

Université **MUSTAPHA Stambouli**

Mascara



#

Faculté des Sciences et Technologies

Département de Génie des Procédés

Laboratoire de Matériaux, Applications et Environnement

THESE de DOCTORAT de 3^{ème} cycle

Spécialité : Chimie

Option : Environnement et Développement Durable

Intitulée

Préparation et caractérisation des matériaux nanocomposites à base de diamine aromatique et de l'argile modifiée

Présentée par : KHELIFA Ikram

Devant le jury :

Président	BOUCHEKARA Mohammed	Pr Université de Mustapha stambouli Mascara
Examineur	MEGHABAR Rachid	Pr Université Oran 1
Examineur	FERRAHI Issam Mohammed	Pr Université Oran 1
Co-encadreur	BENYOUCEF Abdelghani	Pr Université de Mustapha stambouli Mascara
Encadreur	BELMOKHTAR Abdelkader	MCA Université de Mustapha stambouli Mascara

Année Universitaire : 2018-2019.

Remerciements

En première lieu, nous remercions le Bon DIEU tout puissant qui nous a donné la force de réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de l'application des matériaux et l'environnement, université de Mustapha Stambouli Mascara, je remercie le directeur de laboratoire pour sa disponibilité.

J'exprime ma plus sincère gratitude à Monsieur **BELMOKHTAR Abd El Kader** Professeur à l'Université de Mustapha Stambouli Mascara, pour la proposition du sujet et sa direction afin de réussir ce travail aussi la mise de tous les moyens nécessaires, ses précieux conseils, sa disponibilité, ses remarques, les fructueuses discussions que nous avons eues ensemble et pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

J'exprime aussi mes chaleureux remerciements à Monsieur **BENYOUCEF Abd El Ghani** Professeur à l'Université de Mustapha Stambouli Mascara, pour avoir initié cette étude et pour en avoir suivi le déroulement de ce travail, pour son soutien et sa confiance ainsi que pour la supervision scientifique de rigueur durant toutes ces années qui ont permis la réalisation de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à monsieur **BOUCHEKARA Mohamed**, Professeur à l'Université de Mustapha Stambouli Mascara, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie vivement les jurys de ma soutenance messieurs **MEGHABAR Rachid**, Professeur à l'Université Oran 01, **FERRAHI Mohammed Issam**, Professeur à l'Université Oran 01.

Un remerciement spécial pour toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin pour finaliser cette thèse.

Dédicace

À mes très chers parents

À ma belle mère

À mon époux

À ma petite ANFEL

À Mes sœurs et mon neveu MEHDJ

À Mes belle sœurs et mes beaux frères

À tout ce qui me sont cher

SOMMAIRE GENERAL

REMERCIEMENT

DEDICACE

SOMMAIRE GENERAL

RESUME

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE.....01

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE04

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Les argiles.....	07
I.1.1 Généralités sur les argiles.....	07
I.1.2 Classification des argiles.....	08
I.1.3 La Montmorillonite.....	11
I.1.4 Structure de la Montmorillonite.....	13
I.1.5 Caractéristique et propriétés.....	15
I.1.6 Les argiles Modifiées	17
I.1.7 Domaine d'application.....	20
I.2 Polymère Conducteurs.....	21

I.2.1 Généralités	21
I.2.2 Les grandes familles des polymères conducteurs.....	22
I.2.3 Propriétés des polymères conducteurs.....	23
I.2.4 Domaine d'application	30
I.2.5 Polymérisation.....	31
I.3 les nanocomposites.....	33
I.3.1 Généralités	33
I.3.2 Différents type de composite argile / polymère.....	34
I.3.3 Classification des nanoparticules.....	35
I.3.4 Propriétés des nanocomposites.....	38
I.3.5 Procèdes d'élaboration des composites polymère / nanoparticule.....	45
I.3.6 Domaine d'application	48
Référence bibliographique	49

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Introduction	55
II.1 Produits utilisés.....	55
II.2 Synthèses effectuées.....	56
II.2.1 Purification de l'argile	56

II.2.2	Modification de l'argile.....	56
II.2.3	Synthèse des nanocomposites.....	58
II.2.3.1	Synthèse des nanocompositesPoPD-Mag-Co/Cu.....	58
II.2.3.1	Synthèse des nanocomposites PANI-Mag-Co/Cu.....	59
II.2.3.1	Synthèse des nanocomposites copolymère (PANI-PoPD)-Mag-Co/Cu.....	60
II.3	Technique d'analyse et de caractérisation utilisées.....	61
II.3.1	La diffraction des rayons X DRX	61
II.3.2	Microscopie électronique à transmission MET	63
II.3.3	Spectromètres infrarouge à transformée de Fourier FTIR	65
II.3.4	Spectromètres UV-Visible	67
II.3.5	Fluorescence des rayons X FRX	70
II.3.6	Analyse thermogravimétrie ATG	72
II.3.7	Voltammogramme cyclique	73
	Référence bibliographique	75

CHAPITRE III : NANOCOMPOSITE PoPD/ ARGILE MODIFIEE

	Introduction	76
III.1	Caractérisation des nanocompositesPoPD-Mag- Cu/Co	77
III.1.1	Caractérisation par spectroscopie FT-IR	77
III.1.2	Caractérisation par spectroscopie UV-visible	79

III.1.3	Caractérisation par diffraction des rayons X	81
III.1.4	Microscopie électronique à transmission MET	82
III.1.5	Analyse thermique	83
III.1.6	Propriété électrochimique.....	85
	Conclusion.....	86
	Référence bibliographique	87

CHAPITRE IV : NANOCOMPOSITE PANI / ARGILE MODIFIEE

	Introduction	89
IV.1	Caractérisation des nanocomposites PANI-Mag- Cu	90
IV.1.1	Caractérisation par spectroscopie FT-IR	90
IV.1.2	Caractérisation par spectroscopie UV-visible	91
IV.1.3	Caractérisation par diffraction des rayons X	92
IV.1.4	Propriété électrochimique	93
IV.2	Caractérisation des nanocomposites PANI-Mag- Co	94
IV.2.1	Caractérisation par spectroscopie FT-IR	94
IV.2.2	Caractérisation par spectroscopie UV-visible	95
IV.2.3	Caractérisation par diffraction des rayons X	96

IV.2.4Propriété électrochimique	97
Conclusion.....	98
Référence bibliographique	99

**CHAPITRE V : NANOCOMPOSITE COPOLYMERE (PANI-PoPD) /ARGILE
MODIFIEE**

Introduction	100
V.1 Caractérisation des nanocomposites Copolymère (PANI-PoPD) -Mag- Cu	102
V.1.1Caractérisation par spectroscopie FT-IR	102
V.1.2Caractérisation par spectroscopie UV-visible	103
V.2 Caractérisation des nanocomposites Copolymère (PANI-PoPD) -Mag- Co	104
V.2.1Caractérisation par spectroscopie FT-IR	104
V.2.2Caractérisation par spectroscopie UV-visible	105
V.3Etude Cinétique	106
V.3.1 Effet de la quantité du renfort sur le rendement	106
V.3.2Effet du rendement en fonction du temps.....	109
V.3.3Effet de la température sur le rendement	111
Conclusion.....	114
Référence bibliographique	115
CONCLUSION GENERALE	116

RESUME

Ce travail décrit la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux nanocomposites poly (o-phénylènediamines PoPD) et ou polyaniline PANI / argile modifiées.

Pour la synthèse, l'argile brute (nommée Mag) utilisée dans cette étude est celle de Maghnia (ouest de l'Algérie), l'argile (Mag) a été modifiée par échange ionique avec le sulfate de cobalt hydraté (II) et le sulfate de cuivre. Ensuite, les argiles modifiées ont été dispersées dans une solution acide contenant un monomère PoPD et ou PANI pour la polymérisation oxydative in situ par le persulfate d'ammonium. Les caractérisations par fluorescence des rayons X FRX et diffraction des rayons X DRX révèlent le succès de l'échange d'ions pour former des argiles modifiées Mag-Co et Mag-Cu. Après la polymérisation, la disparition du pic de diffraction entre les couches pour les nanocomposites PoPD ou PANI-Mag-Cu et PoPD ou PANI-Mag-Co indiquent une exfoliation complète de la structure de l'argile.

La formation des nanocomposites Mag/PoPD et ou Mag/PANI en nanocomposites a été confirmée par diffraction des rayons DRX, microscopie à transmission (MET), analyse thermogravimétrique (ATG), spectroscopie FTIR et UV-vis.

Les nanocomposites synthétisés présentent les propriétés optiques et les processus redox qui sont observés par voltammogramme cyclique indiquent que la polymérisation rapportée en argiles modifiées conduit à des matériaux hybrides électroactifs. Toutes ces propriétés rendent ces nanocomposites PoPD/ argile modifiée des matériaux attractifs pour multiples applications.

Mots clés

Polymère conjugué, Poly (ortho-phénylènediamine), Argile modifiée, Propriétés électrochimiques.

ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of new poly (o-phenylenediamine (PoPD) and/or poly Aniline PANI /modified-clay nanocomposite materials. For the synthesis, the raw clay (named as Mag) used in this study was from Maghnia (west Algeria), (Mag) clay was ion-exchanged with cobalt(II) sulfate hydrate and copper sulfate. The modified-clays were then dispersed in a oPD monomer-containing acidic solution to carry out in-situ intercalative oxidative polymerization by ammonium persulfate. X-ray fluorescence XRF and X-ray diffraction XRD characterization reveal the success of ion-exchange to form highly intercalated Mag-Co and Mag-Cu clays. After polymerization, the disappearance of the interlayer-spacing diffraction peak for the PoPD or PANI-Mag-Cu and PoPD or PANI -Mag-Co nanocomposites points out fully exfoliation of the clay structure.

The formation of intercalated PoPD into modified-clay nanocomposites was confirmed by X-ray diffraction XRD, transmission microscopy (TEM), thermal analysis (TGA), FTIR spectroscopy and UV-vis studies.

The nanocomposites show optical properties and the redox processes observed by cyclic voltammetry indicate that the reported polymerization into modified-clays leads to electroactive hybrid materials. All these properties make these PoPD/clay modified nanocomposites attractive materials for multiple applications.

Keywords

Conjugated polymer, Poly(orthophenylenediamine), Modified-clay, electrochemical properties

Liste des abréviations

MMT : la montmorillonite.

CEC : Capacité d'Echange Cationique

PC : Polymère Conducteur

PCE : Polymère Conducteur Electronique

Eg : Energie de gap

DDA: Dodèylamine.

TEOS: Tétrahéthylorthosilicate

Humo: Hight Occupied Molecular Orbital

Lumo: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

HRR : Tau de chaleur libérée

Pc : Perméabilité du nanocomposite

Pm : Perméabilité de la matrice

DRX : Diffraction des Rayons X

ATG : Analyse Thermogravimétrique

FRX : Fluorescence des Rayons X

UV : Ultra-Violet

IRTF : Infra Rouge à Transformer de Fourier

CV : Voltammogramme Cyclique

OPD : Ortho-Phénylëndiamine

PANI : Polyaniline

APS : Pursulfate d'ammonium

Mag : Argile de Maghnia utilisée dans cette étude

Mag-Cu : Argile modifiée par le cation de cuivre

Mag-Co : Argile modifiée par le cation de cobate

PoPD-Mag-Cu : nanocomposite à matrice Ortho-Phénylèndiamine et le renfort Argile modifiée par le cation de cuivre

PoPD-Mag-Co : nanocomposite à matrice Ortho-Phénylèndiamine et le renfort Argile modifiée par le cation de cobate

PANI-Mag-Cu : nanocomposite à matrice aniline et le renfort Argile modifiée par le cation de cuivre

PANI-Mag-Co : nanocomposite à matrice aniline et le renfort Argile modifiée par le cation de cobate

Copolymère (PANI-PoPD) -Mag-Cu : nanocomposite à matrice de copolymère aniline et Ortho-Phénylèndiamine et le renfort Argile modifiée par le cation de cuivre.

Copolymère (PANI-PoPD) -Mag-Co : nanocomposite à matrice de copolymère aniline et Ortho-Phénylèndiamine et le renfort Argile modifiée par le cation de cobate.

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 élément constituant du feuillet	08
Figure I-2 Le minéral à 7 Å	09
Figure I-3 Le minéral à 10 Å	10
Figure I-4 Le minéral à 10 Å	11
Figure I-5 Schéma structurale de la montmorillonite	12
Figure I-6 Organisation multi-échelle de la montmorillonite.....	13
Figure I-7 Structure typique des phyllosilicates 2 :1, dont fait partie la montmorillonite.....	14
Figure I-8 Gonflement de montmorillonite du WYONNING d'après BRADLEY et al	16
Figure I-9 Modification de l'argile par réaction au silan.....	19
Figure I-10 Modification de l'argile par échange d'ions avec des cations organiques	20
Figure I-11 Courbes d'énergie en fonction de la déformation dans le cas du transpolyacétylène (a) et du polyparaphénylène (b).....	22
Figure I-12 Représentation des orbital σ et π de la molécule d'éthylène	24
Figure I-13 Structure de bande des polymères semi-conducteur	25
Figure I-14 PEDOT, en haut forme neutre, en bas forme oxydée (forme conductrice ; 300 S/cm)	26
Figure I-15 Ordre de grandeur de la conductivité des principaux Polymères conjugués à l'état neutre et dopé	37
Figure I-16 Formation (a) d'un polaron positif et (b) d'un bipolaron positif lors d'un dopage de type « p » sur la structure du polythiophène	28

Figure I-17 Formation (c) d'un polaron négatif et (d) d'un bipolaron négatif lors d'un dopage de type « n » sur la structure du polythiophène.....	29
Figure I-18 Mécanisme de la synthèse du polypyrrole par voie électrochimique	31
Figure I-19 Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline	32
Figure I-20 Microcomposite, nanocomposites intercalé et nanocomposites exfolié	35
Figure I-21 Définition morphologique de nanocomposites (1) composite à renfort de dimension inférieur ou égale au nanomètre. (2) matériaux résultant de mélanges multiphasique, avec une répartition en tailles caractéristique, voisine de la centaine de nanomètre.....	36
Figure I-22 Géométrie des différents types de renfort.....	37
Figure I-23 Modèle proposé pour le chemin tortueux de diffusion en zigzag dans un nanocomposites polymère-argile exfolié lorsqu'il est utilisé en tant que barrière contre les gaz	41
Figure I-24 Mécanisme de renfort en matériaux composites	42
Figure I-25 Intercalation de polymère et de pré-polymère en solution	46
Figure I-26 Intercalation de polymère par la polymérisation in situ	46
Figure I-27 Intercalation du polymère à l'état fondu	47
Figure II-1 Synthèse du nanocomposite PoPD-Mag-Cu	58
Figure II-2 Synthèse du nanocomposite PoPD-Mag-Co	58
Figure II-3 Synthèse du nanocomposite PANI-Mag-Cu	59
Figure II-4 Synthèse du nanocomposite PANI-Mag-Cu	59
Figure II-5 Synthèse du nanocomposite (PANI-PoPD) -Mag-Cu	60
Figure II-6 Synthèse du nanocomposite (PANI-PoPD) -Mag-Co	60

Figure II-7 Loi de Bragg donnant les directions ou les interférences sont constructrices	62
Figure II-8 Principe hkl	62
Figure II-9 Principe de fonctionnement MET.....	63
Figure II-10 Microscope JEOL, modèle (JEM-2010) 200 kV	64
Figure II-11 Principe FTIR	66
Figure II-12 Principe XRF	71
Figure II-13 Principaux composition XRF	71
Figure II-14 Principe ATG	72
Figure III-1 Spectre FT-IR Mag-Co, Mag-Cu, PoPD-Mag-Co et PoPD-Mag-Cu	79
Figure III-2 Spectre UV-VIS Mag-Co, Mag-Cu, PoPD-Mag-Co et PoPD-Mag-Cu	80
Figure III-3 Spectre DRX Mag, Mag-Cu, Mag-Co, PoPD, PoPD-Mag-Cu et PoPD-Mag-Co.....	82
Figure III-4 Les images TEM Mag-Cu, Mag-Co, PoPD- Mag-Cu et PoPD- Mag-Co	83
Figure III-5 Analyse thermique des nanocomposites PoPD-Mag-Co et PoPD-Mag-Cu	84
Figure III-6 Propriété électrochimique PoPD, PoPD-Mag-Co et PoPD-Mag-Cu.....	85
Figure IV-1 Spectre FT-IR du nanocomposite PANI-Mag-Cu	91
Figure IV-2 Spectre UV-VIS du nanocomposite PANI-Mag-Cu	91
Figure IV-3 Spectre DRX du Mag-Cu et le nanocomposite PANI-Mag-Cu	92
Figure IV-4 Propriété électrochimique du nanocomposite PANI-Mag-Cu	93
Figure IV-5 Spectre FT-IR du nanocomposite PANI-Mag-Co	94
Figure IV-6 Spectre UV-VIS du nanocomposite PANI-Mag-Co	95

Figure IV-7 Spectre DRX du Mag-Cu et le nanocomposite PANI-Mag-Co	96
Figure IV-8 Propriété électrochimique du nanocomposite PANI-Mag-Co	97
Figure V-1 Spectre FT-IR du nanocomposite Copolymère PANI/PoPD (50:50)-Mag-Cu....	103
Figure V-2 Spectre UV-VIS du nanocomposite Copolymère PANI/PoPD (50 :50)-Mag-Cu.....	103
Figure V-3 Spectre FT-IR du nanocomposite Copolymère PANI/PoPD (80:20)-Mag-Co...	105
Figure V-4 Spectre UV-VIS du nanocomposite Copolymère PANI/PoPD (80 :20)-Mag-Co.....	105
Figure V-5 Effet de la quantité du renfort sur le rendement de la synthèse des nanocomposites	108
Figure V-6 Effet de la quantité du renfort sur le rendement de la synthèse des nanocomposites	108
Figure V-7 : Le rendement au cours du temps de la synthèse.....	110
Figure V-8 : Le rendement au cours du temps de la synthèse	110
Figure V-9 : Variation du rendement en fonction du temps à des températures différentes du nanocomposite Copolymère (PANI/PoPD 50 :50) -Mag-Co	112
Figure V-10 : Variation du rendement en fonction du temps à des températures différentes du nanocomposite Copolymère (PANI/PoPD 50 :50) -Mag-Cu	112
Figure V-11 : Variation du rendement en fonction du temps à des températures différentes du nanocomposite Copolymère (PANI/PoPD 80 :20) -Mag-Co	113
Figure V-12 : Variation du rendement en fonction du temps à des températures différentes du nanocomposite Copolymère (PANI/PoPD 80 :20) -Mag-Cu	113

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 Les grandes familles les polymères conducteur.....	23
Tableau II-1 Composition (wt%) du Mag, Mag-Cu et Mag-Co obtenue par fluorescence des rayons X FRX	57
Tableau III-1 Conditions opératoires pour la synthèse les nanocomposites PoPD-Mag-CO, PoPD-Mag-Cu.....	76
Tableau III-2 Pics présentés par IR de l'argile modifier Mag-Co et Mag-Cu.....	78
Tableau III-3Pics présentés par IR des nanocomposites PoPD-Mag-Co et PoPD-Mag-Cu	78
Tableau III-4 Pic maximum à distance d pour Mag, Mag-Cu, Mag-Co, PoPD-Mag-Cu et PoPD-Mag-Co :.....	81
Tableau IV-1 Conditions opératoires pour la synthèse les nanocomposites Pani-Mag-CO,Pani-Mag-Cu	89
Tableau IV-2 Pics présentés par IR du nanocomposites Pani-Mag-Cu	90
Tableau IV-3 Pics présentés par IR du nanocomposites Pani-Mag-Co	94
Tableau V-1 Conditions opératoires pour la synthèse des nanocomposites copolymère (Pani/PoPD 50 :50)-Mag-CO, (Pani/PoPD 50 :50)-Mag-Cu	101
Tableau V-2 Conditions opératoires pour la synthèse des nanocomposites copolymère (Pani/PoPD 80 :20)-Mag-CO, (Pani/PoPD 80 :20)-Mag-Cu.....	101
Tableau V-3 Pics présentés par IR du nanocomposites copolymère Pani/PoPD -Mag-Cu....	102
Tableau V-4 Pics présentés par IR du nanocomposites copolymère Pani/PoPD -Mag-Co...	104
Tableau V-5 Variation du rendement en fonction de la quantité de renfort des nanocomposites copolymère PANI/PoPD (50 :50) -Mag-Co et Cu	106

Tableau V-6 Variation du rendement en fonction de la quantité de renfort des nanocomposites copolymère PANI/PoPD (80 :20) -Mag-Co et Cu	107
TableauV-7 Variation du rendement en fonction du temps	109
Tableau V-8 Variation du rendement en fonction du temps à des températures différentes	111

Introduction générale

Les polymères conducteurs présentent généralement un comportement de redox hautement réversible avec une mémoire chimique notable et, par conséquent, ils ont été considérés comme des nouveaux matériaux de premier plan pour la fabrication des capteurs, batteries organiques, diodes, électro-catalyseurs [1-3].

Les propriétés de ces matériaux dépendent fortement du niveau de dopage, niveau de protonation, taille du dopant ionique et teneur en eau. Parmi une grande variété de polymères conducteurs, le polyaniline (PANI) est le plus attrayant, et peut être facilement synthétisé, sans aucuns équipements spéciaux ou précautions, soit par voie électrochimique ou par méthodes de polymérisation oxydative chimique. De plus, les propriétés de ce polymère peuvent être encore améliorées par dérivation et hybridation avec d'autres matériaux.

La poly (o-phénylamine) (PoPD) est un polymère électroactif de la famille des diamines aromatiques. PoPD avec une nouvelle structure a suscité un intérêt croissant en raison de sa conductivité variable, forte électroactivité, bonne activité optique et magnétique, et haute stabilité environnementale et thermique [4], pourrait s'étendre les applications des polymères conducteurs. Ce polymère est généralement préparé par polymérisation électrochimique [5,6] avec une morphologie irrégulière par rapport à celle obtenue par la polymérisation chimique [7,8].

Les matériaux hybrides inorganiques-organiques sont devenus un domaine d'intérêt intense en raison de leurs propriétés multiformes [9,10]. Ses matériaux ont donné de nombreuses applications de haute technologie sur électrorhéologie fluides, matériaux anticorrosion, fils moléculaires, capteurs dispositifs, fenêtres intelligentes, dispositifs électrochimiques, etc. [11]. Les phyllosilicates, tels que les argiles à smectite, se distinguent comme les matériaux plus couramment utilisés pour obtenir des nanocomposites PANI / Argile, étant la montmorillonite la plus populaire en raison de sa petite particule taille, grande surface, propriétés d'échange de cations et capacité gonflement [12,13] et aussi en raison de son faible coût et de son abondance naturelle [14-16]. Des nanocomposites intercalés et / ou exfoliés peuvent être préparés par polymérisation d'intercalation en fonction de rapport monomère / argile.

Dans le passé, les nanocomposites PANI / argile étaient synthétisés par intercalation d'émulsion [17-19], électrochimique [20,21], polymérisation en émulsion inverse [22], intercalation in situ [23-27] et la méthode d'intercalation mécano-chimique

Un niveau d'intercalation plus élevé de PANI à l'intérieur de la galerie d'argile a été atteint lorsque l'argile a été modifiée chimiquement par divers composés organiques avant la polymérisation [30,31]. Malgré le potentiel intérêt pour l'hybridation de la PoPD, il y a peu de travaux rapportant la préparation et les propriétés des nanocomposites PoPD / argile.

L'objectif de cette étude est de synthétiser de nouveaux nanocomposites par la polymérisation in situ en tenant compte des conditions opératoires, puis on caractérise ces matériaux composites par différentes analyses de caractérisation.

Cette thèse est structurée par cinq chapitres :

Le premier chapitre porte une présentation générale sur les argiles plus spécifiquement sur la montmorillonite ainsi les différentes méthodes de modification de l'argile, les polymères conducteurs leurs propriétés aussi les différentes voies de polymérisation, puis une revue générale sur les nanocomposites.

Dans Le deuxième chapitre on détaille les produits utilisés, les différents protocoles de la synthèse de nos nouveaux nanocomposites (PoPD et ou PANI-Mag-Co, PoPD et ou PANI-Mag-Cu) en passant par la modification de l'argile (Mag-Co et Mag-Cu), ce chapitre présente aussi une description des techniques physico-chimiques utilisées pour la caractérisation de nos échantillons (diffraction des rayons X DRX, ultra-violet –visible UV-VISIBLE, spectromètre infrarouge à transformé de fourrier IR-TF, microscopie électronique à transmission MET, fluorescence des rayons X FRX), la caractérisation thermique qui se fait par ATG analyse thermogravimétrique et le comportement électrochimique qui ont été étudiés par voltammogramme cyclique CV.

Le troisième, quatrième et cinquième chapitre sont dédiés pour la partie expérimentale avec les caractérisations des matériaux composites, ces chapitres sont organisés comme suit :

Dans **le troisième chapitre**, nous discutons sur les résultats de caractérisation des nanocomposites PoPD-Mag-Co, PoPD-Mag-Cu en commençant par les caractérisations physico-chimiques puis thermiques et enfin électrochimiques, on compare les différents résultats obtenus.

Dans **le quatrième chapitre** nous avons présenté les résultats de caractérisation des nanocomposites synthétisés PANI-Mag-Co, PANI-Mag-Cu on passe par la même organisation du chapitre précédent.

Le cinquième chapitre est consacré aux discussions des résultats de la synthèse des nanocomposites : copolymère (PoPD/PANI) -Mag-Co etcopolymère (PoPD/PANI) -Mag-Cu), ainsi une étude cinétique été faite afin de voir l'impact de quelques paramètres sur le rendement de la synthèse.

A la fin de cette étude, on peut conclure par un revu global de nos résultats.

Références bibliographiques

- [1] U. Olgun, M. Gulfen, Synthesis of fluorescence poly(phenylenethiazolo[5,4-d]thiazole) copolymer dye: spectroscopy, cyclic voltammetry and thermal analysis, *Dyes Pigments* 102 (2014) 189-195.
- [2] M.S. Freund, B.A. Deore, *Self-doped Conducting Polymers*, John Wiley & Sons, 2007.
- [3] U. Olgun, M. Gülfen, doping of poly(o-phenylenediamine): spectroscopy, voltammetry, conductivity and band gap energy, *React. Funct. Polym.* 77 (2014) 23-29.
- [4] T. Siva, K. Kamaraj, S. Sathiyarayanan, Electrosynthesis of poly(aniline-co-phenylenediamine) film on steel and its corrosion protection performance, *Prog. Org. Coating* 77 (2014) 1807-1815.
- [5] M. Abdelsalam, S.S. Al-Juaid, A.H. Qusti, A.A. Hermas, Electrochemical deposition of a carbon nanotube-poly(o-phenylenediamine) composite on a stainless steel surface, *Synth. Met.* 161 (2011) 153-157.
- [6] J.L.O. Martínez, B.I.F. Mancilla, A.V. Rios, E.A.Z. Contreras, Poly(orthophenylenediamine-co-aniline) based copolymer with improved capacitance, *J. Power Sources* 366 (2017) 233-240.
- [7] J. Stejskal, *Polymers of phenylenediamines*, *Prog. Polym. Sci.* 41 (2015) 1-31.
- [8] X. Wang, P. Liu, Improving the electrochemical performance of polyaniline electrode for supercapacitor by chemical oxidative copolymerization with pphenylenediamine, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1324-1331.
- [9] P.G. Romero, Hybrid organic-inorganic materials. In search of synergic activity, *Adv. Mater.* 13 (2001) 163-174.
- [10] N. Srivastava, Y. Singh, R.A. Singh, Preparation of intercalated polyaniline/clay nanocomposite and its exfoliation exhibiting dendritic structure, *Bull. Mater. Sci.* 34 (2011) 635-638.
- [11] T.J. Pinnavai, G.W. Beall, *Polymer-clay Nanocomposites*, Wiley, New York, 2001.
- [12] G.M. Do Nascimento, V.R.L. Constantino, R. Landers, M.L.A. Temperini, Spectroscopic characterization of polyaniline formed in the presence of montmorillonite clay, *Polymer* 47 (2006) 6131-6139.
- [13] Q.Y. Soundararajah, B.S.B. Karunaratne, R.M.G. Rajapakse, Montmorillonite polyaniline nanocomposites: preparation, characterization and investigation of mechanical properties, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 850-855.

- [14] P. Bober, J. Stejskal, M. Špírková, M. Trchová, M. Varga, J. Prokeš, Conducting polyaniline-montmorillonite composites, *Synth. Met.* 160 (2010) 2596-2604.
- [15] Y. Zhang, Y. Shao, T. Zhang, G. Meng, F. Wang, High corrosion protection of a polyaniline/organophilic montmorillonite coating for magnesium alloys, *Prog. Org. Coat.* 76 (2013) 804-811.
- [16] C.M. De León-Almazán, I.A.E. Moreno, U.P. García, J.L.R. Armenta, Polyaniline/ clay nanocomposites. A comparative approach on the doping acid and the clay spacing technique, *Synth. Met.* 236 (2018) 61-67.
- [17] B.H. Kim, J.H. Jung, S.H. Hong, J. Joo, A.J. Epstein, K. Mizoguchi, J.W. Kim, H.J. Choi, Nanocomposite of polyaniline and Na⁺-montmorillonite clay, *Macromolecules* 35 (2002) 1419-423.
- [18] B.H. Kim, J.H. Jung, S.H. Hong, J.W. Kim, H.J. Choi, J. Joo, Physical characterization of emulsion intercalated polyaniline-clay nanocomposite, *Curr. Appl. Phys.* 1 (2001) 112-115.
- [19] D.H. Song, H.M. Lee, K.H. Lee, H.J. Choi, Intercalated conducting polyaniline/clay nanocomposites and their electrical characteristics, *J. Phys. Chem. Solid.* 69 (2008) 1383-1385.
- [20] K.C. Chang, G.W. Jang, C.W. Peng, C.Y. Lin, J.C. Shieh, J.M. Yeh, J.C. Yang, W.T. Li, Comparatively electrochemical studies at different operational temperatures for the effect of nanoclay platelets on the anticorrosion efficiency of DBSAdoped polyaniline/Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5191-5200.
- [21] G.M. Nascimento, A.C.M. Padilha, V.R.L. Constantino, M.L.A. Temperini, Oxidation of anilinium ions intercalated in montmorillonite clay by electrochemical route, *Colloid. Surface. Physicochem. Eng. Aspect.* 318 (2008) 245-253.
- [22] R. Ullah, S. Bilal, A.A. Shah, K. Ali, F. Alakhras, Synthesis and characterization of polyaniline doped with polyvinyl alcohol by inverse emulsion polymerization, *Synth. Met.* 222 (2016) 162-169.
- [23] A. Belmokhtar, A. Benyoucef, A. Zehhaf, A. Yahiaoui, C. Quijada, E. Morallon, Studies on the conducting nanocomposite prepared by polymerization of 2-aminobenzoic acid with aniline from aqueous solutions in montmorillonite, *Synth. Met.* 162 (2012) 1864-1870.
- [24] F. Chouli, A. Benyoucef, A. Yahiaoui, C. Quijada, E. Morallon, A conducting nanocomposite via intercalative polymerisation of 2-methylaniline with aniline in montmorillonite cation-exchanged, *J. Polym. Res.* 19 (2012) 1-9.

- [25] I. Toumi, A. Benyoucef, A. Yahiaoui, C. Quijada, E. Morallon, Effect of the intercalated cation-exchanged on the properties of nanocomposites prepared by 2-aminobenzene sulfonic acid with aniline and montmorillonite, *J. Alloy. Comp.* 551 (2013) 212-218.
- [26] A. Zehhaf, E. Morallon, A. Benyoucef, Polyaniline/montmorillonite nanocomposites obtained by in situ intercalation and oxidative polymerization in cationic modified-clay (sodium, copper and iron), *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 23 (2013) 1485-1491.
- [27] M. Khaldi, A. Benyoucef, S. Bousalem, A. Yahiaoui, E. Morallon, Synthesis, characterization and conducting properties of nanocomposites of successively intercalated 2-aminophenol with aniline in modified-montmorillonite, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 24 (2014) 267-274.
- [28] S. Yoshimoto, F. Ohashi, Y. Ohnishi, T. Nonami, Synthesis of polyaniline montmorillonite nanocomposites by the mechanochemical intercalation method, *Synth. Met.* 145 (2004) 265-270.
- [29] I.B. Abbes, E. Srasra, Characterization and AC conductivity of polyaniline/montmorillonite nanocomposites synthesized by mechanical/chemical reaction, *React. Funct. Polym.* 70 (2010) 11-18.
- [30] K.H. Chen, S.M. Yang, Polyaniline-montmorillonite composite synthesized by electrochemical method, *Synth. Met.* 135e136 (2003) 151-152.
- [31] W. Jia, E. Segal, D. Kornemandel, Y. Lamhot, M. Narkis, A. Siegmann, Polyaniline-DBSA/organophilic clay nanocomposites: synthesis and characterization, *Synth. Met.* 128 (2002) 115-120.

I.1. Les argiles

I.1.1 Généralité sur les argiles :

Pour bien comprendre le concept argile on va essayer de citer quelques définitions qui nous permettent de dégager une clarification sur ce dernier.

- 1- L'argile signifie la matière blanche "ARGOS" selon les grecs, c'est des particules fines dont le diamètre est inférieur à 2 μm en terme minéralogique. [1]
- 2- Les argiles sont les constituants principaux des roches à grain fine présentés dans les mudstones et les schistes argileux provenant des sédiments et des sols marins. La plupart des argiles sont formé en raison des processus atmosphérique et sédimentaires secondaire.

Les minéraux argileux sont appelés silicates en raison de leur structure empilée de feuilles de silicate de 1 nm avec une distance variable. Ils appartiennent à la famille structurale appelée phyllosilicates. [2] Les phyllosilicates sont l'un des principaux composants de la croûte terrestre. Ils ont été abondamment étudiés par diffraction de rayons X qui est l'outil fondamental pour leur identification. [3]

Les unités de construction fondamentales des phyllosilicates sont la silice tétraédrique (Si) et l'alumine octaédrique (Al). Les feuilles tétraédriques sont composées de tétraèdres individuels où chaque atome de silicium est équidistant de quatre atomes d'oxygène ou d'hydroxyles pour équilibrer la structure. Ils sont disposés selon un motif hexagonal. Les feuilles octaédriques sont composées d'octaèdres individuels partageant des arêtes, composées de groupes anion d'oxygène et hydroxyle coordonnés par des cations comme Al, Mg, Fe³⁺, Fe²⁺ et autres. Voir figure (I-1) Ces feuilles sont maintenues ensemble par des forces électrostatiques et de Van der Waals (Bilotti, 2009).[2]

Pour notre cas, nous avons utilisée l'argile de Maghnia (ouest de l'Algérie) qui est commercialisée sous le nom « Bentonite ». Cette argile a fait l'objet de plusieurs études, qui démontre qu'elle appartient à la famille de smectites, constituée généralement en montmorillonite.

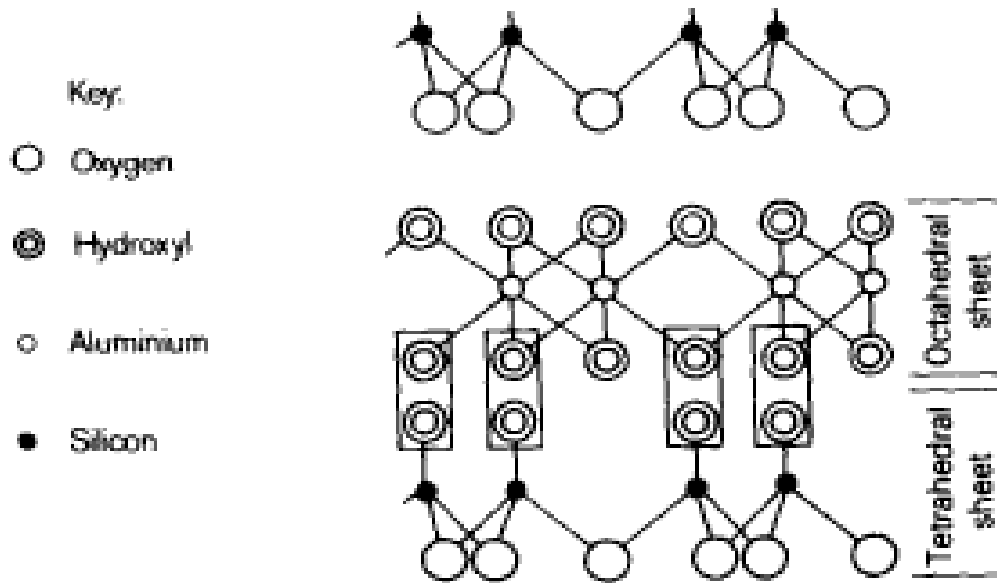


Figure I-1: Élément constituant du feuillet [2]

I.1.2 Classification des argiles :

La classification des minéraux argileux dépend de plusieurs paramètres tels que la combinaison de feuillets (T-O, T-O-T, T-O-T-O), le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau, ...). Le critère le plus simple et le plus employé pour la classification est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles.[4]

Deux grandes classes sont définies :[5]

- Les argiles phylliteuses.
- Les argiles fibreuses.

Les argiles phylliteuses sont les plus répandues et les plus étudiés. Il s'agit de phyllosilicates minéraux formés par l'empilement de feuillets, chaque feuillet (épaisseur de 7, 10 et 14Å) est lui-même constitué de plusieurs couches.

Les argiles fibreuses (interstratifiés) sont des minéraux dans lesquels les feuillets sont alternés ou, le plus souvent, les espaces interfoliaires sont différents.

On distingue ainsi trois principaux types d'argiles phyllosilicates :[6]

- Type 1/1 (Minéraux à 7 Å).
- Type 2/1 (Minéraux à 10-15Å).
- Type 2/1/1 (Minéraux à 14 Å).

