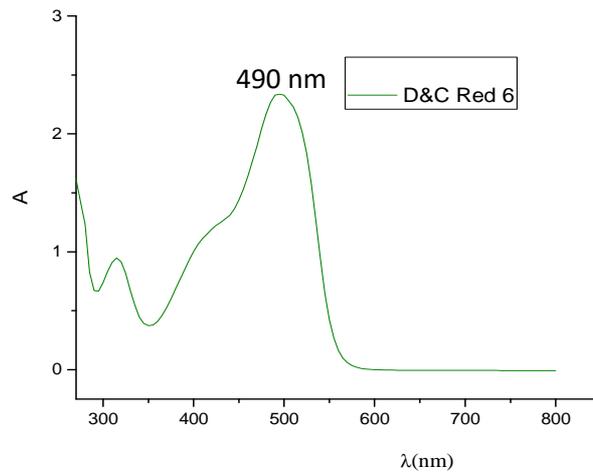


**Figure 2** : Molécule de colorant D&C Red 6

**Tableau 1** : Caractéristiques physico-chimiques du colorant D&C Red 6

Propriétés générales colorant D&C Red 6	
N° CAS	5858-81-1
Nom IUPAC	Disodium 3-hydroxy-4-(4methyl-2-sulfonato-phenyl)azo-naphthalene-2-carboxylate.
Synonymes	C.I Pigment Red 57, dissodium salt, D&C Red no 6 ,Red 6, 11070 Red ,CI.15850
Apparence	Poudre rouge
Propriétés chimiques du colorant D&C Red 6	
Formule brute	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S
Masse molaire	430.3422 g · mol <sup>-1</sup>
Propriétés physiques du colorant D&C Red 6	
Solubilité	3.78g/l soluble dans l'eau((20C°, pH 7.94) , 0.38% soluble dans acétone/l'eau(1/1),0.5% soluble dans DMSO
Point de fusion	320 C°
Viscosité	1.622
Propriétés optiques	
Maximum d'adsorption dans l'eau	490 nm

### Spectre UV-Visible du colorant D&C Red 6



**Figure 3 :** Le spectre UV-Visible du colorant D&C Red 6 pris dans l'eau à pH = 6.00

#### Le matériau composite utilisé est le [P4VP@Mica/R=0.5]

D'après l'ATG du matériau composite [P4VP@mica/R=0.5], il contient 3.561% de matière organique (chapitre III tableau 3) donc 3.561 mg de P4VP pour 100 mg de mica, ce qui nous donne en nombre de mole :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3.561}{105.14} = 0.34 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Ou :

n : le nombre de mole de P4VP en (mol/l)

m : la masse de P4VP en (g)

M : la masse molaire (mol/g)

On suppose que, chaque monomère de P4VP quaternisé contenant un azote N<sup>+</sup> va réagir avec une molécule de colorant qui contient deux charges négatives SO<sub>3</sub><sup>-</sup> et COO<sup>-</sup>.  
Ce qui nous donne en nombre de moles : n = 0.34 · 10<sup>-4</sup> mol de SO<sub>3</sub><sup>-</sup> et COO<sup>-</sup>.

Nous pouvons ainsi déterminer la masse minimale du colorant nécessaire pour couvrir le polymère fixé sur le Mica par la relation suivante :

M de colorant D&C Red 6 = n colorant D&C Red 6 \* M colorant D&C Red 6

M du colorant D&C Red 6 = 0.34 · 10<sup>-4</sup> \* 430.44

m de colorant D&C Red 6 = 14.63 mg

Où :

m : masse du colorant D&C Red 6

n : le nombre de moles du colorant D&C Red 6

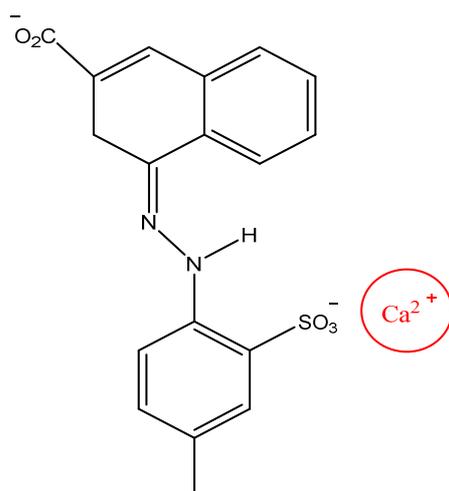
M : masse molaire du colorant D&C Red 6 = 430.44 g/mol.

Sachant que la solubilité du colorant D&C Red 6 est de 50 mg/l dans l'eau, donc la quantité nécessaire pour le volume 250ml est 12.5mg.

Après 72 h, on passe la solution dans la centrifugeuse à une vitesse de 4000 tr/min pendant 1 heure. Ensuite, on fait des lavages du matériau pigmentaire avec l'eau distillée. Le produit obtenu est ensuite séché à l'étuve pendant 2 heures à 60°C.

Nous avons aussi préparé des matériaux pigmentaires avec le matériau composite [P4VP@mica/R=1] et le colorant D&C Red 6 en suivant le même mode opératoire.

