



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM



**Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique**  
**Département de Chimie.**  
**Filière : Chimie appliquée.**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES  
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie.  
Option : **Chimie appliquée.**

Présenté par :

**Meziane Zerrouki**

THEME :

**Nanocomposites Verts à base des terpènes et du nanocaly**

Soutenu le : 23/06/2024

Devant le jury composé de :

**Président : Dr M.Belalia**

**Examineur : Dr S.Bourahla**

**Encadrant : Dr DERDAR Hodhaifa (MRA)**

**Co-encadrant : Dr Hamoudi Naima (MAB)**

Année Universitaire 2023-2024

# Remerciements

*Au début de mon discours, je dois d'abord remercier Dieu Tout-Puissant de m'avoir permis d'atteindre ce haut niveau scientifique, et de m'avoir ouvert la voie pour faire ce travail.*

*J'adresse également mes plus grands remerciements et ma gratitude à M. **Derdar Hodhaifa**, qui a eu la gentillesse d'accepter la direction de mon mémoire de maîtrise, et qui m'a donné son temps précieux, sa mer d'informations et son ampleur. L'expérience, qui a été un excellent ajout au travail de recherche, car ses conseils et ses conseils ont été le phare que j'ai utilisé dans tous mes travaux de recherche. Je demande à Dieu Tout-Puissant de le récompenser avec la meilleure récompense.*

*Nous tenons à remercier **Dr M.Belalia** , d'avoir accepté de présider le jury ainsi que **Dr S.Bourahla** , d'avoir bien voulu examiner et commenter ce modeste ouvrage.*

*J'adresse mes remerciements et ma gratitude aux ingénieurs du laboratoire et à tous les enseignants de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences Informatiques de l'Université de Mostaganem, qui ont fait de nous ce que nous sommes aujourd'hui.*

*Enfin, nous remercions tous les étudiants de promotion en Chimie Appliquée (2023-2024).*

# Je dédie ce travail

*Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour :  
À celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espoirs, à la source d'amour  
Incessible, à la mère des sentiments fragiles qui ma bénie par ces*

*Prières..... ma mère*

*À mon support dans ma vie, qui m'a appris m'a supporté et ma  
dirigé*

*Vers la gloire...mon père*

*à mon chère frère*

*et mes chères sœurs*

*A tous les amis... étudiants de promotion  
en Chimie Appliquée (2023-2024)...*

## Sommaire :

Introduction générale .....	1
1Introduction:.....	2
Les terpènes :.....	3
1. Historique: .....	3
2. Définition : .....	3
3. Structure chimique : .....	3
4. L'Origine des terpènes .....	3
1. Propriétés des terpènes :.....	3
Acide de Lewis : .....	4
2.Réaction catalysée par chlorure d'aluminium : .....	4
4.Introduction.....	5
II. Les différents types de copolymères:.....	5
III. Importance de la copolymérisation:.....	5
V. Copolymérisation du $\alpha$ -pinène avec le $\beta$ -pinène catalysée $AlCl_3$ .....	5
V.1.2 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire RMN $^1H$ : .....	5
V.1.3 Analyse Calorimétrique Différentielle à balayage (DSC): .....	5
V. Conclusion :.....	5
Introduction : .....	6
Définition des nanocomposites: .....	6
Classification des nanocomposites : .....	6
Morphologie des nanocomposites :.....	6
Elaboration des nanocomposites polymère/argile :.....	6
Synthèse des nanocomposites : .....	6
VI.2.2. Caractérisation des nanocomposites obtenus : .....	7
VI.2.2.a. Caractérisation par FT-IR : .....	7
VI.2.2.b. Caractérisation par DRX : .....	7
VI.2.2.c. Analyse thermogravimétrique (ATG): .....	7
VI.2.2.d. La microscopie électronique à balayage (MEB) : .....	7
VI.2.2.e. Activité Anti-Oxydante des Nanocomposites :.....	7
VII.Conclusion : .....	8

*INTRODUCTION*

*GEGNERALE*

# Introduction générale

---

## Introduction générale

*Au fil des siècles, les polymères ont joué un rôle crucial dans la plupart des avancées majeures des principaux secteurs industriels, tels que la construction, l'automobile, l'habillement, l'agriculture, la santé et l'aéronautique.*

*Les polymères sont constitués de grandes macromolécules, et leur fabrication nécessite une étape de polymérisation à partir de molécules plus petites appelées monomères. La diversité des utilisations, des structures et des propriétés des polymères rend leur classification complexe. Cependant, ils peuvent être regroupés en trois grandes familles industrielles : les polymères de commodité, les plastiques techniques et les polymères de spécialité. Les premiers, incluant les polyéthylènes et le polychlorure de vinyle, sont produits en grandes quantités et leur nombre est relativement limité. À l'inverse, les polymères de spécialité sont nombreux et sont généralement fabriqués à plus petite échelle lorsqu'ils sont intégrés dans des matériaux. [1]*

*La chimie durable appliquée aux réactions de polymérisation est un domaine qui cherche à développer des méthodes efficaces et écologiques pour la production de polymères. Cela inclut l'utilisation de ressources renouvelables et le développement de procédés de polymérisation sans solvant. En effet, la grande diversité des ressources renouvelables, ainsi que leur composition chimique et structure, montre un fort potentiel pour produire des polymères plus durables en remplacement des polymères traditionnels dérivés de ressources fossiles.*

*Le concept de « chimie verte » (« green chemistry ») a été développé aux États-Unis au début des années 1990 dans le but de fournir un cadre pour la prévention de la pollution associée aux activités chimiques. Introduit en 1998 par les chimistes américains Paul Anastas et John C. Warner, qui faisaient partie de l'Agence américaine de protection de l'environnement (EPA), ce concept vise à promouvoir des pratiques chimiques plus sûres et plus durables.*

*La chimie verte vise à concevoir des produits et des procédés chimiques qui réduisent ou éliminent l'utilisation et la production de substances dangereuses. Elle repose sur 12 principes fondamentaux qui guident la création de solutions chimiques plus sûres et plus durables.*

# Introduction générale

---

*1. Prévention. 2. Economie d'atomes. 3. Catalyseur. 4. Synthèses – toxiques. 5. Produits chimiques + sûrs. 6. Réduire l'utilisation de solvants et d'auxiliaires. 7. Analyse en temps réel pour prévenir la pollution. 8. Minimiser les risques d'accidents. 9. Réduire les produits dérivés (gpts protecteurs). 10. Minimiser les dépenses énergétiques. 11. Biodégradabilité. 12. Matières premières alternatives renouvelables. [2]*

*Pour satisfaire aux normes industrielles tout en respectant l'environnement de manière économique, les acides ont été remplacés par un éco-catalyseur à base d'argile appelé Maghnite. Ce catalyseur, de type montmorillonite, a été largement étudié . [3-5]*

*Dans cette étude, les monomères choisis est d'origine végétale (terpènes), ainsi l'argile naturelle, Nano-clay.*

*Ce mémoire est structuré, après une introduction générale, en trois chapitres comme suit :*

- Chapitre 1 : présente un rappel bibliographique concernant les terpènes.*
- Chapitre 2 : Copolymérisation du  $\alpha$ -pinène avec le  $\beta$ -pinène catalysée par  $AlCl_3$ .*
- Chapitre 3 : regroupe des résultats expérimentaux de la synthèse et caractérisation des nanocomposites copolymères/Argile, en utilisant nano-clay comme un nanorenfort vert. Mais aussi une étude sur l'activité anti-oxydante de ces derniers.*

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: Matériaux polymères enjeux et perspectives, observation Français des techniques avancées, MASSON, Editeur 120, bd Saint-Germain 75280 Paris Cedex 06, juin 1995.
- [2]: Dr. Aurore Richel. Unité de chimie Biologique industrielle université of liège- Gembloux Agro-Bio Tech. La chimie verte. Principes généraux et illustration pour la valorisation des agroressources. 24-Aout-2011.
- [3]: M. Belbachir, A. Bensaoula, Composition and method for catalysis using bentonites. U.S.Patent 7094823, USA, 2006.
- [4]: Hodhaifa Derdar et col. Synthesis and characterization of copolymers and nanocomposites from limonene, styrene and organomodified-clay using ultrasonic assisted method. Polymers, 2022.
- [5]: Hodhaifa Derdar. Green Copolymerization of Limonene with  $\beta$ -Pinene Catalyzed by an Eco-Catalyst Maghnite-H<sup>+</sup>. Polymer science, 2018.

*Rappels*

*Bibliographiques*

## I. Introduction:

Dans le premier chapitre, nous présenterons une revue bibliographique en trois parties. La première partie se concentrera sur les terpènes de manière générale, en couvrant leur définition, leurs différentes formes, propriétés et utilisations.

Ensuite, nous examinerons les deux terpènes principalement utilisés dans notre étude, le  $\beta$ -pinène et  $\alpha$ -pinène, en discutant de leurs définitions, usages, biosynthèses et propriétés. Enfin, la troisième partie sera dédiée aux généralités sur les acides de Lewis, en particulier le chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ), en détaillant ses propriétés et sa structure en tant qu'initiateur pour la polymérisation cationique, ainsi que certaines réactions réalisées avec ce catalyseur.

