

Table des matières

Avant-propos

Remerciements

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Introduction	6
I.1. Les biopolymères	7
I.2. Classification des biopolymères	7
I.2.1. Les biopolymères naturels	8
I.2.2. Polymères synthétiques biodégradables (pétrochimiques ou biotechnologiques) ..	8
I.2.3. Les polymères synthétisés par les microorganismes	8
I.3. Acide polylactique (PLA)	9
I.3. 1. Synthèse de l'acide polylactique	11
a) Polycondensation de l'acide lactique	12
b) Polycondensation azéotropique.....	13
c) Polymérisation par ouverture de cycle (POC)	13
I.4. Propriétés du PLA	14
I.5. Les applications du PLA	14
I.5. 1. Applications biomédicales et pharmaceutiques.....	16
I.5. 2. Emballages et produits du quotidien	16
I.5. 3. Autres applications	17
I.6. Les limites du PLA	17
I.7. Comment y remédier ?	18
I.7.1. Modification en masse (bulk modification)	18
I.7.1.1. Modification physique.....	18
a) L'ajout de plastifiant	18
b) Mélange avec d'autres polymères.....	18

I.7.1.2. Modification chimique	19
a) Stéréocomplexation.....	20
b) Copolymérisation	20
I.7.2. Modification de la surface	21
I.8. Quelle charge pour quelle propriété ?	21
a) Nanorenforts	21
b) La Montmorillonite comme nanorenfort	22
I.9. Les nanocomposites polymère-argile	23
I.9.1. Définitions	23
I.9.2. Types des nanocomposites polymère-argile.....	24
a) Microcomposite	24
b) Nanocomposite intercalé.....	24
c) Nanocomposite exfolié	24
I.9.3. Procédés de fabrication des nanocomposites polymère-argile	26
a) Polymérisation <i>in situ</i>	26
b) Intercalation par voie solvant.....	27
c) Mélange à l'état fondu	27
I.10. Conditions de compatibilité entre l'argile et le polymère.....	28
I.11. L'organomodification des argiles	29
I.12. Tensioactifs cationiques pour l'organomodification.....	30
I.12.1. Rappels sur la classification des tensioactifs	30
I.12.2. Les tensioactifs géminés pour l'organomodification des argiles	31
I.13. Nanocomposites polymère- argile organomodifiée par les tensioactifs géminés	37
I.14. Les nanocomposites PLA-argile	39
I.14.1. Etat de l'art	39
I.14.2. Propriétés des nanocomposites PLA-argile.....	43
1) Les propriétés mécaniques.....	43
2) Les propriétés rhéologiques	43
3) Stabilité thermique	45
4) Propriétés barrières	45
5) Activité antibactérienne	47
6) Dégradation des nanocomposites de PLA	48
Conclusion.....	50
Références bibliographiques	51

Chapitre II. Tensioactifs géminés : Synthèse, Propriétés et Activités antibactériennes

Introduction	62
II.1. Synthèse et caractérisation des tensioactifs géminés	62
II.1.1.a. Synthèse des N-(4-(alkyloxy)phényl)acétamide (1a-e).....	63
II.1.1.b. RMN ¹ H et RMN ¹³ C des N-(4-(alkyloxy)phényl) acétamides (1a-e).....	64
II.1.2.a. Synthèse des 4-(alkyloxy)aniline (2a-e).....	65
II.1.2.b. RMN ¹ H et ¹³ C des 4-(alkyloxy)anilines (2a-e).....	66
II.1.3.a. Synthèse des 2-bromo-N-(4-(alkyloxy)phényl)acétamide (3a-e).....	67
II.1.3.b. RMN ¹ H et ¹³ C des 2-bromo-N-(4-(alkyloxy)phényl) acétamide (3a-e)	68
II.1.4.a.Synthèse des tensioactifs géminés (Gem n-s-n).....	69
II.1.4.b. Caractérisation des tensioactifs géminés.....	70
1. Spectroscopie Infrarouge	70
2. Caractérisation par RMN ¹ H et RMN ¹³ C	72
3. Spectroscopie de masse haute résolution : (HRMS: (ESI +ve).....	77
II.2. Etude des propriétés de surface des tensioactifs géminés	78
II.2.1.Introduction	78
II.2.2.Tensiométrie.....	79
II.2.3. Conductimétrie.....	80
II.2.4. Résultats et discussion.....	81
II.2.4.1. Tensiométrie.....	81
a) Concentrations micellaires critiques.....	82
b) Excès superficiel et aire minimale occupée par un TA à l'interface	85
c) Tensions de surface à la cmc et efficacité de l'adsorption	87
II.2.4.2. Conductimétrie.....	89
a) La concentration micellaire critique	89
b) Le degré de liaison des contre-ions aux micelles (β).....	91
c) Energie libre de micellisation	92
II.2.4.3. Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	94
II.3. Activité biologique	96
Conclusion.....	99
Références bibliographiques	100

Chapitre III. Organomodification des argiles

Introduction.....	103
III.1. Partie expérimentale.....	103
III.1.1. Présentation des produits	103
III.1.2. Préparation des organoargiles	104
III.2. Caractérisation des organoargiles.....	105
III.2.1. Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	105
III.2.2. Etude de la stabilité thermique par (ATG/DTG)	108
a) Effet de la concentration du tensioactif	110
b) L'effet de longueur de la chaîne hydrophobe (n)	112
c) L'effet de la longueur du bras espaceur.....	112
III.2.3. Détermination de la quantité du TA dans les organoargiles	113
a) Par analyse thermogravimétrique	113
b) Par analyse élémentaire (pourcentage d'azote)	114
III.2.4. Diffraction des rayons X.....	115
a) Effet de la concentration du tensioactif	116
b) Effet de longueur du bras espaceur.....	117
c) Effet de chaîne hydrophobe	119
III.2.5. Les études morphologiques	120
III.2.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	120
III.2.5.2. Microscopie électronique à transmission (MET)	123
III.2.6. Les différents arrangements des tensioactifs.....	125
Conclusion.....	131
Références bibliographiques.....	132

Chapitre IV. Biocomposites PLA/Organoargile

Introduction... ..	135
IV.1. Présentation des Matériaux.....	135
IV.1.1. La matrice	135
IV.1.2. Les nanocharges	135
IV.2. Préparation des nanocomposites PLA/OMt.....	136
IV.2.1. Extrudeuse baxis corotative	137
IV.2.2. Préparation des mélanges	138
IV.3. Présentation des techniques utilisées.....	138
IV.3.1. Diffraction des rayons X.....	139

IV.3.2. Microscope électronique à balayage (MEB)	139
IV.3.3. Microscope électronique à transmission (TEM).....	139
IV.3.4. Analyse thermogravimétrique	140
IV.3.5. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	140
IV.3.6. Etude rhéologique.....	141
IV.3.7. Etude des propriétés mécaniques (Essai de traction).....	144
IV.3.8. Etude des propriétés barrière (perméabilité à la vapeur d'eau (PVE)).....	146
IV.3.9. Dégradation hydrolytique du PLA et ses nanocomposites	147
IV.4. Résultats et discussion.....	148
IV.4.1. Diffraction des rayons X.....	148
IV.4.2. Les mesures rhéologiques.....	150
IV.4.2.1. Effet du taux de charge en organoargile	150
IV.4.2.2. Effet de la nature de la charge (tensioactif)	154
IV.4.3. Observations microscopiques	155
IV.4.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	155
IV.4.3.2. Microscopie électronique à transmission (MET)	158
IV.4.4. Propriétés thermiques	160
IV.4.4.1. Analyse thermogravimétrique	160
IV.4.4.2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	162
IV.5. Propriétés mécaniques.....	165
IV.6. Les propriétés barrières.....	167
IV.7. Dégradation hydrolytique du PLA et ses nanocomposites	170
Conclusion.....	175
Références bibliographiques.....	176
Conclusion générale	178
Annexe	181

Liste des abréviations

PLA : Poly (acide lactique) ou polylactide

PLLA: Poly (L-lactide)

PDLA: Poly (D-lactide)

PDLLA: Poly (D, L-lactide)

LA: Acide lactique

TA: Tensioactif (Surfactant)

POC : Polymérisation par ouverture de cycle

Mt : Montmorillonite

OMt : Montmorillonite organomodifiée

CEC : Capacité d'échange cationique

Rec : Rectorite

λ : Longueur d'onde

d_{001} : Distance interfeuillet

2θ : Angle de diffraction

PHA_S : Polyhydroxyalcanoates

PHB : Poly (β -hydroxybutyrate)

PHBV: Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)

PP : Polypropylène

PS : Polystyrène

PE : Polyéthylène

PTT : Poly (triméthylène téréphtalate)

PBS : Poly butylène succinate

PET : Poly (éthylène téréphtalate)

PGA : Acide polyglycolique

PCL : Polycaprolactone

PBAT : Polybutyrate adipate téréphtalate

M_n : Masse molaire moyenne en nombre

M_w: Masse molaire moyenne en poids

Gem: Géminé

C30B: Cloisite modifiée par le tensioactif N⁺(CH₃)(EtOH)₂(tallow)

C25A: Cloisite modifiée par le tensioactif N⁺(CH₃)₂(C₈)(tallow)

C15A: Cloisite modifiée par le tensioactif N⁺(Me)₂(tallow)₂ (28.9%).

C20A: Cloisite modifiée par le tensioactif N⁺(Me)₂(tallow)₂ (29.2%).

C93A: Cloisite modifiée par le tensioactif NH⁺(CH₃)(tallow)₂

HPS: Dellite HPS Smectite hydrophile à base de Mt

FDA: Food and drug administration

CTAB: Bromure d'hexadecyltriméthylammonium

cmc: Concentration micellaire critique

Γ_{max}: Excès de surface maximale

γ: Tension de surface

β: Degré de liaison des contre-ions aux micelles

A_{min}: Aire minimale occupée par un TA à l'interface

ΔG_{mic}⁰: Enthalpie libre de micellisation

ΔG_{ads}⁰: Enthalpie libre d'adsorption

pC₂₀: Efficience

δ: Déplacement chimique

Rdt: Rendement

ATTC: American type culture collection

CMI: Concentration minimale inhibitrice

CMB: Concentration minimale bactéricide

T_c: Température de cristallisation

T_f: Température de fusion

T_g: Température de transition vitreuse

ΔH_{cc}: Enthalpie de cristallisation

ΔH_f: Enthalpie de fusion

X: Taux de cristallinité

G' : Module élastique

G'' : Module visqueux

η^* : Viscosité complexe

E : Module de Young ou Module plastique

PVE : Perméabilité à la vapeur d'eau

Techniques :

IR : Infra-rouge

RMN : Résonance magnétique nucléaire

SM : Spectrométrie de masse

ATG : Analyse thermogravimétrique

DTG : Dérivée de la perte de masse

DRX : Diffraction des rayons X

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Microscopie électronique à transmission

DLS : Diffusion dynamique de la lumière

Liste des figures

Chapitre. I :

Figure.I.1. Capacité de production mondiale des biopolymères par année à partir de l'année 2017.

Figure.I.2. Notions de renouvelabilité et biodégradabilité des biopolymères.

Figure.I.3. Différentes catégories de biopolymères.

Figure.I.4. Capacités de production mondiale des bioplastiques en 2017.

Figure.I.5. Structure chimique du PLA.

Figure.I.6. Les stéréoisomères de l'acide lactique.

Figure.I.7. Les différentes voies de synthèse de l'acide polylactique.

Figure.I.8. Les stéréoisomères du lactide.

Figure.I.9. Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.

Figure.I.10. Illustration des différents états de dispersion d'une argile au sein d'un polymère et des caractérisations par WAXS et TEM.

Figure.I.11. Polymérisation *in-situ* pour la préparation de nanocomposite polymère-argile.

Figure.I.12. Schéma de l'élaboration de nanocomposites par mélange en solution.

Figure.I.13. Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu.

Figure.I.14. Illustration des types d'interactions interfaciales dans les nanocomposites polymère-organoargile.

Figure.I.15. Illustration de la méthode d'échange cationique.

Figure.I.16. Quelques types de molécules de tensioactifs.

Figure.I.17. Différentes représentations schématiques d'un tensioactif géminé.

Figure.I.18. Préparation du nanocomposite QCMC-OMt.

Figure I.19. Papier antimicrobien à partir de nanocomposites de QAOM.

Figure.I.20. a) Module élastique G' et b) viscosité complexe du PLA et ses nanocomposites PLA-30B en fonction de la fréquence à 170°C.

Figure.I.21. Illustration de l'effet barrière obtenu par la dispersion de nanofeuillets dans une matrice polymère.

Figure.I.22. Perméabilité des nanocomposites de PLA-organoargiles: (a) perméabilité au CO_2 ; (b) à O_2 ; (c) à N_2 .

Figure.I.23. Photos réelles de la biodégradabilité de composts de a) PLA pur et b) son nanocomposite à base d'argile modifiée par le triméthyl octadécyl ammonium en fonction de temps (la forme initiale de chaque échantillon est $3 \times 10 \times 0,1 \text{ cm}^3$).

Chapitre. II :

Figure.II.1. Schéma réactionnel de la synthèse des tensioactifs géminés

(i) a) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{COCH}_3$, H_2O , 110°C , reflux, b) $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$, butanone, K_2CO_3 , reflux; (ii) HCl , H_2O , reflux; (iii) BrCH_2COCl , K_2CO_3 , $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 5°C ; (iv) $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_s\text{N}(\text{CH}_3)_2$, Et_2O , reflux.

Figure.II.2. Synthèse des 2-bromo-N-(4-(alkyloxy)phényl) acétamide.

Figure.II.3. Schéma général de synthèse des tensioactifs géminés.

Figure.II.4. Les spectres IR-TF des composés Gem 8-2-8, Gem 8-4-8 et Gem 8-6-8.

Figure.II.5. Fragment principal noté pour le composé Gem 8-6-8.

Figure.II.6. Evolution de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration du tensioactif.

Figure. II.7. Schéma général de l'évolution de la conductivité du milieu en fonction de la concentration en tensioactif.

Figure.II.8. Evolution des tensions de surface des solutions aqueuses des composés Gem n-2-n en fonction de leur concentration, à 25°C .

Figure.II.9. Variation de la cmc en fonction de la longueur de la chaîne hydrophobe pour les tensioactifs Gem n-2-n, Gem n-4-n and Gem n-6-n ($n = 8, 10, 12, 14, 16$).

Figure.II.10. Evolution de A_{\min} en fonction de la longueur de la chaîne hydrophobe.

Figure.II.11. Conformations possibles des tensioactifs gemini: a) espaceur court, $n = 8-12$, b) espaceur court, $n = 14-16$, c) espaceur long ($s = 6$), $n = 8-16$.

Figure.II.12. Variation de γ_{cmc} avec le nombre de carbones (n) de la chaîne hydrophobe pour Gem n-2-n, Gem n-4-n and Gem n-6-n.

Figure.II.13. Variation du ratio cmc/C_{20} en fonction de nombre de carbones dans la chaîne hydrophobe (n) pour les séries Gem n-2-n, Gem n-4-n et Gem n-6-n.

Figure.II.14. Conductivité spécifique en fonction la concentration molaire du composé Gem 8-4-8.

Figure.II.15. Variation des valeurs de cmc obtenues par les mesures conductimétriques pour les tensioactifs Gem n-2-n, Gem n-4-n et Gem n-6-n.

Figure.II.16. Variation des valeurs de β en fonction de nombre de carbones (n) présent dans la chaîne hydrophobe pour les composés Gem n-2-n, Gem n-4-n et Gem n-6-n.

Figure.II.17. Variation de l'énergie libre de micellisation (ΔG_{mic}^0) avec le nombre de carbones dans la chaîne hydrophobe pour les TA Gem n-2-n, Gem n-4-n and Gem n-6-n.

Figure.II.18. Distribution de la taille des agrégats formés par les tensioactifs géminés obtenus par analyses DLS.

Figure.II.19. Représentation schématique de la paroi des bactéries à Gram positif et à Gram négatif.

Chapitre. III :

Figure.III.1. Spectres d'infrarouge de la Mt et des OMts.

Figure.III.2. Courbes ATG et DTG de Mt et A, B) OMt (8-6-8)×CEC, C, D) OMt(n-4-n)1CEC, E, F) OMt(8-s-8)1CEC, G,H) OMt(10-s-10)1CEC.

Figure.III.3. Diffractogrammes des rayons X de la montmorillonite Mt avant et après sa modification par le tensioactif géminé Gem 8-6-8 avec différentes concentration 0,2; 0,5; 1 et 1,5 CEC.

Figure.III.4. Diffractogrammes des séries OMt(8-s-8)1CEC et OMt(10-s-10)1CEC.

Figure.III.5. Diffractogrammes de séries OMt (n-4-n)1CEC.

Figure.III.6. Images MEB (Echelle 10 μ m) (A) Mt, (B) OMt(8-6-8)0,2CEC, (C) OMt(8-6-8)0,5CEC, (D) OMt(8-6-8)1CEC (E) OMt(8-6-8)1,5CEC, (F) OMt(8-2-8)1CEC, (G) OMt(8-4-8)1CEC, (H) OMt(10-2-10)1CEC, (I) OMt(10-4-10)1CEC, (J) OMt(10-6-10)1CEC, (k) OMt(12-4-12)1CEC.

Figure.III.7. Images MEB (Echelle 1 μ m) (A) Mt, (B) OMt(8-6-8)0,2CEC, (C) OMt(8-6-8)0,5CEC, (D) OMt(8-6-8)1CEC (E) OMt(8-6-8)1,5CEC, (F) OMt(8-2-8)1CEC, (G) OMt(8-4-8)1CEC, (H) OMt(10-2-10)1CEC, (I) OMt(10-4-10)1CEC, (J) OMt(10-6-10)1CEC, (k) OMt(12-4-12)1CEC.

Figure.III.8. Images MET de (A) Mt, (B) OMt (8-2-8)1CEC, (C) OMt (8-4-8)1CEC, (D) OMt (8-6-8)1CEC, (E) OMt (8-6-8)1.5CEC, (F) OMt(10-2-10)1CEC, (G) OMt (10-4-10)1CEC, (H) OMt (10-6-10) 1 CEC, (I) OMt (12-4-12)1CEC.

Figure.III.9. Différentes conformation moléculaires et dimensions du tensioactif Gem 8-4-8 A) parallèle, B) perpendiculaire par rapport au plan de l'argile.

Figure.III.10. Différents arrangements possibles des tensioactifs géminés.

Chapitre.IV:

Figure.IV.1. Extrudeuse baxis utilisée pour la préparation des nanocomposites.

Figure.IV.2. Représentation de l'évolution des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence de sollicitation pour un polymère fondu.

Figure.IV.3. Représentation de l'évolution de la viscosité pour un polymère viscoélastique.

Figure.IV.4. Rhéomètre utilisé pour les mesures rhéologiques.

Figure.IV.5. Courbe contrainte-déformation.

Figure.IV.6. La machine MTS utilisée pour les tests de traction.

Figure.IV.7. Coupelles utilisées pour les études de la perméabilité à la vapeur d'eau.

Figure.IV.8. Cuve de vieillissement, milieu: eau distillée à 25°C (à gauche) et 40°C (à droite).

Figure.IV.9. Diffractogrammes des nanocomposites A) : PLA/OMt(8), B) PLA/OMt(10) et C) PLA/OMt(12) et des organoagiles correspondantes.

Figure.IV.10. Evolution des modules élastiques et visqueux en fonction de la fréquence pour les différents nanocomposites A, B) PLA/OMt(8), C, D)PLA/OMt(10) et E, F) PLA/OMt(12).

Figure.IV.11. Evolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour les différents nanocomposites.

Figure.IV.12. Courbes des modules élastiques et visqueux du PLA et des nanocomposites A, B) PLA/OMT(n)1%, C, D) PLA/OMT(n)3%.

Figure.IV.13. Courbes des viscosité complexes du PLA et des nanocomposites A) PLA/OMT(n)1%, B) PLA/OMT(n)3%.

Figure.IV.14. Images MEB des nanocomposites A) PLA, B) PLA/OMt(8)1%, C) PLA/OMt (8)3%, D) PLA/OMt(10)1%, E) PLA/OMt (10)3%, F) PLA/OMt (12)1%,G) PLA/OMt (12)3%.

Figure.IV.15. Clichés MET des nanocomposites (A) PLA/OMt(8)3%, (B) PLA/OMt(10)3% et (C) PLA/OMt(12)3%.

Figure.IV.16. Thermogrammes du PLA et des nanocomposites PLA/OMt.

Figure.IV.17. Courbes DSC du PLA et des nanocomposites PLA/OMt.

Figure.IV.18. Evolution de T_{cc} et T_f du PLA et des nanocomposites PLA/OMt.

Figure.IV.19. Propriétés mécaniques en traction des nanocomposites PLA/OMt.

Figure.IV.20. Perméabilité à la vapeur d'eau du PLA et des nanocomposites PLA/OMt.

Figure.IV.21. Évolution de l'absorption d'eau par le PLA et ses nanocomposites en fonction de la racine carrée du temps d'immersion à différentes températures A) 25°C et B) 40°C.

Figure.IV.22. Clichés MEB pour les nanocomposites, A, B, C) PLA/OMt(8)3% ; D, E, F) PLA/OMt(10) 3% après l'immersion dans l'eau pendant 4, 5 et 6 mois; G, H, I, J, K) pour PLA/OMt (12) 3% pour les mois 1, 3, 4, 5 et 6 respectivement.

Figure.IV.23. Photos réelles de dégradation hydrolytique avec le temps du PLA et des nanocomposites PLA/OMt à 25°C (après 6 mois).

Figure.IV.24. Photos réelles de dégradation hydrolytique avec le temps du PLA et des nanocomposites PLA/OMt à 40°C (après 6 mois).

Liste des tableaux

Chapitre. I :

Tableau.I.1. Comparaison des propriétés mécaniques du PLLA des polymères conventionnels.

Tableau.I.2. Renforts les plus couramment utilisés avec la matrice PLA.

Tableau.I.3. Représentation schématique des différents renforts.

Tableau.I.4. Tensioactifs géminés utilisés pour la modification des argiles pour diverses applications.

Tableau.I.5. Structure et propriétés améliorées de différents nanocomposites PLA-argile cités dans la littérature.

Tableau.I.6. Propriétés mécaniques des nanocomposites PLA-C30B.

Chapitre. II :

Tableau.II.2. Rendements et caractéristiques physiques des N-(4-(alkyloxy)phényl) acétamide (**1a-e**).

Tableau.II.2. Données RMN ^1H et ^{13}C des composés (**1a-e**).

Tableau.II.3. Rendement et caractéristiques physiques des 4-(alkyloxy)aniline (**2a-e**).

Tableau.II.4. RMN ^1H et ^{13}C des 4-(alkyloxy) aniline (**2a-e**).

Tableau.II.5. Rendements et caractéristiques physiques des 2-bromo-N-(4-(alkyloxy) phényl) acétamide (**3a-e**).

Tableau.II.6. RMN ^1H et ^{13}C des 2-bromo-N-(4-(alkyloxy)phényl)acétamide (**3a-e**).

Tableau.II.7. Rendements des tensioactifs géminés synthétisés.

Tableau.II.8. RMN ^1H et ^{13}C des tensioactifs géminés.

Tableau.II.9. Données SMHR des tensioactifs géminés Gem 8-s-8 et 10-2-10

Tableau.II.10. Paramètres physicochimiques des tensioactifs géminés dans une solution aqueuse (cmc, tension de surface (γ_{cmc}), efficacité (pC_{20}), excès de surface maximale (Γ_{max}) et aire minimale occupée par un TA à l'interface (A_{min}).

Tableau.II.11. Caractéristiques physicochimiques des tensioactifs extraites des courbes de conductimétrie.

Tableau.II.12. Valeurs des CMI et CMB mesurées pour chaque tensioactif.

Chapitre. III :

Tableau.III.1. Liste des organoargiles préparées.

Tableau.III.2. Bandes caractéristiques observées dans les spectres IR des OMT(n-s-n)1CEC.

Tableau.III.3. Résultats des pertes de masse enregistrées pour Mt et les OMTs et T_{\max} de dégradation.

Tableau.III.4. Estimation des quantités de tensioactifs présents au sein de l'argile par ATG et analyse élémentaire.

Tableau.III.5. Données DRX de la Mt et des organoargiles OMT préparées.

Tableau.III.6. Distances interfoliaires d des organoargiles et espace intercouches correspondants.

Chapitre.IV:

Tableau.IV.1. Composition des différents nanocomposites préparés.

Tableau.IV.2. Paramètres de dégradation thermique du PLA et des nanocomposites.

Tableau.IV.3. Résultats DSC obtenus pour le PLA et les nanocomposites PLA/OMT(n)x%.

Tableau.IV.4. Propriétés mécaniques en traction du PLA et des nanocomposites PLA/OMt.

Tableau.IV.5. Perméabilité à la vapeur d'eau du PLA et des nanocomposites PLA/OMt.

Tableau.IV.6. Valeurs des masses totales d'eau absorbées à saturation et des coefficients de diffusion D du PLA et des nanocomposites PLA/OMt à 25°C.

Introduction générale

Introduction générale

La prise de conscience collective des enjeux environnementaux liés à l'utilisation excessive de plastiques d'origine fossile dans le quotidien de millions de personnes à travers le monde a conduit la communauté scientifique et industrielle à développer et valoriser des ressources alternatives et renouvelables pour la préparation de biopolymères. Plus de 140 millions de tonnes de polymères synthétiques sont produites par an dont une quantité remarquable rentre dans l'écosystème comme polluant persistant en raison du caractère nonbiodégradable de ces polymères. A titre d'exemple, la pollution par les sacs plastiques, connue aussi sous le nom de pollution blanche, est à l'origine de la destruction de la faune et la flore aquatiques et de la détérioration de la qualité de l'air atmosphérique.

Durant les dernières décennies, nous assistons à un intérêt croissant pour les biopolymères. On les retrouve dans une large gamme d'applications telles que dans les domaines pharmaceutiques, médicaux,¹ emballages alimentaires,² agriculture³ et bâtiment et ce, en raison de leurs excellentes propriétés en comparaison à celles de plusieurs plastiques issus du pétrole. Ils sont biodégradables, compostables, recyclables, et souvent biocompatibles.^{2,4}

Parmi ces polymères, l'acide polylactique (PLA) est le plus important polyester biosourcé fabriqué de manière industrielle. Ce polymère biodégradable issu de ressources renouvelables possède des propriétés très attractives, notamment pour des applications dans l'emballage alimentaire, pour un coût de revient relativement abordable. Néanmoins ses performances s'avèrent parfois insuffisantes pour répondre aux cahiers de charges industriels actuels notamment en termes de propriétés mécaniques, barrières et thermiques. Il présente généralement une faible résistance aux chocs, une faible capacité et degré de cristallisation et sa dégradation est souvent non compatible avec beaucoup d'applications comme en électronique et dans l'industrie automobile.

Plusieurs solutions ont été proposées pour surmonter ses inconvénients et obtenir des matériaux finaux avec des caractéristiques satisfaisantes, les plus courantes étant: la modification de la surface du polymère par application de revêtements ou par traitement

plasma, ⁵ le mélange avec d'autres polymères ⁶ et l'ajout de plastifiants ou de renforts pour accéder aux composites et nanocomposites correspondants. ⁷⁻⁹

Dans ce dernier contexte, les argiles ont été largement utilisées comme agents de renfort de matrices de PLA afin d'en améliorer les propriétés thermo-mécaniques et leur conférer des fonctionnalités supplémentaires comme la résistance au feu. ¹⁰ Les raisons principales étant leur faible coût de revient, leur disponibilité, la géométrie des feuillets qui présentent un facteur de forme très grand (L/e entre 100 et 1000) et leur capacité d'échange cationique élevée. ¹¹ Les propriétés des matériaux nanocomposites PLA-argile obtenus sont étroitement liées à la nature de la dispersion des silicates lamellaires dans la matrice polymérique (structures intercalées ou exfoliées) qui est-elle même dépendante de l'affinité entre le polymère et la nanocharge (argile) et des méthodes de préparation du composite. Ainsi, et afin d'assurer un maximum de compatibilité entre le polymère et l'argile, il est souvent nécessaire au préalable, d'avoir recours à l'organomodification de l'argile afin de la rendre organophile et permettre ainsi une meilleure diffusion des chaînes de polymère dans ses galeries. ^{12,13} L'objectif étant d'accéder à des nanocomposites polymère-argile à structure exfoliée dont les propriétés sont généralement meilleures par rapport à leurs analogues intercalés. La procédure couramment utilisée consiste à remplacer les cations compensateurs situés dans les feuillets de l'argile par des cations organiques, ¹⁴ le plus souvent des tensioactifs de type ammonium quaternaire à chaînes alkyle longues.

L'objectif principal de cette thèse sera donc d'utiliser une nouvelle classe de tensioactifs bicationiques de type géminé de formule générale $C_nH_{2n+1}-Ph-NHCOCH_2N^+(CH_3)_2-(CH_2)_s-N^+(CH_3)_2CH_2CONH-Ph-C_nH_{2n+1}$ (avec $n = 8, 10, 12, 14, 16$ et $s = 2, 4, 6$) pour la préparation de matériaux bionanocomposites PLA-argiles. Les tensioactifs géminés étant connus pour avoir de meilleures propriétés de surface que les tensioactifs classiques, nous espérons améliorer sensiblement les propriétés thermiques, barrières et mécaniques des nanocomposites de PLA. La présence de groupements polaires réactifs (phényles et fonctions amides) dans la structure des tensioactifs devrait exacerber les interactions entre les molécules de tensioactifs et l'argile et favoriser ainsi l'expansion de ses feuillets pour une meilleure pénétration des chaînes de polymères, l'objectif étant d'accéder aux structures exfoliées souhaitées. Notons que les tensioactifs géminés n'ont été que très peu utilisés dans les nanorenforts de biopolymères et, à notre connaissance, jamais pour la préparation de bionanocomposites PLA-argile.

Ce manuscrit sera ainsi articulé autour de quatre (4) chapitres:

Dans le premier chapitre, après un bref rappel des différentes classes de biopolymères, leurs intérêts et inconvénients, nous présenterons une synthèse bibliographique sur l'acide polylactique (PLA), ses méthodes de synthèse, ses propriétés et ses limitations. Nous discuterons par la suite, les nanobiocomposites de PLA et plus particulièrement ceux à base de nanorenforts d'argiles. Une attention particulière sera apportée aux argiles organomodifiées par les tensioactifs géminés pour la préparation de nanocomposites.

Le deuxième chapitre est consacré, en premier lieu, à la description de la synthèse des tensioactifs géminés de longueur de chaînes et d'espaceur variables et leur caractérisation par les méthodes spectroscopiques classiques RMN¹H, RMN ¹³C, IR-TF et la spectrométrie de masse. Dans un second temps, nous nous intéresserons à l'étude de leurs propriétés de surface en solution aqueuse en utilisant deux méthodes, la conductimétrie et la tensiométrie, ainsi qu'à l'étude de leur comportement d'agrégation par la méthode de diffusion dynamique de la lumière (DLS). Enfin, nous aborderons l'évaluation de leurs propriétés antibactériennes et antifongiques.

Le troisième chapitre porte sur la modification d'une montmorillonite sodée commerciale, la Cloisite Na⁺ avec les tensioactifs décrits dans le précédent chapitre par la méthode d'échange cationique. L'effet de différents paramètres tels que le taux de charge en tensioactif, l'effet de sa structure chimique notamment la longueur de la chaîne hydrophobe et de l'espaceur sur les propriétés structurales, morphologiques et thermiques des organoargiles sera envisagé. La caractérisation des différentes organoargiles sera présentée en détail en utilisant diverses techniques de caractérisation à savoir: la spectroscopie infrarouge (IR-TF), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à transmission (TEM), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse élémentaire (CHN) et les analyses thermogravimétriques (ATG/DTG).

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de nanocomposites préparés, par voie fondu, à partir du PLA et de trois types d'organoargiles précédemment synthétisées pour des taux de charge d'argile de 1 et 3%. La microstructure et la morphologie de ces nanocomposites ont été étudiées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à transmission (TEM) et microscopie électronique à balayage (SEM). L'état de dispersion de l'organoargile dans le PLA a été évalué par les mesures rhéologiques à l'état

fondu. Les propriétés thermiques ont été caractérisées par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermogravimétrique (ATG). Des tests de traction et de perméabilité à la vapeur d'eau ont été menés pour évaluer, respectivement les propriétés mécaniques et barrières des matériaux. La dégradation hydrolytique des nanocomposites sera aussi envisagée.

Le manuscrit se terminera par une conclusion générale regroupant les principaux résultats obtenus et les perspectives envisagées dans le futur.

Références bibliographiques

- (1) Vert, M. *Macromol.sympa* **2000**, 153, 333–342.
- (2) Auras, R.; Harte, B.; Selke, S. *Macromol. Biosci.* **2004**, 4 (9), 835–864.
- (3) Sin, L. T.; Rahmat, A. R.; Rahman, W. A. W. A. *Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications*, 1st Editio.; William Andrew, 2012.
- (4) Garlotta, D. *J. Polym. Environ.* **2002**, 9 (2), 63–84.
- (5) Khorasani, M. T.; Mirzadeh, H.; Irani, S. *Radiat. Phys. Chem.* **2008**, 77 (3), 280–287.
- (6) Broz, M. E.; VanderHart, D. L.; Washburn, N. R. *Biomaterials* **2003**, 24 (23), 4181–4190.
- (7) Yourdkhani, M.; Mousavand, T.; Chapleau, N.; Hubert, P. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, 82, 47–53.
- (8) Mansa, R.; Huang, C.; Quintela, A.; Rocha, F.; Detellier, C. *Appl. Clay Sci.* **2015**, 115, 87–96.
- (9) Raquez, J. M.; Habibi, Y.; Murariu, M.; Dubois, P. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, 1504–1542.
- (10) Krishnamachari, P.; Zhang, J.; Lou, J.; Yan, J.; Uitenham, L. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2009**, 14, 336–350.
- (11) Ganguly, S.; Dana, K.; Mukhopadhyay, T. K.; Parya, T. K.; Ghatak, S. *Trans. Indian Ceram. Soc.* **2011**, 189–206.
- (12) Di, Y.; Iannace, S.; Di Maio, E.; Nicolais, L. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2005**, 43 (6), 689–698.
- (13) Chang, J.; An, Y. U.; Sur, G. S. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2003**, 41 (1), 94–103.
- (14) Zhou, L.; Chen, H.; Jiang, X.; Lu, F.; Zhou, Y.; Yin, W.; Ji, X. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 332 (1), 16–21.

Chapitre I.

Synthèse bibliographique

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Table des matières

Introduction	6
I.1. Les biopolymères	7
I.2. Classification des biopolymères	7
I.3. Acide polylactique (PLA)	9
I.4. Propriétés du PLA	14
I.5. Les applications du PLA	16
I.5. 1. Applications biomédicales et pharmaceutiques	16
I.5. 2. Emballages et produits du quotidien	16
I.5. 3. Autres applications	17
I.6. Les limites du PLA	17
I.7. Comment y remédier ?	18
I.7.1. Modification en masse (bulk modification)	18
I.7.2. Modification de la surface	21
I.8. Quelle charge pour quelle propriété ?	21
I.9. Les nanocomposites polymère-argile	23
I.9.1. Définitions	23
I.9.2. Types des nanocomposites polymère-argile	24
I.9.3. Procédés de fabrication des nanocomposites polymère-argile	26
I.10. Conditions de compatibilité entre l'argile et le polymère	28
I.11. L'organomodification des argiles	29
I.12. Tensioactifs cationiques pour l'organomodification	30
I.12.1. Rappels sur la classification des tensioactifs	30
I.12.2. Les tensioactifs géminés pour l'organomodification des argiles	31
I.13. Nanocomposites polymère- argile organomodifiée par les tensioactifs géminés	37
I.14. Les nanocomposites PLA-argile	39
I.14.1. Etat de l'art	39
I.14.2. Propriétés des nanocomposites PLA-argile	43
Conclusion	50
Références bibliographiques	51

Introduction

Le développement de biomatériaux et de matériaux biodégradables constitue un domaine de recherche en pleine expansion qui suscite l'engouement des chercheurs en chimie, en sciences médicales et de l'environnement. Le but ultime étant d'améliorer la santé et la qualité de vie des hommes à travers la planète, protéger l'écosystème de la pollution par les plastiques et réduire la dépendance aux combustibles fossiles. Un grand nombre de polymères biodégradables a été développé pour des applications diverses telles que l'emballage alimentaire. La production mondiale des biopolymères en 2017 a été estimée à 2054 millions de tonnes. Selon l'institut européen de bioplastiques NOVA, la production mondiale de bioplastiques devrait augmenter jusqu'à 2440 millions de tonnes à l'horizon 2022 (figure I.1). Beaucoup de défis restent toutefois à surmonter afin d'accéder à des polymères applicables à grande échelle et pour toutes sortes d'applications.

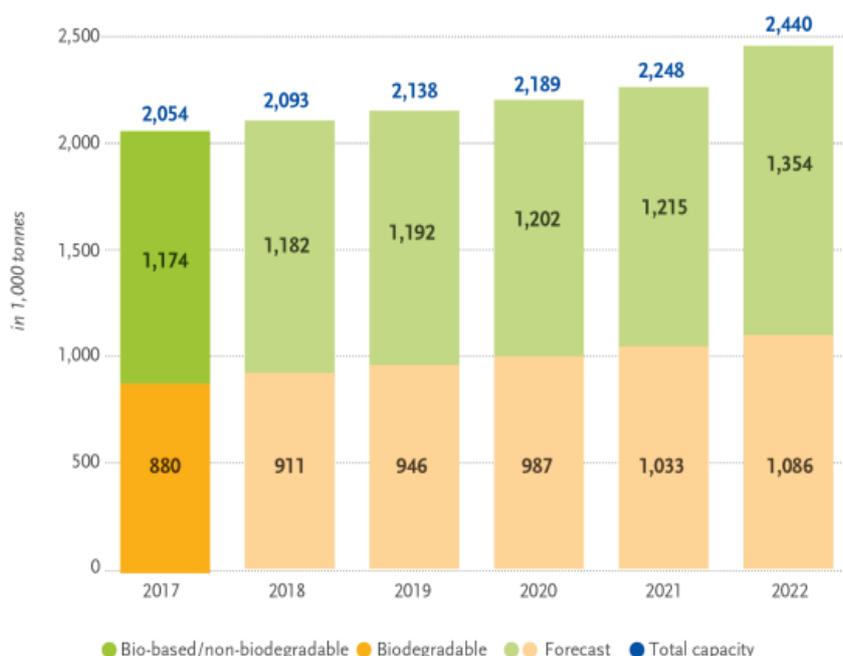


Figure.I.1. Capacité de production mondiale des biopolymères par année à partir de l'année 2017.¹

Nous avons choisi dans ce travail l'acide polylactique comme matrice biopolymère biodégradable. Nous présenterons ces principaux avantages et inconvénients ainsi que les méthodologies utilisées pour améliorer ses propriétés thermiques, mécaniques et barrières. Dans ce contexte, l'alternative qui consiste à utiliser des matériaux hybrides du PLA à base d'argiles sera discutée plus en détail.

I.1. Les biopolymères

Le terme biopolymère regroupe plusieurs définitions. Selon le comité européen de normalisation (CEN), les biopolymères regroupent à la fois les macromolécules biosourcées^a (issues de ressources renouvelables), les macromolécules biodégradables^b ainsi que les macromolécules biocompatibles^c. Les polymères biobasés ne sont pas nécessairement biodégradables et vice versa.^{2,3}

Une définition plus large, est basée sur l'origine de production des biopolymères et leur biodégradabilité. Les biopolymères engloberont dans ce cas tout polymère issu de :⁴

- ressources renouvelables et biodégradables;
- ressources renouvelables et non biodégradables ;
- ressources non renouvelables et biodégradables

Les différentes matrices des biopolymères sont regroupées dans la figure I.2.

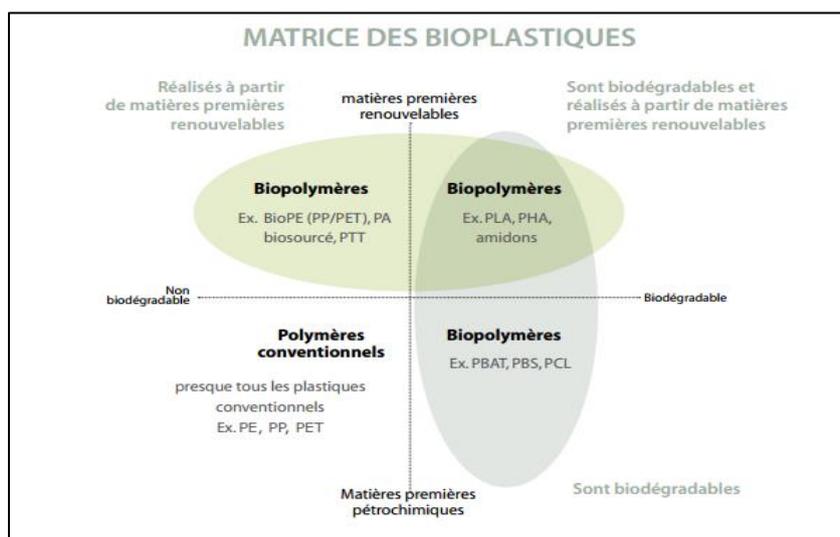


Figure.I.2. Notions de renouvelabilité et biodégradabilité des biopolymères.⁵

I.2. Classification des biopolymères

Les biopolymères peuvent être classés selon leur composition chimique, leurs procédés de fabrication, l'origine de la ressource dont ils sont issus et la gestion de leur fin de vie. On peut ainsi distinguer :⁶

^a Biosourcé: Issue de ressources renouvelables.

^b Biodégradable : Susceptible de se dégrader en composés non néfastes sous l'action de microorganismes (Bactéries, Champignons,...) dans un environnement favorable (température, humidité, O₂...).

^c Biocompatible: Toléré par les systèmes vivants.

I.2.1. Les biopolymères naturels

Il s'agit de matériaux polymères issus totalement et directement de la biomasse d'origine animale ou végétale, tels que :

- Les carbohydrates d'origine végétale/animale comme l'amidon, la cellulose, le caoutchouc naturel, le chitosane, l'alginate, l'agar, la carraghénane, le konjac et les gommes.
- Les protéines extraites des plantes telles que le gluten, la zéine et les polyacides aminés ou celles extraites des animaux (collagène, gélatine, caséine, kératine).⁶
- Les huiles végétales comme l'huile de lin.
- Les polyphénols d'origine végétale (lignines, tannins, acides humiques).

I.2.2. Polymères synthétiques biodégradables (pétrochimiques ou biotechnologiques)

Ils sont obtenus indirectement, *via* une voie chimique ou biotechnologique, à partir de monomères issus de ressources naturels renouvelables comme l'amidon ou les sucres. Un exemple type est l'acide polylactique, qui est un polyester aliphatique connu pour sa biodégradabilité et sa biocompatibilité, obtenu à partir du monomère acide lactique, lui-même issu de la fermentation de saccharides.

Ils peuvent être aussi élaborés à partir de matières premières extraites de la pétrochimie comme c'est le cas de l'acide polyglycolique (PGA), le polycaprolactone (PCL), le polybutylène succinate (PBS), l'alcool polyvinylique (PVA) et le polybutyrate adipate téréphtalate (PBAT). Ces polymères sont tous produits par synthèse chimique mais sont biodégradables.

I.2.3. Les polymères synthétisés par les microorganismes

Il s'agit des polymères obtenus par fermentation microbienne comme les polyhydroxyalcanoates (PHAs) dont le plus représentatif est le poly(β -hydroxybutyrate) PHB et ces copolymères tels que le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV). Jusqu'à présent, les bactéries constituent l'unique source de ces polyesters mais, dans le futur, le développement de plantes transgéniques devrait permettre leur utilisation pour la production des PHAs notamment par les sociétés Monsanto et Metabolix aux USA.

Les microorganismes peuvent aussi produire, par fermentation des molécules issues des plantes, des polysaccharides comme le xanthane, le dextrane, le gellane, le curdlane, pullulane et l'elsinane.

Il existe aussi des biopolymères issus de ressources mixtes, par combinaison de monomères biosourcés et d'autres issus de pétrole comme le poly(triméthylène téréphtalate) (PTT) qui est préparé à partir de l'acide téréphtalique dérivé du pétrole et du 1,3-propanediol produit par voie biologique.³

La figure I.3 regroupe les différentes catégories de biopolymères.⁷

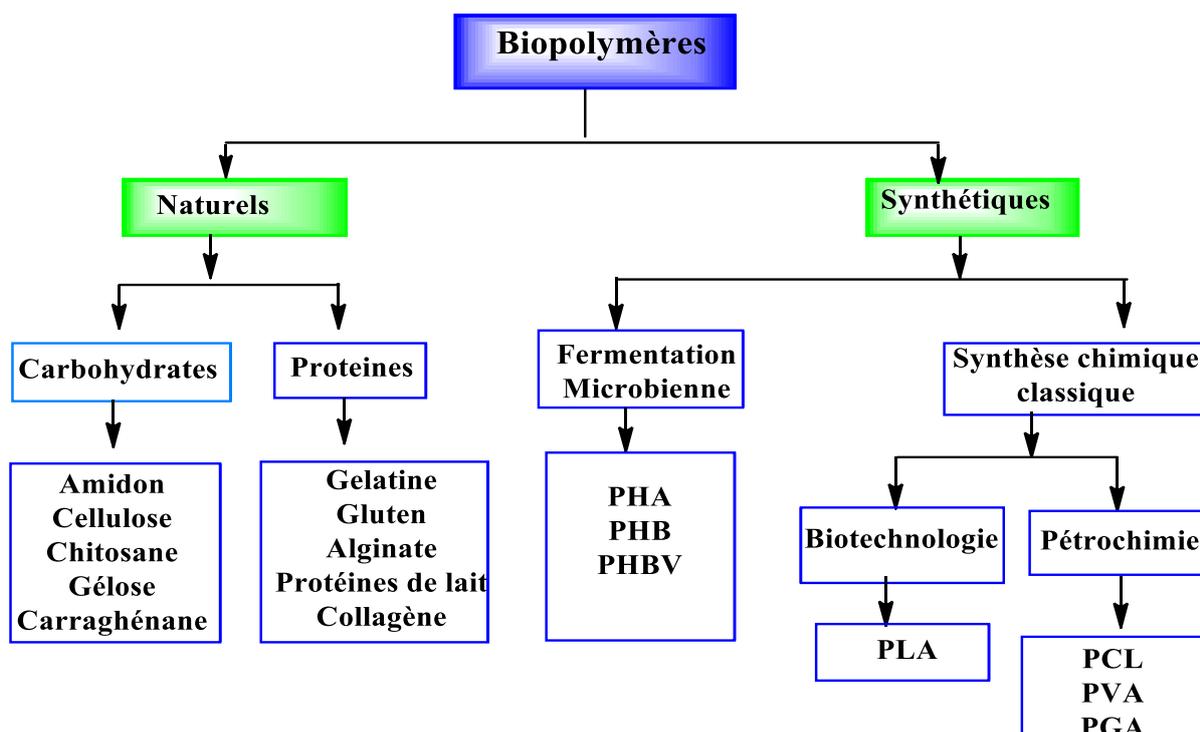


Figure.I.3. Différentes catégories de biopolymères.⁷

Les biopolymères les plus utilisés sont le polycaprolactone (PCL), l'acide polyglycolique (PGA) les polyhydroxyalcanoates (PHA) et l'acide polylactique (PLA). Ce dernier suscite un intérêt croissant notamment pour des applications dans le domaine médical et de l'emballage alimentaire et cela en raison de ses propriétés physico-chimiques remarquables, sa biodégradabilité et sa biocompatibilité. Nous présenterons dans ce qui suit ce polymère, ses propriétés, ses méthodes de synthèse et ses applications les plus importantes.

I.3. Acide polylactique (PLA)

L'acide polylactique (PLA) est le premier polyester biosourcé fabriqué de manière industrielle. Il occupe ainsi une place très importante dans la production mondiale de matières plastiques.⁸⁻¹⁰ Le PLA a présenté 10.3 % de la production mondiale des

Chapitre I. Synthèse bibliographique

biopolymères en 2017 et selon les prévisions données par « l'institut européen de bioplastiques NOVA », les capacités de sa production devraient augmenter de 50% d'ici 2022.¹

La figure I.5 montre la répartition de la production mondiale des polymères en 2017 en fonction du type de polymère. Le PLA occupe la 4^{ème} place après le PET, le polyamide et l'amidon et ses dérivés.¹

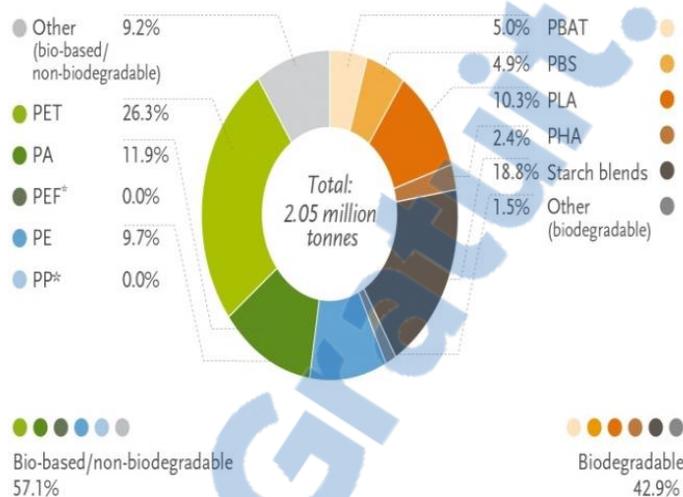


Figure.I.4. Capacités de production mondiale des bioplastiques en 2017.^{1,11}

Le PLA est nommé aussi polylactide. C'est un polyester aliphatique et linéaire qui présente la structure moléculaire suivante :

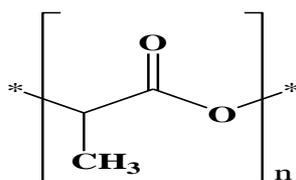


Figure.I.5. Structure chimique du PLA.

Il est thermoplastique,¹² peut être amorphe ou semi-cristallin. Issu de ressources renouvelables,¹³ biodégradable et biocompatible,^{14,15} peut se dégrader par simple hydrolyse sans la nécessité de présence d'enzymes. Il est compostable et est facile à mettre en forme. Il répond aux cahiers de charges de diverses applications technologiques grâce à ses propriétés performantes.¹⁶ Le PLA est un matériau polyvalent qui constitue un excellent remplacement au polystyrène (PS), polypropylène (PP) et l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS).

Le PLA a fait l'objet d'une littérature abondante aussi bien sur le plan académique qu'industriel. Plusieurs revues et chapitres de livres en relation avec ce polymère ont été publiés durant les deux dernières décennies.¹⁷⁻¹⁹

I.3. 1. Synthèse de l'acide polylactique

Le PLA peut être synthétisé soit par polycondensation de l'acide 2-hydroxypropanoïque (l'acide lactique), soit par polymérisation par ouverture de cycle du lactide, le dimère cyclique de l'acide lactique.²⁰

L'acide lactique (LA) a été isolé pour la première fois en 1780 par le chimiste suédois Carl Wilhelm SHEELE à partir de lait caillé et a été commercialisé en 1881.¹⁷ Il est produit aussi par fermentation bactérienne de sucres ou d'amidon provenant du maïs, de la betterave, de la canne à sucre ou de la pomme de terre.^{21,22} Il peut également être obtenu par voie chimique.

L'acide lactique est une molécule chirale et peut se trouver sous forme de deux isomères, l'acide D-lactique et l'acide L-lactique.²³ (Figure I.6). Sa synthèse par fermentation conduit à 99.5% de l'énantiomère L (le plus abondant dans la nature), alors que la voie chimique donne un mélange racémique L/D (50/50).

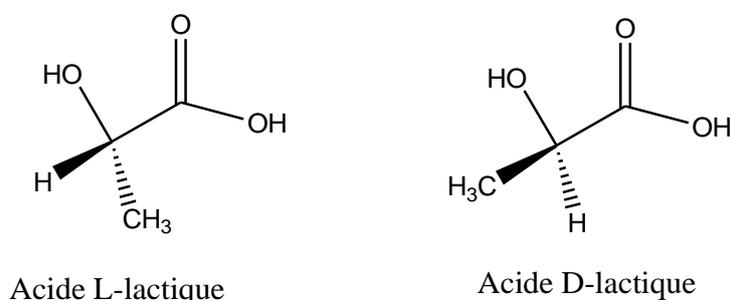


Figure.I.6. Les stéréoisomères de l'acide lactique.

La première tentative de synthèse de l'acide polylactique (PLA) a été effectuée en 1845 par Théophile-Jules Pelouze.²⁴ Elle consiste en une réaction de polycondensation de l'acide lactique pour former des PLAs de faible masse moléculaire de 800-5000 g/mol. Par la suite en 1932, Wallace Hume Carothers et coll²⁵ ont obtenu des polymères de poids moléculaires atteignant 100.000 g/mol et ce, en améliorant le processus de polymérisation de l'acide lactique. Ce n'est toutefois qu'en 1992, que Dr. Patrick R. Gruber a breveté la méthode de synthèse du PLA par polymérisation par ouverture de cycle permettant l'obtention de polymères de hautes masses moléculaires et avec une grande pureté.²⁶

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Il existe trois voies de synthèse de PLA de haute masse moléculaire à partir de l'acide lactique (Figure I.7) :¹⁸ par réaction de polycondensation, par distillation azéotropique ou par polymérisation par ouverture de cycle de lactide.

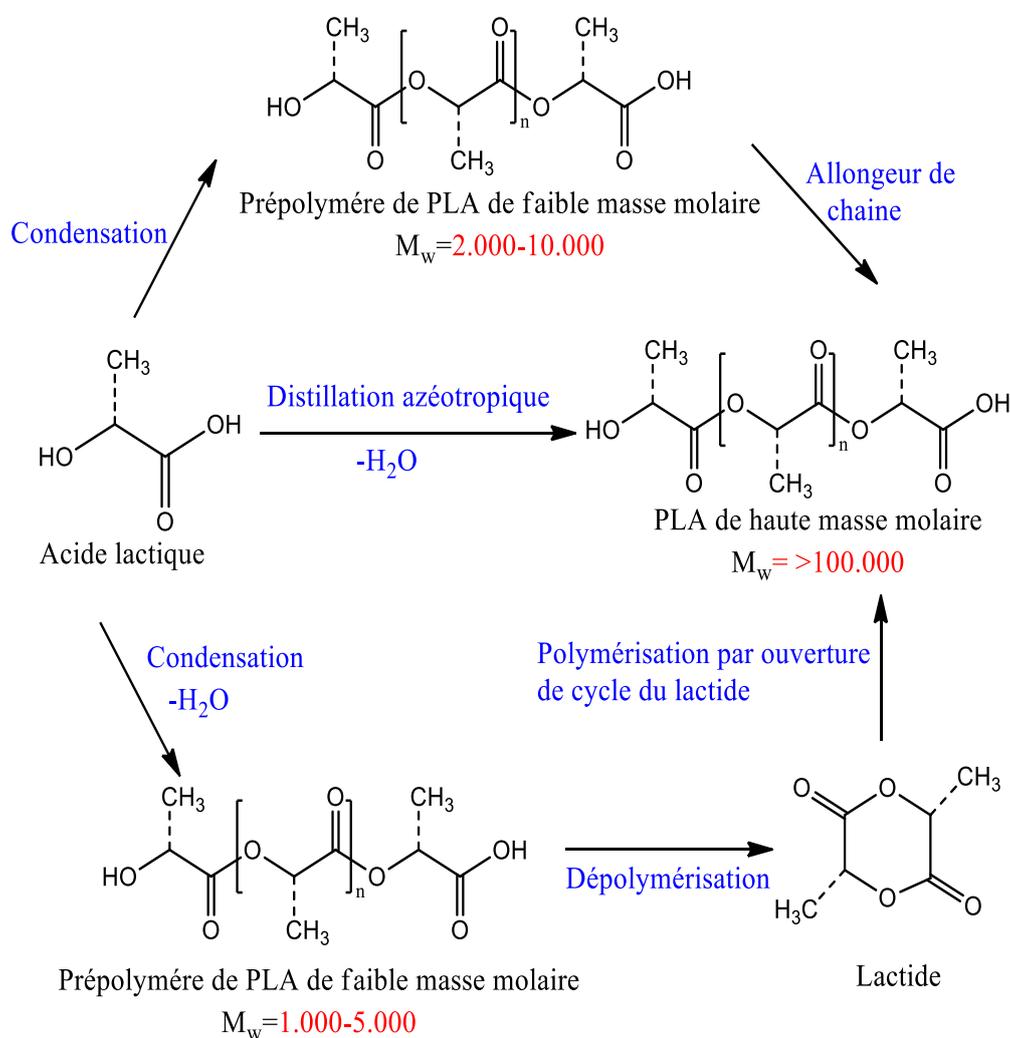


Figure.I.7. Les différentes voies de synthèse de l'acide polylactique.

a) Polycondensation de l'acide lactique

C'est la méthode la moins coûteuse néanmoins, elle nécessite des temps réactionnels longs et génère des polymères de faible masse moléculaire de l'ordre de 20000 g/mol.²⁷ Ceci est principalement dû d'une part, aux molécules d'eau produites lors de la réaction de polycondensation qui sont susceptibles d'hydrolyser les fonctions esters des chaînes polymériques et d'autre part, à la présence d'impuretés telles que l'éthanol ou l'acide acétique provenant de la fermentation. Pour surmonter ces problèmes, il est nécessaire de rajouter des agents de couplage ou des additifs qui favorisent l'estérification.^{17,18,28}

b) Polycondensation azéotropique

Cette approche est utilisée pour obtenir des polymères à poids moléculaires élevés sans l'ajout d'agents de couplage ou d'adjuvants. Le monomère "acide lactique" est distillé sous pression réduite à 130°C durant 2-3 heures, pour enlever la majorité des molécules d'eau produites lors de la polycondensation,¹⁸ en présence d'un catalyseur et d'un solvant aprotique. Après la réaction de polymérisation, les polymères obtenus ne sont pas purs à cause de l'existence d'une grande quantité de catalyseur au sein des chaînes de polymères. Ceci peut générer plusieurs inconvénients lors de la mise en œuvre ultérieure du polymère tels qu'une dégradation précoce indésirable, un taux d'hydrolyse incontrôlable ou non reproductible qui peut influencer les applications finales du polymère (surtout dans le cas des applications médicales).¹⁷ Le polymère peut être isolé tel quel ou dissous et précipité pour une purification supplémentaire.¹⁸

c) Polymérisation par ouverture de cycle (POC)

Cette méthode permet de synthétiser des polymères de hautes masses moléculaires supérieures à 100 000 g/mol dans un temps très court et sans utiliser de solvant. Elle se fait en trois étapes : d'abord un prépolymère est formé par polycondensation douce de l'acide lactique, suivi d'une dépolymérisation catalytique et contrôlée en unités dimères cycliques (nommées lactide).²⁹ La dernière étape consiste en une seconde polymérisation des dimères cycliques produits, par ouverture des cycles, en présence d'un catalyseur organométallique en général à base d'étain.^{19,30-32} Il existe différents types de polymérisation du lactide: cationique, anionique et par insertion.²⁸

Trois stéréoisomères du lactide peuvent exister: le D-lactide, le L-lactide et le méso lactide (Figure **I.8**) qui permettent de générer trois formes de PLA: le poly(D-lactide) (PDLA), le poly(L-lactide) (PLLA), ainsi que le poly(D, L-lactide) (PDLLA), respectivement. La majorité des PLAs produits industriellement sont constitués d'un mélange de PLLA et de PDLLA avec des proportions élevées en PLLA tandis que le PLA issu de la fermentation du glucose est de type PLLA.

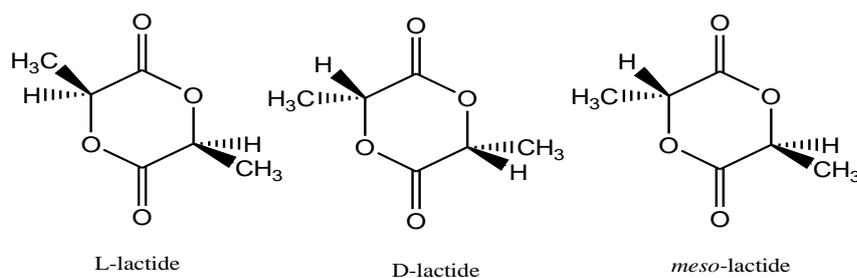


Figure.I.8. Les stéréoisomères du lactide.

I.4. Propriétés du PLA

Le PLA possède de nombreuses propriétés intéressantes qui lui ouvrent une large gamme d'applications médicales, agroalimentaires, pharmaceutiques...etc. Toutefois, les propriétés du PLA sont étroitement dépendantes du degré de pureté optique du polymère (le pourcentage en unité D/L-LA), de son poids moléculaire et des additifs rajoutés lors de sa fabrication/utilisation (plastifiants, charges, autres polymères...). Nous citerons parmi ses propriétés :

- La biodégradabilité: le PLA se dégrade en eau, dioxyde de carbone et méthane, sur une période ne dépassant pas deux ans à l'inverse du polystyrène ou du polyéthylène dont les temps de dégradation peuvent atteindre 500 à 1000 ans.^{33,34}
- La biocompatibilité : le PLA est attaqué par la protéinase K, la pronase ou la bromélaïne. IL s'hydrolyse en son monomère lorsqu'il est présent dans le corps humain, et est par la suite, incorporé dans le cycle de l'acide tricarboxylique puis excrété. Les produits de dégradation n'étant pas toxiques à basses concentrations, le PLA est considéré comme l'un des meilleurs polymères naturel pour les applications médicales^{35,36} et pour l'emballage.
- Il est compostable¹⁸ uniquement dans un milieu confiné nécessitant une température de plus de 50°C et un taux d'humidité élevé.
- Processabilité: le PLA peut être traité par divers procédés tels que l'extrusion, l'injection, le moulage, le thermoformage-soufflage, l'injection et le filage.³⁵ Il présente des meilleures transformations thermiques en comparaison avec d'autres polymères (PHAs, PEG, PCL,...etc.).
- Sa production est relativement économique : Le PLA nécessite de 25 à 55% d'énergie en moins que les polymères issus de pétrochimie, une réduction supplémentaire de 10% est prévue dans le future.³⁵

Chapitre I. Synthèse bibliographique

- Il présente des bonnes propriétés optiques en termes de transparence et de brillance.²
- Sa cristallinité est étroitement liée à sa composition stéréochimique.
 - Les PLAs formés à partir d'isomères optiquement purs sont très cristallins et s'hydrolysent lentement alors que ceux obtenus à partir de 93% d'acide L-lactique sont semi-cristallins.³⁷
 - Les PLAs composés de (50-93%) d'acide L-lactique sont amorphes et s'hydrolysent facilement.¹⁸
 - Les PLAs composés d'un mélange équimolaire (L et D) sont cristallins et ont une température de fusion plus élevée que les homopolymères (230°C).
- La solubilité du PLA dépend de sa masse molaire et de sa cristallinité. En général, le PLA est soluble à température ambiante dans les solvants suivants: dichlorométhane, chloroforme, dioxane, acétonitrile, acide dichloracétique et à ébullition dans l'acétone, l'éthylbenzène, le tétrahydrofurane, le benzène et le toluène.¹⁷
- La température de transition vitreuse du PLA est entre 50-80°C, alors que la température de fusion est comprise entre 130-180°C.¹⁸ Ces températures augmentent avec l'augmentation du poids moléculaire et du taux de l'isomère L.³⁸
- Le PLA possède de meilleures propriétés barrières (oxygène, air, odeurs) par rapport à d'autres polymères (mais qui nécessitent encore d'être améliorées) et une bonne résistance à la solubilité dans l'eau.
- Le PLA peut concurrencer et remplacer les polymères pétrochimiques dans plusieurs applications en raison de ses propriétés mécaniques qui peuvent être modulées en modifiant par exemple la composition du mélange d'isomères L ou D. En effet, les forces de traction et la contrainte à la rupture du PLA sont presque identiques à celles du polyéthylène téréphtalate (PET) et du polystyrène (PS) (tableau I.1).^{39 19} Ce qui signifie que le PLA présente une grande résistance à l'élongation, un module de Young et une contrainte à la rupture élevés. Le PLA semi-cristallin (PLLA) possède toutefois, de meilleures propriétés mécaniques que celles du PLA amorphe (PDLLA).

Tableau I.1. Comparaison des propriétés mécaniques du PLLA des polymères conventionnels.³⁹

Polymère	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de Young (GPa)	déformation (%)
PLA	59	3.8	4-7
PS	45	3.2	3
PET	57	2.8-4.1	300

I.5. Les applications du PLA

Le PLA est destiné principalement pour des applications à haute valeur ajoutée, notamment dans le domaine biomédical, principalement en raison de son prix qui reste encore élevé. De nos jours, grâce aux ressources alternatives de sa production, de nombreuses nouvelles applications du PLA ont été développées. Nous pouvons en citer : la médecine,²⁸ l'agriculture et l'emballage.

I.5.1. Applications biomédicales et pharmaceutiques

Le PLA est utilisé depuis plusieurs années dans ces domaines du fait de sa biodégradabilité, thermoplasticité, sa non toxicité et sa biocompatibilité avec le corps humain. Il est utilisé pour la fabrication des fils de sutures résorbables qui se dégradent *in situ* après la guérison et le recollage des tissus.³⁰

C'est un matériau important dans le domaine orthopédique.³⁶ Il est utilisé comme implant et support de fixation pour réparer et tenir les os fracturés ou les remplacer.⁴⁰ Après une période de convalescence, l'implant disparaît de l'organisme par une réaction d'hydrolyse enzymatique sans passer par une deuxième chirurgie. Ces implants présentent aussi l'avantage d'être très confortables par rapport aux autres implants habituellement réalisés en acier inoxydable.

Le PLA est aussi utilisé dans la culture et la régénération de tissus⁴¹ et comme système de transport et de libération contrôlée des substances actives. Notons que seuls les PLLA sont tolérés par le corps humain et peuvent subir une dégradation par les enzymes.³⁰

I.5.2. Emballages et produits du quotidien

Le PLA est utilisé en substitution à d'autres matériaux plastiques comme le PE et le PP. Il fait partie de plusieurs produits du quotidien comme les ustensiles et la vaisselle jetables, les sacs à usage unique (sacs compostables), les brosses à dents, les rasoirs, les stylos...etc.⁴² On le trouve aussi dans plusieurs types d'emballages: les emballages alimentaires transparents⁴³ et les films fins (Pots de yaourt, bouteilles, les barquettes pour sandwichs et aliments frais). Ceci est principalement dû aux bonnes propriétés barrières du PLA pour les gaz et les arômes jusqu'à une température de 47°C et sa grande résistance à la plupart des huiles et graisses.³⁰ Il est aussi employé dans l'industrie du textile comme fibre pour la fabrication de vestes, casquettes et t-shirts qui ne retiennent pas les odeurs.³⁹

I.5. 3. Autres applications

On retrouve le PLA dans d'autres domaines d'applications comme: la préparation de granulés soufflés pour sécuriser le transport de marchandises fragiles, la fabrication de pots de fleurs (on peut les introduire dans le sol et les laisser se dégrader) et les cordes et filets de pêche.³⁰ Les films de PLA sont utilisés en tant que films de paillage agricole temporaires pour assurer la protection du sol, la rétention des engrais et la gestion des mauvaises herbes.³⁰ Il est aussi utilisable en électricité et électronique, dans l'automobile et dans l'impression 3D.

I.6. Les limites du PLA

Malgré les propriétés incontestablement remarquables de la plupart des polymères biodégradables et plus particulièrement du PLA, leurs applications restent encore limitées et restreintes en comparaison avec les plastiques synthétiques. Les raisons majeures sont leur fragilité, leur distorsion thermique à faible température, leur perméabilité, et leur faible viscosité à l'état fondu.

Les enjeux actuels pour développer les matériaux biopolymères sont multiples et touchent plusieurs domaines d'applications comme celui de l'emballage alimentaire, la médecine, la construction, l'automobile, le textile...etc.

Les challenges actuels pour le PLA résident dans l'amélioration de:

- Son prix de revient.
- Sa stabilité thermique.
- Sa résistance aux solvants organiques.
- Ses propriétés de retardateur de feux.
- Sa fragilité qui réduit son utilisation pour des applications à grande échelle.
- Ses propriétés barrières limitées pour des applications dans l'emballage. En effet, alors que les propriétés barrières du PLA à l'oxygène sont meilleures que celles du PE et du PP, l'effet barrière à la vapeur d'eau des films de PLA restent mauvaises.
- Maîtriser sa sensibilité à l'hydrolyse qui provoque sa dégradation durant sa fabrication, son transport et son stockage.
- Le PLA est relativement hydrophobe, en conséquence il a une faible affinité avec les cellules et cela peut provoquer une inflammation lors d'un contact direct avec les fluides biologiques.⁴⁴ Pour cette raison, il est souvent indispensable de le formuler avec d'autres polymères.³⁰

- Le PLA est un polymère quasiment inerte chimiquement ce qui rend sa modification de surface très difficile.³⁵
- Ses propriétés mécaniques : le PLA présente une contrainte à la rupture élevée et un haut module de Young mais un allongement à la rupture et une tenue aux chocs faibles.¹⁹

I.7. Comment y remédier ?

Afin de surmonter les inconvénients du PLA et améliorer ses propriétés mécaniques et barrières, il existe plusieurs pistes basées principalement sur a) la modification chimique ou physique du polymère par ajout d'additifs ou de polymères ou, b) par la modification de sa surface.

I.7.1. Modification en masse (bulk modification)

I.7.1.1. Modification physique

Elle consiste à préparer des formulations de PLA en incorporant des petites molécules organiques, qui jouent le rôle de plastifiant et renfort, ou par l'ajout d'autres polymères.

a) L'ajout de plastifiant

Différents composés chimiques ont été utilisés comme plastifiants tels que les esters de citrate, les polyéthylène glycol (PEG), les monoesters de glucose et les esters partiels d'acides gras.⁴⁵ Le but étant d'améliorer la flexibilité et la résistance aux chocs du PLA.

Le lactide présente aussi un choix naturel pour plastifier le PLA. Il permet d'augmenter significativement l'allongement à la rupture du polymère, mais celui-ci devient plus cassant avec le temps du fait de la migration des molécules de lactide de faible poids moléculaire vers la surface.³⁵

b) Mélange avec d'autres polymères

Le mélange des polymères est une méthode efficace et simple permettant de développer de nouveaux matériaux à propriétés améliorées sans avoir recours à la synthèse de nouveaux polymères. Plusieurs polymères ont été utilisés pour la préparation de mélanges avec le PLA.

L'acide poly (lactique-glycolique), un copolymère ayant eu l'approbation de la FDA pour les utilisations cliniques, est composé d'acide lactique et d'acide glycolique dans un rapport 2:23. L'application principale de ce copolymère est pour la libération contrôlée de médicament. Le PLA est aussi souvent mélangé avec l'amidon pour augmenter sa biodégradabilité et réduire

Chapitre I. Synthèse bibliographique

son coût, ou avec d'autres polymères synthétiques comme l'oxyde de polyéthylène, l'acétate de polyvinyle ⁴⁶ et le polyéthylène glycol. Broz et collaborateurs, ⁴⁷ ont montré pour des mélanges de PLA et PCL, que le PCL se comporte comme un plastifiant et permet d'une part, d'améliorer la flexibilité et la ductilité du mélange et d'autre part, de réduire la fragilité et la contrainte à la rupture du PLA.

c) L'ajout de renforts (charges)

C'est la voie la plus économique utilisée pour modifier les propriétés du PLA et accéder aux matériaux hybrides correspondants. Plusieurs renforts naturels d'origine minérale ou végétale ou synthétiques ont été utilisés à cet effet. Le tableau **I.2.** regroupe les renforts les plus couramment utilisés avec la matrice PLA et les propriétés améliorées des composites correspondants. Une revue pertinente dans le domaine a été écrite par Raquez et coll. ¹⁶

Tableau I.2. Renforts les plus couramment utilisés avec la matrice PLA.

Renforts	Les propriétés améliorées	Références
Montmorillonite	Stabilité thermique, propriétés mécaniques, cristallinité, perméabilité au CO ₂ et H ₂ O.	48–50
Sépiolite	Propriétés thermomécaniques, retardateur de feu.	16
Halloysilite	Propriétés mécaniques et barrières	16
Nanofibres de cellulose	Propriétés mécaniques	51
Nanotubes de carbone	Propriétés mécaniques et électriques	52–54
Graphène	Propriétés mécaniques, barrières (N ₂ , O ₂)	55
Trihydrates d'aluminium (ATH) et C30B	Propriétés thermiques et inflammabilité	56
TiO ₂	Propriétés mécaniques, thermiques, dégradation	57
ZnO	Propriétés antibactériennes	58
Silice	Stabilité thermique, propriétés mécaniques, résistance à l'hydrolyse	59,60
Ag	Propriétés antimicrobiennes, cristallisation	16

I.7.1.2. Modification chimique

La modification chimique du PLA peut se faire *in situ* durant le processus de polymérisation de l'acide lactique (par introduction d'un autre monomère) ou par post-modification du PLA par greffage de composés cibles.

a) Stéréocomplexation

Comme il a déjà été évoqué précédemment, le lactide a trois stéréoisomères. Le mélange des différents stéréoisomères du PLA permet de moduler ses propriétés mécaniques, sa température de fusion et sa cristallinité.

Ainsi, alors que le PDLA et le PLLA purs présentent des points de fusion d'environ 207°C,⁶¹ le mélange du stériocomplexe de PDLA/PLLA avec un ratio (50/50) a un point de fusion plus élevé (230°C) et de meilleures propriétés mécaniques par rapport aux deux polymères purs,⁶² (la résistance à la traction du stériocomplexe est de 50 MPa tandis que celle du PLLA pur est de 31 MPa).¹⁷

b) Copolymérisation

Les groupements hydroxyles et carboxyles de l'acide lactique permettent sa copolymérisation avec d'autres monomères *via* réaction de polycondensation ou par copolymérisation par ouverture du cycle du lactide. Les monomères les plus utilisés pour la modification du PLA sont les monomères de type lactone notamment les macromonomères hydrophiles tels que le polyéthylène glycol (PEG) et le polyoxyde d'éthylène (PEO) ou d'autres monomères avec des groupes fonctionnels tels que les groupes amines et acides carboxyliques. Les PEG et PEO présentent l'avantage d'être hautement biocompatibles, hydrophiles et non toxiques, non immunogènes et non antigéniques.^{63,64} Les copolymères diblocs PLA-PEG et triblocs PLA-PEG-PLA permettent de moduler la vitesse de biodégradation, l'hydrophilie et les propriétés mécaniques des copolymères.⁶⁴

Il est possible de rajouter des agents de réticulation comme le 1,3,5-triallyl isocyanurate (TAIC)⁶⁵ lors du processus de polymérisation afin de réticuler le PLA soit par irradiation lumineuse, ou par réactions chimiques.

c) Greffage

Le greffage constitue une méthode efficace pour fonctionnaliser du PLA et créer ainsi des liaisons covalentes avec des composés organiques ou inorganiques susceptibles de modifier les propriétés de ce polymère. Ainsi, l'acide D, L lactique a été greffé sur les groupes amines du chitosane, un polymère naturel connu pour ses propriétés biologiques intéressantes. Le gel résultant a permis d'améliorer sensiblement les propriétés biomédicales du chitosane pour l'adsorption de médicaments et de protéines et l'adhésion de ce composé sur les cellules cibles.⁶⁶ Seligra et coll, ont décrit des nanocomposites à base de PLA fonctionnalisés par des

nanotubes de carbones en utilisant des réactions Fenton. Les polymères obtenus présentent des modules de Young très améliorés.⁶⁷

I.7.2. Modification de la surface

Au-delà, des propriétés intrinsèques du PLA citées ci-haut (mécaniques, thermiques, perméabilité, cristallinité), les propriétés de surface des matériaux correspondant telles que la surface spécifique, la fonctionnalité, l'hydrophilie, la rugosité et la topographie jouent un rôle clé dans leurs applications. Une modification physique de la surface du polymère est souvent nécessaire pour répondre aux cahiers de charges pour des applications biomédicales. Les différentes stratégies de modification de surface comprennent les revêtement de surface⁶⁸, la capture de biomolécules,⁶⁹ le traitement par plasma^{70,71} et les méthodes radiatives.^{64,72}

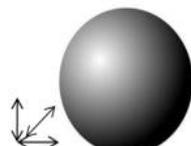
I.8. Quelle charge pour quelle propriété ?

a) Nanorenforts

Comme nous venons de le voir l'ajout de renfort (d'origine minérale ou végétale) à la matrice PLA s'avère être l'une des méthodes les plus simples, les moins coûteuses et souvent la plus efficace pour moduler les propriétés de ce polymère. Parmi les renforts utilisés, les nanocharges présentent une efficacité nettement supérieure à celle des microcharges du fait de leur surface spécifique très élevée en relation avec le rapport surface/volume très important. Les surfaces d'interactions polymère-charges sont ainsi maximisées permettant d'améliorer sensiblement les performances de la matrice polymère.

Depuis l'avènement du concept de « nanocomposite », suite aux travaux de recherche de « Toyota » dans les années 90⁷³ qui ont utilisé de faibles taux de charges de dimension nanométrique, à savoir une argile montmorillonite, afin d'améliorer les propriétés thermiques et mécaniques d'une matrice polyamide, l'utilisation de divers nanorenforts dans la science des matériaux ne cesse de se développer. Le choix de la charge à incorporer à de la matrice polymère repose sur sa géométrie (taille, forme, facteur de forme), sa surface spécifique, la nature de l'interface matrice-renfort et les propriétés qui pourraient être apportées à la matrice polymère. Par exemple, l'ajout des charges lamellaires permet d'améliorer les propriétés thermiques et mécaniques, les fibres quant à elles sont efficaces pour augmenter la résistance à la rupture. Les propriétés électriques et optiques peuvent être modifiées par l'ajout de poudres métalliques. Les différents types de nanorenforts sont classés dans le tableau **I.3.** en fonction de leur géométrie.^{16,74-77}

Tableau I.3. Représentation schématique des différents renforts.

Nanocharges (1-D) (plaques/lamelles/feuillet)	Nanocharges (2-D) (nanotubes ou nanofibres)	Nanocharges (3-D) (isodimensionnelles)
 <p>Exemples :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Argiles naturelles (Mt) - argiles synthétiques (Laponite) - Feuillet de graphène...etc. <p>Ce type de nanocharge confère aux polymères de très bonnes propriétés barrières^{16,78} et la résistance au feu.</p>	 <p>Exemples :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Nanotubes de carbone - Whiskers de cellulose - Nanofibres de carbone - Nanotubes organiques <p>Ce groupe confère aux polymères une meilleure rigidité^{16,78}</p>	 <p>Exemples :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Noir de carbone, - Oxydes métalliques (ZnO, SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃, TiO₂, etc.) - Carbure de silicium (SiC)⁷⁹ - Nanoparticules métalliques <p>Ils permettent d'améliorer les propriétés physiques (optiques, électriques, magnétiques)^{16,78}</p>

b) La Montmorillonite comme nanorenfort

L'utilisation très répandue des argiles naturelles et plus particulièrement de la montmorillonite (Mt) comme nanorenfort dans les matrices polymères s'explique par ses propriétés spécifiques remarquables telles que :

- Sa capacité d'échange cationique élevée dans la gamme de 70-100meq/100g, qui permet sa modification chimique par des molécules organiques ou non-organiques, propriété largement utilisée dans les phénomènes d'adsorption.
- La grande géométrie des feuillet qui présente un facteur de forme exceptionnel (L/e entre 100 et 1000) et une surface spécifique de 700-800m².g⁻¹.^{80,81}
- Les propriétés de gonflement plus intéressantes que tous les minéraux de la famille des phyllosilicates.
- Matériau à faible coût et largement disponible.

La Montmorillonite se présente sous forme d'une poudre composée d'agrégats de taille micrométrique comprise entre 0.1 à 10 µm. Ces agrégats (appelés aussi amas) sont basés

sur l'association régulière des particules primaires, elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires (de 5 à 10 feuillets) maintenus par des forces électrostatiques attractives entre les ions interfoliaires et les feuillets (figure I.9).

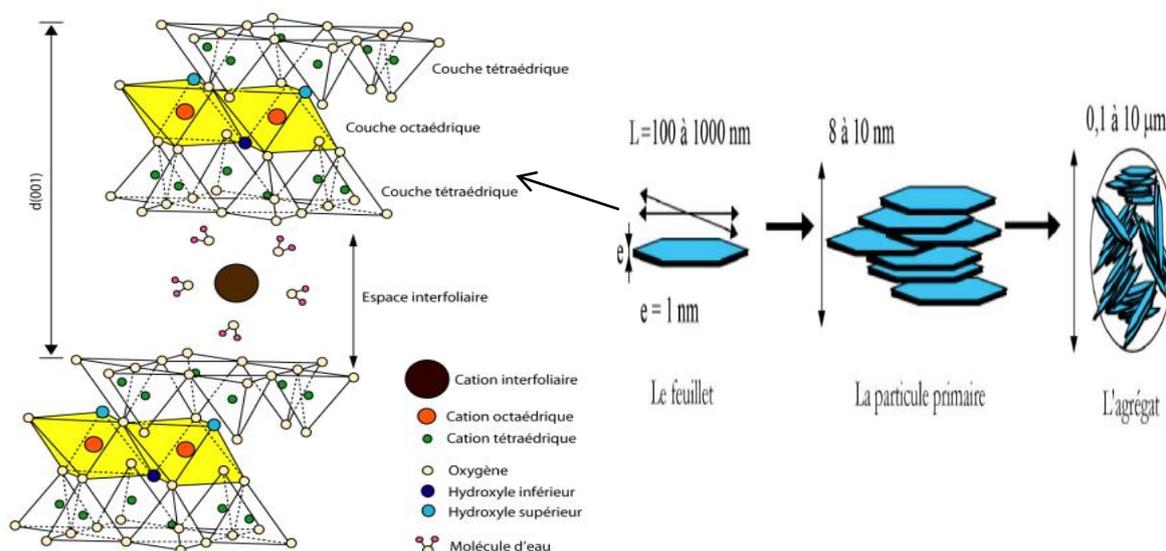


Figure.I.9. Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.⁸²

La Montmorillonite est une argile naturelle qui fait partie de la famille des phyllosilicates 2:1. Chaque feuillet est composé d'une couche octaédrique d'alumine ou de magnésium encadrée par deux couches tétraédriques externes de silice, de telle manière que la couche octaédrique ait en commun avec la couche tétraédrique par ses atomes d'oxygènes. Elle est chargée négativement et sa surface présente un caractère hydrophile.⁸³ La formule de la maille unitaire peut s'écrire comme suit : ${}^3 M_x(\text{Al}_{4-x}\text{-Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, où M est un cation monovalent et x est le degré de substitution isomorphique.

I.9. Les nanocomposites polymère-argile

I.9.1. Définitions

Un matériau nanocomposite est constitué d'au moins deux phases chimiquement différentes et non miscibles séparées par une interface. L'une continue est appelée matrice (dans le cas des nanocomposites polymère-argile, la matrice sera le polymère) et l'autre discontinue appelée renfort (argile).

Les nanocomposites polymère-argile ont été décrit pour la première fois en 1950 par Carter et coll pour des matrices élastomères.⁸⁴ Toutefois, les recherches dans ce domaine n'ont été

développées qu'après les travaux des chercheurs de Toyota, (Okada en 1990⁸⁵ et Usuki en 1993),⁷³ sur les matériaux hybrides à base de charges lamellaires de taille nanométrique et de nylon-6. Le terme « nanocomposite » a été utilisé pour la première fois en 1994.⁸⁶ Depuis cette date, les nanocomposites polymère-argile ont suscité un intérêt particulier en raison de leurs propriétés améliorées par rapport aux matrices polymères brutes (mécaniques,^{85,87} thermiques⁸⁸⁻⁹¹ et barrières).⁹²

I.9.2. Types des nanocomposites polymère-argile

Les propriétés finales des matériaux composites hybrides dépendent non seulement des caractéristiques individuelles du polymère et de la charge, mais aussi du type et de l'intensité des interactions entre ces composants après leur contact. En fonction des conditions expérimentales et de la technique de synthèse utilisées, il est possible d'accéder à trois structures (Figure I.10) :

a) Microcomposite

Il s'agit d'un composite bi-phasique où la matrice polymère et la charge sont non miscibles. L'argile n'est pas gonflée par le polymère et reste dans son état agrégé dans la matrice (amas ou agglomérats). Les propriétés du composite obtenu ne varient que très peu par rapport aux propriétés de la matrice polymère.

b) Nanocomposite intercalé

Les chaînes du polymère sont intercalées entre les feuillets de l'argile provoquant une augmentation de l'espace interfoliaire. Toutefois, les feuillets ne se séparent pas complètement et restent relativement ordonnés.

c) Nanocomposite exfolié

C'est une structure délaminée dans laquelle les nanofeuillets de l'argile sont individuellement et complètement séparés les uns des autres et dispersés dans la matrice polymère de manière uniforme. Ce type d'arrangement permet un maximum d'interaction entre le polymère et la charge (augmentation de la surface de contact) ce qui conduit généralement à une nette amélioration des propriétés mécaniques, thermiques et surtout barrières du polymère. Cette morphologie est la plus demandée et recherchée.

La coexistence de structures exfoliées et intercalées ou de structures intercalées et microcomposites sont les schémas les plus répandus.