### **b) D&C Red 7**



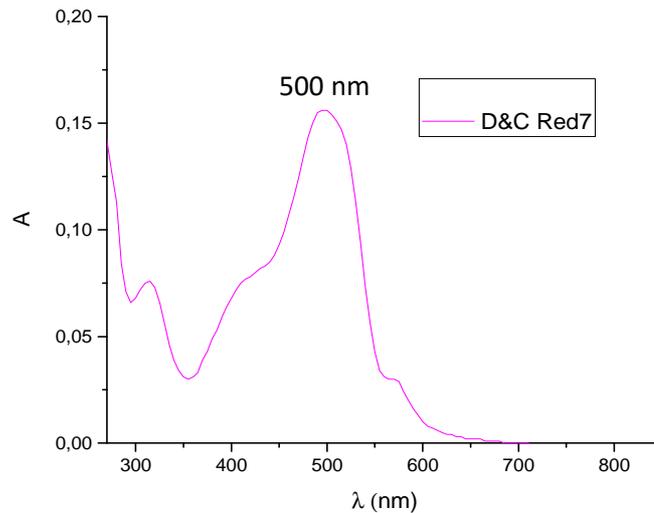
**Figure 4** : Molécule de colorant D&C Red 7

**Tableau 2** : Caractéristiques physico-chimiques du colorant D&C Red 7

Propriétés générales colorant D&C Red7	
N° CAS	5281-04-9
Nom IUPAC	Hydroxy-3-(méthyl-4-sulfo-2-phénylazo)-4-naphtalène-carboxylate-2de calcium.
Synonymes	Pigment rouge C.I. n°57, pigment rubis, carmin6B
Apparence	poudre orange
Propriétés chimiques du colorant D&C Red 7	
Formule brute	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> CaN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S
Masse molaire	424.441 g/mol
Propriétés physiques du colorant D&C Red 7	

Solubilité	1% soluble dans l'eau (PH=8.1),0.38% soluble dans acétone/l'eau(1/1),0.5% soluble dans DMSO
Point de fusion	791°C
Point d'ébullition	348.9 °C
<b>Propriétés optiques</b>	
Maximum d'absorption dans l'eau	500 nm

### Spectre UV-Visible du colorant D&C Red 7



**Figure 5 :** Le spectre UV-Visible du colorant D&C Red 7 pris dans l'eau à pH= 6.00.

### Le matériau composite utilisé est [P4VP@Mica /R=0.5]

D'après l'ATG du matériau composite [P4VP@Mica/R=0.5], il contient 3.561% de matière organique (chapitre III tableau 4) donc 0.6 mg de P4VP pour 100 mg de Mica, ce qui nous donne en nombre de mole :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3.561}{105.14}$$

$$n = 0.34 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

On suppose que, chaque monomère de P4VP quaternisé contenant un azote N<sup>+</sup> varéagir avec une molécule de colorant qui contient deux charges négatives SO<sub>3</sub><sup>-</sup> et COO<sup>-</sup>.  
Ce qui nous donne en nombre de moles : n = 0.34.mol de SO<sub>3</sub><sup>-</sup> et COO<sup>-</sup>

Nous pouvons ainsi déterminer la masse minimale du colorant nécessaire pour couvrir le polymère fixé sur le Mica par la relation suivante :

$$m (\text{colorant D\&C Red 7}) = n (\text{colorant D\&C Red 7}) * M (\text{colorant D\&C Red 7})$$

$$m (\text{colorant D\&C Red 7}) = 0.34 \cdot 10^{-4} * 430.44$$

$$m (\text{colorant D\&C Red 7}) = 14.43 \text{ mg de colorant D\&C Red 7.}$$

Où :

m : masse du colorant D&C Red 7

n : le nombre de moles du colorant D&C Red 7

M : masse molaire du colorant D&C Red 7 = 430.44 g/mol.

Sachant que la solubilité du bleu basique est de 8.9 mg/l dans l'eau, donc la quantité nécessaire pour le volume 500ml est 12.5mg.

Après 72h, on passe la solution dans la centrifugeuse à une vitesse de 4000 tr/min pendant 1 heure. Ensuite, on fait des lavages du matériau pigmentaire avec l'eau distillée.

Le produit obtenu est ensuite séché à l'étuve pendant 2 Heures à 60°C.

Nous avons aussi préparé des matériaux pigmentaires avec le matériau composite [P4VP@Mica/R=1] et le D&C Red 7 en suivant le même mode opératoire.

### **c) Les rendements :**

Echantillon [P4VP@Mica/D&C Red 6/R=0.5] :

Nous avons obtenus une masse  $m = 73$  mg, ce qui représente un rendement de 64% par rapport à la masse totale (matériau composite + colorant) et 73 % par rapport au matériau composite.

Echantillon [P4VP@Mica/D&C Red 6/R=1] :

Nous avons obtenus une masse  $m = 83$ mg, ce qui représente un rendement de 74 % par rapport à la masse totale (matériau composite + colorant) et 83 % par rapport au matériau composite.

