



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM

THESE DE DOCTORAT LMD 3^{ème} CYCLE (DOCTORAT LMD)

DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

DEPARTEMENT : CHIMIE

Spécialité : Matériaux et Environnement

THEME

**Elaboration et caractérisation de polymère et
de nanocomposites biodégradables biosourcés**

Présenté par M^{elle} MOSTEFAI Amina

Devant le jury : le 17/09/2024

Président :	Pr.Mohamed Amine BENMALTI	Univ.Mostaganem-A.I
Examineur :	Pr.Rachid MEGHABAR	Univ.Oran-A.B
Examineur :	MCA.Zoubida ELHADJ	Univ.Oran-A.B
Examineur :	Pr.Charef HARRATS	Univ.Mostaganem-A.I
Directeur de thèse :	MCA.Mahmoud BELALIA	Univ.Mostaganem-A.I
Co-directeur de thèse :	Pr. Amine HARRANE	Univ.Mostaganem-A.I

Année universitaire 2023-2024

Dédicace

Je dédie ce travail doctoral

A mes très chers parents.

Qui sont à l'origine de tous ce que je suis aujourd'hui

Et qui ont sacrifié leur pour.

A toute la famille « MOSTEFAI ».

A mon frère Yacine.

A mes très chères sœurs Chafika et Fatiha.

A mes enseignants.

A mes chères amies.

MOSTEFAI Amina.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Structure, Elaboration et Application des matériaux Moléculaires (SEA2M). Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem. Je remercie Dieu tout puissant pour m'avoir donné la patience et le courage d'élaborer et de réaliser le projet de cette thèse. Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance et ma sincère gratitude aux personnes suivantes :

Mes plus sincères remerciements, ma profonde et vive reconnaissance vont tout d'abord à Monsieur BELALIA Mahmoud professeur à l'université de Mostaganem. Il a dirigé ce travail sans relâche et avec beaucoup de compétence et de qualités humaines. Ses connaissances et ses excellents conseils m'ont permis de mener à bien l'ensemble de mes recherches. Je le remercie pour sa patience, son encouragement, ses conseils et son soutien durant mes travaux de recherches malgré ses charges pédagogiques et scientifiques.

Mes plus sincères remerciements vont également à mon co-encadreur Monsieur HARRANE Amine professeur à l'université de Mostaganem d'avoir codirigé ce travail de thèse, je le remercie aussi pour sa patience, son encouragement, ses conseils et son soutien durant mes travaux de recherches.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur BENMALTI Mohamed Amine, professeur à l'université de Mostaganem, pour avoir accepté d'examiner mon travail de recherche et pour l'honneur, qu'il me fait en président mon jury de thèse.

Je tiens également à exprimer ma gratitude et remerciements :

-Monsieur MEGHABER Rachid professeur à l'université Ahmed Ben Bella Oran1.

-Madame ELHADJ Zoubida professeur à l'université Ahmed Ben Bella Oran1.

-Monsieur HARRAT Charef professeur à l'université de Mostaganem.

D'avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance et mes sincères remerciements à :

Dr NEMECHI Fadela directrice de Laboratoire Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M).

Dr HAMED Djahira ingénieur au Laboratoire des micro-organismes bénéfiques, des aliments fonctionnels et de la santé (LMBAFS), Faculté des sciences naturelles et de la vie, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem.

Au centre de recherche scientifique et technique en Analyse Physico-Chimique (CRAPC) de Mostaganem.

Aux ingénieurs de laboratoire : Hasna ; Rabia ; Amina ; Hmida ; Touatiya.

Je remercie à la fin toute l'équipe du laboratoire de SEA2M ; Latifa ; Sihem² ; Halima ; Aicha ; Amine² ; Mounir.

Liste des figures

Figure I.1 : La structure de dendrimère et le polymère hyperbranché.....	7
Figure I.2 : La synthèse du polyglycidol acétalisé.....	9
Figure I.3 : La formule développée du (PG-PEG-Amine).	10
Figure I.4 : La synthèse de polyéthylacrylate.	11
Figure I.5 : La synthèse du polyglycérol hyperbranché et sa fonctionnalisation par dodécanthiol.....	12
Figure I.6 : La synthèse de poly (oxyéthylène-co-éthylèneimine-co-glycidol).	12
Figure I.7 : La fonctionnalisation du polyglycidol avec le méthacrylate de glycidyle qui suit la synthèse de l'hydrogel.....	13
Figure I.8 : Type d'acides résiniques courants.....	15
Figure I.9 : Structure de la Kaolinite.....	17
Figure I.10 : Structure de la Chlorite.....	18
Figure I.11 : Structure de la Montmorillonite.....	19
Figure I.12 : Organisation multi-échelle de la montmorillonite.	20
Figure I.13 : Illustration de diverses structures de nanocomposite : L'argile organique (C) avec des polymères (P).....	26
Figure I.14 : Représentation schématique d'une réaction d'échange d'ions.....	27
Figure I.15 : Les différentes conformations des ions alkylammonium dans les galeries interfoliaires.....	28
Figure I.16 : Techniques in situ pour la préparation de nanocomposites polymère/argile	29
Figure I.17 : Technique de mélange de solutions pour la préparation de nanocomposites polymère/argile	30
Figure I.18 : Technique de mélange à l'état fondu pour préparation de nanocomposites polymère/argile	31
Figure I.19 : Trajet suivi par les molécules gazeuses	34
Figure II.1: Le spectre de fréquence des ondes sonores avec des régions d'intérêt sélectionnées (7).	55
Figure II.2 : Synthèse de HPGR par Maghnite-H+ à l'aide d'ondes ultrasonores.	58
Figure II.3 : L'appareil d'ultrason.....	59
Figure II.4 : Variation du rendement de HPG et HPGR en fonction de la quantité de Maghnite-H+.....	60
Figure II.5 : L'évolution du rendement de HPG et HPGR en fonction du temps.....	61
Figure II.6 : Variation du rendement de HPG et HPGR en fonction de la température.....	62
Figure II.7 : Variation du rendement de HPG et HPGR en fonction des solvants.	64
Figure II.8 : Spectre FTIR de la maghnite brute et de la maghnite-H+ (0.25M).....	65
Figure II.9 : Diffractogramme des rayons X de la maghnite brute et de la maghnite-H+ (0.25M).....	66
Figure II.10 : Spectre FTIR de a) Glycidol monomère et HPG b) HPG et HPGR et c) colophane.	69
Figure II.11 : a) Analyse Thermogravimétrique (ATG), b) Courbe dérivée de l'ATG (DTG) du HPG et du HPGR.....	70
Figure II.12 : Courbe calorimétrique à balayage différentiel (DSC) du HPGR.	71
Figure II.13 : Analyse MEB de polymère HPG (a) et de nanocomposite HPGR (b).	72
Figure II.14 : Mécanisme de polymérisation de glycidol par maghnite-H+ sous ultrason.....	74
Figure II.15 : Mécanisme de l'esterification de polyglycidol-colophane par maghnite-H+ sous ultrason... ..	75

Liste des figures

<i>Figure III.1 : L'activation organophile de la Maghnite.....</i>	<i>81</i>
<i>Figure III.2 : Préparation de nanocomposite polyglycidol-colophane/O-maghnite.....</i>	<i>82</i>
<i>Figure III.3 : Variation de rendement du nanococmposite polyglycidol-colophane/O-Maghnite en fonction du pourcentage en O-Maghnite.....</i>	<i>84</i>
<i>Figure III.4 : Spectre FTIR de Montmorillonite sodée et organique</i>	<i>85</i>
<i>Figure III.5 : L'analyse DSC de la Montmorillonite organophile.....</i>	<i>86</i>
<i>Figure III.6 : Diffractogramme DRX de maghnite brute maghnite-Na⁺ et maghnite organophile.....</i>	<i>87</i>
<i>Figure III.7 : L'analyse MEB de la montmorillonite organophile.....</i>	<i>88</i>
<i>Figure III.8 : Spectre FTIR de copolymère HPGR et de nanocomposite NHPGR.....</i>	<i>89</i>
<i>Figure III.9 : La dérivée des courbes ATG (DTG) du HPGR et du NHPGR.....</i>	<i>90</i>
<i>Figure III.10 : Courbe calorimétrique à balayage différentiel (DSC) du NHPGR10 et NHPGR5.....</i>	<i>90</i>
<i>Figure III.11 : L'analyse thermogravimétrique (ATG) et courbe dérivée de ATG (DTG) des nanococmposites NHPGR10 et NHPGR5.....</i>	<i>91</i>
<i>Figure III.12 : Diffractogramme DRX de Maghnite-CTAC, nanocomposite NHPGR10 et NHPGR5.....</i>	<i>92</i>
<i>Figure III.13 : L'analyse MEB des nanocomposites NHPGR10(a) et NHPGR5(b,c).....</i>	<i>93</i>
<i>Figure IV.1 : Structure de bactéries a) et leurs formes : bâtonnet b) sphérique c).....</i>	<i>100</i>
<i>Figure IV.2 : Comparaison de la paroi cellulaire des bactéries</i>	<i>101</i>
<i>Figure IV.3 : Les couches des phospholipides présents dans la membrane externe d'une cellule animale standard. Le schéma de droite donne une représentation plus détaillée d'un seul phospholipide.....</i>	<i>102</i>
<i>Figure IV.4 : Activité antibactérienne du HPGR sur la levure et certaine souche bactérienne (A : HPG, A' : HPGR, C : DMSO).....</i>	<i>104</i>
<i>Figure IV.5 : L'activité antibactérienne du HPGR et NHPGR sur la levure et certaines souches bactériennes (A : HPG, A' : NHPGR, C : CTAC).....</i>	<i>106</i>

Liste des tableaux

<i>Tableau II.1 : L'influence de la quantité de catalyseur sur le rendement de HPG et HPGR.....</i>	<i>59</i>
<i>Tableau II.2 : Variation du rendement de HPG et HPGR en fonction du temps.....</i>	<i>61</i>
<i>Tableau II.3: Evolution du rendement de HPG et HPGR en fonction de la température.</i>	<i>62</i>
<i>Tableau II.4 : L'effet des solvants sur le rendement de HPG et HPGR.....</i>	<i>63</i>
<i>Tableau II.5 : L'attribution des différents pics DRX de magnite brute et de magnite-H+.....</i>	<i>67</i>
<i>Tableau III.1 : L'influence du pourcentage de O-Magnite sur le rendement des nanocomposites.</i>	<i>83</i>
<i>Tableau IV.1 : Les diamètres de la zone d'inhibition de HPGR pour différents échantillons de souches bactériennes.</i>	<i>105</i>
<i>Tableau IV.2 : Les diamètres de la zone d'inhibition de HPGR et de NHPGR pour différents échantillons de souches bactériennes.....</i>	<i>107</i>

Liste des abréviations

HBP : les polymères hyperbranchés

PG : la polyglycidole

PEG : le polyéthylène glycol

RAFT : Transfert de chaîne par addition de fragmentation réversible

MMT : La montmorillonite

CEC : la capacité d'échange cationique

PEEO : l'oxyde de polyéthylène

PVA : Le chlorure de polyvinyle

PMMA : polyméthacrylate de méthyle

PS : Polystyrène

PU : Polyuréthane

C16-MMT : un sel d'ammonium quaternaire d'alkyle

Mo-MMT : un agent modificateur aromatique

PDMS : Polydiméthylsiloxane

NPA : Nanocomposites polymère-argile

TPO : La thyroperoxydase

PET : Polyéthylène téréphtalate

PGE : Prostaglandine

PVDF : fluorure de vinylidène

ETPTA : Trimethyl propanane ethoxylate triacrylate

HFP : hexafluoropropylène

Maghnite-H⁺ : Maghnite activé par l'acide

HPG : polyglycidol hyperramifié

Liste des abréviations

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

XRD : diffraction des rayons X

DSC : la calorimétrie différentielle à balayage

Tg : la température de transition vitreuse

ATG : l'analyse thermogravimétrique

ENOF : l'entreprise nationale des produits non ferreux

HPGR : Polyglycidol hyperbranché estérifié par la colophane

DMSO : diméthylsulfoxyde

MEB : Microscope électronique de balayage

O-Maghnite : la montmorillonite organomodifiée

CTAC : d'acide chlorure de cetyltriméthylammonium

Maghnite-CTAC : Maghnite modifié par le CTAC

Na-MMT : Maghnite modifié par la base

NHPGR : nanocomposites HPGR/organo-MMT

St : bactérie de type Staphylococcus aureus

Bc : bactérie de type Bacillus cereus

Ps : bactérie de type Pseudomonas aeruginosa

Ec : bactérie de type Escherichia coli

Kp : bactérie de type Klebsiella pneumonia

Cd : la levure standard Candida albicans

(NaPO₃)₆ : d'héxamétal phosphate de sodium

AgNO₃ : Nitrate d'argent

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale

Chapitre I : Rappel Bibliographique

Introduction	7
1 polyglycidole	8
1.1 propriétés	9
2 La colophane	13
2.1 Définition	13
2.2 Composition chimique de la colophane	14
2.3 La modification chimique et l'utilisation de la colophane	16
3 Les argiles et les nanocomposites	16
3.1 Les argiles	16
3.1.1 Montmorillonite	18
3.1.1.1 Microstructure	19
3.1.1.2 Les propriétés physiques des montmorillonites	20
3.1.2 L'application de la montmorillonite	22
3-2 La catalyse	22
3.1.3 Intérêt de la catalyse hétérogène	23
3.1.4 Les différentes étapes du cycle catalytique	23
3.2 Les nanocomposites	24
3.2.1 Définition	24
3.2.2 Les différentes morphologies des nanocomposites polymère/montmorillonite	24
A- Structure séparée par phases	25
B- Nacomposites intercalés :	25
C-Nanocomposites exfoliés :	25
3.2.3 Traitement organique des lamelles	26
3.2.4 Synthèse des nanocomposites à la base d'argile	28
A-polymérisation in situ	28
B-Mélange en solution	29
C -Etat fondu	30
3.2.5 Les propriétés des nanocomposites polymère/argile	31
A- Propriétés thermiques	31
B-propriétés de retard au feu	33
C-propriétés barrières	33
D-propriétés mécaniques	34
3.2.6 Les applications des nanocomposites polymères	35
A – Applications dans le domaine automobile	35

<i>B-Applications dans l'emballage</i>	.36
<i>C-applications ignifuges</i>	36
<i>D- Application d'administration de médicaments</i>	37
<i>E- Autres applications</i>	37
Références bibliographiques	39

Chapitre II : Préparation de HPG et HPGR par la Maghnite-H⁺ sous ultrason.

Introduction	53
1 L'ultrason	53
1.1 Fréquences ultrasoniques	54
1.2 Cavitations acoustiques	55
2 L'identification et l'activation de la maghnite	56
2.1 L'identification	56
2.2 Activation	56
3 préparation et d'estérifications de polyglycidol par la colophane	57
4 L'optimisation des synthèses	58
4.1 Détermination des rendements du HPG et du HPGR	59
4.1.1 L'influence de la quantité de catalyseur sur le rendement	59
4.1.2 Variation du rendement en fonction du temps	61
4.1.3 Effet de la température	62
4.1.4 Effet de solvant	63
5 Les caractérisations	64
5-1 Les caractérisations de la Mghnite-H ⁺	64
5.1.1 Spectroscopie infrarouge (IR)	64
5.1.2 Diffraction des rayons X	65
5.2 Les caractérisations de HPGR	68
5.2.1 Spectroscopie infrarouge (IR)	68
5.2.2 Analyse thermique	70
5.2.3 Microscope électronique de balayage (MEB)	71
6 Mécanisme probable	72
Conclusion	76
Références bibliographiques	77

Chapitre III : Elaboration de nanocomposite par Maghnite-CTA sous ultrason.

Introduction	80
1 Préparation de Maghnite-Na⁺	80
2 Préparation de la montmorillonite organomodifiée (O-Maghnite)	81
3 Préparation de nanocomposite HPGR/O-maghnite	82
3.1 Polymérisation in situ	82

3.2	<i>Rendement des réactions</i>	83
4	<i>Les caractérisations</i>	84
4.1	<i>Caractérisation des argiles</i>	84
4.1.1	<i>Spectroscopie infrarouge (IR)</i>	84
4.1.2	<i>La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i>	85
4.1.3	<i>Diffraction des rayons X</i>	86
4.1.4	<i>Microscope électronique de balayage (MEB)</i>	87
4.2	<i>Caractérisation des nanocomposites HPGR/Mmt-CTA</i>	87
4.2.1	<i>Spectroscopie infrarouge (IR)</i>	87
4.2.2	<i>L'analyse thermique</i>	89
4.2.3	<i>Diffraction des rayons X</i>	91
4.2.4	<i>Microscope électronique de balayage (MEB)</i>	92
	<i>Conclusion</i>	94
	<i>Références bibliographiques</i>	95
	Chapitre IV : L'application biologique de HPGR et NHPGR.	
	<i>Introduction</i>	98
1	<i>Les bactéries</i>	99
1.1	<i>Classification des bactéries</i>	100
2	<i>L'activité antibactérienne des polymères et de nanocomposite</i>	102
2.1	<i>L'activité antibactérienne de HPGR</i>	103
2.2	<i>L'activité antibactérienne de NHPGR</i>	105
	<i>Conclusion</i>	108
	<i>Références bibliographiques</i>	109
	<i>Conclusion générale</i>	112
	<i>Partie expérimentale</i>	114

Introduction générale

Introduction Générale

Les polymères hyperbranchés (HBP) sont des macromolécules intrinsèquement ramifiées existant dans une configuration tridimensionnelle (3D). Le terme « polymères hyperbranchés » (HBP), rapporté pour la première fois à la fin des années 1980 par Kim et Webster est défini comme des polymères présentant des ramifications asymétriques (1). Leurs structures sphériques et dendritiques leur confèrent des caractéristiques et des qualités distinctives notamment de nombreux groupes fonctionnels dans des cavités intramoléculaires, une viscosité réduite et une grande solubilité. Contrairement aux dendrimères, les HBP avec des structures de ramification irrégulières et polydispersées sont relativement plus faciles à produire et sont généralement formés par une polymérisation en une seule étape (2). La présence de divers groupes fonctionnels aux extrémités des HBP leur confère un haut degré de réactivité permettant le greffage de diverses molécules synthétiques ou naturelles améliorant ainsi leurs propriétés ou même en générant une nouvelle. Les HBP ont été largement étudiés (3–10) pour leurs applications potentielles dans divers domaines tels que les revêtements, les matériaux photoélectriques, l'encapsulation des médicaments, les additifs et les capteurs et la nanotechnologie (11, 12).

L'argile, un des matériaux les plus anciens de l'humanité, est utilisée depuis des milliers d'années et est particulièrement connue pour ses propriétés respectueuses de l'environnement et durables. Son utilisation remonte à la Grèce antique (13) et à la Chine (14), où l'incorporation de diverses substances pour améliorer ses propriétés a été explorée pour la première fois. Au départ, seuls de petits ions ou molécules ont été intégrés dans les argiles (15), ce qui a donné lieu à une large gamme d'applications dans des industries telles que le papier, la céramique et la peinture, ainsi que dans les plastiques, le caoutchouc et les catalyseurs de craquage. En outre,

Introduction générale

l'argile a été précieuse dans la production de produits d'étanchéité, d'absorbants, de cosmétiques, de produits d'hygiène et de produits pharmaceutiques (15, 16). Au cours du XXe siècle, l'interaction entre l'argile et les polymères a évolué, les polymères étant incorporés dans les argiles ou vice versa, selon les concentrations relatives de chaque composant. Cette intégration a facilité le développement de nanocomposites inorganiques, qui ont reçu une attention considérable en raison de leur capacité à fusionner les avantages des polymères organiques - tels que la flexibilité, la légèreté, la bonne résistance aux chocs, et d'excellentes capacités de traitement - avec les propriétés bénéfiques des matériaux inorganiques, notamment une résistance mécanique élevée, une résistance chimique et une stabilité thermique (17-22). Un acteur clé dans ces matériaux hybrides est constitué par les polymères hyperramifiés (HBP), qui servent de phase organique primaire (23). La forme globulaire unique des HBP améliore leur compatibilité avec les particules inorganiques, favorisant une meilleure interaction lors de la synthèse nanocomposite. Leur structure moléculaire distinctive les rend également très appropriés pour synthétiser des nanoparticules. Selon la nature du polymère et la minéralogie de l'argile, on peut obtenir différents types de composites et de nanocomposites, souvent par échange cationique, car les minéraux argileux possèdent généralement des caractéristiques anioniques (24).

L'utilisation des ultrasons pour favoriser la polymérisation a également suscité l'intérêt de la communauté scientifique (25, 26). La cavitation acoustique qui résulte des ondes ultrasonores dans un milieu liquide provoque divers effets physiques et chimiques. L'ultrasonification induit un flux acoustique et des bulles de cavitation qui subit ensuite un processus entraînant une libération consécutive de chaleur et d'énergie conduisant à un milieu réactionnel très bien dispersé (27), ces caractéristiques peuvent également affecter grandement le cours d'une réaction chimique.

Introduction générale

L'utilisation de polymères antimicrobiens offre la possibilité d'améliorer l'efficacité des agents antimicrobiens. Parmi les différents polymères antibactériens qui éradiquent efficacement les bactéries pathogènes ceux qui sont issus de la nano-ingénierie ont suscité un grand intérêt pour leur conception et leurs applications biomédicales (28).

La présente thèse inclus quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, une vaste revue de la littérature est présentée, se concentrant sur les polymères hyperbranchés, la colophane et les argiles. Cette revue de la littérature axée sur l'importance des polymères ramifiées et met en évidence les avantages catalytiques associés aux différentes modifications de l'argile.

Le deuxième chapitre de cette thèse fournit une revue bibliographique détaillée sur l'ultrason. Ensuite, la préparation et la caractérisation de la Maghnite-H⁺ sont discutées en détail. Enfin, le chapitre se termine par une analyse approfondie de la réaction de greffage de polyglycidol par la colophane qui a été expertement catalysée par l'utilisation de la Maghnite-H⁺, en mettant l'accent sur l'optimisation de cette réaction.

Le troisième chapitre représente la préparation et la caractérisation de la Maghnite sodée (Maghnite-Na⁺) et la Maghnite organophile (Maghnite-CTA) sont discutées en détail. Enfin, l'élaboration et les caractérisations des nanocomposites de type Polyglycidol-colophane /Montmorillonite-CTAC.

Le quatrième et le dernier chapitre est réservé pour l'application biologique de polyglycidol greffé par la colophane et le nanocomposite polyglycidol-colophane/Maghnite-CTA.

Références bibliographiques

1. Kim YH, Webster OW. 1992. Hyperbranched polyphenylenes. *Macromolecules*. 25(21):5561–72
2. Jafari M, Abolmaali SS, Najafi H, Tamaddon AM. 2020. Hyperbranched polyglycerol nanostructures for anti-biofouling, multifunctional drug delivery, bioimaging and theranostic applications. *International Journal of Pharmaceutics*. 576:118959
3. Caminade A-M, Yan D, K. Smith D. 2015. Dendrimers and hyperbranched polymers. *Chemical Society Reviews*. 44(12):3870–73
4. Flory PJ. 1941. Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation1. *J. Am. Chem. Soc.* 63(11):3083–90
5. Higashihara T, Segawa Y, Sinananwanich W, Ueda M. 2012. Synthesis of hyperbranched polymers with controlled degree of branching. *Polym J.* 44(1):14–29
6. Turner SR, Walter F, Voit BI, Mourey TH. 1994. Hyperbranched Aromatic Polyesters with Carboxylic Acid Terminal Groups. *Macromolecules*. 27(6):1611–16
7. Sozzani P, Comotti A, Simonutti R, Meersmann T, Logan JW, Pines A. 2000. A Porous Crystalline Molecular Solid Explored by Hyperpolarized Xenon. *Angewandte Chemie International Edition*. 39(15):2695–99
8. Fu Y, Vandendriessche A, Dehaen W, Smet M. 2006. Effective Acid-Catalyzed Synthesis of 100% Hyperbranched Polyacenaphthenones. *Macromolecules*. 39(16):5183–86
9. Fréchet JMJ, Henmi M, Gitsov I, Aoshima S, Leduc MR, Grubbs RB. 1995. Self-Condensing Vinyl Polymerization: An Approach to Dendritic Materials. *Science*. 269(5227):1080–83

10. Sunder A, Hanselmann R, Frey H, Mülhaupt R. 1999. Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization. *Macromolecules*. 32(13):4240–46
11. de Winne K, Vanderkerken S, Hoste K, Dubruel P, Schacht E, et al. 2004. Dendritic Poly-[N-(2-Hydroxyethyl)-L-Glutamine] as Potential Drug Carrier. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*. 19(5):367–82
12. Ling C, Guo L. 2023. Recent developments and applications of hyperbranched polymers as flame retardants. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 169:105842
13. Weiss A. 1963. A Secret of Chinese Porcelain Manufacture. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 2(12):697–703
14. Lagaly G, Barrer RM, Goulding KWT, Fowden L, Barrer RM, Tinker PB. 1997. Clay-organic interactions. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 311(1517):315–32
15. Murray HH. 1991. Overview — clay mineral applications. *Applied Clay Science*. 5(5):379–95
16. de Paiva LB, Morales AR, Valenzuela Díaz FR. 2008. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*. 42(1):8–24
17. Wang Q, Mynar JL, Yoshida M, Lee E, Lee M, et al. 2010. High-water-content mouldable hydrogels by mixing clay and a dendritic molecular binder. *Nature*. 463(7279):339–43
18. Yancey DF, Carino EV, Crooks RM. 2010. Electrochemical Synthesis and Electrocatalytic Properties of Au@Pt Dendrimer-Encapsulated Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 132(32):10988–89
19. Kracke P, Haas T, Saltsburg H, Flytzani-Stephanopoulos M. 2010. CO Oxidation on Unsupported Dendrimer-Encapsulated Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*. 114(39):16401–7
20. Marvin KA, Thadani NN, Atkinson CA, Keller EL, Stevenson KJ. 2012. Preparation and catalytic evaluation of ruthenium–nickel dendrimer encapsulated

- nanoparticles via intradendrimer redox displacement of nickel nanoparticles. *Chem. Commun.* 48(50):6289–91
21. Zhang Q, Wang N, Zhao L, Xu T, Cheng Y. 2013. Polyamidoamine Dendronized Hollow Fiber Membranes in the Recovery of Heavy Metal Ions. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5(6):1907–12
 22. Liyanage AU, Ikhuoria EU, Adenuga AA, Remcho VT, Lerner MM. 2013. Synthesis and Characterization of Low-Generation Polyamidoamine (PAMAM) Dendrimer–Sodium Montmorillonite (Na-MMT) Clay Nanocomposites. *Inorg. Chem.* 52(8):4603–10
 23. Hofmann U. 1962. The Chemical Basis of Ancient Greek Vase Painting. *Angewandte Chemie International Edition in English.* 1(7):341–50
 24. Chiu C-W, Huang T-K, Wang Y-C, Alamani BG, Lin J-J. 2014. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. *Progress in Polymer Science.* 39(3):443–85
 25. Kuijpers MWA, Kemmere MF, Keurentjes JTF. 2004. Ultrasound-Induced Radical Polymerization. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, ed HF Mark. Wiley. 3rd ed.
 26. Selvaraj V, Sakthivel P, Rajendran V. 2015. Effect of ultrasound in the free radical polymerization of acrylonitrile under a new multi-site phase-transfer catalyst – A kinetic study. *Ultrasonics Sonochemistry.* 22:265–71
 27. Yusof NSM, Babgi B, Alghamdi Y, Aksu M, Madhavan J, Ashokkumar M. 2016. Physical and chemical effects of acoustic cavitation in selected ultrasonic cleaning applications. *Ultrasonics Sonochemistry.* 29:568–76
 28. Borjihan Q, Dong A. 2020. Design of nanoengineered antibacterial polymers for biomedical applications. *Biomater. Sci.* 8(24):6867–82

Chapitre I :

Rappel bibliographique

Introduction

Les qualités d'un polymère sont influencées par de nombreux facteurs tels que la composition chimique, le poids moléculaire, la taille des molécules et l'architecture. Ces qualités déterminent en fin de compte les performances biologiques du polymère et sa biocompatibilité in vivo. Les architectures des polymères peuvent être classés en quatre groupes, à savoir les structures linéaires, réticulées, ramifiées et dendritiques. Bien que les dendrimères et les polymères hyperbranchés (HBP) (figure I.1) soient également inclus dans cette classification, ils ne sont pas idéaux pour les applications biomédicales en raison de leur mélange d'unité linéaire terminale et dendritiques. C'est pourquoi l'attention s'est récemment portée sur les dendrimères hyperbranchés, qui présentent une structure plus homogène et mieux adaptée aux applications biomédicales.

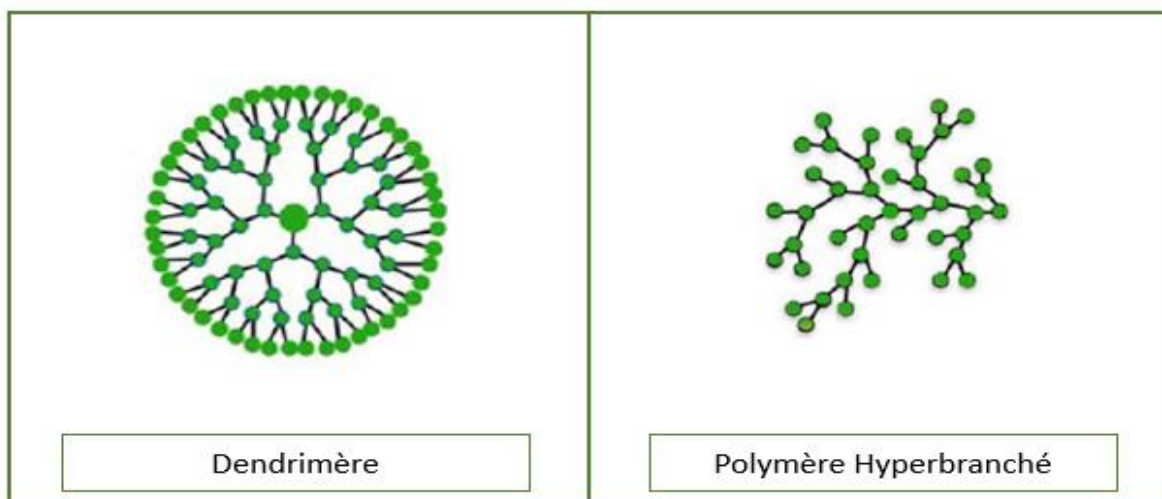


Figure I.1 : La structure de dendrimère et le polymère hyperbranché (1).

Dans leur structure moléculaire, les HBP présentent de nombreux sites de ramification. Et des chaînes relativement courtes. L'incompatibilité structurelle de ces

polymères permet d'obtenir une gamme de poids moléculaires (PM) (2) et de degrés de ramification dans les molécules bien qu'ils soient faciles à synthétiser en une ou plusieurs étapes, les polymères ramifiés donnent souvent lieu à des mélanges compliqués des produits polymères en raison. De leur large distribution de poids moléculaires et des réactions secondaires au cours de la synthèse. Divers groupes fonctionnels peuvent être utilisés pour modifier les HBP et leurs utilisations particulières (3). En raison de leurs caractéristiques physicochimiques uniques et modifiables les HBP sont des produits chimiques prometteurs tant dans le monde universitaire qu'industriel en raison de leurs architectures tridimensionnelles. Les biomatériaux populaires tels que les HBP présentent des propriétés attrayantes telle qu'un multi- fonctionnement amélioré, une réactivité intelligente, une adaptation de la surface, une biocompatibilité et une biodégradabilité. Aujourd'hui certains groupes d'HBP jouissent d'un grand respect dans des domaines tels que , les sciences des matériaux, les Sciences biologiques et les sciences des polymères (4–6) , en outre, ces polymères trouvent des utilisations pratiques dans les revêtements , les nano capsules, les nano réacteurs-les résines, les réticulaires ,les additifs polymères et les systèmes multifonctionnels (5, 7).

1 polyglycidole

Avec sa capacité à satisfaire les nombreux besoins en polymères utilisés dans les domaines industriels et médicaux la polyglycidol (PG) parfois appelée polyglycérol est considéré comme l'analogue le plus proche du poly (éthylène glycol) qui a pris de l'importance (7, 8) la polyglycérol hyperbranché (HPG) s' est imposé comme l'une des topologies (HBP), les plus prometteuses, les plus adaptables et les plus étudiées ces dernières années (9).

Le HPG est un polymère hyperbranché facile à fabriquer, de forme globulaire polyvalent en termes de fonctionnalisation et très biocompatible : Il s'agit d'un polymère hyperbranché avec une structure dendrimérique de 50 à 65 %. La

Chapitre I : rappel bibliographique

polyglycidole peut être fonctionnalisée avec précision grâce aux groupes hydroxyles inclus dans le squelette du polymère. Le polyglycidol a été lié fonctionnellement avec succès à une large gamme de groupes y compris des éthers (10, 11), des amines (12, 13), des uréthanes (14, 15), des thiols (16, 17), des disulfures (18, 19) des allyles et des acides (10, 20, 21).

1.1 Propriétés

Selon les recherches de R.Rissmann et all (22). Ce matériau à une application intégrante car il ressemble aux coméocytes extrêmement hydratants présents dans le vernix caseosa le matériau qui recouvre et protège la peau d'un nouveau-né. Entre-temps J.S Kim et coll (23) ont utilisé l'acétal de diméthyle pour actualiser les extrémités de la chaine du polyglycidol hyperbranché augmentant ainsi solubilité dans les solvants standard. L'agent porogène crée à partir du polyglycidol modifié a été utilisé ensuite pour créer des films diélectriques poreux (figure I.2).

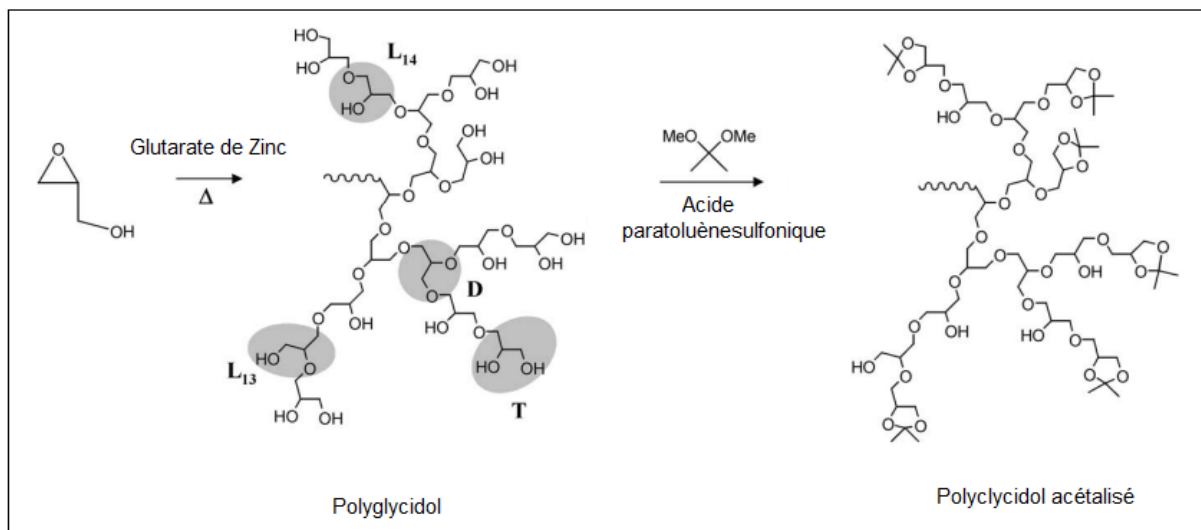


Figure I.2 : La synthèse du polyglycidol acétalisé (23).

Les chercheurs R.K.Kanthan et all (24) ont étudié un copolymère hyperbranché de polyéthylène glycol de glycidol et d'amine quaternaire (figure I.3).

