

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI DE LAGHOUAT
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE SCIENCE DE LA MATIERE



Thèse de Doctorat Es-science

Filière : Chimie

Présentée par : **BOUKTAB Somia**

Thème :

Etude des propriétés physicochimiques d'une matrice polymère-argile

Soutenue le : 02 /06 /2022

Devant le jury composé de :

Mr. TAOUTI Mohamed Ben Abdelallah	Pr	Président	U.Laghouat
Mr. SAIDAT Boubakeur	Pr	Directeur de thèse	U.Laghouat
Mr. DAOUD Mounir	M.C.A	Examineur	ENS Laghouat
Mr. BOURAS Hadjdaoud	M.C.A	Examineur	ENS Laghouat
Mme ALLAL Farida	M.C.A	Examinatrice	U.Laghouat

Année universitaire: 2021-2022



REMERCIEMENTS

L'art des remerciements n'est pas inné chez tout le monde et lorsque je m'apprête à en faire mon office, je me rends compte avec une certaine pointe de déception que je fais partie de la mauvaise catégorie. Il n'est jamais aisé de coucher sur une feuille de papier ce genre de sentiments, qui plus est quand ils doivent résumer ces dernières années (voire plus pour certains) que nous avons partagées. Pour simplifier ma tâche, quitte à vous décevoir, je me suis donc résolu à conserver une facture classique afin de n'oublier personne.

Tout d'abord, mes remerciements s'adressent au tout puissant ALLAH de m'avoir offert tous ce que je possède et de toujours guider mes pas vers le chemin du savoir.

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de ce mémoire Monsieur le professeur SAIDAT Boubakeur qui m'a témoigné son soutien et sa confiance et qui m'a prodigué un enseignement toujours judicieux et rigoureux durant toutes les phases de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur TAOUTI Mohamed Ben Abdelallah, Professeur à l'université AMAR TELIDJI-LAGHOUAT, qui m'a fait l'honneur malgré ses grandes responsabilités, de présider mon jury.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à Monsieur DAOUD Mounir, Maître de Conférence à l'ÉCOLE NORMALE SUPERIEURE-LAGHOUAT, Monsieur BOURAS Hadjdaoud Maître de Conférence à l'ÉCOLE NORMALE SUPERIEURE-LAGHOUAT, et Madame ALLAL Farida Maître de Conférence à l'université AMAR TELIDJI-LAGHOUAT d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je ne saurais oublier de remercier tous ceux qui m'ont été d'un soutien.

Tout à fait je tiens à adresser mes sincères remerciements ainsi que ma gratitude la plus dévouée à mes deux étoiles scintillantes (MON MARI et MON FILS) "que le Bon Dieu me les garde aussi longtemps" pour leur dévouement et surtout pour leur amour et le sacrifice qu'ils m'ont accordés. A ma MERE et ma sœur FATIHA et mes frères, pour leur soutien .Et pour conclure à toute personne ayant contribué de loin ou de près à mon éducation et ma formation.



DEDICACE

A l' âme de mon père

A ma mère

A mon mari et mon fils

A Ma Sœur Et Mes Frères

A toute ma famille

Je dédie ce travail

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Liste des figures :

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ARGILES.

Figure I.1 : Schématisation d'un feuillet, d'une couche et d'un plan d'atomes.....	11
Figure I.2 : (a) Tétraèdre [TO ₄] ; (b) couche tétraédrique. O _a et O _b se réfèrent à apicale et basale des atomes d'oxygène, respectivement. a et b indiquent les paramètres de maille...	12
Figure I.3 : Structure de la couche octaédrique.....	12
Figure I.4 : Représentation d'un feuillet trioctaédrique (a) et dioctaédrique.....	13
Figure I.5 : Classification des types d'argile par leur structure.....	14
Figure I.6 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite).....	16
Figure I.7 : Microscopie électronique à balayage de la kaolinite.....	17
Figure I.8 : Représentation schématique de la structure de la smectite.....	18
Figure I.9 : Micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage de la montmorillonite-Na.....	18
Figure I.10 : Représentation de la structure du feuillet de chlorite.....	19
Figure I.11 : Micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage de chlorite...	20
Figure I.12 : Phyllosilicates interstratifiés régulièrement et au hasard. A et B sont des couches avec périodicité différente le long de la direction c.....	21
Figure I.13 : (a) : représente double couche (Gouy-Chapmann). (b) : Transport des éléments colloïdes.....	23
Figure I.14 : structure de la montmorillonite.....	26
Figure I.15 : Structure multi-échelle de la montmorillonite. e représente l'épaisseur du feuillet, Φ le diamètre moyen de l'agrégat.....	27
Figure I.16 : Présentation des principaux états d'hydratation. Etat bicouche (2W) avec les cations et les molécules d'eau de sa sphère d'hydratation en coordinence octaédrique. Etat monocouche (1W) avec les cations et l'eau sur le plan médian de l'interfoliaire et l'état déshydraté (0W).....	29

CHAPITRE II : LES ARGILES NANOCOMPOSITES A MATRIX POLYMER.

Figure II.1 : Elaboration d'un nanocomposite en solution.....	40
Figure II.2 : nanocomposite produit par polymérisation in-situ d'un monomère.....	41
Figure II.3 : Elaboration de nanocomposites par voie directe en masse.....	42
Figure II.4 : Différents types de nanocomposites.....	43

Figure II.5 : Modèle proposé pour le chemin de diffusion tortueux en zigzag dans un nanocomposite polymère-argile exfolié lorsqu'il est utilisé comme barrière gazeuse.....	45
Figure II.6 : Modèle schématique de la synthèse d'un polymère. La lettre n est appelée « degré de polymérisation.....	47
Figure II.7 : Les différentes classes de copolymère.....	49
Figure II.8 : structure de Polymère semi-cristallin.....	52
Figure II.9 : Allongement à la rupture du polymère.....	56
Figure II.10 : Module de Young du polymère.....	56
Figure II.11 : La ténacité du matériau polymère.....	57
Figure II.12 : (a) : condensateur en absence de diélectrique. (b) : condensateur rempli de diélectrique	57
Figure II.13 : Condensateur à électrodes parallèle contenant un matériau diélectrique et son circuit équivalent.....	58
Figure II.14 : La structure moléculaire de poly (2-éthyl-2-oxasoline) (POEX).....	61
Figure II.15 : La polymérisation cationique par ouverture de cycle de 2-éthyl-2-oxazoline. Mécanisme en trois étapes : étape d'initiation (a), de propagation(b) et de terminaison (c)...	62

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES.

Figure III.1 : Schéma représentant l'application de la loi de Bragg.....	72
Figure III.2 : Diffractomètre Mini-Flex 600.....	73
Figure III.3 : Interféromètre de Michelson.....	75
Figure III.4 : Passage de l'interférogramme au spectre IR par transformation de Fourier...	75
Figure III.5 : Illustration du principe de la loi de Beer-Lambert.....	76
Figure III.6 : Le Spectromètre FT-IR Cary 660.....	77
Figure III.7 : photographie d'un microscope électronique à balayage SEM, Quanta-650...	78
Figure III.8 : Dispositif d'un calorimètre : (A) tête de mesure du calorimètre, (B) cellule porte échantillon du calorimètre.....	80
Figure III.9 : Flux de chaleur en fonction de la température.....	80
Figure III.10 : Thermogrammes (a) d'une transformation endothermique et (b) d'une transformation exothermique.....	81
Figure III.11 : Thermogramme d'une transition vitreuse.....	82
Figure III.12 : Photographie de l'appareil Lineseis-STA-PT1600 ATG-DSC.....	82
Figure III.13 : Représentation de la polarisation diélectrique.....	84
Figure III.14 : Différent type de polarisation.....	86

Figure III.15 : Mécanisme de génération des charges dans un isolant entre électrodes sous l'effet d'un champ électrique.....	87
Figure III.16 : Montage de l'échantillon entre les deux électrodes.....	90
Figure III.17 : Régulateur thermique relié avec l'impédance mètre GWINSTEK, LCR-821.....	91
Figure III.18 : Le mode de purification de la montmorillonite naturelle.....	92
Figure III.19 : Représentation de la montmorillonite en suspension.....	93
Figure III.20 : Image représentative de l'étape de centrifugation.....	93
Figure III.21 : Protocole de sédimentation.....	94
Figure III.22 : Protocole d'échange d'une Montmorillonite avec le cation Na.....	95

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS.

Figure IV.1 : Spectre DRX de montmorillonite sodique et intercalée avec Poly (2-ethyl-2-oxazoline). M : montmorillonites et Q : quartz.....	102
Figure IV.2 : Spectres infrarouge en mode ATR de : PEOX (rouge) ; M-Na (noir) ; M-PEOX (bleu).....	104
Figure IV.3 : Courbes ATG de PEOX (noir) et M-PEOX (rouge).....	105
Figure IV.4 : Thermogrammes DSC de PEOX (noir) et M-PEOX (rouge).....	106
Figure IV.5 : Images MEB de M-PEOX montrant une morphologie en couches dans deux zones balayées à différentes échelles.....	107
Figure IV.6 : Analyse cartographique EDS de M-PEOX.....	107

CHAPITRE V : ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DE NANOCOMPOSITE poly (2-ethyl-2 oxazoline) /montmorillonite.

Figure V.1 : Evolution de la conductivité (σ) en fonction de température enregistrée à des fréquences fixes. (a) montmorillonite sodique ; (b) montmorillonite intercalée par PEOX.....	114
Figure V.2 : Evolution de perte électrique en fonction de température enregistrée à des fréquences fixes. (a) montmorillonite sodique ; (b) montmorillonite intercalée par PEOX.....	115
Figure V.3 : Variations de la permittivité réelle en fonction de la température à différentes fréquences.....	116
Figure V.4 : Variations de la permittivité imaginaire (ϵ'') en fonction de la température à différentes fréquences.....	116

Figure V.5 : Evolution de perte diélectrique en fonction de fréquence enregistrée à des températures fixes. (a) montmorillonite sodique ; (b) montmorillonite intercalée par PEOX.....	117
Figure V.6 : Evolution de la conductivité en fonction de fréquence enregistrée à des températures fixes. (a) montmorillonite sodique ; (b) montmorillonite intercalée par PEOX.....	119
Figure V.7 : Evolution de la permittivité réelle (ϵ') en fonction de fréquence enregistrée à des températures fixes. (a) montmorillonite sodique ; (b) montmorillonite intercalée par PEOX.....	120
Figure V.8 : Evolution de la permittivité imaginaire (ϵ'') en fonction de fréquence enregistrée à des températures fixes. (a) montmorillonite sodique ; (b) montmorillonite intercalée par PEOX.....	120

Liste des tableaux :

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ARGILES.

Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates, x représente la charge du feuillet par unité structurale.....	15
Tableau I.2 : Capacité d'Echange Cationique des principales familles argileuses.....	22
Tableau I.3 : Surface spécifique de quelques particules argileuses.....	22

CHAPITRE II : LES ARGILES NANOCOMPOSITES A MATRIX POLYMER.

Tableau II.1 : Les températures de transition vitreuse de certains polymères.....	54
---	----

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS.

Tableau IV.1 : Résultats du dosage (% atomique).....	101
--	-----

CHAPITRE V : ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DE NANOCOMPOSITE poly (2-ethyl-2 oxazoline) /montmorillonite.

Tableau V.1. Paramètres diélectriques de nos échantillons enregistrés à fréquences constantes pour les pics de relaxation.....	115
--	-----

ABREVIATIONS ET SYMBOLES UTILISES

ABREVIATIONS ET SYMBOLES UTILISES

CEC : Capacité d'échange cationique

D : La densité de charge spécifique

S : la surface spécifique de la particule argileuse

M : La montmorillonite

M-SWy2 : Montmorillonite de Wyoming provenant du gisement de Crook Country, Wyoming, USA

M-Na : Montmorillonite échangée par le cation Na^+

PEOX : le poly (2-éthyl-2-oxazoline)

M-PEOX : le nanocomposite (poly (2-éthyl-2-oxazoline)/montmorillonite)

d_{001} : La distance interfoliaire

DRX : La diffraction de rayons X

IRTF : La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

MEB : La microscopie électronique à balayage

ATG : L'analyse thermique gravimétrique

DSC : Calorimétrie différentiel à balayage

EDS : Le spectromètre à dispersion d'énergie

T_g : La température de transition vitreuse

T_f : La température de fusion

λ : La longueur d'onde monochromatique du rayons X incident

d_{hkl} : La distance réticulaire entre les plans cristallins

T : La température

Θ : L'angle de diffraction

ρ_c : La densité du polymère complètement cristallin

ρ_a : La densité du polymère totalement amorphe

ρ_s : La densité de l'échantillon

σ : La conductivité

ϵ' : La permittivité réelle

ϵ'' : La permittivité imaginaire

Tang δ : La perte diélectrique

$\vec{E}$: Le champ électrique

ABREVIATIONS ET SYMBOLES UTILISES

ϵ_r : La permittivité diélectrique relative complexe du diélectrique.

ϵ_0 : La permittivité diélectrique du vide

d : L'épaisseur du diélectrique

ω : La pulsation

σ_0 : Constante exponentielle

E_a : Energie d'activation

K_B : Constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$).

T_{relax} La température de relaxation

f : La fréquence.

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION GENERALE 01**CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ARGILES**

I.1. Préambule	09
I.2. Les argiles	09
I.2.1 Généralités.....	09
I.2.2. Définition.....	09
I.3. Structure des argiles.....	10
I.4. Classification des minéraux argileux.....	13
I.4.1. Minéraux de type 1/1.....	16
I.4.2. Minéraux de type 2/1.....	17
I.4.3. Minéraux de type 2/1/1.....	19
I.4.4. Les minéraux interstratifiées.....	20
I.5. Propriétés des argiles	21
I.5.1. Capacité d'échange cationique CEC.....	21
I.5.2. La surface spécifique.....	22
I.5.3. La densité de charge spécifique.....	22
I.5.4. Propriétés colloïdales.....	23
I.5.5. Charge des surfaces argileuses	23
I.6. Intérêt des argiles.....	24
I.7. La montmorillonite.....	25
I.7.1. Structure de la montmorillonite	25
I.7.2. Niveaux d'organisation.....	26
I.7.2.1. Le feuillet	27
I.7.2.2. La particule primaire	27
I.7.2.3. L'agrégat	27
I.8. Mécanismes du gonflement.....	27
I.9. Conclusion.....	30
I.10. Références bibliographiques	31

CHAPITRE II : LES ARGILES NANOCOMPOSITES A MATRIX POLYMERE

II.1. Introduction	38
Partie A : Les nanocomposites argile/polymère	38
1. Introduction	38
2. Définition	39
2.1. Nanocomposites	39
3. Procédés d'élaborations des nanocomposites	39
3.1. Méthode de mélange de solutions	40
3.2. La polymérisation in situ	40
3.3. Mélange dans le polymère fondu	41
4. Les différents types de nanocomposites argile/polymère	42
4.1. Microcomposite (Structure à phases séparées)	42
4.2. Nanocomposite intercalé	43
4.3. Nanocomposite exfolié	43
5. Propriétés des nanocomposites	44
5.1. Stabilité thermique	44
5.2. Propriétés barrière	44
5.3. Propriétés mécaniques	45
6. Applications des nanocomposites	45
Partie B : Généralités sur les polymères	46

1. Introduction	46
2. Définitions	46
2.1. Polymères	46
2.2. Monomère	47
2.3. La polymérisation.....	47
3. Classification des polymères.....	47
3.1. Selon leurs origines.....	47
3.2. Selon leurs Structures	48
3.3. Selon leur composition chimique.....	49
3.4. Selon leur comportement thermique.....	49
3.4.1. Les thermoplastiques.....	49
3.4.2. Les polymères thermodurcissables.....	50
3.4.3. Les polymères élastomères.....	50
3.5. Selon leur domaine d'application.....	51
4. Propriétés des polymères.....	51
4.1. Les Propriétés physiques	51
4.1.1. Le poids moléculaire.....	51
4.1.2. Cristallinité du polymère.....	52
4.2. Les Propriétés thermiques.....	53
4.2.1. Point de fusion et température de transition vitreuse.....	53
4.3. Propriétés mécaniques des polymères.....	54
4.3.1. Résistance à la contrainte.....	55
4.3.2. Pourcentage d'allongement à la rupture (allongement ultime)	55
4.3.3. Module d'Young (module d'élasticité ou module de traction)	56
4.3.4. Ténacité.....	56
4.4. Propriétés diélectriques des polymères.....	57
4.4.1. Permittivité et indice de pertes.....	57
4.4.2. Permittivité complexe.....	58
4.4.3. Pertes d'énergie et signification pratique.....	59
4.4.4. Mécanismes de polarisation.....	60
5. Poly (2-éthyl-2-oxazoline)	60
5.1. Définition.....	60
5.2. Propriétés.....	61
5.3. Synthèse de PEOX.....	61
5.4. Applications de PEOX.....	62
II.2.Conclusion.....	64
II.3.Références bibliographiques.....	65

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

III.1 Introduction	71
III.2. Diffraction des rayons X	71
III.2.1 Principe de la Diffraction de Rayons X	71
III.2.2 Description de l'appareil	72
III.2.2.1. Traitement des spectres et identifications des minéraux argileux	73
III.2.3. Intérêt de la technique (DRX) pour l'étude des minéraux argileux	73
III.3. Spectroscopie Infrarouge	74
III.3.1. Principe et méthodes	74
III.3.2. La spectroscopie infrarouge en mode transmission.....	76
III.3.3. Mode d'opérateur	76

III.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	77
III.4.1. Description	77
III.4.2. Conditions expérimentales	78
III.4.2.1 Préparation de l'échantillon	78
III.5. Analyses thermique	78
III.5.1. Analyse thermique gravimétrique (ATG)	79
III.5.2. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	79
III.5.2.1. Explication de la courbe de DSC obtenue	80
III.5.3. Mode d'opérateur	82
III.6. La spectroscopie diélectrique.....	83
III.6.1. Matériaux diélectriques	83
III.6.2. Caractérisation des matériaux diélectriques	83
III.6.2.1. Introduction	83
III.6.2.2. Polarisation électronique	84
III.6.2.3. Polarisation ionique	84
III.6.2.4. Polarisation dipolaire.....	85
III.6.2.5. Polarisation inter-faciale (Maxwell-Wagner)	85
III.6.2.6. Conduction	86
III.6.3. Grandeurs caractéristiques des matériaux diélectriques	87
III.6.3.1. Permittivité relative.....	87
III.6.3.2. La constante diélectrique et les pertes diélectriques.....	88
III.6.3.3. Conductivité électrique.....	88
III.6.3.4. Comportement d'Arrhenius.....	89
III.6.4. Principe de la mesure par spectroscopie diélectrique.....	89
III.6.5. Mode d'opérateur.....	90
III.7. Préparation des échantillons	91
III.7.1. Traitement d'argile brute	91
III.7.1.1. Purification par sédimentation	91
III.7.1.2. Préparation de la montmorillonite sodique	92
III.7.2. Intercalation de poly (2-ethyl-2-oxazoline)	95
III.8 Conclusion.....	96
III.9 Références bibliographiques.....	97

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Introduction	101
IV.2. Caractérisation de l'argile modifiée	101
IV.3. Diffraction des rayons X (DRX)	101
IV.4. Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	102
IV.5. Etude par analyse thermique	104
IV.6. Etude par Microscopie électronique à balayage (MEB)	106
IV.7. Conclusion	108
IV.8. Références bibliographiques	109

Chapitre V : ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DE NANOCOMPOSITE poly (2-ethyl-2 oxazoline) /montmorillonite

V.1. Introduction	113
V.2. Evolution de la conductivité en fonction de la température	113
V.3. Evolution de perte diélectrique en fonction de la température.....	114

V.4. Evolution de constante diélectrique en fonction de la température	115
V.5. Evolution de la perte diélectrique en fonction de la fréquence	116
V.6. Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence	118
V.7. Evolution de constante diélectrique en fonction de la fréquence	119
V.8. Conclusion	121
V.9. Références bibliographiques	122
 CONCLUSION GENERALE	 123



INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, le poly (2-éthyl-2-oxazoline ; PEOX) a reçu une grande attention [1-10], en raison de sa biocompatibilité, de sa non-toxicité et de ses excellentes propriétés physico- chimiques [11-13]. Le PEOX est un polymère amorphe qui inhibe une bonne solubilité dans l'eau et les solvants organiques avec une excellente stabilité thermique, une fabrication facile à l'état fondu et une miscibilité élevée avec divers thermoplastiques courants [12]. Les performances et la stabilité chimique de ce polymère sont supérieures lorsque comparées à celles des polymères couramment utilisés comme l'éthylène-glycol [9,14]. Le PEOX est utilisé dans diverses applications telles que les applications biologiques et biomédicales, i.e. les médicaments, les protéines, les microparticules, les microsphères ou les microbilles, les films et les micelles [6, 11, 14,15].

La montmorillonite (Mt) est le matériau le plus utilisé dans la famille des argiles smectites, en raison de sa perméabilité et sa surface spécifique élevée, son comportement de gonflement, son adsorption et sa capacité d'échange cationique élevée (CEC) [16]. Elle est utilisée dans diverses applications telles que l'hydrogéologie, le génie civil, le génie pétrolier, sciences de l'environnement et pour des applications biologiques et catalyse [17]. Cette argile est de type alumino-silicate de type 2:1 avec une structure cristalline présentant une alumine octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques de silice [17,18]. En raison de la substitution isomorphe de Al^{3+} par Si^{4+} dans la couche tétraédrique et de Mg^{2+} par Al^{3+} dans la couche octaédrique, la charge négative sur la surface d'argile est compensée par des cations échangeables tels que Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ... etc. [17].

L'intercalation de cations échangeables dans l'espace interfoliaire avec différentes molécules organiques, en particulier des polymères solubles, donne ce que l'on appelle les nanocomposites polymère/argile. Ces matériaux présentent des propriétés mécaniques et barrières très remarquable, des bonnes stabilités thermiques et chimiques et d'excellentes propriétés diélectriques [17,19, 20, 21].

L'effet de gonflement de la montmorillonite est induit par la nature des cations interfoliaires. Ces derniers permettent d'insérer des différentes molécules organiques telles que le polymère soluble. Par conséquent, la montmorillonite échangée en Na^+ est caractérisée avec un gonflement cristallin et osmotique permettant l'intercalation d'une nanocouche [19, 20], c'est-à-dire polymère/nanocouche dans notre cas, ce qui donne les nanocomposites polymère / argile. Ces nanocomposites sont appliqués dans des nombreuses applications tels que biomatériaux, fluides électro-rhéologiques, matériaux anticorrosion, fils moléculaires, dispositif électrochimie et dans l'industrie pharmaceutique [17, 22, 23].

Le PEOX possède en particulier, sur l'extrémité du squelette de polymère le groupement amide ($-N-$) et sur l'extrémité de la chaîne latérale le groupement ($-C=O$). Par conséquent, PEOX devrait améliorer l'interaction organique-inorganique entre la couche silicate et le groupe amide du polymère. Récemment, Ozkose et al. [22] ont préparés un nanocomposite PEOX / argile par polymérisation in situ. L'étude a montré que le PEOX a non seulement amélioré l'interaction organique-inorganique entre la couche silicate et le polymère, mais a également augmenté la probabilité de la structure exfoliée dans le nanocomposite.

Dans cette étude, notre objectif est d'étudier les propriétés structurales, thermiques et électriques du nanocomposite PEOX/montmorillonite. La spectroscopie diélectrique a été appliquée pour obtenir des informations sur la polarisation du matériau. Ces mesures sont très utiles pour comprendre le comportement électrique d'un nanocomposite. La polarisation du matériau en présence de PEOX devrait être très sensible à sa nature organique et le changement structural qui se produit avec l'augmentation de l'énergie thermique.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les argiles et en particulier les montmorillonites, leurs structures, leurs propriétés et leurs différentes applications.
- Dans la première partie du deuxième chapitre, nous présentons des différents concepts sur les nanocomposite argile / polymère et ces applications. Des généralités sur les polymères et en particulier le poly (2-éthyl-2-oxasoline) est l'objectif de la deuxième partie de ce chapitre.
- Le troisième chapitre est réservé pour la description des différentes méthodes d'analyses utilisées au cours de cette thèse.
- Le quatrième chapitre représente dans sa première partie, les méthodes de préparations de nos échantillons. Les différents résultats obtenus à partir des différentes méthodes d'analyses utilisés pour la caractérisation des échantillons i.e. ATG, DRX, IRTF, MEB sont discutés dans la deuxième partie de ce chapitre.
- Le cinquième chapitre est consacré à l'étude des propriétés électriques de nanocomposite PEOX/argile.
- A la fin, pour clore notre travail, nous présentons une conclusion générale où nous soulignons les différents résultats tirés de cette étude et dressons certaines perspectives de ce sujet de recherche.

Références bibliographiques:

- [1] B. Trzebick, N. Koseva, V. Mitova, A. Dworak, Organization of poly (2-ethyl-2-oxazoline)-block-poly (2-phenyl-2-oxazoline) copolymers in water solution, *Polymer* 51, 2486-2493, 2010.
- [2] A. Colombo, F. Gherardi, S. Goidanich, J. K. Delaney, E. R. de la Rie, M. C. Ubaldi, L. Toniolo, R. Simonutti, Highly transparent poly(2-ethyl-2-oxazoline)-TiO₂ nanocomposite coatings for the conservation of matte painted artworks, *RSC Adv.*, 5, 84879, 2015.
- [3] S. Hendessi, P. T. Güner, A. Miko, A. L. Demirel, Hydrogen bonded multilayers of poly(2-ethyl-2-oxazoline) stabilized silver nanoparticles and tannic acid, *European Polymer Journal*, 88, 666–678, 2017.
- [4] B. Stubbe, Y. Li, M. Vergaelen, S. V. Vlierberghe, P. Dubruel, K. D.Clerck, R. Hoogenboom, Aqueous electrospinning of poly(2-ethyl-2-oxazoline): Mapping the parameter space, *European Polymer Journal*, 88, 724–732, 2017.
- [5] R. Konefał, J. Spěvák, P. Černoch, Thermoresponsive poly(2-oxazoline) homopolymers and copolymers in aqueous solutions studied by NMR spectroscopy and dynamic light scattering, *European Polymer Journal*, 100, 241–252, 2018.
- [6] Z. Altıntaş, E. Adatoz, A. Ijaz, A. Miko, A. L. Demirel, Self-assembled poly(2-ethyl-2-oxazoline)/malonic acid hollow fibers in aqueous solutions, *European Polymer Journal*, 120, 109222, 2019.
- [7] L. Plet, G. Delecourt, M. Hanafi, N. Pantoustier, G. Pembouong, P. Midoux, V. Bennevault, Ph. Guégan, Controlled star poly(2-oxazoline)s: Synthesis, characterization, *European Polymer Journal*, 122, 109323, 2020.
- [8] D. Pizzi, J. Humphries, J. P. Morrow, N. L. Fletcher, C.A. Bell, K. J. Thurecht, K. Kempe, Poly(2-oxazoline) macromonomers as building blocks for functional and biocompatible polymer architectures, *European Polymer Journal*, 121, 109258, 2019.
- [9] B. A. Drain, C. R. Becer, Synthetic approaches on conjugation of poly(2-oxazoline)s with vinyl based polymers, *European Polymer Journal*, 119, 344–351, 2019.
- [10] T.U. Kirilaa, A.V. Smirnova, A.S. Filippov, A.B. Razina, A.V. Tenkovtsev, A.P. Filippov, Thermosensitive star-shaped poly-2-ethyl-2-oxazine, Synthesis, structure

characterization, conformation, and self-organization in aqueous solutions, *European Polymer Journal*, 120, 109215, 2019.

[11] A. Riabtsevaa, L. I. Kaberova, L. Noirezb, V. Ryukhtinc, C.Nardind, B. Verbraekene, R. Hoogenboome, P. Stepaneka, S. K. Filippov, Structural characterization of nanoparticles formed by fluorinated poly(2-oxazoline)-based polyphiles, *European Polymer Journal*, 99, 518–527, 2018.

[12] J. H. Sung, D.C. Lee, Molecular shape of poly (2-ethyl-2-oxazoline) chains in THF, *Polymer*, 42, 5771-5779, 2001.

[13] G. K. Abilova, D. B. Kaldybekov, E. K. Ozhmukhametova, A. Zh. Saimova, D.S.Kazybayeva, G. S. Irmukhametova, V. V. Khutoryanskiy, Chitosan/poly(2-ethyl-2-oxazoline) films for ocular drug delivery: formulation, miscibility, *in vitro* and *in vivo* studies, *European Polymer Journal*, 116, 311–320, 2019.

[14] A. Podevyn, K. Arys, V. R. de la Rosa, M. Glassner, H.Richard, End-group functionalization of poly(2-oxazoline)s using methyl bromoacetate as initiator followed by direct amidation, *European Polymer Journal*, 120, 109273, 2019.

[15] E. Cagli, E. Ugur, S. Ulasan, S. Banerjee, I. Erel-Goktepe, Effect of side chain variation on surface and biological properties of poly(2-alkyl-2-oxazoline) multilayers, *European Polymer Journal*, 114, 452–463, 2019.

[16] M. Belhocine, A. Haouzi, G. Bassou, T. Phou, D. Maurin, J. L. Bantignies, F. Henn, Isosteric heat of water adsorption and desorption in homoionic alkaline-earth montmorillonites, *Chemical Physics*, 501, 26-34, 2018.

[17] M. Belhocine, A. Haouzi, Abdelkader Ammari, Y. Chaker, G. Bassou, On the effect of Benzethonium intercalation process: Structural and dielectric properties of exchanged montmorillonite. *Colloids and Surfaces A*, 577, 224–230, 2019.

[18] M. A. Khedr, A. I. Waly, A. I. Hafez , H. Ali, Synthesis of Modified Chitosan-Montmorillonite Nanocomposite, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 6, 216-226, 2012.

- [19] L. Sun, J. T. Tanskanen, J. T. Hirvi, S. Kasa, T. Schatz, T.A. Pakkanen, Molecular dynamics study of montmorillonite crystalline swelling: Roles of interlayer cation species and water content, *Chemical Physics*, 455, 23-31, 2015.
- [20] T. T. Zhua, Ch. H. Zhoua, F. B. Kabwea, Q. Q. Wua, Ch. Sh. Lid, J. R. Zhang, Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites, *Applied Clay Science*, 169, 48–66, 2019.
- [21] W. Sun, L. Li, E. A. Stefanescu, M. R. Kessler, N. Bowler, Dynamics of poly(methyl methacrylate)–montmorillonite nanocomposites: A dielectric study, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 410, 43–50, 2015.
- [22] U. U. Ozkose, C. Altinkok, O.Yilmaz, O. Alpturk, M. A. Tasdelen. In-situ preparation of poly(2-ethyl-2-oxazoline)/clay nanocomposites via living cationic ring-opening polymerization, *European Polymer Journal*, 88, 586–593, 2017.
- [23] I. Khelifa, A. Belmokhtar, R. Berenguer, A. Benyoucef , E. Morallon, New poly(o phenylenediamine)/modified-clay nanocomposites: A study on spectral, thermal, morphological and electrochemical characteristics, *Journal of Molecular Structure*, 1178, 327-332, 2019.



CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ARGILES

SOMMAIRE

I.1. Préambule	09
I.2. Les argiles	09
I.2.1 Généralités.....	09
I.2.2. Définition.....	09
I.3. Structure des argiles.....	10
I.4. Classification des minéraux argileux.....	13
I.4.1. Minéraux de type 1/1.....	16
I.4.2. Minéraux de type 2/1.....	17
I.4.3. Minéraux de type 2/1/1.....	19
I.4.4. Les minéraux interstratifiées.....	20
I.5. Propriétés des argiles	21
I.5.1. Capacité d'échange cationique CEC.....	21
I.5.2. La surface spécifique.....	22
I.5.3. La densité de charge spécifique.....	22
I.5.4. Propriétés colloïdales.....	23
I.5.5. Charge des surfaces argileuses	23
I.6. Intérêt des argiles.....	24
I.7. La montmorillonite.....	25
I.7.1. Structure de la montmorillonite	25
I.7.2. Niveaux d'organisation.....	26
I.7.2.1. Le feuillet	27
I.7.2.2. La particule primaire	27
I.7.2.3. L'agrégat	27
I.8. Mécanismes du gonflement.....	27
I.9. Conclusion.....	30
I.10. Références bibliographiques	31

I.1. Préambule

Dans ce chapitre, nous détaillons la nomenclature et les différentes structures des argiles au sens large pour accéder ensuite aux propriétés des argiles gonflantes (montmorillonites). Nous allons présenter le matériau étudié et ses interactions avec l'eau ainsi que la séquence d'hydratation des argiles généralement proposée dans la littérature. On conclura cette partie par l'aspect thermodynamique du phénomène d'adsorption-désorption et on citera en particulier comment déterminer la chaleur isostérique. Ce paramètre permettra de mieux comprendre et suivre la cinétique du processus d'adsorption-désorption.

I.2. Les argiles

I.2.1. Généralités

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, leur bas coût, la présence des charges électriques sur sa surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, et de la plasticité, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [1]. Les argiles gonflantes sont aussi très connues par leur capacité à retenir un ensemble de molécules organiques et elles sont donc utilisées dans le processus de filtration.

I.2.2. Définition

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes ; argiles et minéraux argileux (en anglais Clay and Clay Mineral) et qui sont utilisés dans des contextes très différents. Le terme "argile" se réfère maintenant à tout matériau qui présente un comportement plastique lorsqu'il est mélangé avec de l'eau, tandis que les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (comme le quartz par exemple) [2].

Le terme Argile trouve son origine dans le mot grec Argilos dont la racine Argos signifie blanc. L'argile est une matière première utilisée dans toutes les civilisations ; c'est ainsi que les plus anciennes céramiques du monde ont été découvertes sur les berges du fleuve Amour en Russie orientale. Il y a une certaine ambiguïté dans la définition du terme argile. Georgius Agricola (1494-1555), le fondateur de la géologie, était apparemment le premier à formaliser une définition de l'argile. Le dernier effort dans cette direction a été fait après cinq siècles plus

tard par la nomenclature commune comités (JNCs) de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) et la Société des Minéraux des argiles (CMS). Les JNCs ont défini les argiles comme étant des minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du μm), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés [3,4, 5]. Quand ces matériaux contiennent suffisamment de silicates dont la structure cristalline se présente sous forme de feuillets, ils peuvent être assimilés à la famille des phyllosilicates. Toutefois une définition, plus minéralogique, considère les argiles comme une sous famille des phyllosilicates [3, 4, 6].

Du point de vue chimique, ce sont des silicates d'alumine hydratés, comprenant le plus souvent en outre, des alcalins, des alcalino-terreux et du fer.

Autant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines tel que carbonates, feldspath et quartz [4].

I.3. Structure des argiles

En 1980, les comités de nomenclature de l'A.I.P.E.A. ont fixé une standardisation des termes structuraux [4, 6]. Les termes : plan, couche, et feuillet se réfèrent à des arrangements plus ou moins épais d'atomes et sont utilisés de la manière suivante :

- une couche est une combinaison de plans
- un feuillet est une combinaison de couches, comme représenté sur la Figure I.1.
- La zone se situant entre les feuillets est appelée zone interfoliaire et peut contenir des cations, de l'eau, des cations hydratés, des molécules organiques ou des feuillets entiers....

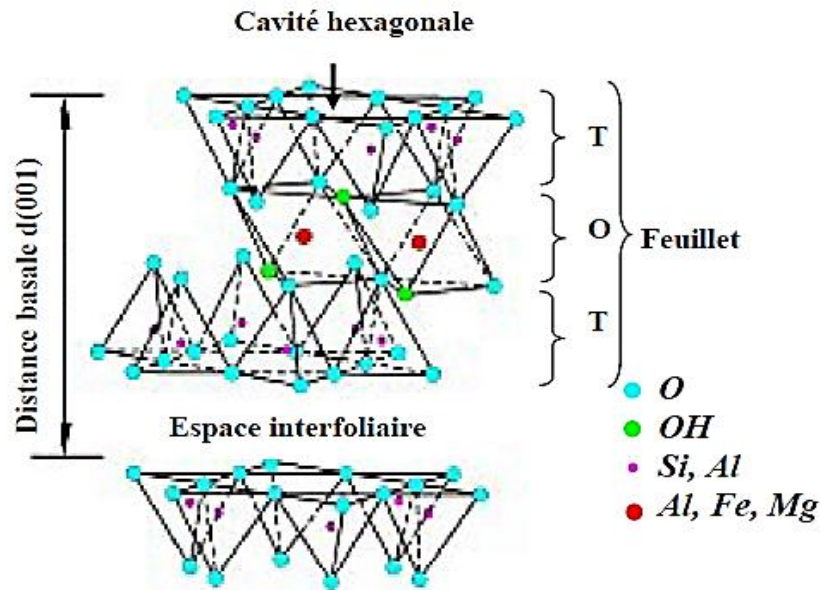


Figure I.1 : Schématisation d'un feuillet, d'une couche et d'un plan d'atomes.

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés. Ces minéraux ont une morphologie lamellaire en raison de l'agencement des atomes dans la structure [7]. Ils sont formés par un empilement de feuillets, chacun étant formé par un arrangement de deux types de couches, l'une tétraédrique (T) à base de silice, et l'autre octaédrique (O) à base d'hydroxyde d'aluminium.

➤ La couche tétraédrique

L'atome dominant dans le tétraèdre est le cation Si^{4+} , mais le cation Al^{3+} peut se placer également sur ce site [7]. Les tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$ sont liés par la mise en commun de trois sommets sur quatre (oxygène basaux, le quatrième étant l'oxygène apical). Grâce au partage d'atomes d'oxygènes, les tétraèdres sont liés l'un à l'autre pour former une maille hexagonale et forment une couche composée de 6 tétraèdres comme le montre la figure I.2. La distance oxygène-oxygène est égale à 2,55 Å ; l'espace disponible pour l'ion de silicium est de 0,55 Å, et l'épaisseur de la couche dans les structures de minéraux argileux est 4,63 Å [8].

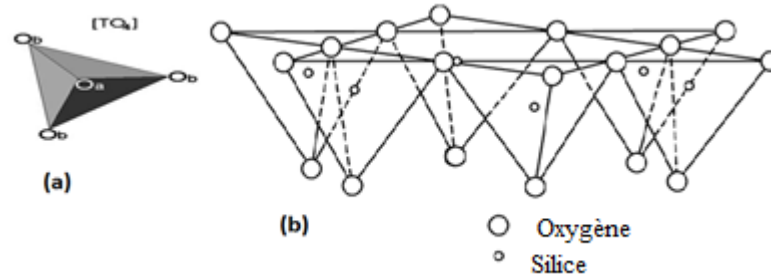


Figure I.2 : (a) Tétrahédre $[TO_4]$; (b) couche tétraédrique. O_a et O_b se réfèrent à apicale et basale des atomes d'oxygène, respectivement. a et b indiquent les paramètres de maille.

➤ La couche octaédrique

Elle est composée d'aluminium ou de magnésium coordonné avec des atomes d'oxygène ou des groupes hydroxyle en formant l'octaèdre [8, 9]. Dans certains cas, d'autres cations sont présents au lieu de Al^{3+} et Mg^{2+} , tel que Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}

Les octaèdres sont reliés entre eux par des anions communs et forment une couche plane (figure. I.3). La distance oxygène-oxygène est de 2,60 Å, et l'espace disponible pour le cation coordonné octaédrique est 0,61 Å. L'épaisseur de la couche est de 5,05 Å dans les argiles [8].

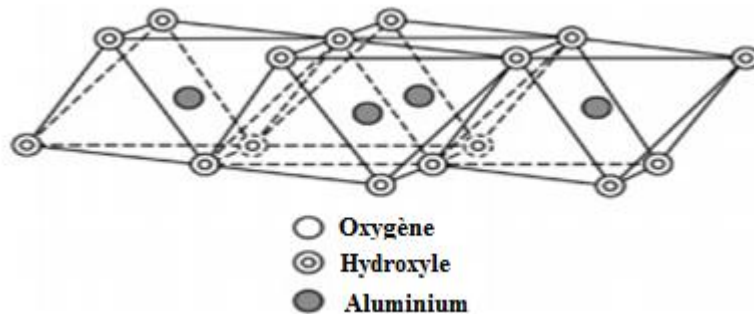


Figure I.3 : Structure de la couche octaédrique [10].

Si tous les sites octaédriques sont occupés, principalement par les cations bivalents, chaque anion est partagé entre trois octaèdres voisins ; la couche est dite trioctaédrique (figure I.4a). Si les cations des octaèdres sont principalement trivalents, deux sites sur trois sont occupés ; chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins ; la couche est dite dioctaédrique (figure I-4b) [9]. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans la couche tétraédrique ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$, Fe^{3+}) et /ou octaédrique ($Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$, Fe^{2+}) [11]. La substitution est dite isomorphe car les dimensions du feuillet restent quasi inchangées. Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé par des cations compensateurs [12, 13]. Il peut arriver aussi que les substitutions entraînent une charge globalement positive de la couche et ainsi la présence

d'anions compensateurs. Cette caractéristique est un élément essentiel qui explique une partie des propriétés des argiles.

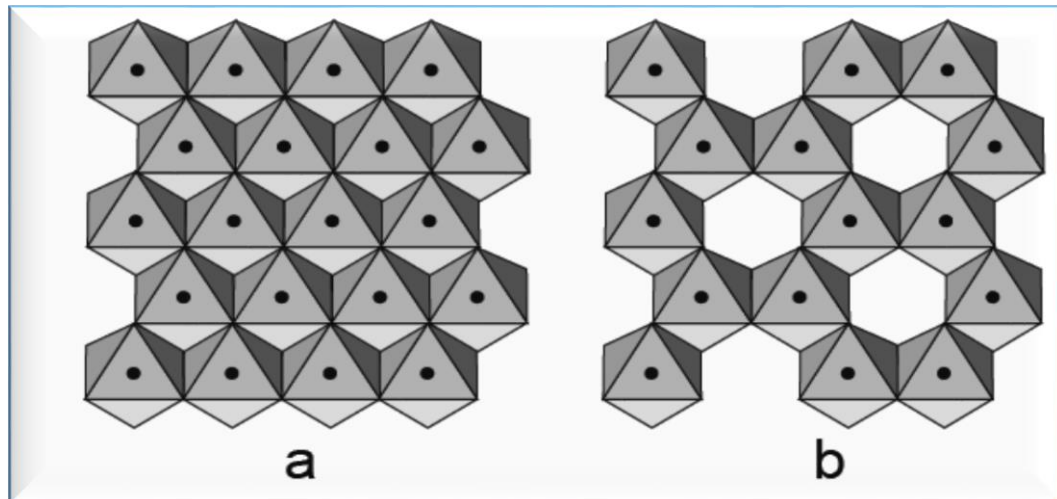


Figure I.4 : Représentation d'un feuillet trioctaédrique (a) et dioctaédrique (b).

I.4. Classification des minéraux argileux

Les principaux critères de classification des minéraux argileux sont basés sur les paramètres suivants :

- Type de feuillet (T/O ou 1 :1, T/O/T ou 2 :1 , T/O/T/O ou 2 :1 :1) ; (figure I.5)
- La charge de la couche (tableau I-1)
- Le caractère dioctaédrique ou trioctaédrique ;
- Le type de l'espèce dans l'espace interfoliaire [14].

