

INFORMATION TO USERS

This manuscript has been reproduced from the microfilm master. UMI films the text directly from the original or copy submitted. Thus, some thesis and dissertation copies are in typewriter face, while others may be from any type of computer printer.

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted. Broken or indistinct print, colored or poor quality illustrations and photographs, print bleedthrough, substandard margins, and improper alignment can adversely affect reproduction.

In the unlikely event that the author did not send UMI a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if unauthorized copyright material had to be removed, a note will indicate the deletion.

Oversize materials (e.g., maps, drawings, charts) are reproduced by sectioning the original, beginning at the upper left-hand corner and continuing from left to right in equal sections with small overlaps.

Photographs included in the original manuscript have been reproduced xerographically in this copy. Higher quality 6" x 9" black and white photographic prints are available for any photographs or illustrations appearing in this copy for an additional charge. Contact UMI directly to order.

Bell & Howell Information and Learning
300 North Zeeb Road, Ann Arbor, MI 48106-1346 USA
800-521-0600

UMI[®]



Université d'Ottawa • University of Ottawa



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-57021-5

Canada

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier bien sincèrement mon directeur de recherche, le Docteur Chrisitan Detellier, pour ses conseils, son enthousiasme, ses encouragements et sa compréhension tout au long de mes études menant au doctorat.

J'aimerais également remercier mes collègues de travail James Tunney, Laïla Raki, Louis Mercier, Ravi M. Sarma, Andrew Szabo, Yaël Israëli, Kerstin Brandt, Urs Meier, Dramé Harouna, Mark Weir, Gianni Caravaggio et Arvin Moser pour leurs conseils et leur amitié.

Je désire aussi souligner l'aide des Docteur(e)s Corinne Bensimon, Glen Facey et Zbigniew Wronski.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à ma famille pour leurs encouragements. Je suis particulièrement reconnaissante à mon époux, Barry, de son soutien moral, de sa patience et de ses encouragements. C'est à lui que je dédie cette thèse.

Abstract

The intercalation of polyethylene glycol(PEG) into the interlamellar region of magadiite was performed using leading two different methods, leading to interesting new nanocomposites materials. In the first approach, magadiite was acidified and pre-intercalated with DMSO before PEG was inserted in between the layers. In this approach, instead of dissolving the PEG in a solvent, a large excess of polymer was used. This was the first reported example of the intercalation of a polymer in the acidified derivative of magadiite. In the second approach, sodium ions of magadiite were first exchange with octadecylammonium ions (the three different derivatives obtainable were discussed extensively) before PEG was intercalated in the interlayer region. As in the first approach, the PEG intercalation was solvent-free. A pellet consisting of a 50:50 (w/w) mixture of the polymer and the silicate derivative was prepared and heated. In this case two different nanocomposites were formed depending on the temperature at which the pellets were heated. Both methods described lead to the formation of new intercalated nanocomposites.

Finally, the synthesis of a polyrotaxane composed of PEG and α -cyclodextrin was achieved. The methylation of the polyrotaxane was also performed. The intercalation of both the polyrotaxane and the methylated polyrotaxane was not successful using the first approach described earlier.

Résumé

L'intercalation du polyéthylène glycol dans la région interlamellaire de la magadiïte, menant à la formation de nouveaux matériaux nanocomposites, a été réalisée en utilisant deux différentes méthodes. Dans la première approche, le polymère a été intercalé dans la magadiïte ayant déjà été acidifiée et pré-intercalée par le DMSO. Cette méthode n'a nécessité l'utilisation d'aucun solvant. Un grand excès de polymère a plutôt été utilisé. Il s'agit du premier exemple d'intercalation de polymère à partir de la magadiïte acidifiée. Dans la seconde approche, les ions sodium de la magadiïte ont d'abord été échangés par des ions octadécylammonium (les trois différents dérivés pouvant être obtenus ont été discutés) avant de procéder à l'incorporation du PEG dans l'entrecoche. De la même manière, cette méthode n'a nécessité aucun solvant puisque l'intercalation a été effectuée à partir d'une pastille composée d'un mélange 50:50 (m/m) du polymère et du silicate modifié. Dans ce cas, deux différents nanocomposites ont été formés selon la température de chauffage utilisée. Les deux méthodes décrites ont menées à la formation de nouveaux nanocomposites intercalés.

Finalement, la synthèse d'un polyrotaxane formé à partir du PEG et de l' α -cyclodextrine a été réalisée. La méthylation du polyrotaxane a également été accomplie. L'intercalation du polyrotaxane et du polyrotaxane méthylé n'a pu être réussie en utilisant la première approche décrite précédemment.

Table des matières

Remerciements	p.i
Abstract	p.ii
Résumé	p.iii
Table des matières	p.iv
Liste des figures	p.x
Liste des tableaux	p.xvii
Liste des acronymes et des abréviations	p.xxi
<u>Chapitre 1 : Introduction</u>	p.1
1.1 - Réactions d'intercalation	p.1
1.1.1 - Le graphite	p.1
1.1.2 - Les phosphonates	p.4
1.1.3 - Les hydroxyles lamellaires doubles	p.6
1.1.4 - Les minéraux argileux	p.8
1.1.5 - Les polysilicates lamellaires	p.10
1.2 - But de la recherche	p.11
<u>Chapitre 2 : Les polysilicates lamellaires</u>	p.12
2.1 - Introduction	p.12
2.2 - Minéralogie	p.12

2.3 - Synthèse	p.14
2.4 - Réactivité des polysilicates lamellaires	p.18
2.4.1 - Échange ionique	p.19
2.4.2 - Eau interlamellaire	p.20
2.4.3 - Intercalation de molécules organiques	p.20
2.5 - Modèles structuraux hypothétiques de la magadiite	p.22
2.5.1 - Modèle de Schwieger <i>et al.</i>	p.24
2.5.2 - Modèle de Pinnavaia <i>et al.</i>	p.25
2.5.3 - Modèle de Rojo <i>et al.</i>	p.26
2.5.4 - Modèle de Brandt <i>et al.</i>	p.27
2.5.5 - Modèle de Garces <i>et al.</i>	p.28
2.5.6 - Modèle de Almond <i>et al.</i>	p.29
2.6 - Techniques de caractérisation	p.32
2.6.1 - Diffraction des rayons X	p.32
2.6.2 - Résonance magnétique nucléaire	p.38
2.6.2.1 - Résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si	p.38
2.6.2.2 - Résonance magnétique nucléaire du ^{13}C	p.43
2.6.3 - Calorimétrie différentielle à balayage	p.46
<u>Chapitre 3 : Magadiite : synthèse et réactions d'intercalation</u>	p.48
3.1 - Synthèse et caractérisation de la magadiite	p.48
3.1.1 - Synthèse de Mag1	p.48
3.1.2 - Caractérisation de Mag1	p.49
3.1.2.1 - Diffraction des rayons X	p.49

3.1.2.2 - Spectroscopie infrarouge	p.52
3.1.2.3 - RMN du ^{29}Si	p.54
3.1.2.4 - Analyse thermogravimétrique	p.58
3.1.2.5 - RMN du ^{19}F	p.60
3.1.3 - Synthèse de Mag2	p.62
3.1.4 - Caractérisation de Mag2	p.62
3.1.4.1 - Diffraction des rayons X	p.62
3.1.4.2 - Analyse thermogravimétrique	p.64
3.1.4.3 - RMN du ^{29}Si	p.66
3.1.4.4 - Autres analyses	p.67
3.2 - Acidification de NaMagadiïte et caractérisation	p.69
3.2.1 - Acidification de NaMagadiïte	p.69
3.2.2 - Caractérisation de Hmagadiïte	p.71
3.2.2.1 - Diffraction des rayons X	p.71
3.2.2.2 - Spectroscopie infrarouge	p.73
3.2.2.3 - RMN du ^{29}Si	p.74
3.2.2.4 - Analyse thermogravimétrique	p.76
3.3 - Réactions d'intercalation	p.76
3.3.1 - Synthèse	p.76
3.3.2 - Caractérisation	p.77
3.3.2.1 - Diffraction des rayons X	p.77
3.3.2.2 - Analyse thermogravimétrique	p.80
3.3.2.3 - Autres techniques de caractérisation	p.82

Chapitre 4 : Nanocomposites de polymère et de polysilicate lamellaire (PPSL)	p.84
4.1 - Nanocomposites polymère-Hmagadiite	p.84
4.1.1 - Introduction	p.84
4.1.2 - Préparation	p.91
4.1.3 - Caractérisation	p.92
4.1.3.1 - Spectroscopie infrarouge	p.92
4.1.3.2 - Résonance magnétique nucléaire	p.100
4.1.3.2.1 - RMN du ^{13}C	p.100
4.1.3.2.2 - RMN du ^{29}Si	p.113
4.1.3.3 - Diffraction des rayons X	p.115
4.1.3.4 - Analyse élémentaire	p.119
4.1.3.5 - Calorimétrie différentielle à balayage	p.120
4.1.4 - Conclusion	p.124
4.2 - Nanocomposites polymère-NaMagadiite	p.125
4.2.1 - Intercalation de surfactants cationiques	p.125
4.2.1.1 - Préparation	p.127
4.2.1.2 - Caractérisation	p.128
4.2.1.2.1 - Diffraction des rayons X	p.128
4.2.1.2.2 - Analyse élémentaire	P.132
4.2.1.2.3 - Plasma à couplage inductif	p.133
4.2.1.2.4 - Résonance magnétique nucléaire	p.136
4.2.1.2.4.1 - RMN du ^{13}C	p.136
4.2.1.2.4.2 - RMN du ^{29}Si	p.139
4.2.1.2.5 - Spectroscopie infrarouge	p.140
4.2.2 - Intercalation du polymère	p.142
4.2.2.1 - Préparation	p.142

4.2.2.2 - Nanocomposite préparé par chauffage à 165°C	p.143
4.2.2.2.1 - Caractérisation de l'échantillon contrôle	p.143
4.2.2.2.1.1 - Diffraction des rayons X	p.144
4.2.2.2.1.2 - RMN du ^{13}C	p.147
4.2.2.2.1.3 - RMN du ^{29}Si	p.148
4.2.2.2.2 - Caractérisation du nanocomposite	p.149
4.2.2.2.2.1 - Diffraction des rayons X	p.149
4.2.2.2.2.2 - RMN du ^{13}C	p.151
4.2.2.2.2.3 - Analyse élémentaire	p.152
4.2.2.3 - Nanocomposite préparé par chauffage à 90°C	p.155
4.2.2.3.1 - Caractérisation de l'échantillon contrôle	p.155
4.2.2.3.1.1 - Diffraction des rayons X	p.155
4.2.2.3.1.2 - Analyse élémentaire	p.157
4.2.2.3.2 - Caractérisation du nanocomposite	p.158
4.2.2.3.2.1 - Diffraction des rayons X	p.158
4.2.2.3.2.2 - Calorimétrie différentielle à balayage	p.164
4.2.2.3.2.3 - RMN du ^{13}C	p.166
4.2.2.3.2.4 - RMN du ^{29}Si	p.176
4.2.2.3.2.5 - Spectroscopie infrarouge	p.178
4.2.2.3.2.6 - Analyse élémentaire	p.180
4.2.3 - Conclusion	p.181

Chapitre 5 : Nanocomposites de polyrotaxane et de magadiite p.182

5.1 - Introduction	p.182
5.2 - Les cyclodextrines	p.184
5.2.1 - La structure de l' α -cyclodextrine	p.184

5.3 - Les polyrotaxanes	p.186
5.3.1 - Préparation du polyrotaxane	p.188
5.3.2 - Caractérisation du polyrotaxane	p.191
5.3.2.1 - RMN du ^1H	p.191
5.3.2.2 - RMN du ^{13}C	p.195
5.3.2.3 - Spectroscopie Overhauser nucléaire bidimensionnelle (NOESY)	p.199
5.3.2.4 - Analyse thermogravimétrique	p.201
5.3.2.5 - Spectroscopie ultraviolette-visible	p.202
5.4 - Intercalation du polyrotaxane	p.204
5.5 - Perméthylation du polyrotaxane	p.205
5.5.1 - Caractérisation par RMN du ^1H et par RMN du ^{13}C	p.207
5.5.2 - Intercalation du polyrotaxane perméthylé	p.210
5.6 - Conclusion	p.211
<u>Chapitre 6 : Conclusion générale</u>	p.212
Liste des références	p.215

Liste des figures

2.1 - Produits de synthèse à partir d'une suspension de $\text{SiO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$.	17
2.2 - Représentation schématique des couches de la magadiïte. avant et après l'acidification	19
2.3 - Structure des couches de la makatite.	23
2.4 - Modèle structural de la magadiïte tel que proposé par Schwieger <i>et al.</i> .	24
2.5 - Modèle structural de la magadiïte tel que proposé par Pinnavaia <i>et al.</i> .	25
2.6 - Modèle structural de la magadiïte tel que proposé par Rojo <i>et al.</i> .	26
2.7 - Modèle structural de la magadiïte tel que proposé par Brandt <i>et al.</i> .	27
2.8 - Modèle structural de la magadiïte tel que proposé par Garces <i>et al.</i> .	28
2.9 - Modèle structural de l'octosilicate tel que proposé par Almond <i>et al.</i> .	30
2.10 - Modèle structural de la magadiïte tel que proposé par Almond <i>et al.</i> .	30
2.11 - Représentation de la diffraction des rayons X.	33
2.12 - Schéma démontrant la loi de Bragg.	33
2.13 - Diagramme de diffraction des rayons X de poudre de la magadiïte.	35
2.14 - Représentation schématique d'un diffractomètre de rayons X de poudre.	37
2.15 - Représentation schématique de l'arrangement expérimental d'un échantillon en rotation par rapport à l'angle magique.	40

2.16 - Séquence d'impulsion de la technique de l'angle magique.	41
2.17 - Séquence d'impulsion de la technique de polarisation croisée à l'angle magique.	43
2.18 - Séquence d'impulsion de la technique de déphasage dipolaire.	45
2.19 - Schéma du système d'analyse thermique: DSC.	46
3.1 - Diagramme de diffraction des rayons X de poudre de Mag1.	50
3.2 - Spectre infrarouge de Mag1.	53
3.3 - Spectres RMN du ^{29}Si de Mag1 obtenus en appliquant des délais de a) 10sec, b) 30 sec, c) 120 sec et d) 240 sec.	56
3.4 - Graphique montrant la variation du rapport des intensités des signaux Q^4/Q^3 en fonction du délai appliqué entre les impulsions.	57
3.5 - Thermogramme de Mag1.	59
3.6 - RMN du ^{19}F de Mag1.	61
3.7 - Diagrammes de diffraction des rayons X de Mag2 et de Mag1.	63
3.8 - Thermogrammes des deux échantillons de magadiïte : Mag1 et Mag2.	65
3.9 - Spectre RMN du ^{29}Si de Mag2.	66
3.10 - Courbe de titrage de l'acidification de NaMagadiïte.	70
3.11 - Diagramme de diffraction de Hmagadiïte.	72
3.12 - Spectre infrarouge de Hmagadiïte.	73

3.13 - Spectres RMN du ^{29}Si de Hmagadiïte obtenus par a) la technique de l'angle magique et b) la technique de la polarisation croisée à l'angle magique.	75
3.14 - Diagrammes de diffraction des rayons X de a) Hmagadiïte/NMF, b) Hmagadiïte/DMSO et c) Hmagadiïte/HMPA.	79
3.15 - Thermogrammes de Hmag/NMF, de Hmag/DMSO et de Hmag/HMPA.	81
3.16 - Représentation schématique des différentes étapes essentielles à la synthèse de nanocomposites à partir de Hmagadiïte.	83
4.1 - Illustrations de trois différents types de composites argile-polymère.	86
4.2 - Polymères utilisés par Pinnavaia <i>et al.</i> ^{67, 68} : a) bis(2-aminopropyl)éther (M.M.2000), b) polybisphénol-A-co-épychlorhydrine (M.M.377)	90
4.3 - Spectres infrarouge de Hmagadiïte-PEG 1000 et de Hmagadiïte-PEG 3400.	93
4.4 - Spectres infrarouge de Hmagadiïte-PEG 1000, de Hmagadiïte/PEG 1000 et de PEG 1000.	98
4.5 - Spectres infrarouge de Hmagadiïte-PEG 3400, de Hmagadiïte/PEG 3400 et de PEG 3400.	99
4.6 - Spectres RMN du ^{13}C de Hmag-PEG 1000 obtenus par a) polarisation croisée et par déphasage dipolaire avec différents temps de déphasage : b) 10 μsec , c) 30 μsec , d) 50 μsec et e) 70 μsec .	104
4.7 - Spectres RMN du ^{13}C de Hmag-PEG 3400 obtenus par a) polarisation croisée et par déphasage dipolaire avec différents temps de déphasage : b) 10 μsec , c) 30 μsec , d) 50 μsec et e) 70 μsec .	105
4.8 - Graphique de I_{DD}/I_0 en fonction du temps de déphasage dipolaire pour Hmag-PEG 3400.	107

4.9 - Graphique de $\ln(I_{DD}/I_o)$ en fonction du temps de déphasage dipolaire au carré pour Hmag-PEG 3400.	108
4.10 - Graphique de I_{DD}/I_o en fonction du temps de déphasage dipolaire pour Hmag-PEG 1000.	109
4.11 - Graphique de $\ln(I_{DD}/I_o)$ en fonction du temps de déphasage dipolaire au carré pour Hmag-PEG 1000.	110
4.12 - Graphique de $\ln(I_{DD}/I_o)$ en fonction du temps de déphasage dipolaire au carré pour Hmag/PEG 3400.	111
4.13 - Graphique de $\ln(I_{DD}/I_o)$ en fonction du temps de déphasage dipolaire au carré pour Hmag/PEG 1000.	112
4.14 - Spectres RMN du ^{29}Si de Hmagadiïte, de Hmag/DMSO, de Hmag-PEG 1000 et de Hmag-PEG 3400.	114
4.15 - Diagrammes de diffraction des rayons X de Hmag-PEG 1000 et de Hmag-PEG 3400 et valeurs des d_{001} correspondants.	116
4.16 - Diagrammes de diffraction des rayons X de Hmag/PEG 1000 et de Hmag/PEG 3400.	118
4.17 - Courbes de calorimétrie différentielle à balayage pour Hmagadiïte, Hmag-PEG 1000, Hmag/PEG 1000 et PEG 1000.	121
4.18 - Courbes de calorimétrie différentielle à balayage pour Hmagadiïte, Hmag-PEG 3400, Hmag/PEG 3400 et PEG 3400.	122
4.19 - Diffractogrammes des différents produits résultants de l'intercalation de l'octadécylammonium dans NaMagadiïte.	129
4.20 - Représentations schématiques des composés NaMagadiïte/OTDA14, NaMagadiïte/OTDA39 et NaMagadiïte/OTDA63.	130

4.21 - Spectres RMN du ^{13}C de NaMagadiïte/OTDA39 et de NaMagadiïte/OTDA14.	138
4.22 - Spectre RMN du ^{29}Si de NaMagadiïte/OTDA39.	139
4.23 - Spectre infrarouge de NaMagadiïte/OTDA39.	141
4.24 -Diagramme de diffraction des rayons X montrant l'effet du chauffage à 165°C sur NaMag/OTDA39.	146
4.25 - Spectre RMN du ^{13}C de NaMag/OTDA39 chauffé pendant une heure à 165°C.	147
4.26 - Spectre RMN du ^{29}Si de NaMag/OTDA39 chauffé pendant une heure à 165°C.	148
4.27 - Diagrammes de diffraction des rayons X montrant la formation du nanocomposite NaMag/OTDA-PEG3400(28,6) à partir de NaMag/OTDA39.	150
4.28 - Spectre RMN du ^{13}C de NaMag/OTDA-PEG3400(28,6).	151
4.29 - Représentations schématiques des deux modèles proposés pour NaMag/OTDA-PEG3400(28,6).	154
4.30 - Diagrammes de diffraction des rayons X montrant l'effet du chauffage à 90°C sur NaMag/OTDA39.	156
4.31 - Représentation de l'arrangement du polymère et de l'alkylammonium entre les couches.	159
4.32 - Diagrammes de diffraction des rayons X de NaMag/OTDA-PEG3400(18,4).	160
4.33 - Diagrammes de diffraction des rayons X montrant l'évolution de la bande à 18,4 Å en fonction du temps de chauffage à 90°C.	162
4.34 - Graphique de l'intensité de la bande à 18,4 Å en fonction du temps de chauffage.	163

4.35 - Courbes de calorimétrie différentielle à balayage de NaMag, de NaMag/OTDA39, de NaMag/OTDA-PEG3400(18,4) et de PEG 3400.	165
4.36 - Spectre RMN du ^{13}C de NaMag/OTDA-PEG3400(18,4).	167
4.37 - Graphique de I_{DD}/I_o en fonction du temps de déphasage dipolaire pour NaMag/OTDA-PEG3400(18,4).	169
4.38 - Graphique de $\ln(I_{DD}/I_o)$ en fonction du temps de déphasage dipolaire au carré pour NaMag/OTDA-PEG3400(18,4).	170
4.39 - Graphique de I_{DD}/I_o en fonction du temps de déphasage dipolaire pour les trois différents signaux des ions alkylammoniums dans NaMag/OTDA14.	172
4.40 - Graphique de $\ln(I_{DD}/I_o)$ en fonction du temps de déphasage dipolaire au carré pour les trois différents signaux des ions alkylammoniums dans NaMag/OTDA14.	173
4.41 - Graphique de I_{DD}/I_o en fonction du temps de déphasage dipolaire pour les trois différents signaux des ions alkylammoniums dans NaMag/OTDA-PEG3400(18,4).	174
4.42 - Graphique de $\ln(I_{DD}/I_o)$ en fonction du temps de déphasage dipolaire au carré pour les trois différents signaux des ions alkylammoniums dans NaMag/OTDA-PEG3400(18,4)	175
4.43 - Spectre RMN du ^{29}Si de NaMag/OTDA-PEG3400(18,4).	177
4.44 - Spectre infrarouge de a) NaMag/OTDA39 et de b) NaMag/OTDA-PEG3400(18,4).	179
5.1 - Schématisation des rotaxanes, pseudorotaxanes et polyrotaxanes.	183
5.2 - Représentation de a) l' α -cyclodextrine et b) la formule développée de la cyclodextrine.	185

5.3 - Représentation schématique de l'enfilage de l' α -cyclodextrine sur le polyéthylène glycol.	187
5.4 - Différentes étapes de la synthèse du polyrotaxane.	190
5.5 - Spectre RMN du ^1H de l' α -cyclodextrine.	192
5.6 - Spectre RMN du ^1H du polyrotaxane.	194
5.7 - Spectre RMN du ^{13}C du polyrotaxane.	196
5.8 - Spectre NOESY du polyrotaxane.	200
5.9 - Courbes thermiques du polyéthylène glycol, de l' α -cyclodextrine et du polyrotaxane.	201
5.10 - Spectre UV-visible de deux différents échantillons du polyrotaxane, montrant l'absorbance des groupements dinitrobenzène à 363 nm.	203
5.11 - Représentation schématique de la perméthylation du polyrotaxane.	206
5.12 - Spectre RMN du ^1H du polyrotaxane perméthylé.	207
5.13 - Spectre RMN du ^{13}C du polyrotaxane perméthylé.	209