Chapitre I : rappel bibliographique

En raison de sa grande affinité pour l'ADN de sa faible cytotoxicité et de sa biocompatibilité exceptionnelle ce matériau spécifique constitue un excellent choix pour les applications thérapeutiques.

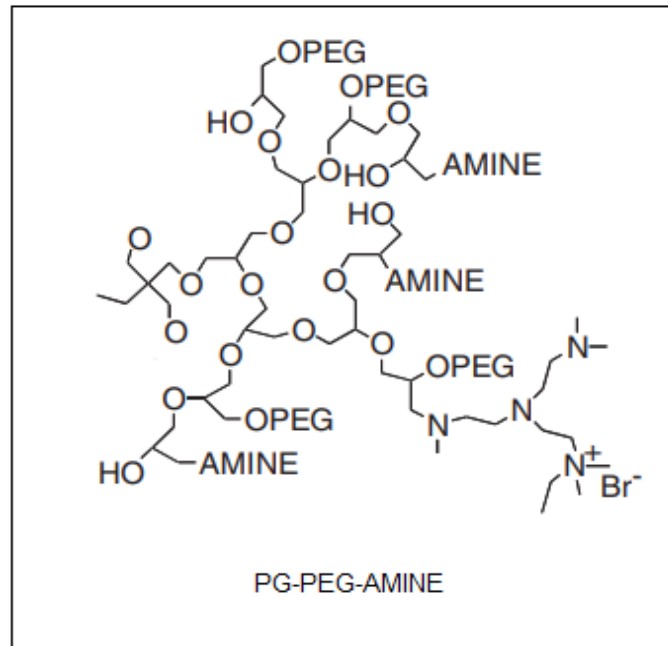


Figure I.3 : La formule développée du (PG-PEG-Amine) (24).

Afin d'initier la polymérisation par transfert de chaîne par addition de fragmentation réversible (RAFT) de l'acrylate d'éthyle Huang et al (25) ont synthétisé un polyglycidol hyperbranché contenant des groupes thiocarbonate sur les bords extérieurs (figure I.4).

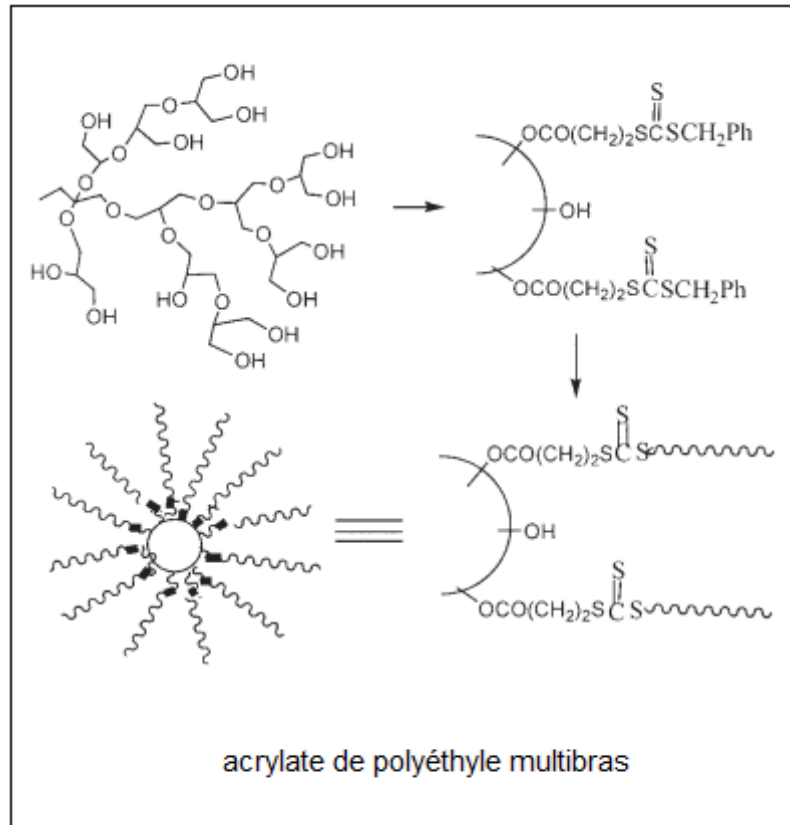


Figure I.4 : La synthèse de polyéthylacrylate.

Dans l'étude D. Wan et al (26) ont rapporté la production de nanoparticules d'or en incluant le remplacement du 1-dodécanthiol par les groupes hydroxyles sur la périphérie du polyglycidol hyperbranché (figure I.5).

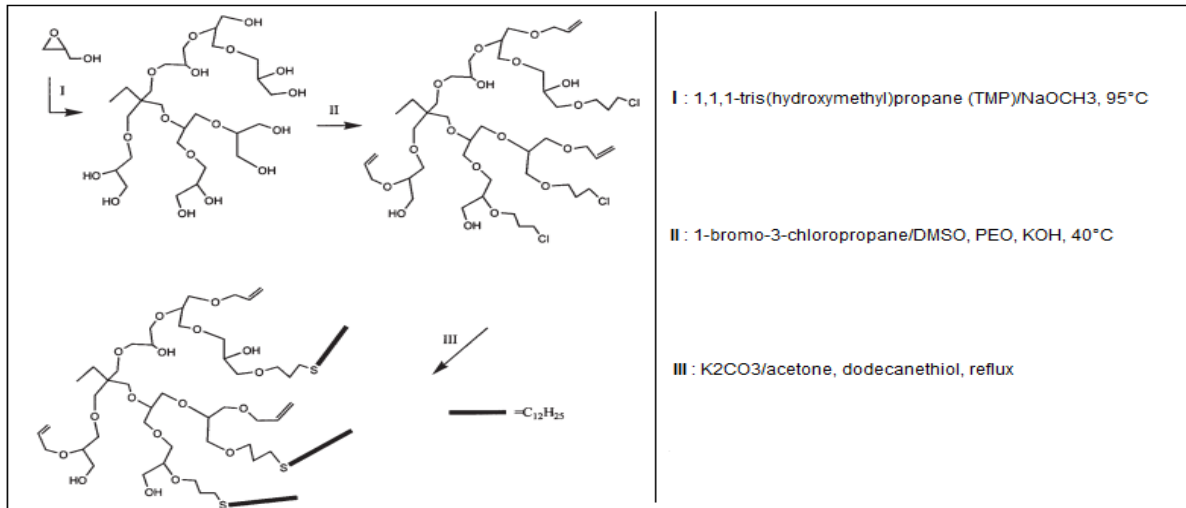


Figure I.5 : La synthèse du polyglycérol hyperbranché et sa fonctionnalisation par dodécanthiol.

Les propriétés antigél du copolymère à bloc poly (oxyéthylène-co-éthylèneimine-coglycidol) ont été étudiées dans une étude réalisée par E.Baruch et coll (27). Le polyglycidol est un composant de la chaîne terminale du copolymère ressemble aux glycoprotéines et protéines antigél tant par sa structure que par sa fonction (figure I.6). Les applications courantes de ce copolymère comprennent la conservation cryogénique de cellules, de tissus et d'organes dans l'industrie biomédicale ainsi que la conservation d'aliments dans l'industrie alimentaire.

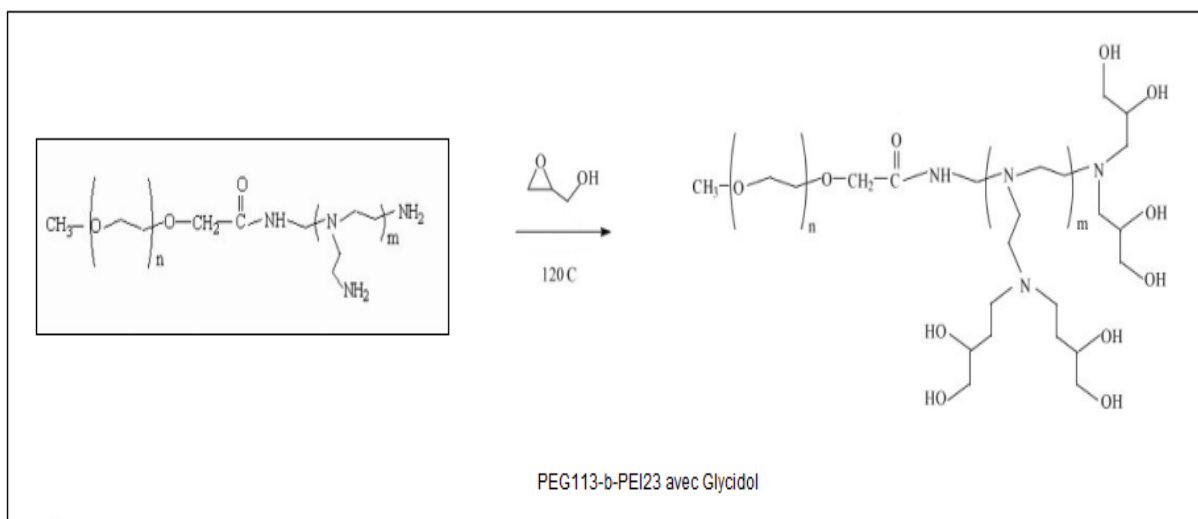


Figure I.6 : La synthèse de poly (oxyéthylène-co-éthylèneimine-co-glycidol).

Un hydrogel à capacité de gonflement limitée peut être créé en polymérisant du polyglycérol hyperbranché avec des extrémités de chaînes en méthacrylate (28) (figure I.7). Cet hydrogel se présente comme un choix viable pour les applications d'ingénierie tissulaire et les systèmes d'administration d'ingrédients actifs.

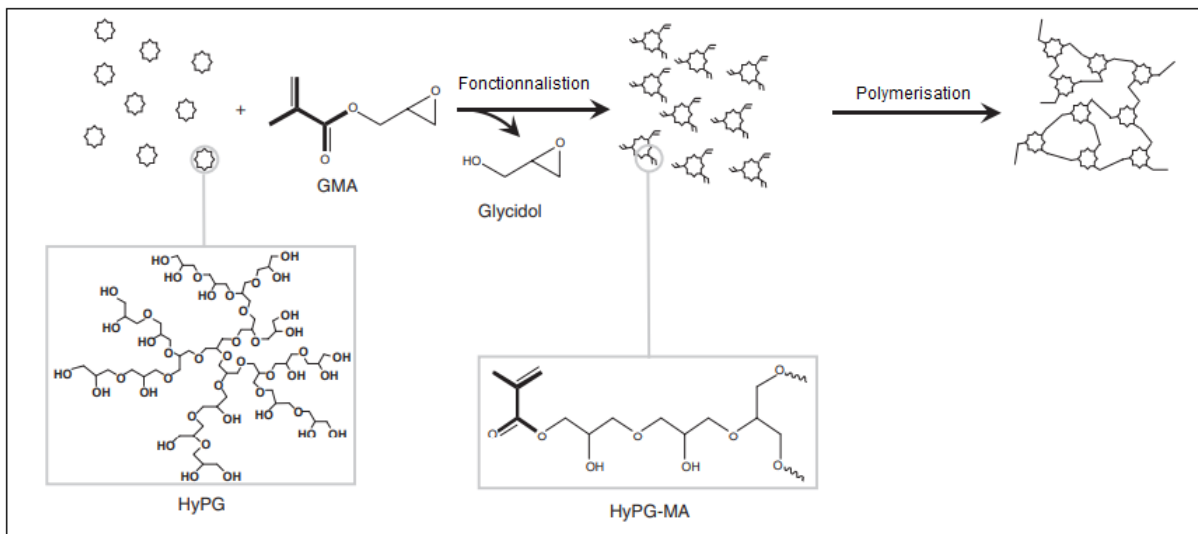


Figure I.7 : La fonctionnalisation du polyglycidol avec le méthacrylate de glycidyle qui suit la synthèse de l'hydrogel.

2 La colophane

2.1 Définition

La colophonie (également connue sous le nom de colophane en particulier aux Etats-Unis) est une substance naturelle obtenue à partir de diverse espèces de pins de la famille des Poaceae. Le terme colophane tire son origine de Colophon une ancienne ville près de l'actuel Izmir (Turquie) qui était réputée pour sa production. Il existe trois types de colophane : la colophane de gomme, la colophane de bois et la colophane de tall oil qui sont extraites par des techniques différentes. Environ deux tiers de la production mondiale sont constitués de colophane, produite principalement en Chine, au Portugal et au Brésil. Les principaux producteurs de

colophane de tall oil sont La Chine, le Portugal, le Brésil et la Suède, la Finlande et les Etats-Unis (29).

2.2 Composition chimique de la colophane

Environ 90 % des acides résiniques sont des isomères de l'acide abiétique ($C_{20}H_{30}O_2$). FISHER, 1981 (30). Ils peuvent être subdivisés en deux groupes principaux : les acides Résiniques abiétiques et piramiques. Les structures de certains du principal acide résinique sont présentées à la figure I.8. Les acides résiniques contenant des doubles liaisons conjuguées comme dans l'acide abiétique sont classés comme des acides de types abiétique. Ils diffèrent du type piramique par l'emplacement des doubles liaisons c'est-à-dire non conjuguées et par le type de groupe alkyle attaché à C-13 les 10 % restants d'acides résiniques sont constitués d'un mélange de produits hydrogénés d'isomères d'acides résiniques. La composition de la fraction neutre des colophanes est peu connue. Cela peut être dû à leur faible valeur commerciale qui fait que leur analyse est largement négligée. L'une des rares publications sur les neutres des colophanes, JOYE et al en 1973 (31) indique que les Principaux composants vont des terpènes, alcools diterpétiques, aldéhydes et alcools (32).

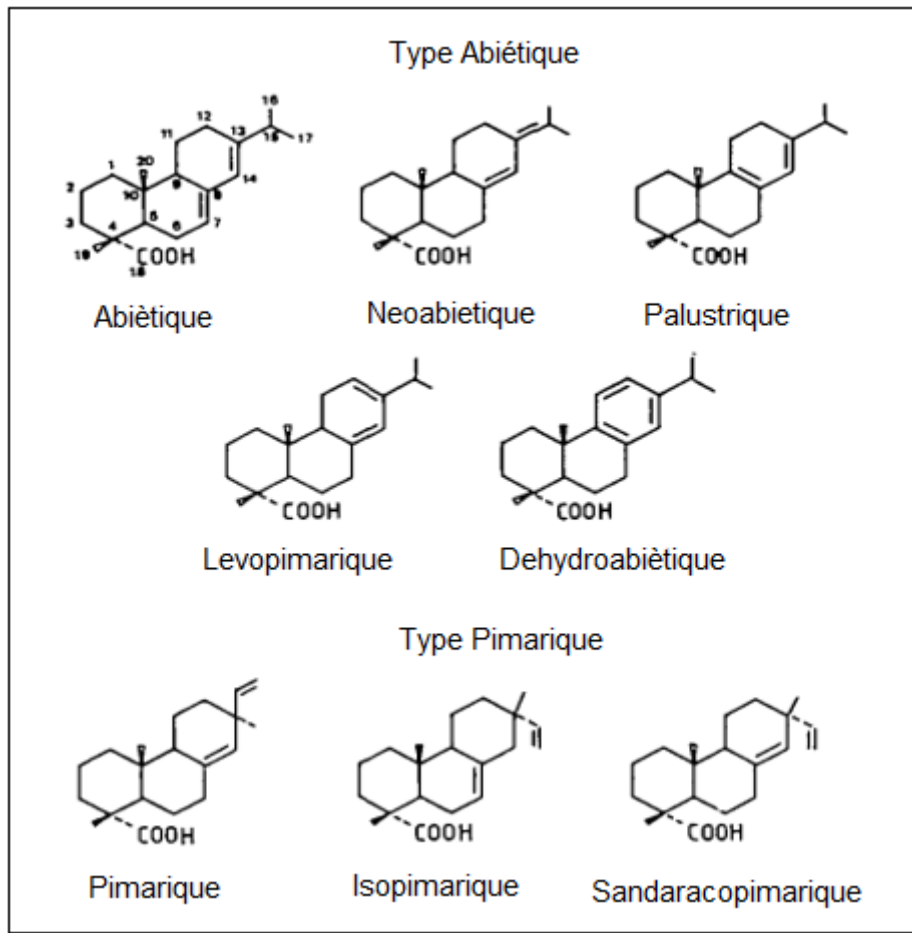


Figure I.8 : Type d'acides résiniques courants.

La colophane en trois types (résines de tall oil, de bois et de gomme) est généralement classée en fonction de sa couleur, selon la méthode de standard du ministère américain de l'agriculture qui est largement acceptée au niveau mondial (33). A température ambiante, la colophane est dure et fragile et sa couleur également appelée grade est déterminée par un système d'évaluation par lettres. Cette échelle va de D pour la couleur la plus foncée à X pour la couleur la plus claire (32).

Selon certains chercheurs, le comportement distinct des différents types de colophane peut être attribué à la présence de différents isomères Joey et Lawrence ont constaté que les résines de tall oil est de bois ont une concentration plus élevée d'acides abiétiques et dihydroabétiques que les résines de gomme. En outre , ils ont

observé que les colophanes américaines contenaient deux fois moins d'acide piramique que les colophanes françaises (34).

2.3 La modification chimique et l'utilisation de la colophane

La modification chimique de la colophane est souvent utilisée pour obtenir des qualités techniques particulières dans le secteur industriel et l'ampleur de la modification est déterminé en fonction des propriétés souhaitées telles que la viscosité, la cristallinité, La couleur en autres (34). L'estérification du groupe fonctionnel carboxylique à l'aide d'alcools tels que le glycérol, le pentaérythritol, l'éthylène glycol et le diéthylène glycol permet d'obtenir des adhésifs, de l'encre d'imprimerie, du papier, des apprêts pour tissus, des vernis et du chewing-gum. La colophane peut subir une addition Diels-Alder avec l'acide maléique, l'anhydride maléique ou l'acide fumarique peut créer de la colle, du papier, des encres d'imprimerie et des laques modifiés. L'hydrogénation joue un rôle important dans la fabrication de parfums, de cosmétiques, de plastifiant, d'adhésifs et de laques. La polymérisation peut être utilisée pour développer des adhésifs, des vernis et des encres. La modification du formaldéhyde est efficace pour façonner le papier et l'encre d'imprimerie. En outre, la réaction entre la colophane et les sels métalliques conduit à la formation de résinâtes ou à la saponification utilisée pour fabriquer des détergents, des savons, des encollages de papier et des encres d'imprimerie (35–41).

3 Les argiles et les nanocomposites

3.1 Les argiles

Le terme « argile » désigne un matériau naturel composé principalement de minéraux à grain fin (42), appartenant à la classe des phyllosilicates ou silicates lamellaires. Les argiles peuvent être classées en trois groupes : type 1-1, type 2-1 et 2 : 1 : 1 :

Chapitre I : rappel bibliographique

Type 1-1 : Sa structure est composée d'un feuillet octaédrique « O » relié à un feuillet tétraédrique « T » La distance interfoliaire caractéristique est d'environ 7.1 Å°. Cette catégorie correspond aux groupes de kaolinite (figure I.9).

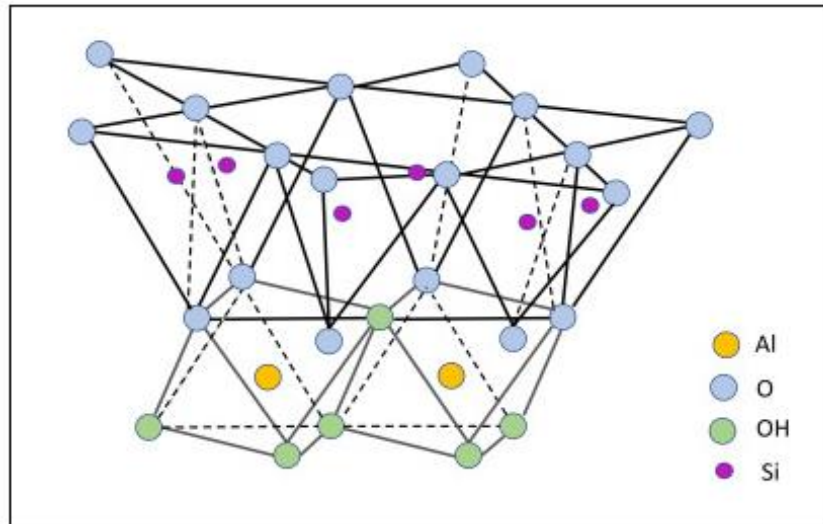


Figure I.9 : Structure de la Kaolinite (43).

Type 2:1: Ces types d'argile font partie de la famille des smectites. La distance interfoliaire caractéristique varie de 9,4 à 15 Å°, ils sont constitués d'une couche octaédrique « O » entourée de deux couches tétraédriques « T » (44).

Type 2 :1 :1 : La distance interfoliaire caractéristique dans ce cas est alors d'environ 14 Å. La structure est 2-1 avec une couche supplémentaire de brucite ou de gisbbsite occupant l'espace interfoliaire 2 :1 (45). Cette catégorie correspond au groupe de Chlorite (figure I.10).

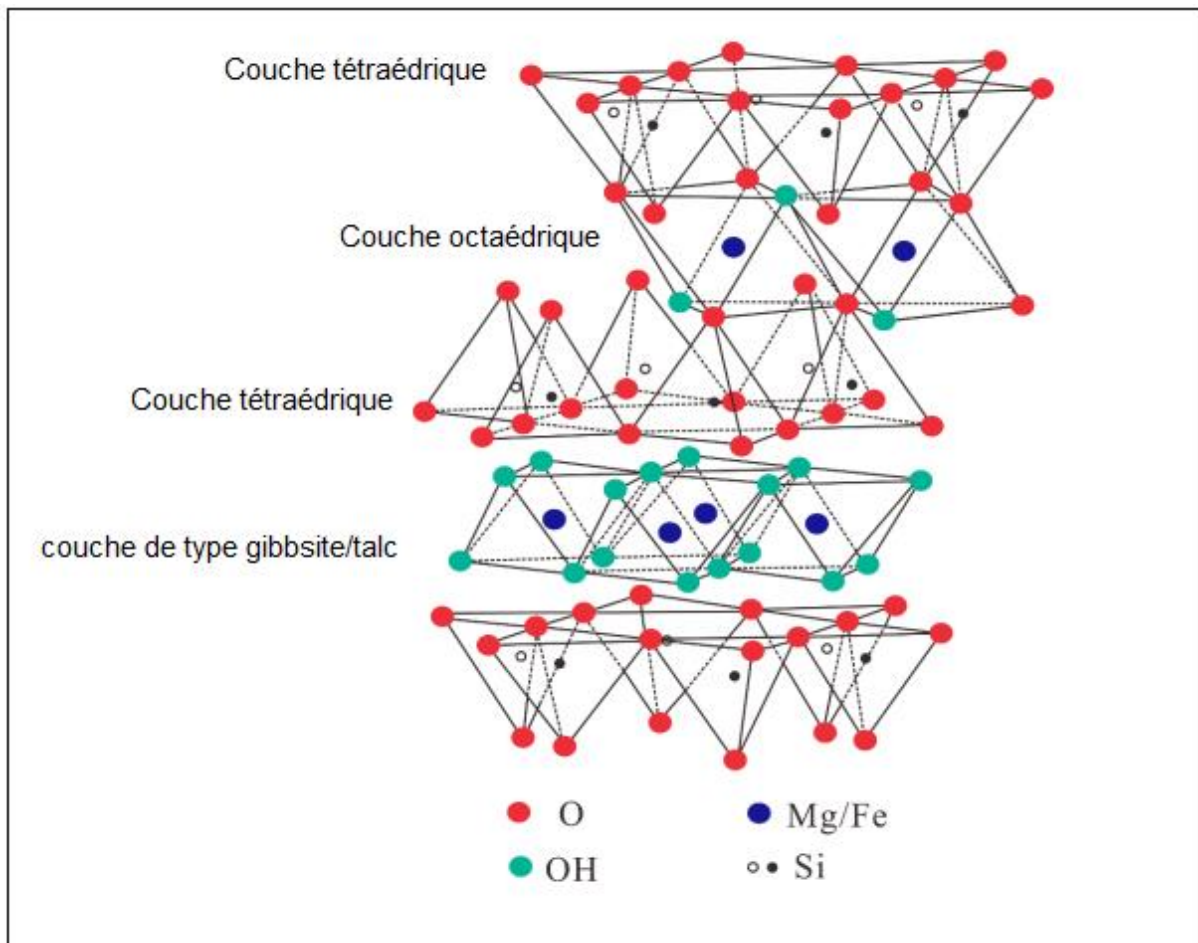


Figure I.10 : Structure de la Chlorite (46).

3.1.1 Montmorillonite

La montmorillonite est un groupe de minéraux phyllosilicates dont la formule chimique est $(\text{Na,Ca})_{0.3} (\text{Al, Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_{2n} (\text{H}_2\text{O})$. Elle a été identifiée pour la première fois en 1847 à Montmorillon dans le département de la Vienne en France plus d'un demi-siècle avant la découverte de la bentonite aux États-Unis (47). En tant que membre du groupe des smectites, le MMT est une argile 2 : 1 (figure I.11) avec un feuillet central octaédrique d'alumine pris en sandwich entre deux feuillets tétraédriques de silice (48). Les couches ont une épaisseur d'environ 1 nm. La couche porte une charge positive ce qui se traduit par la présence de cations dans l'espace interfoliaire du MMT. L'interaction des forces de van der Waals et des forces

électrostatiques maintient les couches voisines ensemble pour former des particules d'argile primaires (49).

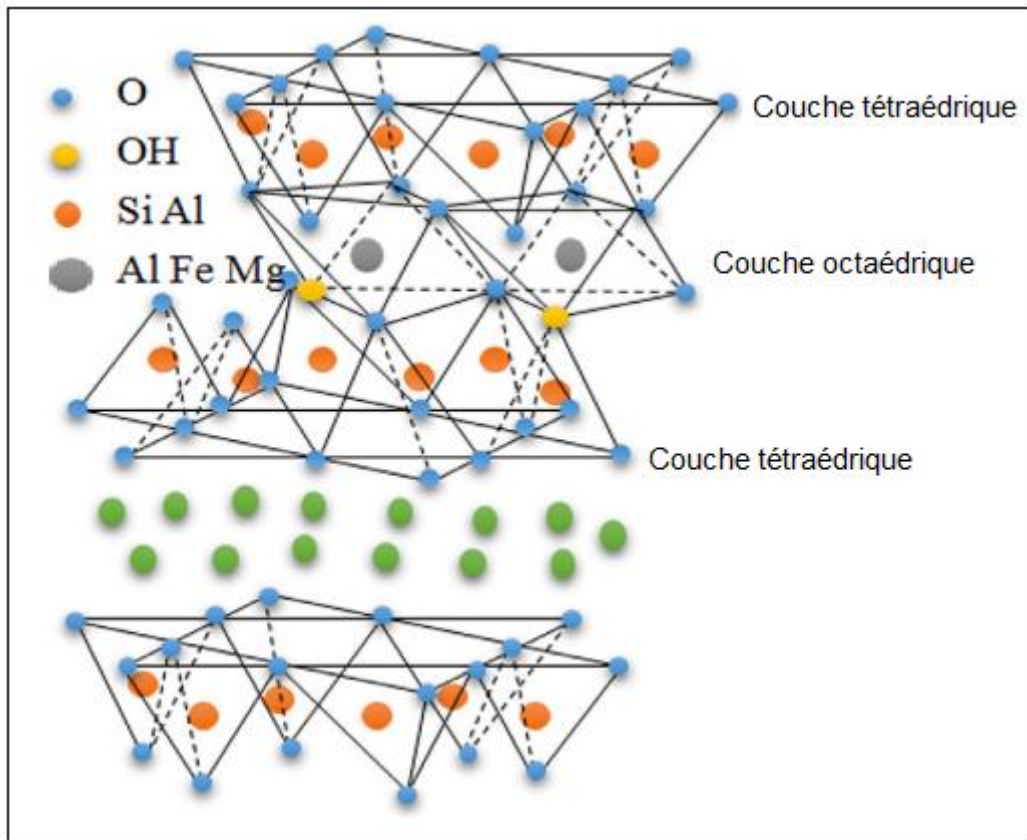


Figure I.11 : Structure de la Montmorillonite (50).

3.1.1.1 Microstructure

La phase solide du système argileux peut être définie sur la base de trois unités structurales et de leur agencement : la feuille la particule et l'agrégat (comme le montre la figure I.12) (51). Dans cette section, nous illustrons les différents objets qui définissent cette structure multi-échelle. La figure 2 présente ces unités structurales distinctes

La répétition de la maille dans les directions x et y crée la feuille élémentaire en forme de plaquette ou de disque. Cette feuille a des dimensions latérales allant de

Chapitre I : rappel bibliographique

500 à 700 nm et une épaisseur proche d'un nanomètre. Ces mesures font de la montmorillonite est considéré comme une caractéristique cruciale pour le renforcement des polymères (52). La particule primaire est constituée de 5 à 10 associations de feuillets maintenus ensemble par des forces de van der Waals et des forces électrostatiques entre les feuillets et les cations de compensation à distance de séparation entre les feuillets d'une particule primaire est généralement de 8 à 10 nm d'épaisseur (53, 54). Les agrégats quant à eux sont un assemblage de particules primaires disposées dans toutes les directions et dont la taille varie de 0.1 à 10 microns. Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité ce qui explique la capacité de gonflement de la montmorillonite. L'absorption d'eau se produit à plusieurs niveaux : par hydratation des cations compensateurs et par capillarité dans les galeries, les porosités interparticulaires et inter agrégats (55).

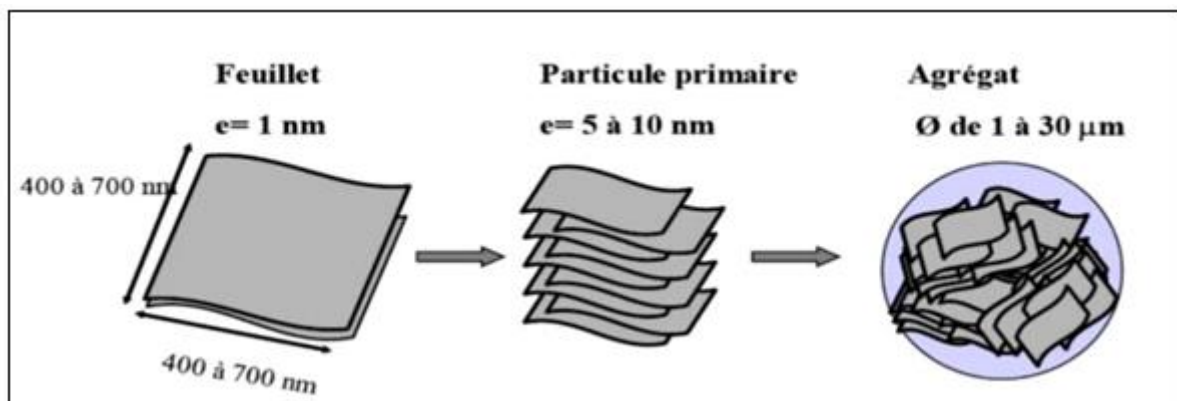


Figure I.12 : Organisation multi-échelle de la montmorillonite (56).

3.1.1.2 Les propriétés physiques des montmorillonites

- **Capacité d'échange cationique**

La capacité d'échange de l'argile peut être définie comme le nombre de cations monovalent qui peuvent se substituer aux cations compensateur nécessaire

Chapitre I : rappel bibliographique

pour neutraliser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle est généralement exprimée en milliéquivalent par 100 grammes (meq/100g) (57). Bien que la contribution des cations interfoliaires à la capacité d'échange puisse être estimée par analyse chimique si tous les cations interfoliaires étaient échangeables, ce n'est pas le cas pour diverse raison comme le sodium, le potassium et le calcium interfoliaires qui rendent des cations spécifiques inaccessibles à l'échange (58).

- **La surface spécifique**

Le facteur de forme de la montmorillonite varie de 200 à 1000 et sa surface spécifique est élevée, de 700 à 800 m²/g. Ces deux propriétés principales en font un matériau idéal pour les composites. La surface spécifique des phyllosilicates peut être déterminée par les méthodes les plus couramment employées qui consistent à introduire progressivement un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume de réactif ajouté à saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate (59, 60).

- **Le gonflement**

Lorsque les folioles sont séparées à une distance d'équilibre entre les feuilles sous une pression particulière, un gonflement se produit pour certaines montmorillonite sodiques, cette distance peut approcher 100 Å à la pression atmosphérique parce que les cations hydratés sont présents dans les galeries inter-feuilles, les montmorillonites ont des qualités de gonflement qui sont causés par leur surface hydrophile dans l'ensemble. Mais ces qualités de gonflement sont déterminées par le type et la quantité de cations inorganiques trouvés dans les galeries (61).

3.1.2 L'application de la montmorillonite

La montmorillonite possède de nombreuses propriétés essentielles ce qui fait un minéral polyvalent très utilisé dans plusieurs industries ses applications comprennent :

-Possédant de grandes capacités d'absorption il est largement utilisé pour purifier l'eau contaminée, éliminer les impuretés de la laine, transformer les composés organiques polluants (62, 63).

-Une charge minérale essentielle dans la production de papier et de caoutchouc (64).

-L'activation de réactions spécifiques dans l'industrie chimique telles que l'alkylation des phénols (65), la dimérisation et l'oligomérisation des alcènes (66), la synthèse des aldéhydes (67) et la formation d'esters (64).

-Les smectites sont à la base des pansements stomacaux et intestinaux dans l'industrie pharmaceutique et médicale, en raison de leurs propriétés absorbantes qui permettent de produire des médicaments à effet retardé. Les smectites sont largement utilisées comme matériau de base dans la production de cosmétiques, tels que les savons, les shampooings, les pommades, les dentifrices et les crèmes où elles remplacent les graisses (68).

-Les smectites sont utilisées en chromatographie comme phase stationnaire (69).

3-2 La catalyse

En 1835, Berzlius a décrit pour la première fois le phénomène de la catalyse (70) qui implique l'utilisation d'une espèce chimique appelée catalyseur pour augmenter la vitesse d'une réaction sans intervenir dans l'équilibre de la réaction. Bien qu'un catalyseur dépend uniquement de la cinétique, il peut augmenter de manière significative la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible,

mais il ne peut pas rendre possible une réaction thermodynamiquement impossible (70).

3.1.3 Intérêt de la catalyse hétérogène

Le développement industriel nécessite le remplacement des catalyseurs solubles, difficiles à extraire du milieu réactionnel par des catalyseurs solides qui peuvent être facilement éliminés par filtration, dans un réacteur fermé ou fixés dans le flux d'un réacteur ouvert. Cela permet de réduire la quantité de catalyseur à utiliser et d'éviter les étapes de purification de produit (70).

3.1.4 Les différentes étapes du cycle catalytique

Dans la réaction à l'interface entre les phases solides et fluides, les molécules sont transportées à la surface suivie par l'adsorption pour former des espèces adsorbées Actives. La réaction de surface qui en résulte des produits qui doivent d'abord être résorbés à partir du catalyseur solide et migrer vers la phase fluide, résultant en un cycle catalytique composé de cinq étapes. Ces étapes comprennent le transfert du réactif à la surface solide, l'adsorption du réactif sur le catalyseur, l'interaction entre les réactifs adsorbés à la surface, la désorption du produit à partir de la surface catalytique et le transfert des produits sortant du catalyseur. Alors que les premières et cinquièmes étapes correspondent aux processus physiques de transfert de matière, la deuxième, troisième et quatrième étapes correspondent aux réactions chimiques. Souvent l'étape 3 qui implique l'interaction entre les réactifs adsorbés à la surface est l'étape limitant la vitesse. Le renouvellement des molécules dans le voisinage immédiat de la surface est rapidement effectué par les étapes de transfert, assurant que la concentration de ces molécules est identique à n'importe quelle distance de la surface. Dans de tels cas l'énergie d'activation pour l'étape 3 est critique en déterminant le taux de la réaction. Cependant, les étapes chimiques peuvent parfois s'avérer plus efficaces que les étapes de transfert en raison de l'épuisement des réactifs de départ et de

l'enrichissement dans les produits formés à proximité immédiate de la surface ce qui entraîne un gradient de concentration pour les réactifs et les produits autour du catalyseur. Une limitation de diffusion survient alors, conduisant à une très faible énergie d'activation (70).