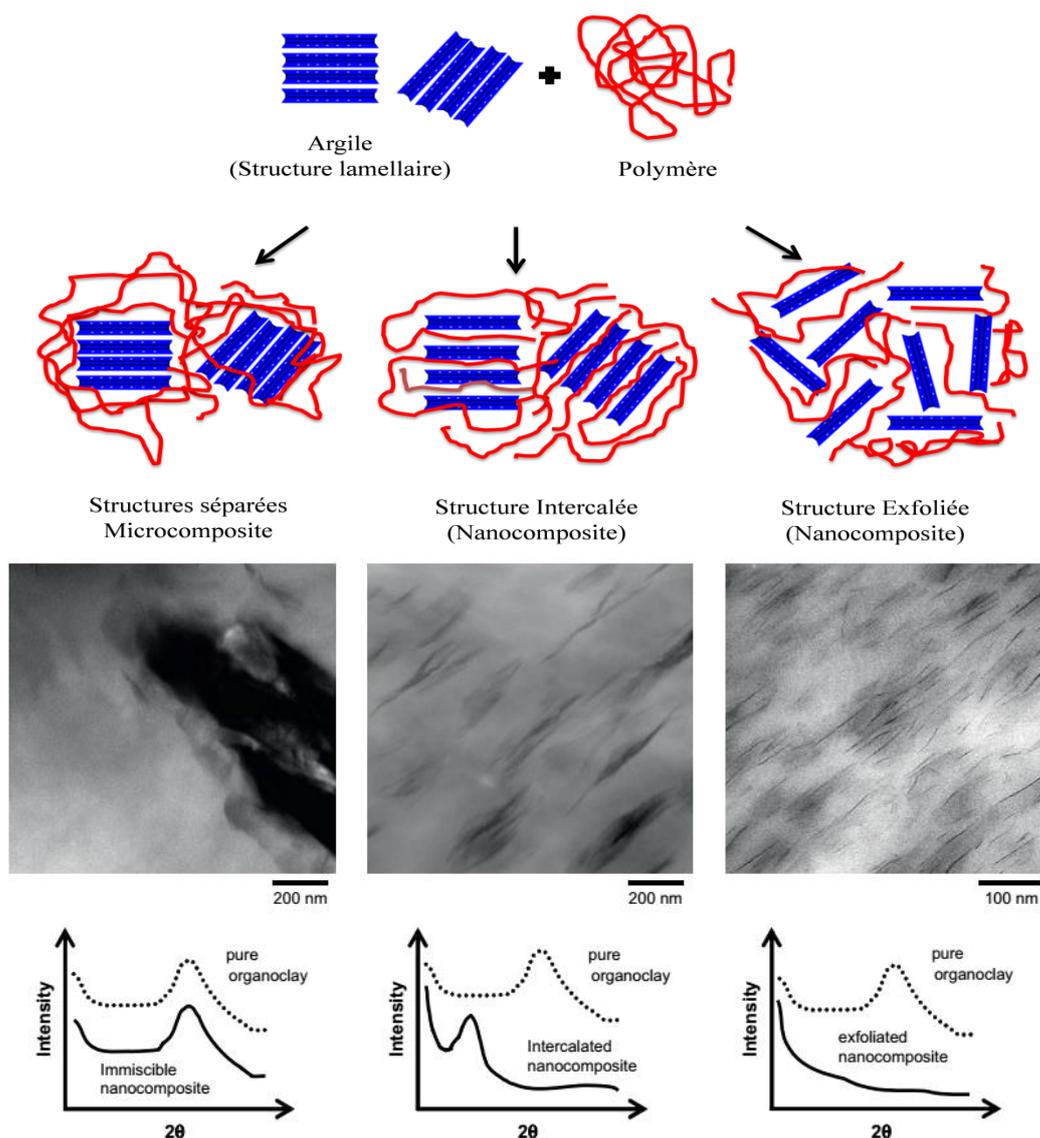


Figure.I.10. Illustration des différents états de dispersion d'une argile au sein d'un polymère et des caractérisations par WAXS et TEM. ⁹³

Il existe diverses techniques pour déterminer la morphologie des nanocomposites notamment la diffraction des rayons X (DRX), La microscopie électronique à transmission (TEM), ⁹⁴⁻⁹⁶ la résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide et la rhéologie. ⁹⁶⁻⁹⁸ Les deux premières techniques sont les plus couramment utilisées pour les mélanges polymères-argile.

La diffraction des rayons X permet à travers des mesures de la distance interfoliaire des feuillets d'argile avant et après le contact avec le polymère de cibler le type de dispersion.

En général, si la valeur du pic de réflexion d_{001} caractéristique de l'argile reste inchangée dans le composite, cela implique que l'argile est mal dispersée dans la matrice polymère, le composite obtenu est un microcomposite conventionnel. L'apparition d'une nouvelle réflexion à plus faible angle de réflexion est en faveur d'une structure intercalée avec une expansion de l'espace interfoliaire. Enfin, si le pic caractéristique de la charge a disparu du diffractogramme du nanocomposite, cela probablement implique une exfoliation totale des feuillets d'argile dans le polymère.

La microscopie électronique à transmission est une méthode qualitative complémentaire à la DRX qui permet de visualiser la répartition des feuillets de l'argile dans la matrice polymère (les feuillets d'argile apparaissent sous forme de filaments noirs).

I.9.3. Procédés de fabrication des nanocomposites polymère-argile

La méthode d'élaboration des nanocomposites gouverne la qualité de dispersion des nanocharges dans la matrice polymérique et par conséquent les propriétés finales des matériaux. Un nanocomposite optimal est obtenu lorsque la charge est dispersée de manière homogène au sein de la matrice polymère. Il existe trois méthodes courantes pour la préparation des nanocomposites polymères-argile : la polymérisation *in situ*, l'intercalation par voie solvant, le mélange à l'état fondu.

a) Polymérisation *in situ*

La polymérisation *in situ* est le premier protocole utilisé pour la synthèse de nanocomposites polymère-argile que ce soit sur le plan académique (en 1965 par Blumstein pour la préparation de composites de polyméthacrylate de méthyle - montmorillonite^{99,100}) ou sur le plan industriel (travaux d'Okada au centre de recherche de Toyota⁸⁵).

Cette méthode consiste à mélanger dans un premier temps, l'argile avec le monomère ce qui permet l'entrée de ce dernier à l'intérieur des galeries de l'argile. Cette étape est assez longue et dépend de la polarité des monomères ajoutés, de la température et de la surface de l'argile (modifiée ou non modifiée). Dans un second temps, la réaction de polymérisation est initiée par l'amorceur, qui peut être additionné avec le monomère durant le processus de gonflement de l'argile ou préalablement greffé sur la surface de l'argile. L'activation de l'amorceur peut se faire par chauffage ou par une irradiation lumineuse (UV).

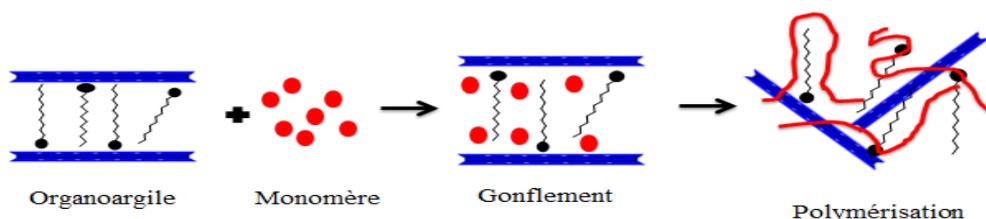


Figure.I.11. Polymérisation *in-situ* pour la préparation de nanocomposite polymère-argile.

b) Intercalation par voie solvant

Cette méthode est utilisée pour l'élaboration de nanocomposites de polymères de polarité faible ou de polymères hydrosolubles (polyéthylène oxyde (PEO), alcool polyvinylique (PVA), polyvinylpyrrolidone (PVP)). L'argile est d'abord gonflée dans un solvant, puis le polymère préalablement solubilisé dans le même solvant est ajouté à la suspension d'argile. Après évaporation du solvant, un nanocomposite est obtenu dans lequel les chaînes du polymère sont piégées entre les feuillets d'argile. Cette méthode n'est pas pratique pour des applications industrielles car elle nécessite des quantités trop importantes de solvant, et on note souvent une compétition entre les affinités argile/solvant, argile/polymère et polymère/solvant donnant lieu à des structures intercalées.

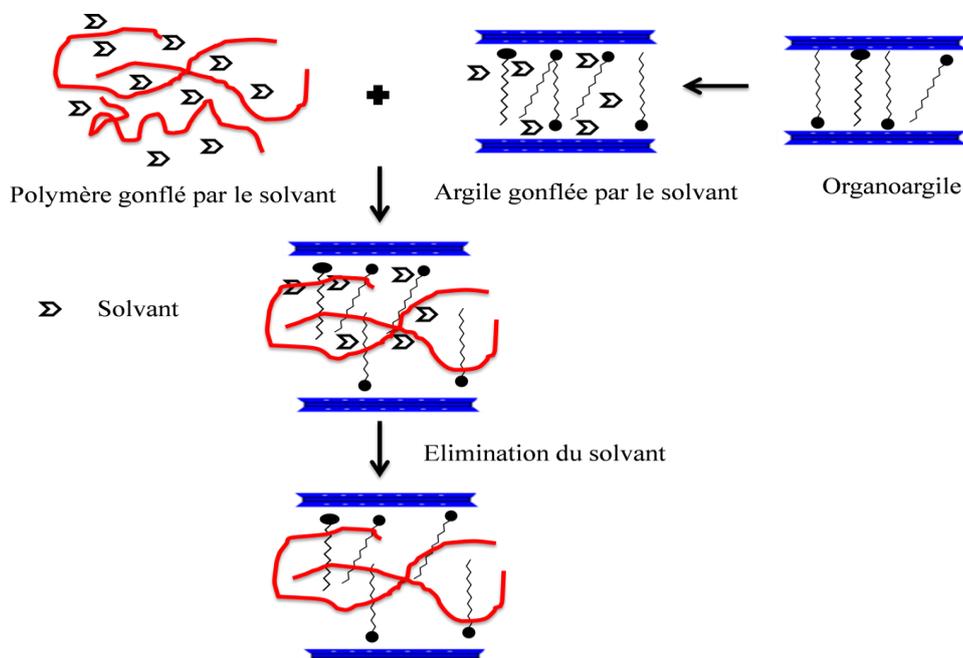


Figure.I.12. Schéma de l'élaboration de nanocomposites par mélange en solution.

c) Mélange à l'état fondu

Les premiers nanocomposites préparés par cette méthode ont été réalisés par Vaia et

coll en 1993.¹⁰¹ Cette méthode est applicable à l'échelle industrielle et permet souvent d'obtenir des structures totalement exfoliées. L'absence de solvants fait que cette technique soit d'un grand intérêt environnemental et économique. Elle consiste à mettre l'argile en contact direct avec le polymère à l'état fondu. L'ensemble est mélangé mécaniquement par malaxage et/ou extrusion. Le choix de la température de mise en œuvre du polymère chargé doit être en dessous des températures de dégradation du polymère et de la charge. Les polymères peuvent diffuser dans les galeries interfoliaires de l'argile donnant des structures intercalées ou exfoliées. Cependant la compatibilité entre la matrice polymère et l'argile reste une condition indispensable qui gouverne l'état de dispersion de l'argile dans la matrice polymère.

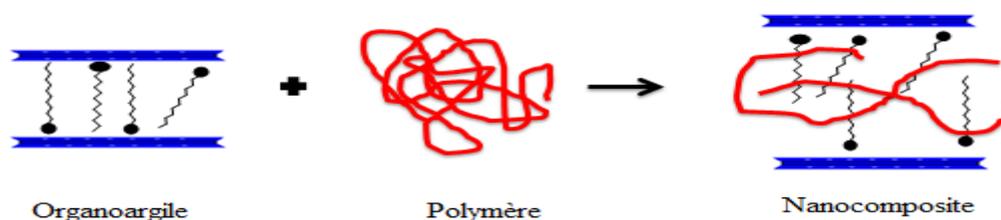


Figure.I.13. Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu.

I.10. Conditions de compatibilité entre l'argile et le polymère

Les argiles ont un caractère hydrophile qui permet leur gonflement dans l'eau et leur bonne dispersion à échelle nanométrique. Cette caractéristique fait que ces matériaux sont généralement incompatibles et immiscibles avec la majorité des polymères qui sont fréquemment hydrophobes, empêchant ainsi la formation spontanée de nanocomposites en faveur d'amas d'argiles dispersés dans la matrice polymère.¹⁰²

Afin de remédier à cette contrainte, il est souvent nécessaire d'organomodifier les argiles avec des molécules organiques, souvent des tensioactifs cationiques, pour les rendre organophiles et améliorer leur affinité et compatibilité avec les matrices polymères hydrophobes. L'organomodification des argiles aura aussi pour effet d'augmenter la distance interfoliaire de l'argile ce qui facilite la pénétration des chaînes polymériques dans les galeries de l'argile et par conséquent l'exfoliation de cette dernière.

Le choix des molécules additives et de la méthode de modification de l'argile dépend des objectifs et des applications ciblés. Différents degrés de compatibilité peuvent être obtenus selon le type et l'ampleur des interactions mises en jeu entre la charge et la matrice.

Selon Shi et ses collaborateurs,¹⁰³ la compatibilité entre un polymère et une argile organomodifiée est assurée par trois types d'interactions interfaciales:

- Adsorption du polymère sur le réseau des atomes d'oxygène de surface des groupements siloxanes de l'argile (type A);
- Dissolution des chaînes alkyles de l'ammonium dans la matrice du polymère (type B);
- Liaison entre le polymère et les sites hydroxylés latéraux (type C).

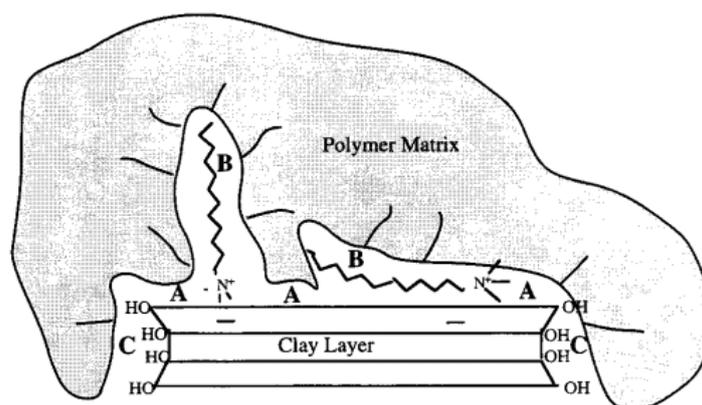


Figure.I.14. Illustration des types d'interactions interfaciales dans les nanocomposites polymère-organoargile.¹⁰³

I.11.L'organomodification des argiles

Plusieurs méthodes de modification organique des argiles ont été proposées et revues dans la littérature telles que¹⁰⁴⁻¹⁰⁷:

- L'organomodification par adsorption,
- L'échange cationique des cations compensateurs,
- Le greffage de substances organiques,
- L'intercalation à l'état solide,¹⁰⁸
- Réactions avec les acides,
- Polymérisation interlamellaire,
- Attachement des anions organiques principalement au niveau des bords de l'argile.

Les modifiants organiques les plus utilisés sont les tensioactifs cationiques,^{109,110} anioniques,⁸³ zwiterioniques^{111,112} et fluorés¹¹³, les liquides ioniques,¹¹⁴ les diamines,¹¹⁵ les acides aminés,¹¹⁶ les polymères cationiques¹¹⁷⁻¹¹⁹ ...etc.

La méthode de l'échange cationique est la plus employée pour préparer les organoargiles. C'est une méthode de modification non-covalente qui consiste à remplacer les cations interlamellaires (cations compensateurs comme Na^+ ou Ca^{2+}) par des cations de tensioactifs le plus souvent des ammoniums quaternaires en milieu aqueux. En s'appuyant sur la capacité d'échange cationique (CEC) des argiles qui s'exprime en nombre de moles de charges ioniques pour 100 g d'argile séchée (en milliéquivalent/100g), cette modification est faite de façon à abaisser l'énergie de surface de l'argile et réduire les interactions entre ses feuillets. Les cations du tensioactif s'intercalent préférentiellement dans la région interlamellaire par échange cationique *via* des interactions électrostatiques entre la charge négative de l'argile et la charge positive du tensioactif.

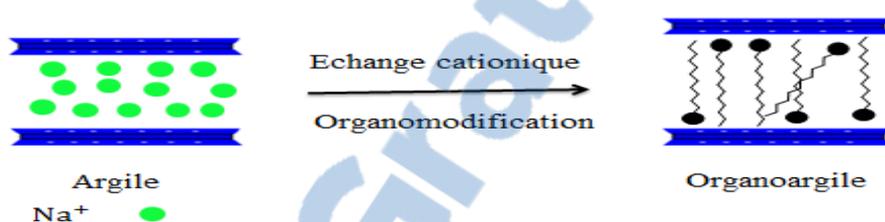


Figure.I.15. Illustration de la méthode d'échange cationique.

I.12. Tensioactifs cationiques pour l'organomodification

I.12.1. Rappels sur la classification des tensioactifs

Les tensioactifs sont largement utilisés dans la vie quotidienne et se trouvent dans de nombreuses applications en raison de leur comportement unique d'auto-assemblage et leur activité sur les surfaces et les interfaces. Il existe plusieurs manières de classer les tensioactifs :

- Selon leurs sources : naturelle (β -Sitostérol éthoxylate, glucamide, alkyl glucoside)¹²⁰ ou synthétique (CTAB, octylsulfate de sodium).¹²¹
- Selon la charge des têtes polaires: Ils sont répartis en quatre classes
 - Les tensioactifs anioniques
 - Les tensioactifs cationiques
 - Les tensioactifs zwitterioniques (amphotères)
 - Les tensioactifs non ioniques
- Selon le nombre des têtes hydrophiles et des chaînes hydrophobes :

- Une seule tête hydrophile et une seule queue hydrophobe (tensioactif conventionnel nommé aussi *tensioactif monocaténaire*).
- Deux à trois chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile (*tensioactif bicaténaire et tricaténaire*).
- Une seule queue hydrophobe terminée aux extrémités par deux têtes hydrophiles (*tensioactif bolaforme*).¹²²
- Deux chaînes hydrophobes et deux têtes ioniques séparées par un bras espaceur (*tensioactif géminé*).

La chaîne hydrophobe est généralement une chaîne d'alkyle linéaire ou ramifiée mais peut aussi être une chaîne siloxane¹²³ ou fluorcarbonée.^{124,125} Quelques structures de tensioactifs sont présentées dans la figure **I.16**.

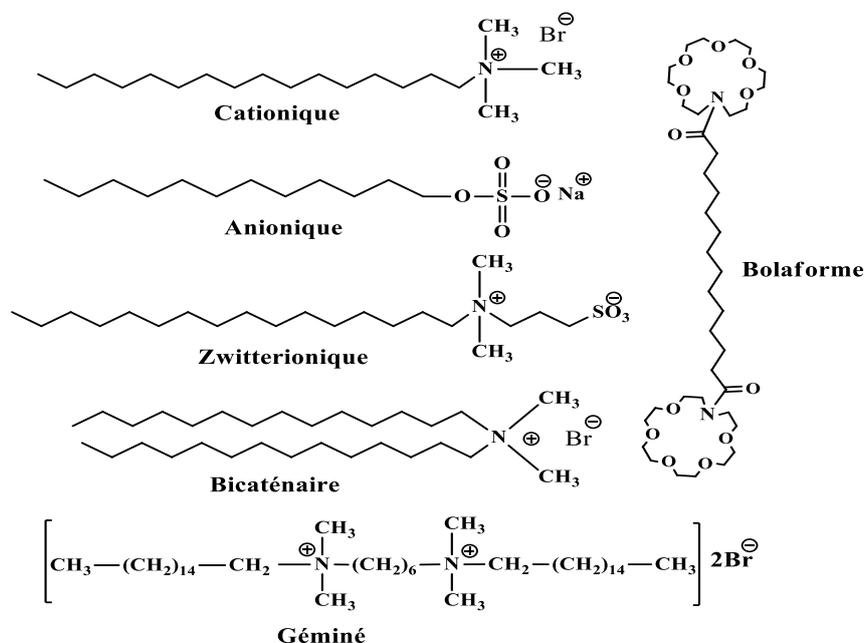


Figure.I.16. Quelques types de molécules de tensioactifs.

I.12.2. Les tensioactifs géminés pour l'organomodification des argiles

Les tensioactifs géminés ont été décrits depuis près de 50 ans. Bunton et ses collaborateurs¹²⁶ ont été les premiers en 1971 à rapporter la synthèse de tensioactifs dicationiques avec un espaceur court et leur utilisation en catalyse micellaire.¹²⁵ Toutefois, ce n'est qu'en 1991 que Menger utilise le terme de tensioactif géminé pour décrire cette seconde génération de tensioactifs très active et efficace.¹²⁷

Parmi les définitions des tensioactifs géminés trouvées dans la littérature, celle rapportée par Zana semble être la plus complète. Il décrit le tensioactif géminé comme étant un tensioactif

fait de deux amphiphiles connectés au niveau de leurs têtes polaires par un espaceur de nature variable : ¹²⁸

- Cet espaceur peut être hydrophobe (aliphatique ou aromatique), hydrophile (oxyde de polyéthylène), court (1 à 4 groupes méthylènes) ou long (6 à 12 groupes méthylènes), flexible (chaîne alkyl) ou rigide (stilbène, benzène, adamantane), ¹²⁹ polaire ou apolaire. ¹³⁰
- La tête polaire peut être cationique (ammonium quaternaire), ¹³¹ anionique (phosphate, sulfate, carboxylate) ¹³², zwitterioniques ¹³³ ou non-ionique (polyéther ou sucre). ¹³⁴

La plupart des tensioactifs géminés ont deux têtes hydrophiles et deux queues hydrophobes identiques mais il existe aussi des tensioactifs géminés non symétriques avec des chaînes alkyles différentes. Parmi les différentes structures citées ci-haut, les tensioactifs géminés les plus étudiés sont ceux qui possèdent des têtes polaires de type ammonium quaternaire.

La figure I.17 regroupe les différentes représentations des tensioactifs géminés décrits à ce jour.

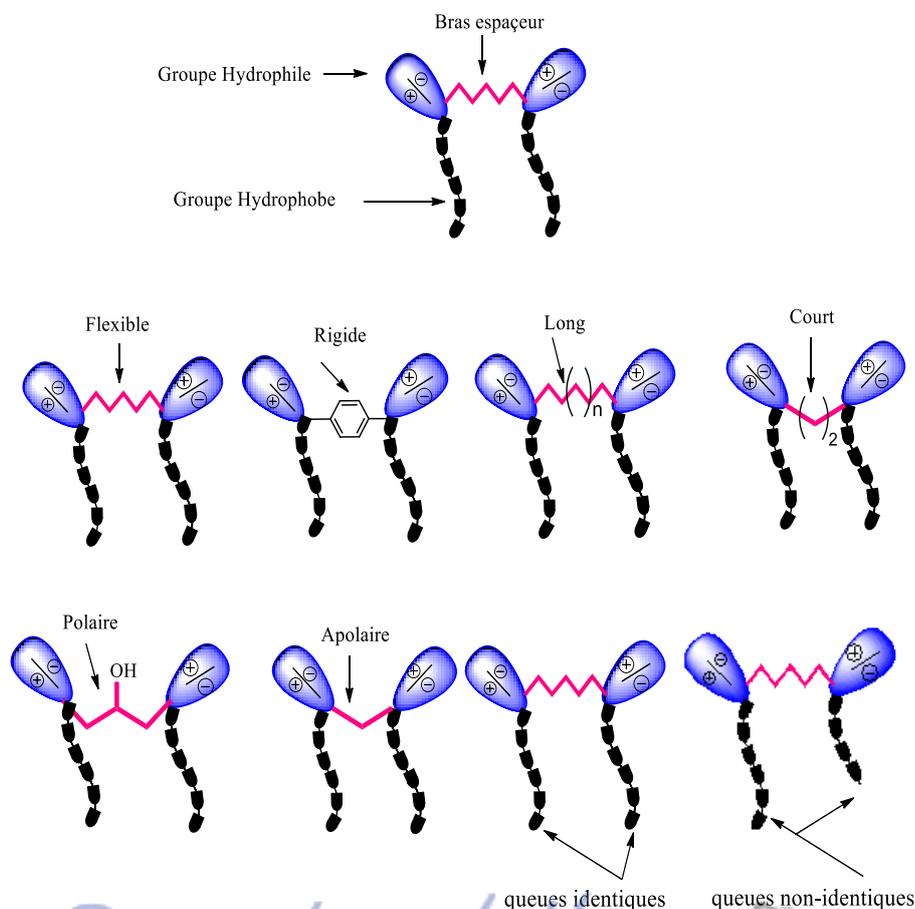


Figure.I.17. Différentes représentations schématiques d'un tensioactif géminé. ¹³⁵

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Notre étude bibliographique a montré que les tensioactifs géminés ont été très peu utilisés pour la modification des organoargiles et encore moins pour la préparation des nanocomposites et ce, malgré leurs propriétés remarquables bien plus supérieures à celles des tensioactifs classiques. La raison principale semble être la difficulté de les synthétiser et de les purifier.

Parmi les caractéristiques les plus importantes de cette classe de composés, ^{128, 136} nous citerons :

- Une activité de surface élevée pour des concentrations plus faibles que celles utilisées pour les tensioactifs conventionnels puisqu'ils sont capables de réduire plus efficacement la tension de surface de l'eau et la tension interfaciale eau-huile (activité 10 à 100 fois supérieure).¹³⁶
- Des valeurs de concentrations micellaires critiques (cmc) beaucoup plus faibles que celles de leurs homologues monocaténaire.
- Les géminés présentent une activité biologique très élevée par rapport aux tensioactifs conventionnels.
- Une meilleure solubilité dans l'eau, mouillabilité, moussabilité que les tensioactifs conventionnels.
- Des propriétés rhéologiques uniques (viscosité très élevée) pour des faibles concentrations.
- Leur géométrie unique permet d'accéder à des systèmes auto-organisés micellaires et agrégats peu communs.
- Une capacité de solubilisation importante des substances organiques dans l'eau.

Ces propriétés sont mises à profit dans diverses applications dans des domaines technologiques aussi variés que la fabrication de matériaux à porosité élevée, les procédés de récupération assistée du pétrole, la science de la génétique, les applications pharmaceutiques notamment pour l'encapsulation de molécules d'intérêt biologique, les détergents, les produits cosmétiques et les inhibiteurs de corrosion.

Une étude bibliographique exhaustive a montré que la majorité des travaux citée dans la littérature porte sur l'application des organoargiles modifiées par les tensioactifs géminés pour l'adsorption de polluants organiques comme les pesticides et les colorants ou les ions métalliques (Tableau.I.4). Les données citées montrent une nette performance de ces composés par rapport aux argiles modifiées par les tensioactifs conventionnels.^{137,138}

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Tableau.I.4. Tensioactifs géminés utilisés pour la modification des argiles pour diverses applications.

Type d'argile	Structure du tensioactif géminé	Application	Référence
Mt-Na⁺		N.P	138
Mt-Na⁺	<p style="text-align: center;">n=8, 10, 12</p>	N.P	139
Rec-Ca⁺²	<p style="text-align: center;">12-2-12; n=12, m=2, x=Br</p>	Elaboration de composites microsphères chitosane/ORec/ Fe ₃ O ₄	140
Mt-Na⁺		Adsorption de 2-naphthol et phénol	141
Mt-Na⁺		Elimination de biphenol	142
Mt-Na⁺	<p style="text-align: center;">n=3,4,6,8</p>	Adsorption de 2-Naphthol	143
Mt-Na⁺	 	Elimination de p-nitrophénol	144
Mt-Na⁺		Elimination de <i>Chattonella marina</i>	144
Ba-Na⁺		Elimination de MO	145
Ba-Na⁺		NC de Caoutchouc	146
Mt-Na⁺		NC de Chitosane/OMt	147

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Mt-Na⁺		NC de Chitosane/OMt/ nanoparticules d'Ag	148
Mt-Na⁺		N.P	149
Mt-Na⁺	<p style="text-align: center;"> 12-2-12: n=12,m=2,x=Br 12-3-12: n=12,m=3,x=Cl 18-2-18: n=18,m=3,x=Cl </p>	Adsorption de méthylorange	150
Rec-Ca⁺²	<p style="text-align: center;"> 12-2-12: n=12,m=2,x=Br 12-3-12: n=12,m=3,x=Cl 18-3-18: n=18,m=3,x=Cl </p>	Elimination de cuivre	151
Ba-Na⁺		Elimination de méthylorange	152
Mt-Na⁺		N.P	153
Mt-Na⁺	<p style="text-align: center;">16-n-16, n=4,6,8</p>	Elimination de méthylorange	154
Mt-Na⁺		Adsorption de sulfame- Thoxazole	155
Rec-Ca⁺²		NC de Chitosane/OREc	156
Rec-Ca⁺²		NC de Chitosane/OREc	157
Mt-Na⁺		Catalyse	158

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Ba-Na⁺		Elimination de méthyl orange	159
Mt-Na⁺		Elimination de quelques polluants	160
Mt-Na⁺		Elimination de méthyl orange et rouge de Congo	161
Mt-Na⁺	 	Elimination de phénol et catéchol	162
Mt-Na⁺		NC Alginate/chitosane/OMt	163
Mt-Na⁺		N.P	164
Rec-Ca⁺²		Adsorption de bleu de méthylène	165
Mt-Na⁺		N.P	166
Mt-Na⁺		Adsorption de vitamine B	167
Mt-Na⁺		Adsorption de colorant à partir des eaux usées	168

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Smectite-Na⁺		Adsorption de pesticide méthylparathion	169
Mt-Na⁺		Elimination de méthylorange	170
Rec-Ca⁺²		Synthèse de NC d'argent	171
Mt-Na⁺		Adsorption de méthylorange	172
Vt		Adsorption de sulfaméthoxazole	173

NP: non présenté, NC : Nanocomposite, Mt : Montmorillonite, Vt : vermiculite, Rec : Rectorite, Ba : Bantonite

I.13. Nanocomposites polymère- argile organomodifiée par les tensioactifs géminés

Très peu d'études sont décrites sur l'utilisation des organoargiles modifiées par des tensioactifs géminés pour la préparation des nanocomposites. Nous pouvons citer les travaux de Jiwen et ses collaborateurs en 2013¹⁴⁷ portant sur la préparation de nanocomposites (QCMC) à base de chitosane modifié par des fonctions ammonium quaternaires, et d'une montmorillonite organomodifiée par un tensioactif géminé (18-3-18) de formule générale $C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2C_{18}H_{37}$. Ces composites ont été préparés par irradiations microondes et présentent une structure intercalées et exfoliées. Toutefois, malgré les interactions fortes entre l'organoargile et le chitosane, la stabilité thermique des nanocomposites a été diminuée (figure I.18.).

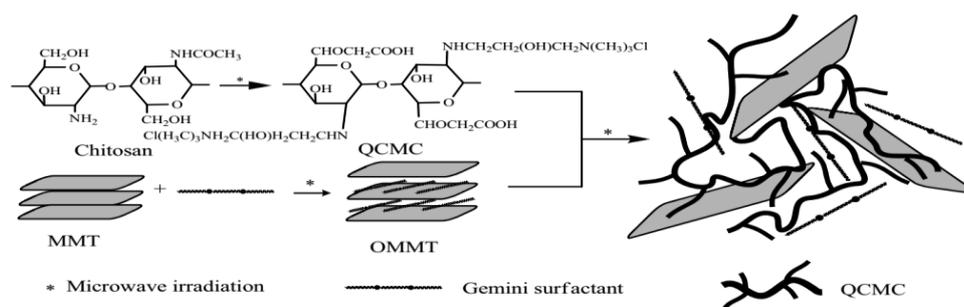


Figure.I.18. Préparation du nanocomposite QCMC-OMt.¹⁴⁷

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Les mêmes organoargiles ont été utilisées ultérieurement par Yunzhi, de la même équipe de recherche, pour l'élaboration de nanocomposites ternaires comportant le chitosane quaternisé, préalablement cité, des nanoparticules d'argent et une fibre de bois (Figure I.19). Tous les matériaux hybrides obtenus, formulés sous forme de papier ont montré une activité antibactérienne vis-à-vis de plusieurs souches bactériennes et fongiques pour des applications à l'échelle industrielle. ¹⁴⁸

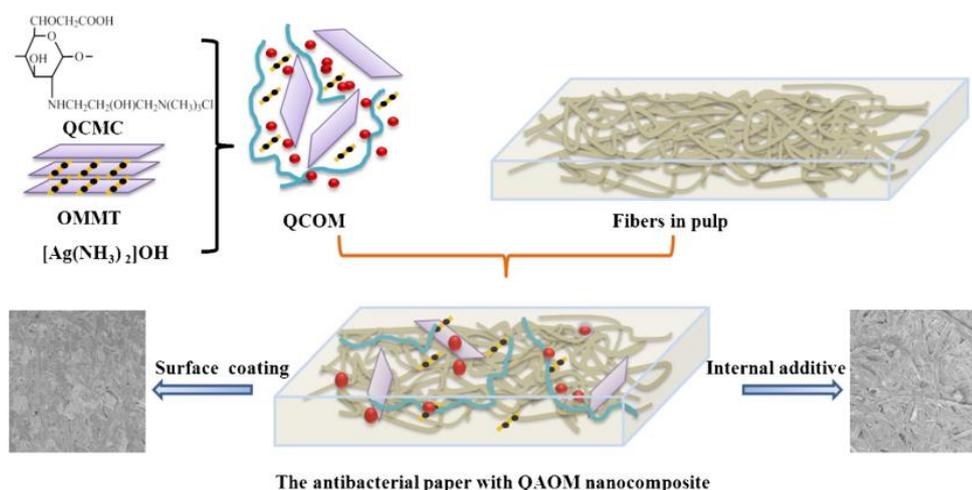


Figure I.19. Papier antimicrobien à partir de nanocomposites de QAOM. ¹⁴⁸

Sur la base du même principe, plusieurs autres nanocomposites antibactériens ont été développés par la même équipe en utilisant la rectorite comme argile. ^{157 174,175}

Un autre travail très intéressant a été réalisé par Kaihang. Il a développé un ingrédient cosmétique efficace anti-âge peu coûteux à base de chitosane quaternisé et d'une OMT modifiée par le tensioactif Gem (18-3-18). ¹⁷⁶

Khalaf et ses collaborateurs ¹⁷⁷ se sont quant à eux intéressés à la préparation de nanocomposites à base d'un mélange de caoutchouc naturel-styrène-butadiène et de différents taux de charge (allant jusqu'à 10%) d'une bentonite organomodifiée par le tensioactif géminé bromure de N^1, N^2 -didodecyl- N^1, N^1, N^2, N^2 -tetraméthyléthane-1,2-diammonium. Ces matériaux ont montré une amélioration des propriétés mécaniques (allongement à la rupture et la résistance à la traction) par rapport aux polymères initiaux.

A notre connaissance, à ce jour les bionanocomposites de PLA et d'argiles organomodifiées par les tensioactifs géminés n'ont pas été décrits dans littérature.

I.14. Les nanocomposites PLA-argile

I.14.1. Etat de l'art

Plusieurs équipes de recherche se sont intéressées à mettre en exergue les conditions optimales pour accéder à un matériau nanocomposite PLA-argile performant en termes de propriétés thermiques, barrières, optiques, mécaniques et biologiques. Le tableau.I.5 regroupe les principaux systèmes étudiés ainsi que les améliorations apportées sur le plan structural et propriétés diverses.

A travers notre recherche bibliographique, il apparait que plusieurs paramètres semblent avoir un impact direct que les propriétés finales des composites, nous en citerons :

- Le mode de préparation du nanocomposite : la synthèse par voie de solvant favorise la formation de structures microcomposites ou nanocomposites intercalés. Très peu de structures exfoliées sont décrites qui sont souvent obtenues par synthèse à l'état fondu¹⁷⁸, ou par polymérisation *in situ*.¹⁷⁹
- Organomodification de l'argile: les argiles non modifiées (par exemple: montmorillonite sodée) conduit à des microcomposites à deux phases séparées, à l'inverse des argiles organomodifiées conduisent aux nanocomposites intercalés.¹⁸⁰
- La nature de l'argile : la smectite se disperse généralement mieux dans le PLA ce qui engendre une augmentation de module de Young et des meilleures propriétés barrières aux gaz.⁹²
- L'hydrophilie de l'argile : des organoargiles à caractère hydrophile favorisent les structures exfoliées et engendrent souvent une amélioration des propriétés barrières et mécaniques (i.e. la résistance à la traction et le module de Young, l'allongement à la rupture, la résistance aux chocs), une augmentation de la viscosité, des températures de transition vitreuse et de fusion et des degrés de cristallinité.⁹⁶
- L'état d'hydratation de l'argile : l'utilisation de nanocharges hydratées permet une meilleure dispersion de celles-ci dans la matrice de PLA et une amélioration significative des propriétés barrières (eau et oxygène).¹⁸¹
- Miscibilité du tensioactif : la miscibilité du tensioactif dans la matrice polymère favorise la formation de nanocomposites à structures exfoliées. Cette compatibilité peut être accentuée par la présence de fonctions réactives (par exemple OH) au sein de la structure du tensioactif (comme c'est le cas du C30B) qui peuvent donner lieu à des interactions enthalpiques favorables avec la fonction C=O présente dans l'acide polylactide.¹⁸²

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Tableau.I.5. Structure et propriétés améliorées de différents nanocomposites PLA-argile cités dans la littérature.

Type d'argile	Code	Tensioactifs	Méthode	Taux d'argile m (%)	Structure	Propriétés améliorées	Références
Mt	OMt	$N^+(CH_3)_2(CH_2-\varphi)(C_{12}H_{25})$	Voie solvant	1 3 5 7	Intercalée Intercalée Intercalée Intercalée	- Stabilité thermique, - Propriétés mécaniques, - Perméabilité à O ₂ et à l'eau	⁵⁰
Mt	I.28E	$N^+(CH_3)(C_{18}H_{37})(CH_3)_2$	Etat fondu	2 4	Intercalée Intercalée	- Stabilité thermique, - Propriétés mécaniques, - Perméabilité O ₂ .	¹⁸³
Mt	I.34TCN	$N^+(CH_3)(OH)_2(tallow)$	Etat fondu	2 4	Exfoliée Intercalée/exfoliée	- Perméabilité O ₂ .	
Mt	OMt	$N^+(CH_3)(C_{18}H_{37})(CH_3)_2$	Etat fondu	4	Intercalée	- Propriétés mécaniques, - Perméabilité O ₂ . - Dégradation.	¹⁸⁴
Mt	C30B	$N^+(CH_3)(EtOH)_2(tallow)$	Etat fondu	1 3 5	Exfoliée Exfoliée Intercalée/exfoliée	- Mécaniques - Thermiques	¹⁸⁵
Mt	OMt	$N^+(CH_3)(C_{18}H_{37})(C_4H_8OH)_2$	Etat fondu	3,5	Intercalée	-	¹⁸⁶
Mt	C25A	$N^+(CH_3)_2(C_8)(tallow)$	Etat fondu	3	Intercalée	- Dégradation	¹⁸⁷
Mt	C30B	$N^+(CH_3)(EtOH)_2(tallow)$	Etat fondu		Intercalée		
Mt	DTA-MMT	$N^+(CH_3)(C_{12}H_{25})(CH_3)_2$	Etat fondu	2, 4, 8	Intercalée	- Réduction de la	¹⁸⁸

Chapitre I. Synthèse bibliographique

	C25A	$N^+(CH_3)_2(C_8)$ (tallow)		2, 4, 8	Intercalée	perméabilité à O_2 - Les propriétés mécaniques mais à teneur faible pour les trois charges.	
Mt	C30B _{hydratée}	$N^+(CH_3)(EtOH)_2$ (tallow)	Etat fondu	5, 10, 15, 20	intercalées et agrégées	- Amélioration des propriétés barrières (eau et oxygène) pour les systèmes à base de Cloisite 30B _{hydratée}	¹⁸¹
Mt	C30B _{déshydratée}	$N^+(CH_3)(EtOH)_2$ (tallow)		5, 10, 15, 20	Intercalées et agrégées		
Mt	C30B	$N^+(CH_3)(EtOH)_2$ (tallow)	Etat fondu	5	Intercalée	- Propriétés thermo-mécaniques	¹⁸⁹
Mt	C30B	$N^+(CH_3)(EtOH)_2$ (tallow)	<i>In situ</i>	3	Exfoliée	-	¹⁷⁹
Mt	C25A	$N^+(CH_3)_2(C_8)$ (tallow)	<i>In situ</i>	3	Intercalée	-	¹⁷⁹
Mt	C30B	$N^+(CH_3)(EtOH)_2$ (tallow)	Etat fondu	1 3 5	Exfoliée Intercalée Intercalée	- Propriétés antibactériennes - Propriétés mécaniques, - Perméabilité à la vapeur l'eau.	¹⁹⁰
Mt	C15A	$N^+(CH_3)_2$ (tallow) ₂ (28.9%)	Etat fondu	1	Intercalée	- Thermiques	¹⁹¹
Mt	C20A	$N^+(CH_3)_2$ (tallow) ₂ (29.2%)		1	Intercalée	- Mécaniques	
Mt	C25A	$N^+(CH_3)_2(C_8)$ (tallow)		1	Intercalée		
Mt	C93A	$NH^+(CH_3)$ (tallow) ₂		1	Intercalée		

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Mt	C30B	$N^+(CH_3)(EtOH)_2(tallow)$		1	Exfoliée		
Mt	Mt-DMAB	$N^+[CH_3(CH_2)_{11}]_2(CH_3)_2Br$	Voie solvant	2 3 4 5	Exfoliée Exfoliée Exfoliée Exfoliée	- Propriétés thermiques	¹⁹²
Mt	OMt	Cocamidopropylbetaine (tensioactif amphotère)	Voie solvant	2,4, 6	Intercalée	- Propriétés thermiques	¹⁹³
Mt	Mt	/	Etat fondu	2 4	Exfoliée Intercalée	- Thermiques et mécaniques	¹⁹⁴
Mt	C30B	$N^+(CH_3)(EtOH)_2(tallow)$	Etat fondu	3	Intercalée	- Augmentation de la	¹⁹⁵
Mt	C15A	$N^+(CH_3)_2(tallow)_2$		3	Intercalée	crystallinité	
Mt	D43B	$N^+(CH_3)_2(CH_2-\varphi)(tallow)$		3	Intercalée		
Mt	N804	$N^+(CH_3)(EtOH)_2(tallow)$	Etat fondu	3,8 et 7,9	Intercalée	-	¹⁹⁶

Tallow: ~65% C18; ~30% C16; ~5% C14.¹⁷⁸

I.14.2. Propriétés des nanocomposites PLA-argile

1) Les propriétés mécaniques

L'amélioration des propriétés mécaniques du PLA est souvent le facteur le plus important qui motive les différentes études dans le domaine. Les essais de traction pour la majorité des nanocomposites à base d'argile, décrits dans la littérature, ont montré une augmentation de la rigidité des matériaux qui se traduit par l'augmentation du module de Young au détriment de la ductilité (allongement à la rupture).¹⁹⁷

Globalement, les structures exfoliées conduisent à des nanocomposites avec de bonnes propriétés mécaniques du fait que les feuillets, homogènement distribués dans la matrice PLA, présentent un facteur de forme (surface spécifique) élevé engendrant de nombreuses interfaces et donc, d'interactions polymère-argile.

A titre d'exemple, Parakalan et coll.¹⁹¹ ont enregistré une augmentation significative de 0.80 à 0.97 GPa pour le module de Young et de 34 à 38 MPa pour la traction à la rupture pour les nanocomposites PLA contenant 1% de C30B^d.

Fukushima et ses collaborateurs,¹⁹⁸ ont utilisé la même organoargile à des taux de charges plus élevés 5 et 10% en poids pour la préparation de nanocomposites à l'état fondu. Ils ont montré que l'addition d'une faible quantité d'argile (5%) permet d'augmenter le module de Young d'environ 20% contre 35% pour un taux de charge de 10% (Tableau I.5).

Tableau I.6. Propriétés mécaniques des nanocomposites PLA-C30B.

Echantillon	Module de Young (MPa)	Résistance à la Traction maximale (MPa)	Résistance à la rupture (MPa)	Allongement à la Rupture (%)
PLA	3800 (±130)	70 (±5)	56 (±5)	7.7 (±2.6)
PLA+5% C30B	4600 (±130)	60 (±3)	53 (±14)	10.8 (±1.8)
PLA+10% C30B	5140 (±210)	66 (±5)	53 (±4)	6.4 (±2.6)

2) Les propriétés rhéologiques

Le comportement viscoélastique des nanocomposites à base d'argiles lamellaires a été étudié par de nombreux auteurs pour plusieurs types de polymères.¹⁹⁹⁻²⁰¹ Les mesures

^d C30B : Cloisite modifiée par le tensioactif N⁺(CH₃)(EtOH)₂(tallow)

rhéologiques sont utilisées pour caractériser l'état de dispersion des feuillets d'argiles dans les nanocomposites.^{201,202} Le changement de comportement rhéologique des polymères après l'introduction de l'argile dépend de plusieurs paramètres notamment: la masse molaire du polymère, la morphologie des nanocomposites (degré d'exfoliation), les propriétés mécaniques de la matrice, l'interaction entre les nanofeuillets d'argile et la matrice et enfin de l'orientation des feuillets d'argile.

Le module élastique (G') et la viscosité aux basses fréquences peuvent donner des informations très pertinentes sur la qualité de la dispersion des nanofeuillets au sein de la matrice polymère (plus de détails seront abordés dans le chapitre IV).²⁰³ Un nanocomposite exfolié ou intercalé avec une bonne dispersion de l'argile dans la matrice polymère montera aux basses fréquences, une augmentation de la viscosité complexe η^* qui tend vers un comportement non Newtonien et une forte diminution du module élastique G' au point de former un plateau, dans ce cas le polymère perd son comportement de type liquide vers un comportement de type pseudo-solide. Lorsque le taux de charge augmente et atteint un volume critique, les tactoïdes et les feuillets d'argiles individuels seront bloqués et empêcheront la relaxation complète du matériau et la dissipation de contrainte imposé au nanocomposite.

Un exemple de l'évolution du module élastique G' et de la viscosité complexe η^* de nanocomposites PLA-C30B sont donnés à titre exemple dans la figure I.20.

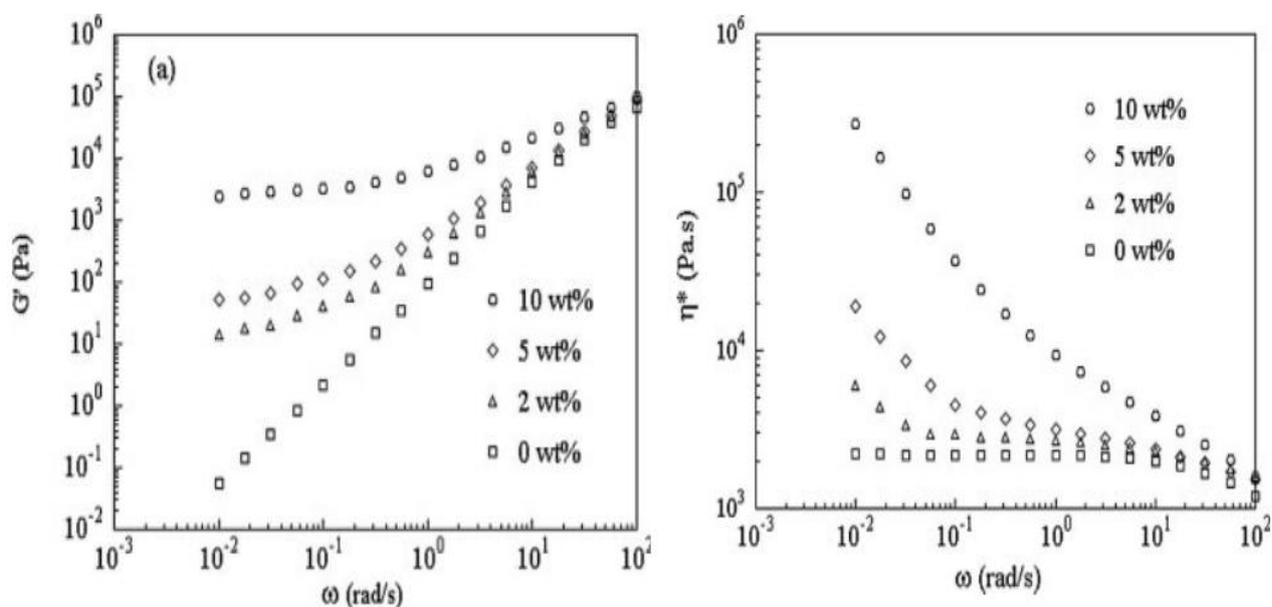


Figure.I.20. a) Module élastique G' et b) viscosité complexe du PLA et ses nanocomposites PLA-30B en fonction de la fréquence à 170°C.⁹¹

3) Stabilité thermique

Les propriétés thermiques des nanocomposites sont évaluées par analyse thermogravimétrique. Généralement, l'introduction d'une argile au sein de la matrice polymère améliore les propriétés thermiques de ce dernier et augmente sa stabilité thermique. Toutefois, l'amélioration de ces propriétés dépend de l'état de la dispersion, du taux de charge ainsi de la méthode utilisée pour la préparation du composite.

Ainsi, Krishnamachari et coll⁴⁸ ont montré, pour des nanocomposites de PLA contenant 0-5 % d'une organoargile commerciale C30B, une nette augmentation de la stabilité thermique par rapport au PLA et un accroissement progressif des températures correspondantes aux pertes de masses maximales (de 349.3°C pour le PLA à 376.7, 386.3, 393.8 °C pour les nanocomposites PLA-C30B avec 1, 2, 3 m.% de nanocharge, respectivement). Ce comportement peut s'expliquer par la stabilité thermique élevée de l'organoargile et par les fortes interactions PLA-argile. Un comportement similaire a été rapporté par Zaidi et ses collaborateurs¹⁸⁵ pour les nanocomposites PLA-Cloisite 30B (T_{10} (PLA)=392°C, T_{10} (PLA-C30B 5%) = 415°C).

Il est important, toutefois de noter que des comportements inverses (diminution de la stabilité thermique pour les nanocomposites polymère-argile par rapport au PLA) ont déjà été rapportés dans la littérature. Nous citerons notamment les travaux de Defeng et coll²⁰⁴ sur les nanocomposites PLA-organoargile modifiée par le méthyl tallow bis(2-hydroxyethyl) ammonium à différents taux de charge (0 à 8%) à l'état fondu. Les analyses thermiques ont montré une diminution linéaire de la stabilité thermique avec l'augmentation du taux de charge. Le même comportement a été remarqué par Chang¹⁸⁸ qui laisse penser que l'argile joue le rôle d'un accélérateur de déformation à haute température, le mécanisme reste néanmoins pas clair.²⁰⁴

4) Propriétés barrières

Plusieurs études ont porté sur le rôle de différents types d'argiles sur les propriétés barrière du PLA. Les feuillets d'argiles sont connus pour leur imperméabilité aux molécules de gaz et à la vapeur d'eau grâce à leur facteur de forme important. L'effet barrière dépend de la concentration en argile et de l'orientation des feuillets.

L'amélioration des propriétés barrière d'un polymère lors de l'ajout d'argile pourrait s'expliquer par la formation d'un "chemin tortueux" qui retarde la diffusion des molécules de gaz à travers la matrice polymère comme le montre la figure I.21.

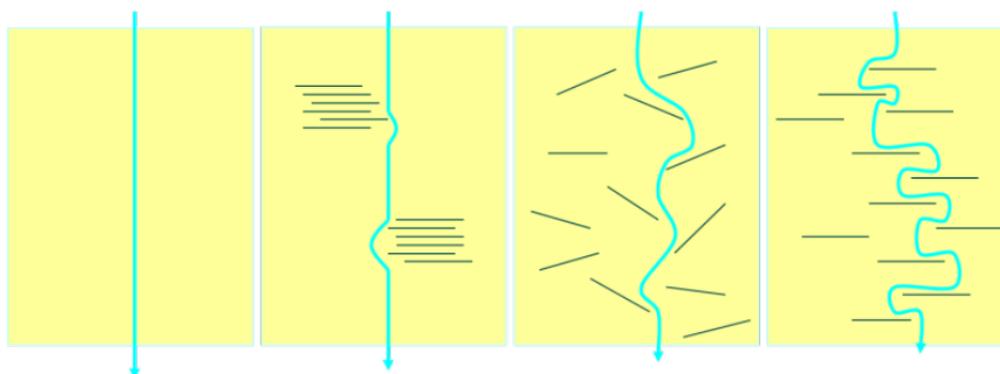


Figure.I.21. Illustration de l'effet barrière obtenu par la dispersion de nanofeuillets dans une matrice polymère.

Duan et col,²⁰⁵ ont rapporté l'effet des taux de la nanocharge (C30B) sur la perméabilité d'eau de deux types de nanocomposites à base de PLA amorphe (4060D) et cristallin (4032D). Ils ont noté une réduction significative de la perméabilité à la vapeur d'eau avec l'augmentation de la quantité de la nanocharge ajoutée et cela indépendamment du degré de cristallinité du polymère (peut atteindre 45% de réduction par une teneur de charge 6%).

L'effet de la nature de l'argile a aussi fait l'objet d'une étude par Rhim et ses collaborateurs.⁹ L'utilisation de trois nanocharges de caractère hydrophobe différent, une montmorillonite sodée Cloisite Na⁺ et deux organoargiles : C30B et C20A^e a montré que seule les deux dernières charges conduisent à une diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau. Ce résultat serait la conséquence du caractère hydrophobe des argiles organomodifiées et hydrophile de l'argile non modifiée.

On retrouve aussi des études similaires sur la perméabilité des nanocomposites PLA-argile pour différents gaz : oxygène (O₂), dioxyde de carbone et azote (N₂). En général, la perméabilité des nanocomposites à ces gaz diminue avec l'augmentation du taux de charge de l'argile.¹⁹⁶ Une étude type serait celle de Hyung et son équipe²⁰⁶ menées sur trois types d'organomontmorillonites C15A^f, C20A et C30B (taux de charge 0,1-0,8%, par voie solvant).

^e C20A : Cloisite modifiée par le tensioactif N⁺(Me)₂(tallow)₂ (29.2%).

^f C15A : Cloisite modifiée par le tensioactif N⁺(Me)₂(tallow)₂ (28.9%).

Les figures I.22. (a), (b) et (c) montrent que la perméabilité des films de nanocomposites vis-à-vis des trois gaz diminue progressivement à partir de 0,1% de charge.

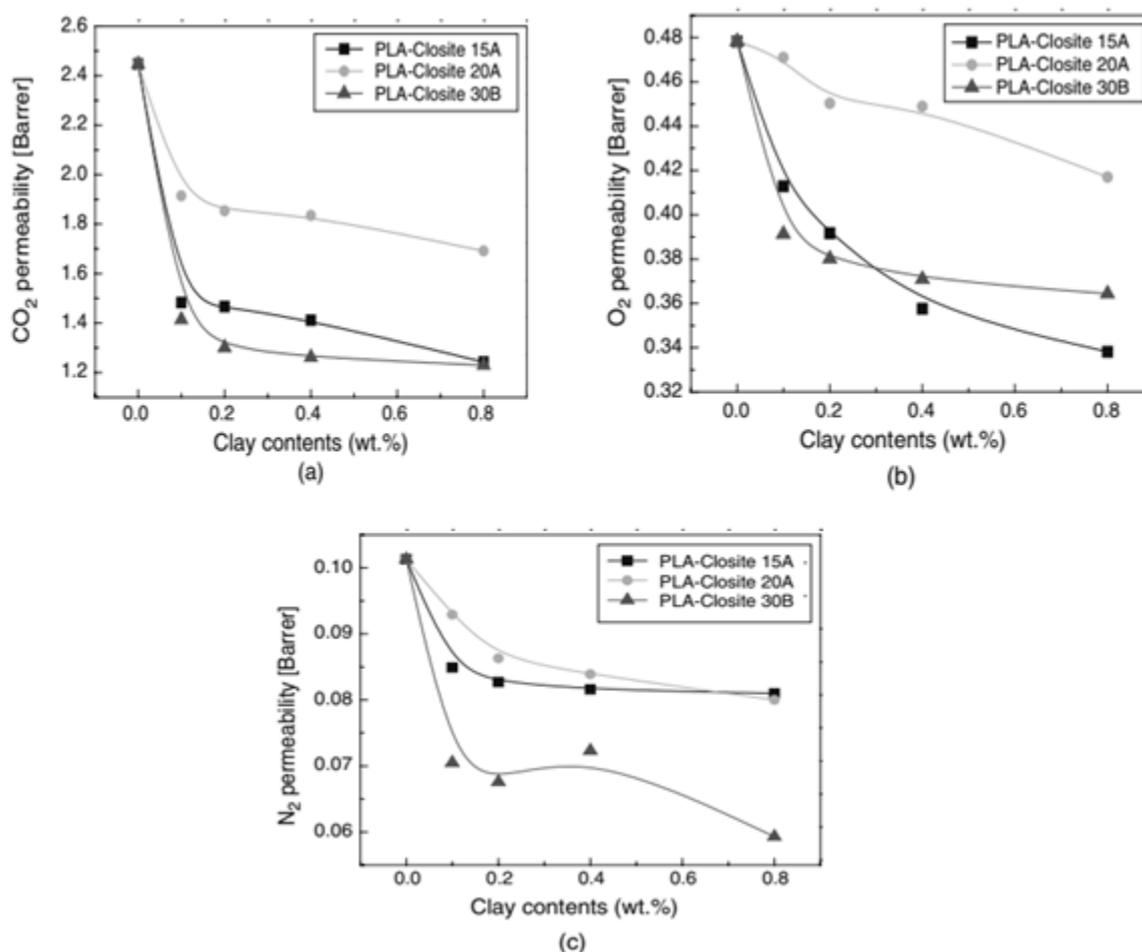


Figure.I.22. Perméabilité des nanocomposites de PLA-organoclay: (a) perméabilité au CO₂; (b) à O₂; (c) à N₂.²⁰⁶

5) Activité antibactérienne

Du fait des nombreuses utilisations du PLA dans le domaine biomédical et de l'emballage alimentaire, plusieurs études se sont intéressées à évaluer le pouvoir des nanocomposites PLA-argile à inhiber l'activité de certaines espèces bactériennes et fongiques. Il a été constaté que l'activité antibactérienne des biocomposites augmente avec l'hydrophilie des organoclay. De plus le PLA, imposant un pH acide au milieu (pH ~ 2) lié aux résidus d'acide lactique, le développement des bactéries devient non favorable.

Nous citerons à titre d'exemple les travaux de Rhim et coll²⁰⁷ sur les biocomposites à base de PLA et de trois types d'organoclay Cloisite Na⁺, C30B et C20A. L'activité

antibactérienne a été testée vis-à-vis de deux bactéries à gram positif, (*Listeria monocytogenes* ATCC-19111, *Staphylococcus aureus* ATCC-14458) et deux bactéries à gram négatif (*Salmonella typhimurium* ATCC-14028 et *Escherichia coli* O157:H7 ATCC-11775) en utilisant la méthode de comptage de cellules viables. Ils ont constaté que seuls les films de l'hybride PLA-C30B (argile la plus hydrophile) montrent une activité antibactérienne importante pour l'ensemble des microorganismes. ²⁰⁸⁻²¹⁰

Un résultat similaire a été décrit par Raluca et ses collaborateurs ⁹⁶ pour trois types d'organoargiles C93A^g, C30B et HPS^h envers trois souches bactériennes *E. coli*, *S. typhimurium*, et *L. monocytogenes* et un champignon. Le développement des bactéries a été inhibé pour l'ensemble des nanocomposites à l'inverse du champignon *C. albicans* qui reste insensible.

6) Dégradation des nanocomposites de PLA

L'étude de la dégradation et la biodégradation des nanocomposites de PLA est un domaine extrêmement important de point de vue scientifique et industriel qui permet de fournir des informations pour prédire le comportement de ces matériaux après leur utilisation. La biodégradation du PLA dépend principalement de son poids moléculaire et des conditions environnementales auxquelles il est exposé. Dans l'environnement, il est hydrolysé en oligomères de bas poids moléculaire, puis minéralisé en CO₂ et en H₂O par les microorganismes présents dans l'environnement.

Actuellement, Il existe plusieurs méthodes pour évaluer la biodégradabilité de ces matériaux. En général, elles sont basées sur une mesure indirecte, telle que la consommation d'oxygène, la production de dioxyde de carbone ou la génération de biogaz.

Une étude intéressante a été réalisée par Ray et ses collaborateurs ^{184,211-213} sur l'effet des argiles organomodifiées sur la biodégradation du PLA. Dans cette étude, la dégradation du polymère a été suivie par analyse gravimétrique et par la mesure respirométrique en mesurant la quantité totale de CO₂ dégagée au cours de la biodégradation. Dans la majorité des cas, une amélioration de la dégradation des nanocomposites de PLA a été enregistrée lors

^g C93A : Cloisite modifiée par le tensioactif NH⁺(CH₃)(tallow)₂

^h HPS : (Dellite) c'est une smectite hydrophile à base de Mt

de l'ajout de nanocharges. Les auteurs ont suggéré que cette amélioration pourrait être due à l'initiation de l'hydrolyse hétérogène du PLA par les groupes terminaux hydroxylés de l'argile modifiée et ce, après absorption d'eau par le compost. La figure I.23 montre l'évolution de la dégradation de composts de PLA et de son nanocomposite obtenu à partir de 4% d'une montmorillonite modifiée par le triméthyl octadécyl ammonium.¹⁸⁴

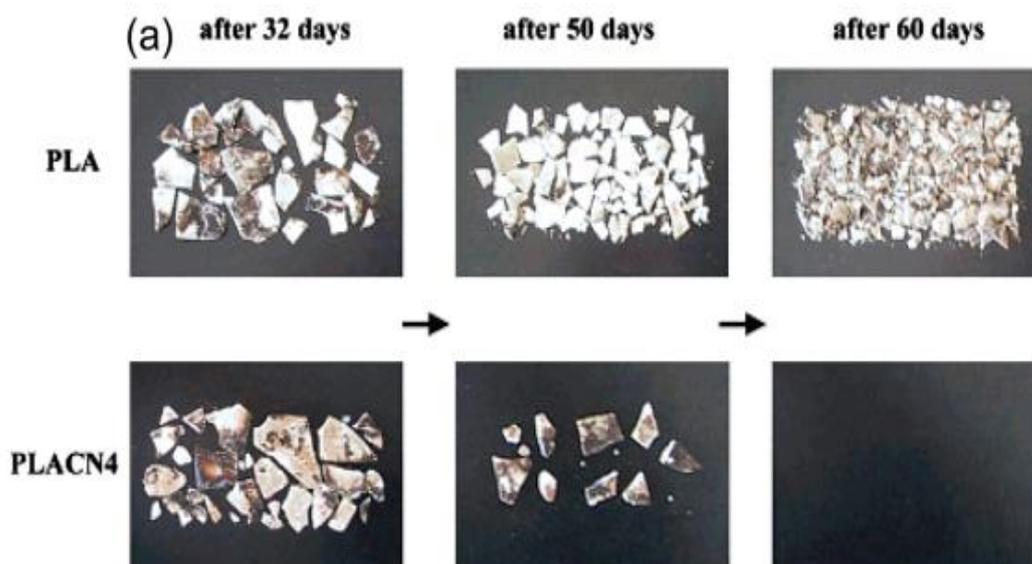


Figure I.23. Photos réelles de la biodégradabilité de composts de a) PLA pur et b) son nanocomposite à base d'argile modifiée par le triméthyl octadécyl ammonium en fonction de temps (la forme initiale de chaque échantillon est $3 \times 10 \times 0,1 \text{ cm}^3$).¹⁸⁴

Paul et col¹⁸⁷, ont étudié la dégradation hydrolytique de nanocomposites de PLA- 3 % d'organoargiles C25Aⁱ et C30B durant cinq mois dans une solution tampon de phosphate (pH=7.4) à 37 °C. Le suivi de la dégradation a été réalisé par le contrôle de la perte de masse et la diminution de la masse molaire moyenne des polymères (M_n). Durant le premier mois les valeurs de M_n sont restées relativement stables pour le PLA et ses nanocomposites (environ 60 000 et 66 000 g/mol, respectivement). Toutefois Après une durée de cinq mois, la masse M_n du PLA a diminué de près de 41.6% par rapport à la valeur initiale, alors que pour les nanocomposites à base d'organoargiles C25A et C30B, elle diminue jusqu'au 71.2% et 79.2%, respectivement.

ⁱ C25A : Cloisite modifiée par le tensioactif $N^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_8)(\text{tallow})$

Conclusion

La consommation mondiale de plastiques biodégradables ne cesse d'augmenter. Dans ce marché, le PLA prend une part importante en raison de ses propriétés remarquables. Durant ces dernières années, le défi majeur de l'industrie du PLA a été la réduction de son coût de revient afin d'être compétitif en comparaison aux polymères issus de la pétrochimie. Aujourd'hui, l'utilisation du dextrose comme source alternative pour la production du PLA et la substitution de l'énergie électrique dans les processus de production de l'acide lactique par les énergies renouvelables ont permis de réduire considérablement le prix de revient du PLA.

Toutefois, afin d'atteindre les exigences des utilisateurs pour des applications durables, les propriétés du PLA doivent être améliorées en termes de résistance thermique, température de déformation à la chaleur et taux de cristallisation, tout en ayant d'autres propriétés spécifiques (retardateur de feu, propriétés électriques antistatiques à conductrices, propriétés anti-UV, antibactériennes ou barrières...). Par exemple, substituer le PET par le PLA dans les emballages alimentaires nécessite d'améliorer ses propriétés barrières et sa résistance aux chocs. Dans ce contexte, le développement de nanocomposites de PLA à base de nanocharges naturelles comme l'argile non toxiques, biodégradables et à propriétés physiques améliorées constitue une voie prometteuse pour accéder à des applications à haute performance technologique.

Références bibliographiques

- (1) http://docs.european-bioplastics.org/publications/market_data/2017/Report_Bioplastics_Market_Data_2017.pdf.
- (2) Wertz, J.-L. *Doc. ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech* **2011**, 1–17.
- (3) Reddy, M. M.; Vivekanandhan, S.; Misra, M.; Bhatia, S. K.; Mohanty, A. K. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (10–11), 1653–1689.
- (4) Chanprateep, S. *J. Biosci. Bioeng.* **2010**, *110* (6), 621–632.
- (5) <http://www.preventpack.be/fr/dossier/biopackaging>.
- (6) Rhim, J.-W.; Park, H.-M.; Ha, C.-S. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1629–1652.
- (7) Othman, S. H. *Agric. Agric. Sci. Procedia* **2014**, *2*, 296–303.
- (8) Hamad, K.; , M. Kaseem, H.W. Yang, F. Deri, Y. G. K. *eXPRESS Polym. Lett.* **9** (5), 435–455.
- (9) Rhim, J.; Hong, S.; Ha, C. *LWT - Food Sci. Technol.* **2015**, *42* (2), 612–617.
- (10) Plackett, B. D. V.; Holm, V. K.; Johansen, P.; Ndoni, S.; Nielsen, P. V.; Sipilainen-malm, T.; Södergård, A. *Packag. Technol. Sci.* **2006**, *19*, 1–24.
- (11) <https://www.european-bioplastics.org/news/publications/>.
- (12) Chang, J. H.; An, Y. U.; Cho, D.; Giannelis, E. P. *Polymer (Guildf)*. **2003**, *44* (13), 3715–3720.
- (13) Tsuji, H.; Ikada, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67*, 405–415.
- (14) Tsuji, H.; Sumida, K. *Polymer (Guildf)*. **2001**, *79*, 1582–1589.
- (15) Vert, M. *Macromol. Sympa* **2000**, *153*, 333–342.
- (16) Raquez, J. M.; Habibi, Y.; Murariu, M.; Dubois, P. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1504–1542.
- (17) Garlotta, D. *J. Polym. Environ.* **2001**, *9* (2), 63–84.
- (18) Auras, R.; Harte, B.; Selke, S. *Macromol. Biosci.* **2004**, *4* (9), 835–864.
- (19) Mehta, R.; Kumar, V.; Bhunia, H.; Upadhyay, S. N. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **2005**, *45* (4), 325–349.
- (20) Wu, T. M.; Wu, C. Y. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91* (9), 2198–2204.
- (21) Sawyer, D. J. *Macromol. Symp.* **2003**, *201*, 271–281.
- (22) Mansa, R.; Huang, C.; Quintela, A.; Rocha, F.; Detellier, C. *Appl. Clay Sci.* **2015**, *115*, 87–96.
- (23) Hutchinson, M. H.; Dorgan, J. R.; Knauss, D. M.; Hait, S. B. *J. Polym. Environ.* **2006**, *14* (2), 119–124.
- (24) Silva, D. da; Kaduri, M.; Poley, M.; Adir, O.; Krinsky, N.; Shainsky-Roitman, J.;

Chapitre I. Synthèse bibliographique

- Schroeder, A. *Chem. Eng. J.* **2018**, *340*, 9–14.
- (25) Carothers, W. H.; Hill, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 1559–1566.
- (26) Drumright, R. E.; Gruber, P. R.; Henton, D. E. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (23), 1841–1846.
- (27) Okada, M. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27* (1), 87–133.
- (28) Kreiser-saunders, I.; Kricheldorf, H. R.; Jiirgens, C.; Wolter, D. *Macromol. Symp* **1996**, *103*, 85–102.
- (29) Ajioka, M.; Enomoto, K.; K., S.; Yamaguchi, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2125–2131.
- (30) Sin, L. T.; Rahmat, A. R.; Rahman, W. A. W. A. *Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications*, 1st Editio.; William Andrew, 2012.
- (31) Södergård, A.; Stolt, M. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27* (6), 1123–1163.
- (32) Vink, E. T. H.; Rábago, K. R.; Glassner, D. A.; Gruber, P. R. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80* (3), 403–419.
- (33) Garlotta, D. *J. Polym. Environ.* **2002**, *9* (2), 63–84.
- (34) Pang, X.; Zhuang, X.; Tang, Z.; Chen, X. *Biotechnol. J.* **2010**, *5* (11), 1125–1136.
- (35) Rasal, R. M.; Janorkar, A. V.; Hirt, D. E. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35* (3), 338–356.
- (36) Athanasiou, K. A.; Niederauer, G. G.; Agrawal, C. M. *Biomaterials* **1996**, *17* (2), 93–102.
- (37) Tsuji, H.; Ikada, Y. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197* (10), 3483–3499.
- (38) Dorgan, J. R.; Janzen, J.; Clayton, M. P.; Hait, S. B.; Knauss, D. M. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* **2005**, *49* (3), 607–619.
- (39) Anderson, K. S.; Schreck, K. K. M.; Hillmyer, M. A. *Polym. Rev.* **2008**, *48* (1), 85–108.
- (40) Jain, R. A. *Biomaterials* **2000**, *21* (23), 2475–2490.
- (41) Mikos, A. G.; Lyman, M. D.; Freed, L. E.; Langer, R. *Biomaterials* **1994**, *15* (1), 55–58.
- (42) Peelman, N.; Ragaert, P.; De Meulenaer, B.; Adons, D.; Peeters, R.; Cardon, L.; Van Impe, F.; Devlieghere, F. *Trends Food Sci. Technol.* **2013**, *32* (2), 128–141.
- (43) Siracusa, V.; Rocculi, P.; Romani, S.; Rosa, M. D. *Trends Food Sci. Technol.* **2008**, *19* (12), 634–643.
- (44) Burg, K. J. L.; Holder, W. D.; Culberson, C. R.; Beiler, R. J.; Greene, K. G.; Loeb sack, A. B.; Roland, W. D.; Mooney, D. J.; Halberstadt, C. R. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **1999**, *10* (2), 147–161.
- (45) Giita Silverajah, V. S.; Ibrahim, N. A.; Zainuddin, N.; Wan Yunus, W. M. Z.; Hassan, H. A. *Molecules* **2012**, *17* (10), 11729–11747.

- (46) Xu, C.; Luo, X.; Lin, X.; Zhuo, X.; Liang, L. *Polymer (Guildf)*. **2009**, *50* (15), 3698–3705.
- (47) Broz, M. E.; VanderHart, D. L.; Washburn, N. R. *Biomaterials* **2003**, *24* (23), 4181–4190.
- (48) Krishnamachari, P.; Zhang, J.; Lou, J.; Yan, J.; Uitenham, L. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2009**, *14*, 336–350.
- (49) Duan, Z.; Thomas, N. L.; Huang, W. *J. Memb. Sci.* **2013**, *445*, 112–118.
- (50) Li, Y.; Ren, P. G.; Zhang, Q.; Shen, T. T.; Ci, J. H.; Fang, C. Q. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **2013**, *52* (8), 1041–1055.
- (51) Jonoobi, M.; Harun, J.; Mathew, A. P.; Oksman, K. *Compos. Sci. Technol.* **2010**, *70* (12), 1742–1747.
- (52) Wan, Y. Z.; Wang, Y. L.; Li, Q. Y.; Dong, X. H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80* (3), 367–376.
- (53) Yoon, J. T.; Lee, S. C.; Jeong, Y. G. *Compos. Sci. Technol.* **2010**, *70* (5), 776–782.
- (54) WU, D.; WU, L.; ZHOU, W.; SUN, Y.; ZHANG, M. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2010**, *48* (April), 479–489.
- (55) Pinto, A. M.; Cabral, J.; Tanaka, D. A. P.; Mendes, A. M.; Magalhaes, F. D. *Polym. Int.* **2013**, *62* (1), 33–40.
- (56) Cheng, K.; Yu, C.; Guo, W.; Wang, S.; Chuang, T.; Lin, Y. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87* (2), 1119–1123.
- (57) Zhuang, W.; Liu, J.; Zhang, J. H.; Hu, B. X.; Shen, J. *Polym. Compos.* **2008**, *16* (2), 101–113.
- (58) Zhang, H.; Hortal, M.; Jordá-Beneyto, M.; Rosa, E.; Lara-Lledo, M.; Lorente, I. *LWT - Food Sci. Technol.* **2017**, *78*, 250–257.
- (59) Yan, S.; Yin, J.; Yang, J.; Chen, X. *Mater. Lett.* **2007**, *61* (13), 2683–2686.
- (60) Huang, J.; Hung, Y. C.; Wen, Y.; Kang, C.; Yeh, M. *Polymer (Guildf)*. **2009**, *112*, 1688–1694.
- (61) Gilding, D. K.; Reed, A. M. *Polymer (Guildf)*. **1979**, *20* (12), 1459–1464.
- (62) Ikada, Y.; Jamshidi, K.; Tsuii, H.; Hyon, S. H. *Macromolecules* **1987**, *20* (4), 904–906.
- (63) Metters, A. T.; Anseth, K. S.; Bowman, C. N. *Polymer (Guildf)*. **2000**, *41* (11), 3993–4004.
- (64) Xiao, L.; Wang, B.; Yang, G.; Gauthier, M. In *Biomedical Science, Engineering and Technology*; Ghista, D. N., Ed.; InTech Published, 2012; pp 248–282.
- (65) Yang, S. lin; Wu, Z. H.; Yang, W.; Yang, M. B. *Polym. Test.* **2008**, *27* (8), 957–963.

Chapitre I. Synthèse bibliographique

- (66) Huang, Y.-C.; Huang, C.-C.; Huang, Y.-Y.; Chen, K.-S. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2006**, 842–851.
- (67) Seligra, P. G.; Nuevo, F.; Lamanna, M.; Famá, L. *Compos. Part B Eng.* **2013**, 46 (March), 61–68.
- (68) Lin, Y.-M.; Zhang, A.; Rippon, H. J.; Bismarck, A.; Bishop, A. E. *Tissue Eng. - Part A* **2010**, 16 (5), 1515–1526.
- (69) Liu, X.; Won, Y.; Ma, P. X. *J. Biomed. Mater. Res. - Part A* **2005**, 74 (1), 84–91.
- (70) Chaiwong, C.; Rachtanapun, P.; Wongchaiya, P.; Auras, R.; Boonyawan, D. *Surf. Coatings Technol.* **2010**, 204, 2933–2939.
- (71) Liu, C.; Cui, N.; Brown, N. M. D.; Meenan, B. J. *Surf. Coatings Technol.* **2004**, 185, 311–320.
- (72) Stupack, D. G.; Puente, X. S.; Boutsaboualoy, S.; Storgard, C. M.; Cheresch, D. A. *J. Cell Biol.* **2001**, 155 (3), 459–470.
- (73) Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y. **1993**, 8 (5), 1179–1184.
- (74) Marquis, D. M.; Guillaume, É.; Chivas-joly, C. In *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*; Cuppoletti, J., Ed.; InTech, 2011.
- (75) Ambid, M. Evaluation de nanocomposites polypropylène/silicate pour l'isolation électrique : Etude des phénomènes de polarisation, de conduction et des propriétés optiques, Thèse de Doctorat. Université de Toulouse, 2007.
- (76) Schadler, L. S. *Polymer-based and Polymer-filled Nanocomposites*; 2003.
- (77) Friederich, B. Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement, Thèse de doctorat. Université de Paul Verlaine de Metz, 2011.
- (78) Chiu, C.; Huang, T.; Wang, Y.; Alamani, B. G.; Lin, J. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, 39 (3), 443–485.
- (79) Pedrazzoli, D. Understanding the effect of nanofillers on the properties of polypropylene and glass fiber/polypropylene multiscale composites, Thèse de Doctorat. Université de TRENTO-Italy, 2014.
- (80) Ganguly, S.; Dana, K.; Mukhopadhyay, T. K.; Parya, T. K.; Ghatak, S. *Trans. Indian Ceram. Soc.* **2011**, 189–206.
- (81) Hackman, I.; Hollaway, L. **2006**, 37, 1161–1170.
- (82) Gautier, M. Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le

- contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes., Thèse de Doctorat. Université d'Orléans, 2008.
- (83) Zhang, Z.; Liao, L.; Xia, Z. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *50* (4), 576–581.
- (84) Carter, L. W.; Hendricks, J.G.; Bolley, D. . *United States Pat. Off.* **1950**, No. 2,531,396, 2–5.
- (85) Okada, A.; Kawasumi, M.; Usuki, A.; Kojima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. In *MRS Symposium Proceedings*; 1990; p 45.
- (86) Lan, T.; Pinnavaia, T. J. **1994**, No. 20, 2216–2219.
- (87) Giannelis, E. *Adv. Mater.* **1996**, *8* (1), 29–35.
- (88) Wang, S.; Hu, Y.; Wang, Z.; Yong, T.; Chen, Z.; Fan, W. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80* (1), 157–161.
- (89) Zhang, J.; Wilkie, C. A. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80* (1), 163–169.
- (90) Kim, T. H.; Lim, S. T.; Lee, C. H.; Choi, H. J.; Jhon, M. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87* (13), 2106–2112.
- (91) Di, Y.; Iannace, S.; Di Maio, E.; Nicolais, L. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2005**, *43* (6), 689–698.
- (92) Maiti, P.; Yamada, K.; Okamoto, M.; Ueda, K. *Chem. Mater.* **2002**, No. 13, 4654–4661.
- (93) Paul, D. R.; Robeson, L. M. *Polymer (Guildf)*. **2008**, *49* (15), 3187–3204.
- (94) Alexandre, M.; Dubois, P. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2000**, *28* (1), 1–63.
- (95) Shibata, M.; Someya, Y.; Orihara, M.; Miyoshi, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 2594–2602.
- (96) Darie, R. N.; Paaslaru, E.; Sdrobis, A.; Pricope, G. M.; Hitruc, G. E.; Poiata, A.; Baklavaridis, A.; Vasile, C. *Ind. Eng. Chem. Res* **2014**, *53*, 7877–7890.
- (97) GU, S.-Y.; REN, J.; BO, D. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2007**, *45*, 3189–3196.
- (98) Liu, W.; Liu, B.; Wang, X. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **2013**, *62* (3), 164–171.
- (99) Blumstein, A. *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* **1965**, *3* (7), 2653–2664.
- (100) Blumstein, A. *J. Polym. Sci. Part A* **1965**, *3*, 2665–2672.
- (101) Vaia, R. A.; Ishii, H.; Giannelis, E. P. *Chem. Mater.* **1993**, *5* (12), 1694–1696.
- (102) Hassan-nejad, M.; Ganster, J.; Bohn, A.; Pinnow, M. **2009**, 123–129.
- (103) Shi, H.; Lan, T.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater* **1996**, *4756* (96), 1584–1587.
- (104) Tonle, I. K.; Ngameni, E.; Tchieno, F. M. M.; Walcarius, A. *J. Solid State Electrochem.* **2015**, *19* (7), 1949–1973.
- (105) de Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Valenzuela Diaz, F. R. *Appl. Clay Sci.* **2008**, *42* (1–2),

- 8–24.
- (106) Ma, L.; Zhu, J.; He, H.; Xi, Y.; Zhu, R.; Tao, Q.; Liu, D. *Appl. Clay Sci.* **2015**, *112–113* (June), 62–67.
- (107) Bergaya, F.; Lagaly, G. *Appl. Clay Sci.* **2001**, *19*, 1–3.
- (108) Breakwell, I. K.; Homer, J.; Lawrence, M. A. M.; McWhinnie, W. R. *Polyhedron* **1995**, *14* (17–18), 2511–2518.
- (109) Zhu, S.; Peng, H.; Chen, J.; Li, H.; Cao, Y.; Yang, Y.; Feng, Z. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *276*, 502–511.
- (110) Wu, G.; Liu, G.; Zang, Y.; Lu, Y.; Xiong, Y.; Xu, W. *J. Macromol. Sci. Part A* **2010**, *47* (7), 647–654.
- (111) McLauchlin, A. R.; Thomas, N. L. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *321* (1), 39–43.
- (112) Zhu, J.; Qing, Y.; Wang, T.; Zhu, R.; Wei, J.; Tao, Q.; Yuan, P.; He, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *360* (2), 386–392.
- (113) Benbayer, C. Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers) : synthèse et propriétés, Thèse de Doctorat. Université d'Oran 1, 2014.
- (114) Lawal, I. A.; Moodley, B. *RSC Adv.* **2015**, *5* (76), 61913–61924.
- (115) Zaini, M.; Majid, R. A.; Nikbakht, H. *World Virtual Conf. Adv. Res. Mater. Eng. Appl.* **2014**, *695*, 224–227.
- (116) Mallakpour, S.; Dinari, M. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *111* (1), 611–618.
- (117) Liu, G.; Guo, W.; Pei, M.; Meng, F.; Wang, L. *Colloid Polym. Sci.* **2016**, *294* (12), 2005–2012.
- (118) Chu, C. C.; Chiang, M. L.; Tsai, C. M.; Lin, J. J. *Macromolecules* **2005**, *38* (15), 6240–6243.
- (119) Huskić, M.; Brnardić, I.; Žigon, M.; Ivanković, M. *J. Non. Cryst. Solids* **2008**, *354* (28), 3326–3331.
- (120) Holmberg, K. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, *6* (2), 148–159.
- (121) Yacilla, M. T.; Herrington, K. L.; Brasher, L. L.; Kaler, E. W. *J. Phys. Chem* **1996**, *100*, 5874–5879.
- (122) Muzzalupo, R.; Trombino, S.; Iemma, F.; Puoci, F.; La Mesa, C.; Picci, N. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2005**, *46* (2), 78–83.
- (123) Srividhya, M.; Chandrasekar, K.; Baskar, G.; Reddy, B. S. R. *Polymer (Guildf)*. **2007**, *48* (5), 1261–1268.
- (124) Wang, K.; Karlsson, G.; Almgren, M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (43), 9237–9246.
- (125) Massi, L.; Guittard, F.; Levy, R.; Duccini, Y.; Gèribaldi, S. *Eur. J. Med. Chem.* **2003**,

- 38 (5), 519–523.
- (126) Bunton, C. A.; Robinson, L. B.; Schaak, J.; Stam, M. F. *J. Org. Chem.* **1971**, *36* (16), 2346–50.
- (127) Menger, F. M.; A.Littau., C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (2), 1451–1452.
- (128) In, M.; Zana, R. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2007**, *28* (1), 143–154.
- (129) Zhou, Q.; Somasundaran, P. *Encycl. Surf. Colloid Sci.* **2006**, 2697–2710.
- (130) Tyagi, P.; Tyagi, R. *Tenside, Surfactants, Deterg.* **2009**, *46* (6), 373–382.
- (131) Jiang, X.; Zhou, L.; Li, Y.; Chen, Z.; Hu, X. *Langmuir* **2007**, *23* (23), 11404–11408.
- (132) Zhu, S.; Cheng, F.; Wang, J.; Yu, J. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2006**, *281* (1–3), 35–39.
- (133) Xie, Z.; Feng, Y. *J. Surfactants Deterg.* **2010**, *13* (1), 51–57.
- (134) Castro, M. J. L.; Kovensky, J.; Fernández Cirelli, A. *Langmuir* **2002**, *18* (7), 2477–2482.
- (135) Mondal, M. H.; Malik, S.; Roy, A.; Saha, R.; Saha, B. *RSC Adv.* **2015**, *5* (112), 92707–92718.
- (136) Sharma, R.; Kamal, A.; Abdinejad, M.; Mahajan, R. K.; Kraatz, H. B. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2017**, *248* (2016), 35–68.
- (137) Rosen, M. J.; Li, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *234* (2), 418–424.
- (138) Qi, L.; Liao, W.; Bi, Z. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *302*, 568–572.
- (139) Zhou, L.; Chen, H.; Jiang, X.; Lu, F.; Zhou, Y.; Yin, W.; Ji, X. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *332* (1), 16–21.
- (140) Zeng, L.; Xie, M.; Zhang, Q.; Kang, Y.; Guo, X.; Xiao, H.; Peng, Y.; Luo, J. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *123*, 89–98.
- (141) Yang, S.; Gao, M.; Luo, Z.; Yang, Q. *Chem. Eng. J.* **2015**, *268*, 125–134.
- (142) Yang, Q.; Gao, M.; Luo, Z.; Yang, S. *Chem. Eng. J.* **2016**, *285*, 27–38.
- (143) Yang, S.; Gao, M.; Luo, Z. *Chem. Eng. J.* **2014**, *256*, 39–50.
- (144) Wu, T.; Yan, X.; Cai, X.; Tan, S.; Li, H.; Liu, J.; Yang, W. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *50* (4), 604–607.
- (145) Wang, C.; Jiang, X.; Zhou, L.; Xia, G.; Chen, Z.; Duan, M.; Jiang, X. *Chem. Eng. J.* **2013**, *219*, 469–477.
- (146) Khalaf, A. .; Hegazy, M. .; El-Nashar, D. E. *Polym. Compos.* **2015**.
- (147) Luo, J.; Zhang, Q.; Wang, X.; Sun, R. *Curr. Nanosci.* **2013**, *9* (1), 122–127.
- (148) Ling, Y.; Luo, Y.; Luo, J.; Wang, X.; Sun, R. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *51*, 470–479.