I.1.2.1 Les minéraux de type 1/1(ou T-O):

Le feuillet est constitué d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique,[6]

l'équidistance caractéristique est d'environ 7 Å, [7]

Exemple : Kaolinite (dioctaédrique) anti gorite (trioctaédrique) (figure I-2)

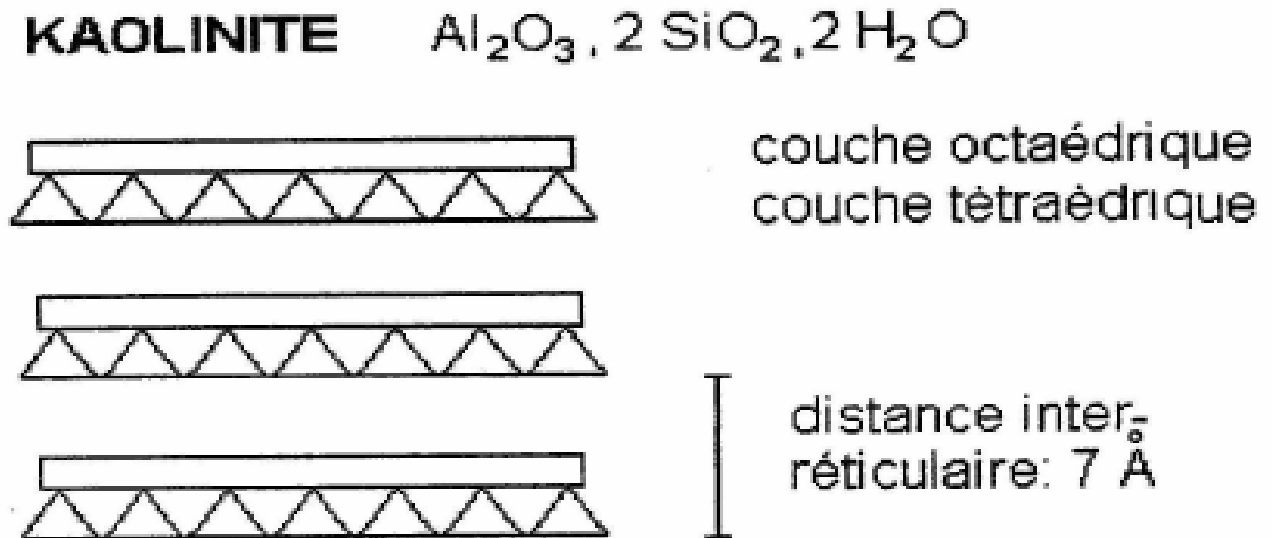


Figure I-2 : Le minéral à 7 Å [7]

I.1.2.2 Les minéraux de type 2/1(ou T-O-T):

Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques avec la seconde couche tétraédrique étant renversée par rapport à la première, ces trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'interfeuillet.

A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des illites, des vermiculites et celui des micas (figure I-3), ces argiles peuvent se trouver dans trois situations différentes [6]

- Pas de substitution isomorphe.
- Des substitutions octaédriques.
- Des substitutions tétraédriques.

Dans la première situation, tous les sites octaédriques sont occupés par Mg^{2+} (pas de substitution isomorphe). En conséquence, il n'y a aucun déficit de charge sur la surface. Les feuillets sont alors électriquement neutres et présentent une grande stabilité vis-à-vis de l'eau, exactement comme dans le cas des argiles T-O.[6]

Dans le cas où il y a une substitution isomorphe, il existe un déficit de charge (souvent négatif) sur la surface des feuillets, qui est compensé naturellement par les cations compensateurs. Le déficit de charge qui en résulte est compensé dans l'espace interfoliaire par des ions potassium K^+ qui assurent des liaisons fortes entre les feuillets est compensé par l'introduction dans l'espace interfoliaire.

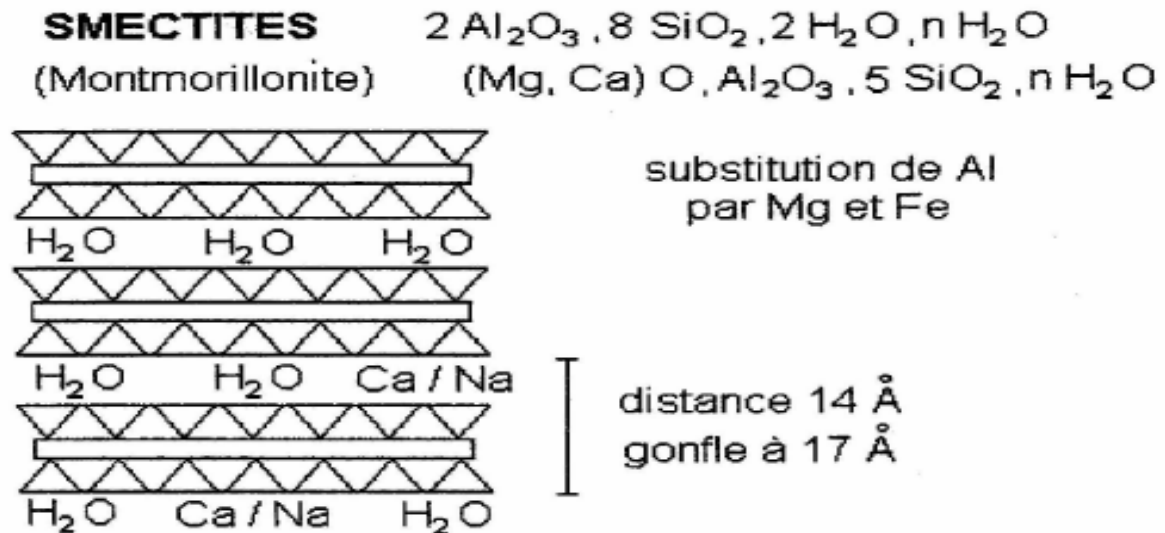


Figure I-3 : Le minéral à 10Å [7]

I.1.2.3 Les minéraux de type 2/1/1(ou T-O-T-O):

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédrique interfoliaire, cette couche neutralise les charges portées par les feuillets T-O-T. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, à ce type correspond le groupe du chlorite (figure I-4).[6]

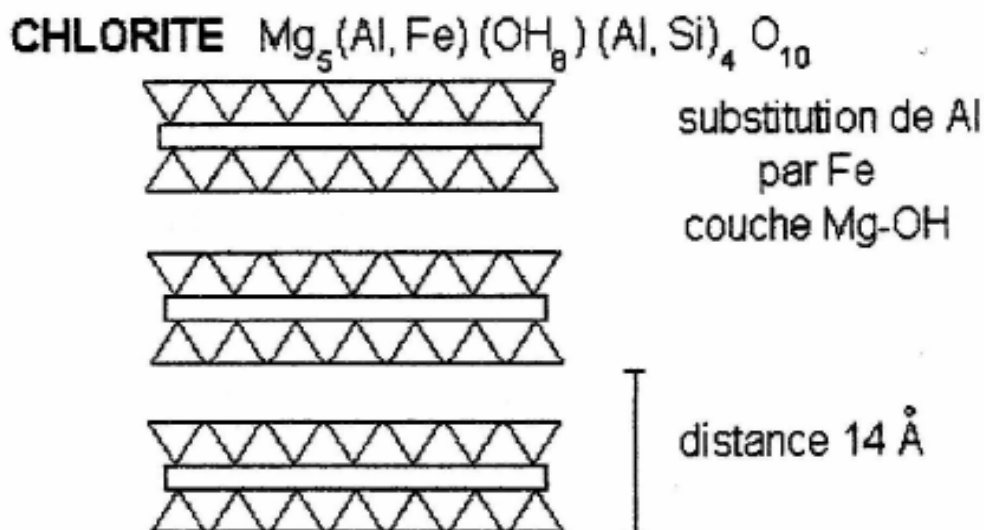


Figure I-4 : Le minéral à 14Å [7]

I.1.3 La Montmorillonite :

Le terme de Montmorillonite donnée en 1847 par **DAMOU** et **SALVETAT** dérive d'une roche trouvée à « MONTMORILLON » dans la Vienne-France.

Ce minéral argileux est commercialisée sous le nom « BENTONITE » qui dérive d'une roche trouvée dans le FORT BENTON dans le WYOMING-USA en 1883.[8,9]

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans ouest Algérien. On relève en particulier la carrière Hammam boughraraMaghnia ainsi celle de Mostaganem.[10]

La Montmorillonite c'est une argile très répandue et là plus couramment utilisée pour la préparation de polymère-nanocomposite et ce surtout depuis le succès des travaux de recherche de TOYOTA sur l'amélioration des propriétés mécanique et thermique du nylon-6 après un ajout de seulement 5% en masse de montmorillonite.[11]

La montmorillonite fait partie de la famille des phyllosilicates de type TOT (1 :2), comme nous l'avons mentionné avant dans ce type 2 :1, Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques avec la seconde couche tétraédrique étant renversée par rapport à la première, ces trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène (figure I-5).

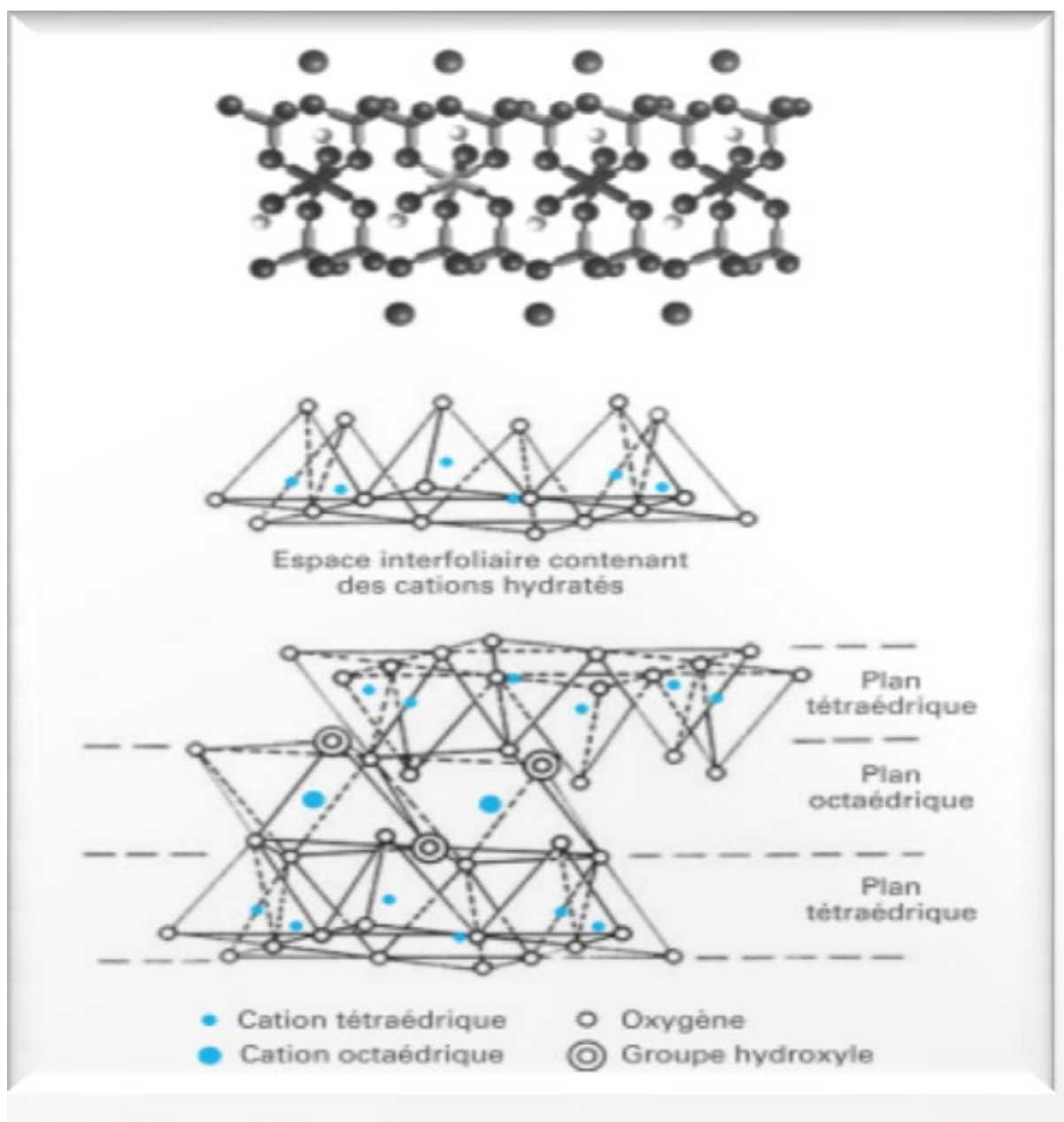


Figure I-5 : Schéma structurale de la montmorillonite [12]

Les couche de silicate de la MMT sont planes, d'épaisseur environ 1nm et de dimensions latérales variant de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres.

Ces couches s'organisent d'une manière parallèle pour former des piles avec un écart de Van der Waals régulier, appelé espace interfoliaire ou galerie. La quantité totale de cations absorbés (k^+ , Na^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}) dans la galerie de l'argile à un PH=7 est désignée comme étant la capacité d'échange de cation CEC de l'argile minérale.[13]

I.1.4 Structure de la montmorillonite :

D'une manière générale, la montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle : en feuillet (ou plaquette), en particule primaire ou agrégats, comme schématisé dans la figure (I-6)[14]

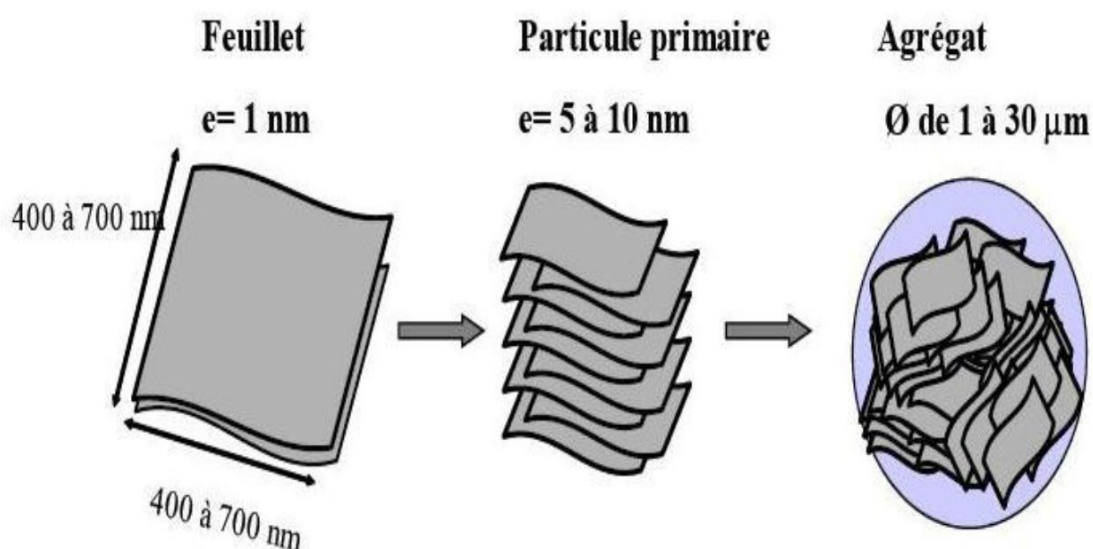


Figure I-6 : Organisation multi-échelle de la montmorillonite.

La structure élémentaire des feuillets de phyllosilicates 2 :1 est représentée dans la Figure (I-3) Chaque feuillet élémentaire, d'épaisseur proche du nanomètre, est composé d'une couche d'octaèdres d'alumine, entourée de deux couches de tétraèdres de silice. Ses dimensions latérales peuvent varier de 100 à 1000 nm.

De plus, une des spécificités de la montmorillonite est qu'un échange partiel des ions situés dans les sites octaédriques des feuillets de montmorillonite peut avoir lieu, par exemple Al^{3+} sera remplacé par Mg^{2+} . Ce phénomène, encore appelé substitution isomorphe, va créer un excès de charges négatives dans la plaquette qui sera compensé globalement par la présence de cations, généralement des ions calcium ou sodium, dans l'espace interfoliaire (Figure 1-7). Aussi, la présence de ces cations dans l'espace interfoliaire, va conférer à la montmorillonite naturelle un comportement hydrophile, ce qui peut rendre par la suite sa dispersion dans une matrice organique difficile.

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire[15]. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs. La distance interfeuillelet, en diffraction des rayonsX, donne lieu à un pic, d_{001} , qui caractérise l'empilement des feuillets élémentaires. Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30 μm), encore appelés agrégats. L'argile, qui va être utilisée entre autres pour élaborer des nanocomposites, se présente alors sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine.

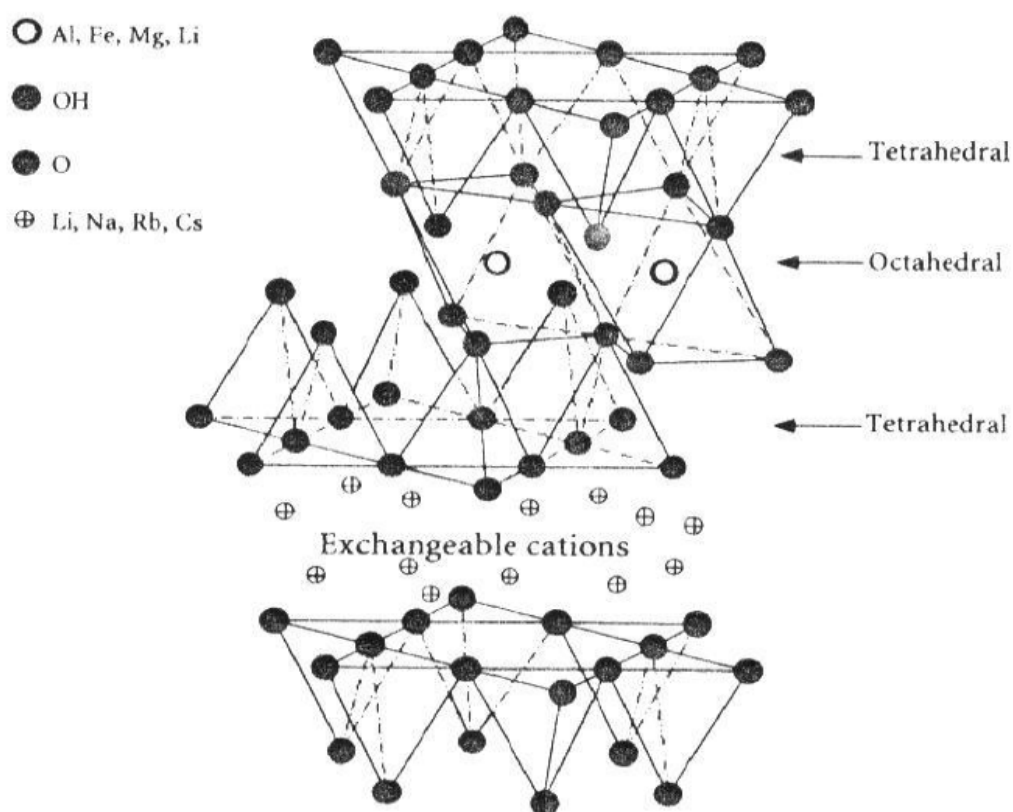


Figure I-7 :Structure typique des phyllosilicates 2 :1, dont fait partie la montmorillonite

I.1.5 Caractéristiques et Propriétés :

I.1.5.1 Capacité d'échange cationique

C'est la capacité de l'argile à interagir avec les espèces chimiques présentes dans une solution aqueuse. Ces espèces chimiques, qui peuvent être aussi bien ioniques que moléculaires, vont pouvoir s'adsorber ou s'absorber sur la surface externe des particules d'argile ou sur les surfaces internes. Elle est mesurée en nombre de charges fixées sur la surface de l'argile et plus précisément, en nombre de moles de charges ioniques pour 100 g d'argile séchée (milliéquivalent/100 g).[17] Cette propriété est très dépendante de la nature des substitutions isomorphes dans les couches tétraédriques et octaédriques de l'argile. Chaque type d'argiles présente ainsi sa CEC spécifique allant d'environ 0,9-1,2 mequiv/100g.[18] La charge de la couche n'étant pas constante et variant d'une couche à une autre, La CEC est considérée comme une valeur moyenne. Il est à noter que lorsque plusieurs espèces cationiques sont présentes dans une solution, un processus de sélection va s'opérer entre les différentes espèces : plus un cation est présent en forte concentration dans la solution, plus il sera présent à la surface de l'argile.

Dans le cas de la montmorillonite, la littérature rapporte des valeurs comprises entre 60 et 120 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile.

Les cations échangeables de la montmorillonite se situent entre les feuillets.

En se basant sur des faits expérimentaux, d'autres localisations ont été proposées :

- Cation internes : ce sont des cations situés entre les feuillets de l'argile « cation interlamillaire », leur capacité d'échange est de l'ordre de 75-80 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile. L'hydratation interne permet d'échanger ces cations par ceux situés dans le milieu dispersif.
- Cation superficiels : ces cations localisent sur la surface des particules argileuses, leur capacité d'échange est 20%. Ils se divisent en deux types :
 - Cations localisées sur les faces (001) des particules argileuses, ils présentent la même que ceux situés entre les feuillets mais se comportent différemment.
 - Cations localisés à la périphérie des feuillets, sont responsables des phénomènes de rigidité des gels et de floculation.[7]

I.1.5.2 Aptitude au gonflement :

A l'état anhydre, les feuillets argileux sont accordés les uns aux autres, mais ils s'écartent en présence d'eau, ce qui constitue l'une des propriétés caractéristiques des montmorillonites.

[19]

L'hydratation de la montmorillonite permet les réactions entre les cations situés dans l'espace interlamellaire et les ions présents dans le milieu dispersif. Ces cations échangeables sont ceux qui attirent l'eau entre les feuillets et ainsi les molécules d'eau s'y organisent en couches moléculaires planes et écartent les feuillets (figure I-8).

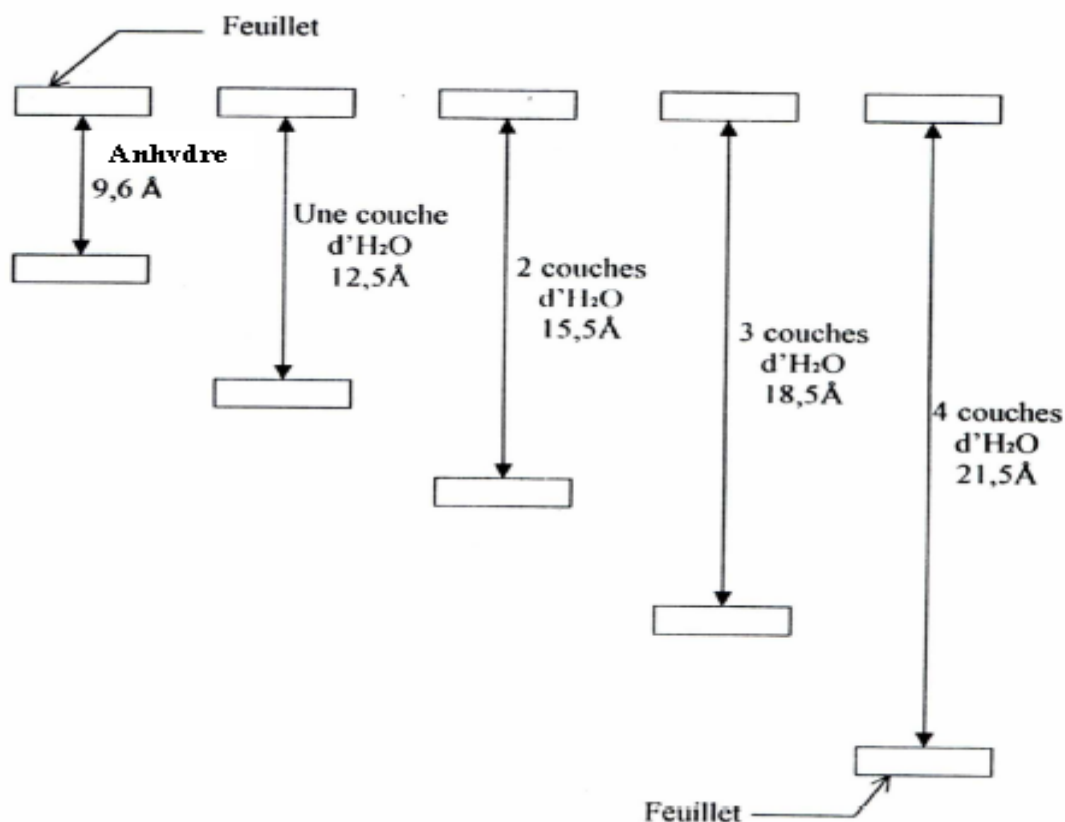


Figure I-8 : Gonflement de montmorillonite du WYONNING d'après BRADLEY et al [7]

Des études ont montré que l'intensité du gonflement dépend de la nature du cation compensateur (taille et énergie d'hydratation), de la force ionique du milieu environnant et de la quantité totale d'eau.[20,21]

En effet le gonflement continu de la montmorillonite résulte de la coexistence des forces répulsives, osmotique (dues aux fortes concentrations ionique dans l'espace interfolier) et des forces attractives entre les feuillets. Ainsi, il a été établi pour la montmorillonite que le gonflement allait dans l'ordre croissant par rapport aux cations compensateurs $Ba < La < Mg < Ca < Cs < NH_4 < Rb < K < Na < Li$. [22]

I.1.5.2 Colloïdale :

La propriété colloïdale des particules argileuses est liée à la présence des charges négatives à la surface de chaque gratin d'argile en suspension.

Dans le cas de la montmorillonite, la charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ion O^{2-} et OH^- fortement liées, autour desquels gravite un nuage d'ions positifs assurant la neutralité du système (H^+ et cation échangeable)[23]. Les grains ainsi chargés négativement sur leurs périphéries. Se repoussent et il se produit une défloculation avec formation de suspension stable. Dans le cas contraire les particules s'agglomèrent et il y a un phénomène de floculation avec formation d'une suspension instable.

Les propriétés colloïdales présentent une grande importance pour les procédés de purification des argiles. En effet, si la suspension est stable, ceci présente un avantage certain quand il s'agit d'éliminer des impuretés de densité relativement élevée telles que le quartz.[7]

I.1.6 les argiles modifiées :

Deux conditions sont considérées pour la préparation de nanocomposites polymère-argile. La première condition est l'incompatibilité du haut hydrophile des couches de silicate avec les polymères hydrophobes. La deuxième condition est le degré de pénétration du polymère dans la couche intermédiaire de silicate. Cela est dû au faible espacement basal des couches de silicate qui conduit aux interactions physiques faibles entre les phases organiques et inorganiques (Ray & Okamoto, 2003). Par conséquent, les surfaces d'argile doivent être modifiées pour rendre les silicates en couches miscibles avec une matrice polymère. Il existe plusieurs procédés courants pour modifier les argiles, tels que la réaction avec des composés de silane et l'échange d'ions avec des cations organiques (Herrera, Putaux, David et Bourgeat-Lami, 2006).[2]

I.1.6.2 Modification de l'argile par réaction au silane

La modification de la surface de l'argile par une réaction au silane a fait l'objet de nombreuses études. De la structure chimique de l'argile, des liaisons silanol sont formées du fait de la réaction des groupes hydroxyle sur les bords des plaquettes d'argile (Ogawa, Okumoto et Kuroda, 1998). Des liaisons covalentes sont formées entre la charge d'argile et la matrice polymère. Le silane est greffé à la surface externe de l'argile. Il dépend fortement de la surface accessible. Il n'y a pas de changement dans la distance entre les couches.

Il existe deux étapes de base pour le processus de greffage au silane.

- 1- La première étape est que les molécules de silane interagissent dans l'intercalaire d'argile.
- 2- La deuxième étape est la réaction de condensation qui se produit entre ces molécules de silane et la surface de l'argile (He et al, 2013).

Le titanosilicate H⁺ (formé par l'échange de protons de dérivés de titanosilicate Na⁺) produit des composés d'intercalation H⁺-titanosilicate / dodécylamine / tétraéthylorthosilicate (DDA / TEOS) dans une solution de DDA-TEOS. L'espacement basal de ces dérivés est d'environ 4,16–4,32 nm avec une taille de pores uniforme de 2,8–3,4 nm. Le DDA agit comme catalyseur basique lors de l'hydrolyse du TEOS. L'hydrolyse rapide du TEOS dans l'eau régule le flux de TEOS sortant des intercalaires et contribue à la formation de piliers fermes en silice. Les résultats prouvent que les processus d'intercalation et de silylation sont plus efficaces en raison de l'évaporation des solvants (Park, 2012). [2] (figure I-9)

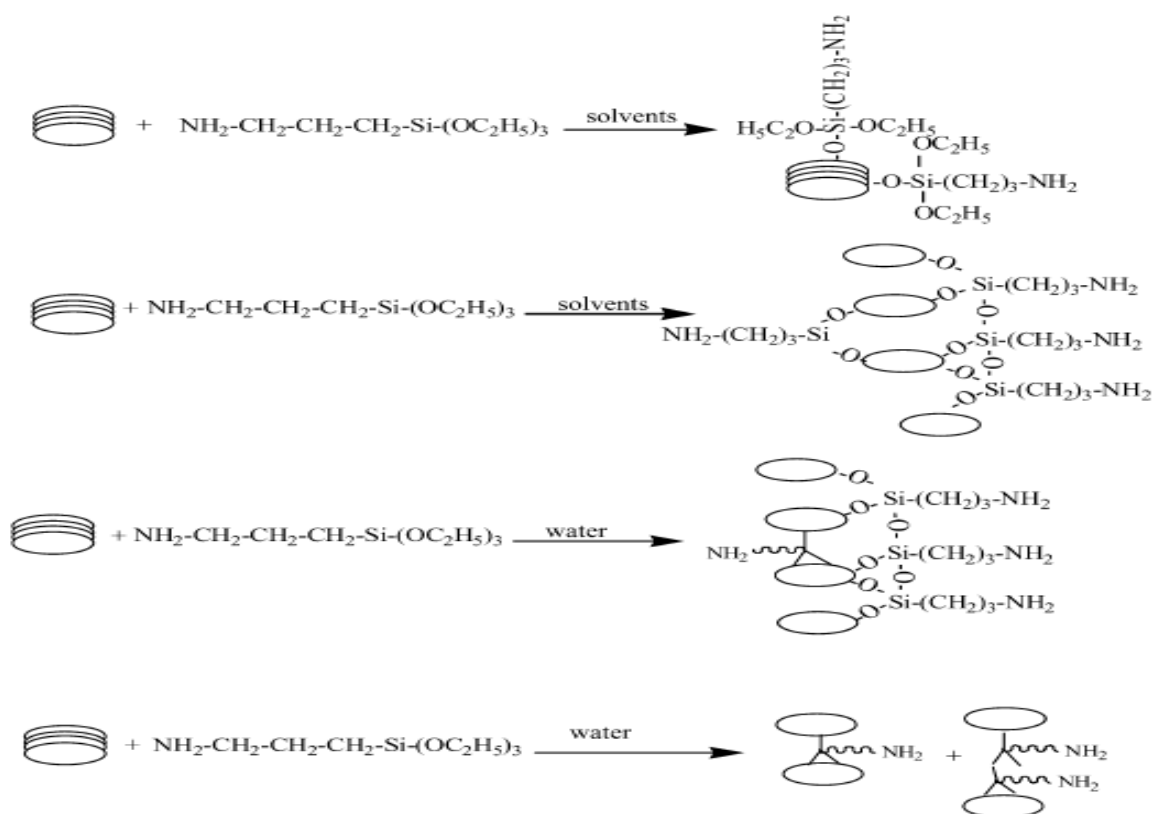


Figure I-9 :Modification de l'argile par réaction au silane

I.1.6.2 Modification de l'argile par échange d'ions avec des cations organiques

Une autre méthode simple pour modifier la surface de l'argile est la modification traditionnelle par échange de cations. Cette modification implique la substitution des cations d'argile structurels par des cations organiques. Les petites molécules cationiques peuvent remplacer les cations échangeables présents à la surface de l'argile en raison de la liaison lâche des cations à la surface de l'argile. La méthode d'échange de cations avec des ions alkylammonium permet de rendre les charges minérales hydrophobes et est efficace pour améliorer les propriétés des nanocomposites (Ahmad et al, 2009). La polarité de surface de la charge ne sera pas modifiée. La distance entre les galeries sera élargie, ce qui augmentera la probabilité de pénétration de polymères dans les galeries (Zaharri, Othamn et MohdIshak, 2013). Selon Singla, Mehta et Upadhyay (2012), le MMT a été modifié avec succès à l'aide de surfactants organiques cationiques. L'intercalation entre les tensioactifs argileux et cationiques organiques, tels que le phosphonium-MMT, contribue à augmenter l'espacement basal. Ce

MMT modifié peut-être introduit dans une matrice polymère pour former des nanocomposites, ce qui permet une dispersion plus importante. Les propriétés mécaniques et thermiques peuvent être améliorées en utilisant du MMT modifié. La structure de l'argile dépend de la taille moléculaire de l'onium organique et de son orientation dans les galeries d'argile après modification. L'échange d'ions avec les cations de sodium a montré une disposition différente des ions onium dans les galeries d'argile. Différents arrangements des ions sont possibles en raison de la densité de charge de l'argile et du tensioactif ionique. En général, plus la chaîne de surfactant est longue, plus la densité de charge de l'argile est élevée.[2](Figure I-10)

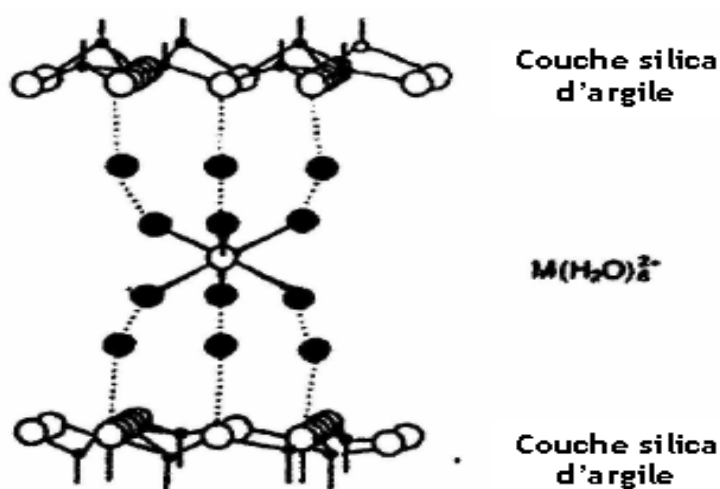


Figure I-10 :Modification de l'argile par échange d'ions avec des cations organiques [7]

I.1.7 Domaine d'application :

En raison de ses propriétés remarquables, tel que le gonflement et la capacité d'échange cationique, les argiles connaissent un vaste champ d'application :

- La purification des huiles alimentaires et industrielles.
- La fabrication des produits pharmaceutique et cosmétique.

Récemment l'argile trouve son application autant que catalyseur très efficace dans le cracking du pétrole.

Des travaux réalisés au laboratoire des chimies des polymères montrent que l'argile pouvait être le siège de réaction de polymérisation pour de nombreux monomère.[7]

I.2. Polymère conducteur

I.2.1 Généralité

Qu'ils soient d'origine naturelle ou qu'ils soient préparés synthétiquement, les polymères organiques prennent une place grandissante dans notre société. En effet, leur facilité de mise en œuvre et leur coût souvent très concurrentiel, les rend tout-à-fait intéressants industriellement. Ils sont utilisés depuis longtemps pour leurs propriétés mécaniques (comme le polyester ou le kevlar) et isolantes (comme les polyimides).

C'est beaucoup plus récemment que sont apparus des matériaux capables de conduire l'électricité. Au départ, des polymères conducteurs extrinsèques pour lesquels la conduction électronique est assurée au moyen de particules de carbone incluses dans la matrice polymère, ont été synthétisés. Mais ces matériaux présentaient une faible conductivité. Ce n'est qu'en 1977, date à laquelle Shirakawa et al. [24] effectua le dopage du polyacétylène que sont apparus les polymères conducteurs intrinsèques, dont les valeurs de conductivité à l'état dopé sont comparables à celles des métaux. Depuis lors, ces polymères conducteurs électroniques (PCE) font l'objet d'un intérêt considérable, tant au niveau fondamental que pour leurs applications potentielles. De nombreux travaux ont d'ores et déjà paru concernant le stockage de l'électricité [25], les biocapteurs [26], le blindage électromagnétique [27], l'électrochromisme [28], etc.

Les PCE sont formés d'une chaîne linéaire présentant une alternance régulière de simples et doubles liaisons, dont les orbitaux π se conjuguent pour former un super orbital. Lorsque la chaîne carbonée est constituée de cycles pontés par un hétéroatome (comme par exemple la polyaniline) ou d'hétérocycles (comme le polypyrrole ou le polythiophène), le doublet libre de l'hétéroatome sert de relai pour la délocalisation électronique.

Dans la famille des PCE, le trans-polyacétylène est un cas particulier car il présente deux formes résonantes de même énergie. Ce matériau possède un état fondamental que l'on appelle dégénéré. Mis à part ce polymère, tous les PCE classiques ont un état fondamental non-dégénéré, c'est-à-dire que ces polymères présentent des formes résonantes qui ne sont pas énergiquement équivalentes : par exemple, le cycle quinonique du polyparaphénylène voit son énergie augmenter par rapport à celle du cycle benzénique par perte d'aromaticité.

Contrairement aux semi-conducteurs, systèmes cristallins rigides, les chaînes de polymère conjugué subissent des déformations au cours du dopage. Les courbes d'énergie en fonction

de la déformation sont représentées pour le trans-polyacétylène et le polyparaphénylène dans la figure I-11.[29]

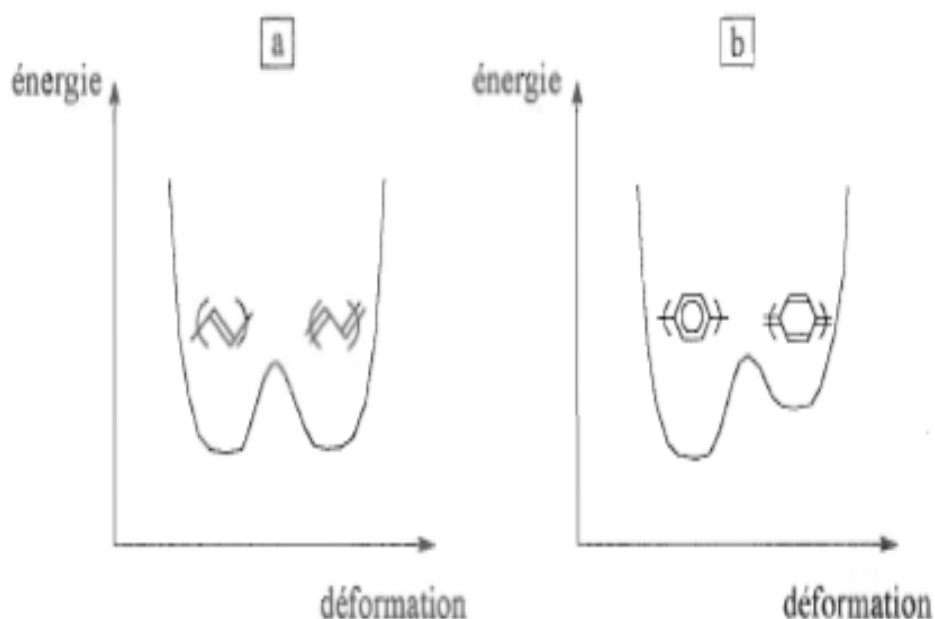


Figure I-11 : Courbes d'énergie en fonction de la déformation dans le cas du transpolyacétylène (a) et dupolyparaphénylène (b)

I.2.2 Les grandes familles des polymères conducteurs :

Le terme polymère conducteur est aujourd'hui devenu un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit remarquable ou pas. Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elles (tableau I-1). Cette conjugaison leur confère les propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semi-conducteurs.