Echantillon [P4VP@Mica/D&C Red 7/R=0.5] :

Nous avons obtenus une masse  $m = 90$  mg, ce qui représente un rendement de 78% par rapport à la masse totale (matériau composite + colorant) et 90 % par rapport au matériau composite.

Echantillon [P4VP@Mica/D&C Red 7/R=1] :

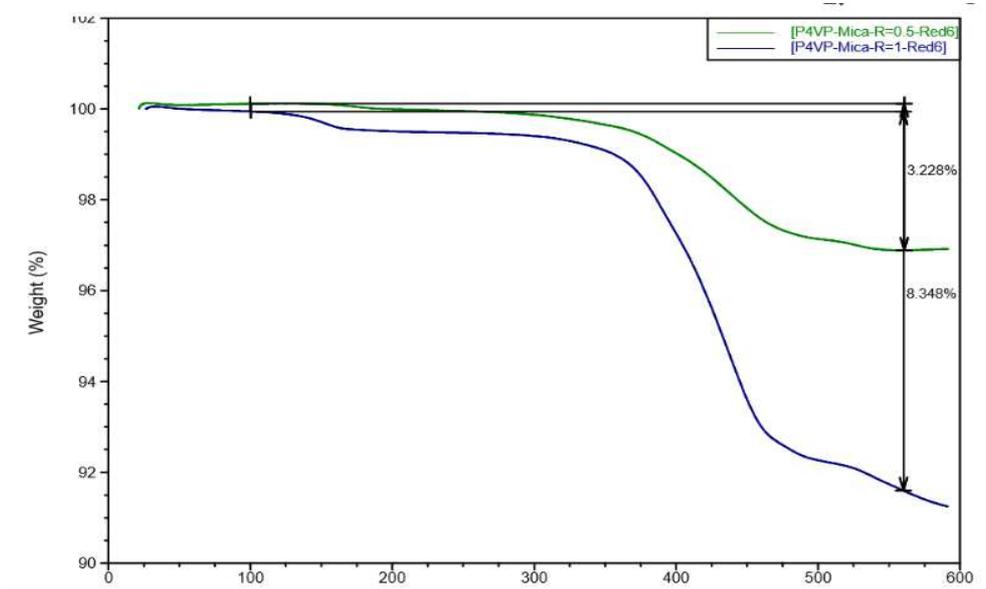
Nous avons obtenus une masse  $m = 79$ mg, ce qui représente un rendement de 69 % par rapport à la masse totale (matériau composite + colorant) et 79 % par rapport au matériau composite.

**Tableau 2** : Tableau récapitulatif des résultats

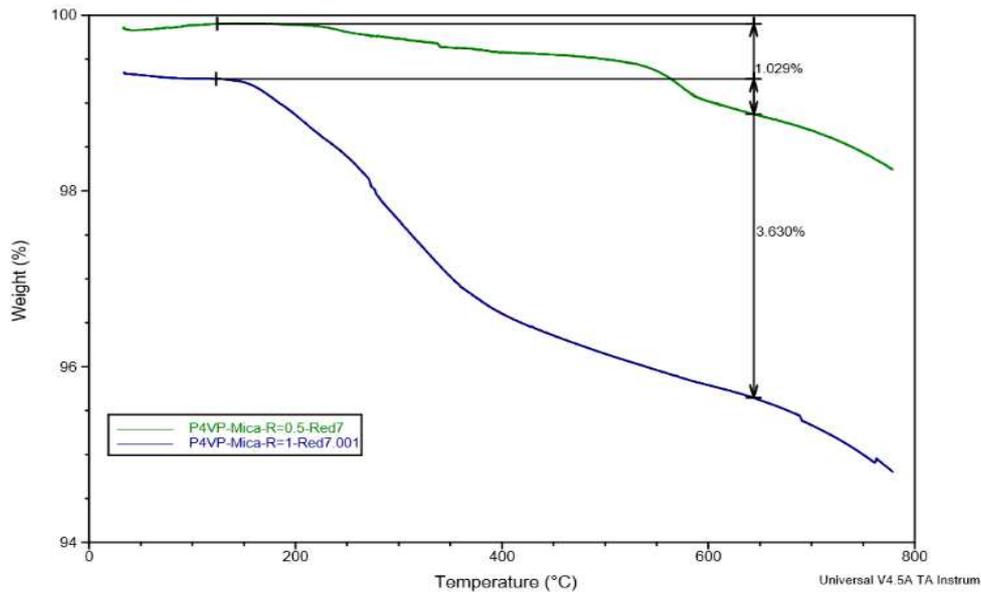
Materiau pigmentaire [P4VP@Mica/D&C Red6/R=0.5]	Masse de matériau composite =100mg Masse de colorant D&C Red6=12.5mg	Masse obtenu =73mg	Rendement /point total=64% Rendement /matériau composite=73%
Matériau pigmentaire [P4VP@Mica/D&C Red6/R=1]	Masse matériau composite=100mg Masse de colorant D&C Red6=12.5mg	Masse obtenu =83mg	Rendement /point total=74% Rendement /matériau composite=83%
Materiau pigmentaire [P4VP@Mica/D&C Red7/R=0.5]	Masse de matériau composite=100mg. Masse de colorant D&C Red7=14.6mg	Masse obtenu =90mg	Rendement /point total=78% Rendement /matériau composite=90%
Materiau pigmentaire [P4VP@Mica/D&C Red7/R=1]	Masse de matériau composite=100mg Masse de colorant D&C Red7=14.6mg	Masse obtenu =79mg	Rendement /point total=69% Rendement /matériau composite=79%

