

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID- TLEMCEN

Faculté des sciences  
Département de Chimie

*Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques  
(LAEPO)*

# Mémoire

**Pour l'obtention du diplôme de Magister en chimie**

Option : Chimie et Physico- Chimie Organiques Macromoléculaires

Présenté par :

**Dergal Hadj Fayçal**

**Préparation de pigments organique-inorganique à base de  
Mica et de 4VP**

**Soutenu à Tlemcen le ....., devant la commission d'examen :**

M <sup>f</sup> Redouane Bachir	Président	Professeur	Université de Tlemcen
M <sup>me</sup> Esma Sid-Lakhdar	Examinatrice	Maitre de conférences	Université de Tlemcen
M <sup>f</sup> Kouider Medjahed	Examineur	Maitre de conférences	Université de Tlemcen
M <sup>f</sup> Ahmed Elharfi	Examineur	Professeur	Université de Kenitra-Maroc
M <sup>f</sup> Ali Mansri	Encadreur	Professeur	Université de Tlemcen

# Remerciements

*Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organique (LAEPO), de l'Université Abou Bakr-Belkaid de Tlemcen dirigé par Monsieur le Professeur A. MANSRI.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer mon profond respect et mes remerciements les plus sincères au professeur Ali Mansri un grand merci pour la bienveillance l'encouragement et le savoir avec lesquels il m'a entouré.*

*Nous souhaitons remercier sincèrement, le Dr. Bruno Grassl et le Dr. Laurent Billon membres du Laboratoire de physique et de chimie des polymères Institut Pluridisciplinaire de Recherche en Environnement et Matériaux (IPREM-EPCP), (UMR-CNRS 5254) de l'Université de Peau et des pays de L'Adour, de nous avoir permis d'effectuer les analyses à savoir l'ATG (analyse thermogravimétrique) et le MEB (microscopie électronique à balayage) sur les équipements de leur laboratoire, afin de nous permettre de caractériser nos matériaux et d'avoir partager avec nous leurs expériences dans le domaine des matériaux composites.*

*Nous souhaitons remercier, monsieur le professeur R. Bachir directeur du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique de l'université de Tlemcen ainsi que tous les membres de son équipe de nous avoir permis d'utiliser le spectrophotomètre UV-Visible qui nous a été d'une aide précieuse pour la caractérisation de nos matériaux pigmentaires.*

*Je tiens à remercier également l'ensemble des membres du jury, Mr R. Bachir en tant que président, M<sup>me</sup> E. Sid-Lakhdar, Mr K. Medjahed et Mr A. Elharfi, pour avoir mobilisé de leurs temps afin d'examiner et juger ce travail, en tant qu'examineurs.*

*Je souhaite également remercier tout les membres du laboratoire (LAEPO) sans exception, les professeurs de leurs très grand dévouement et surtout mes deux copains Mr A. Zitouni et Mr B. Bouras, pour votre bonne humeur et votre soutien pendant ces trois années et d'avoir été là dans les bons et les mauvais moments.*

*A ma famille, Vous avez su guider mes pas, m'aider à devenir ce que je suis. Ma joie de vivre, ma force et mes réussites c'est à vous que je les dois, merci d'être là dans les moments de doute, merci de me supporter et quoique je puisse vous dédier ça ne sera jamais assez.*

*A ma grand-mère, c'était la première a ce réjouir de me voir continuer mes études en post-graduation, j'espère qu'elle me regarde de là haut et quelle est aussi fière de moi qu'au premier jour, sache que je pense à toi chaque jour depuis deux ans, tu as toujours accompagné mes pensées.*

*Veillez trouvez dans ce travail l'expression de ma profonde reconnaissance, et de mon entier dévouement.*

*Mr. Dergal Hadj Fayçal*

# Dédicace

*Je dédie ce travail à Monsieur le professeur A. Mansri en le remerciant de l'honneur qu'il m'a fait de m'accepter pour l'encadrement de mon présent mémoire de magister de mon respect et de ma reconnaissance pour les précieux enseignements et conseils qu'il m'a donné.*

*Merci Maître.*

*Votre élève.*

# Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES</b>	
I) Introduction.....	4
II) Généralités sur le mica.....	5
1) Structure minérale du mica.....	5
a) Structure et principaux types de mica.....	6
2) Propriétés des micas.....	8
a) Fixation et échange de cations.....	8
b) Phénomène de gonflement.....	10
3) Applications.....	11
III) Généralités sur le poly(4-vinylpyridine).....	12
1) Polymérisations des vinylpyridines.....	12
a) Polymérisation radicalaire.....	12
b) Polymérisation anionique ou par coordination.....	14
c) Copolymérisation.....	14
d) Formation des complexes.....	14
e) Polymères stéréoréguliers.....	14
f) Quaternisation des poly(4-vinylpyridine).....	15
g) Polymérisation spontanée.....	15
2) Applications.....	15
IV) Généralités sur les colorants.....	15
1) Colorants et pigments.....	16
2) Couleur et structure moléculaire.....	16
3) Théorie simplifiée des propriétés colorantes.....	17
4) Classification chimique.....	18
a) Classification selon le groupe chromophore.....	18
b) Classement par les propriétés et l'utilisation.....	22
5) Applications des colorants.....	22
V) Références Bibliographiques.....	24
<b>CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	
I) Analyse thermo- gravimétrique (ATG).....	27
II) Calorimétrie différentielle à balayage (CDB ou DSC).....	28
III) La spectroscopie Ultra violet-visible.....	32
IV) Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	35
V) Potentiométrie.....	37
VI) Conductimétrie.....	38
VII) Références Bibliographiques.....	40

### **CHAPITRE III : ADSORPTION DU POLYMERE P4VP SUR LA SURFACE DU MICA**

I) Introduction.....	41
II) Démarche expérimentale.....	42
1) Le mica.....	42
2) Le polymère.....	42
3) Le mode opératoire.....	43
a) Préparation de l'échantillon [P4VP/mica/R=0.5].....	43
b) Préparation de l'échantillon [P4VP/mica /R=0.2].....	43
III) Exploitation des résultats.....	44
1) Les rendements.....	44
2) Etudes par analyse thermo- gravimétrique (ATG).....	46
3) Etude de stabilités par conductimétrie et potentiométrie.....	48
4) Etude par Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	55
5) Etude par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	61
IV) Conclusion.....	63
V) Références Bibliographiques.....	64

### **CHAPITRE IV : FIXATION DES COLORANTS A LA SURFACE DES MATERIAUX HYBRIDES**

I) Introduction.....	65
II) Démarche expérimentale.....	66
1) Les modes opératoires.....	66
III) Exploitation des résultats.....	69
1) Les rendements.....	69
2) Etude par spectrophotométrie Ultra violet-visible.....	71
a) Etude du Spectre Ultra violet-visible du bleu basique.....	71
b) Etude du Spectre Ultra violet-visible du bleu d'aniline.....	81
3) Etude par Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	90
IV) Conclusion.....	95
V) Références Bibliographiques.....	96

<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>97</b>
---	-----------

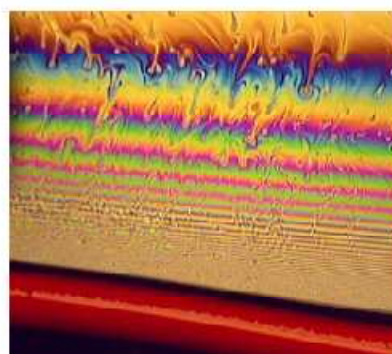
# *Introduction générale*

## INTRODUCTION GENERALE :

Les substances naturelles colorées d'origine minérale ou végétale ont très tôt suscité la curiosité et l'intérêt des hommes. Le simple fait qu'elles soient visibles a stimulé leur étude tout en facilitant les techniques de recherche. Dès la préhistoire, elles ont été utilisées pour les peintures rupestres, la décoration des poteries et la teinture des vêtements. La nature offre non seulement une très large palette de couleurs mais également un grand nombre de phénomènes optiques fascinants tels les effets de nacre ou effets interférentiels que l'on peut observer aussi bien dans les bulles de savon que sur les surfaces de coquillages ou les ailes d'insectes, la thermoluminescence ou la phosphorescence présentes dans les minéraux.



Aspect nacré d'une coquille d'ormeau du à des effets interférentiels



Franges interférentielles d'une bulle de savon

Si l'homme a trouvé très vite de nombreuses utilisations à ces richesses naturelles, ce n'est qu'à partir du XIV<sup>ème</sup> siècle qu'il a été capable de les reproduire. Cette évolution est liée aux développements parallèles de la chimie et de la physique. C'est ainsi que l'on a découvert que la chimie des composés aromatiques conduit à des colorants solubles dans l'eau ou l'alcool (dérivés de l'aniline). Par ailleurs, la physique de Fresnel a permis de comprendre les effets optiques et la chimie quantique d'appréhender la couleur.

Aujourd'hui, face à une clientèle à la recherche d'effets visuels toujours plus innovants, l'industrie des pigments et colorants doit développer sans cesse de nouveaux produits ayant de telles propriétés. Divers secteurs industriels comme les cosmétiques, les fibres textiles, l'industrie automobile ou les peintures etc. recherchent ainsi de nouveaux effets optiques pour leurs produits commerciaux. Le champ d'étude de ces pigments est vaste et le marché est en pleine expansion.

Parmi les effets optiques recherchés, les industriels essayent d'imiter la nature en créant des apparences de plus en plus sophistiquées de leurs produits : par exemple des composés interférentiels changeant de couleur et d'aspect sous l'effet de la lumière et selon l'angle de vue. De tels effets peuvent être obtenus grâce à l'existence de structures bien définies et organisées au sein de composés à développer.

La technologie mise en œuvre pour obtenir ces produits est d'une grande complexité et fait appel aux avancées récentes dans le domaine des nanomatériaux à la croisée des chemins entre chimie, physique et même biologie. Qu'il s'agisse de cosmétiques, peintures, teintures, ciments, plâtres, papiers..., la grande difficulté réside dans le nombre important d'additifs aux matériaux de base, ayant tous une fonction particulière: les pigments pour la couleur, les opacifiants pour moduler la transparence, les particules minérales pour la brillance ou effets nacrés.

Les propriétés peuvent être induites par des variations de taille, de morphologie et de composition de particules minérales et/ou organiques ainsi que leur organisation au sein de nanostructures (matériaux hybrides ou auto-organisation) ; ceci ouvre un large éventail de possibilités pour obtenir de nouveaux effets physiques et donc sensoriels pour satisfaire une clientèle exigeante.

Une recherche bibliographique rapide montre que dans le cadre de l'intérêt croissant pour les matériaux à "effets optiques spéciaux" cités ci-dessus, le mica tient une place très importante pour sa capacité à introduire des effets d'irisation et à augmenter la brillance.

C'est pourquoi il est à la base de pigments commercialisés à "effets interférentiels" liés d'une part à sa structure lamellaire et d'autre part au dépôt sur ses particules d'une couche minérale d'indice de réfraction différente. L'idée de notre travail est venue de trois observations :

- i) les pigments minéraux sont fréquemment utilisés dans des formulations liquides et en présence de composés organiques tels que les polymères, et leur dispersion dans de telles formulations est souvent rendue difficile par la faible compatibilité de leur surface avec le milieu dispersif
- ii) l'adsorption de polymères sur des particules de mica était également susceptible d'introduire des "effets interférentiels" et/ou de modifier la couleur des particules de mica (l'étude de composites mica/polymère reste un domaine encore vierge)



iii) si les effets interférentiels sont visibles à l'œil nu sur ces pigments commerciaux, leur caractérisation physique est en cours de développement et il n'y a pas de normes simples de mesures permettant de les quantifier.

Pour ces raisons, ce travail consiste à synthétiser de nouveaux pigments mica/polymère, avec un polymère de masse connu de façon à générer soit un changement de couleur soit une irisation puis à développer une méthode physique de caractérisation.

Ce mémoire est présenté en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique ou nous avons présenté avec détails les propriétés du mica ainsi que ces applications, du polymère utilisé à savoir le poly(4-vinylpyridine) ainsi que les différents types de colorants, les classements et leurs applications.

Dans le deuxième chapitre, nous avons abordé les différentes techniques expérimentales utilisés pour caractériser les différents matériaux. Ainsi nous avons utilisé cinq grandes techniques que nous avons jugées capable de nous donner toutes les informations que nous recherchons pour les différents matériaux à savoir : Analyses thermogravimétriques (ATG), Calorimétrie différentielle à balayage (CDB ou DSC), La spectroscopie UV-visible, Microscopie Électronique à Balayage (MEB), Potentiométrie et la Conductimétrie.

Dans le troisième chapitre, nous présentons réellement l'essentielle de notre sujet. D'une part nous allons détaillés les modes opératoires pour mettre en évidence la méthode utilisée pour l'adsorption de le P4VP sur la surface du Mica avec différents ratios [P4VP/Mica]. D'autres part nous allons effectués des études avec différentes technique, tout les résultats ont été interpréter quantitativement et qualitativement ce qui nous a permis de mettre en évidence les matériaux obtenus.

Dans le quatrième et dernier chapitre nous avons détaillé les modes opératoires afin de mettre en évidence les méthodes utilisés pour la fixation des colorants à la surface des matériaux hybrides [P4VP/Mica], pour cela nous avons utilisé différents colorants.

D'autres part nous avons effectué des études avec différentes techniques, tout les résultats ont été interprétés quantitativement et qualitativement ce qui nous a permis de mettre en évidence les matériaux obtenus.

# *Chapitre I : Rappels Bibliographiques*

## CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

### I) Introduction :

L'univers de la chimie des polymères s'est développé à un niveau tel qu'il a ouvert désormais d'immenses possibilités à la créativité des chimistes. Nous pouvons maintenant fabriquer sur mesure de nouvelles substances macromoléculaires que nous caractérisons entre autres par leur masse molaire, leur structure et leurs propriétés en phase ou en solution.

Les progrès actuels et les développements récents des polymères fonctionnels dictés par les besoins du marché sont énormes. Le champ des applications s'étend considérablement sans cesse et chaque jour, nous apporte la preuve de l'efficacité des matériaux fonctionnels pour répondre aux nouvelles exigences des secteurs: industriel, médical, agricole et de l'environnement.

La demande en polymère connaît une croissance continue depuis de longues années et elle est tous les jours enrichie par de nouvelles applications de matériaux macromoléculaires spécifiques.

Les macromolécules sont le centre de grands intérêts scientifiques, économiques, industriels et autres. Le technicien trouve dans les polymères, naturels ou synthétiques, une grande variété de propriétés très utiles pour des applications pratiques mécaniques, thermiques, électriques, optiques, etc.... Les chimistes développent des méthodes pour la synthèse de nouveaux polymères.

La macromolécule la plus simple est une séquence d'un nombre élevé de groupes chimiques liés entre eux dans une chaîne par des liaisons covalentes. Dans les chaînes macromoléculaires où tous les monomères sont identiques, la macromolécule est appelée homopolymère. Les chaînes composées de monomères différents sont appelées copolymères.

Dans le présent travail, les polymères utilisées sont les poly(4-vinylpyridine)(s): P4VP de différentes tailles qui sont des homopolymères.

Les Poly(vinylpyridine) (s) (PVP) ont des propriétés intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. Le caractère basique de cet atome rend possible diverses réactions sur les poly (vinylpyridine) (s). Le P4VP est utilisée dans la rétention du cuivre <sup>[1]</sup>, dans la fabrication des membranes <sup>[2]</sup> et pour la préparation des microgels <sup>[3]</sup>. La stabilité de dispersions de ces microgels se produit principalement à partir des groupes pyridines ionisés, résultant les charges positives à la surface <sup>[4]</sup>. La 4-vinylpyridine a la possibilité de faire des coordinations avec les ions métalliques <sup>[5]</sup>.

Ces dernières années, un intérêt grandissant s'est développé autour de l'élaboration des composites organique-inorganique. En raison de leurs multiples applications technologiques et fondamentales, de nombreuses procédures de synthèse ont été décrites dans la littérature, elles sont basées d'une part sur des méthodes physico-chimiques, et d'autre part sur des méthodes de polymérisation.

Dans le présent travail, le matériau inorganique utilisé est le Mica.

Le moyen de synthèse le plus efficace de ces matériaux hybrides est basé sur le développement des interactions spécifiques à l'interface entre les deux phases organique et inorganique. Les composés organiques adsorbés ou greffés sont de nature variée et dépendent de l'application à laquelle le composite final est destiné. Un certain nombre d'études théoriques et expérimentales ont considéré les polymères comme composés organiques greffés sur des surfaces inorganiques. Alors que, dans certains cas, les chaînes de polymère sont fixées à la surface par l'intermédiaire de liens covalents (*chimisorption*), d'autres études décrivent des chaînes de polymère adsorbées d'une manière plus ou moins réversible selon un équilibre avec le milieu réactionnel (*physisorption*). Dans les deux cas, les chaînes de polymères peuvent être « liées » à la surface par une seule extrémité. Si leur densité de greffage chimique ou physique est suffisante, elles sont contraintes, via un bon solvant, de s'éloigner de la surface pour minimiser les contacts entre elles. Elles forment alors une couche de polymère appelée «brosse».

Les polymères présents sur une surface inorganique ont un intérêt potentiel pour la modification des propriétés interfaciales de celle-ci et la préparation de matériaux composites.

Ainsi, un certain nombre d'hybrides et de nanocomposites inorganique-organique ont été reportés dans la littérature. Ces derniers sont destinés à une grande variété de champs d'applications tels que les adhésifs, la chromatographie, l'immobilisation de protéine, la stabilisation colloïdale, la médecine, l'art dentaire et les produits de beauté.

## II) généralités sur le Mica :

### 1) Structure minérale du mica :

Comme précisé dans l'introduction générale, le but de cette étude était la synthèse de composés donnant des couleurs interférentielles. Pour atteindre les objectifs fixés, nous nous sommes intéressés aux systèmes lamellaires multicouches, préliminaires à l'obtention de certains effets optiques et plus particulièrement au mica, qui est une forme de phyllosilicates, sous famille des silicates.

Les silicates <sup>[6][7][8]</sup> constituent une classe de matériaux (comme les sulfures, les carbonates...) formés essentiellement d'assemblages de tétraèdres quasi réguliers dont les centres sont occupés par des atomes de silicium ou d'aluminium et les sommets par des atomes d'oxygène. Ces tétraèdres  $ZO_4$  ( $Z = Si, Al$ ) sont reliés entre eux par l'intermédiaire d'autres éléments ou directement.

Les différents assemblages de tétraèdres  $ZO_4$  dans l'espace permettent de définir cinq grandes familles de silicates. La catégorie qui nous intéresse est celle des phyllosilicates dont le mica fait partie.

Parmi les phyllosilicates, « les micas » ont été choisis pour leurs propriétés spécifiques par rapport aux autres minéraux lamellaires : outre leur transparence, leur brillance et leur aspect nacré, les micas ne s'exfolient pas facilement et conservent ainsi leur structure lamellaire, qui est le paramètre clé pour l'obtention des effets optiques recherchés.

Les micas sont des minéraux fréquents et abondants dans les roches métamorphiques (*gneiss, micaschistes*), ainsi que dans les roches éruptives plutoniques ou filoniennes (*granites, lamprophyres*). Ils se caractérisent par leur aspect feuilleté (*phyllites*), leur clivage très fin et une certaine élasticité. Ce sont des silicates hydratés, plus ou moins alumineux et presque toujours potassiques, qui contiennent en proportion variable du fer et du magnésium, ainsi que divers éléments mineurs à des teneurs parfois exploitables. À la surface du globe, les micas s'altèrent en perdant principalement leur potassium, qui se trouve remplacé, selon les conditions du milieu d'altération, soit par des ions alcalino-terreux (*vermiculitisation*), soit par de l'aluminium (*chloritisation*).

#### a) Structure et principaux types de micas :

Les micas appartiennent au groupe des phyllosilicates à épaisseur interfoliaire de 1 nm, dont le feuillet élémentaire est constitué par deux couches de tétraèdres  $SiO_4$  réunies par une couche octaédrique contenant des anions supplémentaires  $OH^-$  ou  $F^-$  et des cations hexacoordinés, comme  $Al^{3+}$  ou  $Mg^{2+}$  (Figure n°1). À la différence du talc  $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$  ou de la pyrophyllite  $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$ , qui sont également bâtis sur ce type 2:1, les feuillets des micas possèdent une charge négative, due le plus souvent à l'existence d'aluminium en position tétraédrique, dans des proportions voisines de 1 Al pour 3 Si. <sup>[9]</sup>

Cela est compensé par la présence de cations interfoliaires (en général  $K^+$ ), qui sont disposés eux-mêmes en couches planes parallèles aux feuillets. La formule générale des micas s'écrit :  $XY_{2-3}(Z_4O_{10})(OH,F)_2$  avec  $X = K, Na, Ca, Rb, Cs$  ;  $Y = Al, Fe^{2+}, Mg, Li, Mn$  ;  $Z = Si, Al, Fe^{3+}, Ti$ .

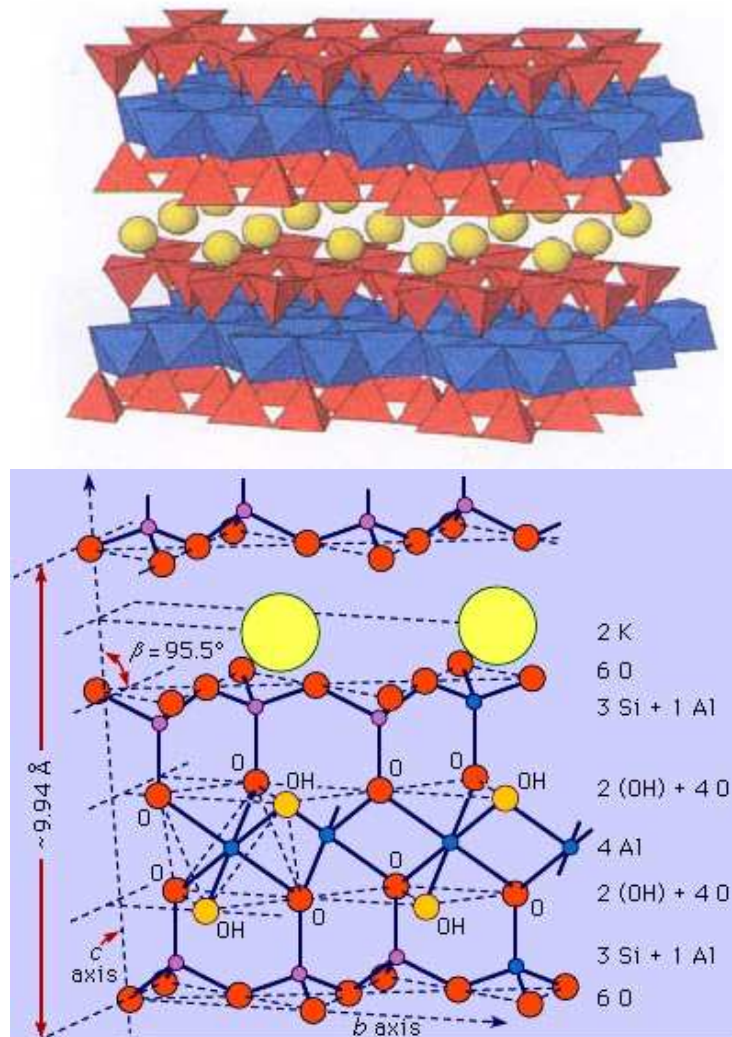


Figure n° 1 : Schémas d'un feuillet de mica

On peut distinguer, d'après leur structure (Rayons X), les micas dioctaédriques (dans lesquels  $Y=2$ ) et trioctaédriques (avec  $Y=3$ )

- les *micas dioctaédriques* courants contiennent dans la couche octaédrique des atomes d'aluminium occupant deux sites sur trois, d'où leur qualificatif. Il s'agit essentiellement de  $KAl_2(Si_3AlO_{10})(OH)_2$ , la *muscovite*, et de son équivalent sodique, la *paragonite*, les solutions solides étant très limitées dans ce groupe. La *glauconite* (ou glauconie), bâtie sur le même modèle mais riche en fer, est rattachée par la plupart des auteurs aux argiles de la famille de l'illite. La *fuchsite* est une variété chromifère, vert clair, de muscovite.

- les *micas trioctaédriques* répondent à la formule  $K(MgFe)_3(Si_3AlO_{10})(OH)_2$ : les trois sites disponibles y sont occupés en effet par des ions  $Fe^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$  en proportion variable. Dans les minéraux naturels, il existe le plus souvent une faible proportion d'aluminium octaédrique, compensée par des substitutions concomitantes dans la couche tétraédrique. Dans cette série

continue, on place arbitrairement à la valeur  $Mg/Fe = 2$  la coupure entre les *biotites* ferrifères et les *phlogopites* plus magnésiennes.<sup>[9]</sup>

Outre ces groupes fondamentaux, il faut mentionner l'existence de deux catégories accessoires, celle des micas lithiques et celle des micas calciques.

Les *micas lithiques* sont aussi de type trioctaédrique, mais doivent essentiellement la charge de leur feuillet à la présence d'ions  $Li^+$  en position octaédrique et contiennent, par ailleurs, des quantités notables de fluor. On citera notamment la *lépidolite*, dont la composition est voisine de  $K(Li_2Al)(Si_4O_{10})(OH, F_2)$ .

Les *micas calciques* ne contiennent pas d'alcalins dans la couche interfoliaire, et sont beaucoup plus pauvres en silice que les minéraux précédents. Ils peuvent être dioctaédriques, comme la *margarite*, de formule  $CaAl_2(Si_3Al_2O_{10})(OH)_2$ , ou trioctaédriques, comme la *xanthophyllite*, encore plus alumineuse, dont la formule est:  $Ca(Mg_2Al)(SiAl_3O_{10})(OH)_2$ .<sup>[9]</sup>

## 2) Propriétés des micas : <sup>[7][8]</sup>

Les micas se présentent généralement en cristaux de quelques millimètres de côté, de forme pratiquement hexagonale et d'aspect souvent plié. Il existe divers modes d'empilement des feuillets (Figure n°1) :

- des empilements ordonnés, superposition exacte des feuillets ou décalage régulier,
- des empilements désordonnés, désordre translationnel ou turbostratique.

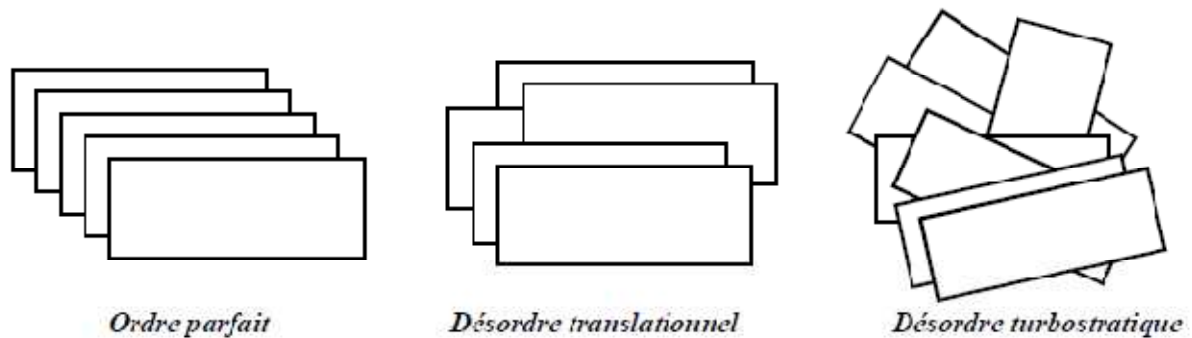
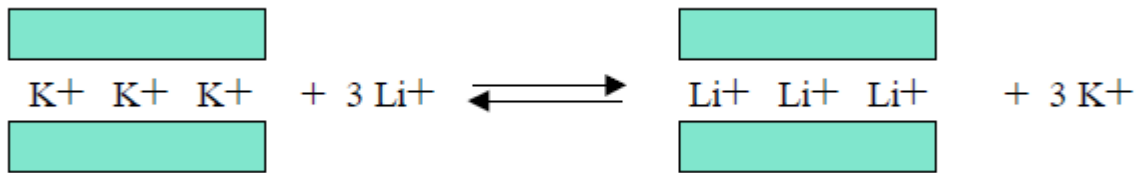


Figure n° 2 : Ordre et désordre obtenus par empilement de feuillets

### a) Fixation et échange de cations :

L'une des propriétés les plus caractéristiques des micas est la présence de cations de compensation dans les espaces interfoliaires. Ces cations sont échangeables par d'autres cations, par exemple



Les liaisons chimiques rompues en bordures de feuillets sont à l'origine d'un phénomène de rétention de cations également échangeables. Ce phénomène secondaire est d'autant plus marqué que la taille de la particule de mica est petite.

L'adhérence faible du mica aux matériaux non polaires est due au fait que le mica est hydrophile et, par conséquent, seules les interactions dans le ciment et les peintures à base aqueuse sont favorables. Par contre, due à sa faible polarité, le mica a peu d'affinité avec les composés organiques et plus particulièrement avec les polymères hydrophobes.

Pour ces raisons, les cations inorganiques de la surface des phyllosilicates ont été souvent remplacés par des cations organiques, favorisant ainsi les interactions avec les matrices hydrophobes par modification de la polarité de la surface des feuillets du mica. Ainsi, en échangeant les ions alcalins par des ions alkylammonium de longueur de chaîne variable, la surface du mica devient non polaire et l'énergie libre de surface avec la matrice de polymère diminue fortement, conférant une grande force d'interaction et une bonne élasticité aux produits résultants. Contrairement aux autres phyllosilicates, les ions échangeables du mica sont uniquement ceux de la surface, les contre-ions des espaces interfoliaires ne sont pas libérés sous des conditions ambiantes <sup>[10][11]</sup>.

Les propriétés d'un tel mica organiquement modifié ont été le sujet de plusieurs études expérimentales <sup>[12][13]</sup>, cependant, les résultats donnés sont rares <sup>[13][14]</sup>. En particulier, les interactions entre la surface polaire du minéral et les ions alkylammonium n'ont pas encore été étudiées en détails. La dynamique moléculaire constituerait un outil performant pour y parvenir <sup>[15-19]</sup>.

Bien que de nombreux travaux sur la capacité d'échange cationique (CEC) des différents phyllosilicates aient été publiés <sup>[20][21]</sup>, peu ont abordé le cas du mica, ceci pouvant s'expliquer par les difficultés analytiques relatives à sa petite surface spécifique, impliquant une faible CEC, 100 fois moins importante que celle de la vermiculite ou de la montmorillonite. Ce problème peut être évité par délamination du mica par chauffage en présence du nitrate de lithium <sup>[22]</sup>, procédure qui augmente alors sa surface spécifique et sa CEC d'un facteur 100 <sup>[24]</sup>. L'autre avantage de la délamination du mica est l'obtention d'une surface uniforme chimiquement, ne présentant qu'un seul type de cations à la surface, ce qui



simplifie l'étude de l'échange cationique. Dans le cadre de cette thèse on ne procédera pas à une telle approche, car comme cela a été décrit précédemment, notre but est de conserver la structure lamellaire du mica afin d'obtenir des effets visuels particuliers.

Les études d'échanges cationiques ont été habituellement réalisées dans des milieux aqueux où l'échange se fait contre des ions  $H^+$  ou  $H_3O^+$ . Dans la montmorillonite par exemple, les ions échangeables peuvent presque totalement être remplacés par des ions d'oxonium [34]. Cependant, en milieu acide (concentration plus faible que 0,01 M), l'échange cationique est accompagné d'une décomposition de l'argile traduite par une libération des ions  $Al^{3+}$  dans la solution [24][25]. Le mica est plus stable que la montmorillonite vis-à-vis de l'attaque acide [25][26].

En 1957, Gaines et Rutkowski [27] montrent que le traitement du mica avec une solution acide 0,1 M pendant 24h conduit à une libération d'ions  $Al^{3+}$  dans le milieu, mais que moins de 1% du mica est dissout. Pashley [28] a conclu à partir des mesures de forces de surface que la surface de mica n'est pas endommagée dans une solution acide à pH 3.0. Depuis les années 90, Suter et al [29-34] travaillent beaucoup sur les CEC du mica en adsorbant plusieurs types de molécules ioniques minérales et organiques.

#### b) Phénomène de gonflement :

Les phyllosilicates forment aisément des complexes lamellaires avec les molécules d'eau (Figure n°3) ou des molécules organiques (Figure n°4) comme le glycérol ou l'éthylène glycol. L'intensité du gonflement dépend à la fois de la densité et de la localisation des charge des feuillet, et de la nature des cations de compensation. Ainsi, le gonflement des micas (phyllosilicates 2:1 en général) est d'autant plus aisé que la charge du feuillet est plus faible ou localisée dans la couche octaédrique. L'adsorption se traduit par une augmentation de l'espace interfoliaire de la maille.

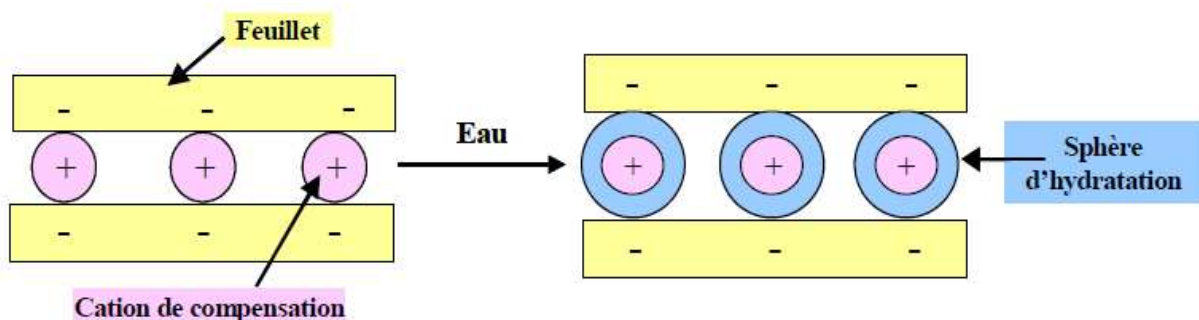


Figure n° 3 : Schéma du gonflement d'un feuillet de mica dans l'eau

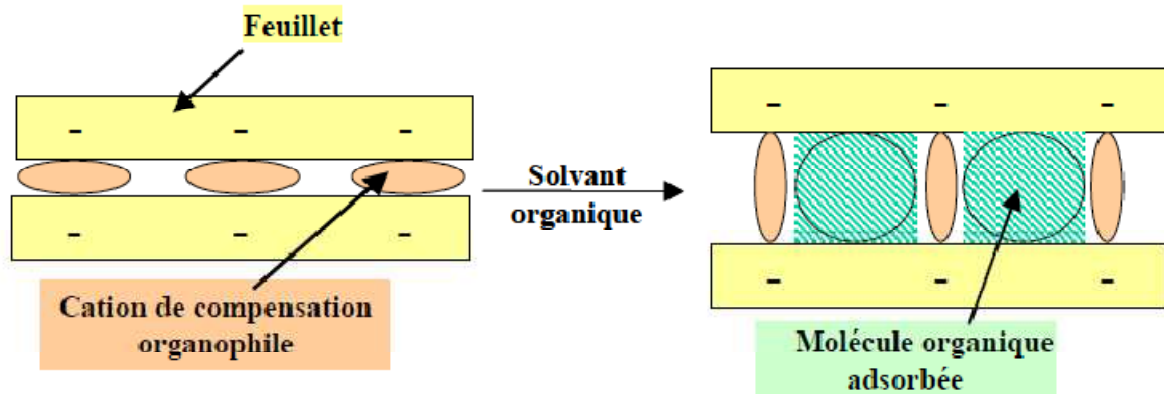


Figure n° 4 : Schéma du gonflement d'un feuillet de mica dans un solvant organique

La valeur de la périodicité obtenue permet de connaître l'angle d'inclinaison de la chaîne carbonée sur le plan du feuillet. L'utilisation de la courbe établie par Lagaly et Weiss (1969) permet ensuite d'obtenir la valeur de la charge du feuillet.