Tableau I-1 : les grandes familles les polymères conducteurs [30]

Polymère	Conductivité (S/cm)	
	Etat réduit	Etat dopé
Polyacétylène	10^{-7}	10^5
Polyaniline	10^{-12}	500
Polypyrrole	10^{-10}	100
Polythiophène	10^{-11}	500
Poly (p-phénylène)	10^{-15}	500
Polyparaphénylène vinylène	-	-
Poly (3,4-éthylène dioxythiophène) (PEDT)	10^{-5}	200

I.2.3 Propriété des polymères conducteurs

I.2.3.1 systèmes conjugués

Le caractère conducteur ou (semi-conducteur) d'un matériau organique est dû à la présence d'un système conjugué c'est-à-dire à l'alternance des liaisons simples et doubles entre atomes de carbone le long de la chaîne. Des exemples de matériaux organiques conducteurs sont représentés sur le tableau I-1. Le plus simple et le plus connu d'entre eux étant le polyacétylène.

Le recouvrement de deux orbitales atomiques pz de deux carbones voisins, doublement liés, forme une orbitale moléculaire σ (liaison σ) (figure I-12). Les doubles liaisons (liaison π) sont responsables des rigidités polymères et limitent leur solubilité.[31]

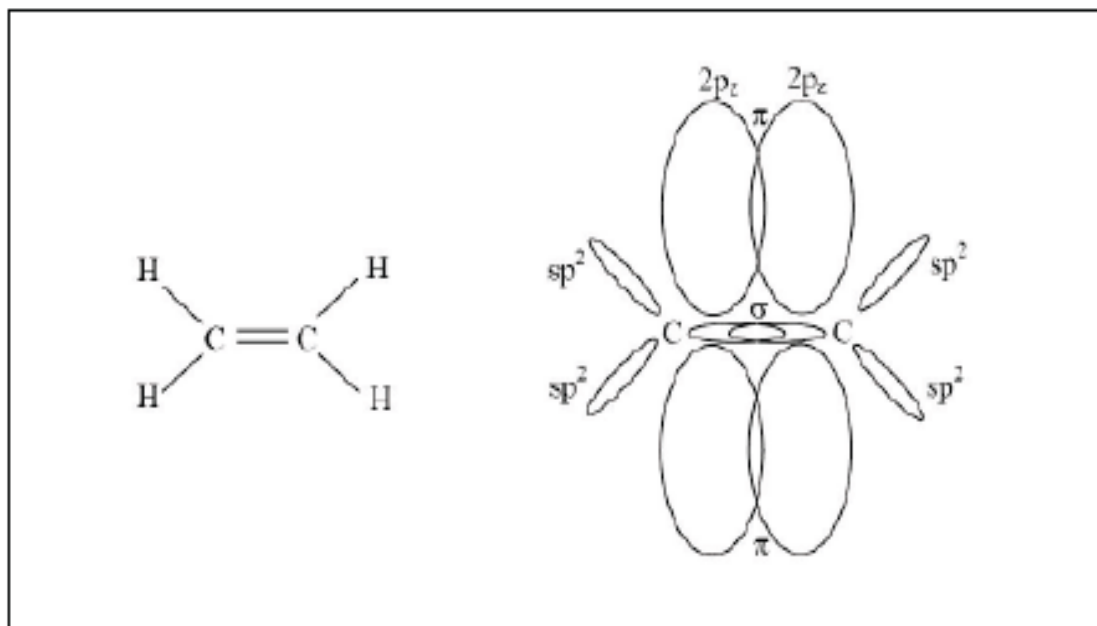


Figure I-12 : Représentation des orbital σ et π de la molécule d'éthylène.

L'électron peut passer librement d'un atome de carbone à un autre. Si les atomes voisins possèdent eux aussi une orbitale Pz, comme dans le cas du benzène, de l'anthracène ou, comme le montre la figure I-12, du thiophène, un système d'orbitales délocalisé se crée le long de la chaîne. Ce système continu d'électron est à l'origine de la conduction dans les matériaux organiques.

I.2.3.2 Structure électronique

Afin de comprendre le phénomène de conduction électronique dans ces matériaux, il est nécessaire de faire appel à la théorie des bandes.

Les polymères, dans leur état neutre, c'est-à-dire non dopé, se présentent comme des isolants avec une bande interdite de quelques électronvolts (eV). La bande interdite d'un matériau est un paramètre clef qui gouverne sa conductivité électrique. Etant donné leur similitude avec les semi-conducteurs, les chercheurs du domaine ont pris l'habitude de représenter la configuration électronique des polymères conducteurs avec des schémas de bandes.

Les électrons σ formant l'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) se trouve dans la bande de valence et l'orbitale anti liantes π^* , formant la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) composent la bande de conduction (Figure I-13). Il est clair que

contrairement aux semi-conducteurs cristallins où une périodicité existe, les polymères conducteurs sont composés de chaînes dispersées de façon aléatoire conduisant à des structures amorphes ou semi-cristallines. L'utilisation d'un schéma de bandes sous-entend ici une périodicité qui est vérifiée au moins à courte distance et en une dimension.

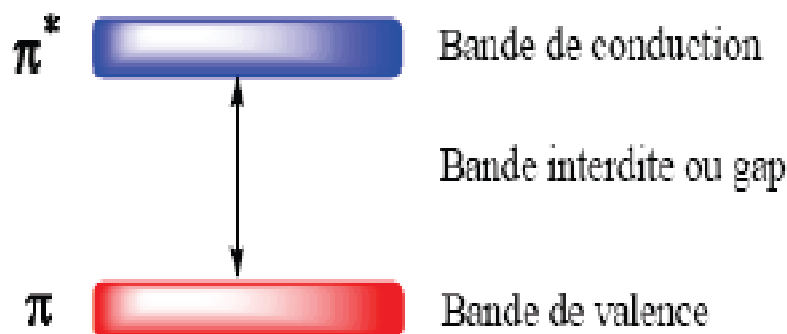


Figure I-13 : Structure de bande des polymères semi-conducteurs

L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de l'HOMO vers le bas de la LUMO est communément appelée gap du polymère. La valeur énergétique de ce gap (E_g) permet de différencier un isolant d'un conducteur :

Les polymères conducteurs ont un gap relativement large (de l'ordre de 3 eV pour le polyfluorène par exemple).

Ils sont donc naturellement isolants. Mais, comme il a été dit précédemment les orbitales π permettent le déplacement des électrons et des trous entre molécules, ce qui permet au polymère de fonctionner comme semi-conducteur. Quand $0 < E_g < 2$ eV le composé est semi-conducteur et quand $E_g < 0$, le composé est conducteur. Une valeur négative d' E_g signifie que les deux bandes se superposent comme dans le cas des métaux de transition qui sont fortement conducteurs.[32]

Les polymères π -conjugués non -dopés sont généralement des isolants car la largeur de la bande interdite est trop grande. Le dopage rend cependant ces polymères semi-conducteurs en créant des porteurs de charges.

I.2.3.3 Dopage des polymères conducteurs

Principe de dopage

Doper un polymère conjugué consiste généralement à donner (réduire) ou à extraire (oxyder) de celui-ci des électrons, on donne l'exemple du PEDOT sur la figure (I-14). Ce mécanisme entraîne la modification de la structure de la molécule (la géométrie) et par là même la modification des propriétés électroniques (la conductivité) et optique (la couleur) des polymères. Ces changements peuvent induire une augmentation de la conductivité jusqu'à 10^4 S.cm ainsi les polymères deviennent conducteurs.[33]

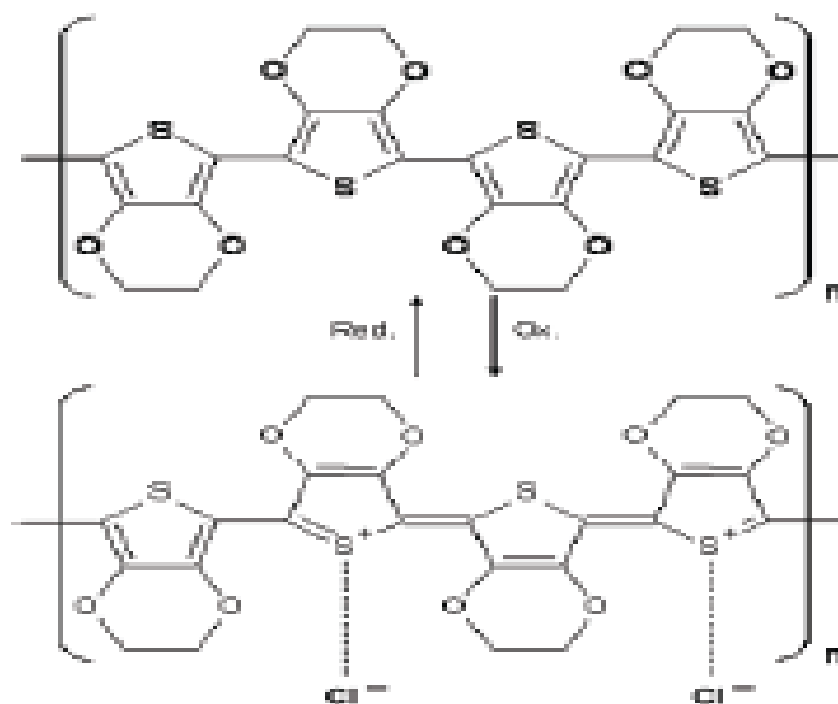


Figure I-14: PEDOT, en haut forme neutre, en bas forme oxydée (forme conductrice ; 300 S/cm) [34]

Sur la figure (I-15), on compare la conductivité des principaux polymères conducteurs à celle des matériaux inorganiques.

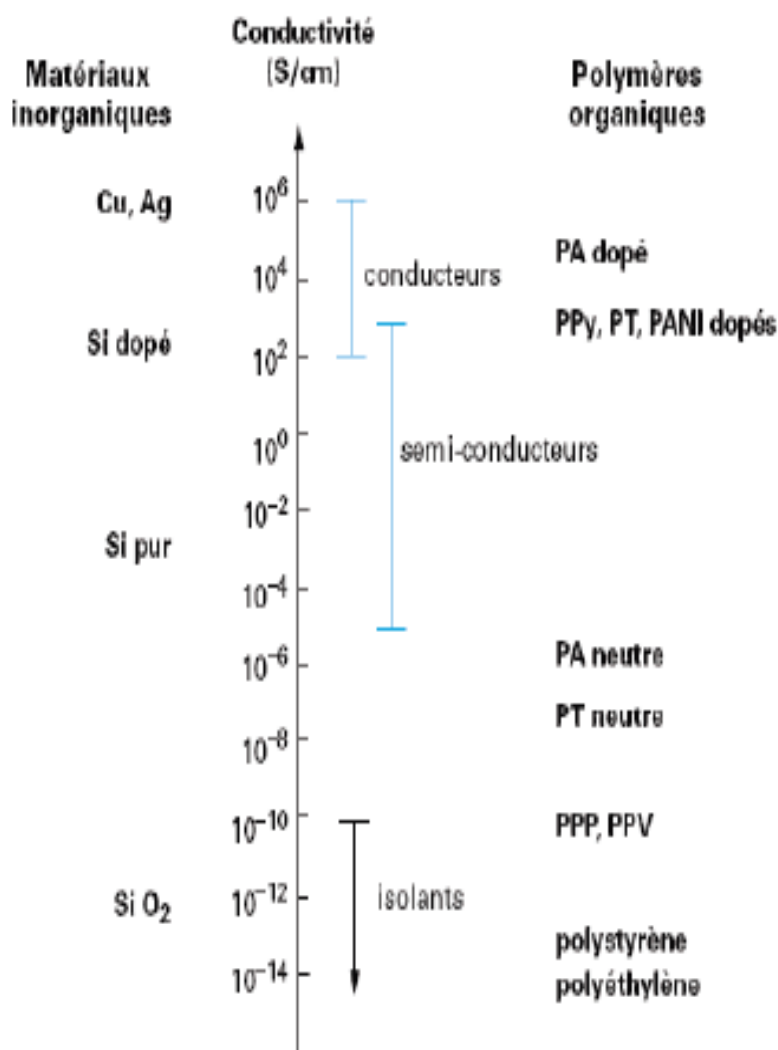


Figure I-15 : Ordre de grandeur de la conductivité des principaux Polymères conjugués à l'état neutre et dopé. [31]

- Dopage de type p

Ce type de dopage constitue une oxydation du polymère. L'application d'une charge sur la chaîne conjuguée (par dopage ou par injection via un champ électrique entre deux électrodes) ne se traduit pas nécessairement par la présence d'un électron dans la bande de conduction.

La charge déforme localement la chaîne. Pour déformer la chaîne, le plus économiquement possible, d'un point de vue énergétique, est de créer un défaut par permutation des simples et doubles liaisons (on passe donc localement d'une forme aromatique à une forme quinonique).

Le défaut issu de cette déformation est appelé polaron. Il est associé à deux niveaux énergétiques localisés dans la bande interdite. Si une seconde charge est introduite, un deuxième polaron peut naître sur un autre segment ; ou bien la charge se place sur le défaut déjà existant formant ainsi un bipolaron (figure I-16).[31]

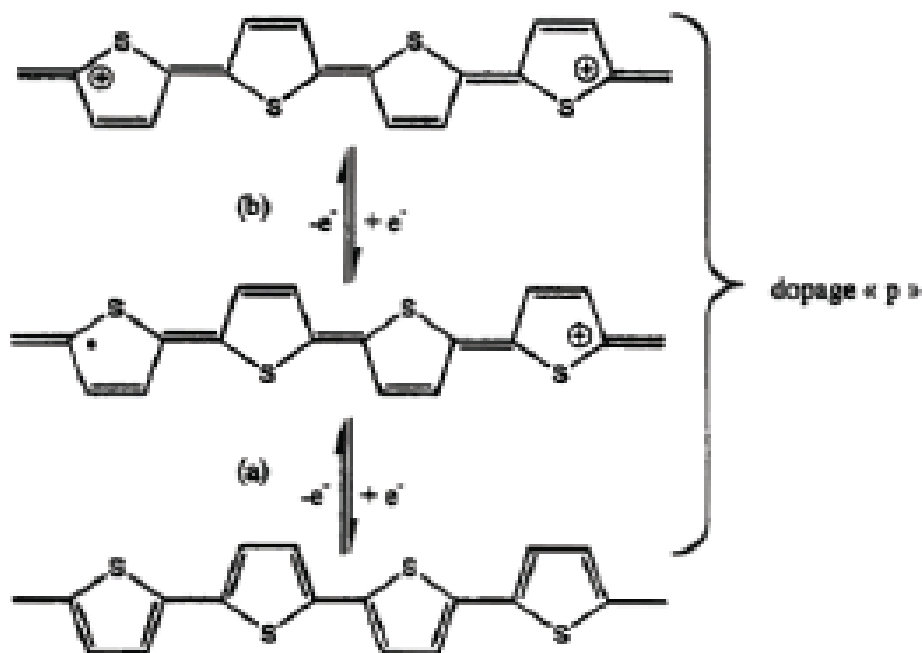


Figure I-16 : Formation (a) d'un polaron positif et (b) d'un bipolaron positif lors d'un dopage de type « p » sur la structure du polythiophène.[31]

- Dopage type n

Dans un dopage de type « n » (figure I-17), il y a formation d'un ou deux radicaux anions par unité tétramère, appelés respectivement polaron négatif et bipolaron négatif. La formation d'un polaron ou d'un bipolaron dépend du degré de dopage du matériau.

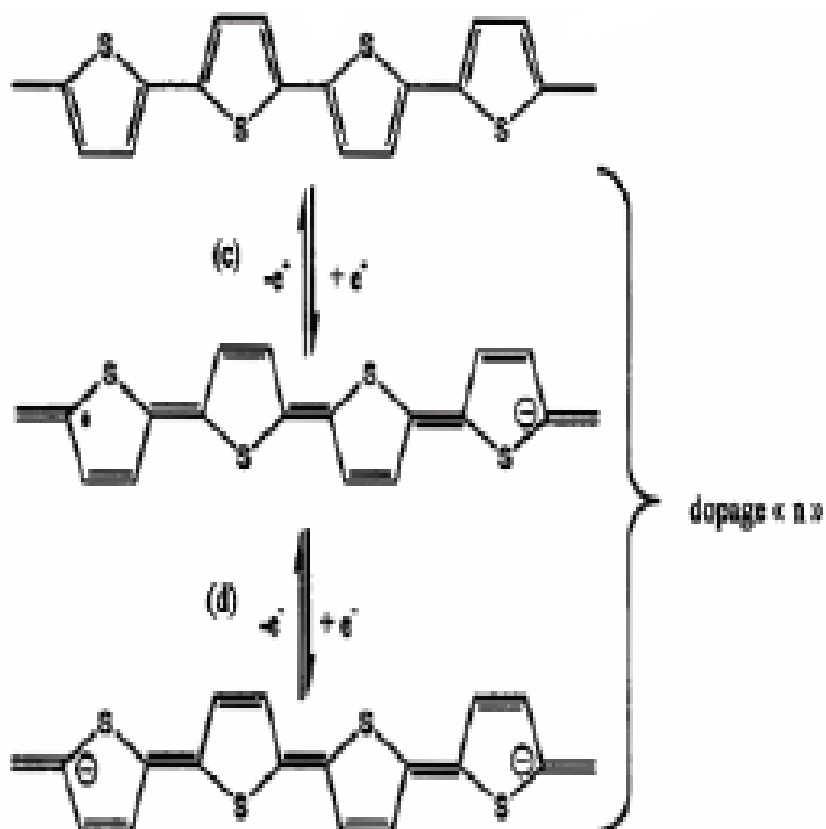


Figure I-17: Formation (c) d'un polaron négatif et (d) d'un bipolaron négatif lors d'un dopage de type « n » sur la structure du polythiophène.

I.2.3.4 Orientation des chaînes

L'obtention d'un polymère conducteur utilisable requiert de plus l'existence de plusieurs caractéristiques spécifiques. L'orientation des chaînes est nécessaire afin que soient renforcées les propriétés conductrices d'un matériau polymère, en particulier la conduction intermoléculaire (c'est-à-dire le passage du courant d'une molécule de polymère à une autre). Ceci constitue une réelle difficulté pour les polymères amorphes dont les molécules ne sont pas orientées. Pour les polymères dont les chaînes présentent une certaine cristallinité ou orientation, l'étirage mécanique permet d'atteindre le degré d'alignement recherché. De ce point de vue, les polymères cristaux liquides dont les chaînes sont très orientées devraient présenter des avantages. Lorsqu'ils sont dopés, certains polymères sont très instables. Ces matériaux agissent comme oxydants ou réducteurs vis-à-vis de nombreux composés, en particulier l'eau et l'oxygène. [35]

I.2.3.5 Transport de charges

Dans les semi-conducteurs inorganiques, les électrons de la bande de conduction se déplacent comme des électrons quasi libres à travers des états délocalisés. Le transport des charges est limité par les vibrations du réseau qui augmentent avec la température et qui provoquent la diffusion des porteurs.

Ce modèle ne peut pas être appliqué au cas des semi-conducteurs organiques pour lesquels les polarons sont localisés. Le transport de charges d'un site à un autre s'effectue en fait par effet tunnel assisté thermiquement : les porteurs se déplacent par saut (hopping) d'un état à un état voisin. Le hopping assisté thermiquement, contrairement au transport par bandes, est donc favorisé par la présence de phonons et la mobilité augmente avec la température.[31]

I.2.4 Application des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs sont étudiés et développés pour de multiples applications touchant divers domaines technologiques. Les propriétés de conductivité ont été utilisées pour réaliser des revêtements antistatiques[36], des blindages électromagnétiques[37] et des absorbants pour les ondes radars[38,39], ou bien comme matériaux conducteurs organiques sur divers substrats ou l'utilisation de métaux était irréalisable ou bien trop coûteuse.[40]

Ils ont également fait l'objet d'études dans le secteur de microélectronique. Ils peuvent se substituer aux métaux dans les problèmes de lithographie[41], et peuvent aussi remplacer les semi-conducteurs classiques dans l'élaboration de transistors[42], de diodes ou de capteurs solaires.[43]

Comme matériaux électrochimiques, ils permettent de réaliser des revêtements anticorrosion[44] et ont été étudiés pour leurs qualités de matériaux d'insertion pour des applications dans les batteries[45,46] ou les supercapacités.[47]

Plus récemment, utilisant ces propriétés électrochimique et mécanique, ils ont fait l'objet d'études comme matériaux actifs de MENS (Micro Electro Mechanical Systems).[48,49] Les polymères conducteurs peuvent également être appliqués sous forme de membranes dynamiques, c'est-à-dire de pouvoir moduler les propriétés de séparation en modifiant le taux de dopage du polymère conducteur, chimiquement ou électrochimiquement. [50] Mais l'application des polymères conducteurs la plus prometteuse semble être celle des diodes électroluminescentes.[51,52]

I.2.5 Polymérisation

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés de deux manières différents : par synthèse classique ou bien par électrochimie (électropolymérisation). La première met souvent en jeu des réactions de condensation par réaction des monomères fonctionnalisés, elle permet alors de contrôler les structures des polymères synthétisés, elle est peu coûteuse, produit des quantités considérables de polymère conducteur et permet d'éliminer les sels des métaux en fin de réaction.

I.2.5.1 Polymérisation par voie électrochimique

Le passage du courant dans une solution provoque la perte d'électron à l'anode, ou les composés sont oxydés, et le gain d'électron à la cathode, ou ils sont réduits.

Lorsqu'un polymère se forme durant tel processus, on parle de polymérisation électrochimique. Le polypyrrole est ainsi obtenu par la polymérisation électrochimique (I-18) du pyrrole dans un solvant tel que l'acétonitrile, le tétrahydrofurane ou le carbonate de propylène. [53]

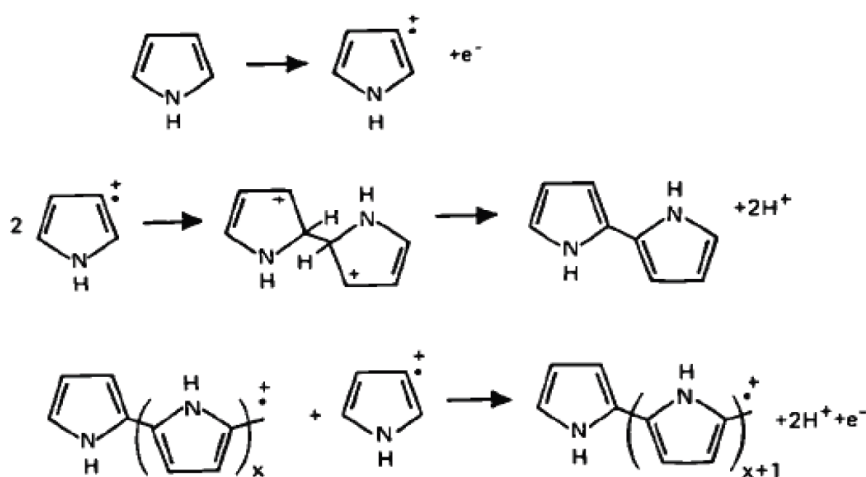


Figure I-18 : Mécanisme de la synthèse du polypyrrole par voie électrochimique.

Les inconvénients que présente cette polymérisation sont :

- Une quantité du polymère minime ;
- Technique coûteuse.

Mais la particularité de ce processus est qu'il permet la synthèse de films de polymère conducteur bien spécifique, qui ne peuvent pas être synthétisés par d'autres voies. Cette voie de synthèse possède, en outre, un avantage, elle est très simple à mettre au point, les polymères sont directement synthétisés sur l'électrode « in situ ». C'est la raison pour laquelle énormément de polymères sont étudiés, via cette méthode de synthèse. La morphologie et les propriétés des polymères formés sont contrôlées par le courant.

I.2.5.2 Polymérisation par voie chimique

Les réactions de polymérisation par voie chimique se divisent en deux catégories : la polymérisation par addition et celle par condensation. Hormis le cas du polyacétylène, la majeure partie des polymères conducteurs est synthétisée par condensation, c'est-à-dire que la polymérisation s'accompagne du départ d'une molécule de faible poids moléculaire. La polymérisation par voie oxydante est la plus utilisée, car elle permet à la fois d'initier la polymérisation et de doper le polymère. [12]

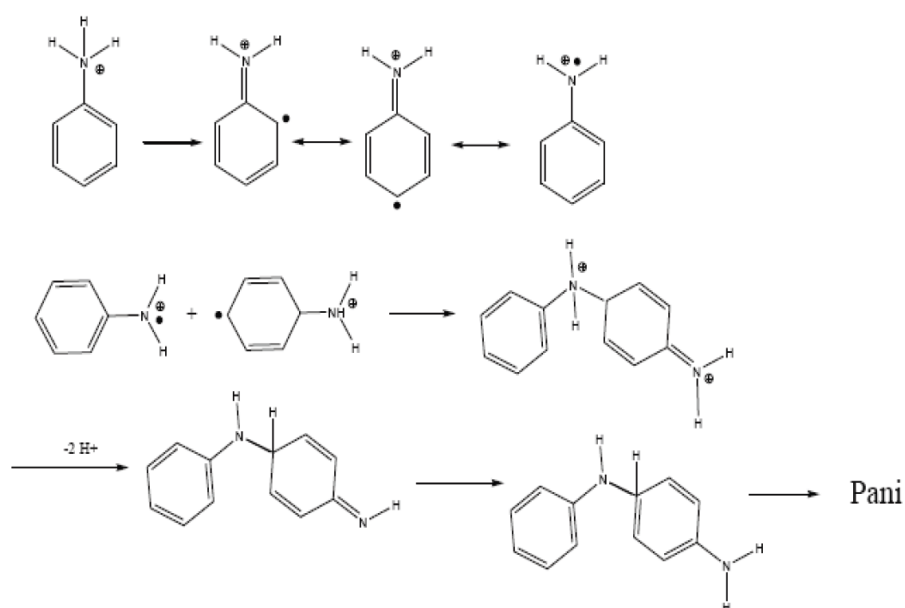


Figure I-19 : Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline

I.3 Les nanocomposites

I.3.1 Généralité

Au cours de la dernière décennie, les nanocomposites sont devenus une nouvelle classe des matériaux qui contournent les performances des matériaux composites classiques en accédant à des nouvelles propriétés et exploiter une synergie unique entre les matériaux. Cela se produit uniquement lorsque l'échelle de longueur de la morphologie et les effets fondamentaux associés à une propriété coïncident sur le nanométrique. En effet, l'échelle nanométrique peut conduire à des nouveaux phénomènes, offrant des opportunités pour des nouvelles applications des matériaux multifonctionnels. La zone en croissance rapide de la nano-ingénierie matériaux vont développer de nombreuses perspectives pour les plastiques et composites dictés par l'application finale des nanocomposites polymères.

Les nanocomposites polymères ont été mis au point à la fin des années 1980 dans le cadre des recherches commerciales organisations et laboratoires académiques. Le terme « nanocomposite » a été utilisé pour la première fois en 1984 par Roy et Komarneni pour souligner le fait que le produit polymère consistant en deux phases ou plus chacune dans la plage de taille nanométrique. Depuis lors, le terme « Nanocomposite » a été universellement accepté pour décrire une très grande famille de matériaux impliquant des structures dans la gamme de taille nanométrique (par exemple, 1-100 nm), où les propriétés sont intéressantes en raison de la taille des structures, et sont généralement différentes à partir de ceux de la matrice en vrac.

La première entreprise à commercialiser des polymères /nanocomposites en silicate en couches était Toyota, qui utilisait des pièces nanocomposites dans la production de leurs nouveaux modèles de voitures. Par la suite, plusieurs autres entreprises ont également commencé à étudier les nanocomposites, qui sont expliqués dans une expansion spectaculaire de la recherche et les intérêts commerciaux de cette nouvelle classe de matériaux dans les grands champs des applications. Cependant, la plupart des intérêts commerciaux dans les nanocomposites ont été concentrés sur les polymères thermoplastiques et les nanocomposites thermodurcis sont encore moins étudiés.

Les nanocomposites polymères sont définis comme un mélange en interaction des deux phases - un polymère matrice et une phase solide - qui est dans la gamme de taille nanométrique à au moins une dimension. Différentes approches pour la création des nanocomposites polymères produisant différentes forces d'interaction d'interface peuvent être

trouvées dans la littérature. Un réusé L'approche est la polymérisation in situ d'alcoxydes métalliques dans des matériaux organiques via le sol-gel. Processus. Une autre approche impliquant des matériaux inorganiques qui peuvent être cassés dans leurs blocs de construction nanométriques est proposée en tant qu'alternative supérieure pour la préparation des composites hybrides organiques-inorganiques nanostructures. Récemment, Cette approche a été largement utilisée pour la préparation des polymères / argiles intercalés et exfoliés. Les nanocomposites, qui ont été synthétisés par intercalation directe de polymère fondu ou en solution, ainsi que la polymérisation intercalative in situ de monomères dans l'argile galleries.[55]

I.3.2 Différents type de Composite Argile/Polymère :

Depuis une vingtaine d'année, des nanocomposites polymère/argile connaissent un fort développement suite aux recherches menées par Okada et Al.[56] Cette équipe de recherche du laboratoire Toyota a montré pour la première fois l'intérêt de disperser la montmorillonite dans le polymère, en présence des améliorations par rapport à la matrice vierge, et ce pour un faible taux d'incorporation de ces charges. Depuis les études se sont multipliées avec des matrices aussi bien thermoplastiques que thermodurcissable. L'utilisation de la montmorillonite pour valoriser ces polymères se fait de plus en plus courante.

On distingue trois types de nanocomposites obtenue par des argiles dans une matrice de polymère dépendant de la nature des constituants utilisés. Y compris la matrice, les cations inorganiques et l'argile.

I.3.2.1 Microcomposite :

Le polymère n'est pas intercalé entre les couches de silice. Les phases sont séparées et on retrouve les propriétés des Microcomposite.

I.3.2.2 nanocomposites intercalé :

Une ou parfois plusieurs chaînes du polymère sont intercalées entre les couches de silice. Le résultat est structuré relativement ordonné avec une alternance de couche polymères et inorganique.

I.3.2.3 nanocomposites exfolié :

Ce sont des structures délaminées ou les couches de silice sont complètement et uniformément réparties dans la matrice du polymère. La déamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques.[31]

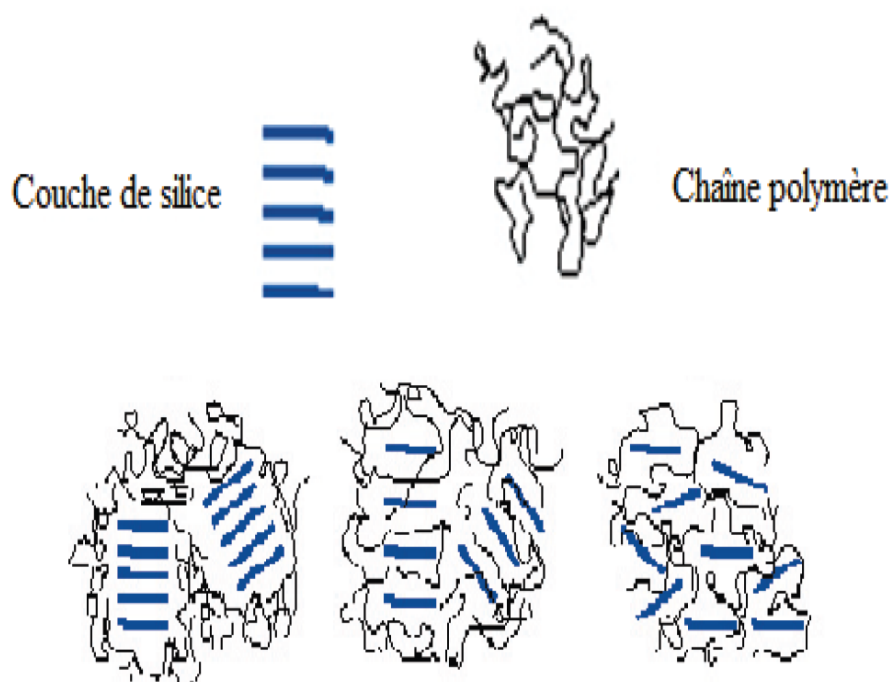


Figure I-20 : Microcomposite, nanocomposites intercalé et nanocomposites exfolie.

La structure des nanocomposites peut être déterminée par différentes méthodes d'analyse telles que la diffraction des rayons X, qui permet d'identifier la nature des structures intercalées, la microscopie électronique à transmission, qui utilisée pour la structure exfoliée, dont les domaines sont trop réduits et dispersés pour être détectés par les rayons X, la RMN peut être également utilisée pour caractériser quantitativement la dispersion d'argile dans la matrice polymère.[57]

I.3.3 Classification des nanocomposites :

Le terme nanocomposite est défini de nombreuses manières. Cependant, une caractéristique reste commune :

- Taille nanométrique ;
- Un ou plusieurs renfort(s) ;

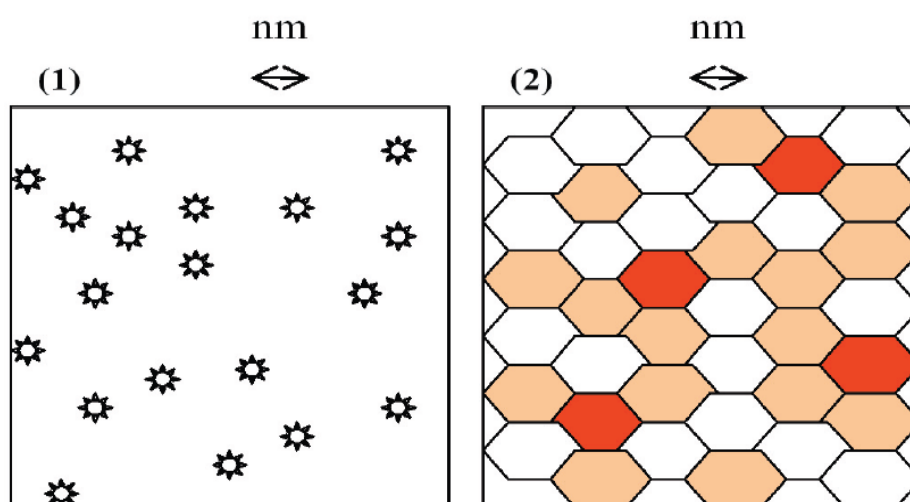


Figure I-21 : Définition morphologique de nanocomposites (1) composite à renfort de dimension inférieure ou égale au nanomètre. (2) matériaux résultant de mélanges multiphasique, avec une répartition en tailles caractéristique, voisine de la centaine de nanomètre

I.3.3.1 Classification des nanocomposites selon la matrice :

Classiquement les nanocomposites sont classés suivant la nature de la matrice et l'ordre croissant de la température d'utilisation.

a- Composites à matrice polymères :

Suite à leurs importances commerciales ce sont les plus développés aussi par rapport à la maîtrise de technologie de fabrication (cout et savoir-faire).

Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de température ne dépassant pas 200 à 300 degrés.

b- Composites à matrice métallique

Dénominée MMCs (*metal matrix composite*) développée grâce à la maîtrise de processus de fabrication (facile, cout faible).

Un domaine de température allant, jusqu'à 600 degrés dont certains procédés de fabrication, s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures.

c- Composites à matrice céramique

Pour des applications à plus haute température (1000 degrés) comme les oxydes, les carbures ou les nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à la rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques.

I.3.3.2 Classification des nanocomposites selon type de renforts ou charges :

Les renforts ont au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie Figure (I-22)

a- Les nanoparticules :

Les premières nanoparticules ont été utilisées il y a plus de cent ans. Les améliorations et nouvelles méthodes visent à obtenir un meilleur contrôle de la taille, de la morphologie et des propriétés de surface.

b- Les nanotubes et nanofibres :

Ont un diamètre inférieur à 100nm et un rapport longueur /diamètre d'un moins 100. Une avancée plus récente est venue des nanotubes de carbone avec leurs exceptionnelles propriétés mécaniques et électriques. Ils peuvent être utilisés avec une grande variété de matrice polymère (polyamide, polyester, polycarbonate, polystyrène...). la dispersion des nanotubes dans le polymère.

c- Plaques /lamelles/feuillets :

Ce sont des matériaux constitués de couche d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et avec un rapport de forme, dans les deux autres dimensions, d'au moins 25. Parmi ce type de matériaux, les argiles sont peut-être les plus connues, elles sont naturelles donc facile à extraire. Leur structure a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années.[58]

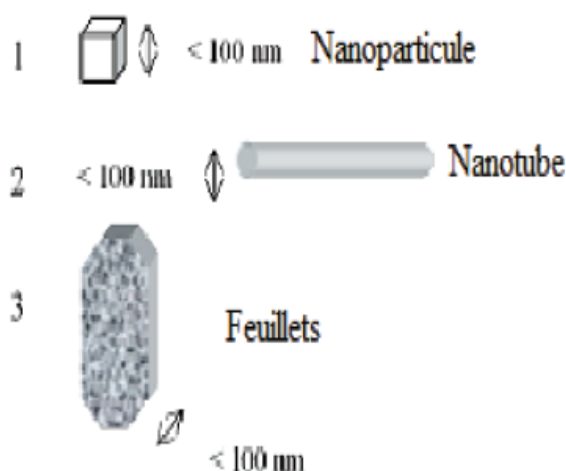


Figure I-22 : Géométrie des différents types de renfort.

I.3.4 Propriétés des nanocomposites :

I.3.4.1 Propriétés thermiques et propriétés barrière :

a. Stabilité thermique :

L'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites à matrice polymère a été mise en évidence par les premiers travaux de Blumstein[59] en 1965 dans le cas d'un système PMMA-montmorillonite intercalée (10 % en masse).

En règle générale, l'incorporation de l'argile dans la matrice polymère a pour effet d'améliorer la stabilité thermique du nanocomposite, en agissant comme isolant et comme barrière au transport de masse des produits volatils générés lors de la décomposition. L'argile permet la formation de charbon après décomposition thermique.