Liste des tableaux

1.1 - Historique des composés d'intercalation du graphite.	2
1.2 - Exemples de piles dotées d'électrode(s) de graphite.	4
2.1 - Formule chimique et espacement basal de chacun des polysilicates.	16
3.1 - Tableau comparatif des résultats obtenus par diffraction des rayons X dans cette thèse avec ceux de la littérature.	51
3.2 - Contenu en sodium et en silicium de Mag2.	68
4.1 - Résultats de l'analyse élémentaire de Hmag-PEG 1000 et de Hmag-PEG 3400.	119
4.2 - Résultats de l'analyse élémentaire pour les trois composés.	133
4.3 - Contenu en sodium pour les trois dérivés organiques de NaMagadiite.	133
4.4 - Composition et arrangement de l'entrecoche pour les trois dérivés organiques de NaMagadiite.	134
4.5 - Composition de l'entrecoche pour les dérivés de NaMagadiite selon Wang <i>et al.</i>	135
4.6 - Effet du chauffage à 165°C sur la composition de NaMag/OTDA39.	145
4.7 - Résultats de l'analyse élémentaire pour NaMag/OTDA-PEG3400(28,6).	152
4.8 - Effet du chauffage de NaMagadiite/OTDA39 sur la composition en carbone, en hydrogène et en azote.	157
4.9 - Valeurs de T ₂ pour les différents signaux de l'octadécylammonium dans NaMag/OTDA14 et dans NaMag/OTDA-PEG3400(18,4).	176
4.10 - Résultats de l'analyse élémentaire pour NaMag/OTDA-PEG3400(18,4).	180

4.11 - Composition de l'entrecoche pour NaMag/OTDA-PEG3400(18,4).	180
5.1 - Attribution des bandes aux différents hydrogènes de l' α -cyclodextrine.	193
5.2 - Attribution des bandes aux différents carbones du polyrotaxane.	197
5.3 - T_1 des différents carbones du polyrotaxane et de ses constituants de départ, sous différentes fréquences d'observation.	198
5.4 - Déplacement chimique et assignation des bandes du spectre RMN du ^1H du polyrotaxane perméthylé, comparaison avec l' α -cyclodextrine perméthylée.	208
5.5 - Déplacement chimique et assignation des bandes du spectre RMN du ^{13}C du polyrotaxane perméthylé, comparaison avec l' α -cyclodextrine perméthylée.	210

Liste des acronymes et des abréviations

α -CD - alpha cyclodextrine
 α -CDPM - alpha cyclodextrine perméthylée
ATD - analyse thermique différentielle
ATG - analyse thermogravimétrique
CD - cyclodextrine
CE - carbonate d'éthylène
CP - polarisation croisée
CP/MAS - polarisation croisée à l'angle magique
 d_{001} - distance lamellaire
DD/MAS - déphasage dipolaire à l'angle magique
DMSO - diméthylsulfoxyde
DRX - diffraction des rayons X
DSC - calorimétrie différentielle à balayage (differential scanning calorimetry)
FID - free induction decay
GIC - composés d'intercalation du graphite (graphite intercalation compounds)
Hmagadiite ou Hmag - magadiite acidifiée
Hmag/DMSO - magadiite acidifiée intercalée par du DMSO
Hmag/HMPA - magadiite acidifiée intercalée par de l'hexaméthylphosphoramide
Hmag/NMF - magadiite acidifiée intercalée par du N-méthylformamide
Hmag-PEG 1000 - nanocomposite de magadiite acidifiée et de polyéthylène glycol (MM: 1000)
Hmag-PEG 3400 - nanocomposite de magadiite acidifiée et de polyéthylène glycol (MM: 3400)
Hmag-PEG 1000 - mélange physique de magadiite acidifiée et de polyéthylène glycol (MM: 1000)
Hmag-PEG 3400 - mélange physique de magadiite acidifiée et de polyéthylène glycol (MM: 3400)
HMPA - hexaméthylphosphoramide
HT - hydrotalcite
ICP - inductively coupled plasma

IR - infrarouge
 LDH - hydroxyde lamellaire double (layered double hydroxide)
 Mag1 - magadiïte synthétisé dans un contenant en téflon
 Mag2 - magadiïte synthétisé dans un contenant en acier inoxydable
 MAS - rotation à l'angle magique (magic angle spinning)
 NaMagadiïte ou NaMag - magadiïte sodique
 NaMag/OTDA14 - magadiïte sodique intercalée par OTDA, espacement basal de 14 Å
 NaMag/OTDA39 - magadiïte sodique intercalée par OTDA, espacement basal de 39 Å
 NaMag/OTDA63 - magadiïte sodique intercalée par OTDA, espacement basal de 63 Å
 NaMag/OTDA-PEG3400(28,6) - nanocomposite de magadiïte sodique et de polyéthylène glycol (MM : 3400), espacement basal de 28,6 Å
 NaMag/OTDA -PEG3400(18,4) - nanocomposite de magadiïte sodique et de polyéthylène glycol (MM : 3400), espacement basal de 18,4 Å
 NMF - N-méthylformamide
 NOESY - spectroscopie Overhauser nucléaire bidimensionnelle
 OTDA - octadécylammonium
 PCI - plasma à couplage inductif
 PEG - polyéthylène glycol
 POE - polyoxyde d'éthylène
 PPSL - nanocomposite de polymère et de polysilicate lamellaire
 PR - polyrotaxane
 PRPM - polyrotaxane perméthylé
 PTBA - perchlorate de tétrabutylammonium
 $Q^3 - (SiO)_3\text{Si}-OH$
 $Q^4 - (SiO)_4\text{Si}$
 RMN - résonance magnétique nucléaire
 SEA - spectroscopie d'émission atomique
 TMS - tétraméthylsilane

Chapitre 1

Introduction

1.1 - Réactions d'intercalation

Il existe plusieurs composés lamellaires et parmi les différentes manières de les modifier, les réactions d'intercalation ont certainement attiré l'attention . Nous allons discuter, dans ce chapitre, de quelques exemples de composés lamellaires et de leurs dérivés qui ont été obtenus par l'intercalation de différentes substances entre les couches des composés en lamelles.

1.1.1 - Le graphite

Le graphite constitue un excellent exemple de matériau lamellaire. Les réactions d'intercalation dans le graphite ont été étudiées en profondeur et ce, depuis déjà un certain temps ¹. En effet, une étude récente indique que les composés d'intercalation du graphite, GIC (acronyme pour “graphite intercalation compounds”), existent depuis 1841 ². Le tableau 1.1 démontre les efforts continus, les succès et les développements dans ce domaine durant les 15 dernières décennies. Les propriétés électrique, électronique et catalytique améliorées des systèmes d'intercalation du graphite ont mené à une variété de nouvelles applications dans les domaines électrique, électronique ainsi que dans l'industrie chimique. C'est la découverte des

oxydes mixtes supraconducteurs à haute température dans les années quatre-vingt qui a donné de l'ampleur à la recherche sur les GICs ^{3, 4}, le but ultime étant d'améliorer la conductivité électronique. Plus récemment, les chercheurs se sont également intéressés à l'étude théorique de la conductivité électronique des GICs ⁵.

Tableau 1.1 - Historique des composés d'intercalation du graphite ²

Année	Type de GIC
1841	H ₂ SO ₄ -GIC
1926	K-GIC
1930	Fluorure-Graphite
1932	FeCl ₃ -GIC
1964	K-H-GIC
1974	Pile primaire Li/(CF) _n
1976	MF ₅ -GIC
1981	Ni(OH) ₂ -GIC
1981	Fluorure ionique-GIC
1987	Chlorure métallique-GIC
1991	Métaux alcalins-GICs
1992	Intercalation de type "rocking-chair"
1994	Double intercalation de sels fondus

Ce sont principalement des méthodes électrochimiques qui sont utilisées dans la synthèse des GICs ⁶. C'est avec le succès de la commercialisation du système primaire de la pile lithium/graphite fluorure que la recherche dans le domaine a vraiment pris de l'importance. Dans ce système, le GIC est formé durant la décharge ⁷. La recherche se poursuit toujours dans ce champ d'étude afin de remplacer l'anode de lithium métallique. Parmi la variété de réseaux-hôtes ayant été évaluée, le graphite demeure un des meilleurs candidats pour l'intercalation cationique ou anionique ⁸. Les GICs ont l'avantage de pouvoir fournir un grand éventail de potentiel. Ce facteur est probablement responsable des efforts effectués pour développer des piles d'intercalation avec des cathodes et des anodes en graphite.

Le graphite est utilisé comme réseau-hôte dans quelques piles commerciales. Il existe également plusieurs autres systèmes prometteurs qui sont toujours à l'étude. Le tableau 1.2 présente des exemples de piles dans lesquelles au moins une des deux électrodes est formée de graphite.

Tableau 1.2 - Exemples de piles dotées d'électrode(s) de graphite

Pile	Cathode	Anode	Électrolyte	Voltage(V)	Réf.
Lithium-graphite fluorure	(CF) _n	Li	LiClO ₄	3.2-3.3	190
Lithium-ion (Rocking-chair)	LiM ₂ (M=Mn,Co,Ni)	Graphite	LiAsF ₆ /CP	3.7	192
Intercalation double (un hôte de graphite)	Polymère conducteur	Graphite	LiClO ₄ /CE	2.5-3.5	193
	Graphite	Anthraquinone	HF	1.7-1.9	194
Intercalation double (deux hôtes de graphite)	Graphite	Graphite	sel fondu	3.5	195
	Graphite	Graphite	PTBA/CP	3.4	191

CP, carbonate de propylène; CE, carbonate d'éthylène; PTBA, perchlorate de tétrabutylammonium

1.1.2. - Les phosphonates

Les phosphonates de métal sont des espèces lamellaires qui contiennent des régions hydrophilique et hydrophobique qui alternent. Dans ces composés, le centre de la couche est formé par les atomes de métal qui sont pontés par des atomes d'oxygène. Cette partie centrale est entourée de part et d'autre par les fragments organiques des groupements phosphonates ⁹. Un des domaines d'intérêt de ces composés est leur utilisation comme hôte dans les réactions d'intercalation. Un exemple de ce type de réaction a été démontré par Johnson et al. ¹⁰ avec les vanadylphosphonates. Le composé hôte a été préparé par l'élimination de l'alcool benzylique

par traitement thermique de $\text{VO}(\text{O}_3\text{PR})\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$. Cette perte d'alcool laisse un site vacant sur l'atome V(IV) de la couche sur lequel différents alcools primaires peuvent se fixer alors que les alcools secondaires ne peuvent y parvenir. Cette sélectivité est la conséquence d'une restriction stérique imposée par le groupement R. De façon similaire, Cao et Mallouk ont démontré que les amines primaires ayant une ramification en position α ont été exclues des méthylphosphonates de zinc et de cobalt tandis que celles sans ramification en α ont été absorbées¹¹. Dans une étude semblable, il a été démontré que NH_3 a été intercalé dans l'espace interlamellaire des phénylphosphonates de zinc et de cobalt alors que le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, l'oxygène, la propylamine et l'éthylène n'ont pas été intercalés¹².

Une variété de phosphonates de métal a été synthétisée et étudiée dans le but d'en faire des composés ayant des applications en catalyse (comme catalyseur ou comme support de catalyseur), en sorption, en échange ionique, en étude magnétique, etc. Récemment, un article faisant le point sur les organophosphonates de zirconium(IV) et leurs applications a été publié¹³. Cette revue souligne la préparation de matériaux diélectriques, luminescents, générant des photocharges et des propriétés en optique non-linéaire.

Les phosphonates sont caractérisés par une aire de surface interne importante facilitant l'accès des molécules à l'intérieur de la structure en lamelles. Ces composés lamellaires possèdent des sites de coordination et des espaces vides interlamellaires bien définis structuralement et chimiquement. Puisque, dans certains cas, ces derniers sont relativement

faciles à modifier lors de la préparation, principalement en variant les groupements organiques, il est possible d'obtenir des matériaux possédant des structures "sur mesure".

1.1.3 - Les hydroxydes lamellaires doubles

Les composés hydroxydes lamellaires doubles (LDH) aussi connus sous le nom d'hydrotalcites (HT) possèdent la formule générale suivante $M^{\text{II}}_x M^{\text{III}}_y (\text{OH})_{2x+3y-nz} (\text{A}_z^{n-}) \cdot t\text{H}_2\text{O}$, où M^{II} et M^{III} sont des métaux di- et tri-valents, respectivement, et A est un anion ¹⁴. Les LDHs peuvent être préparés avec différents métaux tels que Li^{I} , Mg^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Al^{III} , Fe^{III} , V^{III} , Cr^{III} , etc. Ces composés sont renommés pour être d'excellents précurseurs, une fois calcinés, pour la catalyse hétérogène ^{15, 16, 17}. Le caractère acide-base est déterminé par M^{II} et M^{III} et leur rapport relatif. La calcination des LDHs mène à la formation de mélange d'oxydes homogène caractérisé par des cristaux de très petite taille ¹⁸. Les LDHs non-calcinés se comportent en général comme des bases de Lewis, ils ont peu ou pas de caractère acide ¹⁹. La structure des hydrotalcites dérive de celle de la brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, dans laquelle les cations Mg^{2+} sont localisés dans des octaèdres qui partagent leurs sommets afin de former des couches infinies. Dans les hydroxydes lamellaires doubles, une fraction du métal divalent est substituée par un métal trivalent, générant ainsi une charge positive. Cet excès de charge est neutralisé par la formation d'une structure lamellaire dans laquelle les couches positives ordonnées sont séparées les unes des autres par une couche désordonnée constituée d'anions et de molécules d'eau. La structure résultante possède donc des couches positives et négatives qui s'alternent.

C'est pour cette raison que ces composés sont également connus comme étant des hydroxydes mixtes en couches. L'anion le plus stable dans la région interlamellaire est le carbonate. Des LDHs avec différents anions peuvent aussi être préparés par différentes méthodes, il faut toutefois prévenir la contamination par le dioxyde de carbone ^{20, 21, 22}.

Les hydroxydes lamellaires doubles calcinés présentent des propriétés catalytiques ayant possiblement des applications dans plusieurs conversions organiques comme la déshydratation ²³, la dismutation ²³, l'alkylation ²⁴ et la photoisomérisation ²⁵. Les LDHs possèdent aussi des propriétés d'échange anionique qui permet l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques et inorganiques. Des composés comme les acides aliphatiques ^{26, 27, 28, 29}, les halogénures de sulfate ²⁹, les dicarboxylates ²⁹, les sulfonates ³⁰ et les polyvanadates organiques ³¹ ont déjà été intercalés dans les hydrotalcites. Des réactions de polymérisation ont également été effectuées dans la région interlamellaire, menant à une nouvelle variété de composites et de composés de type organocéramique ^{32, 33}. Des réactions d'oxydoréduction ont été réalisées en utilisant les hydroxydes lamellaires doubles en modifiant l'espace interlamellaire par introduction d'anions contenant des métaux susceptibles de subir des réactions d'oxydoréduction. Des réactions d'échange d'halogènes ont été effectuées avec succès en utilisant les composés de type hydrotalcite. Le domaine de l'électrochimie s'intéresse aussi aux LDHs qui sont utilisés pour modifier les électrodes dans le but d'améliorer leurs cycles voltamétriques. Plus récemment, les LDHs ont été utilisés pour des fins environnementales comme adsorbant ^{34, 35, 36}.

1.1.4 - Les minéraux argileux

Les minéraux argileux sont caractérisés par des propriétés telles que l'échange ionique, des surfaces spécifiques importantes ainsi que des couches présentant une réactivité considérable. Ces propriétés font d'eux d'excellents précurseurs pour la préparation de nouveaux matériaux technologiquement intéressants. Nous allons maintenant présenter quelques exemples de matériaux qui ont été synthétisés à partir des minéraux argileux ayant subi des réactions d'intercalation.

Comme la majorité des travaux effectués sur les minéraux argileux implique ceux qui appartiennent à la famille des smectites, nous avons cru bon de les décrire très brièvement. Les smectites sont des silicates lamellaires de type 2:1, ils possèdent un excès de charge négative et une structure expansible. Ils constituent la principale classe des argiles gonflantes. Ils sont caractérisés par des octaèdres d'alumine pris en sandwich entre des tétraèdres de silice. Les différentes classes de smectite diffèrent les unes des autres par le type de cation et de site que ce dernier occupe dans la charpente. Les feuillets tétraédriques sont généralement formés de cations, tels que Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , alors que le feuillet octaédrique comporte surtout des cations, tels que Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} . Les couches portent une charge négative nette qui est compensée par la présence de cations échangeables dans l'entrecoche qui contient également des molécules d'eau.

Afin de fabriquer des matériaux possédant des propriétés catalytiques, des chercheurs ont réussi à étançonner des argiles de la famille des smectites par des agrégats d'oxyde de métal catalytiquement actif tel que l'ion Keggin Al-13 ($\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$)^{37, 38, 39, 40} et des agrégats de l'oxyde de zirconium^{38, 41, 42, 43}. Or la préparation de ces matériaux implique des réactions d'intercalation puisqu'elle nécessite d'abord l'échange du contre-cation du smectite (habituellement Na^+) par l'aggrégat d'oxyde de métal cationique; cette étape est suivie de la calcination du composé à 400-500°C. De plus, l'utilisation des smectites comme support pour les catalyseurs photoactifs est bien connue⁴⁴. Des études récentes se sont concentrées à placer des molécules photoactives dans un arrangement bidimensionnel dans le but d'en faire des matériaux actifs en optique non-linéaire. Dans un exemple typique, le composé actif (p-nitroaniline) est aligné dans la région interlamellaire d'un smectite avec l'aide d'un champ électrique⁴⁵.

L'utilisation des argiles modifiées comme adsorbants ou comme tamis moléculaires a été examinée en profondeur^{46, 47, 48}. Dans la plupart des cas, les matériaux sont préparés par échange ionique avec des cations organiques. Selon la charge nette des couches de l'argile et de la nature des cations organiques, les matériaux microporeux formés peuvent être employés pour la séparation de gaz^{49, 50, 51}.

Il est difficile de parler des réactions d'intercalation dans les argiles sans parler des nanocomposites de polymère et d'argile. Ce domaine a récemment reçu beaucoup d'intérêt⁵².

⁵³⁻⁶⁰. Les interactions entre les polymères et les minéraux argileux ont été étudiées depuis un certain temps ⁶¹. Le but ultime est d'améliorer les propriétés mécanique et thermique des polymères. Par exemple, il a été démontré que la transition vitreuse d'un polymère peut être éliminée une fois le polymère incorporé au sein d'une argile de type smectite formant un nanocomposite ⁵⁷. D'autres études se sont penchées sur la préparation de conducteurs ioniques par l'intercalation du polyoxyde d'éthylène dans les smectites^{58, 60, 62}. D'autres applications des nanocomposites polymère/argile seront discutées dans la section 4.1.1.

1.1.5 - Les polysilicates lamellaires

Le chapitre 2 se consacre à décrire en détail la structure des polysilicates lamellaires ainsi que leurs réactions d'intercalation. Nous allons, dans cette section, citer certaines de ces réactions. Les solvants organiques ont été les premières substances à être incorporés entre les couches de la magadiïte, un des six membres de la famille des polysilicates lamellaires ⁶³. Par la suite, des réactions menant à la formation de liaisons covalentes entre les fonctions silanols des couches et différents composés tels que le triméthylchlorosilane ((CH₃)₃Si-Cl) et l'hexaméthylidisilazane ([(CH₃)₃Si]₂NH) ^{64, 65} ont été réalisées. Plus récemment, l'intercalation de polymère dans l'entre-couche des polysilicates lamellaires a également été étudiée ⁶⁶⁻⁶⁸.

1.2 - But de la recherche

En examinant la littérature, on constate que bien des études sur les réactions d'intercalation ont été effectuées sur différents composés. On remarque également que les travaux portant sur les polysilicates lamellaires sont relativement peu nombreux. L'objectif principal de cette thèse est donc d'élargir la chimie des polysilicates lamellaires. Nous désirons spécialement nous concentrer sur la formation de nouveaux matériaux nanocomposites formés de polymère et de magadiïte.

Chapitre 2

Les polysilicates lamellaires

2.1- Introduction

Les polysilicates lamellaires naturels forment une famille qui comporte, à ce jour, six membres : kenyaïte, magadiïte, makatite, kanemite, ilerite (aussi connu sous le nom d'octosilicate) et silhydrite (qui est en réalité la forme naturelle de la magadiïte acidifiée). Ce sont des composés siliceux pouvant être retrouvés dans la nature. Toutefois, ils sont plutôt rares car leur genèse nécessite des conditions alcalines exceptionnelles. Heureusement, ces minéraux peuvent être préparés en laboratoire. Dans ce chapitre, la minéralogie, la synthèse, la structure et la réactivité de ces composés, ainsi que les différentes techniques permettant de les caractériser, seront présentées.

2.2- Minéralogie

La magadiïte et la kenyaïte ont été les deux premiers polysilicates lamellaires à être découverts. C'est Eugster qui a fait leur découverte en 1967, dans le Lac Magadi au Kenya⁶⁹. Cette région de l'Afrique contient un nombre considérable de lacs alcalins riches en carbonate

de sodium. Le Lac Magadi est le plus salin de ces lacs. Selon Eugster^{69, 70}, l'alcalinité élevée permettrait la dissolution de la silice (SiO_2 , provenant de différents silicates) qui précipiterait sous forme de minéraux silicatés cristallins. Cette précipitation est sous la dépendance directe de la solubilité de la silice dans les saumures carbonatées sodiques. Ce sont les précipitations de pluie, qui auraient comme effet principal de diminuer la basicité du lac et par le fait même de diminuer la solubilité de la silice, qui causeraient la précipitation d'une quantité importante de cette dernière sous la forme de magadiïte et de kenyaïte. L'évaporation serait un autre facteur à considérer puisque la silice, tout comme les autres ions, se concentre par évaporation. À ce titre, un mécanisme aussi simple qu'une précipitation directe à partir des ions en solution peut aussi être invoqué. La formation de polysilicates à partir de telles solutions fut d'ailleurs étudiée plus récemment par simulation moléculaire⁷¹ et peut être expliquée par la condensation des monomères de silice (SiO_4^{4-}) à l'état sol-gel pour former des polymères tridimensionnels. La réaction dépend fortement de la quantité relative d'eau, de base, de silice et de la nature des cations et des anions présents dans la solution⁷².

Un peu plus tard, d'autres chercheurs ont également pu retrouver la magadiïte et la kenyaïte en Oregon⁷³, au Wyoming⁷⁴ ainsi qu'en Californie⁷⁵. Différent des sites au Kenya, au Wyoming et en Oregon, le site en Californie n'est pas associé à un lac alcalin mais plutôt à des roches volcaniques altérées. Par la suite la makatite⁷⁶, la silhydrite⁷⁷ et la kanemite⁷⁸ furent identifiées.

2.3- Synthèse

Les polysilicates lamellaires peuvent être synthétisés en laboratoire en utilisant un procédé hydrothermal. La première synthèse d'un polysilicate à être effectuée a été celle de l'octosilicate de sodium réalisée par McCulloch en 1952 ⁷⁹. Il l'a préparé en mélangeant 15 parties de gel de silice, 3,6 parties d'hydroxyde de sodium et 30 parties d'eau. Les ingrédients ont été placés dans une ampoule en pyrex scellée qui a été chauffée à 100°C pendant quatre semaines. À son insu, le même auteur avait aussi réussi la synthèse de la magadiite et de la kenyaite avant même leur découverte.

En utilisant un procédé similaire et en prenant bien soin de modifier les rapports relatifs de silice, de base et d'eau, Lagaly a procédé à la synthèse de la magadiite en 1975⁸⁰. Ainsi, il a préparé un mélange de 9 moles de gel de silice, 2 moles d'hydroxyde de sodium et 75 moles d'eau. Le mélange a été chauffé à 100°C pendant quatre semaines.