### IV.3 Caractérisation des matériaux pigmentaires

#### IV.3.1 Caractérisations des matériaux pigmentaires par analyses Thermogravimétrique ATG :



**Figure 6** : Thermogrammes du : [-] matériau pigmentaire [P4VP@Mica/ Red6/R=0.5] ; [-] Matériau pigmentaire [P4VP@Mica/ Red6/R=1]



**Figure 10 :** Thermogrammes du : [-] matériau pigmentaire [P4VP@Mica/Red7/R=0.5] ; [-] Matériau pigmentaire [P4VP@Mica/Red7/R=1]

Les thermogrammes d'analyses thermogravimétrique des matériaux pigmentaires [P4VP@Mica/Red6]R=0.5 et R=1 reportés sur la figure 6 montrent une perte de masse qui correspond à la perte de masse du colorant D&C Red6 .

Les pertes de masse les plus visibles sont observées pour les échantillons du matériau pigmentaire [P4VP@Mica/ Red6/R=1]. La perte de masse maximale atteinte est de 8.348 % en colorant D&C Red6.[4]

Pour les échantillons du matériau pigmentaire [P4VP@Mica/Red6/R=0.5], La perte de masse atteinte est de 3.228% en colorant D&C Red6.

L'analyse thermogravimétrique montre que la fixation de colorant D&C Red6 est efficace dans l'échantillon de matériau pigmentaire[P4VP@Mica/Red6/R=1] que pour matériau pigmentaire [P4VP@Mica/Red6/R=0.5].

Les thermogrammes d'analyses thermogravimétrique des matériaux pigmentaires [P4VP@Mica/Red7]R=0.5 et R=1 reportés sur la figure (10) montre une perte de masse ,cette perte de masse correspond à la perte de masse du colorant D&C Red7 .

Les pertes de masse les plus visibles sont observées pour les échantillons du matériau pigmentaire [P4VP@Mica/Red7/R=1]. La perte de masse maximale atteinte est de 3.6% en colorant D&C Red7.

Pour les échantillons du matériau pigmentaire [P4VP@Mica/Red7/R=0.5], La perte de masse atteinte est de 1% en colorant D&C Red7.

Donc l'analyse thermogravimétrique montre que la fixation du colorant D&C Red7 est efficace dans l'échantillon de matériau pigmentaire [P4VP@Mica/Red7/R=1] que pour matériau pigmentaire [P4VP@Mica/Red7/R=0.5]. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.

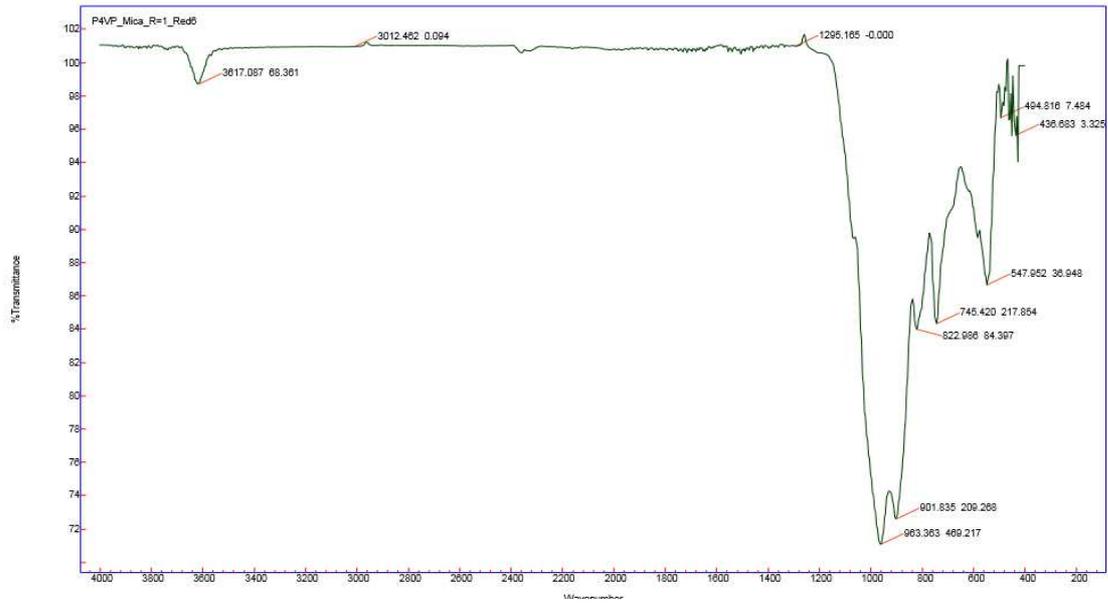
**Tableau 2** : Résultats de l'analyse thermogravimétrique

