

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى أسطمبولي

معسكر

Faculté des Sciences et Technologies

Département de Génie des Procédés

Laboratoire de Matériaux, Applications et Environnement

THESE de DOCTORAT de 3^{ème} cycle

Spécialité : Chimie

Filière : Génie des Procédés

Intitulée :

**Nanocomposites à base de 1,4-diaminonaphtalène et l'argile
modifiée : synthèse et caractérisation**

Présentée par : BAHOUSSI Sakina

Devant le jury : 15/07/2021

Président	MEDDAH Boumedine	Pr Université de Mustapha Stambouli Mascara
Examineur	MOUFEKK Benali	Pr Université Djillali Liabes Sidi-Bel- Abbas
Examineur	DJAFRI Fatiha	Pr Université d'Oran 1 Ahmed Benbela
Co-encadreur	BENYOUCEF Abdelghani	Pr Université de Mustapha Stambouli Mascara
Encadreur	BELMOKHTAR Abdelkader	Pr Université de Mustapha Stambouli Mascara

Année Universitaire : 2020-2021.



سبحانك لا علم لنا إلا ما علمتنا إنك أنت
العليم الحكيم



سورة البقرة: الآية: 31

اللهم إنا نسألك علما نافعا وقلبا خاشعا وشفاء من
كل داء وسقم

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de Thèse, Monsieur BELMOKHTAR Abdelkader, Professeur à Université Mustapha Stamboili Mascara, d'avoir dirigé ma thèse et tout particulièrement pour m'avoir permis de travailler dans le domaine des nanocomposites de polymère. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa disponibilité et qui a généreusement mis à ma disposition son expérience du monde de la recherche, me permettant ainsi d'acquérir les bases d'une éducation scientifique épanouie.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements envers mon co-encadreur Pr. BENYOUCEF Abdelghani Professeur à Université Mustapha Stamboili Mascara, pour sa disponibilité, son aide, sa confiance et les conseils qu'elle m'a généreusement prodigués.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur MEDDAH Boumedine Professeur à Université Mustapha Stamboili Mascara, d'avoir accepté d'examiner mon travail ainsi que pour m'avoir fait l'honneur d'être président de mon jury de thèse. Je tiens particulièrement à lui exprimer toute ma gratitude, et ma profonde connaissance.

J'exprime ma profonde gratitude et reconnaissance à madame la professeur DJAFRI Fatiha, Professeur à Université Ahmed Benbela Oran1, pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je tiens à remercier Monsieur MOUFEKK Benali, Professeur à Université Djillali Liabes Sidi-Bel-Abbes. qui est bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour être les examinateurs de ce travail.

A la clôture de la rédaction de ce document, mais surtout de ces années de travail, il est usage de remercier l'ensemble des personnes ayant participé de près ou de loin à son élaboration. comme monsieur BOULEDROUA Oma et monsieur GASMI Ibrahim.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Matériaux Application, et Environnement, (LMAE) Université de Mustapha Stambouli Mascara.

Je dédie cette thèse

A MA TRES CHERE MERE

Source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. Ta prière et ta Bénédiction m'ont été d'un grand secours tout au long de ma vie. Quoique je puisse dire et écrire, je ne pourrais exprimer ma grande affection et ma profonde reconnaissance. J'espère ne jamais te décevoir, ni trahir ta confiance et tes sacrifices.

Puisse ALLAH tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et Bonheur.

A MON TRES CHER PERE

De tous les pères, tu es le meilleur. Tu as été et tu seras toujours un exemple pour moi par tes qualités humaines, ta persévérance et perfectionnisme. En témoignage de tout d'années de sacrifices, de sollicitudes, d'encouragement et de prières.

Pourriez vous trouver dans ce travail le fruit de toutes vos peines et tous de vos efforts.

En ce jour, j'espère réaliser l'un de tes rêves. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes respects, ma reconnaissance et mon profond amour.

Puisse ALLAH vous préserver et vous procurer santé et bonheur.

A MON FRERE TAHA YACINE

Je ne saurai traduire sur du papier l'affection que j'ai pour Toi, je n'oublierai jamais ton soutien moral et matériel et ces merveilleux moments passés ensemble Intelligent que tu es, j'implore Allah de te réserver un avenir meilleur.

A MON FRERE RAFIK ET MES SOEURS HOUDA & MIMI

Vous étés à mes cotés pendant toutes les étapes de ce travail, je t'en suis très reconnaissant. Aucune dédicace ne peut exprimer la profondeur des sentiments fraternels et d'amour, d'attachement que j'éprouve à votre égard.

Je vous dédie ce travail en témoignage de ma profonde affection en souvenirs de notre indéfectible union qui s'est tissée au fil des jours. Puisse dieu vous protéger, garder et renforcer notre fraternité

***A TOUTE MA FAMILLE BAHOUSSI, SEBBAH, DINAOUI, MERINE,
CHACHOU, KHEIRRAT.***

Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour votre soutien et encouragements. Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez quotidiennement et votre bonté exceptionnelle. Que ALLAH le Tout Puissant vous garde et vous procure santé et bonheur.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Mt : la montmorillonite.

CEC : Capacité d'Echange Cationique.

PC : Polymère Conducteur.

PCE : Polymère Conducteur Electronique.

Eg : Energie de gap.

DDA: Dodèylamine.

TEOS: Tètraéthylorthosilicate.

HUMO: Hight Occupied Molecular Orbital.

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

Pc : Perméabilité du nanocomposite.

Pm : Perméabilité de la matrice.

DRX : Diffraction des Rayons X.

ATG : Analyse Thermogravimétrique.

FRX : Fluorescence des Rayons X.

UV : Ultra-Violet.

IRTF : Infra Rouge à Transformer de Fourier.

CV : Voltammogramme Cyclique.

DSC : La calorimétrie différentielle à balayage.

MET : La microscopie électronique en transmission.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

pPD : para-phénylènediamine.

1,4-DN : 1,4-diaminonaphtalene.

PANI : Polyaniline.

PSD : Persulfate d'ammonium.

Mt-Ni : montmorillonite modifiée par le cation de Nickel.

Mt-Zn : montmorillonite modifiée par le cation de zinc.

Mt-Co : montmorillonite modifiée par le cation de Cobalt.

Mt-Mg : montmorillonite modifiée par le cation de Magnésium.

Poly(pPD)@Mt-Ni : nanocomposite à matrice para-phénylènediamine et le renfort montmorillonite modifiée par le cation de Nickel.

Poly(pPD)@Mt-Zn : nanocomposite à matrice para-phénylènediamine et le renfort montmorillonite modifiée par le cation de Zinc.

Poly(1,4DN)@Mt-Co : nanocomposite à matrice 1,4-diaminonaphtalene et le renfort montmorillonite modifiée par le cation de cobalt.

Poly(1,4DN)@Mt-Mg : nanocomposite à matrice 1,4-diaminonaphtalene et le renfort montmorillonite modifiée par le cation de Magnésium.

Sommaire



sommaire

Introduction Générale

Chapitre I Synthèse bibliographique

<i>Introduction</i>	5
<i>Généralité sur les argiles</i> :.....	5
I.1 Présentation des argiles :.....	5
I.1.1 Historique :.....	5
I.1.2 Définition :	6
I.1.3 Nomenclature de l'argile.....	7
I.2 Intérêt :	8
I.3 Structure cristalline des argiles :.....	8
I.3.1 La maille (motif cristallin) :.....	9
I.4 Classifications des argiles:	11
I.5 Domaine d'application de l'argile :	12
I.6 Identification et activation de la Maghnite Mt:.....	13
I.7 Les montmorillonites :	14
I.7.1 Structure de la Montmorillonite :.....	15
I.7.2 Microstructure.....	16
I.8 Traitements des nano-argiles :	17
I.8.1 Modification de la propriété hydrophobe du nano-argile :	18
I.8.2 Activation acide de la bentonite :	18
I.8.2 Capacité d'échange cationique :	19
<i>Généralité sur les polymères</i> :	19
II.1 Historique.....	20
II.2 La polymérisation par étapes :	21
I.2.a Définition du polymère.....	21
II.3 Les polymères conducteurs organiques :	23
II.3.a Structure électronique à l'état non dopé :	24
II.3.b Mécanismes de conductivité électronique	26
II.3.c Dopage de polymères conducteurs - génération des charges.....	27
II.3.d Les applications potentielles des polymères conducteurs organiques:	31
<i>Généralité sur les nanocomposites</i> :	34

III.1. Potentielle économique des nanocomposites :.....	34
III.2 Structure des nanocomposites:.....	37
III.2.a Les microcomposites.....	38
III.2.b Les nanocomposites intercalés :.....	38
III.2.c Les nanocomposites exfoliés ou délaminés :.....	38
III.3 synthèse et méthode de préparation des nanocomposites:	39
III.3.a Polymérisation <i>in-situ</i>	39
III.3.b Mélange physique dans le fondu :.....	40
III.3.c Addition de compatibilisants :.....	41
III.4. La morphologie des nanocomposites :	44
III.5. Propriétés des nanocomposites montmorillonite-polymère	46
III.6. application des nanocomposites:.....	50
III.7. conclusion:	52
Références bibliographiques	53

Chapitre II Matérielles et méthodes.

<i>Introduction</i>	65
<i>II.1 Les produits utilisés</i>	65
la montmorillonite :.....	65
Le monomère	66
II.2. Traitement de la montmorillonite :.....	67
II. 2 la synthèse organiques-inorganique	67
II.2 Les matérielles utilisés.....	68
II.2.1 Fluorescence des rayons X (XRF).....	68
II.2.2 Diffraction des rayons X (XRD)	70
II.2.3 Spectrométrie infrarouge (FT- IR)	72
II.2.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	75
II.2.5 Spectroscopie UV-Vis.....	77
II.2.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)	78
II.2.7 La microscopie électronique en transmission (MET)	80
II.2.8 Analyse thermogravimétrique (ATG)	81
II.2.9 Principes de la Calorimétrie différentielle à balayage DSC	81
II.3. Conclusion	84

Références bibliographiques.....	85
----------------------------------	----

Chapitre III Synthèse et caractérisation des nanocomposites à base de para-phénylènediamine dopée par la montmorillonite modifiée par le Nickel et le Zinc.

Introduction.....	88
III.1. préparation et modification de la montmorillonite :	89
III.2. Synthèse de matériaux organiques-inorganique	90
III.Caractérisation des nanocomposites (pPD)@Mt-Ni / (pPD)@Mt-Zn :.....	92
III.1 Analyse par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS).....	92
III.3.2 Analyse par Spectroscopie IR	96
III.3.3 Analyse par Diffraction des rayons X.....	98
III.3.4 Analyse par Spectres UV-Vis et propriétés optiques.....	100
III.3.5 Analyse TGA	102
III.3.6 Microscopie électronique à transmission (TEM).....	104
III.3.7 Tests de voltampérométrie cyclique.....	106
III.5 conclusion	107
Références bibliographiques.....	108

Chapitre IV Synthèse et caractérisation des nanocomposites à base de 1,4-diaminonaphtalene dopée par la montmorillonite modifiée par le Cobalt.

Introduction.....	111
IV.1. modification de la montmorillonite.....	112
IV.2. la Synthèse de matériaux organiques-inorganique.....	112
IV.3. Caractérisation de nanocomposite poly(1,4-DN)@Mt-Co	113
IV.3.1Analyse par Spectroscopie IR.....	113
IV.3.2 Analyse par DRX.....	115
IV.3.3 Analyse par UV	117
IV.3.4 Analyse par Microscopie électronique de balayage (MEB).....	118
IV.3.4 Analyse par ATG	120
IV.3.4 Analyse par DSC	121
IV.4.Les tests de solubilité	123
Conclusion	123
Références bibliographiques.....	124

V Synthèse et caractérisation des nanocomposites à base de 1,4- diaminonaphtalene dopée par la montmorillonite modifiée par le Magnésium.

<i>Introduction</i>	128
<i>V.1. modification de la montmorillonite</i>	128
<i>VI.2. la Synthèse de matériaux organiques-inorganique</i>	128
<i>V.3. Caractérisation de nanocomposite poly(1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Mg</i>	129
V.3.1 analyse par IR.....	129
V.3.2Analyse par DRX.....	131
V.3.3 Analyse par UV.....	132
V.3.4Analyse par Microscopie électronique de balayage (MEB)	134
V.3.5 Analyse TGA.....	136
V.3.6 Analyse DSC.....	137
<i>V.4.Les teste de solubilité</i>	139
<i>Conclusion</i>	139
<i>Références bibliographiques</i>	140
<i>Conclusion générale</i>	144
<i>Abstract</i>	

LISTE DES FIGURES

Chapitre I Synthèse bibliographique

Figure.I.1 Organisation multiéchelle des smectites.....	7
Figure.I.2 Représentation schématique de la structure du Mt	9
Figure.I.3 Représentation de l'arrangement tétraèdre de la silice (a) et (b) du tétraèdre dans la couche tétraédrique	10
Figure.I.4 Représente la disposition des octaèdres dans les couches octaédriques de silice (a) et (b)	10
Figure.I.5 Éléments structurels (d, e) : les octaèdres.....	11
Figure.I.6 Éléments structurels (a, b) : les tétraèdres	11
Figure.I.7 Distance interlamellaire pour les principales familles argileuses	12
Figure.I.8 Représentation des domaines d'application	13
Figure.I.9 Illustration schématique des structures de smectite représentées par la beidellite, la montmorillonite et la nontronite.	15
Figure.I.10 Structure multi-échelle de la montmorillonite	16
Figure.I.11 Différentes possibilités théoriques d'arrangement des chaînes d'ions d'alkyles entre les feuilles de nano-argiles	18
Figure.I.12 Représentation de l'effet de l'activation acide	19
Figure.I.13 Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille de polyène conjugués.....	25
Figure.I.14 Représentation dans le modèle de bandes des métaux, semi-conducteurs et isolants	26
Figure.I.15 Les principaux polymères conducteurs et leurs conductivités.	27
Figure.I.16 Représentation schématique des bandes d'énergie	27

Chapitre II Matérielles et méthodes

Figure II.17 Dopage p dans le trans-poly(acétylène)	29
Figure II.18 Dopage de type p du poly(thiophène).	29
Figure II.19 Changement des structures électroniques d'un polymère conjugué lors du dopage p	30
Figure.II.20 Dopage redox et acido-basique de la poly(aniline).	31
Figure.I.21 Vue schématique de la structure lamellaire de la polyaniline plast-dopée.....	31
Figure.II.22 quelques applications des polymères conducteurs.	33
Figure.I.23 Marché mondial des nanotechnologies 2010-2020	35
Figure.I.24 Marché mondial de l'utilisation des nano-argiles dans les nanocomposites.	36
Figure III.25 Diverses micro-structures de composites polymère/argile.	37
Figure.I.26 Schéma de la structure microcomposite conventionnelle.	38
Figure.1.27. Schéma de la structure intercalée ou exfoliée d'un nanocomposite.	39
Figure III.28 : Représentation du principe de la polymérisation in-situ.....	40
Figure III.29 : Progression de l'intercalation des chaînes polymères au cours d'un mélange dans le fondu.....	41
Figure I.30: Différents types de liaisons H susceptibles de se développer entre nano- renfort et compatibilisants.....	43
Figure I.31: Illustration du principe d'utilisation de copolymères comme compatibilisants.	44
Figure.I.32 (a) Modèles DRX et (b) Images TEM de trois types de nanocomposites.	45

Figure.I.33 Relation entre l'état de dispersion et le comportement rhéologique.....	45
Figure.I.34 Courbes ATG pour le polystyrène et ses différents nanocomposites.	47
Figure.I.35 Comparaison des déformations à la rupture en élongation, pour des nanocomposites de morphologies exfoliées, intercalées et microcomposites.....	48
Figure.I.36 Représentation du chemin tortueux du diffusant dans le nanocomposite.	49
Figure II.1 Localisation de la commune Maghnia dans la wilaya de Tlemcen en Algérie.	65
Figure.II.2 schéma de polymérisation du PpPD = poly-(para-phenylenediamine)	68
Figure.II.3 Schéma d'énergie d'un atome excité par rayons X.	69
Figure.II.4 Le spectromètre FRX Bruker AXS Microanalysis.	69
Figure.II.4 Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d	70
Figure.II.5 Diffractomètre de rayon (XDR) CCD-Apex de Bruker.....	72
Figure.II.6 Modes vibrationnels infrarouge d'une liaison CH.	74
Figure.II.7 Liste des principales bandes de la spectroscopie IR.....	74
Figure.II.8 les spectroscopies IR ; Bruker Alpha.....	75
Figure.II.9 Schéma de principe énergétique pour l'XPS.....	76
Figure.II.10 Décomposition des contributions pour deux orbitales dans le cas d'une liaison C-O.....	77
Figure.II.11 phénomène d'absorption de photons U.V.	77
Figure.II.12 Le spectre électromagnétique.	78
Figure.II.13 les spectroscopies UV-Vis Hitachi U-300.....	78
Figure.II.14 Microscopie électronique à balayage TESCAN VEGA 3.....	79
Figure.II.15 Vue en coupe du Microscopie Électronique en Transmission (MET).	80
Figure.II.16 thermogravimétrie (TGA) Hitachi STA7200.....	81
Figure.II.17 La calorimétrie différentielle à balayage. (DSC)	82
Figure.II.18 Courbe d'analyse thermique caractéristique d'un polymère semi-cristallin.	83
Figure.II.19 Aspect général d'un voltampérogramme.	84
Figure.I.1 : Résumé graphique de la préparation des nanocomposites poly(pPD)@Mt-Ni / poly(pPD)@Mt-Zn.....	90

Chapitre III Synthèse et caractérisation des nanocomposites à base de para-phénylènediamine dopée par la montmorillonite modifiée par le Nickel et le Zinc.

Figure.III.1 : Résumé graphique de la préparation des nanocomposites poly(pPD)@Mt-Ni / poly(pPD)@Mt-Zn.....	91
Figure III.2 : spectre de photoélectrons à rayons X (XPS) de poly(pPD) et poly(pPD)@Mt-Ni / poly(pPD)@Mt-Zn.....	92
Figure III.3 : spectre XPS de C1s de poly(pPD) et poly(pPD)@Mt-Ni / poly(pPD)@Mt-Zn.....	93
Figure III.4 spectre XPS de N1s de poly(pPD) et poly(pPD)@Mt-Ni / poly(pPD)@Mt-Zn.	95
Figure III.5 Spectres d'adsorption FT-IR de Poly(pPD)et poly(pPD)@Mt-Ni/ poly(pPD)@Mt-Zn et de leurs montmorillonites (Mt-Ni et Mt-Zn).	97
Figure III.6 : Diagrammes de diffraction DRX de montmorillonites (Mt-Na /Mt-Ni et poly(pPD)@Mt-Ni et poly(pPD)@Mt-Zn.....	99
Figure III.7 : spectre UV-Vis de poly(pPD), poly(pPD)@Mt-Ni et poly(pPD)@Mt-Zn.....	101
Figure III.8 : Analyse thermogravimétrique de poly(pPD), poly(pPD)@Mt-Ni et poly(pPD)@Mt-Zn..	103
Image III.9 : Microscopie électronique à transmission (TEM) de poly(pPD)@Mt-Ni et poly(pPD)@Mt-Zn, (Mt-Ni et Mt-Zn).....	105

Figure.III.10 Voltamogrammes cycliques de poly(pPD), du nanocomposites poly(pPD)@Mt-Ni et poly(pPD)@Mt-Zn. 106

Chapitre IV Synthèse et caractérisation des nanocomposites à base de 1,4-diaminonaphtalene dopée par la montmorillonite modifiée par le Cobalt.

Figure. IV.1 : Spectres d'adsorption FT-IR de Poly(1,4-DN)et poly(1,4-DN)@Mg-Co.	114
Figure. IV.2 : Diagrammes de diffraction DRX de montmorillonites Mt-Na /Mt-NCo et et poly(1,4-DN)@Mt-CO	116
Figure. IV.3 : spectre UV-Vis de poly(1,4-DN) et poly(1,4-DN)@Mt-CO.	117
Figure. IV.4 : Microscopie électronique de balayage des poly(1,4-DN)) et nanocoposites poly (1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Co.	119
Figure. IV.5: Analyse thermogravimétrique depoly(1,4-DN), poly(1,4-DN)@Mt-CO et poly(pPD)@Mt-Co.....	120
Figure.IV.6 : Analyses thermique (DSC) des nanocomposite poly(1,4-DN)@Mt-Co et poly(1,4-DN) par rapport les montmorillonite Mt-Co. 122	

Chapitre V Synthèse et caractérisation des nanocomposites à base de 1,4-diaminonaphtalene dopée par la montmorillonite modifiée par le Magnésium.

Figure .V.1 : Spectres d'adsorption FT-IR de Poly(1,4-DN)et poly(1,4-DN)@Mt-Mg.....	130
Figure .V.2 : Diagrammes de diffraction DRX de montmorillonites Mt-Na /Mt-Mg et poly(1,4-DN)@Mt-Mg.....	132
Figure .V.3 : spectre UV-Vis de poly(1,4-DN) et poly(1,4-DN)@Mt-Mg.....	133
Figure .V.4 : Microscopie électronique de balayage des poly(1,4-DN)) et nanocoposites poly (1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Mg.	135
Figure.VI.5 : Spectre thermogravimétrique de poly(1,4-DN), poly(1,4-DN)@Mt-Mg et Mt-Mg.....	136
Figure.V.6 : Analyses thermique (DSC) des nanocomposite poly(1,4-DN)@Mt-Mg et poly(1,4-DN) par rapport les montmorillonite Mt-Mg.....	138

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I Synthèse bibliographique

Tableau I.1 Les noms courants de l'argile	8
Tableau I.2 Grande dates de l'histoire des polymères	20
Tableau I.3 quelques réactions utilisées en polymérisation par étapes	22
Tableau I.4 : Structure chimique, le gap et la conductivité de certaines familles de polymères.....	24
Tableau I.5 : Exemples des nanocomposites polymère/argile commercialisés	52

Chapitre II Matérielles et méthodes

Tableau II.1. Analyse chimique de la montmorillonite utilisée (% en poids)	67
Tableau II.2 Classement des longueurs d'ondes infrarouges selon la norme ISO 20473 :2007	75

Chapitre III Synthèse et caractérisation des nanocomposites à base de paraphénylènediamine dopée par la montmorillonite modifiée par le Nickel et le Zinc.

Tableau III.1 : Composition chimique (% en poids) du produit modifié par le Mt, déterminée par spectrométrie de fluorescence des rayons X	89
Tableau III.2 : Conditions des réactions pour les synthèses des nanocomposites poly(pPD)@Mt-Ni et le poly(pPD)@Mt-Zn.	91
Tableau III.3 : Données XPS de l'énergie de liaison (eV) pour : (A) poly(pPD), (B) poly(pPD)@Mt-Ni et (C) poly(pPD)@Mt-Zn.....	94
Tableau III.4 : données DRX des nanomatériaux, de l'espacement d, de l'angle de Bragg, de la taille des cristaux et du FWHM des pics les plus significatifs pour les matériaux modifiés par le Mt et les nanomatériaux fabriqués.	100
Tableau III.5 : Études des spectres UV-Vis (λ_1 et λ_2) de la bande de gap optique (E_g) des échantillons fabriqués.	102
Tableau III. 6 Données électrochimiques obtenues à partir des CV des matériaux fabriqués déposés sur l'électrode en graphite-carbone dans une solution de HClO ₄ 1M à une vitesse de balayage de 50 mV.s ⁻¹	107

Chapitre IV Synthèse et caractérisation des nanocomposites à base de 1,4-diaminonaphtalene dopée par la montmorillonite modifiée par le Cobalt.

Tableau IV.1 : Composition chimique (% en poids) du produit modifié par le Mt, déterminée par spectrométrie de fluorescence des rayons X.113
Tableau.IV.2 : Conditions des réactions pour la synthèse de nanocomposite poly(1,4-DN)@Mt-Co. .114
Tableau.IV.1 Résultats de solubilité des nanocomposites dans différents solvants (à température ambiante).....124

Chapitre V Synthèse et caractérisation des nanocomposites à base de 1,4-diaminonaphtalene dopée par la montmorillonite modifiée par le Magnésium.

Tableau V. 1: Composition chimique (% en poids) du produit modifié par le Mt, déterminée par spectrométrie de fluorescence des rayons X129
Tableau .V.2 : Conditions des réactions pour la synthèse de nanocomposite poly(1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Mg130
Tableau.V. 3 : Résultats de solubilité des nanocomposites dans différents solvants (à température ambiante). 140

Introduction Générale

La science des matériaux est aujourd'hui confrontée à une multitude de défis, parmi lesquels l'augmentation massive du prix des matières premières et les nouvelles contraintes environnementales imposées par les autorités nationales. Tous ces facteurs poussent les chercheurs et les scientifiques à multiplier leurs efforts pour améliorer, voire et créé, des nouvelles familles de matériaux. [1]

En effet, l'ajout de nanoparticules comme renforts dans des matrices polymères permet d'améliorer non seulement les propriétés mécaniques de ces polymères, mais aussi leur transmission lumineuse, leur propriété barrière et leur résistance thermique. [2-4]

De nombreuses nanoparticules ont été exploitées comme nano-renforts dans des matrices polymères pour fabriquer des matériaux nanocomposites basés sur des polymères fonctionnels. Les nano-tubes de carbones, les oxydes métalliques, la silice, les argiles et les fibres naturelles, entre autres, sont largement exploités comme nano-renforcements en raison de leur grande surface de contact qui permet une meilleure interaction avec la matrice, grâce à ~~de~~ leur bon facteur de forme, de leur excellentes propriétés mécaniques et de leur conductivité thermique. [5, 6]

Pour exploiter toutes les caractéristiques et les propriétés de ces nanoparticules, il est nécessaire d'assurer une bonne dispersion et distribution des nanoparticules dans la matrice polymère notamment les nanocomposites à base de nano-argiles. Cette technologie a été rendue possible par les récents progrès de la microscopie électronique. Nous avons ainsi pu découvrir une nouvelle gamme de matériaux qui n'étaient pas encore connus. [1]

Dans notre thèse, nous avons utilisées la montmorillonite organiquement modifiée pour fabriquer de nouveaux nanocomposites de poly-para-phénylènediamine.

Les propriétés améliorées des montmorillonites par sa structure bidimensionnelle extensible, est aussi connue comme un matériau d'accueil de choix pouvant accueillir diverses molécules organiques dont des molécules tensioactives cationiques, des molécules tensioactives anioniques. Les matériaux hybrides sont utilisés dans diverses applications comme adsorbants, membranes artificielles, catalyseurs et supports pour la fabrication de nanocomposites. [7] Pour la matrice polymère, nous avons arrêté notre choix sur le para phénylènediamine, c'est un polymère fait partie d'une classe de produits chimiques connus

sous le nom d'amines aromatiques, que l'on trouve dans les industries plastiques et chimiques comme sous-produits de fabrication.

- ✚ L'originalité de ce travail peut se résumer dans la synthèse d'une série de nouvelles nanoparticules aux propriétés intéressantes pouvant être utilisées pour fabriquer des nanocomposites renforcés.

Le Laboratoire de Matériaux Application et Environnement, avec l'expertise développée par le professeur A BELMOKHTAR on collaboration avec le professeur A BENYOUCEF s'est fixé comme objectif de travailler sur :

- ✚ Synthétiser les nanoparticules de poly para phénylènediamine.
- ✚ Maîtriser le processus de synthèse chimique grâce à la méthode in situ.
- ✚ Production des nouvelles gammes des nanocomposites de poly (para phénylènediamine) – montmorillonite organomodifiée à stabilité thermique améliorée.
- ✚ Caractérisation des nanoparticules de poly (para-phénylènediamine) – montmorillonite.

Plan du mémoire :

Notre mémoire se divise en cinq chapitres :

Dans le chapitre I, nous résumons les dernières connaissances sur les argiles et les nanocomposites polymère / argile, ainsi que les dernières technologies concernant l'influence des formulations et des processus sur la structure et les propriétés des nanocomposites.

Dans le chapitre II, nous présentons les matériaux et les méthodes expérimentales utilisées dans ce mémoire suivis par une description des méthodes de traitement et la caractérisation du nouveau matériau.

Finalement, Les trois derniers chapitres nous présentons les synthèses et les résultats expérimentaux que nous avons caractérisés par plusieurs méthodes et différentes interprétation.

Références bibliographiques

- [1] COSTA, Paul. *Introduction aux nanomatériaux et nanotechnologies*. Ed. Techniques Ingénieur, 2006.
- [2] KAWASUMI, Masaya, HASEGAWA, Naoki, KATO, Makoto, et al. *Preparation and mechanical properties of polypropylene– clay hybrids*. *Macromolecules*, 1997, vol. 30, no 20, p. 6333-6338.
- [3] UTRACKI, L. A. et KAMAL, M. R. *Clay-containing polymeric nanocomposites*. *Arabian Journal for science and Engineering*, 2002, vol. 27, no 1, p. 43-67.
- [4] COIAI, Serena, PASSAGLIA, Elisa, PUCCI, Andrea, et al. *Nanocomposites based on thermoplastic polymers and functional nanofiller for sensor applications*. *Materials*, 2015, vol. 8, no 6, p. 3377-3427.
- [5] PAUL, Donald R. et ROBESON, Liold M. *Polymer nanotechnology: nanocomposites*. *Polymer*, 2008, vol. 49, no 15, p. 3187-3204.
- [6] KOO, Joseph H. *Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications*. McGraw-Hill Education, 2019.
- [7] SAMAKANDE, Austin, HARTMANN, Patrice C., CLOETE, Valeska, et al. *Use of acrylic based surfmers for the preparation of exfoliated polystyrene–clay nanocomposites*. *Polymer*, 2007, vol. 48, no 6, p. 1490-1499.

Chapitre I
Synthèse bibliographique



Introduction

Ce chapitre passe en revue la littérature sur l'argile et sa structure chimique afin de Développer la synthèse de nouveaux nanocomposites à base de la montmorillonite. Aperçu La procédure la plus courante pour préparer et caractériser les matériaux de graphène est Explication. Enfin, ce chapitre traite des matériaux composites argileux, les polymères et les argiles.

I. Génialité sur les argiles :

Les argiles sont parmi les minéraux les plus communs sur la surface de la terre et utilisées depuis longtemps dans différents domaines, le terme argile fait référence aux minéraux naturels, qui sont présents dans de petites particules minérales (de l'ordre du μm), principalement des poudres, qui sont plastiques lorsqu'elles contiennent suffisamment d'eau ou durcissent lorsqu'elles sèchent. Les argiles en feuillets de silicate sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates. [1]

L'argile la plus étudiée dans l'industrie de la recherche est la montmorillonite (MMT). [2], La base de cette recherche est l'étude de ce type d'aluminosilicate. En raison de sa structure et de sa composition chimique, c'est celui avec les capacités d'amélioration les plus fortes. [3] Cette argile est impliquée dans la synthèse pré-biologique de biomolécules et de différentes sources de vie sur terre. L'argile est devenue indispensable à la vie moderne. [4]

I.1 Présentation des argiles :

I.1.1 historique :

Depuis les temps anciens, l'argile a été utilisée comme matière première par toutes les civilisations. En Extrême Orient (Japon), des figurines en argiles datées de moins de X^e millénaire av. J.-C ont été retrouvées, l'argile a commencé à être un secteur important dans l'industrie, mais en raison de sa faible compatibilité avec les processus industriels, l'utilisation de l'argile a été limitée jusqu'au début du XIX^e siècle. A cette époque, A. Brongniart, le directeur national de la fabrication de Sèvres, a effectué une série d'analyses chimiques sur différents kaolins. En 1862, G. Delfosse [5] à proposer une méthode de purification par gonflement, qui consiste à séparer les particules d'un mélange de densités différentes après avoir traversé un jet d'eau. Cette idée l'a amené à définir la composition chimique du kaolin. Mais les scientifiques de l'époque considéraient l'argile amorphe car le microscope optique ne pouvait pas détecter sa cristallinité.

L'agronome s'est alors rendu compte qu'il y avait de très petites particules dans la structure argileuse. Par exemple, Houghton a tenté des granules le sol à la fin du XVIIème siècle.

Les travaux de S. Caillère et S. Hénin en 1960 ont permis une classification logique de l'argile en fonction des normes chimiques et macroscopiques. Cela permet d'étudier simultanément d'autres caractéristiques de base, telles que la plasticité et la capacité d'échange cationique de ces matériaux [6, 7].

Aujourd'hui, l'argile est un minéral aux applications diverses, ce qui en fait l'une des «matières premières» couramment utilisées par l'homme.

I.1.2 Définition :

L'étymologie du mot "ARGILE" vient de la langue grecque, et vient du mot ARGOS, qui signifie matière blanche. En termes minéralogiques, ce sont des silicates d'aluminium microcristallins plus ou moins hydratés et définissent une classe de minéraux de diamètre inférieur à 2 µm pouvant produire une pâte en présence d'eau.

D'un point de vue structurel, les entités de base qui composent ces minéraux sont les tétraèdres et les octaèdres, et leurs sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et des radicaux hydroxydes. [8]

Les lames mentionnées ci-dessus sont combinées ensemble sur la surface de la base, formant une collection appelée tactoïdes. Cette accumulation de montmorillonite est désordonnée, c'est-à-dire que les motifs de surface ne se superposent pas d'une feuille à l'autre, mais semblent être associés de façon aléatoire. Nous parlons de turbo street order. Le nombre de lits qui composent le stylo dépend également de la nature du cation compensateur, de la composition des flocons et de leur charge. Les espaces poreux entre les feuilles avec le même sens tactoïdes sont appelés intraparticulaire ou porosité interfoliaire.

Ces particules de taille micrométrique sont également regroupées et formeront elles-mêmes des granules dans une plage de description plus large. Nous avons obtenu une permutation à plusieurs échelles, dans laquelle chaque niveau de description correspond à un certain type de porosité interparticulaire (micro-méso et macropore). Cette disposition est illustrée sur la figure.I.1 [9]

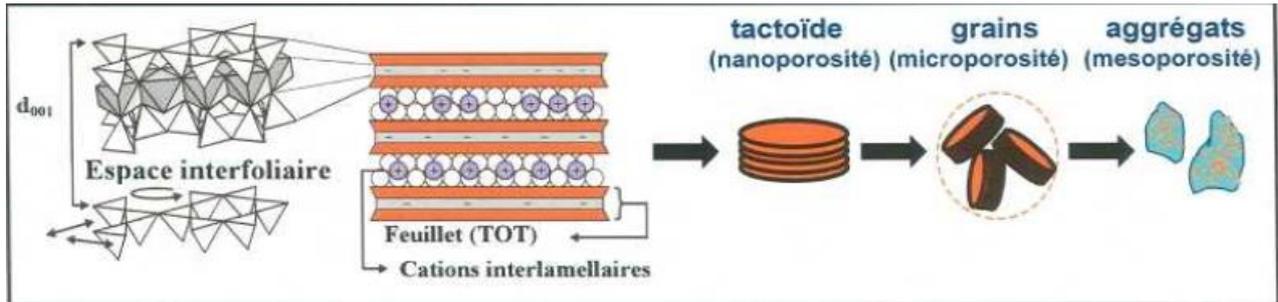


Figure.I.1 Organisation multiéchelle des smectites [9]

I.1.3 Nomenclature de l'argile

Gorgias Agricola (1494–1555), le fondateur de la géologie, a clairement été la première personne à définir formellement la définition de l'argile. Le Comité général de la nomenclature (CNC) définit « l'argile » comme un matériau naturel composé principalement de minéraux à grains fins, qui est généralement du plastique à une teneur en eau appropriée. D'un point de vue opérationnel, la "plasticité" peut être définie comme la capacité (des matériaux argileux) à être moulés dans une certaine forme, qui ne se brise pas lorsque la pression est appliquée, et conserve cette forme une fois la pression terminée. Enlèvement Or, en ingénierie, la plasticité est mesurée ou exprimée par « l'indice de plasticité », c'est-à-dire la différence de teneur en eau entre la limite liquide et la limite plastique de la matière argileuse. D'une manière générale, les argiles avec un indice de plasticité > 25% ont tendance à gonfler ou à gonfler lorsqu'elles sont humides. [10-13] En effet, le mot «argile» dans de nombreuses publications est souvent englobé dans des termes tels que «solide microporeux» ou «matériau stratifié». Comme l'argile est utilisé sous plusieurs termes, le tableau I.1 présente les noms courants de l'argile selon le Handbook of clay science. [14-17]

Tableau I.1 Les noms courants de l'argile [18]

Les noms courants de l'argile	L'origine	Principal constituant de l'argile minérale
Argile de Ball	Sédimentaire	Kaolinite
Bentonite	Altération de la roche volcanique ou authigène	Montmorillonite
Blanchissement de la terre	Bentonite activée par un acide	Montmorillonite décomposée
Argile commune	Sédimentaire ou érosion	Souvent illite / smectite
Argile de chine	Hydrothermale	Kaolinite
Argile réfractaire	Sédimentaire	Kaolinite
Argile silex	Sédimentaire avec la suite	Kaolinite
kaolin primaire	Residual or by hydrothermal alteration	Kaolinite
kaolin secondaire	Sédiments authigène	Kaolinite
Argile réfractaire	Sédiments authigène	Kaolinite
Laponite		Hectorine-type smectite
Nano argile	Synthétique	La majorité de la montmorillonite
Cloisite Na+	Synthétique	Une minérale de la bentonite, une nano argile micro granulaire.

I.2 Intérêt :

À une époque où la technologie ne comprenait pas la civilisation humaine, les minéraux argileux étaient utilisés comme forme matérielle importante pour former divers produits. Sa tangibilité, flexibilité, Sa souplesse, paresse, commodité, flexibilité et adaptabilité climatique, tous obtenus à un coût raisonnable, sont des caractéristiques praticables qui reconnaissent son utilité et permettent de lancer différents produits. [19]

I.3 Structure cristalline des argiles :

Les minéraux argileux appartiennent à une grande famille de silicates en couches, caractérisée par la superposition de lits, son nom est donc phyllithe, [20] Ces lits sont séparés par des

espaces interfoliaires vides car ils peuvent contenir des cations alcalins et alcalino-terreux anhydres ou hydratés. [20-22] L'association entre les feuilles et l'espace interfoliaires représente une unité structurelle [22]

Le minéral argileux à structure foliaire est le phyllosilicate, un matériau composé d'oxygène et de silicium qui constitue les tétraèdres de SiO_4 . Il existe également des métaux comme le magnésium, l'aluminium ou le fer.

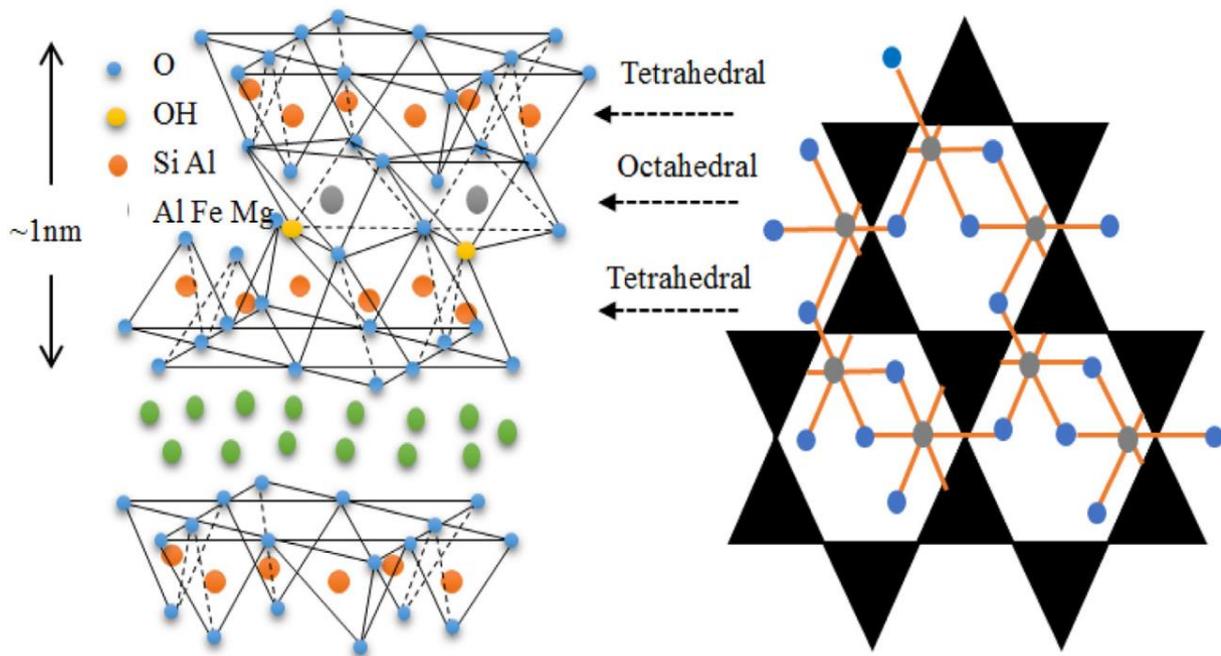


Figure.I.2 Représentation schématique de la structure du *Mt* [23]

I.3.1 La maille (motif cristallin) :

C'est la structure élémentaire du cristal. Les feuilles sont composées de deux types de motifs cristallins: octaédrique et tétraédrique

a) Type tétraédrique et le Type octaédrique :

L'organisation structurelle des phyllosilicates est basée sur une charpente des ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets des octaèdres (O^{2-} et OH^-) et des tétraèdres O^{2-} figure.I.3 [24]

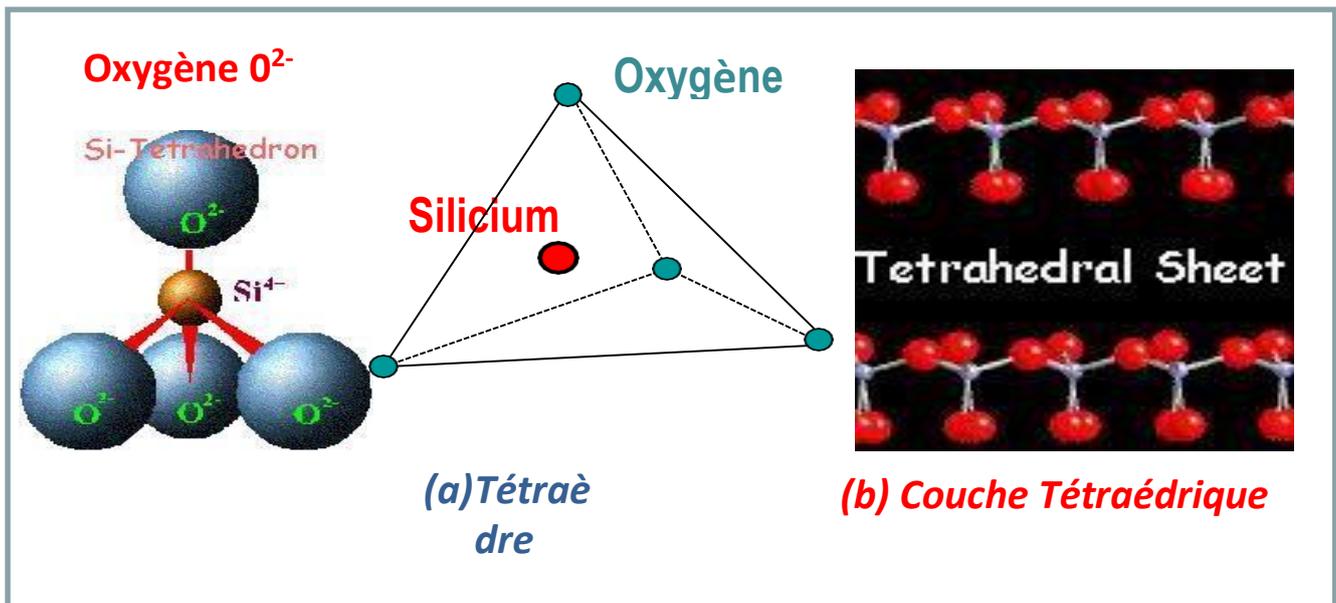


Figure.I.3 Représentation de l'arrangement tétraèdre de la silice (a) et (b) du tétraèdre dans la couche tétraédrique [24]

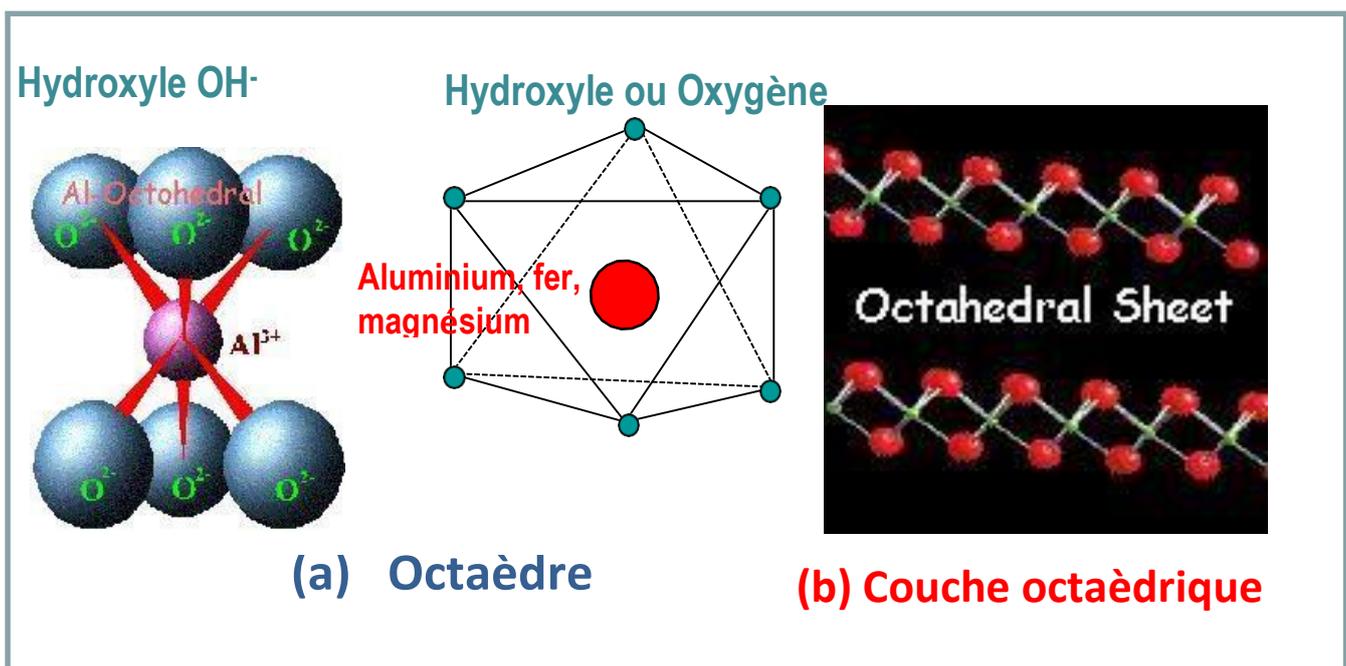


Figure.I.4 Représente la disposition des octaèdres dans les couches octaédriques de silice (a) et (b) [24]

Les entités de base qui composent ces minéraux sont le silicium tétraédrique et l'aluminium octaédrique, et leurs sommets sont occupés par des atomes d'oxygène ou des groupes hydroxyle. Voir la figure I.5

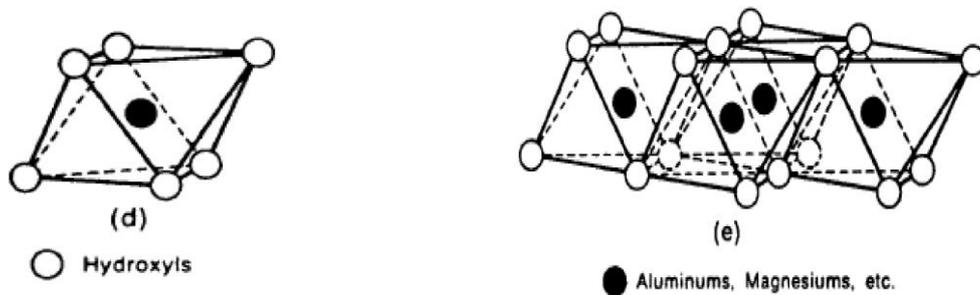


Figure.I.5 *Éléments structurels (d, e) : les octaèdres* [25]

Le phyllosilicate est un silicate, et le tétraèdre SiO_4 peut former une feuille infinie bidimensionnelle à travers ce silicate. Ces lames tétraédriques se condensent avec l'octaèdre d'oxyde métallique dans un rapport de 2: 1 ou 1: 1. Le phyllosilicate est également plus simplement appelé silicate lamellaire. [26]

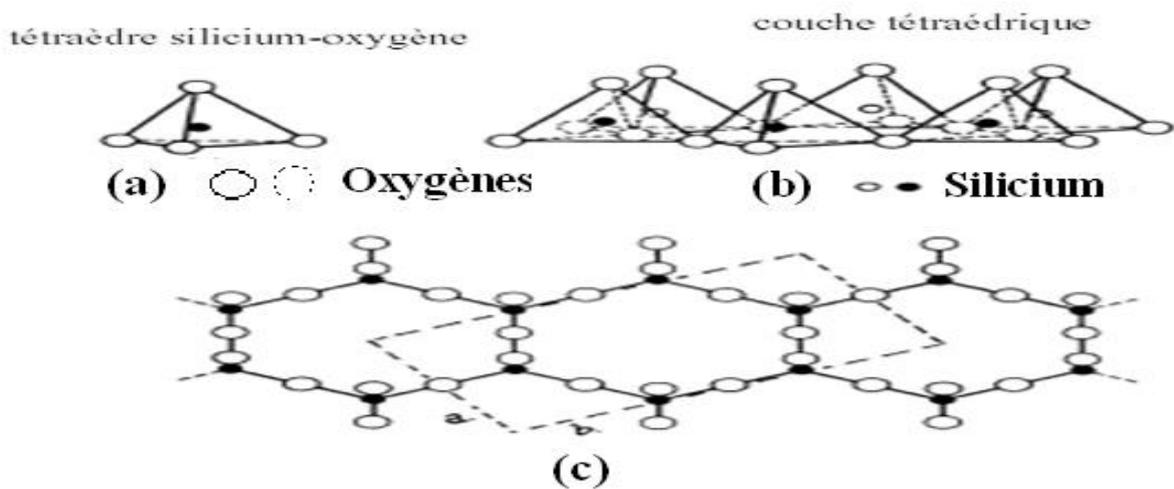


Figure.I.6 *Éléments structurels (a, b) : les tétraèdres* [26]

I.4 Classifications des argiles:

La classification des argiles phylliteuses est basée sur la disposition, le nombre de couches tétraédriques et octaédriques ainsi que la distance interréticulaire d_{001}

- Minéraux à 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de **T:O** ou de type **(1:1)**.
- Minéraux à 10 Å: Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de **T:O:T** ou de type **(2:1)**.
- Minéraux à 14 Å: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets **T:O:T** et de couches octaédriques interfoliaires.
- Minéraux interstratifiés: L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles. [27]

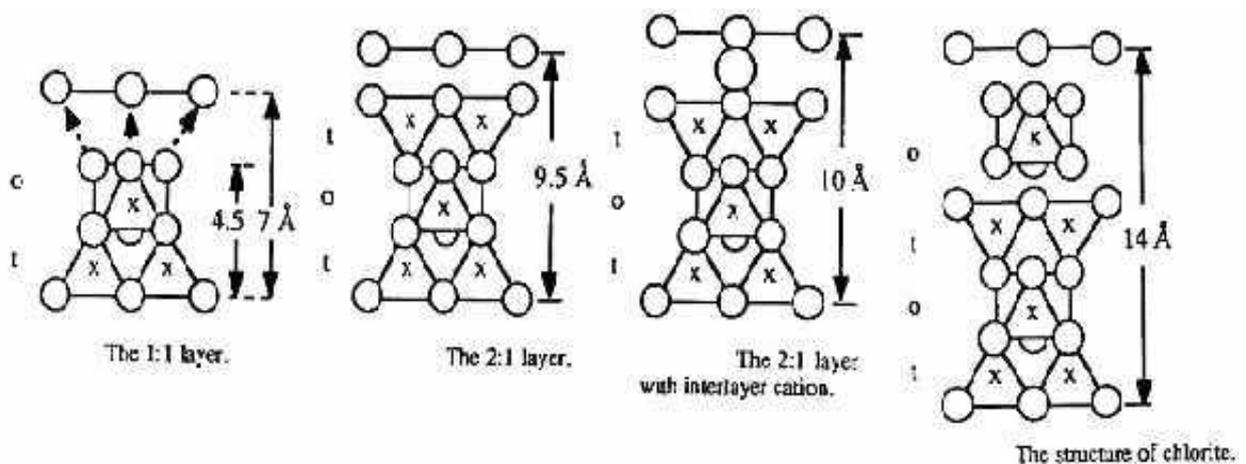


Figure.I.7 Distance interlamellaire pour les principales familles argileuses [28]

I.5 Domaine d'application de l'argile :

Dans la figure I.8 suivante on présente les caractéristiques physiques des argiles leur confèrent des propriétés intéressantes dans plusieurs domaines d'application

Les matériaux à base d'argile, y compris les minéraux argileux et les hydroxydes à double couche (LDH), ont suscité beaucoup d'attention en vue de leurs structures de couches spécifiques, de leurs surfaces spécifiques élevées et de leurs capacités d'adsorption notables. Ces dernières décennies, ils ont été envisagés comme des composants ou des précurseurs pour la fabrication de divers matériaux importants et fonctionnels. [29,30]

Les argiles jouent un rôle significatif pour réduire les problèmes de pollution de l'environnement et leurs applications augmentent sans cesse. Parmi celles-ci: [31,32]

- ✚ Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs (rétention du Cs 137 après l'accident de Tchernobyl) ;
- ✚ Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols ; Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges

En effet, pour élargir le champ d'application de ces matériaux, notamment dans le domaine de la catalyse, de l'adsorption et de la biologie, de nombreuses perspectives ont été menées dans le but d'améliorer les propriétés structurales de ces matériaux et de les rendre fonctionnels.

[33,34]

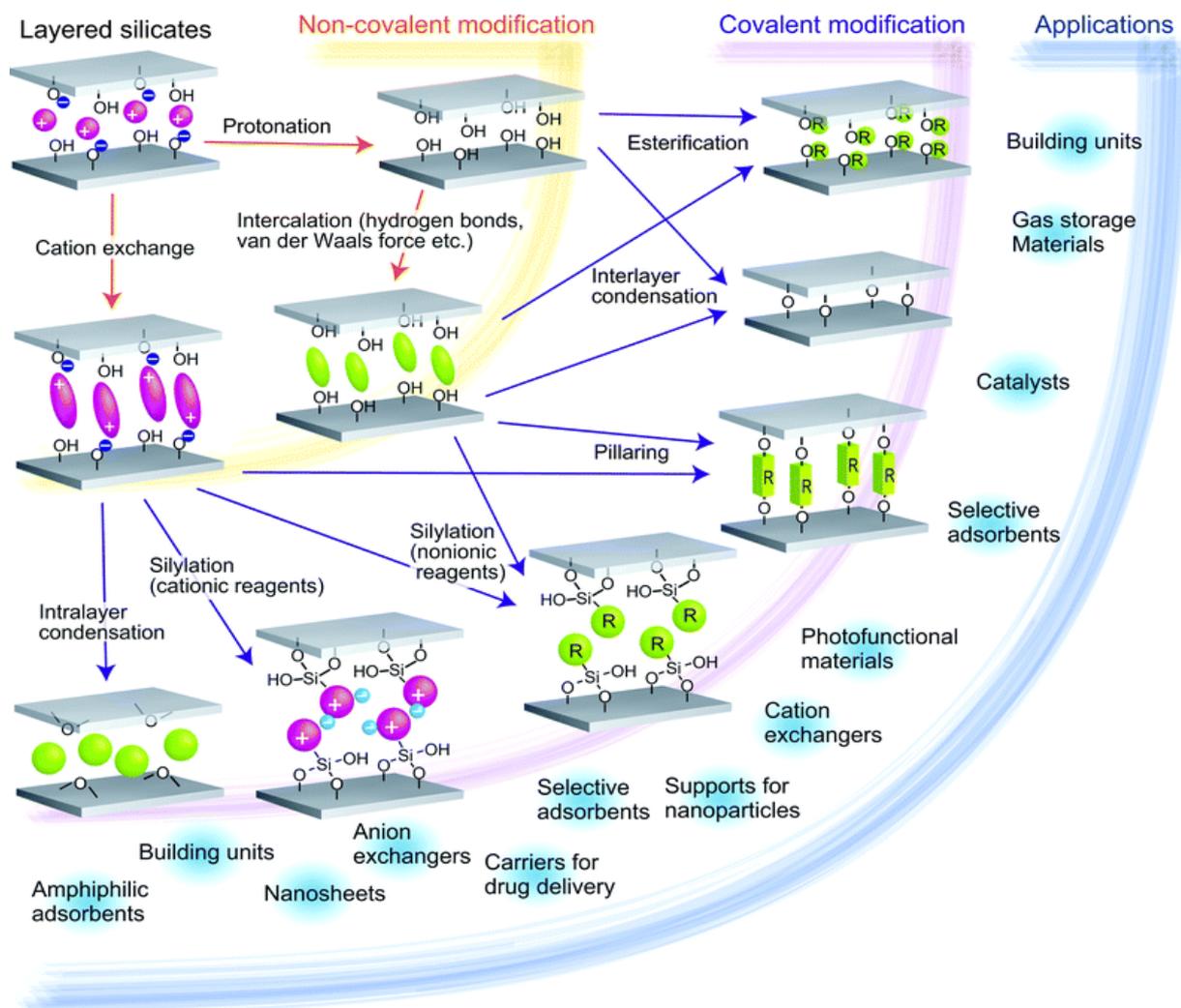


Figure.I.8 Représentation des domaines d'application [34]

I.6 Identification et activation de la Maghnite Mt:

En Algérie, les gisements d'argile les plus importants se trouvent au nord-ouest du pays, à Maghnia (Hammam Bouhrara) d'où vient le nom de Maghnite. La découverte des argiles bentonitiques dans la région de Maghnia (petite ville, 560Km vers l'ouest d'Alger) date de 1903, leur exploitation avait commencé au début des années trente où on ouvrit plusieurs carrières. Actuellement elles sont exploitées par l'E.N.O.F, (entreprise nationale des produits non ferreux). L'usine de l'E.N.O.F active la Maghnite à fin de fabriquer la terre de forage, et la terre décolorante pour la purification des huiles et des sucres. Les études sur la bentonite de Maghnia, ont montré qu'elle est composée essentiellement de matériaux de type montmorillonite. [35]

I.7 Les montmorillonites :

Les phyllosilicates présentent des similitudes de structure et de propriétés, mais nous limiterons notre champ d'investigation à la montmorillonite car c'est cette argile que nous avons utilisée pour la réalisation de nanocomposites polymère/argile.

