

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Centre Universitaire Belhadj Bouchaib - Ain Témouchent**

**Institut des Sciences**



**Mémoire pour l'Obtention du Diplôme de Master**

**Filière : Chimie**

**Spécialité : chimie des polymères**

**Thème :**

**Préparation d'un Nouveau Composite à Base du  
Copolymères Dérivés du  
Poly (4-vinylpyridine) et la Bentonite**

Présenté en Juin 2017 par :

**Mlle: CHENAFI Islem Imane**

**Et**

**Mlle: AHMED BELKACEM Amina**

Devant le Jury composé de :

**Mr: BELARBI Lahsen**

*Président*

**Pr : BOUSSALEM Ismail**

*Examineur*

**Mme : KIBOU Zahira**

*Examineur*

**Mme : RAMDANI Nassima**

*Encadreur*

## Remerciements

*Tout d'abord je remercie le Dieu le tout puissant de la bonne santé, la volonté et de la patience qu'il nous a donné pour réalisé ce travail.*

*Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de chimie à centre universitaire Belhadj Bouchai de Ain Temouchent, sous la direction de Monsieur MEDJAHDI Mohamed.*

*Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à notre encadreur remerciements à **Mme Nassima RAMDANI**, maitre Assistant (B) au centre l'universitaire d'Ain Temouchent de son encadrement, sa disponibilité, et de ses conseils judicieux qui m'ont été d'un grand soutien moral et qui nous ont amené à réaliser ce travail. Qu'elle soit assurée de ma profonde gratitude.*

*Nous tenons à adresser nos vifs remerciements à **Mr. Lahcene BELARBI** maitre de conférences (A) au centre l'universitaire d'Ain Temouchent, pour avoir d'accepter de présider le jury.*

*J'adresse aussi mes sincères remerciements au **Pr. Ismail BOUSALEM** et à **Mme Zahira KIBOU** d'avoir accepté d'examiner notre travail.*

*Je tiens à remercier **Pr. Ali MANSRI** qui nous a permis d'effectuer les analyses, ATG au sein de son laboratoire Application des Electrolytes et Polyelectrolites Organiques (LAEPO).*

*Je tiens à remercier **Pr. Malika MOKHTARI** qui nous a permis d'effectuer les analyses d'IR, au sein de son laboratoire Chimie Inorganique et Environnement.*

*Nous exprimons également notre gratitude à tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré à notre formation.*

*C'est maintenant au tour des personnes qui ont contribué non officiellement, de près ou de loin, au bon déroulement de notre travaille. Que l'ensemble des membres du laboratoire et tous nos amis chercheurs de l'équipe soit remercié pour leur sympathie durant le temps quand on a travaillé ensemble et qui ont su créer une ambiance chaleureuse de camaraderie et de travail d'équipe Encore, merci à tous.*

## Dédicaces

*J'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail à:*

*À celle qui a inséré le goût de la vie et le sens de la responsabilité, à celle  
Qui a tout souffert, sans me faire souffrir qu'elle trouve dans ce mémoire le  
Témoignage de ma reconnaissance et de mon affection pour tous les sacrifices,  
L'extrême amour et la bonté.*

*.....Ma très chère mère*

*À celui qui a été toujours la source d'inspiration et de courage, à l'homme  
À qui je dois ma réussite, mon bonheur, et tout le respect, qu'il trouve ici  
L'expression de mon affection.*

*.....Mon très cher père*

*Je dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite  
À mes frères.*

*À mes très chères sœurs et à celle qui a toujours m'aider, m'encourager et  
Était toujours disponible dans les bons moments ainsi que dans les mauvais*

*À toutes ma famille.....*

*À mes très proches amies pour leur soutien moral et leur encouragement à  
Suivre mes études, ainsi tous ce contribué à la réalisation de ce mémoire.*

## Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERAL.....</b>	<b>02</b>
Références bibliographiques.....	04
 <b>CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
 <b>I- RAPPELS SUR LES POLY4VINYLPYRIDINES (P4VP).....</b>	<b>07</b>
I.1- Introduction .....	07
I. 2-Polymérisations des vinylpyridines .....	08
I.2.1- Polymérisations des vinylpyridines avec AIBN .....	08
I.2.2- Polymérisations des vinylpyridines avec peroxyde de benzoyle .....	11
I.3- Polymérisation anionique ou par coordination .....	13
I.4- Modification du P4VP .....	13
I.4.1 Copolymérisation.....	13
I.4.2- Formation des complexes .....	14
I.4.3- Polymères stéréoréguliers .....	14
I.4.4-Polymérisation spontanée .....	14
I.4.5-Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly (4-vinylpyridine).....	14
I.6-Applications .....	15
<b>II- RAPPELS SUR LES ARGILES.....</b>	<b>16</b>
II.1- Introduction .....	16
II.2-Définition .....	16
II.3- Classification des argiles .....	17
II.4-Phénomène du gonflement .....	20
II.4. 1-Introduction .....	20
II.4.2- Mécanisme du gonflement .....	20
II.5- Les bentonites .....	21
II.5.1-Structure de la Montmorillonite.....	22
II.5.2-Propriétés de la bentonite .....	24
<b>III- RAPPELS SUR LES COMPOSITES POLYMERE/BENTONITE.....</b>	<b>25</b>
III. 1-Introduction.....	25
III. 2- Définition .....	26
III. 2.1- Un système intercalé .....	26

III.2.2-Un système exfolié .....	26
III.2.3-Un système conventionnel .....	26
III.3- Les propriétés des composites polymère/argile .....	27
III.3.1- Les propriétés mécaniques .....	27
III.4- Applications .....	28
I.6-Les travaux sur des poly (4-vinylpyridine) (s).....	28
REFERENCESBIBLIOGRAPHIQUES.....	29

## CHAPITRE II TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MODE OPERATOIRE

### A- TECHNIQUE DANALYSE

#### I-LA SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORMATION

DEFOURIER(FTRI).....	35
I.1- Définition.....	35
I.2-Principes de la spectroscopie infra- rouge.....	35
II- SPECTROSCOPIE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN).....	37
II.1- Principes et méthodes .....	37
III- ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.....	38
III .1-Principes et méthodes .....	38
IV- DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) .....	39
IV.1-Principe .....	39

### B-MODE OPÉRATOIRES

#### I- QUATERNISATION COPOLYMERES [POLY (BROMURE DE N-OCTYL-4-VINILPYRIDINIUM)-X OU = 20% ,50%].....

I.1-Caractérisation de poly (4-vinylpyridyne) .....	41
I.1.1- Caractérisation par infra-rouge IR.....	41
I.1.2- Caractérisation polymères poly (4-vinylpyridine) par RMN <sup>1</sup> H.....	42
I .1.3-Caractérisation des copolymères poly (4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) parATG.....	43
I. 2- Synthèse des copolymères P4VP-C8Br 20 % .....	43

I.3-Synthèse des copolymères P4VP-C8Br 50 %.....	44
I.4-Calcul du pourcentage de quaternisation du copolymère poly (bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium)-X.....	44
<b>II-PREPARATION DES COMPOSITES .....</b>	<b>48</b>
II.1-Activation De Bentonite (Bc) par L'acide Sulfurique .....	46
II.2- Préparation de composite de [bentonite*/ poly (bromure de n-octyle-4-vinylpyridinium)].....	47
II.3- Modification du composite de [bentonite*/poly (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) par le 1 ,3 dibromopropane.....	48
REFERENCESBIBLIOGRAPHIQUES.....	49
 <b>CHAPITRE III RESULTATS ET DUSCUTIONS</b>	
 <b>I-CARACTERISATION DU COPOLYMERES [POLY (BROMURE DE N-OCTYL-4-VINILPYRIDINIUM)-X OU X = 20% ,50%].....</b>	
I-1 Analyse RNM.....	54
I.2- Analyse ATG.....	55
<b>II-CARACTERISATION DU COMPOSITE [BENTONITE*/POLY (BROMURE DE N-OCTYL-4-VINILPYRIDINIUM)-X OU X = 20% ,50%].....</b>	
II.1- Analyse IFTR.....	56
II.2-Analyse ATG.....	60
<b>III-CARACTERISATION DU COMPOSITE [BENTONITE*/POLY (BROMURE DE N-OCTYL-4-VINILPYRIDINIUM)-X OU X = 20% ,50%] MODIFIE PAR DIBROMOOCANE.....</b>	
II-1 Analyse FTIR.....	61
II-2 Analyse ATG.....	62
REFERENCESBIBLIOGRAPHIQUES.....	64
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>69</b>

## Liste d'abréviation et des symboles

VP : vinylpyridine

4VP : 4-vinylpyridine

P4VP: Poly (4-vinylpyridine)

MMT: montmorillonite

BC: Bentonite

BC\* : Bentonite traité

P4VP-C8Br: Poly (bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium)

AgNO<sub>3</sub>: Nitrate d'argent

DMSO: Diméthylsulfoxyde

EtOH: Ethanol absolu

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : Acide sulfurique

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub> : 1,3 dibromopropane

BaCl<sub>2</sub> : Chlorure de baryum

K<sub>d</sub> : constant de vitesse de dissociation

K<sub>1</sub>: constante de vitesse initiale

K<sub>p</sub>: constante de vitesse de propagation

K<sub>tc</sub> : constante de vitesse de terminaison par dismutation

λ : Longueur d'onde (nm)

δ : déplacement chimique

d<sub>hkl</sub> : distance réticulaire entre les plans cristallins

2θ : angle entre le faisceau incident

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

$d$  : densité.

$T_{\text{eb}}$  : température d'ébullition.

$T_{\text{fus}}$  : température de fusion.

$n_{\text{q}}$  : nombre de mole quaternisé

$m_{\text{q}}$  : la masse de P4VP quaternisé

$m_{\text{nq}}$  : masse de P4VP non quaternisé

$n_{\text{nq}}$  : nombre de mole de P4VP non quaternisé

$V_{\text{eq}}$  : volume équivalent

$C$  : Concentration

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Etape d'amorçage de P4VP et AIBN.....	08
<b>Figure I.2</b> : Etape de propagation de P4VP .....	09
<b>Figure I.3</b> : Etape de Terminaison de P4VP .....	10
<b>Figure I.4</b> : Etape d'amorçage de P4VP et PO.....	11
<b>Figure I.5</b> : Etape de propagation de P4VP .....	12
<b>Figure I.6</b> : Etape de propagation de P4VP .....	12
<b>Figure I.7</b> : Réaction chimique de copolymérisation.....	14
<b>Figure I.8</b> : réaction de quaternisation.....	15
<b>Figure I.9</b> : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 .....	23
<b>Figure I.10</b> : Représentation de l'espace interfoliaire (distance basale) entre deux feuillets de montmorillonite .....	23
<b>Figure I.11</b> : Représentation schématique d'une éventuelle réaction d'échange d'ions se produisant Entre le poly cation et les cations dans le MMT.....	25
<b>Figure I.12</b> : Représentation schématique des différentes morphologies des composites argiles-copolymère.....	26
<b>Figure II .1</b> : Interféromètre de Michelson.....	36
<b>Figure II.2</b> : Passage de l'interférogramme au spectre IR par transformation de Fourier.....	36
<b>Figure II .3</b> Appareillage RMN utilisé au laboratoire.....	38
<b>Figure II.4</b> : Croquis d'un thermogramme typique TGA.....	39
<b>Figure II.5</b> : Réflexion de Bragg par une famille de plans cristallins d espacement d hkl.....	40
<b>Figure II.6</b> : Le spectre du polymère (P4VP) .....	41
<b>Figure II.7</b> : Spectres RMN <sup>1</sup> H du polymère P4VP.....	42
<b>Figure II.8</b> : Thermogrammes de la (a) P4VP.....	43
<b>Figure II.9</b> : Greffage aléatoire.....	44
<b>Figure II.10</b> : Greffages possibles sur des noyaux pyridiniques.....	44
<b>Figure II.11</b> : Variation du taux de quaternisation du copolymère Poly (bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) en fonction du temps dans l'éthanol et à 70°C.....	46
<b>FigureIII.1</b> : Spectre RMN <sup>1</sup> H du copolymère P4VP-C <sub>8</sub> Br 20%.....	54
<b>FigureIII.2</b> : Thermogrammes ATG P4VP-C <sub>8</sub> -Br-20%.....	56
<b>Figure III. 3</b> : Spectre infra rouge du P4VP (a), et des mélanges physiques bentonite/P4VP	

7%, 15% et 40%.....	57
<b>Figure III. 4</b> : Spectre infra rouge du bentonite seul.....	57
<b>Figure III.5</b> : spectre infra rouge de la P4VP.....	58
<b>Figure III.6</b> :spectre IR BC*P4VPC820%.....	59
<b>Figure III.7</b> : Thermogrammes ATG BC*P4VP-C <sub>8</sub> -Br-20%.....	60
<b>Figure III.8</b> :spectre IR BC*P4VPC820%Br <sub>2</sub> .....	61
<b>Figure III.9</b> : le spectre IR BC*P4VPC850%Br <sub>2</sub> .....	62
<b>Figure III.10</b> : Thermogrammes ATG BC*P4VP-C <sub>8</sub> -Br-20%.Br <sub>2</sub> et BC.....	62
<b>Figure III.11</b> : Thermogrammes ATG BC*P4VP-C <sub>8</sub> -Br-50%.....	63
<b>Figure III.12</b> : Thermogrammes ATG BC*P4VP-C <sub>8</sub> -Br-20%.Br <sub>2</sub> et BC*P4VP-C <sub>8</sub> -Br-20%.....	63

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1 :</b> Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs Espèces.....	<b>19</b>
<b>Tableau II.1 :</b> Résultats d'analyse RMN <sup>1</sup> H de la P4VP (éthanol / eau deutérée) .....	<b>42</b>
<b>Tableau II.3:</b> Composition chimique de la bentonite.....	<b>47</b>
<b>Tableau III .1 :</b> Attributions des signaux caractéristiques des protons du copolymère poly (bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) à différents pourcentages de quaternisation.....	<b>55</b>

# INTRODUCTION GENERALE

## INTRODUCTION GENERALE

La très grande variété des systèmes polymères a amené les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories en fonction de leurs structures, de leurs natures, ou encore de leurs applications. Les polymères peuvent ainsi être d'origine naturelle ou synthétique, neutres ou chargés, flexibles ou rigides, ou encore modifiés [1].

Les polymères sont des matériaux constitués d'unités chimiques répétitives (appelées unités monomères) liées les unes aux autres par des liaisons covalentes. Ils forment une large classe de matériaux qui nous entourent au quotidien, présentant une large gamme de propriétés selon les unités répétitives qui les constituent, et font l'objet de nombreuses recherches. La présence des charges le long des chaînes polymériques, initialement neutres, modifie substantiellement leurs propriétés. Lorsque ces monomères sont chargés, on parle de poly électrolytes.

Le terme poly électrolyte désigne les systèmes de polymères consistant d'une part, en un polyion c.à.d. une macromolécule portant des groupes anioniques et/ou cationiques, et d'autre part des petites molécules de contre-ions qui assurent l'électroneutralité du système.

L'intérêt des scientifiques et des industriels pour les poly électrolytes n'a cessé de croître en raison de leur vaste domaine d'application : médecine, fabrication de papier, peintures, industrie agro-alimentaire, cosmétiques, pharmacie, traitement de l'eau... Les poly électrolytes sont également utilisés pour leurs propriétés d'adsorption aux interfaces. Les poly électrolytes jouent un rôle essentiel dans la protection de surfaces. Par exemple, l'addition de copolymères de poly (4-vinylpyridine) aux solutions acides empêche la corrosion par formation d'une couche mince sur les surfaces métalliques [2-3]. Les complexes de poly électrolytes sont efficaces dans la dépollution des eaux. Ils peuvent être employés dans la rétention sélective des ions de métaux lourds [4-5]. Les polymères hydrosolubles et plus particulièrement les poly électrolytes constituent une classe importante de macromolécules.

Le poly (4-vinylpyridine) et ses dérivées sont des polymères présentant des très grands intérêts de part le nombre important d'applications auxquelles il a donné lieu. Il présente de très bonnes propriétés mécaniques et filmogènes. Du point de vue chimique, c'est

un très bon polymère complexant avec un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu.

Le P4VP est utilisé dans la rétention du cuivre [6], dans la fabrication des membranes [7] et pour la préparation des microgels [8]. La stabilité des dispersions de ces microgels trouve son origine principalement à partir des groupes pyridiniums se trouvant à la surface [9]. La 4-vinylpyridine a la possibilité de faire des coordinations avec les ions métalliques [10, 11,12].

En effet ces polymères sont sensibles aux acides, où ils deviennent hydrosolubles et adoptent un comportement poly électrolyte. Leurs propriétés en solutions aqueuses sont donc variables et dépendent de la force ionique, du taux de charge et du taux et de bien d'autres paramètres. L'étude et la compréhension du comportement en solution des poly (4-vinylpyridine) afin de les utiliser ultérieurement comme un matériau de base a été établi auparavant [13].

Les travaux réalisés sur la quaternisation des poly (4-vinylpyridine) (s) sont nombreux. En effet, la modification de ces polymères par greffage de nouveaux substituant introduit de nouvelles propriétés chimiques dans ces macromolécules.

La modification des propriétés du poly (4-vinylpyridine) entraîne une variation notable de sa température de transition vitreuse et de son comportement associatif ou thermoassociatif [14].

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

Pour cela deux copolymères de poly (bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium), à différents pourcentages de quaternisation ont été synthétisés et caractérisés par différentes méthodes d'analyses. En suite on a préparé de nouveaux matériaux composites organophiles basés sur l'adsorption du copolymère poly (bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium), avec

différents pourcentages de quaternisation sur les feuillets de la bentonite de Maghnia afin d'espacer le plus possible les feuillets du minéral argileux et de donner un caractère organophile au matériau copolymère-argile [16]. Par la suite notre composite est modifié une deuxième fois par un alkyle di-bromé.

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

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

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

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

Dans l'industrie automobile (réservoirs d'essence, pare-chocs et panneaux intérieurs et extérieurs); la construction (sections d'édifices et panneaux structurels); Dans l'aérospatiale (panneaux ignifuges et composants haute performance); En électricité et électronique (composants électriques et cartes de circuits imprimés);et dans l'emballage alimentaire (contenants et pellicules).