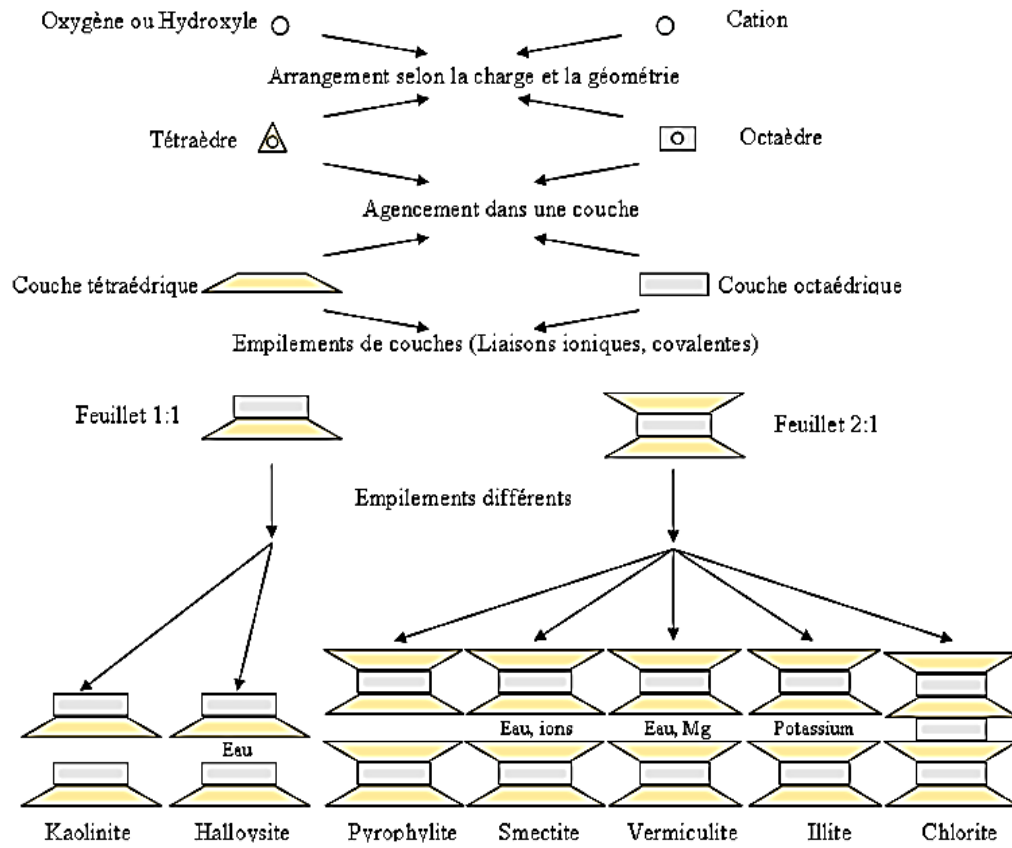


Figure I.5 : Classification des types d'argile par leur structure [15].

Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates, x représente la charge du feuillet par unité structurale [14].

Type de feuillet	Elément dans la couche interfoliaire-charge	groupe	Caractère de la couche octaédrique	Espèce
1 :1 TO	Aucun ou H ₂ O ($x \sim 0$)	Serpentine-kaolin	Trioctaédrique	Lizardite, berthierine, amesite, cronstedtite, nepouite, kellyite, fraipontite, brindleyite
			Dioctaédrique	Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite
			Di-trioctaédrique	Odinite
2 :1 TOT	Aucun ($x \sim 0$)	Talc-pyrophyllite	Trioctaédrique	Talc, willemseite, kerolite, pimelite
			Dioctaédrique	Pyrophyllite, ferripyrophyllite
	Cations échangeables hydratés ($x \sim 0,2-0,6$)	Smectite	Trioctaédrique	Saponite, hectorite, sauconite, stevensite, swinefordite
			Dioctaédrique	Montmorillonite, beidellite, nontronite, volkonskoite
	Cations échangeables hydratés ($x \sim 0,6-0,9$)	Vermiculite	Trioctaédrique	vermiculite trioctaédrique
			Dioctaédrique	Vermiculite dioctaédrique
	Cations monovalents non hydratés ($x \sim 0,6-1$)	Mica vrai	Trioctaédrique	Annite, phlogopite, lepidolite, aspidolite
			Dioctaédrique	Muscovite, celadonite, paragonite
	Cations divalents non hydratés ($x \sim 0,8-2$)	Mica fragile	Trioctaédrique	Clintonite, kinoshitalite, bityite, anandite
			Dioctaédrique	Margarite, chernykhite
2 :1 :1 TOT/ O	Couche hydroxyde ($x = \text{variable}$)	Chlorite	Trioctaédrique	Clinochlore, chamosite, pennantite, nimite, baileychlore
			Dioctaédrique	Donbassite
			Di-Trioctaédrique	Cookeite, sudoite

Il existe d'autre classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) qui s'appuie sur les grandes données structurales. Ainsi, sur la base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, et l'épaisseur on distingue 4 groupes :

- Les minéraux de type 1/1,
- Les minéraux de type 2/1,
- Les minéraux de type 2/1/1,
- Les minéraux interstratifiés.

I.4.1. Minéraux de type 1/1

Les minéraux de type 1/1 sont constitués par l'empilement des feuillets formés par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique dans leur structure [16] (figure I.6). Ils ont une épaisseur égale à 7 Å. L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet est électriquement neutre. La cohésion des feuillets est assurée par des ponts hydrogènes. La kaolinite est le minéral le plus connue dans ce groupe. Elle possède un caractère dioctaédrique de formule générale $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. La forme de la kaolinite est constituée de plaques et d'empilements pseudo-hexagonaux (figure I.7).

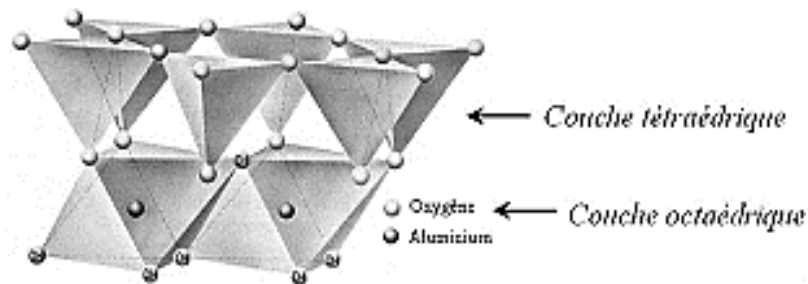


Figure I.6 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite) [17].

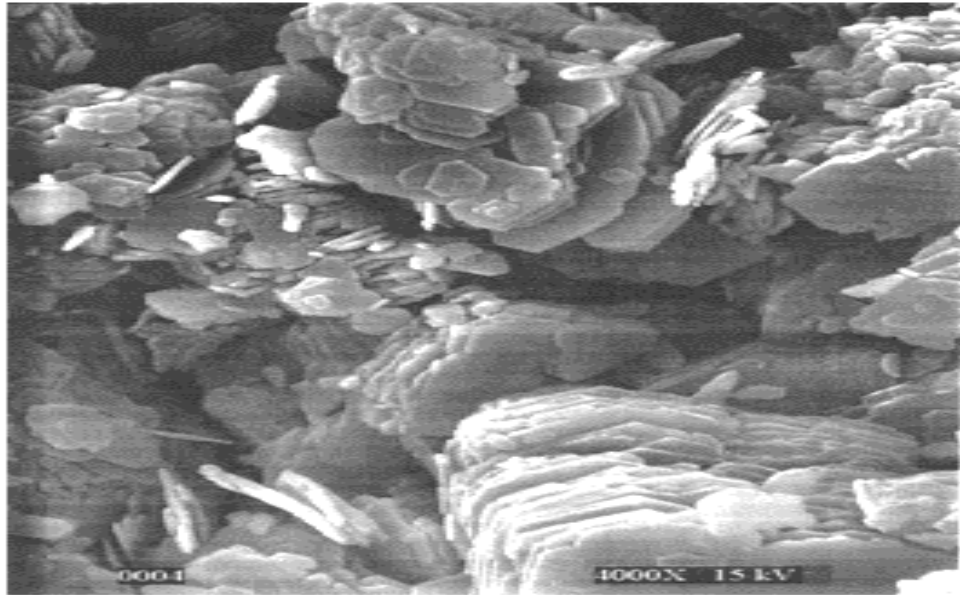


Figure I.7 : Microscope électronique à balayage de la kaolinite [10].

I.4.2. Minéraux de type 2/1

Les unités de cristal (couches) de ces minéraux sont caractérisées par une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (TOT) (figure I.8). Ils ont une épaisseur égale à 10 Å. A ce type correspond au groupes du talc, les smectites, les saponites, les vermiculites et les micas. Les exemples les plus connus sont les smectites, parmi eux la montmorillonite et la beidellite. Elles sont connues par leur expansion intercalaire et leurs gonflements lorsqu'elles sont hydratées. L'eau pénètre dans l'espace intercalaire et force les feuillets à s'écarter [16]. La figure I.9 illustre la structure lamellaire d'une montmorillonite sodique.

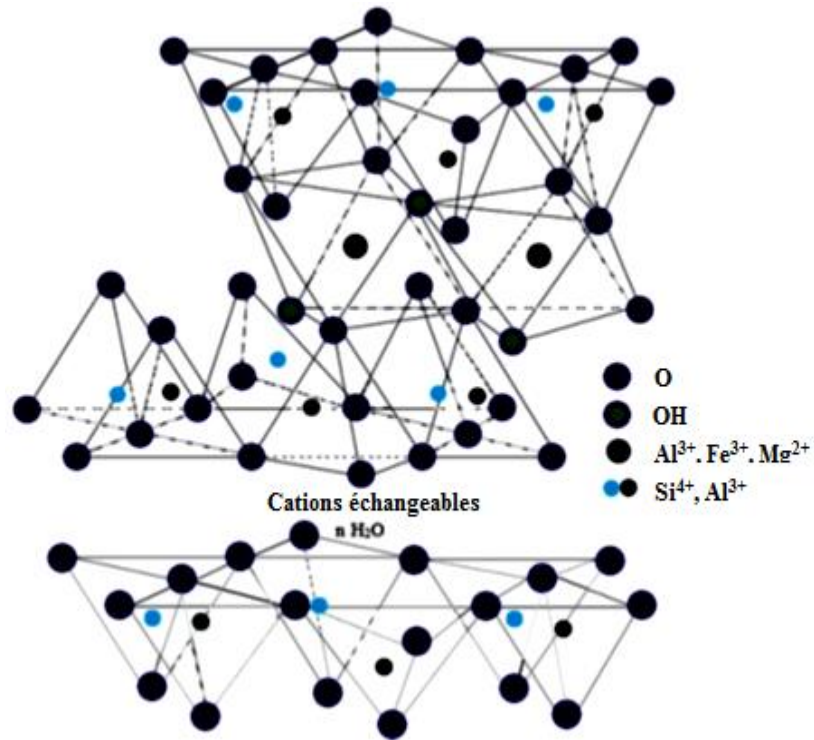


Figure I.8 : Représentation schématique de la structure de la smectite [18].

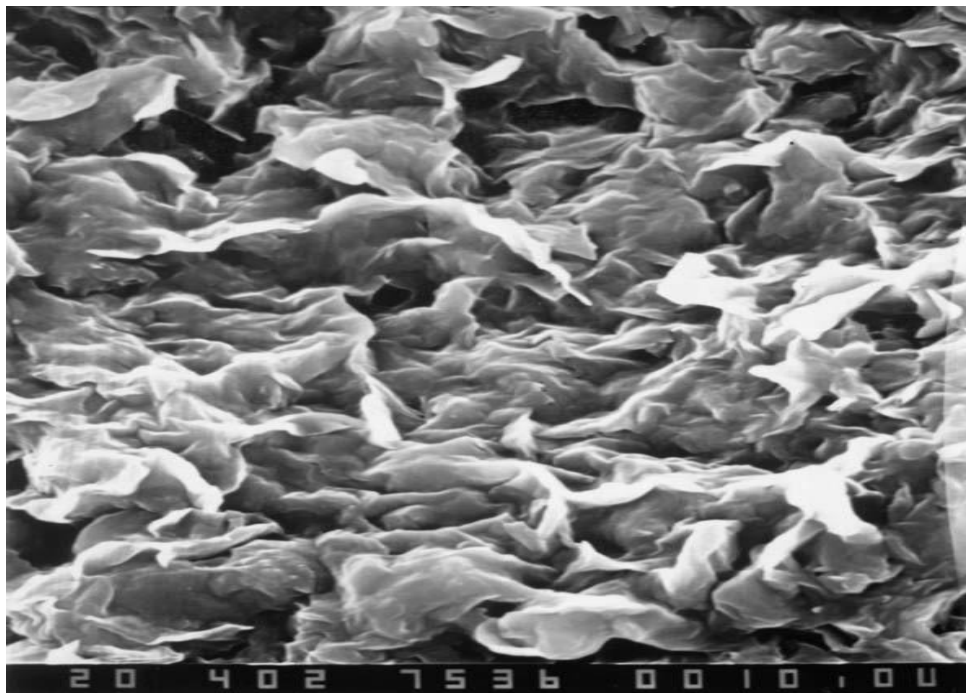


Figure I.9 : Micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage de la montmorillonite-Na [10].

I.4.3. Minéraux de type 2/1/1

Ce type correspond au groupe de chlorite. Chaque feuillet de type 2/1 est lié à une couche octaédrique supplémentaire (Te-Oc-Te-Oc), isolée dans l'espace interfoliaire. L'épaisseur caractéristique est environ de 14 Å (Figure I.10) [10, 16]. Le chlorite possède des grains qui apparaissent comme des rosettes (Figure I.11).

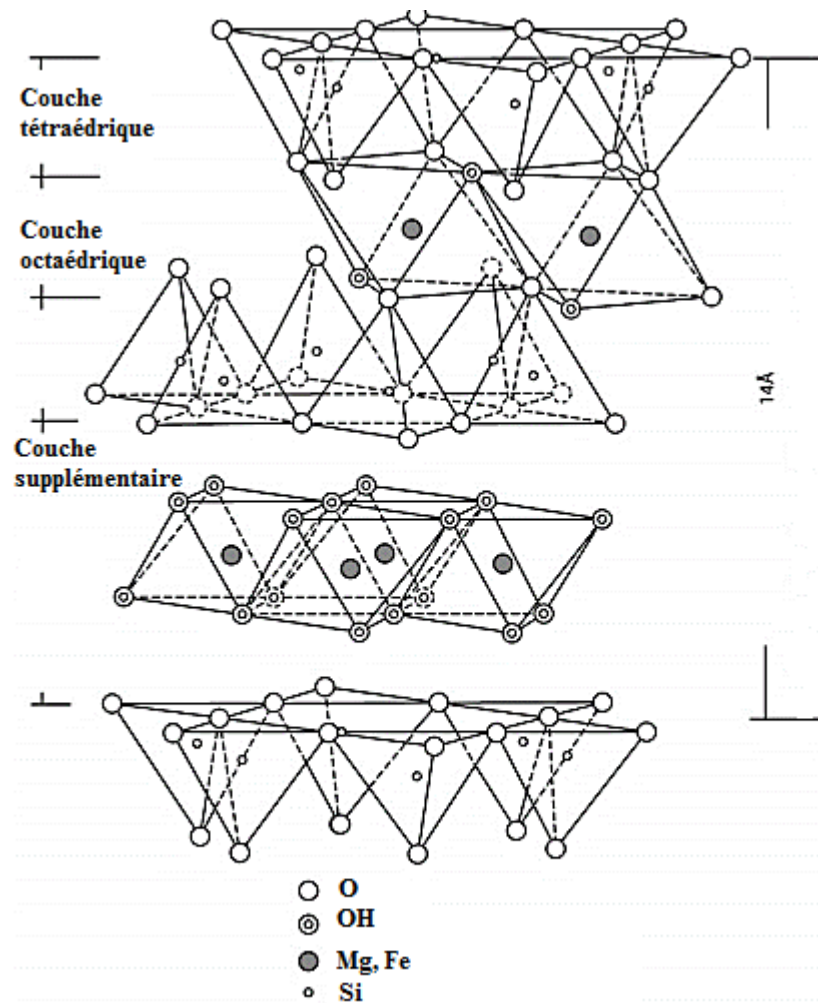


Figure I.10 : Représentation de la structure du feuillet de chlorite [10].

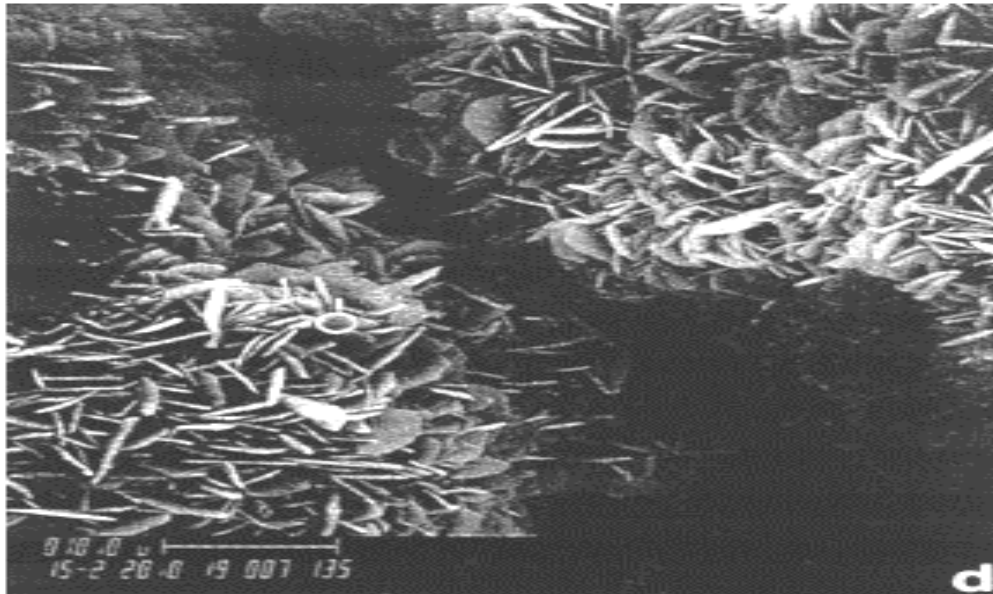


Figure I.11 : *Micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage de chlorite [10].*

I.4.4. Les minéraux interstratifiés

Les phyllosilicates à couches mixtes ou les phyllosilicates interstratifiés peuvent être formés par deux ou plus de composants différents. Les structures avec plus de deux composants sont moins courantes, probablement parce qu'il est difficile de reconnaître toutes les différentes couches. Les minéraux argileux interstratifiés peuvent avoir (Figure I.12) :

- i. des structures à couches mixtes ordonnées ou régulières si les différentes couches alternent le long de la direction c dans un modèle périodique (par exemple, l'empilement de deux types de couches A et B peuvent être structurés de la forme ABABAB ou AABAABAA ou AAAABAAAABAAAAB etc.). Dans ce type on peut citer le rectorite (est une interstratification régulière du mica dioctaédrique et de la smectite dioctaédrique) ; 'Tosudite' est une interstratification régulière du chlorite dioctaédrique et de la smectite dioctaédrique.
- ii. des structures en couches mixtes désordonnées ou irrégulières, si l'empilement le long de l'axe c des couches de type A et B est aléatoire (par exemple, ABBABAA ou AAABABBAAAABABA) [9].

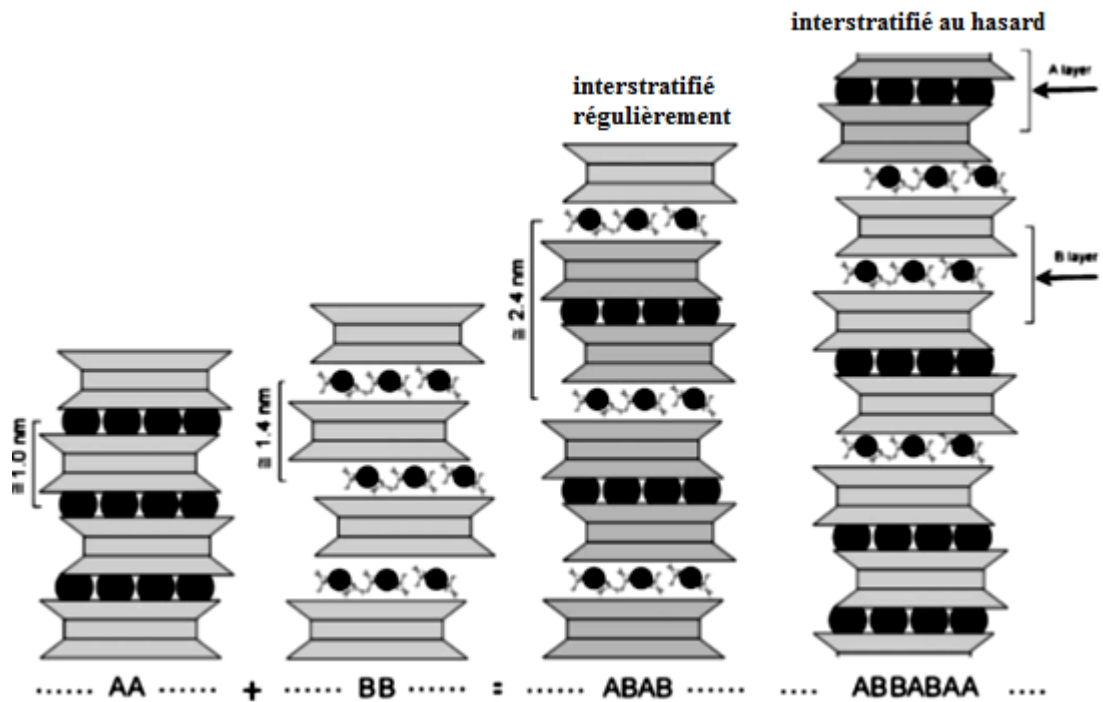


Figure I.12 : Phyllosilicates interstratifiés régulièrement et au hasard. A et B sont des couches avec périodicité différente le long de la direction c [9].

I.5. Propriétés des argiles

I.5.1. Capacité d'échange cationique CEC

La capacité d'échange cationique (CEC) est l'une des propriétés importantes des minéraux argileux [18]. Elle correspond au nombre de cations qui peuvent être échangés. Elle est donc directement liée au nombre de charges négatives susceptibles de fixer des cations. Elle s'exprime en milliéquivalents (meq) pour 100g.

Voici quelques ordres de grandeur de la CEC pour des minéraux argileux (tableau I.2).

Tableau I.2 : Capacité d'Echange Cationique des principales familles argileuses [18].

Capacité d'Echange Cationique des minéraux argileux (meq/100g)	
Montmorillonite sodique	80-130
Vermiculites	100-150
Illites	10-40
Kaolinite	3-15
Hectorite	80-130

I.5.2. La surface spécifique

La surface spécifique d'une argile est composée de la surface externe des grains et agglomérats et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire [19, 20]. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important. Les smectites ont les surfaces totales maximales :

Surface : Smectites > Vermiculites >>> Illites > Kaolinites = Chlorites.

Le Tableau I.3 donne des valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses.

Tableau I.3 : Surface spécifique de quelques particules argileuses [20].

Argile	Surface spécifique (m ² /g)		
	Interne	Externe	Totale
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	<1	750
Illite	5	25	30
Kaolinite	0	15	15
chlorite	0	15	15

I.5.3. La densité de charge spécifique

La densité de charge spécifique σ est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique de la particule argileuse S.

$$\sigma \text{ (meq/m}^2\text{)} = \frac{\text{CEC}}{S} \quad (\text{eq I.1})$$

I.5.4. Propriétés colloïdales

Cette propriété est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosoluble de charges opposées [1] (Figure I.13). Cette propriété est très importante dans les procédés de purification des argiles, car elle permet d'éliminer des impuretés non argileuses par sédimentation [21].

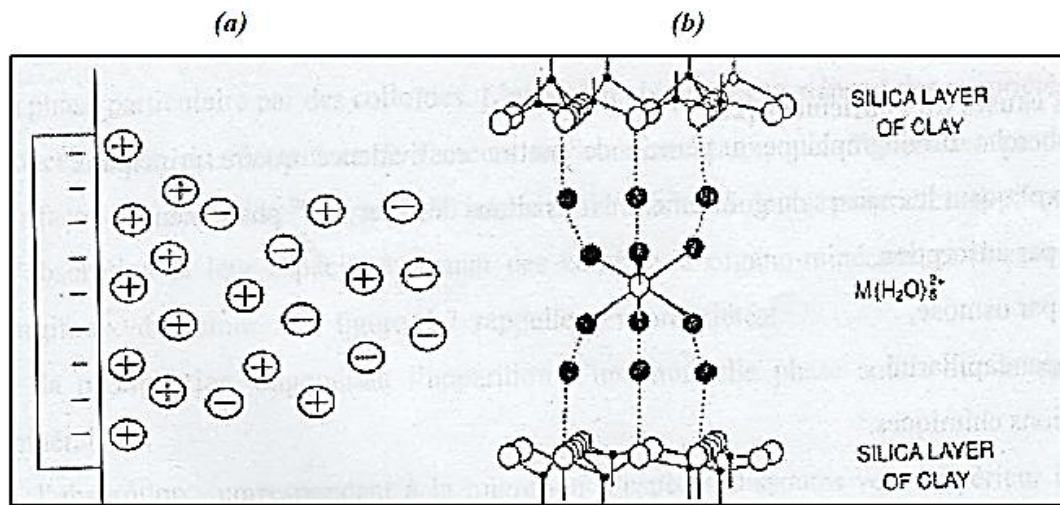


Figure I.13 : (a) : Représente double couche (Gouy-Chapmann). (b) : Transport des éléments colloïdes [22].

I.5.5. Charge des surfaces argileuses

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectites (Figure I.8), se caractérisent principalement par une surface électriquement non neutre, qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes [23].

➤ **La charge permanente**

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+} .

➤ **La charge variable**

Elle peut être positive ou négative et située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendant du pH de la solution.

En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

I.6. Intérêt des argiles

L'homme a trouvé diverses applications des argiles depuis la civilisation préhistorique en raison de leur répartition et de leur grande diversité dans la nature [24]. En fonction de la structure de la couche et des propriétés spécifiques, telles que la surface spécifique élevée, la capacité d'échange d'ions ou la propriété d'hydratation, les argiles ont été largement utilisées [10] :

- Comme matière première par les potiers.
- Comme boues de forage.
- Dans l'industrie de foundries
- Comme Catalyseurs : Les montmorillonites de calcium sont utilisées comme catalyseurs dans certains processus impliquant le craquage de pétrole.
- Dans le domaine de construction, l'ajout de bentonite sodique à 1-2% au ciment portland dans le béton améliore la maniabilité, réduit la ségrégation des agrégats, et améliore l'imperméabilité.
- Les smectites interviennent dans la fabrication de nombreux produits cosmétiques [10, 25].
- Comme détergent, la bentonite sodique est utilisée dans le nettoyage. La bentonite adsorbe la saleté et d'autres matières de coloration et les retire du tissu.
- Dans le domaine d'agriculture, les argiles forment une barrière entre les insectes nuisibles et les fruits vulnérables aux attaques. Elles permettent de retenir l'eau dans la terre et sert ainsi tout naturellement de réservoir d'eau et d'engrais aux plantes.
- Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile montmorillonite est prise pour adsorber les poisons, contrôler l'acidité et les maux de l'estomac.
- Dans le domaine de l'environnement, la Bentonite a été longtemps utilisée comme matériau tampon pour les barrières ouvragées en sites d'élimination des déchets municipaux en raison de sa faible perméabilité quand elle est compactée et en raison de sa capacité de rétention des cations. La capacité de bentonite à adsorber les cations,

aidera à limiter et / ou retarder la possible migration des radionucléides [26]. Ainsi, les argiles sont utilisées comme un adsorbant pour des différents polluants i.e. les métaux lourds [27].

Dernièrement, le développement de la nanoscience et de la nanotechnologie a déclenché un nouveau cycle d'intérêt pour les argiles [23]. Sur la base de leurs couches de taille nanométrique ainsi que de l'espace intercalaire de taille nanométrique, les argiles peuvent être des nanomatériaux [28-30]. Diverses espèces ont été incorporées dans l'espace interfoliaire, ce qui a donné lieu à un grand nombre de nouveaux matériaux fonctionnels. Ces matériaux nanocomposites à base d'argile présentent une grande variété d'applications en catalyse, en adsorption, en assainissement de l'environnement.

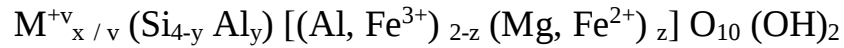
I.7. La montmorillonite

L'argile qui fait l'objet de notre travail est également connue sous le nom "*Bentonite*". Le nom "bentonite" provient de fort Benton (Wyoming, les Etats-Unis), le lieu où elle a été trouvée pour la première fois. Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 par Damour et Salvétat près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) et elle a été identifiée par Knight en 1986 [31]. Les montmorillonites sont des smectites dioctaédrique dont les substitutions isomorphiques sont localisées principalement en couche octaédrique et mineure en couche tétraédrique. Ces substitutions créent un déficit de charges négatives compensé par l'addition d'une couche cationique (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) en position interfoliaire.

I.7.1. Structure de la montmorillonite

La montmorillonite est une argile lamellaire qui appartient à la famille des phyllosilicates de type TOT (ou 2 :1) dont une couche octaédrique est prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (figure I.14). Elle est utilisée dans une large gamme d'applications industrielles et environnementales [31, 32]. Les tétraèdres contiennent les atomes centraux dominants Si (IV) avec quelques substitutions de Al (III). Les sites octaédriques sont principalement occupés par Al (III) qui sont partiellement substitué par Fe (III) et Mg (II). En raison de ces substitutions isomorphes non équivalentes, les couches portent une charge négative, qui est équilibrée par des cations échangeables situés dans l'espace intercalaire (IC). La charge de la couche est un critère important dans le contrôle de la capacité de minérale de conserver les cations et donc d'adsorber de l'eau ou de diverses molécules organiques polaires [32].

La formule générale de demi-maille de la montmorillonite est la suivante :



Avec $x = 0,2$ à $0,6$; $x = y + z$, y et $z \ll$.

$M^{+v}_{x/v}$ représente les cations compensateurs tels que Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} [33].

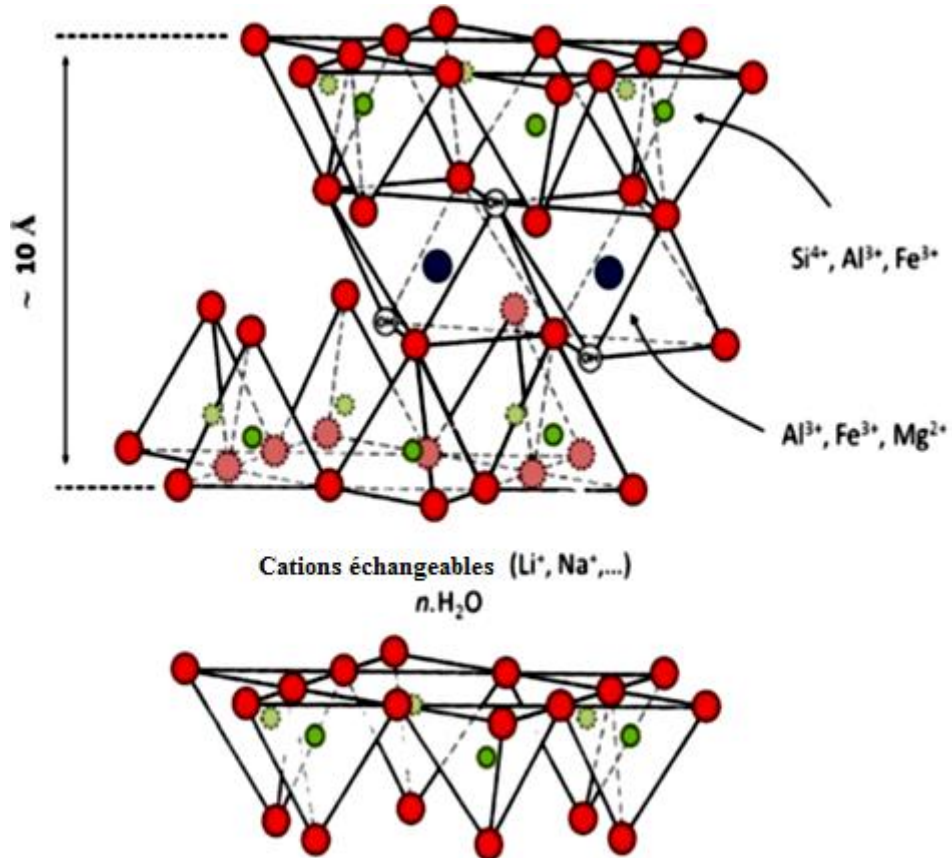


Figure I.14 : structure de la montmorillonite [34].

I.7.2. Niveaux d'organisation

Suite à la description de la structure de maille cristalline (figure I.11). Une notion d'organisation multi-échelle est présentée sur la figure I.15 [35].

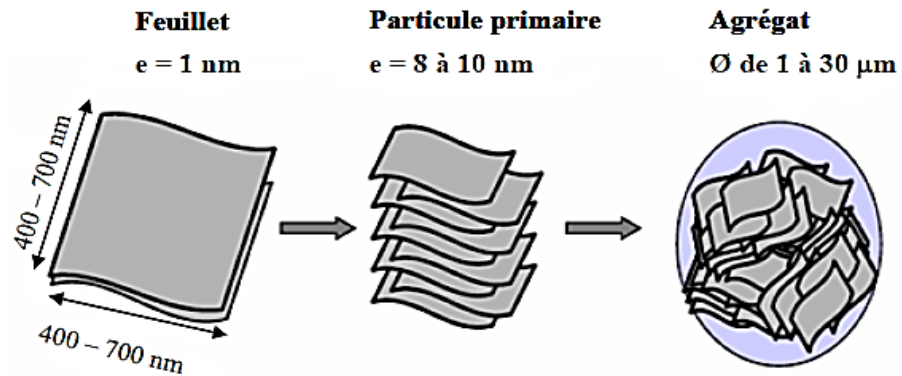


Figure I.15 : Structure multi-échelle de la montmorillonite. e représente l'épaisseur du feuillet, Φ le diamètre moyen de l'agrégat [35, 36].

I.7.2.1. Le feuillet

Le feuillet consiste en la répétition de la maille cristalline dans les directions x et y . Sa forme est assimilable à une plaquette ou à un disque, il possède des dimensions latérales variables entre 400 et 700 nm et son épaisseur est proche du nanomètre. Ces dimensions anisotropes confèrent aux feuillets une surface spécifique de l'ordre de 600 à 800 m²/g. Les plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables [35].

I.7.2.2. La particule primaire

La particule primaire est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions échangeables et les feuillets. La taille de cette particule primaire est généralement comprise entre 8 et 10 nm et reste constante quelle que soit la distance interfoliaire.

I.7.2.3. L'agrégat

L'ensemble de particules primaires constitue un agrégat. C'est le niveau supérieur d'organisation. Le diamètre moyen de l'agrégat est de l'ordre du micromètre (de 1 à 30 µm).

I.8. Mécanismes du gonflement

Dans la structure de montmorillonite représentée sur la figure I.14, le déficit de charge est compensé par des cations échangeables tels que Ca²⁺, Na⁺, Li⁺. Les cations interfoliaires s'hydratent lorsque l'eau entre dans l'espace interfoliaire et provoque un gonflement de l'argile. Le gonflement des argiles a été traité en détail par plusieurs auteurs [37-41] en particulier la

montmorillonite en raison de sa grande capacité de gonflement et de sa capacité à former des suspensions aqueuses stables. Le gonflement d'une argile est défini comme l'écartement des feuillets par entrée d'eau dans l'espace interfoliaire. L'augmentation de la distance interfoliaire (d_{001}) ou le gonflement de l'argile dépend de type des cations inorganiques présents dans l'espace interfoliaire et sera plus important avec les cations interfoliaires monovalents et qui sont fortement hydratés (i.e. Na^+ , Li^+) [42]. Ces derniers diminuent les forces attractives entre les feuillets et par conséquent leur permettre de s'écarter facilement. A partir de l'évolution de l'espacement basal en fonction de la quantité d'eau adsorbée de la montmorillonite, on distingue deux types de mécanismes de gonflement :

Le gonflement cristallin et osmotique.

➤ **Le gonflement cristallin**

Le gonflement cristallin résulte de l'adsorption de la première couche d'eau sur les surfaces cristallines basales (sur les surfaces externes et inter-couches). La première couche d'eau est maintenue en surface par une liaison hydrogène au réseau hexagonal d'atomes d'oxygène [42]. Des études expérimentales ont montré qu'avec l'augmentation de l'humidité relative, les argiles smectites adsorbent l'eau et forment des états hydratés par étape : état sec, état hydraté à 1, 2 ou 3 couches d'eau selon le type de cation interfoliaire (figure I.16). Dans le gonflement cristallin, l'espacement basal augmente d'environ 10 Å à l'état déshydraté jusqu'à environ 19 Å [39, 40]. Ainsi, on définit classiquement, sur un diffractogramme de rayons X, que pour des états dans lesquels des feuillets déshydratés (feuillets 0W) prédominent, la distance basale est comprise entre ~0,96 et 1,01 nm, voisine de 1,23-1,27 nm pour les feuillets monohydratés ou « monocouches » (1W), proche de ~1,51-1,58 nm pour les feuillets bi-hydratés ou « bicouches » (2W), autour de ~1,80-1,85 nm pour les feuillets ayant trois couches de molécules d'eau (3W) et jusqu'à ~2,16 nm pour les feuillets ayant quatre couches de molécules d'eau (4W) [43].

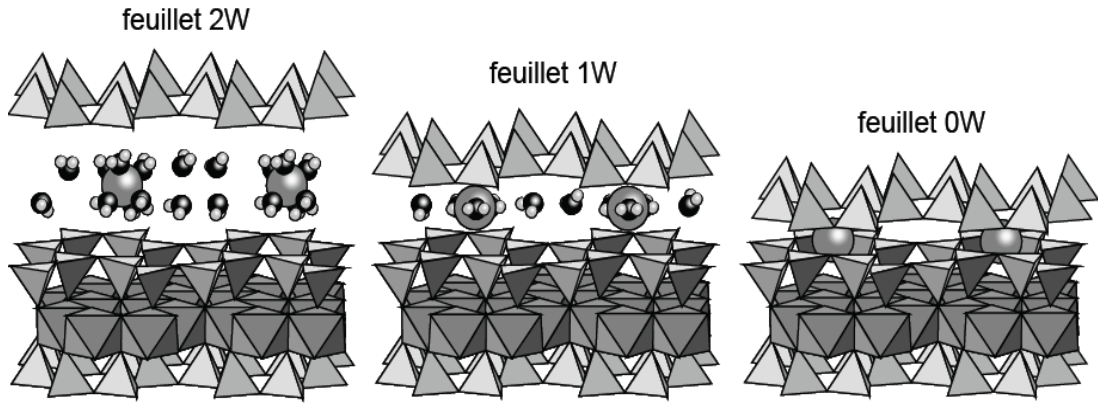


Figure I.16 : *Présentation des principaux états d'hydratation. Etat bicouche (2W) avec les cations et les molécules d'eau de sa sphère d'hydratation en coordinence octaédrique. Etat monocouche (1W) avec les cations et l'eau sur le plan médian de l'interfoliaire et l'état déshydraté (0W) [6].*

➤ **Le gonflement osmotique**

Le gonflement osmotique est limité à certains minéraux argileux qui contiennent des cations échangeables dans la région intercalaire telle que la montmorillonite-Na. Si la concentration des cations dans l'espace interfoliaire est plus élevée que celle de l'eau environnante, des molécules d'eau peuvent être aspirées dans l'espace interfoliaire pour rétablir l'équilibre des cations. Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient l'eau libre.

Ce type de gonflement peut entraîner des augmentations de volume significativement plus importantes (typiquement des espacements basal de > 20 à ~ 130 Å) que celles qui résultent du gonflement cristallin [39].

I.9. Conclusion

La structure des argiles peut s'envisager comme un empilement de couches tétraédriques et d'octaédriques séparées par la zone interfoliaire. Suivant la nature chimique des argiles, les feuillets peuvent être électriquement chargés. L'électroneutralité impose donc que des charges opposées viennent se placer dans l'espace interfoliaire. La répartition des charges électriques au sein du matériau est une caractéristique importante qui permet entre autres, à la smectite de s'hydrater puis de gonfler.

A travers cette synthèse bibliographique, il apparaît que la nature des argiles ainsi que le type de cations compensateurs qui sont les principaux facteurs qui influencent le phénomène d'hydratation.

Les mécanismes d'hydratation des argiles saturées par des cations alcalins et alcalinoterreux cités dans les travaux de recherche ont été rappelés.

I.10. Références bibliographiques

- [1] A. Qlihaa, S. Dhimni, F. Melrhaka, N. Hajjaji, A. Srhiri , Physico-chemical characterization of a morrocan clay, *Materials and Environmental Science*, vol. 7, p.1741-1750, 2016.
- [2] R. F. Giese, C. J. van Oss, *Colloid and surface properties of clays and related minerals*, ISBN: 0-8247-9527-X, 2002.
- [3] S. Guggenheim, R.T. Martin. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*, vol.43, p.255–256 and *Clay Minerals*, vol.30, p.257–259, 1995.
- [4] F. Bergaya, G. Lagaly, *General introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science*, *Handbook of Clay Science*: chap1, vol. 1, 2006.
- [5] J-M. Douillard, F. Salles, Phenomenology of water adsorption at clay surfaces, in “Clay Surfaces: Fundamentals and Applications”, F. Wypych and K.G. Satyanarayana, Eds., Academic Press, 2004.
- [6] kharoubi Mohamed ; Etude par l’analyse thermogravimétrique et spectroscopique d’impédance complexe du système montmorillonite-eau, thèse de doctorat de l’université des sciences et de la technologie d’Oran Mohamed Boudiaf ,2009.
- [7] Stephen Guggenheim, introduction to the properties of clay minerals, www.minsocam.org/msa/...03/MG003_371-388.pdf .
- [8] Yuanyuan Zheng, modélisation et simulation à l’échelle nanométrique de l’effet de température, de pression et des polluants sur l’argile hydratée de type montmorillonite, thèse de doctorat de l’université de Lille1, 2009.
- [9] M.F. Brigatti, E.Galan and B.K.G.Theng, *Structures and Mineralogy of Clay Minerals*, *Handbook of Clay Science*: chap2, vol.1, 2006.
- [10] H. Murray, *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*, 1st Edition, Volume 2, 2006.
- [11] L. Sun, J. T. Tanskanen, J.T. Hirvi, S.Kasa, T. Schatz, T.A. Pakkanen, Molecular dynamics study of montmorillonite crystalline swelling: Roles of interlayer cation species and water content, *Chemical Physics*, vol. 455, 23–31, 2015.