- (149) Ni, R.; Huang, Y.; Yao, C. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *96* (3), 943–947.
- (150) Liu, B.; Wang, X.; Yang, B.; Sun, R. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *130* (3), 1220–1226.
- (151) Han, G.; Han, Y.; Wang, X.; Liu, S.; Sun, R. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *317*, 35–42.
- (152) Wang, Y.; Jiang, X.; Zhou, L.; Wang, C.; Liao, Y.; Duan, M. *J. Chem. Eng. Data* **2013**, *58*, 1760–1771.
- (153) Nie, J.; Ke, Y.; Zheng, H.; Yi, Y.; Qin, Q.; Pan, F.; Dong, P. *Integr. Ferroelectr.* **2012**, *137* (1), 67–76.
- (154) Luo, Z.; Gao, M.; Ye, Y.; Yang, S. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *324*, 807–816.
- (155) Lu, L.; Gao, M.; Gu, Z.; Yang, S.; Liu, Y. *J. Environ. Sci. (China)* **2014**, *26* (12), 2535–2545.
- (156) Huang, S.; Yu, Z.; Qi, C.; Zhang, Y. *RSC Adv.* **2015**, *5* (104), 85272–85279.
- (157) Li, X.; Han, Y.; Zhong, H.; Ye, W.; Liu, B.; Wang, X.; Sun, R. *Curr. Nanosci.* **2013**, *9* (2), 1–6.
- (158) N. Shabestary, D.T. Rensing, D. N. Reed, A. F. Austiff, M. D. C. *Mod. Res. Catal.* **2014**, *3*, 26–34.
- (159) Kan, T.; Jiang, X.; Zhou, L.; Yang, M.; Duan, M.; Liu, P.; Jiang, X. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *54* (2), 184–187.
- (160) Li, F.; Rosen, M. J. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *224* (2), 265–271.
- (161) Gu, Z.; Gao, M.; Luo, Z.; Xue, G.; Lu, L.; Liu, Y. *Sep. Sci. Technol.* **2014**, *49* (18), 2878–2889.
- (162) Liu, Y.; Gao, M.; Gu, Z.; Luo, Z.; Ye, Y.; Lu, L. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *267*, 71–80.
- (163) Liu, B.; Luo, J.; Wang, X.; Lu, J.; Deng, H.; Sun, R. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2013**, *24* (5), 589–605.
- (164) Balcerzak, M.; Pietralik, Z.; Domka, L.; Skrzypczak, A.; Kozak, M. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B* **2015**, *364*, 108–115.
- (165) Zeng, L.; Zhang, Q.; Kang, Y.; Guo, X.; Luo, J.; Wang, X. *Integr. Ferroelectr.* **2013**, *146* (1), 29–42.
- (166) Huang, G.; Gao, J.; Wang, X. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258* (8), 4054–4062.
- (167) Sakai, K.; Nakajima, E.; Takamatsu, Y.; Sharma, S. C.; Torigoe, K.; Yoshimura, T.; Esumi, K.; Sakai, H.; Abe, M. *J. Oleo Sci.* **2008**, *57* (8), 423–429.
- (168) Ahmadishoar, A.; Bahrami, S. H.; Movassagh, B.; Amirshahi, S. H. *Indian J. Sci. Technol.* **2016**, *9 S(1)*, 1–10.
- (169) Tcheumi, H. L.; Tonle, I. K.; Ngameni, E.; Walcarius, A. *Talanta* **2010**, *81* (3), 972–979.

- (170) Liang, Y.; Li, H. *J. Mol. Liq.* **2017**, *227*, 139–146.
- (171) Li, X.; Liu, B.; Ye, W.; Wang, X.; Sun, R. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *151* (December 2014), 301–307.
- (172) Ren, H. P.; Tian, S. P.; Zhu, M.; Zhao, Y. Z.; Li, K. X.; Ma, Q.; Ding, S. Y.; Gao, J.; Miao, Z. *Appl. Clay Sci.* **2018**, *151* (October 2017), 29–36.
- (173) Wang, J.; Gao, M.; Ding, F.; Shen, T. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, *546* (2010), 143–152.
- (174) Chen, K.; Ye, W.; Cai, S.; Huang, L.; Zhong, T.; Chen, L.; Wang, X. *J. Exp. Nanosci.* **2016**, *11* (17), 1360–1371.
- (175) Liu, B.; Shen, S.; Luo, J.; Wang, X.; Sun, R. *RSC Adv.* **2013**, *3* (25), 9714.
- (176) Chen, K.; Guo, B.; Luo, J. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *173*, 100–106.
- (177) Khalaf, A. I.; Hegazy, M. A. *Polym. Compos.* **2015**, 1–8.
- (178) Bordes, P.; Pollet, E.; Avérous, L. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34* (2), 125–155.
- (179) Paul, M.-A.; Alexandre, M.; Degée, P.; Calberg, C.; Jerome, R.; Dubois, P. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24* (9), 561–566.
- (180) Pluta, M.; Galeski, A.; Alexandre, M.; Paul, M. A.; Dubois, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86* (6), 1497–1506.
- (181) Tenn, N.; Follain, N.; Soulestin, J.; Crétois, R.; Bourbigot, S.; Marais, S. *J. Phys. Chem. C* **2013**, A-S.
- (182) Krikorian, V.; Pochan, D. J. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (22), 4317–4324.
- (183) Yourdkhani, M.; Mousavand, T.; Chapleau, N.; Hubert, P. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *82*, 47–53.
- (184) Ray, S. S.; Yamada, K.; Okamoto, M.; Ueda, K. *Nano Lett.* **2002**, *2* (10), 1093–1096.
- (185) Zaidi, L.; Bourmaud, A.; Bruzaud, S.; Médéric, P.; Kaci, M.; Grohens, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *116*, 1357–1365.
- (186) Nam, P. H.; Fujimori, A.; Masuko, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 2711–2720.
- (187) Paul, M. A.; Delcourt, C.; Alexandre, M.; Degée, P.; Monteverde, F.; Dubois, P. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *87* (3), 535–542.
- (188) Chang, J.; An, Y. U.; Sur, G. S. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2003**, *41* (1), 94–103.
- (189) Fukushima, K.; Tabuani, D.; Camino, G. *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, *29* (4), 1433–1441.
- (190) Lai, S. M.; Wu, S. H.; Lin, G. G.; Don, T. M. *Eur. Polym. J.* **2014**, *52* (1), 193–206.
- (191) Krishnamachari, P.; Zhang, J.; Lou, J.; Yan, J.; Uitenham, L. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2009**, *14*, 336–350.

Chapitre I. Synthèse bibliographique

- (192) Lin, L.; Liu, H.; Yu, N. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 260–266.
- (193) Mclauchlin, A. R.; Thomas, N. L. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94* (5), 868–872.
- (194) Balakrishnan, H.; Hassan, A.; Uzir, M.; Yussuf, A. A.; Bahri, S.; Razak, A. *Mater. Des.* **2010**, *31* (7), 3289–3298.
- (195) Araújo, A.; Botelho, G.; Oliveira, M.; Machado, A. V. *Appl. Clay Sci.* **2014**, 88–89, 144–150.
- (196) Picard, E.; Espuche, E.; Fulchiron, R. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *53* (1), 58–65.
- (197) Waché, R. Formulation et caractérisation de polyéthylènes chargés avec des argiles. Propriétés barrière des nanocomposites obtenus, Thèse de Doctorat. Université de Bretagne occidentale, 2004.
- (198) Fukushima, K.; Tabuani, D.; Arena, M.; Gennari, M.; Camino, G. *React. Funct. Polym.* **2013**, *73* (3), 540–549.
- (199) Wang, M.; Fan, X.; Thitsartarn, W.; He, C. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *58*, 43–52.
- (200) Lepoittevin, B.; Devalckenaere, M.; Pantoustier, N.; Alexandre, M.; Kubies, D.; Calberg, C.; Jérôme, R.; Dubois, P. *Polymer (Guildf)*. **2002**, *43* (14), 4017–4023.
- (201) Zhao, J.; Morgan, A. B.; Harris, J. D. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46* (20), 8641–8660.
- (202) Singh, S.; Ghosh, A. .; Maiti, S. .; Raha, S.; Gupta, R. .; Bhattacharya, S. *Engineering* **2007**, *47*, 21–25.
- (203) Najafi, N.; Heuzey, M. C.; Carreau, P. J. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72* (5), 608–615.
- (204) Wu, D.; Wu, L.; Wu, L.; Zhang, M. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 3149–3155.
- (205) Duan, Z. .; Thomas, N. L. .; Huang, W. *J. Memb. Sci.* **2013**, *445*, 112–118.
- (206) Chul, H.; Soon, J.; Ae, M.; Young, H. *Desalination* **2008**, *233* (1–3), 201–209.
- (207) Rhim, J. W.; Hong, S. I.; Ha, C. S. *LWT - Food Sci. Technol.* **2009**, *42* (2), 612–617.
- (208) Rhim, J.-W.; Lee, S.-B.; Hong, S.-I. *J. Food Sci.* **2011**, *76* (3), 40–48.
- (209) Rhim, J. W.; Hong, S. I.; Park, H. M.; Ng, P. K. W. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54* (16), 5814–5822.
- (210) Sothornvit, R.; Hong, S. I.; An, D. J.; Rhim, J. W. *LWT - Food Sci. Technol.* **2010**, *43* (2), 279–284.
- (211) Sinha Ray, S.; Okamoto, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24* (14), 815–840.
- (212) Sinha Ray, S.; Yamada, K.; Okamoto, M.; Ueda, K. *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, 288 (3), 203–208.
- (213) Sinha Ray, S.; Yamada, K.; Okamoto, M.; Ogami, A.; Ueda, K. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (7), 1456–1465.

Chapitre II.

Tensioactifs géminés : Synthèse, Propriétés et Activités antibactériennes

Chapitre II.

Tensioactifs géminés : Synthèse, Propriétés et Activités antibactériennes

Table des matières

Introduction	62
II.1. Synthèse et caractérisation des tensioactifs géminés	62
II.1.1.a. Synthèse des N-(4-(alkyloxy)phényl)acétamide (1a-e)	63
II.1.1.b. RMN ¹ H et RMN ¹³ C des N-(4-(alkyloxy)phényl) acétamides (1a-e)	64
II.1.2.a. Synthèse des 4-(alkyloxy)aniline (2a-e).....	65
II.1.2.b. RMN ¹ H et ¹³ C des 4-(alkyloxy)anilines (2a-e).....	66
II.1.3.a. Synthèse des 2-bromo-N-(4-(alkyloxy)phényl)acétamide (3a-e)	67
II.1.3.b. RMN ¹ H et ¹³ C des 2-bromo-N-(4-(alkyloxy)phényl) acétamide (3a-e)	68
II.1.4.a.Synthèse des tensioactifs géminés (Gem n-s-n).....	69
II.1.4.b. Caractérisation des tensioactifs géminés	71
1. Spectroscopie Infrarouge	71
2. Caractérisation par RMN ¹ H et RMN ¹³ C	72
3. Spectroscopie de masse haute résolution : (HRMS: (ESI +ve)	77
II.2. Etude des propriétés de surface des tensioactifs géminés	78
II.2.1.Introduction.....	78
II.2.2.Tensiométrie	79
II.2.3. Conductimétrie.....	81
II.2.4. Résultats et discussion	82
II.2.4.1. Tensiométrie	82
a) Concentrations micellaires critiques	82
b) Excès superficiel et aire minimale occupée par un TA à l'interface	85
c) Tensions de surface à la cmc et efficacité de l'adsorption	87
II.2.4.2. Conductimétrie.....	89
a) Les concentrations micellaires critiques	89
b) Le degré de liaison des contre-ions aux micelles (β)	91
c) Energie libre de micellisation.....	92
II.2.4.3. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	94
II.3. Activité biologique	96
Conclusion.....	99
Références bibliographiques	100

Introduction

La première partie expérimentale de ce travail doctoral consiste à préparer de nouveaux tensioactifs géminés de type bisammonium quaternaire afin de les utiliser pour l'organomodification d'une montmorillonite sodée (Cloisite® Na⁺). Les organoargiles obtenues seront par la suite, utilisées comme renforts dans des matrices de PLA dans le but d'obtenir les nanobiocomposites PLA correspondants. Au-delà de la synthèse de ces nouvelles structures tensioactives, une attention particulière sera apportée à l'étude de leurs propriétés de surface et des phénomènes d'auto-assemblage.

Ce chapitre sera ainsi subdivisé en trois parties: dans la première, nous décrirons la synthèse et la caractérisation des intermédiaires et des produits finaux. Les propriétés de surfaces de ces composés telles que les tensions de surface, les concentrations micellaires critiques (cmc), les énergies de micellisation de Gibbs et les phonomètres d'agréations seront étudiées dans un second temps. L'effet des variations structurales des composés (longueur du bras espaceur et des chaînes hydrophobes latérales) sur les propriétés d'auto-organisation de ces tensioactifs en milieu aqueux sera aussi envisagé. Enfin, les activités antibactériennes et antifongiques des surfactants vis-à-vis de deux types de bactéries à Gram positif et Gram négatif et d'un champignon seront décrites.

II.1. Synthèse et caractérisation des tensioactifs géminés

Les tensioactifs envisagés dans cette étude sont de type bisammonium quaternaire (tensioactifs géminés). Ils sont constitués de deux têtes polaires ammoniums quaternaires reliées entre elles par un espaceur polyéthylénique (CH₂)_s et comprennent en position terminale deux groupements 4-alkoxyphénylacétamide de longueur de chaîne hydrophobe variable. Ces composés schématisés dans la (**Figure II.1**), sont nommés **Gem n-s-n** avec :

- **n** est le nombre d'atomes de carbone présents dans la chaîne hydrophobe terminale **C_nH_{2n+1}** (n = 8, 10, 12, 14,16).
- **s** correspond au nombre de carbones présents dans le bras espaceur (s= 2, 4, 6).

La fonction amide est une fonction connectrice biodégradable permettant l'accès à des tensioactifs respectueux de l'environnement.

Nous nous sommes intéressés à moduler les paramètres suivants :

- La longueur de la chaîne hydrocarbonée C_nH_{2n+1} = C₈H₁₇, C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅, C₁₄H₂₉ et C₁₆H₃₃.

- La longueur du bras espaceur hydrocarboné $-(CH_2)_s-$: C_2H_4 , C_4H_8 et C_6H_{12}

La stratégie de synthèse envisagée pour la synthèse de cette série de tensioactifs est schématisée dans (la figure II.1). Le synthon principal permettant l'accès aux composés finaux *via* une réaction de quaternisation est le 2-bromo-N-(4-(alkyloxy)phényl) acétamide (**3a-e**) lui-même obtenu, en trois étapes de synthèse, à partir du 4-aminophénol.

Tous les intermédiaires réactionnels ainsi que les tensioactifs finaux ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, spectroscopies de résonance magnétique nucléaire 1H et ^{13}C , et par spectrométrie de masse à haute résolution.

La synthèse et la caractérisation de ces différents produits seront décrites plus en détail dans ce qui suit.

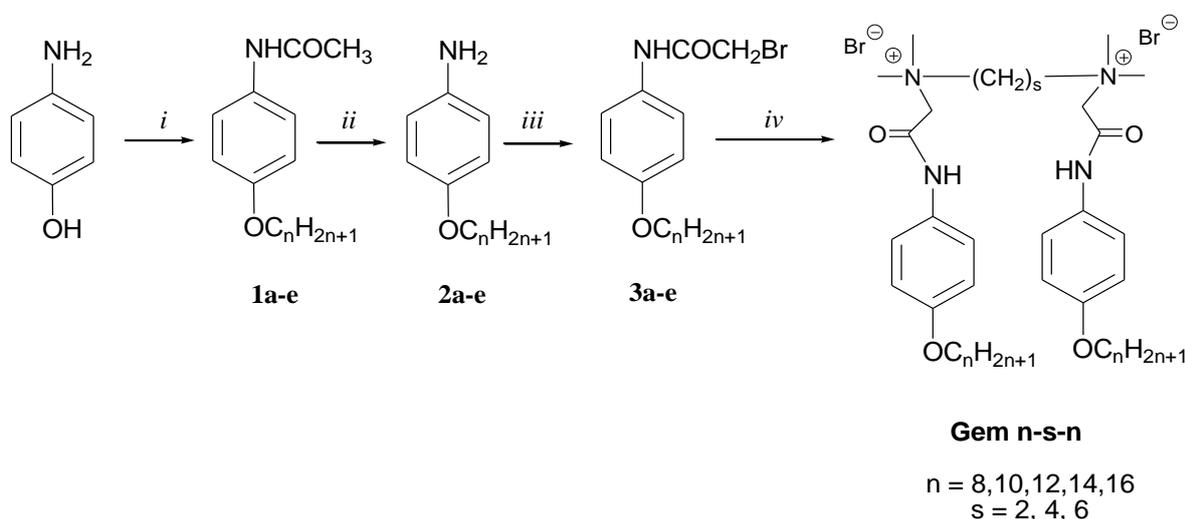


Figure II.1. Schéma réactionnel de la synthèse des tensioactifs géminés

(i) a) $CH_3CO_2COCH_3$, H_2O , $110^\circ C$, reflux, b) $C_nH_{2n+1}Br$, butanone, K_2CO_3 , reflux; (ii) HCl , H_2O , reflux; (iii) $BrCH_2COCl$, K_2CO_3 , H_2O/CH_2Cl_2 , $5^\circ C$; (iv) $(CH_3)_2N(CH_2)_sN(CH_3)_2$, Et_2O , reflux.

II.1.1.a. Synthèse des N-(4-(alkyloxy)phényl)acétamide (1a-e).

L'étape initiale consiste en la protection de la fonction amine du 4-aminophénol en présence d'anhydride acétique. Le paracétamol ainsi obtenu est engagé dans une réaction d'éthérisation en présence du 1-bromoalcane approprié, de longueur de chaîne variable, en présence de carbonate de potassium. Les rendements obtenus après recristallisation des produits dans l'heptane ainsi que leurs caractéristiques physiques sont présentés dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Rendements et caractéristiques physiques des N-(4-(alkyloxy)phényl)acétamide (**1a-e**).

Composés	C _n H _{2n+1}	M (g/mol)	Rdt (%)	T _f (°C)	R _f (CH ₂ Cl ₂ /MeOH)(10/1)	Aspect physique
1a	C ₈ H ₁₇	263.38	85	90	0.62	Solide blanc
1b	C ₁₀ H ₂₁	291.43	92	92	0.62	Solide blanc
1c	C ₁₂ H ₂₅	319.48	94	94	0.65	Solide blanc
1d	C ₁₄ H ₂₉	347.53	93	96	0.65	Solide blanc
1e	C ₁₆ H ₃₃	375,58	89	100	0.65	Solide blanc

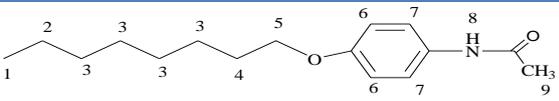
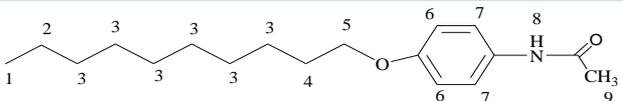
II.1.1.b. RMN ¹H et RMN ¹³C des N-(4-(alkyloxy)phényl)acétamides (**1a-e**)

Les analyses RMN ont été effectuées dans le CDCl₃ et sont en accord avec les structures proposées. Les signaux caractéristiques en RMN du proton sont ceux du groupement méthyl de la fonction acétamide à 2.09-2.14 ppm, le proton de la fonction amine secondaire à 7.40-8.05 ppm, les deux doublets des H benzéniques à environ 6.82 et 7.35 et les signaux de la chaîne alkyles qui s'étalent entre 0.87 et 3.93 ppm.

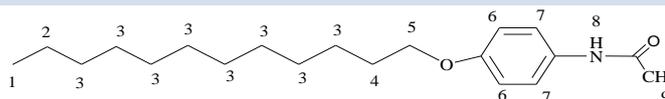
Les données RMN ¹³C confirment la présence du carbonyle de la fonction amide à 168.44 ppm, des carbones du cycle aromatique aux environs de 115, 122, 131 et 156 ppm et les carbones de la chaîne alkyle qui s'étalent entre 14.25 et 68.77 ppm.

Les attributions des différents signaux pour l'ensemble des composés (**1a-e**) sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.2. Données RMN ¹H et ¹³C des composés (**1a-e**).

1a	
RMN ¹H	δ = 0.89 (H ₁ , 3H, t, ³ J ₁₂ = 6.88 Hz), 1.30 (H ₃ , 8H, m), 1.44 (H ₂ , 2H, m), 1.75 (H ₄ , 2H, m), 2.09 (H ₉ , 3H, s), 3.91 (H ₅ , 2H, t, ³ J ₅₄ = 6.55 Hz), 6.82 (H ₆ , 2H, d, ³ J ₆₇ = 8.6 Hz), 7.35 (H ₇ , 2H, d, ³ J ₇₆ = 8.6 Hz), 7.58 (H ₈ , 1H, s).
RMN ¹³C	δ = 14.25, 22.88, 24.39, 26.33, 29.42, 32.08, 68.77, 115.22, 122.31, 131.24, 156.44, 168.44.
1b	
RMN ¹H	δ = 0.87 (H ₁ , 3H, t, ³ J ₁₂ = 6.88 Hz), 1.26 (H ₃ , 12H, m), 1.44 (H ₂ , 2H, m), 1.76 (H ₄ , 2H, m), 2.10 (H ₉ , 3H, s), 3.93 (H ₅ , 2H, t, ³ J ₅₄ = 6.55 Hz), 6.86 (H ₆ , 2H, d, ³ J ₆₇ = 8.97 Hz), 7.39 (H ₇ , 2H, d, ³ J ₇₆ = 8.97 Hz), 8.05 (H ₈ , 1H, s).

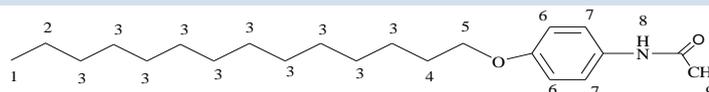
$RMN^{13}C$ $\delta = 14.06, 22.62, 23.91, 26.96, 29.50, 31.83, 68.17, 114.57, 121.92, 130.81, 155.87, 168.57.$



RMN^1H $\delta = 0.87 (H_1, 3H, t, {}^3J_{12} = 6.91 \text{ Hz}), 1.25 (H_3, 16H, m), 1.42 (H_2, 2H, m), 1.74 (H_4, 2H, m), 2.11 (H_9, 3H, s), 3.89 (H_5, 2H, t, {}^3J_{54} = 6.58 \text{ Hz}), 6.80 (H_6, 2H, d, {}^3J_{67} = 8.97 \text{ Hz}), 7.35 (H_7, 2H, d, {}^3J_{76} = 8.97 \text{ Hz}), 7.68 (H_8, 1H, s).$

$RMN^{13}C$ $\delta = 14.17, 22.72, 24.27, 26.05, 29.44, 31.94, 68.25, 114.67, 121.98, 130.84, 155.97, 168.56.$

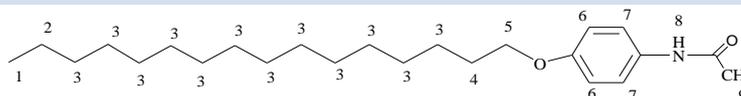
1d



RMN^1H $\delta = 0.87 (H_1, 3H, t, {}^3J_{12} = 6.92 \text{ Hz}), 1.25 (H_3, 20H, m), 1.42 (H_2, 2H, m), 1.75 (H_4, 2H, m), 2.13 (H_9, 3H, s), 3.90 (H_5, 2H, t, {}^3J_{54} = 6.59 \text{ Hz}), 6.82 (H_6, 2H, d, {}^3J_{67} = 9.00 \text{ Hz}), 7.35 (H_7, 2H, d, {}^3J_{76} = 9.00 \text{ Hz}), 7.40 (H_8, 1H, s).$

$RMN^{13}C$ $\delta = 14.17, 22.73, 24.34, 26.05, 29.61, 31.95, 68.26, 114.70, 121.94, 130.74, 156.00, 168.39.$

1e



RMN^1H $\delta = 0.87 (H_1, 3H, t, {}^3J_{12} = 6.93 \text{ Hz}), 1.25 (H_3, 24H, m), 1.43 (H_2, 2H, m), 1.75 (H_4, 2H, m), 2.14 (H_9, 3H, s), 3.91 (H_5, 2H, t, {}^3J_{54} = 6.55 \text{ Hz}), 6.82 (H_6, 2H, d, {}^3J_{67} = 8.94 \text{ Hz}), 7.35 (H_7, 2H, d, {}^3J_{76} = 8.97 \text{ Hz}), 7.11 (H_8, 1H, s).$

$RMN^{13}C$ $\delta = 14.10, 22.67, 24.35, 26.01, 29.39, 31.91, 68.29, 114.77, 121.86, 131.68, 156.05, 165.13.$

II.1.2.a. Synthèse des 4-(alkyloxy)aniline (2a-e)

La deuxième étape consiste à déprotéger la fonction amine des produits (1a-e) en milieu acide en présence d'acide chlorhydrique concentré. Les produits 2a-e sont obtenus avec de très bons rendements (tableau II.3).

Tableau.II.3. Rendement et caractéristiques physiques des 4-(alkyloxy)aniline (2a-e).

Composés	C_nH_{2n+1}	M (g/mol)	Rdt (%)	T_f (°C)	R_f	Aspect physique (CH_2Cl_2)
2a	C_8H_{17}	221.34	95	<25	0.85	Solide marron
2b	$C_{10}H_{21}$	249.39	98	40	0.85	Solide marron
2c	$C_{12}H_{25}$	277.44	85	52	0.85	Solide marron
2d	$C_{14}H_{29}$	305.50	90	58	0.85	Solide marron
2e	$C_{16}H_{33}$	333.55	95	60	0.87	Solide marron

II.1.2.b. RMN ^1H et ^{13}C des 4-(alkoxy)anilines (2a-e)

La formation des 4-alkoxyanilines (2a-e) a été confirmée dans les spectres RMN du proton (solvant : CDCl_3) par la disparition complète du signal du groupe méthyle de la fonction acétamide présent dans les produits (1a-e) et le blindage du signal de l'amine primaire entre 3.21-5.40 ppm. Le même constat est relevé dans les spectres RMN ^{13}C , i.e. disparition des signaux à 168.44 et 24.33 ppm attribués respectivement au carbonyle de la fonction amide et du carbone CH_3 de la fonction acétamide.

 Tableau II.4. RMN ^1H et ^{13}C des 4-(alkoxy) aniline (2a-e).

2a	
RMN ^1H	$\delta = 0.90$ (H_1 , 3H, t, $^3J_{12} = 6.95$ Hz), 1.31 (H_3 , 8H, m), 1.44 (H_2 , 2H, m), 1.74 (H_4 , 2H, m), 3.36 (H_8 , 2H, s), 3.88 (H_5 , 2H, t, $^3J_{54} = 6.88$ Hz), 6.62 (H_6 , 2H, d, $^3J_{67} = 8.90$ Hz), 6.74 (H_7 , 2H, d, $^3J_{76} = 8.90$ Hz).
RMN ^{13}C	$\delta = 13.97, 22.61, 26.09, 29.38, 31.81, 68.97, 116.08, 115.94, 139.96, 152.54$.
2b	
RMN ^1H	$\delta = 0.90$ (H_1 , 3H, t, $^3J_{12} = 6.82$ Hz), 1.28 (H_3 , 12H, m), 1.44 (H_2 , 2H, m), 1.75 (H_4 , 2H, m), 3.36 (H_8 , 2H, s), 3.88 (H_5 , 2H, t, $^3J_{54} = 6.58$ Hz), 6.63 (H_6 , 2H, d, $^3J_{67} = 8.68$ Hz), 6.74 (H_7 , 2H, d, $^3J_{76} = 8.68$ Hz).
RMN ^{13}C	$\delta = 14.05, 21.61, 26.00, 29.00, 31.82, 68.58, 115.53, 116.41, 130.52, 152.30$.
2c	
RMN ^1H	$\delta = 0.90$ (H_1 , 3H, t, $^3J_{12} = 6.95$ Hz), 1.28 (H_3 , 16H, m), 1.44 (H_2 , 2H, m), 1.75 (H_4 , 2H, m), 3.21 (H_8 , 2H, s), 3.88 (H_5 , 2H, t, $^3J_{54} = 6.61$ Hz), 6.61 (H_6 , 2H, d, $^3J_{67} = 8.92$ Hz), 6.74 (H_7 , 2H, d, $^3J_{76} = 8.92$ Hz).
RMN ^{13}C	$\delta = 14.05, 22.61, 25.99, 29.36, 31.84, 68.57, 115.52, 116.31, 139.71, 152.21$.
2d	
RMN ^1H	$\delta = 0.89$ (H_1 , 3H, t, $^3J_{12} = 6.84$ Hz), 1.28 (H_3 , 20H, m), 1.44 (H_2 , 2H, m), 1.75 (H_4 , 2H, m), 3.89 (H_5 , 2H, t, $^3J_{54} = 6.39$ Hz), 5.40 (H_8 , 2H, s), 6.76 (H_6 , 2H, d, $^3J_{67} = 9.00$ Hz), 6.88 (H_7 , 2H, d, $^3J_{76} = 9.00$ Hz).
RMN ^{13}C	$\delta = 14.00, 22.65, 26.08, 29.32, 31.92, 68.84, 115.86, 119.15, 134.17, 154.87$.
2e	
RMN ^1H	$\delta = 0.89$ (H_1 , 3H, t, $^3J_{12} = 6.84$ Hz), 1.28 (H_3 , 24H, m), 1.44 (H_2 , 2H, m), 1.74 (H_4 , 2H, m), 3.87 (H_5 , 2H, t, $^3J_{54} = 6.39$ Hz), 5.40 (H_8 , 2H, s), 6.76 (H_6 , 2H, d, $^3J_{67} = 9.00$ Hz), 6.88 (H_7 , 2H, d, $^3J_{76} = 9.00$ Hz).

, 2H, t, $^3J_{54} = 6.39$ Hz), 4.58 (H₈, 2H, s), 6.62 (H₆, 2H, d, $^3J_{67} = 8.65$ Hz), 6.72 (H₇, 2H, d, $^3J_{76} = 8.77$ Hz).

$RMN^{13}C$ $\delta = 14.01, 22.66, 26.09, 29.33, 31.93, 68.89, 115.90, 118.90, 135.62, 150.43.$

II.1.3.a. Synthèse des 2-bromo-N-(4-(alkyloxy)phényl)acétamide (3a-e)

La synthèse de ces dérivés bromés représente l'étape clé pour accéder aux tensioactifs finaux. Deux voies de synthèse ont été utilisées: la première méthode consiste à faire réagir une quantité équimolaire du dérivé 4-(alkyloxy)aniline (**2a-e**), précédemment préparé, avec l'acide bromoacétique en présence de dicyclohexylcarbodiimide et de 4-diméthylaminopyridine pendant 3h à température ambiante selon le procédé Steglich. La seconde voie de synthèse comprend la réaction du dérivé (**2a-e**) avec le chlorure de bromoacétyle en présence de carbonate de potassium dans un mélange eau/dichlorométhane pendant 3h à 5°C. Cette dernière réaction a conduit aux rendements les plus élevés du fait de la réactivité plus importante de la fonction chlorure d'acide par rapport à la fonction acide carboxylique. Les différents rendements obtenus pour les deux méthodes de synthèse sont rassemblés dans le tableau **II.5**.

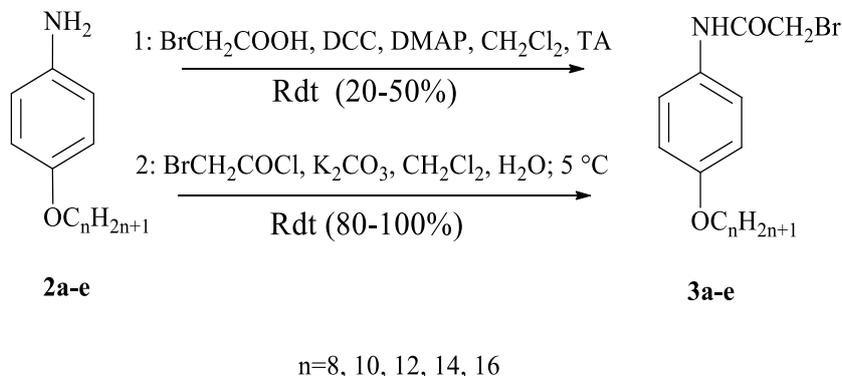


Figure II.2. Synthèse des 2-bromo-N-(4-(alkyloxy)phényl) acétamide.

Tableau.II.5. Rendements et caractéristiques physiques des 2-bromo-N-(4-(alkyloxy) phényl) acétamide (**3a-e**).

Composés	C _n H _{2n+1}	M (g/mol)	Rdt(%) (1)	Rdt(%) (2)	T _f (°C)	R _f (CH ₂ Cl ₂)	Aspect physique
3a	C ₈ H ₁₇	342.27	20	100	102	0.70	Solide blanc
3b	C ₁₀ H ₂₁	370.32	25	99	105	0.76	Solide blanc
3c	C ₁₂ H ₂₅	398.38	25	95	112	0.79	Solide blanc
3d	C ₁₄ H ₂₉	426.43	40	85	114	0.70	Solide blanc
3e	C ₁₆ H ₃₃	454.48	50	80	120	0.71	Solide blanc

II.1.3.b. RMN ¹H et ¹³C des 2-bromo-N-(4-(alkyloxy)phényl) acétamide (**3a-e**)

Les analyses RMN ont été faites dans le CDCl₃. Nous avons noté la présence d'un singulet à 4.02 ppm qui confirme la formation de la fonction bromo-acétamide (groupement CH₂ en α de l'atome de brome). Le proton de la fonction amide résonne quant à lui sous forme de singulet vers 8.04 ppm.

Les spectres RMN¹³C, montrent en comparaison avec les intermédiaires précédents (2a-e), l'apparition du signal caractéristique du carbone de la fonction amide vers 163ppm et de celui du carbone en α de l'atome de brome à 22.68 ppm.

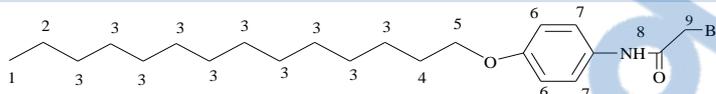
Tableau II.6. RMN ¹H et ¹³C des 2-bromo-N-(4-(alkyloxy)phényl)acétamide (**3a-e**).

3a	
RMN ¹H	δ = 0.88 (H ₁ , 3H, t, ³ J ₁₂ = 6.88 Hz), 1.28 (H ₃ , 8H, m), 1.44 (H ₂ , 2H, m), 1.76 (H ₄ , 2H, m), 3.93 (H ₅ , 2H, t, ³ J ₅₄ = 6.55 Hz), 4.02 (H ₉ , 2H, s), 6.86 (H ₆ , 2H, d, ³ J ₆₇ = 8.97 Hz), 7.39 (H ₇ , 2H, d, ³ J ₇₆ = 8.97 Hz), 8.04 (H ₈ , 1H, s).
RMN ¹³C	δ = 14.14, 22.68, 26.04, 29.25, 31.83, 68.28, 114.83, 121.97, 129.67, 153.83, 163.15.
3b	
RMN ¹H	δ = 0.87 (H ₁ , 3H, t, ³ J ₁₂ = 6.88 Hz), 1.26 (H ₃ , 12H, m), 1.44 (H ₂ , 2H, m), 1.76 (H ₄ , 2H, m), 3.93 (H ₅ , 2H, t, ³ J ₅₄ = 6.55 Hz), 4.01 (H ₉ , 2H, s), 6.86 (H ₆ , 2H, d, ³ J ₆₇ = 8.97 Hz), 7.39 (H ₇ , 2H, d, ³ J ₇₆ = 8.97 Hz), 8.05 (H ₈ , 1H, s).
RMN ¹³C	δ = 14.16, 22.71, 26.04, 29.25, 29.35, 29.58, 31.92, 68.28, 114.83, 121.97, 129.66, 156.65, 163.16.
3c	
RMN ¹H	δ = 0.88 (H ₁ , 3H, t, ³ J ₁₂ = 6.88 Hz), 1.26 (H ₃ , 16H, m), 1.44 (H ₂ , 2H, m), 1.76 (H ₄ , 2H, m), 3.93 (H ₅ ,

, 2H, t, $^3J_{54} = 6.55$ Hz), 4.01(H₉, 2H, s), 6.86 (H₆, 2H, d, $^3J_{67} = 9.00$ Hz), 7.39 (H₇, 2H, d, $^3J_{76} = 9.00$ Hz), 8.05 (H₈, 1H, s).

RMN¹³C $\delta = 14.15, 22.71, 26.03, 29.25, 29.41, 29.65, 31.93, 68.29, 114.84, 121.96, 129.69, 156.66, 163.16.$

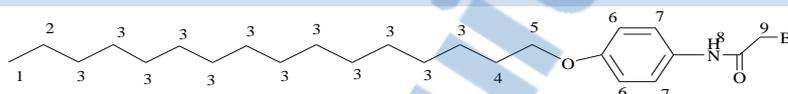
3d



RMN¹H $\delta = 0.87$ (H₁, 3H, t, $^3J_{12} = 6.88$ Hz), 1.25 (H₃, 20H, m), 1.42 (H₂, 2H, m), 1.76 (H₄, 2H, m), 3.93 (H₅, 2H, t, $^3J_{54} = 6.55$ Hz), 4.01(H₉, 2H, s), 6.86 (H₆, 2H, d, $^3J_{67} = 9.00$ Hz), 7.39 (H₇, 2H, d, $^3J_{76} = 9.00$ Hz), 8.06 (H₈, 1H, s).

RMN¹³C $\delta = 14.18, 22.73, 26.04, 29.25, 29.42, 29.69, 31.95, 68.27, 114.81, 121.97, 129.64, 156.69, 163.16.$

3e



RMN¹H $\delta = 0.88$ (H₁, 3H, t, $^3J_{12} = 6.88$ Hz), 1.25 (H₃, 24H, m), 1.39 (H₂, 2H, m), 1.76 (H₄, 2H, m), 3.93 (H₅, 2H, t, $^3J_{54} = 6.55$ Hz), 4.01(H₉, 2H, s), 6.86 (H₆, 2H, d, $^3J_{67} = 9.00$ Hz), 7.39 (H₇, 2H, d, $^3J_{76} = 9.00$ Hz), 8.02 (H₈, 1H, s).

RMN¹³C $\delta = 14.10, 22.68, 26.02, 29.24, 29.49, 29.68, 31.92, 68.32, 114.88, 121.94, 129.71, 156.69, 163.10.$

II.1.4.a.Synthèse des tensioactifs géminés (Gem n-s-n)

La procédure générale pour accéder aux tensioactifs cationiques géminés consiste en la quaternisation des amines commerciales *N,N,N',N'*-tetraméthyléthylènediamine, *N,N,N',N'*-tetraméthyl-1,4-butanediamine ou *N,N,N',N'*-tetraméthyl-1,6-hexanediamine avec les dérivés 2-bromo-*N*-(4-(alkyloxy)phenyl) acetamides (**3a-e**). Un travail d'optimisation des conditions opératoires a été mené afin d'assurer une conversion quasi-totale des dérivés. En effet, nous avons constaté dans le cas où la réaction n'était pas totale, qu'il était très difficile d'isoler les produits issus de la monoquaternisation de ceux de la double quaternisation (produits géminés) en raison de leurs solubilités et polarités très proches. Il est ainsi plus judicieux de contrôler la réaction de double quaternisation des intermédiaires **3a-e** et cela soit en prolongeant les temps de réaction (72 heures ou plus) ou par l'utilisation d'un excès des composés (**3a-e**) avec un ratio de 2.1 à 2.2 par rapport aux diamines.

Les conditions optimales utilisées pour la synthèse des composés géminés sont les suivantes : rapport molaire (**3a-e**/diamine) = 2.1/1, sous reflux d'éther d'éthylque pendant 3jours. Les produits ont été récupérés par filtration puis recristallisés dans l'éthanol. Les tensioactifs sont obtenus avec de très bons rendements et avec une très grande pureté (tableau **II.7**).

La figure II.3 montre le schéma réactionnel pour la préparation des tensioactifs géminés.

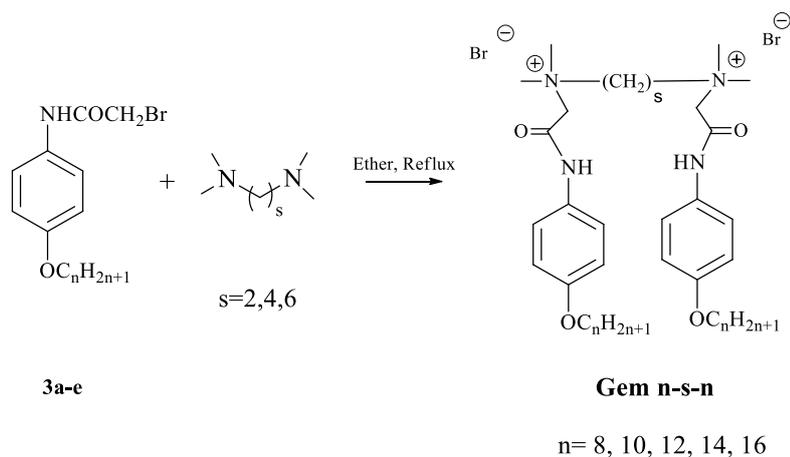


Figure II.3. Schéma général de synthèse des tensioactifs géminés.

Tableau II.7. Rendements des tensioactifs géminés synthétisés.

Composés	n	s	M (g/mol)	Rdt %
Gem 8-2-8	8	2	800.75	90
Gem 10-2-10	10	2	856.85	87
Gem 12-2-12	12	2	912.96	88
Gem 14-2-14	14	2	969.07	81
Gem 16-2-16	16	2	1025.17	85
Gem 8-4-8	8	4	828.8	100
Gem 10-4-10	10	4	884.91	100
Gem 12-4-12	12	4	941.01	97
Gem 14-4-14	14	4	997.12	90
Gem 16-4-16	16	4	1053.23	93
Gem 8-6-8	8	6	856.85	89
Gem 10-6-10	10	6	912.96	89
Gem 12-6-12	12	6	969.07	88
Gem 14-6-14	14	6	1025.17	92
Gem 16-6-16	16	6	1081.28	94

II.1.4.b. Caractérisation des tensioactifs géminés

1. Spectroscopie Infrarouge

La présence des fonctions organiques dans la structure des tensioactifs synthétisés a été mise en évidence par la spectroscopie Infrarouge. Les analyses ont été réalisées sur des pastilles de KBr en utilisant un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier de type BRUKER FT-IR Vertex 70 v. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme des longueurs d'ondes de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution spectrale de $4,0\text{ cm}^{-1}$.

Les spectres IR des composés Gem 8-2-8, Gem 8-4-8 et Gem 8-6-8 sont donnés à titre d'exemples dans la figure II.4.

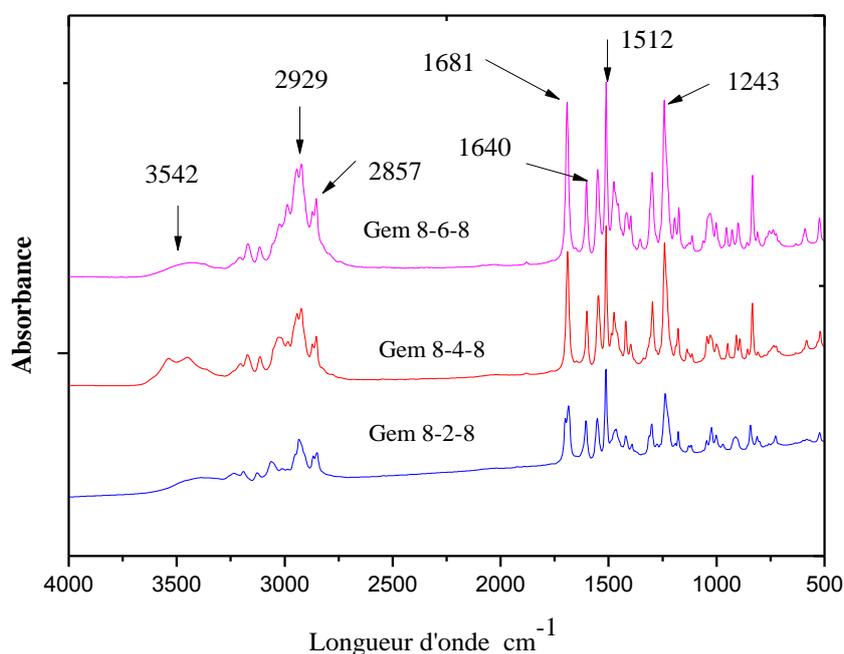


Figure II.4. Les spectres IR-TF des composés Gem 8-2-8, Gem 8-4-8 et Gem 8-6-8.

A partir de ces spectres IR, il est possible de distinguer les bandes caractéristiques suivantes:

- Les bandes situées à environ 2929 et 2857 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des C-H des groupement CH_2 des chaînes alkyles.
- Les bandes vers 3542 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation du N-H de la fonction amide.
- La bande de vibration d'élongation située à 1681 cm^{-1} indique la présence de la fonction C=O du groupement amide.
- La bande à 1243 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison C-O de la fonction éther.

- La bande de vibration d'élongation à environ 3100 cm^{-1} révèle la présence des liaisons C-H aromatiques, de même pour les bandes multiples à 1614, 1512 and 1478 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C=C aromatiques.

2. Caractérisation par RMN ^1H et RMN ^{13}C

La caractérisation des produits par RMN ^1H et RMN ^{13}C a été effectuée dans le DMSO- d^6 (nombre de scan égal à 9000). Elle a permis de confirmer sans aucune ambiguïté les structures des produits. La structure des composés étant symétrique, nous avons choisi les codes couleurs suivants pour attribuer les différents signaux: Le rouge indique les atomes d'hydrogène pour l'RMN ^1H et le bleu représente les atomes de carbone pour l'RMN ^{13}C . Les spectres RMN ^1H pour l'ensemble des produits préparés sont comparables. Nous distinguons :

- 1) Les signaux des chaînes alkyles terminales $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ qui s'étalent de 0.84 à 3.93ppm.
- 2) Deux doublets des H benzéniques à environ 6.82 et 7.35 ppm.
- 3) Un singulet vers 10.58 ppm de la fonction amide.
- 4) Un singulet vers 4.42 ppm attribué aux groupements CH_2 situé en α des fonctions amide.
- 5) Les signaux des méthyles portés par les fonctions ammoniums quaternaires (intensité 12) qui résonnent vers 3.39 ppm.
- 6) Selon la longueur de l'espaceur, nous observons 1, 2 ou 3 signaux relatifs aux groupements méthylènes de l'espaceur vers 4.33 ppm pour (s=2), 3.61 et 1.80 ppm pour (s=4) et 1.37, 1.81 et 3.55 pour (s=6).

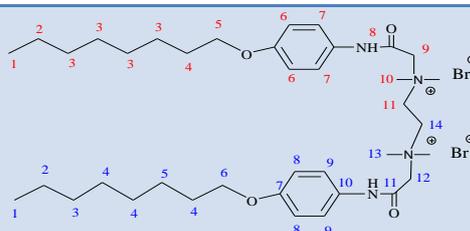
Les spectres d'RMN ^{13}C concordent aussi avec les structures proposées. Les signaux caractéristiques sont ceux des:

- 1) Chaînes alkyles et de l'espaceur hydrocarboné qui s'étalent entre 13.38 et 63.64 ppm.
- 2) Carbones situés entre la fonction amide et la tête ammonium à environ 67.50 ppm.
- 3) Carbones des deux cycles benzènes vers 114.41, 121.36, 130.37, 155.41 ppm.
- 4) Carbone de la fonction amide à environ 160.91ppm.

Tableau II.8. RMN ^1H et ^{13}C des tensioactifs géminés.

s=2

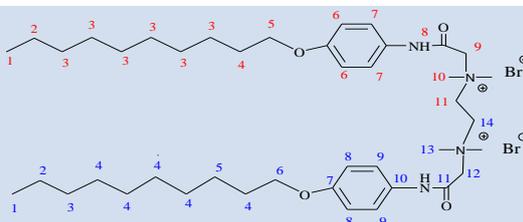
Gem 8-2-8



RMN ^1H $\delta = 0.85$ (H_1 , 6H, t, $^3\text{J}_{12} = 6.90$ Hz), 1.26 (H_3 , 24H, m), 1.39 (H_2 , 4H, m), 1.68 (H_4 , 4H, m), 3.39 (H_{10} , 12H, s), 3.90 (H_5 , 4H, t, $^3\text{J}_{54} = 6.49$ Hz), 4.33 (H_{11} , 4H, s), 4.42 (H_9 , 4H, s), 6.87 (H_6 , 4H, d, $^3\text{J}_{67} = 9.08$ Hz), 7.46 (H_7 , 4H, d, $^3\text{J}_{76} = 9.08$ Hz), 10.58 (H_8 , 2H, s).

RMN ^{13}C $\delta = 14.94$ (C_1), 22.06 (C_2), 25.5 (C_5), 28.66 (C_4), 31.22 (C_3), 52.5 (C_{13}), 55.61 (C_{14}), 61.84 (C_6), 67.50 (C_{12}), 114.41 (C_8), 121.36 (C_9), 130.37 (C_{10}), 155.41 (C_7), 160.91 (C_{11}).

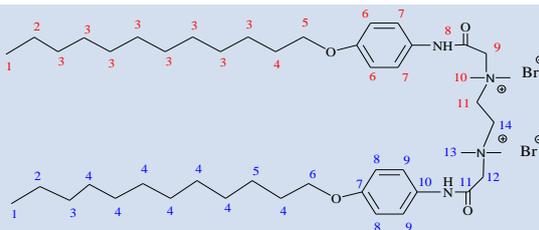
Gem 10-2-10



RMN ^1H $\delta = 0.85$ (H_1 , 6H, t, $^3\text{J}_{12} = 6.87$ Hz), 1.24 (H_3 , 24H, m), 1.38 (H_2 , 4H, m), 1.67 (H_4 , 4H, m), 3.34 (H_{10} , 12H, s), 3.89 (H_5 , 4H, t, $^3\text{J}_{54} = 6.45$ Hz), 4.31 (H_{11} , 4H, s), 4.39 (H_9 , 4H, s), 6.84 (H_6 , 4H, d, $^3\text{J}_{67} = 9.06$ Hz), 7.42 (H_7 , 4H, d, $^3\text{J}_{76} = 9.04$ Hz), 10.54 (H_8 , 2H, s).

RMN ^{13}C $\delta = 13.93$ (C_1), 22.08 (C_2), 25.50 (C_5), 28.69 (C_4), 31.27 (C_3), 52.52 (C_{13}), 55.58 (C_{14}), 61.80 (C_6), 67.49 (C_{12}), 114.39 (C_8), 121.34 (C_9), 130.38 (C_{10}), 155.40 (C_7), 160.90 (C_{11}).

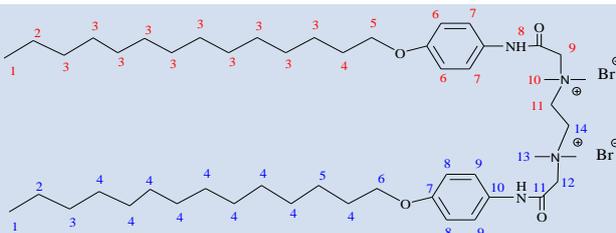
Gem 12-2-12



RMN ^1H $\delta = 0.85$ (H_1 , 6H, t, $^3\text{J}_{12} = 6.87$ Hz), 1.24 (H_3 , 32H, m), 1.38 (H_2 , 4H, m), 1.68 (H_4 , 4H, m), 3.38 (H_{10} , 12H, s), 3.90 (H_5 , 4H, t, $^3\text{J}_{54} = 6.48$ Hz), 4.32 (H_{11} , 4H, s), 4.40 (H_9 , 4H, s), 6.83 (H_6 , 4H, d, $^3\text{J}_{67} = 9.04$ Hz), 7.42 (H_7 , 4H, d, $^3\text{J}_{76} = 9.03$ Hz), 10.56 (H_8 , 2H, s),

RMN ^{13}C $\delta = 14.42$ (C_1), 22.56 (C_2), 25.99 (C_5), 29.18 (C_4), 31.76 (C_3), 53.09 (C_{13}), 55.98 (C_{14}), 58.46 (C_6), 68.12 (C_{12}), 114.91 (C_8), 121.91 (C_9), 130.86 (C_{10}), 155.93 (C_7), 161.50 (C_{11}).

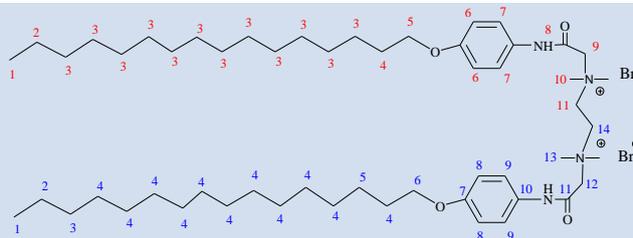
Gem 14-2-14



RMN ¹H δ = 0.86 (H₁, 6H, t, ³J₁₂ = 6.82 Hz), 1.26 (H₃, 40H, m), 1.40 (H₂, 4H, m), 1.67 (H₄, 4H, m), 3.42 (H₁₀, 12H, s), 3.93 (H₅, 4H, t, ³J₅₄ = 6.23 Hz), 4.35 (H₁₁, 4H, s), 4.45 (H₉, 4H, s), 6.86 (H₆, 4H, d, ³J₆₇ = 8.95 Hz), 7.46 (H₇, 4H, d, ³J₇₆ = 8.95 Hz), 10.60 (H₈, 2H, s).

RMN ¹³C δ = 13.38(C₁), 21.57(C₂), 25.08(C₅), 28.18(C₄), 30.81(C₃), 52.29(C₁₃), 55.60(C₁₄), 62.29(C₆), 67.50(C₁₂), 114.32(C₈), 121.31(C₉), 130.04(C₁₀), 155.38(C₇), 164.47(C₁₁).

Gem 16-2-16

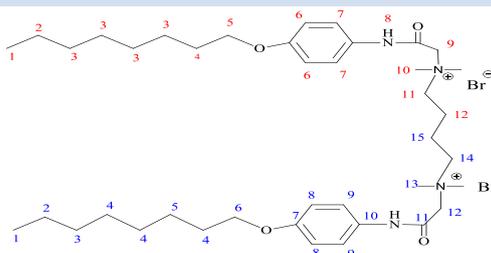


RMN ¹H δ = 0.86 (H₁, 6H, t, ³J₁₂ = 6.50 Hz), 1.25 (H₃, 48H, m), 1.40 (H₂, 4H, m), 1.69 (H₄, 4H, m), 3.41 (H₁₀, 12H, s), 3.93 (H₅, 4H, t, ³J₅₄ = 6.23 Hz), 4.34 (H₁₁, 4H, s), 4.43 (H₉, 4H, s), 6.86 (H₆, 4H, d, ³J₆₇ = 8.57 Hz), 7.45 (H₇, 4H, d, ³J₇₆ = 8.57 Hz), 10.48 (H₈, 2H, s).

RMN ¹³C δ = 14.23(C₁), 22.43(C₂), 25.95(C₅), 28.79(C₄), 31.68(C₃), 53.18(C₁₃), 62.29(C₆), 56.60(C₁₄), 68.45(C₁₂), 115.18(C₈), 122.18(C₉), 127.02(C₁₀), 158.19(C₇), 166.17(C₁₁).

s=4

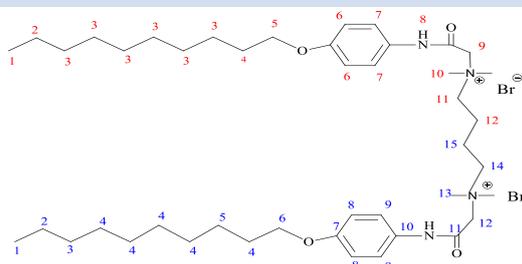
Gem 8-4-8



RMN ¹H δ = 0.85 (H₁, 6H, t, ³J₁₂ = 6.96 Hz), 1.26 (H₃, 16H, m), 1.38 (H₂, 4H, m), 1.68 (H₄, 4H, m), 1.80 (H₁₂, 4H, m), 3.26 (H₁₀, 12H, s), 3.61 (H₁₁, 4H, t), 3.91 (H₅, 4H, t, ³J₅₄ = 6.50 Hz), 4.32 (H₉, 4H, s), 6.90 (H₆, 4H, d, ³J₆₇ = 9.04 Hz), 7.50 (H₇, 4H, d, ³J₇₆ = 9.04 Hz), 10.59 (H₈, 2H, s).

RMN ¹³C δ = 13.94(C₁), 19.24 (C₁₅), 22.06(C₂), 25.48(C₅), 28.64(C₄), 31.21(C₃), 51.32(C₁₃), 62.63(C₆), 63.47(C₁₄), 67.52(C₁₂), 114.51(C₈), 121.26(C₉), 130.51(C₁₀), 155.42(C₇), 161.24(C₁₁).

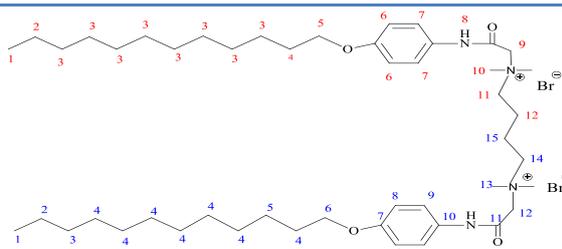
Gem 10-4-10



RMN ¹H δ = 0.86 (H₁, 6H, t, ³J₁₂ = 6.34 Hz), 1.26 (H₃, 24H, m), 1.40 (H₂, 4H, m), 1.69 (H₄, 4H, m), 1.88 (H₁₂, 4H, m), 3.30 (H₁₀, 12H, s), 3.66 (H₁₁, 4H, t), 3.93 (H₅, 4H, t, ³J₅₄ = 6.41 Hz), 4.38 (H₉, 4H, s), 6.90 (H₆, 4H, d, ³J₆₇ = 8.53 Hz), 7.52 (H₇, 4H, d, ³J₇₆ = 8.53 Hz), 10.57 (H₈, 2H, s).

RMN ¹³C δ = 13.88 (C₁), 19.08(C₁₅), 21.57(C₂), 25.05(C₅), 28.17(C₄), 30.81(C₃), 51.13(C₁₃), 62.51(C₆), 63.71(C₁₄), 67.50(C₁₂), 114.36(C₈), 121.67(C₉), 130.26(C₁₀), 155.32(C₇), 160.82 (C₁₁).

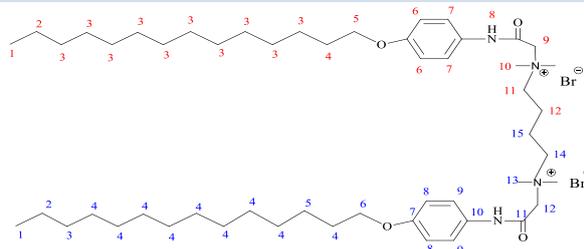
Gem 12-4-12



RMN ¹H $\delta = 0.84$ (H₁, 6H, t, ³J₁₂ = 6.78 Hz), 1.23(H₃, 32H, m), 1.37 (H₂, 4H, m), 1.67 (H₄, 4H, m), 1.82(H₁₂, 4H, m), 3.27(H₁₀, 12H, s), 3.63 (H₁₁, 4H, t), 3.90 (H₅, 4H, t, ³J₅₄ = 6.45 Hz), 4.36 (H₉, 4H, s), 6.87 (H₆, 4H, d, ³J₆₇ = 9.02 Hz), 7.50 (H₇, 4H, d, ³J₇₆ = 9.02 Hz), 10.62 (H₈, 2H, s).

RMN ¹³C $\delta = 13.92$ (C₁), 19.27(C₁₅), 22.09(C₂), 25.56(C₅), 28.67(C₄), 31.29(C₃), 51.32(C₁₃), 62.36(C₆), 63.54(C₁₄), 67.52(C₁₂), 114.45(C₈), 121.24(C₉), 130.56(C₁₀), 155.41(C₇), 161.23(C₁₁).

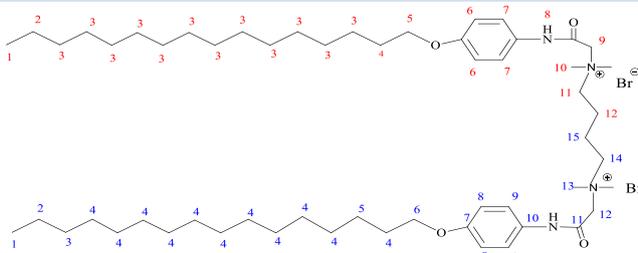
Gem 14-4-14



RMN ¹H $\delta = 0.85$ (H₁, 6H, t, ³J₁₂ = 6.78 Hz), 1.23(H₃, 40H, m), 1.37 (H₂, 4H, m), 1.67 (H₄, 4H, m), 1.81(H₁₂, 4H, m), 3.27(H₁₀, 12H, s), 3.62 (H₁₁, 4H, t), 3.90 (H₅, 4H, t, ³J₅₄ = 6.43 Hz), 4.33 (H₉, 4H, s), 6.88 (H₆, 4H, d, ³J₆₇ = 8.96 Hz), 7.50 (H₇, 4H, d, ³J₇₆ = 8.96 Hz), 10.60 (H₈, 2H, s).

RMN ¹³C $\delta = 13.87$ (C₁), 19.19(C₁₅), 22.01(C₂), 25.43(C₅), 28.64(C₄), 31.21(C₃), 51.31(C₁₃), 62.40(C₆), 63.49(C₁₄), 67.49(C₁₂), 114.45(C₈), 121.20(C₉), 130.50(C₁₀), 155.38(C₇), 161.18(C₁₁).

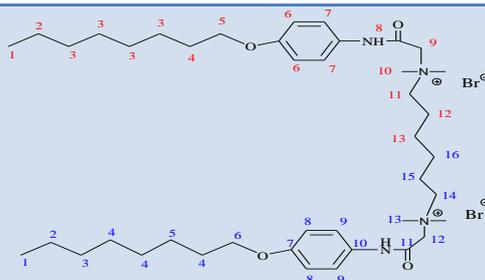
Gem 16-4-16



RMN ¹H $\delta = 0.85$ (H₁, 6H, t, ³J₁₂ = 6.97 Hz), 1.25(H₃, 48H, m), 1.40 (H₂, 4H, m), 1.69 (H₄, 4H, m), 3.28 (H₁₀, 12H, s), 3.64 (H₁₁, 4H, t), 3.93 (H₅, 4H, t, ³J₅₄ = 6.50 Hz), 1.80(H₁₂, 4H, m), 4.33 (H₉, 4H, s), 6.90 (H₆, 4H, d, ³J₆₇ = 9.03Hz), 7.48 (H₇, 4H, d, ³J₇₆ = 9.03 Hz), 10.49 (H₈, 2H, s).

RMN ¹³C $\delta = 13.46$ (C₁), 19.08(C₁₅), 21.65(C₂), 25.13(C₅), 28.25(C₄), 30.88(C₃), 51.28(C₁₃), 62.53(C₆), 63.58(C₁₄), 67.55(C₁₂), 114.43(C₈), 121.28(C₉), 130.19(C₁₀), 155.41(C₇), 160.89(C₁₁).

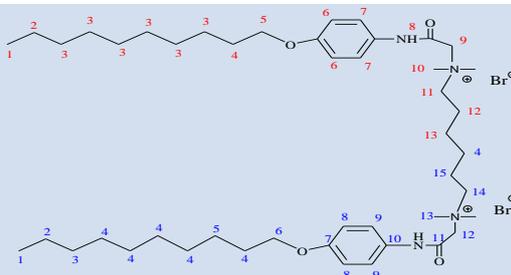
Gem 8-6-8



RMN¹H $\delta = 0.85$ (H₁, 6H, t, ³J₁₂ = 6.89Hz), 1.25(H₃, 16H, m), 1.34 (H₂ et H₁₃, 8H, m), 1.67 (H₄, 4H, m), 1.80(H₁₂, 4H, m), 3.27(H₁₀, 12H, s), 3.54(H₁₁, 4H, t), 3.90 (H₅, 4H, t, ³J₅₄ = 6.49 Hz), 4.36 (H₉, 4H, s), 6.89 (H₆, 4H, d, ³J₆₇ = 9.06 Hz), 7.52 (H₇, 4H, d, ³J₇₆ = 9.05 Hz), 10.66(H₈, 2H, s).

RMN¹³C $\delta = 14.40$ (C₁), 21.15(C₁₅), 22.54(C₂), 25.57(C₁₆), 25.97(C₅), 29.19(C₄), 31.69(C₃), 51.77(C₁₃), 62.53(C₆), 64.99(C₁₄), 68.05(C₁₂), 115.01(C₈), 121.71 (C₉), 131.10(C₁₀), 155.93(C₇), 161.79(C₁₁).

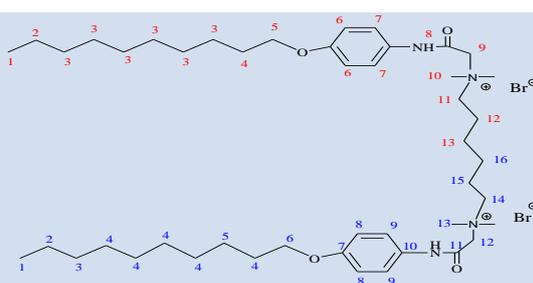
Gem 10-6-10



RMN¹H $\delta = 0.84$ (H₁, 6H, t, ³J₁₂ = 6.87Hz), 1.24(H₃, 24H, m), 1.33 (H₂ et H₁₃, 8H, m), 1.67(H₄, 4H, m), 1.79(H₁₂, 4H, m), 3.26(H₁₀, 12H, s), 3.54(H₁₁, 4H, t), 3.90(H₅, 4H, t, ³J₅₄ = 6.45 Hz), 4.34 (H₉, 4H, s), 6.88 (H₆, 4H, d, ³J₆₇ = 9.02 Hz), 7.48(H₇, 4H, d, ³J₇₆ = 9.02 Hz), 10.62 (H₈, 2H, s).

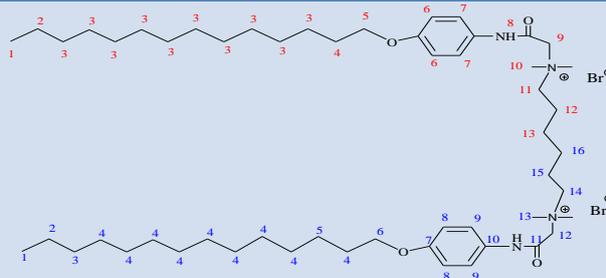
RMN¹³C $\delta = 13.88$ (C₁), 21.60 (C₁₅), 22.02 (C₂), 25.05(C₁₆), 25.43(C₅), 28.60(C₄), 31.22 (C₃), 51.23(C₁₃), 62.10(C₆), 64.30(C₁₄), 67.47(C₁₂), 114.96 (C₈), 121.17(C₉), 130.49(C₁₀), 155.37(C₇), 161.25(C₁₁).

Gem 12-6-12



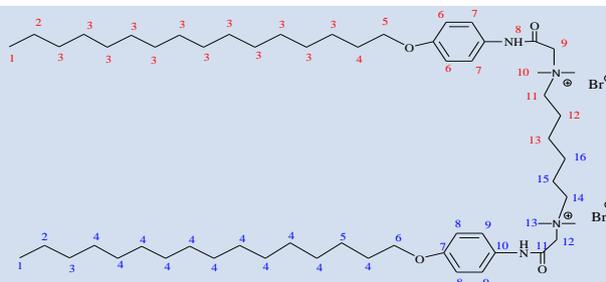
RMN¹H $\delta = 0.84$ (H₁, 6H, t, ³J₁₂ = 6.86Hz), 1.23(H₃, 32H, m), 1.33 (H₂ et H₁₃, 8H, m), 1.67 (H₄, 4H, m), 1.78(H₁₂, 4H, m), 3.25(H₁₀, 12H, s), 3.54(H₁₁, 4H, t), 3.90 (H₅, 4H, t, ³J₅₄ = 6.46 Hz), 4.30 (H₉, 4H, s), 6.89 (H₆, 4H, d, ³J₆₇ = 8.99 Hz), 7.48 (H₇, 4H, d, ³J₇₆ = 8.98Hz), 10.54 (H₈, 2H, s).

RMN¹³C $\delta = 13.88$ (C₁), 21.60 (C₁₅), 22.56 (C₂), 25.05(C₁₆), 25.99(C₅), 28.60(C₄), 31.22 (C₃), 52.23(C₁₃), 62.10(C₆), 65.30(C₁₄), 67.00(C₁₂), 114.96 (C₈), 121.20(C₉), 131.49(C₁₀), 155.40 (C₇), 161.25(C₁₁).

Gem 14-6-14


RMN ¹H $\delta = 0.85$ (H₁, 6H, t, ³J₁₂ = 6.70Hz), 1.25(H₃, 40H, m), 1.37 (H₂ et H₁₃, 8H, m), 1.68 (H₄, 4H, m), 1.81(H₁₂, 4H, m), 3.26 (H₁₀, 12H, s), 3.55(H₁₁, 4H, t), 3.92 (H₅, 4H, t, ³J₅₄ = 5.90 Hz), 4.32 (H₉, 4H, s), 6.88 (H₆, 4H, d, ³J₆₇ = 8.29 Hz), 7.49 (H₇, 4H, d, ³J₇₆ = 8.29Hz), 10.48 (H₈, 2H, s).

RMN ¹³C $\delta = 14.24$ (C₁), 22.19(C₁₅), 22.43(C₂), 25.59(C₁₆), 25.91(C₅), 29.04(C₄), 29.15, 29.37, 31.67(C₃), 51.97(C₁₃), 63.09(C₆), 65.29(C₁₄), 68.33(C₁₂), 115.21(C₈), 121.99(C₉), 130.05(C₁₀), 156.16(C₇), 161.76(C₁₁).

Gem 16-6-16


RMN ¹H $\delta = 0.86$ (H₁, 6H, t, ³J₁₂ = 6.96 Hz), 1.25(H₃, 48H, m), 1.37 (H₂ et H₁₃, 8H, m), 1.68 (H₄, 4H, m), 1.81(H₁₂, 4H, m), 3.26(H₁₀, 12H, s), 3.54(H₁₁, 4H, t), 4.32 (H₉, 4H, s), 3.92 (H₅, 4H, t, ³J₅₄ = 6.46 Hz), 6.89 (H₆, 4H, d, ³J₆₇ = 8.88 Hz), 7.50 (H₇, 4H, d, ³J₇₆ = 8.78Hz), 10.50 (H₈, 2H, s).

RMN ¹³C $\delta = 14.20$ (C₁), 22.21(C₁₅), 22.40(C₂), 25.60(C₁₆), 25.90(C₅), 29.07(C₄), 29.14, 29.34, 31.64(C₃), 52.08(C₁₃), 63.19(C₆), 65.32(C₁₄), 68.43(C₁₂), 115.31(C₈), 122.1(C₉), 133.93(C₁₀), 156.09(C₇), 161.82(C₁₁).

3. Spectroscopie de masse à haute résolution : (HRMS: (ESI +ve))

Les analyses HRMS ont été réalisées sur un spectromètre de masse Finnigan Matt TSQ 7000 mass spectrometer (source ionisation électrospray (ESI), mode positif).

Dans ces conditions, le pic principal obtenu correspond à l'espèce $\left[\frac{M}{2} - Br\right]^+$ relative au fragment schématisé ci-dessous dont la masse est égale à la moitié de la masse du tensioactif sans les contre-ions Br⁻. Le tableau **II.9** regroupe les résultats de la spectroscopie de masse des composés analysés.

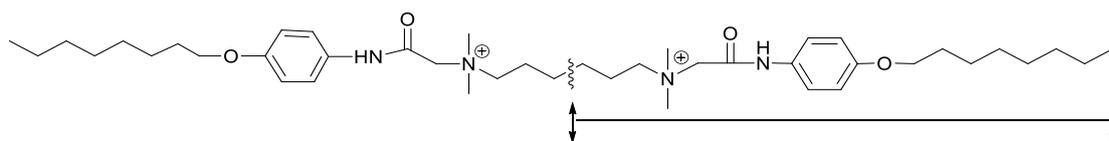


Figure II.5. Fragment principal noté pour le composé Gem 8-6-8.

Tableau II.9. Données SMHR des tensioactifs géminés Gem 8-s-8 et 10-2-10.

Composés	m/z attendu	m/z obtenue	erreur ppm(%)
		[M/2-Br] ⁺	
Gem 8-2-8	320.2458	320.2466	-2.3
Gem 8-4-8	334.2615	334.2629	-4.4
Gem 8-6-8	348.2771	348.2770	0.3
Gem 10-2-10	348.2771	348.2776	-1.4

II.2. Etude des propriétés de surface des tensioactifs géminés

II.2.1. Introduction

L'efficacité d'un tensioactif pour des applications potentielles en cosmétique, détergence ou comme template pour la préparation de matériaux nanostructurés peut être évaluée à travers plusieurs paramètres tels que :

- La concentration micellaire critique (cmc) : elle correspond à la concentration à laquelle la première micelle est formée. La micelle étant un agrégat de diamètre généralement inférieur à 200 Å issue de l'auto-assemblage des molécules tensioactives dans l'eau avec les groupes polaires orientés vers l'extérieur alors que les chaînes hydrophobes sont recluses vers l'intérieur. Les micelles peuvent présenter des formes variables selon la géométrie de la molécule tensioactive, la concentration de la solution, la température, le pH, la force ionique du milieu et la présence d'électrolytes et composés organiques.
- La tension de surface : de part leurs structures, les molécules tensioactives ont une grande affinité pour les interfaces et ont tendance à venir s'adsorber au niveau de celles-ci diminuant leurs tensions de surface. Un tensioactif soluble dans l'eau aura ainsi pour effet de diminuer la tension de surface de l'interface eau/air lorsque sa concentration augmente.
- La capacité à former des agrégats de taille et de nature différente.

- Les enthalpies libres de micellisation ΔG_{mic}^0 et d'adsorption ΔG_{ads}^0 sont deux grandeurs permettant d'évaluer quantitativement l'affinité des tensioactifs pour les micelles et les interfaces.

Pour des applications de détergence ou cosmétique, le phénomène de micellisation est désiré afin d'utiliser les plus faibles concentrations en tensioactifs. A l'inverse, d'autres applications, comme la cristallisation des protéines, ont besoin d'un maximum de molécules tensioactives libres. Il est ainsi préférable dans ce cas d'utiliser des tensioactifs ayant des valeurs de cmc plus élevées afin de favoriser le phénomène d'adsorption par rapport à celui de la micellisation.

La formation des différents agrégats peut être suivie par plusieurs techniques comme la tensiométrie, la conductivité électrique (seulement pour les tensioactifs ioniques), la spectrofluorométrie, la résonance magnétique nucléaire,¹ la diffusion de lumière, la viscosimétrie, la calorimétrie, la spectrophotométrie² et la diffusion des neutrons.³

Avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude des propriétés de surface de nos composés géminés, il nous a paru utile de commencer par une brève présentation des deux techniques utilisées (tensiométrie et conductimétrie) pour déterminer les valeurs de cmc, les degrés d'ionisation, les tensions de surface et les énergies libre de micellisation des tensioactifs. La technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS) a été aussi utilisée afin d'estimer le diamètre hydrodynamique moyen des agrégats formés par les tensioactifs géminés.

II.2.2. Tensiométrie

La tensiométrie est couramment utilisée pour déterminer les tensions de surface et les valeurs de cmc. Une illustration de l'évolution de la tension de surface d'une solution aqueuse de tensioactif en fonction de la concentration de ce dernier est schématisée dans la Figure II.6. Trois régimes sont notés : Dans la première partie (1), la tension de surface est proche de celle de l'eau du fait de la présence d'une faible concentration en tensioactif. L'interface eau-air devient d'autant plus saturée en tensioactif que sa concentration augmente et cela, suite au mouvement des molécules tensioactives de l'intérieur de la solution vers la surface supérieure (étape 2). La pression exercée par ces molécules provoque une diminution progressive de la tension de surface jusqu'à atteindre une valeur constante (étape 03), où les tensioactifs ne

peuvent ni se solubiliser ni accéder à la surface. Ils s'auto-organisent à l'intérieur de la solution pour former des micelles à partir d'une concentration égale à la concentration micellaire critique (cmc). La cmc correspond donc au point de discontinuité de la courbe.

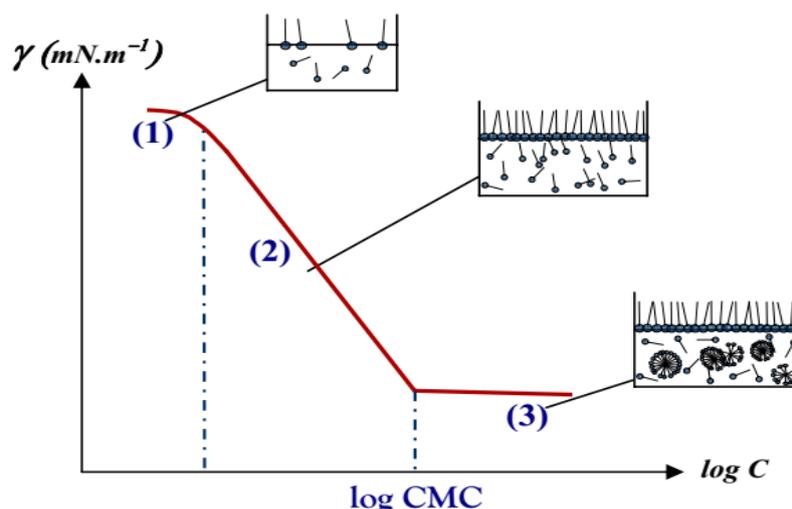


Figure II.6. Evolution de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration du tensioactif.

Parmi les variantes possibles de la tensiométrie, nous avons utilisé ici la méthode de la lame de Wilhelmy. Elle consiste à tirer hors du liquide une plaque de bonne mouillabilité (platine) et mesurer la force exercée juste avant que la lame ne se détache. Cette force est proportionnelle à la tension de surface γ , et se définit par la relation suivante :

$$\gamma = \frac{F}{l \cos \theta} \quad (\text{II.1})$$

où : F est la force exercée sur la lame (N), l est la longueur de la lame immergée (m), θ est l'angle de contact.

Cette méthode s'applique uniquement pour un mouillage parfait avec un angle de contact θ égale à 0° qui peut être garanti par un nettoyage intensif de la lame, dans notre cas par calcination de la lame. La relation ci-haut devient :

$$\gamma = \frac{F}{l} \quad (\text{II.2})$$

Les mesures de tensions de surface ont été réalisées à l'aide d'un tensiomètre de type GIBERTINI K100 (LSOA- Université d'Oran1). L'appareil est préalablement calibré avant chaque mesure. Les mesures ont été effectuées à 25°C en utilisant une eau déminéralisée de tension de surface égale à 72 mN/m .

II.2.3. Conductimétrie

Cette technique peut être utilisée uniquement dans le cas des tensioactifs ioniques. Elle est rapide, précise et sensible aux impuretés et ions parasites. La figure II.7 présente l'allure générale de la courbe de conductivité d'une solution de tensioactif en fonction de sa concentration.

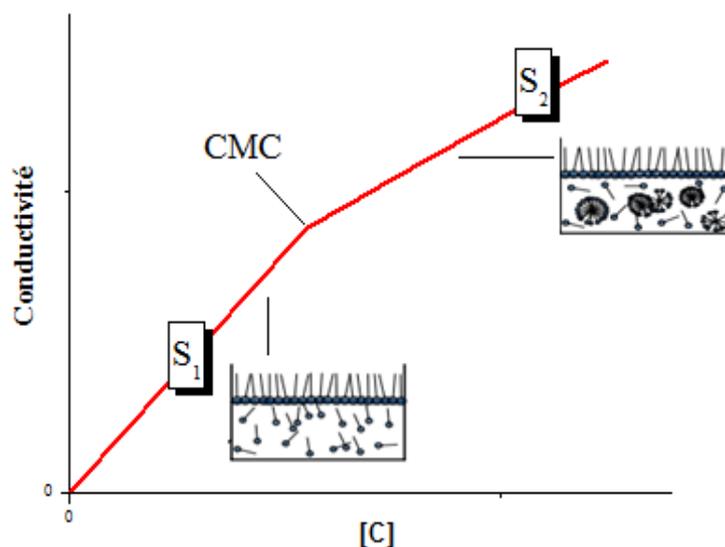


Figure II.7. Schéma général de l'évolution de la conductivité du milieu en fonction de la concentration en tensioactif.

Il existe deux zones d'évolution de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif (TA). La conductivité évolue initialement linéairement en fonction de la concentration du TA jusqu'à arriver au point d'inflexion (rupture) où la pente de la droite change brusquement. Le point d'intersection de ces deux droites correspond à la cmc. Le phénomène s'explique par la formation de micelles qui s'accompagne d'une diminution de la mobilité des TA et par conséquent de leur conductivité. Plusieurs grandeurs peuvent être déterminées à partir des courbes de conductivité telles que : la concentration micellaire critique, le degré d'ionisation α , l'énergie libre de micellisation ...ect.

Un conductimètre de type OHAUS conductivity STARTER 300C (LSOA université d'Oran1) a été utilisé pour effectuer les mesures de conductivité. Toutes les mesures ont été réalisées à 25°C en utilisant des solutions aqueuses de tensioactifs de dilution progressive.

II.2.4. Résultats et discussion

II.2.4.1. Tensiométrie

Dans le but d'étudier l'activité de surface des tensioactifs synthétisés et connaître l'effet de leurs structures moléculaires sur les propriétés de micellisation et d'auto-assemblage, nous nous sommes intéressés à mesurer leurs tensions de surface à l'équilibre en fonction de leurs concentrations molaires.

a) Concentrations micellaires critiques

L'évolution des tensions de surface de solutions aqueuses des tensioactifs de la série Gem n-2-n en fonction du logarithme de leurs concentrations à 25°C est présentée à titre d'exemple dans la figure II.8. Les points de rupture des courbes permettent de calculer les valeurs des concentrations micellaires critiques (cmc) pour chaque composé. L'absence de minimums autour de ces points de rupture indique la pureté des tensioactifs. Les valeurs des cmc et des tensions de surface à la cmc (γ_{cmc}) sont regroupées dans le tableau II.10.

Tableau II.10. Paramètres physicochimiques des tensioactifs géminés dans une solution aqueuse (cmc, tension de surface (γ_{cmc}), efficacité (pC₂₀), excès de surface maximale (Γ_{max}) et aire minimale occupée par un TA à l'interface (A_{min}).

Tensioactif	cmc ^a (mol/L)	γ_{cmc} (mN/m)	pC ₂₀	cmc/C ₂₀	Γ_{max} (μmol/m ²)	A _{min} (nm ²)
Gem 8-2-8	2.51 x 10 ⁻⁴	30.4	4.60	9.99	1.11	1.49
Gem 8-4-8	2.08 x 10 ⁻⁴	32.0	4.67	9.73	1.14	1.46
Gem 8-6-8	1.09 x 10 ⁻⁴	36.0	4.92	9.07	9.98	1.66
Gem 10-2-10	4.07 x 10 ⁻⁵	33.1	5.53	1.38	1.13	1.47
Gem 10-4-10	2.07 x 10 ⁻⁵	41.6	5.31	4.23	1.06	1.57
Gem 10-6-10	1.09 x 10 ⁻⁵	45.0	5.02	1.15	1.22	1.36
Gem 12-2-12	3.71 x 10 ⁻⁵	44.6	4.69	1.82	1.80	0.92
Gem 12-4-12	1.42 x 10 ⁻⁵	44.8	4.97	1.33	1.65	1.01
Gem 12-6-12	1.04 x 10 ⁻⁵	49.0	5.06	1.19	2.01	0.83
Gem 14-2-14	2.08 x 10 ⁻⁵	47.0	4.8	1.31	2.36	0.70
Gem 14-4-14	1.18 x 10 ⁻⁵	46.0	4.97	1.10	1.96	0.84
Gem 14-6-14	2.75 x 10 ⁻⁵	51.1	4.86	1.99	1.81	0.92
Gem 16-2-16	1.40 x 10 ⁻⁵	46.0	5.35	3.13	0.87	1.91
Gem 16-4-16	9.00 x 10 ⁻⁶	48.0	5.49	2.78	1.23	1.34
Gem 16-6-16	2.88 x 10 ⁻⁵	45.0	4.87	2.13	1.71	0.97

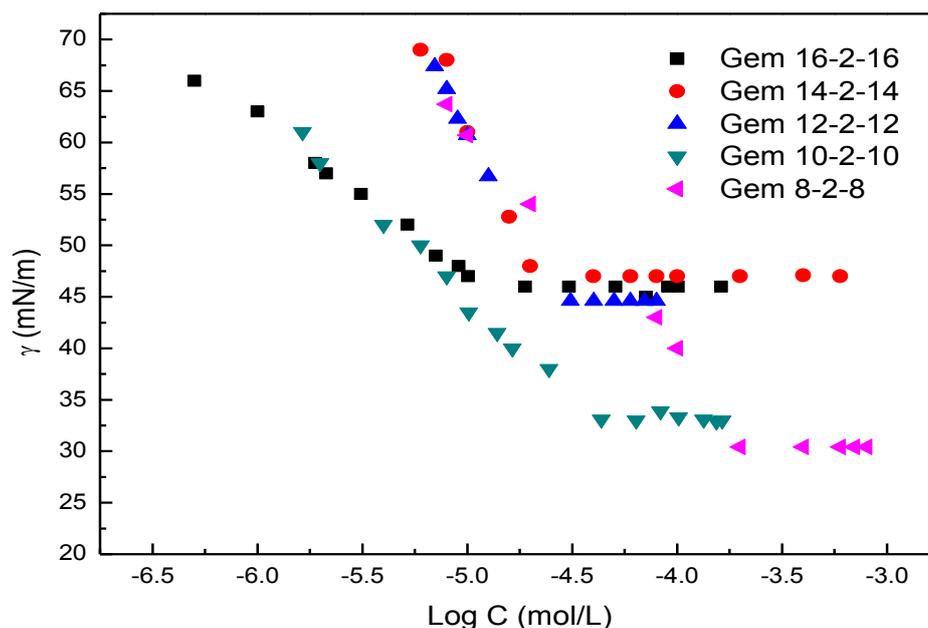


Figure II.8. Evolution des tensions de surface des solutions aqueuses des composés Gem n-2-n en fonction de leur concentration, à 25°C.