- ✓ Ce mémoire comporte trois principaux chapitres :
- ❖ Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur les poly4vinylpyridines(P4VP), les argiles et les composites argile/copolymère.
- ❖ Le deuxième chapitre consiste à la présentation des méthodes de caractérisation. ensuite, on décrit la caractérisation structurale des copolymères poly (bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium), avec différents pourcentages de quaternisation.
- ❖ La troisième chapitre est consacrée à la préparation des composites et la discussion de nos résultats d'analyses.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:**

- [1]. A. Kowalski, J. Libiszowski, A. Duda et S. Penczek, *Macromo.* 33, 1964 (2000).
- [2]. Y. Abed, Z. Arrar, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, *J. chim. Phys.* 96, 1347 (1999)
- [3]. A. Mansri, B. Bouras, B. Hammouti, I. Warad, A. Chetouani, *Res Chem Intermed*, DOI 10.1007/s11164-012-0710-y (2012)
- [4]. Z. Djamaà, k. I. Benabadji, E. Choukchou-Braham, A. Mansri, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 50, 679–684 (2013)
- [5]. A. Mansri, K. I. Benabadji, J. Desbrieres, J. François, *Desalination* 245, 95–107 (2009)
- [6]. I. Benabadji, E.Choukchou-Braham, L.Tennouga, M.F.Guimon, J.François, A.Mansri, *Phys. Chem. News.* 21, 30-33 (2005)
- [7]. J. Kerres, U. Andreas, F. Meier, T. Haring, *Solid. State. Ionics.* 125, 243(1999)
- [8]. Q.D. Chen, S. Xinghai, H.C. Gao, *Colloids and surfaces A. physic. Chem. Eng. Aspects.* 275, 45 (2006).
- [9]. Q.D. Chen, X.H. Shen, H.C. Gao, *Chin. J. Polym. Sci.* 23, 635 (2005)
- [10]. A. Mansri, K. I. Benabadji, J. Desbrières, J. François, *Desali.* 245, 95 (2009)
- [11]. K. I. Benabadji, A. Mansri, *Desalination and Water Treatment* DOI: 10.1080/19443994.813893 (2013)
- [12]. S. Malynych, I. Luzinov, G. Chumanov, *J. Phys. Chem. B*106, 1280 (2002)
- [13]. E.Choukchou-Braham, I.Benabadji, J.François and A.Mansri,*Euro.Poly.J.* 39, 297-303 (2003).
- [14]. S.Turmonova, K. Vassilev, S. Boneva, *Reactive and Functional Polymers*, 68, 759-767 (2008).
- [15]. W. C. Knight, *Engin. Miner.Jour.* 66, 491, (1898)
- [16]. S. Belkaid, K. Tebbji, A. Mansri, A. Chetouani, B. Hammouti, *Res Chem Intermed*, DOI10.1007/s11164-012-0547-4 (2012)

***CHAPITRE I***  
***SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE***

## I- RAPPELS SUR LES POLY4VINYLPYRIDINES (P4VP)

### I.1- Introduction :

Les macromolécules sont le centre de grands intérêts scientifiques, économiques, industriels et autres.

Le technicien trouve dans les matériaux polymères, naturels ou synthétiques, une grande variété de propriétés très utiles pour des applications pratiques mécaniques, thermiques, électriques, optiques, etc.... Ainsi, les chimistes développent des méthodes pour la synthèse de nouveaux polymères [1].

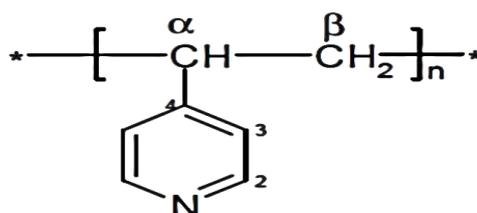
La macromolécule la plus simple est une séquence d'un nombre élevé de groupes chimiques liés entre eux dans une chaîne par des liaisons covalentes. Dans les chaînes macromoléculaires où tous les monomères sont identiques, la macromolécule est appelée homopolymère. Les chaînes composées de monomères différents sont appelées copolymères [2]. Dans le présent travail, les polymères utilisés sont les poly (4-vinylpyridine) (s) [P4VP].

Du point de vue fondamental, les poly (4-vinylpyridine) (s) appartiennent à la famille des polymères vinyliques dont le squelette est semblable ou proche de celui du polystyrène.

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

Les poly (4-vinylpyridine) (s) ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. La faible basicité de la pyridine en présence de cet atome rend possible diverses réactions sur les poly (vinylpyridine) (s) notamment celles avec les acides et les agents quaternisants [6]

Structure des poly (4-vinylpyridine) (s)

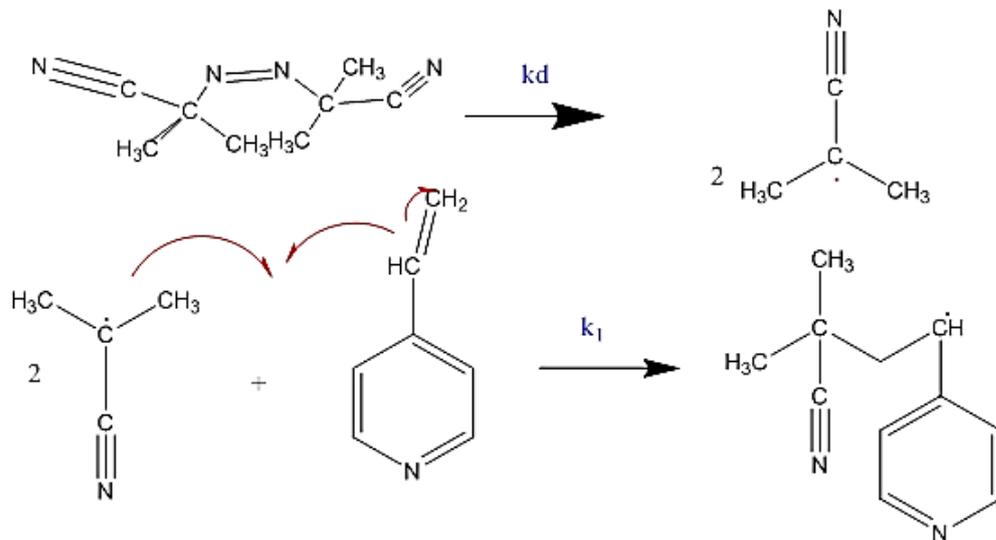


## I. 2-Polymérisations des vinyldiridines :

### I.2.1- Polymérisations des vinyldiridines avec AIBN :

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

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



**Figure I.1 :** Etape d'amorçage de P4VP et AIBN

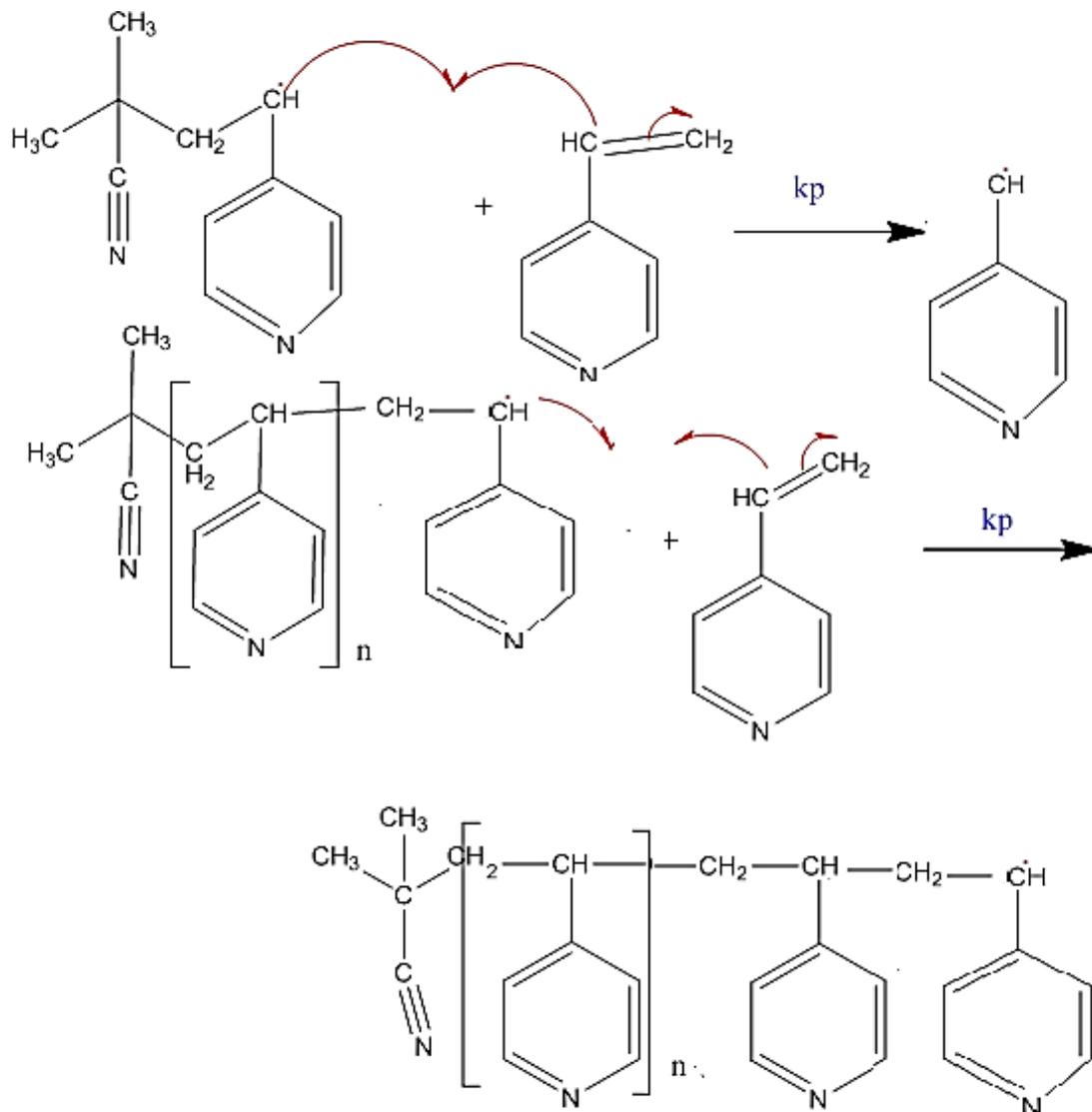
Où

M: monomère

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

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

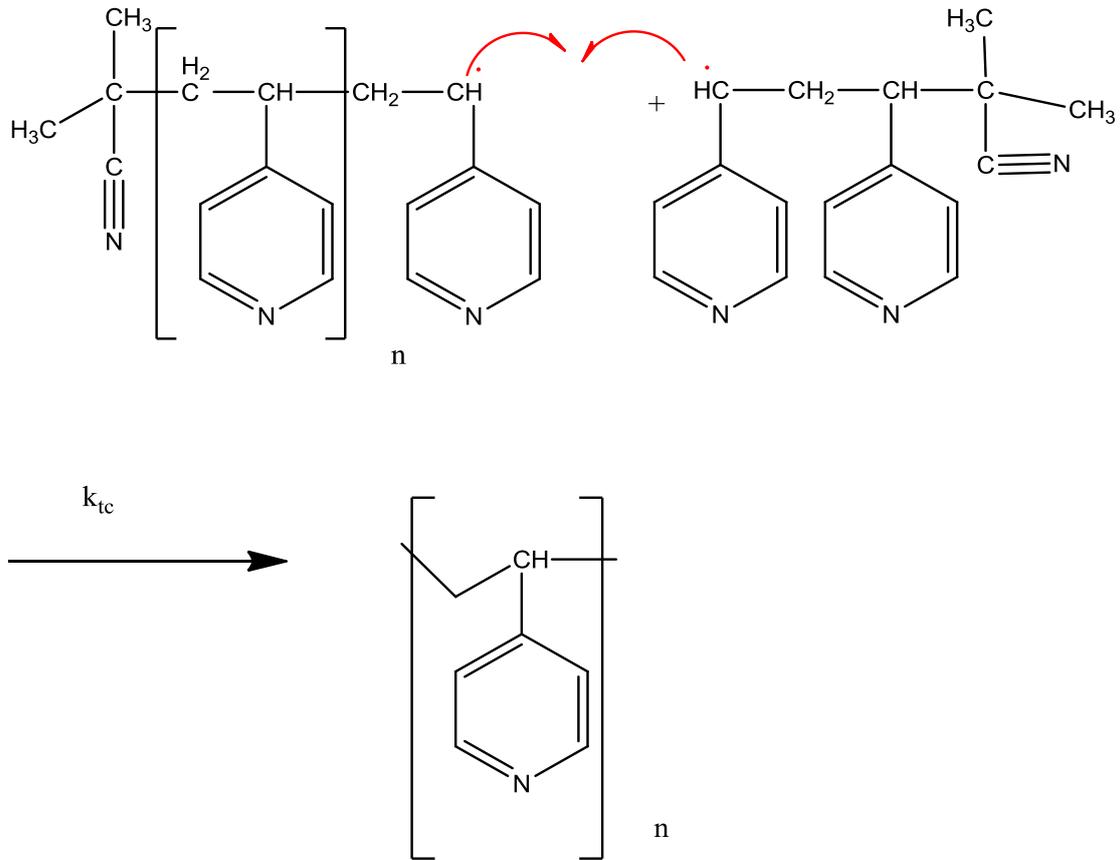
❖ **Etape de propagation :** La propagation constitue l'étape de croissance des radicaux monomères chaque addition de monomère crée un nouveau radical de même nature que le précédent, mais dont la taille est plus grande puisqu'il possède une unité monomère de plus. Les additions successives peuvent être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



**Figure I.2 :** Etape de propagation de P4VP

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

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



**Figure I.3 :** Etape de Terminaison de P4VP

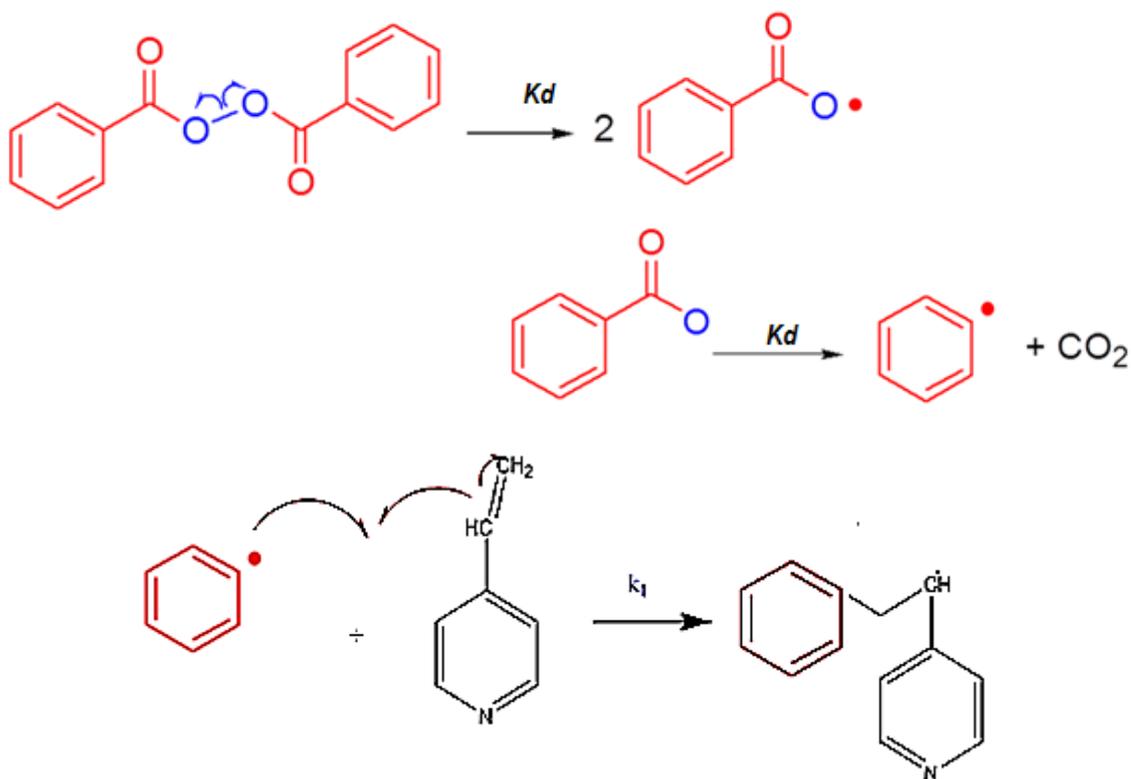
Où  $K_{tc}$ : constante de vitesse de terminaison par recombinaison.

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

**I.2.2- Polymérisations des vinyldiridines avec peroxyde de benzoyle :**

Préparation de P4VP avec peroxyde de benzoyle :

❖ **Etape d'amorçage :**



**Figure I.4 :** Etape d'amorçage de P4VP et PO

❖ Etape de propagation

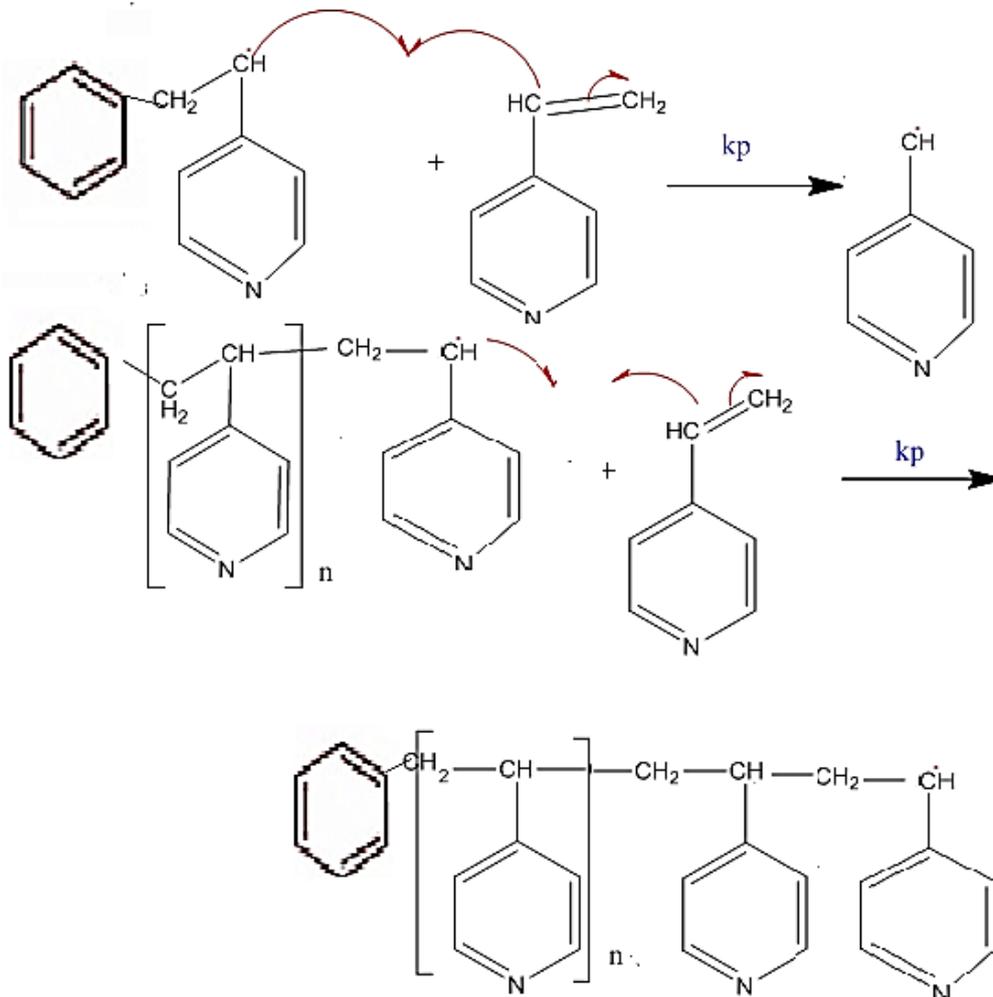


Figure I.5 : Etape de propagation de P4VP

❖ Etape de terminaison

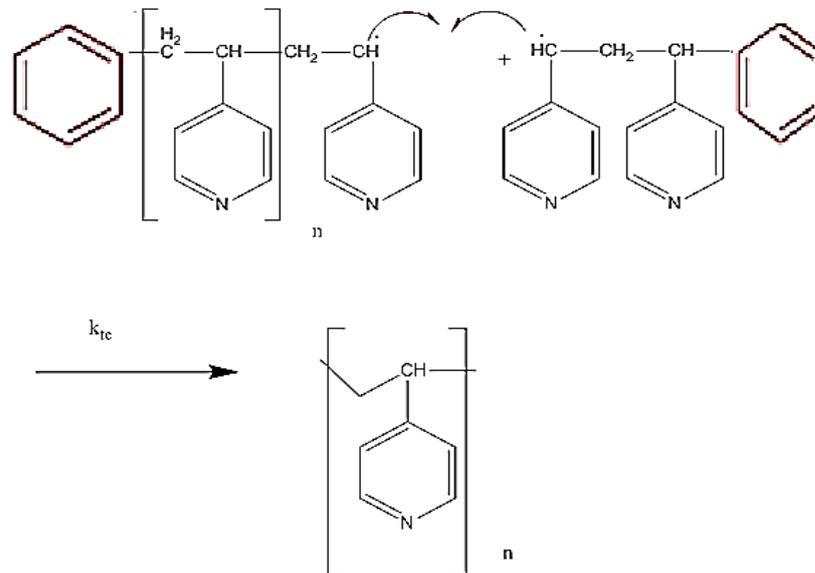


Figure I.6 : Etape de propagation de P4VP

### I.3- Polymérisation anionique ou par coordination :

La haute électronégativité de l'azote active le monomère 4-vinylpyridine vis-à-vis de l'attaque du carbanion. La polymérisation anionique du vinylpyridine est donc très grande par rapport à celle du styrène. D'autre part, le carbanion formé à partir du vinylpyridine est moins réactif que l'anion styryle.

