

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID- TLEMCCEN
Faculté des sciences
Département de Chimie

Thèse de doctorat en Chimie

Option : Chimie et physico-chimie Organiques Macromoléculaires

Présentée par :

DERGAL HADJ FAYÇAL

**Formulation de matériaux composites pigmentaires
à base de mica, des poly(4-vinylpyridine)(s) modifiés
et des résines**

Soutenu à Tlemcen le 2014 devant le jury composé de:

Président

Mr Boufeldja TABTI Professeur à l'université de Tlemcen

Examineurs

Mr Laurent BILLON Professeur à l'université de Pau et des pays de l'Adour, France

Mr Kheldoun BACHARI Directeur de recherche au (C.R.A.P.C) d'Alger

Mr Houcine DJIDJELI Professeur à l'université de Bejaïa

Mr Zoheir ARRAR Maitre de conférences (A) à l'université de Tlemcen

Encadreur

Mr Ali MANSRI Professeur à l'université de Tlemcen

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LÆPO), 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 Professeur Laurent Billon Directeur adjoint de l'Equipe de physique et de chimie des polymères, Institut Pluridisciplinaire de Recherche en Environnement et Matériaux, (IPREM-EPCP) de l'Université de Pau et des pays de L'Adour, de nous avoir permis d'effectuer les analyses sur les équipements de son laboratoire, afin de nous permettre de caractériser nos matériaux et d'avoir partagé avec nous son expérience dans le domaine des matériaux composites.

Je tiens à remercier Mr B.TABTI professeur à l'Université de Tlemcen, doyen de la faculté des sciences qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail et de présider le jury de ma thèse de doctorat. Je lui adresse mes remerciements les plus respectueux.

Je tiens à remercier également l'ensemble des membres du jury Mr L. BILLON professeur à l'université de Pau (France), Mr B.KHELDOUN directeur de recherche et Directeur du Centre de Recherche scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (C.R.A.P.C) d'Alger, Mr H. DJIDJELI Professeur à l'université de Bejaïa et Mr Z.ARRAR maître de conférence (A) à l'université de Tlemcen pour avoir mobilisé de leurs temps pour examiner et juger ce travail.

Je remercie aussi les membres de l'équipe de l'IPREM-EPCP et surtout Pierre Marcasuzza pour sa très grande bonne humeur, Elise Dunot pour son aide et ces conseils. Je salut toutes les personnes que j'ai rencontrées lors de ces quatre années et qui ont contribué de prêt ou de loin à mon travail (Oscar, Hussein.....)

Je souhaite remercier sincèrement, Mme Sylvie Blanc du laboratoire de physique des polymères Institut Pluridisciplinaire de Recherche en Environnement et Matériaux, (IPREM-ECP), de l'Université de Pau et des pays de L'Adour (France), de nous avoir permis de faire les analyses UV-Visible et surtout pour sa très grande gentillesse et sa disponibilité.

Je souhaite également remercier tous les membres du laboratoire (LÆPO) et mes collègues du CRAPC sans exception, les enseignants et les chercheurs pour leurs très grand dévouement et surtout mes amis (Haj Brahim, amine, Abderrahim, Mustapha, Zineddine, Réda, Imad, Tarik, Ilyes...) pour leurs bonne humeur et leurs soutien pendant ces quatre années et d'avoir été là dans les bons et les mauvais moments.

Un remerciement spécial pour les deux Palloises « Crapsiste », les deux inséparables Nadia et Nabila pour leurs gentillesse et surtout merci d'avoir pris soin de votre petit frère, à nos futures aventures.

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 à 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, saches que je pense à toi chaque jour, tu accompagnes toujours mes pensées.

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

Mr. Dergal Hadj Fayçal

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 ma présente thèse de Doctorat de mon respect et de ma reconnaissance pour les précieux enseignements et conseils qu'il m'a donné.

Merci Maître.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : Etude Bibliographique	
I.1. Introduction.....	5
I.2. Structure minérale : le Mica.....	6
I.2.1. Structure et principaux types de micas.....	7
I.2.2. Propriétés des micas.....	9
I.2.3. Applications.....	12
I.3. Le poly (4-vinylpyridine).....	13
I.3.1. Introduction au P4VP.....	13
I.3.2. Synthèse, modification et copolymérisation du P4VP.....	13
I.3.3. Applications.....	16
I.4. Polymérisation Radicalaire Contrôlée (PRC).....	16
I.4.1. Généralités sur la polymérisation radicalaire.....	16
I.4.2. Concept de la polymérisation radicalaire contrôlée	18
I.4.3. Approches permettant d'accéder au contrôle de la polymérisation radicalaire.....	19
I.5. Les colorants.....	26
I.5.1. Colorants et pigments.....	26
I.5.2. Couleur et structure moléculaire.....	26
I.5.3. Théorie simplifiée des propriétés colorantes.....	27
I.5.4. Classification chimique.....	28
I.5.5. Applications des colorants.....	32
I.6. Références bibliographiques.....	33
CHAPITRE II: Techniques Expérimentales	
II.1. Analyse thermo-gravimétrique (ATG).....	39
II.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	40
II.3. La spectrophotométrie Ultraviolet-visible.....	43
II.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB-EDX).....	47
II.5. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	49
II.6. Infra rouge à transformé de Fourier (IRTF).....	51
II.7. Potentiométrie.....	54
II.8. Conductimétrie.....	54
II.9. Références bibliographiques.....	56
CHAPITRE III: Adsorption des polymères à la surface du mica	
III.1. Introduction.....	57
III.2. Adsorption du poly(4-vinylpyridine) (P4VP) à la surface du Mica.....	58
III.2.1. Formulation et caractérisation des matériaux composites [P4VP@Mica].....	58
III.2.2. Etude de stabilité des matériaux composites [P4VP/Mica] par conductimétrie et par potentiométrie.....	68
III.3. Adsorption du poly(poly(éthylène glycol) acrylate)-bloc-poly(4-vinylpyridine) (PPEGA-P4VP) sur la surface du Mica.....	75
III.3.1. Polymérisation et caractérisation du poly(poly(éthylène glycol)acrylate)-bloc - poly(4-vinylpyridine) (PPEGA-P4VP) par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP).....	76

III.3.2. Formulation et caractérisation des matériaux composites [PPEGA-P4VP@Mica].....	81
III.4. Conclusion	85
III.5. Références.....	86

CHAPITRE IV: Fixation des colorants sur les différents matériaux composites

IV.1. Introduction	88
IV.2. Fixation des colorants sur les matériaux composites [P4VP@mica].....	89
IV.3. Caractérisation des matériaux pigmentaires à base du colorant Bleu d'aniline.....	90
IV.3.1. Caractérisation par Analyse thermogravimétrique ATG.....	90
IV.3.2. Caractérisation par UV-Visible.....	92
IV.3.3. Caractérisation par Infrarouge à transformé de Fourier IRTF.....	98
IV.4. Caractérisation des matériaux pigmentaires à base du colorant Bleu basique.....	99
IV.4.1. Caractérisation par Analyse thermogravimétrique ATG.....	99
IV.4.2. Caractérisation par UV-Visible.....	101
IV.4.3. Caractérisation par Infrarouge à transformé de Fourier IRTF.....	104
IV.5. Caractérisation des matériaux pigmentaires à base du colorant D&C Violet 2.....	106
IV.5.1. Caractérisation par Analyse thermogravimétrique ATG.....	106
IV.5.2. Caractérisation par UV-Visible.....	108
IV.5.3. Caractérisation par Infrarouge à transformé de Fourier IRTF.....	110
IV.6. Caractérisation des matériaux pigmentaires à base du colorant D&C Red 6.....	111
IV.6.1. Caractérisation par Analyse thermogravimétrique ATG.....	111
IV.6.2. Caractérisation par UV-Visible.....	113
IV.6.3. Caractérisation par Infrarouge à transformé de Fourier IRTF.....	116
IV.7. Caractérisation des matériaux pigmentaires à base du l'alizarine.....	117
IV.7.1. Caractérisation par Analyse thermogravimétrique ATG.....	117
IV.7.2. Caractérisation par UV-Visible.....	121
IV.7.3. Caractérisation par Infrarouge à transformé de Fourier IRTF.....	122
IV.8. Conclusion.....	123
IV.9. Références.....	124
 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	 125

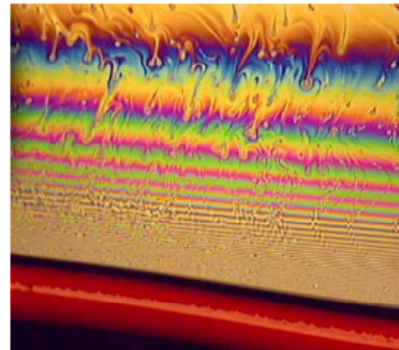
Introduction générale

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^{ème} 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.

Le contenu de cette thèse est présenté en quatre chapitres :

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

Dans le deuxième chapitre, nous avons abordé les différentes techniques expérimentales utilisées 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 spectrophotométrie UV-visible, Microscopie Électronique à Balayage couplée à l'EDX (MEB-EDX), Potentiométrie, la Conductimétrie, l'infra-rouge à transformé de Fourier (IRTF) et la Résonance magnétique nucléaire (RMN).

Dans le troisième chapitre, nous présentons réellement l'essentiel de notre sujet. D'une part nous allons détailler les modes opératoires pour mettre en évidence la méthode utilisée pour l'adsorption du P4VP sur la surface du Mica avec différents ratios [P4VP@Mica] ainsi que l'adsorption du di-bloc PEGA-b-P4VP qui a été synthétisé par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP). D'autres part nous avons caractérisé les copolymères et les matériaux obtenus avec différentes technique. Les résultats ont été interprétés quantitativement et qualitativement et ont permis de mettre caractériser et de confirmer les matériaux obtenus.

Dans le quatrième chapitre, nous avons détaillé les modes opératoires utilisés dans la formulation des matériaux [P4VP@Mica/Colorant]. Différents colorants ont été choisis et bien caractérisés en vue de comprendre leur interaction avec le support [P4VP@Mica]. Les

colorants utilisés sont de natures variées par rapport à leurs propriétés acido-basiques d'une part et par rapport à leurs hydrophobicité d'autre part.

Le travail de cette thèse a permis la synthèse de nouveaux copolymères, de nouveaux composites [P4VP@Mica] et de nouveaux pigments [P4VP@Mica/Colorant]. Tous les copolymères et les matériaux ont été caractérisés par plusieurs techniques d'analyses. Les résultats obtenus sont interprétés quantitativement et qualitativement et permettent de mettre en évidence les structures des matériaux obtenus. Ils permettent, par ailleurs, de connaître leurs stabilités thermique et en solutions aqueuses acides ou basiques.

En perspective de continuité de ce travail, nous envisageons de mettre en œuvre ces pigments en vue de leurs applications dans la coloration de certains objets spécifiques ou bien encore en cosmétique.

Chapitre I : Rappels Bibliographiques

CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. 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 ^[1], dans la fabrication des membranes ^[2] et pour la préparation des microgels ^[3]. La stabilité de dispersions de ces microgels se produit principalement à partir des groupes pyridines ionisés, résultant les charges positives à la surface ^[4]. La 4-vinylpyridine a la possibilité de faire des coordinations avec les ions métalliques ^[5].

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.

I.2. Structure minérale : le 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 ^{[6][7][8]} 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*).

I.2.1. 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 hexacoordonnés, 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. ^[9]

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 $X = K, Na, Ca, Rb, Cs$; $Y = Al, Fe^{2+}, Mg, Li, Mn$; $Z = Si, Al, Fe^{3+}, Ti$.

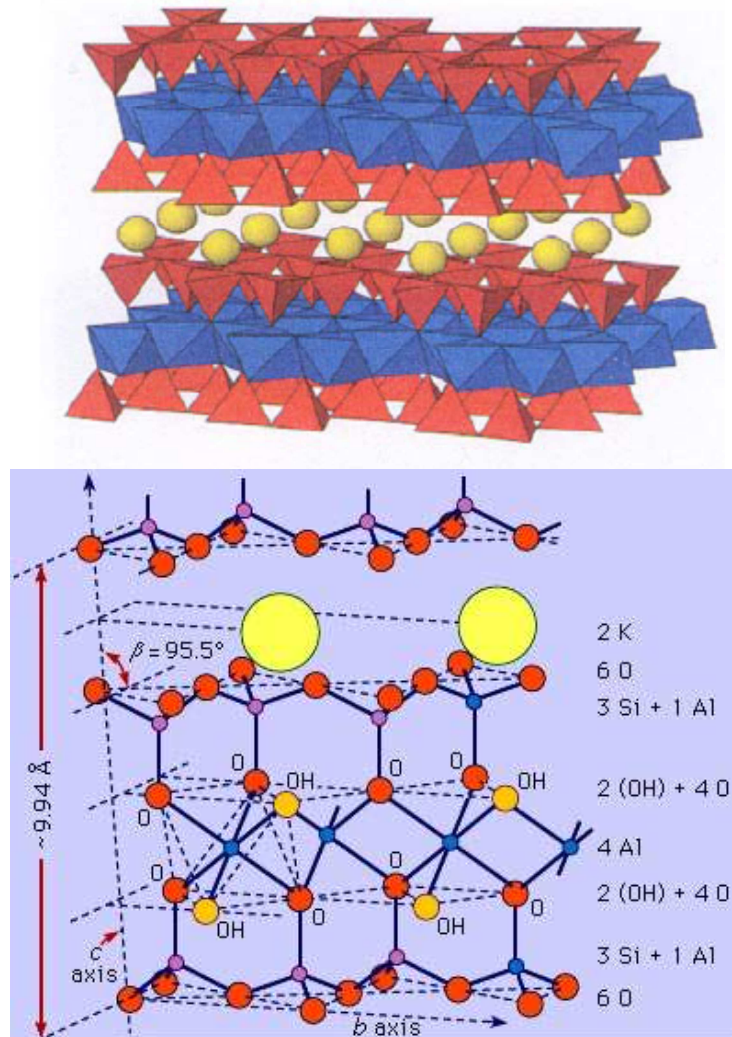


Figure 1 : Schémas d'un feuillet de mica

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.^[9]

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: $Ca(Mg_2Al)(SiAl_3O_{10})(OH)_2$.^[9]

I.2.2. Propriétés des micas

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.^{[7][8]}

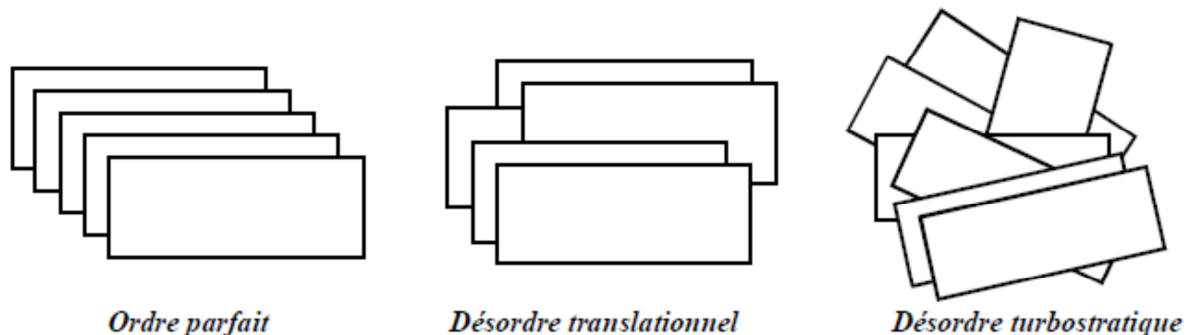
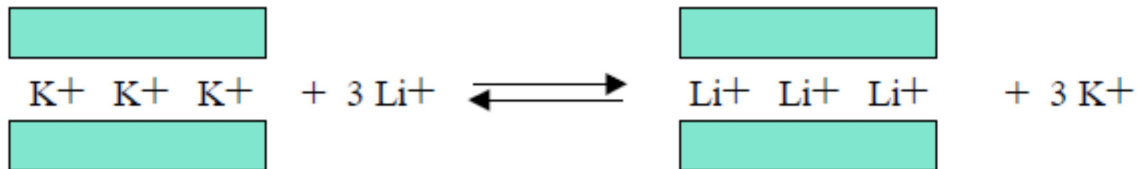


Figure 2 : Ordre et désordre obtenus par empilement de feuillets

I.2.2.1. 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 ^{[10][11]}.

Les propriétés d'un tel mica organiquement modifié ont été le sujet de plusieurs études expérimentales ^{[12] [13]}, cependant, les résultats donnés sont rares ^{[13] [14]}. 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 ^[15-19].

Bien que de nombreux travaux sur la capacité d'échange cationique (CEC) des différents phyllosilicates aient été publiés ^{[20] [21]}, 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 ^[22], procédure qui augmente alors sa surface spécifique et sa CEC d'un facteur 100 ^[24]. 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.

1.2.2.2. 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.

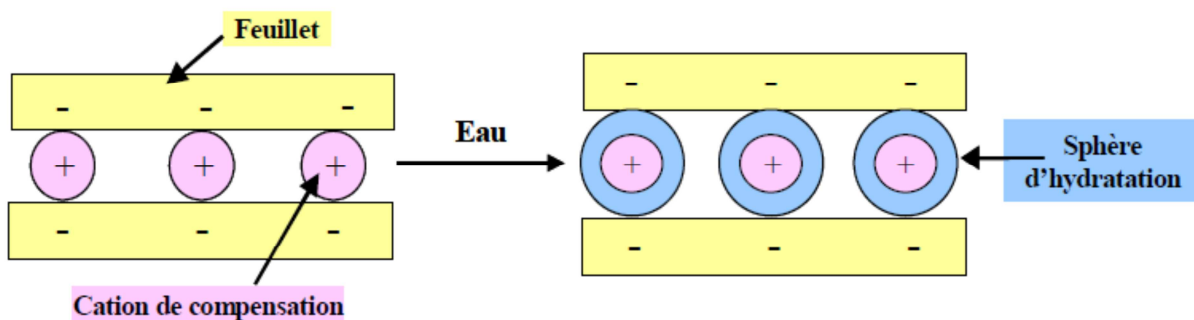


Figure 3 : Schéma du gonflement d'un feuillet de mica dans l'eau

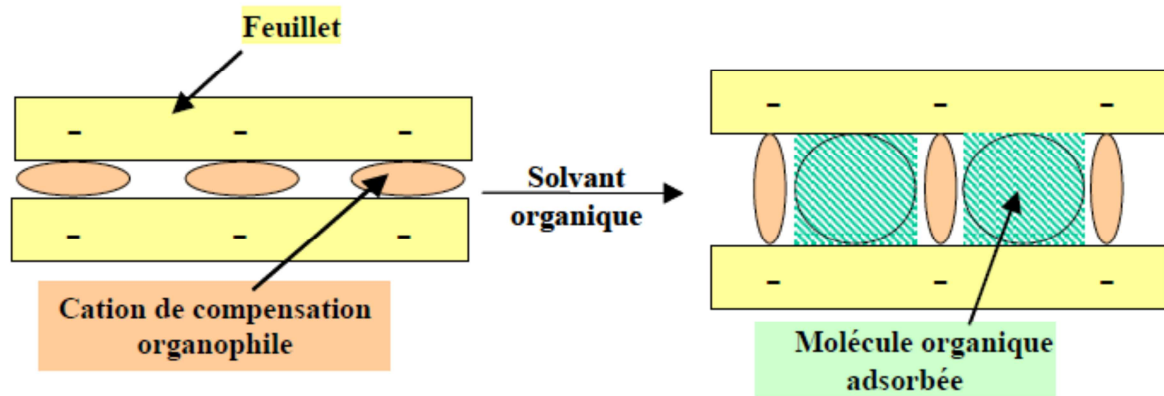


Figure 4 : Schéma du gonflement d'un feuillet de mica dans un solvant organique

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.

I.2.3. 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 ^[35] ^[36] (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 ^[37]. On trouve les poudres ou les plaquettes de mica dans les composites à base de polymères dont elles améliorent les propriétés électriques ou mécaniques ^[38] et la perméabilité ^[39]. 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.

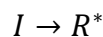
I.3. Le poly(4-vinylpyridine)

I.3.1. Introduction au P4VP

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.

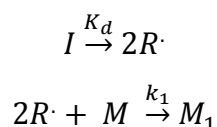
I.3.2. Synthèse, modification et copolymérisation du P4VP

I.3.2.1. 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.



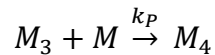
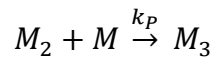
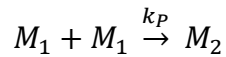
Où : M : monomère

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

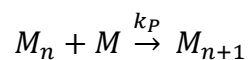
k_1 : constante de vitesse de l'attaque des $R\cdot$ aux premiers monomères.

-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:



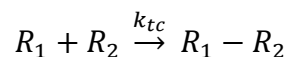
Et plus généralement par :



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 dismutations 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.

1.3.2.2. 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 ^[40].

1.3.2.3. Copolymérisation

Les copolymères greffés et les blocks des monomères du vinylpyridine sont d'importants agents émulsifiants ^[41], des thermoplastiques ^[42] et des membranes ^[43]. 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 ^[44] et le block copolymères poly(N-isopropylacrylamide)- block poly(4-vinylpyridine), ce dernier a un comportement hydrophile et une étroite polydispersité ^[45].

1.3.2.4. Formation des complexes

La 4-vinylpyridine est un bon donneur d'électrons. Il forme facilement des liaisons de coordination avec les métaux ^[46]. 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.

1.3.2.5. Polymères stéréoréguliers

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

1.3.2.6. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly(4-vinylpyridine)

Les vinylpyridines se polymérisent en présence des acides ^[49-51]. 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 ^[52], des pyridines substituées ^[53] et des polyvinylpyridines (PVP) ^{[54][55]} par des halogénures d'alkyles, a fait l'objet de nombreuses études.

I.3.2.7. Polymérisation spontanée

La polymérisation spontanée des sels de vinylpyridinium N-alkylé a fait l'objet de nombreuses études ^[55] ^[56]. Elle fournit des polymères 100 % quaternisés quel que soient les concentrations en 4VP utilisées.

I.3.3 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 ^[57] ^[58].

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 ^[59].

L'application importante du poly (vinylpyridine) repose sur son utilisation comme polymère support dans des réactions catalytiques d'oxydation et de réduction ^[65]. 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 ^[61].

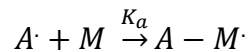
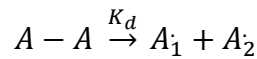
I.4. Polymérisation Radicalaire Contrôlée (PRC)

I.4.1. Généralités sur la polymérisation radicalaire

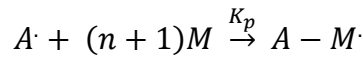
Une part importante de la production mondiale des polymères est obtenue par voie radicalaire. En effet, les processus radicalaires sont privilégiés en raison de leur facilité de mise en œuvre et de l'aptitude de ces processus à polymériser la plupart des monomères vinyliques ^[62] ^[63]. En effet, les espèces propagatrices radicalaires ne sont pas sensibles à l'eau ni aux solvants et tolèrent la présence de groupements fonctionnels. Ainsi, les réactions peuvent être conduites en masse, en solution, en suspension ou en émulsion, à des températures modérées, généralement comprises entre 40 et 150°C ^[64].

Le mécanisme de la polymérisation radicalaire, présenté sur la figure 5 montre que malheureusement les polymérisations radicalaires classiques ne nous permettent pas d'accéder à des structures bien définies en raison de plusieurs facteurs. Ces polymérisations suivent un mécanisme en 4 étapes : l'amorçage, la propagation, le transfert et la terminaison.

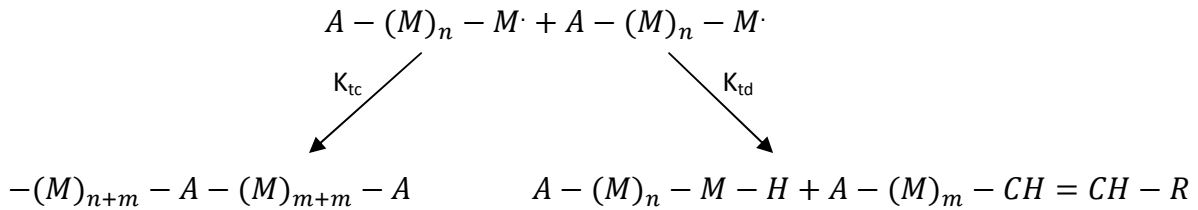
- Amorçage : (A-A : amorceur et M : unité de monomère)



- Propagation :



- Terminaison :



- Transfert :

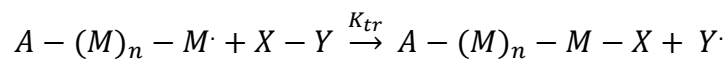


Figure 5 : Mécanisme réactionnel de la polymérisation radicalaire conventionnelle

La durée de vie des macroradicaux est de l'ordre de 10^{-1} et 10 secondes, ce qui nécessite de maintenir leur concentration suffisamment faible pour favoriser leur propagation ($k_p = 10^2 - 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) par rapport à leur disparition ($k_t = 10^8 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). En effet, les radicaux libres ont tendance à se désactiver par recombinaison ou dismutation, ainsi la croissance des chaînes est inévitablement interrompue par des réactions de terminaisons irréversibles [65]. Il est donc primordial de choisir un système d'amorçage capable de donner lieu à une production lente et continue des radicaux libres. Une chaîne peut également être stoppée dans sa croissance au cours d'une réaction de transfert (au solvant, au monomère ou encore au polymère) [66], en générant dans le milieu réactionnel un nouveau radical capable d'amorcer une nouvelle chaîne.

L'intervention de ces différentes étapes d'une façon concomitante lors d'une polymérisation classique limite d'envisager un contrôle de la structure, de la distribution des masses molaires des chaînes polymères ou même un accès à des architectures complexes de ces derniers. La naissance dans les années 1980 de la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) était alors la solution pour atteindre ces objectifs [67] [68].

I.4.2. Concept de la polymérisation radicalaire contrôlée

Pour contrôler une polymérisation radicalaire, il faut augmenter la chimiosélectivité, c'est-à-dire diminuer la probabilité des réactions de terminaisons bimoléculaires mettant en jeu deux chaînes en croissance. Toutes les solutions proposées pour augmenter la chimiosélectivité sont basées sur l'introduction dans le milieu réactionnel d'une entité capable de réagir avec les centres actifs par terminaison ou transfert réversible, permettant d'avoir un équilibre entre une espèce dormante et des espèces actives (figure 6) ^[67].

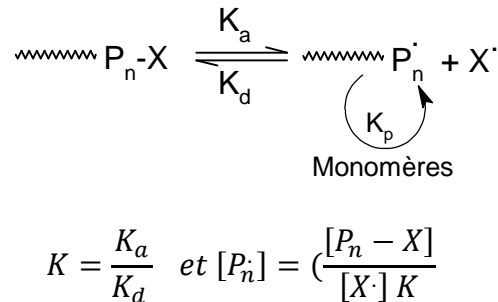


Figure 6 : Concept de forme dormante en polymérisation radicalaire contrôlée

Ainsi, la création d'un réservoir d'espèces dormantes implique une diminution de la probabilité de réactions de terminaison. Par conséquent, contrairement au cas de la polymérisation radicalaire conventionnelle où la chaîne est élaborée instantanément, la polymérisation radicalaire contrôlée permet, grâce à des périodes successives de croissance et d'interruptions momentanées, l'élaboration de chaînes de longueurs identiques ^[69].

Une polymérisation radicalaire est considérée comme étant « contrôlée » dès lors que les conditions suivantes sont réunies :

- a- l'entité de contrôle doit être consommée rapidement
- b- les chaînes doivent être créées dans un laps de temps suffisamment court et non pas tout au long de la polymérisation comme dans le cas classique ;
- c- les espèces dormantes et les espèces actives doivent s'échanger rapidement.

Dans cette configuration, les polymères obtenus possèdent les caractéristiques suivantes :

- 1- les masses molaires sont prédéterminées par le rapport entre la concentration en monomère consommé et celle en amorceur ou entité de contrôle ;
- 2- la topologie et la composition des polymères résultants sont bien définies.

Le Schéma 3 présente certaines architectures que l'on peut obtenir par PRC ;

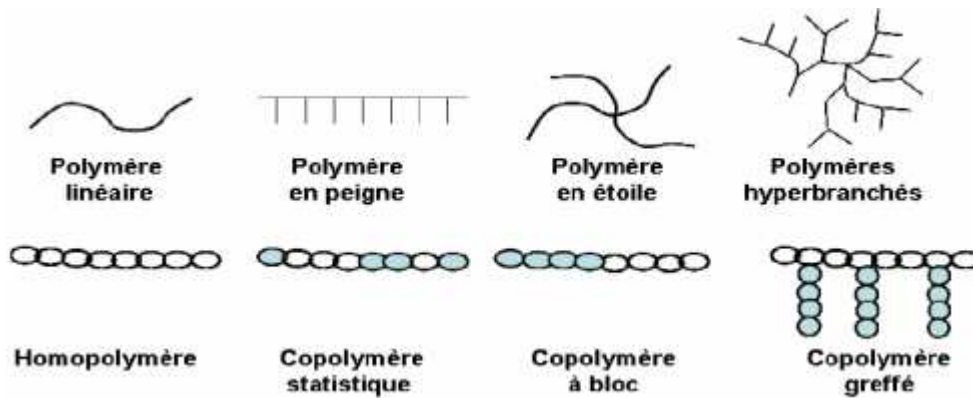


Figure 7 : Exemples d'architectures obtenues par PRC

3- l'indice de polymolécularité ($I_p = M_w/M_n$), rapport de masses molaires moyennes en poids et en nombre, est en général inférieur à 1,5, mais ce n'est pas toujours un critère suffisant pour vérifier le contrôle d'une polymérisation radicalaire. Pour cela deux critères doivent être vérifiés simultanément :

a- la variation linéaire de $\ln[M]_0/[M]$ avec le temps : $\ln[M]_0/[M] = k_p[Pn']t$, $[M]_0$ et $[M]$ étant respectivement les concentrations en monomère au temps zéro et t, et k_p la constante de polymérisation. Le nombre de sites actifs $[Pn']$ reste constant au cours de la polymérisation (figure 8 a).

b- la variation linéaire de la masse moyenne en nombre avec le taux de conversion : ceci signifie que le nombre de chaînes macromoléculaires reste constant au cours de la polymérisation (figure 8 b).

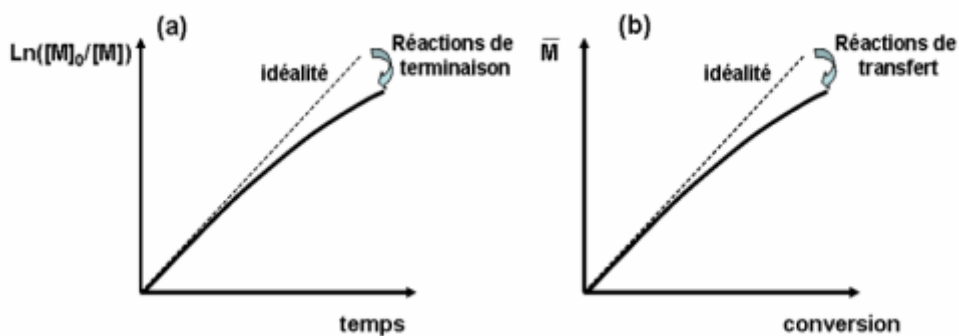


Figure 8 : Vérification du caractère contrôlé d'une polymérisation

I.4.3. Approches permettant d'accéder au contrôle de la polymérisation radicalaire

Selon les principes mentionnés auparavant, trois méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée se sont réellement imposées au cours de la dernière décennie ^[70]:

- Dissociation-recombinaison: SFRP 'Stable Free-Radical Polymerization, NMP Nitroxide Mediated Polymerization ^{[71] [72]}.

- Transfert d'atome: ATRP 'Atom Transfer Radical Polymerization' ^{[73] [74] [75]}.
- Transfert dégénérateur : RAFT 'Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer' ^{[76] [77]}.

Parmi ces trois méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée, le mécanisme choisi dans le cadre de cette étude a été celui de la polymérisation par l'intermédiaire d'un nitroxy, ou NMP, mécanisme que nous expliciterons plus en détail par la suite. Nous allons d'abord décrire brièvement la polymérisation radicalaire contrôlée par les deux autres méthodes « ATRP » et « RAFT ».

1.4.3.1. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)

La polymérisation par transfert d'atome (ATRP), mise au point par Matyjaszewski ^[73] ^[78] et Sawamoto ^[79] est fondée sur un mécanisme d'oxydo-réduction (figure 9). La réduction par clivage homolytique d'un composé halogène par un complexe d'un métal de transition conduit à la formation d'un radical et du complexe métallique oxydé porteur de l'halogène. Ce dernier peut à son tour céder l'halogène et reprendre son degré d'oxydation initial. La répétition du même processus permet ainsi le contrôle de la polymérisation. Les travaux de Sawamoto ^[80] et Matyjaszewski ^[81] attestent la réelle efficacité et la potentialité de cette technique pour le contrôle de la polymérisation.

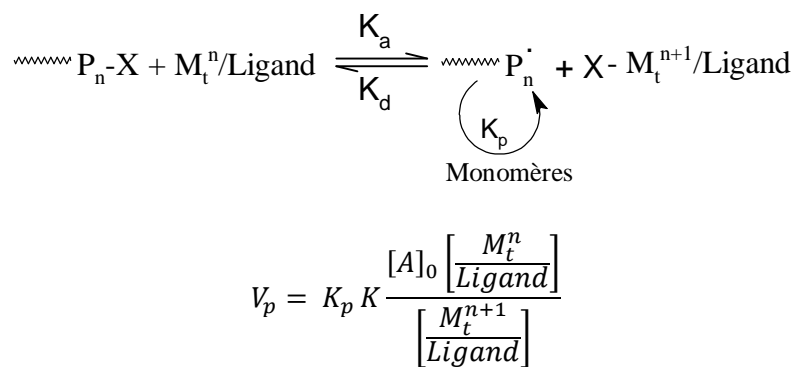


Figure 9 : Equilibre mis en jeu en ATRP

Cette technique permet de polymériser un grand nombre de monomères tels que les monomères styréniques ^{[73] [82] [83]}, les acrylates ^{[73] [84] [85]}, les diènes, les acrylamides, l'acrylonitrile et également les méthacrylates ^{[86] [87]}.

Un autre avantage non négligeable concerne la température de polymérisation. En effet le contrôle de la polymérisation peut être réalisé à basse température, entre 30 et 100°C selon le monomère utilisé.

inconvéniént non négligeable, notamment par rapport à l'ATRP et la SFRP malgré un grand choix de monomères accessibles.

1.4.3.3. Nitroxide Mediated Polymerisation (NMP)

a. Principe

En 1986, Solomon et Rizzardo ^[98] ^[99] ont été les premiers à énoncer le principe de la polymérisation en présence de radicaux stables (SRFP). Cette technique est fondée sur l'aptitude des radicaux stables de type nitroxyle ou triazolinyne à piéger les radicaux carbonés de façon thermo-réversible ^[100]. Les avantages et les inconvénients de cette approche dépendent fortement de la nature chimique du nitroxyle. La gamme de monomères polymérisables ainsi que la vitesse et la température de polymérisation dépendent de la nature du nitroxyle choisi.

La NMP suscite beaucoup d'intérêt parce qu'elle est basée sur des systèmes potentiellement plus simples que l'ATRP ou la RAFT et n'exige pas de produits additionnels sensibles. Puisque le contre radical 2, 2, 6, 6-tétraméthylpipéridinyl-1-oxy (TEMPO) développé par Georges et al ^[71] permet de contrôler la polymérisation des monomères de type styréniques et ne peut pas être utilisé pour polymériser les acrylates, les méthacrylates et les autres monomères polaires ^[91] ^[102], de nombreuses études ont été réalisées pour améliorer la NMP en employant divers nitroxyes. Gnanou et al ^[103-105] ont prouvé que le nitroxyle N-tert-butyl-N-[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthyl)] propyle (SG1), développé par Tordo et appelé SG1 (marque déposée par ATOFINA), est assez efficace pour contrôler la polymérisation radicalaire des acrylates et des monomères styréniques. Cette méthode mène par exemple à la formation de polystyrènes (PS) et de poly(acrylate de *n*-butyle) (PAB) avec une polymolécularité inférieure à 1,3 et des structures linéaires et en étoile bien définies. Pour ces systèmes, la plupart du temps, le contre radical est ajouté en léger excès par rapport à l'amorceur (nécessaire pour l'acrylate de *n*-butyle), et bien que la vitesse de polymérisation diminue, cela permet d'obtenir des polymères mieux définis. Pour atteindre nos objectifs de copolymérisation de P4VP avec le PEGA, cette technique a été choisie tout au long de cette étude.

b. Description de monomère et de contre radical

- Le monomère

Pour cette partie de notre étude, nous nous sommes intéressés uniquement aux monomères de type acrylate. Par ailleurs parmi les polymères acryliques, le poly(acrylate de

n-butyle) (PAB) est un des polymères les plus importants, notamment dans le domaine de l'industrie grâce à sa basse température de transition vitreuse ($T_g \sim -55^\circ\text{C}$) et à sa résistance mécanique. Ces propriétés lui permettent, par exemple, d'être utilisé en tant que segment soft, ou souple, dans les élastomères thermoplastiques.

Bien que les polyacrylates puissent être préparés par polymérisation anionique, la formation de polymères bien définis est rendue impossible en raison de très nombreuses réactions secondaires. Plusieurs méthodes ont ainsi été développées, mais la plupart des polyacrylates sont synthétisés par polymérisation radicalaire conventionnelle. Pour obtenir des polymères mieux définis et dans des conditions moins drastiques qu'en polymérisation ionique, certains auteurs se sont intéressés à la PRC de ce type de monomère. Les méthodes décrites dans la littérature se rapportent au clivage thermique de dithiocarbonates, d'alcoxyamines (NMP), ou d'espèces organométalliques, ainsi qu'au clivage d'halogénures d'alkyle par l'intermédiaire de complexes des métaux de transition (ATRP) et au transfert dégénéralif avec des iodures d'alkyle (ITP) ou un groupement méthacrylate (RAFT).

- Le contre radical

Les radicaux nitroxyle β -phosphorés et alcoxyamines associées, tout comme les autres nitroxyles, sont des radicaux stables et β -hydrogénés. Cependant, ils sont encore plus encombrés que les radicaux nitroxyle β -hydrogénés car ils possèdent également un groupement phosphonate en β de l'atome d'azote. Ce groupement phosphonate occupe un volume très important, ce qui permet d'augmenter encore plus la réactivité du nitroxyle.

Néanmoins, l'encombrement stérique est parfois néfaste car plus la compression stérique du composé est importante plus la température de décomposition est faible. Toutefois, grâce à la longueur de la liaison C-P qui est environ 20% plus longue qu'une liaison C-C (1,5-1,6 Å), les radicaux nitroxyle β -phosphorés restent stables^[106].

Actuellement, le nitroxyle β -phosphoré le plus connu et le plus employé est le radical nitroxyle SG1, aussi appelé DEPN, permettant la polymérisation d'une autre famille de monomères comme les acrylates. Initialement les systèmes étaient bicomposants, c'est-à-dire que les radicaux étaient produits par un amorceur radicalaire classique (diazoïque persulfate) et l'équilibre établi par le nitroxyde. Le blocbuilder[®] développé plus tard fait aussi partie de cette famille d'alcoxyamines à base de SG1 (figure 11).

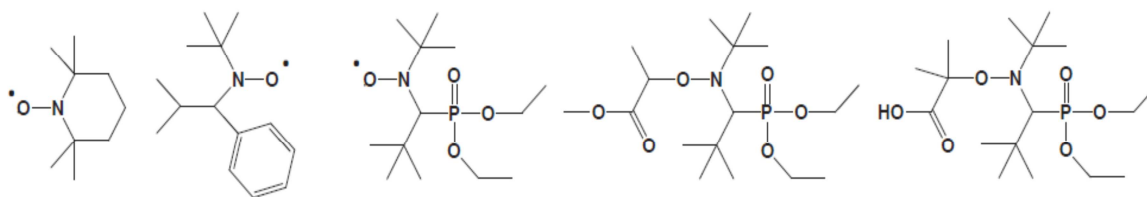


Figure 11 : de la gauche vers la droite : structure chimique du TAMPO, du TIPNO, de la MONAMS et du Blocbuilder[®]

D'une manière générale, la constante d'équilibre entre l'espèce active et l'espèce dormante d'un système basé sur le SG1 est supérieure à celle des autres radicaux nitroxy β -hydrogénés, ce qui permet d'accéder à une vitesse de polymérisation plus grande dans le cas d'un contrôle par le SG1.

Des études ont montré que le SG1, et par conséquent les alcoxyamines à base de SG1, sont de bons agents de contrôle pour de nombreux monomères comme le styrène et ses dérivés, les acrylates, les diènes et même l'acrylonitrile. Néanmoins, il s'est avéré que ces radicaux sont de mauvais agents de contrôle pour des monomères méthacryliques (en particulier le MMA) en raison de la nature tertiaire des radicaux en croissance ^{[107] [108]}.

Boutevin et al ^{[109] [110]} ont démontré la nécessité d'un excès de contre-radical, même faible, dans le cas de l'acrylate de *n*-butyle. En absence des radicaux libres, ils ont montré par simulation, que la concentration en radicaux de propagation passe par un maximum avant de diminuer en raison de l'effet d'auto-terminaison, alors que le nitroxy a tendance à s'accumuler. Dans le même temps, la conversion en monomère augmente très brusquement et devrait atteindre, en théorie, des valeurs de l'ordre de 70 % en quelques minutes en raison de la valeur très élevée de la constante de vitesse de l'étape de propagation pour l'acrylate de *n*-butyle. Cependant, dans la pratique, une réaction de polymérisation exothermique aussi rapide a pour conséquence une brutale augmentation de la température ce qui peut entraîner des problèmes de reproductibilité et aboutir, parfois, à des réactions explosives. Dans ce cas, l'ajout d'un léger excès de nitroxy, de l'ordre de 5 % par rapport à la concentration en alcoxyamine, suffit pour contrôler la polymérisation. Si cet excès est beaucoup plus élevé (25-150 %) le temps de polymérisation est tel que la lente dégradation du SG1 influe sur la cinétique pour des conversions élevées, avec une déviation divergente du $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps ^[109-112].

Ces différents arguments démontrent l'utilité d'un léger excès de contre-radical que ce soit par rapport à un large excès (temps de polymérisation élevé, influence de la dégradation

du SG1 sur la cinétique), ou par rapport à l'absence de contre-radicaux libres (problème de reproductibilité, réaction explosive).

1.4.3.4. Combinaison des techniques de « Grafting From » et PRC

Dans l'introduction de ce chapitre, nous avons conclu que, la méthode « grafting from » a des avantages importants par rapport à la méthode « grafting onto », en termes de densité de polymères greffés.

Ces dernières années, la combinaison « grafting from »/PRC a beaucoup été utilisée pour fixer des brosses de polymères à haute densité de greffage sur des surfaces planes de silice. Cette technique a été récemment extrapolée à la fonctionnalisation de nanoparticules de silice dans le but d'élaborer des nanocomposites bien définis du type coeur-écorce : l'épaisseur et la composition de l'écorce de polymère pouvant être contrôlée ^[113-123].

Le choix de la molécule à greffer dépend du type de polymérisation que l'on souhaite effectuer. En effet, ce choix sera différent selon le procédé de contrôle envisagé : RAFT, ATRP ou SFRP.

Le principe de la RAFT étant basé sur des réactions d'échange entre macroradicaux, cette approche implique la diffusion de longues chaînes près de la surface, ce qui peut limiter le contrôle de la polymérisation. C'est pourquoi, jusqu'à aujourd'hui on ne compte qu'un seul essai de fonctionnalisation de particules de silice par le procédé RAFT ^[114].

Néanmoins, nous pouvons trouver dans la littérature de nombreux exemples en ATRP et SFRP.