- [12] Emna Errais ; Réactivité de surface argile naturelle, étude l'adsorption de colorant anionique, thèse de doctorat de l'université de Strasbourg, 2011.
- [13] A. Brtanova, J.Madejova, V.Bizovska, P.Komadel, Utilization of near infrared spectroscopy for studying salvation properties of Cu-montmorillonites, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Biomolecular Spectro.* Vol, 123, p.385–391, 2014.
- [14] S.Guggenheim, J.M.Adams, D.C.Bain, F.Bergaya, M.F.Brigatti, V.A.Drits, M.L.L.Formoso, E.Gala´N, T.Kogure, H.Stanjek, Summary of recommendation of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: Report of the association international pour l'étude des argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 54, No. 6, p. 761–772, 2006.
- [15] Brahim Khalil Benazzouz ; étude par dynamique moléculaire des propriétés mécaniques et thermodynamiques de l'argile de type kaolinite, thèse de doctorat de l'université de Lille1, 2010.
- [16] C.D. Barton, Clay minerals, In: Rattan Lal, comp., ed. *Encyclopedia of Soil Science*. New York, New York: Marcel Dekker, 187-192, 2002.
- [17] D.M. Moore, R.C. Reynolds, *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, 2nd edition, Oxford University Press, 1997.
- [18] S. Ismadji, Suryadi, Soetaredjo, Felycia Edi, Ayucitra, Aning, *Clay Materials for Environmental Remediation*, Chp2: Natural Clay Minerals as Environmental Cleaning Agents, springer edition, 5-35, 2015.
- [19] Fatima Zohra Azzouz ; Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen, thèse de doctorat de l'université Abou Bakr Belkaide, 2006.
- [20] Tatiana Maison ; Analyse à l'échelle microscopique des phénomènes d'humectation et de dessiccation des argiles, thèse de doctorat de l'école centrale Paris, 2011.
- [21] G. LAGALY, *Colloid clay science*, Handbook of Clay Science: chap5, vol.1, 2006.
- [22] M. Ibn Ghazala, synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux charges en métaux lourds, thèse de doctorat de l'université de Mohammed V – Agdal, Rabat, Maroc, 2009.

- [23] M. W. Lertwimolnum, Réalisation des nanocomposites polypropylène/ argile par extrusions bivis, thèse de doctorat de l'école de mines paris, 2006.
- [24] D. Zhang, C-H. Zhou, C-X. Lin, D-S. Tong, W-H.Yu. Synthesis of clay minerals, *Applied Clay Science*, vol.50, 1–11, 2010.
- [25] K. Chena, B. Guoa, J. Luo, Quaternized carboxymethyl chitosan/organic montmorillonite nanocomposite as a novel cosmetic ingredient against skin aging, *Carbohydrate Polymers*, vol.173 , p. 100–106, 2017.
- [26] E. Ferrage, B. Lanson, B. A. Sakharov, et V. A. Drits, Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties , *American Mineralogist*, vol. 90, n° 8-9, p. 1358-1374, 2005.
- [27] W. Oueslati, H. Ben Rhaïem, A. Ben Haj Amara, XRD investigations of hydrated homoionic montmorillonite saturated by several heavy metal cations, *Desalination*, vol. 271, p.139–149, 2011.
- [28] L. Wu, L.Liao, G.Lv, Influence of interlayer cations on organic intercalation of Montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 454, p.1–7, 2015.
- [29] Ch. Hu, Y. Deng, H. Hu, Y.Duan, K. Zhai, Adsorption and intercalation of low and medium molar masschitosans on/in the sodium montmorillonite, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 92 , p. 1191–1196, 2016.
- [30] Y-L. Chung, S.Ansari, L. Estevez, S. Hayrapetyan, E. P. Giannelis, H-M. Lai, Preparation and properties of biodegradable starch–clay nanocomposites, *Carbohydrate Polymers*, vol.79, p. 391–396, 2010.
- [31] J. Theo Klopogge, Emir Mahmutagic, Ray L. Frost. Mid-infrared and infrared emission spectroscopy of Cu-exchanged Montmorillonite, *Colloid and Interface Science*, vol. 296 , p. 640–646, 2006.
- [32] A. Brtanova, J.Madejova, V.Bizovska, P.Komadel. Utilization of near infrared spectroscopy for studying salvation properties of Cu-montmorillonites, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 123, p. 385–391, 2014.
- [33] K. Emmerich, F. Wolters, G.r Kahr, Gerhard Lagaly. Clay profiling: The Classification of Montmorillonites, *Clays and Clay Minerals*, vol.57, n°1, p. 104–114, 2009.

- [34] L. Bailey, H. N. W. Lekkerkerker, G. C. Maitland, Smectite clay – inorganic nanoparticle mixed suspensions: phase behaviour and rheology, *Soft Matter*, vol.11, p.222–236, 2015.
- [35] Lina Judith Henao Valencia. Etude des bases moléculaires de l'agrégation des sols par des exopolysaccharides bactériens, thèse de doctorat de l'université de Joseph Fourier-Grenoble1, 2008.
- [36] Do Thi Vi Vi ; Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non, thèse de doctorat de l'université de Grenoble et de l'université des sciences de Hochiminh Ville ,2011.
- [37] L. Sun, J. T. Tanskanen, J.T. Hirvi, S. Kasa, T. Schatz, T. A. Pakkanen, Molecular dynamics study of montmorillonite crystalline swelling: Roles of interlayer cation species and water content, *Chemical Physics*, vol.455, p.23–31, 2015.
- [38] Y. Zheng, A. Zaoui, How water and counterions diffuse into the hydrated montmorillonite, *Solid State Ionics*, vol.203, p.80–85, 2011.
- [39] Y. Zheng, A. Zaoui, I. Shahrour, A theoretical study of swelling and shrinking of hydrated Wyoming montmorillonite, *Applied Clay Science*, vol.51, p.177–181, 2011.
- [40] R.L. Anderson, I. Ratcliffe, H.C. Greenwell, P.A. Williams, S. Cliffe, P.V. Coveney, Clay swelling - A challenge in the oilfield, *Earth-Science Reviews*, vol.98, p.201–216, 2010.
- [41] X. Zhang, H. Yi, Y.Zhao, F. Min, Sh. Song, Study on the differences of Na- and Ca-montmorillonites in crystalline swelling regime through molecular dynamics simulation, *Advanced Powder Technology*, vol.27, p.779–785, 2016.
- [42] P. F. Luckham", Sy. Rossi, the colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol.82, p.43-92, 1999.
- [43] Mathieu Gautier ; Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes, thèse de doctorat de l'université d'Orléans, 2008.



CHAPITRE II : LES ARGILES NANOCOMPOSITES A MATRIX POLYMERES

SOMMAIRE

II.1. Introduction	38
Partie A : Les nanocomposites argile/polymère	38
1. Introduction	38
2. Définition	39
2.1. Nanocomposites	39
3. Procédés d'élaborations des nanocomposites	39
3.1. Méthode de mélange de solutions	40
3.2. La polymérisation in situ	40
3.3. Mélange dans le polymère fondu	41
4. Les différents types de nanocomposites argile/polymère	42
4.1. Microcomposite (Structure à phases séparées)	42
4.2. Nanocomposite intercalé	43
4.3. Nanocomposite exfolié	43
5. Propriétés des nanocomposites	44
5.1. Stabilité thermique	44
5.2. Propriétés barrière	44
5.3. Propriétés mécaniques	45
6. Applications des nanocomposites	45
Partie B : Généralités sur les polymères	46
1. Introduction	46
2. Définitions	46
2.1. Polymères	46
2.2. Monomère	47
2.3. La polymérisation.....	47
3. Classification des polymères.....	47
3.1. Selon leurs origines.....	47
3.2. Selon leurs Structures	48
3.3. Selon leur composition chimique.....	49
3.4. Selon leur comportement thermique.....	49
3.4.1. Les thermoplastiques.....	49
3.4.2. Les polymères thermodurcissables.....	50
3.4.3. Les polymères élastomères.....	50
3.5. Selon leur domaine d'application.....	51
4. Propriétés des polymères.....	51
4.1. Les Propriétés physiques	51
4.1.1. Le poids moléculaire.....	51
4.1.2. Cristallinité du polymère.....	52
4.2. Les Propriétés thermiques.....	53
4.2.1. Point de fusion et température de transition vitreuse.....	53
4.3. Propriétés mécaniques des polymères.....	54
4.3.1. Résistance à la contrainte.....	55
4.3.2. Pourcentage d'allongement à la rupture (allongement ultime)	55
4.3.3. Module d'Young (module d'élasticité ou module de traction)	56
4.3.4. Ténacité.....	56
4.4. Propriétés diélectriques des polymères.....	57
4.4.1. Permittivité et indice de pertes.....	57
4.4.2. Permittivité complexe.....	58
4.4.3. Pertes d'énergie et signification pratique.....	59

4.4.4. Mécanismes de polarisation.....	60
5. Poly (2-éthyl-2-oxazoline)	60
5.1. Définition.....	60
5.2. Propriétés.....	61
5.3. Synthèse de PEOX.....	61
5.4. Applications de PEOX.....	62
II.2.Conclusion.....	64
II.3.Références bibliographiques.....	65

.

II.1. Introduction

Nous présentons dans la première partie de ce chapitre, une bibliographie sur les polymères ainsi leurs propriétés. Ensuite, une description détaillée sur le polymère étudié dans cette thèse dans laquelle, on montre leur propriété et leur utilisation dans différents domaines.

La deuxième partie est réservée pour les nanocomposites en particulier les argiles nanocomposite à matrix polymère.

Partie A : Les nanocomposites argile/polymère

1. Introduction

Plusieurs avancées dans le domaine des polymères nanocomposites pour diverses applications telles que les secteurs de l'automobile, de l'emballage, de l'aérospatiale et de l'agriculture ont été établies ces dernières années. Les polymères nanocomposites sont appelés systèmes multiphasiques dans lesquels les nanoparticules avec au moins une dimension dans le régime nanométrique sont dispersées dans la matrice polymère [1]. Les caractéristiques de ces matériaux et le fait que seules de faibles concentrations de nanocharges sont nécessaires pour affecter les propriétés mécaniques, thermiques ou électriques d'une matrice polymère [2]. Par la suite, des activités de recherche étendues ont été tentées dans le monde entier dans le domaine des nanocomposites polymères. En effet, des améliorations remarquables des propriétés des matrices polymères sont possibles via le renforcement des nanocharges, même à des faibles charges. A l'échelle nanométrique, les nanoparticules présentent une zone de surface élevée et donc éventuellement interférer avec la mobilité des chaînes polymères, ce qui à son tour entraîne la manipulation des propriétés. Plusieurs nanocharges tels que les nanotubes de carbone, graphène, nanocellulose et nanosilice ont été testées pour leurs capacités de renforcements, et le plus largement étudié en tant que charges dans les matrices polymères depuis le siècle dernier pour obtenir une amélioration considérable de leurs propriétés sont les argiles [1,3-7] .

Les argiles nanocomposites à matrix polymère ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années en raison de leurs excellentes propriétés thermiques et mécaniques [8]. Elles ont été développées par le Toyota Central Research Laboratory à la fin de 1985, alors qu'ils ont obtenu le succès dans la fabrication de nanocomposites à base d'argile de nylone-montmorillonite (M) pour produire une couverture de ceinture pour les voitures [1,2]. La montmorillonite (M) est l'une des nanocharges de renforcement dérivées de la nature les plus

couramment utilisées. C'est une argile alumino-silicatée, sa structure se compose d'une couche octaédrique interne à base oxyde/hydroxyde d'aluminium qui est entre deux couches de silicate tétraédrique [2]. Elle a été largement étudiée en raison des nombreuses caractéristiques intéressantes telles que la surface spécifique, capacité d'échange cationique [9], conductivité électrique [10] et amélioration de l'inflammabilité et de la stabilité thermique des polymères [11].

2. Définition

2.1. Nanocomposites

Les nanocomposites correspondent à des matériaux pour lesquels l'un des constituants, au moins, présente une dimension linéique inférieure à 100 nm [12]. Ils ont été constitués de deux phases :

a. Le renfort ou la charge

Les nano-renforts ou renforts peuvent être définis comme des charges qui avoir au moins une dimension inférieure à 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) [13].

Sa présence permet, en général, d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté,...) et d'améliorer des propriétés physiques, (comportements au feu et à l'abrasion, et les propriétés électriques) [12].

Il existe deux grands types de renforts : les charges et les fibres.

Les charges sont utilisées pour modifier les propriétés de la matière à laquelle on les ajoute (conductivité électrique, perméabilité au gaz...) alors que les renforts sous forme de fibres contribuent le plus souvent à n'améliorer que la résistance mécanique et la rigidité.

b. La matrice

Les nanocomposites peuvent être élaborés à partir d'un très grand nombre de matrices polymères [12] :

- Les thermoplastiques (Polypropylène, Polystyrène, Polyamides, Poly (chlorure de vinyle)...))
- Les thermodurcissables (époxy, polyester insaturé...)
- Les élastomères,

3. Procédés d'élaborations des nanocomposites

En général, trois voies différentes sont suivies pour la préparation des argiles nanocomposites à matrix polymère :

3.1. Méthode de mélange de solutions

Dans ce procédé, le polymère est habituellement autorisé à se dissoudre dans un solvant approprié initialement (figure II.1). Simultanément, la matière argileuse est également dispersée dans le même solvant séparément. Ensuite, la dispersion argile/solvant est transférée dans une solution polymère/solvant. Enfin, la solution polymère/argile/solvant est homogénéisée pendant une période de temps suivie d'une élimination du solvant par évaporation ou centrifugation [1].

Cette méthode a été très largement utilisée dans le cas des polymères hydrosolubles comme le poly (alcool vinylique), le poly (oxyde d'éthylène), la poly (vinylpyrrolidone), l'acide polyacrylique et le poly (2-éthyl-2-oxazoline) [12]. L'intérêt de cette méthode, est que l'argile (une montmorillonite-Na) est directement dispersée sans avoir recours à la modification de l'argile. En effet, cette charge se disperse totalement dans l'eau distillée et ce qui, grâce à son pouvoir de gonflement, facilite la dispersion des feuillets.

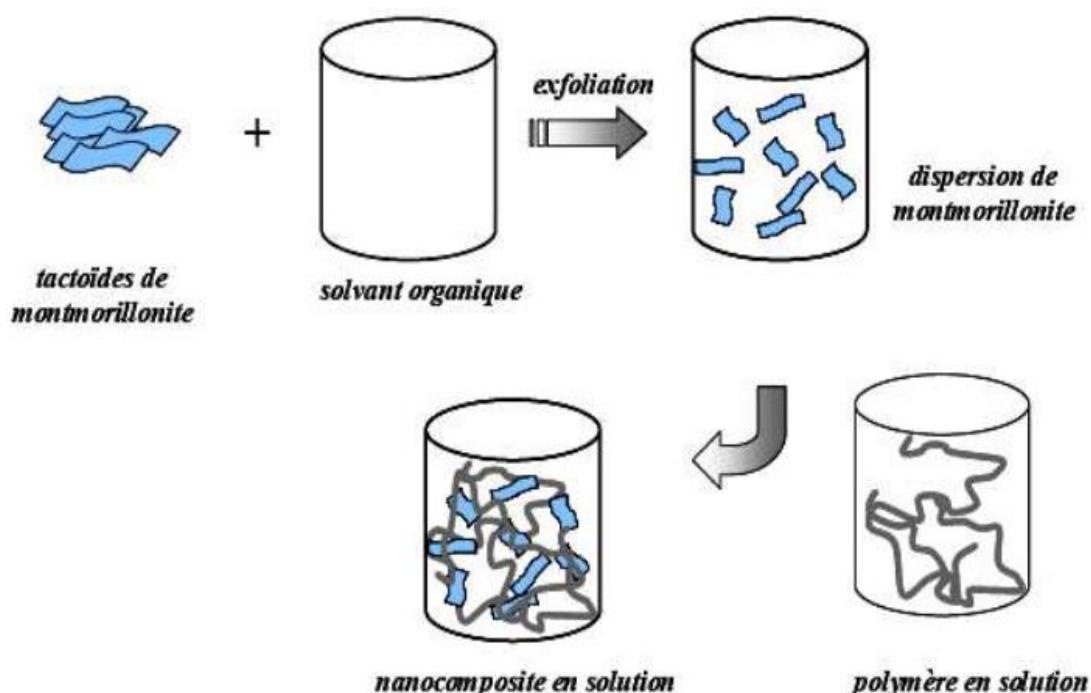


Figure II.1 : *Elaboration d'un nanocomposite en solution [12].*

3.2. La polymérisation in situ

La polymérisation *in-situ* a été la première méthode utilisée pour synthétiser des nanocomposites polymère-argile à base de polyamide 6 (figure II.2) [14]. Dans cette technique,

les feuillets d'argile sont gonflés par un monomère liquide ou une solution de monomère. Le monomère migre dans les galeries du phyllosilicates, de sorte que la réaction de polymérisation se produise entre les feuillets intercalés. La réaction peut être initiée soit par la chaleur, ou par rayonnement, ou par la diffusion d'un initiateur approprié, ou par un initiateur organique ou un catalyseur fixé par voie cationique qui est échangé à l'intérieur de l'espace interfoliaire avant l'étape de gonflement par le monomère. La polymérisation produit des polymères à longue chaîne dans les galeries d'argile.

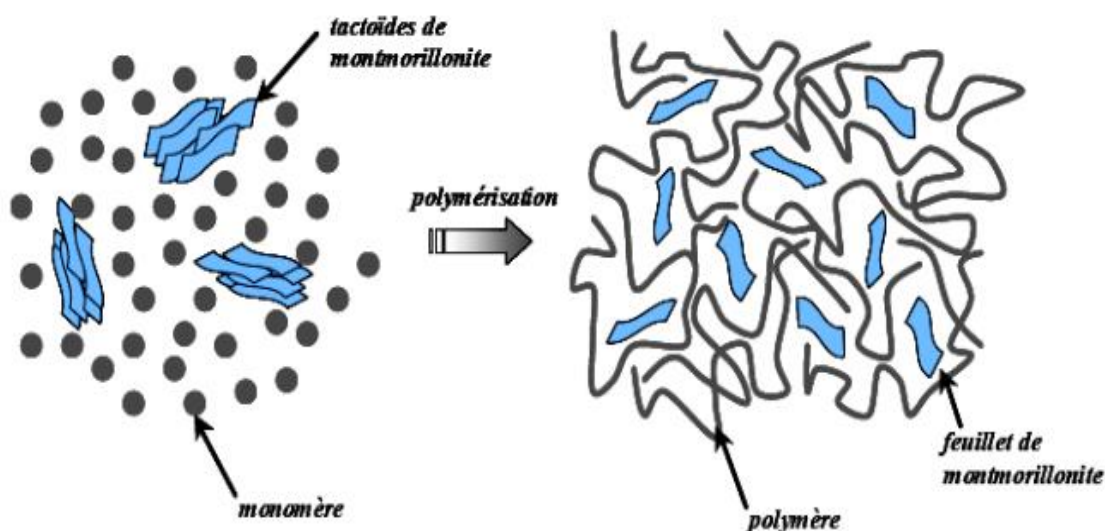


Figure II.2 : nanocomposite produit par polymérisation in-situ d'un monomère [12].

3.3. Mélange dans le polymère fondu

Cette technique consiste à mélanger l'argile avec la matrice polymère à l'état fondu. Sous de telles conditions et si les surfaces des couches sont suffisamment compatibles avec le polymère choisi, le polymère peut se glisser dans l'espace intercalaire et former un nanocomposite intercalé ou exfolié [14]. C'est pourquoi, pour gérer les interactions polymère – nanocharges, il est souvent nécessaire de faire intervenir un agent compatibilisant, qui peut être un copolymère à blocs, un polymère fonctionnel ou un polymère greffé. La Figure II.3 schématise la voie dite « fondu » pour l'élaboration de nanocomposite lamellaire avec agent compatibilisant (un polymère greffé).

A titre d'exemple, Vaia et al [15] ont élaborés un nanocomposite dans lequel un thermoplastique fondu (polystyrène) est mélangé avec une argile organophile afin d'optimiser les interactions polymère-argile. Ensuite le polymère est ajouté et le mélange est recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère matrice, aboutissant à la formation d'un nanocomposite.

Dans le cas de polypropylène (PP), l'intercalation directe du PP n'a pu être obtenue qu'à partir d'une argile modifiée à cause de la polarité de polymère. Les solutions généralement adoptées sont soit l'utilisation d'un PP greffé par de l'anhydride maléique (PP-MA) ou des groupes hydroxyles (PP-OH) [16], soit l'emploi d'un copolymère PP/PP-MA [17].

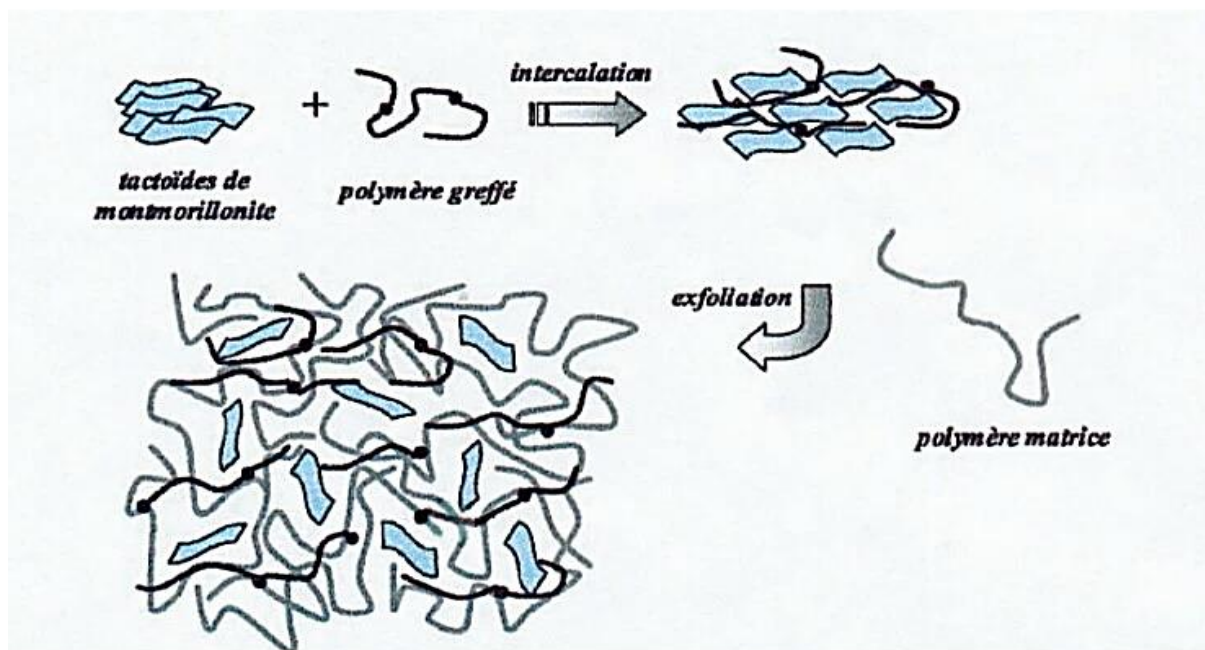


Figure II.3 : *Elaboration de nanocomposites par voie directe en masse [12].*

4. Les différents types de nanocomposites argile/polymère

Selon le niveau de différence dans la capacité d'interaction entre la matrice polymère et la particule d'argile, trois types de structures composites en argile polymère sont probables, comme décrit ci-après et représenté sur la figure II.4 [1] :

4.1. Microcomposite (Structure à phases séparées)

Ce type de structure composite en argile polymère résulte d'une très faible affinité d'interaction entre le polymère et le matériau argileux. La raison en est qu'il est impossible de réaliser l'intercalation du matériau polymère dans les couches d'argile. La structure composite résultant de la séparation de phases dans ce cas est appelée microcomposite et non nanocomposite. Par conséquent, on s'attend à ce que ces types de composites en argile polymère présentent une baisse de leurs propriétés [1, 18,19].

4.2. Nanocomposite intercalé

Lors de la fabrication du nanocomposite en argile polymère, les chaînes polymères sont intercalées entre les couches d'argile. Dans ce cas, la distance intercalaire entre les couches d'argile est en fait augmentée en raison du processus d'intercalation de polymère [1].

4.3. Nanocomposite exfolié

La structure délaminée/exfoliée se traduit par une conséquence de l'exfoliation complète des couches d'argile sous forme de feuilles individuelles et celles-ci sont dispersées de manière homogène dans la phase polymère. Cette dispersion uniforme de feuilles d'argile complètement exfoliées dans la matrice polymère joue un rôle important dans l'amélioration des caractéristiques mécaniques, thermiques et barrières du nanocomposite d'argile/polymère résultant [1, 18,19].

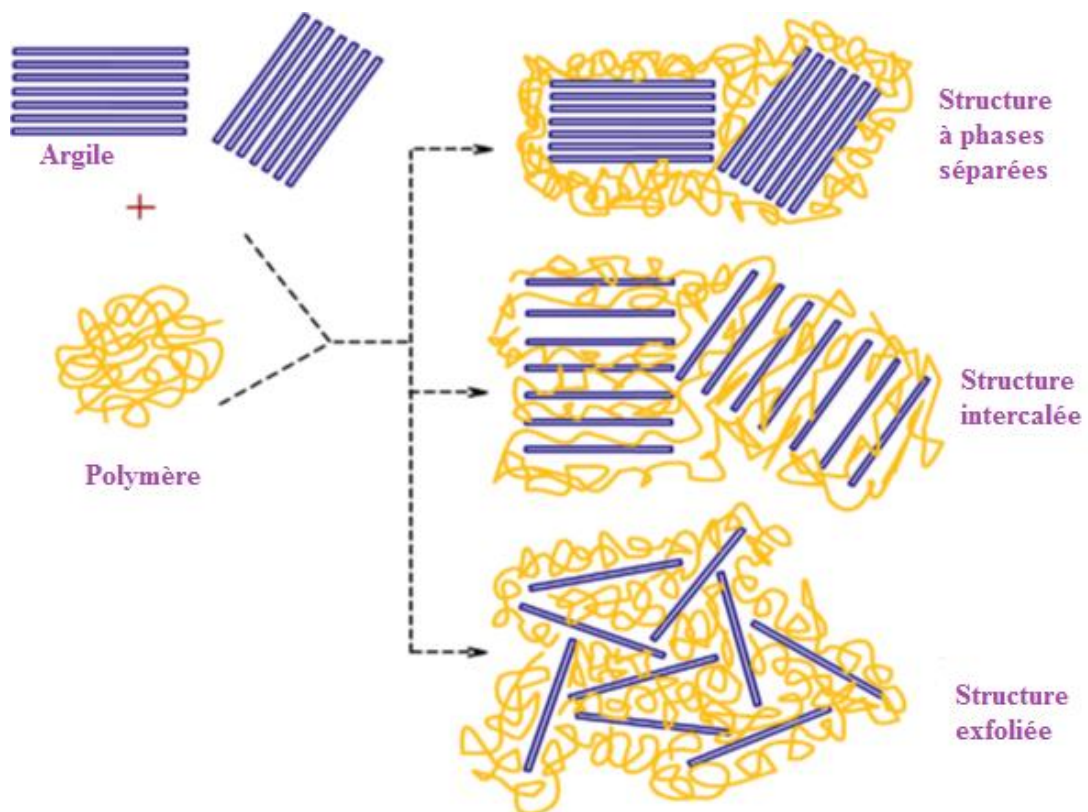


Figure II.4 : Différents types de nanocomposites [1].

5. Propriétés des nanocomposites

5.1. Stabilité thermique

La stabilité thermique des matériaux polymères est généralement étudiée par l'analyse thermogravimétrique (ATG). La perte de masse due à la formation de produits volatils après dégradation à haute température est suivie en fonction de la température (et/ou du temps). Lorsque le chauffage se produit sous un flux de gaz inerte, une dégradation non oxydative se produit, tandis que l'utilisation d'air ou d'oxygène permet une dégradation oxydative des échantillons [14, 20, 21].

En général, l'incorporation d'argile dans la matrice polymère améliore la stabilité thermique en agissant comme un isolant supérieur et une barrière de transport de masse pour les produits volatils générés pendant la décomposition, ainsi qu'en aidant à la formation d'une couche superficielle carbonisée après la décomposition thermique qui permet de diminuer la libération des produits volatils issus de la dégradation du polymère [14, 20-23].

Vyazovkin et al [24] ont comparé la dégradation thermique de nanocomposite polystyrène (PS) /argile avec celle du polymère PS sous azote et air. Dans les deux cas, la température de décomposition des nanocomposites a augmenté de 30 à 40 °C.

5.2. Propriétés barrière

Généralement, les nanocomposites polymère/argile se caractérisent par des très fortes améliorations de leurs propriétés barrières. Les polymères allant des époxy, de bons mastics (comme les siloxanes), semi-perméables (par exemple les polyuréés) et hautement hydrophiles (par exemple le PVA) sont tous améliorés jusqu'à un ordre de grandeur par l'incorporation de faibles charges d'argile [14, 25].

L'amélioration spectaculaire des propriétés barrières peut s'expliquer par le concept de chemins tortueux. C'est-à-dire que lorsque des nanoparticules imperméables sont incorporées dans un polymère, les molécules pénétrantes sont obligées de se tortiller autour d'elles selon une marche aléatoire, et donc de diffuser par un chemin tortueux [14, 25, 26], comme le montre la figure II.5.

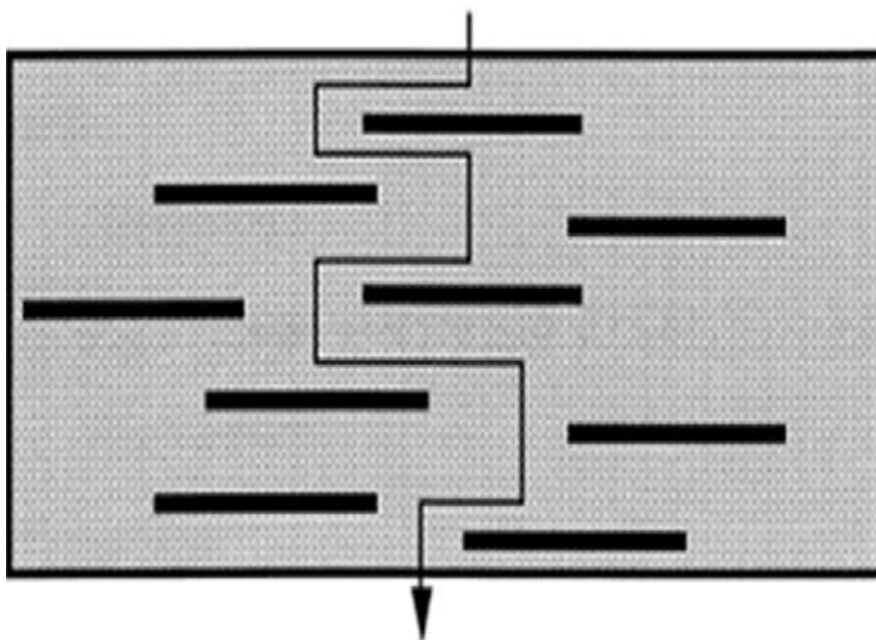


Figure II.5 : *Modèle proposé pour le chemin de diffusion tortueux en zigzag dans un nanocomposite polymère-argile exfolié lorsqu'il est utilisé comme barrière gazeuse.*

5.3. Propriétés mécaniques

La plupart des études sur les nanocomposites polymères/argiles ont montré l'amélioration considérable des propriétés mécaniques, en fonction de la teneur en argile. En général, l'ajout d'une argile organiquement modifiée dans une matrice polymère entraîne des améliorations significatives du module de Young de la résistance à la traction [14, 27].

Une autre propriété mécanique importante c'est l'étude de la rhéologie dans les nanocomposites. La rhéologie offre potentiellement des moyens d'évaluer l'état de dispersion dans les nanocomposites, directement à l'état fondu. En plus, les propriétés rhéologiques des suspensions particulières sont sensibles à la structure, la taille des particules, la forme et les caractéristiques de surface de la phase dispersée. Ainsi, la rhéologie peut être envisagée comme un outil complémentaire aux méthodes traditionnelles de caractérisation des matériaux telles que la microscopie électronique, la diffusion des rayons X, l'analyse mécanique dynamique et les tests mécaniques [27].

6. Applications des nanocomposites

Les nanocomposites présentent un intérêt considérable en raison de l'importance de leurs nombreux avantages fonctionnels : Légèreté, résistance mécanique et chimique, liberté de

formes, meilleure résistance thermique et isolation électrique, et leurs applications dans différents secteurs industriels [14, 28] :

- Automobile (réservoirs d'essence, pare-chocs et panneaux intérieurs et extérieurs).
- Construction (sections d'édifices et panneaux structurels).
- Aérospatiale (panneaux ignifuges et composants haute performance).
- Emballage alimentaire (contenants et pellicules).
- Electrique et électronique (circuit imprimée, composant électrique).

Partie B : Généralités sur les polymères

1. Introduction

Aujourd'hui, les polymères jouent un rôle important dans le développement durable de matériaux et de technologies. Ils présentent un intérêt profond pour la société et remplacent les métaux dans divers domaines de la vie, qui peuvent être encore modifiés en fonction des applications modernes. Ils sont plus souhaitables que les matériaux traditionnels dans des domaines tels que l'emballage, la construction et les applications médicales [29].

Les polymères, sont également appelés macromolécules et qu'ils peuvent être utilisés comme plastiques ou comme fibres, peintures, caoutchoucs, revêtements, adhésifs, épaississants, tensioactifs et membranes échangeuses d'ions. Les propriétés des polymères sont modifiées en faisant varier l'architecture moléculaire ou la formulation, en les combinant avec différents matériaux en systèmes multicomposante et multi-phase. En comparaison avec d'autres matériaux, les polymères sont exceptionnels en ce qui concerne leurs combinaisons attrayantes, de traitement facile avec une faible masse et une grande polyvalence en termes de propriétés, d'applications, de choix flexible de matières premières et de recyclage. L'intégration de systèmes de polymères fonctionnels représente la clé du développement de technologies avancées avec des applications variantes de l'ingénierie légère aux industries de l'emballage, de la construction, de l'aérospatiale et de l'automobile, ainsi que l'ingénierie biomédicale [30].

2. Définitions

2.1. Polymère

Le terme polymère désigne des macromolécules (grec : poly = plusieurs, meros = parties) composées de plusieurs unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes, et possèdent des masses molaires clairement au-dessus de 10^3 g/mol [30-32]. Le degré de polymérisation, P, et le poids moléculaire, M, sont les caractéristiques les plus importantes des polymères.

2.2. Monomère

Les monomères sont des molécules simples capables de se combiner à d'autres molécules semblables ou différentes pour former un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire [32].

2.3. La polymérisation

La réaction par lesquelles les monomères se combinent est appelée polymérisation [30]. Le degré de polymérisation indique combien d'unités monomères sont liées pour former la chaîne polymère (figure II.6) [32].

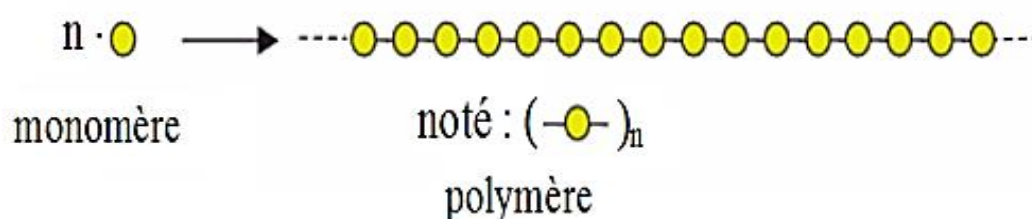


Figure II.6 : Modèle schématisé de la synthèse d'un polymère.

La lettre **n** est appelée « degré de polymérisation ».

3. Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés selon les critères suivants [29-31] :

- Leur origine
- Structure moléculaire des polymères
- Selon leur composition chimique
- Selon Comportement thermique et mécanique
- Selon leur utilisation

3.1. Selon leurs origines

Les polymères peuvent être classés selon leurs origines en :

- ## ➤ Polymères naturels

Ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...

- ### ➤ Polymères synthétiques

Ce sont les matières plastiques comme les élastomères, les fibres, les adhésifs.....

3.2. Selon leurs Structures

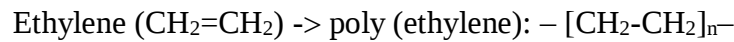
Cette classification est basée sur le nombre de différentes unités structurales présentes dans la chaîne :

➤ Homopolymères

La définition formelle d'un homopolymère est un polymère dérivé d'une espèce de monomère. Cependant, le mot homopolymère est souvent utilisé plus largement pour décrire des polymères dont la structure peut être représentée par la répétition multiple du même type d'unité de répétition qui peut contenir un ou plusieurs espèces d'unité monomère. Cette dernière est parfois appelée unité structurale [31].

La structure chimique d'un polymère est généralement représentée par celle de l'unité répétée entre crochets. Ainsi, l'homopolymère $\sim A-A-A-A-A-A-A \sim$ est représenté par $- [A]_n-$ où n est le nombre d'unités répétées liées entre elles pour former la macromolécule.

Exemple:



➤ Copolymères

Les copolymères sont des polymères dont les molécules contiennent au moins deux types différents d'unités répétées [31]. Ils peuvent se classer en deux familles :

a. Les copolymères à structure homogène

Ils comportent une seule phase amorphe et une seule Tg (température de transition vitreuse) qui est intermédiaire à celle relevée avec chacun des homopolymères correspondants. Ce type de copolymère peut être : alterné ou aléatoire (figure II.3),

b. Les copolymères à structure hétérogène

Ces copolymères sont issus du greffage sur un homopolymère. Ils comportent au moins deux phases amorphes ou cristallines et forment donc des microstructures. Il est possible d'observer au moins deux Tg, identiques à celles mesurées sur les homopolymères correspondants. On distingue les copolymères greffé et à blocs.

La figure II.7 donne différents types de copolymères.

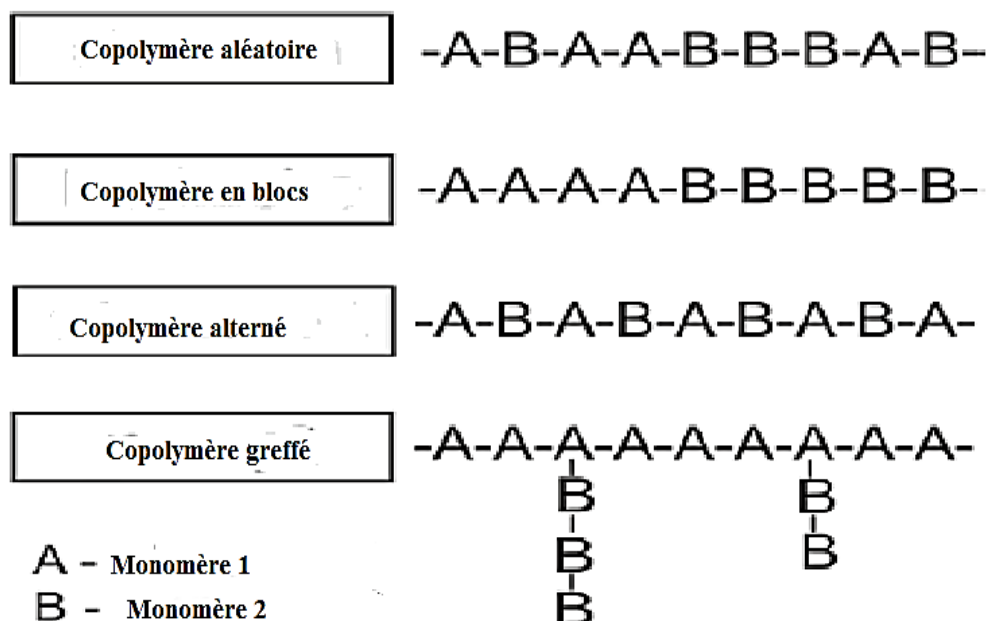


Figure II.7 : Les différentes classes de copolymère.

3.3. Selon leur composition chimique

Un autre critère de classification des polymères basée sur leurs compositions chimiques. Lorsqu'ils ne contiennent que du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, des halogènes et du phosphore, ils sont dites *organiques*. S'ils contiennent en plus des atomes métalliques, ou s'ils ont une chaîne principale sans carbone mais des substituants latéraux organiques - tels que les polysiloxanes, les polysilanes et les polyphosphazènes, ils sont appelés *organométalliques ou hybrides*. Enfin, s'ils ne contiennent pas du tout d'atomes de carbone, ils sont dits inorganiques comme le polymère à base de soufre (polythiazyle) [32].

3.4. Selon leur comportement thermique

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types :

3.4.1. Les thermoplastiques

Les polymères thermoplastiques, souvent appelés simplement plastiques, sont des polymères linéaires ou ramifiés qui deviennent liquides lors de l'application de chaleur. Ils sont séparés en ceux qui sont cristallins et ceux qui sont amorphes (c'est-à-dire non cristallins) [31]. Ces polymères peuvent être moulés (et remoulés) dans pratiquement n'importe quelle forme en utilisant des techniques de traitement telles que le moulage par injection et l'extrusion, et constituent maintenant de loin la plus grande proportion des polymères dans la production commerciale. Généralement, les thermoplastiques ne cristallisent pas facilement lors du

refroidissement à l'état solide car cela nécessite un ordre considérable des macromolécules fortement enroulées et enchevêtrées présentes à l'état liquide. Ceux qui cristallisent invariablement ne forment pas des matériaux parfaitement cristallins mais sont plutôt semi-cristallins avec des régions à la fois cristallines et amorphes. Les phases cristallines de ces polymères sont caractérisées par leur température de fusion T_f , au-dessus de laquelle ces polymères peuvent être transformés en artefacts par des techniques classiques de traitement des polymères telles que l'extrusion, le moulage par injection et le moulage par compression. De nombreux thermoplastiques sont, cependant, complètement amorphes et incapables de cristallisation, même lors d'un recuit. Les polymères amorphes (et les phases amorphes des polymères semi-cristallins) sont caractérisés par leur température de transition vitreuse T_g , température à laquelle ils passent brutalement de l'état vitreux (dur) à l'état caoutchouteux (mou). Cette transition correspond au début du mouvement de la chaîne ; en dessous de la T_g , les chaînes polymères sont incapables de se déplacer et sont « gelées » en position. Les deux températures T_f et T_g augmentent avec l'augmentation de la rigidité de la chaîne et les forces d'attraction intermoléculaire [31].

Parmi les polymères thermoplastiques les plus courants utilisés sont : polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polystyrène (PS), polyvinyl chloride (PVC), poly méthylméthacrylate (PMMA), acrylonitrile butadiène styrène (ABS), polycarbonate (PC), polyéthylène téréphtalate (PET) et polyamide (PA).

3.4.2. Les polymères thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des matériaux rigides et sont des polymères en réseau dans lesquels le mouvement de la chaîne est fortement limité par un degré élevé de réticulation. Ils sont intraitables une fois formés et se dégradent plutôt que de devenir fluides lors de l'application de chaleur. Par conséquent, leur transformation en artefacts est souvent effectuée à l'aide de processus, tels que le moulage par compression, qui nécessitent des quantités minimales d'écoulement [32]. Les principaux polymères thermodurcissables sont : les époxydes, les phénoliques et les polyamides.

3.4.3. Les polymères élastomères

Les élastomères sont des polymères caoutchouteux réticulés (c'est-à-dire des réseaux caoutchouteux) qui peuvent être facilement étirés à des extensions élevées (par exemple 3 à 10 fois de leurs dimensions d'origine) et qui retrouvent rapidement leurs dimensions d'origine lorsque la contrainte appliquée est relâchée [31].

Cette propriété extrêmement importante et utile est le reflet de leur structure moléculaire dans laquelle le réseau est de faible densité de réticulation. Les chaînes polymères caoutchouteuses

s'allongent lors de la déformation mais sont empêchées de s'écouler de manière permanente par les réticulations et reviennent à leurs positions d'origine lors de la suppression de la contrainte. On trouve dans cette famille : le Polyisobutylène, Polybutadiène et le polyuréthane.

3.5. Selon leur domaine d'application

Pour des raisons pratiques, il est utile de classer les matériaux polymères selon où et comment ils sont utilisés en polymères structuraux et polymères fonctionnels [32].

➤ Les polymères structuraux

Ils sont caractérisés par leurs bonnes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques. Par conséquent, ils sont principalement utilisés comme matériaux de construction en plus ou à la place des métaux, de la céramique ou du bois dans des applications telles que les plastiques, les fibres, les films, les élastomères, les mousses, les peintures et les adhésifs [32].