Les vinylpyridines (VP) se polymérisent par voie anionique. Ils se polymérisent également par coordination. Si la position de l'atome d'azote dans le cycle des VP est sans influence sur la technique anionique, elle devient un facteur déterminant l'efficacité de la technique de coordination. En effet, la position de l'azote dans la 2VP favorise la polymérisation par coordination en présence des métaux tels que le magnésium, le béryllium et le lithium. La polymérisation du 4-vinylpyridine par cette technique est très difficile à cause de l'éloignement des atomes d'azote du groupe vinyle induisant une très faible coordination des métaux par le monomère 4VP [3].

### I.4- Modification du P4VP :

#### I.4.1-Copolymérisation :

Les copolymères greffés et les blocs des monomères du vinylpyridine sont d'importants agents émulsifiants [4], des thermoplastiques [5] et des membranes [6]. Les copolymères en blocs sont généralement préparés par addition séquentielle des monomères aux initiateurs anioniques. La 4-vinylpyridine se copolymérise avec un grand nombre de monomères vinyliques.

Le poly (4-vinylpyridine) peut être utilisée dans la synthèse de blocs de copolymères; citons le poly (4-vinylpyridine) avec polystyrène [7], ainsi que le P4VP avec le Poly (N-isopropylacrylamide) [8].

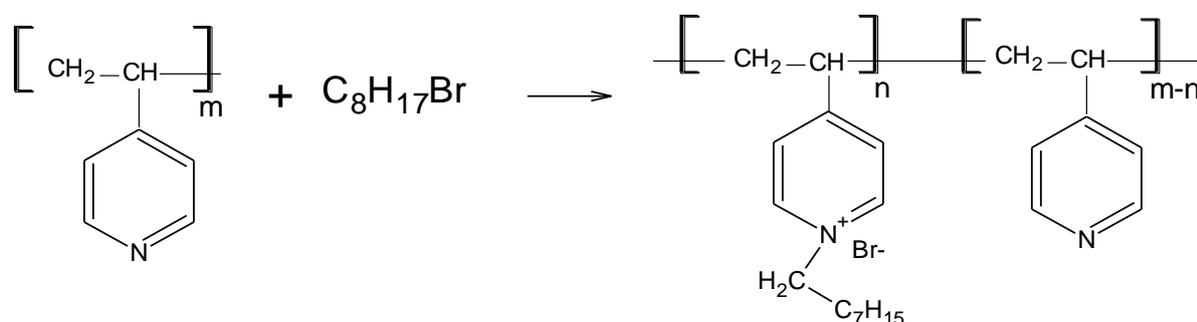


Figure I.7: Réaction chimique de copolymérisation

#### I.4.2- Formation des complexes :

La 4-vinylpyridine est un bon donneur d'électrons. Il forme facilement des liaisons de coordination avec les métaux [9]. Les complexes sont généralement insolubles et infusibles lorsque plus de deux groupes pyridines sont attachés à l'atome de métal. Les liaisons par coordination réticulent le polymère par la formation d'un réseau macromoléculaire.

#### I.4.3- Polymères stéréoréguliers :

La polymérisation radicalaire du 4VP fournit exclusivement des polymères P4VP atactiques [10]. La formation de liaisons par interactions intermoléculaires dans le cas des 4VP est plus importante que celle du 2VP [11].

#### I.4.4- Polymérisation spontanée :

La polymérisation spontanée des sels de vinylpyridinium N-alkylé a fait l'objet de nombreuses études [12,13]. Elle fournit des polymères 100 % quaternisés quelques soient les concentrations en 4VP utilisées.

#### I.4.5- Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly (4-vinylpyridine) :

Les vinylpyridines se polymérisent en présence des acides [14 ,16]. La structure des polymères chargés dépend des conditions de la polymérisation. Nous pouvons modifier les propriétés des P4VP par greffage de nombreux substituants. La quaternisation de la pyridine, des pyridines substituées et des polyvinylpyridines (PVP) par des halogénures d'alkyles, a fait l'objet de nombreuses études [17,21]. La cinétique de la quaternisation du polyvinylpyridine, fut étudiée en premier lieu par Fuoss et al. [19]. Par la suite, plusieurs auteurs [22,24] ont poursuivi ces études en faisant varier divers paramètres: la position de l'azote, la taille de l'agent alkylant, la nature du solvant, etc.....

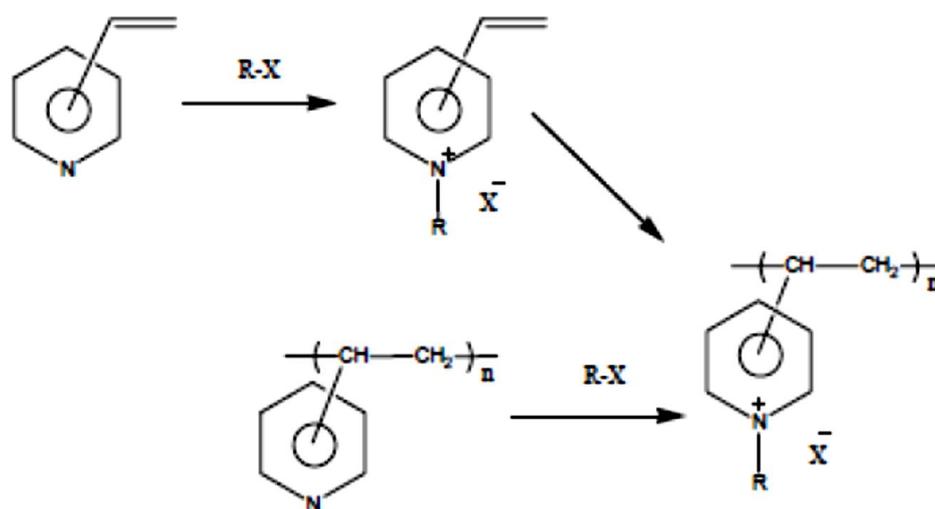


Figure I.8 : réaction de quaternisation

#### I.7-Applications :

L'application importante du poly (vinylpyridine) repose sur son utilisation comme polymère support dans des réactions catalytiques d'oxydation et de réduction [25]. Nous

pouvons fabriquer des membranes à base des P4VP. Ces derniers ont une excellente stabilité thermique (décomposition thermique entre 270 et 350 °C) et une très bonne conductivité [26]. Des poly (4-vinylpyridine) (s) réticulés par le 1,4-dibromobutane ont été greffés sur du charbon noir et utilisés comme adsorbants d'humidité [27].

Les copolymères dérivés des VP ont des utilisations dans les produits synthétiques, dans les caoutchoucs et dans la teinture des fibres acryliques. Les polyélectrolytes à bases des vinylpyridines sont utilisés comme échangeurs d'ions, des flocculants ou des émulsifiants [28,29]. Les copolymères VP-acide acrylique ou acide méthacrylique sont destinés à l'utilisation pharmaceutique [30].

## ***II- RAPPELS SUR LES ARGILES :***

### **II.1- Introduction :**

Les argiles sont considérées aujourd'hui comme étant des matériaux adsorbants intéressants, en raison de leur coût faible, leur abondance sur tous les continents, leur petite taille en condition naturelle (inférieure à 2  $\mu\text{m}$ ) fait que ces minéraux développent de grandes surfaces spécifiques, la présence des charges électriques sur cette surface, du fait de leur réactivité vis-à-vis des cations interfoliaires (propriétés d'échange de cations), du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [31, 32]. En conséquence ces minéraux sont considérés comme des puits naturels vis-à-vis des polluants organiques et inorganiques.

L'argile qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de "bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de la montmorillonite. Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes, ils sont constitués de smectites interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés. La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...).

### **II.2-Définition :**

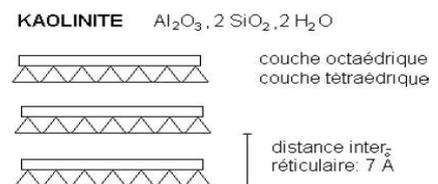
Il existe plusieurs définitions des argiles, le terme « argile » n'aura pas le même sens en mécanique des sols et des roches, ou en physique du sol; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètres [33]. L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de formule générale  $(Al_2O_3, XSiO_2, YH_2O)$ .

### II.3- Classification des argiles :

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [35]

#### ✓ Minéraux à 7 Å

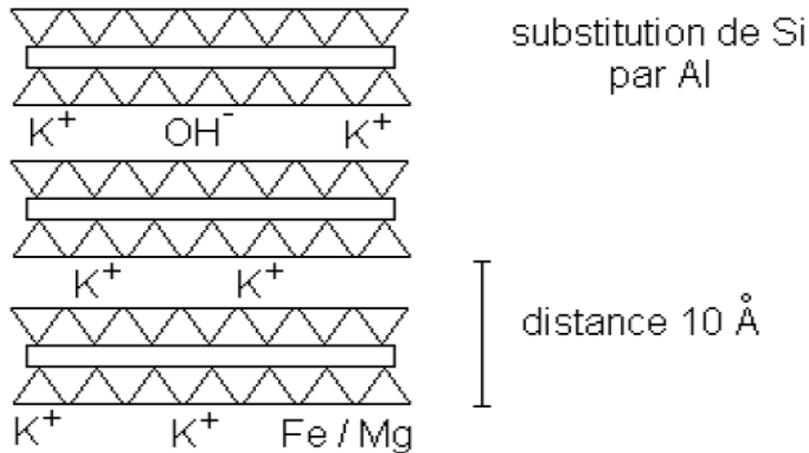
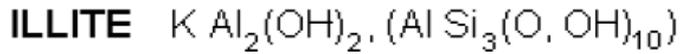
Chaque feuillet est constitué par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, le représentant de cette famille et le plus commun est la kaolinite, c'est un minéral dioctaédrique ou il se produit très peu de substitutions iso morphiques. En adoptant une écriture verticale, correspondant à l'axe Z du feuillet, on représente les schémas des motifs unitaires [36].



Structure de minérale argileuse « la kaolinite ».

#### ✓ Minéraux à 10 Å

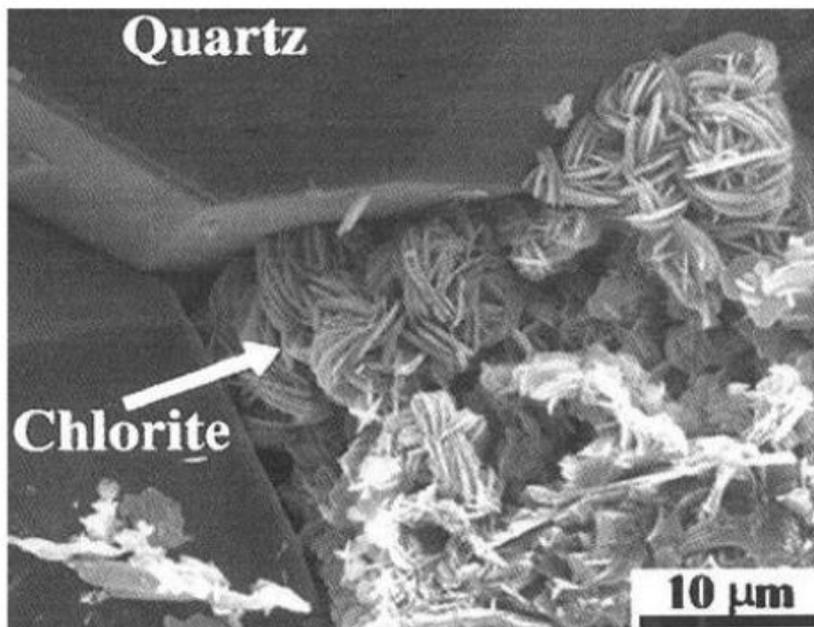
Leur structure est un peu complexe que celui du groupe à 7 Å, cela est dû à la présence d'une couche supplémentaire tétraédrique. Parmi ces minéraux, il y a les smectites (dont les Montmorillonites) et les illites [37].



**Structure de minérale argileuse (Illite).**

✓ **Minéraux à 14 Å**

Ce sont des argiles que l'on rencontre le plus souvent en forage, constituées de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques, parmi ces minéraux il y a les chlorites [38].



**Tableau I.1:** Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [34].

	<b>Espèce minérale</b>	<b>Structure</b> T=couche de tétraédrique O= couche d'octaédrique		
<b>kaolinites</b>	<b>Kaolinite</b> <b>hallogsite</b>	<b>Minéraux à 2 couches</b> T-O T-O		
<b>Smectites</b>	<b>Montmorillonite</b> <b>Saponite</b> <b>Beidellite</b> <b>nontronite</b>	<b>Minéraux</b> T-O-T	<b>3 couches</b> T-O-T	
<b>Illiles</b> <b>Vermiculites</b>	<b>Illiles</b> <b>Vermiculites</b> <b>Moscovite</b> <b>biotite</b>	<b>H<sub>2</sub>O, cations</b>		
<b>chlorites</b>	<b>chlorite</b>	<b>Minéraux à 4 couches</b> T-O-T-O T-O-T-O		
<b>Sepiotites</b> <b>polygorskites</b>	<b>Sepiotites</b> (ecume de mer) <b>Attapuljite</b>	<b>Minéraux</b> <hr/> T-O-T		<b>En latte</b> <hr/> T-O-T
			<b>T-O</b> <hr/>	

## **II.4-Phénomène du gonflement :**

### **II.4. 1-Introduction :**

Le gonflement des argiles a fait l'objet de très nombreuses études qui font apparaître des domaines d'intérêt particuliers, parmi les principales préoccupations des chercheurs dans l'étude des sols expansifs, c'est de comprendre et de déterminer les facteurs responsables de ce phénomène.

Dans cette partie, on s'attachera à présenter les différents mécanismes de gonflement et de mettre en évidence les facteurs influant sur ce phénomène.

### **II.4.2- Mécanisme du gonflement :**

Le gonflement représente l'extension des doubles couches entourant les particules argileuses. Les principaux facteurs régissant le gonflement des argiles peuvent être classés en deux catégories, les facteurs mécaniques et les facteurs physico-chimiques (Seed et al 1961; Mitchell, 1973).

#### **✓ Composantes mécaniques du gonflement :**

Dans la masse du sol gonflant, sous l'action d'un chargement, certaines particules se trouvent déformées selon deux chemins de déformations :

La compression volumétrique des particules solides, souvent négligeables.

La courbure des particules a un effet sur le changement de volume souvent appréciable.

L'approche mécanique du gonflement est analogue à l'extension mécanique et est reliée à l'énergie emmagasinée dans la structure solide (Terzaghi, 1941), dans cette approche l'imbibition par l'eau est attribuée à un gradient hydrostatique induisant un écoulement de l'eau à travers l'échantillon, ce qui provoque une diminution de la succion matricielle et par conséquent un déchargement de la masse du sol

#### **✓ Composantes physico-chimiques du gonflement :**

L'approche physico-chimique est basée sur la théorie de la double couche de Gouy-Chapman, 1910, [39], cette approche tient compte des forces interparticulaires qui sont fonction :

- ❖ des forces électriques.
- ❖ de la texture de la surface des particules.
- ❖ de la composition du fluide interstitiel.

Les effets physico-chimiques sont fonctions des propriétés d'hydratation et de l'absorption

des cations. En effet, les particules d'argiles ont une texture de surface qui permet un fort liaison à l'eau. Cette affinité à l'eau est responsable du gonflement du sol.

De plus, la surface des particules argileuses possède une charge négative non compensée afin d'assurer une neutralité électrique des charges, les cations sont attirés vers la surface de ces particules, ce qui va conduire à une concentration en cation dans la couche adsorbée (au voisinage des particules) qui est supérieure à celle de l'eau libre du sol. Cette différence dans la concentration ionique conduit à l'apparition d'une succion osmotique, engendrant un écoulement de l'eau de la zone de faible concentration vers la zone à forte concentration. Les cations et les molécules d'eau prennent place entre les particules d'argiles et provoquent l'expansion de la masse du sol

## **II.5- Les bentonites :**

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des montmorillonites.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs, etc.). Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75 % de montmorillonite [40].

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie. On relève en particulier la

carrière deMaghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [41].

### II.5.1-Structure de la Montmorillonite :

La structure de la montmorillonite a été définie par HOFMAN, ENDEL et WILM.

✓ **Selon HOFMAN :**

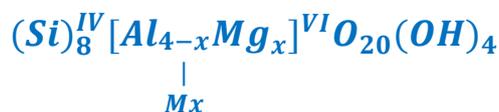
La montmorillonite est constituée par une couche d'octaèdres comprise entre deux couches de tétraèdres. Les sommets des octaèdres sont formés de quatre atomes d'oxygène et deux hydroxydes reliés à l'atome central d'aluminium par des liaisons de coordinence.