Par exemple, Von Werne et Patten ^[116-118] ont décrit la polymérisation du méthacrylate de méthyle et du styrène à partir de particules de silices colloïdales en utilisant des amorceurs de l'ATRP portant une extrémité monoéthoxysilane. Par ailleurs, Carrot ^[119] a contrôlé la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle à 50°C aussi à partir des particules de silice fonctionnalisées par un amorceur de l'ATRP portant une fonction chlorosilyl. Les inconvénients majeurs de l'association « grafting from » et ATRP sont l'utilisation d'un milieu hétérogène et la présence d'un catalyseur métallique difficile à éliminer.

L'efficacité de la méthode NMP couplé à une technique de greffage a été démontrée dans notre laboratoire ^[121-122], ainsi que par Beyou et al ^[123], en utilisant des billes de silice ou le wafer de silicium. Dans ce cas, deux approches différentes sont actuellement employées, basées sur un système unimoléculaire appelé l'alkoxyamine ^{[111] [123] [124]}, et sur un système bimoléculaire principalement basé sur la stratégie de Rùhe ^[125]. Cette stratégie requiert une étape de greffage d'un amorceur de type azoïque ^[120-122], ou peroxyde ^[119] porteur d'un groupe

permettant l'ancrage sur la surface des particules de silice puis une étape de polymérisation sur la surface par ajout de monomères et des radicaux stables nitroxyle. Dans chaque cas, le caractère vivant de la polymérisation a été démontré. Ce qui ressort de ces études est l'influence du choix de l'amorceur (taille, extrémité fonctionnelle) sur la densité de greffage. Kasseh ^[119] met également en évidence l'importance de la densité de greffage du polymère et la longueur des chaînes de polymères sur les propriétés viscoélastiques des nanocomposites formés.

Parmi les études réalisées pour fonctionnaliser des surfaces inorganiques en combinant les techniques de « grafting from » et de PRC, aucune ne parle de la fonctionnalisation des particules de mica. Basée sur cet état des lieux et sur l'objectif de cette thèse, notre étude s'est focalisée sur la fonctionnalisation de la surface des particules de mica par une monocouche d'amorceur pour fixer une couche de polymère grâce à la PRC en présence du radical nitroxyle SG1 (Figure 1).

I.5. 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.

I.5.1. Colorants et pigments

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. ^{[126] [127]}

I.5.2. 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 ν 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 ν 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 π , caractéristiques des molécules insaturées, seront capables d'utiliser les énergies correspondantes (qui sont respectivement de 35,8 et 71,6 kcal/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 π délocalisée : noyaux benzéniques, naphthaléniques, anthracéniques. Ces composés deviennent incolores lorsqu'on sature leurs doubles liaisons $C=C$.

I.5.3. Théorie simplifiée des propriétés colorantes :

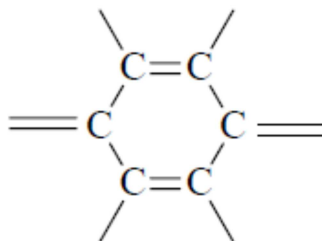
La théorie du pouvoir colorant a été introduite par O. N. Witt en 1876, à l'époque du grand essor des recherches sur les colorants de synthèse. Elle doit son origine à l'observation suivant laquelle les composés colorés se décolorent quand ils réagissent avec l'hydrogène, en le fixant. Comme cette hydrogénation 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*).^[128]

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 ($-NO_2$) ;
- 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, -SO₃H, -OH, etc.) ou basiques (-NH₂, -NHR, -NR₂), 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 donneurs d'électrons tels -OH, -NH₂, -SO₃H), d'autres ont une action sur la partie anionique (ce sont des groupes attractifs d'électrons tels -NO, -NO₂, -CO, -C=N).

Les groupes acides (-COOH et -SO₃H) 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.

I.5.4. Classification chimique

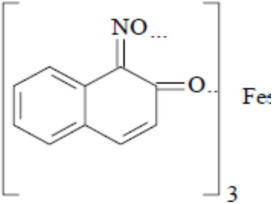
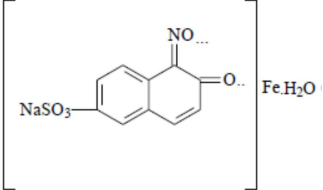
Contrairement à l'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Les noms commerciaux rappellent les nuances (orangé II, mauvéine), leur emploi principal (ponceau de soie) ou le nom de leur inventeur (violet de Lauth). Les chiffres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

1.5.4.1. 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:

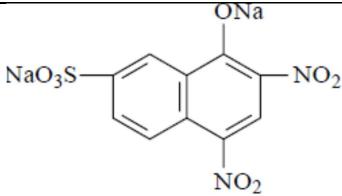
- les nitrosés, synthétisés par action de l'acide nitreux HNO_2 sur les phénols (ce sont en fait des mordants donnant des laques). Ce groupe comprend un colorant et pigment vert respectivement (tableau n° 1) utilisés principalement en savonnerie pour leur bonne stabilité dans ce milieu et dans les produits d'usage externe.

Tableau 1 : pigments nitrosés

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

- Les nitrés, formés par l'action de l'acide nitrique HNO_3 sur les phénols, de couleur jaune ou orangée. Un seul colorant hydrosoluble jaune de cette famille est utilisé en cosmétique (tableau 2).

Tableau 2 : pigments nitrés

CI : 10316-colorant jaune CAS : 846-70-8 FDA : D&C jaune n° 7	
---	--

- 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 3) ;
- colorants non sulfonés (liposolubles) (Tableau 4) ;
- pigments sulfonés salifiés par un cation métallique (Tableau 5) ;
- colorants sulfonés (hydrosolubles) (Tableau 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 3 : pigments non sulfonés

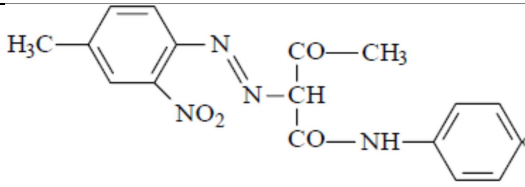
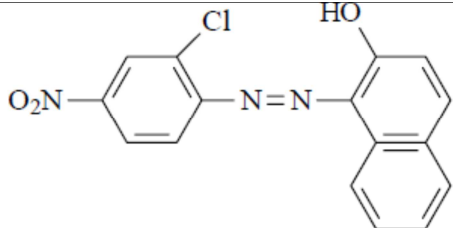
CI : 11680-Pigment jaune 1 CAS : 2512-29-0 FDA : non autorisé	
CI : 12085-Pigment rouge 1 CAS : 2814-77-9 FDA : D&C rouge n° 36	

Tableau 4 : colorants non sulfonés

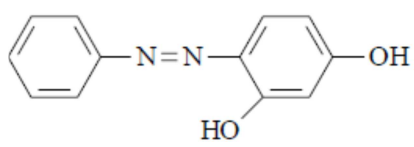
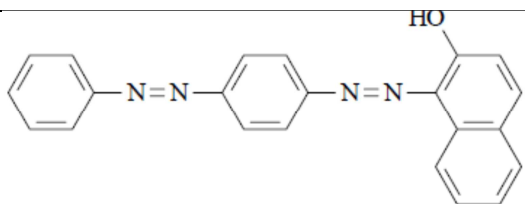
CI : 11920-Solvant orange 1 CAS : 2015-85-6 FDA : non autorisé	
CI : 26100-Solvant rouge 23 CAS : 85-86-9 FDA : D&C rouge n° 17	

Tableau 5 : pigments sulfonés salifiés par un cation métallique

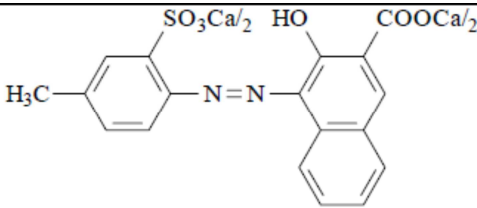
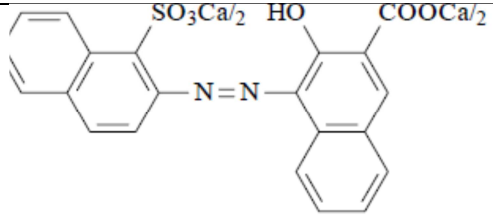
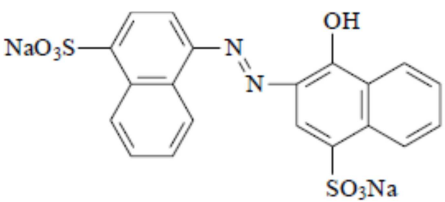
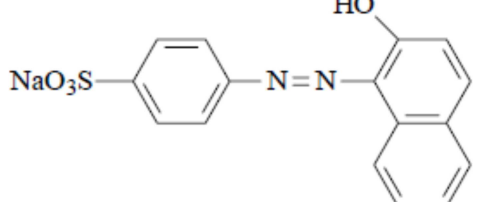
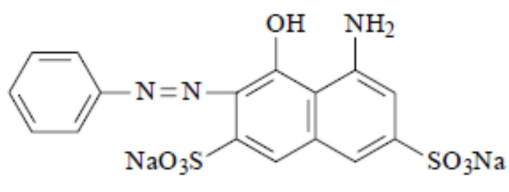
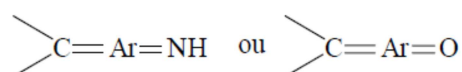
<p>CI : 1585 : 1-Pigment rouge 57 : 1 CAS : 5281-04-09 FDA : D&C rouge n° 7 Ca Laque</p>	
<p>CI : 1588 : 1-Pigment rouge 63 : 1 CAS : 6417-83-0 FDA : D&C rouge n° 34 Ca Laque</p>	

Tableau 6 : colorants sulfonés

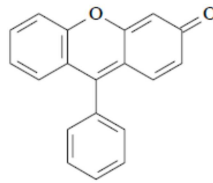
<p>CI : 14720 acide rouge 14 nourriture rouge 3 CAS : 3567-69-9 FDA : non autorisé</p>	
<p>CI : 15510 acide orange 7 CAS : 633-96-5 FDA : D&C orange n° 5</p>	
<p>CI : 19140 acide jaune 23 nourriture jaune 4 CAS : 12225-21-7 FDA : FD&C jaune n° 5</p>	

- 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.

1.5.4.2. 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.

1.5.5. 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.

I.6. Références Bibliographiques

- [1] D.O. Jordan, A.R. Mathieson, M. R Porter, J. Polym. Sci, 1956, 21, 463.
- [2] J.B. Berkowitz, M. Yamin, R.M. Fuoss, J. Polym. Sci, 1958, 23, 69.
- [3] A.G. Boyes, U.P. Strauss, J. Polym. Sci, 1956, 28, 463.
- [4] H. Mark, Der. Feste. Korper. Hirzel. Leipzig, 1938, 103.
- [5] M. Houwink, J. Prakt. Chem, 1940, 15, 157.
- [6] L'encyclopédie des minéraux, OLE JOHNSON, Delachaux et niestle, 2002.
- [7] L.Huve, Thèse de l'Université de Haute-Alsace, 1992
- [8] J.Miehe-Brendle, Thèse de l'Université de Haute-Alsace, 1996
- [9] Encyclopaedia Universalis France, 2001, p. 268-270
- [10] A. Sodergard, K. Ekman, B. Stenlund, Lassas A-C, J. Appl. Polym. Sci, 1996, 59, 1709.
- [11] G. L. Gaines, J. Phys. Chem, 1957, 61, 1408.
- [12] A. Weiss, and E. Sextl ; in "Ion exchangers" (K. Drfner, Ed.), p. 493. Walter de Gruyter, Berlin/ New York, 1991.
- [13] R. M. Pashley, J.N. Israelachvili, Colloids. Surf, 1981, 2, 169.
- [14] M.A. Osman, M. Ernst, B. N. Meier, U. W. Suter, J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 653.
- [15] M. A. Osman, G. Seyfang, U. W. Suter, J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 4433.
- [16] D. R. Collins, C. R. A Catlow, Am. Mineral, 1992, 77, 1172.
- [17] J. J. Liang, F.C. Hawthorne, Can. Mineral, 1998, 36, 1577.

- [18] C.H. Yu, S.Q. Newton, M.A. Norman, D.M. Miller, L. Schäfe, B. J. Teppen, *Clays. Clay Minerals*, 2000, 48, 665.
- [19] J.A. Greathouse, K. Refson, G. Sposito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 11459-11464.
- [20] J. A. Raussell-Colom and J.M. Serratos, in “Chemistry of Clays and Clay Minerals” (A.C.D. Newman, Ed.), Mineralogical Society Monograph, Longman, 1987, No. 6, p. 371
- [21] G.Lagaly, in “Tonminerale und Tone” (K. Jasmund and G. Lagaly, Eds.), Steinkopff-Velag, Darmstadt, 1993, p. 89
- [22] R. D. Bronson, J. M. Spain and J. L. White, in *Proc. 8th Nat. Conf. Clays and Clay Min.*, 1960, 39.
- [23] W. R. Caseri, R. A. Shelden and U. W. Suter, *Colloid. Polym. Sci.*, 1992, 270, 392.
- [24] I. Barshad, 108, 1969, 38
- [25] S. Feingenbaum, R. Edelstein and I. Shainberg, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1981, 45, 501.
- [26] A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 29, 1958, 232.
- [27] G.L.Gaines, and C.P. Rutkowski, *J. Phys. Chem.*, 1957, 61, 1439.
- [28] R.M. Pashely, *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, 83,531.
- [29] M.O. Geke, R.A. Shelden, W.R. Caseri, U.W. Suter, *J. Colloid. and Interface. Sci.*, 1997, 189, 283.
- [30] M. Wälti, S.Kelch, M.O. Geke, R.A. Shelden, W.R. Caseri, U.W. Suter, M. Rehahn, R. Knapp, *J. Colloid. And Interface. Sci.*, 1997, 189,305.
- [31] M.A. Osman, R.A. Shelden and U.W. Suter, *J. Colloid. And Interface. Sci.*, 1998, 198, 157
- [32] M.A. Osman and U.W. Suter, *J. Colloid and Interface. Sci.*, 1999, 214,400.
- [33] M.A. Osman and U.W. Suter, *J. Colloid and Interface. Sci.*, 2000, 224, 112.
- [34] H. Heinz, H.J. Castelijns and U. W. Suter, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 9500.
- [35] B. B. L. Madhukar, S. N. P. Srivastava, *Mica and Mica Industry*, A A Balkema, Rotterdam, (1995).
- [36] J.B. U. S, Hedrick *Geol. Survey 2000, Minerals Yearbook*, vol. 1, pp 52.1-52.5.
- [37] G. Wypych, *Handbook Fillers*, 2nd. Ed ; Chem Tec Publishing : Toronto, Canada, (1999).
- [38] A. A. Gusev, H. R. Lusti, *Adv. Mater.*, 2001, 13, 1641.
- [39] S. F. Xavier, Y.N.Sharma, *Polym. Composites*, 1986, 7, 42.
- [40] M. Tardi, D. Rouge, P. Sigwalt, *Eur Polym J*, 1967, 3, 85.
- [41] K. Ishizu, Y. Kashi, T. Fukotomi, T. Kakurai, *Makromol. Chem.*, 1982, 183, 3099.
- [42] J.V. Crivello, J.L. Lee, D.A. Conlon, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1986, 24, 1251.

- [43] J. Ishizu, K. Inagaji, K. Bessho, T. Fukutomi, *Makromol. Chem*, 1984, 185, 1169.
- [44] R. Yang, Y. Wang, X. Wang, W. He, C. Panc, *Eur. Polym. J*, 2003, 39, 2029.
- [45] Y. Xu, L. Shi, R. Ma, W. Zhang, Y. An, X.X. Zhu, *Polymer*, 2007, xx:1.
- [46] R. Matsuzaki, T. Kanai, T. Matsubara, T. Kanai, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed*, 1977, 15, 1573.
- [47] I. Kikic, M. Fermeglia, P. Rasmussen, *Chem. Engi. Sci*, 1991, 46, 2775.
- [48] S. Tazuke, S. Okamura, *J. Polymer. Sci*, 1967, 5(A-1), 1083.
- [49] T.I. Patrikeeva, T.E. Nechaeva, M.I. Mustafaev, V.A. Kabanov, Kargin VA. *Vysokomolekul Soedin*, 1967, A9, 332.
- [50] V.A. Kabanov, V.A. Petrovskaya, *Vysokomolekul Soedin*, 1968, B10, 797.
- [51] V.A. Kabanov, K.V. Aliev, V.A. Kargin, *Vysokomolekul Soedin*, 1968, A10, 1618.
- [52] R.K. Josri, L. Krasnec, I. Lacko, *Helvetica Chim Acta*, 1971, 54, 112.
- [53] E.M. Kosower, J.A. Skorcs, *J A C S*, 1960, 82, 2195.
- [54] E. Choukchou-Braham, thèse de doctorat Algérie: Université de Tlemcen; 2007.
- [55] K. Benmansour, K. Medjahed, L. Tennouga, A. Mansri, *Eur Polym J*, 2003, 39: 1443.
- [56] S. Belkaid, K. Tebbji, A. Mansri, A. Chetouani, B. Hammouti, *Res Chem Intermed*, 2012, 4: 0547.
- [57] W.P. Shyluk, *J Polym Sci*, 1969, 6 (A-2), 2009.
- [58] W.P. Shyluk, *J Polym Sci* 1969, 7(A-2), 27.
- [59] T. Ida, S. Kirshi, S. Takahashi, I. Utsumi, *J. Pharm. Sci*, 1962, 51, 1061.
- [60] Frechet J, *Polym Prepr Am Chem Soc. Div Polym Chem*, 1983, 24(2), 340.
- [61] J. Kerres, U. Andreas, F. Meier, T. Haring, *Solid State Ionics*, 1999, 125, 243.
- [62] C. H. Bamford, 2nd ed. (Ed.: Kroschwitz), New York, 1988, 13, 708
- [63] D. H. S. G. Moad, *The Chemistry of Free Radical Polymerisation*, Oxford, 1995, 191.
- [64] M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et Physico-chimie des Polymères* ED. Dunod, Paris 2002.
- [65] Berlin S A V A A, Enikolopian N S, *Adv. Polym. Sci*, 1981, 38, 55.
- [66] P. C. Nair, D. Colombani, *Macromolecules*, 1995, 28, 3192.
- [67] T. Otsu, M. Yoshida, *Macromol. Chem. Rapid. Commun*, 1982, 3, 127-133.
- [68] G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Polym. Bull*, 1982, 6, 589.
- [69] J. D. Druliner, *Macromolecules*, 1991, 24, 6079.
- [70] K. Matyjaszewski, *Handbook of Radical Polymerisation* Ed K.Matyjaszewski, and T.Davis, Wiley Interscience, New York 2002, chap 8, 361

- [71] M.K.Georges, R.N. Veregin, P.M. Kazmaier, G.K. Hamer, *Macromolecules*, 1993, 26, 2987.
- [72] D. Mardare, K. Matyjaszewski, *Polymer. Prepr, ACS. Polym. Div*, 1994, 35 (1), 557.
- [73] J.S.Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 1995, 28, 7901.
- [74] C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules*, 1996, 29, 8576.
- [75] K. Matyjaszewski, *ACS Symp. Ser*, 1998, 685, 258.
- [76] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Kristina, J. Jeffery, R.T.A. Mayadunne, G.F. Meijs, C.L. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Macromolecules*, 1998, 31, 5559.
- [77] Y.K.Chong, Le TPT, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Macromolecules*, 1999, 32, 2071.
- [78] K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 1999, 32, 9051.
- [79] M. Sawamoto, M. Kato, M. Kamigaito, T. Higashimura, *Polymer*, 1995, 36, 539.
- [80] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev*, 2001, 101, 3689.
- [81] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev*, 2001, 101, 2921.
- [82] J. Qui, K.Matyjaszewski, *Macromolecules*, 1997, 30, 5643.
- [83] B. Gao, X. Chen, B. Ivan, J. Kops, W. batsberg, *Macromol. Rapid. Commun*, 1997, 18, 1095.
- [84] K. Matyjaszewski, S. Coca, C.B. Jasieczek, *Macromol. Chem. Phys*, 1997, 198, 4011.
- [85] S. Coca, C.B. Jasieczek, K.L. Beers, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed*, 1998, 36, 1417.
- [86] M. Ejaz, S.Yamamoto, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules*, 1998, 31, 5934.
- [87] T. Grimaud, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 1997, 30, 2216.
- [88] T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, 1997, 30, 4507.
- [89] K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, N.E. McDermott, *Macromolecules*, 1997, 30, 8161.
- [90] T. Nishikawa, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, 1997, 30, 2244 192.
- [91] H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, 1997, 30, 2249.
- [92] G. Moineau, C. Granel, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules*, 1998, 31, 542.
- [93] Y. Yutani, M. Tatemoto, E.P. Patent, 1991, 489370, A1.
- [94] K. Matyjaszewski, S. Gaynor, J.S. Wang, *Macromolecules*, 28, 1995, 2093.
- [95] R.T.A Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y.K. Chong, G. Moad, S.H. Thang, *Macromolecules*, 1999, 32, 6977.

- [96] E. Rizzardo, J. Chiefari, R.T.A. Mayadunne, G. Moad, S.H. Thang, ACS Symposium series, 2000, 150, 23.
- [97] G. Moad, J. Chiefari, Y.K. Chong, F. Ercole, J. Kristina, R.T.A. Mayadunne, Postma A, E. Rizzardo, E. Polymer. International, 2000, 49,993.
- [98] D.H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli, U.S. Patent 4, 1986, 581, 429.
- [99] C.H.J Johnson, G. Moad, D.H. Solomon, T.H. Spruling, D. J. Vearing, Aust. J. Chem, 1990, 43, 1215.
- [100] C.J. Hawker, A.W. Bosman, harth E, Chem. Rev, 2001, 101, 3661.
- [101] C.J. Hawker, E. Elce, J. Dao, W. Volksen, T.P. Russel, G.G. Barclay, Macromolecules, 1996, 29, 2686.
- [102] T. Fukuda, T. Teraushi, A. Goto, Y. Tsujii, T. Miyamoto, Macromolecules, 1996, 29, 3050.
- [103] S. Grimaldi, F. Le Moigne, J.P. Finet, P. Tordo, P. Nicol, M. Plechot, Y. Gnanou, 1996, WO96, 24620.
- [104] S. Grimaldi, J.P. Finet, F. Le Moigne, A. Zeghdaoui, P. Tordo, D. Benoit, M. Fontanille, Y. Gnanou, Macromolecules, 2000, 33, 1141.
- [105] S. Grimaldi, J.P. Finet, A. Zeghdaoui, P. Tordo, D. Benoit, Y. Gnanou, M. Fontanille, P. Nicol, J.F. Pierson, Polym. Prep, 1997, 38 (1), 651
- [106] C. Le Mercier, J-L. Lutz, S. Marque, S. Le Moigne, P. Tordo, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin, J-L. Couturier, O. Guerret, R. Martschke, J. Sobek, H. Fischer, ACS Symp. Ser. 2000, 768, 108.
- [107] D. Greszta, D. Mardare, K. Matyjaszewski, Macromolecules, 1994, 27, 638.
- [108] K. Matyjaszewski, S.G.Gaynor, D. Greszta, D. Mardare, T. Shigemoto, Chem. Macromol. Symp, 1995, 98, 73.
- [109] P. Lacroix-Desmazes, J.F. Lutz, B. Boutevin, Macromol. Chem. Phys, 2000, 201, 662.
- [110] P. Lacroix-Desmazes, J.F. Lutz, F. Chauvin, R. Severac, B. Boutevin, Macromolecules, 2001, 34, 8866.
- [111] S. Robin, O. Guerret, J-L. Couturir, Y. Gnanou, Maromolecules, 2002, 35, 2481.
- [112] O. Guerret, J-L. Couturier, J-L. Lutz, C. Le Mercier, S. Robin, B. Vuillemin, Brevet Internationale WO 00/71501 A1
- [113] J. Pyun, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, Macromol. Rapid Commun, 2003, 25, 1043.
- [114] Y. Tsujii, M. Ejaz, K. Sato, A. Goto, T. Fukuda, Macromolecules, 2001, 34, 8872.
- [115] A. Kasseh, A. Ait-Kadi, B. Riedl, JF.. Pierson, Polymer, 2003, 44, 1367.

- [116] T. Von Werne, T.E. Patten, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121 (32), 7409.
- [117] T. Von Werne, T.E. Patten, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123 (31), 7497.
- [118] C. Perruchot, M.A. Khan, A. Kamitisi, S.P. Armes, T. Von Werne, T.E. Patten, *Langmuir*, 2001, 17, 4479.
- [119] G. Carrot, S. Diamanti, M. Manuszak, B. Charleux, J.P. Vairon, *Journal. of Polymer. Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2001, 39, 4294.
- [120] J. Parvole, L. Billon, J.P. Montfort, *Polym. Int.*, 2002, 51, 1111.
- [121] J. Parvole, G. Laruelle, C. Guimon, J. François and L. Billon, *Macromol. Rapid. Commun.*, 2003, 24, 1074.
- [122] J. Parvole, J.P. Montfort and L. Billon, *Macromol. Chem. Phys.*, 2004, 205, 136 ;
- [123] C. Bartholome, E. Beyou, E. Bourgeat-Lami, P. Chaumont and N. Zidowicz, *Macromolecules*, 2003, 36, 7946.
- [124] M. Husseman, E.E. Malmström, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D. Benoît, J.L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T.P. Russel and C.J. Hawker, *Macromolecules*, 1999, 32, 1424
- [125] O. Prucker, J. Ruhe, *Langmuir*, 1998, 14 (24), 6893.
- [126] Colorants et pigments, *Techniques de l'Ingénieur*, Defosse R., A3 233
- [127] *Pigment Handbook, Vol. I, Properties and Economics*, Peter A. LEWIS, John Wiley & Sons (1988)
- [128] L.Zuppiroli, M.N. Bussac, *Traité des couleurs*, première édition 2001, presse polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.

Chapitre II : Techniques Expérimentales

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. 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.^{[1][2]}

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 « θ ». Habituellement, les thermo grammes sont tracées soit à température constante ($m = f(t)$), soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps, des courbes $m = f(\theta)$ sont alors obtenues.

Dans le cas le plus simple, les transformations d'un composé donné sont étudiées en fonction de la température, ce cas sera suivi pendant cette thèse. La thermogravimétrie est donc une technique de mesure destructive mais, grâce à sa précision, son analyse ne nécessite que très peu de matière (de l'ordre de milligramme).^{[1][2]}

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 TA Q50, est décrit sur la figure 1. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel Universal analysis, qui nous a permis de programmer nos expériences et de suivre en temps réel la construction du thermogramme. ^{[1][2]}

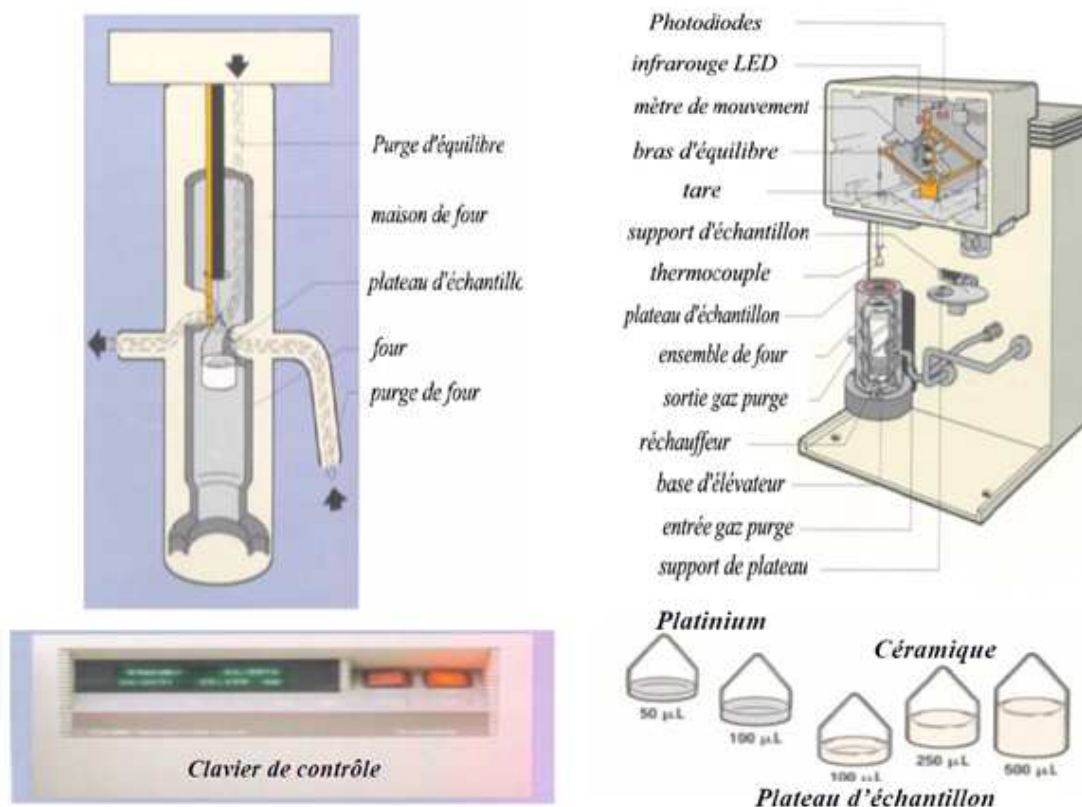


Figure 1: Appareil TA Q50

II.2. 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. ^{[1][2]}

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 ^[3]

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. ^{[1][2]}

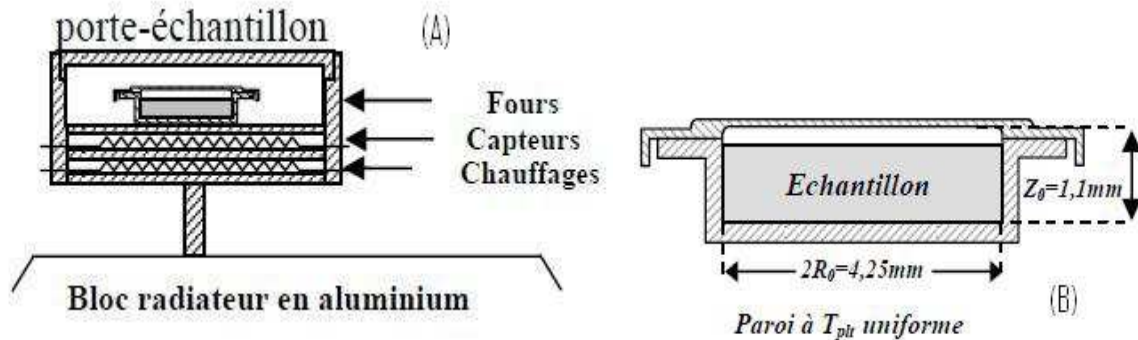


Figure 2 : Dispositif d'un calorimètre : (A) tête de mesure du calorimètre, (B) cellule porte échantillon du calorimètre

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 3.

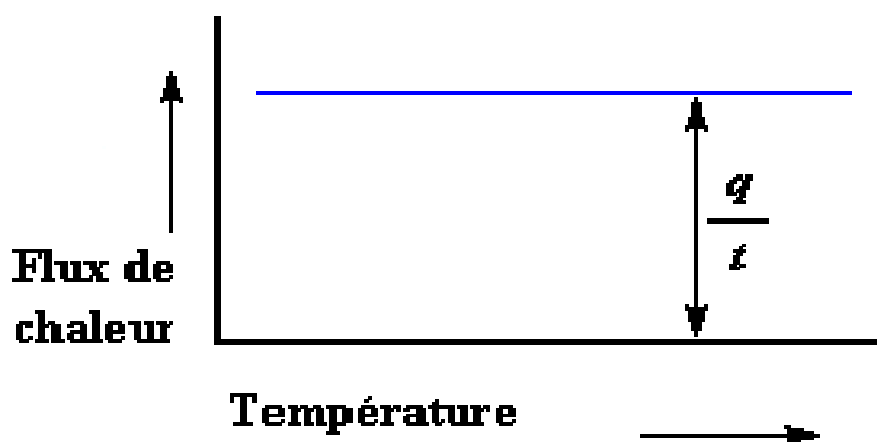


Figure 3 : Flux de chaleur en fonction de la température

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.

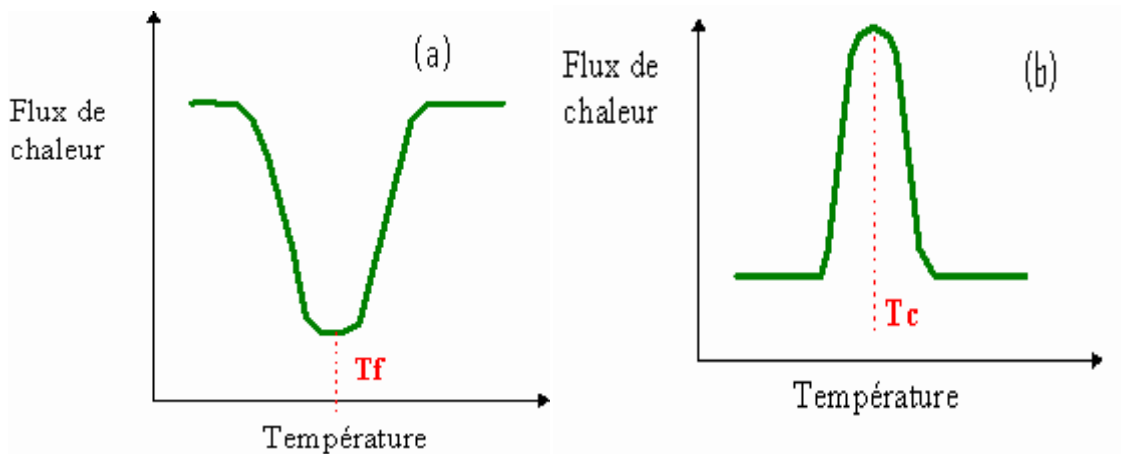


Figure 4 : Thermogrammes (a) d'une transformation endothermique et (b) d'une transformation exothermique

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 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 .^{[1][2]}

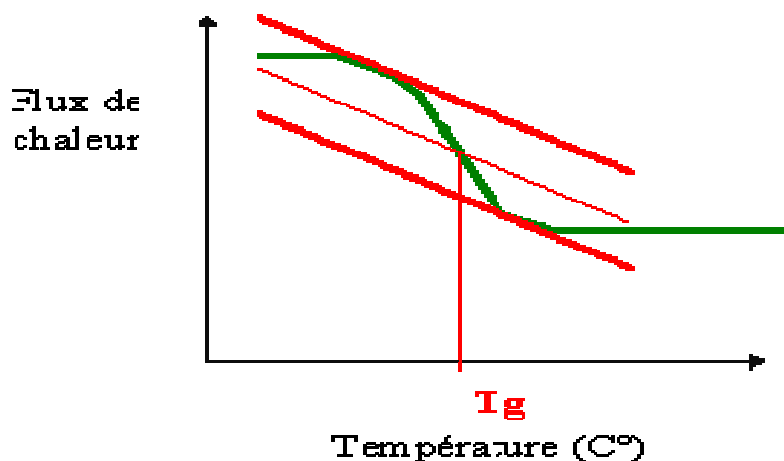


Figure 5 : Thermogramme d'une transition vitreuse

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

II.3. La spectroscopie Ultraviolet-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^[5] 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.^{[4][5]}

- 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 ϵ : 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 :

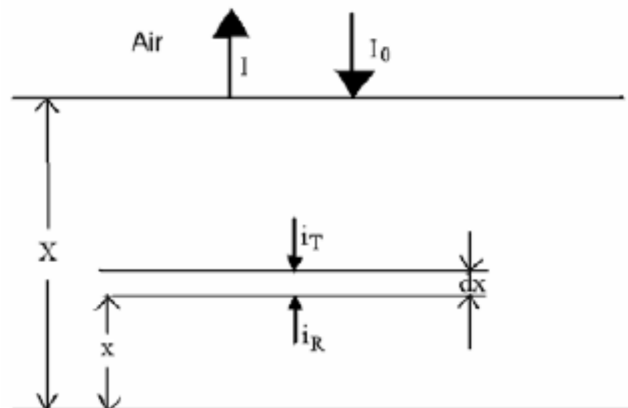


Figure 7 : Illustration du phénomène de réflectance

K : correspond à la fraction du flux lumineux qui est absorbée par unité d'épaisseur (coefficient d'absorption, en 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 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 λ . 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_∞ (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 λ 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 $K = \varepsilon \times C$ (ε et C étant respectivement le coefficient d'extinction molaire et la concentration de l'adsorbat), 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 9.



Figure 8 : Appareil Perkin- Elmer lambda 800

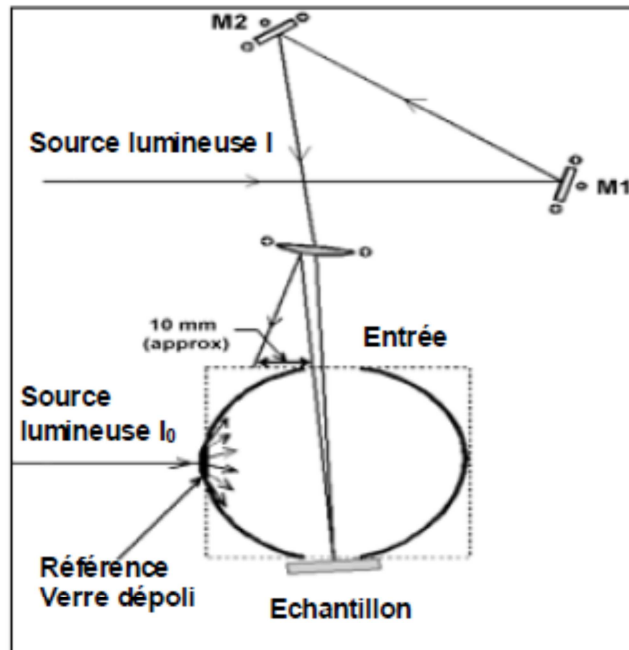


Figure 9: Schéma de la sphère d'intégration utilisée pour la mesure de réflectance

II.4. 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. ^{[1][2]}

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.^{[1][2]}

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 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. ^{[1][2]}

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. ^{[1][2]}

II.5. La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La Résonance Magnétique Nucléaire est une technique permettant la détermination des structures de nombreuses molécules chimiques (liquide ou solide), la caractérisation de leur enchaînement atomique, et des informations sur l'environnement des noyaux atomiques (nature des voisins proches). Cette méthode d'analyse est puissante et très performante ; elle est utilisée aussi bien en analyse structurale qu'en analyse quantitative. Elle a fait son apparition au début des années 1960 dans les laboratoires de chimie. C'est actuellement l'une des rares techniques spectrométriques utilisées à tous les niveaux de la recherche.

a) Principe ^{[6][7]}

Le principe de base de la RMN repose sur le magnétisme nucléaire. Les noyaux de certains atomes possèdent un moment magnétique nucléaire, c'est-à-dire qu'ils se comportent comme des dipôles magnétiques, comparables à des aimants microscopiques ou des barreaux aimantés, caractérisés par une grandeur quantique, le spin. Le phénomène de la RMN correspond à une absorption sélective d'énergie par ces noyaux possédant un moment magnétique, placés dans un champ magnétique et irradiés par une onde électromagnétique. La réunion d'un appareil performant et d'un ordinateur peut conduire à des résultats exceptionnels.

La RMN est devenue aujourd'hui un outil indispensable et incomparable. Plus que toute autre, elle est devenue l'outil quotidien du chimiste organicien en même temps qu'une méthode d'investigation puissante pour le biochimiste ^[8].

La RMN s'applique à des nombreux éléments du tableau périodique de Mendeleïev. A des rares exceptions près (argon, cérium, prométhium), tous les éléments du tableau possèdent au moins un isotope stable doté d'un spin non nul, donc d'un moment magnétique nucléaire.

En théorie, il est possible d'observer le phénomène de RMN pour la quasi-totalité des éléments. Pour avoir une réponse en RMN, il faut que le nombre de spin d'un nucléide soit non nul, donc que le nombre de masse A (nombre de neutrons) et le numéro atomique Z

(nombre de protons) ne soient pas simultanément pairs. Les noyaux possédant alors un nombre impair de nucléons (protons et neutrons) ont un spin non nul et se prêtent à la RMN. La sensibilité varie également énormément suivant les noyaux. Ainsi, le proton ^1H (abondance isotopique 99.98%) ou le noyau ^{19}F (abondance isotopique 100%) sont plus faciles à détecter que le noyau ^{13}C en raison de sa faible abondance isotopique (1.1%) et de par sa nature. Les 220 trois principaux noyaux étudiés en RMN sont le proton ^1H , le carbone ^{13}C et le phosphore ^{31}P [6][7]. Néanmoins, depuis quelques années, on tend à généraliser les études vers d'autres noyaux, dits noyaux de "routine" comme par exemples, l'isotope 95Mo du molybdène, le vanadium ^{51}V , le lithium ^7Li , le silicium ^{29}Si , les noyaux lourds tels que le platine ^{195}Pt , le mercure ^{199}Hg ou le plomb ^{207}Pb .

L'essor de la RMN en chimie est dû à la spécificité particulière de l'isotope ^1H de l'atome d'hydrogène, il possède un fort moment magnétique μ , qui confère une grande sensibilité, et donc une facilité d'observation des signaux de résonance. Il se comporte comme une boussole, qui s'aligne sur le champ magnétique terrestre. Le moment magnétique μ s'aligne sur tout champ magnétique statique. Placés dans un champ magnétique (produit par un aimant), les différents moments μ d'un échantillon vont, à la différence de la boussole qui n'admet qu'une seule orientation, se répartir en deux familles : ceux qui adoptent le sens du champ et ceux qui adoptent le sens contraire. A chacune de ces orientations correspond un niveau d'énergie. Le système est dit alors à l'équilibre : le niveau énergétique inférieur (le plus peuplé) correspond aux moments colinéaires au champ. On parle de levée de dégénérescence des états de spin (effet Zeeman) provoqué par l'induction magnétique. Pour observer un signal, il faut rompre cet équilibre en peuplant le niveau énergétique supérieur. L'échantillon est alors soumis à un second champ magnétique (produit par une source de radiations électromagnétiques) dont la direction de propagation est orientée perpendiculairement au champ produit par l'aimant. L'énergie est fournie par une radio-fréquence. La fréquence qui assure la transition est appelée fréquence de Larmor. Le système entre alors en résonance, et sa réponse à la perturbation, apportée par la radio-fréquence, est le spectre de RMN.

Si tous les protons d'un composé résonnaient exactement à la même fréquence, la RMN ne serait d'aucune utilité pratique. Or, la fréquence de Larmor d'un proton est affectée par les électrons environnants. En effet, les raies de résonance caractéristiques des noyaux excités apparaissent à des fréquences légèrement différentes, déterminées par l'environnement électronique de ces noyaux. On peut ainsi différencier les protons d'une molécule par leur fréquence.

A ses débuts, la RMN était considérée comme une spectrométrie peu sensible par rapport aux autres techniques utilisées en analyse (spectrométrie de masse par exemple.).

Celle-ci voit sa sensibilité augmenter avec l'intensité du champ magnétique des aimants. En 221 effets, la détection d'une dizaine de mg de produit est réalisable en proton avec un appareil à 300 MHz alors que le seuil du μg peut-être atteint, dans les mêmes conditions, avec un 400 MHz et la centaine de ng en utilisant une sonde spéciale ^{[9][10]}.

Les analyses RMN du carbone¹³ et du proton, en liquide, ont été enregistrées à respectivement à 100MHz et 400 MHz sur un spectromètre Bruker Advanced AM400. Le solvant deutérié utilisé dépendait du type de produit à analyser. L'appareillage utilisé au laboratoire est décrit sur la Figure 11.

Ainsi, quelques échantillons de particules de mica modifiées ont été caractérisés en solide par RMN ¹³C CP/MAS. Ces spectres ont été enregistrés à 80MHz sur le même appareil.