### 3) Applications :

En raison de leur transparence et de leur stabilité thermique, *les muscovites* et *phlogopites* ont longtemps été utilisées dans les fours et chaudières, rôle dans lequel le verre de silice les a maintenant supplantées. Les propriétés électriques des micas ont en revanche beaucoup favorisé leur utilisation, soit sous forme de monocristaux, soit en agglomérés.

Grâce à leur transparence, les micas sont toujours utilisés et en grande quantité dans la synthèse des pigments à effets visuels spéciaux (interférentiels..). À côté des minéraux naturels, des micas de synthèse uniquement fluorés ont été mis au point.

Vu l'importance des aluminosilicates naturels dans la nutrition, un effort considérable a été fait pour l'étude de tels matériaux comme échangeurs d'ions. Les phyllosilicates suscitent un intérêt croissant non seulement au niveau de la recherche publique mais aussi dans le monde industriel. On peut citer diverses utilisations des micas en tant par exemple qu'isolants électriques <sup>[35][36]</sup> (les papiers de mica et plus particulièrement la muscovite en raison de son exceptionnelle propriété électrique isolante), ou additifs anti-corrosion dans les peintures et dans les ciments <sup>[37]</sup>.

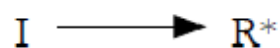
On trouve les poudres ou les plaquettes de mica dans les composites à base de polymères dont elles améliorent les propriétés électriques ou mécaniques <sup>[38]</sup> et la perméabilité <sup>[39]</sup>. Elles sont également utilisées dans le secteur des cosmétiques. La plupart de ces applications dépendent des propriétés de surface du mica, qui varient elles-mêmes avec la nature des ions présents sur cette surface.

### III) généralités sur le poly(4-vinylpyridine):

Un nombre important d'homopolymères et de copolymères dérivés des vinylpyridines a été préparé. Les monomères les plus étudiés sont la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine et la 2-méthyl-5-vinylpyridine.

La polymérisation des vinylpyridines se fait par voie anionique ou radicalaire. La structure et l'état électronique de la vinylpyridine ressemblent à ceux du styrène. Cependant, la présence de l'azote sur la vinylpyridine, introduit un facteur compliqué dans la polymérisation. Ainsi, la polymérisation cationique ne peut pas leur être appliquée à cause de leur caractère basique désactivant les catalyseurs cationiques.

La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques est une réaction en chaîne. Elle est amorcée par une espèce réactive  $R^*$  produite à partir d'un composé I appelé initiateur:



Cette espèce réactive est un radical libre pour la polymérisation radicalaire. Il se fixe sur une molécule de monomère au niveau de la liaison  $C = C$  pour former un nouveau radical. Ce processus se répète et permet l'addition successive de nombreuses molécules de monomères sur la chaîne radicalaire en croissance. Ceci constitue la phase de propagation. A un moment donné, la croissance de la chaîne se termine par disparition du centre réactif radicalaire.

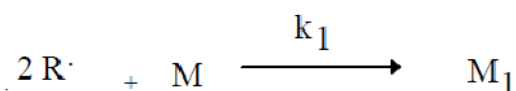
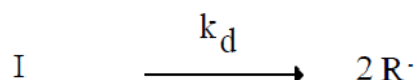
#### 1) Polymérisations des vinylpyridines :

##### a) Polymérisation radicalaire :

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

##### - Etape d'amorçage :

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



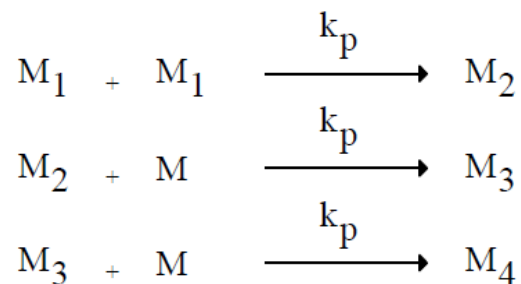
Où : M: monomère

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

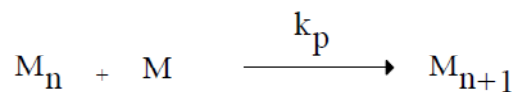
$k_i$ : constante de vitesse de l'attaque des R. aux premiers monomères.

-Etape de propagation :

La propagation constitue l'étape de croissance des radicaux monomères  $M_1$ . Chaque addition de monomère crée un nouveau radical de même nature que le précédent, mais dont la taille est plus grande puisqu'il possède une unité monomère de plus. Les additions successives peuvent être représentées par:



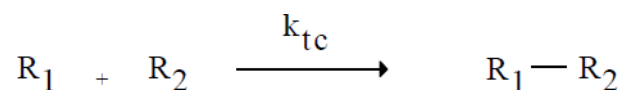
Et plus généralement par



Où :  $k_p$  est la constante de vitesse de propagation.

- Etape de terminaison :

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



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

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

### b) Polymérisation anionique ou par coordination :

Les vinylpyridines (VP) se polymérisent par voie anionique. Ils se polymérisent également par coordination. Si la position de l'atome d'azote dans le cycle des VP est sans influence sur la technique anionique, elle devient un facteur déterminant l'efficacité de la technique de coordination. En effet, la position de l'azote dans la 2VP favorise la polymérisation par coordination en présence des métaux tels que le magnésium, le béryllium et le lithium. La polymérisation du 4-vinylpyridine par cette technique est très difficile à cause de l'éloignement des atomes d'azote du groupe vinyle induisant une très faible coordination des métaux par le monomère 4VP <sup>[40]</sup>.

### c) Copolymérisation :

Les copolymères greffés et les blocks des monomères du vinylpyridine sont d'importants agents émulsifiants <sup>[41]</sup>, des thermoplastiques <sup>[42]</sup> et des membranes <sup>[43]</sup>. Les copolymères en block sont généralement préparés par addition séquentielle des monomères aux initiateurs anioniques.

La 4-vinylpyridine se copolymérise avec un grand nombre de monomères vinyliques non acides.

La P4VP peut être utilisée dans la synthèse de block des copolymères; citons poly(4-vinylpyridine) et polystyrène <sup>[44]</sup> et le block copolymères poly(N-isopropylacrylamide)- block poly(4-vinylpyridine), ce dernier a un comportement hydrophile et une étroite polydispersité <sup>[45]</sup>.

### d) Formation des complexes :

La 4-vinylpyridine est un bon donneur d'électrons. Il forme facilement des liaisons de coordination avec les métaux <sup>[46]</sup>. Les complexes sont généralement insolubles et infusibles lorsque plus de deux groupes pyridines sont attachés à l'atome de métal. Les liaisons par coordination réticulent le polymère par la formation d'un réseau macromoléculaire.

### e) Polymères stéréoréguliers :

La polymérisation radicalaire du 4VP fournit exclusivement des polymères P4VP atactiques <sup>[47]</sup>. La formation de liaisons par interactions intermoléculaires dans le cas des 4VP est plus importante que celle du 2VP <sup>[48]</sup>.

#### f) Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly(4-vinylpyridine) :

Les vinylpyridines se polymérisent en présence des acides <sup>[49-51]</sup>. La structure des polymères chargés dépend des conditions de la polymérisation. Nous pouvons modifier les propriétés des P4VP par greffage de nombreux substituants. La quaternisation de la pyridine <sup>[52]</sup>, des pyridines substituées <sup>[53]</sup> et des polyvinylpyridines (PVP) <sup>[54,55]</sup> par des halogénures d'alkyles, a fait l'objet de nombreuses études.

#### g) Polymérisation spontanée :

La polymérisation spontanée des sels de vinylpyridinium N-alkylé a fait l'objet de nombreuses études <sup>[55, 56]</sup>. Elle fournit des polymères 100 % quaternisés quelques soient les concentrations en 4VP utilisées.

### 2) Applications :

Les copolymères dérivés des VP ont des utilisations dans les produits synthétiques, dans les caoutchoucs et dans la teinture des fibres acryliques. Les polyélectrolytes à bases des vinylpyridines sont utilisés comme échangeurs d'ions, des flocculants ou des émulsifiants <sup>[57,58]</sup>.

Un ion amphotère échangeur est obtenu par copolymérisation avec les monomères acides. Les copolymères VP-acide acrylique où acide méthacrylique sont solubles dans l'eau dans tout le domaine du pH. Une couche amphotère de ce matériel destinée à l'utilisation pharmaceutique, peut être préparée à partir de ces copolymères <sup>[59]</sup>.

L'application importante du poly (vinylpyridine) repose sur son utilisation comme polymère support dans des réactions catalytiques d'oxydation et de réduction <sup>[65]</sup>. Nous pouvons fabriquer des membranes à base des P4VP. Ces derniers ont une excellente stabilité thermique (décomposition thermique entre 270 et 350 °C et une très bonne conductivité <sup>[61]</sup>.

#### IV) généralités sur les colorants :

Dès les débuts de son aventure, l'homme a mis des couleurs dans sa vie. Peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives : l'homme a d'abord utilisé les pigments des «terres colorées», puis ceux des fibres végétales et animales.

### 1) Colorants et pigments : <sup>[62][63]</sup>

Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes définis par la norme DIN 55944 (nov.1973) (Matières colorantes ; classification) :

- Colorant : matière colorante sous forme de poudre/de couleur ou noir/soluble dans les solvants et les substrats ;
- Pigment : matière colorante sous forme de poudre/de couleur, blanc ou noir/insoluble dans les solvants et les substrats ;

De ces définitions, il résulte que :

- ✚ les colorants étant par définition solubles, ils auront une forte tendance à migrer ;
- ✚ les granulés, chips, colorants liquides et autres présentations sont des préparations pigmentaires ou colorantes.

### 2) Couleur et structure moléculaire :

Une substance nous paraît colorée lorsqu'elle absorbe certaines radiations du spectre visible de la lumière blanche. Nous la voyons de la couleur complémentaire des radiations absorbées. Ainsi, si elle absorbe les radiations rouges, elle nous paraîtra verte. Cette absorption sélective trouve son origine dans l'action des radiations lumineuses sur la structure électronique des molécules. Un photon de radiation de fréquence  $\nu$  absorbée par une molécule lui communique une énergie  $h\nu$  ( $h$  étant la constante de Planck) qui sert à faire passer certains de ses électrons de leur état fondamental à un état excité (chacun d'eux ayant besoin pour cela d'une certaine quantité d'énergie qui lui est propre). Pour qu'une molécule puisse absorber des radiations, il faut donc qu'elle possède des électrons capables d'utiliser cette énergie  $h\nu$  pour passer de l'état fondamental à l'état excité. Les fréquences  $\nu$  qui correspondent au domaine de la lumière visible étant comprises entre  $3,75 \cdot 10^{14}$  et  $7,50 \cdot 10^{14}$  Hertz, seuls les électrons périphériques dits électrons  $\pi$ , caractéristiques des molécules insaturées, seront capables d'utiliser les énergies correspondantes (qui sont respectivement de 35,8 et 71,6 kcal par mole).

C'est donc leur existence qui explique le phénomène d'absorption sélective de la lumière. Les colorants organiques possèdent des groupes nombreux à liaison  $\pi$  délocalisée : noyaux benzéniques, naphthaléniques, anthracéniques. Ces composés deviennent incolores lorsqu'on sature leurs doubles liaisons  $C=C$ .

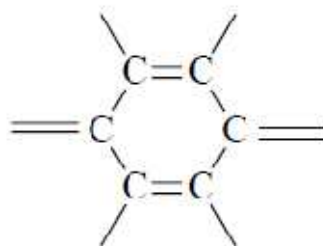
### 3) Théorie simplifiée des propriétés colorantes : <sup>[64]</sup>

La théorie du pouvoir colorant a été introduite par O. N. Witt en 1876, à l'époque du grand essor des recherches sur les colorants de synthèse. Elle doit son origine à l'observation suivant laquelle les composés colorés se décolorent quand ils réagissent avec l'hydrogène, en le fixant. Comme cette hydrogénation se produit dans les régions de la molécule du colorant qui présentent une liaison multiple, Witt en déduit que toute molécule colorée doit renfermer des groupes d'atomes insaturés responsables de la couleur (*groupes chromophores*).

Effectivement, les colorants organiques sont:

- des dérivés éthyléniques, renfermant un ou plusieurs groupes (-C=C-);
- des dérivés carbonylés (-C=O);
- des dérivés nitrosés (-N=O);
- des dérivés nitrés (-NO<sub>2</sub>);
- des dérivés azoïques (-N=N-).

Schématiquement, le chromophore est donc le groupement chimique responsable de la coloration d'une molécule. Outre ces groupes insaturés, les molécules colorées doivent, pour être des colorants, renfermer également des groupes salifiables qui permettent leur fixation sur les substrats (*groupes auxochromes*): il s'agit essentiellement de groupes acides (-COOH, -SO<sub>3</sub>H, -OH, etc.) ou basiques (-NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>), qui peuvent ou non modifier la couleur du colorant. En 1897, R.K. Nietzki, en se fondant sur l'observation de la coloration des quinones, suggère que les colorants doivent renfermer un noyau quinoïde.



Mais il apparaît aujourd'hui que la présence de ce noyau n'est absolument pas nécessaire pour constituer une molécule de colorant. La notion de groupe chromophore a été ensuite remplacée par celle d'*atomes chromophores*, insaturés, responsables de l'absorption sélective de la lumière. On remarqua ainsi que l'influence des atomes chromophores et des groupes auxochromes est accentuée par leur passage sous forme polaire, c'est-à-dire d'anions ou de cations. Certains auxochromes agissent sur la partie cationique de la molécule (ce sont des groupes donateurs d'électrons tels -OH, -NH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H), d'autres ont une action sur la partie anionique (ce sont des groupes attractifs d'électrons tels -NO, -NO<sub>2</sub>, -CO, -C=N).



Les groupes acides (-COOH et -SO<sub>3</sub>H) apportent, en plus, la solubilité dans l'eau. Des théories récentes s'appuient sur la délocalisation des électrons en faisant appel à la mécanique quantique. Quant aux pigments minéraux, leur coloration est souvent due à des ions présents en plus ou moins grande quantité dans les cristaux ou dans les verres, et dont les électrons peuvent accéder à des niveaux d'énergie supérieurs en absorbant certaines radiations lumineuses : il s'agit, en général, d'ions d'éléments de transition ou de terres rares.

#### 4) Classification chimique :

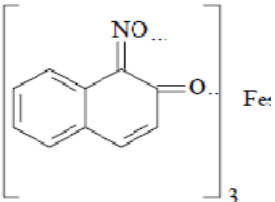
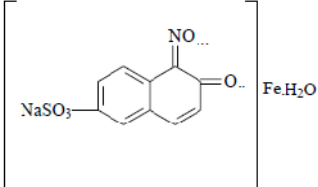
Contrairement à l'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Les noms commerciaux rappellent les nuances (orangé II, mauvéine), leur emploi principal (ponceau de soie) ou le nom de leur inventeur (violet de Lauth). Les chiffres et les lettres qui suivent parfois le nom précisent la nuance ou certaines propriétés (résistance à la lumière ou à divers agents).

#### a) Classification selon le groupe chromophore :

Cependant, en prenant pour base la théorie de Witt, il est possible de répartir les colorants selon la nature du groupe chromophore. On distingue ainsi:

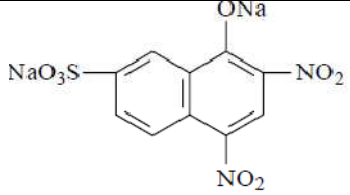
- les nitrosés, synthétisés par action de l'acide nitreux HNO<sub>2</sub> sur les phénols (ce sont en fait des mordants donnant des laques). Ce groupe comprend un colorant et pigment vert respectivement (tableau n° 1) utilisés principalement en savonnerie pour leur bonne stabilité dans ce milieu et dans les produits d'usage externe.

Tableau n°1 : pigments nitrosés

<p>CI : 10006-Pigment vert 8 CAS : 16143-80-9</p>	
<p>CI : 10020-Acide vert 1 CAS : 19381-50-1</p>	

- *Les nitrés*, formés par l'action de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  sur les phénols, de couleur jaune ou orangée. Un seul colorant hydrosoluble jaune de cette famille est utilisé en cosmétique (tableau n° 2).

Tableau n°2 : pigments nitrés

<p>CI : 10316-colorant jaune CAS : 846-70-8 FDA : D&amp;C jaune n° 7</p>	
--	--

- *Les azoïques*, ils constituent la famille la plus importante des colorants de synthèse. Le schéma général de fabrication consiste à copuler une amine aromatique primaire diazotée avec un groupe naphthol. C'est dans cette famille que se retrouvent le plus grand nombre de matières colorantes organiques de synthèse utilisées dans les produits cosmétiques mais aussi en alimentation et dans beaucoup d'autres domaines industriels (peintures, encres, matières plastiques, textile...). Selon la nature de groupes auxochromes, selon la présence ou non de groupes solubilisants et selon la taille de molécules, on trouve dans cette famille des colorants hydrosolubles ou liposolubles et de pigments, dont la nuance va du jaune au rubis en passant par toute la gamme des rouges et oranges. Les principaux éléments intéressant les cosmétologues sont résumés sur les tableaux suivants :

- pigments non sulfonés (Tableau n° 3) ;
- colorants non sulfonés (liposolubles) (Tableau n° 4) ;
- pigments sulfonés salifiés par un cation métallique (Tableau n° 5) ;
- colorants sulfonés (hydrosolubles) (Tableau n° 6).

La plupart des colorants de cette famille permettent la fabrication de laques qui sont d'un intérêt essentiel. Les laques conservent, sous une forme de pigment, la vivacité de nuance et la saturation propre à la molécule colorante de base.

Tableau n°3 : pigments non sulfonés

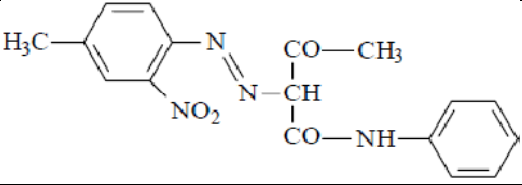
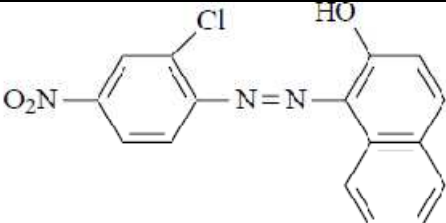
<p>CI : 11680-Pigment jaune 1 CAS : 2512-29-0 FDA : non autorisé</p>	
<p>CI : 12085-Pigment rouge 1 CAS : 2814-77-9 FDA : D&amp;C rouge n° 36</p>	

Tableau n°4 : colorants non sulfonés

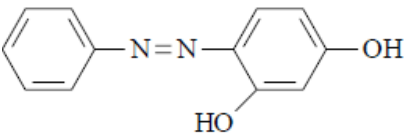
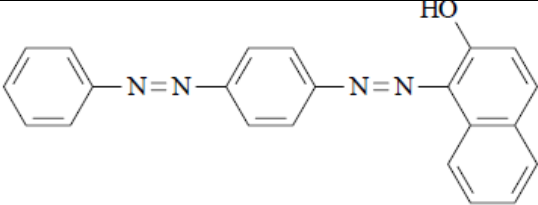
<p>CI : 11920-Solvant orange 1 CAS : 2015-85-6 FDA : non autorisé</p>	
<p>CI : 26100-Solvant rouge 23 CAS : 85-86-9 FDA : D&amp;C rouge n° 17</p>	

Tableau n°5 : pigments sulfonés salifiés par un cation métallique

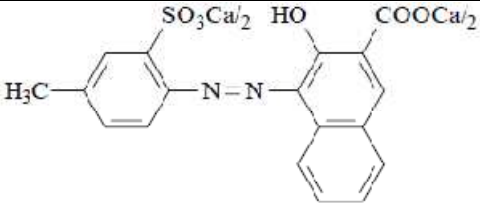
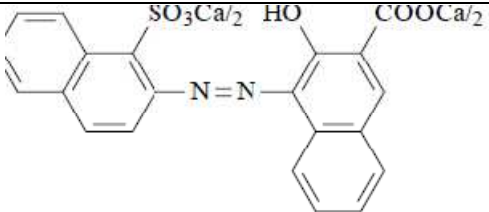
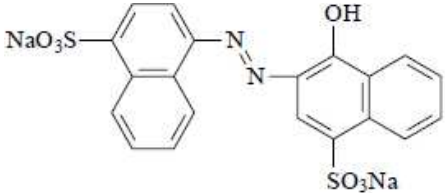
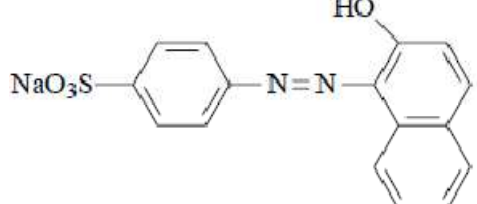
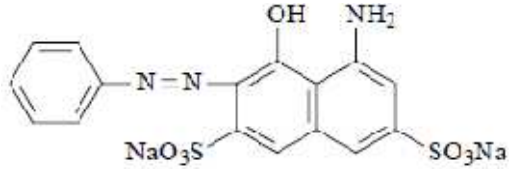
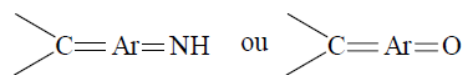
<p>CI : 1585 : 1-Pigment rouge 57 : 1 CAS : 5281-04-09 FDA : D&amp;C rouge n° 7 Ca Laque</p>	
<p>CI : 1588 : 1-Pigment rouge 63 : 1 CAS : 6417-83-0 FDA : D&amp;C rouge n° 34 Ca Laque</p>	

Tableau n°6 : colorants sulfonés

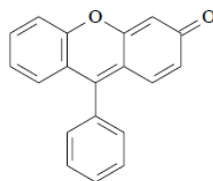
CI : 14720 acide rouge 14 nourriture rouge 3 CAS : 3567-69-9 FDA : non autorisé	
CI : 15510 acide orange 7 CAS : 633-96-5 FDA : D&C orange n° 5	
CI : 19140 acide jaune 23 nourriture jaune 4 CAS : 12225-21-7 FDA : FD&C jaune n° 5	

- Les triphénylméthaniques, ils résultent de l'oxydation simultanée de trois amines aromatiques. Le chromophore caractéristique de cette famille est le groupement :



Ar étant un groupe aromatique. On y trouve des colorants en général hydrosolubles-laquables pour la plupart- de nuances bleue, verte et violette. Ce sont des colorants remarquables par leur éclat. Ils se fixent facilement sur la laine.

- Les xanthéniques, le chromophore caractéristique est :



Les matières colorantes qui le composent sont des formes acides ou des formes salifiées hydrosolubles dont la nuance constitue une gamme allant du jaune (fluorescent) au rose en passant par l'orange et le rouge. Elles possèdent, pour la plupart, lorsqu'elles sont

sous forme acide, la propriété de pouvoir fixer sur les groupements alcalins des acides aminés de la peau et d'y former des complexes difficiles à éliminer. Ces matières colorantes sont appelées bromoacides et cette propriété particulière est utilisée pour obtenir une meilleure tenue de la coloration sur l'épiderme (rouges à lèvres indélébiles).

Les matières colorantes de la famille du xanthène ont des propriétés de stabilité souvent médiocres et sont facilement affectés par les agents oxydants et les rayons UV. Les laques fabriquées à partir des colorants du xanthène ne sont guère plus résistantes.

#### b) Classement par les propriétés et l'utilisation :

Les colorants solubles dans l'eau servent à teindre et à imprimer les fibres textiles. Les colorants insolubles dans l'eau colorent divers supports (peintures, matières plastiques, fibres, etc.). Les colorants insolubles dans l'eau mais solubles dans certains solvants sont employés pour les vernis et les matières grasses.

Les colorants naturels pigmentaires les plus connus sont la chlorophylle (rôle dans la synthèse de la matière vivante chez les végétaux verts), la xanthophylle et le carotène, contenus dans les feuilles des végétaux ; l'hémoglobine du sang, qui fixe l'oxygène et le gaz carbonique; la bilirubine et la biliverdine, pigments de la bile; l'indoxyle urinaire. Les colorants vitaux sont des substances capables de colorer sélectivement diverses parties d'une cellule animale ou végétale et permettant l'observation microscopique « in vivo ». Les principaux sont le rouge neutre, le bleu crésyle et le vert Janus.

#### 5) Applications des colorants :

Les domaines d'application des colorants sont très variés. L'industrie textile reste l'un des principaux secteurs d'utilisation. Pour obtenir des étoffes de couleurs stables, il est nécessaire de fixer chimiquement le colorant, qu'il soit naturel ou de synthèse sur le textile, avant le bain de teinture, au moyen de mordants.

Depuis quelques décennies, l'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels (en France, de 100 à 150 tonnes par an), notamment dans les conserves, les confiseries, les boissons, mais aussi dans la charcuterie, les fruits et légumes, les matières grasses (huiles, beurre, fromages) et le sucre. Les colorants, qui ont pour but d'améliorer l'aspect des aliments, présentent cependant pour la plupart des dangers pour l'organisme humain en cas de dosage excessif. Ils sont soumis à des contrôles toxicologiques rigoureux.

Les produits autorisés dans l'Union européenne sont désignés par un code formé de la lettre E suivie d'un indicatif numérique à trois chiffres, par exemple: le vert brillant (E 142), colorant utilisé pour les fruits confits, les sirops, la confiserie, les boissons, les liqueurs.

Comme colorants naturels, on emploie, par exemple, le safran, la curcumine, le jus de betterave. Les colorants artificiels sont divisés en deux catégories: ceux qui sont identiques aux naturels (ou copient la nature) et ceux de synthèse. Il existe dans la plupart des pays une liste des colorants autorisés.

### V) Références Bibliographiques :

- [1] Jordan DO, Mathieson AR, Porter MR. *J Polym Sci* 1956; 21: 463.
- [2] Berkowitz JB, Yamin M, Fuoss RM. *J Polym Sci* 1958; 23: 69.
- [3] Boyes AG, Strauss UP. *J Polym Sci* 1956; 28: 463.
- [4] Mark H. *Der Feste Korper Hirzel Leipzig* 1938; 103.
- [5] Houwink M. *J Prakt Chem* 1940; 15: 157.
- [6] L'encyclopédie des minéraux, OLE JOHNSON, Delachaux et Niestlé (2002)
- [7] Huve L., Thèse de l'Université de Haute-Alsace, (1992)
- [8] Miehe-Brendle J., Thèse de l'Université de Haute-Alsace, (1996)
- [9] *Encyclopaedia Universalis France*, 2001, p. 268-270
- [10] Sodergard A., Ekman K., Stenlund B., Lassas A-C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 59, 1709.
- [11] Gaines G. L., *J. Phys. Chem.*, 1957, 61, 1408.
- [12] Weiss A., and Sextl E. ; in "Ion exchangers" (K. Drfner, Ed.), p. 493. Walter de Gruyter, Berlin/ New york, 1991.
- [13] Pashley R. M., Israelachvili, J. N., *Colloids Surf.*, 1981, 2, 169
- [14] Osman M. A.; Ernst M., Meier B. N., Suter U. W., *J. Phys. Chem. B.*, 2002, 106,653
- [15] Osman M. A., Seyfang G., Suter U. W., *J. Phys. Chem. B.*, 2000, 104, 4433
- [16] Collins D. R., Catlow C. R.A., *Am. Mineral*, 1992, 77, 1172
- [17] Liang J. J., Hawthorne F. C., *Can. Mineral*, 1998, 36, 1577
- [18] Yu C. H., Newton S. Q., Norman M. A., Miller D. M., Schäfe L., Teppen B. J., *Clays Clay Minerals* , 2000, 48, 665
- [19] Greathouse J. A., Refson K., Sposito G., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 11459-11464
- [20] Raussell-Colom J. A. and Serratos J. M., in "Chemistry of Clays and Clay Minerals" (A. C. D. Newman, Ed.), *Mineralogical Society Monograph*, Longman, 1987, No. 6, p. 371
- [21] Lagaly G., in "Tonminerale und Tone" (K. Jasmund and G. Lagaly, Eds.), *Steinkopff-Velag, Darmstadt*, 1993, p. 89
- [22] Bronson R. D., Spain J. M. and White J. L., in "Proc. 8th Nat. Conf. Clays and Clay Min.", 1960, 39
- [23] Caseri W. R., Shelden R. A. and Suter U. W., *Colloid Polym. Sci.*, 1992, 270, 392
- [24] Barshad I., 108, 1969, 38
- [25] Feingenbaum S., Edelstein R. and Shainberg I., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1981, 45, 501
- [26] Weiss A., *Z. Anorg. Allg. Chem*, 29, 1958, 232.
- [27] Gaines G. L. and Rutkowski, C. P., *J. Phys. Chem.*, 1957, 61, 1439

- [28] Pashely R. M., *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, 83,531
- [29] Geke M. O., Shelden R. A., Caseri and W. R., Suter U. W., *J. Colloid and Interface Sci.*, 1997, 189, 283
- [30] Wälti M., Kelch S., Geke M. O., Shelden R. A., Caseri W. R., Suter U. W., Rehahn M. Knapp, R., *J. Colloid and Interface Sci.*, 1997, 189,305
- [31] Osman M. A., Shelden R. A. and Suter U. W., *J. Colloid and Interface Sci.*, 1998, 198, 157
- [32] Osman M. A. and Suter U. W., *J. Colloid and Interface Sci.*, 1999, 214,400
- [33] Osman M. A. and Suter U. W., *J. Colloid and Interface Sci.*, 2000, 224, 112
- [34] Heinz H., Castelijns H.J. and Suter U.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 9500
- [35] Madhukar B. B. L., Srivastava S. N. P., *Mica and Mica Industry*; A. A. Balkema : Rotterdam, (1995).
- [36] Hedrick J.B.U.S. Geol. Survey 2000, *Minerals Yearbook*, vol. 1, pp 52.1-52.5.
- [37] Wypych G. *Handbook Fillers*, 2nd. Ed ; Chem Tec Publishing : Toronto, Canada, (1999).
- [38] Gusev A. A., Lusti H. R. *Adv. Mater*, 2001, 13, 1641.
- [39] Xavier S. F., Sharma Y. N., *Polym. Composites* 1986, 7, 42
- [40] Tardi M, Rouge D, Sigwalt P. *Eur Polym J* 1967; 3: 85.
- [41] Ishizu K, Kashi Y, Fukotomi T, Kakurai T. *Makromol Chem* 1982; 183: 3099.
- [42] Crivello JV, Lee JL, Conlon DA. *J Polym Sci. Polym Chem Ed* 1986; 24: 1251.
- [43] Ishizu J, Inagaji K, Bessho K, Fukutomi T. *Makromol Chem* 1984; 185: 1169.
- [44] Yang R, Wang Y, Wang X, He W, Panc C. *Eur Polym J* 2003; 39: 2029.
- [45] Xu Y, Shi L, Ma R, Zhang W, An Y, Zhu XX. *Polymer* 2007; xx:1.
- [46] Matsuzaki R, Kanai T, Matsubara T, Kanai T. *J Polym Sci. Polym Chem Ed.* 1977; 15: 1573.
- [47] Kikic I, Fermeglia M, Rasmussen P. *Chemical Engineering Sciences* 1991; 46: 2775.
- [48] Tazuke S, Okamura S. *J Polymer Sci* 1967; 5(A-1): 1083.
- [49] Patrikeeva TI, Nechaeva TE, Mustafaev MI, Kabanov VA, Kargin VA. *Vysokomolekul. Soedin* 1967; A9: 332.
- [50] Kabanov VA, Petrovskaya VA. *Vysokomolekul Soedin* 1968; B10: 797.
- [51] Kabanov VA, Aliev KV, Kargin VA. *Vysokomolekul Soedin* 1968; A10: 1618.
- [52] Josri RK, Krasnec L, Lacko I. *Helvetica Chim Acta* 1971; 54: 112.
- [53] Kosower EM, Skorcs JA. *J A C S.* 1960; 82: 2195.
- [54] Choukchou-Braham E. *Mémoire de Magister Algérie: Sdi Bel-Abbès*; 1999.
- [55] Benmansour K. *Thèse de Doctorat. Algérie: Tlemcen* 2004.



- [56] Medjahed K. Thèse de Doctorat. Algérie: Tlemcen 2006.
- [57] Shyluk WP. J Polym Sci 1969; 6 (A-2): 2009.
- [58] Shyluk WP. J Polym Sci 1969; 7(A-2): 27.
- [59] Ida T, Kirshi S, Takahashi S, Utsumi I. J Pharm Sci 1962; 51: 1061.
- [60] Frechet J. Polym Prepr Am Chem Soc. Div Polym Chem 1983; 24(2): 340.
- [61] Kerres J, Andreas U, Meier F, Haring T. Solid State Ionics 1999; 125: 243
- [62] Colorants et pigments, Techniques de l'Ingénieur, Defosse R., A3 233
- [63] Pigment Handbook, Vol. I, Properties and Economics, Peter A.LEWIS, John wiley & sons (1988)
- [64] Zuppiroli L., Bussac M.N, Traité des couleurs, première édition 2001, presse polytechniques et universitaires romandes, Lausanne

## *Chapitre II : Techniques Expérimentales*

## CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### D) Analyses thermogravimétriques:

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 (**CDB** ou **DSC**).

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.<sup>[1][2]</sup>

Les applications remarquables de l'ATG sont:

- *La catalyse*: préparation des catalyseurs, mesure de leur surface spécifique, changement de phase, tracé des isothermes d'adsorption de différents gaz ou vapeurs et calcul des chaleurs isostériques correspondantes ;
- *La chimie*: décomposition thermique ou par réaction solide-solide, gaz-solide ;
- *La mesure des surfaces spécifiques des poudres*: adsorption des gaz, détermination du taux d'humidité, vitesse d'évaporation, de vaporisation, de séchage ;
- *Les métaux et alliages*: calcination, oxydation, réduction, corrosion.