En prenant les mêmes précautions, la synthèse de la kenyaite a également été réalisée⁶⁹. Cette fois, 17,5 moles de gel de silice, 1 mole d'hydroxyde de sodium et 354 moles d'eau ont été mélangés ensemble dans un autoclave en acier inoxydable ayant un contenant interne en téflon. Le mélange réactionnel a été chauffé à 100°C pendant trois mois.

Ce procédé hydrothermal est toujours très populaire de nos jours pour la synthèse des polysilicates. Par contre les conditions expérimentales ont été légèrement modifiées de façon à réduire le temps de réaction. C'est en augmentant la température de la réaction que ce dernier peut être considérablement réduit^{72;80-82}. Ainsi la synthèse de la magadiïte est plus fréquemment effectuée à une température de 175°C. Le temps nécessaire est alors de 19 heures^{72;81-83}.

En 1995, Graham a publié⁸⁴ un nouveau procédé pour la synthèse des polysilicates. Cette méthode implique le mélange de différents rapports de métasilicate de sodium hydraté et de gel de silice. Ces mélanges sont ensuite chauffés à des températures variant de 50 à 900°C pour des périodes de temps allant jusqu'à 18 heures. De cette façon, il a synthétisé la magadiïte, la kanémite et l'octosilicate.

Les modifications dans les rapports des différents réactifs sont en accord avec la composition de chacun des polysilicates. Aussi, on observe que plus la teneur en Si est élevée plus l'épaisseur de la couche de silicate est importante. Le tableau 2.1 montre la formule chimique et l'espacement basal (qui est défini comme étant la somme de l'épaisseur d'une couche et de l'espace interlamellaire) de chacun des polysilicates.

Tableau 2.1- Formule chimique et espacement basal de chacun des polysilicates

Polysilicate	Formule chimique	Espacement basal (Å)
Kanemite	$\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10,2
Makatite	$\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	9,0
Octosilicate	$\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	11,0
Magadiïte	$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	15,6
Silhydrite	$\text{H}_2\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	14,5
Kenyaïte	$\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	19,7

En étudiant l'effet des rapports relatifs des différents réactifs utilisés ainsi que le pH, le temps et la température de réaction, les chercheurs ont pu observer qu'il existe une relation entre la formation de la magadiïte, de la kenyaïte et du quartz. Effectivement, le quartz naturel est considéré comme étant formé à partir d'une solution supersaturée d'acide silicique ou de silice amorphe sur une période de temps très longue (des centaines d'années) et à des températures d'environ 100°C. Plusieurs études⁸⁵ de la cristallisation de la silice amorphe en solution ont mené à la conclusion que la magadiïte est un précurseur de la kenyaïte. Ces résultats expérimentaux sont présentés sous la forme d'un graphique (Figure 2.1). Ainsi, pour certains rapports SiO_2/NaOH , le gel de silice est d'abord transformé en magadiïte, puis en kenyaïte et finalement en quartz. Pour d'autres rapports SiO_2/NaOH , la kenyaïte peut être formée directement. Les couches de silicate de la magadiïte ont une épaisseur de 11,2 Å alors que celles de la kenyaïte font 17,7 Å. Le mécanisme proposé pour la transformation de la

magadiïte en kenyaïte implique la perte d'ions sodium à tous les deux espaces interlamellaires, suivi par la condensation de deux couches de silicates adjacentes. Ce mécanisme demeure toutefois quelque peu douteux puisque la perte d'ions sodiums ne peut être effectuée facilement.

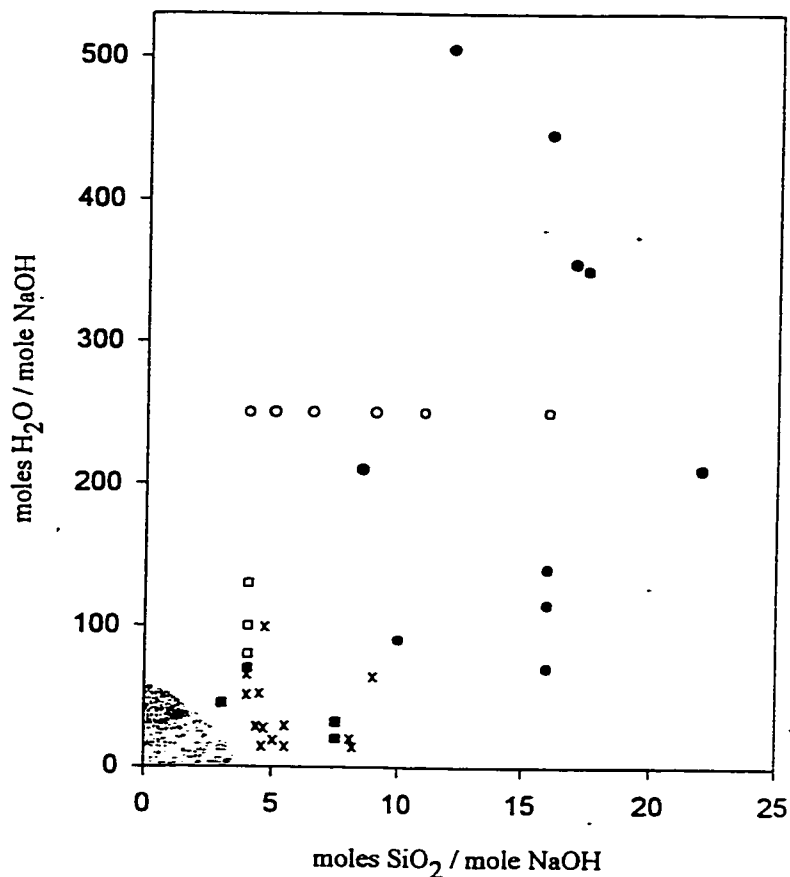


Figure 2.1- Produits de synthèse à partir d'une suspension de SiO_2 - NaOH - H_2O à 100°C ou à 150°C . ● kenyaïte (100°C), ○ kenyaïte (150°C), X magadiïte (100°C), ■ octosilicate (100°C), □ phase non-identifiée (150°C), région ombragée: makatite et octosilicate (100°C).⁸¹

La nature des ions en solution peut aussi influencer le produit qui sera formé. En effet, tout en gardant le rapport SiO_2/Na constant mais en remplaçant les deux tiers du NaOH par différents sels de sodium, une variété de produits a été obtenue⁷². Le fluor, le chlore, le carbonate, le phosphate et l'acétate favorisent la formation de la kenyaïte alors que le brome, l'iode, le sulfate et le cyanure favorisent la magadiïte. De la même manière, la substitution de l'hydroxyde de sodium par l'hydroxyde de potassium lors de la synthèse affecte le produit de la réaction. Ainsi, des conditions expérimentales menant normalement à la magadiïte (avec NaOH) produiront de la kenyaïte (avec KOH). En écourtant la réaction, on peut néanmoins arriver à synthétiser le silicate à base de potassium qui est l'analogue de la magadiïte⁷², la réactivité du silicate résultant est toutefois différente.

2.4- La réactivité des polysilicates lamellaires

Depuis leur découverte, les silicates lamellaires ont été étudiés par plusieurs, spécialement la magadiïte qui est certainement l'un des silicates les plus utilisés parmi les six qui forment la famille. Ils ont entre autres été employés pour la synthèse de composés ayant une architecture interlamellaire en forme de piliers pouvant donner naissance à des matériaux utiles en catalyse et en adsorption^{108, 112, 68}. Les différentes étapes nécessaires pour arriver à un tel composé sont résumées ci-dessous. Elles devraient aider à comprendre la chimie pouvant être effectuée sur les polysilicates.

2.4.1- Échange ionique

Les couches de la magadiïte présentent des ions oxygènes terminaux qui sont neutralisés pas des ions sodium. Or ces ions sodium peuvent facilement être échangés par des protons, ou tout autres types de cations, incluant de nombreux cations organiques de type alkylammonium (ce type d'échange sera expliqué avec plus de détails dans le chapitre quatre). Quand l'échange est effectué par des protons, par traitement avec un acide, les acides siliciques lamellaires des silicates naturels ou synthétiques correspondants sont obtenus. Les réactions d'échange sont réversibles et la structure des couches est maintenue.

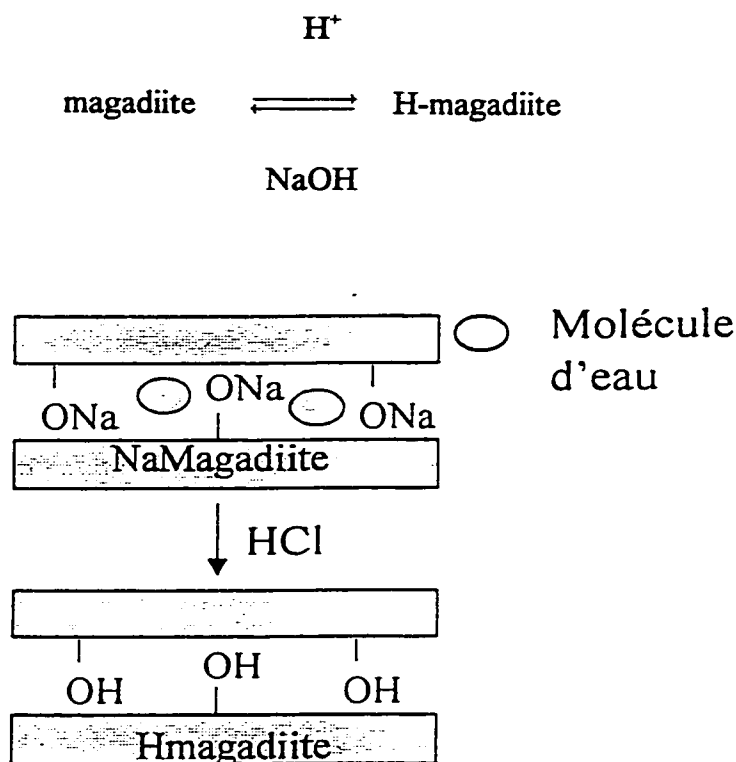


Figure 2.2- Représentation schématique des couches de la magadiïte avant et après l'acidification.

2.4.2- L'eau interlamellaire

L'eau est présente dans la région interlamellaire. On la retrouve sous deux différentes formes : physisorbée et interlamellaire. Dans la magadiite, qui présente un d_{001} de 15,5 Å, l'eau forme une bicouche. Une fois acidifié le composé résultant, que l'on nommera Hmagadiite, contient une monocouche d'eau donnant un d_{001} de 13,5 Å (le lessivage des ions sodium réduit la possibilité d'hydratation du minéral). En chauffant, l'unique couche d'eau peut-être éliminée ce qui mène à un espacement basal de 11,2 Å.

2.4.3- Intercalation de molécules organiques

On pourrait être tenté de croire que les couches des acides siliciques sont liées les unes avec les autres à cause de la condensation entre groupements silanols de couches adjacentes. La possibilité d'intercaler différents composés organiques dans les acides siliciques prouve que tel n'est pas le cas. Il existe bien sûr des interactions hydrogènes entre les fonctions silanols mais ces dernières peuvent être brisées par le choix judicieux de la molécule organique à intercaler. Pour être intercalée, la molécule organique doit avoir un moment dipolaire élevé ($>3,5$ debyes) et doit aussi avoir des sites pouvant accepter des liaisons hydrogènes⁸⁶. Les bases possédant un $pK_b < 9$ sont également facilement intercalées. Ce type de réaction à tout d'abord été effectué sur la kaolinite en 1961 avec l'acétate de potassium et l'urée qui ont pu être placés au sein de l'argile⁸⁷⁻⁹⁰. Cette intercalation est une étape essentielle pour la réaction de greffage

de différents composés puisqu'elle a comme effet principal de rendre la région interlamellaire organophile et facilite donc l'entrée de molécules organiques. De plus l'expansion qu'elle entraîne rend les groupements hydroxyles plus accessibles pour une réaction ultérieure. L'expansion peut facilement être suivie par diffraction des rayons X. Lagaly et Beneke ont fait l'étude de l'intercalation d'environ une centaine de composés différents dans Hmagadiite⁶³. Toutefois les molécules les plus utilisées pour l'intercalation dans la Hmagadiite sont le N-méthylformamide (NMF) qui cause une augmentation de l'espacement basal à 15,9 Å et le diméthylsulfoxyde (DMSO) qui donne un espacement basal de 15,6 Å. Cette réaction est réversible. Ainsi, un séchage sous vide ou même à l'air ambiant (pour une longue période de temps) ou un lavage avec de l'eau convertit le composé intercalé en Hmagadiite originale.

2.4.3- Réactions de greffage

Une réaction de greffage consiste en la formation d'une liaison covalente entre les fonctions silanols de Hmagadiite et divers composés. Les premières réactions de greffage avec Hmagadiite ont été effectuées avec différents types de silicates (organosilyl). Ainsi dans les années 1980, Ruiz-Hitzky a réussi à réaliser des greffages à partir du triméthylchlorosilane ((CH₃)₃Si-Cl), de l'hexaméthylidisilazane ([(CH₃)₃Si]₂NH), de l'hexaéthyl disilazane ([(CH₃CH₂)₃Si]₂NH) et du chloro méthyl diméthylchlorosilane (ClCH₂(CH₃)₂Si-Cl)^{64, 65}. Les groupements silanols, rendus accessibles par l'intercalation de NMF ou de DMSO, réagissent avec les organosilanes dans une solution de dioxane portée à reflux. Par contre, pour d'autres

molécules plus volumineuses, telles que le diméthylphénylchlorosilane $((\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}-\text{Cl})$ et le triphénylchlorosilane $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{Cl})$, le greffage a réussi uniquement sur la surface externe du minéral. Le volume de ces molécules étant probablement trop important pour pouvoir diffuser dans l'espace interlamellaire. En 1988, un autre groupe de chercheurs a remédié à ce problème en utilisant une magadiite préalablement intercalée par un alkylammonium à longue chaîne ayant un espacement basal de 29,4 Å^{91, 92}.

2.5- Modèles structuraux hypothétiques de la magadiite

De tous les polysilicates, seule la structure de la makatite est connue avec précision. Ce sont Annehed et Fälvh qui l'ont élucidé en 1982⁹³. La structure des couches de la makatite est montrée à la figure 2.3, on peut y voir les tétraèdres de silicate (SiO_4), les atomes d'oxygène de l'eau (représentés par les petits cercles pleins) et les ions sodiums (représentés par les gros cercles vides). Malheureusement, la petite taille des cristaux uniques des autres polysilicates ne permet pas l'analyse de leur structure par le biais de la méthode conventionnelle par diffraction des rayons X. Leur structure cristalline détaillée demeure donc inconnue. En 1969, Brindley a déterminé l'unité cellulaire de la magadiite par diffraction des électrons et par diffraction des rayons X (en poudre)⁹⁴. Il a trouvé un unité cellulaire monoclinique ayant comme coordonnées : $a=b= 7,25 \text{ Å}$, $c= 15,69 \text{ Å}$ $\beta= 96,8 \text{ Å}$. Par la suite, plusieurs modèles structuraux ont été proposés par différents groupes de chercheurs. La plupart des études sont basées sur des analyses par résonance magnétique nucléaire du noyau silicium (^{29}Si). La RMN du ^{29}Si permet

l'observation de différents signaux selon l'environnement créé par la coordination d'autres atomes de silicium aux quatre atomes d'oxygène du tétraèdre fondamental SiO_4 . Ainsi, selon la nomenclature universelle, l'atome de silicium souligné dans l'expression suivante : $(\text{SiO})_4\text{Si}$, est de type Q^4 et possède un déplacement chimique d'environ -110 ppm alors que celui dans $(\text{SiO})_3\text{Si-OH}$ est plutôt de type Q^3 et possède un déplacement chimique d'environ -100 ppm. Il existe aussi les types Q^2 , Q^1 et Q^0 mais ils sont inexistantes dans la structure de la magadiïte.

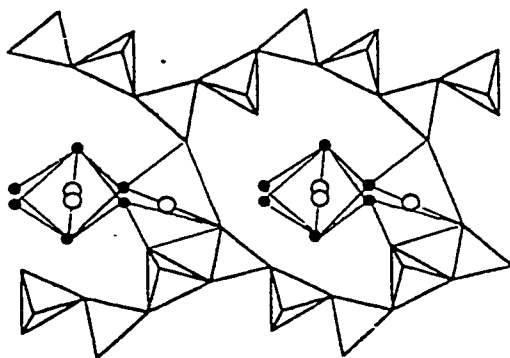


Figure 2.3- Structure des couches de la makatite

Les modèles obtenus pour la magadiïte sont présentés ci-dessous :

2.5.1- Modèle de Schwieger *et al.*⁹⁵(1985)

Ce modèle, représenté sur la figure 2.4, est basé sur la structure connue de la makatite ainsi que sur les résultats de l'analyse RMN du ^{29}Si de la magadiïte. C'est principalement le rapport des signaux correspondants aux siliciums de type Q^4 et Q^3 qui est considéré. Leur hypothèse de travail est que la structure de la magadiïte se compose de plusieurs feuillets de makatite interconnectés les uns avec les autres. Ils ont proposé que la magadiïte est le résultat de trois feuillets de makatite reliés ensemble. Ils ont aussi fait la même étude pour l'octosilicate (qui correspondrait à deux feuillets de makatite) et pour la kenyaïte (cinq feuillets de makatite). Le problème majeur de ce modèle est la valeur de l'espacement basal. Ainsi leur modèle de la magadiïte donne une valeur de 19,14 Å, cette valeur est plutôt loin de l'espacement observé de 15,5 Å.

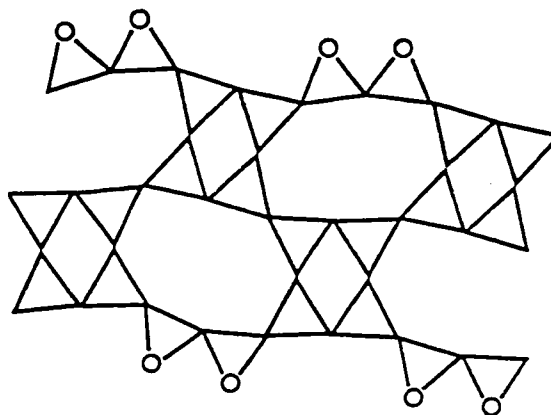


Figure 2.4- Modèle structural de la magadiïte tel que proposé par Schwieger *et al.*

(Dans chacune des figures représentant les différents modèles, les triangles désignent les tétraèdres de silicate en projection)

2.5.2- Modèle de Pinnavaia *et al.*⁹⁶(1986)

Un second modèle a été proposé par Pinnavaia *et al.*, il est montré à la figure 2.5 et est également basé sur les résultats de l'analyse par résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si . Dans cette étude, le rapport relatif $Q^4:Q^3$ des tétraèdres de silicium a été établi à 3:1. Le modèle proposé possède des couches qui sont composées d'un double feuillet de tétraèdre de type Q^4 , vingt-cinq pourcent des tétraèdres sont inversés pour former les tétraèdres de type Q^3 . Chaque couche contient donc un plan de cinq atomes d'oxygène, ce qui correspond assez bien avec les valeurs expérimentales de l'épaisseur des couches dans la magadiïte.

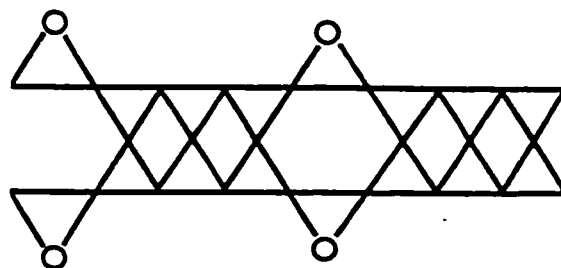


Figure 2.5- Modèle structural de la magadiïte tel que proposé par Pinnavaia *et al.*

2.5.3- Modèle de Rojo *et al.*^{97,98}(1986)

Ce modèle, apparaissant à la figure 2.6, ressemble à celui suggéré précédemment par Pinnavaia *et al.*. Les deux modèles ont d'ailleurs été publiés quasi simultanément. La principale distinction entre ces deux modèles est que cette étude a été effectuée sur la magadiïte naturelle (provenant du comté de Trinity en Californie). Le rapport relatif $Q^4:Q^3$ a été déterminé à 2:1. Il leur a permis de conclure qu'un tétraèdre de silicate sur trois est inversé dans chacune des couches.

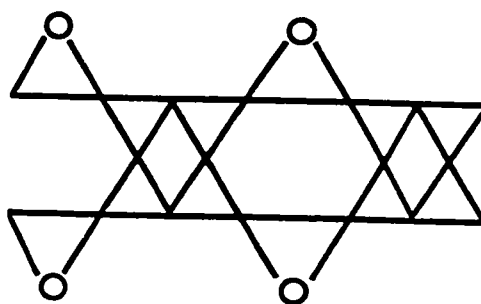


Figure 2.6- Modèle structural de la magadiïte tel que proposé par Rojo *et al.*

2.5.4- Modèle de Brandt *et al.*⁹⁹(1987)

Ce groupe a proposé un modèle structural qui ressemble considérablement à celui de Schwieger, il rejette par contre l'utilisation de la makatite comme structure de référence. Le modèle résultant est présenté à la figure 2.7, il décrit assez bien les résultats de résonance magnétique nucléaire (rapport $Q^4:Q^3$ de 2:1) par contre l'épaisseur de la couche est encore une fois supérieure à celle observée expérimentalement pour la magadiïte.

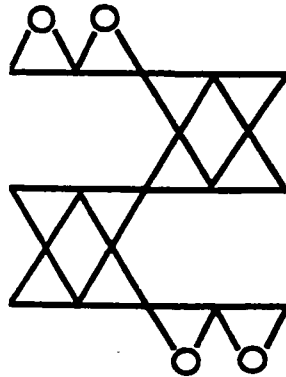


Figure 2.7- Modèle structural de la magadiïte tel que proposé par Brandt *et al.*.

2.5.5- Modèle de Garces *et al.*¹⁰⁰ (1988)

Le modèle avancé par Garces *et al.* est basé sur la structure du zéolite "dachiardite". Le fait que les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire du silicium de la magadiite et du zéolite possèdent des caractéristiques communes explique l'origine de cette comparaison. Selon ce groupe, la structure de la magadiite consisterait en des anneaux pentagonaux formés de tétraèdres de silicate fusionnés les uns aux autres. Le modèle résultant est montré à la figure 2.8. L'espacement basal calculé à partir de ce modèle correspond bien à la valeur mesurée expérimentalement. Par contre, le modèle n'explique pas bien les résultats expérimentaux de la résonance magnétique nucléaire puisque selon ce dernier, le rapport $Q^4:Q^3$ devrait être de 1:1, ce qui n'est pas le cas.