Comme attendu, tous les tensioactifs étudiés affichent un processus de micellisation dans l'eau avec des valeurs de cmc très basses dans la gamme de 0.251 mM à 0.009 mM, bien plus faibles que celles des tensioactifs conventionnels comme le bromure de dodécyltriméthyl ammonium (DTAB) (0.846 mM)⁴ et le bromure de dodécyl N-éthanamide N,N,N-triméthyl ammonium $[C_{12}H_{25}-NHCOCH_2N^+(CH_3)_3] Br^-$ (2.9 mM).⁵ Ce résultat indique que les tensioactifs géminés ont une très forte tendance à l'auto-organisation dans les solutions aqueuses pour des concentrations très faibles par rapport aux tensioactifs conventionnels ayant une seule chaîne hydrophobe, probablement du fait de l'augmentation des interactions hydrophobes. Ce résultat est en bon accord avec celui rapporté pour plusieurs tensioactifs géminés.^{6,7}

L'effet positif de l'introduction du groupe rigide « oxyphényl » dans la chaîne hydrophobe terminale peut être clairement mis en évidence en comparant les données de micellisation des tensioactifs géminés décrites dans la littérature,⁵ à chaîne terminale dodécyl amide de formule brute :

$[C_{12}H_{25}-NHCOCH_2N^+(CH_3)_2(CH_2)_sN^+(CH_3)_2CH_2CONHC_{12}H_{25}]2Br^-$ (cmc = 0,30 ; 0,23 ; 0,19 ; 0,14 ; 0,11 mM pour s = 2, 4, 6, 8 et 12 respectivement) avec les analogues géminés synthétisés dans ce travail,

[C₁₂H₂₅-O-Ph-NHCOCH₂N⁺(CH₃)₂(CH₂)_sN⁺(CH₃)₂CH₂CONH-Ph-O-C₁₂H₂₅], Gem 12-2-12, Gem 12-4-12 and Gem 12-6-12 (cmc = 0,0371; 0,0142 ; 0,0104 mM pour s= 2, 4, 6 respectivement). Ces derniers présentent des valeurs de cmc 8 à 10 fois plus faibles indiquant leur activité de surface exceptionnelle.

Ce résultat suggère que l'introduction du groupement oxyphénylène dans la chaîne hydrophobe affecte considérablement les propriétés d'agrégation et favorise la micellisation. Ceci peut être expliqué par plusieurs facteurs. Le cycle benzène peut réagir comme a) unité hydrophobe puisqu'il est admis qu'un benzène est équivalent en terme d'effet sur la cmc à 3.5 groupements CH₂⁸, b) espaceur volumineux et rigide qui connecte la chaîne hydrophobe à la tête polaire affectant ainsi l'orientation de la queue hydrophobe et l'auto-assemblage des molécules tensioactives, c) il peut également induire des interactions π - π entre les molécules adjacentes ce qui devrait être un facteur favorisant l'agrégation des molécules de tensioactif. Cette tendance est en accord avec celle rapportée pour les ammoniums quaternaires conventionnels contenant une unité phénylène dans la chaîne hydrophobe longue. De et coll, ont montré que la formation des micelles est moins perturbée lorsque le groupement phényle est présent près de la tête ionique plutôt qu'en position terminale de la chaîne hydrophobe.⁹ Dans ce dernier cas, des agrégats plus petits avec moins de molécules de tensioactifs sont formés en raison de la coalescence des segments alkylène. Des résultats similaires ont été obtenus par Li et coll. pour les tensioactifs nonioniques poly(oxyéthylène) glycoalkyl éthers portant un noyau benzène dans les chaînes hydrophobes.¹⁰

Une diminution progressive des valeurs des cmc des tensioactifs avec l'allongement de la chaîne alkyle (n) et dans une moindre mesure avec la chaîne de l'espaceur (s) a été observée (Figure II.9). Cela est probablement dû à l'augmentation de l'hydrophobicité avec l'augmentation du nombre des groupes méthylènes dans les chaînes qui facilite l'agrégation des molécules de tensioactifs dans les solutions aqueuses. Plusieurs travaux ont indiqué le même comportement.^{11,6}

Un comportement différent a été noté pour les deux composés Gem 14-6-14 et Gem 16-6-16 contenant l'espaceur (s=6) et les chaînes hydrophobes (n=14 et 16) les plus longues. Des valeurs de cmc plus importantes ont été obtenues indiquant une stabilité minimale de ces tensioactifs dans l'état micellaire.

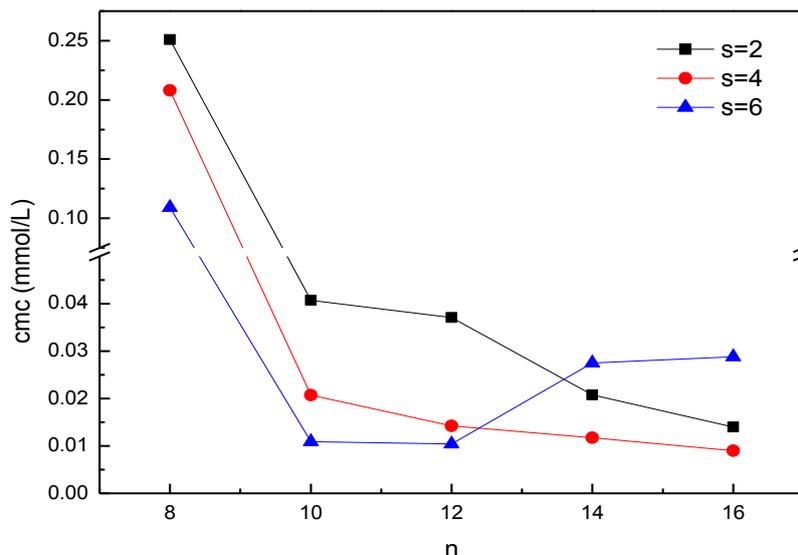


Figure II.9. Variation de la cmc en fonction de la longueur de la chaîne hydrophobe pour les tensioactifs Gem n-2-n, Gem n-4-n and Gem n-6-n (n= 8, 10, 12, 14, 16).

b) Excès superficiel et aire minimale occupée par un TA à l'interface

Un paramètre important pour évaluer l'activité de surface des tensioactifs est la densité de l'assemblage des molécules de tensioactifs à l'interface air-eau. L'excès superficiel (nommé aussi concentration superficielle) (Γ_{\max}) et l'aire minimale occupée par une molécule tensioactive A_{\min} à l'interface air-eau ont été calculés en appliquant les équations d'adsorption de Gibbs (1 et 2) :^{6,12}

$$\Gamma_{\max} = - \left(\frac{1}{n \times 2.30RT} \right) \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \log C} \right)_T \quad (\text{II.3})$$

$$A_{\min} = \frac{10^{16}}{\Gamma_{\max} \times N_A} \quad (\text{II.4})$$

Où : γ (mN.m^{-1}) : est la tension de surface, $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \log C} \right)$ représente la pente de la partie descendante de l'isotherme de la tension de surface à la cmc, T : est la température absolue en (K), N_A est nombre Avogadro, R : constant des gaz parfait ($R = 8.314 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), n : la constante de dissociation qui est liée aux nombres d'espèces présentes à l'interface air-eau. $n=3$ pour les tensioactifs géminés en considérant un ion tensioactif divalent et deux contre ions monovalentes.

Les valeurs de Γ_{\max} en ($\mu\text{mol/m}^2$) et A_{\min} en (nm^2) pour tous les tensioactifs étudiés sont regroupées dans le tableau II.10. L'évolution des valeurs de A_{\min} avec la longueur des chaînes hydrophobes pour les 3 espaceurs envisagés est schématisée dans la figure II.10.

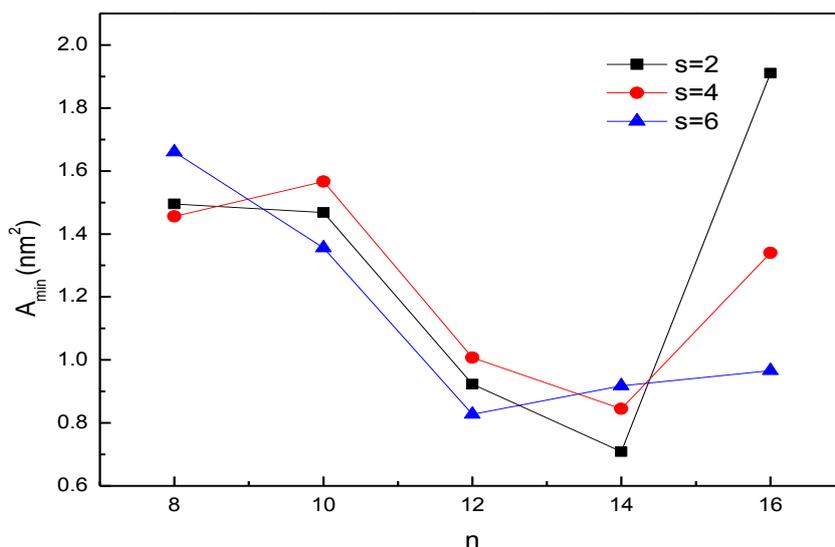


Figure II.10. Evolution de A_{\min} en fonction de la longueur de la chaîne hydrophobe.

Les données obtenues montrent que quelque soit la longueur du bras espaceur, les valeurs de A_{\min} des tensioactifs Gem n - s - n passent par un minimum pour $n=12$ ou 14 , puis augmentent de manière significative pour des chaînes plus longues (figure II.10). Il est très probable que la diminution initiale des valeurs de A_{\min} reflète une densité d'organisation très compacte à l'interface eau-air pour les tensioactifs géminés. Il est intéressant de noter que la variation de la longueur de l'espaceur n'affecte pas sensiblement les valeurs de A_{\min} . Cette tendance est différente de celle observée pour plusieurs tensioactifs géminés.¹³

Il apparaît ainsi que la présence d'un groupement rigide phényle dans la chaîne hydrophobe permet d'assister l'orientation de ces chaînes vers l'interface air-eau engendrant un empilement très compact des tensioactifs (Figure II.11.a). L'existence d'interactions π - π entre les groupements phényles de molécules adjacents Gem n - s - n peut-être la raison principale d'une telle structure agrégée très compacte.¹⁰ La présence de la fonction amide qui lie la tête hydrophile (ammonium) à l'unité hydrophobe alkyloxyphényl doit aussi faciliter l'association intermoléculaire entre les molécules de tensioactifs *via* l'établissement de liaisons hydrogène dans les assemblages auto-organisés¹¹.

Pour des chaînes hydrophobes plus longues ($n > 14$ pour $s=2, 4$ et $n > 12$ pour $s=6$), les valeurs de A_{\min} augmentent de manière brutale particulièrement pour les espaceurs courts (A_{\min} (Gem 14-2-14) = 0.70 nm^2 , A_{\min} (Gem 16-2-16) = 1.91 nm^2). Cette variation de la surface minimale occupée par molécule tensioactive A_{\min} indique que des chaînes hydrophobes trop longues empêchent leur orientation vers l'air (Figure II.11.b).

Il est à noter que les valeurs de A_{\min} augmentent que très légèrement pour l'espaceur hexaméthylène ($s=6$) (A_{\min} (Gem 14-6-14) = 0,92 nm², A_{\min} (Gem 16-6-16) = 0,97 nm²). Ce résultat suggère que pour l'espaceur hexyl ($s=6$), un arrangement compact des molécules de tensioactif est maintenu à l'interface air-eau même pour de longues chaînes hydrophobes terminales. Ce « scénario » peut avoir lieu que si l'espaceur adopte une conformation recourbée vers l'air (Figure II.11. c).

La figure II.11 regroupe les différentes conformations plausibles proposées pour les structures tensioactives en fonction de la longueur du bras espaceur.

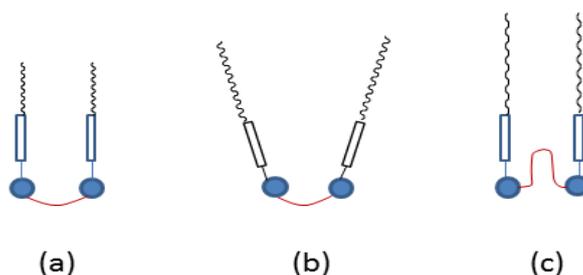


Figure II.11. Conformations possibles des tensioactifs géminés: a) espaceur court, $n = 8-12$, b) espaceur court, $n = 14-16$, c) espaceur long ($s = 6$), $n = 8-16$.

c) Tensions de surface à la cmc et efficacité de l'adsorption

La performance des tensioactifs à abaisser la tension de surface γ des solutions aqueuses a été étudiée sur la base de deux paramètres essentiels : la tension de surface à la cmc (γ_{cmc}) et l'efficacité d'adsorption (pC_{20}) obtenus à partir des isothermes de tensions de surface schématisés dans la figure II.8.

Le paramètre pC_{20} correspond au logarithme de la concentration du tensioactif C_{20} nécessaire pour réduire la tension de surface de l'eau de près de 20 mN.m⁻¹. Il est évalué à partir de la relation suivante: ¹⁴

$$pC_{20} = -\log C_{20} \quad (\text{II.5})$$

Il a été constaté que les valeurs de γ_{cmc} augmentent avec l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrophobe (n) et tendent à se stabiliser pour $n = 12-14$ (figure II.12). L'effet de l'espaceur sur les valeurs de γ_{cmc} est moins important bien qu'une légère augmentation des valeurs des tensions de surface avec la longueur de la chaîne de l'espaceur (s) a été observée.

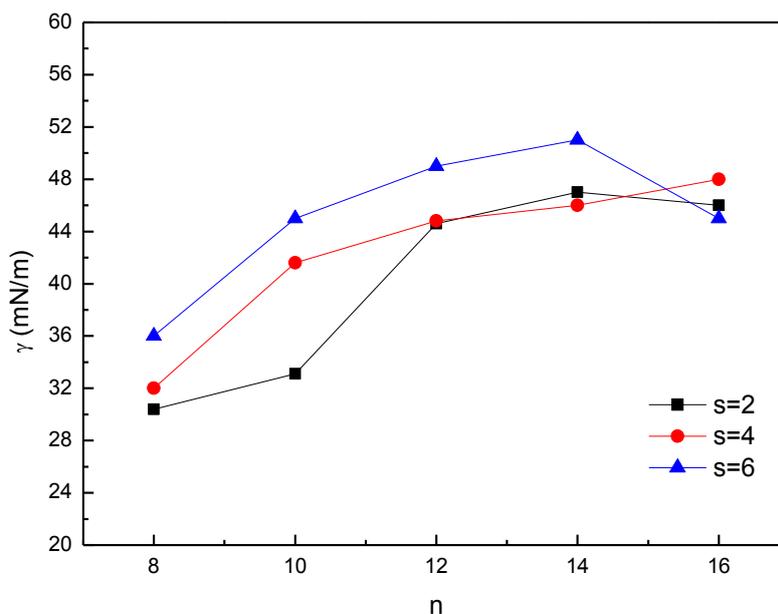


Figure II.12. Variation de γ_{cmc} avec le nombre de carbones (n) de la chaîne hydrophobe pour Gem n-2-n, Gem n-4-n and Gem n-6-n.

Le rapport cmc/C_{20} est considéré comme une mesure pratique et efficace des effets relatifs des facteurs structurels sur les processus de micellisation et d'adsorption. Plus les valeurs du rapport cmc/C_{20} sont élevées, plus le tensioactif aura tendance à s'adsorber à l'interface air-eau au détriment du processus de micellisation et plus il réduira efficacement la tension de surface. Les rapports cmc/C_{20} indiquent que les géminés Gem 8-s-8 ont une plus grande tendance à s'adsorber plutôt qu'à former des micelles (Figure II.13).

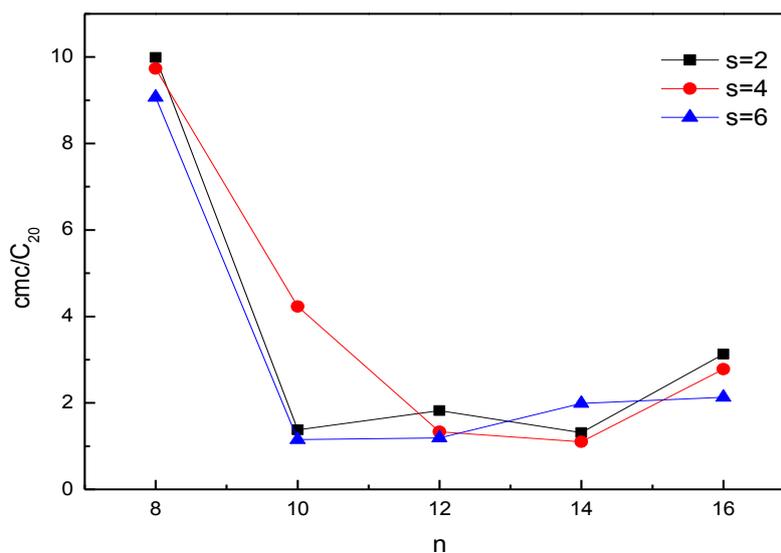


Figure II.13: Variation du ratio cmc/C_{20} en fonction de nombre de carbones dans la chaîne hydrophobe (n) pour les séries Gem n-2-n, Gem n-4-n et Gem n-6-n.

II.2.4.2. Conductimétrie

Comme il est déjà évoqué ci-haut, les valeurs de cmc peuvent être aussi déterminées par les mesures conductimétriques. La figure II.14 montre un exemple de variation de la conductivité en fonction de la concentration molaire du composé Gem 8-4-8.

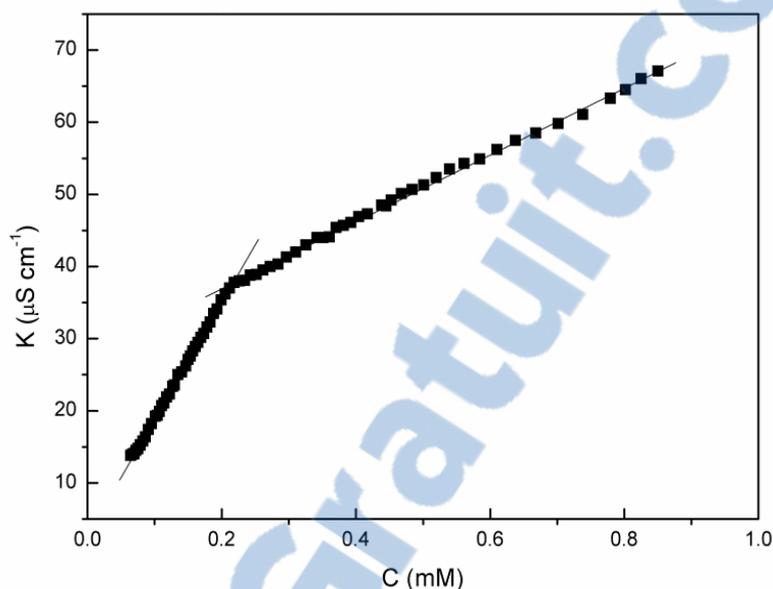


Figure II.14. Conductivité spécifique en fonction de la concentration molaire du composé Gem 8-4-8.

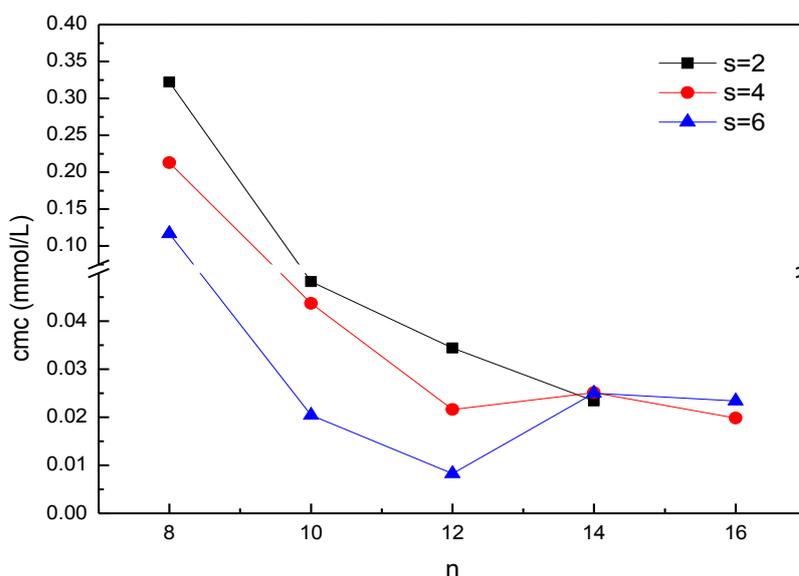
a) Les concentrations micellaires critiques

Les valeurs de cmc, déterminées à partir du point de rupture des courbes de conductivité spécifique (K) en fonction de la concentration du tensioactif (C), sont regroupées dans le tableau II.11. On note que les valeurs de cmc obtenues par la technique de conductivité électrique sont légèrement plus élevées par rapport à celles calculées par la tensiométrie. Toutefois, le même comportement dégressif des valeurs de cmc avec l'allongement de la chaîne hydrophobe a été relevé (Figure II.15). De même pour le comportement distinct des composé Gem14-4-14 et Gem 16-4-16.

Plusieurs études ont montré que les valeurs de cmc peuvent varier de manière significative lorsqu'elles sont évaluées par différentes techniques et cela est attribué à la formation d'agrégats pré-micellaires de tensioactifs dans les solutions aqueuses non surface-actifs.⁶

Tableau II.11. Caractéristiques physicochimiques des tensioactifs extraites des courbes de conductimétrie

Tensioactif	cmc (mol/L)	β	ΔG_{mic}^0 (kJ/mol)
Gem 8-2-8	3.22×10^{-4}	0.81	-39.94
Gem 8-4-8	2.13×10^{-4}	0.69	-36.95
Gem 8-6-8	1.17×10^{-4}	0.70	-38.85
Gem 10-2-10	4.82×10^{-5}	0.75	-43.22
Gem 10-4-10	4.37×10^{-5}	0.57	-37.22
Gem 10-6-10	2.04×10^{-5}	0.50	-38.26
Gem 12-2-12	3.44×10^{-5}	0.51	-35.76
Gem 12-4-12	2.16×10^{-5}	0.57	-39.09
Gem 12-6-12	8.29×10^{-6}	0.53	-40.26
Gem 14-2-14	2.34×10^{-5}	0.44	-34.04
Gem 14-4-14	2.51×10^{-5}	0.54	-36.52
Gem 14-6-14	2.50×10^{-5}	0.56	-38.23
Gem 16-2-16	/	/	/
Gem 16-4-16	1.98×10^{-5}	0.47	-35.67
Gem 16-6-16	2.34×10^{-5}	0.47	-35.42


Figure II.15. Variation des valeurs de cmc obtenues par les mesures conductimétriques pour les tensioactifs Gem n-2-n, Gem n-4-n et Gem n-6-n.

b) Le degré de liaison des contre-ions aux micelles (β)

Dans le cas des tensioactifs ioniques, le contre ion peut être considéré comme faisant partie intégrante de la tête polaire et a ainsi un impact direct sur les propriétés de surface des tensioactifs.

Le degré de liaison des contre-ions aux micelles (β) est un paramètre important qui régit la stabilité des micelles. Il peut être estimé à partir de l'équation II.6 où α est le coefficient d'ionisation.^{15 16}

$$\alpha + \beta = 1 \quad (\text{II.6})$$

Le paramètre α est obtenu à partir du rapport des deux pentes S_1 et S_2 des courbes (conductivité en fonction de la concentration du tensioactif) avant et après la valeur de cmc.

$$\alpha = \frac{\text{pente au dessus de la CMC}(S_2)}{\text{pente au dessous de la CMC}(S_1)} \quad (\text{II.7})$$

La pente pré-micellaire S_1 est toujours supérieure à la pente post-micellaire S_2 .

Cette expression repose sur l'approximation qu'un tensioactif présent dans une micelle, dont la charge électrique n'est pas compensée par un contre-ion, peut contribuer à la conductivité de la solution de la même manière que s'il était libre.⁸

À partir du tableau II.11 et la figure II.16, on note que la valeur de β diminue avec l'augmentation de la chaîne hydrophobe (n) particulièrement pour la série de tensioactifs qui ont un espaceur court Gem n-2-n. Cette diminution de l'intensité des liaisons du contre-ion aux micelles indique une densité de charges inférieure à l'interface micelle-solution pour les composés ayant des chaînes hydrophobes très longues. Cette variation peut être attribuée à une réduction du nombre d'agrégation des micelles ou à l'augmentation de la taille et / ou de la forme des micelles.⁸ Cette tendance a été mise en évidence par les mesures DLS rapportées dans la section suivante (II.2.4.3).

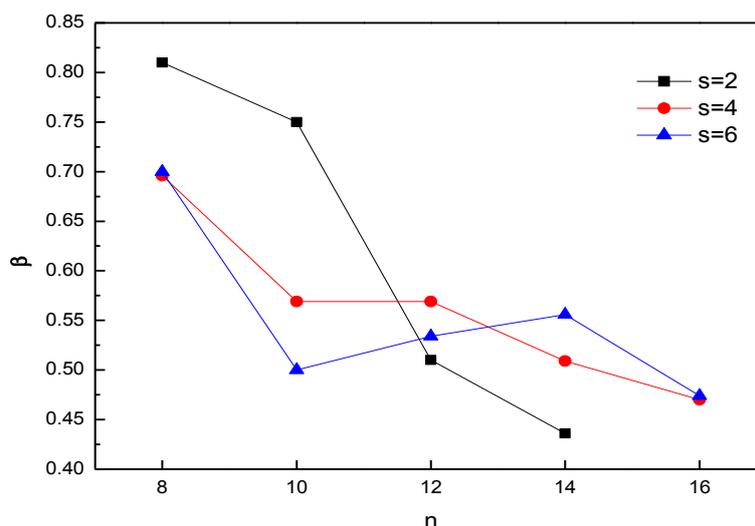


Figure II.16. Variation des valeurs de β en fonction de nombre de carbones (n) présent dans la chaîne hydrophobe pour les composés Gem $n-2-n$, Gem $n-4-n$ et Gem $n-6-n$.

c) Energie libre de micellisation

Les énergies libres de micellisation des tensioactifs (ΔG_{mic}^0) ont aussi été évaluées dans cette étude. Cette grandeur thermodynamique est associée au transfert d'une mole de tensioactif de la phase aqueuse à la pseudo-phase micellaire. Elle peut être calculée en se basant sur les données extraites à partir des courbes de conductivité selon l'équation suivante ⁶ :

$$\Delta G_{mic}^0 = RT(0.5 + \beta) \ln X_{cmc} \quad (\text{II.8})$$

Avec R : est le constant des gaz parfait ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T : est la température absolue, β est le degré de liaison des contre-ions aux micelles, X_{cmc} est la fraction molaire à la cmc avec $X_{cmc} = cmc/55.4$. La cmc est en mol/l, 55.4 est lié au fait qu'un litre d'eau correspond à 55.4 mol d'eau à 25 °C. ⁶

Les valeurs d'énergies libres de micellisation ΔG_{mic}^0 calculées pour les tensioactifs sont regroupées dans le tableau **II.11**. Nous pouvons constater que toutes les valeurs sont négatives indiquant que la micellisation est un phénomène spontané favorable thermodynamiquement. Le composé Gem 10-2-10 donne la plus faible valeur d'énergie de micellisation libre ce qui reflète sa forte tendance à former des micelles.

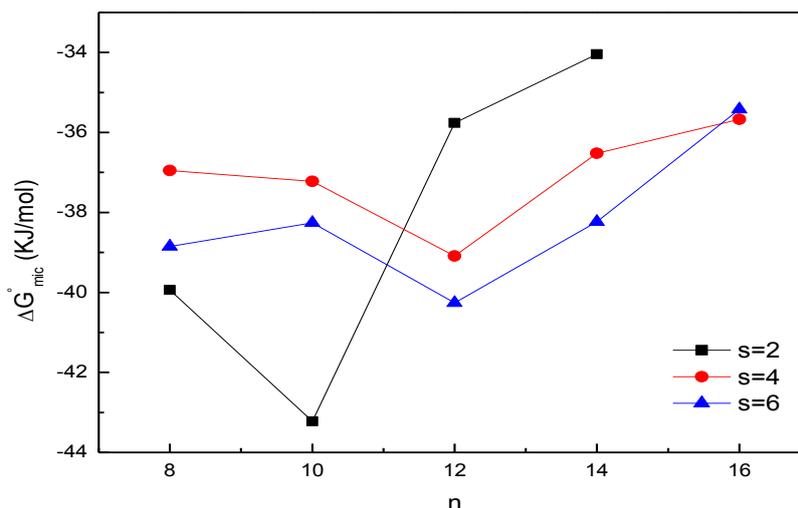


Figure II.17. Variation de l'énergie libre de micellisation (ΔG_{mic}^0) avec le nombre de carbones dans la chaîne hydrophobe pour les TA Gem n-2-n, Gem n-4-n and Gem n-6-n.

Les courbes d'énergies libres de micellisation en fonction du nombre de carbones dans la chaîne hydrophobe (n) montre deux régimes (figure II.17) : ΔG_{mic}^0 passe par une valeur minimale pour n=10-12, puis elle augmente graduellement. Cette variation des ΔG_{mic}^0 indique que l'augmentation de la chaîne hydrophobe favorise la croissance des micelles jusqu'à n \cong 10-12, due au renforcement des interactions hydrophobes. Toutefois une augmentation plus importante de n conduit à l'effet inverse.

La longueur de l'espaceur semble aussi affecter le processus de micellisation. Il est intéressant de noter que les TA géminés à espaceur éthylène (s = 2) avec n \leq 10 sont plus propices aux phénomènes de micellisation. Le comportement inverse est obtenu pour n=12 à 16. Dans ce cas, les tensioactifs ayant le plus long espaceur s=6 montrent les plus basses valeurs de ΔG_{mic}^0 .

Il existe plusieurs facteurs qui peuvent contribuer au processus de micellisation: les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires, les interactions attractives entre les têtes polaires et les contre-ions, le gêne stérique, l'effet de l'hydrophobie des chaînes et des espaceur et les interactions π - π entre les phényles adjacents. Pour un espaceur et une chaîne hydrophobe courts, la répulsion électrostatique entre les têtes polaires et les interactions π - π entre les groupements phényles adjacents doivent dominer favorisant ainsi la micellisation. Au fur et à mesure que n augmente, ces interactions sont affaiblies en faveur de l'encombrement stérique d'où l'augmentation de A_{min} précédemment argumentée. En conséquence, la croissance micellaire est entravée.

Plusieurs comportements sont attendus pour les espaceurs longs. Du fait que l'espaceur hexaméthylène ($s=6$) soit plus flexible et hydrophobe, il peut adopter une conformation recourbée et sera ainsi incorporé dans le cœur hydrophobe de la micelle, dans ce cas l'effet de l'hydrophobie devient dominant favorisant le processus de micellisation. Il est important de noter que pour de longues chaînes d'alkyles ($n > 12$), l'orientation de la chaîne alkyle vers l'interface eau-air devrait être perturbée (A_{\min} pour Gem $n-6-n$ augmente légèrement pour n entre 12 à 16). Par conséquent, les molécules de tensioactifs auront plus de difficulté à s'agréger. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs mesurées de cmc et ΔG_{mic}^0 .

II.2.4.3. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Cette technique a été utilisée pour déterminer la taille des agrégats formés par les tensioactifs dans l'eau à une concentration équivalente à cinq fois la valeur de leur concentration micellaire critique. Les mesures ont été effectuées à 25 °C en utilisant un Nanosizer de type Malvern Instruments Ltd. Les solutions de tensioactifs ont été préalablement filtrées à l'aide de filtres de 45 μm .

Le rayon de Stokes (R_S) des particules a été évalué à partir de leur coefficient de diffusion (D) à l'aide de la relation de Stokes – Einstein :

$$D = K_B T / 6\pi\eta R_S \quad (\text{II.9})$$

Où : K_B est le constant de Boltzmann, T est la température absolue, η représente la viscosité du solvant.

La figure **II.18** montre la distribution de la taille des agrégats formés par les tensioactifs géminés en fonction de la longueur de la chaîne hydrophobe et de l'espaceur. Il apparaît clairement que la variation de la longueur de la chaîne alkyl terminale et de l'espaceur a un impact systématique sur la taille des agrégats formés.

Les tensioactifs portant les chaînes hydrophobes C_8H_{17} , $C_{10}H_{21}$ et $C_{12}H_{25}$ et un espaceur de longueur courte à moyenne ($s = 2, 4$) présentent une répartition bimodale avec deux pics de diamètre hydrodynamique moyen égal à (4-19.8 nm) et (73.9-151 nm), respectivement. La taille des agrégats augmente avec l'augmentation progressive de la longueur de la chaîne alkyle et de l'espaceur.

La population de plus petite taille est relative à une organisation micellaire alors que les agrégats les plus larges reflètent probablement une organisation spontanée en vésicules. La

coexistence de petites micelles avec de grosses vésicules a déjà été rapportée pour d'autres tensioactifs géminés.¹⁷

L'introduction du groupement amide dans la structure moléculaire de tensioactifs est connu pour être un facteur favorisant la formation de vésicules bicouches suite à l'établissement de liaisons hydrogène intermoléculaires entre les fonctions N – H et C=O de molécules voisines.¹² Ces interactions de type liaison hydrogène sont capables de réduire les interactions répulsives entre les têtes cationiques, ce qui mène à une organisation bicouche très stable.

Il est à noter que les composés Gem 8-2-8 et Gem 10-2-10 montrent une population supplémentaire d'agrégats plus larges dans la gamme de 337 nm et 436 nm, respectivement. Le profil d'agrégation des composés à espaceur long (s=6) évolue vers une distribution monomodale avec un pic principal correspondant à un rayon hydrodynamique apparent d'environ 186-330 nm.

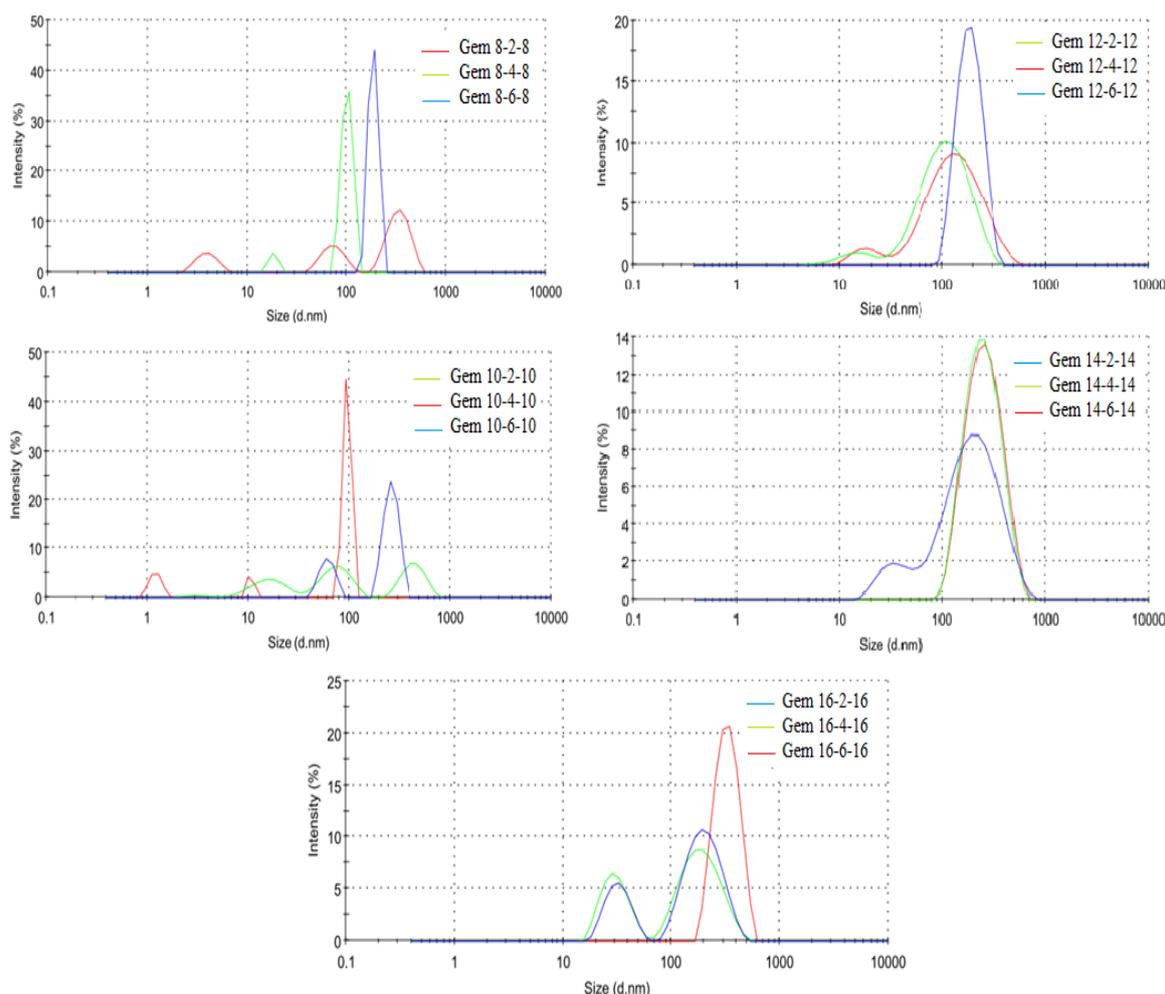


Figure II.18. Distribution de la taille des agrégats formés par les tensioactifs géminés obtenus par analyses DLS.

II.3. Activité biologique

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer la capacité des agents tensioactifs synthétisés à inhiber l'activité de certaines espèces bactériennes et fongiques.

Les microorganismes testés sont des souches de référence de l'American Type Culture Collection (ATCC), il s'agit de :

- Une bactérie à Gram positif : *Staphylococcus aureus* (ATCC25923),
- Une bactérie à Gram négatif : *Escherichia coli* (ATCC 2592),
- Un champignon: *Candida albicans* (ATCC 10231).

Les activités antibactériennes et antifongiques des tensioactifs Gem n-s-n ont été estimées par les paramètres suivants:

- **La concentration minimale inhibitrice (CMI)** : concentration la plus faible du composé pour laquelle le microorganisme testé *in vitro* n'a pas de croissance visible après incubation.¹⁸
- **La concentration minimale bactéricide CMB** : la plus faible concentration d'agent antimicrobien qui peut tuer *in vitro* 99.9 % de l'inoculum et empêcher par conséquent sa croissance après une sous-culture dans des milieux exempt d'antibiotiques.

Les bouillons nutritifs bactériens et mycologiques ont été utilisés respectivement pour les bactéries et les champignons. Les inoculums standardisés des souches bactériennes ou fongiques ont été préparés en incubant les microorganismes dans des bouillons bactériens nutritifs (24 h à 37°C) et mycologiques (48 h à 25°C) puis dilués à environ 10^6 cfu / mL. Pour la détermination de la CMI, les composés étudiés ont été dissous dans de l'eau bidistillée et stérilisée (filtration, 0,45 μ m, Millipore). 1mL de chaque concentration (plage de concentration 2-512 μ g / mL) du surfactant Gem n-s-n a été ajouté à 1 mL du bouillon nutritif stérilisé dans un tube d'hémolyse puis inoculé avec 20 μ L d'inoculum microbien standardisé. Un échantillon témoin négatif a été préparé sans tensioactif. Les expériences ont été répétées trois fois pour chaque concentration.

Les CMB ont été déterminées à partir d'aliquotes prélevées dans des tubes CMI en inoculant trois plaques de PCA (gélose en plaque) avec 20 μ L des concentrations au-dessus de la CMI. Les plaques ont été incubées pendant 24 h à 37 °C pour le test antibactérien et pendant 72 h à 25 °C pour le test antifongique.

Plus de détails sur la partie expérimentale de l'étude biologique seront rapportés dans l'annexe 2.

Résultats et discussion :

Les valeurs des CMI rassemblées dans le tableau **II.12** montrent que les tensioactifs Gem n-s-n présentent une meilleure activité antibactérienne vis-à-vis de la bactérie à Gram positif que pour la bactérie à gram négatif ou pour le champignon étudié.

Tableau II.12. Valeurs des CMI et CMB mesurées pour chaque tensioactif.

Tensioactif	CMI ($\mu\text{mol/L}$)[CMB($\mu\text{mol/L}$)] ^a		
	<i>S.aureus</i>	<i>E.coli</i>	<i>C.albicans</i>
Gem 8-2-8	159.8[–] ^b	639.4[–] ^b	159.8[319.7]
Gem 8-4-8	301.6[–] ^b	301.6[–] ^b	617.8[–] ^b
Gem 8-6-8	37.34[597.5]	291.8[–] ^b	149.4[149.4]
Gem 10-2-10	74.69[597.5]	74.7[–] ^b	597.5[–] ^b
Gem 10-4-10	72.32[144.6]	144.6[–] ^b	72.3[–] ^b
Gem 10-6-10	70.15[140.3]	561.2[561.2]	140.3[–] ^b
Gem 12-4-12	17.0[544.1]	544.1[544.1]	544.1[–] ^b

^a Les valeurs de CMI de Gem 12-2-12, Gem 12-6-12, Gem 14-s-14 et Gem 16-s-16 avec s= 2,4,6 sont supérieures à 520 $\mu\text{g/L}$.

^b Les CMB sont au-dessus de la limite de détection.

Il est généralement admis que les tensioactifs ammoniums quaternaires sont des agents actifs sur les membranes et leur mécanisme antibactérien est basé sur la perturbation des membranes cytoplasmiques *via* des interactions combinées hydrophobes et électrostatiques.¹⁹

Alors que la surface des bactéries à Gram positif est composée d'une couche peptidoglycane poreuse (complexe polysaccharide) et d'une bicouche phospholipidique, celle des bactéries à Gram négatif est composée d'une fine couche peptidoglycane prise en sandwich entre deux bicouches phospholipidiques. De plus, la membrane bicouche phospholipidique externe est connectée et entourée par une membrane externe supplémentaire lipopolysaccharide hydrophile, ce qui empêche l'entrée des petites molécules lipophiles et les biocides.²⁰

La paroi cellulaire des levures présente une perméabilité intermédiaire par rapport aux bactéries à Gram positif et négatif.²⁰ Par conséquent, la faible sensibilité des microorganismes à gram-négatif et des levures aux tensioactifs étudiés est probablement liée à la composition et l'organisation des surfaces externes de ces organismes.

La Figure II.19 présente la structure des parois des bactéries à Gram positif et à Gram négatif.

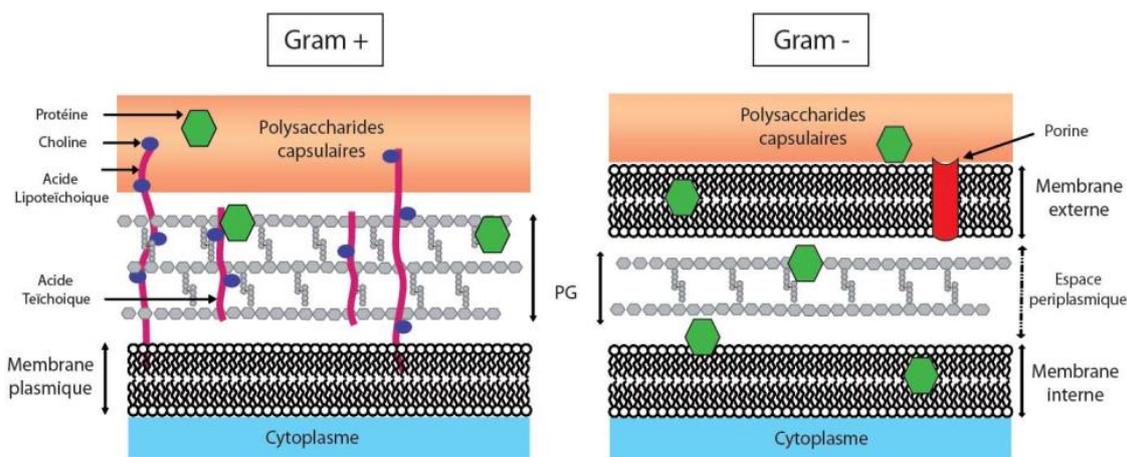


Figure II.19. Représentation schématique de la paroi des bactéries à Gram positif et à Gram négatif.²¹

Les tensioactifs à chaînes tétradécyle et hexadécyle ($n=14$ et 16) sont inactifs vis-à-vis des trois microorganismes testés même à une concentration de $512 \mu\text{g/mL}$. Ce comportement est peut être dû à la faible solubilité dans l'eau (à température ambiante) des composés Gem 14-s-14 et Gem 16-s-14 et à la formation de solutions visqueuses qui inhibent leur transfert à travers les membranes des cellules microbiennes.^{22,23}

Les valeurs de CMI montrent que l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrophobe de 8 à 12 atomes de carbone favorise l'inhibition de la croissance de la souche bactérienne *Staphylococcus aureus* (Gram+). Ceci est attribué à la nature hydrophobe plus élevée des tensioactifs, qui stimule les interactions avec le noyau interne de la membrane de la cellule bactérienne.^{5,24}

On note que l'influence de l'espaceur n'est pas aussi évidente. Une balance optimale hydrophilie/hydrophobie doit être le paramètre clé qui régit l'activité antibactérienne des TA géminés.

Parmi tous les tensioactifs étudiés, le composé Gem 12-4-12 affiche l'activité antibactérienne maximale à une concentration de $17 \mu\text{M}$ pour le *Staphylococcus aureus*. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle rapportée pour le tensioactif conventionnel bromure de dodécyltriméthyl ammonium (DTAB) ($44.8 \mu\text{M}$)²⁵ ou pour l'analogue tensioactif monomère des géminés étudiés à une fonction amide (MIC du bromure de dodécyl N-éthanamide N, N, N-triméthyl ammonium est $43 \mu\text{M}$).⁵ La présence de deux charges positives et de deux chaînes hydrophobes dans les tensioactifs dimères (géminés) devrait exacerber leur adsorption

sur l'interface de la membrane cellulaire chargée négativement *via* des interactions électrostatiques et hydrophobes et ce, en comparaison aux tensioactifs classiques.²²

La comparaison des valeurs de CMB mesurées pour les tensioactifs géminés, montre que le composé Gem 10-6-10 présente l'activité bactéricide la plus élevée vis-à-vis des deux types de bactéries à Gram-positif et à Gram-négatif. La majorité des tensioactifs étudiés ici ont une activité bactériostatique car ils présentent des concentrations bactéricides minimales significatives.

Conclusion

Une nouvelle série de tensioactifs géminés portant des chaînes 4-alkoxyphényl hydrophobes, reliées *via* des fonctions amides aux têtes ammoniums quaternaires, et un espaceur hydrocarboné de longueur variable a été présenté dans cette étude. Nous avons mis en évidence la contribution positive du cycle benzène, présent dans la chaîne hydrophobe, sur le comportement de micellisation des tensioactifs étudiés. Des valeurs de cmc plus basses ont été atteintes pour ces composés par rapport aux tensioactifs ammoniums quaternaires conventionnels ou géminés décrits dans la littérature. Les tensioactifs géminés à espaceur hexaméthylène ont permis d'accéder à un arrangement très compact à l'interface air-eau. Ce comportement est très probablement dû à la tendance de l'espaceur à adopter une conformation pliée permettant d'exacerber les interactions entre les cycles benzène et les fonctions amides de deux molécules voisines au détriment des répulsions électrostatiques des têtes cationiques. Les mesures DLS ont montré que la taille des agrégats augmente avec l'allongement progressif des chaînes hydrophobes et de l'espaceur.

Concernant les propriétés biocides, seuls les tensioactifs géminés à chaînes octyle, décyle et dodécyle (n = 8, 10, 12) ont montré une activité vis-à-vis des microorganismes pathogènes *E. coli*, *S aureus* et *C. albican*.

En raison de leurs propriétés de surface supérieures et de leur bonne activité antibactérienne, de tels dérivés pourraient être de bons candidats pour le traitement de surfaces ou des eaux usées ou pour l'organomodification des argiles afin de les rendre hydrophobes.

Références bibliographiques

- (1) Zhou, Q.; Somasundaran, P. *Encycl. Surf. Colloid Sci.* **2006**, 2697–2710.
- (2) S.P.Moulik. *Curr. Sci.* **1996**, 71 (5), 368–376.
- (3) Hattori, N.; Hirata, H.; Okabayashi, H.; Furusaka, M.; O'Connor, C. J.; Zana, R. *J. Phys. Chem* **1995**, 99 (50), 17778–17784.
- (4) Xu, D.; Qi, B.; Fang, D.; Zhang, X.; Zhang, T. *J. Surfactants Deterg.* **2016**, 19 (1), 91–99.
- (5) Hoque, J.; Akkapeddi, P.; Yarlagaadda, V.; Uppu, D. S. S. M.; Kumar, P.; Haldar, J. *Langmuir* **2012**, 28 (33), 12225–12234.
- (6) Bhadani, A.; Singh, S. *Langmuir* **2011**, 27 (23), 14033–14044.
- (7) Kamboj, R.; Singh, S.; Bhadani, A.; Kataria, H.; Kaur, G. **2012**.
- (8) Taleb, K.; Mohamed-benkada, M.; Benhamed, N.; Saidi-besbes, S.; Grohens, Y.; Derdour, A. *J. Mol. Liq.* **2017**, 241, 81–90.
- (9) De, S.; Aswal, V. K.; Ramakrishnan, S. *Langmuir* **2010**, 26 (23), 17882–17889.
- (10) Li, Y.; Reeve, J.; Wang, Y.; Thomas, R. K.; Wang, J.; Yan, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (33), 16070–16074.
- (11) Hoque, J.; Kumar, P.; Aswal, V. K.; Haldar, J. *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116 (32), 9718–9726.
- (12) Wang, L.; Zhang, Y.; Ding, L.; Liu, J.; Zhao, B.; Deng, Q.; Yan, T. *RSC Adv.* **2015**, 5, 74764–74773.
- (13) Jiang, X.; Zhou, L.; Li, Y.; Chen, Z.; Hu, X. *Langmuir* **2007**, 23 (23), 11404–11408.
- (14) Rosen, M.; Mathias, J.; Davenport, L. *Langmuir* **1999**, 25 (21), 7340–7346.
- (15) Akbaş, H.; Elemenli, A.; Boz, M. *J. Surfactants Deterg.* **2012**, 15 (1), 33–40.
- (16) Zhang, S.; Yu, J.; Wu, J.; Tong, W.; Lei, Q.; Fang, W. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, 59 (9), 2891–2900.
- (17) Pisa, M.; Devi, F.; Lacko, I.; Dubnic, M. *Colloids and Surfaces* **1998**, 143, 69–75.
- (18) Levison, M. E.; Levison, J. H. *Infect. Dis. Clin. North Am.* **2009**, 23 (4), 791–815.
- (19) Carmona-Ribeiro, A. M.; de Melo Carrasco, L. D. *Int. J. Mol. Sci.* **2013**, 14 (5), 9906–9946.
- (20) Sperandio, F. F.; Huang, Y.-Y.; Hamblin, M. R. *Recent Pat Antiinfect Drug Discov* **2013**, 8 (2), 1–23.
- (21) El Mortaji, L. Mécanismes moléculaires de la biogénèse du pilus chez *Streptococcus pneumoniae*, Thèse de Doctorat. Université de Grenoble, 2010.

- (22) Fu, S. Q.; Guo, J. W.; Zhong, X.; Yang, Z.; Lai, X. F. *RSC Adv.* **2016**, *6* (20), 16507–16515.
- (23) Ali, H. E. S. *J. Surfactants Deterg.* **2007**, *10* (2), 117–124.
- (24) Datrie, M.; Schumann, M.; Wieprecht, T.; Winkler, A.; Beyermann, M.; Krause, E.; Matsuzaki, K.; Murase, O.; Bienert, M. *Biochemistry* **1996**, *35* (38), 12612–12622.
- (25) Zhang, S.; Ding, S.; Yu, J.; Chen, X.; Lei, Q.; Fang, W. *Langmuir* **2015**, *31* (44), 12161–12169.

Chapitre III.
Organomodification des
argiles

Chapitre III. Organomodification des argiles

Table des matières

Introduction	103
III.1. Partie expérimentale	103
III.1.1. Présentation des produits	103
III.1.2. Préparation des organoargiles	104
III.2. Caractérisation des organoargiles	105
III.2.1. Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	105
III.2.2. Etude de la stabilité thermique par (ATG/DTG)	108
a) Effet de la concentration du tensioactif	110
b) L'effet de longueur de la chaîne hydrophobe (n)	112
c) L'effet de longueur du bras espaceur	112
III.2.3. Détermination de la quantité du TA dans les organoargiles.....	113
a) Par analyse thermogravimétrique	113
b) Par analyse élémentaire (pourcentage d'azote)	114
III.2.4. Diffraction des rayons X.....	115
a) Effet de la concentration du tensioactif	116
b) Effet de la longueur du bras espaceur	117
c) Effet de la chaîne hydrophobe	119
III.2.5. Les études morphologiques	120
III.2.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	120
III.2.5.2. Microscopie électronique à transmission (MET).....	123
III.2.6. Les différents arrangements des tensioactifs	125
Conclusion.....	131
Références bibliographiques	132

Introduction

Comme nous l'avons souligné précédemment, les argiles peuvent être rendues organophiles et donc compatibles avec les polymères organiques conventionnels *via* l'addition de composés organiques adéquats. Le choix des modifiants dépend des objectifs spécifiques à atteindre. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'élaboration d'une série de montmorillonites organomodifiées (OMts) à partir d'une montmorillonite sodée commerciale (Mt) et de 7 tensioactifs géminés précédemment synthétisés en utilisant le procédé d'échange cationique dans l'eau. L'échange cationique a un double rôle, il permettra d'une part, d'augmenter l'espace interfoliaire de l'argile, et d'autre part, d'améliorer la compatibilité de l'argile avec la matrice polymère PLA envisagée dans cette thèse.

Les organoargiles obtenues ont été caractérisées par différentes techniques : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour confirmer l'existence des tensioactifs au sein d'argile, l'analyse thermogravimétrique (ATG-DTG) afin d'évaluer le taux d'incorporation des tensioactifs dans l'argile et la stabilité thermique des organoargiles. L'analyse élémentaire CHN a été aussi utilisée afin de confirmer les résultats des analyses thermogravimétriques. La morphologie des OMts a été évaluée par l'analyse de diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (TEM).

III.1. Partie expérimentale

III.1.1. Présentation des produits

L'argile utilisée dans cette étude est une montmorillonite sodique commercialisée sous le nom CLOISITE® Na⁺ (lot 11F14GBX006), fournie par la société Southern Clay Products (USA) possédant une capacité d'échange cationique CEC égale à 92,6 meq/100g.

Le tableau **III.1** regroupe les différentes organoargiles préparées dans cette étude par le procédé d'échange cationique. Ces organoargiles sont codées **OMt(n-s-n)xCEC** avec n et s correspondent respectivement au nombre d'atomes de carbone dans la chaîne hydrocarbonée et dans le bras espaceur du tensioactif utilisé pour l'organomodification et x est le nombre d'équivalents de tensioactif utilisé par rapport à la CEC de l'argile. A titre d'exemple, OMt(8-6-8)0,2CEC représente l'organoargile modifiée par le tensioactif géminé Gem (8-6-8) avec une concentration correspondante à 0,2 équivalent par rapport à la valeur de CEC de l'argile.

Chapitre III. Organomodification des argiles

Différents paramètres ont été ainsi modulés dans cette étude dans le but d'établir une relation entre la structure des tensioactifs utilisés et la morphologie/ stabilité thermique des OMTs correspondantes :

- La concentration du tensioactif incorporée dans l'argile (0,2; 0,5; 1 et 1,5 équivalent par rapport à la valeur de CEC de l'argile Mt). Etude réalisée uniquement pour le TA Gem 8-6-8.
- La longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif (n=8, 10, 12).
- La longueur du bras espaceur (s =2, 4, 6).

Tableau.III.1. Liste des organoargiles préparées.

Organoargiles	Tensioactifs	Equivalent en TA (\times CEC)
OMt(8-2-8)1CEC	Gem8-2-8	1
OMt(10-2-10)1CEC	Gem10-2-10	1
OMt(8-4-8)1CEC	Gem 8-4-8	1
OMt(10-4-10)1CEC	Gem10-4-10	1
OMt(12-4-12)1CEC	Gem12-4-12	1
OMt(8-6-8)0,2CEC	Gem 8-6-8	0,2
OMt(8-6-8)0,5CEC	Gem 8-6-8	0,5
OMt(8-6-8) 1CEC	Gem 8-6-8	1
OMt(8-6-8)1,5 CEC	Gem 8-6-8	1,5
OMt(10-6-10)1CEC	Gem10-6-10	1

III.1.2. Préparation des organoargiles

1 g de montmorillonite a été dispersé dans 50 mL d'eau distillée pendant 24 h à 60°C sous agitation magnétique (600 rpm). Par la suite, une quantité équivalente à (0,2; 0,5; 1 et 1,5 CEC) pour le tensioactif Gem 8-6-8 et 1 CEC pour le reste des tensioactifs est solubilisée dans 50 mL d'eau et ajoutée goutte à goutte. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 5 heures à 60°C puis laissé sous agitation à température ambiante pendant 12 h. La suspension est alors filtrée et le solide obtenu est lavé plusieurs fois avec l'eau déminéralisée afin d'éliminer l'excès de tensioactif. Le lavage est contrôlé par l'ajout de quelques gouttes de solution de nitrate d'argent (AgNO_3) et est arrêté lors de l'obtention d'une solution transparente (la turbidité étant due à la formation de AgBr). Les organoargiles obtenues sont ensuite séchées sous vide à 70°C pendant 12h, broyées à l'aide d'un broyeur électrique ou un

mortier en agate jusqu'à l'obtention de poudres homogènes et enfin tamisées pour obtenir une taille de 50 micromètres.

III.2. Caractérisation des organoargiles

III.2.1. Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infra-rouge est une méthode de choix permettant de confirmer la présence des molécules de tensioactifs au sein de l'argile que ce soit à l'état physisorbé ou intercalé. La méthodologie usuellement utilisée est basée sur la comparaison des spectres infrarouge (les différentes bandes d'absorption des groupements fonctionnels) de l'argile avant et après son organomodification.

L'étude a été menée sur un spectrophotomètre IR à transformée de Fourier (BRUKER FT-IR Vertex 70 v) dans la gamme des longueurs d'ondes de 400-4000 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4,0 cm^{-1} .

La figure **III.1** représente quelques spectres IR enregistrés pour l'argile commerciale Mt avant et après sa modification par les différents tensioactifs géminés. Les bandes caractéristiques des différentes OMts sont regroupées dans le tableau **III.2**.

Les spectres IR des organoargiles (OMts) sont similaires et comportent les bandes caractéristiques de l'argile à 1043, 470 et 524 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O et des vibrations de déformation de Si-O-Si et Al-O-Si, respectivement.

En plus de ces bandes caractéristiques de l'argile, de nouvelles bandes ont été observées dans les OMts qui sont liées aux fonctions chimiques présentes dans les molécules tensioactives, à savoir:

- Les bandes situées à environ 2929 et 2857 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des groupements CH_2 de la chaîne alkyle.
- Les bandes de vibration à 1614, 1512 et 1478 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation de la liaison C=C du noyau aromatique.
- La bande de vibration d'élongation caractéristique de la fonction carbonyle du groupement amide est observée à 1681 cm^{-1} .
- La bande de vibration à 1243 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-O de l'éther.

La présence de l'ensemble de ses fonctions relatives aux tensioactifs géminés prouve sans ambiguïté l'insertion des molécules tensioactives dans l'argile soit à l'état intercalé dans ses feuillets ou à l'état physiosorbé. ¹

Il est important de noter dans les spectres des organoargiles en comparaison à celui de l'argile brute une diminution significative de l'intensité des bandes à 3624-3439 cm^{-1} et 1640 cm^{-1} , liées respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons O-H de l'eau liée par liaison hydrogène et /ou des fonctions hydroxyles présentes dans l'espace intercalaire de l'argile. Ceci est en accord avec l'établissement d'interactions électrostatiques entre les tensioactifs cationiques et les groupes hydroxyles de l'argile. ²

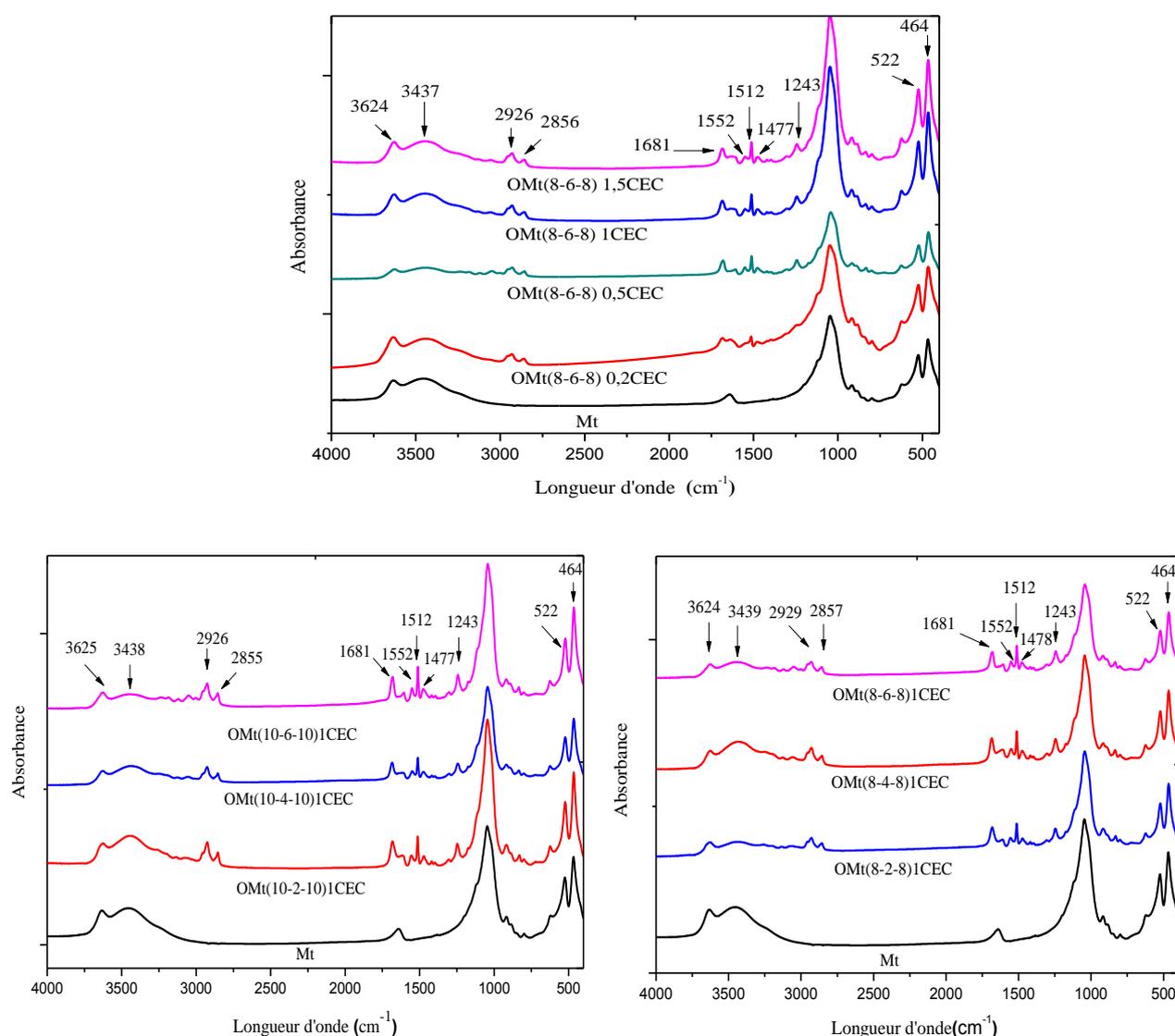


Figure.III.1. Spectres d'infrarouge de la Mt et des OMts.

Chapitre III. Organomodification des argiles

Tableau.III.2. Bandes caractéristiques observées dans les spectres IR des OMt(n-s-n)1CEC.

Fonctions	Mt	OMt(8-2-8)	OMt(8-4-8)	OMt(8-6-8)	OMt(10-2-10)	OMt(10-4-10)	OMt(10-6-10)	OMt(12-4-12)
(X–O–H), X = Al, Mg	3634	3624	3624	3624	3629	3624	3625	3624
(H–O–H)	3454	3437	3437	3439	3438	3437	3438	3443
(C–H) _{asymétrique}	-	2929	2929	2929	2926	2926	2926	2924
(C–H) _{symétrique}	-	2857	2859	2857	2855	2855	2855	2854
(H–O–H)	1641	-	-	-	-	-	-	-
C=O amide	-	1682	1685	1681	1683	1684	1681	1684
(C–NH)	-	1555	1552	1552	1556	1550	1551	1551
(C= C) _{aromatique}	-	1513	1513	1512	1513	1512	1512	1512
	-	1473	1476	1478	1473	1476	1477	1475
(C–O) _{éther}	-	1247	1245	1247	1247	1244	1243	1244
(Si–O)	1047	1044	1044	1043	1045	1044	1042	1044
(Al–O/Al–OH)	917	917	917	917	917	918	918	918
(Al–O–Si)	524	522	522	522	522	522	522	523
(Si–O–Si)	467	465	465	464	465	465	464	465

III.2.2. Etude de la stabilité thermique par (ATG/DTG)

L'analyse thermogravimétrique a été principalement utilisée pour suivre la perte de masse des OMts lors du chauffage et cela dans le but de :

- Evaluer l'effet de la concentration initiale du tensioactif et sa structure chimique (longueur de l'espaceur et de la chaîne hydrophobe) sur le taux d'incorporation du tensioactif dans l'argile par échange cationique.
- Etudier la stabilité thermique des organoargiles.

L'appareil utilisé est de type ATG/DSC1 METTLER TOLEDO. Les mesures ont été effectuées sous azote entre 20 -800°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min. Le mode DTG permet d'obtenir la variation de la dérivée de la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température et est utilisée pour déterminer la température correspondante à la vitesse maximale de perte de masse (T_{max}).

Les valeurs des pertes de masse des organoargiles étudiées ainsi que les températures de dégradation maximales sont regroupées dans le tableau III.3. Les différents thermogrammes (ATG/DTG) sont présentés dans la figure.III.2.

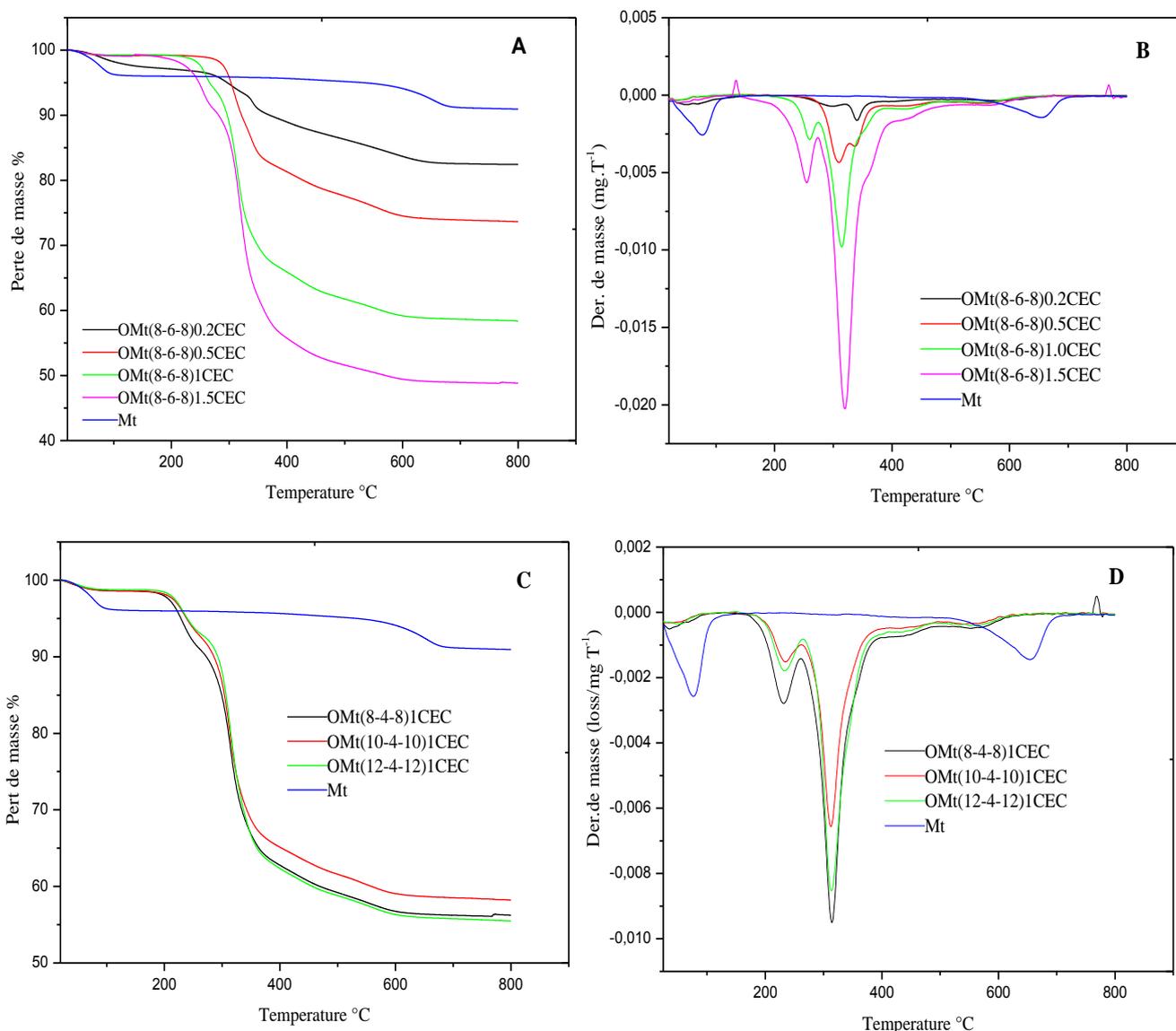
Tableau.III.3. Résultats des pertes de masse enregistrées pour Mt et les OMts et T_{max} de dégradation.

Matériau	% Perte de Masse			T_{max} de Dégradation (°C)
	Etape de déshydratation (20-150 °C)	Dégradation du TA (150-500 °C)	Dehydroxylation de l'argile (500-700°C)	
Mt	3,97	/	4,01	-
OMt(8-6-8)0.2CEC	2,55	8,50	3,73	339
OMt(8-6-8)0.5CEC	0,82	17,30	3,66	335
OMt(8-6-8)1CEC	0,73	32,56	3,1	314
OMt(8-6-8)1.5CEC	0,70	42,11	2,66	319
OMt(8-4-8)1CEC	1,42	35,69	2,95	314
OMt(8-2-8)1CEC	1,95	32,22	2,92	297

Chapitre III. Organomodification des argiles

OMt(10-2-10)1CEC	1,78	31,40	3,23	312
OMt(10-4-10)1CEC	1,43	32,71	3,08	312
OMt(10-6-10)1CEC	0,91	34,17	3,16	312
OMt(12-4-12)1CEC	1,25	35,46	3,02	313

On note que la montmorillonite Mt est quasiment stable entre 150 et 500°C, les pertes de masses observées dans les thermogrammes des organoargiles OMts dans cette gamme thermique sont attribuées à la décomposition des molécules de tensioactifs. Nous discuterons dans ce qui suit l'impact des facteurs structuraux et la concentration initiale des tensioactifs sur les profils de dégradations des OMts correspondantes.



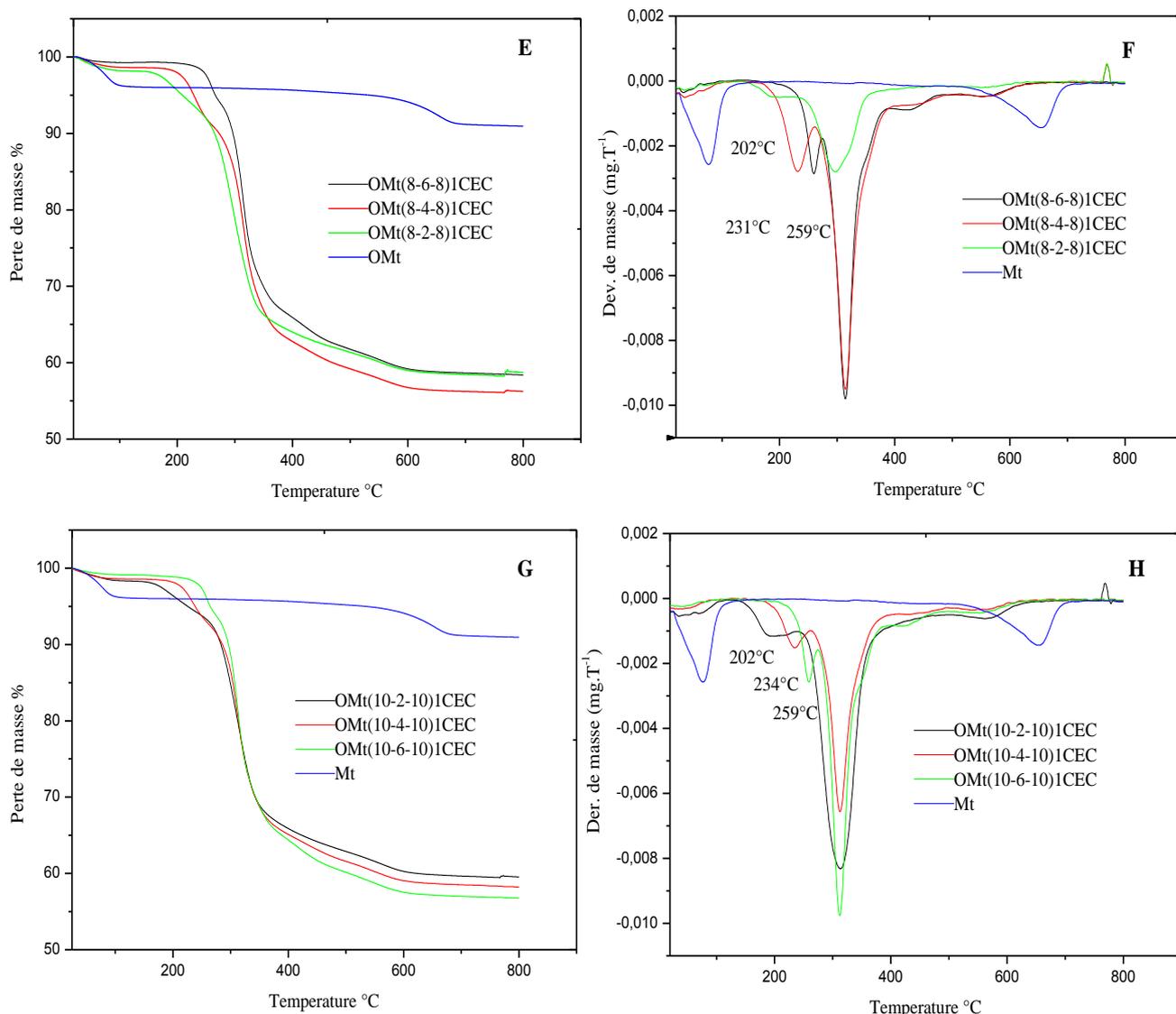


Figure.III.2. Courbes ATG et DTG de Mt et A, B) OMt (8-6-8)×CEC, C, D) OMt(n-4-n)1CEC, E, F) OMt(8-s-8)1CEC, G,H) OMt(10-s-10)1CEC.

a) Effet de la concentration du tensioactif

Le tensioactif Gem 8-6-8 a été choisi pour étudier l'effet de la concentration du tensioactif sur les propriétés thermiques des OMt. Différentes concentrations initiales ont été utilisées pour préparer l'organoargile OMt (8-6-8) qui correspondent à 0,2 ; 0,5; 1,0 et 1,5 équivalents par rapport à la CEC de l'argile. Les courbes ATG et DTG des différentes OMts obtenues sont présentées dans la figure III.2 (A et B).

Il ressort les points suivants :

- Les pertes de masses enregistrées pour les OMts en dessous de 150°C (étape 1 de dégradation) sont inférieures à celle notée pour la Mt suggérant ainsi une plus faible quantité d'eau adsorbée dans les argiles modifiées. La perte de masse en eau diminue sensiblement avec l'augmentation de la quantité de TA incorporée et passe de 3,97 % pour la Mt à 2,55% pour OMt(8-6-8)0,2CEC et 0,82% pour OMt(8-6-8)0,5CEC puis devient constante pour des concentrations en TA plus élevées (0,70 et 0,73% pour OMt(8-6-8)1CEC et OMt(8-6-8)1,5CEC, respectivement). Ce résultat indique un changement de l'affinité de surface des argiles organomodifiées qui passe d'un comportement hydrophile vers un comportement hydrophobe et ce, d'autant plus que la concentration en TA augmente.³
- Au-delà de cette étape de déshydratation, les courbes DTG des OMts présentent entre 150 et 500°C quatre pics de perte de masse liés à la décomposition des molécules de tensioactifs (figure III.2. B). Le premier pic à 202°C est principalement attribué à la dégradation des molécules tensioactives physiquement adsorbées sur la surface de l'argile. Le second pic autour de 297°C correspond à la décomposition des tensioactifs adsorbés dans les pores interparticules. Les deux derniers pics à 370 et 450°C sont liés à la décomposition du surfactant intercalé dans les espaces intercouches.³ Comme prévu, on remarque que la perte de masse des OMts entre 150-500°C est d'autant plus importante que la concentration en TA augmente, ce qui est en accord avec la littérature.⁴⁻⁶
- La dernière étape de dégradation s'étale entre 500 à 700°C et correspond à la déshydroxylation des feuillets de la montmorillonite.⁷
- Les températures de dégradation des OMts (T_{\max}) liées à la vitesse maximale de perte de masse ont significativement été réduites pour les argiles organomodifiées en comparaison avec l'argile brute Mt. La stabilité thermique plus faible des argiles après modification organique avec des molécules tensioactives a été précédemment rapportée dans la littérature.⁸ Il est à noter que la température maximale de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration du TA ajouté. On note ainsi une diminution de T_{\max} de près de 20°C lors de l'augmentation de la concentration du TA de 0,2CEC à 1,5CEC. On peut ainsi conclure que des concentrations plus faibles en tensioactifs sont plus favorables à l'obtention d'organoargiles plus stables thermiquement.

b) L'effet de longueur de la chaîne hydrophobe (n)

Dans cette partie la longueur de l'espaceur a été fixé alors que celle des chaînes hydrophobes a été variées de 8 à 12 atomes de carbone ($n=8, 10, 12$). Les séries ciblées sont OMT($n-4-n$) pour $n=8, 10, 12$ et OMT($n-2-n$) et OMT($n-6-n$) pour $n=8$ et 10 . Les courbes ATG et DTG pour la série OMT($n-4-n$) sont présentées à titre d'exemple dans la figure III.2 (C et D). Il ressort que :

- La quantité d'eau adsorbée dans les argiles modifiées est d'autant plus faible que la chaîne hydrophobe est plus longue. Ceci est autant valable pour la série OMT($n-4-n$) que pour les séries OMT($n-2-n$) et OMT($n-6-n$) pour $n=8$ et 10 .
- Les résultats obtenus montrent que les profils de dégradation sont identiques pour tous les produits de cette série. La longueur de la chaîne hydrophobe n'a aucune influence sur la stabilité thermique des organoargiles de longueur d'espaceur s égale à 4 et 6 (les températures maximales de dégradation des organoargiles sont $314, 312$ et 313°C pour OMT($8-4-8$), OMT($10-4-10$) et OMT($12-4-12$) respectivement et 314 et 312°C pour OMT($8-6-8$) et OMT($10-6-10$), respectivement). Cependant, on note une augmentation de T_{max} de l'ordre de 15°C lors de l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrophobe de 8 à 10 atomes de carbone pour l'espaceur le plus court ($s=2$) ($T_{\text{max}}=297, 312^{\circ}\text{C}$ pour OMT($8-2-8$) et OMT($10-2-10$) respectivement).

c) L'effet de longueur du bras espaceur

Les tensioactifs de longueur de chaîne hydrophobe $n = 8$ et 10 ont été choisis pour étudier l'effet de la longueur de l'espaceur ($s=2, 4, 6$) sur la composition et les propriétés thermiques des organoargiles. Les figure III.2 (E, F) et (G, H) regroupent les courbes ATG et DTG de l'argile avant et après sa modification par les tensioactifs géminés Gem $8-s-8$ et Gem $10-s-10$ respectivement.

Plusieurs constatations sont à relever :

- Une diminution régulière de la quantité d'eau adsorbée physiquement dans l'organoargile a été observée lors de l'augmentation de la longueur de l'espaceur (s). Le pourcentage d'eau a été estimé à $1,95; 1,42$ et $0,73\%$, pour OMT($8-2-8$)1CEC, OMT($8-4-8$)1CEC et OMT($8-6-8$)1CEC et $1,78; 1,43$ et $0,91\%$ pour OMT($10-2-10$)1CEC, OMT($10-4-10$)1CEC et OMT($10-6-10$)1CEC. Cela suggère un caractère plus hydrophobe de la surface des silicates pour les OMTs préparées avec des tensioactifs

gémérés ayant des espaceurs plus longs.

- Le profil de dégradation thermique est identique quel que soit la longueur de l'espaceur. Le pic à 202-259°C, attribué à la dégradation des molécules de tensioactifs adsorbées physiquement à la surface de l'argile augmente progressivement avec l'allongement de la chaîne de l'espaceur (202, 231 et 259°C pour OMt(8-2-8)1CEC, OMt(8-4-8)1CEC et OMt(8-6-8)1CEC, respectivement et 202, 234, 259°C pour OMt(10-2-10)1CEC, OMt(10-4-10)1CEC et OMt(10-6-10)1CEC, respectivement). La longueur de l'espaceur n'a aucun effet sur les valeurs des températures des autres étapes de dégradation des organoargiles et plus particulièrement sur les températures maximales de dégradation.

III.2.3. Détermination de la quantité du TA dans les organoargiles

a) Par analyse thermogravimétrique

La quantité de tensioactif incorporée dans la montmorillonite, et par conséquent l'efficacité de la réaction d'échange cationique, peut être estimée par analyse thermogravimétrique en utilisant l'équation suivante ⁶ :

$$X = \frac{m \times S \times 10^{-2}}{(M - Y) \times m \times (100 - S) \times 10^{-2}} = \frac{S}{(M - Y) \times (100 - S)} \quad \text{(III.1)}$$

Où : X (mol.g⁻¹) est la quantité de tensioactif géminé présent dans l'argile

S : Le pourcentage de perte de masse du tensioactif dans l'organoargile,

m : Masse totale de l'OMt,

M : Masse molaire du tensioactif,

Y est pris comme étant égal à 0 si on considère que tous les ions Br⁻ sont présents à l'intérieur de l'argile et égale à 160 s'il n'existe aucun ion Br⁻. Ces valeurs théoriques sont utilisées pour estimer les valeurs maximales et minimales de X . ⁹

Les résultats obtenus rassemblés dans le tableau III.4 révèlent que l'augmentation de la quantité de tensioactif dans la formulation initiale permet d'augmenter la quantité de tensioactif chargé dans l'organoargile (S%). Néanmoins, pour un taux de charge en tensioactif similaire, c'est-à-dire 1 équivalent / CEC, les longueurs de l'espaceur et de la chaîne hydrocarbonée ne semblent pas avoir d'influence significative sur le taux d'incorporation des tensioactifs dans l'argile.

Tableau.III.4. Estimation des quantités de tensioactifs présents au sein de l'argile par ATG et analyse élémentaire.

Organoargiles	S%	X (mmol/g)		X (mmol/g)
		ATG		Analyse élémentaire
		Sans Br ⁻	Avec Br ⁻	
OMt(8-6-8)0,2CEC	8,50	0,11	0,14	/
OMt(8-6-8)0,5CEC	17,30	0,24	0,31	0,38
OMt(8-6-8)1CEC	32,56	0,56	0,71	0,55
OMt(8-6-8)1,5CEC	42,11	0,84	1,07	0,67
OMt(8-4-8)1CEC	34,69	0,64	0,81	0,56
OMt(8-2-8)1CEC	32,22	0,59	0,76	0,58
OMt(10-2-10)1CEC	31,4	0,53	0,67	/
OMt(10-4-10)1CEC	32,71	0,54	0,68	/
OMt(10-6-10)1CEC	34,17	0,56	0,70	/
OMt(12-4-12)1CEC	35,46	0,58	0,72	/

b) Par analyse élémentaire (pourcentage d'azote)

Afin de confirmer ces résultats, nous avons déterminé la composition chimique de quelques organoargiles par analyse élémentaire CHN. Cette méthode, plus précise, permet d'évaluer la quantité de tensioactif introduite au sein de l'argile en se basant sur la détermination du pourcentage de chaque élément chimique.^{4,10}

Dans cette étude, les mesures de pourcentages d'azote de la montmorillonite avant et après son organomodification ont été utilisées pour calculer la quantité de tensioactif introduite. Les analyses ont été faites sur un microanalyseur N (modèle CNRS ISA) selon la méthode Dumas (Institut des Sciences Analytiques Villeurbanne) pour les OMt(8-6-8) préparées à partir de 0,5; 1 et 1,5 équivalents de TA /CEC, OMt(8-4-8)1CEC et OMt(8-2-8)1 CEC.