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 3 variables sont : la masse « m », le temps « t » et la température «  $\theta$  ». 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).<sup>[1][2]</sup>

L'ensemble des échantillons décrits dans cette thèse a été analysé au minimum à deux reprises et chacun a subi le même régime de température. L'analyse a été réalisée entre 30 et 650°C à 10°C par minute, sous air et sous une pression de 1 bar. L'appareil utilisé, une

thermobalance TGA 2950, est décrit sur la Figure n°1. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel Thermal analysis 2000, qui nous a permis de programmer nos expériences et de suivre en temps réel la construction du thermogramme. <sup>[1][2]</sup>

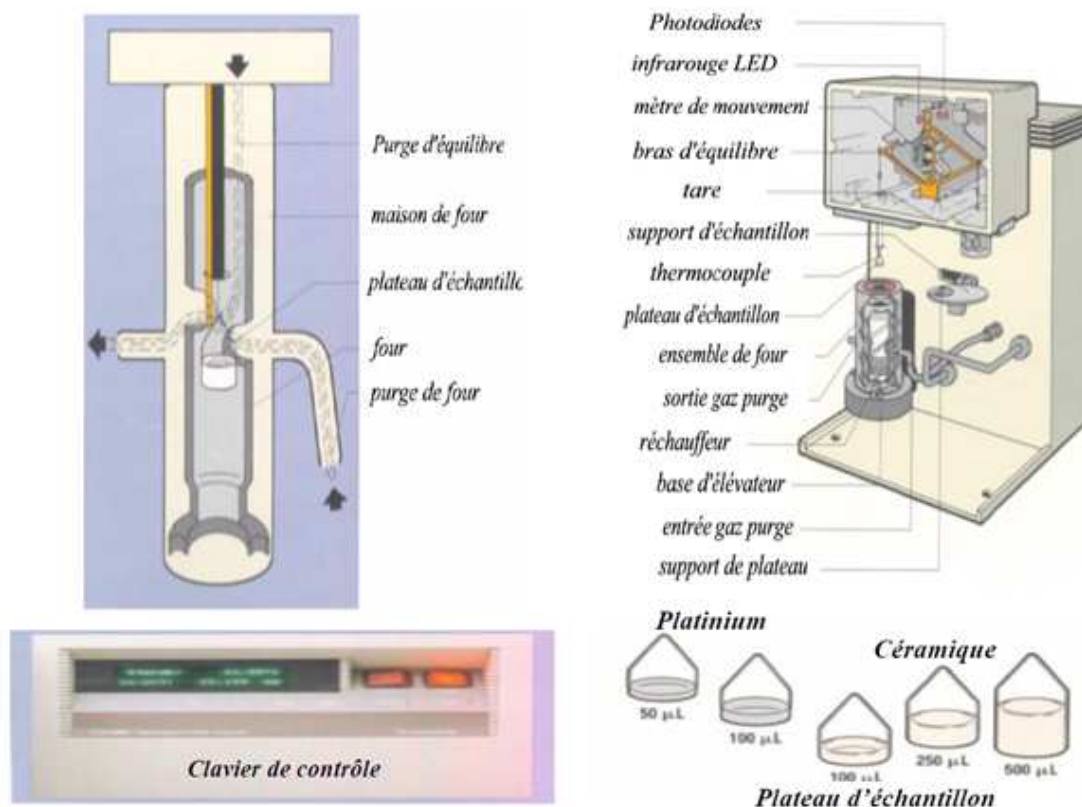


Figure n°1 : Appareil TGA 2950

## II) Calorimétrie différentielle à balayage (CDB ou 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. <sup>[1][2]</sup>

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'appareil utilisé dans ce travail est le (Pyris 6 DSC de Perkin Elmer), L'enceinte expérimentale contient un récipient qui se trouve dans un

four (Figure 2). 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 <sup>[3]</sup>

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. <sup>[1][2]</sup>

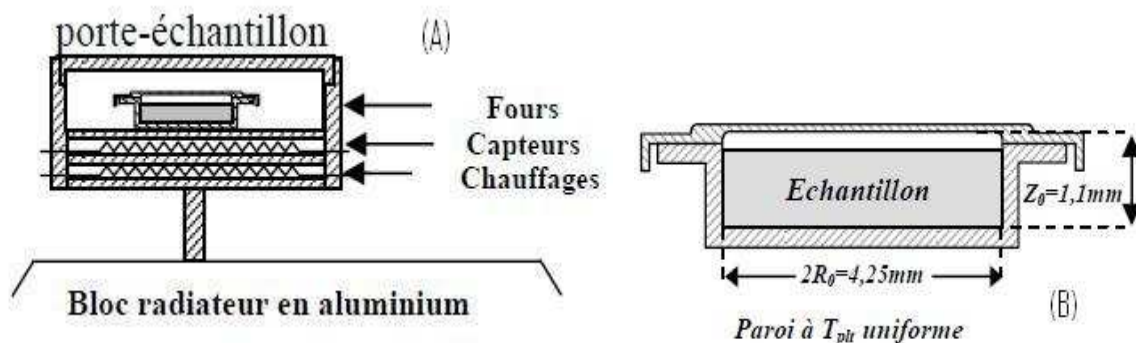


Figure n°2 : Dispositif d'un calorimètre : (A) tête de mesure du calorimètre, (B) cellule porte échantillon du calorimètre

### 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 n° 3.

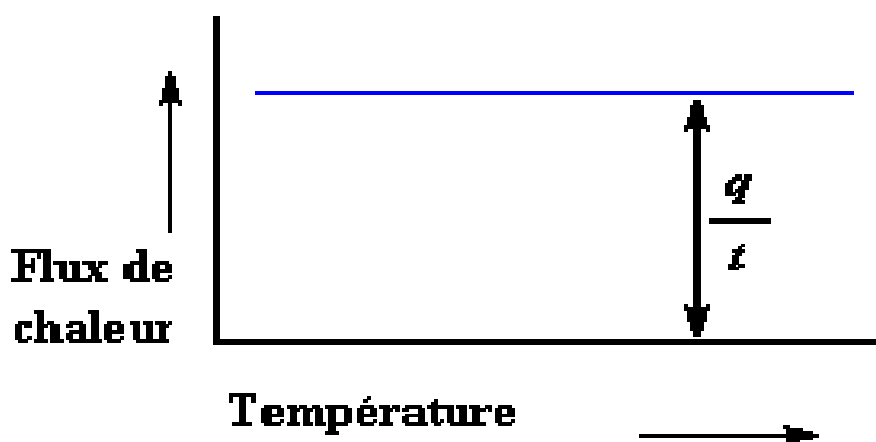


Figure n°3 : Flux de chaleur en fonction de la température

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  $t$ .

$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \text{Flux de chaleur}$$

$$\frac{\text{Augmentation de la Température}}{\text{Temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{Vitesse de chauffage}$$

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.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Capacité de chaleur}$$

La fusion d'un polymère est détectée par la présence d'un pic endothermique sur le thermogramme, Figure 4-a (courbe de l'analyse calorimétrique en fonction de la température). La cristallisation entraîne un processus inverse à savoir la formation d'une zone exothermique, Figure 4-b.

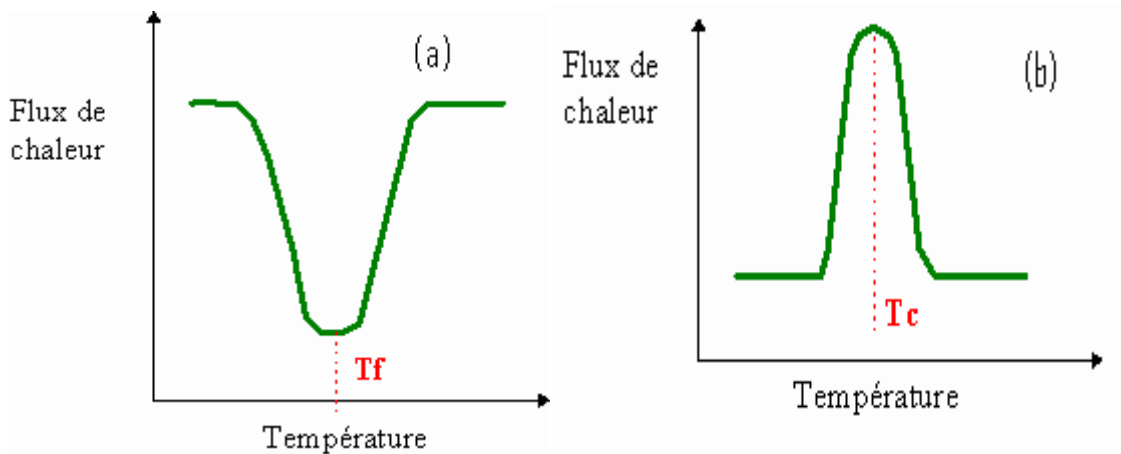


Figure n°4 : Thermogrammes (a) d'une transformation endothermique et (b) d'une transformation exothermique

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 n° 5.

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  $C_p$ .<sup>[1][2]</sup>

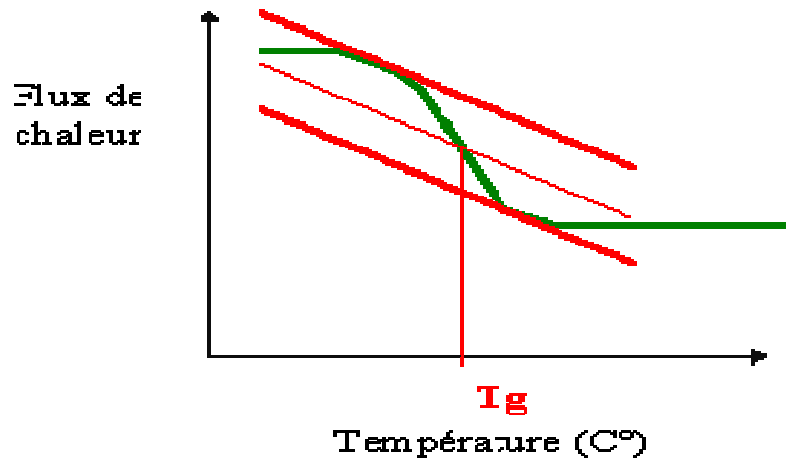


Figure n°5 : Thermogramme d'une transition vitreuse

L'appareil utilisé (Pyris 6 DSC de Perkin Elmer) est décrit dans la figure n°4, Les données ont été traitées à l'aide du logiciel Pyris Manager, qui nous a permis de programmer nos expériences et de suivre en temps réel la construction du thermogramme.



Figure n°6 : Appareil DSC Pyris 6 de Perkin Elmer utilisé à LAEPO

### III) La spectroscopie UV-visible :

Nous avons caractérisé les échantillons solides ou en solution par spectroscopie d'absorbance ou de réflectance. L'analyse spectrophotométrique est une méthode non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances et qui peut s'appliquer à des échantillons solides, liquides ou gazeux. Basée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu elle permet de calculer la concentration d'un constituant en utilisant la loi de Beer-Lambert en solution ou la fonction de Kubelka-Munk <sup>[5]</sup> pour les solides. Une partie de la lumière incidente sur un milieu est réfléchi, une autre est absorbée par le milieu et le reste est transmis. Le principe de la spectrophotométrie est de mesurer la quantité absorbée par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Le montage expérimental comporte une source de lumière rendue monochromatique, soit par un système dispersant (prisme), soit par un système diffractant (réseau). Le faisceau est dédoublé, une composante traverse l'échantillon tandis que l'autre sert de référence. Un photomultiplicateur enregistre l'intensité de lumière et il suffit de faire varier la longueur d'onde sur une plage adéquate de manière à obtenir un spectre électronique. <sup>[4][5]</sup>

#### **- Spectroscopie des échantillons en solution**

La spectroscopie par absorption ou transmission est utilisée pour l'analyse quantitative et qualitative des solutions. L'absorption de la lumière se traduit par un nombre de photons (une intensité lumineuse) plus faible à la sortie (I) de l'échantillon qu'à l'entrée ( $I_0$ ), et elle est ainsi définie par  $A = \ln(I/I_0)$ . L'absorbance diffère selon la nature de l'élément et selon la longueur d'onde sous laquelle est étudié cet élément. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est donné par la formule suivante :  $A = \epsilon \cdot C \cdot l$

Avec  $\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire de la solution ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ;

C : la concentration ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )

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

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- la lumière utilisée doit être monochromatique ;
- les concentrations doivent être faible ;
- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène
- la solution ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

Les bandes d'absorption d'une solution sont caractérisées par leur position et leur intensité.



Nous avons utilisé le spectrophotomètre UV-visible (Perkin Elmer lambda 800) entre 200 et 800 nm pour caractériser les produits en solution.

### - Spectroscopie des échantillons solides

La spectroscopie par réflectance diffuse est utilisée pour l'analyse quantitative mais surtout qualitative de solides, leur analyse par transmission étant impossible.

La réflectance diffuse  $R$  peut être considérée comme la résultante de multiples réflexions, réfractions et diffractions sur des particules orientées de façon aléatoire.

Elle est définie par l'équation :  $R = I/I_0$  avec  $I$  l'intensité du faisceau réfléchi et  $I_0$  l'intensité du faisceau incident. Plusieurs modèles décrivent l'absorption et la diffusion de la lumière dans les milieux inhomogènes.

Le plus répandu est celui de Kubelka et Munk qui considèrent deux flux de lumière se propageant en sens opposés. Le raisonnement pouvant s'appliquer à chaque longueur d'onde séparément, le résultat s'étend aisément au spectre visible.

Soit un revêtement d'épaisseur  $X$  sur une surface infinie de manière à pouvoir négliger l'influence des bords. Soient  $i_T$  le flux lumineux descendant (incident) et  $i_R$  le flux lumineux ascendant (réfléchi) à l'altitude  $x$  :

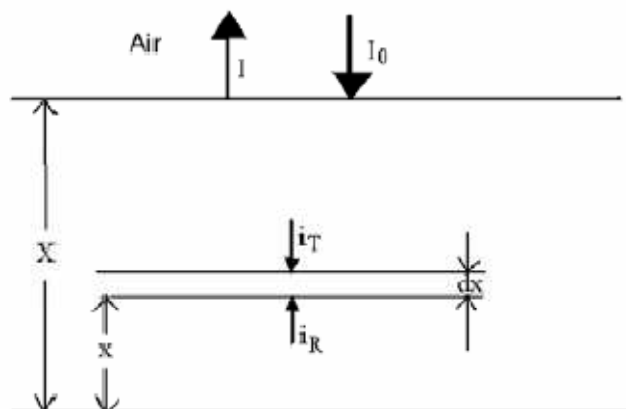


Figure n° 7 : Illustration du phénomène de réflectance

$K$  : correspond à la fraction du flux lumineux qui est absorbée par unité d'épaisseur (coefficient d'absorption, en  $\text{cm}^{-1}$ , qui dépend de la longueur d'onde par le biais du coefficient d'absorption molaire) et  $S$  à la fraction du flux qui est diffusée par unité d'épaisseur (coefficient de diffusion, en  $\text{cm}^{-1}$ , qui dépend de l'aspect de la surface du matériau considéré et de la granulométrie des particules dans le cas des poudres).

Ces deux grandeurs dépendent de la longueur d'onde  $\lambda$ . Le modèle suppose que la couche est homogène en profondeur donc que les coefficients d'absorption et de diffusion ne varient pas dans la couche étudiée. Le bilan des flux traversant une couche infinitésimale d'épaisseur  $dx$  se trouvant à l'altitude  $x$ , conduit à un système d'équations différentielles linéaires à coefficients constants pour les variations des flux en chaque sens. Lorsque l'épaisseur du revêtement tend vers l'infini, la résolution de l'équation différentielle, aboutit à la relation de Kubelka-Munk suivante qui montre que  $R_\infty$  (réflectance limite) ne dépend que du rapport de  $K$  sur  $S$  :

$$F(R) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S}$$

$F(R)$  est appelée fonction de rémission de Kubelka-Munk et permet de comparer les spectres UV-visibles par réflectance diffuse à des spectres en absorbance en solution. Si la dépendance de  $S(\lambda)$  en fonction de  $\lambda$  est lente,  $F(R)$  peut alors se comparer au spectre d'absorbance. En effet,  $S$  peut être alors considéré constant et en l'absence d'interactions moléculaires  $K$  s'exprime par  $K = \varepsilon \times C$  ( $\varepsilon$  et  $C$  étant respectivement le coefficient d'extinction molaire et la concentration de l'adsorbé), ce qui fait que  $F(R)$  devient une fonction linéaire de la concentration  $C$ .

$$F(R) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\varepsilon \times C}{S}$$

Le modèle utilisé pour établir la relation de Kubelka-Munk est limité. En effet cette dernière est basée sur le fait que l'échantillon possède une épaisseur infinie (en pratique une épaisseur de 4 mm pour les poudres est suffisante) et que le chromophore adsorbé est non luminescent.

Nos mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre UV-visible (Perkin Elmer lambda 800) entre 200 et 800 nm avec un pas de 0,5 nm et un défilement de 100 nm/min. Les mesures sont faites en utilisant une sphère d'intégration dont le schéma est donné sur la Figure n°9.



Figure n° 8 : Appareil Perkin- Elmer lambda 800

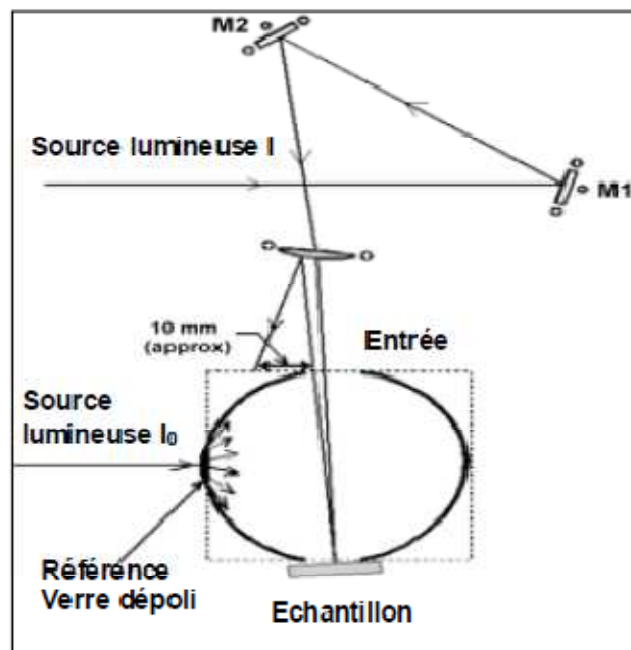


Figure n° 9: Schéma de la sphère d'intégration utilisée pour la mesure de réflectance

#### IV) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

Le MEB a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et Von Ardenne et développé par la suite aux états unis (1940). Mais la microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès

techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons et grâce aux recherches d'Oatley à Cambridge. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.<sup>[1][2]</sup>

### **Principe et applications**

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. L'échantillon placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très important. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires sont émis par l'échantillon et recueillis sélectivement par les détecteurs. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures conductrices, les charges électriques sont écoulées par l'intermédiaire du porte-objet. L'observation d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une fine couche conductrice d'or ou de carbone transparente aux électrons.<sup>[1][2]</sup>

Le microscope électronique à balayage environnemental et haute résolution du CMGD de l'École des Mines d'Alès est un appareil de chez FEI COMPANY de marque QUANTA 200 FEG. Les observations ont été réalisées en mode réflexion. Ce MEB est couplé à un microanalyseur X de chez OXFORD INSTRUMENTS de marque INCA ENERGY 350. C'est un détecteur en énergie, il s'agit d'une diode silicium dopé au lithium. Chaque photon qui arrive dans la diode va provoquer en sortie une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie de ce photon X. Le spectre X obtenu est un histogramme du nombre des impulsions en fonction de leur hauteur (c'est-à-dire de l'énergie des photons X).



Figure n° 10 : Appareillage MEB utilisé au CMGD

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique. Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grandissement.

Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variables sur des échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ font du MEB un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique. <sup>[1][2]</sup>

La plupart des matériaux peuvent être étudiés au moyen du microscope électronique à balayage. Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique. <sup>[1][2]</sup>

### V) Potentiométrie :

La présence de nombreux sites ionisables sur une même chaîne macromoléculaire exerce une influence sur la dissociation de chaque fonction. Cette action résulte à la fois des effets provoqués par les sites immédiatement voisins de la fonction considérée, et également par les charges les plus éloignées. L'ionisation des polyacides et des poly bases met en œuvre des phénomènes dont la mesure expérimentale est relativement aisée.

L'interprétation des courbes obtenues dépend des dimensions et de la forme des polymères étudiés.

Pour notre travail, la potentiométrie a été utilisée essentiellement pour étudier la stabilité de nos matériaux hybrides dans le temps.



Figure n°11 : potentiomètre utilisé avec sa cellule

Nos mesures potentiométriques ont été effectuées à l'aide d'un potentiomètre Denver instrument model 225 (pH +ISE meter) (figure n°11). Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à  $(25 \pm 0,1)$  °C à l'aide d'un thermostat à circulation.

#### VI) Conductimétrie :

La conductivité électrique s'explique par le déplacement des ions en solution, sous l'effet d'un champ électrique. Dans les solutions ioniques, les anions et les cations participent au transport du courant électrique, c'est le transport par migration des ions. Le sens de déplacement des cations donne le sens du courant électrique, les anions se déplacent en sens contraire.

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On mesure la résistance  $R$  de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles et de même surface  $S$ , distantes d'une longueur  $l$ . Ces deux plaques sont des électrodes en platine recouvertes de noir de carbone <sup>[5]</sup>.

En imposant une différence de potentiel à ces électrodes, un courant électrique continu traverse la solution ionique. Sous l'action du champ électrique ainsi créé, les anions migrent vers l'anode et les cations vers la cathode. Il y a accumulation de charges électriques autour

des électrodes (charges négatives autour de l'anode, charges positives autour de la cathode) ce qui va créer un champ électrique antagoniste qui s'oppose au mouvement initial des ions.

Pour notre travail, la conductimétrie a été utilisée essentiellement pour étudier la stabilité de nos matériaux hybrides dans le temps.



Figure n°12 : Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique

Nos mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre CDM 210 (Radiometer, Meter Lab). Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à  $(25 \pm 0,1)$  °C à l'aide d'un thermostat à circulation. Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de type CDC641T, sa constante  $K = 0,805 \text{ cm}^{-1}$ . La valeur affichée directement sur l'appareil est soit celle de la résistivité ( $R$ ) soit celle de la conductivité ( $\sigma$ ) de la solution (Figure n°12).

### VII) Références Bibliographiques :

- [1] F. Rouessac dans Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes, Masson, Paris 1994.
- [2] G.Schwedt, dans Atlas de poche des méthodes d'analyse, Medecine-Sciences, Edition Flammarion 1993.
- [3] T. Kousksou, A.Jamil, Y. Zerouali, and J.P. Dumas, Experimental and modeling study of ice melting, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 89 (2007) 31-36.
- [4] P. Kubelka, Journal of the Optical Society of America, 1947, 5, 448-457.
- [5] V. R. Weidner, J.J.Hsia, Journal of the Optical Society of America, 1981, 71, 856-861.



*Chapitre III : Adsorption du polymère P4VP  
sur la surface du mica*

## CHAPITRE III : ADSORPTION DU POLYMERE P4VP SUR LA SURFACE DU MICA

### I) Introduction :

Ces dernières années, un intérêt grandissant s'est développé autour de l'élaboration des composites organique-inorganiques. En raison de leurs multiples applications technologiques et fondamentales, de nombreuses procédures de synthèse ont été décrites dans la littérature <sup>[1][2]</sup> : elles sont basées d'une part sur des méthodes physico-chimiques, et d'autre part sur des méthodes de polymérisation.

Le moyen de synthèse le plus efficace de ces matériaux hybrides est basé sur le développement des interactions spécifiques à l'interface entre les deux phases organique et inorganique. Les composés organiques adsorbés ou greffés sont de nature variée et dépendent de l'application à laquelle le composite final est destiné. Un certain nombre d'études théoriques et expérimentales ont considéré les polymères comme composés organiques greffés sur des surfaces inorganiques <sup>[3]</sup>.

Alors que, dans certains cas, les chaînes de polymère sont fixées à la surface par l'intermédiaire de liens covalents (*chimisorption*), d'autres études décrivent des chaînes de polymère adsorbées d'une manière plus ou moins réversible selon un équilibre avec le milieu réactionnel (*physisorption*).

Dans les deux cas, les chaînes de polymères peuvent être « liées » à la surface par une seule extrémité. Si leur densité de greffage chimique ou physique est suffisante, elles sont contraintes, via un bon solvant, de s'éloigner de la surface pour minimiser les contacts entre elles. Elles forment alors une couche de polymère appelée «brosse» <sup>[4]</sup>.

Les polymères présents sur une surface inorganique ont un intérêt potentiel pour la modification des propriétés interfaciales de celle-ci et la préparation de matériaux composites <sup>[5][6]</sup>. Ainsi, un certain nombre d'hybrides et de nanocomposites inorganique-organiques ont été reportés dans la littérature <sup>[7]</sup>.

Ces derniers sont destinés à une grande variété de champs d'applications tels que les adhésifs <sup>[8]</sup>, la chromatographie, l'immobilisation de protéine <sup>[9]</sup>, la stabilisation colloïdale, la médecine, l'art dentaire et les produits de beauté.

Ce chapitre est consacré à l'étape de synthèse de nos composites. Les résultats expérimentaux sont discutés pour mettre en évidence les différents résultats à savoir d'une part la façon d'adsorption du polymère sur la surface du mica et d'autre part la stabilité des matériaux dans les conditions qui vont être déterminés expérimentalement.

II) démarche expérimentale :1) Le mica :

Au cours de notre étude, nous allons utiliser le Mica Soft<sup>®</sup> commercialisé par le Comptoir des Minéraux et des Matières Premières et dont les caractéristiques sont présentées sur le Tableau 1.

Tableau n°1 : Caractéristiques physico-chimiques du mica utilisé

Analyses Chimiques (%)	
SiO <sub>2</sub>	49,2%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,3%
K <sub>2</sub> O	9,8%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,9%
Na <sub>2</sub> O	0,8%
CaO	1%
H <sub>2</sub> O	0,2%
Propriétés Physiques	
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	2,80
pH (dans l'eau)	9
Taille moyenne des particules (µm)	45-150
Surface Spécifique (m <sup>2</sup> /g)	5,9

2) Le polymère :

Au cours de notre étude, nous allons utiliser le poly(4vinylpyridine) Aldrich 60 000 g/mol, le choix du polymère a été dicté par deux conditions :

- Le P4VP possède un groupement cationique pouvant agir avec les charges négatives de la surface du silicate. Le P4VP peut subir une quaternisation et ainsi nous pouvons théoriquement le fixer sur la surface du mica.
- Le P4VP est un polymère très utilisé dans notre laboratoire (LAEPO), et dont les applications sont très nombreuses, ainsi nous voulons combiner entre les propriétés du P4VP et celles du mica.

### 3) le mode opératoire :

Des essais ont été réalisés avec différents rapports massiques [polymère/mica] dans le même solvant, avec un temps d'agitation de 48 heures, selon le mode opératoire suivant :

#### a) Préparation de l'échantillon [P4VP/mica/R=0.5] :

Le solvant utilisé est l'eau bi- distillée.

##### - Préparation de la solution du mica :

On disperse 1g de mica dans un volume de 50 ml d'eau et on laisse sous agitation.

##### - Préparation de la solution de P4VP :

On prépare une solution acide HCl, dans laquelle on mélange 4.7 ml de HCl (1M) et 5.2 ml d'eau. On ajoute à cette solution une solution de P4VP 0.5g dans 1 ml de méthanol, et on complète avec 40 ml d'eau.

##### - Mélange du mica et du P4VP :

On mélange ensuite les deux solutions. On laisse sous agitation à une température comprise entre 70 et 80°C pendant 48h.

#### b) Préparation de l'échantillon [P4VP/mica/R=0.2] :

Le solvant utilisé est l'eau

##### - Préparation de la solution du mica :

On disperse 0.5g de mica dans un volume de 25 ml d'eau et on laisse sous agitation.

##### - Préparation de la solution de P4VP :

On prépare une solution acide HCl, dans laquelle on mélange 0.95 ml de HCl (1M) et 4 ml d'eau. On ajoute à cette solution une solution de P4VP 0.1g dans 0.2 ml de méthanol, et on complète avec 20 ml d'eau.

##### - Mélange du mica et du P4VP :

On mélange ensuite les deux solutions. On laisse sous agitation à une température comprise entre 70 et 80°C pendant 48h.

Après 48h, on passe la solution dans la centrifugeuse à une vitesse de 4000 tr/ min pendant 1 heure. Le produit obtenu est ensuite séché à l'étuve à une température entre 60°C et 70°C pendant 2 heures.

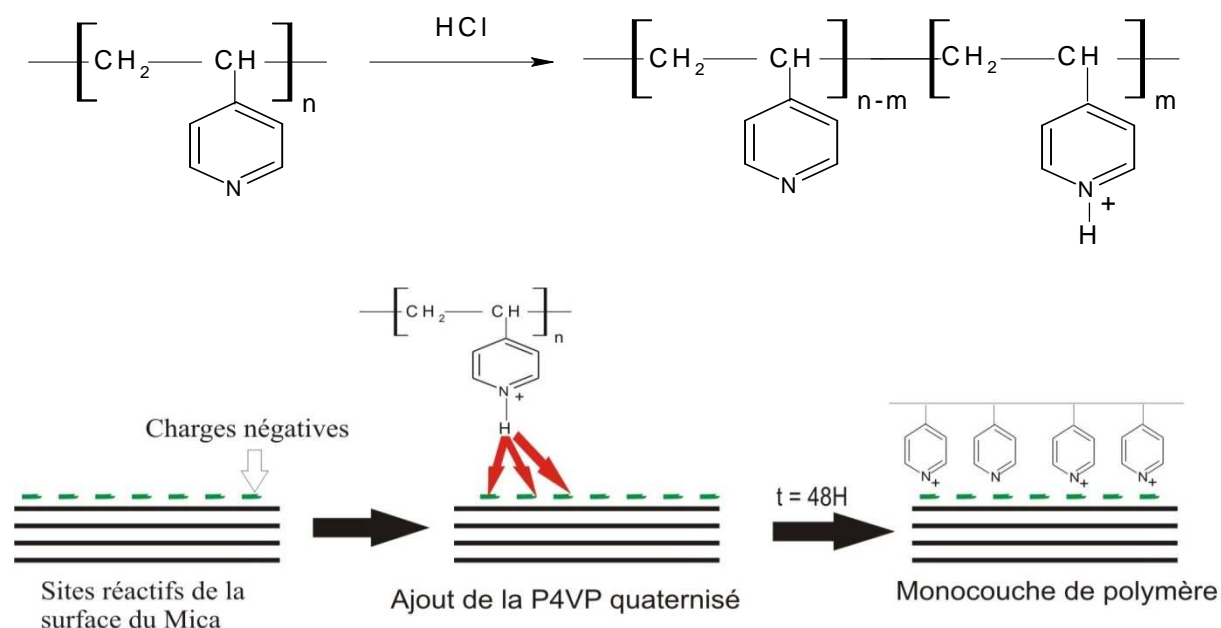


Figure n°1 : Concept de formation de la couche de polymère à partir de la surface du mica

### III) Exploitation des résultats :

#### 1) les rendements :

##### ❖ Echantillon [P4VP/mica/R=0.5] :

Nous avons obtenu une masse  $m = 0.79$  g, ce qui représente un rendement de 52% par rapport à la masse totale (mica+polymère) et 79 % par rapport au mica.

##### ❖ Echantillon [P4VP/mica/R=0.2] :

Nous avons obtenu une masse  $m = 0.3$ g, ce qui représente un rendement de 50% par rapport à la masse totale (mica+polymère) et 60 % par rapport au mica.

Les résultats sont résumés dans le tableau n°2 :

Tableau n°2 : Tableau récapitulatif des résultats

<b>Matériau hybride [P4VP/mica /R=0.5]</b>	Masse mica = 1g Masse P4VP =0.5g	Masse obtenu =0.79g	Rendement/ poids total = 52% Rendement /mica = 79%
<b>Matériau hybride [P4VP/mica /R=0.2]</b>	Masse mica = 0.5g Masse P4VP =0.1g	Masse obtenu = 0.3g	Rendement/ poids total = 50% Rendement /mica = 60%

Nous avons réalisé d'autres échantillons pour obtenir les mêmes matériaux hybrides [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica/R=0.5] en augmentant les masses utilisées initialement, afin de voir l'effet des masses sur le rendement final.

❖ [Echantillon \[P4VP/mica/R=0.5\] :](#)

Nous avons obtenus une masse  $m = 0.7$  g, ce qui représente un rendement de 55.8% par rapport à la masse totale (mica+polymère) et 83.7 % par rapport au mica.

❖ [Echantillon \[P4VP/mica/R= 0.2\] :](#)

Nous avons obtenus une masse  $m = 3.3$ g, ce qui représente un rendement de 79.3 % par rapport à la masse totale (mica+polymère) et 95.1 % par rapport au mica.

Les résultats sont résumés dans le tableau n°3 :

Tableau n°3 : Résultats des deuxièmes échantillons préparés

<b>Matériau hybride [P4VP/mica/R=0.5]</b>	Masse mica = 0.8g Masse P4VP =0.4g	Masse obtenu =0.7g	Rendement/ poids total = 55.8 % Rendement /mica = 83.7 %
<b>Matériau hybride [P4VP/mica /R=0.2]</b>	Masse mica =3.5g Masse P4VP =0.7g	Masse obtenu =3.3g	Rendement/ poids total = 79.3% Rendement /mica = 95.1 %

Une nette augmentation des rendements est remarquée, par exemple pour le matériau [P4VP/mica/R=0.2] nous sommes arrivés à un rendement qui avoisine les 80% par rapport au poids total et 95% par rapport au mica. Donc, l'utilisation d'une masse significative nous donne un rendement plus important et diminue les pertes occasionnées par l'utilisation de petites masses. Nous pouvons donc conclure que la modification du mica par le polymère P4VP quaternisé est quantitative.