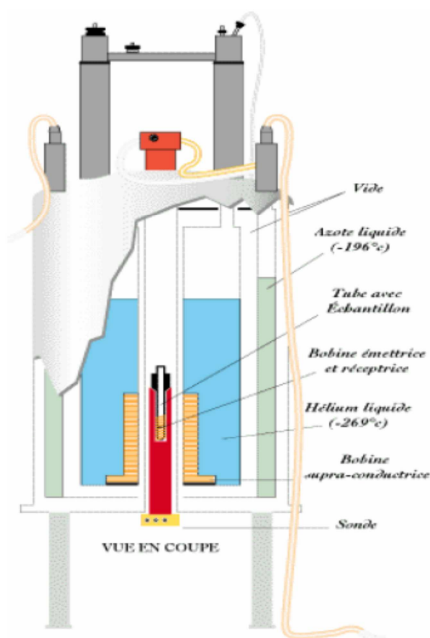


Figure 11 : Appareillage RMN utilisé au laboratoire

II.6. Infra rouge à transformé de Fourier (IRTF) ^{[11][12]}

La technique à transformée de Fourier est un développement récent de la spectroscopie infrarouge grâce aux possibilités des techniques informatiques modernes d'enregistrement et du traitement de grandes quantités de données. Elle s'est imposée comme méthode standard et a totalement supplanté sur le marché les appareils IR conventionnels.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau

analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La Figure 12 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson (réalisé en 1891), (Figure 12). Les radiations issues de la source rencontrent dans cet interféromètre une séparatrice (diviseur optique), formée d'un film de germanium déposé sur une lame de KBr. La semi-transparence de cette plaque permet de générer deux faisceaux dont l'un est dévié sur un miroir fixe (1) et l'autre sur un miroir mobile (2), dont on fait varier la distance à la séparatrice. Cette plaque est de plus traitée pour laisser passer l'intégralité des signaux (3) et (4) issus des réflexions sur ces deux miroirs. L'interférence de ces deux signaux (constructive ou destructive, selon la position du miroir) se produit donc à ce niveau. Ces deux faisceaux, recombinaés sur le même trajet (5), traversent l'échantillon avant de venir frapper le détecteur qui mesure l'intensité lumineuse globalement reçue.

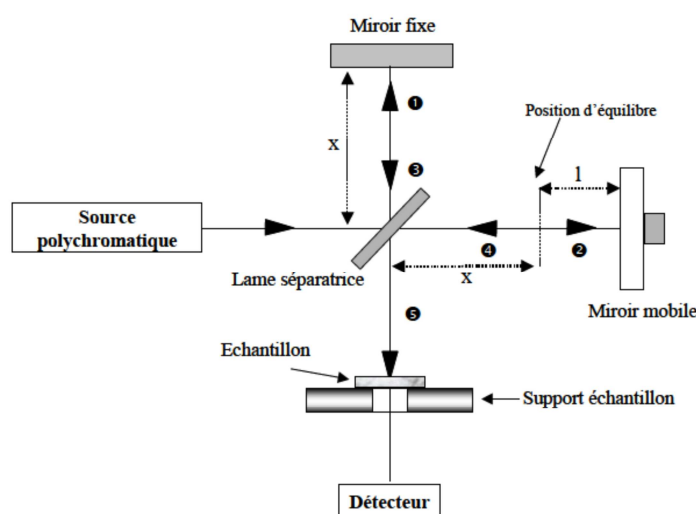


Figure 12: Interféromètre de Michelson

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (**Figure 13**), c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

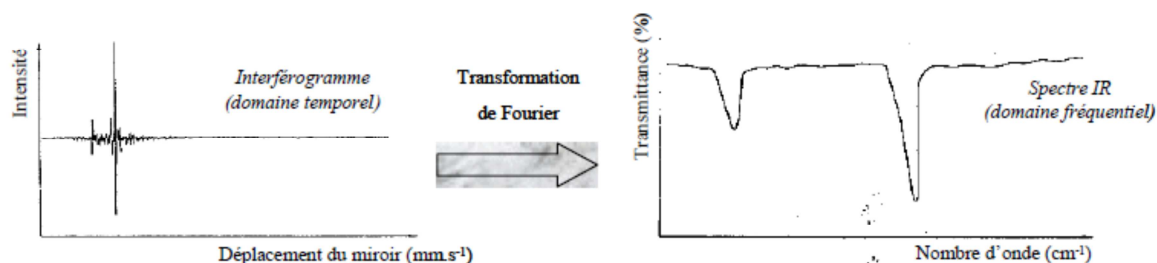


Figure 13: Passage de l'interférogramme au spectre IR par transformation de Fourier

- Informations qualitatives :

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Le **Tableau 1** présente quelques exemples de bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques. Un même groupe peut donner lieu à plusieurs types de vibrations et donc à des absorptions à différentes fréquences.

- Informations quantitatives :

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

Lors de cette thèse, des analyses qualitatives ont été juste réalisées. Les spectres IRTF ont été réalisés à partir de poudre de KBr. Le mélange de notre échantillon sous forme solide avec le KBr permet, après passage sous presse, la synthèse de pastilles. Les pastilles ainsi formées sont ensuite placées dans le spectroscope Burcker IFS 66/S qui a une résolution de 4 cm^{-1} .

II.7. 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 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.

II.8. 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 ^[5].

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 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 (σ) de la solution (Figure 12).

II.9. 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, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007, 89, 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.
- [6] La RMN concepts et méthodes; D. Canet inter éditions, 1991.
- [7] La spectroscopie de RMN, H. Günther Masson, 1994.
- [8] Plaquette du groupement scientifique de résonance magnétique nucléaire du Nord-Pas de-Calais, 1996.
- [9] Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique. M. Hese, H. Meier, B. Zeeh, Masson, 1997.
- [10] <http://www.univ-brest.fr/Recherche/RMN/Principe.html>
- [11] F. Rouessac, Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes, MASSON, Paris, 1994.
- [12] Schwedt G., dans Atlas de poche des méthodes d'analyse, Medecine-Sciences, FLAMMARION.

*Chapitre III : Adsorption des polymères à la
surface du mica*

CHAPITRE III : ADSORPTION DES POLYMERES A LA SURFACE DU MICA

III.1. 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 ^[1-6] : 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 ^[7-11].

Alors que, dans certains cas, les chaînes de polymère sont fixées à la surface par l'intermédiaire de liens covalents (*chimisorption*), ^[12-14] d'autres études décrivent des chaînes de polymères 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 et forment alors une couche de polymère appelée «brosse» ^[15, 16].

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-organiques 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 ^[17-20].

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

III.2. Adsorption du poly(4-vinylpyridine) (P4VP) à la surface du Mica

III.2.1. Formulation et caractérisations des matériaux composites [P4VP@Mica]

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

Nous allons utiliser le poly(4-vinylpyridine) Aldrich 60000 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 le Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO), et dont les applications sont très nombreuses, ainsi nous voulons combiner entre les propriétés du P4VP et celles du mica.

Tableau1 : Caractéristiques physico-chimiques du mica utilisé

Propriétés physiques		Analyses chimiques(%)	
Densité (g/cm ³)	2.80	SiO ₂	49.2
pH (in H ₂ O)	9	Al ₂ O ₃	28.3
Taille moyenne des particules (µm)	45-150	K ₂ O	9.8
Surface spécifique (m ² /g)	5.9	Fe ₂ O ₃	6.9
		Na ₂ O	0.8
		CaO	1
		H ₂ O	0.2

III.2.1.1. Formulation des matériaux composites [P4VP@Mica]

La formulation de matériaux composites[P4VP@mica] avec deux masses molaires MP4VP = 60000 g/mol et 160 000 g/mol avec différents rapports R= 0.1, 0.2 et 0.5selon le concept décrit dans la figure 1a été réalisé avec le mode opératoire suivant :

Nous mettons le mica sous agitation dans un volume de 50 ml d'eau bi-distillée pendant 2h. Nous préparons une solution HCl (1M) et nous y ajoutons une solution de P4VP

solubilisé dans le méthanol et nous complétons le volume afin d'obtenir un volume total de 100ml. Le calcul des masses de mica et de P4VP se fait selon les rapports entre le P4VP et le mica voulu ($R= 0.1, 0.2$ et 0.5).

Nous laissons le mélange sous agitation à une température de 75°C pendant 48h. Nous passons 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 de 70°C [21].

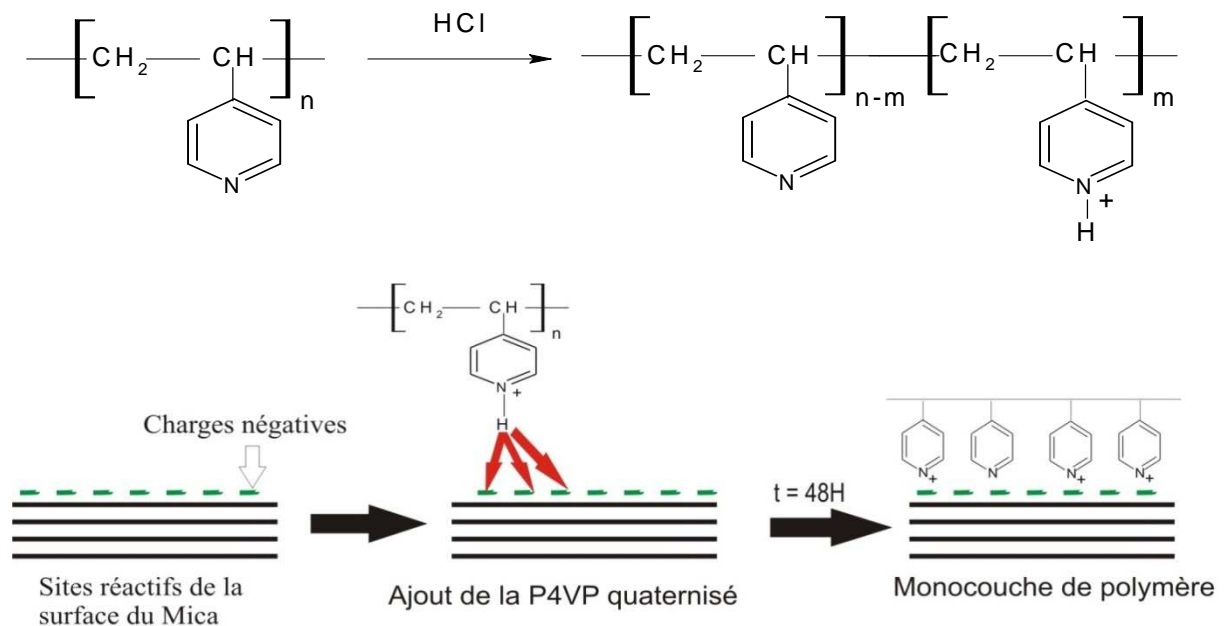


Figure 1 : Concept de formation de la couche de polymère à partir de la surface du mica

III.2.1.1. Caractérisations des matériaux composites [P4VP@Mica]

a) Analyse thermogravimétrique ATG

Les résultats des analyses thermogravimétriques obtenus permettent de déterminer les quantités de polymères fixés sur le mica. Les pertes de masses les plus visibles sont observées pour le matériau composite [P4VP@mica/R=0.5] avec les deux masses de polymère.

La perte de masse maximale atteinte est de 0.78% en matière organique pour les matériaux préparés avec la masse de P4VP égale à 60 000 g/mol (figure 2) et 0.52 %, pour les matériaux composites préparés avec la masse de P4VP égale à 160 000 g/mol (figure 3).

Sachant que, les échantillons des matériaux composites [P4VP@mica/R=0.2] montrent une perte de masse de 0.72 % et 0.47 % en matières organiques respectivement pour les deux masses de polymères utilisés ($M_{\text{P4VP}}= 60000$ g/mol et 160000 g/mol).

On peut également observer que le profil de la dégradation du P4VP adsorbé ne semble pas être altéré par l'adsorption électrostatique (figure 2).

Les mesures thermogravimétriques montrent que l'adsorption du copolymère P4VP est efficace et que la quantité d'adsorption est plus visible et plus prononcée dans l'échantillon matériau composite [P4VP@mica/R = 0.5] que pour le [R = 0,2].

La perte de poids du P4VP est due au phénomène de quaternisation rapide résultant de la coupure des liaisons C-N⁺. Claret *et al.* ont montré que près de 300 °C, la phase fondamentale de dégradation consiste en un transfert d'électrons à partir de l'halogène X pour l'orbitale π^* du noyau aromatique. Un complexe de transfert de charge est formé avec coupure homolytique simultanée de la liaison C-N⁺ [22].

La détermination de la quantité P4VP adsorbé à la surface du mica nous permet de calculer le pourcentage de la surface théoriquement couverte du mica par la P4VP. La concentration de saturation est d'environ 5,15 mg de P4VP pour 1 g de mica. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4. Connaissant la surface du mica "théoriquement" couverte par la P4VP, va nous permettre de schématiser la manière d'adsorption du polymère P4VP sur la surface du mica.

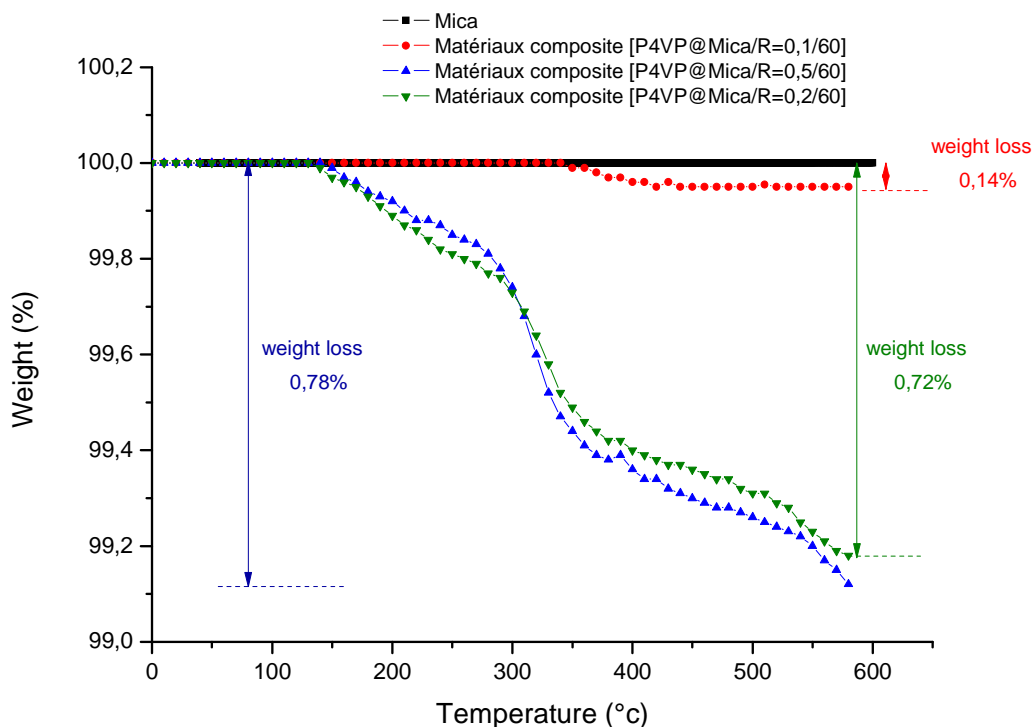


Figure 2 : Thermogrammes du Mica, [P4VP@mica/R=0.1/60], [P4VP@mica/R=0.2/60] et [P4VP@mica/R=0.5/60]

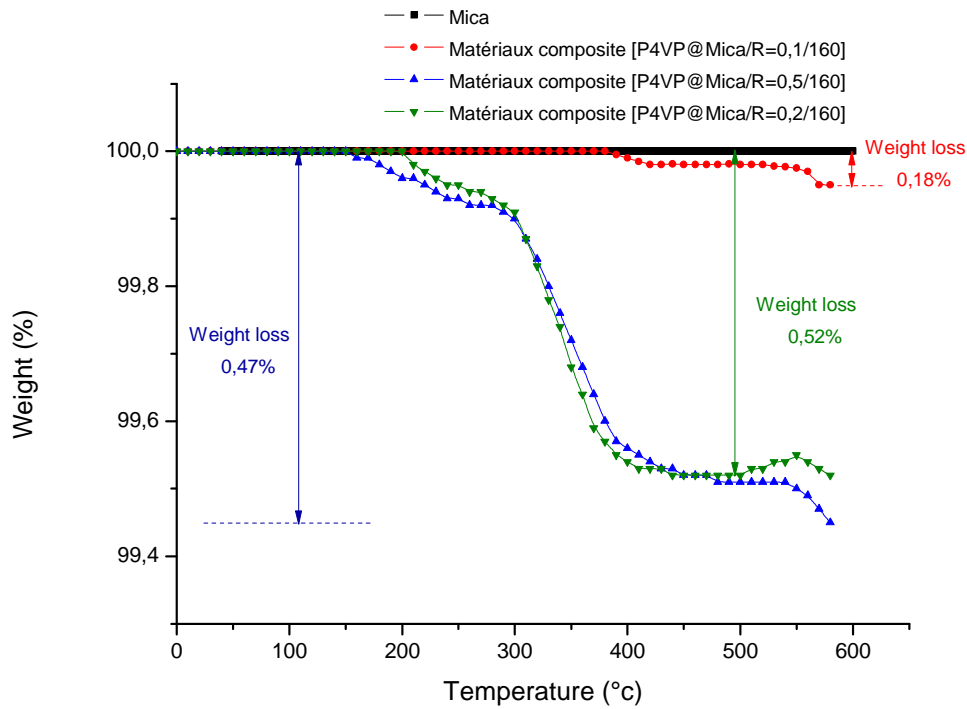


Figure 3 : Thermogrammes: Mica, [P4VP@Mica/R=0.1/160], [P4VP@Mica/R=0.2/160] et [P4VP@Mica/R=0.5/160]

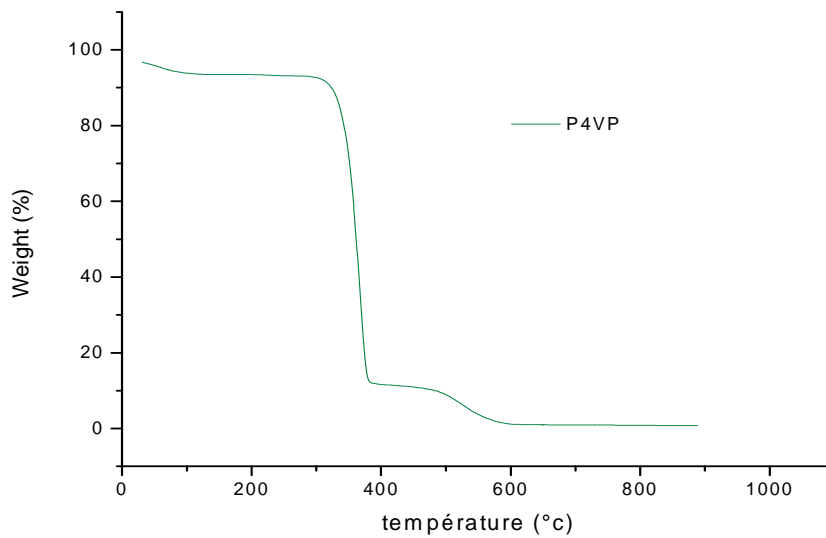


Figure 4 : Thermogramme du P4VP

Les résultats obtenus par ATG (perte en masse) pour les différents matériaux composites sont rapportés dans le tableau n°2 :

Tableau 2 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique

	[P4VP@Mica/R=0.1] P4VP = 60 000 g/mol	[P4VP@Mica/R=0.2] P4VP = 60 000 g/mol	[P4VP@Mica/R=0.5] P4VP = 60 000 g/mol
Perte de masse (%)	0.14%	0.72 %	0.78%
Surface théorique (%)	19	48	98
Surface réel (%)	0.27	1.39	1.5
	[P4VP@Mica/R=0.1] P4VP = 160 000 g/mol	[P4VP@Mica/R=0.2] P4VP = 160 000 g/mol	[P4VP@Mica/R=0.5] P4VP = 160 000 g/mol
Perte de masse (%)	0.18%	0.47 %	0.52%
Surface théorique (%)	19	48	98
Surface réel (%)	0.34	1	1.1

Ces calculs permettent 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 5 suivante :

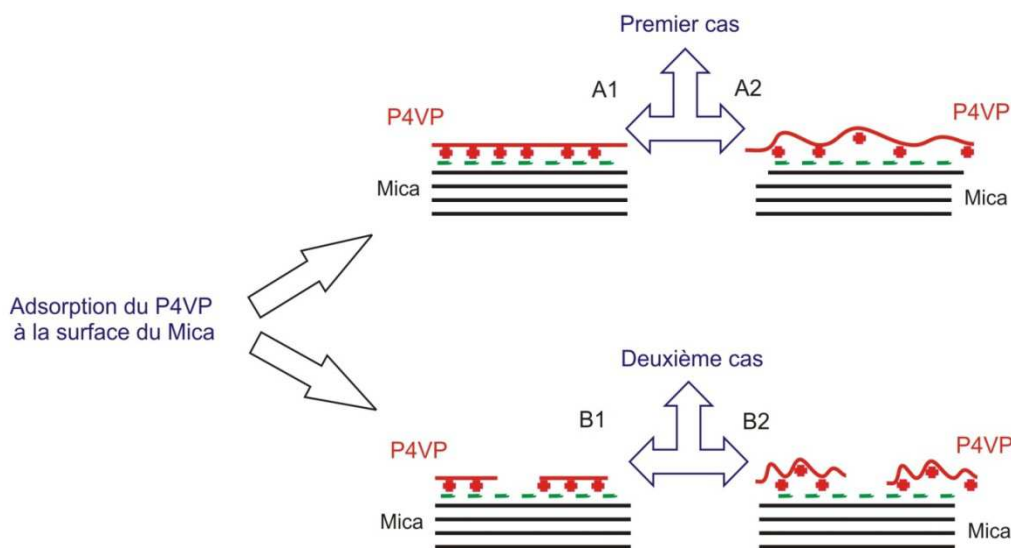


Figure 5: Schémas des différents cas d'adsorption du P4VP à la surface le mica

Les calculs de surfaces réellement couvertes par le P4VP montrent un maximum de conversion de l'ordre de 1.5% de la surface. Nous pouvons donc exclure le premier cas de la figure 5. L'adsorption du polymère à la surface du mica se fait selon le second cas.

b) Analyse Infra Rouge à transformé de Fourier « IRTF »

Afin de confirmer les résultats thermogravimétriques, les matériaux composites ont été caractérisés en utilisant la technique IRTF. Les spectres obtenus pour les matériaux composites [P4VP@Mica] avec les deux masses du polymère et les mélanges physiques entre le mica et le P4VP sont représentés sur les figures 6 à 9.

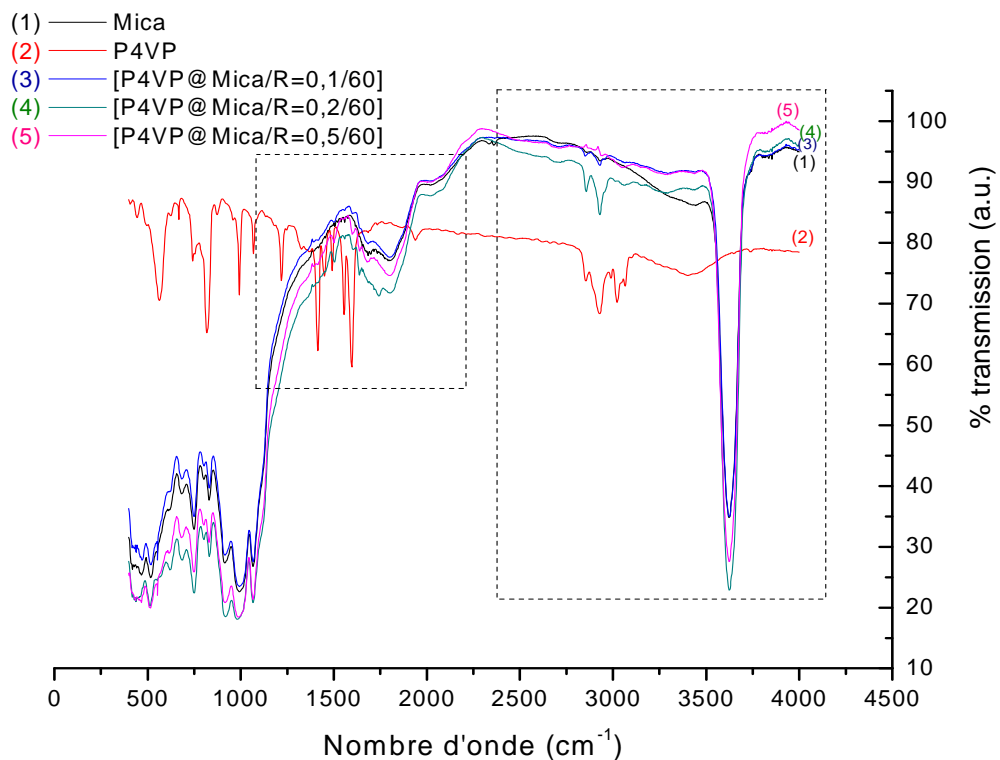


Figure 6: Spectre IRTF du: (1) Mica, (2) P4VP, (3) matériau composite [P4VP@mica/R=0.1/60], (4) matériau composite [P4VP@mica/R=0.2/60] et (5) matériau composite [P4VP@mica/R=0.5/60]

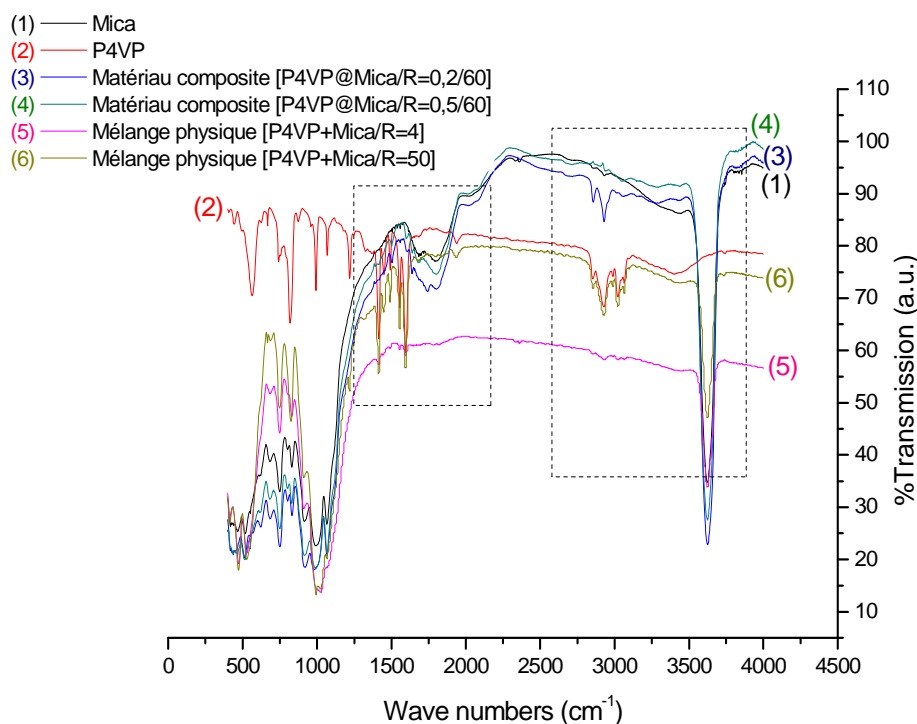


Figure 7: Spectre IRTF du Mica (1), P4VP (2), matériau composite (3) [P4VP@mica/R=0.2] and (4) [P4VP@mica/R=0.5] et mélange physique [mica+P4VP] avec 4% of P4VP (5) et 50% of P4VP (6).

Les spectres IRTF des matériaux composites [P4VP@mica/R=0.2] et de [P4VP@mica/R=0.5], contenant 0.72% et 0.78% de P4VP respectivement (les figures 5 et 6), montrent la présence du P4VP par la bande à la longueur d'onde à 1600 cm^{-1} correspondant à une vibration de C=C corrélée avec une bande à la longueur d'onde 1420 cm^{-1} correspondant à une vibration de C=N dans l'anneau aromatique (la figure 7). D'ailleurs, on peut également observer une bande à la longueur d'onde à 3300-3500 cm^{-1} et 2850-3080 cm^{-1} correspondant aux liaisons aromatiques d'élongation de CH (la figure 7) ^[23].

La comparaison avec les spectres des mélanges physiques [mica/P4VP] montre que le P4VP est détecté par IRTF au-delà d'un seuil d'environ 4 %. Nous observons une diminution de l'intensité de longueur d'onde de vibration de C=N dans l'anneau aromatique pour les deux matériaux composites [P4VP@mica/R=0.2] et [P4VP@mica/R=0.5] en comparaison à l'intensité de la longueur d'onde de C=N de P4VP pur et des mélanges physiques. Cette différence prouve qu'il y a une bonne interaction entre le mica et le P4VP.

D'un autre côté, elle confirme également la quantité très petite du polymère adsorbé sur la surface du mica. Nous observons la bande qui correspond au NH certifiés par la longueur d'onde à 3250 cm^{-1} (la figure 8).

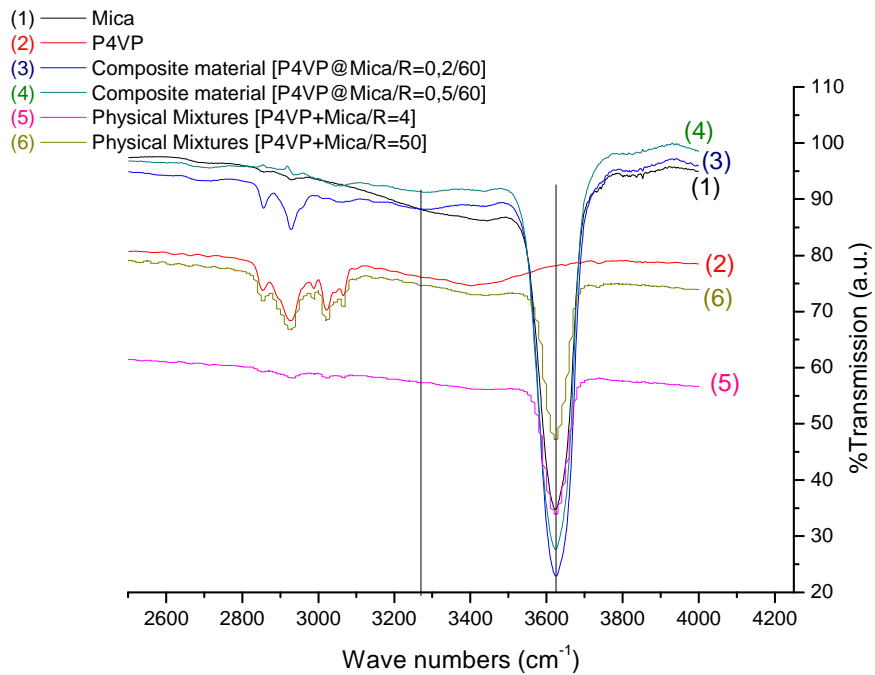


Figure 8: Agrandissement du spectre IRTF du Mica (1), P4VP (2), matériau composite (3) [P4VP@mica/P4VP@mica/R=0.2], [P4VP@mica/R=0.5] (4) et le mélange physique [mica+P4VP] (5) avec 4% et (6) 50% of P4VP.

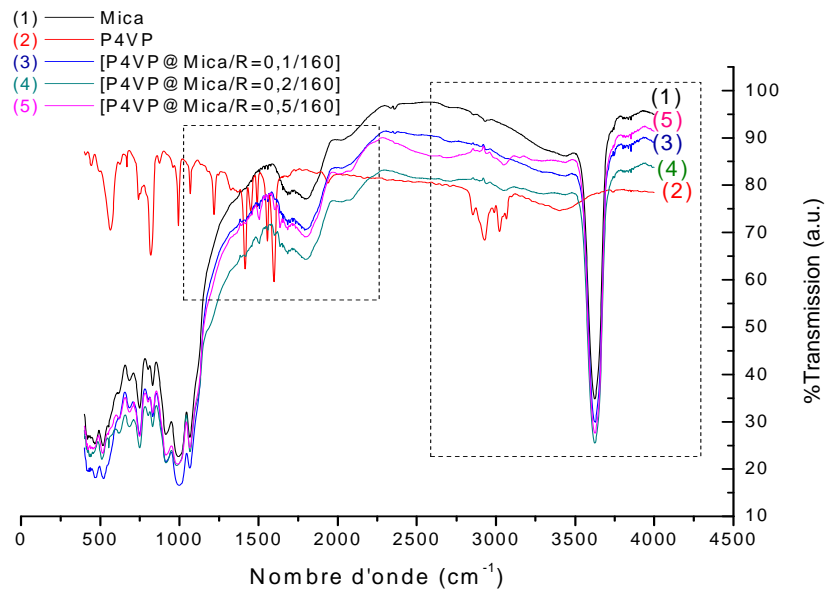


Figure 9: spectre IRTF du: (1) Mica, (2) P4VP, (3) matériau composite [P4VP@mica/R=0.1/160], (4) matériau composite [P4VP@mica/R=0.2/160] et (5) matériau composite [P4VP@mica/R=0.5/160]

Les spectres IRTF des matériaux composites [P4VP@mica/R=0.2/160] et de [P4VP@mica/R=0.5/160], contenant 0.47% et 0.52% de P4VP respectivement (figure 9), montrent la présence du P4VP par la bande à la longueur d'onde à 1600 cm^{-1} correspondant à une vibration de C=C corrélée avec une bande à la longueur d'onde 1420 cm^{-1} correspondant à une vibration de C=N dans l'anneau aromatique (la figure 9).

D'ailleurs, on peut également observer une bande à la longueur d'onde à $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ et $2850\text{-}3080\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux liaisons aromatiques d'élongation de CH (la figure 8).

Nous observons dans les spectres d'IRTF, les bandes de transmittance de siloxane caractéristiques du mica. En effet, le silicium, quand il est lié à Si-O d'atome d'oxygène donne trois types de vibrations correspondant à Si-O élongation (1080 cm^{-1}), à Si-O bending (805 cm^{-1}), à Si-O basculant (450 cm^{-1}), et à la bande de SiOH à $3500\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$ [23].

c) Analyse microscopie électronique à balayage couplée à Dispersive X-Ray Spectroscopy (MEB-EDX)

Les observations au MEB-EDX obtenu pour le mica brut et les matériaux composites [P4VP@mica/R=0.2] et [P4VP@mica/R=0.5] sont représentées dans les figures 9 à 11. Les résultats SEM-EDX du mica brut montrent que le pourcentage d'aluminium est de 24%, le silicium et le potassium aux alentours de 44% et 33%, respectivement (figure 10).

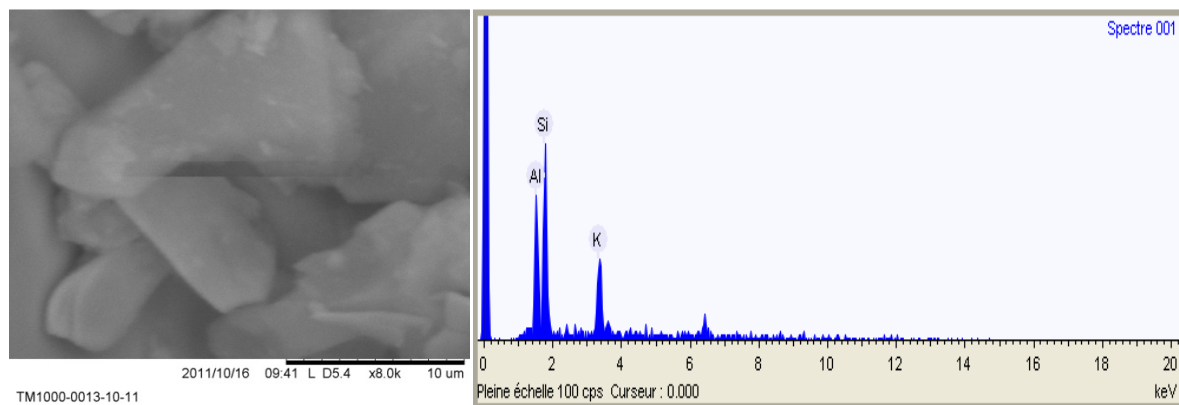


Figure 10: Observation MEB (échelle = $10\text{ }\mu\text{m}$) et spectre EDX du Mica.

Ces résultats correspondent à l'analyse chimique du Mica décrit dans le tableau 2 et ils ont été obtenus à partir de différentes zones. Les résultats MEB-EDX du matériau composite [P4VP@Mica/R =0,2] sont représentés dans la figure 11.

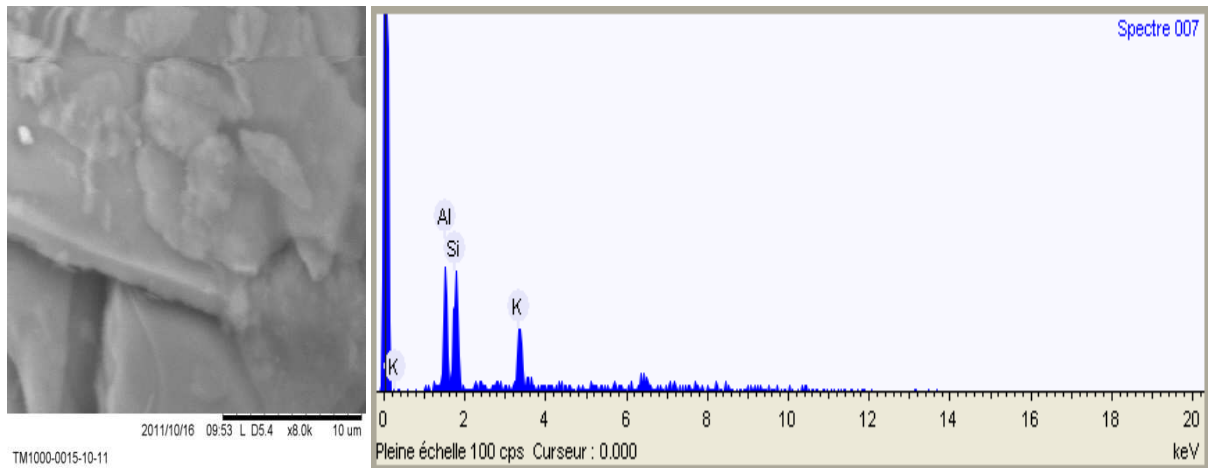


Figure 11: Observation MEB (Echelle = 10 µm) et spectre EDX du [P4VP@Mica/R=0.2]

Le spectre EDX montre une réduction significative du pourcentage en poids de silicium de 44% à 39%. Cette observation nous permet de dire que le polymère adsorbé P4VP sur le mica par des interactions électrostatiques $\text{SiO}^-/4\text{VP}^+$. La diminution du pourcentage en poids de silicium est une conséquence de l'adsorption de polymère à surface de mica. Le polymère ne peut pas être détecté par l'EDX, car l'atome d'azote, de carbone et d'hydrogène ne peut pas être détecté en raison de leur faible nombre d'électrons (atomes légers).

A titre de comparaison, les résultats MEB-EDX du matériau composite [P4VP@Mica/R =0,5] de matériau hybrides ont également signalés dans la figure 12.

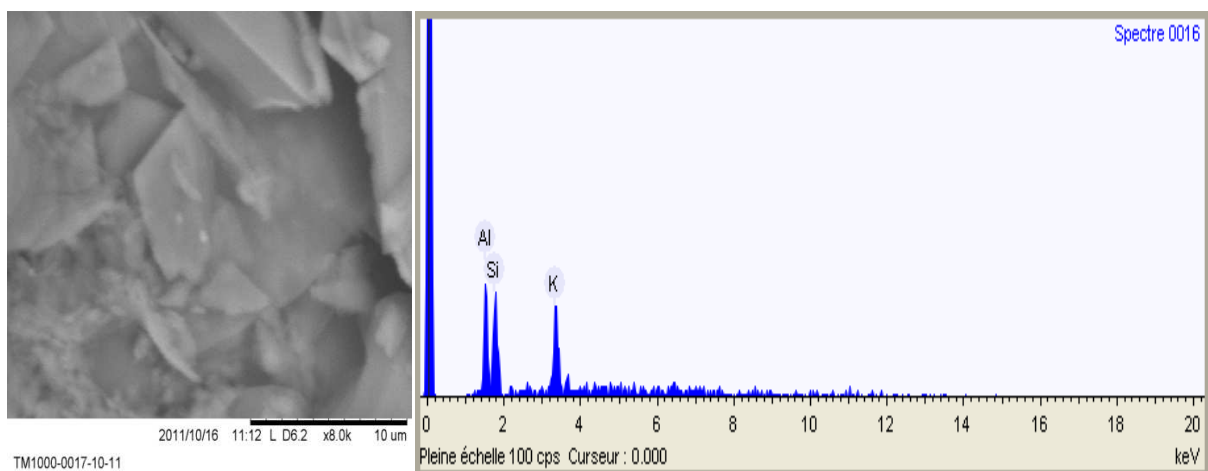


Figure 12 : Observation MEB (Echelle = 10 µm) et spectre EDX du [P4VP@Mica/R=0.5]

Le spectre EDX (figure 11) montre qu'une réduction significative et plus importante du pourcentage en poids de silicium de 44% à 35% est observé. Nous pouvons conclure que le polymère polyélectrolytique est adsorbé sur la surface du mica par SiO^- interactions. La

diminution du pourcentage en poids de silicium est une conséquence et une preuve que nous avons plus de polymère à la surface du mica. En effet, la quantité adsorbée finale pour [P4VP@Mica/R=0,5] est beaucoup plus élevée que pour le matériau composite [R=0,2], passant de 39 à 35% respectivement, ce qui confirme les résultats ATG.

III.2.2. Etude de stabilité des matériaux composites [P4VP/Mica] par conductimétrie et par potentiométrie

Nous allons étudier l'évolution du pH et de la conductivité des matériaux composites [P4VP@mica/R=0.2/60] et [P4VP@mica/R=0.5/60] et les comparés avec l'évolution du pH et de la conductivité de mélanges simples de mica et de P4VP afin de voir leurs comportement et montré que nos matériaux composites ne sont pas qu'un simple mélange de P4VP et de mica [10]. Pour cela nous allons préparer sept solutions comme suit :

✓ Solutions du matériau hybride [P4VP@mica/R=0.2/60]:

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

✓ Solutions du matériau hybride [P4VP@mica/R=0.5/60] :

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.

✓ Solutions 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.

✓ Solutions 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.

✓ Solutions 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.

✓ Solutions 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.