➤ Les polymères fonctionnels

En revanche, ils ont des profils de propriétés complètement différents, par exemple des propriétés électriques, optiques ou biologiques spéciales. Ils peuvent assumer des fonctions chimiques ou physiques spécifiques dans des dispositifs pour des applications microélectroniques, biomédicales, analytiques, synthétiques, cosmétiques ou hygiéniques [32].

4. Propriétés des polymères

4.1. Les Propriétés physiques

Les propriétés physiques des polymères comprennent le poids moléculaire, le volume molaire, la densité, le degré de polymérisation, la cristallinité du matériau, etc.

On rappelle que le degré de polymérisation (P) dans une molécule de polymère est défini comme le nombre d'unités répétitives dans la chaîne polymère.

4.1.1. Le poids moléculaire

Le poids moléculaire d'une molécule de polymère est le produit du degré de polymérisation et du poids moléculaire de l'unité répétitive. Les molécules de polymère ne sont pas identiques mais sont un mélange de nombreuses espèces avec différents degrés de polymérisation, c'est-à-dire avec des poids moléculaires différents.

Par conséquent, dans le cas des polymères, nous parlons des valeurs moyennes des poids moléculaires [33].

Les propriétés physiques et mécaniques dépendent du poids moléculaire du polymère. Plus le poids moléculaire est bas, plus la température de transition, la viscosité et les propriétés mécaniques sont basses. En raison de l'enchevêtrement accru des chaînes (les chaînes s'interpénètrent de diverses manières) avec l'augmentation de poids moléculaire, le polymère

obtient une viscosité plus élevée à l'état fondu, ce qui rend le traitement du polymère difficile [33].

4.1.2. Cristallinité du polymère

Les chaînes polymériques étant très longues, se retrouvent dans le polymère sous les deux formes suivantes :

Forme cristalline lamellaire dans laquelle les chaînes se replient et forment une structure lamellaire disposée de manière régulière et forme amorphe dans laquelle les chaînes sont de manière irrégulière. Les lamelles sont encastrées dans la partie amorphe et peuvent communiquer avec d'autres lamelles via des molécules de liaison (voir Figure II.8) [33].

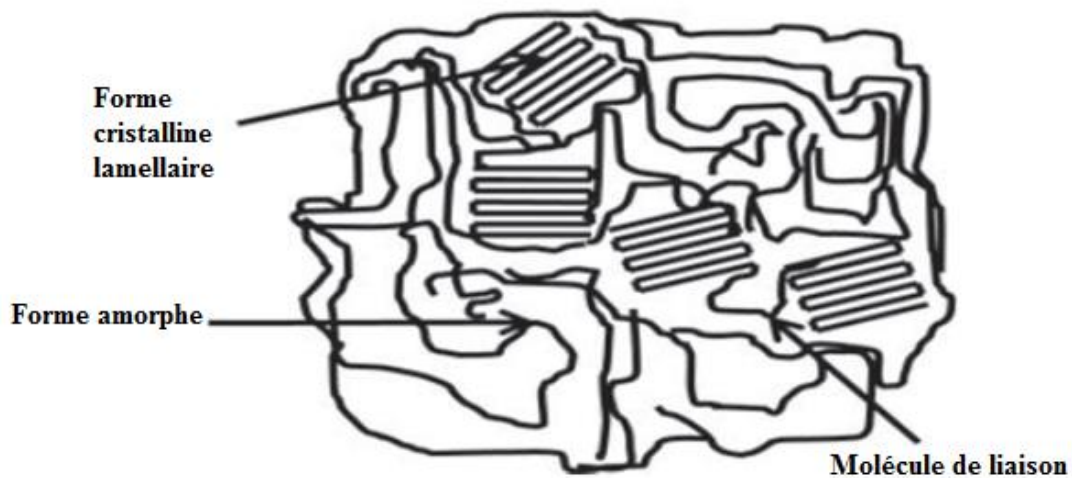


Figure II.8 : structure de Polymère semi-cristallin.

Le polymère peut être de nature amorphe ou semi-cristalline. Le pourcentage de cristallinité est donné par :

$$\% \text{ Cristallinité} = \rho_c (\rho_s - \rho_a) / \rho_s (\rho_c - \rho_a) \times 100 \quad (\text{eq II.1})$$

ρ_c = densité du polymère complètement cristallin,

ρ_a = densité du polymère totalement amorphe,

ρ_s = densité de l'échantillon.

Les polymères ayant des chaînes structurales simples sous forme des chaînes linéaires et une vitesse de refroidissement lente conduiront à une bonne cristallinité. En refroidissement lent, un temps suffisant est disponible pour que la cristallisation ait lieu. Les polymères ayant un degré élevé de cristallinité sont rigides et ont un point de fusion élevé, mais leur résistance aux chocs est faible.

Cependant, les polymères amorphes sont mous et ont des points de fusion plus bas.

Exemples :

Polymères amorphes : polystyrène et poly (méthacrylate de méthyle).

Polymères cristallins : polyéthylène et polyester (PET).

4.2. Les Propriétés thermiques

Dans la région amorphe du polymère, à plus basse température, les molécules du polymère sont, par exemple, à l'état congelé, où les molécules peuvent vibrer légèrement mais ne sont pas capables de se déplacer de manière significative. Cet état est appelé *état vitreux*. Dans cet état, le polymère est cassant, dur et rigide analogue au verre. D'où le nom d'état vitreux. L'état vitreux est similaire à un liquide surfondu où le mouvement moléculaire est à l'état gelé.

L'état vitreux montre une nature dure, rigide et cassante analogue à un solide cristallin avec un désordre moléculaire comme un liquide. Maintenant, lorsque le polymère est chauffé, les chaînes polymères sont capables de s'agiter les unes autour des autres et le polymère devient mou et flexible comme le caoutchouc. Cet état est appelé état *caoutchouteux*. La température à laquelle l'état vitreux fait une transition vers l'état caoutchouteux est appelée *température de transition vitreuse* T_g . Notez que la transition vitreuse ne se produit que dans la région amorphe, et la région cristalline reste inchangée pendant la transition vitreuse dans le polymère semi-cristallin [33].

4.2.1. Point de fusion et température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse " T_g " et la température de fusion " T_f " sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères. La température de transition vitreuse est la propriété de la région amorphe du polymère, tandis que la région cristalline est caractérisée par le point de fusion. Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante : Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique [33, 34].

La valeur de la température de transition vitreuse dépend de plusieurs facteurs tels que le poids moléculaire, la méthode de mesure et la vitesse de chauffage ou de refroidissement. Les valeurs approximatives des températures de transition vitreuse de certains polymères sont indiquées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Les températures de transition vitreuse de certains polymères [33].

polymère	Tg (°C)
Polytetrafluoroéthylène	-97
Polypropylène (isotactique)	+100
Polystyrène	+100
Poly (méthacrylate de méthyle) (atactic)	+105
Nylon 6,6	+57
Polyéthylène (LDPE)	-120
Polyéthylène (HDPE)	-90
Polypropylène (atactic)	-18
Polycarbonate	+150
Polyacétate de vinyle (PVAc)	+28
Polyester (PET)	+69
poly (alcool vinylique) (PVA)	+85
Polychlorure de vinyle (PVC)	+87

Le polymère semi-cristallin présente à la fois les transitions correspondant à leurs régions cristallines et amorphes. Ainsi, les polymères semi-cristallins ont de vraies températures de fusion (T_f) auxquelles la phase ordonnée se transforme en phase désordonnée, tandis que les régions amorphes se ramollissent sur une plage de température connue sous le nom de transition vitreuse (T_g).

Le point de fusion du polymère T_f est augmenté si les doubles liaisons, les groupes aromatiques, les groupes latéraux volumineux sont présents dans la chaîne polymère, car ils restreignent la flexibilité de la chaîne. La ramification des chaînes entraîne la réduction du point de fusion, car des défauts sont produits à cause de la ramification [33].

4.3. Propriétés mécaniques des polymères

Lorsque l'on considère les propriétés mécaniques des matériaux polymères, et en particulier lorsque l'on conçoit des méthodes pour les tester, les paramètres les plus généralement considérés sont la contrainte, la déformation et le module de Young.

La contrainte est définie comme la force appliquée par unité de section transversale et son unité de base est $N.m^{-2}$.

La déformation est une quantité sans dimension, définie comme une augmentation de la

longueur de l'échantillon par unité de longueur d'origine. Il représente la réponse du matériau à la contrainte qui lui est appliquée [35].

4.3.1. Résistance à la contrainte

Il existe plusieurs types de résistance, tel que la résistance à la traction (étirement du polymère), la résistance à la compression (compression du polymère), la résistance à la flexion (flexion du polymère), la résistance à la torsion (torsion du polymère)...

Les polymères suivent l'ordre de résistance croissante suivant [33] :

linéaire < ramifié < réticulé < réseau.

➤ **Facteurs affectant la résistance des polymères**

- a. **Masse moléculaire** : La résistance à la traction du polymère augmente avec l'augmentation du poids moléculaire et atteint le niveau de saturation à une certaine valeur du poids moléculaire. Elle est liée au poids moléculaire par l'équation suivante :

$$\sigma = \sigma_{\infty} - A/M \quad (\text{eq II.2})$$

σ_{∞} : est la résistance à la traction du polymère avec un poids moléculaire infini.

A : est une constante et M : est le poids moléculaire.

- b. **Réticulation** : La réticulation limite le mouvement des chaînes et augmente la résistance du polymère.
- c. **Cristallinité** : La cristallinité du polymère augmente la résistance, car dans la phase cristalline, la liaison intermoléculaire est plus importante [33].

4.3.2. Pourcentage d'allongement à la rupture (allongement ultime)

Il s'agit de la déformation du matériau lors de sa rupture. Il mesure la variation en pourcentage de la longueur du matériau avant rupture (figure II.9). C'est une mesure de la ductilité. Les céramiques ont une valeur d'allongement à la rupture très faible (<1%), les métaux ont une valeur d'allongement à la rupture modérée (1–50%) et thermoplastique (>100%), les thermodurcissables (<5%).

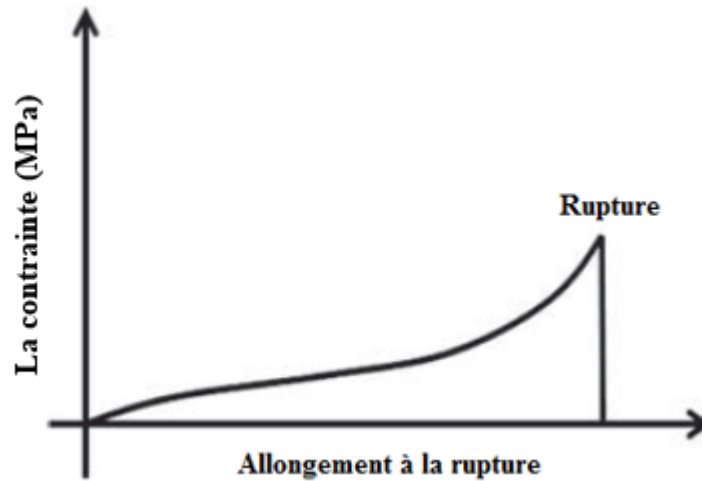


Figure II.9 : Allongement à la rupture du polymère [33].

4.3.3. Module d'Young (module d'élasticité ou module de traction)

Le module de Young (E) est le rapport entre la contrainte et la déformation dans la région linéairement élastique (figure II.10). Le module d'élasticité est une mesure de la rigidité du matériau [33].

$$E = \text{contrainte de traction } (\sigma) / \text{déformation de traction } (\varepsilon) \quad (\text{eq II.3})$$

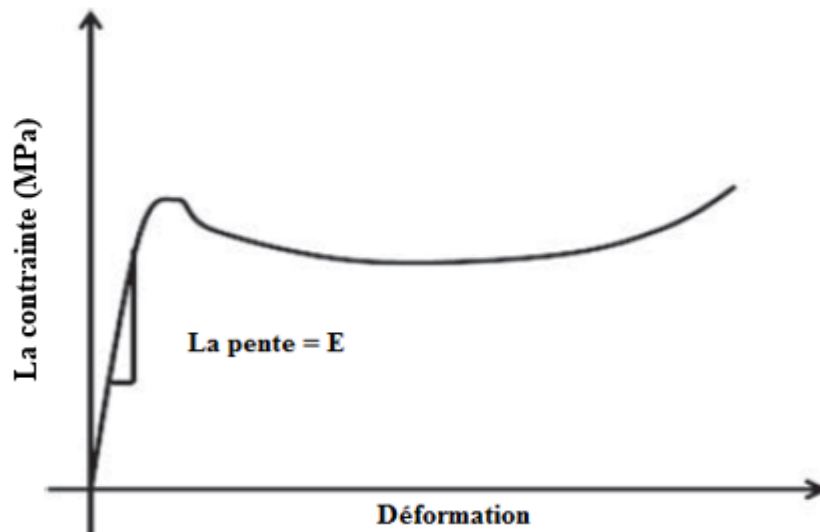


Figure II.10 : Module de Young du polymère [33].

4.3.4. Ténacité

La ténacité d'un matériau est donnée par l'aire sous une courbe contrainte-déformation (figure II.11) [33].

$$\text{La ténacité} = \int \sigma d\varepsilon \quad (\text{eq II.4})$$

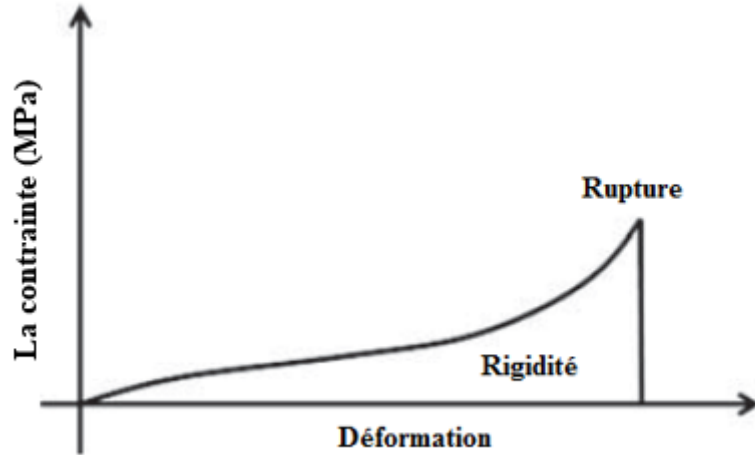


Figure II.11 : La ténacité du matériau polymère [33].

4.4. Propriétés diélectriques des polymères

4.4.1. Permittivité et indice de pertes

Le degré de réponse d'un matériau à un champ électrique appliqué peut être facilement apprécié dans le cas d'un condensateur plan (figure II.12).

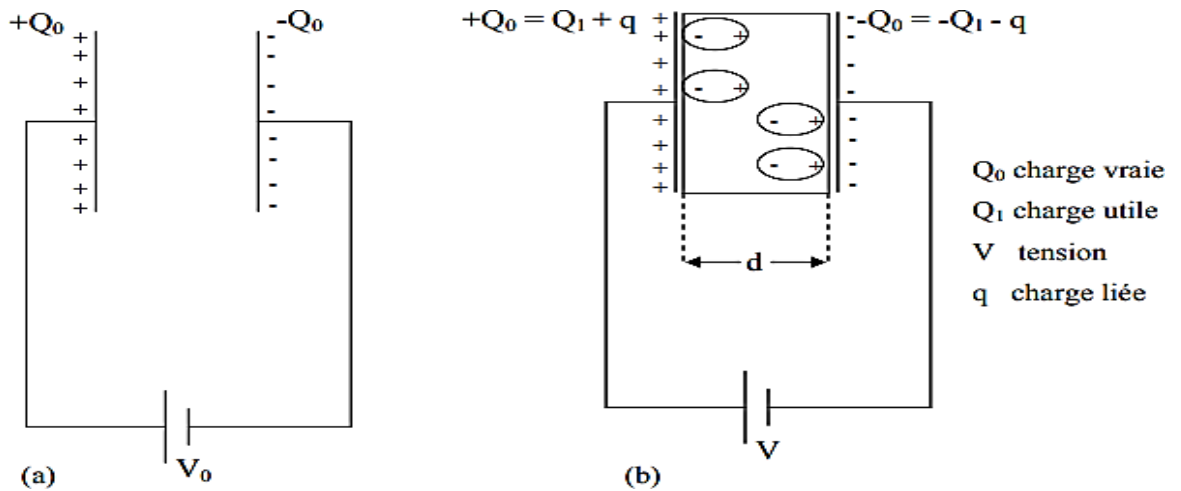


Figure II.12 : (a) : condensateur en absence de diélectrique. (b) : condensateur rempli de diélectrique

La permittivité relative ϵ du matériau est définie par la relation :

$$C = \epsilon C_0 \quad (\text{eq II.5})$$

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (\text{eq II.6})$$

ϵ est la permittivité absolue du matériau diélectrique.

ϵ_r est la permittivité diélectrique relative

4.4.2. Permittivité complexe

Dans un diélectrique imparfait, la polarisation est due à des mécanismes de déformation de la répartition des charges électriques sous l'influence du champ électrique. Dans un champ électrique alternatif, cette polarisation ne suit pas le champ d'une façon instantanée. Cette relaxation diélectrique induit une perte d'énergie. Un tel condensateur est équivalent à un circuit comportant une résistance en parallèle avec la capacité (figure II.13).

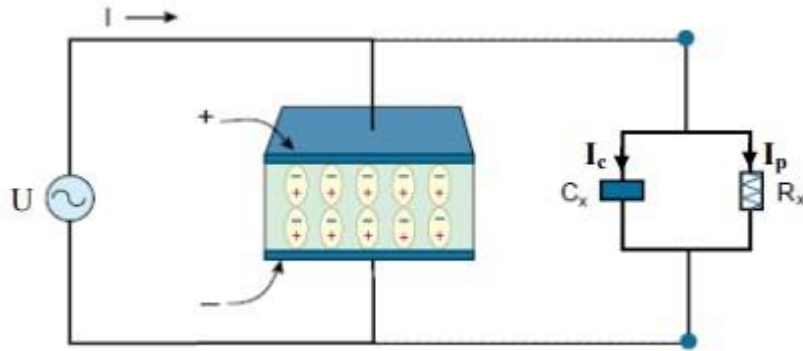


Figure II.13 : Condensateur à électrodes parallèle contenant un matériau diélectrique et son circuit équivalent.

La permittivité complexe relative (ϵ^*) est appelée constante diélectrique complexe, et définie par :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \text{ (eq II.7)}$$

La partie réelle ϵ' est la permittivité relative en courant alternatif à une fréquence et une température données.

La partie imaginaire ϵ'' est appelée indice de pertes (sa valeur est également fixée pour une fréquence et une température déterminées).

La tangente de l'angle de pertes ($\tan \delta$), donnée par la relation :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \text{ (eq II.8)}$$

$\tan \delta$ est également appelée facteur de dissipation diélectrique (sans dimension). En pratique, on confond ϵ'' et $\tan \delta$.

4.4.3. Pertes d'énergie et signification pratique

La puissance absorbée par unité de volume de diélectrique $P_v(W/m^3)$ dans un champ électrique de valeur $E(V/m)$ de fréquence $f(Hz)$ est donnée par:

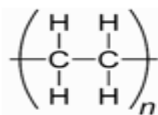
$$P_v = K E^2 f \epsilon'' \quad (\text{eq II.9})$$

Avec $K = 2 \cdot \pi \cdot \epsilon_0$

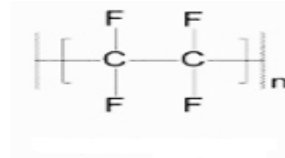
Pour des valeurs données de E et de f , l'indice de pertes ϵ'' doit être maintenu aussi faible que possible pour éviter les pertes d'énergie. Cette perte d'énergie se traduit par un échauffement du polymère qui facilite le claquage. Il faudra en tenir compte lors du choix d'un polymère. Dans certains cas cet échauffement est recherché lorsque l'on veut transformer le polymère par exemple. Dans le cas des condensateurs, on recherchera des polymères de forte permittivité et de faible indice de pertes, avec des variations aussi faibles que possible en fonction de la température.

On peut classer les polymères d'après leur structure chimique et d'après l'évolution de leur permittivité en fonction de la température et de la fréquence en polymères apolaires et en polymères polaires.

Les polymères apolaires sont généralement de très bons isolants avec un indice de pertes faible, de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} et une permittivité quasi constante (2,5 à 3) dans un large domaine de température et de fréquence. Leur formule chimique ne contient, en général, que du carbone et de l'hydrogène ou bien elle contient des atomes électronégatifs, tels que le fluor ou le chlore, placés symétriquement le long de la chaîne carbonée. A ce groupe appartiennent par exemple le polyéthylène, le polypropylène le polystyrène et le poly (tétrafluoroéthylène)



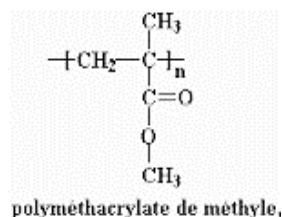
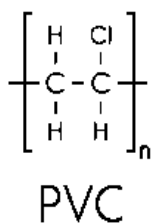
Polyéthylène



Polytétrafluoroéthylène

Les polymères polaires possèdent au contraire dans leurs molécules des atomes (généralement électronégatifs tels que F, Cl, O, N), qui fournissent des dipôles. Ils ont au contraire, à un degré

plus ou moins grand, une permittivité élevée (3,5 à 10) et un indice de pertes élevé (10^{-2} à 10). C'est par exemple le cas du poly (chlorure de vinyle), PVC, et du poly (fluorure de vinylidène).



Les propriétés diélectriques d'un matériau diélectrique sont étroitement liées au phénomène de polarisation. Comme résultats on peut dire que, comprendre le phénomène de polarisation qui se produit dans ces matériaux est nécessaire pour comprendre les propriétés diélectriques de ces matériaux.

4.4.4. Mécanismes de polarisation

Les pertes diélectriques sont dues aux mouvements des porteurs de charges. L'effet de ces mouvements est appelé polarisation induite. L'effet de la polarisation diélectrique avait été découvert par Michael Faraday en 1837. On distingue quatre types de polarisation : électronique, atomique, d'orientation (dite de Debye) et interfaciale (voir chapitre 3). Chacune de ces polarisations contribue à la valeur de la permittivité relative et donne une relaxation qui se traduit par un pic pour l'indice de pertes.

5. Poly (2-éthyl-2-oxazoline)

5.1. Définition

Le polymère étudié dans cette thèse est connu sous le nom le poly (2-éthyl-2-oxazoline). Récemment, le poly (2-éthyl-2-oxazoline) (PEOX) a reçu une attention croissante dans les domaines industriels et académiques et spécialement pour les applications biomédicales [36-43]. Sans aucun doute, cet intérêt découle des propriétés inhabituelles du PEOX et de ses applications potentielles en tant que nouveau matériau fonctionnel [36]. Le PEOX est un polymère thermoplastique et une classe importante de polymères formés à partir de polymérisation cationique par l'ouverture de cycle de 2-éthyl-2-oxazoline. Sa structure est constitué du groupe amide (-N-) sur l'extrémité du squelette de polymère et le groupement (C=O) sur l'extrémité de la chaîne latérale (figure II.14) [39, 42].

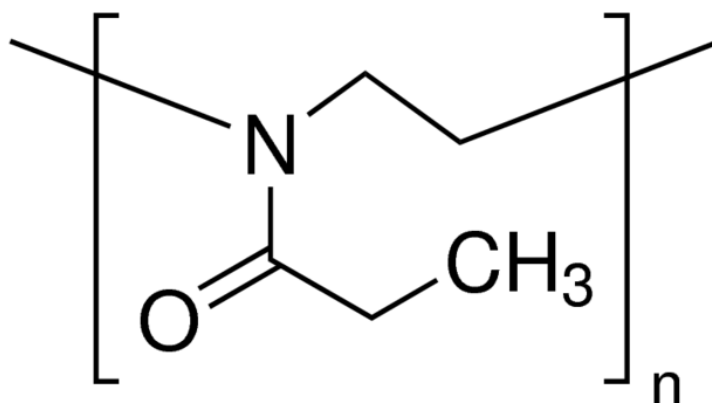


Figure II.14 : La structure moléculaire de poly (2-éthyl-2-oxazoline) (PEOX).

5.2. Propriétés de PEOX

Le poly (2-éthyl-2-oxazoline) est un polymère d'amide tertiaire amorphe, non ionique, et présentant une bonne solubilité à la fois dans les solvants organiques courants et dans l'eau [36]. Leur similitude structure avec les polypeptides a conféré au PEOX des propriétés biologiques importantes, telles que la biocompatibilité et la non-toxicité [44]. Le matériau présente également une excellente stabilité thermique au-dessous de 327 °C [45]. Il présente une température de transition vitreuse $T_g = 43$ °C [45] et une température de ramollissement varie entre 110 à 120 °C [46].

Sa fabrication est facile à l'état fondu et il possède une miscibilité élevée avec divers thermoplastiques courants. La performance et la stabilité chimique de ce polymère sont supérieures à celles des polymères couramment utilisés, i.e. le poly (éthylène-glycol) [45].

5.3. Synthèse de PEOX

La synthèse de PEOX se fait par polymérisation cationique par ouverture de cycle de la 2-éthyl-2-oxazoline [37, 47]. Le mécanisme se fait en trois étapes :

L'initiation, la propagation et la terminaison (figure II.15).

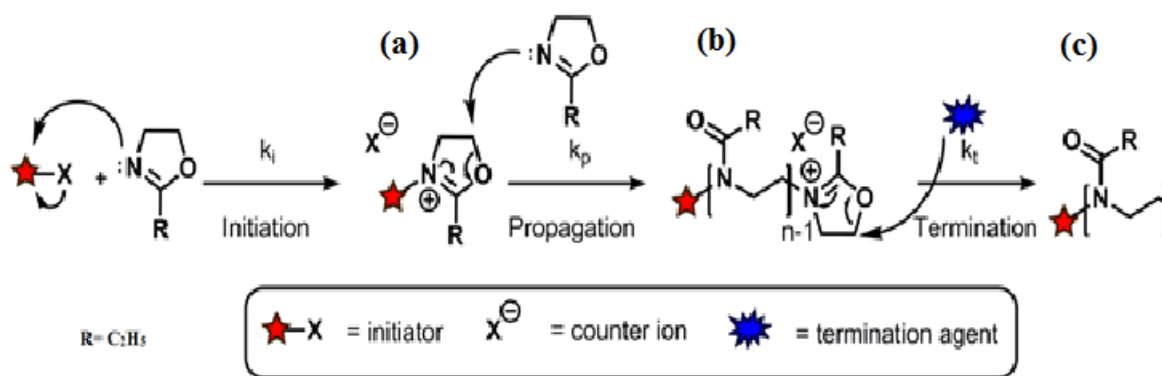


Figure II.15 : La polymérisation cationique par ouverture de cycle de 2-éthyl-2-oxazoline. Mécanisme en trois étapes : étape d'initiation (a), de propagation (b) et de terminaison (c) [41].

Dans la première étape, une attaque nucléophile de la paire isolée d'azote du monomère 2-oxazoline sur un initiateur électrophile formant un cation oxazolinium, initiant la réaction de polymérisation (figure II.9a) [37, 41, 47]. Différents systèmes d'initiateurs peuvent être utilisés, y compris les sulfonates d'alkyle tels que le méthyl p-toluenesulfonate (MeOTs), que l'on trouve le plus fréquemment dans la littérature en raison de sa plus grande stabilité, les p-nitrobenzènesulfonates (nosylates) et les trifluorométhanesulfonates (triflates)

Par la suite, dans l'étape de propagation, le monomère 2-éthyl-2-oxazoline attaque l'intermédiaire cationique oxazolinium (figure II.9b), formant le squelette poly (2-éthyl-2-oxazoline) par ouverture de cycle et formation d'un amide tout en restant l'extrémité de chaîne vivante de l'oxazolinium [37].

Enfin, la terminaison de la polymérisation des 2-éthyl-2-oxazolines se produit via une attaque nucléophile d'un agent de terminaison ajouté sur l'extrémité de chaîne cationique vivante (figure II.9c). La solution méthanolique d'hydroxyde de potassium ou de sodium sont les agents de terminaison les plus préférés pour terminer la réaction de polymérisation du cycle 2-éthyl-2-oxazoline activé, en raison d'une terminaison rapide et fiable [47].

5.4. Applications de PEOX

En raison de leur biocompatibilité ainsi de leur propriétés physico-chimiques uniques, le poly (2-éthyl-2-oxazoline) est largement étudié en tant que matériaux pour des applications biomédicales telles que la délivrance de médicaments, de protéines, de radionucléides ou de gènes ainsi que pour la préparation de revêtement des surfaces non encrassées (non-fouling surface coatings) qui résistent à l'adsorption non spécifique de protéines, bactéries et

organismes supérieurs [48]. En plus, le PEOX a été récemment beaucoup étudiée notamment en ce qui concerne l'utilisation de microparticules, microsphères ou microbilles, capsules ou films couche par couche, micelles, nanogels dans des applications biologiques [39].

Aussi, le PEOX est utilisé en tant que monomère pour la préparation des copolymères en blocs [49]. Ging-Ho Hsiue et al [50] ont montrés que les copolymères à blocs PEOX-bpolyéthylèneimine (PEOX-b-PEI) forment des polyplexes avec l'ADN qui se dissocient pour des valeurs de pH faibles. Ainsi, ce phénomène peut libérer l'ADN intracellulaire.

II.2. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présentés les différents concepts sur les nanocomposites argiles/polymère, commençant par leurs définitions, propriétés et utilisations.

A partir de cette étude, on peut conclure que :

- L'utilisation des argiles lamellaires au tant que renfort permet d'améliorer considérablement les propriétés des polymères.
- La recherche sur les nanocomposites conduisant toujours à la découverte et à l'utilisation de nouveaux matériaux.

La seconde partie de ce chapitre est réservée sur les polymères. Nous avons vu que le polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive, encore appelée unité de répétition, comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes.

Nous intéresserons dans de ce chapitre, à décrire de manière simplifié les polymères, en particulier le poly (2-ethyl-2-oxasoline). Nous avons présentés sa définition, sa synthèse et ainsi ses intéressantes propriétés et différentes applications.

II.3. Références bibliographiques

- [1] R.B. Valapa, S.Loganathan, G.Pugazhenth, S.Thomas,T.O.Varghese, Chapter 2 - An Overview of Polymer–Clay Nanocomposites, Clay-Polymer Nanocomposites, p.29-81,2017.
- [2] L.Papadopoulos, Z. Terzopoulou,, A. Vlachopoulos, P. A. Klonos, A. Kyritsis, D. Tzetzis, G. Z. Papageorgiou, D.Bikiaris, Synthesis and characterization of novel polymer/clay nanocomposites based on poly (butylene 2,5-furan dicarboxylate), Applied Clay Science, 190, 105588, 2020.
- [3] N.G. Sahoo, S. Rana, J.W. Cho, L. Li, S.W. Chan, Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes, Prog. Polym. Sci. 35, 837-867, 2010.
- [4] J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, Graphene-based polymer nanocomposites, Polymers, 52, 5-25, 2011.
- [5] K.Y. Lee, Y. Aitomaki, L.A. Berglund, K. Oksman, A. Bismarck, On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites, Compos. Sci.Technol, 105, 15-27, 2014.
- [6] S. Barus, M. Zanetti, M. Lazzari, L. Costa, Preparation of polymeric hybrid nanocomposites based on PE and nanosilica, Polymers 50, 2595-2600, 2009.
- [7] J. Zhang, E. Manias, C.A. Wilkie, Polymerically modified layered silicates: an effective route to nanocomposites, J. Nanosci. Nanotechnol, 8, 1597-1615, 2008.
- [8] B.Liu, N. Vu-Bac, X.Zhuang, T. Rabczuk, Stochastic multiscale modeling of heat conductivity of Polymeric clay nanocomposites, Mechanics of Materials, 142, 103280, 2020.
- [9] Gul, S., Kausar, A., Muhammad, B., Jabeen, S., Research progress on properties and applications of polymer/clay nanocomposite. Polym.-Plast. Technol. Eng. 55, 684–703, 2016.
- [10] De Jong, E., Ballantyne, A.K., Cameron, D.R., Read, D.W.L., Measurement of apparent electrical conductivity of soils by an electromagnetic induction Probe to Aid Salinity surveys 1. Soil Sci. Soc. Am. J. 43, 810–812, 1979.
- [11] Kiliaris, P., Papaspyrides, C.D., Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy. Prog. Polym. Sci. 35, 902–958, 2010.
- [12] Mohamed Amine Zenasni, Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue), thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2015.
- [13] Vi. Ojijo, S. S. Ray, Processing strategies in bionanocomposites, Progress in Polymer Science, 38, 1543– 1589, 2013.

- [14] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 33, 1119–1198, 2008.
- [15] R.A.Vaia, H.Ishii, E.P.Giannelis, Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates, *Chem. Mater*, 5, 1694-1696, 1993.
- [16] M.Kato, A.Usuki, A.Okada, Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds, *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 1781, 1997.
- [17] P.Svoboda, C.Zeng, H.Wang, L.J.Lee, D.L.Tomasko, Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 1562, 2002.
- [18] V. Mittal, Polymer layered silicate nanocomposites: a review, *Materials* 2, 992-1057, 2009.
- [19] J.M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, P. Dubois, Polylactide (PLA)-based nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 38, 1504-1542, 2013.
- [20] Ray SS, Bousima M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Prog Mater Sci*, 50, 962–1079, 2005.
- [21] Ray SS, Okamoto M. Polymer-layered silicate nanocomposite: a review from preparation to processing. *Prog Polym Sci*, 28, 1539–641, 2003.
- [22] Becker O, Varley RJ, Simon GP. Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites. *Eur. Polym .J*, 40, 187–95, 2004.
- [23] Zhu J, Uhl FM, Morgan AB, Wilkie CA. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. *Chem .Mater*, 13, 4649–54, 2001.
- [24] Vyazovkin. S, Dranka .I, Fan .X, Advincula .R. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of a polystyrene-clay nanocomposite. *Macromol Rapid Commun*, 25, 498–503, 2004.
- [25] Manias E. Origins of the materials properties enhancements in polymer/ clay nanocomposites, <http://raman.plmsc.psu.edu/~manias/pdfs/nano2001b.pdf>, 2001.
- [26] Zanetti M, Bracco P, Costa L. Thermal degradation behavior of PE/clay nanocomposites. *Polym. Degrad. Stabil*, 85, 657–65, 2004.
- [27] Solomon MJ, Almusallam AS, Seefeldt KF, Somwangthanaroj A, Varadan P. Rheology of polypropylene/clayhybridmaterials, *Macromolecules*, 34, 1864–72, 2001.

- [28] Gacitua WE, Ballerini AA, Zhang J. Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers. A review. *Maderas Ciencia y tecnologia* , 7, 159–78, 2005.
- [29] B. Elvers, *Ullmann's Polymers and Plastics: Products and Processes*, 4 Volume Set, Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-33823-8, 2016.
- [30] M. N. Subramanian, *Basics of Polymers: Fabrication and Processing Technology*, ISBN-13: 978-1-60650-583-0, Momentum Press, 2016.
- [31] R.J. Young and P. A. Lovell, *Introduction to polymers*, CRC Press, ISBN 9780849339295, 2011.
- [32] D. Braun, H. Cherdrón, M. Rehahn, H.Ritter, B.Voit, *Polymer Synthesis: Theory and Practice: Fundamentals, Methods, Experiments*, Fifth edition, springer, ISBN 978-3-642-289798, 2013.
- [33] K. Balani,V. Verma, A. Agarwal, R. Narayan, *Physical, Thermal, and Mechanical Properties of Polymers*, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118950623.app1>, 2014.
- [34] M. CARREGA, *Aide-mémoire, Matières plastiques*, 2^{ème} édition, Dunod, Paris, 2009.
- [35] J. W. Nicholson, *the Chemistry of Polymers*, 3rd Edition, ISBN 0–85404–684–4, Royal Society of Chemistry, 2006.
- [36] J.H. Sung, D.C. Lee, Molecular shape of poly (2-ethyl-2-oxazoline) chains in THF, *Polymer*, 42, 5771-5779, 2001.
- [37] M. Glassner, M. Vergaelen, R. Hoogenboom, Poly(2-oxazoline)s: A comprehensive overview of polymer structures and their physical properties, *polymer international*, 67,32-45, 2017.
- [38] R. Konefał, J.Spěváček, P. Černoch, Thermoresponsive poly(2-oxazoline) homopolymers and copolymers in aqueous solutions studied by NMR spectroscopy and dynamic light scattering, *European Polymer Journal* 100, 241, 2018.
- [39] Z. Altıntaş, E. Adatoz, A. Ijaz, A.Miko, A. L. Demirel, Self-assembled poly(2-ethyl-2-oxazoline)/malonic acid hollow fibers in aqueous solutions, *European Polymer Journal*, 120, 109222, 2019.
- [40] L. Plet, G. Delecourt, M. Hanafi, N. Pantoustier, G. Pembouong, P. Midoux, V. Bennevault, Ph. Guégan, Controlled star poly (2-oxazoline) s: Synthesis, characterization, *European Polymer Journal* 122, 109323,2020.
- [41] D. Pizzi, J. Humphries, J. P. Morrow, N. L. Fletcher, C.A. Bell, K. J. Thurecht, K. Kempe, Poly(2-oxazoline) macromonomers as building blocks for functional and biocompatible

polymer architectures, *European Polymer Journal*, 121, 109258, 2019.

[42] B. A. Drain, C. R. Becer, Synthetic approaches on conjugation of poly(2-oxazoline)s with vinyl based polymers, *European Polymer Journal*, 119, 344-351, 2019.

[43] T.U. Kirila, A.V. Smirnova, A.S. Filippov, A.B. Razina, A.V. Tenkovtsev, A.P. Filippov, Thermosensitive star-shaped poly-2-ethyl-2-oxazine. Synthesis, structure characterization, conformation, and self-organization in aqueous solutions, *European Polymer Journal*, 120, 109215, 2019.

[44] E. Cagli, E. Ugur, S. Ulasan, S. Banerjee, I. Erel-Goktepe, Effect of side chain variation on surface and biological properties of poly(2-alkyl-2-oxazoline) multilayers, *European Polymer Journal*, 114, 452–463, 2019.

[45] S. Bouktab, B. Saidat, M. Belhocine, A. Ammari, F. Dergal, Structural and dielectric properties of poly(2-ethyl-2-oxazoline)/montmorillonite nanocomposite, *J. Mater Sci: Mater Electron*, 32, 13871–13881, 2021.

[46] Th.T. Chiu, B. P. Thill, W.J. Fairchok, Poly (2-ethyl-2-oxazoline): A New Water-and Organic-Soluble Adhesive, *Advances in Chemistry*, Chapter 23, Vol 213, 425-433, 1986.

[47] B. Verbraeken, B. D. Monnery, K. Lava, R. Hoogenboom, The chemistry of poly(2-oxazoline)s, *European Polymer Journal*, 88, 451–469, 2017.

[48] A. Riabtseva, L. I. Kabarov, L. Noirez, V. Ryukhtin, C. Nardin, B. Verbraeken, R. Hoogenboom, P. Stepanek, S. K. Filippov, Structural characterization of nanoparticles formed by fluorinated poly(2-oxazoline)-based polyphiles, *European Polymer Journal*, 99, 518–527, 2018.

[49] B. Trzebicka, N. Koseva, V. Mitova, A. Dworak, Organization of poly(2-ethyl-2-oxazoline)-block-poly(2-phenyl-2-oxazoline) copolymers in water solution, *Polymer*, 51, 2486-2493, 2010.

[50] G.-H.Hsiue, H.-Z Chiang, C.-H.Wang, T.-M.Juang, Nonviral Gene Carriers Based on Diblock Copolymers of Poly (2-ethyl-2-oxazoline) and Linear Polyethylenimine, *Bioconjugate Chem*, 17, 781-786, 2006.



CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

SOMMAIRE

III.1 Introduction	71
III.2. Diffraction des rayons X	71
III.2.1 Principe de la Diffraction de Rayons X	71
III.2.2 Description de l'appareil	72
III.2.2.1. Traitement des spectres et identifications des minéraux argileux	73
III.2.3. Intérêt de la technique (DRX) pour l'étude des minéraux argileux	73
III.3. Spectroscopie Infrarouge	74
III.3.1. Principe et méthodes	74
III.3.2. La spectroscopie infrarouge en mode transmission	76
III.3.3. Mode d'opérateur	76
III.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	77
III.4.1. Description	77
III.4.2. Conditions expérimentales	78
III.4.2.1 Préparation de l'échantillon	78
III.5. Analyses thermique	78
III.5.1. Analyse thermique gravimétrique (ATG)	79
III.5.2. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	79
III.5.2.1. Explication de la courbe de DSC obtenue	80
III.5.3. Mode d'opérateur	82
III.6. La spectroscopie diélectrique.....	83
III.6.1. Matériaux diélectriques	83
III.6.2. Caractérisation des matériaux diélectriques	83
III.6.2.1. Introduction	83
III.6.2.2. Polarisation électronique	84
III.6.2.3. Polarisation ionique	84
III.6.2.4. Polarisation dipolaire.....	85
III.6.2.5. Polarisation inter-faciale (Maxwell-Wagner)	85
III.6.2.6. Conduction	86
III.6.3. Grandeurs caractéristiques des matériaux diélectriques	87
III.6.3.1. Permittivité relative.....	87
III.6.3.2. La constante diélectrique et les pertes diélectriques.....	88
III.6.3.3. Conductivité électrique.....	88
III.6.3.4. Comportement d'Arrhenius.....	89
III.6.4. Principe de la mesure par spectroscopie diélectrique.....	89
III.6.5. Mode d'opérateur.....	90
III.7. Préparation des échantillons	91
III.7.1. Traitement d'argile brute	91
III.7.1.1. Purification par sédimentation	91
III.7.1.2. Préparation de la montmorillonite sodique	92
III.7.2. Intercalation de poly (2-ethyl-2-oxazoline)	95
III.8 Conclusion.....	96
III.9 Références bibliographiques.....	97

III.1. Introduction

Ce troisième chapitre a pour but de présenter les différentes méthodes d'analyse utilisées au cours de cette thèse et qui ont été mises à notre disposition à savoir : la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermique gravimétrique (ATG), calorimétrie différentiel à balayage (DSC) et la spectroscopie diélectrique. Ensuite, nous montrons comment elles permettent de mesurer les paramètres physico chimiques de l'argile ainsi leurs nanocomposites.

III.2. Diffraction des rayons X

Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de 0,1Å (limite des rayons γ) à 100Å (limite de l'ultraviolet lointain) ; en termes d'énergie ceci correspond à la gamme 0,1 – 100 keV [1]. La découverte des RX était un événement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, essentiellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour déterminer la nature des phases minérales cristallisées présentes dans les échantillons et identifier celles qui réagissent ou qui se forment au cours du traitement. Par conséquent, Elle a permis le développement des méthodes d'analyse très performantes [2].

III.2.1. Principe de la Diffraction de Rayons X

La diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffractés par un matériau. Nous avons étudié la diffraction s'effectuant sur la surface de l'échantillon en fonction de l'angle Θ entre le faisceau de rayons X incident et l'échantillon.

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 :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \Theta \quad (\text{eq III.1})$$

Où λ correspond à la longueur d'onde monochromatique du rayons 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 Θ est l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon (figure III.1) [3, 4].