	<b>[P4VP@Mica/Red6/R=0.5]</b>	<b>[P4VP@Mica/Red6/R=1]</b>
Td : Température de début de dégradation (2%)	650	360
T <sub>5%</sub> : Température de début de dégradation (5%)	-	460
S <sub>dr</sub> : Seuil de dégradation rapide	480	400
Masse résiduelle	96.75%	91%

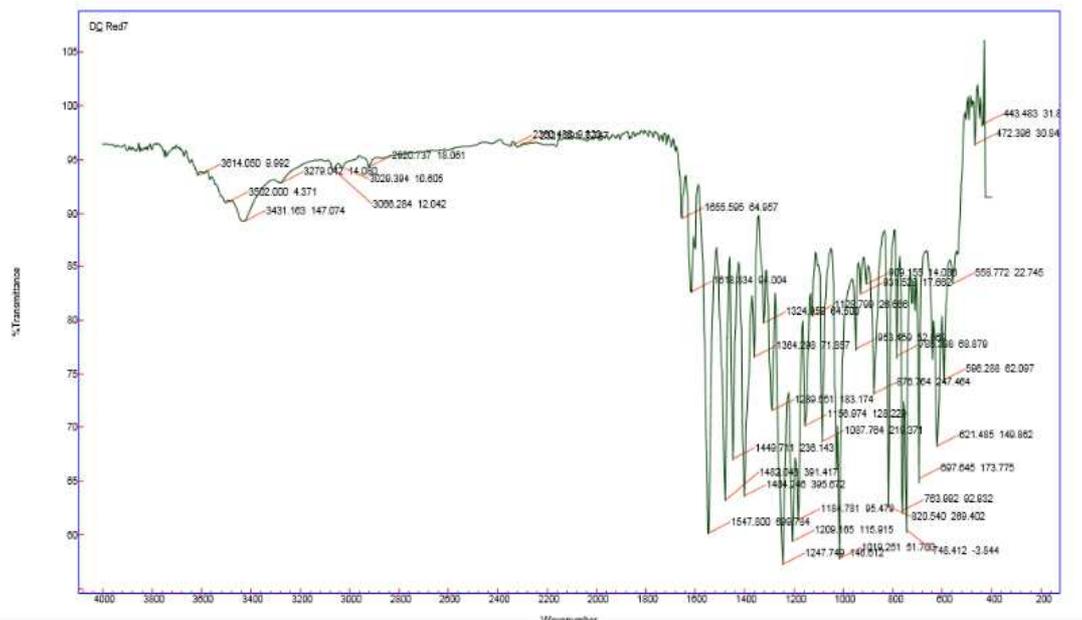
**Tableau 3** : Résultats de l'analyse thermogravimétrique

	<b>[P4VP@Mica/Red6/R=0.5]</b>	<b>[P4VP@Mica/Red6/R=1]</b>
<b>Td : Température de début de dégradation (1%)</b>	650	270
<b>T<sub>5%</sub> : Température de début de dégradation (4%)</b>	-	700
<b>S<sub>dr</sub> : Seuil de dégradation rapide</b>	400	350
<b>Masse résiduelle</b>	97.5%	94.75%