Vyazovkin et coll[60] ont étudié la dégradation thermique d'un nanocomposite PS par rapport à celle du polymère vierge sous azote et air. Dans les deux cas, la température de décomposition du nanocomposite a augmenté de 30-40 °C. Les auteurs ont également observé que le polymère vierge se dégrade sans former de résidus et ce, à l'inverse du nanocomposite. Les travaux décrits dans la littérature montrent que plusieurs facteurs ont une influence sur la stabilité thermique des nanocomposites. Nous en citerons :

- Les méthodes de préparation.
- L'état de dispersion : La comparaison du comportement thermique par analyse thermogravimétrique de nanocomposites polyimides aliphatiques[61] avec les microcomposites correspondants (systèmes immiscibles à l'échelle micronique) n'indique aucune amélioration de la stabilité thermique.
- La morphologie du nanocomposite intercalée, exfoliée ou partiellement exfoliée.
- La concentration de l'argile dans le composite : Doh et Cho[62] ont mesuré par ATG sous atmosphère d'azote le début de la décomposition thermique de nanocomposites intercalés à base de PS produit par polymérisation in situ de styrène dans diverses montmorillonites organo-modifiées. Les températures de début de décomposition des nanocomposites mesurées lors l'augmentation de la teneur en charge (argile) augmentent sensiblement pour de très faible teneur en charge puis se stabilisent.

Le seuil est atteint pour un taux de charge de 0,3% en poids pour un composite intercalé obtenu à partir d'une argile organique modifiée avec un cation diméthylbenzyl octadécyl ammonium et le polystyrène (PS). En revanche, la Namontmorillonite ne modifie pas beaucoup le début de la décomposition de la matrice PS.

- La nature du polymère : ce paramètre est étroitement lié au mécanisme de dégradation thermique qui peut être très différent d'un polymère à un autre. Par exemple, alors que la stabilité thermique de nanocomposites polyamides exfoliés sous azote n'est augmenté que de près de 25°C (à 50% de perte de masse), celle des nanocomposites PDMS exfoliés est augmentée de près de 140°C.[63]
- La nature du tensioactif utilisé pour la modification de l'argile : Xiong et al[64] ont étudié la stabilité thermique de PU et de nanocomposites correspondants préparés en utilisant MMT modifiée soit par un sel d'ammonium quaternaire d'alkyle (C16-TEM) ou par un agent modificateur aromatique (MO-TEM). Les courbes ATG indiquent une amélioration de la stabilité thermique pour les nanocomposites. En comparant le sel d'ammonium quaternaire alkyle et l'agent modifiant de type amine aromatique, les auteurs ont trouvé que la température de début de dégradation du PU/C16-MMT à 316,3°C, est inférieure à celle de la PU / MO-MMT (331,6°C). La principale raison est que la chaîne aromatique du modificateur a une stabilité thermique plus élevée que la chaîne alkyle du modificateur en C16-MMT. De plus, l'amine aromatique peut réagir avec la matrice de pré-polyuréthane utilisée et renforcer l'interaction entre les phases organiques et inorganiques
- Les conditions expérimentales de la dégradation du matériau et ce, du fait de son impact sur le mécanisme et l'historique de la dégradation. A titre d'exemple, l'étude de la stabilité thermique des nanocomposites PVA partiellement intercalés – exfoliés par ATG sous hélium (thermodégradation) et sous flux d'air (dégradationthermoxydante)[65] a montré qu'ils se dégradent en deux étapes consécutives. La première, identique pour les deux dégradations oxydative et non oxydative, consiste en la perte de l'acide acétique et a lieu entre 350 et 400°C. La deuxième étape consiste en la dégradation thermique du squelette insaturé ainsi obtenu soit par scission radicalaire (voie non-oxydante), soit par combustion thermique (voie oxydante). Alors que, sous hélium, le nanocomposite ne subit qu'une très légère perte de stabilité thermique (4°C), une augmentation importante de plus de 40°C au maximum des courbes DTG est mesurée dans l'air.

b. Propriété de retard au feu :

De nombreux programmes de recherche ont été initiés [66] sur l'amélioration de la résistance au feu des matrices de polymères à renfort de feuillets de silicates. En effet, la réduction de l'inflammabilité [67,68] un paramètre clé dans l'application des polymères techniques et de commodités dans de nombreuses applications, plus particulièrement dans le domaine du bâtiment. Une revue pertinente dans le domaine a été publiée par Gilman. [69]

Le cône calorimètre est la méthode la plus efficace pour déterminer les propriétés au feu. Les paramètres mesurés sont le taux de chaleur libérée (HRR), la chaleur de combustion, la production de monoxyde de carbone et de fumée. [70]

Ainsi, il a été démontré une réduction de près de 63% du pic de HRR pour un nanocomposite exfolié Nylon-6 (5% poids MMT) par rapport au polymère correspondant. Des études similaires ont été conduites sur d'autres nanocomposites tels que à base de nylon-12 exfolié (2% poids organoargile), poly (méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de dodecyle) [71], PS intercalé (3 poids %) ou PP intercalé (2 poids %). Une diminution significative du pic de HRR est observée alors que la chaleur de combustion, les rendements en monoxyde de carbone et de fumée (paramètres importants inflammabilité) ne sont pas diminués. Ces données tendent à démontrer que l'amélioration de l'effet retardateur de flamme ne se produit pas par un procédé en phase gazeuse, mais plutôt par une modification du procédé de combustion dans la phase condensée. [72] L'effet retardateur de flamme de nanocomposites résulte principalement de la formation de couches de charbon obtenues par l'effondrement des structures exfoliées et / ou intercalées. Cette structure silicate multicouche peut agir comme un excellent isolant et une barrière de transport de masse. [73] Quelle que soit la nature de la matrice (thermoplastique ou thermodurcissable) et quelle que soit la structure du nanocomposite (exfolié ou intercalé), le même espacement entre les couches (13Å) a été trouvé pour les résidus obtenus ce qui implique la formation d'un résidu de même nature par combustion.

Le nanocomposite Nylon-6 contenant 2 poids. % de nanoargile a également été utilisé comme additif pour remplacer le pentaérythritol dans une formulation ignifuge intumescence utilisant le polyphosphate d'ammonium, (PPA) afin d'éviter l'exsudation et la solubilité dans l'eau. [74,75]

c. Propriété barrière [76]

En général, les polymères nanocomposites sont caractérisés par de très fortes améliorations de leurs propriétés barrière (réduction de l'absorption de l'humidité et de la perméabilité à l'eau et au gaz). Cette propriété est d'un grand intérêt pour l'industrie de l'emballage.

L'ajout de taux de charges faibles en argile à des polymères allant des résines époxydes, des mastiques (comme les siloxanes), des polymères semi-perméables (par exemple polyurées) aux polymères très hydrophiles (par exemple PVA) permet une amélioration jusqu'à un ordre de grandeur par rapport aux polymères vierges.[77]

L'amélioration spectaculaire des propriétés barrière peut être expliquée par le concept de chemins tortueux. Autrement dit, lorsque des nanoparticules imperméables sont incorporées dans un polymère, les molécules qui imprègnent sont forcées à se tortiller autour d'une voie sinueuse comme représenté sur la figure I-23.[78-80]

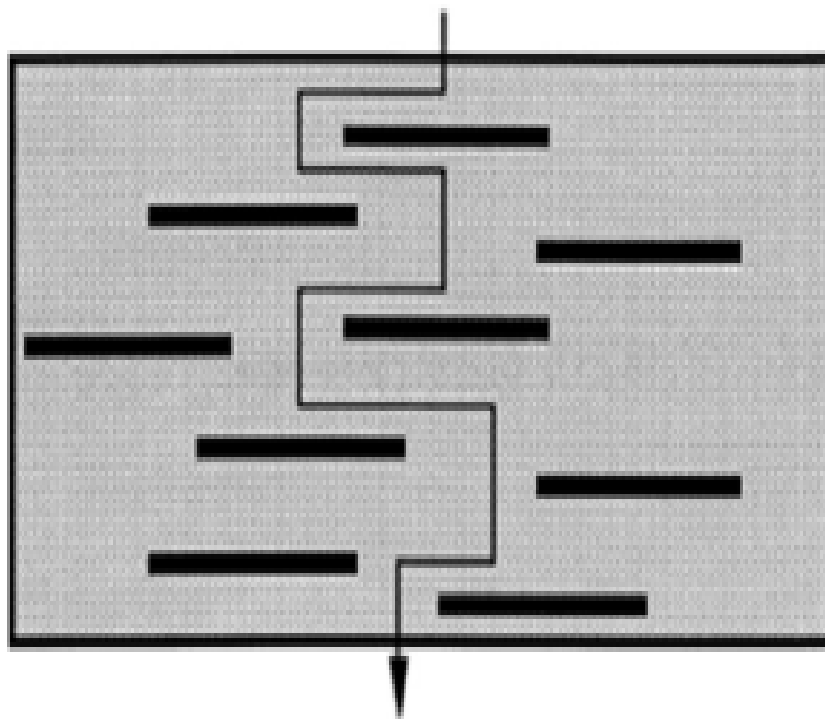


Figure I-23 : Modèle proposé pour le chemin tortueux de diffusion en zigzag dans un nanocomposite polymère-argile exfolié lorsqu'il est utilisé en tant que barrière contre les gaz [81]

Le rapport de la perméabilité du nanocomposite P_c à la perméabilité de la matrice pure P_m diminue de manière importante dès que le taux de charge augmente, pour des valeurs relativement faibles, inférieures à 2 % en masse.[70]

I.3.4.2 Propriétés mécaniques :

Une des caractéristiques des mélanges polymères-argiles est de présenter un bon compromis entre les propriétés mécaniques et la ténacité. L'augmentation des propriétés mécaniques des nanocomposites a attiré l'attention de nombreux chercheurs sur cette nouvelle classe de matériaux.[82] Le premier mécanisme qui a été mis en avant pour expliquer l'action de renforcement des phyllosilicates est aussi valable pour des renforts conventionnels, tels que des fibres (figure I-24). Les renforts constituent des charges rigides naturellement résistantes à la déformation en raison de leur fort module. Par conséquent, lorsqu'une matrice relativement plus souple telle qu'un polymère est renforcée par de telles charges, elle devient très résistante mécaniquement et ce du fait qu'une partie importante de la charge appliquée sera portée par le renfort, en supposant, que la liaison entre les deux phases et que la surface de la charge en contact avec le polymère soient suffisantes.[83] Les couches de silicates, ayant une surface spécifique très élevée (de l'ordre de $800\text{m}^2/\text{g}$) donnent des améliorations spectaculaires du module, même lorsqu'elles sont présentes en très petites quantités dans un polymère.

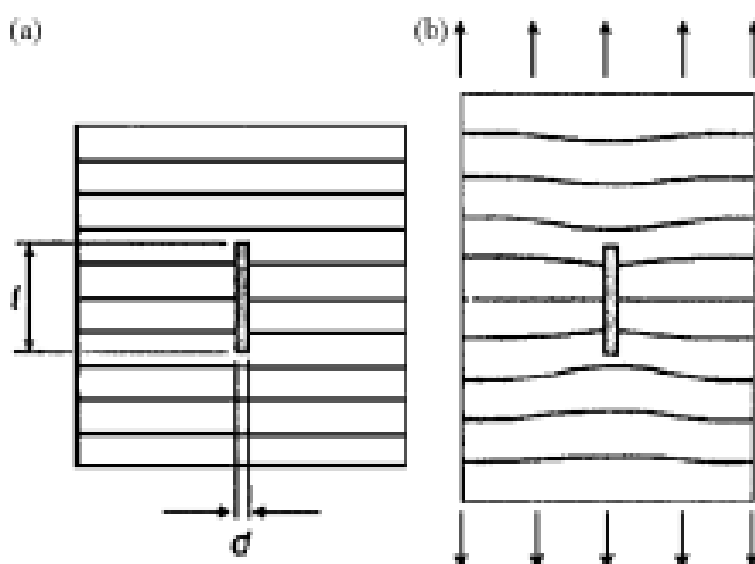


Figure I-24 : Mécanisme de renfort en matériaux composites. [76]

Cette explication a été toutefois remise en cause par certains auteurs pensant qu'une telle amélioration du module à des concentrations extrêmement faibles d'argile (soit 2-5 poids %) ne peut être attribuée simplement à la mise en place de couches de charges minérales de module plus élevé.[84] Une approche théorique propose un modèle où une couche de polymère est « modifiée » sur la surface de la charge qui possède ainsi un module beaucoup plus élevée que celui du polymère seul. Ce polymère « modifié » peut être considéré comme une région de la matrice polymère qui est physisorbée sur la surface du silicate, et sera donc rigidifiée par son affinité et son adhésion à la surface de la charge.

L'argile ayant des rapports de forme élevés, la zone de surface exposée au polymère est importante. Par conséquent, les augmentations significatives des modules avec des contenus de renforts aussi faibles ne sont pas surprenantes.[76]

I.3.4.3 Elasticité :

L'ajout d'une argile organiquement modifiée dans un polymère donne lieu à une amélioration significative du module de Young de la matrice. Par exemple, Gorassi[85] a rapporté une augmentation de 216 à 390 MPa pour des nanocomposites PCL contenant 10% poids de MMT modifié par un ammonium. Une autre étude décrit une augmentation du module de Young de 120 à 445 MPa lors de l'addition de 8% poids d'argile modifiée par un ammonium dans le PCL.[86] Le même comportement a été noté dans le cas de nanocomposites de nylon-6 obtenus par polymérisation par ouverture du cycle de ϵ -caprolactame et ce, quelle que soit la méthode de préparation.[87]

Il a été démontré que l'augmentation du module est plus importante pour des nanocomposites exfoliés. Ainsi, pour des nanocomposites intercalés à base de PMMA[88] ou PS [89] obtenus par polymérisation en émulsion, l'augmentation du module de Young est relativement faible, allant de 1,21 à 1,30 GPa pour le PMMA pur et le PMMA contenant 11,3 % poids de montmorillonite intercalée, respectivement. Ceci reflète l'inefficacité des structures intercalaires pour améliorer la rigidité des nanocomposites ainsi obtenus.

I.3.4.4 Contrainte à la rupture :

Pour les nanocomposites thermoplastiques (intercalés ou exfoliés), la contrainte à la rupture, qui exprime la résistance à la rupture que la matière peut supporter, avant sa rupture, peut varier fortement en fonction de la nature des interactions entre la matrice et le renfort. Les polymères chargés comme le nanocomposite exfolié nylon-6 préparé par différentes méthodes [90,91] ou les nanocomposites intercalés à base de PMMA [88] présentent une augmentation de la contrainte à la rupture, qui est en général expliquée par la présence de (PMMA) polaire et même d'interactions ioniques (nylon-6 greffé sur les couches) entre le polymère et les couches de silicate. Cette augmentation semble être beaucoup plus prononcée dans le cas du nylon-6, qui possède une structure exfoliée et des liaisons ioniques avec les couches de silicate. En ce qui concerne les nanocomposites à base de polypropylène, [92] aucune ou seulement une très légère amélioration de la contrainte de traction a été mesurée. Ce comportement peut s'expliquer en partie par le manque d'adhésion interfaciale entre PP apolaire et les silicates polaires. [75]

I.3.4.5 Allongement à la rupture :

L'effet des nanocomposites sur l'allongement à la rupture n'a pas été beaucoup étudié. Pour des nanocomposites intercalés de thermoplastiques tels que PMMA [88] et PS [93] ou des nanocomposites exfoliés-intercalés de PP, il a été noté que l'allongement à la rupture est réduit. Dans ce dernier cas, la baisse est très importante, passant de 150 à 105% pour une matrice PP pure et un microcomposite non intercalé contenant 6,9% en poids d'argile, respectivement.

Curieusement, une telle perte en allongement à la rupture ne se produit pas pour un élastomère époxy [94] ou des matrices de polyuréthane polyol. [95] Au contraire, l'addition d'une nanoargile dans des matrices réticulées provoque une augmentation de l'allongement à la rupture.

I.3.4.6 Propriétés rhéologiques :

Il est important de comprendre la rhéologie des polymères après l'addition de nanocharge car ce paramètre régit la transformabilité du nanocomposite. Il est généralement établi que la viscosité des nanocomposites à faible taux de cisaillement augmente avec la concentration en charge. [96] Très souvent, un comportement proche de celui du solide est observé, ce qui est attribué au bourrage physique ou à la percolation des couches de silicate réparties de façon

aléatoire en raison de leur anisotropie.[97] Pour des taux de cisaillement élevés, un comportement d'amincissement par cisaillement est observé.[96] Il a été suggéré que ceci est le résultat de l'alignement des couches de silicate dans la direction du flux à taux de cisaillement élevé.

Dazhu et al[98] ont étudié en détail les propriétés rhéologiques des nanocomposites PS-Argile préparés avec des argiles modifiées organiquement. Il a été noté que plus la quantité d'argile augmentait plus l'indice d'écoulement diminuait.[82]

I.3.5 Procède d'élaboration composite polymère/nanoparticule :

L'intercalation du polymère entre les galeries des couches de silicates, s'est avérée être une approche efficace pour la synthèse des nanocomposites. Les méthodes de préparation sont divisées en trois grands groupes selon les matières premières et les techniques de transformation.

I.3.5.1 Intercalation de polymère et de pré-polymère en solution :

Cette méthode est basée sur un système solvant dans lequel le polymère ou le pré-polymère est soluble et les couches de silicates sont gonflées. Les couches silicate sont d'abord dispersées et gonflées dans un solvant, comme l'eau, le chloroforme ou le toluène. Lorsque les solutions du polymère et des couches silicate sont mélangées, les chaînes de polymères s'intercalent dans l'espace interlamellaire des silicates. Après la disparition du solvant, la structure reste intercalée.

La thermodynamique impliquée dans cette méthode est décrite ci-dessous. Pour l'ensemble du processus, dans lequel le polymère est échangé avec le solvant précédemment intercalé dans les galeries, une variation négative de l'énergie libre de Gibbs est exigée. La force responsable de l'intercalation entre les couches silicates à partir de la solution est l'entropie gagnée par la désorption des molécules du solvant, qui compense la diminution de l'entropie des chaînes confinées et intercalées [99]. En utilisant cette méthode, l'intercalation ne se produit que pour certaines paires polymères/solvant. Cette méthode est bonne pour l'intercalation des polymères un peu polaires ou apolaires, et facilite la production de films minces de polymère avec des couches d'argiles intercalé et orientées.

Toutefois, du point de vue industriel, cette méthode implique l'utilisation abondante des solvants organiques, ce qui est défavorable pour l'environnement.

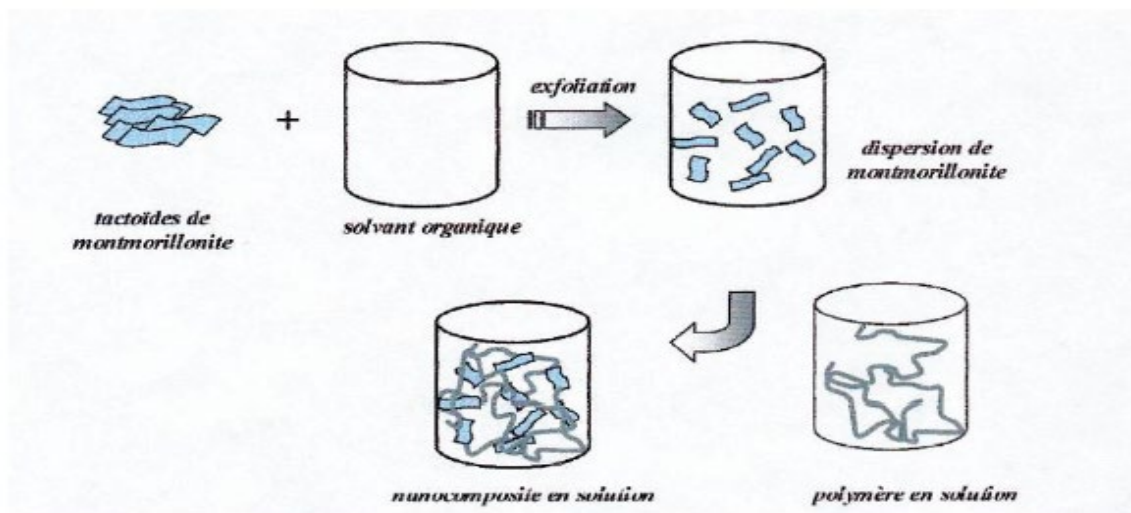


Figure I-25 : Intercalation de polymère et de pré-polymère en solution

I.3.5.2. Intercalation de polymère par la polymérisation in situ :

Dans cette méthode, les couches silicates sont gonflées avec le monomère liquide ou une solution de monomère, donc la formation du polymère peut se produire entre les feuillets intercalés.

La polymérisation peut être initiée soit, par la chaleur ou du rayonnement, la diffusion d'un initiateur convenable, ou un initiateur organique ou un catalyseur fixé via un échange cationique à l'intérieur de l'espace interlamellaire avant l'étape de gonflement.

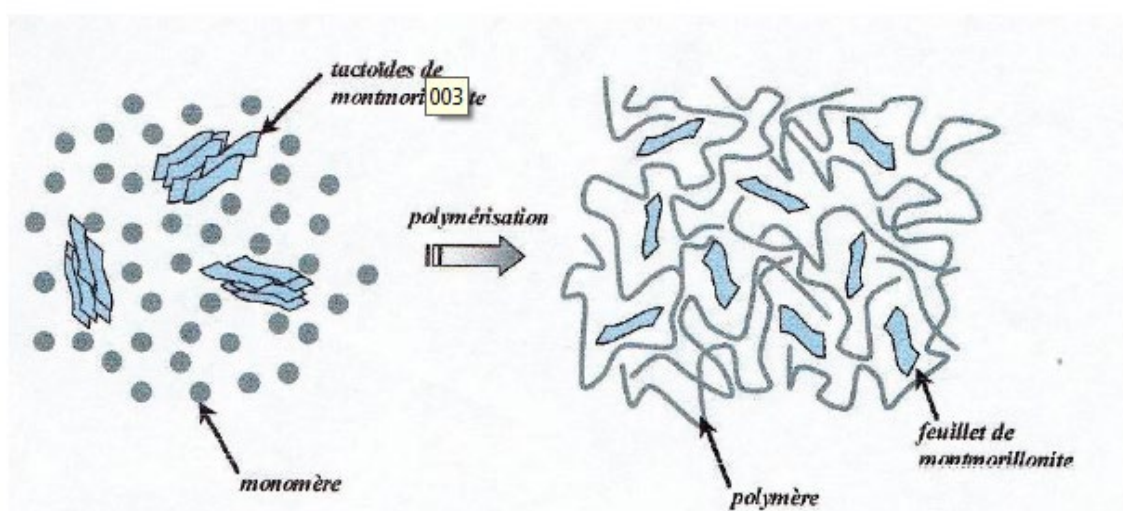


Figure I-26 : Intercalation de polymère par la polymérisation in situ

I.3.5.3 Intercalation du polymère à l'état fondu

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

Ce processus implique le recuit d'un mélange de polymère et de l'argile au-dessus du point de ramollissement du polymère, statiquement ou sous cisaillement. Pendant le recuit, les chaînes de polymères diffusent dans les galeries entre les couches silicate [100]. Une gamme de nanocomposites avec des structures de l'intercalée jusqu'à l'exfoliée peuvent être obtenues, dépendant du degré de pénétration des chaînes de polymères dans les galeries silicates. Jusqu'à présent, les résultats expérimentaux montrent que l'intercalation du polymère dépend essentiellement de la fonctionnalisation du silicate et les interactions entre les différents constituants.

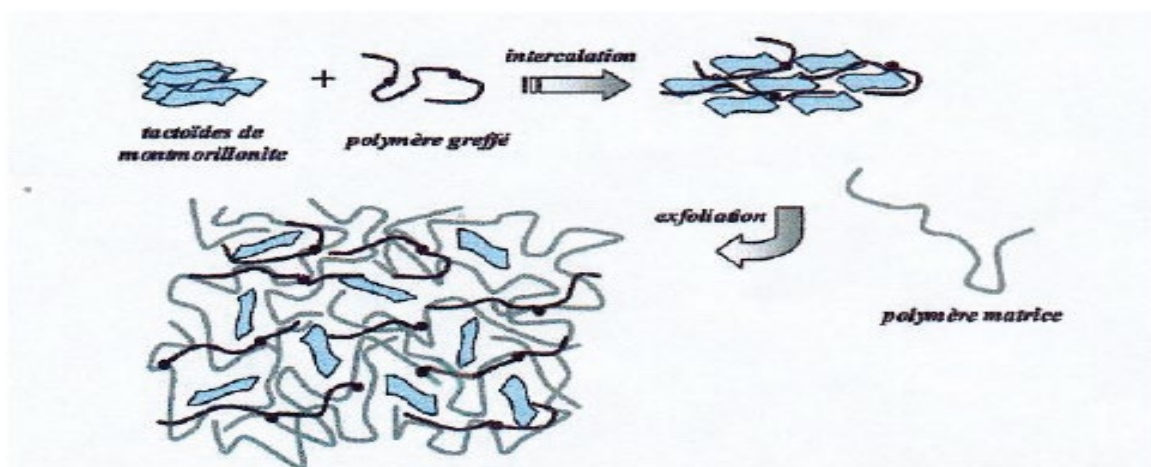


Figure I-27 : Intercalation du polymère à l'état fondu

I.3.6 Domaine d'application :

Même si les nanocomposites sont très présents au niveau de la recherche, peu sont viables commercialement. Cependant, certaines applications accélèrent la transition notamment dans l'automobile, le confinement (packaging) ou la tenue au feu. La plupart de ces applications concernent les matériaux à matrice polymère car les procédés de fabrication sont largement maîtrisés et à faible coût. [101] Ils sont aussi très utilisés dans le domaine de l'électricité et de l'électronique (composantes électrique et carte de circuits imprimés).

Référence bibliographique

- [1] S. Caillière et Henin « minéralogie des argiles », 1ère édition Masson, Paris (1963).
- [2] Md. Rezairr Rahman, « silica and clay dispersed polymer nanocomposite, préparation, propriétés and application, 3-5.
- [3] G. DRAFA, mémoire de magistère, Université de Stif 2014.
- [4] R.E Grim, 1968 « Clay Mineralogy, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 596 pp, eds., Clay-Water Interface and its Rheological Implications. The Clay Minerals ».
- [5] Caillière S., Henin S. et Rautureau M. 1982 « Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature. Tome 2, Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris ».
- [6] M'bodj O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin. 2004 « Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xantha J. Colloid Interface Sci. 273, 675-684 »
- [7] Z. Bakhouch Benziane, mémoire de magister, Université Oran 1, (2006).
- [8] C.W. Dawiset H.C. Vacher. Technical papier N°438 U.S Bureau Minis Washington, 1928.
- [9] J.H. Erylander, Rev. Prod. Chemet Acta. Sc, 32, 325, (1929).
- [10] Jean Cos. et Guy sanglera. « Cours pratiques de mécanique des sols. 3ème édition. ed Borderas, paris .ISBN: 2-04-015 .793-X » 1981.
- [11] A. Di Gianni, R. Bongiovanni, L. Conzatti, S. Turri. Journal of Colloid and Interface Science 336 455–461 2009.
- [12] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence N2615 2007.
- [13] C. Benbayer, thèse de doctorat, Université Oran 1, (2014)
- [14] Reynaud E. Etude des relations structure-propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, (2000)
- [15] Mathieu-Sicaud A., Mering J., and Perrin-Bonnet I. étude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturés par différents cations. Bull. soci. fran. min. cristallog., 74:439–455, (1951)
- [16] Alexandre M., and Dubois P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, Mater. Sci. and Eng., 28: 1–63, (2000)

- [17] A. Azeez, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui. *Composites Part B* 45 308-320(2013).
- [18] X. Kornmann, H. Lindberg, L. A. Berglund. *Polymer* 42 1303-1310(2001).
- [19] R. Grim, W.F. Bradley, G.L. Clark et Krist 97, 216, (1933).
- [20] J. Cuadros *American Journal of Science* 297, 829, 94, (1997).
- [21] D.W. Ruthford, C.T. Chiou et D.D. Eberl, *Clay and clay minerals* 45, 534-543, (1997).
- [22] S.L. Swartzen-allemet Matijevec, *chemical review* 74, 385-400, (1974).
- [23] C.A. Joueunne, " traité de céramique et matériaux minéraux », 7^{eme} edition, dunod, Paris (1975)
- [24] H. SHIRAKAWA, E. J. LOUIS, A. G. MacDIARMID, C. K. CHIANG et A. J. HEEGER, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacétyle, (CH)_x", *Journal of the Chemical Society*, 578 (1977).
- [25] E. GENIES, P. HANY et C. SANTIER, "A rechargeable battery of the type polyaniline/propylene carbonate - LiC₁₀4 / Li-Al", *Journal of Applied Electrochemistry*, 18 751(1988).
- [26] M. MARCHESIELLO et E. GENIES, "Glucose sensor: polypyrrole - oxidase electrode in the presence of p-benzoquinone", *Electrochimica Acta*, 37 1987(1992).
- [27] L. OLMEDO, "Les polymères conducteurs appliqués à la furtivité", *Clefs CEA*, 27 (1993).
- [28] F. GARMER, G. TOURILLON, M. GAZARD et J. C. BUBOIS, "Organic conducting polymers derived from substituted thiophenes as electrochromic material", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 148 299(1983).
- [29] L. REBATTET, thèse doctorat, université Lyon, (1994).
- [30] GARREAUS, thèse de doctorat, université de Nantes (2000)
- [31] D. Belhadji, mémoire de magister, université d'Oran, (2010)
- [32] Nalwa, H.S, *Handbook of organic Conducive Meolecules and polymers*. Ed Wley, 1-4, 1997.
- [33] C.K Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau and A.G.M. Diamid, *phys. Rev. Lett.*, 39, 1089, 1977.
- [34] G. Heywang, F. Jonas, *Adv. Mater.*, 116-118, (1992).
- [35] Buvet, R, Néel, J. Sigwalt, *P. chimie macromoléculaire I*, Paris, Hermann 1978.
- [36] Jonas, F. Kraft, W. and Muys, F. *Macromol. Sym.*, 100, 169 1995.
- [37] Ruckenstein, E and Park, J.S, *Polymer composites*, 12, 289 1991.

- [38] Naishadham, K and Kabada, P.K, IEEE Transactions on microwave theory and technique, 39, 1158 1991.
- [39] Olmédo, L. Hourquebie, PandJousse, “Microwave properties of conductive polymers”, in handbook of organic conductive molecules and polymers, Vol 3, conductive polymers: spectroscopy and physical properties, P 367, H.S. Nalwa(ED), John Wiley and sons, 1997.
- [40] Iwakura, C.Kajiya, Y and Yoneyama, F. J. chem. soc. Chem. Commun, 1988, 1019.
- [41] Abdou, M and Xie, Z. Synth. Met, 52, 159, 1992.
- [42] Fich, D.horowitz, G and Garnier, F. Springer series in solid-state science, 107, 452,199.
- [43] Chien, J.C.W, in polyacetylene :chemistrychemistry, physics and material science, P597 (ED) academic Press, 1984.
- [44] Diaz, A.F. Rubinson J.F and Mark, H.B, in advances in polymer science, 113, (1988).
- [45] Shacklette, L.W. Maxfield, M.Gould, S. Wolf, J.F. Jow, J.R and B oughman, R.H. Synth. Met, 18, 611 1987.
- [46] Kabata, T.Kimura, O.Yoneyama, S and Ohsawa, T, progress in batteries & solar cells, , 8, 191 1989.
- [47] Carlber, J.C and Ingnas, O.J. Electrochem. Soc144, L61, 1997.
- [48] Otero, T.F, “artificial muscles, electrodisolution and redox processes in conducting polymers” in handbook of organic conductive molecules and polymers, vol4, p 517, H.S.Nalwa, John Wiley & sons, 1997.
- [49] Smela, E.J.Micromech. microen, 9, 1, 1999.
- [50] Price, W.E. Mirmohseni, A, Too, C. O, Wallace, G.G and Zhao, H. “ intelligent membranes”, in encyclopedia of polymeric materials, p.3274, B.raton, CRC press, 1996.
- [51] Burroughes, J and Bradley, D. nature, 347, 539, 1991.
- [52] Kaminorz, Y. Smela, E. Johansson, T.Brehmer, L.Andersson, M.R and ingnas, O.Synth.met, 113, 103, 2000.
- [53] R.Holze, L.Lippe.Synth.Met 38, (1990).
- [54] Adams et al, Synt.Met, 76, 1996.

- [55] Rumianakotsilkova, thermost nanocomposite for engineering application, p 1-3, 2007.
- [56] Kada.A, Kawasumi M, Usuki, A.kojima, Y.kurauchi, T.kamigato, nylon6-clay hybrid master.res.soc.procvol, 1990 171, p 45-50.
- [57] Matériaux composite, comportement mécanique et analyse des structures, J.M. Berthelot.
- [58] Grim, R.E, Clay mineralogy, Mc Graw Hill, 1968
- [59] A. Blumstein. Journal Polymer Science 3 2665-2673 1965.
- [60] S. Vyazovkin, I. Dranka, X. Fan, R. Advincula. Macromolecular Rapid Communications 25 498–503 2004.
- [61] B. Finnigan, D. Martin, P. Halley, R. Truss, K. Campell. Polymer 45 2249–2260 2004.
- [62] J.G. Doh, I. Cho. Polymer Bulletin. 41 511–518 1998.
- [63] M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino. Macromolecular Materials and Engineering 279 1–9 2000.
- [64] J. Xiong, Y. Liu, X. Yang, X. Wang. Polymer Degradation Stability 86 549–55 2004.
- [65] H. J. Choi, S. G. Kim, Y. H. Hyun, M. S. Jhon. Macromolecule Rapid Communications 22 320–325 2001.
- [66] D. Porter, E. Metcalfe, M. J. K. Thmas. Fire Materials. 24 45-52 2000.
- [67] C. Vovelle, J. L. Delfau. « Plastiques et composites » 1997.
- [68] S. Bourbigot, R. Delobel, S. Duquesne. « Plastiques et composites » 2006.
- [69] J.W. Gilman. Applied Clay Science 15 31–49 1999.
- [70] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence. N2615 2007.
- [71] F. Dietsche, R. Mu-lhaupt. Polymer Bull 43 395–402 1999.
- [72] J. W. Gilman, T. Kashiwagi, S. Lomakin, E.P. Giannelis, E. Manias, J.D. Lichtenhan, P. Jones, University of Lille, France 203–221, 1997.
- [73] J. W. Gilman, T. Kashiwagi, J.E.T. Brown, S. Lomakin. Journal Sample. 43 1053–1066 1998.

- [74]F. Dabrowski, M. Le Bras, S. Bourbigot, J. Gilman, T. Kashiwagi, Proceedings of the Eurofillers, 99,1999.
- [75]M. Alexandre, P. Dubois. Materials Science and Engineering 28 1–63 2000
- [76]S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides. Progress in Polymer Science 33 1119–1198 2008
- [77]E. Manias. Journal European Physical 12 159-165 2003.
- [78]S. S. Ray, M. Okamoto. Progress in Polymer Science 28 1539–16412003
- [79]S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, A. Ogami, K. Ueda. Chemistry of Materials 15 1456–1465 2003.
- [80]J. Lange, Y. Wyser. Revue Package Technology Science 16 149–158 2003.
- [81]K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito. Journal of Polymer Science Chemistry 31 2493–2498 1993.
- [82] A. Panwar, V. Choudhary, D. K. Sharma. Journal of Reinforced Plastics and Composites 30 446–459 2011.
- [83]T. D. Fornes, D. R. Paul. Polymer 44 4993–5013 2003.
- [84]D. Shia, C. Y. Hui, S. D. Burnside, E. P. Giannelis. Polymer Composites 19 608–617 1998.
- [85]G. Gorrasi, M. Tortora, V. Vittoria, E. Pollet, B. Lepoittevin, M. Alexandre, and al. Polymer 44 2271–2279 2003.
- [86]M. Tortora, V. Vittoria, G. Galli, S. Ritrovati, E. Chiellini. Macromolecular Materials and Engineering 287 243–249 2002.
- [87]A. S. Zerda, A. J. Lesser. Journal of Polymer Science Physics 39 1137–1146 2001.
- [88]D.C. Lee, L.W. Jang. Journal of Applied Polymer Science 61 1117–1122 1996.
- [89]M. Laus, M. Camerani, M. Lelli, K. Sparnacci, F. Sandrolini. Journal Materilas Science 33 2883–2888 1998.
- [90]Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 31 983-986 1993.

- [91] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Karauchi, O. Kamigaito, *Journal of Materials Research* 6 1185-1189 1993.
- [92] N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *Journal of Applied. Polymer Science* 67 87-92 1998.
- [93] M.W. Noh, D.C. Lee, *Polymer Bul* 42 619-626 1999.
- [94] Z. Wang, T.J. Pinnavaia, *Chemistry Materials* 10 1820-1826 1998
- [95] Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Chemistry. Materials* 10 3769-3771 1998
- [96] J. W. Cho, D. R. Paul. *Polymer* 42 1083–1094 2001.
- [97] S. S. Ray, M. Okamoto. *Progress in Polymer Science* 28 1539–1641 2003.
- [98] C. Dazhu, Y. Haiyang, H. Pingsheng, Z. Weian. *Composites Science Technology* 65 1593–1600 2005.
- [99] Vaia R.A., Giannelis E.P., Lattice of polymer melt intercalation in organically modified layered silicates, *Macromolecules*, 30: 7990–9, (1997).
- [100] Vaia R.A., Giannelis E.P., Polymer melts intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment, *Macromolecules* 30: 8000–9(1997).
- [101] Hay, J.N and Show, S.J, *A review of nanocomposites* 2000.

Introduction

Nous allons exposer dans ce chapitre :

- Premièrement les produits chimiques que nous avons utilisés pour la synthèse des échantillons,
- Deuxièmes le protocole de préparation des produits synthétisés,
- Troisièmes les techniques physique-chimique utilisées pour la caractérisation, ça concerne l'analyse structurale et morphologique (diffraction des rayons X DRX, ultra-violet –visible UV-VISIBLE, spectromètre infrarouge transformé de fourrier IR-TF, microscopie électronique à transmission MET, fluorescence des rayons X FRX), la caractérisation thermique qui se fait par ATG analyse thermogravimétrique et l'analyse électrochimique qui se réalise par voltammogramme cyclique CV.

