

République Algérienne Démocratique Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة ابن خلدون - تيارت  
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière  
كلية علوم المادة  
Département de Chimie  
قسم الكيمياء

## Mémoire

**Présenté par :**  
Chemerouk Zohra  
Mehizel Djemaa

Pour obtenir le diplôme de

## Master II

Filière : Chimie  
Spécialité: Chimie des polymères

**Sujet :**

Synthèse de copolymères Biodégradable Tri- blocs poly ( $\epsilon$ -caprolactone) –poly  
(éthylène glycol) –poly ( $\epsilon$ - caprolactone) Catalysé par une argile activée.

Soutenu le : 15/06/2017

Devant le jury:

M <sup>r</sup> S. Bassaid	Président	UNIV .Tiaret
M <sup>r</sup> B. Dahou	Examineur	UNIV .Tiaret
M <sup>elle</sup> T.Boumethred	Encadreur	UNIV .Tiaret
M <sup>elle</sup> I.Bennabi	Co-Encadreur	UNIV .Tiaret

Année Universitaire : 2016/2017

## Remerciements

*Tout d'abord, nous remercions le Dieu, notre créateur de nos avoir donné les forces, la volonté et le courage afin d'accomplir ce modeste travail.*

*Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire de chimie, « graduation » et laboratoire de recherche « Synthèse et Catalyse » à L'Université Ibn Khaldoune de Tiaret.*

*Nous adressons le grand remerciement à notre encadreur **Melle T. BOUMTHERD** pour ses conseils et ses dirigés du début à la fin de ce travail.*

*Comme nous adressons le grand remerciement à notre co-encadreur **Melle L. BENNABI** pour ses conseils et ses dirigés du début à la fin de ce travail.*

*Nous tenons à remercier monsieur **Mr S. BASSAID** maître de conférence à l'université de Tiaret, d'avoir accepté de présider le jury de cette mémoire.*

*Nous souhaitons exprimer notre gratitude à **Mr B. DAHO** pour son aide précieuse, ses encouragements chaleureux et également d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nous sommes très contentes d'exprimer nos profondes reconnaissances à **Mr DJAKHDAN KHALED** le chef de département de chimie pour son aide précieuse.*

*Nous tenons à remercier toute l'équipe de laboratoire de graduation de chimie et plus notamment:*


*Nous tenons également à remercier toute l'équipe de laboratoire de recherche de « Synthèse et catalyse » particulièrement Monsieur le Professeur **A. Houzi***

*Enfin, nous tenons à exprimer nos remerciements vont à tout ce qui a participé à réaliser ce mémoire.*

*Ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation.*



# Dédicace



*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes parents qui m'ont aidé toujours, pour votre amour,*

*Votre sacrifice, votre dévouement et votre patience*

*Inconditionnels*

*Que dieu vous garde, je vous aime de tout mon cœur.*

*A mes très chères sœurs*

*KHALDIA, MEBARKA*

*Mes frères: MOUHAMED, MESSOUD*

*A toute ma famille*

*A tous mes amies NAWAL, MEBARKA, ZAHAL et mes collègues*

*A tous les étudiants de master 2 promotion 2017*

*Sans oublier tous les professeurs que soit du primaire, du moyen,  
du secondaire ou de l'enseignement supérieur.*

*A tous ceux qui m'ont aidé dans l'élaboration de ce travail.*

**MEHIZEL DJEMAA**



# Dédicace



*Je dédie ce travail :*

*A mes chers parents ma mère et mon père*

*A Youssef, Abdou allah, Mreime, Amel, Hayat*

*A tous mes amies et mes collègues.  
Nour, Samouha, Rawda*

*Sans oublier tous les professeurs que soit du primaire, du moyen, du  
secondaire ou de l'enseignement supérieur.*

*A tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail.*

*CHAMROUK ZOHERA*



# Sommaire

Introduction générale .....	1
<b>Chapitre I : Notions générales sur les argiles.</b>	
I.1 -Introduction.....	2
I.2 -Définition.....	2
I.3 - Origines géologiques.....	2
I.3-1-L'héritage.....	2
I.3-2-La transformation :.....	3
I.3-3- La néoformation :.....	3
I.4 -Formation des argiles:.....	3
I.5.1 -Structure minéralogique des argiles.....	4
I.5-1-Minéraux argileux.....	4
I.5.1.1 -La couche du tétraèdre de silice( T ).....	5
I.5.1.2 -La couche d'octaèdre d'aluminium ou éventuellement magnésium(O).....	6
I.6 -Classification des minéraux argileux:.....	7
I.6.1 -Minéraux de type TO :.....	9
I.6.2 -Minéraux de type TOT.....	9
I.6.3 - Minéraux de type TOTO.....	10
I.6.4- Minéraux interstratifié.....	11
I.7-Groupes des argiles.....	12
I.7.1-Kaolinite.....	12
I.7.1.1 -Propriétés cristallines.....	13
I.7.1.2 -Propriétés physicochimiques.....	13



# Sommaire

---

I.7.1.3 -Composition chimique de kaolinite.....	14
I.7.2 -Illite.....	14
I.7.2 .1 -1-Propriétés physico-chimiques.....	14
I.7.3 -Halloysite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).....	15
I.7.4 -Montmorillonite.....	15
I.7.4.1 -Propriétés physico-chimiques.....	17
I.8 -La classification des argiles phylliteuses .....	18
I.9 -Structure de la montmorillonite .....	18
I.9.1 - Théories de la structure de la montmorillonite.....	18
I.9.2 - Formule chimique de la montmorillonite.....	19
I.9.3 -Propriétés et caractéristiques de la montmorillonite.....	19
I.9.3.1-Capacité d'échange cationique (CEC) .....	19
I.9.3.2 -La surface spécifique.....	19
I.9.3.3 -La densité de charge spécifique :.....	20
I.9.3.4 -Propriétés de gonflement et le rôle du cation compensateur .....	20
I.10 -Propriétés et rôle des minéraux argileux.....	21
I.11 -Acidité des argiles .....	21
I.12 - Activation acide de la montmorillonite.....	22
I.13 - Domaines d'application de la Montmorillonite.....	23
- Référence bibliographique.....	24

## **Chapitre II : Généralités sur les copolymères biodégradables à base (PCL co PEG).**

II.1 -Introduction .....	28
II.2 - le concept de polymère.....	28
II.2.1 - définition .....	28

# Sommaire

---

II.2.2 -le fait macromoléculaire.....	28
II.2.3 - Structure des polymères.....	29
2.3.1 -Polymères linéaires.....	30
2.3.2 -Polymères ramifiés.....	31
2.3.3 -Polymères réticulés.....	31
2.3.4 -Polymères amorphes et polymères cristallisés.....	31
II.2.4 -Cycle de vie des polymères .....	32
II.2.5 -Matériaux pour l'ingénieur.....	33
II.2.5.1 -Synthèse des polymères.....	33
II.2.5.1.1 -Les grands procédés .....	33
1 - Polymérisation en chaîne.....	33
2 - Polycondensation .....	34
II.2.6 -Nomenclature des polymères.....	35
II.2.6.1 -Nomenclature basée sur le processus de formation .....	35
II.2.6.2 -Nomenclature de certains polycondensats basée sur leur structure .....	35
II.2.7 -Classification des polymères.....	35
II.2.9 -Domaines d'utilisation .....	37
II.2.10 -Recyclage .....	38
II.3 -Définition d'un copolymère.....	39
II.4 -Définition de la copolymérisation .....	39
II.5 -Classification et nomenclature des copolymères .....	40
II.5.1 -Copolymères statistiques .....	40
II.5.2 -Copolymères alterné .....	40
II.5.3 -Copolymère greffé .....	41

# Sommaire

---

II.5.4 -Copolymères à blocs.....	41
II.5.5 -Les copolymères à blocs amphiphiles.....	42
II.6 -Biodégradabilité.....	43
II.7 -La poly ( $\epsilon$ -caprolactone).....	43
II.7.1 -Propriétés thermique et cristallinité .....	44
II.7.2 -Dégradation de la PCL .....	44
II.7.3 -Synthèse de la poly ( $\epsilon$ -caprolactone) .....	45
II.7.3.1 -Mécanisme de la polymérisation de ( $\epsilon$ -caprolactone) par ouverture de cycle.....	46
II.7.3.2 -Mécanisme cationique de la polymérisation par ouverture de cycle de $\epsilon$ -caprolactone.....	47
II.7.3.3 -Mécanisme anionique de la polymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone.....	48
II.7.4 -Limites des polymérisations ioniques (anioniques et cationiques).....	48
II.7.4.1 -Réaction de rétrocession ou transestérification intramoléculaire.....	48
II.7.4.2 -Réaction de redistribution ou transestérification intermoléculaire.....	49
II.8 -Polyéthylène glycol.....	50
II.8.1 -Utilisation.....	51
II.8.1 .1 -Usage comme solvant en chimie .....	51
II.8.1 .2 -Solubilité .....	51
II.8.1.3 -Propriétés environnementales.....	52
II.8.1.4 -Usage industriel .....	53
II.8.1.5 -Usage comme médicament laxatif .....	53
II.8.1.6 -Contre-indications principales .....	53
II.8.1.7 - Effets secondaires.....	53

# Sommaire

---

II.8.2 -Réactions de copolymérisations de l'ε-caprolactone.....	54
II.8.2.1 -Copolymérisation de l'ε-caprolactone avec le méthoxy poly (oxyde d'éthylène) .....	56
II.8.2.2 - -Copolymérisation de l'ε-caprolactone avec poly (n-octylallene-co styrène).....	57
II.8.2.3 -Copolymérisation de l'ε-caprolactone avec poly (éthylène glycol).....	57
II.8.2.4 -Copolymérisation de l'ε-caprolactone avec α Cl- ε-caprolactone .....	58
II.8.2.5 -Copolymérisation de l'ε-caprolactone avec N-isopropylacrylamide.....	58
II.8.2.6 -Copolymérisation de l'ε-caprolactone avec poly ( butadiène-cocrylonitrile).....	59
II.9 -Synthèse des copolymères PCL-PEG-PCL tri – blocs.....	58
- Référence bibliographique.....	59

## Parti Expérimentale :

III.1 - introduction .....	62
III.2 - Préparation des catalyseurs .....	62
III.2 .1- a base l'argile locale .....	62
III.2.2- a base d'une argile commerciale KSF .....	63
III.3 - Activation de la Maghnite .....	63
III.4 - Caractérisation des échantillons par DRX et spectroscopie IR .....	65
III.4.1 - Diffraction des rayons X (DRX) des catalyseurs a base d'argile locale .....	65
III.4.2 - Spectroscopie de l'infrarouge (IR) des catalyseurs a base d'argile locale .....	67
III.4.3 - Diffraction des rayons X (DRX) des catalyseurs a base de KSF .....	70
III.4.4 - Spectroscopie de l'infrarouge (IR) des catalyseurs a base de KSF .....	70
III.5 - Test de polymérisation avec les quatre catalyseurs.....	72
III.5.1 -Propriétés physico-chimiques de ε- caprolactone et le polyéthylène glycol.....	72
III.6 - Mode opératoire .....	74

# Sommaire

---

<b>III.6.1</b> - Les produits chimiques utilisés .....	75
<b>III.6.2</b> - Copolymérisation de l'ε-caprolactone .....	75
<b>III.6.2 .1</b> - Synthèse en masse.....	75
A - Protocole .....	75
B - Purification des copolymères .....	75
<b>III.6.2.3</b> - synthèse en solution .....	75
A - Protocole .....	75
B - Purification des copolymères .....	76
<b>III.7</b> - Détermination de la masse moléculaire par dosage de groupements terminaux .....	76
<b>III.7.1</b> - Calcul de la masse molaire du copolymère PCL-PEG-PCL .....	76
<b>III.7.2</b> - Mode opératoire .....	78
<b>III.7.3</b> - Suivi cinétique de la polymérisation PCL .....	79
<b>III.7.3.1</b> - Les résultats.....	80
<b>III.7.3.2</b> - Caractérisation de copolymère par la spectroscopie IR .....	80
<b>III.8</b> - Conclusion .....	82
- Référence bibliographique .....	83
- Conclusion général .....	84
- Annexe.....	85

# Liste des abréviations :

T-O	Tétraédrique- octaédrique
T-O-T	Tétraédrique- octaédrique- Tétraédrique
T-O-T-O	Tétraédrique- octaédrique- Tétraédrique- octaédrique
PEG	Polyéthylène glycol
$\epsilon$ - caprolactone	Epsilon-caprolactone
PCL	Polycaprolactone
DRX	Diffraction des rayons X
IR	Infrarouge
Mn	Masse molaire moyenne en nombre
Mw	Masse molaire moyenne en masse
Mag-H <sup>+</sup>	Maghnite-H <sup>+</sup> (Maghnite active à acide)
St	Styrène
Å	Angstrom
N cl	Nombre de motif (unité de répétition) de l'ξ-caprolactone.
N PEG	Nombre de motif (unité de répétition) de polyéthylène glycol.
I cl	Intégration de l'ξ-caprolactone
I PEG	Intégration de polyéthylène glycol
m cl	Masse de l'ξ- caprolactone.
M cl	Masse molaire de l'ξ- caprolactone.
m PEG	Masse de polyéthylène glycol 1000.
M PEG	Masse molaire de polyéthylène glycol 1000.

## Liste des abréviations

---

$\mu\text{m}$	Micrométrie
$d_{hkl}$	Distance interfoliaire
Mn- n	Montmorillonite naturel
Mn- $\text{H}^+$ à ch	Montmorillonite activée à chaud
Mn- $\text{H}^+$ à fr	Montmorillonite activée à froid
KSF	Montmorillonite commerciale
KSF à ch	Montmorillonite commerciale activée à chaud
KSF à fr	Montmorillonite commerciale activée à froid
CEC	Capacité d'échange cationique
FDA	Food and Drug Administration
DIB	Déchets industriels banals
PET	Poly(éthylène téréphtalate)
POE	Polymérisation par l'ouverture de cycle
PALST	poly (n-octylallene-co-styrène)
Sn (oct) <sub>2</sub>	Octanoate d'étain
THF	Tétrahydrofurane
AIPEA	Association Internationale Pour l'Etude des Argiles
PBS	Polybutylène succinate
PAT	Plant Advanced Technologies
PTC	Catalyseurs de transfert de phase
SiO <sub>2</sub>	Oxyde de silicone
PBN	Poly (butadiène-co acrylonitrile)
POE	Poly (oxyde d'éthylène)

## Liste des abréviations

---

Y(DBMP)	Tri d'yttrium (2,6-di-tert-butyl-4-méthylphenolate)
NIPAAm	N-isopropylacrylamide
□ -CL	□ -caprolactone
MPEG	Methoxy polyethylene glycol



# Listes des Figures :

<b>Figure I. 1 :</b> Structure d'une argile. [P. Andrienne, 2003, page 50] .....	3
<b>Figure I.2 :</b> Processus de formation de l'argile.....	4
<b>Figure I.3 :</b> explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des argiles.....	4
<b>Figure I.4 :</b> Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas d'une smectite) .....	5
<b>Figure I.5 :</b> Représentation des tétraèdres et des octaèdres .....	6
<b>Figure I. 6 :</b> Représentation polyédrale d'un feuillet trioctaédrique(a) et dioctaédrique (b).....	6
<b>Figure I.7 :</b> Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO.....	9
<b>Figure I.8 :</b> Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT.....	10
<b>Figure I.9 :</b> Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOTO.....	10
<b>Figure I.10 :</b> Structure des minéraux interstratifiés.....	11
<b>Figure I.11 :</b> Représentation schématique de la structure (a) d'une argile T-O de type kaolinite et (b) d'une argile T-O-T de type montmorillonite.....	16
<b>Figure I.12 :</b> Représentation de l'effet de l'activation acide.....	22
<b>Figure II.1 :</b> Courbe de distribution des masses molaires. Positions des différentes masses molaires moyennes .....	29
<b>Figure II.2 :</b> polymères linéaires (a. homopolymère, b: copolymère statistique, c: copolymère alterné, d: copolymère séquencé).....	30
<b>Figure II.3 :</b> Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).....	31
<b>Figure II.4 :</b> polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.....	31

## Listes des Figures

---

<b>Figure II.5</b> : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.....	32
<b>Figure II.6</b> : Représentation schématique de la polymérisation radicalaire d'un copolymère d'acide acrylique (billes oranges) et méthacrylique (billes jaunes).....	34
<b>Figure II.7</b> : Représentation schématique d'un monomère (éthylène en blanc, acide acrylique en orange, maléique en jaune) .....	34
<b>Figure II.8</b> : structure de di-bloc et ABA tri-blocs.....	42
<b>Figure II.9</b> : structures des copolymères à blocs amphiphiles.....	42
<b>Figure II.10</b> : structure du poly ( $\epsilon$ -caprolactone).....	43
<b>Figure II.11</b> : 2 images des SME de dégradation du copolymère PEG-PCL à la premier (du coté gauche) et huitième semaine (du coté droit) dans PBS/Lipase.....	44
<b>Figure II.12</b> : schéma général d'une polymérisation par ouverture de cycle.....	46
<b>Figure II.13</b> : Réaction de rétrocession.....	46
<b>Figure II.14</b> : Réaction de redistribution.....	46
<b>Figure II.15</b> : mécanisme de la polymérisation cationique de l' $\epsilon$ -caprolactone proposé par Penczek et al.....	47
<b>Figure II.16</b> : mécanisme de polymérisation anionique par l'ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone.....	48
<b>Figure II.17</b> : Réaction de rétroscission ou transestérification intramoléculaire.....	49
<b>Figure II.18</b> : Réaction de redistribution ou transestérification intermoléculaire.....	49
<b>Figure II.19</b> : structure du poly (éthylène glycol) (PEG).....	50
<b>Figure II.20</b> : synthèse de Copolymère MPEG-b-PCL.....	54
<b>Figure II.21</b> : Synthèse de copolymère PALST-g-PCL.....	55
<b>Figure II.22</b> : Synthèse de PCL-b-PEG-b-PCL catalysée par Y(DBMP) 3.....	56
<b>Figure II.23</b> : synthèse de poly ( $\alpha$ Cl- $\epsilon$ -CL- $\epsilon$ -CL).....	56

## Listes des Figures

---

<b>Figure II.24</b> : Synthèse de copolymère tri-bloc PNIPAAm-PCL-PNIPAAm.....	57
<b>Figure II.25</b> : Synthèse de copolymère tri-bloc PCL-b-PBN-b-PCL.....	57
<b>Figure II.26</b> : synthèse de copolymère tri-bloc PCL-PEG-PCL.....	58
<b>Figure II.27</b> : synthèse de copolymère tri-bloc OH-PCL-PEG-PCL-OH.....	58
<b>Figure III.1</b> : Organigramme représentant l'activation De Mn- n, KSF.....	64
<b>Figure III. 2</b> : Les diffractogrammes de Mn- n, Mn- H <sup>+</sup> à ch, Mn- H <sup>+</sup> à fr.....	65
<b>Figure III.3</b> : Les spectres IR de Mn- n, Mn- H <sup>+</sup> à ch, Mn- H <sup>+</sup> à fr.....	68
<b>Figure III. 4</b> : Les diffractogrammes de KSF, KSF à ch, KSF à fr.....	70
<b>Figure III.5</b> : Les spectres IR de KSF, KSF à ch, KSF à fr.....	71
<b>Figure III.6</b> : bilan général de la polymérisation PCL-PEG-PCL.....	74
<b>Figure III.7</b> : graphe de variation de masse molaire en fonction de temps.....	79
<b>Figure III.18</b> : Les spectres IR de cop ct par Mn- H <sup>+</sup> à ch, cop ct par KSF à fr.....	80

### Liste des tableaux :

<b>Tableau I.1</b> : Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O.....	8
<b>Tableau I.2</b> : Propriétés cristallines et variétés cristallographiques des kaolins.....	13
<b>Tableau I.3</b> : Propriétés physico-chimiques de kaolinite.....	13
<b>Tableau I.4</b> : Composition chimique de kaolinite.....	14
<b>Tableau I.5</b> : Propriétés physico-chimiques de l'illite.....	14
<b>Tableau I.6</b> : Propriétés cristallines d'halloysite hydraté et méta halloysite.....	15
<b>Tableau I.7</b> : représente les propriétés physico-chimiques de la montmorillonite.....	17
<b>Tableau II.1</b> : présentation de quelques polymères courants.....	36
<b>Tableau II.2</b> : dispositifs et caractéristique de polyéthylène glycol.....	55
<b>Tableau III.1</b> : Composition chimique de la montmorillonite de Maghnia compositions (%).....	63
<b>Tableau III.2</b> : Composition chimique de la montmorillonite KSF.....	63
<b>Tableau III.3</b> : Caractéristique de Mn- n, Mn- H <sup>+</sup> à fr et Mn- H <sup>+</sup> à ch.....	67
<b>Tableau III.4</b> : Assignement des bandes IR de Mn- n.....	68
<b>Tableau III.5</b> : propriétés physico-chimiques de Poly (ε- caprolactone).....	72
<b>Tableau III.6</b> : propriétés physico-chimiques de polyéthylène glycol.....	73
<b>Tableau III.7</b> : les bandes de transmission IR et leurs assignations de cop ct par Mn- H <sup>+</sup> à ch.....	81
<b>Tableau III.8</b> : les bandes de transmission IR et leurs assignations de cop ct par KSF à Fr.....	81

# Introduction générale



# Introduction générale

---

## Introduction générale :

Les argiles ont été largement utilisées comme catalyseur et comme support dans plusieurs réactions organiques. Les catalyseurs à base d'argile sont souvent obtenus par des traitements acides.

Dans notre étude nous avons utilisé deux types d'argiles l'une commerciale KSF et l'autre locale montmorillonite provenant de gisement de Maghnia dans le but de la valoriser.

En vue des caractéristiques intéressantes qu'elle développe (capacité d'échange cationique, surface spécifique ...), son aspect environnemental et sa disponibilité. Nous avons utilisé ces deux types de montmorillonites comme catalyseurs après une activation acide ( $H_2SO_4$ ) et nous les avons testés dans la réaction de copolymérisation par l'ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone avec le polyéthylène glycol.

Dans ce travail, nous présentons une étude bibliographique regroupant des généralités sur les argiles particulièrement, l'activation acide des argiles et un rappel sur la copolymérisation d'un copolymère biodégradable tri-bloc poly ( $\epsilon$ -caprolactone) -poly (éthylène glycol) -poly ( $\epsilon$ -caprolactone) catalysée par une l'argile activée.

Dans la partie expérimentale nous citons les méthodes de préparation des matériaux argileux, nous abordons ensuite les résultats de caractérisation de ces matériaux (Mn- n, KSF activé par acide) par DRX et IR. Nous avons testé les catalyseurs en vue de la préparation du tri-bloc PCL-PEG-PCL, à la fin nous avons déterminé une masse moléculaire par la méthode de dosage de groupement terminal suivi par une étude cinétique de copolymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone avec le polyéthylène glycol.

# Chapitre I:

## Notions générale sur les argiles

## I.1 - Introduction :

L'argile est une des matières premières utilisées depuis la plus haute antiquité. En effet, grâce à sa plasticité, elle permettait de fabriquer aussi bien les récipients nécessaires à la vie quotidienne que la statuette du sorcier, ce nom L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations inter-foliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles [1].

## I.2 -Définition :

Le terme argile trouve son origine dans le mot grec argilos dérivé de argos qui signifie blanc, puis sa traduction en latin : argilla. Cette nomination par les anciens est semblable-t-elle due à la couleur du matériau utilisé en céramique [2].

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètre ( $<2\mu\text{m}$ ) qui représente les individus cristallins (phase minérale pure) appelés minéraux argileux responsable de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption. Mais dans les sols, ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxyde de fer et d'aluminium, quartz feldspaths) au sein d'agrégat de tailles beaucoup plus grandes [3].

## I.3 -Origines géologiques :

### I.3.1-L'héritage :

Le minéral argileux est directement issu de la roche mère sans modification de ses caractéristiques cristallographiques. C'est un minéral argileux primaire (micas et illite de plusieurs dizaines de microns ; chlorite trioctaédrique...).

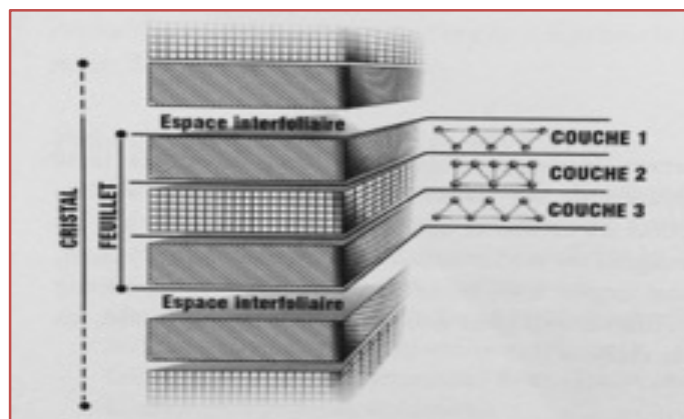


## I.3.2 -La transformation :

Les conditions de surface entraînent une modification des caractéristiques cristallochimiques du minéral argileux, néanmoins sa structure de base originelle reste conservée.

## I.3.3 -La néoformation :

Les conditions de surface entraînent la dissolution des minéraux primaires contenus dans la roche mère (argileux et/ou non argileux). Les cations et anions issus de cette dissolution passent dans la solution du sol. Si les conditions de nucléation et de croissance d'un minéral argileux sont réunies, un nouveau minéral argileux est formé dans le sol. Le minéral argileux est dans ce cas un minéral argileux secondaire néoformé (kaolinite des sols latéritiques, smectite des vertisols en bas de toposéquence) [4].



**Figure I. 1 :** Structure d'une argile [P. Andrianne, 2003, page 50] [5].

## I.4 -Formation des argiles :

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fine. Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [5].

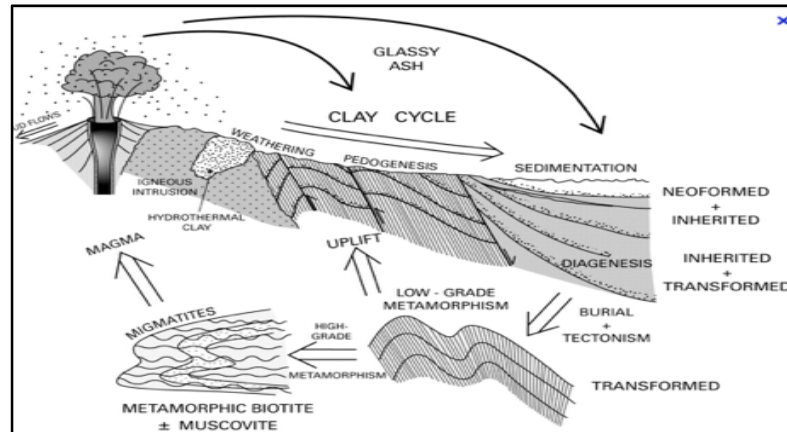


Figure I.2 : Processus de formation de l'argile.