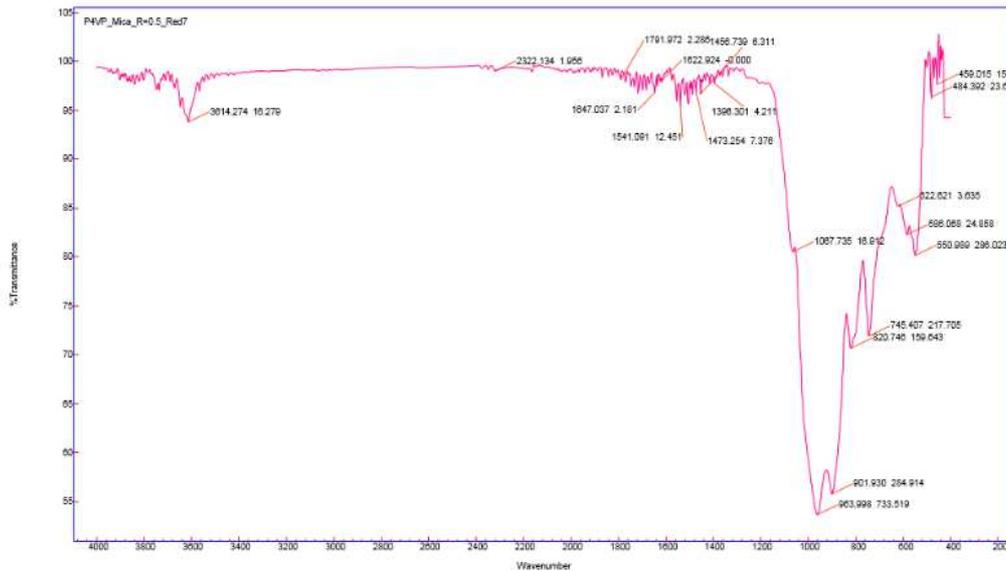




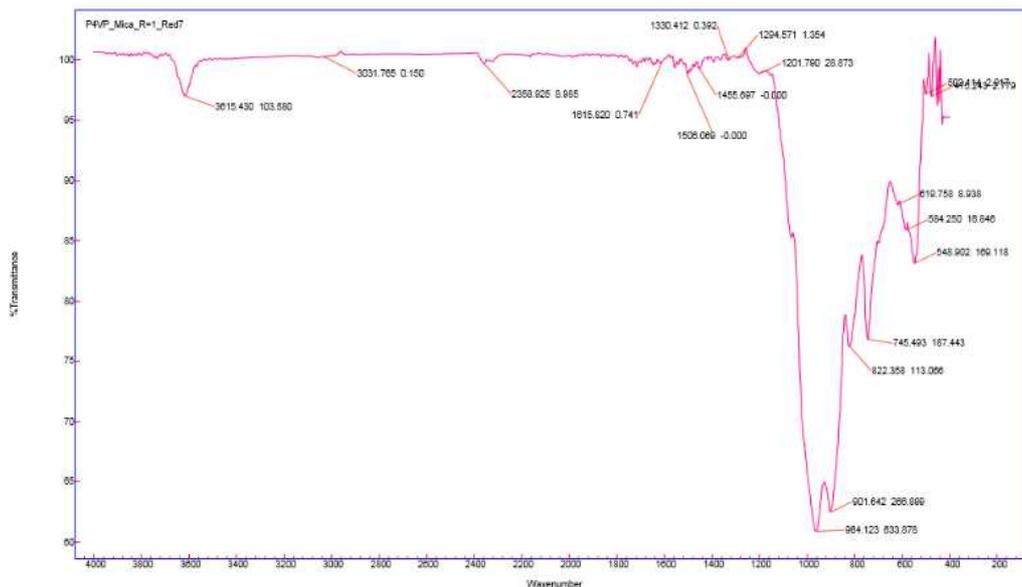
**Figure 9** : Spectre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) du matériau pigmentaire [P4VP@Mica/Red6/R=1]



**Figure 11** : Spectre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) du colorant D&C Red7



**Figure 12:** Spectre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) du matériau pigmentaire [P4VP@Mica/Red7/R=0.5]



**Figure 12:** Spectre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) du matériau pigmentaire [P4VP@Mica/Red7/R=1]

La spectroscopie infrarouge des matériaux pigmentaires [P4VP@Mica/Red6] R=0.5 et R=1, reportée sur les figures (8) et (9) montrent la présence de P4VP par la bande à la longueur d'onde à  $1600\text{cm}^{-1}$  correspond à une vibration de C=C corrélée avec une bande à la longueur d'onde  $1420\text{cm}^{-1}$  correspond à une vibration de C=N dans l'anneau aromatique. Nous observons aussi une bande à la longueur d'onde à  $3000$  à  $3500\text{cm}^{-1}$  correspondant aux liaisons aromatiques d'élongation de =C-H. Cette longueur d'onde correspond aussi au colorant D&C Red6 [5].

La structure de Mica est identifiée par les pics s'étendant entre 900 à 2000 et à  $546\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des Si-O et Si-Al-O. En effet, le silicium, quand il est lié à Si-O d'atome d'oxygène donne trois types de vibrations correspondant à Si-O élongation ( $968\text{ cm}^{-1}$ ), à Si-O bending ( $823\text{ cm}^{-1}$ ), à Si-O basculant ( $546\text{ cm}^{-1}$ ), et à la bande de SiOH à  $3500\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$  [6].