## II. Les terpènes :

### I.1. Historique:

Les terpènes ont été nommés en 1863 par le chimiste allemand Kekulé, en référence à la térébenthine, qui, outre les acides résiniques, contient également des hydrocarbures (le terme allemand pour térébenthine étant "Terpentin"). Initialement, ces composés ont été qualifiés de "terpènes", un terme qui a ensuite été spécifié de manière plus précise. Parmi les chercheurs les plus importants dans ce domaine des terpènes, on compte Otto Wallach, qui a collaboré avec Kekulé, et Lavoslav Ružička. En 1964, Feodor Lynen et Konrad Bloch ont décrit la biosynthèse des terpènes, et en 1965, Feodor Lynen a publié un livre intitulé "L'acide acétique activé : Terpènes et acides gras". [1]

### I.2. Définition :

Les terpènes, dérivés de l'allemand "Terpen" de "das Terpentin" (térébenthine), constituent une classe d'hydrocarbures produits par de nombreuses plantes, notamment les conifères. Ils sont les principaux composants de la résine et de la térébenthine obtenues à partir de la résine. [1]

Les terpènes forment l'une des plus grandes familles de composés organiques, produits par diverses plantes, notamment les conifères, ainsi que par certains insectes, microorganismes marins et champignons. La plupart des terpènes dérivent de l'isoprène (2-méthyl-1,4-butadiène), qui peut se lier ensemble "tête-bêche" pour former des chaînes et des anneaux linéaires. [2]

Les terpènes sont ubiquitaires dans le règne du vivant, avec une grande diversité de structures, de propriétés physiques et chimiques, ainsi que d'activités biologiques. Nombre d'entre eux sont exploités à grande échelle dans diverses industries, telles que l'industrie cosmétique et des parfums, l'industrie du caoutchouc, et l'industrie agroalimentaire pour leurs propriétés aromatiques et leurs capacités colorantes. [3]

Les terpènes sont des composés aromatiques naturellement présents dans de nombreuses plantes. [4]

### **I.3. Structure chimique :**

Les terpènes sont du formule brutes  $(C_5H_8)_n$

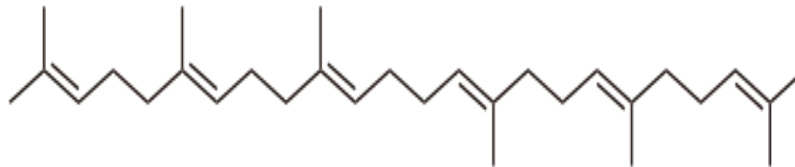


Figure 1: structure chimique de terpènes

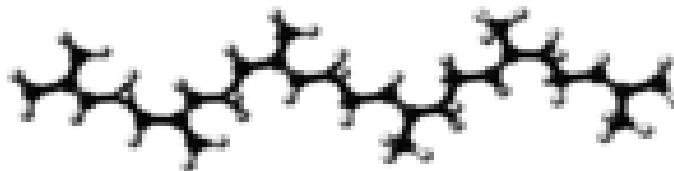


Figure 2: Structure du squalène, un terpène

### **I.4. L'Origine des terpènes**

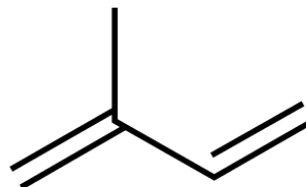
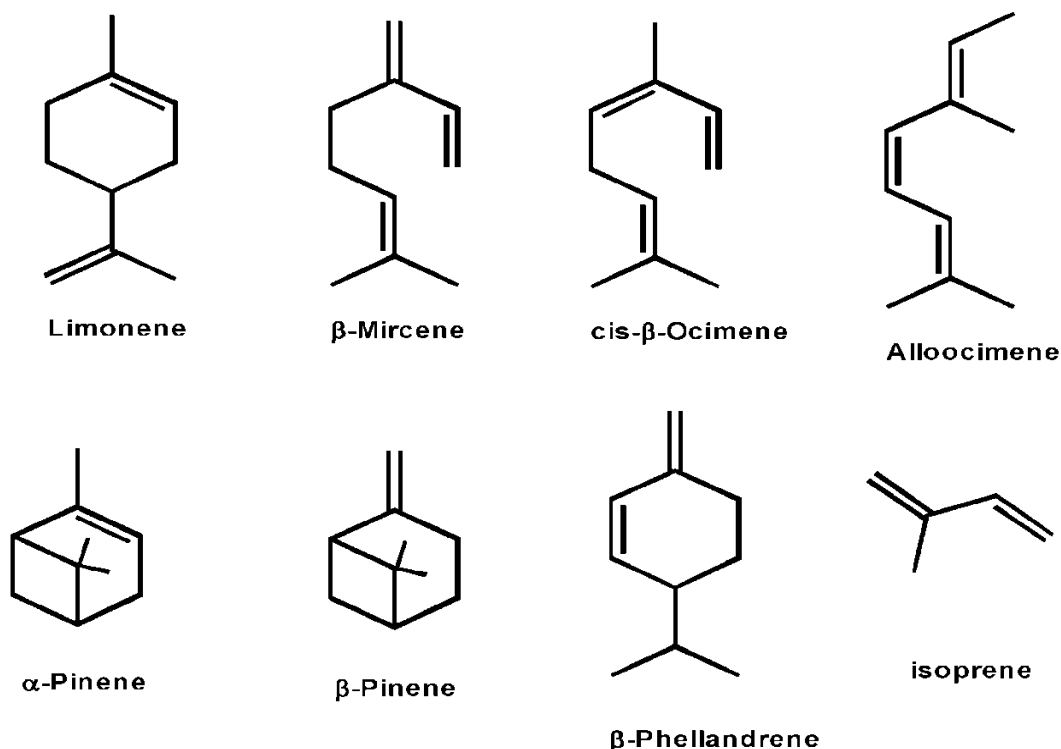


Figure 3: Structure de l'isoprène, un diène en C5.

Les terpènes ne sont pas directement formés à partir de l'isoprène ( $C_5H_8$ ), bien que leur formule de base soit basée sur des multiples de celle-ci, c'est-à-dire  $(C_5H_8)_n$ . En réalité, les terpènes sont produits à partir de l'isopentényl-pyrophosphate (IPP), qui réagit avec une molécule d'amorce telle que le diméthylallyl-pyrophosphate (DMAPP), le géranyl-pyrophosphate (GPP), le géranylgéranyl-pyrophosphate (GGPP), etc. En revanche, l'isoprène peut être facilement obtenu par la dégradation des terpènes. [5]



**Figure 4:** Représentation des monoterpènes les plus présents dans la nature

### **I.1. Propriétés des terpènes :**

Les terpènes ont deux propriétés fondamentales :

-ils ont des propriétés odoriférantes chez les végétaux. Un exemple commun est le géranium ;

-du fait de l'alternance de simples et doubles liaisons (conjuguées) qui est caractéristique de la molécule, ils interagissent avec la lumière. [6]

Les terpènes sont incolores, bien que les échantillons impurs soient souvent jaunes. Échelle des points d'ébullition avec la taille moléculaire : terpènes, sesquiterpènes et diterpènes respectivement à 110, 160 et 220 °C.

Très apolaires, ils sont insolubles dans l'eau. Étant des hydrocarbures, ils sont hautement inflammables et ont une faible densité (flottent sur l'eau).

Les monoterpènes sont des terpènes de poids moléculaire inférieur et peuvent se volatiliser rapidement pendant le traitement impliquant de la chaleur et décarboxylation. Les sesquiterpènes sont des terpènes de plus gros poids moléculaire et se volatilisent à des températures plus élevées et restent après nombreuses étapes de traitement. [7]

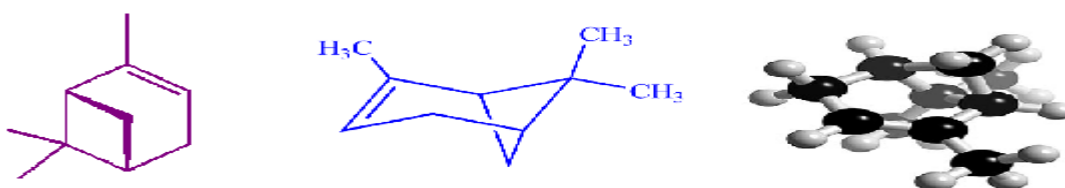
## II. Exemples de terpènes

Les terpènes les plus étudiés, sont les pinènes et limonène

- **$\alpha$ -pinène**

L'alpha pinène est un monoterpène tricyclique. Il a pour isomère le bêta-pinène. Il est réputé pour ses propriétés antiseptiques ; Il peut aussi être prescrit en cas d'hypersécrétion bronchique.

Il est présente dans de nombreuses plantes, comme la menthe, la lavande, la sauge et le gingembre. On la trouve aussi dans l'essence de térébenthine. La molécule d' $\alpha$ -pinène est comparable à celle du camphre sans atome d'oxygène. Même si l'essence de pin se trouve dans la nature, on la prépare par l'action d'un acide sur l' $\alpha$ -pinène, ce qui le transforme en  $\alpha$ -terpinéol ( $C_{10}H_{18}O$ ), constituant majoritaire de l'essence de pin et la molécule responsable de l'odeur du genièvre [8].



**Figure 5 :** la molécule  $\alpha$ -pinène. [9]

- **$\beta$ - pinène**

Le  $\beta$ -pinène est un monoterpène bicyclique. Il a pour isomère l' $\alpha$ -pinène. Il est connu pour ses propriétés antiseptiques. Il est présent dans de nombreuses plantes, comme le romarin, le persil, le basilic, l'Achillée millefeuille, la rose et l'essence de térébenthine. Ceci est l'un des composés les plus abondants libérés par les arbres forestiers. [10] Si oxydé dans l'air, les produits allyliques de la famille de pinocarveol et myrténol prévalent. [11, 12]

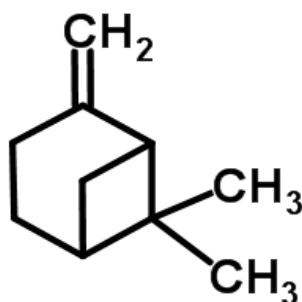


Figure 6 : la molécule du  $\beta$ -pinène.