I.5 -Structure minéralogique des agriles :

I.5.1 -Minéraux argileux :

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais parfois de silicates de magnésium) dont la structure feuilletée permet de les ranger dans la famille de phyllosilicate [6].

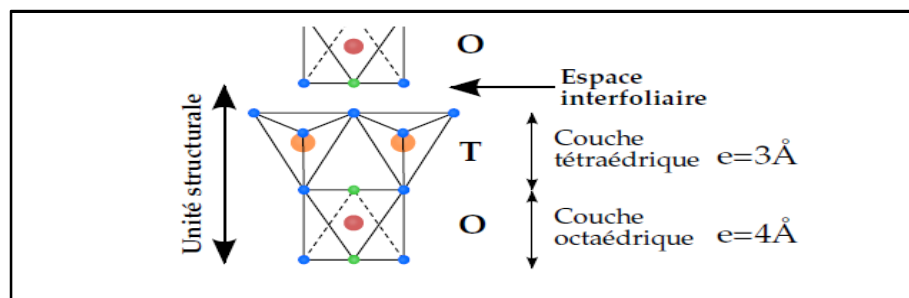
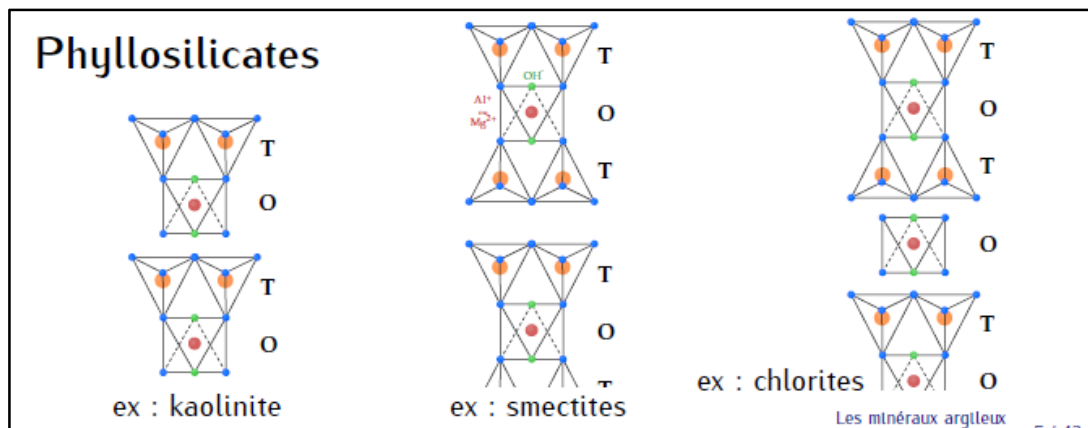
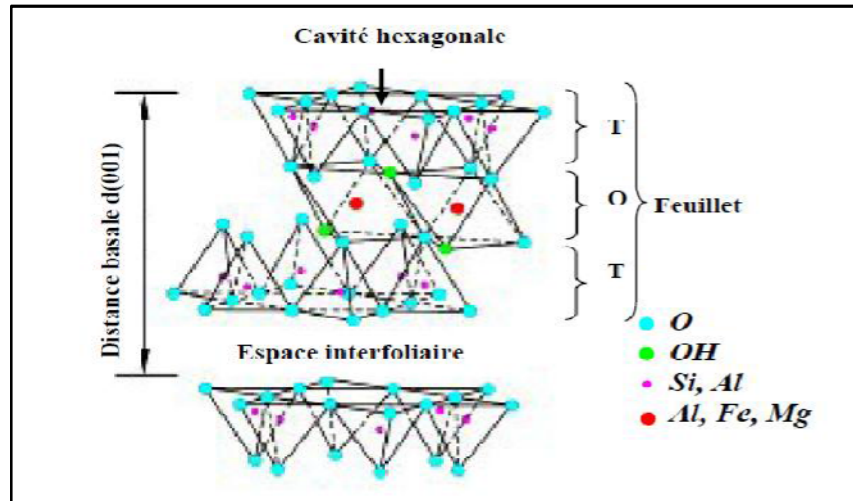


Figure I.3 : explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des argiles.

Les phyllosilicates sont pour les plupart des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium). Comme le sont également les zéolites et sont classés en fonction de leur structure microscopique obtenue par diffraction de rayon X [7].



**Figure I.4 :** Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas d'une smectite) [2].

**Les plans :** sont constitués par les atomes.

**Les couches :** association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou d'hydroxyle formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre.

Les feuillets correspondent à des combinaisons de couches.

**L'espace interfoliaire :** c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés).

**Le cristal :** résulte de l'empilement de plusieurs couches [2]:

### I.5.1.1 -La couche du tétraèdre de silice :

Dans l'élément tétraédrique, l'ion central est la silice ( $\text{Si}^{4+}$ ) qui est entouré par 4 ions d'oxygène ( $\text{O}^{2-}$ ) (figure I.5). Les tétraèdres sont liés ensemble par leurs bases en partageant un ion d'oxygène entre deux tétraèdres pour former une couche tétraédrique. La formule générale de cet ensemble est  $n [(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}]$  [8].

I.5.1.2 -La couche d’octaèdre d’aluminium ou éventuellement de magnésium :

Dans l’élément octaédrique, l’ion central est soit un ion d’aluminium ( $Al^{3+}$ ), soit un ion de magnésium ( $Mg^{3+}$ ). Ces derniers sont entourés par six ions d’hydroxyde ( $OH^-$ ) (figure I.5).

Les unités octaédriques sont liées ensemble de telle sorte que chaque groupement fonctionnel ( $OH^-$ ) est partagé entre 3 unités octaédriques.

La formule générale de ce groupement est  $n [Al_2(OH)_6]$  ou  $n[Mg_3(OH)_6]$  [8] .

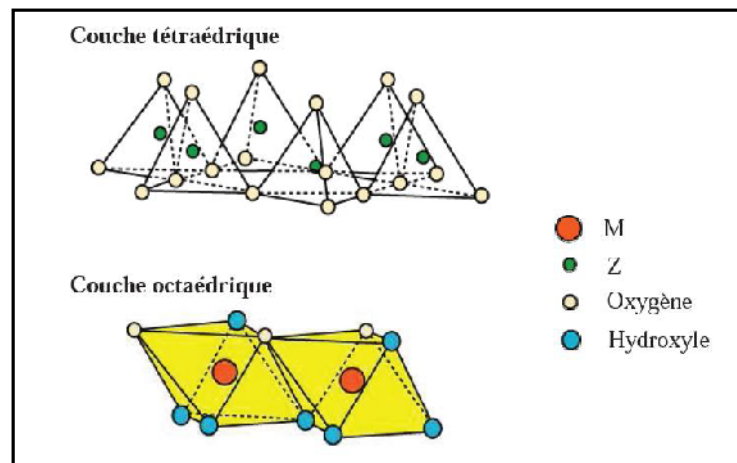


Figure I.5 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres [9].

Les vides octaédriques peuvent eux aussi recevoir des ions tel que  $Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ . Quant tous ces derniers sites sont occupés par des ion divalent ( $Mg^{2+}, Fe^{2+}$ ) on dit que le minéral est dioctaédrique. Par contre si 2/3 de ces sites sont occupés par des ions trivalents on dit du minéral qu’il est trioctaédrique (figure I.6) [2].

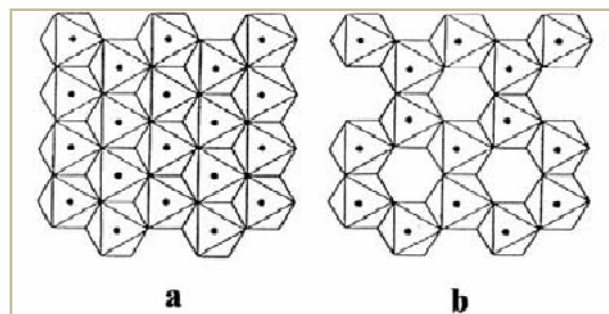


Figure I.6 : Représentation polyédrique d’un feuillet trioctaédrique(a) et dioctaédrique (b) [10].

**I.6 -Classification des minéraux argileux :**

La classification des argiles et leur nomenclature dépendent de leur composition chimiques et de l'ordre structural. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) varie avec les données structurales. Suivant le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres on distingue 2 grandes familles de minéraux :

- 1) Les minéraux fibreux qui sont des espèces à pseudo feuillets, par exemples les Palygorskites (attapulgate) et les sépiolites.
- 2) Les minéraux phylliteux à structures lamellaires.

Ces derniers sont les plus répandus et les plus étudiés. Leur classification est basée sur le mode d'association des couches structurales et le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (di ou tri octaédrique).

Selon la séquence d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques on distingue des minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T) et 2/1/1(T-O-T-O) (**tableau I.1**) [11].

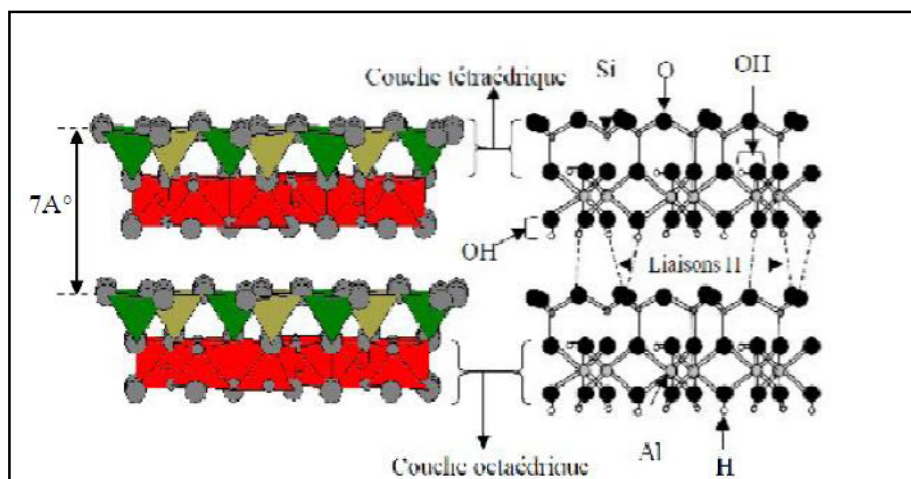
Type d'argile	Formule structurale	Charge à compenser	Groupe	Famille
1/1	$M_{2-3} Si_2 O_5 (OH)_4$	0	Kaolinite – serpentine	<u>dioctaédrique</u> trioctaédrique
2/1	$M_{2-3} Si_4 O_{10} (OH)_2$	0	Pyrophyllite talc	<u>dioctaédrique</u> trioctaédrique
		0.25-0.6	Smectite	<u>dioctaédrique</u> trioctaédrique
		0.6-0.09	Vermiculite	<u>dioctaédrique</u> trioctaédrique
		1	Mica	<u>dioctaédrique</u> trioctaédrique
		2	Mica-cassant	<u>dioctaédrique</u> trioctaédrique
2/1/1	$M_{2-3} Si_4 O_{10} (OH)_2 - M - (OH)_{2-3}$	Variable	Chlorite	<u>dioctaédrique</u> trioctaédrique

**Tableau I.1 :** Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O [12].

### I.6.1 -Minéraux de type TO :

Le feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique. Les cristallites des minéraux de type TO ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements d'hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogènes interfeuillets stabilisent alors l'empilement (figure I.7). Cet assemblage peut se faire pour différentes positions des deux plans, ce qui entraîne des déplacements relatifs des feuillets et détermine le système cristallin du minéral [2].

L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet est électriquement neutre. La cohésion des feuillets est assurée par des ponts hydrogènes. Dans ce sous-groupe d'argiles, on peut citer la famille des kaolinites (la kaolinite, la dickite et la nacrite) et l'halloysite [11]. L'équidistance caractéristique est environ  $7.1\text{Å}$  [3].



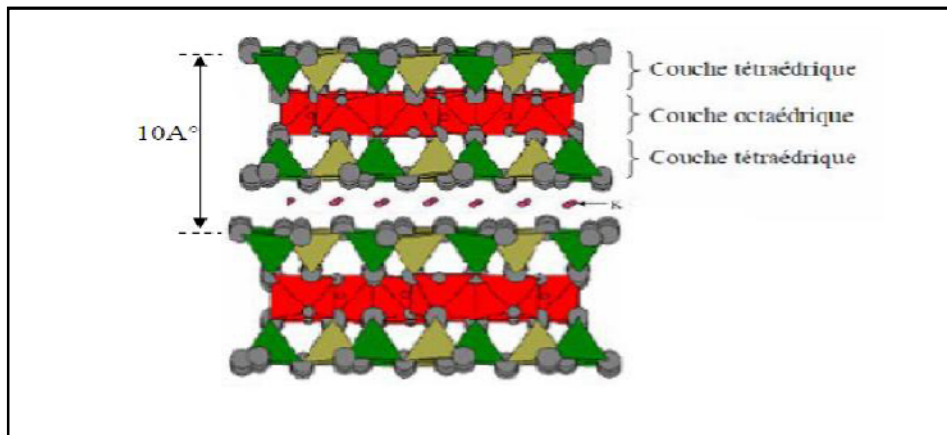
**Figure I.7 :** Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO [2].

### I.6.2 -Minéraux de type TOT :

Ce type de minéraux résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédrique (figure I.8). Les minéraux présentant cette structure sont très nombreux, car les substitutions sont fréquentes aussi bien dans la couche tétraédrique que dans la couche octaédrique, ce qui entraîne la présence de différents cations nécessaires à la neutralisation électrique. La nature de ces cations et leur liaison plus ou moins intime avec le

feuillelet qu'ils relient, multiplient les espèces chimiques et modifient les propriétés physicochimique des minéraux [2].

L'équidistance caractéristique varie de 9.4 à 15Å° selon le contenu de l'interfeuillelet. a ce type correspond les groupes du talc, des smectite, des vermiculites et des micas [3].



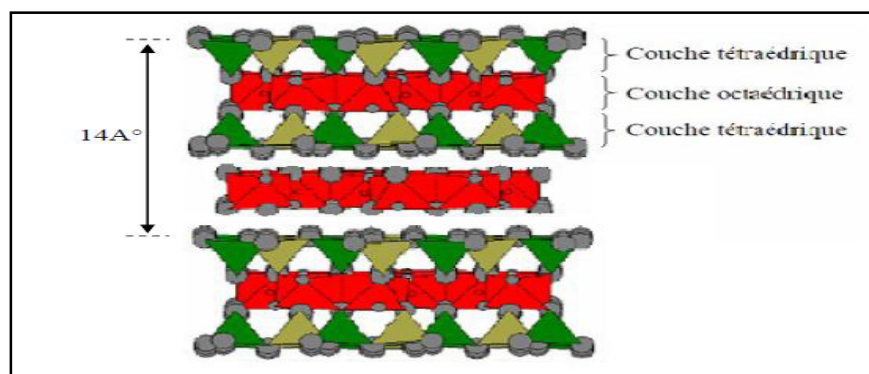
**Figure I.8 :** Représentation schématique des empilements de tétraèdres

Siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT [2].

### I.6.3 -Minéraux type TOTO :

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. La charge du feuillelet est compensé par une couche interfoliaire d'octaèdre contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium (figure I.9) [2].

l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å°, à ce type correspond le groupe du chlorite [3].



**Figure I.9 :** Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOTO [2].

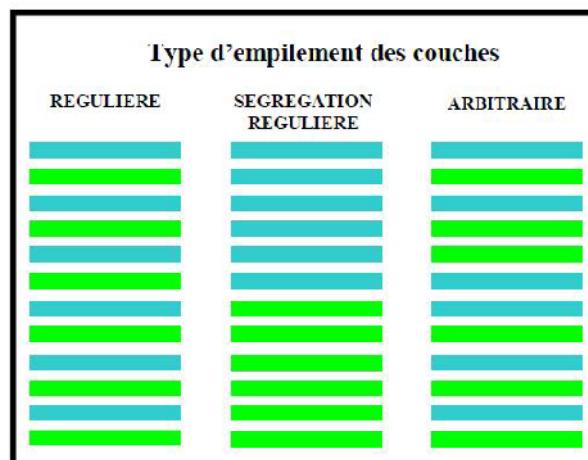


**I.6.4 -Minéraux interstratifiés :**

Les similitudes dimensionnelles, à micro échelle, des différentes argiles, permettent l'interstratification de plusieurs types de feuillets. Parmi les interstratifiés les plus fréquents, citons : illite-smectite, entre argiles T-O-T, mais aussi interstratifiés entre argiles T-O-T et argiles T-O, tel que smectite-kaolinite. Ces interstratifiés peuvent présenter tous les degrés d'ordre, entre distribution parfaitement régulière et distribution totalement aléatoire des différents types de feuillets [12].

Un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de feuillet de minéraux argileux élémentaires de nature différente, en proportion variées. Dans ce cas l'empilement des différents types de feuillet se fait selon des séquences répétitives (exemple : A-B-A-B-A-B).

Un interstratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des différents types de feuillets est aléatoire, c'est-à-dire si aucune séquence répétitive ne se dessine (figure I.10) [13].



**Figure I.10 :** Structure des minéraux interstratifiés [2].

**I.7 -Groupes des argiles :****I.7.1 -Kaolinite :**

La kaolinite est un phyllosilicate de type TO (figure I.8). On la trouve soit sous forme hydraté ou non. La kaolinite dioctaédrique non hydraté a une distance basale qui varie de 7,1 à 7,4 Å et sa formule structurale est  $2[\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4]$ . Chaque tétraèdre  $\text{SiO}_4$  de la couche tétraédrique est relié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets, le quatrième sommet étant lié à la couche octaédrique sous-jacente. Cette dernière est formée par la superposition de deux plans anioniques qui délimitent trois types de sites octaédriques non équivalents, désignés A, B et C, qui sont disposés suivant une géométrie hexagonale. L'un de ces sites reste vacant afin d'assurer la neutralité électrique du feuillet.

La position des sites vacants permet de différencier la kaolinite des autres minéraux appartenant à cette même famille. Ainsi, une kaolinite idéale est caractérisée par un empilement de feuillets où tous les sites B sont libres alors que, par exemple, la dickite est constituée par une alternance de feuillets inoccupés de type B et de type C. En tous les kaolins comprennent quatre variétés cristallographiques : la kaolinite idéal, la nacrite, la dickite et le métahalloysite ; Le minérale de forme hydratée type est l'halloysite (ou endellite) et il n'existe pas de variétés cristallographiques pour cette dernière [2].

## I.7.1.1 -Propriétés cristallines :

Le **tableau I.2** rassemble les propriétés cristallines et les variétés cristallographiques de la famille de kaolins :

Variété cristallographiques des kaolins	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
Kaolinite triclinique	5.16	8.94	7.38	91°	104°	90°
Dickite monoclinique	5.15	8.96	14.45	96°	90°	90°
Nacrite Monoclinique	5.15	8.96	43	90°	90°	90°

**Tableau I.2 :** Propriétés cristallines et variétés cristallographiques des kaolins [2].

## I.7.1.2 -Propriétés physico-chimiques [13] :

La kaolinite se caractérise par plusieurs propriétés physico-chimiques que sont-la différenciés des autres groupes des kaolins. **le tableau I.3** représente quelques propriétés Physico-chimiques de kaolinite :

Densité	Dureté	Masse molaire (g /mol)	Surface Spécifique (m <sup>2</sup> /g)
2.4 - 2.65	2 - 2.5	258	10 - 22

**Tableau I.3 :** Propriétés physico-chimiques de kaolinite.

## I.7.1.3 -Composition chimique de kaolinite [13] :

La composition chimique de kaolinite est regroupée dans le **tableau I.4** :

Groupe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg	K <sub>2</sub> O	MnO	PAF
Kaolinite	45.48-	3-40.46	0.06-0.77	Trace	Trace	Trace	13 –
(%)	46.8			0.17	0.42	0.05	14.16

**Tableau I.4** : Composition chimique de kaolinite.

## I.7.2 -Illite :

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine entre deux couches de silice. Dans les couches de silice, un ion Si<sup>4+</sup> sur quatre est remplacé par un ion Al<sup>3+</sup>. Le déficit de charge qui en résulte est compensé par les ions K<sup>+</sup> qui assurent des liaisons assez fortes entre les feuillets. On peut aussi rencontrer dans le feuillet de silice certaines substitutions isomorphes partielles de Al<sup>3+</sup> par Mg<sup>2+</sup> et F<sup>2+</sup> ainsi que de silicium par l'aluminium.

Les particules des illites sont plates de forme moins régulière que celle des particules de kaolinite [8].

### I.7.2.1-Propriétés physico-chimiques [13]:

Les propriétés physico-chimiques de l'illite sont rassemblées dans le **tableau I.5** :

Epaisseur des plaquettes moyenne (µm)	Masse volumique g/cm <sup>3</sup>	Dureté	Masse molaire g/mol	Surface spécifique m <sup>2</sup> /g	Formule générale
0.01-0.3	2.12-3.00 d'après Goodman 1980	2	814	100	$K_{0.5}(A_{10.5}Si_{3.5}O_{10})(OH)_2$

**Tableau I.5** : Propriétés physico-chimiques de l'illite.

**I.7.3 -Halloysite ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ ):**

L’halloysite étant une argile minérale dioctahedral de type TO de la famille des Kaolinites. La structure et la composition chimique de l’halloysite est similaire à celle de la kaolinite, dickite ou nacrite cependant les feuillets les constituant sont séparées par une couche de molécule d’eau si bien que l’équidistance 001 est  $10.1A^\circ$ . La présence de molécules d’eau entre feuillets entraîne une certaine indépendance des feuillets qui permet leur enroulement en tubes. On explique cet enroulement par le fait que les feuillets seraient soumis à des tensions, la couche octaédrique ayant un réseau légèrement inférieur à celui de la couche tétraédrique [2].

Par déshydratation vers  $75^\circ C$  ou  $80^\circ C$ , parfois, même à la longue à l’air libre, le minéral perd une partie de son eau et l’on obtient le méta halloysite [14].

Type d'argile Paramètre	Halloysite hydrate ( $10A^\circ$ )	Méta halloysite ( $7A^\circ$ )
a ( $A^\circ$ )	5.14 + 0.04	5.14+ 0.04
b ( $A^\circ$ )	8.90 + 0.04	5.90+ 0.04
c ( $A^\circ$ )	20.7 + 0.1	14.9+ 0.1
$\gamma$ ( $A^\circ$ )	99.7	101.9

**Tableau I.6 :** Propriétés cristallines d’halloysite hydraté et méta halloysite [14].

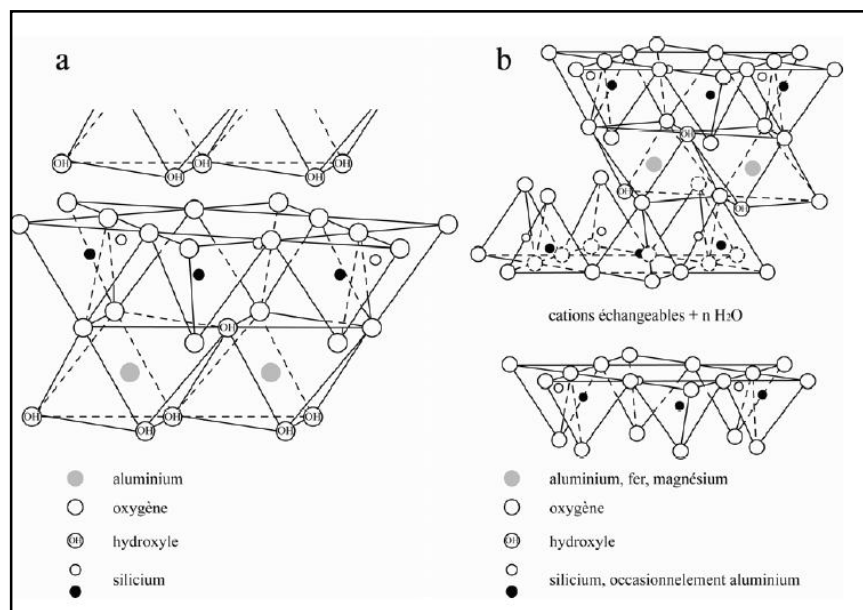
**I.7.4 -Montmorillonite :**

La montmorillonite, appelée aussi smectite, est un minéral argileux de type TOT dont le feuillet élémentaire est composé d’une couche d’alumine comprise entre deux couches de silice. Une substitution partielle de l’aluminium Al par le magnésium Mg est fréquente (figure I.11) .les forces de Van der Waals sont faibles par rapport aux autres forces de liaison. Cela se traduit par une déficience en charge négative nette dans les feuillets en octaèdre .Pour cette raison les ions échangeables peuvent pénétrer dans la structure et séparer les couches. La montmorillonite est donc caractérisée par une structure instable qui est affectée par la présence d’eau. Les plaquettes de montmorillonite ont une forme quelconque est de taille très petite [8].

Parmi les minéraux les plus importants de la famille des smectite on trouve la montmorillonite, c'est cette variété de smectite que nous avons utilisée pour réaliser l'étude expérimentale.

La montmorillonite est une argile dioctaédrique de groupe de smectite et se compose de couches empilées d'aluminosilicate. Le tétraèdre de silice (T) ( $\text{Si}^{4+}$  dans la coordination tétraédrique avec  $\text{O}^{2-}$ ) et l'octaèdre d'alumine (O) ( $\text{Al}^{3+}$  dans la coordination octaédrique avec de  $\text{O}^{2-}$ ) sont reliés (par le partage de  $\text{O}^{2-}$  aux coins et aux bords du polyèdre) de telle manière qu'une feuille d'alumine octaédrique soit serrée entre deux feuilles de silice tétraédriques, de forme T-O-T [15].

Une substitution partielle de  $\text{Al}^{3+}$  dans les couches octaédriques par  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ , une substitution partielle de  $\text{Si}^{4+}$  dans les couches tétraédriques par  $\text{Al}^{3+}$  dans les argiles naturelles. En raison de cette substitution, les couches de T-O-T sont chargées négativement et l'espace intercalaire entre les couches de T-O-T est occupé par les cations est occupé par les cations échangeables comme  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  pour neutraliser la charge [15].