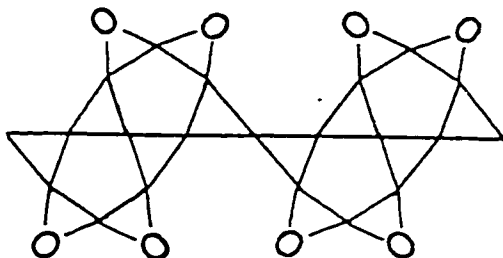


Figure 2.8- Modèle structural de la magadiite tel que proposé par Garces *et al.*

2.5.6- Modèles de Almond *et al.*¹⁰¹ (1997)

Les deux modèles structuraux de la magadiïte proposés par ce groupe, montrés à la figure 2.10, sont fondés sur les structures connues du silicate anhydre, KHSi_2O_5 , et du silicate piperazine ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$), deux structures qui ont pu être résolues par des techniques de diffraction^{102;103}. Ils ont d'abord émis un modèle pour l'octosilicate, figure 2.9, ce modèle respecte bien les valeurs expérimentales obtenues par diffraction des rayons X et par RMN du ^{29}Si . C'est ce modèle de l'octosilicate qui sert d'intermédiaire entre les structures des deux silicates connus (KHSi_2O_5 et $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$) et les modèles proposés pour la magadiïte. Le premier modèle associé à la magadiïte, figure 2.10 a), est le résultat de l'union de deux couches d'octosilicate, ce modèle répond bien au rapport $\text{Q}^4:\text{Q}^3$ mais l'espacement basal résultant est beaucoup trop important comparativement à la valeur attendue de 15,5 Å. Le deuxième modèle, figure 2.10 b), quant à lui, consiste à modifier la structure de l'octosilicate en y introduisant plus d'atomes silicate de type Q^4 dans chaque couche. Ce dernier modèle respecte aussi bien les résultats de la résonance magnétique nucléaire et respecte beaucoup mieux ceux de la diffraction des rayons X. Il est toutefois difficile d'expliquer la différence d'espacement basal entre l'octosilicate et la magadiïte (11,0 et 15,5 Å respectivement). Il est à noter que ce deuxième modèle est identique à celui proposé par Pinnavaia *et al.*⁹⁶.

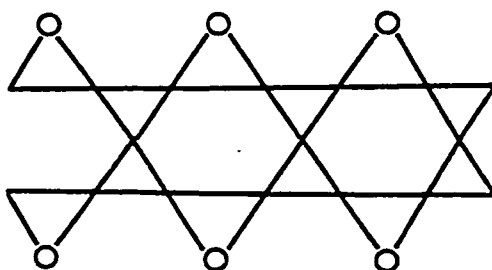
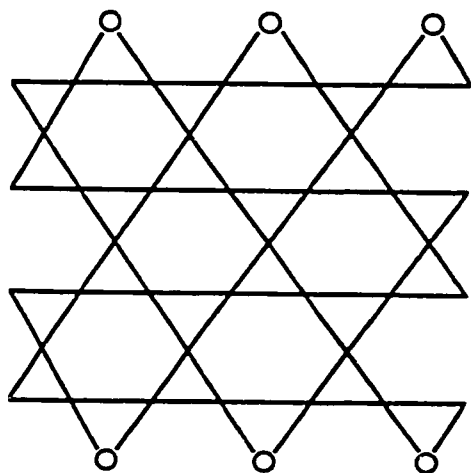
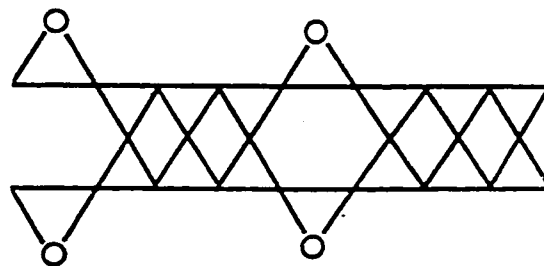


Figure 2.9- Modèle structural de l'octosilicate tel que proposé par Almond *et al.*.



a)



b)

Figure 2.10- Modèles structuraux de la magadiite tel que proposés par Almond *et al.*.

Suite à ces différentes études, on se rend à l'évidence que, bien que la structure de la makatite soit connue et qu'il existe des modèles plausibles plutôt simples pour représenter les couches de l'octosilicate, il est pratiquement impossible d'en faire autant pour la magadiïte. On peut tenter d'expliquer pourquoi il en est ainsi en considérant les spectres RMN du ^{29}Si . Les trois silicates possèdent un seul signal correspondant au silicium de type Q^3 , ceci laisse présumer qu'ils ont tous les trois un seul type de groupement silanol interlamellaire. Par contre, il y a des différences importantes au niveau des signaux associés au silicium de type Q^4 . En effet, le signal pour la magadiïte se divise en trois bandes d'intensités différentes, celui de l'octosilicate ne présente qu'une seule bande simple alors que la makatite n'a pas de signal de ce genre (la structure ne contient pas de silicium de type Q^4). Par conséquent, la complexité de ce signal pour la magadiïte laisse présumer des couches de silicate ayant un arrangement plus complexe, un arrangement qui serait composé de plusieurs atomes de silicium légèrement différents les uns des autres.

Des six modèles proposés pour la magadiïte, c'est celui de Pinnavaia qui semble être le plus compatible avec les données expérimentales obtenues jusqu'à maintenant, incluant celles de cette thèse. Il faut toutefois retenir que les informations présentées ne sont pas suffisantes pour déterminer avec absolue certitude la structure de la magadiïte. La structure de la magadiïte ne repose donc encore que sur des hypothèses.

2.6 - Techniques de caractérisation

2.6.1 - Diffraction des rayons X

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques, ils sont caractérisés par des longueurs d'onde allant de 0,1 à 10 Å. Toutefois, en cristallographie, ce sont surtout les rayons X de grande énergie, c'est-à-dire de courte longueur d'onde, qui sont utilisés (0,1 à 2,5 Å). Les distances interatomiques caractéristiques des solides sont de l'ordre de l'angstrom. Une sonde électromagnétique pouvant servir à l'étude de la structure microscopique des solides doit absolument avoir une longueur d'onde du même ordre de grandeur, d'où l'utilisation des rayons X en cristallographie. Les cristaux sont des réseaux naturels, dont les intervalles entre plans réticulaires sont aussi du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X. Les cristaux peuvent donc servir de grille pour la diffraction des rayons X^{105, 106}. C'est W. L. Bragg qui a été le premier à expliquer, en 1913, comment un cristal unique dans un faisceau de rayons X diffracte ce rayonnement dans certaines directions bien déterminées. Il a pu expliquer ses observations au moyen de deux hypothèses :

- certaines familles de plans dans le cristal réfléchissent les rayons incidents comme le ferait un miroir ordinaire, c'est-à-dire avec un angle d'incidence θ_i et un angle de réflexion θ_r égaux.

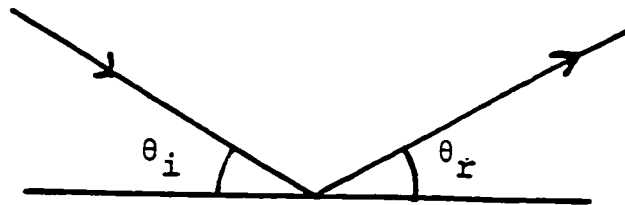


Figure 2.11- Représentation de la diffraction des rayons X.

-les ondelettes, initialement en phase et réfléchies par les plans successifs, se détruisent mutuellement par interférence, sauf si elles sont encore en phase à la sortie. Cette condition n'est réalisée que si l'ondelette 1, franchit un supplément de chemin optique égal à un nombre entier de longueurs d'onde.

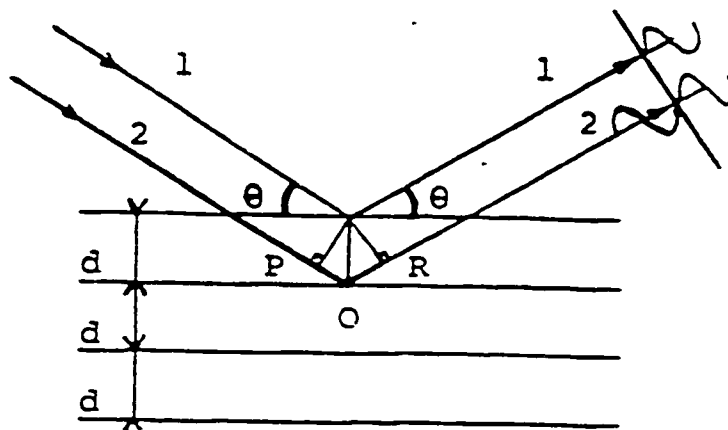


Figure 2.12- Schéma démontrant la loi de Bragg.

Si d_{hkl} est la distance entre les plans réflecteurs d'une même famille, désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l , le supplément de chemin optique (OP + OR) correspond à $2d_{hkl} \sin \theta$. La condition de diffraction pour cette famille de plan est énoncée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

où λ représente la longueur d'onde du rayon X incident, θ est l'angle d'incidence et n est un nombre entier. Quand $n = 1$, une raie de diffraction sera observée si les rayons X frappent avec un certain angle d'incidence θ_1 . À partir de cette raie, que l'on nomme raie de premier ordre, la distance interlamellaire d_{001} peut être calculée avec l'aide de l'équation de Bragg ($d_{001} = \lambda / 2 \sin \theta_1$). Quand $n = 2$, une seconde raie, la raie de deuxième ordre, sera obtenue avec un angle d'incidence θ_2 . Encore une fois, il est possible de calculer d_{002} avec la loi de Bragg ($d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta_2$). Il est à noter que d_{002} est égale à la moitié de la valeur de d_{001} et de façon plus générale $d_{001} = 2d_{002} = 3d_{003} = \dots = nd_{00n}$). Ainsi, la patron de diffraction d'un cristal contenant des plans répétitifs aura l'allure d'une série de raies apparaissant à différents angles d'incidence. Un exemple d'un patron de diffraction est montré sur la figure 2. 13. L'intensité des réflexions d'une même famille de plans réticulaires varie en fonction de la maille élémentaire et de la nature des constituants du cristal. Chaque espèce cristalline donne un ensemble de raies de diffraction, le diagramme de diffraction, dont la position et l'intensité correspondent à sa structure cristalline.

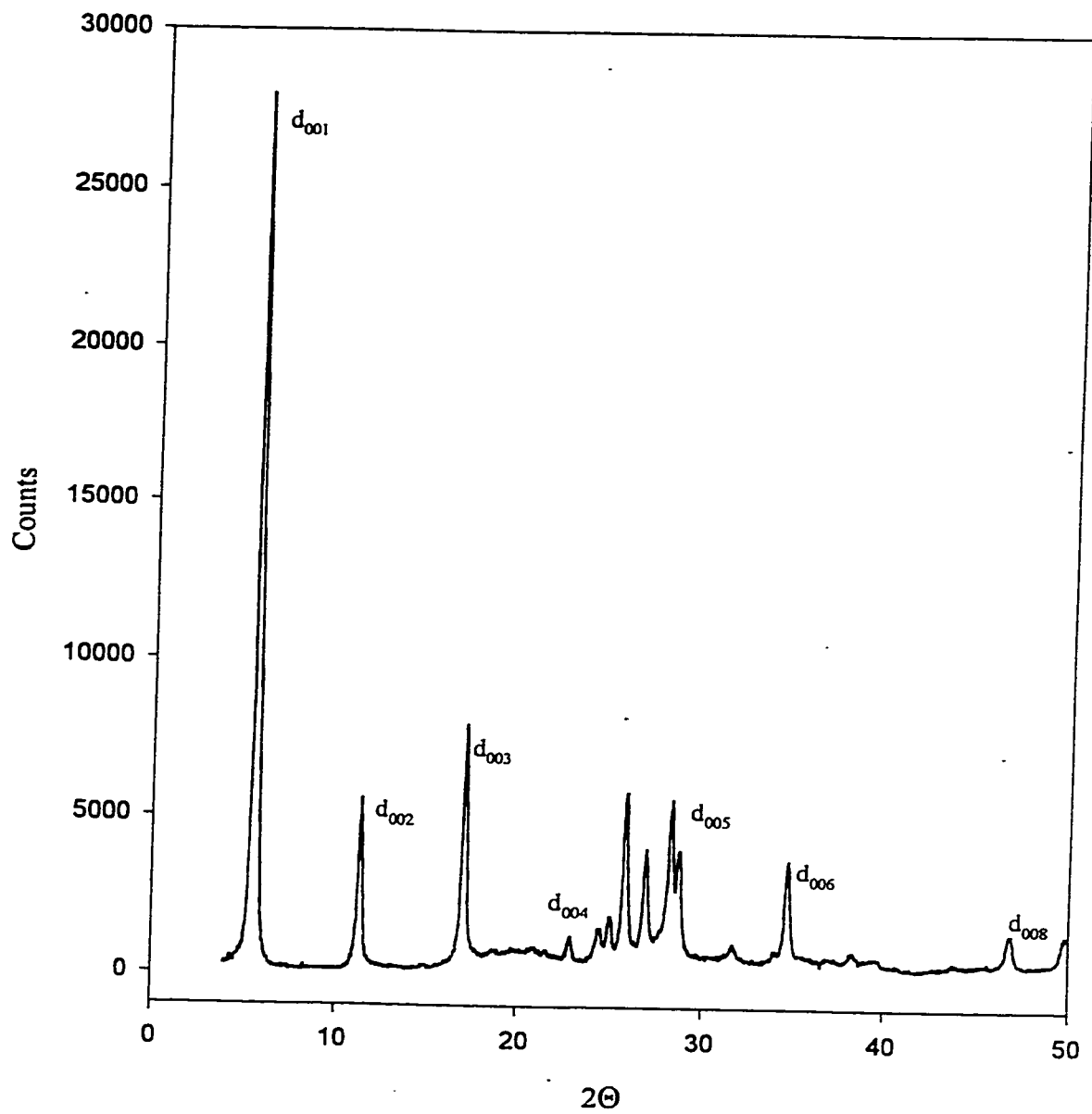


Figure 2.13- Diagramme de diffraction des rayons X de poudre de la magadiite.

Les polysilicates lamellaires sont constitués de couches empilées les unes sur les autres, la diffraction des rayons X (DRX) s'avère donc très utile pour déterminer la distance entre deux couches adjacentes. On nomme cette distance l'espace interlamellaire ou encore l'espacement basal. La raie de premier ordre dans un diagramme de diffraction est la raie d_{001} et donne directement l'espacement basal du minéral.

L'instrument :

L'appareil utilisé est un modèle Philips PW 3710 opérant à un voltage de 45 kV et un courant de 40 mA. Le diffractomètre de rayons X de poudre comporte une source de rayons X, un goniomètre qui a pour but de mesurer les angles de diffraction et un détecteur qui mesure l'intensité des rayons X diffractés par l'échantillon. L'échantillon poudreux est disposé sur une surface plane dans une direction perpendiculaire au faisceau incident de rayons X. L'échantillon et le détecteur sont tous deux mobiles, en rotation autour de l'axe du détecteur de façon à ce que lorsque l'échantillon tourne de θ , le détecteur tourne de 2θ (voir figure 2.14). C'est ce qui explique la raison pour laquelle les diagrammes de diffraction sont représentés par l'intensité des rayons diffractés en fonction de 2θ .

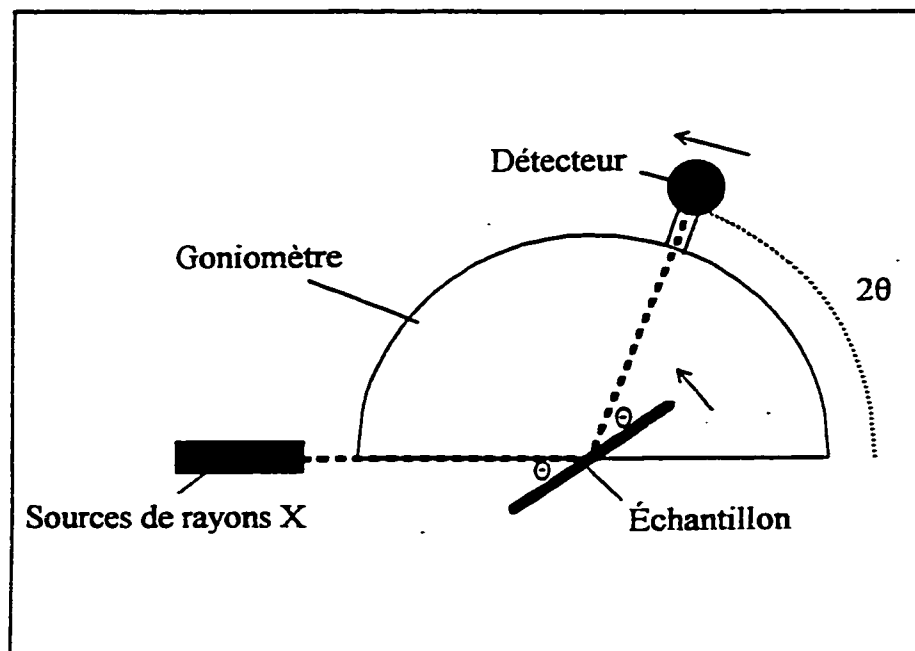


Figure 2.14- Représentation schématique d'un diffractomètre de rayons X de poudre.

Préparation des échantillons et paramètres d'analyse :

De façon générale, environ 20 mg d'échantillons poudreux ont été dispersés dans environ 1 ml d'eau. Afin d'assurer l'homogénéité des mélanges, les échantillons ont subi une sonification pendant environ trente secondes. Par la suite les gels résultants ont été transférés sur des support à base de silicone. Une fois le solvant complètement évaporé (à l'air), les échantillons ont pu être analysés. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés pour des valeurs de 2θ allant jusqu'à 50° avec une vitesse de balayage d'environ deux degrés par minute.

2.6.2 - Résonance magnétique nucléaire à l'état solide

Il a été mentionné auparavant que les polysilicates lamellaires ne donnent pas de cristaux uniques, à l'exception de la makatite; ils sont plutôt sous forme de poudre. Il est donc difficile de déterminer leur structure moléculaire par diffraction des rayons X. De plus, ce sont des substances insolubles. Voilà deux raisons qui expliquent pourquoi la technique de RMN à l'état solide est un outil des plus utiles afin de tenter d'élucider la structure moléculaire de cette famille de composés.

2.6.2.1 - Résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si

Puisque le silicium est l'élément le plus abondant de la magadiite, il va de soi que ce noyau soit choisi pour la caractérisation de la magadiite et de ses dérivés.

Le noyau ^{29}Si .

Le ^{29}Si est un noyau dipolaire ($I = 1/2$), il possède une abondance naturelle de 4,7 % et une réceptivité de 2,09 par rapport au ^{13}C . Ces caractéristiques magnétiques font de ce noyau un instrument précieux pour étudier l'environnement chimique de sites Si distincts dans des composés siliceux. Le déplacement chimique de ce noyau varie de 0 à -150 ppm, quand le tétraméthylsilane (TMS) est utilisé comme référence. Le ^{29}Si a la particularité d'être un noyau

qui relaxe lentement, on retrouve les temps de relaxation T_1 de ce noyau dans un intervalle allant de 5 à 150 secondes. Il existe deux techniques RMN qui sont particulièrement intéressantes pour étudier le ^{29}Si , ce sont les techniques de MAS (magic-angle spinning ou rotation à l'angle magique) et de CP/MAS (polarisation croisée à l'angle magique)

Technique de l'angle magique (MAS) :

Cette technique est la base des analyses RMN avec impulsion à l'état solide. La rotation du tube à échantillon autour d'un axe incliné d'un angle de $54^\circ 44'$ (l'angle magique) a comme principal but de diminuer l'anisotropie du déplacement chimique. La représentation schématique de l'arrangement expérimental est illustrée à la figure 2.15. Il est important que la vitesse de rotation soit importante, en général de plusieurs kHz. L'anisotropie du déplacement chimique contient un facteur de dépendance angulaire ayant la forme suivante : $3 \cos^2\theta - 1$. Or, ce terme possède une valeur de zéro quand l'angle θ prend la valeur de $54^\circ 44'$, ce qui reste alors dans l'expression de l'hamiltonien est la partie associée au déplacement chimique isotropique. Dans ces conditions, on se rapproche du comportement des liquides. On arrive donc par cette méthode à obtenir des bandes de résonance plus étroites, c'est pourquoi on lui donne souvent l'appellation "haute résolution". La séquence d'impulsion, montrée à la figure 2.16, implique une impulsion à 90° qui a pour but d'exciter le noyau ^{29}Si . On permet ensuite la dégénérescence du vecteur de spins tout en enregistrant la FID (Free Induction Decay) du processus de relaxation. Cette expérience pourra ainsi fournir des signaux dont les intégrations donneront de

l'information quantitative sur le nombre relatif d'atomes Si occupant les différents sites. Dans le but d'obtenir de l'information quantitative, il faut s'assurer de laisser un temps de délai suffisant entre les impulsions afin de permettre au noyau de relaxer complètement. Rappelons que ce noyau est associé à des T_1 très longs.

Les spectres RMN du ^{29}Si ont été enregistrés à une fréquence de 39,75 MHz en utilisant une impulsion de 4 μsec se répétant toutes les 240 secondes.

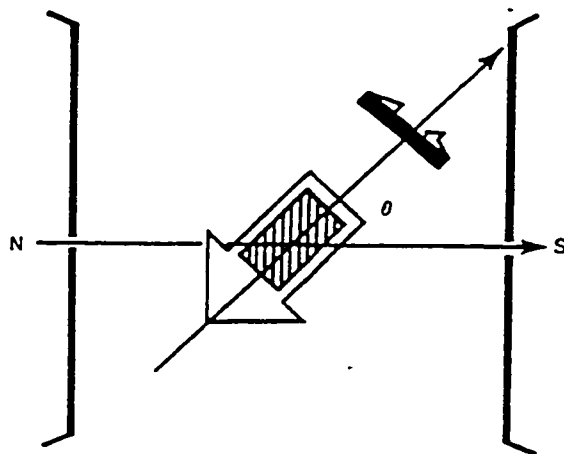


Figure 2.15- Représentation schématique de l'arrangement expérimental d'un échantillon en rotation par rapport à l'angle magique.

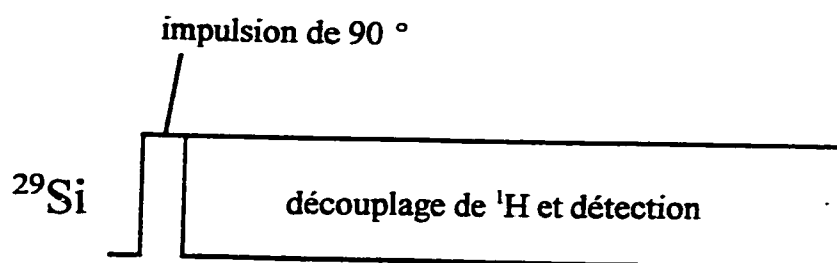


Figure 2.16- Séquence d'impulsion de la technique de l'angle magique (MAS).

Technique de polarisation croisée à l'angle magique (CP/MAS) :

Cette technique diffère de la précédente par le fait qu'elle permet de mettre en évidence les atomes de silicium liés ou proches d'atomes d'hydrogène (appartenant aux groupements silanols de la charpente dans notre cas). Elle a pour but d'augmenter le rapport signal/bruit des spectres des noyaux dilués (dans notre cas le silicium) par un transfert de magnétisation à partir du noyau abondant qu'est le proton. Elle a aussi un effet d'accélération sur la relaxation des atomes de silicium associés aux atomes d'hydrogène. La séquence d'impulsion de cette technique, montrée à la figure 2.17, débute par une impulsion à 90° appliquée simultanément aux vecteurs de magnétisation du ^1H et du ^{29}Si , les spins des deux noyaux sont ensuite "fermés" (locked) ensemble par application d'un champ de fermeture (spin locking field), dans les conditions de Hartmann-Hahn ($\gamma_{1\text{H}} \cdot H_{1\text{H}} = \gamma_{^{29}\text{Si}} \cdot H_{^{29}\text{Si}}$ où γ représente la constante gyromagnétique des noyaux respectifs et H , l'intensité du champ de radiofréquences associé à

chaque signal), pendant un certain temps que l'on nomme temps de contact. Les composantes des deux magnétisations du ^{29}Si et du ^1H oscilleront alors à la même fréquence et un transfert d'énergie du noyau saturé au noyau dilué devient alors possible. Un temps de répétition typique pour cette expérience est de quatre secondes, c'est pourquoi ce genre de spectre ne montre habituellement que les signaux des atomes de Si qui sont proches des atomes de H (en tenant compte du fait que l'effet du transfert de magnétisation du proton est proportionnel à $1/r^3$, r étant la distance entre les atomes Si et H). La magnétisation des atomes Si plus éloignés ne bénéficie pas du transfert d'énergie provenant du proton et ils n'ont en général pas suffisamment de temps pour relaxer entre les impulsions afin de donner un signal sur le spectre CP/MAS.