### III. Acide de Lewis :

Tel que défini en 1923 par le chimiste américain Gilbert Newton Lewis, est un composé susceptible d'accepter un doublet d'électrons et qui possède une lacune électronique sur sa couche de valence (couche périphérique). Dans la molécule de trifluorure de bore, par exemple, la couche de valence du bore comporte trois électrons, liés chacun à un atome d'hydrogène. Il reste donc une place libre pour un doublet supplémentaire. Un acide de Lewis peut être un ion ( $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Al^{3+}$  ...) ou une molécule neutre ( $BF_3$ ,  $Br_2$ ,  $AlCl_3$ ...).

La définition de Lewis explique donc le comportement acide de certaines substances non considérées comme acides au sens de Brønsted. Les deux acides ont cependant en commun la capacité à abaisser le niveau de pH d'une solution aqueuse. [13]

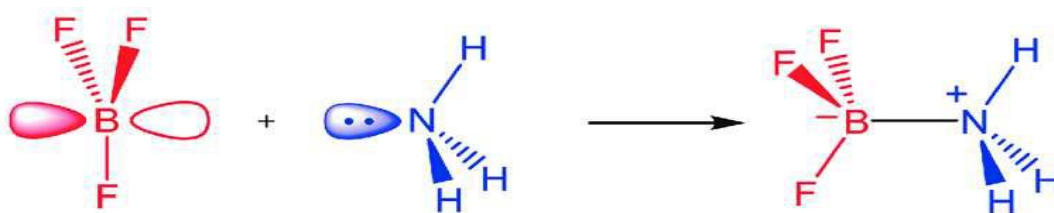


Figure 5: La réaction acido-basique entre l'acide de Lewis trifluorure de bore ( $BF_3$ ) et l'ammoniac ( $NH_3$ ) forme un adduit de Lewis.

#### III.1. Le Chlorure d'Aluminium $AlCl_3$

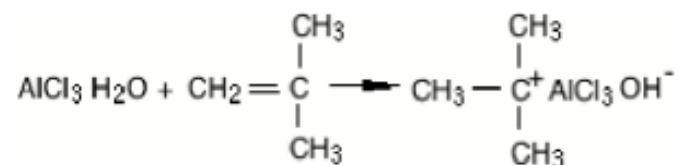
Le chlorure d'aluminium ( $AlCl_3$ ) aussi appelé trichlorure d'aluminium, ou chlorure d'aluminium(III), est un sel d'aluminium et de chlore. La forme anhydre possède une structure particulière : bien qu'étant un halogénure d'un métal très électropositif, les liaisons chimiques sont principalement covalentes et non pas ioniques comme on pourrait s'y attendre. Cela a

notamment pour conséquence qu' $\text{AlCl}_3$  possède des températures de fusion et de sublimation basses ( $178\text{ }^\circ\text{C}$  pour cette dernière), et qu'à l'état liquide, il conduit mal l'électricité contrairement aux halogénures ioniques comme le chlorure de sodium. Ce composé existe à l'état solide sous la forme d'un réseau hexacoordiné. [14, 15].

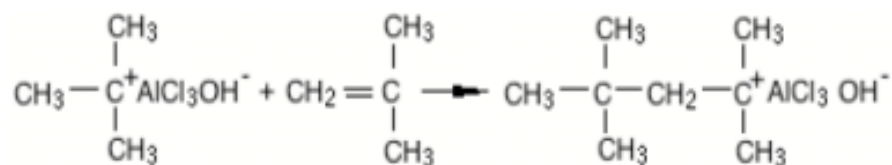
### III.2. Réaction catalysée par chlorure d'aluminium :

La synthèse polyisobutylène à partir de l'isobutylène  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  a été réalisée en utilisant avec  $\text{AlCl}_3$  comme amorceur à la température de  $-95\text{ }^\circ\text{C}$ , dans du chlorométhane. Le schéma réactionnel est le suivant [16]:

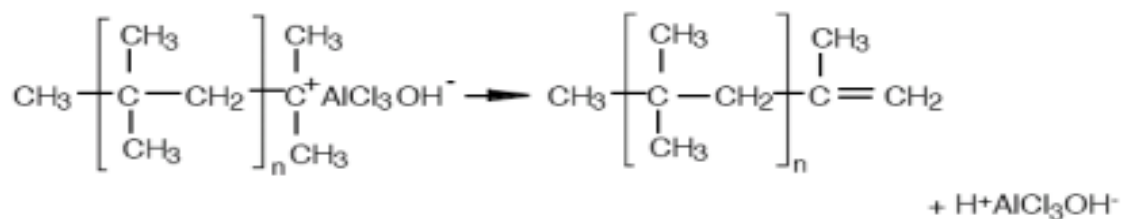
- Amorçage :



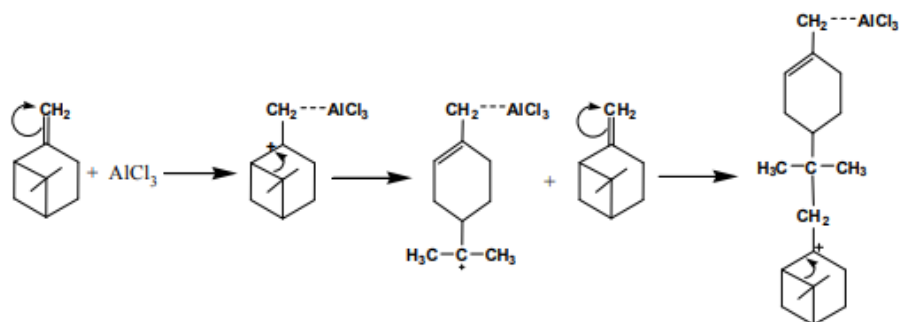
- Propagation:



- Terminaison:



Par amorçage cationique classique la réaction de polymérisation de  $\beta$ -pinène est catalysée par  $\text{AlCl}_3$  (chlorure d'Aluminium) qui est éliminé par simple lavage le produit obtenu est un solide incolore, stable et non toxique. [17]



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Pierre Avenas, Minh-Thu Dinh-Audouin, La prodigieuse histoire du nom des éléments, EDP sciences, 2018, p. 193
- [2] A. Mohammad, Green solvents. I, Properties and application in chemistry. Springer, New York 2012
- [3] Hodhaifa Derdar. Green Copolymerization of Limonene with  $\beta$ -Pinene Catalyzed by an Eco-Catalyst Maghnite- $H^+$ . Polymer science, 2018.
- [4] J. Bruneton. Medicinal pharmacognosy, photochemistry, plants, 2Edition, Université de paris sud, France, pp.389-617.1993.
- [5] J. Sun. Alternat. Med. Rev 12,pp-29-264. 2007.
- [6] A. Mohammad. In Green solvents. I, Properties and application in chemistry, (Eds: Inamuddin), Springer, New York. 2012.
- [7] R. T. Mathers, K. Damodaran. J. Polym. Sci. A Polym. Chem., 45, 15. 2007.
- [8]. E.T. Griffiths, P.C. Harries, R. Jeffcoat AND P.W. Trudgill. *Purification and Properties of  $\alpha$ -Pinene Oxide Lyase from Nocardia sp. Strain P18.3* Nov, p. 4980-4983. 1987.
- [9]. A. Charles Brown and K. Prabhakav, W. Jadhav. Cheked by Janet. Grissom and Edwin Vedejs. Organic Syntheses, Coll. Vol. 8, P.553 (1993); Vol. 65, P.224. 1987.
- [10]. I. Ayaz. Allahverdiev, Said Irandoust, Bengt Andersson, Dmitry Yu. Murzin, App. Catalysis A: General 198, 197-206. 2000.
- [11]. C. Geron, et al. A review and synthesis of monoterpene speciation from forests in the United States. *Atmospheric Environment* 34(11), 1761-81. 2000.
- [12]. U. Neuenschwander, et al. Peculiarities of  $\beta$ -pinene autoxidation. *ChemSusChem* 4(11), 1613-21. 2011.
- [13] Caractérisation et modélisation de la propagation des ondes électromagnétiques à 60 GHz à l'intérieur des bâtiments. Sylvain Collonge Soutenance de doctorat 17 décembre 2003.
- [17] Sohrabi Y., Shokoohizadeh M.J., Tabar F.R., Mirzaei N., Bagheri A., Ghadiri S.K., ... et Charganeh S.S. (2018), Surveying the utilization of aluminum chloride in water treatment, *Advanced Scientific Research*.

*Copolymérisation  
du  $\alpha$  -pinène avec  
le  $\beta$  -pinène*

## I. Introduction

Les polymères peuvent être synthétisés à partir d'un seul monomère, ce qui donne des homopolymères, ou à partir de plusieurs monomères, conduisant à des copolymères. Selon le mode opératoire et la réactivité des monomères, ces derniers peuvent s'insérer de différentes manières dans les macromolécules. Les copolymères présentent un intérêt particulier en raison de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques, qui se situent entre celles des homopolymères correspondants. [1, 2]

Les techniques de copolymérisation sont extrêmement diverses, offrant la possibilité d'ajuster la structure moléculaire du copolymère pour former une microstructure spécifique, simplement en modifiant la nature et les proportions relatives des deux unités monomères du copolymère. Cette adaptation conduit à un ensemble prévisible de propriétés physiques, mécaniques et chimiques. [3].