✓ Solutions 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 :

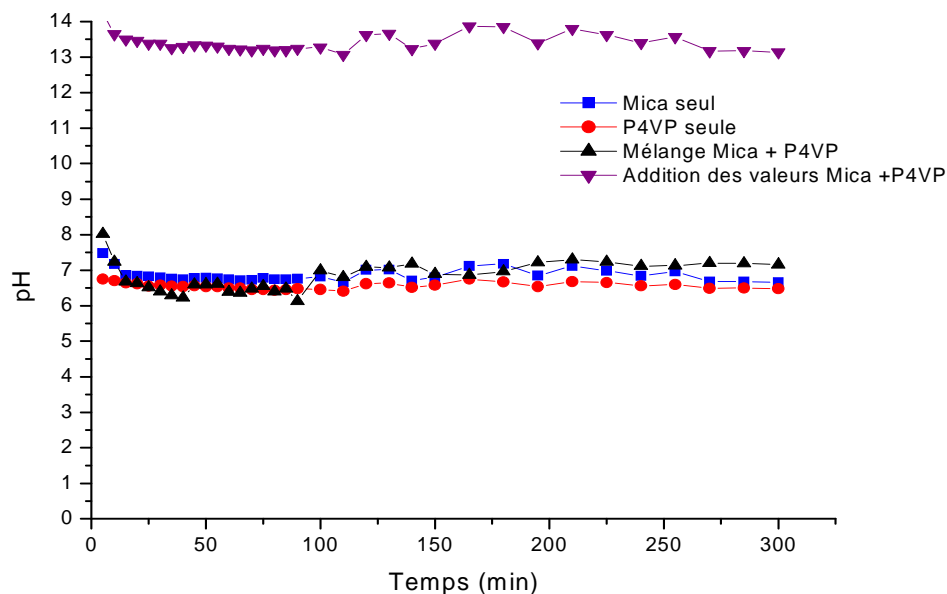


Figure 13: Variation du pH en fonction du temps [■] Suspension mica, [●] Suspension de P4VP, [▲] mélange [P4VP+mica], [▼] Addition des valeurs obtenues pour la conductivité du mica seul et du P4VP seul. (T= 21°C, pH_{eau bi-distillée} = 6.50)

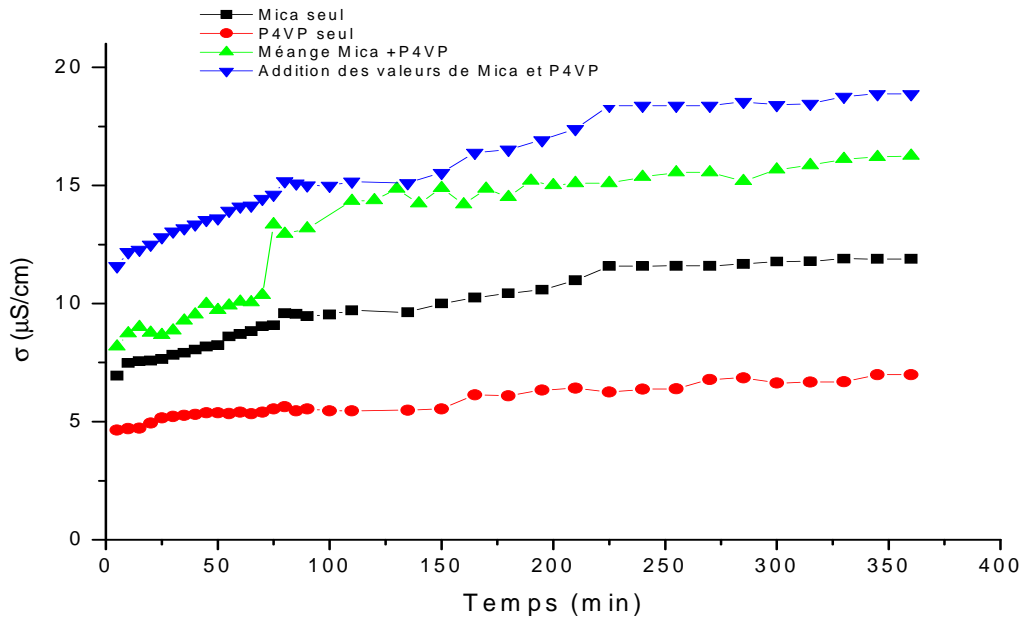


Figure 14: Variation de la conductivité en fonction du temps [■] suspension du mica, [●] suspension de P4VP, [▲] mélange [P4VP+mica], [▼] Addition des valeurs obtenues pour la conductivité du mica seul et du P4VP seul. ($T = 21^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_{\text{eau bi-distillée}} = 6.50$)

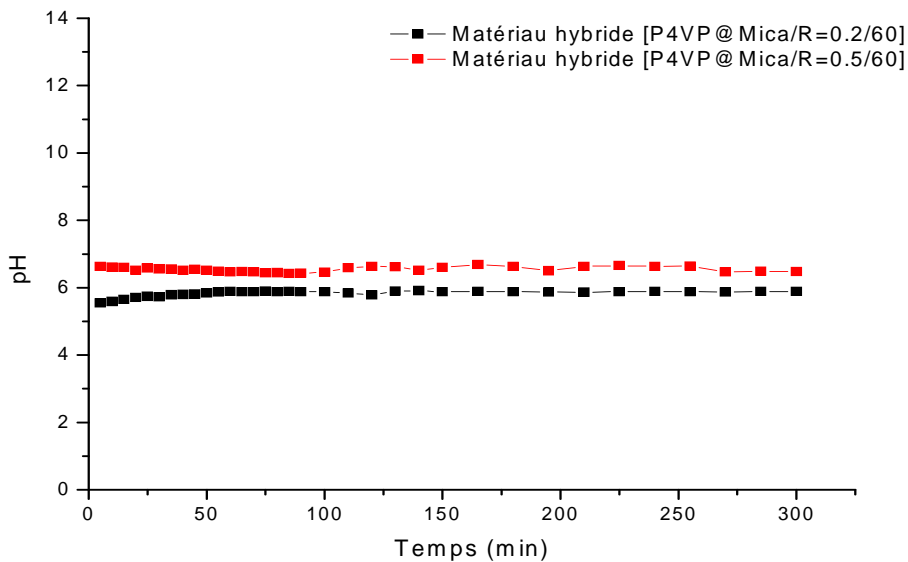


Figure 15: Variation du pH en fonction du temps [■] Matériau hybride [P4VP@mica/R=0.2/60], [●] Matériau hybride [P4VP@mica/R=0.5/60] ($T = 21^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_{\text{eau bi-distillée}} = 6.50$)

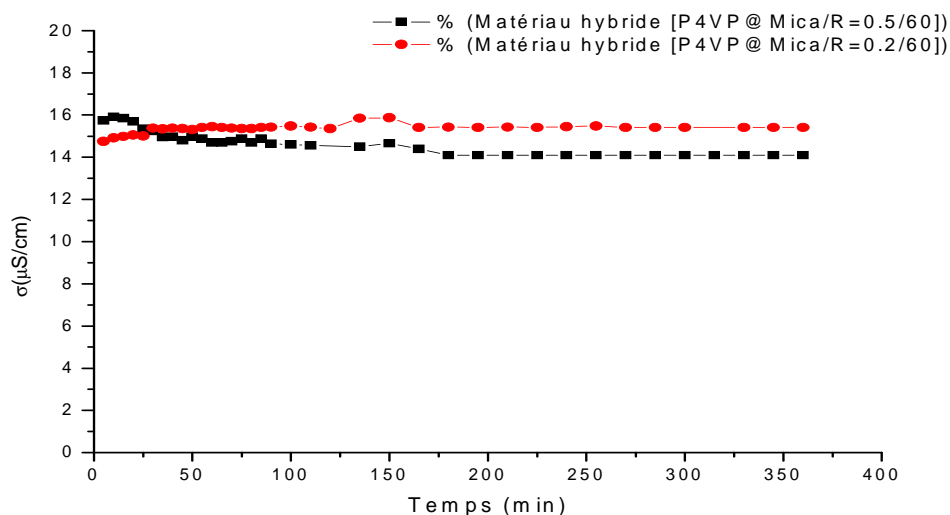


Figure 16 : Variation de la conductivité en fonction du temps [■] Matériau hybride [P4VP@mica/R=0.5/60], [●] Matériau hybride [P4VP@mica/R=0.2/60]. (T= 21°C, pH_{eau bi-distillée}= 6.50)

La variation du pH du mica seul en fonction du temps montre que 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 interfoliaire de la maille du mica et augmente ce dernier. Ceci va provoquer la libération de cations, dont essentiellement le cation K^+ .

On peut expliquer cela par la structure du mica ^[13] (chapitre I figure n°1) qui comporte des tétraèdres ZO_4 (Z = Al ou Si) forment des couches de composition $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]_n$ 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 coordinence six. Pour cette raison, la muscovite est un mica «di-octaédrique» ^[24, 25].

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 coordinence 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 [26, 27].

Nous remarquons par la suite 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 [15].

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°17 [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 aboutit à une quaternisation partielle du P4VP par l'eau (figure n°17[2]).

Cette réaction est très lente et donne un matériau proche du matériau hybride qui reste stable dans le temps et démontre que le P4VP et le mica ont une très grande affinité entres 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°17 suivante:

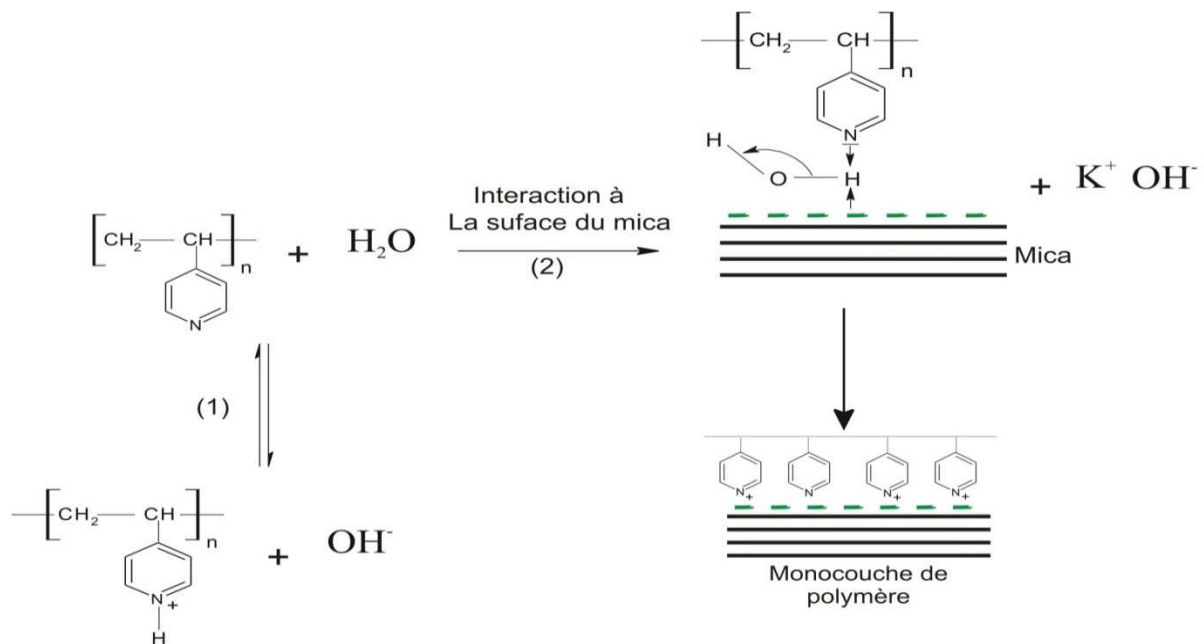


Figure 17: Mécanisme de formation de la couche de polymère à partir d'un simple mélange entre le P4VP et le mica dans l'eau.

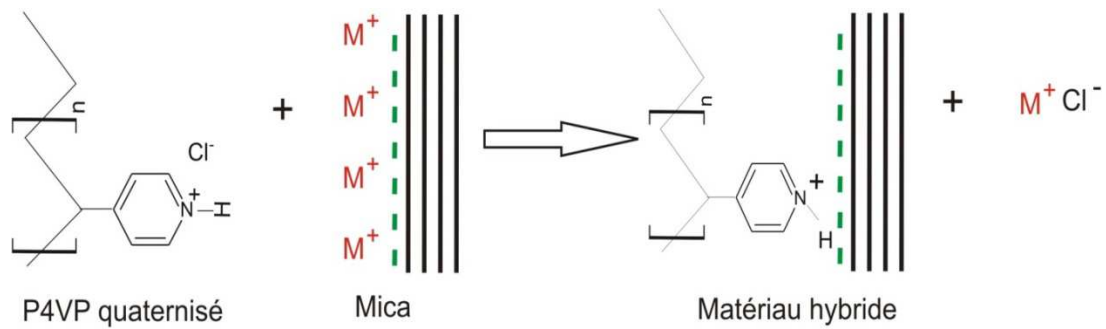


Figure 18: Mécanisme de formation de la couche de polymère à partir de la surface du mica.

Les figures 17 et 18 expliquent, le mécanisme réactionnel qui se produit pour le simple mélange [mica+P4VP] et le mécanisme d'adsorption du polymère sur le mica.

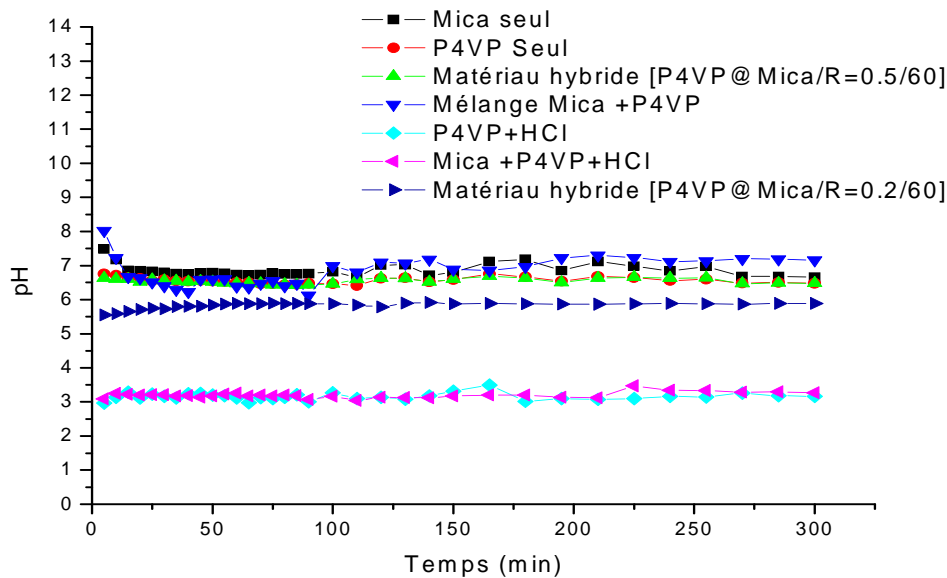


Figure 19 : Variation du pH en fonction du temps [■] suspension mica, [●] suspension de P4VP, [▲] suspension matériau hybride [P4VP@mica /R=0.5/60], [▶] suspension matériau hybride [P4VP@mica/R=0.2/60], [▼] mélange de [P4VP+Mica], [◆] mélange [P4VP+HCl], [◀] mélange de [mica+P4VP+HCl]. (T= 21°C, pH_{eau bi- distillée}= 6.50).

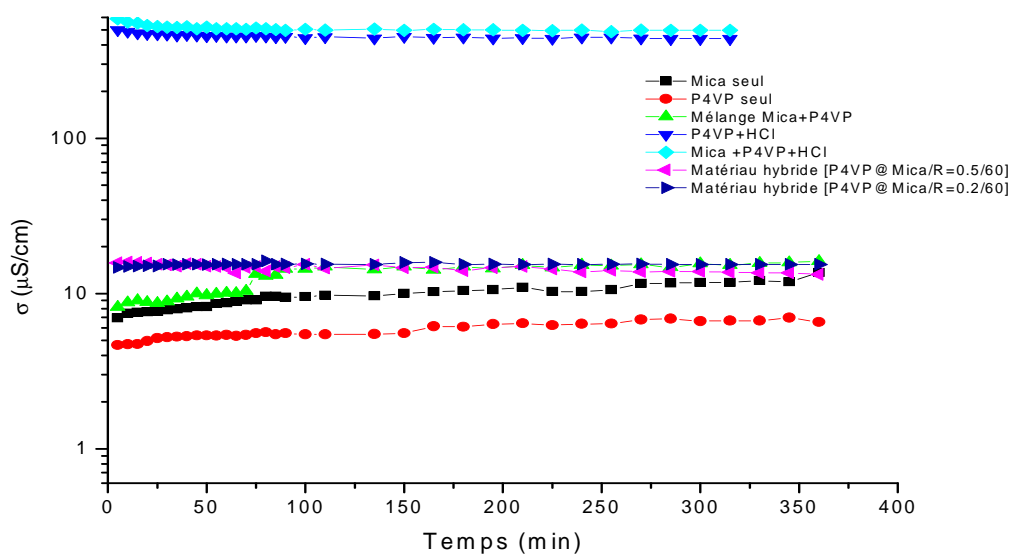


Figure 20: Variation de la conductivité en fonction du temps [■] suspension mica, [●] suspension de P4VP, [▲] Matériau hybride [P4VP@mica/R=0.5/60], [▲] Matériau hybride [P4VP@mica/R=0.2/60], [▲] mélange de [P4VP+mica]; [▲] mélange [P4VP+HCl]; [◆] mélange de [mica+P4VP+HCl]. (T= 21°C, pH_{eau bi-distillée}= 6.50)

Dans les figures 19 et 20, 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 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 0.78% par rapport aux conditions expérimentales.
- 2) Les matériaux hybrides sont stables dans l'eau et à la température de 21°C.

III.3. Adsorption du poly(poly(éthylène glycol) acrylate)-bloc-poly(4-vinylpyridine) (PPEGA-b-P4VP) sur la surface du Mica

Les matériaux hybrides à base de mica possédant une couche de poly(4-vinylpyridine) bien définie ont été préparés avec différents rapports [P4VP@mica/R=0.1], [R=0.2] et [R=0.5], ces matériaux précipitent en solution et ne restent pas en suspension.

Afin d'ajouter une propriété hydrophobique à ces matériaux composite, nous allons faire la synthèse d'un di-bloc comportant le poly (poly (éthylène glycol) acrylate) et la P4VP

par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP), comme le montre le schéma réactionnel suivant (figure 20).

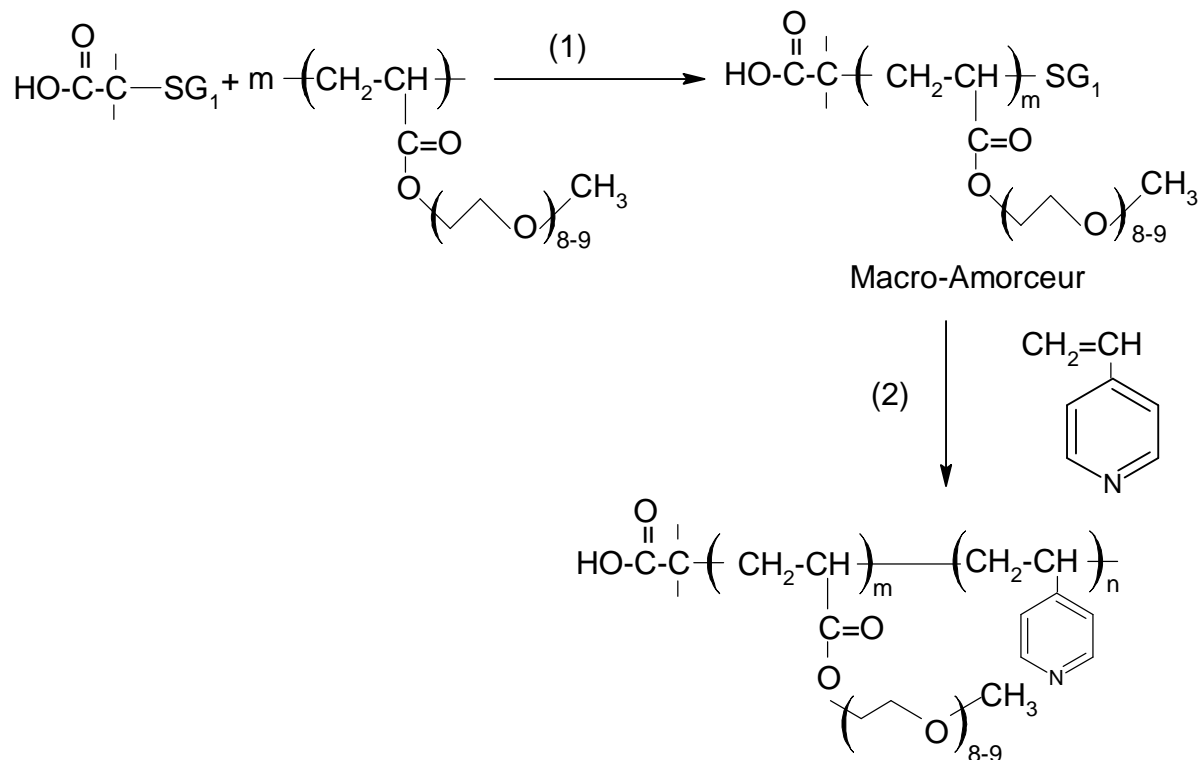


Figure 20: Schéma réactionnel de la NMP « PPEGA-b-P4VP »

III.3.1. Polymérisation et caractérisations du poly(poly(éthylène glycol) acrylate)-bloc-poly(4-vinylpyridine) (PPEGA-b-P4VP) par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes [NMP]

III.3.1.1. Synthèse et caractérisation du premier bloc le poly(poly(éthylène glycol) acrylate) [PPEGA]

Des copolymères à bloc vont être synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes. Cette méthode de polymérisation a fait l'objet d'une description détaillée dans le chapitre I. Plusieurs études comportent la synthèse de copolymère di-blocs à base de P4VP ou de PEGA avec d'autres polymères.

En 1999, Fischer *et al.* ont étudié l'homopolymérisation de la 4VP en présence du TEMPO [28]. Laurent *et al.* ont étudié la synthèse de copolymère di-blocs de polystyrène-b-poly(4-vinylpyridine) (**PS-b-P4VP**) par voie nitroxyde [29].

Dans ce travail, nous allons synthétiser un copolymère di-bloc poly(poly(éthylène glycol) acrylate)-bloc-poly(4-vinylpyridine) (**PPEGA-b-P4VP**) par voie NMP en présence du

SG1 et du MAMA. Cette synthèse va se dérouler en deux étapes, la première étant la synthèse du poly(poly(éthylène glycol) acrylate) **PPEGA** qui va jouer par la suite le rôle d'un macro-amorceur et la seconde et la copolymérisation du di-bloc selon le schéma réactionnel montré dans la figure 20.

La synthèse du poly(poly(éthylène glycol) acrylate) **PPEGA** (le macro-amorceur) a été réalisée dans un ballon de 10 ml. Le réacteur a été placé au-dessus d'un agitateur magnétique, et a été chauffé avec un bain d'huile. Une synthèse de l'échantillon en masse est réalisée pour atteindre une masse théorique aux alentours de $M_n = 12\ 000$ g/mol.

Le rapport de concentration molaire initiale de **SG1** libre par rapport au Bloc-Builder (r) ($[SG1]_0/[Bloc\text{-}Builder] = 0.15$).

On met une masse de 0.079 g du Bloc-Builder (**MAMA**) et une masse de 0.0092 g de **SG1** et une masse de **PEGA** purifié de 5g, on met sous flux d'azote pour dégazage pendant 20 min. Nous mettons notre mélange réactionnel à une température de 115°C, sous agitation pendant 6h30^[30-31]. Les conditions de la synthèse du premier bloc **PPEGA** sont rassemblées dans le tableau 7.

Tableau 7: conditions de synthèse du **PPEGA**

Synthèse du premier bloc PPEGA			
[PEGA] (g)	[SG1] (g)	[MAMA] (g)	M_n théo(g/mol)
5	0.0092	0.08	12 000

Le poly(poly(éthylène glycol) acrylate) **PPEGA** est purifié par dialyse pendant 3 jours, la pureté du produit est ensuite vérifiée par RMN¹H.

Le polymère **PPEGA** a été caractérisé par RMN ¹H dans CDCl₃. On présente le spectre RMN ¹H dans la Figure 21 le polymère obtenu après dialyse.

Le spectre montre des résonances à $\delta = 3.6$ ppm correspondant au 4H de l'unité CH₂-CH₂-O, $\delta = 3.3$ ppm de la terminaison CH₃ et $\delta = 4.2$ ppm correspondant au 2H du COOCH₂ caractéristiques du **PPEGA**^[30, 31].

En ce qui concerne les fonctions situées en bout de chaînes, le singulet caractéristique des groupements méthyles de la partie provenant de l'amorceur n'est pas visible car caché par le massif situé entre 1,8 et 2 ppm caractéristique des protons H_{c, d, e}.

Par contre, de nombreux massifs caractéristiques du **SG1** sont visibles et confirment la présence du nitroxy en bout de chaîne donnant la possibilité de former des copolymères à

blocs par réactivation des bouts de chaînes. La masse du premier bloc a été déterminé par chromatographie à exclusion stérique SEC dans le DMF, le tableau 8 montre la comparaison entre la valeur théorique et la valeur trouvée par SEC

Tableau 8: comparaison entre M_n théorique et M_n SEC

Taux de conversion (%)	M_n théo(g/mol)	M_n sec (g/mol)
50	12 000	16400

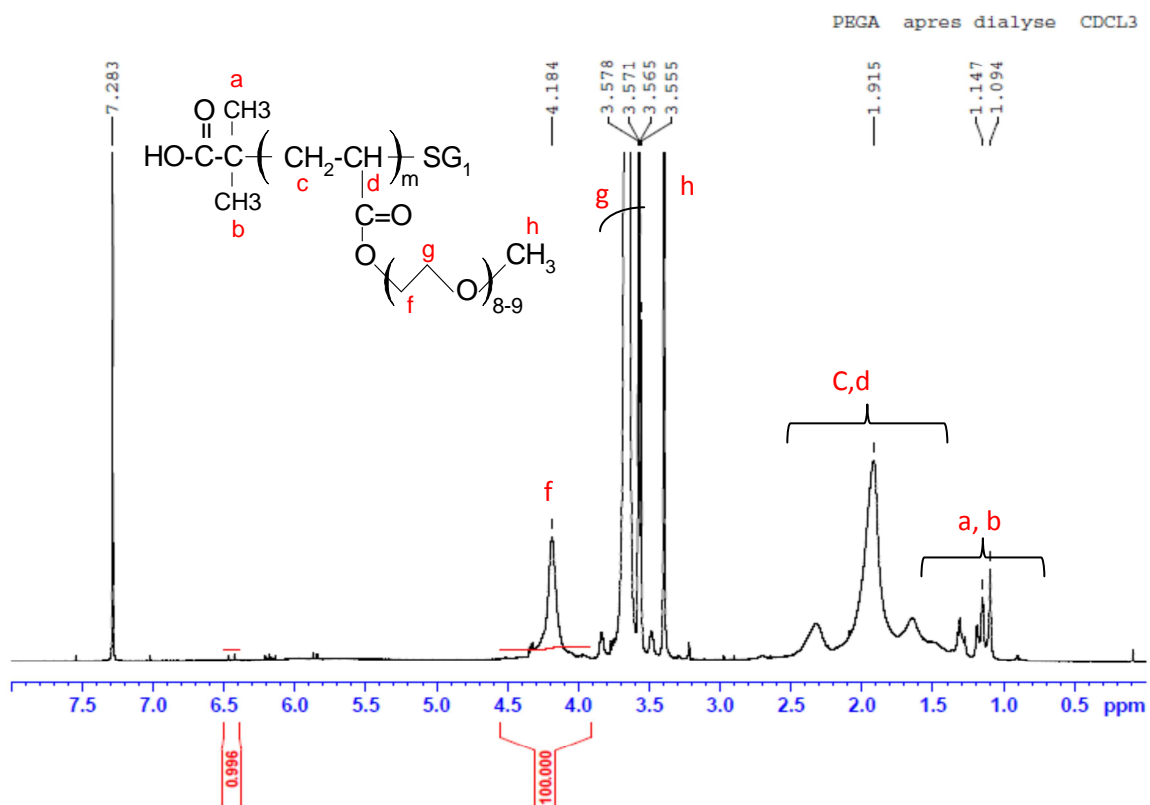


Figure 21: Spectre RMN-¹H du PPEGA après dialyse

III.3.1.2. Synthèse et caractérisation du di-bloc *poly(poly(éthylène glycol) acrylate)-b-poly(4-vinylpyridine)* PPEGA-*b*-P4VP

La synthèse du poly(poly(éthylène glycol) acrylate]-bloc-poly(4-vinylpyridine) (**PPEGA-*b*-P4VP**) ce fait dans un ballon de 10 ml, ou nous mettons une quantité de **PPEGA** qui va jouer le rôle de macro-amorceur et le 4-vinylpyridine (4VP) avec un rapport

[4VP]/[SG1]=50, et on ajoute 5% de SG1, dans le N,N-diméthylformamide (DMF) sous agitation à une température de 115°C pendant 22h.

Nous faisons une précipitation dans le di-éthylether et un séchage dans l'étuve à T=60°C. Les conditions de la synthèse sont rassemblées dans le tableau 9.

Tableau 9: conditions de synthèse du PPEGA-b-P4VP

Synthèse du di-bloc PPEGA-b-P4VP			
[PPEGA] (g)	[4VP] (g)	SG1 (g)	DMF (g)
0.7	0.35	0.0105	0.35

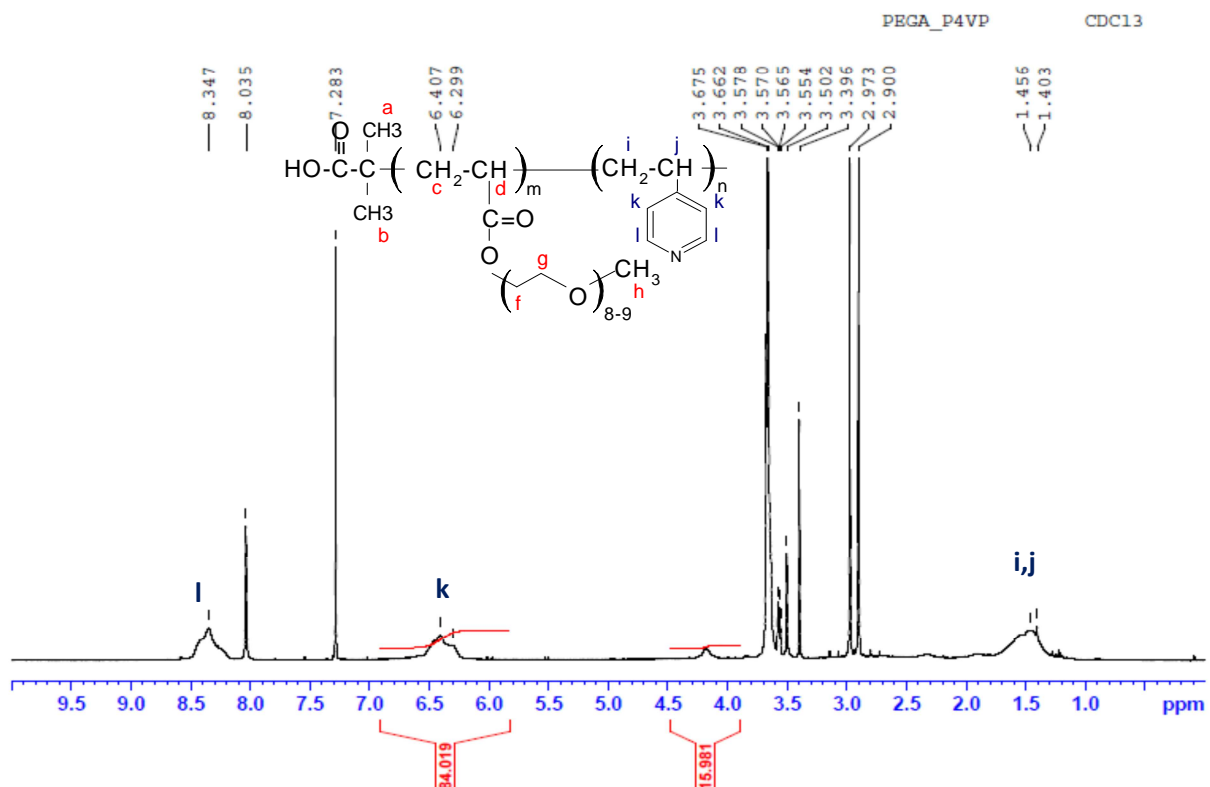


Figure 22: Spectre RMN-¹H du PPEGA-b-P4VP dans CDCl₃

Le polymère PPEGA-b-P4VP a été caractérisé par RMN ¹H dans CDCl₃. On présente sur la figure 22 un exemple du spectre pour un polymère obtenu après 4 heures de polymérisation.

Ce spectre montre des résonances caractéristiques du PPEGA-b-P4VP, les résonances du premier bloc PPEGA comme démontré dans la figure 21 et les résonances du deuxième

bloc caractéristique du P4VP, $\delta = 1.5$ ppm pour les CH_2CH , $\delta = 6.5$ ppm des deux protons vinylique H_k , et $\delta = 8.2$ - 8.5 ppm des proton H_l .

Toutes ces valeurs sont en accord avec les valeurs décrites par Yong ^[31]. Le spectre RMN- H^1 montre un taux de conversion en P4VP de 21% et en PPEGA de 79%. Nous avons caractérisé notre polymère par ATG et DSC (Figures 23 et 24). La masse du di-bloc a été déterminé par chromatographie à exclusion stérique SEC dans le DMF, le tableau 10 montre la comparaison entre la valeur théorique et la valeur trouvée par SEC.

Tableau 10: comparaison entre $\text{Mn}_{\text{théorique}}$ et Mn_{SEC}

Composition molaire (%)		$\text{Mn}_{\text{théo}}$ (g/mol)	Mn_{sec} (g/mol)
20 % P4VP	80% PPEGA	92000	96000

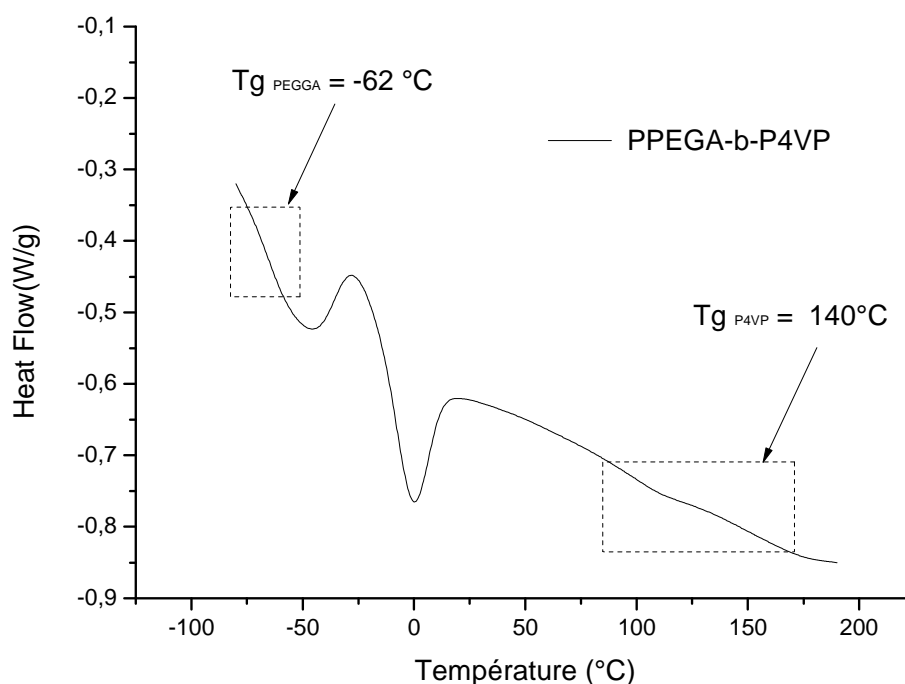


Figure 23: Thermogramme DSC du di-bloc **PPEGA-b-P4VP**

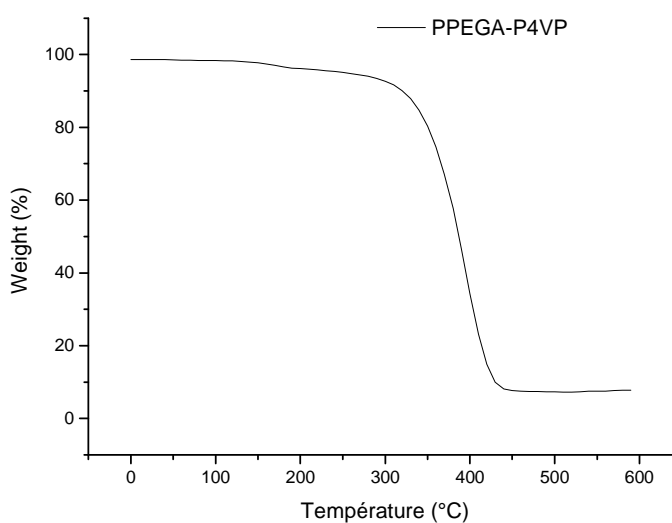


Figure 24: Thermogramme ATG du di-bloc PPEGA-b-P4VP

Le thermogramme DSC du PPEGA-b-P4VP (figure 23) montre la présence des deux température de transition vitreuse « Tg » à -63°C cette température s'approche le plus possible de la température de transition vitreuse du PPEGA qui est de -70°C et à 140°C qui s'approche de la température de transition vitreuse du poly(4-vinylpyridine) ^[30].

L'analyse thermogravimétrique montre une dégradation du di-bloc qui commence à partir de 300°C (figure 24).

III.3.2. Formulation et caractérisation des matériaux composites [PPEGA-P4VP@Mica]

III.3.2.1. Formulation des matériaux composites [PPEGA-P4VP@Mica]

La formulation de matériaux composites [PPEGA-b-P4VP@mica] avec un seul rapport $R=0.5$ selon le concept décrit dans la figure 25 a été réalisée avec le mode opératoire suivant :

Nous mettons le mica sous agitation dans un volume de 50 ml d'eau bi-distillée pendant 2h. Nous préparons une solution HCl (1M) et nous y ajoutons une solution de PPEGA-b-P4VP solubilisé dans le méthanol et nous complétons le volume afin d'obtenir un volume total de 100 ml.

Nous laissons le mélange sous agitation à une température de 75°C pendant 48h. Nous passons 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 de 70°C .

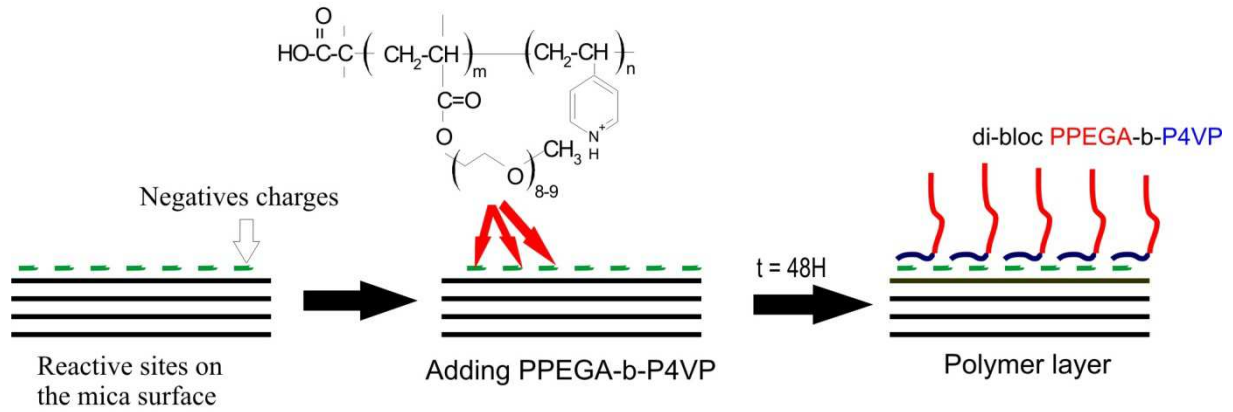


Figure 25 : Concept de formation de la couche de polymère à partir de la surface du mica

III.3.2.2. Caractérisations des matériaux composites [PPEGA-P4VP@Mica]

a) Caractérisation par analyse thermique ATG et DSC

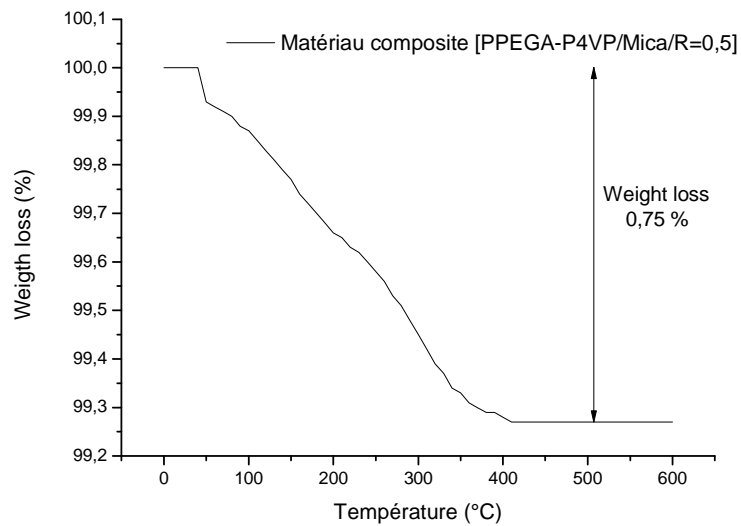


Figure 26: Thermogramme ATG du matériau composite [PPEGA-P4VP/Mica/R=0.5]

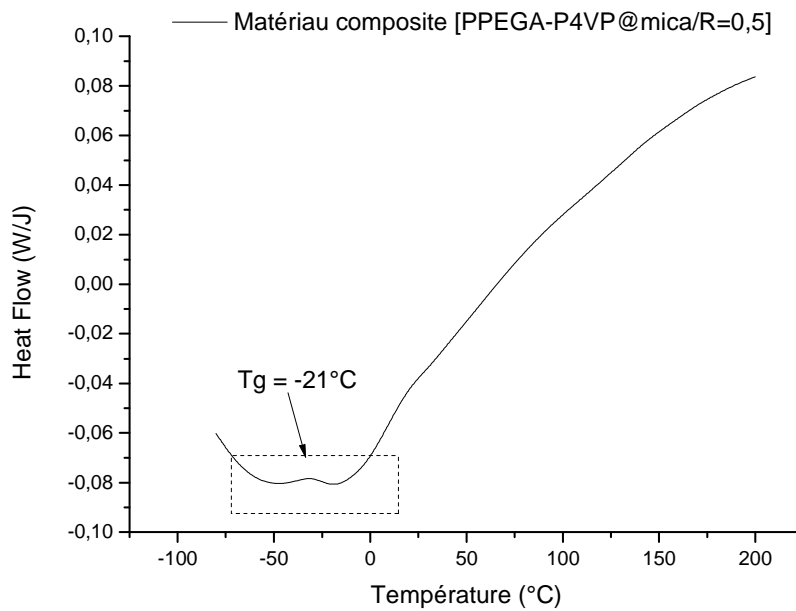


Figure 27: Thermogramme DSC du matériau composite [PPEGA-P4VP/Mica/R=0.5]

Les résultats des analyses thermogravimétriques obtenus montrent une perte de masse de 0.75% pour le matériau composite [PPEGA-P4VP@Mica/R=0.5] (figure 28), la dégradation du copolymère correspond à la dégradation enregistrée pour le di-bloc PPEGA-b-P4VP (figure 24).

Le thermogramme DSC du matériau composite [PPEGA-P4VP/Mica/R=0.5] montre la présence d'une température de transition vitreuse à -21°C , cette température de transition vitreuse est celle du premier bloc PPEGA qui au contact du mica a été modifié. La température de transition vitreuse du P4VP n'a pas été détectée. Ceci démontre que le di-bloc est bien adsorbé par la partie P4VP est la partie libre est la partie PPEGA, ce qui confirme le schéma proposé dans la figure 25.

b) Caractérisation par Infrarouge à transformé de Fourier IRTF

Afin de confirmer les résultats thermogravimétriques, les matériaux composites ont été caractérisés en utilisant la technique IRTF. Le spectre obtenu pour le matériau composite [PPEGA-P4VP@Mica/R=0.5] est représenté sur les figures 28 et 29.