Les montmorillonites possèdent, en plus de leur facteur de forme exceptionnel (L/e généralement compris entre 100 et 1000), les propriétés de gonflement les plus importantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. Ce pouvoir de gonflement permet leur utilisation dans des composites. En effet, leur gonflement en milieu aqueux facilite énormément leur modification en matériaux inorganiques organophiles. L'obtention d'un gonflement similaire en milieu organique devrait permettre l'amélioration des propriétés des matériaux polymères.

La montmorillonite présente des feuillets composés d'une couche d'octaèdres d' AlO_6 (la couche octaédrique) entre deux couches de tétraèdres de SiO_4 (les couches tétraédriques). Les particules de montmorillonite ont une structure épaisse d'environ 1 nm et une longueur variable de 0,1 μm à 500 nm ce qui leur confère un facteur de forme (longueur/épaisseur) très élevé. L'empilement des feuillets forme des structures appelées tactoïdes. Les feuillets sont séparés par une distance caractéristique, appelée distance ou espace interfoliaire d_{001} , régie par les forces de Van der Waals.

Lorsqu'on atteint un état exfolié, les feuillets présentent alors une surface spécifique très importante. (700 m^2/g).

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+}) et/ou octaédrique ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$). 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 [36-38]. Ces substitutions permettent d'obtenir différentes argiles, parmi lesquelles la montmorillonite. [39]

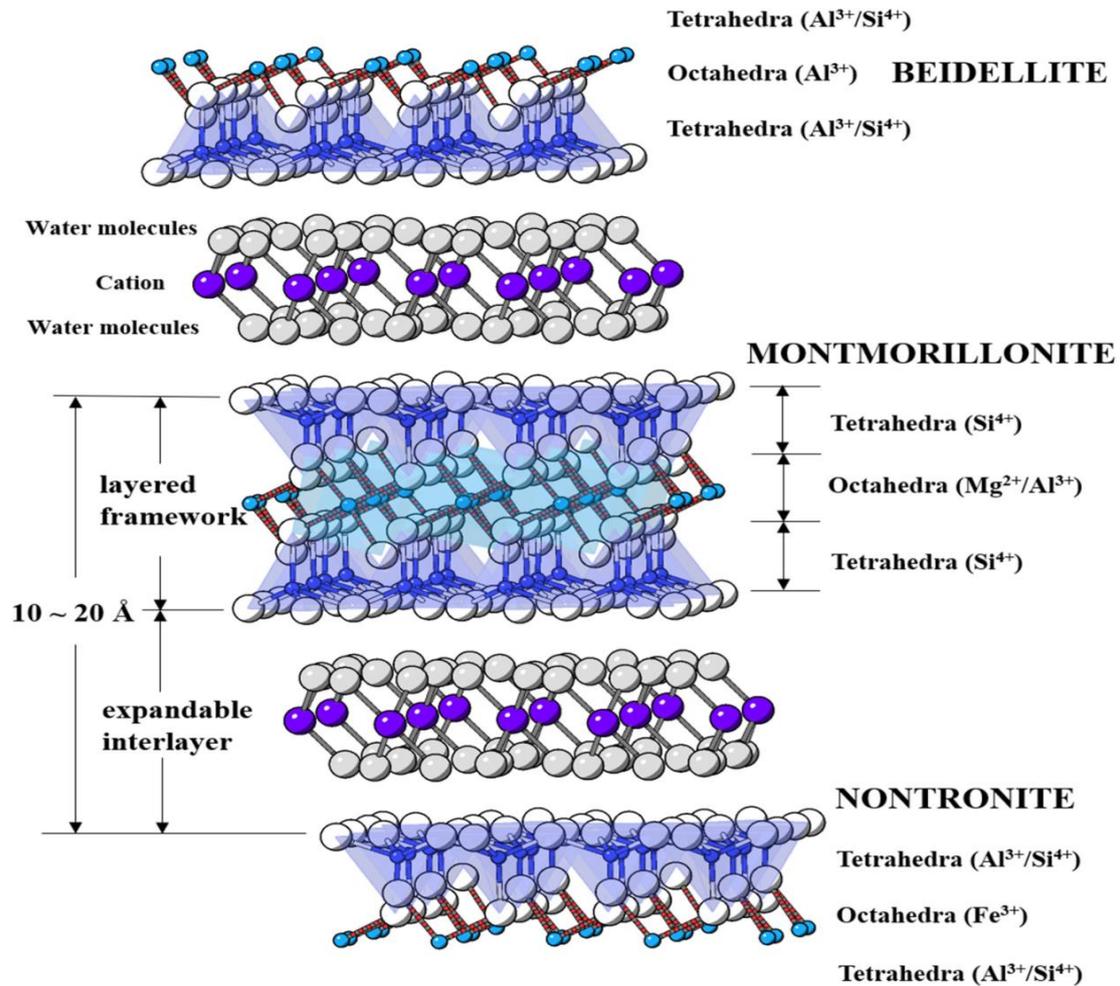


Figure.I.9 Illustration schématique des structures de smectite représentées par la beidellite, la montmorillonite et la nontronite. [40]

I.7.1 Structure de la Montmorillonite :

La formule générale de la maille élémentaire de la montmorillonite est: [41]



Avec :

M : représente les cations échangeables,

VI : désigne la couche octaédrique,

IV : désigne la couche tétraédrique,

x : désigne la charge du feuillet,

Les valeurs moyennes de la projection horizontale de la maille d'une montmorillonite sont :

$a=5,17 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $b=8,94 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $c= \text{variable}$; $\beta= 99^\circ 54' \pm 30'$

L'étude de la structure de la Montmorillonite a fait l'objet de plusieurs déterminations, une seule hypothèse a été retenue, celle d'Hoffman [42], Hendricks [43] et Marshel [44]

I.7.2 Microstructure

Les montmorillonites ont la particularité de présenter 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.10.

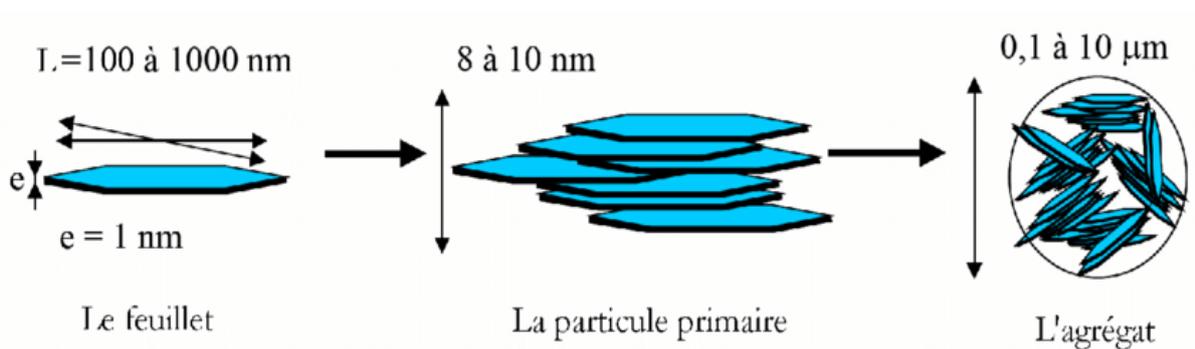


Figure.I.10 Structure multi-échelle de la montmorillonite

a) **Le feuillet :**

C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations.

b) **La particule primaire:**

Elle est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule. La montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique.

c) **L'agrégat:**

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns. [45]

I.8 Traitements des nano-argiles :

Dans la liste des différentes nano-argiles et nano-charges que l'on a détaillée précédemment, la montmorillonite se distingue tout particulièrement du lot. Cette distinction est liée à une liste d'avantages dont ce matériau jouit : très faible coût d'acquisition, son aspect biodégradable et surtout la présence d'un radical hydroxyle sur la surface de chaque feuillet. La montmorillonite, par la nature de ses cations de compensations (Ca^{2+}) possède à l'état naturel un fort caractère hydrophile. Combiné au caractère hydrophobe de la résine, ce phénomène induit la formation d'agrégats qui empêche l'intercalation des différents feuillets, ainsi que la réalisation d'une bonne dispersion des charges. La solution à cette problématique repose sur le remplacement des cations de compensation par des cations organiques comme le phosphonium ou l'ammonium. [46-48] Ces derniers sont agrafés à de longues chaînes alkyles qui ont la particularité d'être lipophiles (affinité avec les éléments organiques). Ces chaînes

alkyles peuvent prendre plusieurs configurations comme le montre la Figure.I.11 et en fonction de cette configuration, la distance inter-lamellaire peut augmenter de manière très significative et améliorer ainsi l'insertion des molécules de résine entre les différents feuillets.

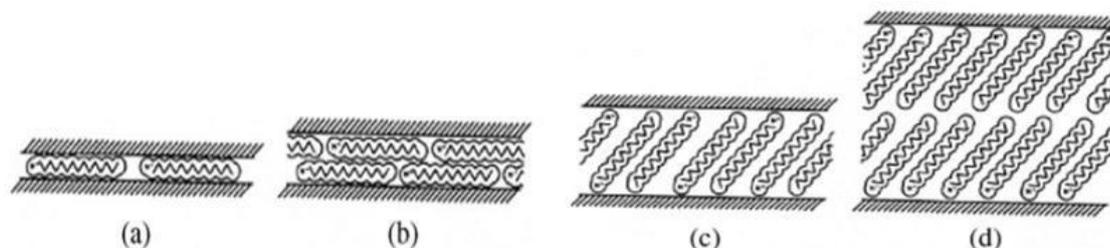


Figure.I.11 Différentes possibilités théoriques d'arrangement des chaînes d'ions d'alkyles entre les feuillets de nano-argiles : a) Configuration monocouche: Les feuillets de nano-argiles sont séparés par une seule couche de chaînes hydrocarbonées b) configuration bicouche c) et d) configurations dites paraffiniques qui apparaissent lors de l'augmentation de la quantité des agents tensioactifs. [49]

I.8.1 Modification de la propriété hydrophobe du nano-argile :

Globalement, la manipulation se déroule en deux étapes. La première a pour but de disperser, délaminer et séparer au maximum les feuillets en dispersant l'ensemble des charges dans l'eau. La deuxième étape consiste en l'ajout de la solution contenant des agents tensioactifs à la solution primaire. Ensuite, le mécanisme d'absorption dit échange cationique démarre. Les cations organiques libérés de l'agent tensioactif viennent remplacer les cations minéraux présents à la surface du nano-argile [50]. Par ailleurs, plusieurs paramètres comme la température, la nature de l'argile et sa capacité d'échange cationique (CEC) influencent le résultat final [51].

I.8.2 Activation acide de la bentonite :

L'activation acide comprend le traitement de l'argile avec une solution d'acide minéral (HCl, H₂SO₄), dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface. [52] Elle fait augmenter la surface spécifique de l'argile de 40 m²g⁻¹ à 500 m²g⁻¹ par la désagrégation des particules de l'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minérales, et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique. [53]

Le processus d'activation acide détruit une partie de la structure d'argile, il enlève le fer, l'aluminium et le magnésium de la couche octaédrique figure I.12. Les cations échangeables sont remplacés principalement par les cations d'Al³⁺ et de H⁺. [53]

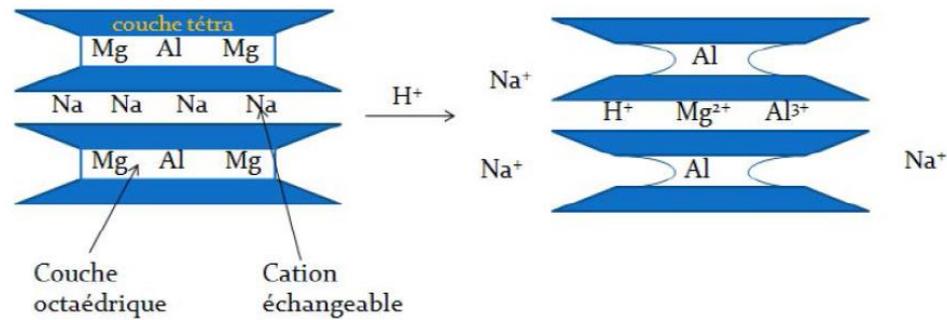


Figure.I.12 Représentation de l'effet de l'activation acide [53].

La destruction de la feuille octaédrique augmente non seulement avec l'augmentation de la concentration de l'acide, de la température et du temps de contact, mais aussi avec du taux de magnésium dans la couche octaédrique.

D'après l'étude J.Ravichandran et al. [54] où ils ont traité la bentonite par HCl avec différentes concentrations, ils ont montré que la surface spécifique augmente avec l'augmentation de la concentration jusqu'à 1M. Pour des concentrations supérieures à 1M la surface spécifique commence à diminuer.

Un autre travail effectué par B. Tyagi et al [55] où ils ont traité la bentonite par H₂SO₄ avec différentes concentrations, ils ont montré que la destruction de la couche octaédrique à faible concentration. Plus de 3M la couche tétraédrique commence à se détruire.

I.8.2 Capacité d'échange cationique :

La CEC est une caractéristique cruciale pour la modification des propriétés hydrophiles des nano-argiles. Ce paramètre nous renseigne sur la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs [56, 57]. Elle est la combinaison de deux types de charges différentes : la charge permanente et la charge variable.

La charge permanente est une charge négative qui se localise à la surface. Elle résulte des substitutions ioniques (Al³⁺ pour Si⁴⁺) dans les structures tétraédriques, Mg²⁺ ou Fe²⁺ pour Al³⁺ dans les structures octaédriques). La charge variable est une charge située aussi à la surface mais dont la polarité dépend du pH du milieu. Autrement dit, elle est liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'absorption d'un surfactant. En variant ces deux paramètres, on influence directement le nombre de cations que l'on peut substituer par des cations compensateurs. Cette valeur est exprimée en Meq/100g: milliéquivalents pour 100

II. Génialité sur les polymères :

Les polymères sont des molécules fascinantes qui dominent notre vie de tous les jours, depuis les couches, les jouets vêtements, châssis d'appareils intelligents, matelas et coussins en mousse confortable, emballages de produits alimentaires et de boissons, les sacs poubelles, les transports aériens, ferroviaires, routiers et maritimes, la construction et même les capteurs implantables pour la détection in vivo du glucose, les patchs cardiaques, les articulations, etc. la détection du glucose, les patchs cardiaques, les prothèses articulaires et les dentiers.

II.1 Historique

Le terme polymère est très ancien puisque, dès 1866 Berthelot mentionnait que « le styrène (appelé styrène), chauffé à 200° C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux ». N'était-ce pas le premier polymère synthétique reconnu ? C'est probable. Il n'en demeure pas moins que la notion de polymère, dans le sens que nous lui donnons aujourd'hui, a dû attendre les années 1920, avec les travaux de H. Staudinger (prix Nobel 1953), pour être acceptée et ce n'est qu'au cours de la décennie suivante que la théorie « macromoléculaire » a définitivement triomphé de la théorie « micellaire » à laquelle elle était opposée.[58]

Entre-temps, et alors que les polymères naturels avaient depuis toujours été utilisés par l'homme, les polymères artificiels et synthétique avaient conquis leur droit de cité ; ils étaient employés comme succédanés de substance rares ou coûteuses (celluloïd pour le remplacement de l'ivoire, soie artificielle...) ou comme matériaux présentant des propriétés nouvelles susceptibles d'engendrer de nouvelles applications (ébonite, bakélite...).

Dans le tableau II.2 sont sélectionnées quelques dates importantes qui ont jalonné la progression d'un domaine en pleine expansion ; parmi elles, beaucoup correspondent à la découverte de nouveaux matériaux, suivie de leur développement. Il est important de ne pas oublier l'effort de recherche réalisé en amont de ces succès industriels ainsi que le très remarquable accroissement des connaissances qu'il a provoqué. [58]

Tableau I.2 Grande dates de l'histoire des polymères [58]

1838 : A. Payen réussit à extraire du bois un composé de formule (C ₆ H ₁₀ O ₅) auquel il donne le nom de cellulose.
1844 : C. Goodyear met au point la vulcanisation du caoutchouc naturel.
1846 : C. Schonbein obtient la nitrocellulose, premier polymère « artificiel », par action d'un mélange sulfo-nitrique sur la cellulose.
1866 : M. Berthelot découvre que « le styrène, chauffé à 200°C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux ».

1883 : H. de Chardonnet obtient une « soie artificielle » par filtrage d'un collodion à base de nitrocellulose.
1907 : A. Hofmann réalise les premiers caoutchoucs synthétiques par polymérisation de diènes conjugués.
1910 : L. Baekeland met au point le premier procédé industriel de production d'un polymère synthétique ; les polymères formo-phénolique sont produits sous le nom de « bakélite ».
1919 : H. Staudinger (prix Noble 1953) introduit la notion de macromolécule puis réalise la polymérisation de nombreux monomères éthyléniques. Il peut être considéré comme le père de la science macromoléculaire.
1925 : Th. Svedberg apporte la preuve de l'existence des macromolécules en mesurant leur masse molaire par ultracentrifugation.
1928 : K. Meyer et H. Mark relie la structure chimique à la structure cristallographique des polymères.
1933 : E. Fawcett et R. Gibson, ingénieurs de ICI (Royaume-Uni), réalisent la polymérisation radicalaire de l'éthylène sous le nom de « nylons »).
1942 : P. Flory (prix noble 1974) et M. Huggins proposent une théorie des solutions macromoléculaires.
1943 : T. Alfrey et C. Price proposent la théorie de la copolymérisation en chaîne.
1953 : F. Crick et J. Watson (tous deux prix Noble de médecine 1962) identifient la double hélice de l'ADN par cristallographie au rayon X.
1953 : K. Ziegler (prix Noble 1963) découvre la polymérisation de l'éthylène sous basse pression.
1954 : G. Natta (prix Noble 1963) obtient et identifie le polypropène isotactique.
1955 : M. Williams, R. Landel et J. Ferry proposent une relation (équation WLF) entre le temps de relaxation des chaînes et l'écart à la température de transition vitreuse.
1956 : M. Szwarc établit les principes des polymérisations « vivantes », à partir de ses travaux sur la polymérisation anionique du styrène.
1957 : A. Keller obtient et caractérise les premiers monocristaux macromoléculaires.
1959 : J. Moore met au point la chromatographie d'exclusion stérique.
1960 : découverte des élastomères thermoplastiques et mise en évidence des morphologies correspondantes.
1970-1980 : P-G. de Gennes (prix noble 1974) formule des lois d'échelle qui permettent de rendre compte de la variation des grandeurs caractéristiques d'un polymère en fonction de sa concentration et introduit la notion de reptation des chaînes polymères à l'état fondu.
1974 : développement des polyamides aromatiques par la firme du pont de Nemours.
1980 : W. Kaminsky et H. Sinn découvrent l'effet des aluminoxanes sur la polymérisation des oléfines amorcée par les métallocènes.
1982 : une équipe du pont de Nemours, dirigée par O. Webster, découvre la polymérisation par transfert de groupe des monomères acryliques et donne de départ à une multitude de travaux de recherches sur le contrôle de la polymérisation de ces monomères.
1986 : T. Otsu introduit la notion de contrôle des polymérisations radicalaires. Cette notion sera appliquée par E. Rizzardo et D. Solomon (1992), à la polymérisation contrôlée du styrène.
1986 : D. Tomalia réalise la synthèse des premiers dendrimère.
1992 : D. Tirrell synthétise le premier polymère parfaitement isomoléculaire par ingénierie génétique.
1994 : M. Sawamoto et K. Matyjaszewski mettent au point la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome.
2000 : Après plus de vingt années de travaux sur les polymères conducteurs intrinsèques, H.

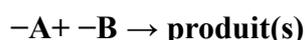
Shirakawa, A.J. Heeger et A.G. McDiarmid sont récompensés par le prix Noble de chimie.

2005 : Y. Chauvin, R. Grubbs et R. Schrock reçoivent le prix Noble de chimie pour leurs travaux sur la réaction de métathèse et son application à la préparation de nouveaux polymères.

II.2 La polymérisation par étapes :

I.2.a Définition du polymère

La chimie organique a clairement identifié les conditions de réaction entre deux espèces chimiques porteuses de groupes fonctionnels A et B suivant le schéma :



Le tableau I.3 rappelle quelques exemples de couples A et B, et les produits qu'ils permettent d'obtenir, soit spontanément, soit en présence de catalyseurs appropriés.

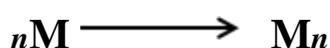
Suivant les cas, deux types de réaction (1 et 2) peuvent être distingués, selon que les réactions s'accompagnent ou non de la formation d'un produit d'élimination. [58]

Tableau I.3 quelques réactions utilisées en polymérisation par étapes [58]

A	B	Enchaînement formé
Acide carboxylique R-COOH	Alcool -R-OH	Ester -CO-O-
Acide carboxylique R-COOH	Amine R-NH ₂	Amide -CO-NH-
Alcool (ou phénol) R(ou Ar)-OH	Phosgène COCl ₂	Carbonate -O-CO-O-
Alcool -R-OH	Isocyanate R-N=C=O	Uréthane -O-CO-NH-
Alcool -R-OH	Aldéhyde R-CHO-	Acétal -O-CMR-O-
Amine R-NH ₂	Anhydride -CO-O-CO-	Imide -CO-NR-CO-
Phénol Ar-OH	Méthanal H-CHO	Phénolique -Ar-CH ₂ -
Cycle oxirane (époxyde) 	Amine R-NH ₂ ou R-NH-	Epoxy -CHOH-CH ₂ -NR-
Alcool (ou phénol) R (ou Ar)-OH	Alcool (ou phénol) R (ou Ar)-OH	Ether -C-O-C
Silanol R ₃ -Si-OH	Silanol R ₃ -Si-OH	Siloxane -Si-O-Si-

Les polymères sont des macromolécules constituées par l'enchaînement d'un grand nombre de molécules de taille beaucoup plus petite. Les petites molécules qui se combinent les unes aux autres pour former les molécules de polymères sont appelées monomères et les réactions par lesquelles elles se combinent sont appelées polymérisations. [59]

Ce processus peut être schématisé comme suit:



Où M est la molécule de monomère, Mn est la molécule de polymère, n le nombre de motifs monomère de la macromolécule (le degré de polymérisation). [59]

Le terme polymère est plutôt réservé pour définir le matériau obtenu de manière naturelle ou par synthèse organique.

Le terme plastique souligne plus fortement le caractère de matériau de synthèse fini (à partir duquel des pièces sont produites selon des technologies spécifiques), il définit moins la structure du matériau et les réactions requises pour son élaboration.

L'appellation matériau polymère est une combinaison des définitions d'un plastique et d'un polymère. [59]

II.3 Les polymères conducteurs organiques :

Le terme de polymère conducteur englobe à la fois les conducteurs ioniques et électroniques selon que le matériau polymère est caractérisé par une forte mobilité d'ion ou d'électrons.[60]

Les polymères conducteurs électroniques désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire.

Cette conjugaison consiste, en première approximation, en l'alternance sur le squelette de liaisons simples avec des liaisons doubles (système π - σ - π) permettant un recouvrement orbitalaire de type π étendu sur plusieurs atomes allant de pair avec une certaine géométrie de la macromolécule. Dans certains cas, la conjugaison peut également impliquer une alternance avec des doublets libres (système π - σ - π). Cette alternance simple (type σ) et double (type π) liaisons carbonées, assurent des fonctions différentes :

- La configuration a permet de maintenir la cohérence de la structure.
- La liaison π permet une délocalisation des électrons sur la macromolécule. [61]

Par une opération de dopage nous pouvons augmenter leurs valeurs de conductivité d'une dizaine d'ordres de grandeur. Ainsi dopés, ils possèdent une conductivité proche des métaux conventionnels (10^5 S.cm^{-1} pour les meilleurs polymères conducteurs) [62,63].

Les polymères conjugués ont suscité un fort intérêt dans le monde entier à travers un nombre très important de travaux de recherches dans le domaine des systèmes π conjugués. Le polyacétylène (PAC) étant relativement peu stable, la recherche s'est plutôt orientée vers les

polycycles aromatiques tels que le polyparaphénylène (PPP), la polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPy) ou encore le polythiophène (PTh) (tableau I.4).

Tableau I.4 : Structure chimique, le gap et la conductivité de certaines familles de polymères conducteurs [64- 66].

<i>Polymères</i>	<i>Famille de polymère</i>	<i>Structure chimique</i>	<i>Gap (eV)</i>	<i>Conductivité (S/cm)</i>
<i>Polyacétylène (PA)</i>	Polyénique		Trans-PA 1,4 - 1,5	$10^2 - 10^5$
<i>Polyparaphénylène (PPP)</i>	Aromatique		2,7	$10^2 - 10^4$
<i>Polythiophène (PT)</i>	Aromatique hétérocyclique		2,0 - 2,1	$10^1 - 10^3$
<i>Polypyrrole (PPy)</i>			3,2	$10^1 - 10^3$
<i>Polyaniline (PANI)</i>	<i>Aromatique hétéroatome</i>		<i>PANI-EB</i> 1,4	$1 - 10^2$

II.3.a Structure électronique à l'état non dopé :

La structure électronique des polymères π -conjugués peut être décrite par une structure de bande [67]. Les orbitales liantes π forment une bande d'énergie appelée bande de valence, BV. Les niveaux de cette bande sont occupés par les électrons de valence. Le plus haut niveau occupé de cette bande est appelé HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital. Les orbitales antiliantes π^* forment une bande d'énergie appelée bande de conduction, BC. Le plus bas niveau de cette bande est nommé LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital. Dans le cas de l'éthylène, la longueur de conjugaison est minimale avec un écart important entre les niveaux π et π^* . En augmentant la longueur de conjugaison, l'écart entre les niveaux diminue et lorsque la longueur de la chaîne devient grande, les orbitales moléculaires sont si proches les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent des bandes d'énergie permises Figure II.13. Dans un semi-conducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite appelée couramment « gap » Figure II.14. Le gap peut être décrit comme la l'HOMO) et l'affinité électronique, AE

(énergie gagnée par la molécule en acceptant un électron sur la LUMO). Dans un isolant, le gap est si grand ($>5\text{eV}$) que les électrons ne peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction : les électrons ne circulent pas dans le solide. Dans les semi-conducteurs, la valeur du gap est plus faible (1,12 eV pour le silicium, 0,66 eV pour le germanium, 2,26 eV pour le phosphore de gallium). Si on fournit une énergie supérieure au gap (par activation thermique, électromagnétique, irradiation, etc...), les électrons sont alors capables de passer de la bande de valence à la bande de conduction, et de circuler dans le matériau. [67]

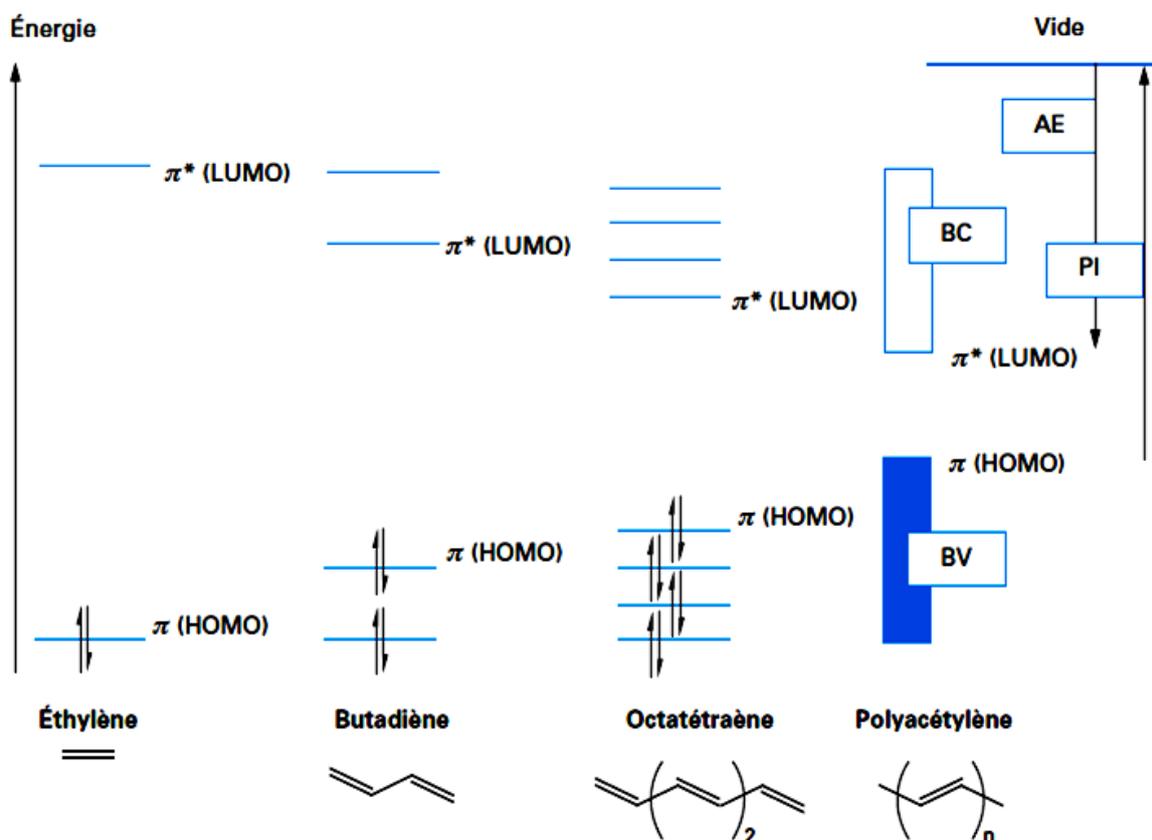


Figure.I.13 Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille de polyène conjugués [67].

A l'état neutre, la bande de valence des polymères π -conjugués est pleine et la bande de conduction est vide.

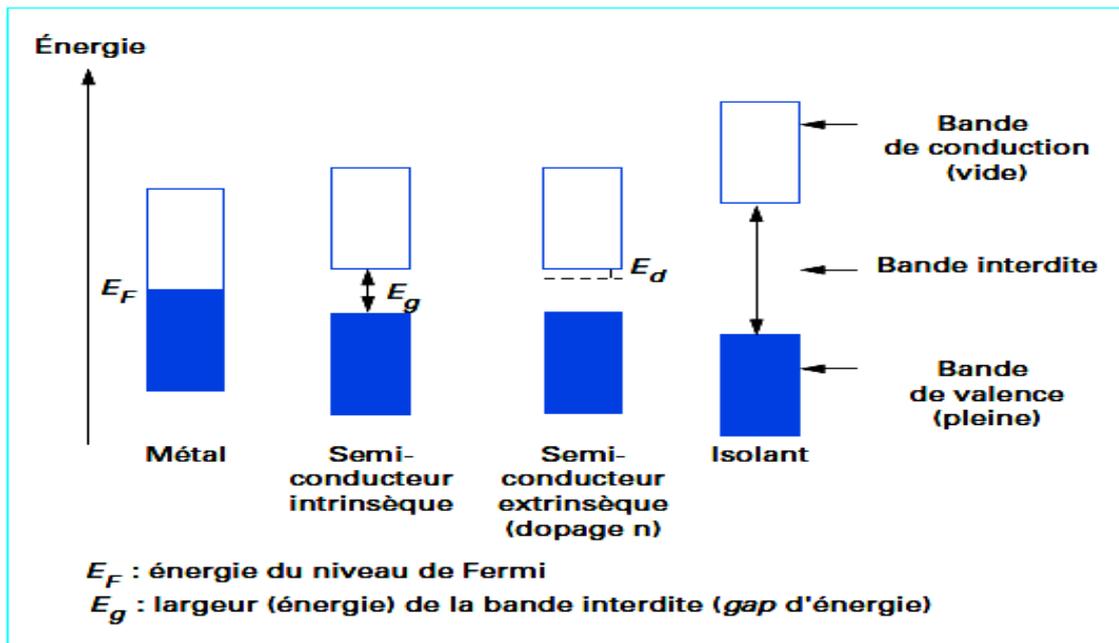


Figure.I.14 Représentation dans le modèle de bandes des métaux, semi-conducteurs et isolants [67].

II.3.b Mécanismes de conductivité électronique

Au sein d'un solide, l'énergie d'un électron peut prendre différentes valeurs. Cette propriété conduit à dire que le solide possède des bandes d'énergies permises, séparées par des bandes interdites. Afin de bien comprendre le phénomène de conduction électronique mis en jeu, il est nécessaire de faire appel à la théorie des bandes qui est une modélisation des valeurs d'énergie que peut prendre un électron à l'intérieur du solide (Figure I.15 et Figure I.16). [68]

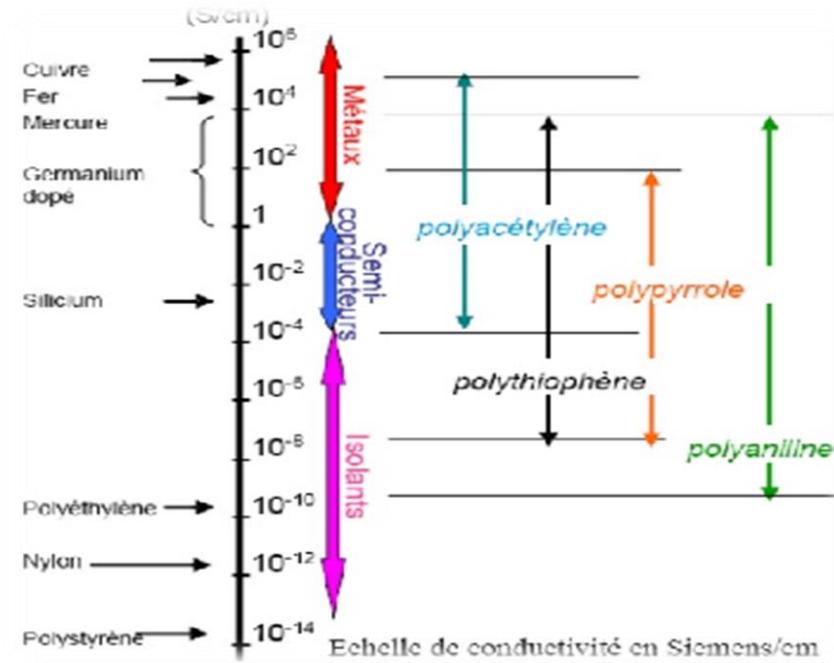


Figure I.15 Les principaux polymères conducteurs et leurs conductivités. [69]

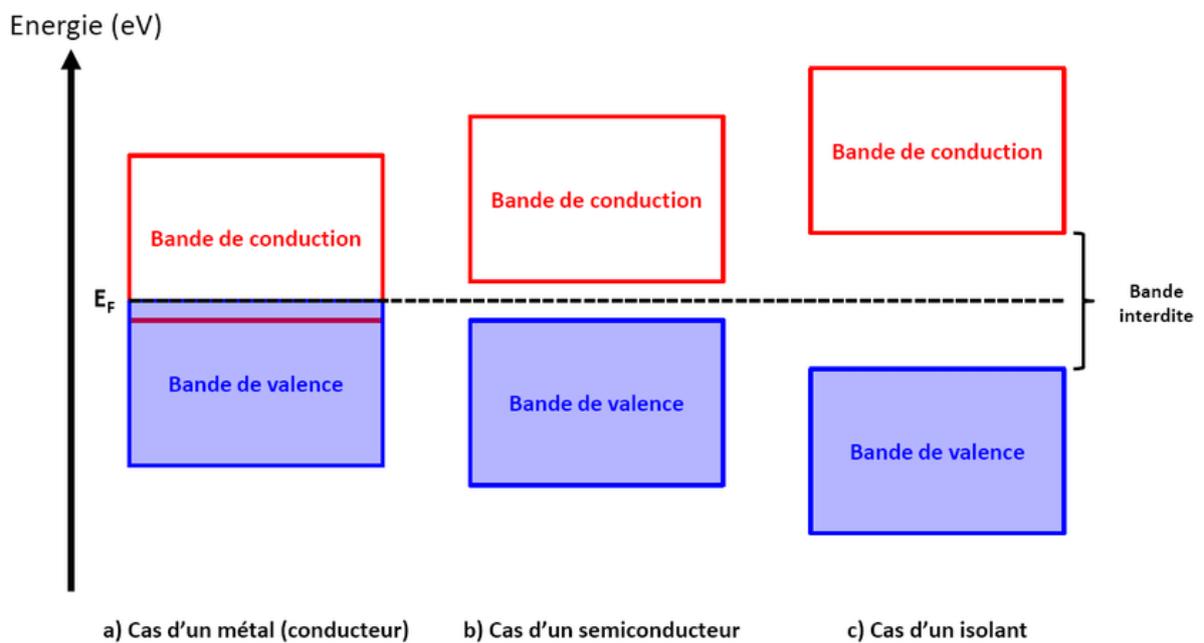


Figure I.16 Représentation schématique des bandes d'énergie [70]

II.3.c Dopage de polymères conducteurs - génération des charges

Les polymères « conducteurs » à l'état neutre sont des semi-conducteurs. Leur transformation en conducteurs organiques nécessite l'introduction de porteurs de charges mobiles à travers une réaction dite « dopage ». Le terme de dopage a été adopté de la physique du solide en raison de la similitude phénoménologique avec le dopage des semi-conducteurs inorganiques. Néanmoins, la nature chimique du dopage des polymères conducteurs est complètement différente de celle des semi-conducteurs inorganiques.

Dans le cas des polymères conducteurs, on distingue deux types de dopage : le dopage redox et le dopage acido-basique. Le dopage redox peut être soit de type p, soit de type n. Le dopage de type p correspond à une oxydation du système π , c'est-à-dire le retrait d'électrons accompagné d'une transformation des chaînes en polycations. La neutralité électrique est assurée par l'insertion de la quantité correspondante d'anions dans la matrice polymère. Le dopage de type n consiste en une réduction du polymère neutre en le transformant en polyanion, avec l'insertion de cations provenant du dopant. En règle générale, les polymères dopés p sont plus stables que les polymères dopés n, qui peuvent se décomposer en présence de faibles quantités d'eau ou d'autres sources de protons. Le poly(acétylène) et le poly(p-phénylène) sont de bons exemples de polymères « amphotériques », c'est-à-dire des polymères qui peuvent facilement être dopés de type p et de type n. Dans les polymères hétérocycliques, le dopage p se produit plus facilement, tandis que le dopage n, quand il est induit électrochimiquement, nécessite des potentiels d'électrode très élevés (négatifs) et n'est pas totalement réversible. [71]

Les configurations de porteurs des charges créées lors du dopage dépendent de la nature des liaisons dans les chaînes polymères et de leur symétrie. Généralement on distingue la formation de solitons, de polarons et de bipolarons. Le dopage p du poly(acétylène), un polymère à l'état fondamental doublement dégénéré, constitue un exemple typique de la formation de solitons. [72] Ce dopage peut brièvement être décrit de la manière suivante : le retrait successif de deux électrons conduit à la formation d'un premier, puis d'un deuxième radical cation ; la recombinaison des deux radicaux entraîne la formation de porteurs de charge à spin nul (les solitons), qui constituent des frontières séparant deux domaines d'énergie égale, mais différant dans la phase de leurs liaisons π Figure II.17. De la même manière, il est possible d'effectuer un dopage n, par ajout d'électrons conduisant à la formation de solitons chargés négativement. Le changement de la structure de bandes associé

avec la formation des solitons chargés est représenté dans la Figure II.17, en effet le soliton se trouve dans la bande interdite.

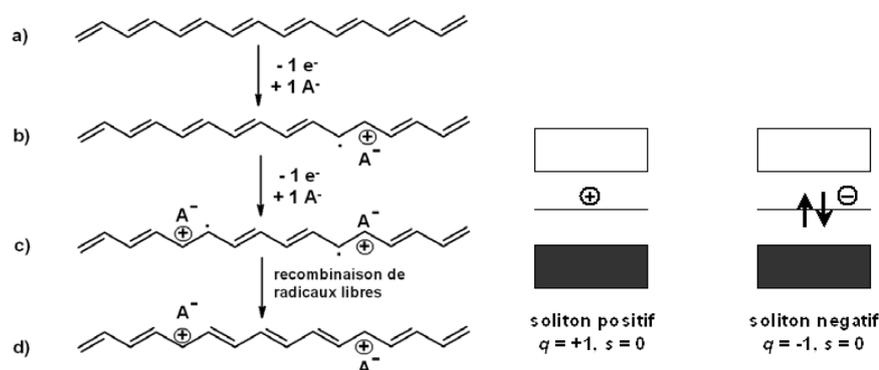


Figure II.17 Dopage *p* dans le *trans*-poly(acétylène) [73] et modifications associées de la structure de bandes : le soliton chargé est situé dans la bande interdite.

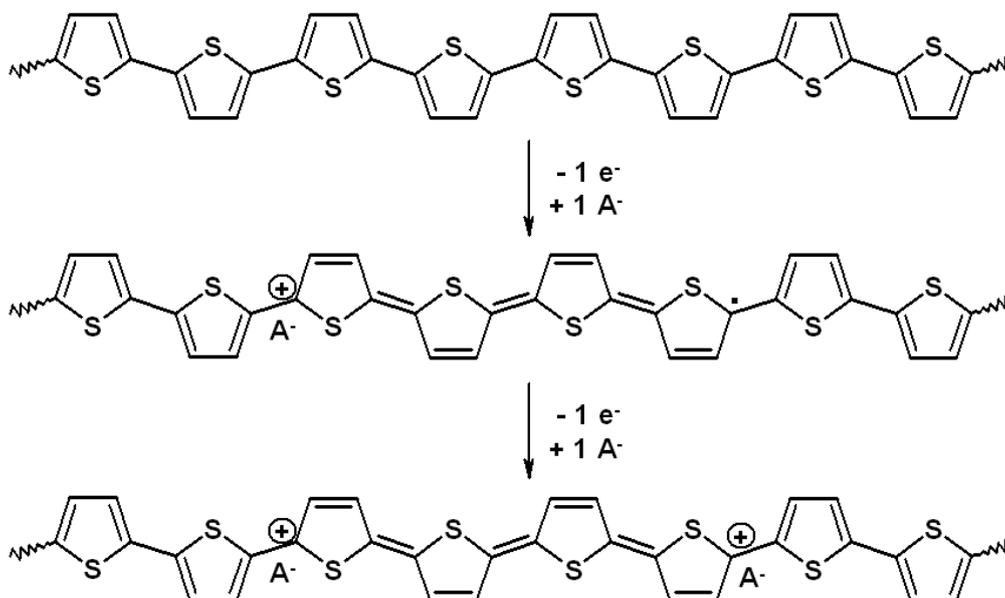


Figure II.18 Dopage de type *p* du poly(thiophène). Le retrait d'un électron conduit à la formation d'un « polaron » (radical cation) et l'enlèvement d'un deuxième électron mène au « bipolaron » (dication). [73]

La formation de solitons n'est pas possible dans le cas de polymères hétérocycliques, car des segments de topologie différente mais d'énergie égale ne peuvent pas coexister dans ces chaînes. Lors du dopage du poly(thiophène) (Figure II.18), on peut créer deux configurations de porteurs de charge : le retrait d'un électron conduit à la formation d'un polaron paramagnétique, qui est un radical cation délocalisé sur plusieurs motifs de répétition. La

déformation locale de la chaîne associée à ce processus se manifeste par la formation d'un domaine de type quinonique. Le retrait d'un deuxième électron provoque, soit la formation d'un double radical cation, soit d'un bipolaron, si l'électron non-apparié du polaron est retiré. Le bipolaron, majoritairement formé, est un dication diamagnétique [74]. L'évolution de la structure de bandes associée au dopage est représentée dans la Figure II.19.

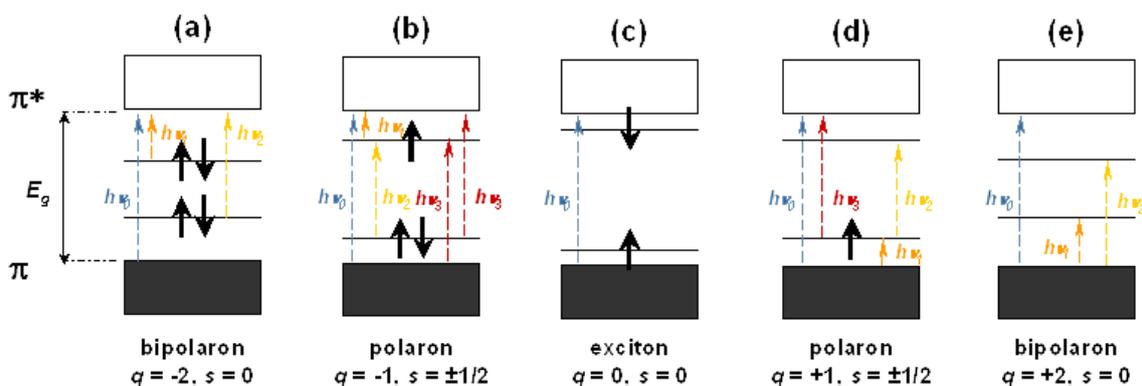


Figure II.19

Changement des structures électroniques d'un polymère conjugué lors du dopage p : (c) polymère neutre avec la transition $\pi - \pi^$; (d) le retrait d'un électron conduit à la formation d'un polaron entre les bandes de valence et de conduction, permettant trois transitions supplémentaires ; (e) le retrait d'un deuxième électron conduit à la création d'un bipolaron, permettant deux transitions supplémentaires à la transition principale $\pi - \pi^*$. (a) et (b) représentent les analogues chargés négativement, obtenus par dopage n. [75]*

On prend un exemple Dans le cas de la poly(aniline), il y a en plus du dopage redox la possibilité d'un dopage acido-basique (Figure II.21). Il est clairement visible que la même forme dopée de la poly(aniline) peut être obtenue par l'oxydation de la forme leuco éméraldine (a, complètement réduite) et par protonation de l'éméraldine base (d, semi-oxydée). Dans le dernier cas, on forme un dication à spin nul, qui est formellement équivalent à un bipolaron, suivi d'un réarrangement des charges pour donner la structure de type radical poly(semi-quinone) (b), ce qui est équivalent au réseau polaronique (« polaron lattice ») – la forme fortement conductrice de la poly(aniline). Le dopage redox peut être induit chimiquement en utilisant un oxydant ou un réducteur et une source de contre-ions appropriée, ou électrochimiquement par oxydation anodique ou réduction cathodique, en présence d'un électrolyte contenant une source de contre-ions. Les valeurs de conductivité électronique obtenues dépendent de la méthode de dopage utilisée, ainsi que du taux de dopage. De plus, l'ordre cristallin du matériau peut limiter la conductivité, car les zones désordonnées sont peu conductrices et séparent les régions bien ordonnées conductrices. [73]

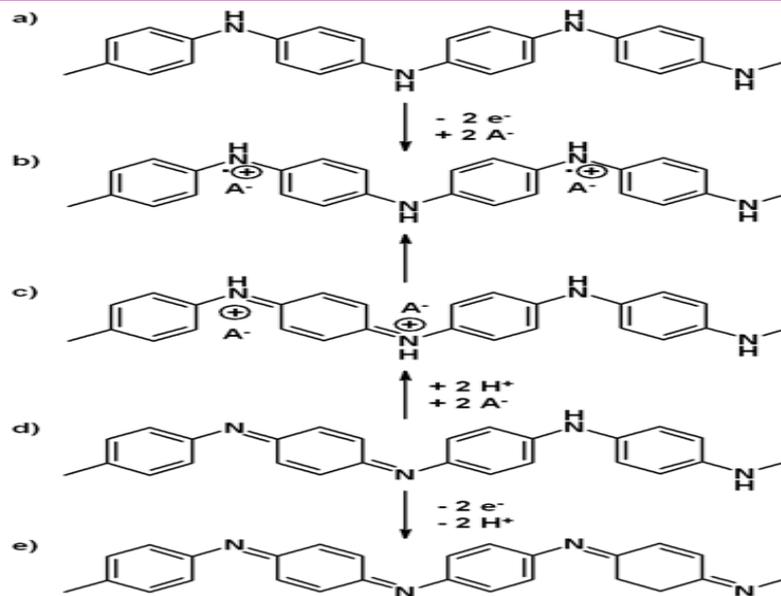


Figure.II.20

Dopage redox et acido-basique de la poly(aniline). En partant de la forme semi-oxydée, éméraldine (d), la première étape consiste en une protonation des sites imines avec insertion simultanée d'anions (c), suivi d'un réarrangement en la forme conductrice (b). La forme (b) peut également être obtenue par oxydation de la forme complètement réduite, la leucoéméraldine (a). Les mêmes processus se produisent pour l'oxydation de l'éméraldine en pernigraniline, la forme complètement oxydée (e). [73]

Le processus de dopage entraîne différents changements structuraux dans le polymère, dont le squelette σ reste intact lors du dopage : premièrement, les chaînes se réarrangent ainsi en raison de l'insertion des contre-ions, et l'ordre de certaines liaisons diminue, influençant les propriétés vibrationnelles du système. Ce dernier peut alors être étudié par spectroscopie Raman ou infrarouge. Finalement, la spectroscopie UV-visible permet de caractériser les états d'énergie créés dans la bande interdite lors du dopage. [73]

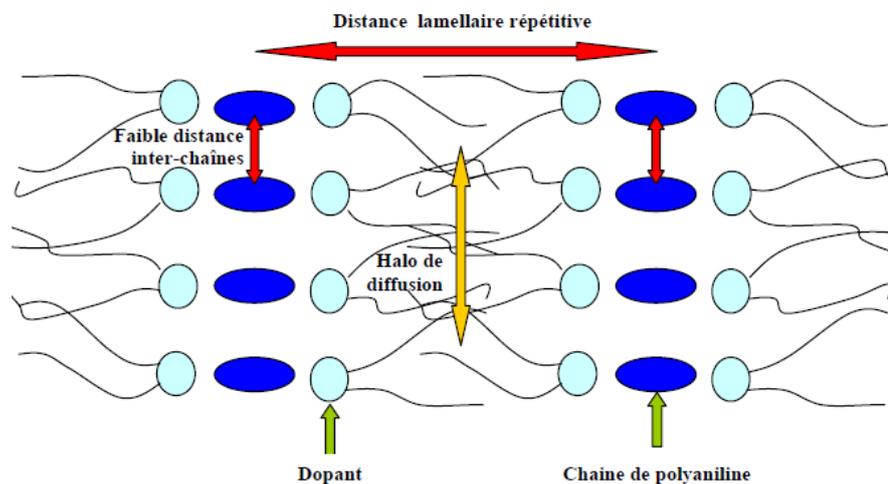


Figure.I.21 Vue schématique de la structure lamellaire de la polyaniline plast-dopée. [77]

II.3.d Les applications potentielles des polymères conducteurs organiques:

Les domaines d'applications des polymères organiques sont vastes et nombreux. À l'état non-dopé par exemple, les polymères conducteurs constituent des analogues organiques des semi-conducteurs inorganiques et peuvent les remplacer dans différents dispositifs en électronique et en optoélectronique. Les applications principales des polymères organiques peuvent être classées selon leurs états d'oxydation, comme suit : [76]

Applications à l'état non dopé :

- Electronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques)
- Dispositifs d'affichage (OLED)
- Laser polymère
- Isolation de câbles à haute tension
- Revêtement anticorrosion

Applications à l'état conducteur (dopé) :

- Electronique plastique (électrodes et circuits)
- Adhésif conducteur
- Blindage électromagnétique
- Revêtement antistatique
- Peinture conductrice
- Revêtement anticorrosion

Applications utilisant le processus du dopage/dédopage :

- Dispositifs électrochromes
- Capteurs chimiques
- Capteurs biochimiques
- Capteurs thermiques
- Batteries rechargeables



Figure.II.22 quelques applications des polymères conducteurs. [76]

III. Généralité sur les nanocomposites :

Cette partie de l'étude bibliographique a pour objectif de recenser les différentes méthodes utilisées dans la littérature pour mettre en oeuvre des nanocomposites polymère/montmorillonite. L'idée d'incorporer de la montmorillonite dans des polymères est née au début des années 90 avec l'incorporation de montmorillonite dans des matrices polyamide 6-6 au centre de recherche de Toyota. [78] Etant donné le caractère fortement hydrophile de la montmorillonite.

❖ C'est quoi un nanocomposites ?

D'après la définition de Larousse « un composite c'est un matériau composé de matières de nature et de composition différentes et possédant, de ce fait, des caractéristiques spéciales »

L'un des objectifs souhaitables de la recherche en science des matériaux est le développement de matériaux multifonctionnels. Ces matériaux sont définis comme des compositions qui apportent plus d'une amélioration de propriété à une application particulière, ce qui permet au matériau de remplacer plus d'un autre matériau dans un objet manufacturé, ou de remplacer des classes entières de matériaux qui ne sont pas encore disponibles.

Ces matériaux sont définis comme des compositions qui apportent plus d'une amélioration de propriété à une application particulière, permettant ainsi au matériau de remplacer plus d'un autre matériau dans un objet manufacturé, ou de remplacer des classes entières de matériaux qui, seuls, ne sont capables de répondre qu'à un seul besoin d'utilisation finale. [79]

Parmi les nanoparticules inorganiques, les renforts les plus utilisés sont les phyllosilicates à cause de leurs caractéristiques intrinsèques exceptionnelles, facteur de forme, surface spécifique etc, caractéristiques qui ont une influence capitale sur certaines propriétés des nanocomposites telles que les propriétés thermiques, [80] mécaniques [81] ou électriques. [82,83]

III.1. Potentielle économique des nanocomposites :

La commercialisation de nanocomposites à base de polymère a commencé en 1991. À cette époque, Toyota Motor a coopéré avec Ube Industries pour commercialiser des nanocomposites de nylon 6 / argile afin de produire des couvercles de courroie de distribution pour les moteurs Toyota Camry. [84]

Depuis, les nanocomposites à matrice polymère ont inondé le marché mondial grâce à leurs excellentes propriétés mécaniques, leur légèreté, un bon module et une stabilité

dimensionnelle améliorée, une ininflammabilité, une meilleure résistance aux rayures, des propriétés thermiques supérieures et une meilleure résistance aux chocs. Ces qualités ont permis à ce type de nanocomposites de remplacer certaines composantes, de nature métallique par exemple, dans le secteur automobile et aussi dans d'autres secteurs. De récentes estimations montrent en effet que les nanomatériaux représentaient 73 % du marché des nanotechnologies en 2015. Cette part devrait atteindre 82 % en 2019. [85] Le marché mondial des nanotechnologies est en plein essor. Évalué à environ 16 milliards de dollars en 2010, il s'élevait à 27 milliards de dollars en 2015 (Figure 23). La croissance annuelle moyenne a été de 11,5 % entre 2010 et 2015. Ce marché devrait connaître un développement plus rapide au cours des prochaines années et atteindre près de 76 milliards de dollars en 2020, soit une croissance annuelle moyenne de 23 % entre 2015 et 2020. Cette forte accélération s'explique en grande partie par la place qu'occupent les nanomatériaux dans plusieurs domaines.