**Figure I.11 :** Représentation schématique de la structure (a) d'une argile T-O de type kaolinite et (b) d'une argile T-O-T de type montmorillonite [12].

**I.7.4.1 -Propriétés physico-chimiques [13] :**

les propriétés physico-chimiques de la montmorillonite :

Epaisseur des plaquettes moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Masse volumique $\text{g/cm}^3$	Dureté	Masse molaire $\text{g/mol}$	Surface spécifique $\text{m}^2/\text{g}$	Formule générale
0.001-0.01	2.12-3.00 d'après Goodman 1980	Minéral très tendre se laisse couper comme le savon	814	800	$(\text{OH}_4)\text{Si}_8(\text{Al}_{13.34}\text{Mg}_{0.66})\text{O}_{20}, n \text{H}_2\text{O}$  (ou $\text{Na}_{0.66}$ au lieu de $\text{Mg}_{0.66}$ )

**Tableau I.7 :** représente les propriétés physico-chimiques de la montmorillonite

**I.8 -La classification des argiles phylliteuses :**

La classification des argiles phylliteuses est basée sur la disposition, le nombre de couches tétraédriques et octaédriques ainsi que la distance interréticulaire  $d_{001}$  [16].

**Minéraux à 7 Å (type 1/1 ou TO) :**

Les minéraux de ce groupe sont caractérisés par une structure comprenant une couche de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et une couche d'octaèdres  $\text{Al}(\text{OH})_6$  dont l'épaisseur de la feuille est de 7Å.

Ces minéraux appartiennent à la famille de la Kaolinite dont la formule est :  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .

**Minéraux à 10 Å (type 2/1 ou TOT) :**

Les minéraux de ce type ont des feuillets constitués d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques de type tétra-octa-tétra comme la montmorillonite et l'illite et un espace interfoliaire contenant des molécules d'eau et ayant des distances variables suivant la direction (001).

**Minéraux à 14 Å (type 2/1/1 ou TOTO) :**

Ce type de minéraux est constitué par deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques comme les chlorites.

**I.9 -Structure de la montmorillonite :****I.9.1 -Théories de la structure de la montmorillonite :**

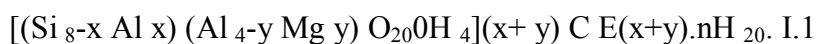
L'établissement de sa structure a fait l'objet de nombreuses études. La plus connue est celle de Hofmann, Endel et Wilm.

**Structure selon Hofmann, Endel et Wilm**

La montmorillonite est composée d'unités constituées de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique. Elles sont disposées de telle sorte que les atomes d'oxygène des sommets de chaque tétraèdre de silicium et un des plans d'hydroxyles de la couche octaédrique, se situent dans un même plan. Les sommets des tétraèdres sont formés par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central ainsi qu'aux atomes d'oxygène des octaèdres par liaisons covalentes. Les octaèdres ont par contre leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygène et de deux hydroxyles de la couche octaédrique placée directement en dessous des cavités hexagonales du réseau d'oxygène de la couche tétraédrique [17].

**I.9.2 -Formule chimique de la montmorillonite :**

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire.



$[(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{20}\text{OH}]^-$  : Macroanion qui compose le feuillet.

Y/8 : Proportion de Si substituée par Al tétraédrique.

X/4 : Proportion d'Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.

CE(x, y) : Cations échangeables dans l'espace interfoliaire [18].



**I.9.3 -Propriétés et caractéristiques de la montmorillonite :****I.9.3.1 -Capacité d'échange cationique (CEC) :**

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution iso-morphique des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  et de la substitution de  $Si^{4+}$  par  $Al^{3+}$  dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs [19].

Les liaisons entre les feuillets sont faibles et encore plus avec la présence des molécules d'eau, ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaire ou superficiels de s'échanger avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile, ces cations sont appelés « cations échangeables » [20].

**I.9.3.2 -La surface spécifique :**

La surface spécifique est égale au rapport des volumes sur la surface des phyllosilicates. Pour cette raison les méthodes les plus utilisées qui déterminent la surface spécifique des phyllosilicate sont basées sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu' à sa saturation. Pareillement on mesure le volume qui est additionné jusqu'à la saturation du phyllosilicate. Le réactif sélectif est nécessaire[21], il peut se développer depuis l'interaction spécifique avec le phyllosilicate étudié jusqu'à couvrir toute sa surface [22,23].

**I.9.3.3 -La densité de charge spécifique :**

Parmi les caractéristiques les plus intéressantes, nous avons la densité de charge spécifique qui est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique de la particule argileuse. L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui provoque une condensation de la double couche, donc une diminution de son épaisseur. Enfin les montmorillonites ont des surfaces spécifiques très importantes couplées à une grande anisotropie.

**I.9.3.4 -Propriétés de gonflement et le rôle du cation compensateur :**

Le gonflement est une séparation des feuillets de montmorillonite jusqu'à l'équilibre interfoliaire et sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre jusqu'à 100 Angströms, sous pression atmosphérique pour certaines montmorillonites sodiques. Presque toute la surface interfoliaire est occupée par les anions, donc les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophilique ; ce qui est évident car il existe des cations compensateurs dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement ne concernent que le greffage des cations inorganiques dans les galeries, ce qui n'est pas valable pour tous les phyllosilicates.

Le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petites tailles et faiblement chargés. Selon le type de cation compensateur suivant, on classe le gonflement des feuillets en décroissant:  $Li^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{2+} > K^+$ . Le cas du potassium est spécifique parce que cet ion possède la dimension des cavités en surface du feuillet et s'y retrouve piégé à cause de leur structure. Il devient donc moins hydratant et difficilement échangeable [23,24].

**I.10 -Propriétés et rôle des minéraux argileux :**

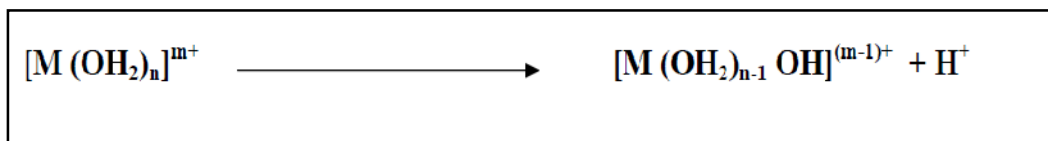
Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la Structure en feuillets et la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surfaces des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent à l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau- argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argiles se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait. Les minéraux argileux sont donc susceptibles de capter d'importantes quantités de cations présents dans une phase aqueuse mise en leur contact. Ce phénomène de rétention est appelé phénomène d'échange cationique [1].

**I.11 -Acidité des argiles :**

Plusieurs mesures de l'acidité des couches d'argile ont été menées en utilisant des mesures de conductivité de surface [25] , la RMN et les indicateurs de Hammett [26,27].

L'argile possède des propriétés acides à la fois de Bronsted et Lewis.

La source la plus importante de l'acidité de type Bronsted résulte de la dissociation des molécules d'eau dans la sphère d'hydratation des cations échangeables à l'interface [28,29] comme le montre la réaction suivante :



L'acidité dépend de la quantité d'eau présente dans l'argile, elle est due à une substitution dans le réseau octaédrique ou tétraédrique [30].

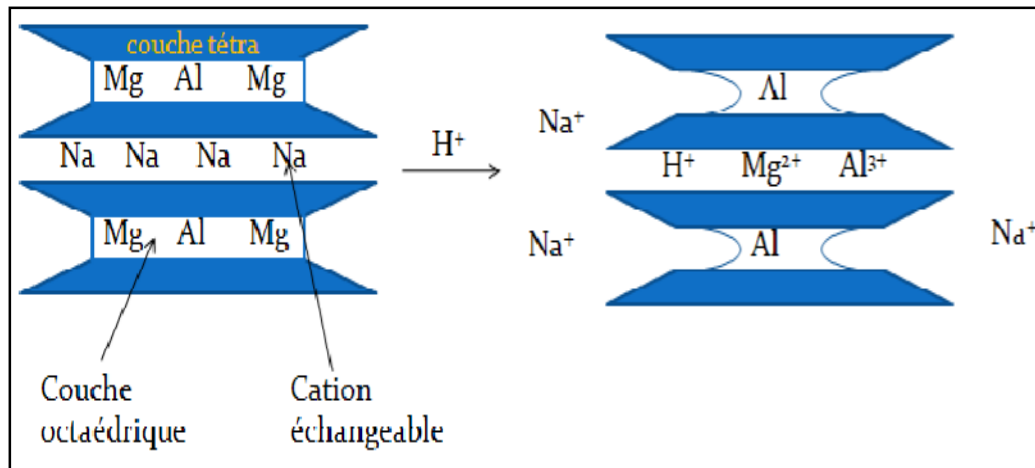
L'acidité est au maximum quand le contenu de l'argile en eau est faible (la charge des ions  $M^{4+}$  est peu dissipée par l'excès d'eau) et quand des espèces hautement polarisantes telles que  $M^{3+}$  sont remplacées par les cations naturels  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$  [31].

**I.12 -Activation acide de la montmorillonite :**

L'activation acide comprend le traitement de l'argile avec une solution d'acide minéral ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ), dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface [20]. Elle fait augmenter la surface spécifique de l'argile de 40mg-1 à 500mg-1 par la désagrégation des particules de l'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minérales, et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique [32].

Le processus d'activation acide détruit une partie de la structure d'argile, il enlève le fer, l'aluminium et le magnésium de la couche octaédrique (figure I.12). Les cations échangeables sont remplacés principalement par les cations d' $Al^{3+}$  et de  $H^+$  [33].

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



**Figure I.12 :** Représentation de l'effet de l'activation acide [33].

D'après l'étude J.Ravichandran et al. [33] où ils ont traité la montmorillonite par HCl avec différentes concentrations, ils ont montré que la surface spécifique augmente avec l'augmentation de la concentration jusqu'à 1M. Pour des concentrations supérieures à 1M la surface spécifique commence à diminuer.

Un autre travail effectué par B. Tyagi et al [34] où ils ont traité la montmorillonite par  $H_2SO_4$  avec différentes concentrations, ils ont montré que la destruction de la couche octaédrique à faible concentration. Plus de 3M la couche tétraédrique commence à se détruire.

### I.12 -Domaines d'application de la Montmorillonite :

Du fait des propriétés présentées par la montmorillonite citées plus haut, elles connaissent un champ d'applications très variés :

- Dans l'industrie pétrolière, notamment dans le domaine de la catalyse [34]:
- La montmorillonite traitée par acide est utilisée dans nombreux réactions tels que la dimérisation des acides gras insaturés en acides dicarboxyliques et l'alkylation des phénols.

Les montmorillonites échangées par les cations sont aussi des catalyseurs efficaces, nous donnons par exemple : les montmorillonites échangées par Al et Cr sont utilisées dans des réactions de lactonisation, nous notant aussi les montmorillonites échangées par le Fe et le Co qui servent à la protonation de plusieurs espèces organiques.

La Bentonite sodique échangée par des cations avec une densité de charge élevée tels que : Al, Cu, Fe et Cr, sont des catalyseurs efficaces et sélectifs pour la production de l'acétate éthylique à partir de l'éthylène et l'acide acétique.

- Dans le forage comme un fluide de forage.
- Dans le domaine de la dépollution, la Bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs [35, 36].

# Références bibliographiques :

- [1] BOUZIANE Nouzha. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en Université Mentouri de costantine. P .3-13-20-24-73, 2007.(Mémoire de magistère, université Souk Ahras).
- [2] BOUDCHICHA Mohamed Réda. Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite. Université El-Hadj Lakhder –BATNA .P .3-4-5-8-9-10-12-13-14, 2010 .(Mémoire de magistère, université Souk Ahras).
- [3] AMIROUCHE Leila. Etude de pouvoir de sorption du cuivre II, du zinc II et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-onde. Université de Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU .P.3-5 ,2011.(Mémoire de magistère, université Souk Ahras).
- [4] HUBERT Fabien. Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols climat tempère. Implications minéralogique et pédologique. Université de POITIERS. P.35, 2008.
- [5] GAOMBALET Jérôme. Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage .Ecole polytechnique. P.30, 2004.
- [6] MRAD Mohamad. Modélisation de comportement hydromécanique des sols gonflants non saturés. Institut national polytechnique de LORRAINE. P .6, 2005.
- [7] ROTENBERG Benjamin. Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans l'argile. Université pierre et marie curie PARIS .P .9, 2007.
- [8] MEKKI Lakhdar. Méthodologie d'étude et techniques d'identification des paramètres de comportement des sols fins soumis à des cycles de sécheresse prolongée (application aux argiles expansives de m'sila) .Université Mohamed Boudiaf M'SILA. P .6-7-10 ,2006.

## Références bibliographiques

---

- [9] GAUTIER Mathieu. Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Université D'ORLEANS . P .24, 2008.
- [10] LEBRE Cédric. Elaboration et caractérisation de talcs synthétiques pour l'amélioration des propriétés physiques des matériaux composites industriels (Revêtements de surface, plastique, peintures, ...) incorporant du talc comme charge minérale. Université de TOULOUSE III .P 23, 2007.
- [11] Charradi Khaled. Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires. Université de GRENOBLE. P .5- 6,2010.
- [12] DROUIN Sylvain. Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la matière organique pétrolière. Université D'ORLEANS. P .24-25-26, 2007.
- [13] CHICHOUCHE Hamina Makhloufi .Influence de l'ajout pouzzolanique (argile cuite) sur les caractéristiques physico-chimique des ciments. Université de Mohamed Boudiaf de M'SILA. P. 14 -16-17-18, 2006.
- [14] BERREDJEM Yamina. Caractérisation de kaolin hydrothermale et essais à l'adsorption des phénols en milieu aqueux. Université Badji Mokhtar d'ANNABA. P.11-12, 2001.
- [15] B. Tyagi , Chintan D. Chudasama, Raksh V. Jasra. Spectrochimica Acta Part A 64 (2006) 273.
- [16] S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau « Minéralogie des argiles », tome II, 2ème édition, Masson, Paris (1982).
- [17] U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, Kristallstruktur and Quellung von Montmorillonit, Zeolit. Krist. 861, 340, 1933.
- [18] M. Boutehala, Thèse de magister, Université de Sétif, Alger, (1992).
- [19] L. Xu, L.Zhu, Structure of hexamethonium exchanged bentonite and the sorption

## Références bibliographiques

---

- characteristics for phenol, Coll. And Sur. Physicochem. Eng. Aspects 307 (2007) 1-6.
- [20] R.S.Juang, S.H.Lin, K.H.Tsao, Mechanism of sorption of phenols from aqueous solutions onto surfactant-modified montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 254 (2002) 234-241.
- [21] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, *A: Physicochemical and Engineering Aspects* 205 (2002) 161-172.
- [22] F. Ch. Huang, J. F. Lee, Ch. K. Lee, H.P. Chao, Effects of cation exchange on the pore and surface structure and adsorption characteristics of montmorillonite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 239 (2004) 41-47.
- [23] Q.Yuani, M. Wei, Z. Wang, G. Wang, and Xue Duan, Preparation and characterization of L-Aspartic acid-intercalated layered double hydroxide, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 52, No.1, (2004) 40-46.
- [24] A. Vazquez, M. López, G. Kortaberria, L. Martín, I. Mondragon, Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination, *Applied Clay Sci.* (2007).
- [25] J.J Fripiat, A.N. Jelli, G. Poncelet and J. andre ; *Journal. Phys.Chem*, 69, 218 (1965)
- [26] D.H. Solomon, J.D. Swift and A.J Murphy; *Journal. Macromol.Sci.Chem*, A5 , 587 (1971).
- [27] A.M. Caine, Phd Thesis, Lancashire Polytechnic (1990).
- [28] M.M. Mortland and K.V. Raman; *Clay and Clay Miner*, 16, 393 (1968).
- [29] M.M. Mortland, *Trans.9th Int, Congr.Soil.Sci*, 691 (1968).
- [30] J.J Fripiat and Cruz. M.I- Crumplido ; *Ann, Rev. Earth.Planet.Sci* , 2 , 239 (1968).
- [31] *Hand book of clay science vol 1. Édition EL SEVIER* (2006).



## Références bibliographiques

---

- [32] F. Wypych and K. Gundappa Satyanarayana. Clay Surfaces Fundamentals and Applications. Edition ELSEVIER(2004).
- [33] J. Ravichandran and B. Sivasankar, clays and clays minerals, Vol. 45, No. 6, 854-858,1997.
- [34] H.H. Murray, « APPLIED CLAY MINERALOGY: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays», chapter 6, Elsevier. Edition 2007.
- [35] Y.H. Shen, Water Research, 36 (2002) 1107.
- [36] J. Ojiang, C. Cooper, S. Ouki., Chemosphère, 47 (2002) 711.

**Chapitre II :**  
**Généralités sur les copolymères**  
**biodégradables**

### II.1 -Introduction :

Le polycaprolactone (PCL) est un polymère qui présente un grand intérêt en ingénierie et domaine biomédicale. Toutefois, sa vitesse de dégradation est généralement trop lente. Pour modifier ses propriétés, par exemple, favoriser l'adhésion de cellules, la diffusion de principes actifs et de améliorer sa dégradabilité, la PCL a été souvent copolymérisée avec d'autres polymères. Dans ce cadre, la synthèse des copolymères à blocs est réalisée par polymérisation d'un monomère sur un macro-initiateur ou par des techniques de couplage telles que la chimie de clic.

Dans ce chapitre, nous allons donner un rappel bibliographique sur les copolymères puis nous indiquerons la synthèse du PCL. Enfin, nous citerons quelques travaux de synthèse des copolymères à base de l'  $\epsilon$ -caprolactone [1].

### II.2 - le concept de polymère :

#### II.2.1 - définition :

Le concept de polymère a moins d'un siècle, parce que pendant longtemps les chimistes n'ont pas admis qu'une molécule pouvait être très grosse. Un polymère est en effet une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive, encore appelée unité de répétition, comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes. Les termes « unité constitutive » et « unité de répétition » sont, de nos jours, préférés à « motif monomère » ou « unité monomère ».

Un polymère peut être schématisé par l'enchaînement covalent suivant, dénommé chaîne macromoléculaire :



Les polymères définis ci-dessus sont obtenus par la répétition d'une seule unité constitutive : ce sont des homopolymères. Par opposition, les copolymères ont des chaînes comportant plus d'un type d'unité de répétition.

#### II.2.2 -le fait macromoléculaire :

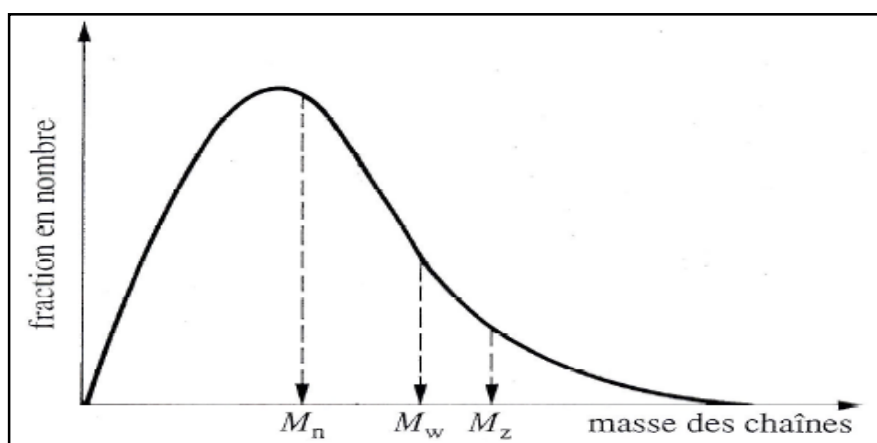
La masse molaire d'une macromolécule  $(-A-)_n$  est le produit du degré de polymérisation  $n$  par la masse molaire de l'unité constitutive  $-A-$ . On considère en général que

## Chapitre II : Généralités sur les copolymères biodégradables à base (PCL co PEG)

---

l'on est en présence d'une macromolécule lorsque sa masse molaire atteint 1000 ou quelques milliers de g/mol. Toutefois, les polymères ayant un intérêt technique ont des masses molaires en général comprises entre  $10^4$  et  $10^6$  g/mol. Dans le cas des polymères industriels, la chaîne contient donc la plupart du temps des milliers, voire des dizaines de milliers, d'unités constitutives. Ainsi, pour le polyéthylène on compte fréquemment 10 000 groupes  $\text{CH}_2$ , soit une masse molaire de 140 000 g/mol. Une telle chaîne complètement étirée a une longueur de 1,26  $\mu\text{m}$ . Compte tenu du caractère aléatoire de la plupart des réactions de synthèse, un composé macromoléculaire, c'est à- dire un corps composé de très nombreuses macromolécules, présente une hétérogénéité de longueurs de chaînes, et donc de masses molaires. On dit qu'il est polymoléculaire ou polydispersé (en anglais polydispersed).

La meilleure façon de décrire cette hétérogénéité est la courbe de distribution des masses molaires, qui donne la fraction, molaire ou massique, de chaînes ayant une masse molaire donnée (Figure II.1).



**Figure II.1** : Courbe de distribution des masses molaires. Positions des différentes masses molaires moyennes [2].

### II.2.3 - Structure des polymères :

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés.

### 2.3.1 -Polymères linéaires :

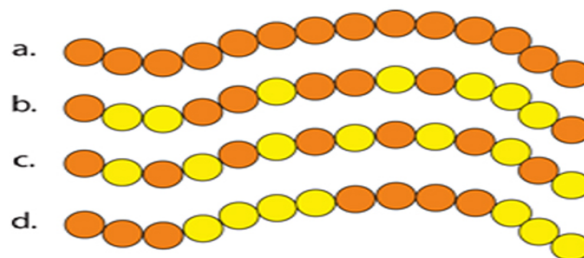
Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et représente un comportement de solide.

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse.

La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique.

La figure I.2 donne différents exemples de polymères linéaires.



**Figure II.2 :** polymères linéaires

(a. homopolymère, b: copolymère statistique, c: copolymère alterné, d: copolymère séquencé)

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères.

### 2.3.2 -Polymères ramifiés :

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

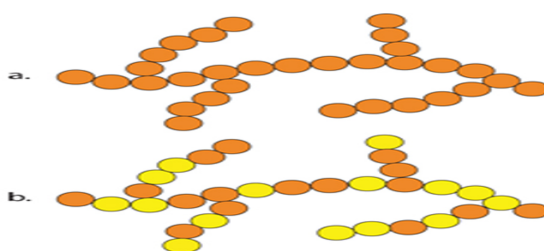


Figure II.3 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).

### 2.3.3 -Polymères réticulés :

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau.

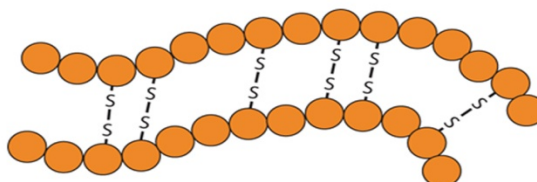


Figure II.4 : polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.

### 2.3.4 -Polymères amorphes et polymères cristallisés :

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance.

Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles. Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être objectivables en lumière polarisée.

## Chapitre II : Généralités sur les copolymères biodégradables à base (PCL co PEG)

---

Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline [2].

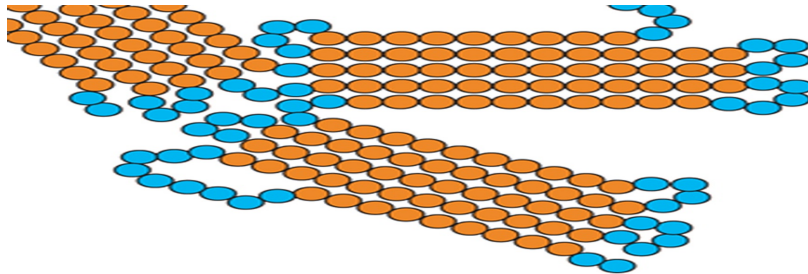


Figure II.5 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé [2].

### II.2.4 -Cycle de vie des polymères :

-**Elaboration** : Les polymères sont synthétisés en reliant entre elles par des liaisons covalentes des petites molécules, appelées molécules de monomère, molécules monomères ou plus simplement monomères.

- **Formulation** : Après leur synthèse, les polymères ne sont jamais utilisés tels quels. On leur ajoute diverses substances qui modifient leur comportement, en remplissant différentes fonctions :

- **Stabilisants** : le polymère « pur » est fragile. Il peut subir sous l'action de divers agents (chaleur, lumière, eau, radiations ionisantes, actions mécaniques lors de la transformation, etc.) des réactions de dégradation, qui se traduisent par une modification de la structure chimique (oxydation) et/ou une diminution de la masse molaire, et entraînent une altération des propriétés physiques. L'emploi de stabilisants permet de limiter ces phénomènes.

- **Additifs pour faciliter la transformation** : lubrifiants, agents de démoulage, etc.

- **Colorants** : pigments minéraux (dioxyde de titane) ou organiques (noir de carbone).

- **Plastifiants** : pour rendre le matériau plus souple ; charges (carbonate de calcium, mica, talc) et renforts (fibres de verre) : l'objectif peut être une réduction du coût, mais on cherche en général une amélioration des propriétés mécaniques (augmentation du module d'élasticité)

## Chapitre II : Généralités sur les copolymères biodégradables à base (PCL co PEG)

---

- **renforcement au choc** : nodules de caoutchouc ; additifs anti-combustion, etc.

-**Mise en œuvre** : Elle peut se faire à partir de poudres (revêtements), de solutions ou d'émulsions (peintures, colles et adhésifs, fibres Kevlar), de l'état fondu (cas le plus fréquent), de l'état caoutchoutique (soufflage de bouteilles) ou de l'état solide (étirage de fibres et de films, usinage de pièces mécaniques).

- **Utilisation, mettant à profit les propriétés des polymères** : Faible coût, faible masse volumique (en général de 0,9 à 1,5 g/cm<sup>3</sup> et pouvant descendre à 0,4 g/cm<sup>3</sup> dans le cas de mousses), propriétés mécaniques (résistance au choc), optiques (transparence), thermiques et électriques (caractère isolant), physico-chimiques (effet barrière, résistance à la corrosion).

- **Devenir après usage** : élimination (mise en décharge), réutilisation ou valorisation (recyclage) ?

### II.2.5 -Matériaux pour l'ingénieur :

#### II.2.5.1 -Synthèse des polymères :

##### II.2.5.1.1 -Les grands procédés :

On distingue deux grandes méthodes de synthèse : la polymérisation en chaîne et la polycondensation. Les polymères obtenus sont respectivement dénommés polymérisats et polycondensats.