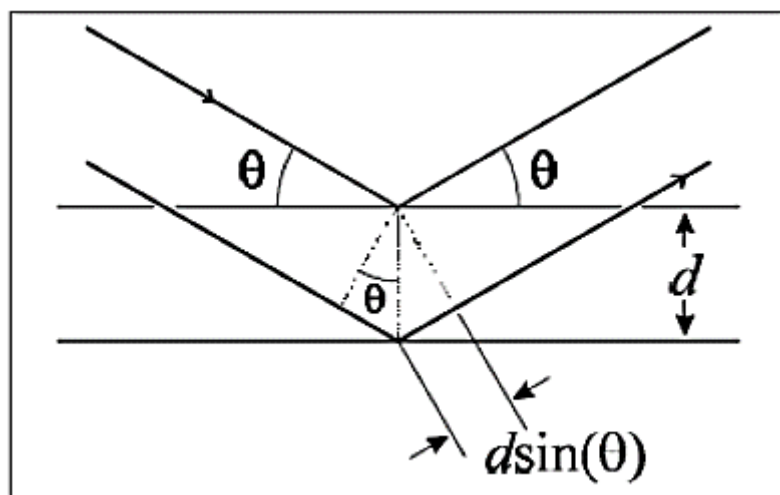


Figure III.1 : Schéma représentant l'application de la loi de Bragg. .

III.2.2 Description de l'appareil

Nous avons utilisés le diffractomètre à rayons X Mini-Flex 600 à grand angle équipé d'une source conventionnelle de rayons X (Cu Ka) (figure III.2).

Le diffractomètre à rayons X MiniFlex de sixième génération est un instrument d'analyse de diffraction de poudre polyvalent qui peut déterminer : l'identification de la phase cristalline, la quantification, le pourcentage (%) de cristallinité, la taille et la déformation des cristallites, structure. Il est largement utilisé dans la recherche, notamment en science des matériaux et en chimie, ainsi que dans l'industrie pour la recherche et le contrôle qualité. Il offre une vitesse et sensibilité grâce à des technologies avancées innovantes, notamment le détecteur hybride à matrice de pixels (HPAD) HyPix-400 MF 2D ainsi qu'une source de rayons X de 600 W et un nouveau passeur d'échantillons automatique à 8 positions [5]. Les expériences ont été réalisées au Laboratoire de Synthèse et Catalyse de l'université de Tiaret.



Figure III.2 : Diffractomètre Mini-Flex 600.

III.2.2.1. Traitement des spectres et identifications des minéraux argileux

Le diffractogramme nous donne directement les valeurs de l'intensité diffusée en fonction de 2θ . Le temps d'acquisition d'un diffractogramme est d'environ 4h/échantillon. Dans ces diffractogrammes, nous pouvons extraire la distance d_{001} à partir de la position de premier pic, en utilisant la loi de Bragg : $n\lambda = 2d \sin\theta$ avec longueur d'onde $\lambda = 1,5418\text{\AA}$.

III.2.3. Intérêt de la technique (DRX) pour l'étude des minéraux argileux

La DRX est une technique très importante pour l'étude structurale des argiles. Elle permet d'évaluer la cristallinité des argiles et l'écartement des feuillets, avant et après l'échange cationique. En effet, la position de la distance basale d_{001} permet, par application de la loi de Bragg, de déterminer la d_{001} qui est la somme de l'épaisseur du feuillet et de celle de l'espace interfoliaire. Connaissant l'épaisseur du feuillet (1 nm), il est aisé d'évaluer l'écartement des feuillets.

Dans le cas des nanocomposites, le processus d'intercalation ou d'exfoliation peut être vérifié par DRX, en observant le décalage du pic de diffraction (d_{001}) de l'argile pour des valeurs inférieures à 2θ (intercalation) ou l'absence de ce pic (pour l'exfoliation), implique une perte de la régularité structurale des couches d'argile [4, 6].

III.3 Spectroscopie Infrarouge a transformé de Fourier (IRTF)

Aujourd'hui, la spectroscopie infrarouge est l'une des techniques d'analyse disponible pour les scientifiques. L'un des grands avantages de la spectroscopie infrarouge est que pratiquement tout type d'échantillon quel que soit leur état peut être étudié, solutions, pâtes, poudres, films, fibres, gaz et les surfaces peuvent toutes être examinées avec un choix judicieux de la technique d'échantillonnage. C'est la conséquence d'une variété et des nouvelles techniques sensibles qui ont été développées [4, 7]. Cette technique est basée sur les vibrations des atomes dans une molécule ou dans un minéral. Le spectre IR d'une argile est sensible à sa composition chimique, à sa substitution isomorphe, à son ordre d'empilement de couche ou à des modifications structurales. Cela rend la spectroscopie à infrarouge transformée de Fourier (FTIR) la technique unique la plus informative, non seulement pour sa composition minérale et sa chimie cristalline, mais aussi pour les interactions d'un minéral argileux avec des substances organiques telles que les polymères [4, 8].

III.3.1 Principe et méthodes

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [9,10].

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules (2.5 – 25 μm). Par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption [9,10].

La Figure III.3 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson. Les radiations issues de la source rencontrent dans cet interféromètre une séparatrice (diviseur optique), formée d'un film de germanium déposé sur une lame de KBr. La semi-transparente de cette plaque permet de générer deux faisceaux dont l'un est dévié sur un miroir fixe (1) et

l'autre sur un miroir mobile (2), dont on fait varier la distance à la séparatrice. Cette plaque est de plus traitée pour laisser passer l'intégralité des signaux (3) et (4) issus des réflexions sur ces deux miroirs. L'interférence de ces deux signaux (constructive ou destructive, selon la position du miroir) se produit donc à ce niveau. Ces deux faisceaux, recombinaison sur le même trajet (5), traversent l'échantillon avant de venir frapper le détecteur qui mesure l'intensité lumineuse globalement reçue.

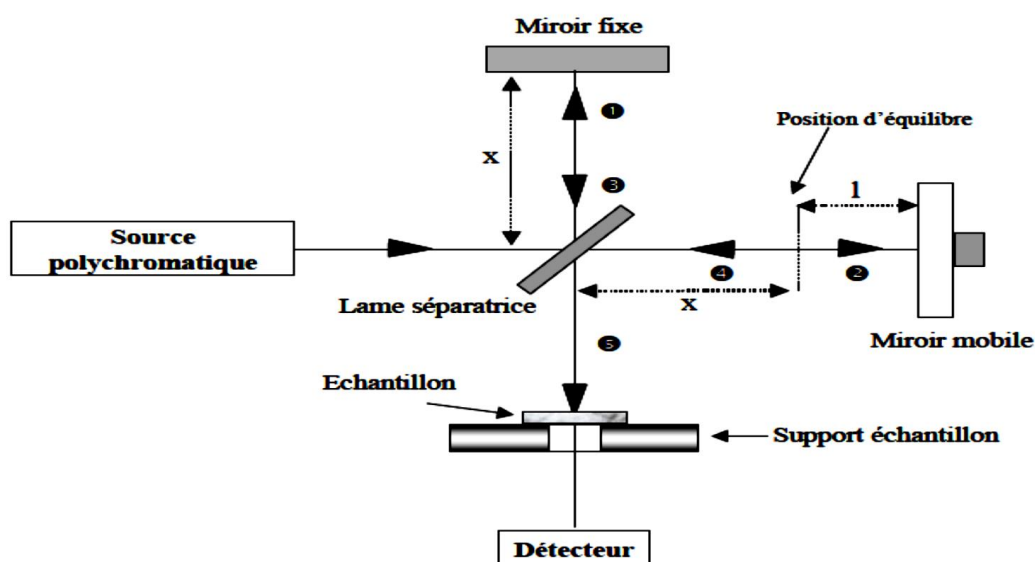


Figure III.3 : Interféromètre de Michelson.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (figure III.4), c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

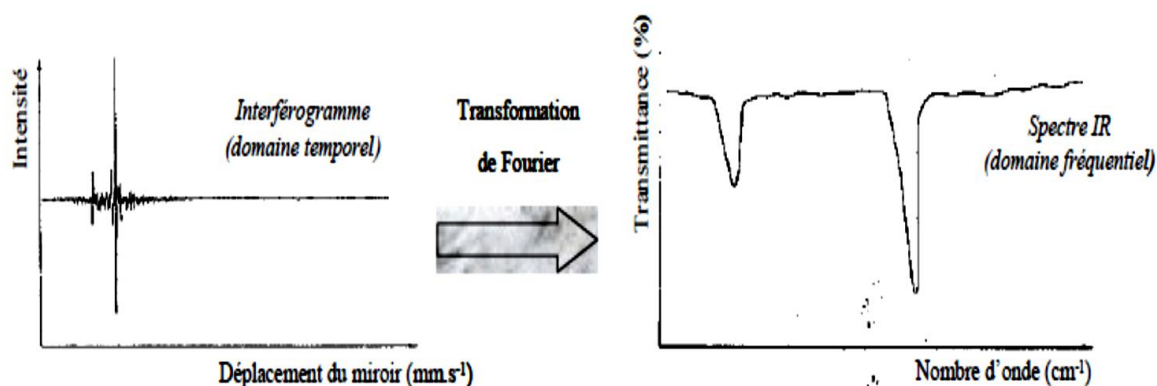


Figure III.4 : Passage de l'interférogramme au spectre IR par transformation de Fourier.

Il existe plusieurs techniques utilisées pour l'étude des minéraux argileux, parmi lesquelles on cite :

III.3.2. La spectroscopie infrarouge en mode transmission

La spectroscopie de transmission est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge à des longueurs d'onde spécifiques lorsqu'il traverse un échantillon. Il est possible d'analyser des échantillons dans des formes liquides, solides ou gazeuses lors de l'utilisation de cette approche [7]. L'échantillon est dispersé dans KBr à un rapport échantillon / KBr d'environ 1% et pressé dans une pastille. Lorsqu'un rayonnement incident d'intensité $I_0(\lambda)$, monochromatique traverse un échantillon absorbant dans l'IR et contenant i molécules différentes, de concentration c , de coefficient d'extinction $\varepsilon(\lambda)$, d'épaisseur l , (Figure III.5), le rayonnement transmis obéit à la loi de Beer-Lambert (eqIII.2) [11].

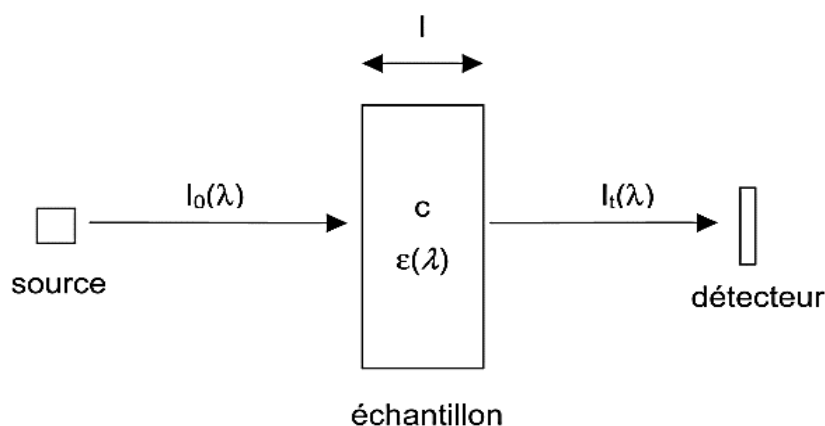


Figure III.5 : Illustration du principe de la loi de Beer-Lambert.

On définit alors la transmittance $T(\lambda) = \frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)}$ souvent exprimée en %.

On emploie également l'absorbance (ou densité optique) définie par :

$$A(\lambda) = -\log \frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)} = -\log T(\lambda) \quad (\text{eq III.2})$$

III.3.3. Mode opératoire

Nous avons utilisé un spectromètre infrarouge Agilent Cary-600-FTIR en mode transmission (figure III.6). La résolution spectrale est de 2 cm^{-1} et 128 scans sont enregistrés en moyenne pour chaque spectre. Les spectres IRTF ont été réalisés à partir de poudre de KBr. Le mélange de notre échantillon sous forme solide avec le KBr permet, après passage sous presse, la synthèse de pastilles. Les pastilles ainsi formées sont ensuite placées dans le spectromètre.

Les expériences ont été réalisées au centre d'analyse physico-chimie à Tlemcen.



Figure III.6 : Le Spectromètre FT-IR Cary 660.

III.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

III.4.1. Description

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique.

L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée [4, 12].

III.4.2. Conditions expérimentales

La morphologie des échantillons a été analysée par un microscope électronique à balayage (SEM, Quanta-650), équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) pour l'analyse élémentaire (figure III.7). Les mesures sont effectuées au laboratoire de physique à Blida.



Figure III.7 : photographie d'un microscope électronique à balayage SEM, Quanta-650.

III.4.2.1 Préparation de l'échantillon

Les échantillons ont été préparés sous la forme de dépôts de poudre sur un scotch de graphite, monté sur un support en métal. Il est nécessaire de métalliser les échantillons non conducteurs, ou les poudres trop dispersées, pour lesquelles le contact électrique entre les grains est insuffisant. Une métallisation de l'échantillon, par dépôt sous vide (10^{-1} mbar) d'une fine couche de carbone, permet un meilleur écoulement des charges.

III.5 Analyses thermique

L'analyse thermique a pour objet la caractérisation de produits et matériaux par l'étude de leurs propriétés ou changement d'état en fonction de la température et du temps. Les différentes

techniques d'analyse thermique sont essentiellement la thermogravimétrie (ATG), et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

III.5.1. Analyse thermique gravimétrique (ATG)

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse des échantillons réactifs lorsque ces échantillons sont soumis à des conditions d'environnement diverses, tel que, par exemple, un changement de la température. La thermogravimétrie est donc basée sur la pesée d'un échantillon [10, 13].

Cette analyse très simple est réalisée à l'aide d'une balance de très haute sensibilité : *la thermobalance*. C'est la partie la plus importante du système, elle se compose d'un système de Tare et d'un système de pesée. La thermobalance permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. Les trois variables sont : la masse « m », le temps « t » et la température « θ ». Habituellement, les thermo grammes sont tracées soit à température constante ($m = f(t)$), soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps, des courbes $m = f(\theta)$ sont alors obtenues.

Dans le cas le plus simple, les transformations d'un composé donné sont étudiées en fonction de la température, ce cas sera suivi pendant cette thèse. La thermogravimétrie est donc une technique de mesure destructive mais, grâce à sa précision, son analyse ne nécessite que très peu de matière (de l'ordre de milligramme) [12, 13].

III.5.2. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Elle sert à étudier et quantifier les phénomènes thermiques (endothermiques ou exothermiques) qui accompagnent un changement d'état physique tel qu'une évolution structurale ou réaction chimique. La fonte d'un polymère cristallin ou la transition vitreuse en sont des exemples [12, 13].

Un calorimètre est essentiellement constitué par une enceinte expérimentale dans laquelle se produisent les phénomènes thermiques à mesurer. En général, cette enceinte est placée dans une cavité dont la paroi est à température constante ou réglable à volonté.

La principale difficulté, qu'on rencontre lors de la caractérisation d'un matériau, réside dans la précision de l'étalonnage des appareils. L'enceinte expérimentale contient un récipient qui se trouve dans un four (Figure III.8). Il a été nécessaire d'étalonner l'appareil en température par la fusion de plusieurs étalons et en énergie par la mesure de la capacité calorifique du Zinc [13]. Le récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur qui fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence déjà enregistré, et les convertit en flux de

chaleur. Ce signal différentiel est donc représentatif de la quantité de puissance nécessaire pour maintenir à la même température la cellule. [12, 13].

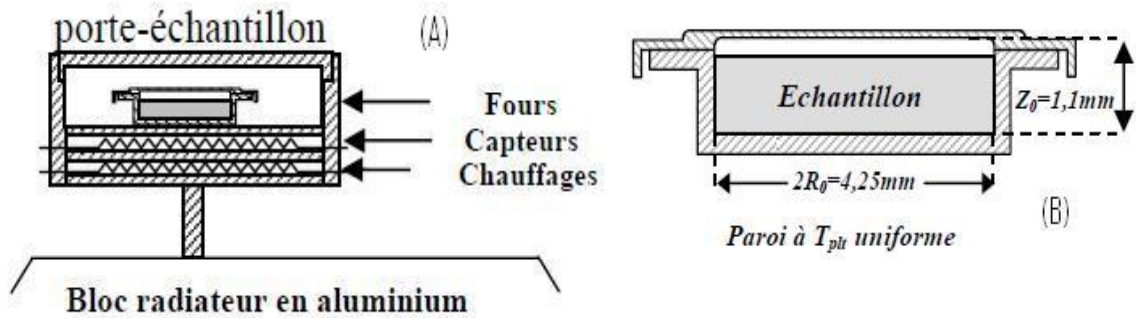


Figure III.8 : Dispositif d'un calorimètre : (A) tête de mesure du calorimètre, (B) cellule porte échantillon du calorimètre.

III.5.2.1. Explication de la courbe de DSC obtenue

L'ordinateur trace la différence entre les chaleurs des deux récipients en fonction de la température, c'est-à-dire la chaleur absorbée par le polymère en fonction de la température. La courbe est celle donnée ci-après (figure III.9).

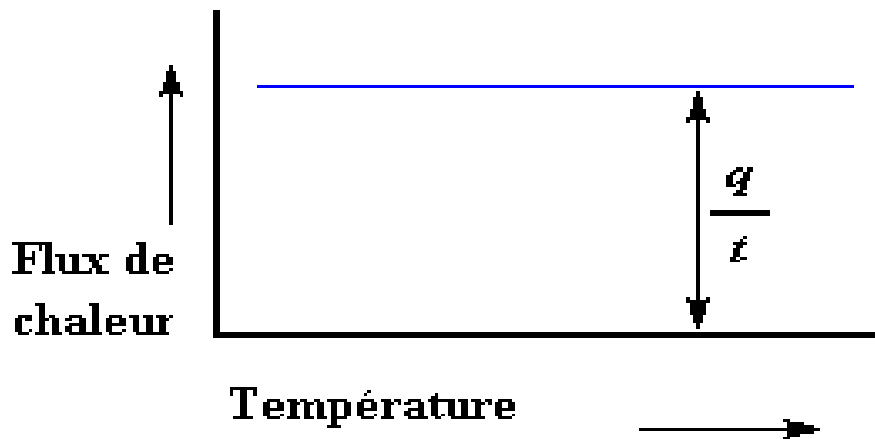


Figure III.9 : Flux de chaleur en fonction de la température.

Le flux de chaleur est donné en unités de chaleur q par unité de temps t . La vitesse de chauffage est l'augmentation T de la température par unité de temps t .

$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \text{Flux de chaleur} \quad (\text{eq III.3})$$

$$\frac{\text{Augmentation de la Température}}{\text{Temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{Vitesse de chauffage} \quad (\text{eq III.4})$$

En divisant le flux de chaleur q/t par la cadence de chauffage T/t , nous obtenons la chaleur supplémentaire fournie qu'utilise l'élément pour obtenir une telle augmentation de température. Cette quantité de chaleur correspond à la capacité calorifique C_p trouvée à partir de la courbe de DSC.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Capacité de chaleur} \quad (\text{eq III.5})$$

La fusion (T_f) d'un polymère est détectée par la présence d'un pic endothermique sur le thermogramme, Figure III.10-a (courbe de l'analyse calorimétrique en fonction de la température).

La cristallisation (T_c) entraîne un processus inverse à savoir la formation d'une zone exothermique, Figure III.10-b.

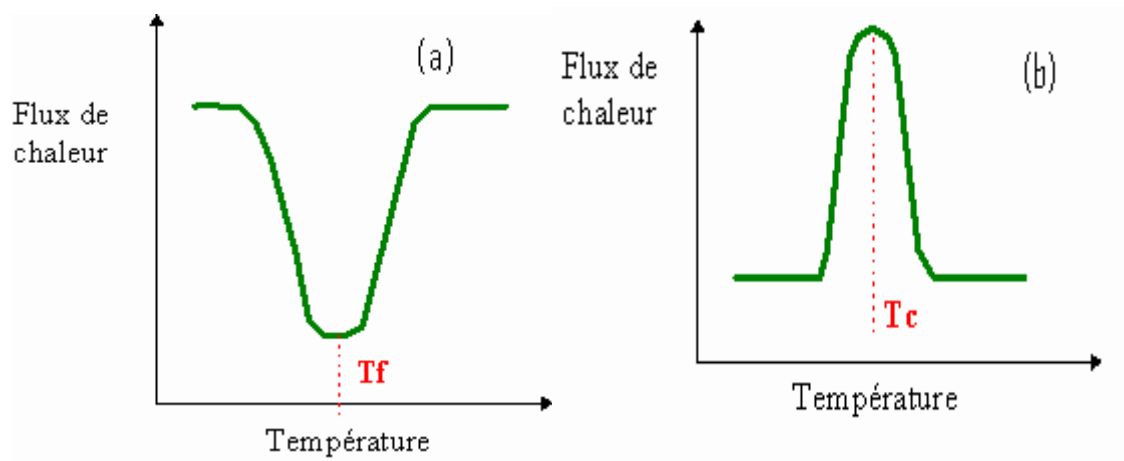


Figure III.10 : Thermogrammes (a) d'une transformation endothermique et (b) d'une transformation exothermique.

La courbe de DSC nous permet ainsi d'avoir d'autres informations sur le polymère tel que sa transition vitreuse (T_g), qui se reconnaît par un thermogramme ayant l'allure suivante (Figure III.11).

La température de transition vitreuse, notée T_g , est conventionnellement définie comme la température au point d'inflexion du décrochement présenté par le thermogramme ; ce décrochement s'interprète comme un saut de chaleur spécifique, c'est-à-dire une variation de la capacité calorifique C_p [12, 13].

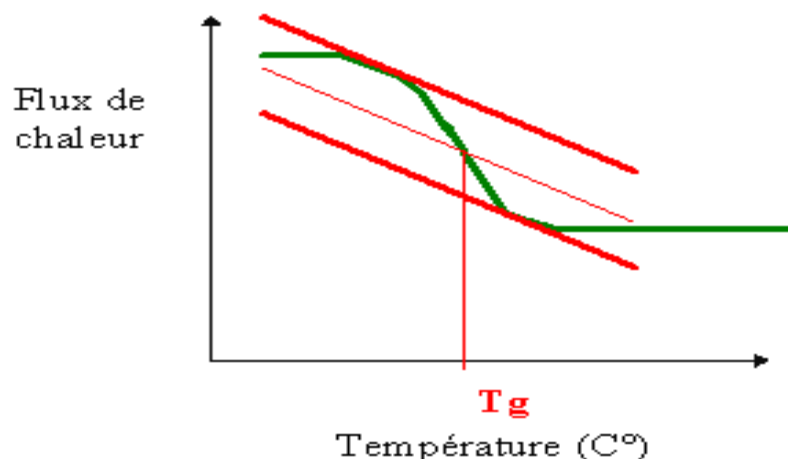


Figure III.11 : *Thermogramme d'une transition vitreuse.*

III.5.3. Mode d'opérateur

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse calorimétrique à balayage différentiel (DSC) ont été effectuées à l'aide d'un appareil Lineseis-STA-PT1600 ATG-DSC (figure III.12) pour étudier le comportement thermique des échantillons dans la plage de température de 10 °C à 650 °C, en utilisant une vitesse de balayage de 10 °C / min sous atmosphère inerte (N₂) et sous une pression de 1 bar. Le thermogramme DSC a été enregistré en utilisant une vitesse de balayage de 20 °C / min. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel Linseis Evaluation, qui nous a permis de programmer nos expériences et de suivre en temps réel la construction du thermogramme.

Les mesures sont effectuées au centre d'analyse physico-chimique CRAPC à Tlemcen.

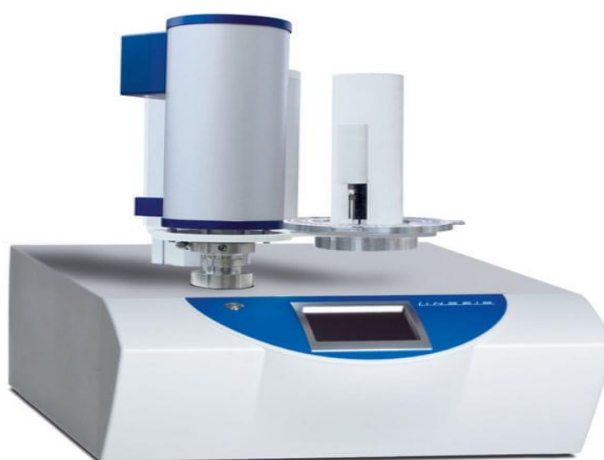


Figure III.12 : *Photographie de l'appareil Lineseis-STA-PT1600 ATG-DSC.*

III.6. La spectroscopie diélectrique

L'étude des argiles par spectroscopie diélectrique est un moyen puissant qui permet d'avoir accès à des informations liées à la dynamique moléculaire. Ainsi qu'aux phénomènes qui ont lieu au niveau des interfaces polymère /argile/électrodes. L'analyse par cette technique spectroscopique permet d'analyser la conductivité du complexe (montmorillonite- polymère). On peut atteindre par ces mesures, la valeur de ϵ' (permittivité réelle), de ϵ'' (permittivité imaginaire), $\tan \delta$ (la perte diélectrique) et de σ (la conductivité).

III.6.1. Matériaux diélectriques

Les matériaux diélectriques peuvent être assimilés aux matériaux isolants. L'isolation électrique est rattachée à une grandeur physique mesurable appelée résistivité, qui s'exprime en ($\Omega.m$), à la différence d'un milieu conducteur, les matériaux diélectriques idéaux ne contiennent pas de charges libres dans leur volume car les atomes impliqués dans ces matériaux partagent leurs électrons et sont donc liés structurellement par des forces électriques. Ces charges liées ne sont pas susceptibles d'effectuer que de faibles déplacements par rapport à leur position d'équilibre. Les matériaux diélectriques sont regroupés en deux catégories selon la structure des charges dans la molécule. On trouve les diélectriques polaires constitués de molécules qui possèdent une distribution asymétrique. Dans ce cas, même en absence de champ électrique externe, la molécule possède un moment dipolaire permanent. L'eau pure étant la plus courante qui absorbe très fortement l'énergie de micro-ondes [14, 15]. Il existe une autre gamme de matériaux diélectriques présentant des caractéristiques non polaires qui possèdent une haute résistivité et qui ne se chauffe pas de manière significative dans un champ microondes. Ces matériaux sont caractérisés par un arrangement moléculaire symétrique du fait que les centres de gravité des charges positives et négatives coïncident avec le centre de symétrie, en absence du champ électrique. Ils sont employés dans de nombreux secteurs industriels tels que les domaines de l'électronique et de l'électrotechnique. Les meilleurs isolateurs les plus courants sont le quartz, l'alumine.

III.6.2. Caractérisation des matériaux diélectriques

III.6.2.1. Introduction

La polarisation est un phénomène physique résultant de l'application d'un champ électrique sur des charges électriques liées. Elle correspond à des modifications dans l'organisation des charges électriques notamment par le déplacement des charges et la réorientation des dipôles électriques. En effet, le champ électrique pénètre au cœur du diélectrique et y induit une séparation des barycentres de charges positives et négatives, initialement confondus. Cela se

traduit par la formation d'un dipôle électrique. Ainsi, ces dipôles induits tendent à s'orienter dans la direction du champ électrique $\vec{E}$. Cette orientation dépend de la direction du champ électrique (Figure III.13). Si le champ électrique varie, les dipôles changeront leur alignement afin de suivre les variations du champ [16].

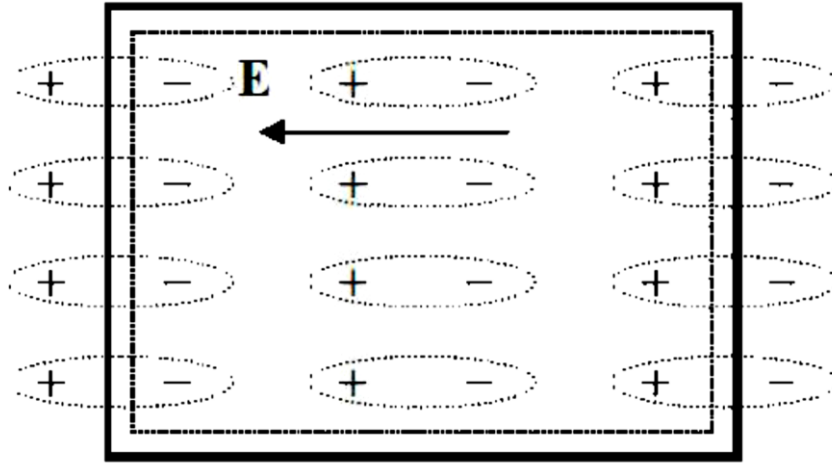


Figure III.13 : Représentation de la polarisation diélectrique [17].

On peut distinguer différents types de polarisation pouvant prendre place dans un diélectrique : polarisation électronique P_e , polarisation ionique P_i , polarisation dipolaire P_d et polarisation inter-faciale P_{in} (ou du type Maxwell -Wagner). De manière générale, la polarisation totale P d'un matériau résulte de la contribution de ce différent mécanisme :

$$P_t = P_e + P_i + P_d + P_{in} \quad (\text{eq III.6})$$

III.6.2.2. Polarisation électronique

Cette polarisation est due au déplacement du nuage d'électrons par rapport au noyau positif, sous l'action d'un champ électrique. Elle a lieu dans un atome neutre et lui confère un moment dipolaire (Figure III.14). Les électrons ont des masses très petites, ils suivent donc les oscillations du champ électrique jusqu'à des fréquences élevées de l'ordre de 10^{15} Hz. [15, 18].

III.6.2.3. Polarisation ionique

Ce processus de polarisation est lié au déplacement relatif des ions par rapport à leurs positions d'équilibre au sein de la molécule. Sous l'effet d'un champ électrique, le cristal ionique est soumis à des forces qui s'exercent sur les ions de signes opposés, de sorte que les ions tendent à s'écarter les uns des autres. Ainsi, la distance inter-ionique change et un dipôle induit apparaît (Figure III.14).

Vu que l'inertie des ions est relativement lourde par rapport à celle des électrons, la polarisation ionique s'établit en environ 10^{-13} s ; donc plus lentement que la polarisation électronique. La

fréquence de coupure se situe dans le domaine des fréquences optiques infrarouges (vers 10^{12} Hz). [15, 18].

III.6.2.4. Polarisation dipolaire

Cette polarisation apparaît lorsqu'une molécule ou un groupement d'atomes possède un moment dipolaire permanent. En absence du champ électrique, les moments dipolaires permanents ne présentent pas d'orientation particulière, du fait de l'agitation thermique (Figure III.14).

Lorsqu'un champ électrique est appliqué au diélectrique, les dipôles ont tendance à s'orienter dans la direction du champ appliqué, donnant naissance à une polarisation appelée polarisation dipolaire. [15, 16, 18]. La polarisation dipolaire est caractérisée par l'apparition du phénomène de relaxation dû à l'amortissement des mouvements de réorientation des dipôles électriques. Ce phénomène a été expliqué par Debye. Lorsque la fréquence du champ électrique est suffisamment élevée, les dipôles ne peuvent plus suivre les variations du champ électrique, ce qui donne naissance au phénomène de relaxation. Celui-ci correspond à une augmentation de la partie imaginaire de la permittivité électrique, traduisant des pertes plus importantes.

III.6.2.5. Polarisation inter-faciale (Maxwell-Wagner)

Ce type de polarisation apparaît dans les diélectriques hétérogènes dont les permittivités (ϵ_1 et ϵ_2) et les conductivités (σ_1 et σ_2) des matériaux constituants 1 et 2 sont différentes. En absence du champ électrique, les charges libres sont dispersées uniformément dans chaque région.

Lorsqu'on applique un champ électrique, une accumulation de ces charges peut se produire aux interfaces des différentes phases constituant le matériau comme les joints de grains (Figure III.14). Chaque grain de matériau devient alors un dipôle où les charges s'accumulent sur les parois opposées. [15, 18].

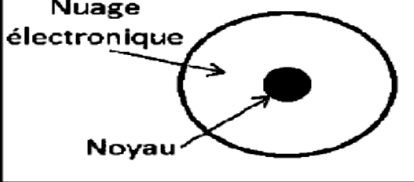
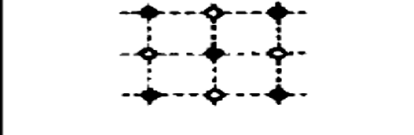
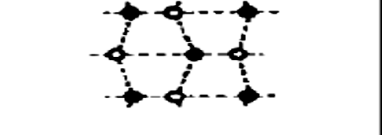
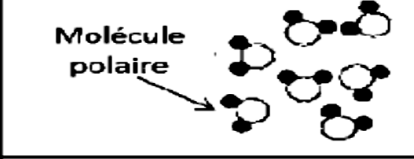
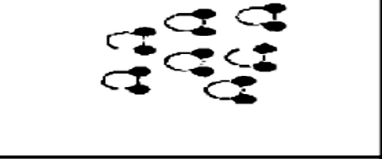
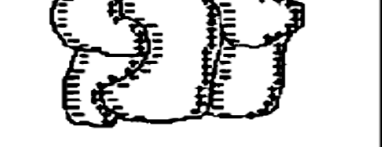
Type de polarisation	$\vec{E} = 0$	$\vec{E} \neq 0$
Électronique		
Ionique		
Dipolaire		
Interfaciale		

Figure III.14 : Différent type de polarisation [19].

III.6.2.6. Conduction

Les matériaux diélectriques réels contiennent un certain volume de charges libres. Ainsi, dans les diélectriques, on peut également observer une très légère conduction, détectable surtout à basses fréquences. Cette conduction est due aux mouvements des ions et des électrons. Leur origine peut être classée en deux catégories [20] :

- Les charges intrinsèques sont des ions contenus initialement dans l'isolant ou générés soit par électro dissociation d'espèces neutres, soit par ionisation des constituants du solide par interactions avec des rayonnements énergétiques ou des particules [21].
- Les charges extrinsèques sont des électrons, des trous ou des ions injectés à partir des électrodes métalliques vers l'isolant sous l'action d'un champ électrique (Figure III.15).

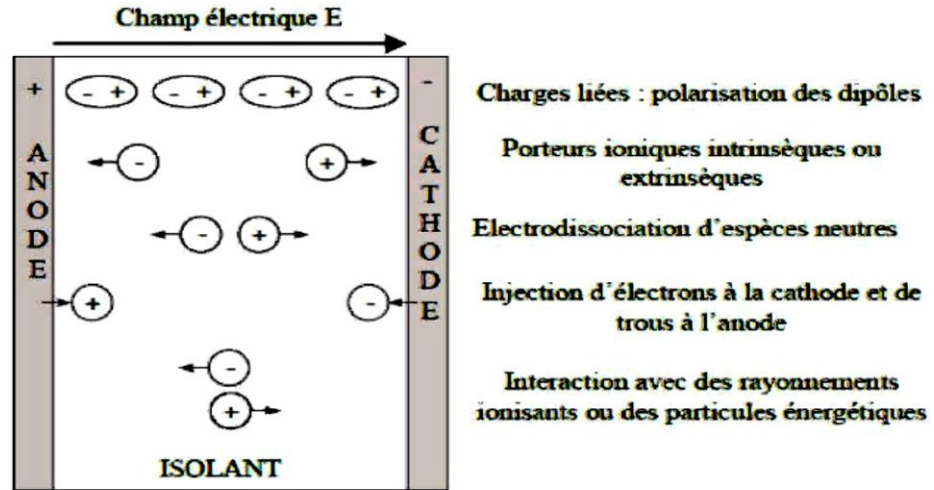


Figure III.15 : Mécanisme de génération des charges dans un isolant entre électrodes sous l'effet d'un champ électrique [22].

III.6.3. Grandeurs caractéristiques des matériaux diélectriques

Les paramètres permettant de caractériser les matériaux diélectriques sont nombreux. Parmi ces derniers, on cite la permittivité relative, le constant diélectrique, le facteur de perte ; la perte ou le facteur de dissipation diélectrique et la conductivité électrique.

III.6.3.1. Permittivité relative

Chaque mécanisme de polarisation a une traduction dans la réponse en fréquence du matériau diélectrique. Cette réponse en fréquence s'exprime par la permittivité diélectrique reliant la polarisation $\mathbf{P}$ et le champ électrique $\vec{\mathbf{E}}$ suivant la formule [23] :

$$\mathbf{P} = \epsilon \vec{\mathbf{E}} \quad (\text{eq III.7})$$

La permittivité est donc une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné sous l'action d'un champ électrique. Elle peut être exprimée par une quantité adimensionnelle : la permittivité relative ϵ_r normalisée par rapport à la permittivité du vide ϵ_0 :

$$\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \quad (\text{eq III.8})$$

Avec $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$.

Dans le cas d'un diélectrique parfait, ϵ_r est facile à mesurer en termes de capacité, de sorte qu'elle est habituellement définie comme le rapport entre la capacité d'un condensateur donné avec le matériau diélectrique C et la capacité du même condensateur à vide C_0 :

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad (\text{eq III.9})$$

ϵ_r : permittivité diélectrique relative complexe du diélectrique.

ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide ($8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$).

S : surface du condensateur.

d : épaisseur du diélectrique. Avec ϵ_r est toujours supérieur à 1 'unité (> 1).

III.6.3.2. La constante diélectrique et les pertes diélectriques

Dans un champ électrique alternatif, la polarisation ne suit pas le champ d'une façon instantanée et le retard se traduit par une perte d'énergie. Ainsi, la permittivité relative est alors remplacée par une grandeur complexe appelée « la permittivité relative complexe » [23]. Elle est définie par la relation :

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' \quad (\text{eq III.10})$$

Où ϵ_r' : est la constante diélectrique (la permittivité relative réelle), et ϵ_r'' : est le facteur de perte (la permittivité relative imaginaire).

La tangente de l'angle de perte est appelée le facteur de dissipation diélectrique. Elle est donnée par la relation :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (\text{eq III.11})$$

Ce terme définit le degré d'absorption de l'énergie électrique convertie en chaleur d'un matériau diélectrique à une fréquence donnée. Il représente le ratio de l'énergie dissipée dans le diélectrique sur l'énergie accumulée. Pour un bon isolant, on aura $\tan \delta$ faible et un mauvais isolant pour $\tan \delta$ élevé.

III.6.3.3. Conductivité électrique

La conductivité électrique est une grandeur physique liée aux courants de conduction créés par le mouvement des charges libres. Elle traduit l'aptitude du matériau à laisser ces charges circuler sous l'effet d'un champ électrique. Ce déplacement est accompagné par des pertes d'énergie responsables de l'atténuation des ondes électromagnétiques dans le milieu de propagation [24].

La conductivité électrique, notée σ^* , est une grandeur complexe mesurée en Siemens par mètre [S/m]. Elle est donnée par la formule suivante :

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' \quad (\text{eq III.12})$$

Avec :

σ' : Partie réelle, représentant le transfert d'énergie par migration des charges.

σ'' : Partie imaginaire, représentant la perte d'énergie due au déplacement des porteurs de charges. On peut définir la conductivité électrique par rapport à la permittivité par :

$$\sigma^* = i\omega\epsilon_0\epsilon_r^* \quad (\text{eq III.13})$$

En utilisant la relation (1) on obtient :

$$\sigma' = i\omega\epsilon_0\epsilon_r'' \quad (\text{eq III.14})$$

$$\sigma'' = i\omega\epsilon_0\epsilon' \quad (\text{eq III.15})$$

Avec : la pulsation $\omega = 2\pi f$.

III.6.3.4. Comportement d'Arrhenius

Ce comportement a été interprété à partir de la théorie des bandes ou celle d'Eyring [25]. Pour la théorie des bandes, les forces d'interaction entre une molécule et ses voisines peuvent être représentées par une courbe d'énergie potentielle. L'apport au système d'une fluctuation thermique suffisante permet à la molécule de passer la barrière de potentiel pour occuper une autre position d'équilibre [26]. La théorie d'Eyring envisage la rotation des dipôles comme une réaction chimique et l'état d'équilibre de la réaction est considéré comme l'état dans lequel le dipôle a une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel. La conductivité est finalement déterminé par :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{K_B T}\right) \quad (\text{eq III.16})$$

σ_0 : Constante exponentielle.

E_a : Energie d'activation.

K_B : Constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$).

III.6.4. Principe de la mesure par spectroscopie diélectrique

Quand un isolant est soumis à un champ électrique $E(t)$ dépendant du temps, un courant $I(t)$ traverse le matériau. Ce courant est une image de la polarisation mais également de la conduction du matériau. La densité de courant $J(t)$ est la somme des densités du courant de conduction $\sigma_0 E(t)$ et du courant de déplacement [27], le courant de diffusion est négligeable devant les autres courants :

$$J(t) = \sigma_0 E(t) + \frac{dD(t)}{dt} \quad (\text{eq III.17})$$

σ_0 : Conductivité correspondant au courant de conduction.

La figure III.16 représente un schéma simplifié de montage de mesure d'un échantillon par spectroscopie diélectrique.

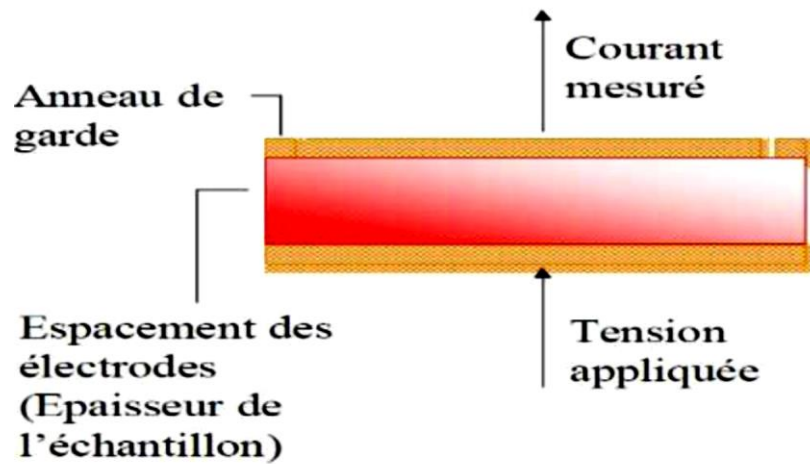


Figure III.16 : Montage de l'échantillon entre les deux électrodes [28].

Aux basses fréquences, la conductivité résulte de la contribution de plusieurs mécanismes de conduction. Dans de nombreux matériaux isolants, la conduction est dominée par le transport des ions libres. La conduction ne provoque pas d'accumulation de charge ni de stockage d'énergie dans le matériau. Aux basses fréquences, l'effet de la conductivité ionique se traduit par une variation de ϵ'' proportionnelle à $1/f$.

III.6.5. Mode d'opérateur

Les mesures diélectriques sont réalisées à L'université Ibn Khladoun de Tiaret à l'aide d'une impédance mètre de type GWINSTEK, LCR-821 (figure III.19) sur nos échantillons (M-Na, M-PEOX). L'échantillon a un aspect solide sous formes des pastilles, il doit être mis entre deux électrodes.

La dépendance à la température du diélectrique varie de 260 à 500 K ; par un pas de mesure égale 4 K. La programmation en température est assurée par un régulateur. vitesse de rampe : 4 K/min. Toutes les mesures en courant alternatif ont été enregistrées à des fréquences fixes (0,1, 0,5, 1, 10 et 100 kHz).

Les mesures de dépendance à la fréquence ont été effectuées à des températures constantes (323, 363, 375 et 423), où la fréquence a été modifiée dans la plage de 12 Hz à 200 kHz.



Figure III.17 : Régulateur thermique relié avec l'impédance mètre GWINSTEK, LCR-821.

III.7. Préparation des échantillons

Cette partie a pour but de présenter les méthodes de préparation des matériaux utilisés au cours de cette étude.