3.2 Les nanocomposites

3.2.1 Définition

Un nanocomposite est un type de composite composé de plusieurs éléments ayant des propriétés qui ne sont pas présentes individuellement (71). Plus précisément il s'agit d'un système hétérophasé constitué d'une phase ayant au moins une dimension nanométrique. La composition et la structure idéales d'un tel système devraient varier à l'échelle du nanomètre. Toutefois, le terme « nanocomposite » a une application plus large qui englobe toute une série de matériaux (72). Pour nanoparticules inorganiques, les phyllosilicates sont les renforts les plus largement utilisés en raison de leurs caractéristiques intrinsèques exceptionnelles telles que le facteur de forme, la surface spécifique élevée, etc. Ces facteurs influencent plusieurs propriétés des nanocomposites (73).

Le développement de matériaux nanocomposites, qui sont des polymères liés à des solides inorganiques est un domaine qui intéresse de plus en plus la communauté des chercheurs. Ces matériaux offrent la possibilité de produire des matériaux structurels améliorés ainsi que de nouveaux matériaux.

3.2.2 Les différentes morphologies des nanocomposites polymère/montmorillonite

L'incorporation de montmorillonite dans les polymères a été introduite pour la première fois dans les années 1990, lorsque le centre de recherche toyota l'a incorporée dans des matrices de polyamide 6-6. En raison de la nature hautement hydrophile de la montmorillonite, il est difficile de disperser dans une matrice

polymère. La distribution de la charge dans la matrice produit trois types de nanocomposites (figure I.13) (74).

A- Structure séparée par phases : Un composite séparé par phase est formé lorsque la matrice polymère est improbable pour entrer et se disperser dans l'espace entre les couches d'argile ; cela est dû à l'incompatibilité des particules d'argile et des polymères, l'espace entre les couches d'argile est négligeable, car les couches d'argile sont encore empilées et prennent la forme d'agrégation autour de la matrice polymère. En conséquence, il fonctionne de manière similaire à un microcomposite conventionnel, nécessitant une fraction volumique d'argile élevée pour obtenir des améliorations considérables des propriétés physiques (75, 76).

B- Nanocomposites intercalés : Lorsque la matrice polymère est intercalée dans l'espace intercalaire entre l'argile lors de la synthèse, une structure intercalée se forme provoquant une augmentation de cet espace intercalaire (77). Il convient de souligner que le réseau périodique des couches d'argile persiste dans une pile bien ordonnée entre les couches de l'argile et de la matrice polymère (78). Lorsque la même quantité d'argile a été ajoutée, cette structure avait de meilleures caractéristiques que le composite séparé par phase.

C-Nanocomposites exfoliés : La désintégration complète des couches d'argile à mesure que les feuilles individuelles se traduisent par une structure délaminée et exfoliée qui est bien distribuée dans la matrice polymère. La plupart des propriétés (par exemple, thermique, mécanique et barrière) du composite de nanoclay polymère résultant devraient augmenter en raison de la distribution homogène des couches d'argile totalement exfoliées dans le polymère. Dans des conditions réelles, cependant, obtenir une exfoliation totale est une entreprise difficile (79). Cette structure par rapport à une structure intercalée, fournit l'amélioration la plus bénéfique dans les caractéristiques, résultantes de nanocomposites de polymère dues au rapport d'aspect élevé et à la réaction de surface intense des particules d'argile avec les chaînes polymères (80–82).

L'arrangement d'exfoliation est d'une importance particulière car il fournit l'interaction la plus élevée entre le polymère et l'argile modifiée en permettant au polymère d'accéder à la surface entière des couches de silicate. Il en résulte donc les plus grandes variations dans les différentes propriétés physiques. Néanmoins, il y a encore un débat sur la question de savoir si des silicates en couches entièrement exfoliés se produisent. Dans le système de nanocomposites polymère-argile, qui est confirmé par une proportion significative de nanocomposites polymères dans la littérature ont été trouvés pour avoir intercalé ou mélangé des nanostructures inter-exfoliées (83). Ceci est dû au fait que les couches de silicates sont hautement anisotrope, avec des tailles de côté variant de 100 à 1000 nm et ne peuvent pas être placées aléatoirement dans la matrice polymère même lorsqu'elles sont détachées par un grand espacement (77, 84).

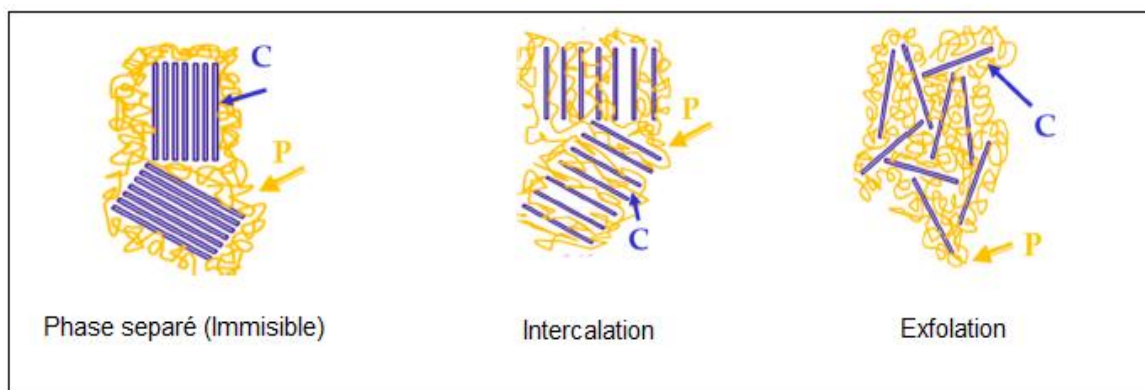


Figure I.13 : Illustration de diverses structures de nanocomposite : L'argile organique (C) avec des polymères (P).

3.2.3 Traitement organique des lamelles

Les feuilles d'aluminosilicate généralement utilisées dans la synthèse des nanocomposites ont des espaces ou des galeries inter-feuillets chargés négativement. En raison de substitutions isomorphes dans leur état naturel (29). Les cations inorganiques hydrophiles peuvent être échangés avec des cations organiques tels que les ammoniums, les phosphoniums, etc. pour les rendre plus lipophiles par de simples réactions d'échange (figure I.14). Ce principe repose sur la capacité

Chapitre I : rappel bibliographique

d'échange cationique (CEC) des argiles. Il suffit de remplacer les cations compensateurs, généralement des cations alcalins (Na^+ , Li^+ , K^+ , etc). Par des cations organiques (85).

Le type d'ion alkylammonium utilisé influence considérablement l'échange de cations. Des facteurs tels que la longueur de la chaîne de Carbone, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupes organiques portés par l'ion, influencent considérablement l'efficacité de l'échange. Plus la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium est longue, plus elle affecte l'augmentation de l'espace interfoliaire, favorisant une meilleure dispersion dans les polymères et améliorant les propriétés finales du matériau. L'augmentation de la longueur de la chaîne de Carbone de l'ion accroît la contribution entropique de l'énergie d'absorption et développe d'avantage d'interactions de type Van derWaals.

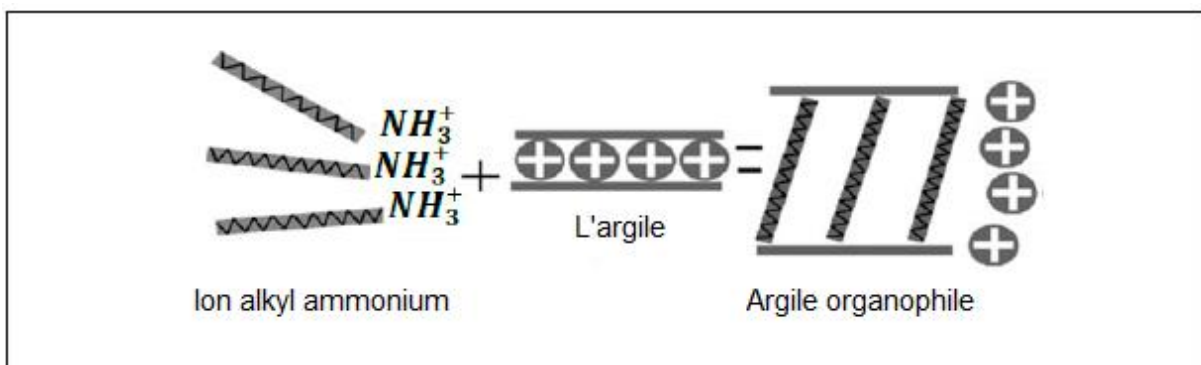


Figure I.14 : Représentation schématique d'une réaction d'échange d'ions.

Le contrôle de la structure obtenue après modification organophile est difficile car les chaînes peuvent adopter différentes conformations à l'intérieur des galeries (86). La disposition des galeries dépend fortement de la concentration initiale en alkylammonium par rapport à la CEC de la montmorillonite. L'adsorption de la première couches d'ions sur la surface est liée au processus d'échange de cations, tandis que les couches adsorbées par la suite suivent les lois d'adsorption classiques et sont liées à la première couche par des interactions chaîne/chaîne de type VanderWaals. Lagaly (86) a proposé des alignements possibles pour les ions

Chapitre I : rappel bibliographique

alkylammonium sur les surfaces des couches. Les ions peuvent être disposés en monocouche, bicouche, pseudotrimoléculaire ou paraffinique (figure I.15).

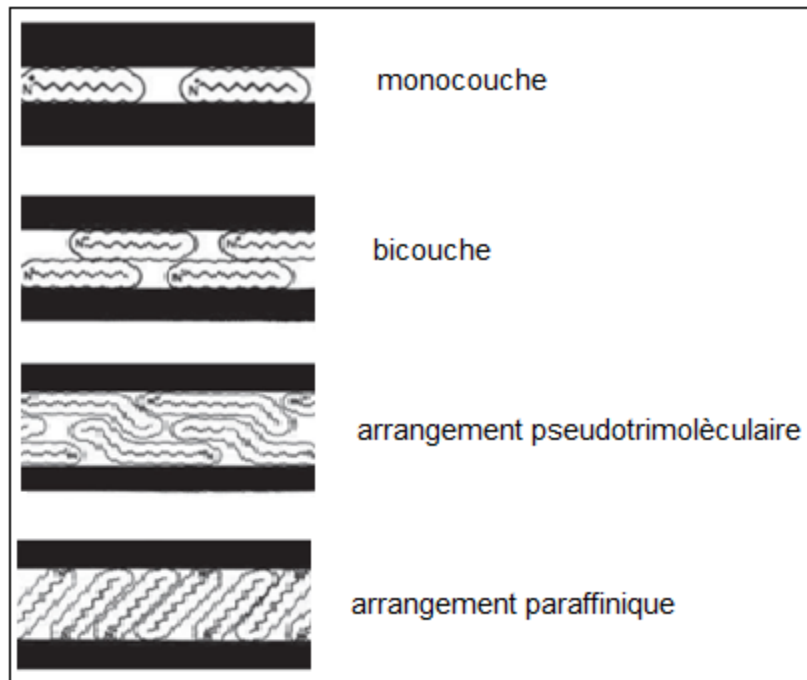


Figure I.15 : Les différentes conformations des ions alkylammonium dans les galeries interfoliaires (86).

3.2.4 Synthèse des nanocomposites à la base d'argile

Il existe plusieurs méthodes pour produire des nanocomposites constitués d'une matrice polymère d'argile lamellaire renforcée. Ces méthodes comprennent le mélange en solution, la polymérisation in situ et l'intercalation à l'état fondu.

A-polymérisation in situ :

La polymérisation in situ est une autre méthode de préparation des nanocomposites lamellaires à base d'argile. Dans cette approche, la première étape consiste à disperser l'argile dans le monomère ; comme le montre la figure I.16. La polymérisation se produit ensuite à l'intérieur des feuilles d'argile et peut être déclenchée par chauffage, irradiation ou diffusion d'un initiateur préalablement

Chapitre I : rappel bibliographique

greffé sur les feuilles d'argiles. Usuki et al. (1992), (87) qui ont utilisé cette méthode dans les premières recherches sur la dispersion d'argile lamellaire menées au Toyota Research Centre en polymérisant directement l' ϵ -caprolactame mélangé à l'argile pour obtenir une dispersion uniforme. Cette méthode a également été appliquée au polypropylène où la montmorillonite a été activée à l'aide d'un catalyseur approprié de type Ziegler-Natta, et l'argile elle-même a joué le rôle de catalyseur pendant la réaction (Ma et al, 2001)(88). En outre, elle fonctionne efficacement avec d'autres matrices thermoplastiques telles que le polystyrène (Lebaron et al, 1999) (89) ou une matrice thermodurcissable comme l'époxy (Messersmith et Giannelis, 1994) (90).

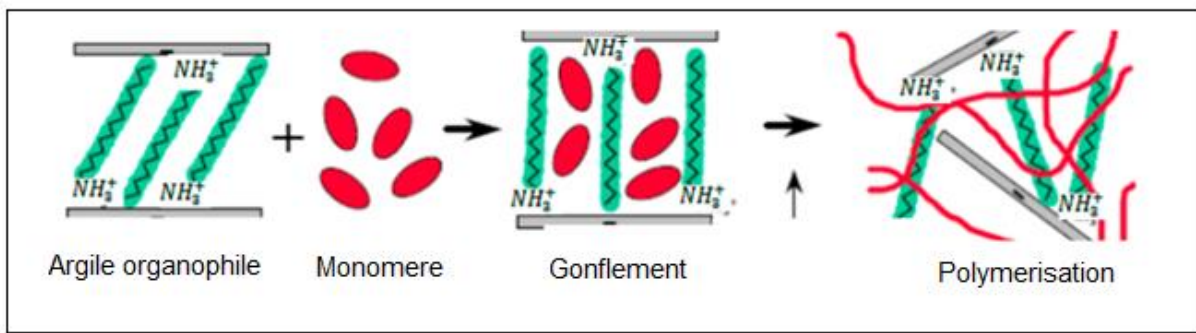


Figure I.16 : Techniques in situ pour la préparation de nanocomposites polymère/argile (91).

B-Mélange en solution :

La méthode du solvant est la première technique utilisée pour disperser l'argile dans un polymère en exploitant la forte capacité de gonflement de l'argile dans l'eau. Cette méthode présente l'avantage supplémentaire de permettre la dispersion de l'argile dans des milieux à faible polarité. Le processus se déroule en trois étapes comme l'illustre la figure I.17. Dans un premier temps, le polymère est dissous dans le solvant. Le défi consiste à maintenir cette forme exfoliée dans le polymère. C'est pourquoi cette Méthode fonctionne principalement avec des polymères solubles dans l'eau tels que l'alcool polyvinylique (92), l'oxyde de polyéthylène (PEEO) et le

Chapitre I : rappel bibliographique

chlorure de polyvinyle (PVA) (92). D'autres polymères solubles dans l'eau conviennent à cette méthode notamment le poly (oxyde déthylène) (Ogata et al.1997.) (93) le poly (vinylpyrrolidone) (Levy et Francis, 1975) (94) et l'acide polyacrylique (Bllingham et al.1997.) (95).

Les solvants organique nécessitent les modifications des argiles pour obtenir une dispersion adéquate dans le solvant .Les constituants choisis jouent un rôle essentiel dans le succès du développement des nanocomposites. Cette technique peut être efficace lorsque l'on travaille avec des polymères insolubles dans les solvants organiques. Une solution consiste à utiliser des précurseurs de polymères solubles dans le solvant choisi, ce qui permet de mener à bien une réaction de conversion chimique ou thermique. Cette méthode a donné des résultats fascinants, comme dans le développement des polyimides (96).

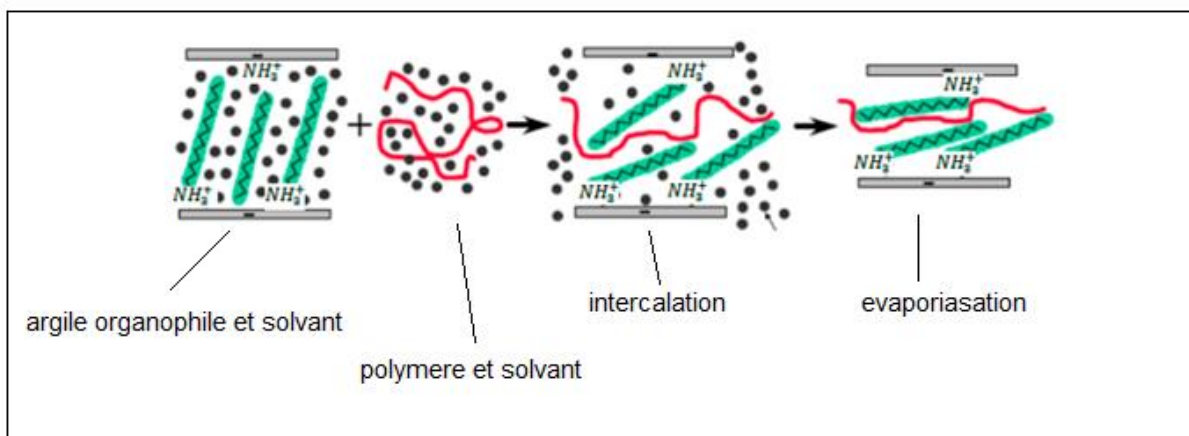


Figure I.17 : Technique de mélange de solutions pour la préparation de nanocomposites polymère/argile (91).

C -Etat fondu

Le mélange à l'état fondu est actuellement la méthode la plus utilisée pour préparer des nanocomposites à base d'argile lamellaire. Son principe repose sur le

Chapitre I : rappel bibliographique

fait que les chaînes de polymères à l'état fondu possèdent une mobilité suffisante pour se diffuser à l'intérieur des feuilles d'argile qui sont déjà séparées par les ions alkylammonium occupant l'espace interfoliaire (figure I.18). Le résultat est une argile structurellement partiellement intercalée/exfoliée dans la matrice. En 1993 des chercheurs ont au point une technique pour préparer des nanocomposites à l'état fondu (Vaia et al. 1993) (86).

Cette méthode présente un avantage significatif car elle ne nécessite pas l'utilisation de solvants et permet d'utiliser les méthodes conventionnelles de traitement des polymères. Cette approche rentable et directe sans solvant est privilégiée par l'industrie (96).

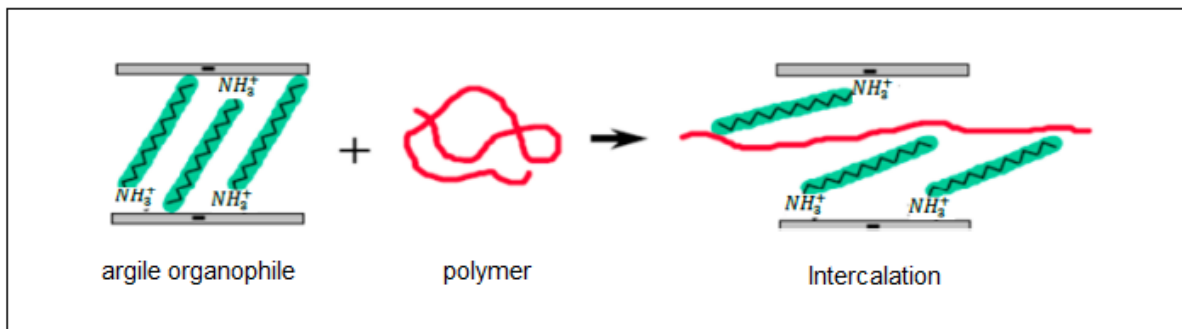


Figure I.18 : Technique de mélange à l'état fondu pour préparation de nanocomposites polymère/argile (91).

3.2.5 Les propriétés des nanocomposites polymère/argile

A- Propriétés thermiques

L'importance de la stabilité thermique dans les nanocomposites à matrice polymère a été établie par Blumstein (97) en 1965 par l'étude d'un système intercalé PMMA-montmorillonite. L'inclusion d'argile dans la matrice polymère contribue généralement à une amélioration de la stabilité thermique du nanocomposite résultant en fournissant à la fois une isolation et une barrière au transport de masse

des produits volatils créés lors de la décomposition thermique. Ce mécanisme permet la formation de carbone pendant le processus de décomposition. Dans une étude distincte menée par Vyazovkin et al (98), un nanocomposite PS a été analysé aux côtés du polymère vierge non modifié sous l'atmosphère d'azote et d'air pour évaluer la dégradation thermique. L'étude a révélé que le nanocomposite présentait des températures de décomposition plus élevées que le polymère vierge dans les deux environnements d'environ 30 à 40 °C. Les auteurs ont également observé que ; contrairement au nanocomposite, le polymère vierge a subi une décomposition sans produire de résidus.

Divers facteurs ont été trouvés pour avoir un impact sur la stabilité thermique des nanocomposites, comme souligné dans la littérature. Ceux-ci comprennent les méthodes de préparation, l'état de dispersion ; la morphologie du nanocomposite intercalé, exfolié ou partiellement exfolié, la concentration d'argile dans le composite et la nature du tensioactif utilisé pour modifier l'argile .En ce qui concerne l'état de dispersion, une comparaison du comportement thermique des nanocomposites de polyimide aliphatique (99) avec les microcomposites correspondants n'indique aucune amélioration de la stabilité thermique. Concernant la concentration d'argile dans le composite, Doh et Cho (100) ont montré qu'une augmentation de la teneur en charge augmente significativement le début de la décomposition thermique des nanocomposites intercalés à base de PS. Ce seuil est atteint pour une teneur en charge de 0.3% en poids pour un composite intercalé Obtenu à partir d'une argile organique modifié avec un cation diméthylzylodecylammonium et polystyrène (PS). De plus, la stabilité thermique des nanocomposites exfoliés est augmentée de près de 140°C ce qui est beaucoup plus élevé que celle des nanocomposites polyamide exfoliés sous azote (-25 °C à 50 % de perte de masse). Enfin la nature tensioactif utilisé pour modifier l'argile s'est avérée avoir un impact significatif sur la stabilité thermique du PU et des nanocomposites correspondants, Xiong et al (101) ont signalé que la température de dégradation du PU/MO-MMT (331,6 °C) est plus

élevée que celle du PU/C16-MMT (316,3 °C), en raison de la chaîne aromatique du modificateur dont la stabilité thermique est supérieure à celle de la chaîne alkyle du modificateur C16-MMT. L'interaction entre les phases organiques et inorganiques est renforcée lorsqu'une amine aromatique est utilisée comme agent modificateur, qui peut réagir avec la matrice de pré-polyuréthane.

B-propriétés de retard au feu

Le désir d'améliorer la résistance au feu des polymères techniques et des produits de base, en particulier dans l'industrie de la construction a conduit à mettre d'avantage l'accent sur la réduction de l'inflammabilité. Les produits de protection incendie halogénés traditionnels qui étaient autrefois couramment utilisés ne sont plus conformes aux normes environnementales internationales et peuvent entraîner des coûts supplémentaires. En conséquence, de nombreuses initiatives de recherche ont été lancées pour étudier l'utilisation de matrice polymères renforcées de silicates, qui ont démontré des améliorations remarquables de la résistance au feu (102, 103).

C-propriétés barrières

L'inclusion de mêmes petites quantités d'argile est suffisante pour conférer des améliorations notables dans les propriétés de l'eau et du gaz des matériaux à base de Polymères. En effet, les bandes de silicate qui caractérisent les structures argileuses sont relativement imperméables à l'eau et au gaz (figure I.19). L'ajout d'argile aux polymères combiné au rapport de forme des renforts a été démontré pour améliorer les propriétés de barrière (104). Ces propriétés sont d'un intérêt particulier dans le développement de nanocomposites polymère/montmorillonite pour une utilisation dans les emballages alimentaires. En réduisant, la perméabilité des films d'emballage alimentaire aux odeurs telles que, le fromage (105), ces matériaux pourraient être très précieux. D'autres applications incluent leur utilisation dans la doublure de balle de tennis Wilson à double noyau (106).

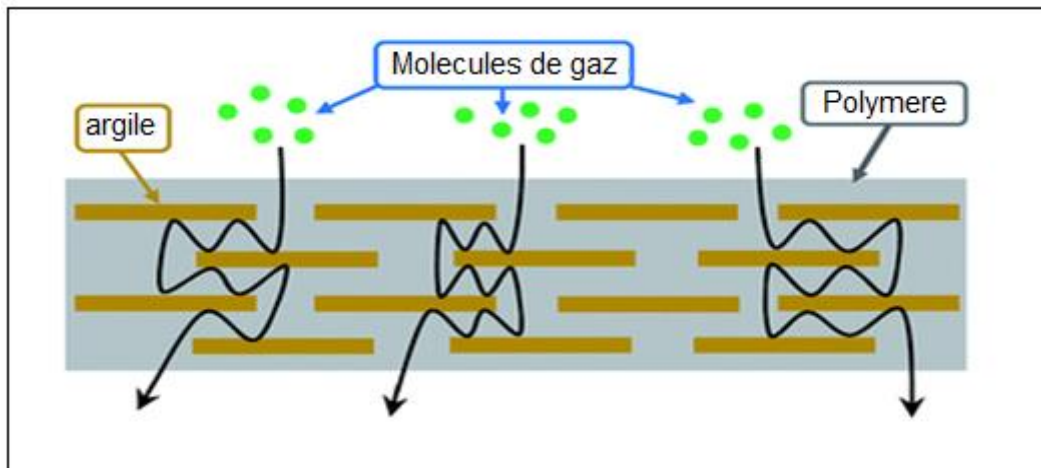


Figure I.19 : Trajet suivi par les molécules gazeuses (107).

D-propriétés mécaniques

La littérature utilise fréquemment le terme « propriétés mécaniques » pour englober les concepts de rigidité ou la capacité de résister à la déformation élastique et la ténacité ou la capacité de résister à la propagation des fissures. Cependant, la rigidité des polymères à l'état solide peut parfois être inadéquate pour certaines applications. Dans de tels cas, l'ajout de charges rigides traditionnelles comme la fibre de verre, le noir de carbone, le talc ou la silice à un polymère a créé un matériau composite qui augmente la rigidité ce qui est à son tour directement lié à une augmentation du module Young (108). Cependant l'amélioration du module Young ne peut se produire que dans les nanocomposites qui présentent une bonne dispersion et distribution des lamelles d'argile dans les matrices avec des chaînes et des thermostes moins flexibles. De même, le développement de la résistance à la rupture dans les nanocomposites dépend de l'état de dispersion des nanocharges. Selon une étude approfondie menée par Muller et al, des plaquettes d'argile correctement dispersés et alignés sont plus efficaces pour améliorer la rigidité des matériaux polymères (109).

3.2.6 Les applications des nanocomposites polymères

A – Applications dans le domaine automobile

Le rendement énergétique et les faibles émissions font partie des objectifs internationaux des nanocomposites polymère–argile (NPA) basés sur des nanoparticules d’argile en tant que charge dans l’industrie automobile car ils sont peu coûteux, très performants et plus légers. Toyota Motors a été le premier à utiliser ces nanocomposites nylon 6–argile au début des années 1990. Le couvercle de la courroie de distribution a été créé en intégrant de l’argile nanométrique organomodifiée dans du polyamide 6, la matrice polymère étant le premier produit commercial de nanocomposites polymère–argile. Une courroie de distribution est une pièce d’un moteur à combustion interne qui a pour fonction de contrôler la synchronisation des soupapes du moteur. Ce revêtement de courroie de distribution a donné d’excellents résultats par rapport aux plastiques avec une bonne rigidité, une excellente stabilité à la chaleur et l’absence d’enroulement, stabilité thermique et absence d’emballage. En conséquence, le poids du véhicule a été considérablement réduit (110). Unitika Co a utilisé des nanocomposites en nylon 6 pour les couvercles des moteurs GDI de Mitsubishi à peu près au même moment où Toyota a introduit les NPA (111). Au fil des ans, des progrès significatifs ont été réalisés dans l’industrie et de plus en plus de constructeurs automobiles ont commencé à utiliser les NPA. Des pièces de carrosserie extérieures fabriquées à partir d’oléfine thermoplastique commune (TPO) combinée de la nano–argile par exemple, ont été introduites par GM et ses partenaires Basell, Southern Clay Products et Blackhawk Automotive Plastics. Ce nanocomposite TPO avec un pourcentage minimum de nano–argile (2,5 % en poids) était aussi rigide et nettement plus léger que les pièces de véhicules remplies d’une quantité dix fois supérieure d’argile non modifiée (112).

B-Applications dans l'emballage

Le secteur de l'emballage alimentaire est très intéressé par les propriétés barrières accrues des polymères renforcés par des nano-argiles. Les propriétés de barrière à la vapeur d'eau, à divers gaz tels que l'azote, l'oxygène et le dioxyde de carbone ainsi qu'aux composés aromatiques ont récemment fait l'objet de recherches pour les NPA, en plus de l'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques. C'est pourquoi ils remplacent rapidement les polymères purs dans les emballages alimentaires. Ces polymères purs sont imperméables et nocifs pour l'environnement. Le polyamide nanoclay à haute barrière est fabriqué par Mitsubishi et Nanocor sous le nom commercial imperm® N. par rapport au PET vierge, une diminution de 1000 fois du taux de transfert d'oxygène a été enregistrée dans une bouteille de PET nanoclay (113). En outre, sous le nom commercial de nano seal . NanoPack inc. A réussi à produire un revêtement à base d'eau constitué de nanocomposites d'alcool polyvinylique à la base de nano-vermiculite. En outre, des nanocomposites nylon 6/ ano-argile présentant une meilleure résistance à la corrosion ont été mis au point.

C-applications ignifuges

L'efficacité des silicates en couches en tant que retardateurs de flammes repose sur leur capacité à minimiser la teneur en substances retardatrices de flamme tout en réduisant la dégradation des qualités physiques et mécaniques au même niveau que les retardateurs de flamme. Le NPA a été utilisé dans des applications ignifuges dans une variété de domaines y compris l'industrie du cuir ce qui le rend approprié pour la fabrication de matériaux d'ameublement dans l'industrie aérospatiale (114). En outre, des fils et des câbles résistants à la flamme et retardateurs ont été obtenus en combinant de l'argile organo-modifiée avec des retardateurs de flamme halogénés ou non-halogènes standard (115–117).

D- Application d'administration de médicaments

Les applications des nanocomposites polymère –argile gagnent rapidement du terrain en médecine et dans les objets biologiques tels que les organes et les tissus blessés ou perdus. L'ingénierie tissulaire est l'un des domaines les plus importants qui utilisent les NPA pour récupérer des organes manquants. La géométrie des pores, la morphologie de la membrane des pores et la connexion entre les pores des matériaux nanostructures étant essentielles pour la croissance, l'implantation des cellules, l'émigration, le transit de masse et la formation des tissus, ces matériaux se sont avérés utiles dans l'application biomédicale (118, 119). Les polymères renforcés par des nano-argiles sont également utilisés dans les systèmes d'administration de médicaments, ce qui constitue une application médicale majeure. La conception d'un système d'administration de médicaments comprend le chargement d'une concentration spécifique de médicaments dans un système d'administration spécifique et la libération du médicament au rythme souhaité vers le site cible. De nombreux efforts ont été faits pour gérer la distribution et la libération de médicaments contre la maladie d'Alzheimer par adsorption ou intercalation de médicaments dans l'argile montmorillonite (120)

E- Autres applications

Les propriétés physiques et chimiques améliorées des nanocomposites polymère-argile (NPA) leur ont permis d'avoir des applications plus diverses y compris le traitement de l'eau. En raison de la facilité de préparation de l'efficacité du processus d'échange de cations, de la stabilité du rapport d'aspect élevé et des effets toxiques minimaux (121). Les NPA possèdent une capacité de fluctuation et d'adsorptions élevées et un cycle de vie incroyable pour la purification de l'eau (122). Plusieurs chercheurs ont mis au point différents NPA pour l'élimination de différents polluants des solutions aqueuses et il a été démontré qu'ils étaient bénéfiques pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques (123–127).

Chapitre I : rappel bibliographique

Les NPA peuvent également être utilisés dans les batteries lithium (LIB) : en raison de leur taille compacte, des valeurs plus élevées de la densité énergétique et de la qualité stable du cycle, les batteries rechargeables LIB sont considérées comme l'un des systèmes les plus efficaces et les plus pratiques pour le stockage de l'énergie dans les technologies mobiles et les véhicules fonctionnant à l'électricité (128).

Des électrolytes de gel polymère autoportés (PGE) basés sur un nanocomposite de poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) et d'argile avec une charge de 0 à 4 % en poids d'argile modifiée ont été fabriqués et leurs propriétés électrochimiques dans les batteries lithium-ion ont été étudiées .L'évaluation des performances du PGE dans les cellules Li/LiMn₂O₄ illustre l'accessibilité des PGE à base de nanocomposites d'argile modifiée Par PVDF pour les applications de batteries lithium-ion (129). Young Min Jeon et al. Ont fabriqué un électrolyte réticulé UV à partir d'un composite polymère-argile composé de triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé solvato de fluorure de polyvinylidène-co-hexafluoropropylène (ETPTA/PVDF-HFP) comme matrice et de Cloisite 20A (argile modifiée) et leurs propriétés électrochimiques dans les batteries au Lithium-ion ont été étudiées. Ils ont découvert que l'argile organique contribue de manière significative à l'amélioration de la conductivité ionique et à l'augmentation du nombre de transfert des cations de lithium ce qui conduit à une performance du nombre de transfert des cations de lithium , ce qui conduit à une performance supérieure de la charge et de la décharge de la batterie électrochimique (130).