Les tétraèdres ont par contre leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène reliés à l'atome central de silicium. Les atomes d'oxygène aux sommets du tétraèdre et d'octaèdre sont reliés par une liaison covalente. La projection horizontale de la maille donne des paramètres  $a = 5.19 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.98 \text{ \AA}$  et le cristal anhydre a une hauteur ou une distance réticulaire de  $9.6 \text{ \AA}$ . La structure de la Montmorillonite est obtenue en substituant dans le réseau pyrophyllite un certain nombre d'ions d'aluminium dans la couche octaédrique par les ions de magnésium  $Mg^{2+}$  ou de fer  $Fe^{2+}$ , il en résulte ainsi un déficit de charges positives qui est compensé par la fixation d'un cation  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  qui se placent dans l'espace interfoliaire des feuillets.

La composition chimique de la pyrophyllite est :



Elle devient pour la montmorillonite :



M : est un cation compensateur monovalent en dehors du feuillet.

X : est le nombre de cations compensateurs.

Les exposants IV et VI indiquent les positions à coordinence tétraédrique et octaédrique.

Cette formule est celle de la montmorillonite dont les feuillets sont caractérisés par une superposition désordonnée, par contre dans la pyrophyllite, les feuillets sont superposés régulièrement

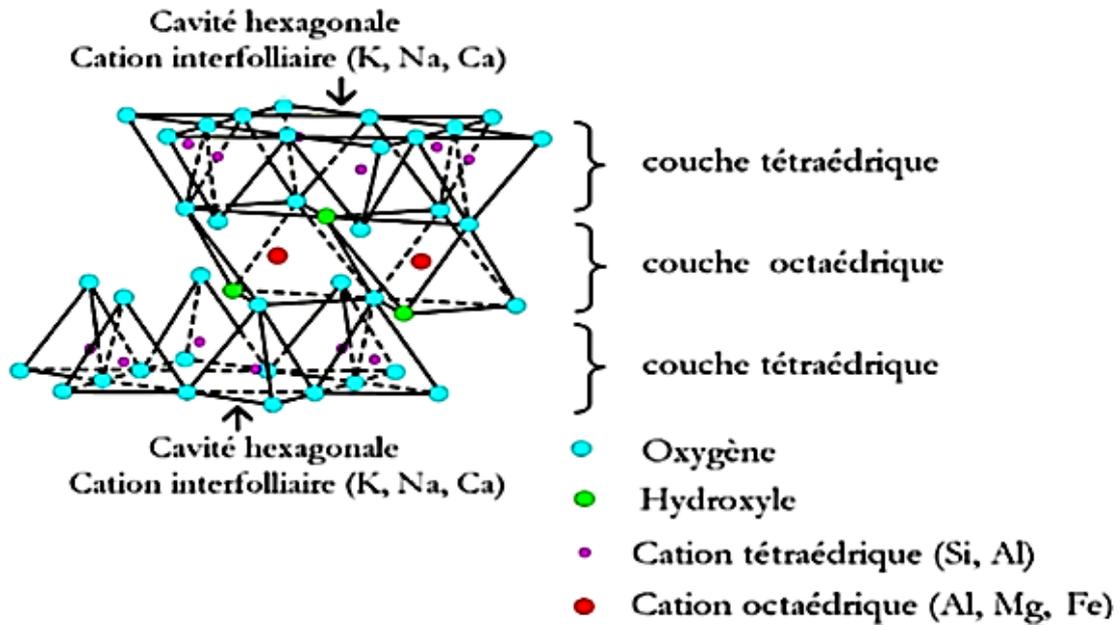


Figure I. 9: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [42]

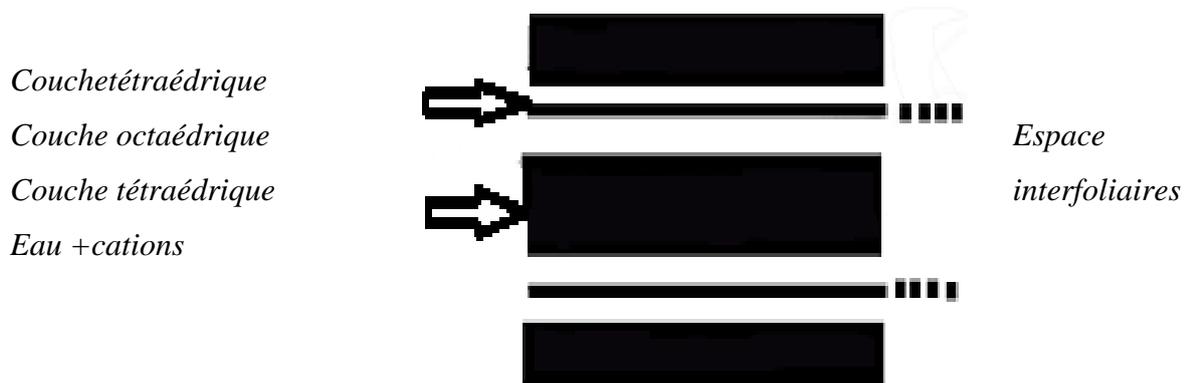


Figure I.10: Représentation de l'espace interfoliaire (distance basale) entre deux feuillets de montmorillonite

## II.5.2-Propriétés de la bentonite :

La bentonite possède des propriétés particulières qui la distinguent des autres minéraux argileux et qui sont :

✓ La faible cohésion entre les feuillets, le clivage est aisé et spontané dans l'eau ; (une grande dispersion).

Lorsqu'il n'y a pas de clivage ; l'eau et ses électrolytes pénètrent entre les feuillets et les font écarter, cette propriété est celle du gonflement et elle est spécifique

✓ La dispersion étant grande, la réactivité de surface est également grande et particulièrement vis-à-vis des ions OH<sup>-</sup>

✓ Les suspensions de bentonite très finement divisées sont, très sensibles à la valeur du pH, à la nature et à la concentration des électrolytes, présentent une grande partie des propriétés des suspensions colloïdales

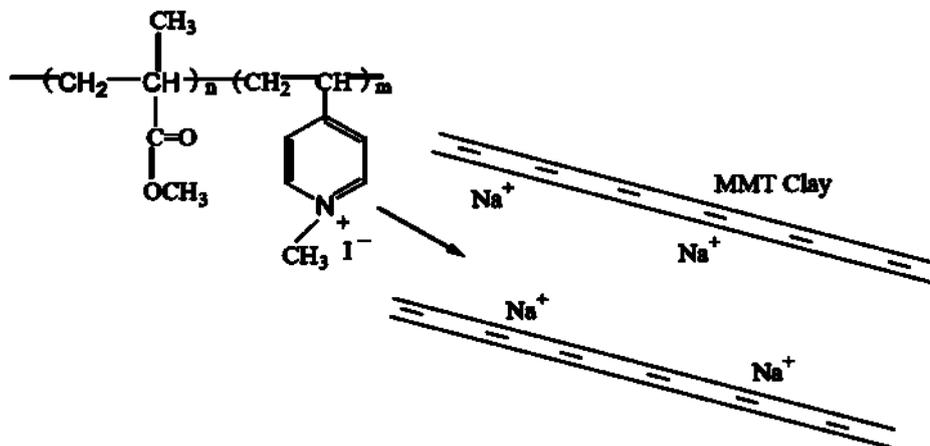
Les cations fixés à la surface des feuillets ont des propriétés particulières, ils sont remplaçables par d'autres cations suivant une réaction d'échange d'ions entre deux sels, il s'agit en réalité d'une réaction réversible à laquelle sont applicables toutes les lois classiques des équilibres chimiques (lois d'action de masse, lois du déplacement d'équilibre, etc...) [43]

### III- RAPPELS SUR LES COMPOSITES POLYMERE/BENTONITE :

#### III. 1-Introduction :

Les argiles de type bentonite sont très utilisés dans de nombreux produits industriels tels que les céramiques, les peintures, les revêtements... etc. L'adsorption de macromolécules sur la surface de ces matériaux modifie leurs propriétés et leur donne un grand pouvoir d'adsorption pour la rétention des déchets de polymère et de colorants. Leurs coûts sont plus faibles que ceux des adsorbants habituels tels que le charbon actif.

La modification des argiles par les polymères suscite un très grand intérêt puisque les Suspensions d'argile sont des adsorbants très efficaces pour les polymères présents dans les déchets liquides [44]. L'utilisation des argiles a fait l'objet de plusieurs études. La rétention des colorants par les argiles a été très étudiée [45] L'adsorption ou l'enrobage des polymères neutres par des supports minéraux (gel de silice, alumine, etc..) ont été largement étudiés [46]. Par contre, les études portant sur la modification des bentonites utilisant des polymères organiques sont relativement nouvelles [47-48].



**Figure I.11:** Représentation schématique d'une éventuelle réaction d'échange d'ions se produisant entre le poly cation et les cations dans le MMT [51]

### III. 2- Définition :

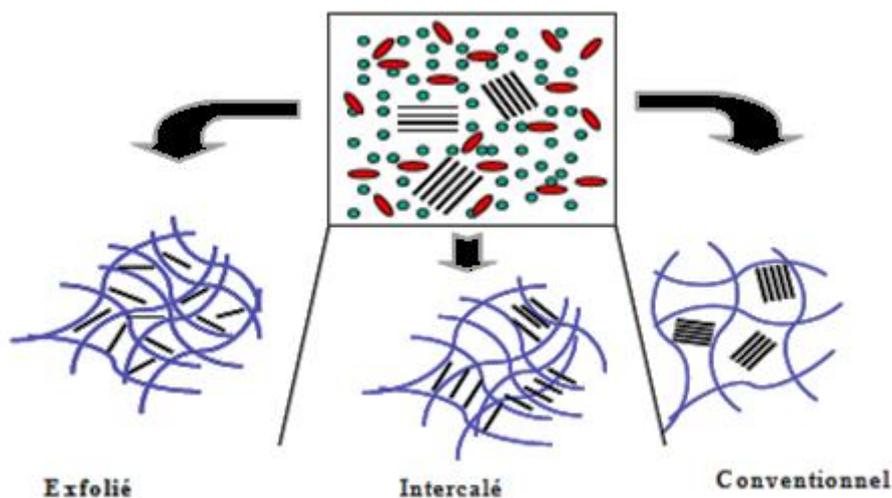
Les composites à renfort d'argile lamellaire sont constitués par une dispersion des feuillets élémentaires dans une matrice polymère. Selon les techniques de préparation, on peut obtenir ces composites dans différents états de dispersion.

#### III. 2.1- Un système intercalé :

Un système comme intercalé quand le taux de gonflement de l'argile dans le polymère excède celui de l'argile initiale. Dans ce système, les chaînes de polymère ont pénétré dans l'espace entre les feuillets. Cela conduit à une augmentation de la distance interlamellaire, tout en maintenant leur organisation bien ordonnée.

#### III.2.2-Un système exfolié :

Un système est dit exfolié lorsque la pénétration du polymère conduit à l'éclatement de la structure périodique des feuillets. Les feuillets se retrouvent alors complètement dispersés dans la matrice polymère.



**Figure I.12:** Représentation schématique des différentes morphologies des composites argile-polymère

### **III.2.3-Un système conventionnel :**

On définit ce dernier comme immiscible ou microcomposite lorsque les nanocomposites ne sont ni intercalés, ni exfoliés.

### **III.3- Les propriétés des composites polymère/argile :**

Les composites de type polymère/argile permettent d'améliorer un grand nombre de propriétés du polymère dans lequel ils sont dispersés. Ainsi, l'argile va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi la stabilité thermique, le comportement au feu ou les propriétés barrières au gaz ou au liquide. L'amélioration de ces propriétés peut survenir même à des taux de conversion faibles. La principale raison expliquant les propriétés améliorées des composites est la forte interaction inter-faciale entre la matrice polymère et les feuillets.

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

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

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

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

Pour les composites à base de polyamide, la contrainte à la rupture augmente en raison des fortes interactions argile/polymère. Pour un polymère apolaire comme le polypropylène (PP), la contrainte ne varie que très peu en raison d'un manque d'interaction

interfaciale entre les feuillets de l'argile et les chaînes de PP. Il est alors nécessaire d'ajouter un compatibilisant, typiquement du polypropylène greffé par l'anhydride maléique [49, 50]

### **III.4- Applications :**

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

- ✓ Dans l'industrie automobile (réservoirs d'essence, pare-chocs et panneaux intérieurs et extérieurs);
- ✓ Dans la construction (sections d'édifices et panneaux structurels);
- ✓ Dans l'aérospatiale (panneaux ignifuges et composants haute performance);
- ✓ En électricité et électronique (composants électriques et cartes de circuits imprimés);
- ✓ Dans l'emballage alimentaire (contenants et pellicules).
- ✓ La technologie humaine a profité les propriétés de ces minéraux dans des domaines aussi divers que la papeterie, les céramiques, les forages pétroliers, la pharmacie et la parfumerie...etc.

### **I.6-Les travaux sur des poly (4-vinylpyridine) (s) :**

- ✓ A. Mansri et all. ont travaillé sur un synthétise de nouveaux copolymères à base de poly (4-vinylpyridine) et un alkyle bromé avec une longue chaîne et d'apporter une contribution à la compréhension de leurs comportements en solution afin de les utiliser ultérieurement comme matériau inhibiteur de corrosion ainsi que pour la rétention des polluons organique (PNP) [52 ,53].

- ✓ Le poly (4-vinylpyridine) (P4VP) à différentes tailles a été synthétisé par voie radicalaire. Les masses moyennes ont été déterminées par viscosimètres [54].

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:**

- [1]. S. Rey, P.Lalanne, F. Cansell, T.Tassaing, M. Besnard, *J. of Supercritical Fluids*. 19, 199 (2001)
- [2]. S. Bedajoui. Mémoire de Magister. Algérie, Tlemcen (2006)
- [3]. M. Tardi, D.Rouge, P. Sigwalt, *J.Eur Polym*, 3, 85. (1967)
- [4]. K. Ishizu, Y. Kashi, T. Fukutomi, T. Kakurai, *Makromol. Chem*, 183, 3099. . (1982)
- [5]. J. Crivello, J. Lee, D. Conlon, *J. Polym. Sci. Polym. Chem*, 24, 1251. (1986)
- [6]. J. Ishizu, K. Inagaji, K. Bessho, T. Fukutomi, *Makromol. Chem*, 185, 1169. (1984)
- [7]. R. Yang, Y. Wang, X. Wang, W. He, C. Panc, *Eur.J. Polym*, 39, 2029. (2003)
- [8]. Y. Xu, L. Shi, Ma, W. Zhang, Y. An, X. Zhu, *Polym*, 22, 1. (2007)
- [9]. S. Malynych, I. Luzinov, G. Chumanov, *J. Phys. Chem*, B106, 1280. (2002)
- [10]. R. Matsuzaki, T. Kanai, T. Matsubara, T. Kanai, *J. Polym. Sci.* 15, 1573 (1977)
- [11]. S. Tazuke, S. Okamura, *J. Polymer. Sci.* 5(A-1), 1083 (1967)
- [12]. K. Benmansour, K. Medjahed, L. Tennouga, A. Mansri, *Europ. Polym. J.* 39, 1443-1449 (2003)
- [13]. A. Chetouani, K. Medjahed, K. E. Sid Lakhdar, B. Hammouti, M. Benkaddour, A. Mansri, *Corro. Sci.* 46, 2421-2430 (2004)
- [14]. Patrikeeva T., Nechaeva T., Mustafaev I., Kabanov V., Kargin V., *Vysokomolekul. Soedin*, A9, 332. (1967)
- [15]. V. Kabanov, V. Petrovskaya, *Vysokomolekul Soedin*, B10, 797. (1986)
- [16]. V. Kabanov, A. Aliev, K. Kargin, V. *Vysokomolekul Soedin*, A10, 1618. (1986)
- [17]. R. Josri, L. Krasnec, I. Lacko, *Helvetica Chim. Acta*, 54, 112. (1971)
- [18]. E. Kosower, J. Skorcs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 2195. (1960)
- [19]. R. Fuoss *Discs. Faraday Soc.*, 11, 125. (1951)
- [20]. W. Shyluk, *J. Polym. Sci.* 1969, 6, (2009).
- [21]. W. Shyluk, *J. Polym. Sci.*, 7, 27. (1969)
- [22]. J. Morcellet, C. Loucheux, *Makromol. Chem*, 176, 315. (1975)
- [23]. E.A. Boucher, C.C. Mollett, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 78, 75. (1982)
- [24]. P. Grammain, R. Navarro, D. Frere Y. *J. Polym. Sci, Polym. Chem*, 30, 2587. 1992
- [25]. J. Frechet, *Polym Prepr Am Chem Soc. Div Polym Chem*, 24, 340, (1983)
- [26]. J. Kerres, U. Andreas, F. Meier. T. and Haring, *Solid State Ionics*, 125, 243, (1999)

- [27]. L. Yang, L. Honga, C. Yousi, H. Wang, X. Lu, and M. Yang, *Sensors and Actuators*, B 123, 554, (2007).
- [28]. W. Shyluk, *J. Polym Sci* 1969, 6 (A-2), (2009).
- [29]. Shyluk W, *J. Polym Sci*, 7 (A-2), 27, (1969).
- [30]. Ida T., Kirshi S., Takahashi S. and Utsumi I., *J. Pharm Sci*, 51, 1061,(1962)
- [31]. Pédro « Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson » (1994).
- [32]. Michel D. « Annuaire des minéraux du Canada». (2003)
- [33]. Koulouchi Salim « Etude expérimentale des mélanges sable-bentonite leur performance comme barrières de confinement dans CET » Thèse de doctorat del'université Mentouri de Constantine-Algérie. (2007)
- [34]. Ferhat M « Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence des flocculants minéral et biologique» mémoire de magister en Chimie de l'université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou -Algérie. (2012)
- [35]. Guven N., *Smectites, Rev. Mineral.* , 19, 497-559, (1988).
- [36]. G. MILLOT . *Geologie des argiles*,tomel, mosson (1954).
- [37]. Bendou S. *Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture*, mémoire de magister, Université de Boumerdes, (2009)
- [38]. Hernandez G M, *Etude Expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par Microscopie à Balayage Environnementale (ESEM) Et l'analyse digitale d'images*, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg (2002)
- [39]. Hafsi, A. " Théorie de la double couche et gonflement des argiles non saturées ".*Euromech colloquium N°209: Mechanics of swelling*, Rhodos, Greece, August 23-27. (1993)
- [40]. B. Nabil, *Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite*, (2007).
- [41]. Abdelouahab C., Ait Amar H., *Fixation sur des argiles bentoniques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires*, *Revue. Int. Sci de l'eau*, vol 3, 33-40, (1987).
- [42]. A. Benchabane *Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères. Effets de l'ajout de polymères*. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I. (2006).
- [43]. G. Wbrindly etS. Ray. *Complexes of ca- montmorillonite with primary monohydric alcohols*. *Amer Mineral* -49,106-119. (1964)

- [44]. Billingham J, Breen C, Rawson J O, J. Yarwood and B. E. Mann, J. Colloid Int. Science. 193, 183–189, (1997)
- [45]. Özcan SafaA, Erdem B and Özcan A, J. Hazard. Mater.B133, 154-161(2006).
- [46]. Gailliez-Degremont E, Bacquet M, Laureyns J, Morcellet M J Appl Polym Sci. 65, 871–882, (1997)
- [47]. Oztekin N, Alemdar A, Gungor N and Erim, F B Lett. 55, 73-76(2002).
- [48]. Churchman Jock G Sci. 21, 177-189, (2002).
- [49]. S. Solarski, Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, P 92-94, (2006)
- [50]. J. Solomon, S. Almusallam, F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj, P. Varadan, Macromolecules, 34, 1864–1872, (2001)
- [51]. S. Sen, N. Nugay, T. Nugay, e-Polymers, 049, 1618-7229, (2003).
- [52]. A. Mansri, S. Belkaid, Desalination and Water Treatment, 1–7, (2014)
- [53]. S. Belkaid, K. Tebbji ,A. Mansri , A. Chetouani , Belkheir Hammouti , Res Chem Intermed , 11164-012-0547-4 , (2012)
- [54]. Z. Djamaà, K. Benabadji, E. Choukhou-Braham, Ali Mansri, Macromolecular Science, 50, 679–684,(2013)

***CHAPITRE II***  
***TECHNIQUES EXPERIMENTALES***  
***ET MODE OPERATOIRE***

**Matériels :**

**Petit matériel :**

1-verrerie de laboratoire : erlenmeyer, becher, pipettegraduée, tube à essais .....