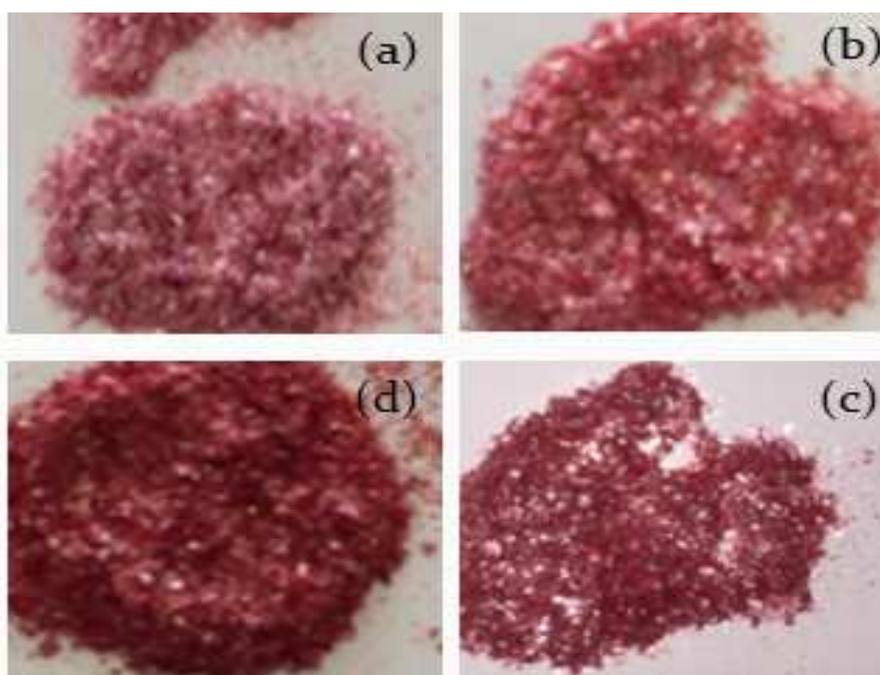
La spectroscopie infrarouge des matériaux pigmentaires [P4VP@Mica/ Red7] R=0.5 et R=1 reportée sur les figures (11) et (12) montrent la présence de P4VP par la bande à la longueur d'onde à  $1600\text{cm}^{-1}$  correspond à une vibration de C=C corrélée avec une bande à la longueur d'onde  $1420\text{cm}^{-1}$  correspond à une vibration de C=N dans l'anneau aromatique. Nous observons aussi une bande à la longueur d'onde à  $3000\text{ à }3500\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux liaisons aromatiques d'élongation de =C-H. Cette longueur d'onde correspond aussi au colorant D&C Red7. [5]

La structure de Mica est identifiée par les pics s'étendant entre 900 à 2000 et à  $546\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des Si-O et Si-Al-O. En effet, le silicium, quand il est lié à Si-O d'atome d'oxygène donne trois types de vibrations correspondant à Si-O élongation ( $968\text{ cm}^{-1}$ ), à Si-O bending ( $823\text{ cm}^{-1}$ ), à Si-O basculant ( $546\text{ cm}^{-1}$ ), et à la bande de SiOH à  $3500\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$ . [6].

#### VI.4 Conclusion

Après les expériences menées lors de cette étude, nous avons constaté :

Les deux matériaux pigmentaire reportés sur la figure 14 ont été préparés par fixation des colorants D&C Red6 et D&C Red7 sur la surface des matériaux composites [P4VP@Mica] R=0.5 et R=1. ces matériaux comporte des effets visuel très important et une grande brillance.



**Figure 14:** Photographies des matériaux pigmentaires :

(a) [P4VP@Mica/Red6/R=0.5],(b) [P4VP@Mica/ Red6/R=1],(c) [P4VP@Mica/  
Red7/R=0.5],(d) [P4VP@Mica/Red7/R=1]

Les résultats d'analyse thermogravimétrie ATG, nous ont permis de déterminer la quantité du colorant fixé sur la surface de matériaux composites.

L'étude par infrarouge à transformée de Fourier montre la fixation des colorants D&C Red 6 et D&C Red 7 sur la surface des matériaux composites [P4VP@mica]R=0.5 et R=01.

### VI.5 Références

- [1] <http://www.maison-nature.fr/pages/decorer/pigments.html>
- [2] [http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/couleurs/pigments\\_colorants.html](http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/couleurs/pigments_colorants.html)
- [3] [https://www.ewg.org/skindeep/ingredient/701819/D%26C\\_RED\\_6/](https://www.ewg.org/skindeep/ingredient/701819/D%26C_RED_6/)
- [4] W .W.Jackson et J.West,Z.Kristalloger 1930 ; 76 ; 21.
- [5] [docinsa.insa-lyon.fr/these/2007/ngo/07\\_partie\\_b.pdf](http://docinsa.insa-lyon.fr/these/2007/ngo/07_partie_b.pdf)
- [6] Fayçal Dergal, Ali Mansri, Laurent Billon, C.E.t, 32, 2131-2136, 2013

# Conclusion Générale

### Conclusion générale

Aujourd'hui, les pigments sont toujours utilisés, et il est bon, de temps en temps, de se rappeler leur histoire au fil des civilisations, divers secteurs industriels comme le cosmétique les fibres textiles, l'industrie automobile ou les peintures ...recherchent ainsi de nouveaux effets optiques pour leurs produits commerciaux.

L'objectif principale de notre travail consiste à l'origine à la préparation des nouveaux matériaux pigmentaires à base de Mica, P4VP, colorants D&C Red6 et D&C Red7, ces matériaux pigmentaires sont obtenus en deux étapes :

La première étape étant la polymérisation in-situ de la 4VP sur la surface de mica, deux matériaux composites ont été préparés avec différents rapports, [P4VP@Mica] R=0.5 et R=1, Cette polymérisation consiste à mélanger intimement des molécules de monomères 4VP et de Mica. L'analyse thermogravimétrique ATG, nous a permis de déterminer la quantité du polymère à la surface de Mica. Elle est voisine des 6.91% pour le matériau composite [P4VP@Mica/R=1] et 3.57 % pour le matériau composite [P4VP@Mica/R=0.5]. L'étude par Infrarouge à transformée de Fourier et par analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage montrent la présence de P4VP sur la surface du Mica dans les deux matériaux composites [P4VP@Mica] R=0.5] et R=1. L'étude de stabilités par conductivité et par potentiométrie des deux matériaux composites [P4VP@mica] R=0.5 et R=1 montrent une très grande stabilité en fonction du temps et d'autre part sur la mise en évidence du mécanisme et des interactions entre le Mica et le P4VP.