#### 1 - Polymérisation en chaîne :

La polymérisation en chaîne nécessite la présence de centres actifs. Ceux-ci peuvent être créés soit in situ sous l'influence d'une forme d'énergie externe (chaleur, radiations lumineuses ou ultraviolettes, rayonnements  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , neutrons), soit le plus souvent à partir d'un composé réactif ou amorceur, que l'on ajoute au milieu réactionnel, et qui donne naissance à une substance amorçant  $R^*$  possédant un centre actif. Les centres actifs peuvent être des radicaux, des anions et des cations. Ils sont capables de réagir avec des molécules monomères insaturées ou hétérocycliques, puis d'assurer la croissance rapide du polymère par addition successive de monomères dans une réaction en chaîne. La croissance de la macromolécule ne s'arrête que lorsque le centre actif a disparu. Ainsi, une réaction de polymérisation comporte trois phases: amorçage, propagation, interruption [3].



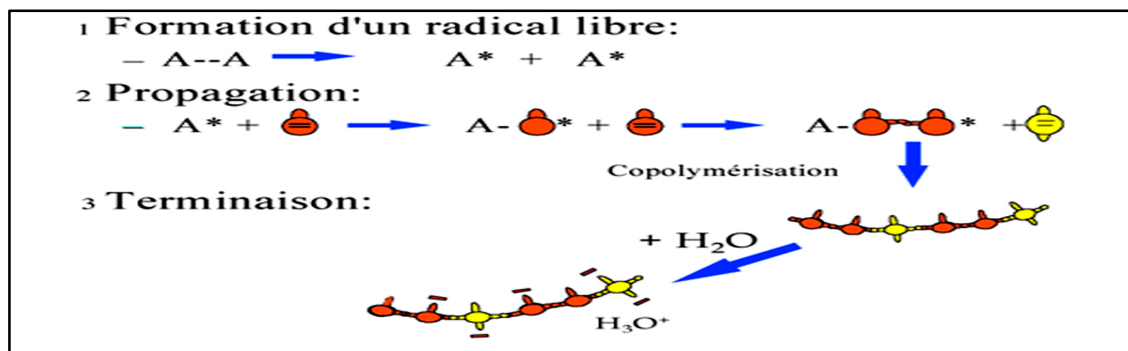


Figure II.6 : Représentation schématique de la polymérisation radicalaire d'un copolymère d'acide acrylique (billes oranges) et méthacrylique (billes jaunes).

## 2 -Polycondensation :

Les réactions de polycondensation ou de polymérisation par étapes consistent en l'union de molécules polyfonctionnelles (c'est-à-dire portant plusieurs fonctions chimiques : acide, alcool, amine, etc.) par les réactions chimiques habituelles d'estérification, d'amidification, d'anhydrification, etc. Ces réactions peuvent se faire avec élimination (polycondensation proprement dite) ou sans élimination (polyaddition) de petites molécules. Un exemple est fourni par les polyamides, qui sont préparés à partir de diamines et de diacides avec élimination de molécules d'eau [3].

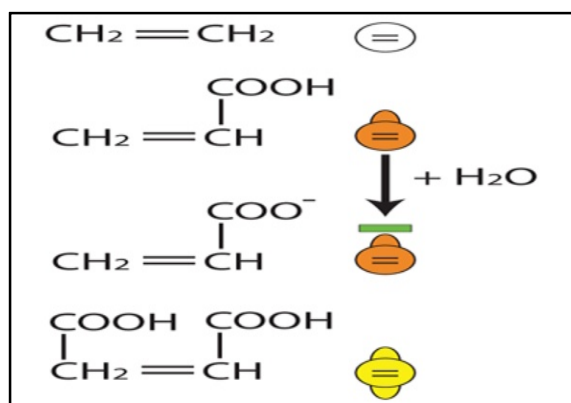


Figure II.7: Représentation schématique d'un monomère (éthylène en blanc, acide acrylique en orange, maléique en jaune) [3].

### II.2.6 -Nomenclature des polymères :

Plusieurs systèmes peuvent être utilisés pour désigner un homopolymère :

#### II.2.6.1 -Nomenclature basée sur le processus de formation :

Ce système s'applique principalement aux polymères préparés à partir d'un seul monomère. Les noms de tels polymères sont élaborés en ajoutant le préfixe « poly » au nom du monomère (exemples : polyéthylène, polypropylène, polystyrène). Lorsque le nom du monomère est composé de plusieurs mots, comporte un substituant, ou est particulièrement compliqué, il est mis entre parenthèses après le préfixe « poly » (exemple : poly(chlorure de vinyle)). 46 Matériaux pour l'ingénieur

#### II.2.6.2 -Nomenclature de certains polycondensats basée sur leur structure :

Pour les polycondensats préparés à partir de deux monomères différents, le nom du polymère est obtenu en faisant suivre le préfixe « poly » du nom du composé chimique (ester, amide, etc.) résultant de la réaction de condensation. Ainsi le polymère préparé à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol est le poly(téréphtalate d'éthylène). De même, le poly(hexaméthylène adipamide) est produit par la polycondensation de l'acide adipique et de l'hexaméthylène diamine.

### II.2.7 -Classification des polymères :

Les polymères peuvent être classés selon divers critères, qui ne s'excluent pas les uns les autres :

**Selon la structure chimique et la microstructure :** Nous ne présentons ici que les éléments intervenant dans la classification :

- **Constitution:** polymères à chaîne carbonée ou non (silicones), homo- et copolymères.
- **Dimensionnalité :** polymères linéaires, ramifiés, réticulés ;
- **Enchaînements des unités constitutives dans les copolymères :** copolymères statistiques, alternés, à blocs, greffés.
- **Configuration :** isotactique, syndiotactique, atactique.
- **État physique :** amorphe, semi-cristallin.

## Chapitre II : Généralités sur les copolymères biodégradables à base (PCL co PEG)

---

**Selon l'origine, on peut classer les polymères en trois groupes :**

- **Les polymères naturels :** cellulose, caoutchouc naturel, etc. ;
- **Les polymères artificiels, dérivés des polymères naturels :** nitrate et acétate de cellulose, ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre).
- **Les polymères synthétiques, produits dans des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation.**

**Selon le mode de synthèse :** polymérisats et polycondensats.

**Selon les propriétés :** une des propriétés mises en cause est l'influence d'une élévation de température. Une autre est le comportement élastique.

Il en résulte qu'on distingue trois grandes familles :

- **Les thermoplastiques :** ils acquièrent par chauffage une fluidité suffisante pour être transformés sans modification de leur structure chimique, et donc a priori de façon réversible, aux phénomènes de dégradation près. Parmi les principaux thermoplastiques, on peut citer le PE, le PP, le PS, le PVC, les polyamides, le PET.
- **Les thermodurcissables :** une élévation de température provoque le durcissement du matériau, en lui conférant sa structure définitive, de façon irréversible. Par extension, on inclut dans cette famille tout polymère qui subit une transformation irréversible, même si la chaleur n'est pas indispensable.
- **Les élastomères :** sont par définition des polymères ayant des propriétés élastiques réversibles (allongement réversible important). Exemples : caoutchouc naturel, polybutadiène, polyisoprène.

**Selon l'importance économique :** pour les polymères comme pour tout produit industriel, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix. Ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :

- les polymères de grande diffusion, dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Exemples : PE, PP, PS, PVC.
- les polymères à hautes performances, dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.

## Chapitre II : Généralités sur les copolymères biodégradables à base (PCL co PEG)

---

- les polymères techniques, dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes. Exemples : polyamides, PET.

**Selon l'utilisation :** colles et adhésifs, peintures, vernis, mastics, matières plastiques, caoutchoucs, fibres textiles, mousses, etc.

**En fonction du cycle de vie :** matériaux jetables (durée de vie inférieure à un an), durables (1 à 20 ans), pour infrastructure (durée de vie supérieure à 20 ans) [5].

### II.2.9 -Domaines d'utilisation :

Les polymères ont envahi tous les domaines de notre vie quotidienne. C'est pourquoi les exemples ci-dessous n'offrent qu'une vue très partielle de la réalité :

**Vêtements et textiles :** fibres textiles naturelles et synthétiques, non tissés, skaï, simili cuir.

**maroquinerie- chaussure :** skaï, simili cuir, mousses isolantes.

**Ameublement :** skaï, simili cuir, colles, vernis, mousses ; 48 Matériaux pour l'ingénieur

**Articles ménagers :** Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.

**sports-loisirs :** cannes à pêche, coques de bateaux, piscines, bandes magnétiques, DVD ; emballage alimentaire (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs) ou industriel (flacons de détergents, sachets et sacs, casiers, sacs poubelles).

**Transports et en particulier l'automobile :** (boucliers, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, réservoirs d'essence).

**Industrie électrique et électronique :** boîtiers, gainage de câbles, façades de téléviseurs.

**Industrie chimique :** tuyauteries, cuves, revêtements.

**bâtiment-travaux publics :** peintures, isolation, revêtement de sol, tuyauteries, géotextiles.

**Agriculture :** irrigation, arrosage, serres, bâches.

**Hygiène :** verres de lunettes, lentilles de contact, prothèses, matériel hospitalier (seringues, poches, tubes pour transfusion), couches [6].

### II.2.10 -Recyclage :

Après usage, les polymères entrent dans la composition des ordures ménagères (OM) et des déchets industriels banals (DIB). Les emballages constituent une part importante des déchets de matériaux plastiques. Ces déchets peuvent être mis en décharge, réutilisés après nettoyage (cas de certains bidons ou fûts), incinérés sans récupération d'énergie, ou valorisés (recyclage). Il existe trois grandes voies de valorisation :

**La valorisation thermique :** incinération avec récupération d'énergie, les polymères pouvant être assimilés à des hydrocarbures avec un certain pouvoir calorifique.

**La valorisation chimique :** qui convertit le polymère en de petites molécules, voire en les monomères initiaux (cas du PET), qui serviront de matières premières pour de nouvelles synthèses chimiques ;

**La valorisation matière :** le principe du recyclage des matières plastiques est quasiment identique à celui de la fabrication des produits finis en thermoplastiques. La différence est que l'on remplace de la matière vierge par de la matière récupérée. Cela se fait quotidiennement en usine où l'on réintroduit dans le cycle de production les chutes, les lisières, etc., après simple broyage. Dans le cas d'OM ou de DIB, la valorisation comporte une étape de collecte sélective, une étape de traitement (broyage, nettoyage, lavage, séparation, granulation), et une étape de fabrication de nouveaux produits finis. Les propriétés de matières recyclées impures sont souvent médiocres.

On essaie d'y remédier en améliorant les procédés de séparation et de purification, en ajoutant de la matière vierge et en incorporant des additifs

La gestion des déchets se fait dans un cadre réglementaire et normatif de plus en plus contraignant (lois et décrets français, directives européennes, norme ISO 14000). Ainsi, dans le cas des emballages le décret du 1er avril 1992 rend responsable tout producteur utilisant des emballages de leur élimination. Les producteurs peuvent assurer eux-mêmes l'élimination ou recourir aux services d'un organisme agréé auquel ils versent une contribution (par exemple, Eco-Emballages). La loi du 13 juillet 1992 avait même prévu qu'à partir de juillet 2002 seuls les déchets ultimes, c'est-à-dire non traitables, pourraient être mis en décharge. Cet objectif est loin d'avoir été atteint. D'autre part, selon les calculs économiques, il n'est

pas évident que tolérer un certain pourcentage de mise en décharge ne soit pas aussi rentable qu'une valorisation complète [7].

### II.3 -Définition d'un copolymère :

En insérant dans une chaîne macromoléculaire deux ou plusieurs unités monomères différentes, on arrive à former de nouvelles macromolécules, appelées copolymères, dont leurs caractéristiques et propriétés dépendent de quelques facteurs tels que :

- a. Nature des monomères.
- b. Leurs proportions respectives dans la molécule.
- c. La répartition des séquences dans la chaîne.

### II.4 -Définition de la copolymérisation :

Dans une copolymérisation, on assemble par réaction chimique des monomères des structures différentes. Les techniques de copolymérisation sont extrêmement variées. Elles permettent d'adapter la structure moléculaire du copolymère à la formation d'une microstructure bien déterminée, par simple changement de la nature et des proportions relatives des deux unités monomères du copolymère .qui conduit à un ensemble prévisible de propriétés physiques, mécanique et chimiques [1].

Le comportement des monomères en copolymérisation constitue un moyen précieux d'étude de l'influence de la structure chimique sur la réactivité [8].

La polymérisation comme méthode de modification des propriétés des polymères a été prouvée avec des milliers de copolymères décrits par des brevets et littératures scientifiques [8]. Faut noter que les propriétés du copolymère dépendant de l'arrangement des unités monomères dans la molécule.

Ainsi la copolymérisation constitue une méthode de choix pour synthésier un matériau polymère, mieux adapté à une application donnée. En effet, la copolymérisation permet d'améliorer plusieurs propriétés telle que la solubilité, les performances mécaniques (résistance aux chocs et à l'abrasion), thermique (résistance aux hautes températures), chimique (résistance à la corrosion), les caractéristiques optiques, etc.

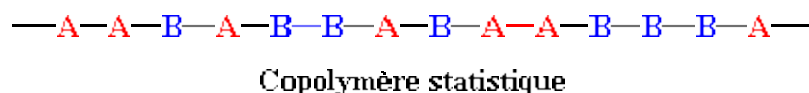
### II.5 -Classification et nomenclature des copolymères :

La répartition des unités de répétition les unes par rapport aux autres permet de définir différents types de copolymères [1] suivant le type des monomères et des réactions utilisées, on peut obtenir des copolymères dont les enchainements de base sont différents :

#### II.5.1 -Copolymères statistiques :

Les copolymères statistiques ont une distribution séquentielle des unités monomères qui obéit à une loi statistiques.

Le terme -stat- embrasse une grande proportion des copolymères qui sont préparés par la polymérisation simultanée de deux monomères ou plus dans un dans un mélange. Un copolymère statistique de A et B pourrait apparaître comme suit [9].



#### II.5.2 -Copolymères alterné :

Lorsque les unités monomères sont en quantités équimolaires réparties de manière alternée régulière, on dit que c'est un copolymère alterné [9] :



Ce type de copolymérisation est provoquée par une forte tendance d'assemblage du monomère A avec le B (et vice – versa) qu'avec lui-même ou le taux d'addition de l'autre monomère est plus rapide que l'addition sur soi-même

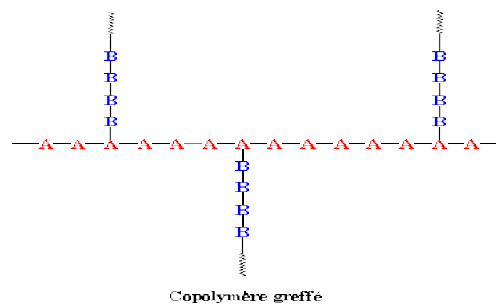
Dans le cas de la copolymérisation de trois monomères, on dit qu'on a un copolymère périodique [11] :



### II.5.3 -Copolymère greffé :

Un copolymère greffé est sur une structure ramifiée constituée d'un squelette (homopolymère) auquel une ou plusieurs chaînes latérales de nature polymère, différentes sont attachées :

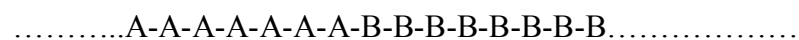
Quand les chaînes de polymère B sont greffées sur une chaîne de on a un copolymère greffé.



Le polystyrène (HIPS: High Impact Polystyrène) est un type de copolymère greffé. C'est une chaîne principale de polystyrène avec des chaînes de polybutadiène greffées dessus. Le polystyrène donne au matériau sa résistance, et les chaînes de polybutadiène (qui est un caoutchouc) lui donnent sa ténacité, c'est-à-dire le rendent moins fragile.

### II.5.4 -Copolymères à blocs :

Dans un copolymère à bloc, les monomères identiques sont groupés. Un copolymère à bloc peut être considéré comme deux homopolymères réunis par leurs extrémités :



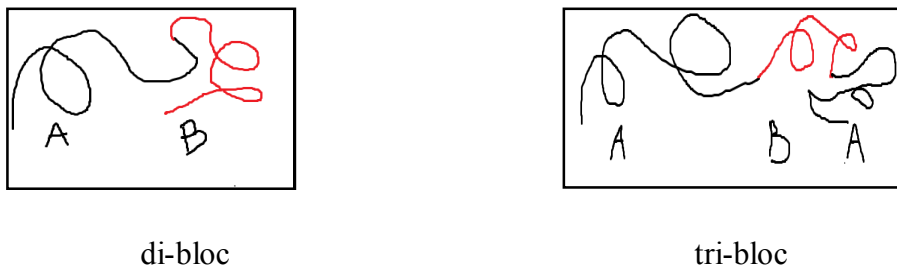
Poly (A)-bloc-poly (B) ou poly (A)-b-poly (B)

Un copolymère à bloc est linéaire. Il contient une ou plusieurs longues séquences interrompues de chacune des espèces polymères :

Ils se distinguent des autres copolymères par la présence de longues séquences de chacun des monomères[8].

Des copolymères à blocs se composent de longs ordres (blocs) de la même unité de monomère, bondissent en covalence aux ordres du type différent. Des schémas des structures de AB di-blocs et ABA tri-blocs sont montrés ci-dessous.





**Figure II.8 :** structures de AB di-blocs et ABA tri-blocs.

### **II.5.5 -Les copolymères à blocs amphiphiles :**

Les copolymères à blocs amphiphiles ont été avec succès ces dernières années [12-13]. le terme amphiphile caractérise des copolymères dont la structure comprend deux types de segment, les un hydrophiles, les autres hydrophobes En solution aqueuse. On assiste alors à une ségrégation de phase qui permet de diminuer la solubilisation des macromoléculaires avec apparition d'une structure de type hydrophobe/couronne hydrophile si les macromolécules sont dans l'eau. Lorsque la concentration en macromolécules augmente encore, la concentration en micelle augmente également. A partir d'une certaine concentration, les micelles ne sont plus indépendantes et on voit apparaître dans le milieu des micellaires pour conduire finalement à une structure de type gel.



**Figure II.9 :** structures des copolymères à blocs amphiphiles

### II.6 –Biodégradabilité :

Un produit est dit biodégradable si après usage, il peut être décomposé (digéré) naturellement par des organismes vivants (micro-organismes). La biodégradabilité est un des paramètres les plus importants pour caractériser l'impact environnemental d'un produit organique. Elle dépend d'une part à la faculté d'être dégradé et d'autre part la vitesse de la digestion du produit dans le milieu biologique. Par exemple, une feuille morte est biodégradable à 100% en quelques semaines alors qu'une bouteille plastique nécessite environ 4.000 ans. La biodégradation se traduit chimiquement par un processus de simplification progressive de la structure chimique d'un composé organique avec la minéralisation du carbone (sous forme de dioxyde de carbone) et l'obtention de métabolites de plus faible poids moléculaire dès lors disponibles pour la synthèse de constituants cellulaires (croissance du vivant). Toutefois, la capacité de l'écosystème à absorber les produits biodégradables est limitée, créant ainsi un risque d'engorgement comme par exemple l'eutrophisation des étangs (pollution aux nitrates en raison d'un excès de matières biodégradables azotée) [14] .

### II.7 -La poly ( $\epsilon$ -caprolactone) :

La poly ( $\epsilon$ -caprolactone) est un polyester aliphatique biodégradable, biocompatible et non-toxique [15] d'origine fossile (pétrochimique) (figure II.10) aux propriétés thermoplastiques. Ce Polymère a connu récemment un intérêt grandissant car son domaine d'application s'étend de l'industrie de l'emballage aux applications biomédicales (sutures, implants, libération contrôlée...).

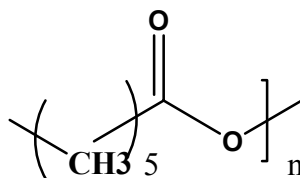


Figure II.10 : structure du poly ( $\epsilon$ -caprolactone).

#### II.7.1 -Propriétés thermique et cristallinité :

## Chapitre II : Généralités sur les copolymères biodégradables à base (PCL co PEG)

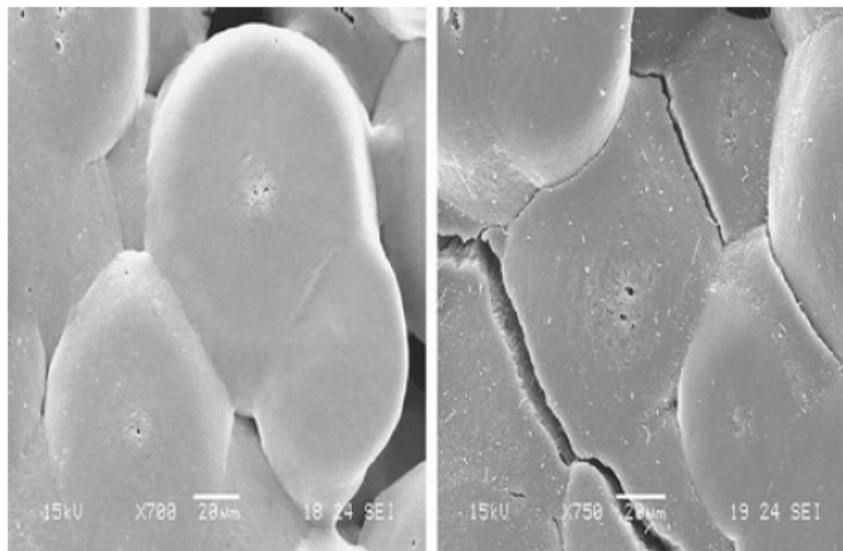
---

La température de décomposition thermique de la PCL est très élevée, de l'ordre de 300-350°C, ce qui facilite sa mise en œuvre sur une large plage de températures, son taux de cristallinité varie en fonction de la masse molaire.

Plus  $M_n$  augmentent, plus la cristallinité diminue car les chaînes des masses faibles ont plus de facilité à s'organiser en cristaux. Par sa très basse température de la transition vitreuse  $T_g = (-65)-(-60)^\circ\text{C}$ , la PCL est à température ambiante un polymère plutôt mou, d'aspect caoutchouc. Il est impossible de l'obtenir à l'état amorphe. Cette faible  $T_g$ , bien inférieure à la température corporelle, lui permet d'être alors utilisée pour la libération contrôlée de principes actifs.

### II.7.2 -Dégradation de la PCL :

La PCL étant un polymère biocompatible et biorésorbable, sa dégradation a été largement étudiée ces 30 dernières années. Les dégradations hydrolytiques, enzymatiques et par les organismes vivants ont donné des résultats plus ou moins intéressants selon les applications envisagées.



**Figure II.11** : 2 images des SME de dégradation du copolymère PEG-PCL à la première (du côté gauche) et huitième semaine (du côté droit) dans PBS/Lipase. [16]

### II.7.3 -Synthèse de la poly ( $\epsilon$ -caprolactone) :

Industriellement, la poly ( $\epsilon$ -caprolactone) est produite par Solvay Interlox en Angleterre (Capa©, Daw/Union Carbide aux USA (Tone©) ou encore Daicel au Japon (Celgren©). Elle est obtenue par polymérisation d'ouverture de cycle de la lactone, correspondante l'  $\xi$ -caprolactone, catalysée par un catalyseur à base d'étain, plus précisément, l'octanoate d'étain. Bien que son utilisation essentielle consiste en son incorporation (sous forme d'oligomères terminés par des fonctions alcools en réaction avec des dérivés diisocyanates) dans la formulation de polyuréthanes, la poly(( $\epsilon$ -caprolactone), de hautes masse molaires, trouve aussi une application comme un film de paillage agricole, pots de plantation et sacs poubelles. La firme bioplastiques etc., aux USA, extrude des films à base de ( $\xi$ -caprolactone) et d'amidon déstructuré ( amidon thermoplastique) présentant des propriétés similaires au polyéthylène basse densité . ces films sont composables et se dégradent quantitativement en mois d'un d'enfouissement. citons également les films ( Mater bio©) à base de ( $\epsilon$ -caprolactone) et d'amidon produits européen par Nouvamont.

### II.7.3.1 -Mécanisme de la polymérisation de ( $\epsilon$ -caprolactone) par ouverture de cycle :

Comme toute la polymérisation en général, la polymérisation par ouverture de cycle est une réaction équilibrée (figure II.12).

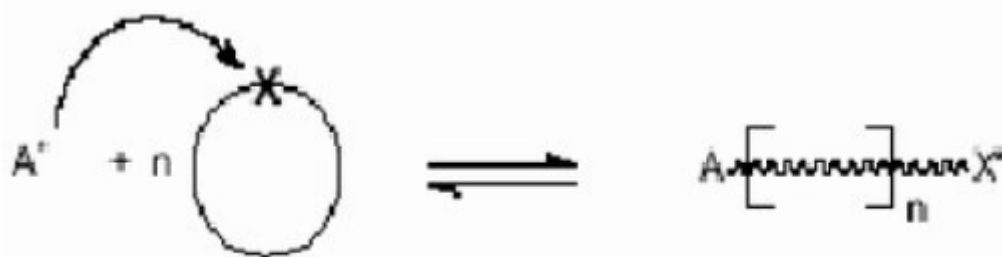


Figure II.12 : schéma général d'une polymérisation par ouverture de cycle.

D'autres réactions équilibrées ont lieu au cours de la polymérisation, il s'agit des réactions secondaire : rétro-scissions ou trans- estérification intramoléculaires et redistributions ou trans- estérifications (figure II.13, figure II.14).



Figure II.13 : Réaction de rétrocession.

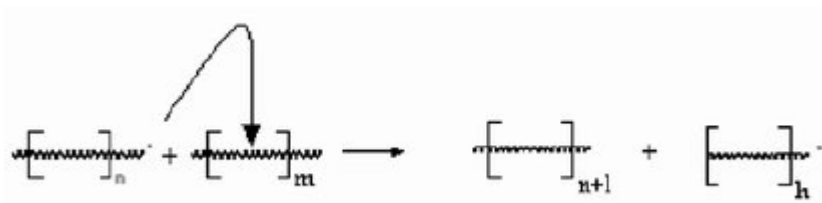


Figure II.14 : Réaction de redistribution.

Depuis les années soixante, de nombreuses études ont été menées. Selon les amorceurs utilisés la polymérisation par ouverture de cycle de ( $\epsilon$ -caprolactone) peut

## Chapitre II : Généralités sur les copolymères biodégradables à base (PCL co PEG)

s'effectuer selon différents mécanisme (cationique, anionique, coordination) que nous décrivons dans la suite de ce chapitre.