III.7.1. Traitement d'argile brute

L'argile utilisée est une montmorillonite de Wyoming provenant du gisement de Crook Country, Wyoming, USA (University, 915 West State Street, West Lafayette, source Clay Minerals Repository, SWy-3). Celle-ci est souvent utilisée comme échantillon de référence dans les études qui se rapportant aux montmorillonites. Les caractéristiques géologiques et physico-chimiques de cette argile avant traitement peuvent être trouvées sur le site de la société Clay Minerals [29].

Ce matériau présente plusieurs impuretés telles que le quartz, les carbonates et la matière organique...

III.7.1.1. Purification par sédimentation

La sédimentation est une opération qui permet la séparation d'une argile à granulométrie limitée à $2\mu\text{m}$. Son principe est que pour des particules bien dispersées dans un liquide, il existe une relation entre la taille des particules et leur vitesse de chute (v) :

$$v = \frac{2}{9} \frac{gr^2(\varphi - \delta)}{\eta} \quad (\text{eq III.18})$$

Avec :

r : Rayon de la particule supposée sphérique.

φ : Masse volumique de la particule.

δ : Viscosité de l'eau.

η : 10 poises à $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Cette opération permet l'élimination d'une partie de quartz, car ce dernier présente des particules de diamètres plus importants que les argiles, il se dépose avant les particules de minéral argileux.

III.7.1.2. Préparation de la montmorillonite sodique

A. Sédimentation

La méthode est illustrée dans la figure III.21. Elle consiste à prendre 20g d'argile brute dans 1 litre de l'eau distillée et agiter la suspension pendant 2 heures (figure III.18), le pH de la suspension est ajusté à 8 en ajoutant de quelques gouttes de NaOH.



Figure III.18 : *Le mode de purification de la montmorillonite naturelle.*

On récupère après la fraction argileuse inférieure à $2\text{ }\mu\text{m}$ qui se trouve dans la partie supérieure (400cm^3) de l'éprouvette (figure III.19).

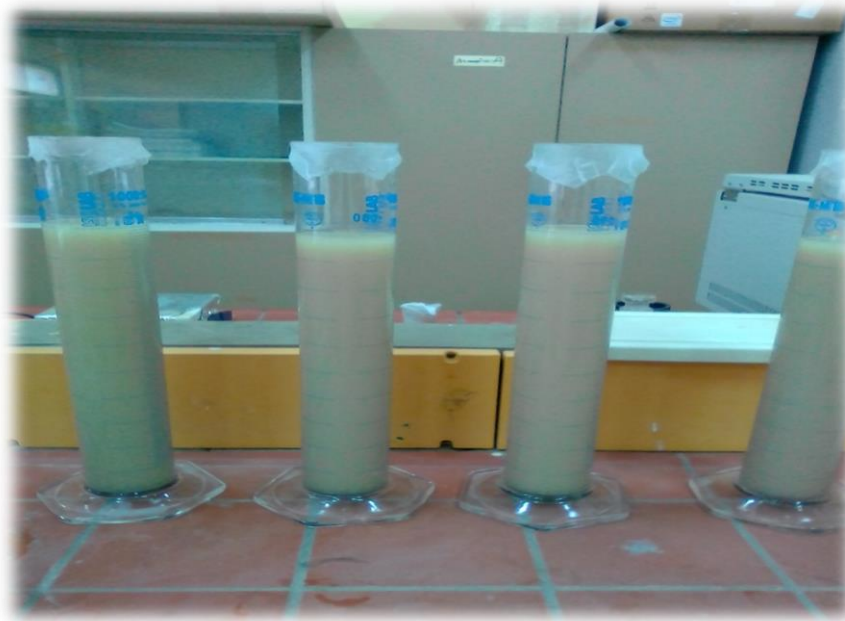


Figure III.19 : Représentation de la montmorillonite en suspension.

La centrifugation nous permet de récupérer l'argile (figure III.20).



Figure III.20 : Image représentative de l'étape de centrifugation.

L'argile récupérée est séchée dans un four à la température 100°C pendant 24 heures. La fraction argileuse ainsi obtenue est broyée en utilisons le mortier.

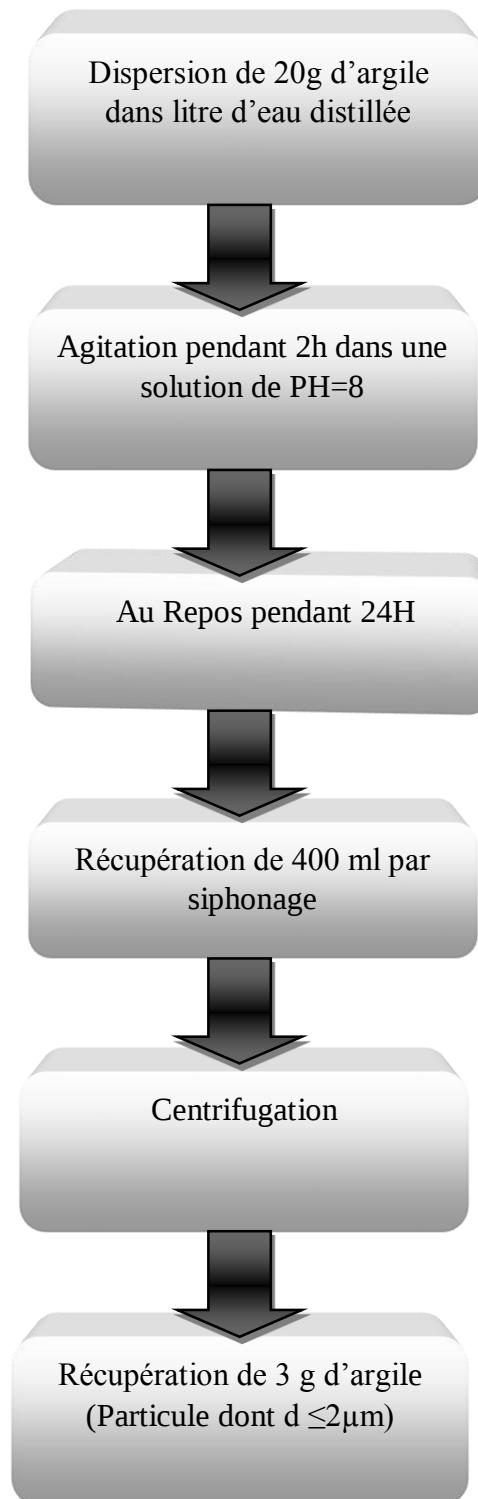


Figure III.21 : Protocole de sédimentation.

B. Echange avec le cation compensateur

Le protocole d'échange suivi est schématisé dans la figure (III.22). La quantité récupérée d'argile doit être lavée à l'eau distillée jusqu'à trois fois pour éliminer les ions chlores (Cl⁻).

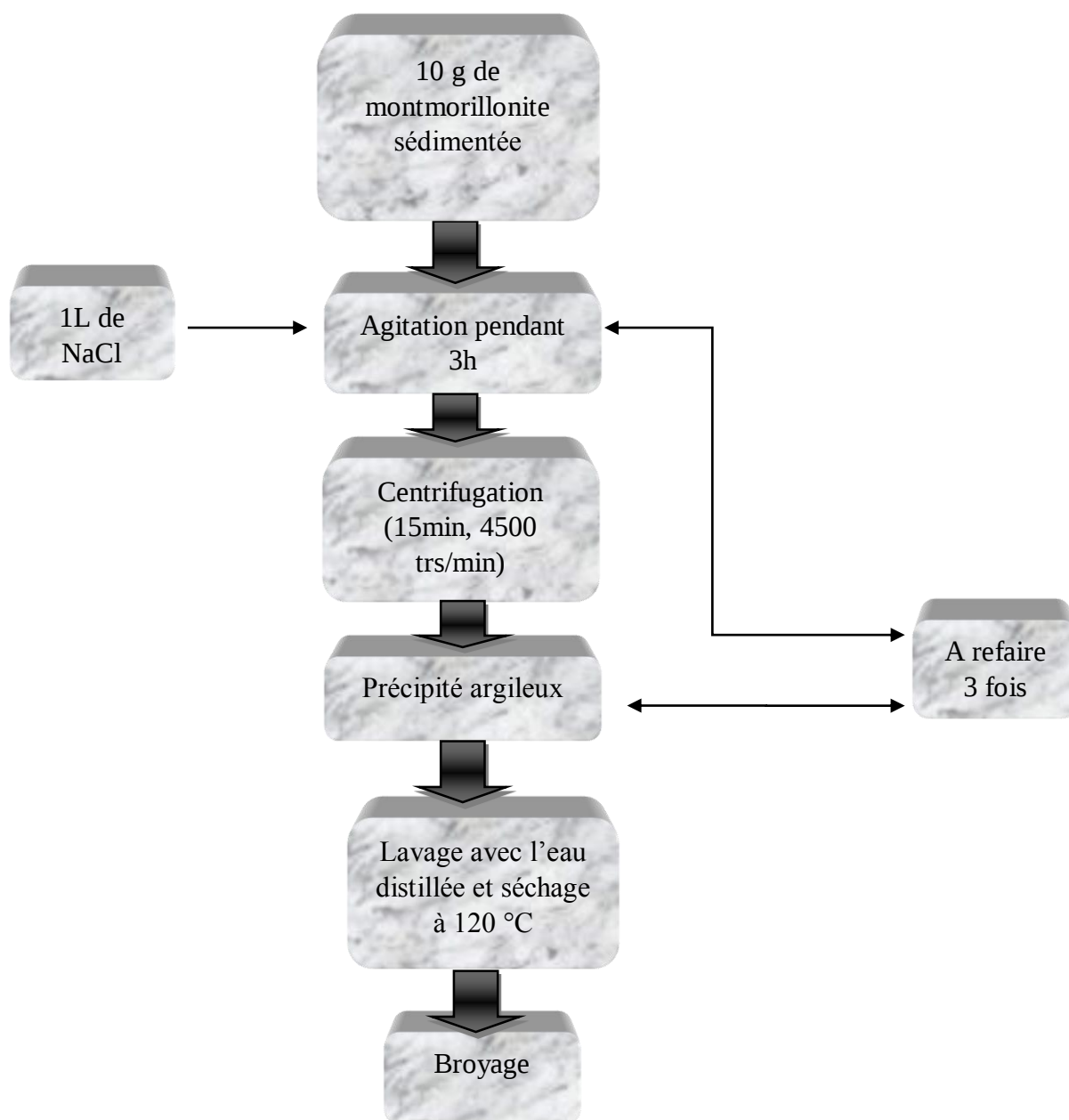


Figure III.22 : *Protocole d'échange d'une Montmorillonite avec le cation Na.*

III.7.2. Intercalation de poly (2-ethyl-2-oxazoline)

Nous avons intercalé 1 g d'argile sodique (M-Na) avec 1 g de poly (2-ethyl-2-oxazoline) (PEOX), dans 350 ml d'eau distillée ; le mélange est placé sur une table d'agitation (GFL3016) avec une oscillation horizontale pendant un temps de contact de 72 h. Ensuite, le nanocomposite (M-PEOX) est obtenue par centrifugation, séchage et broyage.

III.8 Conclusion

Nous avons décrit dans une partie de ce chapitre le principe de la spectroscopie diélectrique. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la polarisation du matériau. Ces mesures sont très utiles pour comprendre le comportement électrique d'un nanocomposite. La polarisation du matériau en présence de polymère devrait être très sensible à sa nature organique et au changement structural qui se produit avec l'augmentation de l'énergie thermique.

La spectroscopie infrarouge est une technique très employée pour l'identification des composés. Les progrès réalisés dans les concepteurs de spectromètres FTIR ont considérablement amélioré le champ de leurs applications. Les instruments modernes offrent une sensibilité élevée, une collecte rapide des données, une précision spectrale améliorée et une reproductibilité.

Nous avons considéré que l'utilisation de diffraction de Rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infrarouge (IRTF) sont des outils indispensables aux caractérisations physico-chimiques des argiles et de leurs nanocomposites. Notre première partie expérimentale avait pour objectif l'obtention d'un nanocomposite argile/polymère.

Finalement nous avons procédé à la purification des argiles ainsi que leurs échanges cationiques avec le cation Na^+ . Cette étape a permis d'obtenir une argile homoionique (M-Na). Puis, nous avons intercalé l'argile (M-Na) avec le poly (2-éthyl-2-oxazoline) (PEOX) pour obtenir le nanocomposite M-PEOX.

III.9. Références bibliographiques

- [1] J-J. Rousseau, A. Gibaud, Cristallographie Géométrique et radiocristallographie, 3^{ème} édition, 2006.
- [2] Nicolas Maubec, Approche multi-échelle du traitement des sols à la chaux .Etude des interactions avec les argiles, thèse de doctorat de l'université de Nantes, 2010.
- [3] Anthony Loiseau, Elaboration et caractérisation de nano composites modèles Laponite/Polyoxyde d'éthylène, thèse de doctorat de l'université de Maine, 2006.
- [4] B. Mohamed, Etude thermodynamique de l'adsorption/désorption d'eau par des montmorillonites échangées par des cations alcalino-terreux, Thèse de doctorat de l'université de Sidi Bel Abbes, 2018.
- [5] <https://www.rigaku.com/products/xrd/miniflex>.
- [6] F.R. Passador, A. Ruvolo-Filho, L.A. Pessan, Nanocomposites of Polymer Matrices and Lamellar Clays, Nanostructure, 187-207, 2017.
- [7] B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, ISBN 0-470-85427-8, 2004.
- [8] S. Petit, J. Madejova, Chapter 2.7-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Developments in clay science, 5, 213-231, 2013.
- [9] Schwedt G., Atlas de poche des méthodes d'analyse, Flammarion Medecine-Sciences, 1993.
- [10] F. Rouessac, Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes, Masson, Paris, 1994.
- [11] Anne Delille ; Etude in situ, par spectroscopie infrarouge en mode ATR, des premières étapes de la formation d'un bio film de Pseudomonas fluorescents et de sa réponse aux variations de la quantité de carbone organique dissous : application à la détection précoce du changement de la qualité microbiologique d'une eau de distribution, thèse de doctorat de l'université Henri Poincaré, Nancy I, 2007.
- [12] Mariem Ghayaza ; Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets, thèse de doctorat de l'université d'Orléans, 2012.
- [13] G. Schwedt, dans Atlas de poche des méthodes d'analyse, Medecine-Sciences, Edition Flammarion, 1993.
- [14] R. J. Meredith, Engineers handbook of industrial microwave heating, The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, 363, 1998.
- [15] J. Martinez-Vega, Dielectric materials for electrical engineering, John Wiley & Sons, Hoboken USA, 580, 2010.

- [16] G. 1. Torgovnikov, Dielectric Properties of Wood-Based Materials, Springer Berlin Heidelberg, 169, 1993.
- [17] R. Bodeux, Rôle des interfaces sur les propriétés diélectriques de condensateurs à base de CCTO déposé par PLD, Thèse de doctorat de l'université François-Rabelais, 2009.
- [18] Jean-Marc BUREAU, Propriétés diélectriques des polymères. Techniques de l'ingénieur, E 1850, 1 -15, 2016.
- [19] S. Orłowska, Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale, Thèse de doctorat de l'école centrale de Lyon, 2003.
- [20] L. A. Dissado, J. C. Fothergill, Electrical Degradation and Breakdown in Polymers, Peter Peregrinus Ltd, London, United Kingdom. 605, 1992.
- [21] C. Laurent, Diélectriques solides et charge d'espace, Techniques de l'Ingénieur, Génie électrique : D2305, 1-13, 1999.
- [22] S. Melle, Analyse et modélisation des phénomènes de chargement de diélectriques dans les MEMS RF : application à la fiabilité de microcommutateurs électromécaniques micro-ondes, Thèse de doctorat de l'université de Paul Sabatier, Toulouse, 2005.
- [23] K. Sahraoui, Etude des propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type BaTiO₃-CaTiO₃, Maitrise en physique, Université Mentouri-Constantine, 2008
- [24] B. Filali, J. E. Rhazi, G. Ballivy, Mesure des propriétés diélectriques du béton par une large sonde coaxiale à terminaison ouverte, Canadian journal of physics, 84 (5), 365-379, 2006.
- [25] N. Zouzou, Etude de la mobilité moléculaire du PEN destiné à la fabrication des condensateurs : influence de la microstructure, Thèse de doctorat de l'université de Toulouse3, 2002.
- [26] P. J. W. Debye, Polar molecules. Chemical Catalog Company, Incorporated, 1929.
- [27] Z. Li, W.T. Jiang, P.H. Chang, G. Lv, S. Xu, Modification of a Camontmorillonite with ionic liquids and its application for chromate removal», Journal of hazardous materials, 270, 169–175, 2014.
- [28] W. E. Courtney, Analysis and evaluation of a method of measuring the complex permittivity and permeability microwave insulators. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 18(8), 476-485, 1970.
- [29] J. Sun Koo, N-S. Kwak, T. Sung Hwang, Synthesis and properties of an anion-exchange membrane based on vinylbenzyl chloride–styrene–ethyl methacrylate copolymers, Journal of Membrane Science, 423–424, 293–301, 2012.



CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

SOMMAIRE

IV.1. Introduction	101
IV.2. Caractérisation de l'argile modifiée	101
IV.3. Diffraction des rayons X (DRX)	101
IV.4. Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	102
IV.5. Etude par analyse thermique	104
IV.6. Etude par Microscopie électronique à balayage (MEB)	106
IV.7. Conclusion	108
IV.8. Références bibliographiques	109

IV.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes méthodes de caractérisation utilisées pour caractériser les échantillons préparés. D'autre part, les résultats obtenus sont aussi présentés et discutés dans ce chapitre.

IV.2. Caractérisation de l'argile modifiée

Nous avons dans un premier temps caractérisé l'argile homoionique par l'analyse chimique (tableau IV.1). L'analyse élémentaire de montmorillonite échangée par le cation Na^+ a été faite au Service d'analyse des roches et des minéraux du CNRS (Nancy, France) et reporter dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Résultats du dosage (% atomique).

	M-SWy2 brute [1, 2]	M-Na
Na%	1,13	1,4
Mg%	1,58	1,25
Al%	9,88	9,52
Si%	27,08	26,68
K%	0,21	0,09
Ca%	0,58	0,05
Fe%	2,76	2,56

La comparaison avec la composition chimique de la montmorillonite SWy2 naturelle et les données qui ont été décrites précédemment [1, 2], montre clairement que la procédure d'échange a été faite avec succès et que l'échantillon échangé peut être considéré comme homoionique. L'analyse chimique a également confirmé l'absence de chlorure qui confirme que la procédure de lavage de l'échantillon est complète.

IV.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure IV.1 ci-dessous représente les spectres de DRX d'une montmorillonite intercalée avec PEOX comparé avec la montmorillonite sodique. Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 2° et 60° pour la méthode.

Les diffractogrammes révèlent la présence de pics de montmorillonite avec une bonne structure cristalline et une phase secondaire, constituée de silice sous forme de quartz (Q) [3, 4].

Le spectre DRX de M-Na montre un pic principal autour de $2\theta = 7,48^\circ$ ($d_{001} = 11,7\text{\AA}$), typique d'une montmorillonite à l'état d'hydraté monocouche.

L'échange du cation Na^+ dans la montmorillonite par PEOX conduit à une augmentation de l'espace interfoliaire d_{001} ($21,16\text{\AA}$). Cela confirme que l'espacement interfoliaire est lié à la longueur de la chaîne d'alkyle, c'est ce qu'on trouve dans d'autres travaux d'une part [5], et d'autre part que le polymère est intercalé entre les couches de montmorillonite.

Le diffractogramme de M-PEOX est obtenu avec une bonne intensité et le pic de d_{001} est bien défini, ce qui montre également la formation d'une structure plus orientée.

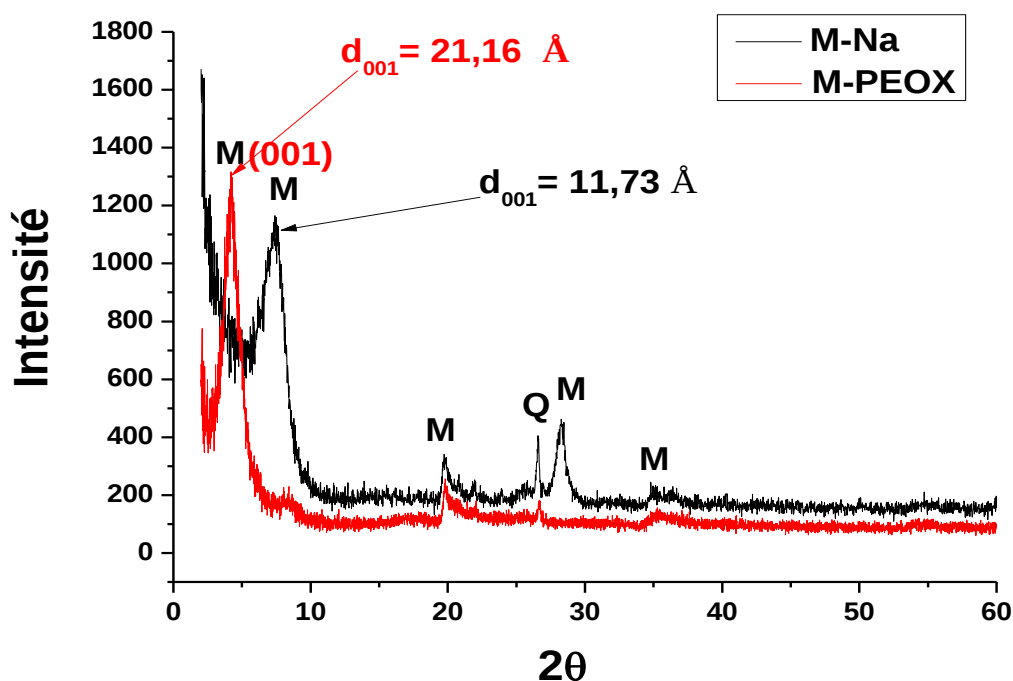


Figure IV.1 : Spectre DRX de montmorillonite sodique et intercalée avec Poly (2-ethyl-2-oxazoline). M : montmorillonites et Q : quartz.

IV.4. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

La figure IV.2 montre les spectres d'absorption infrarouge de nos échantillons. Le spectre IRTF du PEOX montre un pic d'absorption à 3500 cm^{-1} attribué au mode d'étirement de la liaison N-H [6]. Les bandes d'absorption à 2980 , 2940 et 2878 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique du CH_2 [7, 8]. La bande caractéristique à 1638 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la bande $\text{C} = \text{O}$ de l'amide tertiaire. Les bandes d'absorption dans l'intervalle 1365 à 1470 cm^{-1} sont attribuées à la déformation de la bande CH de groupement CH_2 et CH_3 de la chaîne d'alkyle. Les bandes caractéristiques à 1240 , 1200 et 1060 cm^{-1}

représentent la vibration d'étirement de la bande C-C [6,9]. Ces résultats sont en accord avec les données IRTF de PEOX rapportées dans la littérature [6].

D'autre part, le spectre infrarouge de la montmorillonite-Na (M-Na) représente les bandes caractéristiques d'une montmorillonite :

La large bande observée à 980 cm^{-1} avec un épaulement à 1120 cm^{-1} a été attribuée à la vibration d'étirement de la liaison Si-O de la montmorillonite [3,4, 8, 10, 11]. Les pics de faible intensité observés à 912 et 877 cm^{-1} ont été attribués au mode de déformation OH des groupes Al-Al-OH et Mg-Al-OH, respectivement [3, 12]. La bande à 533 cm^{-1} a été attribuée à la vibration de déformation de la liaison Al-O-Si [3]. Les bandes de vibration de l'eau ont donné deux signaux (Figure IV.2) : une large bande à 3353 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'étirage asymétriques et symétriques des liaisons OH, et un pic à 1628 cm^{-1} attribué aux vibrations de déformation (δOH) [3, 4, 10]. Le pic à 3630 cm^{-1} est attribué aux groupes hydroxyles de réseau de montmorillonite [3, 4, 10].

Après l'interaction de PEOX, des nouvelles bandes correspondant aux vibrations des liaisons PEOX sont apparues dans le spectre de M-PEOX (figure IV.2).

Les pics à 1480 , 1430 et 1374 cm^{-1} sont les caractéristiques des vibrations $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ et $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ des chaînes alkyles. Le pic à 1210 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement C-C et la bande d'élongation de la liaison C = O de l'amide tertiaire est observée à 1630 cm^{-1} . Les vibrations d'étirement du CH_2 sont observées avec les deux bandes à 2944 et 2984 cm^{-1} . Les vibrations d'élongation asymétriques et symétriques de la chaîne hydrocarbure ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ et $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$) sont observées dans la plage de 2850 à 3000 cm^{-1} . La large bande à 3430 cm^{-1} est attribuée à la présence d'eau. A la fin, la bande à 3630 cm^{-1} est attribuée à νOH structurale du réseau argileux. La présence des bandes caractéristiques du polymère sur les spectres infrarouges d'organo-montmorillonite confirme le processus d'intercalation.

De plus, la disparition de la bande attribuée à la liaison N – H dans le spectre de M-PEOX suggère que l'intercalation du polymère résulte de la forte interaction entre le groupe N – H de PEOX et la charge négative de la surface de la montmorillonite. Xiao et coll. ont suggéré un mécanisme similaire pour interpréter les données d'une montmorillonite intercalée par un liquide ionique [13].

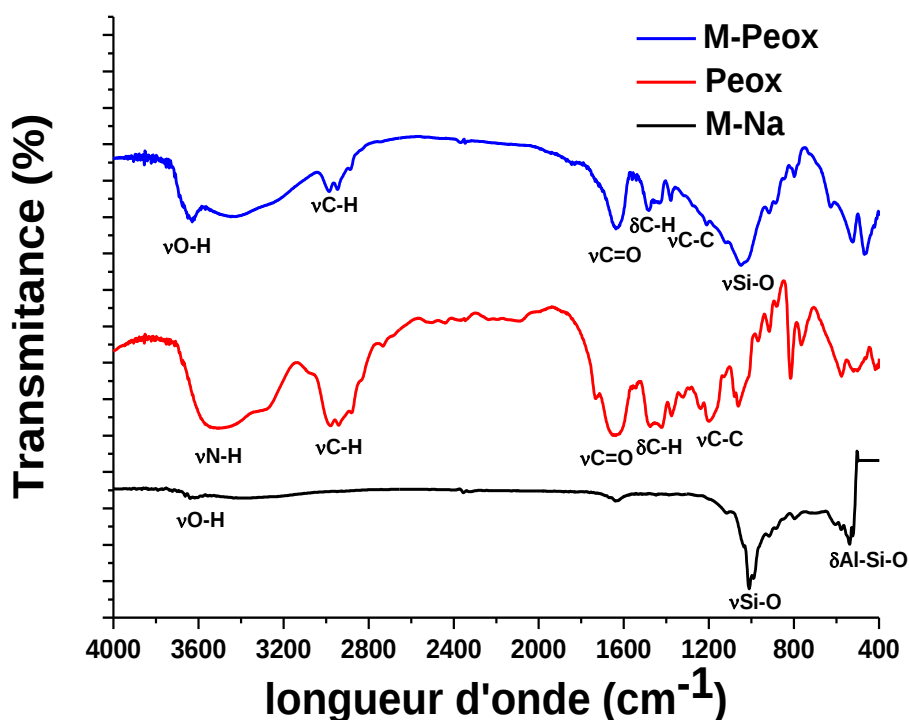


Figure IV.2 : Spectres infrarouge en mode ATR de : PEOX (rouge) ; M-Na (noir) ; M-PEOX (bleu).

IV.5. Etude par analyse thermique

Les figures IV.3 et IV.4 montrent respectivement les thermogrammes ATG et DSC de nos échantillons. La stabilité thermique des deux composés (PEOX et M-PEOX) est examinée avec une vitesse de chauffage de 10 ° C / min.

Le polymère PEOX a commencé à se dégrader autour de 350 ° C avec une décomposition thermique en une seule étape. Nous avons observé environ ~3% de perte de masse après la dégradation complète du matériau composite M-PEOX. De plus, il s'agit de la même température de dégradation observée pour le polymère PEOX soit 380 °C ; ainsi, nous pouvons quantifier le pourcentage de PEOX dans le nanocomposite comme ~3%.

La température de transition vitreuse (T_g) est également un autre paramètre important pour caractériser les propriétés du polymère. La valeur T_g de PEOX s'est avérée être d'environ 43,7 °C sur la base du thermogramme DSC (figure. IV.4). Cette valeur correspond bien aux données rapportées récemment dans la littérature [12, 14, 15]. Pour l'échantillon M-PEOX, la T_g a été observée à environ 47 ° C (figure. IV.4). Cette légère augmentation de ~4 ° C dans la valeur de la température de transition vitreuse est due à la mobilité en chaîne limitée du

polymère au sein de la matrice argileuse. Les couches de silicate ont conduit à la suppression des mouvements segmentaires des chaînes de polymère près des interfaces organiques-inorganiques des couches de silicate, qui sont plus présumées se produire dans les argiles à forte charge [12, 16, 17].

Par conséquent, le comportement thermique du nanocomposite dépend de la composition de l'argile et de l'interaction entre l'argile et le polymère PEOX.

La zone spécifique entre ces deux composés affecte fortement les propriétés thermiques. En revanche, l'augmentation de T_g peut être corrélée à la formation d'une couche carbonisée, favorisée par la fine dispersion des particules intercalées et / ou exfoliées de montmorillonite. De nombreux auteurs [18–20] ont effectué ces hypothèses afin de justifier un déplacement similaire de T_g .

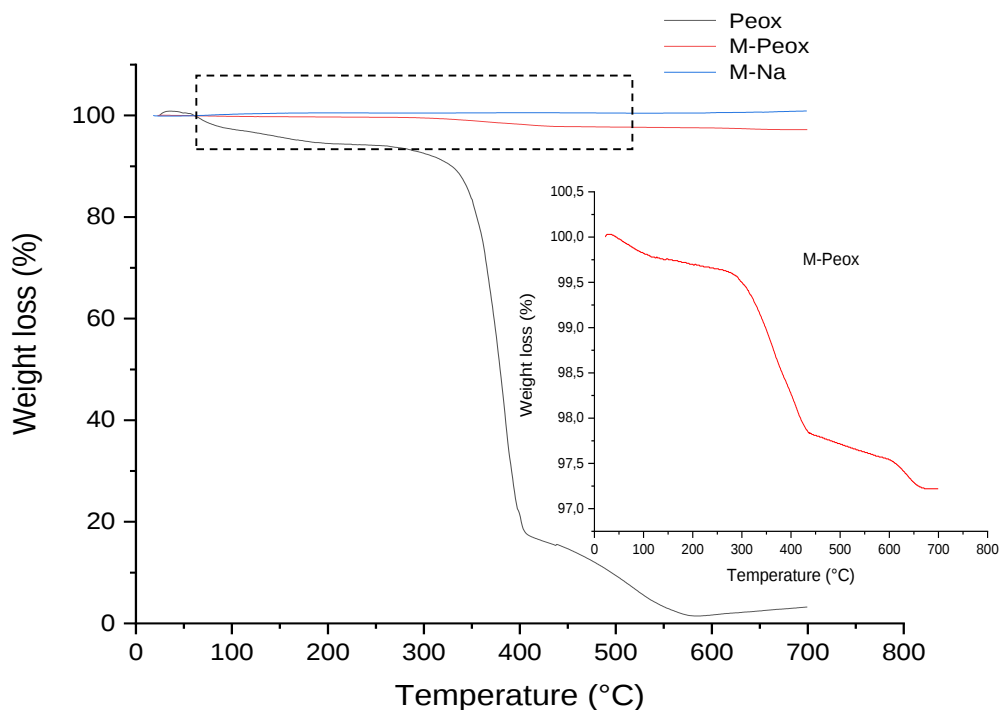


Figure IV.3 : Courbes ATG de PEOX (noir) et M-PEOX (rouge).

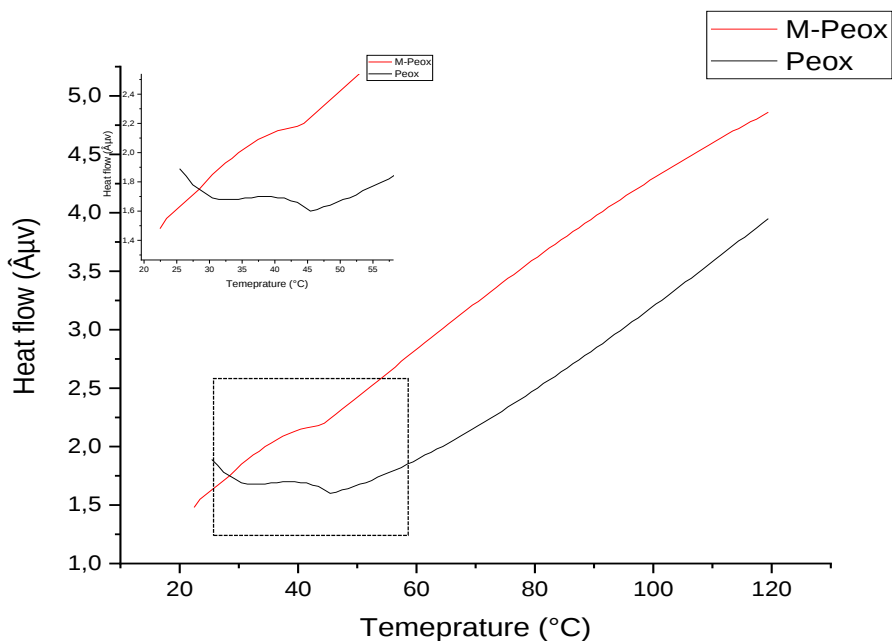


Figure IV.4 : Thermogrammes DSC de PEOX (noir) et M-PEOX (rouge).

IV.6. Etude par Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure IV.5 montre les images SEM de M-PEOX avec deux échelles différentes. Comme on peut le voir, l'échantillon affiche une morphologie en couches qui confirme la structure lamellaire de nos échantillons.

L'analyse cartographique EDS (figure IV.6), confirme la présence d'éléments O, C et N dans M-PEOX, qui sont dispersés de manière homogène dans le nanocomposite. Ces éléments proviennent de la composition élémentaire du polymère PEOX, qui est donnée par la formule linéaire générale : $[-N(COC_2H_5)CH_2CH_2-]_n$.

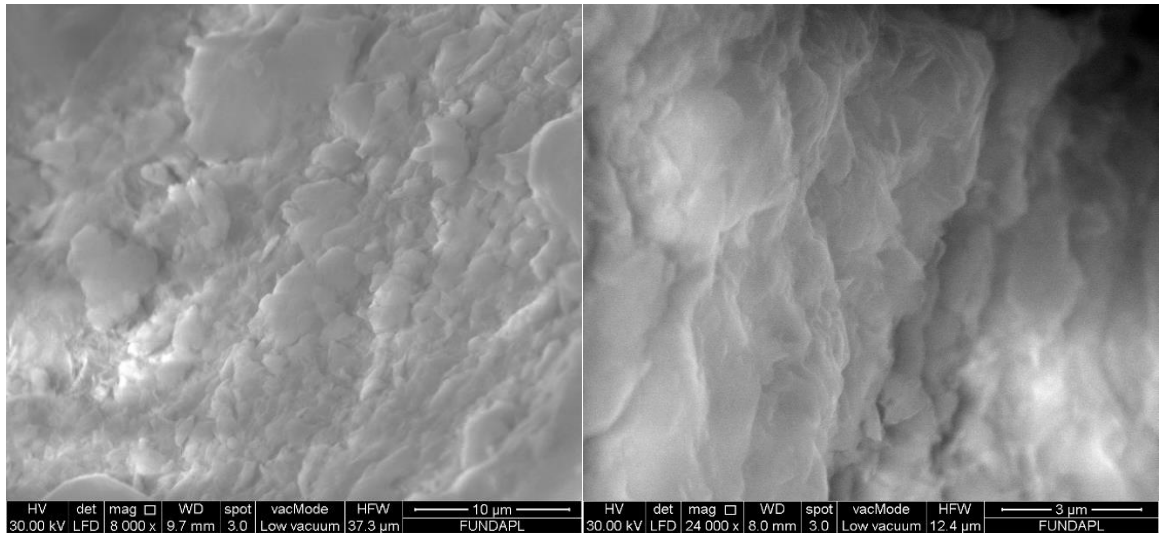


Figure IV.5 : Images MEB de M-PEOX montrant une morphologie en couches dans deux zones balayées à différentes échelles.

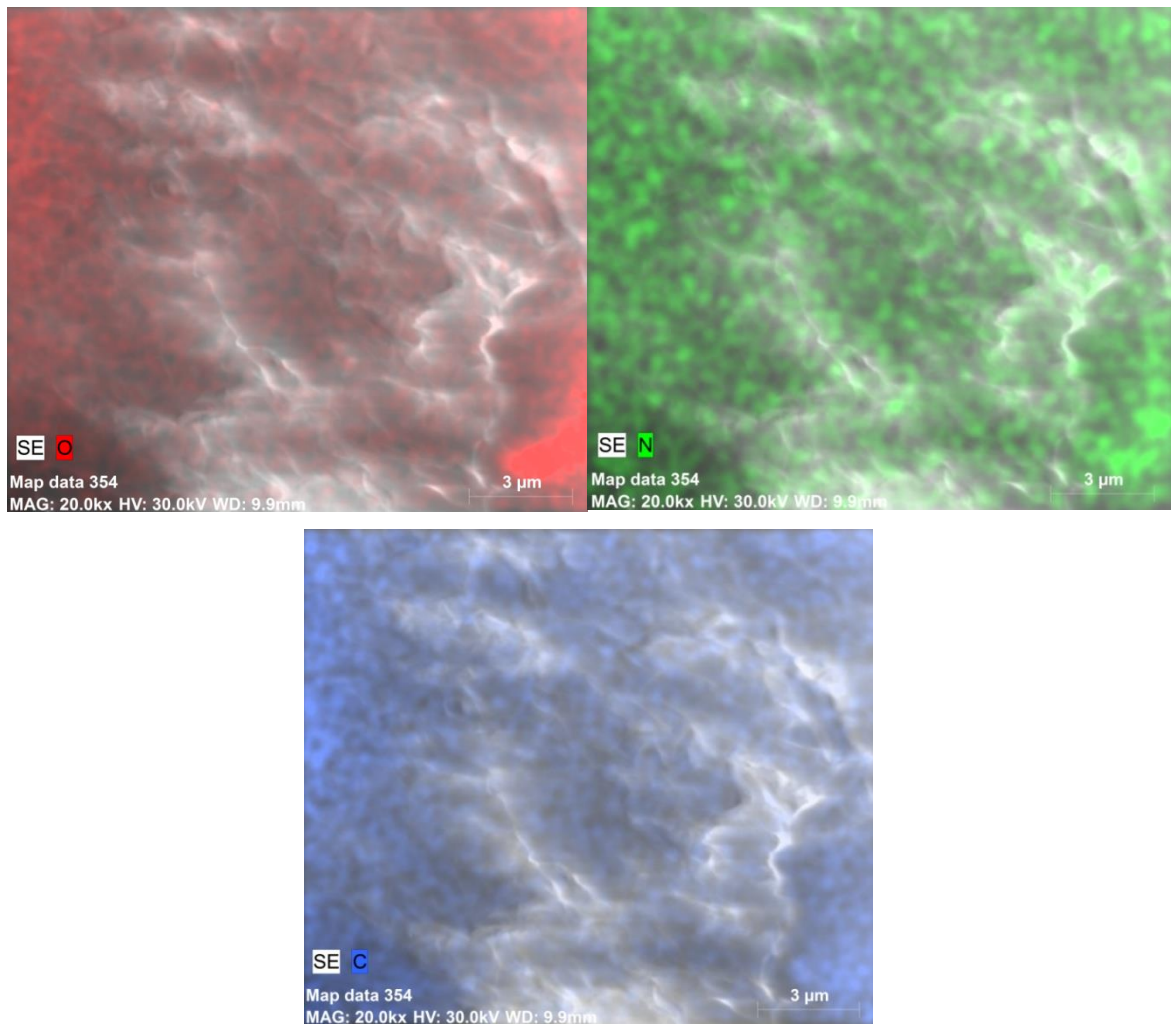


Figure IV.6 : Analyse cartographique EDS de M-PEOX.

IV.7. Conclusion

Dans cette partie, nous avons caractérisés les échantillons obtenus par différentes techniques tels que : l'analyse chimique, DRX, IRTF, ATG-DSC et MEB-EDS.

Les résultats des analyses DRX et l'analyse chimique ont montré que nous pouvions estimer avoir obtenu des argiles homoioniques correctement échangées.

Les spectres IRTF, EDS et DRX ont montrés bien le processus d'intercalation.

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permet de voir la structure lamellaire de nos échantillons.

IV.8. Références bibliographiques

- [1] Physical and Chemical Data of Source Clays, https://www.clays.org/sourceclays_data/.
- [2] M. Kharroubi, S. Balme, A. Haouzi, H. Belarbi, D. Sekou, et F. Henn, Interlayer Cation–Water Thermodynamics and Dynamics in Homoionic Alkali and Alkaline-Earth Exchanged Montmorillonites with Low Water Loadings, *Physical Chemistry C*, 116, 14970–14978, 2012.
- [3] M.Belhocine, A.Haouzi, G.Bassou, T.Phou, D.Maurin, J. L.Bantignies, F.Henn, Isosteric heat of water adsorption and desorption in homoionic alkaline-earth montmorillonites, *Chemical Physics*, 501, 26-34, 2018.
- [4] M. Belhocine, A. Haouzi, Abdelkader Ammari, Y. Chaker, G. Bassou, On the effect of Benzethonium intercalation process: Structural and dielectric properties of exchanged montmorillonite. *Colloids and Surfaces A*, 577, 224–230, 2019.
- [5] A. Naderi, M. Amir Delavar, Y. Ghorbani, B. Kaboudin, M. Hosseini, Modification of nano- clays with ionic liquids for the removal of Cd (II) ion from aqueous phase, *Applied Clay Science* 158, 236–245, 2018.
- [6] A. Colombo, F. Gherardi, S. Goidanich, J. K. Delaney, E. R. de la Rie, M. C. Ubaldi, L. Toniolo, R. Simonutti, Highly transparent poly(2-ethyl-2-oxazoline)-TiO₂ nanocomposite coatings for the conservation of matte painted artworks, *RSC Advances*, 5, 84879, 2015.
- [7] A. Belbel, M. Kharroubi, J.M. Janot, M. Abdessamad, A. Haouzi, I.K. Lefkaier, S. Balme, Preparation and characterization of homoionic montmorillonite modified with ionic liquid: Application in dye adsorption, *Colloids and Surfaces A*, 558, 219–227, 2018.
- [8] L. Reinert, K. Batouche, J-M. Lévêque, F. Muller, J-M. Béný, B.Kebabi, L.Duclaux. Adsorption of imidazolium and pyridinium ionic liquids on montmorillonite: Characterization and thermodynamic calculations, *Chemical Engineering Journal*, 209, 13–19, 2012.
- [9] G. K. Abilova, D. B. Kaldybekov, E. K. Ozhmukhametova, A. Zh. Saimova, D.S.Kazybayeva, G. S. Irmukhametova, V. V. Khutoryanskiy, Chitosan/poly (2-ethyl-2-oxazoline) films for ocular drug delivery: formulation, miscibility, *in vitro* and *in vivo* studies, *European Polymer Journal*, 116, 311–320, 2019.
- [10] M. Belhocine, A.Haouzi, G.Bassou, J. L.Bantignies, D.Maurin, F. Henn, Characterization and dynamic of water in alkali homoionic montmorillonites, In *Dielectric Materials for Photovoltaic Systems (NAWDMPV)*, IEEE North African Workshop 1-9, 2014.