II.1. Produits utilisés :

Lors de toutes les études menées au cours de ces expériences, nous avons utilisés les produits suivants :

- Le monomère ortho-phénylènediamine OPD ($C_6H_8N_2$), de fabricant Aldriche,
- Le monomère Aniline $C_6H_5NH_2$, fabricant Aldriche, Les monomères sont distillés sous-vide avant l'utilisation.
- L'acide chlorhydrique HCl (fabricant Merck 37%, $d=1,18$), utilisé comme dopant.
- Sulfate de Cobalt hydraté $CoSO_4$, utilisé pour la modification de l'argile.
- Sulfate de Cuivre $CuSO_4$, utilisé pour la modification de l'argile.
- Le persulfate d'ammonium APS, utilisé comme oxydant.
- Hydroxyde d'ammonium NH_4OH , utilisé comme dédopant.
- Chlorure de sodium NaCl, utilisé pour la sodification de l'argile.
- Nitrate d'argent $AgNO_3$.

II.2 Synthèses effectuées

II.2.1 Purification de l'argile

L'argile utilisée est obtenu de Maghnia ouest de l'Algérie,

Premièrement l'argile utilisée a subi un lavage avec l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés, puis elle a été broyée pendant vingt (20) minutes en utilisant un broyeur en boules céramique.

L'argile (20g) est mise en contact avec une solution de chlorure de sodium NaCl 2M sous agitation continue pendant vingt-quatre (24) heures, pour faire un échange des ions présents au sein de l'argile par les cations Na, ensuite l'argile a subi un lavage plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de chlorure (l'absence de chlorure a été confirmée à l'aide de nitrate d'argent AgNO₃). Les suspensions montmorillonite sont récupérées par centrifugation puis un lavage par l'eau distillée, enfin l'argile solide a été séchée à 105 °C pour une durée de quarante-huit (48) heures puis elle stocké dans des bouteilles en verre bien bouchées.

II.2.2 Modification de l'argile

Pour la modification de l'argile, nous avons utilisés deux produits : Sulfate de Cobate hydraté et Sulfate de Cuivre, pour la préparation de l'argile modifiée nous introduisant dans un erlenmeyer contenant un barreau magnétique 5 mmol de Sulfate de Cobate hydraté dans 1L d'une solution aqueuse sous agitation continue pendant vingt-quatre (24) heures, l'argile obtenu (Mag-Co) est récupérée par centrifugation puis un lavage avec l'eau distillée trois (3) fois.

Le même protocole a été utilisé pour la préparation de l'argile modifiée par le Cuivre en utilisant le sulfate de cuivre 5mmol.

Le tableau II-1 montre la Composition chimique obtenue par la fluorescence des rayons X pour les trois différentes argiles (argile (Mag), Mag-Cu, Mag-Co).

Tableau II-1 : composition (wt%) du Mag, Mag-Cu et Mag-Co obtenue par fluorescence des rayons X FRX :

Composition (wt %)	Mag	Mag-Cu	Mag-Co
SiO ₂	76,70	75,55	73,41
Al ₂ O ₃	18,03	14,51	18,82
Fe ₂ O ₃	0,71	1,08	1,79
CaO	0,28	0,72	0,68
MgO	0,80	0,95	1,05
Na ₂ O	0,21	0,25	0,31
K ₂ O	0,77	1,09	1,11
TiO ₂	0,15	0,12	0,13
CoO	00	00	2,38
CuO	00	3,58	0,01
SO ₃	0,34	0,15	0,21

D'après le tableau, les trois échantillons sont composés essentiellement de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ et un faible pourcentage massique de K₂O et MgO et quelque d'autres oxydes ont été également présentes avec un pourcentage presque négligeable.

La teneur en CuO de Mag-Cu est 3,58 % (pourcentage massique) qui est supérieur à celle de Mag-Co, tandis que la teneur en CoO est plus élevée pour l'échantillon Mag-Co.

II.2.3 synthèse des nanocomposites

II.2.3.1 synthèse des nanocomposites PoPD-Mag-Cu / PoPD-Mag-Co

Des nanocomposites PoPD-Mag-Co et PoPD-Mag-Cu ont été préparés par la polymérisation in situ, tout d'abord le Mag a été séché à 110°C pendant vingt-quatre (24) heures pour éliminer l'humidité ensuite un (1g) gramme de Mag Cu ou Co a été ajouté à une solution de Hcl 1M, la solution est mis sous agitation pendant trente (30) minutes, ensuite on ajoute le monomère (0,22 mol), et en attend encore une autre trente (30) minutes supplémentaires d'agitation pour permettre le remplacement des ions inorganiques par les molécule oPD entre les feuillets de l'argile et enfin une solution de 1M de Hcl contient l'agent APS a été ajouté goutte à goutte à la solution contenant le monomère et l'argile sous agitation constante (le molaire de APS à oPD était de 1: 1). La polymérisation de l'oPD était effectuée à température ambiante pendant 24 h d'agitation. Les nanocomposites obtenus ont été filtrés, lavés à l'eau distillée et enfin séché au four à 50 ° C pendant 24 h.

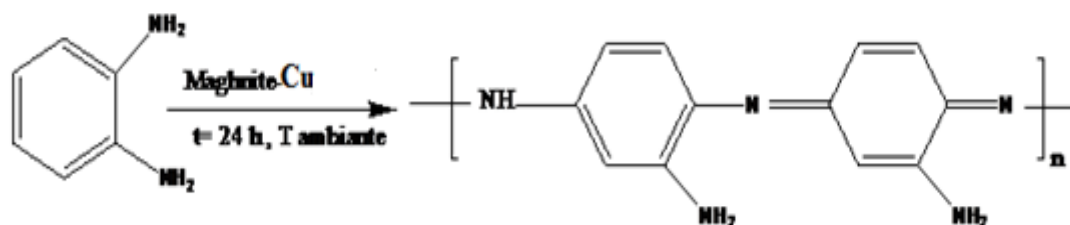


Figure II-1 : synthèse du nanocomposite PoPD-Mag-Cu

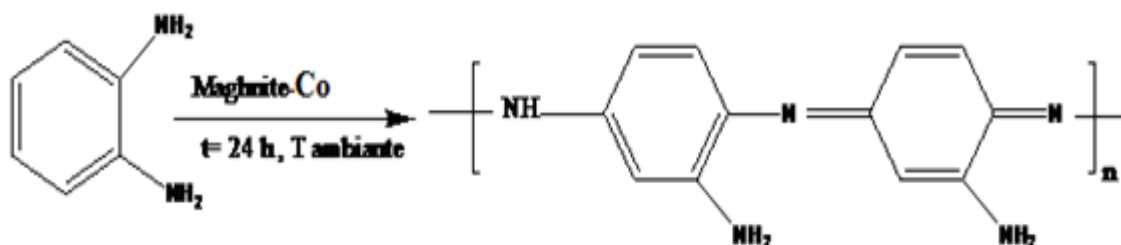


Figure II-2 : synthèse du nanocomposite PoPD-Mag-Co

II.2.3.1 synthèse des nanocomposites PANI-Mag-Cu / PANI-Mag-Co

Le même protocole précédent a été utilisé dans cette synthèse, les nanocomposites PANI-Mag-Co et PANI-Mag-Cu ont été préparés par la polymérisation in situ, le Mag a été séché à 110°C pendant vingt-quatre (24) heures pour éliminer l'humidité ensuite un (1g) gramme de Mag a été ajouté à une solution de HCl 1M, la solution est mise sous agitation pendant trente (30) minutes, ensuite en l'ajout le monomère (0,22 mol), et en attend encore une autre trente (30) minutes supplémentaires d'agitation pour permettre le remplacement des ions inorganiques par les molécules d'aniline entre les feuillets de l'argile et enfin une solution de 1M de HCl contenant l'agent APS a été ajoutée goutte à goutte à la solution contenant le monomère et l'argile sous agitation constante (le molaire de APS à PANI était de 1: 1). La polymérisation de l'aniline était effectuée à température ambiante pendant 24 h d'agitation. Les nanocomposites obtenus ont été filtrés, lavés à l'eau distillée et enfin séchés au four à 50 ° C pendant 24 h.



Figure II-3 : synthèse du nanocomposite PANI-Mag-Cu



Figure II-4 : synthèse du nanocomposite PANI-Mag-Cu

II.2.3.1 synthèse des nanocomposites copolymère(PANI-PoPD) -Mag-Cu / copolymère(PANI-PoPD) -Mag-Co

Par la polymérisation in situ on a préparé les nanocomposites copolymère (PANI-PoPD) -Mag-Cu / copolymère(PANI-PoPD) -Mag-Co, une quantité d'argile modifiée par Cu ou Co (Mag-Cu /Mag-Co) en solution d'HCl 1M est mise en agitation, dix (10) minutes après on a ajouté le monomère PoPD et ensuite le monomère PANI (le rapport de copolymérisation 50 :50), trente (30) minutes après une solution 1M d'Hcl contient l'agent APS a été ajouté goutte à goutte (le rapport molaire monomère/oxydant 1 :1), la polymérisation était effectuée sous agitation pendant vingt-quatre (24) heures à température ambiante, les nanocomposites obtenues ont été filtrés et lavés à l'eau distillée et enfin séché au four à 50 °C.

Le même protocole précédent a été utilisé pour la synthèse des nanocomposites copolymère(PANI-PoPD) -Mag-Cu /copolymère (PANI-PoPD) -Mag-Co, sauf que le rapport de copolymère est (80 :20).

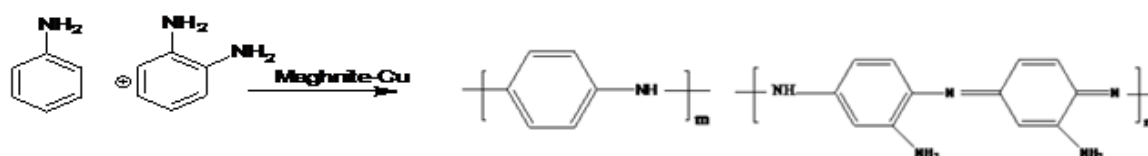


Figure II-5 : synthèse du nanocomposite (PANI-PoPD) -Mag-Cu

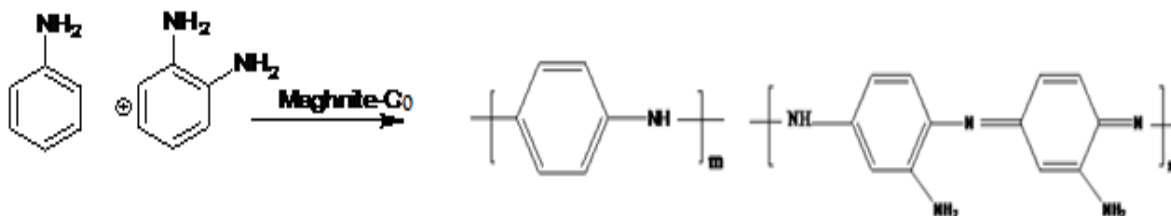


Figure II-6 : synthèse du nanocomposite (PANI-PoPD) -Mag-Co

II.3 Techniques d'analyse et de caractérisation utilisées

II.3.1 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X c'est une technique qui permet à la fois de démontrer la nature cristalline ou amorphe d'un solide ou une poudre, ainsi qu'à en déterminer les différentes phases cristallines.

La diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffractés par un matériau, d'où il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émission de radiations dans toutes les directions. Un faisceau régulier doit être détecté, ce faisceau a été engendré suite à des émissions des radiations par les plans atomiques qui sont en phase, La diffraction se fait suivant la loi de Bragg lorsqu'il existe une organisation des atomes dans le solide suivant des plans cristallins.

- Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple ;
- Si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans (distance interréticulaire) alors les interférences sont constructives si :

$$2.d.\sin(\theta) = n.\lambda$$

Avec :

d : distance interréticulaire,

θ : moitié de la déviation,

n : nombre entier appelé «ordre de diffraction»,

λ : longueur d'onde des rayons X.

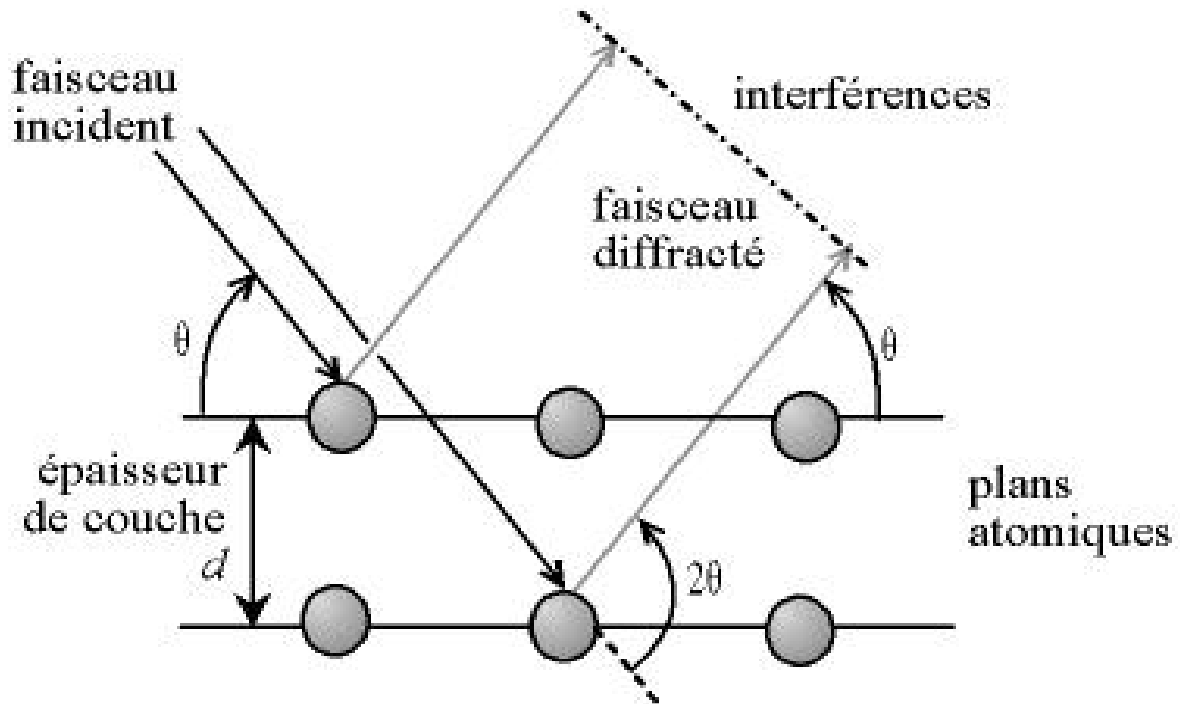


Figure II-7: Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.

- Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miller (hkl) (indices désignant la direction des plans considérée dans le cristal). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction.[1]

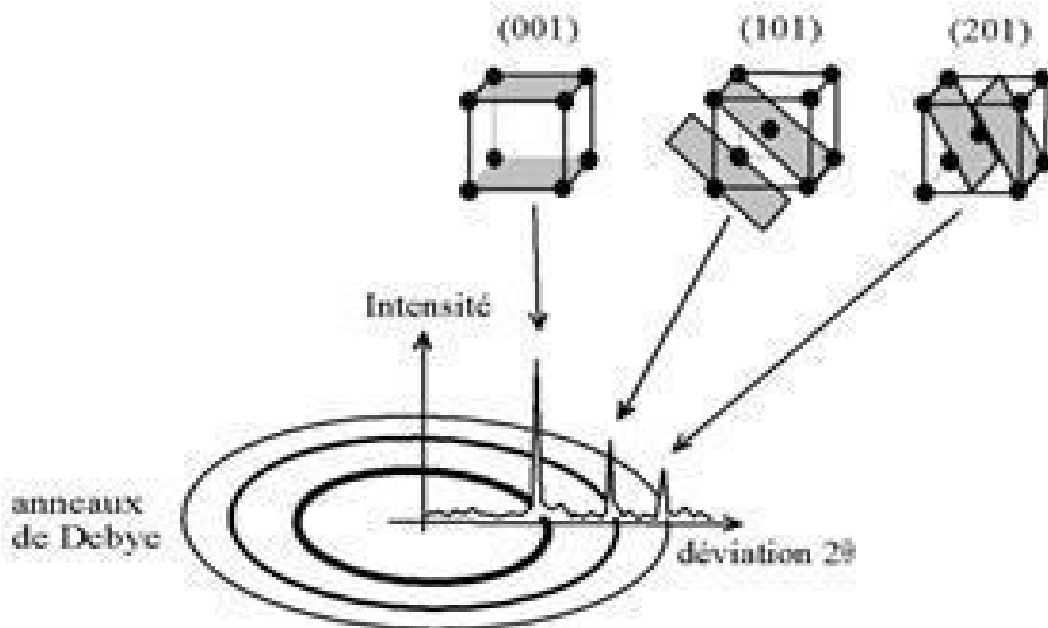


Figure II-8 : principe hkl

Les spectres de diffraction des rayons X a été utilisée pour la caractérisation les échantillons produits. La diffraction des rayons X a été effectuée à une longueur d'onde de 1,549 Å à 40 kV et 40 mA avec un équipement Bruker CCD-Apex (diffractomètre)et avec une radiographiegénératrice des rayons X (CuKa et filtre Ni).

II.3.2 Microscopie électronique à transmission MET :

Le microscope électronique en transmission est un microscope électronique permettant de visualiser des objets bien plus petits que des cellules.

Le microscope électronique en transmission (MET ou TEM en anglais) utilise un faisceau d'électronà haute tension, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements. En général, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée.

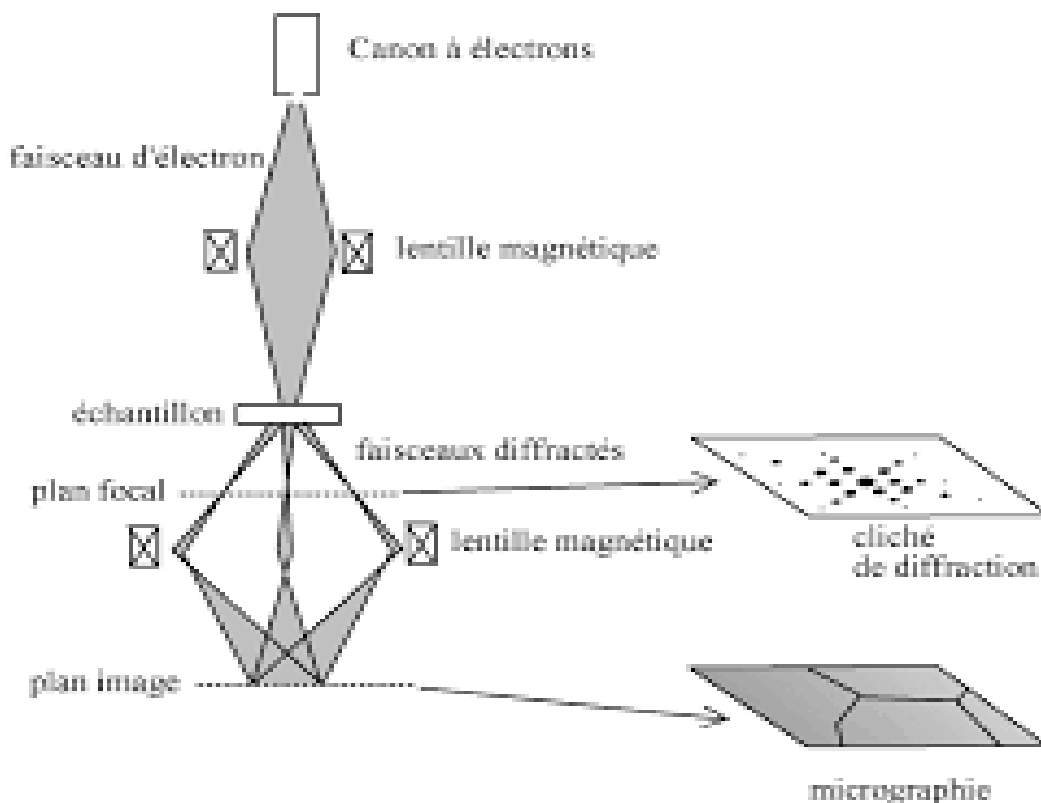


Figure II-9 : Principe de fonctionnement MET.

Les analyses en microscopie électronique à transmission (TEM) ont été effectuées sur nos échantillons en utilisant un microscope JEOL, modèle (JEM-2010) 200 kV.



Figure II-10 : Microscope JEOL, modèle (JEM-2010) 200 kV.

II.3.3 Spectromètres infrarouge à transformée de Fourier FTIR:

La spectroscopie infrarouge relève du domaine de la science expérimentale. Elle est souvent utilisée comme méthode d'analyse de routine car il s'agit d'une méthode rapide avec des techniques d'échantillonnage faciles à manipuler. [2]

Les analyses Infrarouges à Transformée de Fourier (IR-TF) permettent de déterminer la nature des liaisons chimiques dans les matériaux. Cette analyse est basée sur l'excitation des vibrations moléculaires d'un échantillon par absorption du rayonnement dans le domaine infrarouge (2,5 à 50 μm) du spectre électromagnétique, de fréquences comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} . Des absorptions spécifiques situées dans cette gamme de fréquence permettent d'obtenir des informations riches sur la structure des composés. Lorsque la fréquence du rayonnement est égale à celles des vibrations moléculaires rencontrées, toute ou une partie de l'énergie de la radiation émise sera transmise à la liaison. Les bandes de transmission sont alors caractéristiques des vibrations d'élongation (symétrique ou asymétrique) et des vibrations de déformation angulaire : rotation plane (rocking), cisaillement (scissoring), balancement (wagging oop) et torsion (twist oop). [3]

Origine des spectres de vibration

Les molécules sont faites d'atomes associés les uns aux autres par des forces de valence. Ces atomes vibrent sous l'effet de l'énergie thermique. Chaque molécule donne ainsi une série de vibrations de résonance comparables aux modes de résonance des structures mécaniques. Ainsi lorsqu'un rayonnement électromagnétique traverse un matériau, seules les fréquences correspondant aux modes de vibration moléculaire absorbent ce rayonnement et un graphique traçant l'intensité de rayonnement transmis en fonction de la fréquence montre des bandes d'absorption (un spectre d'absorption).[2]

Les modes vibrationnels sont de deux types :

- L'élongation avec variation de la distance interatomique.
- La déformation angulaire avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes.

La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement électromagnétique.

Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance. [4]

Le spectre infrarouge est donc porteur d'information sur la nature des liaisons chimiques caractéristiques du matériau, il permet d'identifier des composés organiques, d'analyser la présence d'espèces adsorbées ou greffées, ou encore d'étudier l'évolution d'un matériau en fonction d'un paramètre expérimental.

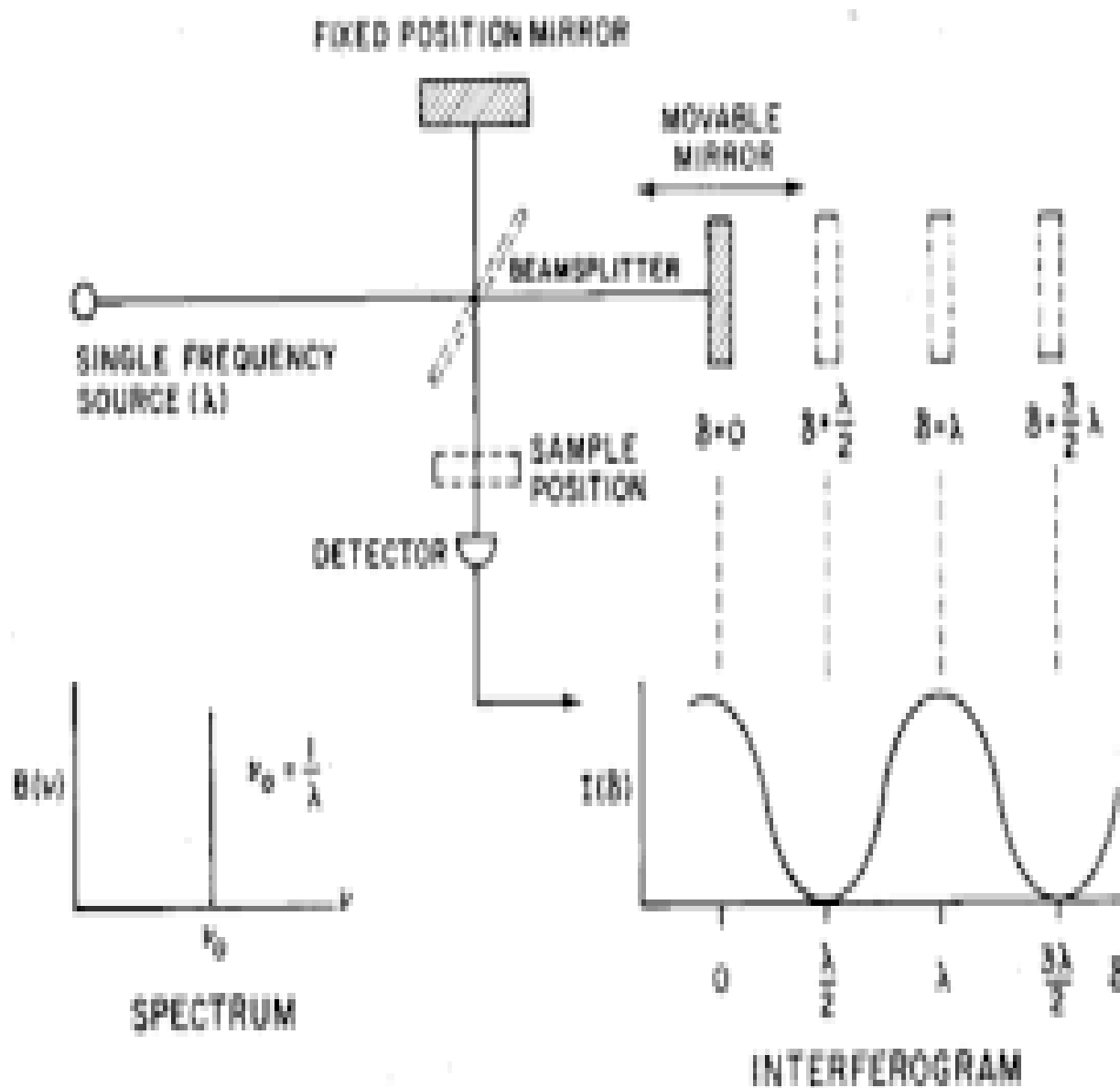


Figure II-11 : Principe FTIR

Dans cette étude, les analyses infrarouges ont été réalisées sur un spectre infrarouge de transformée de Fourier (FT-IR) a été enregistré à l'aide d'un appareil Bruker Alpha en mode de transmission.

II.3.4 Spectromètres UV-Visible :

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm.

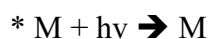
Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible.

a. L'absorption d'un rayonnement :

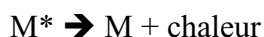
En langage spectroscopie, l'absorption est un phénomène au cours duquel une espèce chimique dans un milieu transparent atténue sélectivement l'intensité du rayonnement électromagnétique incident, à certaines fréquences, selon la théorie quantique, chaque particule élémentaire (atome, ion ou molécule) possède un ensemble unique d'états énergétiques. L'état dont le niveau énergétique est le plus bas est l'état fondamental. À la température ambiante, l'état fondamental prédomine. Lorsqu'un photon passe au voisinage d'une particule, il peut être absorbé si (et seulement si) l'énergie du photon est exactement égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un des états d'énergie plus élevée de la particule.

Dans ces conditions, l'énergie du photon est transférée à l'atome, l'ion ou la molécule, qui passe à un état d'énergie plus élevée qu'on appelle un état excité.

L'excitation d'une espèce M de son état fondamental à son état excité M* peut être représentée par l'équation :



Après un temps court (10^{-6} - 10^{-9} s) l'espèce excitée revient à son état fondamental, ce phénomène de relaxation qui entraîne une légère augmentation de température du milieu est décrit par l'équation :



Pour décrire commodément les propriétés absorbantes d'une espèce, on utilise son spectre d'absorption, c'est-à-dire un graphique d'une fonction de la longueur d'onde, de la fréquence

ou du nombre d'onde. On emploie couramment deux termes pour mesurer l'atténuation des faisceaux : la transmittance et l'absorbance.

b. La transmittance (T) :

Est la fraction du rayonnement électromagnétique incident qui est transmise par un Échantillon

$$T = I_0/I \text{ (loi de Lambert)}$$

I_0 : Intensité de la lumière incidente.

I : Intensité de la lumière transmise (I toujours inférieur de I_0).

T : Transmittance, souvent exprimée en %.

c. L'absorption (A) :

L'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la fois à la concentration du milieu absorbant et à l'épaisseur de la cuve où se trouve le milieu.

Notons que l'absorbance augmente lorsque l'atténuation du faisceau augmente, c'est-à-dire lorsque la transmittance diminue.

$$A = \log(I_0/I) = \log(T) \text{ (loi de Beer)}$$

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

d. Loi de Beer Lambert :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot L \cdot C_i$$

Où :

A : désigne l'absorbance (sans unité) ;

l : l'épaisseur de la solution traversée (cm) ;

C_i : la concentration molaire du composé i (mol. L⁻¹) ;

ϵ : le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure

(L.mol⁻¹.cm⁻¹) ;

λ : la longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm);

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette

Longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient $\epsilon \lambda$ est un coefficient

Intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

e. La mesure d'absorbance :

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchie, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- La lumière utilisée doit être monochromatique ;
- Les concentrations doivent être faibles ;
- La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.[5,6]

Nous avons caractérisé la structure électronique de nos échantillons en utilisant le spectromètre UV-visible Hitach U3000, dans 200-800 nm après l'extraction de polymère en utilisant le solvant NMP.

II.3.5 Fluorescence des rayons X FRX :

La spectroscopie par fluorescence X ou XRF (X-Ray Fluorescence) est utilisée largement pour l'analyse élémentaire qualitative et quantitative des échantillons environnementales, géologiques, biologiques, industrielles, etc. Par rapport aux autres techniques, comme par exemple la Spectroscopie d'Absorption Atomique (AAS), Spectroscopie du Plasma Couplée par Induction (ICPS) et Analyse par Activation Neutronique (NAA), la technique XRF présente l'avantage d'être non-destructive, multi-élémentaire, rapide et d'avoir un coût bas. En plus, cette technique fournit une limite de détection uniforme sur une large région du Tableau périodique et est applicable dans un large intervalle de concentrations, de 100% jusqu'à quelques parts par million (ppm).

Le principe de la fluorescence X est montré dans la figure ci-dessous (II-6). Un électron des couches internes est excité par un photon de la région des rayons X, Pendant le processus de désexcitation, un électron saut d'un niveau d'énergie supérieur pour remplir la lacune ainsi formée.

La différence d'énergie entre les deux couches apparaisse comme un rayon X émis par l'atome. Le spectre des rayons X accumulé pendant ce processus révèle un certain nombre des pics caractéristiques. Les énergies des pics nous permettent d'identifier les éléments présents dans l'échantillon (analyse qualitative), tandis que les intensités des pics fournissent la concentration relative ou absolue (analyse semi quantitative ou quantitative).

Un système typique pour la spectroscopie XRF contient une source de radiation primaire (d'habitude un radio-isotope ou un tube X) et un équipement pour la détection des rayons X secondaire.

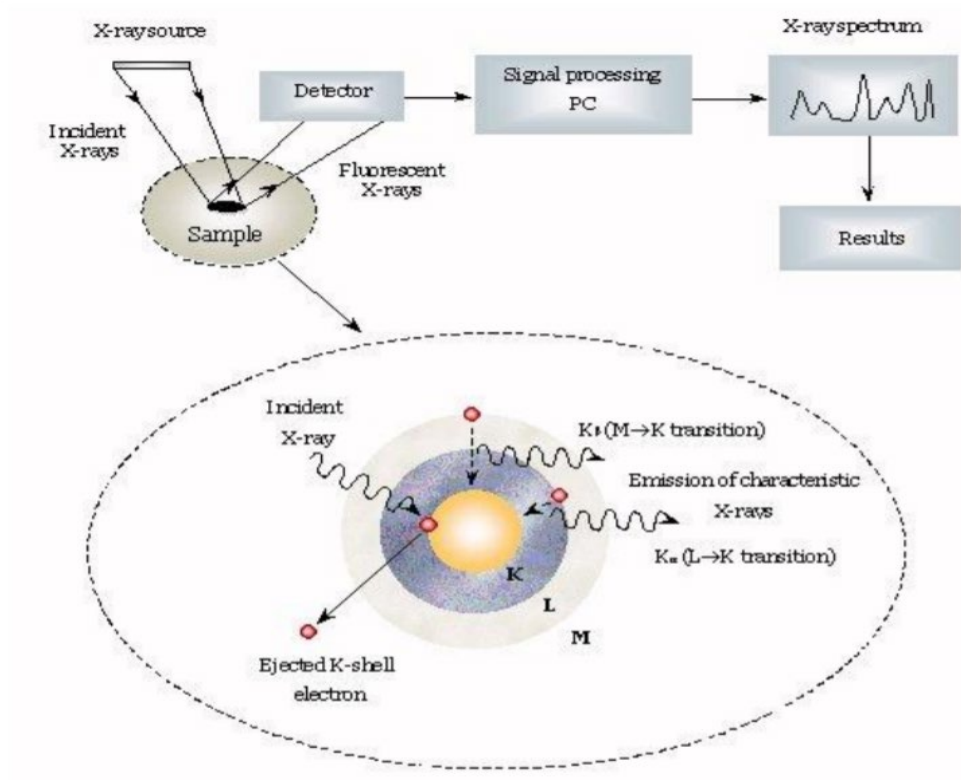


Figure II-12 : Principe XRF

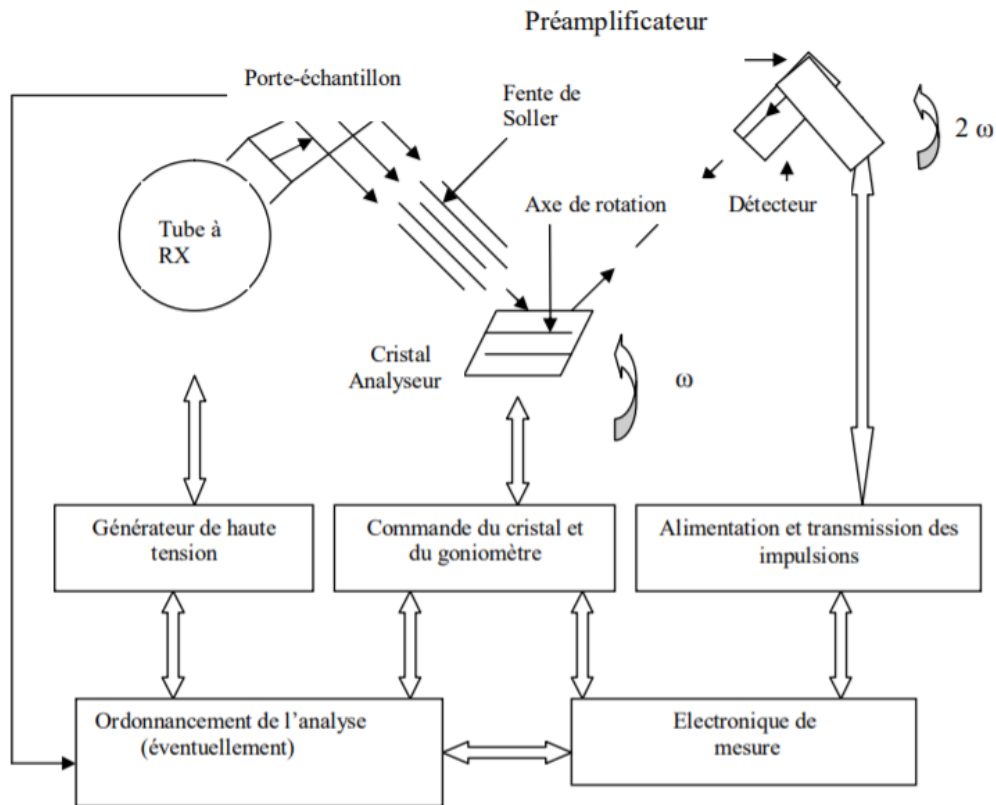


Figure II-13 : Principaux composition XRF.

La spectroscopie par fluorescence X de l'argile en poudre a été réalisée en utilisant un appareil Philips PW1480 avec un logiciel UNIQUANT II pour déterminer la composition élémentaire et les concentrations massiques en éléments. Nous utilisons cette méthode pour analyser nos échantillons.

II.3.6 Analyse thermogravimétrie ATG :

Analyse thermogravimétrie consiste à suivre la perte de masse d'un produit tout au long d'un cycle température. La perte de masse est mesurée à l'aide d'une thermo-balance dont le principe est basé sur l'équilibre d'un fléau entre la masse de départ (le zéro) et la masse variant au cours du temps. Tout basculement de ce fléau lié à une perte de masse détecté par une source lumineuse infrarouge et deux photodiodes. Un courant électrique, directement proportionnel à la perte de masse est alors imposé pour rétablir l'équilibre du fléau. Sous un flux d'azote. Toute les analyse ont été réalisées avec une sonde thermogravimétrique Du Pont analyseur, avec des échantillons de 10 mg subit une augmentation de température ambiante à 900 C avec une vitesse de chauffage de 10 C / min sous azote atmosphère.