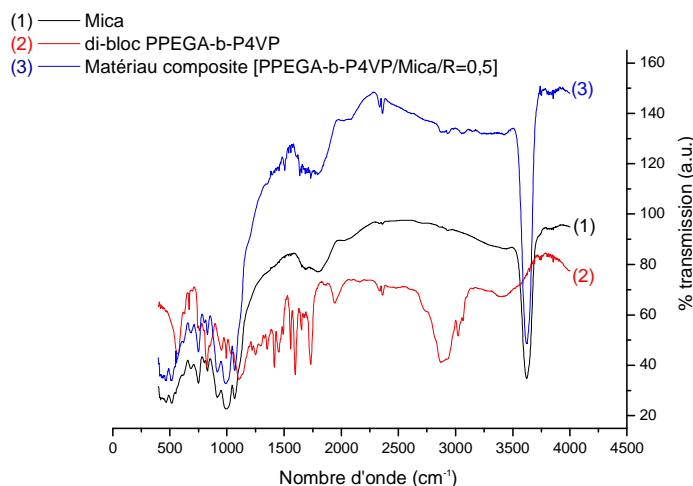


Figure 28: Spectres IRTF du Mica (1), di-bloc **PPEGA-b-P4VP** (2), matériau composite [PPEGA-P4VP@mica/R=0.5] (3)

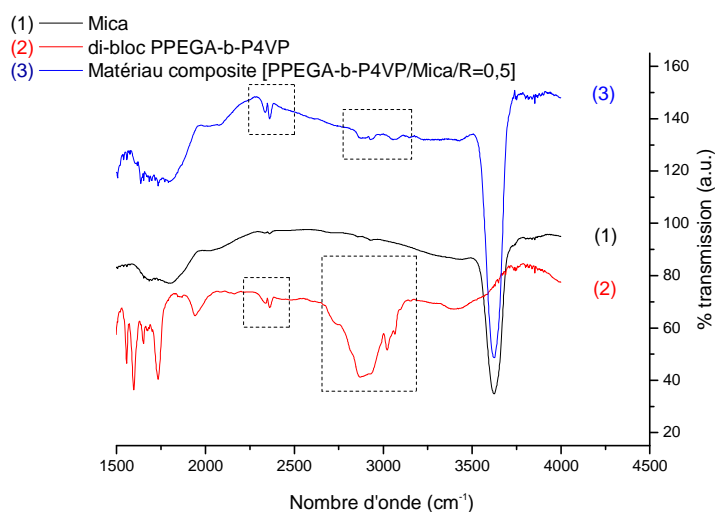


Figure 29: Agrandissement des spectres IRTF du Mica (1), di-bloc **PPEGA-b-P4VP** (2), matériau composite [PPEGA-P4VP@mica/R=0.5] (3)

Le spectre IRTF du matériaux composites [PPEGA-P4VP@mica/R=0.5] montre la présence du premier bloc par la bande à la longueur d'onde à $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ correspondant au $-\text{CH}_2-$, la longueur d'onde à 1725 et 3500 cm^{-1} correspondant au groupe hydroxyle et carbonyle.^[33]

La présence du deuxième bloc P4VP est aussi observée par la bande à la longueur d'onde à 1600 cm^{-1} correspondant à une vibration de $\text{C}=\text{C}$ corrélée avec une bande à la longueur d'onde 1420 cm^{-1} correspondant à une vibration de $\text{C}=\text{N}$ dans l'anneau aromatique (la figure 7). D'ailleurs, on peut également observer une bande à la longueur d'onde à $3300-$

3500 cm^{-1} et 2850-3080 cm^{-1} correspondant aux liaisons aromatiques d'élongation de CH (la figure 28).^[23]

Nous observons dans les spectres d'IRTF, les bandes de transmittance de siloxane caractéristiques du mica. En effet, le silicium, quand il est lié à Si-O, l'atome d'oxygène donne trois types de vibrations correspondant à l'élongation Si-O (1080 cm^{-1}), à Si-O bending (805 cm^{-1}), à Si-O basculant (450 cm^{-1}), et à la bande de SiOH à 3500-3650 cm^{-1} .^[23]

III.4. Conclusion

Des matériaux hybrides de mica possédants une couche de poly(4-vinylpyridine) bien définie ont été préparés avec deux masses de polymère P4VP, 60000 g/mol et 160000g/mol avec différents [P4VP@mica/R=0.1], [P4VP@mica/R=0.2] et [P4VP@mica/R=0.5].

Les analyses thermogravimétriques (ATG), nous ont permis de déterminer avec succès la quantité du polymère adsorbé à la surface du mica. Elle avoisine les 0.78% pour le matériau hybride [P4VP@mica/R=0.5/60] et 0.72 % pour le matériau hybride [P4VP@mica/R=0.2/60]. 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 K^+ .

L'étude de la surface des matériaux hybrides par microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX (MEB-EDX) 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 arrivés à montrer que le P4VP adsorbé sur la surface du mica ne couvre pas la totalité de la surface des matériaux composites. 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).

Nous avons aussi préparés un polymère di-bloc poly(poly(éthylène glycol) acrylate)-b-poly(4-vinylpyridine) par polymérisation contrôlée par les nitroxydes NMP. Le copolymère a été caractérisé par RMN ^1H , ATG, DSC.

La caractérisation du di-bloc par RMN montre qu'il contient 80% de P4VP et 20% de PPEGA, l'analyse thermique nous permet la température de dégradation la dégradation du di-bloc et la DSC montre les températures de transition vitreuses pour chacun des deux blocs. Ainsi nous avons détecté une T_g à -63°C cette température s'approche le plus possible de la température de transition vitreuse du PPEGA qui est de -70°C et à 140°C qui s'approche de la température de transition vitreuse du poly(4-vinylpyridine).

Le di-bloc PPEGA-b-P4VP a été par la suite adsorbé sur la surface du mica et caractérisé. Cette modification du P4VP à la surface du mica a été essentiellement faite pour changer les propriétés des matériaux composites. Ainsi, les matériaux composites [PPEGA-b-P4VP@mica/R=0.5] restent en suspension dans l'eau grâce à la partie éthylène glycol. Nous remarquons une diminution dans le temps de sédimentation des matériaux composites. Les matériaux ne restent pas en suspension car le pourcentage de PPEGA reste encore faible pour maintenir les matériaux en suspension dans l'eau.

III.5. Références Bibliographiques

- [1] H. Zou, S.S. Wu, J. Shen, Chem. Rev., 2008, 108, 3893-3957.
- [2] R. Barbey, L. Lavanant, D.Paripovic, N. Schüwer, C. Sugnaux, S.Tugulu, H.A. Klok, Chem. Rev., 2009, 10, 5437-5527.
- [3] C. Sanchez, J. Kenneth, S. Kitagawa, Su. Kitagawa, Chem. Soc. Rev, 40, 2011, 471-472.
- [4] L. Ghannam, J. Parvole, G. Laruelle, J. Francois, L. Billon, Polym. Inter. (Review), 2006, 55, 1199.
- [5] M. Bacquet, B. Martel, M. Morcellet, K.I. Benabadji, K. Medjahed, A. Mansri, A. H. Meniai, M. BencheikhLehocine, Mater. Lett, 2004, 58, 455-459.
- [6] D. Gan, S. Lu, C. Song, Z. Wang, Mater. Lett, 2001, 48, 299-302.
- [7] L. Ghannam, H.Garay, J. Francois, M.E.R. Shanahan, L. Billon, Chem. of. Mater, 2005, 17, 3837.
- [8] L. Ghannam, H. Garay, L. Billon, Macromol, 2008, 41, 7374.
- [9] M. Joubert, A. Khoukh, J.F. Tranchant, F. Morvan, L. Billon, Macrom. Chem. And. Phys, 2009, 210, 1544-1555.
- [10] R. Inoubli, S. Dageou, M.H. Delville, A. Lapp, J. Peyrelasse, L. Billon, Soft. Matter, 2007, 8, 1014-1024.
- [11] C. Deleuze, M. H. Delville, V. Pellerin, C. Derail, L. Billon, Macromol, 2009, 14, 5303-5309.
- [12] L. Ghannam, L. Billon, J. of. Coll. And. Inter. sci, 2012, 374, 237-240.

- [13] L.Ghannam, M. Bacou, H. Garay, M. Shanahan, J. François, L. Billon, *Polym*, 2004, 45, 7035 –7045.
- [14] N. Cherifi, A. Issoulie, A. Khoukh, A. Benaboura, M. Save, C. Derail, L. Billon, *Polym. Chem*, 2011, 2, 1769-1777.
- [15] M. Chen, W. H. Briscoe, S. P. Armes, H. Cohen Klein, *J. of. ChemPhysChem*, 2007, 8, 1303–1306.
- [16] J. Parvole, G. Laruelle, C. Guimon, J. François, L. Billon, *Macromol. Rap. Commu*, 2003, 30, 24-1074.
- [17] B.Brotherson, Y, *Journal. of. Coll. And. Inter. Sci.* 2008, 326, 324–328.
- [18] A. Mansri, K.I. Benabadji, J. Desbrières, J. François, *Desal*, 2009, 245,95–107.
- [19] M.K. Brinks, A. Studer, *Macromol. Rap. Commu*, 2009, 302, 1043–1057.
- [20] G. Kickelbick, *Prog. in. Polym. Sci*, 2003, 28, 83-114.
- [21] A. Mansri, F. Dergal, *J. Mater. Environ. Sci*, 4 (2), 2013, 257-262.
- [22] P.A. Claret, G.H. Williams, *J. of. the. Chem. Soc*, 1969, C, 146-151.
- [23] W.W. Jackson et J. West, *Z. Kristallogr*, 1930, 76, 21.
W.W. Jackson et J. West, *Z. Kristallogr*, 1933, 85,160.
- [24] E.W. Radoslovich, *ActaCryst*, 1960, 13, 919-932.
- [25] L. Gatineau, *C. R. Ac. Sci. B256*, 1963, 4648-4649.
- [26] L. Ghannam, H. Garay, M.E.R. Shanahan, J. François and L. Billon, *Ameri. Chem. Soc*, 2005, 17, 3837.
- [27] U. Velten, R. A. Sheldon, W. R. Caseri, U.W. Suter, Y. Li, *Coll. Surf A*, 1999, 154, 87.
- [28] M. H. Stenzel, C. Barber-Kowollik, T.P. Davis, *J. of. polym. sci, Part A Poly chem*, 2006, 44, 8, 2363-2375.
- [29] P. Escalé, L. Rubatat, L. Billon, M. Save, *Eur. Polym. J*, 2012, 1001–1025
- [30] B. Lessard, M.Maric, *Macromolecules*, 2008, 41, 7870-7880
- [31] D. Neugebauer, *Polym. Int*, 2007, 56, 1469–1498
- [32] R. Yong, Y. Wang, X. Wang, W. He, C. Panc, *Eur. Polym. J*, 2003, 39, 2029.
- [33] L. Zhu, Y. Xu, X. Wei, B. Zhu, *Desalination*, 2009, 242, 96–109

*Chapitre IV : Fixation des colorants sur les
différents matériaux composites*

CHAPITRE IV : FIXATION DES COLORANTS SUR LES DIFFERENTS MATERIAUX COMPOSITES

IV.1. 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 cinq 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), le bleu basique qui est très utilisé dans les industries de textiles, le D&C Red 6, le D&C violet 2 et l'alizarine qui sont des colorants très utilisés dans la cosmétique.

Pour la fixation de ces colorants nous allons faire des formulations avec les matériaux hybrides [P4VP@mica/R=0.1], [P4VP@mica/R=0.2] et [P4VP@mica/R=0.5] et les deux masses de P4VP $M_n = 60\ 000$ g/mol et $160\ 000$ g/mol, comme le montre la figure 1:

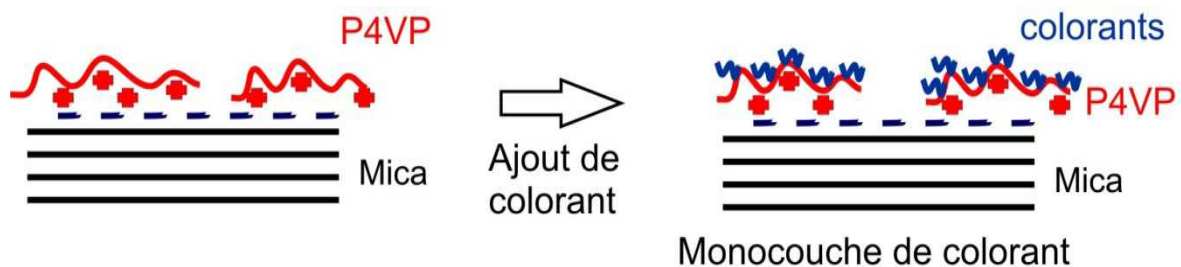


Figure n°1 : Concept de fixation du colorant sur le matériau hybride

Ce chapitre permet de mettre en évidence les différents modes opératoires utilisés pour la fixation des colorants sur les matériaux hybrides [P4VP@mica/R=0.1], [P4VP@mica/R=0.2] et [P4VP@mica/R=0.5].

Les différentes techniques expérimentales utilisées sont l'Analyse thermogravimétrique ATG, l'infrarouge à transformé de Fourier IRTF et la spectroscopie Ultraviolet-Visible solide et liquide, qui vont nous permettre 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.

IV.2. Fixation des colorants sur les matériaux composites [P4VP@mica]

Pour la fixation de ces colorants nous allons faire des formulations avec les matériaux hybrides [P4VP@mica/R=0.1], [P4VP@mica/R=0.2] et [P4VP@mica/R=0.5] et les deux masses de P4VP $M_n = 60\,000$ g/mol et $160\,000$ g/mol selon la figure 1.

Les différents colorants utilisés pour la formulation des matériaux pigmentaires sont : le bleu d'aniline (BA), le Bleu Basique (BB), le D&C Red6 (Red6), le D&C violet2 (V2) et l'alizarine. (Figure 2) ^[1]

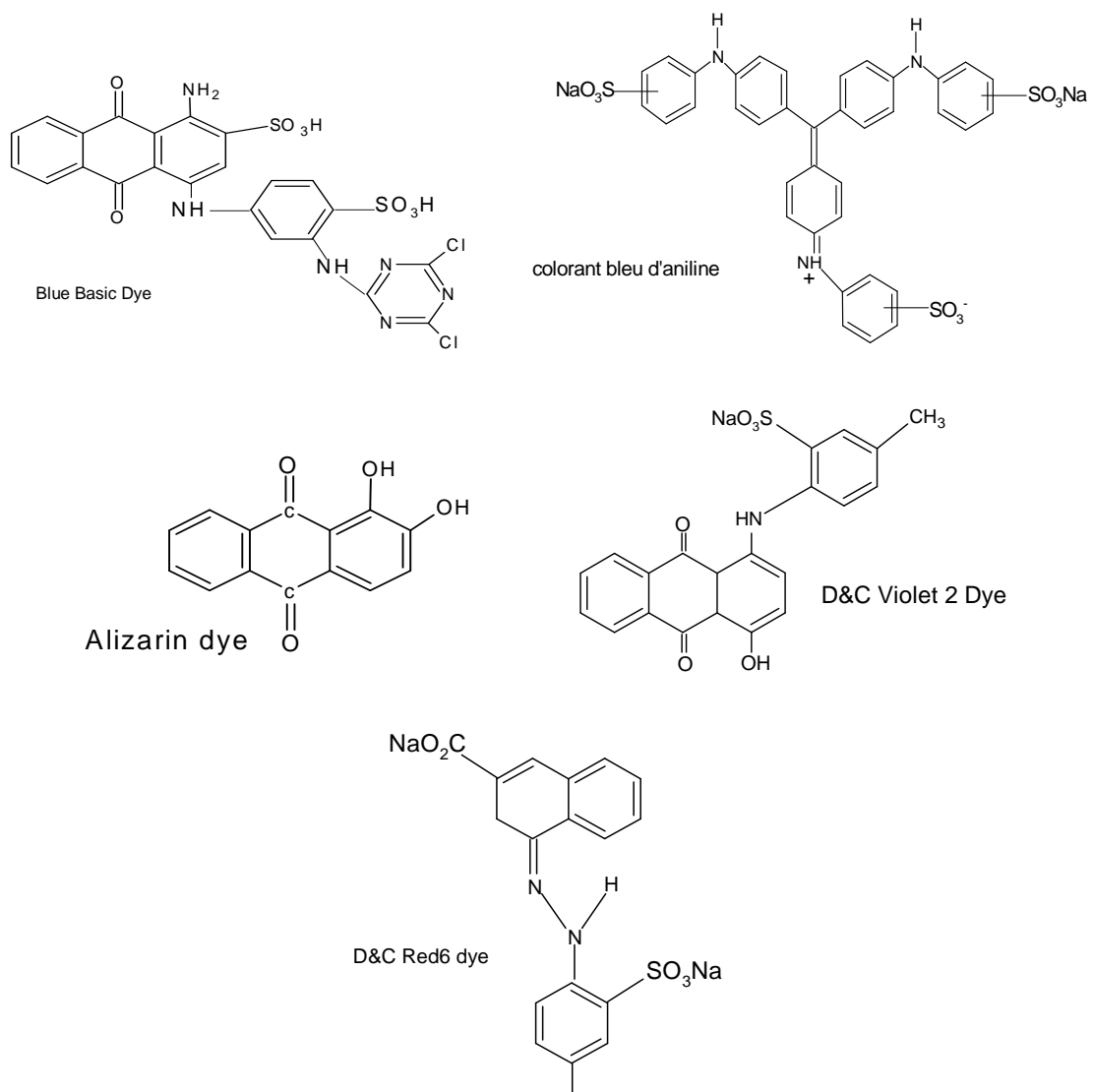


Figure 2: Molécules de colorants fixées sur la surface des matériaux composites

[P4VP@Mica]

La fixation des colorants sur les matériaux composites a été préparée selon le même mode opératoire. Nous allons donner le mode opératoire suivi pour la fixation du bleu d'aniline sur les différents matériaux composites [P4VP@Mica].

L'Analyse Thermogravimétrique ATG du matériau hybride [P4VP@mica/R=0.5/60] montre qu'il contient 0.78 % de matière organique (chapitre III tableau n°4) donc 0.78 mg de P4VP pour 100 mg de mica, ce qui nous donne en nombre de mole :

$$n = \frac{0.78}{105.14} = 0.74 \cdot 10^{-5} \text{ mol de } N^+$$

On suppose que, chaque monomère de 4VP 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 : $n = 0.74 \cdot 10^{-5}$ 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 = $0.74 \cdot 10^{-5} M$ (bleu d'aniline)

→ m du bleu d'aniline = 5.9 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 3 fois par rapport à la masse initiale de colorant, ce qui nous donne une masse $m = 17.7$ mg de colorant bleu d'aniline.

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

Le même mode opératoire est suivi pour la formulation des matériaux pigmentaires avec les matériaux hybrides [P4VP@mica/R=0.1] et [P4VP@mica/R=0.2] en suivant le même mode opératoire. Ce mode opératoire sera suivi pour les différents autres types de colorants.

IV.3. Caractérisation des matériaux pigmentaires à base de Bleu d'aniline

IV.3.1. Caractérisation par Analyse thermogravimétrique ATG

Les résultats des analyses thermogravimétriques obtenus montrent que les pertes de masse les plus visibles sont observées pour les échantillons des matériaux pigmentaires

[P4VP@mica/R=0.5] avec les deux masses du polymère. Cette perte de masse correspond à la perte de masse du bleu d'aniline à partir de 350°C.

La perte de masse maximale atteinte est de 0.65% en matière organique pour les matériaux préparés avec la masse de P4VP égale à 160 000 g/mol (figure 3) et 0.4 %, pour les matériaux préparés avec la masse de P4VP égale à 60 000 g/mol (figure 4).

Sachant que, les échantillons des matériaux hybrides [P4VP@mica/R=0.2] montrent une perte de 0.19% et 0.37% en matières organiques respectivement pour $M_{P4VP} = 60\ 000$ g/mol et 160 000 g/mol.

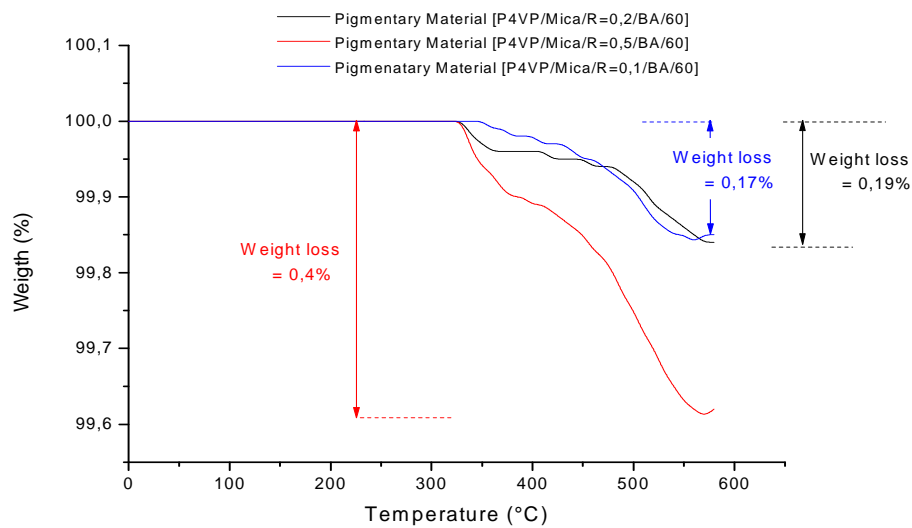


Figure 3: Thermogrammes ATG des matériaux pigmentaires : [P4VP@Mica/R=0.1/BA/60], [P4VP@Mica/R=0.2/BA/60] and [P4VP@Mica/R=0.5/BA/60]

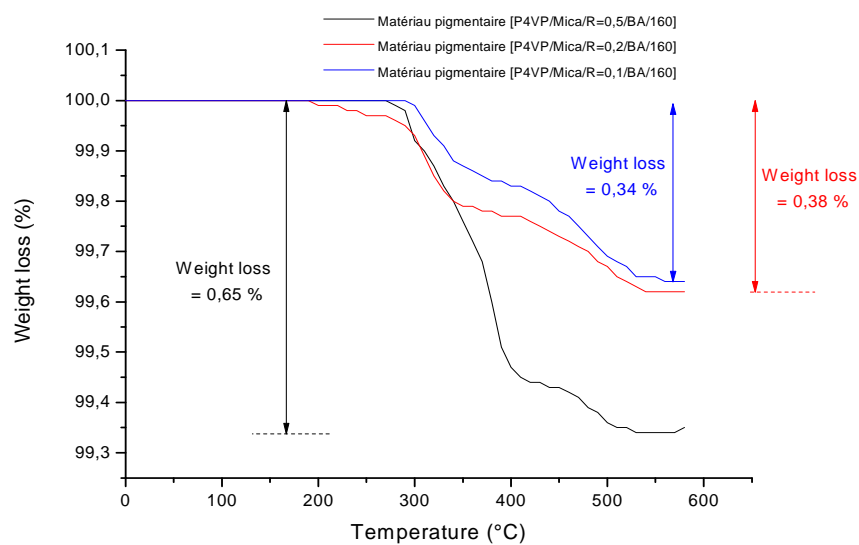


Figure 4: Thermograms ATG des matériaux pigmentaires : [P4VP@Mica/R=0.1/BA/160], [P4VP@Mica/R=0.2/BA/160] and [P4VP@Mica/R=0.5/BA/160]

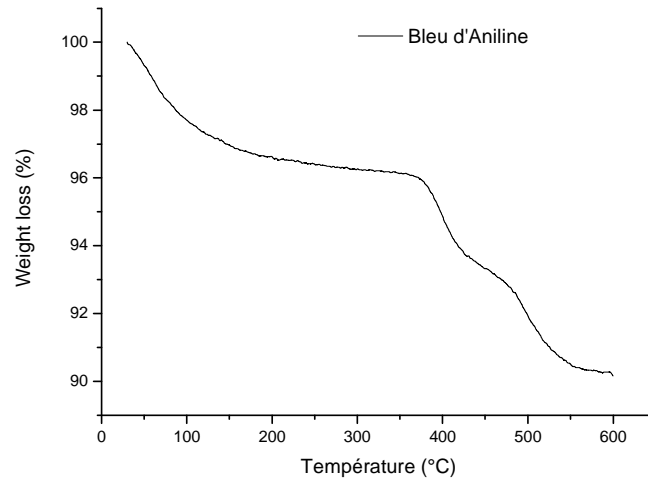


Figure 5: Thermogramme ATG du bleu d'aniline

Les résultats obtenus par ATG (perte en masse) pour les différents matériaux composites sont rapportés dans le tableau 1 :

Tableau 1: Tableau récapitulatif des résultats obtenus par ATG

	[P4VP@Mica/R=0.1/BA/60]	[P4VP@Mica/R=0.2/BA/60]	[P4VP@Mica/R=0.5/BA/60]
Weight loss (%)	0.17	0.19	0.34
	[P4VP@Mica/R=0.1/BA/160]	[P4VP@Mica/R=0.2/BA/160]	[P4VP@Mica/R=0.5/BA/160]
Weight loss (%)	0.34	0.38	0.65

IV.3.2. Caractérisation par UV-Visible

Le spectre UV-Visible du bleu d'aniline dans l'eau montre une valeur principale de λ_{\max} à 602 nm. Le pH de la solution aqueuse colorée est de 6.35 (figure 6).

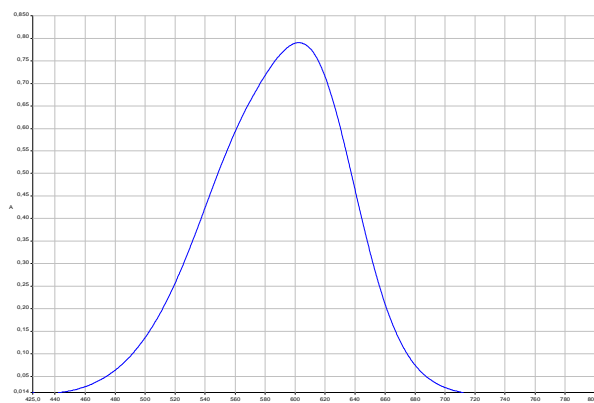


Figure 6 : Spectre UV- visible d'une solution de Bleu d'aniline [BA]

L'ultraviolet-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 [2][3]. Les spectres UV-Visible solides des matériaux pigmentaires à base de bleu d'aniline montre que la quantité de colorant augmente avec l'augmentation des rapports [P4VP@mica] (Figures 7 et 8).

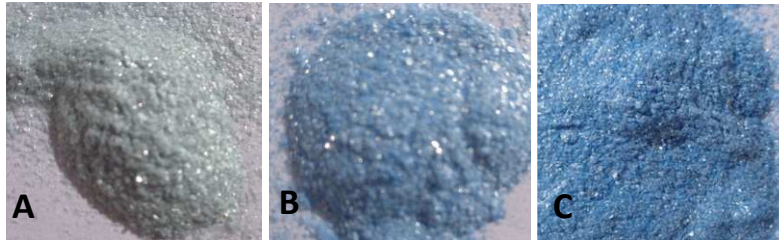
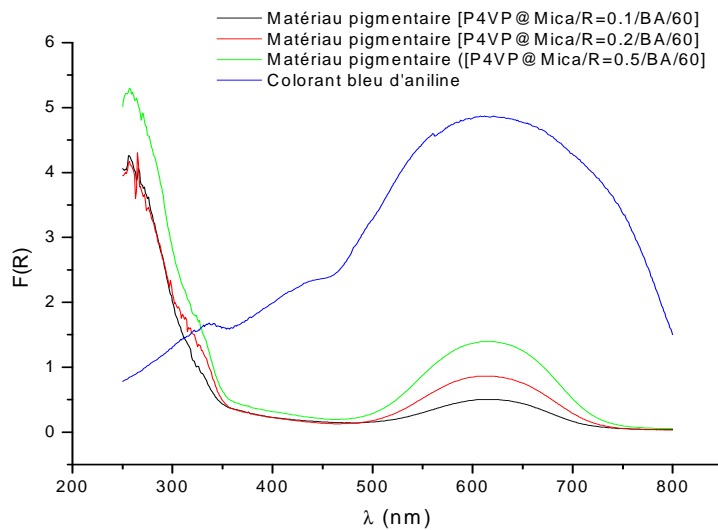


Figure 7: Photographies et spectres UV-Visible des matériaux pigmentaires solides [P4VP@mica/R=0.1/BA/60] (A), [P4VP@mica/R=0.2/BA/60] (B), [P4VP@mica/R=0.5/BA/60] (C).

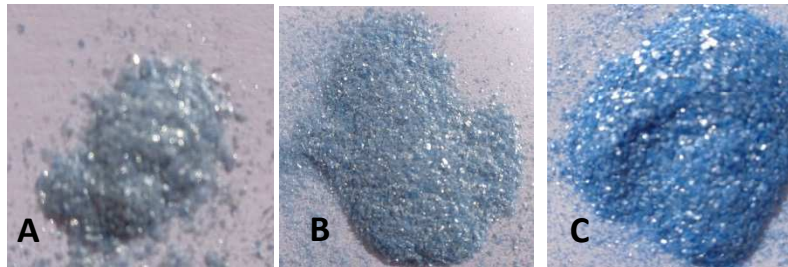
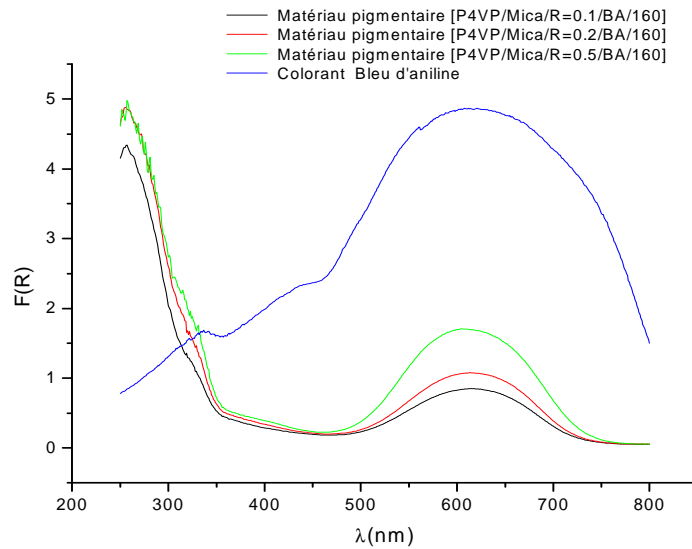


Figure 8: Photographies et spectres UV-Visible des matériaux pigmentaires solides [P4VP@Mica/R=0.1/BA/160] (A), [P4VP@Mica/R=0.2/BA/160] (B), [P4VP@Mica/R=0.5/BA/160] (C) et le bleu d'aniline

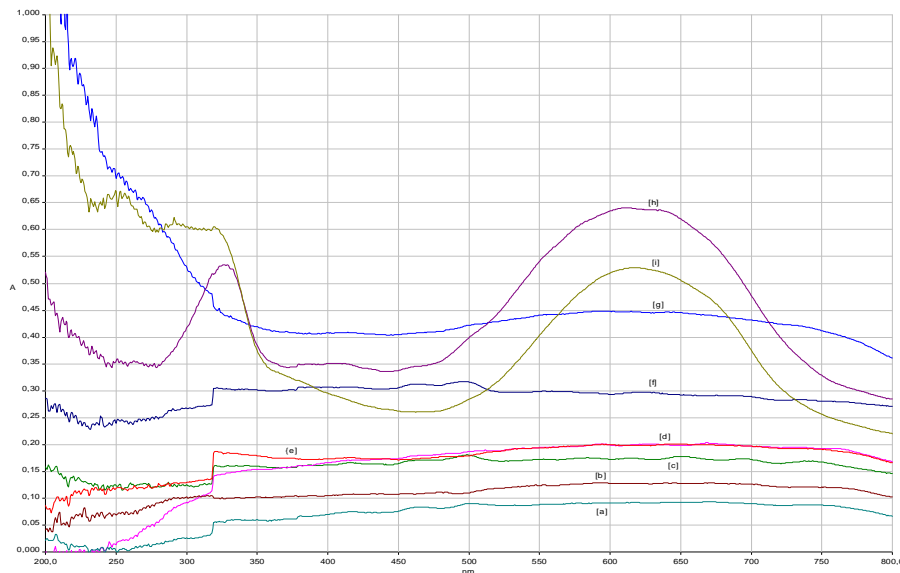


Figure 9 : Spectre UV-visible des mélange mica + Bleu d'aniline solide à différentes concentrations [a] 1mg/g de mica, [b] 7mg/g de mica, [c] 20mg/g de mica, [d] 35mg/g de mica, [e] 50mg/g de mica, [f] 60mg/g de mica, [g] 70mg/g de mica, [h] [P4VP/mica/R= 0.2/ BA/60] et [i] [P4VP/mica/R= 0.5/ BA/60]

Nous avons préparé des mélanges physiques entre le mica et le bleu d'aniline avec différentes concentrations (1 ,7 ,20 70%) afin de pouvoir faire une comparaison entre les matériaux pigmentaires et les mélanges physiques. La forme des spectres n'est pas la même entre les matériaux pigmentaires [P4VP@mica/BA] (figures 7 et 8) et les mélanges physiques préparés (figure 9).

Cette différence montre que nous avons une interaction entre les matériaux composites [P4VP@mica] et le bleu d'aniline, et par conséquent ces matériaux pigmentaires ne sont pas un simple mélange physique entre le colorant et les matériaux composites [P4VP@mica].

Les matériaux pigmentaires [P4VP@mica/BA] montrent un très bon spectre de pigment en UV-visible- solide (figures 7 et 8).

La comparaison entre les spectres solide et liquide figures 6, 7 et 8 montrent un écart entre λ_{\max} observé dans les spectres des solutions aqueuses de bleu d'aniline ($\lambda_{\max} = 602 \text{ nm}$) (Figure 6) et le spectre solide ($\lambda_{\max} = 608 \text{ nm}$).

Par conséquent, la forme du bleu d'aniline en solution aqueuse, n'est pas la même que la forme fixée sur le polymère. Cette observation nous amène à une étude pour voir le comportement de bleu d'aniline à différents pH, afin d'observer l'influence du pH sur le déplacement de λ .

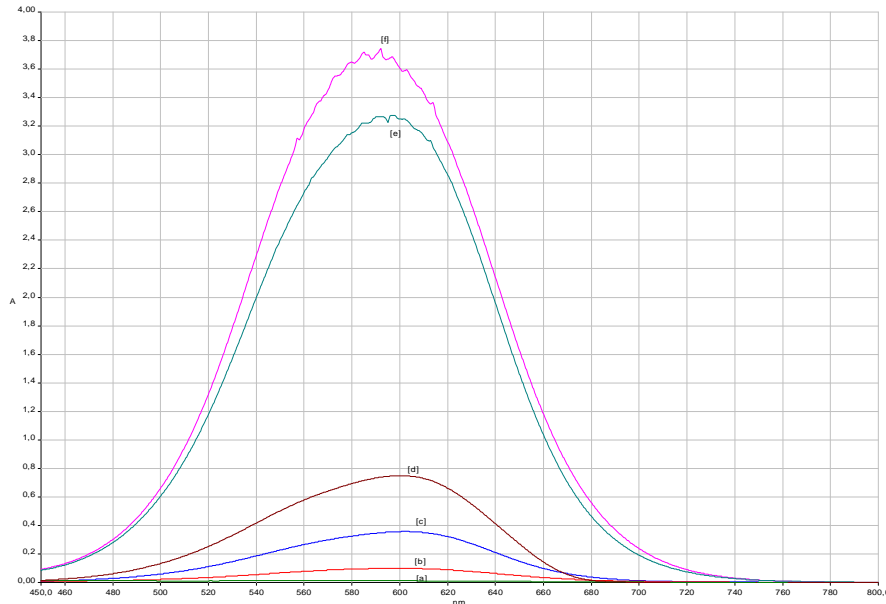


Figure 10 : Spectres UV-visible du bleu d'aniline en fonction du pH [a] pH = 12.40, [b] pH = 9.66, [c] pH= 6.30, [d] pH= 5.81, [e] pH= 2.37, [f] pH = 1.37 pour une solution de bleu d'aniline de 60 mg/l

Tableau 2: Tableau récapitulatif des résultats obtenus 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
λ (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 2).

La conjugaison du contre ions de la charge de sodium 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 11 [1]). Alors que, dans un milieu acide cette circulation électronique est facilitée par le proton H^+ ce qui donne une coloration bleu (figure 11 [2]) ce qui peut être schématisé comme le montre la figure 11.

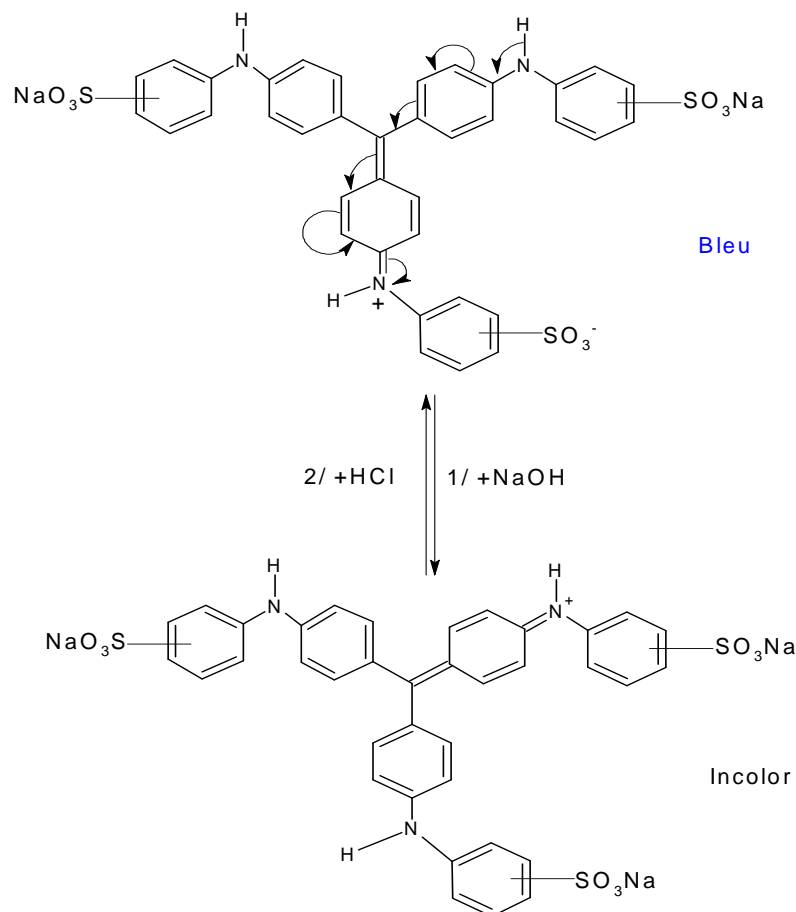


Figure 11: Réaction du bleu d'aniline en présence de NaOH et HCl

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/60] et [P4VP@mica/R=0.5/BA/60] qui est de 608 nm, sont les valeurs enregistrées pour un 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 acide. Elle augmente avec l'augmentation de l'acidité (tableau 2). Cette diminution est due à la manière de protonation du bleu d'aniline, cette protonation peut se faire selon deux manières (figure 12).

Le premier cas de la figure 12 (A), 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 12 (B), décrit une protonation des SO_3Na , 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.

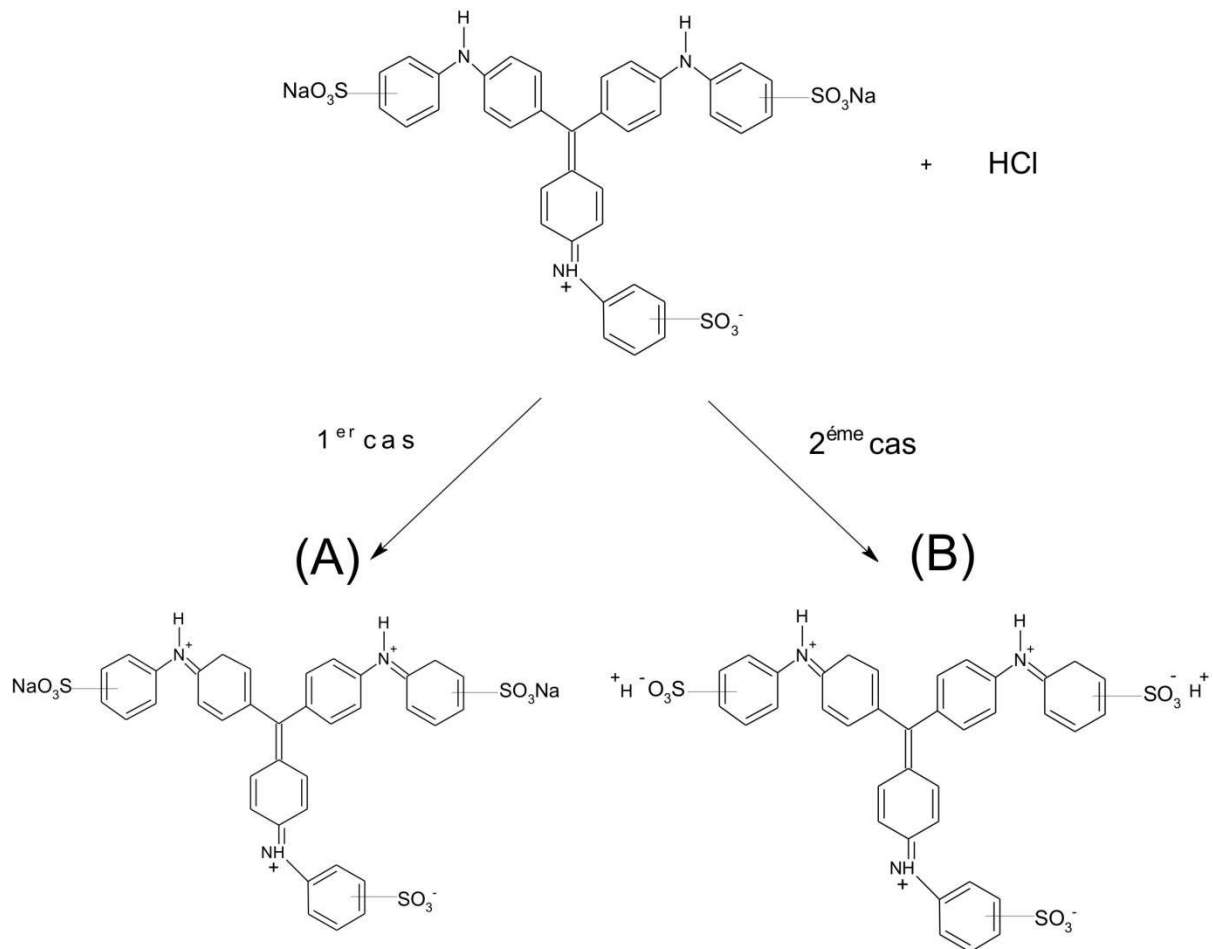


Figure 12 : Les différents cas de protonation du bleu d'aniline avec HCl

IV.3.3. Caractérisation par Infrarouge à transformé de Fourier IRTF

Afin de confirmer les résultats thermogravimétriques et UV-Visible, les matériaux pigmentaires à base de bleu d'aniline ont été caractérisés en utilisant la technique IRTF. Les spectres obtenus pour les matériaux composites [P4VP@Mica/BA] avec les deux masses du polymère et les mélanges physiques entre le mica et le P4VP sont représentés sur les figures 13 et 14.