Dans ce chapitre, nous avons examiné la copolymérisation de l' $\alpha$ -pinène avec le  $\beta$ -pinène, catalysée par  $AlCl_3$ . Les polymères produits ont été caractérisés à l'aide de plusieurs techniques, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN-1H) et la calorimétrie à balayage différentiel (DSC).

## II. Les différents types de copolymères:

On peut classifier les copolymères en différents types en fonction de la distribution des unités de répétition par rapport les unes aux autres. Les principales classifications incluent :

1-Copolymères statistiques (ou aléatoires) : Les unités de répétition des différents monomères sont distribuées de manière aléatoire le long de la chaîne polymère. [4, 5]

2-Copolymères alternés : Les unités de répétition des deux monomères se suivent de manière alternée le long de la chaîne polymère. [6, 7].

3-Copolymères blocs : Les unités de répétition des monomères sont regroupées en blocs distincts sur la chaîne polymère. [8]

4-Copolymères séquencés : Les unités de répétition des monomères sont regroupées en séquences distinctes sur la chaîne polymère. [9]

5-Copolymères greffés : Les unités de répétition d'un monomère (le greffon) sont attachées de manière covalente à une chaîne principale formée par un autre monomère. [8]

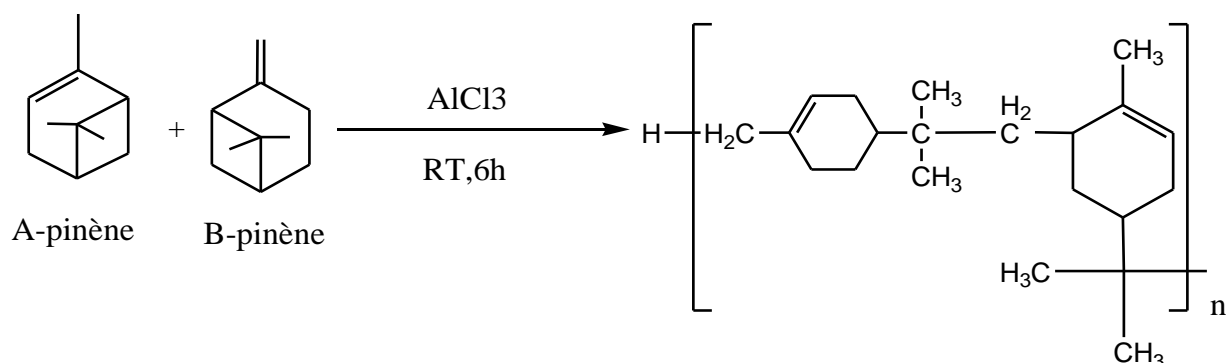
### III. Importance de la copolymérisation:

La copolymérisation offre la possibilité de synthétiser une gamme pratiquement infinie de produits en modifiant simplement la nature et les proportions relatives des deux unités monomères du copolymère. À titre d'exemple, les recherches menées par P. Biles et ses collègues ont porté sur la copolymérisation en bloc de N-vinyl-2-pyrrolidone avec N-hexylisocyanate, tandis que les études réalisées par K. Matyjaszewski et ses collaborateurs [10] ont examiné le greffage de N-vinyl-2-pyrrolidone sur le styrène afin d'améliorer les propriétés du polystyrène, un plastique connu pour sa fragilité aux chocs.

Chaque année, les États-Unis fabriquent plus de quatre millions de tonnes d'homopolymères et de copolymères, dont plus des deux tiers sont sous forme de copolymères.[11]

### V. Copolymérisation du $\alpha$ -pinène avec le $\beta$ -pinène catalysée $AlCl_3$

Nous avons synthétisé notre copolymère en utilisant de l' $\alpha$ -pinène, du  $\beta$ -pinène et de l' $AlCl_3$  comme catalyseur, dans des conditions de solution et à température ambiante. Dans un erlenmeyer de 50 ml, contenant 0,02 mol de  $\alpha$ -pinène et 0,02 mol de  $\beta$ -pinène (fournis par Aldrich), nous avons ajouté 5 % de catalyseur en utilisant du toluène (fourni par Aldrich) comme solvant. Le mélange a été agité pendant 6 heures. Le polymère précipité a été récupéré en le faisant réagir avec du méthanol froid. Le produit obtenu est une poudre blanche, qui a été séchée puis pesée.



Réaction de copolymérisation du  $\alpha$ -pinène avec le  $\beta$ -pinène catalysée par  $AlCl_3$

**V.1 Caractérisation :**

Les techniques d'analyse utilisées pour caractériser le produit obtenu sont :

- L'infrarouge à transformé de Fourier FT-IR.
- La résonance magnétique nucléaire de proton RMN-<sup>1</sup>H.
- La calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

**V.1.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier FT-IR :**

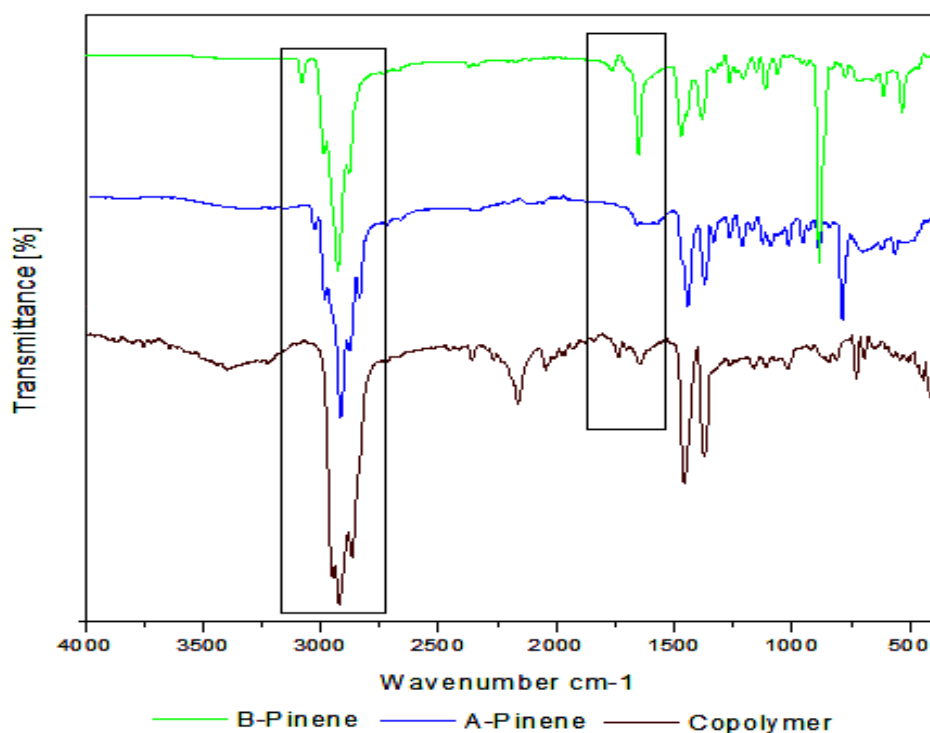
Cette technique permet :

- Identification des groupements fonctionnels d'un composé.
- Identification du type des liaisons chimiques.

Les analyses ont été effectuées au Centre de recherche scientifique et techniques n analyses physico-chimiques (CRAPC). L'appareil est un Bruker Alpha équipé d'un (ATR Diamond).

Le spectre IR du produit obtenu montre les bandes caractéristiques suivantes :

- 3020  $\text{cm}^{-1}$  =C-H- .
- 2918  $\text{cm}^{-1}$  C-H.
- 2868  $\text{cm}^{-1}$  C-H.
- 1640  $\text{cm}^{-1}$  C=C.
- 1367 – 1382  $\text{cm}^{-1}$  CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>.
- Une bande moins intense à 889  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence de la liaison C-H de groupe CH<sub>2</sub> hors plan.



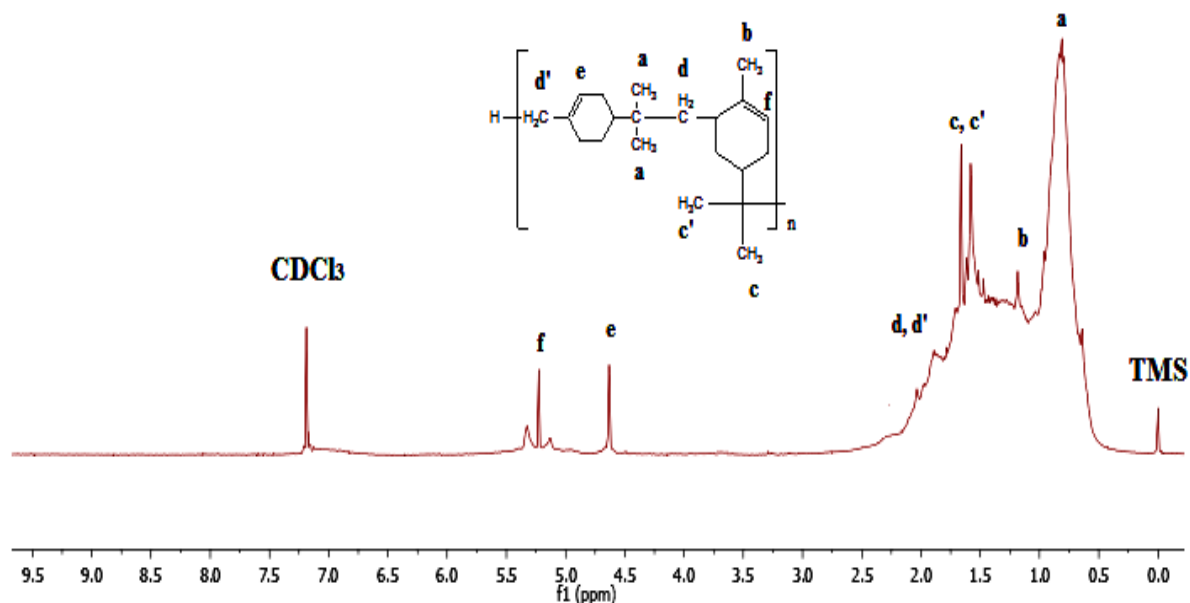
**Figure 1:** Spectre IR du copolymère obtenu

### V.1.2 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire RMN <sup>1</sup>H :

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire est un outil très puissant de détermination des structures chimiques. Les spectres RMN <sup>1</sup>H ont été enregistrés sur un appareil Bruker-Avance 400MHz, dans le CDCl<sub>3</sub>. (CRAPC).

