

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

والبحث العلمي وزارة التعليم العالي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي

معسكر

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

Laboratoire de Chimie Organique Macromoléculaire et Matériaux (LCOMM)

## THESE de DOCTORAT

Spécialité : Chimie Verte et Matériaux Innovants

Intitulée

# SYNTHESE DE POLYMERES ET DE NANOCOMPOSITES CONDUCTEURS A BASE DE 2-AMINOTHIAZOLE

Présentée par : M<sup>elle</sup>. LEILA MOUACHER

Devant le jury :

Président	M <sup>r</sup> A. BELFEDAL	Pr	Université M.S de Mascara
Examineur	M <sup>r</sup> B. MOUFFOK	Pr	Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès
Examineur	M <sup>r</sup> S. BOUSALEM	Pr	Centre Universitaire d'Ain Témouchent
Rapporteur	M <sup>r</sup> A. YAHIAOUI	Pr	Université M.S de Mascara
Co- Rapporteur	M <sup>r</sup> A. B. REGUIG	Pr	Université M.S de Mascara

Année Universitaire : 2019-2020

# Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux de l'Université Mustapha Stambouli de Mascara (LCOMM), et en partie à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est du Centre National de la recherche scientifique (ICMPE-CNRS).

Je remercie tout particulièrement mon directeur de thèse **M. YAHIAOUI AHMED**, Professeur à l'université Mustapha Stambouli de Mascara, pour m'avoir confié ce travail, pour la confiance qu'il m'a accordée ainsi que pour ses précieux conseils et ses encouragements. Ses orientations et discussions scientifiques m'ont été d'une aide considérable. Il aura été pour beaucoup dans l'aboutissement de cette thèse. Qu'il trouve ici les marques de ma reconnaissance et de mon respect.

J'exprime toute ma gratitude à **Mme HACHEMAOUI AICHA**, professeur à l'université Mustapha Stambouli de Mascara et directrice du laboratoire de chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux (LCOMM), pour les moyens mis à ma disposition, ainsi que pour son soutien constant durant ma thèse.

Je remercie très chaleureusement **M. ABDELKADER BELFEDAL**, professeur à l'université Mustapha Stambouli de Mascara d'avoir accepté de présider ce jury.

J'adresse également mes remerciements à **M. REGUIG BENDOUKHA ABDELKARIM**, professeur à l'université Mustapha Stambouli de Mascara pour avoir accepté d'être le co-rapporteur de cette thèse.

Je remercie aussi **M. BOUSALEM SMAIN**, professeur au centre Universitaire d'Ain Témouchent et **M. MOUFFOK BENALI**, professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès pour avoir répondu aimablement afin de juger ce travail en participant au jury de cette thèse.

Toute ma reconnaissance va également à **M. CHEHIMI MOHAMED**, professeur et directeur de Recherche à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est (ICMPE-CNRS) de m'avoir reçue au sein de son laboratoire. Il a su m'orienter et me témoigner aide et assistance.

*À mes parents et mon frère*

*À mes professeurs*

*À Emmeric, Romaiissa et Charly, mes meilleurs amis*

## Résumé

L'absorption de différents types de macromolécules entre les couches d'argile par le biais de polymérisation in-situ produisant des nanocomposites argile/polymères conjugués a suscité un grand intérêt dans la communauté scientifique.

Dans ce contexte, le principal objectif de cette thèse est l'élaboration de systèmes hybrides par la dispersion de la montmorillonite dans la matrice polymère conductrice.

Au départ, nous avons modifié la montmorillonite avec un sel d'ammonium quaternaire et/ou un polyhydroxy cation de fer ou un sel de diazonium. Quant au composé organique, le choix s'est porté sur le poly (2-aminothiazole). Ensuite, notre étude s'est portée sur l'amélioration de la solubilité dans les solvants usuelle pour faciliter la mise en œuvre du poly(2-aminothiazole) par la copolymérisation avec l'aniline et le pyrrole. Enfin, nous avons pu montrer que les nanocomposites élaborés ont été bien formés avec de fortes interactions entre la charge et la matrice, les propriétés électriques et thermiques des nanomatériaux ont également été étudiées et leurs morphologie a révélé une structure intercalée plutôt qu'exfoliée.

### **Mots clé**

Nanocomposites, polymère conducteur, Montmorillonite, PAT, CTAB, PIC, DMA.

## **Abstract**

The absorption of different types of macromolecules within the clay layers through in situ polymerisation producing clay/conjugated polymer nanocomposites has attracted great interest in the scientific community.

In this context, the main objective of this thesis is the development of hybrid systems via the dispersion of montmorillonite in the conductive polymer matrix.

In the beginning, we modified montmorillonite with a quaternary ammonium salt and/or a polyhydroxy iron cation or a diazonium salt. As for the organic compound, the choice fell on poly (2-aminothiazole). Then, our study focused on improving the solubility in the usual solvents to facilitate the use of poly(2-aminothiazole) by copolymerisation with aniline and pyrrole. Finally, we were able to show that the nanocomposites developed were well formed with strong interactions between the charge and the matrix, the electrical and thermal properties of the nanomaterials were also studied and their morphology revealed an intercalated rather than exfoliated structure.

### **Keywords**

Nanocomposites, conductive polymer, Montmorillonite, PAT, CTAB, PIC, DMA.

# TABLE DES MATIERES

---

# TABLE DES MATIERES

---

INTRODUCTION GENERALE.....	p 14
----------------------------	------

## CHAPITRE I :

---

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>I. Les polymères conducteurs.....</b>	<b>p10</b>
I.1. Généralité sur Les polymères conducteurs.....	p10
I.2. Différents types des polymères conducteurs.....	p11
I.2.1. Polymères conducteurs électroniques.....	p11
I.2.1.1. Les Polymères conducteurs extrinsèques (PCE) .....	p11
I.2.1.2. Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) .....	p11
I.2.2. Polymères conducteurs ioniques.....	p12
I.3. Classification des polymères conducteurs intrinsèques.....	p12
I.4. Structure électronique avant dopage.....	p15
I.5. Structure des bandes des polymères organiques conducteurs.....	p16
I.6. Conductivité des polymères.....	p18
I.7. Dopage des polymères $\pi$ -conjugués.....	p19
I.7.1. Le Dopage chimique .....	p19
I.7.2. Nature des porteurs de charges libres.....	p20
I.7.3. Les agents dopants.....	p24
I.8. Applications industrielles des polymères semi- conducteurs .....	p24
I.8.1. Batteries rechargeables organiques.....	p25
I.8.2. Protection contre la corrosion .....	p26
I.8.3. Diodes électroluminescentes organique (OLED) .....	p27
<b>II. Généralités sur les argiles.....</b>	<b>p28</b>
II.1. Les phyllosilicates.....	p29
II.1.1. Structure des phyllosilicates.....	p29
II.1.2. Classification des phyllosilicates.....	p30
II.2. Les montmorillonites.....	p32
II.2.1. Structure des montmorillonites.....	p33
II.2.2. Microstructure des montmorillonites.....	p34
II.2.3. Caractéristiques physiques des montmorillonites.....	p36



II.2.3.1. Capacité d'échange cationique (CEC) .....	p36
II.2.3.2. Surface spécifique.....	p36
II.2.3.3. Capacité de Gonflement.....	p37
II.2.4. La modification de la montmorillonite.....	p38
II.2.4.1. Influence du cation compensateur .....	p38
II.2.4.2. Influence du tensioactif cationique.....	p39
II.2.5. Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets.....	p40
II.2.6. L'utilisation des montmorillonites organophiles.....	p42
<b>III. Les nanocomposites polymère/argile.....</b>	<b>p43</b>
III.1. Morphologie des nanocomposites polymère / argile.....	p45
III.1.1. Nanocomposites conventionnelles (microcomposites) .....	p45
III.1.2. Nanocomposites intercalés.....	p45
III.1.3. Nanocomposites exfoliés.....	p45
III.2. Voie d'élaborations des nanocomposites polymère/argile.....	p46
III.2.1. Intercalation de polymère et de pré-polymère en solution.....	p47
III.2.2. Intercalation de polymère par la polymérisation in situ.....	p48
III.2.3. Intercalation du polymère à l'état fondu.....	p49
III.3. Propriétés des nanocomposites polymères à renfort argileux.....	p50
III.3.1. Les propriétés mécaniques.....	p50
III.3.2. Les propriétés thermiques.....	p50
III.3.3. Les propriétés de barrière.....	p51
III.3.4. Autres propriétés.....	p52
III.4. Inconvénients du renfort par l'argile.....	p53
III.5. Applications industrielles.....	p54
<b>III.8. Conclusion.....</b>	<b>p55</b>
Références bibliographiques.....	p56

## CHAPITRE II :

---

### MATERIELS ET METHODES

<b>I. Matériaux et réactifs utilisés.....</b>	<b>p67</b>
I.1. La charge.....	p67
I.2. La matrice.....	p67
I.3. L'oxydant.....	p68

I.4. Les solvants.....	p69
I.5. Les produits utilisés pour la modification de l'argile.....	p69
<b>II. Modification de l'argile.....</b>	<b>p71</b>
II.1. Purification de l'argile.....	p71
II.2. Préparation de la montmorillonite sodique (M-Na <sup>+</sup> ).....	p71
II.3. Préparation de l'argile organo-modifiée (OM) .....	p72
II.4. Préparation de l'argile intercalée par le polyhydroxy cation de Fer (M-PIC).....	p73
II.5. Préparation de l'argile organophile co-intercalée (OM-PIC).....	p73
II.6. Préparation de l'argile modifiée par un sel de diazonium (M-DMA) .....	p73
<b>III. Protocole expérimental de la synthèse des produits.....</b>	<b>p74</b>
III.1. Synthèse dupoly(2-aminothiazole) (PAT) .....	p74
III.2. Synthèse des nanocomposites OM/PANI, OM/P(2-AT) et OM/PANI-co-P(2-AT).....	p75
III.3. Synthèse des nanocomposites OM-PIC/P(2-AT).....	p75
III.4. Synthèse du M-DMA/PAT et M-DMA/PAT-co-PPy.....	p76
III.5. Les rendements des nanocomposites.....	p76
III.6. Tests de solubilité.....	p76
<b>IV. Techniques d'analyse et de caractérisation utilisées.....</b>	<b>p77</b>
IV.1. Résonance magnétique nucléaire(RMN).....	p77
IV.2. Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	p77
IV.3. Spectroscopie ultraviolet (UV-Vis) .....	p77
IV.4. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	p77
IV.5. Diffraction des rayons x (DRX) .....	p78
IV.6. Spectrométrie des photoélectrons (XPS) .....	p78

### CHAPITRE III :

---

#### SYNTHESE ET CARACTERISATION DU POLY (2-AMINOTHIAZOLE)

<b>I. Introduction.....</b>	<b>p80</b>
<b>II. Synthèse du poly(2-aminothiazole).....</b>	<b>p82</b>
<b>III. Etude cinétique.....</b>	<b>p82</b>
III.1. Influence de la concentration initiale de l'initiateur sur le rendement.....	p82
III.2. Influence de la température sur le rendement.....	p84
III.3. Influence du temps de la réaction sur le rendement.....	p85
<b>IV. Caractérisation du poly(2-aminothiazole) .....</b>	<b>p86</b>
IV.1. Analyse par FTIR.....	p87

IV.2. Analyse par UV-Vis.....	p89
IV.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	p90
IV.3. Analyse par RMN <sup>1</sup> H.....	p91
IV.4. Etude de la solubilité.....	p93
<b>V. Conclusion.....</b>	<b>p95</b>
Références bibliographiques.....	p96

## CHAPITRE IV :

---

### SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UN NANOCOMPOSITE CONDUCTEUR A BASE D'ARGILE ORGANOPHILE

<b>I. Introduction.....</b>	<b>p99</b>
<b>II. Caractérisation de la montmorillonite organophile (OM).....</b>	<b>p101</b>
II.1. Pourcentage atomique des éléments de surface.....	p101
II.2. Analyse par FTIR.....	p102
II.3. Analyse par DRX.....	p104
<b>III. Etude cinétique.....</b>	<b>p105</b>
III.1. Influence du temps de polymérisation sur le rendement des nanocomposites.....	p106
III.2. Influence de la quantité de l'initiateur sur le rendement des nanocomposites.....	p107
III.3. Influence de la variation du rapport molaire des monomères sur le rendement des nanocomposites.....	p109
<b>IV. Caractérisation des Nanocomposites.....</b>	<b>p110</b>
IV.1. Pourcentage atomique des éléments de surface.....	p110
IV.2. Analyse par FTIR.....	p111
IV.3. Analyse par UV-Vis.....	p114
IV.4. Analyse par DRX .....	p115
IV.5. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	p117
IV.6. Mesure de la conductivité électrique.....	p119
IV.7. Etude de la solubilité.....	p120
<b>V. Conclusion.....</b>	<b>p122</b>
References bibliographiques.....	p123

---

## CHAPITRE V :

---

### SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UN NANOCOMPOSITE CONDUCTEUR A BASE D'ARGILE CO-INTERCALEE

<b>I. Introduction</b> .....	p127
<b>II. Caractérisation de la montmorillonite co-intercalée</b> .....	p129
II.1. Pourcentage atomique des éléments de surface.....	p129
II.2. Analyse par FTIR.....	p131
II.3. Analyse par diffraction des rayons X .....	p134
<b>III. Caractérisation des nanocomposites</b> .....	p136
III.1. Analyse par FTIR .....	p136
III.2. Analyse par DRX .....	p138
III.3. Analyse par UV-Vis.....	p139
III.4. Etude de la solubilité.....	p140
<b>IV. Conclusion</b> .....	p142
Références bibliographiques.....	p143

## CHAPITRE VI :

---

### SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UN NANOCOMPOSITE CONDUCTEUR A BASE D'ARGILE INTERCALEE PAR UN SEL DE DIAZONIUM

<b>I. Introduction</b> .....	p147
<b>II. Caractérisation de la montmorillonite intercalée par un sel de diazonium (DMA)</b> .....	p149
II.1. Analyse par FTIR.....	p150
II.2. Analyse par DRX.....	p152
II.3. Pourcentage atomique des éléments de surface.....	p153
<b>III. Caractérisation des nanocomposites</b> .....	p154
III.1. Analyse par FTIR.....	p155
III.2. Analyse par DRX.....	p157
III.3. Analyse par UV-Vis .....	p159
III.4. Pourcentage atomique des éléments de surface.....	p160
III.5. Etude de la solubilité.....	p162
<b>IV. Conclusion</b> .....	p164

References bibliographiques..... **p165**

**CONCLUSION GENERALE..... p168**

## **LISTE DES FIGURES**

---

# LISTE DES FIGURES

## CHAPITRE I :

---

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>Figure I.1.</b> Structures chimiques des polymères conjugués.....	p14
<b>Figure I.2.</b> Exemples de polymères conducteurs avec des hétéroatomes.....	p14
<b>Figure I.3.</b> Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires de l'éthylène au poly(acétylène).....	p16
<b>Figure I.4.</b> Largeur de bande interdite d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un métal.....	p17
<b>Figure I.5.</b> Comparaison des conductivités de divers PCI avec celles de matériaux classiques.....	p18
<b>Figure I.6.</b> Processus du dopage chimique réversibles.....	p20
<b>Figure I.7.</b> Mécanisme de dopage avec des solitons pour le trans-polyacétylène.....	p21
<b>Figure I.8.</b> Niveaux d'énergie associés à la création d'un polaron.....	p22
<b>Figure I.9.</b> Niveaux d'énergie associés à la création de bipolarons.....	p23
<b>Figure I.10.</b> Dopage d'une chaîne de polypyrrole et formation d'un polaron et d'un bipolaron.....	p23
<b>Figure I.11.</b> Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone.....	p26
<b>Figure I.12.</b> Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier.....	p27
<b>Figure I.13.</b> Schéma d'une cellule typique de l'OLED.....	p27
<b>Figure I.14.</b> Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible.....	p28
<b>Figure I.15.</b> Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates de type 2 :1.....	p30
<b>Figure I.16.</b> modèle cristallographiques de la montmorillonite.....	p33
<b>Figure I.17.</b> Organisation multi-échelle de la montmorillonite.....	p35
<b>Figure I.18.</b> Représentation de différentes conformations des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires.....	p41
<b>Figure I.19.</b> Illustration schématique des trois types de nanocomposite polymère/argile.....	p46
<b>Figure I.20.</b> Principe d'élaboration de nanocomposites a renfort argileux par voie direct en solution.....	p47
<b>Figure I.21.</b> Principe de la polymérisation in-situ des nanocomposite a renfort argileux.....	p48
<b>Figure I.22.</b> Principe d'élaboration de nanocomposites par voie directe en masse.....	p49
<b>Figure I.23.</b> Représentation de la tortuosité du chemin de molécules diffusant a travers un film nanocomposite.....	p52
<b>Figure I.24.</b> Digramme accéléré d'un polylactide (PLA) avec 4% de montmorillonite.....	p53

## **CHAPITRE II :**

---

### **MATERIELS ET METHODES**

<b>Figure II.1.</b> Photographie numérique de la préparation du PIC.....	<b>p69</b>
<b>Figure II.2.</b> Photographies numériques de la préparation du sel DMA.....	<b>p71</b>
<b>Figure II.3.</b> Photographies numériques du gonflement de la montmorillonite après ajout du CTAB.....	<b>p72</b>
<b>Figure II.4.</b> Photographie numérique du gonflement de la montmorillonite après l'ajout de sel DMA.....	<b>p74</b>
<b>Figure II.5.</b> Photographies numériques du changement de couleur du mélange réactionnel après l'ajout de l'APS.....	<b>p75</b>

## **CHAPITRE III :**

---

### **SYNTHESE ET CARACTERISATION DU POLY (2-AMINOTHIAZOLE)**

<b>Figure III.1.</b> Schéma réactionnel de la synthèse du PAT catalysé par l'APS.....	<b>p82</b>
<b>Figure III.2.</b> Effet de la concentration de l'initiateur sur les rendements.....	<b>P83</b>
<b>Figure III.3.</b> Effet de la température sur le rendement.....	<b>P85</b>
<b>Figure III.4.</b> Effet du temps sur le rendement.....	<b>P86</b>
<b>Figure III.5.</b> Spectres d'adsorption FTIR du 2-aminothiazole (AT) et dupoly(2-aminothiazole) (PAT).....	<b>p88</b>
<b>Figure III.6.</b> Spectres UV-Vis du 2-aminothiazole (AT) et dupoly(2-aminothiazole) (PAT).....	<b>P89</b>
<b>Figure III.7.</b> Courbe TG du poly(2-aminothiazole) (PAT).....	<b>P90</b>
<b>Figure III.8.</b> Spectres RMN <sup>1</sup> H du 2-aminothiazole (AT).....	<b>P91</b>
<b>Figure III.9.</b> Spectres RMN <sup>1</sup> H du poly(2-aminothiazole) (PAT).....	<b>P92</b>

## **CHAPITRE IV :**

---

### **SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UN NANOCOMPOSITE CONDUCTEUR A BASE D'ARGILE ORGANOPHILE**

<b>Figure IV.1.</b> Schéma de la synthèse du nanocomposites OM/PANI-co-P(2-AT).....	<b>p101</b>
<b>Figure IV.2.</b> Pourcentage atomique des éléments de surface de M-Na <sup>+</sup> et OM déterminé par XPS.....	<b>p102</b>
<b>Figure IV.3.</b> Spectres d'adsorption FTIR du CTAB, la montmorillonite brute et de ses homologues modifiés.....	<b>p103</b>
<b>Figure IV.4.</b> Diagrammes de diffraction des rayons X de la montmorillonite brute et de ses homologues modifiés.....	<b>p105</b>



<b>Figure IV.5.</b> Effet du temps sur le rendement des nanocomposites.....	<b>p107</b>
<b>Figure IV.6.</b> Effet de l'initiateur sur le rendement des polymères.....	<b>p108</b>
<b>Figure IV.7.</b> Effet du rapport molaire $An_0/2-AT_0$ sur le rendement du nanocomposite OM/PANI-co-P(2-AT)...	<b>p109</b>
<b>Figure IV.8.</b> Pourcentage atomique des éléments de surface de OM et des nanocomposites OM/PANI, OM/P(2-AT) et OM/PANI-co-P(2-AT).....	<b>p111</b>
<b>Figure IV.9.</b> Spectres d'adsorption FTIR de OM et des nanocomposites OM/PANI, OM/P(2-AT) et OM/PANI-co-P(2-AT).....	<b>p112</b>
<b>Figure IV.10.</b> Spectres UV-Vis des nanocomposites OM/PANI, OM/P(2-AT) et OM/PANI-co-P(2-AT).....	<b>p115</b>
<b>Figure IV.11.</b> Diagrammes de diffraction des rayons X de OM et des nanocomposites OM/PANI, OM/P(2-AT) et OM/PANI-co-P(2-AT).....	<b>p117</b>
<b>Figure IV.12.</b> Courbes TG de la montmorillonite sodique et de ses homologues modifiés.....	<b>p118</b>

## **CHAPITRE V :**

---

### **SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UN NANOCOMPOSITE CONDUCTEUR A BASE D'ARGILE CO-INTERCALEE**

<b>Figure V.1.</b> Schéma de la Préparation de l'argile organophile co-intercalée (OM-PIC).....	<b>p128</b>
<b>Figure V.2.</b> Pourcentage atomique des éléments de surface de M-Na <sup>+</sup> , M-PIC et OM-PIC déterminé par XPS	<b>p130</b>
<b>Figure V.3.</b> Spectres d'adsorption FTIR de la montmorillonite sodique et de ses homologues modifiés.....	<b>p132</b>
<b>Figure V.4.</b> Spectres d'adsorption FTIR du CTAB et de la Montmorillonite co-intercalée.....	<b>p133</b>
<b>Figure V.5.</b> Diagrammes de diffraction des rayons X de M-Na <sup>+</sup> , M-PIC et OM-PIC.....	<b>p135</b>
<b>Figure V.6.</b> Spectres d'adsorption FTIR de l'OM-PIC et du nanocomposite OM-PIC/PAT.....	<b>p137</b>
<b>Figure V.7.</b> Diagrammes de diffraction des rayons X de M-Na <sup>+</sup> , M-PIC et OM-PIC et du nanocomposite OM-PIC/PAT.....	<b>p139</b>
<b>Figure V.8.</b> Spectres UV-Vis du nanocomposite OM-PIC/PAT.....	<b>p140</b>

## **CHAPITRE VI :**

---

### **SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UN NANOCOMPOSITE CONDUCTEUR A BASE D'ARGILE INTERCALEE PAR UN SEL DE DIAZONIUM**

<b>Figure VI.1.</b> Interactions possibles des cations diazonium entre les feuillets de l'argile.....	<b>p149</b>
<b>Figure VI.2.</b> Spectres d'adsorption FTIR de la montmorillonite purifiée, sodique et intercalée par le DMA..	<b>p151</b>

<b>Figure VI.3.</b> Diagrammes de diffraction des rayons X de la Montmorillonite purifiée, sodique et intercalée par le DMA.....	<b>p153</b>
<b>Figure VI.4.</b> Spectres XPS de la montmorillonite sodique et intercalée par le DMA.....	<b>p154</b>
<b>Figure VI.5.</b> Schéma de la synthèse et image optique du nanocomposite M-DMA/PAT-co-PPy.....	<b>p155</b>
<b>Figure VI.6.</b> Spectres d'adsorption FTIR de la Montmorillonite modifiée et des nanocomposites, M-DMA/PAT et M-DMA/PAT-co-PPy.....	<b>p156</b>
<b>Figure VI.7.</b> Diagrammes de diffraction des rayons X de la Montmorillonite modifiée et des nanocomposites, M-DMA/PAT et M-DMA/PAT-co-PPy.....	<b>p158</b>
<b>Figure VI.8.</b> Spectres UV-Vis de la Montmorillonite modifiée et des nanocomposites, M-DMA/PAT et M-DMA/PAT-co-PPy.....	<b>p160</b>
<b>Figure VI.9.</b> Spectres XPS de la Montmorillonite modifiée et des nanocomposites M-DMA/PAT et M-DMA/PAT-co-PPy.....	<b>p161</b>

## **LISTE DES TABLEAUX**

---

# LISTE DES TABLEAUX

## CHAPITRE I :

---

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>Tableau I.1.</b> Domaines d'application des polymères conjugués.....	<b>p25</b>
---	------------

## CHAPITRE III :

---

### SYNTHESE ET CARACTERISATION DU POLY (2-AMINOTHIAZOLE)

<b>Tableau III.1.</b> Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de l'initiateur sur le rendement du polymère.....	<b>p83</b>
<b>Tableau III.2.</b> Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de la température sur le rendement du polymère.....	<b>p84</b>
<b>Tableau III.3.</b> Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du temps sur le rendement du polymère.....	<b>p85</b>
<b>Tableau III.4.</b> Fonctions caractéristiques du AT et du PAT.....	<b>p87</b>
<b>Tableau III.5.</b> Tests de solubilité du PAT.....	<b>p94</b>

## CHAPITRE IV :

---

### SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UN NANOCOMPOSITE CONDUCTEUR A BASE D'ARGILE ORGANOPHILE

<b>Tableau IV.1.</b> Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du temps sur le rendement des nanocomposites.....	<b>p106</b>
<b>Tableau IV.2.</b> Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de l'initiateur sur le rendement des nanocomposites.....	<b>p108</b>
<b>Tableau IV.3.</b> Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du rapport molaire $An_0/2-AT_0$ sur le rendement des nanocomposites.....	<b>p109</b>
<b>Tableau IV.4.</b> Composition (% en poids) des échantillons OM/P(2-AT), OM/PANI et OM/PANI-co-P(2-AT) déterminée par XPS.....	<b>p110</b>
<b>Tableau IV.5.</b> Fonctions caractéristiques de OM et des nanocomposites, OM/P(2-AT), OM/PANI et OM/PANI-co-P(2-AT).....	<b>p114</b>

<b>Tableau IV.6.</b> Pics maximum et espace interfoliaire de OM et des nanocomposites OM/PANI, OM/P(2-AT) et OM/PANI-co-P(2-AT).....	<b>p116</b>
<b>Tableau IV.7.</b> Conductivité électrique de PANI, P(2-AT) et du PANI-co- P(2-AT).....	<b>p120</b>
<b>Tableau IV.8.</b> Tests de solubilité des nanocomposites OM/P(2-AT), OM/PANI et OM/PANI-co-P(2-AT) à différentes fractions molaires.....	<b>p120</b>

## **CHAPITRE V :**

---

### **SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UN NANOCOMPOSITE CONDUCTEUR A BASE D'ARGILE CO-INTERCALEE**

<b>Tableau V.1.</b> Composition (% en poids) des échantillons M-Na <sup>+</sup> , M-PIC et OM-PIC déterminée par XPS.....	<b>p129</b>
<b>Tableau V.2.</b> Fonctions caractéristiques du M-Na <sup>+</sup> , M-PIC et OM-PIC .....	<b>p131</b>
<b>Tableau V.3.</b> Pics maximum et espace interfoliaire de M-Na <sup>+</sup> , M-PIC et OM-PIC.....	<b>p134</b>
<b>Tableau V.4.</b> Fonctions caractérisées de l'OM-PIC et du nanocomposite OM-PIC/PAT.....	<b>p136</b>
<b>Tableau V.5.</b> Pics maximum et espace interfoliaire de M-Na <sup>+</sup> , M-PIC et OM-PIC et du nanocomposite OM-PIC/PAT.....	<b>p138</b>
<b>Tableau V.6.</b> Tests de solubilité du nanocomposite OM-PIC/PAT.....	<b>p141</b>

## **CHAPITRE VI :**

---

### **SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UN NANOCOMPOSITE CONDUCTEUR A BASE D'ARGILE INTERCALEE PAR UN SEL DE DIAZONIUM**

<b>Tableau VI.1.</b> Fonctions caractéristiques de l'argile purifiée, sodique et intercalée par le DMA.....	<b>p154</b>
<b>Tableau VI.2.</b> Fonctions caractéristiques du M-DMA et des nanocomposites M-DMA/PAT et M-DMA/PAT-co-PPy.....	<b>p157</b>
<b>Tableau VI.3.</b> Pics maximum et espace interfoliaire de M, M-Na <sup>+</sup> , M-DMA, M-DMA/PAT et M-DMA/PAT-co-PPy nanocomposites.....	<b>p158</b>
<b>Tableau VI.4.</b> Composition (% en poids) des échantillons des échantillons M – Na <sup>+</sup> , M-DMA, M-DMA/PAT et M-DMA /PAT-co-PPy déterminé par XPS.....	<b>p162</b>
<b>Tableau VI.5.</b> Tests de solubilité des nanocomposites M-DMA/PAT, M-DMA/PAT-co-PPy à différentes fractions molaires.....	<b>p163</b>

## **LISTE DES ABREVIATIONS**

---

## Liste des Abréviations

PCE	Polymères conducteurs extrinsèques
PCI	Polymères conducteurs intrinsèque
PAC	Polyacétylène
HOMO	Higheste Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
CEC	Capacité d'échange cationique
AN	Aniline
2-AT	2-Aminothiazole
Py	Pyrrole
APS	Persulfate d'ammonium
PANI	Polyaniline
PAT/P(2-AT)	Poly(2-aminothiazole)
PPy	Polypyrrole
M	Montmorillonite purifiée
M-Na	Montmorillonite sodique
CTAB	bromure de cetyltriméthylammonium
PIC	Le polyhydroxy cation de Fer
DMA	N,N' diméthylaminobenzediazonium tétrafluoroborate
OM	Montmorillonite organophile
M-PIC	Montmorillonite intercalée par le polyhydroxy cation de Fer
OM-PIC	montmorillonite organophile co-intercalée par le polyhydroxy cation de Fer
M-DMA	Montmorillonite intercalée par N,N' diméthylaminobenzene diazonium tétrafluoroborate
OM/PANI	Nanocomposite à matrice Aniline renforcé par la

	montmorillonite organophile.
OM/P(2-AT)	Nanocomposite à matrice 2-Aminothiazole renforcé par la montmorillonite organophile.
OM/PANI-co-P(2-AT)	Nanocomposite à matrice Aniline et 2-Aminothiazole renforcé par la montmorillonite organophile.
OM-PIC/PANI	Nanocomposite à matrice Aniline renforcé par la montmorillonite organophile co-intercalée
OM-PIC/P(2-AT)	Nanocomposite à matrice 2-Aminothiazole renforcé par la montmorillonite organophile co-intercalée
M-DMA/PAT	Nanocomposite à matrice 2-Aminothiazole renforcé par la montmorillonite intercalée par un sel de diazonium
M-DMA/PAT-co-PPy	Nanocomposite à matrice 2-Aminothiazole et pyrrole renforcé par la montmorillonite intercalée par un sel de diazonium
FTIR	Spectroscopie Infrarouge
UV-Vis	Spectroscopie ultraviolet-visible
DRX	Diffraction des rayons X
ATG	Analyse Thermogravimétrique
XPS	Spectrométrie des photoélectrons
RMN <sup>1</sup> H	Résonance magnétique nucléaire du proton
DMF	N,N-Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
Diox	1,4-dioxane
DCM	Dichlorométhane
Met-OH	Méthanol
EG	Ethylène glycol
Et-OH	Ethanol
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
THF	Tetrahydrofurane
Ac	Acétone



NMP

N-Méthyl-2-pyrrolidone

CF

Chloroforme

# INTRODUCTION GENERALE

---

## INTRODUCTION GENERALE

Les nanocomposites à base de polymères conjugués avec des nanoparticules inorganiques comme additifs ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique et industriel. Les nanorenforts étant actuellement développés sont très variés et peuvent être des poudres (céramiques, métalliques, fullérènes ...), des nanowhiskers de cellulose [1], des couches ultra fine de titanate [2], des nanotubes (nanotubes de carbone simple ou multifeuillets, nanofibres ...) [3,4], ou même des argiles (naturelles ou artificielles) [5-7]. En effet, l'excellente capacité d'adsorption pour les cations et les molécules polaires qui découlent de la grande surface spécifique [8], et les charges négatives dues aux substitutions isomorphiques des argiles et plus précisément des phyllosilicates [9], leur a introduits dans ce domaine de nanotechnologie. Néanmoins, des études approfondies ont montré que les capacités d'adsorption des minéraux argileux peuvent être substantiellement modifiées en remplaçant les cations intercalaires inorganiques par des cations organiques. Les ions utilisés à cet effet sont des ions alkylammonium ayant des chaînes carbonées de différentes longueurs alyphatiques ou aromatiques [10,11], ou alors des colorants organiques monovalents ayant une très grande affinité avec les surfaces internes et externes des minéraux argileux [12]. De cette modification résulte les argiles organophiles qui adsorbent efficacement les composés organiques [13-15].

La combinaison entre la structure cristallographique inorganique des argiles et des polymères suivant des procédés simples, semble faire de la montmorillonite la charge idéale. A tel point qu'elle a été introduite dans tous types de polymères : des polymères thermoplastiques aux thermodurcissables en passant par les polymères cristaux liquides; des polymères de consommation courante aux polymères technologiques. De ce fait, l'utilisation de la montmorillonite pour valoriser les polymères se fait de plus en plus courante, elle présente des améliorations significatives d'un grand nombre de propriétés physiques par rapport à la résine de polymère dans lesquelles elles sont incorporées, y compris les propriétés barrières, la

résistance à l'inflammabilité, la résistance thermique, des modules élevés et la résistance aux solvants [16]. De plus, Le couplage entre la surface spécifique élevée de l'argile (750 à 800 m<sup>2</sup>/g) et les macromolécules de la matrice facilite le transfert de contraintes vers la phase renforçante, améliorant de ce fait les propriétés de traction et de résistance aux chocs. Ces améliorations dépendent étroitement de plusieurs facteurs, à savoir : la structure feuilletée particulière de l'argile; la valeur élevée du rapport d'aspect (largeur/épaisseur) du feuillet argileux; et des interactions qui se forment entre les feuillets et le polymère au cours du mélangeage ("compounding"). En outre, un taux de silicate ( $\leq 5$  % en poids) en comparaison avec les systèmes chargés avec des charges conventionnels est impératif afin d'obtenir de meilleures propriétés. Pour ces raisons, les nanocomposites de polymère à renfort argileux sont plus légers en poids par rapport aux composites conventionnels, et deviennent compétitifs avec d'autres matériaux pour des applications spécifiques.

Parmi la diversité des nanocomposites, notre étude se focalisera sur les nanocomposites à base de polymère conducteurs, qui sont parmi les plus convoités pour leurs propriétés électroniques mais surtout pour leurs propriétés optiques qui sont fortement influencées par la réduction importante de la taille. La très faible taille des cristallites semi-conductrices induit un confinement et par conséquent une augmentation et une discrétisation des niveaux d'énergie du gap du semi-conducteur nanocristallin. Ces modifications peuvent être ajustées par le contrôle de la taille des cristallites et de la structure cristallographique [17]. De plus, les matériaux nanocomposites polymères conducteurs/argile possèdent un vaste champ d'application tel que la fabrication de biocapteurs, de dispositifs électrochimiques, de transistors, de nanofils d'affichage ou comme inhibiteur de corrosion [18,19].

Parmi les polymères conjugués utilisés pour la synthèse des nanocomposites conducteurs on peut citer la polyaniline [20], le polypyrrole [21], le polythiophène [22] et plusieurs amines polyaromatiques [23,24]. Ces polymères qui présentent une alternance de liaisons simples et doubles dans la chaîne polymérique

sont, dans leur état neutre, semi-conducteurs ( $10^{-12}$  à  $10^{-7}$  S/m). Leur conductivité électrique peut être augmentée par oxydation et association d'un contre-ion pour assurer la neutralité électrique. Cette opération est appelée "dopage". Leur conductivité devient alors proche de celle des métaux ( $\sim 10^4$  S/m) [25,26]. Cependant, l'application de ce type de polymère conducteur est très limitée en raison de leur solubilité et de leur transformabilité.

Plusieurs études sur la polymérisation chimique et électrochimique des thiazoles et de certains de ses dérivés ont été réalisées. Le poly(2-Aminothiazole) est un composé hétéroaromatique à cinq chaînons, contenant de l'azote et des hétéroatomes de soufre. Il a été favorisé par la majorité des chercheurs en raison de sa stabilité thermique et de ses excellentes propriétés de conductivité. En effet, La conductivité de ce polymère a été signalée comme étant dans la gamme de  $10^{-4}$ - $10^{-8}$  S/cm. Le PAT peut être synthétisé par voie chimique et électrochimique [27,28]. La technique de polymérisation chimique est très utile pour obtenir de grandes quantités de polymère, tandis que la technique de synthèse électrochimique est plus appropriée pour obtenir des polymères lisses. Bien que de nombreuses études sur les PATs aient été rapportées dans la littérature par les chercheurs, la combinaison de ce polymère à une charge argileuse pour l'obtention d'un nanocomposite avec des propriétés semi-conductrices n'a pas encore été effectuée.

C'est dans ce contexte que s'est inscrite cette étude sur les nanocomposites polymère/montmorillonite au Laboratoire de chimie Macromoléculaires et des matériaux organiques de l'université de Mascara.

Le plan de cette thèse est donc le suivant :

**Le premier chapitre** est une description bibliographique des nanocomposites, des charges sélectionnées pour cette étude ainsi que leur association avec la matrice.

**Dans le deuxième chapitre** sont détaillés les différents matériaux utilisés, les protocoles expérimentaux dans l'élaboration des nanocomposites ainsi que les différentes techniques appliquées pour la caractérisation des produits.

**Le troisième chapitre** est consacré à la préparation et la caractérisation du poly(2-Aminothiazole) et l'étude des conditions optimales de la polymérisation.

**Le quatrième chapitre** aborde les résultats des nanocomposites élaborés à partir de polymères conducteurs et la montmorillonite organophile.

**Le cinquième chapitre** se tourne vers la présentation des résultats des nanocomposites à matrice polymères conducteurs renforcé par la montmorillonite organophile co-intercalée par le polyhydroxy cation de Fer.

**Le sixième chapitre** présente les résultats obtenus des nanocomposites a base de polymères conducteurs renforcés par la montmorillonite intercalée par un sel de diazonium.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] A. K. Mohanty, L. T. Drzal, M. Misra, *Polymer Materials Science & Engineering*, 88, p. 60–1, (2003).
- [2] R. Hiroi, S. S. Ray, M. T. Okamoto, *Macromolecular Rapid Communications*, 25, p. 1359–63, (2004).
- [3] C. A. Mitchell, J. L. Bahr, S. Arepalli, J. M. Tour, R. Krishnamoorti, *Macromolecules*, 35, p. 8825–8830, (2002).
- [4] R. Andrews, M. C. Wisenberger, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 8, p. 31–7, (2004).
- [5] E. P. Giannelis, *Advanced Materials*, 8, p. 29–35, (1996).
- [6] M. Biswas, S. S. Ray, *Advances in Polymer Science*, 155, p. 167–221, (2001).
- [7] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Applied Clay Science*, 15, p. 11–29, (1999).
- [8] G. Sheng, T. C. Johnston, B. J. Teppen, S. A. Boyd, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, p. 2899–2907, (2001).
- [9] L. Zhu, B. Chen, X. Shen, *Environmental Science & Technology*, 34, p. 468–475. (2000).
- [10] M. M. Mortland, S. Shaobai, S.A. Boyd, *Clays and Clay Minerals*, 34, p. 581–585, (1986).
- [11] S. M. Koh, J. B. Dixon, *Applied Clay Science*, 18, p. 111–122, (2001).
- [12] M. BORISOVER, E. R. GRABER, F. BERCOVICH, Z. GERSTEL, *Chemosphere*, 44, p. 1033–1040, (2001).
- [13] G. W. Beall, *Applied Clay Science*, 24, p. 11–20. (2003).

- [14] Y. H. Shen, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 232, p. 143–149, (2004).
- [15] N. Yilmaz, S. Yapar, *Applied Clay Science*, 27, p. 223–228, (2004).
- [16] C. W. Francis, *minerals Soil Science*, 115, p. 40–54, (1973).
- [17] A. P. Alivisatos, *Science*, 5251, p. 933-937 (1996).
- [18] B. H. Kim, D. H. Park, J. Joo, S. G. Yu, S. H. Lee, *Synthetic Metals*, 150, p 279-284, (2005).
- [19] B. Vollick, P. Y. Kuo, M. Alizadehgiashi, N. Yan, E. Kumacheva, *ACS Omega*, 2, P. 5928–5934. (2017).
- [20] G. Bereket, S. Hü rE, Y. ahin, *Applied Surface Science*, 252, p. 1233–1244, (2005).
- [21] T. Ahuja, I. A. Mir, D. Kumar, D. Rajesh, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134, p. 140–145, (2008).
- [22] M. Kabasakaloglu, M. Talu, F. Yıldırım, B. Sarı, *Applied Surface Science*, 218, p. 84–96, (2003).
- [23] T. Imamoglu, A. M. Onal, *European Polymer Journal*, 40, p. 1875–1880, (2007).
- [24] P. Chandrasekhar, R. W. Gumbs, *Journal of the Electrochemical Society*, 138, p. 1337–1346, (1991).
- [25] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 161, p. 419–423, (1984).
- [26] M. Walkowiak, G. Schroeder, B. Gierczyk, D. Waszak, M. Osinska, *Electrochemistry Communications*, 9, p. 1558–1562, (2007).
- [27] H. Ciftci, H. N. Testereci, Z. Oktem, *Polymer Bulletin*, 66, p. 747–760, (2011).



[28] W. C. Sheehan, T. B. Cole, L.G. Picklesimer, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 3, p. 1443–1462, (1965).

# **CHAPITRE I :**

## **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

- 
- I. Généralités sur les polymères conducteurs .....p10**
  - II. Généralités sur les argiles.....p28**
  - III. Les nanocomposites polymère/argile.....p43**
  - IV. Conclusion.....p55**
-

## I. LES POLYMERES CONDUCTEURS

### I.1. Généralités sur Les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs allient d'une part les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs, voire des métaux, et d'autre part des caractéristiques mécaniques et une facilité de mise en œuvre.

Depuis les travaux de MacDiarmid, Heeger et Shirakawa en 1977 qui ont montré qu'il est possible qu'un polymère après certaines modifications puisse devenir conducteur de l'électricité, ces derniers font l'objet de recherches intensives [1]. Ainsi, grâce à une réaction appelée dopage, leur conductivité électrique peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeur et se rapprocher de celle des métaux usuels tels que le fer ou le cuivre. En effet, dans certains cas et à l'état dopé, les polymères conjugués se comportent comme de vrais métaux, c'est-à-dire que leur conductivité augmente quand la température diminue. Ces propriétés sont à l'origine de leur nom de « métaux plastiques » ou « métaux synthétiques » [2].

De plus, ces matériaux présentent quelques avantages par rapport aux matériaux inorganiques conducteurs [3,4], tels que leur facilité de transformation pour la fabrication de composants électriques et électroniques et leur légèreté qui facilite leur utilisation. Cependant, leur structure  $\pi$  conjuguée qui se traduit par une alternance de simples et doubles liaisons, induit à une rigidité significative de la chaîne et rend par là même occasion ces matériaux insolubles et infusibles ce qui a pour conséquence de limiter l'intégration de ces polymères dans les avancées technologiques. Néanmoins, les recherches de ces dernières années ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique.

## **I.2. Différents types des polymères conducteurs**

Il existe deux types de polymères conducteurs : l'un ayant une conductivité électronique due à un déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, l'autre possédant une conductivité ionique due à une migration d'ions. Dans les deux types, la conduction dépend des porteurs majoritaires (électrons, ions positifs ou négatifs). La conductivité des polymères conducteurs est de l'ordre de  $10^3$  à  $10^5$  S/cm, c'est-à-dire deux à trois ordres de grandeurs en dessous de celle des métaux [5].

### **I.2.1. Polymères conducteurs électroniques**

#### **I.2.1.1. Les Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)**

Ces polymères ne semblent pas très appropriés, ce sont des systèmes composites à base de polymères isolants contenant une charge conductrice (graphite, noir de carbone, poudres métalliques,....etc.). On obtient alors un polymère dit « chargé », la conduction étant assurée par la percolation des particules introduites. Les valeurs de conductivité limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère sont de l'ordre de 10 S/cm [6,7].

#### **I.2.1.2. Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)**

Il s'agit de polymères qui ont la particularité de se présenter sous la forme de molécules reliées ensemble par une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles. Ceci permet d'avoir, tout au long de la chaîne moléculaire, une légère délocalisation des charges qui assurent ces liaisons conjuguées. Dans cet état, les PCI ont des propriétés qui se rapprochent de celles d'un semi-conducteur.

Pour les rendre conducteurs, il est nécessaire d'effectuer un dopage sous la forme d'une oxydation ou d'une réduction, bien que le dopage des polymères conducteurs intrinsèques présente une nature chimique totalement différente. L'effet du dopage est d'accentuer très fortement la délocalisation des charges

électroniques. La structure électronique ainsi constituée permet le déplacement par sauts des charges le long de la chaîne carbonée et le polymère devient conducteur.

Parmi tous les PCI, la conductivité maximale rapportée à ce jour est de l'ordre de  $10^7$  S/m ce qui est comparable à celle du cuivre ( $5.7 \times 10^7$  S/m). Ce record a été atteint avec du PAc par N. Theophilou et al en 1987 [8], puis par Jun Tsukamoto et al en 1990 [9]. Les recherches se sont orientées sur le développement de nouvelles familles de polymères conducteurs électroniques stables en atmosphère ambiante.

### **I.2.2. Polymères conducteurs ioniques**

Ce sont des polymères conducteurs ioniques, formés de complexes du type polymères/sels ou la conduction est assurée par des ions nobles. La présence d'hétéroatomes (ayant des doublets électroniques libres tels que O, S, P, N) dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvataion du sel et une bonne mobilité des macromolécules.

Un des meilleurs compromis flexibilité/pouvoir de solvataion est trouvé avec des polyéthers, l'exemple est donné par le poly (oxyde d'éthylène). L'intérêt des polymères conducteurs ioniques réside surtout dans la possibilité de réaliser des électrolytes solides ayant les propriétés mécaniques d'un polymère [6]. Ces matériaux sont utilisés comme électrolytes dans les batteries rechargeables de forte densité d'énergie.

### **I.3. Classification des polymères conducteurs intrinsèques**

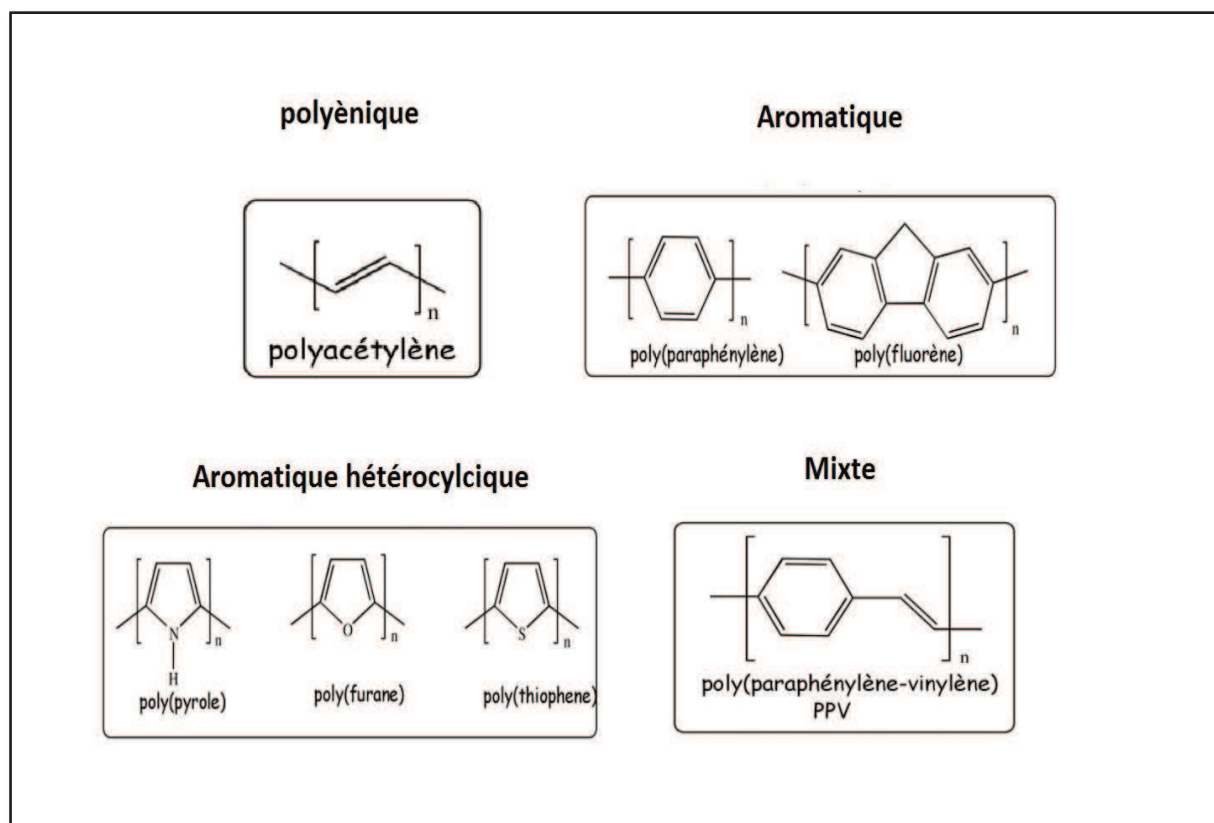
Les polymères conjugués sont connus depuis longtemps, mais ont été initialement très peu étudiés pour diverses raisons. En effet, ces polymères dans leur forme non substituée sont en grande majorité insolubles et infusibles. En outre, les

méthodes de synthèse initialement utilisées conduisaient à des matériaux mal définis comportant un grand nombre de défauts. Ceci a non seulement influencé la reproductibilité de leurs propriétés physico-chimiques mais a, dans certains cas, diminué leur stabilité. Au cours de ces deux dernières décennies, les efforts de recherche sont portés :

- (i). d'une part sur la compréhension des mécanismes fondamentaux de transport dans les polymères conjugués au sens large.
- (ii). d'autre part sur l'ingénierie et la synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques, optiques et la mise en œuvre (solubilité en particulier), ainsi que l'amélioration de la tenue au vieillissement. Ainsi, La fonctionnalisation des polymères conducteurs est la méthode la plus fréquemment utilisée pour moduler leurs propriétés. Cette approche est très aisée pour certaines familles tel que les poly(thiophène) et les poly(phénylène vinylène), mais ne peut s'appliquer sur d'autres polymères tel que la poly(aniline) et le poly(acétylène) sans dégrader significativement leurs propriétés électriques en comparaison avec les formes non-substituées [10-14].