Les spectres IRTF des matériaux pigmentaires [P4VP@mica/R=0.1/BA], [P4VP@mica/R=0.2/BA] et [P4VP@mica/R=0.5/BA], avec les deux masses de polymères 60 000 g/mol et 160 000 g/mol respectivement (les figures 13 et 14), montrent la présence du P4VP par la bande à la longueur d'onde à 1600 cm^{-1} correspondant à une vibration de C=C corrélée avec une bande à la longueur d'onde 1420 cm^{-1} correspondant à une vibration de C=N dans l'anneau aromatique. On peut également observer une bande à la longueur d'onde à $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ et $2850\text{-}3080\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux liaisons aromatiques d'élongation de CH, les bandes caractéristiques du Bleu d'aniline sont assimilés au bande de P4VP et de mica parce qu'il contient aussi des insaturés.^[4]

Nous observons dans les spectres d'IRTF, les bandes de transmittance de siloxane caractéristiques du mica. En effet, le silicium, quand il est lié à Si-O d'atome d'oxygène donne trois types de vibrations correspondant à Si-O élongation (1080 cm^{-1}), à Si-O bending (805 cm^{-1}), à Si-O basculant (450 cm^{-1}), et à la bande de SiOH à $3500\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$.^[5]

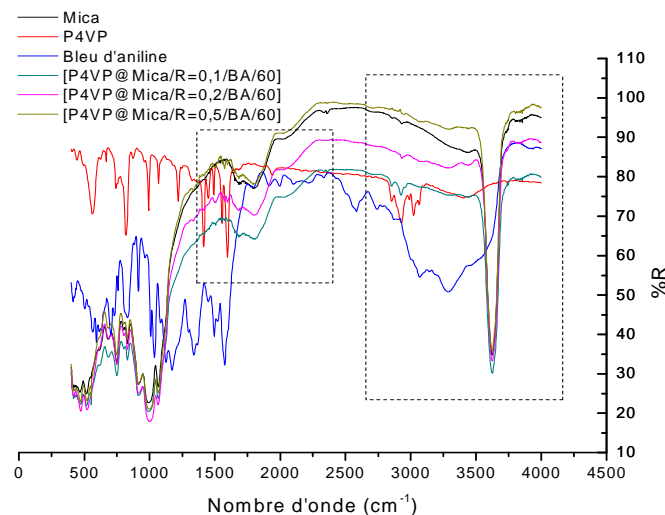


Figure 13 : Spectres IRTF du : [-] Mica, [-] P4VP, [-] Bleu d'aniline, [-] [P4VP@Mica/R=0.1/BA/60], [-] [P4VP@Mica/R=0.2/BA/60], [-] [P4VP@Mica/R=0.5/BA/60]

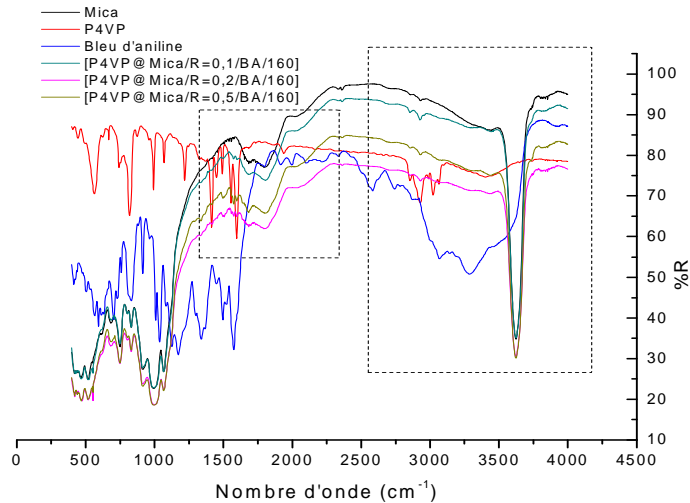


Figure 14 : Spectres IRTF du : [-] Mica, [-] P4VP, [-] Bleu d'aniline, [-] [P4VP@Mica/R=0.1/BA/160], [-] [P4VP@Mica/R=0.2/BA/160], [-] [P4VP@Mica/R=0.5/BA/160]

IV.4. Caractérisation des matériaux pigmentaires à base de Bleu basique

IV.4.1. Caractérisation par Analyse thermogravimétrique ATG

Les résultats des analyses thermogravimétriques obtenus montrent que les pertes de masse les plus visibles sont observées pour les échantillons des matériaux pigmentaires [P4VP@mica/R=0.5/BB] avec les deux masses du polymère. Cette perte de masse correspond à la perte de masse du bleu basique à partir de 320°C.

La perte de masse maximale atteinte est de 0.78% en matière organique pour les matériaux préparés avec la masse de P4VP égale à 60 000 g/mol (figure 15) et 0.65 %, pour les matériaux préparés avec la masse de P4VP égale à 160 000 g/mol (figure 16).

Sachant que, les échantillons des matériaux hybrides [P4VP@mica/R=0.2] montrent une perte de 0.6 % et 0.59 % en matières organiques respectivement pour $M_{P4VP} = 60\ 000$ g/mol et 160 000 g/mol.

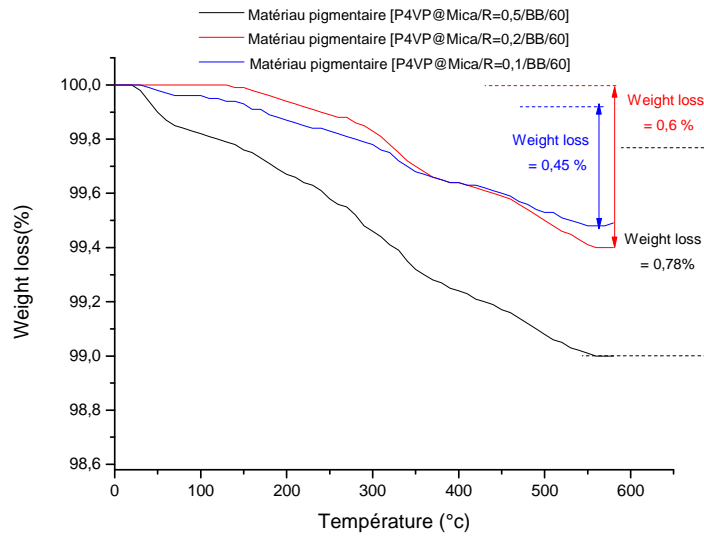


Figure 16: Thermogrammes ATG des matériaux pigmentaires: [P4VP@Mica/R=0.1/BB/60], [P4VP@Mica/R=0.2/BB/60] and [P4VP@Mica/R=0.5/BB/60]

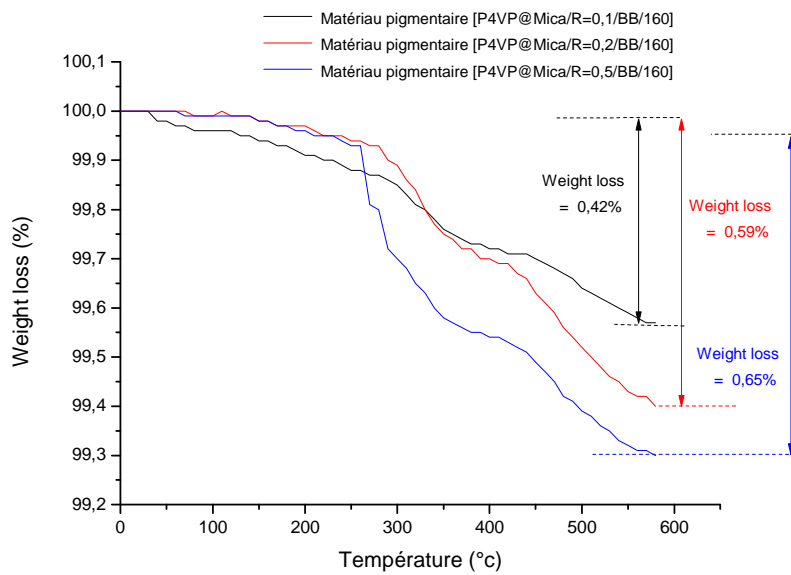


Figure 17: Thermogrammes ATG des matériaux pigmentaires: [P4VP@Mica/R=0.1/BB/160], [P4VP@Mica/R=0.2/BB/160] et [P4VP@Mica/R=0.5/BB/160]

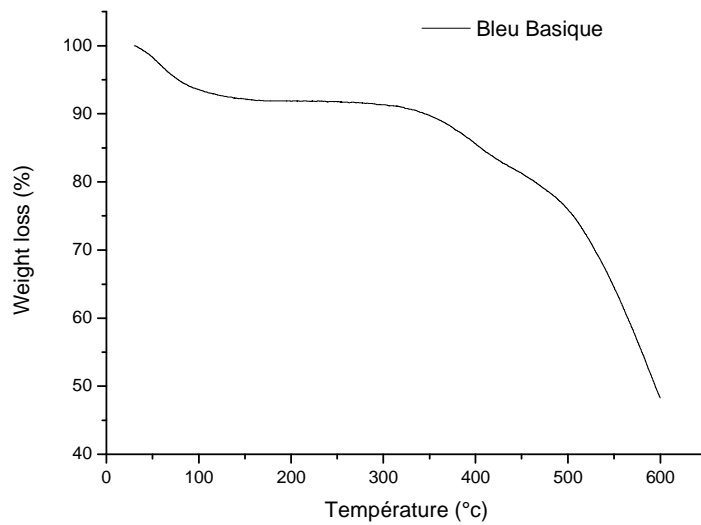


Figure 18: Thermogramme ATG du bleu basique

Les résultats obtenus par ATG (perte en masse) pour les différents matériaux composites sont rapportés dans le tableau 3 :

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus par ATG

	[P4VP@Mica/R=0.1/BB/60]	[P4VP@Mica/R=0.2/BB/60]	[P4VP@Mica/R=0.5/BB/60]
Weight loss (%)	0.45	0.6	0.78
	[P4VP@Mica/R=0.1/BB/160]	[P4VP@Mica/R=0.2/BB/160]	[P4VP@Mica/R=0.5/BB/160]
Weight loss (%)	0.42	0.59	0.65

IV.4.2. Caractérisation par UV-Visible

Le spectre UV-Visible du colorant bleu basique « BB » pris dans l'eau montre deux valeurs principales de λ_{\max} . La première à 625 nm et la seconde à 668 nm. Le pH de la solution aqueuse colorée est de 6.35 (figure 19).

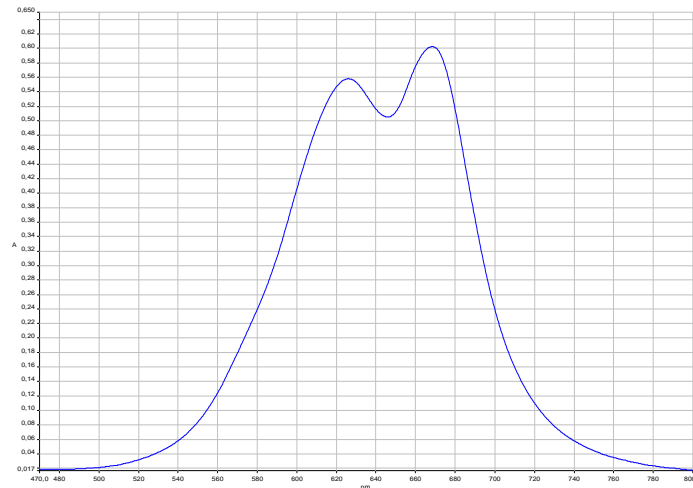


Figure 19 : Spectre UV- visible d'une solution de Bleu basique « BB »

Les spectres UV-Visible solides des matériaux pigmentaires à base de bleu basique montre que la quantité de colorant augmente avec l'augmentation des rapports [P4VP@mica] (Figures 20 et 21).

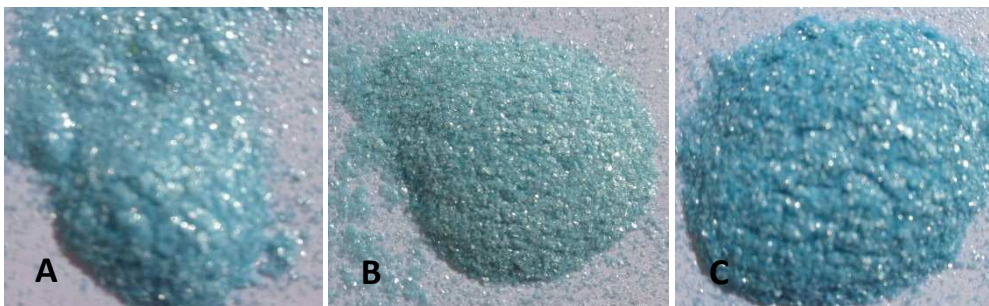
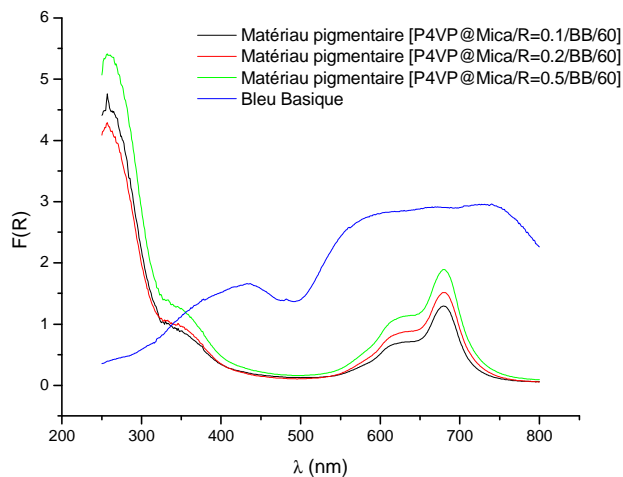


Figure 20: Photographies et spectres UV-Visible des matériaux pigmentaires solides [P4VP@mica/R=0.1/BB/60] (A), [P4VP@mica/R=0.2/BB/60] (B), [P4VP@mica/R=0.5/BB/60] (C) et le bleu basique

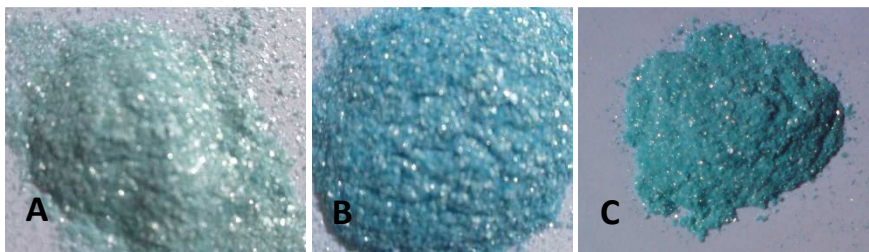
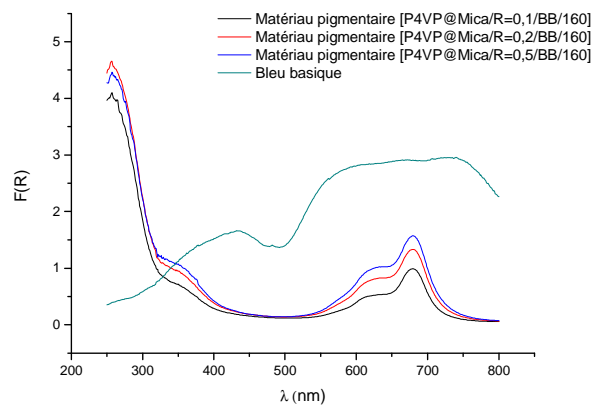


Figure 21: Photographies et spectres UV-Visible des matériaux pigmentaires solides [P4VP@Mica/R=0.1/BB/160] (A), [P4VP@Mica/R=0.2/BB/160] (B), [P4VP@Mica/R=0.5/BB/160] (C) et le bleu basique

Nous remarquons un décalage entre le spectre liquide et solide de la longueur d'onde. La forme du bleu basique fixé sur le polymère n'est pas la même que la forme présente en solution. Cette différence est due à l'influence du pH qui joue un rôle très important car le bleu basique est présent selon différentes formes selon les valeurs du pH, une étude faite par Epolito et al ^[6], montre que nous pouvons avoir jusqu'à trois espèces présentes en même temps selon la valeur du pH comme le montre la figure suivante :

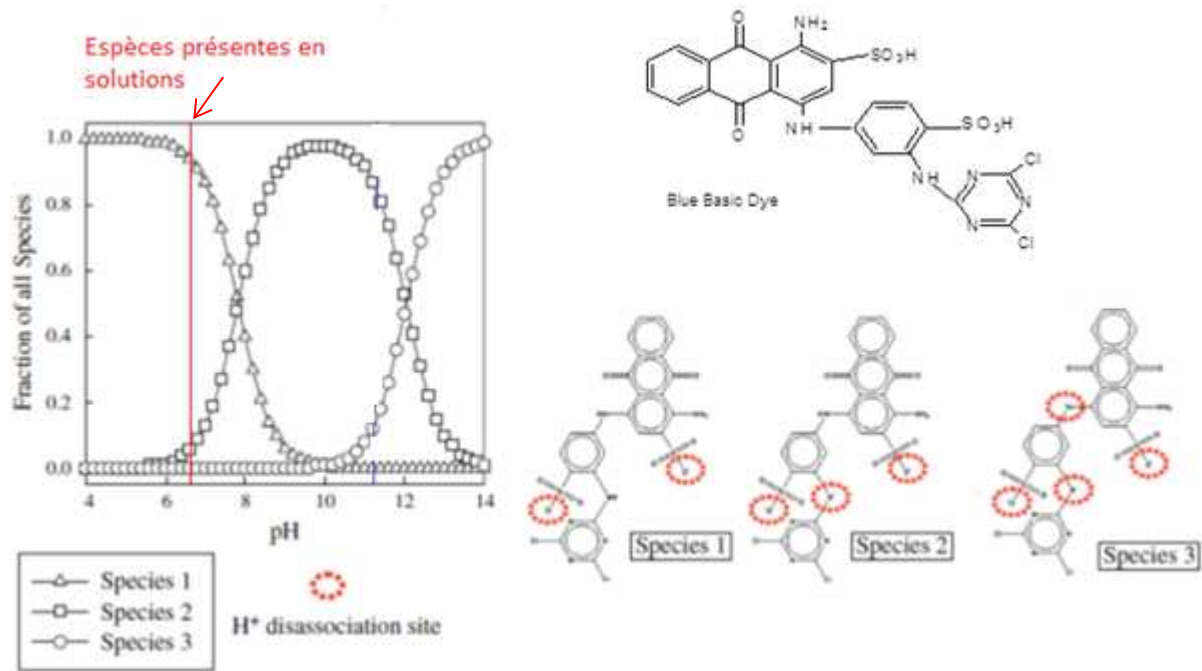


Figure 22: Différentes espèces du Bleu basique entre pH= 4 et 14 ^[6]

Sachant que nous avons utilisé une eau à pH= 6.5 pour la préparation de nos matériaux pigmentaires, nous pouvons ainsi dire que la forme présente majoritairement en solution est la forme 1. Une étude effectuée par Mansri et al ^[7] de la variation de la longueur d'onde avec le pH.

Le bleu basique peut interagir avec le poly(4-vinylpyridine) quaternisé fixé sur le mica et plus précisément avec les liaisons, cette interactions conduit à une modification du bleu basique pour faire apparaître l'espèce 2 et 3 comme le montre la figure 22. Nous supposons que les espèces 1 et 2 du bleu basique sont les espèces les plus susceptibles d'être fixé sur les matériaux composites [P4VP@Mica] et que l'espèce 1 est majoritaire car c'est l'espèce la plus stable.

IV.4.3. Caractérisation par Infrarouge à transformé de Fourier

Afin de confirmer les résultats thermogravimétriques et UV-Visible, les matériaux pigmentaires à base de bleu basique ont été caractérisés en utilisant la technique IRTF. Les spectres obtenus pour les matériaux composites [P4VP@Mica/BB] avec les deux masses du polymère et les mélanges physiques entre le mica et le P4VP sont représentés sur les figures 23 et 24.

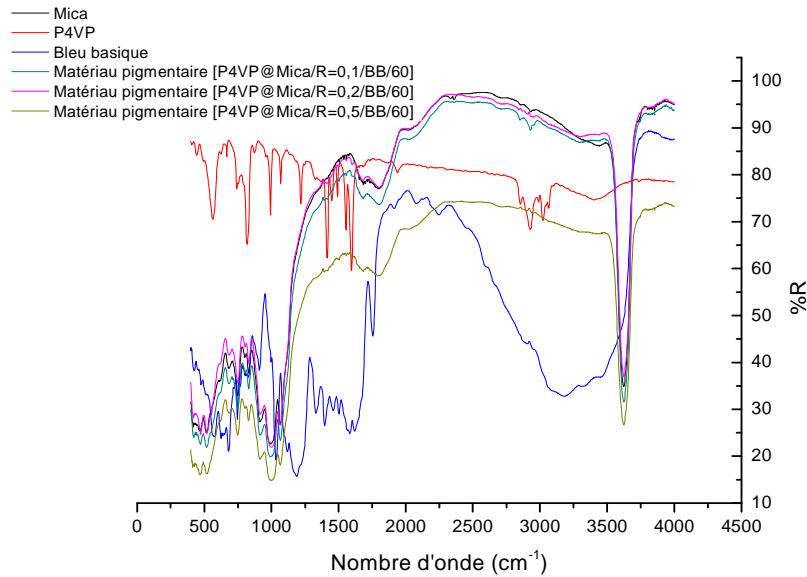


Figure 23 : Spectres IRTF du : [-] Mica, [-] P4VP, [-] Bleu basique: [-] [P4VP@Mica/R=0.1/BB/60], [-] [P4VP@Mica/R=0.2/BB/60], [-] [P4VP@Mica/R=0.5/BB/60]

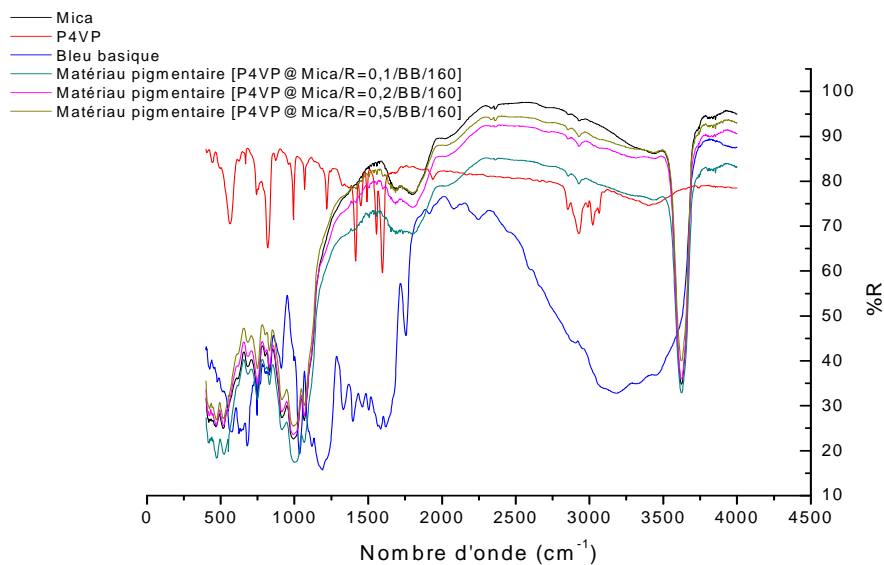


Figure 24 : Spectres IRTF du : [-] Mica, [-] P4VP, [-] Bleu basique: [-] [P4VP@Mica/R=0.1/BB/160], [-] [P4VP@Mica/R=0.2/BB/160], [-] [P4VP@Mica/R=0.5/BB/160]

Les spectres IRTF des matériaux pigmentaires [P4VP@mica/R=0.1/BB], [P4VP@mica/R=0.2/BB] et [P4VP@mica/R=0.5/BB], avec les deux masses de polymères 60 000 g/mol et 160 000 g/mol respectivement (les figures 23 et 24), montrent la présence du P4VP par la bande à la longueur d'onde à 1600 cm^{-1} correspondant à une vibration de C=C

corrélée avec une bande à la longueur d'onde 1420 cm^{-1} correspondant à une vibration de C=N dans l'anneau aromatique.

On peut également observer une bande à la longueur d'onde à $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ et $2850\text{-}3080\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux liaisons aromatiques d'élongation de CH, les bandes caractéristiques du Bleu basique sont déplacé sur les matériaux composites ce qui démontre des interaction entre le bleu basique et le polymère. ^[4]

Nous observons dans les spectres d'IRTF, les bandes de transmittance de siloxane caractéristiques du mica. En effet, le silicium, quand il est lié à Si-O d'atome d'oxygène donne trois types de vibrations correspondant à Si-O élongation (1080 cm^{-1}), à Si-O bending (805 cm^{-1}), à Si-O basculant (450 cm^{-1}), et à la bande de SiOH à $3500\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$. ^[5]

IV.5. Caractérisation des matériaux pigmentaires à base du colorant D&C Violet2

IV.5.1. Caractérisation par Analyse thermogravimétrique ATG

Les résultats des analyses thermogravimétriques obtenus montrent que les pertes de masse les plus visibles sont observées pour les échantillons des matériaux hybrides [P4VP@mica/R=0.5] avec les deux masses du polymère. Cette perte de masse correspond à la perte de masse du bleu basique à partir de 270°C (figure 27).

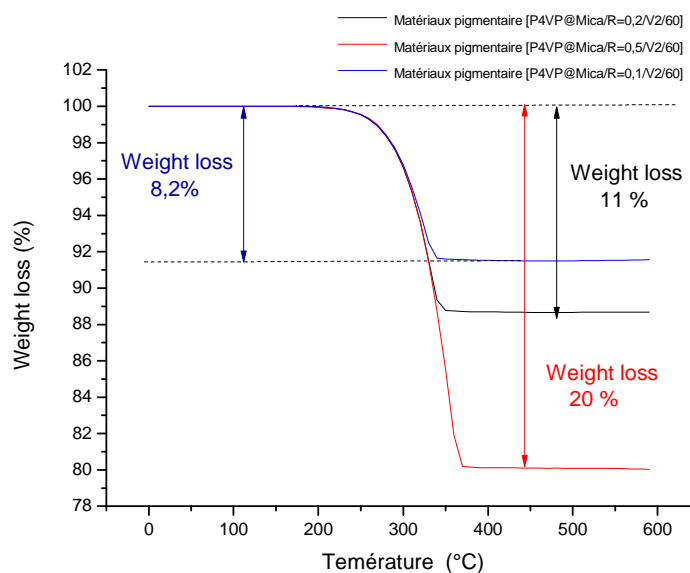


Figure 25: Thermogrammes ATG des matériaux pigmentaires : [P4VP@mica/R=0.1/V2/60], [P4VP@mica/R=0.2/V2/60] and [P4VP@mica/R=0.5/V2/60]

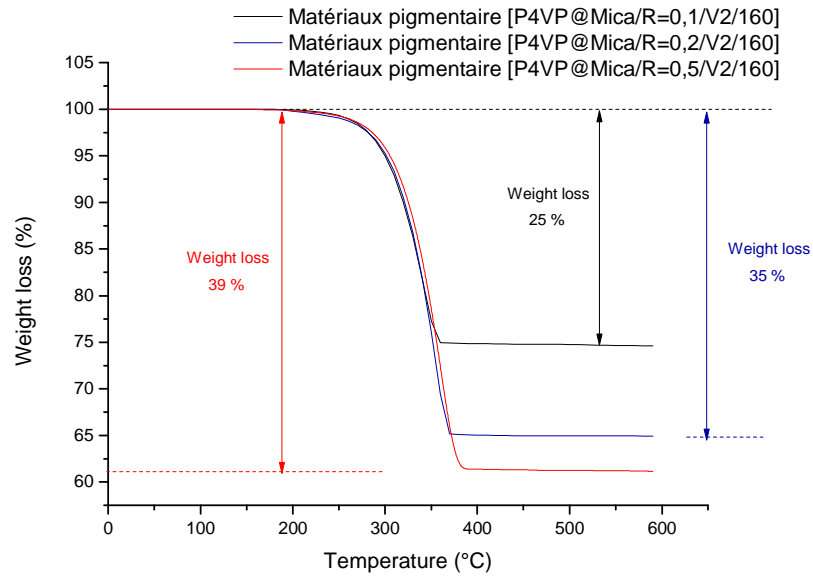


Figure 26: Thermogrammes ATG des matériaux pigmentaires : [P4VP@Mica/R=0.1/V2/160], [P4VP@Mica/R=0.2/V21/60] et [P4VP@Mica/R=0.5/V2/160]

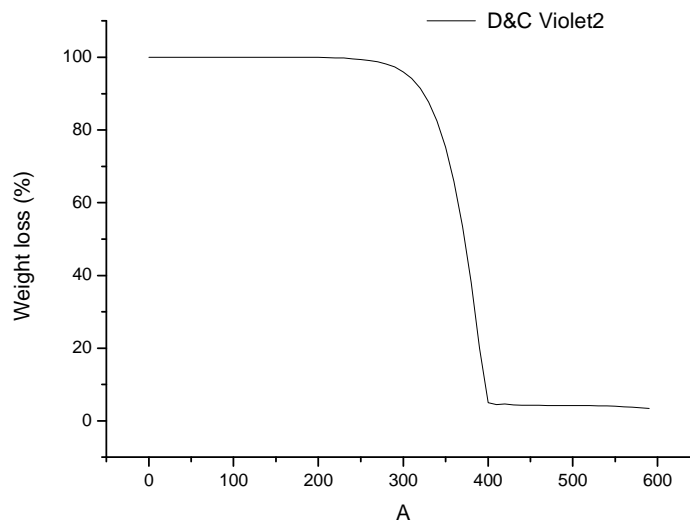


Figure 27: Thermogramme ATG de D&C Violet2

La perte de masse maximale atteinte est de 20% en matière organique pour les matériaux préparés avec la masse de P4VP égale à 60 000 g/mol (figure 25) et 39 %, pour les matériaux préparés avec la masse de P4VP égale à 160 000 g/mol (figure 26).

Sachant que, les échantillons des matériaux hybrides [P4VP@mica/R=0.2] montrent une perte de 11 % et 35 % en matières organiques respectivement pour $M_{P4VP} = 60\,000$ g/mol et 160 000 g/mol.

Les quantités du colorant D&C Violet 2 fixé sur les matériaux composites [P4VP@mica] sont beaucoup plus importantes que les autres colorants car le Violet 2 a tendance à former des agrégats ^[8], ce qui conduit à une fixation plus importante du colorant sur la surface.

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

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus par ATG

	[P4VP@mica/R=0.1/V2/60]	[P4VP@mica/R=0.2/V2/60]	[P4VP@mica/R=0.5/V2/60]
Weight loss (%)	8.2	11	20
	[P4VP@mica/R=0.1/V2/160]	[P4VP@mica/R=0.2/V2/160]	[P4VP@mica/R=0.5/V2/160]
Weight loss (%)	25	35	39

IV.5.2. Caractérisation par UV-Visible

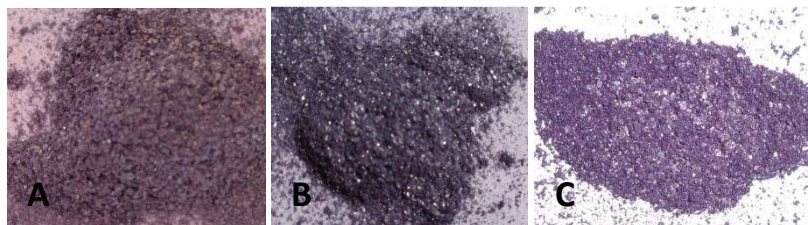
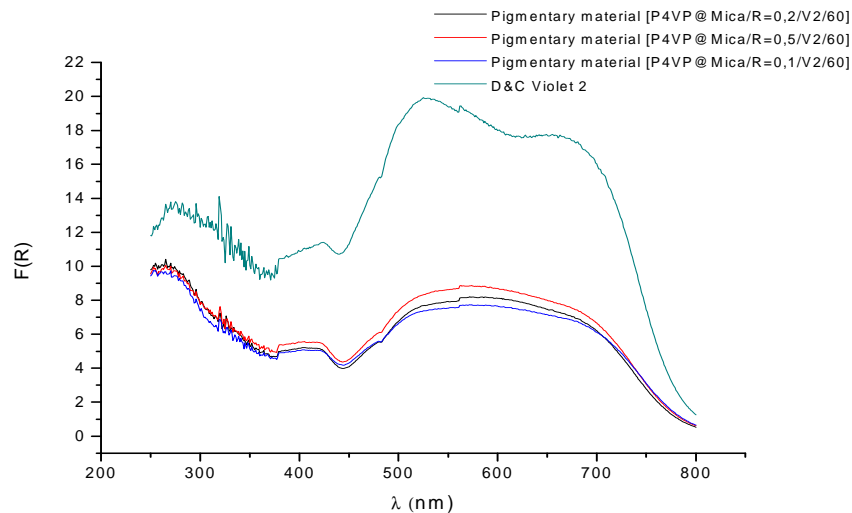


Figure 28: Photographies et spectres UV-Visible des matériaux pigmentaires solides:

[P4VP@mica/R=0.1/V2/60] (A), [P4VP@mica/R=0.2/V2/60] (B),

[P4VP@mica/R=0.5/V2/60] (C) et du colorant D&C Violet2

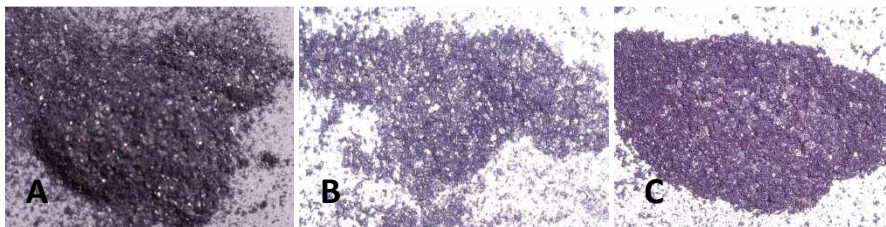
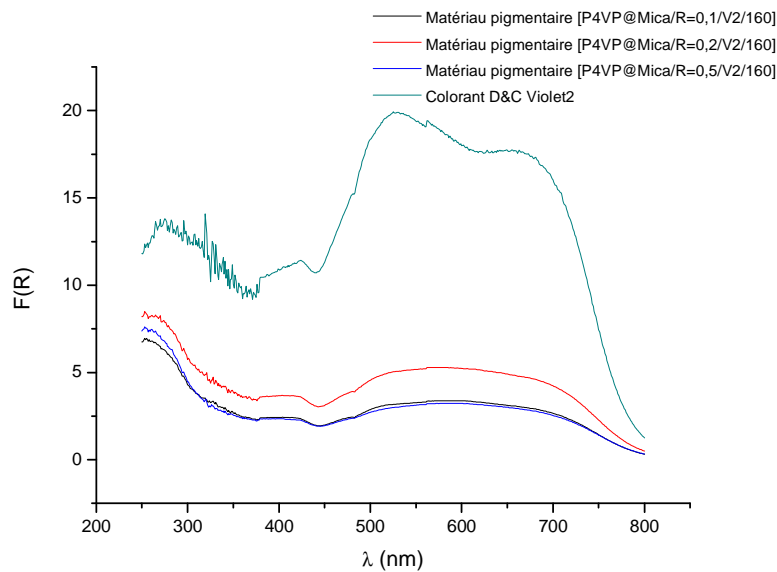


Figure 29: Spectres UV-Visible des matériaux pigmentaires solides: [P4VP@Mica/R=0.1/V2/60] (A), [P4VP@Mica/R=0.2/V2/60] (B), [P4VP@Mica/R=0.5/V2/60] (C) et du colorant D&C Violet2

Dans cette partie, nous étudions la fixation du colorant D&C violet 2 sur les matériaux hybrides [P4VP@Mica] par UV-visible solide. La comparaison de l'ultraviolet-visible des spectres d'absorption des matériaux pigmentaires [P4VP@Mica/V2] avec les trois rapports $R=0,1$, $0,2$ et $R=0,5$, représentée dans les figures 28 et 29, montrent une bande d'absorption caractéristique du D&C Violet 2 à 510 nm et 675 nm.

En outre, dans ces systèmes partiellement conjugués, on est le plus susceptible d'observer les changements qui résultent de la modification de l'ensemble du système électronique prolongée et non pas simplement des variations localisées. Cela démontre qualitativement que la modification a été faite avec succès.

La comparaison de l'ultraviolet - visible (UV- VIS) des spectres d'absorption de D&C Violet 2, entre les différents matériaux pigmentaires avec différent rapport montre que la bande d'absorption ne change pas avec le changement des rapports [P4VP/Mica]. C'est due à la forme du colorant D&C Violet 2 qui a tendance à former des agrégats entre les molécules

de colorant qui donne l'impression d'avoir la même absorbance à la surface et donne la même apparence au pigments, il s'agit d'une sorte de saturation de la surface de nos matériaux .^[8]

IV.5.3. Caractérisation par Infrarouge à transformé de Fourier

Afin de confirmer les résultats thermogravimétriques et UV-Visible, les matériaux pigmentaires à base de D&C Violet 2 ont été caractérisés en utilisant la technique IRTF. Comme nous avons constaté la formation d'agrégat en surface l'effet des rapports et moins important c'est pour cela que l'étude IRTF portera sur un seul échantillon [P4VP@Mica/R=0.5/V2/60].

Les spectres IRTF des matériaux pigmentaires [P4VP@mica/R=0.5/V2/60], mica, P4VP et D&C Violet 2 montrent la présence du P4VP par la bande à la longueur d'onde à 1600 cm^{-1} correspondant à une vibration de C=C corrélée avec une bande à la longueur d'onde 1420 cm^{-1} correspondant à une vibration de C=N dans l'anneau aromatique.

On peut également observer une bande à la longueur d'onde à $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ et $2850\text{-}3080\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux liaisons aromatiques d'élongation de CH, cette longueur d'onde correspond aussi au violet2.^[4]

Nous observons dans les spectres d'IRTF, les bandes de transmittance de siloxane caractéristiques du mica. En effet, le silicium, quand il est lié à Si-O d'atome d'oxygène donne trois types de vibrations correspondant à Si-O élongation (1080 cm^{-1}), à Si-O bending (805 cm^{-1}), à Si-O basculant (450 cm^{-1}), et à la bande de SiOH à $3500\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$.^[5]

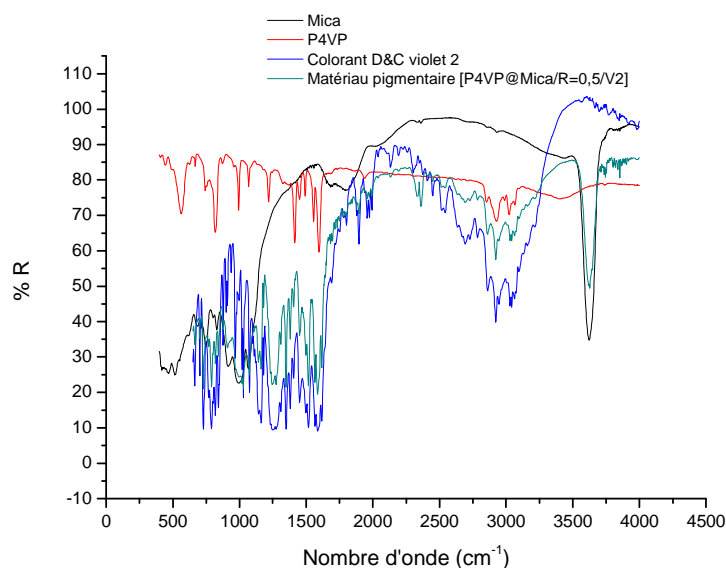


Figure 30: Spectres IRTF du : [-] Mica, [-] P4VP, [-] D&C Violet2 [-] Matériau pigmentaire [P4VP@Mica/R=0.5/V2/60]

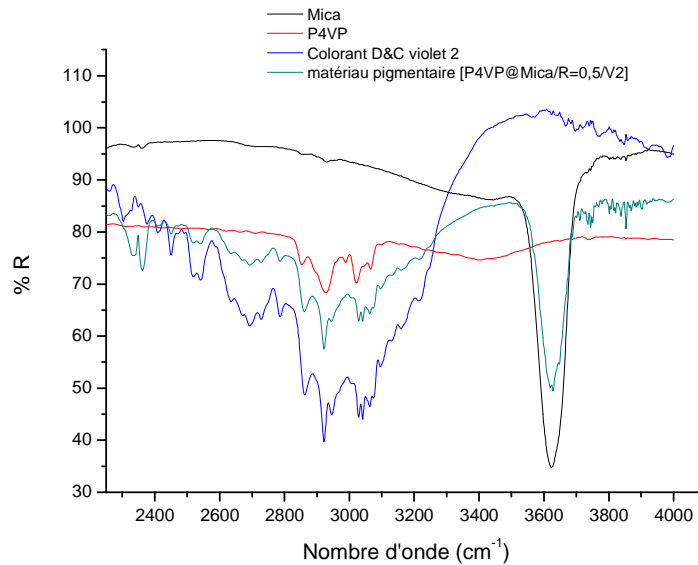


Figure 31: Agrandissement des spectres IRTF du : [-] Mica, [-] P4VP, [-] D&C Violet2 [-] Matériau pigmentaire [P4VP@Mica/R=0.5/V2/60]

IV.6. Caractérisation des matériaux pigmentaires à base du D&C Red6

IV.6.1. Caractérisation par Analyse thermogravimétrique ATG

Les résultats des analyses thermogravimétriques obtenus montrent que les pertes de masse les plus visibles sont observées pour les échantillons des matériaux hybrides [P4VP@mica/R=0.5] avec les deux masses du polymère. Cette perte de masse correspond à la perte de masse du D&C Red6 à partir de 350°C (figure 34).

La perte de masse maximale atteinte est de 7.5 % en matière organique pour les matériaux préparés avec la masse de P4VP égale à 60 000 g/mol (figure 32) et 9 %, pour les matériaux préparés avec la masse de P4VP égale à 160 000 g/mol (figure 16).

Sachant que, les échantillons des matériaux hybrides [P4VP@mica/R=0.2] montrent une perte de 1.7 % et 3 % en matières organiques respectivement pour $M_{P4VP} = 60\ 000$ g/mol et 160 000 g/mol. ^[9]

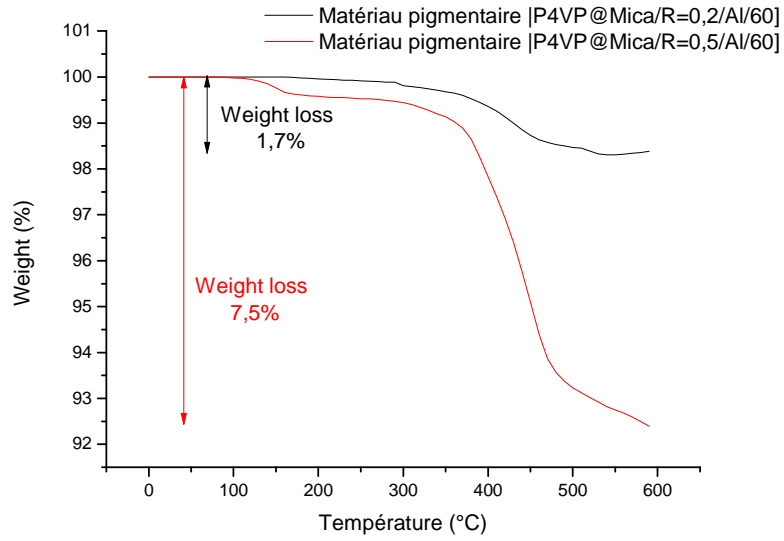


Figure 32: Thermogrammes ATG des matériaux pigmentaires :
 [P4VP@Mica/R=0.2/Red6/60], [P4VP@Mica/R=0.5/Red6/60]

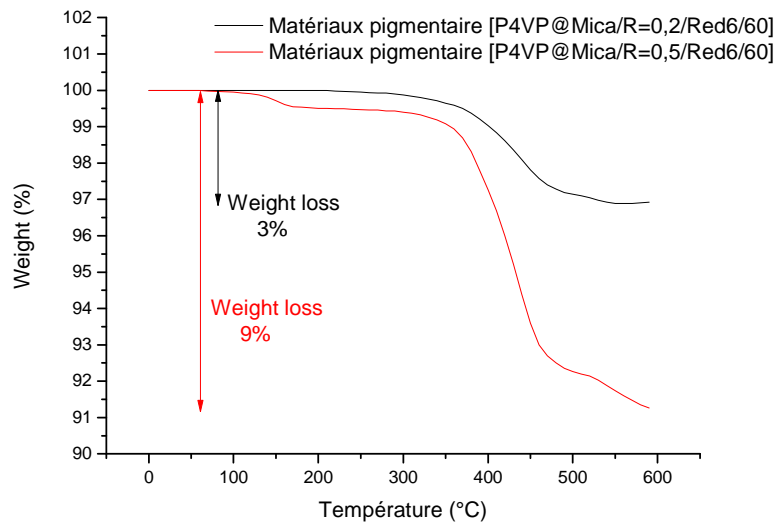


Figure 33: Thermogrammes ATG des matériaux pigmentaires :
 [P4VP@Mica/R=0.2/Red6/160], [P4VP@Mica/R=0.5/Red6/160]

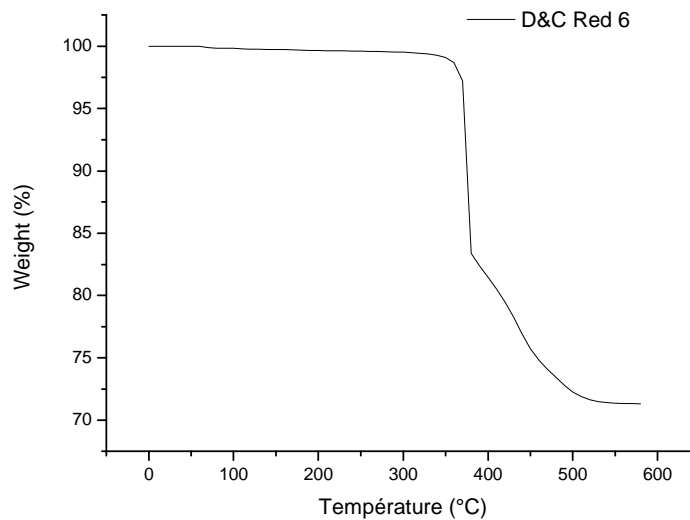


Figure 34: Thermogramme ATG du D&C Red6

Les résultats obtenus par ATG (perte en masse) pour les différents matériaux pigmentaires sont rapportés dans le tableau 3 :

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus par ATG

	[P4VP@Mica/R=0.2/Red6/60]	[P4VP@Mica/R=0.5/Red6/60]
Weight loss (%)	1.7	7.5
	[P4VP@Mica/R=0.2/Red6/160]	[P4VP@Mica/R=0.5/Red6/160]
Weight loss (%)	3	9

IV.6.2. Caractérisation par UV-Visible

La comparaison des spectres des matériaux pigmentaires [P4VP@Mica/R=0.2/Red6] et [P4VP@Mica/R=0.5/Red6] représentés sur la figure 35, montre que des bandes d'absorption à 436 nm et 540 nm.