La deuxième étape étant la fixation des colorants D&C Red 6 et D&C Red7 sur les matériaux composites [P4VP@mica] R=0.5 et R=1, pour former les matériaux pigmentaires [P4VP@Mica/Red6] R=0.5 et R=1, [P4VP@Mica/Red7] R=0.5 et R=1. L'analyse thermogravimétrique ATG, nous a permis de déterminé la quantité de colorant fixée et l'étude par Infrarouge à Transformée de Fourier confirme la fixation des colorants sur les matériaux composites.

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

## ملخص

تطور انتاج المواد الهجينة العضوية-المعدنية الجديدة خلال السنوات الاخيرة. كما احدى باهتمام متزايد بسبب استعمالها المتعددة. وكذا بالنسبة للعدد الكبير في طرق تركيبها. تم ذكرها و وصفها في العديد من المؤلفات السابقة معظمها تركز على الطرق الفيزيائية وكيميائية و اخرى على البلمرة من خلال العمل الذي قمنا به نجحنا في تركيب عدة مواد هجينة من الميكا و الP4VP [P4VP@Mica] و لكي نبين خواص هذه المواد الجديدة استعملنا تقنيات كشف مختلفة مثل ATG و DSC و IRTF و قمنا أيضا بدراسة استقرار هذه المواد بواسطة جهاز قياس الpH و الناقلية. و هكذا استطعنا تحديد كمية البوليمر المثبتة على السطح و برهنا على مدى استقرار المواد المحصل عليها. و قمنا بتحضير المواد الصابغة في المرحلة الأخيرة و ذلك بتثبيت نوعين من الملونين الأحمر 6 و الأحمر 7 على المركبات المختلفة التي استخرجناها. الدراسات التي قمنا بها عن طريق الأشعة ما تحت الحمراء IRTF استعمال طريقة التحليل الحراري الكمي ATG سمحت بتحديد كمية و طريقة تثبيت الملون. بينت الملاحظة بالعين المجردة مجموعة مختلفة من الألوان المتداخلة بالإضافة الى لمعان خاص متباين الشدة.

**كلمات مفتاحية:** مادة هجينة, الP4VP, الموقع في البلمرة, ميكا, المواد الصابغة.

## Summary

These last years, a growing interest developed around the organic-inorganic composite materials. Because of their multiple technological and fundamental applications, many process of synthesis were described in the literature. They are based on both physicochemical and polymerization methods.

Using the previous materials, we succeeded synthesized composite materials containing Mica and poly(4-vinylpyridine) [P4VP@Mica] with a ratios  $R=0.5$  and  $R=1$ . For the characterization of these materials, we used various techniques, which are TGA, DSC, and IRTF. We also made a kinetic study of stability by potentiometry and conductimetry. Thus, we could determine the quantity of adsorbed polymer and to prove the stability of our materials under the experimental conditions.

After, we prepared pigments by fixing two types of dyes D&C Red6 and D&C Red7 on our various composites [P4VP@Mica], the studies made by TGA and IRTF permit to know the quantity of fixed dye, the manner of fixing and adsorbed its. The observation to the naked eye of these pigments showed a variety of colors and bright nesses more or less marked.

**Key words:** Mica, P4VP, in-situ polymerization, composite, pigments.

## Résumé

Un intérêt grandissant s'est développé autour de l'élaboration des composites organique-inorganiques. En raison de leurs multiples applications technologiques et fondamentales, de nombreuses procédures de synthèse ont été décrites. Elles sont basées sur des méthodes physico-chimiques et de polymérisation.

Pour notre travail nous avons synthétisé un matériau composite à base de Mica et de la (4-vinylpyridine) [P4VP@Mica] avec des rapports  $R=0.5$  et  $R=1$ . Pour la caractérisation de ces matériaux, nous avons utilisé différentes techniques thermique l'ATG, DSC et IRTF. Nous avons aussi fait une étude cinétique de stabilité par potentiométrie et par conductimétrie. Ainsi, nous avons pu déterminer la quantité de polymère adsorbé et prouver la stabilité des matériaux dans les conditions expérimentale.

A partir des matériaux précédents, nous avons préparé des matériaux pigmentaires en fixant deux types de colorants le D&C Red6 et D&C Red7 sur les différents composites [P4VP@mica], les études faites par ATG et IRTF ont permis de connaître la quantité de colorant fixé, la manière de fixation et de la forme adsorbée. L'observation à l'œil nu de ces pigments a montré une variété de couleurs et des brillances plus ou moins marquées.

**Mots clés :** Mica, P4VP, polymérisation in-situ, composite, pigments.