Références bibliographiques

1. Jafari M, Abolmaali SS, Najafi H, Tamaddon AM. 2020. Hyperbranched polyglycerol nanostructures for anti-biofouling, multifunctional drug delivery, bioimaging and theranostic applications. *International Journal of Pharmaceutics*. 576:118959
2. Yuan B, Raucci MG, Fan Y, Zhu X, Yang X, et al. 2018. Injectable strontium-doped hydroxyapatite integrated with phosphoserine-tethered poly(epsilon-lysine) dendrons for osteoporotic bone defect repair. *J. Mater. Chem. B*. 6(47):7974–84
3. S. Mignani, X. Shi, M. Zablock, J.-P. Majoral, *Bioconjugate Chem.* 30 (2019) 1938e1950. www.google.com
4. Q. Li, J. Jin, F. Lou, D. Tang, *Sci. China Chem.* 61 (2018) 750e756. www.google.com
5. Tang J, Huang L, Cheng Y, Zhuang J, Li P, Tang D. 2018. Nonenzymatic sensing of hydrogen peroxide using a glassy carbon electrode modified with graphene oxide, a polyamidoamine dendrimer, and with polyaniline deposited by the Fenton reaction. *Microchim Acta*. 185(12):569
6. M. Xu, J. Zhuang, X. Chen, G. Chen, D. Tang, *Chem. Commun.* 49 (2013) 7304e7306.
7. Frey H, Haag R. 2002. Dendritic polyglycerol : a new versatile biocompatible material. *Reviews in Molecular Biotechnology*. 90(3):257–67
8. Thomas A, Müller SS, Frey H. 2014. Beyond Poly (ethylene glycol): Linear Polyglycerol as a Multifunctional Polyether for Biomedical and Pharmaceutical Applications. *Biomacromolecules*. 15(6):1935–54

9. Maak, H., Gaylord, N. G. (1970). Encyclopedia of Polymer Science, 2nd Edn., Vol. 12, p. 145, John Wiley, New York.
10. Erberich M, Keul H, Möller M. 2007. Polyglycidols with Two Orthogonal Protective Groups : Preparation, Selective Deprotection, and Functionalization. *Macromolecules*. 40(9):3070–79
11. Hofmann AM, Wipf R, Stühn B, Frey H. 2011. Mesogen-Initiated Linear Polyglycerol Isomers : The Ordering Effect of a Single Cholesterol Unit on “Sticky” Isotropic Chains. *Macromolecules*. 44(17):6767–75
12. Weinhart M, Becherer T, Schnurbusch N, Schwibbert K, Kunte H, Haag R. 2011. Linear and Hyperbranched Polyglycerol Derivatives as Excellent Bioinert Glass Coating Materials. *Advanced Engineering Materials*. 13:B501–10
13. Wurm F, Dingels C, Frey H, Klok H-A. 2012. Squaric Acid Mediated Synthesis and Biological Activity of a Library of Linear and Hyperbranched Poly(Glycerol)–Protein Conjugates. *Biomacromolecules*. 13(4):1161–71
14. Dimitrov P, Utrata-Wesołek A, Rangelov S, Wałach W, Trzebicka B, Dworak A. 2006. Synthesis and self-association in aqueous media of poly(ethylene oxide)/poly(ethyl glycidyl carbamate) amphiphilic block copolymers. *Polymer*. 47(14):4905–15
15. Ozdemir F, Keul H, Ahmed M, Möller M. 2011. Polyglycidol Based Amphiphilic Double-Comb Copolymers and Their Self-Association in Aqueous Solution. *Macromolecular rapid communications*. 32:1007–13
16. Häkkinen H. 2012. The gold–sulfur interface at the nanoscale. *Nature Chem*. 4(6):443–55
17. Weinhart M, Grunwald I, Wyszogrodzka M, Gaetjen L, Hartwig A, Haag R. 2010. Linear poly (methyl glycerol) and linear polyglycerol as potent protein and cell resistant alternatives to poly(ethylene glycol). *Chem Asian J*. 5(9):1992–2000

18. González-Vidal N, Martínez De Ilarduya A, Muñoz-Guerra S. 2009. Poly (ethylene-co-1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate) copolyesters obtained by ring opening polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 47(22):5954–66
19. Son S, Shin E, Kim B-S. 2015. Redox-Degradable Biocompatible Hyperbranched Polyglycerols : Synthesis, Copolymerization Kinetics, Degradation, and Biocompatibility. *Macromolecules*. 48(3):600–609
20. Gervais M, Labbé A, Carlotti S, Deffieux A. 2009. Direct Synthesis of α -Azido, ω -hydroxypolyethers by Monomer-Activated Anionic Polymerization. *Macromolecules*. 42(7):2395–2400
21. Moore E, Zill AT, Anderson CA, Jochem AR, Zimmerman SC, et al. 2016. Synthesis and Conjugation of Alkyne-Functional Hyperbranched Polyglycerols. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 217(20):2252–61
22. Rissmann R, Oudshoorn MHM, Zwier R, Ponec M, Bouwstra JA, Hennink WE. 2009. Mimicking vernix caseosa—Preparation and characterization of synthetic biofilms. *International Journal of Pharmaceutics*. 372(1):59–65
23. Kim J-S, Kim H-C, Lee B, Ree M. 2005. Imprinting of nanopores in organosilicate dielectric thin films with hyperbranched ketalized polyglycidol. *Polymer*. 46(18):7394–7402
24. Kainthan RK, Gnanamani M, Ganguli M, Ghosh T, Brooks DE, et al. 2006. Blood compatibility of novel water soluble hyperbranched polyglycerol-based multivalent cationic polymers and their interaction with DNA. *Biomaterials*. 27(31):5377–90
25. Huang J, Wan D, Huang J. 2006. Polymerization of ethyl acrylate using hyperbranched polyglycerol with multi-RAFT groups as chain transfer agent. *Journal of Applied Polymer Science*. 100(3):2203–9

26. Wan D, Fu Q, Huang J. 2006. Synthesis of amphiphilic hyperbranched polyglycerol polymers and their application as template for size control of gold nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*. 101(1):509–14
27. Baruch E, Mastai Y. 2007. Antifreeze Properties of Polyglycidol Block Copolymers. *Macromolecular Rapid Communications*. 28(23):2256–61
28. Oudshoorn MHM, Rissmann R, Bouwstra JA, Hennink WE. 2006. Synthesis and characterization of hyperbranched polyglycerol hydrogels. *Biomaterials*. 27(32):5471–79
29. sadhar s, founds is, gray cn, koh d, gardiner k. 1994. colophonyauses, health effects, airborne measurement and analysis. *the annals of occupational hygiene*. 38(4):385–96
30. Fisher AA. 1981. Allergic contact dermatitis in a violinist. The role of abietic acid--a sensitizer in rosin (colophony) --as the causative agent. *Cutis*. 27(5):466, 468, 473
31. Joye Jr. NM, Proveaux AT, Lawrence RV. 1973. Composition of neutral oils from rosin. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 50(4) :104–7
32. Coppén J.J.W. & G.A. Hone, 1995.-Gum naval stores : turpentine and rosin from pine resin. *Natural IR resources Institute, FAO, Rome*, 62 p.
33. COLOPHONYAUSES, HEALTH EFFECTS, AIRBORNE MEASUREMENT AND ANALYSIS | *Annals of Work Exposures and Health* | Oxford Academic. <https://academic.oup.com>
34. Downs AMR, Sansom JE. 1999. Colophony allergy : a review. *Contact Dermatitis*. 41(6) :305–10
35. Karlberg AT. 1988. Contact allergy to colophony. Chemical identifications of allergens, sensitization experiments and clinical experiences. *Acta Derm Venereol Suppl (Stockh)*. 139:1–43

36. Karlberg A-T, Gäfveri E, Hagelthorn G, Nilsson JLG. 1990. Maleopimaric acid – a potent sensitizer in modified rosin. *Contact Dermatitis*. 22(4) :193–201
37. Pereira F, Manuel R, Gäfvert E, Lacerda MH. 1997. Relapse of colophony dermatitis from lottery tickets. *Contact Dermatitis*. 37(1) :43
38. Schwartz L. 1943. An Outbreak of Dermatitis from Hair Lacquer. *Public Health Reports (1896-1970)*. 58(44) :1623–25
39. Downs AM, Sharp LA, Sansom JE. 1999. Pentaerythritol-esterified gum rosin as a sensitizer in Granuflex hydrocolloid dressing. *Contact Dermatitis*. 41(3):162–63
40. Gäfvert E. 1994. Allergenic components in modified and unmodified rosin. Chemical characterization and studies of allergenic activity. *Acta Derm Venereol Suppl (Stockh)*. 184:1–36
41. Gäfvert E, Shao LP, Karlberg A-T, Nilsson U, Nilsson JLG. 1994. Allergenicity of rosin (colophony) esters. *Contact Dermatitis*. 31(1):11–17
42. Guggenheim S, Martin RT. 1995. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA and CMS Nomenclature Committees. *Clay Minerals*. 30(3):257–59
43. García DB, Sanchez MC, Bacigalupe A, Escobar MM, Mansilla MA. 2022. Chapter 14 - Green rubber composites. In *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, ed T Altalhi, Inamuddin, pp. 273–312. Elsevier
44. Gaombalet J. 2004. Le Gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage (2010) (these de doctorat, université de pastel,france). These de doctorat thesis. Palaiseau, Ecole polytechnique
45. Hernandez Avila M. 2007. Etude de mélanges ternaires epoxyde/PMMA/montmorillonite: élaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés (2007) (these du doctorat, université de la lyon, france). These de doctorat thesis. Lyon, INSA

46. Hao D, Yao Y, Fu J, Michalski JR, Song K. 2020. The Laboratory-Based HySpex Features of Chlorite as the Exploration Tool for High-Grade Iron Ore in Anshan-Benxi Area, Liaoning Province, Northeast China. *Applied Sciences*. 10(21):7444
47. Montmorillonite Archived 2012-05-24 at the Wayback Machine. Mindat.org
48. Warr LN. 2021. IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*. 85(3):291–320
49. Zhu TT, Zhou CH, Kabwe FB, Wu QQ, Li CS, Zhang JR. 2019. Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*. 169:48–66
50. Zhou C, Tong D, Yu W. 2019. 7 - Smectite Nanomaterials: Preparation, Properties, and Functional Applications. In *Nanomaterials from Clay Minerals*, ed A Wang, W Wang, pp. 335–64. Elsevier
51. Gautier M. 2008. Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes.(2008) (these de doctorat université orléans,france). phdthesis thesis. Université d'Orléans
52. B Sylvain, Développement de formulations polyoléfines/ silicates,, (2004) (thèse de doctorat, INSA de Lyon)
53. Ségolène H. 2006. Elaboration de formulations Polyuréthane / Nanocharges minérales: Influence des charges sur la synthèse des prépolymères et sur les propriétés des matériaux finaux
54. F Chivrac, Nano-biocomposites: systèmes structurés à base d'amidon plastifié et d'argiles, (2009), (thèse de doctorat, Université de Strasbourg)
55. Mering J. 1946. On the hydration of montmorillonite. *Trans. Faraday Soc.* 42(0):B205–19
56. On the hydration of montmorillonite - Transactions of the Faraday Society (RSC Publishing). <https://pubs.rsc.org>

57. Charbonneau C. 2012. Structures et propriétés rhéologiques d'hydrogels à dynamique contrôlée obtenus par l'auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles (2012) (these de doctorat, le mans:france). phdthesis thesis. Le Mans Université
58. Drouin S. Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la Matière Organique pétrolière (2008) (these de doctorat, université orléans, france)
59. M Triaki - Influence du taux d'argile sur la stabilité thermique et le comportement des mélanges polyéthylène haute densité/polystyrène (2012)
60. Gupta R, Bhattacharya S. 2008. Polymer-clay nanocomposites: Current status and challenges. *Indian Chemical Engineer*. 50:
61. Samira B. 2009. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture (2009) (these de doctorat, université de boumerdes). Boumerdès, Université M'hamed bougara. Faculté des Sciences de L'ingénieur
62. Shen Y-H. 2002. Removal of phenol from water by adsorption–flocculation using organobentonite. *Water Research*. 36(5):1107–14
63. Jiang J-Q, Cooper C, Ouki S. 2002. Comparison of modified montmorillonite adsorbents: Part I: preparation, characterization and phenol adsorption. *Chemosphere*. 47(7):711–16
64. Gregory R, Smith DJH, Westlake DJ. 1983. The production of ethyl acetate from ethylene and acetic acid using clay catalysts. *Clay Minerals*. 18(4):431–35
65. F. Zahaf, Etude Structurale des argiles modifiées appliquées à l'adsorption des polluants (2017) (these de doctorat)
66. Adams JM. 1987. Synthetic organic chemistry using pillared, cation-exchanged and acid-treated montmorillonite catalysts — A review. *Applied Clay Science*. 2(4):309–42

67. Adraa KE. 2014. Design de composites verts pour la dépollution des terres agricoles: expérience et théorie. phdthesis thesis. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI
68. Munyai Brenda, Tchikaoui Fatiha, Valorisation du glycérol sur catalyseur à base de montmorillonite (2017) (memoire de master, université blida)
69. P .Meunier, A.Vinet, Montmorillonite clay as a reagent for vitamin A, Bulletin de la Societe de chimie biologique ,25 ,1943, 327. www.google.com
70. D .Cornet, Catalyse hétérogène, Technique de l'ingénieur, J 1250.
71. M Elbaz., Les nanocomposites à matrice organique, Master nanotechnologie, Lyon, (2004). <https://scholar.google.com>
72. Stéphane B. 2004. Nanomatériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédriques (POSSTM) avec des monomères méthacrylate.
73. assassi fatima, synthèses et caractérisations des nanocomposites polypyrrole/montmorillonite organomodifiée à stabilité thermique améliorée (2010) (memoire de magister, université Oran)
74. kherroub, D.(2016) synthèse des nanocomposites nylon6/magnérite et polyalcool furfurylique /magnérite (these du doctorat, université Oran1)
75. Tan B, Thomas NL. 2016. A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites. Journal of Membrane Science. 514:595–612
76. Sinha Ray S, Okamoto M. 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in Polymer Science. 28(11):1539–1641
77. Pavlidou S, Papaspyrides CD. 2008. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. Progress in Polymer Science. 33(12):1119–98

78. Yeh J-M, Chang K-C. 2008. Polymer/layered silicate nanocomposite anticorrosive coatings. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 14(3):275–91
79. Kausar A. 2020. A review of fundamental principles and applications of polymer nanocomposites filled with both nanoclay and nano-sized carbon allotropes – Graphene and carbon nanotubes. *Journal of Plastic Film & Sheeting*. 36(2):209–28
80. Hashim AA. 2011. *Advances in Nanocomposite Technology*. BoD – Books on Demand. 390 pp.
81. Ke YC, Stroeve P. 2005. *Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites*. Elsevier. 405 pp.
82. Kumar A, Zhang R, Venkatesan M, Stamenov P, Coey JMD. 2022. Exfoliation of hematite: Morphological, structural and magnetic investigations. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 542:168507
83. Jamshidian M, Tehrany EA, Imran M, Akhtar MJ, Cleymand F, Desobry S. 2012. Structural, mechanical and barrier properties of active PLA–antioxidant films. *Journal of Food Engineering*. 110(3):380–89
84. Ali F, Ullah H, Ali Z, Rahim F, Khan F, Zia Ur Rehman. 2016. Polymer-clay Nanocomposites, Preparations and Current Applications: A Review. *Current Nanomaterials*. 1(2):83–95
85. Samyn F. 2007. F Samyn. Compréhension des procédés d'ignifugation du polyamide 6: apport des nanocomposites aux systèmes retardateurs de flamme phosphorés (2007) (these de doctorat). Thèse de doctorat Lille 1
86. Lagaly G. 1986. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*. 22(1):43–51
87. Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, et al. 1993. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*. 8(5):1179–84

88. Ma J, Qi Z, Hu Y. 2001. Synthesis and characterization of polypropylene/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 82(14):3611–17
89. LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ. 1999. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*. 15(1):11–29
90. Messersmith PB, Giannelis EP. 2002. *Synthesis and Characterization of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites*. ACS Publications. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021>
91. Abulyazied DE, Ene A. 2021. An Investigative Study on the Progress of Nanoclay-Reinforced Polymers: Preparation, Properties, and Applications: A Review. *Polymers*. 13(24):4401
92. Greenland DJ. 1963. Adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite. *Journal of Colloid Science*. 18(7):647–64
93. Ogata N, Kawakage S, Ogihara T. 1997. Poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent. *Journal of Applied Polymer Science*. 66(3):573–81
94. Levy R, Francis CW. 1975. Interlayer adsorption of polyvinylpyrrolidone on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 50(3):442–50
95. Billingham J, Breen C, Yarwood J. 1997. Adsorption of polyamine, polyacrylic acid and polyethylene glycol on montmorillonite: An in situ study using ATR-FTIR. *Vibrational Spectroscopy*. 14(1):19–34
96. synthese et caracterisation de nanocomposites nylon/magn... - google scholar. <https://scholar.google.com>
97. A. Blumstein. *Journal Polymer Science* 3 1965 2665-2673.
98. Vyazovkin S, Dranca I, Fan X, Advincula R. 2004. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of a Polystyrene–Clay Nanocomposite. *Macromolecular Rapid Communications*. 25(3):498–503

99. Finnigan B, Martin D, Halley P, Truss R, Campbell K. 2004. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates. *Polymer*. 45(7):2249–60
100. Doh JG, Cho I. 1998. Synthesis and properties of polystyrene-organoammonium montmorillonite hybrid. *Polymer Bulletin*. 41(5):511–18
101. Xiong J, Liu Y, Yang X, Wang X. 2004. Thermal and mechanical properties of polyurethane/montmorillonite nanocomposites based on a novel reactive modifier. *Polymer Degradation and Stability*. 86(3):549–55
102. Gilman JW, Jackson CL, Morgan AB, Harris R, Manias E, et al. 2000. Flammability Properties of Polymer–Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites. *Chem. Mater*. 12(7):1866–73
103. Gilman JW. 1999. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*. 15(1):31–49
104. P.Cousin, P.Wang et B.Benmokrane (2004) Preparation and Characterization of Nanoclays and their Composites with Vinyl Ester Resin and Study of Water Absorption. *Journal of Composite Materials*
105. Louala C, Vedovotto N. 2004. Christine Louala Nanosciences et nanotechnologies, deux domaines d'importance: la nano-optique et la nanoélectronique (2017). report thesis. Institut de l'Information Scientifique et Technique (INIST-CNRS)
106. Tennis Balls with Improved Property Retention Thanks to Nanocomposite Coating. 2002. AZoM. www.azom.com
107. Cui Y, Kumar S, Kona BR, Houcke D van. 2015. Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites. *RSC Adv*. 5(78):63669–90
108. Jiang, T., Wang, Y. H., Yeh, J. T., & Fan, Z. Q. Study on solvent permeation resistance properties of nylon 6/clay nanocomposite. *European Polymer Journal*, 2005, vol. 41, no 3, p. 459-466.

109. Müller P, Kapin É, Fekete E. 2014. Effects of preparation methods on the structure and mechanical properties of wet conditioned starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*. 113:569–76
110. Zeng QH, Yu AB, Lu GQ (Max), Paul DR. 2005. Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 5(10):1574–92
111. Panchuk M, Kryshtopa S, Śładkowski A, Panchuk A. 2020. Environmental Aspects of the Production and Use of Biofuels in Transport. In *Ecology in Transport: Problems and Solutions*, ed A Śładkowski, pp. 115–68. Cham: Springer International Publishing
112. Gul S, Kausar A, Muhammad B, Jabeen S. 2016. Research Progress on Properties and Applications of Polymer/Clay Nanocomposite. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 55(7):684–703
113. Bandyopadhyay J, Ray SS. 2017. Applications of Nanoclay-Containing Polymer Nanocomposites. In *Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials: Fundamentals and Applications of Two-Dimensional Systems*, ed T Nakato, J Kawamata, S Takagi, pp. 501–21. Tokyo: Springer Japan
114. Sanchez-Olivares G, Sanchez-Solis A, Calderas F, Medina-Torres L, Manero O, et al. 2014. Sodium montmorillonite effect on the morphology, thermal, flame retardant and mechanical properties of semi-finished leather. *Applied Clay Science*. 102:254–60
115. Cogen J, Lin T, Morgan A, Garcés J. 2003. Novel Synthetic Nanocomposite Materials and Their Application in Polyolefin-Based Wire and Cable Compounds
116. Lee YH, Lee JH, An I-G, Kim C, Lee DS, et al. 2005. Electrospun dual-porosity structure and biodegradation morphology of Montmorillonite reinforced PLLA nanocomposite scaffolds. *Biomaterials*. 26(16):3165–72

117. Xu R, Manias E, Snyder AJ, Runt J. 2001. New Biomedical Poly(urethane urea)–Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*. 34(2):337–39
118. Ma PX. 2004. Scaffolds for tissue fabrication. *Materials Today*. 7(5):30–40
119. Langer R, Vacanti JP. 1993. Tissue engineering. *Science*. 260(5110):920–26
120. Yang J, Li H, Zuo J, An Y. 2001. Effect of copolymer structure on micellar behavior of acrylamide-octylphenylpoly (oxyethylene) acrylate surfactant. *Colloid Polym Sci*. 279(3):279–82
121. Unuabonah EI, Taubert A. 2014. Clay–polymer nanocomposites (CPNs): Adsorbents of the future for water treatment. *Applied Clay Science*. 99:83–92
122. Guo F, Aryana S, Han Y, Jiao Y. 2018. A Review of the Synthesis and Applications of Polymer–Nanoclay Composites. *Applied Sciences*. 8(9):1696
123. Kara A, Tekin N, Alan A, Şafaklı A. 2016. Physicochemical parameters of Hg(II) ions adsorption from aqueous solution by sepiolite/poly(vinylimidazole). *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4(2):1642–52
124. Yildiz G, Senkal BF. 2016. Formation of composites between polyvinylimidazole and bentonites and their use for removal of remazol black B from water. *Separation Science and Technology*. 51(15–16):2596–2603
125. Liu X, Cheng C, Xiao C, Shao D, Xu Z, et al. 2017. Polyaniline (PANI) modified bentonite by plasma technique for U(VI) removal from aqueous solution. *Applied Surface Science*. 411:331–37
126. El-Korashy SA, Elwakeel KZ, El-Hafeiz AA. 2016. Fabrication of bentonite/thiourea-formaldehyde composite material for Pb(II), Mn(VII) and Cr(VI) sorption: A combined basic study and industrial application. *Journal of Cleaner Production*. 137:40–50
127. Amari A, Mohammed Alzahrani F, Mohammedsaleh Katubi K, Salem Alsaari N, Tahoona MA, Ben Rebah F. 2021. Clay-Polymer Nanocomposites: Preparations and Utilization for Pollutants Removal. *Materials*. 14(6):1365

128. Polymers | Free Full-Text | An Investigative Study on the Progress of Nanoclay-Reinforced Polymers: Preparation, Properties, and Applications: A Review. www.mdpi.com
129. Prasanth R, Shubha N, Hng HH, Srinivasan M. 2013. Effect of nano-clay on ionic conductivity and electrochemical properties of poly(vinylidene fluoride) based nanocomposite porous polymer membranes and their application as polymer electrolyte in lithium ion batteries. *European Polymer Journal*. 49(2):307–18
130. Jeon YM, Kim S, Lee M, Lee WB, Park JH. 2020. Polymer-Clay Nanocomposite Solid-State Electrolyte with Selective Cation Transport Boosting and Retarded Lithium Dendrite Formation. *Advanced Energy Materials*. 10(47):2003114

Chapitre II :
Préparation de HPG et HPGR par la
Maghnite-H⁺ sous ultrason.

Introduction

Ce chapitre présente les résultats du processus d'activation acide appliqué à l'argile et de la polymérisation cationique via l'ouverture du cycle époxy de la glycidol, exécuté pour préparer le polymère hyperbranché à l'aide du catalyseur maghnite-H⁺ sous l'ultrason. Un greffage ultérieur de polyglycidol hyperramifié (HPG) avec de la colophane a été réalisé en utilisant le même catalyseur et sous les ondes ultrasonores pour obtenir le polymère greffé (HPGR). Nous avons étudié l'optimisation de copolymère obtenu qui implique la variation de la quantité de catalyseur du rapport molaire, du temps de la température et da la variation du solvant pendant la polymérisation en solution.

Les modifications du catalyseur ont été détectées et analysées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et par diffraction des rayons X (XRD). L'analyse FT-IR a confirmé la structure de polymère greffé produit, tandis que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse (T_g) du copolymère. En outre, l'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour mesurer le changement de masse du polymère greffé en fonction de la température.

1 L'ultrason

Récemment, les réactions sonochimiques ont attiré l'attention dans le domaine de la polymérisation à croissance en chaîne contrôlée (1–3). La sonochimie est simplement l'application d'évènements physiques et chimiques induits par les ultrasons à un processus chimique (4). Elle contient intrinsèquement de nombreuses caractéristiques souhaitées par la « chimie verte », telles que l'utilisation de

produits chimiques et de solvants moins dangereux, la réduction de la consommation d'énergie et l'augmentation de la sélectivité des produits (5).

1.1 Fréquences ultrasoniques

Les fréquences sonores sont mesurées en Hertz (Hz), 1 Hz étant égale à 1 cycle par seconde. La plage d'audition typique d'un être humain moyen est d'environ 20 Hz-20 kHz. La gamme d'audition d'autres animaux diffère considérablement-par exemple, une chauve-souris peut entendre dans la gamme de 1 à 150 kHz. Cependant, le terme « ultrasons » est dérivé de la perspective humaine et se réfère donc souvent à des fréquences supérieures à 20 kHz (figure II.1) .Les ultrasons utilisés en sonochimie ont été étudiées dans une large gamme de fréquences allant de 20 kHz à des fréquences supérieures à 2 MHz (6). Cependant, l'activité sonochimique à haute fréquence nécessite plus de puissances car l'énergie perdue dans les mouvements moléculaires est plus importante. C'est pourquoi les chimistes ont traditionnellement utilisé des fréquences de fonctionnement comprises entre 20 et 50 kHz, bien que les fréquences comprises entre 100 kHz et 1 MHz aient récemment suscité un intérêt croissant en raison des avantages que ces fréquences offrent lorsqu'il s'agit de générer des radicaux, ainsi que de la production d'équipement bon marché capables de générer des ondes sonores à ces fréquences avec des puissances de fonctionnement élevées (7).

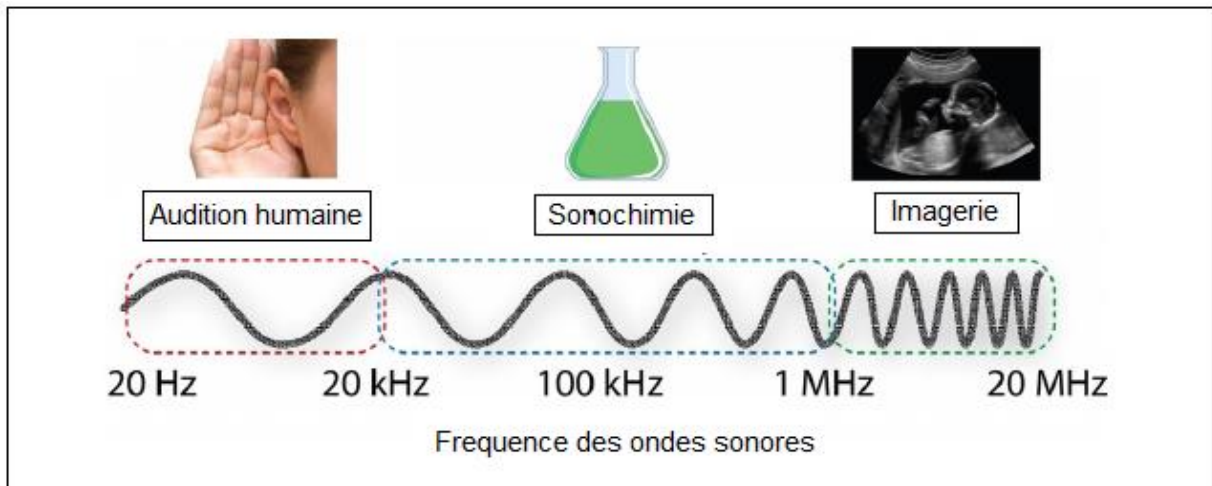


Figure II.1 : Le spectre de fréquence des ondes sonores avec des régions d'intérêt sélectionnées (7).

1.2 Cavitations acoustiques

L'activité chimique dans un liquide soumis à des ultrasons est le résultat de la production spontanée, de la croissance et éventuellement de l'effondrement de bulles gazeuses dans le liquide, un processus connu sous le nom de « cavitation acoustique ». Les phénomènes de cavitation et leurs effets sur la réactivité chimique sont des domaines scientifiques actifs et bien établis (8). Dans les solutions homogènes, les effets de la cavitation (chimique ou physique) peuvent introduire un violent écoulement de liquide pour remplir le vide créé par l'effondrement soudain des bulles de cavitation. Les forces de cisaillement capables de rompre les liaisons de certains composés, notamment dans le cas des polymères, sont produites par un écoulement suffisamment puissant pour provoquer des forces de cisaillement (8). Lorsque le solide est relativement éloigné des bulles dans une solution hétérogène, un effondrement symétrique se produit, provoquant des ondes de choc et de minuscules turbulences ainsi qu'un probable rétrécissement du film solide/liquide (9). Dans le cas de systèmes avec des catalyseurs hétérogènes, les effets de cavitation permettent d'augmenter le coefficient de transfert de masse

intrinsèque (10). La capacité des ultrasons à introduire la sonochimie est influencée par un certain nombre de facteurs, notamment : (6, 11).

- 1) la viscosité de la solution.
- 2) la fréquence et l'intensité appliquées.
- 3) la pression de la vapeur des espèces dissoutes.
- 4) l'homogénéité/hétérogénéité de la solution
- 5) la présence de gaz dissous (et la nature du gaz).
- 6) la température de la solution (en raison des variations des pressions de vapeur des solvants/réactifs).

2 L'identification et l'activation de la maghnite

2.1 L'identification

Les argiles benthoniques ont été découvertes pour la première fois dans la région de Maghnia en 1903, une petite ville située à l'ouest de l'Algérie. L'exploitation à commencer dans les années 1930 et plusieurs carrières ont été ouvertes depuis et qui sont maintenant exploitées par l'entreprise nationale des produits non ferreux E.N.O.F. Des recherches approfondies sur la maghnite, la bentonite de cette région ont été menées récemment par M.Belbachir et al (12). Les chercheurs ont établi que la Maghnite appartient à la famille des montmorillonites.

2.2 Activation

L'activation acide est un processus impliquant principalement une solution d'acide minéral telle que HCl ou H₂SO₄ qui augmente la surface, la porosité et l'acidité de la surface d'argile. Cette augmentation de la surface de l'argile est obtenue par la

décomposition des particules d'argile et par l'élimination des impuretés minérales et des cations de la couche octaédrique (13). Il s'agit d'une méthode utile pour étudier le comportement des matériaux argileux agissant comme catalyseur. L'attaque acide implique l'adsorption d'acide sur la surface du solide, ce qui entraîne la substitution des ions échangeables par des protons, qui se propagent ensuite vers les sites actifs du solide activé où se produisent les réactions chimiques. Les cations structuraux Al^{+3} , Mg^{+2} et Fe^{+3} sont remplacés par H^+ au cours du processus. Contrairement facilite la création d'une méso-porosité et entraîne des changements significatifs dans la texture et la structure des matériaux argileux agissant comme catalyseurs (14).

3 Préparation et d'estérifications de polyglycidol par la colophane

La polymérisation et le greffage de polyglycidol par la colophane catalysée par la Maghnite- H^+ sous ultrason a été effectuée en masse selon la réaction suivante (figure II.2). Le polyglycidol hyperbranché est synthétisé par une réaction de polymérisation par ouverture de cycle du glycidol par voie cationique.

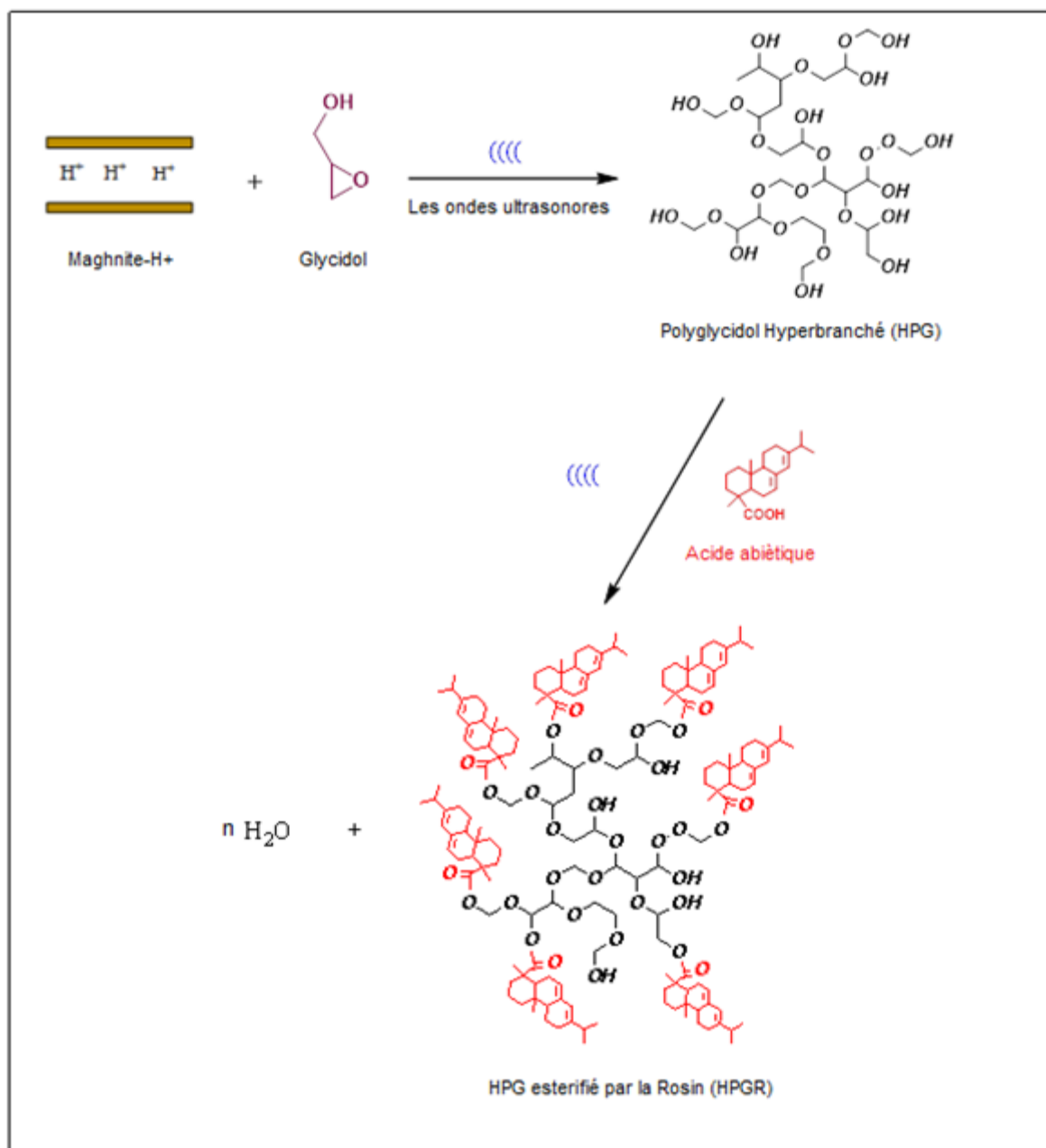


Figure II.2 : Synthèse de HPGR par Maghnite-H⁺ à l'aide d'ondes ultrasonores.

4 L'optimisation des synthèses

Pour améliorer les résultats de HPG et de HPGR catalysés par la magnhite-H⁺ sous ultrason de fréquence égale à 40kHz (figure II.3), nous analysons l'impact de divers paramètres de synthèse sur les rendements des polymères étudiés.



Figure II.3 : L'appareil d'ultrason (15).

4.1 Détermination des rendements du HPG et du HPGR

4.1.1 L'influence de la quantité de catalyseur sur le rendement

Afin de connaître l'effet de la quantité de catalyseur sur le rendement : on a réalisé une série d'expériences en masse. Les conditions expérimentales utilisées et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : L'influence de la quantité de catalyseur sur le rendement de HPG et HPGR.

Catalyseur (%)	0.5	1	1.5	2	3
R(%) HPGR	4	10	14	18	20
R(%) HPG	3	7	11	14	17

Chapitre II : préparation de HPG et HPGR par la maghnite-h+ sous ultrason

Les figures II.4 montrent l'effet du catalyseur sur le rendement du HPG et HPGR. En effet, en utilisant différentes quantités de maghnite-H⁺ (0.5 wt%, 1 wt% ? 1.5wt% et 3wt%) la polymérisation du PG et le greffage du HPG par la colophane ont été réalisées en masse par maghnite-H⁺ sous ultrason. On remarque une augmentation de rendement de HPG HPGR avec l'augmentation de la masse de catalyseur jusqu'à atteindre une valeur de 17% pour une quantité de 3 % de Mghnite-H⁺ pour le HPG et 20% de rendement pour une quantité de 3% de Maghnite-H⁺ pour le HPGR.

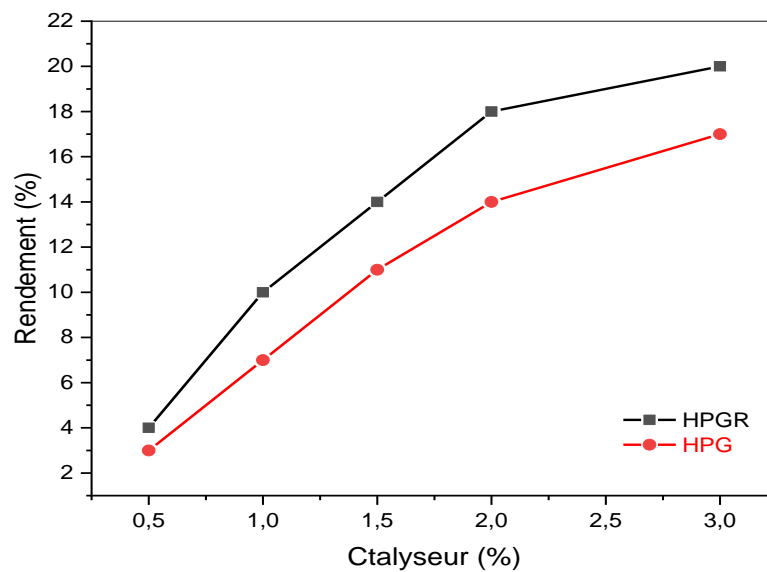


Figure II.4 : Variation du rendement de HPG et HPGR en fonction de la quantité de Maghnite-H⁺.