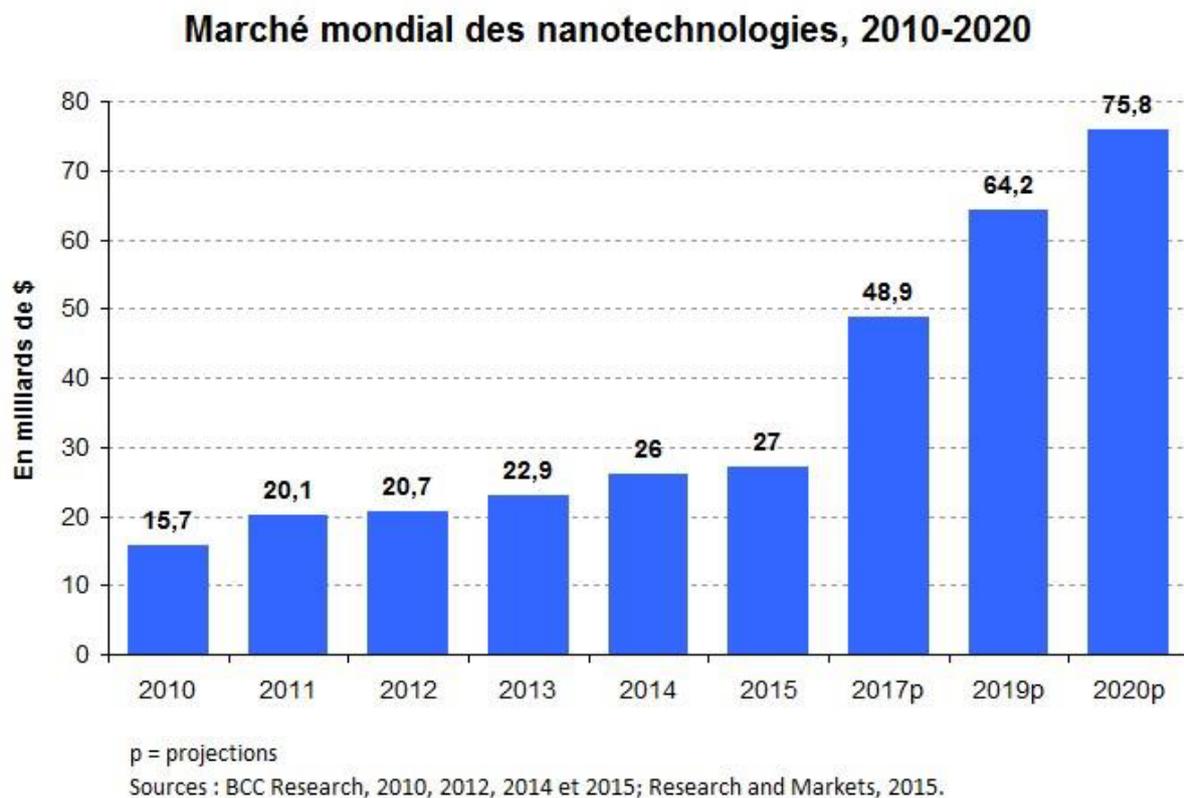


Figure.I.23 *Marché mondial des nanotechnologies 2010-2020* [86]

Le marché des nanocomposites utilise des matériaux tels que des nanoparticules métalliques, des polymères, des particules d'argile à l'échelle nanométrique, des dérivés de carbone tels que des nanotubes de carbone et du graphène, des nanocristaux de cellulose et d'autres nanoparticules. Les fabricants sont situés en Europe et en Amérique du Nord et distribuent généralement leurs matériaux par l'intermédiaire de fournisseurs locaux dans le monde entier.

L'Europe est connue pour la demande croissante de nanocomposites, en particulier dans les applications automobiles et aérospatiales. Ces deux industries explorent des moyens de maximiser l'utilisation des nanocomposites pour économiser du carburant, réduire les coûts et répondre aux exigences environnementales. En raison de sa durabilité et de sa légèreté, la demande de nanocomposites devrait augmenter au cours des prochaines années. De plus, ces produits sont de plus en plus utilisés dans la fabrication d'éoliennes et de panneaux solaires. En termes de nanochargement, par rapport à l'argile, la nano-argile devrait connaître la croissance la plus rapide (figure 24). Les nanocomposites sont utilisés dans l'industrie aéronautique pour fabriquer des panneaux ignifuges et des composants hauts performances. En outre, ils confèrent une résistance structurelle aux panneaux existants, ce qui devrait avoir un impact positif sur la croissance du marché. (Nanocomposites Market Size to Reach \$7.48 Billion By 2022: Grand View Research, Inc.).

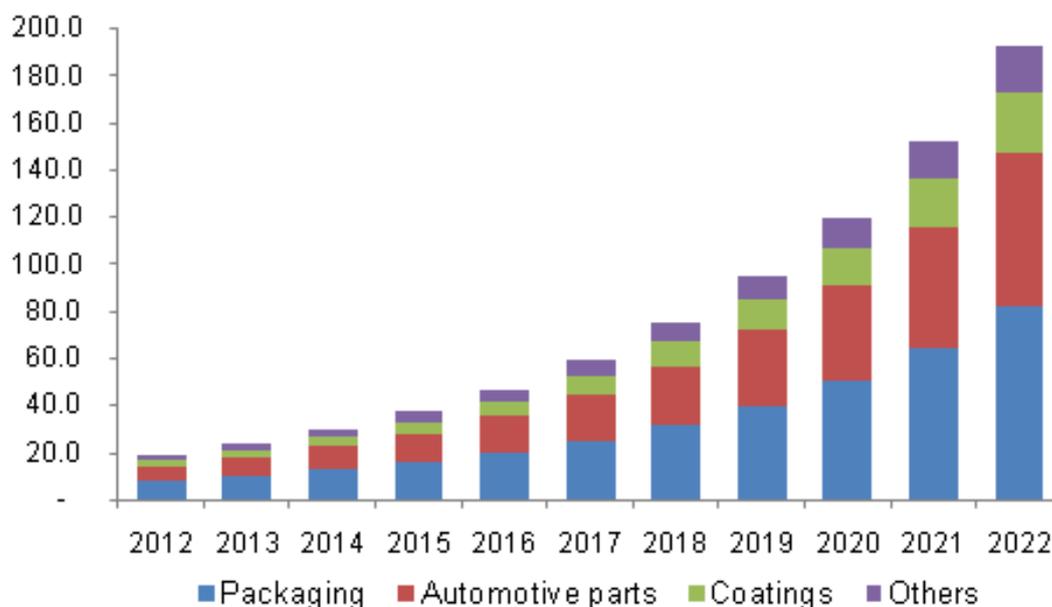


Figure.I.24 Marché mondial de l'utilisation des nano-argiles dans les nanocomposites. Données en Kilo tons. [87]

III.2 Structure des nanocomposites:

En général, les structures des nanocomposites polymère/argile sont classées selon le niveau d'intercalation et d'exfoliation des chaînes de polymères dans les galeries d'argile.

Différents paramètres incluant la nature de l'argile, le modificateur organique, la matrice polymère et la méthode de préparation ont un effet sur le niveau d'intercalation et d'exfoliation. Par conséquent, en fonction de la nature et des propriétés de l'argile et du polymère ainsi que de la méthode de préparation des nanocomposites, différentes micro-structures composites peuvent être obtenues.

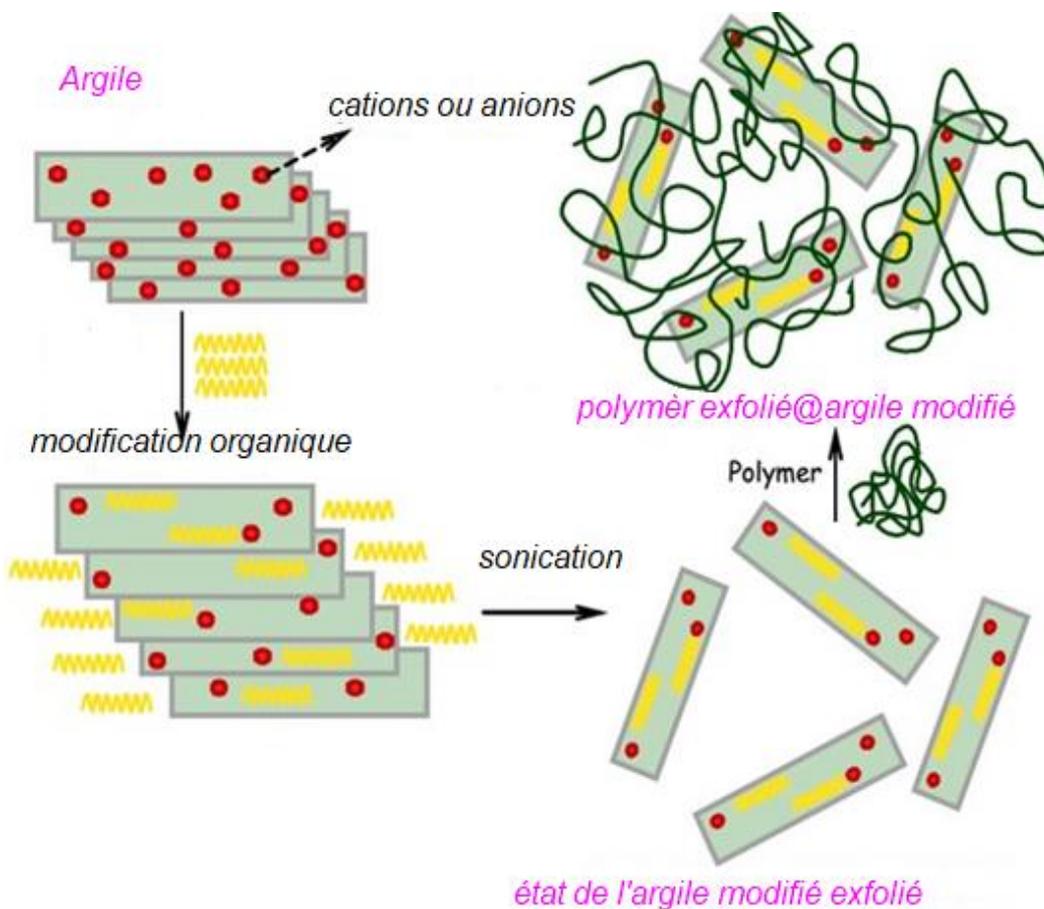


Figure III.25 Diverses micro-structures de composites polymère/argile. [88]

III.2.a Les microcomposites :

L'argile reste dans son état agrégé et le polymère ne peut s'intercaler entre les couches de silicates. Une séparation en phases distinctes a lieu conduisant à un système immiscible avec une faible attraction physique entre les composants organiques et inorganiques. Les propriétés mécaniques du système global sont mauvaises (figure.I.26).

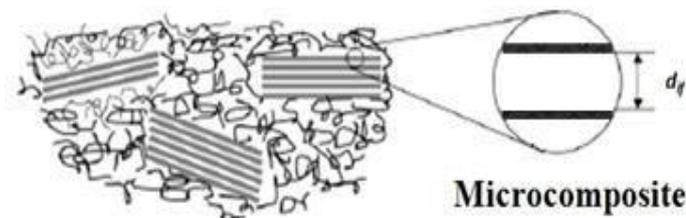


Figure.I.26 Schéma de la structure microcomposite conventionnelle. [88]

III.2.b Les nanocomposites intercalés :

Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés tactoïdes. Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire. Une structure multicouche ordonnée est obtenue avec une alternance entre les couches de polymère et les couches inorganique, L'intercalation induit une séparation des plaquettes de moins de 20–30 Å. (figure.I.27) [90]

III.2.c Les nanocomposites exfoliés ou délaminés :

Dans ce type de nanocomposite, les feuillets d'argile sont bien séparés entre eux et uniformément dispersés dans la matrice polymère. Dans ce cas, le polymère sépare les couches d'argile de plus de 80–100 Å. C'est la structure la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère ; la quasi-totalité de la surface d'interfaces est concernée (figure.I.27). [90]

L'exfoliation est particulièrement intéressante car elle maximise l'interaction entre le polymère et l'argile rendant toute la surface des couches disponibles pour le polymère. Cela conduit à un changement important dans les propriétés mécaniques et physiques, [91,92] raison pour laquelle les systèmes exfoliés sont préférés aux systèmes intercalés. [93] La dispersion complète des nanocouches d'argile dans un polymère optimise le nombre d'éléments de renforcement disponibles pour l'application de forces externes et pour les déflexions de fissures. La combinaison de la grande surface spécifique de l'argile et la matrice de polymère permet de faciliter le transfert des contraintes à la phase de renforcement, ce qui

induit l'amélioration des propriétés mécaniques. [94]

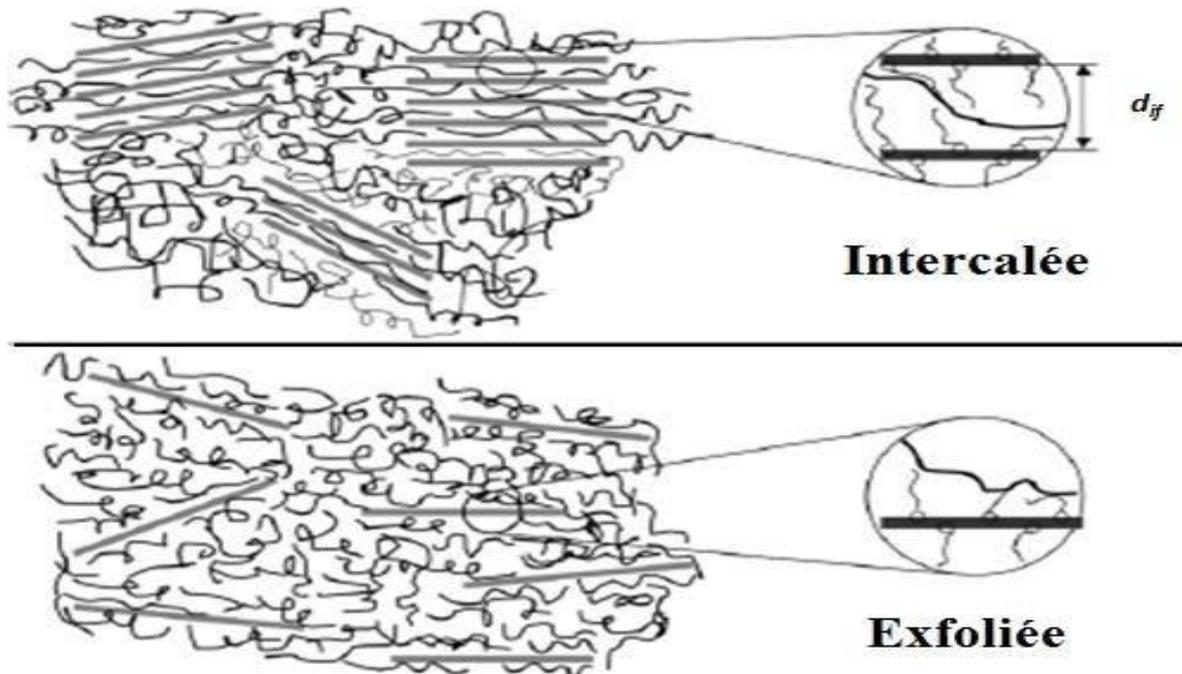


Figure.1.27. Schéma de la structure intercalée ou exfoliée d'un nanocomposite. [88]

III.3 synthèse et méthode de préparation des nanocomposites:

III.3.a Polymérisation *in-situ*

La polymérisation *in-situ* est la première méthode utilisée pour synthétiser des nanocomposites polymère/argile basés sur la matrice polyamide. Dans cette technique les couches silicates sont dispersées et gonflées dans un monomère liquide ou dans une solution monomérique en présence d'autres réactifs (initiateur, catalyseur,...), favorisant sa diffusion vers les galeries (FigureI.28). La polymérisation peut être amorcée par voie thermique ou chimique impliquant la propagation des chaînes polymères au sein des galeries. L'initiateur peut être directement ajouté au mélange ou préalablement introduit dans l'argile par échange cationique. Suivant les conditions utilisées, la cinétique de la réaction est balancée entre polymérisations à l'intérieur ou à l'extérieur des galeries, ce qui détermine la structure finale du nanocomposite. [95-97] De nombreux travaux ont été réalisés selon cette méthode. On peut citer ceux d'Usuki et Kojima concernant la polymérisation *in-situ* de l' ϵ -Caprolactame en présence de montmorillonite. Ces auteurs ont ainsi élaboré des nanocomposites Nylon 6/montmorillonite exfoliés donnant lieu à plusieurs dépôts de brevets par Toyota dès 1993. [98,99]

Cette technique a aussi été appliquée pour la préparation de nanocomposites à base de différentes matrices ; à savoir : le poly (méthyle méthacrylate) (PMMA), [100,101] le polystyrène (PS), [102] le polybenzoxale (PBO), [103] les polyoléfines (PP et PE), [103-107] et le polyéthylène téréphtalate (PET). [108] Le principal inconvénient de cette méthode est l'extrapolation des résultats obtenus au laboratoire à l'échelle industrielle.

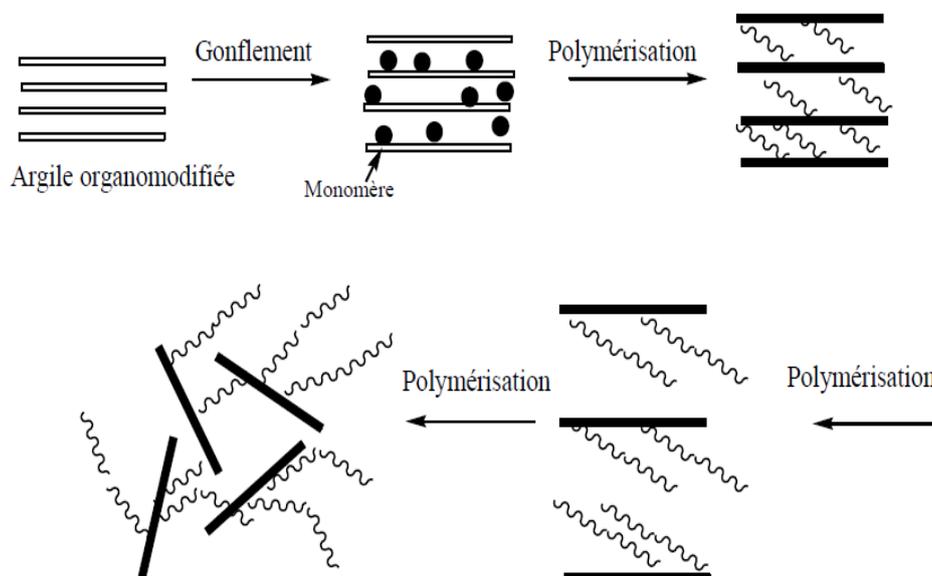


Figure III.28 : Représentation du principe de la polymérisation *in-situ*. [109]

III.3.b Mélange physique dans le fondu :

Ce type de mise en œuvre revêt un intérêt particulier au niveau industriel. En effet, il permet de ne pas modifier les procédés de synthèse des polymères; il ajoute simplement une étape supplémentaire qui est le malaxage avec l'argile. L'argile est mise en contact directement avec le polymère à l'état fondu. L'ensemble est mélangé mécaniquement par malaxage et/ou extrusion, puis recuit. Cette technique ne nécessite pas de solvants, ce qui élimine toute éventuelle interaction solvant-polymère (ou monomère), solvant-compatibilisant et l'intercalation du polymère n'est gouvernée que par les paramètres thermodynamiques enthalpiques et entropiques du système. Parmi les équipes actives dans cette voie de synthèse, on peut citer celle de Giannelis et *coll* qui, dès 1993, ont synthétisé un nanocomposite intercalé à base de polystyrène et de montmorillonite organomodifiée. [110] La diffusion du polymère au sein des galeries entraîne une perte d'entropie importante pour les chaînes, compensée en partie par l'augmentation de la liberté conformationnelle des chaînes alkylammonium adsorbées à la surface de l'argile lorsque la distance interfoliaire augmente.

L'énergie interne est la somme des interactions des paires des différents constituants multipliée par l'aire de contact entre ces mêmes constituants. Pour minimiser l'énergie interne, et favoriser la délamination totale de l'argile, il faut donc diminuer au maximum les interactions défavorables entre l'argile et les agents compatibilisants et maximiser les interactions favorables entre l'argile et le polymère. Suivant l'évolution de ce paramètre, le système peut donc aller de l'immiscibilité à l'exfoliation totale. Lorsque les silicates sont impénétrables, le polymère entre dans les galeries à partir des bords qui sont plus accessibles. Pour atteindre une complète et individuelle dispersion, les chaînes pénètrent progressivement et entourent les particules primaires individuelles en plusieurs étapes avant la formation du nanocomposite, comme l'illustre la figure III.29. Au début, la taille des charges empilées est diminuée sous l'effet de la force du cisaillement appliqué. Par la suite, les chaînes polymères entrent dans les galeries et diffusent progressivement dans les espaces interfoliaires. Cette diffusion est aussi gouvernée par l'affinité physique ou chimique entre la charge et le polymère. Suivant les conditions opératoires : la température, la force de cisaillement, le type d'extrusion (mono ou bi-vis, co- ou contra rotatoire) et le type d'organomodification, différentes morphologies sont obtenues.

De bons résultats sont atteints avec les matrices thermoplastiques telles que les poly(amides). En pratique, l'intercalation dans le fondu a été utilisée pour la plupart des polymères usuels : le polystyrène, [111] le polyéthylène [112] le polypropylène [113] et le poly (méthacrylate de méthyle). [110]

Ce type de mise en œuvre est particulièrement intéressant d'un point de vue industriel, car il ne nécessite pas d'intervenir sur les procédés de synthèse des matrices.

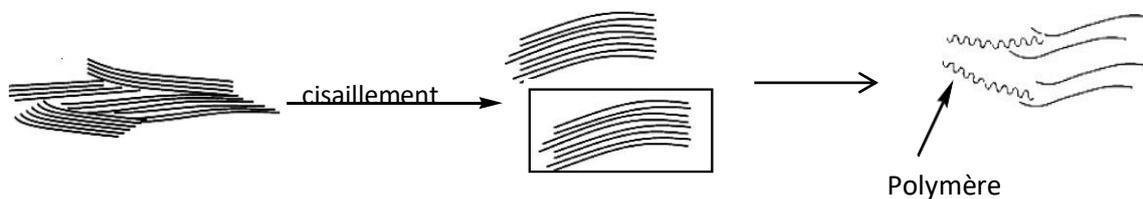


Figure III.29 : Progression de l'intercalation des chaînes polymères au cours d'un mélange dans le fondu. [109]

III.3.c Addition de compatibilisants :

Dans certaines matrices, ni l'organomodification de l'argile, ni l'utilisation des méthodes citées ci-dessus ne s'avèrent efficaces pour assurer une dispersion homogène et individuelle des plaquettes lors de la propagation des chaînes via la méthode in-situ ou la mise en œuvre

dans le fondu. Une nouvelle stratégie est utilisée qui consiste à augmenter ou à optimiser la compatibilité du nano-renfort avec la matrice polymère en utilisant des molécules ou des polymères compatibilisants. Le compatibilisant est inséré au sein des galeries, soit avant le rajout de la matrice hôte soit en même temps. Selon la nature des compatibilisants et la méthode d'ajout, différents cas sont à considérer :

a- Les compatibilisants polymères polaires :

Principe de la technique des masterbatches Plusieurs études reportent le cas de polymères hydrophiles susceptibles d'interpénétrer au sein des galeries par simple polymérisation in-situ (greffage) de leurs monomères. Citons à titre d'exemple la poly (ϵ -caprolactone) (PCL) qui peut être insérée soit par mélange physique à l'état fondu, soit par polymérisation in-situ/greffage pour la préparation de nanocomposites à base de polyéthylène chloré (CPE), [114-116] poly(styrène-co-acrylonitrile) (PSAN), [117,118] poly (chlorure de vinyle) (PVC) [119] et les polyesters. [120-122] D'autres compatibilisants sont employés dans cette voie tels que : le poly(éthylène oxyde) (PEO), [123] poly(vinyle pyrrolidone) (PVP) [124] et le poly(vinyle alcool) (PVA).[125]

Cette stratégie consiste à intercaler le polymère jouant le rôle de compatibilisant dans la montmorillonite (MMT) et puis disperser ce pré-mélange à haut taux de charge (25-30 % pds en inorganiques) nommé masterbatch dans la matrice hôte par mélange physique dans le fondu. La matrice en considération étant miscible avec le polymère compatibilisant favorise une dispersion homogène des nanocomposites élaborés. Cette technique a largement été adaptée pour certaines matrices telles que le poly (chlorure de vinyle) PVC, [122] le polyéthylène (HDPE), [126] le polypropylène (PP) [127] et le polystyrène (PS). [128]

b- Les compatibilisants contenant des fonctions polaires

Cette méthode consiste à augmenter le caractère hydrophile des polymères par fonctionnalisation avec des groupements polaires réactifs. Elle est souvent applicable pour les polyoléfines. [129,130] La littérature montre que les groupes fonctionnels les plus utilisés sont des fonctions capables de développer des interactions de type liaison H avec les fonctions -OH existantes à la surface d'argile, tels que les hydroxyles, [129] les carboxyles [130,131] et l'anhydride maléique. [132]

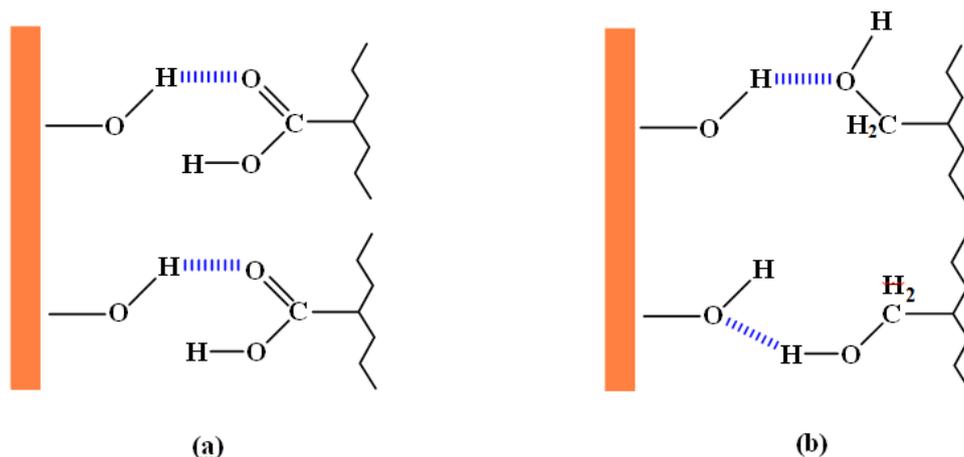


Figure I.30: Différents types de liaisons H susceptibles de se développer entre nano-renfort et compatibilisants (a) carbonyles, (b) hydroxydes. [109]

c- Les compatibilisants copolymères polaires

Le principe de cette méthode est basé sur l'emploi de copolymères compatibles: l'un des comonomères présente une affinité envers l'argile organomodifiée tandis que l'autre comonomère développe des interactions avec la matrice (Figure I.31). Les comonomères compatibles fréquemment utilisés sont l'oxyde d'éthylène et l'acide méthacrylique.[133,134] L'incorporation du copolymère au sein des galeries et la formation du nanocomposite est réalisée par mélange dans le fondu. Par exemple, l'utilisation du copolymère poly (styrène-b- oxyde d'éthylène) pour l'élaboration de nanocomposites exfoliés PS/argile. [135] Notons que la morphologie résultante dépend étroitement de la longueur des chaînes du dibloc qui assurent l'adhésion entre la charge et la matrice.

d- Les compatibilisants "argiles-greffées" polaires :

Une autre technique permettant l'augmentation de l'affinité nanorenfort-matrice hôte consiste à greffer à la surface d'argile des macromolécules fonctionnalisées (groupements ioniques). [136] Le choix de ces macromolécules se fait de façon à éviter toute éventuelle modification dans les propriétés de la matrice en question. Par conséquent, l'utilisation d'une macromolécule similaire à la matrice hôte est recommandée. Divers polymères ont déjà été utilisés comme le PS [137], PMMA. [138,139] La longueur et la masse des chaînes greffées peuvent être fixées selon les conditions opératoires pour permettre l'exfoliation. Wu et *al* [139] ont utilisé cette méthode pour greffer des chaînes PMMA de masse 10.000 g/mol à la surface de l'argile. L'utilisation de la paire PMMA/argile en proportion 3/2 a permis la préparation du polyamide 6 exfolié. [139] Cette technique a pour avantage d'empêcher tout

réarrangement des chaînes polymères sous l'effet de l'extrusion risquant la formation d'un collapse.

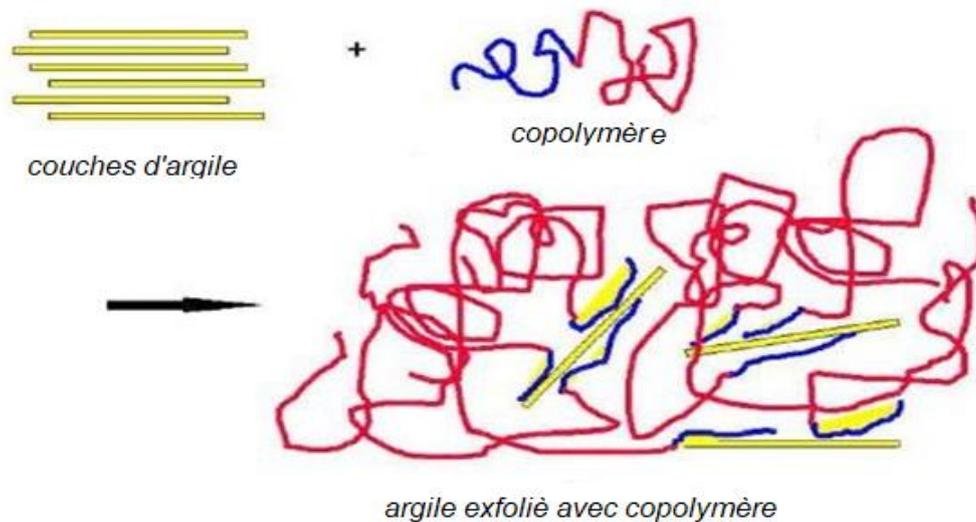


Figure I.31: Illustration du principe d'utilisation de copolymères comme compatibilisants. [135]

IV. La morphologie des nanocomposites :

Les différentes structures ou morphologies pouvant être obtenues lors de l'élaboration d'un nanocomposite polymère/argile sont :

- la structure agrégée;
- la structure intercalée;
- la structure intercalée désordonnée;
- la structure exfoliée ou délaminée.

Cependant on peut distinguer deux cas limites, à savoir : l'intercalation et l'exfoliation.

Dans le cas d'une intercalation il y a insertion des macromolécules matricielles entre les feuillets argileux. L'ordre et la structure d'ensemble des feuillets sont maintenus. Dans le cas d'une exfoliation il y a dispersion à l'échelle individuelle de chaque feuillet et l'ordre n'est plus conservé (voir figure I.32). [140]

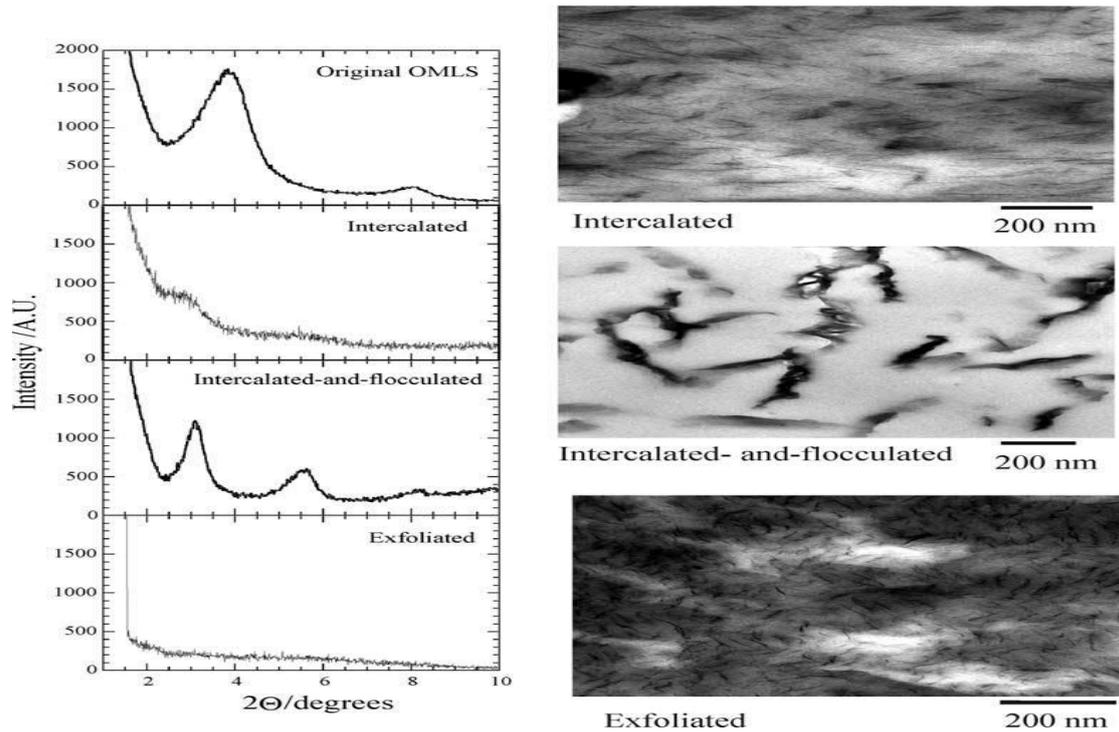


Figure.I.32 (a) Modèles DRX et (b) Images TEM de trois types de nanocomposites. [140]

La rhéologie étudie l'écoulement de la matière, en particulier la relation entre la déformation de la matière et les contraintes qu'elle subit. Le comportement rhéologique de polymères renforcés (polymères hybrides) est différent de celui de la matrice, particulièrement du fait des interactions charge/charge et polymère/charge [141]. La figure 33 montre la différence entre un nanocomposite exfolié et un microcomposite.

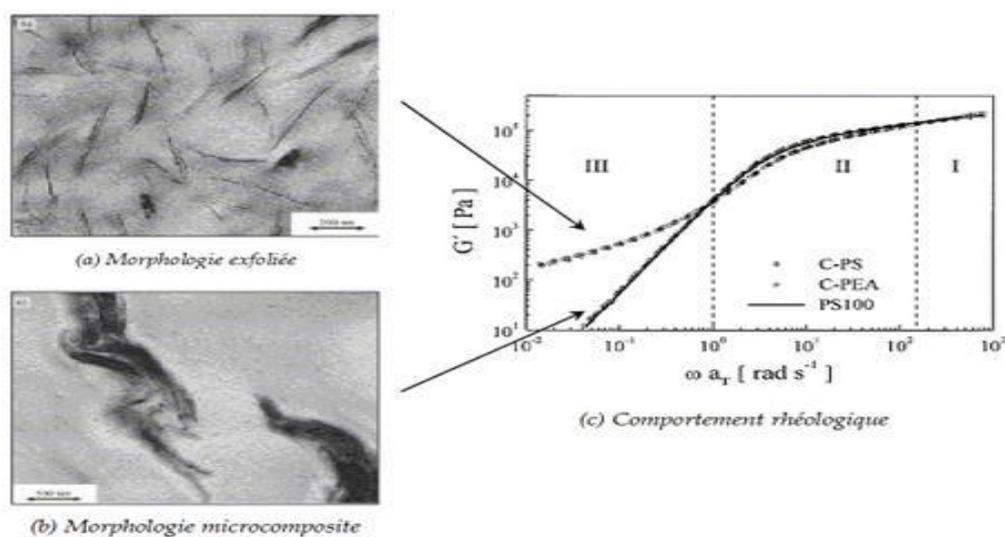


Figure.I.33 Relation entre l'état de dispersion et le comportement rhéologique. [141]

V. Propriétés des nanocomposites montmorillonite-polymère

L'incorporation d'une argile dans une matrice polymère permet d'améliorer différentes propriétés du polymère telles que la résistance à l'impact, la perméabilité à divers gaz (propriétés barrières), les propriétés mécaniques et thermiques. Par ailleurs, la stabilité du polymère est améliorée et l'inflammation est retardée. La nano-dispersion des feuillets d'argiles dans la matrice du polymère permet aussi de diminuer sa conductivité.

Nous nous concentrerons sur la réduction des propriétés d'inflammabilité, mécaniques, thermiques et barrières des nanocomposites. Les deux derniers feront l'objet de cette thèse.

a. Stabilité thermique :

La stabilité thermique d'un polymère est souvent étudiée par analyses thermogravimétriques (ATG). La perte de poids due à la formation de produits volatils après dégradation est suivie en fonction de la température.

Généralement, l'incorporation d'argile dans une matrice polymère permet d'améliorer la stabilité thermique, celle-ci joue le rôle d'un isolant et d'une barrière pour les produits volatils générés durant la décomposition.

Blumstein *et al.* [142] reportent pour la première fois, l'amélioration de la stabilité d'un nanocomposite à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et d'une Montmorillonite, préparé par polymérisation in-situ. Les analyses thermogravimétriques révèlent que la température de dégradation du polymère est augmentée de 40 à 50 °C, quand la Montmorillonite est rajoutée. L'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites préparés avec différentes argiles et différents polymères a été récemment reportée. [143-145] Un exemple sur des nanocomposites polystyrène/argile est donné sur la figure 34.

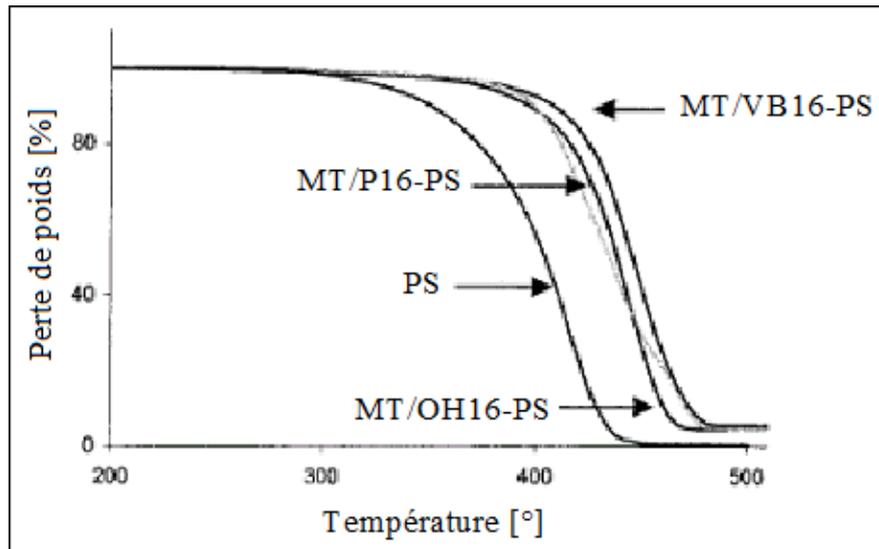


Figure.I.34 Courbes ATG pour le polystyrène et ses différents nanocomposites. [143]

PS : polystyrène ; VB16 : 4-vinylbenzyl-dodecyl-diméthylammonium ;
 OH16 : *N,N*-Diméthyl- *n*hexadécyl-(4-hydroxyméthylbenzyl)
 Ammonium Chloride. P16 : Triphénylphosphonium Chloride.

b. Comportement mécanique des nanocomposites :

De nombreuses études sur le comportement mécanique des nanocomposites ont montré l'intérêt de l'incorporation des silicates lamellaires dans une matrice polymère. A la lecture de cette bibliographie, deux paramètres classiquement contradictoires dans le domaine du renforcement des polymères, à savoir la rigidité d'une part et la tenue à la rupture d'autre part, montrent des gains de propriétés par l'apport des nanofeuillets. Nous allons décrire l'évolution de ces deux paramètres géométriques.

✚ Evolution de la rigidité (comportement élastique):

L'intérêt majeur de nanocharges lamellaires de type montmorillonite réside dans leur facteur de forme élevé par rapport à d'autres smectites. Kojima et al [146] comparent les modules de Young à 120°C pour des nanocomposites à matrice polyamide 6 (PA-6), obtenus par voie 'in situ' et réalisés avec deux types de nanocharges. Ils montrent que les nanocomposites à base de montmorillonite ont des modules supérieurs aux nanocomposites réalisés avec la saponite et cela pour tous les taux de nanocharges étudiés et pour des morphologies exfoliées. La saponite est, tout comme la montmorillonite un phyllosilicate de la famille des smectites, de type 2:1 ou T:O:T. Ces deux argiles diffèrent par la longueur de leurs feuillets, qui est d'environ 500 nm pour la montmorillonite et de seulement 50 nm pour la saponite. Le grand facteur de forme de la montmorillonite offre donc un avantage pour le renforcement, mais il

faut pour cela élaborer des nanocomposites avec des feuillets individualisés (exfoliés) pour exploiter pleinement cette caractéristique. Kojima et al [147] ont, lors de différents travaux, relié les modules de Young à 120°C des nanocomposites PA-6 avec les états de dispersion observés. Ils observent une décroissance du module lorsque le taux de feuillets intercalés augmente dans le nanocomposite.

✚ Evolution du comportement à la rupture des nanocomposites lamellaires

Tout comme pour la rigidité, le comportement à la rupture des nanocomposites est fonction de l'état de dispersion des nanocharges, comme le montrent les résultats des travaux réalisés par Wang et al [148]. Ils étudient l'évolution de l'élongation à la rupture en fonction du taux de magadiite (phyllosilicate naturel), pour différents états d'intercalation et d'exfoliation dans une matrice polyépoxy. Leurs résultats présentés sur la Figure I.35 Les propriétés ultimes en allongement sont diminuées comme dans le cas d'un renforcement par des charges microniques.

L'évolution de l'élongation à la rupture en fonction du taux de nanocharges pour une morphologie exfoliée montre un accroissement linéaire pour de faibles taux de nanocharges (<5% en poids), puis une stabilisation pour des taux supérieurs. Une étude similaire, effectuée sur un polyimide/argile nanocomposite [149] montre la même évolution, et même une chute des propriétés à la rupture pour des taux de nanocharges supérieurs à 5% en poids.

Ce comportement, similaire à celui observé pour l'évolution de la rigidité en fonction du taux de nanocharges, est aussi expliqué par l'agglomération des feuillets, et donc une proportion de feuillets intercalés plus importante.

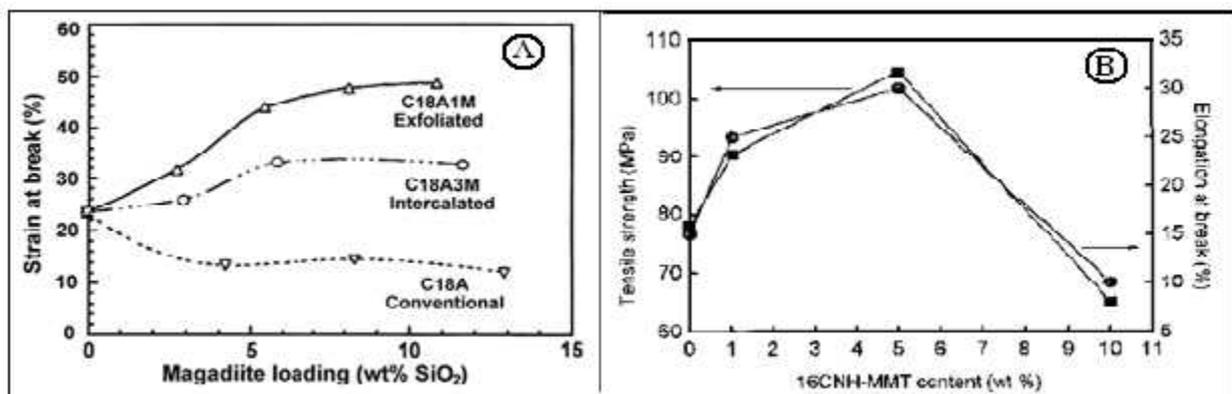


Figure.I.35 (A) Comparaison des déformations à la rupture en élongation, pour des nanocomposites de morphologies exfoliées, intercalées et microcomposites, à différents taux de nanocharges lamellaires de magadiite, d'après Wang *et al* [148]. (B) Evolution des

propriétés ultimes (force et allongement à rupture) pour un nanocomposite polyimide – montmorillonite en fonction du taux de nanocharges modifiées, d'après Yang *et al* [149].

L'amélioration des propriétés mécaniques des polymères est observée si les feuillets se présentent sous forme unitaire, c'est-à-dire si l'état de dispersion (exfoliation) est achevé. Cela permet la conservation d'un facteur de forme élevé et d'une dimension de particule nanométrique.

c. Propriétés barrière à la migration de petites molécules:

Les premières études montrant l'intérêt d'utiliser des nanocomposites afin d'augmenter les propriétés barrière ont été réalisées par Yano *et al* [150, 151]. En introduisant un faible pourcentage en poids de nanocharges lamellaires dans une matrice polyimide, la perméabilité à l'oxygène, à l'hydrogène et la vapeur d'eau a été fortement diminuée jusqu'à 10 fois par rapport à celle du polymère. D'après la littérature les conditions qui permettent l'augmentation des propriétés barrière sont l'exfoliation, la conservation du facteur de forme, l'orientation préférentielle des feuillets mais aussi les interactions possibles. [152]

Ces paramètres sont identiques à ceux permettant l'augmentation des propriétés mécaniques. Il faut noter que les gains observés sont essentiellement dus à l'encombrement physique créé par les nanocharges imperméables, qui induisent un cheminement des petites molécules de gaz plus long par effet de tortuosité. Si la nanocharge plaquettaire est exfoliée dans la matrice, la tortuosité du trajet des molécules diffusant dans le polymère est fortement accentuée, (figure.I.36). L'orientation des feuillets exfoliés est donc un critère indispensable qui soulève la question du contrôle de l'orientation lors de la mise en forme du matériau. Néanmoins, la variation de la perméabilité des nanocomposites en intervenant sur les sites d'interactions spécifiques ne doit pas être négligée. [152]

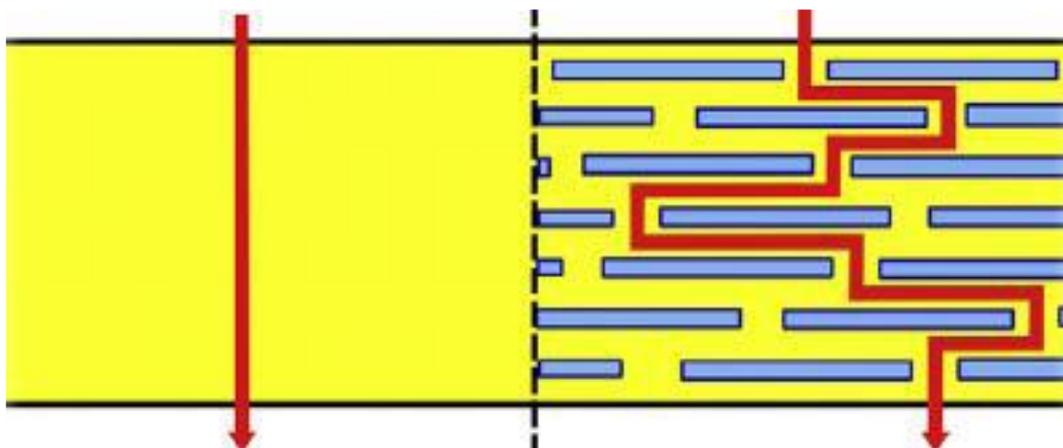


Figure.I.36 Représentation du chemin tortueux du diffusant dans le nanocomposite

VI. application des nanocomposites:

Comme décrit précédemment, les matériaux nanocomposites polymères présentent souvent des propriétés supérieures par rapport aux composites classiques, telles que la résistance, la rigidité, la stabilité thermique et à l'oxydation, les propriétés barrière, ainsi qu'un comportement retardateur de flamme. [153]

Le fait que ces propriétés soient accessibles pour des taux de renforts faibles, constitue aussi un avantage appréciable : ces matériaux sont souvent plus légers que les composés classiques ce qui les rends compétitifs pour des applications spécifiques.

De plus, les systèmes possédant des propriétés thermodynamiques de mélange favorables, permettent d'incorporer les organoargiles en dernière étape de la fabrication du polymère (extrusion, injection, moulage par compression). Ces nanocomposites à base de polymère sont ainsi adaptables à la majorité des techniques de mise en forme usuelles ce qui est un point positif pour leur commercialisation (coût).

Les caractéristiques attrayantes des nanocomposites polymère-silicate leur ouvre d'ors et déjà une variété d'applications industrielles. Nous donnons à titre d'exemple : l'automobile (réservoirs de gaz, pare-chocs, panneaux d'intérieurs et d'extérieurs), construction (sections de construction et panneaux structurels), aérospatiale (panneaux ignifuges et composants hauts performants), les emballages alimentaires, textiles, etc.

Les nanocomposites font maintenant partie des activités des Trois secteurs industriels tels que les industries automobiles, de l'emballage et du textile Le tableau.I.5 montre quelques exemples sur les applications des nanocomposites argiles/polymères.

Nous remarquons que les nanocomposites à base d'argile sont demandés par des groupes industriels multinationales dans le secteur automobile tel que Toyota, Ford... [154]

Tableau.I.5 : Exemples des nanocomposites polymère/argile commercialisés [154]

Matrice	Polyamide, principalement PA 6	Polyoléfines, principalement PP et sescopolymères	Polystyrène (PS) et mélanges	Polyéthylène téréphtalate PET
Groupes industrielles	Toyota, AlliedSignal, UBE, Nanocor, Unitica, Showa Denko, Bayer, SolutiaDow	Basell, GM, SouthernClay Product Inc., Toyota, Ford, Dow Plastics, Magna International	Toyota	Eastman, Bayer, BASF, Tetra-Laval
Nanocharges	Silicates exfoliés, 1-3 % Na-montmorillonite	Smectites exfoliées 5% en masse ; un compatibilisant est nécessaire, comme le PP-anhydride maléique	Argiles traitées en surface, 4,8 % en masse	Mise en suspension de l'argile durant la poly-condensation
Propriétés	En comparaison du PA : densité et transparence équivalente ; HDT supérieure de 70 °C ; module de traction : 70 % supérieur ; module de flexion ; 130 % supérieur ; perméabilité à l'oxygène : 50 % inférieure ; inflammabilité : 70 % inférieure.	Faible densité (0,91 g/mL) avec une rigidité équivalente à surface	Résistance améliorée ; Module d'Young supérieur de 37 % ; Expansion thermique 43 % plus faible	Transparence ; Faible perméabilité ; Amélioration de la résistance et de la rigidité ; Faible densité
Application	Automobile, équipements de jardin, télécommunications, aérospatiale, propriétés barrière, etc.	Automobile : planches de bord, panneaux de porte, garnitures intérieures, etc.	Aérospacial, automobile	Emballage alimentaire, en particulier pour les boissons

VII. conclusion:

Les nanocomposites polymères-argiles sont déjà utilisés dans de nombreuses applications pour améliorer les propriétés existantes d'un matériau particulier.

Notre but de travail sera focalisé principalement sur la recherche et la volarisation d'un matériau argileux local, à savoir l'argile de Maghnia, ce matériau a été activée par l'acide sulfurique pour modifier ses propriétés de surface et texturale puis ce matériau a été organophilisé par divers surfactants cationiques dans le but de les utiliser comme un dopant pour la polymerization in situ.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons la préparation des matériaux argileux et leurs caractérisations.

Références bibliographiques

- [1] BAILEY, S. W. Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee. *Clay Minerals*, 1980, vol. 15, no 1, p. 85-93.
- [2] Brigatti, MF, E Galan et BKG Theng. 2006. « Structures and mineralogy of clay minerals ». *Developments in clay science*, vol. 1, p. 19-86.
- [3] UDDIN, Faheem. Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2008, vol. 39, no 12, p. 2804-2814.
- [4] GUL, Sagheer, KAUSAR, Ayesha, MUHAMMAD, Bakhtiar, *et al.* Research progress on properties and applications of polymer/clay nanocomposite. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2016, vol. 55, no 7, p. 684-703.
- [5] Zoltán Adamis, Richard B. Williams, Bentonite, kaolin, and selected clay minerals, Environmental Health Criteria 231, *World Health Organization Geneva (2005)*
- [6] Cailleres, S., Henin, S. Genèse et Synthèse des Argiles. C.R. *Colloque int. C.N.R.S., Paris*, No. 105 (1961) 31
- [7] Cailleres, S., Henin, S., et Esquevin, J., 1953. *bulletin société française minéralogie*, 76, 300 . Esquevin, J., 1960. *Ann. Agron.*, 11 , 497.
- [8] S.Caillère,S.Hénin et M. Rautereau (1982) « Minéralogies des argiles :Structures et Propriétés physico-chimiques », Tome 1,2ème édition Masson, Paris)
- [9] CADENE, Anthony. *Etude expérimentale multiéchelle du transport ionique et aqueux en milieu poreux chargé: argiles*. 2005. Thèse de doctorat. Paris 6.
- [10] GUGGENHEIM, Stephen et MARTIN, R. T. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and clay minerals*, 1995, vol. 43, no 2, p. 255-256
- [11] Grim, R. E. (1968). Structure of the Clay Minerals. *Clay Mineralogy*, 83-87.
- [12] BERGAYA, Faiza et LAGALY, Gerhard. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. *Developments in clay science*, 2006, vol. 1, p. 1-18.
- [13] BERGAYA, F. B. K. G. et LAGALY, G. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. In : *Developments in clay science*. Elsevier, 2013. p. 1-19.]
- [14] Grim, R. E. (1953). *Clay Mineralogy*» Mc-Graw-Hill Book Company Inc. *Inc. New York*.
- [15] GRIM, Ralph E. Clay mineralogy: the clay mineral composition of soils and clays is providing an understanding of their properties. *Science*, 1962, vol. 135, no 3507, p. 890-898.
- [16] Grim, R. E. (1968). *Clay mineralogy 2 nd ed*. McGraw-Hill Book Company.

-
- [17] Bergaya, F., & Lagaly, G. (2006). General introduction: clays, clay minerals, and clay science. *Developments in clay science, 1*, 1-18.
- [18] BERGAYA, Faïza et LAGALY, Gerhard. *Handbook of clay science*. Newnes, 2013.
- [19] Uddin, F. (2018). *Montmorillonite: An introduction to properties and utilization* (pp. 3-23). London: IntechOpen.
- [20] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau « Minéralogie des argiles », 1ère édition, Masson, Paris, 1963..
- [21] Hanawalt, J. D., Rinn, H. W., & Frevel, L. K. (1938). Chemical analysis by X-ray diffraction. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 10*(9), 457-512.
- [22] BENAMOR, A. (2015). Synthèse et Caractérisations Chimie Physique du système Montmorillonite/TPGDA Nanocomposite.
- [23] Zhu, T. T., Zhou, C. H., Kabwe, F. B., Wu, Q. Q., Li, C. S., & Zhang, J. R. (2019). Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites. *Applied Clay Science, 169*, 48-66.
- [24] Caillère, S., & Hénin, S. (1964). Minéralogie des argiles. *Soil Science, 98*(3), 208.
- [25] Bultel, F. (2001). Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels. *THESE DE DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES, SPECIALITE: GEOTECHNIQUE*.
- [26] LE PLUART, L. (2002). *Epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation* (Doctoral dissertation, INSA de Lyon).
- [27] Friederich, B. (2011). *Développement de Nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement* (Doctoral dissertation, Université Paul Verlaine-Metz).
- [28] Caillère, S. (1982). MINERALOGIE DES ARGILES. II: CLASSIFICATION ET NOMENCLATURE.
- [29] COSENZA, P., PRÊT, D., GIRAUD, Albert, *et al.* Effect of the local clay distribution on the effective elastic properties of shales. *Mechanics of Materials, 2015*, vol. 84, p. 55-74.
- [30] HU, Cun et LIU, Haixiao. A new bounding-surface plasticity model for cyclic behaviors of saturated clay. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation, 2015*, vol. 22, no 1-3, p. 101-119.
- [31] DIDIER, G. Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite. *Université Lyon-France, 1972.*,

- [32] BESQ, Anthony. *Écoulements laminaires de suspensions de bentonites industrielles. Caractérisation rhéométrique. Écoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du génie civil*. 2000. Thèse de doctorat. Poitiers.
- [33] BOUDJEMA, S., VISPE, Eugenio, CHOUKCHOU-BRAHAM, A., *et al.* Correction: Preparation and characterization of activated montmorillonite clay supported 11-molybdo-vanado-phosphoric acid for cyclohexene oxidation. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, no 14, p. 10587-10587.
- [34] PHOTOS-JONES, E., KEANE, C., JONES, A. X., *et al.* Testing Dioscorides' medicinal clays for their antibacterial properties: the case of Samian Earth. *Journal of Archaeological Science*, 2015, vol. 57, p. 257-267.
- [35] CHOUMANE, Fatima Zohra. *Élimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses*. 2015. Thèse de doctorat.
- [36] BENAMOR, Ahmed. Synthèse et Caractérisations Chimie Physique du système Montmorillonite/TPGDA Nanocomposite. 2015.,
- [37] COLTELLI, Maria-Beatrice, COIAI, Serena, BRONCO, Simona, *et al.* Nanocomposites based on phyllosilicates: From petrochemicals to renewable thermoplastic matrices. *Advanced Nanomaterials*, 2010, vol. 13, p. 1.,
- [38] MARSHALL, C. E. Layer lattices and the base-exchange clays. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1935, vol. 91, no 1-6, p. 433-449.
- [39] CHERISSAFIS, K. et BIKIARIS, Dimitrios. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. *Thermochimica Acta*, 2011, vol. 523, no 1-2, p. 1-24.
- [40] LEE, Yongmoon, KIM, Pyosang, KIM, Hyeonsu, *et al.* Comparative Compressibility of Smectite Group under Anhydrous and Hydrous Environments. *Materials*, 2020, vol. 13, no 17, p. 3784.
- [41] BENAMOR, Ahmed. Synthèse et Caractérisations Chimie Physique du système Montmorillonite/TPGDA Nanocomposite. 2015.
- [42] HOFFMAN, Ulrich, ENDELL, Kurt, et BLIKE, W. Kristall struktur und quellung von montmorillonite. *Z. Krist*, 1933, vol. 86, p. 340
- [43] HENDRICKS, Sterling B. Lattice structure of clay minerals and some properties of clays. *The Journal of Geology*, 1942, vol. 50, no 3, p. 276-290.
- [44] MARSHALL, C. E. Layer lattices and the base-exchange clays. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1935, vol. 91, no 1-6, p. 433-449.
- [45] LE PLUART, Loïc. *Epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la*

formation. 2002. Thèse de doctorat. INSA de Lyon.