Pour la magadiïte, les protons sont situés entre les couches via $\text{HO-Si}-(\text{OSi})_3$ (silicium de type Q^3), ce type de silicium aura donc un signal plus intense comparativement à ceux de type Q^4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$) qui sont plus éloignés des protons.

Dans ce travail, les spectres ont été enregistrés avec un temps de contact des spins de 5 msec et une impulsion se répétant toutes les 4 secondes.

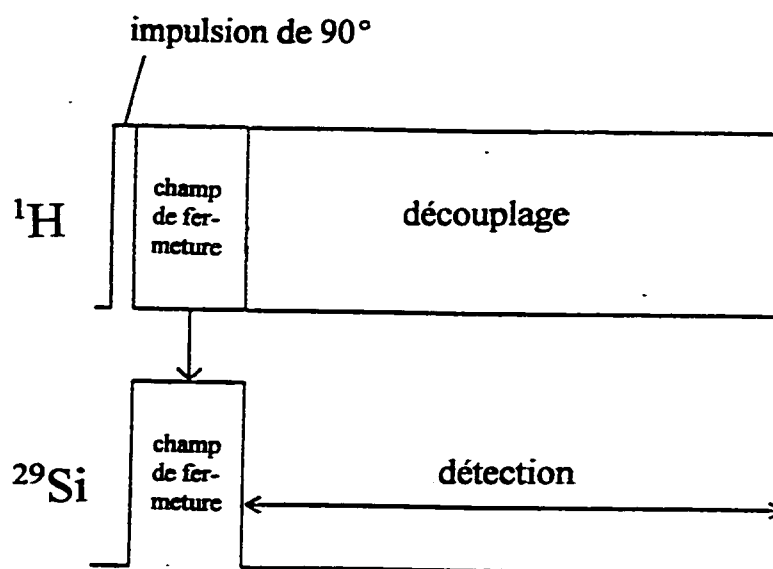


Figure 2.17- Séquence d'impulsion de la technique de polarisation croisée à l'angle magique (CP/MAS)

2.6.2.2 - Résonance magnétique nucléaire du ^{13}C

Puisque cette thèse porte principalement sur la préparation de nouveaux matériaux par l'inclusion de polymères organiques entre les couches de la magadiite, l'observation du noyau ^{13}C par RMN s'avère être un moyen de caractérisation important. Pour ce noyau, les techniques de polarisation croisée et de déphasage dipolaire seront utilisées.

Technique de polarisation croisée à l'angle magique (CP/MAS)

Comme mentionné dans la partie concernant le ^{29}Si , la séquence d'impulsion met en évidence le signal des atomes de carbone qui sont couplés avec des atomes d'hydrogène, tout particulièrement si les atomes de carbone sont liés directement aux atomes d'hydrogène. Puisque c'est le cas dans la plupart des composés organiques cette méthode est fréquemment utilisée pour l'enregistrement de spectres du ^{13}C . Les signaux des spectres résultants possèdent un rapport signal/bruit plus important que ceux obtenus par RMN à l'angle magique (MAS) sans polarisation croisée.

Technique de déphasage dipolaire (DD/MAS)

À l'état solide, les interactions dipolaires ^{13}C - ^1H représentent un mécanisme de relaxation important pour les signaux ^{13}C .

Cette expérience est basée sur celle de la polarisation croisée, l'unique différence réside dans la détection du signal qui est retardée en déphasage dipolaire. La séquence d'impulsion est présentée à la figure 2.18. On peut y voir, qu'un temps de déphasage est appliqué entre les étapes de polarisation croisée et de détection. Ainsi, après avoir appliqué une impulsion de 90° , les deux vecteurs de spin sont fermés ensemble pour un certain temps (en général, environ 1 msec) afin de permettre le transfert de magnétisation du proton au carbone. Après cette étape,

les champs de fermeture de spins sont éteints pour une période de temps, que l'on nomme le temps de déphasage, allant habituellement de 10 à 200 μsec . Pendant ce temps de déphasage, la magnétisation est atténuée par les interactions dipolaires entre le ^{13}C et le ^1H . Cette étape additionnelle donne un spectre avec des signaux d'intensité moindre comparativement au spectre obtenu par polarisation croisée conventionnelle. Cette atténuation de l'intensité du signal est beaucoup plus efficace pour les espèces qui sont immobiles car les interactions dipolaires sont alors plus importantes. La technique de déphasage dipolaire du ^{13}C est donc très utile pour étudier la mobilité de molécules organiques à l'état solide.

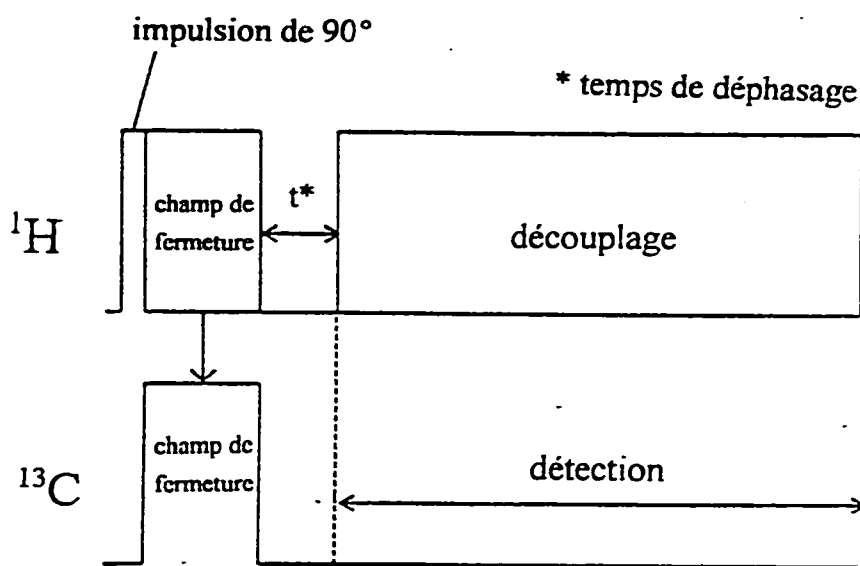


Figure 2.18- Séquence d'impulsion de la technique de déphasage dipolaire.

L'instrument:

Tous les spectres à l'état solide ont été enregistrés sur un appareil Bruker ASX-200 avec une vitesse de rotation de 4 kHz.

2.6.3 - Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Le but de cette technique est d'enregistrer la différence entre le changement d'enthalpie qui se produit dans un échantillon et celle d'une référence inerte quand ils sont soumis à l'effet de la chaleur. L'échantillon étudié et la référence sont munis d'appareils de chauffage individuels (voir figure 2.19). Avec la calorimétrie différentielle à balayage, il est possible d'obtenir des valeurs d'enthalpie à partir de l'aire sous les pics. En plus de mesurer les changements enthalpiques de réactions chimiques ou de changements de phase, cette technique permet entre autre de mesurer la capacité calorifique, la pureté des composés ainsi que les vitesses de réaction.

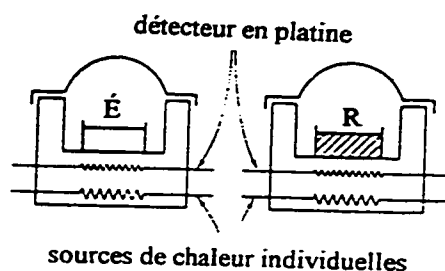


Figure 2.19 - Schéma du système d'analyse thermique: DSC.

L'instrument:

Les analyses ont été effectuées au ministère des Ressources Naturelles du Canada, sous la supervision du Dr. Zbigniew Wronski. L'appareil qui a été utilisé est un Thermal analysis controller TAC7/DX de Perkin Elmer. De 4 à 10 mg d'échantillon ont été placés dans un récipient en aluminium pour ensuite être chauffés avec une vitesse de chauffage de 40°C/minute.

Chapitre 3

Magadiïte : synthèse et réactions d'intercalation.

Dans ce chapitre, la synthèse de la magadiïte et sa caractérisation seront discutées. Nous verrons que la synthèse telle qu'utilisée dans la plupart des publications antérieures donnent possiblement lieu à un matériau contaminé. L'acidification de la magadiïte en l'acide correspondant, que l'on nommera Hmagadiïte, sera aussi traitée dans ce chapitre. Nous discuterons également de l'intercalation de quelques molécules organiques dans la région interlamellaire du polysilicate. Quand cela sera possible, des comparaisons avec les résultats de la littérature seront effectuées.

3.1 - Synthèse et caractérisation de la magadiïte

3.1.1 - Synthèse de Mag1

La magadiïte peut être obtenue par synthèse hydrothermale à partir d'une solution de 32g de gel de silice, 4g de pastilles d'hydroxyde de sodium et 80 ml d'eau ⁷². Le mélange a été placé dans un autoclave en acier inoxydable muni d'un récipient interne en téflon, comme utilisé par plusieurs ^{72, 80-83}, il a été agité pendant une heure à température ambiante et ensuite chauffé

à 180°C pendant 20 heures (sans agitation). Le produit résultant était une poudre blanche très fine. La magadiïte a ensuite été filtrée et lavée avec environ 500 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium ayant un pH de 10 dans le but d'expulser l'excès de NaOH et de silice solubilisée. La magadiïte ainsi obtenue sera surnommée Mag1. Il est à retenir que le contrôle de la température est très important. Une température trop élevée mènerait à la formation d'un mélange quartz/cristobalite/tridymite ¹⁰⁷.

3.1.2 - Caractérisation de Mag1

La caractérisation du produit a été effectuée à l'aide des techniques de diffraction des rayons X, d'analyse thermogravimétrique, d'infrarouge et de résonance magnétique nucléaire du ²⁹Si.

3.1.2.1 - Diffraction des rayons X

Le patron de diffraction de Mag1, montré à la figure 3.1, confirme que le composé obtenu est bien de la magadiïte. Il concorde parfaitement avec des résultats existants dans la littérature ^{69, 75, 73, 82, 104, 108, 109}. L'espacement basal (d_{001}) du composé est de 15,5 Å. Le tableau 3.1 permet de comparer les résultats qui ont été obtenus dans cette thèse avec ceux de la littérature, les différentes raies de diffraction sont associées aux plans de diffraction, hkl, correspondants. On remarque que les résultats sont très similaires.

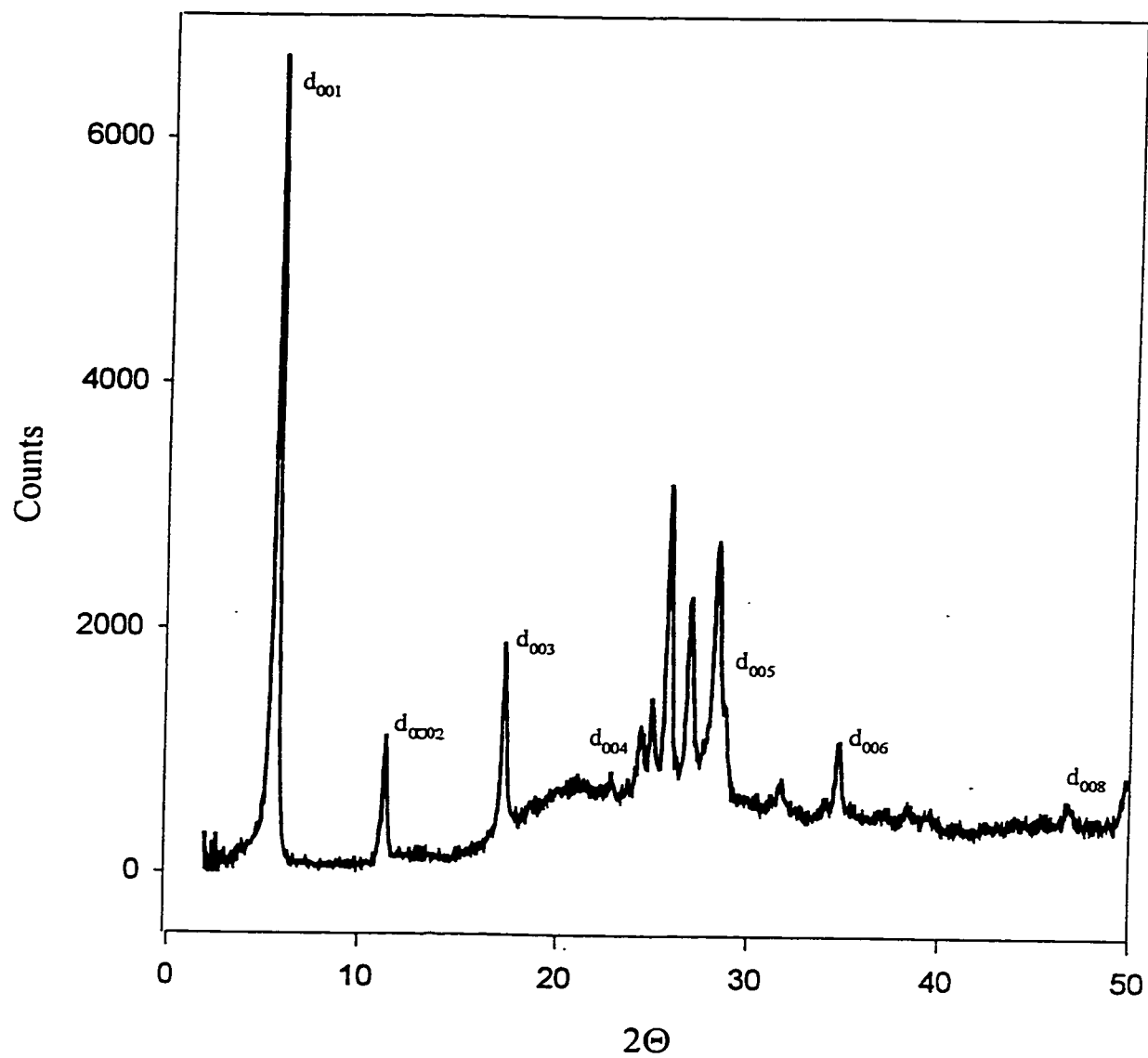


Figure 3.1 - Diagramme de diffraction des rayons X de poudre de Mag1

Tableau 3.1 - Tableau comparatif des données tirées des diffractogrammes obtenus par DRX dans cette thèse avec ceux de la littérature⁶⁹. Les valeurs associées aux différents d_{00n} et à l'intensité des bandes obtenues expérimentalement (d_{exp} et I_{exp}) sont comparées avec d'autres déjà publiées (d_{lit} et I_{lit}).

d_{exp}	I_{exp}	d_{lit}	I_{lit}	hkl	d_{exp}	I_{exp}	d_{lit}	I_{lit}	hkl
15.5	100	15.6	100	001	2.8	1	2.82	10	-123
7.8	8	7.77	10	002	--	--	2.74	4	105
--	--	7.24	6	010	--	--	2.64	2	024
--	--	5.64	4	-102	2.6	2	2.60	2	006
5.2	10	5.19	18	003	--	--	2.53	2	-106
--	--	5.01	14	102	--	--	2.41	4	300
4.7	2	4.70	6	111	2.4	1	2.35	2	106
--	--	4.47	18	-103	2.3	1	2.27	2	310
4.2	3	4.23	4	013	--	--	2.10	2	-117
--	--	4.01	8	103	--	--	2.07	2	133
3.9	3	3.92	4	004	--	--	2.00	4	206
3.6	3	3.63	14	020	--	--	1.97	2	231
3.6	4	3.54	20	021	1.9	1	1.94	2	-108
3.4	10	3.43	75	014	--	--	1.87	2	-118
3.3	6	3.30	40	022	--	--	1.82	8	108
--	--	3.20	12	-121	--	--	1.79	2	127
3.2	8	3.15	60	-203	--	--	1.74	2	-235
3.0	3	2.99	6	-105	--	--	1.70	2	-330
--	--	2.87	6	015	--	--	1.67	2	331

3.1.2.2 - Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de la magadiïte (Figure 3.2) ressemble beaucoup à ceux existants déjà dans la littérature ^{100, 104, 91, 110}, il présente un signal large à 3400 cm^{-1} correspondant à l'eau interlamellaire ou encore à des groupements OH participants à des liaisons hydrogène et un signal plus étroit à environ 3660 cm^{-1} associé aux étirements des fonctions OH libres appartenant aux groupements Si-OH probablement situés sur la surface externe des couches. On remarque également une multitude de bandes entre 400 et 1200 cm^{-1} qui correspondent aux fréquences d'étirement et de cisaillement des liaisons Si-O formant les couches de la magadiïte. La bande centrée à environ 1150 cm^{-1} est associée à l'étirement asymétrique Si-O, celle à environ 800 cm^{-1} à l'étirement symétrique Si-O et celle à 450 cm^{-1} au cisaillement Si-O. Les pics à 1450 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} suggèrent la présence d'ions carbonates alors que celui à 1630 cm^{-1} correspond à la fréquence de cisaillement des molécules d'eau.

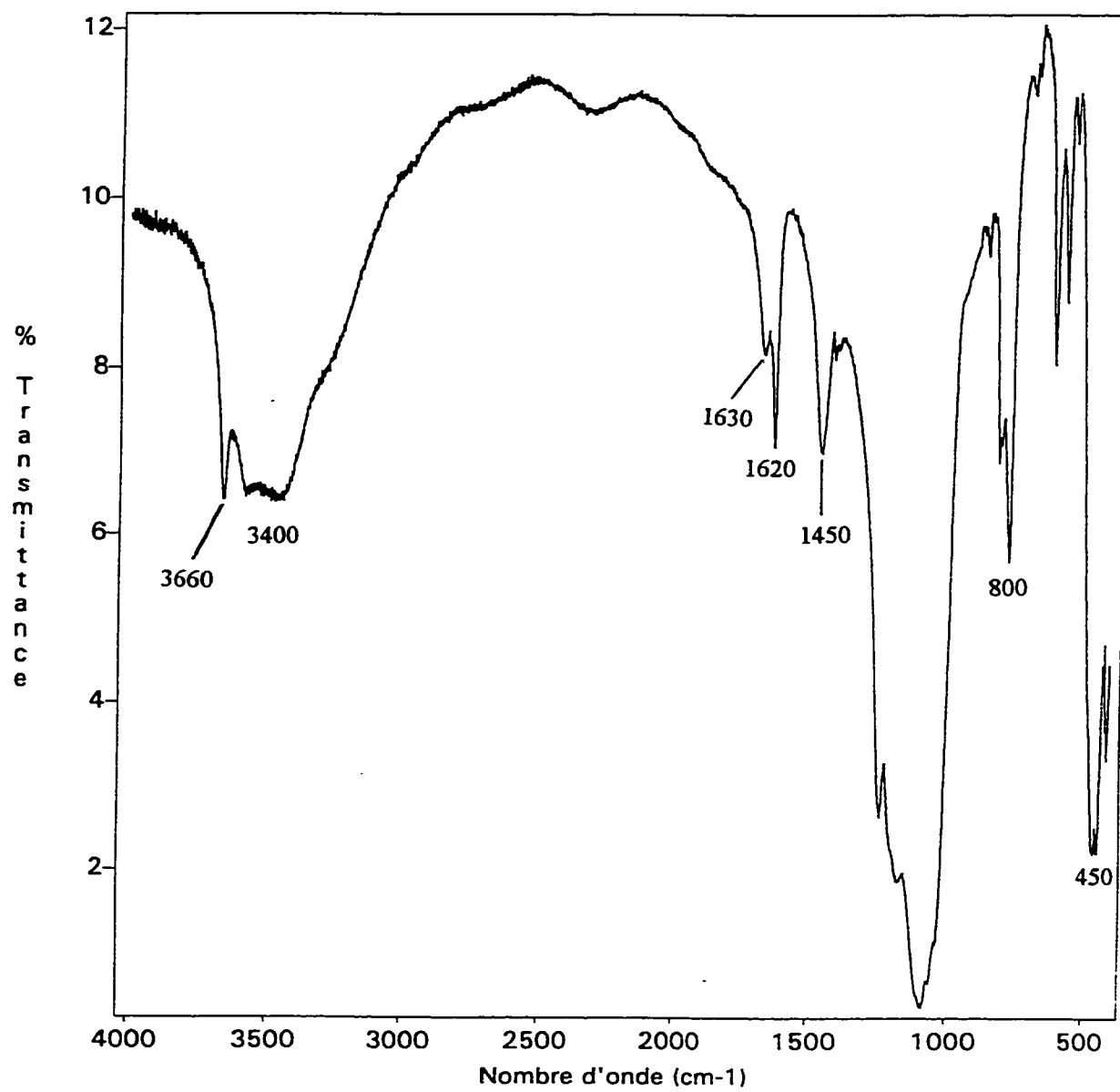


Figure 3.2 - Spectre infrarouge de MagI.

3.1.2.3 - RMN du ^{29}Si

Le spectre RMN du ^{29}Si a été enregistré en utilisant la technique de l'angle magique. Rappelons que cette méthode a l'avantage de fournir un spectre qui reflète quantitativement, sous certaines conditions, la population des atomes de silicium possédant différents environnements. Dans la magadiïte les deux types de silicium présents sont Q^3 ($(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ ou $(\text{SiO}_3)\text{SiONa}$) et Q^4 ($(\text{SiO})_4\text{Si}$). L'obtention d'un spectre quantitatif est possible seulement si un délai d_1 suffisant est alloué entre deux impulsions. Nous avons déjà mentionné que le ^{29}Si possède en général des temps de relaxation longs. La valeur de la constante de temps T_1 pour chacun des signaux de la magadiïte a déjà été déterminée expérimentalement¹¹². Des temps de relaxation de 160 secondes et de 280 secondes ont été rapportés pour les siliciums de type Q^3 et Q^4 , respectivement. Suite à ces résultats, nous avons utilisé un délai de 1400 secondes, soit cinq fois la valeur du T_1 des sites Q^4 , afin de s'assurer l'obtention d'un spectre quantitatif. Le spectre résultant de cette analyse est montré sur la figure 3.3. Le rapport des intensités des signaux Q^4/Q^3 est de 3,00, cette valeur est en accord avec celle rapportée par Pinnavaia *et al.*⁹⁶. Pourtant, dans leur article, ces auteurs mentionnent l'utilisation d'un délai de 4 secondes, trop court pour fournir un spectre quantitatif. Suite à cette ambiguïté dans la littérature, nous avons décidé de clarifier l'effet des délais entre les impulsions sur le rapport des intensités des signaux, le graphique de la figure 3.4 montre le rapport des intensités Q^4/Q^3 en fonction de d_1 . On remarque que ce rapport augmente avec le délai appliqué jusqu'à ce que ce dernier atteigne une valeur correspondant à $5T_1$ (1400 secondes ou ~23 minutes). Toutefois, afin de minimiser

le temps d'acquisition des spectres d'autres composés, nous avons fixé d_1 à 240 secondes. La comparaison du rapport Q^4/Q^3 des dérivés de la magadiïte pourra être effectuée en se référant à la valeur de 2,3, obtenue pour la magadiïte avec ce même délai.