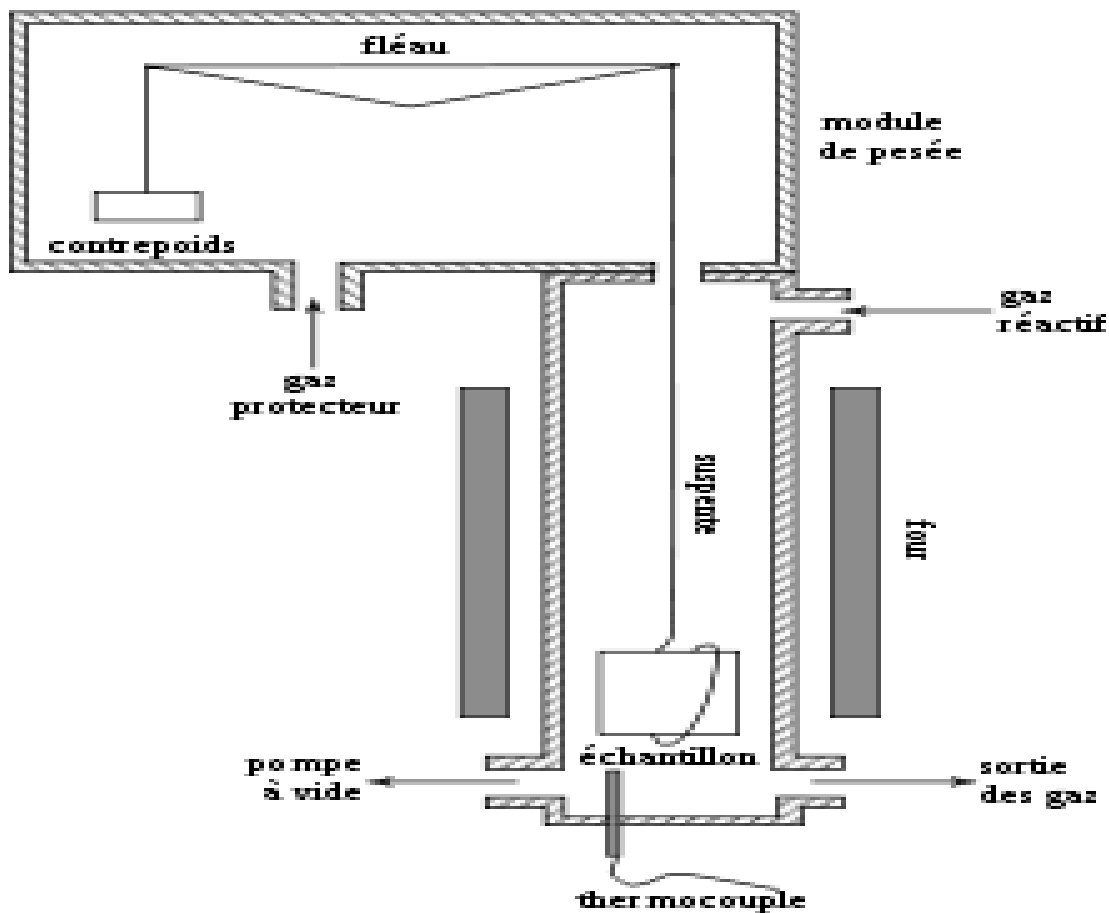


Figure II-14 : Principe ATG

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour :

- Evaluer la stabilité thermique des différentes séries de nanocomposites préparés dans cette étude, afin d'étudier l'influence du taux de chargement sur la dégradation thermique des matrices polymères. Cependant, les niveaux de stabilité thermique mesurés pour les nanocomposites de chaque série comparés avec la stabilité de la matrice vierge dans les deux environnements, air et azote.
- Mesurer la température de dégradation.[7]

II.3.7 La voltammogramme cyclique :

Le voltamètre cyclique ou la voltammogramme cyclique est une méthode électrochimique la plus efficace pour la caractérisation des réactions de transfert de charges. Elle consiste à imposer une rampe linéaire en potentiel avec une vitesse de balayage positive ou négative, et à enregistrer l'intensité du courant. Le montage est généralement un montage à trois électrodes.[8]

Le balayage des potentiels s'effectue de façon cyclique avec une vitesse, après avoir balayé vers les potentiels anodiques et réaliser une oxydation, on inverse le sens de variation du potentiel pour effectuer une exploitation vers les potentiels cathodiques.

Si le balayage est suffisamment rapide le produit aussi formé à l'aller et encore présent au balayage retour et peut se réduire on enregistre donc sur le voltammogramme les courbes de polarisations anodique et cathodique (dites voltammogramme cyclique).

La rapidité de la vitesse de balayage donne une bonne résolution et reproductibilité des résultats car l'aller et le retour nettoient la surface de l'électrode de travail. Cette méthode permet d'identifier :

- Les espèces adsorbées ;
- Les produits intermédiaires. [9]

La caractérisation électrochimique pour notre produits a été réalisée à l'aide d'une cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes et Bio-logicpotentiostat / galvanostat SP-150.

L'électrolyte utilisé était acide perchlorique HClO_4 1M. L'électrode de carbone vitreux (électrode de travail) a été poli avec le kit de polissage BASi suivi d'un lavage avec eau ultra pure.

Une électrode de platine était utilisée comme contre-électrode et une électrode à hydrogène réversible immergée dans le même fonctionnement électrolyte comme électrode de référence. La voltamétrie cyclique était enregistrée à une vitesse de balayage de 50 mV /s en utilisant une plage de potentiel de 0,10 V à 1,00 V.

Pour la fabrication d'électrodes de travail, les polymères étaient d'abord traités dans le solvant la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) [10]. Ensuite, une goutte de la solution résultante a été placée sur l'électrode de carbone vitreux (0,07 cm² de surface géométrique) et déchargé dans l'air sous une lampe infrarouge pour éliminer le solvant.

Références bibliographique

- [1] plateforme chimie, institut UTINM, article DRX.
- [2] AVH association-base d'IRTF et application, reins, March, 1998
- [3] H.Risite, thèse doctorat, université Mohammed V, Maroc.
- [4] Farmer.V.C.1974 « The Infrared spector of Minerals: Mineralogical Society, Monograph 4, London ».
- [5] Carmen MANOLE CREANGA, thèse de doctorat, université de Toulouse, (2007).
- [6] J.Mendham, R. C. Denney, J. D. Barnes, M. J. K. Thomas, De Boeck, Chimie analytique quantitative de vogel 6eme edition. (2005).
- [7] A. Benkhokh, these doctorat, université Mascara, 2016.
- [8] M.S. Aggoune, mémoire de magistère, université d'Ourgla, 2009.
- [9] I. Radja, thèse de doctorat, université de Mascara, 2016
- [10] A. Belmokhtar, A. Benyoucef, A. Zehhaf, A. Yahiaoui, C. Quijada, E. Morallon, Studies on the conducting nanocomposite prepared by polymerization of 2-aminobenzoic acid with aniline from aqueous solutions in montmorillonite, Synth. Met. 162 (2012) 1864-1870.

Introduction

Les nanocomposites sont des matériaux dont les quelles des charges de tailles nanométrique telles que, les nanoparticules telle que l'argile ou sont dispersés au sein d'une matrice thermoplastique, thermodurcissable ou élastomère peuvent modifier les propriétés du matériau en se basent sur les propriétés intrinsèques de ces nanocharges. [1]

L'intérêt de ces matériaux composites réside dans la combinaison des propriétés apportées, d'une part, par la matrice du polymère (les propriétés chimiques et physiques, la facilité de mise en œuvre...), et d'autre part par celles du matériau inorganique. [2]

La Montmorillonite c'est une argile très répandue et là plus couramment utilisée pour la préparation de polymère-nanocomposites et ce surtout depuis le succès des travaux de recherche de TOYOTA sur l'amélioration des propriétés mécanique et thermique du nylon-6 après un ajout de seulement 5% en masse de montmorillonite. [3]

Dans ce chapitre nous avons procédé à la synthèse des nanocomposites par polymérisation in situ en utilisant le polymère PoPD et l'argile de Maghnia modifiée par un échange des ions présents au sein de l'argile par les cations de Cobalte et le Cuivre en utilisant le Sulfate de Cobate hydraté et Sulfate de Cuivre, pour le protocole de la modification (voir chapitre II), ces synthèses ont été effectuées à des températures ambiante.

Le tableau ci-dessous montre les conditions opératoires pour la synthèse des nanocomposites PoPD-Mag-Co, PoPD-Mag-Cu.

Tableau III-1 : Conditions opératoires pour la synthèse des nanocomposites PoPD-Mag-Co, PoPD-Mag-Cu.

Produits/conditions	PoPD-Mag-Co	PoPD-Mag-Cu
Température	ambiante	ambiante
Rapport molaire (oxydant : monomère)	(1 :1)	(1 :1)
Temps de réaction (h)	24	24
Dopant	HCl	HCl
Masse de renfort (g)	1	1

Les nanocomposites obtenues sont : PoPD-Mag-Co, PoPD-Mag-Cu, ensuite ils ont été caractérisés par spectromètre infrarouge à transformé de Fourier IR-TF, ultra-violet –visible UV-VISIBLE, Diffraction des rayons X DRX, Microscopie électronique à transmission MET, la caractérisation thermique qui se fait par ATG analyse thermogravimétrique et le comportement électrochimique qui a été étudié par voltammogramme cyclique CV.

III-1 Caractérisation des nanocomposites PoPD-Mag-Cu et PoPD-Mag-Co

III-1.1 Caractérisation par spectroscopie FT-IR

Les spectres FT-IR des quatre échantillons Mag-Co, Mag-Cu, PoPD-Mag-Co et PoPD-Mag-Cu sont présentés sur la figure (III-1) ci-dessous et les deux tableaux (III-2/III-3).

Les bandes caractéristiques de l'argile modifiée par les cations du Cobalt et le Cuivre (Mag-Cu et Mag-Co) ont été attribuées comme suit :

- Une bande observée pour Mag-Cu et Mag-Co à $997-1000\text{ cm}^{-1}$ respectivement, sont attribuées à l'étirement des vibrations des liaisons Si-O.
- Les pics enregistrés pour Mag-Cu et Mag-Co à $793-795$ et $510-470\text{ cm}^{-1}$ sont associées respectivement à la vibration des liaisons de flexion d'Al-OH et les vibrations des groupes Si-O-Al [1,2].
- La bande en $3617-3626\text{ cm}^{-1}$ est assignée à la mode d'étirement d'un groupe hydroxyle interne (In-OH), qui sont dans le plan commun aux feuilles tétraédrique et octaédrique et cette bande qui est typique de la vibration de la liaison de -OH interne groupes dans la structure de la kaolinite, leur mouvement est limité en tant que résultat de la liaison chimique entre les feuilles de silice et d'alumine.

Habituellement, ce groupe hydroxyle interne n'est pas significativement affecté par modifications inter lamellaires, et ne participent pas à l'établissement de liaisons hydrogène avec les molécules insérées [3,4].

Pour le nanocomposite PoPD-Mag-Co le spectre a montré des bandes supplémentaires :

- Une large bande centrée autour de 3393 cm^{-1} peut être associée à la N-H correspond à la vibration du groupe amine secondaire dans la chaîne PoPD.
- Les bandes à 1617 et 1524 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des doubles liaisons C=Net C=C les vibrations dans les cycles quinoïdes et benzénoïdes, respectivement.

Chapitre III : Nanocomposite PoPD/ Argile modifiée

- La petite bande enregistrée environ 1366 cm^{-1} peut être une indication de l'imine (les vibrations C-N).
- Enfin, la bande observée à 801 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de flexion hors du plan de cycle benzène [5].

Par contre, pour le nanocomposite PoPD-Mag-Cu, la vibration de la liaison N-H est observée à 3244 cm^{-1} , la vibration de la liaison C=N s'étirant dans l'anneau quinoïde à 1626 cm^{-1} et le C=C étirement en anneau benzénoïde à 1540 cm^{-1} et la valeur de la bande Si-O d'argile modifiée décalée à une valeur supérieure (997 cm^{-1}) par la formation du nanocomposite.

Les deux tableaux ci-dessous résument la caractérisation réalisée par infrarouge

Tableau III-2 : Pics présentés par IR de l'argile modifiée Mag-Co et Mag-Cu

Attribution	Mag-Co (Cm^{-1})	Mag-Cu (Cm^{-1})
Si-O	1000	997
Al-OH	795	793
Si-O-Al	470	510
In-OH	3626	3617

Tableau III-3 : Pics présentés par IR des nanocomposites PoPD-Mag-Co et PoPD-Mag-Cu

Attribution	PoPD-Mag-Co (Cm^{-1})	PoPD-Mag-Cu (Cm^{-1})
N-H	3393	3244
C=N	1617	1626
C=C	1524	1540
C-N	1366	1366
Vibration de flexion	801	801

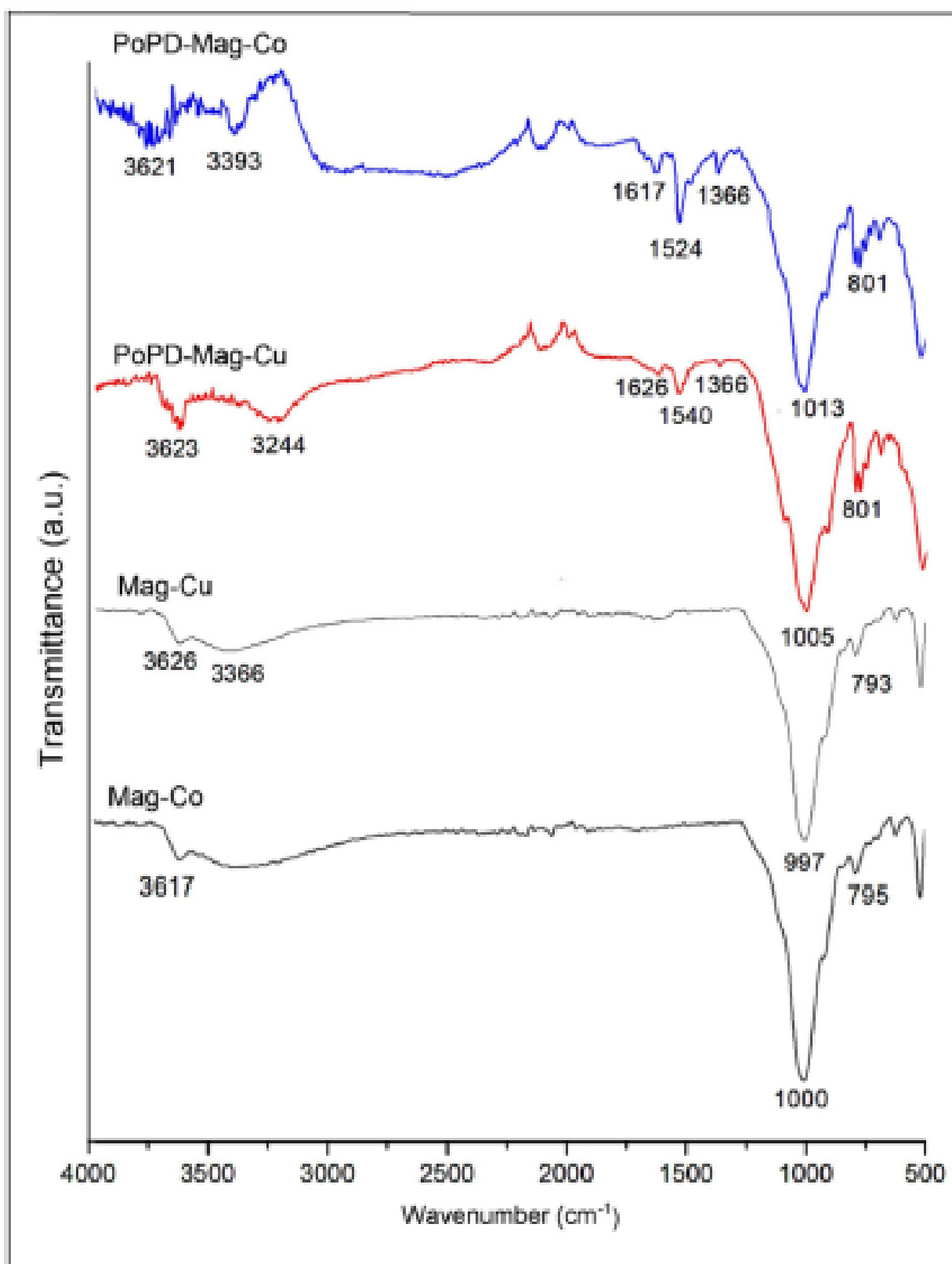


Figure III-1: Spectre FT-IR Mag-Co, Mag-Cu, PoPD-Mag-Co et PoPD-Mag-Cu

III-1.2 Caractérisation par spectroscopie UV-visible :

La Figure (III-2) montre les spectres d'absorption UV-vis des nanocomposites synthétisés PoPD-Mag-Co et PoPD-Mag-Cu.

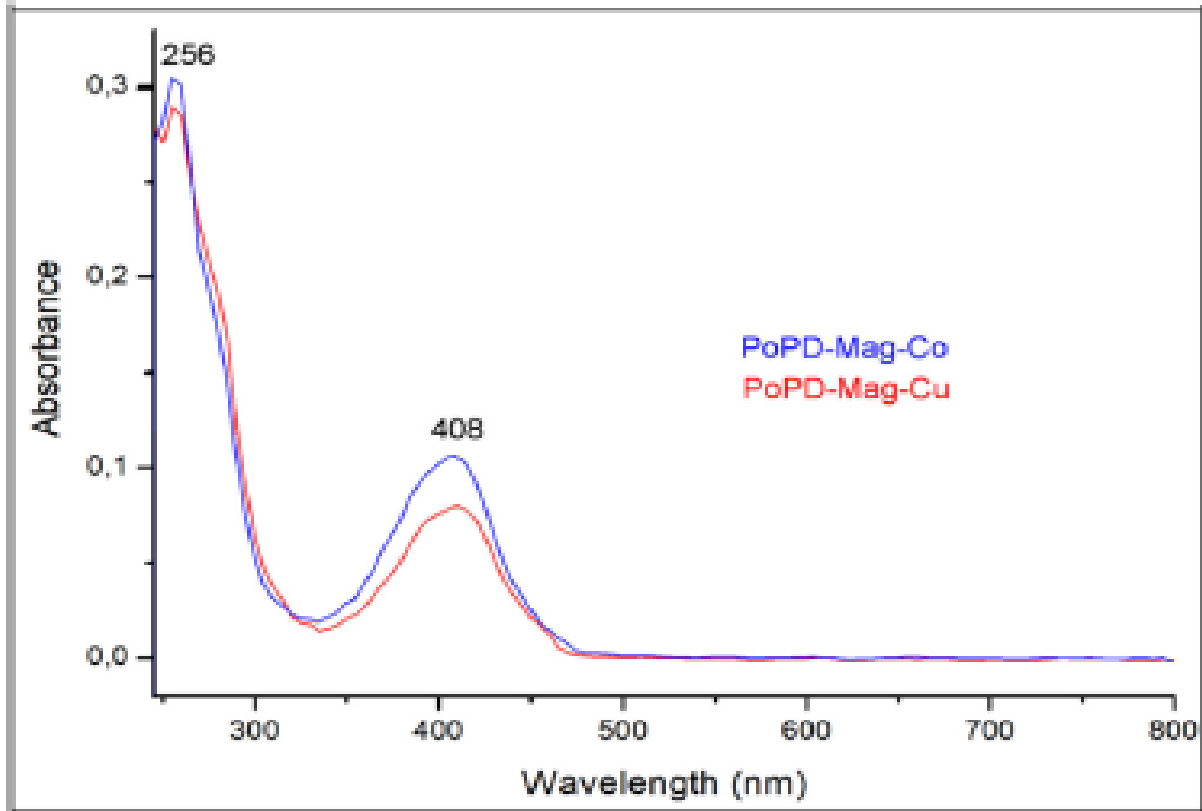


Figure III-2: Spectre UV-VIS Mag-Co, Mag-Cu, PoPD-Mag-Co et PoPD-Mag-Cu

Pour les deux nanocomposites deux bandes d'absorption ont été enregistrées

- Les bandes d'absorption observées à 256 nm sont affectés à la transition $\pi-\pi^*$ dans les hétérocycles aromatiques.
- Les bandes à 408 nm suggèrent l'existence d'unités iminoquinoïdes ($-C=N-$) [6-7]. À partir de cette analyse spectroscopique, on peut conclure que le produit est synthétisé

PoPD avec argile modifiée (Mag-Cu et Mag-Co) a un arrangement type tête-à-queue avec les structures benzénoïde et quinoïde dans l'épine dorsale de type phénazine[8-9].

Donc pas de différences dans les deux produits synthétisés le polymère est observé avec les deux argiles.

III-1.3 Caractérisation par diffraction des rayon X

La figure (III-3) et le tableau (III-4) ci-dessous montre les résultats de la caractérisation par la diffraction des rayons X DRX, pour le polymère PoPD, l'argile pure Mag, l'argile modifiée (Mag-Cu et Mag-Co) ainsi les nanocomposites synthétisées PoPD-Mag-Cu et PoPD-Mag-Co.

Les spectres de DRX montrer qu'il y avait un décalage de l'angle 2θ de $6,92^\circ$ pour Mag ($d_{001}=12,77 \text{ \AA}$), $4,86^\circ$ pour Mag-Cu ($d_{001}=18,16 \text{ \AA}$) et $4,09^\circ$ pour Mag-Co ($d_{001}=21,59 \text{ \AA}$) puis le passage à des angles plus petits et, par conséquent, l'augmentation de l'espacement basal indique la valeur typique de l'intercalation du cation métallique (Cobalt ou Cuivre) dans l'argile [13].

La PoPD montre deux pics marqués à $16,47^\circ$ et $17,38^\circ$ individuellement, et une large bande centrée à $25-36^\circ$, qui révèlent le polymère sont partiellement cristallisé [14].

Pour les nanocomposites PoPD-Mag-Cu et PoPD-Mag-Co, Les pics caractéristiques aux faibles angles de diffraction disparaissent, indiquant l'exfoliation des argiles. Ce résultat reflète clairement la formation d'un nanocomposite polymère intercalé/d'argile. En outre, les pics de diffraction à 18° et 25° de Mag-Co restent dans le schéma de PoPD-Mag-Co, mais ils sont devenus plus petits et plus pauvres. Cependant, dans la région entre 13° et 21° cinq pics cristallins sont observés aux $14,06^\circ$, $14,52^\circ$, $16,25^\circ$, $16,61^\circ$ et $17,36^\circ$ qui correspondent à un périodisme $d= 6,2, 6,29, 6,09, 5,45, 5,33$ et $5,10 \text{ nm}$. Ces pics correspondent à la structure cristalline de PoPD [14,15].

Dans le cas de PoPD-Mag-Cu, le pic à $4,86^\circ$ de Mag-Cu était disparu, ce qui suggère un degré élevé d'exfoliation. De plus, un groupe des pics caractéristiques de diffraction Mag-Cu se déplace vers un angle supérieur à $19,12^\circ$, $20,07^\circ$, $22,90^\circ$, $25,86^\circ$ et $27,21^\circ$ indiquant qu'il y a des changements évidents dans l'échantillon.

Tableau III-4 : Pic maximum à distance d pour Mag, Mag-Cu, Mag-Co, PoPD-Mag-Cu et PoPD-Mag-Co :

Echantillon	Pic Maximum ($^\circ$)	Distance d_{001} (\AA)
Mag	6,92	12,77
Mag-Cu	4,09	21,59
Mag-Co	4,86	18,16
PoPD-Mag-Cu	//	Exfolié
PoPD-Mag-Co	//	Exfolié

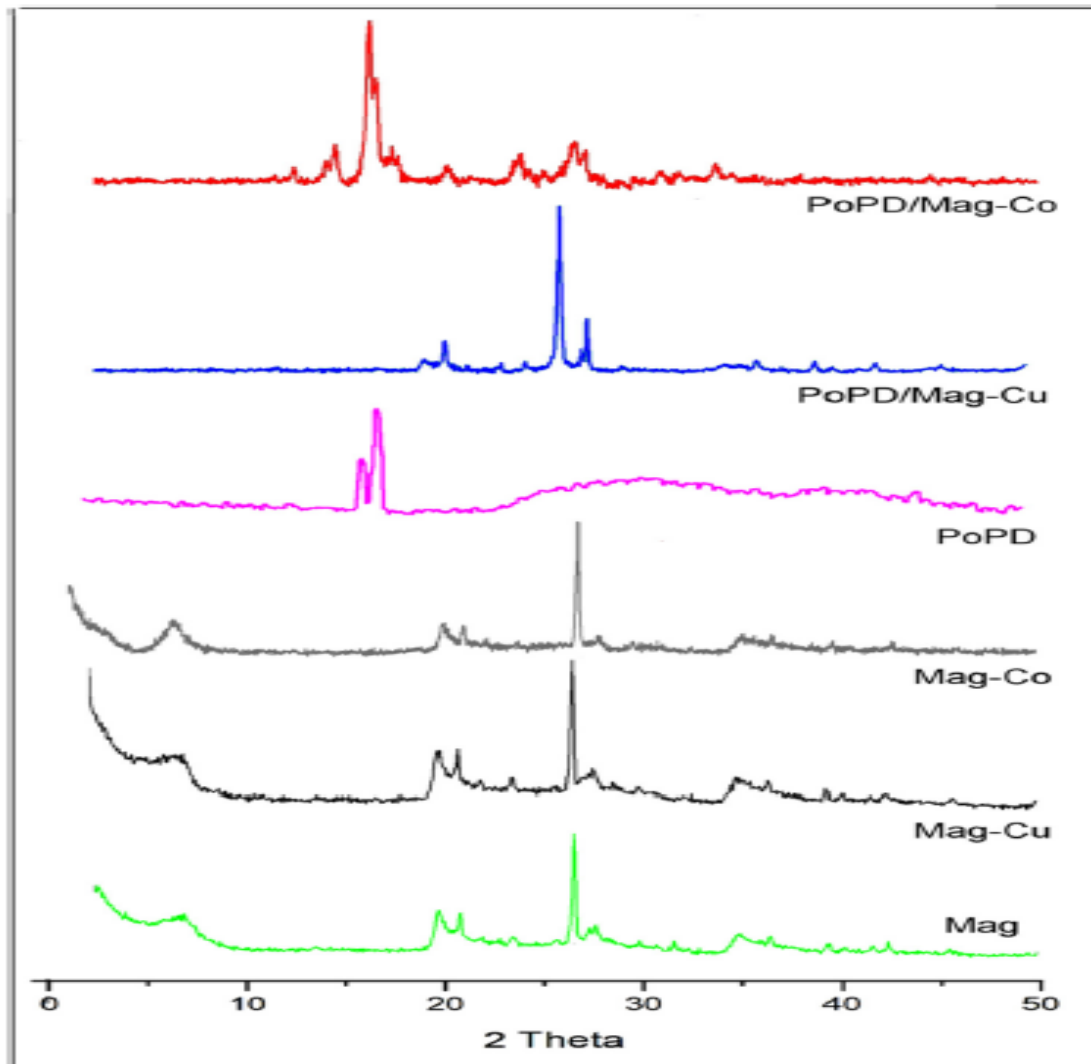


Figure III-3 : Spectre DRX Mag, Mag-Cu, Mag-Co, PoPD, PoPD-Mag-Cu et PoPD-Mag-Co.

III-1.4 Microscopie électronique à transmission MET

La Microscopie électronique à transmission MET a été utilisée pour analyser la morphologie des nanocomposites et pour confirmer les résultats de diffraction des rayons X. La Figure (III-4) ci-dessous montre les images MET représentatives obtenues pour l'argile modifiée (Mag-Cu, Mag-Co) et les nanocomposites produite par polymérisation oxydative in situ PoPD-Mag-Co et PoPD-Mag-Cu.

Morphologies actuelles de Mag-Cu et Mag-Co composé de lamelles d'argile intercalées par cations (Cu^{+2} et Co^{+2} , respectivement).

Les zones foncées observées sur les images des nanocomposites PoPD-Mag-Cu et de PoPD-Mag-Co sont attribués à la matrice PoPD dispersée sur le substrat d'argile surface. Il est possible d'observer que la plupart de ces PoPD sont principalement concentré à la surface du Mag-Co comparé au Mag-Cu, indiquant une bonne compatibilité entre inorganique et organique phases.

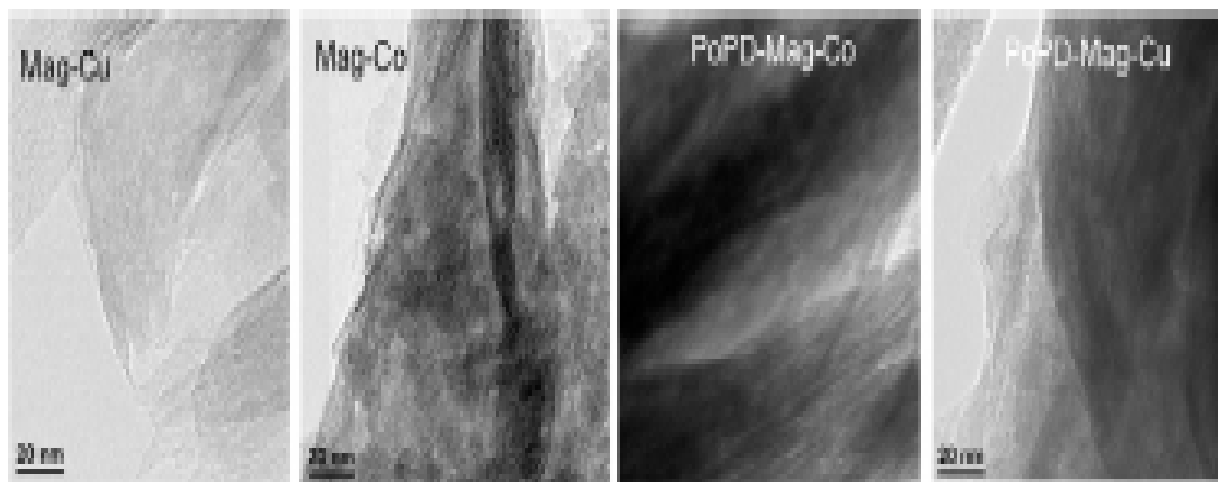


Figure III-4 : les image TEM Mag-Cu, Mag-Co, PoPD- Mag-Cu et PoPD- Mag-Co

III-1.5 Analyse thermique :

La stabilité thermique des différents nanocomposites produits a été analysée par thermogravimétrie comme montre la figure (III-5).

Les courbes thermogravimétriques (ATG) présentés par la figure ci-dessous de monomère pur, l'argile modifiée (Mag-Cu et Mag-Co) et les nanocomposites synthétisées PoPD-Mag-Cu et PoPD-Mag-Co.

Les courbes ATG de Mag-Cu et Mag-Co présentent une perte de poids en température de plage allant de 25 ° C à 220 ° C, que l'on peut attribuer à la suppression de l'eau située dans les feuilles [13,17-19].

Dans la plage de température suivante, la perte de poids se réfère à l'élimination de l'eau coordonnée et de l'eau structurale libérée par le cadre d'argile [17-19].

Pour la PoDP, la courbe montre alors une stabilité jusqu'à 220 C, cet échantillon a montré une perte de poids accélérée à 250-600 °C en raison de la pyrolyse du polymère, semblable aux résultats précédemment rapportés [14].

Le thermogramme pour les deux nanocomposites montre que la décomposition des chaînes du squelette PoPD est initiée à 440 C. Par conséquent, le contenu de PoPD dans les nanocomposites PoPD-Mag-Cu et PoPD-Mag-Co peuvent être calculés pour 11,09% et 13,14%, respectivement. On peut en déduire que le contenu PoPD-Mag-Co est plus élevé que dans le Nanocomposite cas de PoPD-Mag-Cu, ce qui est également compatible avec les résultats de DRX.

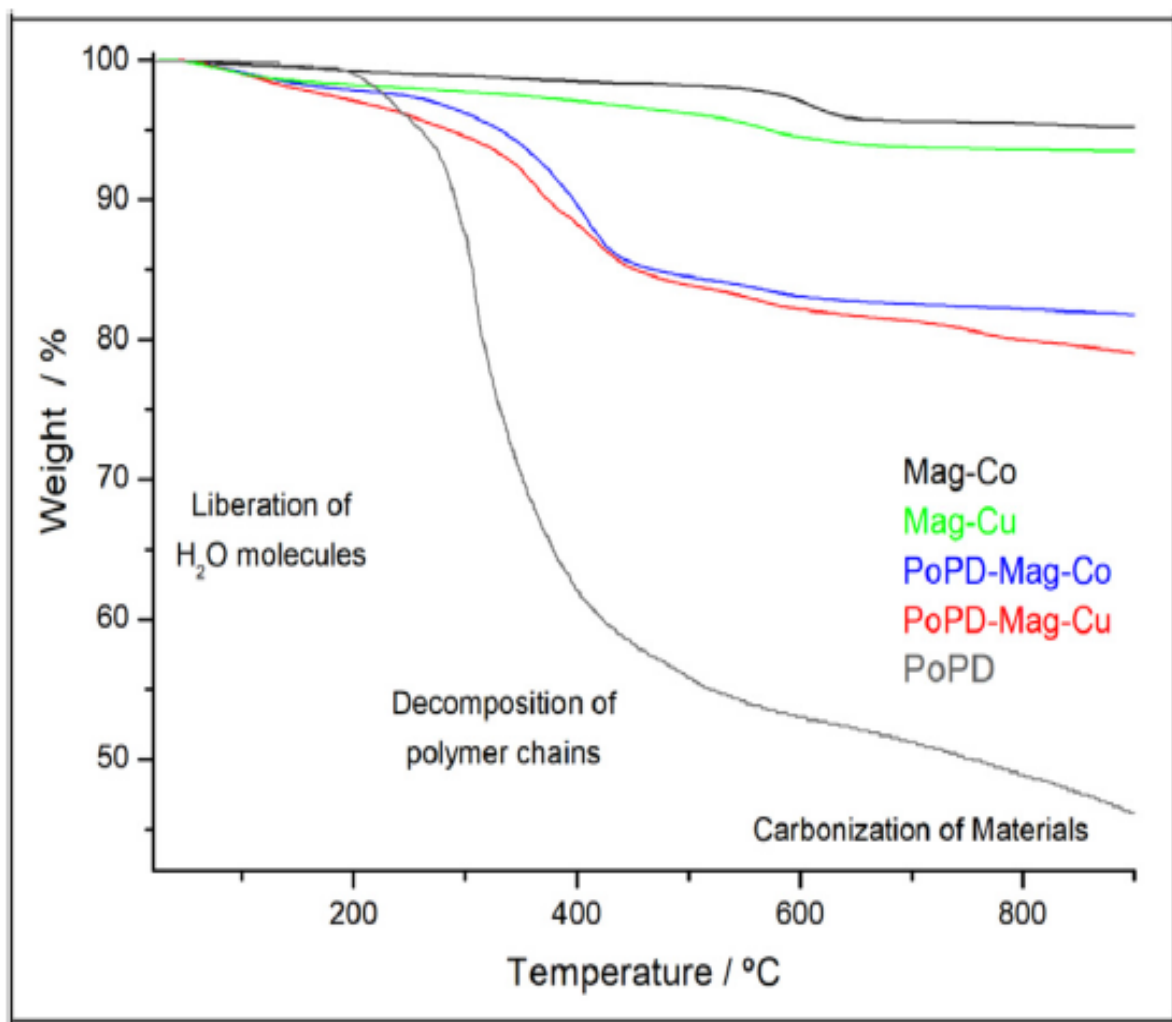


Figure III-5 : Analyse thermique des nanocomposites PoPD-Mag-Co et PoPD-Mag-Cu.

III-1.6 Propriété électrochimique :

La Figure (III-6) montre les voltamogrammes des différents nanocomposites ainsi que le monomère PoPD.

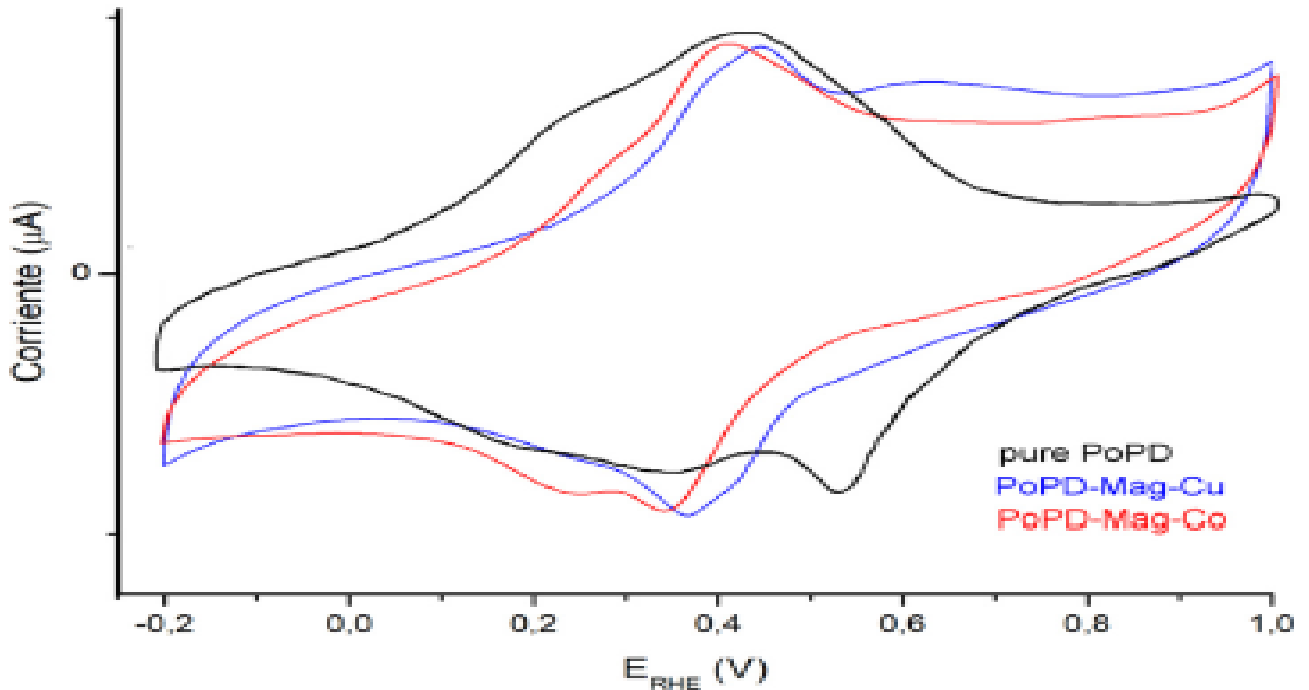


Figure III-6: Propriété électrochimique PoPD, PoPD-Mag-Co et PoPD-Mag-Cu.

Le polymère pur montre deux pics d'oxydation principaux à 210mV et 400mV dans le balayage avant ; cependant, trois pics cathodiques distincts sont observés dans le balayage inverse indiquant que trois processus redox sont produits dans le polymère [10,20].

La Figure (III-6) montre que le voltammogramme du nanocomposite PoPD-Mag-Co qui est similaire à celle de PoPD pur cependant, seulement deux redox sont présentés. De plus, la principale différence entre ces deux matériaux est le déplacement du potentiel redox processus qui, dans le cas de PoPD-Mag-Co, semblent plus valeurs négatives.

Dans le cas du nanocomposite PoPD-Mag-Cu, le profil voltamétrique indique le premier processus redox principal à 443 /366mV et l'épaule à des potentiels inférieurs. En outre, un clair pic d'oxydation est observé à des valeurs de potentiel plus élevées (environ 608 mV). Ces différences de comportement électrochimique sont pensées être dues uniquement aux différences structurelles dans les systèmes PoPD,

La polymérisation in situ de monomères PoPD au sein du l'intercalaire de Mag-Co et de Mag-Cu est électroactif.

Conclusion :

En conclusion, il a été démontré que les nanocomposites PoPD / argile modifiée peut être synthétisé par polymérisation oxydative in situ.