En outre, dans ces systèmes partiellement conjugués, on est plus susceptible d'observer les changements qui en découlent la modification de l'ensemble du système électronique prolongée et non pas simplement des variations localisées. Ce démontre qualitativement que la modification a été faite avec succès.

La comparaison des absorbance des matériaux pigmentaires préparés avec les deux masses de polymères montre que les matériaux préparés avec la masse P4VP = 60000 g/mol ont une absorbance plus importante (figures 35 et 36), ce qui confirme les résultats ATG qui montre que le Red6 s'est fixé en quantité plus importante sur les matériaux [P4VP@Mica].

La comparaison de l'ultraviolet-visible (UV-VIS) des spectres d'absorption de D&C Red 6 entre le colorant sous forme solide représenté sur les figures 36, 37 et la forme liquide représenté sur la figure 37, montre que la bande d'absorption à 310 nm et 480 nm (sous forme liquide) déplace à 436 nm et 540 nm.

La forme de D&C Red 6 colorant fixé sur la surface [P4VP@Mica] est différente de la forme présente en solution; donc il y a une interaction qui existe entre les formes D&C Red6 colorants et les matériaux composites [P4VP@Mica].^[9]

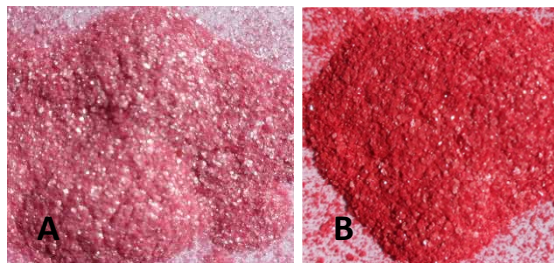
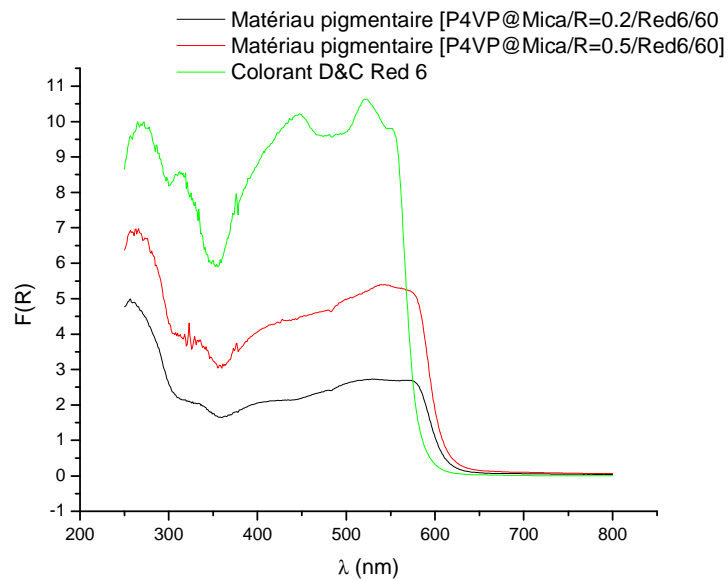


Figure 35: Photographies et spectres UV-Visible des matériaux pigmentaires solides : [P4VP@Mica/R=0.2/Red6/60] (A), [P4VP@Mica/R=0.5/Red6/60] (B) et du colorant D&C Red6

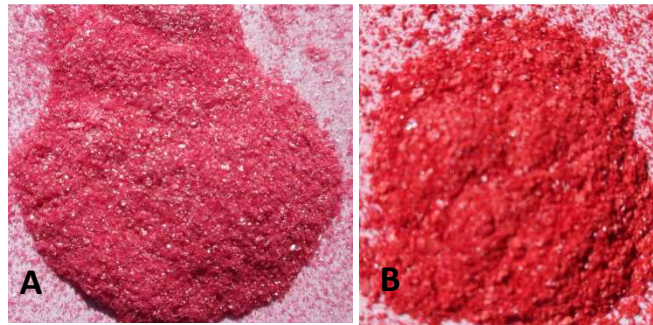
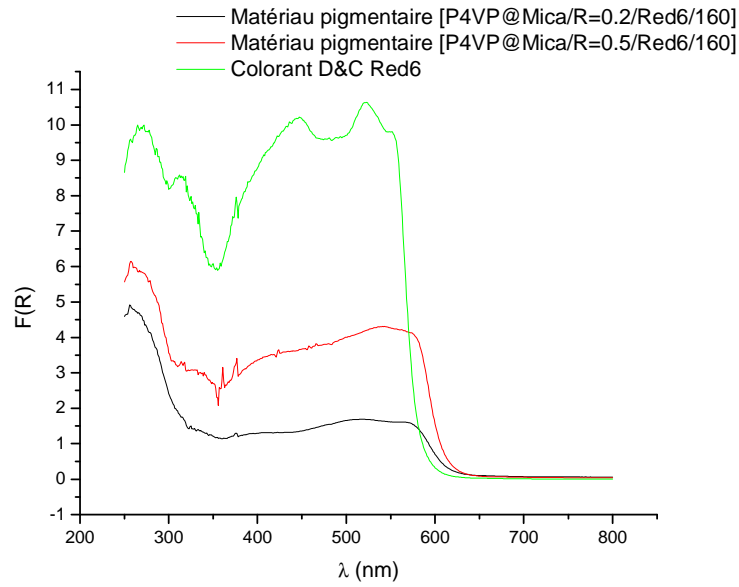


Figure 36: Photographies et spectres UV-Visible des matériaux pigmentaires solides : [P4VP@Mica/R=0.2/Red6/160] (A), [P4VP@Mica/R=0.5/Red6/160] (B) et du colorant D&C

Red6

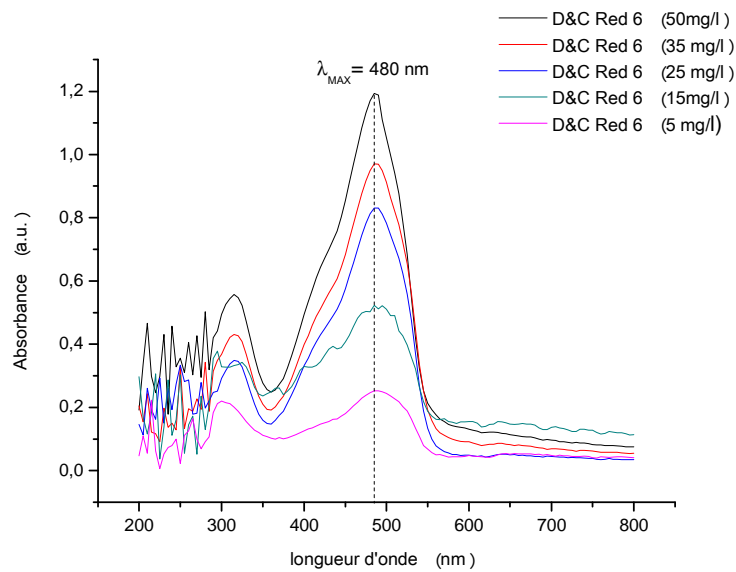


Figure 37: Spectres UV-Visible du D&C Red6 en solution aqueuse à différentes concentration

IV.6.3. Caractérisation par Infrarouge à transformé de Fourier

Afin de confirmer les résultats thermogravimétriques et UV-Visible, les matériaux pigmentaires à base de D&C Red6 ont été caractérisés en utilisant la technique IRTF. Les spectres obtenus pour les matériaux composites [P4VP@Mica/Red6/R=0.5/60] sont représentés sur les figures 28 et 29.

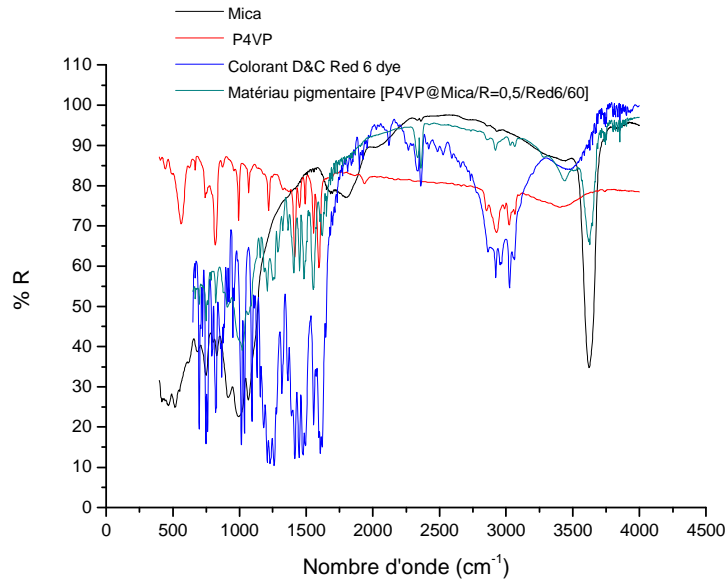


Figure 38: Spectres IRTF du : [-] Mica, [-] P4VP, [-] D&C Red6 [-] Matériau pigmentaire [P4VP@Mica/R=0.5/Red6/60]

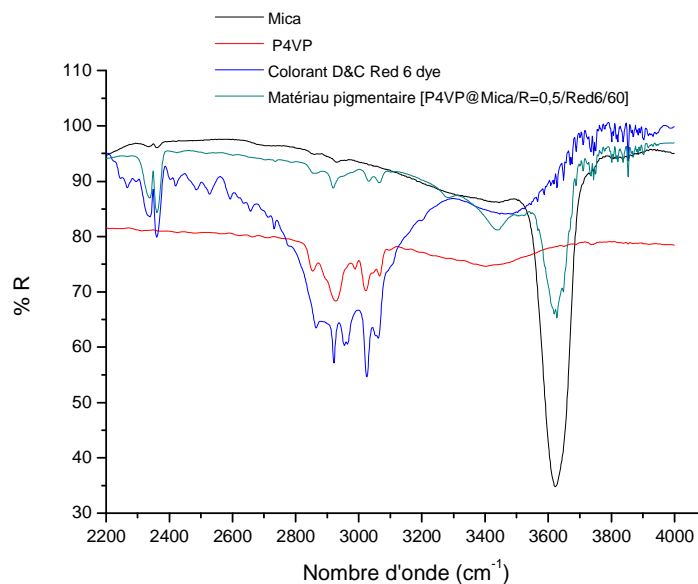


Figure 39: Agrandissement des spectres IRTF du : [-] Mica, [-] P4VP, [-] D&C Red6 [-] Matériau pigmentaire [P4VP@Mica/R=0.5/Red6/60]

Les spectres IRTF des matériaux pigmentaires [P4VP@mica/R=0.5/V2/60], mica, P4VP et D&C Violet 2 montrent la présence du P4VP par la bande à la longueur d'onde à 1600 cm^{-1} correspondant à une vibration de C=C corrélée avec une bande à la longueur d'onde 1420 cm^{-1} correspondant à une vibration de C=N dans l'anneau aromatique. On peut également observer une bande à la longueur d'onde à $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ et $2850\text{-}3080\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux liaisons aromatiques d'élongation de CH, cette longueur d'onde correspond aussi au Red6.^[4]

Nous observons dans les spectres d'IRTF, les bandes de transmittance de siloxane caractéristiques du mica. En effet, le silicium, quand il est lié à Si-O d'atome d'oxygène donne trois types de vibrations correspondant à Si-O élongation (1080 cm^{-1}), à Si-O bending (805 cm^{-1}), à Si-O basculant (450 cm^{-1}), et à la bande de SiOH à $3500\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$.^[5]

IV.7. Caractérisation des matériaux pigmentaires à base du colorant l'alizarine

IV.7.1. Caractérisation par Analyse thermogravimétrique ATG

L'alizarine est un colorant très sensible au pH. Selon le pH l'Alizarine peut se présenter sous différente forme^{[2] [10]}, donc plus le pH du milieu est basique plus on a des groupements hydroxyles OH transformé en anion O⁻, les différentes formes : neutre, mono-anion et di-anion de l'alizarine sont représenté dans la figure 32.

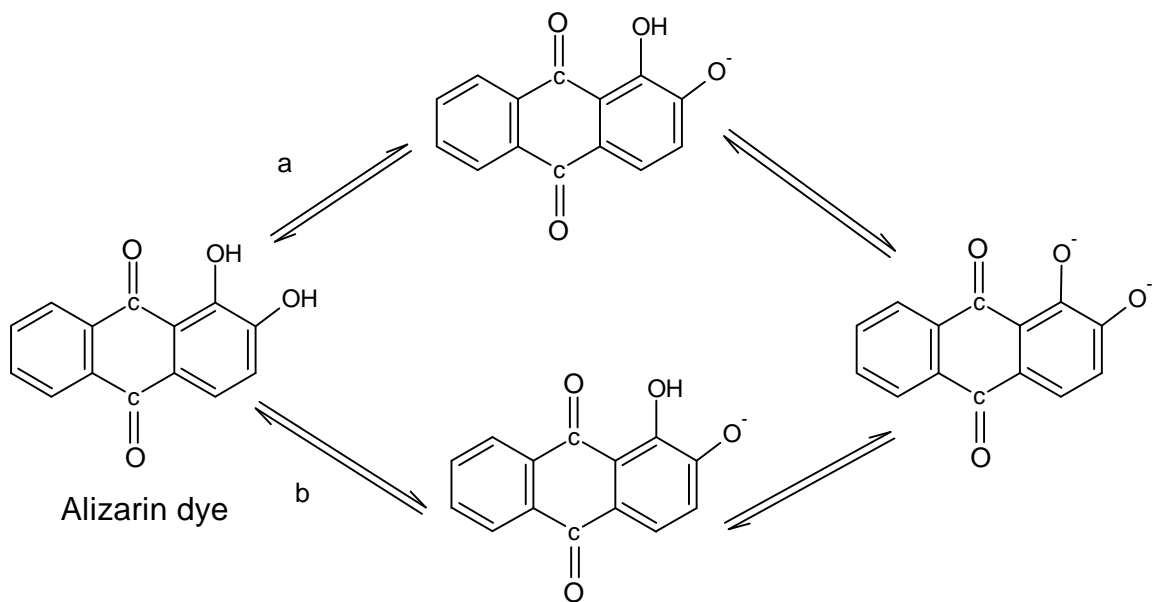


Figure 40: Schématisation des trois étapes de déprotonations successives de l'alizarine

- A pH très acide la forme neutre de l'Alizarine est la forme majoritaire.
- A pH très basique la forme di-anion de l'alizarine est la forme majoritaire.

Des travaux de L. Moineau ^[10] montrent qu'à pH = 1,2, l'Alizarine n'est que sous la forme neutre. Elle montre aussi qu'à pH = 8.6, la première dissociation est totale et la bande d'absorption est associée à la forme mono-anion majoritaire et qu'à pH supérieur à 11,9, l'alizarine est sous sa forme di-anionique.

L'étude de ces différentes forme sont très importante pour la préparation des pigments elle détermine le type d'interaction entre le colorant et le matériau hybride.

Nous avons fait une première formulation des matériaux pigmentaires dans les mêmes conditions que les autres colorants pour voir le comportement de l'alizarine à pH = 6.5.

Les résultats des analyses thermogravimétriques obtenus montrent que les pertes de masse les plus visibles sont observées pour les échantillons des matériaux hybrides [P4VP@mica/R=0.5] avec les deux masses du polymère. Cette perte de masse correspond à la perte de masse de l'alizarine à partir de 270°C (figures 40 et 41).

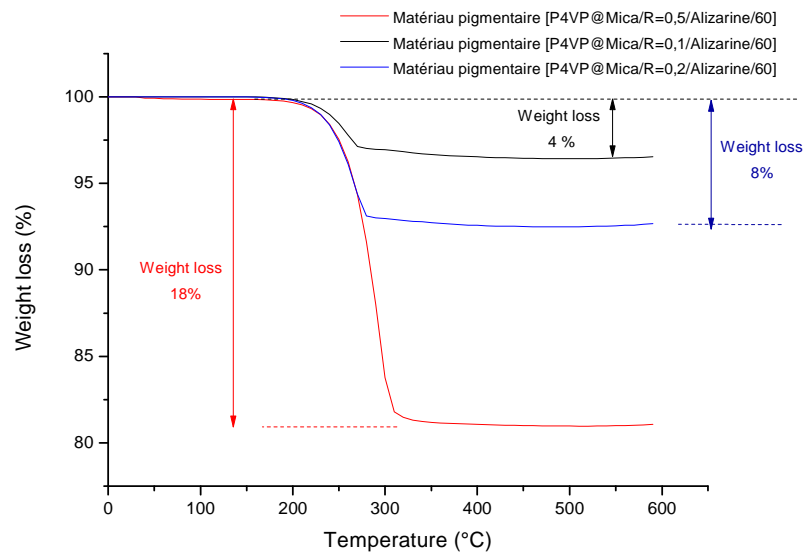


Figure 41: Thermogrammes ATG des matériaux pigmentaires: [P4VP@mica/R=0.1/Al/60], [P4VP@mica/R=0.2/Al/60] and [P4VP@mica/R=0.5/Al/60]

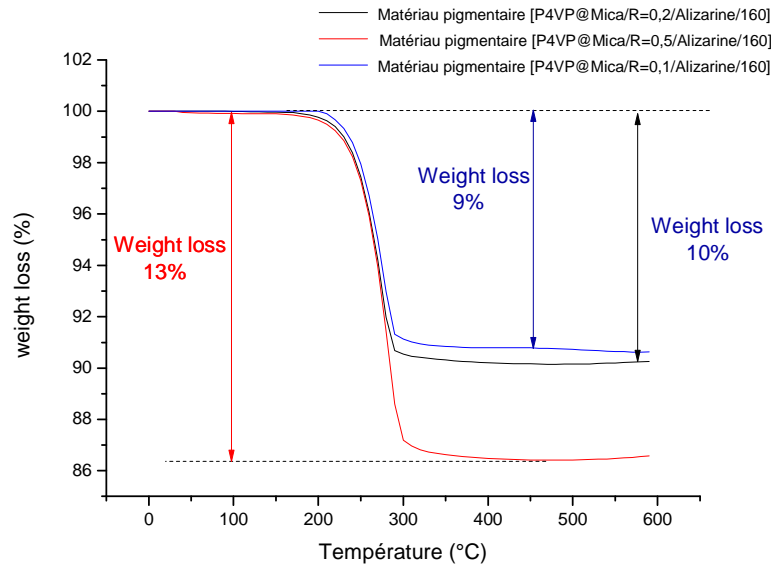


Figure 42: Thermogrammes ATG des matériaux pigmentaires: [P4VP@Mica/R=0.1/Al/160], [P4VP@Mica/R=0.2/Al/160] and [P4VP@Mica/R=0.5/Al/160]

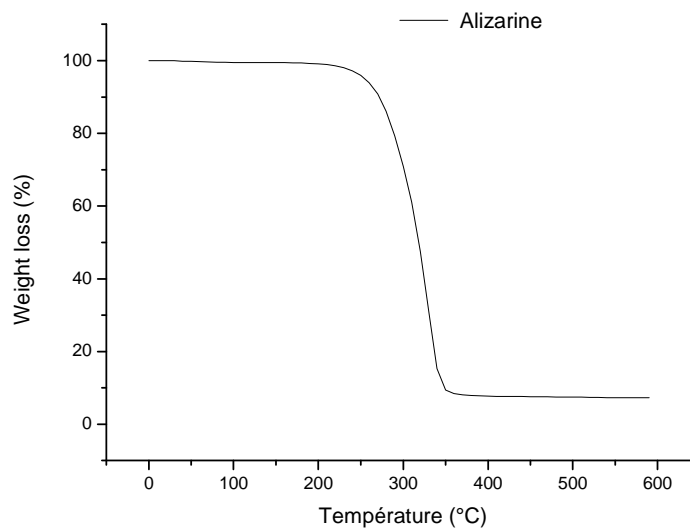


Figure 43: Thermogramme ATG de l'alizarine

La perte de masse maximale atteinte est de 18% en matière organique pour les matériaux préparés avec la masse de P4VP égale à 60 000 g/mol (figure 41) et 13 %, pour les matériaux préparés avec la masse de P4VP égale à 160 000 g/mol (figure 42).

Sachant que, les échantillons des matériaux hybrides [P4VP@mica/R=0.2] montrent une perte de 8 % et 10 % en matières organiques respectivement pour $M_{P4VP} = 60\,000$ g/mol et 160 000 g/mol.

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

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus par ATG

	[P4VP@Mica/R=0.1/Al/60]	[P4VP@Mica/R=0.2/Al/60]	[P4VP@Mica/R=0.5/Al/60]
Weight loss (%)	4	8	18
	[P4VP@Mica/R=0.1/Al/160]	[P4VP@Mica/R=0.2/Al/160]	[P4VP@Mica/R=0.5/Al/160]
Weight loss (%)	9	10	13

Les quantités de l'alizarine fixé sur les matériaux composites comporte des incohérences, d'une par les quantités sont très proches les unes des autres et les quantités d'alizarine fixé sont aléatoire et nous avons observé une instabilité de l'alizarine qui a tendance à ce libéré dans l'eau.

Pour cela, nous avons préparé des matériaux pigmentaires [P4VP@mica/R=0.5/Al/60] à pH=9 et pH=13 pour voir la quantité d'alizarine fixé pour ces deux pH.

Nous avons aussi fait un test en faisant passé le matériau pigmentaire [P4VP@mica/R=0.5/Al/60] dans une solution acide pH=2 et voir si l'alizarine fixer sur le [P4VP@mica/R=0.5] ce libère à pH acide et surtout mesuré la quantité d'alizarine libéré.

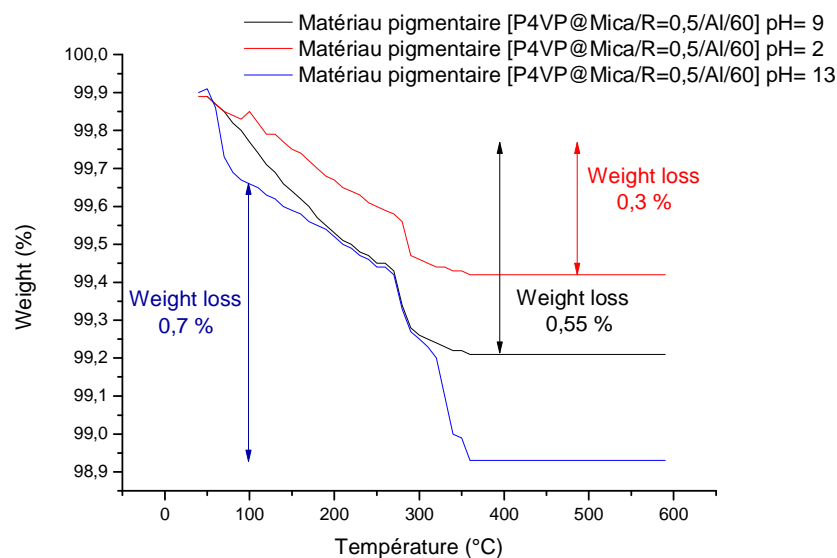


Figure 44: Thermogrammes ATG des matériaux pigmentaires: [P4VP@Mica/R=0.5/Al/60] à pH=2, 9 et 13

La perte de masse maximale atteinte est de 7% en matière organique pour les matériaux pigmentaires [P4VP@Mica/R=0.5/Al/60] pH=13, elle est de 0.55% pour les matériaux pigmentaires [P4VP@Mica/R=0.5/Al/60] pH=9. Donc l'alizarine à ce fixe plus facilement avec la forme di-anionique.

Le passage de pH=13 à pH=2 montre une perte dans la quantité d'alizarine fixé sur les matériaux composites cette perte et de l'ordre de 50%. La quantité d'alizarine passe de 0.7% à 0.3%. La forme neutre étant la forme majoritaire à pH= 2, la majorité de l'alizarine fixée va être libérée.

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus par ATG à différent pH

	[P4VP@Mica/R=0.5/Al/60] pH=2	[P4VP@Mica/R=0.5/Al/60] pH=9	[P4VP@Mica/R=0.5/Al/60] pH=13
Weight loss (%)	0.3	0.55	0.7

IV.7.2. Caractérisation par UV-Visible

Les matériaux pigmentaires à base d'alizarine à différents pH préparés et caractérisés par ATG ont été caractérisé par UV-Visible solide, cette caractérisation va nous permettre de confirmé les résultats obtenus par l'analyse thermique.

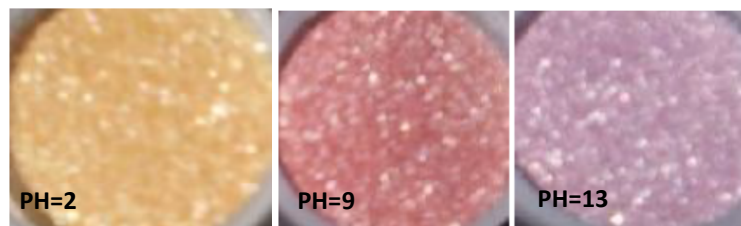
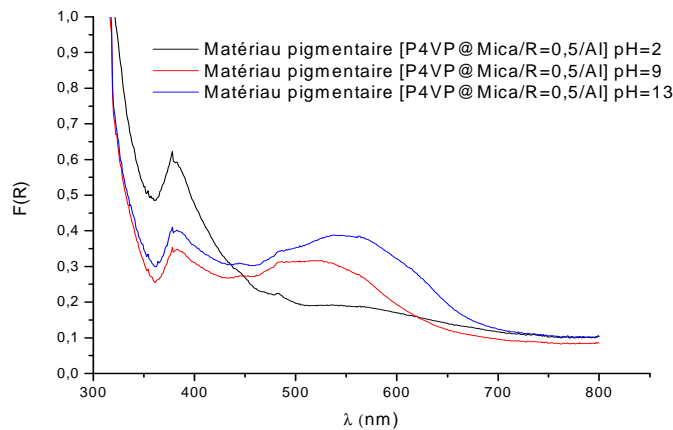


Figure 45: Photographies et spectres UV-Visible des matériaux pigmentaires solides:

[P4VP@Mica/R=0.5/Al/60] à pH=2, 9 et 13

Nous remarquons un décalage de la longueur d'onde à 550 nm entre le [P4VP@Mica/R=0.5/Al/60] pH=9 et pH=13, l'effet bathochromique est due au déplacement du maximum d'absorbance vers les grandes longueurs d'onde avec le pH, ce qui est expliqué par l'augmentation de la conjugaison de l'alizarine provoqué par la déprotonation des groupements hydroxyles par la base NaOH.

L'augmentation de l'absorbance traduit aussi une augmentation de la quantité d'alizarine fixée sur les matériaux composite [P4VP@Mica]. La quantité d'alizarine fixée sur les matériaux pigmentaires à pH=13 est plus importante que pour les matériaux pigmentaires à pH=9. Le passage du matériau pigmentaire [P4VP@Mica/R=0.5/Al/60] pH=13 à 2 montre une diminution importante de l'absorbance ce qui démontre la perte d'alizarine en surface (figure 45). Ces résultats confirment les résultats obtenus par ATG.

IV.7.3. Caractérisation par Infrarouge à transformé de Fourier

Afin de confirmer les résultats thermogravimétriques et UV-Visible, les matériaux pigmentaires à base de l'alizarine ont été caractérisés en utilisant la technique IRTF. Notre étude IRTF portera sur un seul échantillon [P4VP@Mica/R=0.5/Al] pH=13, cet échantillon étant l'échantillon qui comporte le plus d'alizarine.

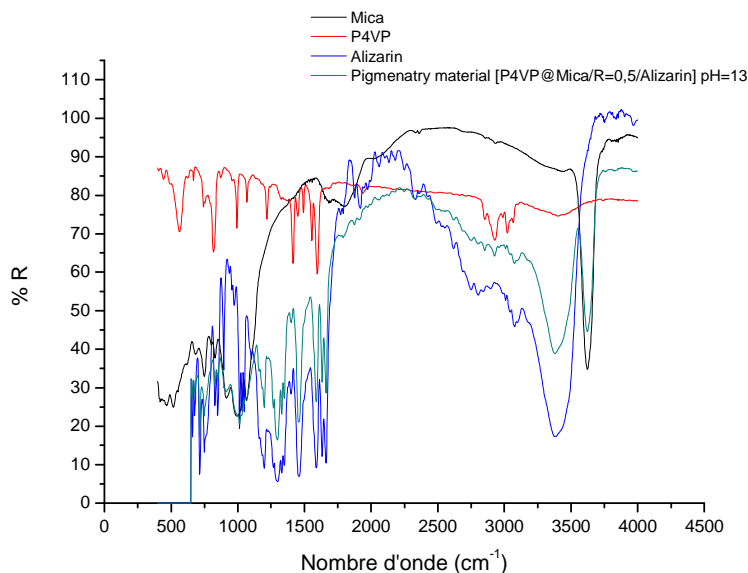


Figure 46: Spectres IRTF du : [-] Mica, [-] P4VP, [-] Alizarine [-] Matériau pigmentaire [P4VP@Mica/R=0.5/Al/60] pH=13

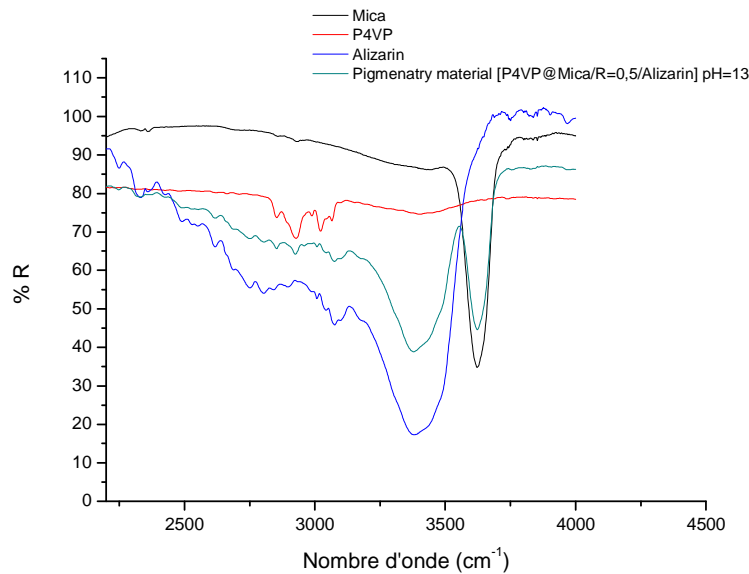


Figure 47: Agrandissement des spectres IRTF du : [-] Mica, [-] P4VP, [-] Alizarine [-] Matériau pigmentaire [P4VP@Mica/R=0.5/Al/60] pH=13

Les spectres IRTF des matériaux pigmentaires [P4VP@mica/R=0.5/Al/60] pH=13, mica, P4VP et l'alizarine montrent la présence du P4VP par la bande à la longueur d'onde à 1600 cm^{-1} correspondant à une vibration de C=C corrélée avec une bande à la longueur d'onde 1420 cm^{-1} correspondant à une vibration de C=N dans l'anneau aromatique. On peut également observer une bande à la longueur d'onde à $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ et $2850\text{-}3080\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux liaisons aromatiques d'élongation de CH. ^[4]

Nous observons la bande à la longueur d'onde 3400 cm^{-1} correspondant au OH, présente pour l'alizarine et le matériau pigmentaire [P4VP@Mica/R=0.5/Al] pH=13 (figure 46 et 47).

Nous observons dans les spectres d'IRTF, les bandes de transmittance de siloxane caractéristiques du mica. En effet, le silicium, quand il est lié à Si-O d'atome d'oxygène donne trois types de vibrations correspondant à Si-O élongation (1080 cm^{-1}), à Si-O bending (805 cm^{-1}), à Si-O basculant (450 cm^{-1}), et à la bande de SiOH à $3500\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$. ^[5]

IV.8. Conclusion

Des matériaux pigmentaires à base de matériaux hybrides [P4VP@mica/R=0.1], [P4VP@mica/R=0.2] et [P4VP@mica/R=0.5] ont été préparés avec cinq colorants le bleu d'aniline, le bleu basique, le D&C red6, le D&C violet2 et l'alizarine.

Les figures (7, 8, 20, 21, 28, 29, 35, 36, 45) montrent que 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.

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 IRTF, nous a permis de déterminer et de quantifier la fixation des colorants sur les matériaux hybrides.

Les analyses faites par UV-Visible, permettent de déterminer la forme du colorant fixé sur les matériaux hybrides ce qui joue un rôle très important dans la couleur que peuvent donner les matériaux pigmentaires.

IV.9. Références Bibliographiques

- [1] Colorants and auxiliaries, vol 1, ed Society of Dyes and Colourists, 2002.
- [2] L. Ghannam, H. Garay, L. Billon, *Macromol*, 2008, 41, 7374
- [3] L. Ghannam, H. Garay, J. Francois, M.E.R. Shanahan, L. Billon, *Chem. of. Mater*, 2005, 17, 3837
- [4] W.W. Jackson et J. West, *Z. Kristallogr*, 1930, 76, 21.
W.W. Jackson et J. West, *Z. Kristallogr*, 1933, 85, 160.
- [5] E.W. Radoslovich, *Acta Cryst.* 1960, 13, 919-932.
- [6] W.J. Epolito, Y.H. Lee, L.A. Bottomleyb, S.G. Pavlostathisa, *Dyes and Pigments* 2005, 67, 35, 46
- [7] K.Medjahed, L.Tennouga, A.Mansri, A.Chetouani, B.Hammouti, J.Desbrières, *Res Chem Intermed* 2013, 39:3199-3208
- [8] C.S.P Sastry, K.R. Rad, D.S.Prasad, *pergamon journal*, 1995, 0039-93-40 (95) 01380-6
- [9] F.Dergal, A.Mansri, L.Billon, *Chemical Engineering Transactions*, 2013, 32, 2131-2136
- [10] L. Moineaux, *Structures et propriétés physico-chimiques de colorants, isomères de l'alizarine*, FUNDP/BUMP, Namur, 2007.

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 de 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 travail de cette thèse permet la synthèse de plusieurs nouveaux copolymères, de nouveaux composites [P4VP@mica] (avec différents rapports [P4VP@mica/R=0.1], [P4VP@mica/R=0.2] et [P4VP@mica/R=0.5]) et de nouveaux matériaux pigmentaires [P4VP@mica/Colorant]. Tous les copolymères et les matériaux ont été caractérisés par plusieurs techniques d'analyses.

Nous avons aussi synthétisés un copolymère di-bloc poly(poly(éthylène glycol) acrylate)-b-poly(4-vinylpyridine) PPEGA-b-P4VP. Ce copolymère est ensuite adsorbé à la surface du mica pour formuler un nouveau matériau composite [PPEGA-b-P4VP @mica/R=0.5]. Cette

copolymérisation permet de changer la propriété des matériaux composites préparés [P4VP@mica], qui seront plus facilement dispersés en phase aqueuses.

L'étude thermogravimétrique par ATG permet de déterminer la quantité de P4VP adsorbé à la surface du mica. L'étude cinétique de stabilité faite par conductimétrie et par potentiométrie permet de voir le comportement des matériaux et leurs stabilités dans le temps et sous les conditions agressives d'acidité et de basicité. Il ressort de cette étude que les différents matériaux sont stables. Cette étude permet également de préciser les interactions qui se produisent dans notre matrice, entre le mica et le P4VP. Ainsi, les présents travaux confirment clairement que l'affinité entre le P4VP et le mica est très forte et elle est de nature électrostatique et hydrophobe/hydrophobe témoignant de fortes interactions de Van DerWalls entre le polymère et le support minéral.

L'étude par infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) et microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX (MEB-EDX) nous permet de confirmer les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique (ATG) et déterminer la manière d'adsorption du polymère à la surface du mica. Il faut préciser que la façon dont le polymère s'adsorbe sur le mica joue un rôle très important dans l'aspect visuel des matériaux hybrides. En effet, la disposition du polymère à la surface influe directement sur l'indice de réfraction.

Des résultats encourageants sont observés lors du développement de la méthode de synthèse de nouveaux matériaux hybrides pigmentaires. Cinq colorants : le bleu d'aniline, le bleu basique, le D&C Red6, le D&C Violet 2 et l'alizarine ont été étudiés et utilisés dans ces formulations. Les caractérisations faites par ATG, IRTF et UV-Visible permettent 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 jeter les bases de la synthèse de nouveaux pigments à base de mica et P4VP.

Les résultats obtenus sont encourageants. Ils intéresseraient éventuellement le milieu industriel. Mais, il reste encore des efforts d'optimisation pour obtenir les conditions optimales de synthèse, comprendre les phénomènes physiques par une caractérisation physique rigoureuse.

Ces nouveaux matériaux hybrides pigmentaires présentent par rapport aux pigments commerciaux à base de composés minéraux l'énorme avantage de pouvoir être facilement

intégrés et dispersés dans toute matrice hydrophile ou hydrophobe en changeant simplement la nature du polymère. D'autre part, ils offrent la possibilité de varier à l'infini, les couleurs. Nous espérons aboutir dans le futur proche à une véritable base de données des différents pigments à base de matériaux composites [P4VP@mica]. Les résultats obtenus sont interprétés quantitativement et qualitativement et permettent de mettre en évidence les structures des matériaux obtenus. Ils permettent, par ailleurs, de connaître leurs stabilités thermique et en solutions aqueuses acides ou basique.

En perspective, la possibilité de bien comprendre les mécanismes va permettre une préparation facile de ces matériaux pigmentaires interférentiels à base de mica et de P4VP. Nous envisageons de mettre en œuvre ces pigments en vue de leur application dans la coloration de certains objets spécifiques ou de produits cosmétiques.

PUBLICATION CHAPITRE II

Ali Mansri, Fayçal Dergal, **Stability of hybrid inorganic-organic particles based on poly(4-vinylpyridine) adsorption on micron-sized mica platelets**, Journal of Material and Environmental Science, 2013, 4 (2), 257-262.

Abstract:

A growing interest has been developed around the preparation of the organic-inorganic composites materials. Because of their numerous technological and fundamental applications, many procedures of synthesis were described. They are based on physical and/or chemical interactions. Thus, we synthesized for the first time two hybrid composite materials P4VP@Mica containing MICA, as mineral material and poly(4-vinylpyridine) [P4VP] polymer, with respectively ratios $R=0.2$ and $R=0.5$. These materials were characterized in previous article using, Thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transformed infrared (IRTF) and Scanning Electron Microscopy coupled with Energy dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDX). In this article we study a stability of these materials by potentiometry and conductimetry.

PUBLICATION CHAPITRE III

Fayçal Dergal, Ali Mansri and Laurent Billon, **Characterization by TGA and UV-visible of new pigment materials containing mica, P4VP and D&C Red 6 dye**, Chemical Engineering transactions, 2013, 32, 2131-2136.

Abstract:

The pigments and dyes industry must constantly develop new products with more innovative visual effects. Various industrial sectors such as cosmetics, textile fibers, painted paper and ceramics...etc, need new optical effects for their commercial products. The field of study of these pigments is vast and the market is in full expansion. Among the desired optical effects, manufacturers try to imitate nature by creating the appearance of increasingly sophisticated products: for example interferential compounds changing color and aspect under the effect of the light and according to angle. These effects can be achieved through the existence of highly ordered structures defined and organized within compounds to be developed. In our work, we succeeded in formulating new pigmentary materials by adsorption of polymer on mica particles and fixation of D&C Red 6 dyes on polymer. These new pigmentary materials can either differ by their colors, or to present interferential effects.



Publications Scientifiques/Communications

COMMUNICATIONS DANS DES CONGRES INTERNATIONAUX

- ✚ Premier congrès international sur les matériaux et l'environnement « CIEM 2010 » à Alger du 5 au 7 octobre 2010 intitulé : « **Characterization by TGA and DSC of new composite materials containing Mica and P4VP** ».
-

- ✚ VIIème journées internationales sur les polymères organiques et leur application organisée à Tanger, du 05 au 07 mai 2011 intitulé : « **Caractérisation par conductimétrie et par potentiométrie des nouveaux composites Mica/P4VP** ».
-

- ✚ Symposium international « Aircraft Materials » ACMA 2012, à Fès au Maroc du 09 au 12 Mai 2012 par une communication intitulé : « **Characterization by TGA and UV-Visible of new pigment materials containing mica, P4VP and reactive blue 4 Dyes** ».
-

- ✚ Participation au « 11th international conference on chemical and process engineering » ICHEAP 11, à Milan en Italie du 02 au 05 Juin 2013 intitulé : « **Characterization by TGA and UV-visible of new pigment materials containing mica, P4VP and D&C Red 6 dye** ».
-

COMMUNICATIONS DANS DES CONGRES NATIONAUX

- ✚ 4ème séminaire National sur les polymères (SNP4), à Bejaïa le 21 et 22 Septembre 2011 intitulé : « **Caractérisation de nouveaux matériaux pigmentaires à base de Mica, de P4VP et de bleu d'aniline par ATG et par UV-Visible** ».
-



Stability of hybrid inorganic-organic particles based on Poly(4-Vinylpyridine) adsorption on micron-sized mica platelets

Ali Mansri *, Fayçal Dergal

Laboratoire d'application des électrolytes et des polyélectrolytes organiques (LAEPO)

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen.

B.P.119, Tlemcen 13000, Algérie.

e-mail: alitimnsen_60@yahoo.fr; dergalf@yahoo.fr

Received 8 Sept 2012; Revised 8 Oct 2012, Accepted 8 Oct 2012

* Corresponding author. E-mail address: alitimnsen_60@yahoo.fr , Tel/Fax: 00 213 43286308;

Abstract

A growing interest has been developed around the preparation of the organic-inorganic composites materials. Because of their numerous technological and fundamental applications, many procedures of synthesis were described. They are based on physical and/or chemical interactions. Thus, we synthesized for the first time two hybrid composite materials P4VP@Mica containing MICA, as mineral material and poly(4-vinylpyridine) [P4VP] polymer, with respectively ratios $R=0.2$ and $R=0.5$. These materials were characterized in previous article using, Thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transformed infrared (IRTF) and Scanning Electron Microscopy coupled with Energy dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDX). In this article we study a stability of these materials by potentiometry and conductimetry.