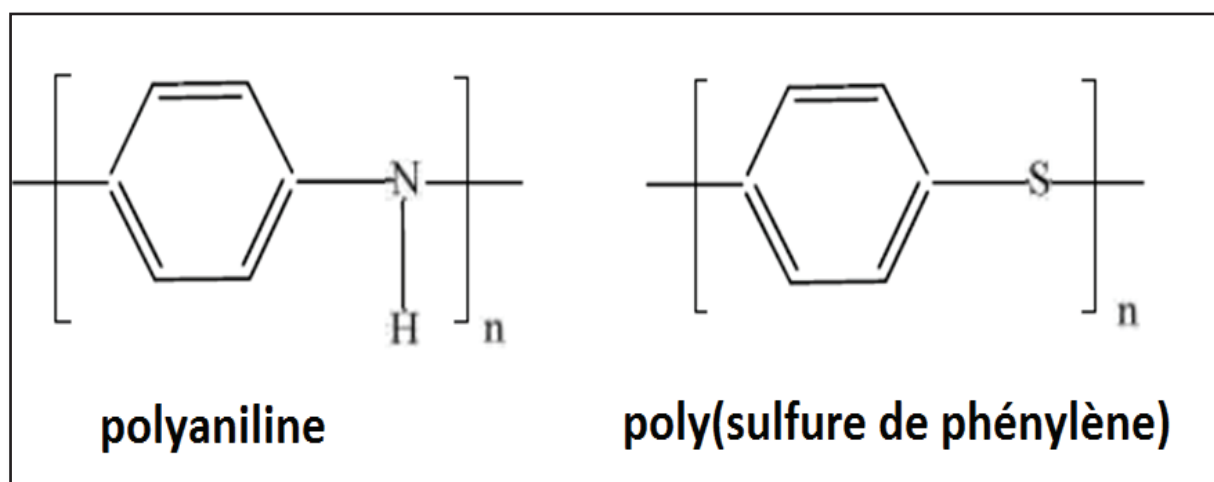
La Figure I.1 regroupe quelques familles de polymères conjugués et leurs structures chimiques

- Systèmes polyéniques, comme le polyacétylène.
- Systèmes aromatiques, comme le poly(p-phénylène).
- Systèmes mixtes aromatiques-vinyléniques, comme le poly(p-phénylène-vinylène).
- Systèmes hétérocycliques aromatiques, comme le polythiophène, le polypyrrole et le polyfurane.
- Systèmes avec hétéroatomes dans la chaîne principale, comme la polyaniline.



**Figure I. 1.** Structures chimiques des polymères conjugués.

Les systèmes conjugués ne sont pas restreints à des structures linéaires, mais peuvent également être des molécules en étoile ou en réseaux tridimensionnels [15,16].



**Figure I.2.** Exemples de polymères conducteurs avec des hétéroatomes.

Certains polymères conducteurs, dont la chaîne principale contient des hétéroatomes, ne peuvent pas être considérés comme conjugués au sens strict. Les exemples les plus importants sont le polysulfure de p-phénylène et la polyaniline avec ses dérivés respectifs (Figure I.2).

#### I.4. Structure électronique avant dopage

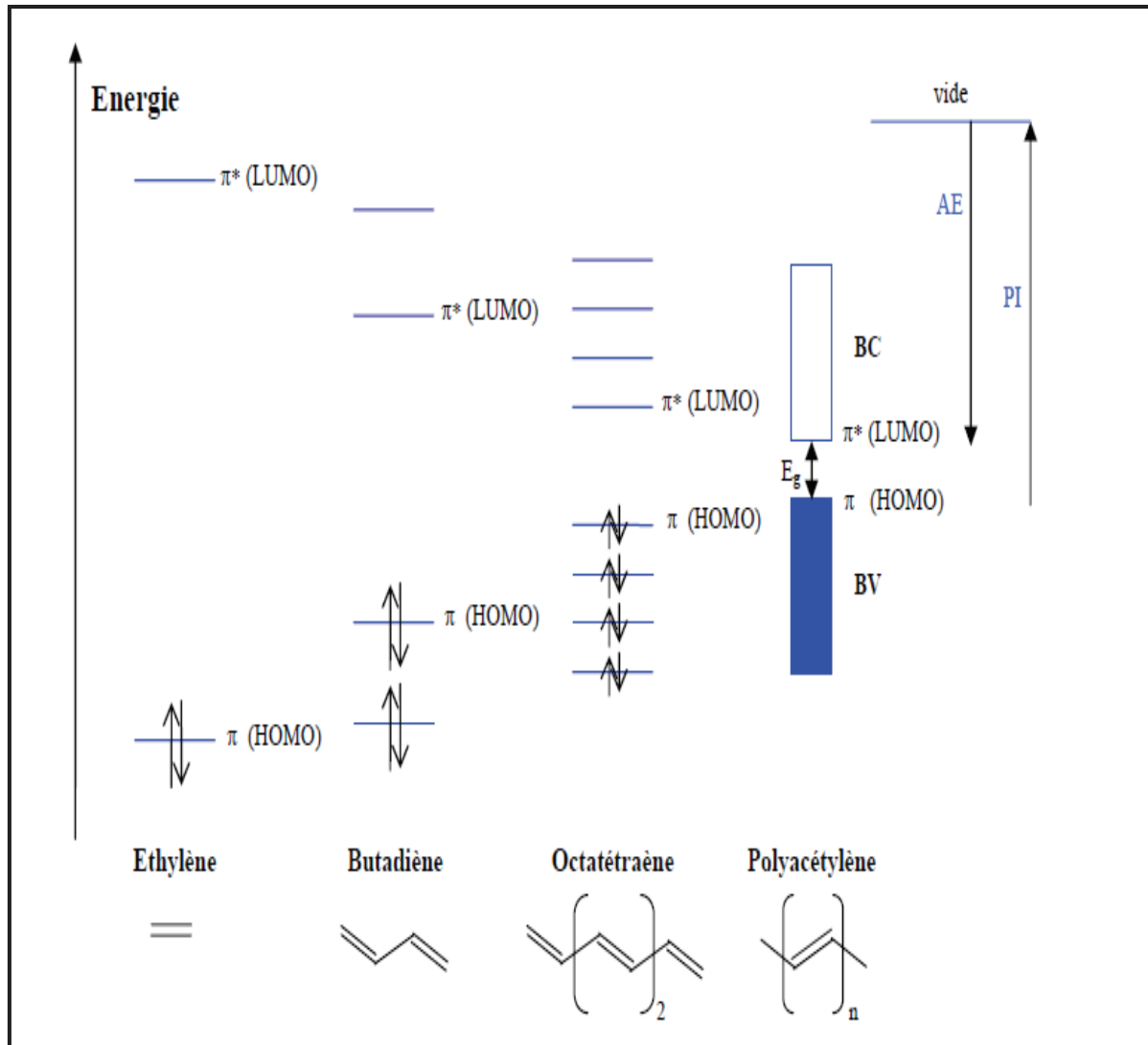
Les polymères conjugués doivent leurs propriétés particulières au recouvrement des orbitales atomiques p des atomes constituant la chaîne du polymère donnant lieu à des orbitales moléculaires liantes p et anti-liantes p\*.

Pour expliquer cette structure de bande, partons du cas le plus simple de la molécule d'éthylène qui possède deux orbitales moléculaires, liante et anti-liante (Figure I.3), présentant une séparation énergétique significative. Si l'on augmente la longueur de conjugaison par l'ajout de motifs éthyléniques le nombre d'orbitales augmente, tandis que la différence entre les niveaux HOMO et LUMO diminue.

Pour le cas idéal d'une chaîne infinie, les orbitales moléculaires possèdent des niveaux énergétiques tellement proches que l'on peut alors les décrire par des bandes d'énergies. Par analogie avec le domaine de la physique des semi-conducteurs inorganiques, la plus haute bande occupée devient la bande de valence (BV), tandis que la plus basse bande inoccupée devient la bande de conduction (BC), ces deux bandes sont séparées par une plage d'énergie interdite aux électrons : la bande interdite ou gap (Figure I.3).

De ce fait, les polymères conjugués sont à l'état neutre des semi-conducteurs intrinsèques, leur gap étant généralement compris entre 2 et 3 eV [17].

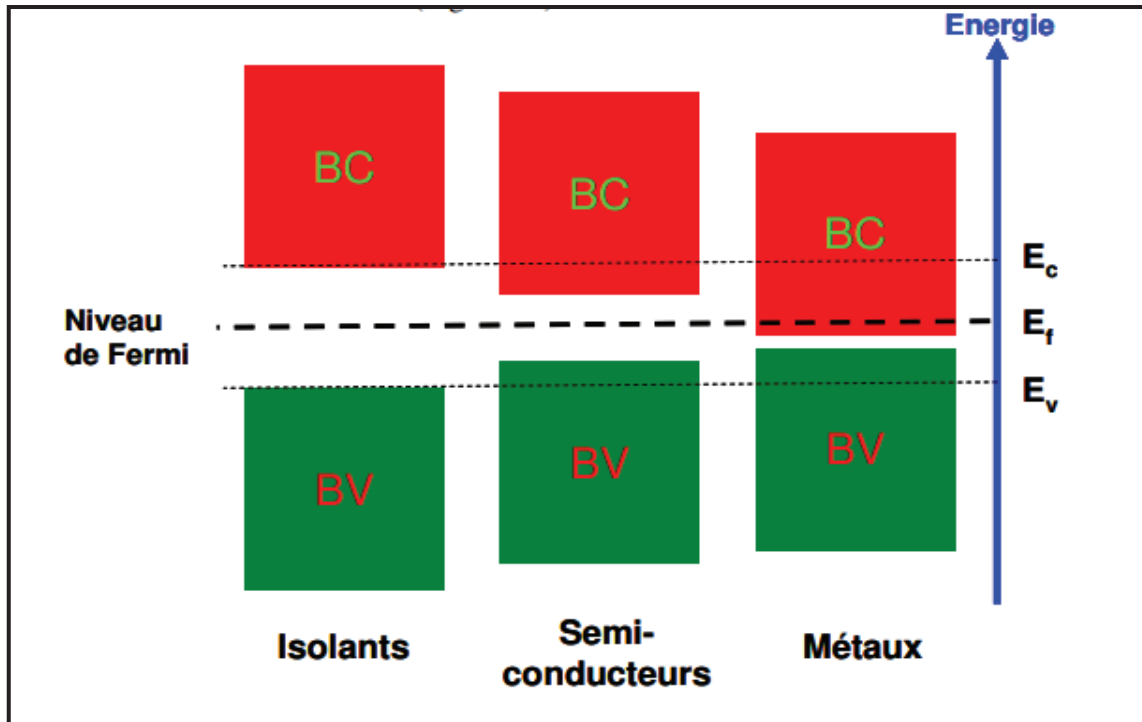




**Figure I.3.** Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires de l'éthylène au poly(acétylène) [18].

### I.5. Structure des bandes des polymères organiques conducteurs

Le principe des bandes est identique pour les autres polymères p-conjugués même si la difficulté à les déterminer précisément s'accroît avec la complexité de l'architecture de la chaîne macromoléculaire p-conjuguée considérée. Selon le modèle de la théorie des bandes, on peut distinguer les semi-conducteurs des isolants par la largeur de leur gap (Figure I.4).



**Figure I.4.** Largeur de bande interdite d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un métal [19].

- **Les métaux :** ils sont caractérisés par des électrons de valence complètement délocalisés et une très bonne conductivité électrique. On peut citer comme exemple l'or, l'argent et le cuivre.
- **Les semi-conducteurs:** ils sont caractérisés d'une part, par une bande interdite entre la bande de conduction et la bande de valence et d'autre part, par une conductivité moyenne. Les semi-conducteurs ont des propriétés intermédiaires entre conducteur et isolants. La résistivité électrique est comprise entre  $10^{-4}$  et  $10^{-6}$   $\Omega.m$ ; elle est supérieure à celle des conducteurs et inférieure à celle des isolants.
- **Les isolants:** ils possèdent un gap large ( $> 2$  eV) qui ne permet pas le passage des électrons, et sont caractérisés par une plus grande bande interdite que celles des semi-conducteurs.

## I.6. Conductivité des polymères

Dans la classification ci-dessus, les polymères conducteurs non dopés sont des Semi-conducteurs à grand gap ou des isolants. Dans la figure I-2, nous montrons les valeurs de conductivité électrique des principaux PCI en fonction de la procédure de dopage. Toutes ces valeurs sont issues de la littérature. A des fins de comparaisons est indiquée également la conductivité de matériaux plus « classiques » allant de l'isolant au conducteur en passant par le semi-conducteur.

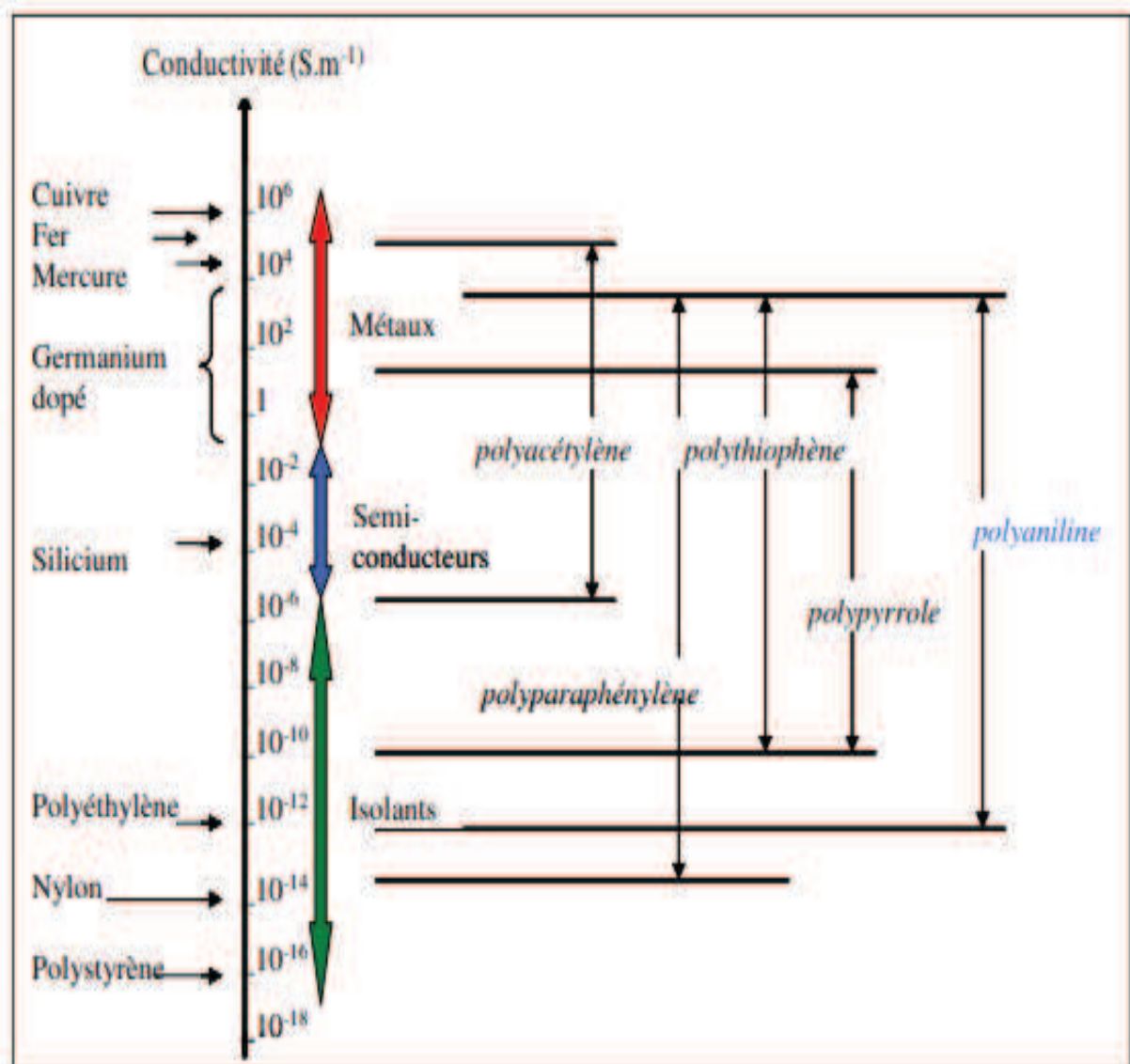


Figure I.5. Comparaison des conductivités de divers PCI avec celles de matériaux classiques.

Les principaux PCI stables à l'ambiante sont le polyparaphénylène (PPP), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) ou encore la polyaniline (PANI) (Figure I.5). Parmi eux, la polyaniline semble être le meilleur candidat étant donné la forte stabilité chimique, le bas coût de monomère aniline, les nombreux dopages potentiels existants pour faciliter sa mise en œuvre et la facilité de contrôler la conductivité par le taux de dopage [10,11].

### **I.7. Dopage des polymères $\pi$ -conjugués**

A l'état neutre, les polymères sont des semi-conducteurs. Pour qu'ils deviennent conducteurs, cela nécessite au préalable la création de porteurs de charges libres, autrement dit, ils doivent être dopés.

Le dopage consiste à introduire (dopage n) ou extraire (dopage p) des électrons de la chaîne principale. En conséquence, les chaînes de polymère sont transformées soit en polyanions (dopage n) soit en polycations (dopage p). De ce fait, la conductivité augmente fortement pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux. La conductivité pour un même polymère entre son état isolant et son état conducteur peut être multipliée par  $10^8$  (8 ordre de grandeur). Dans le même temps, des contre-ions (les dopants) sont introduits afin d'assurer l'électroneutralité.

Le dopage peut être effectué selon plusieurs méthodes : dopage chimique, électrochimique, photochimique ou par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur.

#### **I.7.1. Le Dopage chimique**

Le dopage chimique des polymères conjugués est une véritable réaction d'oxydoréduction du polymère [20,21]. Il consiste à extraire des électrons de la chaîne polymère (par oxydation) ou à les injecter (par réduction) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes et le polymère devient un polyélectrolyte ; une chaîne de

polymère contenant une densité de charges positives ou négatives importante, entouré de contre-ions rendant l'ensemble électriquement neutre.

Suivant la nature chimique du monomère (thiophène, aniline, pyrrole,...) et le mode de synthèse choisi, il sera possible d'obtenir le polymère soit directement sous sa forme conductrice (dopée) soit sous sa forme neutre (non-dopée).

Le dopage chimique contrairement au dopage des semi-conducteurs inorganiques est un processus réversible (Figure I.6).

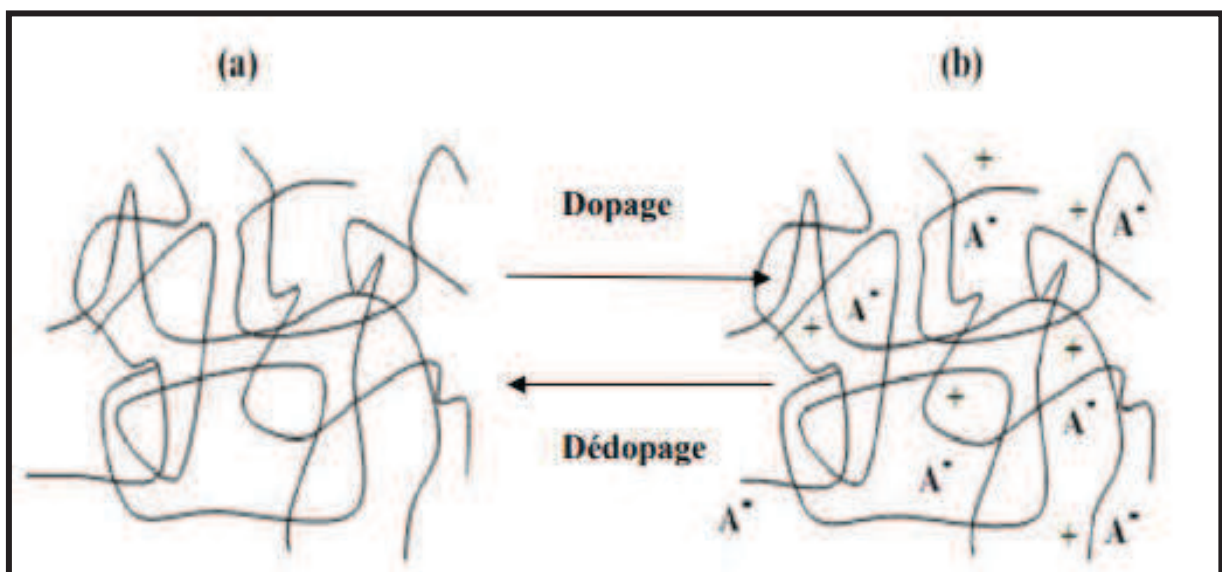


Figure I.6. Processus du dopage chimique réversibles.

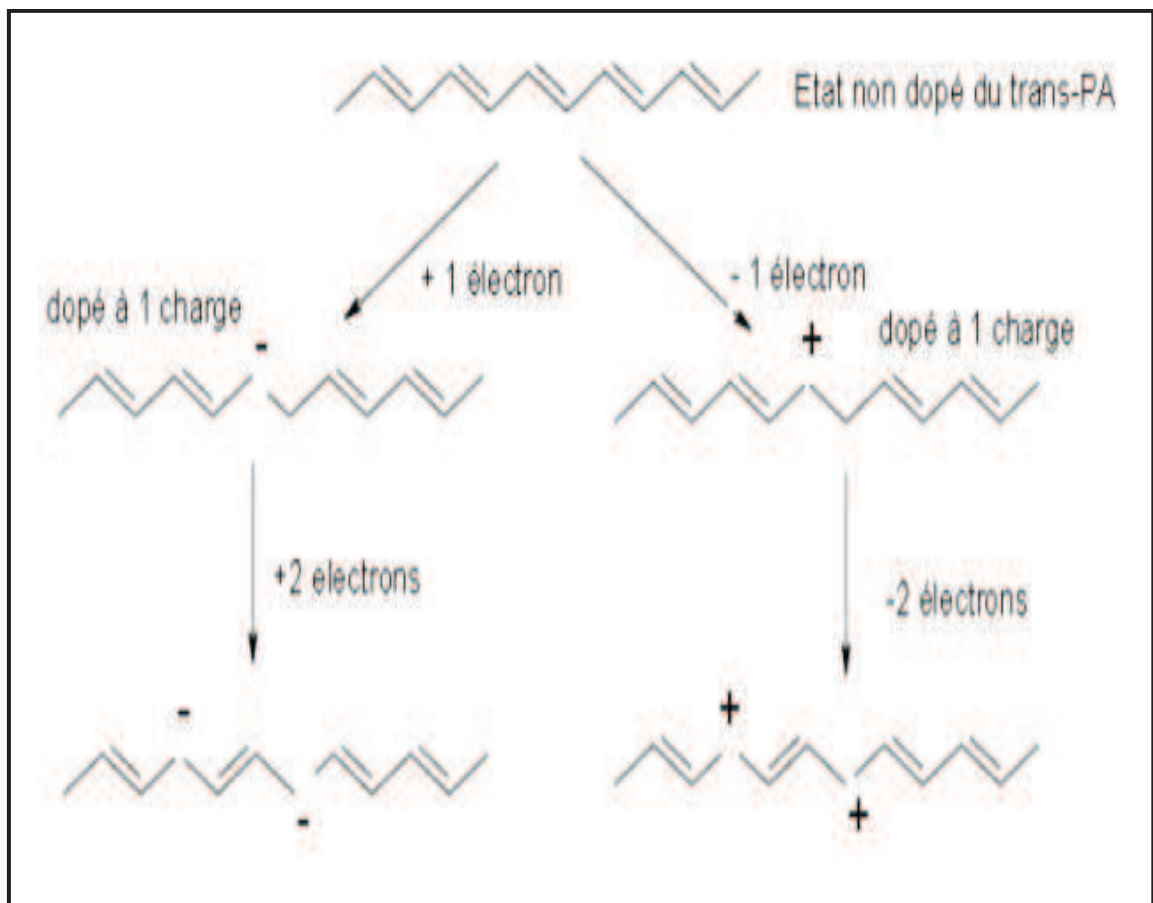
### I.7.2. Nature des porteurs de charges libres

Lors de l'injection d'une charge dans une chaîne polymère conjuguée, il y a création d'un défaut chargé associé à une déformation locale de la chaîne: radical-ion pour les chimistes et polaron ou soliton pour les physiciens. La propriété de déformation locale trouve son origine dans la capacité de la chaîne conjuguée de s'accommoder de toute perturbation du système d'électrons  $\pi$ . Cela se fait par la modification de la géométrie sur une partie plus ou moins étendue de la chaîne, relaxant ainsi les contraintes créées. Du fait de la déformation du réseau, des états appartenant aux bandes de valence et de conduction sont profondément modifiés, et

des états localisés dans le gap sont alors créés. Parallèlement, un contre ion est inséré au voisinage de la chaîne pour compenser l'apparition d'une charge sur le squelette macromoléculaire conjugué et assurer ainsi la neutralité du système.

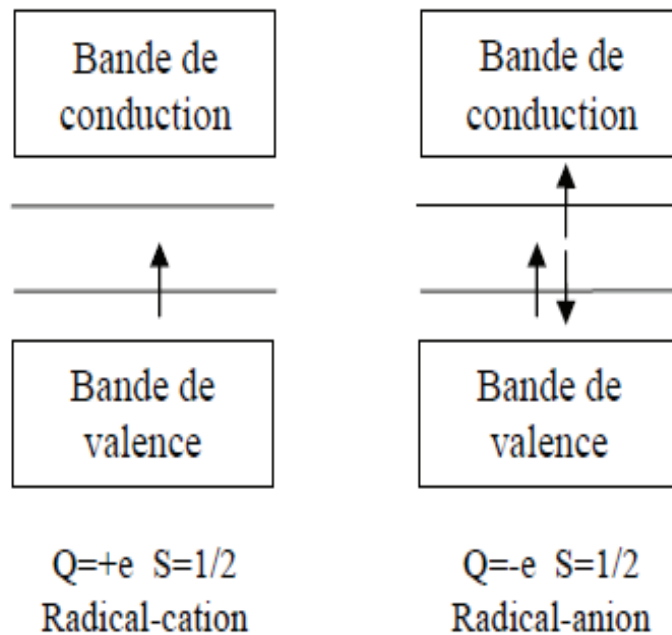
**1) Le soliton** est caractéristique des systèmes dégénérés (polyacétylène) et peut être vu comme un défaut séparant deux formes de résonance énergétiquement équivalentes du polymère conjugué.

Un soliton chargé possède une charge  $\pm e$  et un spin nul alors qu'un soliton neutre possède un spin  $s = \frac{1}{2}$ . Pour un taux de dopage important, les solitons peuvent former une bande de solitons. Dans ces systèmes, ce sont les solitons chargés qui assurent le transport électronique.



**Figure I.7.** Mécanisme de dopage avec des solitons pour le trans-polyacétylène.

2) Le **polaron** possède un spin  $s = \frac{1}{2}$  et une charge, et peut être vu comme une paire soliton–anti-soliton qui encadre un domaine minoritaire (énergie plus élevée) dans une matrice majoritaire (énergie plus basse). Il s'étend sur quelques distances C-C (environ 4).



**Figure I.8.** Niveaux d'énergie associés à la création d'un polaron.

L'existence des polarons peut être mise en évidence par des expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE) [22] et par des mesures optiques [23,24].

3) Le **bipolaron** possède une charge double mais pas de spin. Il est créé lorsqu'on introduit une deuxième charge dans la chaîne et que cette charge n'aboutit pas à la création d'un deuxième polaron. Le bilan énergétique est favorable à la création de bipolarons plutôt qu'à la formation de deux polarons.

Ces particules, ou porteurs de charges, sont responsables de la conduction électrique dans les polymères conducteurs.

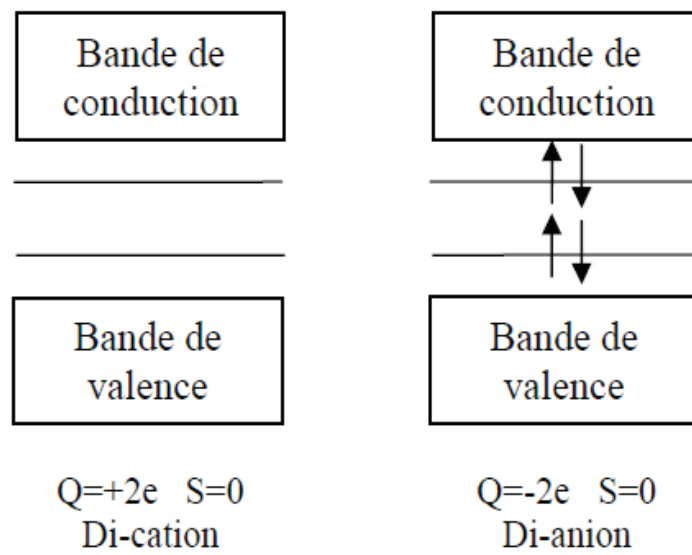


Figure I.9. Niveaux d'énergie associés à la création de bipolarons [25].

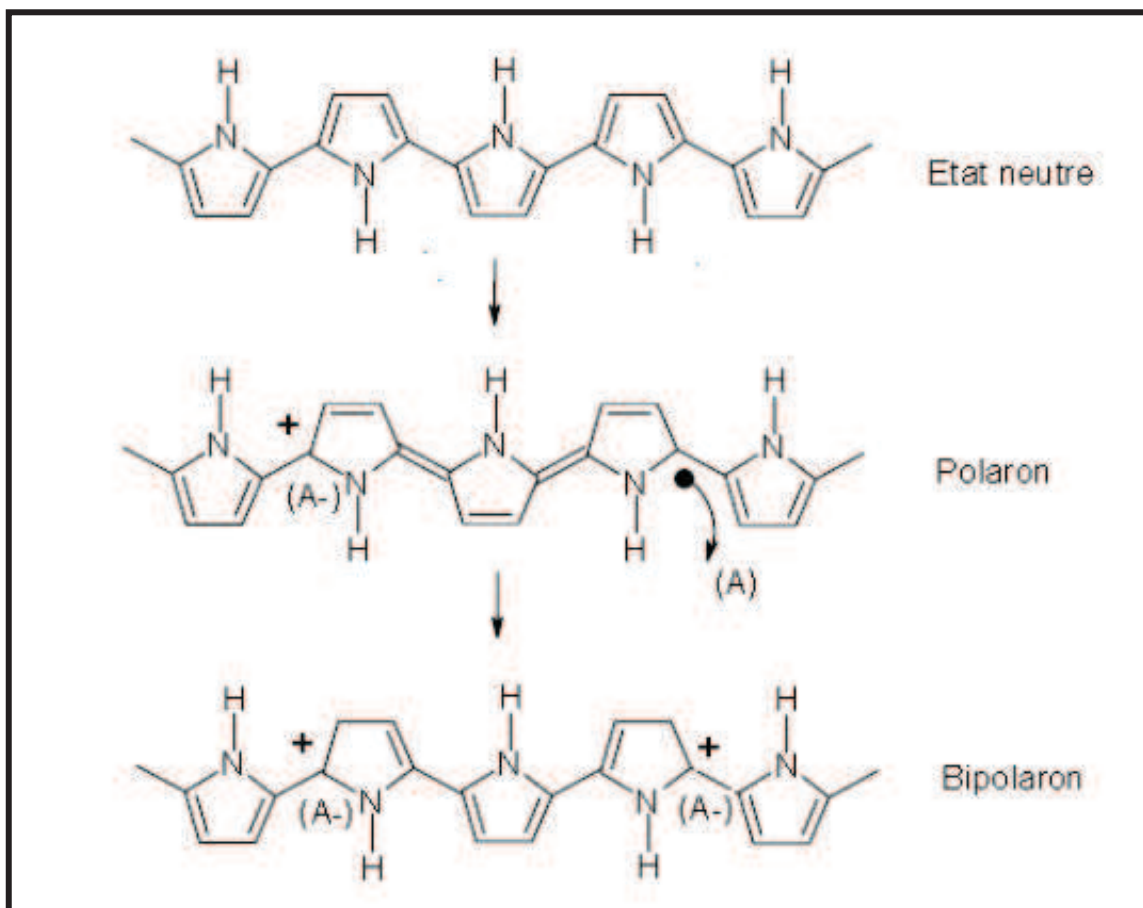


Figure I.10. Dopage d'une chaîne de polypyrrole et formation d'un polaron et d'un bipolaron.



La formation de polarons ou de bipolarons est caractérisée par l'apparition d'états localisés sur les chaînes (Figure I.10) et se manifestent par l'apparition dans la bande interdite d'états discrets, voire à plus fortes concentrations de bandes polaroniques.

### **I.7.3. Les agents dopants**

Les agents de dopage sont soit de forts agents réducteurs ou de forts agents oxydants. Ils peuvent être des molécules et des composés neutres ou des sels inorganiques qui peuvent former facilement des ions. On peut citer les agents dopants neutres ( $I_2$ ,  $Br_2$ , Na, K, ...etc.) qui se convertissent durant le processus de dopage en ions positifs ou négatifs, les agents ioniques ( $Fe ClO_4$ ,  $Li ClO_4$ ,...etc.) qui sont généralement issus d'une dissociation de la molécule du dopant qui neutralise la charge positive du polymère durant le dopage, les agents organiques ( $CF_3COOH$ ,  $CF_3SO_3Na$ ,...etc.) qui s'incorporent dans les polymères à partir d'électrolytes aqueux durant la déposition anodique du polymère, et les dopants polymériques (PVC) qui sont des électrolytes de fonctions polymériques contenant des anions amphiphiliques.

### **I.8. Applications industrielles des polymères semi- conducteurs**

Initialement utilisés pour des applications exploitant leurs propriétés conductrices, les polymères conjugués sont de plus en plus utilisés dans des dispositifs mettant à profit leurs propriétés semi-conductrices. Outre leurs propriétés électriques autorisant des applications ou ils peuvent remplacer leurs analogues inorganiques, ils offrent l'avantage d'un coût relativement bas, d'une mise en œuvre aisée et possèdent généralement une bonne flexibilité. Quelques applications des polymères conjugués sont données dans le Tableau I.1.

**Tableau I.1:** Domaines d'application des polymères conjugués.

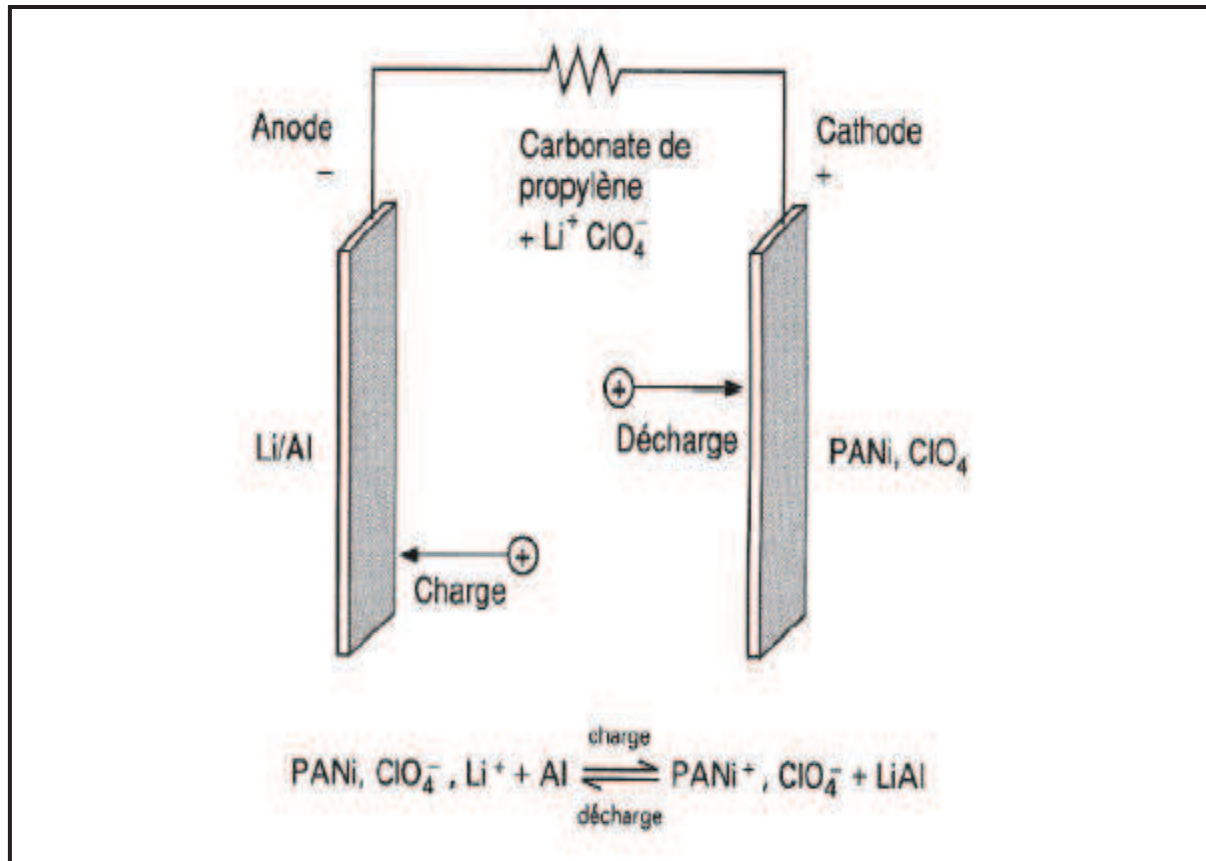
<b><i>Applications utilisant les polymères à l'état dopé (conducteur)</i></b>	<b><i>Applications utilisant le dopage et dédopage des polymères</i></b>	<b><i>Applications utilisant les polymères à l'état non-dopé (semi-conducteur)</i></b>
Transistors à effet de champs, cellules [26,27], photovoltaïques) [28, 29]. Anode transparente dans les OLED [30]. Dispositifs d'affichage (DEL) [31]. Laser polymère [32,33].	Dispositifs electrochromes [34,35]. Batteries rechargeables [36,37]. Capteurs chimiques, Biochimiques et thermiques [38, 39].	Electronique plastique (Electrodes et circuits). [40]. Blindage électromagnétique Revêtement antistatique [41-43]. Peinture conductrice. Revêtement anticorrosion [41].

Nous allons décrire quelques les applications les plus prometteuses à savoir : les Batteries rechargeables organiques, la Protection des métaux contre la corrosion et les *Diodes électroluminescentes organique (OLED)* :

### **I.8.1. Batteries rechargeables organiques**

Dans les années 80, T. Nakajima et T. Kawagoe de la société Bridgestone au Japon ont utilisé la polyaniline (PANI) dopée comme constituant de batteries. Grâce à son faible poids et à sa charge spécifique importante, la PANI peut être une candidate très prometteuse pour la fabrication de batteries innovantes [5].

Un exemple de batterie développée par Bridgestone est illustré sur la figure I-11. Une des électrodes est réalisée à partir de PANI, et l'autre par le composé lithium/aluminium [5, 44, 45].

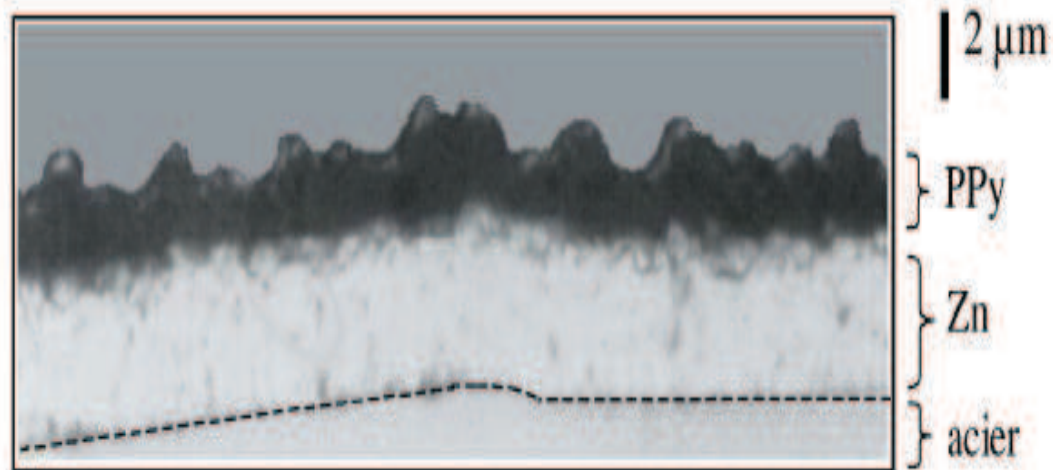


**Figure I.11.** Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone [5].

### I.8.2. Protection contre la corrosion

Les métaux ne sont pas capables de résister à des conditions très agressives telles que la pollution atmosphérique ou autres produits corrosifs. La propriété anticorrosive des polymères conducteurs peut optimiser la protection tout en gardant la conductivité de l'acier.

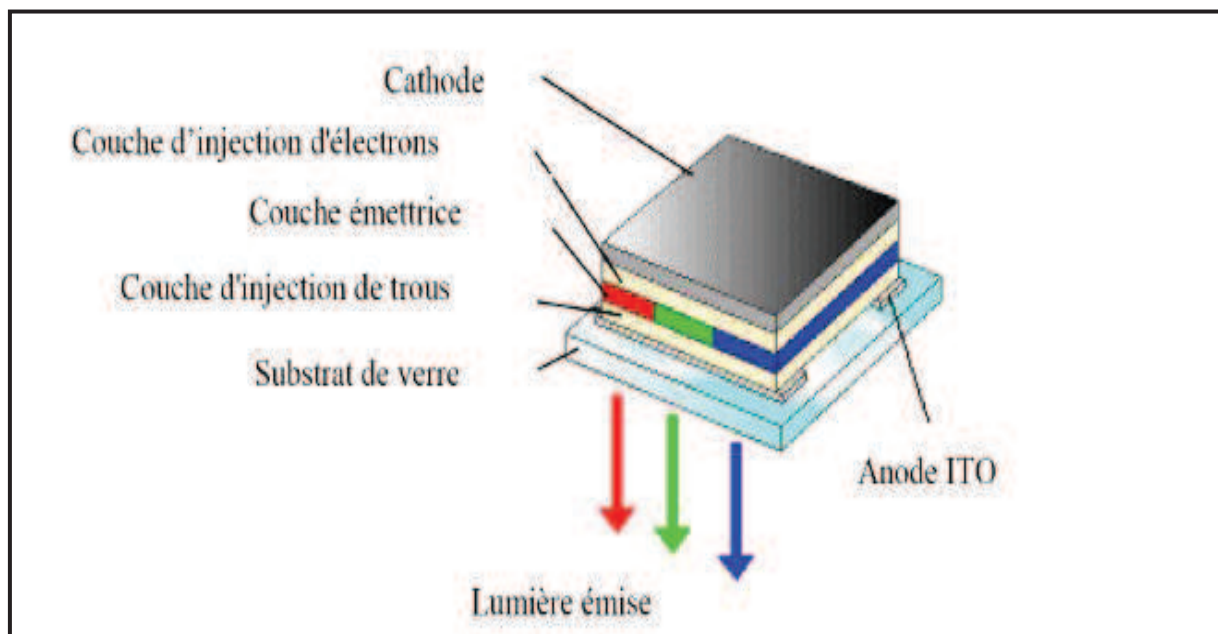
Pour cela, il suffit de créer une « barrière » entre l'acier et le milieu extérieur grâce à l'application d'une couche de polymère. Un exemple de couche protectrice est montré dans la figure I.12.



**Figure I.12.** Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier [46].

### I.8.3. Diodes électroluminescentes organique (OLED) :

Une cellule OLED typique consiste en un empilement de couches minces organiques prises en sandwich entre une anode transparente et une cathode métallique. Comme le montre la Figure I.13, son principe est de convertir de l'énergie électrique en énergie lumineuse.



**Figure I.13.** Schéma d'une cellule typique de l'OLED [47].

Le plus grand intérêt des OLED à base de polymères conducteurs est de pouvoir produire des écrans flexibles. La dernière génération d'écran flexible a été intégrée dans un ordinateur portable et présentée par SONY pendant le CES 2009 (Consumer Electronics Show) à Las Vegas. Le concept de PC est entièrement basé sur l'utilisation d'un écran flexible OLED, y compris le clavier. La dalle OLED mesure à peine 1 à 2 mm d'épaisseur (Figure I.14).



**Figure I.14.** Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible.

## II. GENERALITES SUR LE ARGILES

A l'heure actuelle, les argiles sont des minéraux dont les domaines d'applications sont multiples ce qui les rend une des matières première couramment utilisées par l'homme, grâce à leur abondance et leurs propriétés remarquables qui les destinent à divers applications tel que les matériaux de construction, la céramique, les moules pour la métallurgie, l'extraction pétrolière, la fabrication du ciment mais aussi dans le domaine agricole, alimentaire, textile, cosmétique et de la santé.

En 1960, les travaux de S. Caillère et S. Hénin ont permis une classification logique des argiles selon les critères chimiques et macroscopiques. C'est ce qui a permis d'étudier d'autres caractéristiques essentielles telles que la plasticité et la capacité d'échange cationique de ces matériaux. Les nouveaux outils d'observation (rayon x et microscopie électronique à balayage et a transmission) ont permis la compréhension des propriétés de ces minéraux de tailles nanométriques.

## **II.1. Les phyllosilicates**

Dans la littérature, le terme « argile » est généralement utilisé comme synonyme de feuillets de silicate, bien qu'une argile corresponde à tout dépôt minéral ayant une taille de particule inférieure à 0,2 micromètre. Les feuillets de silicate communément utilisés pour les nanocomposites polymères/argile sont de la famille des 2:1 phyllosilicates [48].

### **II.1.1. Structure des phyllosilicates**

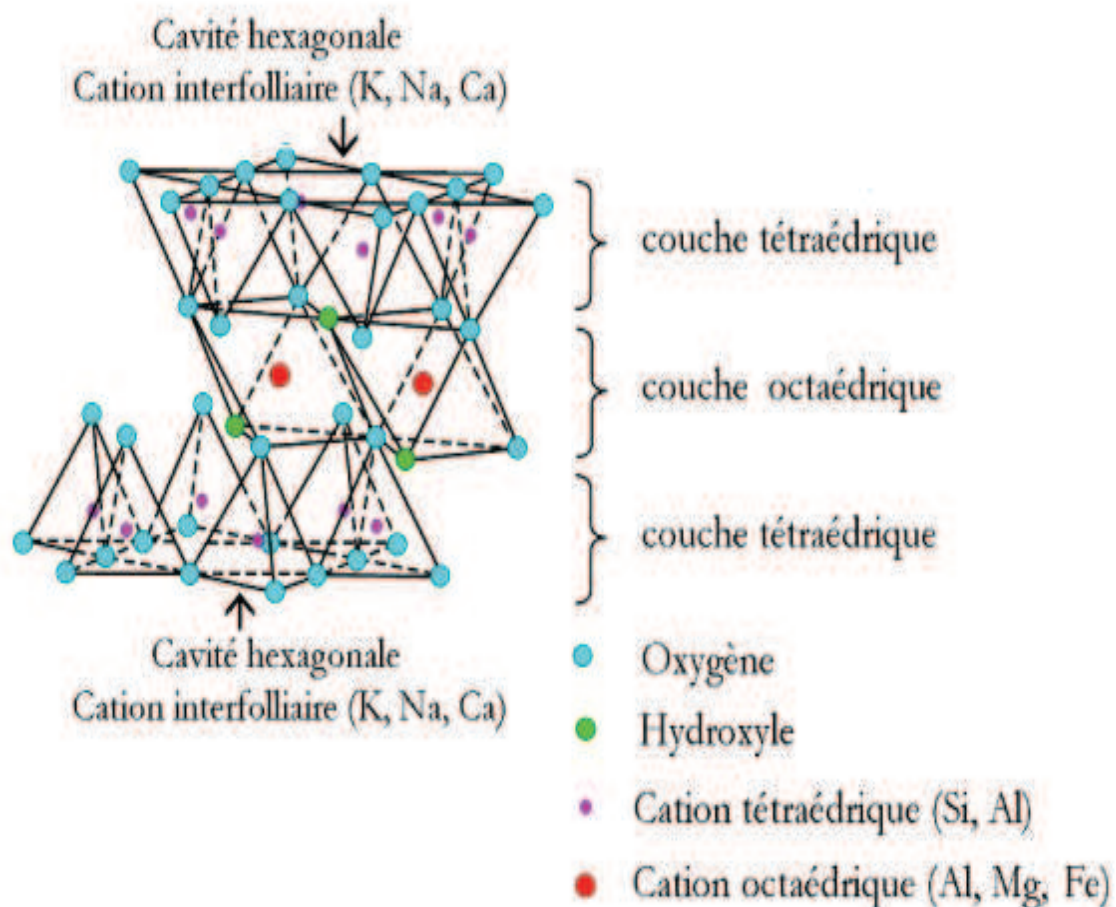
Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  forment des feuillets infinis bi-dimensionnels d'où le nom de silicates lamellaires. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Ces multi feuillets d'aluminosilicate sont donc des matériaux cristallins composés de feuillets individuels microscopiques d'environ 1 nm d'épaisseur, empilés les uns sur les autres. Ils sont séparés par des espaces interfoliaires vides comme ils peuvent contenir des cations alcalins et alcalinoterreux anhydres ou hydratés [49-51]. L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente une unité structurale [51].

La majorité des études sont effectués avec la famille des smectites issus de sous-groupe des phyllosilicates. Les smectites appartiennent au groupe des phyllosilicates 2:1 ou TOT (une couche d'octaèdres comprise entre deux couches de tétraèdres). La structure cristallographique de ces couches est composée de tétraèdres de silicium et d'octaèdres d'aluminium dont les sommets sont occupés par

des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles (Figure I.15). Des substitutions isomorphes dans leur structure cristalline permettent d'obtenir différentes argiles smectiques, parmi lesquelles la montmorillonite.

Les différentes argiles appartenant à la famille des phyllosilicates se distinguent par le taux d'occupation des sites octaédriques, le lieu des substitutions isomorphes, le caractère ordonné ou désordonné de ces substitutions, la charge de la maille et le type de cation compensateur.

Nous allons dans la partie suivante exposer la classification de cette famille de minéraux et la place occupée par la montmorillonite au sein de cette classification.



**Figure I.15.** Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates de type 2 :1.

### II.1.2. Classification des phyllosilicates

Les phyllosilicates forment une grande famille minérale dans laquelle se côtoient des argiles de structures, de textures et de morphologie variés. On distingue parmi les minéraux argileux trois groupes (type 1/1, 2/1, 2/1/1). Leur distinction a été établie en fonction des types de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la combinaison des feuillets, la charge de la couche, la valeur de la capacité d'échange cationique (CEC), la nature des espèces présentes dans l'espace interfoliaire et la largeur de ce dernier [52,53].

La famille des minéraux phylliteux est celle à laquelle appartient le plus grand nombre d'espèces. Ce sont des silicates à structures en feuillets dans lesquelles les tétraèdres occupés par des cations sont liés aux octaèdres par des atomes d'oxygène ou des groupements d'hydroxyles communs. Selon la séquence d'empilement des plans, ils peuvent être répartis en trois groupes :

- (i). **Minéraux de type 1/1 (T-O)** : C'est des minéraux industriels, leur structure est constituée d'un empilement de feuillets comportant une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. La distance inter-feuillet est de l'ordre de 7 Å. Les principaux représentants de cette famille sont les kaolinites.
  
- (ii). **Minéraux de type 2/1 (T-O-T)**: Ces minéraux sont caractérisés par deux couches tétraédriques de silice comprenant une couche octaédrique alumineuse (Figure I.16), mais cette couche octaédrique a une composition différente suivant les argiles, de sorte qu'il convient de distinguer deux types : le premier type est dioctaédrique et le second est trioctaédrique. La distance basale est de l'ordre de 10 Å. Les principaux représentants de cette famille sont les smectites. Certains groupes de cette famille présentent une propriété remarquable telle que la présence des molécules d'eau (ex : Montmorillonite).



- (iii). **Minéraux de type 2/1/1 (T-O-T-O)** : ce groupe est constitué par un feuillet de type (2/1) et d'une couche octaédrique interfoliaire. L'épaisseur du feuillet est d'environ 14 Å et on distingue deux grandes familles, la famille des chlorites et la famille des pseudo-chlorites.
- (iv). **Minéraux interstratifiés** : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent de feuillets élémentaires de natures différentes et de proportions variées et se succèdent de manière régulière désordonnée ou démixtion de deux blocs [54].
- (v). **les minéraux fibreux** : Les minéraux de ce groupe appartiennent à deux familles : les sépiolites et les palygoskites. Ils possèdent un caractère commun d'être constitués par des couches d'oxygène hexagonales continues, séparées alternativement par deux couches d'oxygène à assemblage compact dont l'empilement forme des octaèdres mais qui s'étendent en un long ruban, la croissance étant limitée à une dimension, c'est la largeur de ce ruban qui caractérise chacune des familles.