Le spectre RMN<sup>1</sup>H du copolymère montre les déplacements chimiques suivants :

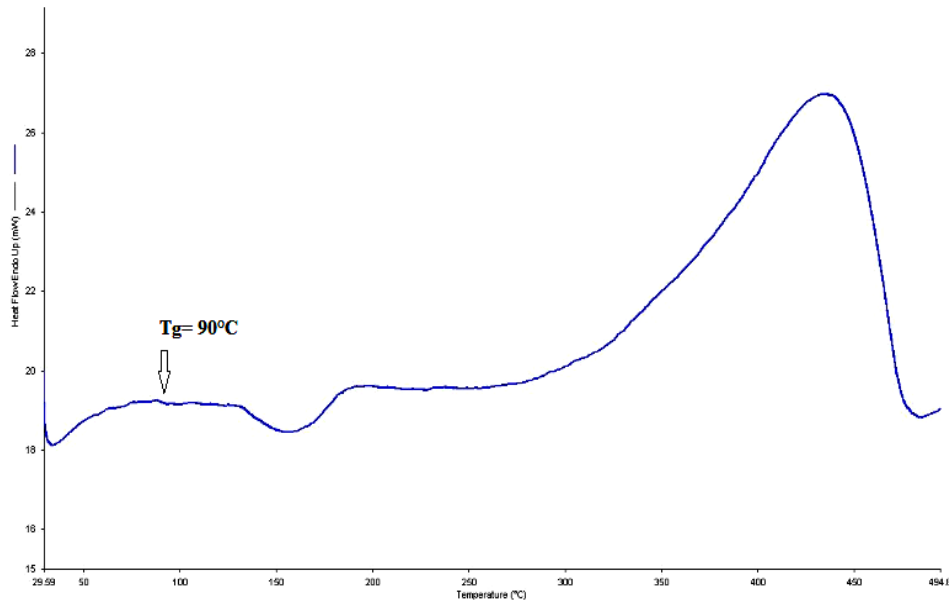
- Un pic singulier à 0,9 ppm correspond au proton (a) ;
- Un pic singulier à 1,2 ppm correspond au proton (b) ;
- Un pic singulier à 1,7 ppm correspond au proton (c, c') ;
- Un pic à 4,7 ppm correspond au proton (e) ;
- Un pic triplet à 5,4 ppm correspond au proton (f).



**Figure 2:** Spectre RMN du copolymère obtenu

### V.1.3 Analyse Calorimétrique Différentielle à balayage (DSC):

Les propriétés thermiques du copolymère obtenu sont déterminées par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). La figure montre les résultats des mesures DSC. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) enregistrée à partir de la courbe DSC du copolymère obtenu est de 90 ° C. De plus, la comparaison de la  $T_g$  du copolymère avec celles des autres polyterpènes [13], montre clairement qu'on a obtenu notre copolymère.



**Figure 3 :** Analyse DSC du copolymère obtenu

## V. Conclusion :

- La copolymérisation du  $\alpha$ -pinène avec le  $\beta$ -pinène catalysé par  $\text{AlCl}_3$  a été réalisée avec succès.
- La structure du copolymère a été confirmée par spectroscopie infrarouge (FT-IR), résonance magnétique nucléaire ( $\text{RMN-H}^1$ )
- l'Analyse Enthalpique Différentielle à balayage (DSC) montre une température de transition vitreuse  $T_g$  environ  $90^\circ\text{C}$ .

**REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]. G.Odian, la polymérisation. Principes ET applications: 3<sup>rd</sup> Ed. John Wiley and Sons, Inc. (1994).
- [2]. Leslie Howard Sperling. "Introduction to physical polymer science 4d' ed".John wiley & sons. (2006).
- [3]. M. Malanga, O. Vogl. *polym.Eng. Sci*, 23, pp 597. (1983).
- [4]. J.Kaovec, P.Karatochvil, A.D.Jenkins, I.Mita, I.M.Papisov, L.H.Sperling, et R.F.T.Stepto. *Pure & Appl. Chem*, 69, pp 2511. (1997).
- [5]. J.A.Brydson. *Plastics Materials*, Butterworth-Heinemann. (1999).
- [6]. J.R.Fried. *Polymer Science and Technology*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. (1995).
- [7]. US Patent N° 3, 959, 238. (1976).
- [8]. K. Matyjaszewski, K.L. Beers, A. Kern and S.G. Gaynor *J Polym Sci: Part A: Polym Chem* 36, pp. 823-830. (1998).
- [9]. G.Odian. *La Polymérisation -Principes ET Applications*, Polytechnica, Paris.(1994).
- [10]. P. Biles, G. Zorba, M. Pitsilalis and N. Hadjichristidis, *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 44, pp. 5719-5728. (2006).
- [11]. US Patent N° 3, 478, 005. (1969).
- [12] Hodhaifa Derdar et al, Green synthesis of polylimonene using Magnita-H<sup>+</sup> as catalyst. BCREC, 2019.

*Nanocomposites-verts*  
*polyterpènes/Argile*

## **I. Introduction :**

Au cours des dernières décennies, une nouvelle classe de matériaux, renforcés par des particules de taille nanométrique et appelés nanocomposites, a suscité un intérêt croissant. Cet intérêt a été initié par des chercheurs de Toyota au début des années 1990. En dispersant des argiles dans le polyamide 6 par polymérisation in situ, ils ont démontré une amélioration significative de la stabilité dimensionnelle, de la rigidité, de la température de déformation thermique et des propriétés barrières à l'eau et aux gaz des nanocomposites ainsi formés. Ces résultats ont ouvert de nouvelles perspectives pour les nanocomposites à matrice polymère dans de nombreux domaines scientifiques. [1, 2]

Ces dernières années, les nanocomposites à base de copolymères synthétiques sont progressivement remplacés par ceux fabriqués à partir de matériaux issus de ressources renouvelables, tels que les polymères naturels ou les polymères verts. Les nanocomposites dont la matrice est constituée d'un copolymère vert sont appelés nanocomposites verts.

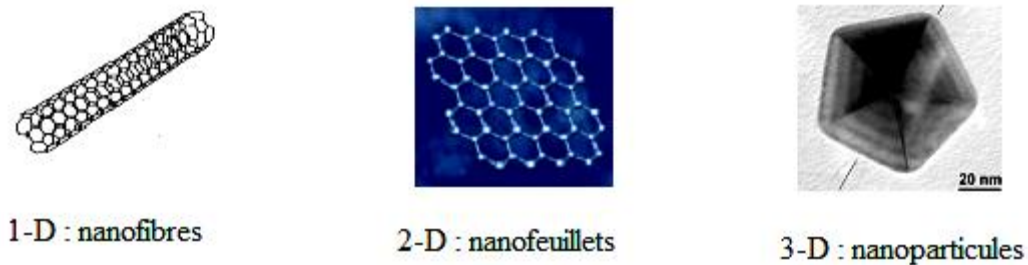
## **II. Définition des nanocomposites:**

Les nanocomposites peuvent être définis comme des nanomatériaux qui combinent une ou plusieurs phases distinctes afin de tirer parti des meilleures propriétés de chacune d'elles. Ce sont donc des matériaux multiphasés, dont au moins une phase est à l'échelle nanométrique ( $10^{-9}$  m) [3]. Dans le cas des nanocomposites polymères, cette phase est généralement un nanorenfort. Les nanorenforts peuvent être classés selon leur nature chimique, leur structure physique, mais sont le plus souvent classés selon la forme des particules. Les différents types de nanorenforts incluent les renforts monodimensionnels ou linéaires (comme les nanotubes de carbone), bidimensionnels ou en feuillets (comme les argiles ou les phyllosilicates), et tridimensionnels ou sous forme de nanoparticules (comme les nanoparticules métalliques).