[46] Dupins, D., Mathieu, O., Boucard, S., Jeol, S., Duchet-Rumeau, J., MATHIEU, O., ... & DUCHET-RUMEAU, J. (2007). *Nanocomposites à nanocharges lamellaires*. Ed. Techniques Ingénieur.

[47] Xu, X., Ding, Y., Qian, Z., Wang, F., Wen, B., Zhou, H., ... & Yang, M. (2009). Degradation of poly (ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension. *Polymer Degradation and Stability*, 94(1), 113-123.

[48] Kim, W., Chung, D. W., & Kim, J. H. (2008). Effect of length of hydroxyalkyl groups in the clay modifier on the properties of thermoplastic polyurethane/clay nanocomposites. *Journal of applied polymer science*, 110(5), 3209-3216

[49] Lagaly, G. (1981). Characterization of clays by organic compounds. *Clay minerals*, 16(1), 1-21.

[50] S. H. Kim and S. C. Kim, "Synthesis and properties of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites by in situ polymerization," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 103, pp. 1262-1271, 2007.

[51] R. A. Vaia, *et al.*, "Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates," *Chemistry of Materials*, vol. 6, pp. 1017-1022, 1994.

[52] Ruiz-Hitzky, E., Van Meerbeek, A., Bergaya, F., Theng, B. K. G., & Lagaly, G. (2006). Handbook of clay science. *Development in Clay Science*, ed, 583-621.

[53] Satyanarayana, K. G. (2004). *Clay surfaces: fundamentals and applications*. Elsevier.

[54] Ravichandran, J., & Sivasankar, B. (1997). Properties and catalytic activity of acid-modified montmorillonite and vermiculite. *Clays and Clay Minerals*, 45(6), 854-858.

[55] Tyagi, B., Chudasama, C. D., & Jasra, R. V. (2006). Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(2), 273-278.

[56] Dupins, D., Mathieu, O., Boucard, S., Jeol, S., Duchet-Rumeau, J., MATHIEU, O., ... & DUCHET-RUMEAU, J. (2007). *Nanocomposites à nanocharges lamellaires*. Ed. Techniques Ingénieur.

[57] Chen, B., Evans, J. R., Greenwell, H. C., Boulet, P., Coveney, P. V., Bowden, A. A., & Whiting, A. (2008). A critical appraisal of polymer-clay nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 37(3), 568-594.

[58] Kausch, H. H., Heymans, N., Plummer, C. J., & Decroly, P. (2001). *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques* (Vol. 14). PPUR presses polytechniques.

-
- [59] Bessi, A. (2004). *ETUDE DES PROPRIETES THERMIQUES ET CARACTERISATION DES MELANGES A BASE DE POLYSTYRENE (PS)–POLYETHYLENE (PE)* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider Biskra).
- [60] Querner, C. (2005). *Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'architectures pi-conjuguées et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI* (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I).
- [61] Martins, S. (2007). *Tétra-et Poly (aniline) Dopées par des Acides n-Alcanesulfoniques: Structures et Propriétés Electroniques* (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I).
- [62] Chiang, C. K., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., & MacDiarmid, A. G. (1978). Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene. *The Journal of Chemical Physics*, 69(11), 5098-5104.
- [63] Shirakawa, H., Zhang, Y. X., Okuda, T., Sakamaki, K., & Akagi, K. (1994). Various factors affecting the synthesis of highly conducting polyacetylene. *Synthetic metals*, 65(2-3), 93-101.
- [64] Nicolas Drolet, Mémoire de Maître ès Sciences (M. Sc.), Université LAVAL, (2001).
- [65] Querner, C. (2005). *Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'architectures pi-conjuguées et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI* (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I).
- [66] Metref, F., & Makhloufi, M. C. (2016). *L'élaboration et la caractérisation de matériaux nanostructurés, à savoir le Mno et le composite PPy/Tio en vue d'application aux générateurs électrochimiques et a la dépollution* (Doctoral dissertation, Université Abderrahmane Mira-Bejaia).
- [67] Attias, A. J. (2002). polymères conjugués et polymères conducteurs électronique, Techniques de l'ingénieur. *Electronique (Tech. ing., Electron.)*, 1, E1862.
- [68] Pras, O. (2011). *Utilisation de cellulose pour l'élaboration de matériaux photoluminescents ou conducteurs* (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
- [69] Derkus, B., Emregul, K. C., & Emregul, E. (2015). Evaluation of protein immobilization capacity on various carbon nanotube embedded hydrogel biomaterials. *Materials Science and Engineering: C*, 56, 132-140.
- [70] Moisy, F. (2016). *Etude des modifications induites dans les semiconducteurs AlxGa1-xN par irradiation aux ions lourds de haute énergie* (Doctoral dissertation, Université de Caen Normandie).
- [71] HEINZE, Jürgen. Electronically conducting polymers. In : *Electrochemistry IV*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1990. p. 1-47.

- [72] SU, W.-P., SCHRIEFFER, J. R., et HEEGER, A. J. Soliton excitations in polyacetylene. *Physical Review B*, 1980, vol. 22, no 4, p. 2099.
- [73] PRON, Adam et RANNOU, Patrice. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Progress in polymer science*, 2002, vol. 27, no 1, p. 135-190.
- [74] BREDAS, Jean Luc et STREET, G. Bryan. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research*, 1985, vol. 18, no 10, p. 309-315.
- [75] QUERNER, Claudia. *Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'architectures pi-conjuguées et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI*. 2005. Thèse de doctorat. Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
- [76] JOUINI, Mohamed, BENCHARIF, Leila, *et al.* Synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymères. 2012.
- [77] BOHLI, Nadra. *Etude physique de la formation de films à base de polymères conducteurs et applications en micro-électronique*. 2009. Thèse de doctorat. Bordeaux 1.
- [78] OKADA, Akane, KAWASUMI, Masaya, USUKI, Arimitsu, *et al.* Nylon 6-clay hybrid. In : *Mater Res Soc Proc*. 1990. p. 45-50.
- [79] MORGAN, Alexander B. et GILMAN, J. Polymer-clay nanocomposites: Design and application of multi-functional materials. *Mater. Matters*, 2007, vol. 2, p. 20-25.
- [80] VAN, N. Thi Thanh. *Elaboration de mousse nanocomposites polystyrène/silicates lamellaire en milieu supercritique*. 2007. Thèse de doctorat. Thèse de Doctorat, INSA Lyon, France.
- [81] JUNGES, Fernando, BEAUVALET, Mariana S., LEAL, Bárbara C., *et al.* UHMWPE-layered silicate nanocomposites by in situ polymerization with tris (pyrazolyl) borate titanium/clay catalyst. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2009, vol. 20, no 3, p. 472-477.
- [82] LEBARON, Peter C., WANG, Zhen, et PINNAVAIA, Thomas J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied clay science*, 1999, vol. 15, no 1-2, p. 11-29.
- [83] L Shichang , Z Wei , L Song , S Wenfang , *European Polymer Journal*, (2008), 44, p1613.
- [84] KOO, Joseph H. *Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications*. McGraw-Hill Education, 2019.
- [85] FREDERICK, Armstrong. *Processing and characterisation of nano-enhanced composites*. 2009. Thèse de doctorat. Auckland University of Technology.
- [86] <https://ville.montreal.qc.ca/idmtl/nanotechnologies-de-la-decontamination-des-sols-au-stockage-denergie/>

-
- [87] <https://grandviewresearchinc.blogspot.com/2015/10/global-nanocomposites-market-analysis.html>
- [88] VALAPA, Ravi Babu, LOGANATHAN, Sravanthi, PUGAZHENTHI, G., *et al.* An overview of polymer–clay nanocomposites. *Clay-Polymer Nanocomposites*, 2017, p. 29-81.
- [89] R. Krishnamoorti, K. Yurekli, Rheology of polymer layered silicate nanocomposites, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6, 464-470, 2001.
- [90] PANWAR, Artee, CHOUDHARY, Veena, et SHARMA, D. K. A review: polystyrene/clay nanocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2011, vol. 30, no 5, p. 446-459.
- [91] AWAD, Walid H., BEYER, Günter, BENDERLY, Daphne, *et al.* Material properties of nanoclay PVC composites. *Polymer*, 2009, vol. 50, no 8, p. 1857-1867.
- [92] SHIN, Youngchan, LEE, Deokkyu, LEE, Kangtaek, *et al.* Surface properties of silica nanoparticles modified with polymers for polymer nanocomposite applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, vol. 14, no 4, p. 515-519.
- [93] PAVLIDOU, S. et PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer–layered silicate nanocomposites. *Progress in polymer science*, 2008, vol. 33, no 12, p. 1119-1198.
- [94] CHIN, In-Joo, THURN-ALBRECHT, Thomas, KIM, Ho-Cheol, *et al.* On exfoliation of montmorillonite in epoxy. *Polymer*, 2001, vol. 42, no 13, p. 5947-5952.
- [95] ALEXANDRE, Michael et DUBOIS, Philippe. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials science and engineering: R: Reports*, 2000, vol. 28, no 1-2, p. 1-63.
- [96] SYMMANK, Judit, BAYER, Cathrin, SCHMIDT, Christiane, *et al.* DNMT1 modulates interneuron morphology by regulating Pak6 expression through crosstalk with histone modifications. *Epigenetics*, 2018, vol. 13, no 5, p. 536-556.
- [97] SOLOMON, Michael J., ALMUSALLAM, Abdulwahab S., SEEFELDT, Kurt F., *et al.* Rheology of polypropylene/clay hybrid materials. *Macromolecules*, 2001, vol. 34, no 6, p. 1864-1872.
- [98] FORNES, T. D., YOON, P. J., KESKKULA, H., *et al.* Erratum to "Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight"-[Polymer 42 (2001) 9929-40]. *Polymer*, 2002, vol. 7, no 43, p. 2121-2122.
- [99] CHO, J. W. et PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer*, 2001, vol. 42, no 3, p. 1083-1094.
- [100] DALEWSKI, Bartosz, SOBOLEWSKA, Ewa, et FRĄCZAK, Bogumiła. Nanomaterials in dentistry–potential capabilities, applications, limitations and hazards. Review of the literature. Part 2. *Pomeranian Journal of Life Sciences*, 2018, vol. 64, no 1.

-
- [101] RAMONTJA, James, RAY, Suprakas Sinha, KESAVAN PILLAI, Sreejarani, *et al.* Effect of surface functionalized carbon nanotubes on the morphology, as well as thermal, thermomechanical, and crystallization properties of polyactide. 2011.
- [102] AkelahA, Moet M. *J Mater Sci.* **1996**,31, 3589-96.
- [103] BIN, YAN. FABRICATION AND MICROSCOPIC OPTICAL CHARACTERIZATION OF METAL-OXIDE BASED NANOSTRUCTURES.
- [104] Sun T, Garces J M. *Adv Mater.* **2002**, 14,128-30.
- [105] Bergman J S, Chen H, Giannelis E P, Thomas M G, Coates G W. *J Chem Soc Chem Commun.* **1999**, 21,2179-80.
- [106] JANIYAK, Christoph. Metallocene catalysts for olefin polymerization. *Metallocenes*, 1998, vol. 2, p. 547e614.
- [107] Jin Y H, Park H J, Im S S, Kwak S Y. *Macromol Rapid Commun.* **2002**, 23,135-40.
- [108] KE, Yangchuan, LONG, Chenfen, et QI, Zongneng. Crystallization, properties, and crystal and nanoscale morphology of PET–clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, vol. 71, no 7, p. 1139-1146.
- [109] LERARI ZINAI, Djahida. *Synthèse et caractérisation de nanocomposites à base de poly (méthacrylate de méthyle)*. 2011. Thèse de doctorat. Alger.
- [110] VAIA, Richard A., ISHII, Hope, et GIANNELIS, Emmanuel P. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chemistry of materials*, 1993, vol. 5, no 12, p. 1694-1696.
- [111] FUJIWARA, S. et SAKAMOTO, T. Method for manufacturing a clay/polyamide composite (assigned to Unichika KK, Japan). *Japanese Kokai Patent Application*, 1976, no 109,998.
- [112] OKADA, Akane et USUKI, Arimitsu. The chemistry of polymer-clay hybrids. *Materials Science and Engineering: C*, 1995, vol. 3, no 2, p. 109-115.
- [113] Okada A, Fukushima Y, Kawasumi M, Inagaki S, Usuki A, SugiyamaS, Kurauchi T, Kamigatio O. *UnitedStates Patent*.**1987**, 4,739.
- [114] BENALI, Samira, PEETERBROECK, Sophie, BROCORENS, Patrick, *et al.* Chlorinated polyethylene nanocomposites using PCL/clay nanohybrid masterbatches. *European Polymer Journal*, 2008, vol. 44, no 6, p. 1673-1685.
- [115] BENALI, Samira, PEETERBROECK, Sophie, BROCORENS, Patrick, *et al.* Chlorinated polyethylene nanocomposites using PCL/clay nanohybrid masterbatches. *European Polymer Journal*, 2008, vol. 44, no 6, p. 1673-1685.

- [116] Brocorens P, Benali S, Broekaert C, Monteverde F, Miltner HE, Van Mele B, Alexandre M, Dubois Ph, Lazzaroni R. *Langmuir*. **2008**, 24, 2072-80.
- [117] Urbanczyk L, Calberg C, Benali S, Bourbigot S, Espuche E, Gouanve F, Dubois Ph, Germain A, Jérôme C, Detrembleur C, Alexandre M. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 4623-30.
- [118] LERARI, D. et BENABOURA, A. Preparation method effect on thermal properties of PMMA/clay nanocomposite. *Moroccan Journal of Chemistry*, 2015, vol. 3, no 2, p. 3-2 (2015) 202-211.
- [119] LERARI, D. et BENABOURA, A. Preparation method effect on thermal properties of PMMA/clay nanocomposite. *Moroccan Journal of Chemistry*, 2015, vol. 3, no 2, p. 3-2 (2015) 202-211.
- [120] PAUL, Marie-Amélie, ALEXANDRE, Michaël, DEGÉE, Philippe, *et al.* Exfoliated polylactide/clay nanocomposites by in-situ coordination–insertion polymerization. *Macromolecular rapid communications*, 2003, vol. 24, no 9, p. 561-566.
- [121] Paul M A, Delcourt C, Alexandre M, Degée M, Monteverde F, Rulmont A, Dubois Ph. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 484-98. [95]
- [122] POLLET, Eric, DELCOURT, Cécile, ALEXANDRE, Michael, *et al.* Transesterification catalysts to improve clay exfoliation in synthetic biodegradable polyester nanocomposites. *European polymer journal*, 2006, vol. 42, no 6, p. 1330-1341.
- [123] Carretero-González J, Valentín J.L, Arroyo M, Saalwächter K, Lopez-Manchado M.A. *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 3493-500.
- [124] SAHA, Nabanita, SEDLARIK, Vladimir, SAHA, Petr, *et al.* Electromagnetic properties of aluminosilicate-filled polymer composites of poly (vinyl alcohol)–poly (vinyl pyrrolidone). *Polymer composites*, 2005, vol. 26, no 6, p. 739-744.
- [125] ZHANG, Yude, ZHANG, Qian, LIU, Qinfu, *et al.* Thermal stability of styrene butadiene rubber (SBR) composites filled with kaolinite/silica hybrid filler. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, vol. 115, no 2, p. 1013-1020.
- [126] USKOKOVIC, Vuk. Nanostructured platforms for the sustained and local delivery of antibiotics in the treatment of osteomyelitis. *Critical Reviews™ in Therapeutic Drug Carrier Systems*, 2015, vol. 32, no 1.
- [127] Moad G, Dean K, Edmond L, Kukaleva N, Li G.X, Mayadunne R.T.A, Pfaendner R, Schneider A, Simon G P, Wermter H. *Macromol Mater. Eng.* **2006**, 291, 37-43.
- [128] ZHENG, Xiaoxia et WILKIE, Charles A. Nanocomposites based on poly (ε caprolactone) (PCL)/clay hybrid: polystyrene, high impact polystyrene, ABS, polypropylene and polyethylene. *Polymer degradation and stability*, 2003, vol. 82, no 3, p. 441-450.
- [129] LIU, Dong, YANG, Fang, XIONG, Fei, *et al.* The smart drug delivery system and its clinical potential. *Theranostics*, 2016, vol. 6, no 9, p. 1306.

-
- [130] PASSAGLIA, Elisa, SULCIS, Roberta, CIARDELLI, Francesco, *et al.* Effect of functional groups of modified polyolefins on the structure and properties of their composites with lamellar silicates. *Polymer international*, 2005, vol. 54, no 11, p. 1549-1556.
- [131] Zhu J, Wang X, Tao F, Xue G, Chen T, Sun P, Jin Q, Ding D. *Polymer*. **2007**, 48, 7590-7.
- [132] ZHENG, Hua, ZHANG, Yong, PENG, Zonglin, *et al.* Preparation and properties of semi-transparent EPDM/montmorillonite nanocomposites. *Polymers and Polymer Composites*, 2005, vol. 13, no 1, p. 53-60.
- [133] Chrissopoulou K, Altintzi I, Anastasiadis S.H, Giannelis E.P, Pitsikalis M, Hadjichristidis N, Theophilou N. *Polymer*. **2005**, 46, 124-40.
- [134] PRESCHILLA, Nisha, SIVALINGAM, G., RASHEED, AS Abdul, *et al.* Quantification of organoclay dispersion and lamellar morphology in poly (propylene)–clay nanocomposites with small angle X-ray scattering. *Polymer*, 2008, vol. 49, no 19, p. 4285-4297.
- [135] FISCHER, Jan, DEJMKOVA, Hana, et BAREK, Jiri. Electrochemistry of pesticides and its analytical applications. *Current Organic Chemistry*, 2011, vol. 15, no 17, p. 2923.
- [136] KUMAR, Sanat K. et KRISHNAMOORTI, Ramanan. Nanocomposites: structure, phase behavior, and properties. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2010, vol. 1, p. 37-58.
- [137] Hoffmann B, Dietrich C, Thomann R, Friedrich C, Muelhaupt R, *Macromol. Rapid Comm.* **2000**, 21, 57-9.
- [138] Biasci L, Aglietto M, Ruggeri G, Ciardelli F. *Polymer*. **1994**, 35, 3296-303.
- [139] Wu T, Liu A, Xie T, Yang G. *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **2008**, 46, 1802-13..
- [140] RAY, Suprakash Sinha et OKAMOTO, Masami. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 2003, vol. 28, no 11, p. 1539-1641.
- [141] HOFFMANN, Botho, DIETRICH, Christoph, THOMANN, Ralf, *et al.* Morphology and rheology of polystyrene nanocomposites based upon organoclay. *Macromolecular Rapid Communications*, 2000, vol. 21, no 1, p. 57-61.
- [142] BLUMSTEIN, Alexandre. Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of the inserted polymer. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 1965, vol. 3, no 7, p. 2665-2672.
- [143] ZHU, Jin, MORGAN, Alexander B., LAMELAS, Frank J., *et al.* Fire properties of polystyrene–clay nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 2001, vol. 13, no 10, p. 3774-3780.

-
- [144] Gilman, J. W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites *Applied Clay Science* 1999, 15, 31-49.
- [145] Zhang, J.; Wilkie, C. A. Preparation and flammability properties of polyethylene-clay nanocomposites *Polymer Degradation and Stability* 2003, 80, 163-169.
- [146] KOJIMA, Yoshitsugu, USUKI, Arimitsu, KAWASUMI, Masaya, *et al.* One-pot synthesis of nylon 6–clay hybrid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1993, vol. 31, no 7, p. 1755-1758. [146]
- [147] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Research*, 8, 1185-1189 (1993).
- [148] YANG, Yong, ZHU, Zi-kang, YIN, Jie, *et al.* Preparation and properties of hybrids of organo-soluble polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods. *Polymer*, 1999, vol. 40, no 15, p. 4407-4414.
- [149] YANO, Kazuhisa, USUKI, Arimitsu, et OKADA, Akane. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1997, vol. 35, no 11, p. 2289-2294.
- [150] YANO, Kazuhisa, USUKI, Arimitsu, OKADA, Akane, *et al.* Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1993, vol. 31, no 10, p. 2493-2498.
- [151] B. Mahida, « Synthèse, Caractérisation et Etudes de la Conductivité Des Nanocomposites Polyaniline-Montmorillonite organophile », Mémoire de Magister Matériaux. Université des Sciences et Technologie d’Oran, (2006).
- [152] DOH, Jae Goo et CHO, Iwhan. Synthesis and properties of polystyrene-organ ammonium montmorillonite hybrid. *Polymer Bulletin*, 1998, vol. 41, no 5, p. 511-518.
- [153] SCHMIDT, Daniel, SHAH, Deepak, et GIANNELIS, Emmanuel P. New advances in polymer/layered silicate nanocomposites. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002, vol. 6, no 3, p. 205-212.
- [154] RISITE, Heriarivelo. Nanocomposites polymères/montmorillonites: Rôle des interactions générées par la modification des argiles/polymères sur la morphologie et les propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques. 2015.

Chapitre II
Matérielles et méthodes



Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude et d'autre part les outils employés, ainsi que les diverses techniques utilisés pour Caractériser l'effet des nanocomposites utilisées. L'objectif principal de ce travail est d'optimiser les conditions de mise en œuvre des nanocomposites à base de montmorillonite modifiée. Les matériaux sélectionnés pour cette étude ainsi que les méthodes de Préparation et de caractérisation des nanocomposites sont présentés dans ce chapitre.

II.1 Les produits utilisés

➤ la montmorillonite :

Dans cette étude nous utilisons la montmorillonite de Maghnia, gracieusement offerte par l'ENOF de Maghnia (Nord-Ouest de l'Algérie) (Figure II.1). Les résultats sont donnés dans le tableau II.1 Ces résultats confirment que l'argile utilisé est essentiellement constitué par la montmorillonite, car le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est égal à 3,77 et appartient donc à la famille des phyllosilicates [1]. La capacité d'échange cationique a été mesurée par la société ENOF et qui est de 101,25 meq /100 g d'argile, et la surface est de $27\text{m}^2 / \text{g}$, avec une taille de pores moyenne de 7 nm.

Tableau II.1. Analyse chimique de la montmorillonite utilisée (% en poids)

Species	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	L.O.I*
% (w/w)	65.20	17.25	2.10	1.20	3.10	2.15	0.60	0.20	8.20

Ou L.O.I* : (Perte au feu).

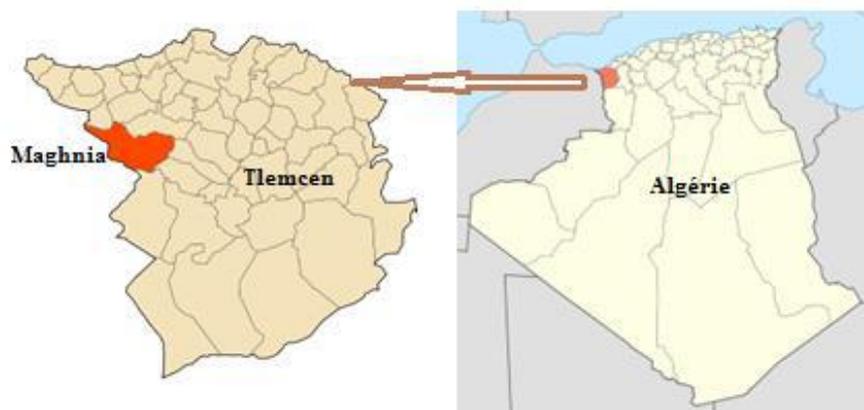
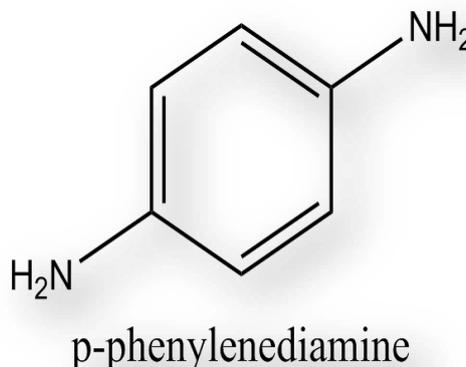


Figure II.1 Localisation de la commune Maghnia dans la wilaya de Tlemcen en Algérie

➤ **Le monomère**

La para-phénylènediamine fait partie d'une classe de produits chimiques connus sous le nom d'amines aromatiques, que l'on trouve dans les industries plastiques et chimiques comme sous-produits de la fabrication. Outre les teintures capillaires, elle est également utilisée dans la fabrication du caoutchouc et de certains polymères, comme le Kevlar. Il sert également d'agent de développement en photographie et se retrouve dans les teintures capillaires. Les consommateurs rencontrent la p-phénylènediamine dans de nombreuses formes de teintures capillaires permanentes appelées teintures oxydatives. [2]



✚ Nom: 1,4-Phénylènediamine, 1,4-Benzènediamine, 1,4-Diaminobenzène, 4-Aminoaniline, p-Aminoaniline

✚ Formule chimique : C₆

✚ Poids moléculaire : M = 108.14 g/mol

✚ Point de fusion : 140.85 °C

➤ **II.1.c Les acides inorganiques sont utilisés comme dopants:**

✚ HCl (Riedel-de Haen ; 37%)

➤ **Le persulfate d'ammonium ((NH₄)₂ S₂O₈)** (Riedel-de Haen ; 98%) : est utilisé comme oxydant

➤ **Les produits utilisés pour la modification cationique de l'argile**

✚ Chlorure de sodium (NaCl),

✚ Nitrate de zinc Zn(NO₃) 6H₂O,

✚ Nitrate de nickel hexa hydraté Ni(NO₃)6H₂O,

✚ Nitrate de cobalt hexa hydraté Co(NO₃)6H₂O,

✚ Sulfate du magnésium hepta hydraté MgO₄S 7H₂O

➤ **Les solvants utilisés pour les tests de solubilité sans purification sont :**

- ✚ Diméthylsulfoxyde (Merck ; 99%),
- ✚ Ethanol (Merck ; 99.9%),
- ✚ Chloroforme (Merck ; 99%),
- ✚ Ethylèneglycole (Merck ; 99.5%),
- ✚ Dichloro méthane (Aldrich ; 99%),
- ✚ Dichloro éthane (Aldrich ; 99,8%),
- ✚ Diméthylformamide (Merck ; 99.5%),
- ✚ Diéthyléther (Merck ; 99.5%)
- ✚ Dioxanne (Merck ; 99.8%)

II.2. Traitement de la montmorillonite :

Dans un ballon de 250 ml, 10g de montmorillonite broyée sont dispersés dans 100ml de solution chlorure de sodium (NaCl 1M) et mettre sous agitation pendant 24 heures à température 25°C. Le produit obtenu est filtré, puis lavé avec de l'eau distillée jusqu'à neutralisation, ensuite séché dans l'étuve à 105°C pendant 24 heures. Après on s'assure que notre montmorillonite -Na soit bien conservé dans des bouteilles scellés à l'abri de toutes traces d'humidité ou d'impureté. Avant chaque usage, la montmorillonite activée doit être séchée sous vide à une température de 110°C durant une demi-heure pour éliminer le maximum d'eau. [3]

Donc à base de montmorillonite-Na que nous préparons la Mt- modifiés.

II. 2 la synthèse organiques-inorganique

II.2.a synthèse de poly para phénylènediamine :

2,0 g de p-phénylènediamine ont été dissous dans 125 ml d'une solution de HCl 1,25 M et ensuite traités avec une solution concentrée de 3,8 g de persulfate de potassium ajoutée goutte à goutte à température ambiante en 5 minutes (rapport molaire amine/oxydant = 1 : 1). Immédiatement après l'addition des premières gouttes, la solution devient bleu-violet. Le mélange a été agité pendant une nuit à température ambiante (environ 25°C) , puis filtré sous vide. Filtré sous vide. Un solide noir est récupéré par filtration et a été laissé sécher à l'air pendant une semaine. Le rendement était de 1,65 g. [4-6]

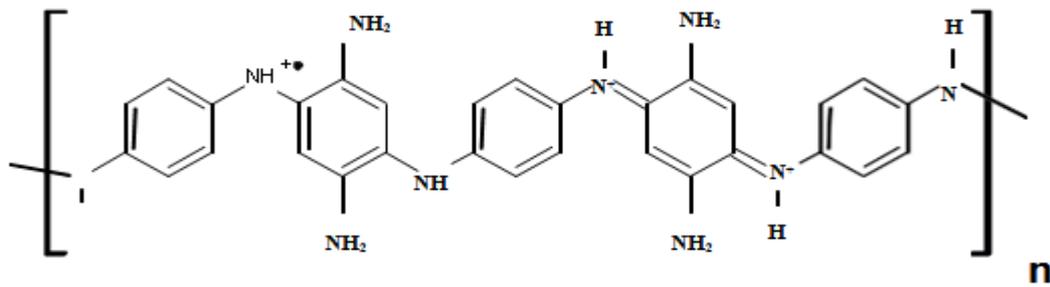


Figure.II.2 schéma de polymérisation du PpPD = poly-(para-phenylenediamine)

II.2 Les matérielles utilisés

II.2.1 Fluorescence des rayons X (XRF)

La fluorescence X (XRF) est une méthode largement utilisée pour les analyses spectroscopiques qualitatives, quantitatives et non destructives. Spectroscopiques qualitatives, quantitatives et non destructives. Cette technique permet d'analyser des échantillons solides et liquides, et révèle les éléments suivants

II.2.1.a principe :

Les compositions atomiques d'un matériau. [7] Elle permet de détecter des éléments allant de Na à l'aide de la spectrométrie de fluorescence X dispersive en énergie, tandis que l'application de spectromètres dispersifs en longueur d'onde permet de déterminer efficacement les éléments de faible Z jusqu'à Be [8].

La longueur d'onde permet de déterminer efficacement les éléments de faible Z, jusqu'à Be [8]. La plupart des instruments disponibles dans le commerce montrent des limites dans leur capacité à mesurer de manière précise et exacte mesurer les abondances des éléments avec $Z < 11$ dans la plupart des matériaux terrestres naturels. [9]

Le principe de la technique XRF est l'utilisation d'un rayon X, qui provoque l'excitation des électrons et leur ionisation. Leur ionisation. Tout d'abord, les électrons des coquilles internes sont éjectés vers les coquilles externes, qui transitent ensuite vers les positions vacantes des électrons sortis. Le rayonnement émis est connu sous le nom de rayons X fluorescents. [10]

Ce rayonnement est typique de l'élément et proportionnel à la masse atomique et à la concentration de l'élément. [11]

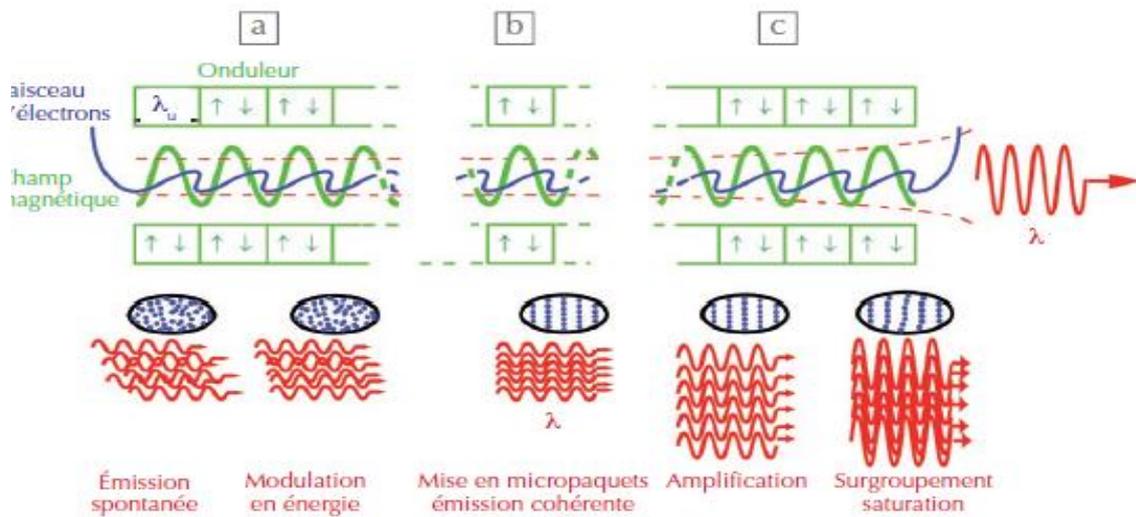


Figure.II.3 Schéma d'énergie d'un atome excité par rayons X. [12]

II.2.1.b Appareillage :

L'analyse par fluorescence X (XRF) a été utilisée pour examiner la composition élémentaire des montmorillonites et montmorillonites modifiés par les ions de zinc, nickel, cobalt et magnésium. Ont été effectués à l'aide d'un appareil de marque Bruker AXS Microanalysis ; les valeurs ont été réalisées dans une purge de gaz He.



Figure.II.4 Le spectromètre FRX Bruker AXS Microanalysis.

II.2.2 Diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation couramment utilisée pour identifier les structures cristallines en masse. Structures des solides, [13,14]

II.2.2.a principe :

L'analyse XRD se limite généralement à l'identification de plans de réseau spécifiques qui produisent des réflexions à leurs positions angulaires correspondantes 2θ , déterminée par la loi de Bragg (Eq. 1) :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Eq. 1})$$

où :

n : l'ordre de la réflexion,

λ : la longueur d'onde du faisceau,

d : la distance entre les plans de diffraction,

θ : l'angle de Bragg.

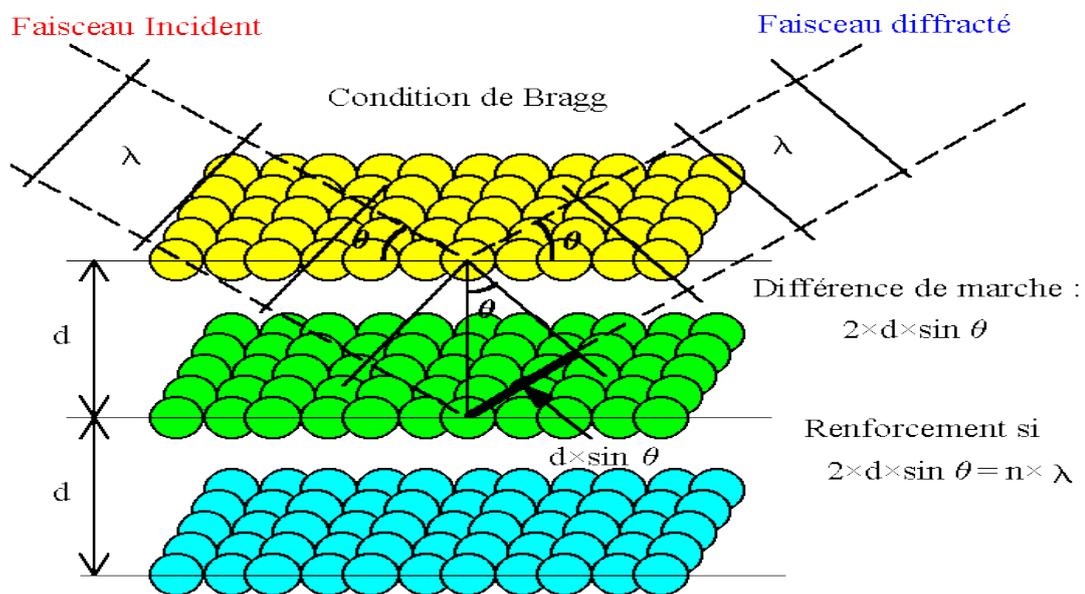


Figure.II.4 Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d [15]

La technique ne peut identifier que les phases cristallines et ne fournit pas d'informations sur les phases solides amorphes ou hautement dispersées que l'on rencontre couramment dans les catalyseurs. De plus, en raison de sa faible sensibilité, la concentration de la phase cristalline doit être suffisamment élevée pour être détectée.

De plus, la XRD sonde les phases en vrac, et n'est pas capable d'identifier sélectivement les structures de surface où les réactions catalytiques ont lieu, [13] D'autre part, la taille moyenne des cristallites peut être déterminée sur la base de l'équation de Scherrer (Eq. 2) :

$$\langle L \rangle = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eq. 2})$$

Où :

L : une mesure de la dimension du cristal dans la direction perpendiculaire au plan de réflexion,

λ : la longueur d'onde des rayons X,

β : la demi-largeur de la réflexion utilisée dans le calcul,

θ : l'angle de Bragg,

K : le facteur de forme sans dimension, supposé être de 0,9 [16].

II.2.2.b Appareillage :

Des diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) ont été enregistrés pour analyser la composition des phases des nanocomposites synthèses avec un appareil de instrument CCD-Apex de Bruker utilisant la radiation CuK α avec un pas de $0,02^\circ$ dans la gamme de 2 à 60° où la longueur d'onde $\lambda=1,5404 \text{ \AA}$.

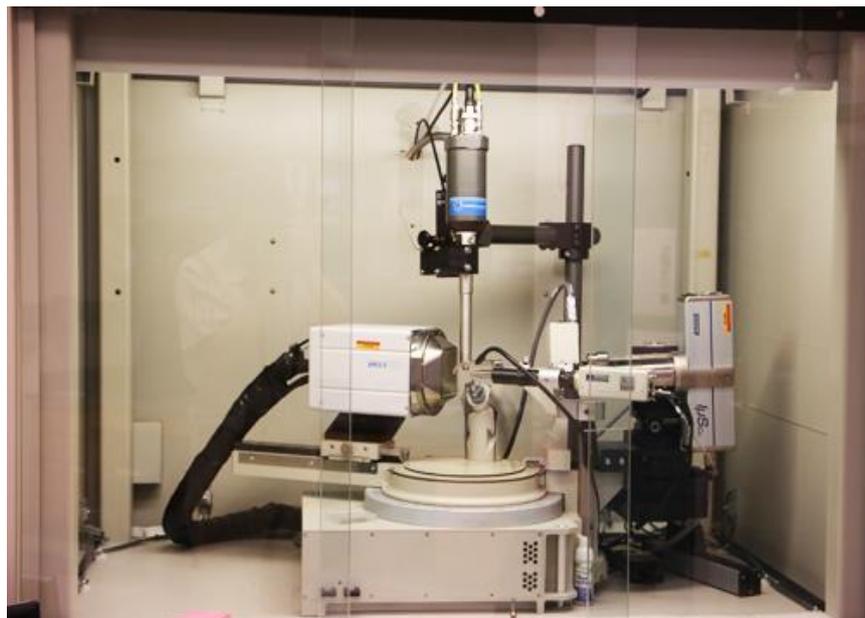


Figure.II.5 Diffractomètre de rayon (XDR) CCD-Apex de Bruker.

II.2.3 Spectrométrie infrarouge (FT- IR)

II.2.3.a principe :

Principe La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière. Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 500 cm^{-1} ($2,5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge.

Cette méthode spectroscopique consiste à étudier les liaisons au sein du matériau. À une fréquence Spécifier le lien renverra la résonance : l'énergie fournie est absorbée, nous avons donc un Réduire la propagation. Il ne reste plus qu'à suivre l'évolution de la transmission au fur et à mesure Observez les changements du nombre d'onde. Quand on a un cristal, son comportement n'est plus une molécule, mais tous Les atomes interconnectés se comportent tous comme un oscillateur harmonique infini Constantes avec différentes forces k (selon la nature des atomes participant à la réaction) lien et sa longueur). Grâce à la mécanique

quantique, on peut résoudre ce système avec des équations aux nombres finis. Solution, l'énergie de liaison est définie comme suit:

$$E_n = hc\bar{\nu} n + \left(\frac{1}{2}\right) \quad (\text{Eq. 3})$$

Où :

E_n : énergie du niveau vibrationnel n de la liaison (en eV),

n : niveau vibrationnel quantique,

h, c : constante de Planck et célérité de la lumière,

$\bar{\nu}$: nombre d'onde du niveau vibrationnel en cm^{-1}

Les rayons infrarouges sont divisés en trois zones en fonction de la longueur d'onde du rayonnement émis: proche et proche Les longueurs d'onde sont de 0,78 à 3 μm , de 3 à 50 μm , de 50 à 50 Il est important de noter que 1000 microns dépend du type d'infrarouge, des différents équipements et des différents La technologie sera mise en œuvre.

Tableau.II.2 Classement des longueurs d'ondes infrarouges selon la norme ISO 20473 :2007

[17]

Classement	Longueur d'onde	Fréquence (nombre d'onde)	Domaine d'étude
Infrarouge proche (PIR, IR-A,	0.7 – 3 μm	14285 - 3333 cm^{-1}	Vibrations harmoniques
Infrarouge moyen (MIR, IR-B)	3 – 50 μm	3333 – 200 cm^{-1}	Elongation ou déformation des liaisons
Infrarouge lointain (LIR, IR-C, FIR)	50 – 1000 μm	200 - 10 cm^{-1}	Vibration collectives

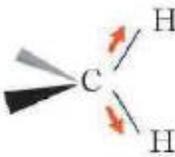
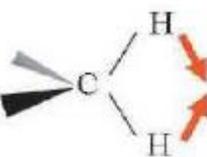
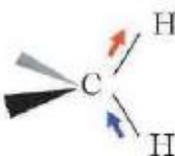
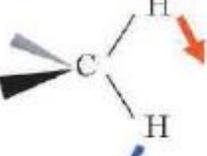
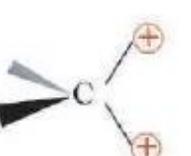
	Elongations	Déformations angulaires	
		dans le plan	hors du plan
Symétrique	 <p>Elongation symétrique</p>	 <p>Cisaillement (scissoring)</p>	 <p>Torsion (twisting)</p>
Asymétrique	 <p>Elongation asymétrique</p>	 <p>Balancement (rocking)</p>	 <p>Hochement (wagging)</p>

Figure.II.6 Modes vibrationnels infrarouge d'une liaison CH. [17]

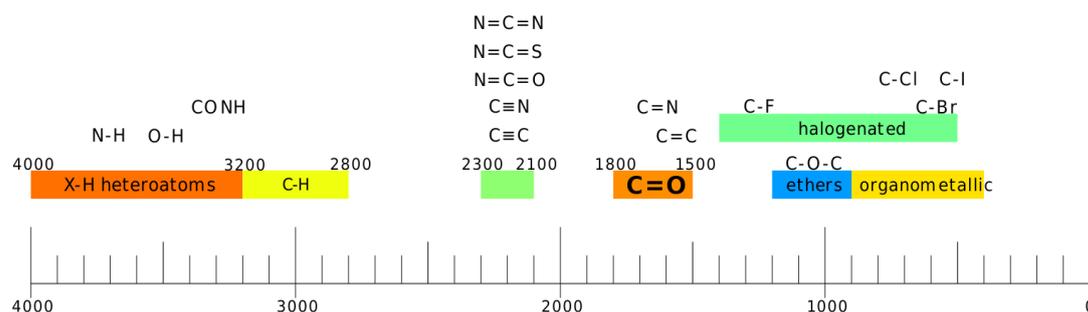


Figure.II.7 Liste des principales bandes de la spectroscopie IR. [17]

II.2.3.b Appareillage :

L'équipement de mesure est un "spectromètre à transformée de Fourier". Il projette le rayonnement infrarouge sur l'échantillon et mesure la longueur d'onde. Le degré d'absorption du matériau et la force de l'absorption. Les spectres FTIR ont été enregistrés dans la gamme de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} avec un spectrophotomètre Bruker, Inc. modèle alpha.

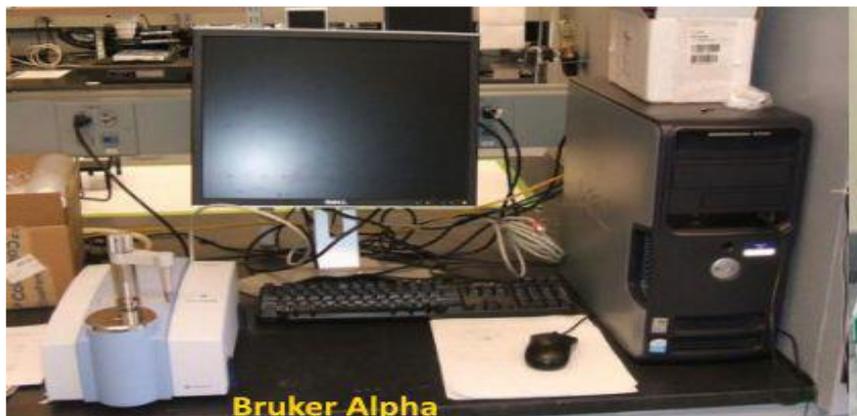


Figure.II.8 les spectroscopies IR ; Bruker Alpha.

II.2.4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

II.2.4.a principe :

La spectroscopie des photoélectrons, couramment appelée XPS (X-ray Photoelectrons Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), est une technique d'analyse de surface non destructive, ayant une profondeur d'analyse variant de 0,5 à 10 nm. Le principe de la spectroscopie XPS est basé sur la mesure de l'énergie cinétique (E_c) des électrons émis (photoélectrons) par un échantillon sous l'impact d'un faisceau de photons X) figure.I.9. Les électrons émis, sous l'effet des photons, sont collectés et comptés en ν (h fonction de leur énergie cinétique. Ils appartiennent à des niveaux de cœur ou à des orbitales de valence d'un atome et sont éjectés avec une énergie cinétique égale à la différence entre et l'énergie de liaison E_l l'énergie incidente h . L'énergie de liaison est caractéristique du niveau électronique dont est issu le photoélectron et donc de la nature de l'atome et de son se décompose alors en deux termes environnement chimique. L'énergie h (équation 24)

$$h\nu = E_c + E_l \quad (\text{Eq. 4})$$

Où $h\nu$ est l'énergie du faisceau excitateur (connue), E_c l'énergie cinétique mesurée et E_l l'énergie de liaison du photoélectron par rapport à un niveau de Fermi (déterminé).

Cette technologie permet d'identifier des éléments chimiques autres que l'hydrogène et l'hélium, et peut quantifier le pourcentage atomique (méthode semi-quantitative), la nature de la liaison formée et le pourcentage relatif de chaque fonction chimique.

L'analyse par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) a été contrôlée avec un rayonnement monochromatique $MgK\alpha$ (1253,6 eV) par le spectromètre électronique VG-Microtech-Multilab 3000. Ce système utilise des sources excitatrices constituées de deux rayonnements X, une source non monochromatique double anode correspondant du magnésium fonctionnant avec α de l'aluminium et à la raie $K\alpha$ respectivement à la raie K une puissance de 300 W. Pour identifier les éléments, les spectres ont été enregistrés avec un pas en énergie allant de 1 à 100 eV. Les spectres à haute résolution des lignes de photoélectrons séparés (O1s, C1s, N1s et Si 2p) ont été prises par étape de 0,05 eV à un passe 9 mbar.

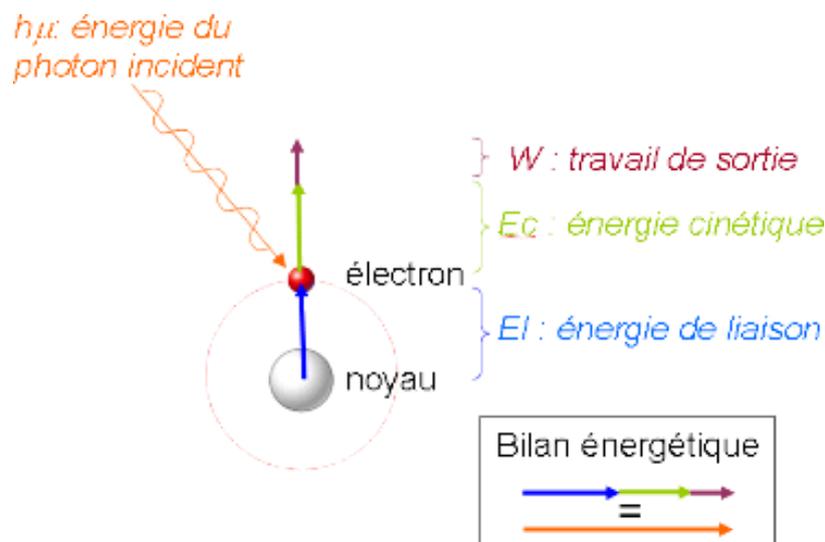


Figure.II.9 Schéma de principe énergétique pour l'XPS [18]

Les éventuelles liaisons chimiques entre plusieurs éléments vont perturber l'ordre précédemment décrit (modèle de Bohr) ; les orbitales des atomes mis en jeu se déplacent en énergie. Ce phénomène s'observe sur le spectre et son amplitude dépend de la nature des liaisons chimiques créées. Chaque raie ainsi obtenue est la juxtaposition des différentes contributions chimiques. L'étude de leurs énergies permet d'établir la nature des liaisons formées. Reprenons l'exemple de la figure.II.10, représentatif d'un échantillon contenant du carbone et de l'oxygène. La liaison chimique entre ces deux atomes fait apparaître sur les raies O1s et C1s de nouvelles contributions. Les déplacements observés sont plus importants pour le carbone que pour l'oxygène, ce qui s'explique par la différence d'électronégativité de ces éléments. Pour un niveau donné (orbitale O1s dans le matériau), chaque voisin apportera ses contributions qui pourront être modélisées par des pics de forme gaussio-lorentzienne. La figure.II.10 montre la décomposition des deux orbitales 1s dans le cas d'une liaison C-O.

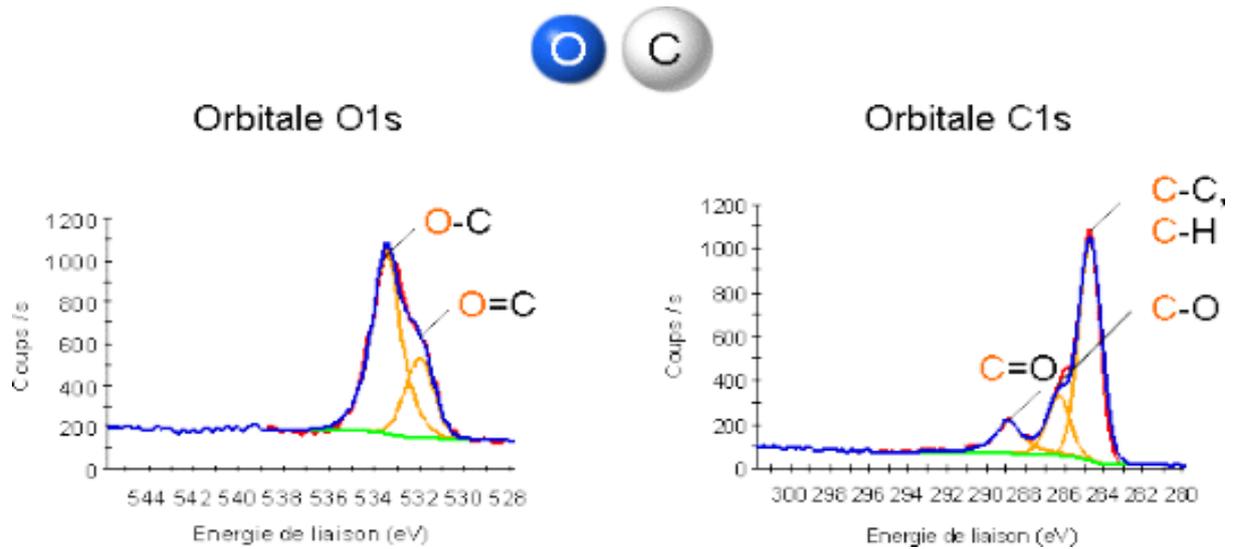


Figure.II.10 Décomposition des contributions pour deux orbitales dans le cas d'une liaison C-O [19]

II.2.5 Spectroscopie UV-Vis

Spectroscopie c'est l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Une molécule absorbera une radiation de fréquence ν s'il existe des transitions nécessitant une énergie :

$$\Delta E = h\nu \quad (\text{Eq. 5})$$

Avec:

($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Js, cte de Planck)

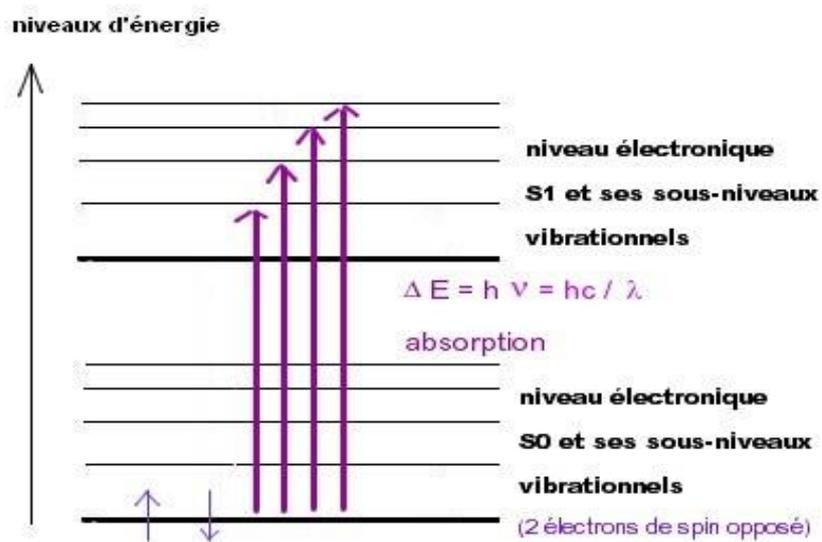


Figure.II.11 phénomène d'absorption de photons U.V. [20]

L'utilisation de la loi de Beer-Lambert, lorsqu'elle s'applique, est une très bonne méthode d'analyse quantitative. En effet nous avons vu que l'absorbance d'une solution A (ou sa densité optique D.O.) est proportionnelle à la concentration c de la solution étudiée. Donc, quand on connaît ϵ du produit analysé à la longueur d'onde utilisée, toute mesure de A équivaut à une mesure de c .

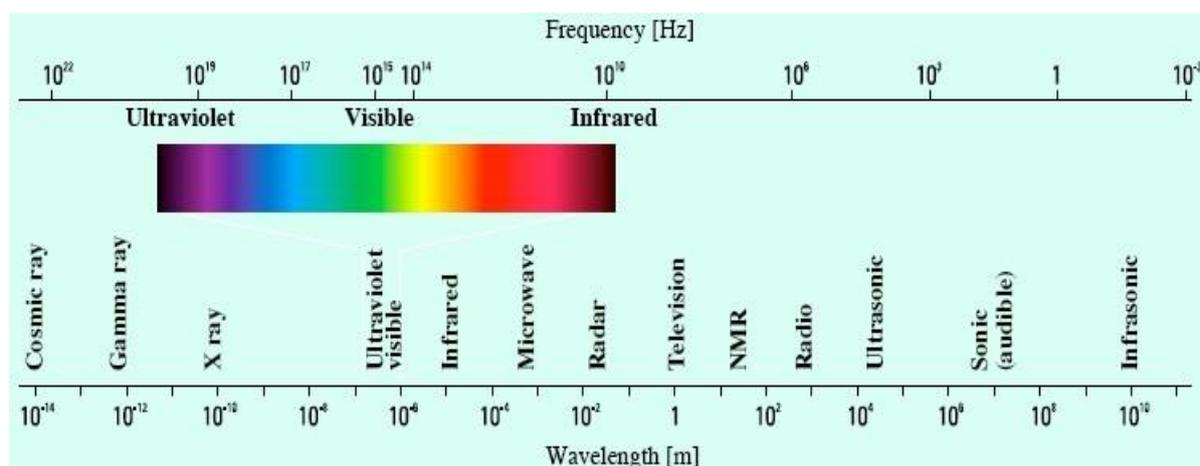


Figure.II.12 Le spectre électromagnétique. [20]

II.2.4.b Appareillage :

Les spectres d'absorption UV-Vis ont été obtenus dans la gamme de longueur d'onde 250-800 nm en utilisant un spectrophotomètre Hitachi U-3000. La synthèse des matériaux ont été examinées immédiatement après leur dissolution dans le. Toutes les analyses ont été effectuées dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert (absorbance < 1.0).