4.1.2 Variation du rendement en fonction du temps

L'étude de la variation du rendement en fonction du temps a été réalisée pour savoir comment évolue notre polymérisation en masse et le greffage de polymère sous ultrason lors de l'expérience. Le tableau II.3 résume les conditions expérimentales et les résultats obtenus.

Tableau II.2 : Variation du rendement de HPG et HPGR en fonction du temps.

Temps (min)	120	150	165	180	240
R(%) HPGR	4	9	11	20	16
R(%) HPG	3	7	9	17	14

Les résultats représentés graphiquement sur la figure II.5 montrent qu'au bout de 2 h on constate une augmentation de polymère et de polymère greffé jusqu'à atteindre un rendement maximal de 20% pour le HPGR et 17% pour le HPG ; après 3 h, les rendements diminuent.

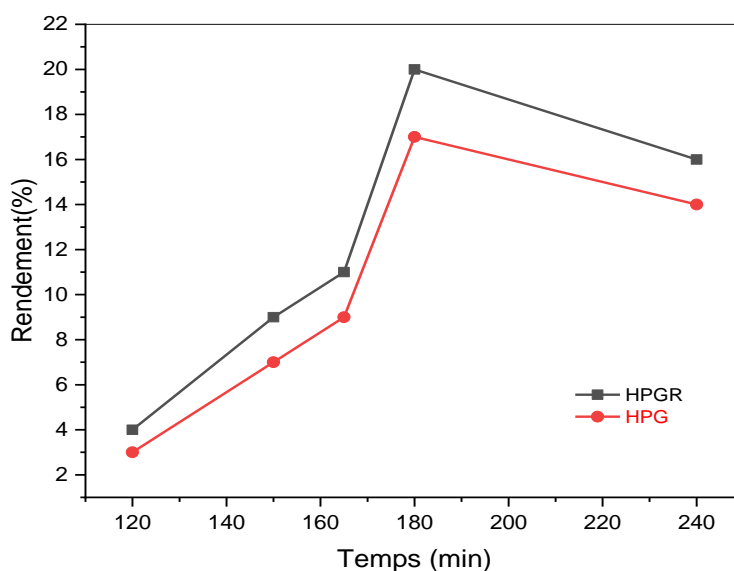


Figure II.5 : L'évolution du rendement de HPG et HPGR en fonction du temps.

4.1.3 Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température sur le rendement : on a réalisé une série de réactions sous différentes température sur HPG et HPGR sous ultrason selon le tableau II.4.

Tableau II.3 : Evolution du rendement de HPG et HPGR en fonction de la température.

Température (°C)	40	42	44	45	50
R(%) HPGR	3	6	12	20	19
R(%) HPG	2	3	10	17	18

Les résultats présentés (figure II.6) nous permettent de montrer qu'il y a un effet de la température sur le rendement de la réaction. Le rendement des réactions de HPG et HPGR obtenu atteint un rendement de 20% à une température de 45°C pour le HPGR et un rendement de 18% à une température de 50°C pour le HPG. Les résultats montrent également qu'avec l'augmentation de la température de réaction au-dessous de 45°C le rendement de HPGR est diminué jusqu'à 19%.

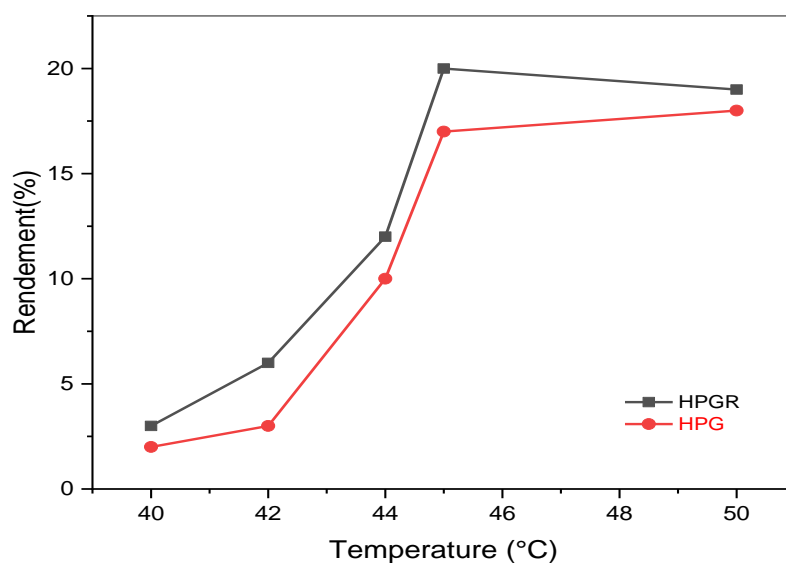


Figure II.6 : Variation du rendement de HPG et HPGR en fonction de la température.

4.1.4 Effet de solvant

Afin de connaître l'effet du solvant polaire et apolaire sur le rendement : on a réalisé une série d'expériences en solution. Toutes les informations concernant les conditions expérimentales et les résultats correspondants figurent dans le tableau II.8.

Tableau II.4 : L'effet des solvants sur le rendement de HPG et HPGR.

Solvant	chloroforme	Toluène	Acétone	DMSO
R(%) HPGR	16	21	3	0
R(%) HPG	13	15	2	0

Le HPG et du HPGR catalysée par la Maghnite-H⁺ a été réalisée en solution sous ultrason. Différents solvant sont utilisés pour élucider l'effet de la polarité du solvant sur la polymérisation et le greffage de polymère. D'autre part, on observe que les rendements obtenus conduites en solvant polaire (acétone et DMSO) sont inférieurs à ceux obtenus en solvants apolaires (toluène et chloroforme), comme le montre la figure II.7. Les solvants polaires vont diminuer l'efficacité de la maghnite à cause de leur caractère hydrophile.

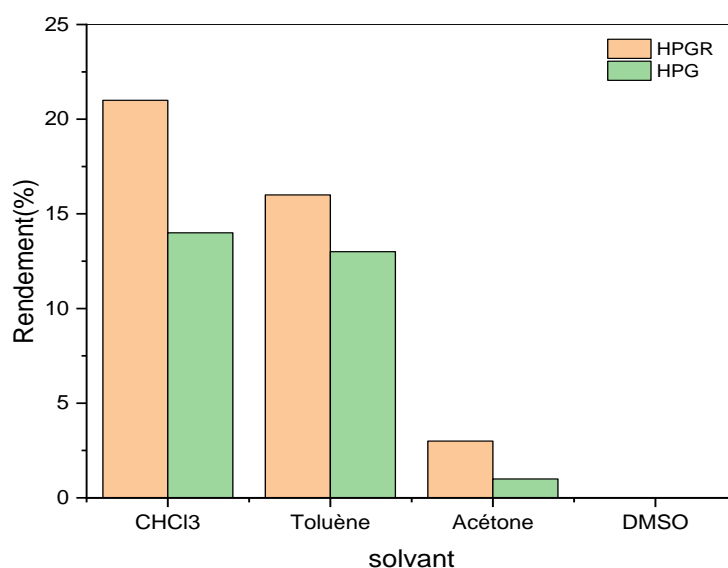


Figure II.7 : Variation du rendement de HPG et HPGR en fonction des solvants.

5 Les caractérisations

5-1 Les caractérisations de la Maghnite-H⁺

5.1.1 Spectroscopie infrarouge (IR)

Pour s'assurer de la qualité de la préparation du catalyseur, le spectre FTIR de la Maghnite-H⁺ a été enregistré (figure II.8) et comparé aux résultats précédents (16). La structure hydratée de la Maghnite-H⁺ provoque des vibrations des groupes hydroxyles à 3400 et 3626 cm⁻¹. La bande la plus forte autour de 1040 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'étirement Si-O de la couche tétraédrique. La structure de l'argile montmorillonite est responsable d'un certain nombre de bandes d'absorption supplémentaires à 920 cm⁻¹, 883 cm⁻¹ (AlFeOH) et 848 cm⁻¹ (AlMgOH). Toutes ces bandes d'absorption caractéristiques démontrent que la structure de la Maghnite-H⁺ est en accord avec les valeurs vibrationnelles trouvées dans la littérature (17, 18). La comparaison des spectres de la Maghnite brute et de la Maghnite-H⁺ montre une légère augmentation de l'intensité de la bande SiO₂ près de 800 cm⁻¹ dans la

Chapitre II : préparation de HPG et HPGR par la maghnite-h+ sous ultrason

Maghnite-H⁺ reflétant des altérations dans la quantité de silice amorphe. En outre, le traitement à l'acide a induit une diminution de l'intensité de la bande d'absorption à 3626 cm⁻¹ et une bande plus diffuse à 3440 cm⁻¹. (Absorption de l'eau entre les couches) par rapport à la maghnite brute.

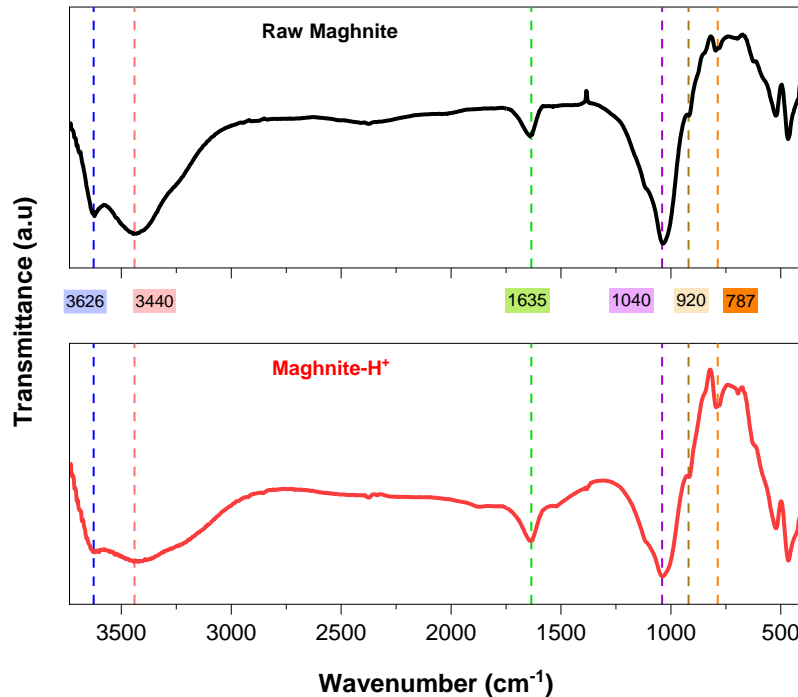


Figure II.8 : Spectre FTIR de la maghnite brute et de la maghnite-H⁺ (0.25M).

5.1.2 Diffraction des rayons X

Le diffractogramme des rayons X de la maghnite brute et de la maghnite acide à un angle de 5 ° à 7° de l'axe 2 (figure II.9) montre un pic global similaire à celui de la montmorillonite. Une augmentation de la distance interfoliaire de 11,60 Å dans la Maghnite brute à 15,07 Å dans la maghnite- H⁺ en utilisant la loi de Bragg confirme l'intercalation d'ions hydronium dans l'espace interfoliaire (19).

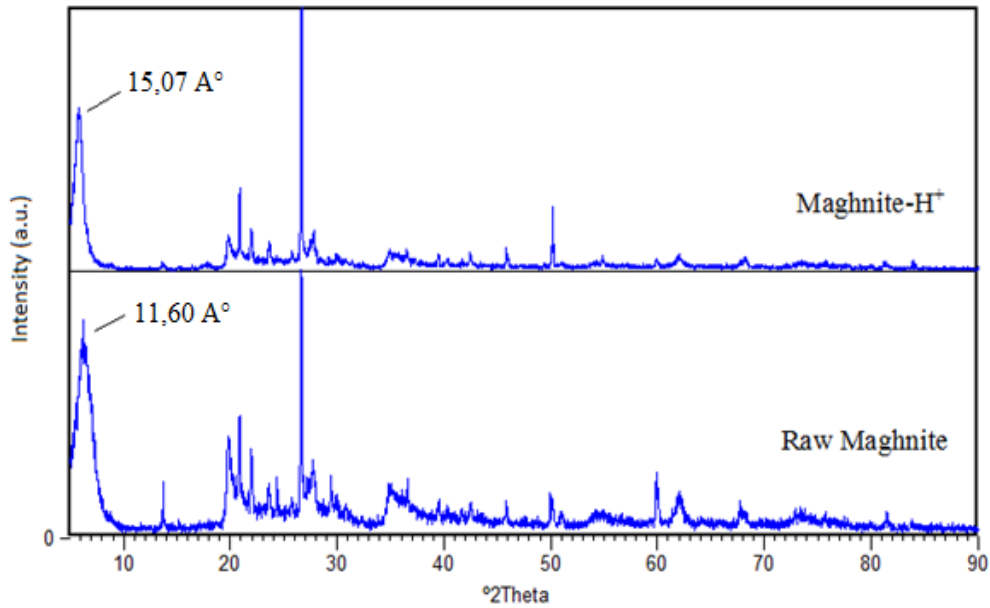


Figure II.9 : Diffractogramme des rayons X de la maghnite brute et de la maghnite-H⁺ (0.25M).

Pour déterminer les espèces spécifiques de minéraux argileux présents, on peut analyser les distances mesurées sur les réflexions (001) et les faire correspondre aux données connues de la littérature (20) par une interprétation qualitative des diagrammes XRD. Le tableau II.6 résume les différentes espèces de minéraux argileux auxquelles ces distances peuvent être attribuées en fonction de leurs valeurs respectives.

Tableau II.5 : L'attribution des différents pics DRX de maghnite brute et de maghnite-H⁺ (20).

	d^{hkl} (Å°)	hkl	Attribution
Maghnite non traitée	11.60	001	Montmorillonite
	4.47	110	Montmorillonite
	4.16	"	Quartz
	3.35	"	Quartz
	3.21	"	Feldspath
	3.03	"	Calcite
	2.55	200	Montmorillonite
	1.68	009	Montmorillonite
	1.49	060	Montmorillonite
Maghnite-H⁺	15.07	001	Montmorillonite
	4.47	110	Montmorillonite
	4.16	"	Quartz
	3.35	"	Quartz
	3.21	"	Feldspath
	3.03	"	Calcite
	2.55	200	Montmorillonite
	1.68	009	Montmorillonite
	1.49	060	Montmorillonite

5.2 Les caractérisations de HPGR

5.2.1 Spectroscopie infrarouge (IR)

La comparaison du spectre FTIR du polyglycidol hyperbranché (HPG) avec celui du polyglycidol monomère a révélé quelques différences, notamment dans les bandes à 1255 cm^{-1} et 850 cm^{-1} (figure II.10 a). Ces bandes, qui sont caractéristiques des liaisons C-O-C de l'anneau époxyde, étaient plus évidentes dans le spectre du monomère PG que dans celui du HPG. Cela indique la modification de ces liaisons au cours de la formation du polymère hyperbranché. La figure II.10b présente les spectres FTIR du HPG et du HPG estérifié à la colophane (HPGR). La comparaison des deux segments a révélé des changements notables indiquant le succès du greffage de la colophane sur la chaîne du HPG. Dans le spectre du HPG modifié, une nouvelle bande est apparue à 1726 cm^{-1} , correspondant à la présence d'une liaison C=O. Toutefois la diminution de l'intensité de la bande de vibration d'étirement OH à 3365 cm^{-1} du HPG lors de la réaction avec l'acide colophane suggère que certains des groupes OH du polymère HPG ont participé à la réaction d'estérification avec l'acide colophane. Parallèlement la disparition du pic de 1691 cm^{-1} (Figure II.10c) associé au groupe carboxyle de la colophane (21) confirme le succès du greffage de la colophane sur la chaîne du HPG. En outre, des groupes fonctionnels communs peuvent être identifiés dans les spectres du polyglycidol du HPG estérifié à la colophane. Les deux bandes à 2926 et 2884 cm^{-1} sont des bandes d'étirements antisymétrique et symétrique du CH₂ respectivement et la bande d'absorption à 1047 cm^{-1} représente la liaison C-O.

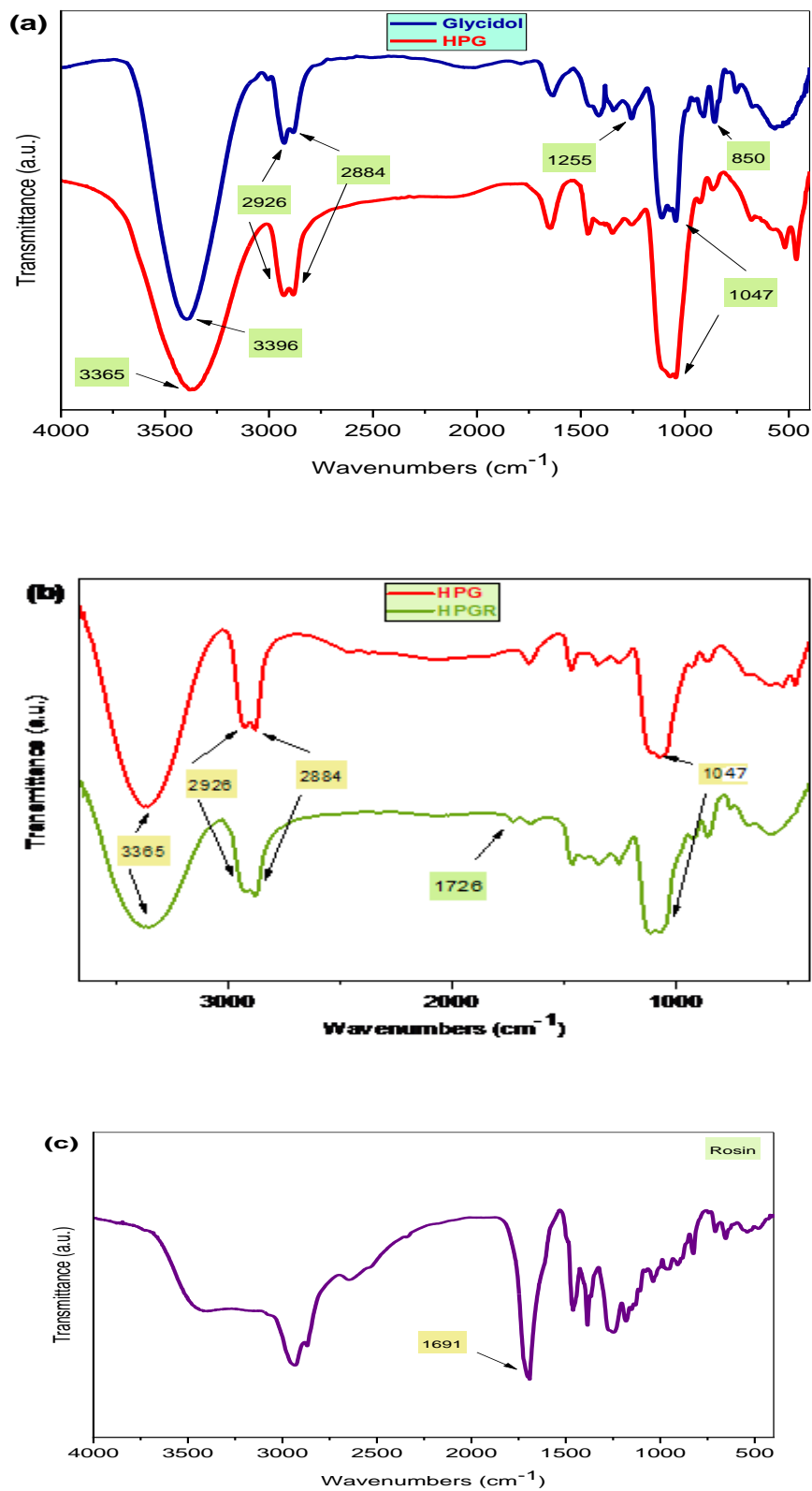


Figure II.10 : Spectre FTIR de **a)** Glycidol monomère et HPG **b)** HPG et HPGR et **c)** colophane.

5.2.2 Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) détermine l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température. Cette analyse peut être utilisée pour déterminer la résistance thermique d'un matériau, en autres. Comme le montre la figure 7 deux régions principales de perte de masse sont détectées. La première région à environ 100°C correspond à l'évaporation de l'eau (22, 23), tandis que la seconde région est la principale zone de décomposition thermique des échantillons. L'analyse thermogravimétrique (figure II.12a) indique que le polymère HPG a été dégradé à une température plus basse que le HPGR. En effet, la dégradation de l'échantillon du HPGR commence à 286,90°C avec un pic maximal sur la courbe dérivée de l'ATG (DTG) (figure II.11b) à 328,09°C alors que la température de début de dégradation du HPG était de 313,04°C avec un pic maximal sur la courbe DTG à 386,37°C . Ceci démontre que l'estérification du polyglycidol hyperbranché avec l'acide colophane a amélioré la stabilité thermique du HPGR.

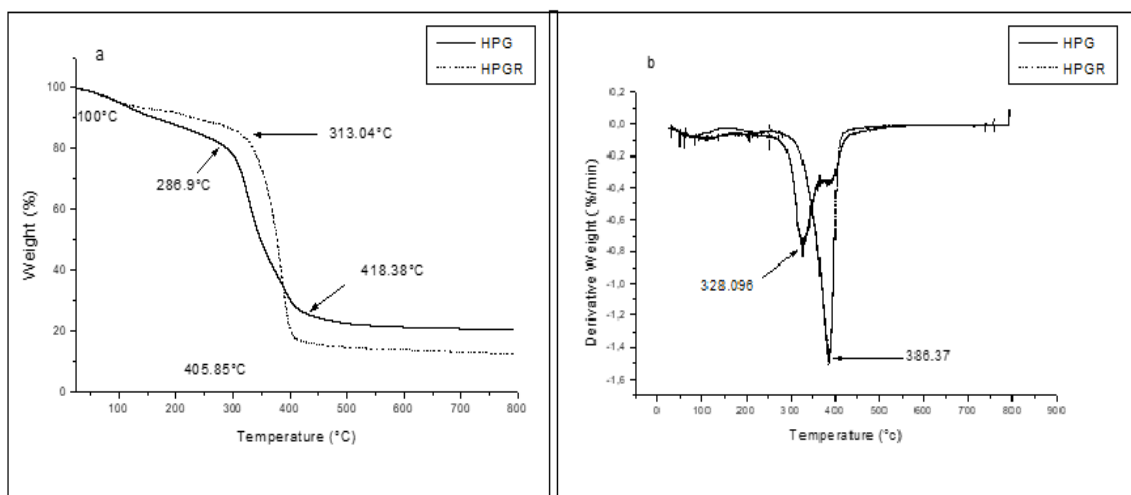


Figure II.11 : **a)** Analyse Thermogravimétrique (ATG), **b)** Courbe dérivée de l'ATG (DTG) du HPG et du HPGR.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été utilisée pour déterminer les différents échanges thermiques du polymère greffe (HPGR) (figure II.12). L'analyse thermique différentielle du HPGR a montré qu'un pic endothermique à 37°C qui est attribué à la température de transition vitreuse (T_g) du HPGR et un phénomène exothermique positionné autour de 396 °C correspondant à la température de fusion (T_f).

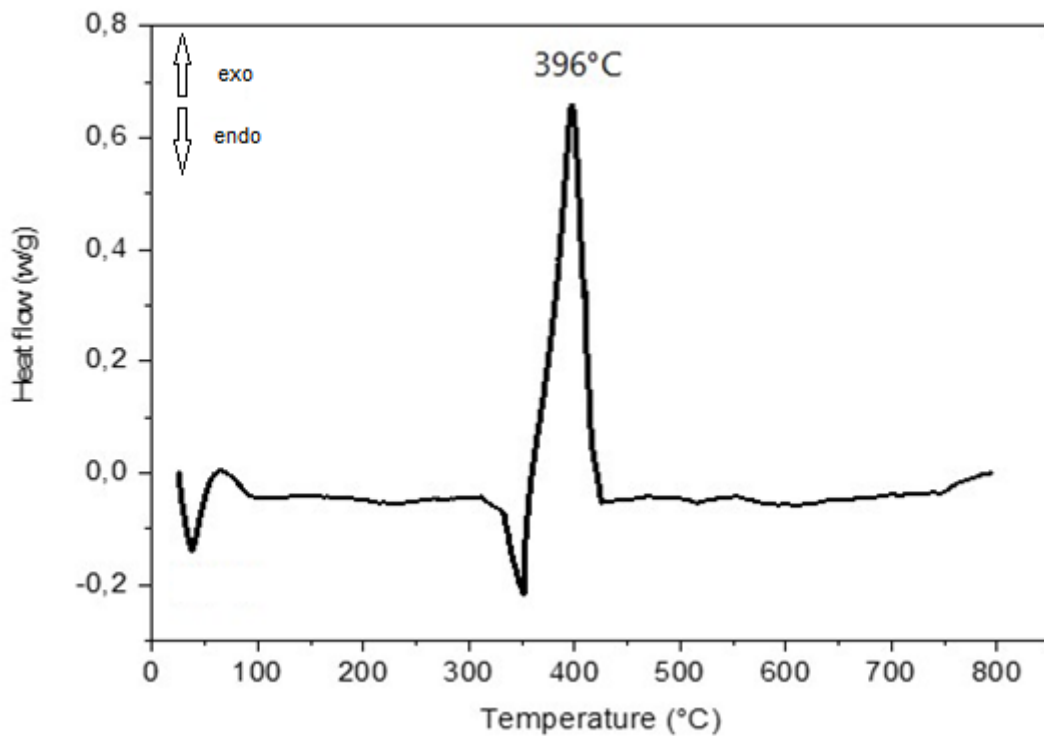


Figure II.12 : Courbe calorimétrique à balayage différentiel (DSC) du HPGR.

5.2.3 Microscope électronique de balayage (MEB)

Les photos de MEB du polyglycidol (figure II.13a) et de polyglycidol modifiée (figure II.13b1 et II.13b2) qui sont préparés par 3% de catalyseur sont prises

Chapitre II : préparation de HPG et HPGR par la maghnite-h+ sous ultrason

à 50 μm . Le polymère hyperbranché présente une surface homogène et moins rugueuse. En revanche, pour le polymère hyperbranché modifié, l'analyse par microscopie électronique à balayage met en évidence une surface hétérogène et plus rugueuse. Cette modification sur la surface de polyglycidol à cause de l'estérification de polymère par la colophane.

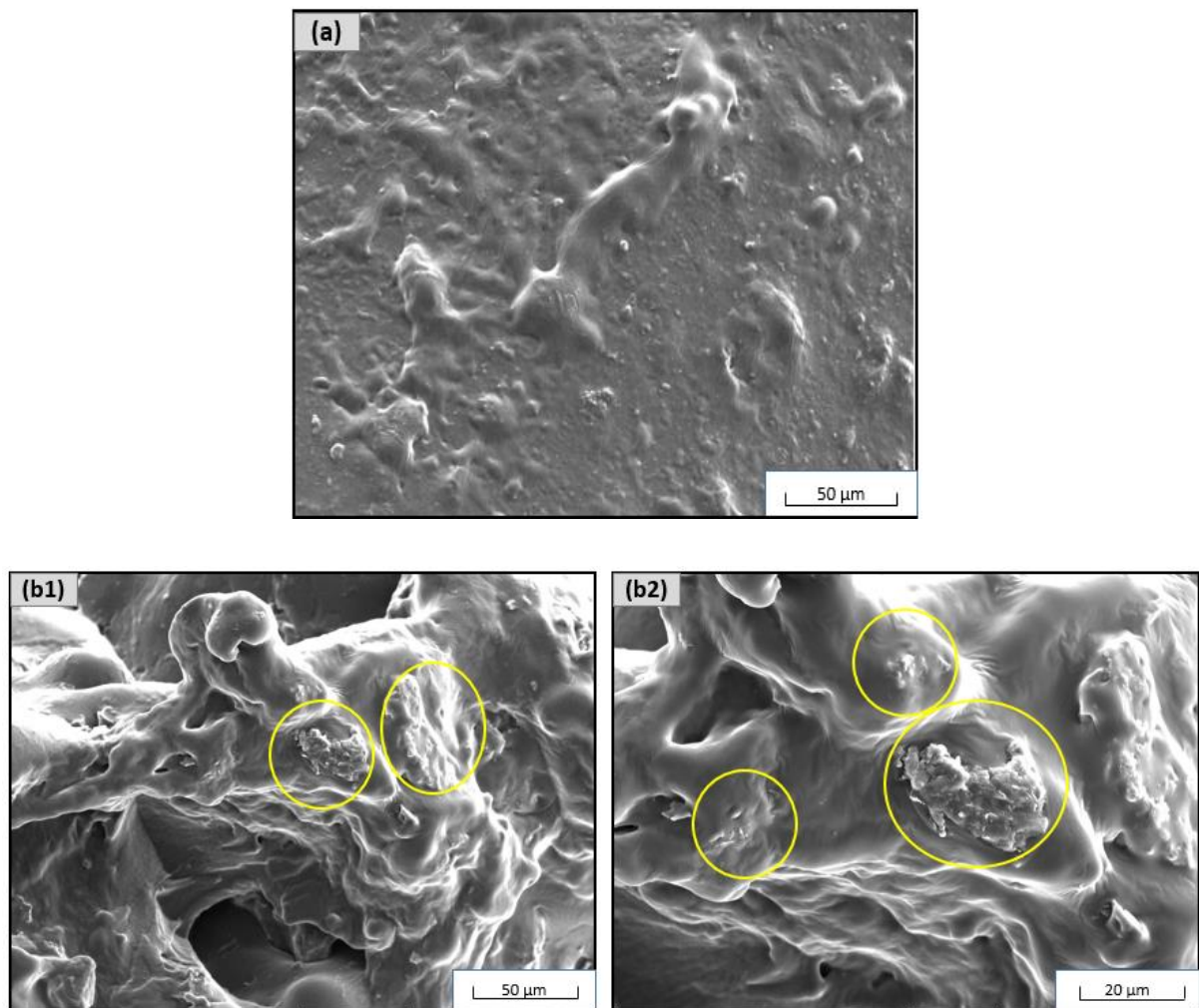


Figure II.13 : Analyse MEB de polymère HPG (a) et de nanocomposite HPGR (b).

6 Mécanisme probable

L'initiation est la première étape du processus de polymérisation et implique la formation d'un ion oxonium, suivie de l'ouverture du cycle oxirane. La propagation la

Chapitre II : préparation de HPG et HPGR par la maghnite-h+ sous ultrason

deuxième étape se produit lorsque l'oxygène de l'anneau époxy attaque les chaînes activées et produit exclusivement des groupes hydroxyles primaires. Le transfert de chaîne est réalisé par deux mécanismes (a') : l'un implique la réaction du monomère actif avec le groupe hydroxyle produisant des groupes hydroxyle primaires et secondaires en fonction de la direction d'ouverture du cycle oxirane, tandis qu'il a une autre possibilité où les groupes hydroxyle présents sur les chaînes de polymère attaquent les chaînes activées pour créer des ramifications (b'). La structure résultante du polymère contient des groupes hydroxyles et des ramifications (figure II.14).

Après avoir synthétisé avec succès le polymère hyperbranché (HPG). L'étape suivante consiste à greffer de l'acide abiétique sur les groupes hydroxyles du polyglycidol par une réaction d'estérification par la maghnite-H⁺ (figure II.15). La structure résultante du polymère contient des groupes hydroxyles et des ramifications (figure 5b). Ce processus transforme le polyglycidol estérifié (HPGR).

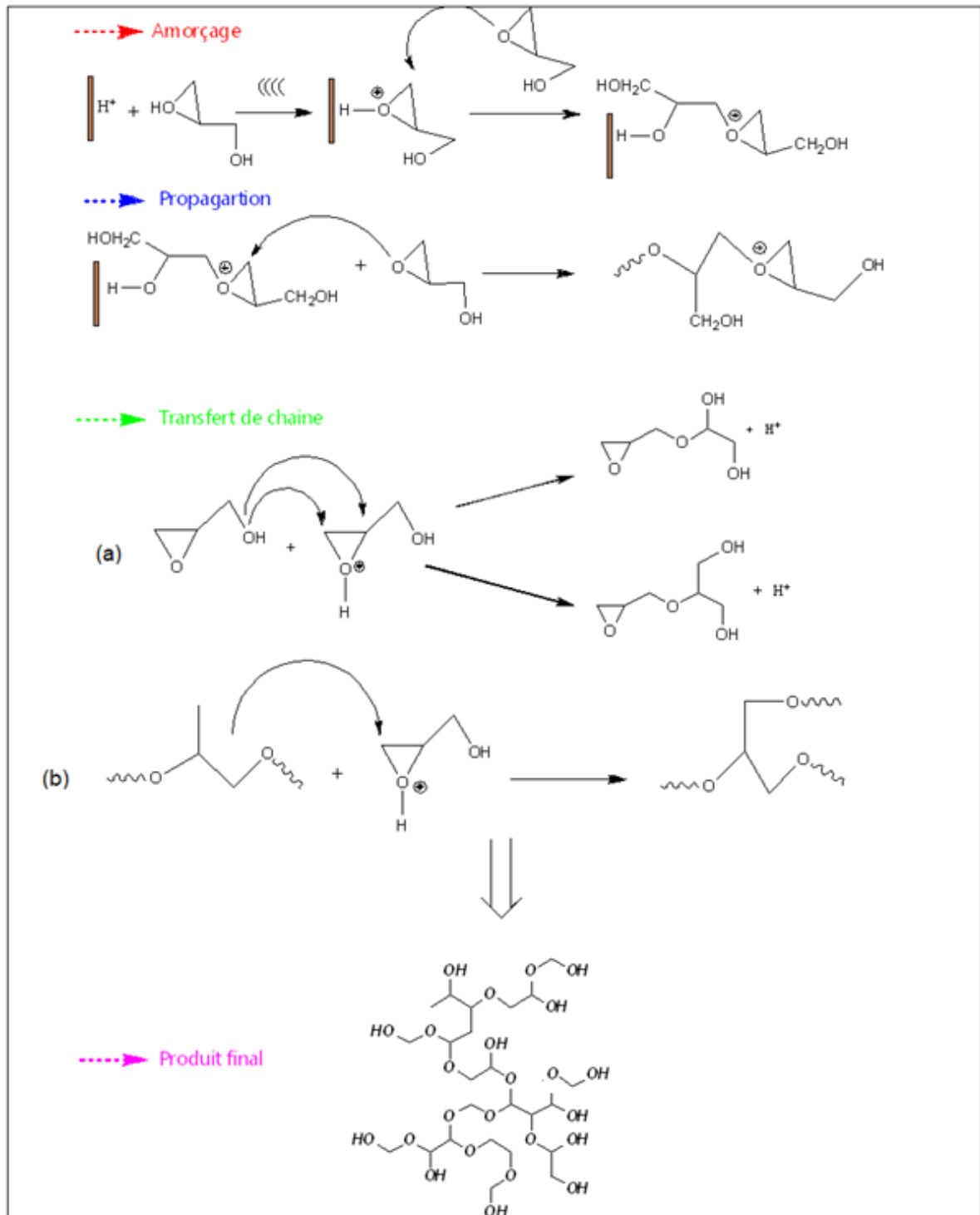


Figure II.14 : Mécanisme de polymérisation de glycidol par magnite-H⁺ sous ultrason.