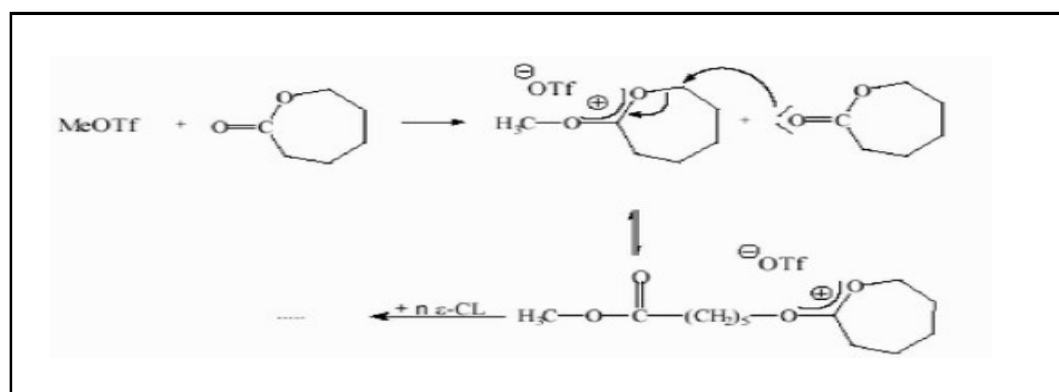
### II.7.3.2 -Mécanisme cationique de la polymérisation par ouverture de cycle de $\epsilon$ -caprolactone :

On peut classer les amorceurs utilisés en polymérisation cationique par ouverture de cycle en quatre groupes :

- Les acides protoniques (HCl, RCO<sub>2</sub>H, RSO<sub>3</sub>H ,.....).
- Les acides de Lewis (AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>.....).
- Les agents alkylants (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I(+)(-) SbF<sub>6</sub>.....).
- Les agents acylants (CH<sub>3</sub>CO(+)(-) SbF<sub>6</sub>).

Le mécanisme de polymérisation cationique des lactones qui avait d'abord été proposé par Cherdon [17] et al. il consistait en une attaque électrophile sur l'oxygène endocyclique de la lactone qui entraînait la rupture de la liaison acyl-oxygène avec la formation d'un ion acyl carbonium susceptible de propager la réaction.

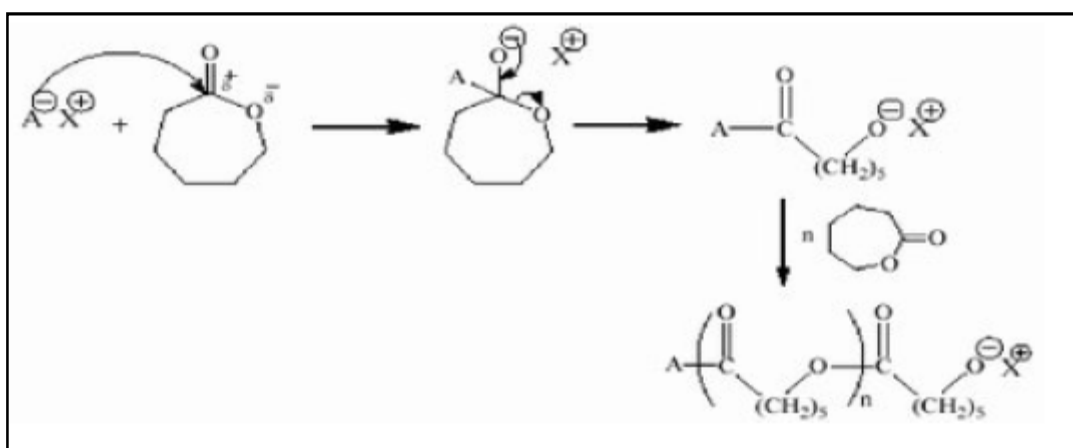
Ce mécanisme a été remis en cause par Penczek et al [18] . En 1984 la lactone est en fait méthylée dans un premier temps puis on assiste à la rupture de la liaison oxygène-alkyle de l'hétérocycle (figure II.15). en qui concerne la polymérisation de l'  $\epsilon$ -caprolactone, le mécanisme est le suivant :



**Figure II.15** : mécanisme de la polymérisation cationique de l'  $\epsilon$ -caprolactone proposé par Penczek et al [18].

### II.7.3.3 -Mécanisme anionique de la polymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone :

Le mécanisme de la polymérisation anionique repose sur une attaque nucléophile de l'amorceur sur le carbone électropositif de la carbonyle du monomère, suivie du clivage de la liaison oxygène-acylle (figure II.16). Ce mécanisme a été confirmé par les études de Kricheldorf [19] et d'Hofman [20].



**Figure II.16 :** mécanisme de polymérisation anionique par l'ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone.

### II.7.4 -Limites des polymérisations ioniques (anioniques et cationiques) :

Lors de la polymérisation par ouverture de cycle, la masse molaire et la vitesse de polymérisation sont difficiles à contrôler par l'utilisation d'amorceurs ioniques, en raison de la réactivité plus élevée de ces centres actifs propageant, des réactions parasites de transestérification intramoléculaire, et la réaction de redistribution (transestérification intramoléculaire).

#### II.7.4.1 -Réaction de rétrocession ou transestérification intramoléculaire :

Cette réaction illustrée dans (figure II.17) conduit à des oligomères cycliques par l'attaque par le centre actif d'un carbone de son propre chaîne polymère.

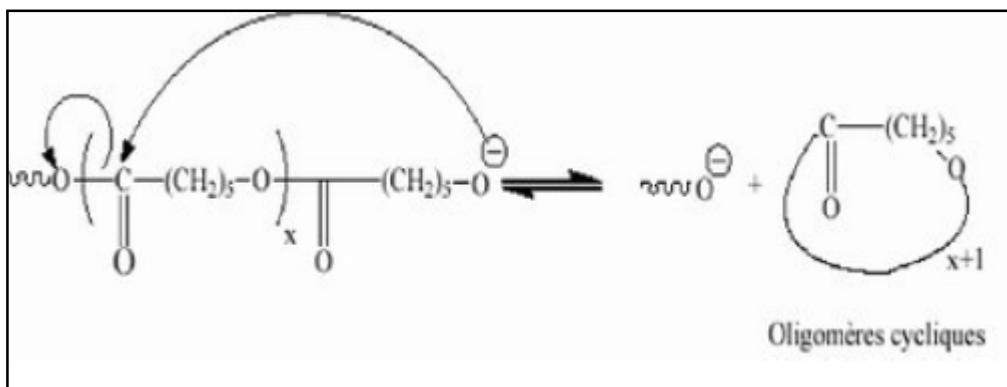


Figure II.17 : Réaction de rétroscission ou transestérification intramoléculaire.

#### II.7.4.2 -Réaction de redistribution ou transestérification intermoléculaire :

Cette réaction (figure II.18) peut se résumer dans l'attaque nucléophile du centre actif sur un site électropositif d'une autre chaîne polymère en provoquant la rupture de la liaison O-acyle.

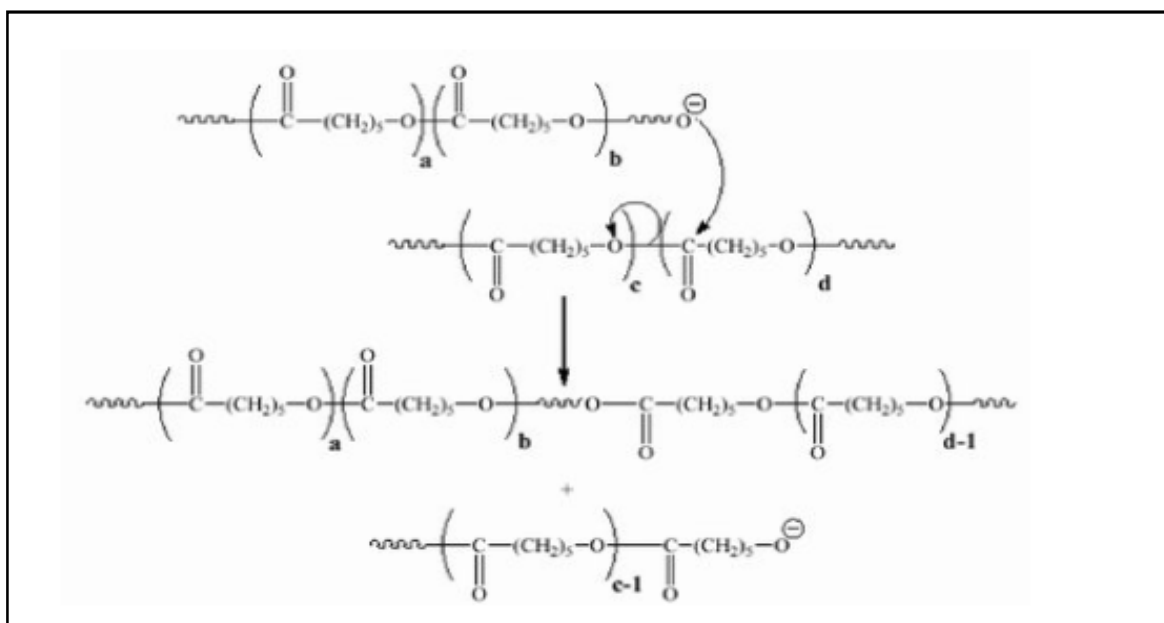
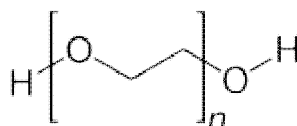


Figure II.18 : Réaction de redistribution ou transestérification intermoléculaire.



### II.8 -Polyéthylène glycol :

Les polymères de type poly (éthylène glycol) (PEG), ou bien le poly( oxyde d'éthylène)(POE)sont utilisés dans l'industrie pharmaceutique depuis de nombreuses années.ils sont utilisés pour la modification chimique des macromolécules pour les applications biomédicales [21] et [22] ils font partie de la famille des polyéthers neutres.



**Figure II.19 :** structure du poly (éthylène glycol) (PEG).

Les polyéthers du type PEG ou POE existent dans large gamme de masse molaires allant de 200g /mol à quelques millions différentes : la polycondensation d'éthylène glycol qui conduit à des PEG de masses molaires inférieures à 20000 et la POC de l'oxyde d'éthylène pouvant conduire à de très hautes masse molaires.

Lorsque les masses molaires sont inférieures à 1000, les PEG sont des liquides visqueux incolores .lorsque Mn 2000, ils sont sous forme de solides blancs hautement cristallins. Pour les masses intermédiaires, ils se présentent sous forme solide cireux. La température de fusion de PEG est située entre 40 à 70°C et sa température de transition vitreuse est d'environ -60 °C. Le PEG est parfaitement soluble dans la plupart des solvants organiques (toluène, dichlorométhane, chloroforme, méthanol, éthanol, THF). Il est, en revanche, insoluble dans l'éther, l'éthylène glycol.

Le PEG est un polymère biocompatible, non toxique, flexible, hydrophile, qui a été employé couramment pour former de divers copolymères à bloc amphiphiles avec des segments hydrophobes tels que poly (ester), poly (carbonate), et poly (acide amine) [23-24] .

Il est admis que le PEG n'est dégradable, mais il peut être éliminé naturellement par filtration rénale si sa masse molaire est inférieure à 30 000. néanmoins, les PEG ayant une masse molaire inférieure à 400 présentent une certaine toxicité.

L'un des principaux intérêts du PEG dans le domaine biomédical est son aptitude à modifier la caractéristique de surface ainsi que des molécules telles que peptides ou protéines

## Chapitre II : Généralités sur les copolymères biodégradables à base (PCL co PEG)

---

auxquelles il est attaché. L'activité biologique de ces molécules n'est généralement pas modifiée. Le PEG permet de réduire fortement les interactions avec divers éléments

biologique, principalement les protéines, aidant les micelles à maintenir la structure stable. Ainsi par l'introduction de CHEVILLE aux copolymères de polysaccharide-g-polyester, ses structures supramoléculaires devraient être d'importance être plus substantielle pour le développement du sang entrant en contact avec les matières biologiques [25]. ce genre de copolymère originaux ou de ses micelles pourrait comme souhaitable pour application in-vivo comme porteur médicament.

### II.8.1 -Utilisation :

#### II.8.1 .1 -Usage comme solvant en chimie :

À température ambiante, le PEG est un liquide visqueux incolore lorsqu'il a une masse moléculaire inférieure à  $600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et un solide cireux lorsque sa masse moléculaire est supérieur à  $800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Le PEG liquide est miscible en toute proportion avec l'eau tandis que le PEG solide est hautement soluble dans l'eau.

Le PEG de faible masse moléculaire peut donc être utilisé comme solvant polymère, c'est-à-dire un polymère qui agit comme solvant pour des composés de faible masse molaire<sup>5</sup>, avec ou sans ajout d'eau.

Le PEG peut ainsi dissoudre des sels inorganiques divers par complexations. De plus, la viscosité du PEG diminue lorsque la température augmente. Pour le PEG-1000, la température de fusion se situe vers  $35\text{--}40 \text{ }^\circ\text{C}$ , et pour le PEG-2000, la température de fusion se situe vers  $44\text{--}45 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### II.8.1 .2 –Solubilité :

Le PEG est soluble dans l'eau, le toluène, le dichlorométhane, l'alcool et l'acétone mais n'est pas soluble dans les hydrocarbures aliphatiques comme l'hexane, le cyclohexane ou le diéthyléther.

Le PEG dans l'eau peut être considéré comme un cosolvant de l'eau qui fait baisser la polarité de la solution pour permettre une meilleure solubilité des produits organiques. La

## Chapitre II : Généralités sur les copolymères biodégradables à base (PCL co PEG)

---

faible solubilité des réactifs organiques et de leurs intermédiaires dans l'eau est le principal obstacle au développement de la chimie en milieu aqueux.

De plus, le PEG peut être récupéré d'une solution aqueuse avec un solvant adéquat ou par distillation.

Le PEG 400 permet une haute solubilité des sels comme CH<sub>3</sub>COOK, KI, KNO<sub>3</sub>, KCN, K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub> et peut donc être utilisé pour des réactions d'oxydation et de substitution.

Les catalyseurs de transfert de phase (PTC) sont utilisés pour transporter un réactif aqueux dans la phase organique dans un état activé la réaction peut avoir lieu entre un réactif aqueux et un réactif organique.

Le PEG a la capacité de servir comme PTC car les chaînes polyéthylène peuvent former des complexes avec les cations métalliques comme les éthers couronnet.

Les solutions de PEG ont une habilité à coordonner les cations. Pour maintenir l'électroneutralité des complexes PEG-cations métalliques doivent apporter un équivalent d'anion dans la phase organique et rendent l'anion disponible pour la réaction avec les réactifs organiques.

L'activité catalytique du PEG dépend de la masse moléculaire et de la nature des cations et des anions. Le PEG et de nombreux dérivés ont été utilisés comme PTC pour remplacer les PTC onéreux et toxiques.

Le PEG est moins cher que les éthers couronnet, les cryptants et plus stable aux hautes températures. Pour ces différentes raisons, le PEG a été utilisé comme PTC dans des SN, est stable aux acides, aux bases, à la chaleur, au dioxygène au peroxyde d'hydrogène, aux oxydants et aux réducteurs comme NaBH<sub>4</sub> bien qu'une oxydation de l'hydroxyle terminal soit possible dans certains systèmes comme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>[14].

### II.8.1.3 -Propriétés environnementales :

Le PEG n'est pas biodégradable mais bio éliminable par filtration rénale. Le PEG est un produit dont les effets de toxicités sont connus. La pression de vapeur est très faible et diminue lorsque la masse moléculaire augmente. Le PEG n'est pas inflammable, n'est pas volatil et est considéré par le FDA comme un produit sûr.

## Chapitre II : Généralités sur les copolymères biodégradables à base (PCL co PEG)

---

### II.8.1.4 -Usage industriel :

Le PEG est utilisé dans de nombreux secteurs de l'industrie. Il sert par exemple comme épaississant ou gélifiant à la base de nombreux produits cosmétiques (savons liquides, crèmes hydratantes, shampoings, etc.) et paramédicaux (gels hydroalcooliques, lubrifiants intimes, etc.). Il est également utilisé comme solvant dans les encres pour imprimantes ou pour fabriquer des billes de paint-ball, ou bien comme additif alimentaire.

### II.8.1.5 -Usage comme médicament laxatif :

On utilise entre autres des macrogols de haut poids moléculaire comme laxatifs osmotiques en cas de constipation. Il s'agit principalement de macrogol 3350 et de macrogol 4000. Les propriétés laxatives du macrogol sont liées à un accroissement du volume des liquides intestinaux. Les selles étant plus molles car mieux hydratées transitent plus vite dans le côlon et sont plus facilement évacuées [14].

### II.8.1.6 -Contre-indications principales :

Comme tous les laxatifs, ils sont à éviter en cas d'obstruction intestinale ou de perforation et dans l'affection du mégacôlon toxique.

### II.8.1.7 - Effets secondaires :

Diarrhées (il faut alors réduire la dose), allergie au macrogol (arrêt impératif).

Spécialités

Le polyéthylène glycol à usage médical est disponible sous diverses dénominations commerciales, mais cependant les médecins et pharmaciens, quel que soit leur pays ainsi que la langue qu'ils parlent, connaissent souvent cette substance sous sa dénomination commune internationale, à savoir le macrogol [14].

## Chapitre II : Généralités sur les copolymères biodégradables à base (PCL co PEG)

Spécifications	PEG200	PEG400	PEG600	PEG800	PEG1500	PEG4000	PEG6000
Aspect	Jaune-clair	Liquide huileux	Liquide huileux	Sans couleur	Solide blanc	Solide blanc	Solide blanc
Poids Moléculaire	1900-210	360-440	540-600	720-880	1350-1650	3600-4400	5400-6600
PH	5-7	5-7	5-7	5-7	5-7	5-7	5-7
Point de fusion	-50±2	5±2	20±2	28±2	46±2	55±2	57±2
Viscosité	2.2-23	37-45	1.7-2.1	2.2-2.4	3.2-4.5	8.0-11.0	12.0-16.1
Humidité	≤ 1%						

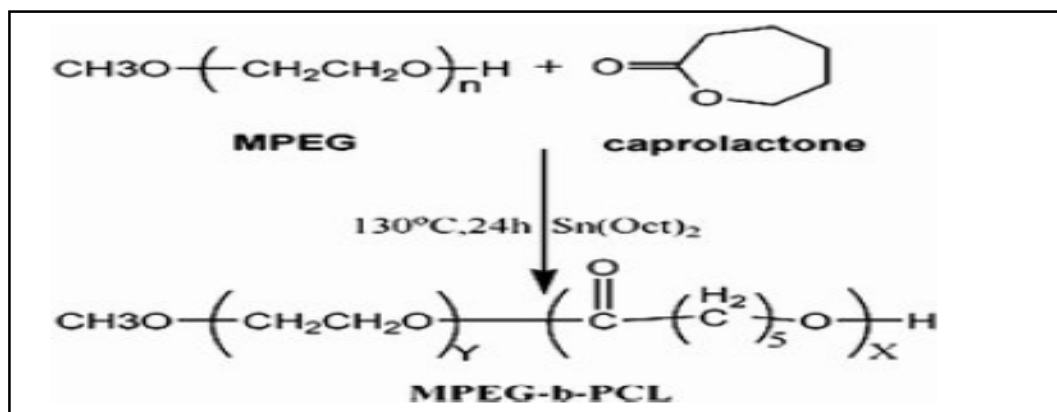
**Tableau 2** : dispositifs et caractéristique de polyéthylène glycol.

### II.8.2 -Réactions de copolymérisations de l'ε-caprolactone :

Plusieurs études ont été faites sur la copolymérisation de l'ε-caprolactone, dans les paragraphes suivants nous aborderons quelques réactions.

#### II.8.2.1 - Copolymérisation de l'ε-caprolactone avec le méthoxy poly (oxyde d'éthylène) :

Copolymérisation de l'ε-caprolactone avec le méthoxy poly (oxyde d'éthylène) est réalisable par Xing Yi Li et al[26] en présence de Sn(Oct) .



**Figure II.20** : synthèse de Copolymère MPEG-b-PCL.

### II.8.2.2 -Copolymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone avec poly (n-octylallene-co-styrène) :

Copolymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone avec poly (n-octylallene-co-styrène) a été synthétisée par Xufeng Ni et al [27] en présence de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ .

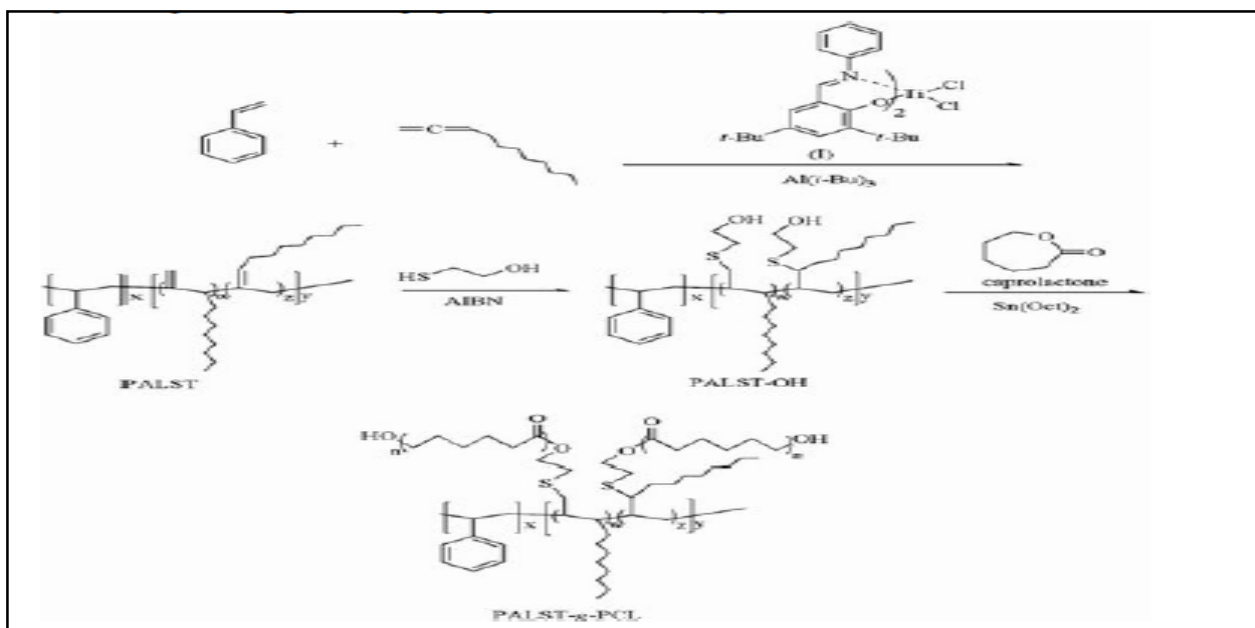


Figure II.21 : Synthèse de copolymère PALST-g-PCL.

### II.8.2.3 -Copolymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone avec poly (éthylène glycol) :

Le type original des amphiphiles tri-blocs de type B-A-B se compose par le poly(éthylène-glycol)(CHEVILLE) en tant que segment hydrophile et par la poly  $\epsilon$ -caprolactone (PCL) en tant que bloc hydrophobe. l'une de méthode de préparation de ce type de copolymère est la réaction d'accouplement entre la PCL et en utilisant le tri d'yttrium (2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénolate)Y(DBMP) comme catalyseur est réalisable par W.Zhu et al[28].

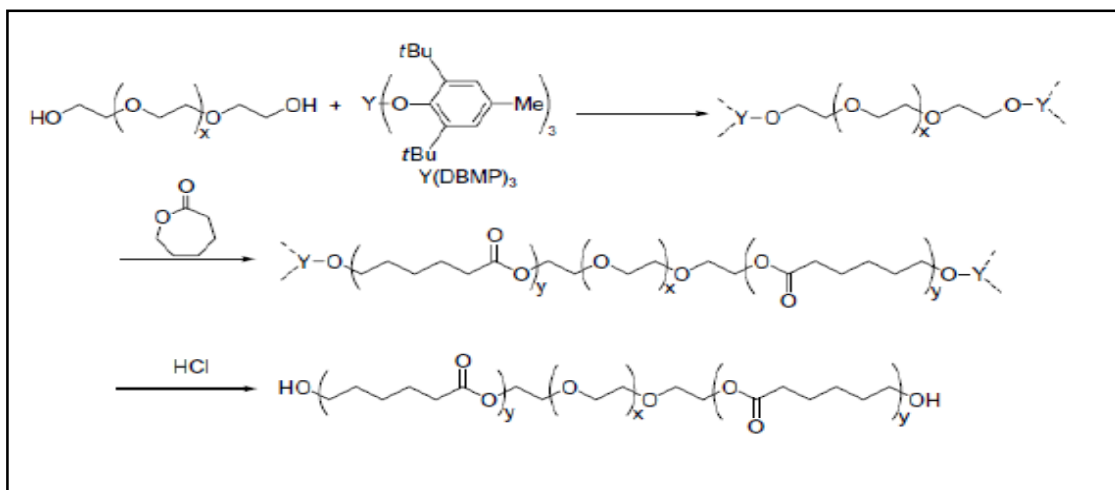


Figure II.22 : Synthèse de PCL-b-PEG-b-PCL catalysée par Y(DBMP) 3.

#### II.8.2.4 -Copolymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone avec $\alpha$ Cl- $\epsilon$ -caprolactone :

Copolymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone avec  $\alpha$  Cl-  $\epsilon$ -caprolactone été réalisable par J.Suksiriworapong et al[29] .

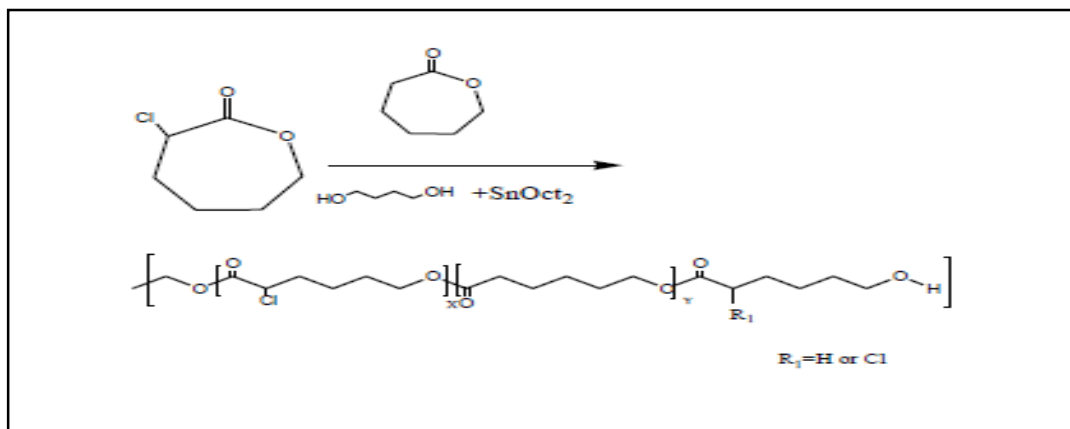


Figure II.23 : synthèse de poly ( $\alpha$  Cl-  $\epsilon$ -CL-  $\epsilon$ -CL).