Figure.II.13 les spectroscopies UV-Vis Hitachi U-300.

II.2.5.b Microscopie électronique à balayage (MEB)

II.2.4.a Principe :

Afin d'observer les nanocomposites synthétisés et ainsi déterminer leurs formes et leurs tailles, ceux-ci sont passés en microscopie électronique à balayage qui est une technique permettant d'observer de petits objets (jusqu'à une dizaine de nanomètres).

Son principe repose sur un faisceau d'électrons propulsé par une anode qui balaye la surface de l'échantillon. Ainsi les électrons secondaires et rétrodiffusés sont analysés par un détecteur qui reconstitue l'image.

L'appareillage utilisé est un MEB TESCAN VEGA 3 avec une tension d'accélération électronique de 5 kV. Les échantillons sont au préalable métallisés avec une couche de platine afin de conduire l'électricité et pouvoir évacuer les électrons vers les détecteurs.

II.2.4.b Appareillage :



Figure.II.14 Microscopie électronique à balayage TESCAN VEGA 3.

II.2.6 La microscopie électronique en transmission (MET)

II.2.6.a principe :

En microscopie électronique à transmission (MET), des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser un faisceau d'électrons sur l'échantillon. Il existe deux modes de MET : le mode champ clair, où l'intensité du faisceau transmis fournit une image bidimensionnelle de la densité ou de l'épaisseur de l'échantillon, et le mode champ sombre, où le diagramme de diffraction des électrons est enregistré. Une combinaison d'informations topographiques et cristallographiques, y compris les distributions de taille des particules, peut être obtenue de cette manière. [21]

La Microscopie Électronique en Transmission (MET) permet une analyse morphologique, structurale et chimique d'échantillons solides à l'échelle atomique. Cette technique repose sur l'interaction des électrons avec la matière et la détection des électrons ayant traversé l'échantillon. Les échantillons étudiés doivent donc être préalablement amincis afin d'être transparents aux électrons.

II.2.6.b Appareillage :

La morphologie a été observée à l'aide d'un microscope électronique à transmission (TEM) (microscope JEOL, modèle "JEM-2010" 200 kV).

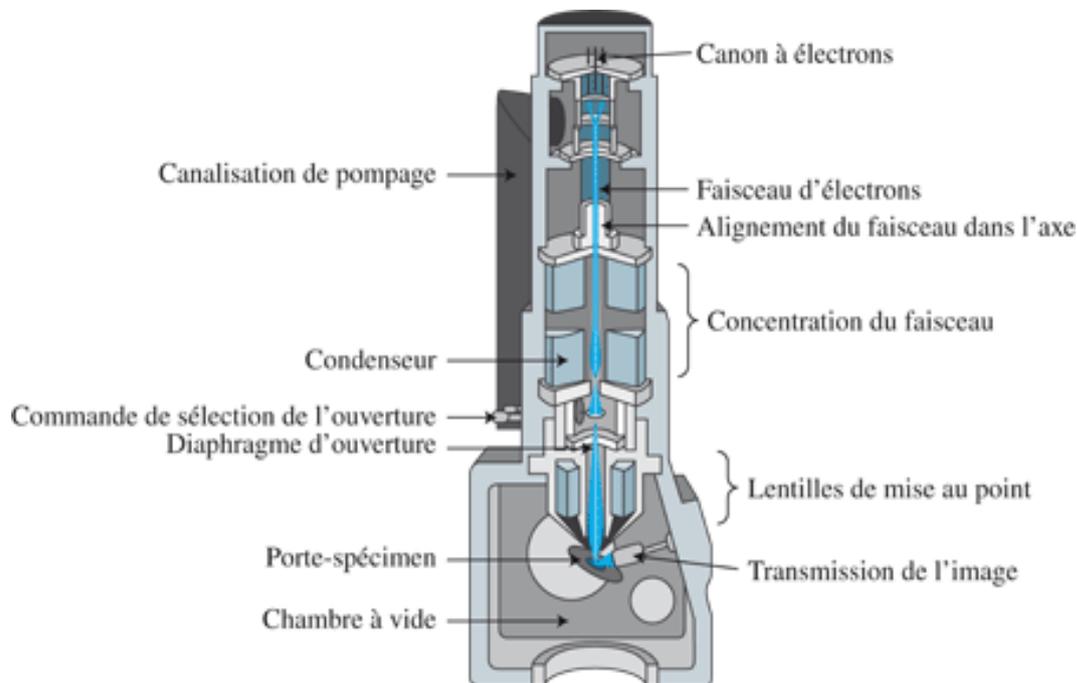


Figure.II.15 Vue en coupe du Microscopie Électronique en Transmission (MET). [22]

II.2.7 Analyse thermogravimétrique (ATG)

II.2.7.a principe :

Ici l'objectif est de déterminer la quantité de masse perdue lorsque l'on augmente la température : la température de vaporisation permettra de déterminer s'il s'agit de désorption d'humidité adsorbée, du solvant, ou de dégradation de l'agent organique. On sait alors la température minimale à atteindre pour dégager la porosité de la zéolithe au cours de la calcination. L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée avec un instrument Hitachi STA7200 sous l'atmosphère de N₂ à une vitesse de chauffage de 10°C.min⁻¹ de la température ambiante à 900 °C.

II.2.7.b Appareillage :



Figure.II.16 thermogravimétrie (TGA) Hitachi STA7200.

II.2.8 Principes de la Calorimétrie différentielle à balayage DSC

II.2.8.a principe :

La calorimétrie différentielle à balayage constitue la technique d'analyse thermique la plus utilisée aux côtés de la TGA, de la TMA et de la DMA, La DSC mesure les variations d'enthalpie dans un matériau suite à l'évolution de ses propriétés chimiques et physiques en fonction de la température ou du temps.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de repérer des transitions de phases dans un matériau (par exemple les températures de fusion ou de cristallisation et la température de transition vitreuse, T_g). Les comportements thermiques de la montmorillonite organophile est analysé par analyse calorimétrique différentielle pour enregistrer les changements d'états ou les transitions de l'échantillon. Nous avons utilisé un appareil de type

Ultra-microbalance METTLER TOLEDO. Les mesures ont été réalisées entre 50 et 580 °C, avec une vitesse de 20°C/min.

II.2.8.b Appareillage :

L'analyseur thermique simultané DSC 3+ offre des résultats fiables grâce à une microbalance du leader mondial des technologies de pesage. Les avantages de cette microbalance : une pesée indépendante de la position de l'échantillon, des poids d'étalonnage intégrés pour un étalonnage automatique, une large plage de mesure, les meilleures performances de poids minimal et la meilleure précision de pesage du marché. Il permet aux utilisateurs d'analyser une grande variété de types d'échantillons, jusqu'à 1 600 °C. L'ajout d'un capteur DSC permet de mesurer simultanément les événements thermiques, notamment la fusion et la cristallisation, et fournit des températures de transition justes et précises.

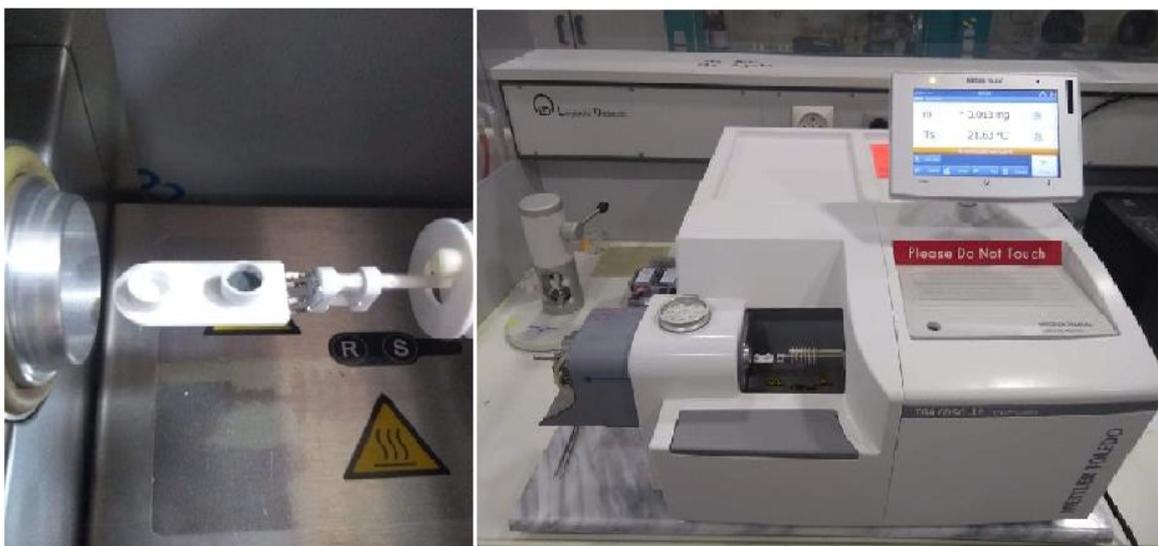


Figure.II.17 La calorimétrie différentielle à balayage. (DSC)

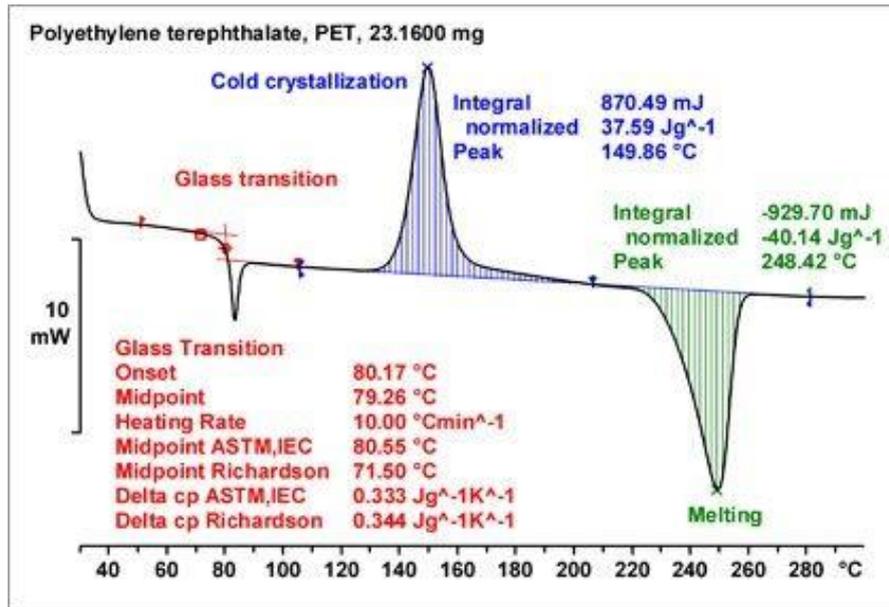


Figure.II.18 Courbe d'analyse thermique caractéristique d'un polymère semi-cristallin. [23]

II.2.9 La voltampérométrie :

La voltammétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de réduction ou d'oxydation des espèces présentes en solution. [24] Les différentes techniques voltammétriques découlent des innovations portant sur la façon dont le signal $E = f(t)$ est imposé et le signal $i = f(E)$ est mesuré qui ont été développées dans le but de maximiser le rapport i_f/i_c afin d'augmenter la sensibilité. La technique voltammétrique la plus fréquemment utilisée actuellement est : la voltammétrie cyclique.

La voltammétrie cyclique est un type particulier de mesure électrochimique, dans cette technique l'électrode à goutte de mercure tombante est remplacée par une électrode à goutte fixe, dont on fait varier rapidement le potentiel [25].

II.2.9.a Principe de la voltampérométrie :

Le principe de la voltammétrie cyclique consiste à faire balayer le potentiel d'une façon cyclique : c'est-à-dire le balayage s'effectue vers les potentiels cathodiques en réalisant une réduction, puis on inverse le sens pour réaliser une oxydation. [26]

La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention des figures appelées voltamogrammes. (figure.II.19)

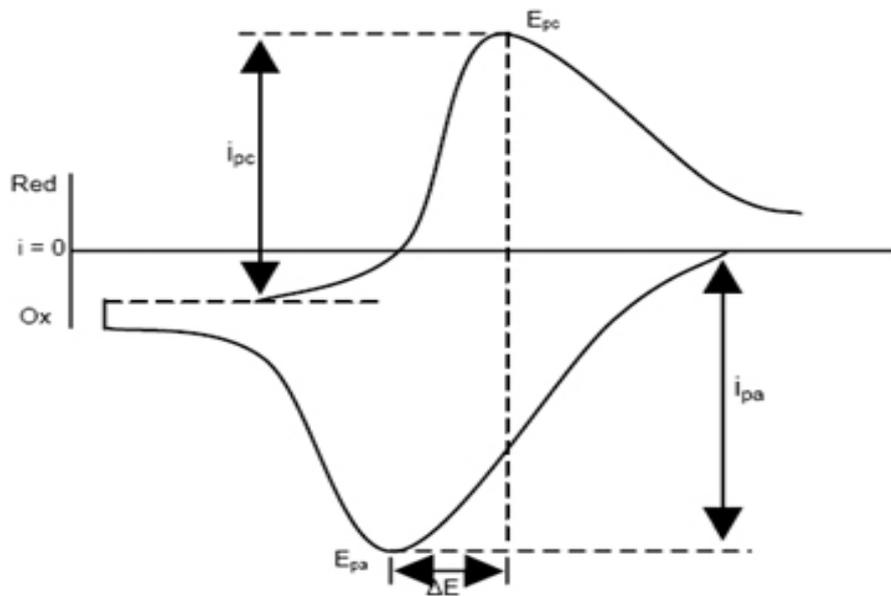


Figure.II.19 Aspect général d'un voltampérogramme [26]

Ou (E_p , i_p) du pic de voltammétrie donnent des indications sur :

- Le mécanisme de la réaction électrochimique ;
- La concentration des espèces.

La courbe enregistrée lors d'une expérience de voltampérométrie cyclique présente l'allure d'un pic et non d'une vague.

L'observation d'un maximum trouve son origine dans l'établissement d'une couche de diffusion pénétrant ensuite dans le volume de la solution.

L'étude de l'électroactivité a été réalisée dans un système conventionnel à trois électrodes (l'électrode Pt/H₂, l'électrode de travail et la contre-électrode Pt). Les expériences électrochimiques ont été étudiées dans l'électrolyte de 1M HClO₄ à 25 °C. [27,28]

II.3. Conclusion

Ce chapitre présente la méthodologie expérimentale adoptée dans ce travail de recherche. Cette méthodologie porte d'abord sur l'étude expérimentale nécessaire au bon choix des produits utilisés. Ensuite, le protocole à suivre pour mener à bien les expériences. Enfin, la dernière partie de la méthodologie, il fallait aborder la définition, le principe et l'appareillage de chaque technique d'analyse utilisée pour la caractérisation des nanocomposites obtenus.

Références bibliographiques

- [1] Zenasni, M. A., Benfarhi, S., & Meroufel, B. (2012). *Effect of the Degree of Ionization on the Insertion of Polyvinylpyridinium Salts into Bentonite*. *International Journal of Inorganic Chemistry*, 2011.
- [2] <https://paraphenylenediaminesupplier.wordpress.com/2016/09/29/37/>
- [3] Khaldi, M., Benyoucef, A., Quijada, C., Yahiaoui, A., & Morallon, E. (2014). *Synthesis, characterization and conducting properties of nanocomposites of intercalated 2-aminophenol with aniline in sodium-montmorillonite*. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 24(2), 267-274.
- [4] Cataldo, F. (1996). *On the polymerization of p-phenylenediamine*. *European polymer journal*, 32(1), 43-50.
- [5] Minisy, I. M., Zasońska, B. A., Petrovský, E., Veverka, P., Šeděnková, I., Hromádková, J., & Bober, P. (2020). *Poly (p-phenylenediamine)/maghemite composite as highly effective adsorbent for anionic dye removal*. *Reactive and Functional Polymers*, 146, 104436.
- [6] Amer, I., & Brandt, S. (2018). *Synthesis and characterization of Poly (p-phenylenediamine) and its derivatives using aluminium triflate as a co-catalyst*. *Cogent Engineering*, 5(1), 1499701.
- [7] Al-Eshaikh, M. A., & Kadachi, A. (2011). *Elemental analysis of steel products using X-ray fluorescence (XRF) technique*. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 23(2), 75-79.
- [8] Sitko, R., Zawisza, B., & Sharma, S. K. (2012). *X-ray Spectroscopy*. *InTech*.
- [9] Yuan, Z., Cheng, Q., Chang, H., Zhang, S., Qiu, J., Xie, S., ... & Zhou, S. (2020). *In situ geochemistry of dyke-marble interfaces obtained by portable X-ray fluorescence (pXRF) spectroscopy: Implications for sources of ore-forming materials in the Baiyinnuo'er Zn-Pb deposit, inner Mongolia, China*. *Applied Geochemistry*, 122, 104770.
- [10] Yan, X., Dai, S., Graham, I. T., He, X., Shan, K., & Liu, X. (2018). *Determination of Eu concentrations in coal, fly ash and sedimentary rocks using a cation exchange resin and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)*. *International Journal of Coal Geology*, 191, 152-156.
- [11] Maqsood, A., & Iqbal, K. (2010). *Materials characterization by non-destructive methods*. *Journal of the Pakistan Materials Society*, 4(1), 31-38.
- [12] Collet, É., Harmand, M., Couprie, M. E., & Cammarata, M. (2015). *La révolution X-FEL: des lasers à rayons X pour sonder la matière*. *Reflète de la physique*, (44-45), 44-49.
- [13] Delannay, F. (1984). *Characterization of heterogeneous catalysts*.
- [14] Gallezot, P. (1983). *Catalysis, Science and Technology*.

-
- [15] <http://apelh.free.fr/Cristaux/bragg.html>
- [16] Kovanda, F., Grygar, T., Dorničák, V., Rojka, T., Bezdička, P., & Jirátová, K. (2005). *Thermal behaviour of Cu–Mg–Mn and Ni–Mg–Mn layered double hydroxides and characterization of formed oxides*. *Applied clay science*, 28(1-4), 121-136.
- [17] Soum-Glaude, A. (2006). *Analyses expérimentales et simulation numérique d'un procédé PACVD pour le dépôt de couches minces à vocation mécanique (Doctoral dissertation, Perpignan)*.
- [18] <http://www.lasurface.com/xps/article.php>
- [19] <http://www.lasurface.com/xps/article2.php>
- [20] <http://www.perrin33.com/biochanalys/photons/absfluo-uvvisible-2.php/>
- [21] Delannay, F. (1984). *Characterization of heterogeneous catalysts*.
- [22] <https://mea.edu.umontpellier.fr/met>
- [23] https://www.mt.com/dam/Analytical/ThermalAnalysis/TA_PDF/TA_Polymers_Selected_Appl_HB_fr_30076212B_V10.14_Original_34995.pdf
- [24] Rodina, L. L., & Korobitsyna, I. K. (1967). *The Wolff rearrangement*. *Russian Chemical Reviews*, 36(4), 260-272.
- [25] Koutecký, J. (1953). *Correction for spherical diffusion to the Il'kovič equation*. *Czechoslovakij fiziceskij zurnal*, 2(1), 50-54.
- [26] Nondek, L., & Ponec, R. (1984). *Chemically bonded electron acceptors as stationary phases in high-performance liquid chromatography*. *Journal of Chromatography A*, 294, 175-183.
- [27] M.S. Belardja, H. Djelad, M. Lafjah, F. Chouli, A. Benyoucef. *The influence of the addition of tungsten trioxide nanoparticle size on structure, thermal, and electroactivity properties of hybrid material-reinforced PANI*. *Colloid and Polymer Science*. 298 (2020) 1455-1463.
- [28] M.A. Bekhti, M.S. Belardja, M. Lafjah, F. Chouli, A. Benyoucef. *Enhanced tailored of thermal stability, optical and electrochemical properties of PANI matrix containing Al₂O₃ hybrid materials synthesized through in situ polymerization*. *Polymer Composites*.42 (2021) 6-14.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des nanocomposites à base de para-phénylènediamine dopée par la montmorillonite modifiée par le Nickel et le Zinc.



Introduction

les nouveaux matériaux hybrides présentant de meilleures propriétés des composants organiques et inorganiques ont été développés au cours des dernières décennies [1-5], notamment des zéolites [6] et des silicates en couches [7], tandis que les matériaux organiques sont des polymères unidimensionnels [8], des petites molécules organiques, des organométalliques et des polymères organiques [9]. Cependant, l'impact de leur renforcement dépend effectivement de l'état de dispersion des Mt dans la matrice polymère [10]. Il est largement admis que la forme exfoliée du Mt peut améliorer considérablement les performances des matériaux organiques-inorganiques. Pour réaliser l'exfoliation du Mt, des efforts importants ont été faits pour développer de nouvelles méthodes et techniques, telles que la conception de modificateurs de Mt et de modificateurs de polymères [11], l'ajout d'agents de compatibilité [12], la polymérisation *in situ* [13, 7], l'utilisation d'un champ de cisaillement [14], etc.

Notre objectif de cette partie consiste dans la préparation de nanocomposites polymères à base de montmorillonite. Le méthode de synthèse choisi pour obtenir ces nanocomposites de matrice polymère du monomère "*in situ*" de montmorillonite.

Nous avons synthétisés le nanocomposite, optimisant les paramètres attrayants pour obtenir les meilleurs États de dispersion et donc le caractériser.

Ce chapitre présente la première partie du travail effectué au cours de cette thèse, deux familles de matériaux hybrides pour comparaison, à savoir le poly(*pPD*)@Mt-Ni et le poly(*pPD*)@Mt-Zn, ont été préparés par polymérisation chimique oxydative du *pPD*, le monomère a d'abord été mélangé avec le Mt modifié (Mt-Ni et Mt-Zn), après quoi par l'addition de l'oxydant.

Les matériaux organiques-inorganiques ont été confirmés par diverses analyses telles que : DRX, IR, XPS, TEM, et UV-vis. Le comportement électrochimique a été examiné par la méthode du voltammogramme cyclique. En outre, les propriétés thermiques des matériaux ont également été enregistrées par TGA.

III.1. préparation et modification de la montmorillonite :

Selon le processus de l'change cationique on substitue des ions de Na⁺ sur la surface des montmorillonites, pour cela ont préparé une solution de NaCl (1M) et on mélangé avec la montmorillonite et laissée sous agitation magnétique 24h, en suit on lavées plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer l'excès de (Cl⁻), en fin montmorillonite vas être séché a 100° C et bien stocké dans des bouteilles stérilisé.

A partir de l' montmorillonite sodique que nous préparons en faites une modification par des différent ions.

Afin d'obtenir une montmorillonite modifié par des ions de Nickel en a introduit 5 g de l' montmorillonite sodique dans une solution de 100 ml Ni (NO₃)₂ 6H₂O (1M) Le Mt-Ni a été séparé de la solution par une méthode de filtration. Les matériaux finaux ont été lavés avec de l'eau distillée et ensuite séchés dans une étuve à 105°C pendant 5h. De même, nous avons utilisé Zn(NO₃)₂ pour préparer l'échantillon de Mt-Zn et sa composition élémentaire a été déterminée par analyse XRF, obtenant les données du Tableau 1.

Tableau III.1 : Composition chimique (% en poids) du produit modifié par le Mt, déterminée par spectrométrie de fluorescence des rayons X

Compositions / en poids %	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	TiO ₂	NiO	ZnO
Mt	24.57	62.17	5.21	0.41	4.84	1.75	0.94	0.12	0.01	0.02
Mt-Ni	23.65	65.02	3.43	0.26	2.12	1.44	1.07	0.25	2.69	0.07
Mt-Zn	20.95	64.85	4.71	0.19	1.98	1.48	0.87	0.17	0.09	3.95

Selon les résultats de la fluorescence des rayons X, nous pouvons voir une diminution de Fe⁺⁺, Ca⁺⁺, Na⁺⁺, Mg⁺⁺, Ti⁺⁺ et une augmentation des cations Ni⁺⁺ et Zn⁺⁺, puis la modification de la montmorillonite et des succès.

III.2. Synthèse de matériaux organiques-inorganique:

Les matériaux hybrides ont été synthétisés par polymérisation in situ de para-phénylènediamine (*pPD*) 220 mol dans des dispersions de HClO_4 dans le Mt-modifié.

Dans un ballon de 500 ml en introduit une quantité de Mt modifiée par les ions de Ni (1g) dans une solution de HCl (1M) puis en ajoute une quantité *pPD* (0,22M) laissait sous agitation 30 min pour permettre le gonflement de Mt modifié (Mt -Ni).

La synthèse des nanocomposites commence avec l'ajout de persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0,22M) dissous dans une solution de HCl (1M) (l'ajout de persulfate d'ammonium sera goutte à goutte, à raison d'une goutte toutes les 3s) laisser sous agitation magnétique 24h à une température 25°C. [1-3]

Après en est filtré et lavé le produit finale avec de l'eau distillé plus éthanol pour éliminer les traces de monomère. Puis en les séché dans une étuve à 25°C 24h stocké dans des bouteilles bien fermé. De même, nous avons synthétises des nanocomposites *pPD* a base de Mt-Zn (le rapport molaire entre l'PSD et la *pPD* était de 1:1).

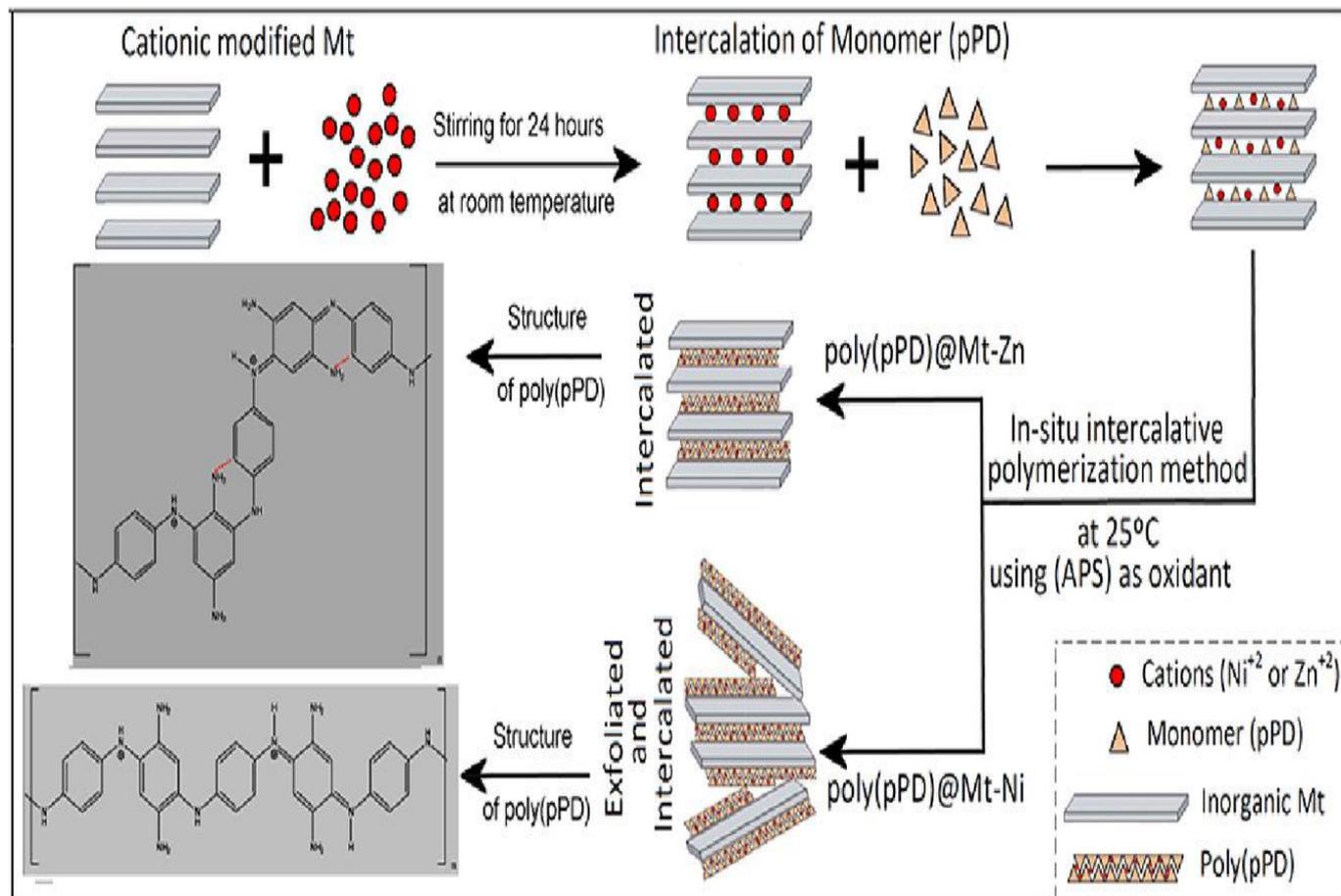


Figure.I.1 : Résumé graphique de la préparation des nanocomposites poly(pPD)@Mt-Ni / poly(pPD)@Mt-Zn.

Tableau III.2 : Conditions des réactions pour les synthèses des nanocomposites poly(pPD)@Mt-Ni et le poly(pPD)@Mt-Zn.

Produit	Température °C	Rapport molaire (Oxydant:Monomère)	Temps de Réaction (H)	dopant	Masse de renfort (g)
<i>(pPD)@Mt-Ni</i>	20-25	(1 :1)	24	HCl	1
<i>(pPD)@Mt-Zn</i>	20-25	(1 :1)	24	HCl	1

III.3. Caractérisation des nanocomposites (pPD)@Mt-Ni / (pPD)@Mt-Zn :

III.1 Analyse par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) :

Le XPS est utilisé pour décrire plus précisément l'état de valence électronique et la composition chimique des nanocomposites synthétisés. Les éléments de coexistence sont identifiés par le spectre de sondage complet XPS (Fig.III. 2). Par rapport au poly (pPD), les pics d'énergie de liaison de 103,4 eV (Si2p) et 74 eV (Al2p) sont apparus dans les matériaux hybrides [7], ce qui suggère que les modifications du Mt ont été interconnectées avec succès dans la matrice de poly (pPD). En outre, les pics C1s, N1s et O1s des échantillons sont les éléments principaux, qui se situent respectivement à environ 284,2 eV, 398,5 eV et 531,4 eV.

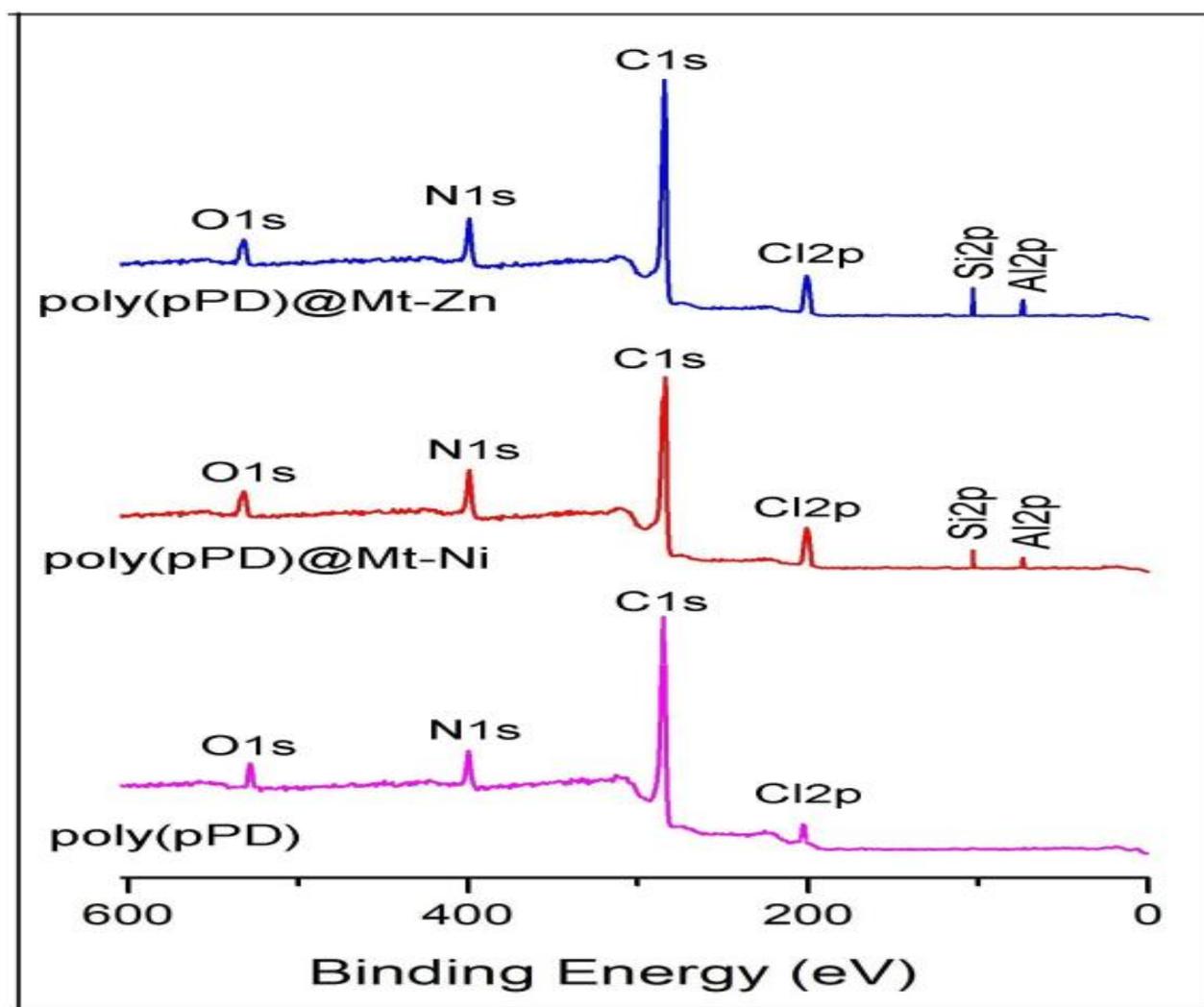


Figure III.2 : spectre de photoélectrons à rayons X (XPS) de poly(pPD) et poly(pPD)@Mt-Ni / poly(pPD)@Mt-Zn.

Le C1s du poly (pPD) est déconvolué en différents pics aux énergies de liaison de 284,57 eV, 285,96 eV, 287,87 eV, qui correspondent aux liaisons C-C, C-N, C=O [15, 16] (Fig.III. 3). De plus, le signal C1s du poly(pPD)@Mt-Ni peut être séparé en trois pics différents. Le cas l'énergie de liaison (BE) le plus faible à 284,60 eV (53,08%) avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) de 1,80 eV est lié aux liaisons C-H, C-C et C=C. La seconde à 285,96 eV (33,01%) avec la largeur à mi-hauteur de 1,78 eV peut être attribuée aux liaisons C-N neutres qui sont dues aux carbones liés de l'amine (-NH-) et de l'imine (=N-) neutres (Tableau 3). Le BE le plus élevé peut être attendu à 287,52 eV (13,92%) avec un FWHM de 2,20 eV, il est lié à la liaison C=O. Des valeurs BE similaires pour C1s sont enregistrées dans la littérature [17].

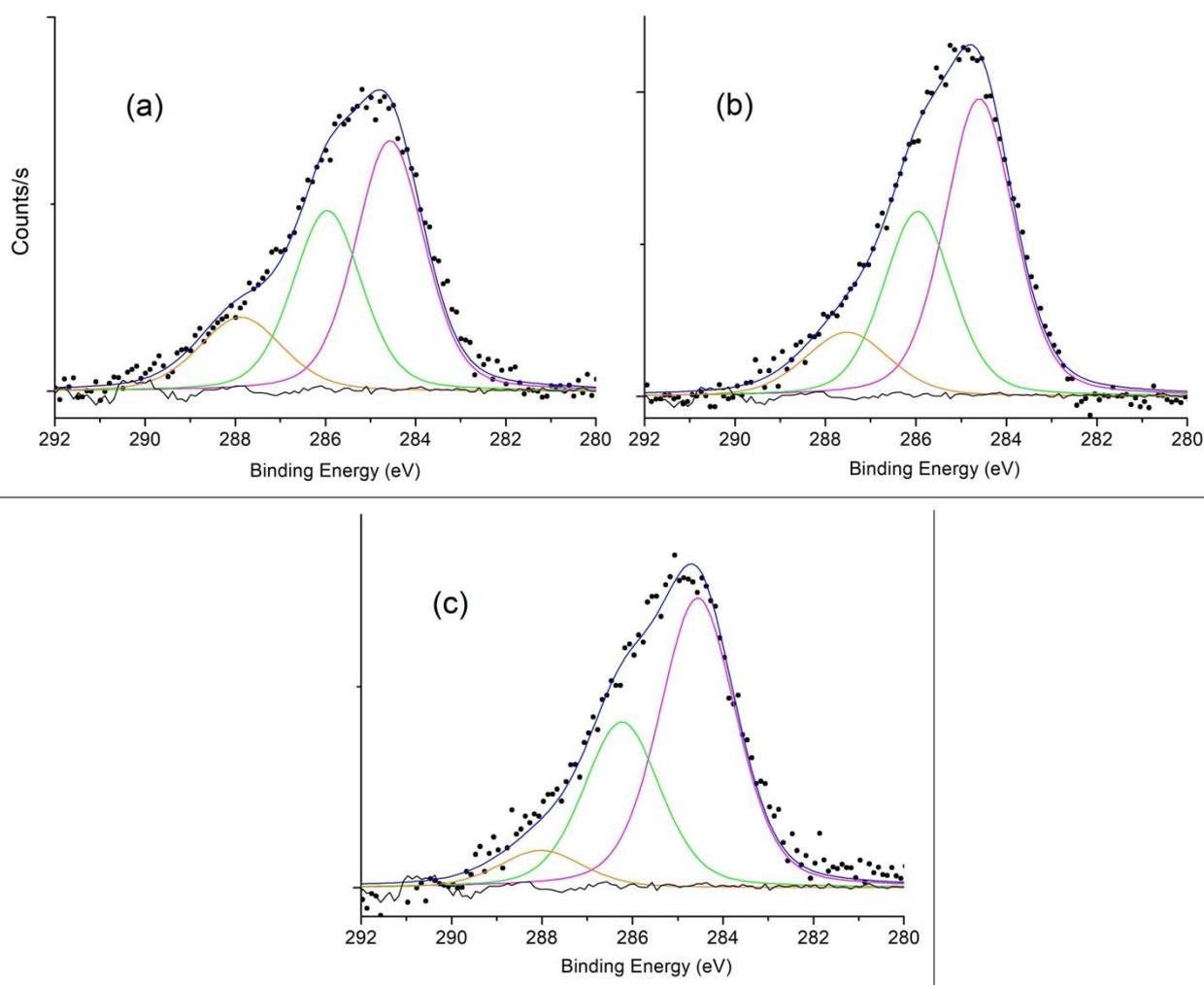


Figure III.3 : *spectre XPS de C1s de poly(pPD) et poly(pPD)@Mt-Ni / poly(pPD)@Mt-Zn.*

Tableau III.3 : Données XPS de l'énergie de liaison (eV) pour : (A) poly(pPD), (B) poly(pPD)@Mt-Ni et (C) poly(pPD)@Mt-Zn.

Eléments	Échantillons et énergie de liaison (eV)			Observations
	(A)	(B)	(C)	
Al2p3	//	74.81	74.85	Al-OH
Si2p1	//	103.41	103.39	Silicate, SiO ₂
C1s	284.57	284.60	284.60	C-H, C-C, C=C
	285.96	285.91	286.04	C-N
	287.87	287.73	287.35	C=O
N1s	399.57	399.39	399.40	=N-
	400.89	400.78	400.75	-NH-

Dans la (figure.III. 4), les spectres N1s du poly (pPD) montrent deux pics à des BE de 399,57 eV et 400,89 eV correspondant aux espèces (=N-) et (-NH-), respectivement. En outre, les spectres des niveaux de noyau N1s de tous les nanocomposites résolvent clairement diverses caractéristiques liées à l'environnement N2 et ont été décomposés également en deux pics ont été décrits dans la littérature par les méthodes gaussiennes-lorentziennes mixtes [18], les valeurs sont résumées dans le tableau 3.

Le niveau de dopage (DL) a été fixé à partir de la proportion de surface de la bande BE élevée par rapport à la surface de la bande totale, et la densité de défauts (DD) à partir de la proportion de surface de la bande BE la plus basse par rapport à la surface de la bande totale. La valeur DL du poly (pPD) est de 0,54 et la DD n'est que de 0,43, tandis que le DL du poly (pPD)@Mt-Ni est de 0,60 et la DD atteint 0,40. Enfin, dans le nanomatériau poly (pPD)@Mt-Zn, la DL et la DD sont respectivement de 0,55 et 0,45. Le poly(pPD)@Mt-Ni à une DL faible et une DD plus élevée, ce qui explique probablement ses taux de charge-décharge plus rapides et sa capacité importante. Par conséquent, les différentes valeurs des spectres N1s indiquent que ces échantillons ont une distribution dissemblable des espèces N1, ce qui signifie des cas de dopage variés.

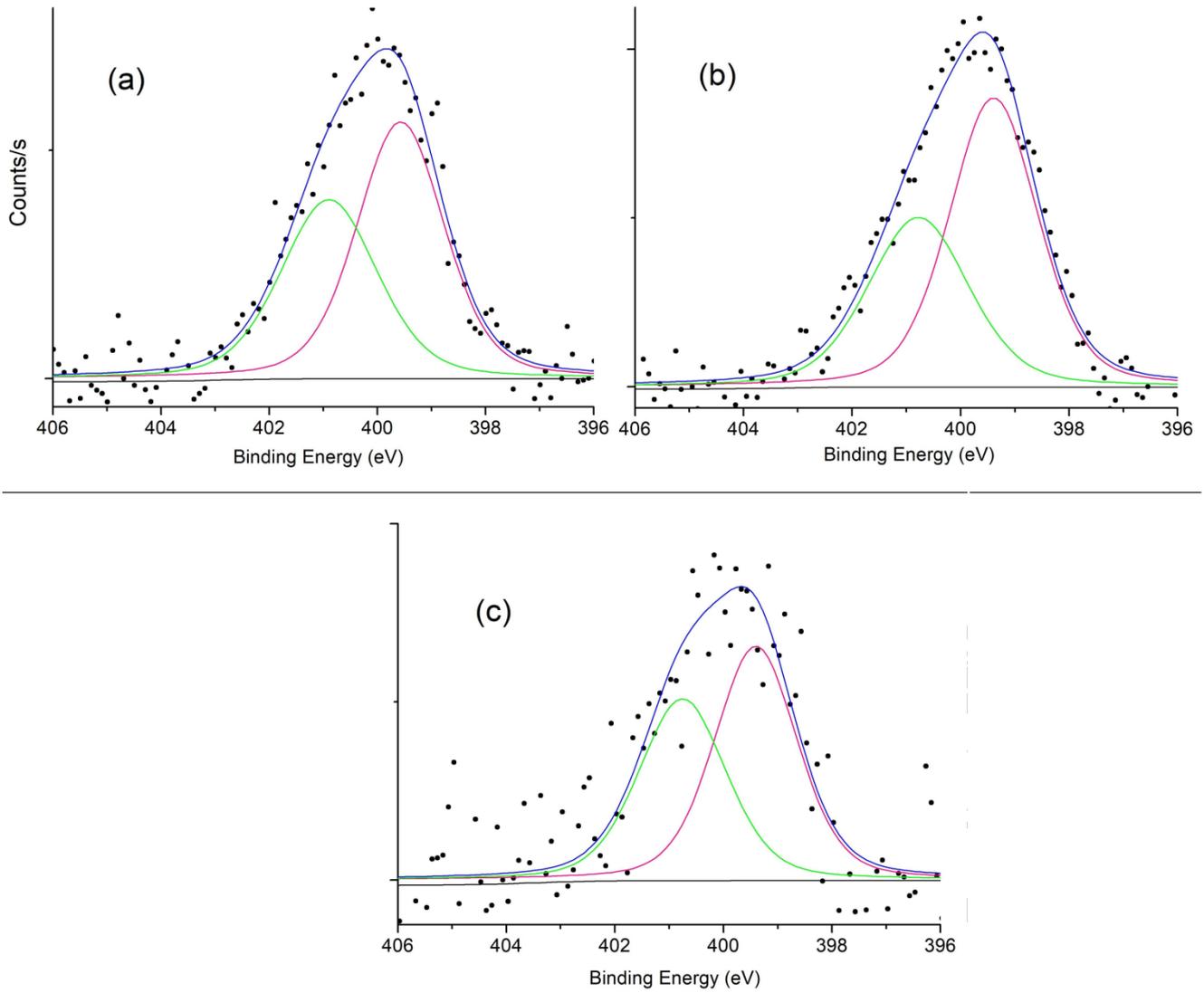


Figure III.4 *spectre XPS de Ni_{1s} de poly(pPD) et poly(pPD)@Mt-Ni / poly(pPD)@Mt-Zn.*

III.3.2 Analyse par Spectroscopie IR

Les spectres FTIR du Mt-Ni, du Mt-Zn, du poly(pPD), du poly(pPD)@Mt-Ni et du poly(pPD)@Mt-Zn obtenus sont présentés dans la (Fig.III. 5), Pour le poly(pPD), une large bande observée à 3426 cm^{-1} est due au mode d'étirement N-H, confirmant la présence du groupe amine aromatique primaire (-NH₂) [19]. De plus, les bandes à 3231 cm^{-1} et 2946 cm^{-1} sont assignées comme O-H et C-H symétriques, respectivement. La bande à 1575 cm^{-1} est attribuée à l'étirement C-C (dans le cycle), les bandes d'absorption à 1506 cm^{-1} , 1297 cm^{-1} et 1115 cm^{-1} peuvent être attribuées à C=N dans le cycle quinoïde, C-N dans le cycle benzénoïde et à l'amine aromatique secondaire, respectivement [13]. Il faut noter que le pic à 1088 cm^{-1} est un indicateur de sulfonation du poly(pPD) [20]. Enfin, les bandes à 842 cm^{-1} et 690 cm^{-1} appartiennent à la flexion hors plan de C-H sur l'unité 1,4-disubstituée et à la bande aromatique hors plan de C-H, respectivement. D'autre part, les bandes d'absorption de Mt-Ni et Mt-Zn autour de 3610 cm^{-1} ont été attribuées à O-H, les bandes à 1001 cm^{-1} et 513 cm^{-1} ont été attribuées à la vibration asymétrique de Si-O et Al-O-Si, respectivement [21]. La bande à 1630 cm^{-1} correspond aux vibrations de flexion -OH tandis que la bande liée aux vibrations d'étirement Si-O a été détectée à 787 cm^{-1} , indiquant la présence de quartz. La bande à la position 617 cm^{-1} a été attribuée au couple de vibrations Al-O et Si-O hors du plan. En comparaison avec le Mt-Ni, le poly(pPD)@Mt-Ni a montré des bandes d'absorption supplémentaires à 1630 cm^{-1} et 1535 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'étirement C=N et C=C dans les unités quinoïde et benzénoïde, respectivement. La petite bande à environ 1362 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'étirement C-N de l'imine. Enfin, la bande à 799 cm^{-1} peut correspondre à la vibration de flexion hors du plan de l'unité benzène [13]. De plus, toutes les bandes caractéristiques du poly(pPD)@Mt-Ni apparaissent avec une faible densité pour l'échantillon de poly(pPD)@Mt-Zn. De plus, les positions de ces bandes sont déplacées vers les côtés de nombres d'onde inférieurs.

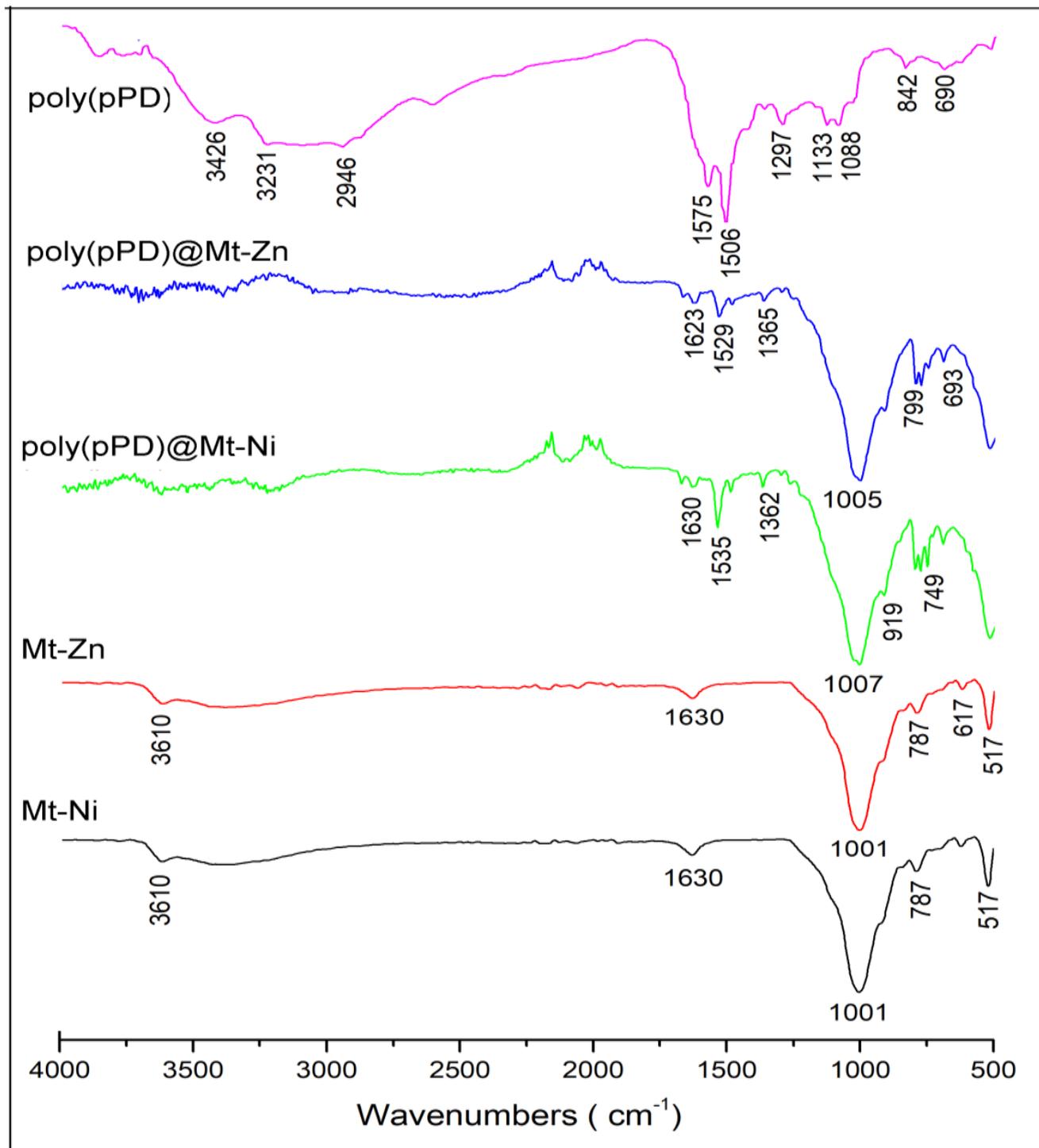


Figure III.5 Spectres d'adsorption FT-IR de Poly(pPD) et poly(pPD)@Mt-Ni/ poly(pPD)@Mt-Zn et de leurs montmorillonites (Mt-Ni et Mt-Zn).

III.3.3 Analyse par Diffraction des rayons X

Les diagrammes DRX de Mt-brut, Mt-Ni, Mt-Zn, poly(pPD), poly(pPD)@Mt-Ni et poly(pPD)@Mt-Zn ont été montrés dans la (Fig.III. 6) et dans le Tableau 3. Les diagrammes DRX du Mt-modifié montrent qu'il y a eu un déplacement de l'angle 2θ de $7,09^\circ$ pour le Mt-brut ($d_{001} = 12,16 \text{ \AA}$) à $6,12^\circ$ pour le Mt-Ni ($d_{001} = 14,42 \text{ \AA}$) et à $6,03^\circ$ pour le Mt-Zn ($d_{001} = 14,64 \text{ \AA}$). Le déplacement vers des angles plus petits et, par conséquent, l'augmentation de l'espacement basal suggèrent un cation métallique intercalé dans les galeries (Nickel ou Zinc) dans le Mt-brut [13]. Dans la courbe DRX du poly(pPD), plusieurs pics aigus ont été observés à $6,01^\circ$, $16,37^\circ$, $19,29^\circ$, $24,27^\circ$ et $26,93^\circ$, en accord avec ceux rapportés par Samanta [22], qui révèlent que le polymère est partiellement cristallisé.

De plus, le schéma DRX a révélé que les échantillons avaient été synthétisés avec succès. Par conséquent, les résultats de l'analyse XPS, des spectres FT-IR et de l'analyse DRX ont clairement démontré la formation de la structure des matériaux hybrides. On a pu constater que le schéma DRX des nanocomposites synthétisés était constitué des pics de diffraction des structures inorganiques (Mt-Ni ou Mt-Zn) et poly(pPD). Il est évident que la polymérisation de la pPD a affaibli le pic de diffraction du poly(pPD)@Mt-Ni à $6,11^\circ$ ($d_{001} = 14,45 \text{ \AA}$) et à $6,02^\circ$ pour le poly(pPD)@Mt-Zn ($d_{001} = 14,67 \text{ \AA}$). La valeur de l'espacement (espacement d) est calculée par la formule de Bragg (eq : 1) [3, 23, 24].

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

Où :

λ : la longueur d'onde des rayons X.

θ : l'angle de diffraction.

Enfin, les tailles moyennes des cristallites (D) peuvent être déterminées à partir de l'analyse des spectres XRD par la formule de Debye-Scherrer. (éq : 2) [13, 23].

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

Avec D : taille moyenne des cristallites en volume. k : constante de Scherrer a été considérée comme étant de 0,9 dans ce contexte.

λ : longueur d'onde.

β : taille est l'élargissement de la ligne à la moitié du maximum FWHM (radian).

De plus, les données DRX des nanomatériaux sont présentées dans le tableau 4. Les tailles des cristaux suggèrent la formation de matériaux hybrides dans la gamme de 24,75 nm à 37,12 nm.

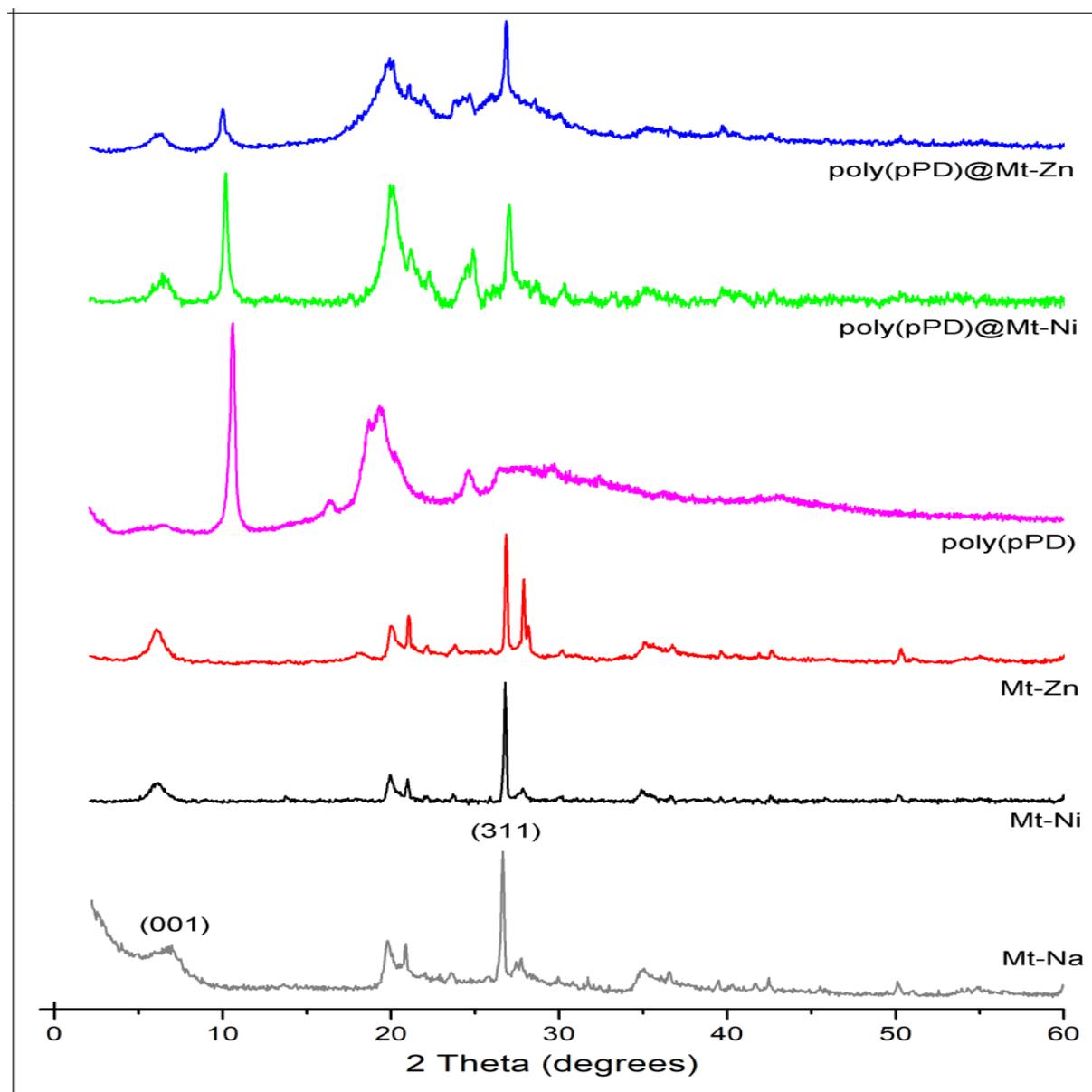


Figure III.6 : Diagrammes de diffraction DRX de montmorillonites (Mt-Na /Mt-Ni et Mt-Zn) et Poly(pPD)et leur nanocomposites poly(pPD)@Mt-Ni/ poly(pPD)@Mt-Zn.