## II.2. Les montmorillonites

Les montmorillonites possèdent les propriétés de gonflement les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates [55]. Cette aptitude au gonflement les rend les plus largement utilisées pour la mise en œuvre d'un nanocomposite. En effet, leur gonflement en milieu aqueux facilite énormément leur modification en matériaux inorganiques organophiles. L'obtention d'un gonflement similaire en milieu organique doit permettre l'amélioration des propriétés des matériaux polymères. La distance entre ses feuillets appelée distance interfoliaire  $d_{001}$  correspond à la dimension de la maille cristalline dans la direction (001). Cette distance est de 7 Å pour une montmorillonite anhydre, mais cette valeur

est variable, elle est en fonction du type du cation compensateur et de l'état d'hydratation du silicate (Figure I.16) [56]. Nous nous attachons dans cette partie à décrire leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques.

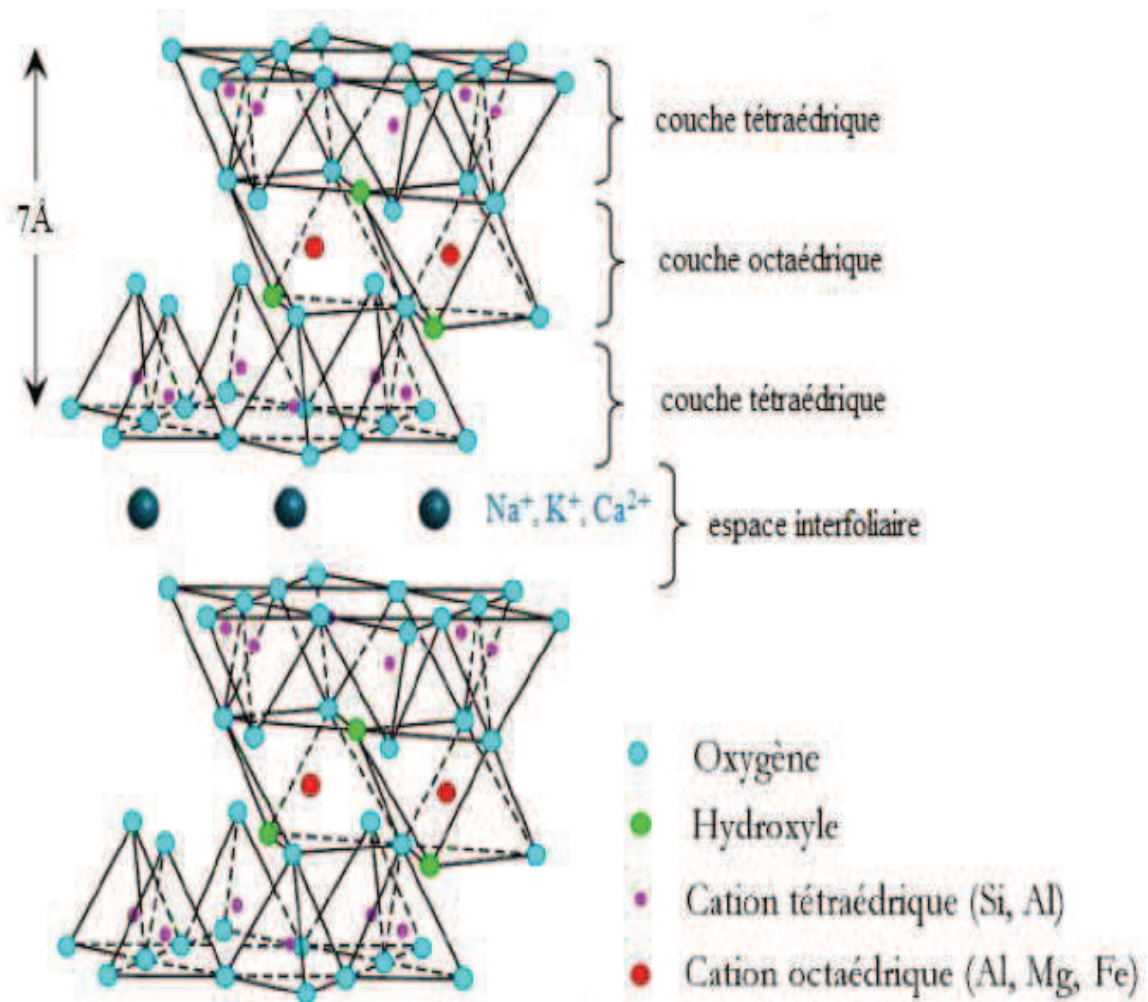


Figure I.16. Modèle cristallographique de la montmorillonite [57].

### II.2.1. Structure des montmorillonites

Cette argile a les caractéristiques suivantes : chaque feuillet a une épaisseur d'environ 1,0 nm et une longueur de 0,1  $\mu\text{m}$  à 500 nm ce qui leur confère un facteur de forme (longueur/épaisseur) très élevé et une surface principalement formée d'une couche d'octaèdre  $\text{AlO}_6$  entre deux couches de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ .

Le plan central du feuillet contient les cations octaédriques  $Al^{3+}$ , avec de fréquentes substitutions non stœchiométriques où  $Al^{3+}$  est remplacé par  $Mg^{2+}$  et, parfois, moins fréquemment, par  $Fe^{3+}$ . Les feuillets sont séparés par un espace interfoliaire, régié par les forces de Van der Waals.

Lorsqu'on atteint un état exfolié, les feuillets présentent alors une surface spécifique très importante ( $700 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ( $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}, Fe^{3+}$ ) et/ou octaédrique ( $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}, Fe^{2+}$  ou  $Mg^{2+} \rightarrow Li^+$ ). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs ( $Na^+, K^+, Ca^{2+}$ ) logés dans l'espace interfoliaire [51, 58, 59].

La formule générale de la maille élémentaire de la montmorillonite est:



M : représente les cations échangeables;

VI : désigne la couche octaédrique;

IV : désigne la couche tétraédrique;

x : désigne la charge du feuillet.

### II.2.2. Microstructure des montmorillonites

Les montmorillonites présentent différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Nous présentons dans cette partie les différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle. Ces différentes unités structurales sont représentées schématiquement sur la figure I.17.

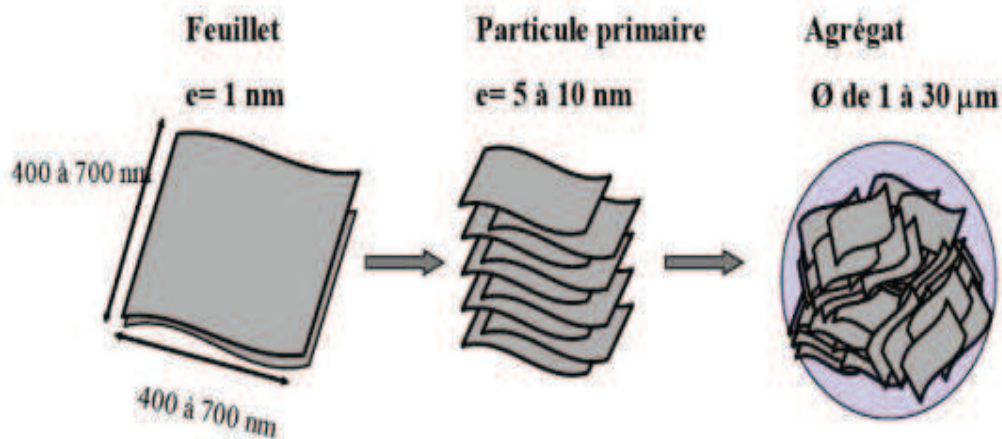


Figure I.17. Organisation multi-échelle de la montmorillonite.

a) **Le feuillet élémentaire** est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions  $x$  et  $y$  dont la forme est assimilable à un disque ou à une plaquette de dimensions latérales variant de 500 à 700 nm et d'épaisseur proche du nanomètre. Ces dimensions anisotropes confèrent une surface spécifique très élevée. C'est la combinaison de ces deux propriétés, anisotropie et surface d'interaction importante, qui rend ce matériau intéressant comme renfort dans les nanocomposites [60].

b) **La particule primaire** est composée de 5 à 10 feuillets empilés et maintenus par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. La taille de cette particule primaire se situe généralement entre 8 et 10 nm et reste constante quelle que soit la distance interfoliaire. L'arrangement global des feuillets au sein d'une particule primaire est turbostatique, car ils présentent un désordre dans le plan  $(x,y)$  ce qui empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer, tout en restant perpendiculaires à une même direction  $z$  [59].

c) **L'agrégat** est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Il a une taille qui varie de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  [61]. Dans cet ensemble, les particules primaires ne sont pas orientées. L'agrégat est le niveau supérieur d'organisation. La

montmorillonite se présente donc sous la forme d'une poudre fine après séchage [18].

En plus de leur propriété de gonflement par absorption d'eau, les montmorillonites développent une surface spécifique élevée ( $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), ce qui les rend facilement dispersables dans un solvant organique après modification organophile [62].

### **II.2.3. Caractéristiques physiques des montmorillonites**

#### **II.2.3.1. Capacité d'échange cationique (CEC)**

La capacité d'échange de cations (CEC) des minéraux argileux dépend de la taille des cristaux, le pH et le type de cation échangeable, mesurée en milliéquivalents par 100 g d'argile sèche.

On appelle capacité d'échange d'une argile, la quantité de cations que peut retenir sur son complexe absorbant à un pH donné. Ces cations sont les suivants :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{H}^+$ .

La CEC peut être mesurée en introduisant une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, suivie d'une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec  $\text{NH}_4^+$ , ou  $\text{Ba}^{2+}$ . Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC [63].

#### **II.2.3.2. Surface spécifique**

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules [64]. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celles des minéraux de même taille mais de formes différentes.

Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe (comprise entre les particules argileuses) et la surface interne (correspond à l'espace interfoliaire). L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé [65].

La détermination de la surface spécifique est en  $m^2$  ou en  $cm^2$  par gramme d'argile, elle présente plusieurs difficultés, selon la disposition ou la superposition des feuillets. Cette propriété rend l'utilisation des montmorillonites très intéressantes pour réaliser des nanocomposites performants. Dans ce cas, il est nécessaire de disperser la charge uniformément jusqu'à l'échelle du feuillet pour profiter de l'effet du facteur de forme [66-69].

### II.2.3.3. Capacité de Gonflement

Le phénomène de gonflement est dû au caractère hydrophile de l'argile. Plusieurs études ont été faites sur l'hydratation et leur capacité à absorber une grande quantité d'eau.

Laragaly et Weiss [70,71], ont mis en évidence la propriété du gonflement, où les cations échangeables qui se trouvent dans l'espace interfoliaire attirent les molécules d'eau qui écartent les feuillets. Le type de cation va influencer sur cette capacité. Ils ont établi l'échelle d'hydratation décroissante suivante :  $Li^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{2+} > K^+$  [72-74].

Le potassium est un cas spécifique, car ces ions possèdent une taille très proche de la dimension des cavités en surface des feuillets ; ils sont ainsi cloisonnés et par conséquent moins hydratés. Ce phénomène d'ordre capillaire provient de la granulométrie fine des particules ainsi que de la présence de charges à la surface des feuillets qui contribue à accentuer les interactions montmorillonite-eau.

Le degré de gonflement peut être observé en mesurant la séparation entre les couches en utilisant la spectroscopie de diffraction des rayons X.

#### **II.2.4. La modification de la montmorillonite**

Plusieurs voies peuvent être utilisées pour modifier les argiles et les minéraux argileux. On peut citer l'adsorption, l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, le pontage avec différents cations polyhydroxo métal, la polymérisation, la calcination, ....etc. Toute modification se fait selon l'utilisation et le besoin de l'argile [75].

La montmorillonite peut adsorber efficacement divers composés organiques dans sa couche intermédiaire, qu'ils soient ioniques ou neutres. L'intercalation peut être facilement effectuée par agitation magnétique de l'argile dispersée dans la solution aqueuse avec une quantité appropriée de montmorillonite dissoute dans l'eau.

La montmorillonite peut être exfoliée en une matrice polymère par polymérisation in-situ, et les nanocomposites argile / polymère ont de meilleures propriétés mécaniques que l'argile seule, ce qui a attiré de plus en plus d'attention au cours de la dernière décennie.

##### **II.2.4.1. Influence du cation compensateur**

Il y a également un impact concernant le cation compensateur inorganique de la montmorillonite que nous avons l'intention de remplacer. Ceci est lié à son rôle relatif à la dispersion de la montmorillonite en solution aqueuse. Les cations plus gros et plus chargés réduisent l'ouverture des galeries et sont moins facilement échangeables. Comme le cation est mobile et facilement hydraté, il est plus facile à remplacer. Par conséquent, les cations de forme  $K^+$ ,  $NH_4^+$  ou  $Cs^+$ , gros ou faiblement hydratés, engendrent une forte attraction entre les feuilles et conduisent à des distances intercalaires de l'ordre du nanomètre (feuilletts collapsés). Cependant, avec

les cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ , les distances interfoliaire se traduisent par une ou plusieurs couches d'eau (12,5, 15 ou 20 Angströms) et fréquemment par une dissociation totale des feuilles, ce qui facilite l'échange cationique.

En 1959, Mac Atee a également noté l'influence de la charge supportée par le cation. Il a été démontré qu'un échange complet se fait avec une montmorillonite de sodium pour le même ion alkylammonium, alors qu'il reste limité à 70 ou 80 % avec les montmorillonites qui contiennent des ions calcium ou magnésium [76].

En conclusion, plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est aisé. Les cations compensateurs les plus couramment présents dans les argiles se distinguent donc par un ordre croissant d'aide à l'échange cationique :  $\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ .

#### II.2.4.2. Influence du tensioactif cationique

La famille des ions alkylammonium est un élément essentiel de l'échange cationique. En réalité, la longueur de la chaîne carbonée, la structure de la tête polaire, mais également les groupes organiques portés par l'ion ont un impact important sur l'efficacité de l'échange. L'augmentation de l'espace interfoliaire est corrélée à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium [77,78]. Par conséquent, en accroissant la taille de la chaîne carbonée des tensioactifs, la contribution entropique de l'énergie d'adsorption est accrue et davantage d'interactions de Van der Waals sont formées.

Néanmoins, selon Grim et al [79], pour les ions de plus de 10 atomes de carbone l'adsorption se prolonge au-dessus de la CCE de l'argile par le biais des interactions de Van der Waals entre les chaînes de carbone.

Selon les travaux de Patzko et Dekany [80], cet excès d'adsorption contribue à la naissance de nouvelles couches sur la surface des feuilles, restituant en partie leur caractère hydrophile à l'argile. Ainsi que l'adsorption de contre-ions négatifs et de



molécules peu ou pas dissociées. Cette augmentation de la longueur des chaînes mène à une diminution de la concentration micellaire critique. Il convient alors de relever la température pour bien disperser les ions alkylammonium et parvenir à un échange cationique optimal.

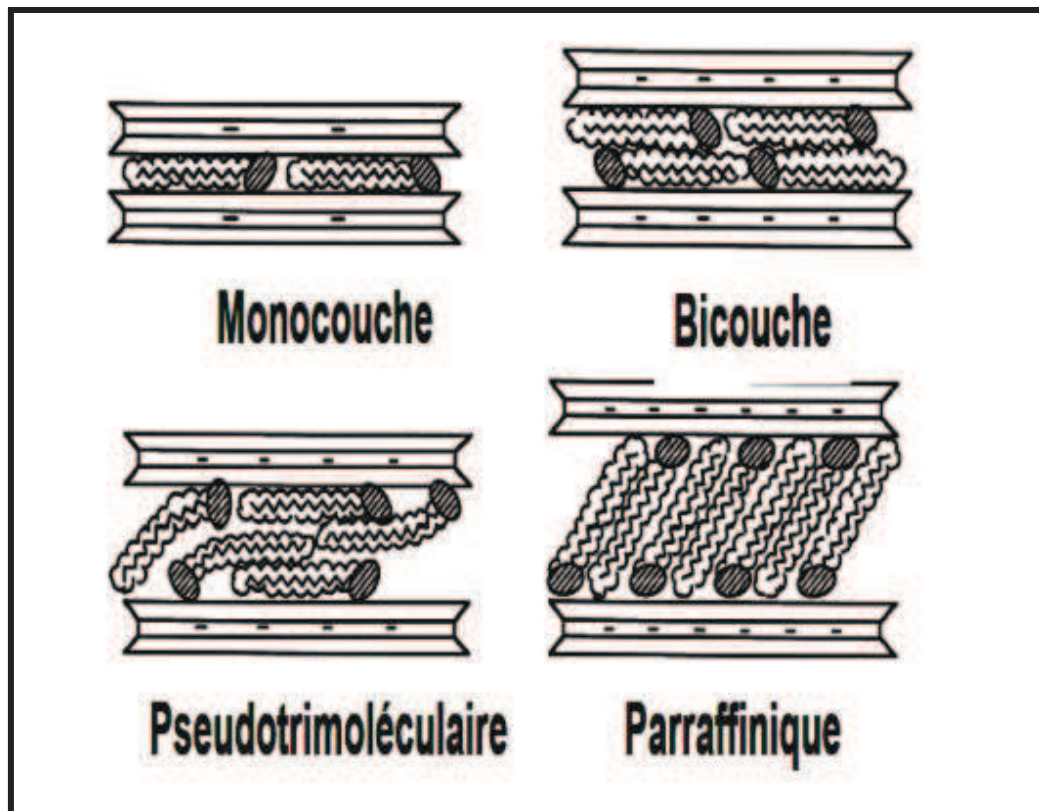
D'après Rowland et Weiss [81], La rétention des cations organiques repose par ailleurs sur la taille et la forme de la tête polaire. Les petits cations  $\text{NH}_4^+$  et ceux d'un ou deux groupements méthyle peuvent se trouver dans les cavités hexagonales de l'argile et accroître ainsi la force de leur relation avec la structure hôte. En outre, cette accentuation de la relation ion/argile atténue la réversibilité de l'échange cationique.

Il a aussi été démontré que les ions issus d'amines primaires ne s'adsorbent pas en quantité suffisante pour atteindre la CEC contrairement aux ammoniums quaternaires. En effet, la force des liaisons des dérivés aminés diminue considérablement des composés primaires aux secondaires et aux tertiaires.

#### **II.2.5. Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets**

La structure chimique des ions alkylammonium et leur concentration initiale lors de l'échange cationique par rapport à la CEC de la montmorillonite influe fortement sur le type d'arrangement obtenu dans les galeries de l'argile. En effet, après la modification organophile, les chaînes peuvent s'organiser au sein de la galerie montmorillonitique soit en monocouche, soit en bicouche où soit-en suivant un arrangement pseudotrimoléculaire ou de type paraffinique (Figure I.18) [82]. Selon la longueur de la chaîne carbonée et le déficit de charges du feuillet.

Les cations les plus fréquemment utilisés pour l'organophilisation des argiles smectites sont Les sels d'alkylammonium quaternaires. Ces sels sont souvent utilisés car leur adsorption est pratiquement irréversible. Ils sont difficilement déplaçables par d'autres cations [83].



**Figure I.18.** Représentation de différentes conformations des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires.

L'intercalation des ions alkylammonium dans l'espace interfoliaire montmorillonitique est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de cette dernière favorise l'insertion du tensioactif. De cette modification résulte des argiles organophiles qui adsorbent efficacement les composés organiques [84,85]. Elles ont été proposées pour plusieurs applications comme dans l'environnement pour le traitement des effluents [86,87], dans l'assainissement des eaux souterraines [88] et l'encapsulation des déchets solides [89].

En 2004, Yilmaz et Yapar ont préparé une montmorillonite organophile en utilisant le tétradécyltriméthylammonium bromide et l'héxadécyltriméthylammonium bromide avec des concentrations équivalentes à 25%, 50% et 100% de la capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile. D'après les espacements basaux obtenus ils concluent que les arrangements des molécules de tensioactifs sont en bicouches pour les sels dont la concentration est de 100% de la

CEC et un arrangement en monocouches lorsque leur concentration est de 25% de la CEC. Pour les autres cas un mélange d'arrangement en monocouches et en bicouches a été observé. Les propriétés adsorbantes de ces matériaux ont été testées dans l'adsorption du phénol. Il a été montré que la capacité d'adsorption de l'argile échangée avec l'héxadécyltriméthylammonium bromide à une concentration de 100% de la CEC était la plus élevée [90].

### II.2.6. L'utilisation des montmorillonites organophiles

Actuellement, beaucoup de chercheurs modifient les argiles avec des sels d'amines quaternaires associés avec d'autres composés organiques. Ils utilisent aussi différentes concentrations de sels.

Liu et Wu [91], ont développé une nouvelle classe d'argiles organophiles ayant des espacements basaux plus grands que ceux des argiles modifiées avec un alkylammonium uniquement. En premier l'argile sodique a été modifiée avec l'héxadécyltriméthylammonium bromide donnant un espacement basal de 19.6 Å, puis cette même argile organophile a été co-intercalée avec l'époxypropyl méthacrylate induisant un espacement basal de 29.8 Å. Ce matériau a été utilisé dans la préparation de nanocomposites [92,93].

Say et ses collaborateurs ont utilisé une organo-smectite co-adsorbée avec un polymère pour l'adsorption du mercure [94].

Ganigar et al [95], ont utilisé également une organo-smectite co-adsorbée par un polymère pour l'adsorption du trichlorophénol et du trinitrophénol.

Des travaux publiés sur l'application des montmorillonites organophiles dans l'adsorption de polluants organiques tels que les chlorophénols ont montré une grande affinité adsorbant-adsorbat [96-100].

Actuellement, la littérature montre qu'il y a une grande tendance à utiliser les bentonites ou les montmorillonites sodiques échangées (en utilisant la technique de l'échange cationique) avec des amines quaternaires pour préparer des argiles organophiles. Leur première application (55%) est le domaine des nanocomposites, leur deuxième application est l'adsorption.

Ma et al [101] et He et al [102], ont préparé plusieurs montmorillonites organophiles. L'étude a montré que la longueur et le nombre de la chaîne ont des influences significatives sur le mécanisme d'adsorption. L'espacement basal des montmorillonites organophiles est accru avec la teneur du surfactant.

Zhou et al [103], se sont intéressés de leur côté à l'adsorption du 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) sur trois bentonites modifiées avec des tensioactifs organiques. L'étude a conclu que la capacité d'adsorption maximale atteinte a été égale à 281.8 mg/g à 30°C. L'isothermie et la cinétique d'adsorption du 2,4-DCP sont bien décrites par les modèles de Langmuir et de pseudo second ordre.

Zaghouane-Boudiaf et al [104], ont étudié l'adsorption du 2,4,5-trichlorophénol (TCP) sur la surface des bentonites brutes activées avec l'acide sulfurique à 90°C et échangées avec un ensemble de quatre bromures d'alkyltriméthylammonium (alkyl = C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub> et C<sub>18</sub>). Ils ont constaté que le traitement avec l'acide augmente l'espacement basal d001 de 13.3 à 13.84 Å, le d001 augmente plus de 13.84 à 21.50 Å avec l'augmentation de la longueur de la chaîne du surfactant.

### III. LES NANOCOMPOSITES POLYMERE/ARGILE

La notion de nanocomposite est définie par tout système organominéral ou biominéral dans lequel l'une au moins des composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et la

dizaine de nanomètres. Ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères, des agrégats, voire des particules [105].

Tout récemment l'argile a fait son entrée dans le domaine des nanotechnologies. Il est possible de trouver maintenant des argiles naturelles ou synthétiques transformées artificiellement en matériaux composites à l'échelle microscopique adaptés très précisément à leur emploi (catalyseur, additifs de formulation....). La raison principale de cet intérêt qu'ont suscité les argiles est due à une surface siloxane stable et une très grande surface active. De plus, celles-ci possèdent une chimie d'intercalation très riche qui peut facilement être utilisée afin de faciliter la séparation et la dispersion de manière unitaire des feuillets de silicate à l'intérieur de la matrice polymère. Ce type de dispersion est recherché car les contacts interfaciaux entre l'argile inorganique et le polymère organique augmentent [106]. Par ailleurs, il est possible d'obtenir des améliorations impressionnantes par rapport aux polymères vierges, comme des modules élevés, une résistance mécanique et thermique accrue, une perméabilité aux gaz et une inflammabilité réduite [107,108]. Tous ces avantages font des nanocomposites une perspective passionnante pour une variété de vastes applications : automobile, aérospatiale, industries de remplissage, électronique, emballage alimentaire, et bien d'autres.

Bien que ces matériaux hybrides présentent des propriétés supérieures, il est difficile d'en réaliser la fabrication en raison de l'incompatibilité intrinsèque entre le polymère hydrophobe et l'argile hydrophile. À cet égard, pour maximiser la compatibilité, la modification de la surface de l'argile est actuellement d'un immense intérêt, car une bonne dispersion des silicates en couches est nécessaire dans les applications industrielles [109,110].

Plusieurs procédures sont, jusqu'à présent, déjà connues pour améliorer la compatibilité entre la charge et la matrice de manière finement dispersée. Le défi de la dispersion des silicates stratifiés est facilité par la modification organique des

silicates. La modification organique a rendu la surface de l'argile hydrophile hydrophobe, augmentant ainsi la compatibilité entre l'argile et la matrice polymère. Un tensioactif organique à longue chaîne alkyle est généralement utilisé pour faciliter la dispersion et l'exfoliation des argiles individuelles dans les phases polymères [110].

### **III.1. Morphologie des nanocomposites polymère / argile**

La dispersion des particules d'argile dans la matrice n'est pas aisée et donne naissance à trois catégories de nanocomposites selon la méthode d'élaboration ainsi que la nature des constituants utilisés (matrice, argile, échange cationique):

#### **III.1.1. Nanocomposites conventionnelles (microcomposites)**

Le polymère ne s'incorpore pas dans les galeries interfoliaires, les feuillets ne sont donc pas gonflés par le polymère et la distance entre les feuillets d'argiles n'augmente pas. Dans ce cas, les termes 'amas', 'tactoïdes' ou 'paquets' sont employés. De ce fait, les propriétés du nanocomposite restent dans la gamme des composites traditionnels. Le matériau présente alors deux phases distinctes, une phase organique, le polymère et une phase inorganique, les nanocharges.

#### **III.1.2. Nanocomposites intercalés**

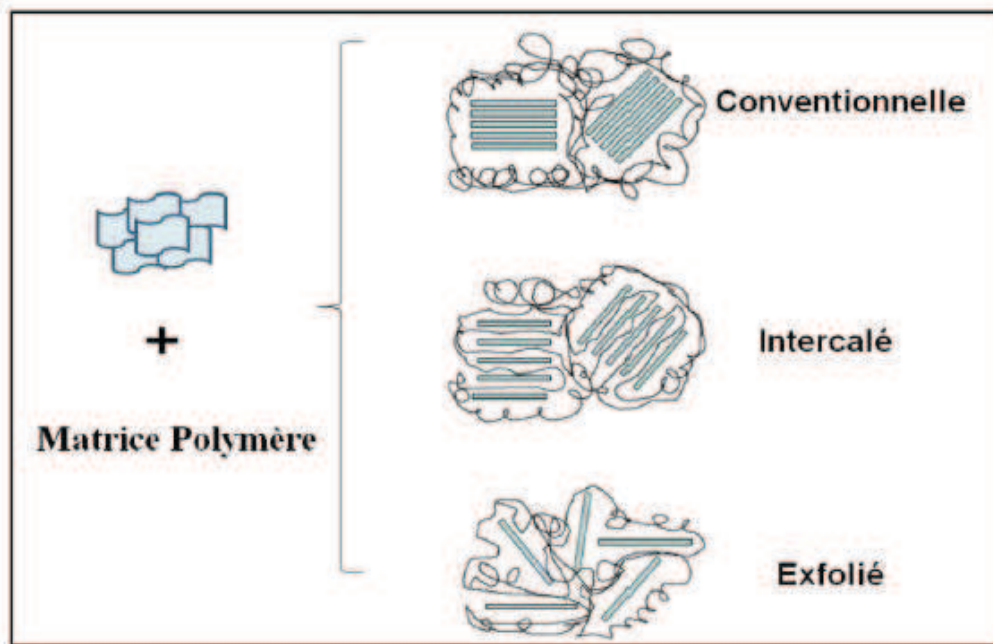
Le polymère s'insère au sein des galeries augmentant son espace interfoliaire (de quelques angströms), c'est-à-dire lorsque quelques chaînes de polymère ou des extrémités de chaînes ont partiellement pénétré dans l'espace interfoliaire sans détruire l'association des feuillets qui restent parallèles à une distance interfeuillets inférieure à 30 Å.

#### **III.1.3. Nanocomposites exfoliés**

Les nanofeuillets sont dispersés aléatoirement et leur dispersion est homogène. Cette exfoliation maximise les interactions polymères/argile, en accroissant

considérablement la surface de contact (interface) et créant ainsi les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposite.

Cette description de l'état de dispersion de la montmorillonite dans un polymère est schématisée sur la Figure I.19.



**Figure I.19.** Illustration schématique des trois types de nanocomposite polymère/argile

### III.2. Voie d'élaborations des nanocomposites polymère/argile

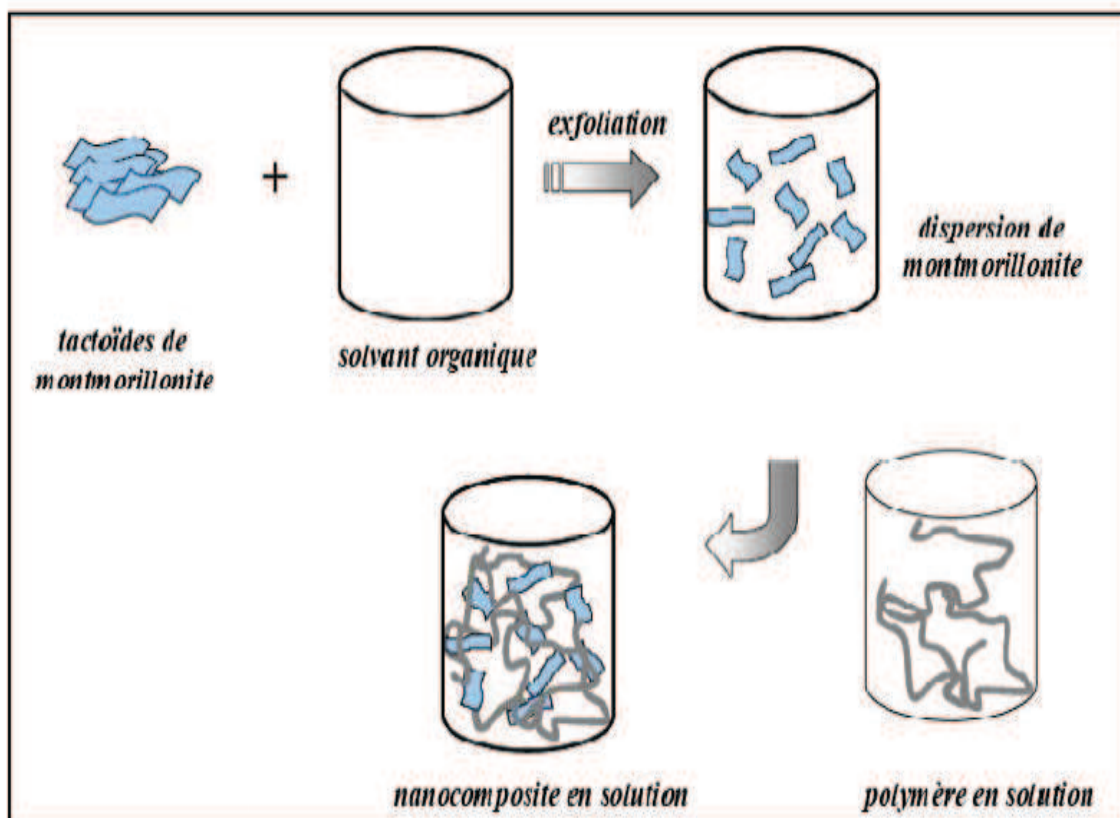
Généralement, l'intercalation des chaînes de polymère dans les galeries de silicate peut se faire en employant une des deux approches suivantes : l'insertion des monomères appropriés dans les galeries de silicate suivi d'une polymérisation [111], ou l'insertion directe des chaînes de polymère dans les galeries de silicate en solution [112] ou à l'état fondu [113].

L'intercalation à l'état fondu est devenue une méthode principale pour la préparation des nanocomposites polymère/argile parce qu'elle est tout à fait compatible avec les techniques industrielles récentes.

Les méthodes de préparation des composites nanostructurés de type polymère/argile sont divisées en trois grands catégories selon les matières premières et les techniques de transformation.

### III.2.1. Intercalation de polymère et de pré-polymère en solution

Cette méthode consiste à d'abord disperser l'argile dans un solvant facilitant ainsi son gonflement. Le polymère est à son tour dissout dans un solvant. Le solvant doit donc être choisi en fonction de sa capacité à dissoudre la matrice ainsi qu'à faire gonfler l'argile. Le mélange des deux solutions du polymère et des couches silicate entraîne l'intercalation de la matrice organique dans l'espace interlamellaire des silicates. Après évaporation du solvant, la structure du nanocomposite est intercalée (Figure I.20).



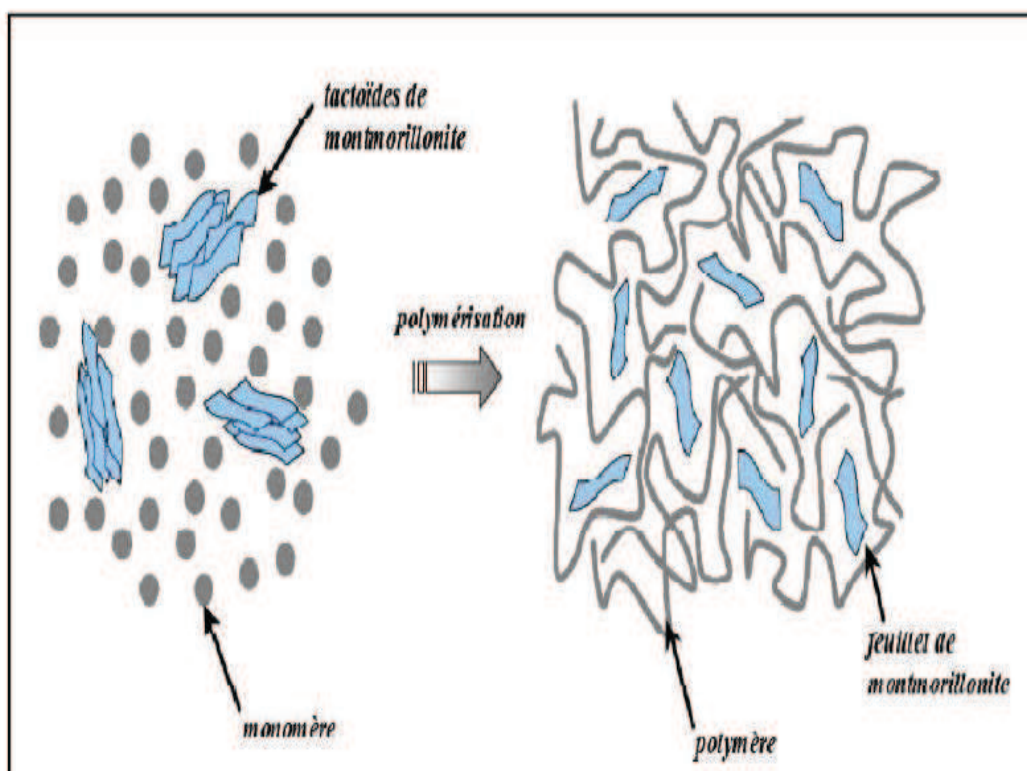
**Figure I.20.** Principe d'élaboration de nanocomposites à renfort argileux par voie directe en solution.



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

### III.2.2. Intercalation de polymère par la polymérisation in-situ

Le principe de cette technique est de faire gonfler les couches silicates avec le monomère liquide ou une solution de monomère. La polymérisation est déclenchée soit par la chaleur ou du rayonnement, ou par l'ajout d'un initiateur organique ou un catalyseur fixé précédemment à l'intérieur de l'espace interfoliaire via un échange cationique. Et par conséquent, la propagation des chaînes du polymère se produit entre les feuillets intercalés.



**Figure I.21.** Principe de la polymérisation in-situ des nanocomposite a renfort argileux

### III.2.3. Intercalation du polymère à l'état fondu

Le procédé par voie fondue s'effectue sans solvant. L'argile est dispersée par le cisaillement mécanique qui brise les agrégats. Ensuite, le polymère est mélangé à la charge à l'état fondu dans une extrudeuse ou dans un malaxeur. Cependant, la dispersion de l'argile nécessite un traitement préalable de sa surface pour augmenter l'affinité avec la matrice organique. Ainsi, 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 des interactions entre les différents constituants.

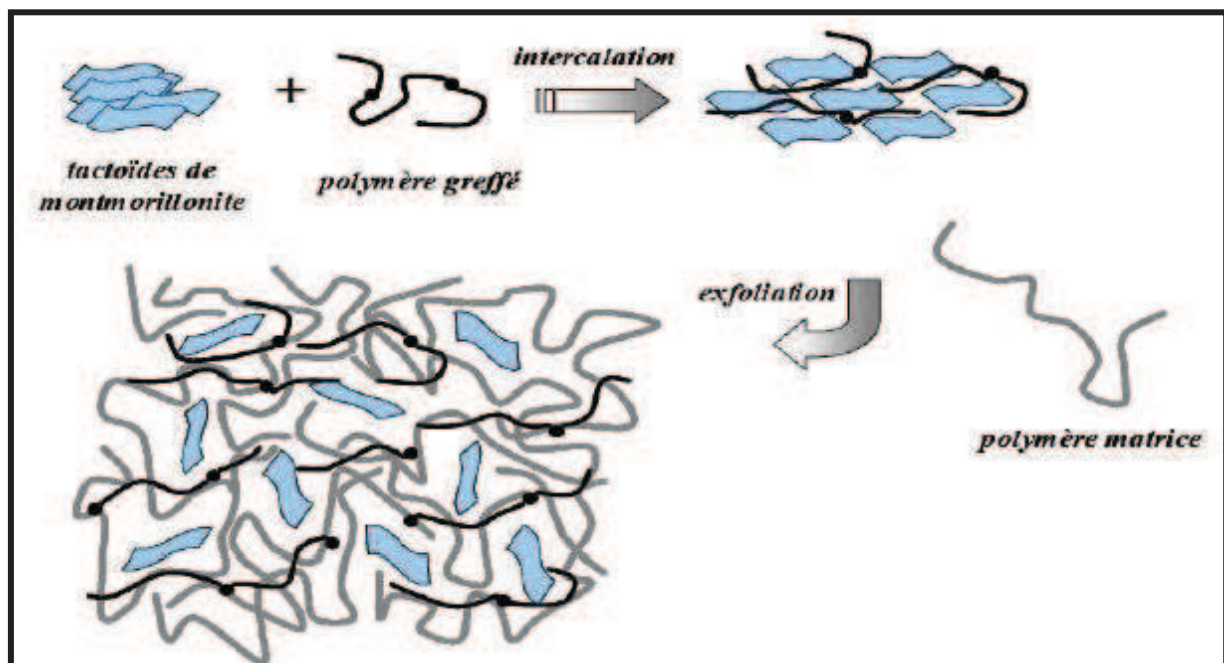


Figure I. 22. Principe d'élaboration de nanocomposites par voie directe en masse.

L'avantage de l'intercalation par voie fondue réside dans l'absence du solvant qui la rend d'un grand intérêt environnemental et économique et par conséquent la plus intéressante à l'échelle industriel. En effet, Cette méthode a été mise en œuvre

pour la plupart des polymères usuels, par exemple le polystyrène ou le polyéthylène [54,114].

### **III.3. Propriétés des nanocomposites polymères à renfort argileux**

Au cours de la dernière décennie, plusieurs travaux sur les nanocharges de type argile ont été effectués, afin d'améliorer un grand nombre de propriétés de polymères dans lesquels ils sont dispersés. Ainsi, l'argile a permis d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques, et barrière au gaz et au liquide des polymères sans affecter leur légèreté, ni leur éventuelle transparence.

La principale raison expliquant les propriétés améliorées des nanocomposites est la forte interaction interfaciale entre la matrice polymère et les feuillets. Nous allons citer quelques propriétés obtenues ci-dessous

#### **III.3.1. Les propriétés mécaniques**

Le principal avantage des nanocomposites à charge lamellaire est l'augmentation du module d'Young et de la limite élastique [115]. Ces améliorations dépendent de nombreux facteurs, la montmorillonite semble être l'argile donnant les résultats les plus avantageux. De plus, les travaux montrent que l'exfoliation des feuillets est un des principaux facteurs permettant d'augmenter le module de Young [109]. En effet l'exfoliation permet d'avoir une plus grande interface et d'optimiser l'effet du facteur de forme. Cependant, les feuillets intercalés ont une surface de contact feuillet/polymère beaucoup plus faibles que les feuillets exfoliés, ce qui les rend moins aptes à améliorer le module d'Young. L'adhésion interfaciale semble être aussi un élément essentiel à prendre en compte.

#### **III.3.2. Les propriétés thermique**

Généralement, la stabilité thermique du nanocomposite est supérieure à celle du polymère pur. Blumstein et al [116], ont été les premier à mettre en évidence la

stabilité thermique de nanocomposites à matrice polymère, ils ont montré que le PMMA intercalé entre les feuillets d'argile résiste à une dégradation thermique dans des conditions où la matrice PMMA seul est complètement dégradée. Un comportement similaire a été observé dans le cas du nanocomposite à base de polyétherimide qui perd de 10 à 55% de son poids après respectivement 20 et 120 min à 450 °C, au lieu de 55 et 85% pour le polymère pur ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures [117].

Selon les chercheurs, le facteur important qui influe sur la stabilité thermique d'un nanocomposites est sa structure. En effet, cette dernière favorise l'élimination des résidus volatils issus de la dégradation, car la tortuosité du chemin de diffusion d'un gaz est plus importante au sein du nanocomposite qu'au sein du polymère pur. En outre, Le fer, présent dans les argiles, pourrait agir comme un piège à radicaux. Ce paramètre affecterait surtout la température de début de dégradation mais pas la quantité de résidus de carbonisation formés [118].

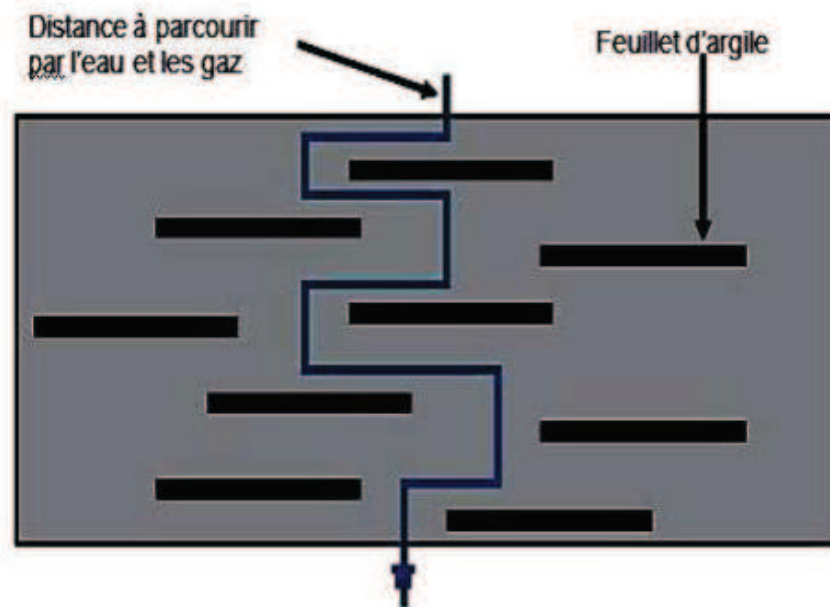
### III.3.3. Les propriétés de barrière

La capacité des nanocomposites à réduire l'absorption d'humidité et à diminuer la perméabilité à l'eau et aux gaz a été mise en œuvre depuis les travaux de Yano et al [119].

En effet, il a été démontré que la présence de 2% en poids de Montmorillonite dans un polyimide permettait d'observer une diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau, au dioxygène et à l'hélium. Ce phénomène a aussi été observé par Messersmith et al avec la poly ( $\epsilon$ -caprolactone) [120].

De plus Osman et al [121], ont montré que la vitesse de diffusion de la vapeur d'eau dans un matériau nanocomposite à matrice polyépoxyde diminue, lorsque la teneur en argile augmente, car les molécules d'eau doivent contourner les plaquettes d'argile. Le paramètre majeur qui influe sur cette propriété est la structure de la nanocharge, une argile exfoliée dans la matrice permet d'accentuer la tortuosité du

trajet des molécules diffusant dans le polymère, comme nous l'avons schématisé grossièrement sur la figure I.23. De plus, le rapport de la perméabilité du nanocomposite à la perméabilité de la matrice pure diminue de manière importante dès que le taux de charge augmente, pour des valeurs faibles (< à 2 % en masse).



**Figure I.23.** Représentation de la tortuosité du chemin de molécules diffusant à travers un film nanocomposite

### III.3.4. Autres propriétés

Parmi les autres propriétés des nanocomposites, on peut également citer la réduction de l'inflammabilité. Cette propriété est évaluée généralement par la méthode du calorimètre à cône.

Les études ont aussi montrés que Les matrices polymères à renforts de feuillets d'argiles présentent une augmentation de la biodégradabilité [122,123]. L'incorporation de Montmorillonite au sein d'un polymère biodégradable a permis d'accélérer la décomposition de celui-ci (Figure I.24). Pour certains auteurs les charges auraient un rôle catalytique. Ce qui permet d'entrevoir aussi l'utilisation de ces matériaux dans une politique de développement durable notamment dans l'agriculture.



**Figure I.24.** Digramme accéléré d'un polylactide (PLA) avec 4% de montmorillonite.

De plus, Vaia Wu et al [114, 124], ont rapporté que la conductivité ionique dans le POE/Montmorillonite à température ambiante est plus stable comparé a celle du POE/LiBF4 traditionnellement utilisé.

On peut aussi citer les propriétés optiques ou contrairement aux microcomposites (ou composites conventionnels), les nanocomposites sont souvent transparents. En effet, La faible taille des particules permet d'obtenir dans le cas d'une bonne dispersion une très faible influence de leur présence sur l'absorption de la lumière visible. Strawhecker et al [125], montrent que la transmission des ondes UV peut être atténuée tandis que celles du visible ne l'est pas.

#### III.4. Inconvénients du renfort par l'argile

Le principal inconvénients du renfort par l'argile est l'augmentation, parfois importante, de la viscosité lors de l'incorporation des nanofeuillets, ce qui peut entraîner, d'une part, un accroissement de la quantité d'énergie consommée pour élaborer ou transformer le matériau composite et donc la nécessité de modifier le procédé de synthèse, et d'autre part, cet accroissement de viscosité peut amener à bloquer la synthèse due à une prise en masse du matériau.

Plusieurs méthodes sont nécessaires pour évaluer l'intérêt d'un renfort dans un nanocomposite. L'utilisation de la microscopie électronique à transmission (TEM) et de la diffraction des rayons X (XRD), ainsi que les mesures rhéologiques pour caractériser un matériau nanocomposite doit être complétée par l'analyse des propriétés mécaniques car cette dernière révèle la qualité du matériau. Il est donc nécessaire de combiner toutes ces techniques pour obtenir une idée réelle sur les performances du matériau élaboré.

### **III.5. Applications industrielles**

Les nanocomposites connaissent multiples applications technologiques dans différents secteurs industriels, notamment dans l'industrie automobile telle que les réservoirs d'essence, les pare-chocs et les panneaux intérieurs et extérieurs. Toyota est l'une des premières firmes à avoir utilisé des nanocomposites (Nylon-6/montmorillonite) dans l'industrie automobile. General Motors Corp (GM) à son tour a introduit des nanocomposites à base d'argile et d'oléfine thermoplastique, pour la fabrication des marches-pieds pour les modèles 2002 des Vans GMC safari et Chevrolet, le nouveau matériau à base de nanocomposites est léger et rigide.

Les nanocomposites conducteurs sont des matériaux qui restent encore peu étendus dans les industries courantes. Néanmoins, ils ont servi comme protecteur contre la corrosion, mais aussi dans l'électronique avec les diodes électroluminescentes et les composants électroniques tel que les transistors et les condensateurs [126-128].

D'autres applications telles que le revêtement des balles de tennis qui présentent une durée d'utilisation doublement longue que les balles conventionnelles [129] ou encore les emballages antistatiques ou des textiles techniques.

#### IV. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de présenter les argiles qui seront utilisées tout au long de notre étude. Leurs structures en feuillets ont été étudiées, et les propriétés mécanique et thermique ainsi que les propriétés barrière ont été mises en évidence. En effet, il a été rapporté que l'introduction des nanocharges à l'intérieur d'un polymère augmente de manière importante ses propriétés physiques (mécaniques, thermiques, retardatrices de flamme...) par rapport au polymère pur qui dépendent étroitement de la dispersion des nanocharges à l'intérieur de la matrice et de l'adhésion entre le polymère et la montmorillonite. Les différentes morphologies de dispersion, l'exfoliation, l'intercalation des nanocharges ou la formation d'un microcomposite ont aussi été définies, et les différentes méthodes de mise en œuvre (« in-situ », en solution, par voie fondue...) discutées. En conclusion, la montmorillonite peut permettre de valoriser tous les types de polymères en les renforçant ou en leur apportant des propriétés spécifiques.



**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16, p. 578-580, (1977).
- [2] M. Wautelet, *Les Nanotechnologies*, Dunod, Ed. Paris, (2003).
- [3] A. Sakhria, F. X. Perrinb, A. Benabouraa, E. Aragonb, S. Lamouric, *Progress in Organic Coatings*, 72, p. 473–479, (2011).
- [4] C. D. Webster, A. R. Michael Meier, *Advanced Polymer Science*, 225, p. 1–15, (2010).
- [5] J. C. Dubois, P. Michel, *Polymères Conducteurs, Techniques de l'ingénieur*, 6, p. 1-12, (1993).
- [6] S. Etienne, L. David, *Introduction à la physique des polymères*, Dunod, 2<sup>nd</sup> Ed. Paris (2012).
- [7] H. H. Kensch, N. Heymens, C. J. Plumer, P. Decroly, *Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques*, Press Polytechniques et Universitaires Romandes, Lansomme, (2001).
- [8] H. Naarmann, N. Theophilou, *Synthetic Metals*, 22, p. 1-8, (1987).
- [9] J. Tsukamoto, A. Takahashi, K. Kawasaki, *Journal of Applied Physics*. 29, p. 125-130, (1990)
- [10] C. He, Y. Tan, Y. Li, *Journal of Applied Polymer Science*, 87, p. 1537-1540, (2002).
- [11] J. E. Österholm, Y. Cao, F. Klavetter, P. Smith, *Polymer*, 35, p. 2902-2906, (1994).
- [12] J. Laska, J. Widlarz, *Synthetic Metals*, 135, p. 261-262, (2003),
- [13] S. I. Córdobade Torresi, A. N. Bassetto, B. C. Trasferetti, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2, p. 24-29, (1998).