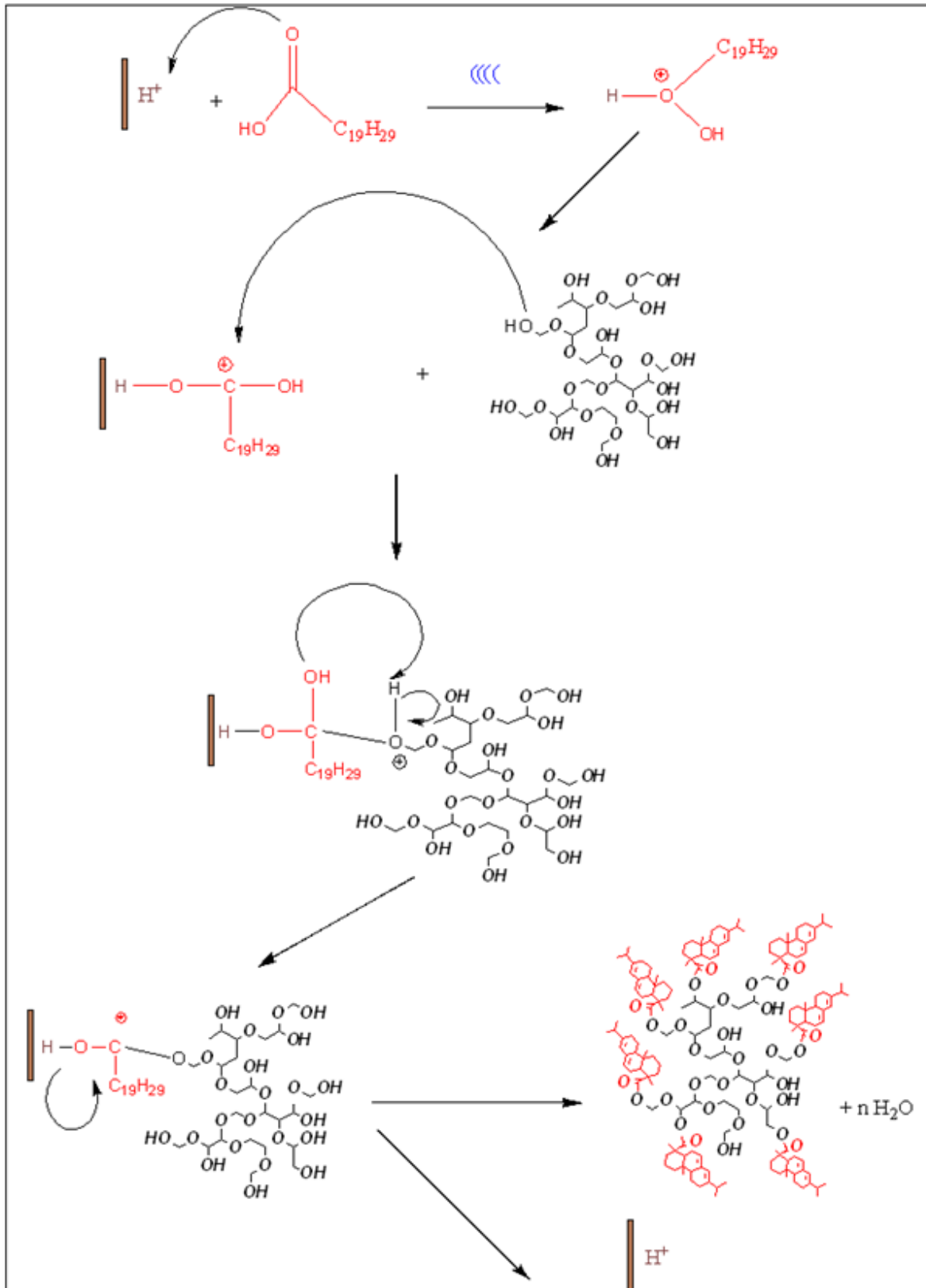


Figure II.15 : Mécanisme de l'estérification de polyglycidol-colophane par magnite- H^+ sous ultrason.

Conclusion

Le Glycidol a subi un processus de polymérisation, produisant un polymère polyglycidol hyperbranché (HPG). Ce polymère a ensuite été estérifié avec de la colophane ce qui a donné naissance à un nouveau copolymère, qui est le polymère hyperbranché greffé (glycidol-Rosine) (HPGR). Les expériences menées pour parvenir à ces résultats ont permis de faire les constatations suivantes :

- L'argile Algérienne traitée par l'acide sulfurique (Maghnite-H⁺) a servi d'éco-catalyseur efficace pour la réaction.
- Il est possible de faire une polymérisation cationique par les ondes ultrasoniques qu'ils ont été utilisées pour faciliter l'interaction pendant la polymérisation ce qui constitue une nouvelle méthode pour réaliser plusieurs synthèses.
- La structure du catalyseur du polymère et du polymère greffé a été identifiée grâce aux analyses effectuées.
- En introduisant le mécanisme proposé, nous avons fourni des informations précieuses sur le rôle de la Maghnite-H⁺ dans la synthèse de polymérisation et le greffage de polymère (l'estérification).
- Les paramètres optimaux pour obtenir les meilleurs résultats lors de la polymérisation du glycidol par la Maghnite-H⁺ ont été déterminés comme étant 50°C, 3 heures et 3 % de Maghnite en poids.
- Les paramètres optimaux pour obtenir les meilleurs résultats lors de l'estérification du polyglycidol par la Maghnite-H⁺ ont été déterminés comme étant 45°C, 3 heures et 3 % de Maghnite en poids.

Références bibliographiques

1. mohapatra h, kleiman m, esser-kahn ap. 2017. mechanically controlled radical polymerization initiated by ultrasound. *nature chem.* 9(2):135–39
2. t. g. mckenzie, e. colombo, q. fu, m. ashokkumar, g. g. qiao, *angew. chem. int. ed.* 2017, 56, 12302–12306; *angew. chem.* 2017, 129, 12470–12474.
3. wang z, wang z, pan x, fu l, lathwal s, et al. 2018. ultrasonication-induced aqueous atom transfer radical polymerization. *acs macro lett.* 7(3):275–80
4. lorimer j. 2002. *applied sonochemistry: the uses of power ultrasound in chemistry and processing*
5. cravotto g, cintas p. 2006. power ultrasound in organic synthesis: moving cavitation chemistry from academia to innovative and large-scale applications. *chem. soc. rev.* 35(2):180–96
6. peters d. 1996. ultrasound in materials chemistry. *j. mater. chem.* 6(10):1605–18
7. mckenzie tg, karimi f, ashokkumar m, qiao gg. 2019. ultrasound and sonochemistry for radical polymerization: sound synthesis. *chemistry – a european journal.* 25(21):5372–88
8. mason tj. 2003. sonochemistry and sonoprocessing: the link, the trends and (probably) the future. *ultrasonics sonochemistry.* 10(4):175–79
9. sancheti sv, gogate pr. 2017. a review of engineering aspects of intensification of chemical synthesis using ultrasound. *ultrasonics sonochemistry.* 36:527–43
10. demir h, kılınç a. 2019. effect of batch and continuous thermosonication on the microbial and physicochemical quality of pumpkin juice. *j food sci technol.* 56(11):5036–45
11. wood rj, lee j, bussemaker mj. 2017. a parametric review of sonochemistry: control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions. *ultrasonics sonochemistry.* 38:351–70

12. belbachir m, bensaoula a. 2006. composition and method for catalysis using bentonites. us7094823b2
13. zilg c, thomann r, mülhaupt r, finter j. 1999. polyurethane nanocomposites containing laminated anisotropic nanoparticles derived from organophilic layered silicates. advanced materials. 11(1):49–52
14. thompson dw, butterworth jt. 1992. the nature of laponite and its aqueous dispersions. journal of colloid and interface science. 151(1):236–43
15. bain à ultrasons hd chauffant 10 litres 15x30x24cm - matériel de laboratoire. www.auxilab.es
16. derdar h, belbachir m, amine h. 2019. a green synthesis of polylimonene using maghnite-h+, an exchanged montmorillonite clay, as eco-catalyst. bulletin of chemical reaction engineering & catalysis. 14:69–78
17. harrane a, meghabar r, belbachir m. 2005. polymerization of ϵ -caprolactone using a montmorillonite clay as catalyst. designed monomers and polymers. 8(1):11–24
18. čičel, b., komadel, p., bednáriková, e., madejová, j. (1992). mineralogical composition and distribution of si, al, fe, mg and ca in the fine fractions of some czech and slovak bentonites. geologica carpathica, series clays, 43: pp.3-7. - recherche google
19. boulaouche t, kherroub de, khimeche k, belbachir m. 2019. green strategy for the synthesis of polyurethane by a heterogeneous catalyst based on activated clay. res chem intermed. 45(6):3585–3600
20. c. breen, j. madejová, p. komadel, high-ph alteration of argillaceous rocks: an experimental and modelling study, j.mater.chem, 5(3), 496-474 (1995) - recherche google. www.google.com
21. green synthesis of starch nanoparticles (snps) by esterification with rosin acid catalyzed by maghnite-h+ (algerian montmorillonite) with enhanced antioxidant activity | arabian journal for science and engineering. <https://link.springer.com/article/10.1007>

Chapitre II : préparation de HPG et HPGR par la maghnite-h+ sous ultrason

22. schuller wh, conrad cm. 1966. thermal behavior of certain resin acids. j. chem. eng. data. 11(1):89–91
23. nong w, chen x, wang l, liang j, zhong l, tong z. 2011. nonisothermal decomposition kinetics of abietic acid in argon atmosphere. ind. eng. chem. res. 50(24):13727–31

Chapitre III :
Elaboration de nanocomposite par
Maghnite-CTA sous ultrason.

Introduction

L'incorporation de l'argile dans la matrice polymère a nécessité plusieurs modifications pour obtenir l'exfoliation des feuilles de montmorillonite. Pour synthétiser des nanocomposites polyglycidol hyperbranché greffé par la colophane (HPGR)/ montmorillonite à partir de glycidol : l'acide abiétique de Maghnite et les ondes ultrasonores. Un processus de polymérisation in situ a été utilisé, en raison de la capacité de la Maghnite à initier la réaction de polymérisation et sous l'ultrason ; qui joue un rôle de catalyseur externe pour faciliter la réaction. L'utilisation des ultrasons pour la préparation de nanocomposites polymère/argile a connu un intérêt particulier (1–7). Cette étude vise à fabriquer des matériaux nanocomposites à base de HPGR et d'argile Algérienne, qui a été modifiée organiquement et appelée O-Maghnite. La formation de HPGR a été confirmée par spectroscopie infrarouge (IR), tandis que les caractéristiques des nanocomposites ont été analysées par diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage (SEM) et analyse thermique (ATG, DSC).

1 Préparation de Maghnite- Na^+

Le remplacement du cation inorganique présent dans la montmorillonite à un impact notable sur sa dispersion dans les solutions aqueuses. Les cations les plus grands et les plus chargés ont un effet limitant sur l'ouverture des galeries, ce qui les rend moins propices à la substitution. Inversement, les cations plus petits et plus mobiles facilitent le processus d'échange. En termes d'aide à l'échange de cations, les cations compensateurs couramment rencontrés peuvent être classés dans l'ordre suivant : $\text{Ca}^{+2} < \text{Mg}^{+2} < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ (8). Lors de l'échange cationique des ions sodium sont introduits pour remplacer les ions initialement présents dans les galeries. Les ions

sodium sont souvent préférés comme ions compensateurs en raison de leur haut degré d'hydratation, qui favorise le gonflement et la dispersion de la montmorillonite dans l'eau.

2 Préparation de la montmorillonite organomodifiée (O-Maghnite)

Nous avons utilisé le processus d'échange de cations pour synthétiser la montmorillonite organophile qui permet la substitution des cations compensateurs par des cations porteurs de chaînes d'alkyle (figure III.1). L'objectif principal de la modification organophile était d'obtenir des interactions efficaces entre la montmorillonite et le milieu environnant, ce qui est crucial pour obtenir des nanocomposites intercalés ou exfoliés dans la matrice polymère. Dans cette étude, nous présentons la méthodologie utilisée pour passer de l'argile brute à l'argile de soude Maghnite-Na et finalement à l'argile organophile O-Maghnite. Des échanges cationiques successifs ont été utilisés pour réaliser cette transition, notamment en remplaçant les ions Na^+ présents sur les feuilles de montmorillonite par des cations alkylammonium. Plus précisément, la Maghnite-Na a été traitée à l'aide d'une solution d'acide chlorure de cétyltriméthylammonium (CTAC), pour saturer la Maghnite en ions alkylammonium et obtenir le nanocomposite HPGR/Maghnite-CTAC sous ultrason.

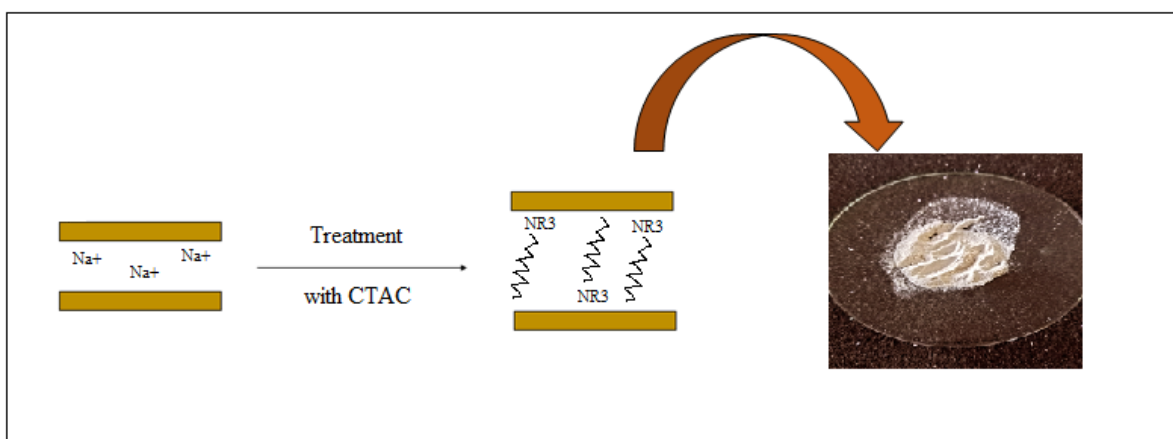


Figure III.1 : L'activation organophile de la Maghnite.

3 Préparation de nanocomposite HPGR/O-maghnite

3.1 Polymérisation in situ

La réaction de polymérisation in situ de polyglycidol greffe par la colophane (HPGR) utilisant l'O-Maghnite comme initiateur de polymérisation et comme renfort a permis de produire des nanocomposites à base polyglycidol estérifié/O-Maghnite (figure III.2). Les conditions de réaction ont été optimisées au chapitre II pour atteindre des poids moléculaires et des rendements élevés via une incubation de 3 heures à $T = 45^{\circ}\text{C}$. Deux nanocomposites ont été générés avec des pourcentages massiques distincts d'O-Maghnite, notamment 5% et 10 %, ci-après dénommés HPGRNC5 et HPGRNC10 en fonction de leur teneur en poids d'argile correspondante. La section expérimentale fournit une explication complète de la procédure impliquée dans le développement des nanocomposites HPGR/O-Maghnite.

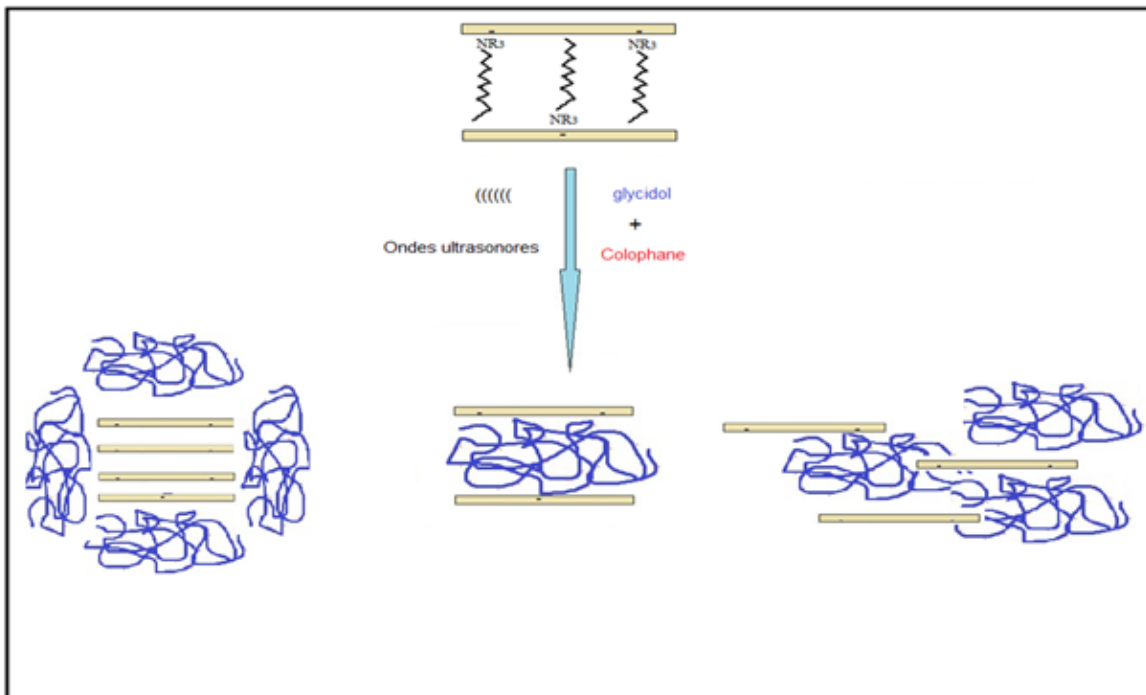


Figure III.2 : Préparation de nanocomposite polyglycidol-colophane/O-maghnite.

3.2 Rendement des réactions

Afin de réguler la réaction de synthèse du nanocomposite HPGR, le rendement a été calculé et consigné dans le tableau III.1 et la figure III.3. Le tableau montre les deux rendements obtenus avec l'utilisation de deux différentes masses d'argile, au cours de la synthèse des nanocomposites HPGR/O-Maghnite.

Tableau III.1 : L'influence du pourcentage d'O-Maghnite sur le rendement des nanocomposites.

Catalyseur(%)	5	10
R(%) NHPGR	43	51

Il est évident que l'augmentation du rendement de la réaction est directement corrélée à l'augmentation de la teneur en O-Maghnite. Ce phénomène peut être attribué à la nature cationique de la réaction de polymérisation, ainsi qu'au nombre de sites initiateurs actifs dans la réaction qui est directement proportionnelle à la quantité de Maghnite utilisée (9).

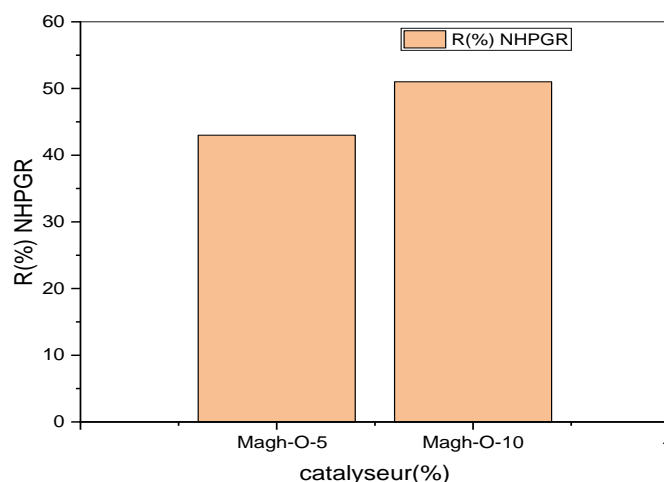


Figure III.3 : Variation de rendement du nanocomposite polyglycidol-colophane/O-Maghnite en fonction du pourcentage en O-Maghnite.

4 Les caractérisations

4.1 Caractérisation des argiles

4.1.1 Spectroscopie infrarouge (IR)

Spectres d'absorption infrarouge de la montmorillonite. La région comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} a été utilisée pour enregistrer les spectres d'absorption infrarouge (FT-IR) du Na-MMT et de l'organo-MMT. La figure III.4 présente tous les spectres FT-IR des échantillons dans leur intégralité (10).

La vibration de valence de la liaison Si-O est caractérisée par l'absorption à 1037 cm^{-1} et les bandes à 559 cm^{-1} sont liées à la déformation Al-O-Si (11). La bande d'absorption de la vibration de flexion OH de l'eau se situe à 1649 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'étirement de H_2O (12). Les vibrations d'élongation des groupes OH de la couche octaédrique sont responsables de la bande d'absorption à 3606 cm^{-1} , le spectre IR de l'organo-MMT présente deux nouveaux pics d'absorption à 2926 cm^{-1} et 2852 cm^{-1} qui sont attribués aux vibrations de valence des groupes -CH₂. En outre la bande d'absorption à environ 1477 cm^{-1} est la vibration de déformation du même groupe, indiquant la présence de groupes organiques dans la montmorillonite (13).

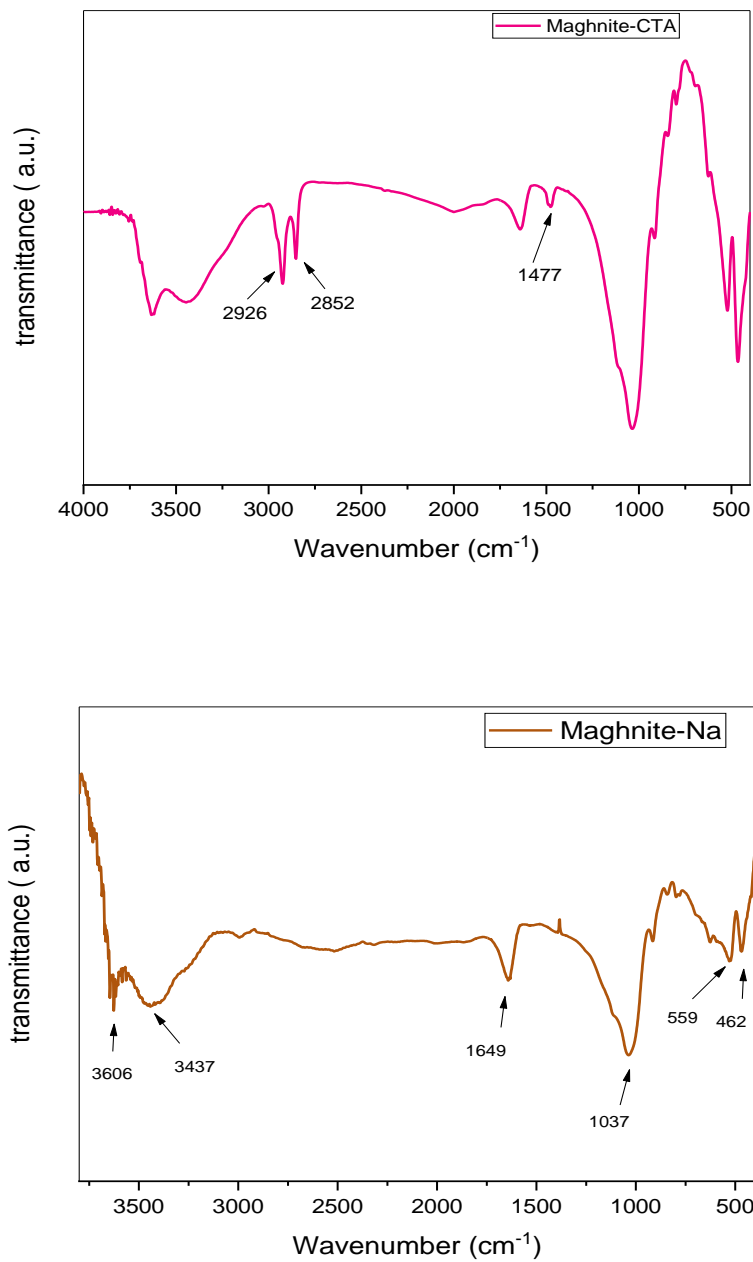


Figure III.4 : Spectre FTIR de Montmorillonite sodée et organique.

4.1.2 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse thermique différentielle effectuée sur la montmorillonite organophile (O-MMT) révèle une phase endothermique à 296 °C correspondre à la décomposition du CTAC attaché aux feuilles de montmorillonite (figure III.5).

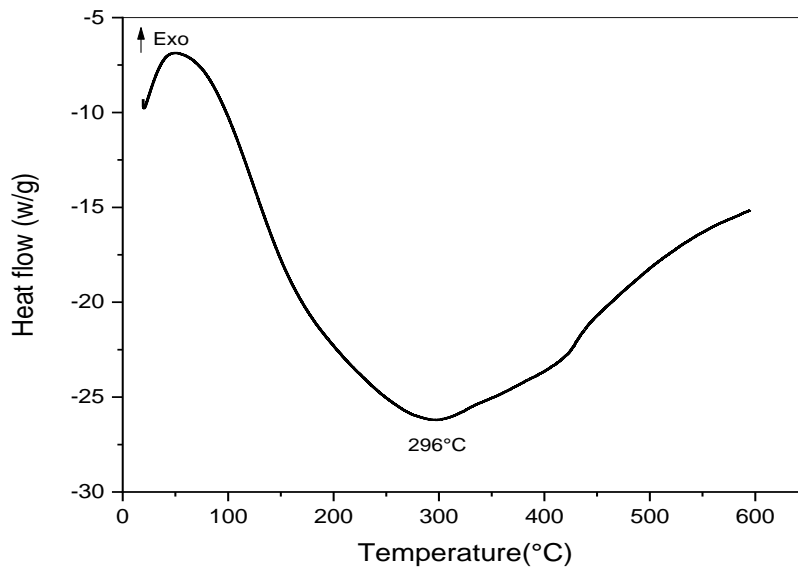


Figure III.5 : L'analyse DSC de la Montmorillonite organophile.

4.1.3 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de la montmorillonite sodique (MMT-Na), de la montmorillonite CTAC (MMT-CTAC) et de la montmorillonite brute (MMT) sont présentés dans la figure III.6. Le MMT présente le pic typique de la montmorillonite à $2\theta=5^\circ$ ce qui correspond à un espacement entre les couches (espacement d_{001}) de $11,60 \text{ \AA}$, le MMT-Na présente un pic à $2\theta=6.5^\circ$, ce qui correspond à un espacement entre les couches (espacement d_{001} de 10.87 \AA . Les ions alkylammonium augmentent la distance entre les couches, ce qui donne $d_{001}= 14.5 \text{ \AA}$ pour le MMT-CTAC, en déplaçant le pic caractéristique vers des angles plus petits, $2\theta=4.8^\circ$. Cette augmentation suggère que les ions alkylammonium ont été intercalés dans les galeries intercalaires du MMT-Na par un échange de cations simple (14).

Les forces de van der Waals entre les chaînes d'hydrocarbures et la répulsion Electrostatique entre les extrémités hydrophiles de l'agent de surface favorisent un échange direct de cations qui provoque l'événement d'intercalation. Les extrémités

hydrophiles de l'agent de surface sont attirées l'une vers l'autre par voie électrostatique (15, 16).

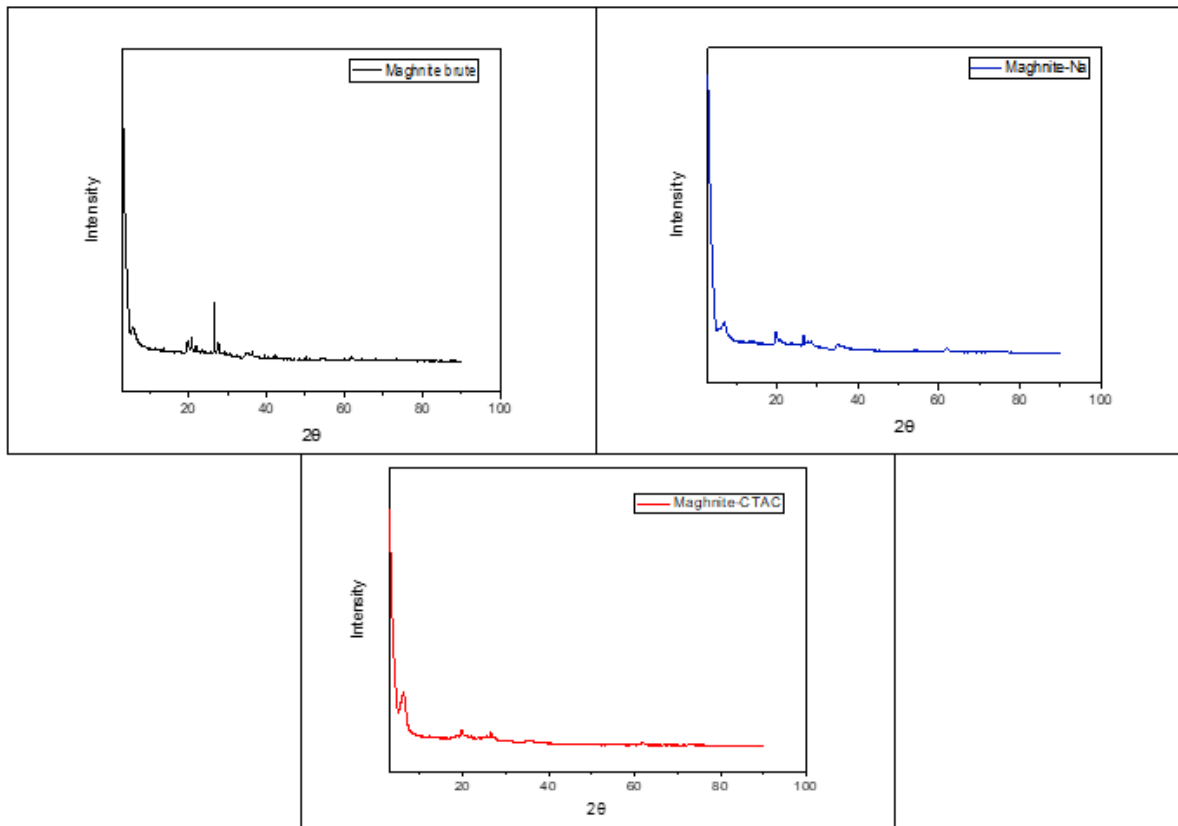


Figure III.6 : Diffractogramme DRX de maghnite brute maghnite- Na^+ et maghnite organophile.

4.1.4 Microscope électronique de balayage (MEB)

Les photos de MEB de la maghnite organophile (O-MMT) (La figure III.7) illustre un changement de la morphologie de la structure des bords des feuilles de maghnite-CTA qui ont été prise à $4\mu\text{m}$, les feuilles sont sensiblement séparées en raison de la présence d'alkylammonium (CTAC).

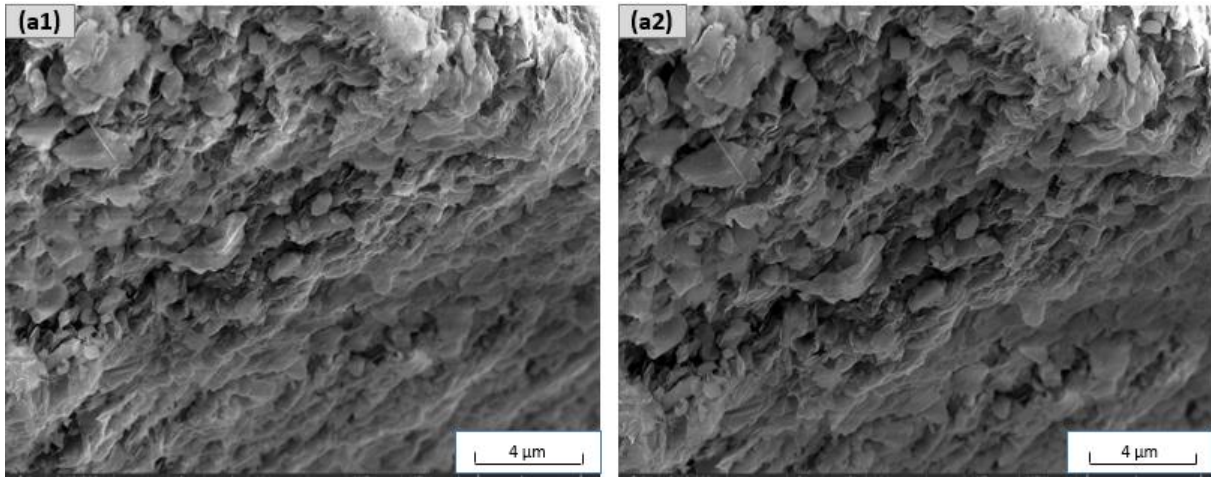


Figure III.7 : L'analyse MEB de la montmorillonite organophile.

4.2 Caractérisation des nanocomposites HPGR/Mmt-CTA

4.2.1 Spectroscopie infrarouge (IR)

Spectres d'absorption infrarouge du HPGR et de nanocomposites HPGR. Comme le montre la figure III.8, les spectres d'absorption infrarouge FT-IR de HPGR et de nanocomposites HPGR/organo-MMT ont été obtenus dans la gamme 400-4000 cm^{-1} (10).

Les spectres FTIR du HPGR et nanocomposites HPGR/organo-MMT (NHPGR) montrent clairement les bandes d'absorption distinctives qui sont spécifiques à chaque substance. Toutes les bandes du HPGR apparaissent dans le spectre, notamment la bande de 1707 cm^{-1} correspondant à la liaison C=O qui indique le greffage de la colophane sur l'hyperbranché du polyglycidol (HPGR). De nouvelles bandes de NHPGR apparues dans les régions de 1039 et 522 cm^{-1} ont été attribuées aux liaisons Si-O et Al-O respectivement et 459 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation de la liaison Si-O. Ces liaisons démontrent la présence de l'organo-MMT dans la matrice HPGR où les forces de valence secondaire ont inséré le HPGR entre les couches de l'organo-MMT (10).

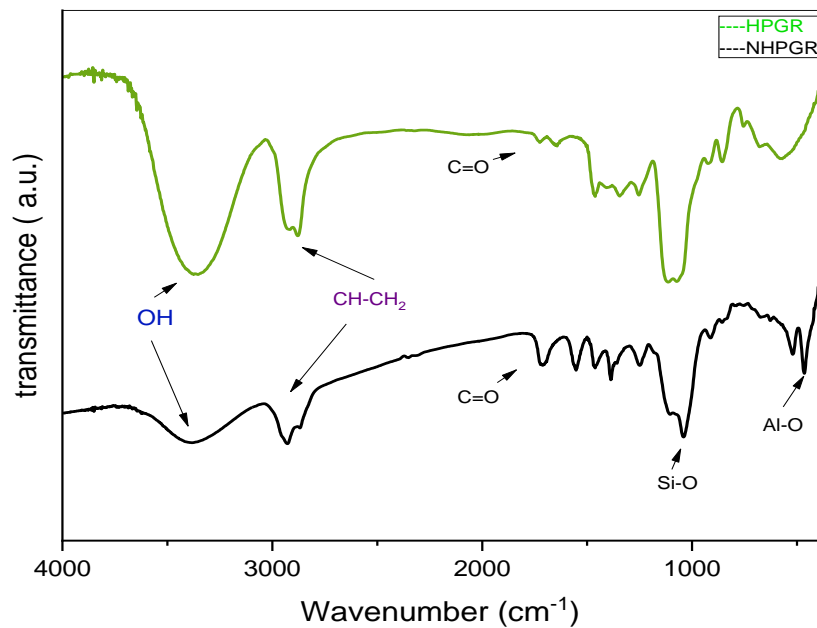


Figure III.8 : Spectre FTIR de copolymère HPGR et de nanocomposite NHPGR.

4.2.2 L'analyse thermique

La figure III.9 présente les résultats de l'analyse thermogravimétrique. Cette analyse montre que le HPGR a été dégradé à une température plus basse que le nanocomposite NHPGR. En effet, la dégradation de l'échantillon de HPGR commence à 386.37°C selon le pic maximal sur la courbe DTG, alors que la température de dégradation du NHPGR était de 441.77 °C selon un pic maximal sur la courbe DTG. Ceci démontre que la stabilité thermique de nanocomposite NHPGR a été améliorée par rapport au HPGR pure.