## **III. Classification des nanocomposites :**

Les nanocomposites peuvent être classés selon la classification classique des composites, en fonction de la nature de la matrice (organique, métallique ou céramique), par ordre croissant de température d'utilisation. Les composites à matrice organique ne sont utilisés que dans une plage de température limitée (200 à 300°C), tandis que les composites à matrice métallique peuvent être utilisés jusqu'à 600°C et ceux à matrice céramique au-delà de

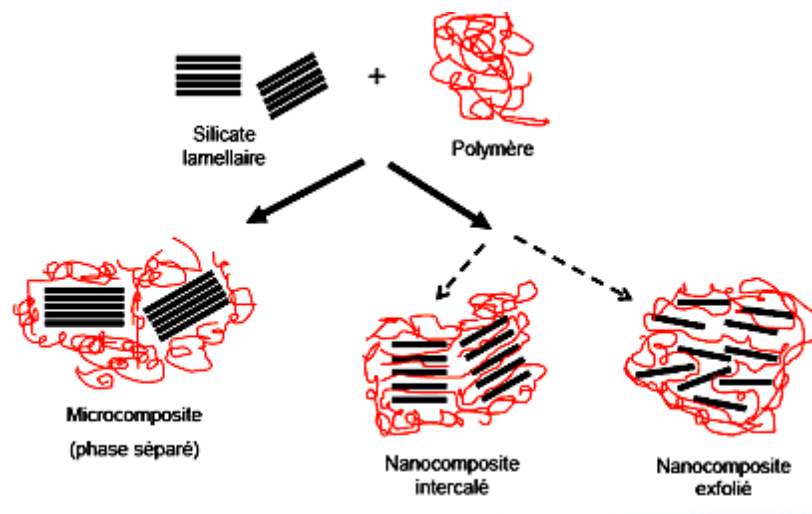
200°C. Aujourd'hui, les composites à matrice polymère sont les plus développés en raison de leur importance commerciale et de la maîtrise des nombreux procédés de fabrication impliquant des polymères nanostructurés, notamment ceux utilisant des charges de type argile. [4, 5]



**Figure 1** : les différents phases des nanocomposites.

#### IV. Morphologie des nanocomposites :

Il existe trois états de dispersion, déterminés par la méthode de préparation, le type de nanorenfort et la nature de la matrice polymère. Ces trois états sont illustrés dans la figure 2.



**Figure 2** : les différentes morphologies pour les nanocomposites polymère/argile [6, 7].

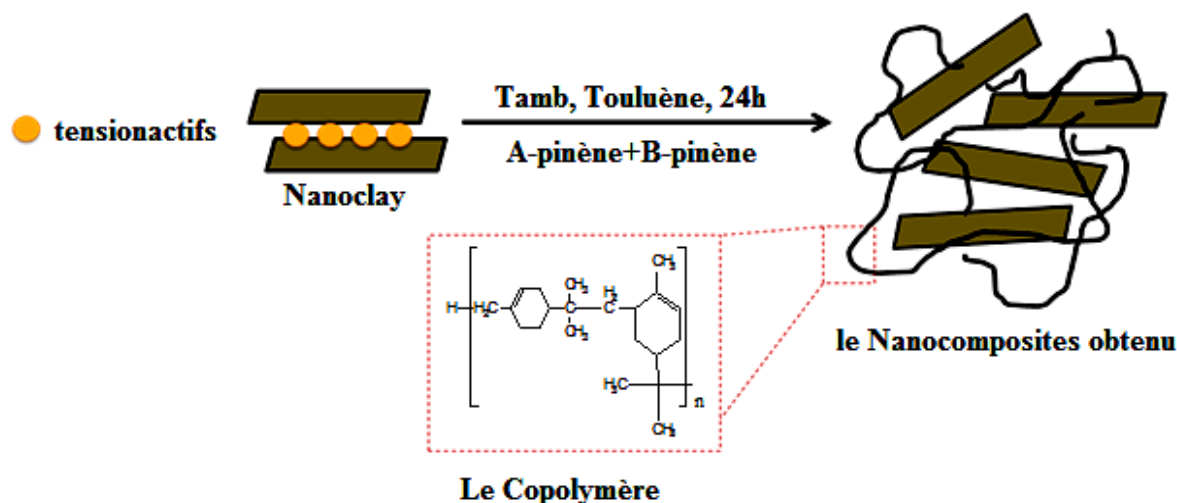
### V. Elaboration des nanocomposites polymère/argile :

Il existe quatre stratégies principales, souvent utilisées pour préparer des nanocomposites (figure3) :

- Mélange argile et polymère en solution.
- Polymérisation in situ.
- Polymérisation à l'état fondu.
- Synthèse des charges in situ.

### VI. Synthèse des nanocomposites :

On dissout 1 g de copolymère pur dans 50 ml de Toluène. La solution est ensuite agitée magnétiquement pendant 15 minutes pour assurer la dissolution complète du copolymère. Ensuite, on ajoute 2 % en masse d'argile (nano-clay) à la solution, puis le mélange est agité pendant 24 heures à température ambiante. Le nanocomposites est ensuite obtenu par précipitation dans le MeOH. En utilisant le même protocole, une série de nanocomposites  $\alpha$ p-co- $\beta$ p/clay a été réalisée en variant la quantité de nano-clay à 5, 8 et 10 % en masse.

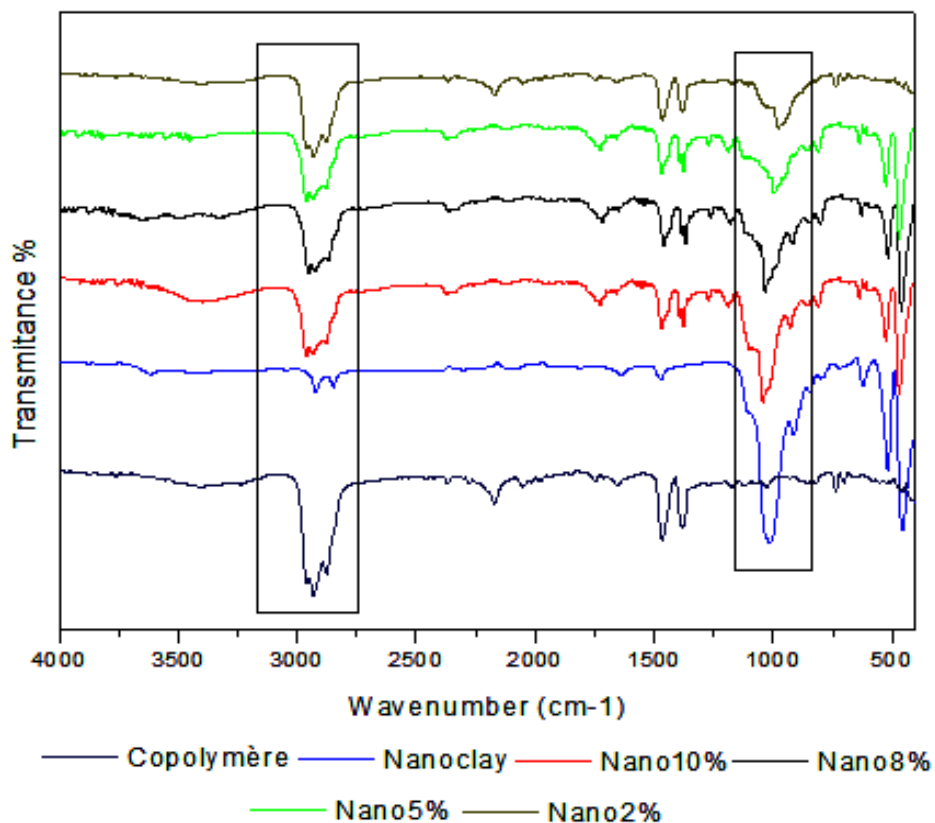


Schem 1 : élaboration des nanocomposites Polymère/Argile

**VI.2.2. Caractérisation des nanocomposites obtenus :****VI.2.2.a. Caractérisation par FT-IR :**

Pour permettre l'identification des différentes contributions, les spectres FT-IR du copolymère et des nanocomposites obtenus sont donnés sur la même figure. De la même manière, pour identifier les différentes bandes de vibrations caractéristiques du copolymère pur et de nano-clay, Les différentes bandes de vibration sont :

- Vibration d'élongation de la liaison C-H à  $2918\text{ cm}^{-1}$
- vibrations hors du plan de Si-O de la montmorillonite à  $1000\text{ cm}^{-1}$
- Vibration de la liaison C-H à  $1457\text{ cm}^{-1}$
- Vibration de la liaison  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  à  $1367$  et  $1382\text{ cm}^{-1}$



**Figure 3:** Spectre IR des nanocomposites obtenus

## VI.2.2.b. Caractérisation par DRX :

La figure représente les diffractogrammes RX du nanoclay et les nanocomposites obtenus.

Comparée à la réflexion basale ( $d_{001}$ ) de nano-clay située à  $5^\circ$ , celle des nanocomposites  $\alpha p$ -co- $\beta p$ /clay (5, 8 et 10 %) s'est déplacée vers des angles inférieurs, entre  $2,3^\circ$  et  $3,9^\circ$ , correspondant à des distances interfoliaires comprises entre 2,12 nm et 2,96 nm. Cela est attribué, d'une part, à un gonflement supplémentaire de l'argile causé par l'insertion du copolymère dans l'espace interfoliaire, et d'autre part, à une interaction entre le copolymère et la nano-clay. Les nanocomposites obtenus sont donc des nanocomposites intercalés pour des pourcentages en masse d'argile de 5, 8 et 10 %. Le diffractogramme RX du Nanocomposites obtenu par 2% d'argile ne montre aucune distance interfoliaire, ce qui confirme l'obtention d'un nanocomposites exfolié.