- [14] L. Sun, H. Liu, R. Clark, C. Yang, *Synthetic Metals*, 84, p. 67-68, (1997).
- [15] Y. Xu, C. Pan, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38, p. 337–344, (2000).
- [16] *Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals*, third edition, p. 449, (2011)
- [17] S. Martins, *Tétra- et Poly(aniline) dopée par des acides alcane sulfoniques : Structures et propriétés électroniques*, thèse de doctorat, Université Joseph FOURIER-Grenoble, (2007).
- [18] A-J. Attias, *Polymères conjugués et polymères. Techniques de l'ingénieur, traité Electronique*, p. 1-20, (2002).
- [19] J. Bras, S. Guillerez, B. Pépin-Donat, *Chemistry of Materials*, 12, p. 2372–2384 (2000).
- [20] A. Pron, P. Rannou, *Progress in polymer science*, 27, p. 135-190, (2002).
- [21] A. J. Heeger, *Synthetic Metals*, 125, p. 4-23, (2001).
- [22] J. Laska, *Synthetic Metals*, 129, p. 229-233, (2002).
- [23] K. Tzou, R.V. Gregory, *Synthetic Metals*, 53, p. 365-377, (1993).
- [24] M. Tabellout, K. Fatyeyeva, P. Y. Baillif, J. F. Bardeau, A. A. Pud, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, p. 2835-2841, (2005).
- [25] E. Rivera-Garcia, *Méthode de synthèse et caractérisation de polymères modèles contenant le pyrène en vue d'applications en opto-électronique*, thèse de doctorat, Université de Montréal, (2001).
- [26] C. Reese, M. Roberts, M. M. Ling, Z. Bao, *Materials Today*, 7, p. 20-27, (2004).
- [27] H. Sirringhaus, *Advanced Materials*, 17, p. 2411-2425, (2005).
- [28] N. S. Sariciftci, *Materials Today*, 7, p. 36-40, (2004).

- [29] R. Demadrille, M. Firon, J. Leroy, P. Rannou, A. Pron, *Advanced Functional Materials*, 15, p. 1547-1552, (2005).
- [30] P. Destruel, P. Jolinat, *Techniques de l'ingénieur*, 1, p. 1-9, (2005).
- [31] L. Akcelrud, *Progress in Polymer Science*, 28, p. 875-962, (2003).
- [32] M. D. Mc Gehee, A. J. Heeger, *Advanced Materials*, 12, p. 1655-1668, (2000).
- [33] I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull, *Materials Today*, 7, p. 28-35, (2004).
- [34] A. A. Argun, P. H. Aubert, B. C. Thompson, I. Schwendeman, C. L. Gaupp, J. Hwang, N. J. Pinto, D. B. Tanner, A. G. MacDiarmid, J. R. Reynolds, *Chemical Materials*, 16, p. 4401-4412, (2004).
- [35] C. M. Lampert, *Chemistry: A European Journal*, 7, p. 28-35, (2004).
- [36] E. M. Genies, P. Hany, C. Santier, *Journal of Applied Electrochemistry*, 18, p. 751-756, (1988).
- [37] F. Cheng, T. Wei, L. Chunsheng, C. Jun, L. Huakun, S. Panwen, D. Shixue, *Chemistry: A European Journal*, 12, p. 3082-3088, (2006).
- [38] R. Rajagopalan, J.O. Iroh, *Electrochim. Acta*, 47, p. 1847-1855, (2002).
- [39] C. Deslonis, T. El Moustafid, M.M. Musiani, M.E. Orazem, V. Provost et B. Tribollet, *Electrochimica Acta*, 44, p. 2087-2093, (1999).
- [40] S. E. Burns, P. Cain, J. Mills, J. Wang, H. Siringhaus, *MRS Bulletin*, 28, p. 829-834, (2003).
- [41] A. François, *Mesures de bruit en 1/f sur des composites : polyaniline / polyméthacrylate de méthyle*, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble, (2003).

- [42] W. R Salaneck, D. T. Clark, E. J. Samuelsen, A. Hilyer, Science and applications of conducting polymers, thèse de doctorat, New York, (1990).
- [43] J. F. Feller, I. Linossier, G. Lévesque, applied polymer science, 5, p. 779-793, (2001).
- [44] Z. Mandić, M. K. Roković, T. Pokupčić, Electrochimica Acta, 54, p. 2941-2950, (2009).
- [45] T. Nakajima, T. Kawagoe, Synthetic Metals, 28, p. 629-638, (1989).
- [46] J. Petitjean, J. Tanguy, J.C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, S. Aeiyaich, M. Delamar, P.C. Lacaze. 581, p. 111-121, (2005).
- [47] J. Xu, Y. Yang, J. Yu, Y. Jiang, Applied Surface Science, 255, p. 4329-4333, (2009).
- [48] T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, O. T. Colbert, R. E. Smalley, O. Tomanek, Journal of Physical Chemistry, 99, p. 10694-10697, (1995).
- [49] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau, Minéralogie des argiles, 1<sup>ère</sup> édition, Masson, Paris, (1963).
- [50] J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, L. K. Frevel, Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition, 10, p. 457-512, (1938).
- [51] R. E. Stevens, Bulletin of the Geological Survey, 950, p. 101-113, (1945).
- [52] M. Bonneau, B. Souchier, Constituants et propriétés du sol, Edition Masson, (1994).
- [53] S. Caillère, Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature, Edition Masson, (1982).
- [54] R. A. Vaia, H. I. shii, E.P. Giannelis, Chemistry of Materials, 5, p. 1694-1696, (1993).

- [55] G. J. Churchman, M. Askary, P. Peter, M. Wright, M. D. Raven, P. G. Self, *Applied Clay Science*, 20, p. 199-209, (2002)
- [56] G. G. Wallace, P. R. Teasdale, G. M. Spinks, L. A. P. Kane-Maguire, *Intelligent Materials Systems, Press Editor*, 3, p. 13–24, (2008).
- [57] M. Gautier, F. Muller, J.M. Bény, L. Le Forestier, P. Albéric, P. Baillif, *Clay Minerals* 44, p. 207-219, (2009).
- [58] M. B. Coltelli, S. Coiai, S. Bronco, E. Passaglia, In *Advanced Nanomaterials*, K. E. Geckeler, Ed Wiley, in press, (2010).
- [59] C. E. Marshall, *Zeitschrift für Kristallographie*, 91, p. 433–449, (1935).
- [60] J. Bras, S. Guillerez, B. Pépin-Donat, *Chemistry of Materials*, 12, p. 2372–2384 (2000).
- [61] F. Blandine, *Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement*, thèse de doctorat, Université Paul Verlaine, Luxembourg, (2011).
- [62] K. Chrissafis, D. Bikiaris, *Thermochimica Acta*, 523, p. 1-14, (2011).
- [63] D. Shu, *Journal of Alloys and Compounds*, 532, p. 1–9, (2012).
- [64] B. Velde, *Origin and mineralogy of clays, Clays and the environment*, 31, p. 284-285, (1995).
- [65] B. Gherardi, *Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique*, thèse de doctorat, Université d'Orléans, (1998).
- [66] M. Leclerc, R. E. Prud'homme, *Macromolecules*, 20, p. 2153-2159, (1987).
- [67] R. S. Sinha, M. Okamoto, *Progress in Polymer Science*, 28, p. 1539–1641, (2003).

- [68] K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin, Deutsche Patent schrift, 68, p. 626-657, (1968).
- [69] K. Ziegler, Angewandte Chemie, 67, p. 541-636, (1955).
- [70] G. Lagaly and A. Weiss, International Clay Conference, 9, p. 157-172, (1975).
- [71] E. Frey, G. Lagaly, International Clay Conference, 27, p. 131-140, (1979).
- [72] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, Angewandte Chemie, 67, p. 541-547, (1955).
- [73] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, Journal of the American Chemical Society, 77, p. 1708-1710, (1955).
- [74] G. Wilke, Angewandte Chemie International Edition, 42, p. 5000-5008, (2003).
- [75] F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly, Handbook of Clay Science, 1, p. 1-1224, (2006).
- [76] J. L. Mac Atee, American Mineralogist, 44, p. 1230-1236, (1959).
- [77] T. J. Pinnavaia, T. Lan, P. D. Karivatna, Z. Wang, H. Shi, ACS Polymeric Materials, Science and Engineering, 74, p. 117-118, (1996).
- [78] C. Zilg, R. Muelhaupt., J. Finter, Macromolecular Chemistry and Physics, 200, p. 661-670, (1999).
- [79] R. E. Grim, Clay Mineralogy, McGraw Hill, 2, p. 359-362, (1968)
- [80] A. Patzko, I. Dekany, Colloid Surface A, 71, p. 299-307, (1993).
- [81] R. A. Rowland, E. J. Weiss, Clays and Clay Minerals, 10, p. 460-468, (1963).
- [82] G. Lagaly, Solid State Ionics, 22, p. 43-51, (1986).
- [83] H. Favre, G. Lagaly, Clay Minerals, 26, p. 19-32, (1991).

- [84] G. W. Beall, *Applied Clay Science*, 24, p. 11–20, (2003).
- [85] Y.H. Shen, *Physicochemical and Engineering Aspects*, 232, p. 143–149, (2004).
- [86] W.P. Gates, *Applied Clay Science*, 27, p. 1–12, (2004).
- [87] L. Zhu, B. Chen, X. Shen, *Environmental Science & Technology*, 34, p. 468–475, (2000).
- [88] H. Zhao, G. F. Vance, *Water Research*, 32, p. 3710–3716, (1998).
- [89] S. Dultz, B. Riebe, C. Bunnenberg, *Applied Clay Science*, 28, p. 17–30, (2005).
- [90] N. Yilmaz, S. Yapar, *Applied Clay Science*, 27, p. 223–228, (2004).
- [91] R. Liu , R. L. Frosta , W.N. Martens, Y. Yuana, *Journal of Colloid and Interface Science*, 327, p. 287-294, (2008).
- [92] Y. Q. Zhang, J. H. Lee, J. M. Rhee, K. Y. Rhee, *Composites Science and Technology*, 64, p. 1373–1389, (2004).
- [93] Y. Q. Zhang, J. H. Lee, H.-J. Jang, C.-W. Nah, *Composites Part B: Engineering*, 35, p. 133–138, (2004).
- [94] R. Say, E. Birlik, Z. Erdemgil, A. Denizli, A. Ersoz, *Journal of Hazardous Materials*, 150, p. 560–564, (2008).
- [95] R. Ganigar, G. Rytwo, Y. Gonen, A. Radian, Y. G. Mishael, *Applied Clay Science*, 49, P. 311-316, (2010).
- [96] M. M. Mortland, S. Shaobai, S. A. Boyd, *Clays and Clay Minerals*, 34, p. 581–585, (1986).
- [97] S. A. Boyd, F. J. Lee, M. M. Mortland, *Nature*, 333, p. 345– 347, (1988).
- [98] S. A. Boyd, S. Shaobai, F. J. Lee, M. M. Mortland, *Clays and Clay Minerals*, 36, p. 125–130, (1988).

- [99] Y. Gonen, G. Rytwo, *Journal of Colloid and Interface Science*, 299, p. 95–101, (2006).
- [100] M. Boufatit, H. Ait-Amar., W. R. Mcwhinnie, *Desalination*, 206, p. 394–406, (2007).
- [101] Y. Ma, J. Zhu, H. He, P. Yuan, W. Shen, D. Liu, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 76, p. 122–129, (2010).
- [102] H. He, Y. Ma, J. Zhu, P. Yuan, Y. Qing, *Applied Clay Science*, 48, p. 67– 72, (2010).
- [103] Y. Zhou, X. Y. Jin, H. Lin, Z. L. Chena, *Chemical Engineering Journal*, 166, p. 176–183. (2011).
- [104] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, S. Sahnoun, C. Tiar, F.Gomri, *Applied Clay Science*, 90, p. 81–87, (2014).
- [105] C. Sanchez, *New Journal of Chemistry*. 18, p. 1007-1047, (1994).
- [106] Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Chemistry of Materials*, 10, p. 1820-1826, (1998).
- [107] P. Liu, *Applied Clay Science*, 38, p. 64-76, (2007).
- [108] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides, *Progress in Polymer Science*, 33, p. 1119-1198, (2008).
- [109] M. Alexandre, P. Dubois, *Materials Science and Engineering Reports*, 28, p. 1-63, (2000).
- [110] J. Zhang, E. Manias, C. A. Wilkie, *J. Nanosci, Nanotechnology*, 8, p. 1597-1615, (2008).
- [111] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, *Journal of polymer science*, 35, p. 2289-2294, (1997).
- [112] J. M. Gloaguen, J. M. Lefebvre, *Technique de l'ingénieur*, 1, N2615, (2007).



- [113] B. K. G. Theng, *Journal of Polymer*, 30, p. 1-10, (1982).
- [114] R. A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawiec, J. C. Scanlon, E. P. Giannelis, *Advanced Materials*, 7, p. 154-160, (1995).
- [115] Y. Kojima, A. Usuki, M. kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, et O. Kamigaito, *Journal of Materials Research*, 8, p. 1185-1189, (1993).
- [116] A. Blumstein, *Journal of Polymer Science*, 3, p. 2665-2673, (1965).
- [117] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Physical Review Letters*, 68, p. 1579-1581, (1992).
- [118] J. Zhu, F. M. Uhl, A. B. Morgan, C. A. Wilkie, *Chemistry of materials*, 13, p. 4649-4654, (2001).
- [119] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 31, p. 2493-2498, (1993).
- [120] P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 33, p. 1047-1057, (1995).
- [121] M. A. Osman, V. Mittal, M. Morbidelli, U. W. Sutter. *Macromolecules*, 37, p. 7250-7257, (2004).
- [122] S. Sinha Ray, M. Bousmina, *Progress in Materials Science*, 50, p. 962-1079. (2005).
- [123] M. Okamoto, S.K. Mallapragada, B. Narasimhan, *Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications*, 1, p. 1-45, (2005).
- [124] J. Wu, M.M. Lerner, *Chemistry of Materials*, 5, p. 835-838, (1993).
- [125] K. Strawhecker, E. Manias, *Chemistry of materials*, 12, p. 2943-2949, (2000).

- [126] K. Elen, M. Murariu, R. Peeters, P. Dubois, J. Mullens, A. Hardy, M. Van Bael  
Polymers for Advanced Technologies, 23 (10), p. 1422–1428, (2012).
- [127] R. Augustine, H. N. Malik, D. K. Singhal, A. Mukherjee, D. Malakar, N.  
Kalarikkal, S. Thomas, Journal of Polymer Research, 21, p. 1–17, (2014).
- [128] R. Augustine, E. A. Dominic, I. Reju, B. Kaimal, N. Kalarikkal, S. Thomas, RSC  
Advances, 4, p. 51528–51536, (2014).
- [129] J. Roncali, Chemical Reviews, 92, p. 711-738, (1992).

# **CHAPITRE II :**

## **MATERIELS ET METHODES**

- 
- I. Matériaux et réactifs utilisés.....p67**
  - II. Modification de l'argile.....p71**
  - III. Protocole expérimental de la synthèse des produits.....p74**
  - IV. Techniques d'analyse et de caractérisation utilisées.....p77**
-

## I. MATERIAUX ET REACTIFS UTILISES

Dans ce chapitre nous exposerons les techniques expérimentales qui ont permis de soutenir notre démarche.

Dans un premier temps, seront présentés les matériaux utilisés: les matrices, les charges et la méthodologie employée dans ce travail. Ensuite, une description générale des différentes techniques d'analyse utilisées dans la caractérisation des produits tel que: la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infra rouge (FT-IR), la spectroscopie ultra violet (UV-Vis), la Spectrométrie des photoélectrons (XPS), l'analyse thermo gravimétrique (ATG) et la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ).

### I.2. La charge

- L'argile utilisée est une Montmorillonite naturelle de couleur blanche prélevées du gisement d'argile de hammam Boughrara de Maghnia et fourni par une entreprise locale (ENOF Maghnia dans l'ouest de l'Algérie) possédant une capacité d'échange d'ions de 92 mequiv/100 g.

### I.3. La matrice

**1) 2-Aminothiazole (AT)** : ou 1,3-thiazol-2-amine est une amine hétérocyclique à noyau thiazole. Elle peut également être considérée comme une isothiourée cyclique. Elle se trouve sous forme de poudre jaune-beige et possède une odeur similaire à celle de la pyridine et est soluble dans l'eau, les alcools et l'éther diéthylique.

- Formule chimique :  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$
- Masse molaire :  $100.14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $T^0$  ébullition :  $89 \text{ }^\circ\text{C}$
- $T^0$  fusion :  $117 \text{ }^\circ\text{C}$

**2) Aniline (An) :** Connue également comme phénylamine ou aminobenzène, est un composé organique aromatique qui se trouve sous forme d'une substance huileuse incolore liquide à la température ambiante.

- Formule chimique :  $C_6H_5NH_2$
- Masse molaire :  $93,1265 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $T^0$  ébullition :  $184 \text{ }^\circ\text{C}$
- $T^0$  fusion :  $-6 \text{ }^\circ\text{C}$

**3) Pyrrole (Py) :** Connue également comme azole est un composé hétérocyclique simple et fondamental de la classe des métalloles, constitué d'un cycle aromatique de 5 atomes dont un atome d'azote.

- Formule chimique :  $C_4H_5N$
- Masse molaire :  $93,1265 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $T^0$  ébullition :  $67,0892 \text{ }^\circ\text{C}$
- $T^0$  fusion :  $-23 \text{ }^\circ\text{C}$

#### I.4. L'oxydant

##### 1) Chlorure de fer hexahydraté

- Formule chimique :  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$
- Masse molaire :  $270,2957 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

##### 2) Persulfate d'ammonium

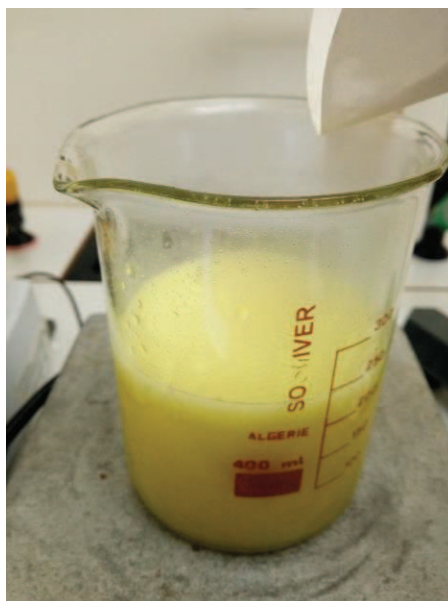
- Formule chimique :  $(NH_4)_2S_2O_8$
- Masse molaire :  $228,202 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

## I.5. Les solvants

Afin d'étudier la solubilité des produits synthétisés ; une série de tests de solubilité a été effectuée en utilisant divers solvants tel que : le N,N-diméthylformamide: ( $C_3H_7NO$ ), l'éthanol: ( $C_2H_6O$ ), l'éthylène glycol: ( $C_2H_6O_2$ ), le dichlorométhane: ( $CH_2Cl_2$ ), le dichloroéthane: ( $C_2H_4Cl_2$ ), le diméthylsulfoxyde: ( $C_2H_6OS$ ), le diéthyléthère: ( $(C_2H_5)_2O$ ), le méthanol ( $CH_2OH$ ), le tétrahydrofurane ( $C_4H_8O$ ), le N-Méthyl-2-pyrrolidone ( $C_5H_9NO$ ) et le dioxane: ( $C_4H_8O_2$ ). L'eau distillée utilisée pour la préparation des solutions est obtenue d'une Gesellschaft für Labortechnik mbH (D-309 38 Burgwedel).

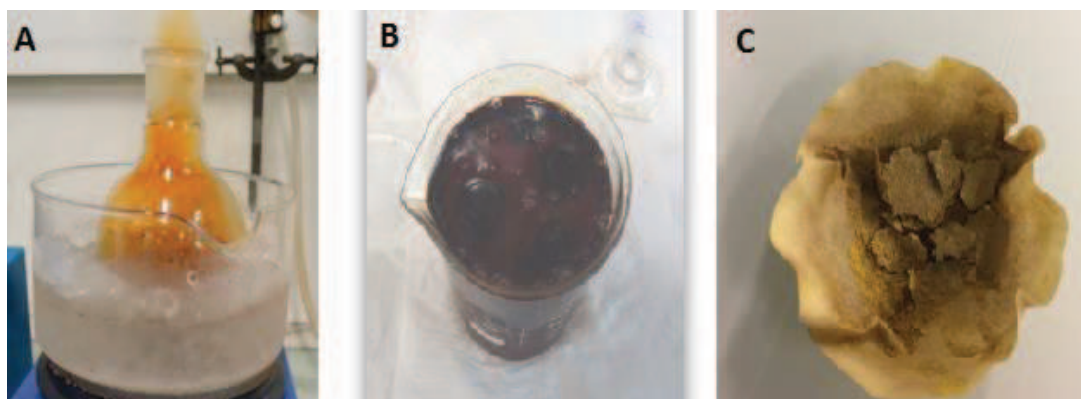
## I.6. Les produits utilisés pour la modification de l'argile

- 1) Chlorure de sodium (Na Cl):** Utilisé pour la mise en forme sodique de l'argile par l'échange cationique.
- 2) Le bromure de cétrimonium (CTAB):** connu également sous le nom de bromure de cetyltriméthylammonium ou bromure d'hexadécyltriméthylammonium est un tensioactif ammonium quaternaire utilisé pour la mise en forme organophile de l'argile.
- 3) Le polyhydroxy cation de Fer (PIC):** le PIC a été préparé comme suit ; 1 équivalent de poudre de carbonate de sodium anhydre  $Na_2CO_3$  a été ajouté en petits lots à une solution acide de chlorure ferrique hexahydraté ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) (0,003 mol dissous dans 15 ml de 0,1 M d'HCl) vigoureusement agitée à température ambiante (Figure II.1.). Pour éliminer le dioxyde de carbone généré par l'hydrolyse, le mélange a été rincé à l'azote et stocké pendant 24h à température ambiante pour permettre la croissance du polyoxocation.



**Figure II.1.** Photographie numérique de la préparation du PIC.

**4) Le sel de diazonium (DMA) :** Pour synthétiser le N,N-diméthylaminobenzenediazonium tétrafluoroborate (DMA), une quantité de N, N-diméthyl-p-phénylènediamine (0,45 g, 0,24 mol) a été dissoute dans 5 ml de  $\text{HBF}_4$  (solution aqueuse à 48%), refroidie dans un bain de glace et agitée. Après 15 min d'agitation, 0.45 g de nitrite de sodium (6,52 mmol) a été ajouté lentement au mélange en raison de l'exothermicité de la réaction (Figure II.2. (A)). Après 1 h d'agitation vigoureuse, 60 ml de dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ont été ajoutés pour cristalliser le mélange et séparer les phases (Figure III.2. (B)). Le précipité cristallisé a été filtré et lavé avec des quantités abondantes d'éther froid, ensuite, la poudre verte de sel de diazonium a été séchée sous vide et maintenue à basse température (Figure II.2. (C)).



**Figure II.2.** Photographies numériques de la préparation du sel DMA

## **II. MODIFICATION DE L'ARGILE**

### **II.1. Purification de l'argile**

A l'état naturel, l'argile contient un certain nombre d'impuretés, tel que la silice présente sous différentes formes (quartz, cristobalite...), des oxydes et des hydroxydes de fer, des matières organiques, des carbonates, ...etc, qui sont facilement identifiables à partir de leur composition chimique par l'analyse chimique ou par leur type de cristallisation à l'aide des rayons X. Pour une meilleure fiabilité des résultats et pour éviter des interactions secondaires il est important de la purifier avant de l'utiliser.

La purification de l'argile s'effectue en immergeant 20 gr d'argile dans 1 litre d'eau distillée maintenue sous agitation magnétique à 250 tours/min, à température ambiante pendant 24 h. Après décantation de la suspension, la partie surnageant est filtrée puis séchée à l'air libre. Le produit obtenu est broyé au mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine.

### **II.2. Préparation de la montmorillonite sodique (M-Na<sup>+</sup>)**

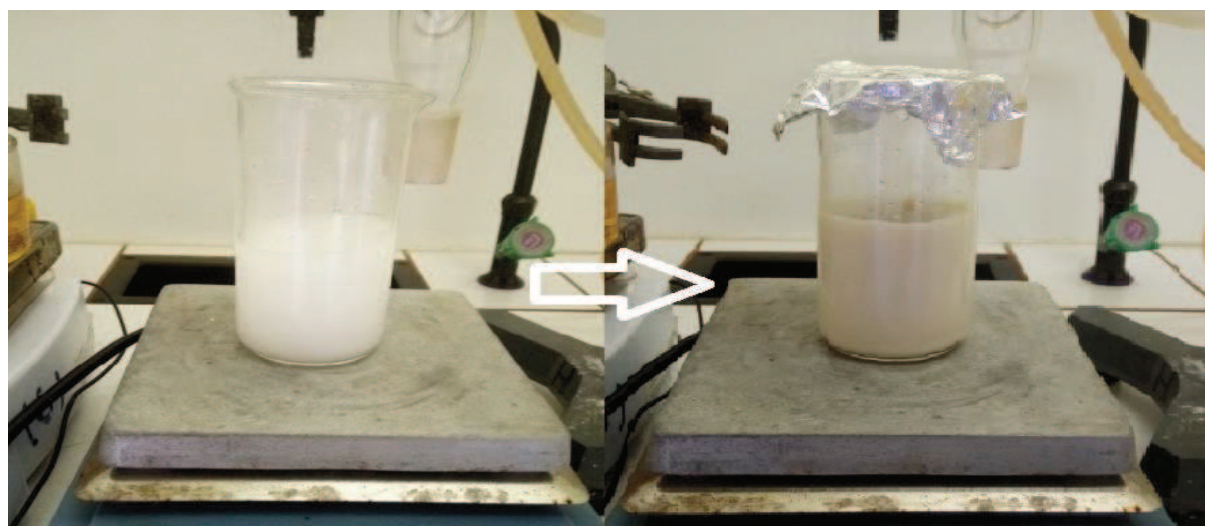
La M-Na<sup>+</sup> a été préparé comme suit ; 20 g de montmorillonite purifiée sont immergés dans un Erlenmeyer avec 500 ml de 1 M de NaCl. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à 250 tours/min, à température ambiante pendant 24 h.



Après décantation de la suspension, le surnageant est lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer l'excès de sel jusqu'à disparition totale des ions chlorure  $\text{Cl}^-$ , testés par le nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ . La  $\text{M-Na}^+$  a ensuite été filtrée, séchée à  $105^\circ\text{C}$  et broyée avec un mortier jusqu'à obtention d'une poudre fine, puis gardé à l'abri de l'air.

### II.3. Préparation de l'argile organo-modifiée (OM)

Dans un ballon jaugé de 500 ml, 5 ml d'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  1 N a été introduite, le volume restant est rempli avec de l'eau distillée et 10 mmol de CTAB est rajouté à la solution acide versée dans un Erlenmeyer contenant un barreau magnétique. Après 2 h d'agitation, 10 g de  $\text{M-Na}^+$  préparé précédemment ont été ajoutés au mélange. La solution est ensuite mise sous agitation à température ambiante pendant 24 h pour favoriser l'échange de cations ; au début de la réaction, on constate le gonflement de l'argile (Figure III.3.). Après avoir filtré la OM et lavé plusieurs fois avec un mélange 50/50 d'eau/éthanol chauffé à  $60^\circ\text{C}$ , l'argile organophile a été séchée à  $100^\circ\text{C}$ , broyée avec un mortier et maintenue à l'abri de l'air.



**Figure II.3.** Photographies numériques du gonflement de la montmorillonite après ajout du CTAB.

#### **II.4. Préparation de l'argile intercalée par le polyhydroxy cation de Fer (M-PIC)**

200 ml de PIC 0,1 M ont été ajoutés lentement à 10 g de M-Na<sup>+</sup> dispersé dans 500 ml d'eau distillée. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à 250 tours/min à température ambiante pendant 24 h. Après la décantation de la suspension, la M-PIC a été récupérée après plusieurs étapes de lavage et de dispersion/centrifugation dans de l'eau distillée, ensuite, broyée avec un mortier jusqu'à obtention d'une poudre fine, puis séchée à 105 °C pendant la nuit précédant le jour de l'expérience.

#### **II.5. Préparation de l'argile organophile co-intercalée (OM-PIC)**

L'argile organophile co-intercalée a été préparée par le mélange d'une solution de 0,2 M CTAB avec du M-PIC. La procédure typique est la suivante : 10 mmol de poudre de CTAB ont été dissoutes dans 10 ml de HCl 0,1 M et agités vigoureusement pendant 30 min à température ambiante, la solution acide a ensuite été versée dans une dispersion aqueuse de M-PIC préalablement obtenue (10 mg dans 200 ml d'eau), la réaction s'est produite instantanément, et un précipité solide gonflé, visible à l'œil nu, s'est formé. On a laissé le mélange sous agitation pendant 24 h. Après avoir filtré la OM-PIC et l'avoir lavé plusieurs fois avec un mélange 50/50 d'eau et d'éthanol chauffé à 60 °C, le produit solide a été récupéré par filtration sous vide, séché dans un four à 105 °C, broyé avec un mortier et conservé à l'abri de l'air.

#### **II.6. Préparation de l'argile modifiée par un sel de diazonium (M-DMA)**

10 g de M-Na<sup>+</sup> ont été dispersées dans 200 ml d'eau distillée, le mélange est mis sous agitation après l'ajout d'une solution aqueuse de N,N-diméthylaminobenzenediazonium tétrafluoroborate (10 g dans 10 ml d'eau) à température ambiante ; au début de la réaction, on constate le gonflement de l'argile (Figure III.4.) Après 24h d'agitation, le mélange est filtré et lavé avec du

dichlorométhane. Ensuite, la poudre d'argile verte M-DMA est récupérée après séchage à température ambiante et tamisage et est conservée au réfrigérateur.

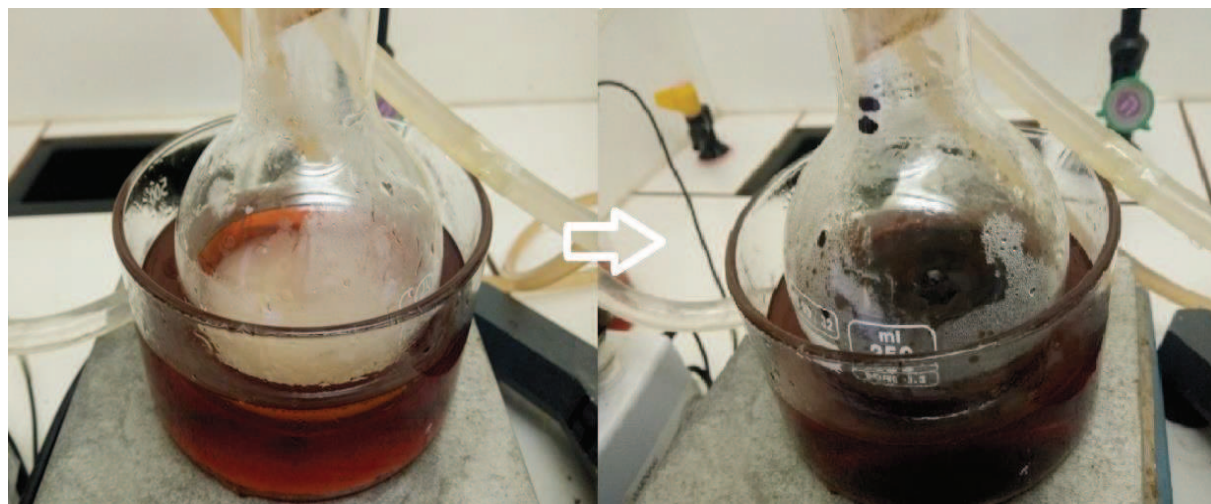


**Figure II.4.** Photographie numérique du gonflement de la montmorillonite après l'ajout de sel DMA.

### III. PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE LA SYNTHÈSE DES PRODUITS

#### III.1. Synthèse de poly(2-Aminothiazole) (PAT)

La polymérisation chimique du 2-Aminothiazole a été réalisée dans un ballon avec un condenseur à reflux à température constante. La polymérisation a été initiée en introduisant une solution de 7.5 mmol de persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  sur une solution de 15 mmol de 2-Aminothiazole, vigoureusement agitée. La solution de monomère jaune pâle s'est transformée en une solution brune foncée dès que la solution d'initiateur a été ajoutée (Figure III.5.). Le produit précipité de poids moléculaire élevé a été récupéré par filtration de la solution au DMF et évaporation de ce dernier dans un dessiccateur en verre.



**Figure II.5.** Photographies numériques du changement de couleur du mélange réactionnel après l'ajout de l'APS.

### III.2. Synthèse des nanocomposites OM/PANI, OM/P(2-AT) et OM/PANI-co-P(2-AT)

Pour obtenir les nanocomposites, 0,25 g d'OM a été ajouté à une solution de 15 mmol de 2-Aminothiazole et/ou d'aniline, vigoureusement agitée, avec un rapport molaire équivalent (50/50). L'agitation a duré 30 min et la polymérisation a commencé après l'ajout goutte à goutte de 10 ml de solution de persulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) (10 mmol). Le système a été maintenu à 5 °C pendant 2h, puis la réaction a été laissée à 50 °C pendant 24 h pour obtenir des espèces de polymères et de copolymères de haut poids moléculaire. Il est à noter que la couleur de la solution est passée de l'orange au brun noirâtre. Les précipités obtenus ont été filtrés et rincés à l'eau distillée afin d'éliminer les traces de monomères et d'oxydant non réactifs, puis séchés sous vide à 50 °C.

### III.3. Synthèse du nanocomposite OM-PIC/P(2-AT)

Le nanocomposites a été préparé par polymérisation intercalaire in-situ du monomère. 0,25 g d'OM-PIC ont été dispersés dans une solution de 15 mmol de 2-Aminothiazole agitée pendant 30 min. La polymérisation chimique a commencé après l'addition goutte à goutte de 10 ml de solution de persulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )

(7.5 mmol). Le système a été maintenu à 70 °C et la réaction a été arrêtée après 24 h pour obtenir des espèces de polymères de haut poids moléculaire. Il est à noter que la couleur de la solution est passée de l'orange au brun foncé. Le précipité obtenu a été lavé et rincé à l'eau distillée chauffée jusqu'à ce que le filtrat soit incolore pour éliminer les impuretés (oligomères, l'excès d'oxydant et le monomère 2-Aminothiazole résiduel). Il a ensuite été séché sous vide à 50 °C pendant 24h.

#### III.4. Synthèse des nanocomposite M-DMA/PAT et M-DMA/PAT-co-PPy

0.5 g de M-DMA a été ajouté à une solution de 0.25 M de 2-Aminothiazole et/ou pyrrole avec un rapport molaire (50/50) dissoute dans 15 ml de 1,4-dioxane. Après l'ajout d'une solution oxydante de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.022 M) dissoute dans 10 ml et 2mg de benzophénone, le mélange a été mis sous agitation dans un bain de glace et exposée à la lumière UV pendant 45 min dans une chambre d'un appareil Spectrolinker (365 nm, 5 mW/cm<sup>2</sup>). Le solide noir a été récupéré par centrifugation et soigneusement lavé, séché, tamisé et gardé à l'abri de l'air.

#### III.5. Les rendements des nanocomposites:

Les polymères conducteurs/M ont été calculés par une simple pesée selon l'équation suivante:

$$R (\%) = m_2/m_0+m_1$$

$m_2$  : Masse des nanocomposites.

$m_0$  : Masse des monomères : 2-Aminothiazole et/ou Aniline et pyrrole

$m_1$  : Masse de la charge.

#### III.6. Tests de solubilité

La solubilité est évaluée en utilisant la méthode suivante : 5 mg du produit est ajoutée à 0.5 ml du solvant. Le mélange est porté pendant 24 h à température ambiante, la solubilité est évaluée d'une façon semi-quantitative.

## **IV. TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION UTILISEES**

### **IV.1. Résonance magnétique nucléaire (RMN <sup>1</sup>H)**

Les analyses des échantillons dans le DMF ont été réalisées au laboratoire de chimie des polymères de l'Université d'Oran sur un appareil « BRUCKER 250 MHz ». Cette méthode nous a permis d'identifier les produits. Les mesures ont été prises en utilisant le TMS comme une référence interne.

### **IV.2. Spectroscopie infrarouge (FTIR)**

Le spectre a été réalisé sur un spectromètre à transformée de « *Fourier IFS 66* », au laboratoire de chimie organique macromoléculaire et des matériaux de l'Université de Mascara, dans une gamme de 500 à 4000 cm<sup>-1</sup>

### **IV.3. Spectroscopie ultraviolet (UV-Vis)**

Les analyses ont été effectuées sur un spectrophotomètre de type (specord 200 plus) au laboratoire de chimie physique des macromoléculaires et interfaces biologiques (LCPMIB) de l'université de Mustapha Stambouli de Mascara.

### **IV.4. analyse thermogravimétrique (ATG)**

Les analyses thermogravimétriques sont effectuées à l'aide du TGA 4000 PEKING ELMER, de la température ambiante jusqu'à 850 °c avec une vitesse de chauffage de 10 °c/min.

### **IV.5. diffraction des rayons X (DRX)**

Les données de diffraction des rayons x sur les échantillons ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre de poudre X'pert Pro (Panalytical Company) à 40 kV et 40 mA en utilisant la source de rayonnement Co K $\alpha$  ( $\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$ ). La

vitesse de balayage était de 2°/min et l'analyse s'est faite en plusieurs minutes pour couvrir une gamme angulaire allant de  $(2\theta)$  2,0 à 20°.

#### **IV.6. Spectrométrie des photoélectrons (XPS)**

L'XPS ont été enregistrés avec un spectromètre thermo VG Scientific Escalab 250 équipé d'une source monochromatique de rayons x  $\text{Al K}\alpha$  (1486,6 eV et 650  $\mu\text{m}$  de taille de spot). Les échantillons ont été pressés contre du ruban adhésif isolant double face sur les porte-échantillons et pompés pendant la nuit dans le sas d'entrée rapide à  $\sim 5 \times 10^{-8}$  mbar. L'énergie de passage a été fixée à 150 et 40 eV pour l'étude et les balayages étroits, respectivement. La compensation des charges a été réalisée à l'aide d'un canon à électrons fonctionnant en présence d'argon à une pression partielle de  $2 \times 10^{-8}$  mbar dans la chambre d'analyse. Les spectres ont été calibrés par rapport à la composante C-C/C-H C 1s réglée à 285 eV.

# **CHAPITRE III :**

## **SYNTHESE ET CARACTERISATION DU POLY (2-AMINOTHIAZOLE)**

---

- I. Introduction.....p80**
  - II. Synthèse du poly(2-Aminothiazole).....p82**
  - III. Etude cinétique.....p82**
  - IV. Caractérisation du poly(2-aminothiazole).....p86**
  - V. Conclusion.....p95**
-



## I. INTRODUCTION

Les dérivés du thiazole (-N=C-S) ont plusieurs propriétés utiles, en particulier les 2-aminothiazoles (AT) qui sont des amines hétérocycliques, combinant les caractéristiques du pyrrole, du thiophène et de l'aniline en fonction de leurs structures chimiques. Ces hétéroatomes jouent un rôle vital dans la pratique pharmaceutique en raison de leurs vastes activités biologiques [1-4] comme fongicides, antimicrobiens, antituberculeux, anticancéreux et anti-inflammatoire [5, 6].

Il a également été signalé que le 2-Aminothiazole est utilisé comme inhibiteur de corrosion [7] et dans la modification du gel de silice et des particules de TiO<sub>2</sub> pour l'élimination de plusieurs ions de métaux lourds, notamment le Ni(II), le Cu(II), le Cd(II), le Zn(II) et le Pb(II), du kérosène [8], de l'éthanol et des solutions aqueuses [9,10] due au soufre (S) et aux molécules d'azote (N) présents dans sa structure [11,12]. En effet, étant donné le rapport molaire élevé des atomes de soufre et d'azote (30 %) dans les molécules d'AT, qui est beaucoup plus élevé que celui de l'aniline (7 %) et du pyrrole (10 %), la capacité d'adsorption serait considérablement améliorée par la polymérisation des monomères d'AT [13].

La polymérisation des thiazoles a été largement étudiée en raison de leur capacité à résister aux températures élevées et de leurs propriétés conductrices [14-17]. L'effet de l'insertion d'atomes d'azote dans le squelette du polythiophène et la présence simultanée d'atomes d'azote et de soufre dans des structures polymères organiques p-conjuguées ont été étudiés par la polymérisation du 2,5-dibromothiazole avec du bromure d'éthylmagnésium et du thiazolo[4,5-d]thiazole avec du n-buthyllithium et du CuCl<sub>2</sub> dans le THF [15,16].

Plusieurs études sur la polymérisation chimique et électrochimique du thiazole et certains de ses dérivés avec des propriétés semi-conductrices ont été réalisées [16-21]. Les conductivités de ces polymères seraient de l'ordre de 10<sup>-4</sup> -10<sup>-8</sup> S/cm.

Bolognesi et al. [15] ont signalé que la conductivité du 2,5-polythiazole passait de  $10^{12}$  S/cm à  $10^{-7}$  -  $10^{-8}$  S/cm après dopage à l'AsF<sub>5</sub> et au Na-benzophénone. D'autre part, les valeurs de conductivité du poly(thiazole-2,5-diyle), du poly(4-méthylthiazole-2,5-diyle) et du poly(4,4 -diméthyl-2,2-thiazole-5,5 -diyl) ont été signalées comme étant en de l'ordre de  $10^{-4}$  S/cm [18].

Des mécanismes de polymérisation incluant l'oxydation et la réaction du groupe -NH<sub>2</sub> ont été suggérés pour la polymérisation électrochimique de l'AT [19] et ses dérivés [20,21]. Solmaz et al [19], ont rapporté que la polymérisation électrochimique de l'AT par la technique CV dans une solution aqueuse d'oxalate d'ammonium 0,3 M, par cycle de potentiel entre -0,20 et 1,40 V, produisait une petite quantité de film conducteur insoluble ( $1,88 \cdot 10^{-6}$  S/cm) sur la surface de l'électrode en Pt. Biyikoglu et al [22], ont rapporté la polymérisation par voie chimique du poly(2-aminothiazole) en utilisant le FeCl<sub>3</sub> comme oxydant, ils ont démontré que la polymérisation chimique est très utile pour obtenir de grandes quantités de polymère, et ont proposé un mécanisme d'ouverture de cycle pour la polymérisation et mesuré la conductivité qui était de l'ordre de  $10^{-4}$  S/cm.

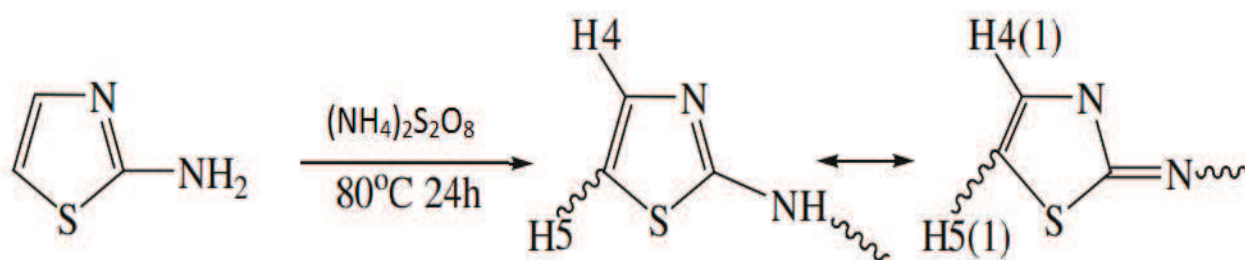
Dans ce chapitre, notre objectif était de synthétiser le poly(2-Aminothiazole) (PAT) soluble et conducteur à haute conversion par voie oxydative chimique en utilisant les persulfates d'ammonium.

Ce chapitre comprend deux parties :

- **Dans la première**, les paramètres optimaux tels que le temps de polymérisation, la température de la réaction ainsi que la concentration de l'initiateur ont été déterminés.
- **Dans la deuxième partie**, nous exposons la caractérisation du poly(2-Aminothiazole) ainsi que la solubilité des produits qui a été testée dans des solvants organiques courants ainsi que dans des solutions acides et basiques.

## II. SYNTHÈSE DU POLY(2-AMINOTHIAZOLE)

Nous avons effectué la polymérisation de la Poly(2-aminothiazole) (PAT) en présence des persulfates d'ammonium, en solution aqueuse, selon le schéma réactionnel suivant:



**Figure III.1.** Schéma réactionnel de la synthèse du PAT catalysé par l'APS.

## III. ETUDE CINÉTIQUE

Afin d'optimiser les conditions opératoires de la polymérisation du 2-aminothiazole, on procède à l'étude de l'effet des paramètres de synthèse sur la polymérisation et leur influence sur le rendement des produits obtenus.

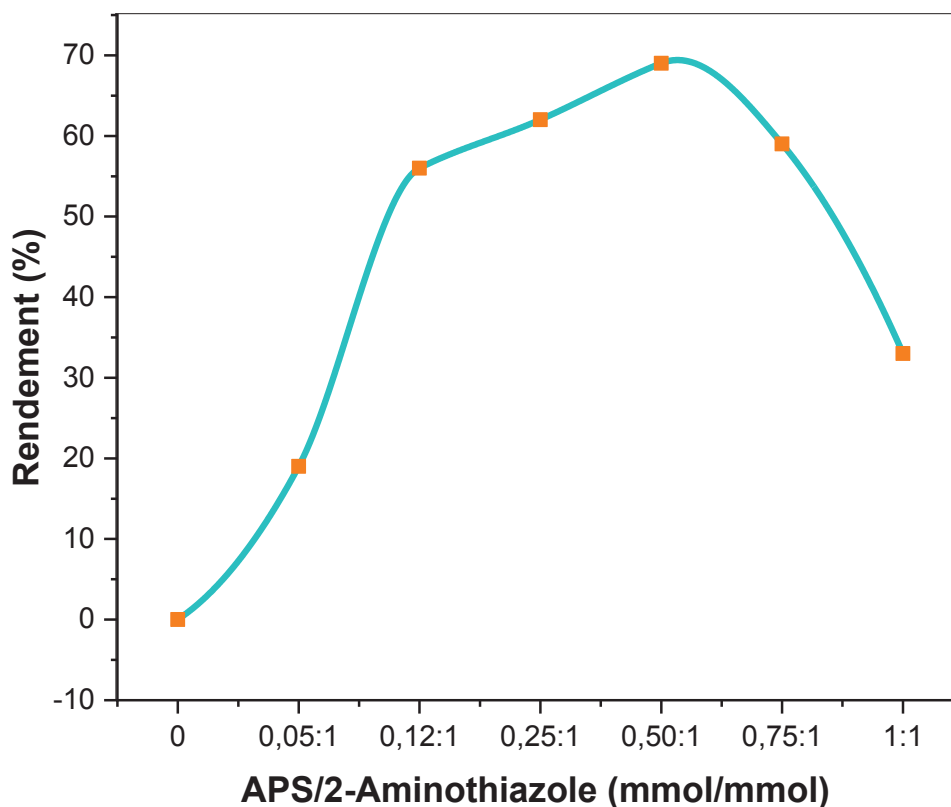
Les conditions optimales de polymérisation ont été déterminées en étudiant trois paramètres réactionnels importants, à savoir la concentration d'oxydant, la température de la réaction et le temps de polymérisation.

### III.1. Influence de la concentration initiale de l'initiateur sur le rendement

L'étude de la variation du rendement en fonction de la concentration initiale de l'APS a été réalisée à  $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pendant 24 h.

**Tableau III.1.** Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de l'initiateur sur le rendement du polymère.

<i>produits</i>	<i>2-Aminothiazole (AT)</i>	<i>Temps</i>	<i>Température °C</i>
<i>quantité</i>	15 mmol	24h	70 °C



**Figure III.2.** Effet de la concentration de l'initiateur sur les rendements  
A 70 °C, 2-AT<sub>0</sub> = 15 mmol, pendant 24 heures.

La figure III.2 montre l'effet de la concentration de l'initiateur sur le rendement de la polymérisation. On y observe que le % de rendement s'accroît avec l'augmentation de la concentration en APS jusqu'à une certaine concentration d'APS. Au-delà de cette valeur, on observe que le rendement diminue.

Cette chute de rendement est probablement due aux réactions de transfert qui ont conduit à la formation d'un produit huileux. En effet, au cours des réactions

ou la concentration de l'initiateur était élevée, une substance huileuse de faible poids moléculaire non précipitable a été observée.

Par conséquent, les polymérisations ont été effectuées avec des concentrations d'initiateur de 7,5 mmol, à laquelle la conversion en produit huileux était presque nulle.

### **III.2. Influence de la température sur le rendement**

Le facteur de température est connu pour améliorer les rendements. De ce fait, nous avons décidé d'étudier son effet sur la polymérisation du PAT dans des conditions normales.

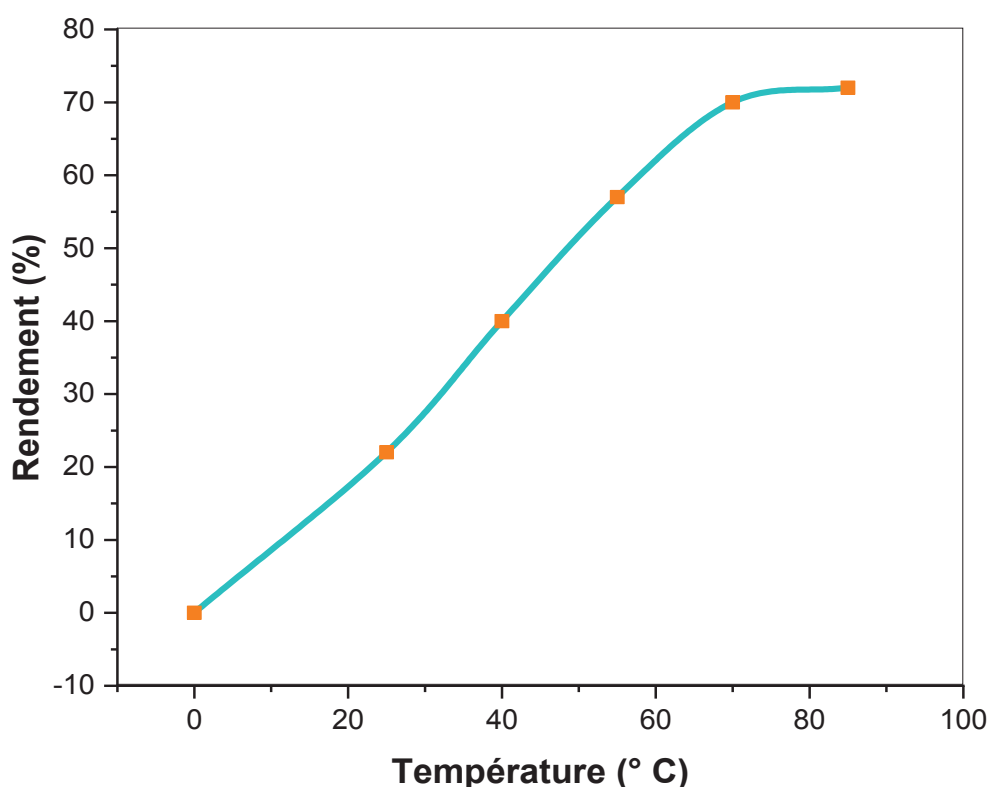
La figure III.3 montre l'effet de la température sur le taux de polymérisation de l'AT. Nous avons effectué la polymérisation en solution aqueuse, à différentes températures (25, 40, 55, 70, 85), pour une même durée de 24 heures et avec une quantité d'APS de 7.5 mmol.