- [11] T.T. Zhua, Ch.H. Zhoua, F.B. Kabwea, Q.Q. Wua, ChSh. Lid, J.R. Zhang, *Appl Clay. Sci*, Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites, 169, 48-66, 2019.
- [12] U. U. Ozkose, C. Altinkok, O.Yilmaz, O. Alpturk, M. A. Tasdelen. In-situ preparation of poly(2-ethyl-2-oxazoline)/clay nanocomposites via living cationic ring-opening polymerization, *European Polymer Journal*, 88, 586–593, 2017.
- [13] F. Xiao, B. Yan, X. Zou, X. Cao, L. Dong, X. Lyu, L. Li, J. Qiu, P. Chen, S. Hu, Q. Zhang, Study on ionic liquid modified montmorillonite and molecular dynamics simulation, *Colloids and Surfaces A*, 587, 124311, 2020.
- [14] M. Glassner, K. Lava, V.R. de la Rosa, R. Hoogenboom. Tuning the LCST of poly (2-cyclopropyl-2-oxazoline) via gradient copolymerization with 2-ethyl-2-oxazoline, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 52, 3118–3122, 2014.
- [15] K. Kempe, S. Jacobs, H.M.L. Lambermont-Thijs, M. Fijten, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Rational design of an amorphous poly(2-oxazoline) with a low glass-transition, *Macromolecules*, 43, 4098, 2010.
- [16] F. Dergal, A. Mansri, L. Billon. Characterization by TGA and UV-Visible of new pigment materials containing mica, p4vp and d&c red6 dye, *chemical Engineering transactions*, 32, 2131-2136, 2013.
- [17] A. Mansri, F. Dergal, L. Billon, Formulation and characterization of new pH dependent [Alizarin-poly (4-vinylpyridine)-mica] Pigments, *Macromol. Symp*, 354, 131–144, 2015.
- [18] M.N. Bureau, J. Denault, K.C. Cole, G.D. Enright, The role of crystallinity and reinforcement in the mechanical behavior of polyamide-6/clay nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 42, 1897–1906, 2002.
- [19] D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri, Nylon 6/clay nanocomposites prepared with Algerian modified clay (12-maghnite). *Res. Chem. Intermed* 41, 5217–5228, 2014.
- [20] R.A. Vaia, G. Price, P.N. Ruth, H.T. Nguyen, J. Lichtenhan, Polymer/layered silicate nanocomposite as high-performance ablative materials. *Applied Clay Science*, 15, 67–92, 1999.

***CHAPITRE V : ETUDE DES
PROPRIETES
ELECTRIQUES DE
NANOCOMPOSITE poly (2-
ethyl-2 oxazoline)
/montmorillonite***

SOMMAIRE

V.1. Introduction	113
V.2. Evolution de la conductivité en fonction de la température	113
V.3. Evolution de perte diélectrique en fonction de la température.....	114
V.4. Evolution de constante diélectrique en fonction de la température	115
V.5. Evolution de la perte diélectrique en fonction de la fréquence	116
V.6. Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence	118
V.7. Evolution de constante diélectrique en fonction de la fréquence	119
V.8. Conclusion	121
V.9. Références bibliographiques	122

V.1. Introduction

Une partie importante de ce travail de thèse a été dédiée à comprendre l'effet de l'intercalation de PEOX sur les propriétés électriques des argiles. Pour ce faire, nous avons effectué cette étude par la technique de spectroscopie diélectrique. Cela est dû à partir des résultats écrits dans le chapitre précédent et on mesure les paramètres électriques tels que la conductivité, la constante diélectrique et la perte électrique en fonction de la fréquence et de la température de nos échantillons.

Nous avons, dans un premier temps, effectué cette étude sur une argile sodique puis, dans un second temps sur une argile intercalée par PEOX. L'objectif est de déterminer les paramètres électriques avant et après l'intercalation de PEOX dans l'argile et de les corrélérer à leurs caractéristiques structurales. Cela nous permettra de voir l'influence de l'intercalation de PEOX sur les propriétés électriques des argiles.

V.2. Evolution de la conductivité en fonction de la température

La figure V.1 montre l'évolution de la conductivité (σ) en fonction de température, enregistrée à des fréquences fixes. On observe que la conductivité électrique des deux échantillons augmente avec l'augmentation de la fréquence. Cependant, la montmorillonite échangée avec le cation Na^+ (M-Na) représente une forte dépendance à la fréquence par rapport à M- PEOX. D'autre part, la conductivité électrique augmente de manière significative avec l'augmentation de la température dans l'échantillon M- PEOX, de $1,79 \cdot 10^{-7}$ à $1,779 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 100 kHz. Cependant, l'argile sodique présente une petite variation due à la bonne stabilité thermique du matériau. En outre, la dépendance à la température de la conductivité dans M- PEOX se dévie linéairement ; ainsi, en déduisant une dispersion de température plus forte. En revanche, la conductivité mesurée est inférieure dans M- PEOX par rapport à celle de M-Na.

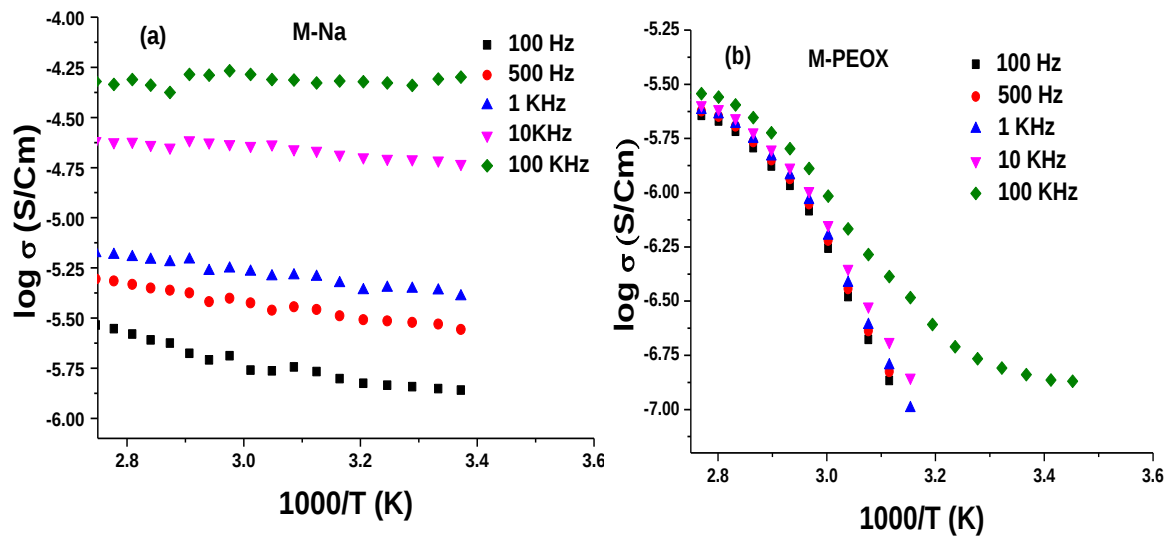


Figure V. 1 : Evolution de la conductivité (σ) en fonction de température enregistrée à des fréquences fixes. (a) montmorillonite sodique ; (b) montmorillonite intercalée par PEOX.

V.3. Evolution de perte diélectrique en fonction de la température

La figure V.2 illustre la dépendance à la température de perte diélectrique de nos échantillons. Le pic de relaxation est observé à 380 K avec un épaulement superposé à proximité de 450 K (figure V. 2 a). On voit que les pertes diélectriques dans le matériau (M-Na) augmentent avec l'augmentation de température et diminuer avec l'augmentation de la fréquence.

En revanche, le spectre des pertes diélectriques dans M- PEOX révèle deux processus de relaxation résolus à 100 Hz, le plus bas à 320 K et le second à 405 K (figure V. 2 b). Ces pics de relaxation sont supprimés avec l'augmentation de la fréquence pour donner lieu à un seul pic de relaxation à proximité de 370 K, ce qui est très proche de celui observé dans l'échantillon M-Na. Par conséquent, la polarisation implique deux processus de relaxation différents dans M- PEOX à basses fréquences. Cependant, les dipôles moléculaires du polymère ne peuvent pas répondre suffisamment à la polarisation du champ externe à des fréquences plus élevées en raison de leur poids moléculaire [1]. La polarisation dans cette gamme est observé à une température différente par rapport à celle du M-Na, révélant le comportement de la structure diélectrique modifiée, dans le nanocomposite PEOX / argile.

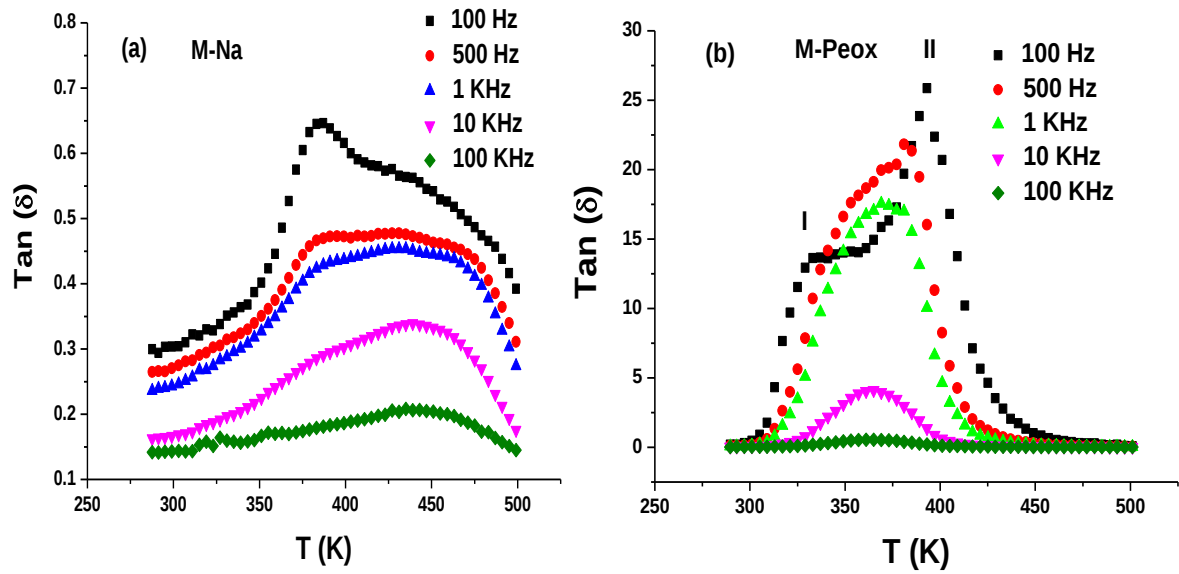


Figure V.2 : Evolution de perte électrique en fonction de température enregistrée à des fréquences fixes. (a) montmorillonite sodique ; (b) montmorillonite intercalée par PEOX.

V.4. Evolution de constante diélectrique en fonction de la température

Les figure V.3 et figure V.4 représentent la variation de la constante diélectrique (permittivité réelle (ϵ') et imaginaire (ϵ'')) en fonction de la température de nos échantillons.

Le tableau V.1 résume les paramètres diélectriques observés des échantillons enregistrés à des fréquences fixes. On observe que les valeurs du constant diélectrique sont plus élevées dans le nanocomposite par rapport à celles du M-Na. Ceci indique que la zone d'interface polymère / argile fournit une polarisation élevée (figure V.3, V.4) [2].

Tableau V.1 : Paramètres diélectriques de nos échantillons enregistrés à fréquences constantes pour les pics de relaxation.

Echantillon	M-Na					M-PEOX				
	Fréquence	T_{Relax} (K)	ϵ'	ϵ''	$Tan(\delta)$	T_{Relax}^I (K)	T_{Relax}^{II} (K)	ϵ'	ϵ''	$Tan(\delta)$
100 Hz		384.7	90	58.2	0.65	330.7	393.2	64.9	1596.3	26.03
500 Hz		386.7	60	28.4	0.47	382.3	-	32.3	600.6	21.9
1 KHz		385.2	50.8	21.5	0.43	369.4	-	24.6	441.6	17.44
10 KHz		443.1	33.1	10.9	0.34	363.9	-	11.3	45.9	4.10
100 KHz		442.8	24.2	5.3	0.20	364.8	-	09.5	6.9	0.51

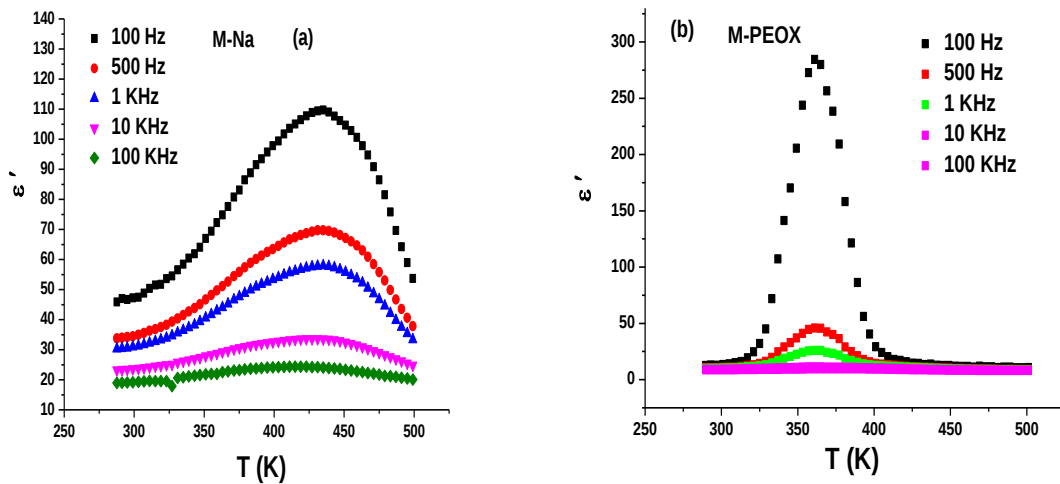


Figure V.3 : Variations de la permittivité réelle en fonction de la température à différentes fréquences.

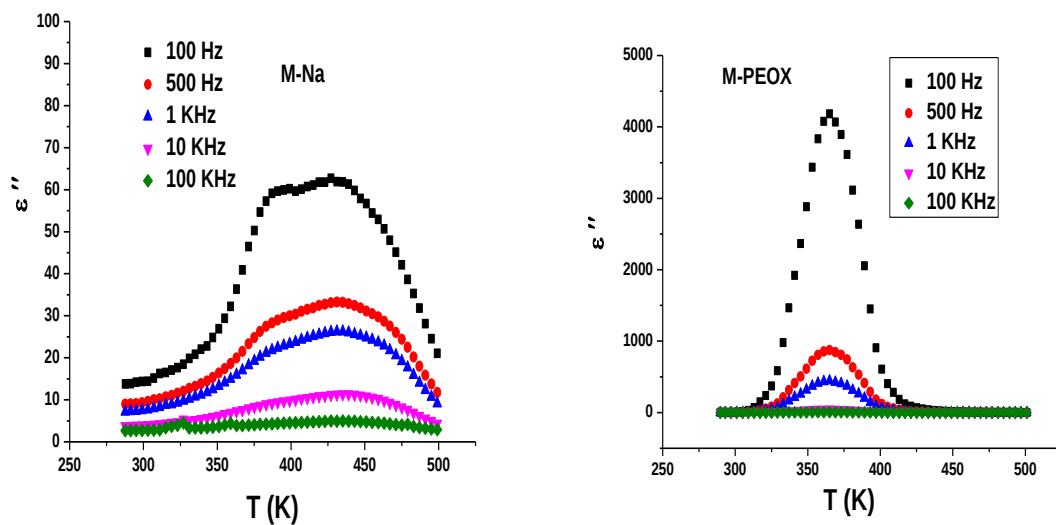


Figure V.4 : Variations de la permittivité imaginaire (ϵ'') en fonction de la température à différentes fréquences.

V.5. Evolution de la perte diélectrique en fonction de la fréquence

La figure V.5 montre la dépendance de la fréquence des pertes diélectriques dans nos échantillons enregistrés à des températures constantes (323, 363, 375 et 423 K). On observe que le pic principal du processus de relaxation du M-Na est déplacé vers des fréquences plus élevées et les pertes diélectriques dans le matériau diminuent avec l'augmentation de la température (figure V.5 a). L'épaule située à proximité de 400 Hz à 323 K se chevauche

avec le pic principal et se déplace de manière similaire vers des fréquences plus élevées pour 363 et 375 K. La tangente de perte diélectrique enregistrée à 423 K, présente un pic de relaxation très large observé à 250 Hz et les pertes diélectriques diminuent en raison de l'augmentation de l'énergie thermique et de la fréquence ; ainsi, les dipôles ne peuvent plus tourner suffisamment [3,4].

Les pertes diélectriques dans M-PEOX diminuent avec l'augmentation de la fréquence pour toutes les températures étudiées (figure V.5 b). En revanche, une petite épaule est observée dans la gamme des basses fréquences c.a. 170 Hz. Les fortes pertes diélectriques à basse fréquence sont dues à la polarisation interfaciale du nanocomposite [2, 4]. Cette évolution du spectre diélectrique peut être corrélée au comportement thermique antérieur observé au-dessus de 300 K, sur le thermogramme DSC (voir chapitre 3). L'augmentation de l'énergie thermique améliore la mobilité des chaînes et affecte de manière significative le désordre structural de l'échantillon. La polarisation résultante est liée à l'état vitreux émergeant du polymère dans cette plage de températures.

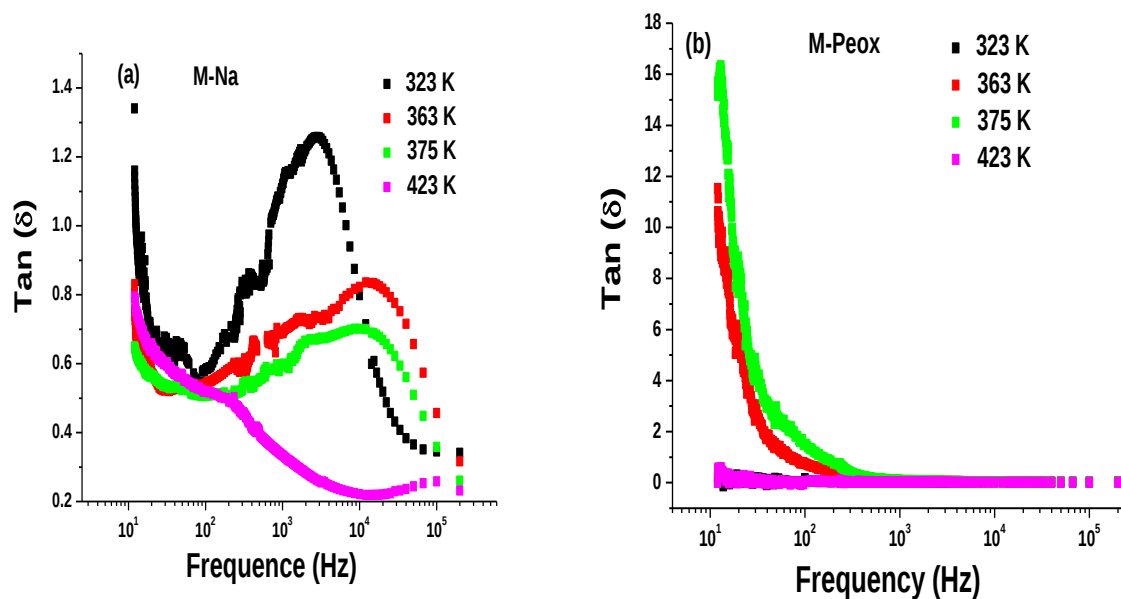


Figure V.5 : Evolution de perte diélectrique en fonction de fréquence enregistrée à des températures fixes. (a) montmorillonite sodique ; (b) montmorillonite intercalée par PEOX.

V.6. Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence

La figure V.6 montre la dispersion de fréquence de la conductivité alternative des échantillons enregistrés à des températures constantes (323, 363, 375 et 423 K). On voit que la conductivité alternative augmente dans les deux échantillons avec l'augmentation de la fréquence. La dispersion est très élevée en M-Na dans la gamme des hautes fréquences par rapport à celle du M-PEOX, qui augmente presque linéairement, quelle que soit la température de mesure (figure V.6 a). Ce comportement pourrait être expliqué à partir de la polarisation des dipôles électron-trous formés dans le matériau [5]. La conductivité alternative diminue avec l'augmentation de la température en raison du désordre induit par la chaleur. D'autre part, la conductivité alternative du M-PEOX présente une dispersion de basse fréquence beaucoup plus élevée en dessous de 1 KHz, où elle est améliorée avec l'augmentation à la fois de la température et de la fréquence (figure V.6 b).

De plus, les données enregistrées à 423 K de la tangente de perte diélectrique et de la conductivité électrique (figure. V.5 b et figure. V.6 b), révèlent un comportement différent par rapport à celles mesurées à 323, 363 et 375 K. les résultats peuvent être expliqués si l'on considère la température de ramollissement, qui est de l'ordre de 383 à 393 K pour PEOX. Ainsi, la polarisation interfaciale qui en résulte en présence de ce changement de phase donne lieu à une conductivité électrique plus faible quelle que soit la fréquence.

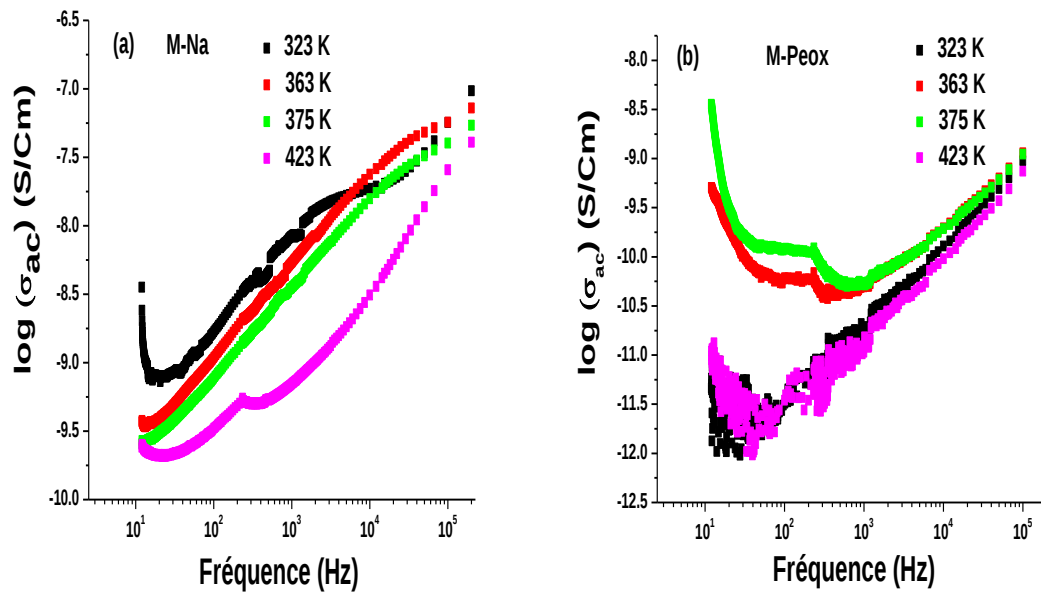


Figure V.6 : Evolution de la conductivité en fonction de fréquence enregistrée à des températures fixes. (a) montmorillonite sodique ; (b) montmorillonite intercalée par PEOX.

V.7. Evolution de constante diélectrique en fonction de la fréquence

La figure V.7 et V.8 montrent la dépendance de la fréquence de constante diélectrique (la permittivité réelle (ϵ') et imaginaire (ϵ'')) de nos échantillons enregistrés à des températures constantes (323, 363, 375 et 423 K).

A partir de deux figures, on peut conclure que :

1. Le constant diélectrique diminue avec l'augmentation de fréquence et de température dans M-Na.
2. Le constant diélectrique augmente avec l'augmentation de température et il diminue au-delà de la température de ramollissement dans M-PEOX. En plus, il diminue avec l'augmentation de fréquence.

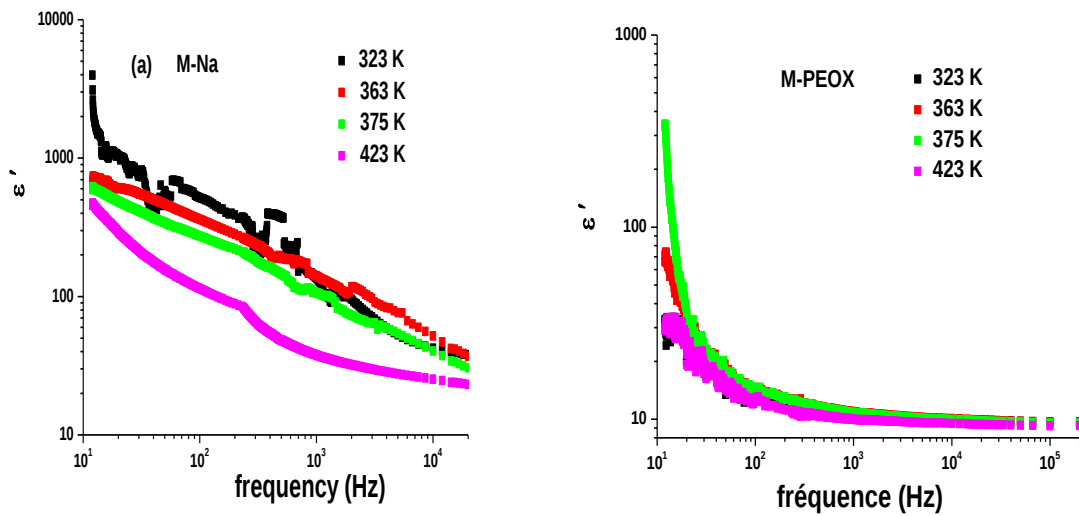


Figure V.7 : Evolution de la permittivité réelle (ϵ') en fonction de fréquence enregistrée à des températures fixes. (a) montmorillonite sodique ; (b) montmorillonite intercalée par PEOX.

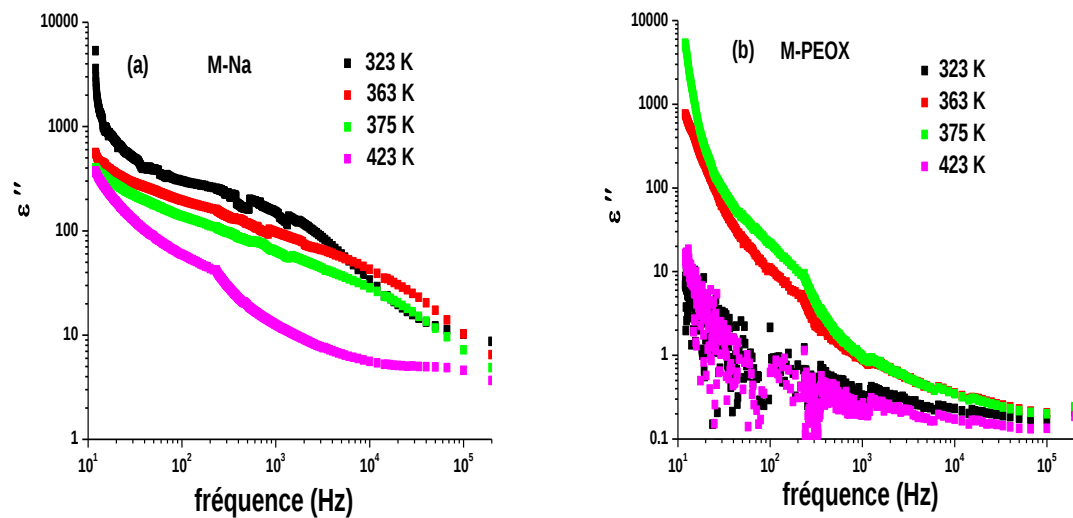


Figure V.8 : Evolution de la permittivité imaginaire (ϵ'') en fonction de fréquence enregistrée à des températures fixes. (a) montmorillonite sodique ; (b) montmorillonite intercalée par PEOX.

V.8. Conclusion

L'objectif de cette partie du travail est de faire une étude par spectroscopie diélectrique et la spectroscopie d'impédance complexe l'effet de l'intercalation de poly (2-éthyl-2-oxazoline) (M-PEOX) sur les propriétés électriques de l'argile sodique (M-Na). Notre résultats révèlent que :

- L'évolution de la conductivité (σ) en fonction de température, enregistrée à des fréquences fixes de la montmorillonite sodique est presque constante tandis que dans la montmorillonite intercalée par PEOX est dévié linéairement. Aussi, cette évolution augmente avec l'augmentation de la fréquence pour les deux échantillons.
- L'évolution de perte diélectrique en fonction de température, enregistrée à des fréquences fixes pour M-Na montre que les pertes diélectriques dans le matériau (M-Na) augmentent avec l'augmentation de température et diminuer avec l'augmentation de la fréquence.
- Un pic de relaxation est observé à 380 K avec un épaulement superposé à proximité de 450 K tandis que pour M-PEOX, deux processus de relaxation résolus à 100 Hz sont observés.
- La dépendance de la fréquence des pertes diélectriques de M-Na montre un pic relaxation qui se déplace vers des fréquences plus élevés. En plus, les pertes diélectriques dans le matériau diminuent avec l'augmentation de la température
- Pour le nanocomposite M-PEOX, la dépendance de la fréquence des pertes diélectriques diminue avec l'augmentation de la fréquence pour toutes les températures étudiées.
- La dispersion de fréquence de la conductivité pour les deux échantillons augmente avec l'augmentation de la fréquence et diminue avec l'augmentation de température dans le cas de M-Na.
- La conductivité en fonction de fréquence de M-Na est très dispersée à haute fréquence et varie linéairement, quelle que soit la température de mesure.
- En outre, le M-Peox présente une dispersion de la conductivité beaucoup plus élevée en dessous de 1 KHz.
- A la fin, notre résultats montrent que la perte diélectrique et de la conductivité électrique diminue au-delà de la température de ramollissement quelle que soit la fréquence.

V.9. Références bibliographiques

- [1] O. Mahroua, B. Alili, A. Ammari, B. Bellal, D. Bradai, M. Trari, On the physical and semiconducting properties of the crednerite AgMnO_2 prepared by sol-gel auto-ignition, *Ceramics International* 45, 10511-10517, 2019.
- [2] A. Hashemi, A. Bahari, S. Ghasemi, Reduction the leakage current through povidone- SiO_2 nano-composite as a promising gate dielectric of FETs. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* volume 28, pages 13313–13319, 2017.
- [3] A. Ammari, B. Bellal, N. Zebbar, B. Benrabah, M. Trari, Thermal-frequency dependence study of the sub-band localized states effect in Sb-doped SnO_2 based sol-gel thin films, *Thin Solid Films* 632, 66-72, 2017.
- [4] K. Aboulkacem, A. Abdelkader, B. Bediaf, B. Amar, K. Abdelmalek, B. Hadj, Thermally activated charge transport in modified tetragonal zirconia thin films prepared by sol–gel method, *Japanese Journal of Applied Physics*. 57, 045801, 2018.
- [5] Q. Deng, F. Zhou, Y. Feng, Z. Xu, C. Peng, Interface Enhancement-Induced Improvement of Dielectric Traits in Poly(Ether Sulfone)/ Ti_3C_2 MXene/KH550 Nanocomposites, *Journal of Electronic Materials*, 49, 7547–7559, 2020.



CONCLUSION GENERALE

Cette présente étude avait pour objectif principal d'élaborer et étudier les propriétés physico-chimiques d'une montmorillonite intercalée avec le poly-2-éthyl-2-oxazoline (POEX).

Nous avons réussi à préparer une montmorillonite homoionique (M-Na) pure que possible, à l'aide d'un protocole expérimental en suivant les deux étapes : la sédimentation et l'échange cationique. Le nanocomposite POEX/montmorillonite (M-PEOX) a été synthétisé, caractérisé et intercalé dans M-Na par dispersion dans une solution aqueuse.

L'analyse élémentaire montre que l'échange cationique a été bien effectué.

L'analyse DRX nous a permis de confirmer l'intercalation de POEX entre les feuilles de la montmorillonite avec une variation importante de la valeur de d_{001} (21,2 Å) de M-PEOX par rapport à celles obtenues par M-Na (11,7 Å). Cette différence peut être expliquée par la longueur de la chaîne de polymère.

L'analyse spectral par Spectroscopie infrarouge de transformée de Fourier (IRTF) montre les différentes bandes d'absorption caractéristiques de la M-Na, M-PEOX et PEOX.

L'analyse ATG a montré que le nanocomposite présente une bonne stabilité thermique. De plus, PEOX subit une décomposition thermique supérieure à 327 °C.

L'analyse DSC a montré que la température de transition vitreuse (T_g) de PEOX est 43 °C et elle augmente légèrement (~ 4 °C) dans le nanocomposite en raison de la mobilité limitée des chaînes au sein de la matrice d'argile.

L'examen de microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de visualiser la morphologie de M-PEOX.

L'analyse EDS révèle la présence des éléments correspond à la composition chimique de PEOX dans le nanocomposite.

La dépendance de température de la tangente de perte diélectrique dans M-Na a montré un pic de relaxation à 380 K avec un épaulement chevauché à proximité de 450 K. En revanche, les pertes diélectriques dans M-PEOX donnent lieu à un couple de processus de relaxation à deux résolus à faible fréquence, la plus basse à 320 K et la seconde à 405 K.

D'autre part, la dépendance en fréquence de la tangente de perte diélectrique révèle l'apparition de pertes diélectriques élevées dans la gamme des basses fréquences dues à la polarisation interfaciale.

En outre, la conductivité alternative du M-PEOX présente une dispersion de basse fréquence beaucoup plus élevée en dessous de 1 kHz, où elle est améliorée avec l'augmentation à la fois de la température et de la fréquence.

La transition vitreuse du polymère entraîne des pertes diélectriques plus élevées en dessous de 100 Hz et une amélioration de la conductivité électrique dans le matériau. De plus, les pertes diélectriques et la conductivité alternative diminuent au-dessus de la température de ramollissement du polymère.

En perspective, ces résultats nous ont encouragés de poursuivre notre étude sur le nanocomposite PEOX/argile, en étudiant :

- Les propriétés physico-chimie de PEOX.
- Etude de l'intercalation de PEOX par différents types d'argile.
- Etude de la cinétique d'adsorption de PEOX par des argiles homoioniques.



Structural and dielectric properties of poly(2-ethyl-2-oxazoline)/montmorillonite nanocomposite

S. Bouktab¹, B. Saidat¹, M. Belhocine^{2,3}, A. Ammari^{4,5,*} , and F. Dergal^{6,7}

¹Laboratory of Physical Chemistry of Materials (LPCM), Faculty of Sciences (UATL), BP 37G, 03000 Laghouat, Algeria

²Laboratory of Synthesis and Catalysis, University of Tiaret, Tiaret, Algeria

³Department of Matter Sciences, University Center of Tissemsilt, Tissemsilt, Algeria

⁴Laboratory of Micro and Nanophysics, National Polytechnic School of Oran (ENPO), Es Senia, Algeria

⁵Department of Physics, Faculty of Matter Sciences, University of Tiaret, Tiaret, Algeria

⁶Scientific and Technical Research Center in Physical Chemistry Analysis (CRAPC), Bousmail, Algeria

⁷Laboratory of Catalysis and Synthesis in Organic Chemistry, Faculty of Sciences, University of Tlemcen, Tlemcen, Algeria

Received: 28 November 2020

Accepted: 12 April 2021

Published online:

30 April 2021

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2021

ABSTRACT

The aim of the present study is to study the effect of poly-2-ethyl-2-oxazoline (Peox) intercalation on the structural, thermal, and dielectric properties of the Na-exchanged montmorillonite (M-Na). The nanocomposite was prepared by the intercalation of Peox into the montmorillonite M-Na. The X-ray diffraction analysis revealed a significant increase in the inter-planar distance from 11.7 to 21.2 Å. The infrared spectra depicted the characteristic vibrational bands of montmorillonite and Peox. Thermal analysis showed a good thermal stability below 600 K; above this temperature, Peox undergoes a thermal decomposition. The dielectric losses in M-Peox give rise to a couple of two-resolved relaxation process at low frequency at 320 and 405 K. On the other hand, the ac-conductivity of M-Peox exhibits much higher low frequency dispersion below 1 kHz. The vitreous transition of the polymer gives rise to higher dielectric losses and an enhancement of the electrical conductivity in the material with increasing temperature. In addition, both the dielectric losses and the ac-conductivity of M-Peox decrease above the softening point temperature.

1 Introduction

In recent years, poly-2-ethyl-2-oxazoline (Peox) has received great attention [1–10], due to its biocompatibility, nontoxicity, and for excellent physical and chemical properties [11–13]. Peox is an amorphous polymer exhibiting a good solubility in water and

organic solvents with excellent thermal stability, facile melt fabrication, and high miscibility with various common thermoplastics [12]. The performance and chemical stability of this polymer are superior when compared to those of commonly used polymers, *i.e.*, poly(ethylene-glycol) [9, 14]. Peox is used in various applications such as biological,

Address correspondence to E-mail: ammari.hoss@gmail.com

biomedicine, and biomedical applications, i.e., drug, protein, microparticles, microspheres or microbeads, layer-by-layer capsules or films, micelles [6, 11, 14, 15].

The montmorillonite (Mt) is the most smectite clay commonly used due to its high permeability, high surface area, swelling behavior, adsorption, and high cation exchange capacity (CEC) [16]. Mt is used in various applications such as hydrogeology, civil engineering, petroleum engineering, environmental sciences and biological applications and catalysis [17]. This clay is 2:1 type of alumino-silicate with a crystalline structure presenting an alumina octahedral sandwiched between two tetrahedral layers of silica [17, 18]. Because of the isomorphous substitution of Al^{3+} for Si^{4+} in the tetrahedral layer and Mg^{2+} for Al^{3+} in the octahedral layer, the negative surface charge on the clay is compensated by exchangeable cations Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ...etc. [17]. The intercalation of exchangeable cations in the layers space with different organic molecules, particularly soluble polymers, yields the so-called polymer-clay nanocomposites. These materials exhibit a very remarkably enhanced mechanical and barrier properties combined with a good thermal and chemical stability [17, 19, 20].

The swelling effect of montmorillonite is induced by the nature of interlayer cations. These later are presumed to allow the intercalation of different organic molecules such as soluble polymer. Therefore, the Na^+ -exchanged montmorillonite is characterized with a crystalline and an osmotic swelling enabling the intercalation of a nanolayer [19, 20], i.e., polymeric nanolayer in our case, which yields the so-called polymer-clay nanocomposites. These materials exhibit a very remarkably enhanced mechanical and barrier properties combined with a good thermal and chemical stability [17, 21, 22]. The polymer-clay nanocomposites are applied in many applications such as biomaterials, electro-rheological fluids, anti-corrosion materials, molecular wires, electrochemical devices, pharmaceutical industry, and many others areas [17, 23, 24].

Particularly, Peox has the $-\text{N}-$ end of the amide group linking the backbone and the $-\text{C}=\text{O}$ end on the side chain. Hence, Peox is expected to improve the organic-inorganic interaction between the silicate layers and the amide group of the polymer. Recently, Ozkose et al. [23] have reported the preparation of a Peox/clay nanocomposite via in-situ polymerization. The study showed that Peox not only improved the

organic-inorganic interaction between the silicate layers and the polymer, but also increased the probability of exfoliated structures in the nanocomposites.

The present study, reports on the effect of Peox intercalation in Na-exchanged montmorillonite, on the structural, thermal, and electrical properties of Peox/montmorillonite nanocomposite. The dielectric spectroscopy was applied to get insights on the polarization of the material. These measurements are very useful to understand the electrical behavior of a nanocomposite compound. The polarization of the material in the presence of Peox is expected to be very sensitive to its organic nature and the structural change occurring with increasing the thermal energy.

2 Experimental details

2.1 Materials

Raw montmorillonite (Wyoming) was purchased from the Source Clays Repository (Clay Mineral Society Ref.: Srce_Clay_SWy-2). It has the chemical formula $(\text{Si}_{7.89} \text{Al}_{3.34} \text{Fe}_{0.42} \text{Mg}_{0.56} \text{Ca}_{0.52} \text{Na}_{0.14} \text{Al}_{3.34} \text{K}_{0.01})$, with cation-exchange capacity (CEC) of 0.75 meq g^{-1} and surface area of $31.82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [23]. For more information, see (<http://www.clays.org/>). This clay was treated by water dispersion, sedimentation, and centrifugation to obtain the clay fraction of less than two micrometers radii. Then, it was saturated with Na^+ cations in order to obtain Na^+ -exchanged montmorillonite (M-Na) following the same procedure described elsewhere [17, 24]. The chemical formula of M-Na is $(\text{Si}_{4.1} (\text{Al}_{1.52}, \text{Fe}_{0.19}, \text{Mg}_{0.22}) \text{Na}_{0.26} \text{Ca}_{0.005} \text{K}_{0.01} \text{O}_{10} (\text{OH})_2)$ [17]. The polymer Peox was purchased from Sigma-Aldrich. The compound exhibits a linear formula: $[-\text{N}(\text{COC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2-]_n$, an average molecular weight (M_w) of $\sim 50,000$ and a density of 1.14 g ml^{-1} . This polymer is an amorphous and water-soluble material with a good temperature stability.

2.2 Peox intercalation

The intercalation of Peox was achieved according to following procedure: 1 g of M-Na and 1 g of Peox were mixed into 350 ml of distilled water and shaken at room temperature by a horizontal agitation at 400 rpm for 72 h. After that, the mixture was centrifuged at 4500 rpm for 5 min. Finally, the resulting

nanocomposite (M-Peox) was separated from the liquid phase by centrifugation and air-drying.

2.3 Characterization

The morphology was analyzed by a scanning electrons microscope (SEM, Quanta-650), equipped with an energy-dispersive spectrometer (EDS) for elementary analysis. The wide-angle X-ray diffraction (XRD) patterns of the sample were recorded with the Cu-K α ($\lambda = 0.15406$ nm) radiation, using a Mini-Flex 600 diffractometer. The interlayer distances were calculated from the position of the d_{001} peak using the Bragg's formula. The FTIR analysis of the KBr pressed pellets was performed using the apparatus Agilent Cary-600-FTIR Spectrometer in the range of 400–4000 cm^{-1} . Thermo-gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetric analysis (DSC) were carried out using a STA-PT1600 ATG-DSC analyzer to study the thermal behavior of the samples in the temperature range from ambient to 975 K, using a scan rate of 10 K min^{-1} under inert atmosphere (N_2). The DSC thermograms were recorded using a scan rate of 10 K min^{-1} . The temperature dependence of the dielectric and the ac-electrical conductivity were investigated at 1 V in sandwich configuration with GW-Instek 821-LCR meter. The temperature was varied with a heating rate of 4 K min^{-1} . All the ac-measurements were recorded at fixed frequencies (0.1, 0.5, 1, 10, and 100 kHz) and then, the frequency-dependent measurements were conducted at constant temperatures (323, 363, 375, and 423), where the frequency was changed in the range of 12 Hz–200 kHz.

3 Results and discussions

3.1 SEM and EDS analysis

Figure 1 shows the SEM images of M-Peox with two different scales. As can be seen, the sample displays a layered morphology. The EDS cartographic analysis (Fig. 2) confirms the presence of O, C, and N elements in M-Peox, which are homogeneously dispersed in the nanocomposite. These elements originate from the elementary composition of the polymer Peox, which is given by the general linear formula: $[-\text{N}(\text{COC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2-]_n$.