2-balance analytique

3-agitateur chauffant

4-centrifugeuses

**Appareillage :**

1-spectrophotomètre infrarouge(IR)

2- La spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

3-analyse thermogravimétrie(ATG)

4-diffraction des rayons x(DRX)

**Produits utilisés :**

✓ **Ethanol**  $C_2H_6O$ : c'est un liquide incolore, d'odeur caractéristique, miscible avec l'eau, l'acétone et l'éthéré.  $M=46.06g/mol$   $Teb=79^{\circ}C$   $d=1.02$

✓ **Le chlorure de baryum**  $BaCl_2$  : c'est un composé ionique soluble dans l'eau .comme la plupart des sels de baryum, c'est un composé relativement toxique .lorsqu'il est enflammé . $M=208.233g/mol$   $Teb=1560^{\circ}C$ ,  $Tfus=960^{\circ}C$ .

✓ **Ether diéthylique**  $C_4H_{10}O$  : Un liquide incolore très volatil, d'odeur ;  $M = 74, 12$   $g.mol^{-1}$ ,  $Teb = 35^{\circ}C$ ,  $d = 0, 71$ .

✓ **bentonite brute** : L'argile utilisée est une montmorillonite naturelle extraite de gisement de Roussel provenant de Maghnia (Algérie).

✓ **1,3 dibromopropane**  $C_3H_8Br$  :  $M= 201,9g/mole$ ,  $d= 1,9$

✓ **Copolymères poly (bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium)** : différent pourcentage 20% et 50%

**A- TECHNIQUE DANALYSE**

Dans ce chapitre, nous rappelons les principes fondamentaux des différentes techniques utilisées dans la réalisation de ce travail.

***I-LA SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORMATION DE  
FOURIER(FTRI) :***

**I.1- Définition:**

Il s'agit d'une méthode essentiellement qualitative, qui permet d'obtenir des informations structurales, ou pour tester la pureté d'une substance. Les différentes fonctions chimiques présentes sur une molécule donnée sont responsables de bandes d'absorption caractéristiques. Les spectres d'absorption IR sont caractérisés par de faibles coefficients d'absorption molaire (compris entre 10 et 1500) : la méthode est donc peu sensible mais il existe maintenant des appareils dits "à transformée de Fourier" qui permettent l'accumulation des spectres successifs d'un même échantillon. En augmentant le temps d'accumulation, on arrive alors à obtenir des spectres avec de très faibles quantités de substance. Les spectres sont obtenus à partir de molécules à l'état gazeux, liquide (à l'état pur ou en solution dans des solvants "transparents" - $CCl_2CHCl_3$ ,  $CS_2$  ou huile de paraffine Ndjolé), ou solide(Pastillage dans du KBr).

**I.2-Principes de la spectroscopie infra- rouge:**

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la Transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

Il existe différents types de vibrations :

- ✓ Les vibrations d'élongation, généralement intenses
- ✓ Les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, horsPlan

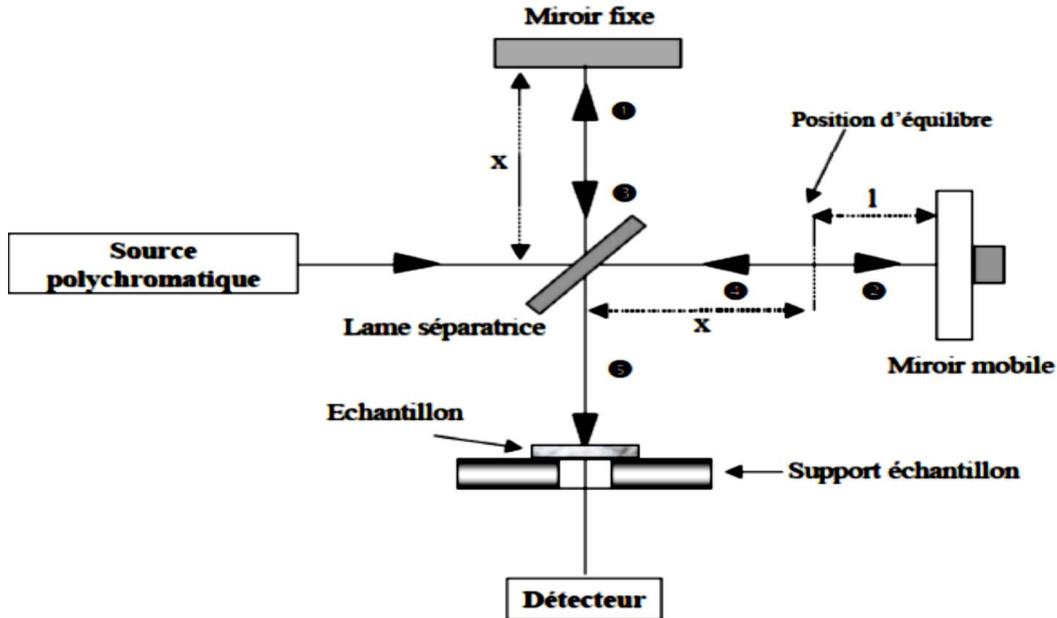
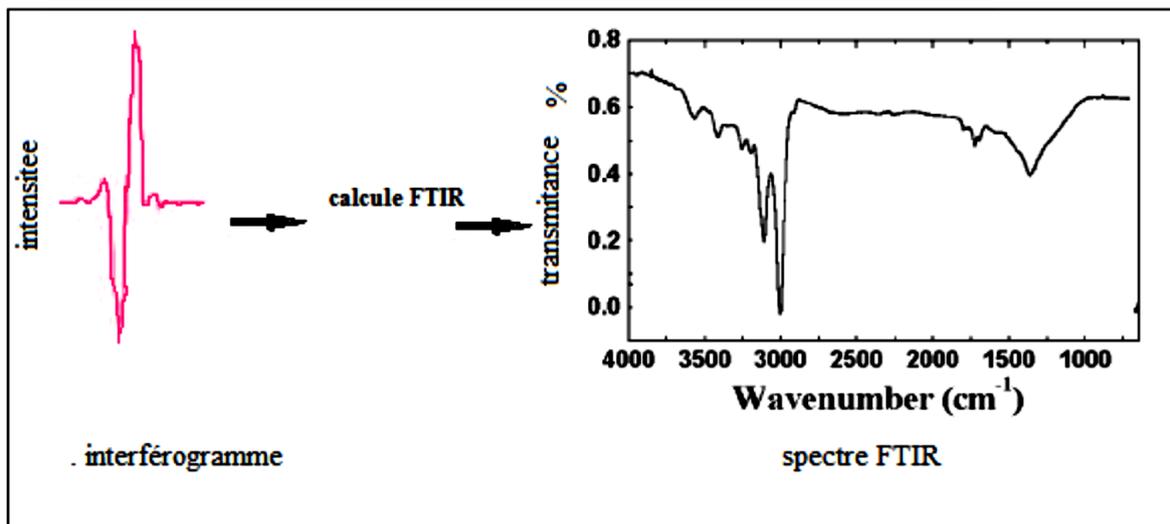


Figure II .1: Interféromètre de Michelson

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est-à-dire Une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est l'assomme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un Spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier



FigureII.2 : Passage de l'interférogramme au spectre IR par transformation de Fourier

## ***II- SPECTROSCOPIE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE***

### ***(RMN) :***

#### **II.1- Principes et méthodes :**

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

Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du noyau, d'où l'existence d'un champ magnétique interne. Ce dernier peut s'ajouter au champ extérieur: c'est le phénomène de déblindage ou s'opposer au champ extérieur: c'est le phénomène de blindage ou d'écran. Plus le blindage est intense, plus le noyau doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement des pics de résonance vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage. L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du noyau. Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent à la même valeur du champ ; ils sont dits équivalents. Pour apprécier quantitativement le blindage que subit un proton, nous avons utilisé une référence. Nous utilisons par exemple le signal que donnent les protons du tétraméthylsilane - TMS – (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) que nous introduisons en petite quantité (1 à 2 %) dans l'échantillon. Cet étalon interne présente de nombreux avantages: les 12 protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal. Il est utilisable en faible quantité car son signal est intense et sa résonance a lieu à champ plus fort que dans la plupart des cas donc son signal est bien séparé des autres et à l'extrême droite de l'enregistrement, il présente une grande inertie chimique vis-à-vis de la grande majorité des échantillons. Il est très volatil (T<sub>eb</sub> = 20°C) et s'évapore facilement de l'échantillon. Pour un proton, l'écart entre la valeur du champ pour lequel il résonne et cette origine constitue son déplacement chimique par rapport au TMS. Cette différence peut être exprimée soit en unités de fréquences (Hertz) soit avec une grandeur sans unité appelée le déplacement chimique ( $\delta$ ) qui s'exprime en ppm (parties par

million)[1]. Nous avons utilisé la RMN 1H pour la caractérisation de nos copolymères poly (bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium).

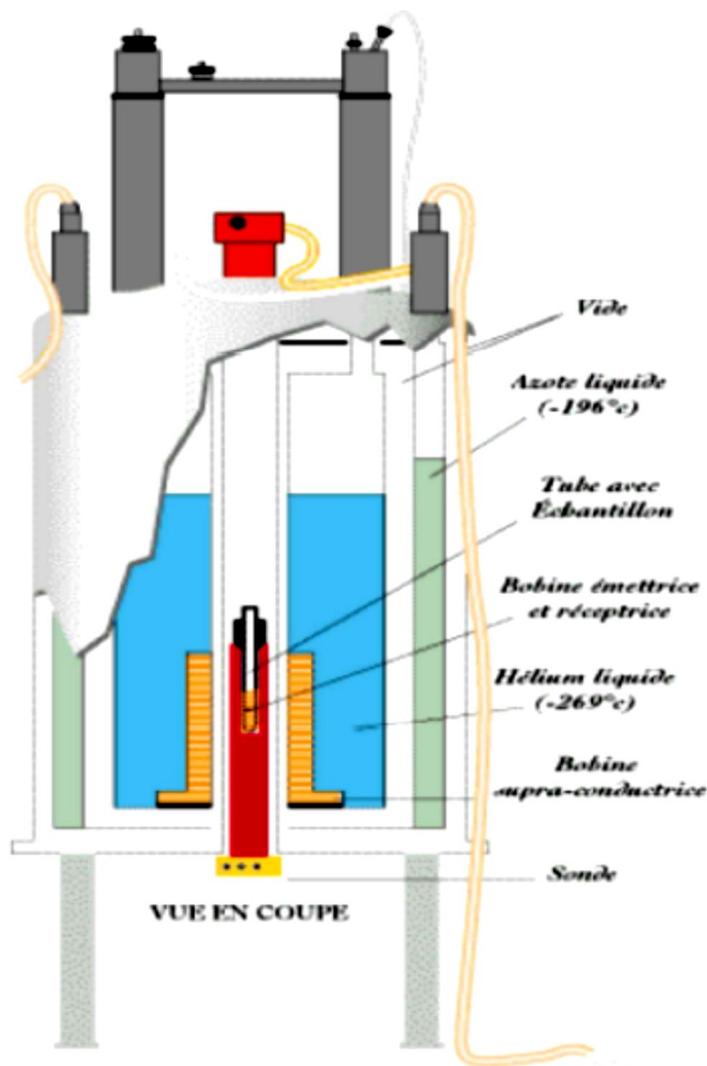


Figure II.3 Appareillage RMN utilisé au laboratoire

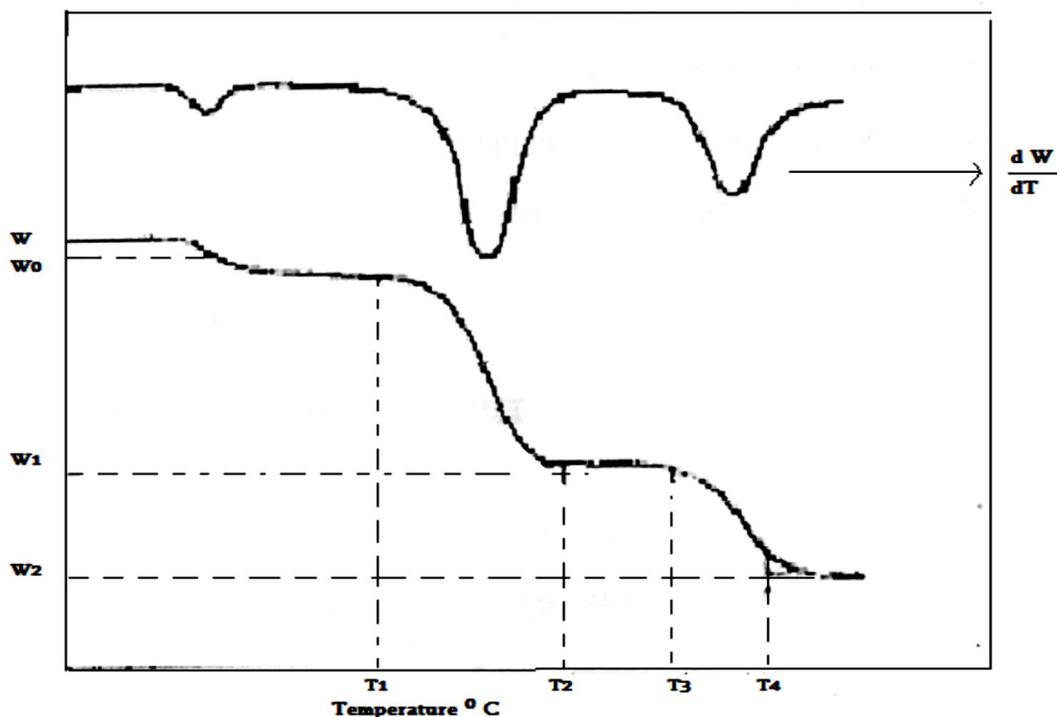
### III- ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE :

#### III .1-Principes et méthodes :

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

La perte en masse peut être également mesurée en fonction du temps à température constante. L'utilisation de l'analyse thermogravimétrique dans l'application des polymères se

résume à l'étude de leurs décompositions et de leurs stabilités. Sur les thermogrammes typiques, la variation en poids est fonction de la température, une perte en poids initiale, comme indiqué de  $W$  à  $W_0$ , résulte généralement de la désorption du solvant. Si elle se produit près de  $100^\circ\text{C}$ , elle ne peut être associée qu'à la perte de l'eau. Sur l'exemple de la figure, une décomposition importante se produit à  $T_1$  correspondant à la perte en poids ( $W_0 - W_1$ ). Entre  $T_2$  et  $T_3$ , une autre phase stable qui donne une autre décomposition plus importante. Quelques thermogrammes typiques sont indiqués sur la figure II.4.



**Figure II.4:** Croquis d'un thermogramme typique TGA

#### ***IV- DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) :***

##### **IV.1-Principe :**

La diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffractés par un matériau, nous avons étudié la diffraction s'effectuant spéculairement sur la surface de l'échantillon en fonction de l'angle  $\theta$  entre le faisceau de rayons X incident et l'échantillon [2]. La présence d'une périodicité due à l'empilement régulier de plans cristallins peut être observée à chaque fois que la loi de Bragg est respectée :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

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

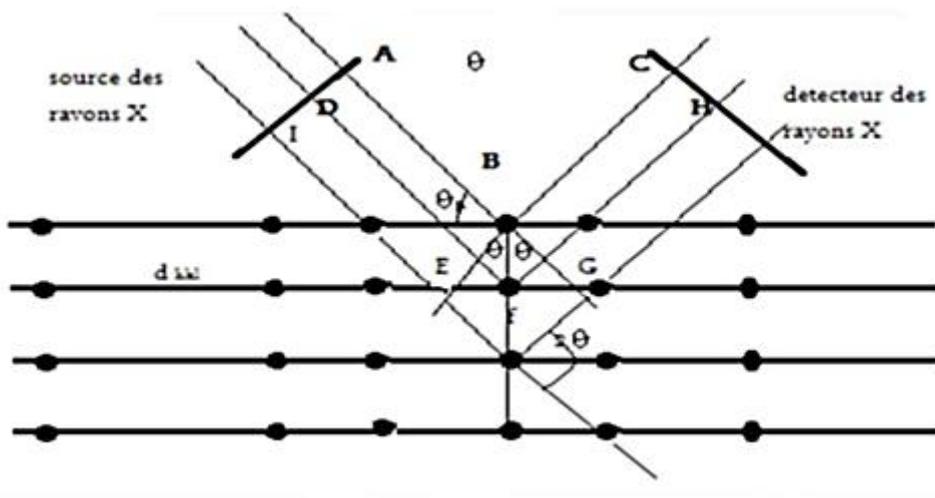


Figure II.5 : Réflexion de Bragg par une famille de plans cristallins d espacement  $d_{hkl}$

### B-MODE OPÉRATOIRES

#### ***1- QUATERNISATION COPOLYMERES [POLY (BROMURE DE N-OCTYL-4-VINILPYRIDINIUM)-X OU = 20% ,50%]***

Les poly (4-vinylpyridine) ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. La faible basicité de la pyridine rend possible diverses réactions sur les poly (vinylpyridine) (s) notamment celles avec les acides et les agents quaternisants. La quaternisation du P4VP par le 1-bromooctane ( $C_8H_{17}Br$ ) est réalisé dans l'éthanol à 70 °C [7]. La détermination du taux de quaternisation du copolymère est réalisée par dosage avec  $AgNO_3$ . Pour cela la technique utilisée pour caractériser les copolymères obtenus est la conductimétrie.

## I.1-Caractérisation de poly (4-vinylpyridine)

La P4VP que nous avons utilisé est synthétisé et caractérisé par viscosimétrie dans le laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO).