Le spectre RMN du ^{29}Si de Mag1, figure 3.3 a), montre quatre signaux, le premier à -100 ppm est assigné aux siliciums de type Q^3 et les trois autres à environ -110, -111 et -114 ppm correspondent aux siliciums de type Q^4 . Ces trois signaux ont déjà été étudiés, et ont tentativement été associés à des tétraèdres de silice possédant différents angles de liaison Si-O-Si⁹⁵. D'autres auteurs ont également obtenu des spectres similaires pour la magadiïte naturelle et synthétique^{104; 111}. La similitude entre ces résultats démontre une uniformité certaine dans la structure moléculaire de la magadiïte, qu'elle soit naturelle ou synthétique.

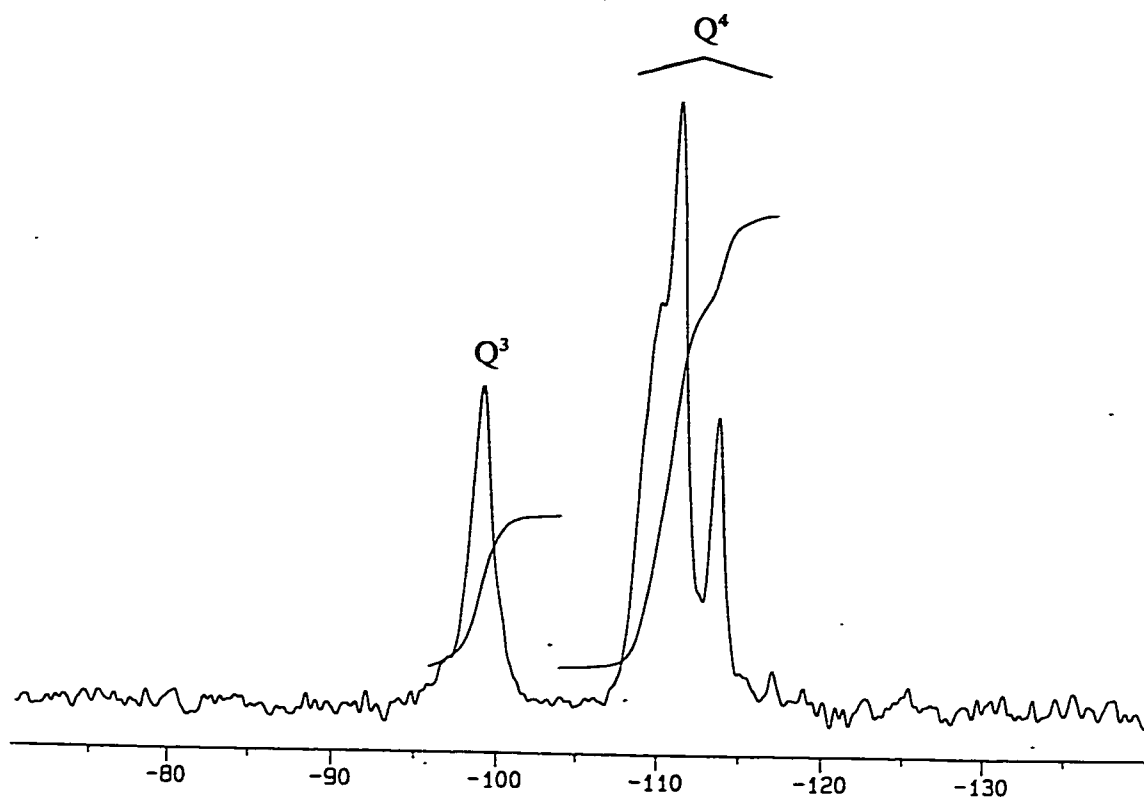


Figure 3.3 - Spectre RMN quantitatif du ^{29}Si de Mag1.

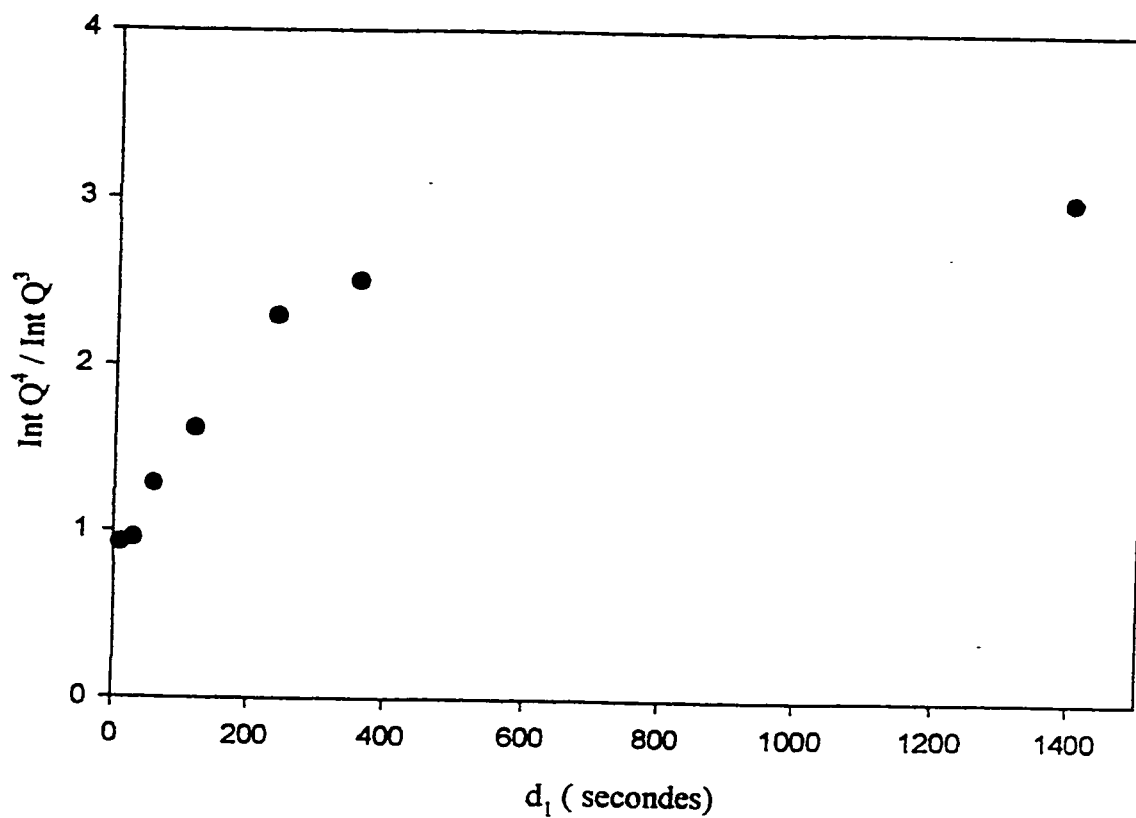


Figure 3.4 - Graphique montrant la variation du rapport des intensités des signaux Q^4/Q^3 en fonction du délai appliqué entre les impulsions.

3.1.2.4 - Analyse thermogravimétrique

Le thermogramme de la magadiïte est présentée sur la figure 3.5. Le principal phénomène thermique observable est associé à la déshydratation de la structure. Selon l'allure de la courbe, la déshydratation s'effectue en deux étapes distinctes. Ainsi, la première perte de masse, d'environ 10 % jusqu'à environ 130°C, est attribuée à la perte d'eau interlamellaire physisorbée alors que la seconde perte, d'environ 5 % entre 130 et 170°C, est associée à la perte d'eau qui est plus fortement retenue par les couches ou encore liée par coordination aux ions sodiums. Une dernière perte de masse d'environ 2,5 % se produit entre 450 et 550°C. La perte à environ 500°C, a souvent été attribuée à un processus de déshydroxylation des fonctions Si-OH présentes dans la région interlamellaire de la magadiïte ^{109, 112}. Toutefois, nous avons démontré que cette perte de masse est probablement associée à la présence d'une impureté de fluor dans la magadiïte ¹¹³(voir 3.1.4.3). En effet, l'analyse d'un matériau obtenu à partir de la magadiïte, Mag1, révèle la présence de fluor. Ceci suggère que la magadiïte de départ, Mag1, utilisée pour la réaction ait été contaminée par le fluor. Pour s'assurer que l'hypothèse avancée soit valable, nous avons effectué une analyse RMN du ¹⁹F.

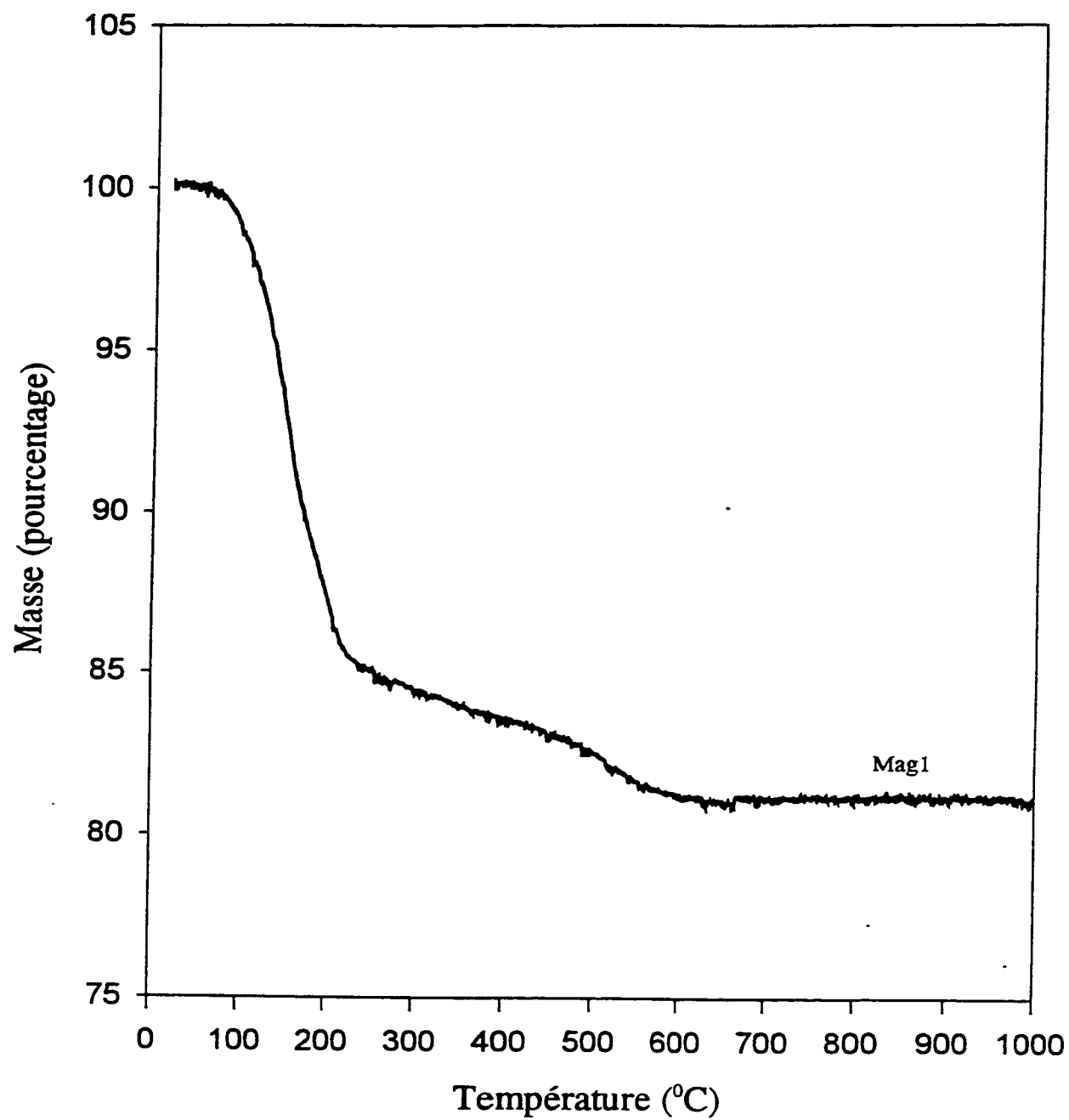


Figure 3.5 - Thermogramme de Mag1

3.1.2.5 - RMN du ^{19}F

L'analyse a été effectuée en utilisant la technique de l'angle magique. La fréquence d'observation du noyau a été fixée à 188,25 MHz et la vitesse de rotation de l'échantillon à 6kHz. Une impulsion de 90° , maintenue pendant 3,5 μsec a été appliquée. Le spectre est montré à la figure 3.6, on peut y voir la présence d'un signal large de faible intensité centré à -60,9 ppm en utilisant l'acide trifluoroacétique comme référence. Selon le déplacement chimique, le fluor pourrait être lié au carbone et/ou au silicium (liaisons C-F et/ou Si-F). De plus une analyse du fluor par chromatographie ionique, effectuée par D. C. Grégoire de la section de la chimie analytique du Ministère des ressources naturelles du Canada, a détecté la présence de 90 ppm de fluor dans la magadiïte, Mag1. Ces deux expériences nous ont permis de conclure avec certitude que le fluor est bel et bien présent dans la magadiïte synthétique qui a été préparée en suivant le mode opératoire décrit précédemment.

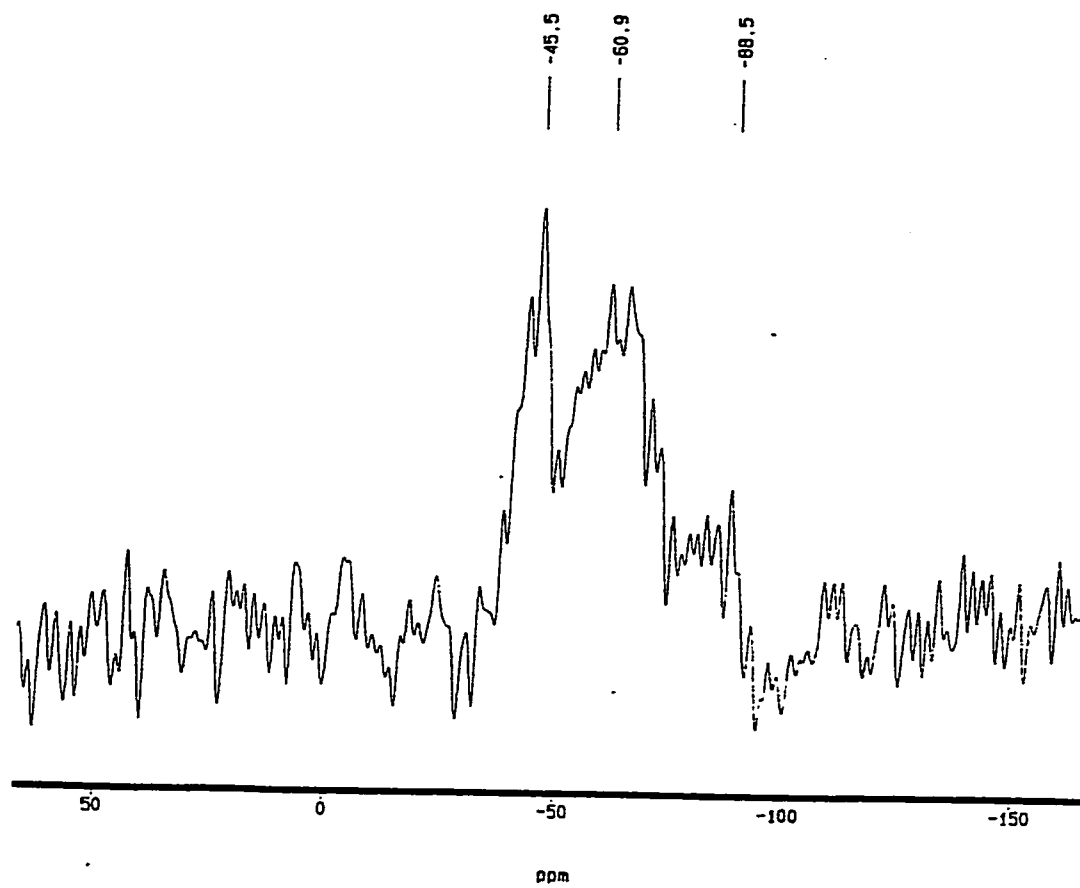


Figure 3.6 - Résonance magnétique du ^{19}F de Mag1.

3.1.3 - Synthèse de Mag2

Puisque l'origine la plus probable de fluor est le récipient en téflon placé à l'intérieur de l'autoclave, nous avons procédé à la synthèse de la magadiite en gardant exactement les mêmes conditions expérimentales mais en remplaçant le contenant en téflon par un en acier inoxydable. La magadiite obtenue de cette manière a été nommée Mag2.

3.1.4 - Caractérisation de Mag2

3.1.4.1 - Diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction de Mag2 est montré sur la figure 3.7. Il est identique à celui de Mag1.

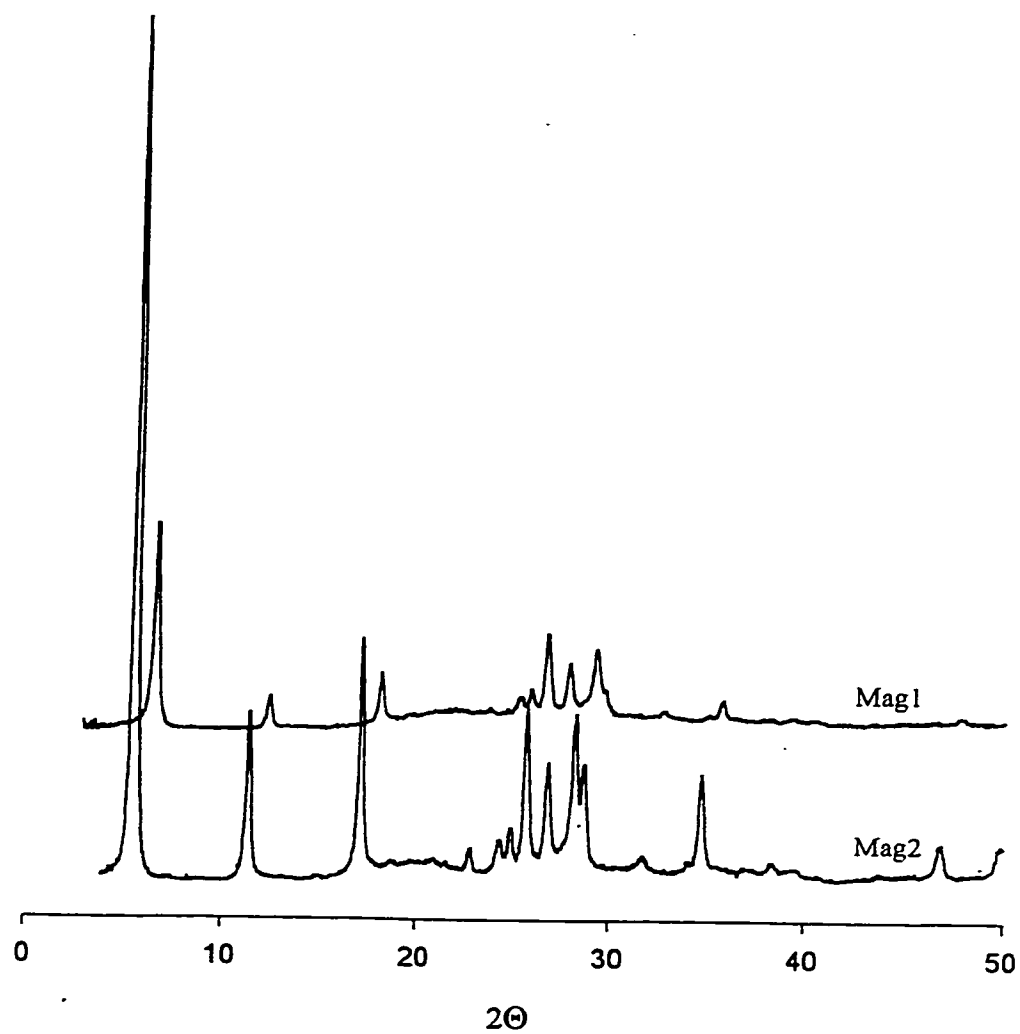


Figure 3.7 - Diagrammes de diffraction de Mag2 et de Mag1. (L'axe des x de Mag1 a été déplacé de +2 unités afin de faciliter la comparaison des diagrammes)

3.1.4.2 - Analyse thermogravimétrique

La courbe thermique de Mag2, figure 3.8, montre le phénomène de déshydratation qui se produit à des températures inférieures à 200°C. Cette fois, la première étape de la déshydratation contribue à une perte de masse d'environ 6 % et la deuxième à une perte d'environ 7 %. L'information la plus importante pouvant être tirée de cette analyse est certainement l'absence de la perte de masse à environ 500°C. Suite à cette observation, l'interprétation de cette perte de masse que plusieurs auteurs associent à la déshydroxylation est remise en question. En effet, si le phénomène thermique se produisant à 500°C était vraiment expliqué par une déshydroxylation, il devrait aussi être observé dans le cas de la Mag2. Cet événement thermique, se produisant uniquement pour la Mag1, peut être interprété comme résultant de l'impureté de fluor dans l'échantillon. Cette impureté pourrait provenir de parties oligomériques du téflon, incorporées dans la structure de la magadiite durant sa synthèse par l'abrasion du récipient.

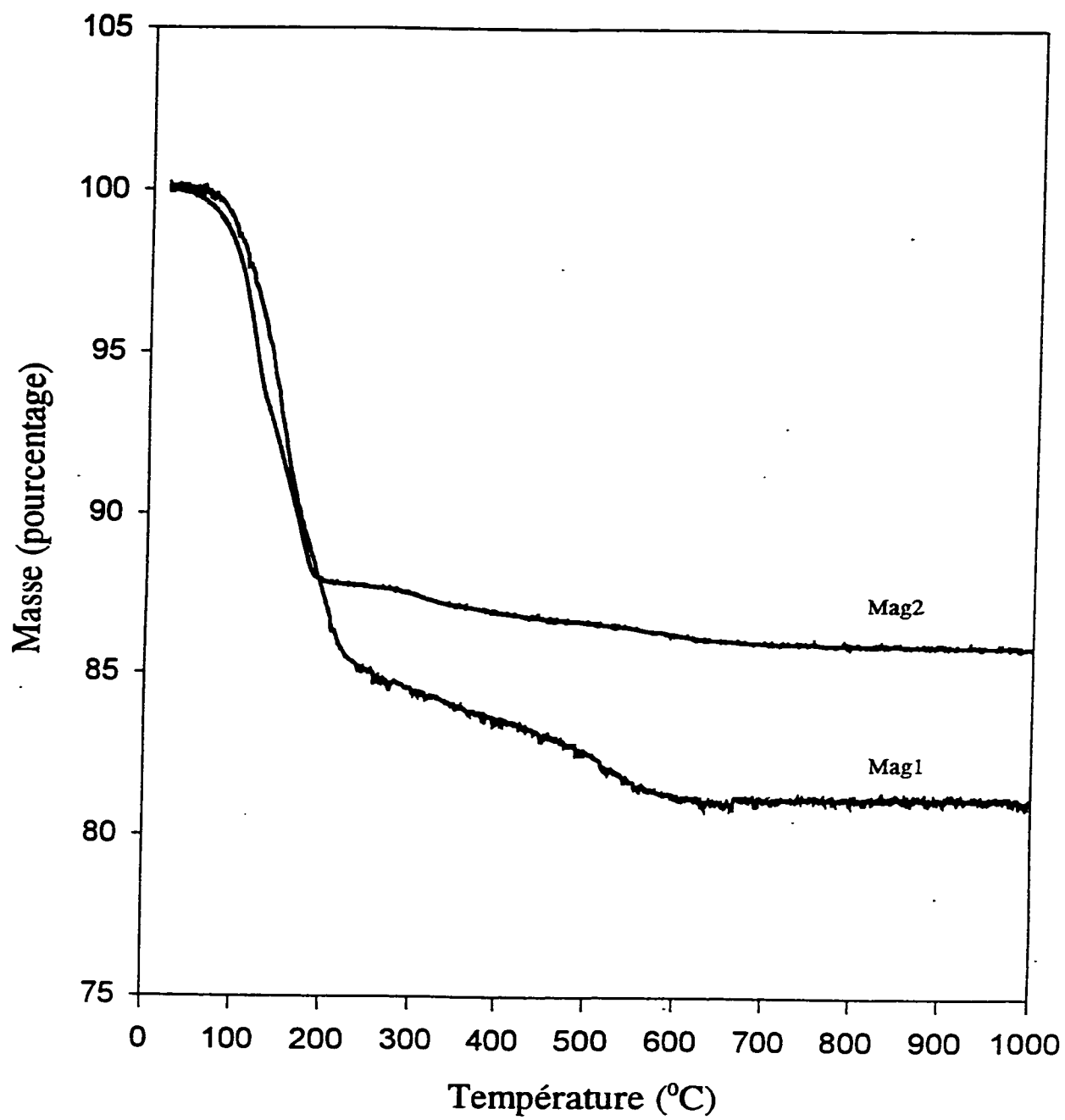


Figure 3.8 - Thermogrammes des deux échantillons de magadiïte : Mag1 et Mag2.