La quantité de tensioactif introduite (X) en mmol/g, est calculée à partir la relation (III.2).¹⁰

$$X = W_N / (M_N \times N) \quad (\text{III.2})$$

Où W_N est le pourcentage en masse de l'azote obtenu par l'analyse CHN pour l'OMt, M_N représente la masse molaire de l'azote (14.0 g/mol), et N est le nombre d'atomes d'azote présents dans la molécule de tensioactif (dans notre cas, $N=4$ pour tous les composés).

Il est très intéressant de noter que les valeurs obtenues par cette méthode (tableau **III.4**) sont en bon accord avec celles obtenues par l'analyse thermogravimétrique et plus particulièrement des valeurs calculées en considérant que les tensioactifs sont adsorbés sur les sites d'échanges cationiques sans leurs contre-ions (Br^-). Ceci suggère que les molécules de tensioactifs sont présentes dans l'espace interfoliaire sous la forme d'ions ammoniums quaternaires et non pas sous forme de molécules neutres.

III.2.4. Diffraction des rayons X

L'analyse structurale des organoargiles par diffraction des rayons X (DRX) est très largement utilisée pour étudier l'intercalation des tensioactifs dans l'espace interfoliaire et estimer l'étendu du changement de l'espace basal (d_{001}) après la réaction d'échange cationique. Ces données peuvent par la suite, être mises à profit pour clarifier l'orientation des cations organiques au sein de l'argile. La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sur l'échantillon. L'analyse du signal diffracté permet d'estimer la distance entre les feuillets de l'argile en utilisant la loi de Bragg : ($n\lambda = 2d \sin \theta$).

Avec θ : Demi-angle de diffraction ($^\circ$)

n : l'ordre de la diffraction (nombre entier)

d : la distance interréticulaire des plans $\{h k l\}$ (distance basale)

λ : La longueur d'onde du rayon X incident (nm)

Dans cette étude, les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre type X-RD-MAR345 (Université Rennes1) (λ ($\text{CuK}\alpha$) = 1,5418 Å), avec une valeur de 2θ entre $1.5 - 12^\circ$ et un pas de balayage de $0,02^\circ/\text{sec}$.

Les diffractogrammes de la montmorillonite Mt et des argiles organomodifiées OMts sont présentés dans les figures **III.3**, **III.4** et **III.5**. Les différentes réflexions enregistrées et les distances basales correspondantes sont rassemblées dans le tableau **III.5**. Nous nous proposons dans ce qui suit de discuter l'effet de la concentration des tensioactifs ainsi que leurs paramètres structuraux sur la morphologie des organoargiles.

Tableau.III.5. Données DRX de la Mt et des organoargiles OMt préparées.

Echantillons	$2\theta^\circ$	$d(\text{Å})$	$2\theta^\circ$	$d(\text{Å})$
Mt	7,90	11,2	-	-
OMt (8-6-8)0,2CEC	6,15	14,4	-	-
OMt(8-6-8)0,5CEC	4,65	19,0	-	-
OMt(8-6-8)1CEC	4,89	17,8	2,42	36,6
OMt(8-6-8)1,5CEC	5,10	17,3	2,39	36,8
OMt(8-4-8)1CEC	4,59	19,3	2,33	36,9
OMt(8-2-8)1CEC	4,47	19,8	2,90	30,4
OMt(10-2-10)1CEC	4,19	21,1	2,88	30,5
OMt(10-4-10)1CEC	4,53	19,6	-	-
OMt(10-6-10)1CEC	4,83	18,3	2,44	36,7
OMt(12-4-12)1CEC	4,18	21,4	2,22	44,3

a) Effet de la concentration du tensioactif

L'organoargile OMt(8-6-8) issue de la modification de l'argile Mt avec le tensioactif géminé Gem 8-6-8 est prise comme modèle pour étudier l'effet de la concentration du tensioactif sur la valeur de la distance interfoliaire 'd' de l'argile. La figure **III.3** présente la superposition des diffractogrammes de la montmorillonite avant et après sa modification avec le tensioactif géminé Gem 8-6-8 avec différentes concentrations initiales égales à 0,2; 0,5; 1 et 1,5 équivalent par rapport à la CEC de l'argile.

Le diffractogramme de la montmorillonite sodée Mt présente une réflexion à $2\theta=7,90^\circ$ qui correspond à une distance interfoliaire $d_{001}=11.2 \text{ Å}$. Cette valeur est en bon accord avec les données citées dans la littérature. ¹¹

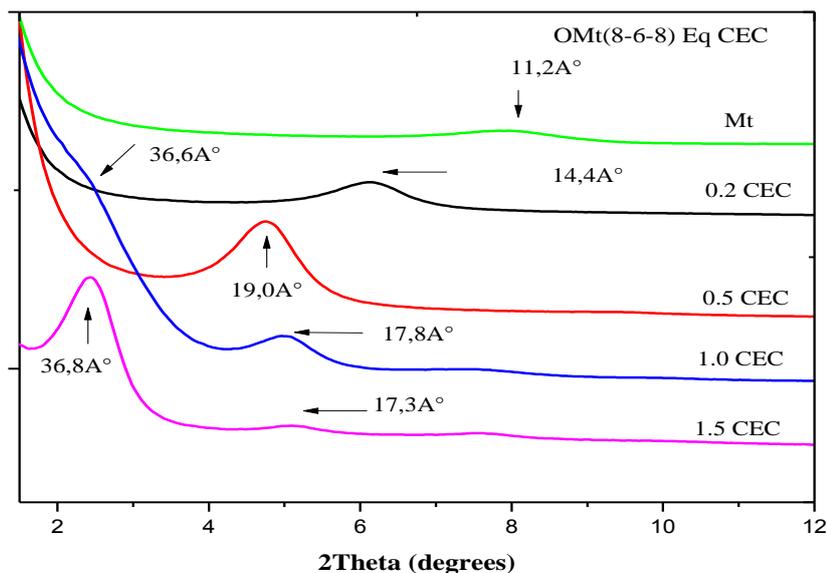


Figure.III.3. Diffractogrammes des rayons X de la montmorillonite Mt avant et après sa modification par le tensioactif géminé Gem 8-6-8 avec différentes concentration 0,2; 0,5; 1 et 1,5 CEC.

Après la réaction d'échange cationique, on note pour toutes les OMT étudiées un déplacement important des pics de diffractions vers des angles inférieurs indiquant ainsi une augmentation appréciable des distances basales d_{001} (tableau III.5). Ce résultat confirme, comme pour les analyses ATG, que l'intercalation des agents tensioactifs géminés a été réalisée avec succès.

Une augmentation de la quantité du tensioactif Gem 8-6-8 additionnée de 0 à 0,5 CEC conduit à une augmentation progressive de la distance interréticulaire des OMTs jusqu'à atteindre 19,0Å. Au-delà de ces concentrations (1 et 1,5 CEC), les valeurs de 'd' diminuent légèrement à 17,8 Å et 17,3 Å, respectivement. Cependant, des réflexions supplémentaires sont observées, correspondant à des distances basales de 36,6 et 36,8 Å pour OMT (8-6-8) 1CEC et OMT (8-6-8)1,5CEC, respectivement, suggérant l'existence d'une autre population de structures lamellaires à distance interfoliaire plus élevée. La valeur maximale de d semble se stabiliser pour une charge de surfactant de 1 CEC indiquant la saturation de l'argile avec le surfactant Gem 8-6-8.

b) Effet de la longueur du bras espaceur

Les analyses DRX ont été réalisées sur deux séries d'organoargiles OMT(8-s-8)1CEC et OMT(10-s-10)1CEC préparées à partir des tensioactifs géminés Gem 8-s-8 et Gem 10-s-10,

respectivement possédant une longueur de chaîne hydrophobe fixe (8 et 10) et des espaceurs de longueur variable (s=2, 4, 6). Le but étant de mettre en exergue la relation entre la longueur de l'espaceur et la structure des organoargiles formées. Les différents diffractogrammes de rayons X sont présentés dans la figure III.4.

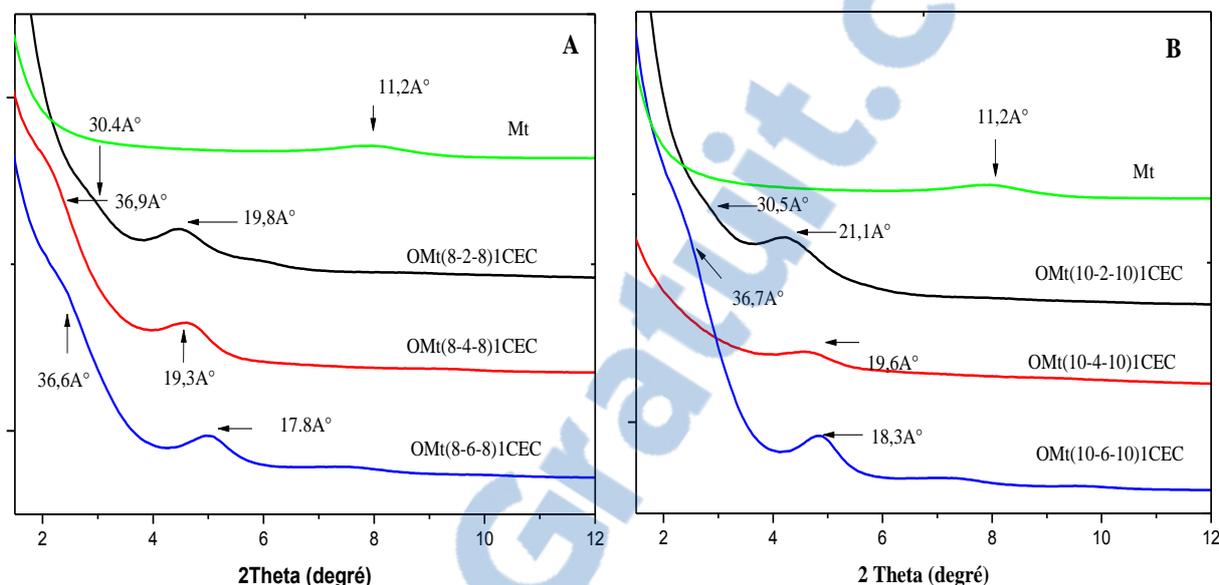


Figure.III.4. Diffractogrammes des séries OMt(8-s-8)1CEC et OMt(10-s-10)1CEC.

Les trois OMt(8-s-8) présentent une réflexion majeure correspondant à un espacement basal de 30,4 à 36,9 Å et un épaulement pour un espacement basal de 17,8 - 19,8 Å avec une tendance décroissante de la distance interfoliaire lorsque le nombre de carbones dans l'espaceur augmente pour cette dernière population.

Le même comportement est observé pour la série OMt(10-s-10), i.e. décroissance des valeurs de 'd' avec s pour la seconde population à espace interfoliaire plus faible (d égale à 21.1, 19.6, 18.3 Å pour les argiles modifiées par les tensioactifs Gem 10-2-10, Gem 10-4-10 et Gem 10-6-10 respectivement) alors que les valeurs des réflexions majeures varient de 30.5 à 36.7 Å.

Des observations similaires ont été rapportées par Yang et ses collaborateurs lors de l'intercalation de tensioactifs géminés alcanediyl- α,ω -(bromure d'hexadécyldiméthylammonium), comportant des espaceur alcanediyl en C₃H₆, C₄H₈, C₆H₁₂ et C₈H₁₆, dans la montmorillonite.¹² Cette tendance a été expliquée par la grande distance séparant les deux têtes ioniques (ammonium) pour les tensioactifs géminés à espaceur long. Le tensioactif se

comporte ainsi comme un monomère (TA conventionnel), son arrangement dans l'espace intercalaire devient complexe.

Le comportement opposé a été observé pour la population à espace basal plus important avec une tendance à la saturation pour le surfactant contenant un espaceur butyle (plus visible pour la série OMt(8-s-8)).

c) Effet de la chaîne hydrophobe

L'effet de la longueur de la chaîne hydrophobe a été évalué pour les séries à longueur d'espaceur constante: OMt(n-4-n) pour n=8, 10, 12 et OMt(n-2-n) et OMt(n-6-n) pour n= 8 et 10. La figure III.5 regroupe les différents diffractogrammes des composés Gem n-4-n pour n=8, 10 et 12.

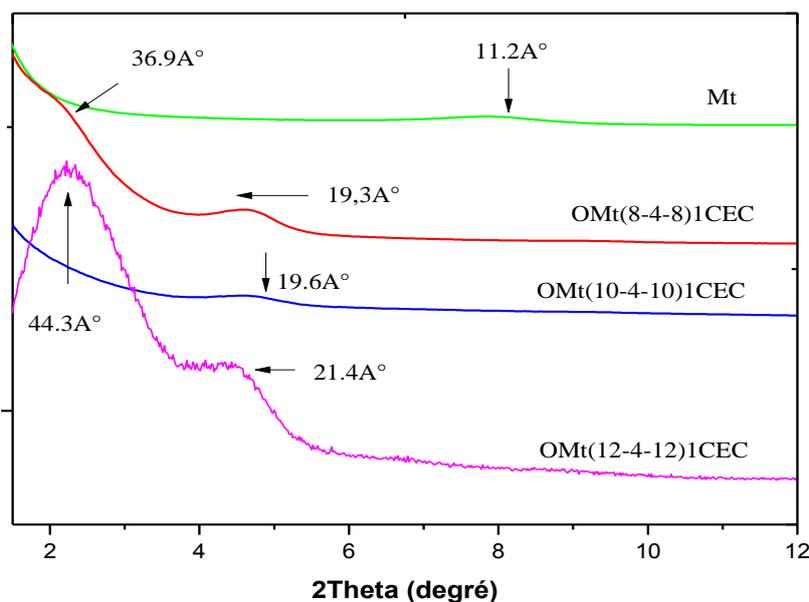


Figure.III.5. Diffractogrammes de séries OMt (n-4-n)1CEC.

De la même manière que précédemment, les organoargiles présentent deux types de réflexions, l'une correspondant à une distance interfoliaire dans la gamme de 17,8-21,2 Å et la seconde, plus intense, pour $d = 30,4 - 44,3$ Å. L'allongement de l'espaceur induit un élargissement progressif de l'espace interréticulaire pour les deux populations observées.

Ainsi pour la série OMt(n-4-n), les distance basales d_{001} augmentent de 19,3 à 21,4 Å pour la première série de réflexions et de 36,9 à 44,3 Å pour la seconde série. La même tendance est enregistrée, mais à moindre mesure, pour les organoargiles OMt(n-2-n) pour n=8 et 10 ($d_{001}(\text{réflexion 1})$ augmente de 19,8 à 21,1 Å et $d_{001}(\text{réflexion 2})$ reste constante de 30,4 à 30,5 Å)

et OMt(n-6-n) pour n=8 et 10 ($d_{001(\text{réflexion } 1)}$ augmente de 17,8 à 18,3 et $d_{001(\text{réflexion } 2)}$ reste constante 36,6 à 36,7 Å.

Il est important de noter que les valeurs des distances basales obtenues pour ces OMts sont bien plus importantes que celles décrites dans la littérature pour les argiles modifiées par les tensioactifs géminés. On peut citer à titre d'exemples les OMts reportées par Zhou et ses collaborateurs² à base de tensioactifs géminés comportant des têtes ioniques pyridiniums avec différentes chaînes hydrophobes à 8, 10 et 12 atomes de carbone et un groupement butylène comme espaceur. Les valeurs des distances basales sont égales à 17,4 Å, 18-19,2 Å et 20,6 Å pour les chaînes 8, 10 et 12 respectivement. De même, Balcerzak et coll.¹³ ont modifié une montmorillonite avec le dichlorure de 1,1'-(1,4-butanediyl)-bis (alkyloxyyméthyl) imidazolium à chaîne hydrophobe variant de 8 à 16 atomes de carbone, Ils ont obtenu des distances basales de l'ordre de 12,8 à 20,4 Å.

III.2.5. Les études morphologiques

III.2.5.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les analyses MEB ont été réalisées sur un microscope de type JEOL JSM 6460-LV. Cette technique permet de visualiser la morphologie des argiles à l'échelle de quelques micromètres et observer le type d'agglomérats formés et les espaces inter et intra granulaires.

Les micrographies de l'argile brute et de toutes les organoargiles sont présentées dans les figures III.6 et III.7, avec deux échelles 10 et 1 µm.

En comparaison avec la Mt, les argiles traitées avec les tensioactifs géminés présentent un changement notable de morphologie. La surface de la Mt apparaît lisse et massive contenant des plaques incurvées (voir les figures III.6.A et III.7.A). L'agglomération de l'argile s'explique par son caractère hydrophile (la présence des molécules d'eau favorise l'agglomération de l'argile). Après la modification organique, les agrégats apparaissent moins compacts, de plus petite taille avec une forme irrégulière et pelucheuse. Ces variations de structures sont de plus en plus perceptibles avec l'augmentation de la concentration en tensioactifs (figure III.6 et III.7 (B, C, D, E) et la diminution de la longueur de la chaîne de l'espaceur (figure III.6 et III.7 (E, G, F)) et (figure III.6 et III.7 (H, I, J)). L'addition de molécules de tensioactif aux argiles doit avoir un effet significatif sur les propriétés de surface de l'argile telles que sa charge, sa porosité et sa surface spécifique.^{2,14}



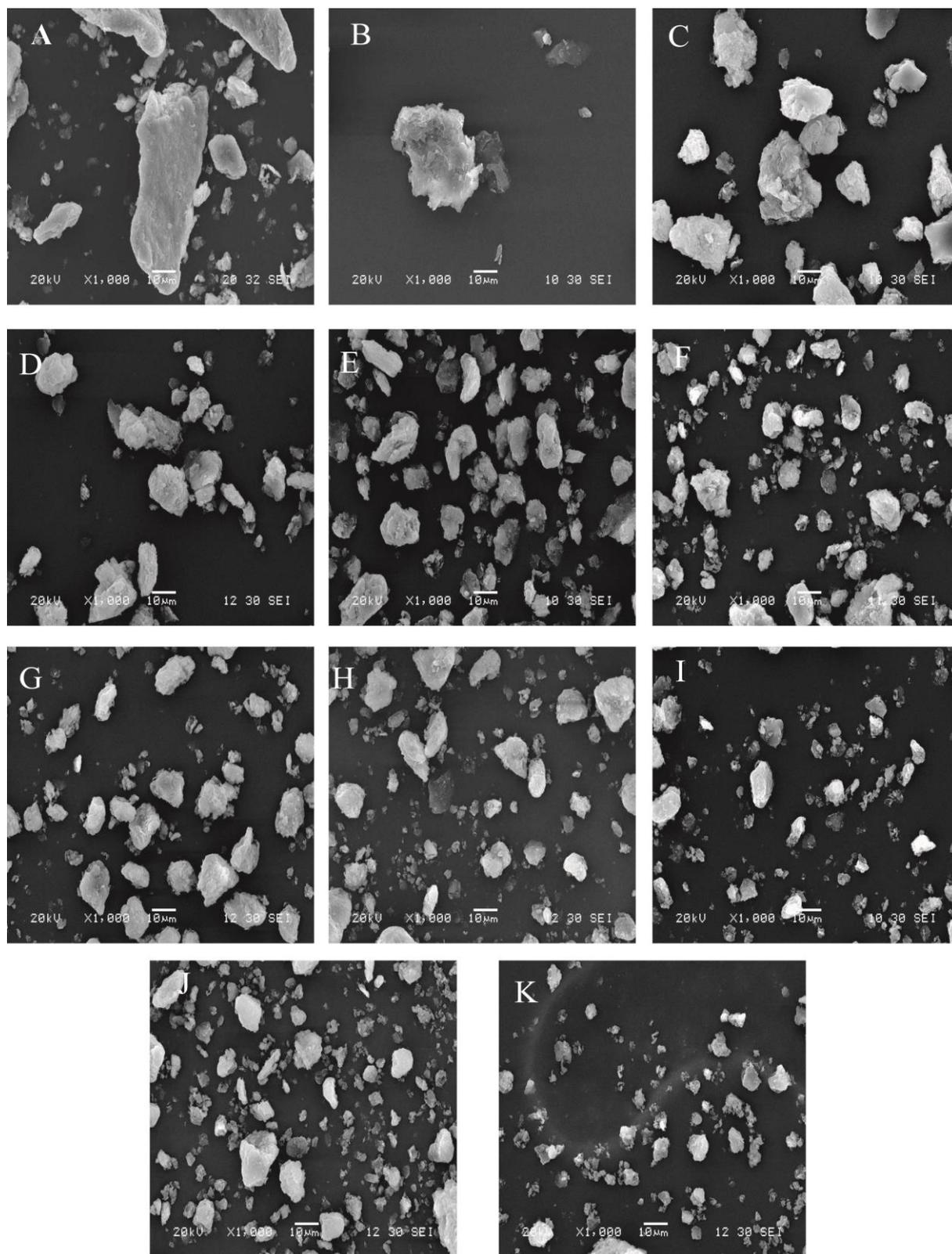


Figure. III.6. Images MEB (Echelle 10μm) (A) Mt, (B) OMt(8-6-8)0,2CEC, (C) OMt(8-6-8)0,5CEC, (D) OMt(8-6-8)1CEC (E) OMt(8-6-8)1,5CEC , (F) OMt(8-2-8)1CEC, (G) OMt(8-4-8)1CEC, (H) OMt(10-2-10)1CEC, (I) OMt(10-4-10)1CEC, (J) OMt(10-6-10)1CEC , (k) OMt(12-4-12)1CEC.

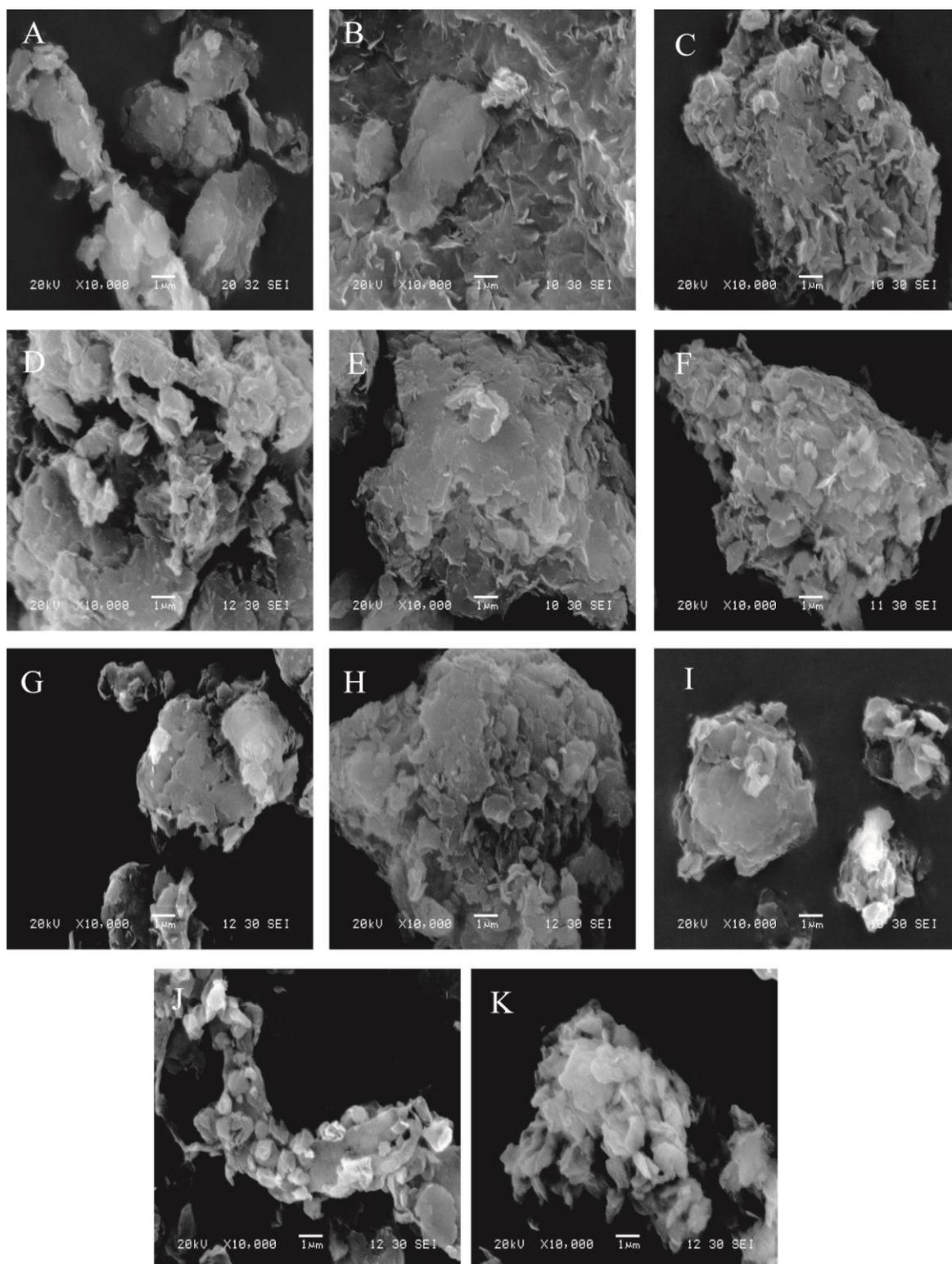


Figure. III.7. Images MEB (Echelle 1 μ m) (A) Mt, (B) OMt(8-6-8)0,2CEC, (C) OMt(8-6-8)0,5CEC, (D) OMt(8-6-8)1CEC (E) OMt(8-6-8)1,5CEC , (F) OMt(8-2-8)1CEC, (G) OMt(8-4-8)1CEC, (H) OMt(10-2-10)1CEC, (I) OMt(10-4-10)1CEC, (J) OMt(10-6-10)1CEC , (k) OMt(12-4-12)1CEC.

III.2.5.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission, est une technique complémentaire à la DRX, permettant d'une part la visualisation de la répartition et la dispersion des feuillets de l'argile et d'autre part la détermination des valeurs des espaces interfoliaires. Les analyses ont été effectuées sur un microscope électronique MET Hitachi H9000-NAR à 300kV (filament LaB6), avec une résolution de 0,18nm. Les poudres de l'argile Mt et des organoargiles OMTs ont été dispersées dans l'éthanol aux ultrasons. Une goutte de chaque dispersion a été ensuite déposée sur une grille en cuivre 300 mesh recouverte d'une membrane en carbone type holey, puis a été séchée dans une étuve durant environ 10 à 20 min.

La structure lamellaire bien ordonnée est clairement mise en évidence pour toutes les argiles étudiées avant et après la modification organique. L'espacement interfoliaire mesuré par MET pour la Mt est dans la gamme de 11-11,6 Å et est ainsi en bon accord avec les données DRX (figure III.8).

Les images MET des OMTs montrent clairement l'élargissement de l'espace basal des OMTs par rapport à l'argile non modifiée. Une augmentation similaires de valeurs de 'd' avec la charge en tensioactif a été observée (image D, E). La longueur de la chaîne hydrophobe et d'espaceur a aussi un effet positif sur la valeur de 'd' (d augmente avec n et s).

De même manière que pour les analyses DRX, la coexistence de deux populations de structures lamellaires à espaces interfoliaires différents a été observée pour toutes les organoargiles : l'une majoritaire avec un espacement basal allant de 32-44,6 Å, et une plus petite a été détectée dans la gamme de 17.3-23.0 Å.

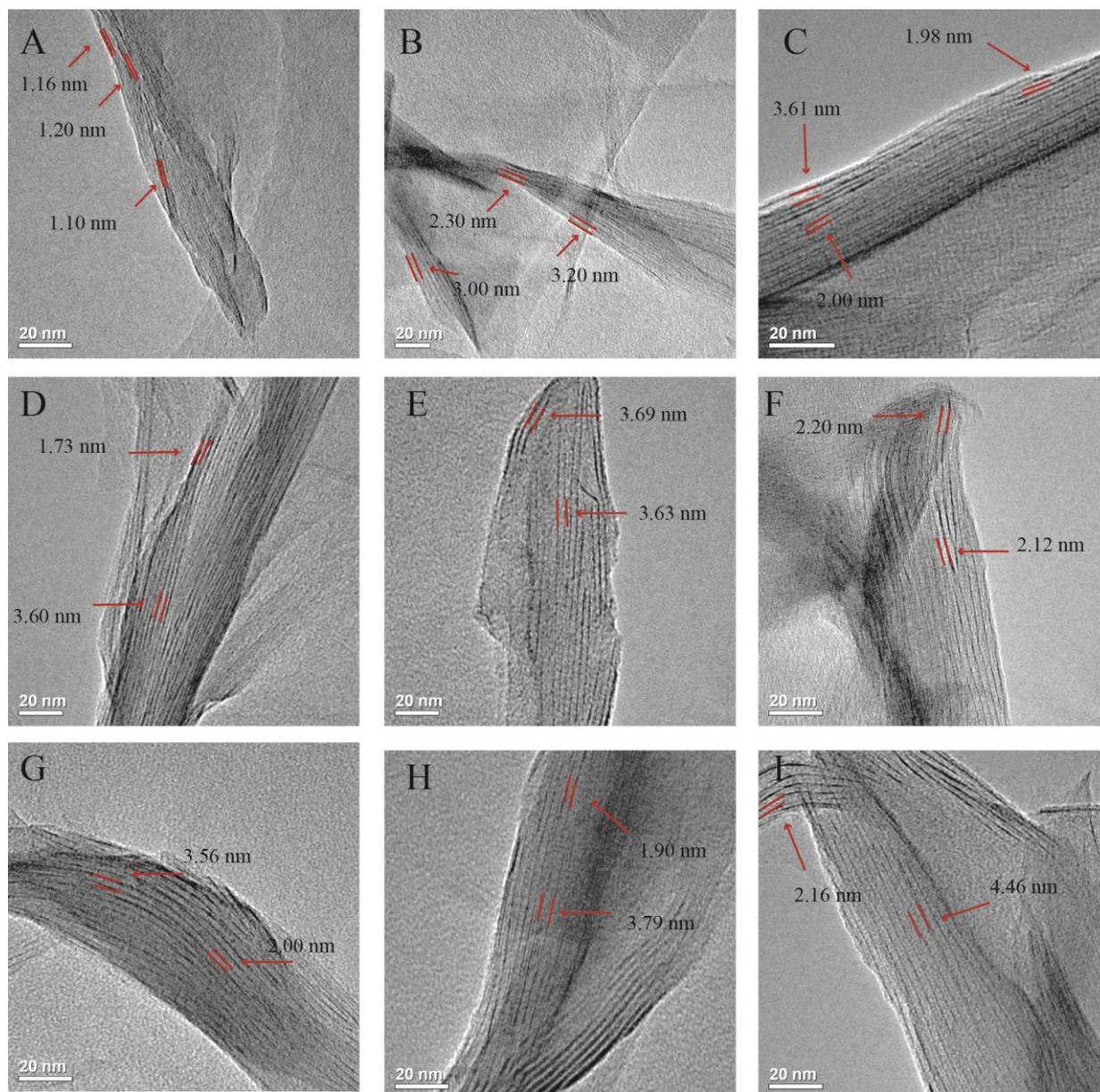


Figure.III.8. Images MET de (A) Mt, (B) OMt (8-2-8)1CEC, (C) OMt (8-4-8)1CEC, (D) OMt (8-6-8)1CEC, (E) OMt (8-6-8)1.5CEC, (F) OMt(10-2-10)1CEC, (G) OMt (10-4-10)1CEC, (H) OMt (10-6-10) 1 CEC, (I) OMt (12-4-12)1CEC.

Les données MET et DRX montrent que la série de tensioactifs utilisée dans cette étude est très efficace pour l'expansion de la montmorillonite même avec des chaînes hydrophobes relativement courtes (chaîne octyle). Des distances interfoliaires de l'ordre de 44.6 Å ont pu être obtenues en utilisant seulement 1 équivalent/CEC de tensioactif géminé Gem 12-4-12.

Ce résultat est remarquable en comparaison avec les données de la littérature notamment si on compare avec l'analogue géminé Gem 16-8-16 de structure $C_{16}H_{33}-N^+(CH_3)_2-(CH_2)_8-N^+(CH_3)_2-C_{16}H_{33}$ ¹⁵ qui, même avec une chaîne hydrophobe à 16 atomes de carbones ne donne qu'une valeur de 'd' égale à 34.8 Å pour des taux de charge égale à 2 fois la valeur de CEC. Ceci montre sans ambiguïté que la présence d'un synthon phénylacétamide dans la structure de nos tensioactifs participe activement dans l'interaction des molécules de tensioactifs entre elles et avec l'argile.

III.2.6. Les différents arrangements des tensioactifs

Selon la méthode de modification, la géométrie du tensioactif (la nature et la longueur de la chaîne hydrophobe et de l'espaceur), la quantité et la composition des tensioactifs utilisés, la charge de l'argile et sa valeur de CEC, plusieurs arrangements et conformations des molécules de tensioactifs au sein de l'argile peuvent être obtenus.¹⁶

En se basant sur les dimensions du tensioactif (Figure III.9) et l'espace entre les couches de l'argile H (espace libre), calculé en soustrayant l'épaisseur intrinsèque de la Mt (0.96 nm)¹⁷ de la distance interfoliaire « d » obtenue pour les OMts par DRX (cf. tableau III.6), différentes prédictions théoriques de l'orientation des tensioactifs géminés intercalés dans les espaces interfoliaires peuvent être proposées.

Deux visions de la molécule de tensioactif géminé Gem 8-4-8 sont données à titre d'exemple dans la figure III.9. L'une correspondante à une conformation où le plan de l'arrangement en zigzag des atomes de carbone de la chaîne terminale du tensioactif est parallèle (A) à la surface de la couche d'argile et l'autre en position perpendiculaire (B). L'épaisseur de la chaîne alkyle varie entre 4,1 Å et 4,6 Å tandis que celles de la tête d'ammonium et du noyau benzénique varient entre 5,1-6,7 Å¹⁸ et 3,4 Å - 5,7 Å, respectivement.¹⁹

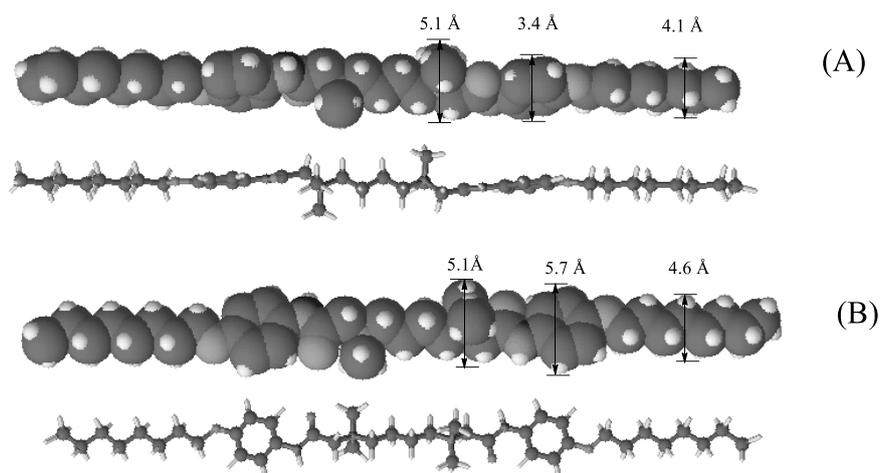


Figure.III.9. Différentes conformation moléculaires et dimensions du tensioactif Gem 8-4-8
A) parallèle, B) perpendiculaire par rapport au plan de l'argile.

Tableau.III.6. Distances interfoliaires d des organoargiles et espace intercouches correspondants.

Echantillon	$2\theta^\circ$	$d_{001}(\text{Å})$	H	$2\theta^\circ$	$d_{001}(\text{Å})$	H
Mt	7,90	11,2	-	-	-	-
OMt (8-6-8)0,2CEC	6,15	14,4	4,8	-	-	-
OMt (8-6-8)0,5CEC	4,65	19,0	9,4	-	-	-
OMt (8-6-8)1CEC	4,89	17,8	8,2	2,42	36,6	27
OMt (8-6-8)1,5CEC	5,10	17,3	7,7	2,39	36,8	27,2
OMt(8-4-8)1CEC	4,59	19,3	9,7	2,33	36,9	27,3
OMt(8-2-8)1CEC	4,47	19,8	10,2	2,90	30,4	20,8
OMt(10-2-10)1CEC	4,19	21,1	11,5	2,88	30,5	20,4
OMt(10-4-10)1CEC	4,53	19,6	10	-	-	-
OMt(10-6-10)1CEC	4,83	18,3	8,7	2,44	36,7	27,1
OMt(12-4-12)1CEC	4,18	21,4	11,8	2,22	44,3	34,7

L'observation d'une distance basale de 14.4 Å correspondante à un espace libre H= 4.8 Å pour le taux de charge en tensioactif Gem 8-6-8 de 0,2CEC concorde bien avec la conformation (A) du tensioactif où le plan de l'arrangement en zigzag des chaînes carbonées

est parallèle au plan de la couche de la Mt. Ceci reflète un arrangement latéral en monocouche du surfactant avec les têtes ioniques légèrement inclinées par rapport aux chaînes alkyles (voir la figure **III.10** (a)).

Les distances interfoliaires à 19,0 Å et 17,8 Å pour un taux de charge de 0.5 CEC et 1CEC (tensioactif Gem 8-6-8), correspondant respectivement à un espaces intercouche (espace libre) de 9,3 Å et 8,2 Å, sont proches de la hauteur prévue pour un arrangement en bicouche et plus particulièrement, de la double épaisseur des chaînes alkyles (8,2 / 9,2 Å en fonction de la conformation moléculaire du tensioactif). Dans le modèle bicouche latérale, il a été décrit que les méthyles supérieurs de la tête ammonium s'insèrent dans les cavités entre les cations organiques où dans le trou hexagonal du plan basal de l'oxygène. En conséquence l'épaisseur de la bicouche latérale dépendra de l'épaisseur des doubles couches des chaînes alkyles et non pas de celle des doubles couches de cations ammoniums quaternaires (figure **III.10** (b)).²⁰

Notons que le même type d'arrangement bicouche latérale peut être envisagé pour le tensioactif Gem 10-6-10 ayant la même longueur d'espaceur et de chaîne hydrophobe plus longue (taux de charge 1CEC) puisque la valeur de l'espace libre $H = 8.7 \text{ \AA}$.

Lorsque le taux de charge du tensioactif Gem 8-6-8 augmente à 1.5 CEC, l'espace entre les couches diminue à 7,7 Å. Ce résultat peut s'expliquer par un modèle d'agencement monocouche avec la chaîne de l'espaceur hexyl ($s=6$) inclinée par rapport aux feuillettes de l'argile (figure 6c). Ce modèle a été précédemment rapporté, par Williams-Daryn et Thomas pour les tensioactifs géminés²¹ où différentes conformations de tensioactifs géminés dans l'argile ont été proposées:

- a) L'une des deux têtes ammoniums est attachée à l'argile tandis que la seconde est présente en tant que paire d'ions.
- b) Les têtes ammoniums agissent comme un pont et réagissent avec les deux surfaces opposées de l'argile.

Nous pouvons nous attendre, pour l'agent tensioactif Gem 8-6-8 à espaceur long, à ce que les deux têtes ammonium cationiques puissent se comporter comme des unités distinctes et donc peuvent toutes deux induire une interaction électrostatique avec la surface de l'argile.

Le dernier type d'arrangement (b) avec une forte proportion de défauts gauches permet aux chaînes d'adopter une conformation qui maximise le remplissage de l'espace disponible. Sur la base de la longueur calculée de l'espaceur et l'épaisseur intercouche (H), nous avons estimé

l'angle α entre la chaîne de l'espaceur et la couche de l'argile à 59° pour OMt (8-6-8) 1,5CEC.²²

Cet arrangement paraffinique ne peut pas être considéré pour un espaceur plus court, $s = 2$ et 4 (Taux de charge de 1 CEC). Pour ces échantillons OMt(8-2-8)1CEC et OMt(8-4-8)1CEC, des distances intercouches H de $10,2 \text{ \AA}$ et $9,7 \text{ \AA}$ ont été obtenues respectivement et sont en bon accord avec un arrangement bicouche latéral (Figure III.10 (b)). Pour l'espaceur éthylinique ($s=2$), un arrangement pseudotrimoléculaire pourrait aussi bien expliquer la distance intercouche de $10,2 \text{ \AA}$ (Figure III.10 (d)).²³ Ce modèle a déjà été évoqué par Beneke et coll²⁴ et consiste en un arrangement parallèle des chaînes alkyles imbriquées entre elles. Dans ce cas, l'épaisseur de la bicouche avec des chaînes imbriquées devrait diminuer de ($1,1 \text{ \AA}$) par rapport à celle sans chaînes imbriquées.²³ Par conséquent, la hauteur des chaînes alkyles avec un agencement pseudotrimoléculaire sera de $10,1 \text{ \AA}$ en considérant la conformation inverse de la molécule de tensioactif (figure III.10 (d)) avec la hauteur des chaînes alkyles terminales égale à $4,1 \text{ \AA}$.

Le même type d'arrangement (bicouche latérale/pseudotrimoléculaire) peut avoir lieu avec les organoargiles modifiées par les tensioactifs Gem 10-2-10, Gem 10-4-10 et Gem 12-4-12 (les valeurs de l'espace intercouches sont égales à de $11,5 \text{ \AA}$, 10 \AA et $11,8 \text{ \AA}$, respectivement).

La deuxième série d'espacements intercouches observées pour les organoargiles OMt (8-s-8) 1CEC, OMt(10-s-10)1CEC et OMt (8-6-8) 1,5CEC dans la gamme $20,8-27,3 \text{ \AA}$ peut correspondre à la conformation interdigitée présentée dans la figure III.10 (e) en supposant que les deux groupes ammoniums interagissent avec le même côté de la surface de l'argile, l'espaceur étant en position plane par rapport à la surface de cette dernière. La queue hydrophobe peut être inclinée ou perpendiculaire par rapport à la surface de la couche silicatée. Le tensioactif Gem 8-2-8 est probablement dans la première configuration pour l'organoargile OMt(8-2-8)1CEC, un angle d'inclinaison de 23° est dans ce cas nécessaire pour accéder à une épaisseur intercouches de $20,8 \text{ \AA}$. Pour les tensioactifs géminés à espaceur butyle et hexyle (OMt(8-4-8)1CEC et OMt(8-6-8)1CEC), la conformation perpendiculaire des chaînes alkyles peut être envisagée ($H = 27-27,3 \text{ \AA}$).

Notons, comme il a été souligné dans la chapitre précédent, que lorsque l'espaceur est assez long, il peut se plier (conformation recourbée) permettant l'obtention d'une organisation compacte des molécules tensioactives où les chaînes hydrophobes sont orientées

perpendiculairement à l'interface air-eau.²⁵ On peut s'attendre à ce que ce type de conformation puisse également avoir un impact sur la tendance croissante des valeurs maximales de 'd' pour les agents tensioactifs Gem 8-4-8 et Gem 8-6-8 en comparaison avec Gem 8-2-8.

Enfin, la distance intercouche de 34,7 Å obtenue à l'issue de la modification de l'argile avec le tensioactif géminé Gem 12-4-12 indique le même type d'arrangement schématisé dans la figure **III.10** (e), i.e., arrangement paraffinique avec les chaînes des molécules tensioactives imbriquées entre elles et s'orientant avec un angle de 51° par rapport à surface de l'argile. Cet angle d'inclinaison a été déterminé à partir de la longueur totale du chaîne hydrophobe du tensioactif qui est égale à $L = 27.78$ Å et la valeur de la distance intercouches H.

En plus de ces paramètres, d'autres facteurs structuraux peuvent participer à la disposition des molécules de tensioactifs et à leur orientation dans les volumes intercalaires de l'argile. Les unités structurelles principales sont d'une part, le groupe phényle de la chaîne hydrophobe qui peut agir comme une partie rigide et induire des interactions de type π - π entre les groupes phényles de deux molécules tensioactives adjacentes et d'autre part, la fonction amide qui relie le groupe ammonium à la chaîne hydrophobe alkylphényl. Cette dernière devrait également stabiliser l'association intermoléculaire entre molécules voisines notamment *via* l'établissement de liaisons hydrogène.

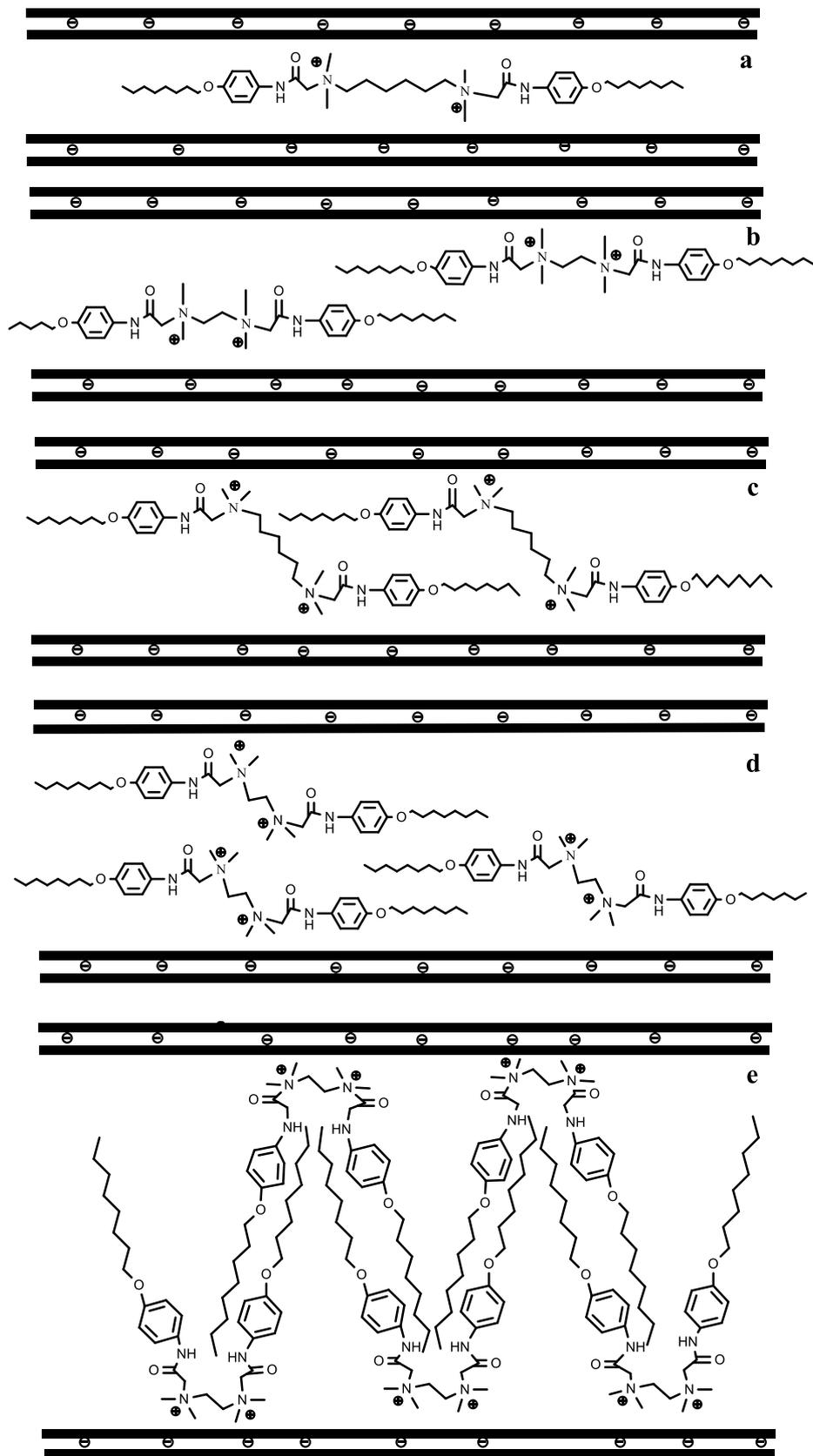


Figure.III.10. Différents arrangements possibles des tensioactifs géminés.

Conclusion

Nous avons préparé une série d'organoargiles par le procédé d'échange cationique des ions de sodium intercalaires de l'argile par les tensioactifs géminés préparés précédemment en utilisant différentes concentrations de tensioactif. Toutes les analyses structurales menées montrent sans ambiguïté que l'organomodification de l'argile a été faite avec succès et que les tensioactifs sont incorporés dans l'argile.

Les analyses thermogravimétriques montrent que d'utilisation de tensioactifs à espaceurs longs en faible concentration permet d'accéder à des OMT ayant une meilleure stabilité thermique. La longueur de la chaîne hydrophobe a peu d'impact sur le profil de dégradation.

L'augmentation du taux de charge en tensioactif et l'élongation de l'espaceur et de la chaîne hydrophobe favorisent quant à eux l'expansion de l'espace interfoliaire de l'argile. Ceci a un impact direct sur l'arrangement des molécules tensioactives au sein de l'argile qui évolue d'un empilement monocouche latéral à des arrangements de type bicouche latérale, paraffinique ou pseudo-trimoléculaire.

En raison de leur nature hydrophobe et de leurs grands espaces interfoliaires, ces organoargiles peuvent être potentiellement utilisées comme adsorbants efficaces pour l'adsorption de molécules organiques et inorganiques ou comme nanocharges pour préparer des nanocomposites polymère-argile avec des propriétés physiques et mécaniques améliorées. En effet, la modification organique menée dans cette étude rend l'argile organophile, et donc compatible et aisément dispersable dans les polymères hydrophobes.

Références bibliographiques

- (1) Tomic, P. Z.; Kaluderovic, L.; Nikolic, N.; Markovic, S.; Makreski, P. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2016**, *123* (3), 2313–2319.
- (2) Zhou, L.; Chen, H.; Jiang, X.; Lu, F.; Zhou, Y.; Yin, W.; Ji, X. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *332* (1), 16–21.
- (3) Zhu, J.; Shen, W.; Ma, Y.; Ma, L.; Zhou, Q.; Yuan, P.; Liu, D.; He, H. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *109* (1), 301–309.
- (4) Yang, S.; Gao, M.; Luo, Z.; Yang, Q. *Chem. Eng. J.* **2015**, *268*, 125–134.
- (5) Sun, Z.; Park, Y.; Zheng, S.; Ayoko, G. A.; Frost, R. L. *Thermochim. Acta* **2013**, *569*, 151–160.
- (6) Liu, B.; Wang, X.; Yang, B.; Sun, R. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *130* (3), 1220–1226.
- (7) Lim, Y. H.; Zsirka, B.; Horváth, E.; Kristóf, J.; Couperthwaite, S.; Frost, R. L.; Ayoko, G. A.; Xi, Y. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *120* (1), 67–71.
- (8) Ni, R.; Huang, Y.; Yao, C. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *96* (3), 943–947.
- (9) Luo, Z.; Gao, M.; Ye, Y.; Yang, S. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *324*, 807–816.
- (10) Ahmad, M. *J. Engineering Appl. Sci.* **2009**, *4* (3), 184–188.
- (11) Benbayer, C.; Saidi-Besbes, S.; Taffin De Givenchy, E.; Amigoni, S.; Guittard, F.; Derdour, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (33), 1–12.
- (12) Yang, S.; Gao, M.; Luo, Z. *Chem. Eng. J.* **2014**, *256*, 39–50.
- (13) Balcerzak, M.; Pietralik, Z.; Domka, L.; Skrzypczak, A.; Kozak, M. I. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2015**, *364*, 108–115.
- (14) Mohamed, K.; Meera, S.; Sankar, R. M.; Murali, A.; Jaisankar, S. N.; Mandal, A. B. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2015**, *90* (October 2011), 204–210.
- (15) Yang, S.; Gao, M.; Luo, Z. *Chem. Eng. J.* **2014**, *256*, 39–50.
- (16) Zawarh, M. F.; Khattab, R. M.; Saad, E. M.; Gado, R. A. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *122* (November), 616–623.
- (17) Zhu, J. *Chinese Sci. Bull.* **2003**, *48* (4), 368–372.

- (18) Daoudi, E. M.; Boughaleb, Y.; El Gaini, L.; Meghea, I.; Bakasse, M. *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48* (5), 1824–1829.
- (19) Gland, J. L.; Somorjai, G. A. *Surf. Sci.* **1973**, *38* (1), 157–186.
- (20) Vahedl-Faridi, A.; Guggenheim, S. *Clays Clay Miner.* **1997**, *45* (6), 859–866.
- (21) Williams-Daryn, S.; Thomas, R. K. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *255* (2), 303–311.
- (22) Bouna, L. Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse, 2012.
- (23) Wen, X.; He, H.; Zhu, J.; Jun, Y.; Ye, C.; Deng, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *299* (2), 754–760.
- (24) Beneke, K.; Lagaly, G. *Clay Miner.* **1982**, *17* (2), 175–183.
- (25) Taleb, K.; Mohamed-benkada, M.; Benhamed, N.; Saidi-besbes, S.; Grohens, Y.; Derdour, A. *J. Mol. Liq.* **2017**, *241*, 81–90.

Chapitre IV.
Biocomposites
PLA/Organoargile

Chapitre IV. Biocomposites PLA/Organoargile

Table des matières

IV.1. Présentation des Matériaux	135
IV.1.1. La matrice	135
IV.1.2. Les nanocharges	135
IV.2. Préparation des nanocomposites PLA/OMt	136
IV.2.1. Extrudeuse baxis corotative	137
IV.2.2. Préparation des mélanges	138
IV.3. Présentation des techniques utilisées	138
IV.3.1. Diffraction des rayons X.....	139
IV.3.2. Microscope électronique à balayage (MEB)	139
IV.3.3. Microscope électronique à transmission (TEM).....	139
IV.3.4. Analyse thermogravimétrique	140
IV.3.5. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	140
IV.3.6. Etude rhéologique	141
IV.3.7. Etude des propriétés mécaniques (Essai de traction).....	144
IV.3.8. Etude des propriétés barrière (perméabilité à la vapeur d'eau (PVE)).....	146
IV.3.9. Dégradation hydrolytique du PLA et ses nanocomposites	147
IV.4. Résultats et discussion	148
IV.4.1. Diffraction des rayons X.....	148
IV.4.2. Les mesures rhéologiques.....	150
IV.4.2.1. Effet du taux de charge en organoargile	150
IV.4.2.2. Effet de la nature de la charge (tensioactif).....	154
IV.4.3. Observations microscopiques	155
IV.4.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	155
IV.4.3.2. Microscopie électronique à transmission (MET)	158
IV.4.4. Propriétés thermiques	160
IV.4.4.1. Analyse thermogravimétrique	160
IV.4.4.2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	162
IV.5. Propriétés mécaniques.....	165
IV.6. Les propriétés barrières	167
IV.7. Dégradation hydrolytique du PLA et ses nanocomposites	170
Conclusion.....	175
Références bibliographiques	176

Introduction

Ce chapitre porte sur la préparation et la caractérisation physico-chimiques de biocomposites de PLA renforcés par les organoargiles présentées dans le chapitre (III). Le but étant de mettre en exergue l'impact des organoargiles sur la structure, les propriétés rhéologiques, thermiques, mécaniques et barrières des biopolymères étudiés.

Avant de présenter et discuter les résultats expérimentaux obtenus dans cette étude, il nous a paru important de présenter au préalable les protocoles opératoires utilisés pour l'élaboration des nanobiocomposites PLA-argile à l'état fondu ainsi que les différentes techniques de caractérisation appliquées pour étudier leurs nouvelles propriétés après l'ajout des nanocharges. Nous avons fait appel à plusieurs techniques pour examiner le niveau de dispersion des nanorenforts dans la matrice biodégradable (PLA) telles que l'analyse de diffraction des rayons X, les mesures rhéologiques et les observations microscopiques (MEB et MET). Les performances mécaniques des matériaux élaborés ont été étudiées à travers les tests de traction. Les propriétés barrières pour la vapeur d'eau et la dégradation hydrolytique des biocomposites à différentes températures ont aussi fait l'objet d'études complémentaires.

IV.1. Présentation des Matériaux

IV.1.1. La matrice

Nous avons choisi dans cette étude comme matrice polymère biodégradable l'acide polylactique (PLA) commercialisée par la société Nature Works LLC sous le nom de PLA7001D[®].¹

IV.1.2. Les nanocharges

Parmi les organoargiles présentées dans le chapitre III, nous avons choisi dans cette étude 3 nanocharges pour préparer les nanocomposites de PLA à savoir:

- OMt (8-4-8)1CEC,
- OMt (10-4-10)1CEC,
- OMt (12-4-12)1CEC.

Ces organoargiles ont été obtenues, respectivement, par procédé d'échange cationique de l'argile sodée (Cloisite Na[®]) avec les tensioactifs géminés Gem 8-4-8, Gem 10-4-10 et Gem 12-4-12 à une concentration correspondante à 1 équivalent par rapport à la valeur de CEC de

l'argile. Ces tensioactifs présentent des chaînes hydrophobes de longueur variable ($n=8, 10, 12$) et un espaceur de longueur fixe ($s=4$).

Rappelant que parmi les organoargiles synthétisées, l'argile OMt(12-4-12)1CEC est celle qui a présenté le degré d'expansion des feuillets d'argile le plus important. Il nous a semblé ainsi intéressant de la choisir comme tête de série pour préparer les nanocomposites de PLA correspondants.

Dans la suite de ce chapitre, les matériaux nanocomposites préparés seront nommés comme suit :

- PLA/OMt(n) X% avec
 - n : représente le nombre de carbones présent dans la chaîne hydrophobe du tensioactif géminé Gem $n-4-n$ utilisé pour la modification de l'argile avec $n = 8, 10, 12$ (la longueur de l'espaceur est fixe égale à 4). Ainsi, à titre d'exemple, $n= 8$ correspond au nanocomposite de PLA et de l'argile OMt(8-4-8)1CEC obtenue à partir du tensioactif Gem 8-4-8.
 - X : représente le taux de charge en organoargile ajouté au PLA. Deux concentrations ont été utilisées dans cette étude (1 et 3% en masse par rapport à la masse du PLA).

Les différentes formulations utilisées sont regroupées dans le tableau **IV.1**.

Tableau.IV.1. Composition des différents nanocomposites préparés.

Système	Organoargile utilisée	Taux de charge en OMt (m.%)
PLA	-	0
PLA/OMt(8) 1%	OMt(8-4-8)1CEC	1
PLA/OMt(8) 3%	OMt(8-4-8)1CEC	3
PLA/OMt(10) 1%	OMt(10-4-10)1CEC	1
PLA/OMt(10) 3%	OMt(10-4-10)1CEC	3
PLA/OMt(12) 1%	OMt(12-4-12)1CEC	1
PLA/OMt(12) 3%	OMt(12-4-12)1CEC	3

IV.2. Préparation des nanocomposites PLA/OMt

Les organoargiles et le polymère sont préalablement séchés sous vide à 80°C et 60°C, respectivement pendant 24h afin d'enlever toute trace d'humidité.

Six nanocomposites de PLA ont été élaborés par le procédé de mélange à l'état fondu en utilisant une extrudeuse bavis corotative (cf- tableau IV.1). Ce procédé consiste à mélanger mécaniquement l'organoargile et le polymère par extrusion à l'état fondu à température inférieure à celles de la dégradation du polymère et de la charge. L'absence de solvants fait que cette technique est d'un grand intérêt environnemental et économique.

IV.2.1. Extrudeuse bavis corotative

Pour préparer les différentes formulations, l'appareil utilisé est une extrudeuse Thermo Scientific HAAKE Minilab. Elle permet de réaliser des mélanges de polymères ou de nanocomposites à volume inférieur à 6 cm³. Cet équipement est constitué d'une trémie pour introduire les granulés de polymère et la charge et, de deux vis corotatives qui entraînent la matière. Les cisaillements apportés lors du malaxage sont plus importants pour ce type d'équipement que dans le cas d'une extrudeuse mono-vis.

Plusieurs essais ont été nécessaires afin de déterminer les conditions opératoires optimales pour accéder à des mélanges homogènes avec une bonne dispersion des nanofeuillets de l'argile dans la matrice polymère. Parmi les paramètres à prendre en considération : la température de la chambre d'extrusion (la température de mise en œuvre), la vitesse de rotation des vis et le temps de séjour (temps de malaxage).

Les conditions opératoires choisies dans la suite de cette étude sont :

- Température de la chambre : 190°C (pour le PLA avec ou sans nanorenforts),
- La vitesse de rotation des vis : 50 tours/min
- Temps de séjour : 8 min.

La figure IV.1 présente une photo de l'extrudeuse utilisée.



Figure. IV.1. Extrudeuse bavis utilisée pour la préparation des nanocomposites.

IV.2.2. Préparation des mélanges

L'introduction des mélanges dans l'extrudeuse a été faite en trois étapes. La quantité de polymère a été divisée en trois fractions équivalentes selon le schéma suivant :

- Une première fraction du PLA est introduite dans l'extrudeuse dès que la température de la chambre atteint 190°C.
- On rajoute par la suite, la deuxième fraction de PLA mélangée avec toute la quantité de nanocharge.
- Enfin, une dernière fraction du polymère est additionnée.

Pour obtenir un matériau composite satisfaisant, il est primordial d'avoir un mélange homogène entre la matrice et la charge argileuse tout en évitant de dégrader chaque constituant durant la phase de mélange.

Après l'étape d'extrusion, les échantillons récupérés ont été découpés manuellement en petits morceaux avant d'être introduits dans des moules métalliques de diverses formes et compressés à l'aide d'une presse chauffante. Les disques (pastilles) sont destinés pour les mesures rhéologiques alors que, les films d'épaisseur d'environ 200-300 μm sont utilisés pour préparer les éprouvettes pour les essais mécaniques, les tests de perméabilité ainsi que les études de dégradation.

IV.3. Présentation des techniques utilisées

La caractérisation des matériaux obtenus a été réalisée sur plusieurs plans :

- 1) Structural afin de caractériser l'état de dispersion des nanocharges dans la matrice PLA. Les méthodes utilisées sont la diffraction des rayons X (DRX), et les microscopies électroniques à transmission (MET) et à balayage (MEB).
- 2) Thermique afin d'évaluer la stabilité thermique et les différentes transitions thermiques des nanocomposites. Les techniques utilisées sont l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).
- 3) Rhéologique afin de corroborer les données DRX relatives à l'état de dispersion des nanocharges dans la matrice polymère. L'équipement utilisé est un rhéomètre.
- 4) Mécanique dans le but d'évaluer les éventuelles modifications des propriétés mécaniques des nanocomposites en comparaison au PLA. Les tests de traction ont été utilisés à cet effet.
- 5) Propriétés barrière pour la vapeur d'eau : comme nous l'avons souligné dans le

chapitre I, l'amélioration des propriétés barrière du PLA constitue un enjeu essentiel pour des applications biomédicales ou dans les emballages alimentaires. La technique utilisée est celle de «cup method» référant à la norme standard ISO 7783.

- 6) Dégradation dans l'eau. Ce paramètre est essentiel pour prédire le devenir de ces matériaux dans l'environnement après leur utilisation.

Nous décrivons dans ce qui suit brièvement les différentes techniques utilisées.

IV.3.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique indispensable pour étudier la morphologie des nanocomposites polymères/argile (microcomposites, nanocomposites intercalés ou exfoliés) et déterminer l'état de dispersion de l'argile au sein de la matrice polymérique. La position du pic de diffraction du plan basal (d_{001}) de l'argile fournit une évaluation directe de l'espacement entre les feuillets. L'évolution des pics de diffraction pour les différents types de composites a été décrite dans la chapitre I.

Les analyses DRX ont été effectuées sur un diffractomètre X Pert Philips, en réflexion (Université de Clermont Auvergne - Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF)). La radiation utilisée est Cu-K α ($\lambda = 0,15418\text{\AA}$), le pas du balayage est $0,02^\circ/\text{sec}$. 2θ varie de 1.5 à 12° .

IV.3.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

Cette technique de surface utilise la réflexion d'électrons. Les électrons primaires permettent d'obtenir une image de la surface tandis que les électrons secondaires rétrodiffusés caractérisent le contraste chimique et permettent de distinguer l'argile (en blanc) du polymère (fond foncé).

L'appareil utilisé est de marque Philips XL 30 ESEM. Les échantillons analysés, sous forme de films, ont été utilisés comme tels sans aucun prétraitement. La tension d'accélération est égale à 10 kV.

IV.3.3. Microscope électronique à transmission (TEM)

Cette technique permet de visualiser le degré d'intercalation et/ou d'exfoliation des nanofeuillets de l'argile dans la matrice polymère à des échelles nanométriques et de mesurer l'espacement entre les feuillets de l'argile et leur orientation.

Les échantillons de nanocomposites ont été préparés par cryo-ultramicrotomie (équipement Leica UC7/FC7) à -60°C . Des coupes de sections ultrafines (100 nm) ont été déposées sur des grilles en or (300 mesh) recouvertes d'une membrane en carbone de type holey, et séchées sous une lampe infrarouge avant introduction dans le microscope (MET Hitachi H9000-NAR). Plusieurs sections ont été préparées pour chaque échantillon afin de s'assurer la reproductibilité des observations.

IV.3.4. Analyse thermogravimétrique

Les mesures thermogravimétriques ont été réalisées en utilisant un appareil de type ATG/DSC1 METTLER TOLEDO sous flux azote et dans une gamme de température allant de 25°C à 800°C avec une vitesse de chauffage de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La masse des échantillons utilisée est d'environ 20 mg. Nous avons utilisé cette technique pour évaluer la stabilité thermique des différents nanocomposites préparés.

IV.3.5. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Cette technique a été utilisée pour déterminer les différentes transitions thermiques des matériaux préparés, telles que la température de transition vitreuse T_g , la température de fusion T_f , et la température de cristallisation T_c et les enthalpies de transition correspondantes. Elle est basée sur la mesure de la quantité de chaleur, absorbée ou dégagée, par un matériau lors d'un changement de son état physique suite à une variation de température.

Les mesures ont été effectuées sur un appareil de marque METTLER de type DSC 822 sous un flux d'azote (débit = 20 ml/min) dans une gamme thermique entre 0 et 200°C à vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Une masse d'environ 20 mg d'échantillon a été utilisée pour chaque analyse.

Les mesures ont été réalisées selon le programme thermique suivant :

- Un premier chauffage, de 0 à 200°C à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, est effectué afin de supprimer l'histoire thermique du matériau.
- Palier à 200°C pendant 2 minutes.
- Refroidissement entre 200 à 0°C à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Palier à 0°C pendant 2 minutes.
- Second chauffage de 0 à 200°C à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour mesurer les températures de fusion et de transition vitreuse du polymère étudié.

IV.3.6. Etude rhéologique

Principe :

L'analyse rhéologique en mode dynamique (oscillatoire) consiste à appliquer au matériau à analyser un mouvement rotatif sinusoïdal avec une amplitude faible.

Un matériau qui est soumis à une déformation sinusoïdale $\gamma(\omega)$, donne lieu à une contrainte également sinusoïdale de même fréquence $\tau(\omega)$ mais déphasée d'un angle δ . Ces deux paramètres peuvent être écrits en utilisant la notation complexe comme suit:²

$$\gamma^*(\omega, t) = \gamma^0 \exp(i\omega t) \quad \text{(IV.1)}$$

$$\tau^*(\omega, t) = \gamma^0 \exp(i\omega t + \delta) \quad \text{(IV.2)}$$

En appliquant une transformation de Laplace aux équations différentielles linéaires de la viscoélasticité, on obtient les équations algébriques complexes suivantes :

$$\tau^*(\omega, t) = G^*(\omega) \gamma^*(t) \quad \text{(IV.3)}$$

$$\gamma^*(\omega, t) = J^*(\omega) \tau^*(t) \quad \text{(IV.4)}$$

Avec $G^*(\omega)$ est le module de cisaillement complexe et $J^*(\omega)$ le module de complaisance complexe.

On utilise généralement le module de cisaillement pour caractériser le comportement rhéologique d'un matériau. Celui-ci, peut aussi être décomposé en composantes réelle et imaginaire selon l'équation suivante :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad \text{(IV.5)}$$

G' : est le module élastique (appelé aussi module de conservation ou de stockage). Il caractérise l'énergie emmagasinée sous forme élastique et récupérable.

$$G'(\omega) = G^* \cos(\delta) \quad \text{(IV.6)}$$

G'' est le module visqueux (appelé aussi module de perte). Il caractérise l'énergie dissipée sous forme de chaleur par frottement visqueux

$$G''(\omega) = G^* \sin(\delta) \quad \text{(IV.7)}$$

La figure **IV.2** représente le comportement classique des modules G' et G'' pour un polymère fondu.

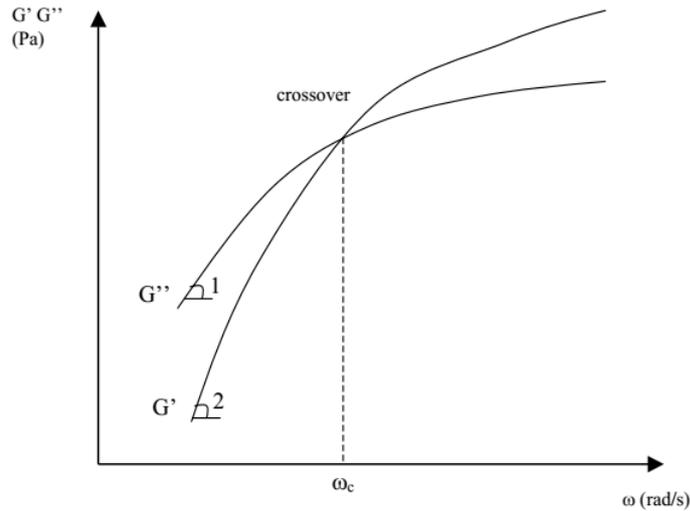


Figure. IV.2. Représentation de l'évolution des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence de sollicitation pour un polymère fondu.²

Une autre grandeur mesurable sur la gamme de pulsation imposée au système est la viscosité complexe η^* . Celle-ci peut aussi être décomposée en deux composantes réelle η' (nommé viscosité dynamique) et imaginaire η'' (nommé rigidité dynamique) avec :

$$\eta' = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad (\text{IV.8})$$

$$\eta'' = \frac{G'(\omega)}{\omega} \quad (\text{IV.9})$$

Un polymère fondu viscoélastique présentera généralement aux faibles fréquences un plateau de la viscosité ($\eta^* = \text{cste}$) qualifié par un comportement Newtonien et une décroissance linéaire de la viscosité aux fréquences plus élevées (figure IV.3.).

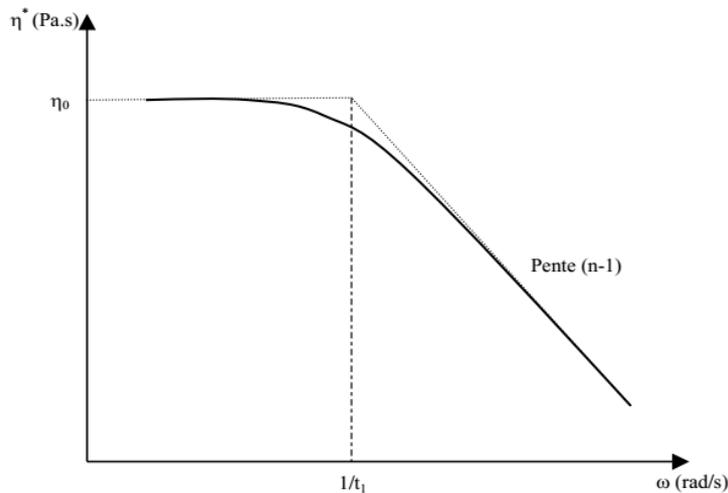


Figure. IV.3. Représentation de l'évolution de la viscosité pour un polymère viscoélastique.²

Dans le cas des nanocomposites, on note généralement aux faibles fréquences :

- a- Une augmentation de la viscosité et la disparition du plateau Newtonien,
- b- Un accroissent des modules de conservation G' et de perte G'' et une diminution de la pente de G' au point de former un plateau reflétant le passage du comportement de type liquide vers le comportement de type solide.

Conditions expérimentales :

Les études du comportement rhéologique des nanocomposites ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre de type plan-plan Anton Paar, CTD 450, Physica MCR 301 en régime dynamique avec contrainte appliquée (figure IV.5).



Figure. IV.4. Rhéomètre utilisé pour les mesures rhéologiques.

Les échantillons de nanocomposites sont coupés et introduits dans un moule de 25 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Le moule est placé entre deux plaques téflonnées puis introduit dans une presse chauffante. Une fois la température atteint 180°C, les échantillons sont portés à l'état fondu durant environ 1-2 min puis pressés durant une minute. Les spécimens obtenus sont enfin refroidis puis démoulés et utilisés pour les études rhéologiques.

Les mesures de la viscosité complexe η^* , du module élastique G' et du module visqueux G'' ont été réalisées entre deux plateaux à une température de 180°C pour des fréquences allant de 100 à 0,01 Hz sous une déformation de 1%. Ce taux de déformation a été choisi dans le

domaine viscoélastique des échantillons i.e. la partie linéaire de la courbe $G' = f(\% \text{ déformation})$. Pour cela, des tests préalables ont été effectués afin de déterminer la gamme de déformations pour laquelle la réponse des modules de conservation G' et de perte G'' ne dépend pas de la déformation appliquée. Ces essais ont été réalisés à 1 Hz et entre 0.01 à 10 % de déformation.

IV.3.7. Etude des propriétés mécaniques (Essai de traction)

Principe :

Parmi les essais mécaniques existants, l'essai de traction est le plus utilisé afin de déterminer la capacité d'un matériau à résister aux contraintes extérieures. Dans le cas des nanocomposites, il est utilisé pour étudier l'effet de l'ajout des nanofeuillets d'argile organomodifiées sur les propriétés de traction du matériau final. Celles-ci sont généralement affectées par la quantité de charge ajoutée, le degré de cristallinité du polymère, le type d'interaction entre la charge et le polymère et la nature et la forme de la charge.

Trois caractéristiques principales peuvent être déterminées à partir des essais de traction :

- **la rigidité** : elle reflète l'énergie des liaisons entre les atomes ou les molécules constituant le matériau. Elle peut être évaluée à travers le module de Young (E) qui est défini par la pente du domaine élastique du diagramme contrainte-déformation $\sigma = f(\varepsilon)$. (figure IV.5) :

$$E (\text{Pa}) = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \text{ avec } \sigma : \text{ la contrainte (Pa), } \varepsilon : \text{ la déformation (\%).}$$

Plus le module de Young augmente, plus le matériau est rigide.

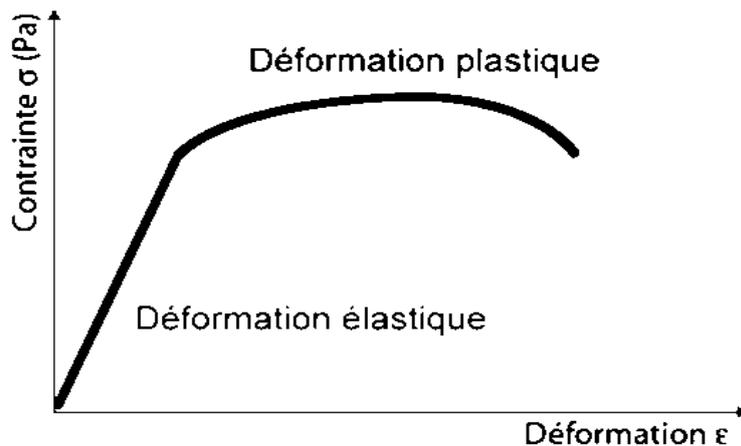


Figure. IV.5. Courbe contrainte-déformation.

- **La résistance à la rupture σ (la contrainte à la traction)** : il s'agit de la contrainte maximale qu'un matériau supporte avant de se rompre. Elle dépend de l'intensité des

liaisons, les défauts des matériaux et la forme de l'échantillon.

$\sigma(p\alpha) = \frac{F(N)}{S_0(m^2)}$, avec F(N) : la force maximale appliquée, $S_0 (m^2)$: section de l'éprouvette

- **La ductilité** : elle exprime la capacité d'un matériau à se déformer de manière permanente avant sa rupture ε .

$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100$ avec Δl : L'allongement de l'éprouvette, l_0 : longueur de l'éprouvette avant l'étirement.

Plus l'allongement à la rupture est élevé, plus le matériau est ductile et inversement, un matériau fragile présentera une déformation permanente réduite ou nulle.

Conditions expérimentales :

Les tests de traction ont été réalisés sur des films de nanocomposites d'épaisseur d'environ 250 μ m. Ces films ont été préparés comme suit: les granulés de nanocomposites sont placés entre deux plaques téflonisées, puis pressés à l'aide d'une presse chauffante à 180°C. Par la suite, les échantillons ont été découpés avec un emporte-pièce.

Les essais ont été effectués à température ambiante, sur une machine de type MTS Synergie RT1000 (figure IV.6). Le capteur de force employé est égal à 250 N, la longueur nominale est de 20 mm et la vitesse de déplacement de la traverse est de 1 mm/s. Les résultats donnés dans la suite de ce chapitre sont la moyenne de 3 à 5 essais.

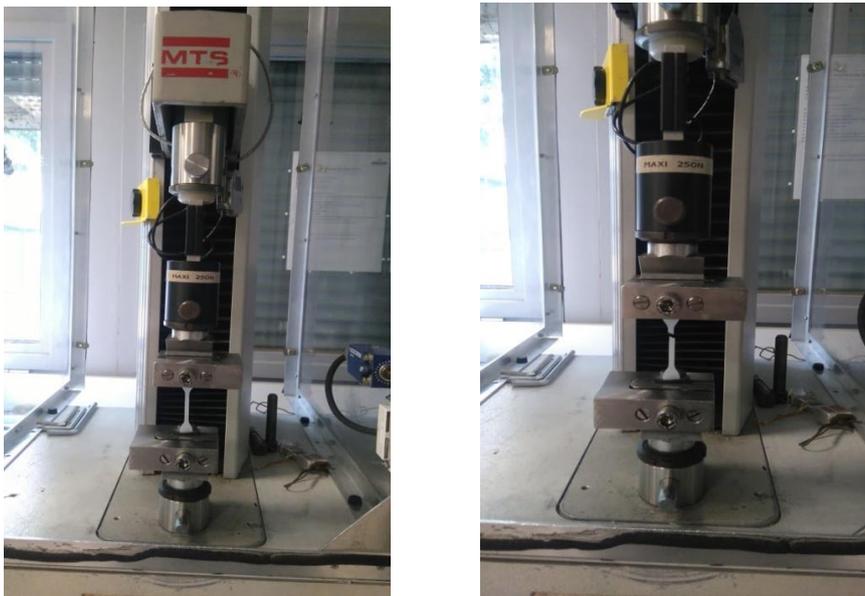


Figure. IV.6. La machine MTS utilisée pour les tests de traction.

IV.3.8. Etude des propriétés barrière (perméabilité à la vapeur d'eau (PVE))

Les tests de perméabilité à la vapeur d'eau des films de PLA et des bionanocomposites ont été réalisés par la méthode «cup method» référant à la norme standard ISO7783, qui se base sur la mesure de l'évolution de la masse du perméamètre en fonction du temps.³

Le perméamètre est une coupelle en aluminium contenant 10 g d'un desséchant anhydre tel que le chlorure de calcium (CaCl_2). Le film du composé à tester est placé comme couvercle de cette coupelle et l'ensemble est bien serré pour éviter le passage de la vapeur d'eau (figure IV.7). Toutes les prises de masse ont été suivies dans des conditions contrôlées ($T = 23^\circ\text{C}$, humidité = 48%, HR).

Si les films sont perméables, les molécules d'eau vont passer à travers eux et une augmentation de la masse de ces coupelles est enregistrée, résultant de la fixation des molécules d'eau par les molécules de CaCl_2 . Les tests ont été répétés trois fois pour chaque film et la valeur moyenne des mesures réalisées est considérée.

Les valeurs des taux de perméabilité ont été calculées à partir de l'équation suivante:³

$$\text{PVE} = \frac{\Delta m \times e}{A \times \Delta t \times \Delta p} \quad (\text{IV.10})$$

PVE: perméabilité à la vapeur d'eau;

Δm : gain de masse en (g);

e: épaisseur du film (m);

A: surface du film qui couvre la coupelle (m^2);

Δt : temps en (s);

ΔP : différence de pression en amont et en aval du film polymère en (Pa) ($\Delta P = 1400,315 \text{ Pa}$)



Figure. IV.7. Coupelles utilisées pour les études de la perméabilité à la vapeur d'eau.

IV.3.9. Dégradation hydrolytique du PLA et ses nanocomposites

Des films de PLA et des nanocomposites PLA/OMt d'épaisseur d'environ 250 μm ont été immergés dans l'eau distillée dans deux cuves l'une à 25°C et l'autre à 40°C (cf. figure IV.8). Tous les échantillons ont été au préalable pesés avec une balance de précision (± 0.1 mg), numérotés puis immergés dans la cuve appropriée. Les pesées ont été effectuées sur 3 films afin de s'assurer la reproductibilité des résultats. L'eau distillée des cuves a été renouvelée chaque semaine afin d'éviter une acidification du milieu qui pourrait accélérer la dégradation.

Le suivi de la dégradation a été fait par méthode gravimétrique. Les changements de masse liés à l'absorption de l'eau ou à la dégradation ont été mesurés par pesée manuelle sur une durée de six (6) mois dès la première heure après immersion des films jusqu'à ce que l'on ait noté une stabilisation de la masse. Les résultats ont été comparés avec le polymère PLA. Après chaque prélèvement de l'échantillon pour la pesée, il est lavé et essuyé afin d'éliminer l'eau à la surface du film puis pesé à 23°C et à un taux d'humidité relative de 50%.

Le pourcentage de gain de masse w_t (%) à l'instant (t) est calculé par la relation suivante:⁴

$$w_t(\%) = \frac{W_t - W_0}{W_t} \times 100 \quad (\text{IV.11})$$

Où W_0 et W_t sont, respectivement, la masse initiale du film avant et après immersion au temps t.

L'évolution des caractéristiques morphologiques de nanocomposites après immersion durant un temps t a été aussi étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB).



Figure. IV.8. Cuve de vieillissement, milieu: eau distillée à 25°C (à gauche) et 40°C (à droite).

IV.4. Résultats et discussion

IV.4.1. Diffraction des rayons X

Les analyses DRX ont été réalisées sur les nanocomposites PLA/OMt(n) X% dans le but d'évaluer l'impact de la nature de la nanocharge (organoargile) et sa concentration sur l'état de dispersion des composites correspondants.

Les figures IV.9. (A, B et C) regroupent, respectivement, la superposition des diffractogrammes des composites PLA/OMt(8), PLA/OMt(10) et PLA/OMt(12) pour les deux taux de charge étudiés (1 et 3%) et les nanocharges correspondantes OMt(8-4-8)1CEC, OMt(10-4-10)1CEC et OMt(12-4-12)1CEC.

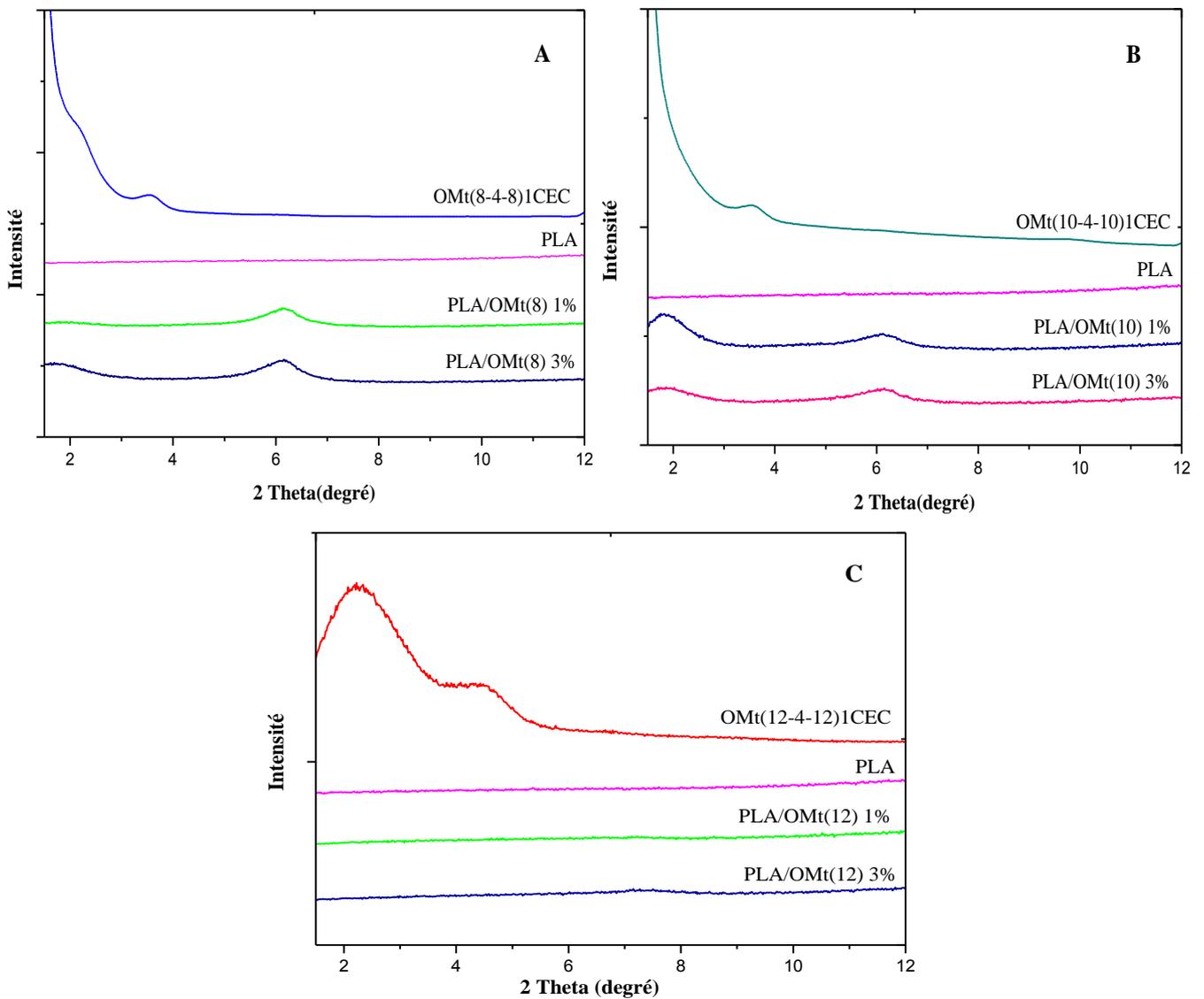


Figure. IV.9. Diffractogrammes des nanocomposites A) : PLA/OMt(8), B) PLA/OMt(10) et C) PLA/OMt(12) et des organoargiles correspondantes.