Sa masse molaire =  $3.55 \cdot 10^5$

### I.1.1- Caractérisation par infra-rouge IR

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

Le spectre du polymère (P4VP) est représenté sur la figure II.6. Il présente la plupart des bandes caractéristiques du polymère.

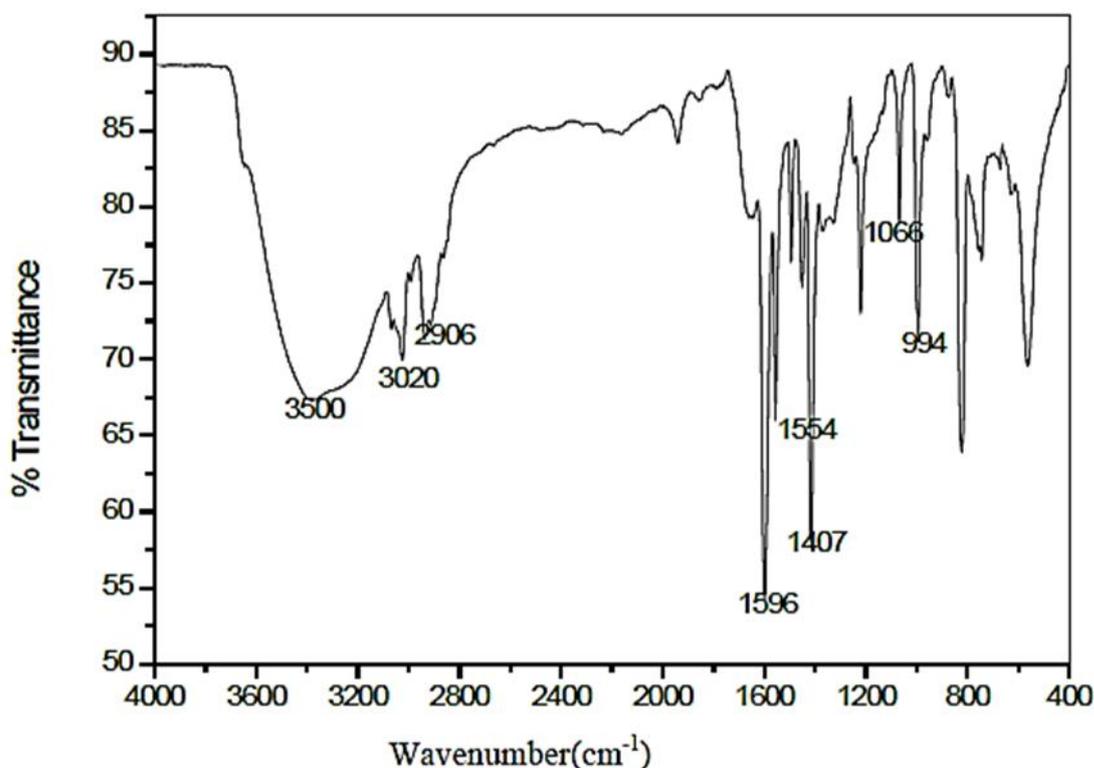


Figure II.6 : Le spectre du polymère (P4VP). [3]

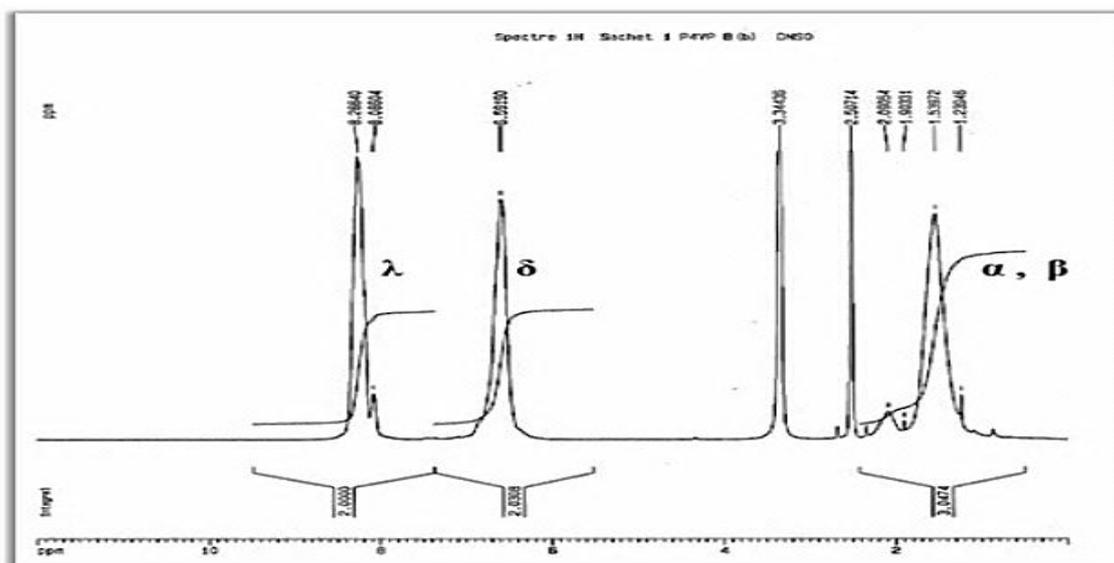
Pour la P4VP pure, le spectre est caractérisé par deux groupes principaux: à 1596  $\text{cm}^{-1}$  (C=N vibration d'élongation de l'anneau aromatique) et à 1407  $\text{cm}^{-1}$  (C=C vibration d'élongation de l'anneau aromatique). Dans le spectre IR du P4VP, les deux bandes caractéristiques du polymère [4] sont présentes.

### I.1.2- Spectroscopie RMN $^1\text{H}$

Le P4VP présente un spectre RMN  $^1\text{H}$  dans DMSO confirmant la présence des différents protons de la structure (figure II.7). Les déplacements chimiques sont regroupés dans le **tableau II.1**. Ces valeurs sont en accord avec ceux décrits par Yong et al [4]. **tableau**

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

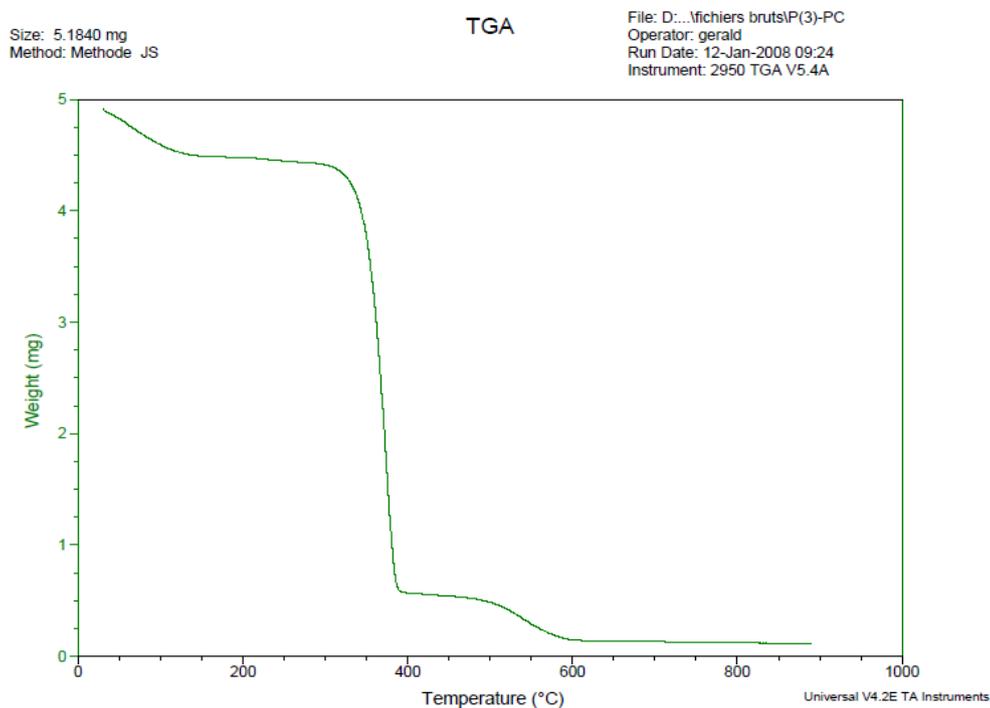
Structure	$\delta$ (ppm), intensité	Attribution
<p>P4VP</p>	<p>(8,3, m, 2H)</p> <p>(6,7, m, 2H)</p> <p>(1,1- 2,3, m, 3H)</p>	<p><math>\text{H}_\lambda</math></p> <p><math>\text{H}_\delta</math></p> <p><math>\text{H}_\alpha</math> et <math>\text{H}_\beta</math></p>



**Figure II.7** : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du polymère P4VP.

### Caractérisation polymères poly (4-vinylpyridine) par ATG

Le phénomène de quaternisation rapide due à la nature de la liaison C-N<sup>+</sup> [15-16].



**Figure II.8:** Thermogrammes de la (a) P4VP.

### I. 3- Synthèse des copolymères P4VP-C8Br 20 %

#### *Mode opératoire*

- ✓ Dissoudre **0,15 mole** de P4VP (3,55 105 g/mole) dans 130mL d'éthanol absolu, à cote ajouter **0,15 mole** de 1- bromooctane dans 20 ml d'éthanol absolu.
- ✓ Le mélange est réalisé dans un bain thermostaté à 70°C et sous agitation, après 20 Heures de la réaction ont prélevé 50mL de la solution. On chasse l'excès de solvant et on précipite le copolymère dans 400mL d'éther diéthylique.
- ✓ Après la filtration du copolymère obtenu on le sèche sous vide. Le cycle de dissolution- précipitation est répète 2 fois afin d'obtenir un copolymère pur dans le couple

solvant éthanol/éther diéthylique Le produit obtenu est séché à l'étuve à 70°C jusqu'à obtenir une masse constante. [6]

#### I.4-Synthèse des copolymères P4VP-C8Br 50 %

##### *Mode opératoire*

- ✓ Laisser le mélange réactionnel en fonction 120 heures ont prélevé 50 ml de la solution.
- ✓ On chasse l'excès de solvant et on précipite le copolymère dans 400mL d'éther diéthylique. Après la filtration du copolymère obtenu on le sèche sous vide.
- ✓ Le cycle de dissolution- précipitation est répète 2 fois afin d'obtenir un copolymère pur dans le couple solvant éthanol/éther diéthylique Le produit obtenu est séché à l'étuve à 70°C jusqu'à obtenir une masse constante. [6]

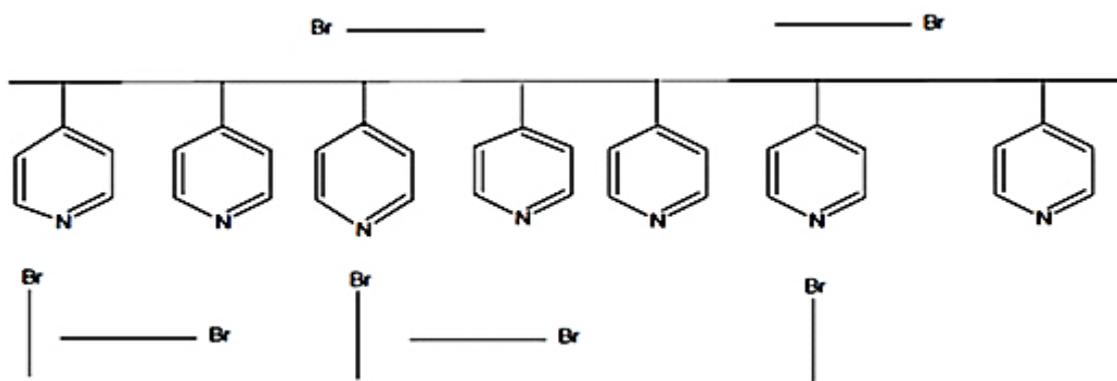


Figure II.9: Greffage aléatoire.

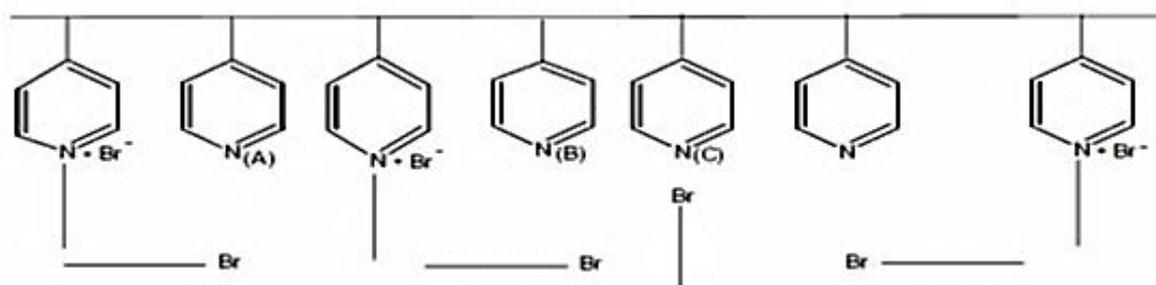


Figure II.10: Greffages possibles sur des noyaux pyridiniques.

#### I.5-Calcul du pourcentage de quaternisation du copolymère poly (bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium)-X

Dans cette partie on a plusieurs chercheurs qui calculent le pourcentage de quaternisation

- ✓ Choukhou-Braham Esma, Zoulikha Djamaà, calcul du pourcentage de quaternisation pour poly (bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) dépendant de la taille [7]
- ✓ Belkaid Soraya, calcul du pourcentage de quaternisation pour copolymère poly (4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle)[5]

**Comment calculer ce pourcentage**

Le calcul du taux de quaternisation du P4VP-C8H17Br obtenu est effectué selon la méthode

Suivant :

L'échantillon choisi est celui de la réaction de modification après qu'elles que jours.

V<sub>eq</sub> : Volume équivalent nécessaire pour doser les Br<sup>-</sup>

C<sub>AgNO3</sub> : Concentration d'AgNO3

**Calcul du nombre de mole quaternisé**

$$n_q Br^- = V_{eq} * C_{AgNO3}$$

**Calcul de la masse de P4VP quaternisé m<sub>q</sub>**

$$m_q = n Br^- * 298$$

*(Masse molaire d'un motif P4VP quaternisé = 298g/mol)*

**Calcul de la masse de P4VP non quaternisé m<sub>nq</sub>**

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

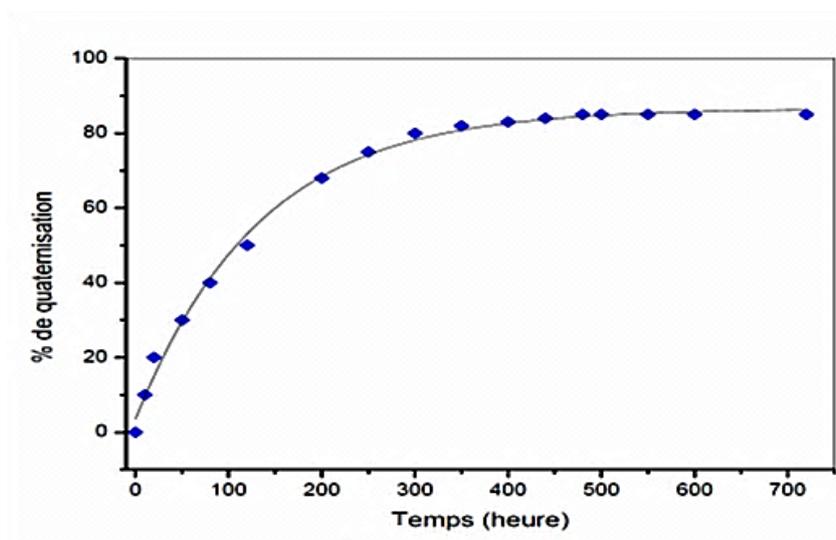
Calcul de nombre de mole de P4VP non quaternisé  $n_{nq}$

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

(Masse molaire d'un motif P4VP non quaternisé = 105g/mol)

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

Dans ce calcul le volume équivalent et le taux de la quaternisation augmentent avec le temps Jusqu'à une valeur critique.



**Figure II.11:** Variation du taux de quaternisation du copolymère Poly (bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) en fonction du temps dans l'éthanol et à 70°C. [7]

**II-PREPARATION DES COMPOSITES :**

**II.1-Activation De Bentonite (Bc) par L'acide Sulfurique**

L'argile utilisée dans cette étude est une bentonite algérienne provenant du gisement de Maghnia, fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et Matériaux non Ferreux). Sa composition chimique est donnée dans le tableau suivant.

**Tableau II.3:**Composition chimique de la bentonite [8]

L'élément	$S_iO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$NaO_2$	$CaO$	$MgO$	$K_2O$	$TiO_2$	$LiO$
%Masse	65,2	17,25	2,10	2,15	1,20	3,10	0,60	0,20	8,20

L'activation acide comprend le traitement de l'argile avec une solution d'acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface. Elle fait augmenter la surface spécifique par la désagrégation désarticulée de l'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minérales et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique. 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.

***Mode opératoire :***

- ✓ Dans un réacteur de 500cm<sup>3</sup>, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur (barreau magnétique) et d'un thermomètre, on introduit la 7 g bentonite sèche plus 7,4 ml d'eau distillée, et 4,5g de la solution d'acide sulfurique concentré.
- ✓ Le mélange est alors chauffé jusqu'à environ 100°C, température que l'on maintient constante durant tout le processus d'activation, au moyen d'un bain- marie et sous agitation constante.
- ✓ Le temps de contact est 48h ; déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension atteint 100 °C.
- ✓ La bentonite activée est par la suite filtrée, puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à disparition complète des traces de l'acide.
- ✓ Le lavage est terminé lorsque le filtrat ne donne plus la réaction des sulfates avec le chlorure de baryum.
- ✓ La bentonite, débarrassée des ions sulfates est alors séchée à 105 à 110 °C, puis broyée et tamisée sera appelé BC\*.

**II.2- Préparation de composite de [bentonite\* / poly (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium) :**

***Mode opératoire***

- ✓ Dans un erlenmeyer dissoudre 1g de P4VP-C8Br avec deux taux de quaternisation de 20% et 50% dans 20 ml d'éthanol absolu et 5ml d'eau, laisser sous agitation pendant 2 jours.
- ✓ Introduit 10ml de P4VP-C8Br avec les deux taux de quaternisation de 20% et 50% et 0,50 g bentonite dans deux autre erlenmeyer avec agitation magnétique et à température ambiante Pondant 24h.

- ✓ Après lavage avec l'éthanol et le met dans le code de centrifugation pour séparer la fraction de la solution (4500 t/min pendant 20min).
- ✓ Par la suite, nous avons procédé aux lavages par une solution acide de HCl 10% et une solution basique NaOH (2N) :

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

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

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

Le même mode opératoire est utilisé pour les deux copolymères poly poly(bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) à différents pourcentages de quaternisation (P4VP-C<sub>8</sub>Br-X) ou X= 20% et 50%. Nous somme limité à 50% et 85%.

- ✓ Les bentonites modifiées sont appelées (BC\*/P4VP-C<sub>8</sub>Br-20%) et (BC\*/P4VP-C<sub>8</sub>Br-50%) sont caractérisées par analyse thermogravimétrique et IFTR.