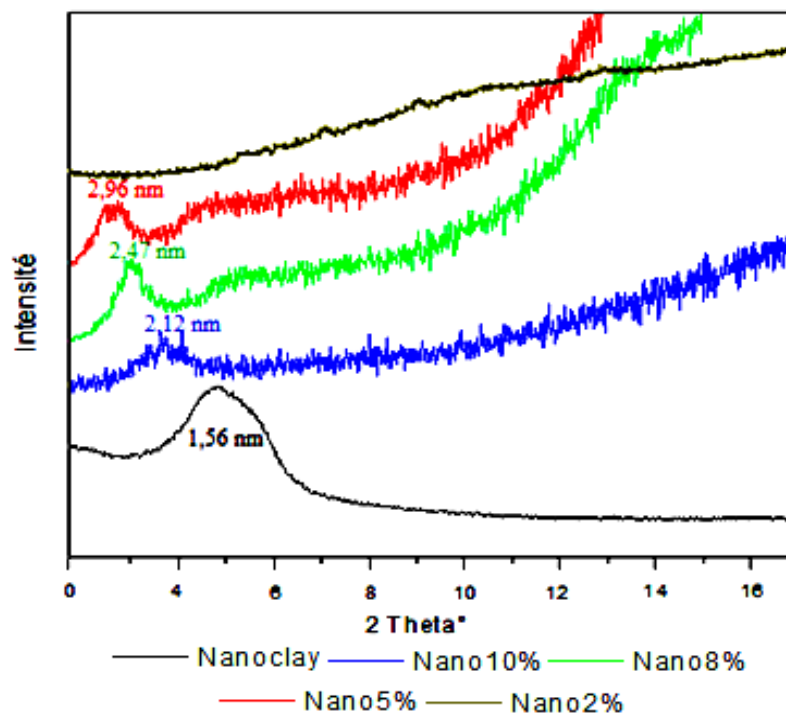
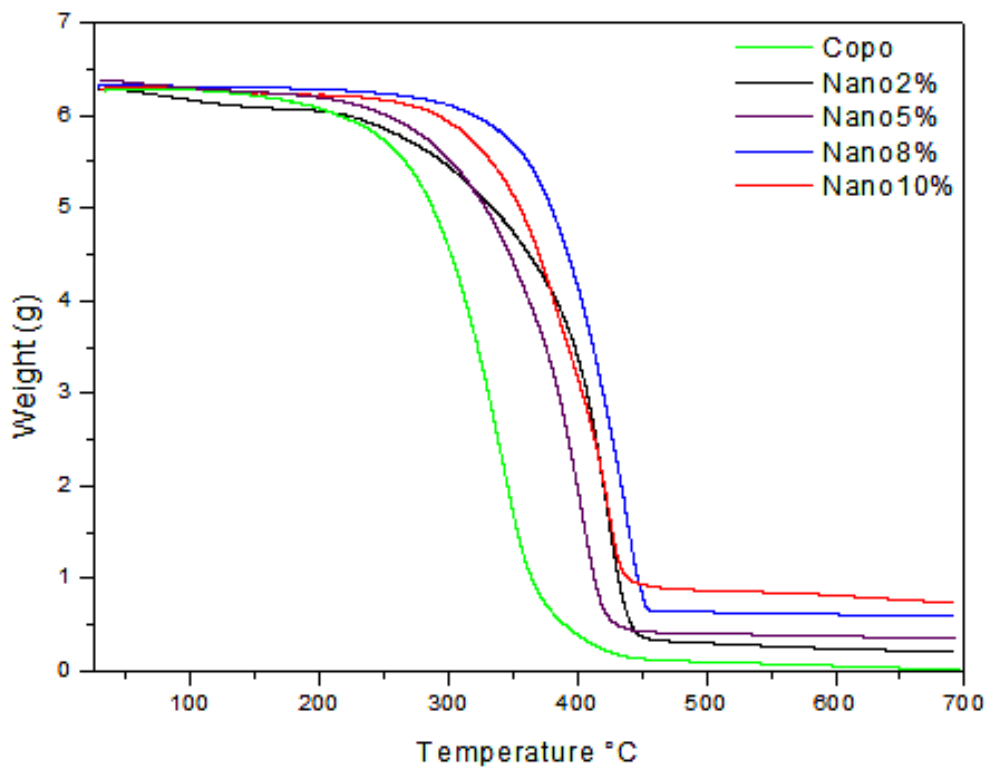


Figure 4: Diffractogrammes RX des nanocomposites obtenus

**VI.2.2.c. Analyse thermogravimétrique (ATG):**

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sous atmosphère d'azote avec une vitesse de chauffage de 20°C/min. La figure illustre les thermogrammes du copolymère pur et des nanocomposites obtenus. Les nanocomposites montrent une grande stabilité thermique, avec une température de dégradation d'environ 350 °C, comparée à environ 220 °C pour le copolymère pur. Ce gain de stabilité est attribué, comme mentionné dans les paragraphes précédents, à la formation d'une couche carbonisée protectrice. La formation de cette couche est favorisée par la dispersion fine des particules de montmorillonite intercalées ou exfoliées, qui agissent comme support inorganique [16].

De manière générale, l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés augmente la température de dégradation des polymères [17-18]. Cela améliore les propriétés des polymères et permet leur utilisation à des températures plus élevées.



**Figure 5** : Thermogrammes ATG des nanocomposites et du copolymère pur

## VI.2.2.d. La microscopie électronique à balayage (MEB) :

La figure montre les images (MEB) de nanoclay, le copolymère pur et les nanocomposites 2 et 10%.

La morphologie des nanocomposites montre une structure de montmorillonite plus organisée en petites particules. L'observation de nanocomposites révèle une formation de plaque montmorillonite séparée, ce résultat est de même que les résultats obtenus par analyse DRX, aussi, montre une surface plus rugueuse et un recouvrement de la surface de la montmorillonite par le copolymère. Le spectre EDX confirme la bonne dispersion de la matrice polymère avec les feuillets d'argile.

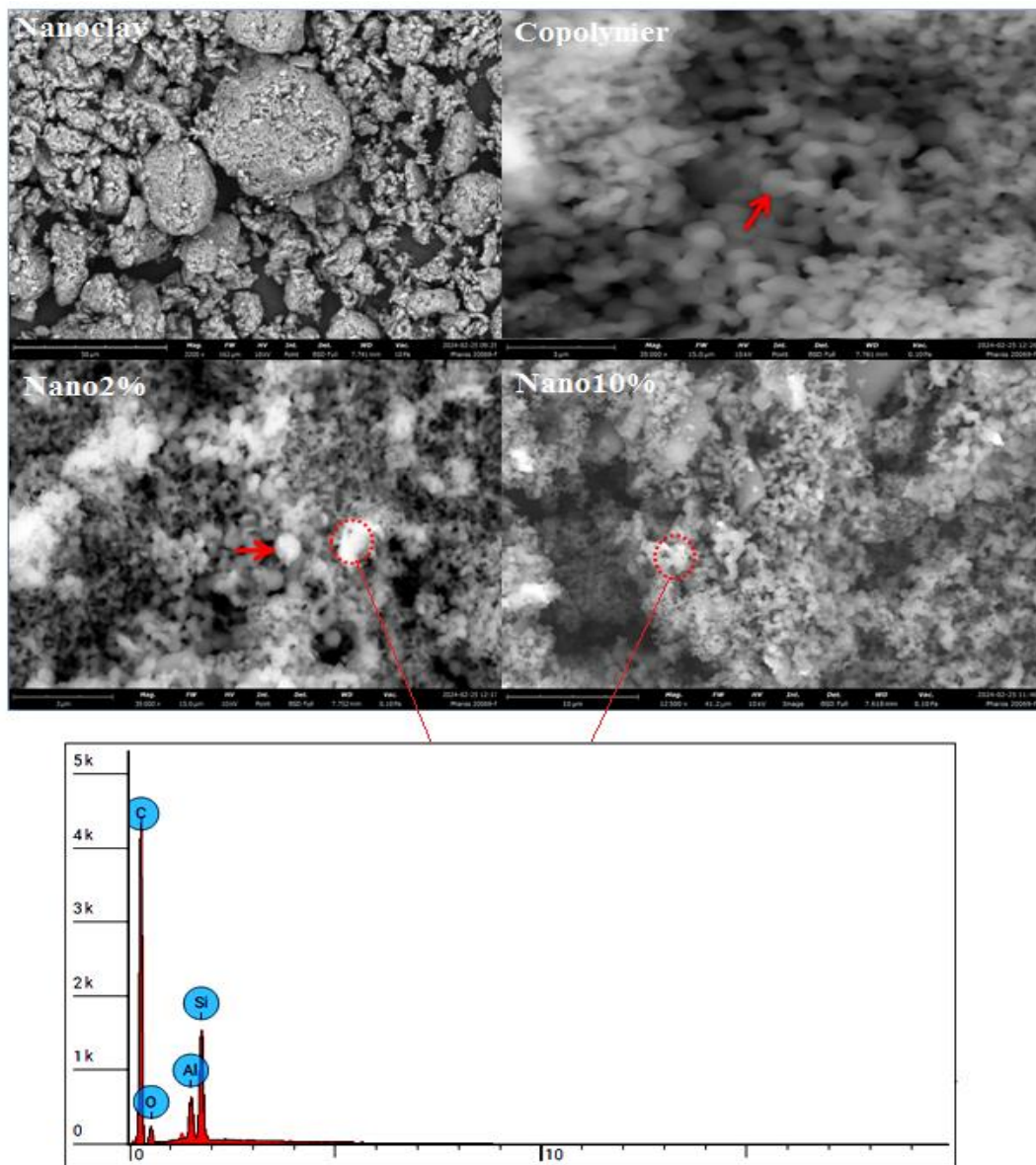


Figure 6 : Images MEB de Nano-clay et des nanocomposites

**VI.2.2.e. Activité Anti-Oxydante des Nanocomposites :**

Dans cette étude on a étudié l'activité antioxydante des nanocomposites obtenus à partir des terpènes et de l'argile.