3.1.4.3 - RMN du ^{29}Si

La figure 3.9, montre le spectre obtenu pour Mag2, il est similaire à celui de Mag1. Ceci indique que la structure des couches est vraisemblablement la même dans les deux composés.

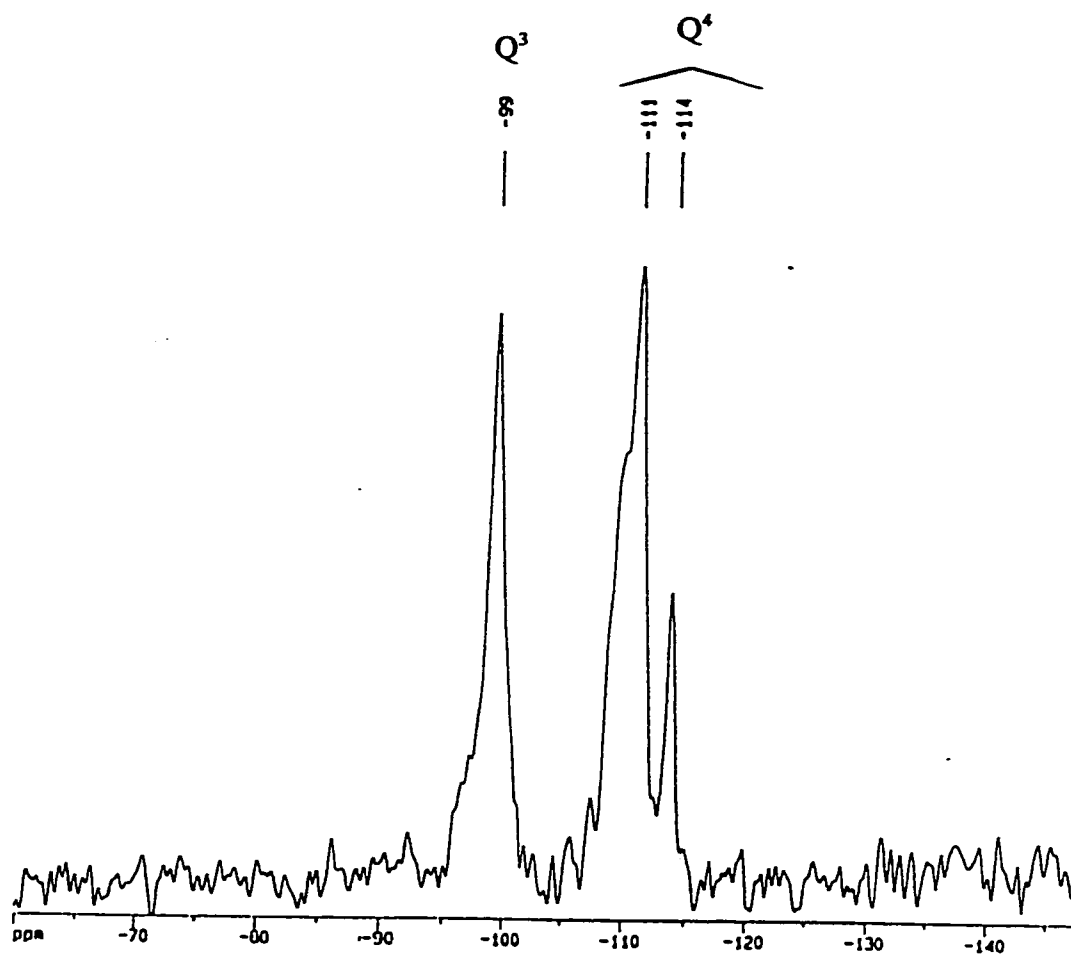


Figure 3.9 - Spectre RMN du ^{29}Si de Mag2 (délai de 240 secondes)

3.1.4.4 - Autres analyses

En plus des trois analyses décrites précédemment, des analyses de RMN du ^{19}F , de chromatographie ionique et de spectroscopie infrarouge ont été effectuées. Le spectre RMN du ^{19}F de Mag2 ne présente aucun signal et la chromatographie ionique n'a pas détecté de fluor, la limite de détection de cette analyse est de 50 ppm. Ces analyses nous confirment l'absence de fluor dans l'échantillon, nous pouvons conclure avec plus de certitude que la source de fluor est le récipient en téflon. Le spectre infrarouge obtenu pour Mag2 est indiscernable de celui de Mag1. On ne peut identifier les bandes associées aux liaisons Si-F ou C-F (attendues à environ $1350\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$) pour Mag1. La petite quantité de fluor présente dans l'échantillon ($\sim 90\text{ ppm}$) est probablement responsable de cette absence. Par contre même si elles étaient détectables, ces bandes seraient possiblement superposées avec la multitude de pics associés aux liaisons Si-O entre $400\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$.

3.1.4.5 - Plasma à couplage inductif (PCI/SEA) et formule chimique de la magadiïte

L'analyse de Mag2 par plasma à couplage inductif a permis de connaître son contenu en sodium et en silicium (Tableau 3.2).

Tableau 3.2 - Contenu en sodium et en silicium de Mag2

	% Na	% Si
Mag2	39	378

Ces résultats, combinés à ceux obtenus par l'analyse thermogravimétrique, nous ont permis de déduire la formule chimique de la magadiïte, telle que préparée au laboratoire, comme étant $\text{Na}_{1,8}\text{Si}_{14}\text{O}_{30,1} \cdot 6,9\text{H}_2\text{O}$. Il est à noter que lors des calculs, le nombre de moles en Si a été fixé à 14. Cette formule est proche de $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ qui a déjà été déterminée par d'autres auteurs ^{75, 80, 100, 109}.

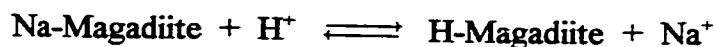
Les différentes techniques de caractérisation appliquées aux deux différents types de NaMagadiïte, nous permettent de conclure que les deux composés possèdent sensiblement la même structure. Toutefois, il semblerait que la réactivité des deux composés soit un peu différente ¹¹³.

La magadiïte qui a été utilisée dans toutes les expériences de cette thèse est synthétique, elle a été préparée en utilisant la deuxième méthode décrite, c'est-à-dire celle menant à la magadiïte exempte de fluor. Tout au long de cette thèse on l'appellera NaMagadiïte (ou NaMag) afin de la différencier de sa forme acidifiée (Hmagadiïte).

3.2- Acidification de NaMagadiite et caractérisation

3.2.1 - Acidification de NaMagadiite

NaMagadiite réagit aisément avec les acides dilués en échangeant quantitativement ses ions sodiums pour des protons tout en maintenant sa cristallinité, de façon à former l'acide silicique correspondant que l'on nommera Hmagadiite⁶³.



L'acidification a été effectuée en dispersant 9,6g de NaMagadiite dans 100 ml d'eau. La solution a été agitée et titrée par une solution d'acide chlorhydrique 1M. Environ 1 ml de solution acide a été ajouté toutes les trente minutes. L'acidification a été arrêtée quand le pH a atteint une valeur d'environ deux. Le produit a ensuite été agité pendant vingt-quatre heures tout en maintenant le pH entre 1,5 et 2,0. Le produit obtenu a été filtré puis lavé avec de l'eau. La courbe de titrage obtenue est présentée à la figure 3.10, elle coïncide bien avec les résultats d'études sur l'acidification des polysilicates^{86, 110}. Elle présente deux points de virage. Le premier, à un pH d'environ 8.3, correspond à la transformation du carbonate en hydrogénocarbonate; le second, à un pH d'environ 3.8, implique la formation de fonctions silanols à la surface des feuillets de silicate et d'acide carbonique.

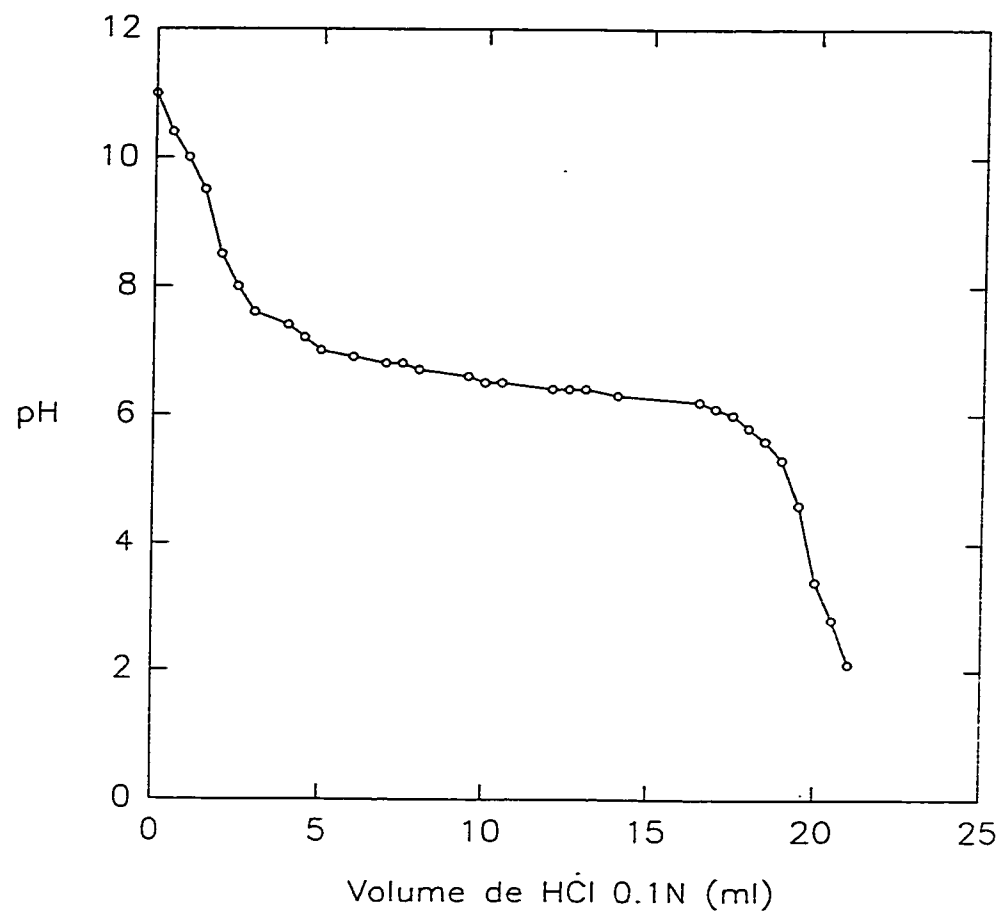


Figure 3.10 - Courbe de titrage de l'acidification de NaMagadiite.

3.2.2 - Caractérisation de Hmagadiite

3.2.2.1 - Diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction de Hmagadiite (Figure 3.11) montre une diminution importante de la cristallinité par rapport au produit de départ (NaMagadiite) puisque seulement deux pics larges associés au d_{001} et au d_{002} sont observables. Cette amorphie est probablement attribuable aux fortes liaisons hydrogènes présentes entre les couches adjacentes causant des distorsions dans l'empilement des couches. L'entre-couche est alors complètement exempte d'eau et l'espacement basal est de 11,2 Å, indiquant l'affaissement des couches les unes sur les autres. Cette valeur est en accord avec les résultats de la littérature^{107,63,64}. Dans des conditions de titrage particulières, il est également possible d'obtenir le Hmagadiite possédant une monocouche d'eau dans la région interlamellaire. La présence d'eau augmente l'espacement basal qui prend, dans cette situation, une valeur de 13,2 Å^{63, 64, 65}.

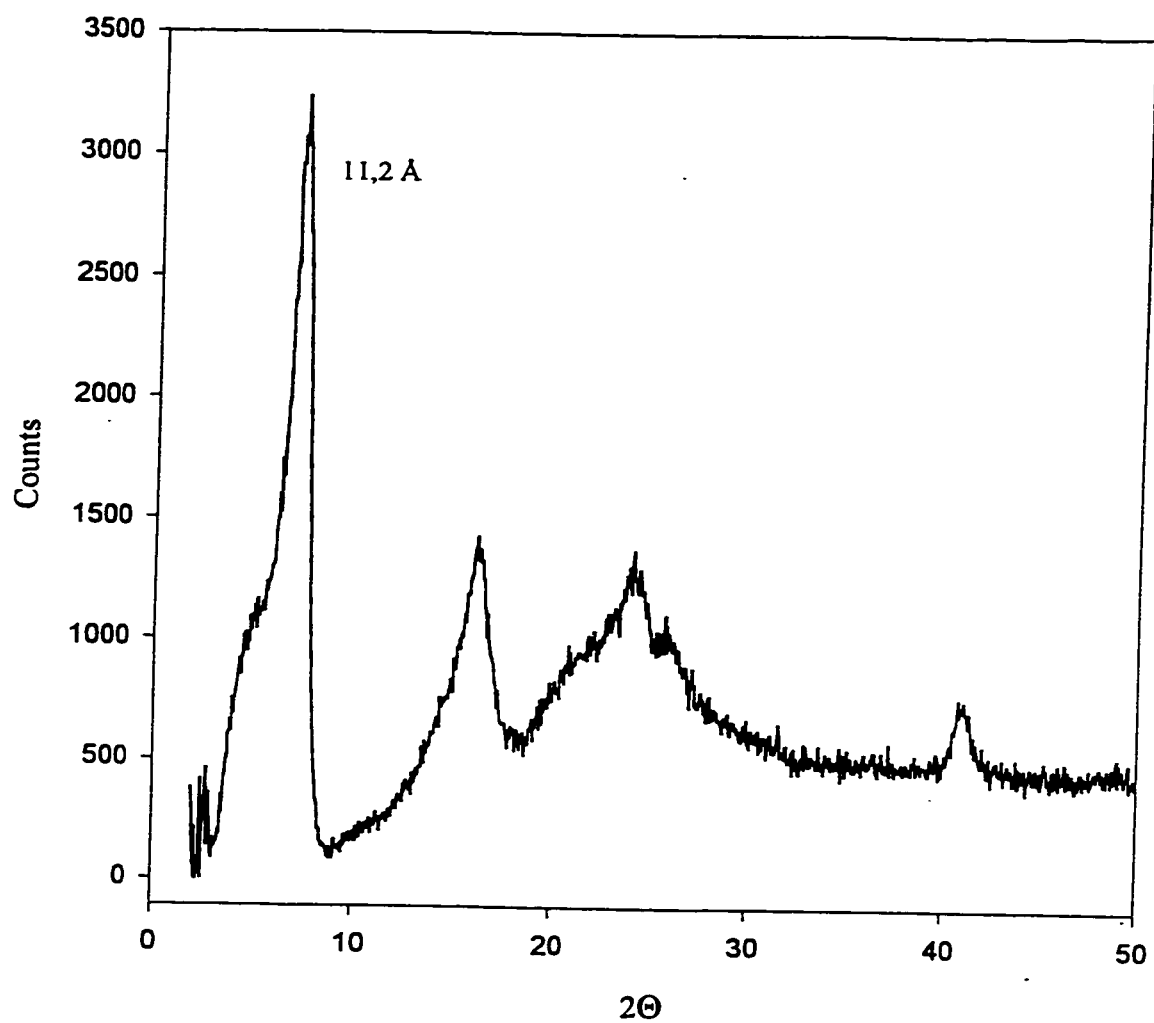


Figure 3.11 - Diagramme de diffraction des rayons X de Hmagadiite

3.2.2.2 - Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de Hmagadiite (Figure 3.12) est pratiquement identique à celui de NaMagadiite de départ. On remarque que la bande à 3660 cm^{-1} n'est pas plus importante, probablement parce que la majorité des nouveaux sites hydroxyles créés lors de l'acidification sont impliqués dans des liaisons hydrogènes avec des hydroxyles voisins et leur signal est donc ainsi déplacé dans la bande large à 3400 cm^{-1} . On peut également noter la disparition des pics à 1450 cm^{-1} et à 1620 cm^{-1} . Rappelons que ces derniers étaient associés aux ions carbonates qui ont été transformés en acide correspondant et éliminés suite au titrage.

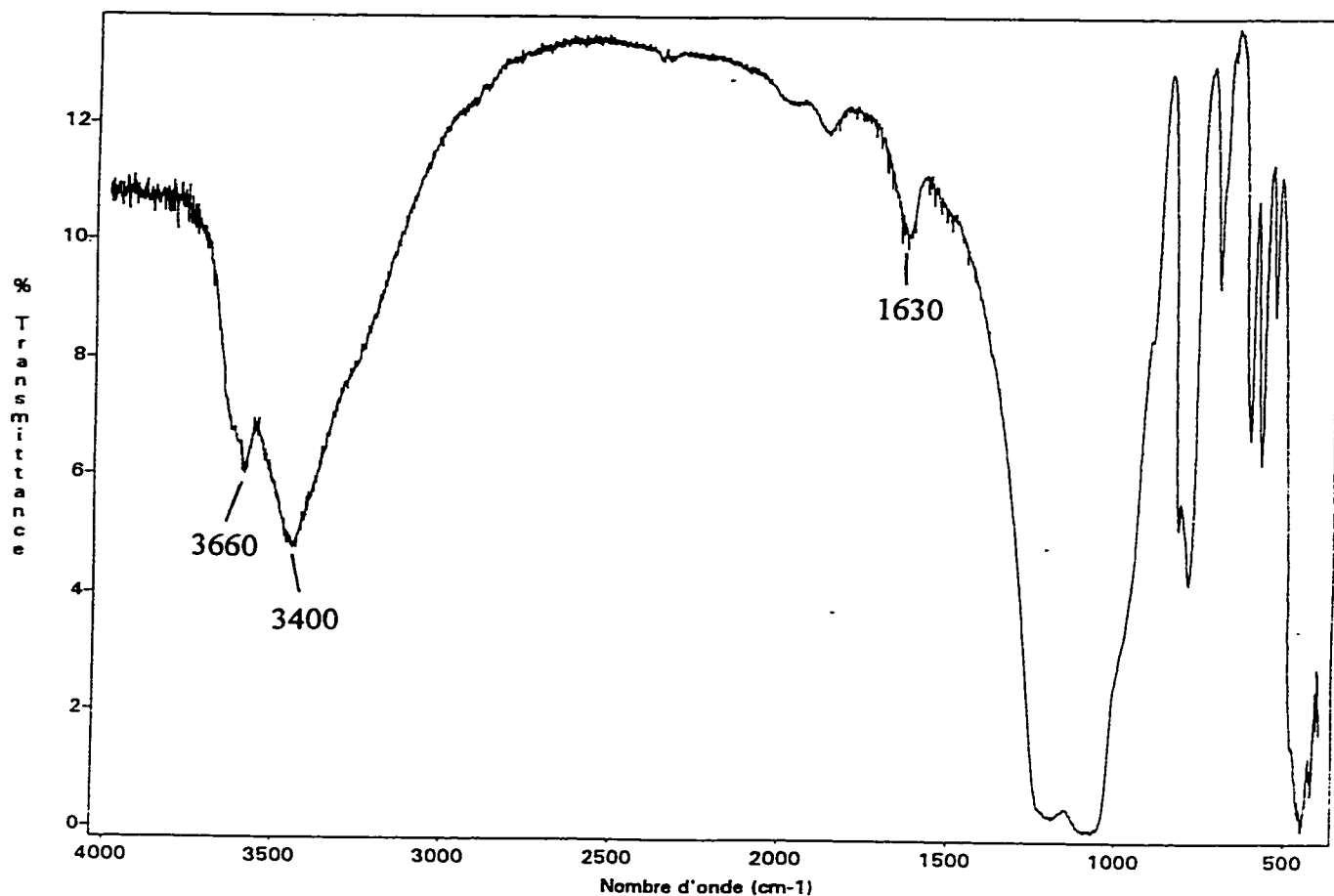


Figure 3.12 - Spectre infrarouge de Hmagadiite

3.2.2.3 - RMN du ^{29}Si

Le spectre (Figure 3.13 a)) obtenu par la technique de l'angle magique est très similaire à celui de NaMagadiite de départ. Les mêmes informations peuvent donc en être tirées. En réalité, on observe un léger déplacement de toutes les bandes vers la droite (déplacement à champ fort) : le signal du Q^3 passe de -99,2 à -101,2 ppm alors que les signaux des Q^4 passent de -109,6 à -110,1 ppm, de -111,1 à -111,4 ppm et de -113,7 à -114,3 ppm. Le fait que si peu de changement soit observable nous indique que la structure moléculaire des couches demeure quasi constante une fois l'acidification complétée. Les déplacements chimiques observés ainsi que le rapport des Q^4/Q^3 , de 2,6, correspondent bien avec les valeurs de la littérature⁸²⁹⁵¹⁰⁴¹⁰⁸¹⁰⁹.

Le spectre obtenu par la technique de polarisation croisée à l'angle magique est présenté à la figure 3.13 b). On observe la présence des mêmes bandes mais un changement considérable des intensités des signaux. Comme prévu, on constate une augmentation du signal des siliciums de type Q^3 qui sont proches de protons. De plus on remarque que les signaux des siliciums de type Q^4 ne possèdent plus les mêmes intensités relatives. Le signal à -114 ppm est, en PC-MAS, plus important, ce qui nous laisse supposer que les atomes de silicium associés à ce signal sont plus proches de protons.