### **II.3- Modification du composite de [bentonite\*/poly (bromure de n-octyl-4-vinylpyridinium)] par le 1,3 dibromopropane :**

#### ***Mode opératoire***

- ✓ Dans deux erlenmeyers dissoudre 1,3 dibromopropane  $2,91 \cdot 10^{-3}M$  et  $3,88 \cdot 10^{-3} M$  dans 5ml d'éthanol avec une agitation pendant 24h à température ambiante.
- ✓ Placer la solution dans un code de centrifugation et sépare la solide de solution et laver avec l'éthanol.
- ✓ Sécher à l'étuve à 110°C
- ✓ Procéder aux mêmes lavages par une solution acide de HCl 10% et une solution basique NaOH (2N) décrit auparavant.

**Références bibliographiques:**

- [1]. A. Skoog, F. Holler, A. Nieman. Principes d'analyse Instrumentale France, De Boeck, Paris (2003).
- [2]. T. Cseri, Utilisation de montmorillonites comme catalyseurs ou supports dans des réactions organiques, Thèse de doctorat, Lyon, 130 (1995)
- [3]. K. Benabadji, Z. Djamaà, and E. Choukchou-Braham, International Conference on Biotechnology, Nanotechnology and its applications. J, 17, 18, (2013)
- [4]. Yang R, Wang Y, Wang X, He W, Panc C. Eur Polym J, 39. 2029 (2003)
- [5]. A .Mansri, S. Belkaid, Desalination and Water Treatment. J, 77.192.131.204, (2014)
- [6]. S. Belkaid, K. Tebbji, A. Mansri, A. Chetouani, Chem Intermed, 1116, 012, 0547, 4 (2012)
- [7]. E. Choukchou-Braham, Djamaà, A. Mansri, Macromolecular Science. J, 94, 1084-1091, (2012)
- [8]. M. Bacquet, B. Martel, M. Morcellet, K.I. Benabadji, K. Medjahed, A. Mansri, A.-H. Meniai, M. Bencheikh Lehocinec, Elsevier. J, 455, 459, (2004)

***CHAPITRE III :***  
***RESULTATS ET DISCUSSIONS***

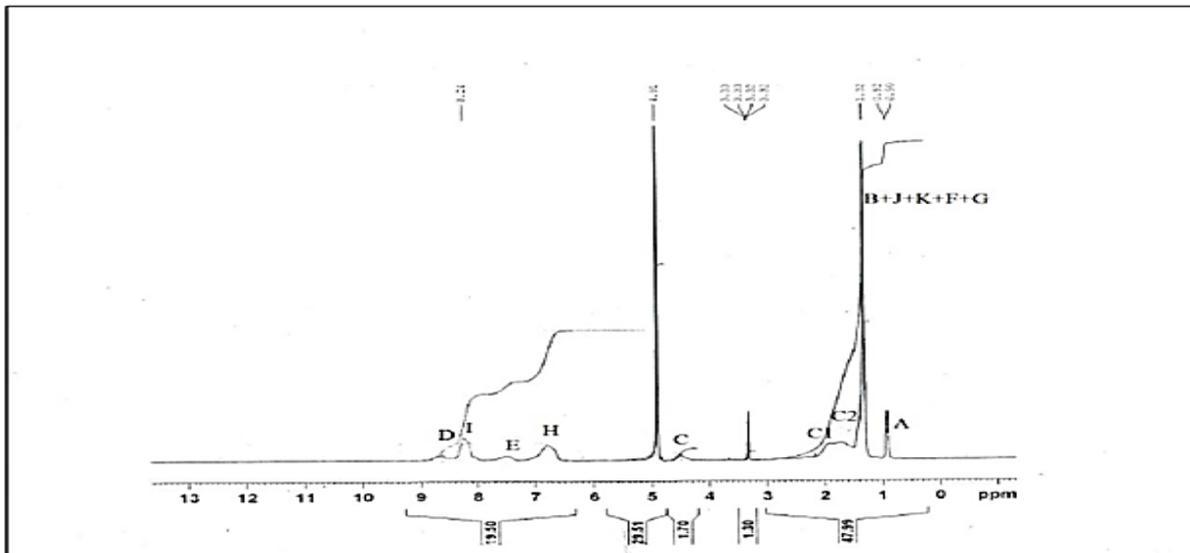
La présente étude est basée sur la structure de la bentonite qui se compose de couches élémentaires organisées de manière caractéristique. De ce fait, on va essayer d'augmenter l'espace entre les feuillets de la bentonite. Le copolymère intercalé va permettre de modifier la structure des couches. L'espace inter-feuillet devient plus grand par gonflement dans l'eau [1].

**I- CARACTERISATION DU COPOLYMERES [POLY (BROMURE DE N-OCTYL-4-VINILPYRIDINIUM)-X OU X = 20% ,50%]**

D'après la littérature les analyses IFTR et DRX ainsi que l'ATG vont nous permettre de confirmer la présence du copolymère dans ou bien sur la bentonite.

**I-1 Analyse RMN :**

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER de 300 Mhz, Le spectres RMN $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) des copolymères P4VP-C<sub>8</sub>Br-X. Les spectres RMN $^1\text{H}$  des copolymères poly (bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium)



**FigureIII.1:** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du copolymère P4VP-C<sub>8</sub>Br 20%

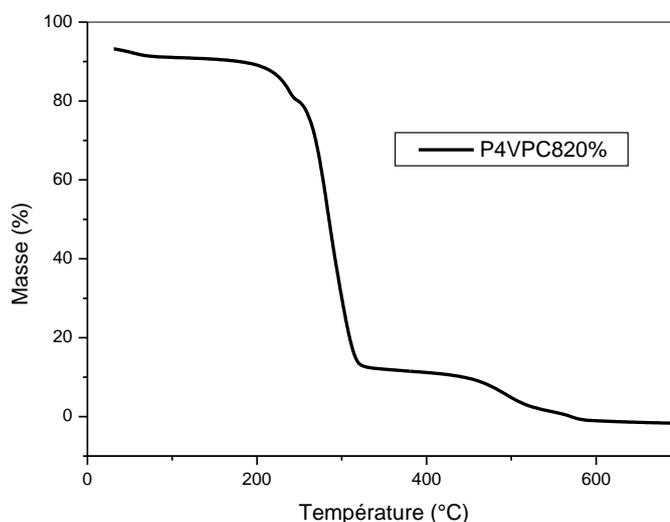
**Tableau III.1:** Attributions des signaux caractéristiques des protons du copolymère poly (bromure de N-octyl-4-vinylpyridinium) à différents pourcentages de quaternisation

Structure	Attributions	$\delta$ (ppm) intensité
	<b>Protons</b>	<b>20%</b>
	<b>A</b>	<b>0,92</b>
	<b>F,G,J,K,B</b>	<b>1,32</b>
	<b>C2</b>	<b>1,7</b>
	<b>C1</b>	<b>2</b>
	<b>C</b>	<b>4,5</b>
	<b>H</b>	<b>6,8</b>
	<b>E</b>	<b>7,5</b>
	<b>I</b>	<b>8,24</b>
<b>D</b>	<b>8,7</b>	

des taux de quaternisation différents sont presque identiques, ils présentent des différences sur l'intégration des protons des chaînes alkyles. Ils indiquent la présence des différents protons de chaque structure tableau III.1

### I.2- Analyse ATG :

L'analyse thermogravimétrique nous renseigne sur la quantité du copolymère poly (bromure de N-octyl-4-vinyl pyridinium) [4VP-C8Br-X] adsorbée sur la bentonite. La stabilité thermique des argiles et la disposition des polycations organiques dans les argiles à des températures élevées sont déterminées par ATG [2,3].



**Figure III.2:** Thermogrammes ATG P4VP-C<sub>8</sub>-Br-20%.

## ***II-CARACTERISATION DU COMPOSITE [BENTONITE\*/POLY (BROMURE DE N-OCTYL-4-VINILPYRIDINIUM)-X OU X = 20% ,50%]***

### **II.1- Analyse IFTR**

Une étude effectuée par Mansri et *all.* [4], ou ils ont étudié les mélanges physiques bentonite/P4VP par l'infra rouge (figure III.3). Cette étude montre que le polymère n'est détectable par FTIR qu'au-delà d'un seul d'environ 7%.

Rappelons ici que pour bentonite, seulement une large bande d'absorption apparaît entre 1600 et 1800 cm<sup>-1</sup>, avec un maximum à 1650 cm<sup>-1</sup> [5], il correspond à l'eau adsorbée.

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

Les figure III.5 et III.6 donnent respectivement les spectres de FTIR de (BC/P4VP-C<sub>8</sub>Br-50%) et de (BC/P4VP-C<sub>8</sub>Br-20%).

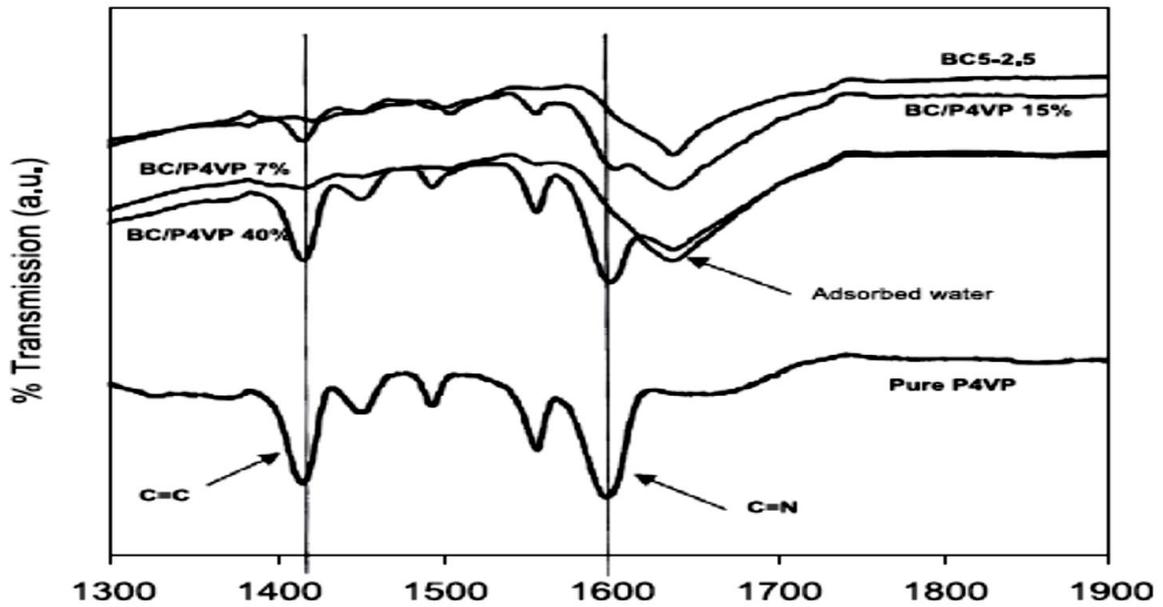


Figure III. 3: Spectre infra rouge du P4VP (a), et des mélanges physiques bentonite/P4VP 7%, 15% et 40%. [4]

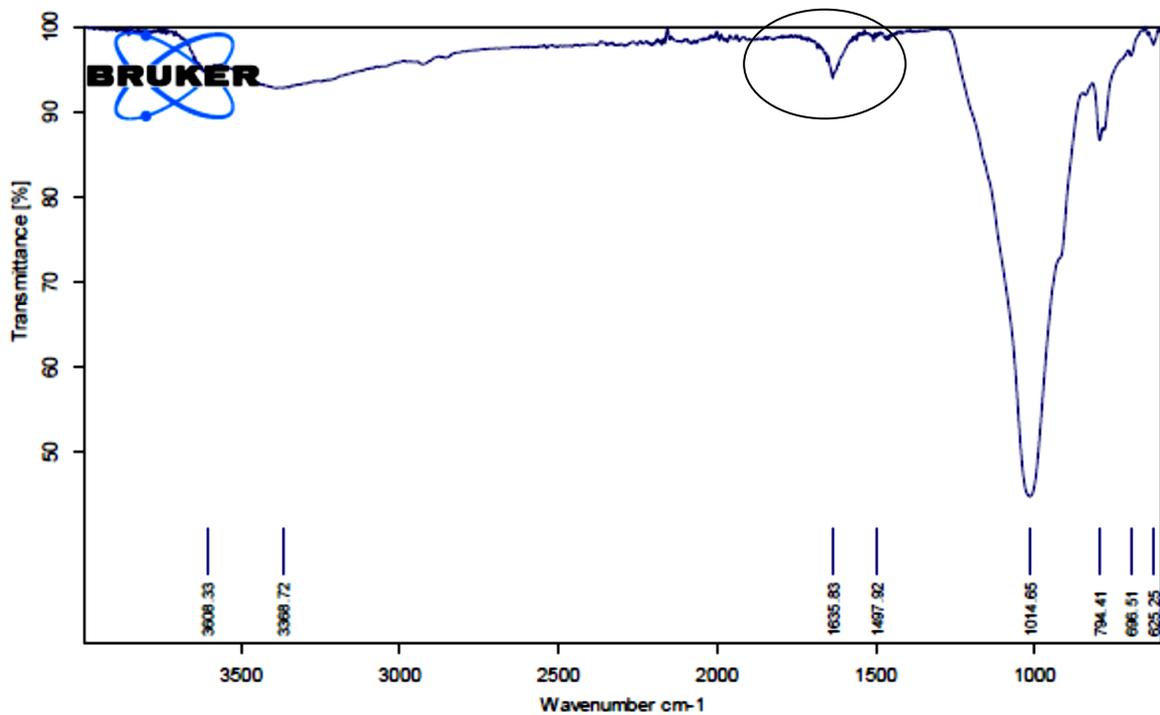
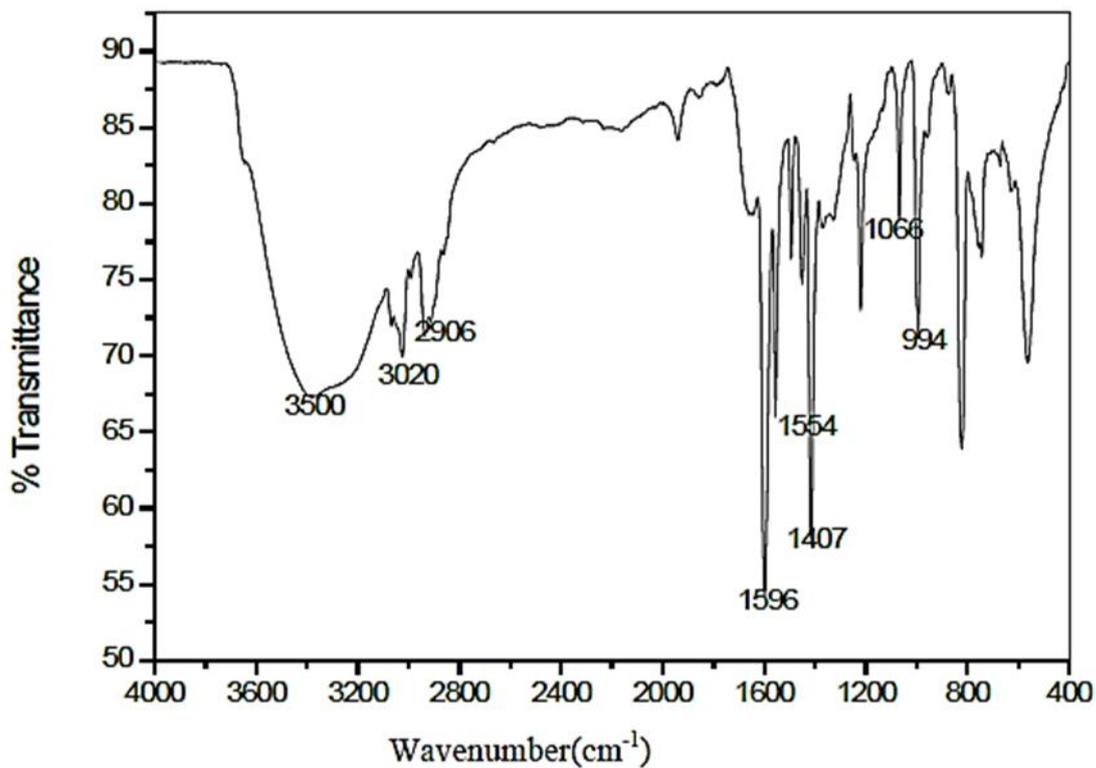


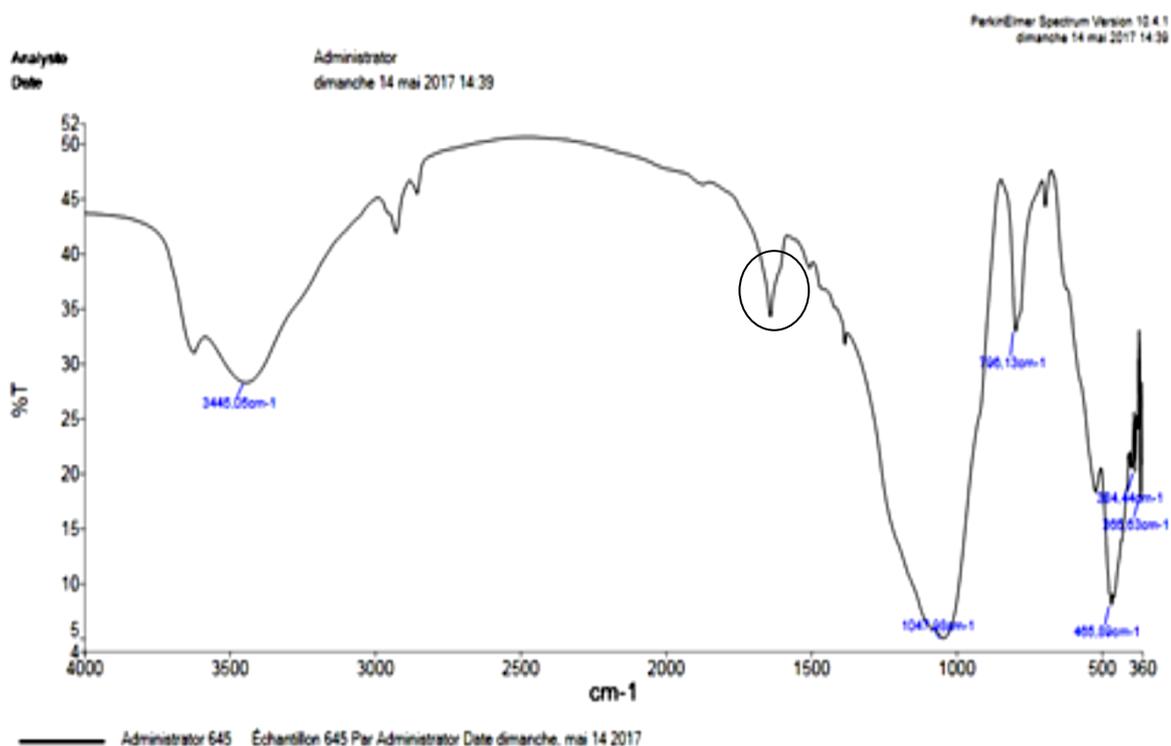
Figure III.4 : spectre infra rouge du composite (BC/P4VP-C<sub>8</sub>Br) (50%)

Ainsi que pour P4VP pur, le spectre est caractérisé par deux bandes principales : à  $1600\text{ cm}^{-1}$  (C=C l'étirement de la vibration dans l'anneau aromatique) et à  $1420\text{ cm}^{-1}$  (vibration d'étirement de C=N dans l'anneau aromatique) la bandes caractéristiques de la bentonite non modifié est représentés sur les figure III.4 [4].