3.2 XRD analysis

Figure 3 shows the XRD patterns of the samples. The diffractograms reveal the presence of montmorillonite peaks with a good crystal structure and a secondary phase, which consists of silica as quartz (Q) [16, 17, 24, 25]. The patterns were indexed according to the data reported by Le Forestier and his co-workers [26]. The XRD pattern of M-Na shows a main peak around $2\theta = 7.48^\circ$ ($d_{001} = 11.7$ Å), typical of a montmorillonite with monolayer hydrate state. After intercalation of Peox, the (001) peak was shifted to lower 2θ values (Fig. 3) leading to an increase of the inter-planar spacing ($d_{001} = 21.2$ Å). This result agreed well with the results reported elsewhere [23]. The XRD pattern of M-Peox also shows the formation of a more oriented structure with the disappearance of the peak nearby $2\theta = 27^\circ$.

3.3 FTIR-ATR analysis

Figure 4 shows the infrared absorption spectra of the different samples. The FTIR spectrum of Peox shows an absorption peak at 3499 cm^{-1} assigned to N–H stretching mode [2]. The absorption bands at 2979 cm^{-1} , 2939 cm^{-1} , and 2878 cm^{-1} correspond to the symmetric and asymmetric stretching vibrations of CH_2 group of the hydrocarbon chains [25, 27].

The characteristic band at 1638 cm^{-1} was assigned to C=O stretching of tertiary amide. The absorption bands in the range of 1471–1365 cm^{-1} were assigned to the asymmetric bending vibrations of CH_2 and CH_3 groups of the alkyl chains [25]. The characteristics bands at 1238, 1199, and 1061 cm^{-1} represent the C–C stretching vibrations [2, 13]. The bands nearby 900–700 cm^{-1} range are due to C–H out-of-plane bending vibration of the hydrocarbon chains [28]. These results agree well with FTIR data of Peox reported in literature [2].

On the other hand, the infrared spectrum of M-Na depicts the characteristic bands of an exchanged montmorillonite: the large band observed at 983 cm^{-1} with a shoulder at 1115 cm^{-1} were attributed to Si–O stretching vibrations [16, 17, 21, 24, 29]. The low intensity peaks observed at 912 and 877 cm^{-1} were assigned to the vibration of hydroxyl groups of Al–Al–OH and Mg–Al–OH, respectively [16, 23]. The band at 533 cm^{-1} was assigned to the vibration of Al–O–Si bonds [24]. The vibration of water molecules gives two signals (Fig. 4): a

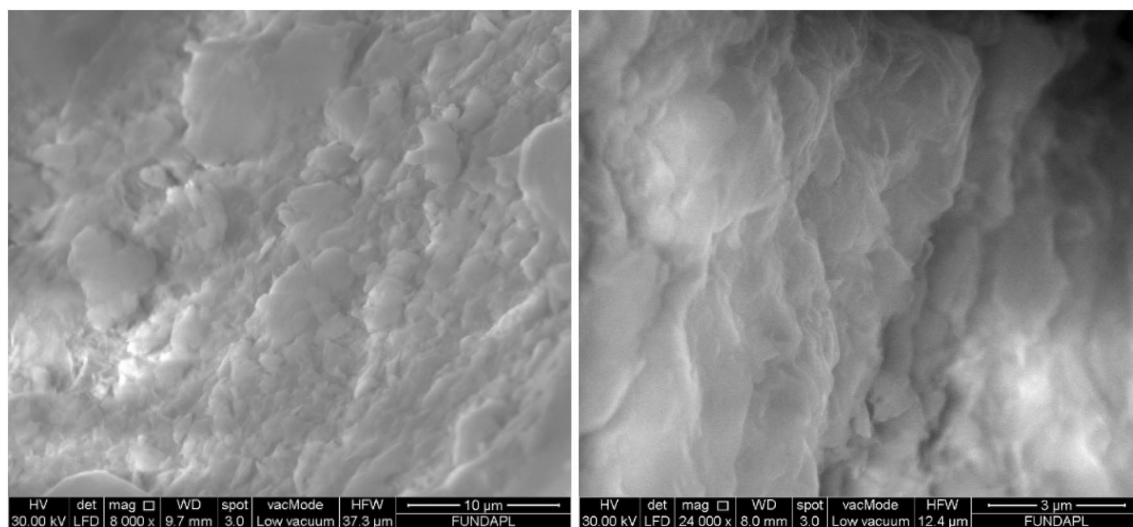


Fig. 1 SEM images of M-Peox showing a layered morphology in two scanned areas with different scales

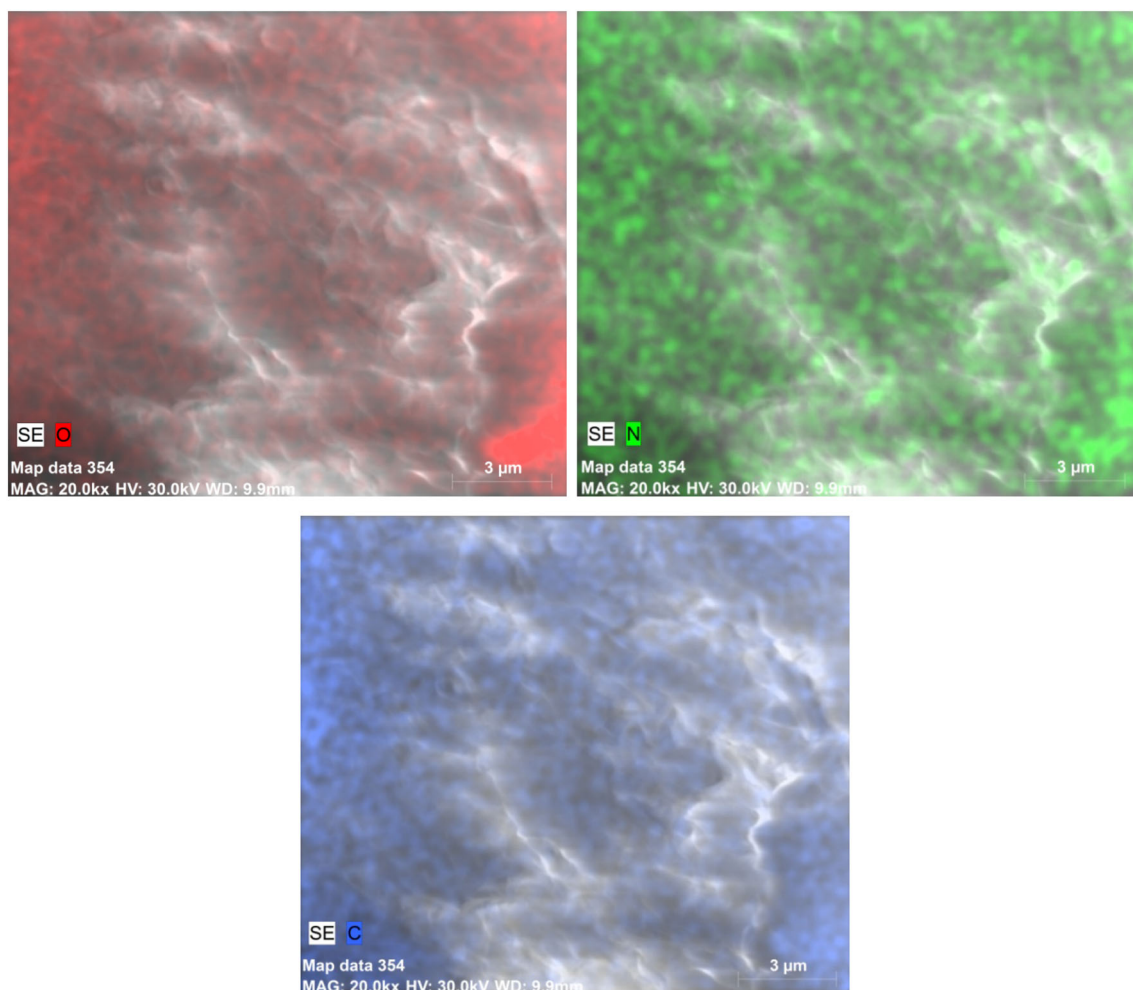


Fig. 2 EDS cartographic analysis of M-Peox nanocomposite

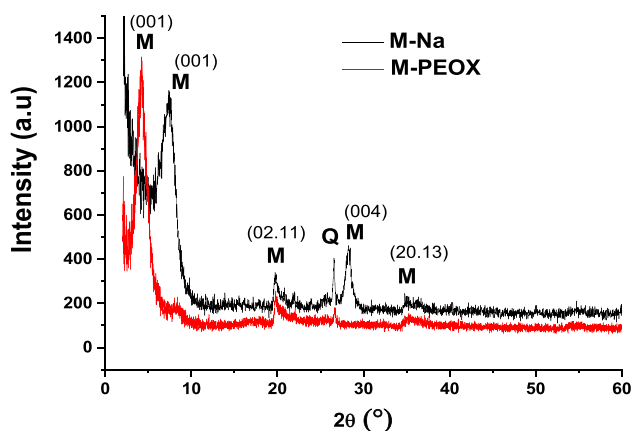


Fig. 3 XRD patterns of M-Na and M-Peox samples. The (00 1) reflections and the (02.11) and (20.13) reflections of smectite are labeled. Q indicates the presence of quartz in the sample

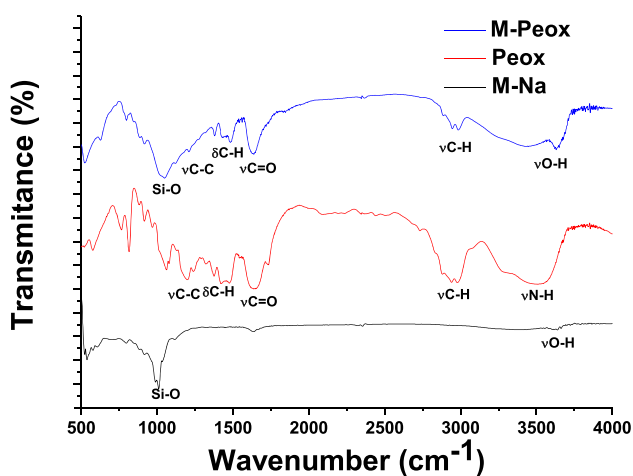


Fig. 4 FTIR spectra of M-Na and M-Peox samples

broadband nearby 3350 cm^{-1} attributed to both asymmetric and symmetrical stretching vibrations of OH bonds and a peak at 1628 cm^{-1} assigned to the bending vibrations of OH bonds [16, 17, 24, 29]. The peak at 3628 cm^{-1} was assigned to the vibration of hydroxyl groups of the montmorillonite layers [17, 24, 29].

After the interaction of Peox, new bands corresponding to Peox bonds vibration appeared in the spectrum of M-Peox (Fig. 4). The peaks at 1481, 1431, and 1374 cm^{-1} are assigned to $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ and $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ vibrations of the alkyl chains. The peaks at 1631 and 1209 cm^{-1} are attributed to the stretching vibration of $\nu(\text{C}=\text{O})$ and $\nu(\text{C}-\text{C})$, respectively. The asymmetric and symmetric vibrations of the hydrocarbon chains ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ and $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$) are observed in the range of $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$.

Moreover, the disappearance of the band assigned to N–H bond in the spectrum of M-Peox suggests that the polymer intercalation results from the strong interaction between N–H group of Peox and the negative charge of the montmorillonite surface. Xiao et al. have suggested a similar mechanism to interpret the data of an ionic liquid loaded montmorillonite [30].

3.4 Thermal analysis

Figures 5 and 6 show the TGA and DSC thermograms of the samples, respectively. The thermal stability of both compounds (Peox and M-Peox) was examined with a heating rate of 10 K min^{-1} . The polymer Peox started to degrade around 623 K with a single-step thermal decomposition. We have observed about 3% weight loss in the nanocomposite (M-Peox) after full degradation. Furthermore, it is the same temperature of degradation observed for the polymer Peox, i.e., 653 K ; thus, we can quantify the percentage of Peox in the nanocomposite as $\sim 3\%$.

The glass transition temperature (T_g) is also another important parameter to characterize the polymer properties. The T_g value of Peox was found to be around 316 K based on the DSC thermogram (Fig. 6). This value agrees well with recently reported data in literature [23, 31, 32]. For M-Peox sample, T_g was observed around 320 K (Fig. 6). This slight increase of $\sim 4\text{ K}$ in the value of the glass transition is due to the limited chains mobility of the polymer within the clay matrix. The silicate layers led to the suppression of segmental motions of polymer chains near the organic–inorganic interfaces of silicate layers, which is more presumed to occur in high loaded clays [23, 33, 34].

Therefore, the thermal behavior of the nanocomposite depends on the clay composition and the interaction between the clay and the polymer Peox. The specific area between these two compounds affects strongly the thermal properties. On the other hand, the increase of T_g may be correlated with the formation of a carbonized layer, which was favored by the fine dispersion of the intercalated and/or exfoliated particles of montmorillonite. Many authors [35–37] have carried out these assumptions in order to justify similar shift of T_g .

Fig. 5 TGA Thermograms of M-Na (bleu), Peox (black), and M-Peox (red) samples

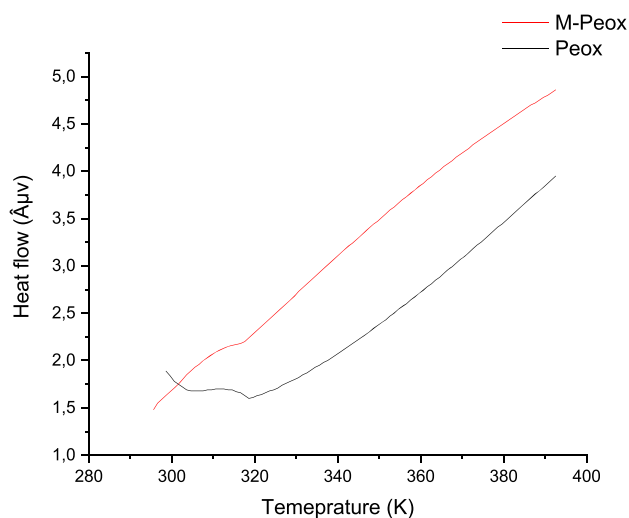
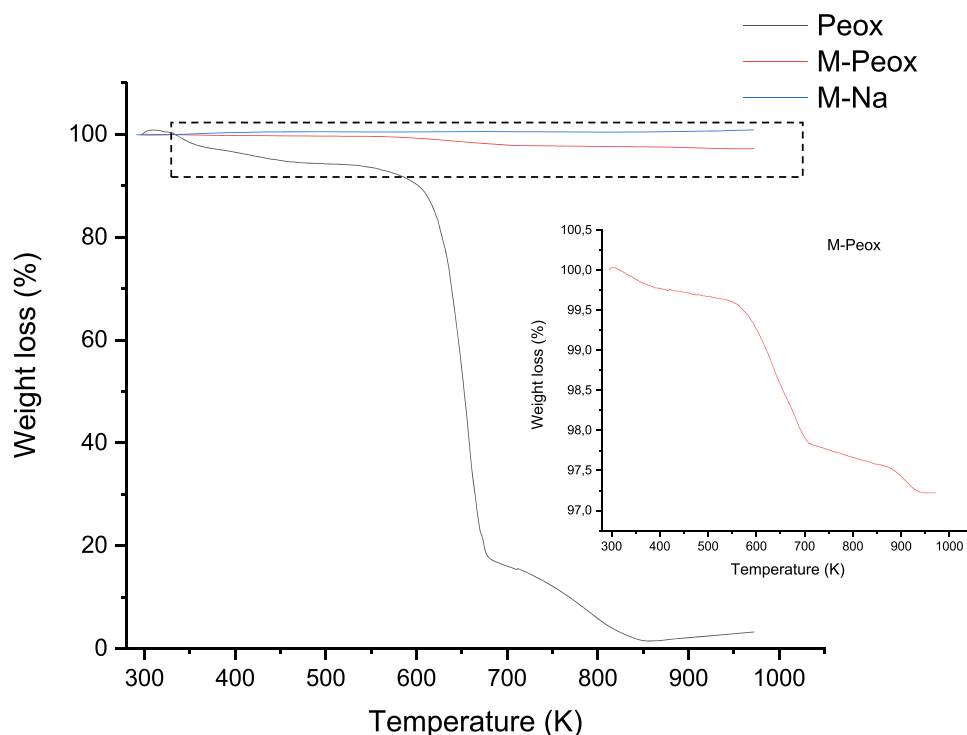


Fig. 6 DSC Thermograms of Peox (black) and M-Peox (red) samples (Color figure online)

3.5 Conductivity analysis

Figure 7 shows the temperature dependence of the ac-conductivity (σ), recorded at fixed frequencies. It is observed that the electrical conductivity of both samples increases with increasing the frequency. However, the Na^+ -exchanged montmorillonite (M-Na) depicts a strong frequency dependence when compared to M-Peox. On the other hand, the

electrical conductivity significantly increases with increasing temperature in the sample M-Peox, from 1.7×10^{-7} to $1.77 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ at 100 kHz. However, the clay shows a small variation due to the good thermal stability of the material. Furthermore, the temperature dependence of the conductivity in M-Peox obviously deviates from a linear dependence; thus, inferring a stronger temperature dispersion.

3.6 Dielectric loss analysis

Figure 8 presents the temperature dependence of the dielectric loss tangent in the samples. The relaxation peak is observed at 380 K with an overlapped shoulder nearby 450 K. It is seen that the dielectric losses in the material (M-Na) increase with increasing temperature and decrease with increasing the frequency. On the other hand, the spectrum of the dielectric losses in M-Peox reveals two resolved relaxation process at 100 Hz, the lower one at 320 K and the second one at 405 K. These relaxation peaks are suppressed with increasing the frequency to give rise to single relaxation peak nearby 370 K, which is very close to the above one observed in the M-Na sample. Hence, the polarization involves two different relaxation process in M-Peox at low frequencies. However, the molecular dipoles of the polymer

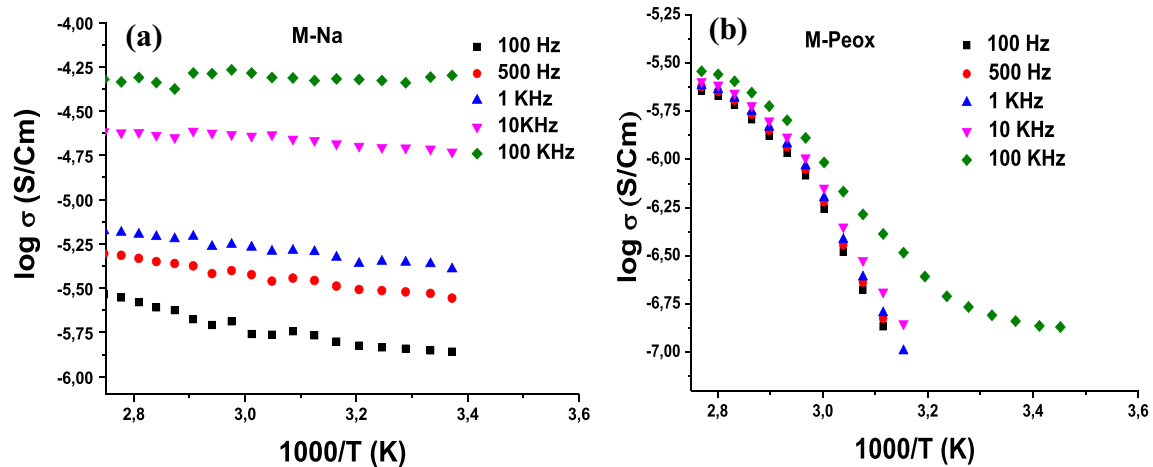


Fig. 7 Electrical conductivity of the samples recorded at fixed frequencies: **a** Na-exchanged montmorillonite (M-Na) and **b** M-Peox nanocomposite

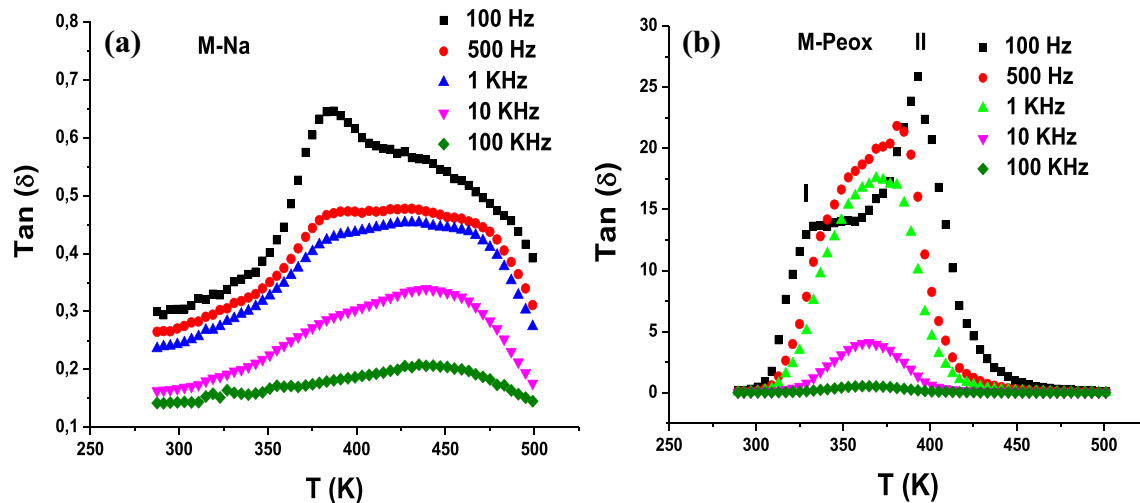


Fig. 8 Dielectric loss tangent of the samples recorded at fixed frequencies: **a** Na-exchanged montmorillonite (M-Na) and **b** M-Peox nanocomposite

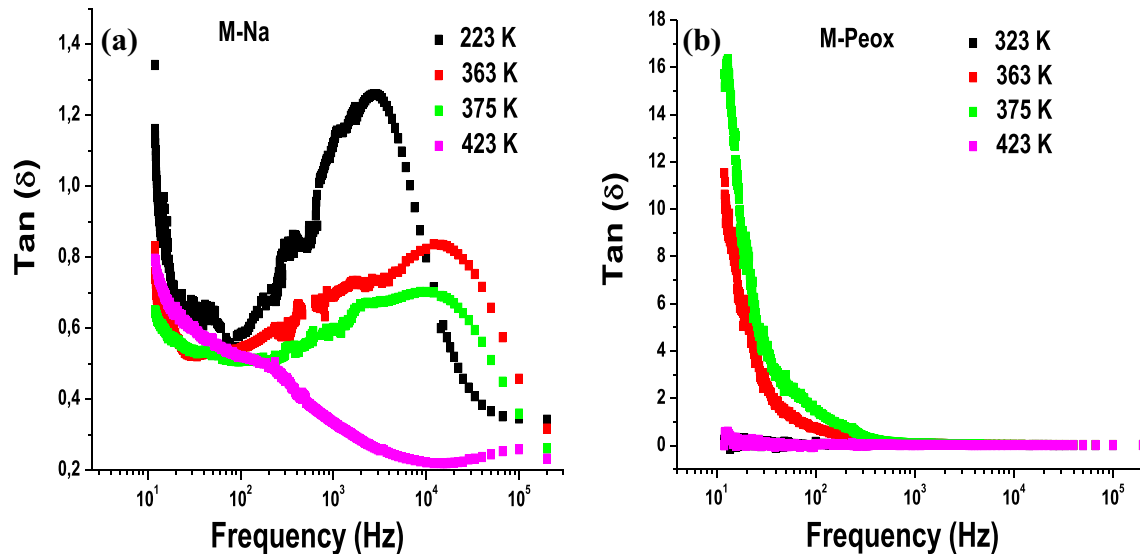
cannot respond sufficiently to the polarization of external field at higher frequencies due to their molecular weight [38]. The relaxation in this range is observed at a different temperature when compared to that of M-Na, revealing the behavior of the modified dielectric structure, i.e., Peox/clay.

Table 1 summarizes the observed dielectric parameters of the samples recorded at fixed frequencies. It is observed that the dielectric constant values are higher in the nanocomposite when compared to those of M-Na. This indicates that the interface zone polymer/clay provides a high polarization [39]. On the other hand, the measured conductivity is lower in M-Peox when compared to that of M-Na.

Figure 9 presents the frequency dependence of the dielectric losses in the samples recorded at constant temperatures (323, 363, 375, and 423 K). It is observed that the main peak of the relaxation process of M-Na is shifted to higher frequencies and the dielectric losses in the material decreases with increasing temperature. The shoulder located nearby 400 Hz at 323 K overlap with the main peak and shift similarly to higher frequencies for 363 and 375 K. The dielectric loss tangent recorded at 423 K exhibits a very broad relaxation peak observed at 250 Hz and the dielectric losses decrease due to the increasing of both the thermal energy and frequency; thus, the dipoles are no longer able to rotate sufficiently [40, 41].

Table 1 Dielectric parameters of the samples recorded at constant frequencies for the relaxation peaks

Sample	M-Na				M-Peox				
	T_{Relax} (K)	ϵ'	ϵ''	$\text{Tan}(\delta)$	T_{Relax}^I (K)	T_{Relax}^{II} (K)	ϵ'	ϵ''	$\text{Tan}(\delta)$
100 Hz	384.7	90	58.2	0.65	330.7	393.2	64.9	1596.3	26.03
500 Hz	386.7	60	28.4	0.47	382.3	—	32.3	600.6	21.9
1 kHz	385.2	50.8	21.5	0.43	369.4	—	24.6	441.6	17.44
10 kHz	443.1	33.1	10.9	0.34	363.9	—	11.3	45.9	4.10
100 kHz	442.8	24.2	5.3	0.20	364.8	—	09.5	6.9	0.51

**Fig. 9** Temperature dependence of the dielectric loss tangent: **a** Na-exchanged montmorillonite (M-Na) and **b** M-Peox nanocomposite

The dielectric losses in M-Peox decrease with increasing the frequency for all investigated temperatures. On the other hand, a small shoulder is observed in the low frequency range c.a. 170 Hz. The strong dielectric losses at low frequency are due to the interfacial polarization of the nanocomposite [39, 41]. This trend on the dielectric spectrum may be correlated with the previous thermal behavior observed above 300 K, on the DSC thermogram (Sect. 3.4). The increase of the thermal energy enhances the chains mobility and affects significantly the structural disorder in the sample. The resulting polarization is related with the emerging vitreous state of the polymer in this temperature range.

3.7 Frequency dependence the ac-conductivity

Figure 10a, b show the frequency dispersion of the ac-conductivity of the samples recorded at constant temperatures (323, 363, 375, and 423 K). It is seen that

the ac-conductivity increases in both samples with increasing the frequency. The dispersion is much scattered in M-Na in the high frequency range when compared to that of M-Peox, which increases almost linearly, whatever is the temperature of measure. This behavior could be explained on the basis of the polarization of electron-hole dipoles formed in the material [38, 42]. The ac-conductivity decreases with increasing temperature due to the thermal-induced disorder. On the other hand, the ac-conductivity of M-Peox exhibits much higher low frequency dispersion below 1 kHz, where it is enhanced with increasing both temperature and frequency.

Table 2 summarizes the observed dielectric parameters of the samples recorded at constant temperatures. The observed dielectric losses and the dielectric constant values are lower in M-Peox when compared to those of M-Na. The reduced losses result from the enhancement of interfacial electric charges distribution [43, 44]. Particularly, the dielectric losses are higher for two temperatures 363 and

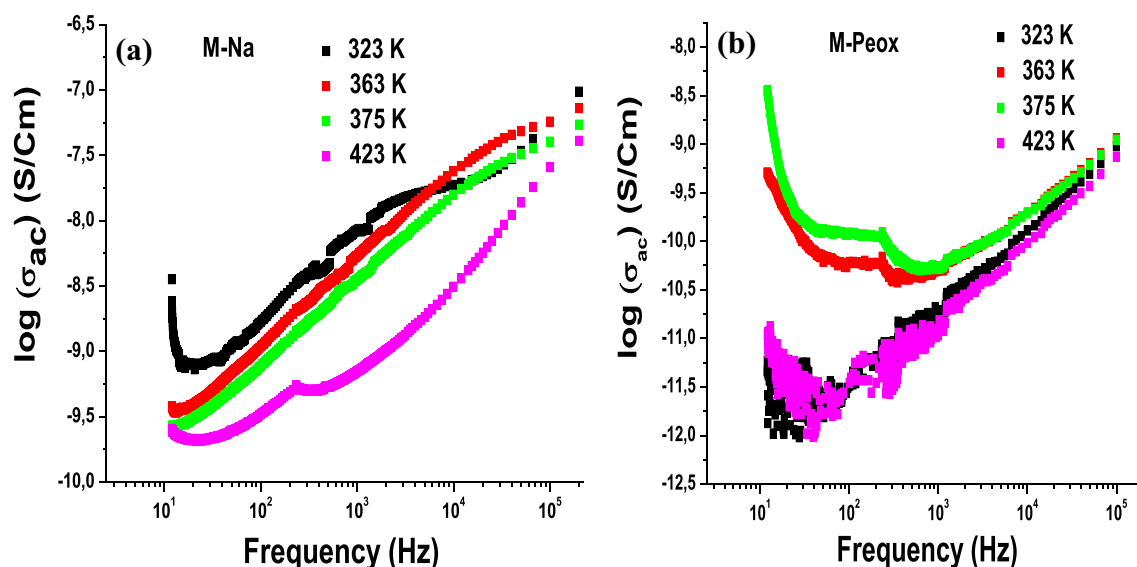


Fig. 10 Frequency dependence of the ac-conductivity of the samples: **a** Na-exchanged montmorillonite (M-Na) and **b** M-Peox nanocomposite

375 K in the nanocomposite, when compared to those observed in M-Na below 100 Hz (Fig. 9b). The polarization of the material is strongly affected by the apparent local charge density formed under external electric field. This behavior is correlated with structural change occurring above $T_g \sim 320$ K. Hence, the vitreous transition of the polymer gives rise to a strong polarization of the substantial dipoles trapped in the Peox/montmorillonite interface and enhances the conductivity of the compound (Fig. 10b).

Furthermore, the data recorded at 423 K of both the dielectric loss tangent and the electric conductivity (Figs. 9b and 10b, respectively) reveal a different behavior when compared to those measured at 323, 363, and 375 K. These results can be explained if we consider the softening point temperature, which is in the range of 383–393 K for Peox. Hence, the resulting interfacial polarization in the presence of this phase

change gives rise to a lower electrical conductivity whatever is the frequency.

4 Conclusion

Peox/montmorillonite nanocomposite was successfully prepared by the intercalation of poly-2-ethyl-2-oxazoline into the homoionic-exchanged montmorillonite with sodium. The elementary analysis confirmed the presence of O, C, and N elements in the nanocomposite. The XRD showed that the inter-planar distance increases from 11.7 to 21.2 Å. The FTIR spectra depicted the characteristic vibrational bands of montmorillonite and Peox. The TGA analysis showed that the nanocomposite exhibits a good thermal stability. In addition, Peox undergoes a thermal decomposition above 600 K. The DSC analysis showed that the glass transition temperature (T_g) increases slightly (~ 4 K) in the nanocomposite due to the limited chains mobility within the clay matrix.

The temperature dependence of the dielectric loss tangent in M-Na showed a relaxation peak at 380 K with an overlapped shoulder nearby 450 K. By contrast, the dielectric losses in M-Peox give rise to a couple of two-resolved relaxation process at low frequency, the lower one at 320 K and the second one at 405 K. On the other hand, the frequency dependence of the loss tangent reveals the occurrence of high dielectric losses in the low frequencies range

Table 2 Dielectric parameters of the samples recorded at constant temperatures for the main relaxation peak

Sample	M-Na			M-Peox		
	ϵ'	ϵ''	$\tan(\delta)$	ϵ'	ϵ''	$\tan(\delta)$
Temperature						
323 K	74.9	94.3	1.26	11.6	0.7	0.10
363 K	42.8	36.6	0.83	12.8	5.3	0.43
375 K	34.5	25.0	0.70	12.6	8.0	0.70
423 K	—	—	—	11.0	0.5	0.06

due to the interfacial polarization. Furthermore, the ac-conductivity of M-Peox exhibits much higher low frequency dispersion below 1 kHz, where it is enhanced with increasing both temperature and frequency. The vitreous transition of the polymer gives rise to higher dielectric losses below 100 Hz and an improvement of the electrical conductivity in the material. Furthermore, both the dielectric losses and the ac-conductivity decrease above the softening point temperature of the polymer.

Acknowledgements

The authors received no specific funding for this work.

Author contributions

All authors contributed to this research work equally.

Data availability

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time as the data also form part of an ongoing study.

Declarations

Conflict of interest The authors disclose any conflict of interest.

References

1. B. Trzebick, N. Koseva, V. Mitova, A. Dworak, *Polymer* **51**, 2486 (2010)
2. A. Colombo, F. Gherardi, S. Goidanich, J.K. Delaney, E.R. de la Rie, M.C. Ubaldi, L. Toniolo, R. Simonutti, *RSC Adv.* **5**, 84879 (2015)
3. S. Hendessi, P.T. Güner, A. Miko, A.L. Demirel, *Eur. Poly. J.* **88**, 666 (2017)
4. B. Stubbe, Y. Li, M. Vergaelen, S.V. Vlierberghe, P. Dubruel, K.D. Clerck, R. Hoogenboom, *Eur. Poly. J.* **88**, 724 (2017)
5. R. Konefał, J. Spěváček, P. Černoch, *Eur. Poly. J.* **100**, 241 (2018)
6. Z. Altıntaş, E. Adatoz, A. Ijaz, A. Miko, A.L. Demirel, *Eur. Poly. J.* **120**, 109222 (2019)
7. L. Plet, G. Delecourt, M. Hanafi, N. Pantoustier, G. Pembouong, P. Midoux, V. Bennevault, Ph. Guégan, *Eur. Poly. J.* **122**, 109323 (2020)
8. D. Pizzi, J. Humphries, J.P. Morrow, N.L. Fletcher, C.A. Bell, K.J. Thurecht, K. Kempe, *Eur. Poly. J.* **121**, 109258 (2019)
9. B.A. Drain, C.R. Becer, *Eur. Poly. J.* **119**, 344 (2019)
10. T.U. Kirilaa, A.V. Smirnova, A.S. Filippov, A.B. Razina, A.V. Tenkovtsev, A.P. Filippov, *Eur. Poly. J.* **120**, 109215 (2019)
11. A. Riabtseva, L.I. Kaberova, L. Noirez, V. Ryukhtina, C. Nardind, B. Verbraekene, R. Hoogenboom, P. Stepanka, S.K. Filippov, *Eur. Poly. J.* **99**, 518 (2018)
12. J.H. Sung, D.C. Lee, *Polymer* **42**, 5771 (2001)
13. G.K. Abilova, D.B. Kaldybekov, E.K. Ozhmukhametova, AZh. Saimova, D.S. Kazybayeva, G.S. Irmukhametova, V.V. Khutoryanskiy, *Eur. Poly. J.* **116**, 311 (2019)
14. A. Podevyn, K. Arys, V.R. de la Rosa, M. Glassner, H. Richard, *Eur. Poly. J.* **120**, 109273 (2019)
15. E. Cagli, E. Ugur, S. Ulasan, S. Banerjee, I. Erel-Goktepe, *Eur. Poly. J.* **114**, 452 (2019)
16. M. Belhocine, A. Haouzi, G. Bassou, T. Phou, D. Maurin, J.L. Bantignies, F. Henn, *Chem. Phys.* **501**, 26 (2018)
17. M. Belhocine, A. Haouzi, A. Ammari, Y. Chaker, G. Bassou, *Colloids. Surf. A* **577**, 224 (2019)
18. M.A. Khedr, A.I. Waly, A.I. Hafez, H. Ali, *Aust. J. Bas. Appl. Sci* **6**, 216 (2012)
19. L. Sun, J.T. Tanskanen, J.T. Hirvi, S. Kasa, T. Schatz, T.A. Pakkanen, *Chem. Phys.* **455**, 23 (2015)
20. T.T. Zhua, Ch.H. Zhou, F.B. Kabwe, Q.Q. Wu, ChSh. Li, J.R. Zhang, *Appl. Clay. Sci.* **169**, 48 (2019)
21. T.T. Zhua, Ch.H. Zhou, F.B. Kabwe, Q.Q. Wu, ChSh. Li, J.R. Zhang, *Appl. Clay. Sci.* **169**, 48 (2019)
22. W. Sun, L. Li, E.A. Stefanescu, M.R. Kessler, N. Bowler, J. Non-Crys, *Sol.* **410**, 43 (2015)
23. U.U. Ozkose, C. Altinkok, O. Yilmaz, O. Alpturk, M.A. Euro, *Poly. J.* **88**, 586 (2017)
24. I. Khelifa, A. Belmokhtar, R. Berenguer, A. Benyoucef, E. Morallon, *J. Mol. Struct.* **1178**, 327 (2019)
25. A. Belbel, M. Kharroubi, J.M. Janot, M. Abdessamad, A. Haouzi, I.K. Lefkaier, S. Balme, *Colloids. Surf. A* **558**, 219 (2018)
26. L. LeForestier, F. Muller, F. Villieras, M. Pelletier, *Appl. Clay. Sci.* **48**, 18 (2010)
27. L. Reinert, K. Batouche, J.-M. Lévêque, F. Muller, J.-M. Béný, B. Kebabi, L. Duclaux, *Chem. Eng. J.* **209**, 13 (2012)
28. B. Makhoukhi, D. Villemin, M.A. Didi, J. Taibah, *Univ. Sci.* **10**, 168 (2016)
29. M. Belhocine, A. Haouzi, G. Bassou, J. L. Bantignies, D. Maurin, F. Henn, *IEEE*. (2014) <https://ieeexplore.ieee.org/document/6997593>

30. F. Xiao, F. Xiao, B. Yan, X. Zou, X. Cao, L. Dong, X. Lyu, L. Li, J. Qiu, P. Chen, S. Hu, Q. Zhang, *Colloids. Surf. A* **587**, 124311 (2020)
31. M. Glassner, K. Lava, V.R. de la Rosa, R. Hoogenboom, J. Polym. Sci. Part A Poly. Chem. **52**, 3118 (2014)
32. K. Kempe, S. Jacobs, H.M.L. Lambermont-Thijs, M. Fijten, R. Hoogenboom, *Macromol.* **43**, 4098 (2010)
33. F. Dergal, A. Mansri, L. Billon, *Chem. Eng. Trans.* **32**, 2131 (2013)
34. A. Mansri, F. Dergal, L. Billon, *Macromol. Symp.* **354**, 131 (2015)
35. M.N. Bureau, J. Denault, K.C. Cole, G.D. Enright, The role of crystallinity and reinforcement in the mechanical behavior of polyamide-6/clay nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* **42**, 1897–1906 (2002)
36. D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri, Nylon 6/clay nanocomposites prepared with Algerian modified clay (12-maghnite). *Res. Chem. Int.* **41**, 5217–5228 (2014)
37. R.A. Vaia, G. Price, P.N. Ruth, H.T. Nguyen, J. Lichtenhan, Polymer/layered silicate nanocomposite as high-performance ablative materials. *Appl. Clay Sci.* **15**, 67–92 (1999)
38. O. Mahroua, B. Alili, A. Ammari, B. Bellal, D. Bradai, M. Trari, *Cera. Int.* **45**, 10511 (2019)
39. A. Hashemi, A. Bahari, S. Ghasemi, *J. Mater. Sci.* **28**, 13313 (2017)
40. A. Ammari, B. Bellal, N. Zebbar, B. Benrabah, M. Trari, *Thin Solid Films* **632**, 66 (2017)
41. K. Aboulkacem, A. Abdelkader, B. Bediaf, B. Amar, K. Abdelmalek, B. Hadj, *Jpn. J. App. Phys.* **57**, 045801 (2018)
42. Q. Deng, F. Zhou, Y. Feng, Z. Xu, C. Peng, *J. Electron. Mater.* **49**, 7547 (2020)
43. A. Ammari, M. Trari, B. Bellal, N. Zebbar, *J. Electroanal. Chem.* **823**, 638 (2018)
44. N. Makrani, A. Ammari, N. Benrekaa, D. Rodrigue, Y. Giroux, *Poly. Degrad. Stab.* **164**, 90 (2019)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de l'intercalation de poly-2-éthyl-2-oxazoline (PEOX) sur les propriétés structurales, thermiques et diélectriques d'une montmorillonite échangée avec le cation Na (M-Na). Le nanocomposite a été préparé par l'intercalation de PEOX dans la montmorillonite M-Na. L'analyse DRX a révélé une augmentation significative de la distance interfoliaire de 11,7 à 21,2 Å. Les spectres infrarouges ont représenté les bandes vibrationnelles caractéristiques de montmorillonite et PEOX. L'analyse thermique a montré une bonne stabilité thermique en dessous de 600 K ; au-dessus de cette température, le PEOX subit une décomposition thermique. Les pertes diélectriques dans le M-PEOX donnent lieu à un couple de deux processus de relaxations à basse fréquence, à 320 et 405 K. D'autre part, la conductivité alternative (σ_{ac}) de M-PEOX présente une dispersion beaucoup plus élevée à basses fréquences et en dessous de 1 kHz. La transition vitreuse du polymère donne lieu à des pertes diélectriques plus élevées et à une augmentation de la conductivité électrique dans le matériau avec l'augmentation de la température. De plus, les pertes diélectriques et la conductivité alternative du M-PEOX diminuent au-dessus de la température du point de ramollissement.

Abstract

The aim of the present work is to study the effect of poly-2-ethyl-2-oxazoline (PEOX) intercalation on the structural, thermal and dielectric properties of the Na-exchanged montmorillonite (M-Na). The nanocomposite was prepared by the intercalation of PEOX into the montmorillonite M-Na. The X-ray diffraction analysis revealed a significant increase in the inter-planar distance from 11.7 to 21.2 Å. The infrared spectra depicted the characteristic vibrational bands of montmorillonite and PEOX. Thermal analysis showed a good thermal stability below 600 K; above this temperature, PEOX undergoes a thermal decomposition. The dielectric losses in M-PEOX give rise to a couple of two-resolved relaxation process at low frequency at 320 and 405 K. On the other hand, the ac-conductivity of M-PEOX exhibits much higher low frequency dispersion below 1 KHz. The vitreous transition of the polymer gives rise to higher dielectric losses and an enhancement of the electrical conductivity in the material with increasing temperature. In addition, both the dielectric losses and the ac-conductivity of M-PEOX, decrease above the softening point temperature.

ملخص

الهدف من هذه الأطروحة هو دراسة تأثير إقحام poly-2-ethyl-2-oxazoline (PEOX) على الخواص التركيبية والحرارية والعازلة للكهرباء لمونتموريلونايت متبادل بالصوديوم (M-Na). تم تحضير المركب النانوي عن طريق إقحام PEOX في مونتموريلونايت (M-Na). كشف تحليل انحراف الأشعة السينية عن زيادة ملحوظة في المسافة بين المستويين من 11.7 Å إلى 21.2 Å. صورت أطيف الأشعة تحت الحمراء النطاقات الاهتزازية المميزة لمونتموريلونايت و PEOX. أظهر التحليل الحراري ثباتاً حرارياً جيداً عند درجة حرارة أقل من 600 كلفن؛ فوق درجة الحرارة هذه، يخضع PEOX للتحلل الحراري. تؤدي خسائر العزل الكهربائي في M-PEOX إلى عمليتي استرخاء عند التردد المنخفض عند 320 °K و 405 °K. ومن ناحية أخرى، الناقلية المتناوبة (σ_{ac}) لـ M-PEOX تظهر تشنناً أعلى بكثير عند الترددات المنخفضة وأقل من 1 KHz. ينتج عن التزجج للبوليمر خسائر عزل كهربائي أعلى وزيادة في الناقلية الكهربائية في المادة مع زيادة درجة الحرارة. بالإضافة إلى ذلك، تنخفض خسائر العزل الكهربائي والناقلية المتناوبة لمادة الـ M-PEOX فوق درجة حرارة نقطة التليين.