## 2) Etudes thermogravimétriques ATG :

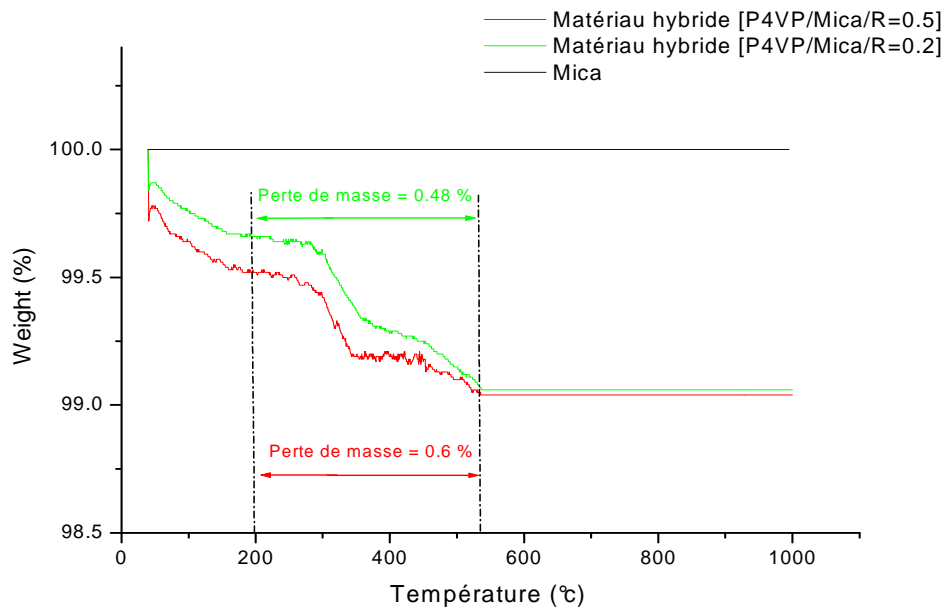
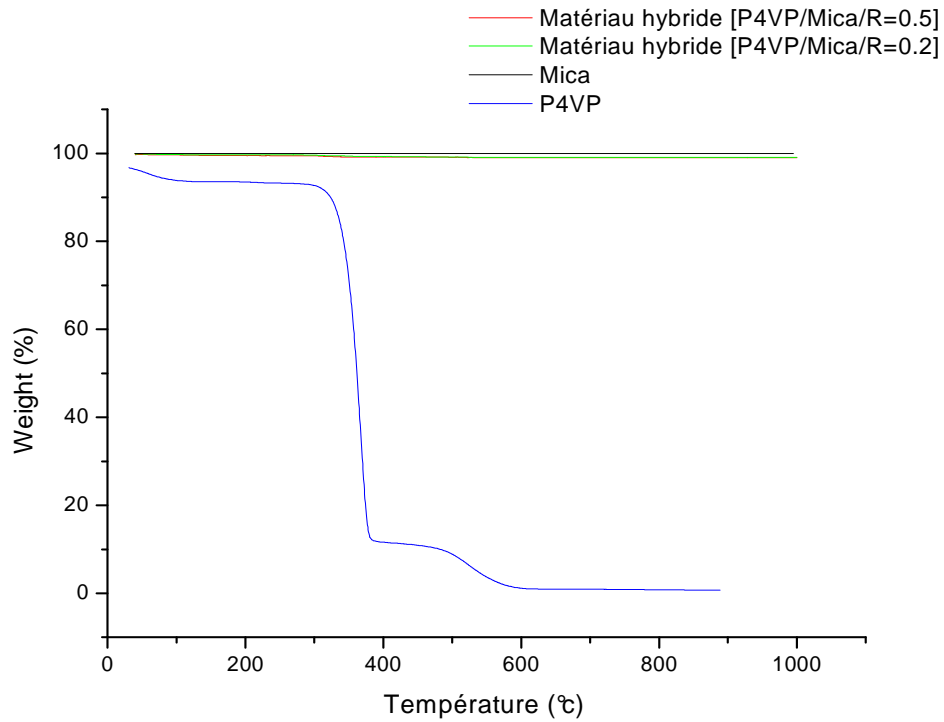


Figure n°2 : Thermogrammes du : [-] mica seul; [-] matériau hybride [P4VP/mica/R=0.2]; [-] Matériau hybride [P4VP/mica/R=0.5] ; et [-] P4VP seul.

Les résultats obtenus par ATG (perte en masse) pour les différents essais sont rapportés dans le tableau n°4.

Tableau n°4 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique

	[P4VP/mica/R=0.2]	[P4VP/mica/R=0.5]
Solvant	Eau	Eau
Perte de masse (%)	0.48 %	0.60 %

Les résultats des analyses thermogravimétriques obtenus montrent que les pertes de masse les plus visibles sont observées pour les échantillons du matériau hybride [P4VP/mica/R=0.5]. La perte de masse maximale atteinte est de 0.6% en matière organique, comme le montre la figure n°1.

Sachant que, les échantillons du matériau hybride [P4VP/mica/ R=0.2] montrent une perte qui est de 0.48 % en matière organique, comme le montre la figure n°2.

#### ❖ Densité d'adsorption sur le mica :

Vu que le mica ne se décompose pas en dessous de 1000°C, seule la matière organique, présente à la surface du substrat inorganique, se dégrade de manière quasi totale à des températures comprises entre 100 et 700°C.

A cette température, on peut donc supposer que la masse de l'échantillon ( $m_f$ ) correspond à la quantité exacte de mica alors que la différence entre cette masse et la masse initiale ( $m_0$ ) correspond à la quantité de matière organique adsorbée ( $m_{org}$ ). La densité d'adsorption ( $\sigma_{poly}$ ) sur le mica est déterminée en utilisant les équations (1), (2) et (3) suivante :

On définit ainsi:

- la masse de la matière organique adsorbée à la surface du mica en supposant qu'elle est entièrement dégradée à 600°C :

$$m_{org} = m_0 - m_f \text{ en g, (1)}$$

- le nombre de moles de matières organiques adsorbées :

$$n_{org} = m_{org} / M \text{ (2) (M : masse molaire du polymère)}$$

La densité d'adsorption à la surface s'exprime par:

$$\sigma_{adsorption} = 10^3 * (n_{org} / m_f) \text{ en } \mu\text{mole/mg de mica (3)}$$

Les résultats thermogravimétriques obtenus montrent les densités d'adsorption maximales des échantillons [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica/R=0.5], qui sont :



Tableau n°5 : Tableau de la densité d'adsorption calculée pour [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica /R=0.5]

	[P4VP/mica/R=0.2]	[P4VP/mica/R=0.5]
$\sigma_{\text{adsorption}}$ ( $\mu\text{mole/mg}$ )	0.00085	0.0032

### 3) Etude de la stabilité :

Nous allons suivre l'évolution du pH et de la conductivité de sept solutions, jusqu'à stabilisation des valeurs prélevées, les sept solutions sont :

#### ✓ Solutions du matériau hybride [P4VP/mica/R=0.2] :

On introduit 30 mg du produit hybride [P4VP/Mica /R=0.2] dans un bêcher de 100 ml. On ajoute 50 ml d'eau bi- distillée et on laisse sous agitation jusqu'à stabilisation des valeurs de pH et de conductivité.

#### ✓ Solution du matériau hybride [P4VP/mica/R=0.5] :

On introduit 30 mg du produit hybride [P4VP/Mica /R=0.5] dans un bêcher de 100 ml. On ajoute 50 ml d'eau bi- distillée et on laisse sous agitation jusqu'à stabilisation des valeurs de pH et de conductivité.

#### ✓ Solution d'un mélange simple [mica + P4VP] :

On introduit 15 mg de P4VP et 30 mg de mica dans un bêcher de 100 ml. On ajoute 50 ml d'eau bi-distillée et on laisse sous agitation jusqu'à stabilisation des valeurs de pH et de conductivité.

#### ✓ Solution de mica seul :

On introduit 30 mg de mica dans un bêcher de 100 ml. On ajoute 50 ml d'eau bi-distillée et on laisse sous agitation jusqu'à stabilisation des valeurs de pH et de conductivité.

#### ✓ Solution de P4VP seul :

On introduit 15 mg de P4VP dans un bêcher de 100 ml. On ajoute 50 ml d'eau bi-distillée et on laisse sous agitation jusqu'à stabilisation des valeurs de pH et de conductivité.

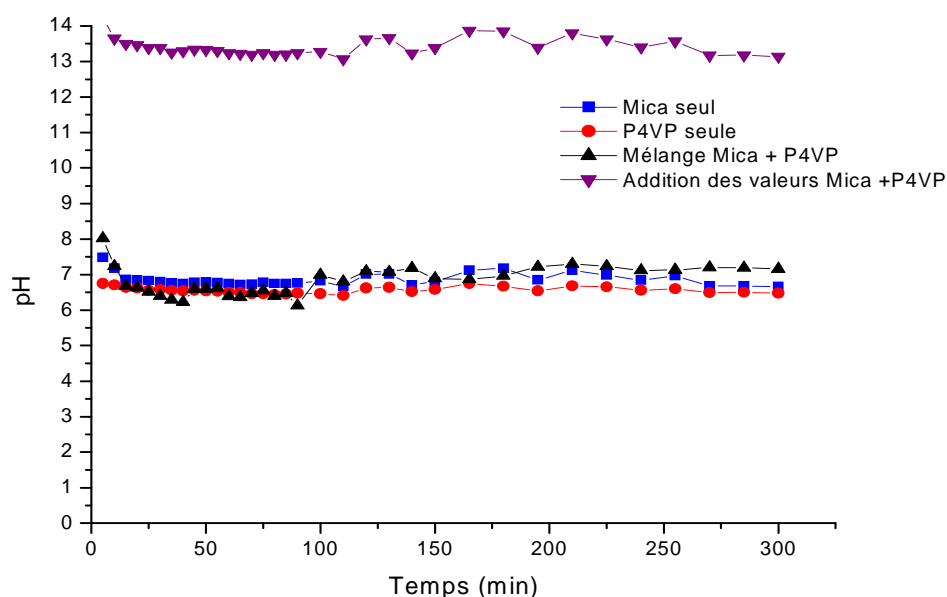
✓ Solution d'un mélange [P4VP + HCl] :

On prépare une solution de 0.14 ml HCl et 8.86 ml d'eau bi-distillée. On ajoute 15 mg de P4VP, on ajoute ensuite 40 ml d'eau bi-distillée et on laisse le mélange sous agitation jusqu'à stabilisation des valeurs de pH et de conductivité.

✓ Solution d'un simple mélange [mica + HCl + P4VP] :

On prépare une solution de 0.14 ml HCl et 8.86 ml d'eau bi-distillée. On ajoute 15 mg de P4VP et 30 mg de mica, on ajoute ensuite 40 ml d'eau bi-distillée et on laisse le mélange sous agitation jusqu'à stabilisation des valeurs de pH et de conductivité.

Avant de mesurer les pH des sept solutions respectives, on doit prendre les mesures du pH et de conductivité pour l'eau bi-distillée utilisée. On mesure ensuite, le pH et la conductivité pour les sept solutions à intervalles réguliers jusqu'à stabilisation des valeurs prélevées. Les variations du pH et de la conductivité en fonction du temps sont représentées sur les graphes suivants :



**Figure n° 3:** Variation du pH en fonction du temps [■] d'une suspension mica m= 30mg dans 50ml d'eau bi- distillée ; [●] d'une suspension de P4VP m= 15 mg dans 50 ml d'eau bi-distillée ; [▲] d'un mélange P4VP m= 15mg et mica m= 30 mg dans 50ml d'eau bi- distillée ; [▼] Addition des valeurs obtenues pour la conductivité du mica seul et du P4VP seul dans 50 ml d'eau bi- distillée à T= 21°C.  $pH_{\text{eau bi- distillée}} = 6.50$ .

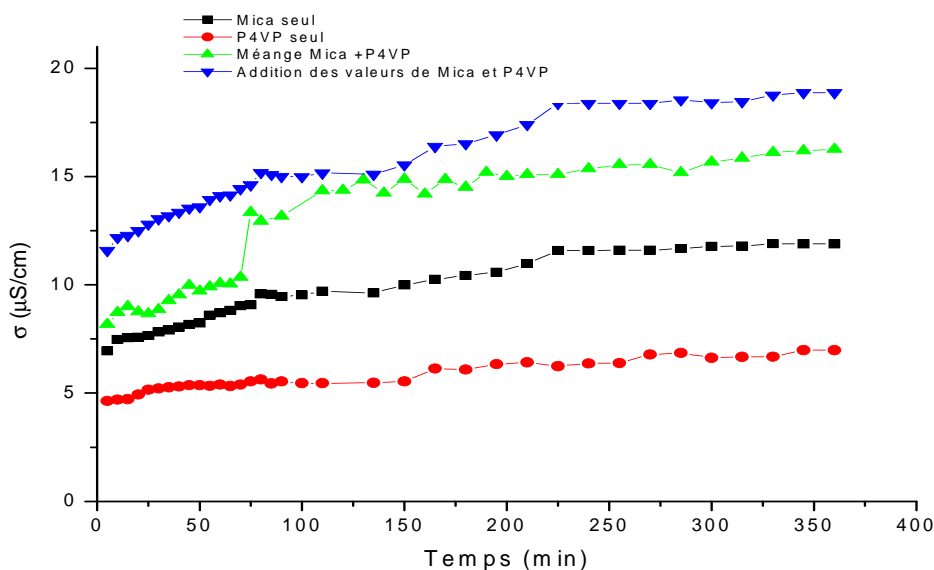


Figure n° 4: Variation de la conductivité en fonction du temps [■] d'une suspension mica  $m= 30\text{mg}$  dans 50ml d'eau bi- distillée ; [●] d'une suspension de P4VP  $m= 15\text{mg}$  dans 50ml d'eau bi- distillée; [▲] d'un mélange P4VP  $m= 15\text{mg}$  et mica  $m= 30\text{mg}$  dans 50 ml d'eau bi- distillée; [▼] Addition des valeurs obtenues pour la conductivité du mica seul et du P4VP seul dans 50 ml d'eau bi- distillée à  $T= 21^{\circ}\text{C}$ .  $\text{pH}_{\text{eau bi- distillée}}= 6.50$ .

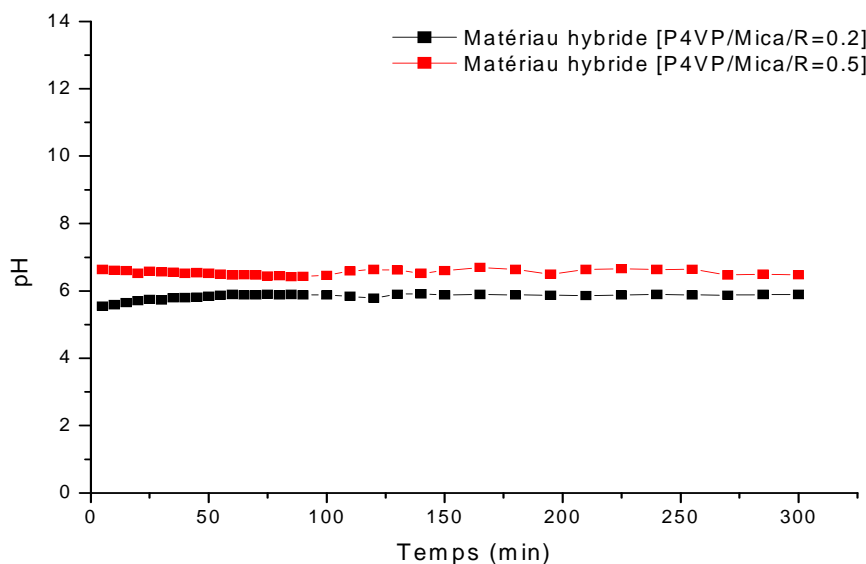


Figure n°5 : Variation du pH en fonction du temps [■] Matériau hybride [P4VP/mica/R=0.2] dans 50 ml d'eau bi- distillée ; [●] Matériau hybride [P4VP/mica/R=0.5] dans 50 ml d'eau bi- distillée à  $T= 21^{\circ}\text{C}$ .  $\text{pH}_{\text{eau bi- distillée}}= 6.50$ .

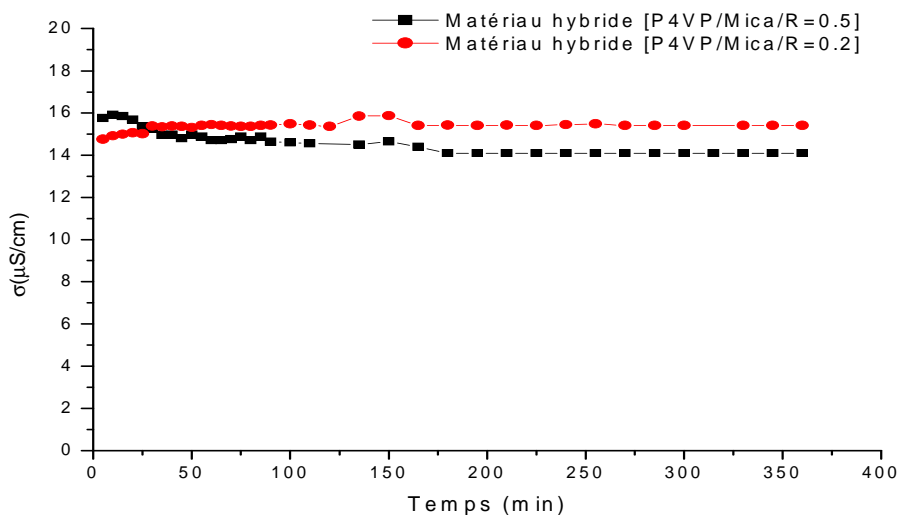


Figure n°6 : Variation de la conductivité en fonction du temps [■] Matériau hybride [P4VP/mica/R=0.5] dans 50 ml d'eau bi- distillée ; [●] Matériau hybride [P4VP/mica/R=0.2] dans 50 ml d'eau bi- distillée à T= 21°C. pH<sub>eau bi- distillée</sub>= 6.50.

Le graphe de la cinétique du pH-métrie du mica seul en fonction du temps se divise en deux parties :

- Pour les 70 premières minutes, nous remarquons une diminution du pH en fonction du temps, Cette légère diminution peut être attribuée au phénomène de gonflement du mica dans le milieu aqueux où l'eau pénètre dans l'espace inter foliaire de la maille du mica et augmente ce dernier. Ceci va provoquer la libération de cations, dont essentiellement le cation  $K^+$ . En effet, on peut expliquer cela par la structure du mica <sup>[10]</sup> (chapitre I figure n°1) ou des tétraèdres  $ZO_4$  ( $Z = Al$  ou  $Si$ ) forment des couches de composition  $[AlSi_3O_{10}]_n$  en liant trois de leurs sommets respectifs. Les atomes d'oxygènes « basaux » impliqués dans ces liaisons forment un assemblage hexagonal. Les autres atomes d'oxygène, localisés aux sommets des tétraèdres non liés sont dits « apicaux » (du latin « apex » : sommet). Deux couches tétraédriques sont superposées, les sommets (encore libres) des tétraèdres pointant vers l'intérieur. Elles déterminent ainsi des lacunes octaédriques remplies aux deux tiers par des atomes d'aluminium en coordination six. Pour cette raison, la muscovite est un mica «dioctaédrique» <sup>[10][11]</sup>.

Des groupements hydroxyles, placés au centre des hexagones formés par les oxygènes apicaux, sont liés exclusivement aux atomes d'aluminium octaédriques et forment une bicouche fortement liée. Chaque atome de potassium est logé dans une grosse cavité formée par le vis-à-vis de deux hexagones d'oxygènes basaux. Le potassium est en coordination

douze. La liaison K-O est faible et facilement brisée. De ce fait, la muscovite peut se cliver très facilement dans le plan (001), c'est cette facilité de briser la liaison K-O qui permet aux  $K^+$  d'être libérés <sup>[10][12]</sup>.

- Dans la deuxième partie nous remarquons une stabilité du pH dans le temps. L'évolution de la conductivité, confirme ce que nous avons observé par pH-métrie. Lors des 70 premières minutes nous remarquons une augmentation de la conductivité confirmant la libération des charges  $K^+$ . Ensuite, nous remarquons une stabilisation de la conductivité dans le temps <sup>[12]</sup>.

L'étude du P4VP par pH-métrie et par conductimétrie démontre une stabilité du polymère dans l'eau, les valeurs de la conductivité et du pH correspondent aux espèces  $OH^-$  dégagées par la réaction qui a lieu entre le P4VP et l'eau qui correspond à la quaternisation partielle du P4VP et à une libération des ions  $OH^-$  (figure n°7 [1]).

Nous avons étudié la stabilité d'un simple mélange de mica et du P4VP par pH-métrie et par conductimétrie. Nous avons observé deux domaines de variation, le premier correspond exactement à l'augmentation observée pour le mica seul. Donc, c'est toujours dû aux phénomènes de gonflement déjà observés précédemment et la libération des charges  $K^+$ . L'augmentation brusque du pH et la diminution de la conductivité après 70 minutes, sont attribuées à la réaction entre l'eau et le P4VP qui aboutie à une quaternisation partielle du P4VP par l'eau (figure n°7 (2)). Cette réaction est très lente et donne un matériau proche du matériau hybride qui reste stable dans le temps. Cette réaction démontre que le P4VP et le mica ont une très grande affinité entre eux. Par contre, le simple mélange de ces derniers avec l'eau ne permet pas de contrôler rigoureusement le pourcentage de quaternisation du P4VP et d'adsorption du polymère sur le mica.

La comparaison entre les valeurs obtenues pour le mica seul, le P4VP seul et le mélange [mica+P4VP] a été réalisée. Pour cela, nous avons réalisé l'addition des valeurs du Mica et du P4VP. Nous remarquons que, le mélange [P4VP+mica] ne donne pas le même graphe que la somme des valeurs du mica seul et du P4VP seul. Ces résultats sont différents de ceux des matériaux hybrides [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica/R=0.5]. Nous pouvons donc établir les conclusions suivantes:

1) Le mélange du P4VP avec le mica n'est pas une simple addition des valeurs de chacun de ces deux derniers seuls. Ce résultat confirme les interactions qui existent entre le mica et le P4VP.

2) Les matériaux hybrides [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica/R=0.5] ne donnent pas le même graphe ni pour le mélange ni pour la somme. Donc, ceci confirme que nous avons obtenu des nouveaux matériaux stables dans les conditions expérimentales.

Les deux graphes obtenus par l'étude cinétique de la stabilité des deux matériaux hybrides [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica/R=0.5] par conductimétrie et par pH-métrie montrent une très grande stabilité, même si le comportement des deux matériaux n'est pas le même.

Pour le matériau hybride [P4VP/mica/R=0.2], la quantité de polymère est faible. On remarque que ce matériau hybride est stable dès les premières minutes dans l'eau et à température ambiante.

Pour le matériau hybride [P4VP/mica/R=0.5], la quantité de polymère est plus importante donc le seuil de mouillabilité sera plus important. En effet, le polymère comporte des charges mobiles sur le mica qui explique l'instabilité remarquée par conductimétrie dans les 150 premières minutes. Ensuite, le matériau reste stable dans le temps. Nous pouvons donc, schématiser ce qui se passe dans la réaction et dans le mélange par le mécanisme réactionnel de la figure n°7 suivante:

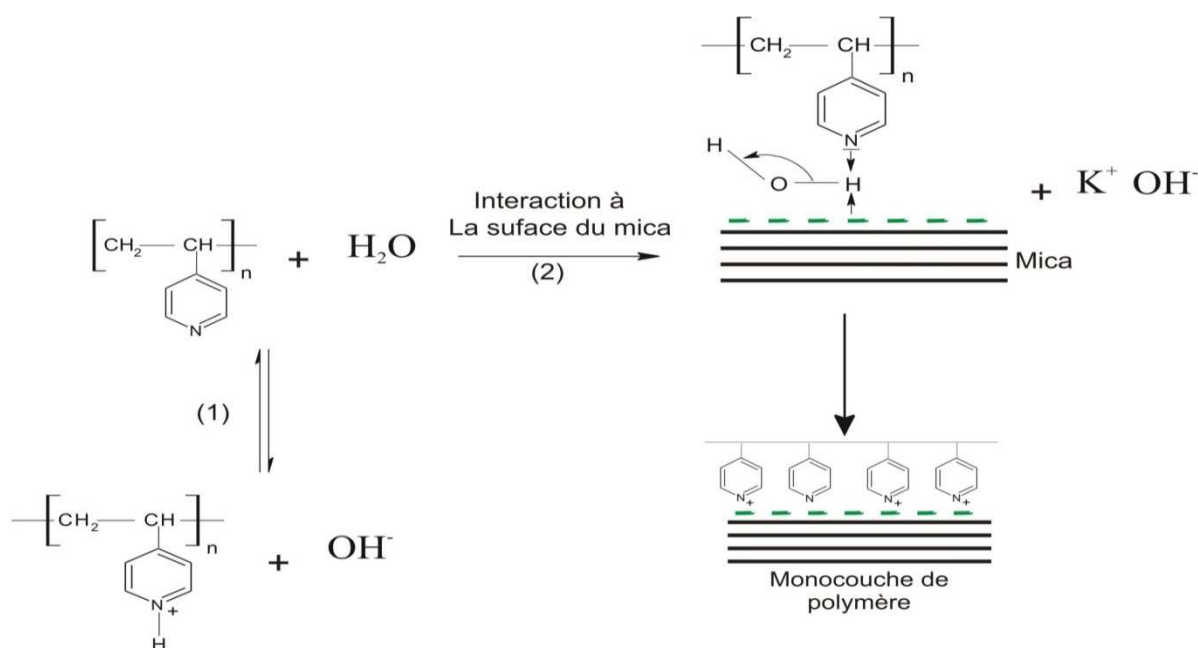


Figure n°7 : Mécanisme de formation de la couche de polymère à partir d'un simple mélange entre le P4VP et le mica dans l'eau

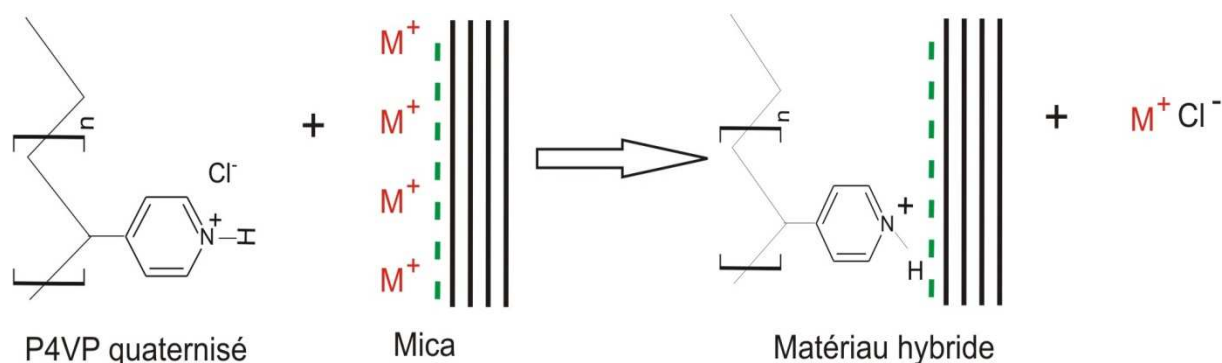


Figure n°8 : Mécanisme de formation de la couche de polymère à partir de la surface du mica

Les figures n°7 et 8 expliquent, le mécanisme réactionnel qui se produit pour le simple mélange [mica+P4VP] et le mécanisme d'adsorption du polymère sur le mica.

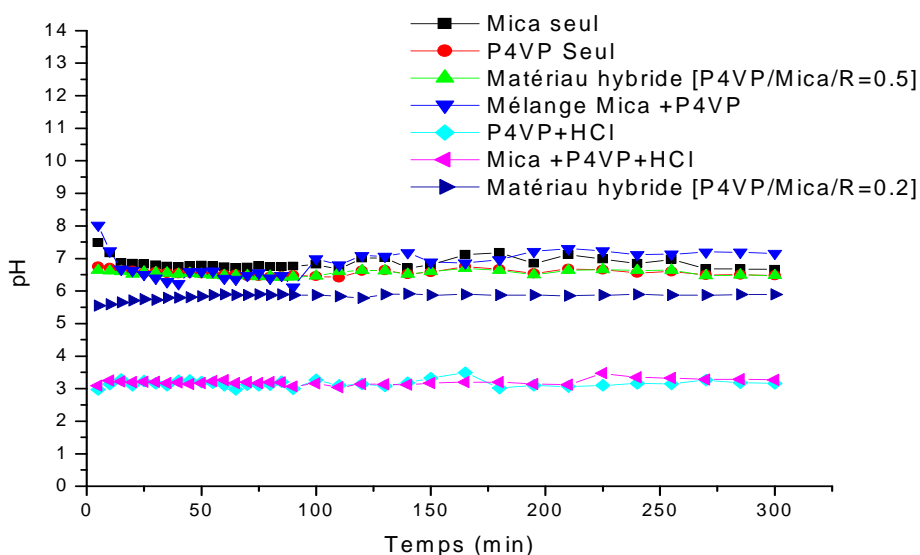
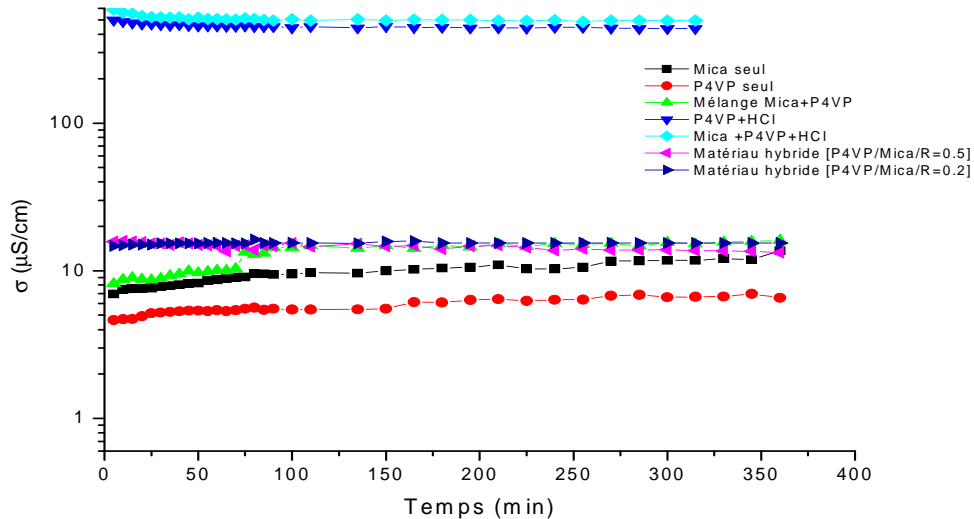


Figure n° 9 : Variation du pH en fonction du temps [■] d'une suspension mica  $m=30\text{mg}$  dans  $50\text{ml}$  d'eau bi- distillée; [●] d'une suspension de P4VP  $m=15\text{mg}$  dans  $50\text{ml}$  d'eau bi- distillée; [▲] Matériau hybride [P4VP/mica/R=0.5] dans  $50\text{ml}$  d'eau bi- distillée ; [▶] Matériau hybride [P4VP/mica/R=0.2] dans  $50\text{ml}$  d'eau bi- distillée [▼] d'un mélange de P4VP  $m=15\text{mg}$  et mica  $m=30\text{mg}$  dans  $50\text{ml}$  d'eau bi- distillée ; [◆] d'un mélange P4VP  $m=15\text{mg}$  et HCl  $V=0.14\text{ml}$  dans  $50\text{ml}$  d'eau bi- distillée; [◀] d'un mélange de mica  $m=30\text{mg}$  P4VP  $m=15\text{mg}$  et HCl  $V=0.14\text{ml}$  dans  $50\text{ml}$  d'eau bi- distillée à  $T=21^\circ\text{C}$ .

$$\text{pH}_{\text{eau bi- distillée}} = 6.50$$



**Figure n° 10:** Variation de la conductivité en fonction du temps [■] d'une suspension mica  $m=30\text{mg}$  dans  $50\text{ml}$  d'eau bi-distillée ; [●] d'une suspension de P4VP  $m=15\text{mg}$  dans  $50\text{ml}$  d'eau bi-distillée; [▲] Matériau hybride [P4VP/mica/R=0.5] dans  $50\text{ml}$  d'eau bi-distillée; [▶] Matériau hybride [P4VP/mica/R=0.2] dans  $50\text{ml}$  d'eau bi-distillée ; [▼] d'un mélange de P4VP  $m=15\text{mg}$  et mica  $m=30\text{mg}$  dans  $50\text{ml}$  d'eau bi-distillée; [▽] d'un mélange P4VP  $m=15\text{mg}$  et HCl  $V=0.14\text{ ml}$  dans  $50\text{ml}$  d'eau bi-distillée ; [◆] d'un mélange de mica  $m=30\text{mg}$ , P4VP  $m=15\text{mg}$  et HCl,  $V=0.14\text{ ml}$  dans  $50\text{ml}$  d'eau bi-distillée à  $T=21^\circ\text{C}$ .

$$\text{pH}_{\text{eau bi-distillée}} = 6.50.$$

Dans les figures n° 9 et 10, nous avons ajouté l'effet de HCl en premier lieu sur le P4VP seul et ensuite sur le P4VP en présence du mica. On observe une diminution plus importante du pH et une augmentation de la conductivité ce qui est expliqué par la protonation du P4VP et par la libération des ions  $\text{H}^+$ .

Les expériences réalisées à ce niveau du travail montrent que :

- 1) Le polymère P4VP est adsorbé à la surface du mica avec une quantité maximale de 0.6% par rapport aux conditions expérimentales.
- 2) Les matériaux hybrides sont stables dans l'eau et à la température de  $21^\circ\text{C}$ .

#### 4) Etude par Calorimétrie différentielle à balayage DSC :

Cette technique permet de connaître la façon d'adsorption du P4VP à la surface du mica. La manière d'adsorption du P4VP à la surface du mica a une importance capitale car :



1) L'indice de réfraction est déterminant pour la perception visuelle de chaque matériau. La façon dont le polymère est adsorbé à la surface du mica entraîne l'observation des différents indices de réfraction et joue un grand rôle dans l'aspect visuel des matériaux.

2) Elle va avoir une influence sur la fixation des colorants sur le polymère. Nous aurons à confirmer la fixation d'une monocouche de colorant.