Dans les spectres IR de (BC/P4VP-C<sub>8</sub>Br-50%) et de (BC/P4VP-C<sub>8</sub>Br-20%) (Les figures III.5 et III.6). La présence de P4VP sur bentonite est clairement attestée par deux bandes étroites à  $1640\text{ cm}^{-1}$  et  $1420\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure III.5** : Spectre infra rouge de la P4VP seul.

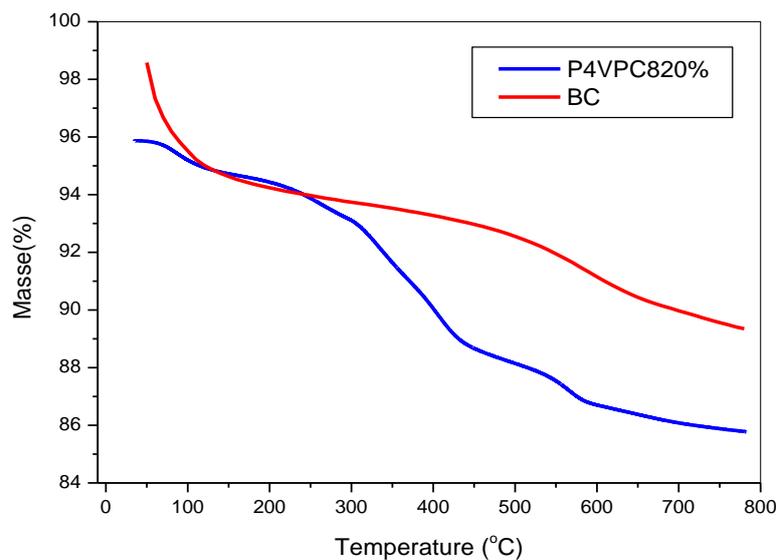


**Figure III.6 : le spectre IR BC\*P4VPC8-20%**

## II.2-Analyse ATG

L'analyse thermogravimétrique nous renseigne sur la quantité du copolymère poly (4-vinylpyridine-bromure octane) [4VP-C8Br-X] adsorbée par la bentonite

La première perte de masse correspond en général, au départ des molécules d'eau adsorbées à la surface de la bentonite, la dégradation du squelette principale P4VP commence à partir de 350-400°C jusqu'à 600-800°C. La décomposition de la bentonite modifiée apparaît vers 650°C, elle est attribué à dés hydroxylation de la bentonite, est la preuve du détachement de la structure de la bentonite lorsque les polycations sont dans l'espace interlamellaire. Les changements dans la structure de l'argile au cours de processus de modification sont cependant pas assez fort pour endommager les liaisons Si-O ou Al-O [6].

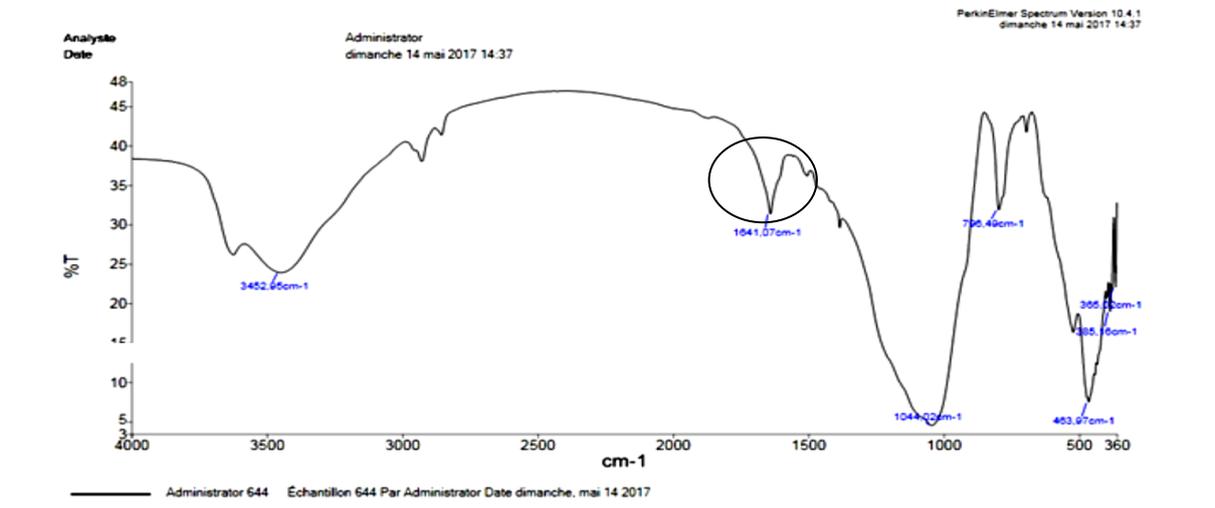


**Figure III.7:** Thermogrammes ATG BC\*P4VP-C<sub>8</sub>-Br-20%.

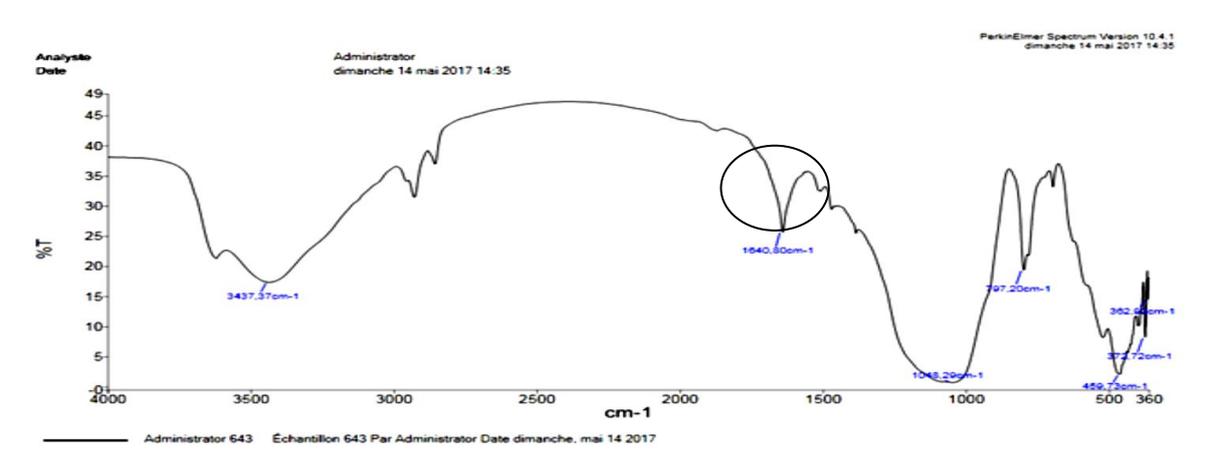
**III-CARACTERISATION DU COMPOSITE [BENTONITE\*/POLY (BROMURE DE N-OCTYL-4-VINILPYRIDINIUM)-X OU X = 20%,50%] MODIFIE PAR DIBROMOOCETANE**

**II-1 Analyse FTIR**

Dans les spectres IR de **BC\*P4VPC8-20%Br<sub>2</sub>**, **BC\*P4VPC8-50% Br<sub>2</sub>** et figure III.10 et III.11. La présence de **P4VP** et **P4VP** sur la bentonite à **[1640-1642] cm<sup>-1</sup>**



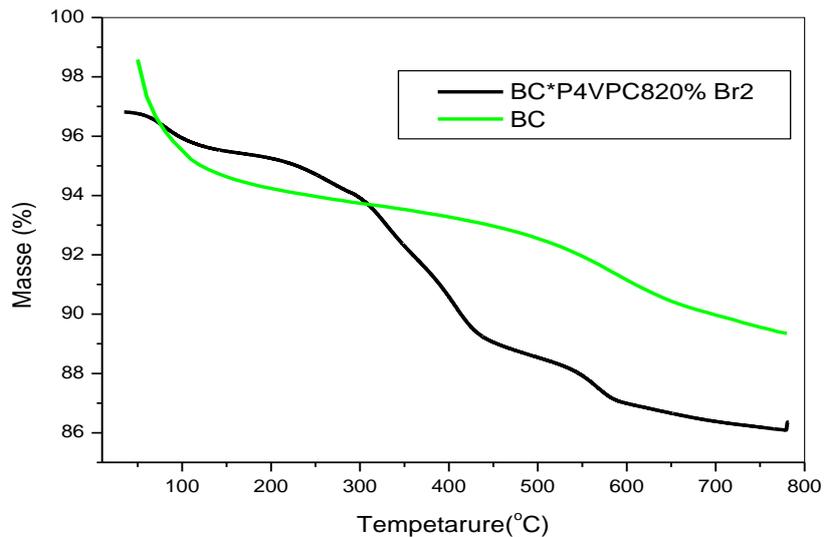
**Figure III. 8 :** spectre IR BC\*P4VPC820%Br<sub>2</sub>



**Figure III. 9 :** le spectre IR BC\*P4VPC850%Br2

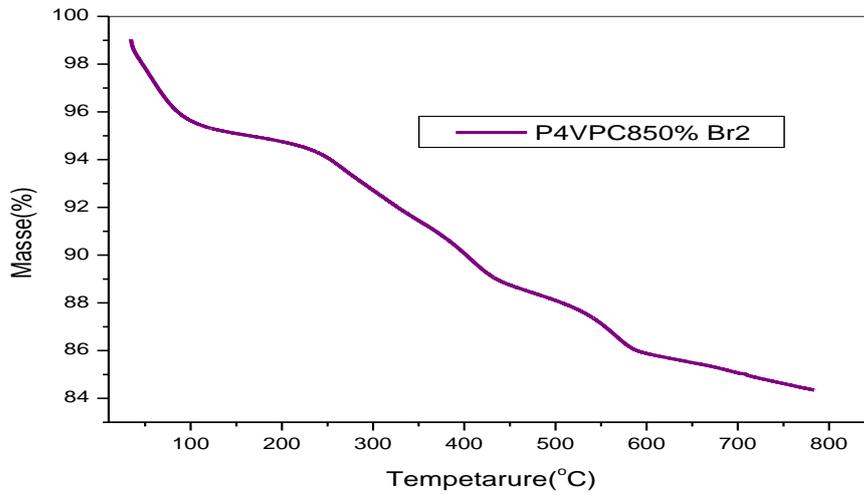
**II-2 Analyse ATG**

Pour la bentonite seule une perte de masse est observée dans l’intervalle de température entre 30 et 200°C. Cette perte est due essentiellement à la rupture des liaisons hydrogène entre les molécules d’eau contenue dans l’argile, que l’on qualifie d’hydratation. Il s’agit d’une eau physiquement adsorbée sur les surfaces externes des feuillets et dans les espaces interlamellaire. Une autres décomposition est aussi observée entre 380°C et 650°C et correspond à la libération d’eau aussi formée par la condensation des groupements silanol. Il s’agit de l’eau issue de la déhydroxylation des feuillets [7]

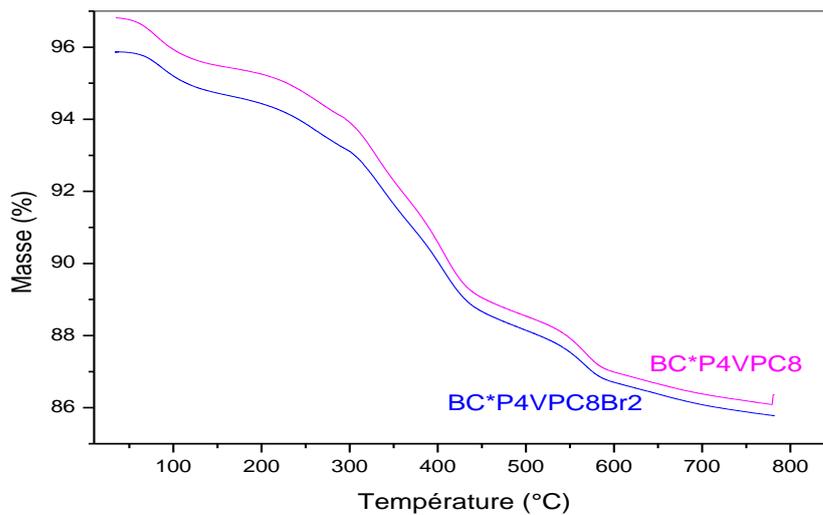


**Figure III.10:** Thermogrammes ATG BC\*P4VP-C<sub>8</sub>-Br-20%.Br<sub>2</sub>et BC

La comparaison des thermogrammes faites entre les matériaux composites (BC\*P4VP-C<sub>8</sub>-Br-20%.Br<sub>2</sub>) et (BC\*P4VP-C<sub>8</sub>-Br-50%.Br<sub>2</sub>) et (BC\*P4VP-C<sub>8</sub>-Br-20%) montre qu'il n'y a pas une grande différence entre les deux Thermogrammes des deux composites BC\*P4VP-C<sub>8</sub>-Br-20%.Br<sub>2</sub> et BC\*P4VP-C<sub>8</sub>-Br-20%. Une perte de masse de 2%.



**Figure III.11:** Thermogrammes ATG BC\*P4VP-C<sub>8</sub>-Br-50%.Br<sub>2</sub>



**Figure III.12:** Thermogrammes ATG BC\*P4VP-C<sub>8</sub>-Br-20%.Br<sub>2</sub> et BC\*P4VP-C<sub>8</sub>-Br-20%.

Notre but c'était de réticuler le reste des sites non quaternisés du polymère P4VP par le di-bromo octane. Cette réaction n'a pas bien marché à cause du mauvais choix du solvant ainsi que les quantités non adéquate, qui peuvent réussirai ou échoué cette réaction.

### **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]. A. Mansri & N. Ramdani, Res Chem Intermed DOI 10.1007/s11164-013-1310-1 (2013)
- [2]. Y. Xi, R.L. Frost, H. He, T. Kloprogge, T. Bostrom, Langmuir. 8, 67521 (2005)
- [3]. Y. Xi, Q. Zhou, R.L. Frost, H. He, J. Colloi.Interf. Sci. 311, 347(2007)
- [4]. A. Mansri, K.I. Benabadji, J. Desbrières, J. François, Desalination. 245 95–107 (2009)
- [5]. S. Jeddi , A. Ouassini, M. El Ouahhaby, H. Mghafri, J. Mater. Environ. Sci. 7 (2) 488-496(2016)
- [6] . M. Majdana, S. Pikusa, A. Gajowiaka, D. Sternika, E. Ziębab, J. of Hazardous Materials. 184, 662–670 (2010)
- [7]. P. Souza Santos, CienciaeTecnologia de Argilas, Sao Paulo: Edgard Blucher (1992)

***CONCLUSION GENERALE***

## CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, un procédé de modification chimique de poly4-vinylpyridine par le bromo-octyle a été étudié, seuls ou combinés avec la bentonite de Maghnia et d'apporter une contribution à la compréhension de leurs comportements en solution aqueuse afin de les utiliser ultérieurement comme matériaux de base pour différentes applications. Cette étude a été réalisée en trois étapes : La première est la synthèse de copolymère modifié bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium à partir de poly4-vinylpyridinium dans l'éthanol. La seconde étape est la caractérisation de copolymère obtenu par différentes techniques à savoir la RMN1H, par infrarouge à transformée de Fourier FTIR, par l'analyse thermogravimétrie (ATG) et enfin par (DRX).

Dans ce travail la Bentonite a été modifiée à l'aide de nouveaux copolymères cationiques avec deux pourcentages de quaternisation. Les résultats montrent FTIR l'intercalation de cations organiques [4VP – C8Br -X] où X = 20 %, 50 % entre les couches de l'argile minérale.

## المخلص

تم تحضير كبوليميرات من نوع [poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium)] عن طريق تربيع الوظيفة الأروتية و بنسب مختلفة لإعداد المواد [bentonite/ poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium)]; [BC/P4VP - C<sub>8</sub>Br - X] تم تحديد بنيه هذه المواد بطرق تحليلية مختلفة كالرنين المغناطيسى النووي (RMN1H) و التحليل الحراري الكمي (ATG) لكلا المادتين . وكذا الناقلية و تحويل فورييه للأشعة ما تحت الحمراء ( FTIR ) ل poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium). التحليل الحراري الكمي (ATG) يظهر الاستقرار الجيد لكلا المادتين في درجات حرارة عالية. كما اظهر بوضوح تحليل انكسار الأشعة السينية (DRX) وجود [P4VP - C<sub>8</sub>Br - X] داخل bentonite. مما يدل على تغيير في خصائص bentonite. بعدها تم اضافة الكيل ثنائي بروم لتغيير المادة المتحصل عليها من جديد و تم تحليلها.

**الكلمات المفتاحية:** Poly(4-vinylpyridine)، البلمرة في الموقع، تربيع، الطين، المادة، إقحام.

## ABSTRACT

The composite was prepared by introduction of poly (4 -vinylpyridine - octyl bromide) [P4VP - C<sub>8</sub>Br - X] different percentages quaternization(20% et 50%) into bentonite treaty by sulfuric acid H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrated for obtained [bentonite/ poly (4 -vinylpyridine - octyl bromide)]. thermogravimetric analysis (TGA ) shows a good stability of both types of materials at high temperatures. Fourier transform infrared ( FTIR ) analysis and X-ray diffraction (DRX ) analysis shows clearly that is the copolymer actually adsorbed on bentonite , [P4VP - C<sub>8</sub>Br -X]. Therefore, the organic modified clay leads to a hydrophobic modification of properties of these composite materials [P4VP - C<sub>8</sub>Br -X]. After that the composite is modified again by di-bromo alkyl and characterized.

**Keywords:** Poly (4- vinylpyridine), Quaternization, Bentonite, Composites, intercalated.

## RESUME

Deux nouveaux matériaux composites ont été préparés par introduction du copolymère poly (bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium) [P4VP-C8Br-X] de différents pourcentages de quaternisation (20% et 50%) dans la bentonite traité par acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré. pour avoir [bentonite/ poly(bromure de N-octyle-4-vinylpyridinium)]. L'analyse thermogravimétrique (ATG) révèle une bonne stabilité des deux types de matériaux à hautes températures. L'Analyse à transformée de Fourier infrarouge (FTIR) et l'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) montrent clairement que le copolymère est effectivement intercaler dans la bentonite. Par la suite ce composite est modifié une deuxième fois par un alkyle di-bromé et caractérisé.

**Mots clés :** Poly (4- vinylpyridine), Quaternisation, Bentonite, Composites, intercalé.