Tableau III.4 : données DRX des nanomatériaux, de l'espacement d , de l'angle de Bragg, de la taille des cristaux et du FWHM des pics les plus significatifs pour les matériaux modifiés par le Mt et les nanomatériaux fabriqués.

Echantillons	Plane peaks	angle de Braggs (2θ)	d -spacing (Å)	FWHM (2θ)	Taille (nm)
Mt-brut	(011)	7.09	12.16	//	//
	(311)	26.64	//	0.18	45.35
Mt-Ni	(011)	6.12	14.42		
	(311)	26.71	//	0.18	45.35
Mt-Zn	(011)	6.03	14.64	//	//
	(311)	26.82	//	0.18	45.35
poly(pPD)@Mt-Ni	(011)	6.11	14.45	//	//
	(311)	26.97	//	0.33	24.75
poly(pPD)@Mt-Zn	(011)	6.02	14.67	//	//
	(311)	26.82	//	0.22	37.12

III.3.4 Analyse par Spectres UV-Vis et propriétés optiques :

Les études de spectres d'absorption UV-Vis du poly(pPD), du poly(pPD)@Mt-Ni et du poly(pPD)@Mt-Zn ont été réalisées pour observer le succès de la synthèse des matériaux et qui ont été examinés directement après avoir été dissous dans le DMSO sont présentés dans la Fig.III. 7-a. Ces échantillons présentent deux bandes d'absorption caractéristiques, où une bande d'environ 302-321 nm est attribuée à la transition π - π^* de l'unité benzénoïde et une deuxième bande dans le spectre du poly(pPD) et du poly(pPD)@Mt-Zn à 604 nm et 526 nm, respectivement ; dans laquelle la transition de la bande π à la bande π^* de l'unité quinoïde est le résultat de la bande par la chaîne polymère [2, 3, 7]. En ce qui concerne la structure hybride poly(pPD)@Mt-Ni, la seconde absorption s'est décalée vers le rouge à 609 nm, ce qui indique que le nickel améliore la capacité optique. Le tableau 5 montre les longueurs d'onde de chaque bande pour les matériaux préparés.

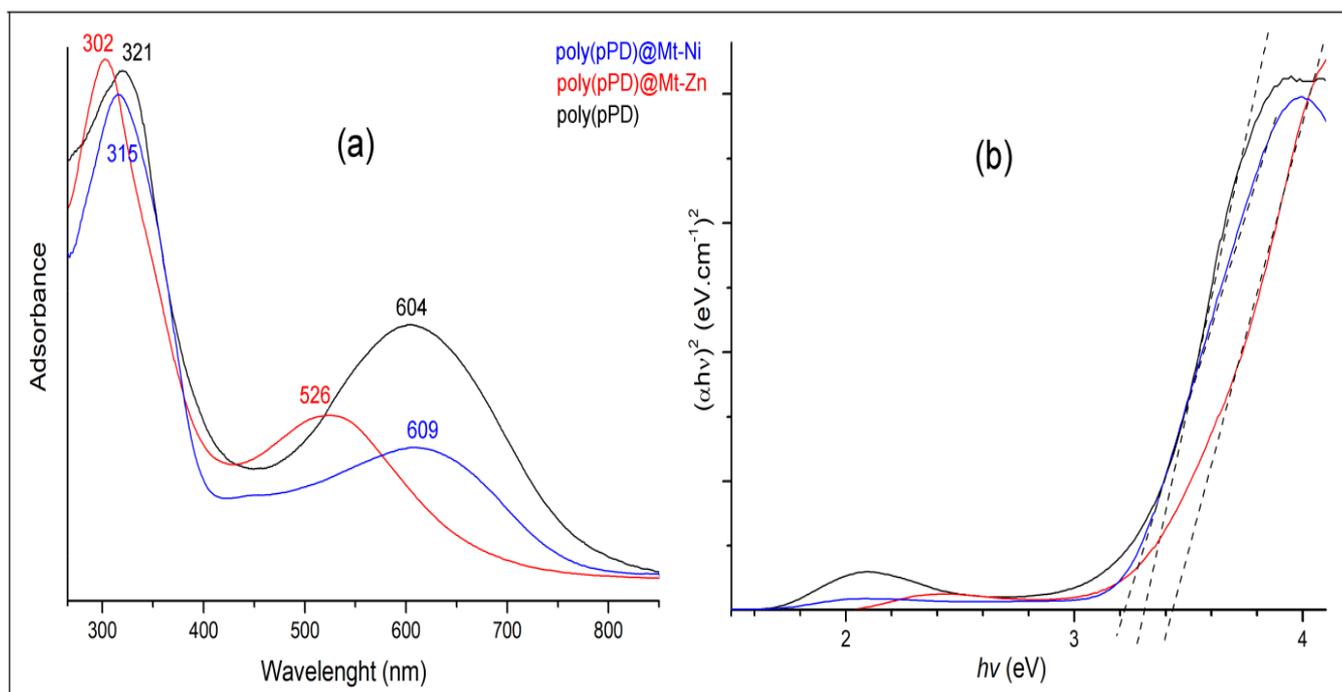


Figure III.7 : spectre UV-Vis de poly(pPD), poly(pPD)@Mt-Ni et poly(pPD)@Mt-Zn

De plus, afin d'analyser le changement du bord d'absorption, des graphiques de Tauc sont tracés à l'aide de l'équation suivante (eq. 3) [2-5], les calculs sont mentionnés dans le tableau 5.

$$A = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

Où

$h\nu$: l'énergie du photon

h : la constante de Planck

A : l'absorbance

$n = 1/2$

E_g : la bande de gap

Nous traçons les courbes entre $(\alpha h\nu)^2$ et $h\nu$. Comme présenté sur la figure 6-b, la bande de gap du poly(pPD) et du poly(pPD)@Mt-Zn est de 3,30 eV et 3,42 eV, respectivement. La

bande de gap diminue à 3,21 eV avec la formation du poly(pPD)@Mt-Ni, ce qui correspond au changement d'absorption.

Tableau III.5 : Études des spectres UV-Vis (λ_1 et λ_2) de la bande de gap optique (E_g) des échantillons fabriqués.

Echantillons	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	E_g (eV)
poly(pPD)	321	604	3.30
poly(pPD)@Mt-Ni	315	609	3.21
poly(pPD)@Mt-Zn	302	526	3.42

III.3.5 Analyse TGA

La courbe TGA du poly(pPD), Mt-Ni, Mt-Zn, poly(pPD)@Mt-Ni et poly(pPD)@Mt-Zn a été montrée dans la (Fig.III. 8) Le poly(pPD) a montré la perte de poids initiale en dessous de 195 °C (0,79%), qui a été attribuée à la perte de molécules d'eau. La deuxième perte de poids dans la gamme de 195 °C à 530 °C avec 44,47% de perte de masse, qui était due à l'élimination des ligands organiques structurels de leurs cadres. La dernière étape de perte de poids observée jusqu'à 800 °C (8,78%) correspond à la carbonisation thermo-oxydative de la chaîne de poly(pPD). Des résultats comparables ont été obtenus précédemment [13]. Il a été conclu que les matériaux hybrides avaient une meilleure stabilité thermique que le poly(pPD), principalement en raison de l'introduction de Mt-Ni et de Mt-Zn. En outre, ces résultats étaient en accord avec ceux acquis par analyse XPS.

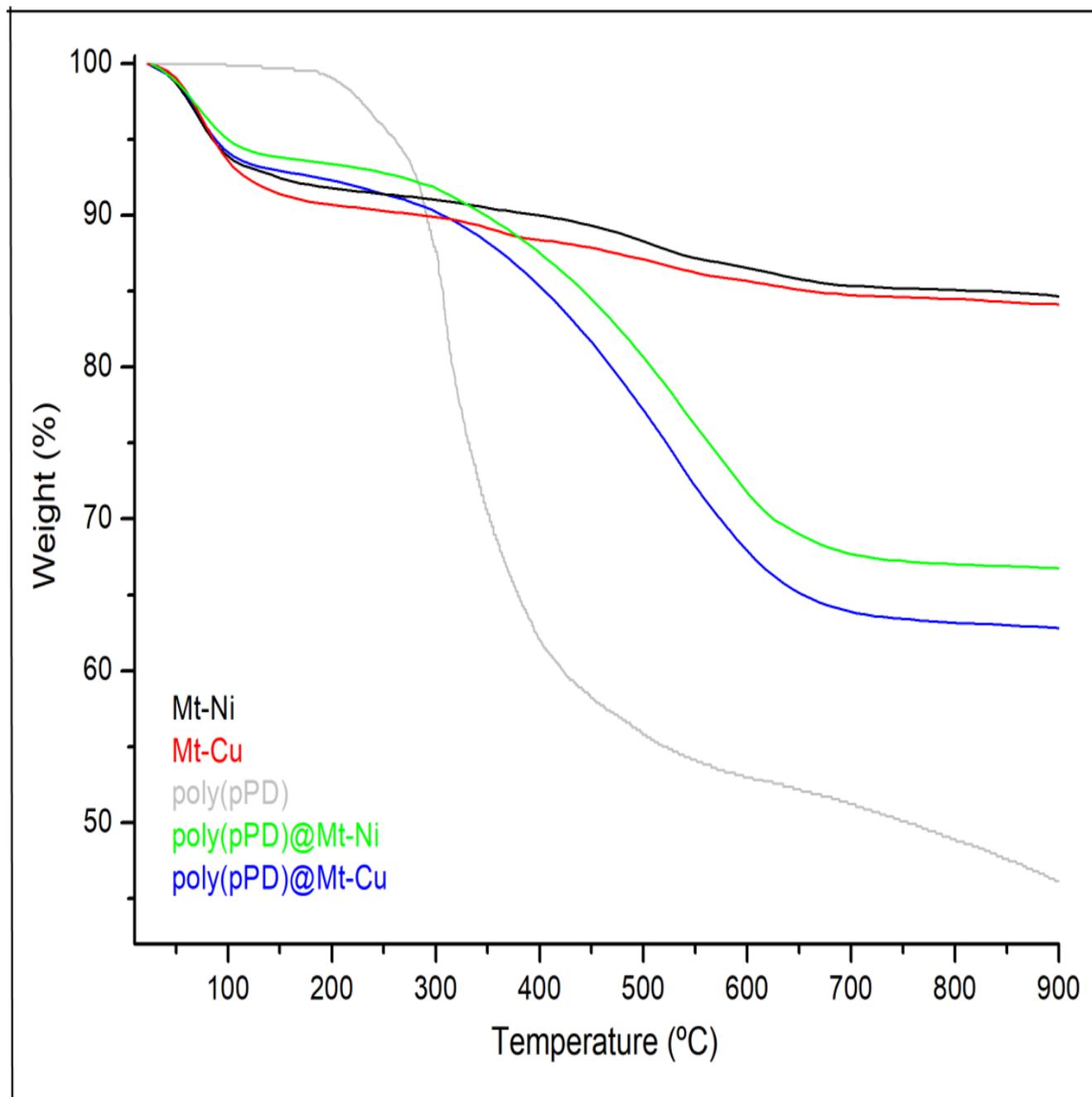


Figure III.8 : Analyse thermogravimétrique de poly(pPD), poly(pPD)@Mt-Ni et poly(pPD)@Mt-Zn

III.3.6 Microscopie électronique à transmission (TEM)

Les détails des matériaux synthétisés peuvent être déterminés par les images TEM comme le montre la (Fig.III.9) Le poly(*pPD*)@Mt-Ni et le poly(*pPD*)@Mt-Zn ne préservent pas la morphologie des inorganiques vierges (Mt-Ni et Mt-Zn). De plus, les bandes sombres qui étaient dispersées uniformément dans la matrice étaient l'intersection des feuilles inorganiques, en raison de l'existence de couches intercalées et exfoliées après la polymérisation du *pPD*, ce qui confirme l'interaction électrostatique et la liaison hydrogène entre les matériaux organiques et inorganiques. En outre, le poly(*pPD*)@Mt-Ni présente des couches d'argile bien exfoliées dans les matrices polymères, mais le poly(*pPD*)@Mt-Zn révèle un Mt-Zn partiellement exfolié.

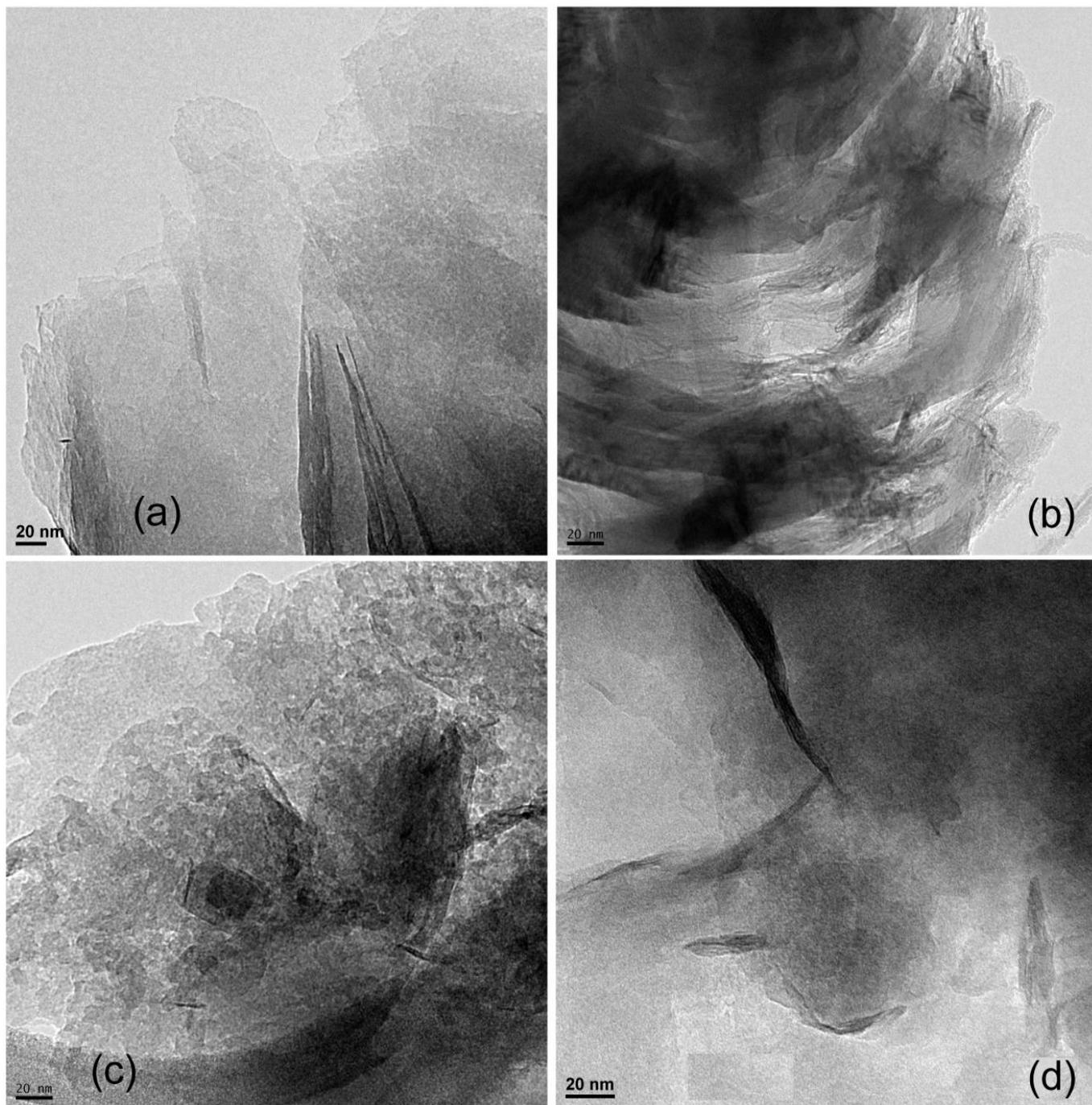


Image III.9 : Microscopie électronique à transmission (TEM) de *poly(pPD)@Mt-Ni* et *poly(pPD)@Mt-Zn*, (*Mt-Ni* et *Mt-Zn*).

III.3.7 Tests de voltampérométrie cyclique :

En utilisant la technique de voltampérométrie cyclique (VC), les performances électrochimiques du poly(pPD), du poly(pPD)@Mt-Ni et du poly(pPD)@Mt-Zn sont évaluées sur un montage à trois électrodes dans une solution de HClO₄ (1M), dans la limite de potentiel de 0,06 à 1,0 V à une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹ à température ambiante (figure III.10) Les formes de toutes ces courbes étaient presque les mêmes. Un pic redox symétrique a été observé dans chaque courbe VC. Dans le cas contraire, les pics de potentiel redox étaient presque tous différents. La VC du poly(pPD) présente trois paires de pics redox positionnés à 318/260 mV, 484/426 mV et 813/719 mV (Tableau 6), indiquant une transformation de phase de la leucoéméraldine à l'émeraldine et à la pernigraniline. D'autre part, dans le VC poly(pPD)@Mt-Ni, l'affaiblissement des paires de pics cathodiques/anodiques caractéristiques du poly(pPD) est attribué à une intercalation partielle entre les couches de Mt-Ni. Pendant ce temps, la différence de potentiel entre les pics cathodiques/anodiques (ΔE_p) pour la première paire est ($\Delta E_p = 28$ mV), la seconde représente ($\Delta E_p = 68$ mV). Enfin, le ΔE_p pour la dernière paire redox était de 58 mV. Par rapport à la CV du poly(pPD)@Mt-Zn, les pics cathodiques ont pratiquement disparu mais les pics anodiques restent clairs.

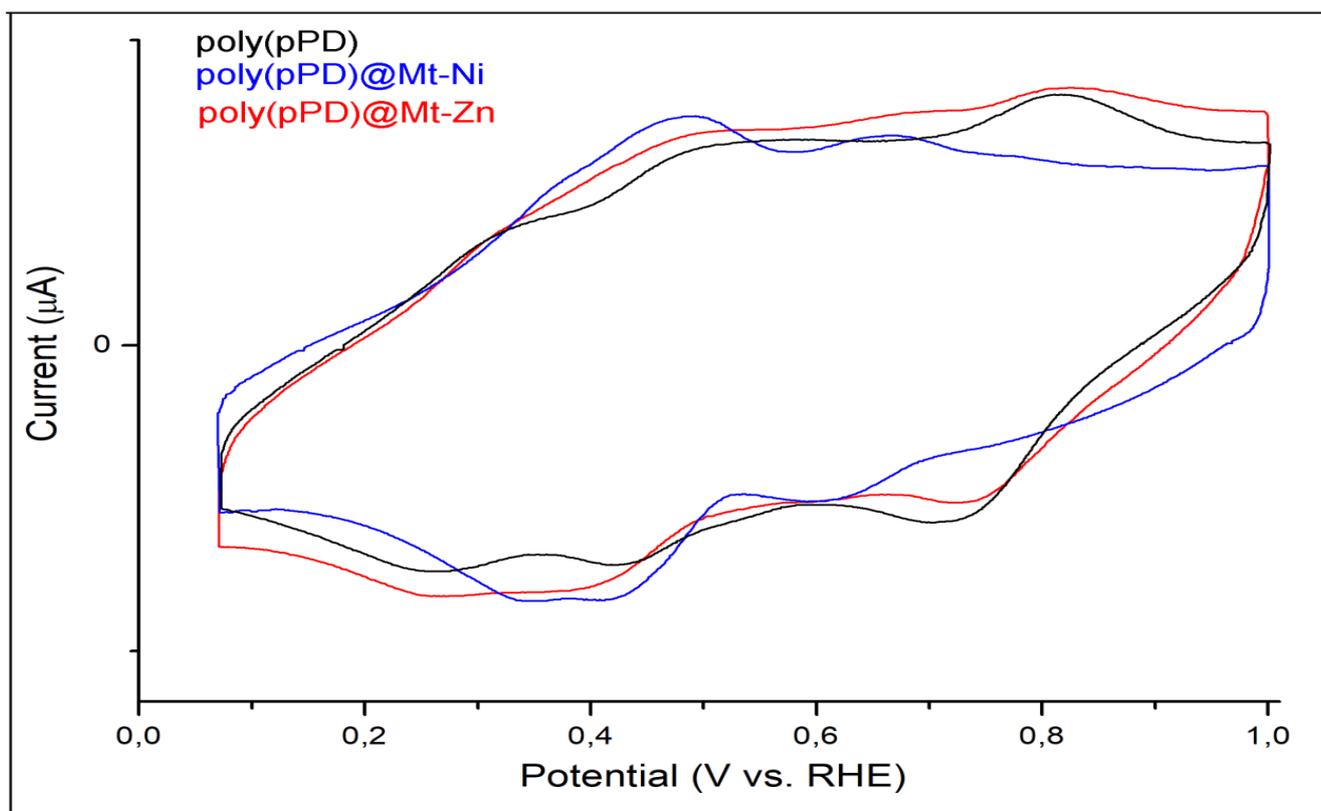


Figure.III.10 Voltamogrammes cycliques de poly(pPD), du nanocomposites poly(pPD)@Mt-Ni et poly(pPD)@Mt-Zn.

Tableau.III. 6 Données électrochimiques obtenues à partir des CV des matériaux fabriqués déposés sur l'électrode en graphite-carbone dans une solution de HClO₄ 1M à une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹

Échantillons Potential /mV	poly(pPD)	poly(pPD)@Mt-Ni	poly(pPD)@Mt-Zn
A_1/C_1	318/260	366/338	329/255
$E_{1/2}$	289	352	292
ΔE_p	58	28	74
A_2/C_2	484/426	486/418	485/395
$E_{1/2}$	455	452	440
ΔE_p	58	68	90
A_3/C_3	813/719	666/608	809/735
$E_{1/2}$	766	637	772
ΔE_p	94	58	74

- Note : C : potentiel de pointe cathodique
- A : potentiel de crête anodique
- ΔE_p : la séparation de potentiel de crête à crête
- $E_{1/2}$: le potentiel de demi-onde

III.5 conclusion

Les matériaux hybrides poly(pPD)@Mt-Ni et poly(pPD)@Mt-Zn ont été conçus et synthétisés par la méthode de polymérisation intercalaire in-situ à 25°C. Les nanomatériaux préparés ont été analysés par différentes techniques. Les analyses de spectroscopie XRF, FT-IR, XPS, XRD et UV-Vis ont prouvé que le monomère pPD a été polymérisé en poly(pPD) dans le Mt-modifié. Les analyses TEM, a démontré la variation de la morphologie des nanocomposites de l'aggloméré granulaire aux galeries exfoliées et intercalées. Les propriétés thermiques des échantillons ont été améliorées par l'inclusion du poly(pPD) dans le Mt-modifié. Les propriétés électrochimiques des matériaux hybrides ont montré que le poly(pPD)@Mt-Ni présentait une meilleure électro activité. Ces résultats sont encourageants en ce qui concerne les objectifs d'utilisation dans le domaine de la nanotechnologie et la recherche liée à l'effet photovoltaïque.

Références bibliographiques

- [1] Maaza, L., Djafri, F., Belmokhtar, A., & Benyoucef, A. (2021). Evaluation of the influence of Al₂O₃ nanoparticles on the thermal stability and optical and electrochemical properties of PANI-derived matrix reinforced conducting polymer composites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 152, 109970.
- [2] Zenasni, M., Quintero-Jaime, A., Benyoucef, A., & Benghalem, A. (2021). Synthesis and characterization of polymer/V₂O₅ composites based on poly (2-aminodiphenylamine). *Polymer Composites*, 42(3), 1064-1074.
- [3] Hammadi, F. Z., Belardja, M. S., Lafjah, M., & Benyoucef, A. (2020). Studies of Influence of ZrO₂ Nanoparticles on Reinforced Conducting Polymer and Their Optical, Thermal and Electrochemical Properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1-9.
- [4] J. H. Clark. Catalysis for green chemistry. *Pure and Applied Chemistry*. 73 (2001) 103-111.
- [5] Belardja, M. S., Djelad, H., Lafjah, M., Chouli, F., & Benyoucef, A. (2020). The influence of the addition of tungsten trioxide nanoparticle size on structure, thermal, and electroactivity properties of hybrid material-reinforced PANI. *Colloid and Polymer Science*, 1-9
- [6] Enzel, P., & Bein, T. (1989). Intrazeolite synthesis of polythiophene chains. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (18), 1326-1327.
- [7] Boutaleb, N., Chouli, F., Benyoucef, A., Zeggai, F. Z., & Bachari, K. A comparative study on surfactant c etyltrimethylammoniumbromide modified clay-based poly (p-anisidine) nanocomposites: Synthesis, characterization, optical and electrochemical properties. *Polymer Composite*.
- [8] DiSalvo, F. J. (1990). Solid-state chemistry: aa rediscovered chemical frontier. *Science*, 247(4943), 649-655.
- [9] Zhu, T. T., Zhou, C. H., Kabwe, F. B., Wu, Q. Q., Li, C. S., & Zhang, J. R. (2019). Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, 169, 48-66.
- [10] Xiao, D., Li, Z., Zhao, X., Gohs, U., Wagenknecht, U., Voit, B., & Wang, D. Y. (2017). Functional organoclay with high thermal stability and its synergistic effect on intumescent flame retardant polypropylene. *Applied Clay Science*, 143, 192-198.
- [11] Alves, J. L., e Rosa, P. D. T. V., & Morales, A. R. (2018). Hybrid organo-montmorillonite produced by simultaneous intercalation of phosphonium and ammonium/amine based surfactants. *Materials Chemistry and Physics*, 218, 279-288.

- [12] Moghri, M., Garmabi, H., & Zanjanijam, A. R. (2018). Prediction of barrier properties of HDPE/PA-6/nanoclay composites by response surface approach: effects of compatibilizer type and the contents of nanoclay, PA-6 and compatibilizer. *Polymer Bulletin*, 75(7), 2751-2767.
- [13] Khelifa, I., Belmokhtar, A., Berenguer, R., Benyoucef, A., & Morallon, E. (2019). New poly (o-phenylenediamine)/modified-clay nanocomposites: a study on spectral, thermal, morphological and electrochemical characteristics. *Journal of Molecular Structure*, 1178, 327-332.
- [14] Kalra, V., Escobedo, F., & Joo, Y. L. (2010). Effect of shear on nanoparticle dispersion in polymer melts: A coarse-grained molecular dynamics study. *The Journal of chemical physics*, 132(2), 024901.
- [15] C. Hu, Y Li, N. Zhang, Y. Ding. Synthesis and characterization of a poly(oanisidine)–SiC composite and its application for corrosion protection of steel. *RSC Advances*.7 (2017) 11732.
- [16] L. Yang, W. Zhen. Poly(lactic acid)/p-phenylenediamine functionalized graphene oxidized nanocomposites: Preparation, rheological behavior and biodegradability. *European Polymer Journal*.121 (2019) 109341.
- [17] H.S. Nalwa. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers 3, Conductive Polymers: Spectroscopy and Physical Properties* (Wiley, Chichester, New York, 1997), Vol. 3.
- [18] J.J. Wang, J. Jiang, B. Hu, S.H. Yu. Uniformly shaped poly(p-phenylenediamine) microparticles: shape-controlled synthesis and their potential application for the removal of lead ions from water. *Advanced Functional Materials*. 18 (2008) 1105-1111.
- [19] Y. Meng, L. Zhang, L. Chai, W. Yu, T. Wang, S. Dai, H. Wang. Facile and large-scale synthesis of poly(mphenylenediamine) nanobelts with high surface area and superior dye adsorption ability. *RSC Advance*. 4 (2014) 45244-45250.
- [20] M. Wiśniewska, G. Fijałkowska, K.S. Karpisz. The mechanism of anionic polyacrylamide adsorption on the montmorillonite surface in the presence of Cr(VI) ions. *Chemosphere*, 211 (2018) 524-534.
- [21] S. Samanta, P. Roy, P. Kar. Synthesis of poly(o-phenylenediamine) nanofiber with novel structure and properties. *Polymers for Advanced Technologies*. 28 (2017) 797-804.
- [22] R. Limary, S. Swinnea, P.F. Green. Stability of Diblock Copolymer/Layered Silicate Nanocomposite Thin Films. *Macromolecules*. 33 (2000) 5227-5234.
- [23] M.A. Bekhti, M.S. Belardja, M. Lafjah, F. Chouli, A. Benyoucef. Enhanced tailored of thermal stability, optical and electrochemical properties of PANI matrix containing Al₂O₃ hybrid materials synthesized through in situ polymerization. *Polymer Composites*.42 (2021) 6-14.

Chapitre IV

***Synthèse et caractérisation des nanocomposites à base de
1,4-diaminonaphtalene dopée par la montmorillonite modifiée
par le Cobalt***



Introduction

Au cours de ces dernières années, l'industrie et le monde universitaire se sont intéressés aux matériaux polymères nanocomposites, dont une ou plusieurs dimensions des charges sont de l'ordre du nanomètre. Les caractéristiques de ces matériaux et le fait que seules de petites concentrations de nanocharges sont nécessaires pour modifier les propriétés mécaniques, thermiques et chimiques des matériaux [1].

Ce chapitre a pour objet de présenter un nouveau matériau à étudier dans des conditions de la synthèse. Les deux premiers nanocomposites étudiés dans le chapitre III présentent une matrice poly(1,4-diaminonaphtalène) dopée avec montmorillonite modifiée par les ions de Nickel et du Zinc alors que le nanocomposite dans le chapitre IV est composé d'une matrice poly(1,4-diaminonaphtalène) dopée avec montmorillonite. Dans les deux cas, on étudiera la matrice seule parallèlement au nanocomposite. La nanocharge est une montmorillonite organiquement modifiée par les ions de Cobalt.

Pour l'obtention du nanocomposite, par la méthode in-situ on a

- Préparer la montmorillonite modifiée par les ions de Co^{2+}
- synthèse des nanocomposites à base du (1,4-diaminonaphtalène) dopées par Mt- Co^{2+} .

Les nanocomposites obtenus sont confirmés par des analyses FTIR, XRD, UV, MEB, DSC, ATG.

IV.1. modification de la montmorillonite :

L'échantillon d'argile traitée Mt-Na⁺ (5 g) est mise en forme Mt-Co par suite d'un échange d'ions avec une solution de Co(NO₃)₂ 6H₂O (1M) sous agitation pendant 24h à température ambiante, Le Mt-Co a été séparé de la solution par une méthode de filtration. Les matériaux finaux ont été lavés avec de l'eau distillée et ensuite séchés dans une étuve à 105°C pendant 5h, puis stocké et bien fermé. La composition a été déterminée par analyse XRF, obtenant les données du Tableau 1

Tableau IV.1 : Composition chimique (% en poids) du produit modifié par le Mt, déterminée par spectrométrie de fluorescence des rayons X.

<i>Compositions / en poids %</i>	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Co
Mt	24.57	62.17	5.21	0.41	4.84	1.75	0.94	0.12	0.00
Mt-Co	20.09	65.09	3.03	0.09	1.7	1.44	1.80	0.25	2.53

D'après les résultats de la fluorescence des rayons X, nous pouvons remarquer une diminution dans les cations Fe⁺⁺, Ca⁺⁺, Na⁺⁺, Mg⁺⁺, Ti⁺⁺ et une augmentation des cations Co⁺⁺, donc la modification de la montmorillonite et des succès.

IV.2. la Synthèse de matériaux organiques-inorganique :

Après la préparation d'une solution de HCl (1M) on ajoute une quantité de 1g d'argile modifié Mt-Co laissé sous agitation magnétique 30 min (cela permet le gonflement de l'argile) après on ajoute (0.22M) de monomère 1,4-diaminobenzène. Le mélange est soumis sous agitation 30min. La synthèse chimique commence avec l'ajout de persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈ (0.22M) dissous dans une solution de HCl(1M) La réaction est soumise sous agitation magnétique pendant 24h, Le produit solide est filtré puis lavé par l'eau distillée et de éthanol afin d'éliminer les traces des monomères stocké dans des bouteilles bien fermé. [2]

Tableau.IV.2 : Conditions des réactions pour la synthèse de nanocomposite poly(1,4-DN)@Mt-Co.

Produit	Température °C	Rapport molaire (Oxydant:Monomère)	Temps de Réaction (H)	dopant	Masse de renfort (g)
(1,4-DN)@Mt-Co	20-25	(1 :1)	24	HCl	1

IV.3. Caractérisation de nanocomposite poly(1,4-DN)@Mt-Co :

IV.3.1 Analyse par Spectroscopie IR :

Dans La figure. IV.1. présente les spectres IR de trois échantillons poly(1,4-DN) et poly(1,4-DN)@Mt-CoEt Mt-Co respectivement, pour le poly(1,4-DN) une band large observée entre 3400 cm^{-1} - 3200 cm^{-1} signifiant les vibrations d'étirement N-H des groupes -NH et -NH₂(cela confirme la présence du groupe amine aromatique primaire) [3-7]

De plus, le faible pic large centré à $2990\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$ probablement dus à des vibrations aliphatiques d'étirement C-H [8-10]

De fort pic a été observé dans la région entre $1610\text{ et }1690\text{ cm}^{-1}$, ainsi qu'entre $1490\text{ et }1550\text{ cm}^{-1}$, qui ont été attribués à l'étirement du cycle aromatique, étirement des cycles aromatiques. Les cycles quinonoïdes (C=N) sont responsables du pic à $1690\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$, tandis que les cycles benzénoïdes (C-N) sont responsables du pic à $1550\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$. [11-16]

Il faut noter que le pic à 1088 cm^{-1} est un indicateur de sulfonation du poly(1,4-DN) [17]. Enfin, les bandes à 842 cm^{-1} et 690 cm^{-1} appartiennent à la flexion hors plan de C-H sur l'unité 1,4-disubstituée et à la bande aromatique hors plan de C-H, respectivement.

Concernant spectre Mt-Co on note un pic à 3621 cm^{-1} est due à des groupes OH et une autre bande vers 994 cm^{-1} correspond à vibration asymétrique de Si-O, à 1630 cm^{-1} correspond à vibration de déformation de la liaison O-H le pic de silicium tétravalent due à la présence de la silice amorphe présenté au 789 cm^{-1} La bande à la position 600 cm^{-1} a été attribuée au

couple de vibrations Al-O et Si-O hors du plan. Dans le spectre *poly(1,4-DN)@Mt-Co* en comparaisant avec le spectre *Mt-Co* on remarquons des spectres supplémentaires suivants

A 3500 cm^{-1} une bande large correspond à vibration de groupe amine secondaire N-H dans la chaîne *poly(1,4-DN)*, deux bandes noté a $1615\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibration des doubles liaisons C=N et C=C étirant les vibrations dans les anneaux quinoïdes et benzénoïdes, respectivement, La petite bande à environ 1360 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'étirement C-N de l'imine. Enfin, la bande à 800 cm^{-1} peut correspondre à la vibration de flexion hors du plan de l'unité benzène.

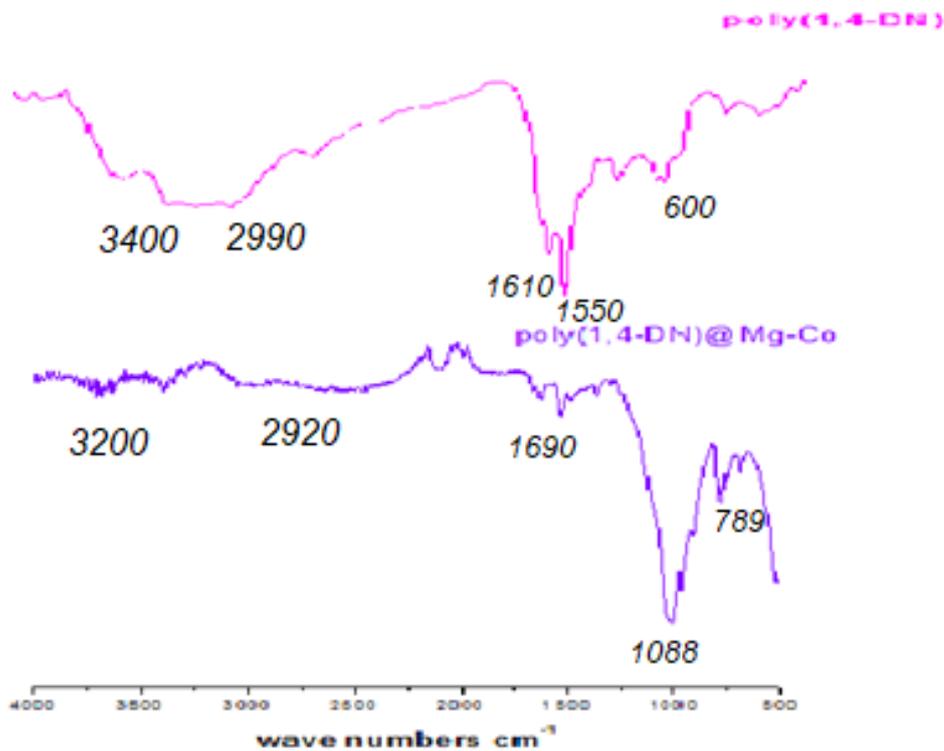


Figure. IV.1 : Spectres d'adsorption FT-IR de Poly(1,4-DN)et *poly(1,4-DN)@Mg-Co*.

IV.3.2 Analyse par DRX

Les propriétés cristallines font partie des propriétés physiques les plus importantes, qui peuvent refléter l'intégrité de la structure et des propriétés originales des nanocristaux. La diffraction des rayons X est une technique courante pour l'étude de la structure cristalline de la montmorillonite. Les diagrammes de diffraction des rayons X pour les échantillons de Mt non modifiés et de Mt modifiés par les ions de cobalt sont présentés dans la figure. IV.2

Les schémas similaires des pics de diffraction pour les échantillons de Mt-Co en comparaisons avec Mt-Na montre augmentation de la distance inter foliaire l'angle 2θ de $7,09^\circ$ pour le Mt-Na ($d_{001} = 12,16 \text{ \AA}$) à $5,10^\circ$ pour Mt-Co ($d_{001}=21.59 \text{ \AA}$) les résultats prouvent l'échange cationique et cela permet l'intercalation du polymère dans l'espace interfoliaire.

Dans la courbe DRX du poly (1,4-DN), plusieurs pics aigus ont été observés à $6,01^\circ$, $16,37^\circ$, $19,29^\circ$, $24,27^\circ$ et $26,93^\circ$, en accord avec ceux rapportés par Samanta [18], qui révèlent que le polymère est partiellement cristallisé. (Figure.III.4)

Le composite du poly (1,4-DN) de montmorillonite modifiée Mt-Co Figure. IV.2 ($d_{001}=21.59 \text{ \AA}$) montre une augmentation remarquable de la distance interlamellaire par rapport à celle de la montmorillonite modifiée. Ceci indique qu'il y a une pénétration des chaînes de polyoxyde de propylène dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite modifiée.

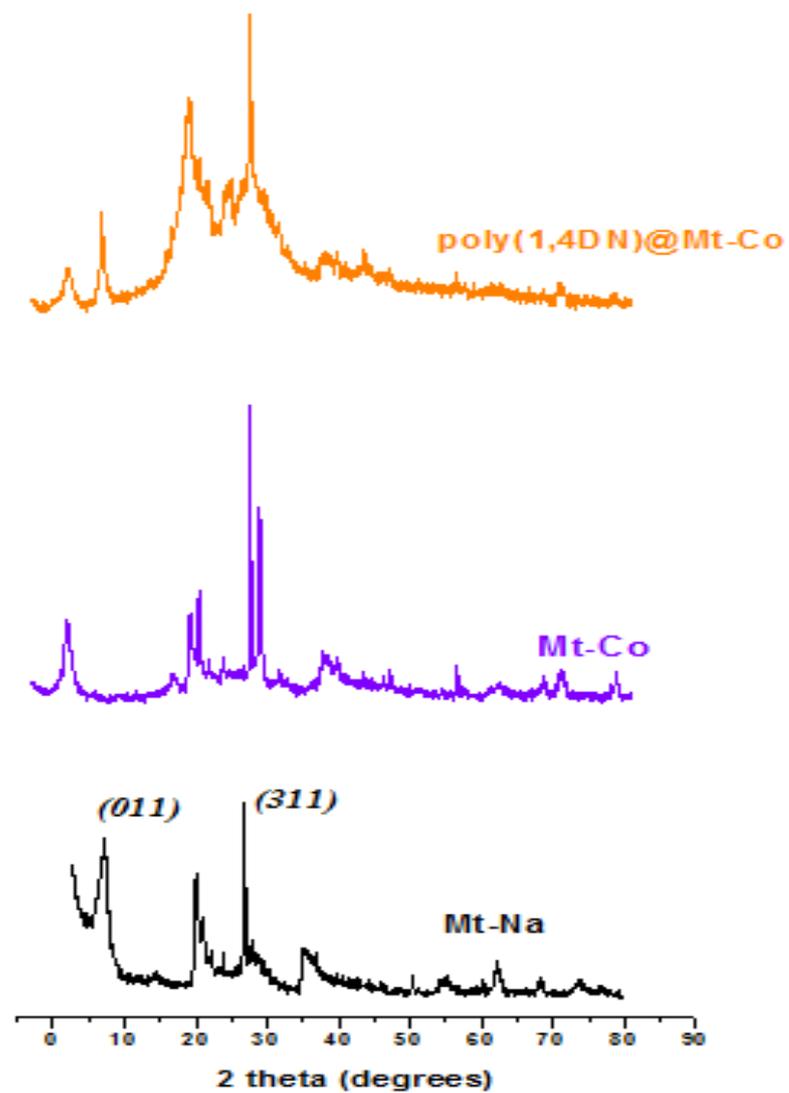


Figure. IV.2 : Diagrammes de diffraction DRX de montmorillonites Mt-Na /Mt-NCo et
et poly(1,4-DN)@Mt-Co.

IV.3.3 Analyse par UV

Pour confirmer le succès de la synthèse des matériaux et qui ont été examinés directement après avoir été dissous dans le DMF les spectres UV-Vis sont présentés dans la Figure. IV.3

- dans le spectre poly(1,4-DN) La bande d'absorption observées environ 305nm des anneaux benzénoides, la deuxième bande environ 573 nm est lié aux transitions π -polaron.
- Pour le spectre de poly(1,4-DN)@Mt-Co on note une deux bandes environ 299et 579 nm correspond à la transition $n-\pi^*$ et à la transition $\pi-\pi^*$ d'unité benzénoide et de benzénoide à quinoide respectivement.

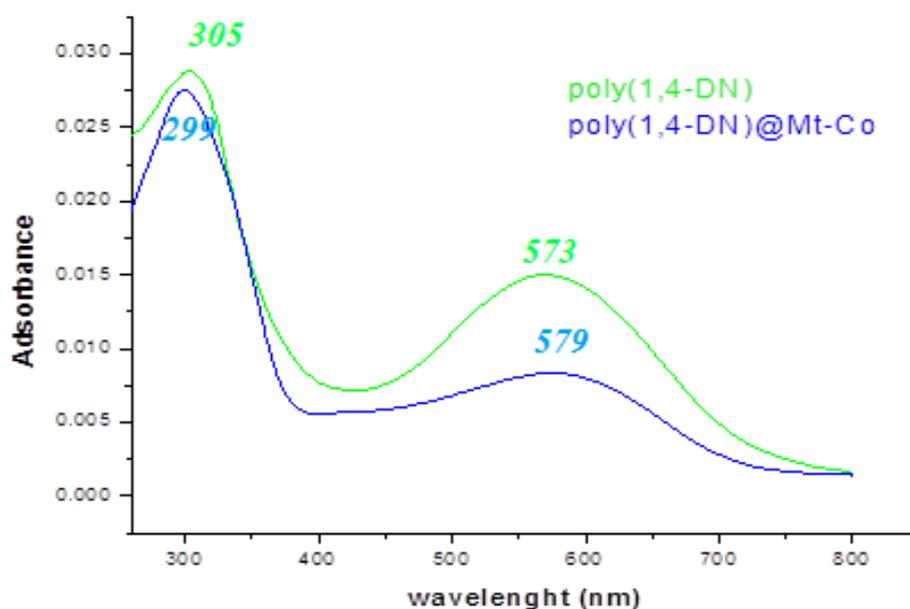


Figure. IV.3 : spectre UV-Vis de poly(1,4-DN) et poly(1,4-DN)@Mt-CO.

IV.3.4 Analyse par Microscopie électronique de balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (SEM) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe de l'interaction de la matière électronique, qui peut produire des images haute résolution de surfaces enchantées.

Dans un nanocomposite polymère, la grande surface des nanoparticules maximise l'étendue de la zone interfaciale polymère/ montmorillonite. Il est donc raisonnable de considérer un rôle significatif des interfaces dans la conductivité thermique des nanocomposites, ce qui ajoute une explication supplémentaire aux comportements mécaniques des nanocomposites. Le contact physique parfait entre les nanoparticules de poly (1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Co et la matrice poly(1,4-DN) peut être une source de résistance thermique interfaciale. Ce phénomène représente une barrière au transfert du flux thermique qui dépend de la mouillabilité de la surface entre la charge et la matrice. Dans ce qui suit, nous n'avons pas développé une approche permettant d'expliquer le problème de la résistance thermique interfaciale dans le cas charge/matrice ou charge/charge, mais nous avons seulement mis en évidence la morphologie du nanocomposite poly (1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Co qui peut expliquer ses propriétés thermomécaniques. A cet effet, nous nous référons à la comparaison de la morphologie entre la matrice poly(1,4-DN) (A) et le nanocomposite (1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Co (B). Il est cependant à noter que certaines observations expérimentales, comme le MEB, mettent en évidence un très bon contact physique entre les polymères et les nanoparticules. En effet, de fortes interactions entre les poly (1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Co et le poly (1,4-diaminonaphtalene) ont été mises en évidence par les résultats du MEB et montrées dans la Figure. IV.4 La nature de la morphologie de la surface fracturée des nanocomposites poly (1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Co (B) était différente de celle de la matrice poly(1,4-DN). On peut voir que la surface poly(1,4-DN) (A) Figure VI.4 montre que les nanocomposites ont une bonne morphologie compacte et uniforme. Une couche définie uniformément formée constamment à la surface de tous les échantillons Figure VI.4 Cela peut refléter la bonne interaction entre les nanoparticules de montmorillonite Mt-Co et et la matrice poly(1,4-DN). [19, 20]

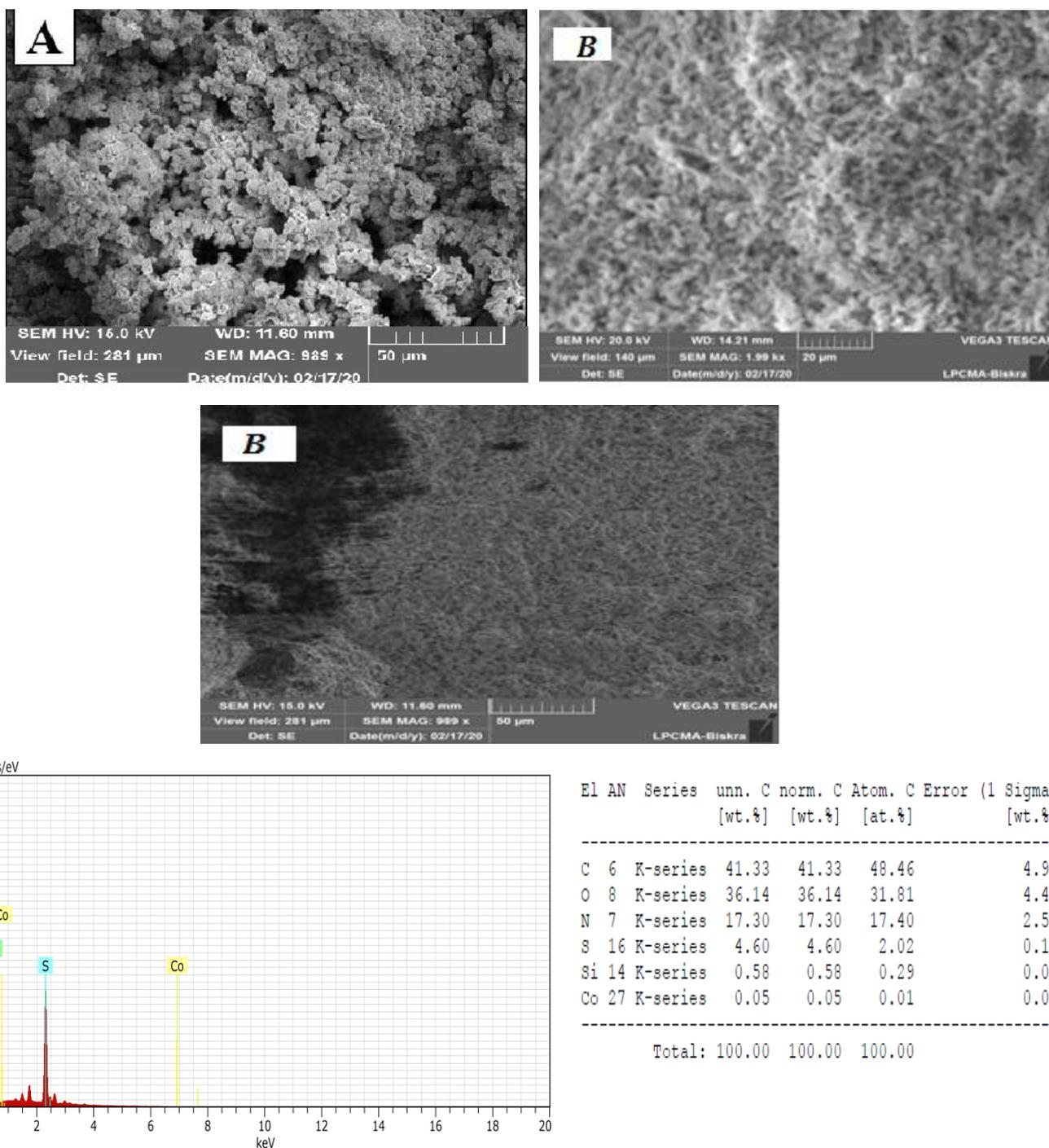


Figure. IV.4 : Microscopie électronique de balayage des *poly(1,4-DN)* et nanocomposites *poly(1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Co*.

IV.3.4 Analyse par ATG

Les courbes thermogravimétriques (ATG) du Mt-Co et poly1,4-diaminonaphtalene@Mt-Co du poly(1,4-diaminonaphtalene)sont présentées à la Figure. IV.5 Les courbes thermogravimétriques différentielles (ATG) ont été utilisées pour montrer les températures de décomposition des échantillons pour les Mt-Co et du (poly1,4-diaminonaphtalene).

La première étape de perte de poids, de 23 °C à 110 °C, est liée à l'évaporation de l'eau résiduelle absorbée. La deuxième étape dans la gamme de 280-330 °C correspond à la décomposition du polymère de poly(1,4-diaminonaphtalene), tandis que la décomposition observée à 350-450 °C est attribuée à la destruction du réseau cristallin des poly1,4-diaminonaphtalene@Mt-Co, le nanocomposite montre une meilleure stabilité thermique dans cette étape, on conclut L'ajout de l'argile modifiée permet d'améliorer les températures de dégradation.

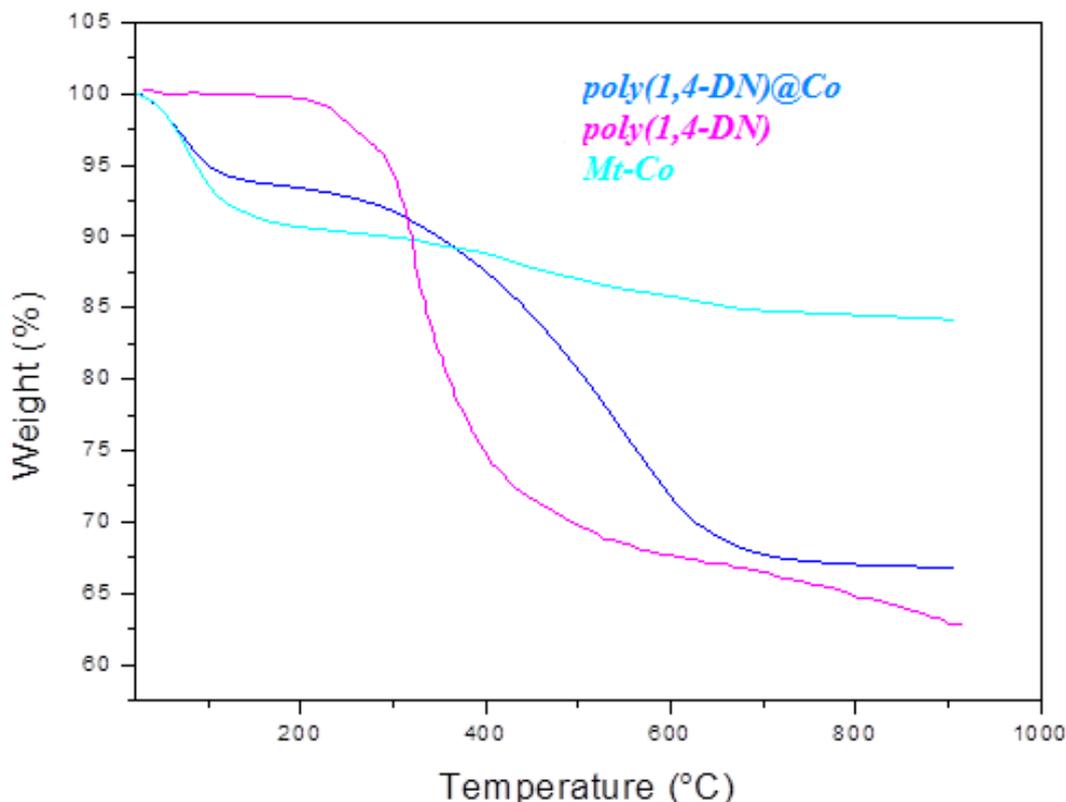


Figure. IV.5: Analyse thermogravimétrique de poly(1,4-DN), poly(1,4-DN)@Mt-CO et poly(pPD)@Mt-Co

IV.3.4 Analyse par DSC

Dans la Figure.VI.6, les thermogrammes DSC des échantillons nanocomposites poly1,4-diaminonaphtalene@Mt-Co sont comparés à ceux de la matrice poly(1,4-diaminonaphtalene). La Figure.VI.6. Montre les thermogrammes de chauffage et de refroidissement obtenus à une vitesse de 10C/min.

Calorimétrie de balayage différentielle mesurant les variations de flux de chaleur entre une capsule contenant l'échantillon à analyser et une capsule de référence vide. Cette mesure permet d'enregistrer tous les changements ou la transition de l'état (exothermique ou endothermique) de l'échantillon lorsqu'il est soumis à un cycle de température. [21]

La Figure.VI.6 montrent les résultats DSC de différents échantillons Mt-Co, nanocomposite poly(1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Co et poly(1,4-diaminonaphtalene).

Nous avons observé le premier pic endothermique à 96.108 ° C sur le thermogramme Mt-Co correspondant à la température de départ de l'eau. 2^{ème} pic endothermique à 319.40°C Ils sont attribués à la décomposition des Co⁺⁺.

Pour nanocomposite poly(1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Co un pic endothermique à 290.77 ° C Il est attribué à la décomposition des liaisons cationique avec les feuillets de la montmorillonite, suivi du troisième pic endothermique lié à la réticulation des chaînes polymères. La décomposition se produit à 549°C pour poly(1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Co.[21]

Le pic endothermique à 175. 49° C pour poly(1,4-diaminonaphtalene)est relié au réarrangement des chaînes , c'est-à-dire sa relaxation sous l'effet de la température.