On peut avoir deux cas de figure et chaque cas donne deux configurations possibles, schématisé dans la figure n°11 suivante :

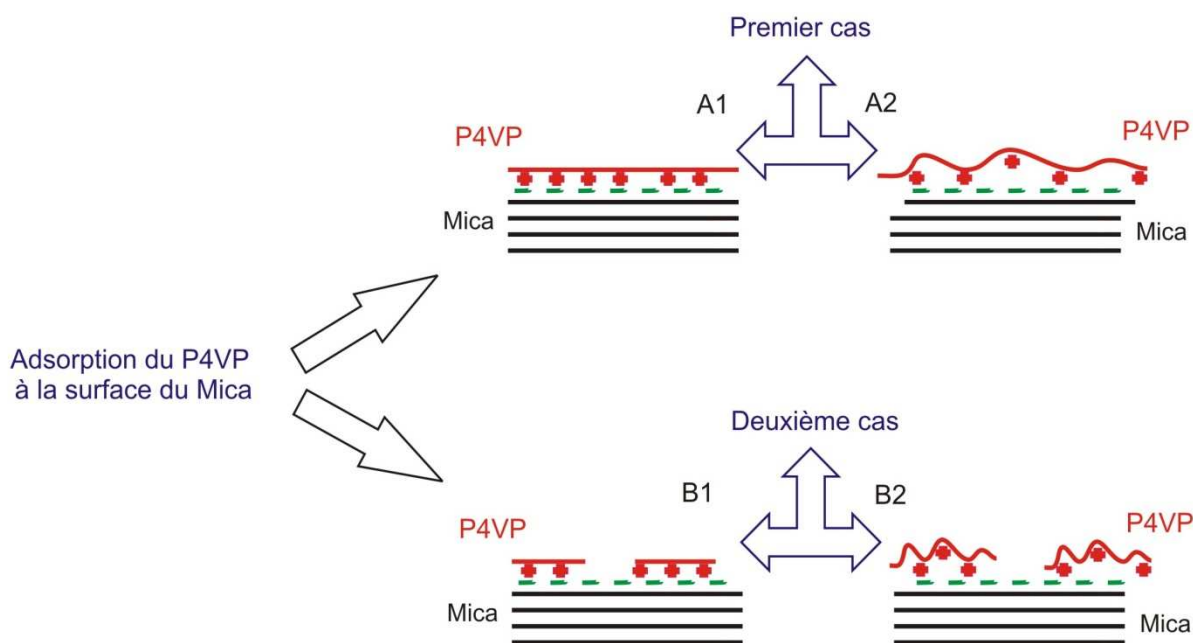


Figure n°11 : Schémas des différents cas d'adsorption du P4VP à la surface le mica

La surface du mica recouverte par le P4VP peut être calculée pour les deux matériaux hybrides [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica /R=0.5]. Sachant que la concentration à la saturation est de 5.15 mg de P4VP pour 1 g de mica. Ces résultats permettent de départager les différents cas de la figure n°11, les résultats sont donnés dans le tableau n°6 suivant:

Tableau n°6 : Tableau des surfaces de mica recouverte par le P4VP calculé pour le [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica /R=0.5]

	[P4VP/mica/R=0.2]	[P4VP/mica/R=0.5]
Surface recouverte (%)	93 %	116 %

Le premier cas de la figure n°11 schématise l'adsorption du polymère couvrant la totalité de la surface du mica comme le montre la figure n°11 [A1 et A2]. Cette adsorption peut se faire selon deux possibilités :

- Le polymère couvre la totalité de la surface du mica, sans avoir de parties libres à la surface mica comme le montre la figure n°11 (A1).

- L'adsorption du polymère couvre la totalité de la surface du mica et comporte des parties libres à la surface du mica comme le montre la figure n°11 (A2).

Le premier cas de la figure n°11, est attribué au matériau hybride [P4VP/mica /R=0.5], car la surface du mica recouverte par le polymère représente 116 % (tableau n°6), donc la surface est totalement recouverte.

Pour départager les deux possibilités (figure n°11 [A1 et A2]), nous avons choisi d'utiliser la technique de DSC. Une adsorption partielle du P4VP à la surface du mica se traduit par un mouvement du polymère à la surface du mica ce qui permet de détecter une température de transition vitreuse. Par contre, si le P4VP est totalement adsorbé à la surface du mica, la détection de la température de transition vitreuse est impossible

Le deuxième cas de la figure n°11 schématise l'adsorption du P4VP qui ne couvre pas la totalité de la surface du mica. Cette adsorption peut se faire selon deux possibilités :

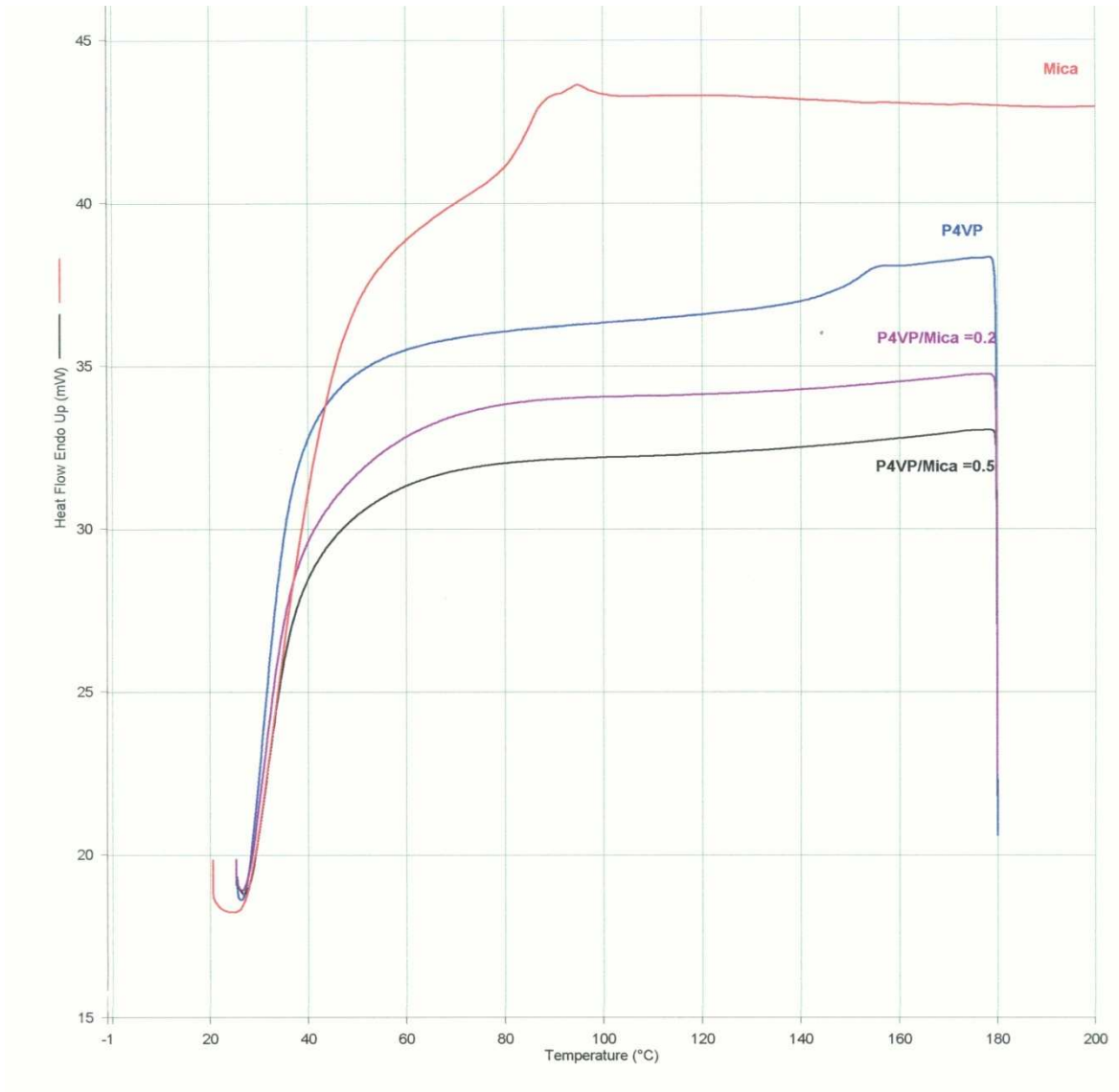
- Le polymère s'adsorbe totalement sans avoir de parties libres à la surface mica comme le montre la figure n°11 (B1).

- L'adsorption du polymère n'est pas totale et comporte des parties libres à la surface du mica comme le montre la figure n°11 (B2).

Le deuxième cas de la figure n°11, est attribué au matériau hybride [P4VP/mica /R=0.2], car la surface du mica recouverte par le polymère représente 93 % (tableau n°6), donc la surface n'est pas totalement recouverte.

Pour départager les deux possibilités (figure n°11 [B1 et B2]), nous avons choisi d'utiliser la technique de DSC. Une adsorption partielle du P4VP à la surface du mica se traduit par un mouvement du polymère à la surface du mica ce qui permet de détecter une température de transition vitreuse. Par contre, si le P4VP est totalement adsorbé à la surface du mica, la détection de la température de transition vitreuse est impossible.

Nous avons effectué des mesures par DSC, pour les échantillons [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica/R=0.5], pour le mica seul et le polymère P4VP seul afin de déterminer les températures de transition vitreuse et les capacités calorifique  $\Delta C_p$  des différents échantillons et pour pouvoir déterminer et observer la température de transition vitreuse après l'adsorption du polymère sur la surface du mica.



**Figure n°12 :** Comparaison entre les comportements thermiques par DSC du Mica seul, les matériaux hybrides [P4VP/mica/R=0.2], [P4VP/mica/R=0.5] et le P4VP seul.

Nous avons aussi préparé un mélange [P4VP/mica] avec un pourcentage de P4VP de 5%, pour pouvoir observer l'effet de l'adsorption du polymère sur la valeur de la température de transition vitreuse (figure n°13 et 14). Le mélange P4VP/mica va nous permettre de constater que la détection du polymère est facile lorsqu'il n'est pas adsorbé à la surface du mica.

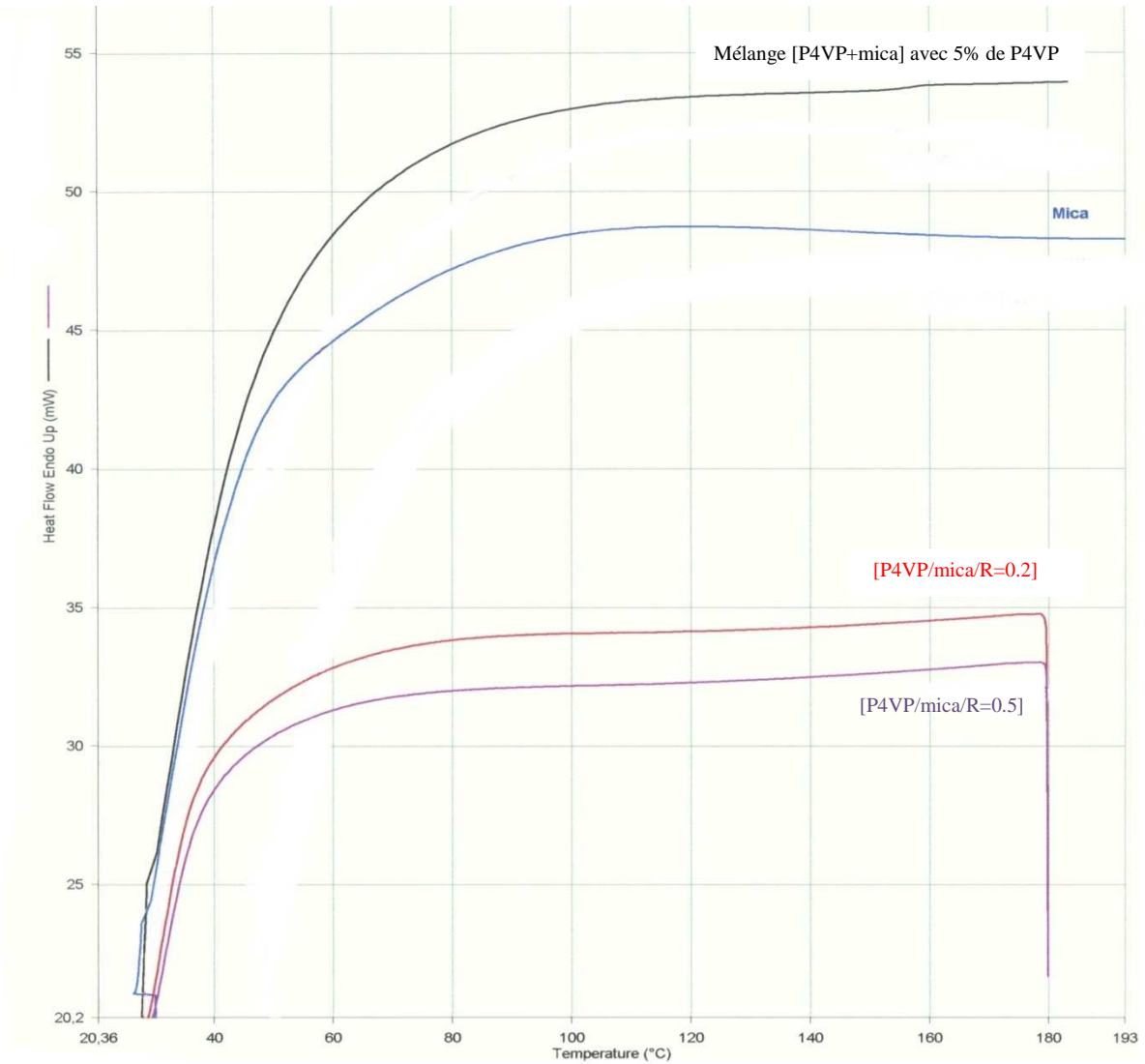
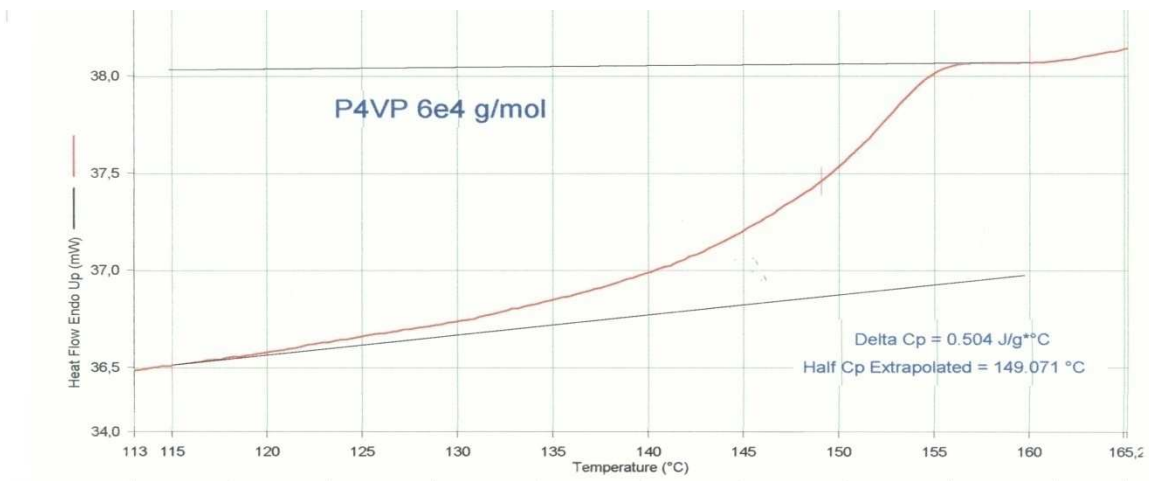
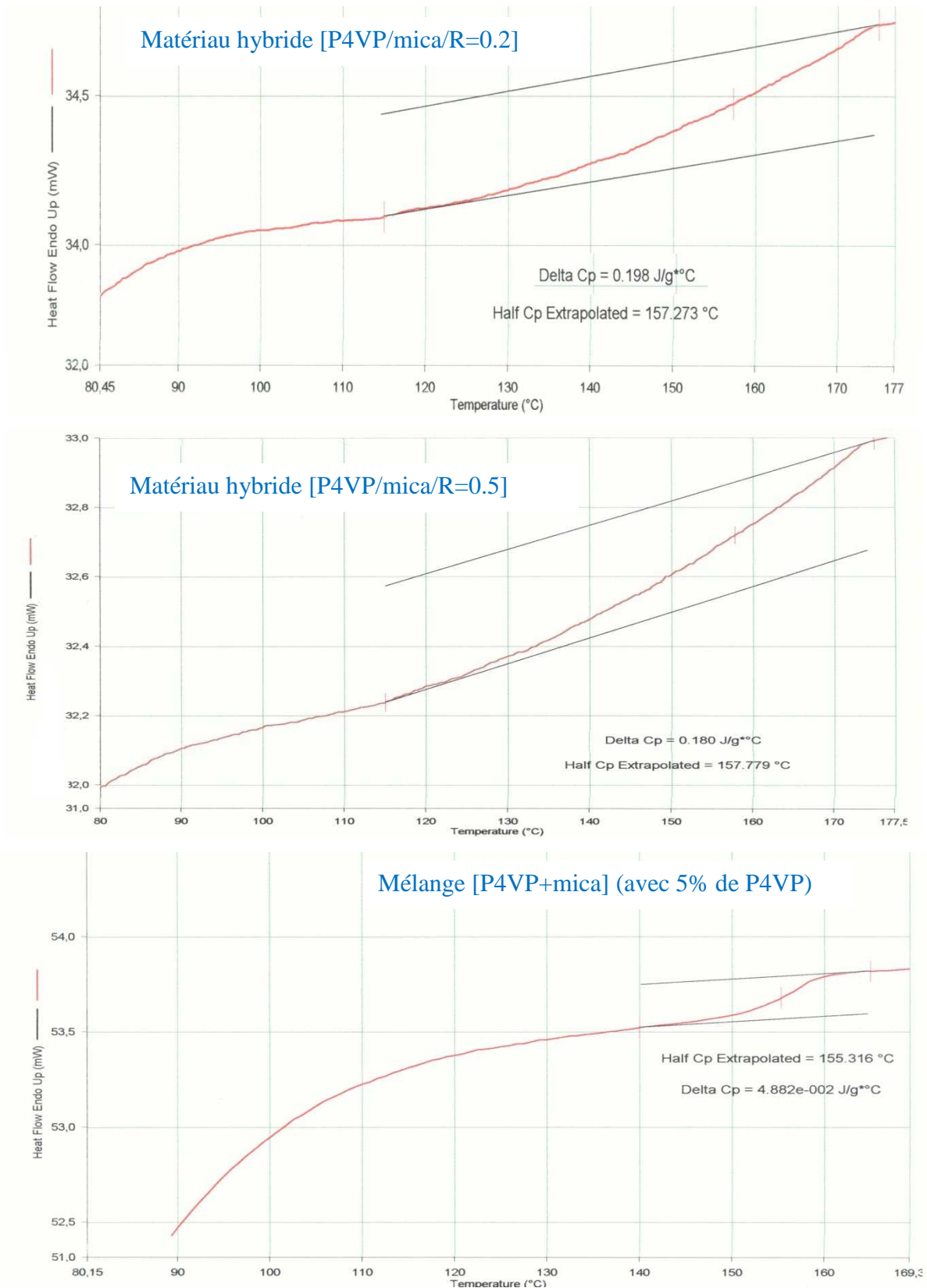


Figure n°13 : Comparaison entre les comportements thermiques par DSC du mica seul, les matériaux hybrides [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica/R=0.5], et un simple mélange [mica+P4VP] avec 5% de P4VP.





**Figure n°14 :** Agrandissement des comportements thermiques par DSC des matériaux hybrides [P4VP/mica/R=0.2], [P4VP/mica/R=0.5], le P4VP seul et le mélange [mica+P4VP] avec 5% de P4VP., pour mettre en évidence les Tg et les  $\Delta C_p$ .

Les résultats sont résumés dans le tableau n° 7:

Tableau n°7: Résultat DSC pour les échantillons du P4VP, les matériaux hybrides [P4VP/mica/R=0.2], [P4VP/mica/R=0.5] et les simples mélanges [mica+P4VP] avec 5% de P4VP.

matériaux	Tg (Half Cp extrapolated) (°C)	$\Delta C_p$ (j/g. °C)
P4VP <sup>[13]</sup>	157.8	0.2
P4VP Théorique <sup>[14]</sup>	147.8	-
Mélange [mica+P4VP] (5% de P4VP)	155.3	0.05
[P4VP/mica/R=0.2]	157.3	0.2
[P4VP/mica/R=0.5]	149.1	0.5

Les valeurs des Températures de transition vitreuses sont très proches des valeurs théoriques donnés dans le tableau n°7 <sup>[13][14]</sup>. Nous avons détecté une Tg pour les deux matériaux hybrides [P4VP/mica/R=0.2], [P4VP/mica/R=0.5]. Le P4VP ne couvre pas la totalité de la surface du mica pour le matériau hybride [P4VP/mica/R=0.2] et l'adsorption comporte des parties mobiles (figure n°11 [B2]). Ce qui permet de détecter une température de transition vitreuse.

Le P4VP couvre la totalité de la surface du mica pour le matériau hybride [P4VP/mica/R=0.5] et l'adsorption comporte des parties mobiles (figure n°11 [A2]). Ce qui permet de détecter une température de transition vitreuse.

La température de transition vitreuse Tg est facile à détecter dans les mélanges et pour le P4VP (figure n°13). Pour les matériaux hybrides la détection est très difficile car la quantité de P4VP utilisée est faible. Un agrandissement du graphe dans la zone de détection est réalisé afin de pouvoir détecter la Tg (figure n°14).

### 5) Etude par Microscopie Electronique à Balayage MEB :

La caractérisation de la surface des feuillets des matériaux hybrides [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica/R=0.5] a été réalisée par Microscopie Electronique à Balayage « MEB ».

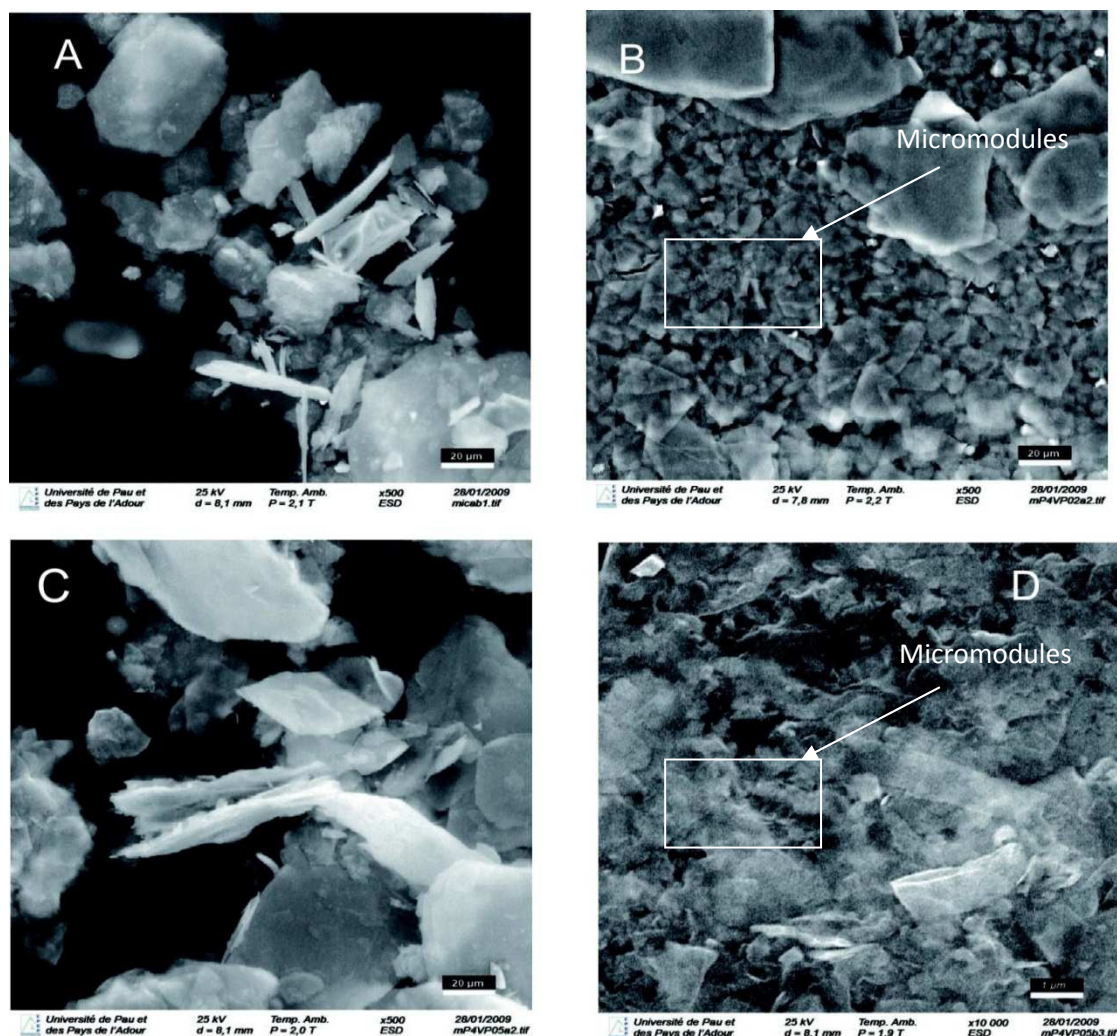


Figure n°15 : Observation MEB (A) mica soft, (B) [P4VP/mica /R=0.5] à 20μm, (C) [P4VP/mica /R=0.2] à 20μm et (D) [P4VP/mica /R=0.2] à 1μm

Nous pouvons remarquer lors des observations MEB que les clichés des différents matériaux hybrides [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica/R=0.5] montre l'apparition de différents micromodules à la surface du mica avec une distribution plus au moins homogène (voir figure n°15 « B » et « D »).

Les micromodules sont dus à l'adsorption du P4VP à la surface du mica. La comparaison entre les deux clichés du matériau hybride [P4VP/mica/R=0.2] montre que ces micromodules apparaissent lors de l'agrandissement 1μm et ils ne sont pas apparus dans la partie qui a été agrandi à 20 μm (voir figure n°15 « C » et « D »)<sup>[15][16]</sup>, ceci montre que le P4VP adsorbé sur la surface du mica ne couvre pas la totalité de la surface pour le matériau hybride [P4VP/mica/R=0.2], d'où la présence de zones qui ne comportent pas de micromodules. Ce

type de structuration à la surface du mica en présence d'autre polymère a déjà été observé dans le passé par Suter et al <sup>[17]</sup>.

#### IV) Conclusion :

Des matériaux hybrides de mica possédants une couche de poly(4-vinylpyridine) bien définie ont été préparés avec deux rapports différents [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica/R=0.5].

Le rendement qui représente le taux de conversion du mica en composite peut atteindre les 80% par rapport au mélange [mica+P4VP] et plus de 95% par rapport au mica seul.

Les analyses thermogravimétriques (ATG), nous ont permis de déterminer avec succès la quantité du polymère adsorbé à la surface du mica. Elle avoisine les 0.6% pour le matériau hybride [P4VP/mica/R=0.5] et 0.48 % pour le matériau hybride [P4VP/mica/R=0.2].

Pour le matériau hybride [P4VP/mica/R=0.5], la surface du mica recouverte par le polymère P4VP est de 116 % et la densité d'adsorption est de 0.0032  $\mu\text{mol/mg}$ , Pour le matériau hybride [P4VP/mica/R=0.2], la surface du mica recouverte par le polymère P4VP est de 93 % et la densité d'adsorption est de 0.0085  $\mu\text{mol/mg}$ .

Cette quantité de polymère adsorbé est satisfaisante pour l'application que nous voulons faire avec les matériaux hybrides.

En effet, les effets visuels recherchés, sont différents selon que la surface soit totalement recouverte de polymère ou partiellement. Sachant que, la quantité de polymère adsorbé pourrait être augmentée et optimisée par d'autres techniques qui vont être citées dans les perspectives.

Les études de stabilités, nous ont renseignés sur plusieurs aspects des matériaux hybrides préparées, d'une part sur la stabilité des matériaux hybrides dans les conditions expérimentales, et d'autre part sur la mise en évidence du mécanisme et des interactions entre le mica et le P4VP et le rôle du contre ion  $\text{K}^+$ .

L'étude de la surface des matériaux hybrides par microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'avoir des clichés de la surface du mica. Ainsi, nous avons des précisions sur la manière d'adsorption du polymère à la surface et nous sommes arrivé à montré que le P4VP adsorbé sur la surface du mica ne couvre pas la totalité de la surface pour le matériau hybride [P4VP/mica/R=0.2] <sup>[15][16]</sup>.

Enfin, l'étude par DSC a permis de mettre en évidence la présence du polymère et la manière de son adsorption à la surface du mica, nous avons pu départager plusieurs possibilités (figure n°11).



La détermination de la façon d'adsorption du polymère est très importante pour l'aspect des matériaux pigmentaires et pour la fixation des colorants (chapitre IV).

### V) Références Bibliographiques :

- [1] Kickelbick G., Prog. Polym. Sci. 2003, (28), 83.
- [2] Matyjaszewski K., Pyun, J. Chem. Mater. 2000, (13), 3436.
- [3] Caseri W. R., and Suter U. W., in "The Polymeric Materials Encyclopedia" (J. C. Salamone, Ed), 1996, (5), CRC Press, Boca Raton, FL.
- [4] Zhao, B., Brittain W. J., Prog. Polym. Sci. 2000, (25), 677.
- [5] Kelley T.W., Schorr P.A, Johnson K. D., Tirrell M., Frisbie C.D., Macromolecules, 1998.
- [6] Krishnamoorti R., Vaia R., ACS Symposium Series 804, Oxford University Press: North Carolina, 2002.
- [7] Interrante L.V., Chem. Mater. 2000, 12 (7), 1807.
- [8] Hong J., de Gennes P. G., Macromolecules, 1993, (26), 520.
- [9] Amiji M., Park K., J. Biomater. Sci. Polym. Edn. 1993, (4), 217.
- [10] W.W. Jackson et J. West, Z. Kristallogr.76 (1930) 21.  
W.W. Jackson et J. West, Z. Kristallogr.85 (1933) 160.
- [11] E.W. Radoslovich, Acta Cryst. 13 (1960) 919-932
- [12] L. Gataineau, C. R. Ac. Sci. B256 (1963) 4648-4649
- [13] Polymer Handbook, fourth edition, Chapter VI. page 217. 2000
- [14] Mi Shibata, Y. Kimura, Daisuke Yaginuma Science direct Polymer 45 (2004) 7571–7577
- [15] Ghanam Leïla. Thèse de Doctorat. France: Université de Pau. 2006.
- [16] L.Ghanam, H.Garay, M.E. R. Shanahan, J. François, and Laurent Billon American Chemical Society 2005.
- [17] Velten U, Shelden R. A, Caseri W. R, Suter U. W., Li Y, Colloid Surf A, 1999, 154, 87.

*Chapitre IV : Fixation des colorants à la  
surface des matériaux hybrides*

## CHAPITRE IV : FIXATION DES COLORANTS A LA SURFACE DES MATERIAUX HYBRIDES

### I) Introduction :

L'architecture de ce chapitre est articulée suivant les objectifs généraux de notre travail mais aussi selon les conclusions du troisième chapitre.

En effet, notre but est de développer de nouveaux matériaux pigmentaires par adsorption de polymère sur des particules de mica et la fixation de colorant sur le polymère. Ces nouveaux matériaux pigmentaires peuvent soit différer par leurs couleurs, soit présenter des effets interférentiels. Dans cette optique, nous avons préparé des échantillons en utilisant deux colorants, le bleu d'aniline qui est un colorant très utilisé dans l'industrie des encres (utilisation comme encre de stylos et encre pour l'impression) et le bleu basique qui est très utilisé dans les industries de textiles.

Pour la fixation de ces colorants nous allons faire des essais avec les deux matériaux hybrides [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP /mica/R=0.5], comme le montre la figure n°1:

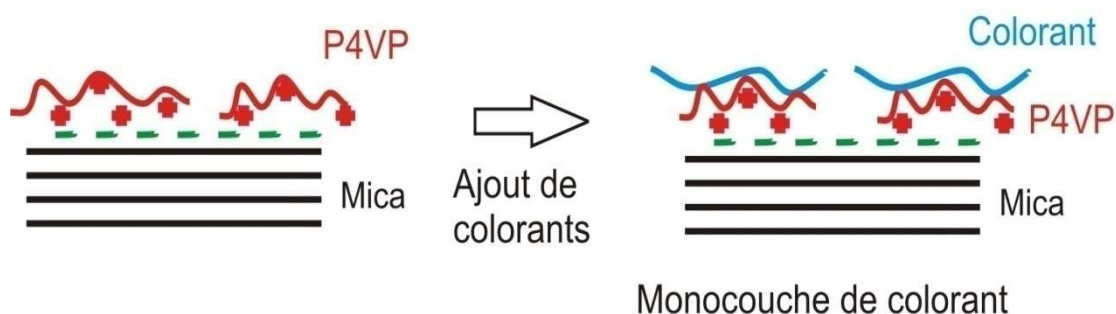


Figure n°1 : Concept de fixation du colorant sur le matériau hybride

Ce chapitre permet de mettre en évidence les différents modes opératoires utilisés pour la fixation des colorants sur les matériaux hybrides [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica/R=0.5].

Les différentes techniques expérimentales utilisées sont la DSC et l'UV-Visible, qui nous permettent de connaître la manière de fixation des colorants sur les matériaux hybrides et la quantité fixée. Ceci nous permet de faire une étude quantitative et qualitative des matériaux pigmentaires.

## II) Démarche expérimentale :

### 1) les modes opératoires :

#### ❖ Le colorant utilisé est le bleu d'aniline :

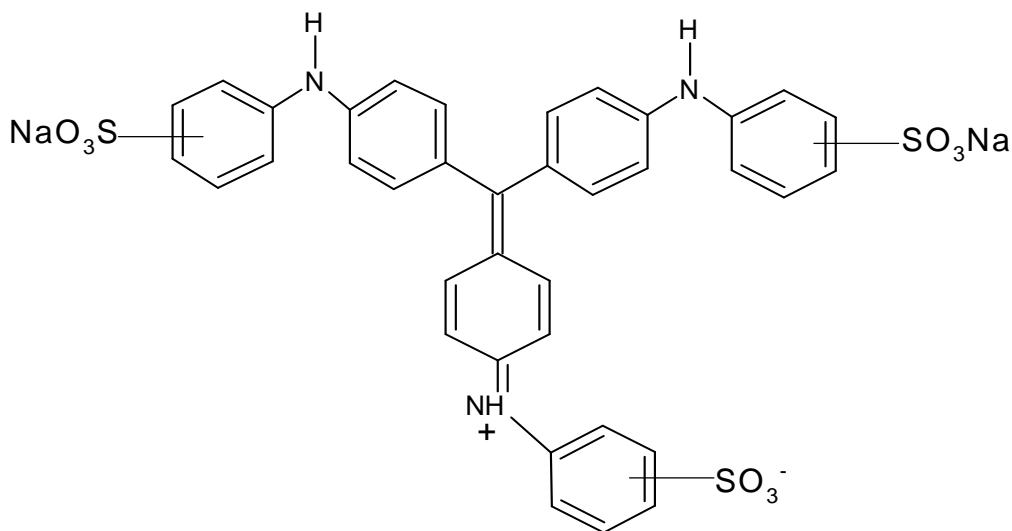


Figure n°2 : Molécule de bleu d'aniline

Tableau n°1 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu d'aniline « BA »

Propriétés générales du bleu d'aniline <sup>[1]</sup>	
<b>Nom IUPAC</b>	[[4-[bis[4 [(sulfonatophényl) amino] phényl] méthylène]cyclohexa-2,5-diène-1-ylidène]amino]benzènesulfonate de disodium
<b>Synonymes</b>	Brilliant Lake Blue G Acid Blue 93
<b>N° CAS</b>	28983-56-4
<b>Apparence</b>	Poudre cristalline rouge violet à reflets mordorés
<b>Solution aqueuse à 1%</b>	Bleue violette limpide
Propriétés chimiques du bleu d'aniline	
<b>Formule brute</b>	C <sub>37</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>9</sub> S <sub>3</sub>
<b>Masse molaire</b>	799,804311 g·mol <sup>-1</sup>
Propriétés physiques du bleu d'aniline	
<b>Solubilité</b>	Soluble dans l'eau (70 mg/l) Soluble dans l'éthanol (0.4 mg/l)
<b>Maximum d'absorption dans l'eau</b>	Entre 595 nm et 605 nm (selon le pH)
<b>Perte à la dessiccation à 70°C</b>	10 %

Le matériau hybride utilisé est le [P4VP/mica/R=0.5]

D'après l'ATG du matériau hybride [P4VP/mica/R=0.5], il contient 0.6 % de matière organique (chapitre III tableau n°4) donc 0.6 mg de P4VP pour 100 mg de mica, ce qui nous donne en nombre de mole :

$$n = \frac{0.6}{105.14} = 0.6 \cdot 10^{-5} \text{ mol de } N^+$$

On suppose que, chaque monomère de P4VP quaternisé contenant un azote  $N^+$  va réagir avec une molécule de colorant qui contient deux charges négatives  $SO_3^-$ ,

Ce qui nous donne en nombre de moles :  $n = 0.6 \cdot 10^{-5}$  mol de  $SO_3^-$ .