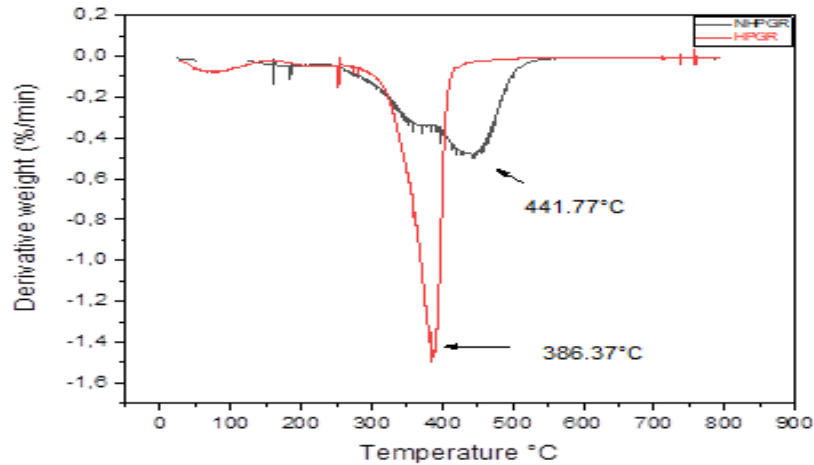


Figure III.9 : La dérivée des courbes ATG (DTG) du HPGR et du NHPGR.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été utilisée pour déterminer les différents échanges thermiques du nanocomposite NHPGR10 et NHPGR5 (figure III.10). L'analyse thermique différentielle du NHPGR10 a montré un pic endothermique à 307.47°C et a pour le NHPGR5 qui est attribué à la décomposition de l'alkylamonium CTAC et un phénomène exothermique dans chaque graphe positionnés autour de 655.74°C et de 650.47°C correspondant à la décomposition de nanocomposite NHPGR10 et NHPGR5 respectivement.

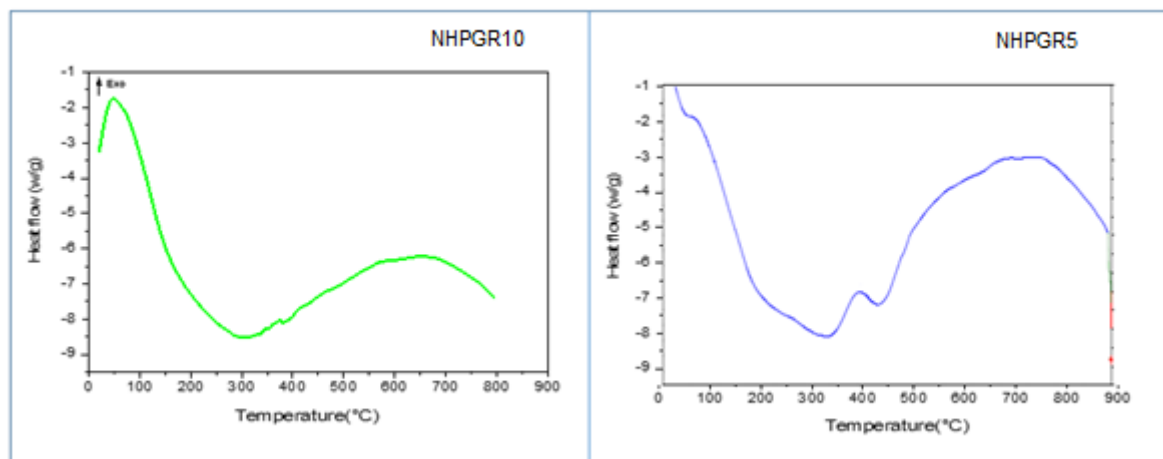


Figure III.10 : Courbe calorimétrique à balayage différentiel (DSC) du NHPGR10 et NHPGR5.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des nanocomposites NHPGR5 et NHPGR10 a affirmé que le nanocomposite NHPGR10 a été dégradé à une température basse que le nanocomposite NHPGR5 (figure III.11). La dégradation de l'échantillon de NHPGR10 commence à 305.11°C alors que la température de début de dégradation du NHPGR5 était de 226.43°C. Pour les nanocomposites à teneur en argile relativement diminuée (NHPGR5) la stabilité thermique augmente à mesure que la teneur en argile diminue. Cependant pour les nanocomposites à teneur en argile relativement élevée (NHPGR10) la stabilité diminue que la teneur en argile augmente (17).

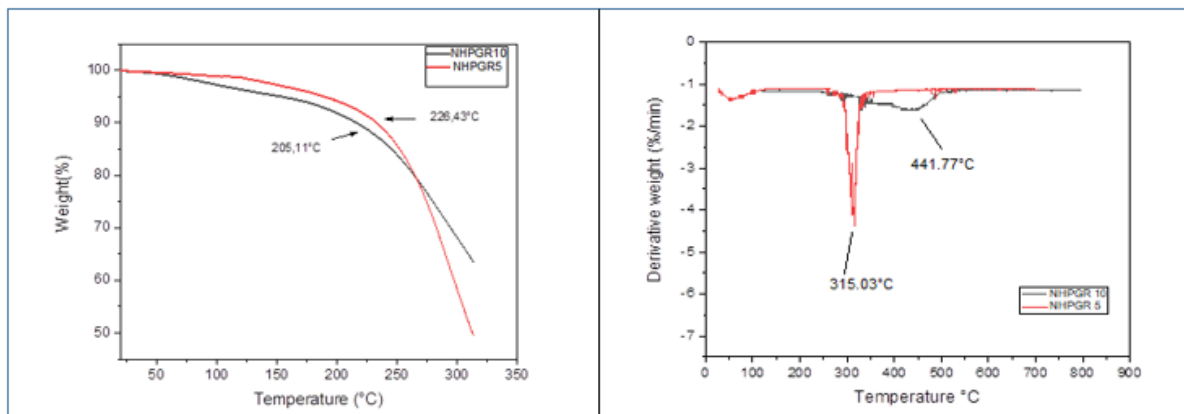


Figure III.11 : L'analyse thermogravimétrique (ATG) et courbe dérivée de ATG (ATD) des nanocomposites NHPGR10 et NHPGR5.

4.2.3 Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X illustrés à la figure III.12 concernent les nanocomposites modifiés. Il convient de noter que le pic de diffraction de l'O-Maghnite à $2\theta=5^\circ$, ce qui correspond à un espacement entre les couches (espacement d_{001}) de 11.60 Å est absent dans la variante NHPGR10. Cette

constatation suggère que les couches d'argile sont partiellement dispersées dans le HPGR lorsque la teneur en argile est relativement élevée. L'apparition de pic intense à $2\theta=15^\circ$ de NHPGR5 indique l'existence de la phase non miscibles.

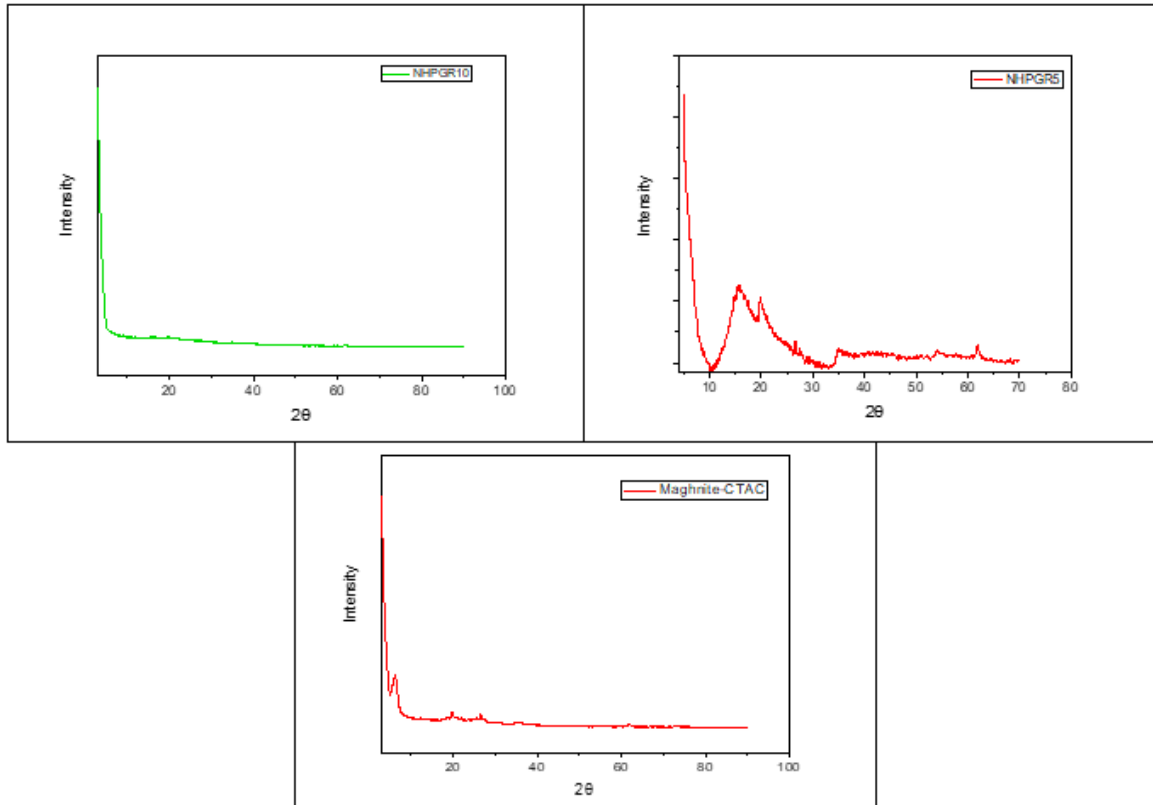


Figure III.12 : Diffractogramme DRX de Maghnite-CTAC, nanocomposite NHPGR10 et NHPGR5.

4.2.4 Microscope électronique de balayage (MEB)

Le nanocomposite HPGR/Mag 10% (comme le montre la figure III.13a) présentent une structure distincte lorsqu'ils sont observés à $4\ \mu\text{m}$, il est évident que les plaques de montmorillonite se sont séparées et présentent une surface plus rugueuse. Le revêtement de la surface de la montmorillonite par le HPGR suggère une exfoliation partielle (18), démontrant le succès du procédé. d'autre part, le NHPGR5 montre l'existence d'une structure non miscible (figure III.13b, III.13c) on remarque que le copolymère est positionné sur la surface de la Montmorillonite.

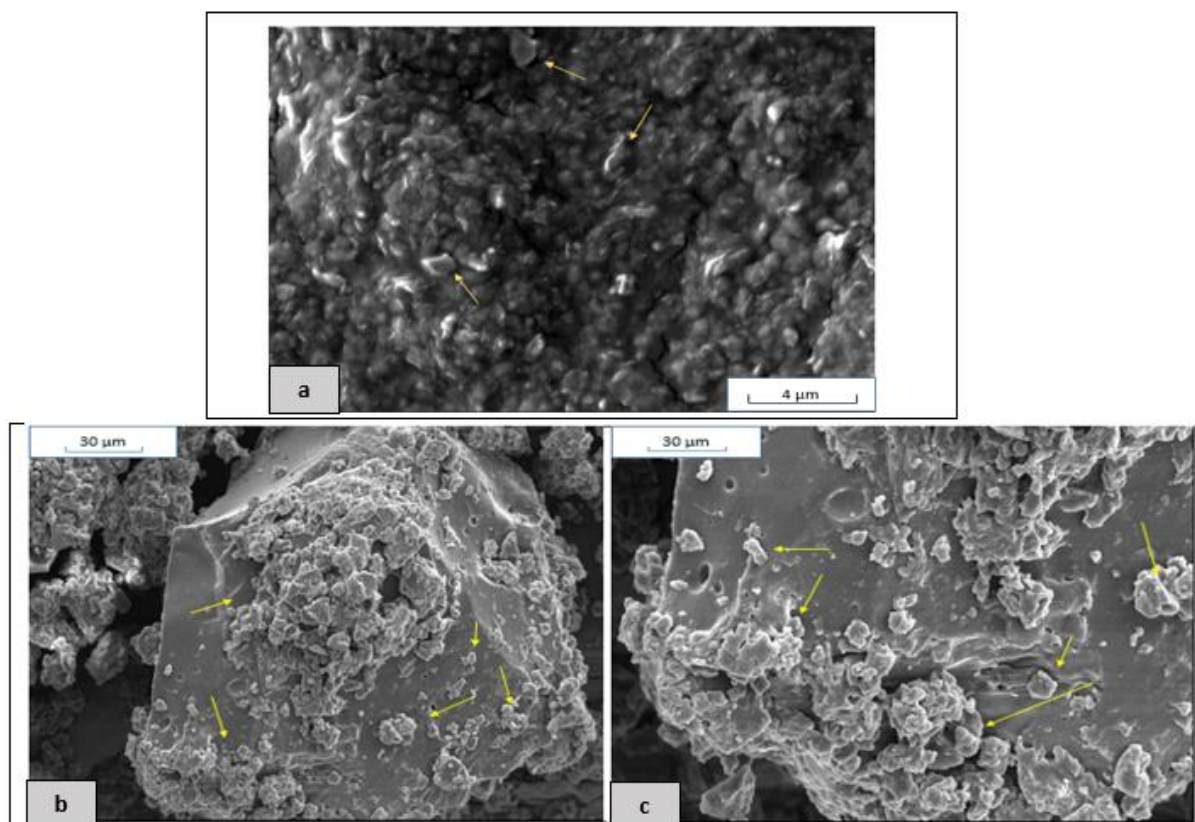


Figure III.13 : L'analyse MEB des nanocomposites NHPGR10 (a) et NHPGR5 (b,c).

Conclusion

Nous avons synthétisé et caractérisé les nanocomposites polyglycidol estérifié (HPGR)-montmorillonite organomodifiés via l'échange de cations interfoliaires avec le chlorure de triméthyle cétylammonium (CTAC) pour produire la montmorillonite organophile. L'analyse IR réalisée a montré l'émergence de liaisons entre les terminaisons des chaînes d'agents de surface et la surface des couches d'argile. Les résultats de la diffraction des rayons X ont corroboré l'intercalation des agents de surface entre les couches d'argile, ce qui a entraîné une augmentation de la distance interfoliaire de 11.6 Å pour la Maghnite brute à 14.5Å pour la Maghnite organophile. Dans l'ensemble, ces résultats démontrent clairement l'organophilisation réussie de la Maghnite brute qui pourrait être utilisée comme renforcement fiable dans le développement de nanocomposites.

La structure du HPGR a été confirmée par analyse infrarouge. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que le nanocomposite contenant 10 % d'argile (NHPGR10) présentait une exfoliation partielle de l'argile dans la matrice polymère et une structure non miscible pour le nanocomposite NHPGR5. Ces résultats ont été confirmés par microscopie électronique à balayage (MEB). En outre, le nanocomposite produit présentait une amélioration remarquable de leur stabilité thermique, ce qui indique l'effet de renforcement de l'argile dans le polymère et les interactions entre l'argile modifiée et les chaînes de polymère.

Références bibliographiques

1. bhanvase ba, pinjari dv, gogate pr, sonawane sh, pandit ab. 2011. process intensification of encapsulation of functionalized CaCO_3 nanoparticles using ultrasound assisted emulsion polymerization. *chemical engineering and processing: process intensification*. 50(11):1160–68
2. bhanvase ba, pinjari dv, gogate pr, sonawane sh, pandit ab. 2012. synthesis of exfoliated poly(styrene-co-methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposite using ultrasound assisted in situ emulsion copolymerization. *chemical engineering journal*. 181–182:770–78
3. bhanvase ba, pinjari dv, sonawane sh, gogate pr, pandit ab. 2012. analysis of semibatch emulsion polymerization: role of ultrasound and initiator. *ultrasonics sonochemistry*. 19(1):97–103
4. bhanvase ba, sonawane sh, pinjari dv, gogate pr, pandit ab. 2014. kinetic studies of semibatch emulsion copolymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of high intensity ultrasound and initiator. *chemical engineering and processing: process intensification*. 85:168–77
5. bhanvase ba, sonawane sh. 2014. ultrasound assisted in situ emulsion polymerization for polymer nanocomposite: a review. *chemical engineering and processing: process intensification*. 85:86–107
6. bhanvase ba, darda ns, veerkar nc, shende as, satpute sr, sonawane sh. 2015. ultrasound assisted synthesis of $\text{PANI}/\text{ZnMOO}_4$ nanocomposite for simultaneous improvement in anticorrosion, physico-chemical properties and its application in gas sensing. *ultrasonics sonochemistry*. 24:87–97
7. naderi-samani h, shoja razavi r, loghman-estarki mr, ramazani m. 2017. the effects of organoclay on the morphology and mechanical properties of PAI/clay nanocomposites coatings prepared by the ultrasonication assisted process. *ultrasonics sonochemistry*. 38:306–16

Chapitre III : élaboration de nanocomposite par maghnite-CTA sous ultrason

8. moulahcene, f. (2008). elaboration et caractérisation de nanocomposites cellulose/montmorillonite (doctoral dissertation, thèse de magister, université m'hamed bougara, boumerdes).
9. kherroub, d.(2016) synthese des nanocomposite nylon6/maghnite et polyalcool furfurylique /maghnite (these du doctorat, université oran1)
10. alshabanat m, al-arrash a, mekhamer w. 2013. polystyrene/montmorillonite nanocomposites: study of the morphology and effects of sonication time on thermal stability. journal of nanomaterials. 2013:e650725
11. wilson mj editor. 1994. clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods [electronic resource] /
12. madejová j, janek m, komadel p, herbert h-j, moog hc. 2002. ftir analyses of water in mx-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems. applied clay science. 20(6):255–71
13. qiu j, liu d, wang y, chen g, jiang s, et al. 2020. comprehensive characterization of the structure and gel property of organo-montmorillonite: effect of layer charge density of montmorillonite and carbon chain length of alkyl ammonium. minerals. 10(4):378
14. mrah l, megabar r, belbachir m. 2015. in-situ polymerization of styrene to produce polystyrene / montmorillonite nanocomposites. bulletin of chemical reaction engineering & catalysis. 10(3):249–55
15. chen d, chen j, luan x, ji h, xia z. 2011. characterization of anion–cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. chemical engineering journal. 171(3):1150–58
16. mao h, li b, li x, yue l, liu z, ma w. 2010. novel one-step synthesis route to ordered mesoporous silica-pillared clay using cationic–anionic mixed-gallery templates. ind. eng. chem. res. 49(2):583–91
17. kherroub, d.(2016) synthese des nanocomposite nylon6/maghnite et polyalcool furfurique/maghnite (these du doctorat, université oran1)

18. hodhaifa derdar, meghabar r, benachour m, mitchell gr, bachari k, et al. 2021. polymer-clay nanocomposites: exfoliation and intercalation of organophilic montmorillonite nanofillers in styrene–limonene copolymer. *polym. sci. ser. a.* 63(5):568–75

Chapitre IV :
L'application biologique de HPGR et
NHPGR

Introduction

La menace que les micro-organismes représente pour la santé humaine et la sécurité de l'environnement est devenue une préoccupation sérieuse. Tout au long de l'histoire de l'espèce humaine, les bactéries, les champignons et les virus ont été les principaux responsables de la propagation des maladies infectieuses les plus graves. L'arrivée des antibiotiques a réduit les taux de morbidité et de mortalité, en particulier l'ère des antibiotiques (1). En général, les Antibiotiques sont utilisés comme stratégie générale pour combattre une infection causée par des bactéries. Cependant, l'utilisation excessive d'antibiotiques a conduit au développement de bactéries multi résistantes. Et par conséquent, des formations d'antibiotiques plus puissantes ou plus complexes sont nécessaires pour les combattre efficacement. Une alternative pour tenter de minimiser l'impact de ce problème est la prévention, c'est-à-dire éviter la prolifération des bactéries sur différentes surfaces de substrat en entravant leur croissance et leur développement ou simplement en empêchant leur adhésion. Dans ce sens, la recherche et le développement de nouveaux matériaux antibactériens deviennent une excellente approche (2, 3).

Avec leurs propriétés et leurs applications multiples, les polymères et les matériaux à base de polymères sont devenus partie intégrante de divers domaines en particulier la biomédecine qui a récemment fait l'objet d'une plus grande attention (4, 5). En médecine, l'une des fonctions matérielles les plus recherchées est l'action antibactérienne, ce qui rend les matériaux antibactériens à base de polymères extrêmement précieux. En outre, des domaines tels que la science et la technologie alimentaires, ainsi que les applications d'emballage alimentaire, ont exploré de manière approfondie l'utilisation de ces matériaux (6). En outre la nano-ingénierie a révolutionné le domaine des antimicrobiens en fournissant des solutions aux défis posés par les antimicrobiens traditionnels, tels que surmonter la résistance

bactérienne. Les matériaux nano-conçus possèdent des caractéristiques physico-chimiques uniques qui les rendent propices à la performance antibactérienne multimode ; ce qui a ouvert de multiples, voies pour inactiver les bactéries (7, 8). Cette section présente un aperçu du concept d'activité antimicrobienne, les applications antimicrobiennes dans divers domaines et elle absorbe également l'efficacité des tests HPGR et NHGR dans la lutte contre les bactéries.

1 Les bactéries

Les bactéries sont des organismes unicellulaires, dépourvus de noyau, ce qui en fait des procaryotes. Elles possèdent une enveloppe cellulaire contenant du cytoplasme et des organites, mais leur matériel génétique n'est pas enfermé dans un noyau, contrairement aux eucaryotes (figure IV.1a). Les bactéries constituent la majorité des cellules Procaryotes et ont été les premières formes de vie sur terre il ya environ 4 milliards d'années. Leur taille peut varier de 0.5 à 3 μm et elles présentent des formes variées, telles que les sphères, des bâtonnets ou des spirales (figure IV.1b, 1c). Certaines bactéries possèdent des pilis ou des flagelles sur leur enveloppe extérieure, ce qui facilite leur mouvement et leur permet éventuellement d'adhérer à des surfaces (9).

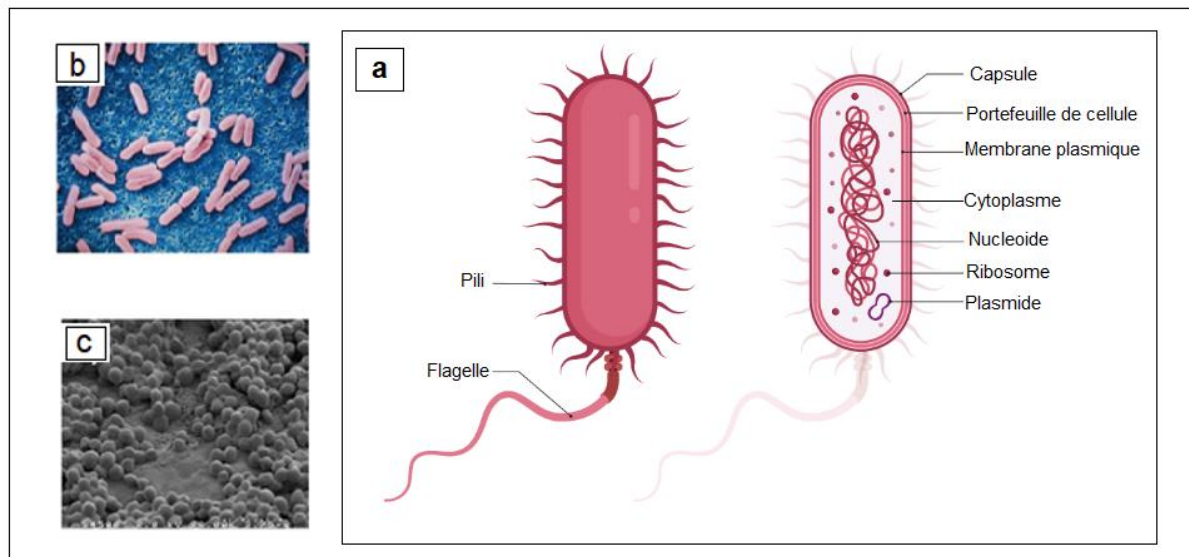


Figure IV.1 : Structure de bactéries **a**) et leurs formes : bâtonnet **b**) sphérique **c**) (9).

1.1 Classification des bactéries

Grace à une technique de coloration appelée coloration de gram, les bactéries sont globalement classées en deux catégories en fonction de la composition de leur paroi cellulaire : les bactéries Gram positives et les bactéries Gram négatives. La structure de la paroi cellulaire joue un rôle déterminant dans la manière dont les bactéries interagissent avec leur environnement (10). Les bactéries à Gram négatif sont constituées d'une paroi cellulaire à quatre couches : une membrane externe, Un ou deux peptidoglycanes, un espace périplasmique et une membrane plasmique. A l'inverse, les bactéries à Gram positif ont une paroi cellulaire à trois couches comprenant plusieurs peptidoglycanes, un espace périplasmique et une membrane plasmique (figure IV.2).

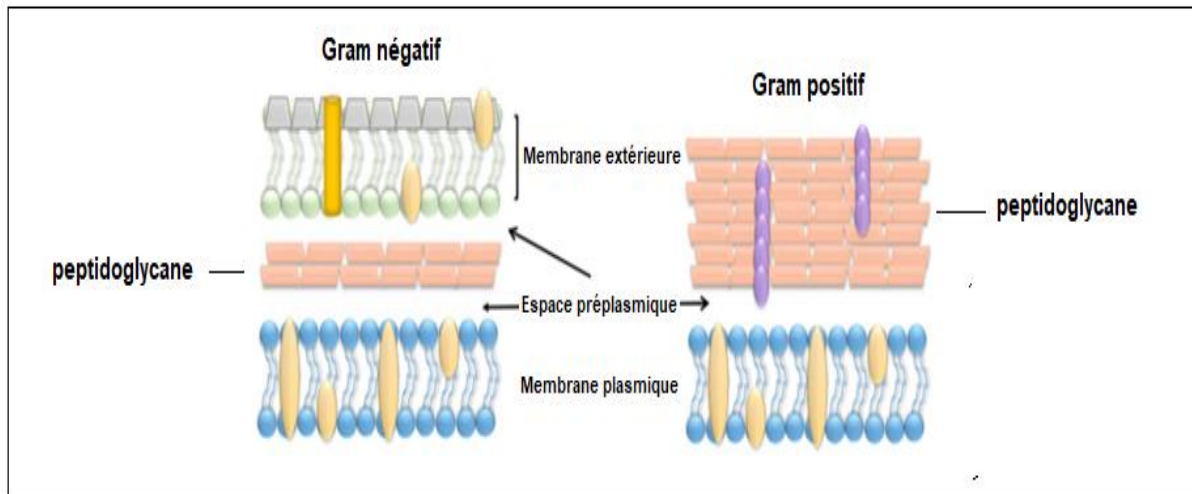


Figure IV.2 : Comparaison de la paroi cellulaire des bactéries (11).

Les bactéries utilisent l'espace périplasmique pour stocker les nutriments, ce qui permet leur croissance. Le peptidoglycane sert de système de soutien structurel, protégeant les bactéries contre la pression osmotique. Les lipoprotéines se trouvent entre la couche de peptidoglycane et la membrane externe des bactéries Gram négatives, agissant comme un agent de liaison entre les deux couches. Les membranes plastiques qui forment les doubles couches lipidiques (Figure IV.3) chez les bactéries à Gram positif et à Gram négatif, ainsi que la membrane externe des bactéries à Gram négatif sont constituées principalement de phospholipides, en particulier de phosphatidyléthanolamines, qui représentent 70% de la composition. Ces phospholipides sont amphiphiles, c'est-à-dire que leur pôle hydrophile est orienté vers l'extérieur de la couche tandis que le pôle hydrophobe est orienté vers l'intérieur. Dans les cellules procaryotes, le domaine hydrophile confère une charge de surface négative à la membrane plasmique en raison de la présence d'ions phosphate. Le contact des bactéries avec les surfaces se faisant par l'intermédiaire de la paroi, la structure de cette dernière a un impact direct sur la biocontamination de la surface (9).

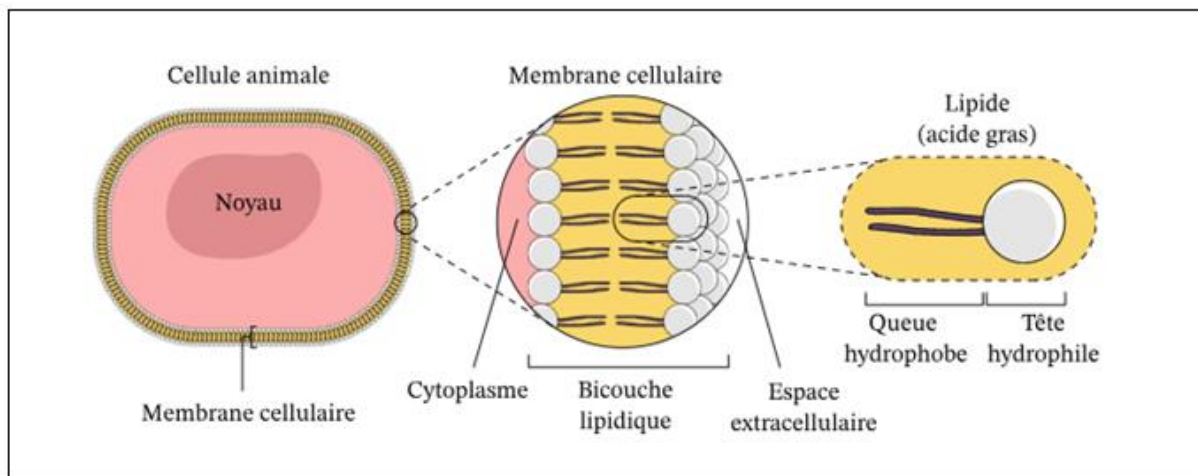


Figure IV.3 : Les couches des phospholipides présents dans la membrane externe d'une cellule animale standard. Le schéma de droite donne une représentation plus détaillée d'un seul phospholipide (12).

2 L'activité antibactérienne des polymères et de nanocomposite

Le concept d'activité antimicrobienne englobe une variété d'agents puissants qui étouffent efficacement de la croissance bactérienne, contrecarrent la formation de colonies microbiennes, voire éradiquent complètement les micro-organismes. Le polymère greffé HPGR et le nanocomposite NHPGR ont été testés contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives standard : *Staphylococcus aureus* (St) (ATCC 33862), *Bacillus cereus* (Bc) (ATCC 10876), *Pseudomonas aeruginosa* (Ps) (ATCC 27853), *Escherichia coli* (Ec) (ATCC 25922) *klebsiella pneumonia* (Kp) (ATCC 13883) et la levure standard *Candida albicans* (Cd) (ATCC 10231). Pour évaluer la sensibilité de ces bactéries aux matériaux testés, deux méthodes différentes ont été utilisées : La méthode de diffusion sur disque a été employée pour le HPGR tandis que pour le NHPGR, des quantités égales de matériaux ont été placées dans chaque boîte de

pétri. Avant de démarrer l'étude, plusieurs étapes ont été réalisées pour préparer le milieu afin de mener l'expérience et de mieux lire les résultats donc avant d'utiliser des souches bactériennes pour toute analyse, il est essentiel d'obtenir une culture jeune et propre d'organismes viable. Pour ce faire, les souches conservées à 4°C sont revivifiées en ajoutant quelques colonies à la gélose nutritive déjà versée et durcie dans des boîtes de Pétri, puis incubées pendant 24 heures à 37°C (13). Pour préparer l'inoculum, des colonies de bactéries issues de cultures jeunes sont placées dans de l'eau physiologique stérile contenant 0,9 % de NaCl. Les tubes sont agités au vortex pendant quelques secondes et la densité de chaque suspension bactérienne produite est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 625 nm. La mesure de la densité optique de la suspension bactérienne doit être comprise entre 0.08 et 0.1, ce qui correspond à une concentration de 10^8 germes/ml (14). Le milieu de culture Mueller Hilton est liquéfié au bain-marie avant d'être surfondu et versé aseptiquement sur des boîtes de Pétri à raison de 15ml par boîte. L'ensemencement consiste à tamponner avec un coton-tige stérile contenant des suspensions microbiennes et à verser la suspension sur la boîte de Pétri tout en la faisant tourner. Enfin, les suspensions sont laissées à refroidir et à se solidifier sur la paillasse, ce qui permet d'obtenir une culture exempte de toute contamination pour les analyses ultérieures.

2.1 L'activité antibactérienne de HPGR

Les zones d'inhibition ont révélé une activité antibactérienne distinctive du HPGR sur les micro-organismes testés (figure IV.4). Comme le montre le tableau (IV.1), le HPGR a eu un bon effet inhibiteur contre *Candida albicans* et les souches bactériennes *Bacillus cereus*, *E. coli*, *Staphylococcus aureus* et *Klebsiella pneumoniae* qui était la souche la plus sensible. L'application du HPG seul n'a pas eu d'effet antimicrobien. Il semble que la présence de colophane, connue pour ses propriétés antibactériennes (15), explique l'activité antimicrobienne efficace du HPGR en raison de la présence de fonctions hydroxyle, aldéhyde et cétone dans les molécules d'acide

Chapitre IV : l'application biologique de HPGR et NHPGR

colophane (16). Ces groupes fonctionnels n'ont pas été inactivés ou masqués lors du greffage HPG-Rosin.

Le greffage de la colophane, connue pour sa nature hydrophobe (17, 18). Sur le HPG peut conférer au polymère obtenu (HPGR) une propriété amphiphile lui permettant d'interagir avec la membrane des cellules microbiennes. Par conséquent ce polymère amphiphile déstabiliserait la membrane cellulaire ou interférerait avec les composants intracellulaires, ce qui entrainerait probablement la mort de la cellule. En effet les polymères amphiphiles ont l'avantage de posséder une activité biocide (19). Sur la base de ces résultats, il serait intéressant d'incorporer le HPGR dans les emballages alimentaires ou de l'utiliser comme anti biofilm.

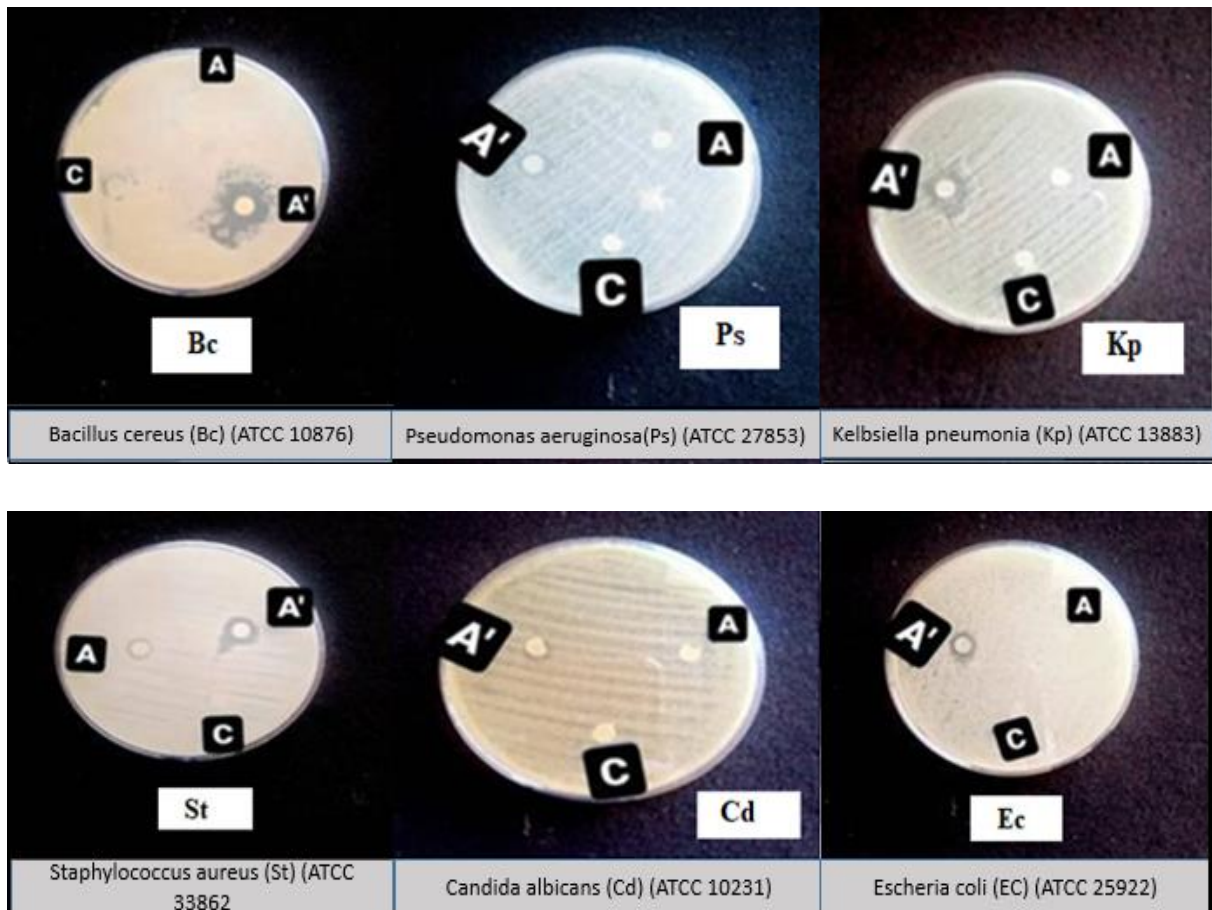


Figure IV.4 : Activité antibactérienne du HPGR sur la levure et certaine souche bactérienne (**A** : HPG, **A'** : HPGR, **C** : DMSO).