La 3ème pic exothermique vers 402.48°C lié à l'intersection des chaînes de poly(1,4-DN).la dégradation de poly(1,4-DN) commence 435.24°C.[22]

La température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de montmorillonite exfoliée ce qui valorise ces polymères et permet leur rigidité à hautes températures. [22]

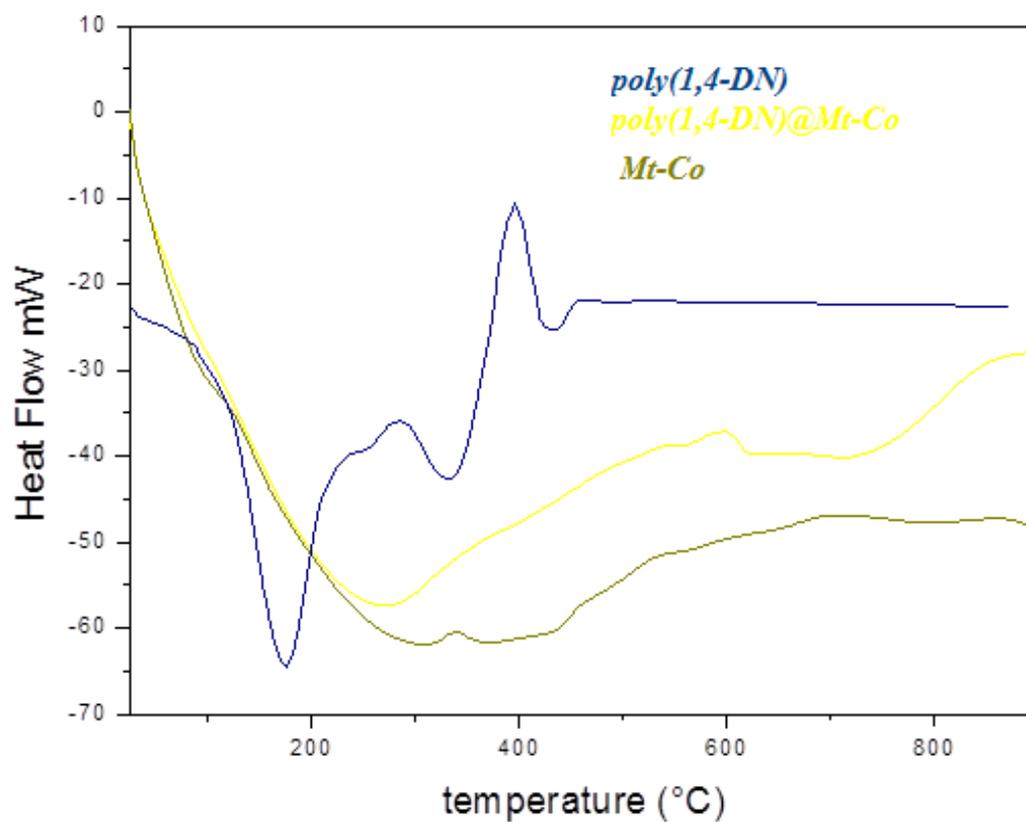


Figure.IV.6 : Analyses thermique (DSC) des nanocomposite *poly(1,4-DN)@Mt-Co* et *poly(1,4-DN)* par rapport les montmorillonite *Mt-Co*.

IV.4. Les tests de solubilité :

Tableau.IV.1 Résultats de solubilité des nanocomposites dans différents solvants (à température ambiante).

Échantillons	
Solvant	poly1,4-diaminonaphtalene@Mt-Co
Dichlorométhane	insoluble
DMSO	soluble
Dioxane	insoluble
DMF	Peut soluble
Ethers de glycol	insoluble
Ethanol	insoluble
Dichloroéthane	insoluble
Chloroforme	insoluble

Conclusion

Après la modification de la montmorillonite sodique par les ions de cobalt nous avons synthétisé et caractérisé le nanocomposite de montmorillonite poly1,4-diaminonaphtalene avec oxydant persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Les résultats de diffraction des rayons X montrent que la montmorillonite est exfoliée dans la matrice polymère. Les études de spectroscopie infrarouge indiquent la combinaison de charges dans la matrice polymère. La stabilité thermique augmente à mesure que le taux de charge dans la matrice de persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ augmente.

Références bibliographiques

- [1] Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., & Gorga, R. E. (2006). Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. *Journal of composite materials*, 40(17), 1511-1575.
- [2] Khaldi, M., Benyoucef, A., Quijada, C., Yahiaoui, A., & Morallon, E. (2014). Synthesis, characterization and conducting properties of nanocomposites of intercalated 2-aminophenol with aniline in sodium-montmorillonite. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 24(2), 267-274.
- [3] Cataldo, F. (1996). On the polymerization of p-phenylenediamine. *European polymer journal*, 32(1), 43-50.
- [4] LI, Xin-Gui, HUANG, Mei-Rong, CHEN, Run-Feng, *et al.* Preparation and characterization of poly (p-phenylenediamine-co-xylylidine). *Journal of applied polymer science*, 2001, vol. 81, no 13, p. 3107-3116.
- [5] HSIEH, Cheng-Yu et CHUNG, Shyan-Lung. High thermal conductivity epoxy molding compound filled with a combustion synthesized AlN powder. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 102, no 5, p. 4734-4740.
- [6] LI, Xin-Gui, HUANG, Mei-Rong, DUAN, Wei, *et al.* Novel multifunctional polymers from aromatic diamines by oxidative polymerizations. *Chemical Reviews*, 2002, vol. 102, no 9, p. 2925-3030.
- [7] Statement of Novelty The manuscript entitled: ‘Synthesis and Characterization of Poly(p-phenylenediamine) and its Derivatives Using Aluminium Triflate as a Co-catalyst’
- [8] JIN, Fan-Long et PARK, Soo-Jin. Thermomechanical behavior of epoxy resins modified with epoxidized vegetable oils. *Polymer International*, 2008, vol. 57, no 4, p. 577-583.
- [9] LI, Xin-Gui, DUAN, Wei, HUANG, Mei-Rong, *et al.* Preparation and characterization of soluble terpolymers from m-phenylenediamine, o-anisidine, and 2, 3-xylylidine. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2001, vol. 39, no 22, p. 3989-4000.

[10] LI, Xin-Gui, DUAN, Wei, HUANG, Mei-Rong, *et al.* A soluble ladder copolymer from m-phenylenediamine and ethoxyaniline. *Polymer*, 2003, vol. 44, no 19, p. 5579-5595.

[11] LI, Xin-Gui, DUAN, Wei, HUANG, Mei-Rong, *et al.* Preparation and solubility of a partial ladder copolymer from p-phenylenediamine and o-phenetidine. *Polymer*, 2003, vol. 44, no 20, p. 6273-6285.

[12] LI, Xin-Gui, DUAN, Wei, HUANG, Mei-Rong, *et al.* A soluble ladder copolymer from m-phenylenediamine and ethoxyaniline. *Polymer*, 2003, vol. 44, no 19, p. 5579-5595.

[13] R. Limary, S. Swinnea, P.F. Green. Stability of Diblock Copolymer/Layered Silicate Nanocomposite Thin Films. *Macromolecules*. 33 (2000) 5227-5234.

[15] LI, Xin-Gui, HUANG, Mei-Rong, DUAN, Wei, *et al.* Novel multifunctional polymers from aromatic diamines by oxidative polymerizations. *Chemical Reviews*, 2002, vol. 102, no 9, p. 2925-3030.

[16] Khelifa, I., Belmokhtar, A., Berenguer, R., Benyoucef, A., & Morallon, E. (2019). New poly (o-phenylenediamine)/modified-clay nanocomposites: a study on spectral, thermal, morphological and electrochemical characteristics. *Journal of Molecular Structure*, 1178, 327-332.

[17] M. Wiśniewska, G. Fijałkowska, K.S. Karpisz. The mechanism of anionic polyacrylamide adsorption on the montmorillonite surface in the presence of Cr(VI) ions. *Chemosphere*, 211 (2018) 524-534.

[18] R. Limary, S. Swinnea, P.F. Green. Stability of Diblock Copolymer/Layered Silicate Nanocomposite Thin Films. *Macromolecules*. 33 (2000) 5227-5234.

[19] Baatti, A., Erchiqui, F., Godard, F., Bussièrès, D., & Bébin, P. (2020). DMA analysis, thermal study and morphology of polymethylsilsesquioxane nanoparticles-reinforced HDPE nanocomposite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 139(2), 789-797

[20] Minisy, I. M., Zasońska, B. A., Petrovský, E., Veverka, P., Šeděnková, I., Hromádková, J., & Bober, P. (2020). Poly (p-phenylenediamine)/maghemite composite as highly effective adsorbent for anionic dye removal. *Reactive and Functional Polymers*, 146, 104436.

[21] ASSASSI, Fatima et BENCHARRATS, Nassira. Synthesis, characterizations and application of polyaniline-paint as anticorrosion agent. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 2021, vol. 51, no 6, p. 805-813.

[22] Pezzin, A. P. T., Van Ekenstein, G. A., & Duek, E. A. R. (2001). Melt behaviour, crystallinity and morphology of poly (p-dioxanone). *Polymer*, 42(19), 8303-8306

Chapitre V

Synthèse et caractérisation des nanocomposites à base de 1,4-diaminonaphtalene dopée par la montmorillonite modifiée par le Magnésium



Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter un nouveau matériau polymères nanocomposites à base de montmorillonite modifié par les ions de magnésium, les conditions de mise ont été optimisées pour optimiser la dispersion de l'argile dans la matrice sont indiqués on détaille dans ce chapitre.

Les outils permettant de suivre le processus d'oxydation ont été FTIR, XRD, UV, MEB, DSC, ATG.

V.1. modification de la montmorillonite :

L'échantillon de montmorillonite traitée Mt-Na⁺ (5 g) est mise en forme Mt-Mg par suite d'un échange d'ions avec une solution de Mg(NO₃)₂·7H₂O (1M) sous agitation pendant 24h à température ambiante, Le Mt-Mg a été séparé de la solution par une méthode de filtration. Les matériaux finaux ont été lavés avec de l'eau distillée et ensuite séchés dans une étuve à 105°C pendant 5h, puis stocké et bien fermé. La composition a été déterminée par analyse XRF, obtenant les données du Tableau 1

Tableau V. 1. : Composition chimique (% en poids) du produit modifié par le Mt, déterminée par spectrométrie de fluorescence des rayons X

Compositions / en poids %	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Mg
Mt	24.57	62.17	5.21	0.41	4.84	1.75	0.94	0.12	0.00
Mt-Mg	20.09	65.09	3.03	0.09	1.7	1.44	1.80	0.25	2.80

D'après les résultats de la fluorescence des rayons X, nous pouvons remarquer une diminution dans les cations Fe⁺⁺, Ca⁺⁺, Na⁺⁺, Ti⁺⁺ et une augmentation des cations Mg⁺⁺, donc la modification de la montmorillonite et des succès.

VI.2. la Synthèse de matériaux organiques-inorganique :

Après la préparation d'une solution de HCl (1M) on ajoute une quantité de 1g d'argile modifié Mt-Co laissé sous agitation magnétique 30 min (cela permet le gonflement de l'argile) après on ajoute (0.22M) de monomère 1,4-diaminonaphtalene. Le mélange est

soumis sous agitation 30min. La synthèse chimique commence avec l'ajout de persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.22M) dissous dans une solution de HCl (1M) La réaction est soumise sous agitation magnétique pendant 24h [1]. Le produit solide est filtré puis lavé par l'eau distillée et de éthanol afin d'éliminer les traces des monomère stocké dans des bouteilles bien fermé.

Tableau .VI.2 : Conditions des réactions pour la synthèse de nanocomposite *poly(1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Mg*

Produit	Température °C	Rapport molaire (Oxydant:Monomère)	Temps de Réaction (H)	dopan	Masse de renfort (g)
<i>Poly(1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Mg</i>	20-25	(1 :1)	24	HCl	1

V.3. Caractérisation de nanocomposite *poly(1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Mg* :

V.3.1 analyse par IR

Les spectres IR du nanocomposites *poly(1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Mg* indiquent les bandes caractéristiques du *poly(1,4-diaminonaphtalene)* avec Mt-Mg présenté dans la figure.V.1 suivante :

vibrations caractéristiques de l'argile et du polymère. Les pics dus à l'anneau benzénoïde du 1,4-diaminonaphtalene sont présents à 1481, 1122 et autour de 750 cm^{-1} . 750 cm^{-1} . Les pics à environ 1569-1580 et 1400 cm^{-1} correspondent à l'anneau quinonoïde [2] au cycle quinonoïde [3-6.]. Le pic vibratoire d'étirement C-N associé aux états émeraudedopés par le 1,4-diaminonaphtalene attendu à 1240 cm^{-1} [7,8]. La fréquence d'étirement Si-O de la matrice argileuse (1041 cm^{-1}) présente dans l'argile [9] est fusionnée avec le pic à 1122 cm^{-1} dans le composite et ce pic est large. Ceci est une indication de la forte interaction entre l'argile et le polymère dans le composite Les bandes à 881 cm^{-1} , 811 cm^{-1} , 509 cm^{-1} et 464 cm^{-1} sont dues aux vibrations d'étirement de Al-Fe-OH, Al-Mg-OH et aux déformations Si-O-Si et Si-O-Al respectivement, qui sont caractéristiques de l'argile [10], sont également présentes dans le composite. Les vibrations d'étirement OH inter couches de l'argile, liées à l'hydrogène, sont

présentes à 3197 et 3315 cm^{-1} . Ainsi, la présence de feuilles d'argile est évidente et les légers décalages des vibrations aminées de poly(1,4-diaminonaphtalene) par rapport aux valeurs rapportées sont dus à la formation du composite où l'interaction entre poly(1,4-diaminonaphtalene) et l'argile existe.

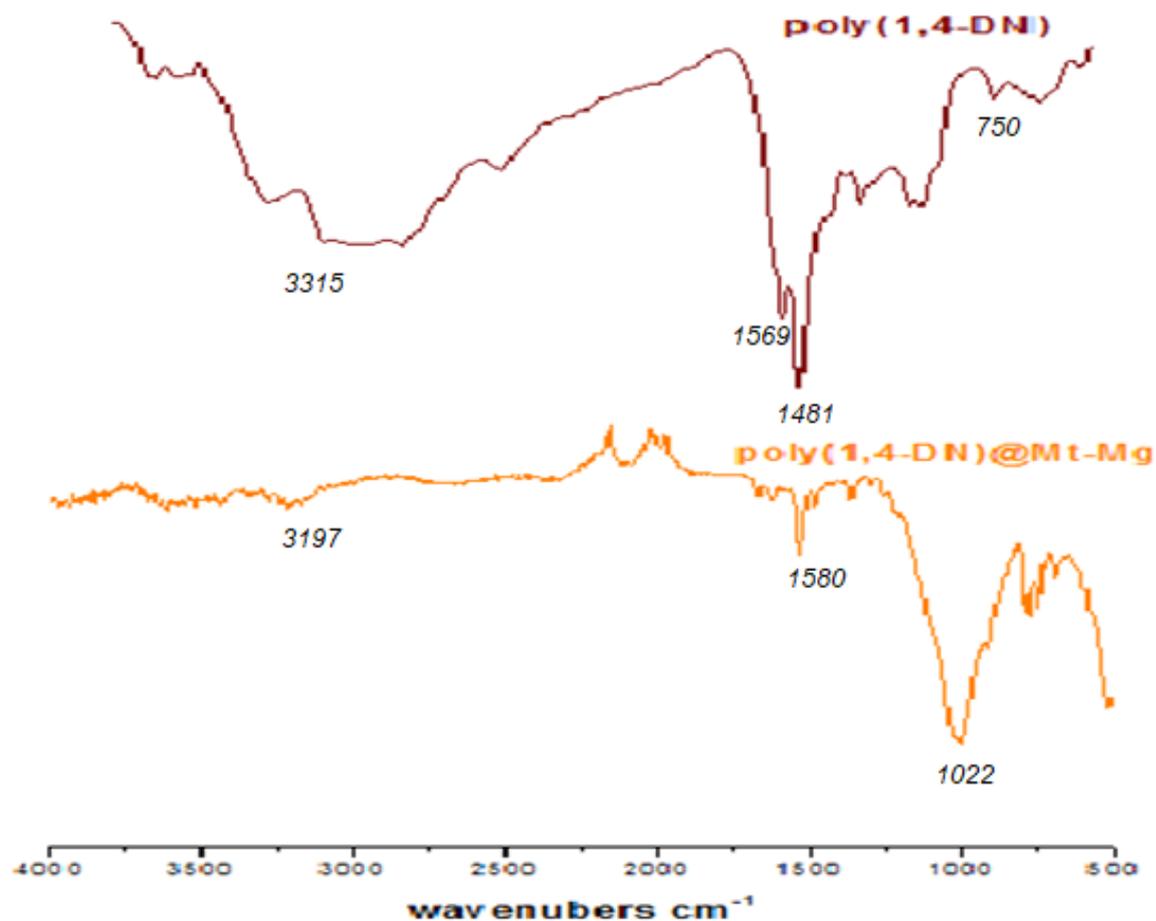


Figure .V.1 : Spectres d'adsorption FT-IR de Poly(1,4-DN)et poly(1,4-DN)@Mt-Mg.

V.3.2 Analyse par DRX

La diffraction des rayons X peut suivre l'évolution de l'intercalation des polymères Dans l'espace intercalaire de particules de montmorillonite brutes ou modifiées.

les montmorillonites de sodium naturelles contiennent une couche d'eau leur espace interfolier, donnant lieu à une distance de ($d_{001}=12,16\text{Å}$) [11] (La **figure III.1.1** présente les diffractogrammes de la montmorillonite sodique Mt-Na et Mt-Mg ainsi poly(1,4-diaminonaphtalene) et poly(1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Mg. La Mt-Na présente un pic à $2\theta=7.17^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire $d_{001}=12,16\text{Å}$. Le déplacement du pic caractéristique vers un faible angle $2\theta=6.02^\circ$ L'intensité du premier pic de la montmorillonite modifiée Mt-Mg étant nettement supérieur à celle du premier pic de la montmorillonite Mt-Na ($d_{001}=14,5\text{Å}$). Cette augmentation indique qu'il ya une intercalation des ions de magnésiums dans les galeries interfoliaires de la Mt-Na par un simple échange cationique. Dans la courbe DRX du poly(1,4-diaminonaphtalene), plusieurs pics aigus ont été observés à $6,01^\circ$, $16,37^\circ$, $19,29^\circ$, $24,27^\circ$ et $26,93^\circ$, en accord avec ceux rapportés par Samanta [12], qui révèlent que le polymère est partiellement cristallisé.

Un pic est observé à environ $6,21^\circ$, ce qui correspond au plan (001) des couches de silicate empilées et intercalé dispersées dans la matrice poly (1,4-diaminonaphtalene). L'espacement des feuilles de la montmorillonite modifiée Mt-Mg (poly (1,4-diaminonaphtalene) @ Mt-Mg) montre que l'espacement des feuilles est similaire à celui de la montmorillonite modifiée Mt-Mg Par rapport à, la distance entre les feuilles augmente considérablement. Ceci indique que la chaîne poly (1,4-diaminonaphtalene) a pénétré dans l'espace intercalaire de la montmorillonite modifiée Mt-Mg.

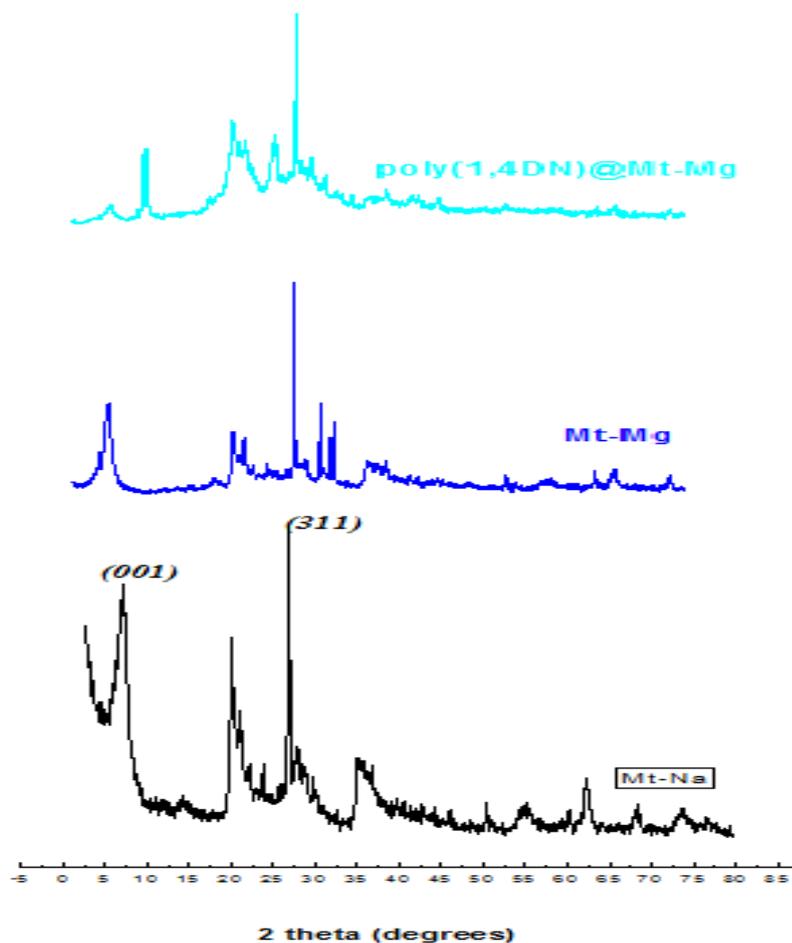


Figure .V.2 : Diagrammes de diffraction DRX de montmorillonites Mt-Na /Mt-Mg et et poly(1,4-DN)@Mt-Mg.

V.3.3 Analyse par UV

Les spectres UV-vis des nanocomposites synthétisés tels que synthétisés, représentés sur la Figure.V.3 montrent deux bandes d'absorption distinctes caractéristiques de poly(1,4-diaminonaphtalene) à 305 nm et autour de 573 nm. Le pic à 305 nm peut être attribué à la transition polaron π - π^* et celui autour de 573 nm à la transition p -polaron [14]. décalée vers l'orange, ce qui indique une forte interaction entre le poly(1,4-diaminonaphtalene) et les autres molécules, telle que la montmorillonite. En ce qui concerne la structure hybride poly(1,4-DN)@Mt-Ni, la seconde absorption s'est décalée vers le violet à 494 nm, ce qui indique que le Mg améliore la capacité optique.[1]

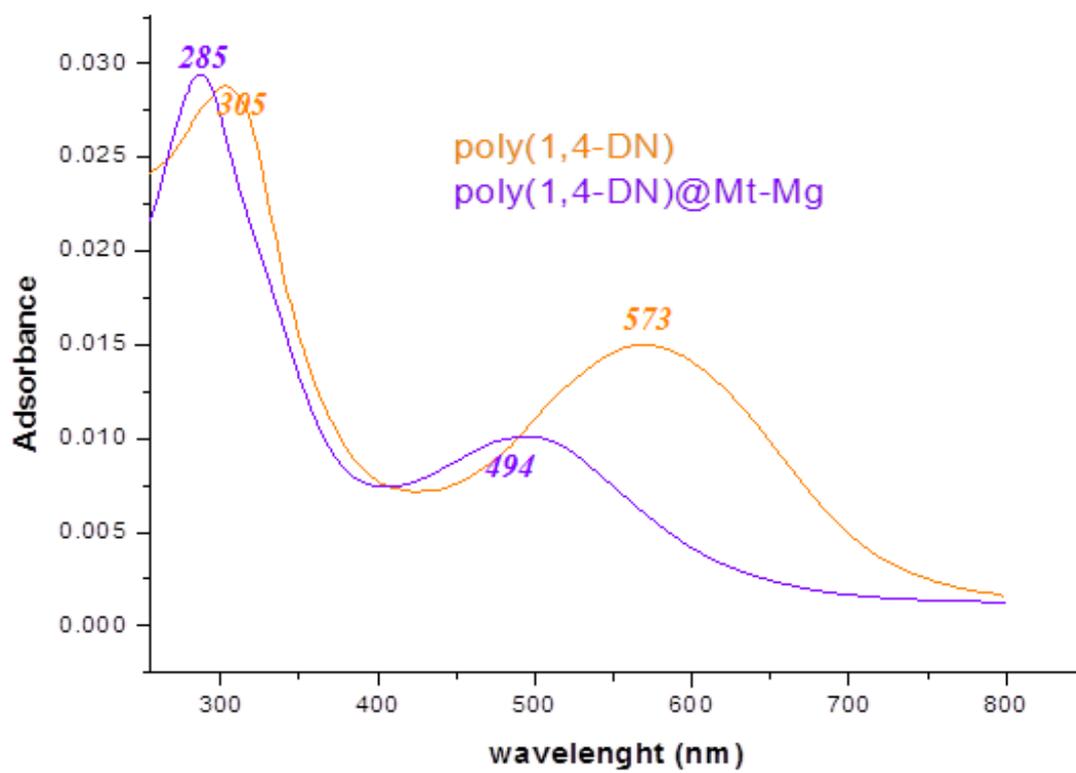


Figure .V.3 : spectre UV-Vis de poly(1,4-DN) et poly(1,4-DN)@Mt-Mg.

V.3.4 Analyse par Microscopie électronique de balayage (MEB)

Le MEB montre qu'il a une morphologie lisse, claire et stratifiée (Fig.V.4 A) alors que le polymère est connu pour avoir une morphologie rugueuse, granulaire [20,21]. La figure.V.4b montre des micrographies MEB de poly (1,4-diaminonaphtalene). La micrographie de poly(1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Mg montrent surface bien désordonnée, qui est clairement divisée en deux zones: une zone sombre et l'autre zone plus claire c'est la zone cristalline. La surface de ces sphères est apparue non homogène. La présence de granulés denses et grossiers. Présence de structures granulaires denses et grossières, en plus de la morphologie en couches. Cela prouve la nature intercalaire des montmorillonites. [22]. On peut également voir que les textures de poly(1,4-diaminonaphtalene) et montmorillonite sont conservées dans les composites qui sont de tailles de grain différentes, ce qui est cohérent avec la présence de l'argile et du polymère dans le nanocomposite, et du polymère dans les nanocomposites.

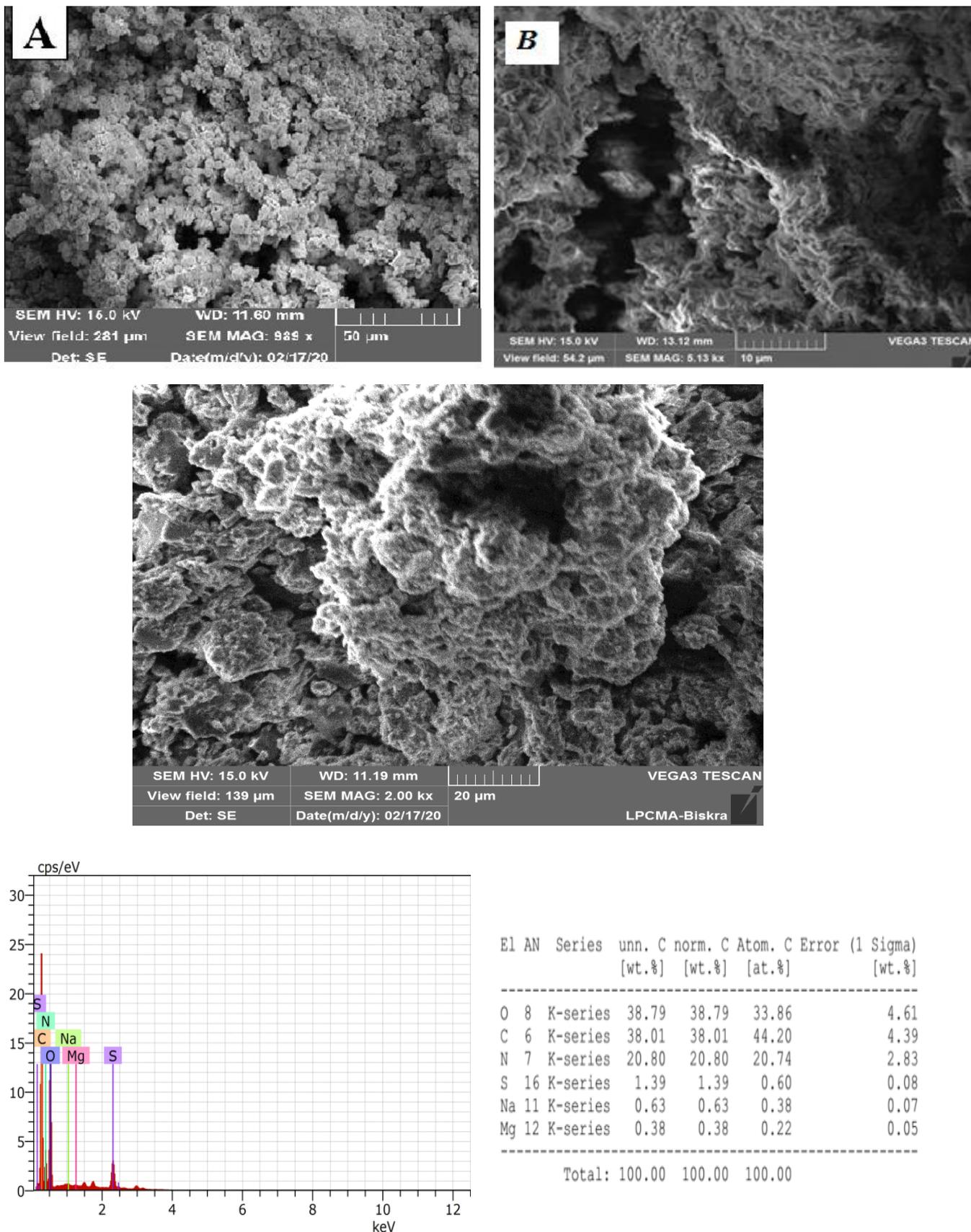


Figure .V.4 : Microscopie électronique de balayage des poly(1,4-DN)) et nanocomposites poly (1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Mg.

V.3.5 Analyse TGA

Les analyses thermiques des nanocomposites synthétisés ont été réalisées à l'aide d'études ATG. La figure.V.5 montre les courbes de courbes ATG du Mt-Mg et poly(1,4diaminonaphtalene) ainsi le nanocomposite poly(1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Mg. On peut voir que trois étapes de perte de poids ont été observées dans la gamme de température de 25 à 900 °C et ceux-ci étaient en accord avec les données présentées par. [13]

La première étape de la perte de poids entre 25 et 115 °C est due à la perte d'humidité, la deuxième dans la gamme 320-530°C est due à la perte de dopant HCl et la troisième à partir de 620 °C environ. Qui est due à la décomposition de la chaîne du squelette du polymère. [14]

C'est résultats montre que les matériaux hybrides avaient une meilleure stabilité thermique que le poly(1,4-diaminonaphtalene), principalement en raison de l'introduction de Mt-Mg.

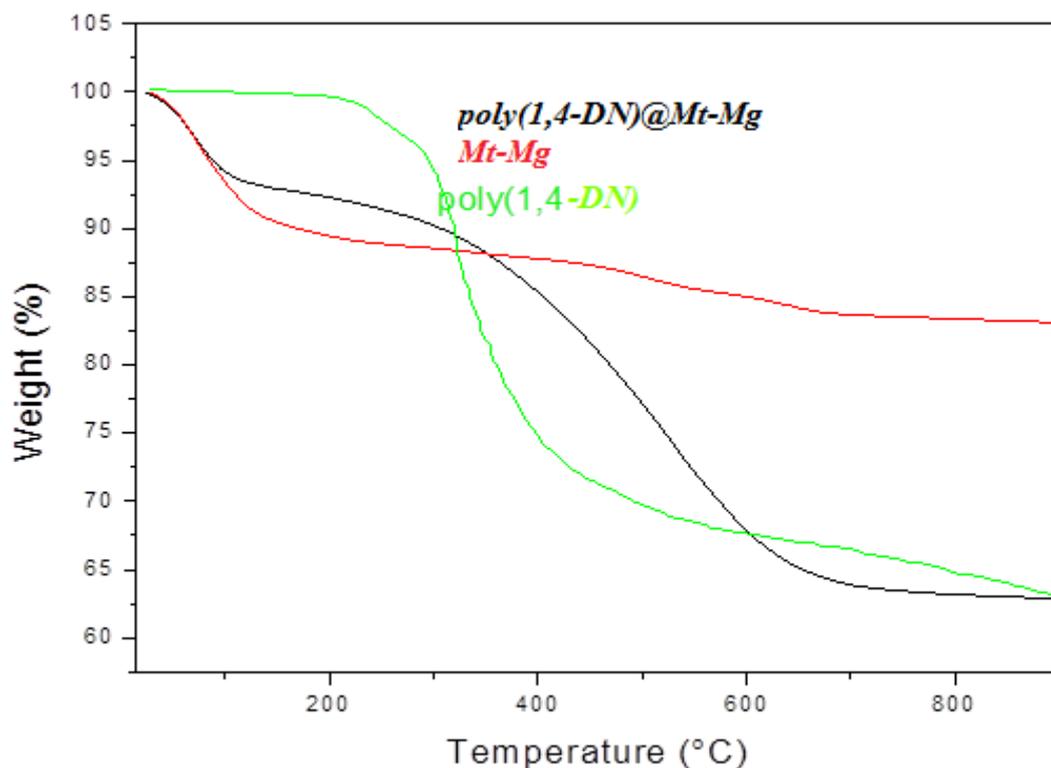


Figure.VI.5 : Spectre thermogravimétrique de poly(1,4-DN), poly(1,4-DN)@Mt-Mg et Mt-Mg.

V.3.6 Analyse DSC

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), en tant que méthode calorimétrique, est souvent utilisée pour caractériser les propriétés des matériaux. Les changements dans la cristallisation, la fusion et le comportement de transition vitreuse des matériaux. Pour les polymères complètement amorphes, la fraction des phases contraintes dans les nanocomposites inorganiques peut être déterminée par le pas de capacité thermique, ΔC_p , dans la région de transition vitreuse et ensuite quantifiée par des modèles mathématiques [15-18]

Un endotherme de fusion double a été observée pour le poly1,4-diaminobenzène et sont nanocomposites poly1,4-diaminobenzène@Mt-Co, principalement attribuée à un mécanisme de fusion/recristallisation/refusion pendant le processus, la stabilité thermique élevée des nanocomposites est que le poly1,4-diaminobenzène entre les nanocouches d'argile est dû au mouvement de résistance à la chaleur à l'espacement entre les couches de silicate.[23]

On observe dans la figure.V.6 que nanocomposites poly1,4-diaminobenzène@Mt-Mg est plus élevé que celle du poly1,4-diaminobenzène qui est de 76,77°C, cette légère augmentation est due à l'introduction de l'argile dans la matrice qui la rend plus rigide.

D'après les résultats, on remarque une variation de la température de cristallisation du poly(1,4-diaminonaphtalene) et le nanocomposite poly(1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Mg , D'après Smita et al[19] Le poly(1,4-diaminonaphtalene) présente un pic T_c à 175. 49 °C qui diminue avec l'ajout de la nano- montmorillonite poly(1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Mg $T_c = 270.19^\circ\text{C}$). Ce comportement est principalement dû à l'effet de nucléation en présence de nano- montmorillonite qui crée des sites pour l'incorporation dans la matrice polymère.

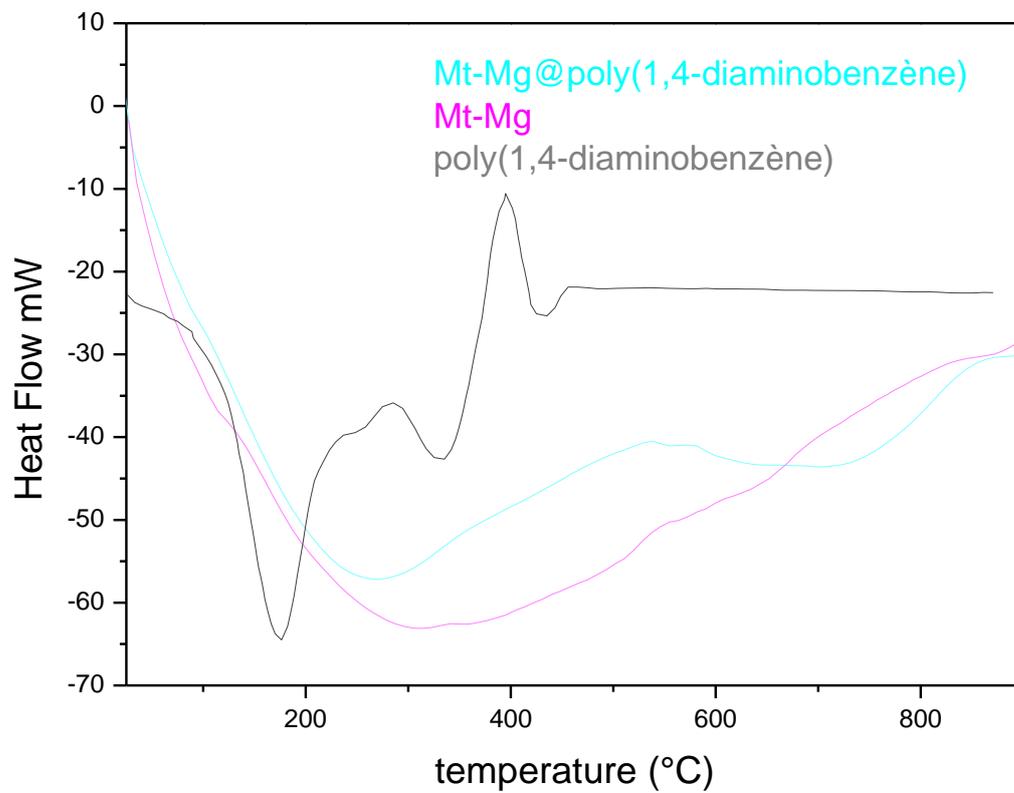


Figure.V.6 : Analyses thermique (DSC) des nanocomposite poly(1,4-DN)@Mt-Mg et poly(1,4-DN) par rapport les montmorillonite Mt-Mg.

V.4. Les tests de solubilité :

La Solubilité est étudiée par la méthode suivante : quelque gramme du polymère étudié est solubilisé dans un volume de solvant ou acide, le mélange est laissé pendant 24 heures à température ambiante. Une série de tests de solubilité a été réalisée à l'aide de différents solvants. Le tableau suivant répertorie les résultats obtenus.

Tableau.V. 7 Résultats de solubilité des nanocomposites dans différents solvants (à température ambiante).

Solvant	Échantillons poly(1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Mg
Dichlorométhane	Insoluble
DMSO	Peut soluble
Dioxane	Insoluble
DMF	Peut soluble
Ethers de glycol	Insoluble
Ethanol	Insoluble
Dichloromethane	Insoluble
Chloroforme	Insoluble

Conclusion

Le matériau hybride poly(1,4-diaminonaphtalene)@Mt-Mg ont été conçus et synthétisés par la méthode de polymérisation intercalaire in-situ. Les nanomatériaux préparés ont été analysés par différentes techniques. Les analyses de spectroscopie XRF, FT-IR, XRD et UV-Vis ont prouvé que le monomère 1,4-diaminonaphtalene a été polymérisé en poly(1,4-diaminonaphtalene) dans le Mt-Mg. Les analyses MEB a démontré la variation de la morphologie des nanocomposites de l'aggloméré granulaire aux galeries exfoliées et intercalées. Les propriétés thermiques des échantillons ont été améliorées par l'inclusion du poly(1,4-diaminonaphtalene) dans le Mt-Mg. Ces résultats sont encourageants en ce qui concerne les objectifs d'utilisation dans le domaine de la nanotechnologie et la recherche liée à l'effet photovoltaïque.

Références

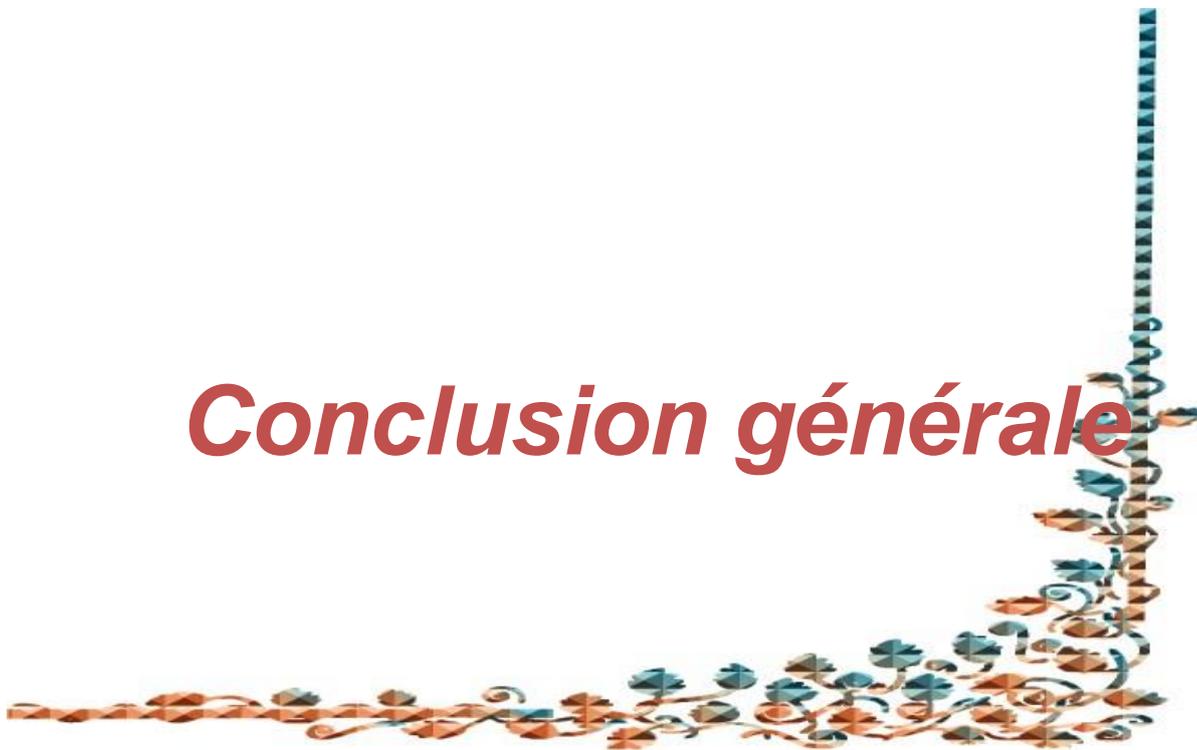
- [1] Khelifa, I., Belmokhtar, A., Berenguer, R., Benyoucef, A., & Morallon, E. (2019). New poly (o-phenylenediamine)/modified-clay nanocomposites: a study on spectral, thermal, morphological and electrochemical characteristics. *Journal of Molecular Structure*, 1178, 327-332.
- [2] Rajapakse, R. M. G., Krishantha, D. M. M., Tennakoon, D. T. B., & Dias, H. V. R. (2006). Mixed-conducting polyaniline-Fuller's Earth nanocomposites prepared by stepwise intercalation. *Electrochimica acta*, 51(12), 2483-2490.].
- [3] Rajapakse, R. M. G., Krishantha, D. M. M., Tennakoon, D. T. B., & Dias, H. V. R. (2006). Mixed-conducting polyaniline-Fuller's Earth nanocomposites prepared by stepwise intercalation. *Electrochimica acta*, 51(12), 2483-2490
- [4]], Masters, J. G., Sun, Y., MacDiarmid, A. G., & Epstein, A. J. (1991). Polyaniline: allowed oxidation states. *Synthetic Metals*, 41(1-2), 715-718
- [5] .- Tang, J., Jing, X., Wang, B., & Wang, F. (1988). Infrared spectra of soluble polyaniline. *Synthetic Metals*, 24(3), 231-238.
- [6] , Bhadra, S., & Khastgir, D. (2009). Glass–rubber transition temperature of polyaniline: experimental and molecular dynamic simulation. *Synthetic Metals*, 159(12), 1141-1146
- [7] Eisazadeh, H., & Kavian, A. (2009). Copolymerization of aniline and styrene using various surfactants in aqueous media. *Polymer Composites*, 30(1), 43-48
- [8] Suneetha, R. R. B., Kulandaivel, S., & Vedhi, C. (2020). Synthesis, characterisation and electrochemical application of hybrid nanocomposites of polyaniline with novel clay mineral. *Materials Today: Proceedings*]
- [9] Chiang, J. C., HALPERN, M., Huang, W. S., KRAWCZYK, J., MACDIARMID, A., Mammone, R. J., ... & Wu, W. (1984, January). Aqueous chemistry and electrochemistry of polyacetylene and polyaniline-application to rechargeable batteries. In *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* (Vol. 188, No. AUG, pp. 134-POLY). 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036: AMER CHEMICAL SOC
- [10] [MacDiarmid, A. G., & Epstein, A. J. (1989). Polyanilines: a novel class of conducting polymers. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 88, 317-332

-
- [11] Grim, R. E. (1953). Clay mineralogy (Vol. 76, No. 4, p. 317). LWW.).
- [12] R. Limary, S. Swinnea, P.F. Green. Stability of Diblock Copolymer/Layered Silicate Nanocomposite Thin Films. *Macromolecules*. 33 (2000) 5227-5234
- [13] Yoshimoto, S., Ohashi, F., & Kameyama, T. (2005). Characterization and thermal degradation studies on polyaniline-intercalated montmorillonite nanocomposites prepared by a solvent-free mechanochemical route. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43(19), 2705-2714.
- [14] Kazim, S., Ali, V., Zulfequar, M., Haq, M. M., & Husain, M. (2007). Electrical, thermal and spectroscopic studies of Te doped polyaniline. *Current Applied Physics*, 7(1), 68-75
- [15] Fragiadakis, D., Bokobza, L., & Pissis, P. (2011). Dynamics near the filler surface in natural rubber-silica nanocomposites. *Polymer*, 52(14), 3175-3182.
- [16] Greco, A., Gennaro, R., & Rizzo, M. (2012). Glass transition and cooperative rearranging regions in amorphous thermoplastic nanocomposites. *Polymer international*, 61(8), 1326-1333.
- [17] Saritha, A., & Joseph, K. (2015). Effect of nano clay on the constrained polymer volume of chlorobutyl rubber nanocomposites. *Polymer Composites*, 36(11), 2135-2139.
- [18] Esmizadeh, E., Naderi, G., & Paran, S. M. R. (2017). Preparation and characterization of hybrid nanocomposites based on NBR/nanoclay/carbon black. *Polymer Composites*, 38, E181-E188.
- [19] Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2010). Biodegradable nanocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) with organically modified nanoclays. *International Journal of Plastics Technology*, 14(2), 192-212.]
- [20] Chen, G. Z. (2013). Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23(3), 245-255.
- [21] Lee, H. M., & Choi, H. J. (2007). Synthesis and characterization of polyaniline-Na⁺-montmorillonite nanocomposite by microemulsion polymerization. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 463, 503-507.]

[22] Suneetha, R. B., & Vedhi, C. (2014). Synthesis, characterization and electrochemical behavior of montmorillonite poly (o-toluidine) nanocomposites. *Applied clay science*, 88, 18-25.

[23] SEO, Seong Deok, KANG, Kyung Chan, JEONG, Ji Won, *et al.* Preparation and Characterization of Poly Methyl Methacrylate/Clay Nanocomposite Powders by Microwave-Assisted In-Situ Suspension Polymerization. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2020, vol. 20, no 7, p. 4193-4197.

Conclusion générale



Conclusion Générale

Les nanocomposites polymère/montmorillonite sont des matériaux en plein développement, ce qui est particulièrement intéressant car l'amélioration des propriétés macroscopiques des polymères peut apporter une nano-amélioration. Au vu du fort intérêt de ces matériaux dans la valorisation des polymères thermoplastiques et thermodurcissables ces dernières années, nous souhaitons savoir quels sont les paramètres qui contrôlent leurs propriétés macroscopiques lors de la mise en œuvre de ces matériaux.

Afin de maîtriser parfaitement les caractéristiques des matériaux utilisés, nous avons d'abord commencé par la modification organophile adapté à nos besoins. Ce procédé nous permet de synthétiser une quantité suffisante de montmorillonite organiquement modifié aux propriétés contrôlées pour pouvoir caractériser précisément la montmorillonite, Les analyses par diffraction de rayons X à montrer une augmentation de l'espacement entre les couches de la montmorillonite montré un décalage vers des valeurs 2θ plus faibles. plus petites valeurs de 2θ , ainsi qu'une diminution de l'intensité de la pics de rayons X par rapport à la montmorillonite brute.

Par la suite nous avons synthétisés ces composites par voie chimique. La para-phénylènediamine, a été obtenue par polymérisation In-situ du monomères avec $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (persulfate d'ammonium) en tant qu'oxydant, dopé par la Montmorillonite modifié (Mt-Ni²⁺, Mt-Zn²⁺, Mt-Co²⁺, Mt-Mg²⁺).

Les matériaux organiques-inorganiques ont été confirmés par diverses analyses telles que : DRX, IR, XPS, SEM et UV-vis. Le comportement électrochimique a été examiné par la méthode du voltammogramme cyclique. En outre, les propriétés thermiques des matériaux ont également été enregistrées par TGA et DSC ont prouvé que le monomère pPD a été polymérisé en poly(pPD) dans le Mt-modifié. L'analyse TEM a démontré la variation de la morphologie des nanocomposites de l'aggloméré granulaire aux galeries exfoliées et intercalées. Les propriétés thermiques des échantillons ont été améliorées par l'inclusion du poly(pPD) dans le Mt-modifié. Les propriétés électrochimiques des matériaux hybrides ont montré que le poly(pPD)@Mt-Ni présentait une meilleure électroactivité. Ces résultats sont encourageants en ce qui concerne les objectifs d'utilisation dans le domaine de la nanotechnologie et la recherche liée à l'effet photovoltaïque.

Abstract

poly(pPD)@Mt-Ni and poly(pPD)@Mt-Zn and poly(1,4-DN)@Mt-Co and poly(1,4-DN)@Mt-Mg hybrid materials was designed and fabricated by in-situ intercalative polymerization method at room temperature. The resulting samples were tested for their structural properties using techniques such as XRF, XPS, XRD, FTIR, UV-Vis, TGA and TEM. These results confirm the formation of hybrid architecture. The band gap energy (E_g) of the materials synthesized is defined using Tauc's plots. Likewise, the E_g value for poly(pPD)@Mt-Ni reduced to 3.21 eV. The cause of the bond shifting is assigned to the novel excitation energy-level produced by exfoliated and intercalated of Mt-Ni. In addition, the electrochemical properties of samples were studied by cyclic voltammetry. Compared with the poly(pPD)@Mt-Zn, the poly(pPD)@Mt-Ni exhibits significantly improved. Consequently, based on the acquired results, poly(pPD)@Mt-Ni was found to be a promising candidate for photovoltaic applications.

Résumé

Des matériaux hybrides poly(pPD)@Mt-Ni et poly(pPD)@Mt-Zn et poly(1,4-DN)@Mt-Co et poly(1,4-DN)@Mt-Mg ont été conçus et fabriqués par la méthode de polymérisation intercalaire in-situ à température ambiante. Les échantillons obtenus ont été testés pour leurs propriétés structurelles en utilisant des techniques telles que XRF, XPS, XRD, FTIR, UV-Vis, TGA et TEM. Ces résultats confirment la formation d'une architecture hybride. L'énergie de bande interdite (E_g) des matériaux synthétisés est définie à l'aide des tracés de Tauc. De même, la valeur E_g du poly(pPD)@Mt-Ni a été réduite à 3,21 eV. La cause du déplacement de la liaison est attribuée au nouveau niveau d'énergie d'excitation produit par l'exfoliation et l'intercalation du Mt-Ni. En outre, les propriétés électrochimiques des échantillons ont été étudiées par voltampérométrie cyclique. Comparé au poly(pPD)@Mt-Zn, le poly(pPD)@Mt-Ni présente une amélioration significative. Par conséquent, sur la base des résultats acquis, le poly(pPD)@Mt-Ni s'est avéré être un candidat prometteur pour les applications photovoltaïques.

المخلص

بولي (pPD) @ Mt-Ni و poly (pPD) @ Mt-Zn و poly (1,4-DN) @ Mt-Co ، poly (1,4-DN) @ Mt-Mg تم تصميم وتصنيع المواد الهجينة بواسطة طريقة البلمرة بين الكالات في الموقع في درجة حرارة الغرفة. تم اختبار العينات الناتجة لمعرفة خصائصها الهيكلية باستخدام تقنيات مثل XRF و XPS و XRD و FTIR و UV - Vis و TGA و TEM. تؤكد هذه النتائج تشكيل العمارة الهجينة. يتم تحديد طاقة فجوة النطاق (على سبيل المثال) للمواد المصنعة باستخدام مخططات Tauc. وبالمثل، تم تقليل قيمة E_g لـ poly (pPD) @ Mt-Ni إلى 3.21 eV. يتم تعيين سبب تحول السندات إلى مستوى طاقة الإثارة الجديد الناتج عن تقشير وإقحام Mt-Ni بالإضافة إلى ذلك، تمت دراسة الخواص الكهروكيميائية للعينات بواسطة قياس الجهد الدوري. بالمقارنة مع poly (pPD) @ Mt-Zn، تحسن عرض poly (pPD) @ Mt-Ni بشكل ملحوظ. وبناءً على ذلك، بناءً على النتائج المكتسبة، وجد أن poly (pPD) @ Mt-Ni مرشح واعد للطاقة الكهروضوئية للتطبيقات.

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/352347363>

Novel hybrid materials based on Montmorillonite-modified reinforced p-phenylenediamine: Synthesis, characterization and their optical, electrochemical and thermal properties

Article in *Journal of Molecular Structure* · June 2021

DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130866

CITATIONS

0

READS

29

4 authors, including:



Bahoussi Sakina

University Mustapha Stambouli of Mascara

2 PUBLICATIONS 1 CITATION

SEE PROFILE



Imane Moulefera

6 PUBLICATIONS 18 CITATIONS

SEE PROFILE



Abdelghani Benyoucef

University Mustapha Stambouli of Mascara

62 PUBLICATIONS 952 CITATIONS

SEE PROFILE

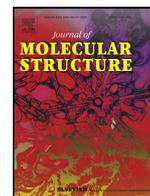
Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Synthèse et caractérisation des matériaux hybrides organique-inorganique à base des polymères conducteurs comme électrodes pour un développement durable: Application dans les capteurs électrochimiques [View project](#)



applications of conducting polymers [View project](#)



Novel hybrid materials based on Montmorillonite-modified reinforced p-phenylenediamine: Synthesis, characterization and their optical, electrochemical and thermal properties

Sakina Bahoussi^a, Imane Moulefera^{b,c}, Abdelkader Belmokhtar^a, Abdelghani Benyoucef^{c,*}

^a University of Mustapha Stambouli Mascara, LMAE Laboratory, Algeria

^b Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Andalucía TECH, Málaga, Spain

^c University of Mustapha Stambouli Mascara, LSTE Laboratory, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 February 2021

Revised 13 May 2021

Accepted 7 June 2021

Available online 11 June 2021

Keywords:

Synthesis

p-phenylenediamine

Montmorillonite

Modification

Hybrid materials

ABSTRACT

poly(pPD)@Mt-Ni and poly(pPD)@Mt-Zn hybrid materials were designed and fabricated by in-situ intercalative polymerization method at room temperature. The resulting samples were tested for their structural properties using techniques such as XRF, XPS, XRD, FTIR, UV-Vis, TGA and TEM, where the results confirm the formation of hybrid architecture. The band gap energy (E_g) of the materials synthesized is defined using Tauc's plots. Likewise, the E_g value for poly(pPD)@Mt-Ni reduced to 3.21 eV. The cause of the bond shifting is assigned to the novel excitation energy-level produced by exfoliated and intercalated of Mt-Ni. In addition, the electrochemical properties of samples were studied by cyclic voltammetry. Compared with the poly(pPD)@Mt-Zn, the poly(pPD)@Mt-Ni exhibits significantly improved. Consequently, based on the acquired results, poly(pPD)@Mt-Ni was found to be a promising candidate for photocatalytic applications.

© 2021 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Montmorillonite (Mt), correspond to their multilayer structure, high cation-exchange capacities, environmental non-toxic, low cost and ease of applications, are broadly applied as inorganic-reinforced, they are important and valuable in numerous areas. Mt is one of the clay whose typical privacy is a nano-sheets structure. It has a big specific surface area, mechanical, and chemical stability [1]. In addition, ion modified (Mt), achieved by cation-exchange and intercalation of transition metal-ions (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} , etc.) are utilized as catalytic methods in organic and petrochemical processes, and too for polymerization [2–4]. Multiple researches have also been reported concerning the nontoxic character of (Mt) and its high use in oral drug release formulations [5,6].