Nous pouvons ainsi déterminer la masse minimale du colorant nécessaire pour couvrir le polymère fixé sur le mica par la relation suivante :

$m$  du bleu d'aniline =  $n$  bleu d'aniline .  $M$  bleu d'aniline

→  $m$  du bleu d'aniline =  $0.6 \cdot 10^{-5}$  .  $M$  (bleu d'aniline)

→  $m$  du bleu d'aniline = 4.8 mg de bleu d'aniline.

Où :  $m$  : masse du bleu d'aniline.

$n$  : le nombre de moles du bleu d'aniline .

$M$  : masse molaire du bleu d'aniline = 799.80 g/mol.

On prend notre colorant en excès de 2.75 fois par rapport à la masse initiale de colorant, ce qui nous donne une masse  $m = 13.2$  mg de colorant bleu d'aniline.

Sachant que la solubilité du bleu d'aniline est de 70 mg/l dans l'eau, la quantité nécessaire pour dissoudre 13.2 mg de ce colorant est de  $V = 189$  ml.

Après 48h, on passe la solution dans la centrifugeuse à une vitesse de 4000 tr/ min pendant 1 heure. En suite, on fait des lavages du matériau pigmentaire avec l'eau distillée. Le produit obtenu est ensuite séché à l'étuve pendant 2 Heures à 60°C.

Nous avons aussi préparé des matériaux pigmentaires avec le matériau hybride [P4VP/mica/R=0.2] et le bleu d'aniline en suivant le même mode opératoire.

❖ Le colorant utilisé est le bleu basique :

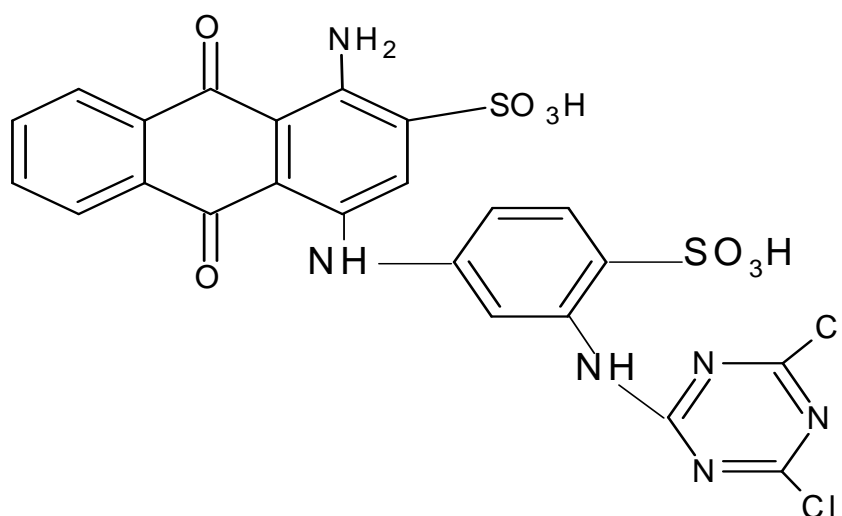


Figure n°3: Molécule de bleu basique

Tableau n°2 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu basique « BB

Propriétés générales du bleu basique <sup>[1]</sup>	
<u>Nom IUPAC</u>	2-acide d'anthracenesulfonic, 1-aminé-4(3-((4.6-dichloro-5-triazine-2-yl) aminé)-4 sulfonilino)-9.10-dihydro-9.10-dioxo
<u>Synonymes</u>	Acid Blue 163
<u>Apparence</u>	Poudre cristalline bleu
<u>Solution aqueuse à 1%</u>	Bleu violette
Propriétés chimiques du bleu basique	
<u>Formule brute</u>	C <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>
<u>Masse molaire</u>	637.45 g·mol <sup>-1</sup>
Propriétés physiques du bleu basique	
<u>Solubilité</u>	Soluble dans l'eau (50 mg/l)
<u>Maximum d'absorption dans l'eau</u>	Entre 625 nm et 668 nm (selon le pH)

Le matériau hybride utilisé est [P4VP/mica /R=0.5]

D'après l'ATG du matériau hybride [P4VP/mica/R=0.5], il contient 0.6 % de matière organique (chapitre III tableau n°4) donc 0.6 mg de P4VP pour 100 mg de mica, ce qui nous donne en nombre de mole :

$$n = \frac{0.6}{105.14} = 0.57 \cdot 10^{-5} \text{ mol de } N^+$$

On suppose que, chaque monomère de P4VP quaternisé contenant un azote N<sup>+</sup> va réagir avec une molécule de colorant qui contient deux charges négatives SO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Ce qui nous donne en nombre de moles :  $n = 0.6 \cdot 10^{-5}$  mol de  $\text{SO}_3^-$

Nous pouvons ainsi déterminer la masse minimale du colorant nécessaire pour couvrir le polymère fixé sur le mica par la relation suivante :

$m$  du bleu d'aniline =  $n$  bleu basique .  $M$  bleu basique

→  $m$  du bleu basique =  $0.6 \cdot 10^{-5} \cdot M$  (bleu basique)

→  $m$  du bleu basique = 3.82 mg de bleu basique.

Où :  $m$  : masse du bleu basique.

$n$  : le nombre de moles du bleu basique

$M$  : masse molaire du bleu basique = 637.45 g/mol.

On prend notre colorant en excès de 2.75 fois ce qui nous donne une masse  $m = 10.5$  mg de colorant bleu basique.

Sachant que la solubilité du bleu basique est de 50 mg/l dans l'eau, la quantité nécessaire pour dissoudre 10.5 mg de ce colorant est de  $V = 210$  ml.

Après 48h, on passe la solution dans la centrifugeuse à une vitesse de 4000 tr/ min pendant 1 heure. En suite, on fait des lavages du matériau pigmentaire avec l'eau distillée. Le produit obtenu est ensuite séché à l'étuve pendant 2 Heures à 60°C.

Nous avons aussi préparé des matériaux pigmentaires avec le matériau hybride [P4VP/mica/R=0.2] et le bleu basique en suivant le même mode opératoire.

### III) Exploitation des résultats :

#### 1) les rendements :

##### ❖ Echantillon [P4VP/mica/R=0.2/BA1] :

Nous avons obtenu une masse  $m = 460$  mg, ce qui représente un rendement par rapport au poids total de 79.5 %, et un rendement par rapport au matériau hybride [P4VP/mica/R=0.2] de 92 %.

❖ Echantillon [P4VP/mica/R=0.2/BB] :

Nous avons obtenu une masse  $m = 430$  mg, ce qui représente un rendement par rapport au poids total de 83.5 %, et un rendement par rapport au matériau hybride [P4VP/mica/R=0.2] de 86 %.

❖ Echantillon [P4VP/mica/R=0.5/BA] :

Nous avons obtenu une masse  $m = 37.9$  mg, ce qui représente un rendement par rapport au poids total de 60 %, et un rendement par rapport au matériau hybride [P4VP/mica/R=0.5] de 75.8 %.

❖ Echantillon [P4VP/Mica/R=0.5/BB] :

Nous avons obtenu une masse  $m = 35$  mg, ce qui représente un rendement par rapport au poids total de 57.8 %, et un rendement par rapport au matériau hybride [P4VP/mica/R=0.5] de 70%.

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant:

Tableau n°3: Tableau récapitulatif des résultats

<b>[P4VP/mica/R=0.2/BA]</b>	masse hybride =500mg masse du colorant = 18.4 mg	$m = 460$ mg	Rendement/ poids total = 79.5 % Rendement/hybride = 92%
<b>[P4VP/mica/R=0.2/BB]</b>	masse hybride =500mg masse du colorant = 14.7 mg	$m = 430$ mg	Rendement/ poids total = 83.5 % Rendement/hybride = 86%
<b>[P4VP/mica/R=0.5/BA]</b>	masse hybride = 50mg masse du colorant = 13.2 mg	$m = 37.9$ mg	Rendement/poids total = 60 % Rendement/hybride = 75.8 %
<b>[P4VP/mica/R=0.5/BB]</b>	masse hybride = 50mg masse du colorant = 10.5 mg	$m = 35$ mg	Rendement /poids total = 57.8 % Rendement/hybride = 70 %



## 2) Etude par UV-visible :

### a) Etude du Spectre UV-Visible du bleu basique [BB]:

Le spectre UV-Visible du colorant bleu basique « BB » pris dans l'eau montre deux valeurs principales de  $\lambda_{\max}$ . La première à 625 nm et la seconde à 668 nm. Le pH de la solution aqueuse colorée est de 6.35.

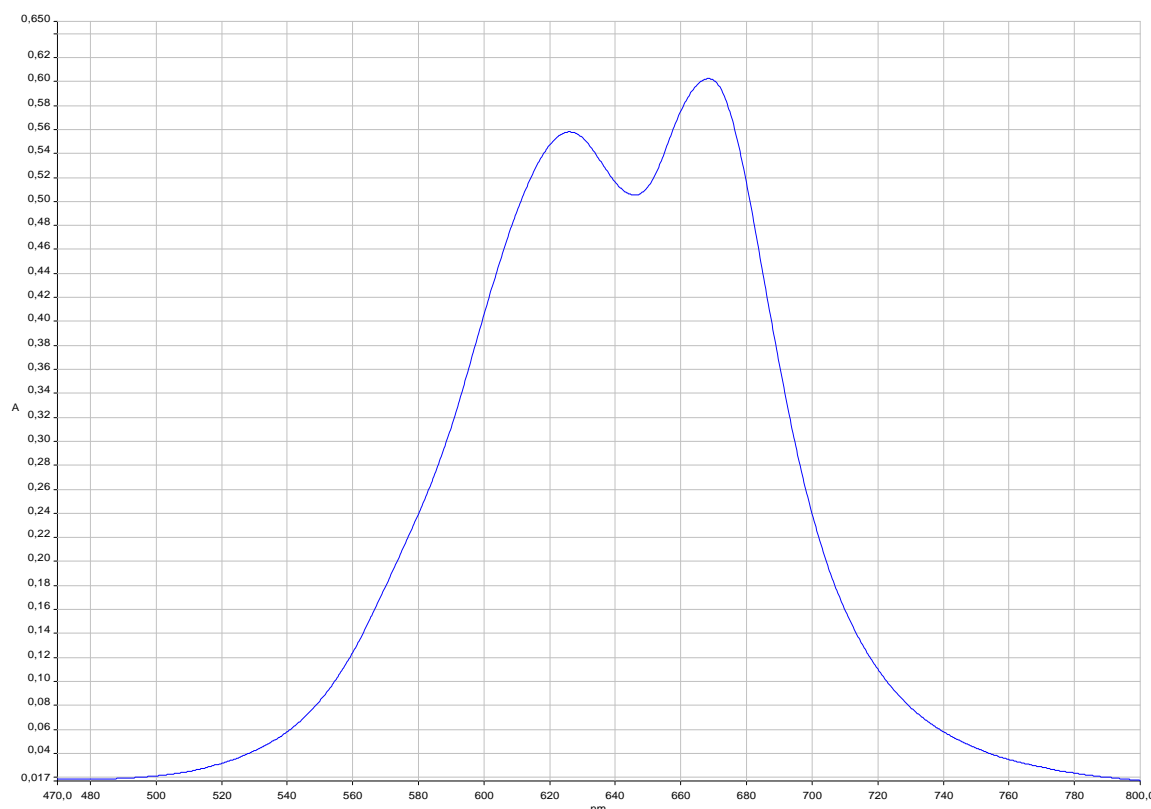


Figure n°4 : Spectre UV- visible d'une solution de Bleu basique « BB » à 50mg/l  
( $7.84 \cdot 10^{-5}$  mol/l)

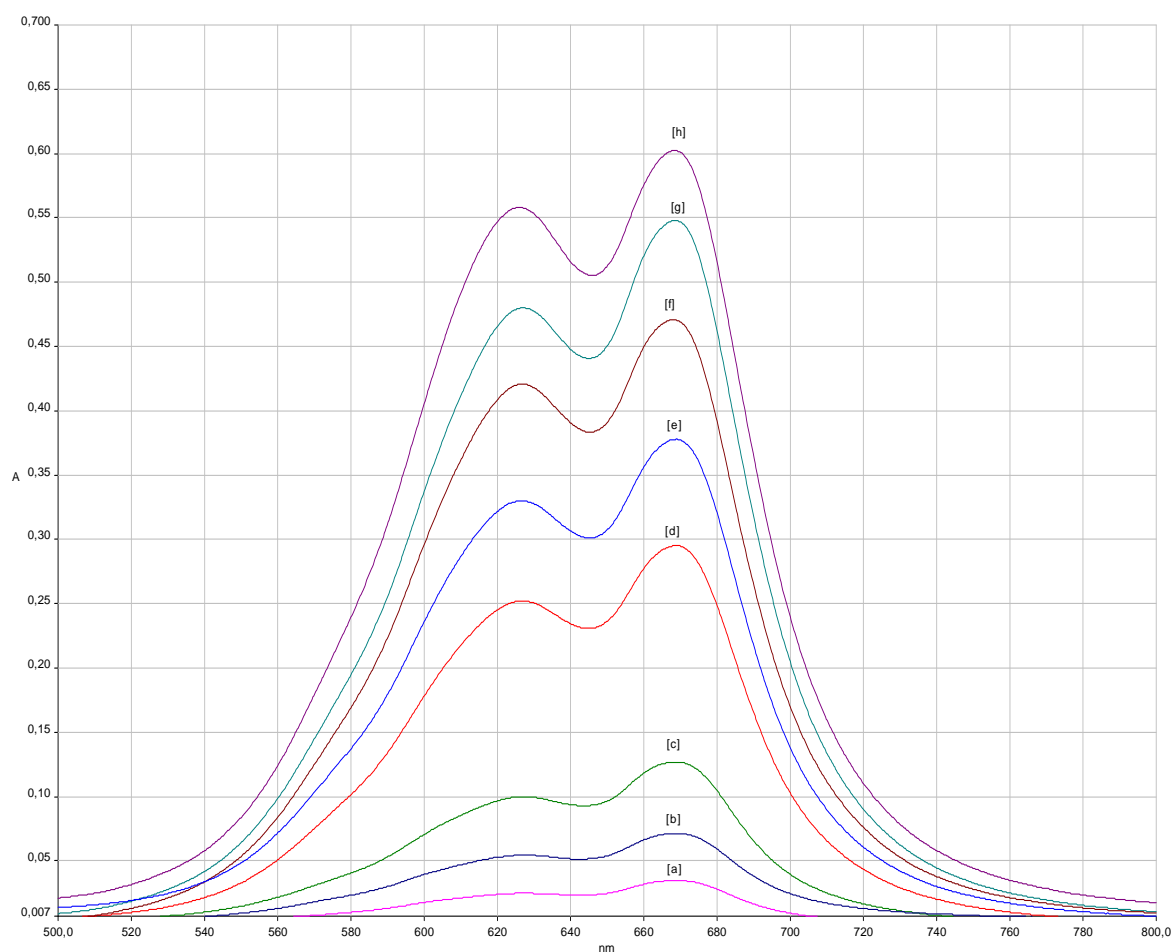
### $\alpha$ ) dosage du bleu basique :

#### $\alpha.1$ ) dosage indirect du bleu basique :

##### $\alpha.1.1$ ) Spectre du bleu basique en solution aqueuse :

Après la centrifugation des solutions [P4VP/mica/R=0.2/BB] et [P4VP/mica/R=0.5 /BB] nous avons récupéré le filtrat. Ceci va nous permettre de calculer de façon indirecte le pourcentage de bleu basique fixé par le polymère.

Pour cela, nous effectuons une courbe d'étalonnage en prenant les absorbances du bleu basique à différentes concentrations afin de pouvoir déterminer le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$ .



**Figure n°5 :** Spectre UV-Visible du Bleu basique à différentes concentrations [a] 3mg/l, [b] 5mg/l, [c] 10mg/l, [d] 25mg/l, [e] 35mg/l, [h] 50mg/l, [g] [P4VP/mica /R=0.2 /BB], [f] [P4VP/mica/R=0.5 /BB]

**Tableau n°4 :** Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour les spectres UV-visible du bleu basique « BB » en solution aqueuse à différentes concentrations

C (mg/l)	3mg/l	5mg/l	10mg/l	25 mg/l	35mg/l	50 mg/l	[P4VP/mica/ R=0.2 /BB]	[P4VP/mica/ R=0.5/ BB]
C (mol/l)	$0.47 \cdot 10^{-5}$	$0.78 \cdot 10^{-5}$	$1.57 \cdot 10^{-5}$	$3.92 \cdot 10^{-5}$	$5.49 \cdot 10^{-5}$	$7.84 \cdot 10^{-5}$	-	-
$\lambda_{1 \text{ max}}$ (nm)	668.3	668.9	668.9	668.9	668.9	668.3	668.9	667.8
$\lambda_{2 \text{ max}}$ (nm)	626.8	626.3	626.8	626.8	626.3	625.8	626.8	626.8
A <sub>1</sub>	0.03	0.07	0.13	0.29	0.38	0.60	0.55	0.47
A <sub>2</sub>	0.02	0.05	0.09	0.25	0.33	0.56	0.48	0.42

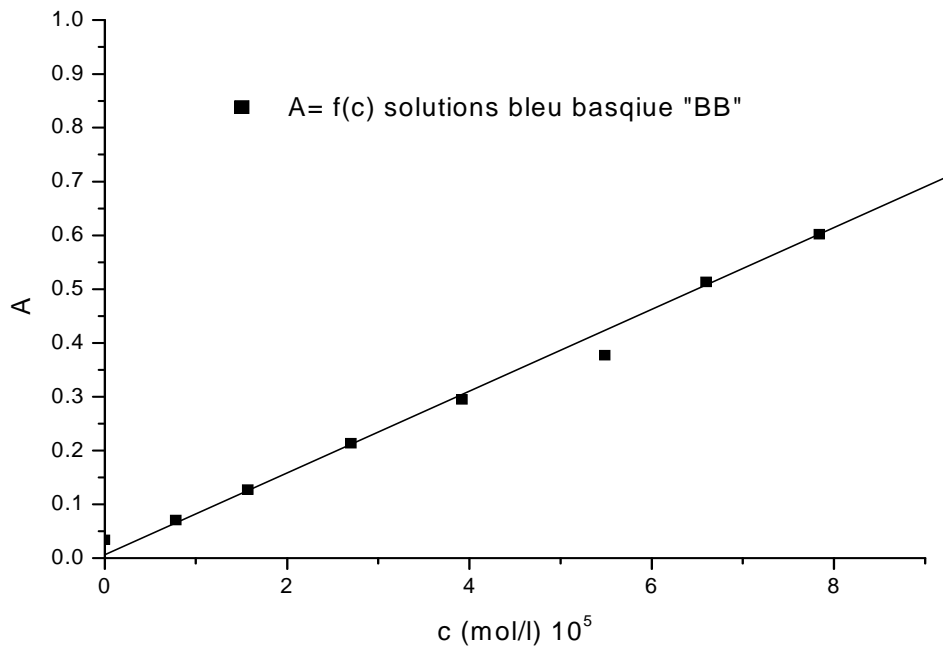


Figure n°6 : Graphe  $A=f(c)$  des solutions aqueuses du bleu basique « BB » à différentes concentrations

La figure n°6 est une droite qui passe par l'origine qui s'écrit sous la forme de l'équation (1) :

$$Y = \alpha \cdot x \quad (1)$$

Sachant que la loi de Beer Lambert s'écrit sous la forme suivante

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (2) \text{ (avec : } l=1 \text{ cm)}$$

D'après les équations (1) et (2), par analogie on aura :

$\alpha = \varepsilon$  (coefficient d'extinction molaire), qui est déterminé en calculant la pente de la droite de la figure n°6.

La pente de la droite «  $\alpha$  » est déterminée par le calcul de la tangente.

On aura donc :  $\varepsilon = 7.38 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

L'application de la loi de Beer Lambert permet de déterminer la concentration du bleu basique dans le filtrat, ainsi on peut déduire la quantité de colorant fixée sur les matériaux hybrides. On aura donc :

- La concentration du filtrat [P4VP/Mica/R=0.2/BB] :

$$A = \varepsilon l c \rightarrow c = \frac{A}{\varepsilon l} \rightarrow c = \frac{0.548}{7.38 \cdot 10^3} \rightarrow c = 7.42 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\rightarrow c = 47.29 \text{ mg/l (Concentration bleu basique non adsorbé)}$$

- La concentration du filtrat [P4VP/Mica/R=0.5/BB] :

$$A = \varepsilon l c \rightarrow c = \frac{A}{\varepsilon l} \rightarrow c = \frac{0.47}{7.38 \cdot 10^3} \rightarrow c = 6.38 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\rightarrow C = 40.66 \text{ mg/l (Concentration bleu basique non adsorbé)}$$

Avec ces concentrations, on calcule les quantités de colorants fixés sur le matériau hybride [P4VP/Mica/R=0.2/BB] et [P4VP/Mica/R=0.5/BB], les résultats sont résumés dans le tableau n°5 suivant :

Tableau n°5 : Tableau récapitulatif des dosages du bleu basique effectués par UV-visible

	Concentration du filtrat (après centrifugation)	Concentration de colorant fixé sur le polymère	Masse du colorant fixé	% de colorant fixé par rapport à la quantité initiale de colorant
[P4VP/mica/R=0.2/BB]	47.3 mg/l	2.7 mg/l	0.6 mg	5.4 %
[P4VP/mica/R=0.5/BB]	40.6 mg/l	9.3 mg/l	1.9 mg	18.7 %

Ces pourcentages peuvent être exprimés par rapport à 100 mg de mica. Ainsi, on peut connaître pour 100 mg de mica la quantité de polymère adsorbé et la quantité de colorant fixé, les résultats sont donnés dans le tableau n°6 suivant :

Tableau n°6 : Tableau récapitulatif des dosages du bleu basique effectués par UV-visible

	Masse de colorant déposée	% de colorant par rapport à 100 mg de mica dosé par UV-Visible
[P4VP/mica/R=0.2/BB]	0.6 mg	1.1 %
[P4VP/mica/R=0.5/BB]	1.9 mg	3.9 %

#### Spectre solide du bleu basique :

L'Ultra Violet-visible des matériaux solides est très utilisé dans la caractérisation qualitative, plusieurs travaux ont été effectués avec d'autres colorants, pour mettre en évidence la présence du colorant en monocouche sur les différents matériaux hybrides <sup>[2][3]</sup>.

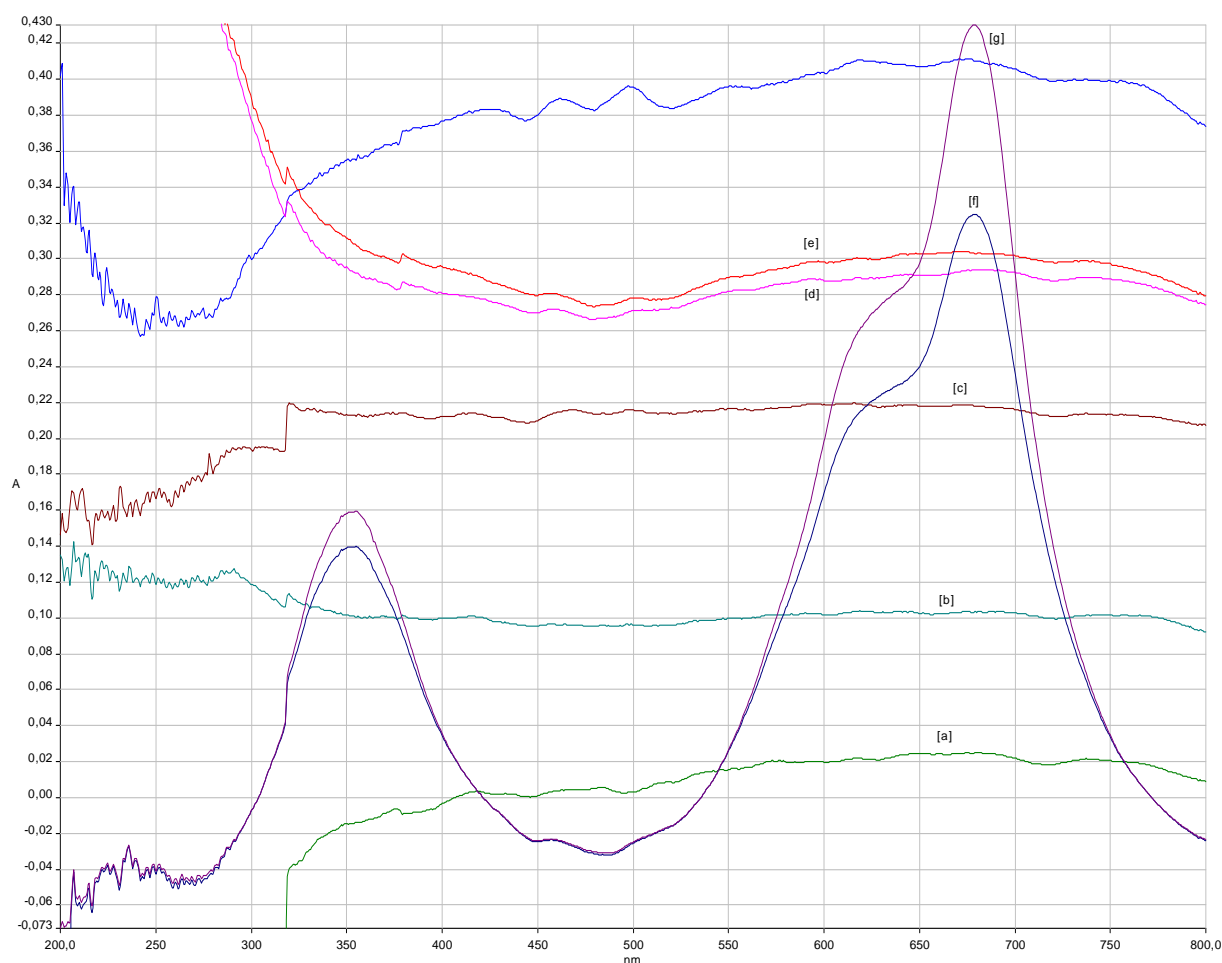


Figure n°7 : Spectre UV-Visible des mélanges mica + Bleu basique solide à différentes concentrations [a] 5mg/g de mica, [b] 15mg/g de mica, [c] 20mg/g de mica, [d] 35mg/g de mica, [e] 40mg/g de mica, [f] 50mg/g de mica, [g] [P4VP/mica/R=0.2/BB], [h] [P4VP/mica/R=0.5/BB]

Tableau n°7 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour les spectres UV-visible du bleu basique en solutions solides à différentes concentrations et des matériaux pigmentaires.

C mg BB/ g de mica	5mg/g de mica	15mg/g de mica	20mg/g de mica	35mg/g de mica	40mg/g de mica	50mg/g de mica	[P4VP/mica/R=0.2/BB]	[P4VP/mica/R=0.5 /BB]
$\lambda_{1 \max}$ (nm)	678.9	678.9	678.9	678.9	678.9	678.9	678.9	678.9
$A_1$	0.025	0.103	0.218	0.294	0.303	0.410	0.325	0.43

Les spectres du bleu basique solide (figure n° 7) ne nous permettent pas de faire une étude quantitative. Nous avons essayé de faire un étalonnage de l'appareil en préparant des mélanges [mica + bleu basique] à différentes concentrations afin de faire des dosages directs par UV-Visible solide.

L'allure des spectres n'est pas la même entre les matériaux hybrides pigmentaires [P4VP/mica/R=0.2/BB], [P4VP/mica/R=0.5/BB] et les mélanges préparés. Cela est essentiellement dû à la particularité de la technique qui détecte le colorant en surface et non pas en volume comme pour l'UV-Visible des solutions.

Les spectres des mélanges [mica+bleu basique] ne peuvent pas être exploités quantitativement car le bleu basique est mélangé avec le mica et il n'est pas présent en surface.

Les matériaux pigmentaires donnent un très bon spectre par l'UV-Visible solide. Le bleu basique est présent en monocouches sur la surface des matériaux hybrides [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica/R=0.5].

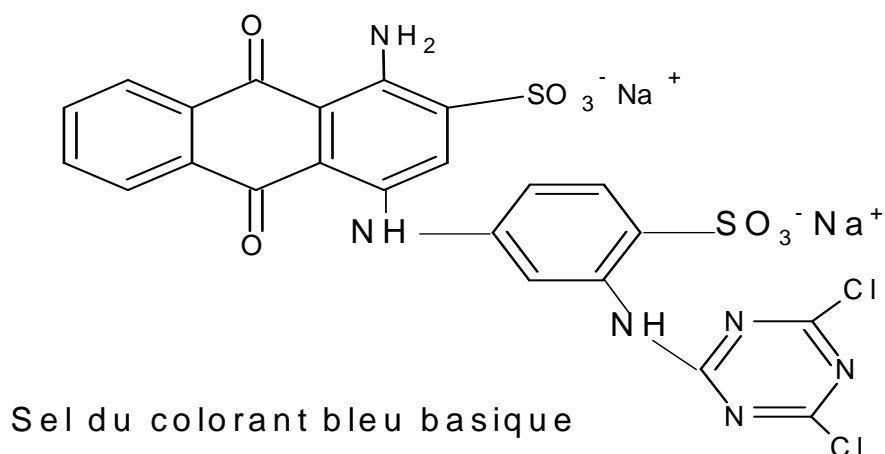
La figure n°7, montre un décalage qui existe entre les  $\lambda_{\max}$  observées dans les spectres en solution aqueuse du bleu basique ( $\lambda_{\max} = 668$  nm) (figure n°5) et le spectre solide ( $\lambda_{\max} = 678$  nm) (figure n°7). Il y a un décalage de 10 nm.

Donc, la forme du bleu basique présente en solution aqueuse n'est pas la même que la forme fixée sur le polymère. Cette constatation nous amène à faire une étude pour voir le comportement du bleu basique à différents pH, pour pouvoir observer l'influence du pH sur  $\lambda$ . Nous pouvons ainsi en déduire la forme fixée sur les différents matériaux hybrides [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica/R=0.5].

### [β\) Etude du comportement du bleu basique à différents pH :](#)

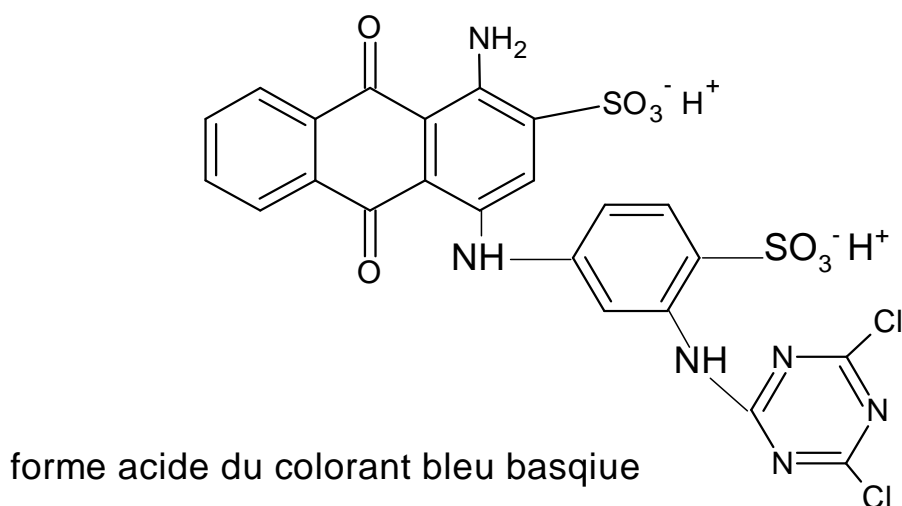
#### [Forme du colorant en milieu basique :](#)

Les résultats obtenus à partir du colorant traité par une solution basique nous montrent une absorbance maximale à  $\lambda_{\max} = 668$  nm qui décroît au fur et à mesure que le pH diminue. Il est bien évident que le colorant est un sel au niveau du groupe  $-\text{SO}_3\text{H}$ . La conjugaison du contre-ion de sodium  $\text{Na}^+$  avec le système insaturé explique le phénomène d'augmentation de l'absorbance maximale.<sup>[4]</sup>

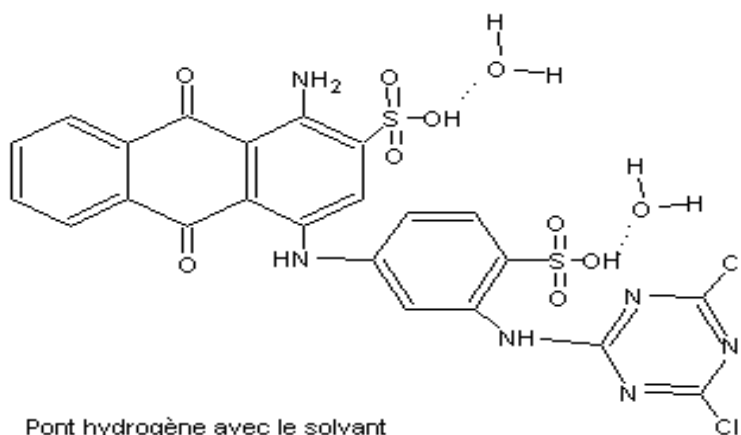


#### ✚ Forme du colorant en milieu acide :

Le colorant se trouve dans le milieu acide sous la forme suivante :



La forme acide permet d'avantage de liaisons hydrogènes avec le solvant. On aboutit à une diminution de l'absorbance. Le spectre UV-Visible montre que le colorant sous sa forme acide interagit avec le solvant d'analyse. La structure qui en découle est représentée ci-dessous :



En milieu acide, le colorant se trouve sous sa forme acide qui laisse la possibilité aux liaisons hydrogènes de s'établir. Ces liaisons sont à l'origine d'une association décolorante avec le solvant, et à la diminution de l'absorbance. [4]

Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption du colorant par les matériaux hybrides, nous avons mené une série d'expériences à différents pH compris entre 1.3 et 11, le milieu étant ajusté par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou NaOH.