Pour l'étude d'activité antioxydante des nanocomposites obtenus utilisant le radical DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle), on a suivi le schéma général suivant.

**Matériaux et réactifs**

- DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle)
- Solvant (Dichlorométhane)
- Solutions standard de DPPH
- Échantillons de nanocomposites
- Spectrophotomètre UV-Vis

**Préparation des solutions**

1-Solution de DPPH : Préparer une solution de DPPH à une concentration de 0,1 mM dans le solvant choisi (Dichlorométhane)

2-Solutions des nanocomposites à base des polyterpènes : Dissoudre les échantillons de polyterpènes dans le même solvant pour obtenir différentes concentrations (10, 20, 50, 100, 200... mg/mL).

**Procédure**

**1-Préparation des échantillons** : Dans des tubes à essai ou des puits de microtitration, ajouter 1 mL de la solution de DPPH à 1 mL de chaque concentration de polyterpènes.

**2-Contrôles :**

-**Contrôle négatif** : Ajouter 1 mL de la solution de DPPH à 1 mL du solvant utilisé.

-**Contrôle positif** : Ajouter 1 mL de la solution de DPPH à 1 mL de la solution standard de l'antioxydant de référence. Incubation : Mélanger les solutions et laisser incuber à température ambiante, à l'obscurité, pendant 30 minutes.

**Mesure de l'absorbance** : Mesurer l'absorbance à 510 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis.

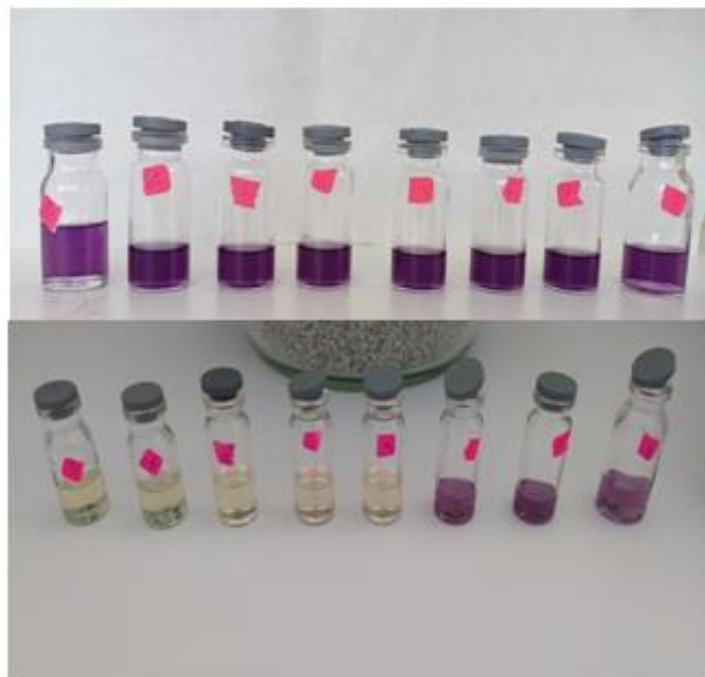


Figure 7 : dégradation des couleurs au cours d'activité anti-oxydante.

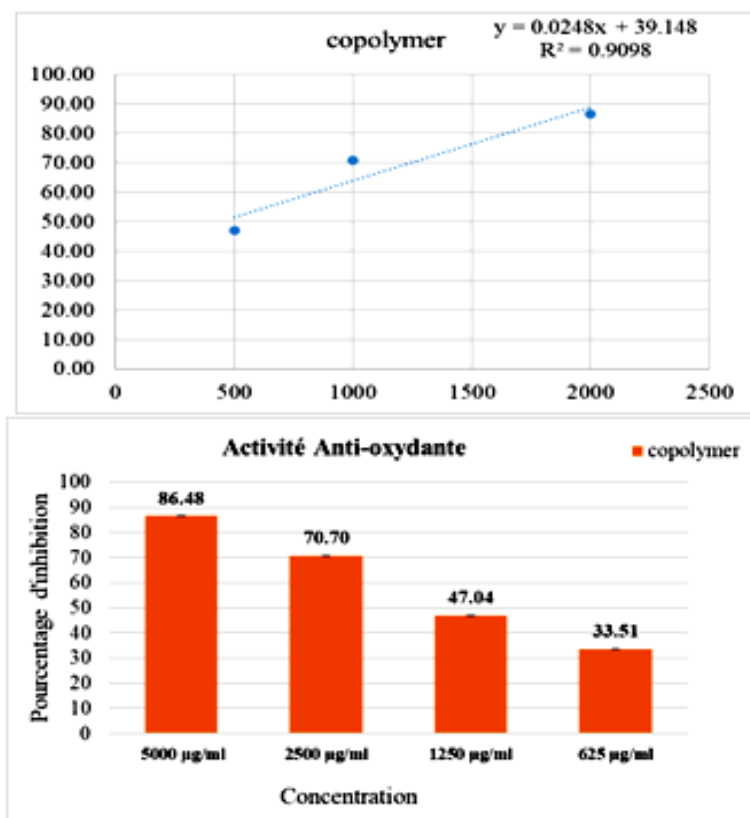


Figure 8 : Les pourcentages d'inhibition en fonction de la concentration

**VII. Conclusion :**

- L'étude a montré qu'il était possible de préparer de tels nanocomposites verts tout en respectant quelques principes de la chimie verte tels que :
  - la conception de synthèses moins dangereuses grâce à l'utilisation des conditions douces.
  - la limitation des dépenses énergétiques.
  - l'utilisation de la biomasse et l'utilisation d'une argile comme nanorenfort vert.
  
- Les résultats obtenus montrent que les nanocomposites préparés avec 2% d'argile est de type exfolié.
  
- Les nanocomposites préparés avec 5, 8 et 10% d'argile sont de type intercalés.
  
- Les produits obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse telles que la spectroscopie FT-IR, la DRX, l'ATG et le MEB.

*REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES*

- [1]. Y. Kojima, A. Usiki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8(05) : 1185-1189, (1993).
- [2]. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, in situ polymerization of caprolactone catalysed by Maghnite-TOA to prduce poly (caprolactone)/MMT nanocomposites, 9 (2), 181-191, (2006).
- [3]. M. Wautelet et coll, les nanotechnologies, Edition Dunod, Paris, (2003).
- [4]. J.M. Berthelot, Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures, 4<sup>ème</sup> Edition, Lavoisier, (2005).
- [5]. G. Camus, C. Lorrette, R. Pailler, F. Rebillat, B. Reignier, et F. Teyssandier, Matériaux composites à matrice céramique et à renfort par fibre longues, techniques de l'ingénieur, l'expertise technique et scientifique de référence, N 4803, p 2645. (2014).
- [6]. H. Monteirto Cordeiro de Azeredo, L.H. Capparelli Mattoso and T. Habig Mchugh, Nanocomposites in food Packaging : A review, Ed. Boreddy S. R. Reddy, *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, in tech-open access publishier, P. 57-78, (2011).
- [7]. T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, *Polymer-clay nanocomposites*, John Wiley and sons. (2000).
- [8]. M. Belbachir, A. Bensaoula, U.S. Patent. 2003/0069446 A1. (2003).
- [9]. M. Belbachir,A.Bensaoula, U.S. Patent. 2001/6, 274,527 B1. (2001).
- [10]. Huang, ZM, Zhang, YZ, Kotati, M, Ramakrishna, S, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science eand Technology*. 63(15) : 2223-53. (2003).
- [11]. Grenier, A, Wendorff Joachim, H, *Electrospinning : A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers*. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(30) : 5670-703. (2007).
- [12]. M. Xu, Y. S. Choi, Y. K. Kim, K. H. I. Wang, I. J. Chung. *Polymer*, 92, 6387-6395. (2003).

- [13]. Madejova, J, Billik, P, Komadel, P, Fajnor, V, S, Dry grinding of Ca and octadecyltrimethylammonium montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 316, 589-595. (2007).
- [14]. Bureau, M. N, Denault, J, Cole, K, C. and Enright, G. D., The role of crystallinity and reinforcement in the mechanical behavior of polyamide-6/ clay nanocomposites, *Polym. Eng. Sci*, 42(9) : 1897-1906. (2002).
- [15]. Djamal Eddine Kherroub. Mohammed Belbachir. Saad Lamouri, Nylon 6/clay nanocomposites prepared with Algerian modified clay (12-maghnite), *Res Chem Intermed*, (2014).
- [16]. Vaia R.A., Price G., Ruth P.N., Nguyen H.T., Lichtenhan J., Polymer/layered silicate nanocomposite as high performance ablative materials. *Appl. Clay Sci*. 15, 67-92. (1999).
- [17]. Zhu Z.K., Yang Y., Yin J., Wang X.Y., Ke Y.C., Qi Z.N., Preparation and properties of organosoluble montmorillonite/polyimide hybrid materials. *J. Appl. Polym. Sci*. 73, 2063-2068. (1999).
- [18]. Wang S., Long C., Wang X., Li Q., Qi Z., Synthesis and properties of silicone rubber/organomontmorillonite hybrid nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci*. 69, 1557-1561. (1998).