**Tableau III.2.** Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de la température sur le rendement du polymère.

<b>produits</b>	<b>2-Aminothiazole (AT)</b>	<b><math>(NH_4)_2S_2O_8</math></b>	<b>Temps</b>
<b>quantité</b>	15 mmol	7.5 mmol	24h

Le graphique du % de rendement pour chaque température indique qu'un accroissement de cette dernière entraîne une augmentation du rendement de la polymérisation jusqu'à atteindre une valeur maximale de 70 % à une température de 70 °C.

Ceci est expliqué par une augmentation considérable de la vitesse de la réaction de propagation. Par conséquent, 70 °C a été choisie comme température de polymérisation optimale.



**Figure III.3.** Effet de la température sur le rendement.

2-AT<sub>0</sub> = 15 mmol, APS<sub>0</sub> = 7.5 mmol, pendant 24 h.

### III.3. Influence du temps de la réaction sur le rendement

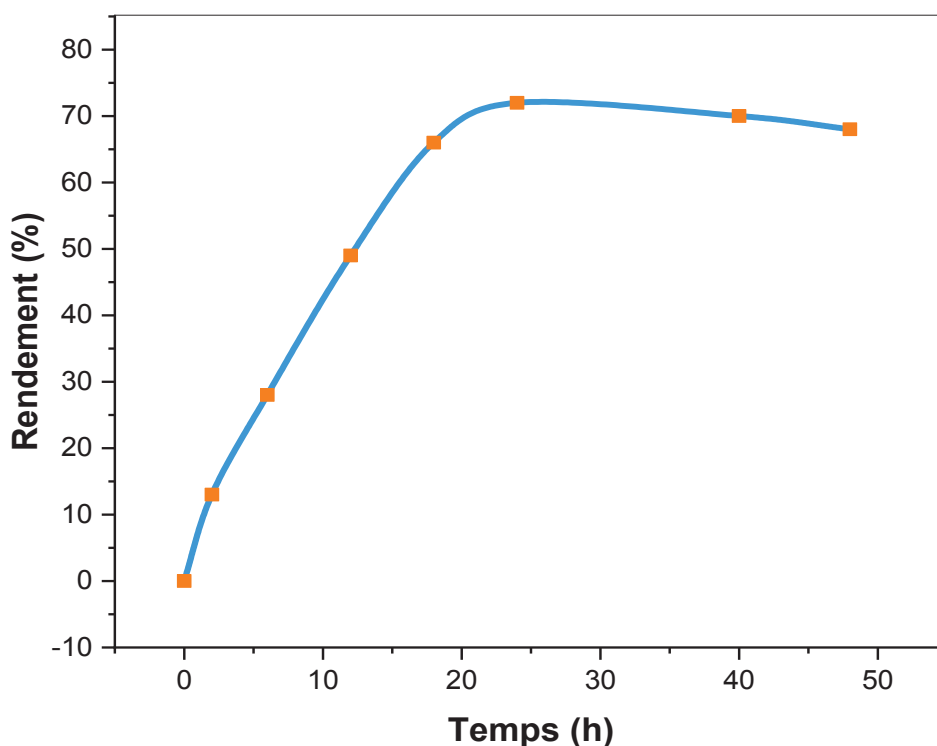
L'effet du temps de polymérisation sur le rendement du polymère est illustré sur la Figure III.4. Le temps de réaction de la polymérisation du 2-AT a été varié de 10 à 48 h.

**Tableau III.3.** Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du temps sur le rendement du polymère.

<i>produits</i>	<i>2-Aminothiazole (AT)</i>	<i>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></i>	<i>Température ° C</i>
<i>quantité</i>	15 mmol	7.5 mmol	70 °C

D'après la figure III.4, on remarque que la réaction accélère et le rendement augmente rapidement pour finalement atteindre une valeur maximale de 72 % après 24 heures de réaction. Au-delà de cette durée la réaction a atteint le plateau.

Ceci est sûrement le résultat d'une augmentation de la viscosité du milieu et d'une diminution de la concentration des centres actifs d'une façon uniforme avec la durée de polymérisation. Par conséquent, le temps de polymérisation optimal a été choisi à 24 h.



**Figure III.4.** Effet du temps sur le rendement.

À 50 °C, 2-AT<sub>0</sub> = 15 mmol, APS<sub>0</sub> = 7.5 mmol.

#### IV. CARACTÉRISATION DU POLY(2-AMINOTHIAZOLE)

Plusieurs méthodes d'analyse ont été utilisées pour caractériser le polymère obtenu. On cite la RMN <sup>1</sup>H, l'IR et l'UV.

#### IV.1. Analyse par FTIR

Les spectres FT-IR du AT et PAT sont représentés sur la figure III.6. Les bandes infrarouges caractéristiques du monomère et du polymère sont répertoriées dans le tableau III.4.

**Tableau III.4.** Fonctions caractéristiques du AT et du PAT.

<i>Fonctions caractéristiques</i>	<i>AT (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>PAT (cm<sup>-1</sup>)</i>
<i>v(N-H)</i>	3 410 et 3 308 cm <sup>-1</sup>	3230 cm <sup>-1</sup>
<i>v(C-N)</i>	1274	1274
<i>v(-C=C-)</i>	1520 cm <sup>-1</sup>	1520 cm <sup>-1</sup>
<i>v(-C=N-)</i>	1628	1622
<i>v(-C-S-)</i>	1329 cm <sup>-1</sup>	1329 cm <sup>-1</sup>
<i>v(-C-C-)</i>	1024	1024
<i>v(-C-H)</i>	2877-2905	-

Les pics à 3410 et 3308 cm<sup>-1</sup> dans le spectre d'AT sont assignés respectivement aux vibrations de flexion des modes d'étirement N-H asymétrique et symétrique du groupe -NH<sub>2</sub>.

En comparaison avec l'absorption infrarouge de la PAT, le pic environnant 3230 cm<sup>-1</sup> se transforme en un seul pic d'absorption large, qui est causé par la vibration du N-H de l'amine secondaire.

Les bandes d'étirement C=N sont observées à 1628 et 1622 cm<sup>-1</sup> dans les spectres d'AT et PAT, respectivement.

Les bandes à environ 1520 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibrations d'étirement des C=C.

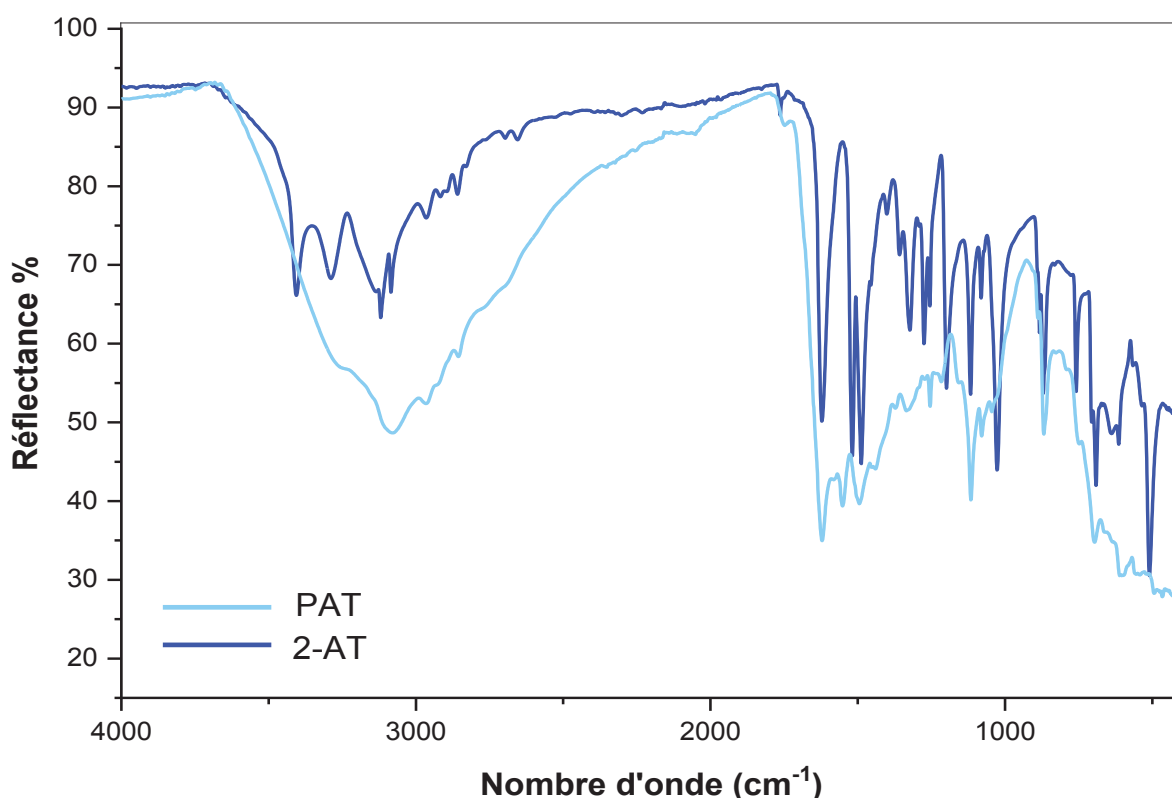


Les bandes d'absorption entre 1274 et 1329  $\text{cm}^{-1}$  sont principalement dues aux vibrations C-N et C-S.

Les pics d'absorption se situant entre 620 ~ 700  $\text{cm}^{-1}$  sont étroitement liés aux vibrations d'étirement du C-S.

Par rapport à l'AT, l'intensité des pic d'absorption des groupes C-N, C-C et C-S du PAT a augmenté entre 620 ~ 1329  $\text{cm}^{-1}$ .

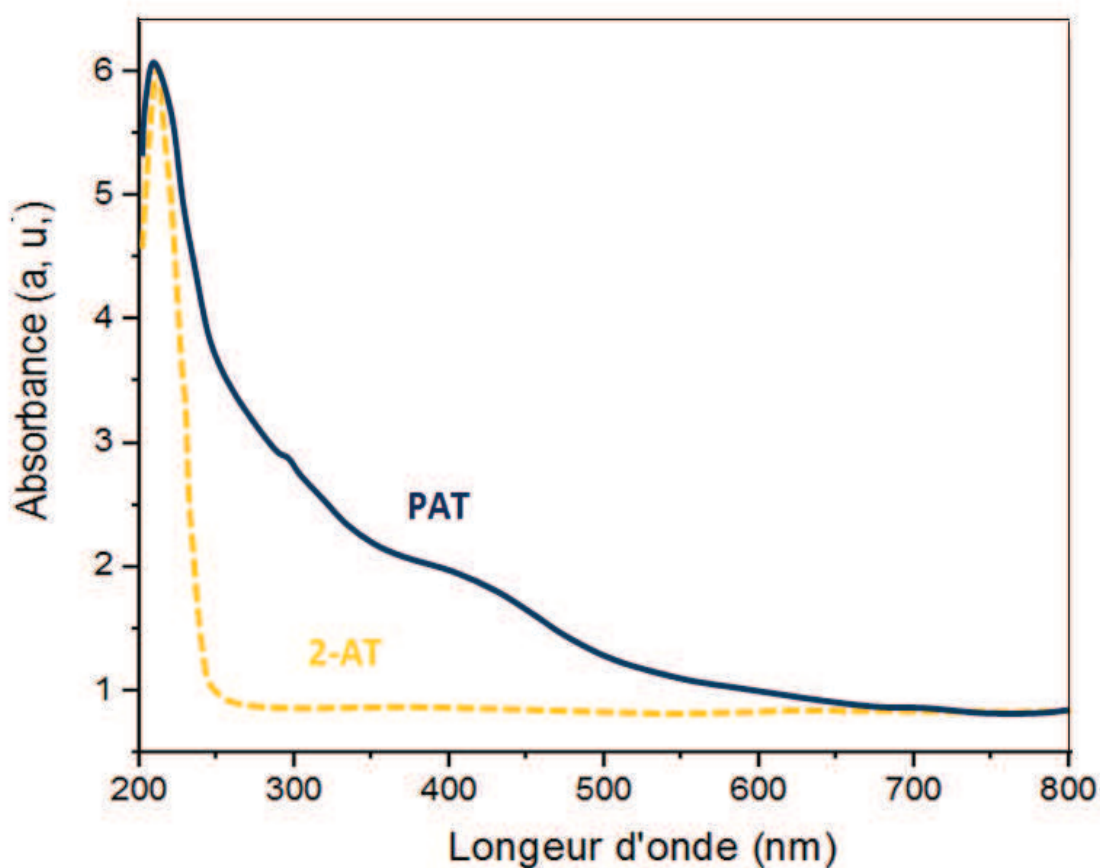
Les bandes d'absorption des C-H aliphatique qui apparaissent aux environ de 2877 à 2905  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre du AT sont dissimulées dans le spectre du PAT par la large bande de l'amine.



**Figure III.5** Spectres d'adsorption FTIR du 2-aminothiazole (AT) et du poly(2-aminothiazole) (PAT).

Tous ces pics spectraux observés confirment la réaction de polymérisation par voie chimique oxydative, en particulier, le pic large caractéristique du groupe N-H secondaire dans le spectre du PAT qui certifie que la réaction de polymérisation chimique oxydative a eu lieu dans le groupe  $-NH_2$  qui a formé la réaction du centre actif, réagissant avec les monomères en longues chaînes moléculaires.

#### IV.2. Analyse par UV-Vis



**Figure III.6.** Spectres UV-vis du 2-aminothiazole (AT) et du poly(2-aminothiazole) (PAT).

La figure III.7 montre les spectres UV-vis du AT et PAT. Le spectre de l'AT a montré un pic à 267 nm appartenant à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du cycle thiazole.

En ce qui concerne le PAT, La transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du cycle thiazole a été observée à 267 nm et la large bande d'absorption à environ 370 nm, avec une longue

queue s'étendant jusqu'à 600-700 nm attribuée à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du polymère conjugué.

Par rapport à celui du monomère AT, il est évident que le spectre du PAT est considérablement décalé vers le rouge, évidemment en raison de la longueur de conjugaison après la polymérisation et du poids moléculaire accru.

### IV.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les propriétés de dégradation thermique du PAT sont déterminées par la technique TGA sur la figure III.8.

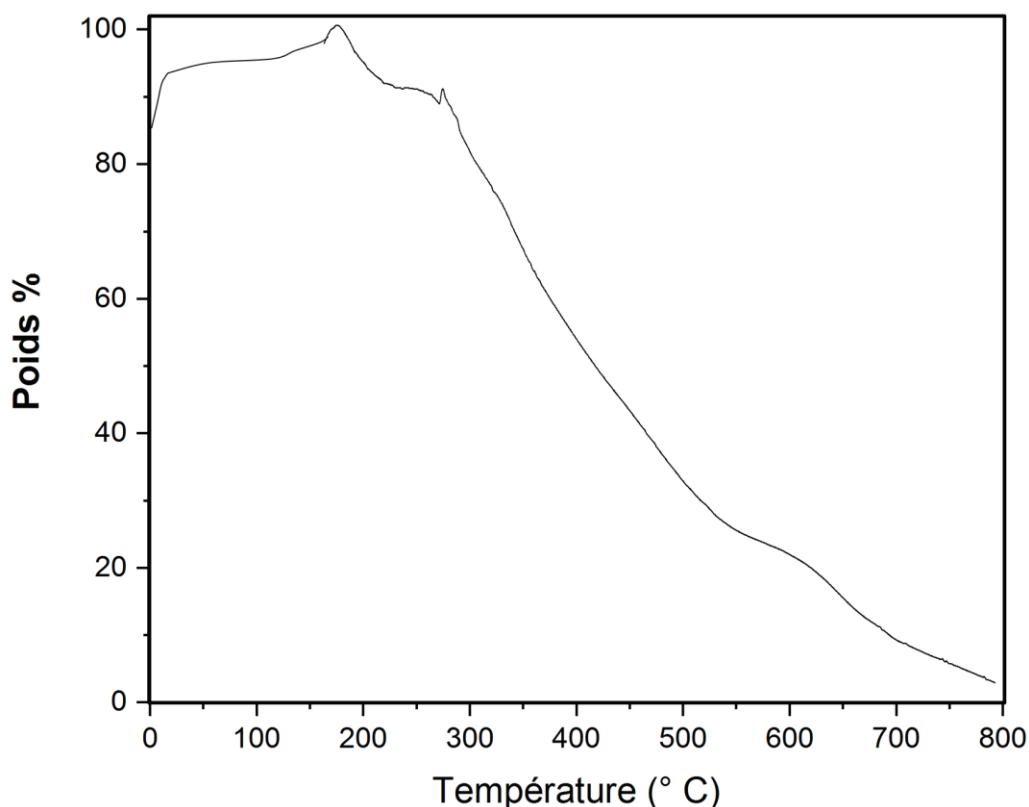


Figure III.7. Courbe TG du poly(2-aminothiazole) (PAT).

Le thermogramme TGA du PAT a montré un comportement typique de perte de poids en trois étapes :

(a) Dans la première étape, une perte de poids de 5% a été observée à des températures allant jusqu'à 170 °C. Ceci est attribué à l'évaporation des fragments de faible poids moléculaire présents dans le polymère.

(b) La deuxième étape de perte de poids s'est produite entre 185 et 308 °C.

(c) La troisième étape est la dégradation totale et la perte de poids complète des chaînes PAT à partir de 308 à 800 °C.

### IV.3. Analyse par RMN $^1\text{H}$

L'analyse détaillée de la structure chimique du PAT a été complétée par la spectrométrie RMN du proton (300 MHz) qui permet de mettre en évidence la structure de la chaîne de polymère, et la nature de ses extrémités. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  du AT et du PAT sont illustrés sur la figure III.8 et la figure III.9 respectivement.

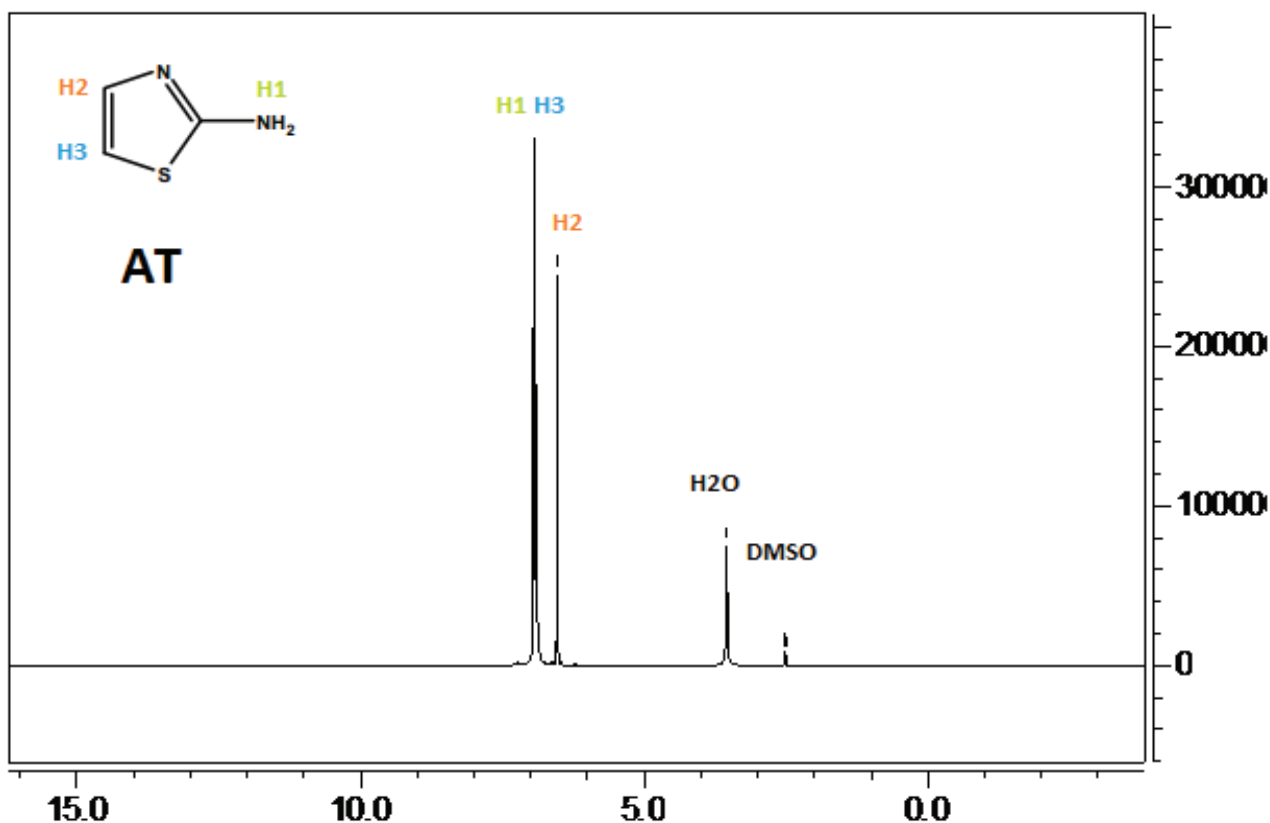


Figure III.8. Spectres RMN  $^1\text{H}$  du 2-aminothiazole (AT).

Le spectre du monomère AT affiche trois signaux caractéristiques des thiazoles à 6,53, 6,92 et 6,97 ppm, qui sont assignés aux protons H2, H3 et H1, respectivement

Le spectre du polymère PAT présente deux signaux faibles à 6,6, 7,1 et ~7,3 ppm, appartenant respectivement aux protons H5/H8 et H6/H9.

Les deux spectres de AT et PAT contiennent deux signaux à 2,5 et 3,3 ppm, émis respectivement par le DMSO et l'eau résiduelle.

Il convient de noter que les pics à ~2,5 et ~3,3 ppm sont devenus beaucoup plus forts et plus larges après la polymérisation. Ces deux pics pourraient également être attribués aux protons H4 et H7 des groupes amines d'AT et PAT, respectivement.

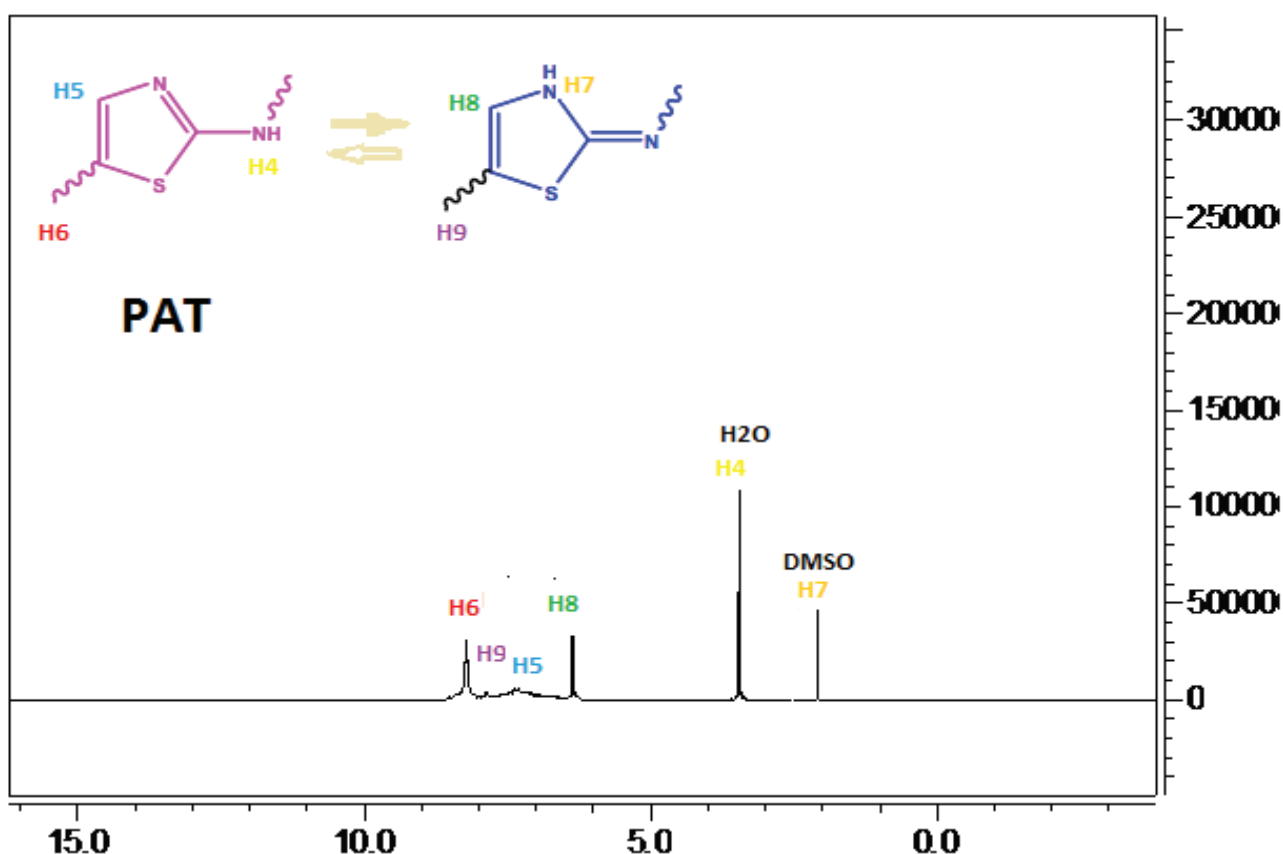


Figure III.9. Spectres RMN  $^1\text{H}$  du poly(2-aminothiazole) (PAT).

Les signaux de résonance protonique observés suggèrent la présence de deux formes tautomères possibles d'AT dans la structure du polymère (Figure III.1), ce qui est bien connu dans les précédents travaux [15,19].

Aucun signal de -SH n'a été détecté dans les spectres de la PAT, ce qui prouve que le mécanisme de polymérisation du polymère est différent du mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle proposé par Oktem et al [18], mais plus similaire au mécanisme de polymérisation vivante suggéré par Ciftci et al [19].

#### ***IV.4. Etude de la solubilité***

Les résultats obtenus pour les tests de solubilité effectués sur le polymère sont regroupés dans le tableau III.5.

**Tableau III.5.** Teste de solubilité du PAT.

<i>Les solvants</i>	<i>2-AT</i>	<i>PAT</i>
<i>DMF</i>	S	S
<i>DMSO</i>	S	S
<i>Diox</i>	S	IS
<i>DCM</i>	IS	IS
<i>Met-OH</i>	S	IS
<i>EG</i>	S	S
<i>Et-OH</i>	S	IS
<i>Et2O</i>	S	IS
<i>H<sub>2</sub>O</i>	S	IS
<i>THF</i>	S	PS
<i>MeCl</i>	IS	IS
<i>Ac</i>	IS	IS
<i>NMP</i>	IS	IS
<i>CF</i>	IS	IS

## V. CONCLUSION

Dans ce chapitre, une série de poly(2-aminothiazole)s (PAT) ont été synthétisés avec succès par voie chimique oxydative dans une solution aqueuse en utilisant les persulfates d'ammonium (APS) comme oxydant.

Les rendements des polymères des PAT pourraient être facilement optimisés en ajustant les paramètres de réaction, Dans les conditions de réaction optimales (50 % en moles d'APS, 70 °C et 24 h), le PAT présentait le rendement le plus élevé de 78%.

L'étude de l'effet de la concentration initiale de l'APS montre que le rendement de la polymérisation augmente jusqu'à une certaine concentration de 50% en mole d'APS probablement due aux réactions de transfert

L'étude de l'effet de température montre que le rendement de polymérisation augmente avec l'augmentation de la température ce qui est expliqué par une augmentation considérable de la vitesse de la réaction.

L'étude de l'effet du temps sur la polymérisation montre que le rendement atteint une valeur maximale après 24h de réaction.

Les mesures FT-IR, spectroscopies, UV-vis et RMN  $^1\text{H}$  indiquent que le PAT est formée par couplage d'un radical AT produit par l'oxydation du groupe  $-\text{NH}_2$  et d'un autre monomère AT jusqu'à croissance des chaînes polymères. La stabilité thermique du PAT est nettement meilleure que celle observée dans les études précédentes.



**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] K. B. Gudasi, S. A. Patil, R. S. Vadavi, *Transition Metal Chemistry*, 359, 10, p. 3229-3236, (2006).
- [2] M. A. Ali, M. U. H. Mirza, G.A. Fong, *Transition Metal Chemistry*, 29, p. 613-619, (2004).
- [3] A. J. M. AlKarawi, *Transition Metal Chemistry*, 34, p. 891-897, (2009).
- [4] N. H. Patel, H. M. Parekh, M. N. Patel, *Transition Metal Chemistry*, 30, p. 13-17, (2005).
- [5] Manju, A. Chaudhary, D. Kumar, *Asian Journal of Chemical & Environmental Research*, 3, p. 13-17, (2010).
- [6] Manju, D. Kishore, D. Kumar, *Journal of Coordination Chemistry*, 64, p. 2130-2156. (2011).
- [7] J. Cruz, O. E. Garcia, M. Castro, *Journal of the Electrochemical Society*, 150, p. 26–35, (2003)
- [8] P. S. Roldan, I. L. Alcantara, J. C. Rocha, C. C. F Padilha, P. M. Padilha, *Eclética Química Journal*, 29, p. 33–40, (2004)
- [9] P. S. Roldan, I. L. Alcantara, G. R. Castro, J. C. Rocha, C. C. F Padilha, P. M. Padilha, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375, p. 574–577, (2003)
- [10] V. M. Cristante, A. B. Araujo, S. M. A. Jorge, A. O. Florentino, J. P. S. Valente, P. M. Padilha, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17, p. 453–457, (2006).
- [11] F. E. Beamish, *Talanta*, 14, p.991–1009, (1967).
- [12] E. M. Fritz, J. S. Fritz, *Analytical Chemistry*, 48, p.1117–1120, (1976).
- [13] C. Shan, Z. Y. Ma, M. P. Tong, J. R. Ni, *Water Research*, 69, p. 252-260, (2015).

- [14] A. K. Mohanty, D. Das, A. K. Panigrahi, M. Misra, *European Polymer Journal*, 34, p. 1889–1892, (1998).
- [15] A. Bolognesi, M. Catellani, S. Destri, W. Porzio, *Synthetic Metals*, 18, p. 129–132, (1987).
- [16] M. Catellani, S. Destri, W. Porzio, *Synthetic Metals*, 26, p. 259–265, (1988).
- [17] K. Inoue, Y. Imai, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 33, p. 2291–2296, (1995).
- [18] T. Maruyama, H. Suganuma, T. Yamamoto, *Synthetic Metals*, 74, p. 183–185, (1995).
- [19] R. Solmaz, G. Kardas, *Progress in Organic Coatings*, 64, p. 81–88, (2009).
- [20] S. M Sayyah, S. M. EL-Deeb, S. S. Abdel-Rehim, *International Journal of Polymeric Materials*, 53, p. 941–958, (2004).
- [21] S. M. Sayyah, S. M. Kamal, S. S Abd El-Rehim, *International Journal of Polymeric Materials*, 55, p. 79–101, (2006).
- [22] M. Bıyıkoğlu, H. çiftçi, *Polymer Bulletin*, 70, p. 2843-2856, (2013).

# **CHAPITRE IV :**

## **SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UN NANOCOMPOSITE CONDUCTEUR A BASE D'ARGILE ORGANOPHILE**

---

- I. Introduction.....p99**
  - II. Caractérisation de l'argile organophile.....p101**
  - III. Etude cinétique.....p105**
  - IV. Caractérisation des nanocomposites.....p110**
  - V. Conclusion.....p123**
-

## I. INTRODUCTION

En raison de la capacité de gonflement et d'échange cationique (CEC = 90 meq/g) des montmorillonites, l'épaisseur de leurs couches, qui est normalement d'environ 7 à 10 Å, augmente après l'insertion d'un cation de sodium dans l'espace interfoliaire [3-5]. Cependant, la nature organophobe de ces matériaux rend difficile le mélange homogène avec la matrice polymère [1,2]. Pour améliorer leur compatibilité avec les polymères organiques, des agents de compatibilité tels que le CTAB sont incorporés, augmentant ainsi leurs couches intermédiaires à 19,35 Å permettant la dispersion de la matrice polymère en vue d'améliorer les propriétés thermiques et la résistance à l'humidité [6-11].

En général, trois méthodes sont appliquées pour préparer un nanocomposite polymère/argile: l'intercalation du polymère à partir d'une solution, mélange de matières fondues et la polymérisation in-situ [12]. C'est cette dernière qui nous intéresse le plus dans ce chapitre. Elle consiste à mélanger l'argile avec les monomères avant de commencer la polymérisation, ce qui favorise la croissance de la chaîne polymère à l'intérieur des galeries des silicates.

Parmi les matériaux organiques, la polyaniline (PANI) est fortement exploitée dans la préparation de nanocomposites conducteurs, en raison de sa facilité de synthèse, de son faible coût, de sa stabilité environnementale et de son large domaine d'application, principalement dans la technologie électronique comme les diodes électroluminescentes organiques, les électrodes transparentes et la détection des gaz [13-16]. Cependant, l'immiscibilité avec d'autres solvants limite ses applications comme dans le cas du transport d'électrons. Par conséquent, l'amélioration des propriétés thermiques, mécaniques et d'anticorrosion pourrait être possible via la copolymérisation in-situ de l'aniline avec d'autres monomères chargés par la montmorillonite [17-19].

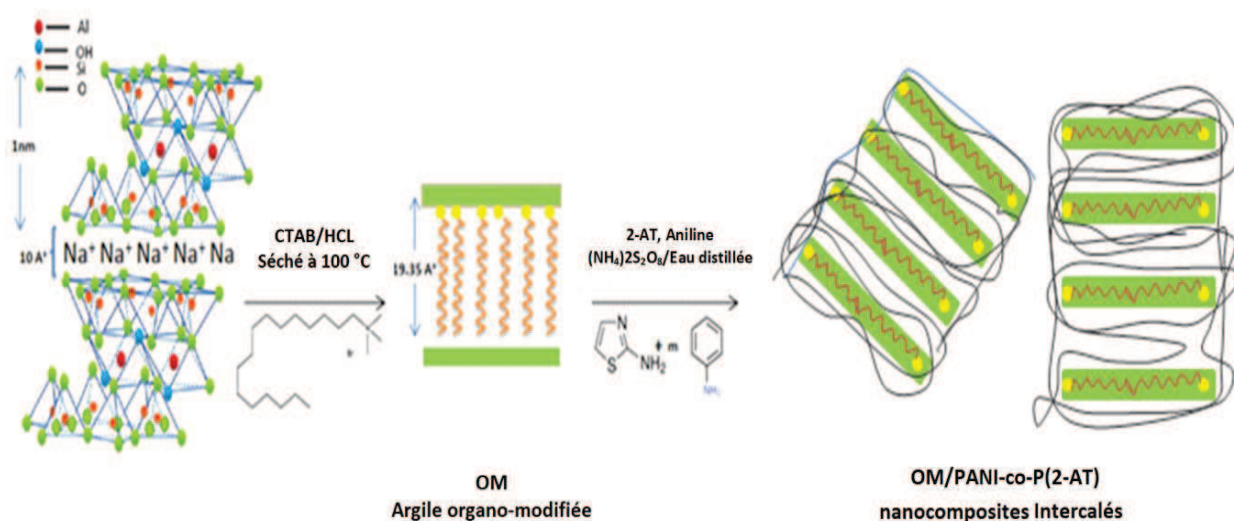
La copolymérisation est une réaction chimique entre deux ou plusieurs monomères de structures différentes, conduisant à un produit dit copolymère. On peut faire varier, dans de très larges proportions, les propriétés physiques et les caractéristiques technologiques des matériaux polymères par copolymérisation de monomères ayant des structures chimiques différentes. En outre, ça permet également d'obtenir des combinaisons différentes de composants avec une stabilité électrique, thermique et mécanique accrue [20]. De nombreuses études sur la synthèse des nanocomposites d'aniline et d'autres co-monomères à base d'argile organo-modifiée ont été réalisées. Kenan et al [21], ont Synthétisé un nanocomposite conducteur par polymérisation oxydative in-situ d'aniline et d'o-anisidine à base de montmorillonite intercalée par le CTAB.

Dans ce chapitre, notre objectif était de développer la synthèse d'un nouveau matériau nanocomposite à base du poly(2-aminothiazole) et du polyaniline par la copolymérisation chimique oxydative in-situ en présence d'argile organo-modifiée (OM) (Figure IV.1). La montmorillonite a d'abord été échangée par un cation de sodium, entraînant ainsi une augmentation de la distance entre ses feuillets. Ensuite, les cations  $\text{Na}^+$  ont été remplacés par les bromures de cetyltriméthylammonium (CTAB) permettant ainsi l'organophilisation de l'argile et assurant la pénétration et la polymérisation des monomères entre ses couches.

Ce chapitre comprend trois parties :

- **Dans la première**, nous exposons la caractérisation de la Montmorillonite modifiée par les bromures de cetyltriméthylammonium (OM).
- **Dans la deuxième partie**, les paramètres optimaux tels que le temps de polymérisation/copolymérisation, la concentration de l'initiateur et les rapports molaires des monomères ont été déterminés.
- **Quant à la troisième partie**, les nanocomposites OM/PANI et OM/P(2-AT) et OM/(2-AT)-co-PANI ont été confirmés par une série de caractérisations telles

que la FTIR, l'UV-Vis, la diffraction des rayons X et l'XPS. La stabilité thermique et la conductivité électrique des nanocomposites synthétisés ont été abordées. La solubilité des produits a été testée dans des solvants organiques courants ainsi que dans des solutions acides et basiques.



**Figure IV.1.** Schéma de la synthèse du nanocomposites OM/PANI-co-P(2-AT).

## II. CARACTERISATION DE LA MONTMORILLONITE ORGANOPHILE (OM)

Pour démontrer l'intercalation du tensioactif cationique entre les feuillets d'argile, la montmorillonite modifiée OM a été étudiée par XPS, FTIR et DRX.

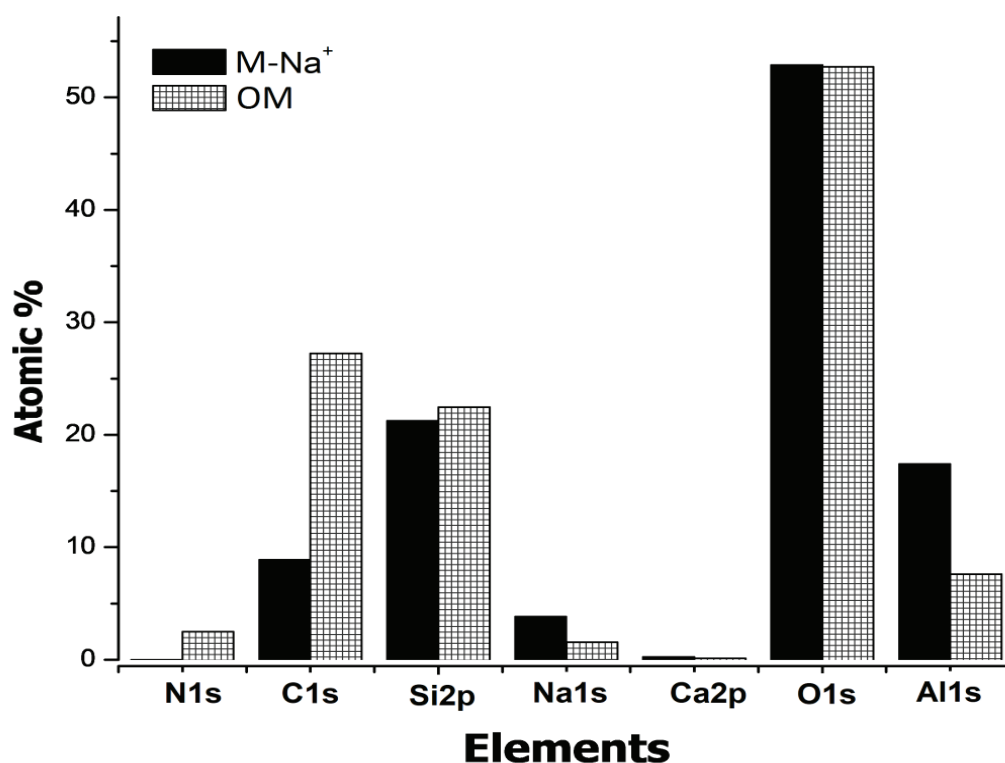
### II.1. Pourcentage atomique des éléments de surface

La figure IV.2 montre la composition atomique de l'argile sodique ( $\text{M-Na}^+$ ) avant et après l'intercalation du CTAB déterminé par l'XPS. Les principaux composants de la surface atomique sont Al1s, Ca2p, Si2p, C1s, N1s, O1s et Na1s.

Le graphique à barre révèle trois changements significatifs entre les deux argiles modifiées :

- (i). une augmentation significative de la teneur en carbone due à l'incorporation du CTAB dans les galeries d'argile ;

- (ii). une importante concentration des cations de sodium disparaît presque de l'argile organique, confirmant le phénomène d'échange cationique [22] ;
- (iii). l'azote est le seul élément marqueur du CTAB et est définitivement inexistant dans la composition du M-Na<sup>+</sup>, cette augmentation considérable enregistrée de zéro à une certaine quantité confirme que le tensioactif cationique a bien remplacé les cations Na<sup>+</sup>.

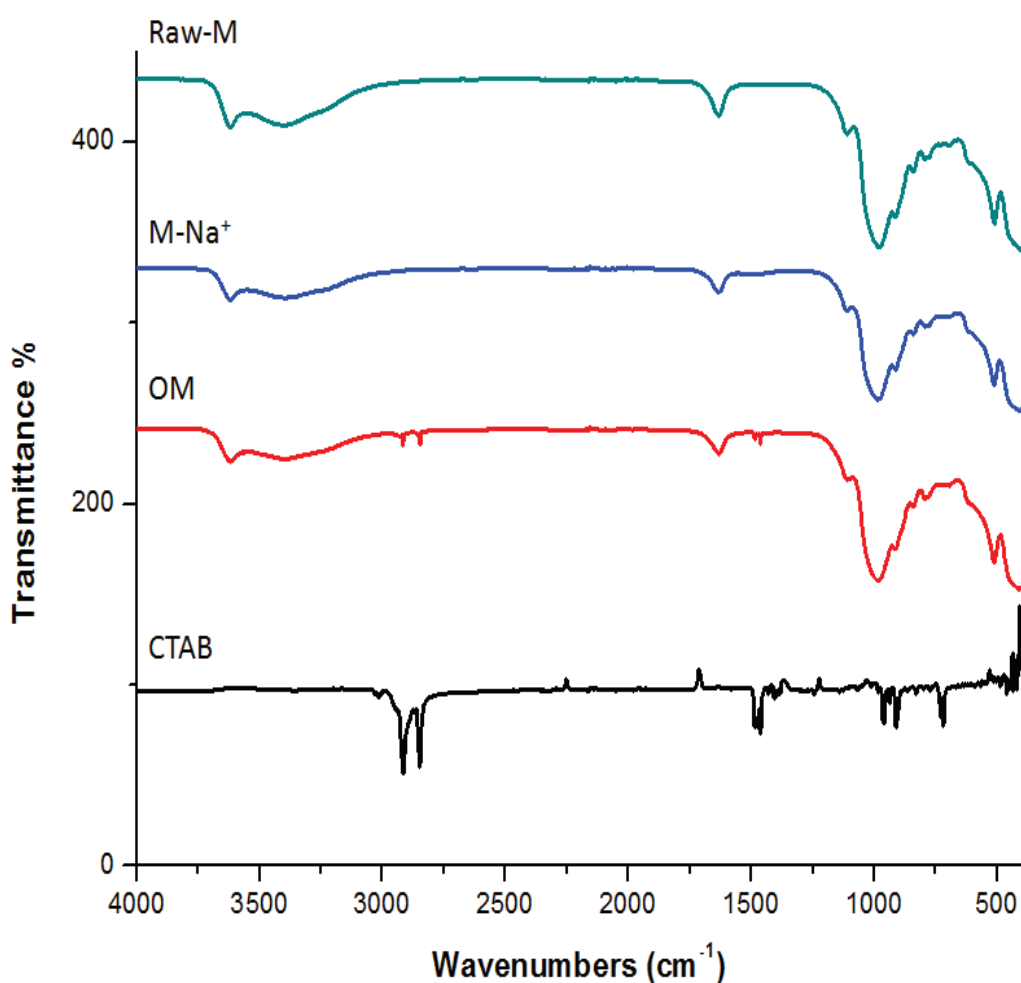


**Figure IV.2.** Pourcentage atomique des éléments de surface de M-Na<sup>+</sup> et OM déterminé par XPS.

## II.2. Analyse par FTIR

Les spectres FTIR de M, M-Na<sup>+</sup>, CTAB et OM sont affichés sur la figure IV.3. Les bandes d'absorption à 3625 cm<sup>-1</sup> et 1630 cm<sup>-1</sup> sont liées respectivement à la vibration d'élongation des molécules OH de la couche octaédrique et aux bandes de déformation de la flexion H-O-H de l'eau physisorbée. La large bande comprise entre 3405 cm<sup>-1</sup> et 3500 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux molécules Mg-O des molécules d'eau

adsorbées dans les galeries de la montmorillonite. La bande intense comprise entre 790 et 1050  $\text{cm}^{-1}$  caractérise la vibration d'étirement du Si-O de la couche tétraédrique. La bande centrée à 787  $\text{cm}^{-1}$  est due aux vibrations de déformation des bandes Al-OH accompagnées des bandes de déformation de (Si-O-Al) à 524  $\text{cm}^{-1}$  [23]. La bande intense à 459  $\text{cm}^{-1}$  est assignée au Si-O-Al et au Si-O-Mg combinés aux vibrations OH ou aux vibrations de flexion Si-O [24,25].



**Figure IV.3.** Spectres d'adsorption FTIR du CTAB, la montmorillonite brute et de ses homologues modifiés.

Les effets du processus d'intercalation de la CTAB entre les feuillets d'argile sur le spectre FTIR sont résumés comme suit :



- (i). Deux bandes à  $2847\text{ cm}^{-1}$  et  $2919\text{ cm}^{-1}$ , moins intenses que dans le spectre du CTAB, correspondant à la vibration de valence dans les chaînes alkyles ( $-\text{CH}_2$  et  $-\text{CH}_3$ ).
- (ii). La même bande que dans le spectre de la CTAB située à  $1471\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation du C-N de la liaison ammonium quaternaire. La concentration du CTAB ainsi que la longueur de ses chaînes alkyles affectent l'intensité de la bande. Par conséquent, certaines bandes apparaissent plus courtes avec l'intercalation du tensioactif.

### ***II.3. Analyse par diffraction des rayons X***

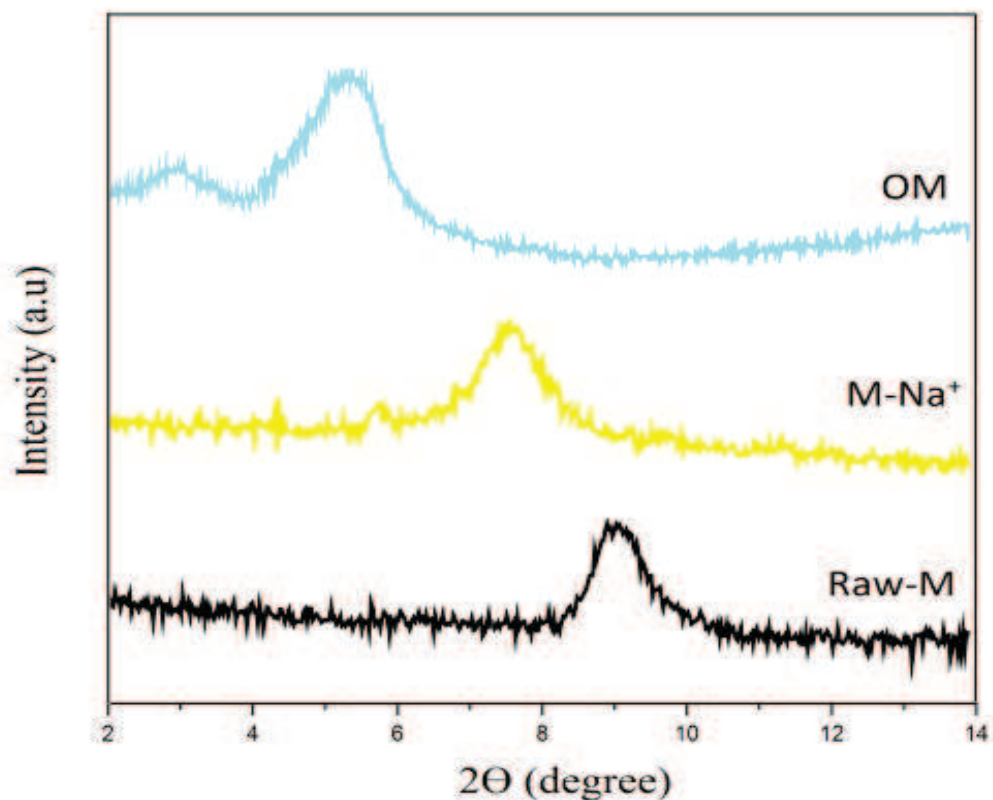
La diffraction des rayons X est utilisée pour étudier l'intercalation du tensioactif CTAB au sein des couches intermédiaire de la montmorillonite comme le montre la figure IV.4.

Après l'insertion des cations  $\text{Na}^+$ , un net décalage de la position du pic qui correspond à  $2\theta=7,42^\circ$  est observé, entraînant une légère augmentation de la distance  $d_{001}$  entre les plans réticulaires de  $11,9\text{ \AA}$  pour l'argile brute à  $12,45\text{ \AA}$  pour la M- $\text{Na}^+$ . Cet élargissement de l'espace interfoliaire est dû à la facilité d'incorporation des ions dans les feuillets d'argile.

OM montre un déplacement très net du pic de diffraction à un angle de  $2\theta=5,45^\circ$  conduisant à un espacement basal de  $d_{001} = 19,14\text{ \AA}$ . Au-delà de cette concentration, la distance atteint un maximum de  $d_{001} = 32\text{ \AA}$ . Un profil bimodal de deux valeurs  $19\text{ \AA}$  et  $33\text{ \AA}$  peut être obtenu [26]. Dans le premier type d'intercalation, la CTAB introduite a probablement adopté un type de paraffine dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite [27]. Dans le second, les groupes d'ammonium demeurent accrochés à la couche de silicate tandis que les chaînes en trans-conformation s'éloignent de la surface [28].

Cette élévation de l'espacement et le décalage basal de  $2\theta$  révèle que l'agent de surface CTAB a été incorporé avec succès au sein des galeries intermédiaires de la montmorillonite.

Le phénomène d'intercalation se produit par un simple échange cationique, soutenu par les forces de van der Waals entre les chaînes d'hydrocarbures et la répulsion électrostatique entre les extrémités hydrophiles du tensioactif [29,30]. Il en résulte une montmorillonite organophile dont le caractère hydrophobe découle principalement des points de connexion entre les particules et les agrégats [31].



**Figure IV.4.** Diagrammes de diffraction des rayons X de la montmorillonite brute et de ses homologues modifiés.

### III. ETUDE CINÉTIQUE

En vue d'optimiser les différents paramètres du processus de polymérisation, plusieurs conditions de réaction ont été expérimentées à une

température stable de 50 °C en solution aqueuse. Les rendements des produits de la polymérisation oxydative en fonction des effets de divers paramètres, tels que le temps de réaction, les concentrations initiales d'oxydant (APS) et la variation du rapport molaire des monomères sont illustrés sur les figures IV.5, IV.6 et IV.7.