Il est intéressant de noter que les spectres de diffraction de l'ensemble des composites étudiés ne contiennent pas les pics de réflexion des organoargiles dont ils sont issus. Ce constat est en faveur de structures de type nanocomposite.

On note pour les hybrides PLA/OMt(8)3%, PLA/OMt(10)1% et 3%, des nouveaux pics à $2\theta = 1.68$ et 1.75 correspondant respectivement à des distances interfoliaires de 52.8 et 50.4 \AA , plus importantes par rapport à celles observées pour les organoargiles correspondantes. Ce résultat est attribué à la diffusion des chaînes de polymère (PLA) à l'intérieur de l'espace basal des organoargiles conduisant à des structures intercalées à espace inter-réticulaire plus large. L'intensité de ces pics n'étant pas très importante, des mélanges de structures intercalées et exfoliées est probable.

L'absence de pics de réflexion pour les composites PLA/OMt(8)1%, PLA/OMt(12)1%, PLA/OMt(12)3% suggère la formation de nanocomposites exfoliés qui reflète une compatibilité élevée entre le PLA et ces nanocharges.

La présence d'un petit pic à $2\theta = 6.15^\circ$ correspondant à une distance basale $d = 14.3 \text{ \AA}$ pour les composés PLA/OMt(8) et PLA/OMt(10) (taux de charge de 1 et 3%) est à souligner. Cette distance interfoliaire est plus faible par rapport à celles enregistrées pour les organoargiles OMt(8-4-8)1CEC et OMt(10-4-10)1CEC. Ce résultat indique que l'argile a gardé son état ordonné intercalé mais avec une distance interfoliaire moins importante. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées : a) il y a moins de tensioactif entre les couches de l'argile. Cet effet d'épinglèrent pourrait être dû au procédé de synthèse utilisé qui engendre un cisaillement important de la matière qui conduit à l'expulsion du tensioactif de l'argile b) La conformation des molécules tensioactives dans l'espace interlamellaire a évolué au cours du mélangeage intense vers une conformation qui correspond à une distance interlamellaire plus faible, c). Nous avons noté dans les courbes DSC (données présentées plus bas) que les nanocomposites présentent, durant le cycle de chauffage, une transition de cristallisation froide entre $121,6$ - $128,5^\circ\text{C}$. La cristallisation du PLA devrait s'accompagner d'un retrait des chaînes de polymère et occasionner ainsi des contraintes résiduelles. Il est envisageable que ces contraintes au niveau microscopique se ressentent sur les empilements d'argile, de sorte qu'elles provoquent le resserrement des feuillettes. Ce comportement a déjà été observé pour des nanocomposites PE/argile.²

Il semble à travers ces données, que c'est le tensioactif Gem 12-4-12, présentant la plus longue chaîne hydrophobe, qui conduit à la meilleure compatibilité entre les chaînes du polymère PLA et l'organoargile et cela pour les deux taux de charge utilisés.

IV.4.2. Les mesures rhéologiques

La rhéologie est un outil puissant permettant de caractériser la structure des nanocomposites et leur état de dispersion.⁵ Il est connu que les paramètres rhéologiques (module élastique G' , module visqueux G'' et la viscosité complexe η^*) dépendent de plusieurs facteurs : le taux de charge,^{6,7} le degré d'exfoliation, la nature de la charge (hydrophobe, hydrophile),⁸ les interactions entre les charges et entre le polymère et la charge et la masse molaire du polymère.

Les mesures ont été réalisées sur des échantillons, moulés sous forme de disque de diamètre de 25 mm, en régime dynamique sous une déformation de 1% dans le domaine viscoélastique linéaire. Chaque essai a été répété trois fois.

Nous nous proposons dans ce qui suit de discuter l'effet du taux de charge des organoargiles et leur nature (elle-même liée à la nature des tensioactifs Gem n-4-n utilisés pour l'organomodification) sur le comportement rhéologique des hybrides synthétisés.

IV.4.2.1. Effet du taux de charge en organoargile

Les figures **IV.10** présente l'évolution des modules élastiques (G') et visqueux (G'') des nanocomposites étudiés PLA/OMt(8), PLA/OMt(10) et PLA/OMt(12) à différentes teneurs en organoargile (0-3%) en fonction de la fréquence (ω).

Les résultats des mesures rhéologiques montrent, aux basses fréquences, une nette augmentation des modules G' et G'' pour les nanocomposites PLA/OMt en comparaison au PLA. Cette tendance est plus prononcée pour le module élastique que pour le module visqueux et pour les taux d'argile plus importants. Ce comportement est en accord avec les résultats décrits dans la littérature.^{7,9}

Pour des taux de charges de 3%, la courbe du module élastique G' (ω) évolue à basses fréquences vers un plateau indiquant le passage d'une réponse viscoélastique à une réponse de type solide élastique (pseudo-solide) (Figure **IV.10 A, C, E**). Ce comportement pseudo-solide des nanocomposites a été expliqué par deux effets: le fort confinement des chaînes de polymère entre les feuillets d'argile qui peut empêcher la matrice de s'écouler normalement. Une autre explication serait liée à la formation d'un réseau de percolation tridimensionnel des

feuillet d'argile exfolié ou des empilements d'argiles intercalées (tactoïdes). Les interactions entre les feuillets de l'argile fortement anisotropes créent des frictions qui perturbent l'écoulement.²

L'augmentation du module élastique G' et l'apparition d'un plateau aux basses fréquences est une indication de la bonne dispersion de l'organoargile dans la matrice de PLA.

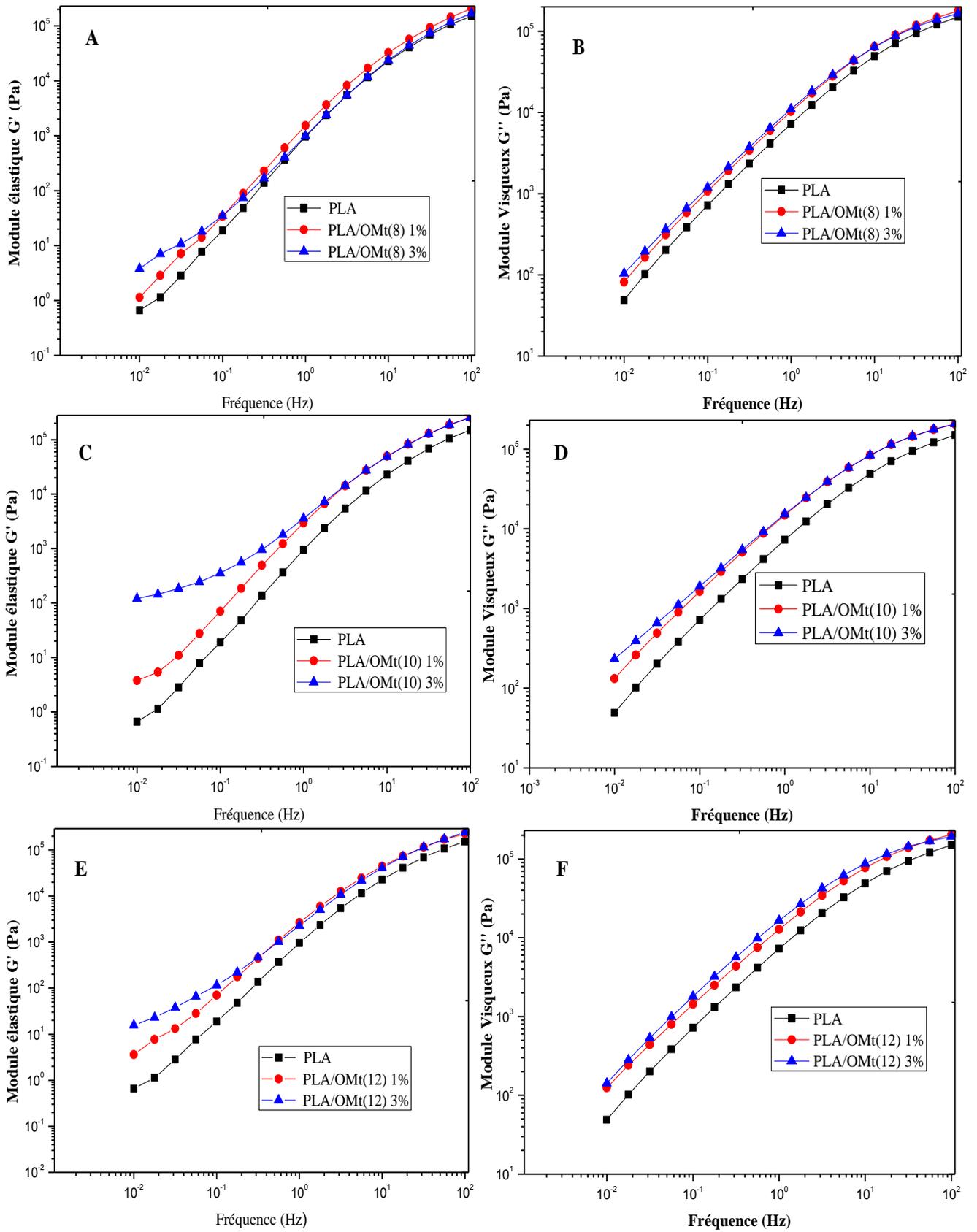


Figure. IV.10. Evolution des modules élastiques et visqueux en fonction de la fréquence pour les différents nanocomposites A, B) PLA/OMt(8), C, D)PLA/OMt(10) et E, F) PLA/OMt(12).

La figure IV.11. représente l'évolution de la viscosité complexe η^* du PLA et des nanocomposites correspondants en fonction de la fréquence ω . Les viscosités complexes augmentent sensiblement pour les nanocomposites en comparaison au PLA.

Le PLA et les nanocomposites à plus faible taux de charge (1%) présentent un plateau Newtonien à basse fréquence. Pour des concentrations en argile plus importantes, le plateau disparaît et la pente aux faibles fréquences devient plus grande indiquant un comportement pseudo-solide.

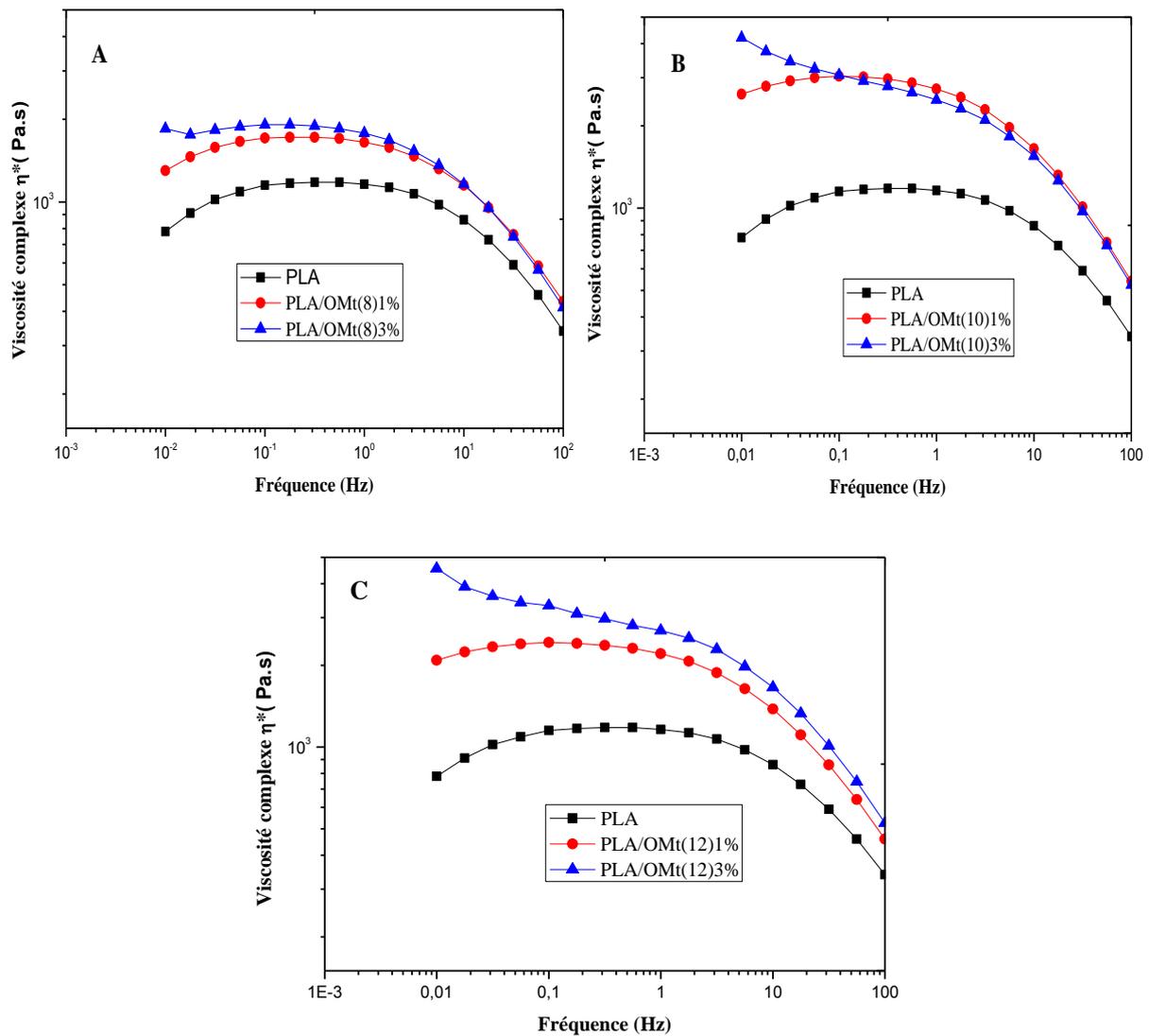


Figure. IV.11. Evolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour les différents nanocomposites.

Ce comportement a été déjà rapporté pour d'autres nanocomposites PLA^{10,11} et a été attribué à la restriction du mouvement des chaînes de PLA du fait des fortes interactions entre celles-ci et la nanocharge. En plus, des chaînes alkyles hydrophobes du tensioactif qui devrait

favoriser la miscibilité du polymère, la présence des fonctions amides dans la structure des tensioactifs permettrait aussi d'exacerber les interactions de type liaisons hydrogène entre l'organoargile et les fonctions carbonyles du PLA.

IV.4.2.2. Effet de la nature de la charge (tensioactif)

Les figures IV.12 et IV.13 regroupent les courbes des modules élastiques-visqueux et les viscosités complexes des nanocomposites PLA/OMt(n) préparés à partir de montmorillonite modifiée par les tensioactifs Gem 8-4-8, Gem 10-4-10 et Gem 12-4-12.

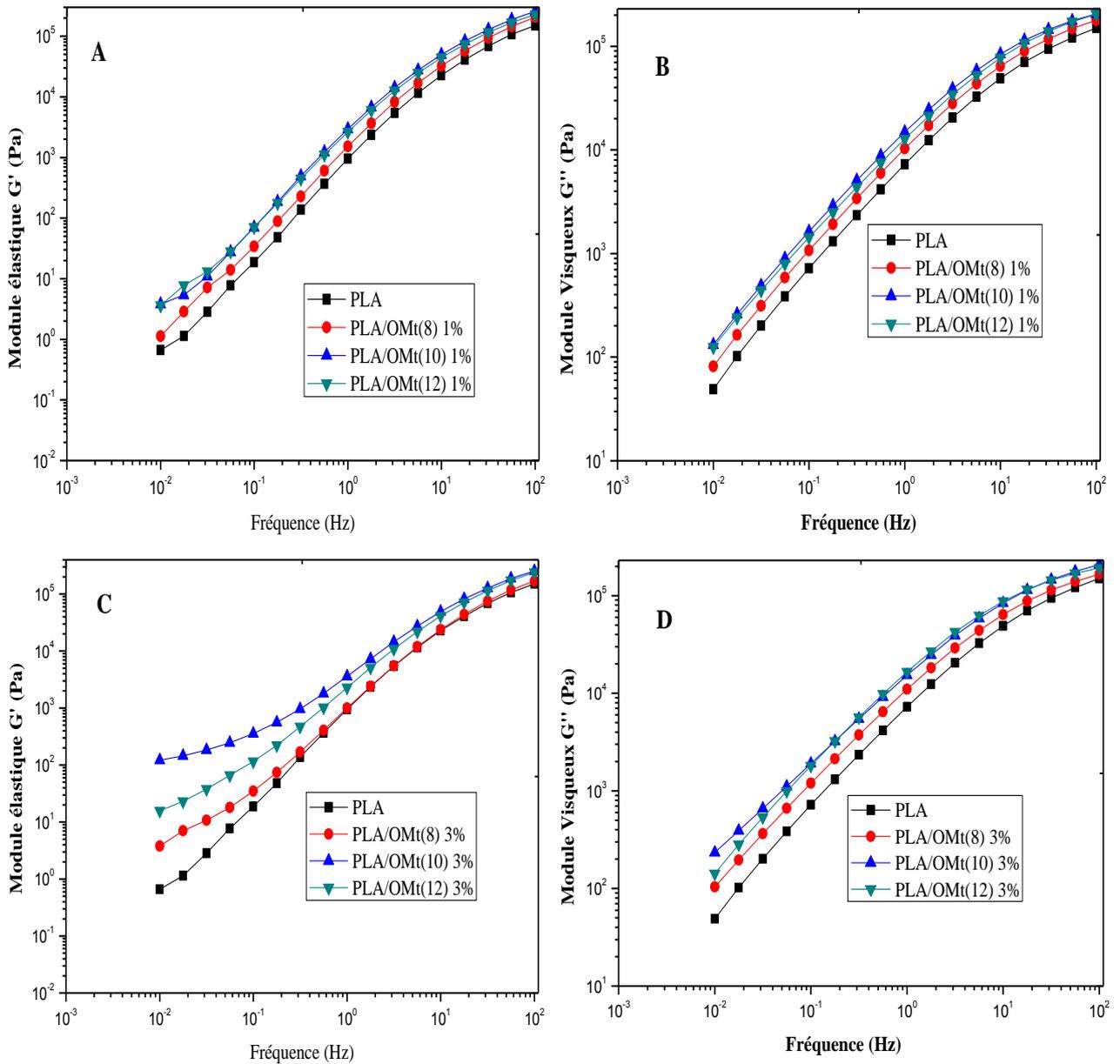


Figure. IV.12. Courbes des modules élastiques et visqueux du PLA et des nanocomposites

A, B) PLA/OMT(n)1%, C, D) PLA/OMT(n)3%.

Il apparaît que le nanocomposite PLA/OMt(10) est celui qui présente la meilleure amélioration des propriétés rhéologiques en terme de modules élastiques et visqueux et de viscosité en comparaison au PLA et ce, pour les deux taux de charge utilisés. Le classement suivant peut être établi pour les performances rhéologiques des nanocomposites: $PLA < PLA/OMt(8) < PLA/OMt(12) \leq PLA/OMt(10)$.

Ce classement pourrait être une indication de la dispersion des organoargiles dans la matrice PLA et serait donc représentatif du degré d'exfoliation. Dans notre cas, l'échantillon PLA/OMt(10) semble légèrement mieux se comporter en rhéologie que le composite PLA/OMt(12) qui présentait pourtant des thermogrammes DRX typiques des structures parfaitement exfoliées. Notons toutefois que l'analyse des degrés d'exfoliation qui ressort des mesures rhéologiques ne concorde pas toujours avec l'ordre que l'on pourrait établir à partir des thermogrammes de DRX.

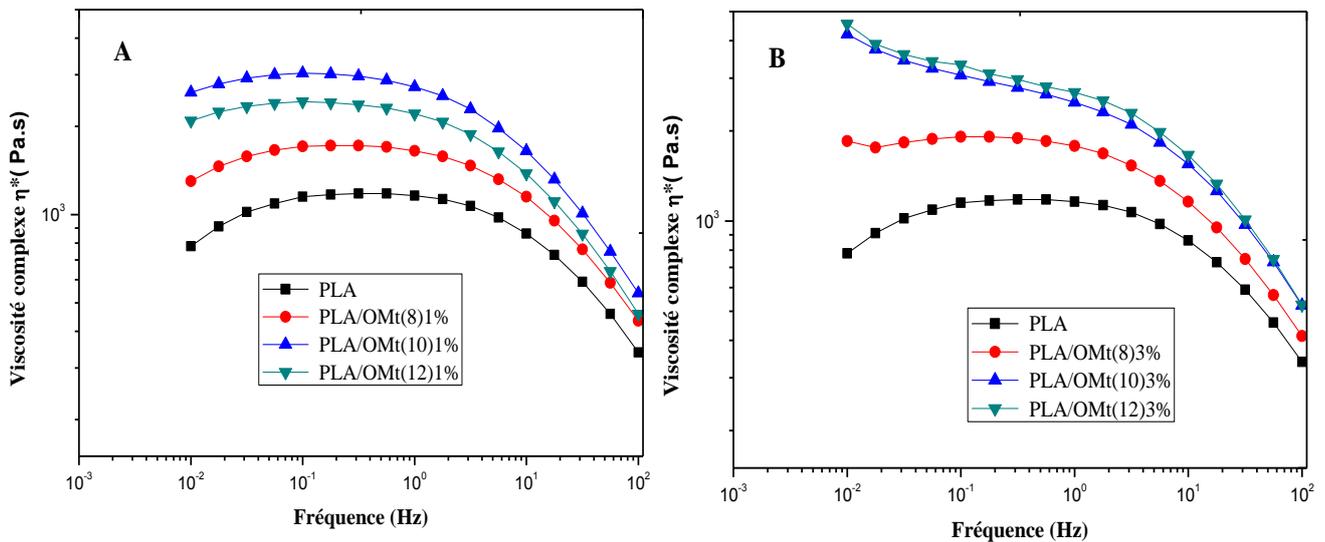


Figure. IV.13. Courbes des viscosité complexes du PLA et des nanocomposites A) PLA/OMT(n)1%, B) PLA/OMT(n)3%

IV.4.3. Observations microscopiques

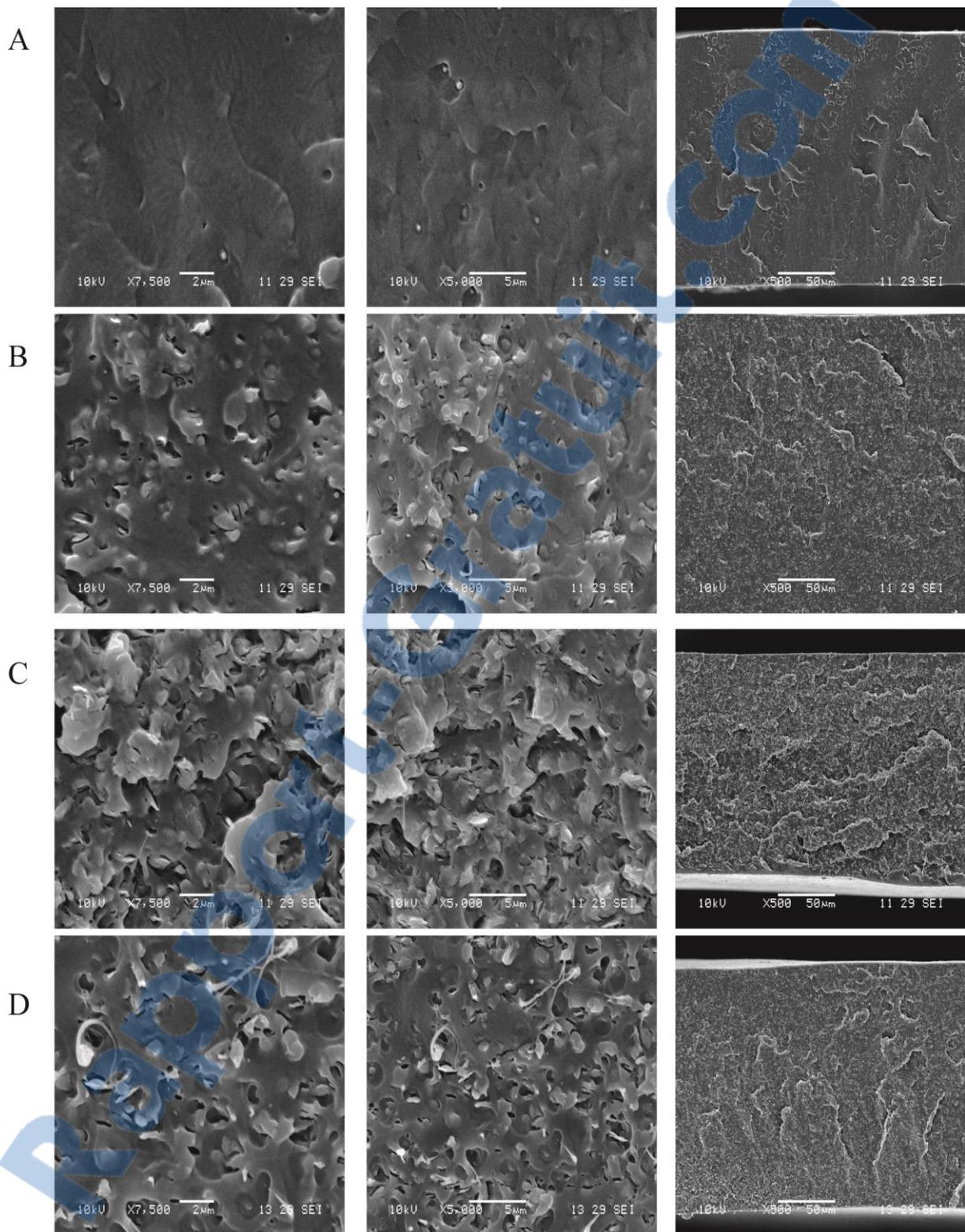
Les études en microscopie électronique constituent une approche locale qui permet d'avoir des renseignements qualitatifs sur la dispersion de l'argile dans la matrice polymère et sur la présence ou l'absence d'amas d'argile dans celle-ci.

IV.4.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique, permet d'observer les agglomérats et la distribution des amas d'argile dans les matrices polymères des nanocomposites en raison des différences de leurs densités de diffusion.¹² La visualisation de l'état de dispersion des argiles à l'échelle de feuillets n'est toutefois pas possible.

Les clichés MEB des échantillons d'hybrides de PLA contenant 1 et 3% des différentes organoargiles sont rassemblés dans la figure **IV.14**. Contrairement au PLA qui présente une surface d'aspect lisse, les sections de surface des échantillons de nanocomposites apparaissent poreuses et montrent des vides, des lacunes et des déformations. Ce comportement est d'autant plus accentué avec l'augmentation des taux de charges (cf les images ((B, C), (D, E) et (F, G)). Ces structures indiquent la formation de craquelures et une déformation plastique du matériau qui sont souvent considérées comme le principal facteur qui conduit à une amélioration de la ductilité et la ténacité à la rupture des nanocomposites d'argile.

La surface des nanocomposites devient d'autant plus homogène pour les composites préparés avec des tensioactifs à chaîne hydrophobe plus longue suggérant ainsi une meilleure compatibilité entre le PLA et l'OMt (cf les images ((C, E, G), (B, D, F). En effet, une mauvaise dispersion des plaquettes d'argile dans le polymère entraîne la création d'une concentration de stress dans les régions entourant les agrégats qui accélère l'amorçage et la propagation des fissures dans le matériau.¹³



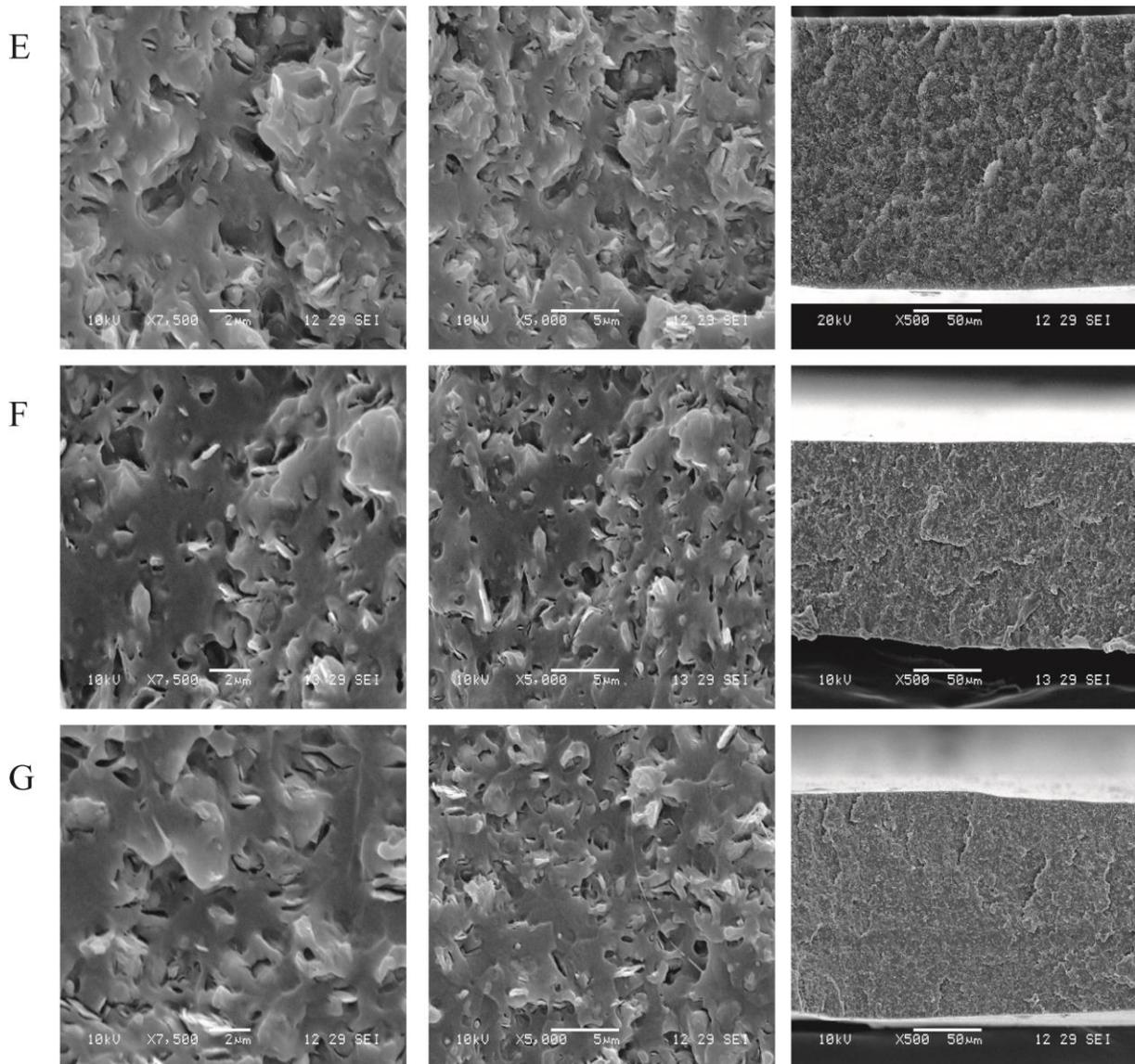


Figure. IV.14. Images MEB des nanocomposites A) PLA, B) PLA/OMt(8)1%, C) PLA/OMt (8)3%, D) PLA/OMt(10)1%, E) PLA/OMt (10)3%, F) PLA/OMt (12)1%,G) PLA/OMt (12)3%.

IV.4.3.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission fournit des informations complémentaires aux analyses rhéologiques et à la diffraction des rayons X. Elle permet de visualiser l'état de dispersion des charges au sein des matrices polymères à l'échelle nanométrique. La figure IV.15 regroupe les images MET des nanocomposites de PLA chargés avec les trois organoargiles OMt(8-4-8), OMt(10-4-10) et OMt(12-4-12) à un taux de charge de 3% pour deux grossissements (20 et 100 nm).

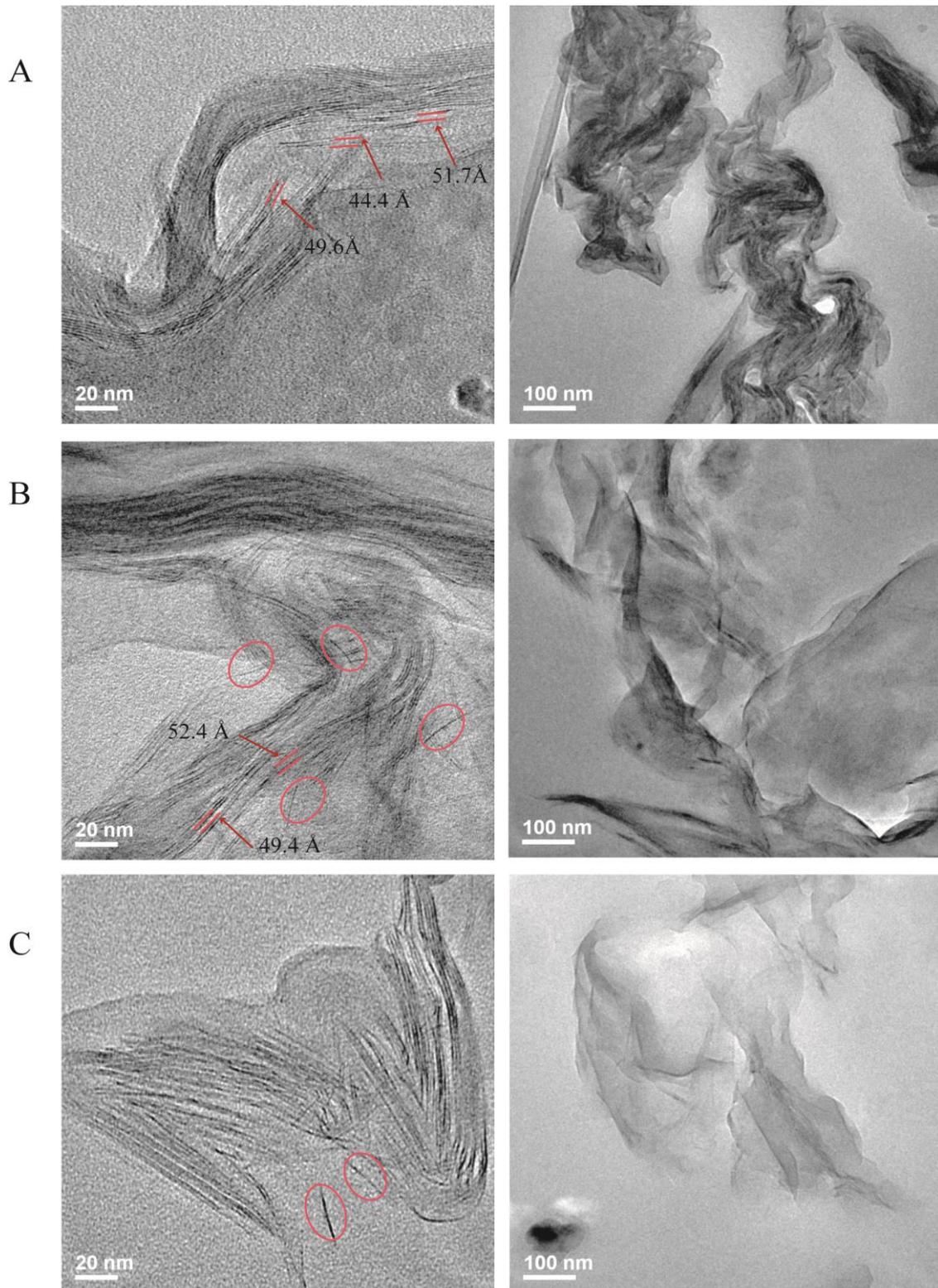


Figure. IV.15. Clichés MET des nanocomposites (A) PLA/OMt(8)3%, (B) PLA/OMt(10)3% et (C) PLA/OMt(12)3%.

On distingue pour le nanocomposite PLA/OMt(12) 3% des feuillets individualisés et homogènement distribués au sein de la matrice de PLA ce qui en faveur d'une morphologie exfoliée. Dans le cas des nanocomposites PLA/OMt(8) 3% et PLA/OMt(10) 3%, on

remarque la présence de feuillets isolés, intercalés et d'empilement de quelques couches d'argile (tactoïdes) ce qui en accord avec une structure mixte partiellement intercalée/exfoliée dans les deux nanobiocomposites.

Les distances interfoliaires moyennes entre les feuillets d'argile ont été mesurées. Elles sont de l'ordre de 42.4-52.4 Å sont ainsi plus grandes par rapport à celles mesurées précédemment pour les organoargiles correspondantes OMt(8-4-8)1CEC et OMt(10-4-10)1CEC confirmant ainsi l'intercalation des chaînes macromoléculaires de PLA entre les feuillets des organoargiles.

IV.4.4. Propriétés thermiques

IV.4.4.1. Analyse thermogravimétrique

Les thermogrammes de PLA et des nanocomposites correspondants sont illustrés dans la figure **IV.16** en fonction de la nature de la charge utilisée.

Tous les nanocomposites présentent une température de début de dégradation supérieure à 300°C. Au-delà de cette température, les nanocomposites élaborés se décomposent graduellement suivant un profil de décomposition en une seule étape.

L'incorporation des nanocharges a provoqué une diminution de la stabilité thermique du PLA. Les températures de début de décomposition ($T_{5\%}$) des nanocomposites ont été sensiblement affectées par l'ajout de nanocharges et diminuent de 8 à 13°C par rapport au PLA (cf tableau **IV.2**). Les températures T_m pour lesquelles la vitesse de dégradation est maximale et les températures correspondants à des pertes de masse de 25, 50 et 75% restent quasiment inchangées par rapport à celles observées pour le PLA.

Ce comportement a déjà été évoqué par plusieurs chercheurs pour des nanocomposites de PLA.^{12,14} Toutefois pour des taux de charges plus élevés, les organoargiles ont souvent un comportement inverse puisqu'elles préviennent la dégradation des nanocomposites à faibles températures mais agissent comme des accélérateurs de dégradation à plus hautes températures. Le mécanisme d'un tel phénomène n'est pas encore clair mais est sûrement lié à la dégradation accélérée des tensioactifs. Les taux de charges faibles utilisés dans cette étude (1 et 3%) sont insuffisants pour induire suffisamment la stabilité thermique.¹⁰

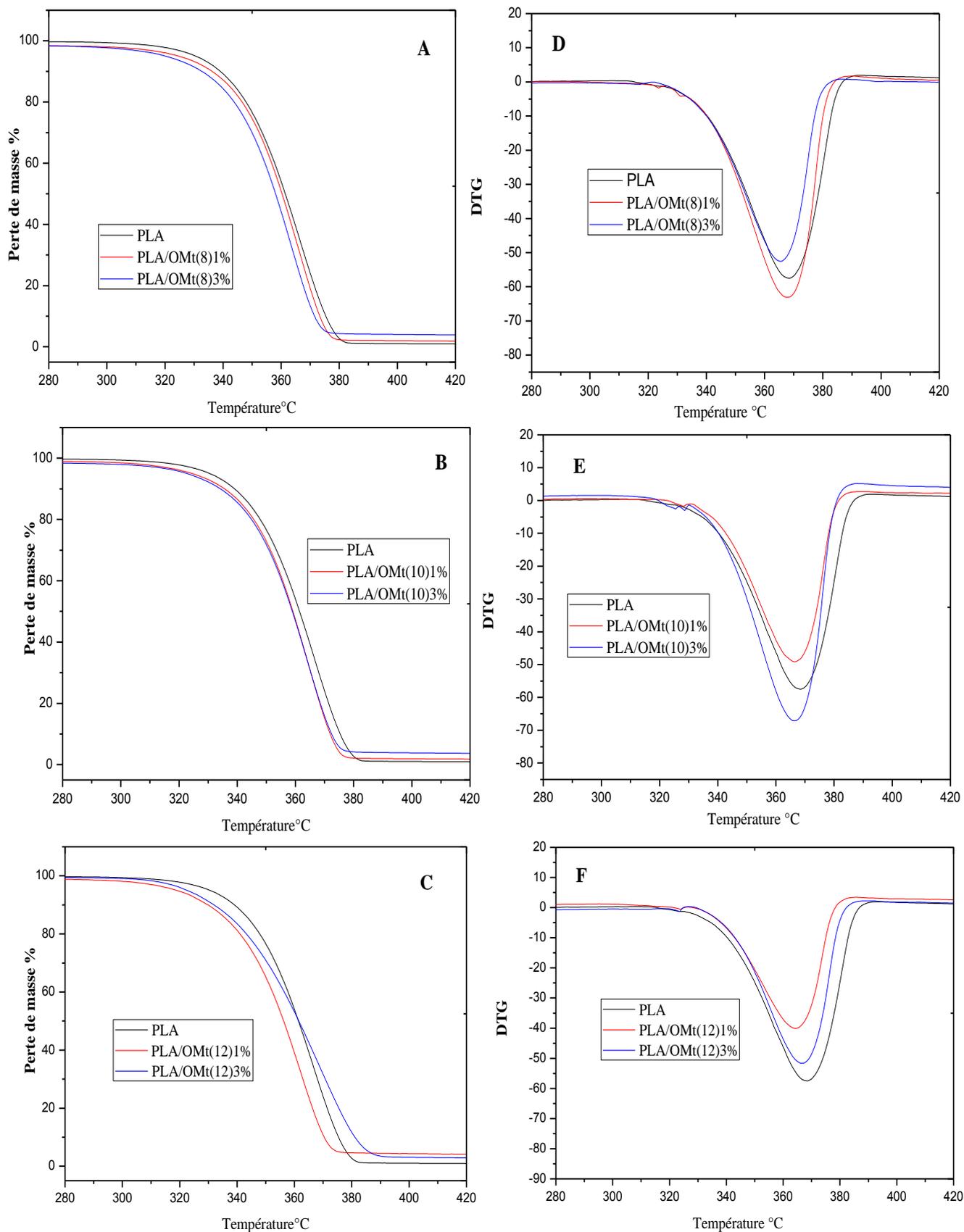


Figure. IV.16. Thermogrammes du PLA et des nanocomposites PLA/OMt.

Tableau.IV.2. Paramètres de dégradation thermique du PLA et des nanocomposites.

Matériaux	Températures de dégradation (°C)					
	T _{5%}	T _{10%}	T _{25%}	T _{50%}	T _{75%}	T _{max}
PLA	328	338	350	361	369	368
PLA/OMt(8) 1%	320	334	349	360	368	367
PLA/OMt(8) 3%	315	331	346	358	365	365
PLA/OMt(10) 1%	320	334	348	359	366	366
PLA/OMt(10) 3%	319	332	348	358	366	366
PLA/OMt(12) 1%	315	328	344	356	364	364
PLA/OMt(12) 3%	320	330	346	361	372	366

IV.4.4.2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Les thermogrammes DSC du PLA et ses nanobiocomposites PLA/OMt sont représentés dans la figure IV.17.

Deux pics endothermiques, correspondant à la température de transition vitreuse (T_g) et au processus de fusion (T_f), et un pic exothermique lié à la température de cristallisation froide (T_{cc}) ont été observés dans les courbes DSC. Les températures de ces transitions ainsi que les enthalpies correspondantes notées respectivement ΔH_m et ΔH_{cc} sont regroupées dans le tableau IV.3.

L'ajout de 1 et 3% en poids des différentes organoargiles à la matrice PLA ne semble pas avoir d'effet significatif sur les températures de transition vitreuse du polymère. Ce comportement a déjà été observé dans de nombreuses études thermiques des nanocomposites de PLA.⁸

Aucune cristallisation n'a été observée durant le refroidissement pour le PLA et ses nanocomposites et ce, quel que soit le taux de charge utilisé. Ce comportement n'est pas nouveau. En effet, l'absence de cristallisation des hybrides de PLA durant le processus de refroidissement, même pour des hautes teneurs en L-lactide, a déjà été rapportée et a été liée au fait que la cristallisation du PLA est trop lente pour permettre un développement significatif de la cristallinité (sauf si celle-ci est induite indirectement par des souches comme c'est le cas des procédés utilisés pour produire des bouteilles).

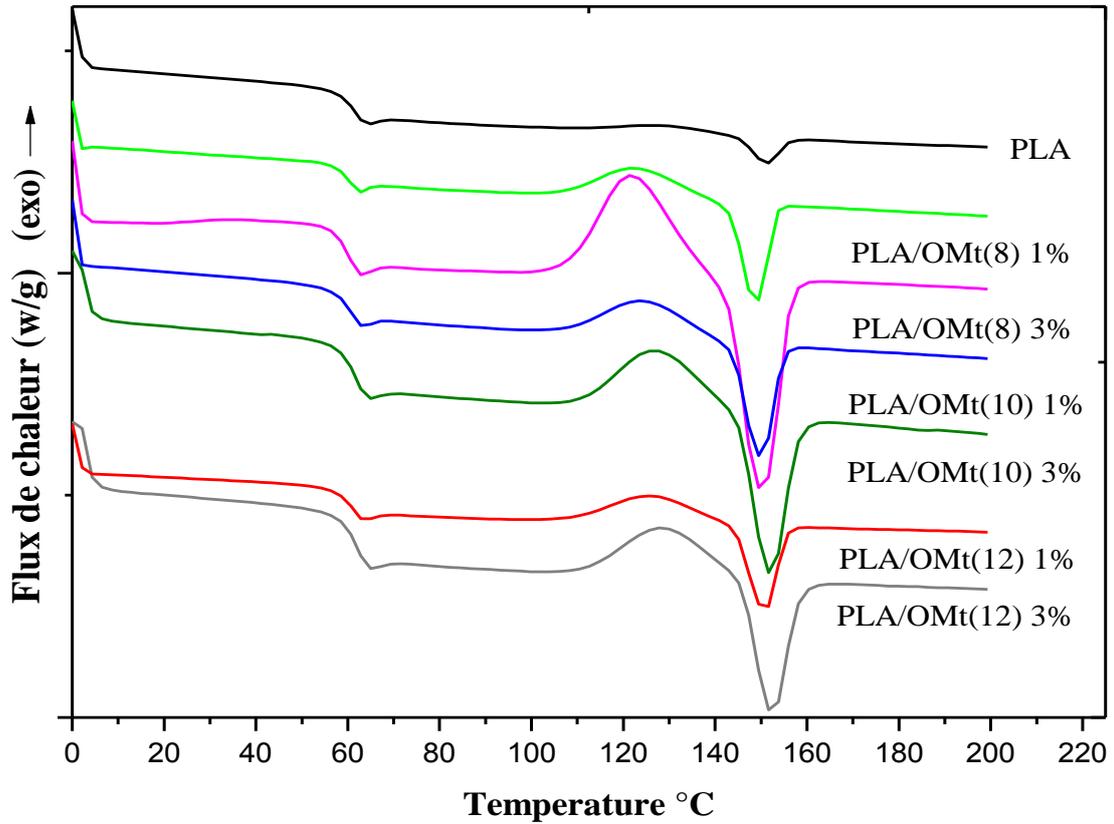


Figure. IV.17. Courbes DSC du PLA et des nanocomposites PLA/OMt.

Tableau.IV.3. Résultats DSC obtenus pour le PLA et les nanocomposites PLA/OMT(n)x%.

Matériaux	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PLA	61.5	127.8	-3.18	150.8	3.13	4.32
PLA/OMt(8)1%	60.6	122.6	-12.36	148.8	12.41	17.13
PLA/OMt(8)3%	60.5	121.6	-16.51	150.1	16.63	23.40
PLA/OMt(10)1%	61.0	124.5	-10.25	150.0	10.54	14.38
PLA/OMt(10)3%	61.8	126.8	-9.07	152.2	9.07	12.80
PLA/OMt(12)1%	61.3	126	-8.59	150.8	8.64	11.92
PLA/OMt(12)3%	62.2	128.5	-6.87	152.5	6.86	9.69

Nous avons toutefois observé la cristallisation en chauffant. Un pic exothermique au-dessus de la T_g est obtenu lié au processus appelé couramment «cristallisation à froid». La cristallisation à froid se produit entre 121,6°C et 128,5°C pour les nanocomposites contre une température de cristallisation pour le PLA pur $T_{cc} = 127,8$ °C.

Le processus de cristallisation du PLA est fortement amélioré par l'ajout de nanocharges. On observe une tendance générale vers la diminution de T_{cc} et l'augmentation de l'enthalpie ΔH_{cc} de la cristallisation à froid (cf figure IV.17). Ce comportement est exacerbé pour les nanocharges à base de tensioactifs à longueur de chaîne hydrophobe courte (T_{cc} diminue de près de 6.2°C pour PLA/MMT (8)3%).

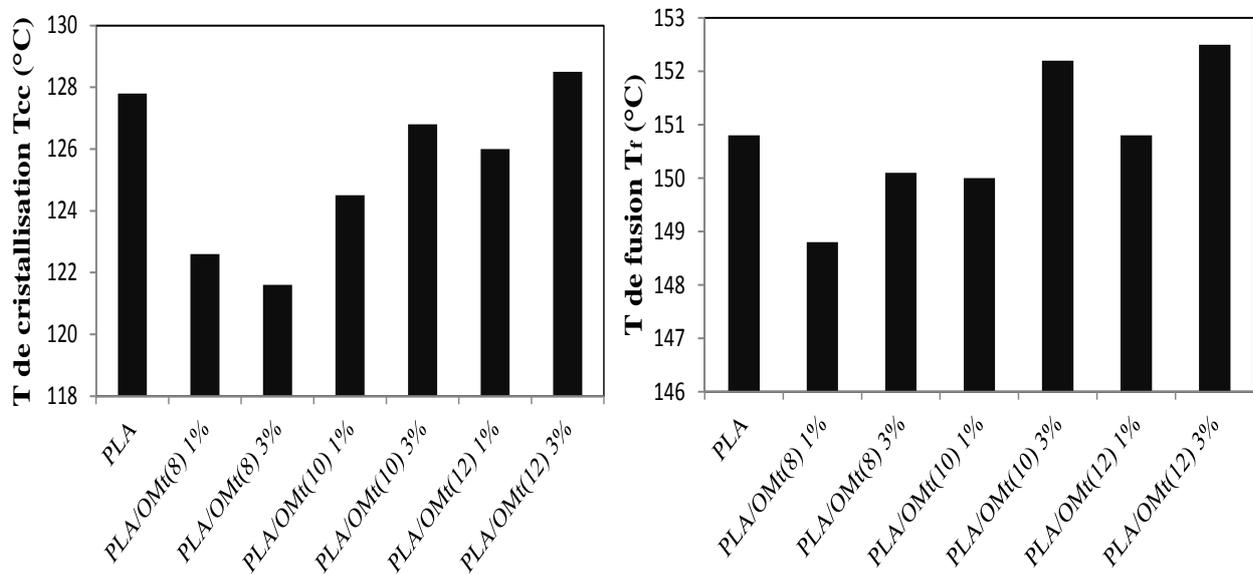


Figure. IV.18. Evolution de T_{cc} et T_f du PLA et des nanocomposites PLA/OMt.

Le taux de cristallinité global X_c a été calculé à l'aide de la relation suivante :^{15 16}

$$X_c(\%) = \left[\frac{\Delta H_f + \Delta H_{cc}}{\Delta H_f^0(1-x)} \right] \times 100 \quad (\text{IV.12})$$

Où : x est la fraction massique de la charge présente dans l'échantillon de nanocomposite.

ΔH_f : est l'enthalpie de fusion spécifique de l'échantillon considéré

ΔH_f^0 : présente la valeur théorique de l'enthalpie de fusion d'un polymère PLA 100 % cristallin à la température d'équilibre thermodynamique (ΔH_0 (PLA)= 146 J/g).¹⁵

ΔH_{cc} : est l'enthalpie de cristallisation froide

Les valeurs de cristallinité globale des nanocomposites sont regroupées dans le tableau IV.3. On note qu'elles sont fortement augmentées par rapport au PLA probablement du fait du

changement de la morphologie de la matrice polymère suite à la dispersion des organoargiles. Cela suggère que les particules d'argiles nanométriques deviennent des sites de nucléation supplémentaires au cours du processus de cristallisation.¹⁷

Le pic de fusion endothermique de cette phase cristalline est observé immédiatement après celle-ci et est situé à $T_f = 148.8-152.8$ °C pour des enthalpies de fusion $\Delta H_f = 6,86-16,63$ J/g. Les nanocomposites à base d'organoargiles préparées à partir de tensioactifs à chaîne hydrophobe longue et à taux de charges élevés présentent des températures de fusion légèrement plus élevées que celle du PLA (Maximum 2°C d'augmentation). L'augmentation de ΔH_f (importante) indique la formation d'une quantité plus importante de cristaux probablement *via* un nouveau processus de nucléation.

Notons que des valeurs similaires des températures de cristallisation à froid et des températures de fusion ont été précédemment rapportées pour le PLA pur ($T_{cc} = 125-130$ °C; $T_f = 151-153$ °C) et les composites PLA / montmorillonite ($T_{cc} = 94-127$ °C; $T_f = 149-154$ °C).^{18,19}

Il apparaît ainsi à travers cette étude que l'ajout d'argile modifiée dans la matrice de PLA affecte considérablement le degré de cristallisation. Les valeurs de χ augmentent tandis que T_{cc} diminuent, ce qui pourrait être expliqué par l'effet de renforcement des nanoargiles et leur rôle en tant qu'agents de nucléation du PLA. Ce comportement devrait affecter positivement les propriétés mécaniques et rhéologiques des nanocomposites préparés.

IV.5. Propriétés mécaniques

De manière générale, les nanocharges utilisées dans les matériaux polymères ont pour effet de renforcer les propriétés mécaniques en termes de rigidité (Module de Young augmente) au détriment de la ductilité (allongement à la rupture diminue).^{16,20,21}

Les essais de traction réalisés sur le PLA et les différents matériaux nanocomposites extrudés et thermocompressés ont permis de mesurer les modules de Young, les allongements à la rupture et les contraintes à la traction. Les résultats sont regroupés dans le tableau **IV.4**.

L'ajout de renforts inorganiques (organoargiles) à la matrice PLA a un effet significatif sur ses propriétés de traction. Tous les nanocomposites présentent des modules élastiques (Module de Young) supérieurs à ceux du PLA. Une amélioration de près de (15-27%) du module élastique a été obtenue pour les nanocomposites en comparaison au PLA. Ce comportement est à relever notamment du fait que les nanocomposites présentent de faibles

teneurs en argile. La présence d'une phase rigide dispersée à l'échelle nanométrique dans la matrice polymère améliore l'adhésion interfaciale entre la charge et la matrice et confère une grande rigidité à la matrice polymère. Le module de Young devient d'autant plus important avec l'augmentation de la concentration en argiles et pour les OMt préparées avec des tensioactifs à chaîne hydrophobe plus longue. L'impact de ces paramètres sur la contrainte à la traction est plus nuancé. Il semblerait, toutefois que la contrainte à la traction augmente dans le cas des nanocomposites à taux de charge égale à 1%. Cela peut être corrélé au taux de cristallinité amélioré pour les taux de charge faibles.

On note également une diminution de l'allongement à la rupture des nanobiocomposites PLA-argile de près de 30%. Ceci est essentiellement attribué au changement de la morphologie de la matrice du fait de l'établissement de fortes interactions entre le polymère et la nanocharge qui affaiblissent la mobilité des chaînes du polymère et diminuent sa ductilité.

L'ajout de la charge OMt(12-4-12)1CEC au PLA avec une teneur de 3% en masse semble être la formulation la plus efficace et permet d'augmenter le module de Young de 27% (de 1418 à 1801 MPa). Ceci est probablement le résultat de la bonne dispersion des feuillets d'argile au sein de la matrice polymère démontrée par les analyses DRX (structures exfoliées). Dans les systèmes exfoliés, les feuillets individualisés ont un grand facteur de forme, donc un rapport surface sur volume élevé (surface spécifique), les interfaces deviennent nombreuses et par conséquent les interactions polymère-argile plus importantes.

Tableau.IV.4. Propriétés mécaniques en traction du PLA et des nanocomposites PLA/OMt.

Matériau	Organoargile	Taux de charge (m %)	Module de Young (MPa)	Contrainte à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PLA	/	-	1418 ± 18	44.8 ± 2.5	5.35 ± 0,3
PLA/OMt(8)1%	OMt(8-4-8)1CEC	1	1628 ± 23	47.8 ± 2.8	3,8 ± 0
PLA/OMt(8)3%	OMt(8-4-8)1CEC	3	1744 ± 34	44.0 ± 0.68	3,4 ± 0,09
PLA/OMt(10)1%	OMt(10-4-10)1CEC	1	1677 ± 36	48.7 ± 1.9	3,75 ± 0,05
PLA/OMt(10)3%	OMt(10-4-10)1CEC	3	1760 ± 45	42.7 ± 2.36	3,4 ± 0,1
PLA/OMt(12)1%	OMt(12-4-12)1CEC	1	1717 ± 102	44.2 ± 1.8	3,5 ± 0,2
PLA/OMt(12)3%	OMt(12-4-12)1CEC	3	1801 ± 76	43.7 ± 1.8	3,3 ± 0,1

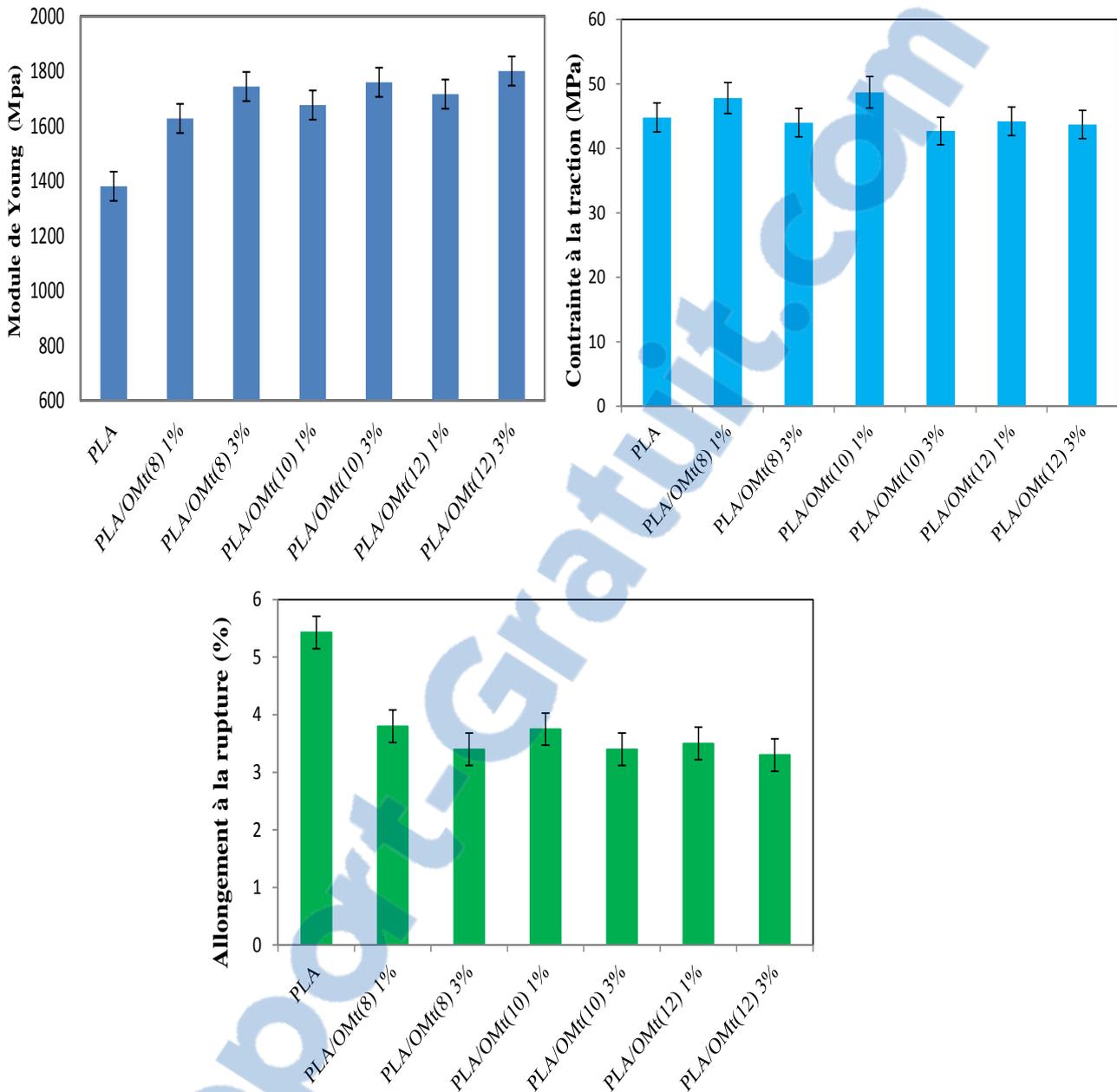


Figure. IV.19. Propriétés mécaniques en traction des nanocomposites PLA/OMt.

IV.6. Les propriétés barrières

La perméabilité d'un film polymère aux gaz est un phénomène complexe qui est régi par quatre processus successifs: a) l'adsorption des molécules de gaz sur la surface du film, b) la dissolution du gaz dans le polymère, c) la diffusion du gaz à travers le film de polymère et enfin, d) la désorption du gaz de l'autre surface du film.

Les feuillets d'argile se comportent comme une phase imperméable dispersée dans un polymère semi-perméable. Grâce à leur imperméabilité et leur géométrie, ils peuvent occuper

une surface importante et retarder ou complètement empêcher le passage ou la diffusion des molécules d'eau et des gaz à travers le film de plastique en formant un chemin tortueux. La délamination et l'orientation des nanofeuillets d'argile s'avèrent être des facteurs très importants qui affectent fortement la perméabilité des films. Par exemple, si les feuillettes ne sont pas placés orthogonalement au flux diffusif, la tortuosité n'est pas optimale et la perméabilité sera moins réduite.²

Parmi les facteurs affectant la perméabilité nous citerons : la fraction de volume libre (FFV), la fraction volumique de la nanoargile, son rapport de forme et son orientation et la cristallinité du polymère.¹³

Perméabilité à la vapeur d'eau (PVE)

Les résultats de perméabilité à la vapeur d'eau du PLA et de ses nanobiocomposites sont regroupés dans le tableau IV.5.

Tableau.IV.5: Perméabilité à la vapeur d'eau du PLA et des nanocomposites PLA/OMt.

Matériaux	Perméabilité à la vapeur d'eau (PVE) $\times 10^{-11}$ (g/m.s.pa)
PLA pur	2.34 \pm 0.05
PLA/OMt(8)1%	1.55 \pm 0.05
PLA/OMt (8)3%	1.28 \pm 0.06
PLA/OMt (10)1%	1.45 \pm 0.063
PLA/OMt (10)3%	1.18 \pm 0.06
PLA/OMt (12)1%	1.51 \pm 0.04
PLA/OMt (12)3%	1.23 \pm 0.03

La matrice de PLA a conduit à une valeur de PVE de $2,34 \cdot 10^{-11}$ g/m.s.Pa qui est en bon accord avec celle rapportée dans la littérature.^{22,23}

On note une réduction conséquente des valeurs de perméabilités à la vapeur d'eau suite à l'ajout de nanocharges au PLA. Celles-ci diminuent pour les nanocomposites étudiés de près de 38 à 49.6% en comparaison au PLA brut.

Les taux de charges plus élevés (3%) conduisent à un abaissement plus important des valeurs de PVE ce qui concorde bien avec les tendances rapportées dans la littérature.²⁴ Une

dispersion plus importante des feuillets d'argile au sein de la matrice polymère engendrerait un chemin plus long à traverser par les molécules de gaz par effet de tortuosité, et par conséquence une diminution de la perméabilité des polymères.²⁴

Il existe aussi une différence de perméabilité entre les 3 types d'organoargiles utilisées. Le nanocomposite préparé avec l'organoargile OMt(10-4-10)1CEC est le plus imperméable et ce, quel que soit la teneur utilisée (3% ou 1%). En effet, une réduction de près de 49.6% de la PVE a été obtenue pour le composite PLA/OMt (10)3% à taux de charge égal à 3% (PVE passe de $2,34.10^{-11}$ pour le PLA à $1,18.10^{-11}$ g/m.s.Pa) et de 38% pour le composite PLA/OMt (10)1% à taux de charge égal à 1% (PVE= $1.45.10^{-11}$ g/m.s.Pa). Ce résultat est à mettre en relation avec les données rhéologiques où on avait noté que c'est ce nanocomposite qui se comportait le mieux sur le plan rhéologique indiquant une bonne dispersion des feuilles d'argiles dans le PLA.

Notons toutefois, que ce nanocomposite PLA/OMt (10) présente un taux de cristallinité intermédiaire entre celle du PLA/OMT(8) et PLA/OMT(12). Il est connu que la présence de cristallinités conduit à la diminution de la perméabilité des gaz du fait de la réduction de la contribution de la phase amorphe perméable (polymère) et à l'accroissement de la tortuosité du chemin de diffusion. Dans notre cas, un compromis entre cristallinité et dispersion et orientation des nanofeuillets d'argile doit être à l'origine des propriétés de perméabilité améliorées du nanocomposite PLA/OMt (10).

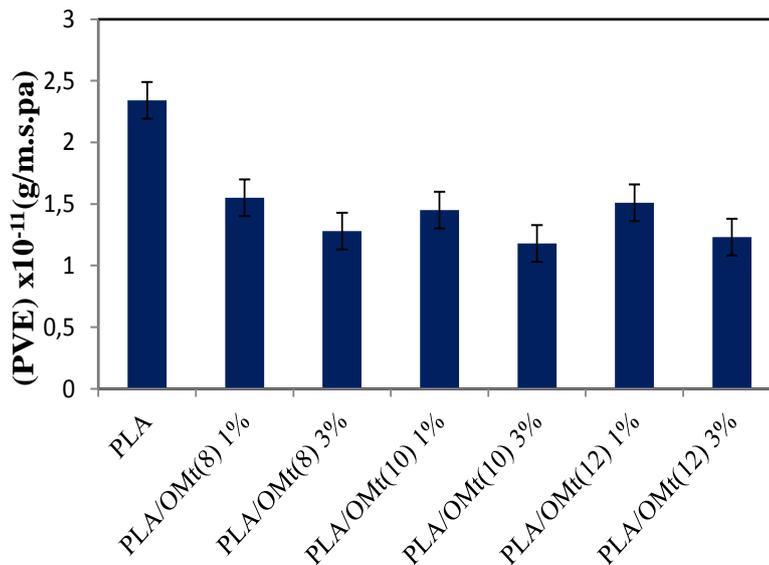


Figure. IV.20. Perméabilité à la vapeur d'eau du PLA et des nanocomposites PLA/OMt.

IV.7. Dégradation hydrolytique du PLA et ses nanocomposites

Le PLA a la faculté de se dégrader dans l'environnement en dioxyde de carbone, eau et méthane sur une période de plusieurs mois à deux ans (alors que les plastiques pétroliers ont besoin de 500 à 1000 ans pour se dégrader).

Le PLA est facilement hydrolysé en présence d'humidité, ses produits d'hydrolyse sont non toxiques pour l'être humain. Le premier stade de dégradation du PLA consiste généralement en l'hydrolyse des liaisons ester du PLA accompagnée d'une réduction de son poids moléculaire à moins de 10 kDa. L'absorption d'eau peut affecter fortement le comportement du PLA en produisant des changements dans sa nature chimique et physique. Dans les composites de PLA, l'eau peut agir comme plastifiant et /ou agent d'hydrolyse de la matrice PLA. La dégradabilité des composites est ainsi souvent accélérée dans un environnement humide. Les propriétés physiques notamment mécaniques des nanocomposites se trouvent souvent détériorées suite à une exposition prolongée à des environnements aqueux.

Nous nous sommes ainsi intéressés dans cette partie à évaluer la capacité d'absorption de l'eau par le PLA et les composites afin d'avoir une idée préliminaire de leur vitesse de dégradation.

La figure IV.21 représente l'évolution du taux d'absorption d'eau en fonction de la racine carrée du temps $t^{1/2}$ d'immersion des films de PLA et des nanocomposites dans l'eau à différentes températures 25 et 40 °C, respectivement. Les quantités maximales d'eau absorbées à l'équilibre M_m sont regroupées dans le tableau IV.6.

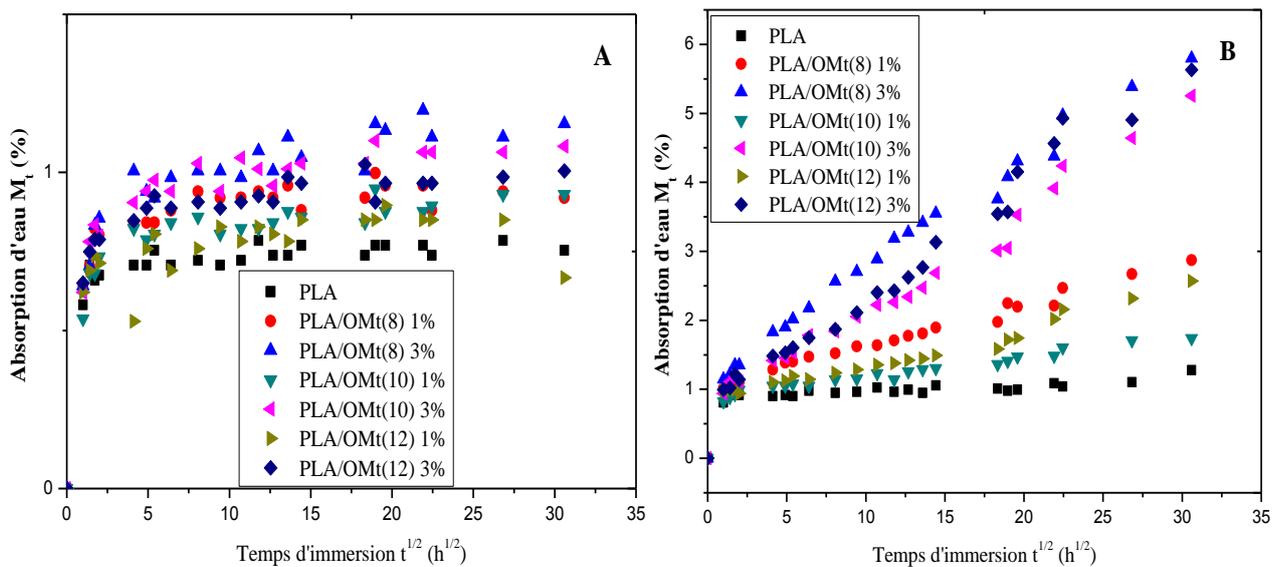


Figure. IV.21. Évolution de l'absorption d'eau par le PLA et ses nanocomposites en fonction de la racine carrée du temps d'immersion à différentes températures A) 25°C et B) 40°C.

Il apparait que l'augmentation de la concentration des argiles dans les nanocomposites affecte de façon significative les taux d'absorptions d'eau. Les hybrides PLA/OMt(n)3% absorbent jusqu'à 1.1 % (à 25°C) et 5.79 % (à 40°C) d'eau contre 0.93 % (à 25°C) et 2.87% (à 40°C) pour leurs analogues PLA/OMt(n) 1 % et 0.78% (à 25°C) et 1.25 % (à 40°C) pour le PLA non modifié.

Des quantités équivalentes d'eau absorbées par des nanocomposites de PLA (1 % en masse) ont été rapportées par Wang et coll,²⁵ Yew et coll⁴ et Deroiné.²⁶

De même, il semble qu'une élévation de la température du bain d'immersion engendre une augmentation significative de la quantité d'eau absorbée. Les nanocomposites absorbant jusqu'à 426% d'eau en plus à 40°C dans le cas des nanocomposites PLA/OMt(n) 3%.

Les augmentations de quantités d'eau absorbée reflètent probablement un début de dégradation des matériaux *via* la formation de microcavités et de microfissures qui constituent des chemins de diffusion de l'eau au sein des matériaux. Ce comportement a été vérifié à travers les images MEB des nanocomposites PLA/OMt(n)3% après une immersion dans l'eau pendant 1, 3, 4, 5, 6 mois à 25°C et 40°C (figure IV.22). De nombreuses microcavités (entourées en rouge) sont observées dès le premier mois d'exposition.

Un autre point intéressant qui ressort des courbes d'absorption est le changement du mécanisme mis en jeu pendant le processus d'absorption de l'eau. L'absorption de l'eau à 25°C par le PLA et ses nanocomposites est contrôlée par la diffusion et suit la loi de diffusion de Fick : la diffusion augmente de manière linéaire en fonction de $t^{1/2}$ jusqu'à arriver à saturation.

Il est possible de calculer le coefficient de diffusion D à partir de la quantité maximale d'eau absorbée à l'équilibre M_m selon l'équation suivante²⁶ :

$$D = \pi \left(\frac{k \cdot h}{4M_m} \right)^2 \quad (\text{IV.12})$$

Ou : k est la pente de la partie initiale linéaire de la courbe $M_t=f(t^{1/2})$ avec M_t représente la masse totale de l'eau diffusée dans le film à l'instant t ,

h est l'épaisseur du film,

M_m est la masse totale d'eau diffusée dans le matériau à l'équilibre.

On note que les valeurs des coefficients de diffusion sont plus importantes pour les nanocomposites PLA/OMT(8) et pour les nanocomposites à taux de charge plus élevé (tableau IV.6).

Un comportement non Fickien est observée pour les tests réalisés à 40°C. Cette tendance a déjà été citée pour les nanocomposites de PLA et attribuée à la dégradation du matériau et au développement de micro craquelures conduisant à la diffusion capillaire de l'eau dans le matériau.

Tableau.IV.6. Valeurs des masses totales d'eau absorbées à saturation et des coefficients de diffusion D du PLA et des nanocomposites PLA/OMt à 25°C.

Matériau	M _m (%)	D. (10 ⁻⁹) [m ² /s]
PLA	0.78	4,2511
PLA/OMt(8)1%	0.93	3,9297
PLA/OMt (8)3%	1.1	2,9297
PLA/OMt (10)1%	0.87	3,4171
PLA/OMt (10)3%	1.1	3,1789
PLA/OMt (12)1%	0.85	4,1228
PLA/OMt (12)3%	1.0	3,3988

Nous avons noté par ailleurs, une perte de masse minime des nanocomposites à 25°C (0.08-0.16%) et à 40°C (0.08-0.63 %) qui peut s'expliquer par le fait que dans ces conditions opératoires, la dégradation préliminaire des matériaux se fait *via* un réarrangement de la structure moléculaire du PLA et non pas par perte de fragments.

Les photos réelles de la dégradation du PLA et ses nanocomposites sont présentées dans les figure IV.23 et IV.24. On constate que les films de nanocomposites ont tendance à blanchir et à devenir plus cassant avec le temps. Les échantillons de nanocomposites préparés avec 1% d'argile sont moins déformés par rapport aux films préparés avec 3% d'argile ce qui est en bon accord avec les résultats gravimétriques et morphologiques.

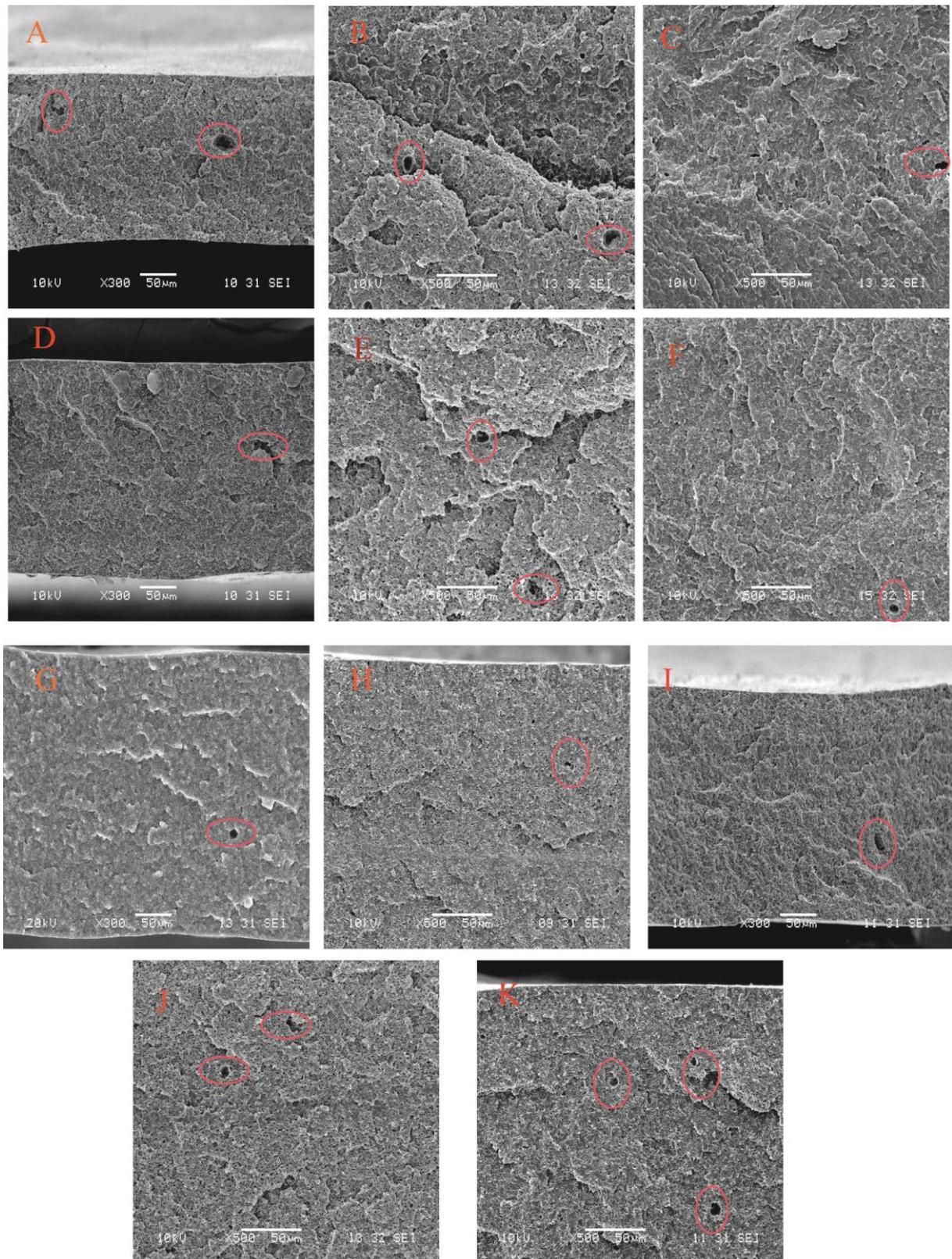


Figure. IV.22. Clichés MEB pour les nanocomposites, A, B, C) PLA/OMt(8)3% ; D, E, F) PLA/OMt(10) 3% après l’immersion dans l’eau pendant 4, 5 et 6 mois; G, H, I, J, K) pour PLA/OMt (12) 3% pour les mois 1, 3, 4, 5 et 6 respectivement.

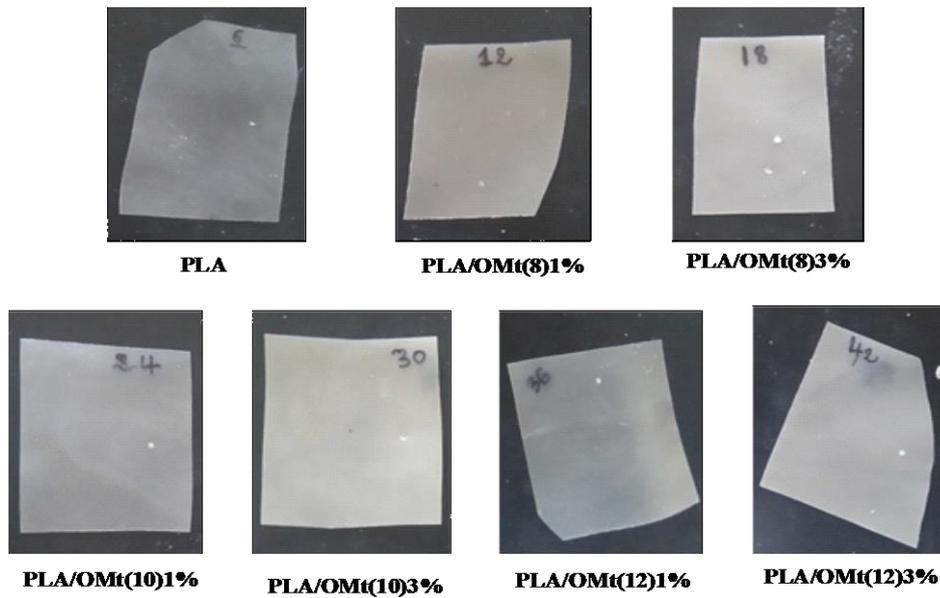


Figure. IV.23. Photos réelles de dégradation hydrolytique avec le temps du PLA et des nanocomposites PLA/OMt à 25°C (après 6 mois).

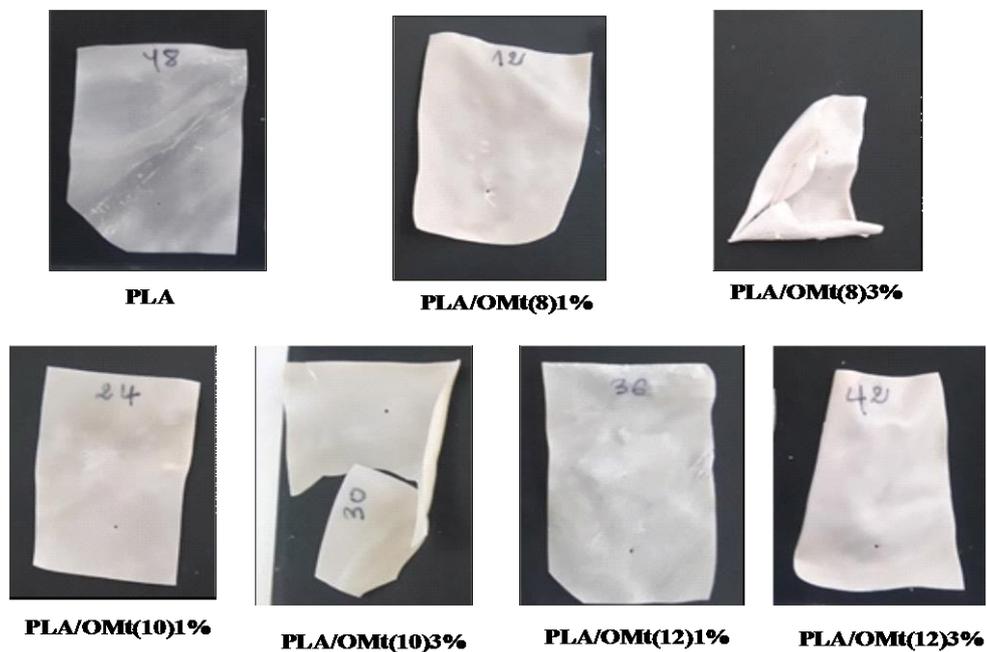


Figure. IV.24. Photos réelles de dégradation hydrolytique avec le temps du PLA et des nanocomposites PLA/OMt à 40°C (après 6 mois).

Conclusion

Des matériaux nanocomposites ont été préparés à partir d'une matrice biodégradable PLA et de trois nanocharges organoargiles modifiées par trois tensioactifs géminés ayant des longueurs de chaînes hydrophobes variables.

Les analyses DRX et TEM ont montré que le nanocomposite à base de l'argile organomodifiée avec le tensioactif Gem 12-4-12 est celui qui présente le meilleur état de dispersion et a conduit à des structures totalement exfoliées.

Les températures de cristallisation froide T_{cc} et les valeurs cristallinité du PLA ont été sensiblement augmentées par l'ajout de nanocharges ce qui pourrait être expliqué par l'effet de renforcement des nanoargiles et leur rôle en tant qu'agents de nucléation du PLA.

Une amélioration significative des propriétés mécaniques en termes de modules de Young, et de contrainte à la rupture ont été aussi mises en évidence pour les nanocomposites et en particulier pour le composite PLA/OMt(12). Les propriétés barrières à la vapeur d'eau ont été également augmentées par l'ajout de l'argile à la matrice de PLA.