Aromatic diamine polymers are attracting numerous attentions because of their very active free amino functions and imine functions that can be further changed [7]. Among them, poly(p-phenylenediamine) poly(pPD) shows the characteristics of new structure, variable conductivity, strong electrical activity, optomagnetic activity, good environmental stability, and thermal stability,

which provides the possibility of expanding the application of conductive polymers [8]. These polymers are lower conductive than PANI and are particularly applied in biomedical areas where the potential toxicity of aniline and its oligomers is unacceptable [9]. Their ability to remove metal ions has been proved [10].

New hybrid materials better in properties of organic as well as inorganic components were developed from the last few decades [11–14] having inorganic zeolites [15], and layered silicate [16] while organic ones are one-dimensional polymer [17], small organic molecule, organometallics, and an organic polymer. The nanocomposites of polymers and inorganic materials have been introduced for various applications due to their excellent properties in gas barrier, mechanical strength, processability and flame retardancy [18]. However, the strengthening impact on these acting is effectively dependent on the dispersion state of Mt in polymer matrix [19]. It is broadly accepted that the exfoliated form of Mt can greatly improve the performances of organic-inorganic materials. To realize the exfoliation of Mt, high efforts have been made to evolve further methods and techniques, such as designing Mt modifiers and polymer modifiers [20], adding compatibilizers [21], in-situ polymerization [8,16], using shear field [22], etc.

In this study, two families of hybrids materials for comparison, namely the poly(pPD)@Mt-Ni and the poly(pPD)@Mt-Zn, were prepared by chemical oxidative polymerization of pPD, the monomer

* Corresponding author.

E-mail addresses: abdelghani@ua.es, a.benyoucef@univ-mascara.dz (A. Benyoucef).

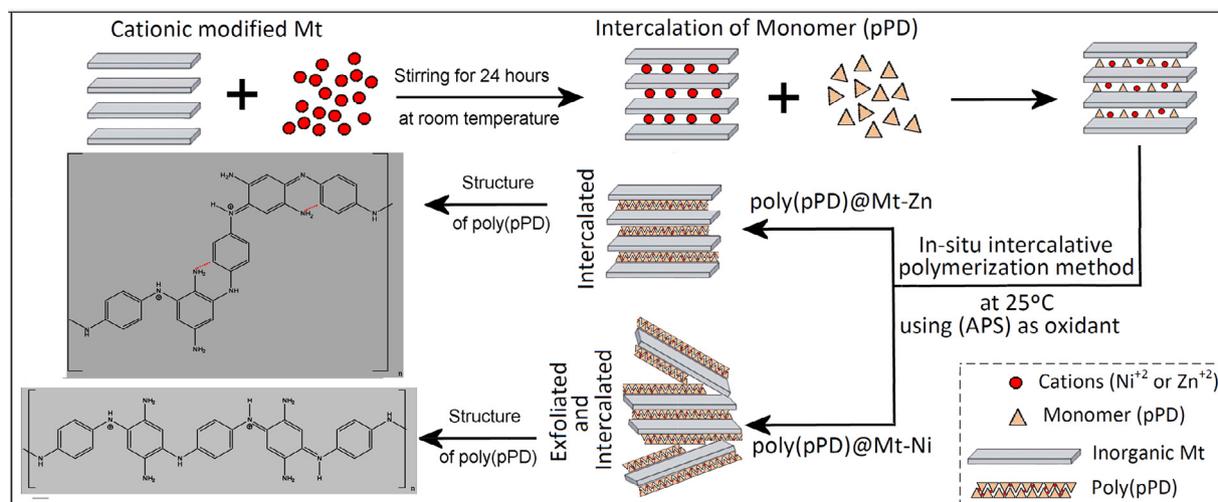


Fig. 1. Scheme of hybrid materials synthesized.

Table 1
Chemical composition (wt %) of Mt-modified determined by XRF spectroscopy.

Compositions / wt%	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	TiO ₂	NiO	ZnO
Mt-raw	24.57	62.17	5.21	0.41	4.84	1.75	0.94	0.12	0.01	0.02
Mt-Ni	23.65	65.02	3.43	0.26	2.12	1.44	1.07	0.25	2.69	0.07
Mt-Zn	20.95	64.85	4.71	0.19	1.98	1.48	0.87	0.17	0.09	3.95

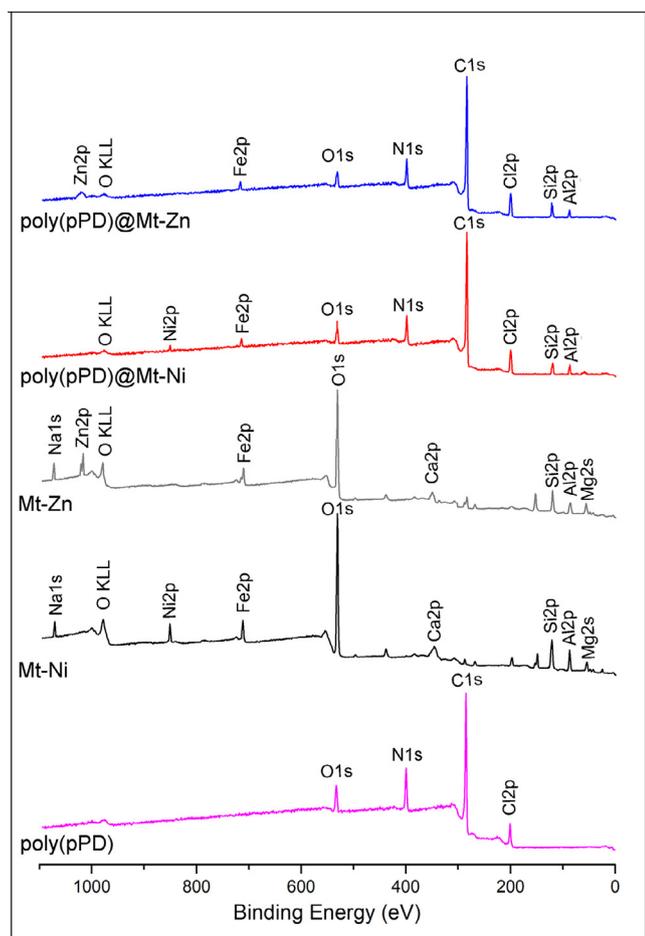


Fig. 2. Survey X-ray photoelectron spectra of poly(pPD), poly(pPD)@Mt-Ni and poly(pPD)@Mt-Zn.

was first mixed with the Mt exchanged (Mt-Ni and Mt-Zn), after by the addition of oxidant. The organic- inorganic materials were affirmed with various analyses such as: XRD, FT-IR, XPS, TEM and UV-vis. The electrochemical behaviour was examined by cyclic voltammogram method. Furthermore, the thermal properties of materials were too recorded by TGA.

2. Experimental

2.1. Materials

Mt-raw obtained from Tlemcen (Algeria) was utilized in this search, p-phenylenediamine (pPD), Zinc nitrate (Zn(NO₃)₂), Nickel(II) nitrate (Ni(NO₃)₂), Ammonium persulfate (APS), Perchloric acid (HClO₄), Methylsulfinylmethane (DMSO) and Ethanol (C₂H₅OH) was obtained from Sigma-Aldrich®. Distilled water was used for all working.

2.2. Measurements

The samples synthesized was analyzed by X-ray diffraction (XRD) using Bruker CCD-Apex instrument of CuK α radiation with a step size of 0.02° in the range of 2 to 60° where the wavelength $\lambda=1.5404$ Å. Chemical analyses were done by X-ray fluorescence (XRF) using a Bruker AXS Microanalysis; the values were accomplished in a He gas purge. FTIR spectra were recorded in the range of 4000 cm⁻¹ to 500 cm⁻¹ with a Bruker, Inc., Model alpha spectrophotometer. UV-Vis absorption spectra were obtained by over the wavelength range 250-800 nm using a Hitachi U-3000 Spectrophotometer. The morphology were observed by using a Transmission Electron Microscopy (TEM) microscope (JEOL microscope, model "JEM-2010" 200 kV). The Thermogravimetry Analyze (TGA) was performed with a Hitachi STA7200 Instrument under the N₂ atmosphere at a heating rate of 10°C.min⁻¹ from room temperature to 900°C. X-ray photoelectron spectroscopy analysis (XPS) was controlled with a monochromatic MgK α radiation (1253.6 eV) by the VG-Microtech-Multilab 3000 electron spectrometer.

Table 2

XPS data of Binding Energy (eV) for: (A) poly(pPD), (B) Mt-Ni, (C) Mt-Zn, (D) poly(pPD)@Mt-Ni and (E) poly(pPD)@Mt-Zn.

Species	Samples and BE (eV)					Observation
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	
Al2p3	//	75.04	74.94	74.81	74.85	Al-OH
Si2p1	//	103.97	103.57	103.41	103.39	Silicate, SiO ₂
Fe2p1	//	711.29	710.92	710.84	710.89	Fe-O
Ni2p1	//	851.52	//	851.48	//	Ni-O
Zn2p1	//	//	1022.06	//	1021.86	Zn-O
O1s	532.24	531.81	532.04	531.96	531.87	O ²⁻
	533.84	533.34	533.21	533.93	533.89	OH ⁻
	534.75	534.14	534.31	534.82	534.76	H ₂ O
C1s	284.57	//	//	284.60	284.60	C-H, C-C, C=C
	285.96	//	//	285.91	286.04	C-N
	287.87	//	//	287.73	287.35	C=O
N1s	399.57	//	//	399.39	399.40	=N-
	400.89	//	//	400.78	400.75	-NH-

Table 3X-ray patterns data of *d*-spacing, Bragg-angle, crystal sizes and FWHM of most significant peaks for Mt-modified and nanomaterials fabricated.

Materials	Plane peak	Braggs-angle (2θ)	<i>d</i> -spacing (Å)	FWHM (2θ)	Size (nm)
Mt-raw	(011)	7.09	12.16	//	//
	(311)	26.64	//	0.18	45.35
Mt-Ni	(011)	6.12	14.42	//	//
	(311)	26.71	//	0.18	45.35
Mt-Zn	(011)	6.03	14.64	//	//
	(311)	26.82	//	0.18	45.35
poly(pPD)@Mt-Ni	(011)	6.11	14.45	//	//
	(311)	26.97	//	0.33	24.75
poly(pPD)@Mt-Zn	(011)	6.02	14.67	//	//
	(311)	26.82	//	0.22	37.12

Electroactivity behaviour was carried out in a conventional three-electrode (the Pt/H₂-electrode, the working-electrode and the Pt counter-electrode). The experiments electrochemical have been studied in electrolyte of 1M HClO₄ at 25°C [14,23].

2.3. Cationic modified Mt

Mt-Ni exchanged was achieved by mixing the 5g Mt-raw to 100 mL of Ni(NO₃)₂ solution (1M). The mixture was left under stirring for 24 hours at room temperature. The Mt-Ni has been separated from solution by filtration method. Materials final has been washed with distilled water and then dried in a furnace at 105°C for 5h. Likewise, we used Zn(NO₃)₂ to prepare the Mt-Zn sample and its elemental composition was determined by XRF analysis, obtaining data in Table 1.

2.4. Synthesis of organic-inorganic materials

Hybrid materials were synthesized by insitu polymerization of pPD 220 mol in HClO₄ dispersions of the Mt-modified. Firstly; the Mt-Ni was dried at 110°C for one day to eliminate humidity. Next, 1.0 g of Mt-Ni was added to a 1M HClO₄ and sonicated using probe ultrasound for 20 min. Thereafter, the pPD was added, and the solution was sonicated also 20 min to elevate the substitution of ions by monomer inside Mt-Ni layers. Finally, APS dissolved in 1M of HClO₄ was added dropwise to solution of pPD with Mt-Ni under constant stirring (the molar of APS to pPD was 1:1) as illustrated in Fig. 1. The synthesis was carried out at 25°C for 24 h. The poly(pPD)@Mt-Ni obtained were filtered, washed with distilled water and finally dried in oven at 60 °C for 24 h [11–13]. The poly(pPD)@Mt-Zn and the poly(pPD) were produced in similarly way above-mentioned.

3. Results and discussion

3.1. XPS spectroscopy

The XPS is used to further describe the electronic valence state and chemical composition of Mt-modified and nanocomposites synthesized. The coexistence elements are identified by XPS full survey spectrum (Fig. 2). The full survey XPS spectrum indicated that Mt-modified comprised Al, Fe, O, Ni, Si, Na, Mg and Ca elements, the valent states values are summarized in Table 2. The XPS results for Mt-modified demonstrated that Mt-Ni and Mt-Zn were successfully synthesized by cation-exchange and intercalation of transition metal-ions. Compared to poly(pPD), the binding energy of 103.4 eV (Si2p) and 74 eV (Al2p) peaks are emerged in the hybrid materials [16], suggesting that Mt-modified were successfully interconnected in the poly(pPD) matrix. Furthermore, the C1s, N1s and O1s peaks in the samples are the main elements, which happens approximately 284.2 eV, 398.5 eV and 531.4 eV, respectively.

The C1s of poly(pPD) is deconvoluted to different peaks at binding energies of 284.57 eV, 285.96 eV, 287.87 eV, which correspond to the C-C, C-N, C=O bonds [24,25] (Fig. 3). Moreover, the C1s signal of poly(pPD)@Mt-Ni can be separated into three different peaks. The lowest binding energy (BE) case at 284.60 eV (53.08%) with a full width at half maximum (FWHM) of 1.80 eV related to C-H, C-C and C=C bonds. The second at 285.96 eV (33.01%) with the FWHM of 1.78 eV can be ascribed to neutral C-N bonds that due to bonded carbons of neutral amine (-NH-) and imine (=N-) (Table 2). The highest BE can be expected at 287.52 eV (13.92%) with the FWHM of 2.20 eV is related to C=O bond. Similar BE values for C1s are recorded in the literature [26].

In Fig. 4, the N1s spectra of poly(pPD) display two peaks at BEs of 399.57 eV and 400.89 eV corresponding to (=N-) and (-NH-)

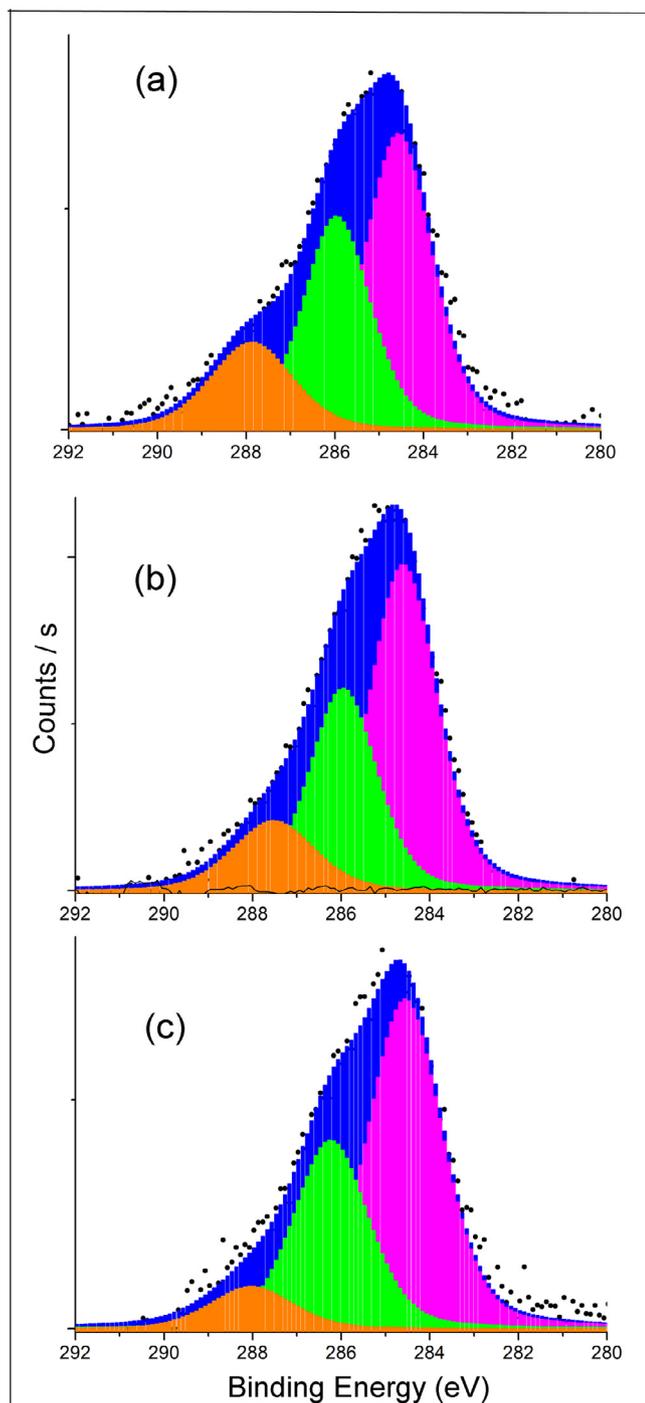


Fig. 3. XPS spectra C1s of materials fabricated.

species, respectively. In addition, the N 1s core levels spectra of all nanocomposites plainly resolve diverse characteristics related with N₂ environment and were decomposed also into two peaks have been described in the literature by the mixed Gaussian-Lorentzian methods [27], the values are summarized in Table 2.

The doping-level (DL) was fixed from area proportion of elevated BE band to total band area, and the defects-density (DD) from area proportion of lowest BE band to total band area. The value DL of poly(pPD) is 0.54 and the DL is only 0.43, whilst, the DL of poly(pPD)@Mt-Ni is 0.60 and the DD is up to 0.40. Finally, in poly(pPD)@Mt-Zn nanomaterial, the DL and DD are 0.55 and 0.45, respectively. The poly(pPD)@Mt-Ni has a weak DL and higher DD, that probably results in its more rapidly charge-discharge rates and

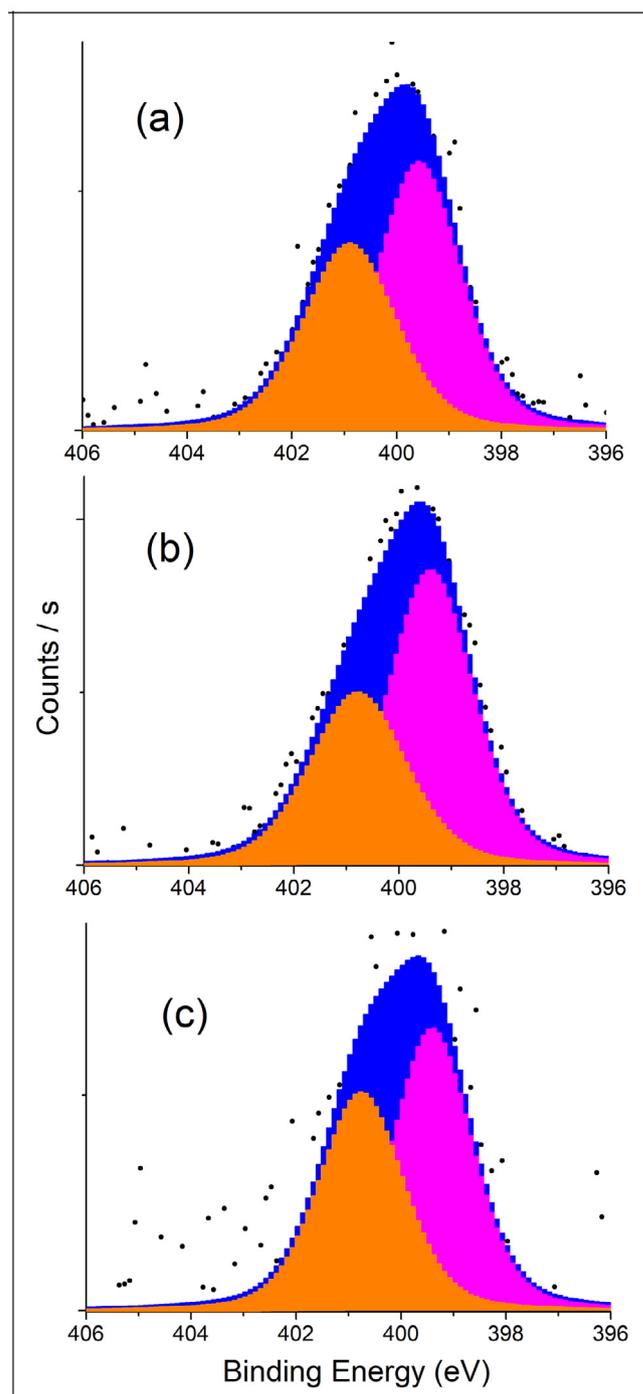


Fig. 4. XPS spectra N1s of materials fabricated.

significant capacitance. Consequently, the various values of N1s spectra indicate that these samples have dissimilar distribution of N1 species that means varied doping cases.

3.2. FT-IR spectroscopy

FTIR spectra of the obtained Mt-Ni, Mt-Zn, poly(pPD), poly(pPD)@Mt-Ni and poly(pPD)@Mt-Zn were showed in Fig. 5. For poly(pPD) a broad band observed at 3426 cm⁻¹ is due to N-H stretching mode, confirming the presence of primary aromatic amine (-NH₂) group [28]. Further, bands at 3231 cm⁻¹ and 2946 cm⁻¹ are assigned as O-H and C-H symmetric, respectively. The band at 1575 cm⁻¹ attributed to C-C stretch (in-ring), the

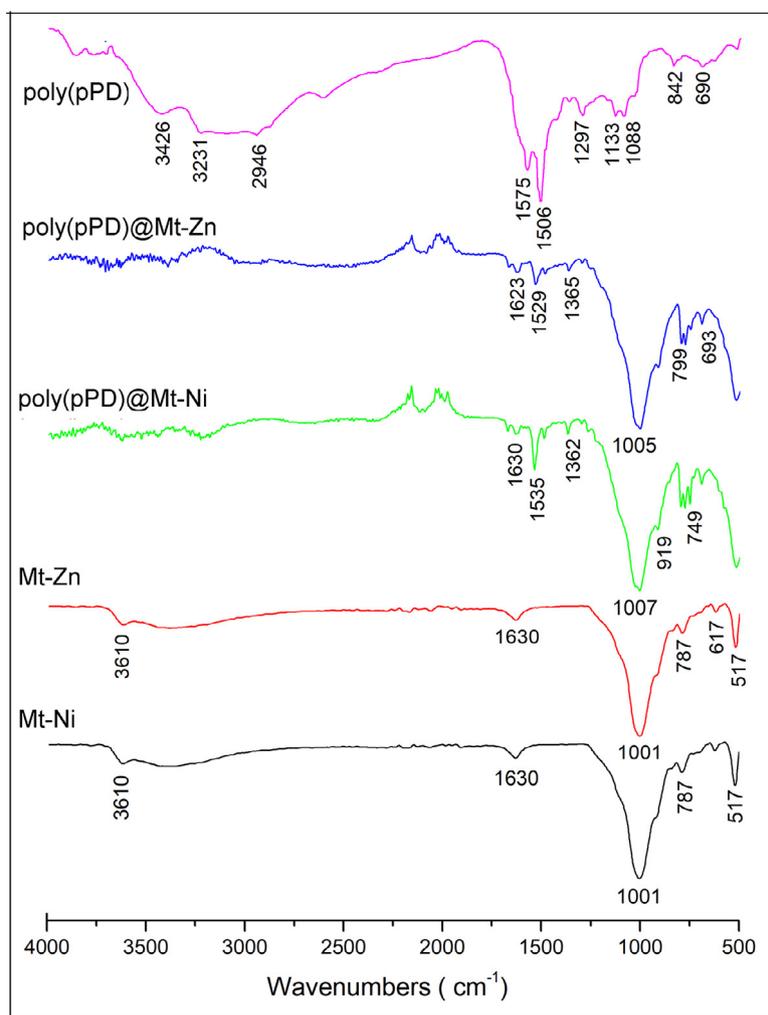


Fig. 5. FT-IR adsorption spectra of Montmorillonite-modified and materials fabricated.

absorption bands at 1506 cm^{-1} , 1297 cm^{-1} and 1115 cm^{-1} can be assigned to C=N in quinoid ring, C=N in benzenoid ring and secondary aromatic amine, respectively [8]. It should be noted that the peak at 1088 cm^{-1} is an indicator of sulfonation of poly(pPD) [29]. Finally, the bands at 842 cm^{-1} and 690 cm^{-1} are belong to the out-of-plane bending of C-H on the 1,4-disubstituted unit and C-H out of plane aromatic band, respectively. On the other hand, the absorbance bands of Mt-Ni and Mt-Zn around 3610 cm^{-1} was attributed to O-H, the bands at 1001 cm^{-1} and 513 cm^{-1} were attributed to asymmetric vibration of Si-O and Al-O-Si, respectively [30]. Band at 1630 cm^{-1} corresponds to -OH bending vibrations while band related with Si-O stretching vibrations were detected at 787 cm^{-1} indicative of the presence of quartz. The band at the position 617 cm^{-1} was attributed to the couple Al-O and Si-O out of the plane vibrations. In comparison with the Mt-Ni, the poly(pPD)@Mt-Ni showed absorbance additional bands at 1630 cm^{-1} and 1535 cm^{-1} are ascribed to the C=N and C=C stretching vibrations in quinoid and benzenoid units, respectively. The small band approximately 1362 cm^{-1} can be assigned to imine C-N stretching vibration. Finally, the band at 799 cm^{-1} can be corresponding to the out-of-plane bending vibration of benzene unit [8]. Further, all characteristic poly(pPD)@Mt-Ni bands can appear with low density for poly(pPD)@Mt-Zn sample. Also, the positions of these bands are shifted towards lower wavenumber sides.

3.3. XRD studies

The XRD diagram of Mt-raw, Mt-Ni, Mt-Zn, poly(pPD), poly(pPD)@Mt-Ni and poly(pPD)@Mt-Zn were showed in Fig. 6. and in Table 3. The XRD patterns of the Mt-modified show that there was a shift of the 2θ angle of 7.09° for Mt-raw ($d_{001} = 12.16\text{ \AA}$) to 6.12° for Mt-Ni ($d_{001} = 14.42\text{ \AA}$) and to 6.03° for Mt-Zn ($d_{001} = 14.64\text{ \AA}$). The shifting to smaller angles and, consequently, the increase in the basal spacing suggest intercalated metal cation into the galleries (Nickel or Zinc) in the Mt-raw [8]. In the XRD curve of poly(pPD) observed several sharp peaks at 6.01° , 16.37° , 19.29° , 24.27° and 26.93° are in agreement with those reported by Samanta [31], which reveal the polymer are partially crystallized.

Moreover, the XRD pattern revealed that samples had been synthesized successfully. Therefore, the analysis results of XPS, FT-IR spectra and XRD analysis clearly demonstrated the formation of hybrid materials structure. It could be seen that the XRD pattern of the synthesized nanocomposites consisted of the diffraction peaks of inorganic (Mt-Ni or Mt-Zn) and poly(pPD) structures. It was obvious that the polymerization of pPD weakened the diffraction peak of poly(pPD)@Mt-Ni to 6.11° ($d_{001} = 14.45\text{ \AA}$) and to 6.02° for poly(pPD)@Mt-Zn ($d_{001} = 14.67\text{ \AA}$). Spacing value (d -spacing) is calculated by Bragg's formula (eq: 1) [13,23,32].

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

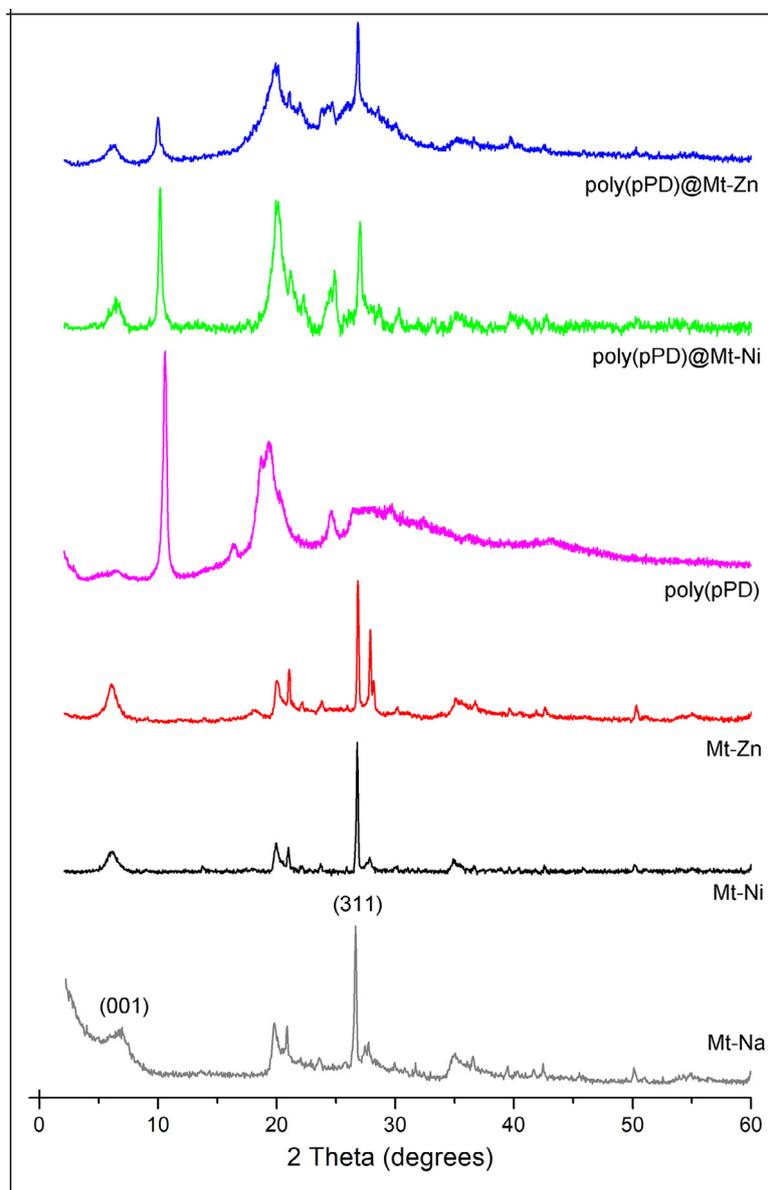


Fig. 6. XRD patterns of Montmorillonite-modified and materials fabricated.

where, λ : the wavelength of X-rays, and θ : the diffraction angle

Finally, the middle crystallite sizes (D) can be determined from XRD spectra analysis by Debye-Scherrer's formula. (eq. 2) [13,23,32].

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

with D : volume averaged crystallite size, k : Scherrer constant was considered as 0.9 in this context, λ : wavelength and β : size is line broadening at half maximum FWHM (radian).

Moreover, the XRD data for nanomaterials are tabulated in Table 3. The crystal sizes suggest the formation of hybrid materials in the range from 24.75 nm to 37.12 nm.

3.4. UV-Vis spectra and optical properties

UV-Vis absorption spectra studies of the poly(pPD), poly(pPD)@Mt-Ni and poly(pPD)@Mt-Zn were done to observe the success of the materials synthesis and that were examined straight after dissolved in DMSO are shows in Fig. 7-a. This

Table 4

UV-Vis spectra studies (λ_1 and λ_2) optical bandgap (E_g) of samples fabricated.

Materials	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	E_g (eV)
poly(pPD)	321	604	3.30
poly(pPD)@Mt-Ni	315	609	3.21
poly(pPD)@Mt-Zn	302	526	3.42

samples display two absorption bands characteristic, where a band about 302–321 nm is attributed to π - π^* transition of benzenoid unit and second band in the spectrum of poly(pPD) and poly(pPD)@Mt-Zn at 604 nm and 526 nm, respectively; in which π band to π^* band transition of quinoid unit is the results of the band by polymer chain [12,13,16], the second absorption occurred a red-shift to 609 nm, Table 4 show the wavelengths of each band for the prepared materials. Furthermore, it is well-studied that the organic/inorganic materials possess optical characteristic that are drastically different from their separate states [33]. Here, it is shown that the nanostructures of poly(pPD)@Mt-Ni enable

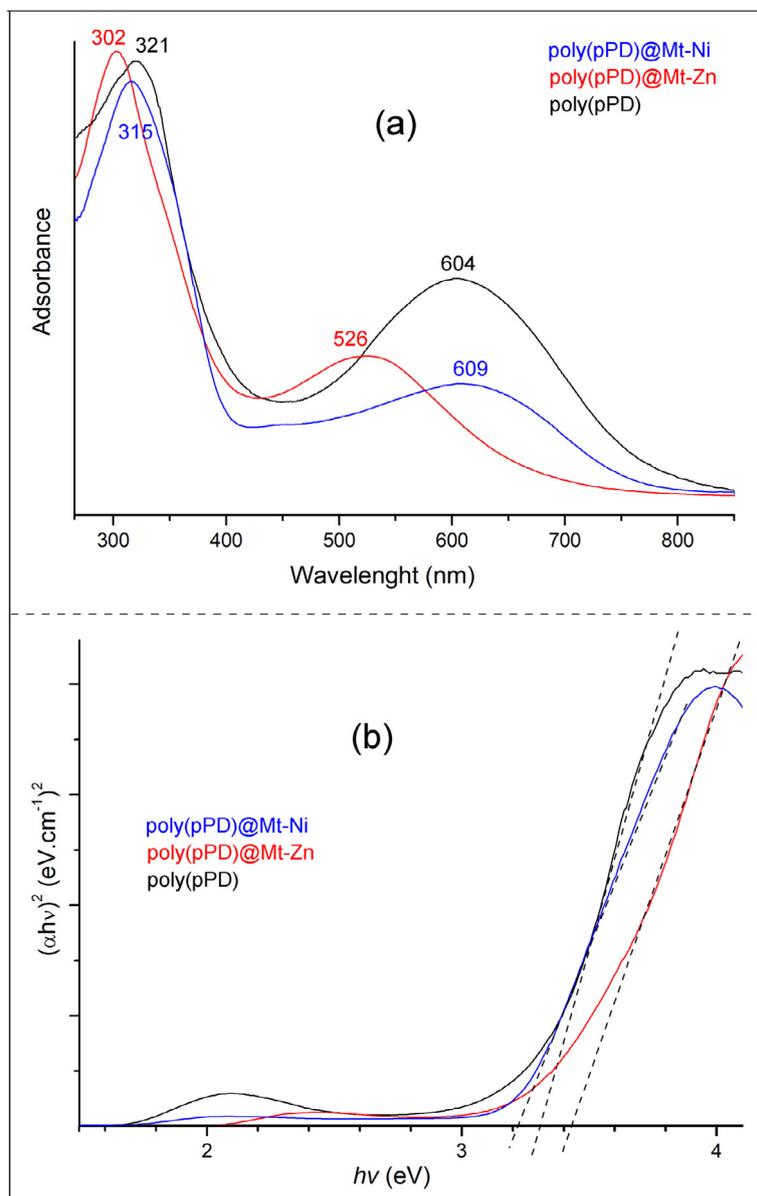


Fig. 7. UV-Vis spectra (a) and Tauc's plots (b) related to poly(pPD), poly(pPD)@Mt-Ni and poly(pPD)@Mt-Zn.

noble metal (Nickel) to be very sensitive optical nanosensors, surface-improved spectroscopies and components of photonics [34]. Likewise, to make an enhancement in the optical properties, exchanging a small amount of noble metal with the interlamellar cations of Mt leads to a red shift of the absorption edge, whereas the results is differs from non-precious metals exchanged such Zn in poly(pPD)@Mt-Zn. Whereas that, poly(pPD)@Mt-Zn exhibited absorptions at shorter wavelengths than those of poly(pPD) and poly(pPD)@Mt-Ni due to be there a van der Waals' interaction by hydrogen bonding between the ring >C–H group and amino >N–H group located in ortho position into highly branched polymers (Fig. 1) [35,36]. Moreover, in order to analyze the change of absorption edge, Tauc plots are drawn through the following equation (eq. 3) [12–14], the calculi are mentioned in Table 5.

$$A = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

where $h\nu$ is the photon energy, h is Planck's constant, A is the constant, for direct transitions $n = 1/2$ and E_g is energy gap, we plot curves between $(\alpha h\nu)^2$ and $h\nu$. As presented in Fig. 7-b, the

Table 5

Electrochemical data obtained from CVs of materials fabricated deposited on graphitecarbon electrode in 1M HClO₄ solution at scan rate 50 mV.s⁻¹.

Potential /mV	Samples		
	poly(pPD)	poly(pPD)@Mt-Ni	poly(pPD)@Mt-Zn
A ₁ /C ₁	318/260	366/338	329/255
E _{1/2}	289	352	292
ΔE _p	58	28	74
A ₂ /C ₂	484/426	486/418	485/395
E _{1/2}	455	452	440
ΔE _p	58	68	90
A ₃ /C ₃	813/719	666/608	809/735
E _{1/2}	766	637	772
ΔE _p	94	58	74

Note: C: cathodic peak potential; A: anodic peak potential; ΔE_p: the peak-to-peak potential separation and E_{1/2}: half-wave potential.

bandgap of poly(pPD) and poly(pPD)@Mt-Zn is 3.30 eV and 3.42 eV, respectively. The bandgap decreases to 3.21 eV with the forma-

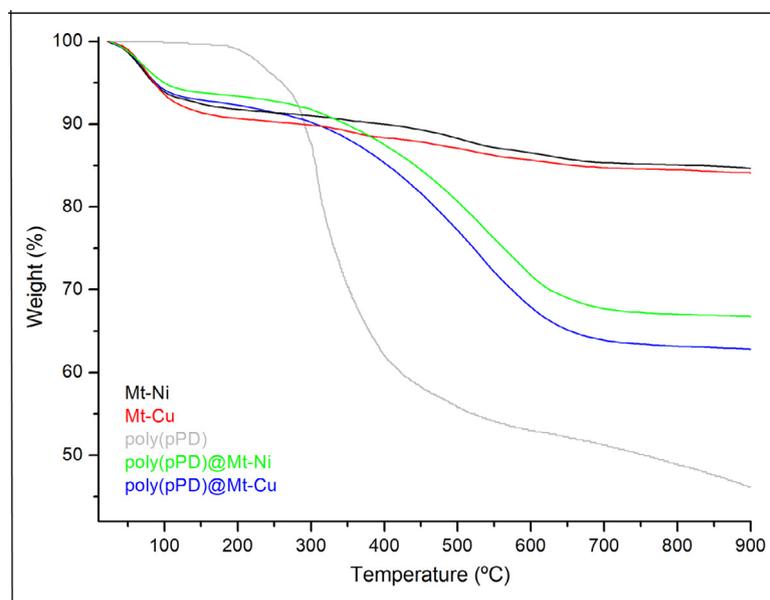


Fig. 8. Thermogravimetric analysis of Montmorillonite-modified and materials fabricated obtained in N_2 atmosphere at $10^\circ C \cdot min^{-1}$.

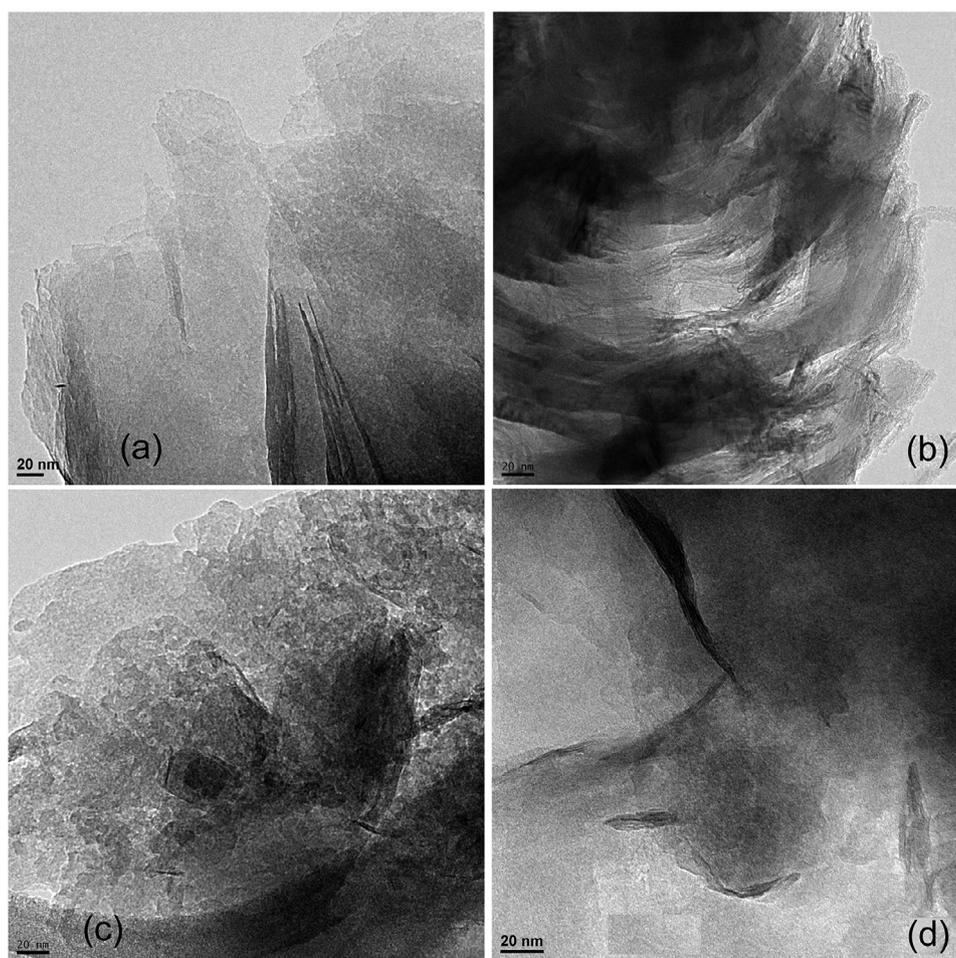


Fig. 9. TEM image of samples synthesized for (a) Mt-Ni; (b) poly(pPD)@Mt-Ni; (c) Mt-Zn and (d) poly(pPD)@Mt-Zn.

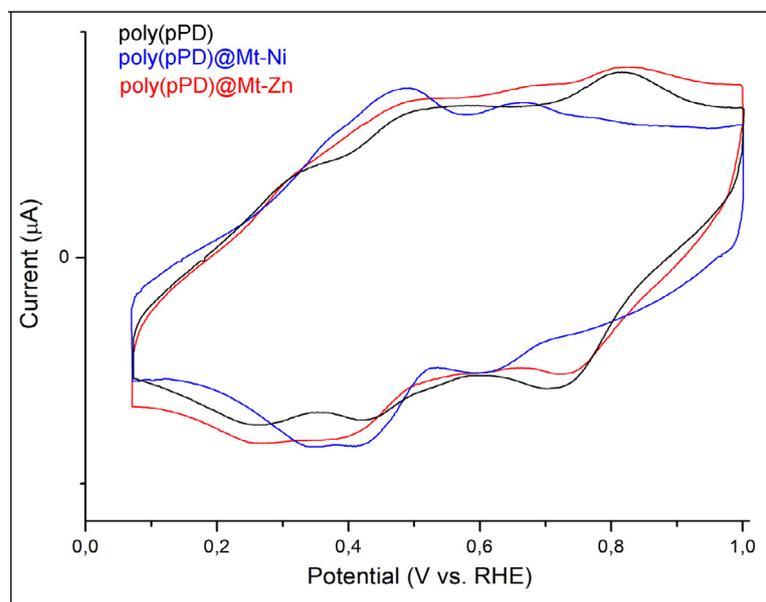


Fig. 10. Stabilized cyclic voltammograms of materials fabricated deposited on electrode of graphite-carbon in 1M HClO₄. Scan rate 50mV.s⁻¹.

tion of poly(pPD)@Mt-Ni, which correspond to the change of absorption. Ideally, photocatalysts should be able to harvest the visible source of sunlight. The most important challenge in the design of photocatalytic materials is to possess a band gap in the range of 1.8–3.1 eV [37].

3.5. TGA analysis

The TGA curve of poly(pPD), Mt-Ni, Mt-Zn, poly(pPD)@Mt-Ni and poly(pPD)@Mt-Zn were showed in Fig. 8. poly(pPD) displayed the initial weight loss below 195 °C (0.79%), which was attributed to the release of water. The second weight loss in the range from 195 °C to 530 °C with 44.47% mass loss, which was due to the removal of structural organic ligands from their frameworks. The last stage weight loss observed up to 800 °C (8.78%) corresponds to the thermo-oxidative carbonization of the poly(pPD) chain. Comparable results were issued previously [8]. It was concluded that materials hybrid had better thermal stability than poly(pPD), mainly due to the introduction of Mt-Ni and Mt-Zn. Besides, these results were in agreement approval with those acquired via XPS analysis.

3.6. Transmission electron microscopy (TEM)

Details of the materials synthesized can be determined through the TEM images as shown in Fig. 9. poly(pPD)@Mt-Ni and poly(pPD)@Mt-Zn not preserving the morphology of the pristine inorganic (Mt-Ni and Mt-Zn). Moreover, the huge morphological difference between the Mt-Ni and poly(pPD)@Mt-Ni can also be observed from the TEM images due to the existence of intercalated and exfoliated layers after the pPD polymerization, which confirms the electrostatic interaction and the hydrogen bond between organic and inorganic materials. Furthermore, poly(pPD) is disturbed quite uniformly within the Mt-Zn matrix.

3.7. Cyclic voltammetry tests

Using the cyclic voltammetry technique (CV), the electrochemical performances of poly(pPD), poly(pPD)@Mt-Ni and poly(pPD)@Mt-Zn are evaluated on a three-electrode setup in a 1M of HClO₄ solution, in the potential limit from 0.06 to 1.0 V at a sweep rate of 50 mV.s⁻¹ at room temperature (Fig. 10). The shapes of all these curves were almost the same. A symmetric redox peak

was observed in each CV curve. Otherwise, the redox peak potentials were almost changed. The poly(pPD) CV exhibits three pairs redox peaks centered at (318/260), (484/426) and (813/719) mV (Table 5), indicating phase transformation from Leucoemeraldine to Emeraldine to Pernigraniline. Whereas that, the CVs of poly(pPD)@Mt-Ni have three redox pairs at (366/338), (486/418) and (666/608) mV. This shift in the (Ox/Red) potential compared to CV poly(pPD) is an indication of galleries exfoliated and intercalated of the hybrid material, and as a result, the redox peaks become smaller. Further, the anodic peak current of poly(pPD) was observed which has decreased upon the intercalation between layers of Mt-modified due to the growth of polymer film on the sheets surfaces. Whereas that, the CV results of poly(pPD)@Mt-Ni has demonstrated that the anodic peak current was significantly enhanced by the formation of exfoliation and intercalation of linear polymer in Mt-Ni, this is different to the branched polymer has formed by Mt-Zn into intercalation form only. Moreover, the well-defined nature of the CVs indicates that the poly(pPD) chains are conductive, and the presence of electronically insulating Mt-Ni has not much effect making the nanocomposite an interesting electrode material. Meanwhile, the potential difference between the cathodic/anodic peaks (ΔE_p) for first pair is ($\Delta E_p = 28$ mV), the second one represent ($\Delta E_p = 68$ mV). Finally, the ΔE_p for the last pair redox was 58 mV. Compared with poly(pPD)@Mt-Zn CV, the cathodic peaks are well-nigh vanished, but the anodic peaks remain clear.

4. Conclusions

The hybrid materials poly(pPD)@Mt-Ni and poly(pPD)@Mt-Zn were designed and synthesized by in-situ intercalative polymerization method at 25°C. The prepared nanomaterials were analyzed by different techniques. The analyses of XRF, FT-IR, XPS, XRD and UV-Vis spectroscopy proved that pPD monomer has been polymerized to poly(pPD) into Mt-modified. TEM analysis demonstrated the variation in morphology nanocomposites from granular agglomerate to galleries exfoliated and intercalated. Thermal properties of the samples have been improved by inclusion of poly(pPD) with Mt-modified. The electrochemical properties of hybrid materials showed that the poly(pPD)@Mt-Ni have the better electroactivity. These results are heartening in respect with objectives to use

them in the nanotechnology area and seek related to photocatalytic effect.

CRedit author statement

S. Bahoussi. Measurements, Analysis and wrote first draft. A. Belmokhtar. Software, Visualization, Data curation, Experiments, Measurements, Analysis, Conceptualization and Methodology. A. Benyoucef, Analysis, Methodology, Software, Visualization, Investigation, Data curation, Validation, Writing-Reviewing and Editing.

Funding information

There is no financial sources funding regarding of this work.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements

Authors gratefully acknowledge Management MESRS Algerian and Instituto Universitario de Materiales of Alicante University (Spain) for the co-operation availing.

References

- [1] B.M. Stadler, C. Wulf, T. Werner, S. Tin, J.G. de Vries, Catalytic Approaches to Monomers for Polymers Based on Renewables, *ACS Catalysis* 9 (2019) 8012–8067.
- [2] M.M. Stalzer, M. Delferro, T.J. Marks, Supported Single-Site Organometallic Catalysts for the Synthesis of High-Performance Polyolefins, *Catalysis Letters* 145 (2015) 3–14.
- [3] E.R. Lachter, J.A. Rodrigues, V.G. Teixeira, R.H. Mendonça, P.S. Ribeiro, S.V. Estupiñan, Use of Ion-Exchange Resins in Alkylation Reactions, in: T.M. Rangrez, Inamuddin, A. Asiri (Eds.), *Applications of Ion Exchange Materials in Chemical and Food Industries*, Springer, 2019, pp. 35–74.
- [4] J.H. Clark, Catalysis for green chemistry, *Pure and Applied Chemistry* 73 (2001) 103–111.
- [5] A. Verma, U. Riaz, Spectral, thermal and morphological characteristics of ultrasonically synthesized poly(anisidine-co-phenylenediamine)/bentonite nanocomposites: A potential anti-diabetic drug carrier, *Journal of Molecular Liquids* 261 (2018) 1–13.
- [6] M. Mahkam, A.A. Rafi, Z.L. Mohammad, Preparation of novel pH-sensitive nanocomposites based on ionic-liquid modified montmorillonite for colon specific drug delivery system, *Polymer Composites* 37 (2016) 182–187.
- [7] H. Lan, A. Muslim, M. Hojiahmat, L. Wang, Y. Meng, Q. Zhong, Morphology formation mechanism and electrochemical performance of poly(o-phenylenediamine) based electrode materials, *Synthetic Metals* 273 (2021) 116688.
- [8] I. Khelifa, A. Belmokhtar, R. Berenguer, A. Benyoucef, E. Morallon, New poly(o-phenylenediamine)/modified-clay nanocomposites: a study on spectral, thermal, morphological and electrochemical characteristics, *Journal of molecular structure* 1178 (2019) 327–332.
- [9] N.K. Guimard, N. Gomez, C.E. Schmidt, Conducting polymers in biomedical engineering, *Progress in Polymer Science* 32 (2007) 876–921.
- [10] L. Mdlalose, M. Balogun, K. Setschedi, M. Tukulula, L. Chimuka, A. Chetty, Synthesis, characterization and optimization of poly(p-phenylenediamine)-based organoclay composite for Cr(VI) remediation, *Applied Clay Science* 139 (2017) 72–80.
- [11] L. Maaza, F. Djafri, A. Belmokhtar, A. Benyoucef, Evaluation of the influence of Al₂O₃ nanoparticles on the thermal stability and optical and electrochemical properties of PANI-derived matrix reinforced conducting polymer composites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2021) 109970.
- [12] M. Zenasni, A.Q. Jaime, A. Benyoucef, A. Benghalem, Synthesis and characterization of polymer/V₂O₅ composites based on poly(2-aminodiphenylamine), *Polymer Composites* 42 (2021) 1064–1074.
- [13] F.Z. Hammadi, M.S. Belardja, M. Lafjah, A. Benyoucef, Studies of Influence of ZrO₂ Nanoparticles on Reinforced Conducting Polymer and Their Optical, Thermal and Electrochemical Properties, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 31 (2021) 1176–1184.
- [14] M.S. Belardja, H. Djelad, M. Lafjah, F. Chouli, A. Benyoucef, The influence of the addition of tungsten trioxide nanoparticle size on structure, thermal, and electroactivity properties of hybrid material-reinforced PANI, *Colloid and Polymer Science* 298 (2020) 1455–1463.
- [15] P. Enzel, T. Bein, Intrazeolite synthesis of polythiophene chains, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1989) 1326.
- [16] N. Boutaleb, F. Chouli, A. Benyoucef, F.Z. Zeggai, K. Bachari, A comparative study on surfactant cetyltrimethylammoniumbromide modified clay-based poly(p-anisidine) nanocomposites: Synthesis, characterization, optical and electrochemical properties, *Polymer Composites* (2021), doi:10.1002/pc.25941.
- [17] F.J. DiSalvo, Solid-State Chemistry: A Rediscovered Chemical Frontier, *Science* 247 (1990) 649–655.
- [18] T.T. Zhu, C.H. Zhou, F.B. Kabwe, Q.Q. Wu, C.S. Li, J.R. Zhang, Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites, *Applied Clay Science* 169 (2019) 48–66.
- [19] D. Xiao, Z. Li, X. Zhao, U. Gohs, U. Wagenknecht, B. Voit, D.Y. Wang, Functional organoclay with high thermal stability and its synergistic effect on intumescent flame retardant polypropylene, *Applied Clay Science* 143 (2017) 192–198.
- [20] J.L. Alves, P. Rosa, A.R. Morales, Hybrid organo-montmorillonite produced by simultaneous intercalation of phosphonium and ammonium/amine based surfactants, *Materials Chemistry and Physics* 218 (2018) 279–288.
- [21] M. Moghri, H. Garmabi, A.R. Zanjanijam, Prediction of barrier properties of HDPE/PA-6/nanoclay composites by response surface approach: effects of compatibilizer type and the contents of nanoclay, PA-6 and compatibilizer, *Polymer Bulletin* 75 (2018) 2751–2767.
- [22] F.E.V. Kalra, Y.L. Joo, Effect of Shear on Nanoparticle Dispersion in Polymer melts: a Coarse-Grained Molecular Dynamics Study, *Journal of Chemical Physics* 132 (2010) 024901.
- [23] M.A. Bekhti, M.S. Belardja, M. Lafjah, F. Chouli, A. Benyoucef, Enhanced tailored of thermal stability, optical and electrochemical properties of PANI matrix containing Al₂O₃ hybrid materials synthesized through in situ polymerization, *Polymer Composites* 42 (2021) 6–14.
- [24] C. Hu, Y. Li, N. Zhang, Y. Ding, Synthesis and characterization of a poly(oanisidine)-SiC composite and its application for corrosion protection of steel, *RSC Advances* 7 (2017) 11732.
- [25] L. Yang, W. Zhen, Poly(lactic acid)/p-phenylenediamine functionalized graphene oxidized nanocomposites: Preparation, rheological behavior and biodegradability, *European Polymer Journal* 121 (2019) 109341.
- [26] H.S. Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers 3, Conductive Polymers: Spectroscopy and Physical Properties*, 3, Wiley, Chichester, New York, 1997.
- [27] J.J. Wang, J. Jiang, B. Hu, S.H. Yu, Uniformly shaped poly(p-phenylenediamine) microparticles: shape-controlled synthesis and their potential application for the removal of lead ions from water, *Advanced Functional Materials* 18 (2008) 1105–1111.
- [28] Y. Meng, L. Zhang, L. Chai, W. Yu, T. Wang, S. Dai, H. Wang, Facile and large-scale synthesis of poly(mphenylenediamine) nanobelts with high surface area and superior dye adsorption ability, *RSC Advance* 4 (2014) 45244–45250.
- [29] M. Wiśniewska, G. Fijałkowska, K.S. Karpisz, The mechanism of anionic polyacrylamide adsorption on the montmorillonite surface in the presence of Cr(VI) ions, *Chemosphere* 211 (2018) 524–534.
- [30] S. Samanta, P. Roy, P. Kar, Synthesis of poly(o-phenylenediamine) nanofiber with novel structure and properties, *Polymers for Advanced Technologies* 28 (2017) 797–804.
- [31] R. Limary, S. Swinnea, P.F. Green, Stability of Diblock Copolymer/Layered Silicate Nanocomposite Thin Films, *Macromolecules* 33 (2000) 5227–5234.
- [32] S.B. Aziz, M.A. Brza, M.M. Nofal, R.T. Abdulwahid, S.A. Hussien, A.M. Hussein, W.O. Karim, A Comprehensive Review on Optical Properties of Polymer Electrolytes and Composites, *Materials* 13 (2020) 3675.
- [33] R. Elilarassi, G. Chandrasekaran, Synthesis and optical properties of Ni-doped zinc oxide nanoparticles for optoelectronic applications, *Optoelectronics Letters* 6 (2010) 6–10.
- [34] P.T. Patil, R.S. Anwane, S.B. Kondawar, Development of electrospun polyaniline/ZnO composite nanofibers for LPG sensing, *Procedia Materials Science* 10 (2015) 195–204.
- [35] Y. Mao, Y. Bao, L. Yan, G. Li, F. Li, D. Han, X. Zhang, L. Niu, pH-switched luminescence and sensing properties of a carbon dot-polyaniline composite, *RSC Advances* 3 (2013) 5475–5482.
- [36] R. Ramakrishnan, J.D. Sudha, V.L. Reena, Nanostructured polyaniline-polytitanate-clay composite for photocatalytic applications: preparation and properties, *RSC Advances* 2 (2012) 6228–6236.