### **III.1. Influence du temps de polymérisation sur le rendement des nanocomposites**

L'effet du temps de la réaction sur le rendement de la synthèse des nanocomposites a été étudié dans des conditions optimales de réaction :  $An_0 = 2-AT_0 = 15$  mmol,  $APS_0 = 10$  mmol à température fixe 50 °C. Le temps de la réaction de synthèse des nanocomposites a évolué de 2 h à 48 h.

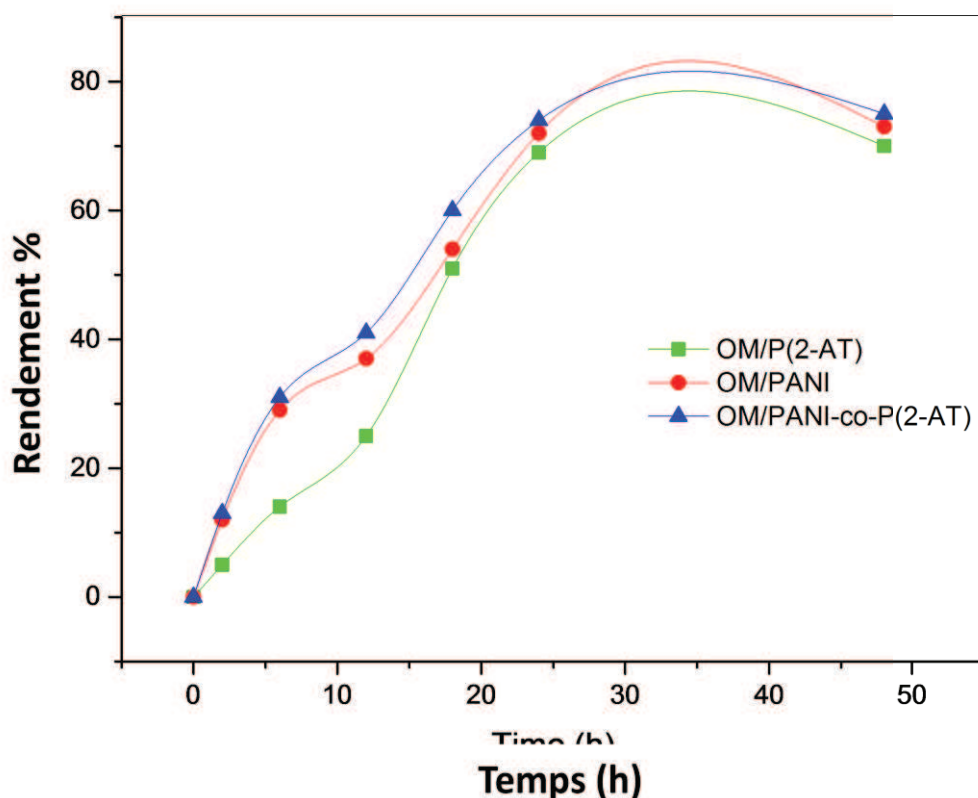
**Tableau IV.1.** . Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du temps sur le rendement des nanocomposites.

<i>produits</i>	<i>OM</i>	<i>Aniline et/ou 2-aminothiazole</i>	<i>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></i>	<i>Température ° C</i>
<i>quantité</i>	m=0.25g	15 mmol	10 mmol	50 °C

Comme le montre la figure IV.5, les courbes de rendement en fonction du temps de polymérisation ont montré qu'une augmentation du temps de la réaction entraînait une hausse du rendement du polymère.

Les conversions totales de PANI, P(2-AT) et PANI-co-P(2-AT) (71, 69 et 74 %) ont été réalisées respectivement après 24 heures. La conversion des polymères est incomplète en dessous de cette durée et au-delà, les rendements des polymères ont atteint des phases stationnaires et sont restés constants, ce qui est de toute évidence causé par une élévation de la viscosité moyenne en raison de la formation de chaînes polymères étendues.

De ce fait, la durée optimale de polymérisation a été choisie comme étant de 24 heures.



**Figure IV.5.** Effet du temps sur le rendement des nanocomposites.

A 50 °C,  $2\text{-AT}_0 = \text{An}_0 = 15 \text{ mmol}$ ,  $\text{APS}_0 = 10 \text{ mmol}$ .

### **III.2. Influence de la quantité de l'initiateur sur le rendement des nanocomposites**

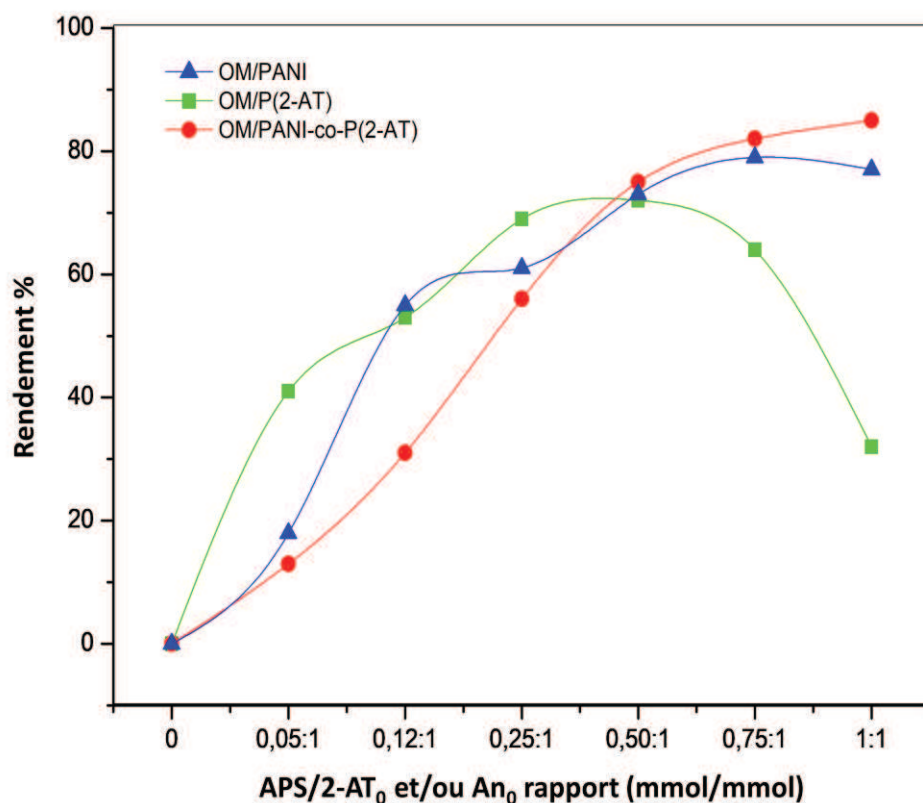
La figure IV.6 montre l'effet du rapport molaire APS/2-aminothiazole et/ou aniline sur le rendement des polymérisations. L'effet de la concentration en APS a été étudié à une quantité fixe de monomères (15 mmol) et à une température constante de 50 °C pendant 24 h. Une large gamme molaire d'APS a été évaluée.

Dans le cas du PANI et du PANI-co-P(2-AT), les rendements des polymères ont augmenté avec l'augmentation de la quantité d'APS, la conversion a atteint près de 80 % et 76 % respectivement après 24 h et s'est stabilisée à un rapport molaire de 1:1 (APS = 15 mmol). En revanche, une réduction significative de la conversion des polymères a été enregistrée pour le P(2-AT), de l'ordre de 50 %. Ceci est

probablement due à une décroissance de la chaîne du polymère, qui se divise en chaînes moléculaires plus réduites qui se dissolvent dans le solvant et se perdent lors de la filtration.

**Tableau IV.2.** Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de l'initiateur sur le rendement des nanocomposites.

<i>produits</i>	<i>OM</i>	<i>Aniline et/ou 2-aminothiazole</i>	<i>Temps</i>	<i>Température ° C</i>
<i>quantité</i>	m=0.25	15 mmol	24h	50 °C



**Figure IV.6.** Effet de l'initiateur sur le rendement des polymères.

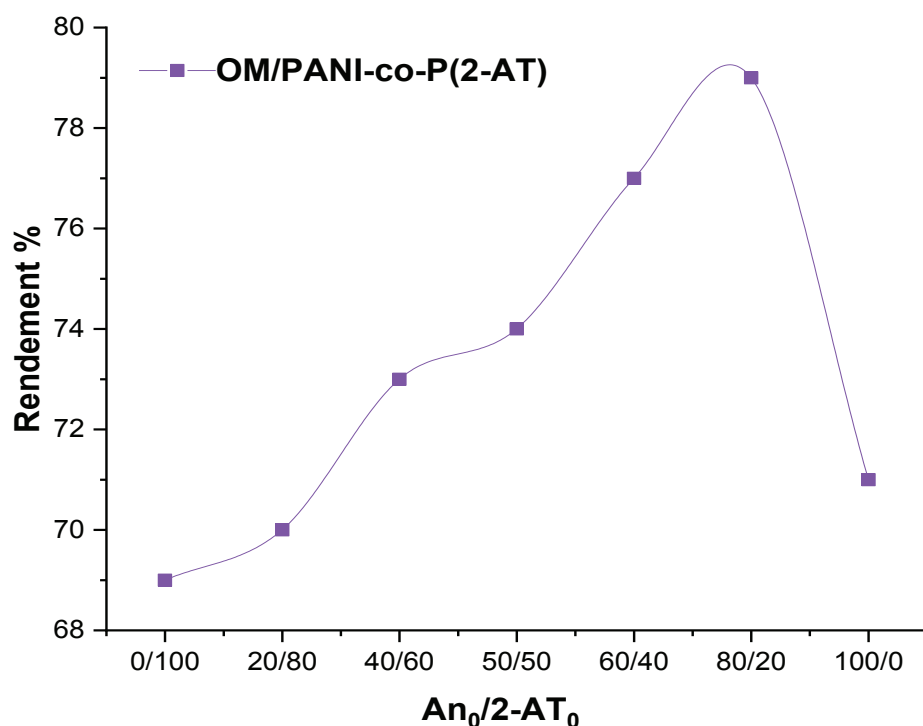
À 50 °C, 2-AT<sub>0</sub> = An<sub>0</sub> = 15 mmol pendant 24 heures.

### III.3. Influence de la variation du rapport molaire des monomères sur le rendement des nanocomposites

La figure IV.7 expose l'effet du rapport molaire  $An_0/2-At$  sur le rendement de la copolymérisation. L'effet du rapport molaire des monomères a été étudié à une concentration fixe d'APS et à une température constante de 50 °C pendant 24 h.

**Tableau IV.3.** Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du rapport molaire  $An_0/2-AT_0$  sur le rendement des nanocomposites.

produits	OM	$(NH_4)_2S_2O_8$	Temps	Température ° C
quantité	m=0.25	10 mmol	24h	50 °C



**Figure IV.7.** Effet du rapport molaire  $An_0/2-AT_0$  sur le rendement du nanocomposite OM/PANI-co-P(2-AT). À 50 °C,  $APS_0 = 10$  mmol.

Le rendement du copolymère a atteint son maximum de 78 % pour un rapport molaire An/2-At de 80/20. Lorsque celui-ci était inférieur à 80/20, l'augmentation du rendement n'a pas été remarquable. Cela peut être dû au fait qu'une concentration plus élevée d'aniline peut favoriser la réaction de polymérisation. Par ailleurs, lorsque le rapport molaire An/2-At était de 80/20, davantage de monomère d'aniline étaient probablement homopolymérisés pour former le PANI complétant ainsi la réaction de copolymérisation.

#### IV. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES

##### IV.1. Pourcentage atomique des éléments de surface

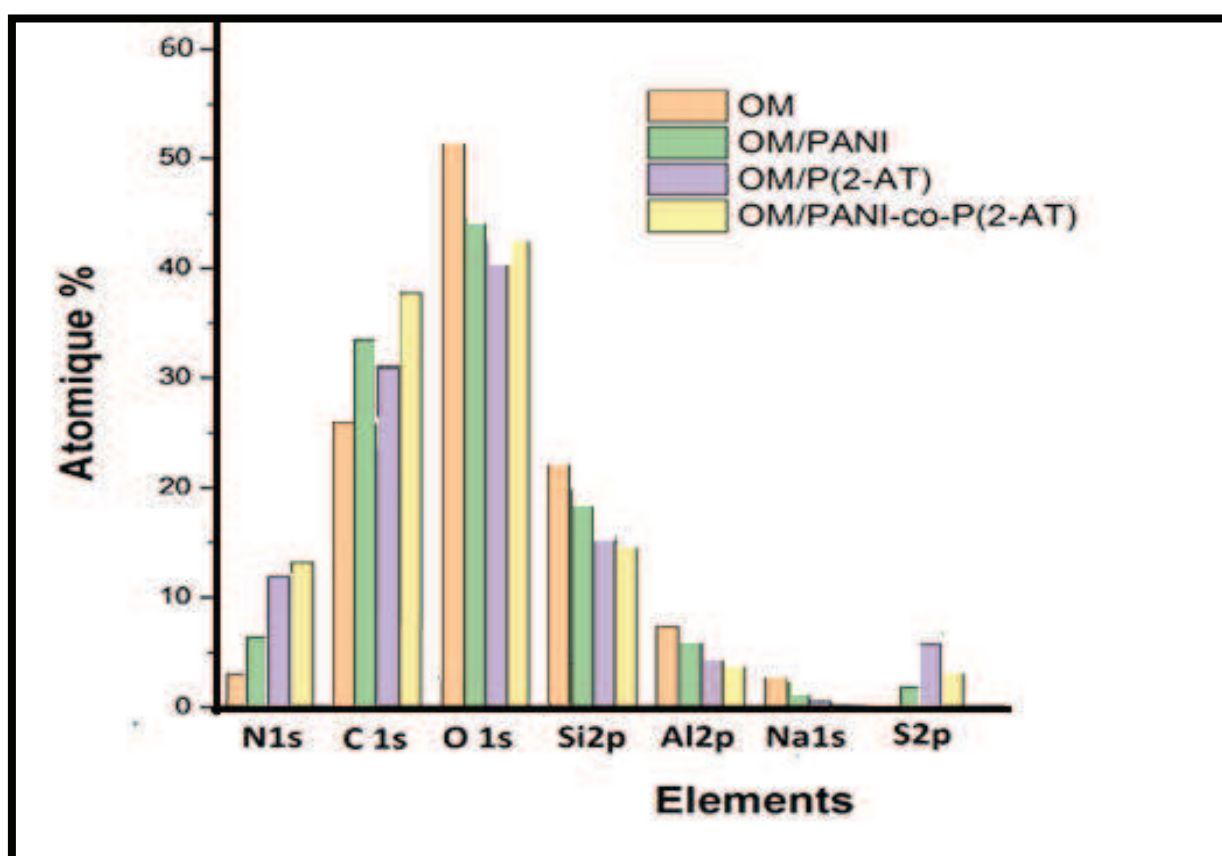
La figure IV.8 montre le pourcentage atomique des éléments de surface de OM et des nanocomposites OM/PANI, OM/P(2-AT) et OM/PANI-co-P(2-AT) déterminé par l'XPS. Les principaux composants de la surface atomique sont Al2p, Si2p, C1s, N1s, O1s Na1s, F1s, B1s, Ca et S2p

Le tableau IV.4 rapporte la composition élémentaire de surface de l'argile organophile échangée OM et des nanocomposites synthétisés OM/P(2-AT), OM/PANI et OM/PANI-co-P(2-AT).

**Tableau IV.4.** Composition (% en poids) des échantillons OM, OM/P(2-AT), OM/PANI et OM/PANI-co-P(2-AT) déterminée par XPS.

<i>matériaux</i>	<i>N1s</i>	<i>C1s</i>	<i>O1s</i>	<i>Si2p</i>	<i>Al2p</i>	<i>Na1s</i>	<i>F1s</i>	<i>B1s</i>	<i>Ca</i>	<i>S2p</i>
<b>OM</b>	2.50	26.5	51.0	22.3	8.28	2.79	-	-	0.4	-
<b>OM/PANI</b>	7.33	34.2	42.8	19.2	7.62	0.50	0.43	0.53	0.4	1.31
<b>OM/P(2-AT)</b>	13.7	31.5	40.5	15.1	5.9	0.13	0.3	-	-	7.35
<b>OM/PANI-co-P(2-AT)</b>	14.0	37.4	41.0	14.8	5.7	0.06	-	-	-	4.81

On constate l'émergence de deux éléments majeurs dans les nanocomposites, le N1s et le S2p, quasiment inexistant dans l'argile organomodifiée. Plus important encore, l'intensité relative des C1s augmente avec la teneur en carbone en surface, ce changement flagrant est dû à l'attachement du polymère à l'argile. En outre, la quantité de sodium dans les nanocomposites a rigoureusement régressé par rapport au rapport Si/Al presque constant.

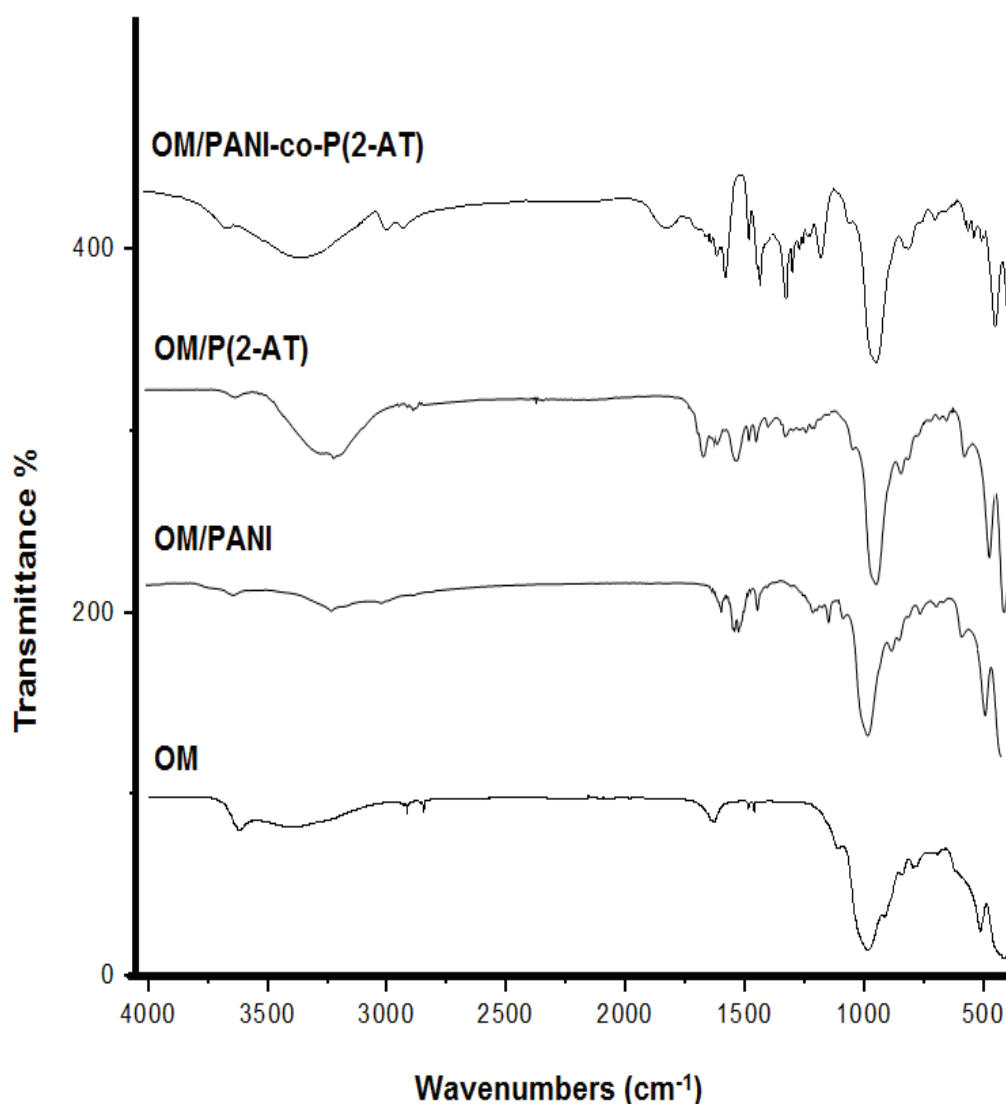


**Figure IV.8.** Pourcentage atomique des éléments de surface de OM et des nanocomposites OM/PANI, OM/P(2-AT) et OM/PANI-co-P(2-AT).

#### **IV.2. Analyse par FTIR**

La figure IV.9 montre les spectres FTIR des nanocomposites OM, OM/P(2-AT), OM/PANI et OM/PANI-co-P(2-AT). Les bandes infrarouges caractéristiques de l'argile modifiée OM et des nanocomposite polymères/OM sont répertoriées dans le tableau IV.5.





**Figure IV.9.** Spectres d'adsorption FTIR de OM et des nanocomposites OM/PANI, OM/P(2-AT) et OM/PANI-co-P(2-AT).

Les spectres FTIR des nanocomposites présentent des bandes identiques à celles de la montmorillonite organophile. La présence de kaolinite est justifiée par les bandes d'élongation à  $3625\text{ cm}^{-1}$  appartenant aux groupes OH de la couche octaédrique. On notera que l'intensité de ces pics n'est pas affectée par l'intercalation des polymères.

On observe un chevauchement de certaines bandes caractéristiques de OM, du P(2-AT) et du PANI, telles que les pics de vibrations C-C dissimulés par la bande de valence (Si-O) du réseau d'argile situé à  $1005\text{ cm}^{-1}$ .

Les pics d'absorption observés dans le PANI et le PANI-co-P(2-AT) aux alentours de  $1509$  et  $1580\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des anneaux quinoïdes et benzénoïdes respectivement [26].

La bande située à  $1741\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation du C=N est déplacée à  $1546\text{ cm}^{-1}$  dans le PANI-co-P(2-AT). Une bande supplémentaire à  $802\text{ cm}^{-1}$  dans les deux spectres du PANI et du PANI-co-P(2-AT) émane principalement des vibrations de déformation C=C du noyau de benzène.

Les vibrations d'élongation asymétriques et symétriques du C-H se manifestent par les petits pics avec deux maxima visibles à  $2950$  et  $2895\text{ cm}^{-1}$ . Les larges pics observés à  $3228$  et  $3255\text{ cm}^{-1}$  proviennent de la vibration du N-H de l'amine primaire du P(2-AT) et du PANI respectivement [32]. Ces deux derniers sont fusionnés dans le copolymère PANI-co-P(2-AT), et apparaissent plus étendus et légèrement décalés à  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

De plus, le spectre du PANI-co-P(2-AT) a affiché des pics supplémentaires à  $1350$  et  $1213\text{ cm}^{-1}$  similaires à ceux du P(2-AT), correspondant aux liaisons C-N et C-S dans le cycle thiazole.

Tous ces pics spectraux observés confirment la structure du copolymère, quoique, l'intensité de la plupart des pics demeure faible en raison de la restriction de la croissance et des chaînes des polymères synthétisés en présence de OM, étant donné que l'homo/copolymérisation in-situ des monomères se produit entre les couches d'argile.

**Tableau IV.5.** Fonctions caractéristiques des nanocomposites OM, OM/P(2-AT), OM/PANI et OM/PANI-co-P(2-AT).

<i>Fonctions caractéristiques</i>	<i>OM (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>OM/P(2-AT) (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>OM/PANI (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>OM/PANI-co-P(2-AT) (cm<sup>-1</sup>)</i>
<i><math>\nu(N-H)</math></i>	–	3255	3228	3490
<i><math>\nu(C-N)</math></i>	1471	1280	1200	1284
<i><math>\nu(-C=C-)</math></i>	–	1530	1527-1490	1510
<i><math>\nu(-C=N-)</math></i>	–	1710	1590	1750
<i><math>\nu(-C-S-)</math></i>	–	1209	–	1202
<i><math>\nu(-C-C-)</math></i>	2847	1180	1104	1159
<i><math>\nu(-C-H)</math></i>	2877-2905	2952	2910	2980
<i><math>\nu(-Si-O-Mg-)</math></i>	1005	1005	1005	1005
<i><math>\nu(-O-H)</math></i>	3625	3625	3625	3625

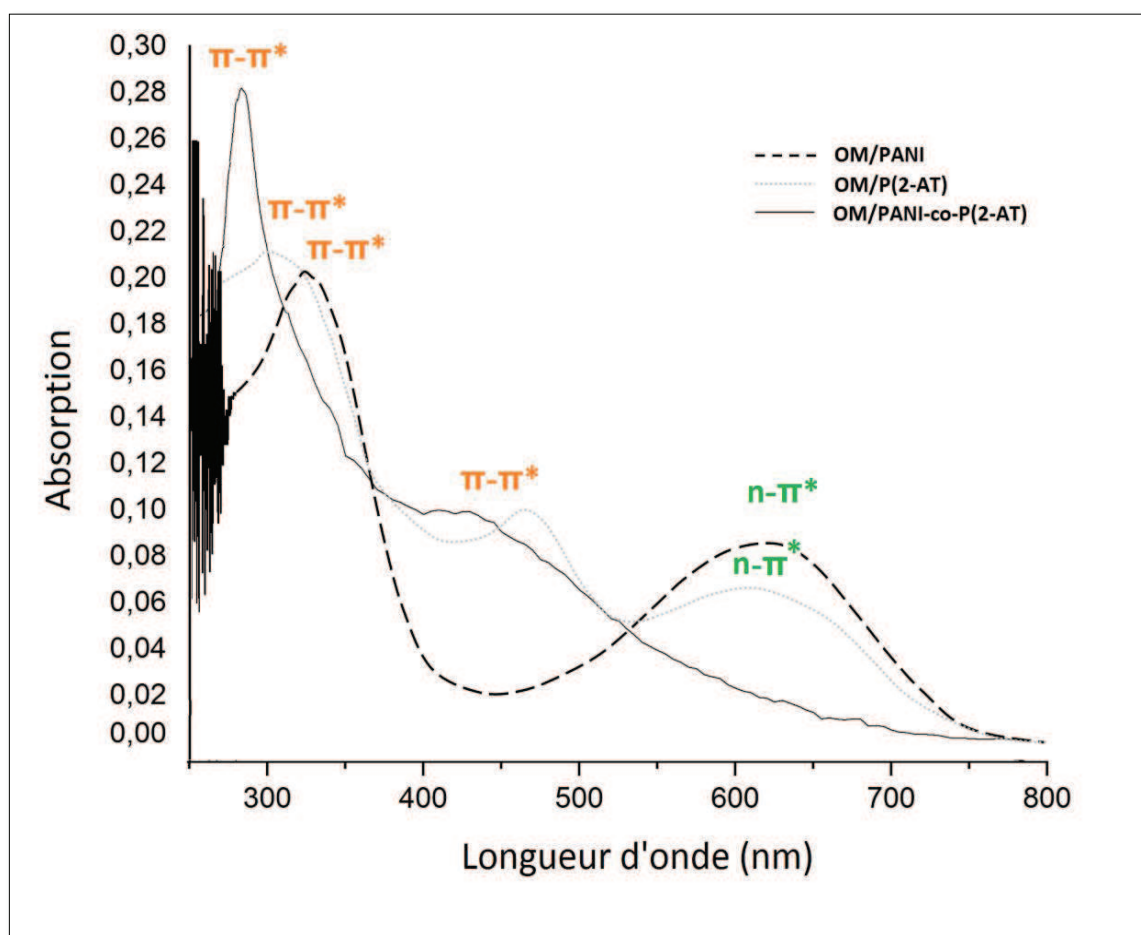
### IV.3. Analyse par UV-Vis

Dans le but d'étudier les propriétés optiques des nanocomposites, une spectroscopie UV-Vis a été réalisée sur les produits. La figure IV.10 montre les spectres UV-Vis des nanocomposites OM/PANI, OM/P(2-AT) et OM/PANI-co-P(2-AT).

Le spectre UV-Vis de l'OM/PANI contient deux bandes d'absorption ; (i) à 332 nm appartenant à la transition  $\pi-\pi^*$  de l'état emeraldine base du PANI ; (ii) à 641 nm attribuée à la transition par excitation moléculaire des cycles benzénoïdes convertis en quinoïdes [33].

Le spectre du nanocomposite OM/P(2-AT) montre clairement deux pics majeurs : (i) le pic étroit à environ 269 nm provient du cycle thiazole ; (ii) un faible pic à ~439 nm assigné à la conjugaison dans la chaîne du polymère. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs de la littérature [34,35].

Dans le cas de OM/PANI-co-P(2-AT), le spectre présente un pic d'absorption important entre 280 et 350 nm qui ressemble à une superposition des maxima d'absorption des homopolymères correspondants. Le pic à 475 nm est légèrement décalé vers une longueur d'onde plus élevée, suivie d'un pic étendu vers  $\sim 650$  nm, en raison de la longueur de conjugaison accrue dans l'environnement confiné des couches des nano-argile après la copolymérisation.



**Figure IV.10.** Spectres UV-Vis des nanocomposites OM/PANI, OM/P(2-AT) et OM/PANI-co-P(2-AT).

#### IV.4. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est utilisée pour déterminer le degré d'intercalation et/ou d'exfoliation de la matrice polymère/copolymère entre les couches de la montmorillonite.

Les diagrammes XRD des nanocomposites polymères/argile organophile comparés à la OM sont exposés dans la figure IV.11 et résumés dans le tableau IV.6.

**Tableau IV.6.** Pics maximum et espace interfoliaire de OM et des nanocomposites OM/PANI, OM/P(2-AT) et OM/PANI-co-P(2-AT).

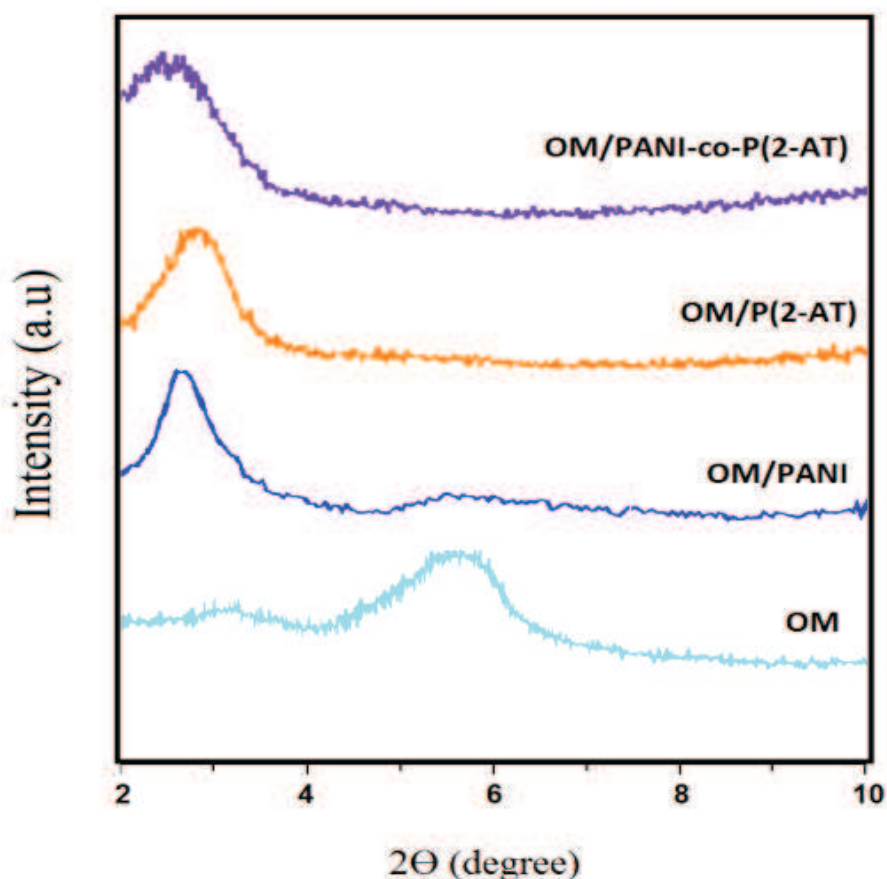
<i>Matériaux</i>	<i>Pic max, 2<math>\theta</math>max (degree)</i>	<i>Espace interfoliaire, (001) (Å)</i>	<i><math>\Delta d</math> (Å)</i>
<b>OM</b>	5.45	19.14	-
<b>OM/P(2-AT)</b>	2.82	32.12	12.98
<b>OM/PANI</b>	2.79	32.84	1.72
<b>OM/PANI-co-P(2-AT)</b>	2.41	33.9	1.06

Dans le cas du matériau nanocomposite OM/P(2-AT), on perçoit un déplacement de la réflexion de  $2\theta=5,45^\circ$  à  $2,82^\circ$  correspondant à un espace intercouche  $d_{001} = 32,12 \text{ \AA}$  et à une expansion de  $\Delta d = 12,98 \text{ \AA}$ .

Le pic de diffraction du nanocomposite OM/PANI diminue à un angle inférieur de  $2\theta=2,79^\circ$ . Ce déplacement se traduit par un élargissement de l'espace intercouche à  $d_{001} = 32,84 \text{ \AA}$ .

Après intercalation du PANI-co-P(2-AT), on note un accroissement significatif de la phase bicouche, étant donné que le volume du copolymère est supérieur à celui des homopolymères.

L'étude comparative entre l'OM et des nanocomposites montre une nette augmentation de la distance entre les couches ( $\Delta d$ ) due à la croissance des chaînes de polymères entre les feuillets d'argile.



**Figure IV.11.** Diagrammes de diffraction des rayons X de OM et des nanocomposites OM/PANI, OM/P(2-AT) et OM/PANI-co-P(2-AT).

#### **IV.5. Analyse thermogravimétrique**

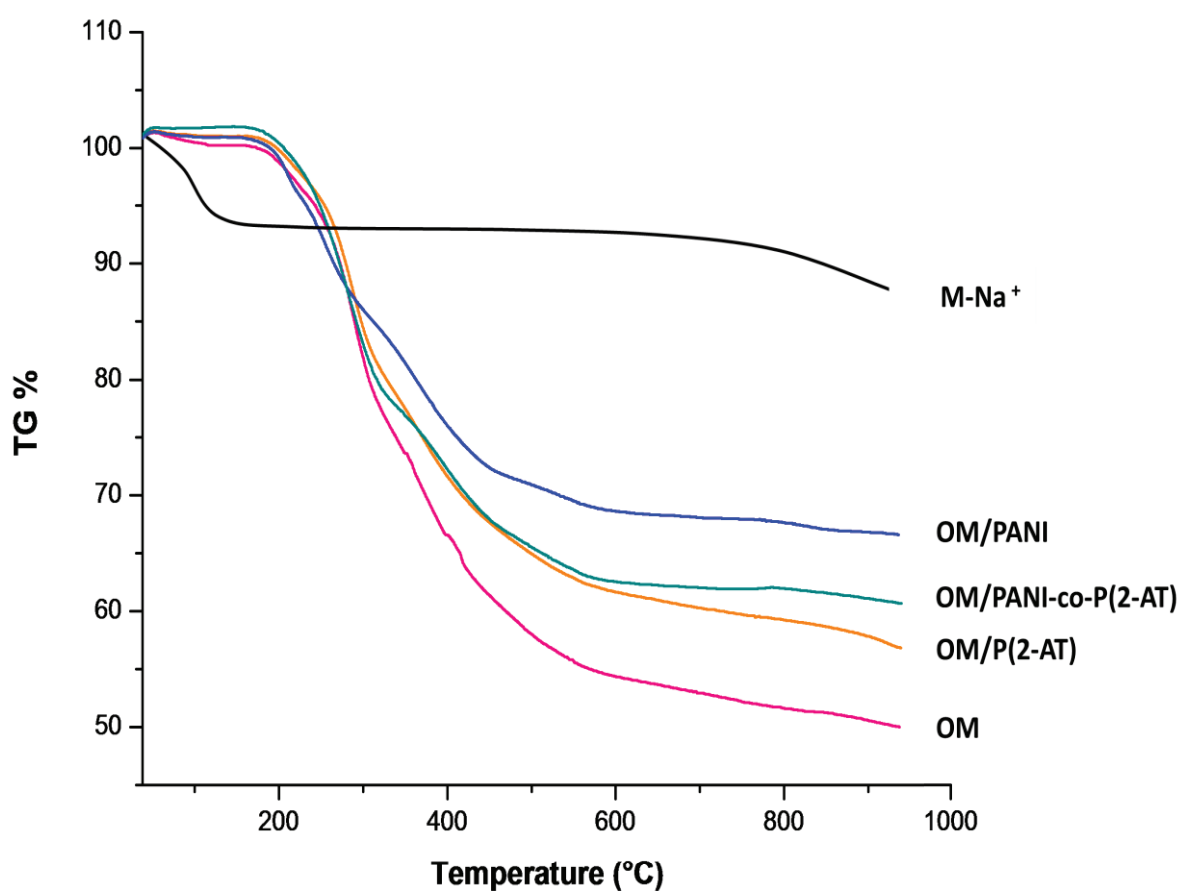
L'analyse thermogravimétrique (TG) est utilisée pour étudier la stabilité thermique de l'argile minérale organique et de ses nanocomposites.

Les courbes TG de la figure IV.12 ont fourni des informations structurales sur l'argile modifiée. Un comportement marqué de perte de poids a été observé.

La perte de masse majeure de  $M-Na^+$  est d'environ 15 % et s'est produite à 180 °C. Cette perte de masse est associée à la perte de molécules d'eau adsorbées entourant les cations de compensation entre les feuilles d'argile. Le taux de perte de masse observé pour le  $M-Na^+$  est plus faible, reflétant le comportement hydrophobe

de l'argile organo-modifiée, prouve que l'eau de la couche intermédiaire a intégralement été remplacée par le CTAB inséré.

La principale perte de poids pour la montmorillonite organophile enregistrée à 312 °C est évidemment due à la disparition des molécules de HCl accompagnée d'une décomposition totale du tensioactif cationique contenu dans la couche d'argile qui se dégrade au-delà de 503 °C [36].



**Figure IV.12.** Courbes TG de la Montmorillonite sodique et de ses homologues modifiés.

Le processus de décomposition des nanocomposites est presque identique à celui de l'OM et se déroule en plusieurs étapes. L'OM/PANI présente un large pic de

décomposition à proximité de 568 °C, tandis que l'OM/PANI-co-(2-AT) et l'OM/P(2-AT) ne présentent qu'un seul pic entre 500 °C et 680 °C. Ceci est probablement dû à l'élimination des fragments de faible poids moléculaire accompagnée d'une dégradation complète de la matrice polymère au-delà de 700 °C. Il est bien évident que l'allongement de la chaîne des polymères entraîne une élévation de l'intervalle de décomposition.

Les résultats obtenus confirment que les cations inorganiques ont été remplacés par le tensioactif cationique et les chaînes de polymère/copolymère. En conclusion, les propriétés de barrière des particules de la montmorillonite au transport de masse tout au long du processus de décomposition améliorent considérablement la stabilité thermique des nanocomposites.

#### **IV.6. Mesure de la conductivité électrique**

Le tableau IV.7 montre les conductivités électriques du PANI, du P(2-AT) et du PANI-co- P(2-AT) mesurées par effet Hall sur un substrat en verre.

Après avoir extrait les polymères de l'argile en utilisant le DMF comme solvant, les solutions ont été coulées sur le substrat, puis le solvant a été évaporé pour créer une fine couche de polymères.

La conductivité spécifique des polymères a été mesurée avec un courant continu de 5 à 25 V dans cette gamme ; les échantillons ont montré des comportements ohmiques, et ont été trouvés à environ  $2,766 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  pour le PANI,  $1,966 \times 10^{-7} \text{ S. cm}^{-1}$  pour le P(2-AT) qui a augmenté jusqu'à environ  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  lors du dopage du polymère avec  $\text{I}_2$  [37], et  $9,951 \times 10^{-7} \text{ S/cm}^{-1}$  pour le PANI-co-P(2-AT) qui est plus élevé que celui des homopolymères, probablement en raison de la longueur de conjugaison accrue après la copolymérisation.



**Tableau IV.7.** Conductivité électrique du PANI, du P(2-AT) et du PANI-co- P(2-AT).

<i>Sample</i>	<i>Original (S.cm<sup>-1</sup>)</i>
<b>PANI</b>	2.766 x 10 <sup>-7</sup>
<b>P(2-AT)</b>	1.966 x 10 <sup>-7</sup>
<b>PANI-co- P(2-AT)</b>	9. 951x 10 <sup>-7</sup>

**IV.7. Etude de la solubilité****Tableau IV.8.** Teste de solubilité des nanocomposites OM/P(2-AT), OM/PANI et OM/PANI-co-P(2-AT) à différentes fractions molaires.

<i>Les solvants</i>	<i>OM/P(2-AT)</i>	<i>OM/PANI</i>	<i>OM/PANI-co-P(2-AT)</i>				
			<i>50-50</i>	<i>80-20</i>	<i>20-80</i>	<i>60-40</i>	<i>40-60</i>
<b>DMF</b>	S	IS	PS	IS	S	PS	S
<b>Diox</b>	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS
<b>DCM</b>	PS	IS	PS	IS	PS	PS	PS
<b>Met-OH</b>	PS	PS	PS	PS	PS	PS	PS
<b>EG</b>	S	PS	S	S	S	S	S
<b>Et-OH</b>	PS	PS	PS	PS	PS	PS	PS
<b>DMSO</b>	S	IS	S	PS	S	S	S
<b>Et2O</b>	PS	IS	PS	IS	PS	PS	PS
<b>H2O</b>	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS
<b>THF</b>	PS	PS	PS	PS	PS	PS	PS
<b>MeCl</b>	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS
<b>Ac</b>	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS
<b>NMP</b>	PS	S	S	S	S	S	S
<b>CF</b>	PS	IS	IS	IS	PS	IS	IS

La solubilité des nanocomposites résultants a été évaluée dans divers solvants. Les nanocomposites à base d'aniline sont totalement soluble dans le NMP et présentent une solubilité partielle dans l'Et-OH, le Met-OH, l'EG et le THF. Tandis que, les nanocomposites à matrice OM/P(2-AT) PANI-co-P(2-AT) présentent une bonne solubilité par rapport à celle du OM/PANI. En plus du NMP et de l'EG ils sont soluble dans le DMF, le DMSO et peu soluble dans le THF et les alcools.

## V. CONCLUSION

Ce chapitre propose une méthode de fabrication de nanocomposites argile/polymère à base d'argile organophile. Les cations de sodium présents dans la montmorillonite ont été échangés avec les bromures de cétrimonium (CTAB).

L'intercalation de l'agent de surface cationique dans l'espace interfoliaire entre les couches de la montmorillonite a été vérifiée par FTIR, DRX et XPS.

Les monomères et co-monomères ont été polymérisés par polymérisation in-situ oxydative chimique en solution aqueuse avec une quantité stœchiométrique de persulfate d'ammonium et largement incorporés dans l'argile organo modifiée.

Le rendement du polymère augmente avec le temps de polymérisation et la quantité d'oxydant jusqu'à une certaine valeur. Les nanocomposites intercalés ont été étudiés par FTIR, UV-Vis, DRX, ATG et XPS.

La FTIR démontre qu'il y a de puissantes interactions entre les chaînes de polymères/copolymères et la montmorillonite organophile.

La spectroscopie UV-Vis et la diffraction des rayons X ont montré quelques décalages de pics indiquant que les nanocomposites ont des structures parfaitement intercalées.

La stabilité thermique des nanocomposites synthétisés a augmenté grâce aux propriétés barrière des argiles.

Une bonne réponse électrique a été observée des polymères/copolymères extraits des composites, ce qui indique que la polymérisation en argile organophile produit des polymères électroactifs.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachemaoui, *Journal of Applied Polymer Science*, 113, p. 535-540, (2009).
- [2] A. Hachemaoui, M. Belbachir, A. Yahiaoui, *Journal of Applied Polymer Science*, 115, p. 3445-3452, (2011).
- [3] S. Ghosh, A. Sannigrahi, S. Maity, T. Jana, *Journal of Physical Chemistry*, 115, p. 11474-11483, (2011).
- [4] Z. Salmi, K. Benzarti, M. M. Chehimi, *Langmuir*, 29, p. 13323-13328, (2013).
- [5] M. M. Boufatit, H. Ait-Amar, W.R. Whinnie, *Desalination.*, 223, p. 366-374, (2008).
- [6] M. Biswas, S. S. Ray, *Advanced Polymer Science*, 155, p. 167-221, (2001).
- [7] M. A. Abd El-Ghaffar, A. M. Youssef, A. A. Abd El-Hakim, *Arabian Journal of Chemistry* , 8, p. 771-779, (2015).
- [8] L. M. P. Campos, L. C. Boaro, T. M. R. Santos, V. J. Santos, R. Grecco-Romano, M. J. Santos, D. F. J. Parra, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* , 4, p 131–771, (2018).
- [9] F. Carrasco, L. A. Perez-Maqueda, O. O. Santana, M. L. Maspoch, *Polymer Degradation and Stability*, 9, p. 101-52, (2014).
- [10] L. B. Fitaroni, , J. A. de LimaCruz, W. R. Waldman, *Polymer Degradation and Stability*, 8, p. 102–111, (2015).
- [11] Y. Xu, H. Peng, X. Wang, S. Su, *Thermochimica Acta*, 516, p. 8-13, (2011).
- [12] S. J. Park, D. I. Seo, J. R. J. Lee, *ColloidInterface Science*, 251, p. 160-165, (2002).
- [13] R. Kandulna, R.B. Choudhary, *Optik (Stuttg)*, 144, p. 40–48, (2017).

- [14] K. Devarayan, D. Lei, H.Y. Kim, B.S. Kim, *Chemical Engineering Journal*, 273, p. 603–609, (2015).
- [15] C. Sandaruwan, H. M. P. C. K. Herath, T. S. E. F. Karunarathne, S. P. Ratnayake, G. A. J. Amaratunga, D.P. Dissanayake, *Chemistry Central Journal*, 12, p. 1–13, (2018).
- [16] C. Zhu, X. Cheng, X. Dong, Y. Xu, *Frontiers in Chemistry*, 6, p. 6–11, (2018).
- [17] S. S. Barkade, J. B. Naik, S. H. Sonawane, *Colloids and Surfaces A*, 378, p. 94–98, (2011).
- [18] L. Kulhánková, J. Tokarský, V. Matějka, P. Peikertová, S. Vallová, K. Mamulová Kutlákova, V. Stýskala, P. Čapková, *Thin Solid Films*, 562, p. 319–325, (2014).
- [19] M.S. Rather, M. Kowsar, R. K. Wanchoo, M. L. Singla, *Synthetic Metals*, 179, p. 60-66, (2013).
- [20] J. Ouyang, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 34, p. 1211–1220, (2018).
- [21] A. Kenane, A. C. Galca, E. Matei, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, A. M. Benkouider, C. Bartha, M. C. Istrate, M. Galatanu, O. Rasoga, A. Stanculescu, *Applied Clay Science*, 184, p. 105395, (2020).
- [22] M. Mravcakova, K. Boukerma, M. Omastova, M. M. Chehimi, *Materials Science and Engineering: A*, 26, p. 306-313, (2006).
- [23] V. H. Hoang, R. Holze, *Chemistry of Materials*, 18, p. 1976-1980, (2006).
- [24] A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachemaoui, *International Journal of Molecular Sciences*, 4, p. 548-561, (2003).
- [25] A. Greiner, H. Wendorff Joachim, *Angewandte Chemie International Edition*, 46, p. 5670-5703, (2007).
- [26] G. M. Nascimento, V. R. L. Constantino, R. Landers, M. L. A. Temperini, S. A. Chen, H. T. Lee, *Macromolecules*, 37, p. 9373-9385, (2004).

- [27] G. Lagaly, *Solid State Ionics*, 22, p. 43-51, (1986).
- [28] J. L. Bonczek, W. Harris, P. Nkedi-Kizza, *clays and clay minerals*, 50, p. 7-11, (2002).
- [29] D. Chen, J. Chen, X. Luan, H. Ji, Z. Xia, *Chemical Engineering Journal*, 171, p. 1150-1158, (2011).
- [30] H. Mao, B. Li, X. Li, L. Yue, Z. Liu, W. Ma, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, p. 583-591, (2010).
- [31] A. Tahani, M. Karroua, H. Van Damme, P. Levitz, F. J. Bergaya, *Journal of Colloid and Interface Science*, 216, p. 242-249, (1999).
- [32] X. Wang, P. F. Lv, H. Zou, Y. Li, X. Y. Li, Y. Z. Liao, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, p. 4911-4918, (2016).
- [33] M. Y. Hua, G. W. Hwang, Y. H. Chuang, S. A. Chen, R. Y. Tsai, *Macromolecules*, 33, p. 6235-6238, (2000).
- [34] T. Imamoglu, A. M. Onal, *European Polymer Journal*, 40, p. 1875-1880, (2007).
- [35] R. Solmaz, G. Kardas, *Progress in Organic Coatings*, 64, p. 81-88, (2009).
- [36] Y. Hattab, N. Benharrats, *Arabian Journal of Chemistry*, 8, p. 285-292, (2015).
- [37] H. Ciftci, H. N. Testereci, Z. Oktem, *Polymer Bulletin*, 70, p. 1895-1909, (2013).

# **CHAPITRE V :**

## **SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UN NANOCOMPOSITE CONDUCTEUR A BASE D'ARGILE CO-INTERCALEE**

---

- I. Introduction.....p127**
  - II. Caractérisation de l'argile co-intercalée.....P129**
  - III. Caractérisation des nanocomposites.....P136**
  - IV. Conclusion.....P142**
-

## I. INTRODUCTION

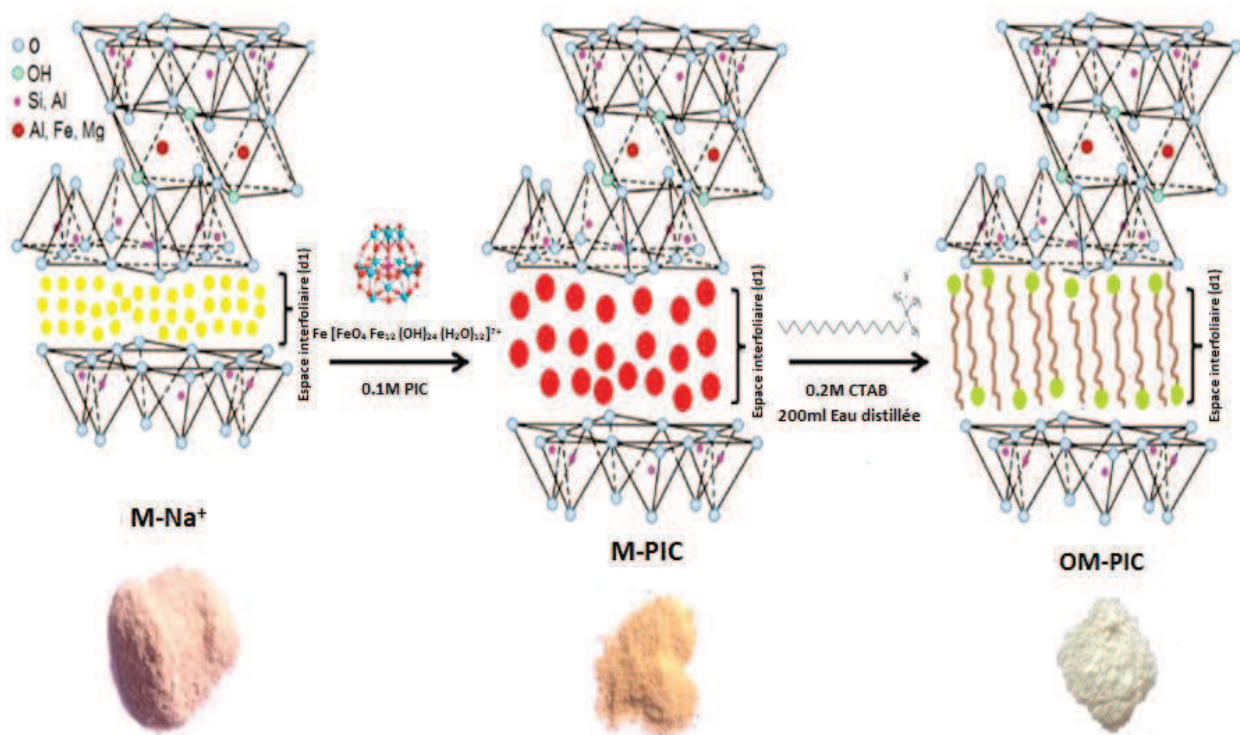
Comme on l'a déjà mentionné dans les chapitres précédents, les polymères conducteurs ont attiré beaucoup d'attention pour leurs applications potentielles dans divers domaines [1-6]. Certaines de ces applications dépendent essentiellement des propriétés magnétiques et diélectriques des matériaux. Il est connu qu'un matériau conducteur peut protéger efficacement les ondes électromagnétiques générées à partir d'une source électrique. La combinaison idéale serait d'avoir un système magnétique et électrique [7]. Dans ce contexte, la préparation d'un composite poly(2-aminothiazole)-argile est importante car il s'agit d'un nouveau système d'accueil consistant en des couches de nano-argile intercalées dispersés dans des nanomagnétiques (PIC) encapsulés par des poly(2-aminothiazole) PAT. Ainsi, le système qui en résulte devrait de fournir des matériaux ayant des propriétés électromagnétiques dotées avec une excellente résistance mécanique, une stabilité thermique et une bonne transformabilité, et aussi, le couple redox présent dans le  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  peut agir comme un excellent capteur chimique.