Références bibliographiques

- (1) https://www.natureworksllc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_7001D_bottles_pdf.pdf.
- (2) Waché, R. Formulation et caractérisation de polyéthylènes chargés avec des argiles. Propriétés barrière des nanocomposites obtenus, Thèse de Doctorat. Université de Bretagne occidentale, 2004.
- (3) Corre, Y. M.; Bruzaud, S.; Grohens, Y. *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, 298 (11), 1176–1183.
- (4) Yew, G. H.; Mohd Yusof, A. M.; Mohd Ishak, Z. A.; Ishiaku, U. S. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, 90 (3), 488–500.
- (5) Ramanan, K.; Giannelis, E. P. *Am. Chem. Soc.* **1997**, 30, 4097–4102.
- (6) El Achaby, M.; Ennajih, H.; Arrakhiz, F. Z.; El Kadib, A.; Bouhfid, R.; Essassi, E.; Qaiss, A. *Compos. Part B Eng.* **2013**, 51, 310–317.
- (7) Di, Y.; Iannace, S.; Di Maio, E.; Nicolais, L. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2005**, 43 (6), 689–698.
- (8) Darie, R. N.; Paaslaru, E.; Sdrobis, A.; Pricope, G. M.; Hitruc, G. E.; Poiata, A.; Baklavaridis, A.; Vasile, C. *Ind. Eng. Chem. Res* **2014**, 53, 7877–7890.
- (9) Jian, L.; Cixing, Z.; Gang, W.; Delu, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 89, 3609–3617.
- (10) Wu, D.; Wu, L.; Wu, L.; Zhang, M. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91, 3149–3155.
- (11) Singh, S.; Ghosh, A. .; Maiti, S. .; Raha, S.; Gupta, R. .; Bhattacharya, S. *Engineering* **2007**, 47, 21–25.
- (12) Chang, J.; An, Y. U.; Sur, G. S. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2003**, 41 (1), 94–103.
- (13) Yourdkhani, M.; Mousavand, T.; Chapleau, N.; Hubert, P. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, 82, 47–53.
- (14) Ogata, N.; Jimenez, G.; Kawai, H.; Ogihara, T. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1997**, 35, 389–396.
- (15) Araújo, A.; Botelho, G.; Oliveira, M.; Machado, A. V. *Appl. Clay Sci.* **2014**, 88–89, 144–150.
- (16) Fukushima, K.; Tabuani, D.; Arena, M.; Gennari, M.; Camino, G. *React. Funct. Polym.*

- 2013, 73 (3), 540–549.
- (17) Heriarivelo, R. Nanocomposites polymères/montmorillonites: Rôle des interactions générées par la modification des argiles/ polymères sur la morphologie et les propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques, Thèse de doctorat. Université Mohamed V Rabat, 2015.
- (18) Wu, D.; Wu, L.; Wu, L.; Xu, B.; Zhang, Y.; Zhang, M. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2007**, 45, 1100–1113.
- (19) Pluta, M.; Galeski, A.; Alexandre, M.; Paul, M. A.; Dubois, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86 (6), 1497–1506.
- (20) Ozkoc, G.; Kemaloglu, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 114, 2181–2487.
- (21) Chang, J. H.; An, Y. U.; Cho, D.; Giannelis, E. P. *Polymer (Guildf)*. **2003**, 44 (13), 3715–3720.
- (22) Issaadi, K.; Habi, A.; Grohens, Y.; Pillin, I. *Appl. Clay Sci.* **2015**, 107, 62–69.
- (23) Auras, R. A.; Harte, B.; Selke, S.; Hernandez, R. *J. Plast. Film Sheeting* **2003**, 19 (2), 123–135.
- (24) Duan, Z.; Thomas, N. L.; Huang, W. *J. Memb. Sci.* **2013**, 445, 112–118.
- (25) Wang, H.; Sun, X.; Seib, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 84 (6), 1257–1262.
- (26) Ndazi, B. S.; Karlsson, S. *Express Polym. Lett.* **2011**, 5 (2), 119–131.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a porté sur la synthèse et l'évaluation des performances de nouveaux bionanocomposites d'acide polylactique et de charges nanométriques à base de montmorillonites modifiées par des nouvelles structures tensioactives géminés bisammoniums quaternaires.

Ce travail a été réalisé en trois étapes :

D'abord, on s'est intéressé à la synthèse de 15 tensioactifs géminés comportant deux têtes polaires ammoniums quaternaires, deux chaînes hydrophobes de type 4-alkyloxyphenylacetamide et un espaceur éthylénique $(CH_2)_s$ avec des longueurs de chaînes alkyles terminales ($n= 8,10, 12, 14, 16$) et d'espaceur ($s=2, 4, 6$) variables. Tous ces produits ont été caractérisés par spectroscopies IR-TF, RMN 1H et RMN ^{13}C ainsi que par spectrométrie de masse à haute résolution SMHR. Une stratégie de synthèse simple et efficace a été utilisée pour accéder à ces produits, basée sur la double quaternisation de dérivés 2-bromo-N-(4-(alkyloxy)phenyl)acetamides avec des dibromoalcanes commerciaux.

Les propriétés de surface de ces composés notamment les tensions de surface, les concentrations micellaires critiques, les énergies de micellisation de Gibbs et les phénomènes d'agrégation ont été étudiées par tensiométrie, conductimétrie et par analyse de diffusion dynamique de la lumière. Les résultats obtenus montrent clairement la contribution positive du cycle benzène, présent dans la chaîne hydrophobe, sur le comportement de micellisation des tensioactifs. De plus faibles valeurs de cmc de l'ordre de 0.21-0.009 mM ont été obtenues en comparaison avec les analogues géminés classiques décrits dans la littérature. Les interactions de type π - π entre les cycles benzènes doit probablement assister le phénomène d'auto-organisation des molécules tensioactives. Les tensioactifs avec un espaceur hexaméthylène ont donné lieu à une organisation très compacte à l'interface eau-air. Un arrangement "type" des molécules tensioactives a été proposé pour expliquer ce résultat basé sur une conformation recourbée de l'espaceur vers la phase hydrophobe de la micelle qui permet l'optimisation des interactions des cycles benzènes et des fonctions amides de deux molécules voisines au détriment des répulsions électrostatiques des têtes cationiques. Les mesures DLS ont montré que la taille des agrégats augmente de manière progressive avec

Conclusion générale

l'allongement des chaînes hydrophobes et de l'espaceur. Seuls les tensioactifs géminés avec une chaîne hydrophobe octyle, décyle ou dodécyle ont montré une activité biocide envers les microorganismes pathogènes *E. coli*, *S aureus* and *C. albican*. Une balance optimale entre les parties hydrophiles/hydrophobes des tensioactifs ainsi qu'une bonne hydrosolubilité de ces derniers sont les paramètres clés permettant l'interaction des tensioactifs avec la surface des cellules bactériennes.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à la préparation des organoargiles en utilisant les tensioactifs synthétisés et une montmorillonite sodée. Le but étant de la rendre compatible avec le PLA lors de la préparation des nanocomposites. Les données obtenues en DRX, ATG et microscopies électroniques, montrent que l'intercalation des tensioactifs cationiques à l'intérieur des galeries de l'argile a induit une expansion importante de la distance interfoliaire. L'étendue de cette expansion dépend de plusieurs paramètres tels que la concentration du tensioactif et la longueur de la chaîne hydrophobe et de l'espaceur. La distance interfoliaire est d'autant plus grande que la concentration initiale du tensioactif est importante et que les chaînes alkyles et l'espaceur sont plus longs. Différents types d'arrangements des molécules tensioactives à l'intérieur de l'argile ont été proposés.

La dernière partie de cette étude a porté sur l'élaboration des bionanocomposites à base d'acide polylactique (PLA) et de quelques argiles organomodifiées. Les mélanges ont été préparés par voie fondue en utilisant une extrudeuse bis-vis avec des taux de charge faibles (1 et 3%). A partir des analyses DRX, nous avons pu démontrer que la morphologie des bionanocomposites est étroitement dépendante du type de tensioactif utilisé. Alors qu'une morphologie intercalée a été obtenue avec les organoargiles à base de tensioactif à chaîne hydrophobe courte ($n=8, 10$), il a été possible d'accéder à une structure complètement exfoliée pour la nanocharge OMt(12-4-12) obtenue à partir du tensioactif à chaîne hydrophobe longue $n=12$. Ce résultat est très encourageant sachant qu'à ce jour très peu de travaux montrent l'existence de structures exfoliées pour les tensioactifs géminés. Ces résultats ont été corroborés par les mesures rhéologiques.

Les propriétés thermiques des bionanocomposites ont été peu affectées pour les taux de charge faibles en organoargile et ce, en comparaison avec la matrice PLA seule. Toutefois la présence de nanocharges semble augmenter significativement la cristallinité du PLA.

Conclusion générale

Nous avons aussi noté une amélioration significative des propriétés mécaniques (augmentation du module de Young accompagnée d'une diminution de l'allongement à la rupture) et des propriétés barrières pour la vapeur d'eau des nanocomposites en comparaison avec la matrice PLA. Ce comportement est accentué avec l'augmentation du taux d'argile dans le polymère.

L'incorporation de nanocharges d'argile dans la matrice PLA semble aussi affecter le profil de dégradation hydrolytique de ces matériaux. Les taux d'eau absorbés par les nanocomposites sur une période de six mois sont plus importants par rapport au PLA ce qui indique une dégradation plus rapide de ces nouveaux matériaux.

L'ensemble de ces données suggère que ces matériaux présentent un fort potentiel notamment pour des applications dans l'emballage alimentaire.

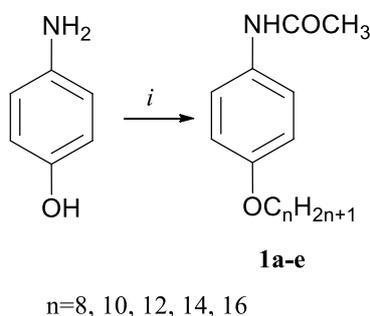
Il serait intéressant de compléter cette étude par les tests bactériologiques des films de nanocomposites élaborés et évaluer le comportement des nanocomposites pour des taux de charges élevés supérieurs à 5 %.

Annexe

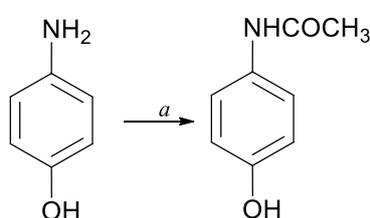
Annexe 1

Protocoles de synthèse :

1.1. Synthèse des N-(4-hydroxyphényl)acétamide (1a-e)

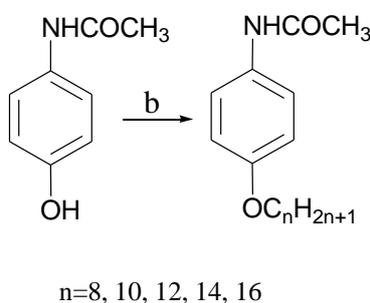


Etape a :



(0.045 mol, 5g) de 4-aminophénol sont mélangés avec 5.5 mL d'anhydride acétique puis 15 mL d'eau distillée sont ajoutés. Le mélange est chauffé sous agitation à reflux (100°C) pendant 5 heures. Après l'arrêt de la réaction, le mélange est refroidi à température ambiante. Le solide obtenu sont filtré, lavé avec un minimum d'eau froide puis recristallisé dans un mélange d'eau distillée/méthanol (1/1). La N-(4-hydroxyphényl) acétamide est obtenu sous forme de cristaux blancs avec un rendement de 91% ($T_f = 171^\circ\text{C}$).

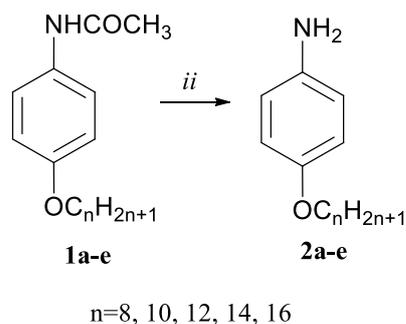
Etape b :



Une solution de (9.92 mmol, 1.49g) de N-(4-hydroxyphényl) acétamide, (14.6 mmol) de 1-bromoalcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$ (n= 8, 10, 12, 14, 16), (19 mmol, 2.62g) de K_2CO_3 et 30 ml de butanone est chauffée sous reflux pendant 48heures. Dès que la réaction est arrêtée, le

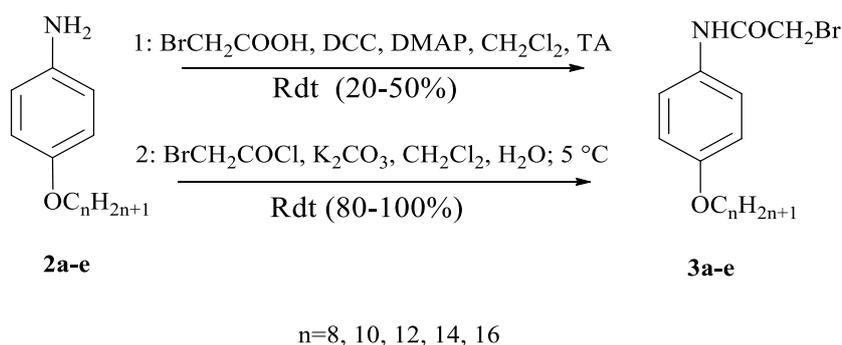
mélange est filtré à chaud, et lavé 2 à 3 fois avec la butanone chaude. Le filtrat est ensuite évaporé et le solide obtenu est recristallisé, si nécessaire, dans l'heptane. Les N-(4-hydroxyphényl) acétamides (**1a-e**) sont obtenus sous forme de solides blancs avec des rendements de 85- 93 %.

1.2. Synthèse des 4-(alkyloxy)aniline (**2a-e**)



(6.15 mmol) de N-(4-(alkyloxy)phényl) acétamide sont mélangés avec 21 mL d'eau distillée. L'ensemble est chauffé à 110°C puis 11 mL d'acide chlorhydrique concentré 37% est additionné goutte à goutte. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 48h. Après arrêt de la réaction, une solution de NaOH (1M) est versée jusqu'à pH basique. Le précipité formé est filtré puis lavé avec l'eau distillée. Les produits sont obtenus avec des rendements de 85- 98 %.

1.3. Synthèse des 2-bromo-N-(4-(alkyloxy) phényl) acétamide (**3a-e**).



Méthode 1 :

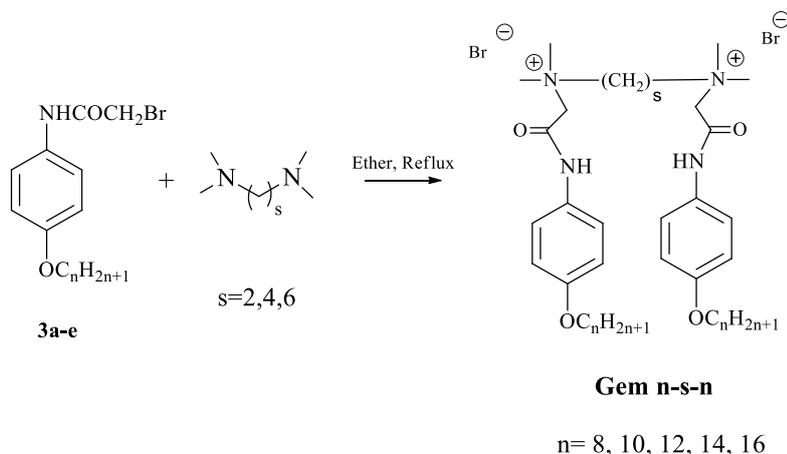
Une solution de (10 mmol) de 4-(alkyloxy)aniline (**2a-e**) dissous dans 30 mL de dichlorométhane est ajoutée goutte à goutte à un mélange d'acide bromoacétique (10 mmol, 1.37g) solubilisé dans 30 mL de dichlorométhane, (11 mmol, 2.26g) de dicyclohexylcarbodiimide (DCC) en présence d'une quantité catalytique de 4-

diméthylaminopyridine (0.1eq). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à température ambiante durant 3 heures. Après filtration et évaporation du solvant, le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant le dichlorométhane. Rdt = 20- 50%.

Méthode 2 :

Dans un ballon bicol, sont dissous (13 mmol) de 4-(alkyloxy)aniline (2a-e) dans 15 mL de dichlorométhane. Une solution de (2.76 g, 20 mmol) de carbonate de potassium solubilisé dans 15 mL d'eau est par la suite ajoutée. Le mélange est refroidi à 5 °C puis une solution de (3.14 g, 20 mmol) de chlorure de bromoacétyle solubilisé dans 15 mL de dichlorométhane est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 3 h. La phase organique est séparée par décantation, lavée avec l'eau (2 fois) puis séchée sous sulfate de magnésium anhydre. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant le dichlorométhane. Rdt = 80- 100 %.

1.4. Synthèse des tensioactifs géminés (gem n-s-n).



(21 mmol) de 2-bromo-N-(4-(alkyloxyphenyl)acétamide sont ajoutés à (10 mmol) de diamine appropriée *N,N,N',N'*-tetraméthylalkanediamine (*N,N,N',N'* tetraméthylethylene-diamine (s=2), *N,N,N',N'*-tetraméthyllbutane-1,4-diamine (s=4) ou *N,N,N',N'*-tetraméthyl-1,6-hexanediamine (s=6)) préalablement dissoute dans 35 mL d'éther d'éthylque, Le mélange est maintenu sous agitation à 40°C pendant 72 heures. La progression de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant comme éluant un mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle (9:1). Le précipité formé est filtré et lavé plusieurs fois avec l'éther d'éthylque afin d'éliminer le produit de départ résiduel puis purifié par recristallisation dans l'éthanol, Les produits sont obtenus sous forme de solides blancs avec des rendements variant de 85-100%.

Rapport-Gratuit.com

Annexe 2

Les souches bactériennes et fongiques ont été fournies par le laboratoire de microbiologie appliquée, Université d'Oran 1. Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration avec Dr. Mustapha Mohamed-Benkada, Dr Nadjia Benhamed et des étudiantes S.S. Daho et S. Houalef.

Les milieux de culture choisis sont

- Le milieu de Chapman pour *S. aureus*.
- Le milieu de Muller Hinton pour *E. coli*
- Le milieu de de Müller Hinton pour *C. albican*.

1. Préparation de l'étalon McFarland

En microbiologie, l'étalon McFarland est utilisé comme référence pour ajuster la turbidité des suspensions bactériennes, de sorte que la concentration finale de l'inoculum soit environ égale à 10^8 UFC/ml ce qui correspond à une densité optique comprise entre 0.08 à 0.10 (cette valeur est mesurée avec un spectrophotomètre UV-Visible à 625 nm).

Il est préparé comme suit : on ajoute à 99,5 mL d'une solution de H_2SO_4 à 0,18M, 0.5 mL d'une solution de $BaCl_2$ à 0,048M.

2. Préparation des souches bactériennes

Après avoir identifié et vérifié la pureté des bactéries, les souches ont été revivifiées dans un milieu de gélose. Elles sont ensemencées par stries après leur incubation à 37°C pendant 24h. 3 à 4 colonies bien isolées sont prélevées et 0.1 mL de chaque colonie isolée a été ajouté et émulsionné dans 5 ml de bouillon nutritif. Après 16 h d'incubation à 37°C une série de dilution est faite pour standardiser la suspension bactérienne.

3. Méthode d'incorporation au milieu de culture

Des solutions aqueuses de tensioactifs à différentes concentrations (2–512 $\mu\text{g/mL}$) sont filtrées sur une membrane millipore 0.45 μm , puis 0.5 mL de chaque solution est additionnée à 9.5 mL du milieu de culture adéquat maintenu en surfusion à 40°C. Après homogénéisation, le mélange est ensuite coulé dans les boîtes de pétri. Après solidification du milieu, 20 μL d'inoculum standardisé sont étalés à la surface du milieu de culture pour obtenir une nappe bactérienne. L'incubation pour les bactéries est réalisée pendant 24h à 37 °C et 72h

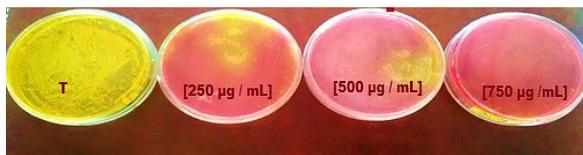
pour la *C. albicans*. Chaque essai est répété trois fois et un essai témoin (sans tensioactif) est aussi réalisé.

Les photos des différentes boîtes de pétri relatives à l'évaluation de l'activité antibactérienne et antifongique des différents tensioactifs sont présentées ci-dessus.

4. Concentration minimale inhibitrice (CMI)

Pour déterminer la CMI des produits testés sur les différents microorganismes, il est nécessaire de travailler sur des cellules microbiennes à des stades de croissance de 20h et à des concentrations similaires. Dans des tubes à hémolyse 1ml de bouillon nutritif stérile estensemencé avec 20µl d'une suspension bactérienne standardisée. Par la suite est ajouté 1 ml de solution de tensioactif, préalablement filtrée sur une membrane millipore de 0.45µm, à chaque tube en concentration croissante. Les tubes sont incubés 12h à 37°C. Chaque essai est répété trois fois et un tube témoin sans produit est aussi réalisé.

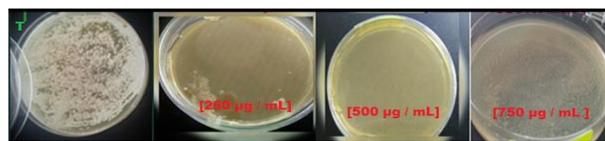
Gem 8-2-8



Gem 8-2-8 sur *S. aureus*



Gem 8-2-8 sur *E. coli*



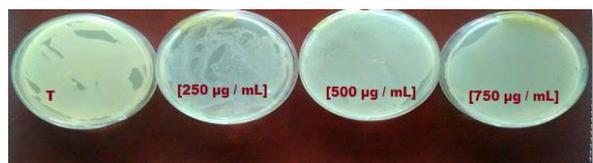
Gem 8-2-8 sur *C. albicans*

- ✓ La croissance de *Candida albicans* est totalement inhibée à partir 500 µg/ml.
- ✓ Pour *Staphylococcus aureus* la croissance est inhibée à la concentration de 750 µg/ml.
- ✓ *Escherichia coli* est insensible aux trois concentrations testées.

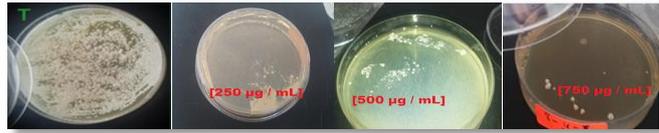
Gem 8-4-8



Gem 8-4-8 sur *S. aureus*



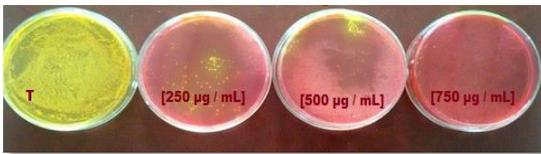
Gem 8-4-8 sur *E. coli*



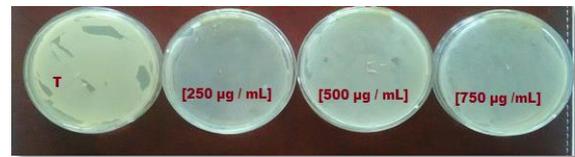
Gem 8-4-8 sur *C. albicans*

- ✓ La croissance de *Candida albicans* et de *Staphylococcus aureus* est totalement inhibée aux 3 concentrations testées.
- ✓ *Escherichia coli* est insensible aux trois concentrations testées.

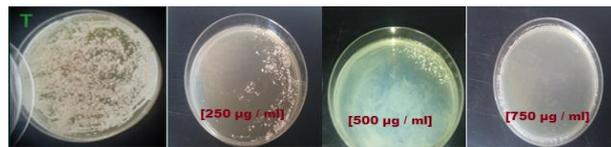
Gem 8-6-8



Gem 8-6-8 sur *S. aureus*



Gem 8-6-8 sur *E. coli*



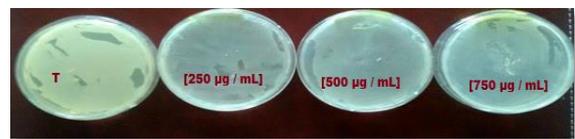
Gem 8-6-8 sur *C. albicans*

- ✓ Efficacité qu'à partir de la concentration de 750 µg/ml pour les 3 souches testées.

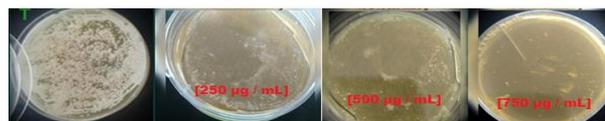
Gem 10-2-10



Gem 10-2-10 sur *S. aureus*



Gem 10-2-10 sur *E. coli*

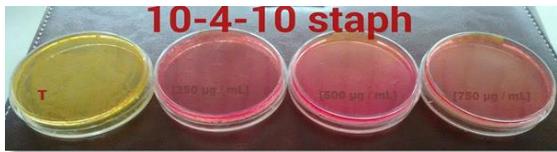


Gem 10-2-10 sur *C. albican*

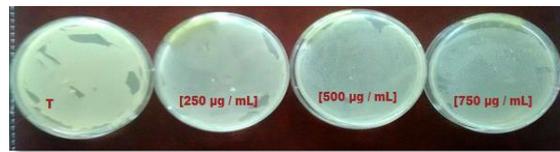
- ✓ *Staphylococcus aureus* est partiellement inhibé par ce produit.
- ✓ *Candida albicans* est inhibé aux 3 concentrations testées.

- ✓ *Escherichia coli* est insensible aux trois concentrations testées.

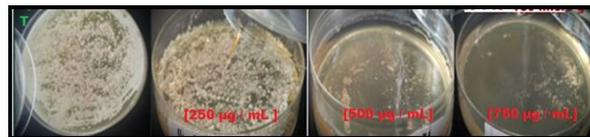
Gem 10-4-10



Gem 10-4-10 sur *S. aureus*



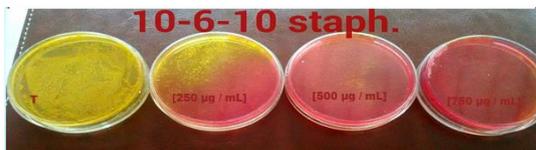
Gem 10-4-10 sur *E. coli*



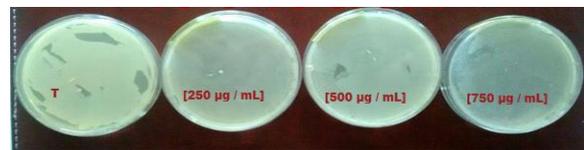
Gem 10-4-10 sur *C. albicans*

- ✓ Les 3 concentrations inhibent totalement la croissance de *Staphylococcus aureus*.
- ✓ *Escherichia coli* est insensible.
- ✓ *Candida albicans* est sensible à partir de la concentration de 500 µg/ml.

Gem 10-6-10



Gem 10-6-10 sur *S. aureus*



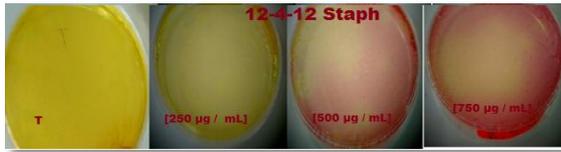
Gem 10-6-10 sur *E. coli*



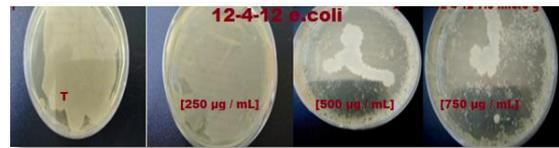
Gem 10-6-10 sur *C. albicans*

- ✓ La croissance de *C. albicans* est inhibée dès la plus faible concentration testée.
- ✓ *S. aureus* est sensible à ce produit et est totalement inhibé à la concentration de 750 µg/ml.
- ✓ Son activité est faible pour *E. coli*.

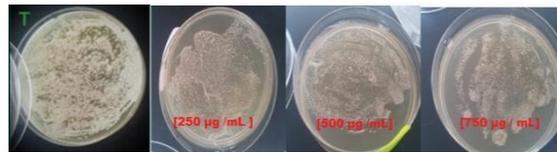
Gem 12-4-12



Gem 12-4-12 sur *E. coli*



Gem 12-4-12 sur *S. aureus*



Gem 12-4-12 sur *C. albicans*

- ✓ *Staphylococcus aureus* est partiellement inhibé par ce produit.
- ✓ *Candida albicans* est inhibé aux 3 concentrations testées.
- ✓ *Escherichia coli* est insensible aux trois concentrations testées.

Résumé

Ce travail porte sur la préparation de nouveaux nanobiocomposites à base de PLA et d'argiles organomodifiées par des tensioactifs géminés. L'objectif étant d'évaluer l'impact des nouvelles structures tensioactives sur la structure et les propriétés thermiques, barrières, mécaniques des matériaux élaborés. Une série de tensioactifs géminés Gem n-s-n a été synthétisée et caractérisée. Leurs propriétés de surface ont été évaluées par tensiomètre et conductimétrie et leur comportement d'agrégation a été suivi par DLS. Les propriétés biologiques de ces tensioactifs vis-à-vis de 2 souches bactériennes et une souche fongique ont été aussi étudiées. Ces tensioactifs ont été choisis pour modifier une montmorillonite sodée par procédé d'échange cationique. Les organoargiles obtenues ont été caractérisées par FT-IR, DRX, ATG, MEB et MET. L'augmentation de la concentration du tensioactif et l'allongement de la chaîne hydrophobe et de l'espaceur conduisent à des organoargiles ayant une distance interfoliaire plus importante. Les organoargiles ont été utilisées par la suite, comme nanorenforts à des taux de charge de 1-3% pour préparer des nanocomposites de PLA à l'état fondu. Les matériaux élaborés ont été caractérisés par la DRX, ATG, DSC, MEB, MET et rhéométrie. Les systèmes obtenus présentent une structure exfoliée ou intercalée. Les propriétés mécaniques évaluées par le test de traction et les propriétés barrières pour la vapeur d'eau ont été sensiblement améliorées. L'étude de la dégradation hydrolytique des nanocomposites a montré une nette augmentation du taux d'absorption de l'eau ce qui est en faveur d'une amélioration de la dégradation des composés.

Mots clés : biocomposite, PLA, tensioactifs géminés, argile, propriétés mécaniques, thermiques et barrières

This work focuses on the preparation of new nanobiocomposites based on PLA and gemini surfactant organomodified clays. The main objective is the evaluation of the impact of this new surfactant on the structure and thermal, barrier, mechanical properties of elaborated materials. A series of quaternary ammonium gemini surfactants Gem n-s-n have been synthesized and characterized. Their surface properties were investigated by tensiometry and electrical conductivity. Their aggregation behaviour has been studied by DLS. The biological properties of the surfactants against 2 bacteria and one fungi have been studied. These surfactants were used to modify a sodium montmorillonite *via* cation exchange process. The resultant organoclays were characterized by FT-IR, XRD, TGA, SEM and TEM. The increase of surfactant amount and hydrophobic chain and spacer length favored the increase of the interlayer space. Some of organoclays were used as nanofillers at 1-3% loading to prepare PLA nanocomposites by melt process. The elaborated materials have been characterized by XRD, TGA, DSC, SEM, and MET and by rheological measurements. The obtained systems exhibit exfoliated or intercalated structures. Mechanical properties, evaluated through tensile test, and barriers properties (WVP) have been significantly improved. The hydrolytic degradation of nanocomposites showed an increase of water absorption which is in favor of improving of degradation of the compounds.

Keywords: biocomposite, PLA, gemini surfactants, clay, mechanical, thermal and barrier properties

هذا العمل يركز على إعداد نانوكمبوزيت مؤلفة من متعدد حمض اللين و طين معدلة عضويا بواسطة مؤثر سطحي جيميني. لغرض دراسة تأثير هذا المؤثر السطحي على تركيبية و الخصائص الحرارية، حاجز بخار الماء و الميكانيكية على المركبات المحضرة. سلسلة جديدة من المؤثر السطحي الجيميني تم تركيبها و تحليلها. خصائصها السطحية تمت دراستها باستعمال الناقلية و ضغط السطح. و قد درس سلوك تجمعها بواسطة DLS. كما تم دراسة نشاطها البيولوجي ضد نوعين من بكتيريا و فطر. هذه المؤثرات السطحية تم استعمالها فيما يلي لتعديل طين من نوع موموغيونيت صودية من خلال طريقة التعويض الكتيوني. الطين العضوية تم تحليلها بواسطة FT-IR، XRD، TGA، SEM و TEM. الزيادة في تركيز المؤثر السطحي و طول السلسلة النافرة من الماء و الفاصل أدت الى الزيادة في الفراغ البيني للطين. لقد تم استعمال هذه الطين العضوية لاحقا كمعزز بتركيزين 1-3 % لاعداد نانوكمبوزيت متعدد حمض اللين بطريقة الخلط في حالة الذوبان. المواد المعدة تم تحليلها ب XRD، TGA، DSC، SEM و TEM بالإضافة الى التحاليل الريولوجية. النظام المتحصل عليه يكشف عن تركيبية مقشرة أو مقحمة. الخصائص الميكانيكية و التي تم تشخيصها باستعمال اختبار الشد و خصائص حاجز الماء أظهرت تحسن ملحوظ. دراسة التدهور في وسط مائي أظهر زيادة في نسبة امتصاص الماء و التي قد أثرت ايجابا في تحسين التدهور.

الكلمات المفتاحية : بيونانوكمبوزيت، PLA، مؤثر سطحي جيميني، طين، الخصائص الميكانيكية، الحرارية و حاجز بخار الماء.



Benzene ring containing cationic gemini surfactants: Synthesis, surface properties and antibacterial activity



Khadidja Taleb^a, Mustapha Mohamed-Benkada^b, Nadjia Benhamed^b, Salima Saidi-Besbes^{a,*}, Yves Grohens^c, Aicha Derdour^a

^a Université Oran 1 Ahmed Ben Bella, Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA), Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes et Appliquées, BP 1524 EL Mnaouer, 31000 Oran, Algeria

^b Département du Vivant et de l'Environnement, Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran-Mohamed Boudiaf (USTO-MB), Bir El Djir, Oran, Algeria

^c IRDL-FRE CNRS 3744, Université de Bretagne Sud, Lorient 56100, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 April 2017

Received in revised form 30 May 2017

Accepted 1 June 2017

Available online 03 June 2017

Keywords:

Gemini surfactant

Quaternary ammonium salt

Surface-active properties

Aggregates

Antimicrobial activity

ABSTRACT

New quaternary ammonium gemini surfactants of the general formula $C_nH_{2n+1}-Ph-NHCOCH_2N^+(CH_3)_2-(CH_2)_s-N^+(CH_3)_2CH_2CONH-Ph-C_nH_{2n+1}$ (with $n = 8, 10, 12, 14, 16$ and $s = 2, 4, 6$) have been synthesized by an efficient synthetic pathway based on the quaternization of *N,N,N',N'*-tetramethylalkylenediamine with 2-bromo-*N*-(4-(alkyloxy) phenyl) acetamides. Their surface properties were investigated by surface tension, electrical conductivity and dynamic light scattering (DLS) measurements. The study shows that the incorporation of a benzene ring in the hydrophobic tail prompts micelle formation which leads to a smaller cmc values in the range of 0.21–0.009 mM compared to analogous geminis bearing alkyl hydrophobic chains. The length of the spacer and the hydrophobic chain has a pronounced effect on the aggregation behavior of surfactants molecules. This was confirmed by the average surfaces occupied by these molecules at the water–air interface calculated from the Gibbs equation. The size of the aggregates was measured by employing dynamic light scattering technique. The antimicrobial activity of investigated surfactants was evaluated against three microorganisms: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* and *Candida albicans*.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Gemini surfactants, also called dimeric surfactants, are composed of two monomeric surfactant molecules linked covalently by a spacer group. Since the pioneer work of Bunton et al. on *bis*-quaternary ammonium bromide gemini surfactants [1], this class of compounds is gaining increasing attention due to their unique properties. In comparison with conventional surfactants, gemini surfactants are known to be much more efficient in reducing the surface tension of water and the interfacial tension of the oil-water interface [2–3]. Besides, they exhibit extremely lower CMC values, better water solubility, unusual micelle structures and aggregation behavior, and interesting rheological properties [4–6]. Thereby, they have found a wide range of applications in advanced technologic domains such as the fabrication of high-porosity materials [7], enhanced oil recovery process [8], genetic science and pharmaceutical applications, detergents, cosmetics, skin and personal care products manufacturing [9–14].

In the last decade, a variety of geminis have been designed and synthesized in the aim to highlight the effect of structural parameters on the physicochemical properties of related surfactants [15–17]. One of the most studied gemini surfactants are *bis*(quaternary alkylammonium bromide) surfactants [18]. The effect of the nature and the length of the spacer group and the hydrophobic chain have been systematically investigated. Alkyl chains have been usually used as hydrophobic tail of gemini surfactants whereas common spacers used to control the separation between the head groups are apolar aliphatic or aromatic group [19], polar polyether group [20], short $(CH_2)_2$ [21] or long $(CH_2)_{6-12}$ methylene group [22], rigid (stilbene [23–24], benzene [25–27], adamantane [28–29]) or flexible (polymethylene) groups [30].

It was shown that the length and the rigidity of the spacer group has a strong influence on different surfactant properties such as cmc, surface tension, water solubility and foaming ability [31]. For instance, Song and Rosen found that geminis with a flexible hydrophilic spacer aggregates more readily than homologous surfactants with a rigid hydrophobic spacer [32]. Similar conclusions were obtained by Wang et al. when comparing the aggregation properties of dicationic quaternary ammonium gemini surfactants bearing diethyl ether, hexyl or *p*-xylyl spacer group by using electrical conductivity and fluorescence measurements

* Corresponding author.

E-mail address: saidi.salima@univ-oran.dz (S. Saidi-Besbes).

[33]. An opposite behavior was obtained for gemini quaternary ammonium salts bearing a rigid adamantane spacer. These compounds exhibited lower surface tension values as compared to conventional gemini quaternary ammonium salts and were able to pack more tightly at the air-water interface thereby promoting self-association in the bulk [34]. Zhang et al. showed that the variation in the CMC values reported in the literature for geminis with spacers different in rigidity is mainly caused by changes in the other properties of the spacer such as the hydrophobicity, the chain length and the π - π stacking for phenyl spacers [35].

Besides these, only few studies have been devoted to the hydrophobic tail rigidity effect on the micellization behavior.

In this context, we report in this work a new family of cationic gemini surfactants bearing 4-alkylbenzene group on the hydrophobic chains, connected through an amide function, to the ammonium headgroup, named as Gem *n-s-n* ($n = 8, 10, 12, 14, 16$ and $s = 2, 4, 6$). The amide moiety is considered as a biodegradable linkage suitable for the preparation of eco-friendly surfactants [36]. The aim of this study is to clarify the effect of benzene ring on the surface properties of gemini surfactants and to highlight a structure-property relationship upon variation in different structural parameters such as hydrocarbon chain and spacer lengths. The surface and bulk properties of these surfactants such as critical micellar concentration (cmc), surface tension (γ_{cmc}), surface area occupied by a molecule at the air-water interface (A_{min}), degree of counterion binding (β) and standard free energy of micellization (ΔG_{mic}^0) have been discussed on the basis of surface tension, conductivity and dynamic light scattering measurements. The antibacterial activity against Gram-positive, Gram-negative and fungi microorganisms was also evaluated.

2. Experimental part

2.1. Characterization

Confirmation of the structures of the intermediates and products was obtained by nuclear magnetic resonance (NMR) and High resolution mass spectrometry (HRMS). ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker 300 MHz spectrometer (Wissembourg, France). Tetramethylsilane was used as an internal reference for chemical shifts. HRMS was carried out using a Finnigan Matt TSQ 7000 mass spectrometer (EIS mode) coupled with liquid chromatography interface.

2.1.1. Conductivity measurements

Conductivities were determined using a digital conductimeter apparatus (OHAUS conductivity STARTER 300C). The cmc was determined by adding adequate quantity of a concentrated surfactant solution to water in order to change the surfactant concentration from concentrations well below the cmc to up to at least 1 to 2 times the cmc. The solutions were thermostated in the cell at 25.0 ± 0.1 °C. The CMC values were estimated from the break point on each curve of conductivity versus surfactant concentration.

2.1.2. Surface tension measurements

The cmc and surface tensions at the cmc values were determined at 25 °C, by the Wilhelmy plate method using a GIBERTINI K100 tensiometer at 25 °C. The tensiometer was calibrated using Millipore water.

2.1.3. Dynamic light scattering (DLS) measurements

Particles size and polydispersity were measured at 25 °C using a Zetasizer Nano-S model (Malvern Instruments Ltd.) equipped with a He-Ne laser ($\lambda = 633$ nm, 4.0 mW). The aqueous solutions were prepared using demineralized water and were filtered through a 0.45 μm filter. The time dependent correlation function of the scattered light intensity was measured at a scattering angle of 173° relative to the laser source (back-scattering detection). The Stokes radius (R_s) of the particles was estimated from their diffusion coefficient (D) using the

Stokes–Einstein equation $D = k_B T / 6 \pi \eta R_s$, where k_B is Boltzmann's constant, T is the absolute temperature, and η is the viscosity of the solvent. All measurements were performed at 25.0 ± 0.1 °C.

2.2. Materials

Chemicals used for the synthesis: 4-aminophenol, 1-bromooctane (99%), 1-bromodecane (98%), 1-bromododecane (97%), 1-bromotetradecane (97%), 1-bromohexadecane (97%), bromoacetyl chloride (95%), *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamine (99%), *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,4-butanediamine (98%), *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexanediamine (99%), butanone (98%) were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification. All other reagents employed were common laboratory materials. The solvents were of commercial grade quality and were dried and distilled before use.

4-(alkyloxy)benzenamine (2a-e) were prepared using a three step procedure from 4-aminophenol according to our previously described procedure [37]. Detailed characterizations can be found in the Supporting information file.

2.2.1. Synthesis of 2-bromo-N-(4-(alkyloxy)phenyl)acetamide (3a-e)

2-bromo-N-(4-(Alkyloxy)phenyl)acetamide (3a-e) were synthesized via a slight modifications of the literature procedures [38]. 13 mmol of 4-(alkyloxy)benzenamine (2a-e) were dissolved in 15 mL of dichloromethane then a solution of (2.76 g, 20 mmol) of potassium carbonate K_2CO_3 dissolved in 15 mL of water was added. The solution was cooled to 5 °C then (3.14 g, 20 mmol) of bromoacetyl chloride dissolved in 15 mL of dichloromethane were added dropwise. The reaction mixture was stirred at room temperature for about 3 h. The aqueous solution was separated and extracted two times with dichloromethane. The organic phase was washed with water then dried over anhydrous sodium sulphate and finally concentrated to yield a white product quantitatively. If required, it can be further purified by flash column chromatography using dichloromethane as eluent.

2.2.1.1. 2-bromo-N-(4-(Octyloxy)phenyl)acetamide (3a). White solid, yield (quantitative), m.p.102 °C, ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.88 (t, 3H, CH_3 , $^3J = 6.88$ Hz), 1.28 (m, 8H, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_4$), 1.44 (m, 2H, CH_2CH_2), 1.76 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.93 (t, 2H, CH_2O , $^3J = 6.55$ Hz), 4.02 (s, 2H, COCH_2Br), 6.86 (d, 2H, Ar-H, $^3J = 8.97$ Hz), 7.39 (d, 2H, Ar-H, $^3J = 8.97$ Hz), 8.04 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): 14.14, 22.68, 26.04, 29.25, 31.83, 68.28, 114.83, 121.97, 129.67, 153.83, 163.15.

2.2.1.2. 2-bromo-N-(4-(decyloxy)phenyl)acetamide (3b). White solid, yield (99%), m.p.105 °C, ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, 3H, CH_3 , $^3J = 6.88$ Hz), 1.26 (m, 12H, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_6$), 1.44 (m, 2H, CH_2CH_2), 1.76 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.93 (t, 2H, CH_2O , $^3J = 6.55$ Hz), 4.01 (s, 2H, COCH_2Br), 6.86 (d, 2H, Ar-H, $^3J = 8.97$ Hz), 7.39 (d, 2H, Ar, $^3J = 8.97$ Hz), 8.05 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 14.16, 22.71, 26.04, 29.25, 29.35, 29.58, 31.92, 68.28, 114.83, 121.97, 129.66, 156.65, 163.16.

2.2.1.3. 2-bromo-N-(4-(dodecyloxy)phenyl)acetamide (3c). White solid, yield (95%), m.p.112 °C, ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.88 (t, 3H, CH_3 , $^3J = 6.88$ Hz), 1.26 (m, 16H, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_8$), 1.44 (m, 2H, CH_2CH_2), 1.76 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.93 (t, 2H, CH_2O , $^3J = 6.55$ Hz), 4.01 (s, 2H, COCH_2Br), 6.86 (d, 2H, Ar-H, $^3J = 9.00$ Hz), 7.39 (d, 2H, Ar-H, $^3J = 9.00$ Hz), 8.05 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 14.15, 22.71, 26.03, 29.25, 29.41, 29.65, 31.93, 68.29, 114.84, 121.96, 129.69, 156.66, 163.16.

2.2.1.4. 2-bromo-N-(4-(tetradecyloxy)phenyl)acetamide (3d). White solid, yield (85%), m.p.114 °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, 3H, CH_3 , $^3J = 6.88$ Hz), 1.25 (m, 20H, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_{10}$), 1.42 (m, 2H, CH_2CH_2), 1.76 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.93 (t, 2H, CH_2O , $^3J = 6.55$ Hz),

4.01 (s, 2H, COCH₂Br), 6.86 (d, 2H, Ar-H, ³J = 9.0 Hz), 7.39 (d, 2H, Ar-H, ³J = 9.0 Hz), 8.06 (s, 1H, NH). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 14.18, 22.73, 26.04, 29.25, 29.42, 29.69, 31.95, 68.27, 114.81, 121.97, 129.64, 156.69, 163.16.

2.2.1.5. 2-bromo-N-(4-(hexadecyloxy)phenyl)acetamide (3e). White solid, yield (80%), m.p. 120 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (t, 3H, CH₃, ³J = 6.88 Hz), 1.25 (m, 24H, C₂H₅(CH₂)₁₂), 1.39 (m, 4H, CH₃CH₂-), 1.76 (m, 2H, CH₂CH₂O-), 3.93 (t, 2H, CH₂O-, ³J = 6.55 Hz), 4.01 (s, 2H, COCH₂Br), 6.86 (d, 2H, Ar-H, ³J = 9.00 Hz), 7.39 (d, 2H, Ar-H, ³J = 9.00 Hz), 8.02 (s, 1H, NH). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 14.10, 22.68, 26.02, 29.24, 29.49, 29.68, 31.92, 68.32, 114.88, 121.94, 129.71, 156.69, 163.10.

2.2.2. Synthesis of Gemini surfactants (Gem n-s-n)

In a typical procedure, 20 mmol of 2-bromo-N-(4-(alkyloxy)phenyl)acetamide (3a-e) were added to 10 mmol of N,N,N',N'-tetramethylalkanediamine dissolved in 35 mL of diethyl ether. The reaction mixture was stirred for 72 h at 40 °C. The progress of the reaction was monitored by thin layer chromatography using a mixture of dichloromethane/ethyl acetate (90:10) as eluent. The obtained solid was filtered, washed several times with diethyl ether then recrystallized from pure ethanol to eliminate the residual conventional surfactant and give the gemini surfactant (Gem n-s-n) with 85–99% yield.

2.2.2.1. Gem 8-2-8. White solid, yield (90%). ¹H NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 0.85 (t, 6H, CH₃, ³J = 6.90 Hz), 1.26 (m, 16H, C₂H₅(CH₂)₄), 1.39 (m, 4H, CH₃CH₂-), 1.68 (m, 4H, CH₂CH₂O-), 3.39 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺), 3.90 (t, 4H, CH₂O-, ³J = 6.49 Hz), 4.33 (s, 4H, N⁺(CH₂)₂N⁺), 4.42 (s, 4H, COCH₂N⁺), 6.87 (d, 4H, Ar-H, ³J = 9.08 Hz), 7.46 (d, 4H, Ar-H, ³J = 9.08 Hz), 10.58 (s, 2H, NH). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 14.94, 22.06, 25.5, 28.66, 28.76, 31.22, 52.5, 55.61, 61.84, 67.50, 114.41, 121.36, 130.37, 155.41, 160.91. HRMS (ESI): m/z 320.2458 (calculated), 320.2466 (found), [M-2Br]²⁺.

2.2.2.2. Gem 10-2-10. White solid, yield (87%). ¹H NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 0.85 (t, 6H, ³J = 6.76 Hz, CH₃), 1.24 (m, 24H, C₂H₅(CH₂)₆), 1.38 (m, 4H, CH₃CH₂-), 1.67 (m, 4H, CH₂CH₂O-), 3.34 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺), 3.89 (t, 4H, CH₂O-, ³J = 6.45 Hz), 4.31 (s, 4H, N⁺(CH₂)₂N⁺), 4.39 (s, 4H, COCH₂N⁺), 6.84 (d, 4H, Ar-H, ³J = 9.06 Hz), 7.42 (d, 4H, Ar-H, ³J = 9.04 Hz), 10.54 (s, 2H, NH). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 13.93, 22.08, 25.50, 28.69, 28.80, 28.96, 29.00, 31.27, 52.52, 55.58, 61.80, 67.49, 114.39, 121.34, 130.38, 155.40, 160.90. HRMS (ESI): m/z 348.2771 (calculated), 348.2776 (found), [M-2Br]²⁺.

2.2.2.3. Gem 12-2-12. White solid, yield (88%). ¹H NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 0.85 (t, 6H, ³J = 6.87 Hz, CH₃), 1.24 (m, 32H, C₂H₅(CH₂)₈), 1.38 (m, 4H, CH₃CH₂-), 1.68 (m, 4H, CH₂CH₂O-), 3.38 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺), 3.90 (t, 4H, CH₂O-, ³J = 6.48 Hz), 4.32 (s, 4H, N⁺(CH₂)₂N⁺), 4.40 (s, 4H, COCH₂N⁺), 6.83 (d, 4H, Ar-H, ³J = 9.04 Hz), 7.42 (d, 4H, Ar-H, ³J = 9.03 Hz), 10.56 (s, 2H, NH). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 14.42, 22.56, 25.99, 29.18, 29.28, 29.48, 31.76, 53.09, 55.98, 58.46, 68.12, 114.91, 121.91, 130.86, 155.93, 161.50.

2.2.2.4. Gem 14-2-14. White solid, yield (81%). ¹H NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 0.86 (t, 6H, ³J = 6.82 Hz, CH₃), 1.26 (m, 40H, C₂H₅(CH₂)₁₀), 1.40 (m, 4H, CH₃CH₂-), 1.67 (m, 4H, CH₂CH₂O-), 3.42 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺), 3.93 (t, 4H, CH₂O-, ³J = 6.49 Hz), 4.35 (s, 4H, N⁺(CH₂)₂N⁺), 4.45 (s, 4H, COCH₂N⁺), 6.86 (d, 4H, Ar-H, ³J = 8.95 Hz), 7.46 (d, 4H, Ar-H, ³J = 8.95 Hz), 10.60 (s, 2H, NH). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 13.38, 21.57, 25.08, 28.18, 28.31, 28.50, 30.81, 52.29, 55.60, 62.29, 67.50, 114.32, 121.31, 130.04, 155.38, 164.47.

2.2.2.5. Gem 16-2-16. White solid, yield (85%). ¹H NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 0.86 (t, 6H, ³J = 6.50 Hz, CH₃), 1.25 (m, 48H, C₂H₅(CH₂)₁₂), 1.40 (m, 4H, CH₃CH₂-), 1.69 (m, 4H, CH₂CH₂O-), 3.41 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺),

3.93 (t, 4H, CH₂O-, ³J = 6.23 Hz), 4.34 (s, 4H, N⁺(CH₂)₂N⁺), 4.43 (s, 4H, COCH₂N⁺), 6.86 (d, 4H, Ar-H, ³J = 8.57 Hz), 7.45 (d, 4H, Ar-H, ³J = 8.57 Hz), 10.48 (s, 2H, NH). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 14.23, 22.43, 25.95, 28.79, 29.04, 29.19, 29.39, 31.68, 53.18, 56.60, 68.45, 115.18, 122.18, 127.02, 158.19, 166.17.

2.2.2.6. Gem 8-4-8. White solid, yield (quantitative). ¹H NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 0.85 (t, 6H, ³J = 6.96 Hz, CH₃), 1.26 (m, 16H, C₂H₅(CH₂)₄), 1.38 (m, 4H, CH₃CH₂-), 1.68 (m, 4H, CH₂CH₂O-), 1.80 (m, 4H, N⁺CH₂(CH₂)₂CH₂N⁺), 3.26 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺), 3.61 (s, 4H, CH₂N⁺), 3.91 (t, 4H, CH₂O-, ³J = 6.50 Hz), 4.32 (s, 4H, COCH₂N⁺), 6.90 (d, 4H, Ar-H, ³J = 9.04 Hz), 7.50 (d, 4H, Ar-H, ³J = 9.04 Hz), 10.59 (s, 2H, NH). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 13.94, 19.24, 22.06, 25.48, 28.64, 28.72, 31.21, 51.32, 62.63, 63.47, 67.52, 114.51, 121.26, 130.51, 155.42, 161.24. HRMS (ESI): m/z 334.2615 (calculated), 334.2629 (found), [M-2Br]²⁺.

2.2.2.7. Gem 10-4-10. White solid, yield (100%). ¹H NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 0.86 (t, 6H, ³J = 6.34 Hz, CH₃), 1.26 (m, 24H, C₂H₅(CH₂)₆), 1.40 (m, 4H, CH₃CH₂-), 1.69 (m, 4H, CH₂CH₂O-), 1.88 (m, 4H, N⁺CH₂(CH₂)₂CH₂N⁺), 3.30 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺), 3.66 (s, 4H, CH₂N⁺), 3.93 (t, 4H, CH₂O-, ³J = 6.41 Hz), 4.38 (s, 4H, CH₂N⁺), 6.90 (d, 4H, Ar-H, ³J = 8.53 Hz), 7.52 (d, 4H, Ar-H, ³J = 8.53 Hz), 10.57 (s, 2H, NH). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 13.88, 19.08, 21.57, 25.05, 28.17, 28.45, 30.81, 51.13, 62.51, 63.71, 67.50, 114.36, 121.67, 130.26, 155.32, 160.82.

2.2.2.8. Gem 12-4-12. White solid, yield (97%). ¹H NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 0.84 (t, 6H, ³J = 6.86 Hz, CH₃), 1.23 (m, 32H, C₂H₅(CH₂)₈), 1.37 (m, 4H, CH₃CH₂-), 1.67 (m, 4H, CH₂CH₂O-), 1.82 (m, 4H, N⁺-CH₂(CH₂)₂CH₂N⁺), 3.27 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺), 3.63 (s, 4H, CH₂N⁺), 3.90 (t, 4H, CH₂O-, ³J = 6.45 Hz), 4.36 (s, 4H, CH₂N⁺), 6.87 (d, 4H, Ar-H, ³J = 9.02 Hz), 7.50 (d, 4H, Ar-H, ³J = 9.02 Hz), 10.62 (s, 2H, NH). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 13.92, 19.27, 22.09, 25.56, 28.67, 28.79, 31.29, 51.32, 62.36, 63.54, 67.52, 114.45, 121.24, 130.56, 155.41, 161.23.

2.2.2.9. Gem 14-4-14. White solid, yield (90%). ¹H NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 0.84 (t, 6H, ³J = 6.78 Hz, CH₃), 1.23 (m, 40H, C₂H₅(CH₂)₁₀), 1.37 (m, 4H, CH₃CH₂-), 1.67 (m, 4H, CH₂CH₂O-), 1.81 (m, 4H, N⁺-CH₂(CH₂)₂CH₂N⁺), 3.27 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺), 3.62 (s, 4H, CH₂N⁺), 3.90 (t, 4H, CH₂O-, ³J = 6.43 Hz), 4.33 (s, 4H, CH₂N⁺), 6.88 (d, 4H, Ar-H, ³J = 8.96 Hz), 7.50 (d, 4H, Ar-H, ³J = 8.96 Hz), 10.60 (s, 2H, NH). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 13.87, 19.19, 22.01, 25.43, 28.64, 28.72, 28.92, 28.99, 31.21, 51.31, 61.12, 62.40, 63.49, 67.49, 114.45, 121.20, 130.50, 155.38, 161.18.

2.2.2.10. Gem 16-4-16. White solid, yield (93%). ¹H NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 0.85 (t, 6H, ³J = 6.97 Hz, CH₃), 1.25 (m, 48H, C₂H₅(CH₂)₁₂), 1.40 (m, 4H, CH₃CH₂-), 1.69 (m, 4H, CH₂CH₂O-), 1.80 (m, 4H, N⁺CH₂(CH₂)₂CH₂N⁺), 3.28 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺), 3.64 (s, 4H, CH₂N⁺), 3.93 (t, 4H, CH₂O-, ³J = 6.50 Hz), 4.33 (s, 4H, COCH₂N⁺), 6.90 (d, 4H, Ar-H, ³J = 9.03 Hz), 7.48 (d, 4H, Ar-H, ³J = 9.03 Hz), 10.49 (s, 2H, NH). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 13.46, 19.08, 21.65, 25.13, 28.25, 28.36, 28.59, 30.88, 51.28, 62.53, 63.58, 67.55, 114.43, 121.28, 130.19, 155.41, 160.89.

2.2.2.11. Gem 8-6-8. White solid, yield (89%). ¹H NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 0.85 (t, 6H, ³J = 6.89 Hz, CH₃), 1.25 (m, 16H, C₂H₅(CH₂)₄), 1.34 (m, 4H, CH₃CH₂-), 1.34 (m, 4H, N⁺C₂H₄(CH₂)₂C₂H₄N⁺), 1.67 (m, 4H, CH₂CH₂O), 1.80 (m, 4H, N⁺CH₂CH₂), 3.27 (s, 12H, (CH₃)₂N⁺), 3.54 (s, 4H, N⁺CH₂), 3.90 (t, 4H, CH₂O-, ³J = 6.49 Hz), 4.36 (s, 4H, COCH₂N⁺), 6.89 (d, 4H, Ar-H, ³J = 9.06 Hz), 7.52 (d, 4H, Ar-H, ³J = 9.05 Hz), 10.66 (s, 2H, NH). ¹³C NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 14.40, 21.15, 22.54, 25.57, 25.97, 29.19, 29.21, 31.69, 51.77, 62.53, 64.99, 68.05, 115.01, 121.71, 131.10, 155.93, 161.79. HRMS (ESI): m/z 348.2771 (calculated), 348.2270 (found), [M-2Br]²⁺.

2.2.2.12. *Gem 10-6-10*. White solid, yield (89%). ^1H NMR (300 MHz, DMSO d_6): δ 0.84 (t, 6H, $^3J = 6.87$ Hz, CH_3), 1.24 (m, 24H, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2$), 1.33 (m, 8H, CH_3CH_2 and $\text{N}^+\text{C}_2\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$), 1.67 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.79 (m, 4H, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.26 (s, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$), 3.54 (m, 4H, N^+CH_2), 3.90 (t, 4H, CH_2O , $^3J = 6.45$ Hz), 4.34 (s, 4H, COCH_2N^+), 6.88 (d, 4H, Ar-H, $^3J = 9.02$ Hz), 7.48 (d, 4H, Ar-H, $^3J = 9.02$ Hz), 10.62 (s, 2H, NH). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO d_6): 13.88, 21.60, 22.02, 25.05, 25.43, 28.60, 28.71, 28.88, 28.93, 31.22, 51.23, 62.10, 64.30, 67.47, 114.96, 121.17, 130.49, 155.37, 161.25.

2.2.2.13. *Gem 12-6-12*. White solid, yield (88%). ^1H NMR (300 MHz, DMSO d_6): δ 0.84 (t, 6H, $^3J = 6.86$ Hz, CH_3), 1.23 (m, 32H, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_8$), 1.33 (m, 8H, CH_3CH_2 and $\text{N}^+\text{C}_2\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$), 1.67 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.78 (m, 4H, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.25 (s, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$), 3.54 (m, 4H, N^+CH_2), 3.90 (t, 4H, CH_2O , $^3J = 6.46$ Hz), 4.30 (s, 4H, COCH_2N^+), 6.89 (d, 4H, Ar-H, $^3J = 8.99$ Hz), 7.48 (d, 4H, Ar-H, $^3J = 8.98$ Hz), 10.54 (s, 2H, NH).

2.2.2.14. *Gem 14-6-14*. White solid, yield (92%). ^1H NMR (300 MHz, DMSO d_6): δ 0.85 (t, 6H, $^3J = 6.70$ Hz, CH_3), 1.25 (m, 40H, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_{10}$), 1.37 (m, 8H, CH_3CH_2 and $\text{N}^+\text{C}_2\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$), 1.68 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.81 (s, 4H, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.26 (s, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$), 3.55 (s, 4H, N^+CH_2), 3.92 (t, 4H, CH_2O , $^3J = 5.90$ Hz), 4.32 (s, 4H, COCH_2N^+), 6.88 (d, 4H, Ar-H, $^3J = 8.29$ Hz), 7.49 (d, 4H, Ar-H, $^3J = 8.29$ Hz), 10.48 (s, 2H, NH). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO d_6): 14.24, 22.19, 22.43, 25.59, 25.91, 29.04, 29.15, 29.37, 31.67, 51.97, 63.09, 65.29, 68.33, 115.21, 121.99, 130.05, 156.16, 161.76.

2.2.2.15. *Gem 16-6-16*. White solid, yield (94%). ^1H NMR (300 MHz, DMSO d_6): δ 0.86 (t, 6H, $^3J = 6.73$ Hz, CH_3), 1.25 (m, 48H, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_{12}$), 1.37 (m, 8H, CH_3CH_2 and $\text{N}^+\text{C}_2\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$), 1.68 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.81 (s, 4H, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.26 (s, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$), 3.54 (s, 4H, N^+CH_2), 3.92 (t, 4H, CH_2O , $^3J = 6.46$ Hz), 4.32 (s, 4H, COCH_2N^+), 6.89 (d, 4H, Ar-H, $^3J = 8.88$ Hz), 7.50 (d, 4H, Ar-H, $^3J = 8.78$ Hz), 10.50 (s, 2H, NH). ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO d_6): 14.20, 22.21, 22.40, 25.60, 25.90, 29.07, 29.14, 29.34, 31.64, 52.08, 63.19, 65.32, 68.43, 115.31, 122.1, 133.93, 156.09, 161.82.

2.3. Antimicrobial activity

Antibacterial and antifungal activities of Gem n-s-n surfactants were evaluated using measurement of Minimal Inhibitory Concentration (MIC; lowest concentration of compound at which in vitro tested microorganism do not show visible growth after incubation [39]) and Minimal Lethal Concentrations (MLC; lowest concentration of antimicrobial agent that will in vitro kill microorganism and consequently prevents its growth after subculture onto antibiotic-free media). Bacterial and mycological nutrient broths where used for bacteria and fungi respectively. Gram-positive bacteria strain *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923); Gram-negative bacteria strain *Escherichia coli* (ATCC 2592 and fungal strain *Candida albicans* (ATCC 10231) were used for this study. Standardized inoculum of bacteria and fungal strains were prepared by incubating the microorganisms in nutrient bacterial (24 h at 37 °C) and mycological broths (48 h at 25 °C) and then diluted to approximately 10^6 cfu/mL. For MIC determination the studied compounds were dissolved in double distilled water and sterilized (filtration, 0.45 μm , Millipore). 1 mL of each concentration (concentration range 2–512 μg /mL) of the Gem n-s-n surfactant was added to 1 mL of sterilized nutrient broth in a hemolysis tube then inoculated with 20 μL of standardized microbial inoculum. A negative control sample was made up without surfactant. Triplicate experiments were carried out for each concentration. The MLC were determined from aliquots taken from MIC tubes by inoculating three PCA (plate count agar) plates with 20 μL of the concentrations above the MIC. Plates were incubated for 24 h at 37 °C for antibacterial test and for 72 h at 25 °C for antifungal test.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis

Gemini surfactants with different spacer length ($s = 2, 4, 6$) and hydrophobic chain length ($n = 8, 10, 12, 14, 16$) were prepared according to the straightforward synthetic procedure illustrated in Scheme 1.

The general procedure is based on the quaternization of commercially available *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine, *N,N,N',N'*-tetramethyl-1,4-butanediamine or *N,N,N',N'*-tetramethyl-1,6-hexanediamine with 2-bromo-*N*-(4-(alkyloxy) phenyl) acetamides (3a-e) under reflux of diethyl ether during 3 days. These latter derivatives were prepared in four-stage process starting from 4-aminophenol. The initial step consists of the reaction of 4-aminophenol with acetic anhydride followed by the etherification with the suitable alkyl bromide compound in the presence of potassium carbonate. The amine function of resulted compounds is then deprotected under reflux of a concentrated hydrochloric acid solution. The reaction of 4-(alkyloxy)benzenamine (2a-e) with bromoacetyl chloride in the presence of an aqueous solution of potassium carbonate at room temperature affords the 2-bromo-*N*-(4-(alkyloxy) phenyl) acetamides intermediates (3a-e) with almost quantitative yields.

After quaternization reaction, the gemini surfactants were recovered by filtration then recrystallized from ethanol to give the final products in good yields and high purity. The surfactants were characterized by ^1H and ^{13}C NMR and high resolution mass spectrometry.

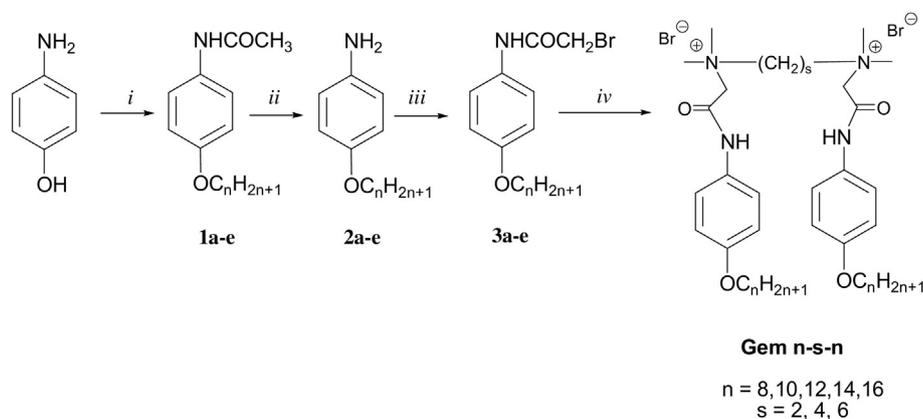
3.2. Surface activity

In the aim to investigate the surface activity of synthesized gemini surfactants and highlight the effect of their molecular structure on the adsorption behavior, we determine the equilibrium surface tensions as function of surfactant concentrations using the Wilhelmy plate method. Surface tension (γ) versus the logarithm of the concentration of Gem n-2-n series plots are shown, as an example, in Fig. 1. The breakpoint of the curves can be correlated to critical micelle concentrations. The absence of a minimum around these points indicates the purity of surfactants. The cmc and γ_{cmc} values of Gem n-s-n surfactants are collected in Table 1.

As expected, all the investigated bisammonium surfactants displayed a micellization process in water with a very low cmc values in the range of (0.21–0.009 mM) much lower than conventional surfactants as dodecyltrimethyl ammonium bromide DTAB (0.846 mmol [40]) and dodecyl *N*-ethanamine *N,N,N*-trimethyl ammonium bromide $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-NHCOCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$ (2.9 mM [38]). This indicates that gemini surfactants have a stronger tendency to self-assemble in aqueous solution at lower concentrations than single chain monomeric surfactants probably because of the increase of hydrophobic interactions. This trend is in good agreement with those reported for many gemini surfactants.

The positive effect of introduction of a rigid oxyphenyl group on the terminal hydrophobic chain can be clearly highlighted by comparing the micellization data of previously reported gemini ammonium surfactant analogous bearing amide functions and flexible dodecylalkyl hydrophobic terminal chains $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-NHCOCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_s\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CONHC}_{12}\text{H}_{25}$ (CMC = 0.30, 0.23, 0.19, 0.14, 0.11 mM for $s = 2, 4, 6, 8$ and 12 respectively [38]) with newly synthesized gemini surfactants Gem 12-2-12, Gem 12-4-12 and Gem 12-6-12 with 4-dodecylphenyl chains (0.0371, 0.0142, 0.0104 mM). The latter surfactants exhibit 8–10 times lower CMC values indicating their outstanding surface activity.

These results suggest that the inclusion of a phenylene unit on the hydrophobic chain favored micellization and can be explained from several factors. The benzene ring can acts as: a) a hydrophobic unit since it is commonly admitted that a benzene group is roughly equivalent in its effect on the cmc to three and a half methylene groups [41]; b) a rigid bulky spacer connecting the terminal alkyl chain and the ionic head



Scheme 1. Synthetic pathway of gemini surfactants Gem n-s-n 1. (i) 1. Acetic anhydride, H₂O, 110 °C, 2. C_nH_{2n+1}Br (n = 8, 10, 12, 14, 16), K₂CO₃, butanone, reflux; (ii) HCl, H₂O, reflux; (iii) BrCH₂COCl, rt.; (iv) (CH₃)₂N(CH₂)_sN(CH₃)₂ with s = 2, 4, 6, Et₂O, reflux.

thereby affecting the orientation of the hydrophobic tail and the self-association of surfactant molecules; c) it can also induce π - π interactions among the adjacent molecules which should be a favorable factor for aggregation of surfactant molecules.

This trend is in good agreement with that reported for conventional quaternary ammonium surfactants containing a phenylene unit within a long alkyl hydrophobic chain. De et al. showed that the formation and the structure of micelles are less hindered by a phenyl group located near the head group than in a terminal position of the hydrophobic tail [42]. In this latter case, smaller aggregates with significantly fewer surfactants were formed due to the coalescence of the alkylene segments. Similar results were obtained by Li et al. for poly(oxyethylene) glycol alkyl ethers nonionic surfactants with a benzene ring in the hydrophobic chains [43].

A progressive fall in cmc values of investigated gemini surfactants was noted in accordance with the lengthening of the alkyl chain (n) and to lesser extent with the spacer chain(s) (Fig. 2). This is likely due to the enhancement of hydrophobicity with the number of methylene group in the chains which makes the aggregation easier for surfactant molecules in the bulk solution.

A distinct behavior was noticed for compounds Gem 14-6-14 and Gem 16-6-16 bearing the longer spacer chain (s = 6) and hydrophobic chain (n = 14 and 16) lengths. Higher cmc values were reached by these compounds indicating a minimum stability of the surfactant in the micellar state. Nevertheless, the difference between these two

gemini surfactants with varying lengths of the hydrophobic chain (tetradecyl and hexadecyl) was small.

An important parameter to evaluate the surface activity of surfactants is the packing density of surfactant molecules at the air-water interface. The maximum surface excess concentration (Γ_{\max}) and the minimum surface area per molecule (A_{\min}) at the air-water interface were calculated using the Gibbs adsorption Eqs. (1) and (2) [44].

$$\Gamma_{\max} = - \left(\frac{1}{n \times 2.30RT} \right) \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \log C} \right)_T \quad (1)$$

$$A_{\min} = \frac{10^{16}}{\Gamma_{\max} \times N_A} \quad (2)$$

where γ is the surface tension, $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \log C} \right)_T$ is the slope of the descending section of the surface tension isotherm at the cmc, T is the absolute temperature in K, R is the gas constant ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), N_A is Avogadro's number, The prefactor n is related to the number of species at the air-water interface. For gemini surfactant n is generally taken as 3 by considering a divalent surfactant ion and two univalent counterions.

The values of Γ_{\max} and A_{\min} are shown in Table 1. It comes out that regardless the length of the spacer, the A_{\min} values of Gem n-s-n surfactants goes through a minimum for n = 12–14 then increases abruptly for longer chain (Fig. 3). Most likely, the initial decrease of A_{\min} reflects that gemini surfactants with longer hydrophobic tails have higher packing densities at the air-water interface. It is interesting to notice that the variation of the spacer length does not affect the A_{\min} to greater extent. This trend is different than that commonly observed for gemini surfactants [45]. It seems that the presence of a rigid phenyl group on the hydrophobic chain may assist the orientation of the hydrophobic chain toward the air-water interface leading to a more tightly packing of surfactant molecules at the air-water interface. The existence of π - π interaction among the adjacent phenyl groups of Gem n-s-n molecules may be the main reason for the more compact aggregate structure [43]. The presence of amide function that links the ammonium headgroup with the alkylphenyl hydrophobic chain should probably also facilitates the intermolecular association among surfactant molecules through hydrogen bonding interactions in self-organized assemblies [46].

For longer hydrophobic chain (n > 14 for s = 2, 4 and n > 12 for s = 6), A_{\min} increases abruptly particularly for shorter spacer length (A_{\min} (Gem 14-2-14) = 0.70 nm², A_{\min} (Gem 16-2-16) = 1.91 nm²). This variation in minimum surface area per molecule values (A_{\min}) indicates that too long hydrophobic tail prevents the orientation of hydrophobic chains into the air. It is noteworthy that the values of A_{\min} increases only slightly for hexamethylene spacer s = 6 (A_{\min} (Gem 14-6-14) = 0.92 nm², A_{\min} (Gem 16-6-16) = 0.97 nm²). This result suggests that

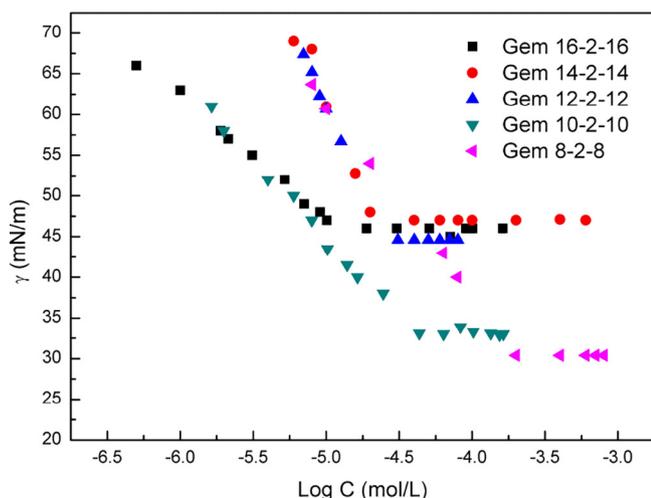


Fig. 1. Surface tension curves of Gem n-2-n surfactants with n = 8, 10, 12, 14, 16.

Table 1
Surface activity parameters of gemini surfactants Gem n-s-n.

Surfactant	cmc ^a (mol/L)	γ_{cmc} (mN/m)	cmc ^b (mol/L)	β	ΔG_{mic}^0 (kJ/mol)	pC ₂₀	cmc/C ₂₀	Γ_{max} ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	A _{min} (nm ²)
Gem 8-2-8	2.51×10^{-4}	30.4	3.22×10^{-4}	0.81	-39.94	4.60	9.99	1.11	1.49
Gem 8-4-8	2.08×10^{-4}	32.0	2.13×10^{-4}	0.69	-36.95	4.67	9.73	1.14	1.46
Gem 8-6-8	1.09×10^{-4}	36.0	1.17×10^{-4}	0.70	-38.85	4.92	9.07	0.99	1.66
Gem 10-2-10	4.07×10^{-5}	33.1	4.82×10^{-5}	0.75	-43.22	5.53	1.38	1.13	1.47
Gem 10-4-10	2.07×10^{-5}	41.6	4.37×10^{-5}	0.57	-37.22	5.31	4.23	1.06	1.57
Gem 10-6-10	1.09×10^{-5}	45.0	2.04×10^{-5}	0.50	-38.26	5.02	1.15	1.22	1.36
Gem 12-2-12	3.71×10^{-5}	44.6	3.44×10^{-5}	0.51	-35.76	4.69	1.82	1.80	0.92
Gem 12-4-12	1.42×10^{-5}	44.8	2.16×10^{-5}	0.57	-39.09	4.97	1.33	1.65	1.01
Gem 12-6-12	1.04×10^{-5}	49.0	8.29×10^{-6}	0.53	-40.26	5.06	1.19	2.01	0.83
Gem 14-2-14	2.08×10^{-5}	47.0	2.34×10^{-5}	0.44	-34.04	4.8	1.31	2.36	0.70
Gem 14-4-14	1.18×10^{-5}	46.0	2.51×10^{-5}	0.51	-36.52	4.97	1.10	1.96	0.84
Gem 14-6-14	2.75×10^{-5}	51.1	2.50×10^{-5}	0.56	-38.23	4.86	1.99	1.81	0.92
Gem 16-2-16	1.40×10^{-5}	46.0	-	-	-	5.35	3.13	0.87	1.91
Gem 16-4-16	9.00×10^{-6}	48.0	1.98×10^{-5}	0.47	-35.67	5.49	2.78	1.24	1.34
Gem 16-6-16	2.88×10^{-5}	45.0	2.34×10^{-5}	0.47	-35.42	4.87	2.13	1.72	0.97

^a cmc from surface tension.

^b cmc from conductivity.

for hexadecyl spacer, a compact packing of surfactant molecules is maintained at the air-water interface even for long hydrophobic tail. Such "scenario" can be achieved if the spacer adopts a folder conformation toward the air side according to the conformation of surfactant molecules represented in Scheme 2.

The performance of a surfactant in lowering the surface tension γ of a solution was investigated in terms of surface tension at cmc (γ_{cmc}) and the adsorption efficiency (pC₂₀) from the surface tension isotherm. The pC₂₀ corresponds to the logarithm of the surfactant concentration C₂₀ required to produce 20 mN.m⁻¹ reduction in surface tension of water. The pC₂₀ values were evaluated by using Eq. (3) [47]:

$$pC_{20} = -\log C_{20} \quad (3)$$

The γ_{cmc} values of gemini surfactants were found to increase with increasing length of the hydrophobic chain (n) and tend to gentle at n = 12–14 (Fig. 4). The effect of the spacer is less noticeable although with a slight increase of surface tension values with spacer chain length (s).

The cmc/C₂₀ ratio is considered as a convenient measure of the relative effects of structural factors on the micellization and adsorption processes. The larger the cmc/C₂₀ values, the more efficiently the surfactant is adsorbed at the air-water interface at the expense of the micellization process and the more efficiently it reduces surface tension. The cmc/C₂₀ ratios indicate that compounds with octyl alkyl chain have a greater preference for adsorption than for micellization (Fig. 5).

3.3. Conductivity measurements and thermodynamic of micellization

The critical micellar concentrations have also be evaluated by conductivity measurements. Fig. 6 shows an example of the variation in conductivity with concentration for Gem 8-4-8 surfactant. The cmc values were determined from the break points in the curves of specific conductivity (K) versus gemini surfactant concentration (C) and are listed in Table 1. One can see that the cmc values obtained by electrical conductivity method are mostly slightly higher than those determined by tensiometry. Nevertheless, similar decreasing trend of cmc values with the elongation of the hydrophobic alkyl chain were obtained with distinct behavior of compounds Gem14-6-14 and Gem 16-6-16 (see Fig. S1, Supplementary file). Several studies have shown that the cmc values may differ significantly when evaluated by different techniques and was attributed to the formation of non-surface-active pre-micellar aggregates of surfactant in aqueous solutions [44].

The degree of counterion binding to micelles (β) is important parameter that governs the stability of micelles. It can be estimated according to the formula $\alpha + \beta = 1$ where α is The ionization coefficient obtained from the ratio of the slope values above and below the CMC obtained from the electrical conductivity measurements (conductance vs. concentration). The main approximation underlying this expression is that a micellized surfactant whose electrical charge is not compensated by a bound counterion contributes to the conductivity of the solution with the same amount as if it is free [48].

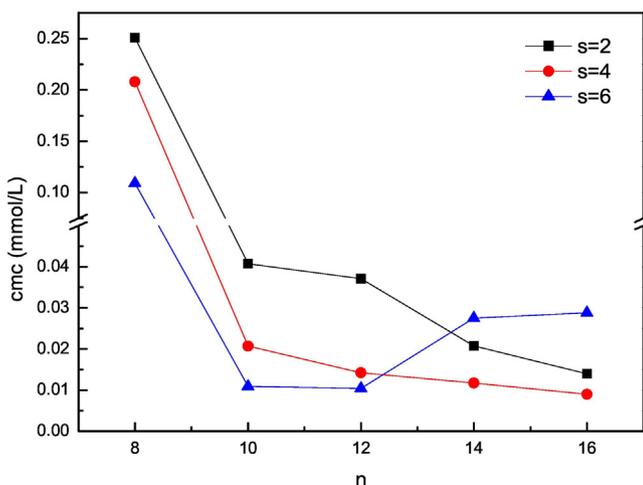


Fig. 2. Variation of the cmc with the hydrocarbon carbon number n for Gem n-2-n, Gem n-4-n and Gem n-6-n surfactants.

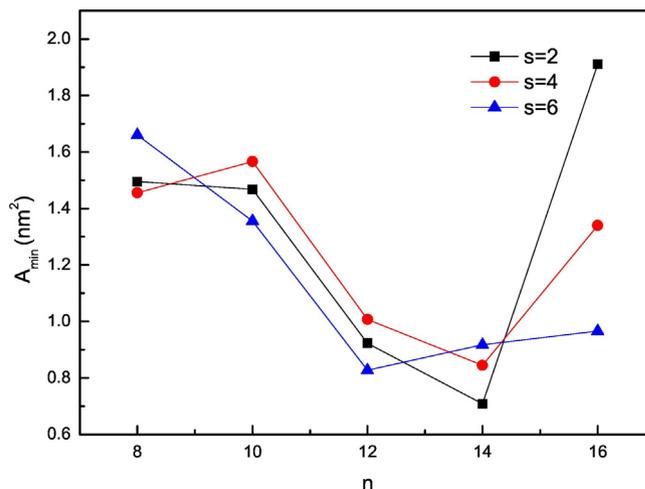
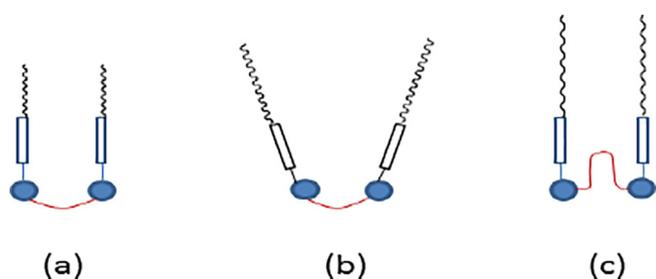


Fig. 3. Variation of A_{min} with the hydrocarbon carbon number n for Gem n-2-n, Gem n-4-n and Gem n-6-n surfactants.



Scheme 2. Plausible conformation of gemini surfactants: a) short spacer, $n = 8–12$, b) short spacer, $n = 14–16$, c) long spacer ($s = 6$), $n = 8–16$.

From Table 1 and Fig. 7, one can be seen that β values decreases with the increasing of hydrophobic chain length (n) particularly for the gemini surfactant series with a short spacer length Gem $n-2-n$. The decrease in counterion binding indicates a lower surface charge density at the micelle-solution interface for the compounds with longer hydrophobic tails. This variation may be ascribed to a reduction in aggregation number of micelles or the increase of micelle size and/or shape [48]. This trend was evidenced from DLS measurements reported in the subsequent section.

The Gibbs free energy of micellization for gemini surfactants (ΔG_{mic}^0) is associated with the transfer of one mole of surfactant from the aqueous phase to the micellar pseudophase. It was calculated using Eq. (4) [44]:

$$\Delta G_{mic}^0 = RT(0.5 + \beta) \ln(X_{cmc}) \quad (4)$$

where R is the gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T is absolute temperature; β is the degree of counterion binding; X_{cmc} is the cmc molar fraction, $X_{cmc} = cmc/55.4$ where cmc is in mol L^{-1} and 55.4 comes from 1 L of water corresponding to 55.4 mol of water at 25 °C.

The values of micellization free energy calculated for the studied gemini surfactants are tabulated in Table 1. It can be seen that all ΔG_{mic}^0 values are negative indicating that the micellization is a thermodynamically spontaneous process. Compound Gem 10-2-10 exhibit the lowest micellization free energy values reflecting its high tendency to form micelles.

The plot of ΔG_{mic}^0 versus the hydrophobic carbon number (n) shows two regimens (Fig. 8). ΔG_{mic}^0 goes through a minimum in the range of $n = 10–12$ then increased gradually. This variation in micellization free energies indicates that the increase of hydrophobic chain length promotes the micellar growth for $n \approx 10–12$ due to the strengthening on the hydrophobic interaction whereas becomes unfavorable upon further increasing n .

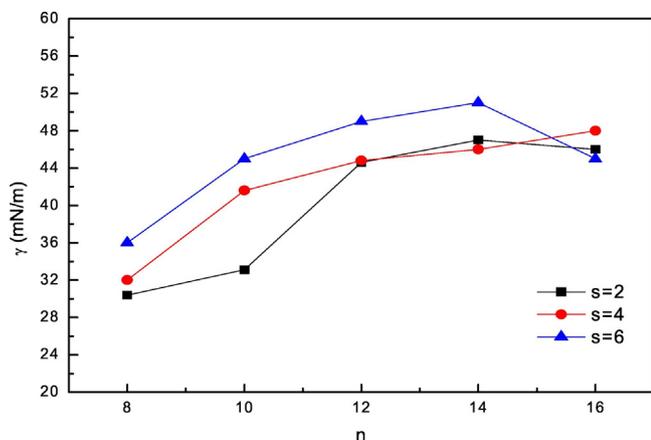


Fig. 4. Variation of γ_{cmc} with the hydrocarbon carbon number n for Gem $n-2-n$, Gem $n-4-n$ and Gem $n-6-n$ surfactants.

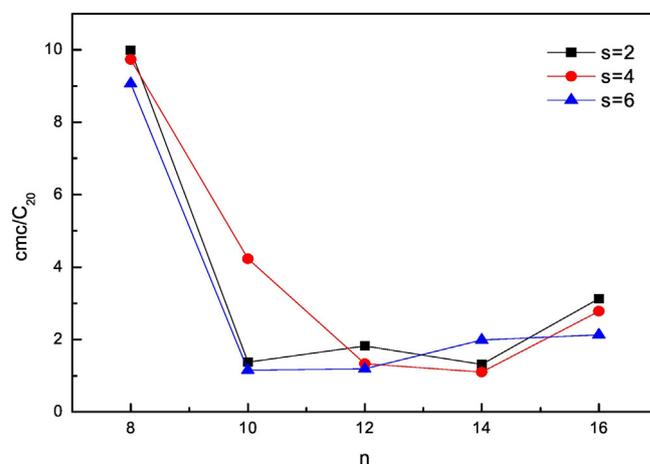


Fig. 5. Variation of cmc/C_{20} ratios with the hydrocarbon carbon number n for Gem $n-2-n$, Gem $n-4-n$ and Gem $n-6-n$ surfactants.

The length of the spacer length seems to affect also the micellization process. Interestingly, Gemini surfactants with ethylene spacer ($s = 2$) are more conducive to micellization for $n \leq 10$. The opposite trend was obtained for $n = 12$ to 16, i.e. the homologous surfactants with longer spacer ($s = 6$) exhibit the lowest ΔG_{mic}^0 values.

There are several factors that contribute on micellization process mainly electrostatic repulsion between heads groups, attractive interactions between headgroup and bounded counterion, steric hindrance, hydrophobic effect of chains and spacers and $\pi-\pi$ interaction among adjacent phenyl groups. For short spacer and hydrophobic chain, electrostatic repulsion between heads groups and $\pi-\pi$ interaction among adjacent phenyl groups must dominate favoring micellization. As n increases, these interactions are weakened in favor of steric hindrance whence the increases of A_{min} previously argued. As a result, the micellar growth is hindered.