II.8.2.5 -Copolymérisation de l'ε-caprolactone avec N-isopropylacrylamide :

Copolymérisation de la PCL avec NIPAAm été réalisée par X.J.Loh et al[30].

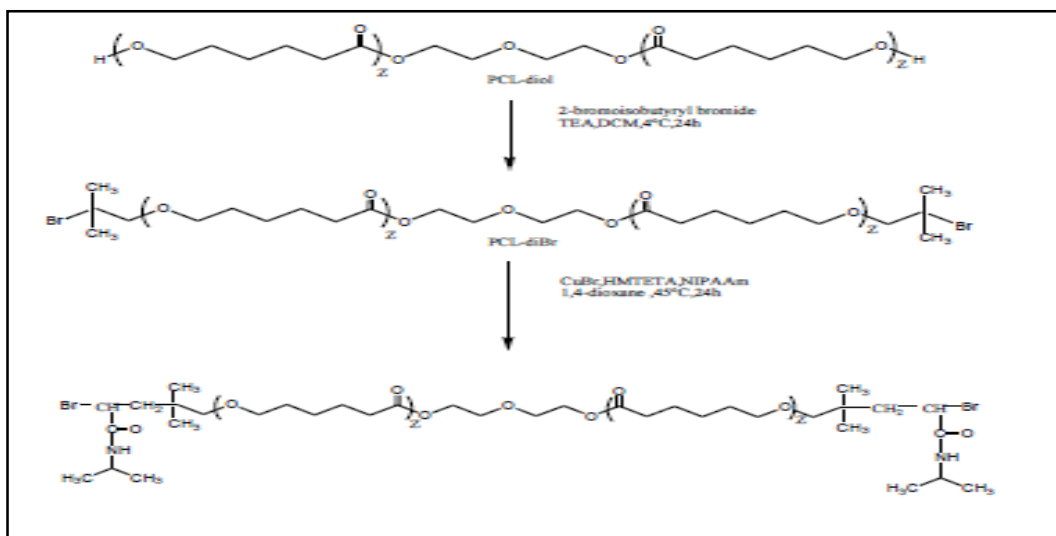


Figure II.24 : Synthèse de copolymère tri-bloc PNIPAAm-PCL-PNIPAAm.

II.8.2.6 -Copolymérisation de l'ε-caprolactone avec poly( butadiène-cocrylonitrile) :

Copolymérisation de l'ε-caprolactone avec poly( butadiène-co acrylonitrile) été réalisable par X.Yang et al [31] .

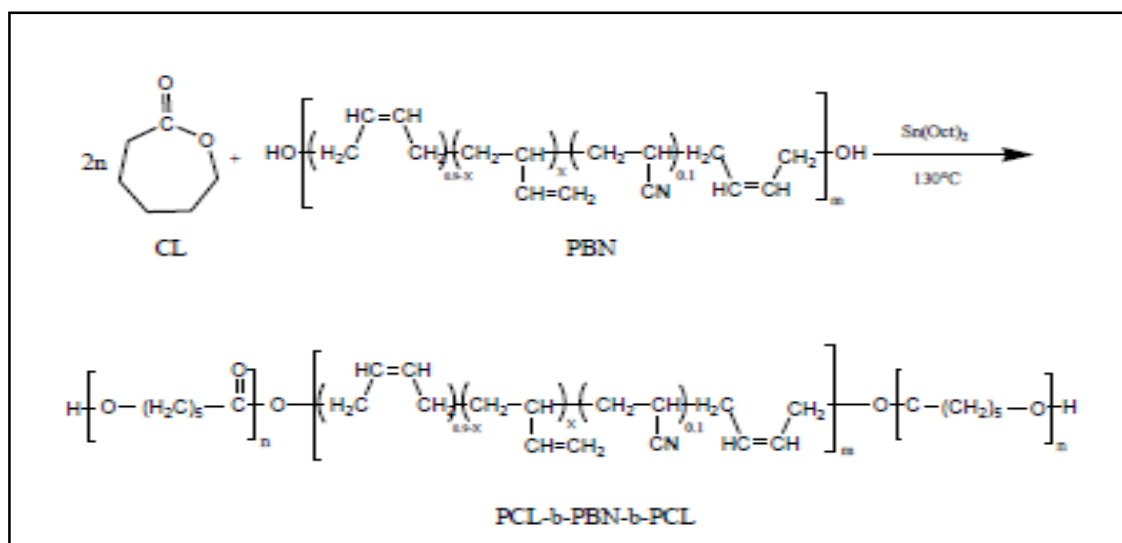


Figure II.25 : Synthèse de copolymère tri-bloc PCL-b-PBN-b-PCL



II.9 -Synthèse des copolymères PCL-PEG-PCL tri – blocs :

Les copolymères PCL –PEG –PCL sont obtenus par copolymérisation par l'ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone avec le poly (éthylène glycol) PEG (figure II.26).

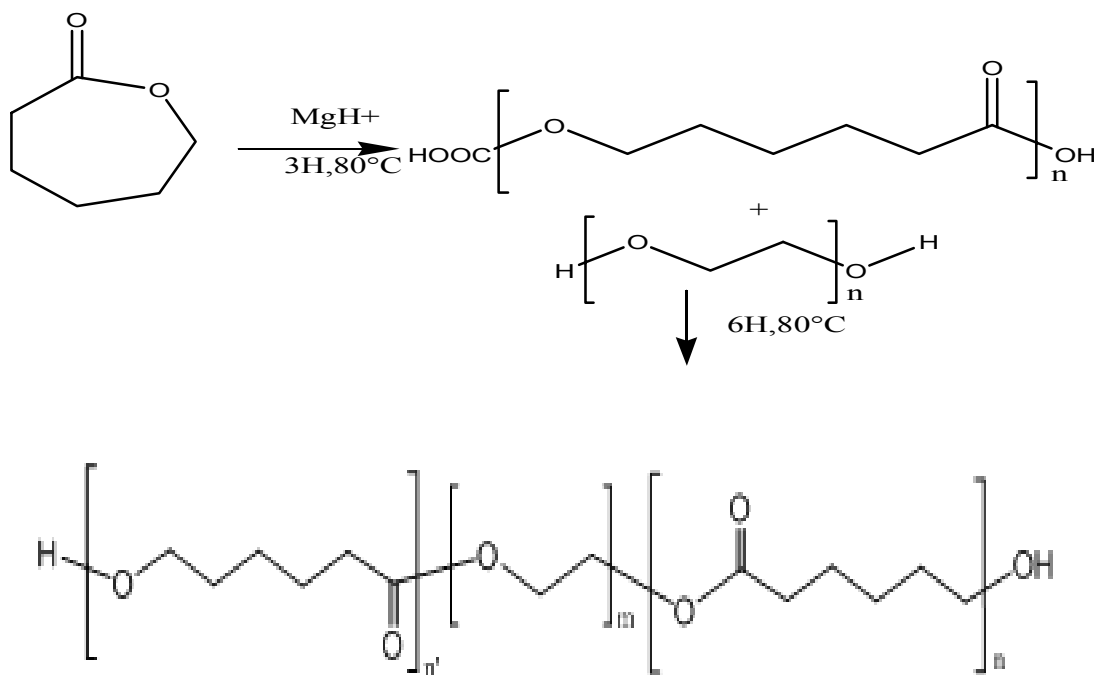


Figure II.26 : synthèse de copolymère tri-bloc PCL-PEG-PCL.

- Autre réaction pour la synthèse de PCL-PEG-PCL.

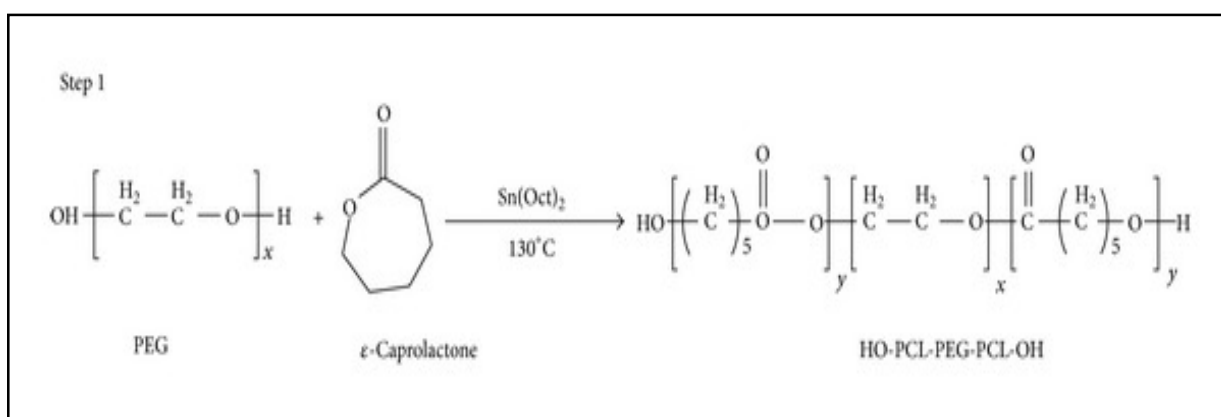


Figure II.27: synthèse de copolymère tri-bloc OH-PCL-PEG-PCL-OH.

# Références bibliographiques :

- [1] Leslie Howard Sperling –Introduction to physical science 4 th ed, Jonh wiley & Sons, (2006). thèse de magister , université d’Oran ,(2011).
- [2] Auzias F ., Pot D . : Evolution des ciments dentaires : du ciment aux orthographetes au ciment au ionomère de verre. Encyl. . Med. Chir .(Paris-France), Odontologie, 23065 K10 ,9-1989 : 14p .
- [3] Deterre R., Froyer G. : Introduction aux matériaux et polymères. Technique et documentations, 1997, Paris.
- [4] **G. Odian**, «La polymérisation. Principes et applications», traduction française par E. Franta, Polytechnica, Paris (1994).
- [5] M. Fontanille, Y. Gnano., Chimie et Physico-chimie Des Polymère (cours), 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup>. Dunod, paris, 4-8, (2005).
- [6] **C. Oudet**, «Polymères-Structures et Propriétés-Introduction», Masson, Paris (1994)
- [7] **J. Rault**, «Les polymères solides. Amorphes, élastomères, semi-cristallins», Cépaduès- Editions, Toulouse (2002).
- [8] Geogr Odin – Principles of Polymerization 4th ed , John Wiley & Sons, (2004).
- [9] J.Kahovec, P. kratochvil, A. D. Jenkins, I. M . Papisov, L.Sperling, et R. F .T. Stepto – Pure & Appl Chem , 69, p.2511, (1997).
- [10] L. Mathias – Solid State NMR of Polymers, Plenum Publishers, New York, (1989).
- [11] K Landfester, C. Beffel, M. Lambla, H.W. SPIESS –Macromolecules, no. 29, p. 5972, (1996).
- [12] Liu TB, Bugger V, Chu B- Nanofabrication in polymer matrices. Prog Polym Sci, 28(1):5-26, (2003). thèse de magister , université d’Oran ,(2011).
- [13] Aseyev VO, Tenhu H, Winnuk FM – Temperature dependence of the colloidal stability of neutral amphiphilic polymers in water. Adv Polym Sci; 196:1-85,(2006).
- [14] Deshyers G, Mercier F.A.G. Degee P. Vebrugeen I. Biesemans. Willem M. R. Dubios P-Mechanistic Study of Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>-Mediated Ring-Opening Polymerization of ε-caprolactone. Chem Eur.J,9.4346,(2003). thèse de magister , université d’Oran ,(2011).
- [15] Albertsson AC, Varma IK-Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications. Biomacromoleculaires ; 4(6):1466-86,(2003). thèse de magister, université d’Oran, (2011).

## Références bibliographiques

---

- [16] S. Cometa, I. Batolozzi, A. Corti, F. Chiellili – Polymer Degradation and Stability 95, 2013-2021, (2010). thèse de magister, université d'Oran, (2011).
- [17] Cherdon H, Ohse, Korte. F, -Synthesis and characterization of polylactones Makromol. Chem, 56, 179, (19662).
- [18] Hofman. A, Szyranski. R, Slomkowski, Penczek. S – structure of active species in the cationic polymerization of propiolactone and ε-caprolactone, Makromol. Chem., 185, 655, (1984).
- [19] Hofman. A, Szyranski. R, Slomkowski, Penczek. S – structure of active species in the cationic polymerization of propiolactone and ε-caprolactone, Makromol. Chem., 188, 2027, (1987).
- [20] Kricheldorf. H, Kreiser-Saunders. I, - Polymerization of lactones, in the presence of potassium methoxide, Makromol. Chem, 191, 1057, (1990).
- [21] V. Potent, Jain Gajade – bhiye, P.V. kumar, R.K. Tekade – des dendrimers de PEG grafted conception 13, Pp.415-429 de curr Pharm, (2007).
- [22] Andersson L, Davies J, Duncan R. Poly(ethylene glycol)- poly(ester-carbonate) block copolymers carrying PEG – peptidyl-doxorubicin pendant side chains – Synthesis and evaluation as anticancer conjugates. Biomacromolecules ; 6(2):26, (2005).
- [23] Tain HY, Dey C, Lin H, Sun .JR, Deng MX, Chen XS, - biodegradable cationic PEG-PEI-PBLG hyperbranched block copolymer: synthesis and micelle characterization Biomaterials;26(20):4209-17, (2005).
- [24] C. Tseng, CM. Jong, -stabilité améliorée de vecteur polycationic par polyéthylèneimine greffé dextrane-greffé, Pp. 1277-1284, Biomacromolecules 4 (2003).
- [25] Jie Song, Jin-Woo Choi, Eunji Lee, Wang, Cheol Zin, Byoung-Ki Cho-Polymer 51, 4419-4423, l'issue 21, July (2010).
- [26] Xing yi Li, Xiangye Kong, Shual Shhuni, Yingchun Gu, Li Yang Guo, Feng Luo, Xia Zhao, Yuquan Wei, Zhiyong Qian- Carbohydrate Polymers 79, 429-436, (2010). thèse de magister, université d'Oran, (2011).
- [27] Xufeng Zhu, Zhiquan Shen- Polymer 51, 2548-2555, l'issue 24, April (2010). thèse de magister, université d'Oran, (2011).
- [28] Weipu Zhu, Weihui Xie, Xiaowei Tong, Koon-Gee Neoh, Jun Li – polymer 49, 5084-5094, (2008). thèse de magister, université d'Oran, (2011).
- [29] J. Suksiriworapong, K. Sriph, Varaporn Buraphachachep Junyaprasert-Polymer 51, 2286-2295, (2010). thèse de magister, université d'Oran, (2011).

## Références bibliographiques

---

- [30] Xian Jun Loh , Yun-Long Wu , Wei Tat Joseph Seowc, Muhammad Nor ,Irzuan Norimazan, Zhong – Xing Zhang , Fu-Jian Xu ,En-Tang Kang , Koon-GeeNeoh , Jun Li – Polymer 49 , 5084-5094,(2008).
- [31] Xingtian Yang , Fangping Yi , Zhirong Xin , Sixun Zhirong Xin, Sixun Zheng-Polymer 50, 4089-4100,

**Partie**

**expérimentale :**

### III.1 - introduction :

L'objectif de notre travail est de préparer plusieurs catalyseurs à base d'argile activée en variant le mode de préparation, du catalyseur à froid et à chaud, afin d'évaluer l'effet de ce catalyseur sur la polymérisation du tri - bloc PCL-PEG-PCL. Plusieurs techniques de caractérisations physiques ont été utilisées comme DRX et Infra rouge pour identifier la structure avant et après traitement des argiles utilisées.

Dans la seconde partie , on a utilisé la technique des dosages des groupements terminaux pour évaluer la masse en poids , du polymère qu' on a détaillée plus loin, on a aussi utilisée cette technique pour modéliser la réaction première qui consiste en l' ouverture du cycle de la caprolactone, qui va donner la PCL , par un suivi cinétique de la réaction , des prélèvements ont été effectués au cours de la polymérisation ou on a déterminé pour chaque prélèvement une masse en poids.

La polyestérification est une réaction menacée par la réaction secondaire, qui peuvent provoquer, un blocage de la polymérisation est donc le prépolymère (PCL) de faible masse moléculaire.

### III.2 - Préparation des catalyseurs :

Elle est basée sur l'activation de deux types d'argiles l'une locale Maghnite et l'autre commerciale KSF par l'acide sulfurique, cette activation se fait à froid et à chaud.

#### III.2 .1- a base l'argile locale :

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de montmorillonites provient de gisement de Roussel, région de Maghnia, c'est une montmorillonite riche en sodium, de couleur grise, elle est référenciée par (Mn- n). À l'état naturel et qui a été caractérisé dans des travaux ultérieurs [1].Les pourcentages massiques des oxydes des éléments entrant dans la constitution de cette argile sont regroupés dans le tableau III.1 suivant :

**Tableau III.1** : Composition chimique de la montmorillonite de Maghnia compositions (%).

Symbole	Composition %									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	BaO
Montmorillonite Naturelle	45.45	14.5	3.4	3.03	7.77	0.22	0.72	0.28	0.06	0.10

### III.2.2- a base d'une argile commerciale KSF :

Toutes les expériences dans ce qui suit ont été réalisées sur un même lot de montmorillonite KSF fournie par Aldrich, c'est une montmorillonite commerciale, riche en calcium, sous forme de poudre de couleur grise [1].

Les pourcentages massiques des oxydes des éléments entrant dans la constitution de cette argile sont regroupés dans le **Tableau III.2**.

Oxyde	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
%	14.93	69.31	0.14	2.19	0.09	1.17	2.08	0.44	0.01	3.97

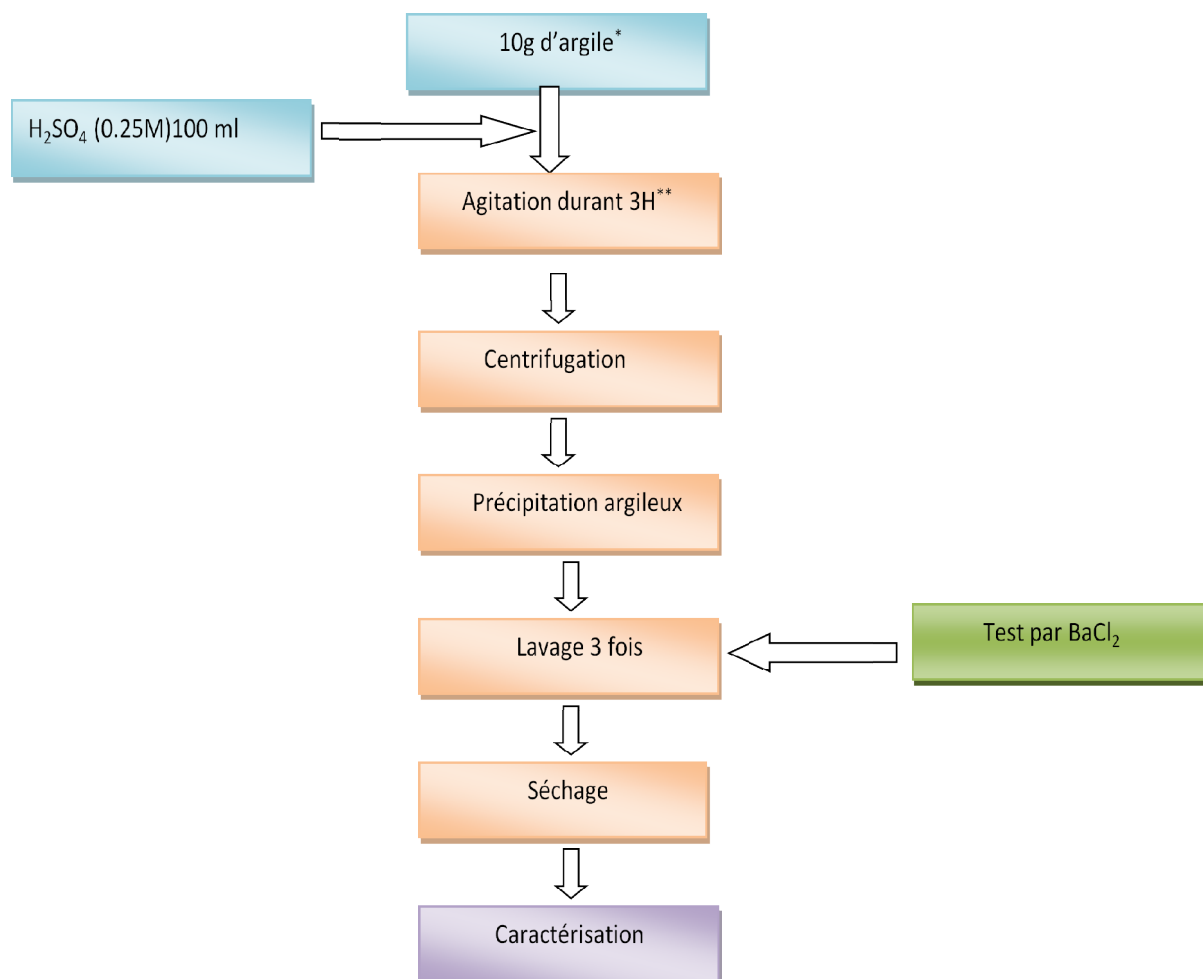
**Tableau III.2** : Composition chimique de la montmorillonite KSF [2]

### III.3 - Activation de la Maghnite :

On met 10g d'argile broyée dans un ballon de 200ml puis on ajoute 100ml d'une solution d'acide sulfurique de concentration 0.25M, le mélange soumis sous agitation pendant 3h à température ( $T = 70^{\circ}\text{C}$ ) puis suivi d'une centrifugation (3000tr/min), ensuite on récupère l'argile activé. On fait un rinçage (lavage) 3 fois avec l'eau distillée pour éliminer les traces d'acide sulfurique jusqu'à la disparition des traces de sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  (Test au  $\text{BaCl}_2$ ) généralement 3 lavages suffisent. Le précipité argileux est récupéré par filtration puis séché dans l'étuve à  $105^{\circ}\text{C}$  pendant 48h.

La Maghnite activée est ensuite broyée et tamisée pour obtenir une poudre ; celle-ci est remise dans l'étuve afin de bien sécher, ensuite elle est mise dans un flacon hermétique à l'abri de l'humidité. Pour l'activation à froid on refait les mêmes étapes sans chauffage,

On utilise le même mode opératoire avec le KSF que ce soit à chaud ou à froid. L'organigramme suivant regroupe les différentes étapes de l'activation à chaud et à froid.



**Figure III.1:** Organigramme représentant l'activation De Mn- n, KSF.

Les quartes catalyseurs obtenus sont référenciés par Mn- H<sup>+</sup> à ch , Mn- H<sup>+</sup> à fr qui sont préparé a partir d'une argile locale et ceux qui sont préparés a base d'une argile commerciale KSF sont : KSF à ch, KSF à fr et par la suite ils sont caractérisés par la DRX et IR.

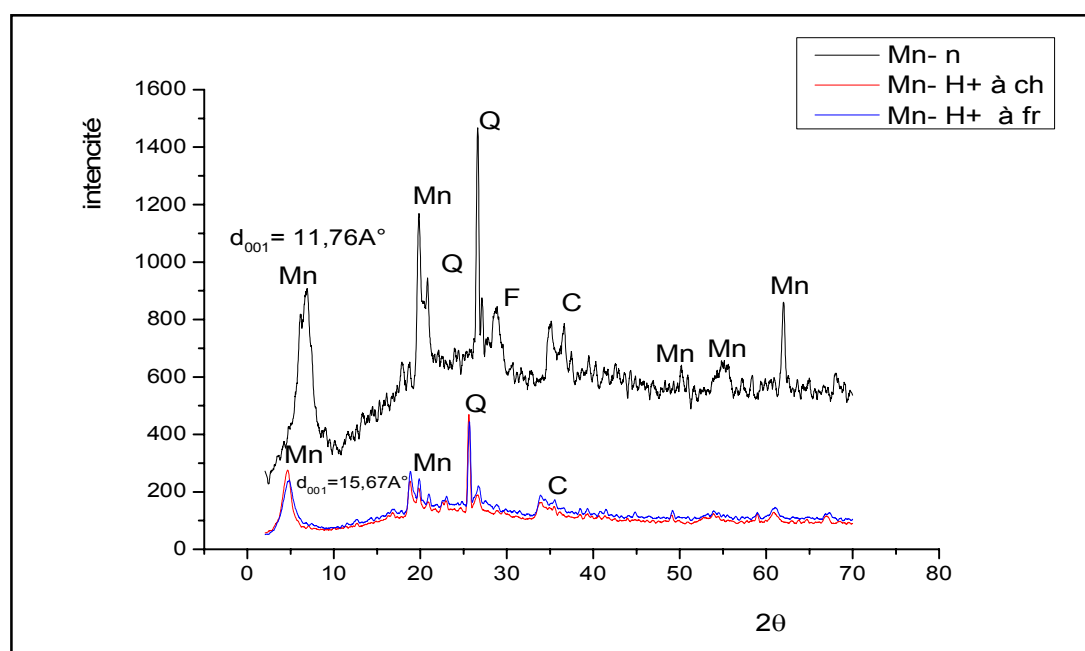


### III.4 - Caractérisation des échantillons par DRX et spectroscopie IR :

#### III.4.1 - Diffraction des rayons X (DRX) des catalyseurs a base d'argile locale :

Les analyses par diffractométrie des rayons X (DRX) ont eu pour objet de déterminer les minéraux argileux et minéraux associés. Les diffractogrammes des échantillons analysés ont été réalisés à l'aide de diffractomètre RIGAKU (Logiciel d'acquisition Mini Flex) Cu  $K\alpha$  rayonnement ( $\lambda = 1,5412 \text{ \AA}$ ). Les analyses nous a permis de déterminer les phases cristallines des échantillons étudiés, les diffractogrammes ont été réalisé au laboratoire « Synthèse et catalyse » Université Tiaret.