#### Mode opératoire :

On prépare six solutions de bleu basique de concentration  $1,6 \cdot 10^{-6}$  M, et six solutions de concentrations  $4,7 \cdot 10^{-6}$  M. On varie le pH de 1.3 à 11 en ajoutant du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou du NaOH. [4] Les absorbances obtenus sont présentés dans la figure n°8 et 8a suivante :

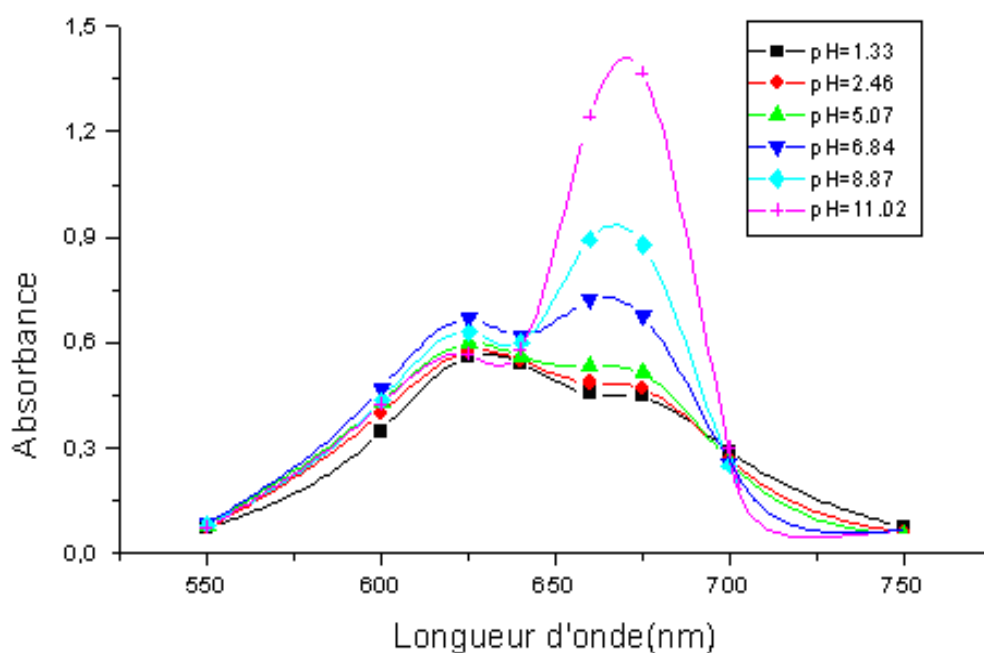


Figure n°8: Effet du pH sur l'absorption dans visible du colorant bleu basique « BB »

$$C = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$



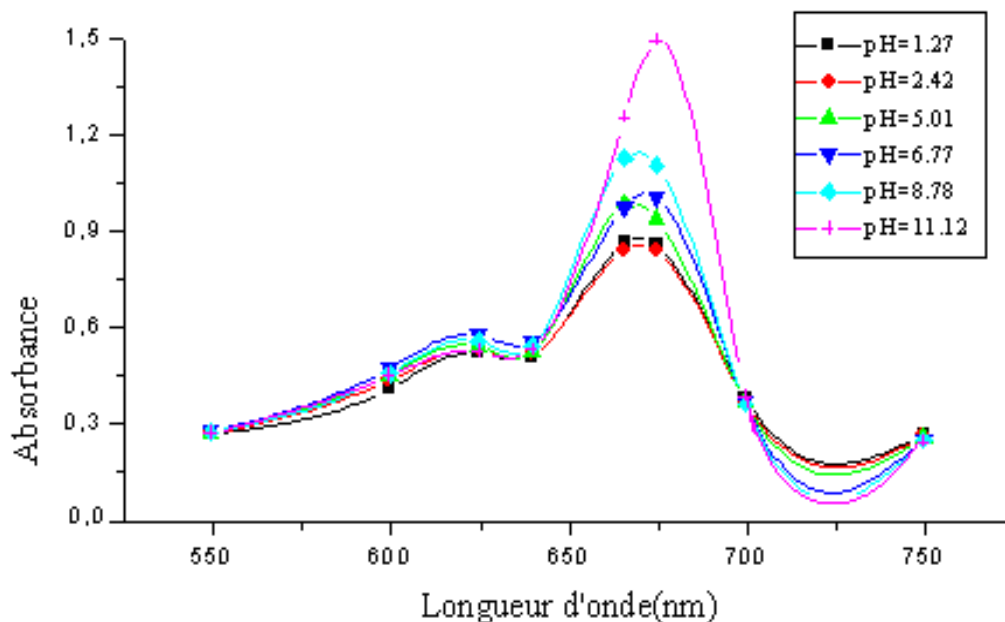


Figure n°8a: Effet du pH sur l'absorption dans le visible du colorant bleu basique « BB »  
 $C = 4.70.10^{-6}M$

Les spectres UV-Visible de la figure 8 et 8a montrent que le bleu basique, sous sa forme acide, interagit avec le solvant d'analyse  $H_2O$ . Ces liaisons sont à l'origine d'une association décolorante avec le solvant. Par conséquent, les absorbances diminuent et se condensent dans un intervalle de longueur d'onde entre 550 nm et 640 nm.

Le domaine UV-Visible de 650 nm à 700 nm, de la figure 8 et 8a obtenu à partir du colorant traité (pH basique), montre une intensité d'absorption maximale à  $\lambda_{max} = 668nm$  qui décroît au fur et à mesure que le pH diminue. Il est bien évident que le colorant est un sel sodique au niveau du groupe  $-SO_3H$ .

La conjugaison du contre ions de la charge de sodium  $Na^+$  avec le système insaturé explique ce phénomène d'augmentation de l'absorbance.

Le colorant sous sa forme de sel intégral connaît des charges libres qui interagissent avec les différents chromophores et donc il y a une extension de la conjugaison, ce qui explique la variation de l'absorbance en fonction du pH. Un point isobestique à 700 nm apparaît clairement dans la figure 8 et 8a.

### Formation du point isobestique :

La littérature définit le point isobestique, comme étant la transformation de la couleur de deux espèces colorées <sup>[5][6]</sup>. C'est-à-dire qu'une couleur intermédiaire se crée, quand les deux espèces colorées s'interfèrent (figure 8 et 8a).

### Forme acido-basique du colorant bleu basique :

La variation de l'absorbance en fonction du pH du colorant bleu basique obtenus est représentée sur la figure n° 9 suivante :

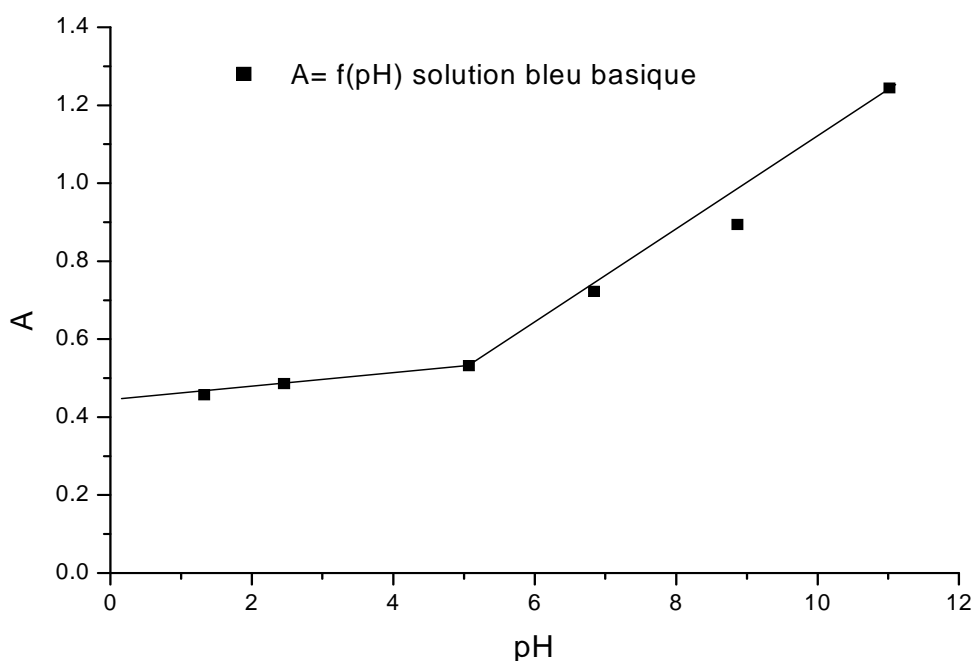


Figure n°9 : absorption en fonction de différentes valeurs du pH.

$$(\lambda_{\max} = 668\text{nm}) \quad (C = 4,70 \cdot 10^{-6}\text{M}).$$

De la figure n°9, il ressort que l'absorption du colorant dépend fortement du pH. Le maximum d'absorbance est obtenu à pH=11.

A des pH inférieurs à 11, la quantité de colorant absorbée décroît au fur et à mesure que le pH diminue. Pour un pH compris entre 1 et 6 en milieu acide l'absorbance varie très peu et décroît avec la diminution du pH ceci confirme la formation de ponts d'hydrogène avec le solvant qui vont faire diminuer l'absorbance, alors que pour un pH compris entre 7 et 11, la valeur de l'absorbance augmente considérablement, ce qui confirme que la conjugaison du

contre ion de sodium  $\text{Na}^+$  avec le système insaturé explique ce phénomène d'augmentation de l'absorbance.

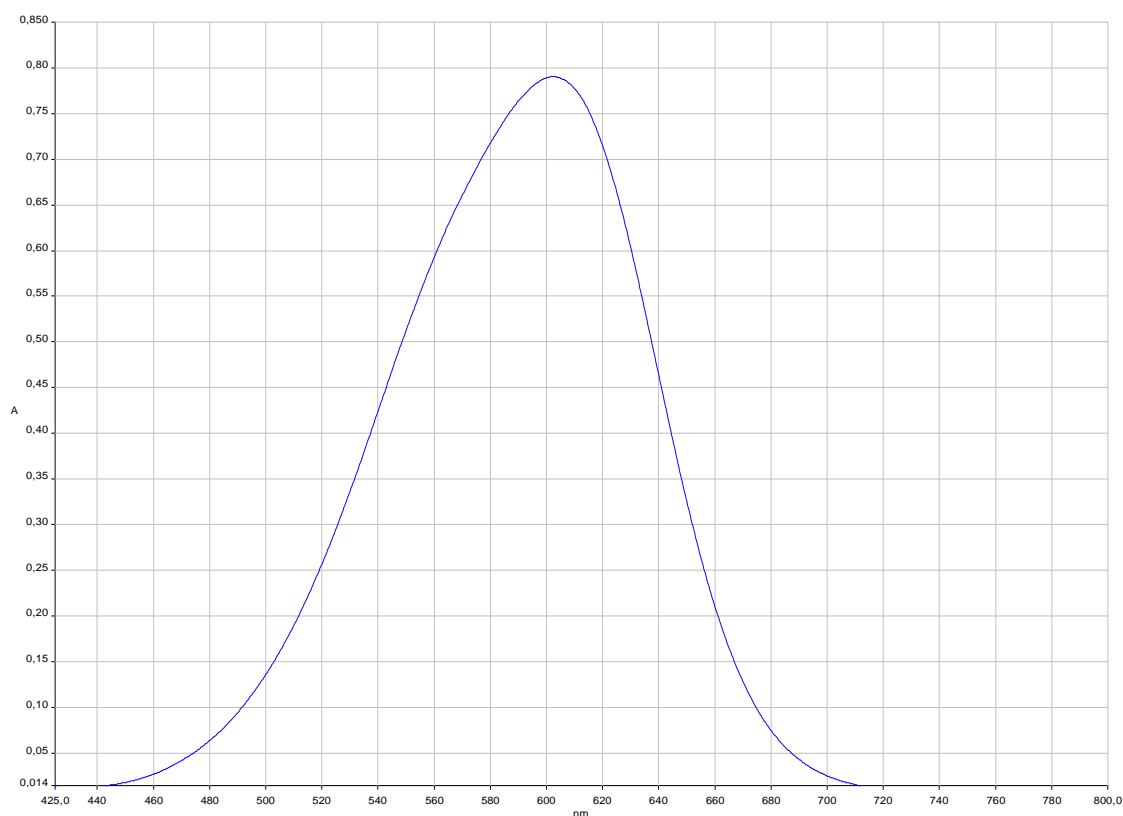
D'après les explications avancées et vu le spectre de la figure 8 et 8a, on peut conclure que le pH n'a aucun effet bathochrome ou hypsochrome.

Une étude de la variation du pH sur l'absorbance du colorant a permis de mieux comprendre le comportement du colorant bleu basique en solution aqueuse. On peut ainsi déterminer la forme fixé sur les matériaux hybrides.

Ainsi, la forme qui donne la même longueur d'onde que les matériaux hybrides pigmentaires est la forme basique. La forme basique ne présente pas de risque de liaison hydrogène. Donc, le bleu basique sera présent en monocouche sur les matériaux hybrides.

#### b) Etude du Spectre UV-Visible du bleu d'aniline [BA]:

Le spectre UV-Visible du bleu d'aniline dans l'eau montre une valeur principale de  $\lambda_{\text{max}}$  à 602 nm. Le pH de la solution aqueuse colorée est de 6.35.

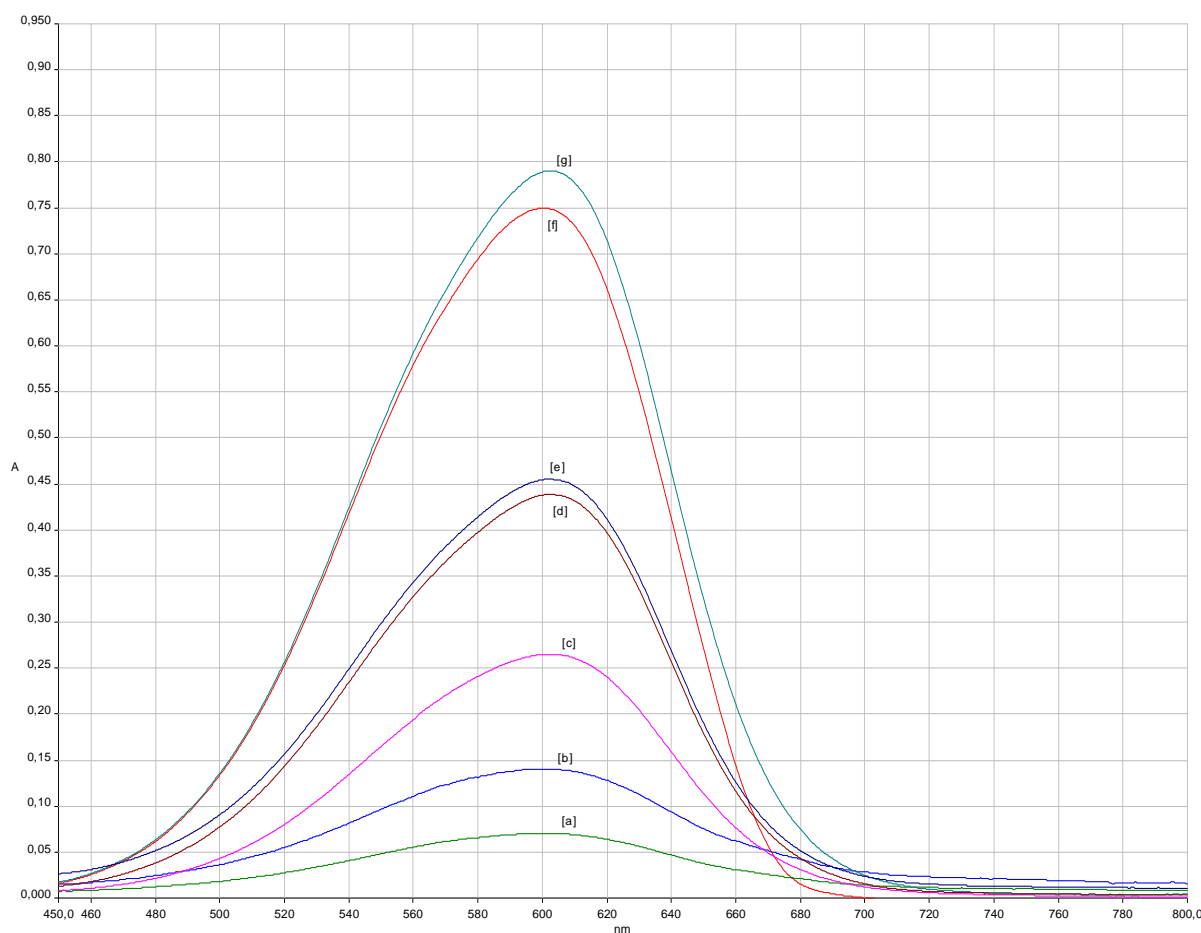


**Figure n°10 :** Spectre UV- visible d'une solution de Bleu d'aniline [BA] à 70mg/l  
(8.75  $\cdot 10^{-5}$  mol/l)

$\alpha$ ) dosage du bleu d'aniline : $\alpha.1$ ) dosage indirect du bleu d'aniline : $\color{green}{\blacksquare}$  Spectre du bleu d'aniline en solution aqueuse :

Après la centrifugation des solutions de [P4VP/mica/R=0.2/BA] et [P4VP/mica/R=0.5/BA] nous avons récupéré le filtrat. Ceci va nous permettre de calculer de façon indirecte le pourcentage de bleu d'aniline fixé sur le polymère.

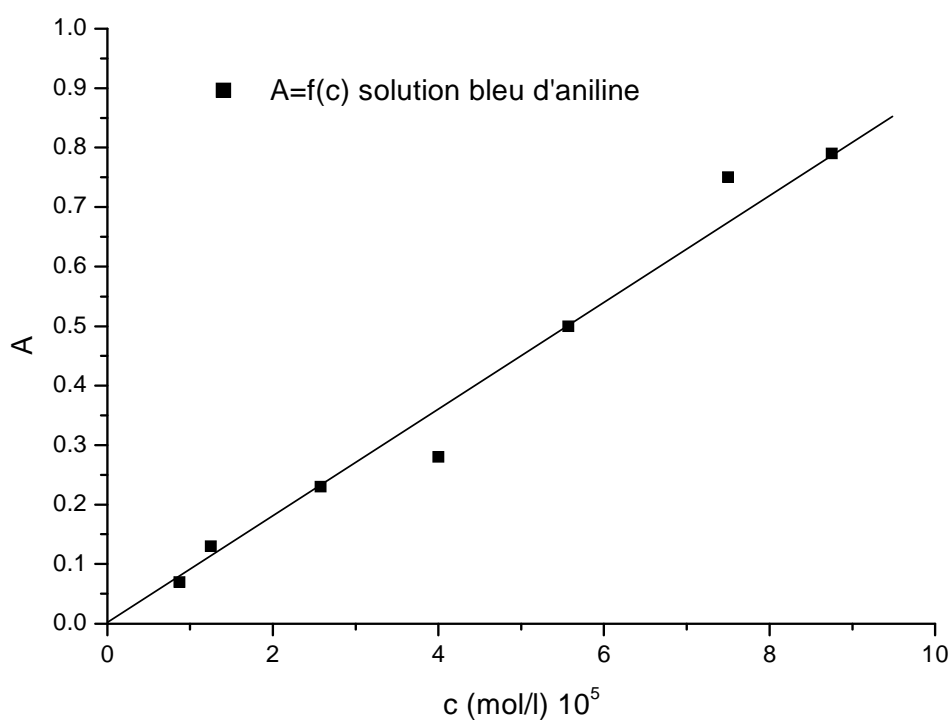
Pour cela, nous effectuons une courbe d'étalonnage en prenant les absorbances du bleu basique à différentes concentrations afin de pouvoir déterminer le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$ .



**Figure n°11** : Spectre UV-visible Bleu d'aniline à différentes concentrations [g] 70mg/l, [f] 60mg/l, [c] 35mg/l, [b] 10mg/l, [a] 7mg/l, [d] [P4VP/mica/R=0.2/BA], [e] [P4VP/mica/R=0.5/BA]

**Tableau n°8** : Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour les spectres UV-visible du bleu d'aniline aqueuse à différentes concentrations.

C (mg/l)	7mg/l	10mg/l	35 mg/l	60mg/l	70mg/l	[P4VP/mica /R=0.2 /BA]	[P4VP/mica /R=0.5 /BA]
C (mol/l)	$0.87 \cdot 10^{-5}$	$1.25 \cdot 10^{-5}$	$4.38 \cdot 10^{-5}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$8.75 \cdot 10^{-5}$	-	-
$\lambda_{1 \max}$ (nm)	603.2	602.8	603.0	602.2	602.0	602.0	602.0
$A_1$	0.07	0.13	0.26	0.75	0.79	0.44	0.45



**Figure n°12** : Graphe  $A = f(c)$  des solutions aqueuses du bleu d'aniline « BA » à différentes concentrations

La figure n°12 est une droite qui passe par l'origine qui s'écrit sous la forme suivante :

$$Y = a \cdot x \dots(1)$$

Sachant que :

$$A = \varepsilon \cdot c \dots(2)$$

D'après les équations (1) et (2), par analogie on aura :

$\alpha = \varepsilon$  (coefficient d'extinction molaire), qui est déterminé en calculant la pente de la droite de la figure n°12. La pente de la droite «  $\alpha$  » est déterminée par le calcul de la tangente.

On aura donc :  $\varepsilon = 9.49 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

L'application de la loi de Beer–Lambert permet de déterminer la concentration du bleu basique dans le filtrat, ainsi on aura :

- La concentration du filtrat [P4VP/Mica/R=0.2/BA] :

$$A = \varepsilon l c \rightarrow c = \frac{A}{\varepsilon l} \rightarrow c = \frac{0.438}{9.49 \cdot 10^3} \rightarrow c = 4.6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\rightarrow c = 36.9 \text{ mg/l (Concentration bleu d'aniline non adsorbé)}$$

- La concentration du filtrat [P4VP/Mica/R=0.2/BA] :

$$A = \varepsilon l c \rightarrow c = \frac{A}{\varepsilon l} \rightarrow c = \frac{0.455}{9.49 \cdot 10^3} \rightarrow c = 4.79 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\rightarrow c = 38.3 \text{ mg/l (Concentration bleu d'aniline non adsorbé)}$$

Avec ces concentrations, on calcule les quantités de colorants fixés sur le matériau hybride [P4VP/Mica/R=0.2/BB] et [P4VP/Mica/R=0.5/BB], les résultats sont résumés dans le tableau n°5 suivant :

Tableau n°9 : Tableau récapitulatif des dosages du bleu basique effectués par UV-visible

	Concentration du filtrat (après centrifugation)	Concentration de colorant fixé sur le polymère	Masse de colorant déposée	% de colorant fixé par rapport à la quantité initiale de colorant
[P4VP/mica/R=0.2/BA]	36.9 mg/l	33.1 mg/l	6.2 mg	47.3 %
[P4VP/mica/R=0.5/BA]	38.3 mg/l	31.6 mg/l	5.9 mg	45.2 %

Ces pourcentages peuvent être exprimés par rapport à 100 mg de mica. Ainsi, on peut connaître pour 100 mg de mica la quantité de polymère adsorbé et la quantité de colorant fixé, les résultats sont donnés dans le tableau n°6 suivant :

Tableau n°10 : Tableau récapitulatif des dosages du bleu basique effectués par UV-visible

	Masse de colorant déposée	% de colorant par rapport à 100 mg de mica dosé par UV-Visible
[P4VP/mica/R=0.2/BA]	6.2 mg	12.8 %
[P4VP/mica/R=0.5/BA]	5.9 mg	11.9 %

### Spectre solide du bleu d'aniline :

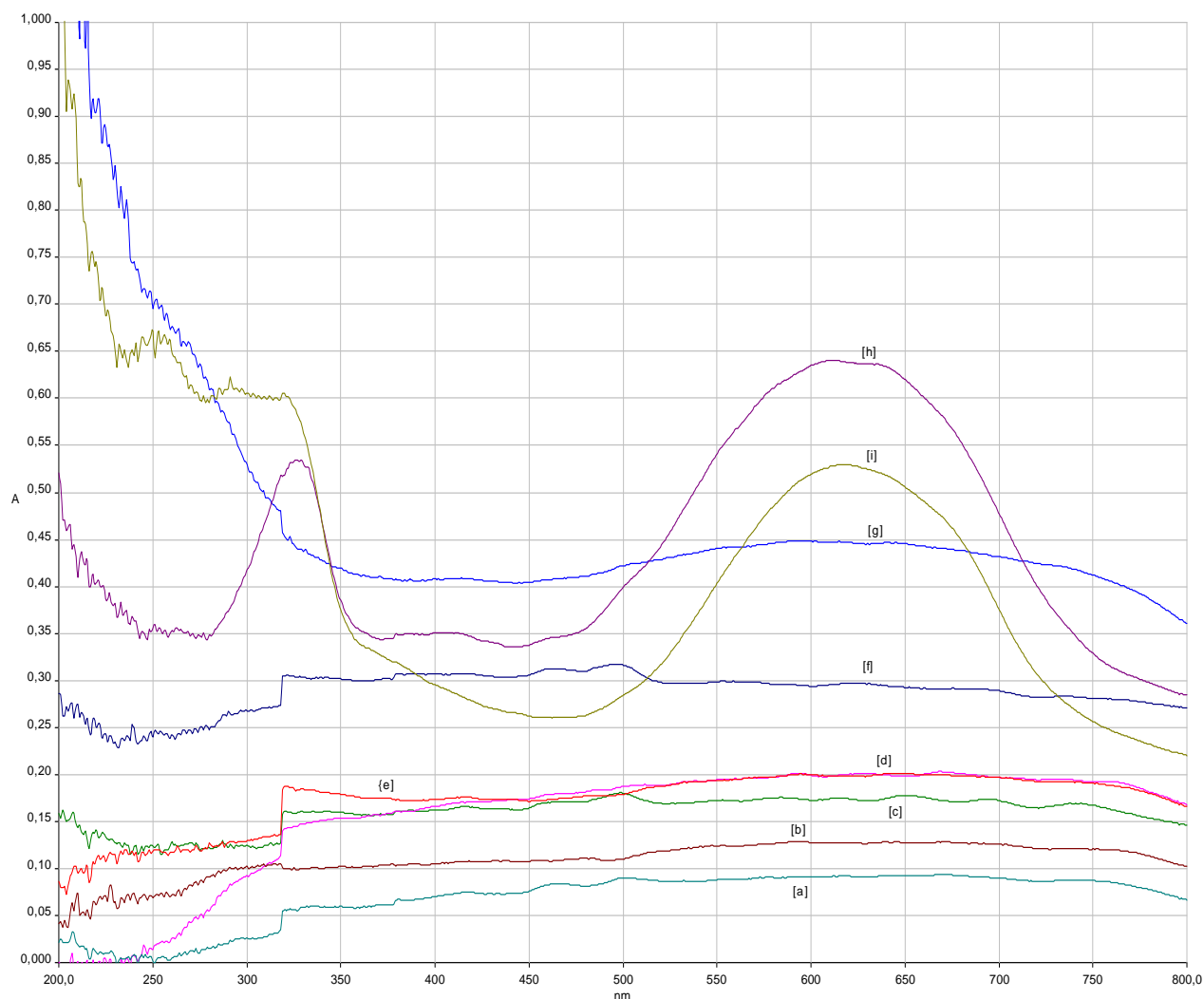


Figure n°13 : Spectre UV-visible des mélange mica + Bleu d'aniline solide à différentes concentrations [a] 1mg/g de mica, [b] 7mg/g de mica, [c] 20mg/g de mica, [d] 35mg/g de mica, [e] 50mg/g de mica, [f] 60mg/g de mica, [g] 70mg/g de mica, [h] [P4VP/mica/R= 0.2/ BA], [i] [P4VP/mica/R= 0.5/ BA]

**Tableau n°11** : Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour les spectres UV-visible du bleu d'aniline en solution solide à différentes concentrations et des matériaux.

C en mg BA/g de mica	1mg/g de mica	7mg/g de mica	20mg/g de mica	35mg/g de mica	50mg/g de mica	60mg/g de mica	70mg/g de mica	[P4VP/mica /R=0.2 +BA]	[P4VP/mica /R=0.5 +BA]
$\lambda_{1\max}$ (nm)	608.2	608.2	608.2	608.2	608.2	608.2	608.2	608.2	608.2
$A_1$	0.09	0.13	0.17	0.19	0.20	0.30	0.45	0.64	0.52

Les spectres du bleu d'aniline solide (figure n° 13) ne nous permettent pas de faire une étude quantitative. Nous avons essayé de faire un étalonnage de l'appareil en préparant des mélanges [Mica + bleu d'aniline] à différentes concentrations afin de faire des dosages directs par UV-Visible solide.

L'allure des spectres n'est pas la même entre les matériaux pigmentaires [P4VP/mica/R=0.2/BA], [P4VP/mica/R=0.5/BA] et les mélanges préparés. Cela est essentiellement dû à la particularité de la technique qui détecte le colorant en surface et non pas en volume comme pour les solutions.

Les spectres des mélanges [mica+bleu d'aniline] ne peuvent pas être exploités quantitativement car le bleu d'aniline est mélangé avec le mica et il n'est pas présent en surface seulement.

Les matériaux pigmentaires donnent un très bon spectre par l'UV-Visible solide. Le bleu d'aniline est présent en monocouches sur la surface des matériaux hybrides [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica/R=0.5].

La figure n°13, montre un décalage entre les  $\lambda_{\max}$  observées dans les spectres en solutions aqueuses du bleu d'aniline ( $\lambda_{\max}= 602$  nm) (figure n°11) et le spectre solide ( $\lambda_{\max}= 608$  nm), il y a un décalage de 6 nm.

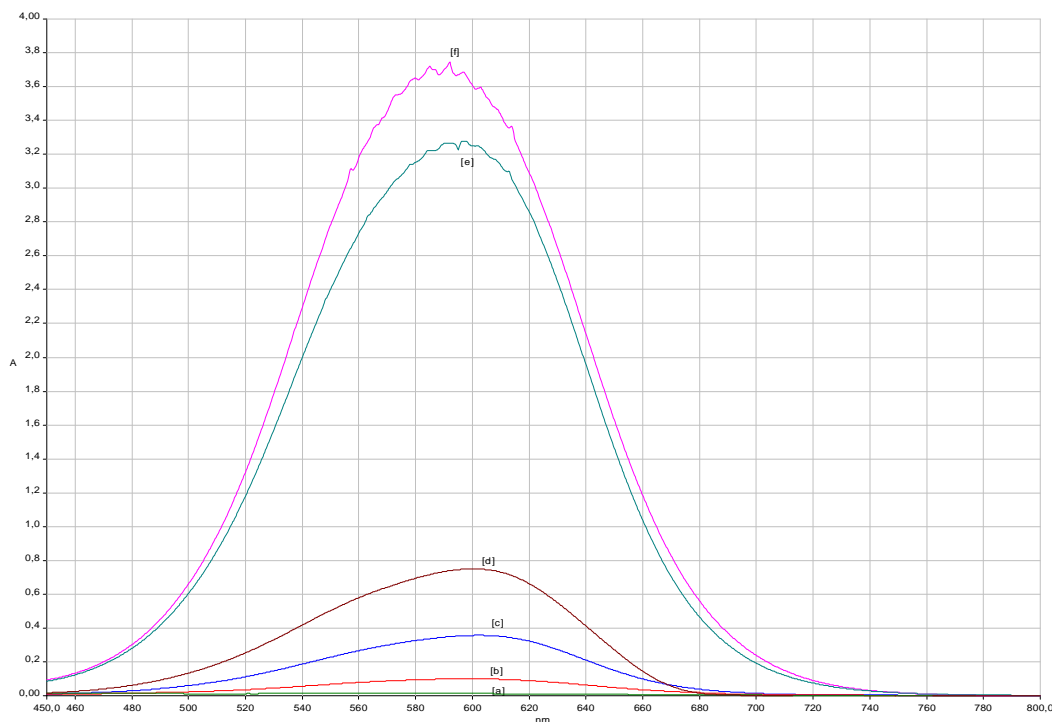
Donc, la forme du bleu d'aniline présente en solution aqueuse n'est pas la même que la forme fixée sur le polymère.

Cette constatation nous amène à faire une étude pour voir le comportement du bleu d'aniline à différents pH. Pour pouvoir observer l'influence du pH sur  $\lambda$  et sur l'absorption,



nous pouvons ainsi en déduire la forme fixée sur les matériaux hybrides [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica/R=0.5].