Les Caractérisations structurales et physico-chimiques en utilisant diverses techniques ont révélé que l'argile peut être échangée d'ions pour incorporer d'abord du Co et du Cu, et peuvent être exfoliés pendant la polymérisation en déclenchant la croissance de la chaîne de PoPD dans feuilles d'argile modifiée.

Outre les propriétés optiques, montre la bonne réponse électrochimique et les processus rédox observés indiquent que la polymérisation en argile modifiée polymère / argile produit à des nanocomposites électroactifs ayant un grand potentiel de plusieurs applications.

Référence bibliographique

- [1] N. Gharehbash, A. Shakeri. « modification of the surface of silica nanoparticule, studying its structure and thermal properties in order to strengthen it in preparing nanocomposites ». J. Amer. Sci, Vol9, n°4, 2013, p 602-606.
- [2] A. Bekhoukh, thèse de doctorat, université Mascara, 2016.
- [3] A. Di Gianni, R. Bongiovanni, L. Conzatti, S. Turri. Journal of Colloid and Interface Science 336 2009 455–461.
- [4] N. Salahuddin, M.M. Ayad, M. Ali, Synthesis and characterization of polyanilineorganoclay nanocomposites, J. Appl. Polym. Sci. 107 (2008) 1981-1989.
- [5] J.A. Marins, B.G. Soares, A facile and inexpensive method for the preparation of conducting polyanilineclay composite nanofibers, Synth. Met. 162 (2012) 2087-2094.
- [6] R.L. Frost, J. Kristof, J.M. Schmidt, J.T. Klopogge, Raman spectroscopy of potassium acetate-intercalated kaolinites at liquid nitrogen temperature, Spectrochim. Acta 57 (2001) 603-609.
- [7] K.B. Brandt, T.A. Elbokl, C. Detellier, Intercalation and interlamellar grafting of polyols in layered aluminosilicates. D-Sorbitol and adonitol derivatives of kaolinite, J. Mater. Chem. 13 (2003) 2566-2572.
- [8] G.C. Marjanovi_c, M. Trchov_a, E.N. Konyushenko, P. Holler, J. Stejskal, Chemical oxidative polymerization of aminodiphenylamines, J. Phys. Chem. B 112 (2008) 6976-6987.
- [9] S. Daikh, F.Z. Zeggai, A. Bellil, A. Benyoucef, Chemical polymerization, characterization and electrochemical studies of PANI/ZnO doped with hydrochloric acid and/or zinc chloride: differences between the synthesized nanocomposites, J. Phys. Chem. Solid. 121 (2018) 78-84.
- [10] A. Bekhoukh, A. Zehhaf, A. Benyoucef, S. Bousalem, M. Belbachir, Nanoparticulesmass effect of ZnO on the properties of poly(4-chloroaniline)/zinc oxide nanocomposites, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 27 (2017) 13-20.
- [11] S. Benyakhou, A. Belmokhtar, A. Zehhaf, A. Benyoucef, Development of novel hybrid materials based on poly(2-Aminophenyl disulfide)/Silica Gel : preparation, characterization and electrochemical studies, J. Mol. Struct. 1150 (2017) 580-585.
- [12] F. Chouli, I. Radja, E. Morallon, A. Benyoucef, A novel conducting nanocomposite obtained by p-anisidine and aniline with titanium(IV) oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and electrochemical properties, Polym. Compos. 38 (2017) 254-260.

[13] M. Khaldi, A. Benyoucef, S. Bousalem, A. Yahiaoui, E. Morallon, Synthesis, characterization and conducting properties of nanocomposites of successively intercalated 2-aminophenol with aniline in modified-montmorillonite, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 24 (2014) 267-274.

[14] Y.L. Min, T. Wang, Y.G. Zhang, Y.C. Chen, The synthesis of poly(pphenylenediamine) microstructures without oxidant and their effective adsorption of lead ions, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 6683-6689.

[15] N.N. Binitha, S. Sugunan, Polyaniline/pillared montmorillonite clay composite nanofibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 107 (2008) 3367-3372.

[16] A. Belmokhtar, A. Benyoucef, A. Zehhaf, A. Yahiaoui, C. Quijada, E. Morallon, Studies on the conducting nanocomposite prepared by polymerization of 2-aminobenzoic acid with aniline from aqueous solutions in montmorillonite, *Synth. Met.* 162 (2012) 1864-1870.

[17] F. Chouli, A. Benyoucef, A. Yahiaoui, C. Quijada, E. Morallon, A conducting nanocomposite via intercalative polymerisation of 2-methylaniline with aniline in montmorillonite cation-exchanged, *J. Polym. Res.* 19 (2012) 1-9.

[18] I. Toumi, A. Benyoucef, A. Yahiaoui, C. Quijada, E. Morallon, Effect of the intercalated cation-exchanged on the properties of nanocomposites prepared by 2-aminobenzene sulfonic acid with aniline and montmorillonite, *J. Alloy.Comp.* 551 (2013) 212-218.

[19] A. Zehhaf, E. Morallon, A. Benyoucef, Polyaniline/montmorillonite nanocomposites obtained by in situ intercalation and oxidative polymerization in cationic modified-clay (sodium, copper and iron), *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 23 (2013) 1485-1491.

[20] S.A. Gharaibeh, E.N.E.H. Molero, V.I. Birss, Electrochemical and mass change study of the growth of poly-(o-phenylenediamine) films on Au substrates, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) 344-354.

Introduction

La polyaniline (PANI) et leur dérivé ont une large gamme d'applications utiles en raison de leurs propriétés électroniques inhabituelles telles qu'une bonne conductivité électrique, faible potentiel d'ionisation et haute affinité électronique.[1,2]

La polyaniline est apparue comme un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques, en effet en comparaison avec les autres polymères conducteurs, la polyaniline a une très bonne stabilité environnementale [3], une facilité d'élaboration avec un coût relativement bas[4] et une conductivité électrique contrôlable par dopage acido-basique. [5]

Dans ce chapitre nous avons effectuées la synthèse des nanocomposites par polymérisation in situ en utilisant le monomère Aniline et l'argile de Maghnia modifiée.

La modification de l'argile se fait par l'échange des ions présents au sein de l'argile par les cations de Cobalt et le Cuivre en utilisant le Sulfate de Cobalt hydraté et Sulfate de Cuivre, pour le protocole de la modification voir le chapitre II, ces synthèses ont été effectuées à des températures ambiantes.

Les nanocomposites obtenus sont : PANI-Mag-Co, PANI-Mag-Cu, ensuite ils ont été caractérisés par spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IR-TF, ultra-violet –visible UV-VISIBLE et la Diffraction des rayons X DRX.

Les caractérisations électrochimiques des nanocomposites ont été réalisées par voltammogramme cyclique CV.

Le tableau ci-dessous présente les conditions opératoires pour la synthèse des nanocomposites PANI-Mag-Co, PANI-Mag-Cu.

Tableau IV-1 : Conditions opératoires pour la synthèse des nanocomposites PANI-Mag-Co, PANI-Mag-Cu

Produits/conditions	PANI-Mag-Co	PANI-Mag-Cu
Température	Ambiante	Ambiante
Rapport molaire (oxydant : monomère)	(1 :1)	(1 :1)
Temps de réaction (h)	24	24
Dopant	HCl	HCl
Masse de renfort (g)	1	1

IV-1 Caractérisation du nanocomposite PANI-Mag-Cu

IV-1.1 Caractérisation par spectroscopie FT-IR

Le spectre FT-IR du nanocomposite PANI-Mag-Cu est présenté par la figure (IV-1) et le tableau (IV-2) ci-dessous.

Le spectre IR du nanocomposite PANI-Mag-Cu a montré une bande autour de 3700 cm^{-1} peut être associée à la N-H étirant la vibration du groupe amine dans la chaîne PANI. Les bandes à 1600 et 1500 cm^{-1} sont attribuées au C=N et C=C étirant les vibrations dans les anneaux quinoïdes et benzénoïdes, respectivement. La petite bande observée environ 1300 cm^{-1} peut être une indication de l'imine C-N.

La bande autour 790 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de flexion hors du plan de cycle benzène [6].

Une bande intense à 1000 cm^{-1} donne l'information sur la vibration de la liaison Si-O.

Tableau IV-2 : pics présentés par le spectre IR du nanocomposite PANI-Mag-Cu

Attribution	PANI-Mag-Cu (Cm^{-1})
N-H	3700
C=N	1600
C=C	1500
C-N	1300
Vibration de flexion hors du plan de cycle benzène	790

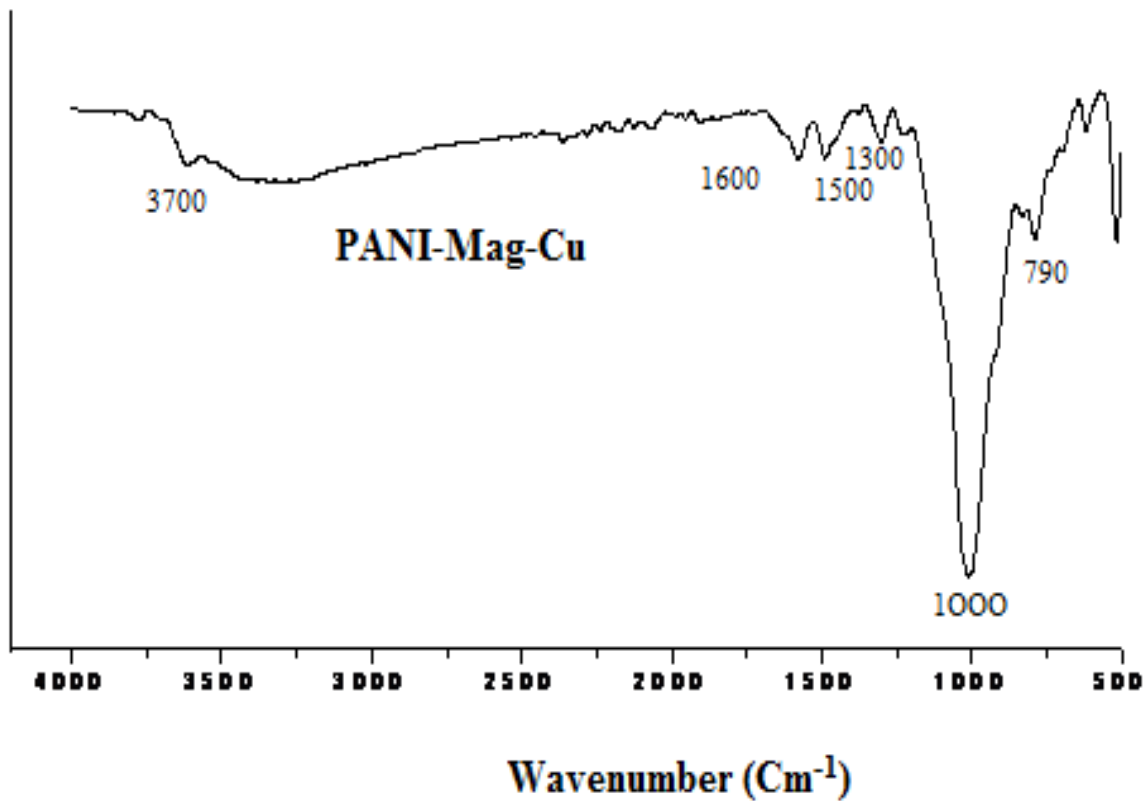


Figure IV-1: Spectre FT-IR du nanocomposite PANI-Mag-Cu

Les bandes caractéristiques du nanocomposite PANI-Mag-Cu confirme une forte interaction entre l'argile modifiée (Mag-Cu) et la matrice du polymère.

IV-1.2 Caractérisation par spectroscopie UV-visible :

La Figure (IV-2) montre le spectre d'absorption UV-visible du nanocomposite PANI-Mag-Cu

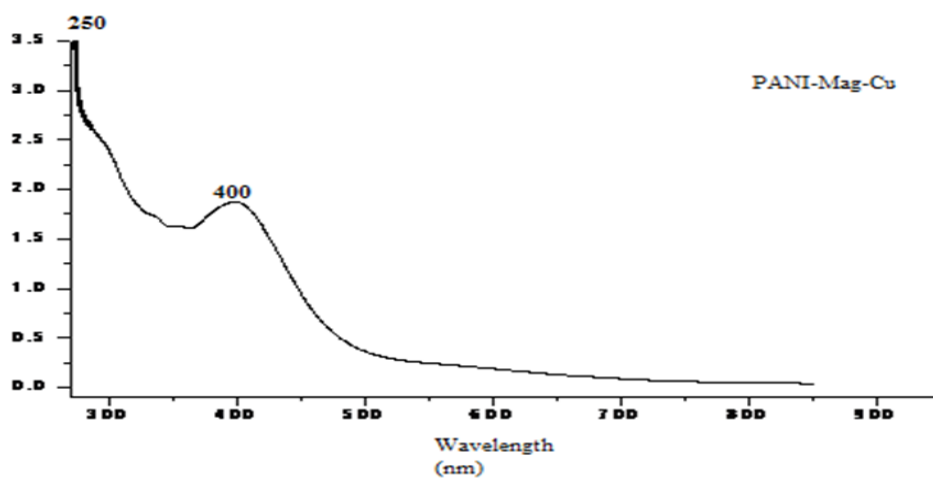


Figure IV-2: Spectre UV-VIS du nanocomposite PANI-Mag-Cu

Le résultat de l'analyse d'absorption UV du nanocomposite PANI-Mag-Cu montre la présence de deux pics à des longueurs d'ondes différentes :

- La bande d'absorption observée à 250 nm est affectée à la transition (π \rightarrow π^*) dans les hétérocycles aromatiques.
- La bande marquée à 400 nm suggère l'existence d'unités iminoquinoïdes ($-C=N-$) [7-8].

IV-1.3 Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure (IV-3) ci-dessous montre la diffraction des rayons X pour l'argile modifiée Mag-Cu et le nanocomposite PANI-Mag-Cu.

Le modèle de DRX montre qu'il y avait un décalage de l'angle 2θ de $4,86^\circ$ pour Mag-Cu ($d_{001}=18.16 \text{ \AA}$) puis le passage à des angles plus petits et, par conséquent, l'augmentation de l'espacement basal indique la valeur typique d'intercalation du cation de cuivre dans l'argile [9].

Les pics de diffraction à 18° et 25° de Mag-Cu restent dans le schéma de PANI-Mag-Cu, mais ils sont devenus plus petits.

Le pic de diffraction à 25° de Mag-Cu est devenu moins intense indiquant qu'il y a des changements évidents dans l'échantillon, ce qui montre l'incorporation entre l'argile modifiée et les chaînes de l'aniline.

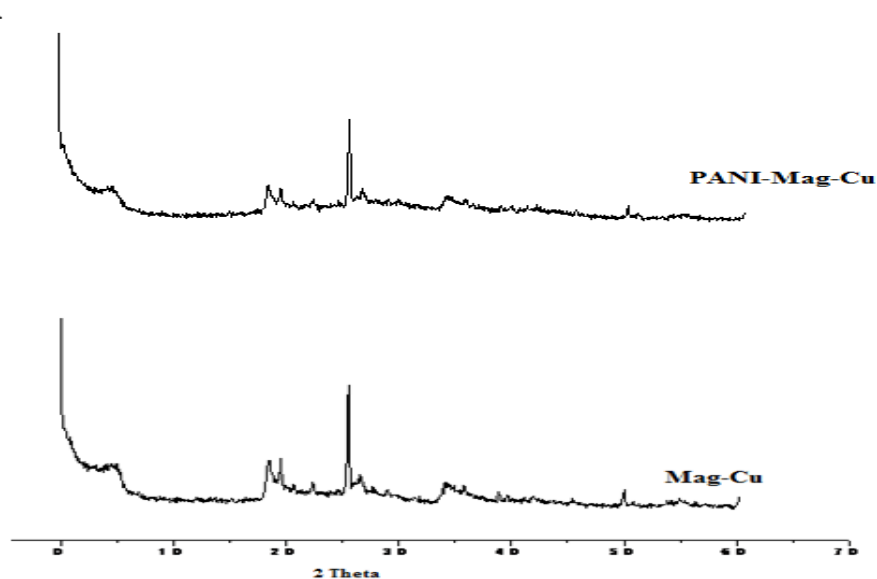


Figure IV-3: Spectre DRX du Mag-Cu et le nanocomposite PANI-Mag-Cu

IV-1.4 Propriété électrochimique :

La Figure (IV-4) montre le voltammogramme cyclique du nanocomposite PANI-Mag-Cu

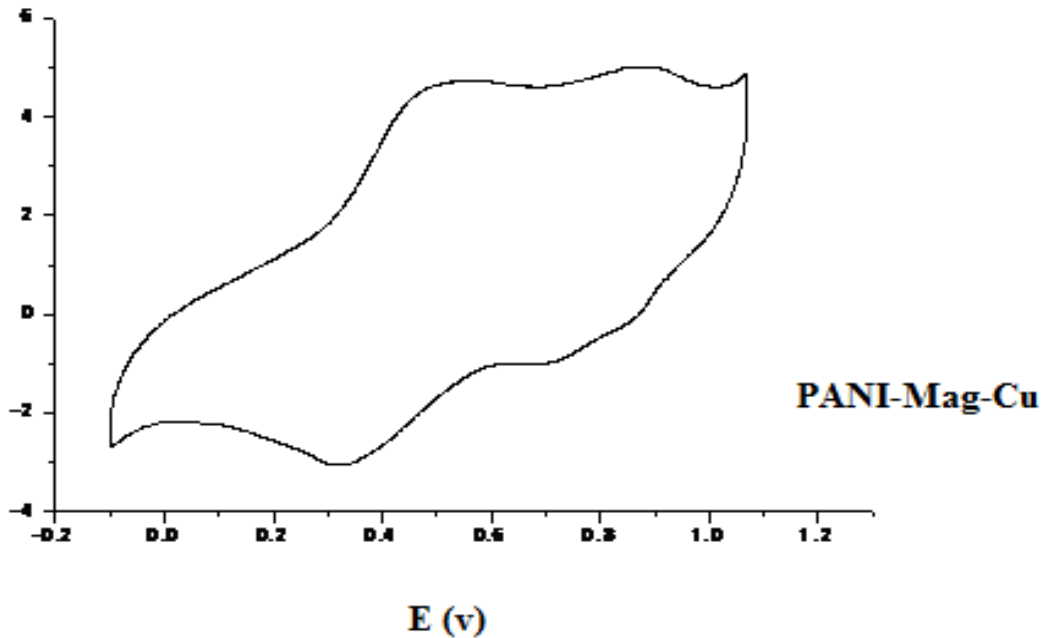


Figure IV-4: Propriété électrochimique du nanocomposite PANI-Mag-Cu.

La Figure (IV-4) présente le voltammogramme du nanocomposite PANI-Mag-Cu qui indique deux processus redox à 0,7 / 0,9V. En outre, un pic d'oxydation a été attribué à une valeur de potentiel élevé 0,92.

IV-2 Caractérisation du nanocomposite PANI-Mag-Co

IV-2.1 Caractérisation par spectroscopie FT-IR

Le spectre FT-IR du nanocomposite PANI-Mag-Co est présenté par la figure (IV-5) et le tableau (IV-3) ci-dessous.

Pour le nanocomposite PANI-Mag-Co nous remarquons, Une bande centrée autour de 3600 cm^{-1} caractéristique vibration de la liaison N-H. La bande à 1600 est attribuée à la vibration de la double liaison C=N pour les cycles quinoïdes. La petite bande à 800 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de flexion hors du plan de cycle benzène.

Tableau IV-3 : pics présentés par IR du nanocomposites PANI-Mag-Co

Attribution	PANI-Mag-Co (Cm^{-1})
N-H	3600
C=N	1600
Vibration de flexion hors du plan de cycle benzène	800

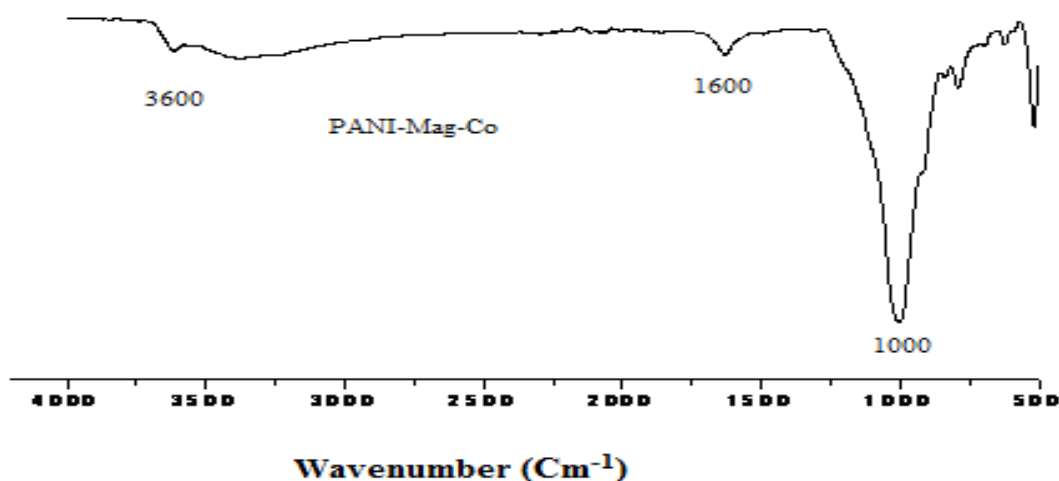


Figure IV-5: Spectre FT-IR du nanocomposite PANI-Mag-Co

IV-2.2 Caractérisation par spectroscopie UV-visible :

Le spectre d'absorption du nanocomposite PANI-Mag-Co est présenté par la figure (IV-6) ci-dessous :

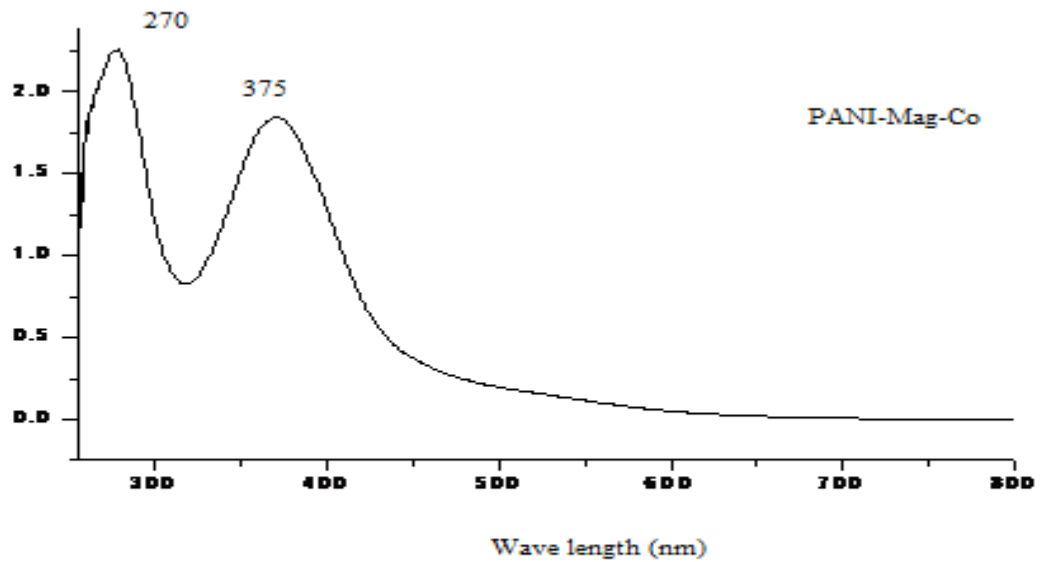


Figure IV-6: Spectre UV-VIS du nanocomposite PANI-Mag-Co

Le pic d'absorbance par UV-VIS du nanocomposite PANI-Mag-Co montre la présence de deux pics à des longueurs d'onde approximativement à 270 et 375 nm.

Le PANI présente toujours une transition $\pi-\pi^*$ habituellement plus proche de 300 nm du cycle benzénoïdes.

La bande marquée proche à 375 nm indique que l'aniline était dans l'état dopé. [10]

IV-2.3 Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure (IV-7) ci-dessous montre la diffraction des rayons X pour l'argile modifiée Mag-Co et le nanocomposite PANI-Mag-Co

Le modèle de DRX montre qu'il y avait un décalage de l'angle 2θ de $4,09^\circ$ pour Mag-Co ($d_{001}=21,59 \text{ \AA}$) et le passage à des angles plus petits

Les pics caractéristiques de diffraction à 18° et 25° de Mag-Co restent dans le schéma de PANI-Mag-Co, mais ils sont devenus plus intenses. Cependant, dans la région entre 5° et 10° des pics intenses sont apparus, un groupe de pics caractéristiques de diffraction Mag-Co se déplace indiquant qu'il y a des changements évidents dans l'échantillon.

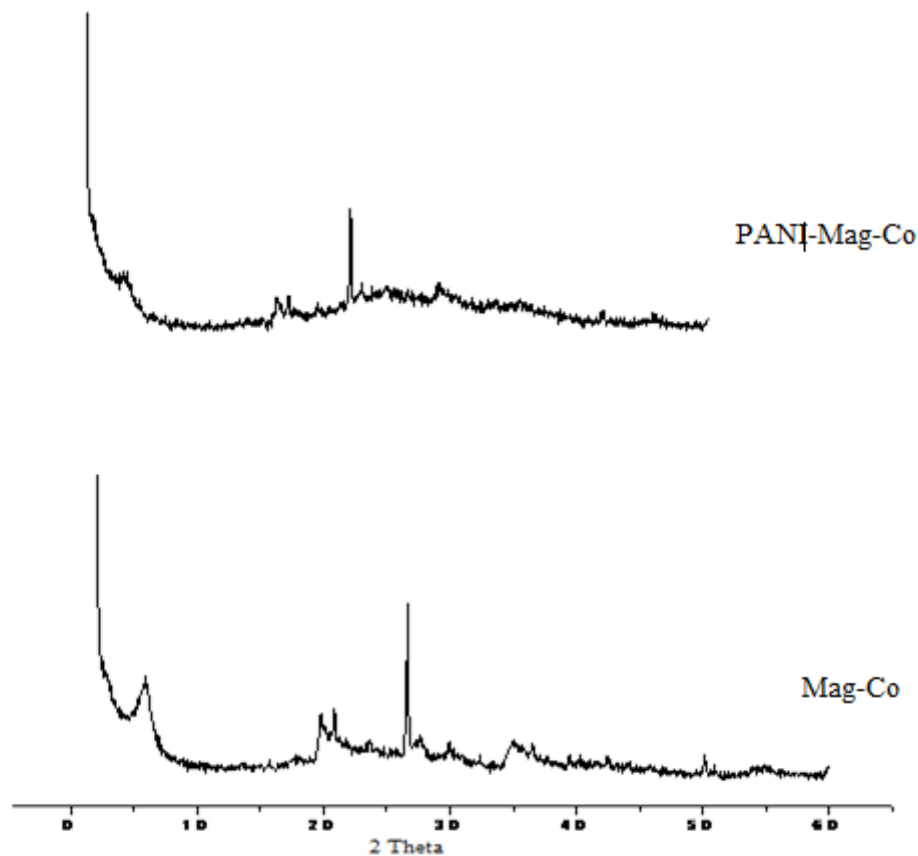


Figure IV-7 : Spectres DRX du Mag-Co et le nanocomposite PANI-Mag-Co

IV-2.4 Propriété électrochimique :

La Figure (IV-8) montre le voltammogramme du nanocomposite PANI/Mag-Co

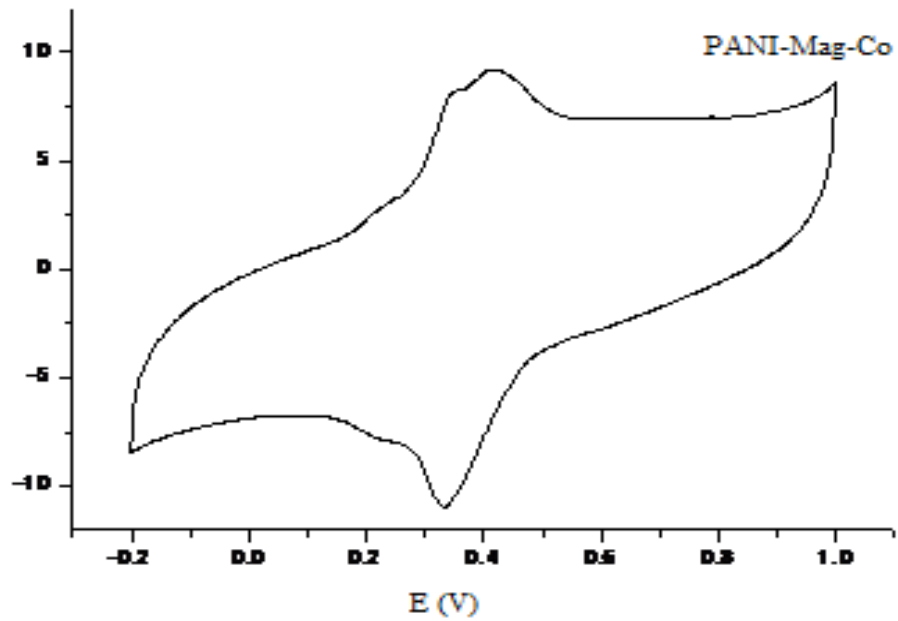


Figure IV-8: Propriété électrochimique du nanocomposite PANI-Mag-Co.

Le voltammogramme du nanocomposite PANI-Mag-Co présente un pic d'oxydation qui est progressive à 0,4/0,35 V

Conclusion :

En conclusion, il a été démontré que les nanocomposites PANI / argile modifiée peut être synthétisé par polymérisation oxydative in situ. Les Caractérisations structurales et physico-chimiques ont montré qu'il existait une interaction forte entre le monomère PANI et l'argile modifié par les cations de Cobate et le Cuivre. Outre le comportement électrochimique des échantillons montre par le voltammogramme cyclique la bonne réponse électrochimique et les processus redox observés indiquent que la polymérisation de l'argile modifiée produit des nanocomposites polymère / argile électroactives ayant un grand potentiel de plusieurs applications.

Référence bibliographique

- [1] S.Ameen, M.S. Akhtar, M. Song, H.S. Shin, Metal oxide nanomaterials, conducting polymers and Their Nanocomposite for solar energy, in :Arturo Morales-Acevedo (Ed), In Tech, 2013, P 203-259.
- [2] E. Ahlatcioglu ozerol, A. çelik Bozdogan, B. Filiz Senkal, M.Okutan. the effect on the impedance characteristics of the metal oxides (Al₂O₃ and ZnO) doping into polyaniline. Materials sciences in semiconductor processing 56 2016, P 357- 361
- [3] K.G.Neoh, E.T.Kank, S.H.Khor, K.L.Tan, Polym. Degrad stad. 27(1991), P 107
- [4] S.H.Khor, K.G.Neoh, E.T.Kank, J.Appl.Polym.Sci, 40 1990, P. 2015
- [5] A.Ray, G.E.Asturias, D.L.Kershner, A.F.Richter, A.G.MacDiarmid, A.J.E.pisten, Polyaniline : doping structure and derivatives, Met.Synth, 29 1989, P 141-150.
- [6] G.C. Marjanovi_c, M. Trchov_a, E.N. Konyushenko, P. Holler, J. Stejskal, Chemical oxidative polymerization of aminodiphenylamines, J. Phys. Chem. B 112 2008, P 6976-6987.
- [7] S. Daikh, F.Z. Zeggai, A. Bellil, A. Benyoucef, Chemical polymerization, characterization and electrochemical studies of PANI/ZnO doped with hydrochloric acid and/or zinc chloride: differences between the synthesized nanocomposites, J. Phys. Chem. Solid. 121 2018, P 78-84.
- [8] A. Bekhoukh, A. Zehhaf, A. Benyoucef, S. Bousalem, M. Belbachir, Nanoparticules mass effect of ZnO on the properties of poly(4-chloroaniline)/zinc oxide nanocomposites, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 27 2017, P 13-20.
- [9] M. Khaldi, A. Benyoucef, S. Bousalem, A. Yahiaoui, E. Morallon, Synthesis, characterization and conducting properties of nanocomposites of successively intercalated 2-aminophenol with aniline in modified-montmorillonite, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 24 (2014),P 267-274.
- [10] Abd Razak, S.I, Ahmed, A.L, Sharif Zein, S.H, Journal of physical science 20(1)2009, P27.

Introduction

Les nanocomposites sont l'objet d'un intérêt immense, en permettant d'assembler à la fois des propriétés d'une argile et celle d'un polymère. Cette symbiose peut instruire à des nouvelles propriétés plus intéressantes, ce qui ouvre le champ de développement pour synthétiser des nouveaux composites (organique-inorganiques) par des différents manières.

Dans ce chapitre, la polymérisation d'oxydation in-situ est réalisée pour former des nanocomposites à base de deux monomères copolymère PANI et PoPD et l'argile modifier et ce dans le but d'améliorer les propriétés des nanocomposites synthétisés, des analyses de caractérisation par spectroscopie UV-Visible, et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF sont étudiées afin de montrer la forte interaction entre le copolymère et la nanoparticule.

Une étude cinétique a été réalisée afin de voir l'impact de la masse de la quantité de l'argile, la température ainsi le facteur du temps sur le rendement des synthèses effectués pour cela plusieurs essais ont été effectués en variant les paramètres étudier.

Le protocole opératoire suivi lors la synthèse des nanocomposites est résumé dans les deux tableaux ci-dessous

Tableau V-1 : Conditions opératoires pour la synthèse des nanocomposites Copolymère (PANI/PoPD 50 :50) -Mag-Co, (PANI/PoPD 50 :50) -Mag-Cu.

Produits/conditions	Copolymère (PANI/PoPD 50 :50)-Mag-Co	Copolymère (PANI/PoPD 50 :50) -Mag-Cu
Température	ambiante	ambiante
Rapport molaire (oxydant : monomère)	(1 :1)	(1 :1)
Temps de réaction (h)	24	24
Dopant	HCl	HCl
Masse de renfort (g)	0,5	0,5

Chapitre V : Nanocomposite Copolymère (PANI-PoPD) /Argile modifiée

Tableau V-2 : Conditions opératoires pour la synthèse des nanocomposites Copolymère (PANI/PoPD 80 :20) -Mag-Co, (PANI/PoPD 80 :20) -Mag-Cu.

Produits/conditions	Copolymère (PANI/PoPD 80 :20)-Mag-Co	Copolymère (PANI/PoPD 80 :20) -Mag-Cu
Température	ambiante	ambiante
Rapport molaire (oxydant : monomère)	(1 :1)	(1 :1)
Temps de réaction (h)	24	24
Dopant	HCl	HCl
Masse de renfort (g)	0,5	0,5

V.1 Caractérisation du nanocomposite(PANI/PoPD) -Mag-Cu

V.1.1 Caractérisation par spectroscopie FT-IR

Le spectre FT-IR du nanocomposite synthétisé par copolymérisation PANI/PoPD-Mag-Cu est présenté par la figure V-1 ci-dessous.

Le spectre de transmission pour IR donne des ondes variant de 500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} , chaque fréquence absorbée caractérise un type de vibration d'un type de liaison.