Récemment, les argiles intercalaires d'oxyde de fer nanostructurées sont potentiellement intéressantes pour des applications dans différents domaines tels que la catalyse, les propriétés magnétiques et la biotechnologie [15]. La substitution d'ions de charge inférieure à ceux de charge supérieure dans la couche octaédrique des montmorillonite (par exemple,  $Mg^{2+}$  remplaçant  $Al^{3+}$ ) produit une charge négative en surface pour l'argile [8]. La variabilité de la dimension de l'axe c permet l'intercalation d'une grande variété de cations inorganiques et organiques dans la couche intermédiaire par le processus d'échange cationique, et des propriétés physiques souhaitables peuvent être intégrées à ce matériau [9]. Dans la région de la couche intermédiaire, il existe du  $Na^+$  et du  $Ca^{2+}$ , qui peuvent être remplacés par des polyoxocations Al [10,11], Zr [12] et Cr [13,14], et qui ont été étudiées pour leur utilité en tant que catalyseurs sélectifs.



Les argiles magnétites sont préparées par intercalation du cation polyoxo-ferrique entre les galeries d'argile par processus d'échange cationique. Ces cations ont des structures discrètes de des tailles et des formes définies appartenant à la structure bien connue Type Keggin. Bradley et Kydd [16], ont signalé l'intercalation d'un cation polyoxo de fer  $[\text{FeO}_4 \text{Fe}_{12} (\text{OH})_{24} (\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  dans la smectite des argiles. Elles sont d'une grande importance pour leurs applications catalytiques, comme capteurs grâce à l'oxydoréduction  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  facilement accessible et pour les propriétés magnétiques résultant du grand nombre d'électrons non appariés dans le  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  à haute vitesse de rotation, combinés avec la possibilité de former des matériaux moléculaires magnétiques de type "spin-crossover" [17].

Dans ce chapitre, nous avons développé la synthèse du nanocomposite basé sur le poly (2-aminothiazole) chargé par une montmorillonite organophile co-intercalée par un polyhydroxy cation de Fer (OM-PIC) (Figure IV.1).



**Figure V.1.** Schéma de la Préparation de l'argile organophile co-intercalée (OM-PIC).

Ce chapitre comprend deux parties :

- **Dans la première**, nous exposons la caractérisation de la Montmorillonite modifiée par les bromures de cétyltriméthylammonium (CTBA) co-intercalée par le polyhydroxy cation de Fer (PIC).
- **Dans la deuxième partie**, Les analyses élémentaires et spectroscopiques des nanocomposites synthétisés ont été discutées ainsi que la solubilité des produits qui a été testée dans des solvants organiques courants ainsi que dans des solutions acides et basiques.

## II. CARACTERISATION DE L'ARGILE CO-INTERCALEE

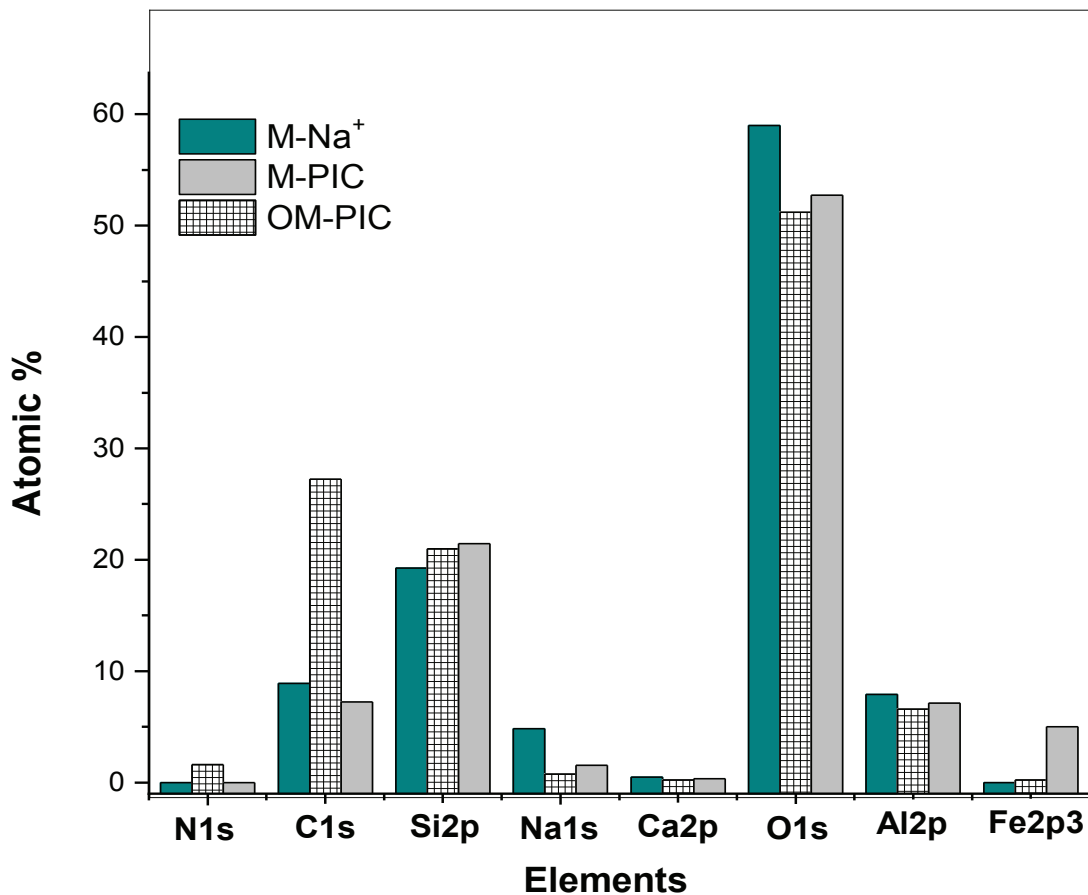
### II.1. Pourcentage atomique des éléments de surface

Pour démontrer l'intercalation du tensioactif cationique entre les feuillets d'argile, la Maghnite modifiée OM-PIC a été étudiée par XPS, FTIR et DRX.

Les composants atomiques de surface prédominants sont Al 2p, Si 2p, C 1s, N 1s, O 1s et Na 1s et sont affichées sur le tableau V.1.

**Tableau V.1.** Composition (% en poids) des échantillons M-Na<sup>+</sup>, M-PIC et OM-PIC déterminée par XPS.

<i>matériaux</i>	<i>N1s</i>	<i>C 1s</i>	<i>O 1s</i>	<i>Si2p</i>	<i>Al2p</i>	<i>Na1s</i>	<i>Fe2p3</i>	<i>Ca2p</i>
<i>M-Na<sup>+</sup></i>	-	9.01	59.8	19.0	8.28	4.91	-	0.4
<i>M-PIC</i>	-	8.14	51.8	21.2	7.22	1.50	4.50	0.07
<i>OM-PIC</i>	2.07	27.2	50.5	20.1	7.09	0.55	0.35	0.07



**Figure V.2.** Pourcentage atomique des éléments de surface de M-Na<sup>+</sup>, M-PIC et OM-PIC déterminé par XPS.

La figure V.2 présente la composition atomique de surface de l'argile échangée ; M-Na<sup>+</sup>, M-PIC et OM-PIC mesurés par XPS. On remarque que les éléments O1s, Si2p et Al2p restent constants. En général, ces éléments proviennent des aluminosilicates et correspondent à la composition chimique des feuillets d'argile.

Dans le cas du M-PIC, la réaction d'échange de cations avec le PIC induit des changements significatifs :

- (i). La teneur en Na qui diminue avec l'intercalation du PIC.
- (ii). La teneur en Fe qui augmente confirmant la présence de fer dans la M-PIC. Cela peut s'expliquer par la substitution du Na<sup>+</sup> par le polyhydroxy cation de Fer.

La composition élémentaire de l'OM-PIC montre l'émergence de deux pics intermédiaires : le N1s qui est le seul élément marqueur du CTAB, et le C1s provenant de l'incorporation du tensioactif cationique dans les galeries d'argile. De plus, le sodium disparaît presque de l'organo-argile, ce qui confirme le phénomène d'échange cationique du sel d'ammonium [18].

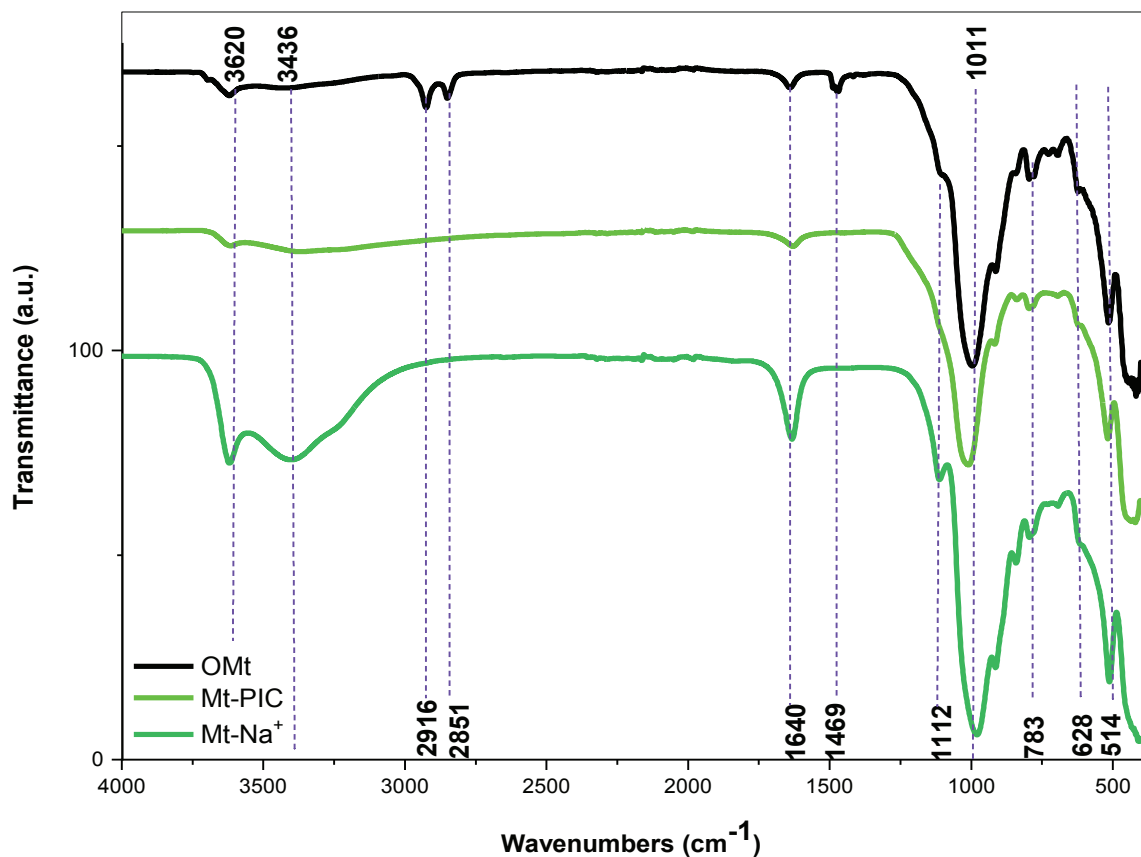
## II.2. Analyse par FTIR

Pour vérifier l'intercalation du PIC et la conversion de la montmorillonite en organophile, cette dernière a été interrogée par FTIR. La figure V.3 montre les distinctions et les similarités dans la structure de l'OM-PIC et du M-Na<sup>+</sup> utilisée pour obtenir l'OM-PIC ; avant et après le traitement avec le PIC et le CTAB. Les bandes infrarouges caractéristiques des argiles modifiées et du nanocomposite OM-PIC/PAT sont énumérées dans le tableau V.2.

**Tableau V.2.** Fonctions caractéristiques du M-Na<sup>+</sup>, M-PIC et OM-PIC.

<i>Fonctions caractéristiques</i>	<i>M-Na<sup>+</sup></i> <i>(cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>M-PIC</i> <i>(cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>OM-PIC</i> <i>(cm<sup>-1</sup>)</i>
<i>v(N-H)</i>	–	–	–
<i>v(C-N)</i>	–	–	1464
<i>v(-C=C-)</i>	–	–	–
<i>v(-C=N-)</i>	–	–	–
<i>v(-C-S-)</i>	–	–	–
<i>v(-C-C-)</i>	–	–	–
<i>v(-C-H)</i>	–	–	2916-2851
<i>v(Si-O)</i>	1011	1011	1011
<i>v(-O-H)</i>	3620-1640	3620-1640	3620-1640
<i>Al-OH</i>	915	915	915
<i>v(Al(Mg)-O)</i>	783	783	783
<i>v(-O-Mg)</i>	3436	3436	3436

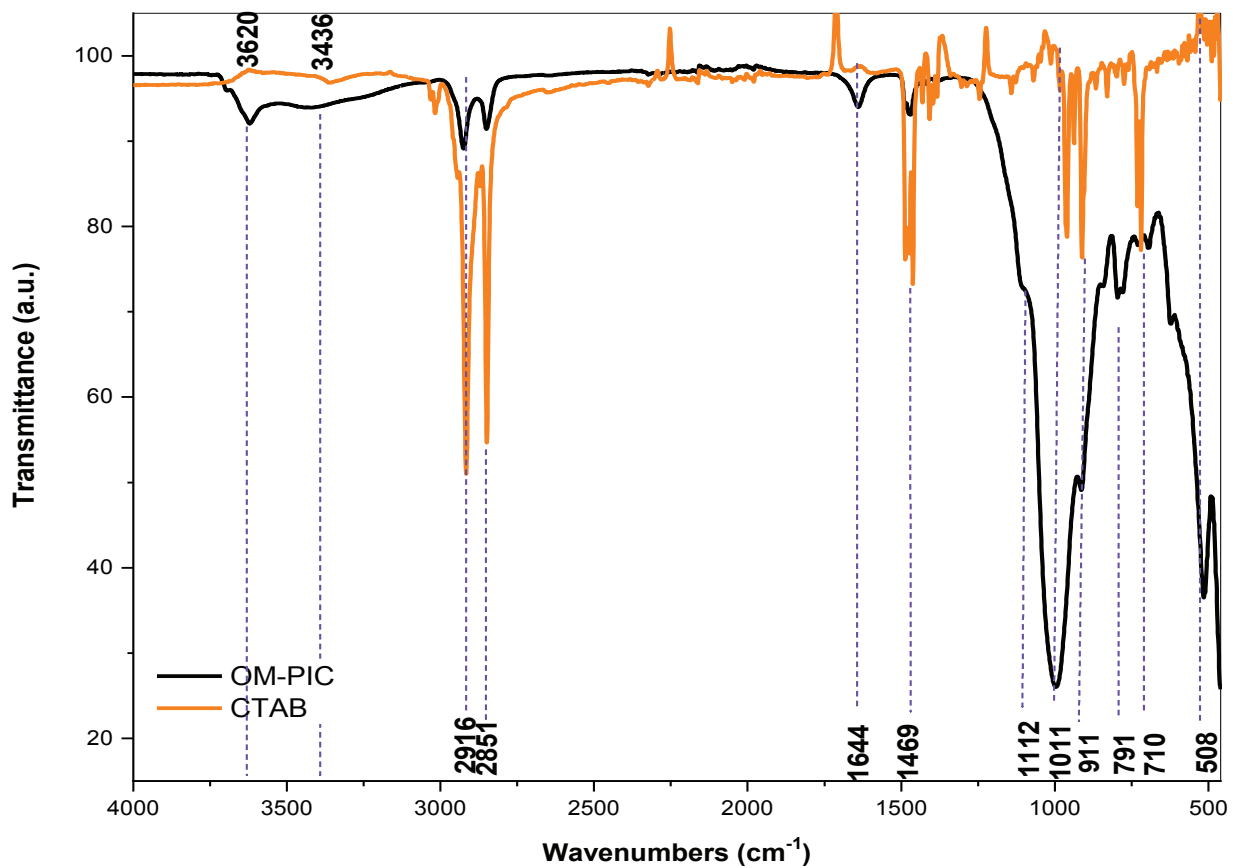
Les spectres FTIR de l'OM-PIC présentent des bandes similaires à celles du M-Na<sup>+</sup> et du M-PIC. Les bandes caractéristiques de l'hydroxyle (OH) de la structure de l'argile brute ont été enregistrées à 3620 cm<sup>-1</sup> et la bande à 3436 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux molécules Mg-O des molécules d'eau adsorbées dans les galeries de la montmorillonite. Ces vibrations apparaissent avec des intensités plus courtes dans l'OM-PIC, du fait que la teneur en eau est réduite après l'échange des cations hydratés avec les molécules de tensioactif [19, 20].



**Figure V.3.** Spectres d'adsorption FTIR de la montmorillonite sodique M-Na<sup>+</sup>, M-PIC et OM-PIC.

Les bandes caractéristiques de l'argile brute restent presque invariables aux nombres d'ondes les plus bas, ce qui confirme que les principaux éléments osseux de l'argile ne se sont pas modifiés au cours du processus d'organophilisation, elles apparaissent à :

- $1121\text{ cm}^{-1}$  associées aux vibrations d'étirement Si-O hors plan de la couche tétraédrique,
- À  $1011\text{ cm}^{-1}$  provenant des vibrations d'étirement Si-O dans le plan de la couche tétraédrique,
- À  $915$  et  $783\text{ cm}^{-1}$  assignées aux deux bandes les plus faibles de la vibration de flexion Al-Al-OH et Al-Mg-OH, respectivement [21],
- Les bandes de déformation angulaire à  $514$  et  $457\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées aux liaisons de type Si-O-M (M =Mg, Al ou Fe) [22,23].



**Figure V.4.** Spectres d'adsorption FTIR du CTAB et de la Montmorillonite co-intercalée OM-PIC.

Plusieurs bandes ont été obtenues après la modification organophile de l'argile (Figure V.4). Nous signalons deux pics supplémentaires dans la plage de  $2851$ - $2916\text{ cm}^{-1}$  pour OM-PIC, émanant des vibrations de flexion C-H des groupes méthylène

dans le cation CTAB [24,25]. Une autre bande de vibration est apparue à  $1464\text{ cm}^{-1}$ , résultant des vibrations d'élongation de la liaison ammonium C-N<sup>+</sup>.

L'intensité de ces bandes varie en fonction de la concentration de l'agent tensioactif ainsi que de la longueur de ses chaînes alkyles.

Ces résultats confirment que le tensioactif a bien pénétré dans les couches intermédiaire de silicate M-Na<sup>+</sup>.

### II.3. Analyse par diffraction des rayons X

La XRD a été utilisée pour étudier l'intercalation de la PAT dans la couche intermédiaire de montmorillonite, comme le montre la Figure V.5. Le tableau V.3 comprend l'espacement entre les couches de la montmorillonite calculé à partir de la position du pic du diagramme des rayons X.

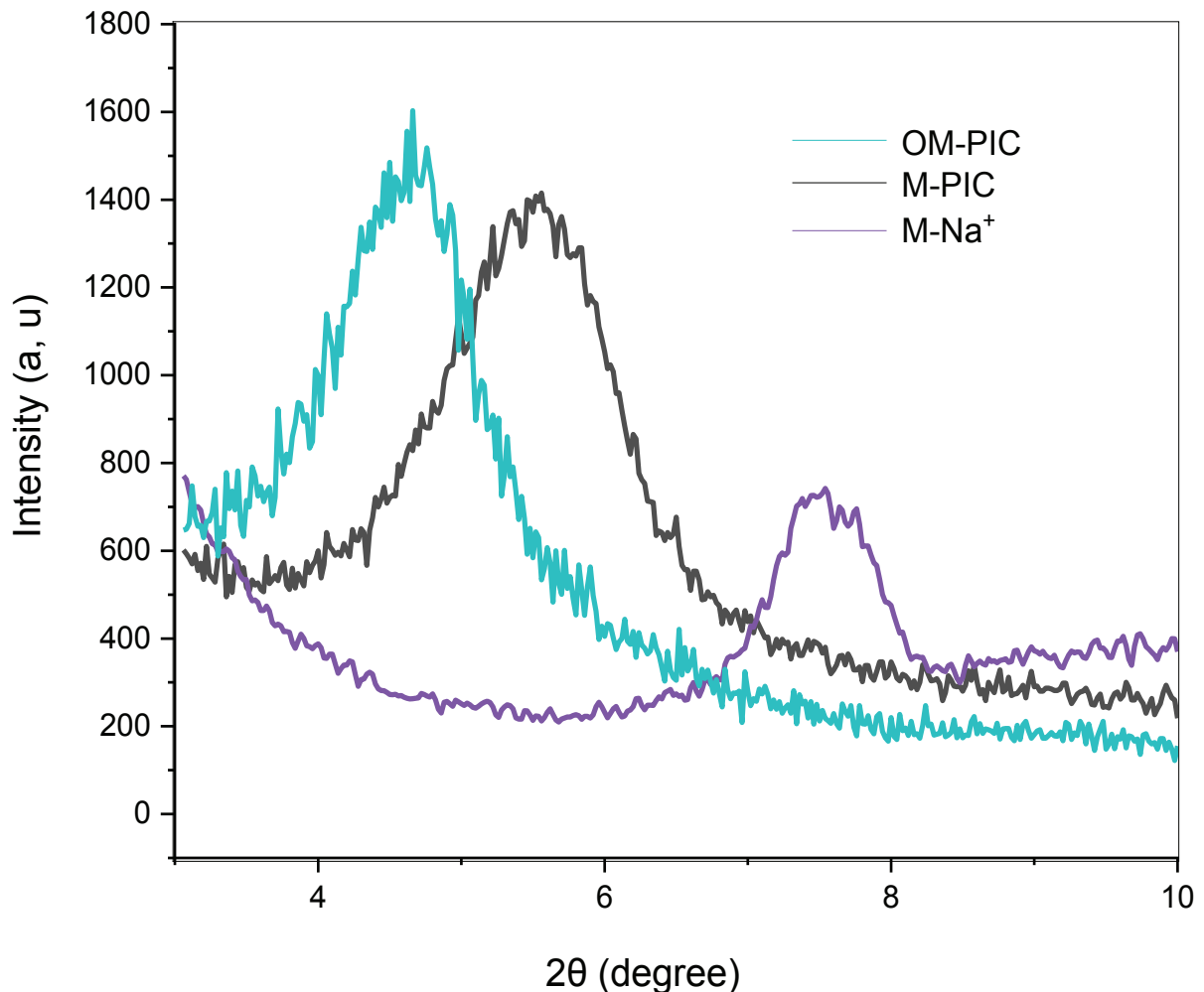
**Tableau V.3.** Pics maximum et espace interfoliaire de M-Na<sup>+</sup>, M-PIC et OM-PIC.

<i>Matériaux</i>	<i>Pic max, 2<math>\theta</math>max (degree)</i>	<i>Espace interfoliaire, (001) (Å)</i>	<i><math>\Delta d</math> (Å)</i>
<i>M-Na<sup>+</sup></i>	7.22	12.19	-
<i>M-PIC</i>	5.57	15.93	3.74
<i>OM-PIC</i>	4.69	19.40	3.47

L'intercalation du PIC dans l'espace interfoliaire de M-Na<sup>+</sup> est mise en évidence par un déplacement net du pic de diffraction d'un angle  $2\theta = 7,22^\circ$  à un angle  $2\theta = 5,57^\circ$  provoquant une légère augmentation de la distance  $d_{001}$  entre les plans réticulaires de 12,19 Å à 15,93 Å après traitement par PIC. Cette augmentation de la distance entre les couches  $\Delta d = 3,74$  est égale à la dimension du PIC hydraté. Reena et al [7], ont observé un changement similaire du pic de diffraction lorsqu'ils ont inséré différentes quantités de PIC dans des couches de montmorillonite.

L'augmentation de l'espacement entre les couches de l'argile minérale est due au phénomène de l'échange cationique.

L'étude comparative entre l'OM-PIC et la M-PIC montre une diminution de la réflexion basale de  $2\theta = 5,57^\circ$  à  $4,69^\circ$  et une expansion de la distance entre les couches de  $\Delta d = 3,47 \text{ \AA}$ . Cette élévation de l'espacement basal est due au simple fait que le volume de l'agent de surface CTAB est plus important que celui du PIC. Cela indique que le tensioactif CTAB a été introduit avec succès au sein des galeries de la montmorillonite.



**Figure V.5.** Diagrammes de diffraction des rayons X de M-Na<sup>+</sup>, M-PIC et OM-PIC.



L'intercalation se produit grâce à un simple échange cationique soutenu par les forces de van der Waals entre les chaînes d'hydrocarbures ainsi que par la répulsion électrostatique entre les têtes hydrophiles du tensioactif [26,27].

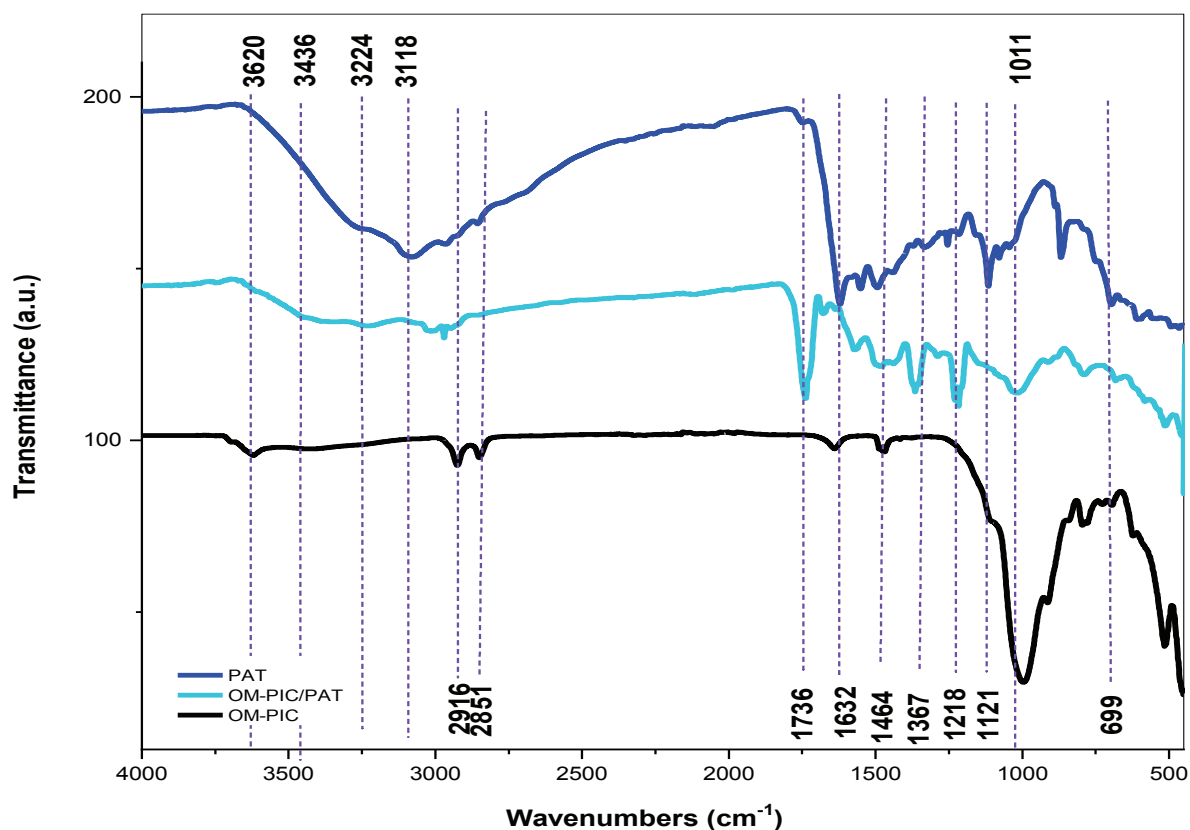
### III. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES

#### III.1. Analyse par FTIR

La Figure V.6 montre les spectres FTIR du M-PIC et de l'OM-PIC et du nanocomposite OM-PIC/PAT. Les bandes infrarouges caractéristiques sont répertoriées dans le tableau V.4.

**Tableau V.4.** Fonctions caractéristiques de l'OM-PIC et du nanocomposite OM-PIC/PAT.

<i>Fonctions caractéristiques</i>	<i>OM-PIC (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>OM-PIC/PAT (cm<sup>-1</sup>)</i>
<i>v(N-H)</i>	–	3224
<i>v(C-N)</i>	1464	1464-1367
<i>v(-C=C-)</i>	–	1530
<i>v(-C=N-)</i>	–	1736
<i>v(-C-S-)</i>	–	1218
<i>v(-C-C-)</i>	–	1155
<i>v(-C-H)</i>	2916-2851	2916-2851
<i>v(Si-O)</i>	1011	1011
<i>v(-O-H)</i>	3620-3435	3620
<i>Al-OH</i>	915	915
<i>v(Al(Mg)-O)</i>	783	783
<i>v(Si-O-Mg)</i>	514	514



**Figure V.6.** Spectres FTIR de l'OM-PIC, du PAT et nanocomposite OM-PIC/PAT.

Les spectres FTIR de l'argile modifiée et du nanocomposites OM-PIC/PAT présentent des bandes similaires à celles de l'OM-PIC. La présence de kaolinite est justifiée par les bandes d'étirement planaires à  $3620\text{ cm}^{-1}$  appartenant aux groupes OH de la couche octaédrique. On observe que l'intensité de ces pics n'est pas affectée par l'intercalation du polymère.

Dans le spectre OM-PIC/PAT, la bande de valence du N-H apparaît à  $3224\text{ cm}^{-1}$  comme une seule bande large.

Les vibrations d'étirement C=N sont observées à  $1736\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres PAT et OM-PIC/PAT.

Les bandes à environ  $1530\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration d'étirement C=C.

Les bandes d'absorption à  $1367\text{ cm}^{-1}$  et  $1218\text{ cm}^{-1}$  proviennent principalement des liaisons de vibrations C-N et C-S dans l'anneau thiazole, respectivement.

Ces pics spectraux observés confirment la structure du polymère, quoique la plupart des pics d'intensité apparaissent faibles en raison de la croissance limitée et des modes de vibration restreints des polymères synthétisés en présence de l'argile modifiée OM-PIC.

### III.2. Analyse par diffraction des rayons X

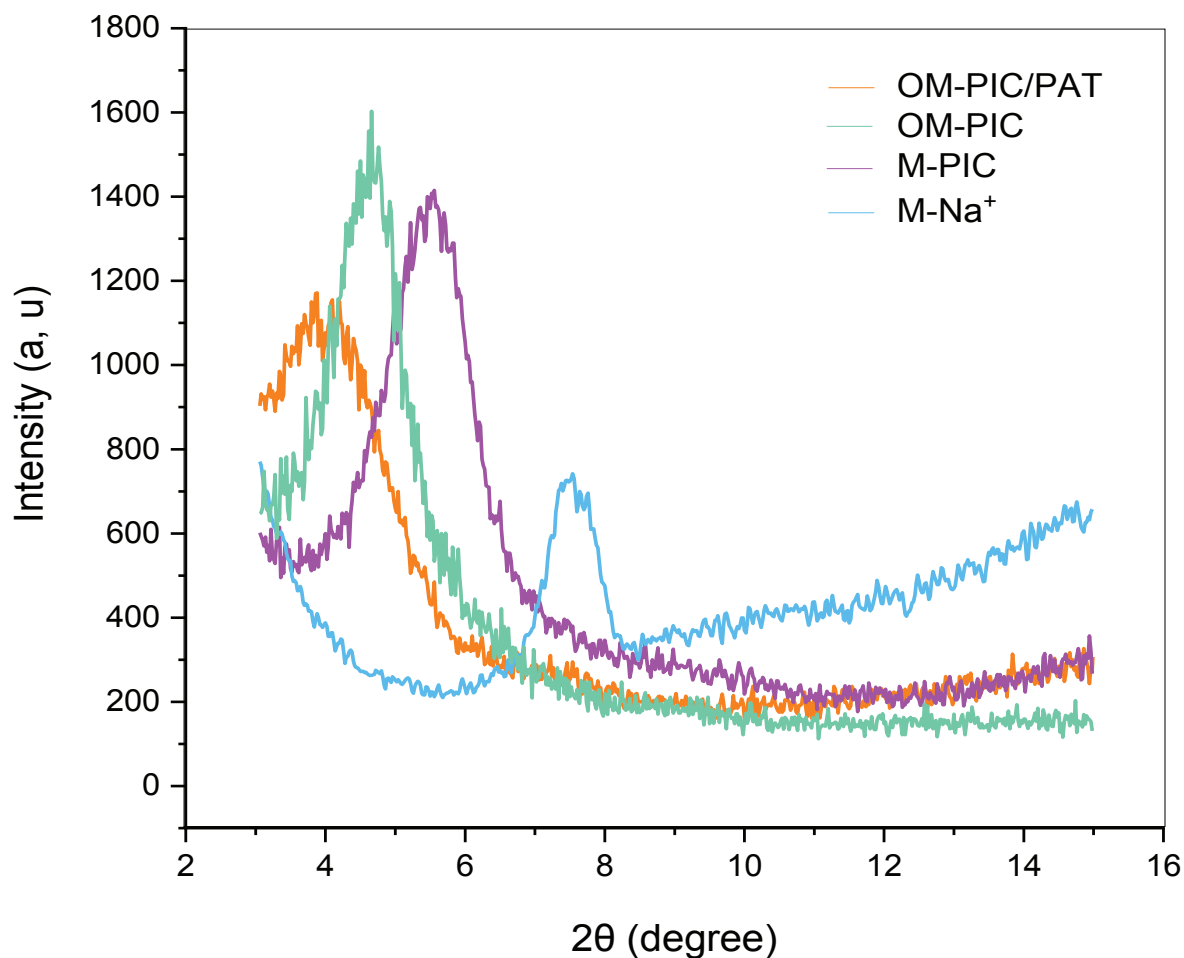
La diffraction des rayons X est utilisée pour déterminer le degré d'intercalation et/ou d'exfoliation de la matrice polymère entre les couches de l'argile. Les diagrammes XRD du nanocomposites polymères/argile organophile comparés à l'OM-PIC sont exposés dans la Figure V.7 et résumés dans le tableau V.5.

**Tableau V.5.** Pics maximum et espace interfoliaire de M-Na<sup>+</sup>, M-PIC et OM-PIC et du nanocomposite OM-PIC/PAT.

<i>Matériaux</i>	<i>Pic max, 2<math>\theta</math>max (degree)</i>	<i>Espace interfoliaire, (001) (Å)</i>	<i><math>\Delta d</math> (Å)</i>
<b>M-Na<sup>+</sup></b>	7.22	12.19	-
<b>M-PIC</b>	5.57	15.93	3.74
<b>OM-PIC</b>	4.69	19.40	3.47
<b>OM-PIC/PAT</b>	3.93	24.07	4.67

Dans le cas du matériau nanocomposite OM-PIC/PAT, le pic de diffraction a atteint sa valeur la plus basse à  $2\theta = 3,93^\circ$  ce qui correspond à un espace intercouche  $d_{001} = 24,07\text{ \AA}$ . Ceci se traduit par un élargissement de  $\Delta d = 4.67\text{ \AA}$  de l'espace interfoliaire.

Cette évolution significative de la longueur des plaquettes est observée puisque la polymérisation oxydative se produit au sein des galeries de la montmorillonite organophile, ce qui confirme un état d'intercalation des couches de nano-argile.

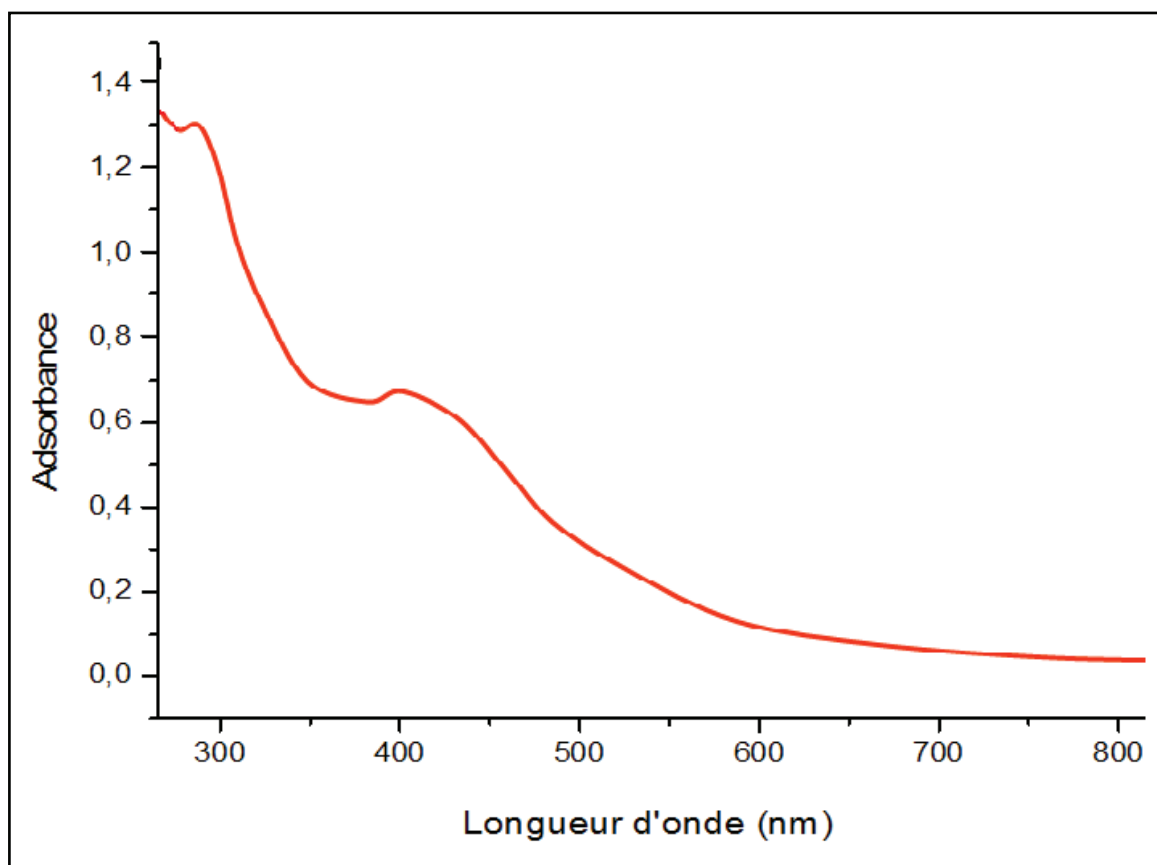


**Figure V.7.** Diagrammes de diffraction des rayons X de M-Na<sup>+</sup> de M-PIC de l'OM-PIC et du nanocomposite OM-PIC/PAT.

### III.3. Analyse par UV-Vis

Dans le but d'étudier les propriétés optiques du nanocomposite, une spectroscopie UV-Vis a été réalisée sur le produit.

La figure IV.8 ci-dessous donne l'allure du spectre d'absorption UV-Vis du nanocomposite OM-PIC/PAT. On remarque un maximum d'absorption à  $\lambda=270$  nm, ceci s'approche à la longueur d'onde du PAT à  $\lambda=267$  nm, qui caractérise la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du cycle thiazole. Le pic à  $\lambda=445$  nm est attribuée à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du polymère conjugué et confirme que la polymérisation a eu lieu.



**Figure V.8.** Spectre UV-vis du nanocomposite OM-PIC/PAT.

#### **III.4. Etude de la solubilité**

La solubilité du nanocomposite résultant a été évaluée dans divers solvants. Le nanocomposite est totalement soluble dans le diméthylsulfoxyde, le N,N-diméthylformamide et l'éthylène glycol, et présente une solubilité partielle dans l'éthanol, le méthanol, et le tétrahydrofurane.

**Tableau V.6.** Tests de solubilité du nanocomposite OM-PIC/PAT

<i>Les solvants</i>	<i>OM-PIC/PAT</i>
<i>DMF</i>	S
<i>Diox</i>	IS
<i>DCM</i>	IS
<i>Met-OH</i>	PS
<i>EG</i>	S
<i>Et-OH</i>	PS
<i>DMSO</i>	S
<i>Et2O</i>	IS
<i>H2O</i>	IS
<i>THF</i>	PS
<i>MeCl</i>	IS
<i>Ac</i>	IS
<i>NMP</i>	IS
<i>CF</i>	IS

#### IV. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons proposé une méthode de fabrication d'un nanocomposite argile/polymère à base d'argile organophile bi-intercalée par un polyhydroxy cation de Fer (PIC).

Le nanocomposite a été synthétisé par polymérisation chimique oxydative in-situ du 2-aminothiazole en utilisant les persulfates d'ammonium comme oxydant.

L'insertion du PIC ainsi que le CTAB dans l'espace des couches intermédiaires de la montmorillonite a été étudiée par XPS.

Les spectres FTIR et UV-Vis confirment la structure du polymère, et le diagramme de diffraction des rayons X confirme l'introduction efficace du polymère entre les couches organophile de la montmorillonite.

Le nanocomposite OM-PIC/PAT présente une bonne solubilité dans le diméthylsulfoxyde, le N,N-diméthylformamide et l'éthylène glycol.

**REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] X. Li, M. Wan, Y. Wei, J. Shen, Z. Chen, *Journal of Physical Chemistry*, 110, p. 14623-14626, (2006).
- [2] P. Xu, X. Han, C. Wang, D. Zhou, Z. Lv, A. Wen, X. Wang, B.J. Zhang, *Journal of Physical Chemistry*, 112, p. 10443-10448, (2008).
- [3] H. Ding, X. M. Liu, M. Wan, S. Y. Fu, *Journal of Physical Chemistry* 112, p. 9289-9294, (2008).
- [4] J. D. Sudha, S. Sivakala, R. Prasanth, V. L. Reena, *Composites Science and Technology*, 69, p. 358-364, (2009).
- [5] L. Li, Z. Y. Qin, X. Liang, Q. Q. Fan, Y. Q. Lu, W. H. Wu, M. F. Zhu, *Composites Science and Technology*, 113, p. 5502-5507, (2009).
- [6] T. Vossmeier, B. Guse, I. Besnard, R. E. Bauer, K. Mullen, A. Yasuda, *Advanced Materials*, 14, p. 238-242, (2002).
- [7] L. V. Reena, C. Pavithran, V. Verma, J. D. Sudha, *Composites Science and Technology*, 14, p. 2578-85 (2009).
- [8] R. A. Vaia, R. Krishnamurthy, *Polymer Nanocomposite: Synthesis and Characterization and Modeling*; American Chemical Society: Washington, p. 1, (2001).
- [9] J. H. Purnell, I. V. Mitchell, *Pillared Layered Structures*, Applied Science: London, p. 107, (1990).
- [10] S. Yamanaka, G. W. Brindley, *Clays and Clay Minerals*, 26, 21-24, (1978).
- [11] D. Plee, L. Gatinéau, J. Fripiat, *Clays and Clay Minerals*, 35, p. 81-88, (1987).
- [12] J. J. Fripiat, *Clays and Clay Minerals*, 34, p. 501-506, (1986).



- [13] D. E. Vaughan, W. R. Burch, *Catalysis Today*, Science Publishers: Amsterdam, the Netherlands, 2, p. 187, (1988).
- [14] M. P. Atkins, I. V. Mitchell, *Pillared Layered Structures*, Applied Science: London, (1990).
- [15] I. P. Penchev, J. Y. Hristov, *Powder Technol*, 61, p. 103, (1990).
- [16] S. M. Bradley, R. A.J. Kydd, *Dalton Transactions*, p. 2407, (1993).
- [17] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, V. Niel, S. Reiman, J. A. Real, P. Gutlich, *Chemistry: A European Journal*, 10, p. 1291, (2004).
- [18] M. Mravcakova, K. Boukerma, M. Omastova, and M. M. Chehimi, *Materials Science and Engineering*, 26, p. 306-313, (2006).
- [19] A.C. Mocanu, M. Miculescu, T. Machedon-Pisu, A. Maidaniuc, R. C. Ciocoiu, M. Ioniță, I. Pasuk, G. E. Stan, F. Miculescu, *Applied Surface Science*, 489, p. 226–238, (2019).
- [20] X. Cai, S. Tan, M. Liao, T. Wu, R. Liu, B. Yu, *Journal of Central South University of Technology*, 17, P. 485–91, (2010).
- [21] J. L. Alves, P. D. T. V. E. Rosa, A. R. Morales, *Applied Clay Science*, 150, p. 23–33, (2017).
- [22] Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Composites Science and Technology*, 63, p. 2223–53, (2003).
- [23] A. Greiner, H. Wendorff Joachim, *Angewandte Chemie International Edition*, 46, p. 5670–703, (2007).
- [24] O. Yayapao, T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, p. 2294–2299. (2011).

[25] B. Sarkar, M. Megharaj, Y. Xi, R. Naidu, *Journal of Hazardous Materials*, 195, p. 55–61, (2011).

[26] D. Chen, J. Chen, X. Luan, H. Ji, Z. Xia, *Chemical Engineering Journal*, 171, p. 1150-1158, (2011).

[27] H. Mao, B. Li, X. Li, L. Yue, Z. Liu, W. Ma, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, p. 583-591, (2010).

# **CHAPITRE VI :**

## **SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UN NANOCOMPOSITE CONDUCTEUR A BASE D'ARGILE INTERCALÉE PAR UN SEL DE DIAZONIUM**

---

- I. Introduction.....**p147**
  - II. Caractérisation de l'argile intercalée par un sel DMA.....**p149**
  - III. Caractérisation des nanocomposites.....**p154**
  - IV. Conclusion.....**p164**
-

## I. INTRODUCTION

Depuis le travail de Jean Pinson et de ses collègues en 1992, qui ont décrit les mécanismes de fixation des couches d'aryle aux électrodes de carbone vitreux par électroréduction des sels de diazonium, des progrès remarquables dans la chimie de surface et d'interface des sels d'aryl diazonium ont été rapportés [1,2]. Depuis lors, on a longuement débattu des applications des sels d'aryl diazonium en vue de modifier la surface des carbones sp<sup>2</sup> [3], du verre [4], des semi-conducteurs [5,6], des nanoparticules de silice mais aussi les polymères [7,8]. En effet, les sels de diazoniums sont considérés comme une nouvelle catégorie d'agents de couplage pour lier les polymères à la surface des matériaux, en leur conférant des propriétés physico-chimiques améliorées pour diverses applications [9-13].

Toutefois, malgré ces progrès remarquables dans la chimie de surface et d'interface des sels d'aryl diazonium, ce n'est que récemment qu'ils ont été utilisés pour modifier les phyllosilicates [14,15]. D'une part, Dabbagh et al [16], ont utilisé un catalyseur à base d'argile pour la génération in-situ de sels d'aryl diazonium qui ont servi aux réactions de couplage diazo pour la synthèse de colorants azoïques. D'autre part, Salmi et al [14], ont conçu un sel de diazonium portant un groupe diméthylamino qui a efficacement initié la photopolymérisation radicalaire du méthacrylate de glycidyle dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Compte tenu des propriétés d'échange cationique des argiles, il devient clair que les sels d'aryl diazonium pourraient également agir comme échangeurs de cations. Ces composés réagissent avec les argiles facilement et efficacement via des interactions non covalentes et covalentes respectivement, en provoquant un gonflement de cette dernière visible à l'œil nu. Un tel gonflement est dû à des réactions d'échange cationique rapides entre le diazonium et le sodium et/ou le calcium de l'espace interfoliaire de la montmorillonite [14].

Il est raisonnable de prévoir que les nanocomposites argile/polymère pourraient être préparés par polymérisation oxydative in-situ [18,19]. Cette stratégie de surface des matériaux a été étudiée précédemment, en vue de synthétiser un nanocomposite argile/polyaniline exfoliée en utilisant de la bentonite échangée par un sel de DPA [15]. Un des grand avantages de ces agents de couplage est la capacité à obtenir des nanocomposites dont les surfaces sont riches en polymères puisqu'ils confèrent des propriétés hydrophobes aux argiles, une propriété qui favorise la formation de couches polymères conductrices continues [20].

Dans ce chapitre, notre objectif était de développer la synthèse d'un nouveau matériau nanocomposite par la photocopolymérisation du 2-aminothiazole et du pyrrole en présence d'argile intercalée par un sel de diazonium (M-DMA). La montmorillonite a d'abord été échangée par un cation de sodium, entraînant ainsi une augmentation de la distance entre ses feuillets. Ensuite, les cations  $\text{Na}^+$  ont été remplacés par le N,N-diméthylaminobenzenediazonium tétrafluoroborate (DMA) permettant la pénétration et fournissant des sites d'ancrage pour la croissance des chaînes polymères/copolymère entre les couches d'argile.