Tableau IV.1 : Les diamètres de la zone d'inhibition de HPGR pour différents échantillons de souches bactériennes.

Microorganism	Zone of inhibition (mm)			Average	Standard deviation (\pm SD)
	E1	E2	E3		
Bacillus cereus (Bc)	12	10	11	11	± 1
Candida albicans (Cd)	9	9	11	9.66	± 1.15
Klebsiella pneumonia (Kp)	12	13	12	12.33	± 0.57
Escherichia coli (Ec)	11	9	11	10.33	± 1.15
Staphylococcus aureus (St)	12	10	10	10.66	± 1.15
Pseudomonas aeruginosa (Ps)	9	9	12	10	± 1.73

2.2 L'activité antibactérienne de NHPGR

En comparant l'activité bactérienne de polymère greffé (HPGR) et de nanocomposite (NHPGR), des réponses distinctes, bien qu'avec des intensités variables, ont été observées. Le tableau (IV.2) montre que le HPGR et le NHPGR ont démontré des propriétés antibactériennes contre les bactéries cibles. Le copolymère (HPGR) a présenté une valeur raisonnable de zone d'inhibition sur les bactéries (Ps). (Ec) et (Cd). Tandis que là le nanocomposite (NHPGR) a enregistré de plus grandes zones d'inhibition et a montré de meilleurs résultats antibactériens sur toutes les

Chapitre IV : l'application biologique de HPGR et NHPGR

bactéries testées (figure IV.5). Le mécanisme implique la dissociation des agents antibactériens de la surface de la montmorillonite et l'exercice de leurs effets antibactériens sur les bactéries en suspension (20), l'activité antibactérienne des nanomatériaux est Médinée par un certain nombre de processus différents tels que l'adhésion à la surface des cellules bactériennes, la diffusion à travers les parois cellulaires, la liaison aux membranes cytoplasmiques, la rupture des membranes cytoplasmiques, la libération des composants cytoplasmiques et finalement la mort cellulaire. Outre les effets antibactériens connus de la colophane dans la matrice, il convient de souligner que les capacités antibactériennes du composé CTAC, qui peut également éliminer les bactériennes (21, 22).

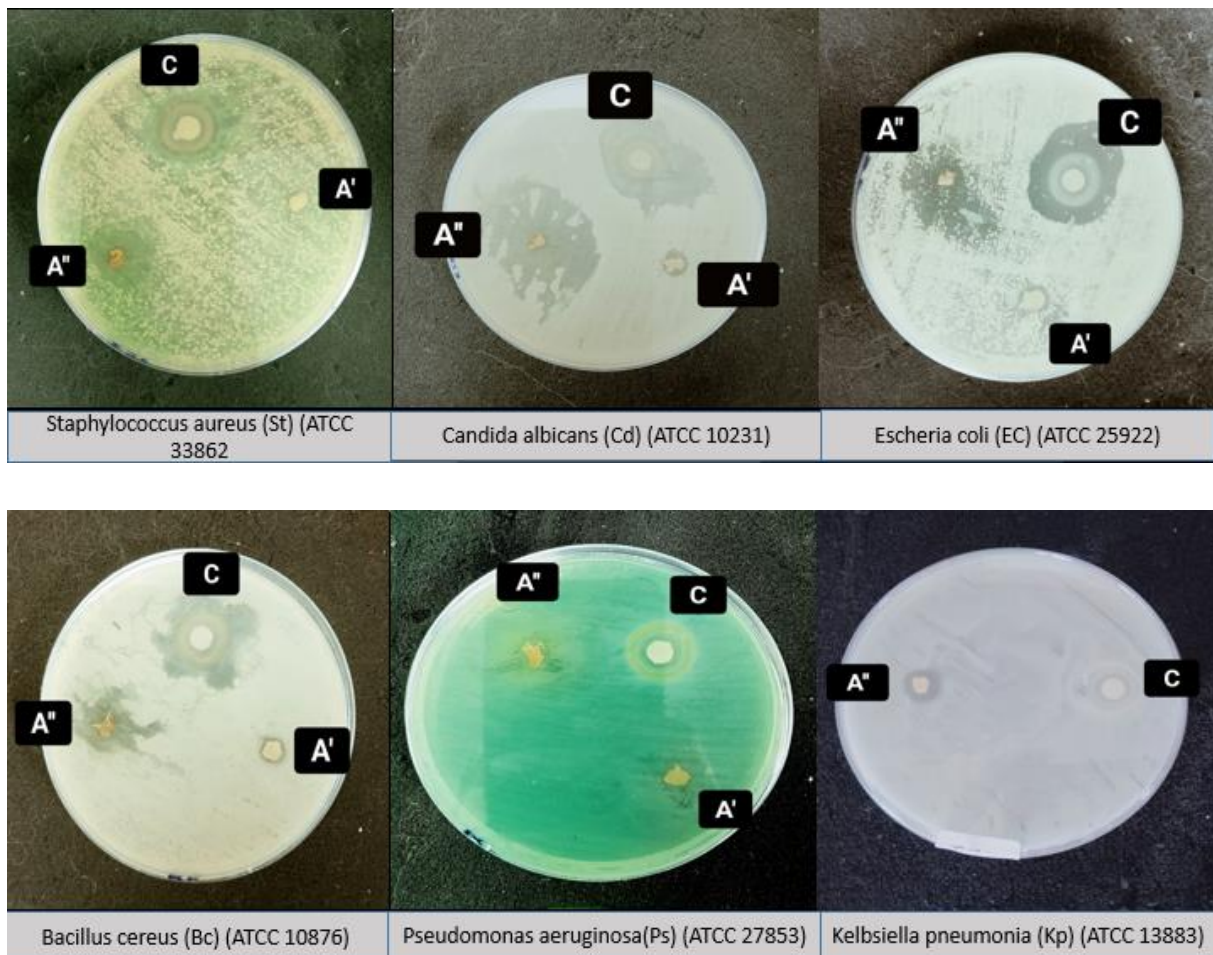


Figure IV.5 : L'activité antibactérienne du HPGR et NHPGR sur la levure et certaines souches bactériennes (**A** : HPG, **A'** : NHPGR, **C** : CTAC).

Tableau IV.2 : Les diamètres de la zone d'inhibition de HPGR et de NHPGR pour différents échantillons de souches bactériennes.

Bactérie	Inhibition Zones (A')			The Average (A')	Standard déviation (±SD)(A')	Hinibition Zones (A'')			The Average (A'')	Standard déviation (±SD) (A'')
	E1	E2	E3			E1	E2	E3		
Bacillus cereus (Bc)	8	8	9	8.33	±0.57	25	21	36	27,33	±7.76
Candida albicans (Cd)	10	9	10	9,66	±0.57	40	19	15	24.66	±13.42
Klebsiella pneumonia (Kp)	0	0	0	0	0	10	10	11	10.33	±0.57
Escherichia coli (Ec)	10	11	9	10	±1	35	15	13	21	±12.16
Staphylococcus aureus (St)	9	9	10	9.33	±0.57	20	20	15	18.33	±2.88
Pseudomonas aeruginosa (Ps)	10	11	10	10.33	±0.57	16	20	30	22	±7.21

Conclusion

Ce chapitre étudie le potentiel antibactérien des composés de polyglycidol Hyperbranché (HPG) et de polyglycidol hyperbranché greffé de colophane (HPGR) contre une série de souches bactériennes Gram-positives et Gram négatives. Les propriétés bactéricides de la colophane en font un ajout intéressant au polyglycidol hyperbranché pour contrer la prolifération bactérienne. Une analyse comparative a été réalisée pour évaluer l'efficacité du polymère greffé HPGR par rapport au nanocomposite HPGR/Mmt-CTA. Ce dernier ayant démontré une activité antimicrobienne supérieure. Cette supériorité peut être attribuée à la présence de la montmorillonite connue pour fixer les cellules bactériennes et aidé le HPGR à tuer les bactéries. En outre, l'inclusion du CTAC a conféré au polymère une plus grande capacité à éliminer les bactéries, démontrant des effets bactéricides, significatifs contre un éventail de souches bactériennes.

Références bibliographiques

1. clatworthy ae, romano kp, hung dt. 2018. whole-organism phenotypic screening for anti-infectives promoting host health. *nat chem biol.* 14(4):331–41
2. kamaruzzaman nf, tan lp, hamdan rh, choong ss, wong wk, et al. 2019. antimicrobial polymers: the potential replacement of existing antibiotics? *international journal of molecular sciences.* 20(11):2747
3. hoque j, ghosh s, paramanandham k, haldar j. 2019. charge-switchable polymeric coating kills bacteria and prevents biofilm formation in vivo. *acs appl. mater. interfaces.* 11(42):39150–62
4. rusu l-c, ardelean lc, jitariu a-a, miu ca, streian cg. 2020. an insight into the structural diversity and clinical applicability of polyurethanes in biomedicine. *polymers.* 12(5):1197
5. deng z, guo y, zhao x, ma px, guo b. 2018. multifunctional stimuli-responsive hydrogels with self-healing, high conductivity, and rapid recovery through host–guest interactions. *chem. mater.* 30(5):1729–42
6. kuswandi b. 2017. environmental friendly food nano-packaging. *environ chem lett.* 15(2):205–21
7. hajipour mj, fromm km, ashkarran aa, aberasturi dj de, larramendi ir de, et al. 2012. antibacterial properties of nanoparticles. *trends in biotechnology.* 30(10):499–511
8. gupta a, mumtaz s, li c-h, hussain i, rotello vm. 2019. combatting antibiotic-resistant bacteria using nanomaterials. *chem. soc. rev.* 48(2):415–27
9. bernardi s. 2020. surfaces polymères antibactériennes à base de polyionènes : synthèses et études aux interfaces en physico-chimie et biologie. these de doctorat thesis. université paris-saclay

Chapitre IV : l'application biologique de HPGR et NHPGR

10. young kd. 2006. the selective value of bacterial shape. *microbiol mol biol rev.* 70(3):660–703
11. metal nanoparticles: understanding the mechanisms behind antibacterial activity | *journal of nanobiotechnology*. <https://link.springer.com/article/10.1186>
12. nagwa_label. fiche explicative de la leçon: structure des membranes cellulaires | nagwa. www.nagwa.com
13. joly b, reynaud a. 2003. entérobactéries: systématique et méthodes de diagnostic. paris: tec et doc lavoisier
14. chabbert ya, acar j. 1963. [study of the bactericidal action on staphylococcus aureus of combinations of rifamycin sv with other antibiotics by the cellophane transfer technic]. *chemotherapia (basel)*. 27:287–94
15. ivanchenko ob, popova lm, nikitina am, tsyrulnikova as, vershilov sv. 2022. biotesting in an environmental monitoring system: safety assessment of rosin derivatives. *russ j gen chem*. 92(13):3013–19
16. savluchinske-feio s, nunes l, pereira pt, silva am, roseiro jc, et al. 2007. activity of dehydroabiatic acid derivatives against wood contaminant fungi. *journal of microbiological methods*. 70(3):465–70
17. bezzekhami ma, belalia m, hamed d, bououdina m, berfai bb, harrane a. 2023. nanoarchitectonics of starch nanoparticles rosin catalyzed by algerian natural montmorillonite (maghnite-h+) for enhanced antimicrobial activity. *j inorg organomet polym*. 33(1):193–206
18. li f, abdalkarim syh, yu h-y, zhu j, zhou y, guan y. 2020. bifunctional reinforcement of green biopolymer packaging nanocomposites with natural cellulose nanocrystal–rosin hybrids. *acs appl. bio mater*. 3(4):1944–54
19. mushtaq s, ahmad nm, mahmood a, iqbal m. 2021. antibacterial amphiphilic copolymers of dimethylamino ethyl methacrylate and methyl methacrylate to control biofilm adhesion for antifouling applications. *polymers*. 13(2):216

Chapitre IV : l'application biologique de HPGR et NHPGR

20. youssef am, malhat fm, abdel hakim aa, dekany i. 2017. synthesis and utilization of poly (methylnmethacrylate) nanocomposites based on modified montmorillonite. arabian journal of chemistry. 10(5):631–42
21. youssef am, abdel-aziz ms. 2013. preparation of polystyrene nanocomposites based on silver nanoparticles using marine bacterium for packaging. polymer-plastics technology and engineering. 52(6):607–13
22. m. youssef a. 2014. morphological studies of polyaniline nanocomposite based mesostructured tio 2 nanowires as conductive packaging materials. rsc advances. 4(13):6811–20

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était de réaliser un polymère hyperbranché cationiquement et le modifier par la colophane par un catalyseur naturel (Agile-H⁺) et sous les ondes ultrasonores pour obtenir un polymère greffé à une propriété de tuer les bactéries et d'élaborer un nanocomposite polyglycido-colophane/Montmorillonite-CTA sous ultrason, cette modification permet d'améliorer les propriétés de polymère greffé. On a utilisé les ondes ultrasonores pour préparer les polymères et les nanocomposites afin d'accélérer les réactions chimiques sans utiliser de solvants et avec moins d'énergie.

Avant de monter les résultats des chapitres, nous avons commencé cette thèse avec un rappel bibliographique. Dans le deuxième chapitre une analyse complète de la structure de la Maghnite a été présentée en utilisant une variété de méthodes spectroscopiques afin de la classer comme un aluminosilicate de Montmorillonite. Notamment après avoir subi une activation acide, la Maghnite a montré une efficacité catalytique extraordinaire lorsqu'elle est utilisée comme initiateur de réactions de polymérisation cationique et le greffage de polymère hyperbranché.

Les paramètres qui ont été déterminés pour donner les résultats les optimaux pendant le processus de polymérisation de glycidol par la Maghnite-H⁺ 50°C, 3 heures et 3 % de Maghnite en poids sous ultrason de fréquence égale à 40KHz. Ces valeurs spécifiques représentent les réglages idéals requis pour obtenir les plus grands succès lors de la procédure de polymérisation et de l'estérification.

Le troisième chapitre présente une exploration complète de la synthèse de la Maghnite organophile (O-Maghnite) par l'intercalation de l'alkylammonium

Conclusion générale

CTAC dans l'espace interfoliaire de la Montmorillonite. Afin de caractériser pleinement cet échantillon innovant, il a été soumis à une analyse approfondie faisant appel à diverses méthodologies analytiques.

Un examen complet a été mené pour déterminer l'impact de l'utilisation d'argile organophile (Maghnite-CTAC) en différentes quantités sur les propriétés des nanocomposites polyglycidol-colophane/Maghnite-CTAC et sous ultrason. Grâce à des évaluations approfondies de la diffraction des rayons X (DRX), il a été déterminé que le nanocomposite préparé avec 10% d'argile étaient partiellement exfoliés de manière optimale et le nanocomposite préparé avec 5% d'argile étaient non miscible. Ces conclusions ont été soigneusement confirmées par l'utilisation de la microscopie électronique à transmission (MEB).

Les nanocomposites polyglycidol-colophane/Maghnite-CTA qui en résultent présentent une augmentation notable de la stabilité thermique par rapport au polymère pur (polyglycidol greffé par la colophane)) principalement en raison des interactions qui ont été favorisées entre l'argile modifiée et les chaînes de polymère.

Le dernier chapitre de cette thèse a consisté en un examen approfondi du potentiel antibactérien présent dans les composés de polyglycidol greffé par la colophane et de nanocomposite polyglycidol-colophane/Maghnite-CTA dans le contexte d'une série de souches bactériennes Gram-positives et Gram-négatives. Il a été déterminé que les propriétés bactéricides inhérentes à la Rosin constituent un additif fascinant pour la polyglycidol, capable d'empêcher la prolifération bactérienne. Afin de comparer de manière approfondie le potentiel antimicrobien de la polyglycidol modifiée à celui de la nanocomposite polyglycidol-colophane/Maghnite-CTA, une analyse comparative a été entreprise qui a révélé que le nanocomposite présentait une efficacité supérieure dans ce domaine. Cette supériorité est directement attribuable à la présence de la montmorillonite, connue pour lier les cellules bactériennes et faciliter l'élimination des bactéries nocives par la Colophane.

Partie expérimentale

1 Préparation des argiles

1.1 Maghnite-H⁺

500 ml d'eau distillée ont été utilisés pour disperser 20g de Maghnite brute en agitant pendant 2 heures , ensuite , une solution d'acide sulfurique 0.25 M a été ajoutée et le mélange a été agité pendant deux jours (48h) à la température ambiante .La suspension obtenue a été filtrée et lavée avec de l'eau distillée jusqu'à ce que tous les ions sulfate aient été éliminés (PH neutre). Après le lavage, la Maghnite-H⁺ a été séchée à 110 °C dans une étuve broyée et stockée à l'abri de l'humidité.



1.2 Maghnite-Na⁺

Une solution d'héxamétal phosphate de sodium ($(\text{NaPO}_3)_6$ 1M a été utilisée pour traiter 20g d'argile brute dans 100ml, en maintenant l'agitation pendant 3 heures. La suspension a ensuite été transférée dans l'éprouvette de 1L où la Maghnite-Na⁺ a été séparée en ajustant sa vitesse de chute. La montmorillonite couvre une distance de 10 cm toutes les 8 heures, permettant la récupération de la Maghnite-Na⁺ par siphonage à une distance de 20 cm après 16 heures de décantation. La suspension dans l'éprouvette a été mélangée et laissée à décanter

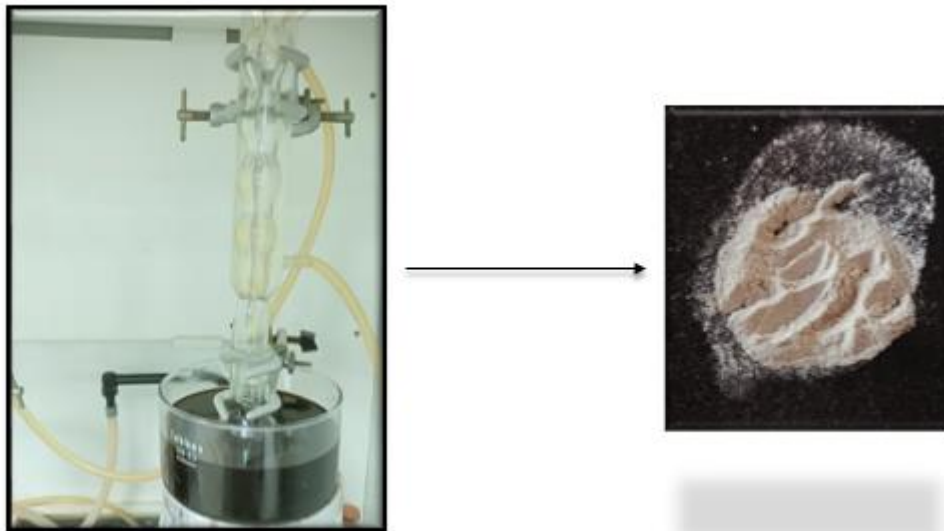
Partie expérimentale

avant d'être siphonnée à chaque fois. La montmorillonite a ensuite été récupérée par centrifugation à 4500 rpm pendant 1 heure, lavée abondamment à l'eau distillée, filtrée et séchée dans une étuve à 100°C. En fin, il a été broyé à l'aide d'un mortier et stocké dans un dessiccateur.



1.3 Maghnite-CTA

Pour obtenir la montmorillonite organophile (OMMT), 5g de MMT-Na ont été dispersés dans 500ml d'eau distillée et mélangés sous agitation magnétique. Une solution contenant 2.73 g de CTAC dissous dans 30ml d'eau distillée a été ajoutée au mélange et la réaction s'est déroulée à 60°C pendant 24 heures. La suspension est devenue plus blanche après avoir été laissée pendant une nuit, la montmorillonite OMMT a été lavée avec l'eau distillée jusqu'à ce que les ions Cl^- ne soient plus détectés par une solution d' AgNO_3 . Les ions alkylammonium en excès ont été éliminés et la montmorillonite a été rincée avec un mélange eau/éthanol 50/50 à 60°C. Après toutes les phases de rinçage et de lavage. La Montmorillonite CTA a été complètement filtrée séchée dans une étuve à 100°C, broyée à l'aide d'un mortier et stockée dans un dessiccateur.



2 Les produits chimiques utilisés

Glycidol : (Sigma-Aldrich)

- La formule chimique : $C_3H_6O_2$
- La pureté : 96%
- La densité : 1.17 g/ml
- La masse molaire : 74.07g/mol
- La température d'ébullition : 61-62°C
- La température de fusion : 72°C

Acide sulfurique : (Sigma-Aldrich)

- La formule chimique : H_2SO_4
- La pureté : 95-97 %
- La densité : 1.84 g/ml
- La masse molaire : 98.08 g/mol
- La température d'ébullition : 290°C
- La température de fusion : 10°C

Dichlorométhane : (Sigma-Aldrich)

- La formule chimique : H_2SO_4
- La pureté : 99 %
- La densité : 1.33 g/ml
- La masse molaire : 84.93 g/mol

Partie expérimentale

- La température d'ébullition : 40°C
- La température de fusion : 97°C

Méthanol : (Sigma-Aldrich)

- La formule chimique : CH₄O
- La pureté : 99.7 %
- La densité : 0.79 g/ml
- La masse molaire : 32.04 g/mol
- La température d'ébullition : 64-65°C
- La température de fusion : -98°C

Ethanol : (Sigma-Aldrich)

- La formule chimique : C₂H₆O
- La pureté : 96 %
- La densité : 0.789 g/ml
- La masse molaire : 46.07 g/mol
- La température d'ébullition : 78°C
- La température de fusion : -114°C

Chlorure de cétyltriméthylammoium : (Sigma- Aldrich)

- La formule chimique : C₁₉H₄₂ClN
- La pureté : 99 %
- La masse molaire : 320 g/mol
- La température de fusion : 234°C
-

Colophane : L'acide colophane a été obtenue auprès des producteurs locaux, Costa e Irmaos, Leiria, Portugal.

3 La synthèse des polymérisations et des nanocomposites sous ultrason

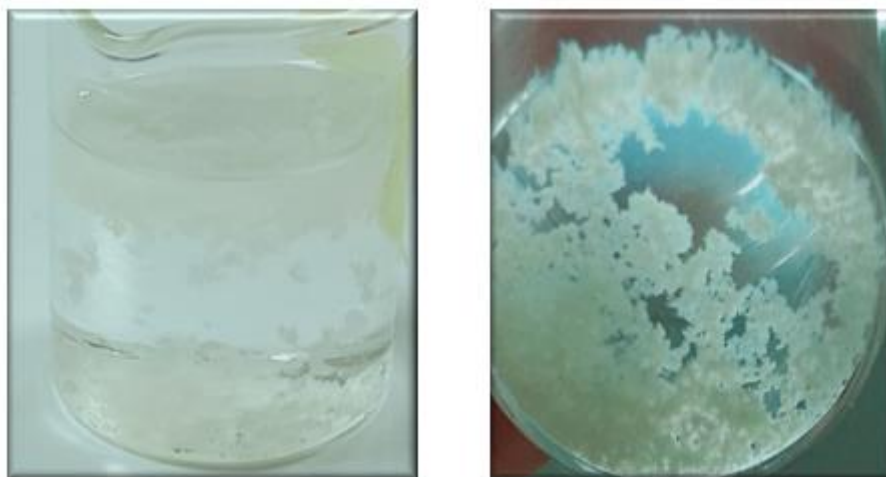
3.1 Polymérisation de glycidol

- En masse

La Maghnite-H⁺ a été utilisée comme catalyseur pour la polymérisation en masse du glycidol. Pour initier le processus 3% de Maghnite ont été séchés pendant une nuit à 100°C dans un tube de 20 ml, on a ajouté 1g de glycidol et placé dans un

Partie expérimentale

bain à ultrasons pendant 2 heures. Le mélange initial, d'aspect légèrement visqueux. Le produit obtenu a été dissous dans un 50ml de méthanol agité et filtré, séchés dans une étuve et pesés pour déterminer le rendement.



- En solution

Pour initier la polymérisation en solution, le monomère doit être dissous à chaque fois dans un solvant approprié (Toluène, Chloroforme, Acétone et DMSO) avant d'être introduit dans les tubes et les places dans un bain à ultrason. Ensuite, les étapes restantes ressemblent à celles utilisées pour la polymérisation en masse.

3.2 Copolymérisation de polyglycidol greffé par la colophane

- En masse

Pour préparer le copolymère HPGR 3% de Maghnite ont été séchés à 100°C pendant une nuit dans un tube à 20ml. On laisse le tube à température ambiante le refroidir. Après refroidissement 1g de glycidol et de Maghnite-H⁺ ont été mélangés dans un tube de verre et placés dans un bain à ultrasons. Ensuite, 0.42 g de

Partie expérimentale

colophane a été ajouté. Le produit a été précipité dans du dichlorométhane froid, filtré et pesé. Le copolymère obtenu est un élastomère.



- En solution

Pour initier la copolymérisation en solution, le glycidol doit être dissous à chaque fois dans un solvant approprié (Toluène, Chloroforme ,Acétone et DMSO) avant d'être introduit dans les tubes et les placer dans un bain à ultrasons pendant 2 h , ensuite on a ajouté 0.42 g de la colophane dans chaque tube et on a laissé les mélanges dans l'ultrason pendant 1 h.

3.3 Préparation des nanocomposites HPGR/Maghnite-CTA

Des nanocomposites polyglycidol-colophane/Maghnite-CTAC ont été synthétisés grâce à un processus de copolymérisation in situ de glycidol avec la colophane (acide abiétique) en utilisant Maghnite-CTAC comme catalyseur. Une

Partie expérimentale

combinaison de 1 g de glycidol, 0.42g de colophane et une quantité de montmorillonite-CTA ont été incluses dans chaque tube. Les nanocomposites ont ensuite été baptisés NHPGR1, NHPGR3, NHPGR5 et NHPGR10 en fonction de la quantité d'argile qu'ils contenaient (1, 3,5 et 10% en poids) respectivement.



4 Les activités antibactériennes

4.1 L'activité antibactérienne de HPG et HPGR

Les polymères HPG et HPGR ont été testés contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives standard : *Staphylococcus aureus* (St) (ATCC 33862), *Bacillus cereus* (Bc) (ATCC 10876), *Pseudomonas aeruginosa* (Ps) (ATCC 27853), *Escherichia coli* (Ec) (ATCC 25922), *Klebsiella pneumoniae* (Kp) (ATCC 13883) et la levure standard *Candida albicans* (Cd) (ATCC 10231). La sensibilité de ces couches aux polymères testés a été évaluée à l'aide de la méthode de diffusion sur disque. Des disques stériles (6 mm de diamètre) ont été imprégnés de 2 μ L, de solutions de HPG et HPGR (100mg/ml). Des contrôles négatifs ont été préparés sur les disques imprégnés de sulfoxyde de diméthyle (contrôle du solvant). Les disques imprégnés de chaque polymère ou de DMSO ont été appliqués sur des boîtes de pétri remplies d'agar Mueller-Hinton. Après avoir été laissées à température ambiante pendant 30 minutes pour permettre la diffusion de la solution, les boîtes de Pétri ont été

Partie expérimentale

incubées à 37°C pendant 24 heures. L'activité antibactérienne a été estimée en mesurant le diamètre de la zone d'inhibition autour de chaque disque.

4.2 L'activité antibactérienne de NHPGR

Le copolymère HPGR et le nanocomposite NHPGR ont été testés contre des bactéries Gram-positives et Gram-négatives standard : *Staphylococcus aureus* (St) (ATCC 33862), *Bacillus cereus* (Bc) (ATCC 10876), *Pseudomonas aeruginosa* (Ps) (ATCC 27853) *Escherichia coli*(Ec) (ATCC 25922). *Klebsiella pneumonia* (Kp) (ATCC 13883) et la levure standard *Candida albicans* (Cd) (ATCC 10231). On a mis des quantités égales de HPGR et NHPGR directement et sans les dissoudre dans le solvant dans les boîtes de Pétri versées avec de la gélose Mueller-Hinton, 100mg de chaque échantillon a été prélevés pour les tester sur ces bactéries. La sensibilité de ces bactéries au l'alkyammonium CTAC a été évaluée par la méthode de diffusion sur disque. Des disques stériles (6 mm de diamètre) ont été imprégnés de 2 μ l de solution de CTAC les boîtes ont été incubées à 37°C pendant 24 heures. L'activité antibactérienne a été estimée en mesurant le diamètre de la zone d'inhibition autour de chaque échantillon de HPGR et NHPGR et chaque disque de CTAC.



5 Techniques d'analyses et de caractérisations

5.1 Spectrométrie infrarouge (IR)

Au laboratoire SEA2M de l'université de Mostaganem le spectromètre infrarouge à transformé de Fourier Shimadzu 1240 a été utilisé pour effectuer pour les analyses FTIR. Le spectromètre était contrôlé par ordinateur pour la gamme d'absorbance entre 500 et 4000 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} . L'analyse a consisté à disperser des échantillons en poudre dans du KBr, puis à les comprimer en pastilles contenant 0.5% de l'échantillon à analyser. Les nombres d'ondes obtenus ont été exprimés en cm^{-1} .



5.2 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un instrument Smartlab SE à CRAPC de Mostaganem. L'instrument était équipé d'une source de rayonnement $\text{CuK}\alpha$ d'une longueur d'onde de 1.5418 Å. L'analyse a été effectuée dans la plage 2θ de 10 à 70° et à température ambiante. La procédure a été menée avec beaucoup de soin et d'expertise.



5.3 Les analyses thermiques (ATG/DSC)

Le laboratoire Structure Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'université de Mostaganem a effectué les analyses ATG/DSC à l'aide d'un instrument Discovery SDT650. Le test a été effectué sous atmosphère d'azote sur une plage de température de 17 à 600°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min.



5.4 Microscopie électronique de balayage (MEB)

L'analyse de microscopie électronique à balayage (MEB) a été effectuée à CRAPC de Mostaganem en utilisant un instrument Thermoscientific Apreo 2C. Au préalable les échantillons ont été méticuleusement séchés et réduits en poudre puis fixé à l'aide d'une pate d'argent sur un support en aluminium. Les micrographes ont été obtenus en utilisant une tension d'accélération de 10 KV.



Résumé

Résumé

Cette thèse comporte trois parties importantes. La première partie est centrée sur la synthèse et la caractérisation de polymère hyperbranché. L'étude a consisté à synthétiser le polyglycidol hyperbranché (HPG) en utilisant Maghnite-H⁺ (l'argile algérienne activée par l'acide sulfurique) comme catalyseur naturel et sous ultrason. La deuxième partie est traitée la synthèse et la caractérisation de l'estérification de polymère hyperbranché par la colophane (HPGR) sous les ondes ultrasonores et en présence de la Maghnite-H⁺. Différentes méthodes telles que les analyses IR, ATG, DSC et MEB ont permis de confirmer la structure moléculaire de polymère et de copolymère. La troisième partie de la thèse est concentrée sur la combinaison de polyglycidol greffe par la colophane et de l'argile modifiée organiquement (Maghnite-CTA) sous ultrason pour synthétiser le nanocomposite polyglycidol-colophane/Maghnite-CTA (NHPGR). Les caractérisations de nanocomposite obtenus à l'aide de tests IR, XRD, MEB, ATG, DSC montre les modifications de nanocomposite par rapport au polymère pure et que la synthèse de nanocomposite a été réussie. La quatrième partie est axée sur l'activité antimicrobienne de polymère greffé (HPGR) et de nanocomposite (NHPGR) contre les bactéries gram positive et négative a enregistré des résultats favorables chacun d'eux, d'où le nanocomposite a démontré des meilleurs résultats par rapport au polymère hyperbranché greffé grâce à la propriété du renfort utilisé.

Mots clés : Maghnite-H⁺, Ultrason, Maghnite-CTA, polymère hyperbranché, nanocomposite, activité antibactérienne.

ملخص

تحتوي هذه الأطروحة على ثلاثة أجزاء مهمة. يركز الجزء الأول على توليف وتوصيف البوليمر شديد الالتصاق. تألفت الدراسة من تصنيع البولي جليسيديول شديد الالتصاق (HPG) باستخدام مغنيت H^+ (الطين الجزائري الذي ينشطه حمض الكبريتيك) كمحفز طبيعي وتحت الموجات فوق الصوتية. يتم معالجة الجزء الثاني بتركيب وتوصيف استرة البوليمر المفرط السمرة بواسطة الروزين (HPGR) تحت الموجات فوق الصوتية وفي وجود. مغنيت H^+ أكدت طرق مختلفة مثل تحليلات IR و ATG و DSC و SEM البنية الجزيئية للبوليمر والبوليمر المشترك. يركز الجزء الثالث من الأطروحة على الجمع بين طعم البولي جليسيديول بواسطة الورد والطين المعدل عضوياً مغنيت - CTA تحت الموجات فوق الصوتية لتصنيع بولي جليسيديول-كولوفان/مغنيت CTA- (NHPGR). يُظهر توصيف المركبات النانوية التي تم الحصول عليها باستخدام اختبارات IR و XRD و SEM و ATG و DSC تعديلات المركبات النانوية مقارنة بالبوليمر النقي وأن تخليق المركبات النانوية كان ناجحاً. يركز الجزء الرابع على النشاط المضاد للميكروبات للبوليمر المطعم (HPGR) والبكتيريا النانوية (NHPGR) ضد البكتيريا الإيجابية والسلبية للجرام التي سجلت نتائج إيجابية لكل منها، ومن ثم أظهر المركب النانوي نتائج أفضل مقارنة بالبوليمر المفرط التفرع مطعم بفضل خاصية التعزيز المستخدم.

الكلمات المفتاحية: مغنيت H^+ - الموجات فوق الصوتية - مغنيت - CTA - البوليمر المفرط التفرع - المركبات النانوية - مغنيت - CTA - النشاط المضاد للميكروبات.

Summary

This thesis is divided into three main parts. The first part focuses on the synthesis and characterisation of hyperbranched polymer. The study consisted in the synthesis of hyperbranched polyglycidol (HPG) using Maghnite-H⁺ (Algerian clay activated by sulphuric acid) as a natural catalyst and under ultrasound. The second part deals with the synthesis and characterisation of the esterification of hyperbranched polymer by rosin (HPGR) under ultrasound waves and in the presence of Maghnite-H⁺. Various methods such as IR, ATG, DSC and SEM analyses were used to confirm the molecular structure of the polymer and grafted polymer. The third part of the thesis focused on the combination of polyglycidol grafted with rosin and organically modified clay (Maghnite-CTA) under ultrasound to synthesise the polyglycidol-colophane/Maghnite-CTA nanocomposite (NHPGR). The characterisation of the nanocomposite obtained using IR, XRD, SEM, ATG and DSC tests shows the modifications of the nanocomposite compared with the pure polymer and that the nanocomposite synthesis was successful. The fourth part focuses on the antimicrobial activity of grafted polymer (HPGR) and nanocomposite (NHPGR) against gram positive and negative bacteria recorded favourable results each, where the nanocomposite showed better results compared to the grafted hyperbranched polymer due to the property of the reinforcement used.

Key words : Maghnite-H⁺, Ultrasound, Maghnite-CTA, hyperbranched polymer, nanocomposite, antibacterial activity.