### β) Etude du comportement du bleu d'aniline à différents pH :



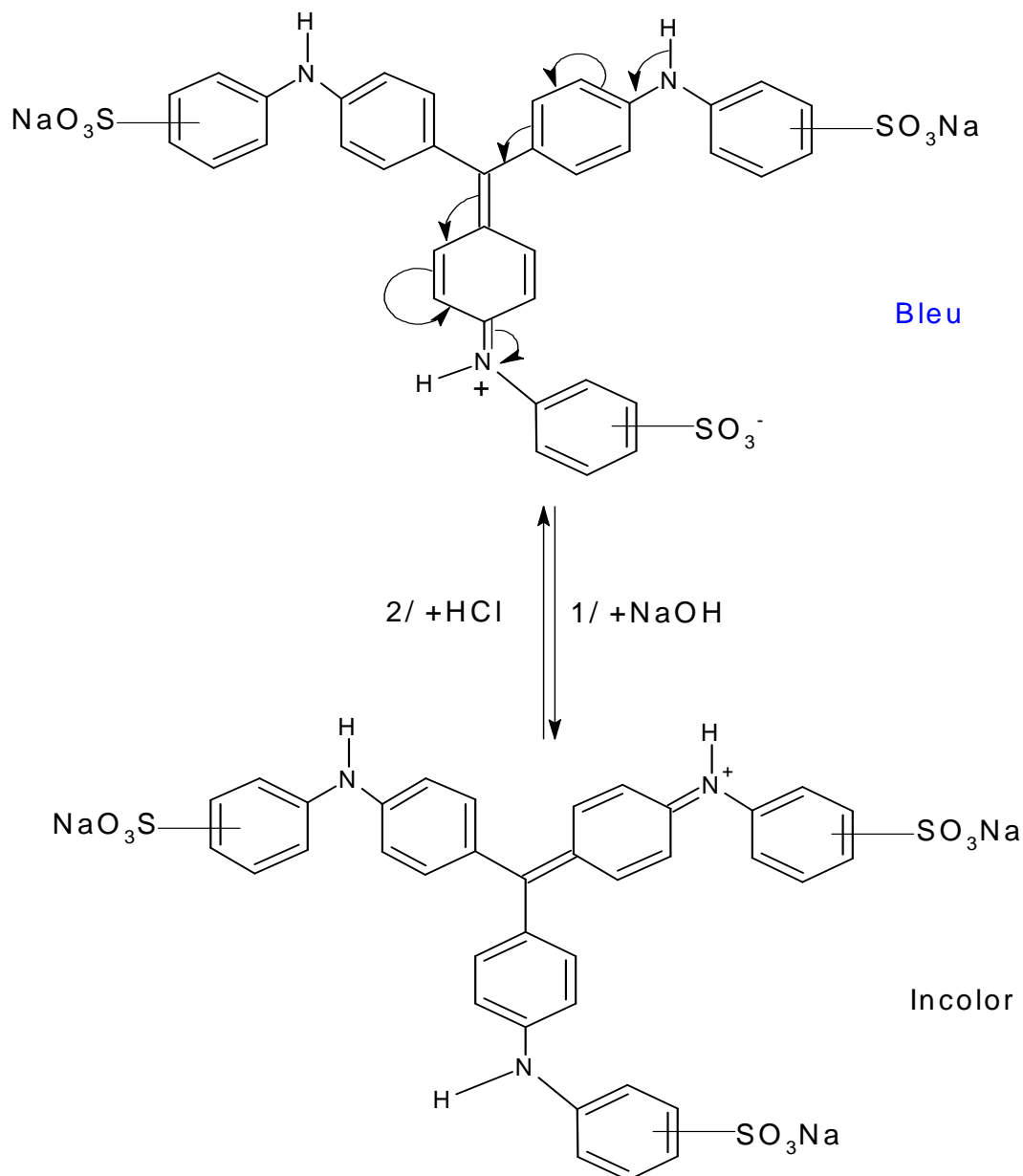
**Figure n°14 :** Spectres UV-visible du bleu d'aniline en fonction du pH [a] pH = 12.40, [b] pH =9.66, [c] pH= 6.30, [d] pH= 5.81, [e] pH= 2.37, [f] pH = 1.37 pour une solution de bleu d'aniline de 60mg/l

**Tableau n°12:** Tableau récapitulatif des résultats obtenu pour les spectres UV-visible du bleu d'aniline en solution à différents pH

pH	1.3	2.4	5.8	6.3	9.7	12.4
$\lambda$ (nm)	591.9	596.4	600.4	602.2	598.9	585.8
A	3.74	3.28	0.75	0.36	0.1	0.02

Les spectres du bleu d'aniline à différents pH montrent que l'absorbance du bleu d'aniline change avec le pH. L'absorbance du bleu d'aniline augmente avec l'augmentation de l'acidité et décroît avec la diminution de l'acidité (tableau n°12).

La conjugaison du contre ions de la charge de sodium  $\text{Na}^+$  avec le système insaturé conduit à une diminution de l'absorbance et à une mauvaise circulation électronique, ce qui va influencer sur la couleur (figure n°15 [1]). Alors que, dans un milieu acide cette circulation électronique est facilitée par le proton  $\text{H}^+$  ce qui donne une coloration bleu (figure n°15 [2]) ce qui peut être schématisé dans la figure n°15 comme suit :



**Figure n°15 :** réaction du bleu d'aniline dans un milieu basique en présence de NaOH et en milieu acide en présence de HCl

D'après les valeurs enregistrées pour les spectres du bleu d'aniline liquide à différents pH, les longueurs d'ondes qui se rapprochent le plus de la longueur d'onde enregistrée pour les matériaux pigmentaires solides [P4VP/mica/R=0.2/BA] et [P4VP/mica/R=0.5/BA] qui est

de 608 nm, sont les valeurs enregistrées pour un  $\text{pH} = 6.3$  avec une longueur d'onde de 602 nm. Donc, le bleu d'aniline s'adsorbe sous sa forme acide sur les différents matériaux hybrides.

L'absorbance du bleu d'aniline n'est pas stable en milieu. Elle augmente avec l'augmentation de l'acidité (tableau n°7). Cette diminution est due à la manière de protonation du bleu d'aniline, cette protonation peut se faire selon deux manières (figure n°16) :

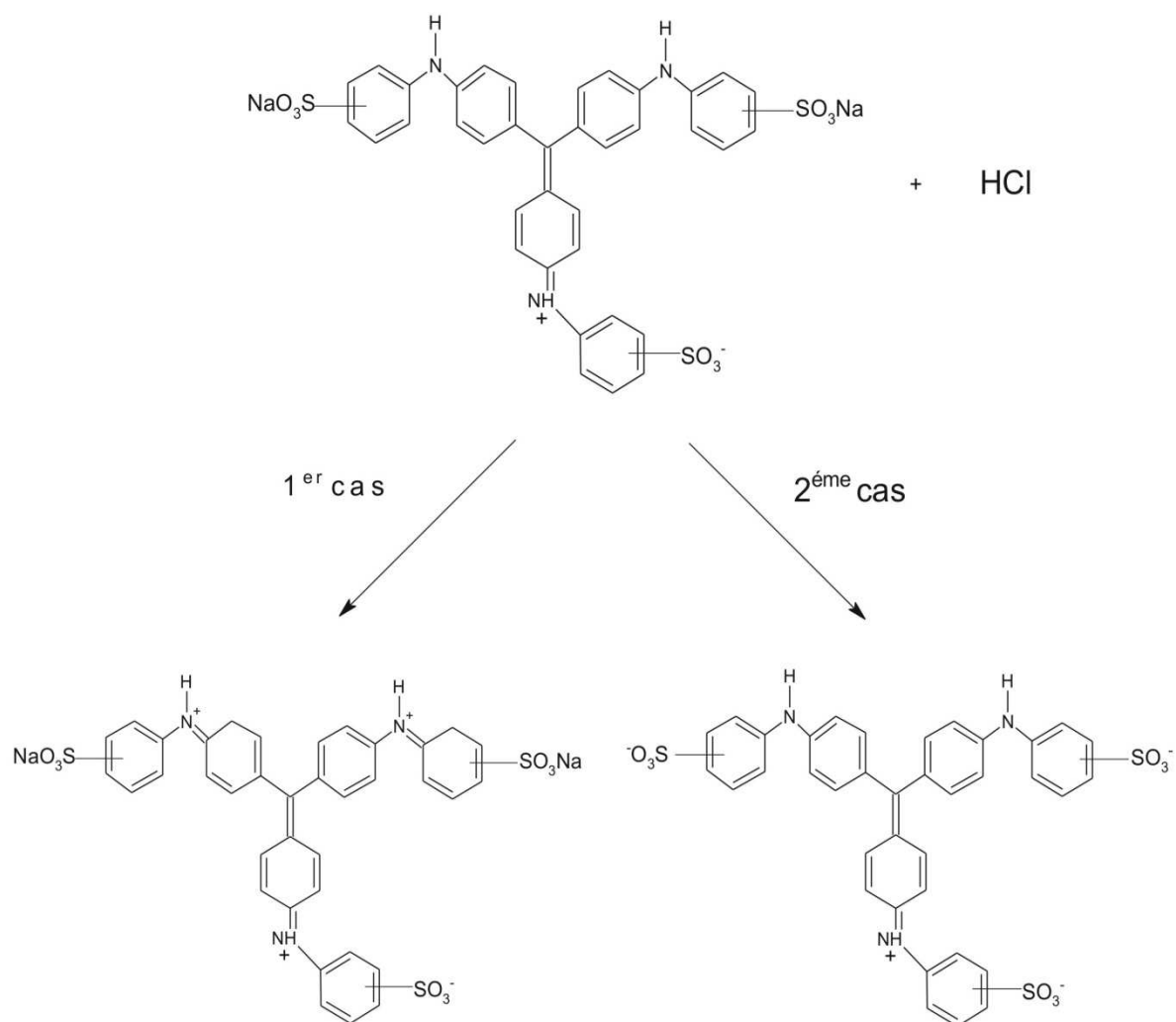


Figure n°16 : Les différents cas de protonation de bleu d'aniline avec HCl

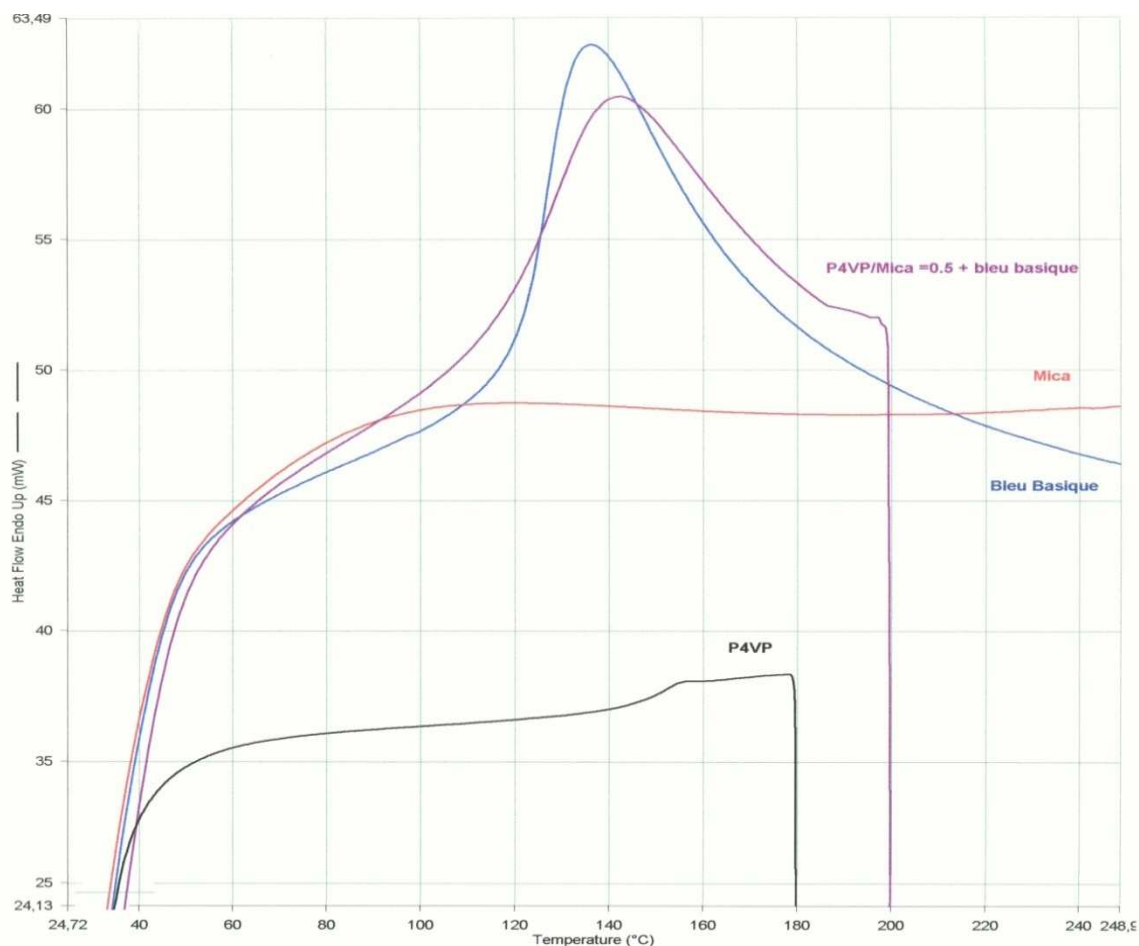
Le premier cas de la figure n°16, décrit une protonation des amines NH qui va provoquer une mauvaise circulation des électrons et donc une diminution de l'intensité d'absorbance.

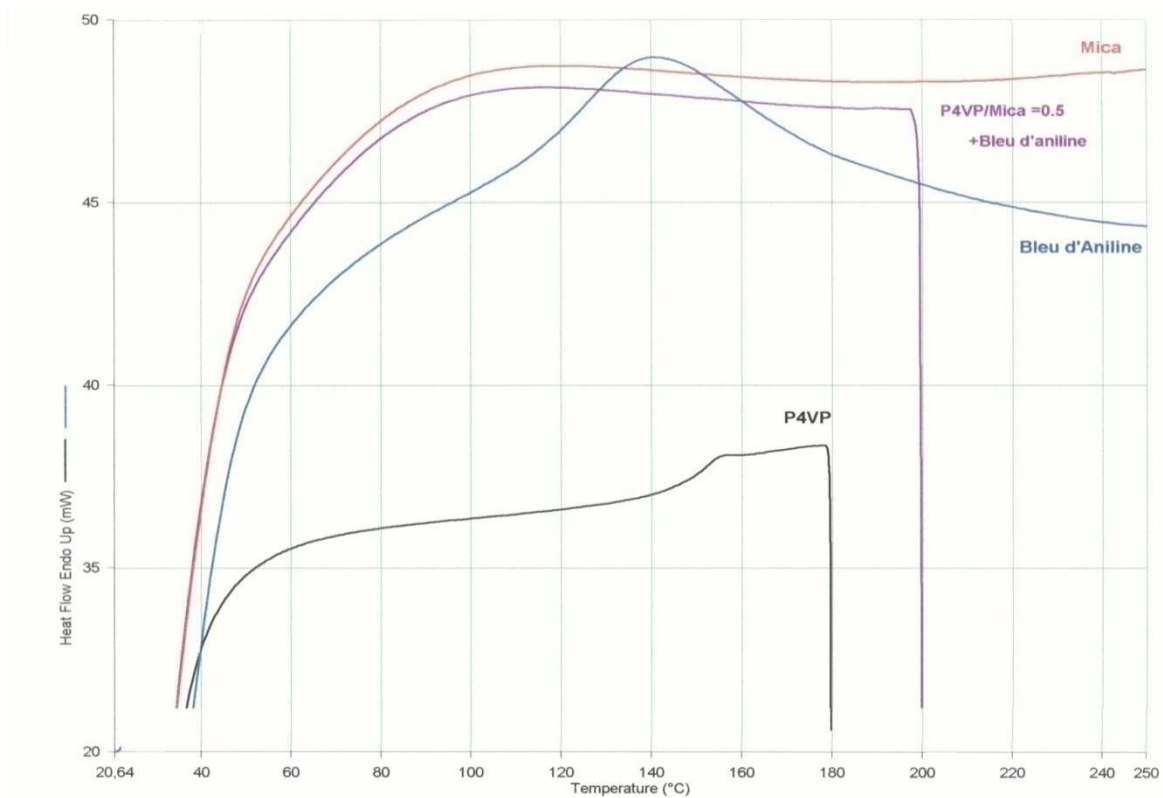
Le deuxième cas de la figure n°16, décrit une protonation des  $\text{SO}_3\text{Na}$ , qui va provoquer l'augmentation de la longueur d'onde. Cette protonation va permettre au bleu d'aniline d'être plus stable lors de sa fixation sur les matériaux hybrides, donc la longueur d'onde est plus importante que pour le liquide où ces charges sont libres.

### 3) Etude par DSC :

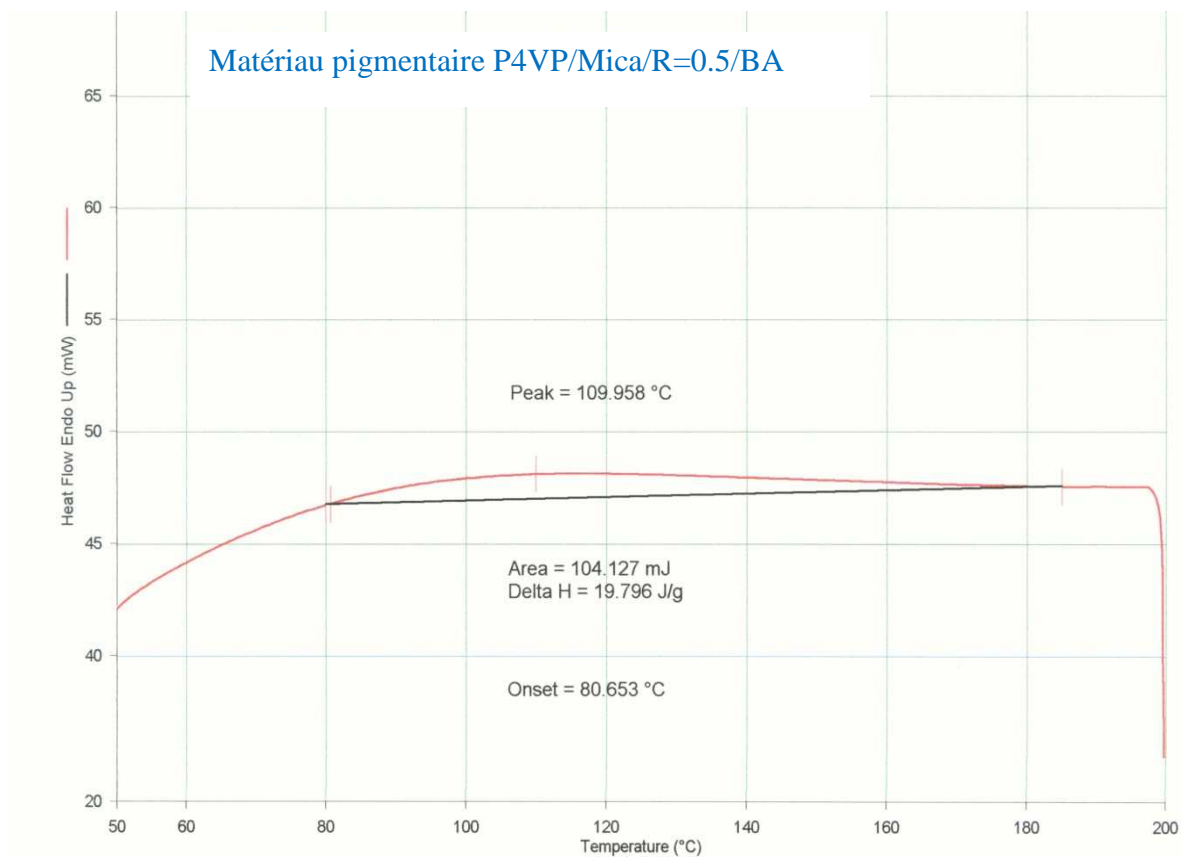
Une analyse du comportement thermique a été effectuée par DSC, pour les matériaux pigmentaires [P4VP/mica/R=0.5/BB] et [P4VP/mica/R=0.5/BA], le bleu basique seul et le bleu d'aniline seul. Cette technique être utilisée pour doser la quantité de colorant fixée sur le P4VP et comparée cette valeur avec la valeur supposée dans les modes opératoires.

Les résultats sont représentés dans la figure n°17 suivante :





**Figure n°17 :** Comparaison entre les différentes DSC du Mica seul, P4VP, Le bleu d'aniline « BA », le bleu basique « BB », [P4VP/mica/R=0.5/BA] et [P4VP/mica/R=0.5/BB]



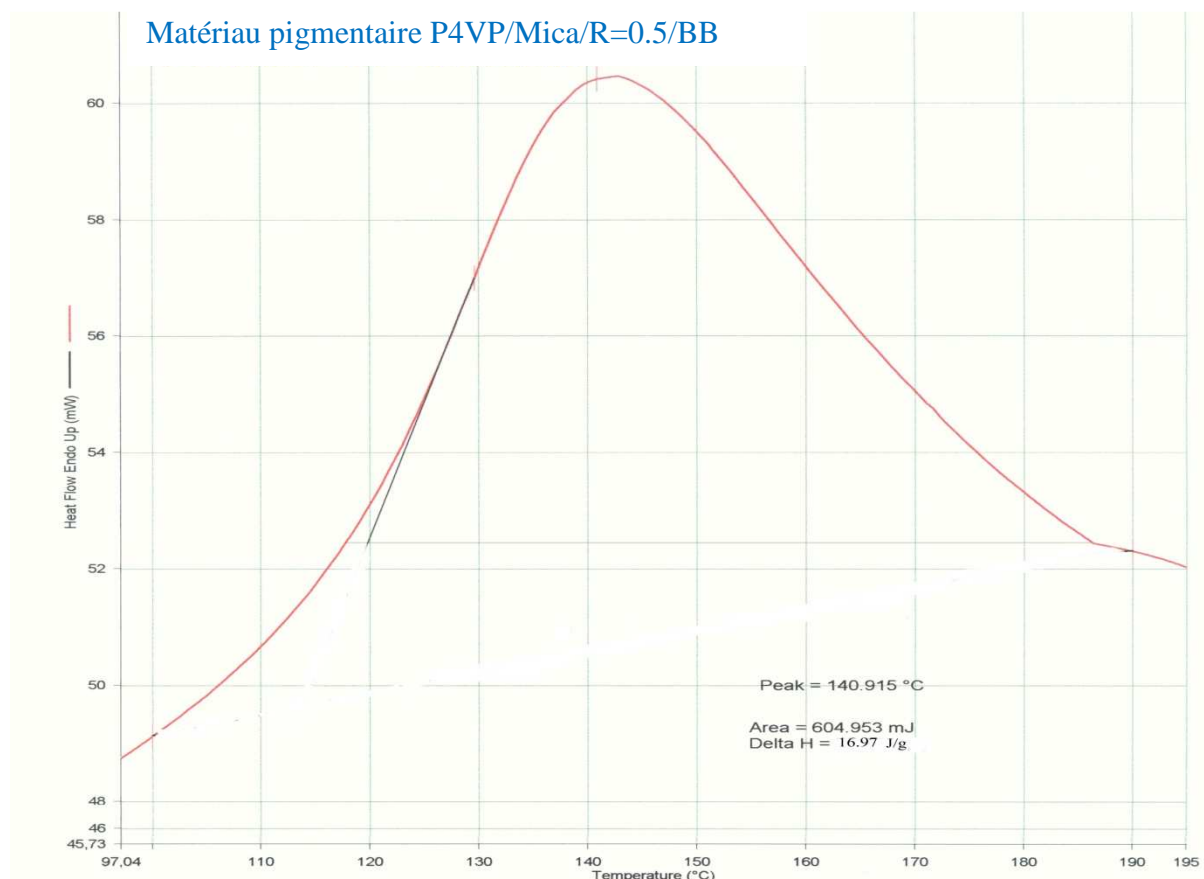


Figure n°18 : Agrandissement les différentes DSC du bleu d'aniline et du bleu basique

Tableau n°13: Résultats DSC pour le bleu d'aniline, le bleu basique, [P4VP/mica/R=0.5/BA] et [P4VP/mica/R=0.5/BB]

	Peak (°C)	$\Delta H$ (j/g)	Area (mJ)	Onset (°c)
Bleu d'aniline	139.8	70.3	442.7	97.8
[P4VP/Mica/R=0.5/BA]	109.9	19.8	104.1	80.6
Bleu basique	136.3	122.1	1013.7	119.0
[P4VP/Mica/R=0.5/BB]	140.9	16.9	604.9	113.7

Les valeurs de  $\Delta H$  permettent d'effectuer le dosage de la quantité de colorant fixé sur le matériau hybride, et qui permet de comparé les résultats avec l'hypothèse que nous avons prise dans les modes opératoires (chapitre IV I-1), et connaître le rapport de réactivité entre les différentes charges de colorants et l'azote  $N^+$ .

Tableau n°14 : Comparaison des dosages effectués par DSC par rapport à 100 mg de mica, par rapport à la quantité initiale de colorant utilisée et par calculs théorique.

	masse dosé par DSC	masse calculée théoriquement	% en masse par rapport à la masse initiale de colorant utilisée (dosé par DSC)	% de colorant par rapport à 100 mg de mica (dosé par DSC)
Dosage du bleu d'aniline pour [P4VP/Mica/R=0.5/BA]	3.7 mg	4.8 mg	28.2%	3.7%
Dosage du bleu basique pour [P4VP/Mica/R=0.5/BB]	1.4 mg	3.8 mg	13.9 %	1.4 %

Tableau n°15 : Comparaison des dosages effectués par DSC et UV-Visible par rapport à 100 mg de mica.

	% de colorant par rapport à 100 mg de mica dosé par UV-Visible	% de colorant par rapport à 100 mg de mica dosé par DSC
Dosage du bleu d'aniline pour [P4VP/Mica/R=0.5/BA]	11.9 %	3.7 %
Dosage du bleu basique pour [P4VP/Mica/R=0.5/BB]	3.9 %	1.4 %

La comparaison entre les valeurs enregistrées par DSC et les valeurs enregistrées par UV-Visible (tableau n°15) démontrent une différence entre les deux dosages. Cette différence réside dans le fait que les dosages effectués par UV-visible sont des dosages indirects de

solutions récupérés après centrifugation. Donc, les dosages représentent une addition des quantités de colorants fixé et déposé sur les matériaux, c'est des dosages effectués avant les lavages effectués pour les matériaux pigmentaires après centrifugation pour éliminer le surplus de colorants déposés sans être fixés sur les matériaux hybrides.

Nous remarquons que les masses obtenus par DSC ne sont pas les mêmes que les masses calculées théoriquement (tableau n°13), ce qui nous amène à dire que l'hypothèse qui dit que chaque monomère de P4VP contenant un azote  $N^+$  va réagir avec une molécule de colorant qui contient deux charges négatives  $SO_3^-$  n'est pas vérifiée.

Donc, les azotes quaternisés présents sur la surface du mica sont très proches les uns des autres, ce qui permet aux charges  $SO_3^-$  des différents colorants de se fixer sur au moins deux monomères P4VP quaternisés.

Nous pouvons ainsi effectuer un autre calcul qui va permettre de connaître le rapport de réactivité entre les différentes charges de colorants et l'azote  $N^+$ , comme suit :

❖ Pour le bleu d'aniline :

La masse du bleu d'aniline déterminé par DSC est de  $m = 3.72$  mg. Le nombre de moles de colorant est donc :  $n = 0.46 \cdot 10^{-5}$  mol de  $SO_3^-$ , sachant que le nombre de moles de  $N^+$  est de  $0.6 \cdot 10^{-5}$  mol de  $N^+$ . Le rapport de réactivité est de 0.75 donc ceci représente 3 molécules de colorant bleu d'aniline qui vont réagir avec 4 charges d'azote.

❖ Pour le bleu basique :

La masse du bleu basique déterminé par DSC est de  $m = 1.45$  mg. Le nombre de moles de colorant est donc :  $n = 0.23 \cdot 10^{-5}$  mol de  $N^+$ , sachant que le nombre de moles de  $N^+$  est de  $0.6 \cdot 10^{-5}$  mol de  $N^+$ . Le rapport de réactivité est de 0.38 donc ceci représente environ 2 molécules de colorant bleu basique qui vont réagir avec 5 charges d'azote.

Ainsi nous pouvons dire que, la réactivité du bleu basique est très faible par rapport à celle du bleu d'aniline avec les matériaux hybrides.

Les résultats UV-Visible et DSC montrent un pourcentage de fixation du bleu d'aniline plus important que le bleu basique la quantité des colorants nécessaire pour la fixation sur les matériaux hybrides est inférieure à la quantité calculée théoriquement.



#### IV) Conclusion :

Des matériaux pigmentaires à base de matériaux hybrides [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica/R=0.5] ont été préparés avec deux colorants le bleu d'aniline et le bleu basique. Le rendement avoisine 60% pour les matériaux pigmentaires avec le bleu d'aniline hybride [P4VP/mica/R=0.2/BA], [P4VP/mica/R=0.5/BA] et 80% pour les matériaux pigmentaires avec le bleu basique [P4VP/mica/R=0.2/BB], [P4VP/mica/R=0.5/BB].

Sur les figures n°19, 20, 21 et 22 la différence dans l'aspect visuel entre les matériaux hybrides pigmentaires et les colorants de bases est très visible, ainsi nous sommes arrivés à créer des matériaux avec un effet visuel très important et une grande brillance.



Figure n°19: [P4VP/Mica/R=0.2/BB]

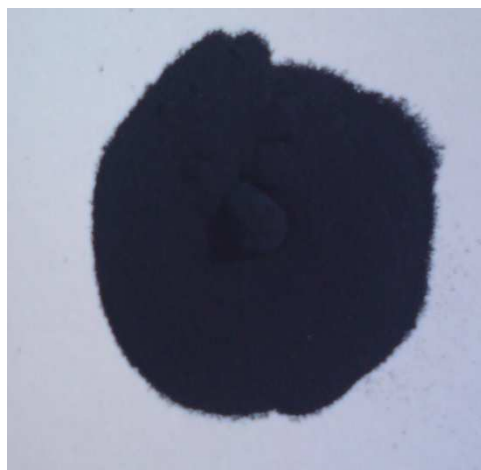


Figure n°20: bleu basique brut



Figure n°21: [P4VP/Mica/R=0.2/BA]



Figure n°22: bleu d'aniline brut

Grâce aux analyses effectuées nous avons pu déterminer avec succès le pourcentage de colorant fixé sur les différents matériaux hybrides, ainsi le couplage des deux méthodes UV-Visible et DSC, nous a permis de déterminer et de quantifier la fixation des deux

colorants sur les matériaux hybrides. Pour le matériau hybride [P4VP/mica/R=0.5] nous avons un taux de fixation du bleu d'aniline qui avoisine les 3.72 %, et pour le bleu basique il avoisine les 1.45 % (pour 100 mg de mica).

La DSC nous informe ainsi sur la réactivité de ces deux colorants avec les matériaux hybrides, nous avons pu déduire que le bleu d'aniline a une réactivité plus importante que le bleu basique.

Les analyses faites par UV-Visible, permettent de déterminer la forme du colorant fixé sur les matériaux hybrides, ainsi le bleu basique est fixé sous sa forme basique et le bleu d'aniline est fixé sous sa forme acide, ce qui joue un rôle très important dans la couleur que peuvent donner les matériaux pigmentaires.

#### V) Références Bibliographiques :

- [1] Colorants and auxiliaries. Vol 1. Ed Society of Dyers and Colourists. 2002.
- [2] Ghanam Leïla. Thèse de Doctorat. France: Université de Pau. 2006.
- [3] L. Ghannam, H.Garay, M.E. R. Shanahan, J. François, and Laurent Billon American Chemical Society 2005.
- [4] Medjahed K. Thèse de Doctorat. Algérie. Université de Tlemcen. 2006.
- [5] W.A.E. McBryde, Talanta, 21, 982 .1974.
- [6] Cours de Spectroscopie Ultraviolette. Master de sciences analytiques. Université Mohammed V -Agdal.2004

*Conclusion générale et perspectives*

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES :

Depuis quelques années, un intérêt grandissant s'est développé pour les propriétés sensorielles des matériaux et plus spécifiquement les propriétés « visuelles ». De nombreux produits sophistiqués sont actuellement disponibles afin de créer des effets spéciaux.

Afin de satisfaire la demande des consommateurs exigeants, de nombreux industriels du secteur des pigments et des colorants (destinés à des applications dans des secteurs aussi divers que les cosmétiques, fibres textile, peintures, industries automobile, etc.), recherchent continuellement de nouveaux produits. C'est dans ce contexte très concurrentiel que l'idée de cette thèse est née.

L'approche élaborée lors de ce travail s'est révélée parfaitement adaptée à nos objectifs et a permis l'élaboration d'une nouvelle méthode de synthèse de pigments hybrides organiques-inorganiques ayant des effets visuels particuliers. Ces pigments se différencient soit par leurs couleurs, soit par la présence d'effets visuels d'irisation par interférence de la lumière.

Nous avons commencé ces travaux avec l'objectif de créer des pigments en multicouches en adsorbant une partie organique, composée de polymères ou copolymères colorés ou non colorés, à partir de la surface du mica.

Cependant, pour obtenir les effets visuels recherchés deux conditions nécessaires doivent être vérifiées et respectées :

- La structure bien organisée des matériaux.
- La conservation de la structure lamellaire du mica afin de maintenir la structure minérale multi-feuillets.

Le troisième chapitre a été consacré à la synthèse des différents matériaux hybrides [P4VP/mica] avec différents rapports [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica/R=0.5].

L'étude thermogravimétrique par ATG a permis de déterminer la quantité de P4VP adsorbé à partir de la surface du mica.

L'étude cinétique de stabilité faite par conductimétrie et par potentiométrie a permis de voir le comportement des matériaux et leurs stabilités dans le temps et dans les conditions expérimentales. Nous avons ainsi démontré que nos différents matériaux sont stables dans le temps. Cette étude nous a permis de préciser les interactions qui se produisent dans notre

matrice entre le mica et le P4VP. Ceci permet de mettre en valeur l'affinité existante entre le P4VP et le mica.

L'étude par DSC a permis de connaître la manière d'adsorption du polymère à la surface du mica. La manière d'adsorption joue un rôle très important dans l'aspect visuel des matériaux hybrides, vu qu'elle influe directement sur l'indice de réfraction. Nous avons ainsi pu démontrer par DSC que le polymère comporte des parties dites mobiles et il pourcentage de recouvrement de la surface du mica par le polymère pour les différents matériaux [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica/R=0.5].

Les résultats encourageants du troisième chapitre nous ont permis de réaliser le développement de la méthode de synthèse de nouveaux pigments.

Dans le quatrième chapitre, nous avons préparé des matériaux hybrides pigmentaires [P4VP/Mica/R=0.2/BA], [P4VP/Mica/R=0.5/BA], [P4VP/Mica/R=0.2/BB] et [P4VP/Mica/R=0.5/BB] en fixant deux types de colorants le bleu d'aniline et le bleu basique sur les différents composites [P4VP/mica/R=0.2] et [P4VP/mica/R=0.5]. Les caractérisations faites par UV-Visible et par DSC ont permis de connaître la quantité de colorant fixée, la manière de fixation et la forme adsorbée.

L'observation à l'œil nu des pigments a montré une variété de couleurs et des brillances plus ou moins marquées.

En conclusion, notre étude permet de poser les bases de la synthèse de nouveaux pigments à base de mica et P4VP.

Ces résultats encourageants intéressent beaucoup le milieu industriel, mais il reste évidemment beaucoup de chemin à parcourir afin d'obtenir les conditions optimales de synthèse, la compréhension totale des phénomènes physiques au travers d'une méthodologie de caractérisation physique rigoureuse permettrait d'assurer un avenir industriel à ce type de procédé. La possibilité de bien comprendre les mécanismes, va permettre une préparation facile des matériaux pigmentaires interférentiels à base de mica et de polymère. Elle présente par rapport aux pigments commerciaux à base de composés minéraux l'énorme avantage de pouvoir être facilement intégré et dispersés dans toute matrice hydrophile ou hydrophobe en changeant simplement la nature du polymère, tout en gardant la possibilité de varier à l'infini les couleurs. En espérant aboutir dans un futur proche à une véritable base de données de différents pigments à base de matériaux composites.