Les spectres des différents catalyseurs a base d'argile locale sont donnés dans la figure



**Figure III. 2 :** Les spectres DRX de Mn- n, Mn- H<sup>+</sup> à ch, Mn- H<sup>+</sup> à fr.

#### Interprétation :

L'activation acide de la Maghnite entraîne la substitution des cations inter lamellaire par H<sup>+</sup> ce phénomène se traduit par l'augmentation de la distance interfolaire de 11.76A° correspondante à une seul couche d'eau interfolaire dans la Maghnite non activée , vers 15.67A° distance attribuée à deux couche d'eau interfolaire dans la Maghnite-H<sup>+</sup>.

D'après les spectres de diffraction des rayons X de Mn- n, Mn- H<sup>+</sup> à ch et Mn- H<sup>+</sup> à fr, présenté dans les figures, on remarque la présence de tous les pics

caractéristiques de la montmorillonite, il est presque identique à celui donné dans la littérature [3].

Ces spectres montrent de raies intenses correspondantes aux réflexions (hkl) de type : (001), (110), (200) et (060) caractéristiques de la montmorillonite.

La figure (III.2) représente le spectre de diffraction des rayons X de la Mn-n, Mn-H<sup>+</sup> à ch, Mn-H<sup>+</sup> à fr. qui confirme une bonne activation de la montmorillonite par exemple le pic qui caractérise le quartz à  $2\theta = 26.57^\circ$  a disparu après l'activation.

Aussi le spectre représente les pics caractéristiques correspondants à des distances réticulaires :  $4.36\text{Å}$ ,  $2.51\text{Å}$  et  $1.49\text{Å}$ .

Le spectre montre un pic intense situé vers  $2\theta = 7.52^\circ$ , il nous permet de mesurer la distance interfoliaire ( $d_{001} = 11.76\text{Å}$ ) de la Mn-n.

Les spectres de Mn-H<sup>+</sup> à ch et Mn-H<sup>+</sup> à fr, montrent une diminution du pic principal  $d_{001} = 15.67\text{Å}$  par rapport à celui de la Mn-n, alors que le reste de la structure n'est pas beaucoup affecté sauf les raies qui caractérisent les phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz, elle est diminuée. Ce changement dans l'espace interfoliaire résulte de l'intercalation de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans les galeries interfolaires. [4-5].

L'activation introduit des changements dans la structure de la montmorillonite, la

Le spectre montre une réduction dans les intensités des pics caractéristiques surtout celle qui caractérise la raie principale ou elle est devenue sous forme d'un massif asymétrique (les raies) à  $15.67\text{Å}$  ( $2\theta = 5.64^\circ$ ) qui montre qu'on a une intercalation par des espèces de différentes dimensions (phase hétérogène qui est un mélange de Na<sup>+</sup> et H<sup>+</sup>). L'apparition de nouveaux pics indique la formation de la montmorillonite H<sup>+</sup> qui résulterait de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale formée de quatre atomes d'aluminium [6].

Durant l'activation thermique, l'argile subit une déshydratation et une déhydroxylation qui donnent lieu à la formation d'un matériau amorphe.

Les changements dans les espaces interfolaires résultent de l'intercalation, ce qui donne des distances variant d'une argile à une autre selon sa modification (activation) [8-9].

Echantillon	$d_{hkl}(A^{\circ})$	hkl
(Mn- n)	11.76	001
(Mn- $H^{+}$ à ch)	15.67	001
(Mn- $H^{+}$ fr)	15.67	001

**Tableau III. 3** : Caractéristique de Mn- n, Mn-  $H^{+}$  à fr et Mn-  $H^{+}$  à ch.

### III.4.2 - Spectroscopie de l'infrarouge (IR) des catalyseurs a base d'argile locale :

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels.

Les analyses en spectroscopie Infrarouge ont été utilisées en complément à la diffraction des rayons X. Les mesures ont été réalisées en transmission à l'aide d'un spectrophotomètre Infrarouge de type « FTIR-8400 » sur une gamme de 400 à 4000  $cm^{-1}$  les échantillons étudiés sont mélangés avec le bromure de potassium (0.002g d'argile dans 0.2g de KBr) Le mélange est ensuite pastillé puis analysé.

La figures (III.3) représentent les principales bandes caractéristiques de la montmorillonite (Mn-n), montmorillonite échangé (Mn-  $H^{+}$  à ch) et montmorillonite échangé (Mn-  $H^{+}$  à fr) les résultats sont rassemblés dans les tableaux I.3 :

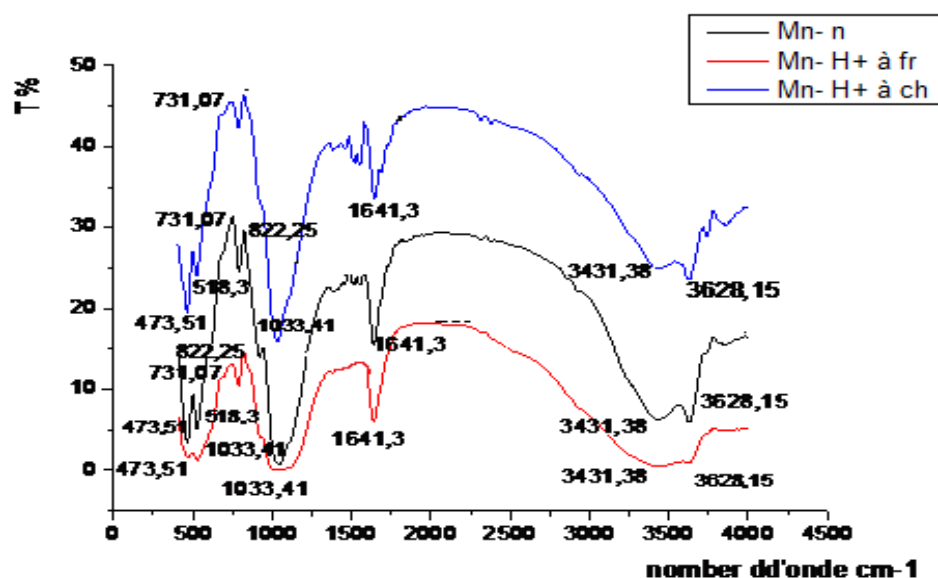


Figure III.3 : Les spectres IR de Mn- n, Mn- H<sup>+</sup> à ch, Mn- H<sup>+</sup> à fr.

Les différentes bandes d'absorption pour la montmorillonite avant et après l'activation sont résumées dans le tableau suivant :

Déplacement	Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Nature
$\nu_{OH}$	3628.15	Vibration d'élongation du groupement OH de l'eau de constitution
$\nu_{OH}$	3431.38	Vibration d'élongation du groupement OH de l'eau de adsorbé .
$\nu_{OH}$	1641.3	Vibration de déformation des groupements OH des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets
$\nu_{Si-O}$	1033.41	Vibration d'élongation des liaisons Si-O
$\nu_{Al-OH}$	822.1	Vibration de déformation de la liaison Al-OH
$\nu_{Si-O-Mg}$	473.51	Vibration de déformation du groupement Si-O-Mg

Tableau III.4: Assignement des bandes IR de Mn- n.

**L'interprétation des spectres :**

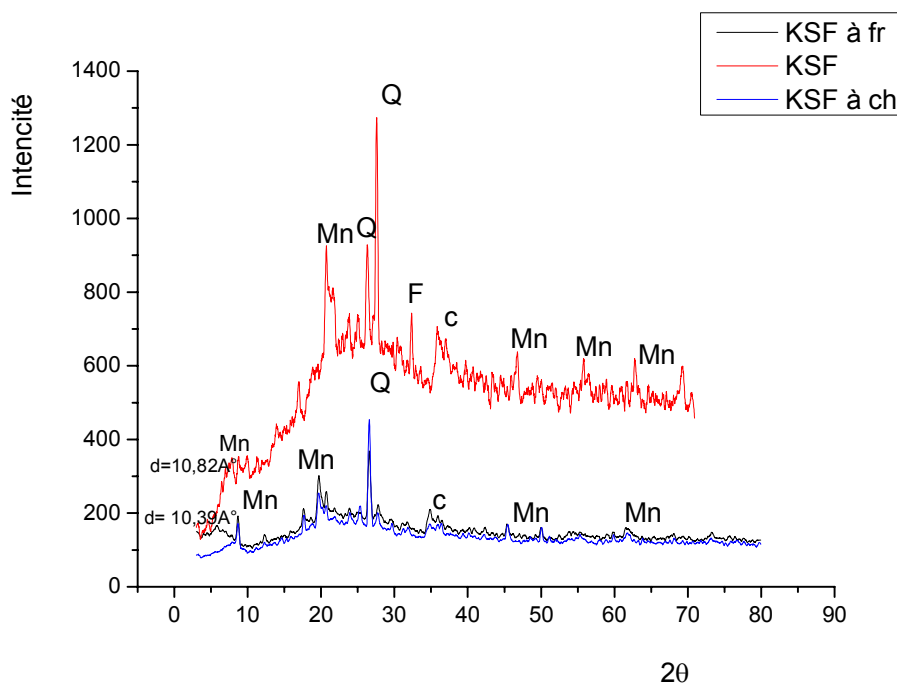
Les spectres IR superposés de Montmorillonite avant, après l'activation et sont rassemblés sur la figure (III.3).

Les spectres IR ont été établis entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres montrent des bandes de transmission des modes de vibration des différents groupements fonctionnels. Afin de faciliter l'interprétation des spectres, nous avons divisé les spectres en 3 domaines distincts : Le spectre IR de Montmorillonite naturel (Mn- n) est pris comme référence pour interpréter toutes éventuelles modifications structurales au niveau des Montmorillonite activés dans les différentes conditions expérimentales. Les bandes de vibrations [Al-OH-Al] de valence à 3628.15  $\text{cm}^{-1}$  et de déformation à 822.1  $\text{cm}^{-1}$ , figurant dans ce spectre, indiquent que l'argile brute est dioctaédrique. La massive transmission émise vers 3400  $\text{cm}^{-1}$  et la bande de déformation à 1614.3  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations de l'eau d'hydratation de l'argile. Le spectre IR de l'argile brute montre, en plus, la présence d'une bande à 473.51  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la silice amorphe et une bande vers 518.3  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison Al-O-Si. Les bandes vers 840 et 870  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques de la couche octaédrique, sont attribuées respectivement à [Mg, Al-OH] et [Fe, Al-OH]. La bande vers 672  $\text{cm}^{-1}$  est relative au quartz. Les fortes bandes situées à 1100 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations de valence de [Si-O] dans le plan et en dehors du plan. Il a été constaté que l'acide sulfurique, attaque la structure lamellaire de l'argile et conduit à une libération graduelle des ions  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  des sites octaédriques et  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  des sites tétraédriques. Les spectres IR (Figures III.3) des argiles activées confirment ces propos. Les groupements OH, associés aux métaux cités, sont graduellement libérés en conduisant à la diminution des intensités des bandes à 731.5  $\text{cm}^{-1}$  [Fe, Al-OH] et à 840  $\text{cm}^{-1}$  [Mg, Al-OH]. La disparition rapide de ces bandes lorsque la température de la solution augmente et la diminution de l'intensité de la bande vers 915  $\text{cm}^{-1}$ [Al-OH-Al], traduisent l'attaque de la couche octaédrique. La diminution de l'intensité de la bande vers 3628.58  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique de la liaison [Al-OH-Al], indique la libération progressive des ions  $\text{Al}^{3+}$  et la disparition de cette bande pendant l'activation à chaud et à froid confirme aussi l'attaque de cette couche. La couche tétraédrique est également attaquée car la bande vers 518.3  $\text{cm}^{-1}$  [Al-O-Si] diminue d'intensité alors que la bande à 473.51  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique de la silice amorphe, devient plus intense. Cette attaque est également confirmée par l'augmentation de l'intensité de la bande vers 672  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique du quartz. Il est à signaler que la bande vers 1580.51  $\text{cm}^{-1}$  augmente d'intensité avec la température (à chaud et à froid) et au dépend

du massif à  $1033.41 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations de valence de la silice. Cela traduit la rupture des liaisons tétraédriques [Si-O-Si] pour conduire à la formation de la silice amorphe [Si-O].

### III.4.3 - Diffraction des rayons X (DRX) des catalyseurs a base de KSF :

Les spectres des différents catalyseurs a base d'argile locale sont superposés dans la figure suivante :



**Figure III. 4 :** Les spectres DRX de KSF, KSF à ch, KSF à fr.

### L'interprétation des spectres :

D'après les spectres de diffraction des rayons X de KSF, KSF à ch et KSF à fr, présenté dans les figures, on remarque la présence de tous les pics caractéristiques de la KSF, il est presque identique à celui donné dans la littérature avec une disparition des pics de quartz après l'activation ce qui confirme que l'activation a été bien réalisé.

### III.4.4 - Spectroscopie de l'infrarouge (IR) des catalyseurs a base de KSF :

Les spectres IR superposés de Montmorillonite commerciale KSF avant, après l'activation et sont rassemblés sur la figure (III.5).

Les spectres IR ont été établis entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres montrent des bandes de transmission des modes de vibration des différents groupements fonctionnels. Afin de faciliter l'interprétation des spectres

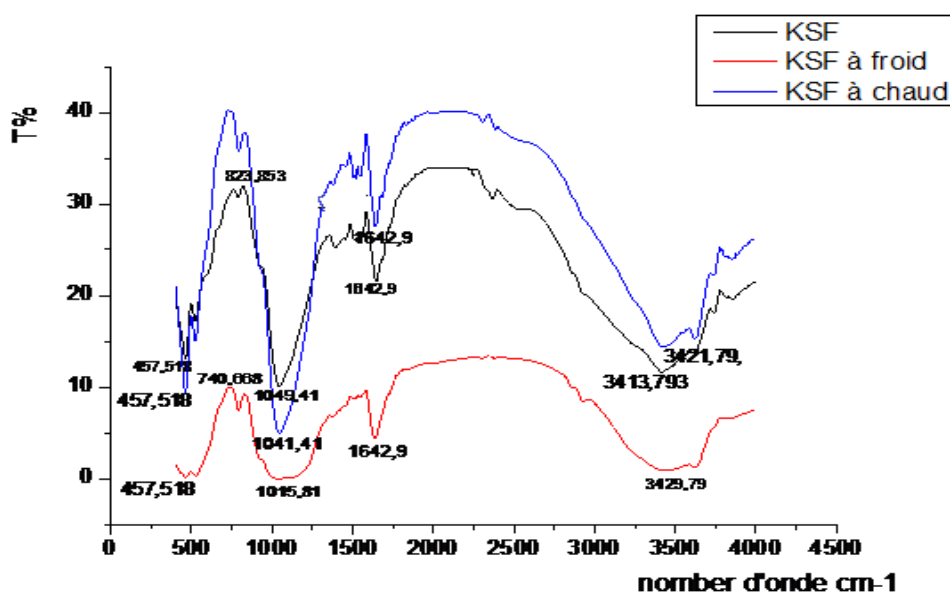


Figure III.5 : Les spectres IR de KSF , KSF à ch, KSF à fr.

#### L'interprétation des spectres :

Le spectre IR de KSF est pris comme référence pour interpréter toutes éventuelles modifications structurales au niveau des KSF activés dans les différentes conditions expérimentales. . La bande d'absorption émis vers 3400  $\text{cm}^{-1}$  et la bande de déformation à 1642.9  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations de l'eau d'hydratation et vers 457.51  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la silice amorphe. Les fortes bandes situées entre 1100 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations de valence de [Si-O] .. Les groupements OH, associés aux métaux cités, sont graduellement libérés en conduisant à la diminution des intensités des bandes à 731.5  $\text{cm}^{-1}$  [Fe, Al-OH].

**III.5 - Test de polymérisation avec les quatre catalyseurs :****III.5.1 -Propriétés physico-chimiques de poly  $\epsilon$ - caprolactone et le polyéthylène glycol :****Tableau III. 5 :** propriétés physico-chimiques de poly  $\epsilon$ -caprolactone.

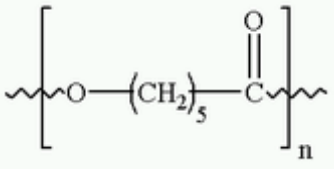
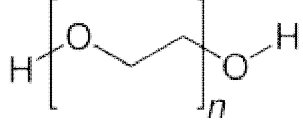
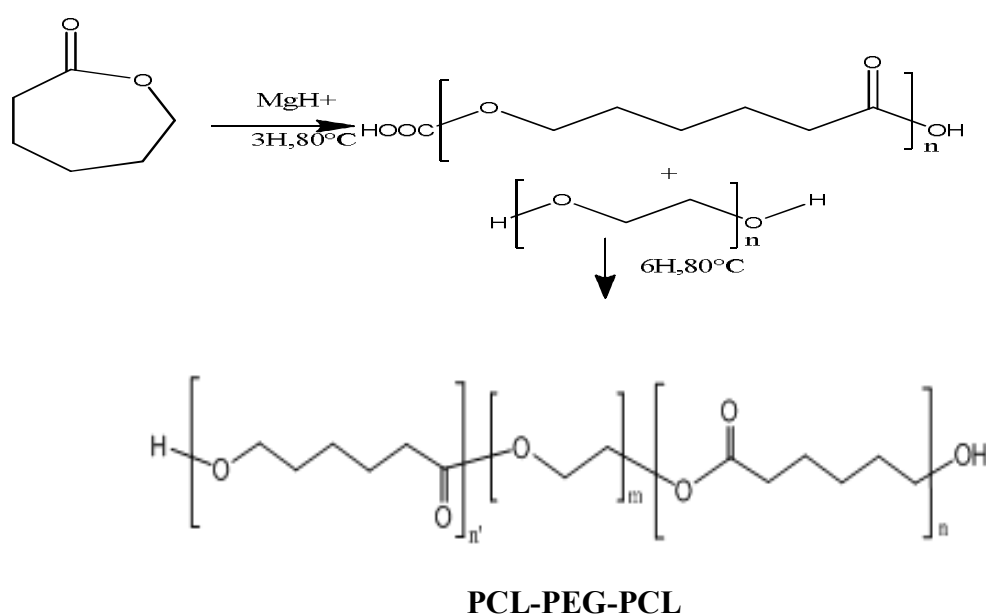
Nom	PCL
Masse moléculaire (g /mol)	11000 jusqu'à 14000
Structure chimique	
Température de transition vitreuse (°C)	-55,-60
Température de fusion (°C)	55-65
Température de décomposition (°C)	300-350
Cristallinité (%)	67-68
Solubilité	Soluble dans le chloroforme, dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, benzène, toluène, cyclohexane et 2-nitropropane. Peu soluble dans l'acétone, 2-butanone, acétate d'éthyle, et insoluble dans les alcools, les huiles, et éther diéthylique



Tableau III. 6 : propriétés physico-chimiques de polyéthylène glycol

<b>PEG</b>		
Structure (avec $n \geq 4$ ) <sup>1</sup>		
Identification		
Synonymes	poly(oxyde d'éthylène) PEG poly(oxyéthylène) PEO	
Apparence	<600 g·mol <sup>-1</sup> : liquide incolore, visqueux, légèrement hygroscopique ; >1 000 g·mol <sup>-1</sup> : solide blanc <sup>1</sup>	
Propriétés chimiques		
Formule brute	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O [Isomères]	
Masse molaire <sup>2</sup>	44,0526 ± 0,0022 g/mol C 54,53 %, H 9,15 %, O 36,32 %,	
Propriétés physiques		
T° fusion	4–8 °C (PEG-400),  20–25 °C (PEG-600), 44–48 °C (PEG-1500), 54–58 °C (PEG-4000),  56–63 °C (PEG-6000) <sup>1</sup>	
T° ébullition	250 °C <sup>3</sup>	
Solubilité	Sol. dans l'eau, dans plusieurs solvants organiques;  facilement sol. dans les hydrocarbures aromatiques,  faiblement sol. dans les hydrocarbures aliphatiques <sup>1</sup>	
Masse volumique	1,110–1,140 g·cm <sup>-3</sup> (PEG-400, 25 °C), 1,126 g·cm <sup>-3</sup> (PEG-600, 25 °C), 1,15–1,21 g·cm <sup>-3</sup> (PEG-1500, 25 °C), 1,20–1,21 g·cm <sup>-3</sup> (PEG-4000, 25 °C), 1,21 g·cm <sup>-3</sup> (PEG-6000, 25 °C) <sup>1</sup>	
T° d'auto-inflammation	environ 360 °C <sup>3</sup>	
Point d'éclair	171 °C <sup>4</sup>	

Viscosité dynamique	6,8–8,0 cSt (PEG-400, 98,9 °C), 9,9–11,1 cSt (PEG-600, 98,9 °C), 25–32 cSt (PEG-1500, 98,9 °C), 76–110 cSt (PEG-4000, 98,9 °C), 470–900 cSt (PEG-6000, 98,9 °C) <sup>1</sup>
Propriétés optiques	
Indice de réfraction	1,458-1,461



**Figure III.6 :** bilan général de la polymérisation PCL-PEG-PCL

### III.6 - Mode opératoire :

#### III.6.1 -Les produits chimiques utilisés :

##### L'ε-caprolactone :

Garde 99% (Aldrich) : le monomère est d'une grande Pureté, il est utilisé sans purifications supplémentaires

##### Le dichlorométhane :

Le solvant commercial est purifié par un lavage avec une solution à 5% de carbonate de sodium, suivi d'un autre lavage avec de l'eau distillée, en suite, on le sèche sur CaH<sub>2</sub> anhydre, et distillé à la veille de la réaction.

**Le méthanol :**

Le méthanol commercial est séché sur  $\text{CaH}_2$  anhydre et distillé avant utilisation.

**Polyéthylène glycol 1000 :**

Utilisées sans purification.

**III.6.2 - Copolymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone :****III.6.2 .1 - Synthèse en masse:****A - Protocole :**

Dans un tube équipé d'un barreau magnétique, on introduit 0.1g de  $\text{Mg-H}^+$  préalablement sèche dans l'étuve pendant une nuit, et 1g de l' $\epsilon$ -caprolactone.

Le tube est plongé dans un bain d'huile à  $80^\circ\text{C}$  et sous agitation pendant 3 heures, puis on ajoute 0.34g de PEG1000 La réaction et ensuite laissé pendant 6 heures.

**B - Purification des copolymères :**

Après 6 heures le contenu est dissous dans 5ml de dichlorométhane puis filtre pour séparer le copolymère de la  $\text{Mg-H}^+$ . Le copolymère est ensuite ajouté goutte à goutte dans un bécher contenant 50ml de méthanol glacé sous agitation pendant 2 à 3 heures.

Lorsque le copolymère est sous forme d'une fine poudre blanche, le surnageant est éliminé par filtration sur un verre fritté est séchée a l'air libre afin d'éliminer toute trace de solvant.

**III.6.2.3 - synthèse en solution :****A - Protocole :**

Les réactifs sont les même que ceux utilisés pour les synthèses en masse.

0.1g de  $\text{Mg-H}^+$ , 1g de l' $\epsilon$ -caprolactone et 100ml de toluène sont introduit dans un ballon bicol de 250ml. Le ballon est plongé dans un bain à  $80^\circ\text{C}$  mainenu sous agitation magnétique, la réaction se fait avec chauffage à reflux.

**B - Purification des copolymères :**

Après 6 heures, 0.34g de PEG 1000 est ajouté dans le milieu réactionnel. Après 18heures de réaction, le contenu est filtré dans un papier filtre pour séparé la Mag-H<sup>+</sup>.L a solution est ajouté goutte à dans un bécher contenant 50ml de méthanol glacé sous agitation pendant 2 à 3 heures.

Deux masses différentes ont été obtenues , puisque la KSF à froid a donné une masse du tri bloc de l' ordre de (0.22g) et Mn-H<sup>+</sup> a donné un rendement massique (0.063g) très faible par rapport au précédent .

Parmi les quartes catalyseurs Préparés :

- **Mn- H<sup>+</sup> à chaud**
- **Mn- H<sup>+</sup> à froid**
- **KSF à chaud**
- **KSF à froid**

Les catalyseurs sélectionnés qui ont activé la polymérisation en catalysant l'ouverture du cycle de cycle sont ; KSF à froid, Mn- H<sup>+</sup> à chaud.

**III.7 - Détermination de la masse moléculaire par dosage de groupements terminaux :****III.7.1 - Calcul de la masse molaire du copolymère PCL-PEG-PCL :**

Les masses moléculaires moyennes en nombre  $M_n$  d'échantillons macromoléculaires poly dispersés sont habituellement déterminées par osmomètre et, à un degré moindre, par les méthodes thermodynamiques d'étude des solutions, telles que la cryométrie, l'ébulliométrie et la tonométrie. Ces grandeurs pondérales peuvent être également évaluées par analyse chimique ou physico-chimique portant sur le dosage des groupements fonctionnels situés aux extrémités des chaînes macromoléculaires.

Si cette méthode, dite « dosage des groupements terminaux » est très simple dans son principe, elle impose cependant plusieurs conditions dans sa réalisation.

Il faut, en premier lieu, connaître avec exactitude la nature et la répartition des groupements terminaux susceptibles d'être dosés. Hormis un petit nombre de cas particuliers,

cette technique ne peut donc s'appliquer qu'aux polymères de structure primaire non ramifiée et possédant un ou deux groupements dosables en bouts de chaînes. Il est, de plus, essentiel que les groupements terminaux puissent réagir d'une façon quantitative avec le réactif. Enfin, il est indispensable que la réactivité en solution des ces groupements soit indépendante de la longueur de la chaîne qui les porte.

Ce dernier principe formulé par Flory a pu être confirmé par Schulz et par Lowry sur un certain nombre de cas. Néanmoins il peut être considéré comme général car la réactivité doit certainement varier lorsque les solutions sont relativement concentrées.

Sous réserve de ces trois hypothèses générales, la méthode du dosage des groupements terminaux permet le calcul des masses moléculaires moyennes en nombre, sans nécessiter un étalonnage préalable et sans avoir recours à un paramètre moléculaire obtenu par une autre technique chimique ou physico-chimique.

Les dosages s'effectuent généralement par voie chimique, à partir de réactions acido-basiques suivies par pH-mètre, par conductimètre ou en présence d'un indicateur coloré. Si l'on considère, à titre d'exemple, la détermination de la masse moléculaire moyenne en nombre d'un polycondensat préparé à partir d'un  $\omega$ -acide-alcool, le dosage peut porter sur les groupements carboxyliques existant nécessairement à l'une des extrémités de chaque chaîne. La masse moléculaire est alors calculée d'après la formule suivante :

$$M_n = \frac{n * m_2 * R}{x}$$

Dans laquelle  $m_2$  et  $n$  représentent respectivement la masse de l'échantillon macromoléculaire et le nombre de fonctions carboxyles terminales par chaîne et  $x$  désigne la quantité (en grammes) requise de réactifs, de masse moléculaire  $R$ .