Key words: Mica, poly(4-vinylpyridine) P4VP, composite.

1. Introduction

These last years, a great number of organic-inorganic composites have been developed using many procedures of synthesis from the literature [1-6]. In fact, they have a multiple technological and fundamental applications. On the other hand, they has been based on both the physicochemical and on the polymerization methods. The most effective means of the synthesis of these hybrid materials is based on the specific interactions at the interface between the two organic and inorganic phases. The deposited polymers on inorganic surface have a potential interest for the modification of its interfacial properties and the preparation of composite materials [7-11]. Thus, a certain inorganic number of hybrids and organic nanocomposites were deferred in the literature [12-16]. The latter are intended for a large variety of fields of application such as adhesives, chromatography, protein immobilization, colloidal stabilization, medicine, dentistry and beauty products. [17-19]

Our work intends to reproduce a multilayered structure by creating at the surface of a lamellar silicate or clay the superposition of two layers of organic compounds. In this paper, as in the case of inorganic compounds among the various clays (montmorillonite, silica, talc, mica, etc.), mica was chosen for the application. Mica is frequently used as filler in polymeric materials. For example, mica 'paper' confers excellent electrical properties to polymer composites for high-voltage insulators, mica 'powders' are used as fillers to increase the stiffness of thermoplastic polymers, especially polypropylene, and mica 'platelets' show promise for permeation barriers in polymer composites. [20] In order to get more information about the roles of these charges in a polymer matrix, it is very important to characterize the polymer/filler interactions and establish the dimensions of the macromolecular chains grafted or adsorbed on the surface. Mica is a chemically inert alumino-silicate mineral. Its crystalline structure consists of preliminary negatively charged 2:1 layers whose charges are compensated by interlayer cations [monovalent cations (Na^+ , K^+ , etc.) or divalent cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.)] [1], each 2:1 layer consists of two tetrahedral sheets sandwiching one octahedral sheet. Because of its lamellar structure, mica has been extensively studied. It can as well be found under the form of small platelets which have for a long time attracted attention for use in cosmetic products, in

particular. The adsorption or coating of neutral polymers onto mineral supports (silica gel, alumine, etc.) was largely studied [1, 7, 8, 9, 12]. Comparatively, the modification of mica using organic polymers is relatively new. In particular, the adsorption of poly(4-vinylpyridine) (P4VP) on the mica surface has not been studied at all. One of the important features of mica flakes is that they conserve their lamellar structure under different conditions. It was very important to control the nature and the thickness of the polymer layer, and so a low vitreous transition temperature T_g [P4VP] polymer has been observed. In previous paper, we have synthesized hybrid materials containing Mica and P4VP with the following P4VP@Mica ratios $R=0.2$ and $R=0.5$; according to the following figure 1. These materials were characterized in previous article using, Thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transformed infrared (IRTF) and Scanning Electron Microscopy coupled with Energy dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDX). In this article we study a stability of the poly(4-vinylpyridine) on the mica surface by potentiometry and conductimetry.

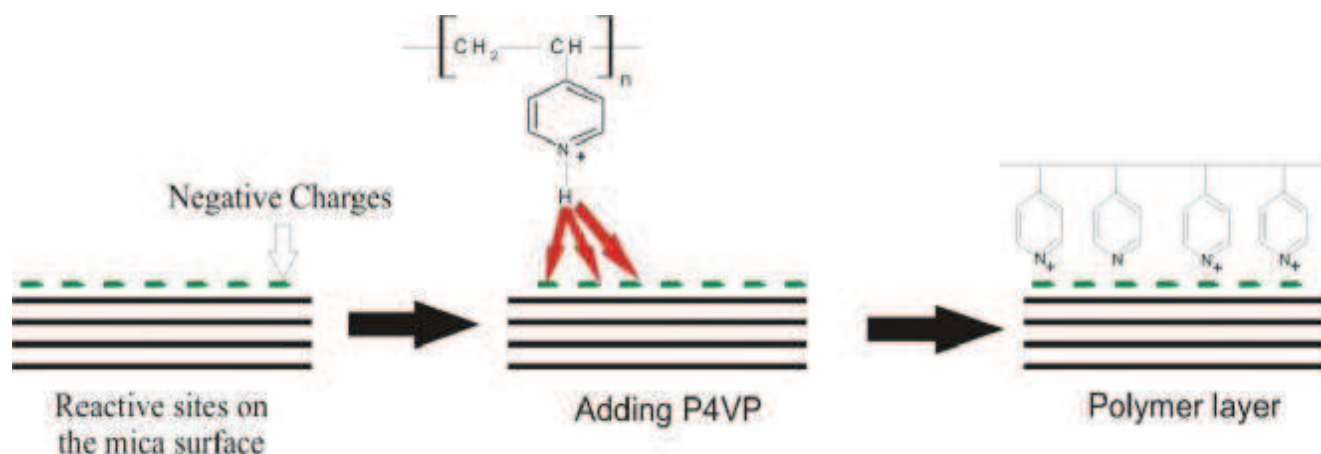


Figure 1: Concept of formation of the polymer layer on the mica surface

2. Materials and methods

2.1. Materials

Poly (4-vinylpyridine) $6 \cdot 10^4$ g/mol were supplied by Aldrich Company. Mica Software[®] was supplied by “Le Comptoire des Minéraux et des Matières Premières” and its characteristics are presented in Table 1.

The P4VP molecular weight is choice to facilitate polymer thin layer adsorption on the mica surface. Indeed, the P4VP is a polymer bearing aromatic groups with nitrogen atoms which are able to act with the positively charged Mica surface, after quaternization reaction.

The P4VP is a polymer which can be transformed easily and it is very much used in many applications [5, 18, 19, 20, 21, 22, 23]. Thus, new composites were formulated in aqueous media by combining the positive P4VP and negatively charged mica particles.

Table 1: Physicochemical characteristics of the mica

Physical properties	
Density [g/cm ³]	2.80
pH (dans l'eau)	9
Size average particles [µm]	45-150
Specific surface [m ² /g]	5.9

Chemical analyses [%]	
SiO ₂	49.2%
Al ₂ O ₃	28.3%
K ₂ O	9.8%
Fe ₂ O ₃	6.9%
Na ₂ O	0.8%
CaO	1%
H ₂ O	0.2%

2.2. Instruments

Our conductimetric measurements were taken using a CDM 210 conductimeter (Radiometer, Meter Lab). The studied solutions are contained in a cell out of glass with double thermostatic wall with (25 ± 0.1) °C using a circulation thermostat.

We used a cell with glass holder comprising two platinum plates of type CDC641T, its constant $K = 0.805 \text{ cm}^{-1}$. The value posted directly on the apparatus is either that of the resistivity (R) or that of the conductivity (σ) of the solution.

Our potentiometric measurements were taken using a potentiometer Denver instrument model 225 (pH +ISE meter). The studied solutions are contained in a cell out of glass with double thermostated wall with (25 ± 0.1) °C using a circulation thermostat.

3. Results and discussion

3.1. Stability study by conductimetry and potentiometry

The variation of the conductivity and the potentiometry of the mica according to time in experimental conditions show two parts. A reduction of the pH is observed for the first 70 minutes, this reduction can be allotted to the swelling phenomenon of the mica in aqueous media. Interfoliar space of mica increase when water penetrates. That causes the release of cations, mainly K^+ cations.

We can explain that by the structure of the mica (figure 4), the tetrahedrons ZO_4 ($Z = \text{Al}$ or Si) give layers with $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]_n$ composition by binding three of their respective tops. The "Basal" oxygen atoms implied in these connections form a hexagonal assembly. The other oxygen atoms, localized at the tops of the nondependent tetrahedrons are known as "apical". Two tetrahedral layers are superimposed, the tops (still free) of the tetrahedrons pointing towards the interior. They thus determine octahedral gaps filled to two thirds by aluminium atoms in co-ordination number six. For this reason, mica is a "dioctaedric" [24, 25]. Groupings hydroxyls, placed at the center of the hexagons formed by apical oxygen, are related exclusively to the octahedral aluminum atoms and form double-layered strongly dependent. Each potassium atom is placed in a large cavity formed with two basal oxygen hexagons. Potassium is in co-ordination number twelve. The K-O connection weak and is easily broken. So, mica can be cleaved very easily in the plan (001), it is this facility to break the connection K-O which allows K^+ to be released [24- 26]. In the second part, we observe a stability of the pH in time. The evolution of conductivity, confirms what we observed by potentiometry. In the first 70 minutes, the conductivity increase confirming the release of the loads K^+ . After, we have a stabilization of conductivity in time [26].

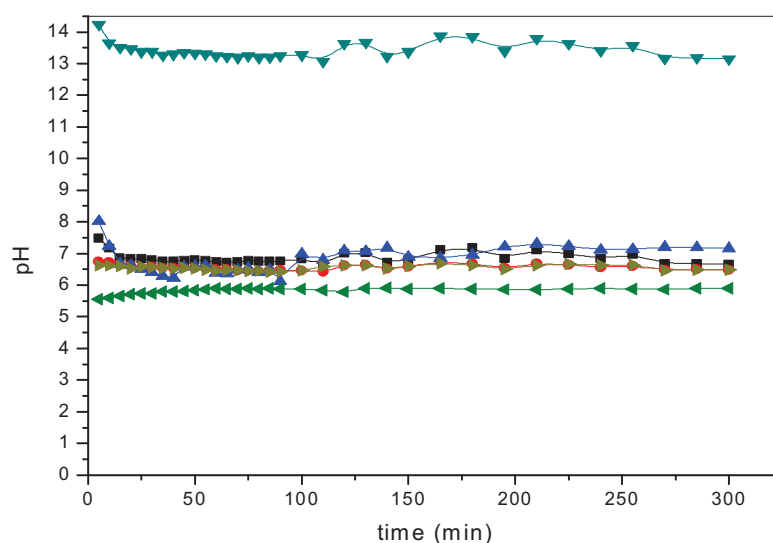


Figure 2: Variation of the pH according to time of: (■) mica suspension, (●) P4VP suspension, (▲) Physical mixtures [P4VP+mica], (▼) Addition of Mica and P4VP values, (◄) Composite material P4VP@Mica [R=0.2] and (►) Composite material P4VP@Mica [R=0.5]. ($T = 21^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{bi-distilled water}} = 6.50$)

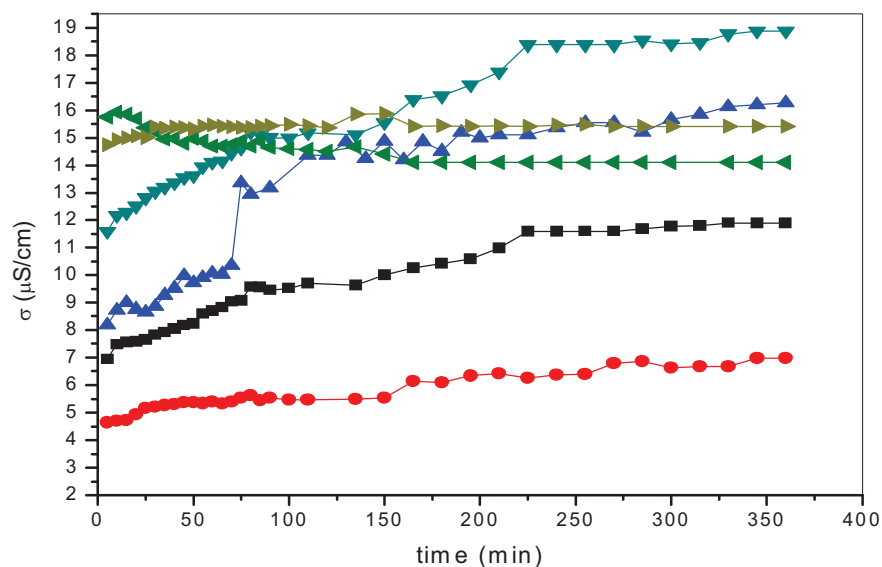


Figure 3: Variation of the conductivity according to time of: (■) mica suspension, (●) P4VP suspension, (▲) Physical mixtures [P4VP+mica], (▼) Addition of Mica and P4VP values, (◄) Composite material P4VP@Mica [R=0.2] and (►) Composite material P4VP@Mica [R=0.5]. (T= 21°C, pH_{bi-distilled water} = 6.50)

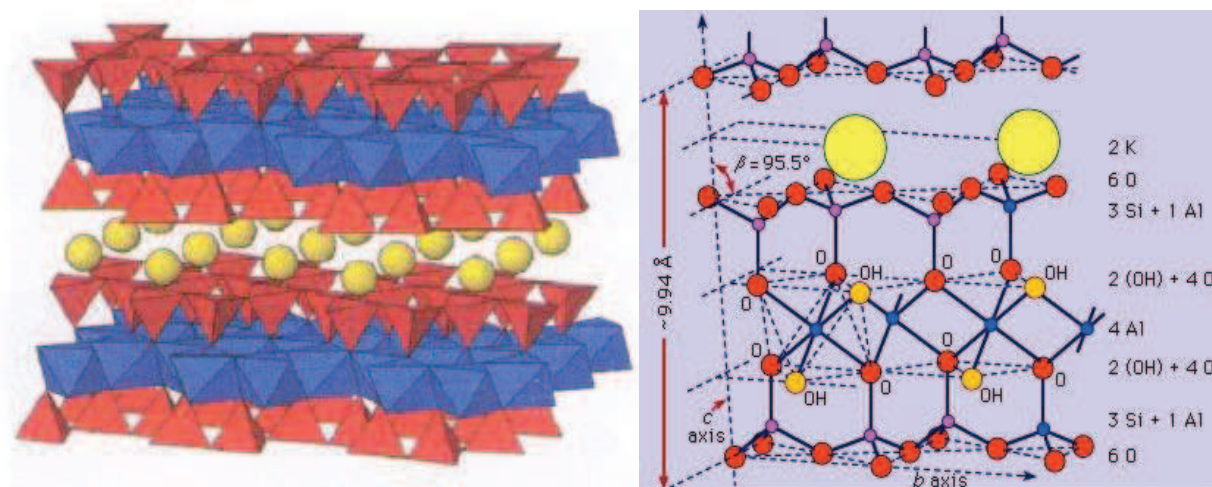


Figure 4: Mica layer

The study of the P4VP by potentiometry and conductimetry shows a stability of polymer in water. The values of conductivity and pH correspond to species OH⁻ released by the reaction between P4VP and water, it corresponds to the partial quaternisation of the P4VP and a release of ions OH⁻ (figure 5 [1]).

We studied the stability of physical mixture of [mica+P4VP] by potentiometry and conductimetry. We observed two fields of variations. The first corresponds exactly to the increase observed for the mica alone for the first 70 minutes. Therefore, it is always due to the phenomena of swelling already observed previously and the release of the loads K⁺. The increase of the pH and the conductivity reduction after 70 minutes, are allotted to the reaction between water and the P4VP which led to a partial quaternisation of the P4VP by water (figure 5 [2]). This reaction is very slow and gives a material close to the hybrid material which remains stable in time. This reaction shows that the P4VP and the mica have a very great affinity between us. In the other hand, the simple mixture between mica and P4VP does not make it possible to control the percentage of quaternisation of the P4VP and fixation of polymer on the mica surface.

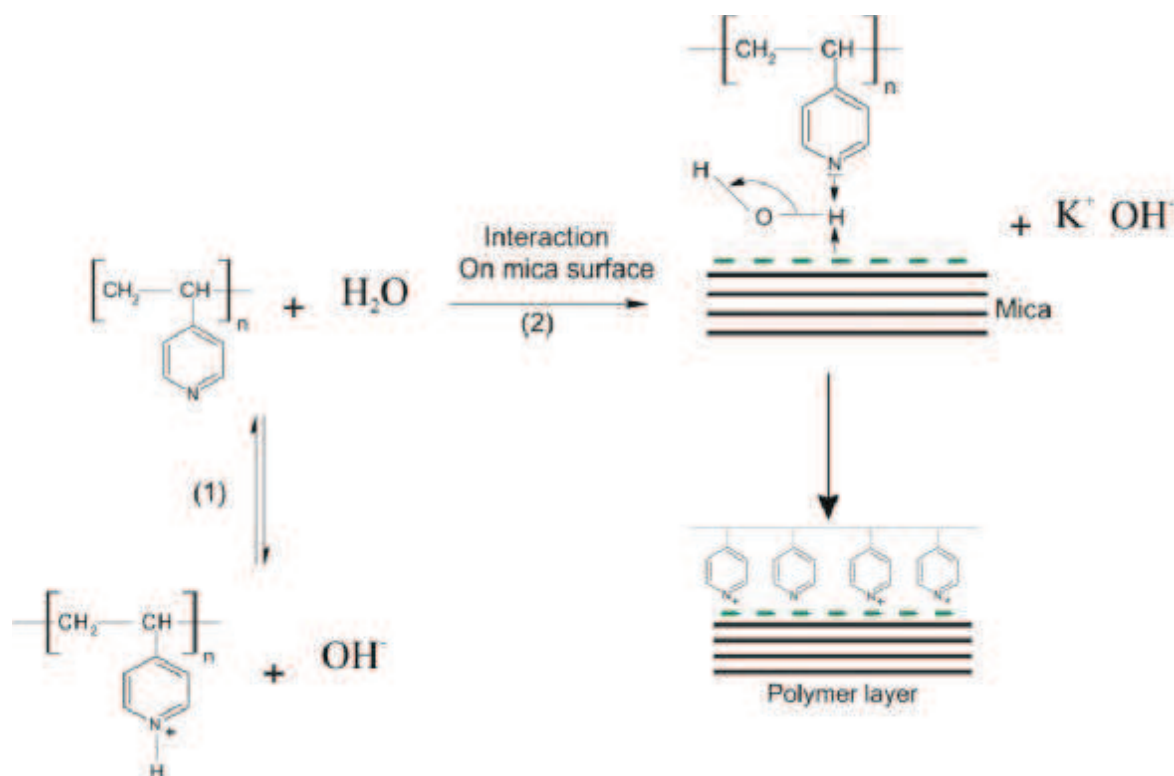


Figure 5: Mechanism of formation of the polymer layer from a simple mixture between the P4VP and mica in water

Conclusion

The study of the composite materials P4VP@mica [R=0.2] and P4VP@mica [R=0.5] by conductimetry and potentiometry shows a very great stability. So, P4VP is a good candidate for adsorption on the mica surface. Hybrid materials of mica having a well defined layer of poly(4-vinylpyridine) were prepared with two different ratios [P4VP@mica/R=0.2] and [P4VP@mica/R=0.5].

A physical mixture [P4VP+mica] does not give the same graph as the addition of the mica and P4VP values. These results are different from hybrid materials P4VP@mica [R=0.2] and P4VP@mica [R=0.5]. We can thus establish the following conclusions:

- 1) The mixture of the P4VP with the mica is not a simple addition of the values of each one of these two last alone. This result confirms the interactions which exist between the mica and the P4VP.
- 2) The composite materials P4VP@mica [R=0.2] and P4VP@mica [R=0.5] give not the same graph for the physical mixture graphs or for the addition graphs. Therefore, this confirms that we obtained new stable composite materials under the experimental conditions.

References

1. Zou, H., Wu, S.S., Shen, J., *Chem. Rev.* 108 (2008), 3893-3957.
2. Barbey, R., Lavanant, L., Paripovic, D., Schüwer, N., Sugnaux, C., Tugulu, S., Klok H.A., *Chem. Rev.* 109 (2009), 5437–5527.
3. Sanchez, C., Kenneth, J., Kitagawa, S., Kitagawa, Su., *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011), 471-472.
4. Ghannam, L., Parvole, J., Laruelle, G., Francois, J., Billon L., *Polym. Intern. (Review)*, 55 (2006), 1199.
5. Bacquet, M., Martel, B., Morcellet, M., Benabadi, K.I., Medjahed, K., Mansri, A., Meniai A. H., Bencheikh Lehocine M., *Mater. Lett.* 58 (2004), 455– 459.
6. Gan, D., Lu, S., Song, C., Wang, Z., *Mater. Lett.* 48 (2011), 299–302.
7. Ghannam, L., Garay, H., Francois, J., Shanahan, M.E.R., Billon L., *Chem. Of. Mater.* 17(2005), 3837.
8. Ghannam, L., Garay, H., Billon, L., *Macromol*, 41 (2008), 7374.

9. Joubert, M., Khoukh, A., Tranchant, J.F., Morvan, F., Billon, L., *Macromol. Chem. And. Phys*, 210 (2009), 1544-1555.
10. Inoubli, R., Dagreou, S., Delville M.H., Lapp, A., Peyrelasse, J., Billon, L., *Soft Matter*, 8 (2007), 1014-1024.
11. Deleuze, C., Delville, M. H., Pellerin, V., Derail, C., Billon, L., *Macromol*, 14 (2009), 5303-5309.
12. Ghannam, L., Billon, L., *J. of Coll. and interf. sci*, 374 (2012), 237–240.
13. Ghannam, L., Bacou, M., Garay, H., Shanahan, M., François, J., Billon, L., *Polym*, 45 (2004), 7035 –7045.
14. Cherifi, N., Issoulie, A., Khoukh, A., Benaboura, A., Save, M., Derail, C., Billon, L., *Polym. Chem*, 2 (2011), 1769-1777.
15. Chen, M., Briscoe, W. H., Armes, S. P., Cohen, H., Klein, *J. of ChemPhysChem*, 8 (2007), 1303–1306.
16. Parvole, J., Laruelle, G., Guimon, C., François, J., Billon, L., *Macromol. Rapid. Commun.*, 30 (2003), 24-1074.
17. Brotherson, B., Deng, Y., *J. of Coll. And. Inter. Sci*, 326 (2008), 324–328.
18. Mansri, A., Benabadji, K.I., Desbrières, J., François, J., *Desal*, 245 (2009), 95–107.
19. Brinks, M.K., Studer, A., *Macromol. Rapid. Comm*, 30 (2009), 1043–1057.
20. Kickelbick, G., *Prog. In. Polym. Sci*, 28 (2003), 83-114.
21. Choukchou-Braham, E., Benabadji, I., Mansri, A., François, J., *Europ. Polym. J*, 39 (2007), 297–303.
22. Mansri, A., Tennouga, L., Desbrières, J., *Euro. Polym. J*, 43 (2007), 540–549.
23. Claret, P.A., Williams, G.H., *J. of the Chem. Soc, C* (1969), 146-151.
24. Jackson, W.W., West, J., *Z. Kristallo*, 76 (1930) 21.
Jackson, W.W., West, J., *Z. Kristallo*, 85 (1933) 160.
25. Radoslovich, E.W., *Acta Cryst*, 13 (1960) 919-932.
26. Gatineau, L., *C. R. Ac. Sci*, B256 (1963) 4648-4649.

(2013); <http://www.jmaterenvirosci.com>



Characterization by Tga and Uv-visible of New Pigment Materials Containing Mica, P4VP and D&C Red 6 Dye

Fayçal Dergal*^a, Ali Mansri^a, Laurent Billon^b

^a Laboratoire d'application des électrolytes et des polyélectrolytes organiques (laepo) - université de tlemcen. B.p.119, tlemcen 13000- algeria.

^b 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 pau et des pays de l'adour. 2, avenue du président agnot, 64053 pau cedex 9 - france.
 dergalf@yahoo.fr

The pigments and dyes industry must constantly develop new products with more innovative visual effects. Various industrial sectors such as cosmetics, textile fibers, painted paper and ceramics...etc, need new optical effects for their commercial products. The field of study of these pigments is vast and the market is in full expansion. Among the desired optical effects, manufacturers try to imitate nature by creating the appearance of increasingly sophisticated products: for example interferential compounds changing color and aspect under the effect of the light and according to angle. These effects can be achieved through the existence of highly ordered structures defined and organized within compounds to be developed. In our work, we succeeded in formulating new pigmentary materials by adsorption of polymer on mica particles and fixation of D&C Red 6 dyes on polymer. These new pigmentary materials can either differ by their colors, or to present interferential effects.

1. Introduction

Recently polymer-based inorganic/organic composites have been given more attention. For example, the study of polymer-silicate systems is a very active field of research in polymer and material science. (Heinz 2003).

The development of such materials aimed generally to improve the properties of polymers (Pinnavaia, 1994), such as mechanical behavior, thermal stability, and flame retardancy (Messersmith 1994), with or without exfoliation of silicate by polymers (Wang 2002).

The general purpose of the work presented here is the development of new organic/inorganic composites that are able to exhibit special visual aspects. Indeed, the control of color plays an important role in the conception of products and objects of daily life (cosmetics, tissues, painted papers, ceramics, etc.).

In this field, incorporation of dyes in a variety of materials has been already investigated in various systems such as membrane filters (Kost 1992), inorganic particles (Mansri 2009), clay and DNA (Sheppard 1943, Bunting 1989).

The visual aspect of materials is not simply limited to the classical effects of light absorption and reflection. The origin of such appearances is the existence of highly ordered structures in materials.

Industries are now looking for more sophisticated appearances to improve the impact of their products which may include iridescence or color changes with external factors such as temperature and moisture.

Basically, the pigments used in industrial applications can be divided into three groups according to their interaction with light: traditional pigments, metallic pigments, and pearlescent and interference pigments. Synthetic pearlescent pigments are either transparent or light-absorbing platelet shaped crystals.

They can be in multilayered structures in which the layers have different refractive indices and light absorption properties.

Our work intends to reproduce a multilayered structure by creating at the surface of a lamellar silicate or clay the superposition of two layers of organic compounds.

In this paper, as in the case of inorganic compounds among the various clays (montmorillonite, silica, talc, mica, etc.), mica was chosen for the application. Mica is a chemically inert alumino-silicate mineral. Its

crystalline structure consists of preliminary negatively charged 2:1 layers whose charges are compensated by interlayer cations [monovalent (Na^+ , K^+ , etc.) or divalent (Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.)]. (Brinks 2009)

Each 2:1 layer consists of two tetrahedral sheets sandwiching one octahedral sheet. Because of its lamellar structure, mica has been extensively studied. It can as well be found under the form of small platelets which have for a long time attracted attention for use in cosmetic products, in particular (Parvole 2002 and 2003).

One of the important features of mica flakes is that they conserve their lamellar structure under different conditions. The elaboration of a multilayered composite by adsorption of the polymer from the mica surface, more precisely, adsorption of the P4VP on the Mica surface with different ratios (R) between Mica and P4VP (R=0.2 and R=0.5).

This composite material has been characterized by TGA, IRTF, ESEM, DSC and the stability of these materials were studied by conductimetry and potentiometry are presented in previous paper (Mansri 2012). After formulation and characterization of this hybrid material, we succeeded in formulating new pigmentary materials by fixation of D&C Red 6 dyes on polymer.

These new pigmentary materials [P4VP/Mica/R=0.2/Red6] and [P4VP/Mica/R=0.5/ Red6] can either differ by their colors, or to present interferential effects. The latter step is presented in figure 1.

This paper describes the various methods used in each of the previously listed steps as well as the chemical characterization of the composites obtained using complementary techniques [Thermogravimetric analysis (TGA), UV-Visible]. The amount of D&C Red 6 dye fixed on the hybrid materials [P4VP/Mica] is determined by TGA. The presence and the shape of the dye fixed on hybrid materials [P4VP/Mica] are determined by UV-VISIBLE.

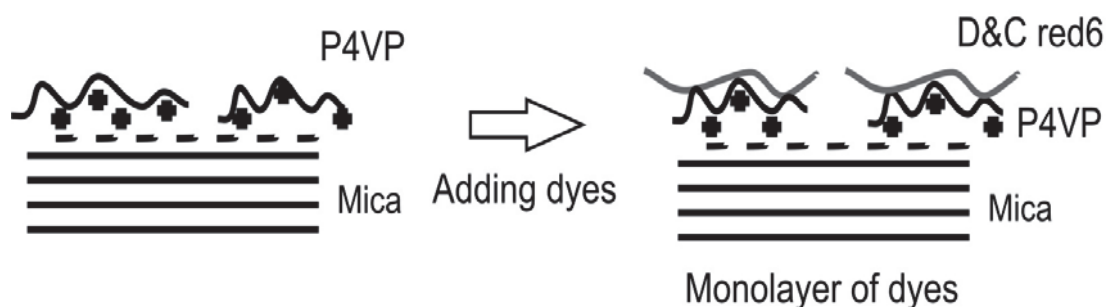


Figure 1: Concept of fixation of D&C Red6 dye on hybrid material [P4VP/Mica]

2. Experimental Section

2.1 Materials

Mica Software[®] was supplied by "Le Comptoir des Minéraux et des Matières Premières" and its characteristics are presented on Table 1.

Poly(4-vinylpyridine) were supplied by Aldrich Company. The choice of this polymer was established considering the following conditions:

- The P4VP molecular weight is chosen to facilitate polymer thin layer adsorption on the mica surface.
- The P4VP with its nitrogen groups is able to act with the Mica surface. The P4VP can undergo quaternization reaction and thus, it can theoretically fix on the surface of the mica.
- The P4VP is a polymer which can be transformed easily and it is very much used in many applications (Brinks 2009, Parvole 2002 and 2003). Thus, we try to formulate new composites by combining the P4VP and mica properties.

The dye chosen for this study is D&C red6 because it has a great application in cosmetics.

3. Results and discussion

3.1 Thermogravimetric "TGA" weight loss measurements

Thermal stability of D&C Red6 dye fixed on the [P4VP/Mica] materials has been studied in the temperature range between 20 and 850 °C under air.

A thermogravimetric analysis is made using the apparatus TA instrument "TGA Q50". The thermogravimetric curves obtained for D&C Red6 dye are represented in figure 2.

The results of the thermogravimetric analyses show that the most important losses of mass are observed for the samples of [P4VP/mica/Red6] composite material R=0.5.

The maximum reached is 8 % out of D&C Red6 dye fixed dye, as shown in the figure 2.

The sample of [P4VP/mica/Red6] composite material R=0.2 shows a weight loss which is 2.80% out of dye, as shown in figure 2.

Thermogravimetric measurements show that the D&C Red6 dye is more visible in the sample [P4VP/mica] composite material R=0.5 than for the sample [P4VP/mica] composite material R=0.2 which shows an amount of 8 % in D&C Red6 dye. The results obtained by TGA (heating weight loss) for the various tests are reported in table 2.

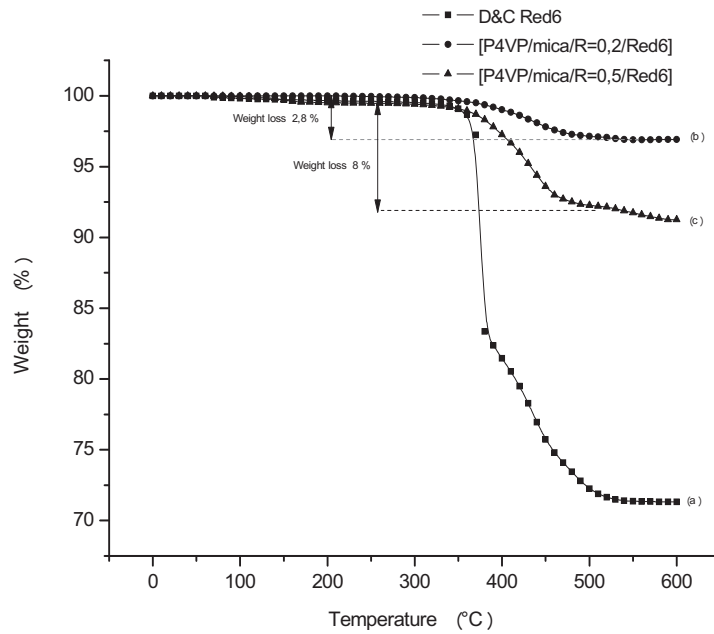


Figure 2: Thermograms: (a) D&C Red6, (b) [P4VP/Mica/R=0.2/Red6], (c) [P4VP/Mica/R=0.5/Red6]

Table 1: Physicochemical characteristics of the mica

Physical properties	heading 2	Chemical analyses (%)	
Density (g/cm ³)	2,80	SiO ₂	49,2 %
pH (in water)	9	Al ₂ O ₃	28,3 %
Size average particles (µm)	45-150	K ₂ O	9,8 %
Specific surface (m ² /g)	5,9	Fe ₂ O ₃	6,9 %
		Na ₂ O	0,8 %
		CaO	1 %
		H ₂ O	0,2 %

Table 2: Results of the thermogravimetric analysis

	[P4VP/Mica/R=0.2/Red6]	[P4VP/Mica/R=0.5/Red6]
Weight loss (%)	2.80%	8.00 %

3.2 UV-vis Spectroscopy characterization

The presence and the shape of the D&C Red 6 dye fixed on hybrid materials [P4VP/Mica] are determined by UV-VISIBLE measurements. UV-visible spectra were recorded using a Shimadzu UV-2101 PC spectrometer.

The comparison of ultraviolet-visible (UV-vis) absorption spectra of D&C Red 6 dye, [P4VP/Mica/Red6] pigment with two ratios R=0.2 and R=0.5, represented in figure 3, shows that the absorption band at 436 nm and 540 nm.

Moreover, in these partially conjugated systems, we are most likely to observe the changes that arise from the modification of the whole extended electronic system and not merely from localized changes. This demonstrates qualitatively that modification was successfully made.

The comparison of ultraviolet-visible (UV-vis) absorption spectra of D&C Red 6 dye between the solid form represented in figure 3 and the liquid form represented in figure 4, shows that the absorption band at 310 nm and 480 nm (liquid form) shifts to 436 nm and 540 nm.

The form of D&C Red 6 dye fixed on the [P4VP/Mica] surface is different from the form present in solution; therefore there is an interaction which exists between the forms D&C Red 6 dye and [P4VP/Mica] composite materials.

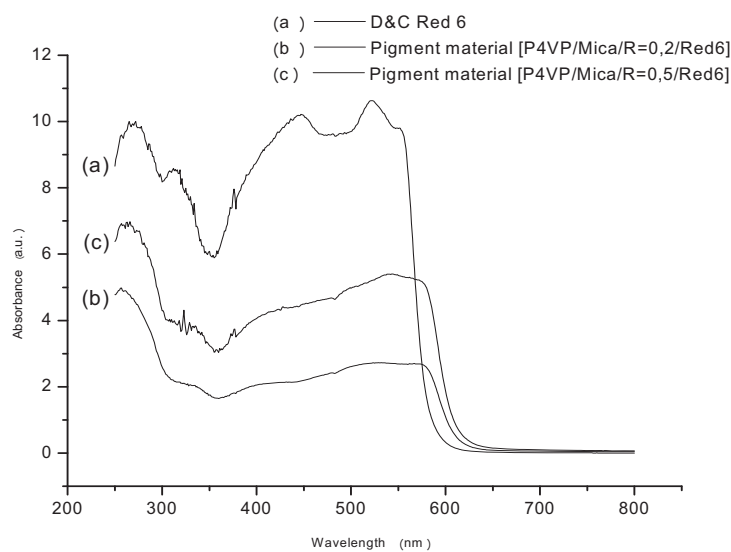


Figure 3: UV-vis spectra of: (a) D&C Red6, (b) [P4VP/Mica/R=0.2/Red6], (c) [P4VP/Mica/R=0.5/Red6]

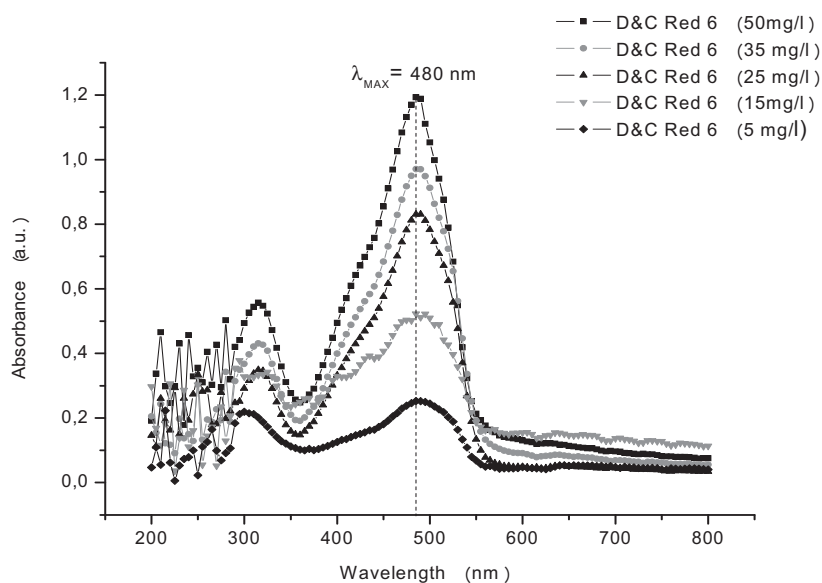


Figure 4: UV-vis spectra of D&C Red6 solution at different concentrations

Conclusion

This paper describes a relatively simple method for characterization of new pigmentary materials containing Mica, poly(4-vinylpyridine) and D&C Red 6 dye.

We show that the color of mica is changed upon polymer adsorption, and when one of the copolymer sequences includes a dye, its color is influenced by the chemical properties of the mica surface.

However, these new pigment types do not exhibit, at least visually, interferential effects. Neither the choice of the polymer nor the thickness of each sequence was optimized to produce such effects.

From the general pathways described in this paper, it may be possible to obtain a monitoring of the visual aspect of these pigments via selected experimental conditions.

References

- Heinz H., Castelijns H. J., Suter U. W., 2003, Structure and Phase Transitions of Alkyl Chains on Mica, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 9500.
- Lan T. and Pinnavaia T. J., 1994, Clay-reinforced epoxy nanocomposites, *Chem. Mater.*, 6, 2216.
- Messersmith P., Giannelis E. P., 1994, Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites, *Chem. Mater.*, 6, 1719.
- Wang J., Du J., Zhu J. and Wilkie C. A., 2002, An XPS study of the thermal degradation and flame retardant mechanism of polystyrene-clay nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.*, 77, 249.
- Kost S. H., Breuer H. D., 1992, Adsorption Kinetics of Dye Molecules on Polymer Membrane Filters *J. Phys. Chem.*, 96, 134.
- Sheppard S. E., Lambert R. H. and Walker R. D., 1943, Optical Sensitizing of Silver Halides by Dyes IV. The Optical Sensitizing Properties of Fluorescein Dyes in Relation to Their Spectral Absorption and Constitution, *J. Chem. Phys.*, 7, 265.
- Bunting R. J., Phan T. V., Komali E., Bowhen R. M., 1989, Fluorescent cationic probes of mitochondria, Metrics and mechanism of interaction, *Biophys. J.*, 56, 979.
- Mansri A., Benabadji K.I., Desbrières J. and François J., 2009, Chromium removal using modified poly(4-vinylpyridinium) bentonite salts, *Desalin.*, 245, 95–107.
- Brinks M.K. and Studer A., 2009, Polymer Brushes by Nitroxide-Mediated Polymerization, *Macro. Rapid. Comm.*, 30, 1043–1057.
- Parvole J., Billon L. and Montfort J.P., *Polym. Inter.*, 2002, Formation of polyacrylates brushes on silica surfaces, 51, 1111-1116.

Parvole J., Laruelle G., Guimon C., François J. and Billon L., 2003, Initiator-grafted silica particles for controlled free radical polymerization: Influence of the initiator structure on the grafting density, *Macro. Rapid. Comm.*, 24, 1074.

Mansri A. and Dergal F., 2012, Stability of hybrid inorganic-organic particles based on Poly(4-Vinylpyridine) adsorption on micron-sized mica platelets, *J. Mater. Environ. Sci.*, 4, 257-262.

ملخص

تطور انتاج المواد الهجينة العضوية – المعدنية الجديدة خلال السنوات الأخيرة. كما حظى باهتمام متزايد بسبب استعمالاتها المتعددة، و كذا بالنسبة للعدد الكبير في طرق تركيبها. تم ذكرها ووصفها في العديد من المؤلفات السابقة معظمها تركز على الطرق الفيزيائيوكيميائية و أخرى على البلورة.

من خلال العمل الذي قمنا به نجحنا في تركيب عدة مواد هجينة من الميكا و ال P4VP [مبكا@P4VP] و لكي نبين خواص هذه المواد الجديدة استعملنا تقنيات كشف مختلفة مثل ال ATG و DSC و IRTF وقمنا أيضا بدراسة استقرار هذه المواد بواسطة جهاز قياس ال pH و الناقلية. و هكذا استطعنا تحديد كمية البوليمر المثبتة على السطح و برهنا على مدى استقرار المواد المحصل عليها. و قمنا بتحضير المواد الصابغة في المرحلة الأخيرة و ذلك بتثبيت خمسة أنواع من الملونات أزرق الأنيلين, الأزرق القاعدي, الأحمر 6 , البنفسجي 2, الأليزارين على المركبات المختلفة التي استخرجناها. الدراسات التي قمنا بها عن طريق الكشف في مجال الطيف ما فوق البنفسجي-المرئي والأشعة ما تحت الحمراء IRTF استعمال طريقة التحليل الحراري الكمي ATG سمحت بتحديد كمية و طريقة تثبيت الملون. بينت الملاحظة بالعين المجردة مجموعة مختلفة من الألوان المتداخلة بالإضافة إلى لمعان خاص متباين الشدة.

الكلمات المفتاحية: مادة هجينة , ال P4VP , مبكا , المواد الصابغة

Summary

These last years, a growing interest developed around the organic-inorganic composite materials. Because of their multiple technological and fundamental applications, many process of synthesis were described in the literature. They are based on both physicochemical and polymerisation methods.

Using the previous materials, we succeeded synthesized hybrid materials containing Mica and poly(4-vinyl pyridine) [P4VP@Mica] with a ratios $R=0.1, 0.2$ and 0.5 . We synthesized also a PPEGA-b-P4VP di-block by NMP and fixed on the mica [PPEGA-b-P4VP@mica] with $R=0.5$ ratio. For the characterization of these materials, we used various techniques which are TGA, DSC, IRTF and SEM-EDX. We also made a kinetic study of stability by potentiometry and conductimetry. Thus, we could determine the quantity of adsorbed polymer and to prove the stability of our materials under the experimental conditions.

After, we prepared pigments by fixing five types of dyes the aniline blue, basic blue, D&C Red6, D&C violet2 and Alizarine on our various composites [P4VP@mica], the studies made by TGA, UV-Visible and IRTF permit to know the quantity of fixed dye, the manner of fixing and adsorbed its. The observation to the naked eye of these pigments showed a variety of colors and bright nesses more or less marked.

Key words: mica, P4VP, hybrid, composite, pigments

Résumé

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. Elles sont basées sur des méthodes physico-chimiques et de polymérisation.

Pour notre travail nous avons synthétisé un matériau hybride à base de mica et de poly(4-vinylpyridine) [P4VP@mica] avec des rapports $R=0.1, 0.2$ et 0.5 . Nous avons aussi synthétisé un di-bloc PPEGA-b-P4VP par NMP et fixé sur le mica [PPEGA-b-P4VP@mica] avec des rapports $R=0.5$. Pour la caractérisation de ces matériaux, nous avons utilisé différentes techniques thermique l'ATG, DSC, IRTF et MEB-EDX. Nous avons aussi fait une étude cinétique de stabilité par potentiométrie et par conductimétrie. Ainsi, nous avons pu déterminer la quantité de polymère adsorbé et de prouver la stabilité de nos matériaux dans les conditions expérimentale.

A partir des matériaux précédents, nous avons préparé des matériaux pigmentaires en fixant cinq types de colorants le bleu d'aniline, le bleu basique, D&C Red6, D&C violet 2 et l'alizarine sur les différents composites [P4VP@mica], les études faites par ATG, UV-Visible et IRTF ont permis de connaître la quantité de colorant fixé, la manière de fixation et de la forme adsorbée. L'observation à l'œil nu de ces pigments a montré une variété de couleurs et des brillances plus ou moins marquées.

Mots clés : mica, P4VP, hybride, composite, pigments