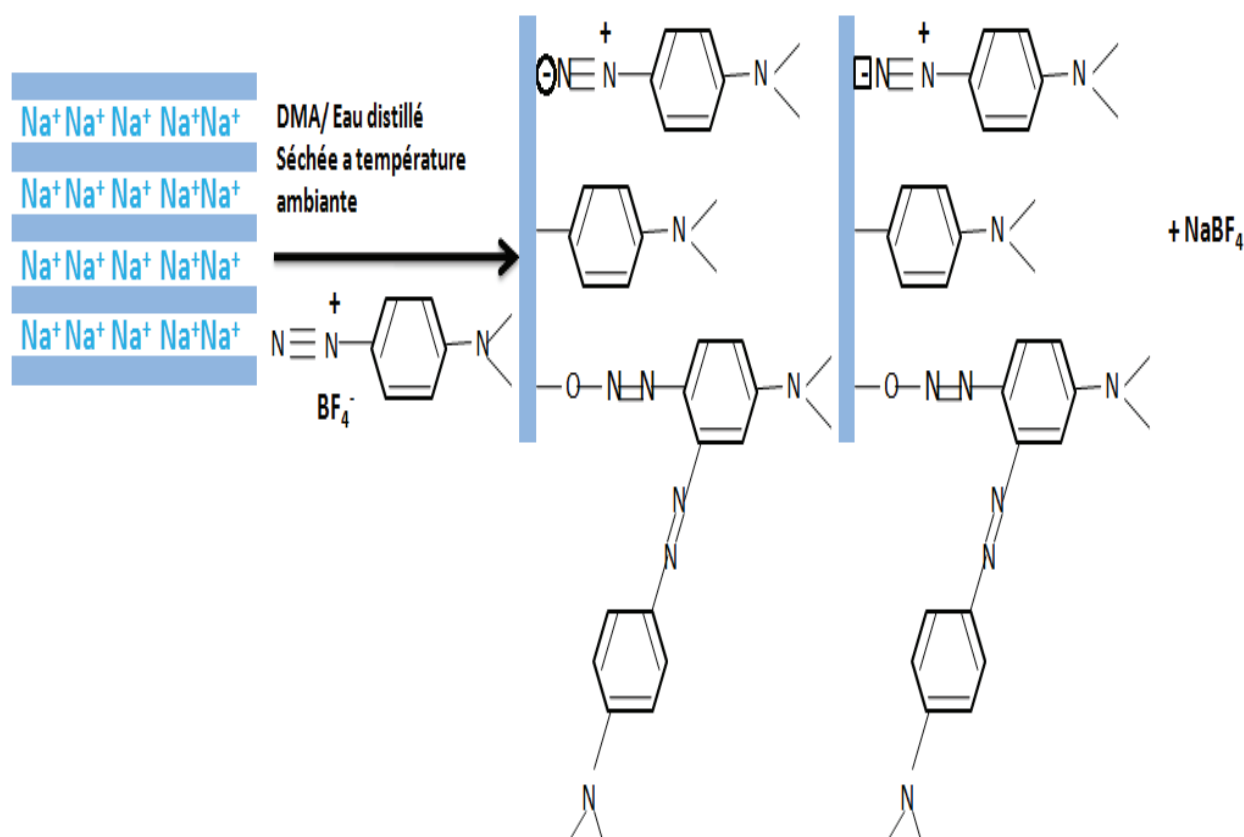
Ce chapitre comprend deux parties :

- **Dans la première**, nous exposons la caractérisation de la montmorillonite modifiée par le N,N-diméthylaminobenzenediazonium tétrafluoroborate (M-DMA).
- **Dans la deuxième partie**, les nanocomposites M-DMA/PAT et M-DMA/PAT-co-PPy ont été caractérisés par une série d'analyses spectroscopiques telles que la FTIR, l'UV-Vis, la diffraction des rayons X et l'XPS. La solubilité des produits a été testée dans des solvants organiques courants ainsi que dans des solutions acides et basiques.

## II. CARACTERISATION DE LA MONTMORILLONITE INTERCALEE PAR LE N, N'-DIMETHYLAMINO BENZENE DIAZONIUM (DMA)

Nous avons appliqué un échange cationique du sel N, N'-diméthylaminobenzènediazonium (DMA) sur la montmorillonite.

Dans la partie expérimentale sont détaillées les conditions et le protocole de l'intercalation des ions  $\text{Na}^+$  dans les galeries interfoliaires de la montmorillonite, la synthèse du sel de diazonium, et l'intercalation de ce dernier dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.



**Figure VI. 1:** Interactions possibles des cations diazonium entre les feuillets de l'argile.

La Figure VI. 1 montre les possibles intercalations du N,N'-diméthylaminobenzènediazonium entre les feuillets de l'argile ou l'échange cationique se produit entre les cations  $\text{Na}^+$  et les cations DMA. Par conséquent les

cations DMA pourraient remplacer le sodium et rester immobiles comme ils pourraient réagir avec l'aluminosilicate, entraînant des liaisons azoether silicate de type silicate- N≡N-aryle. Deux types d'argiles intercalées sont possibles dans ce cas; silicate-N≡N-DMA-N≡N-DMA ou les silicates intercalés-DMA-N≡N-DMA-silicate. [17]

### II.1. Analyse par FTIR

Les spectres FT-IR de la Figure VI. 2 présentent des bandes d'absorption s'étalant de 0 à 4500  $\text{cm}^{-1}$  de la montmorillonite purifiée, sodique, et intercalée par le DMA. Les différentes fréquences enregistrées sont résumées dans le tableau VI. 1.

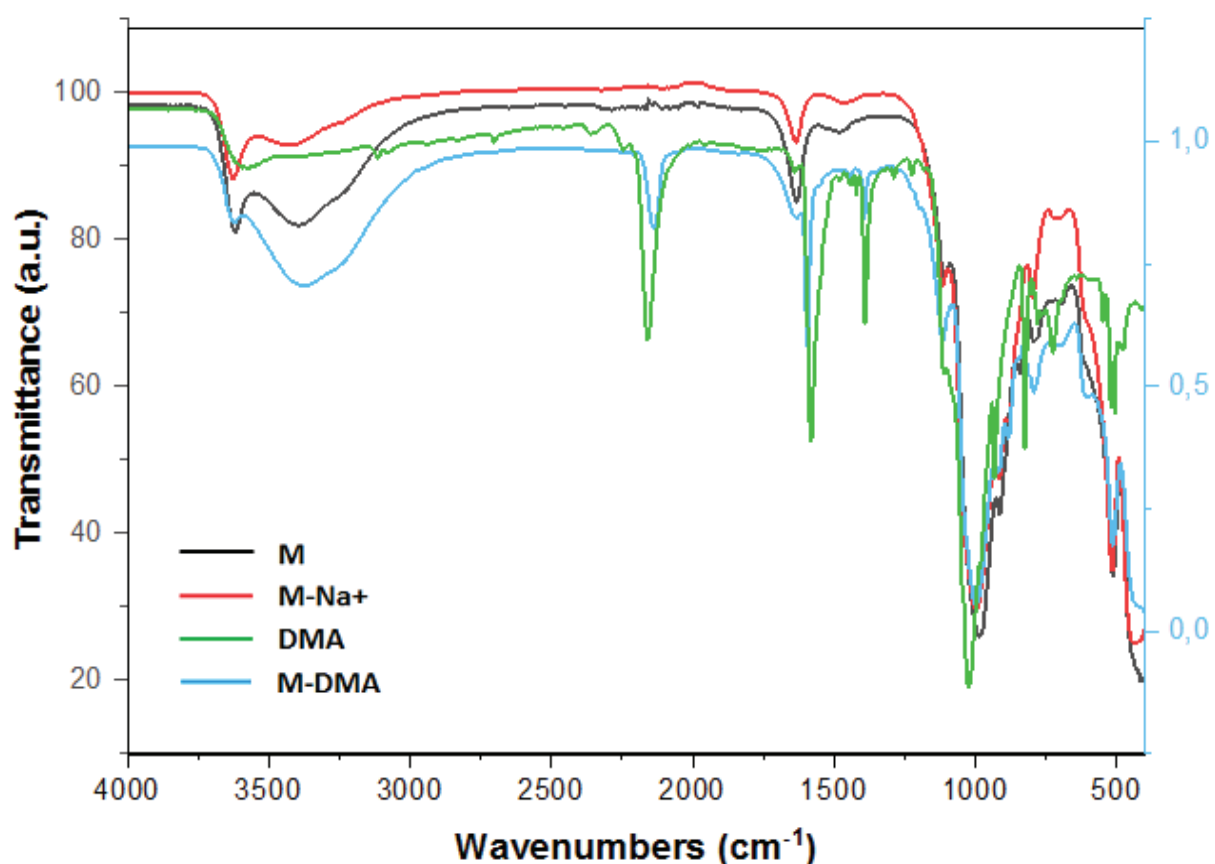
**Tableau VI. 1:** Fonctions caractéristiques de l'argile purifiée, sodique et intercalée par le DMA.

<b>Fonctions caractéristiques</b>	<b>M (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>M-Na<sup>+</sup> (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>M-DMA (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
<b><math>\nu</math> (C-N)</b>	-	-	1350
<b><math>\nu</math> (C=C)</b>	-	-	1033
<b><math>\nu</math> (C-C)</b>	-	-	1113
<b><math>\nu</math> (C-H)</b>	-	-	838
<b><math>\nu</math> (N≡N)</b>	-	-	2188
<b><math>\nu</math> (Si-O)</b>	982	1000	1033
<b><math>\nu</math>(-Si-O-Mg-)</b>	1005	1005	1005
<b><math>\nu</math>(-O-H)</b>	3625-1630	3625-1630	3625-1630

La présence de kaolinite est justifiée par :

- Les vibrations proches des 1630  $\text{cm}^{-1}$  qui sont attribuées aux bandes de déformation d'H-O-H en flexion de l'eau physisorbée.
- La bande intense située dans la région 1000  $\text{cm}^{-1}$  qui caractérise les vibrations d'étirement du Si-O de la couche tétraédrique.

- Les bandes étroites à  $787\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH [21].
- La bande d'absorption située à  $3625\text{ cm}^{-1}$  liée à la vibration d'étirement des molécules OH de la couche octaédrique.
- Les pics de déformations à  $459$  et  $558\text{ cm}^{-1}$  assignés au Si-O-Al et au Si-O-Mg couplés aux vibrations d'élongation du OH ou aux vibrations de flexion Si-O [22].



**Figure VI. 2:** Spectre FT-IR de la montmorillonite purifiée, sodique et intercalée par le DMA.

Les effets du processus d'intercalation de la montmorillonite par le sel de diazonium sur le spectre FTIR du M-DMA sont résumés comme suit ;



- a) l'apparition de la bande étroite près de  $2188\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise la vibration d'étirement du cation diazonium  $\text{N}\equiv\text{N}^+$  [15];
- b) la naissance de deux petites bandes à  $1350\text{ cm}^{-1}$  et  $1113\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées respectivement aux liaisons C-N et C-C du cycle benzénique du DMA ;
- c) l'émergence d'une bande de déformation à  $838\text{ cm}^{-1}$  due aux liaisons de déformation du C=C du cycle benzénique.

On note que l'intensité du Si-O hors plan et du Si-O-Si dans les bandes d'étirement planaires n'est pas affecté par l'intercalation du DMA.

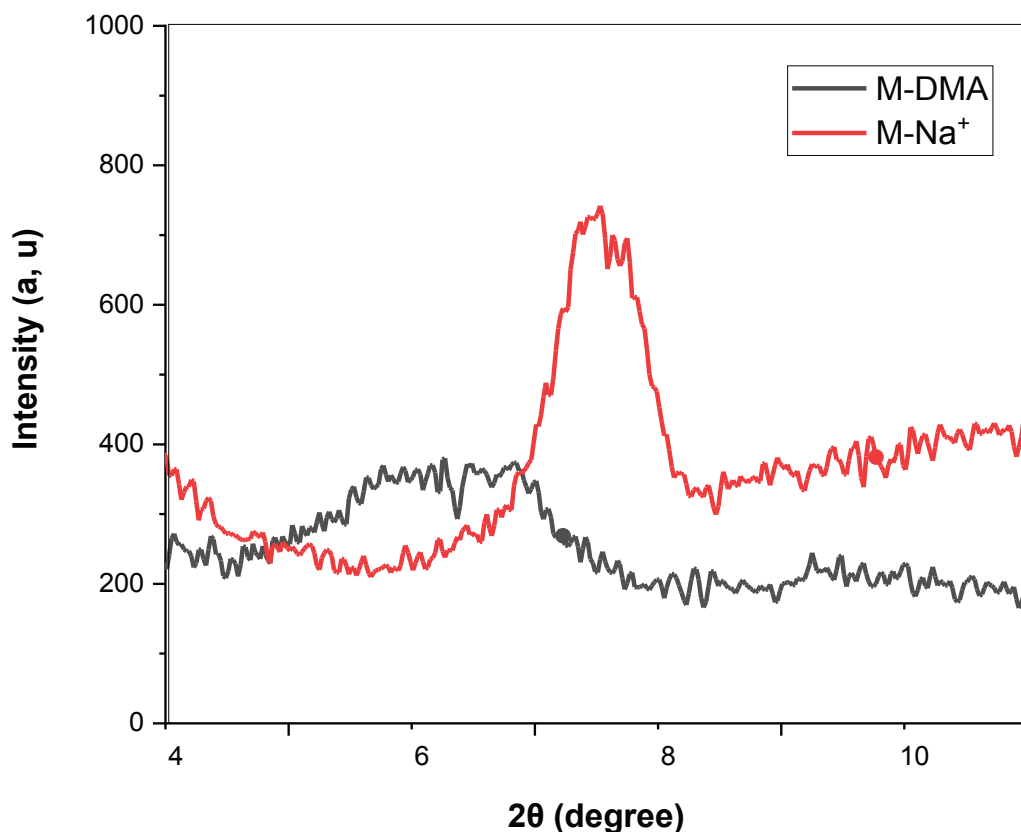
## **II. 2. Analyse par DRX**

La diffraction des rayons X a été utilisé pour étudier l'intercalation/l'exfoliation du sel de diazonium au sein des couches intermédiaire de la montmorillonite comme le montre la Figure VI. 3. La position du pic d (001) et les valeurs du d-spacing ont été calculées à partir de la position de pic du diagramme XRD.

La facilité d'introduction des ions entre les couches de la montmorillonite explique l'expansion de la distance interfoliaire après l'intercalation des cations  $\text{Na}^+$ .

L'insertion du DMA au sein des couches intermédiaires de la montmorillonite provoque un net déplacement du pic caractéristique vers un angle  $2\theta = 6.35^\circ$ . Par conséquent, une augmentation de la distance entre les plans réticulaires de  $d_{001} = 12.82\text{ \AA}$  pour M- $\text{Na}^+$  a  $15,62\text{ \AA}$  pour M-DMA.

Cette élévation de l'espacement et le décalage basal de  $2\theta$  révèle que des cations DMA ont été incorporés avec succès au sein des galeries intermédiaires de la montmorillonite.

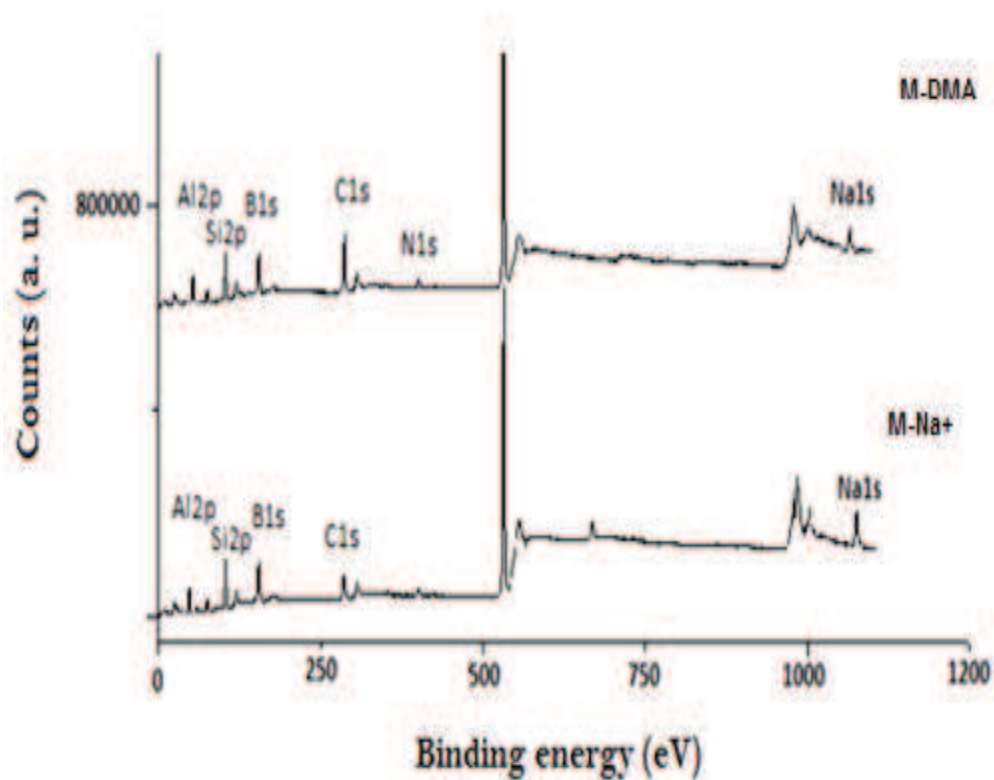


**Figure VI. 3:** Diffraction des rayons X de la montmorillonite sodique et intercalée par le DMA.

### **II. 3. Pourcentage atomique des éléments de surface**

La figure VI. 4 rapporte les compositions élémentaires de surface de l'argile échangée M-Na<sup>+</sup> et M-DMA. On peut remarquer que la structure chimique des feuillets d'argile reste inchangée, comme pour les pics à 532 eV, 105 eV et 50 eV correspondant respectivement à O1s, Si2p et Al2p. Ces pics proviennent généralement des aluminosilicates.

Le spectre du M-DMA indique des changements clairs et significatifs résultant de la réaction d'échange cationique, en particulier l'intensité du pic de C1s qui augmente, et le pic de Na1s à 1080 eV qui devient très bien atténué par rapport à l'argile sodique [14]. Cela peut s'expliquer par la disparition des ions Na<sup>+</sup> présents dans l'espace interfoliaire lors de l'intercalation du DMA.

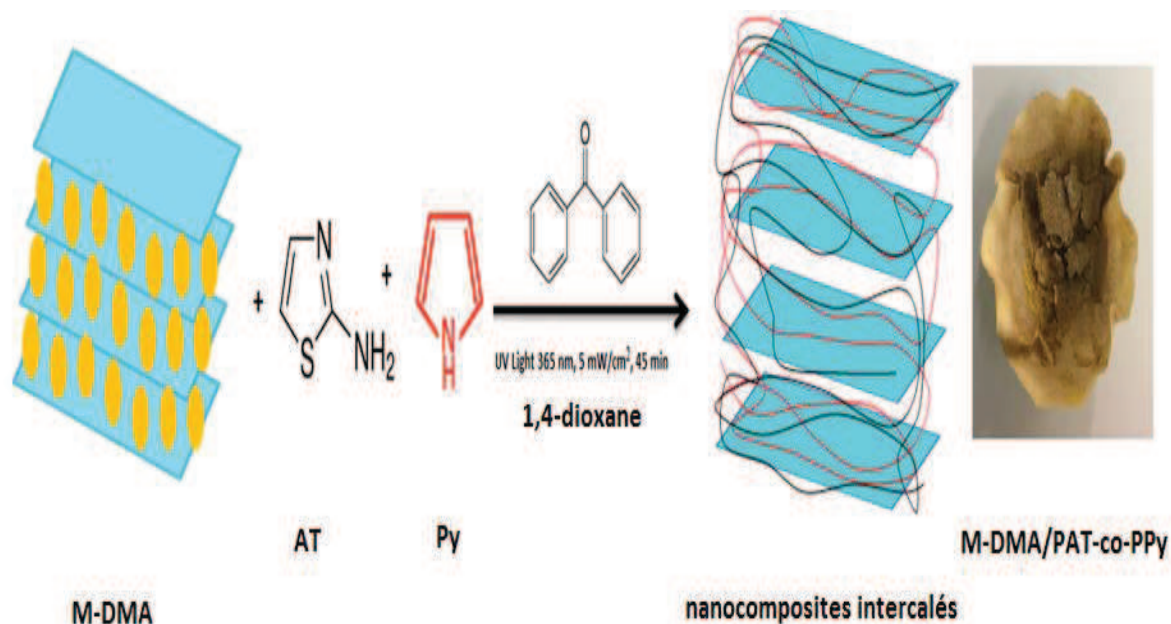


**Figure VI. 4:** Spectre XPS de la montmorillonite sodique et intercalée par le DMA.

### I. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERES/M-DMA)

La synthèse des nanocomposites renforcés par la montmorillonite-DMA peut être représentée schématiquement comme sur la Figure VI. 5.

Pour déterminer la structure des nanocomposites, nous les avons analysés par la spectroscopie FTIR, UV-Vis, XPS et la DRX.



**Figure VI. 5:** Schéma de la synthèse et image optique du nanocomposite M-DMA/PAT-co-PPy.

### III.1. Analyse par FTIR

La spectroscopie FTIR a été utilisée pour identifier les changements dans les polymères après intercalation et/ou exfoliation à la surface de l'argile. La Figure VI.6 montre les spectres FTIR de la montmorillonite pure, sodique et intercalée par le DMA et des nanocomposites polymères/argile synthétisés.

Les bandes infrarouges caractéristiques des argiles échangées et des nanocomposites polymères/M-DMA sont répertoriées dans le tableau IV.2.

Le spectre du nanocomposite M-DMA/PAT n'est pas si différent de celui du M-DMA/PAT-co-PPy à l'exception de l'intensité de certaines bandes.

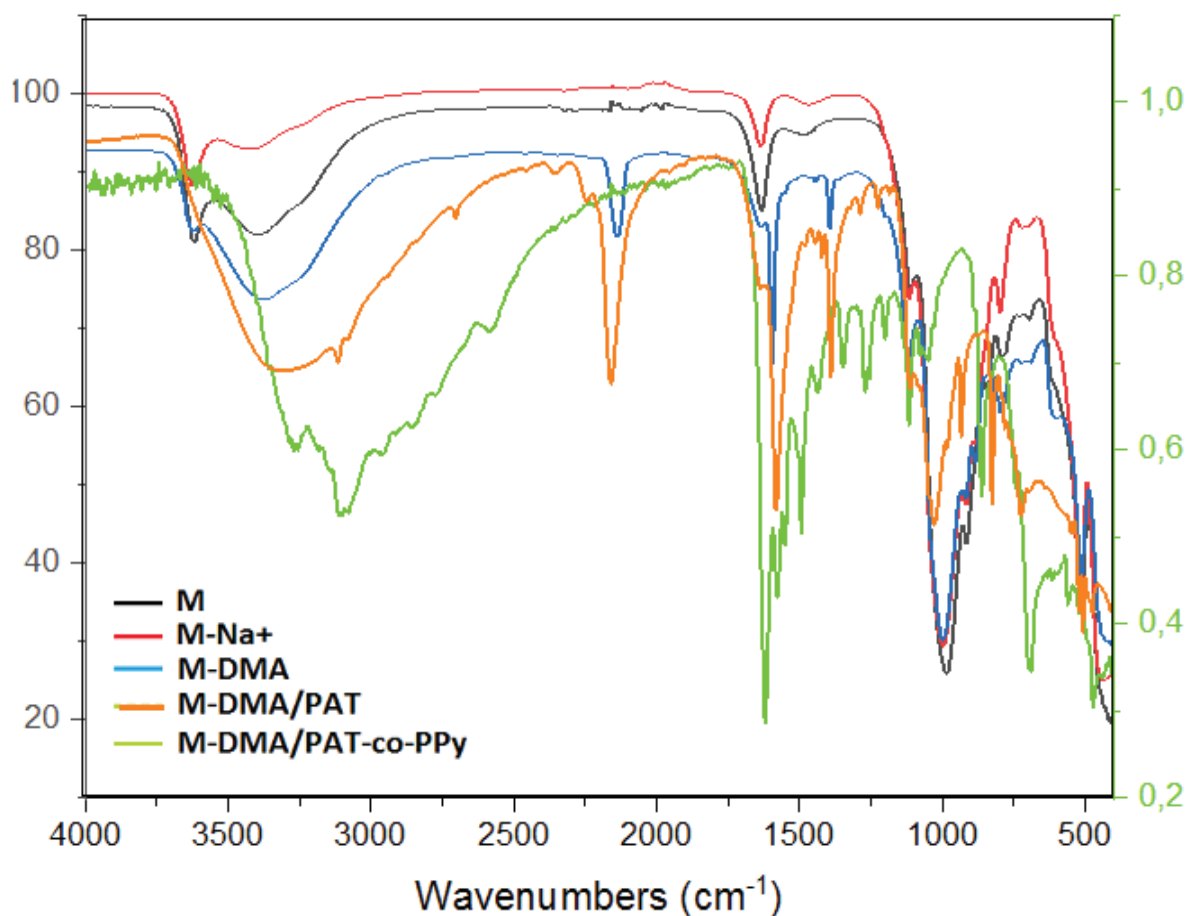
On observe l'apparition d'une seule large bande dans le spectre du M-DMA/PAT s'étendant à 3396 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la vibration d'élongation N-H de l'amine primaire du noyau thiazole [23]. Cette même bande apparaît plus large dans le M-DMA/PAT-co-PPy, ce qui peut être expliqué par la présence d'une liaison N-H également dans l'anneau pyrrole.

Les pics d'absorption observés aux alentours de  $1750\text{ cm}^{-1}$  et  $1697\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques aux vibrations d'étirement C=N et C=C du noyau thiazole [26].

Le pic à  $1205\text{ cm}^{-1}$  correspond au C-S de l'anneau thiazole.

Les bandes d'absorption à  $1388\text{ cm}^{-1}$  et  $1120\text{ cm}^{-1}$  proviennent principalement des vibrations d'étirement C-N et C-C.

On note également que certaines des bandes de DMA apparaissant sur le spectre nanocomposites.



**Figure VI. 6:** Spectre FT-IR de la M, M-Na<sup>+</sup>, M-DMA, M-DMA/PAT et M-DMA/PAT-co-PPy

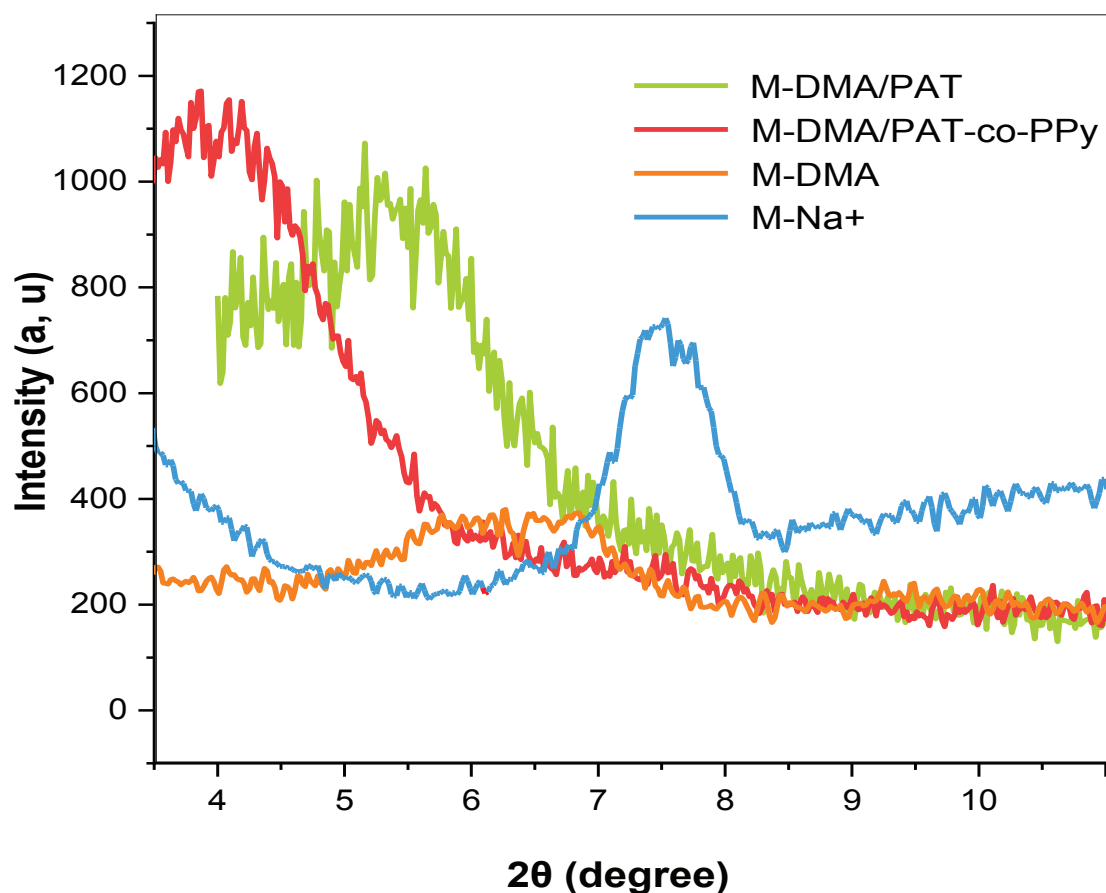
**Table VI.2.** Fonctions caractéristiques du M-DMA et des nanocomposites M-DMA/PAT et M-DMA/PAT-co-PPy.

<b>Fonctions caractéristiques</b>	<b>M-DMA (<math>cm^{-1}</math>)</b>	<b>M-DMA/PAT (<math>cm^{-1}</math>)</b>	<b>M-DMA/PAT-co-PPy (<math>cm^{-1}</math>)</b>
<b><math>\nu(N-H)</math></b>	-	3396	3380-3530
<b><math>\nu(C-N)</math></b>	1350	1388	1388
<b><math>\nu(C=C)</math></b>	1033	1690	1697
<b><math>\nu(C=N)</math></b>	-	1750	1750
<b><math>\nu(C-S)</math></b>	-	1205	1205
<b><math>\nu(C-C)</math></b>	1113	1120	1120
<b><math>\nu(C-H)</math></b>	785	796	798
<b><math>\nu(N=N)</math></b>	2188	2180	2178
<b><math>\nu(Si-O)</math></b>	1033	1150	1150

### III. 2. Analyse par DRX

La diffraction des rayons X est utilisée pour déterminer le degré d'intercalation et/ou d'exfoliation de la matrice polymère/copolymère entre les couches de la montmorillonite.

Les diagrammes XRD des nanocomposites polymères/M-DMA sont exposés dans la figure IV.7 et résumés dans le tableau IV.3.



**Figure VI.7.** Diagrammes de diffraction des rayons X de la montmorillonite modifiée et des nanocomposites, M-DMA/PAT et M-DMA/PAT-co-PPy.

**Table VI.3.** Pics maximum et espace interfoliaire de M, M-Na<sup>+</sup>, M-DMA, M-DMA/PAT et M-DMA/PAT-co-PPy nanocomposites.

<i>Produits</i>	<i>Pic max, 2θ<sub>max</sub> (degree)</i>	<i>Espace interfoliaire d(001) (Å)</i>	<i>Δd (Å)</i>
<i>M-Na</i>	7.82	12.82	-
<i>M-DMA</i>	6.35	15.62	2.80
<i>M-DMA/PAT</i>	4.82	20.92	5.30
<i>M-DMA/PAT-co-PPy</i>	4.34	23.07	2.15

Dans le cas des nanocomposites M-DMA/PAT et M-DMA/PAT-co-PPy, la diffraction du pic d'argile  $d_{001}$  devient plus importante, le signal de M-DMA à  $2\theta = 6,35^\circ$  qui correspond à l'espacement  $d_{001} = 15.62 \text{ \AA}$  est décalé à  $2\theta = 4.82^\circ$  pour le M-DMA/PAT et à  $2\theta = 4.34^\circ$  pour le M-DMA/PAT-co-PPy, ce qui correspond à une distance moyenne entre les couches de  $20,92 \text{ \AA}$  et  $23.07 \text{ \AA}$  respectivement.

Cette forte augmentation de la distance entre les plaquettes d'argile pourrait être attribuée à l'intercalation des chaînes de polymères dans les galeries de montmorillonite.

### **III.3. Analyse par UV-Vis spectroscopie**

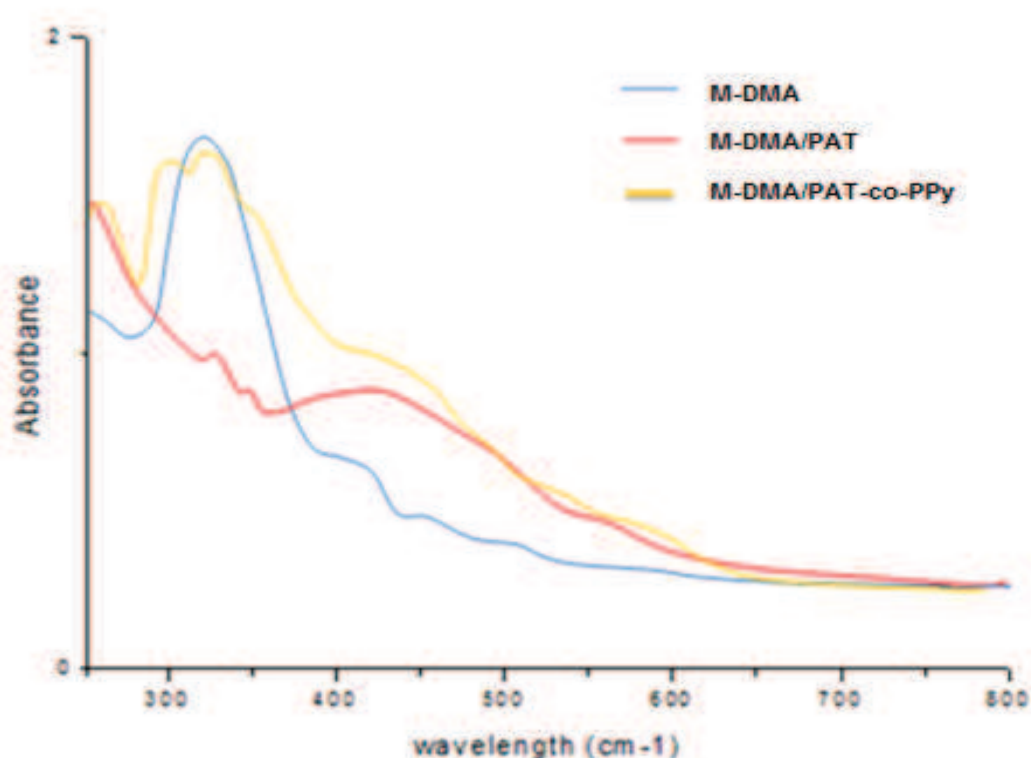
Afin d'étudier les propriétés optiques des nanocomposites, une spectroscopie UV-vis a été réalisée sur les produits. La figure VI.8 montre les spectres UV-vis de l'argile intercalée M-DMA, et des nanocomposites M-DMA/PAT et M-DMA/PAT-co-PPy.

Le spectre de M-DMA montre clairement une absorption près de  $340 \text{ nm}$  qui correspond probablement à la transition  $\pi-\pi^*$  du  $\text{N}\equiv\text{N}^+$  de la fonction diazonium. On observe aussi un pic à  $\sim 435 \text{ nm}$  assigné à la transition  $n-\pi^*$  du cycle benzénique du sel de diazonium.

Les spectres nanocomposites M-DMA/PAT sont considérablement décalés vers le rouge et présentent deux pics caractéristiques: un pic à  $\sim 270 \text{ nm}$  qui correspond à la transition  $\pi-\pi^*$  du cycle thiazole, un pic à  $445 \text{ nm}$  avec une longue queue s'étendant jusqu'à  $600 \text{ nm}$  assigné à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du polymère conjugué [24].



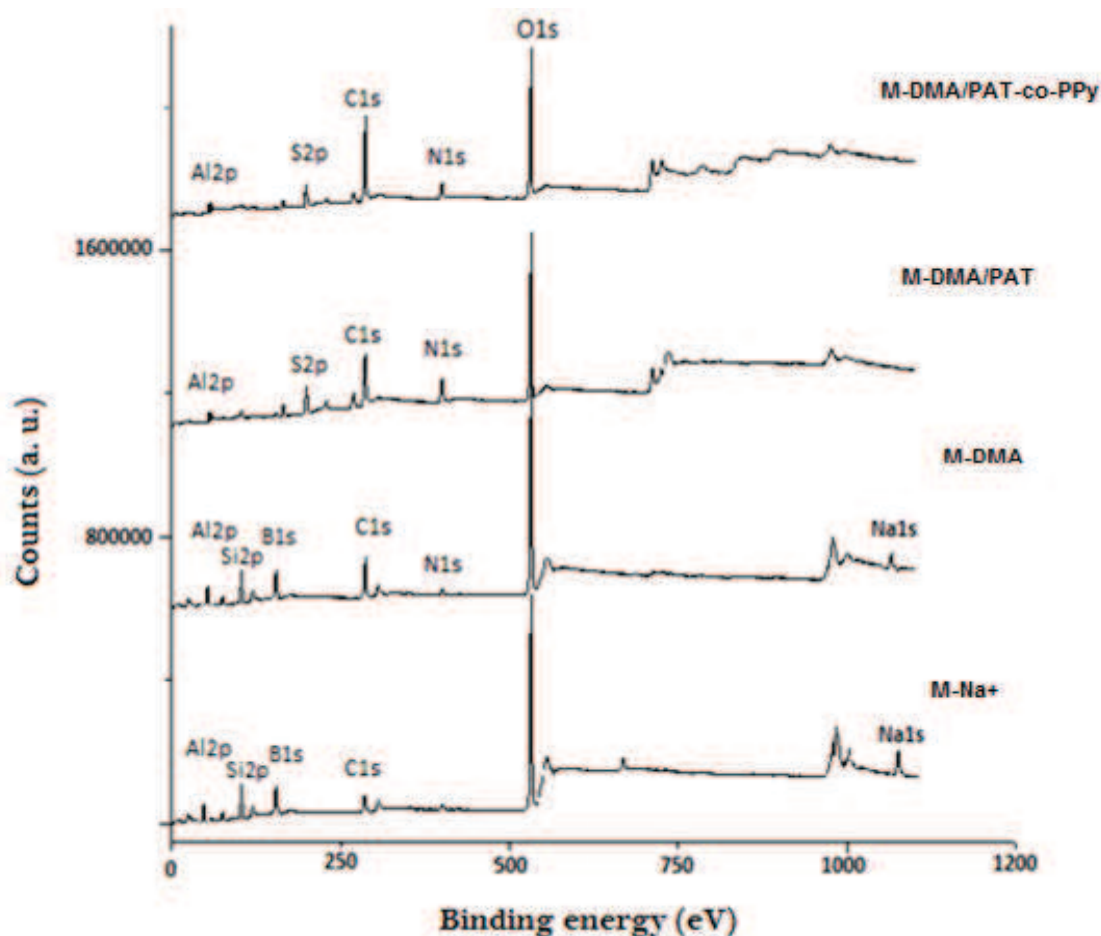
Dans le cas du M-DMA/PAT-co-PPy, le spectre présente un pic d'absorption à 315 nm correspondant à la transition inter-bande  $\pi \rightarrow \pi^*$ . L'absorption à 340 nm est attribué à la transition  $\pi-\pi^*$  du cycle thiazole. Le pic à 450 nm assignés aux transitions de bande polaron et bipolaron pour le polypyrrole est décalé vers une longueur d'onde élevée et s'étend jusqu'à 600 nm en raison de la longueur de la chaîne conjuguée [25,26].



**Figure VI. 8:** Spectres UV-Vis de la montmorillonite modifiée et des nanocomposites, M-DMA/PAT et M-DMA/PAT-co-PPy.

#### **III.4. Pourcentage atomique des éléments de surface**

La figure IV.9 montre le pourcentage atomique des éléments de surface de M-Na<sup>+</sup> et M-DMA et des nanocomposite M-DMA/PAT et M-DMA/PAT-co-PPy déterminé par l'XPS. Les principaux composants de la surface atomique sont Al2p, Si2p, C1s, N1s, O1s, Na1s, F1s, B1s, Ca et S2p.



**Figure VI. 9:** Spectres XPS de la montmorillonite modifiée et des nanocomposites M-DMA/PAT et M-DMA/PAT-co-PPy.

Le tableau IV.4 rapporte la composition élémentaire de la surface d'argile interchangeée M-Na<sup>+</sup> et M-DMA et des nanocomposites M-DMA/PAT et M-DMA/PAT-co-PPy.

On remarque que la structure chimique des feuillets d'argile reste inchangée, comme pour les pics à environ 532 eV, 105 eV et 50 eV correspondant à O1s, Si2p et Al2p respectivement. Ces éléments caractérisent les aluminosilicates.

La région d'étude des nanocomposites montre deux pics moyens absents dans la montmorillonite sodique, le N1s et le S2p. De plus, la teneur en carbone dans les nanocomposites augmente significativement. Ceci confirme la fixation du polymère PAT et du copolymère PAT-co-PPy à la surface de la montmorillonite. La quantité de

sodium diminue de façon rigoureuse dans les nanocomposites, contrairement au rapport Si / Al qui est presque constant.

**Table VI. 4:** Composition (% en poids) des échantillons M –Na<sup>+</sup>, M–DMA, M-DMA/PAT et M-DMA/PAT-co-PPy déterminé par XPS.

materials	<i>N1s</i>	<i>C1s</i>	<i>O1s</i>	<i>Si2p</i>	<i>Al2p</i>	<i>Na1s</i>	<i>F1s</i>	<i>B1s</i>	<i>Ca2p</i>
<i>M-Na<sup>+</sup></i>	-	8.55	59.83	20.06	8.28	2.79	-	-	0.49
<i>M-DMA</i>	2.49	27.24	52.89	21.26	7.62	0.50	0.43	0.53	0.42
<i>M-DMA/PAT</i>	12.56	42.53	19.56	3.15	5.97	0.13	0.38	-	-
<i>M-DMA /PAT-co-PPy</i>	10.14	37.41	26.05	4.81	5.78	0.06	-	-	-

### III.5. Etude de la solubilité

La solubilité des nanocomposites résultants a été évaluée dans divers solvants. Le nanocomposite à base du PAT est totalement soluble dans le DMSO, le DMF et l'EG. Tandis que, les nanocomposites à matrice PAT-co-PPy sont soluble dans le NMP en plus du DMF, du DMSO et du EG et présentent une solubilité partielle dans le Met-OH, le DCM, l'Et-OH et le THF.

**Tableau VI.5.** Tests de solubilité des nanocomposites M-DMA/PAT, M-DMA/PAT-co-PPy à différentes fractions molaires.

<i>Les solvants</i>	<i>M-DMA/PAT</i>	<i>M-DMA/PAT-co-PPy</i>
<i>DMF</i>	S	S
<i>Diox</i>	IS	IS
<i>DCM</i>	IS	PS
<i>Met-OH</i>	IS	PS
<i>EG</i>	S	S
<i>Et-OH</i>	IS	PS
<i>DMSO</i>	S	S
<i>Et2O</i>	IS	IS
<i>H2O</i>	IS	IS
<i>THF</i>	IS	PS
<i>MeCl</i>	IS	IS
<i>Ac</i>	IS	IS
<i>NMP</i>	IS	S
<i>CF</i>	IS	IS

## II. CONCLUSION

Ce chapitre présente une méthode de synthèse de nanocomposites argile / polymère à base d'argile intercalée par un sel de diazonium. Le cation N, N'-diméthylaminobenzènediazonium (DMA) est échangé avec des cations sodium de l'argile montmorillonite.

L'intercalation du sel de diazonium dans l'espace interlamellaire de l'argile a été prouvée par DRX, XPS, UV-vis et FTIR.

Les monomères et co-monomères ont été polymérisés par photopolymérisation et largement incorporés dans la montmorillonite modifiée.

La structure des nanocomposites a été confirmée par FTIR, XPS et UV-vis et leurs morphologies intercalées ont été confirmées par la diffraction des rayons X

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Saveant, *Journal of the American Chemical Society*, 114, p. 5883–5884, (1992).
- [2] J. J. Gooding, S. Ciampi, *Chemical Society Reviews*, 40, p. 2704– 2718, (2011).
- [3] J. M. Tour, *The Journal of Organic Chemistry*, 72, p. 7477–7496, (2007).
- [4] V. Mevellec, S. Roussel, L. Tessier, J. Chancolon, M. Mayne-L'Hermite, G. Deniau, P. Viel, S. Palacin, *Chemistry of Materials*, 19, p. 6323–6330, (2007).
- [5] R. Hunger, W. Jaegermann, A. Merson, Y. Shapira, C. Pettenkofer, J. Rappich, *Journal of Physical Chemistry B (The Journal of Physical Chemistry B)*, 110, p. 15432–15441, (2006).
- [6] D. K. Aswal, S. P. Koiry, B. Jouselme, S. K. Gupta, S. Palacin and J. V. Yakhmi, *Journal of Physics E*, 41, p. 325–344, (2009).
- [7] N. Griffete, R. Ahmad, H. Benmehdi, A. Lamouri, P. Decorse and C. Mangeney, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 439, p. 145–150, (2013).
- [8] M. M. Chehimi, A. Lamouri, M. Picot, J. Pinson, *Journal of Materials Chemistry C*, 2, p. 356–363. (2014).
- [9] R. L. McCreery, *Molecular electronic junctions*, *Chemistry of Materials*, 16, p. 4477–4496, (2004).
- [10] F. Mirkhalaf, J. E. Graves, *Chemical Papers*, 66, p. 472–483, (2012).
- [11] Z. Salmi, S. Gam-Derouich, S. Mahouche-Chergui, M. Turmine, M. M. Chehimi, *Chemical Papers*, 66, p. 369–391, (2012).
- [12] G. Liu, M. N. Paddon-Row, J. J. Gooding, *Chemical Communications*, 33, p. 3870–3872, (2008).

- [13] D. Quinton, A. Maringa, S. Griveau, T. Nyokong, F. Bedioui, *Electrochemistry Communications*, 31, p. 112–115, (2013).
- [14] Z. Salmi, K. Benzarti, M. M. Chehimi, *Langmuir*, 29, p. 13323–13328, (2013).
- [15] K. Jlassi, A. Mekki, M. Benna-Zayani, A. Singh, D. K. Aswale, M. M. Chehimi, 4, p. 65213-65222, (2014).
- [16] H. A. Dabbagh, A. Teimouri and A. N. Chermahini, *Dyes and Pigments*, 73, p. 239–244, (2007).
- [17] W. Jr. Boyle, T. J. Broxton, J. F. Bunne, *Chemical Communications*, p. 1469–1470, (1971).
- [18] M. A.; Tasdelen, J.; Kreutzer, Y. Yagci, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211, p. 279–285, (2010).
- [19] A.; Oral, M. A.; Tasdelen, A. L.; Demirel, Y. Yagci, *Polymers*, 50, p. 3905-3910, (2009).
- [20] M. Mravcakova, K. Boukerma, M. Omastova, M. M. Chehimi, *Materials Science and Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 26, p. 306–313, (2006).
- [21] V. H. Hung, R. Holze, *Chemistry of Materials*, 18, p. 1976-1980, (2006).
- [22] A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachemaoui, *International Journal of Molecular Sciences*, 4, p. 548-561, (2003).
- [23] X. Wang, P. Lv, H. Zou, Y. Li, X Li, Y. Liao, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, p. 4911–4918, (2016).
- [24] D. Lee, S. H. Lee, K. Char, J. Kim, *Macromolecular Rapid Communications*, 21, 1136-1142, (2000).
- [25] Z. L. Wang, X. Y. Kong, Y. Ding, P. Gao, W. L. Hughes, R. Yang, Y. Zhang, *Advanced Functional Materials*, 14, p. 943-956, (2004).

[26] H. Shiigi, M. Kishimoto, H. Yakabe, B. Deore, T. Nagaoka, *Analytical Sciences*, 18, p. 41-44, (2002).



## **CONCLUSION GENERALE**

---

## CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur la réalisation de nanocomposites a renfort argileux a base du 2-aminothiazole tout en examinant leurs propriétés morphologique, thermique et électriques afin d'étendre leurs champs d'applications industrielles.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé un nouveau polymère dans l'industrie, le poly(2-aminothiazole), par voie chimique oxydative en utilisant le persulfate d'ammonium comme initiateur. Une étude cinétique a été effectuée afin de déterminer les conditions optimales de polymérisation. De ce fait, trois paramètres réactionnels importants ont été étudié, à savoir la concentration initiale de l'oxydant par rapport à celle du monomère, la température de la réaction et le temps de polymérisation. Les caractérisations FTIR, RMN  $^1\text{H}$  et UV-Vis du polymère synthétisé confirment la structure chimique du poly(2-aminothiazole). La stabilité thermique du polymère a aussi été étudiée. Le PAT préparé est soluble dans le DMF, le DMSO et l'éthylène glycol, et insoluble dans la plupart des solvants organiques tels que le chloroforme, l'acétone et le toluène.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude des relations structures-propriétés des nanocomposites polymères/argile. Elle est divisé en trois chapitres étudiant chacun un matériau différent. L'argile utilisée est la montmorillonite pour ses nombreux avantages environnementale.

Dans le premier chapitre, nous avons préparé le poly(2-aminothiazole-co-aniline)/OM en optimisant plusieurs paramètres du milieu réactionnel, notamment le temps de réaction, le rapport molaire des monomères et la concentration initiale du persulfate d'ammonium. La montmorillonite a d'abord été organo-modifiée en utilisant un tensioactif cationique, qu'est les bromures de cétyltriméthylammonium. L'intercalation du CTBA dans l'espacement interlamellaire de l'argile a été prouvée par XPS, FTIR et DRX. Ensuite, Nous avons abordé la morphologie et la structure

des nanocomposites obtenus qui est directement liée à la nature de l'argile utilisée et aux conditions expérimentales de synthèse. L'incorporation des polymères/copolymère entre les feuillets de la montmorillonite organophile a été confirmée par XPS, FTIR, UV-Vis et DRX. La tortuosité créée par la dispersion des particules de OM ralentie la dégradation de la matrice. Par conséquent, les nanocomposites sont plus stables thermiquement. Une bonne réponse électrique des polymères/copolymères extraits des composites a été observée, ce qui indique que la polymérisation en argile organophile produit des polymères électroactifs. En ce qui concerne la solubilité du PANI, elle est améliorée dans certains solvants de sa copolymérisation avec le 2-aminothiazole.

Dans le deuxième chapitre, la préparation du poly(2-aminothiazole)/OM-PIC par voie chimique oxydative a été réalisé après la co-intercalation de la montmorillonite. En premier lieu, par l'insertion d'un cation ferrique polyhydroxylé (PIC) dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Ensuite, par l'organomodification de cette dernière au CTAB. Les caractérisations FTIR, XPS, UV-Vis et DRX confirment l'incorporation des matrices dans l'édifice lamellaire et la formation d'une structure principalement intercalée pour les nanocomposites à charge montmorillonite organophile co-intercalée.

Dans le troisième chapitre, nous avons photosynthétisé le poly(2-aminothiazole-co-pyrrole)/M-DMA par voie in-situ en utilisant le benzophénone comme photoinitiateur. La montmorillonite a d'abord été intercalée avec le cation N, N'-diméthylaminobenzènediazonium. L'insertion du cation DMA entre les feuillets montmorillonitique a été prouvée par DRX, XPS, UV-Vis et FTIR. L'intercalation des chaînes des polymères/copolymère a été étudiée par XPS qui a révélé un changement progressif dans la composition de surface de l'argile. Les spectroscopies FTIR et UV-Vis ont montré certains changements de pics qui indiquent la formation de nouvelles liaisons. De plus, la DRX soutient l'intercalation des chaînes polymères dans l'espacement inter-couche de l'argile modifiée M-DMA. Le copolymère extrait du

nanocomposite présente une bonne solubilité dans le DMF, le DMSO, L'éthylène glycol et le NMP.

L'ensemble des résultats obtenus, des interprétations et des interrogations suscitées par les travaux présentés dans ce manuscrit laisse entrevoir de multiples perspectives. La formulation de nanocomposites d'argiles lamellaire à matrice polymères conducteurs permet une amélioration de certaines propriétés. Ces résultats laissent entrevoir la possibilité d'étendre le domaine d'application pour faciliter leurs mises en œuvre.