Les masses moléculaires moyennes en nombre des échantillons de polyesters sont le plus souvent déterminées à partir des groupements carboxyliques terminaux, par dosage avec des solutions alcalines titrées. Lorsque le polyester est soluble, à la température ordinaire, dans le chloroforme ou dans l'éthanol (cas des polyadipates et polysuccinates d'éthylène glycol) ; le dosage s'effectue facilement avec une solution d'acide 0.1N, en suivant l'évolution de la réaction acido-basique par conductimètre ou en présence de phtaléine de phénol. Les polyesters non aliphatiques, comme le poly téréphtalate d'éthylène glycol, étant insolubles

dans les solvants précédents, ils sont dosés en solution dans l'alcool benzylique, vers 190°C et sous atmosphère d'azote [10].

### III.7.2 - Mode opératoire :

Le copolymère (PCL co PEG) a été dosé par une solution de potasse alcoolique ; dont on a vérifié le titre par une solution de HCl à 1N, une masse de l'ordre 0.2g du polymère a été dissoute dans 10ml d'éthanol absolue puis dosé avec la solution de HCl, un volume équivalent moyen a été obtenu  $v_{\text{eq}} = 4.2\text{ml}$  en présence d'indicateur colorées (la phénolphthaléine).

Une masse en poids a été déterminée :  $M_p = 4007\text{g/mol}$ .

On remarque que la masse molaire déterminée est une masse relativement faible, le copolymère présente des chaînes oligomères.

La technique utilisée : le dosage des groupements terminaux est détaillée par la suite

Pour les prélèvements effectués lors du suivi cinétique de la réaction de polymérisation de la polycaprolactone (PCL). On va détailler le calcul pour un prélèvement effectué à 30mn de la polymérisation de la PCL

#### ➤ Calcul de la masse en nombre du premier prélèvement à 30mn:

Le calcul de la masse en nombre de PCL se fait selon la formule suivante :

$$\text{On a: } M_n = \frac{n \cdot m \cdot R}{x} \quad (\text{II.2})$$

Avec:

- m : masses de l'échantillon macromoléculaire
- n : le nombre de fonction carboxyles terminale par chaîne
- R : la masse moléculaire du réactif
- X : la qualité en gamme requise de réactif

#### ➤ Calcul de masse requise :



$$N = \frac{m}{M} \Rightarrow m = N \cdot M$$

$$N = 1 \text{Net} \quad M = 36.5 \text{g/mol}$$

$$\Rightarrow m = 36.5 \text{g}$$

$$36.5 \text{ g/mol} \longrightarrow 1 \text{L (1000ml)}$$

$$M_{\text{HCl}} \longrightarrow 4.2 \text{ ml}$$

$$\Rightarrow m_{\text{HCl}} = 0.153 \text{g}$$

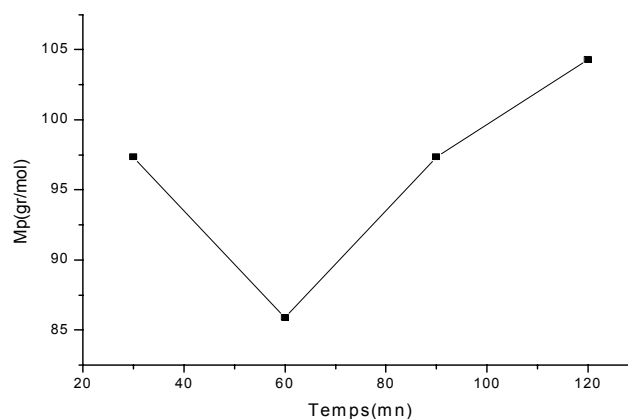
$$\text{Donc : } M_n = \frac{n \cdot m \cdot R}{x} = \frac{2 \cdot 0.2 \cdot 36.5}{0.153} = 95.422 \text{g/mol. (30mn)}$$

### III.7.3 - Suivi cinétique de la polymérisation PCL :

Les mêmes conditions opératoires ont été adaptées pour le calcul de la masse moléculaire.

Afin de modéliser la réaction d'ouverture de cycle du polycaprolactone, nous avons effectué des prélèvements, au cours de la réaction de polymérisation à des intervalles de temps différents.

Les échantillons ont été solubilisés dans le chloroforme ensuite dosés avec l'éthanol absolue. Pour chaque prélèvement on a calculé une masse en poids, la courbe ci-dessous donne les résultats obtenus :



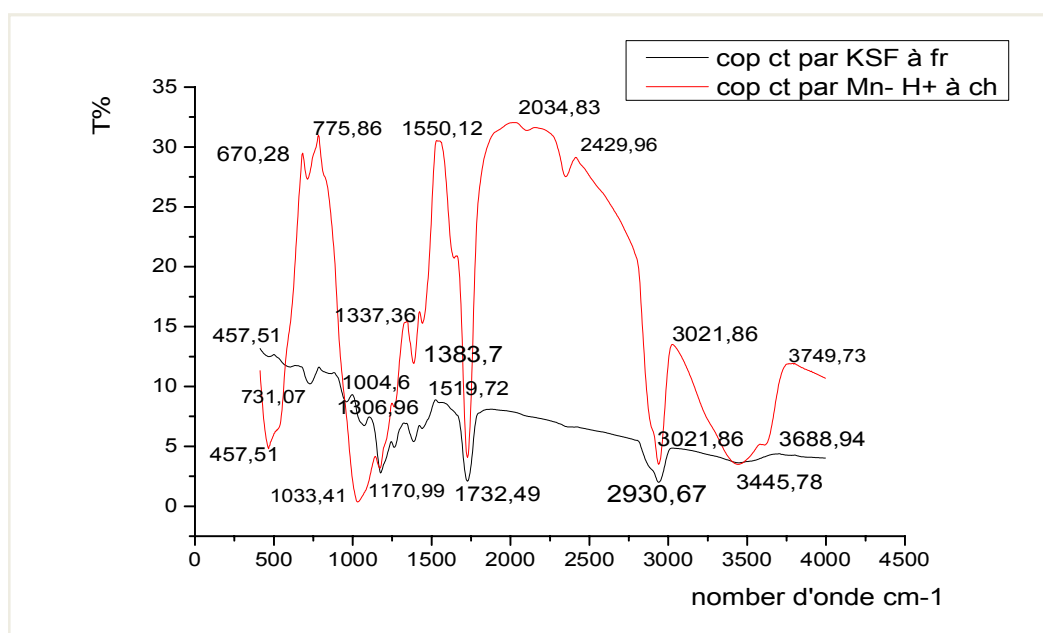
**Figure III.7 :** graphe de variation de masse molaire en fonction de temps.

### III.7.3.1 -Les résultats :

D'après le graphe on remarque une augmentation de la masse molaire ensuite une diminution a 60 min, qui est peut être due au réaction secondaires ou un blocage, au delà la masse augmente jusqu'a la fin de réaction (3h).

La méthode utilisé nous a permis d'évoluer le masse moléculaire des copolymères ainsi que les prélèvements cinétiques dans notre cas la polymérisation doit être poursuivie pour avoir des masse plus importantes.

### III.7.3.2 -Caractérisation de copolymère par la spectroscopie IR :



**Figure III.8 :** Les spectres IR de cop ct par Mn- H<sup>+</sup> à ch, cop ct par KSF à fr.

La figure (III.8) représente les principales bandes caractéristiques du copolymère catalysée par KSF à froid et le copolymère catalysée par montmorillonite activée à chaud les résultats sont rassemblés dans les tableaux.

Les tableaux ci-dessous résument les groupements correspondants aux bandes de transmission :



**Tableau III. 7:** les bandes de transmission IR et leurs assignations de cop et par Mn- H<sup>+</sup> à ch.

Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Assignation
3445.79 - 3749.73	Vibration d'élongation de groupement OH d'alcool.
3021.86	Vibration d'élongation de groupement OH associe d'acide
2930.76	Vibration d'élongation de C-H de groupement -CH <sub>2</sub> -
2429.96 et 2034.83	Vibration d'élongation de groupement C-H
1732.43	Vibration d'élongation de groupement d liaison C= O d'acide.
1550.1	
1337.36	Vibration d'élongation de liaison C- O d'acide.
1170.99	Vibration d'élongation de groupement de liaison C- O.
1033.41	Vibration d'élongation de groupement de liaison C- O d'ester.
775.2 et 670.28	Vibration d'élongation de groupement de liaison C-H.

**Tableau III.8 :** les bandes de transmission IR et leurs assignations de cop et par KSF à Fr.

Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Assignation
3445.78	Vibration d'élongation de groupement OH associe d'acide
2930.67	Vibration d'élongation de C-H de groupement -CH <sub>2</sub> -
1732.49	Vibration d'élongation de groupement d liaison C= O d'acide.
1519.72	
1306.96	Vibration d'élongation de groupement d liaison C- O d'acide.
1004.6 - 1170.99	Vibration déformation de groupement d liaison O-H.

A partir les tableaux on remarque que des bandes caractéristiques des fonctions OH, CO, CH<sub>2</sub> sont identifiées, dans les deux spectres pour le tri bloc catalysé par les argiles activées

**III.8 - Conclusion :**

Dans ce chapitre nous avons étudié la cinétique de polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone lors de l'ouverture de cycle de l'ester.

L'étude de la copolymérisation cationique par l'ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone avec polyéthylène glycol montre bien que la Maghnite-H<sup>+</sup> a une grande activité catalytique.

Le copolymère obtenu sont d'assez faible de masse ce sont des oligomère.

Ils existent autre paramètres influent sur la cinétique de la copolymérisation tel que le temps et la quantité de catalyseur et la température pour pouvoir optimiser le rendement de la copolymérisation il faudra prendre en compte ses paramètres

## Références bibliographiques

---

- [1] H.Khalaf, O. Bouras, V.Perrichon, Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite, *Microporous Materials* 8 (1997) 141-150.
- [2] B. Tyagi, Chintan D. Chudasama, Raksh V. Jasra. *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 273.
- [3] Hassina Zaghouane, Synthèse et caractérisation de la montmorillonite organophile. Application à l'adsorption de micropolluants organiques. These magister, université FA Setif (2005).
- [4] Omar. BOURAS, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation, these de doctorat, université de Louis Limoges, (2003).
- [5] Christophe VAYSSE, Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxometallates (Mo, W) ou acrylate intercalés, these de doctorat, université de BORDEAUX I, (2001).
- [6] Carmen MANOLE CREANGA, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), these de doctorat, université de Toulouse, (2007).
- [7] J.Mendham, R. C. Denney, J. D. Barnes, M. J. K. Thomas, De Boeck, *Chimie analytique quantitative de Vogel* <sup>ème</sup> édition. (2005).
- [8] Ch.chitour, *Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquides*, volume 2 (1992).
- [9] F.Rouquerol, L.Luciana, P. Llewellyn, R.Denoyel, J.Rouquerol, *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation* P1050.
- [10] Fu-Ch.Huang, J-F.Lee, Ch-K.Lee, H-Pin.Chao, Effects of cation exchange on the pore and surface structure and adsorption characteristics of montmorillonite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 239 (2004) 41-47.
- [11] H.A. Pohl, *Analyt. Chem.* 1954, 26, 1614.
- [12] Zohra DRAOUA, Synthèse de copolymères biodégradables Tri-blocs Poly ( $\epsilon$ -caprolactone)-poly (éthylène glycol)- poly ( $\epsilon$ -caprolactone) catalysée par la Maghnite- $H^+$ , thèse de magister, université d'Oran, (2011).

**Conclusion**

**générale**

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale :

Dans notre travail nous avons préparé quatre catalyseurs pour pouvoir amorcer la polymérisation à base d'argile locale et commerciale activée, par l'acide sulfurique.

Les catalyseurs ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X dans la seconde partie nous avons voulu tester les catalyseurs pour évaluer l'efficacité de ces derniers, nous avons préparé un tri-bloc PCL-PEG-PCL par l'ouverture de cycle en premier le  $\epsilon$ - caprolactone catalysé par argile activée (KSF à froid – Mn- H<sup>+</sup>) le meilleur résultat a été noté pour le catalyseur M- H<sup>+</sup> à chaud et KSF-H<sup>+</sup> à froid ensuite on a déterminé une masse moléculaire par dosage de groupement terminaux, la masse trouvée est une masse d'un oligomère.

La modélisation de la polymérisation de l'ouverture du cycle  $\epsilon$ - caprolactone a montré une augmentation de la masse au cours du temps.

Nous avons constaté que les masses moléculaires sont faibles. Peut être à cause des réactions secondaires les copolymères ont été caractérisés par infrarouge, le résultat est en accord avec la structure préconisée du polymère.

Dans le futur nous pensons améliorer les conditions opératoires de la polymérisation et de varier le type du catalyseur dans le but d'augmenter la masse moléculaire pour obtenir de meilleures propriétés thermiques et mécaniques pour une utilisation ultérieure.

# Annexes

### Annexe

#### **A1. Techniques d'analyses :**

##### **A.1.1 Spectroscopie infrarouge (IR-FT) :**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF : est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.

Un spectromètre FTIR permet de collecter simultanément les données spectrales sur un spectre large. Ceci lui confère un avantage significatif sur les spectromètres à dispersion qui ne peuvent mesurer l'intensité que dans une gamme réduite de longueurs d'onde à un instant donné.

Le terme « spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier » vient du fait qu'il est nécessaire de passer par une transformation de Fourier pour convertir les données brutes en réel résultat spectral. Pour d'autres usages de ce genre de technique, voir spectroscopie par transformée de Fourier.

Les molécules peuvent être assimilées à un ensemble de masses -les atomes reliées par des ressorts de raideur variable : les liaisons en apportant de l'énergie, le système liaison – atomes peut vibrer. A chaque type de liaison correspond une fréquence de vibration qui lui a propre. Chaque groupe d'atomes peut ainsi entrer en vibration, dites d'élongation ou de valence (le ressort est comprimé/étiré), mais peut subir aussi des déformations (modifications des angles liaisons).ces nombreuses possibilités font que les spectres IR possèdent de nombreuses bandes d'absorptions, d'autant plus marquées que la liaison est polarisée, dont une empreinte correspondant aux liaison C-C, C-H que l'on retrouve dans les spectres de la plupart des molécules étudiées et qui est donc difficilement exploitable.

##### **A.2 La diffraction des rayons X**

Ils ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par Von Laue. Ultérieurement, Barkla a montré le caractère transversal de ces ondes établissant ainsi qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques.

## Annexe

---

Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de 0,1 Å (limite des rayons g) à 100 Å (limite de l'ultraviolet lointain) ; en termes d'énergie ceci correspond à la gamme 0,1 – 100 keV. L'énergie (eV) d'un photon X de longueur d'onde  $\lambda$  (Å) vaut :

$$E = \frac{1240}{\lambda}$$

Avec :

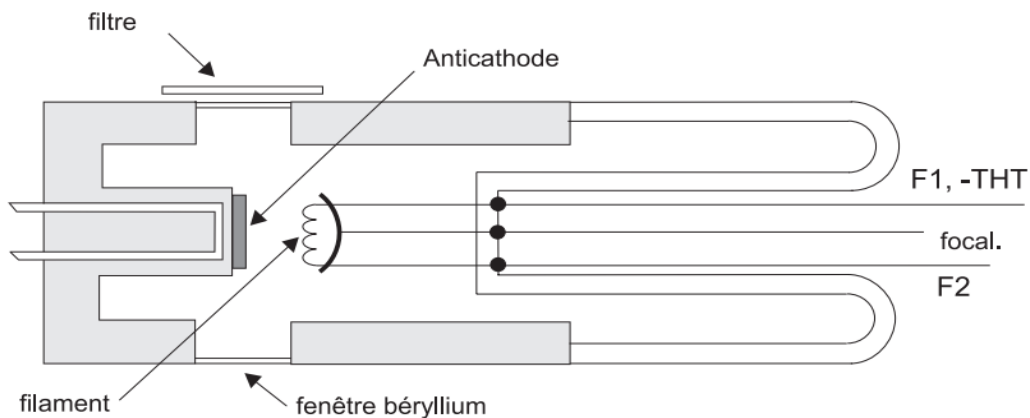
$E$  : l'énergie de photon X (eV)

$\lambda$  : la longueur d'onde (Å)

En radiocristallographie on utilise des rayons X dont la longueur d'onde est comprise entre 0,5 et 2,5 Å.

- **Principe de production des rayons X**

Les rayons X sont produits lors de l'impact d'électrons, accélérés par un champ électrique, sur une cible (anode) mais que l'on appelle, pour des raisons historiques l'anticathode (Fig).



**Figure:** Anticathode.

Les longueurs d'onde caractéristiques des principales anticathodes utilisées en radiocristallographie sont indiquées dans le tableau (La valeur retenue en métrologie pour la radiation  $\lambda_{K_{\alpha 1}}\text{Cu}$  est 1,540597415 Å).



Anticathode		Longueurs d'onde (Å)	
Nature	Z	$K_{\alpha 2} - K_{\alpha 1}$	$K_{\beta}$
Chrome	24	2, 2935 – 2, 2896	2,0848
Fer	26	1, 9399 – 1, 9360	1,7565
Cobalt	27	1, 7928 – 1, 7889	1,6208
Nickel	28	1, 6616 – 1, 6578	1,5001
Cuivre	29	1, 5443 – 1, 5406	1,3922
Molybdène	42	0, 7135 – 0, 7093	0,6323
Tungstène	74	0, 2138 – 0, 2090	0,1844

**Tableau:** Les longueurs d'ondes des anticathodes.

- **Méthodes de diffraction sur poudres**

Les méthodes de diffraction sur poudres sont aujourd'hui quotidiennement utilisées pour étudier les matériaux cristallisés. Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif sans nécessiter la synthèse de monocristaux.

Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction par des matériaux pulvérulents permettent :

- ❖ de déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données.
- ❖ de déceler la présence d'impuretés.
- ❖ de tester la cristallinité du matériau.

Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier :

- ❖ les paramètres cristallins  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .
- ❖ dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace.
- ❖ des mélanges de poudres, des solutions solides.
- ❖ la présence d'un éventuel désordre structural.
- ❖ l'évolution en température des paramètres de l'échantillon.

## Annexe

**Tableau1** : Attribution différentes pics DRX de montmorillonite :

	$2\theta$	I(%)	$D_{hkl}(A^\circ)$	Nature d'échantillon
Mn- n	7.52	927.79	11.76	Montmorillonite
	20.36	1168.58	4.36	Montmorillonite
	21.95	912.24	4.05	Quartz
	27.39	1541.14	3.26	Quartz
	29.65	834.44	3.01	Feldspath
	35.93	818.88	2.51	calcite
	37.95	772.206	2.37	Montmorillonite
	55.58	632.17	1.65	Montmorillonite
	62.95	647.4	1.48	Montmorillonite
Mn- H <sup>+</sup> à ch	5.64	259	15.67	Montmorillonite
	20.36	252.22	4.36	Montmorillonite
	21.95	236.66	4.05	Quartz
Mn- H <sup>+</sup> à fr	27.39	484.78	3.26	Quartz
	29.65	197.35	3.01	Feldspath
	35.73	147.42	2.51	calcite
	37.95	143.3	2.37	Montmorillonite
	54.94	127.75	1.67	Montmorillonite
	62.03	143.304	1.49	Montmorillonite

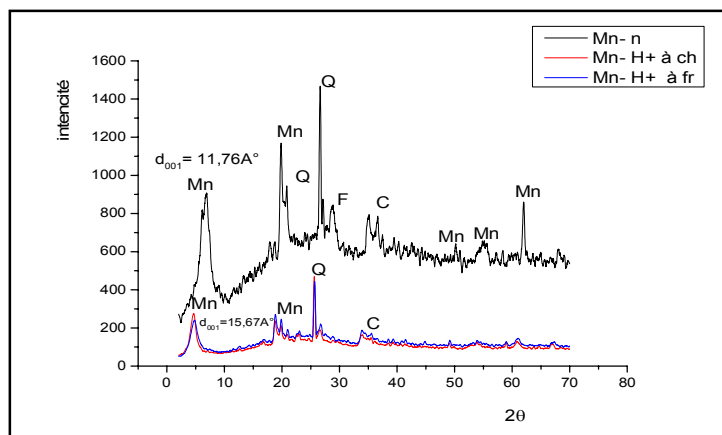


Figure III. 2 : Les spectres DRX de Mn- n, Mn- H<sup>+</sup> à ch, Mn- H<sup>+</sup> à fr.

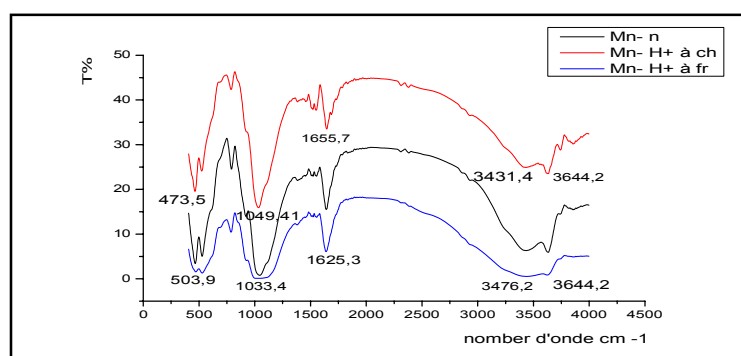


Figure III.3 : Les spectres IR de Mn- n, Mn- H<sup>+</sup> à ch, Mn- H<sup>+</sup> à fr.

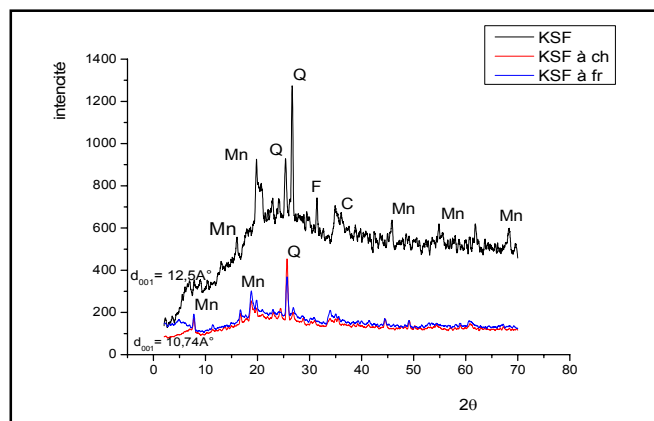


Figure III. 4 : Les spectres DRX de KSF, KSF à ch, KSF à fr.

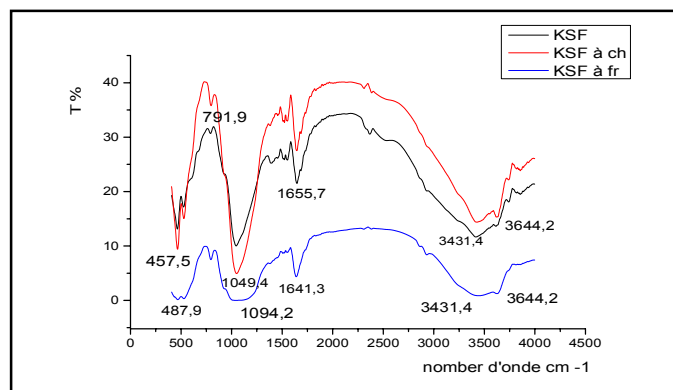


Figure III.5 : Les spectres IR de KSF , KSF à ch, KSF à fr.

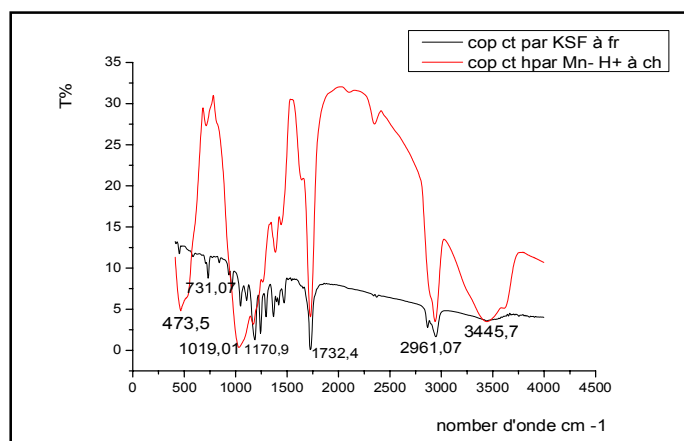


Figure III.7 : Les spectres IR de cop ct par Mn- H<sup>+</sup> à ch, cop ct par KSF à fr.

## **Résumé :**

L'objectif de ce travail consiste à étudier les capacités catalytiques de différents catalyseurs préparés à base d'argile activée par  $H_2SO_4$  (0.25M) à chaud et à froid, dans la synthèse de copolymère tri-bloc A-B-A biodégradable à base de l' $\epsilon$ -caprolactone et du polyéthylène glycol, notre choix s'est porté sur deux types de montmorillonites l'une commerciale KSF et l'autre locale, les catalyseurs obtenus sont caractérisés par la DRX et IR, le meilleur résultat a été noté pour le catalyseur Mn-  $H^+$  à chaud et KSF à froid. L'étude cinétique de polymérisation a révélée une augmentation de la masse moléculaire du premier polymère qui a été déterminée par le dosage de groupements terminaux elle est de l'ordre des oligomères (4000g/mol) le spectre IR obtenu est en accord avec celui de la littérature.

**Mots clé :** montmorillonite, activation Hydrophile,  $\epsilon$ -caprolactone, poly (éthylène glycol), Biodégradables, Hydrophobe, Polymérisation.

## **Summary:**

The aim of this work is to study the catalytic capacities of various catalysts prepared on the basis of  $H_2SO_4$  (0.25M) activated clay, hot and cold, in the synthesis of biodegradable ABA tri-block copolymer based on  $\epsilon$ -caprolactone and polyethylene glycol, our choice was made for two types of montmorillonites, one commercial KSF and the other local, the catalysts obtained are characterized by the DRX and IR, the best result was noted for the catalyst M The kinetic polymerization study revealed an increase in the molecular weight of the first polymer which was determined by the determination of terminal groups. It is of the order of the oligomers (4000 g/mol) The IR spectrum obtained is in agreement with that of the literature.

**Key words:** montmorillonite, Hydrophilic activation,  $\epsilon$ -caprolactone, poly (ethylene glycol), Biodegradable, Hydrophobic, polymerization.