A different behavior is expected for long spacer. Because hexamethylene spacer ($s = 6$) is more flexible and hydrophobic in nature, it can adopt a folded conformation and become incorporated into the hydrophobic micelle core; the hydrophobic effect becomes dominant and favor the micellization process. It is noteworthy that for long alkyl chain ($n > 12$), the orientation of alkyl chain toward water-air interface should be disturbed (A_{min} of Gem $n-6-n$ increases slightly for n varying from 12 to 16), as a consequence surfactant molecule has more difficulty in aggregation. These findings go well in agreement with the CMC values.

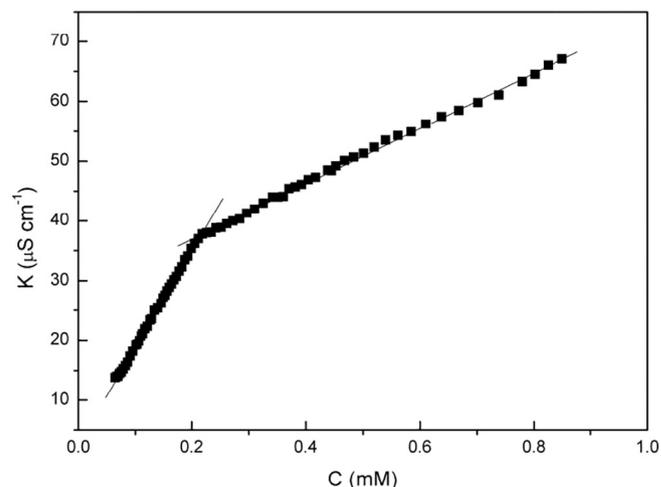


Fig. 6. Specific conductivity as a function of concentration for surfactant Gem 8-4-8.

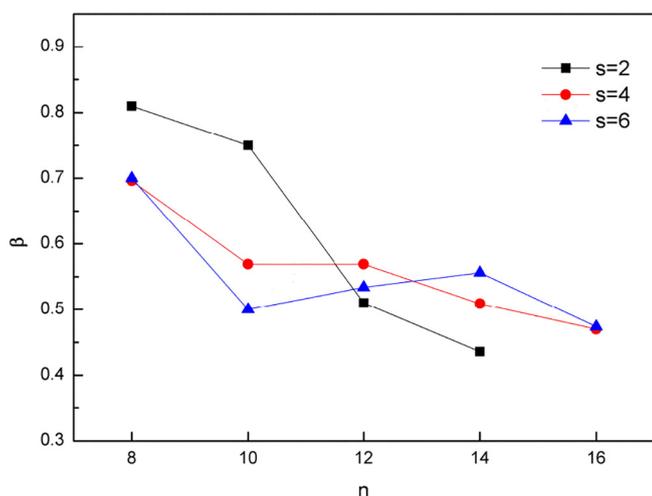


Fig. 7. Variation of β values with the hydrocarbon carbon number n for Gem n -2- n , Gem n -4- n and Gem n -6- n surfactants.

3.4. Size of the aggregates

The size of the aggregates formed by investigated surfactants in aqueous solution has been investigated above the cmc value by dynamic light scattering (DLS) measurements. Fig. 9 shows the size distribution of gemini surfactants according to the spacer and hydrocarbon chain lengths. One can be see that the varying terminal alkyl chain length or the spacer length has a systematic effect on the size of studied samples.

Surfactants bearing C_8H_{17} , $C_{10}H_{21}$ and $C_{12}H_{25}$ hydrocarbon tail and a short to middle-length spacer ($s = 2, 4$) provide mostly a bimodal distribution containing two peaks with an average hydrodynamic diameter of 73.9–151 nm and 4–19.8 nm, respectively. The aggregate sizes increased with progressive increase of the alkyl chain length and spacer length.

The smallest population is expected to be related to micelle organization while the larger aggregates suggest a spontaneous organization in vesicles. The coexistence of small micelles with large vesicles was already reported for other gemini surfactants [49]. The introduction of an amide function on the molecular structure of surfactants is known to promote the formation of bilayer vesicles due to the Intermolecular H-bonding between N—H and C=O functions among neighboring molecules [50]. These H-bonding interactions are able to minimize the

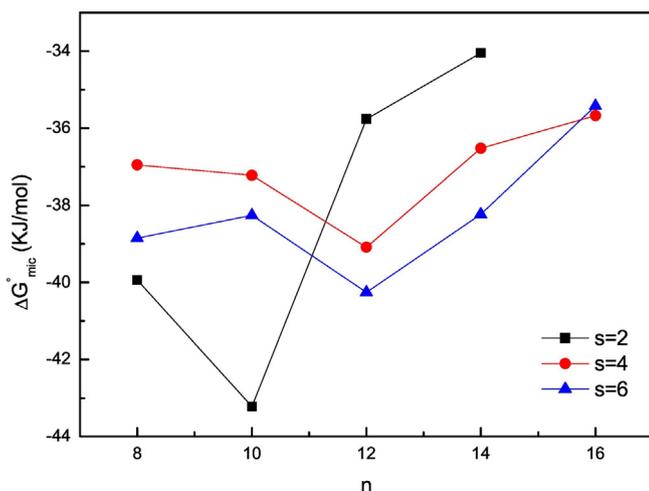


Fig. 8. Variation of The Gibbs free energies of micellization (ΔG_{mic}^0) with the hydrocarbon carbon number n for Gem n -2- n , Gem n -4- n and Gem n -6- n surfactants.

repulsive interactions among cationic head groups leading to highly stable bilayer organizations.

Compounds Gem 8-2-8 and Gem 10-2-10 show an additional population of bigger aggregates in the range of 337 nm and 436 nm, respectively.

It is interesting to note that the aggregation profile of compounds evolves for longer spacer length ($s = 6$) toward a monomodal distribution with one obvious peak corresponding to an average apparent hydrodynamic radius of about 186–330 nm.

3.5. Antibacterial and antifungal activity

The antimicrobial activity of Gem n - s - n surfactants was tested against three microorganisms: A Gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*), a Gram-negative bacteria (*Escherichia coli*) and a yeast (*Candida albicans*). The activity was evaluated by the minimum inhibitory concentrations (MIC) and the minimal lethal concentrations (MLC). The MIC data reported in Table 2 show that Gem n - s - n are more active toward Gram-positive tested bacteria strain than for Gram-negative one and the fungal strain. It is generally admitted that the quaternary ammonium surfactants are membrane active agents and that their antimicrobial mechanism is based on cytoplasmic membranes disturbance by combined hydrophobic and electrostatic interactions [51]. In fact, the Gram-positive bacteria layer is composed of porous peptidoglycan (complex polysaccharide) and a single underline phospholipid bilayer, while Gram-negative bacteria have a double phospholipid bilayer sandwiching a thinner peptidoglycan layer. Furthermore, their phospholipid outer bilayer membrane is connected and surrounded by an extra hydrophilic lipopolysaccharide outer membrane which restricts the entrance of lipophilic small molecules and biocides [52]. The cell wall of yeasts shows intermediate Gram-positive and Gram-negative bacteria permeability. Therefore, the low sensibility of Gram-negative and yeast microorganisms to gemini surfactants is related to the composition and the organization of their outer layers.

The surfactants with tetradecyl and hexadecyl chain are inactive on the three tested microorganisms up to the concentration of 512 $\mu\text{g/mL}$. Antibacterial activity depression may be due to the poor water solubility of Gem 14- s -14 and Gem 16- s -14 derivatives and the formation of viscous solutions that inhibit the transfer through the microbial cell membranes [34,53].

MIC results show that increasing the hydrophobic chain length from 8 to 12 carbon atoms promotes *Staphylococcus aureus* tested strain growth inhibition. This can be caused by the surfactants higher hydrophobic nature, which stimulates interactions with the inner core of the bacterial cell membrane [38,54]. The role of the spacer on the activity of investigated gemini surfactants is not so obvious. An optimum hydrophilic/hydrophobic balance should be a key parameter that governs the bacterial activity of quaternary ammonium surfactants. Among all of the investigated gemini surfactants, compound Gem 12-4-12 showed the maximal antibacterial activity at 17 μM against *Staphylococcus aureus*. This value is significantly lower than that reported for conventional dodecyltrimethylammonium bromide DTAB (MIC = 44.8 μM [55]) or for monomeric ammonium surfactant analogous containing an amide function (MIC of dodecyl *N*-ethanamide *N,N,N*-trimethylammonium bromide is 43 μM [38]). The presence of two positive charges and two hydrophobic chains in the dimeric surfactants could exacerbate their adsorption on the interface of the negatively charged cell membrane through electrostatic and hydrophobic interactions compared to monomeric quaternary ammonium surfactants [34].

When comparing the MLC values of investigated gemini surfactant, one finds that compound Gem 10-6-10 present the strongest lethal activity against both Gram-positive and Gram-negative bacteria. The majority of here-investigated surfactants have a bacteriostatic activity since they exhibit significant minimal bactericidal concentrations.

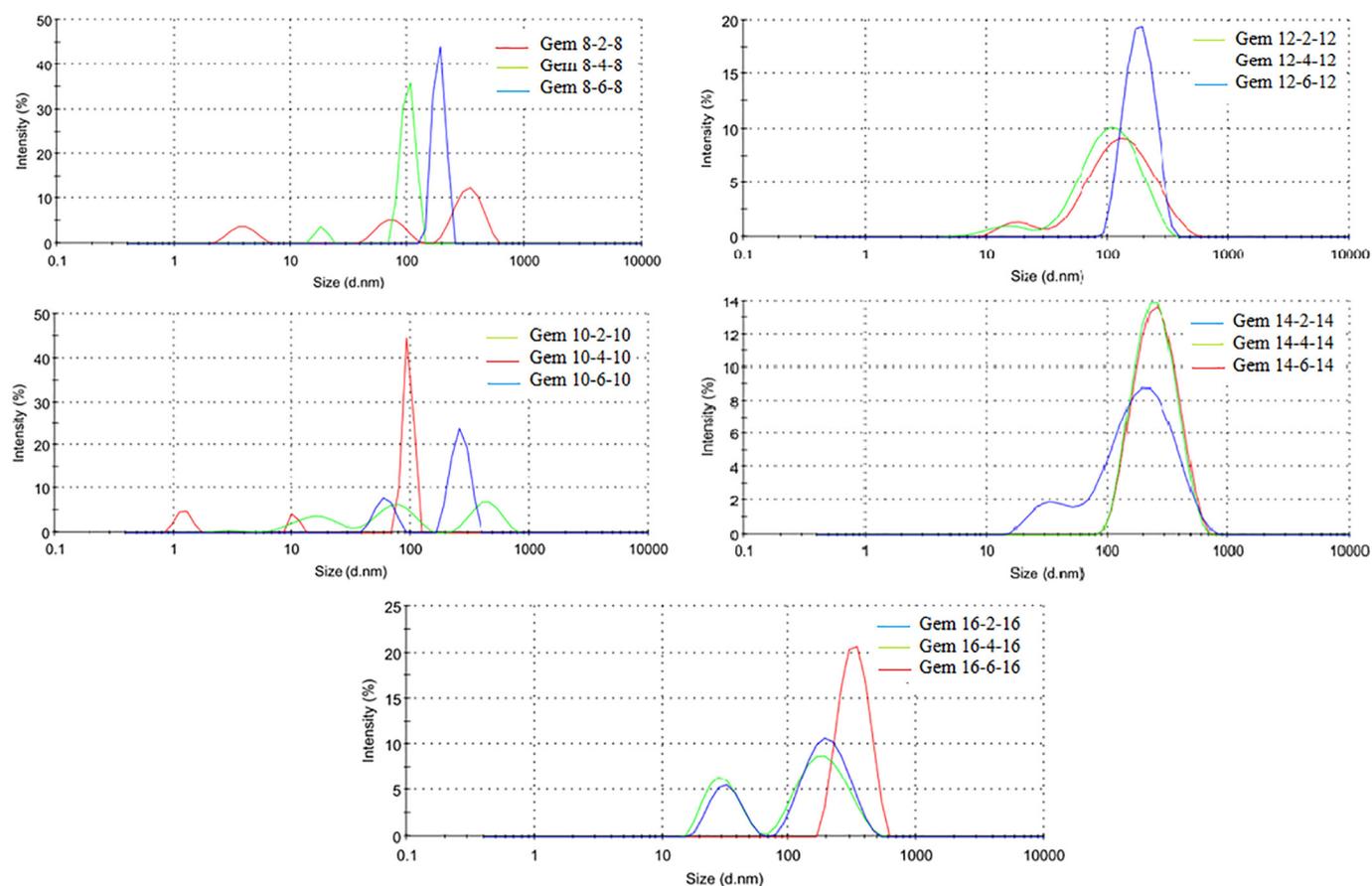


Fig. 9. Aggregates size distribution diameter of gemini surfactants from DLS analysis.

4. Conclusion

In summary, a novel series of gemini surfactants bearing 4-alkoxyphenyl hydrophobic chains, amide connector groups linking these tails to the ammonium heads and different methylene spacer lengths have been synthesized and characterized by ^1H and ^{13}C NMR and high resolution mass spectrometry (HRMS). These surfactants were investigated with respect to surface active properties and biological activities. The present work revealed the positive contribution of the benzene ring, present in the hydrophobic chain, on the micellization behavior of investigated surfactants. Lower cmc values were reached compared to conventional gemini quaternary ammonium surfactants having alkyl hydrophobic chains and similar spacer length. π - π interactions among benzene rings in hydrophobic chains should assist favorable packing of surfactants molecules. The gemini surfactants with hexamethylene spacer were found to pack very tightly at the air-water interface. This

behavior is most likely due to the tendency of the spacer to adopt a folder conformation toward the hydrophobic phase allowing to maintain the interaction of benzene rings and amide functions of two neighboring molecules to the detriment of the electrostatic repulsion of the cationic head groups. DLS measurements showed that the size of aggregates increases with progressive lengthening of the hydrophobic and spacer chains for investigated amphiphiles. Concerning the biocide properties, only the geminis with octyl, decyl and dodecyl chains ($n = 8, 10, 12$) showed an activity toward the pathogenic *E. coli*, *S. aureus* and *C. albicans* microorganisms. An optimum hydrophilic/hydrophobic balance and a good water solubility of surfactants are key parameters that enable a better interaction with bacteria cell surface. Owing to their superior surface properties and good antibacterial activity, such derivatives might be good candidates for wastewater and surface treatments.

Author contributions

SS-B designed the research, KT synthesized the compounds and performed the characterizations and the surface properties study, MMB and NB performed the antibacterial study, DLS study was carried out at HG laboratory, SS-B and KT interpreted the experiments and wrote the paper.

Acknowledgments

Authors are thankful to A. Berrabah, S.S. Daho and S. Houalef for help with antibacterial tests.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.008>.

Table 2
Antibacterial activities of active gemini surfactants.

Surfactant	MIC ($\mu\text{mol/L}$)/MLC($\mu\text{mol/L}$) ^a		
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>
Gem 8-2-8	159.8 [–] ^b	639.4 [–] ^b	159.8 [319.7]
Gem 8-4-8	301.6 [–] ^b	301.6 [–] ^b	617.8 [–] ^b
Gem 8-6-8	37.34 [597.5]	291.8 [–] ^b	149.4 [149.4]
Gem 10-2-10	74.69 [597.5]	74.7 [–] ^b	597.5 [–] ^b
Gem 10-4-10	72.32 [144.6]	144.6 [–] ^b	72.3 [–] ^b
Gem 10-6-10	70.15 [140.3]	561.2 [561.2]	140.3 [–] ^b
Gem 12-4-12	17.0 [544.1]	544.1 [544.1]	544.1 [–] ^b

^a The MIC values of Gem 12-2-12, Gem 12-6-12, Gem 14-s-14 and Gem 16-s-16 with $n = 2, 4, 6$ are higher than 520 $\mu\text{g/L}$.

^b The MLC is above the detection limit.

References

- [1] C.A. Bunton, L.B. Robinson, J. Schaak, M.F. Stam, Catalysis of nucleophilic substitutions by micelles of dicationic detergents, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 2346–2350.
- [2] M. In, R. Zana, Phase behavior of gemini surfactants, *J. Dispers. Sci. Technol.* 28 (2007) 143–154.
- [3] M. Sikiri, I. Primo, Y. Talmon, N. Filipovi-Vincekovi, Effect of the spacer length on the association and adsorption behavior of dissymmetric gemini surfactants, *J. Colloid Interface Sci.* 281 (2005) 473–481.
- [4] U. Patel, P. Parekh, N.V. Sastry, V.K. Aswal, P. Bahadur, Surface activity, micellization and solubilization of cationic gemini surfactant-conventional surfactants mixed systems, *J. Mol. Liq.* 225 (2017) 888–896.
- [5] R. Zana, Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) Surfactants (dimeric surfactants) Part 6. CMC of the Ethanediyl- 1,2-bis(dimethylalkylammonium bromide) Series, 1997 14–17.
- [6] M.S. Kamal, A review of gemini surfactants: potential application in enhanced oil recovery, *J. Surfactant Deterg.* 19 (2016) 223–236.
- [7] C. Ma, L. Han, Z. Jiang, Z. Huang, J. Feng, Y. Yao, S. Che, Growth of mesoporous silica film with vertical channels on substrate using gemini surfactants, *Chem. Mater.* 23 (2011) 3583–3586.
- [8] Z.C. Bi, L.Y. Qi, W.S. Liao, Dynamic surface properties, wettability and mimic oil recovery of ethanediyl- α,β -bis(cetyldimethylammonium bromide) on dodecane modified silica powder, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 2783–2788.
- [9] I. Badae, S. Wettig, R. Verrall, M. Foldvari, Topical non-invasive gene delivery using gemini nanoparticles in interferon- γ -deficient mice, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 65 (2007) 414–422.
- [10] P. Taylor, N. Kumar, R. Tyagi, *Journal of Dispersion Science and Technology Industrial Applications of Dimeric Surfactants: A Review Industrial Applications of Dimeric Surfactants: A Review*, 2014 37–41.
- [11] Y. Li, M. Cao, Y. Wang, Alzheimer amyloid β (1–40) peptide: interactions with cationic gemini and single-chain surfactants, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 18040–18045.
- [12] H. Zhu, Z. Hu, X. Ma, J. Wang, D. Cao, Synthesis, surface and antimicrobial activities of cationic Gemini surfactants with semi-rigid spacers, *J. Surfactant Deterg.* 19 (2016) 265–274.
- [13] Q. Lu, S. Fu, B. Yin, D. Sun, Z. Wei, L. Ren, X. Wei, Study on Surface Activity and Bacteriostasis of a Series of Gemini Cationic Surfactants, 1, 2010 377–383.
- [14] J. Węgrzyńska, J. Chlebicki, I. Maliszewska, Preparation, surface-active properties and antimicrobial activities of bis(ester quaternary ammonium) salts, *J. Surfactant Deterg.* 10 (2007) 109–116.
- [15] A. Bhadani, T. Okano, T. Ogura, T. Misono, K. Sakai, M. Abe, H. Sakai, Structural features and surfactant properties of core-shell type micellar aggregates formed by Gemini piperidinium surfactants, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 494 (2016) 147–155.
- [16] B. Cai, X. Li, Y. Yang, J. Dong, Surface properties of Gemini surfactants with pyrrolidinium head groups, *J. Colloid Interface Sci.* 370 (2012) 111–116.
- [17] H. Li, C. Yu, R. Chen, J. Li, J. Li, Novel ionic liquid-type Gemini surfactants: synthesis, surface property and antimicrobial activity, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 395 (2012) 116–124.
- [18] R. Zana, M. Benraou, R. Rueff, Alkanediyl- α,ω - Bis(Dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 1. Effect of the spacer chain-length on the critical micelle concentration and micelle ionization degree, *Langmuir* 7 (1991) 1072–1075.
- [19] D. Hu, X. Guo, L. Jia, Synthesis, surface active properties of novel gemini surfactants with amide groups and rigid spacers, *J. Surfactant Deterg.* 16 (2013) 913–919.
- [20] M. Dreja, Cationic amphitropic Gemini surfactants with hydrophilic oligo(oxyethylene) spacer chains, *Chem. Commun.* (1998) 1371–1372.
- [21] L.G. Qiu, A.J. Xie, Y.H. Shen, Understanding the effect of the spacer length on adsorption of Gemini surfactants onto steel surface in acid medium, *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 1–5.
- [22] E. Alami, G. Beinert, P. Marie, R. Zana, Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 3. Behavior at the air–water interface, *Langmuir* 9 (1993) 1465.
- [23] J. Eastoe, M.S. Dominguez, P. Wyatt, A. Beeby, R.K. Heenan, Properties of a stilbene-containing Gemini photosurfactant: light-triggered changes in surface tension and aggregation, *Langmuir* 18 (2002) 7837–7844.
- [24] F.M. Menger, C.A. Littau, Gemini surfactants: a new class of self-assembling molecules, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 10083–10090.
- [25] L. Mivehi, R. Bordes, K. Holmberg, Adsorption of cationic gemini surfactants at solid surfaces studied by QCM-D and SPR: effect of the rigidity of the spacer, *Langmuir* 27 (2011) 7549–7557.
- [26] M.J. Rosen, L.D. Song, Dynamic surface tension of aqueous surfactant solutions 8. Effect of spacer on dynamic properties of Gemini surfactant solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 179 (1996) 261–268.
- [27] D.H. Xie, J. Zhao, Unique aggregation behavior of a carboxylate Gemini surfactant with a long rigid spacer in aqueous solution, *Langmuir* 29 (2013) 545–553.
- [28] X. Zhong, J. Guo, L. Feng, X. Xu, D. Zhu, Cationic Gemini surfactants based on adamantane: synthesis, surface activity and aggregation properties, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 441 (2014) 572–580.
- [29] X. Zhong, J. Guo, S. Fu, D. Zhu, J. Peng, Synthesis, surface property and antimicrobial activity of cationic Gemini surfactants containing adamantane and amide groups, *J. Surfactant Deterg.* 17 (2014) 943–950.
- [30] X. Zhai, M. Liu, Design and interfacial behavior of two series of Gemini amphiphiles with different charge positions based on imidazole moiety, *J. Colloid Interface Sci.* 295 (2006) 181–187.
- [31] A. Laschewsky, K. Lunkenheimer, R.H. Rakotoaly, L. Wattebled, Spacer effects in dimeric cationic surfactants, *Colloid Polym. Sci.* 283 (2005) 469–479.
- [32] L.D. Song, M.J. Rosen, Surface properties, micellization, and premicellar aggregation of Gemini surfactants with rigid and flexible spacers, *Langmuir* 12 (1996) 1149–1153.
- [33] X. Wang, J. Wang, Y. Wang, H. Yan, P. Li, R.K. Thomas, Effect of the nature of the spacer on the aggregation properties of Gemini surfactants in an aqueous solution, *Langmuir* 20 (2004) 53–56.
- [34] S.Q. Fu, J.W. Guo, X. Zhong, Z. Yang, X.F. Lai, Synthesis, physicochemical property and antibacterial activity of Gemini quaternary ammonium salts with a rigid spacer, *RSC Adv.* 6 (2016) 16507–16515.
- [35] Z. Zhang, P. Zheng, Y. Guo, Y. Yang, Z. Chen, X. Wang, X. An, W. Shen, The effect of the spacer rigidity on the aggregation behavior of two ester-containing Gemini surfactants, *J. Colloid Interface Sci.* 379 (2012) 64–71.
- [36] L. Wang, H. Qin, L. Ding, S. Huo, Q. Deng, B. Zhao, L. Meng, T. Yan, Preparation of a novel class of cationic Gemini imidazolium surfactants containing amide groups as the spacer: their surface properties and antimicrobial activity, *J. Surfactant Deterg.* 17 (2014) 1099–1106.
- [37] S. Benallou, S. Saïdi-Besbes, E. Grelet, A. Bentaleb, A. Elaïssari, G. Agusti, A. Derdour, Synthesis and mesomorphic behaviour of unsymmetrical tetracatenar [1,2,3]-triazole derivatives, *Liq. Cryst.* 43 (2016) 505–516.
- [38] J. Hoque, P. Akkapeddi, V. Yarlagadda, D.S.S.M. Uppu, P. Kumar, J. Haldar, Cleavable cationic antibacterial amphiphiles: synthesis, mechanism of action, and cytotoxicities, *Langmuir* 28 (2012) 12225–12234.
- [39] M.E. Levison, J.H. Levison, Pharmacokinetics and pharmacodynamics of antibacterial agents, *Infect. Dis. Clin. N. Am.* 23 (2009) 791–815.
- [40] D. Xu, B. Qi, D. Fang, X. Zhang, T. Zhang, Preparation, characterization and properties of novel cationic Gemini surfactants with rigid amido spacer groups, *J. Surfactant Deterg.* 19 (2016) 91–99.
- [41] D. Attwood, A.T. Florence, *Surfactant Systems*, Chapman and Hall, New York, 1985.
- [42] S. De, V.K. Aswal, S. Ramakrishnan, Phenyl-ring-bearing cationic surfactants: effect of ring location on the micellar structure, *Langmuir* 26 (2010) 17882–17889.
- [43] Y. Li, J. Reeve, Y. Wang, R.K. Thomas, J. Wang, H. Yan, Microcalorimetric study on micellization of nonionic surfactants with a benzene ring or adamantane in their hydrophobic chains, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 16070–16074.
- [44] A. Bhadani, S. Singh, Synthesis and properties of thioether spacer containing Gemini imidazolium surfactants, *Langmuir* 27 (2011) 14033–14044.
- [45] X. Jiang, L. Zhou, Y. Li, Z. Chen, X. Hu, Synthesis and properties of a novel class of Gemini pyridinium surfactants, *Langmuir* 23 (2007) 11404–11408.
- [46] J. Hoque, P. Kumar, V.K. Aswal, J. Haldar, Aggregation properties of amide bearing cleavable Gemini surfactants by small angle neutron scattering and conductivity studies, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 9718–9726.
- [47] M. Rosen, J. Mathias, L. Davenport, Aberrant aggregation behavior in cationic Gemini surfactants investigated by surface tension, interfacial tension, and fluorescence methods, *Langmuir* 25 (1999) 7340–7346.
- [48] R. Zana, J. Xia, Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications, Dekker, New York, 2004.
- [49] M. Pisa, F. Devi, I. Lacko, M. Dubnic, Dynamic light scattering and electrokinetic potential of bis (quaternary ammonium bromide) surfactant micelles as the function of the alkyl chain length, *Colloids and Surf.* 143 (1998) 69–75.
- [50] L. Wang, Y. Zhang, L. Ding, J. Liu, B. Zhao, Q. Deng, T. Yan, Synthesis and physicochemical properties of novel Gemini surfactants with phenyl-1,4-bis(carbamoylmethyl) spacer, *RSC Adv.* 5 (2015) 74764–74773.
- [51] A.M. Carmona-Ribeiro, L.D. de Melo Carrasco, Cationic antimicrobial polymers and their assemblies, *Int. J. Mol. Sci.* 14 (2013) 9906–9946.
- [52] F.F. Sperandio, Y.-Y. Huang, M.R. Hamblin, Antimicrobial photodynamic therapy to kill Gram-negative bacteria, *Recent Pat. Antiinfect Drug Discov.* 8 (2013) 1–23.
- [53] H.E.S. Ali, Synthesis, surface properties and antimicrobial activity of bolaamphiphile/oppositely charged conventional surfactant mixed systems, *J. Surfactant Deterg.* 10 (2007) 117–124.
- [54] M. Datrie, M. Schumann, T. Wieprecht, A. Winkler, M. Beyermann, E. Krause, K. Matsuzaki, O. Murase, M. Bienert, Peptide helicity and membrane surface charge modulate the balance of electrostatic and hydrophobic interactions with lipid bilayers and biological membranes, *Biochemistry* 35 (1996) 12612–12622.
- [55] S. Zhang, S. Ding, J. Yu, X. Chen, Q. Lei, W. Fang, Antibacterial activity, in vitro cytotoxicity, and cell cycle arrest of Gemini quaternary ammonium surfactants, *Langmuir* 31 (2015) 12161–12169.



Research paper

Gemini surfactant modified clays: Effect of surfactant loading and spacer length

Khadidja Taleb^{a,b}, Isabelle Pillin^b, Yves Grohens^b, Salima Saidi-Besbes^{a,*}^a Université Oran 1 Ahmed Ben Bella, Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée (LSOA), Département de Chimie, Faculté des sciences exactes et appliquées, BP 1524 EL Mnaouer, 31000 Oran, Algeria^b IRDL-FRE CNRS 3744, Université de Bretagne Sud, Lorient 56100, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Gemini surfactants
Organo modification
Thermal stability
Arrangement

ABSTRACT

Aromatic-containing gemini ammonium bromide surfactants with different spacer length and variable amounts were used to modify Na⁺-montmorillonite via ion exchange reaction. The resulting organoclays (OMt) were characterized in terms of composition and morphology using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray diffraction (XRD). The thermal stability of OMt was determined by thermogravimetric analysis (TGA). The results indicated that gemini surfactants exhibit a good efficiency to modify clay mineral. Surfactant concentration and the length of the spacer connecting the ammonium heads were found to be key parameters governing the thermal stability and the structure of the corresponding OMt. Increasing surfactant concentration and lengthening of the spacer act favorably for the achievement of higher expanded interlayer clay structures with better thermal stability. Different configurations of surfactant molecules within Mt interlayers were proposed based on *d*(001) basal spacing.

1. Introduction

Montmorillonite (Mt) have attracted much attention due to their outstanding properties such as high cation exchange capacity (CEC) and swelling ability, large specific surface areas that induce strong adsorption capacities, plastic behavior when wet, catalytic abilities, and low permeabilities (Bailey et al., 1999; Xi et al., 2005; Nie et al., 2012). These characteristics enabled preparation of several hybrid materials for a wide range of advanced application areas such as pharmacy, biotechnology, cosmetics, textile industry, catalysis, flame retardants, food packaging and environment for waste remediation (Beall, 2003; Tang et al., 2003; Avella et al., 2005; Gao and Xu, 2006; Choy et al., 2007; Carretero and Pozo, 2009; Rhim et al., 2015).

In particular, the use of nanoclays as fillers or additives of polymers to prepare clay polymer nanocomposites (CPN), have been extensively studied (Uddin, 2008). A preliminary step of chemical modification of clays is often essential to ensure compatibility between natural clay minerals and polymers. The surface modification is usually accomplished through replacing the alkali cations present in the interlayer space with host molecules particularly cationic molecules as alkylammonium and alkylphosphonium surfactants by cation exchange reactions (Zhou et al., 2009; Xue et al., 2013; Liu et al., 2014; Yang et al., 2016). In this context, gemini surfactants have been much less studies

probably due to the difficulties in their preparation and purification. In comparison with conventional surfactants, gemini surfactants are known to be much more efficient in reducing the surface tension of water and the interfacial tension of the oil-water interface (Sikiri et al., 2005; In and Zana, 2007). Besides, they exhibit extremely lower CMC values, better water solubility, unusual micelle structures and aggregation behavior, and interesting rheological properties (Kamal, 2016; Patel et al., 2017).

Although there are some works focusing on the use of gemini surfactant modified clays as adsorbents for organic and inorganic pollutant remediation (Zhu et al., 1997; Boyd et al., 1988; Zhou et al., 2008; Park et al., 2013), little information are available on the effect of structural parameters, i.e. nature and length of the spacer group and the hydrophobic chain, on the arrangement of surfactant molecules into the interlayer space. A better understanding of the adsorption mechanism of gemini surfactants on silicate layered materials and the morphology of the resulting intercalated clay is still highly desired especially for the development of highly efficient catalytic materials and clay polymer nanocomposites.

Li and Rosen (2000) studied the adsorption of a series of gemini surfactants, [C_nH_{2n+1}N⁺(CH₃)₂-CH₂CH₂]₂, 2Br⁻ where n = 10, 12, 14, and 16, on sodium montmorillonite and demonstrated that only one ammonium group is adsorbed onto the clay surface while the second

* Corresponding author.

E-mail address: saidi.salima@univ-oran.dz (S. Saidi-Besbes).

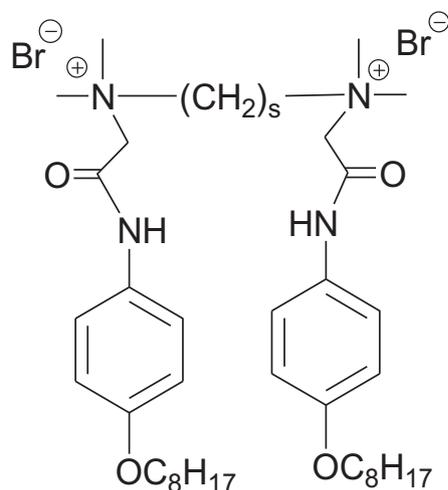
one is oriented toward the aqueous phase. This conformation renders the clay surface more hydrophilic in comparison with that of organoclay obtained from monomeric cationic surfactants. Qi et al. (2007) showed that [ethanediyl α,β -bis(cetyldimethylammonium bromide)] gemini surfactant is more efficient than corresponding conventional surfactant at achieving the maximum adsorption on swelling Mt and non-swelling kaolinite layer silicates. Although cationic exchange governed the adsorption process, the higher hydrophobic nature of gemini surfactant may enhance its adsorption on the surface of clay. Similar results were obtained for organoclays prepared by modification of Mt with three gemini cationic surfactants under microwave irradiation (Liu et al., 2011). It was reported that the increase of the amount of the surfactants and the hydrophobic chain length affect positively the arrangement of the intercalary surfactant. This feature has been exploited for the efficient adsorption of methyl orange dye.

In this work, new organomontmorillonites were prepared with three quaternary ammonium gemini surfactants of the general formula $C_8H_{17}-Ph-NHCOCH_2N^+(CH_3)_2-(CH_2)_s-N^+(CH_3)_2CH_2CONH-Ph-C_8H_{17}$ (with $s = 2, 4, 6$). Their structure and morphology were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscope (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA). Special attention was focused on the effect of surfactant concentration and spacer length on the arrangement of surfactant molecules inside Mt interlayer spaces.

2. Experimental

2.1. Materials

The sodium montmorillonite (Mt), Cloisite® Na⁺ (lot 11F14GBX006) with a cation exchange capacity (CEC) of 92.6 meq/100 g, used in this study was kindly provided from Southern Clay Products, Inc. (USA). It was used without further purification. Gemini surfactants bearing octyloxy hydrophobic terminal chains and ethyl, butyl or hexyl spacer as represented in Fig. 1, named Gem 8-2-8, Gem 8-4-8 and Gem 8-6-8, respectively were prepared as reported previously (Taleb et al., 2017). Deionized water was used in all experiments.



Gem 8-s-8, s = 2, 4, 6

Fig. 1. Chemical structures of the studied gemini surfactants.

2.2. Preparation of organo-montmorillonites (OMt)

Series of OMt were prepared by ion exchange method according to the following procedure: 1 g of Mt was initially dispersed in 50 mL of deionized water at 60 °C for 24 h at stirring rate of 600 rpm. A solution of 0.2, 0.5, 1.0 or 1.5 equivalent of surfactant with regards to the cation exchange capacity (CEC) dissolved in 50 mL of water was slowly added under vigorous stirring. The mixture was stirred at 600 rpm for 5 h at 60 °C, then 12 h at room temperature. The resulting dispersion was filtered and washed several times with deionized water until no bromide ions were detected in the filtrate by AgNO₃ solution. The obtained products were dried in a vacuum oven at 70 °C for 12 h. The dried OMt were ground in an agate mortar and pulverized to pass through 50 μ m sieve and, finally stored in a vacuum desiccator until use.

The obtained OMt were expressed as OMt(8-s-8)_xCEC, where s is the carbon number of the spacer chain ($s = 2, 4, 6$) and x represented the equivalent number of gemini surfactant used in the modification with regards to the cation exchange capacity (CEC).

2.3. Characterizations

2.3.1. Fourier transform infrared spectroscopy

Fourier transform infrared (FTIR) spectra were obtained on BRUKER FTIR Vertex 70 v spectrophotometer using KBr pressed disk technique. 1 mg of clay mineral powder was mixed with 200 mg of KBr, a disk was obtained and used as specimen. The wavenumbers are measured from 400 to 4000 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} .

2.3.2. X-ray diffraction

The d-values of the clay and the OMt powders were measured by using X-ray diffractometer (XRD) MAR345. The XRD was operated at a working voltage and a current of 45 kV and 100 mA, respectively with Cu K α radiation in a step scan mode. The angular range was scanned from 1.5 to 40° (2 θ) at a step size of 0.02°/s. The d-value of the OMt were calculated according to Bragg's equation ($n\lambda = 2d_{001} \sin \theta$) where: n is an integer ($n = 1$), λ is the wavelength of incident wave ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), d_{001} is the basal spacing, θ is the angle between the incident ray and the scattering planes.

2.3.3. Thermal analysis

The adsorption amount of gemini surfactants on Mt and the thermal stability of corresponding OMt were studied by thermogravimetric analyses (TGA) using ATG/DSC1 METTLER TOLEDO instrument. The experiments were performed from 20 °C to 800 °C with a heating rate of 10 °C·min⁻¹, under high-purity nitrogen atmosphere with a gas flow rate of 80 mL·min⁻¹.

2.3.4. Elemental analysis

The N elemental microanalyses were performed on the CHNOS Elemental Analyzer of ISA-CNRS, Villeurbanne, France. The amount of loaded surfactant (X), expressed as mmol/g, was derived from the relationship $X = W_N / (M_N \times N)$, where W_N is the mass percentage of nitrogen obtained by CHN analysis, M_N is the molar mass of nitrogen (14.0 g/mol), and N is the number of nitrogen atoms in the surfactant molecule ($N = 4$). The absolute errors are 0.20%.

2.3.5. Morphological analysis

The morphology of the OMt was examined by scanning electron microscope JEOL JSM 6460-LV and transmission electron microscope MET Hitachi H9000-NAR at 300 kV (filament LaB6) with a resolution of 0.18 nm. The samples were dispersed in ethanol, then dropped on Cu 300 mesh grids and dried in an oven at 50 °C for 10 min.

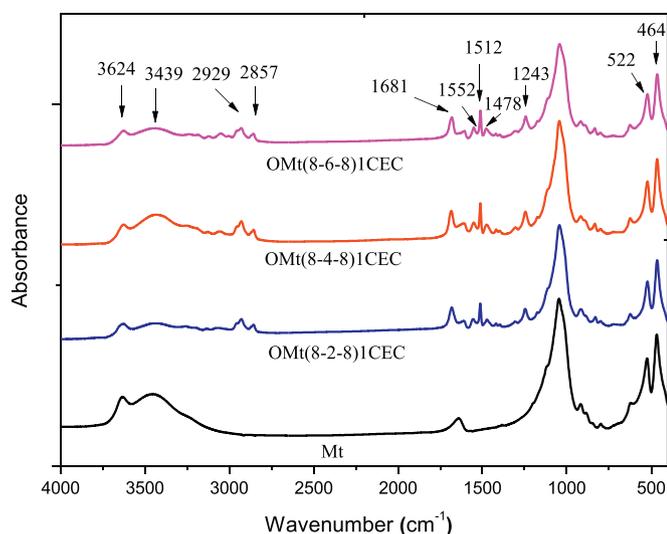


Fig. 2. FTIR spectra of Mt and OMT.

3. Results and discussion

3.1. FTIR of organoclays

FTIR technique was used to confirm the chemical modification of investigated sodium montmorillonite. This method is usually used to assess the molecular environment of organic cations within the OMT (Vaia et al., 1994; Zhou et al., 2009; Zhu et al., 2010; Yang et al., 2014, 2016). The FTIR spectra of unmodified clay (Mt) and organo modified clays with 1 equivalent of Gem 8-2-8, Gem 8-4-8 and Gem 8-6-8 surfactants are given as examples in Fig. 2.

The absorption spectrum of raw Mt exhibit intense peaks at 1043, 470 and 524 cm^{-1} attributed to the stretching vibration of Si–O and the bending vibration of Si–O–Si and Al–O–Si, respectively. In addition of these characteristic peaks, novel vibration bands related to surfactant functions appeared in the spectra of OMT. The asymmetric and symmetric stretching of alkyl chains C–H bonds of gemini surfactants was observed at 2929 and 2857 cm^{-1} , respectively. The carbon-carbon stretching vibrations in the aromatic ring occurred at 1614, 1512 and 1478 cm^{-1} . The characteristic peak of amide function, observed at 1681 cm^{-1} for carbonyl stretching provides a supplementary proof that gemini surfactants are incorporated in the OMT either intercalated between the layers or at the physisorbed state (Tomic et al., 2016).

It is worth mentioning that a significant decrease of the intensity of the peaks at 3624–3439 cm^{-1} and 1640 cm^{-1} related to the stretching and bending vibrations of O–H bonds of hydrogen-bonded water and/or hydroxyl functions within interlayer respectively, was observed which is in agreement of the establishment of electrostatic interactions between cationic surfactants and hydroxyl groups of the clay (Zhou et al., 2009).

3.2. Thermal analysis

Thermogravimetric analysis was used to evaluate the effect of surfactant concentration and the spacer length on the amount of gemini surfactant incorporated on Mt by cation exchange reaction as well as on the thermal stability of corresponding OMT. Fig. 3 displays the TG and DTG curves of virgin Mt, OMT(8-6-8) prepared using 0.2, 0.5, 1.0 and 1.5 equivalent of Gem 8-6-8 surfactant in regards of Mt CEC (Fig. 3a and b), OMT(8-2-8)1CEC and OMT(8-4-8)1CEC (Fig. 3c and d). The results of surfactant mass loss and the corresponding temperature are listed in Table 1.

Two peaks were obtained in DTG of raw Mt: the first one at 72 °C is

due to the dehydration of physically adsorbed water whereas the second at 648 °C corresponds to the mass loss of structural OH units in the clay layers.

Since Mt is almost thermally stable at 200–500 °C, the mass loss observed in OMT thermograms at this temperature range should be attributed to the decomposition of surfactant molecules. One can see that below 150 °C, the mass losses of OMT are lower than that observed for Mt suggesting a less quantity of adsorbed water in the modified clays. The total water mass loss decreased substantially with increasing clay loadings (Fig. 3a) from 3.97% for Mt to 2.55% for OMT(8-6-8)0.2CEC and 0.82% for OMT(8-6-8)0.5CEC than remains constant for higher surfactant concentrations (0.70 and 0.73% for 1 and 1.5 CEC Gem (8-6-8) surfactant loading, respectively). This result indicates that the surface affinity of modified clays changed from hydrophilic to hydrophobic as the surfactant concentration increases (Zhu et al., 2012).

Similar decrease of water mass loss was observed for OMT(8-2-8)1CEC, OMT(8-4-8)1CEC and OMT(8-6-8)1CEC i.e. 1.95, 1.42 and 0.7%, respectively suggesting a more hydrophobic silicate surface feature for OMT prepared with longer spacer gemini surfactant than with shorter spacer surfactant analogous.

Beyond the dehydration step, the DTG curves of OMT present four mass loss peaks related to the decomposition of surfactant molecules (Fig. 3b, d). The first peak at 202–259 °C is mainly attributed to the degradation of physically adsorbed surfactant molecules on clay surface. A progressive increase in degradation temperature values was noted in accordance with the lengthening of the spacer chain *s* (202, 231 and 259 °C for OMT(8-2-8)1CEC, OMT(8-4-8)1CEC and OMT(8-6-8)1CEC, respectively). This is likely due to the enhancement of thermal stability of surfactant molecules with the number of carbon atoms in the spacer chain. The second peak around 297–339 °C corresponds to the decomposition of interlayered adsorbed surfactants. The two last peaks at 322–412 °C are related to the decomposition of intercalated surfactant in interlayer spaces (Zhu et al., 2012). It was found that the spacer length has no significant effect on these degradation temperatures.

The decomposition temperature for the maximum mass loss (T_{max}) was substantially lowered for organo modified clay in comparison with pristine Mt. The weaker thermal stability of clay materials after organic modification with surfactant molecules was previously reported in literature (Ni et al., 2009). Lower surfactant concentrations and longer spacer chain lengths affect positively the thermal stability of corresponding OMT.

The quantity of surfactants incorporated in montmorillonite, and consequently the efficiency of cation exchange reaction can be estimated by thermogravimetric analysis according to Eq.1 (Liu et al., 2011).

$$X = \frac{m \times S \times 10^{-2}}{(M - y) \times m \times (100 - S) \times 10^{-2}} = \frac{S}{(M - y) \times (100 - S)} \quad (1)$$

X ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) is the amount of gemini surfactant loaded on the clay, S is the mass loss percentage of surfactant in the OMT, m is the total weight of the OMT and M is the molar mass of gemini surfactants. y is 0 if all the Br^- ions remain or 160 if there are no Br^- ions. These theoretical values are mainly used to estimate the maximum and minimum values of X (Luo et al., 2015). The obtained results collected in Table 1 revealed that by increasing the amount of surfactant in the initial formulation, the amount of surfactant loaded in resulting OMT also increased. Nevertheless, for similar surfactant dosage, i.e. 1 equivalent/CEC, the length of the hydrocarbon spacer seems to have no significant influence on the surfactant loading of the OMT.

Similar trend was noticed for surfactant loadings calculated from CHN analysis. The elemental analysis based surfactant loading values were however closer to those obtained from TGA analysis by considering the surfactants adsorbed at the cation-exchangeable sites without the bromide counteranions. This suggests that the surfactant molecules are present in the interlayer spacer in the form of ammonium

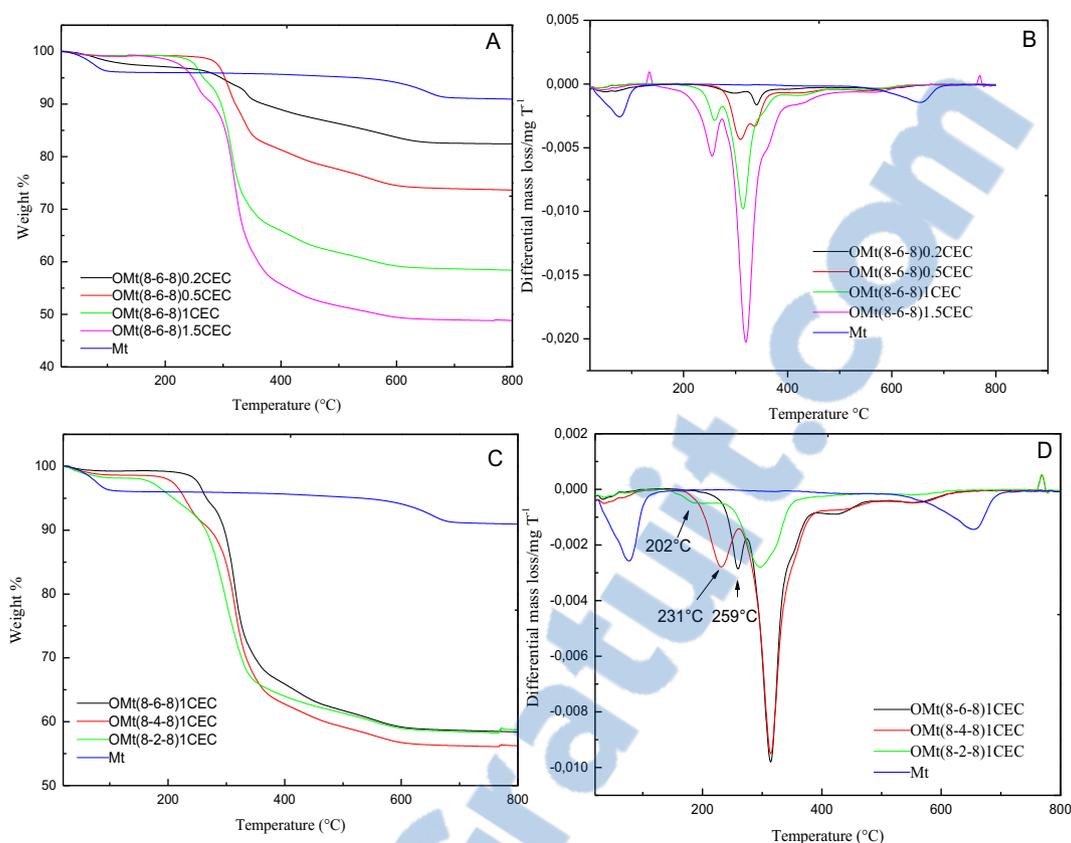


Fig. 3. TGA and DTG curves of Mt and (A, B) OMT(8-6-8)0.2CEC, OMT(8-6-8)0.5CEC, OMT(8-6-8)1CEC, OMT(8-6-8)1.5CEC, (C, D) OMT(8-2-8)1CEC, OMT(8-4-8)1CEC and OMT(8-6-8)1CEC under N_2 atmosphere.

Table 1

Thermogravimetric and elemental analysis results of OMT.

Samples	T_{max} degradation (°C)	S (wt%)	Surfactant amount ($mmol \cdot g^{-1}$)	
			A	B
OMt(8-6-8)0.2CEC	339	8.50	0.14(0.11)	–
OMt(8-6-8)0.5CEC	335	17.30	0.31(0.24)	0.38
OMt(8-6-8)1CEC	314	32.56	0.71(0.56)	0.55
OMt(8-6-8)1.5CEC	319	42.11	1.07(0.84)	0.67
OMt(8-4-8)1CEC	314	34.69	0.81(0.64)	0.56
OMt(8-2-8)1CEC	297	32.22	0.76(0.59)	0.58

A: Determined from TGA with Br^- ion (without Br^- ion).

B: Calculated from CHN analysis.

ions rather than as neutral molecules.

3.3. X-ray diffraction

X-ray diffraction is the most widely used technique for studying the intercalation of surfactants in the interlayer spaces and estimating the changes in the Mt basal spacing (d_{001}) after ion exchange reaction. The X-ray diffractograms of Mt and OMT are presented in Fig. 4.

A reflection at $2\theta = 7.9^\circ$, corresponding to a basal spacing d_{001} of 11.2 Å was observed for raw Mt. This value is in good agreement with similar hydrated clays reported in the literature (Benbayer et al., 2015). It is obvious that after cation exchange reaction, the d_{001} basal spacing of all investigated OMT shifted toward lower angles indicating an appreciable increase of the basal spacings (Table 2). This result confirms,

as for TGA analysis, that the intercalation of gemini surfactant has really been achieved.

XRD analyses were performed for OMT loaded with different amount of Gem 8-6-8 surfactant (Fig. 4A). It was found that, with increase in surfactant amount from 0 to 0.5 CEC, the interlayer distances of gemini modified Mt increases gradually until 19.0 Å. Beyond these concentrations (1.0 and 1.5 CEC) the d-values are slightly decreased to 17.8 Å and 17.3 Å, respectively. However, supplementary reflections were observed, corresponding to basal spacings of 36.6, 36.8 Å for OMT(8-6-8)1CEC and OMT(8-6-8)1.5 respectively, suggesting the existence of another layer structure population with higher basal spacings. The maximum d-value seems to level off at a surfactant loading of 1 CEC indicating the saturation of the interlayer clays with Gem 8-6-8 surfactant.

In order to point out the relationship between the length of the spacer and the structural geometry of formed OMT, the XRD patterns of Mt modified by surfactants with different spacer length are presented in Fig. 4B. It can be notice that the three investigated OMT exhibit a major reflection corresponding to a basal spacing of 30.4–36.9 Å and a shoulder for a basal spacing of 17.8–19.8 Å with an interlayer distance decreasing trend as the number of carbon in the spacer increases for the latter population. Similar results were obtained by Yang et al for the intercalation of alkanediyl- α , ω -(hexadecyldimethylammonio bromide) gemini surfactants with C_3H_6 , C_4H_8 , C_6H_{12} and C_8H_{16} alkanediyl spacer group on Na-montmorillonite (Yang et al., 2014). This behavior was explained by the high separation between the headgroups in geminis with long spacer that behave as monomers inducing a loss of their arrangement pattern and a more difficult intercalation.

The opposite behavior was observed for the larger basal spacing population with a saturation trend for butyl spacer containing surfactant.

Based on the dimension of surfactants (Fig. 5) and the interlayer

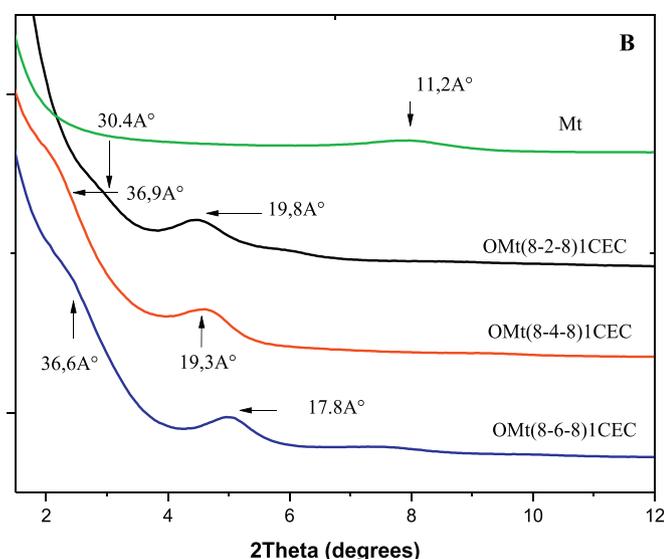
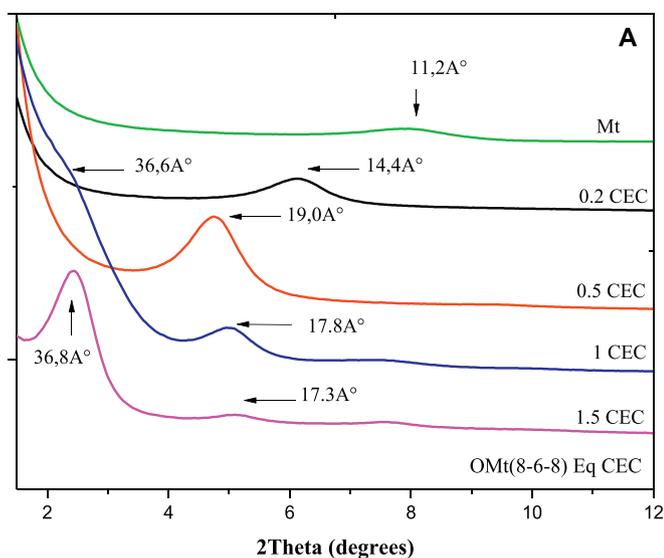


Fig. 4. XRD patterns of Mt and OMT.

Table 2

Basal spacing obtained for raw Mt and prepared OMT.

Samples	$2\theta^\circ$	d (Å)	H (Å) ^a	$2\theta^\circ$	d (Å)	H (Å) ^a
Mt	7.90	11.2	–	–	–	–
OMt(8-6-8)0.2CEC	6.15	14.4	4.8	–	–	–
OMt(8-6-8)0.5CEC	4.65	19.0	9.4	–	–	–
OMt(8-6-8)1CEC	4.89	17.8	8.2	2.42	36.6	27
OMt(8-6-8)1.5CEC	5.10	17.3	7.7	2.39	36.8	27.2
OMt(8-4-8)1CEC	4.59	19.3	9.7	2.33	36.9	27.3
OMt(8-2-8)1CEC	4.47	19.8	10.2	2.90	30.4	20.8

^a Clearance space = d – intrinsic layer thickness (9.6 Å).

spacing (clearance space), calculated by subtracting the intrinsic layer thickness of Mt (0.96 nm) (Zhu, 2003) from the observed layer distance d, different theoretical prediction of the orientation of the intercalated gemini surfactants within interlayer spaces can be proposed. The molecular conformation of the intercalated surfactant is closely dependent on the size of organic cations, their concentration, the layer charge of the clay minerals and their CEC values (Zawarh et al., 2014).

Two visions of gemini surfactant molecule are proposed with the plane of the zigzag arrangement of the carbon atoms of terminal chains

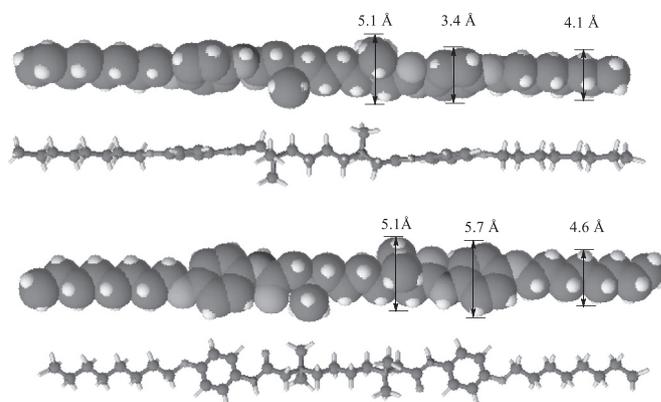


Fig. 5. Molecular conformation and dimension of Gem 8-s-8 surfactants.

parallel or perpendicular to the plane of the silicate layer (Fig. 5). The height of the alkyl chains varied from 4.1 Å and 4.6 Å while the ammonium head ($-N(CH_3)_3^+$) and phenyl ring have a size between 5.1 and 6.7 Å (Daoudi et al., 2013) and 3.4–5.7 Å, respectively (Gland and Somorjai, 1973).

At low Gem 8-6-8 surfactant loading (0.2 CEC), the interlayer spacing was 4.8 Å. This value agrees well with the height of the terminal alkyl chains when the plane of the zigzag arrangement of the carbon is parallel to the plane of the Mt layer (4.1 Å) and reflects a lateral-monolayer arrangement of Gem 8-6-8 surfactant with head groups slightly tilted with respect to the alkyl chains (Fig. 6a).

The basal spacings at 19.0 Å and 17.8 Å for a loading level of 0.5 CEC and 1 CEC, which corresponds to an interlayer space of 9.3 Å and 8.2 Å respectively, is roughly the height of a lateral bilayer and more particularly the double height of alkyl chains (8.2/9.2 Å depending on the molecular conformation of surfactant). In the lateral bilayer arrangement model, it was assumed that the protrudent methyl inserts into the cavity between organic cations or into the hexagonal hole of the basal oxygen plane, as result, the height of the lateral bilayer model depends on the height of the double layers of quaternary ammonium cations (Fig. 6b) (Vahedi-Faridi and Guggenheim, 1997).

When the Gem 8-6-8 surfactant loading level increases to 1.5 CEC, the interlayer space decreases to 7.7 Å. This result may be explained by a monolayer arrangement model with the hexyl spacer chain tilted with respect to the clay platelets (Fig. 6c). This model was previously reported by Williams-Daryn and Thomas for gemini surfactants (Williams-Daryn and Thomas, 2002) where different conformations of geminis within clay were proposed: a) only one of the two ammonium heads is bonded to the clay while the second is present as a ion pair, b) the ammonium heads act as a bridge and react with the two opposite surface of the clay. It can be expected, for hexyl spacer dimeric surfactant Gem 8-6-8, that the two cationic ammonium heads can behave as distinct units and thus both may induce electrostatic interaction with clay surface. The latter arrangement with a high proportion of gauche defects enables the chains to adopt conformation that maximize the space-filling. Based on the calculated spacer lengths and the interlayer heights, the angle α between the spacer chain and silicate layer was estimated in this model to 59° for OMT(8-6-8)1.5CEC.

This paraffin arrangement can't be considered for shorter spacer chain, $s = 2$ and 4 (loading level of 1 CEC). For these samples, interlayer heights of 10.2 Å and 9.7 Å were obtained respectively and are in good agreement with lateral bilayer arrangement ((Fig. 6b). For ethyl spacer, pseudotrilayer arrangement may also explain well the interlayer height of 10.2 Å (Fig. 6d) (Wen et al., 2006). This model reported by Beneke et al. consists on a parallel arrangement of alkyl chains with mutual interlocking. In this case, the height of the bilayer with interlocking chains should be decreased by (1.1 Å) in comparison with that without interlocking chains (Wen et al., 2006). Consequently, the

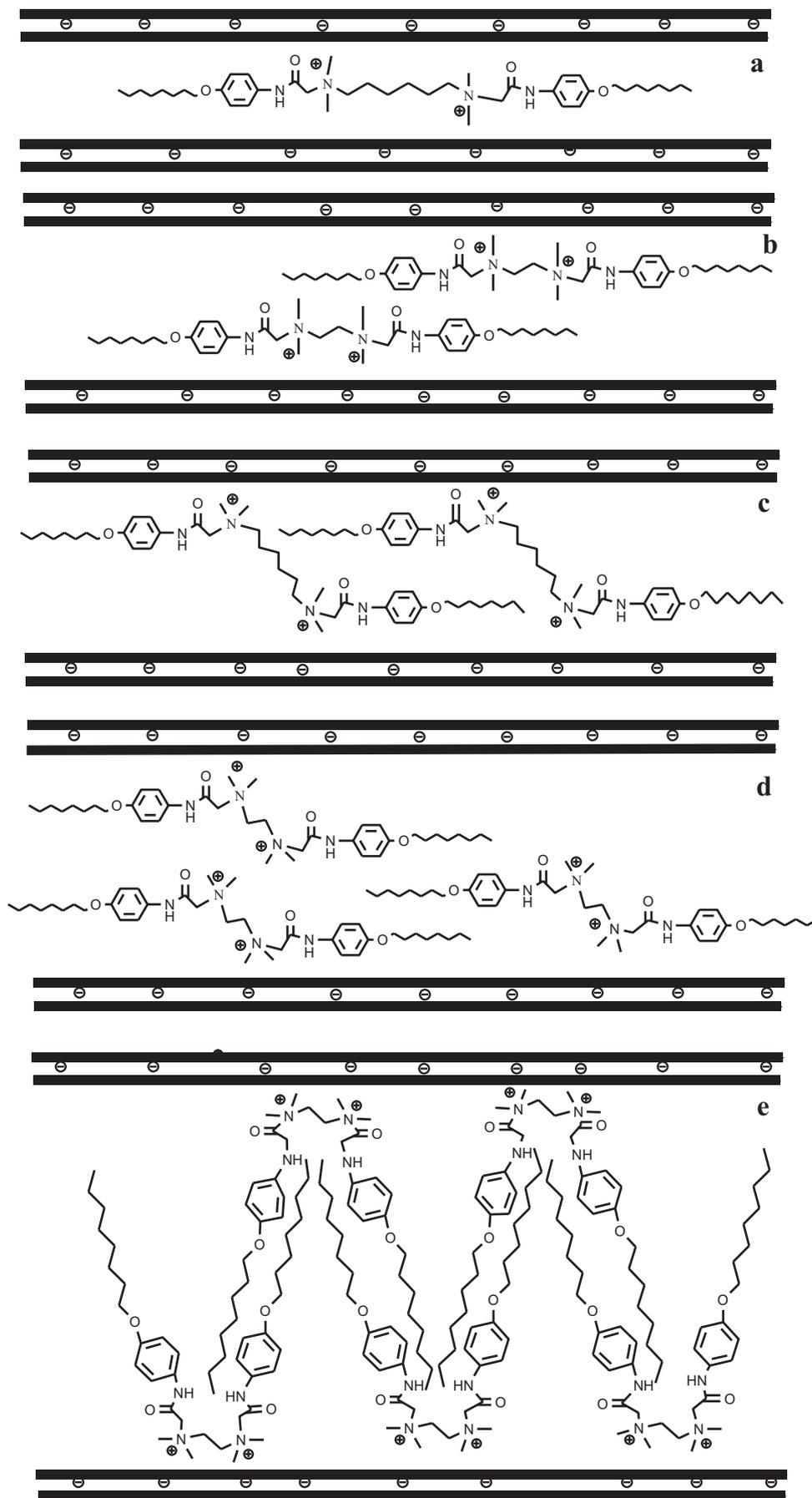


Fig. 6. Possible orientation of gemini surfactant molecules within clay layers.

height of the alkyl chains with pseudotrilyer arrangement will be 10.1 Å by considering reverse conformation with the height of the terminal alkyl chains equal to 4.1 Å.

The second series of interlayer spacings observed for OMT(8-s-8) 1CEC and OMT(8–6-8)1.5CEC in the range 20.8–27.3 Å may correspond to the interdigitated conformation presented in (Fig. 6e) by assuming that both ammonium groups interact with the same side of clay surface with the spacer lying flat on the surface. The hydrophobic tail can lie inclined to silicate layer particularly for Gem 8-2-8 surfactant where a tilted angle of 23° is necessary to accede to 20.8 Å interlayer height or perpendicular for butyl and hexyl spacer based gemini surfactants. Indeed, it was highlighted in a previous work, that a folder conformation can be achieved by the long spacer gemini surfactants that allows the establishment of a compact packing of surfactant molecules with optimum perpendicular orientation of the hydrophobic chain toward the air-water interface (Taleb et al., 2017). One can expect that this conformation may also have an impact on the increasing trend of maximal d-value for Gem 8-4-8 and Gem 8-6-8 surfactants.

Besides these parameters, others structural factors can participate on the arrangement of surfactant molecules and their orientation within interlayer clay volumes. The main structural units are the phenyl group in the hydrophobic chain that may acts as a rigid part and induce π - π interaction among the adjacent phenyl groups of surfactant molecules (Taleb et al., 2017) and the amide function that links the ammonium headgroup with the alkylphenyl hydrophobic chain which should also stabilize the intramolecular association between neighboring surfactant molecules through hydrogen bonding interactions.

3.4. Scanning electron microscopy

SEM micrographs of Mt and prepared OMT samples are presented in Fig. 7. In comparison with raw Mt, the clays treated with gemini surfactants present relative changes in morphology.

The surface of Mt appeared equalized, massive containing curved plates. After organic modification, less compact aggregates are obtained with smaller size and more irregular and fluffy shape. These variations are more perceptible with increasing surfactant concentration and decreasing spacer chain length. The addition of surfactant molecules should have a significant effect on the surface properties of Mt as the charge, the porosity and the surface area (Mohamed et al., 2015; Zhou et al., 2009).

3.4.1. Transmission electron microscopy

TEM measurements have been done to confirm the results of XRD by

measuring the basal spacings of pristine Mt and OMT (Fig. 8). The well-ordered layered structure is clearly evidenced for all investigated clays before and after organic modification. The interlayer spacing measured by TEM for pristine Mt was in the range of 11–11.6 Å and is in good agreement with the XRD data.

It can be obviously seen from TEM images, the enlargement of the basal spacing of OMT compared to unmodified clay. Similar increasing trend of d values with the increasing of surfactant loading was observed. Furthermore, the coexistence of two layer structure population for OMT modified with Gem 8-2-8, Gem 8-4-8 and Gem 8-6-8 surfactants was observed. In addition to the main population with a d spacing ranging from 32.0 to 36.0 Å, a smallest population was detected in the range of 17.3–23.0 Å. These results corroborate also XRD results.

It can be concluded from TEM images and XRD analyses that the surfactants used in this study are very effective in expanding clays even for relatively short hydrophobic octyl chain.

For instance, previously reported homologous OMT prepared with gemini pyridinium surfactant containing octyl terminal chains and butyl spacer (Zhou et al., 2009), that is an analogous of Gem 8-4-8 surfactant used in this study, showed only a bilayer arrangement with a basal spacing of 17.4 Å. Similarly, monolayer arrangement was reported by Balcerzak et al. (2015) for 1,1'-(1,4-butanediyl)-bis(octyloxymethyl)imidazolium dichlorides gemini surfactants with d-value detected at 13.9 Å.

4. Conclusion

Novel organomodified Mt have been prepared using cationic ammonium gemini surfactants bearing 4-octyloxyphenylacetamide terminal chains and different methylene spacer lengths. Based on characterization results, these surfactants have been successfully intercalated in the interlayer space. The increase of surfactant amount and spacer length favored the increase of the interlayer space and correspondingly, affected the arrangement of surfactant molecules. Monolayer structure was obtained for low surfactant loading and evolved to bilayer and paraffinic-type arrangement with increasing surfactant concentration.

Thermogravimetric analysis revealed that the increase of surfactant loading lead to gradual increase of the amount of intercalated or adsorbed surfactant on the OMT whereas no significant impact of the spacer length was observed. Lower surfactant concentration and long spacer chain length conducted to more thermal stable materials.

Due to their hydrophobic nature and their large basal spacings, these OMT can be potentially used as effective adsorbents for organic

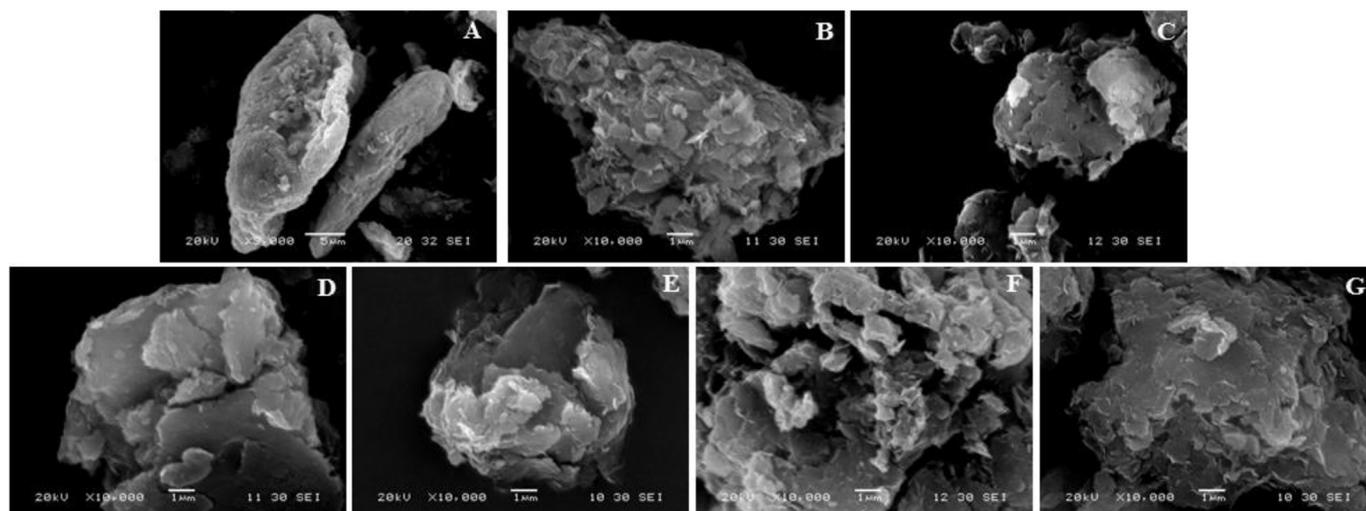


Fig. 7. SEM images of (A) Mt, (B) OMT(8-2-8)1CEC, (C) OMT(8-4-8)1CEC, (D) OMT(8-6-8)0.2CEC, (E) OMT(8-6-8)0.5CEC, (F) OMT(8-6-8)1CEC, (G) OMT(8-6-8)1.5CEC.

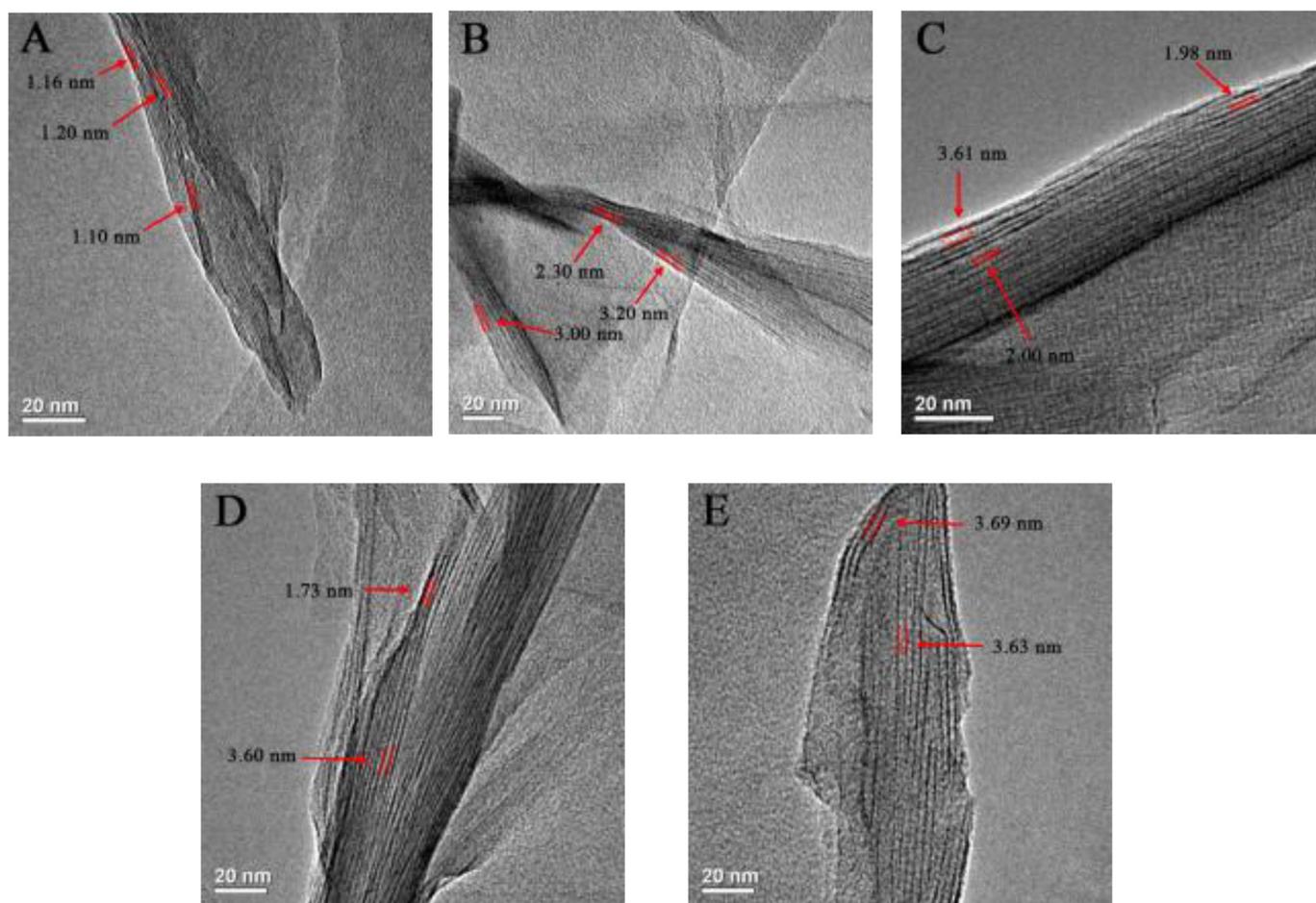


Fig. 8. TEM images of Mt and organomodified clays OMT.

and inorganic molecules adsorption or as fillers to prepare intercalated or exfoliated clay polymer nanocomposites with improved physical and mechanical properties.

Funding

This work was supported by the Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria, grant number (571/PNE/Doctorant/France/2016–2017).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.015>.

References

- Avella, M., De Vlieger, J.J., Errico, M.E., Fischer, S., Vacca, P., Volpe, M.G., 2005. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chem.* 93, 467–474. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.10.024>.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* 33, 2469–2479. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00475-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00475-8).
- Balcerzak, M., Pietralik, Z., Domka, L., Skrzypczak, A., Kozak, M.I., 2015. Adsorption of dimeric surfactants in lamellar silicates. *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* 364, 108–115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.07.135>.
- Beall, G.W., 2003. The use of organo-clays in water treatment. *Appl. Clay Sci.* 24, 11–20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2003.07.006>.
- Benbayer, C., Saidi-Besbes, S., Taffin De Givenchy, E., Amigoni, S., Guittard, F., Derdour, A., 2015. Synergistic effect of organoclay fillers based on fluorinated surfimers for preparation of polystyrene nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 132, 1–12. <http://dx.doi.org/10.1002/app.42347>.
- Boyd, S.A., Mortland, M.M., Chiou, C.T., 1988. Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 652–657. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1988.03615995005200030010x>.
- Carretero, M.I., Pozo, M., 2009. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. Part I. Excipients and medical applications. *Appl. Clay Sci.* 46, 73–80. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.07.017>.
- Choy, J.H., Choi, S.J., Oh, J.M., Park, T., 2007. Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. *Appl. Clay Sci.* 36, 122–132. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2006.07.007>.
- Daoudi, E.M., Boughaleb, Y., El Gaini, L., Meghea, I., Bakasse, M., 2013. Modeling of alkyl quaternary ammonium cations intercalated into montmorillonite lattice. *Mater. Res. Bull.* 48, 1824–1829. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.01.026>.
- Gao, X., Xu, J., 2006. A new application of clay-supported vanadium oxide catalyst to selective hydroxylation of benzene to phenol. *Appl. Clay Sci.* 33, 1–6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2005.12.002>.
- Gland, J.L., Somorjai, G.A., 1973. Low energy electron diffraction and work function studies of benzene, naphthalene and pyridine adsorbed on Pt(111) and Pt(100) single crystal surfaces. *Surf. Sci.* 38, 157–186. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(73\)90281-1](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(73)90281-1).
- In, M., Zana, R., 2007. Phase behavior of gemini surfactants. *J. Dispers. Sci. Technol.* 28, 143–154. <http://dx.doi.org/10.1080/01932690600991888>.
- Kamal, M.S., 2016. A review of gemini surfactants: potential application in enhanced oil recovery. *J. Surfactant Deterg.* 19, 223–236. <http://dx.doi.org/10.1007/s11743-015-1776-5>.
- Li, F., Rosen, M.J., 2000. Adsorption of gemini and conventional cationic surfactants onto montmorillonite and the removal of some pollutants by the clay. *J. Colloid Interface Sci.* 224, 265–271. <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.2000.6721>.
- Liu, B., Wang, X., Yang, B., Sun, R., 2011. Rapid modification of montmorillonite with novel cationic gemini surfactants and its adsorption for methyl orange. *Mater. Chem. Phys.* 130, 1220–1226. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.08.064>.
- Liu, Y., Gao, M., Gu, Z., Luo, Z., Ye, Y., Lu, L., 2014. Comparison between the removal of phenol and catechol by modified montmorillonite with two novel hydroxyl-containing gemini surfactants. *J. Hazard. Mater.* 267, 71–80. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.039>.
- Luo, Z., Gao, M., Ye, Y., Yang, S., 2015. Modification of reduced-charge montmorillonites by a series of gemini surfactants: characterization and application in methyl orange removal. *Appl. Surf. Sci.* 324, 807–816. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.043>.

- Mohamed, K., Meera, S., Sankar, R.M., Murali, A., Jaisankar, S.N., Mandal, A.B., 2015. Sol-gel network silica/modified montmorillonite clay hybrid nanocomposites for hydrophobic surface. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 90, 204–210. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.10.018>.
- Ni, R., Huang, Y., Yao, C., 2009. Thermogravimetric analysis of organoclays intercalated with the gemini surfactants. *J. Therm. Anal. Calorim.* 96, 943–947. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-009-0046-z>.
- Nie, J., Ke, Y., Zheng, H., Yi, Y., Qin, Q., Pan, F., Dong, P., 2012. Preparation and characterization of organo montmorillonite modified by a novel gemini surfactant. *Integr. Ferroelectr.* 137, 67–76. <http://dx.doi.org/10.1080/10584587.2012.687271>.
- Park, Y., Ayoko, G.A., Kurdi, R., Horváth, E., Kristóf, J., Frost, R.L., 2013. Adsorption of phenolic compounds by organoclays: implications for the removal of organic pollutants from aqueous media. *J. Colloid Interface Sci.* 406, 196–208. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.05.027>.
- Patel, U., Parekh, P., Sastry, N.V., Aswal, V.K., Bahadur, P., 2017. Surface activity, micellization and solubilization of cationic gemini surfactant-conventional surfactants mixed systems. *J. Mol. Liq.* 225, 888–896. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.017>.
- Qi, L., Liao, W., Bi, Z., 2007. Adsorption of conventional and gemini cationic surfactants in nonswelling and swelling layer silicate. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 302, 568–572. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.03.035>.
- Rhim, J., Hong, S., Ha, C., 2015. Water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT Food Sci. Technol.* 42, 612–617. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2008.02.015>.
- Sikiri, M., Primo, I., Talmon, Y., Filipovi-Vincekovi, N., 2005. Effect of the spacer length on the association and adsorption behavior of dissymmetric gemini surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* 281, 473–481. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.140>.
- Taleb, K., Mohamed-benkada, M., Benhamed, N., Saidi-besbes, S., 2017. Benzene ring containing cationic gemini surfactants: synthesis, surface properties and antibacterial activity. *J. Mol. Liq.* 241, 81–90. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.008>.
- Tang, Y., Hu, Y., Wang, S., Gui, Z., Chen, Z., Fan, W., 2003. Intumescent Flame Retardant – Montmorillonite Synergism in Polypropylene-Layered Silicate Nanocomposites. vol. 1400. pp. 1396–1400. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.1270>.
- Tomic, P.Z., Kaluderovic, L., Nikolic, N., Markovic, S., Makreski, P., 2016. Thermal investigation of acetochlor adsorption on inorganic and organic-modified montmorillonite. *J. Therm. Anal. Calorim.* 123, 2313–2319. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-015-5102-2>.
- Uddin, F., 2008. Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 39, 2804–2814. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-008-9603-5>.
- Vahedi-Faridi, A., Guggenheim, S., 1997. Crystal structure of tetramethylammonium-exchanged vermiculite. *Clay Clay Miner.* 45, 859–866. <http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450610>.
- Vaia, R.A., Teukolsky, R.K., Giannelis, E.P., 1994. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chem. Mater.* 6, 1017–1022. <http://dx.doi.org/10.1021/cm00043a025>.
- Wen, X., He, H., Zhu, J., Jun, Y., Ye, C., Deng, F., 2006. Arrangement, conformation, and mobility of surfactant molecules intercalated in montmorillonite prepared at different pillaring reagent concentrations as studied by solid-state NMR spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* 299, 754–760. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2006.02.046>.
- Williams-Daryn, S., Thomas, R.K., 2002. The intercalation of a vermiculite by cationic surfactants and its subsequent swelling with organic solvents. *J. Colloid Interface Sci.* 255, 303–311. <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.2002.8673>.
- Xi, Y., Frost, R.L., He, H., Klopogge, T., Bostrom, T., 2005. Modification of wyoming montmorillonite surfaces using a cationic surfactant modification of wyoming montmorillonite surfaces using a cationic surfactant. *Langmuir* 8675–8680. <http://dx.doi.org/10.1021/la051454i>.
- Xue, G., Gao, M., Gu, Z., Luo, Z., Hu, Z., 2013. The removal of p-nitrophenol from aqueous solutions by adsorption using gemini surfactants modified montmorillonites. *Chem. Eng. J.* 218, 223–231. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.045>.
- Yang, S., Gao, M., Luo, Z., 2014. Adsorption of 2-naphthol on the organo-montmorillonites modified by gemini surfactants with different spacers. *Chem. Eng. J.* 256, 39–50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.004>.
- Yang, Q., Gao, M., Luo, Z., Yang, S., 2016. Enhanced removal of bisphenol A from aqueous solution by organo-montmorillonites modified with novel gemini pyridinium surfactants containing long alkyl chain. *Chem. Eng. J.* 285, 27–38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.114>.
- Zawarh, M.F., Khattab, R.M., Saad, E.M., Gado, R.A., 2014. Effect of surfactant types and their concentration on the structural characteristics of nanoclay. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 122, 616–623. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2013.11.076>.
- Zhou, Q., Xi, Y., He, H., Frost, R.L., 2008. Application of near infrared spectroscopy for the determination of adsorbed p-nitrophenol on HDTMA organoclay-implications for the removal of organic pollutants from water. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 69, 835–841. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2007.05.037>.
- Zhou, L., Chen, H., Jiang, X., Lu, F., Zhou, Y., Yin, W., Ji, X., 2009. Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic gemini surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* 332, 16–21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.051>.
- Zhu, J., 2003. Arrangement models of alkylammonium cations in the inter-layer of HDTMA + pillared montmorillonites. *Chin. Sci. Bull.* 48, 368. <http://dx.doi.org/10.1360/03tb9078>.
- Zhu, L., Li, Y., Zhang, J., 1997. Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1407–1410. <http://dx.doi.org/10.1021/es960641n>.
- Zhu, R., Wang, T., Zhu, J., Ge, F., Yuan, P., He, H., 2010. Structural and sorptive characteristics of the cetyltrimethylammonium and polyacrylamide modified bentonite. *Chem. Eng. J.* 160, 220–225. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.048>.
- Zhu, J., Shen, W., Ma, Y., Ma, L., Zhou, Q., Yuan, P., Liu, D., He, H., 2012. The influence of alkyl chain length on surfactant distribution within organo-montmorillonites and their thermal stability. *J. Therm. Anal. Calorim.* 109, 301–309. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-011-1761-9>.

Résumé

Ce travail porte sur préparation de nouveaux nanobiocomposites à base de PLA et d'argiles organo modifiées par des tensioactifs géminés. L'objectif étant d'évaluer l'impact des nouvelles structures tensioactives sur la structure et les propriétés thermiques, barrières, mécaniques des matériaux élaborés. Une série de tensioactifs géminés Gem n-s-n a été synthétisée et caractérisée. Leurs propriétés de surface ont été évaluées par tensiomètre et conductimétrie et leur comportement d'agrégation a été suivi par DLS. Les propriétés biologiques de ces tensioactifs vis-à-vis de 2 souches bactériennes et une souche fongique ont été aussi étudiées. Ces tensioactifs ont été choisis pour modifier une montmorillonite sodée par procédé d'échange cationique. Les organoargiles obtenues ont été caractérisées par FT-IR, DRX, ATG, MEB et MET. L'augmentation de la concentration du tensioactif et l'allongement de la chaîne hydrophobe et de l'espaceur conduisent à des organoargiles ayant une distance interfoliaire plus importante. Les organoargiles ont été utilisées par la suite, comme nanorenforts à des taux de charge de 1-3% pour préparer des nanocomposites de PLA à l'état fondu. Les matériaux élaborés ont été caractérisés par la DRX, ATG, DSC, MEB, MET et rhéométrie. Les systèmes obtenus présentent une structure exfoliée ou intercalée. Les propriétés mécaniques évaluées par le test de traction et les propriétés barrières pour la vapeur d'eau ont été sensiblement améliorées. L'étude de la dégradation hydrolytique des nanocomposites a montré une nette augmentation du taux d'absorption de l'eau ce qui est en faveur d'une amélioration de la dégradation des composés.

Mots clés :

Biocomposite; PLA; Tensioactifs géminés; Rhéologie; Argile; Propriétés mécaniques; Thermiques; barrières; Nanocomposites; Dégradation hydrolytique