- Deux bandes d'absorption autour 3650 cm^{-1} peut être associée à la vibration de la liaison N-H. [1]
- Deux bandes de vibration ont été observées autour de 1480 et 1550 cm^{-1} sont liées à des vibrations de la double liaison C=C et C=N respectivement pour les cycles quinoides et benzéniques.
- La bande intense à 1000 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison Si-O.
- Les deux pics situés entre 450 et 520 cm^{-1} caractérisent l'octaèdre de l'argile indiquent que l'argile a été enveloppée par le copolymère [2]

Tableau V-3 : Spectre présenté par IR du nanocomposite copolymère PANI/PoPD -Mag-Cu

Attribution	Copolymère PANI/PoPD-Mag-Cu (Cm^{-1})
N-H	3650
C=N	1550
C=C	1480
Si-O	1000
l'octaèdre de l'argile	520-450

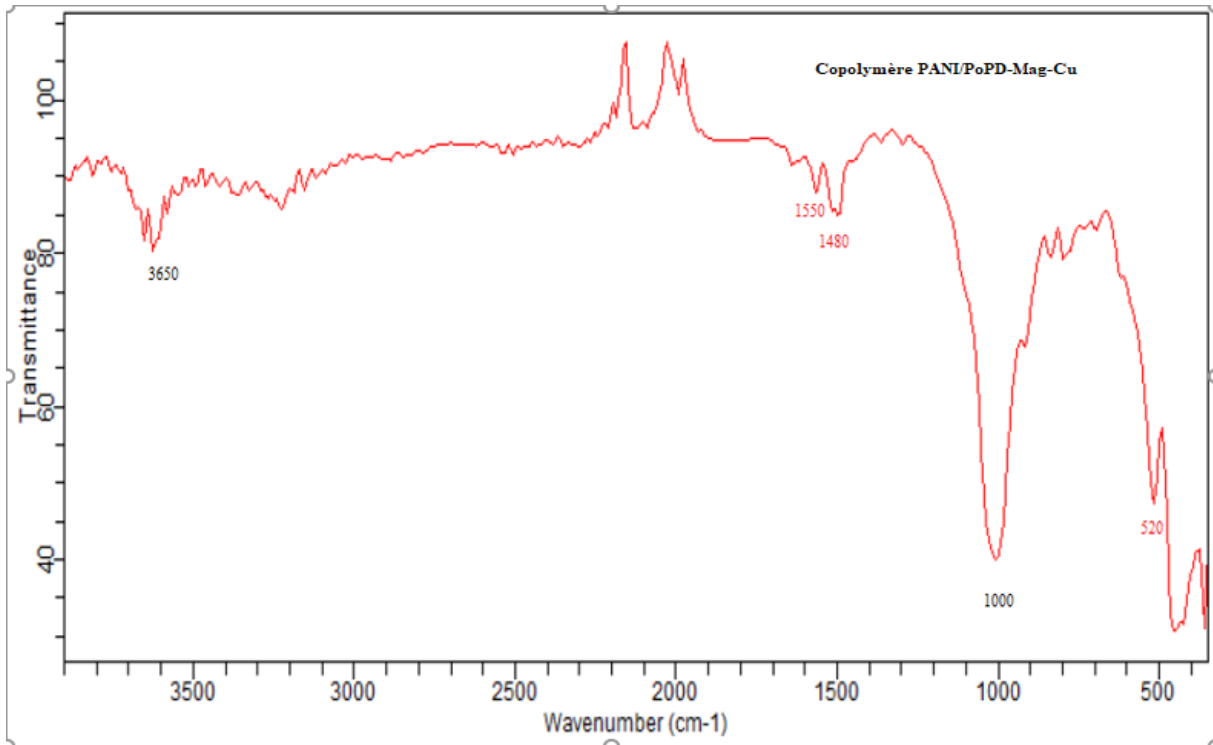


Figure V-1: Spectre FT-IR du nanocompositeCopolymère PANI/PoPD-Mag-Cu

V-1.2 Caractérisation par spectroscopie UV-visible :

La Figure (V-2) montre le spectre d'absorption par UV-Visible d'unanocomposite CopolymèrePANI/PoPD-Mag-Cu

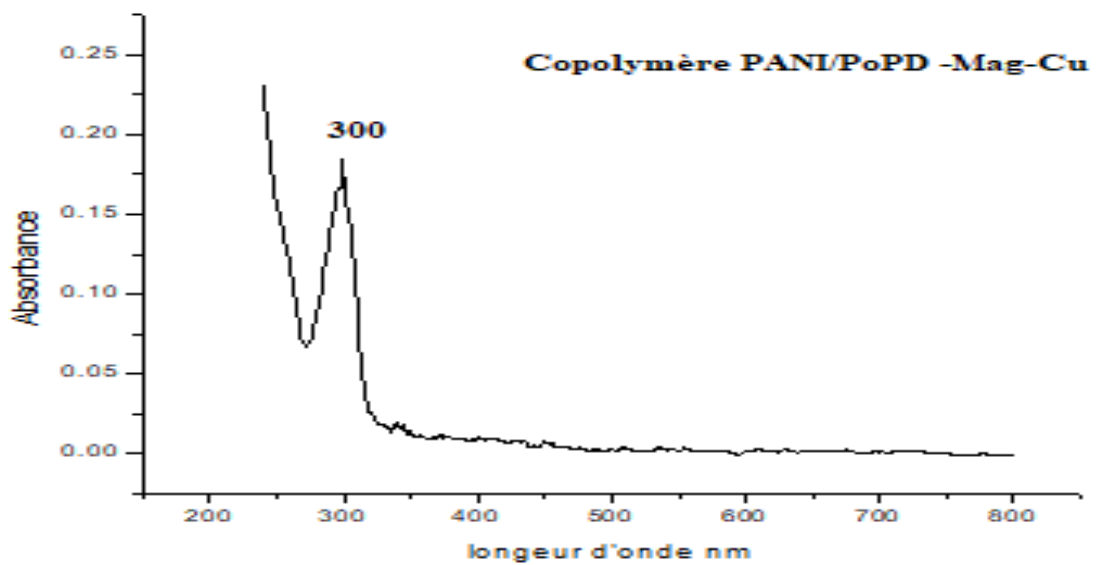


Figure V-2: Spectre UV-VIS d'unanocomposite Copolymère PANI/PoPD -Mag-Cu

Chapitre V : Nanocomposite Copolymère (PANI-PoPD) /Argile modifiée

Le spectre d'absorption UV-VIS du nanocomposite Copolymère PANI/PoPD-Mag-Cu montre ce qui suit :

- Une bande d'absorption observée à 225 nm est affecté à la transition $\pi-\pi^*$ dans le système aromatique.
- Une bande marquée à 300 nm suggèrent l'existence d'unités imino quinoïdes ($-\text{C}=\text{N}-$), la transition $n-\pi^*$ [3].
- Une autre bande attribuée à 670 nm est affectée à la transition de l'exciton de la quinone qui est liés au saut électronique intra et interchaîne.[2]

V.2Caractérisation du nanocomposite (PANI/PoPD) -Mag-Co

V.2.1 Caractérisation par spectroscopie FT-IR

Le spectre FT-IR du nanocomposite copolymère PANI/PoPD -Mag-Co présenté parLa figure (V-3) a montré Une trois petite bande autour de 3500 à 3700 cm^{-1} peut être associée à la vibration de la liaison N-H. Les bandes à 1550 et 1500 cm^{-1} sont attribuées au $\text{C}=\text{N}$ et $\text{C}=\text{C}$ liées les vibrations dans les anneaux quinoïdes et benzénoïdes, respectivement.

Une bande à 1000 cm^{-1} . Est attribuées à l'étirement des vibrations des liaisons Si-O.

Les deux bandes intenses situés entre 450 et 520 cm^{-1} caractérisent l'octaèdre de l'argile indiquent que l'argile a été enveloppés par le copolymère [2]

Tableau V-4 : Pics présentés par IR du nanocomposites Copolymère PANI/PoPD-Mag-Co

Attribution	Copolymère PANI/PoPD-Mag-Co (Cm^{-1})
N-H	3500-3700
C=N	1550
C=C	1500
Si-O	1200
l'octaèdre de l'argile	450-520

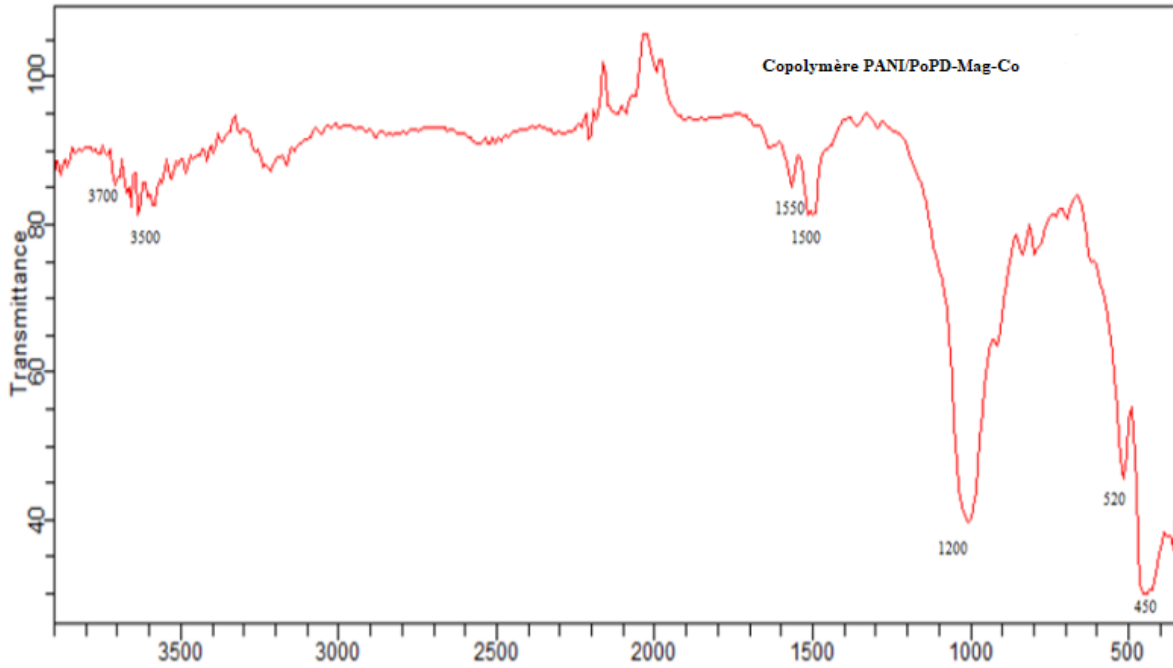


Figure V-3: Spectre FT-IR du nanocomposite Copolymère PANI/PoPD-Mag-Co

V.2.2 Caractérisation par spectroscopie UV-visible :

La Figure (V-4) montre le spectre d'absorption d'un nanocomposite copolymère PANI/PoPD-Mag-Co

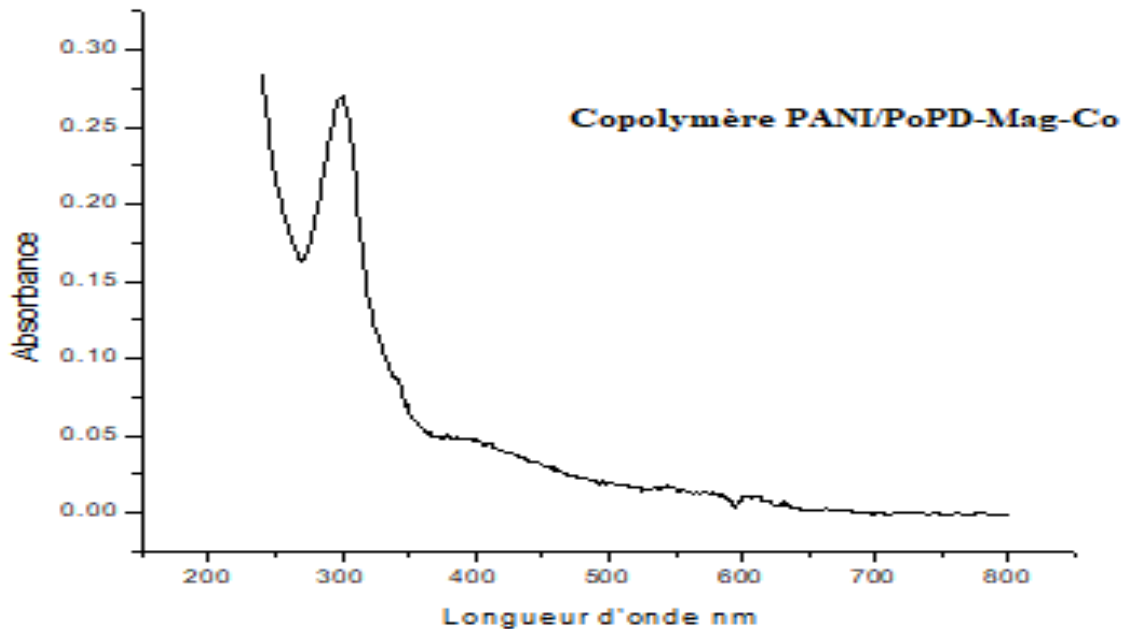


Figure V-4: Spectre UV-VIS d'un nanocomposite Copolymère PANI/PoPD-Mag-Co

Chapitre V : Nanocomposite Copolymère (PANI-PoPD) /Argile modifiée

La bande d'absorption observée à 255 nm est affecté à la transition $\pi-\pi^*$ dans les hétérocycles aromatiques.

La bande marquée à 300 nm suggèrent l'existence d'unités imino quinoïdes ($-C=N-$).

À partir de cette analyse spectroscopique, on peut conclure que le produit est synthétisé.

V.3 Etude Cinétique :

Dans ce chapitre, nous avons étudié quelque paramètre de la synthèse des nanocomposites effectués par la copolymérisation des deux monomères PANI et PoPD afin d'avoir amélioré les propriétés de ces nanocomposites.

Les paramètres étudiés sont :

- Influence de la quantité de l'argile sur le rendement ;
- Influence du facteur du temps sur le rendement ;
- Effet de la température de la synthèse sur le rendement.

A cet effet plusieurs essais ont été effectués on variant les paramètres étudiés.

V.3.1 Effet de la quantité de l'argile sur le rendement :

Afin de connaître l'effet de la quantité de l'argile sur le rendement de la synthèse, on a réalisé une série d'expériences on variant la masse de l'argile modifiée, à températures ambiante, le tableau ci-dessous résume le résultat de cette étude :

Tableau V-5 : Variation du rendement en fonction de la quantité de l'argile des nanocomposites copolymère PANI/PoPD (50 :50) -Mag-Co et Cu

Produits/conditions	Copolymère (PANI/PoPD 50 :50)-Mag-Co					Copolymère (PANI/PoPD 50 :50) -Mag-Cu				
Température	ambiante					ambiante				
Rapport molaire (oxydant : monomère)	(1 :1)					(1 :1)				
Temps de réaction (h)	24					24				
Dopant	HCl					HCl				
Masse de l'argile (g)	0,5	1	1,5	2	2,5	0,5	1	1,5	2	2,5
Rendement (%)	17,2	21,16	25,84	30	38,55	16,59	22,12	25,8	30,67	39

Chapitre V : Nanocomposite Copolymère (PANI-PoPD) /Argile modifiée

Tableau V-6 : Variation du rendement en fonction de la quantité de l'argile des nanocomposites copolymère PANI/PoPD (80 :20) -Mag-Co et Cu

Produits/conditions	Copolymère (PANI/PoPD 80 :20)-Mag-Co					Copolymère (PANI/PoPD 80 :20) -Mag-Cu				
	Température	ambiante					ambiante			
Rapport molaire (oxydant : monomère)	(1 :1)					(1 :1)				
Temps de réaction (h)	24					24				
Dopant	HCl					HCl				
Masse de l'argile(g)	0,5	1	1,5	2	2,5	0,5	1	1,5	2	2,5
Rendement (%)	16,65	20,13	24,8	28,6	38,19	15,7	21,9	25,16	29,7	38

D'après les résultats motionnés dans le tableau précédent, on a constaté une augmentation du rendement avec l'augmentation de la masse de l'argile. Voir la figure V-5 et V-6 ci-dessous.

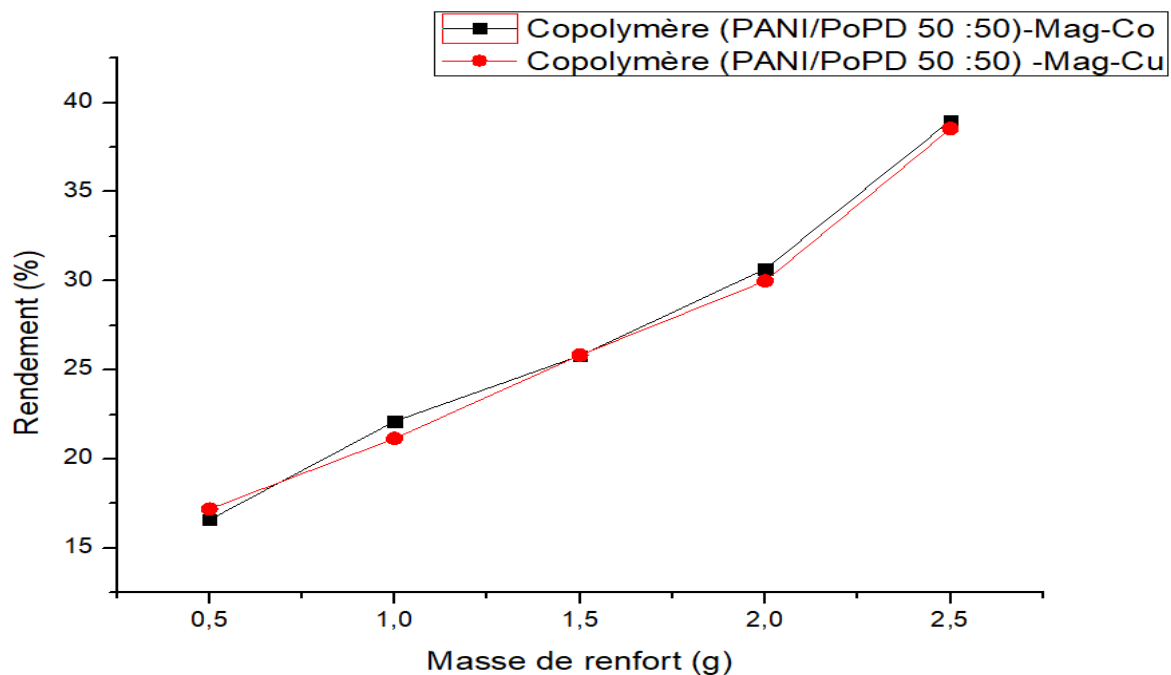


Figure V-5 : Effet de la quantité de l'argile modifiée sur le rendement de la synthèse des nanocomposites

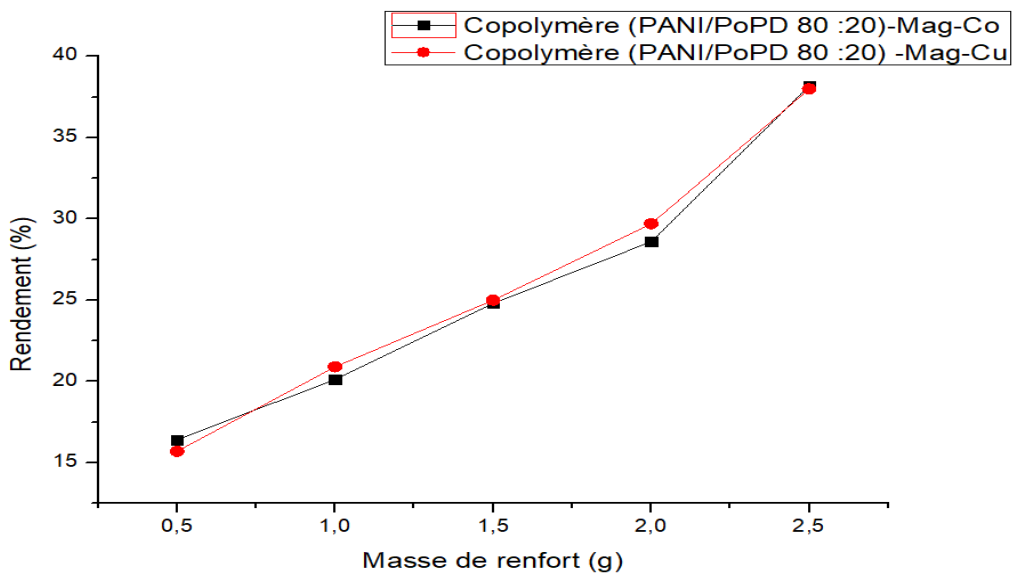


Figure V-6 : Effet de la quantité de l'argile modifiée sur le rendement de la synthèse des nanocomposites

V.3.2 Effet du temps sur le rendement :

Le suivie de l'évolution du rendement de la synthèse en fonction du temps des quatre nanocomposites est résumé dans le tableau ci-dessous :

Tableau V-7 : Variation du rendement en fonction du temps

Temps (min)	30	60	100	120	150	180	200	360
Copolymère (PANI/PoPD 50 :50)-Mag-Co	38,28%	46,98%	52,10%	54,5%	58,39%	64,8%	55,42%	53,00%
Copolymère (PANI/PoPD 50 :50)-Mag-Cu	37,78%	46,87 %	52,38%	53,94%	57,76 %	63,15%	54,89%	52,20%
Copolymère (PANI/PoPD 80 :20)-Mag-Co	37,00%	45,83%	51,1%	52,9%	57,6%	62,8%	54,00 %	51,98 %
Copolymère (PANI/PoPD 80 :20)-Mag-Cu	36,75%	45 %	50,8%	52,5%	57 %	62,26%	54,19%	51,00%

D'après les résultats du tableau V-7, nous avons remarqués que le rendement de la synthèse augmente avec le temps dans les trois premiers heures puis il freine progressivement et le devient presque constant voir les figures V-7 et V-8 ci-dessous.

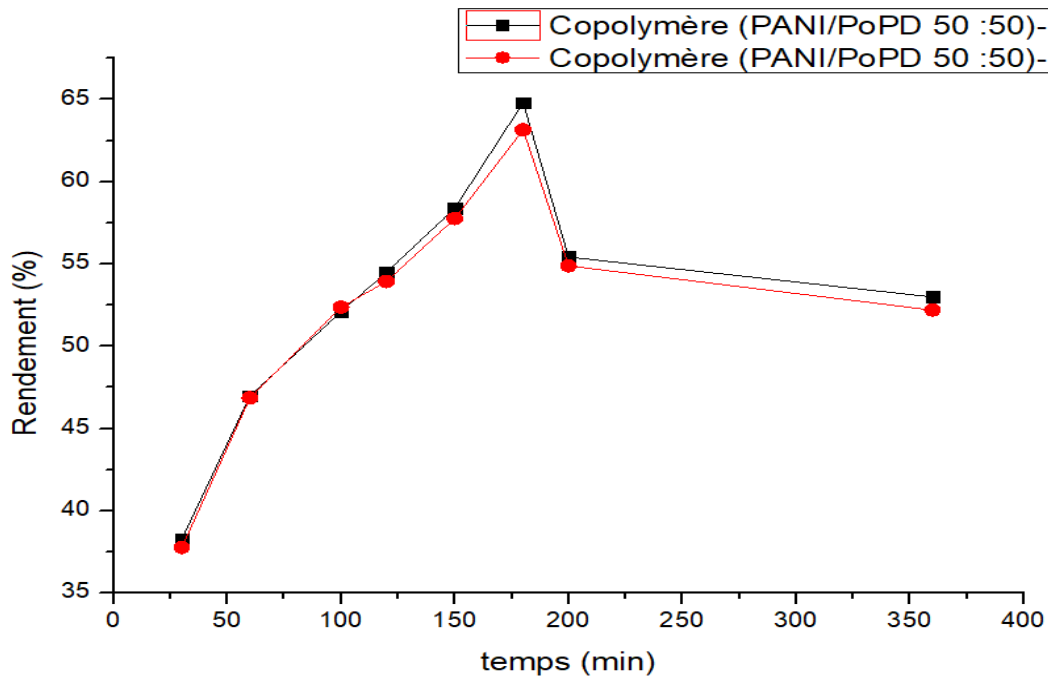


Figure V-7 : Le rendement au cours du temps de la synthèse

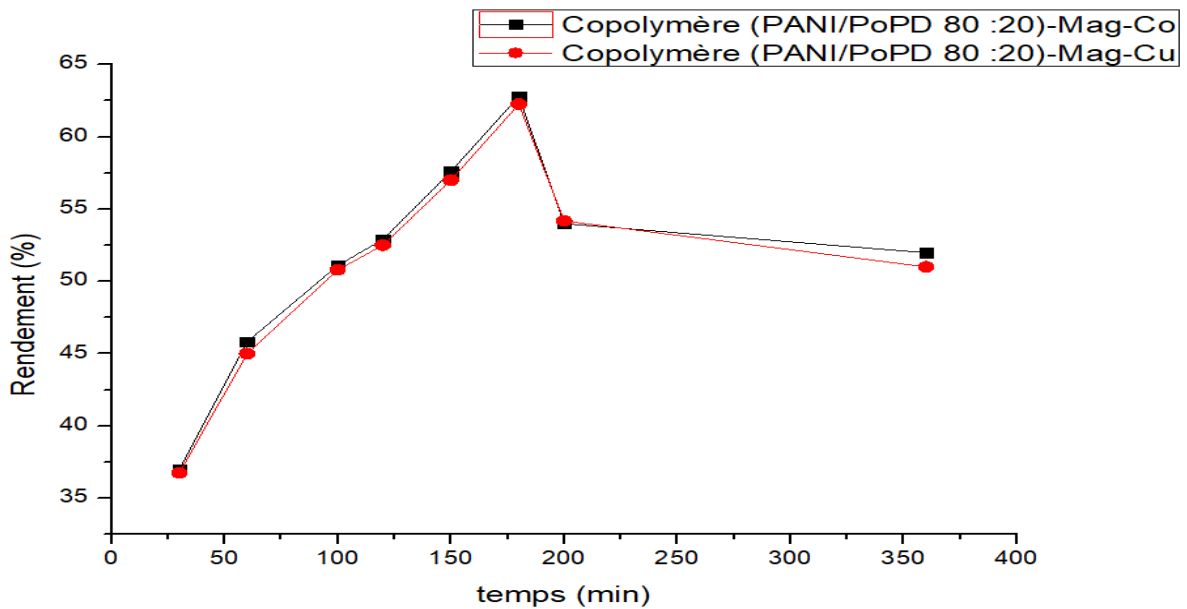


Figure V-8 : Le rendement au cours du temps de la synthèse

Chapitre V : Nanocomposite Copolymère (PANI-PoPD) /Argile modifiée

V.3.3 Effet de la température sur le rendement :

Nous avons étudié l'effet du rendement en fonction du temps à différentes températures : 0°C, 25°C, 80°C et 100°C, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau V-8 : Variation du rendement en fonction du temps à des températures différentes :

Température	0°C				25°C				75°C				100°C			
	Rendement (%)				Rendement (%)				Rendement (%)				Rendement (%)			
Nanocomposite	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
Temps : 30 min	38	36	38	37	36	36	37	36	33	34	33	32	29	27	27	26
Temps : 120 min	55	54	54	53	53	52	52	51	50	50	51	50	36	35	36	36
Temps : 180 min	64	63	64	62	61	60	62	62	55	55	56	58	42	41	40	40
Temps : 300 min	58	57	56	57	56	56	55	56	51	52	53	52	36	35	35	36
Temps : 360 min	52	51	52	52	48	47	46	48	44	43	44	44	29	26	26	27

Note :

(1) :Copolymère (PANI/PoPD 50 :50)-Mag-Co

(2) :Copolymère (PANI/PoPD 50 :50)-Mag-Cu

(3) :Copolymère (PANI/PoPD 80 :20)-Mag-Co

(4) :Copolymère (PANI/PoPD 80 :20)-Mag-Cu

D'après le tableau ci-dessus on a constaté que le rendement entraîne de chuter quand la température augmente.

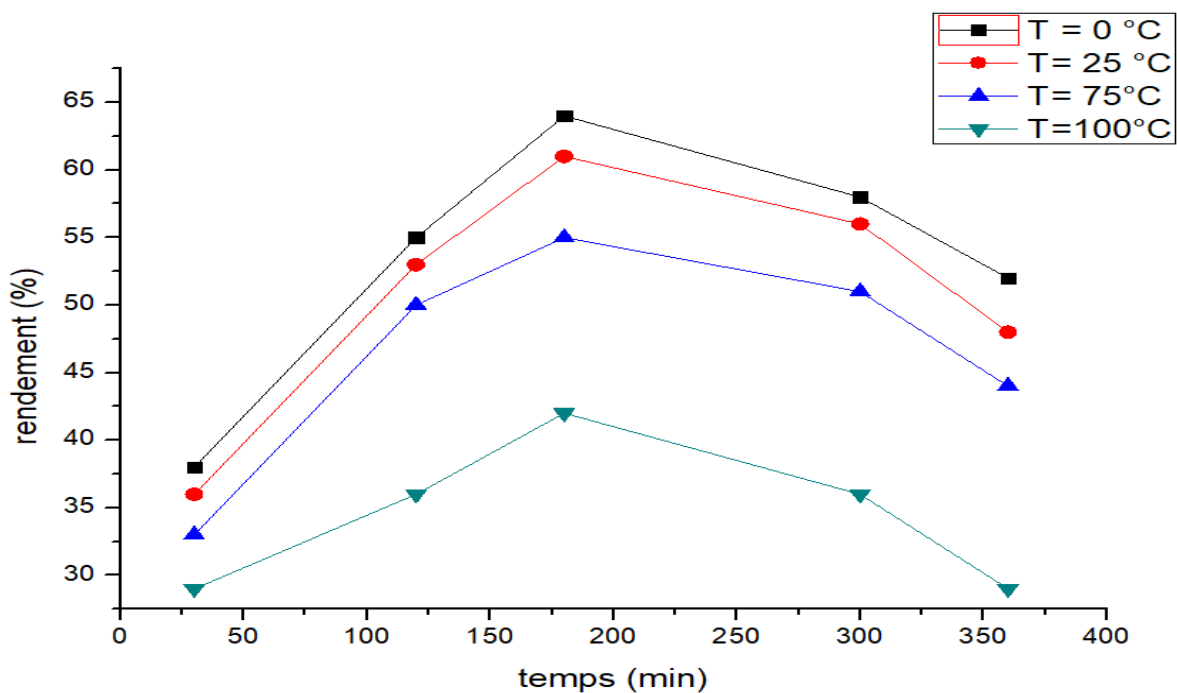


Figure V-9 : Variation du rendement en fonction du temps à des températures différentes du nanocomposite Copolymère (PANI/PoPD 50 :50)-Mag-Co

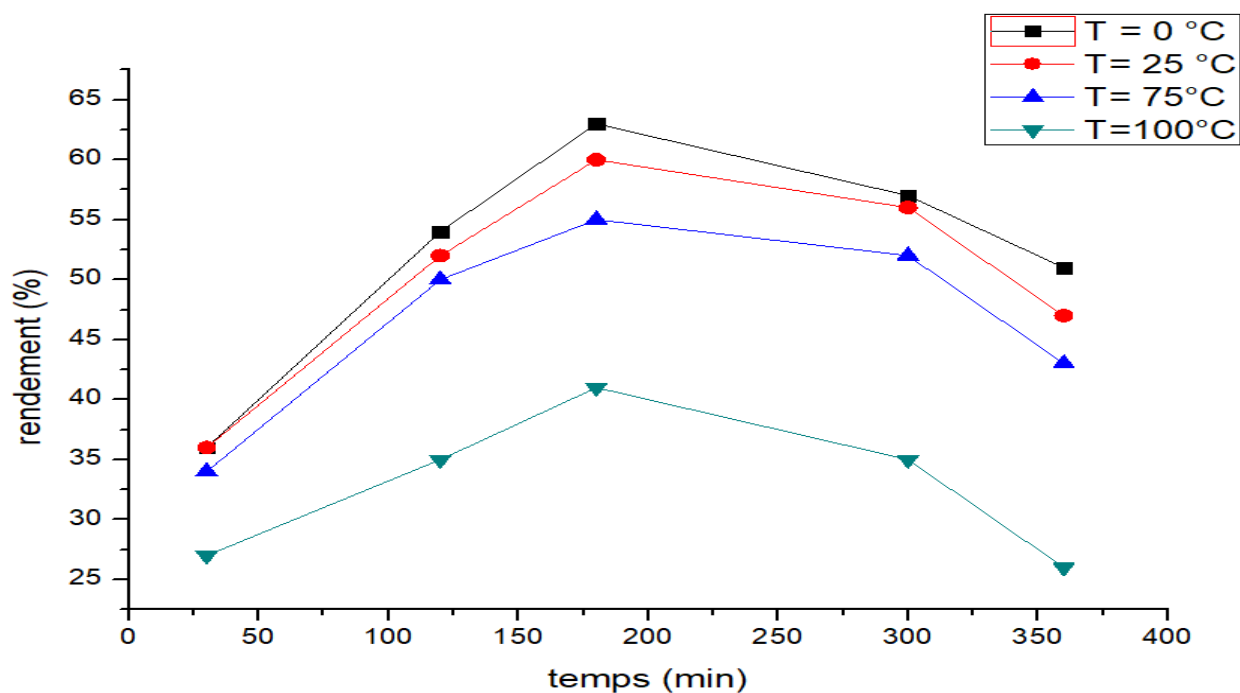


Figure V-10 : Variation du rendement en fonction du temps à des températures différentes du nanocomposite Copolymère (PANI/PoPD 50 :50)-Mag-Cu

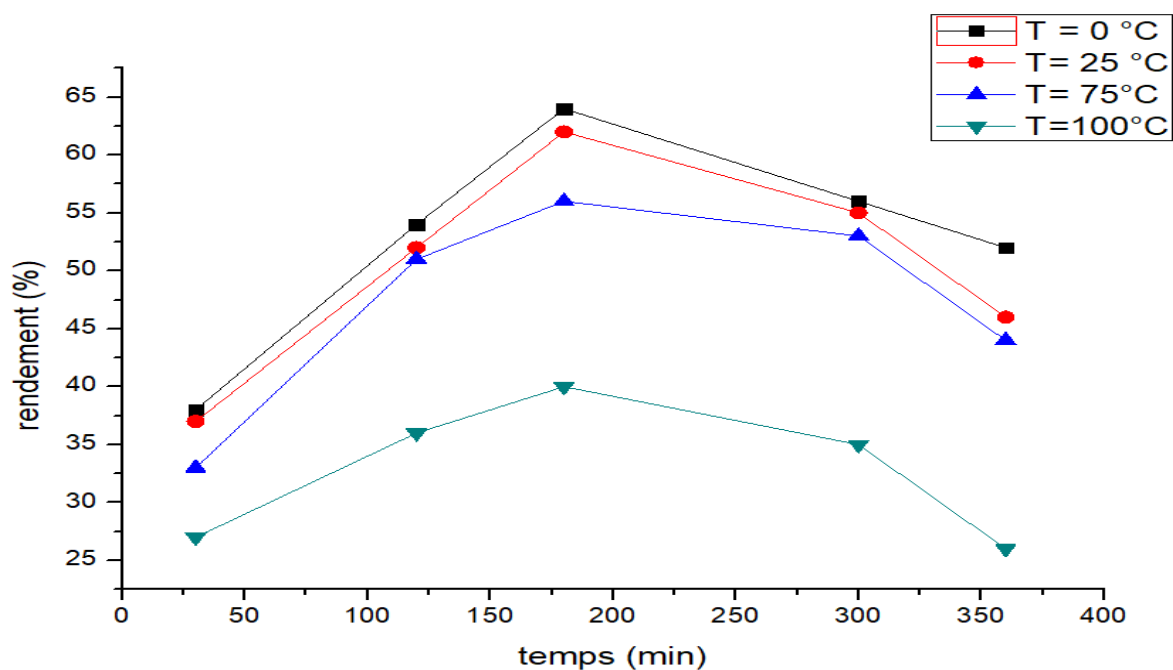


Figure V-11 : Variation du rendement en fonction du temps à des températures différentes du nanocomposite Copolymère (PANI/PoPD 80 :20)-Mag-Co

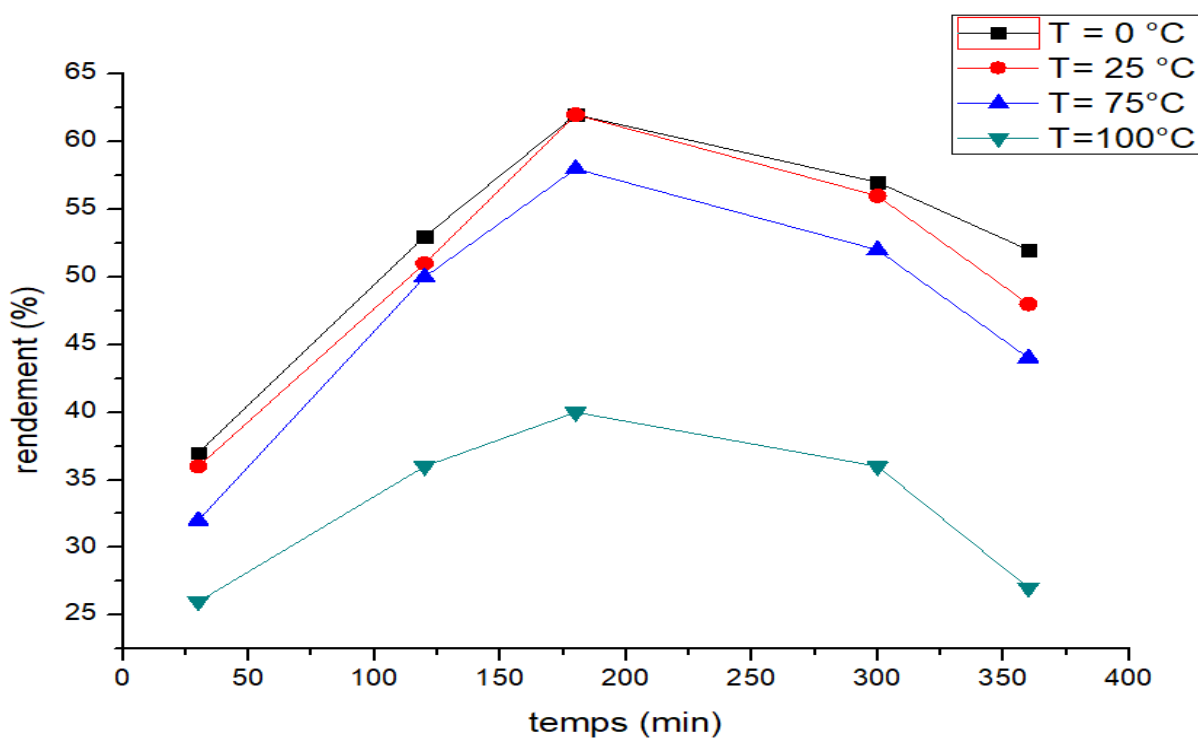


Figure V-12 : Variation du rendement en fonction du temps à des températures différentes du nanocomposite Copolymère (PANI/PoPD 80 :20)-Mag-Cu

Conclusion :

En conclusion, il a été démontré que les nanocomposites par copolymérisation des deux monomères PANI et PoPD / argile modifiée peut être synthétisé par polymérisation oxydative in situ. Les Caractérisations physico-chimiques ont montré qu'il existait une interaction entre le copolymère (PANI et PoPD) et l'argile modifier.

D'après les études cinétiques faites afin d'améliorer les propriétés des produits synthétisés, Nous avons effectués l'effet de la masse de renfort, la température et le facteur du temps sur le rendement de la synthèse d'où on a constatés ce qui suit :

- Le rendement de la synthèse augment avec l'augmentation de la masse de la quantité de l'argile.
- Le rendement de la synthèse augmente au bout du premier trois heures de la synthèse puis il devient constant.
- Le rendement de la synthèse augmente lorsque la température diminuée.

Référence bibliographique

- [1]G.C. Marjanovi_c, M. Trchov_a, E.N. Konyushenko, P. Holler, J. Stejskal, Chemical oxidative polymerization of aminodiphenylamines, J. Phys. Chem. B 112 (2008) 6976-6987.
- [2]A. Bekhoukh, A. Zehhaf, A. Benyoucef, S. Bousalem, M. Belbachir, Nanoparticules mass effect of ZnO on the properties of poly(4-chloroaniline)/zinc oxide nanocomposites, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 27 (2017) 13-20.
- [3]S.Benykhlef,A. Bekhoukh, R.Brenguer, A. Benyoucef, E.Morallon, PANI-derived polymère /AL₂O₃ Nanocomposite : synthèse, characterization, and electrochemical studies (2016)

Conclusion générale

Les nanocomposites sont définis comme des composites à l'échelle nanométrique remplis au moins une dimension des particules dispersées. Actuellement, les deux secteurs universitaires et de l'industrie sont intéressés par le développement des nanocomposites en raison des propriétés améliorées et de meilleures performances par rapport aux composites conventionnels et aux polymères purs. Un autre point intéressant se caractérise par le fait que l'incorporation de petites quantités de charge entraînera des changements importants dans les nanocomposites.

Dans cette thèse, nous avons synthétisé par polymérisation in situ un nouveau matériau composite à base des monomères orthophénylènediamine OPD, aniline et l'argile modifiée par échange cationique. Les Caractérisations structurelles et physico-chimiques prouvées que l'argile peuvent être échangées (incorporation du Co et Cu), et peuvent être exfoliés pendant la polymérisation.

Les différentes méthodes d'analyse et de caractérisations montrent une forte interaction entre le monomère et l'argile modifiée ce qui donne la croissance de la chaîne du monomère dans les feuilles de l'argile. Les propriétés thermiques confirment la stabilité thermique des nanocomposites synthétisés par rapport à celle du polymère pur.

Outre les propriétés optiques, montre la bonne réponse électrochimique et les processus rédox observés indiquent que la polymérisation en argile modifiée produit des nanocomposites polymère / argile électroactive ayant un grand potentiel de plusieurs applications.