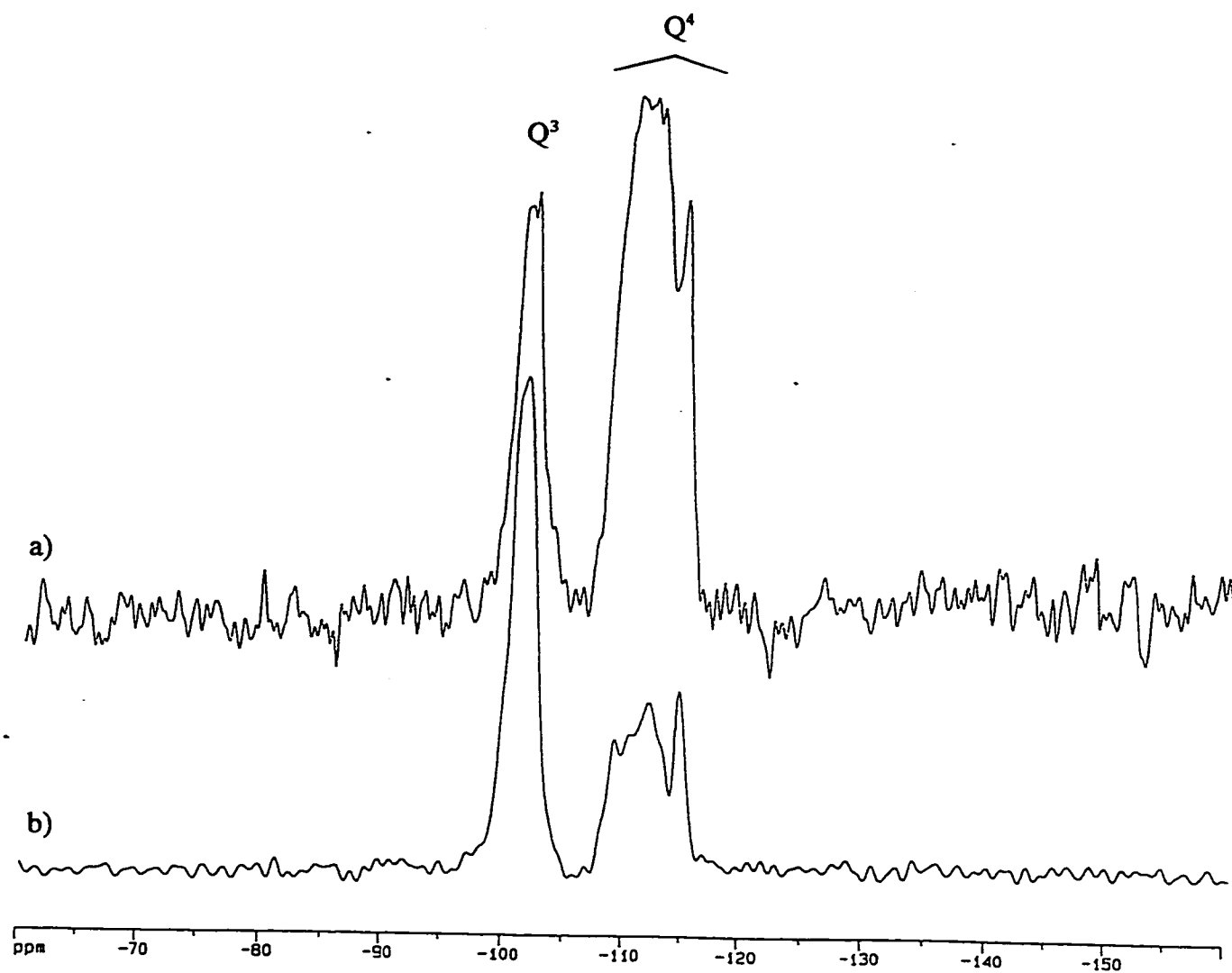


Figure 3.13 - Spectres RMN du ^{29}Si de Hmagadiite obtenus a) par la technique de l'angle magique et b) par la technique de la polarisation croisée à l'angle magique.

3.2.2.4 - Analyse thermogravimétrique

La courbe thermique de Hmagadiïte montre une perte de masse totale d'environ 5,5 %. La première perte a lieu à des températures inférieures à 100°C et est associée à la perte d'eau physisorbée à la structure, alors que la perte de masse restante est expliquée par la condensation des fonctions hydroxyles adjacentes.

3.3 - Réactions d'intercalation

Une étape essentielle doit être effectuée avant de pouvoir incorporer des composés organiques, tels que les polymères, dans Hmagadiïte, il s'agit du gonflement de l'espace interlamellaire par l'intercalation de molécules organiques polaires. Cette étape a comme principal objectif de rompre le réseau de liaisons hydrogènes qui existe entre les couches adjacentes du polysilicate, cela a pour effet de faciliter la diffusion de substances organiques entre les couches. Dans cette section, l'intercalation du N-méthylformamide (NMF), du diméthyl sulfoxyde (DMSO) et de l'hexaméthylphosphoramide (HMPA) sera discutée.

3.3.1 - Synthèse

L'intercalation de chacun des trois composés a été effectuée de la même manière. Typiquement, 500 mg de Hmagadiïte préalablement séchés sous-vide à 100°C pendant 24

heures ont été placés dans 20 ml de solvant (NMF, DMSO ou HMPA) ayant d'abord été séché à l'aide d'un tamis moléculaire. Le mélange a été agité pendant trois jours à température ambiante (à l'exception du HMPA qui a nécessité un chauffage à 50°C). Le gel résultant a ensuite été centrifugé et le précipité a été séparé du surnageant. En général, les produits intercalés, que l'on nommera HMagadiite/NMF, Hmagadiite/DMSO et Hmagadiite/HMPA, ont été utilisés tels quels dans les réactions subséquentes, c'est-à-dire sans retirer l'excès de solvant adhérent au composé. Dans le cas où un matériau sec est nécessaire (pour l'analyse par DRX par exemple) HMagadiite/solvant a été lavé avec du dioxane.

3.3.2 - Caractérisation

3.3.2.1 - Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction sont présentés sur la figure 3.14. On peut remarquer que les diagrammes des trois composés d'intercalation sont différents de celui de Hmagadiite pure. Toutefois on remarque que quelques pics de diffraction sont toujours présents. À partir de cette observation, il est possible de conclure que la structure de Hmagadiite demeure pratiquement inchangée. L'espacement basal des produits résultants de l'intercalation augmente de manière considérable dans les trois cas. Il passe de 11,2 Å à 15,9 Å dans le cas de Hmagadiite/NMF, cette valeur étant identique à celle déjà publiée par Lagaly *et al.*^{63, 86}. L'augmentation de l'espacement basal fournit une indication sur l'orientation des molécules dans l'entrecouche,

toutefois leur arrangement exact peut difficilement être déterminé. Dans ce cas-ci, l'espace entre les couches est passé à 4,7 Å et est possiblement le résultat d'un arrangement perpendiculaire des molécules de NMF entre les couches, c'est-à-dire une orientation perpendiculaire du groupement O=C par rapport aux couches de silicate. Pour le composé Hmagadiïte/DMSO l'espacement basal est de 15,6 Å, cette valeur est en accord avec celle de la littérature⁶³, alors qu'il est passé à 21,8 Å pour Hmagadiïte/HMPA.

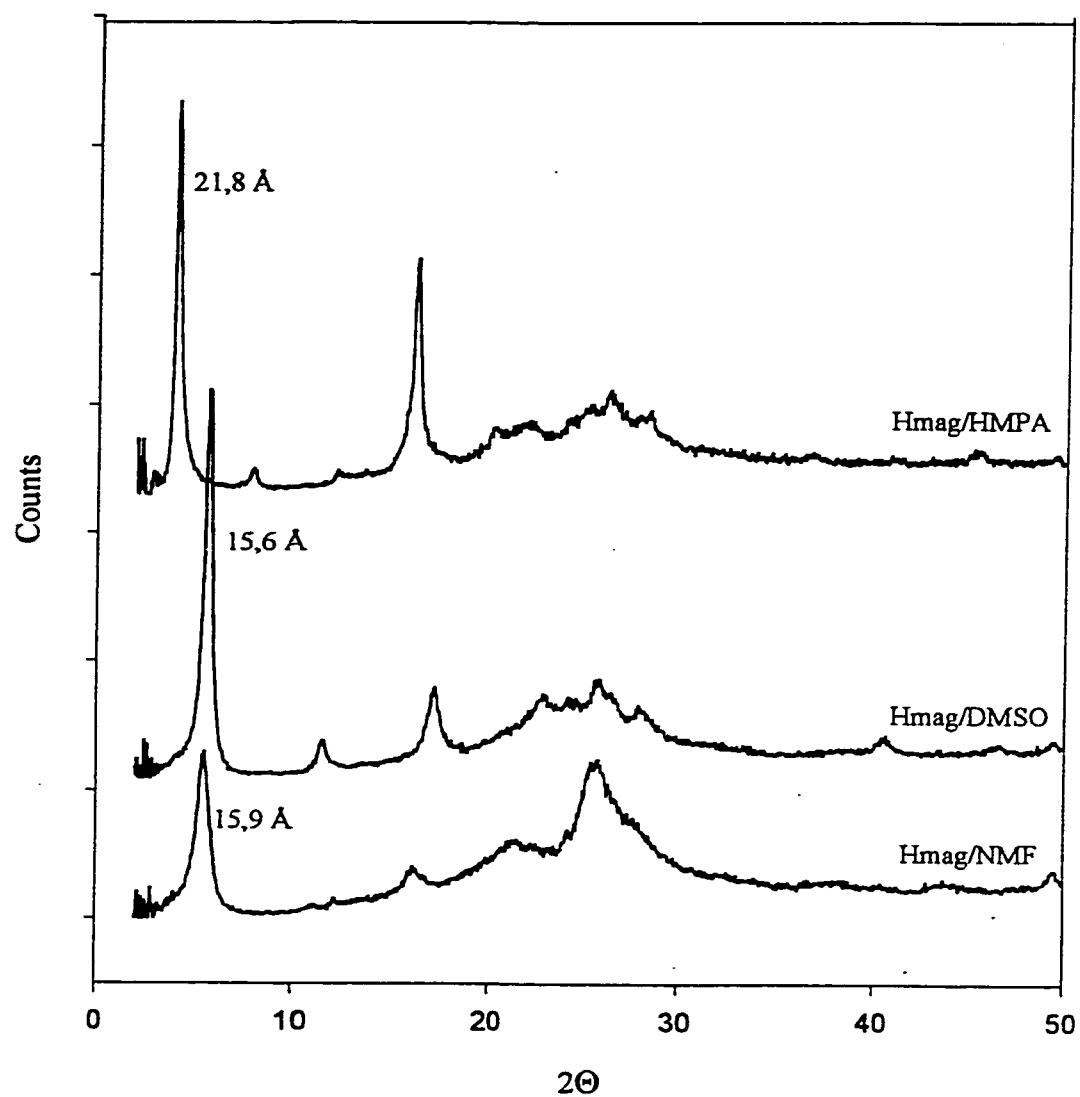


Figure 3.14 - Diagrammes de diffraction des rayons X a) de Hmagadiite/NMF, b) de Hmagadiite/DMSO et c) de Hmagadiite/HMPA.

3.3.2.2 - Analyse thermogravimétrique

Les courbes thermiques des trois composés sont présentées à la figure 3.15. On remarque que les pertes de masse pour Hmag/HMPA et Hmag/DMSO s'effectuent en deux différentes étapes. Ceci laisse croire que certaines molécules de solvant sont plus fortement retenues entre les couches. Les pertes de masse se manifestent jusqu'à environ 550°C. Ces désorptions progressives se produisent à des températures bien au-dessus des températures d'ébullition des solvants qui sont de 189 °C pour le DMSO et de 230 °C pour le HMPA. Ceci peut être attribué à la présence de liaisons hydrogènes entre les groupements hydroxyles de Hmagadiite et des molécules organiques polaires.

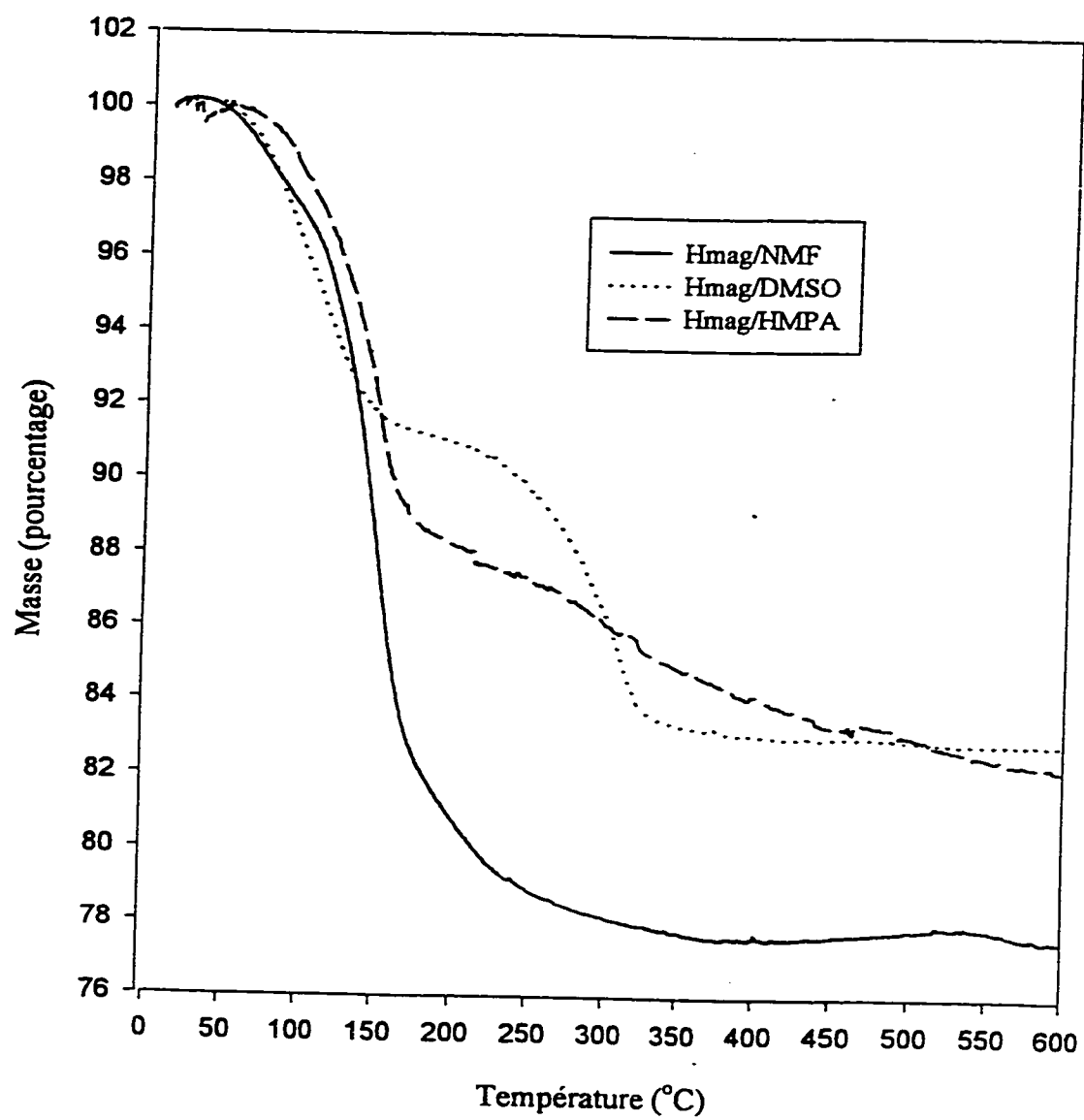


Figure 3.15 - Thermogrammes de Hmag/NMF, de Hmag/DMSO et de Hmag/HMPA.

3.3.2.3 - Autres techniques de caractérisation

Les composés ont également été caractérisés par RMN du ^{29}Si , et du ^{13}C ainsi que par spectroscopie infrarouge. Pour chacun des composés, la RMN du ^{29}Si ne montre aucun changement comparativement au produit de départ, ceci indique que les couches de silicate ne sont pas affectées par l'intercalation. De plus la RMN du ^{13}C montre les bandes attendues pour les solvants intercalés, ainsi pour Hmagadiïte/NMF des bandes à 25,6 et 164,1 ppm ont pu être observées alors que pour Hmagadiïte/DMSO et Hmagadiïte/HMPA des signaux ont été détectés à 38,5 et à 36,9 ppm respectivement. De même, la spectroscopie infrarouge présente les absorbances attendues pour les solvants purs en plus de celles du polysilicate.

Ces résultats confirment que les solvants constituent l'unique espèce organique responsable du gonflement des couches dans chacun des composés.

Dans le prochain chapitre, la préparation de nanocomposites à partir de NaMagadiïte et de Hmagadiïte sera présentée. Les différentes étapes décrites précédemment sont importantes pour la synthèse des nanocomposites impliquant Hmagadiïte. Elles sont résumées sur la figure 3.16. La route de synthèse pour les nanocomposites à base de NaMagadiïte sera discutée dans le chapitre suivant.

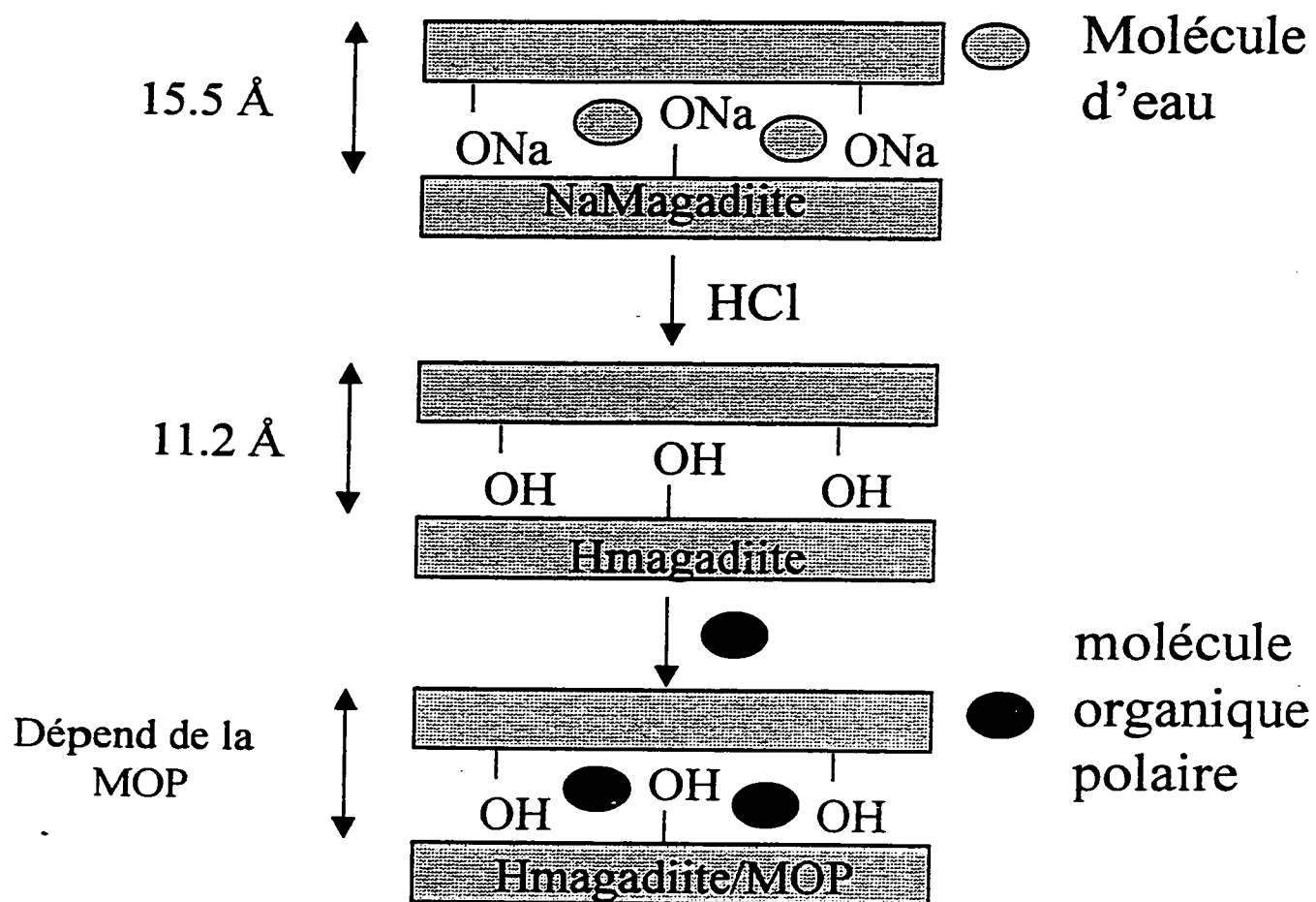


Figure 3.16 - Représentation schématique des différentes étapes essentielles à la synthèse de nanocomposites à partir de Hmagadiite.

Chapitre 4

Nanocomposites de polymère et de polysilicate lamellaire (PPSL)

4.1 - Nanocomposites polymère-Hmagadiite

4.1.1 - Introduction

Les composites hybrides organique-inorganique nanostructurés constituent un domaine d'intérêt autant au niveau de la recherche fondamentale qu'au niveau des applications. En effet, les composites sont utilisés dans une grande variété de domaines tels que le transport, la construction, l'électronique et divers produits de consommation. En général, les matériaux composites sont formés lorsqu'un minimum de deux matériaux distincts sont mélangés pour former un monolithe. Les caractéristiques d'un matériau composite sont déterminées par les constituants de départ ainsi que par la morphologie des phases et les propriétés interfaciales du composite. Ils offrent entre autres des propriétés mécaniques supérieures ^{68;114-118} qui sont très difficiles à obtenir à partir des composants individuels. De plus, ils peuvent fournir d'excellentes propriétés d'ininflammabilité ¹¹⁶. Il est intéressant de noter que ce comportement des nanocomposites a été attribué à la formation d'une couche dure de produits de carbonisation qui agirait comme une barrière pouvant ralentir l'échappement de sous-produits volatils durant

la combustion. Les nanocomposites, quant à eux, forment une classe relativement nouvelle de matériaux. Ils sont formés quand le mélange des phases s'effectue à une échelle de grandeur de l'ordre du nanomètre. C'est justement cette caractéristique qui fait que les nanocomposites possèdent habituellement des propriétés mécaniques supérieures à celles des matériaux microcomposites conventionnels (caractérisés par un mélange de phases qui s'effectue à l'échelle de grandeur microscopique (μm)). La synthèse de nanocomposites a déjà mené à plusieurs applications commerciales. Par exemple, la compagnie Toyota Motor a introduit sur le marché une courroie à distribution ("timing belt") recouverte de nanocomposites obtenus à partir de nylon et de silicates lamellaires (la montmorillonite) ¹¹⁹.

Les silicates ou les alumino-silicates lamellaires, que l'on qualifiera du terme général d'argiles, sont de bons candidats pour la formation de nanocomposites organique-inorganique car ils possèdent des surfaces stables constituées d'unités siloxanes et de plus, ils possèdent une aire de surface importante. En général, les composés solides inorganiques lamellaires servent de matrice hôte aux polymères (nanocomposites intercalés). Au point de vue structural, deux types de nanocomposite polymère-argile sont possibles. Les nanocomposites intercalés sont formés quand une ou plusieurs couches de polymère sont insérées dans la région interlamellaire de l'argile, résultant en un composé qui possède des couches de polymère qui alternent avec celles du silicate (Figure 4.1). Ce composé possède alors un espacement interlamellaire fixe. Les nanocomposites exfoliés sont produits quand les nanocouches de silicate sont dispersées individuellement dans une matrice de polymère (Figure 4.1). La distance moyenne entre les

couches dépend alors de l'importance de la charge en argile. La séparation des nanocouches exfoliées peut être régulière ou désordonnée. Selon des études récentes ⁶⁷ les nanocomposites exfoliés comportent des phases plus homogènes que les nanocomposites intercalés. Les silicates utilisés jusqu'à maintenant pour la formation de nanocomposites sont principalement des silicates en feuillet de type 2:1 appartenant à la famille des smectites ^{57-60;120} (leur structure est formée de couches constituées de deux tétraèdres de siliciums fusionnés à une couche octaédrique, d'oxyde d'aluminium ou de magnésium, par partage d'un côté) et à la kaolinite

¹²¹

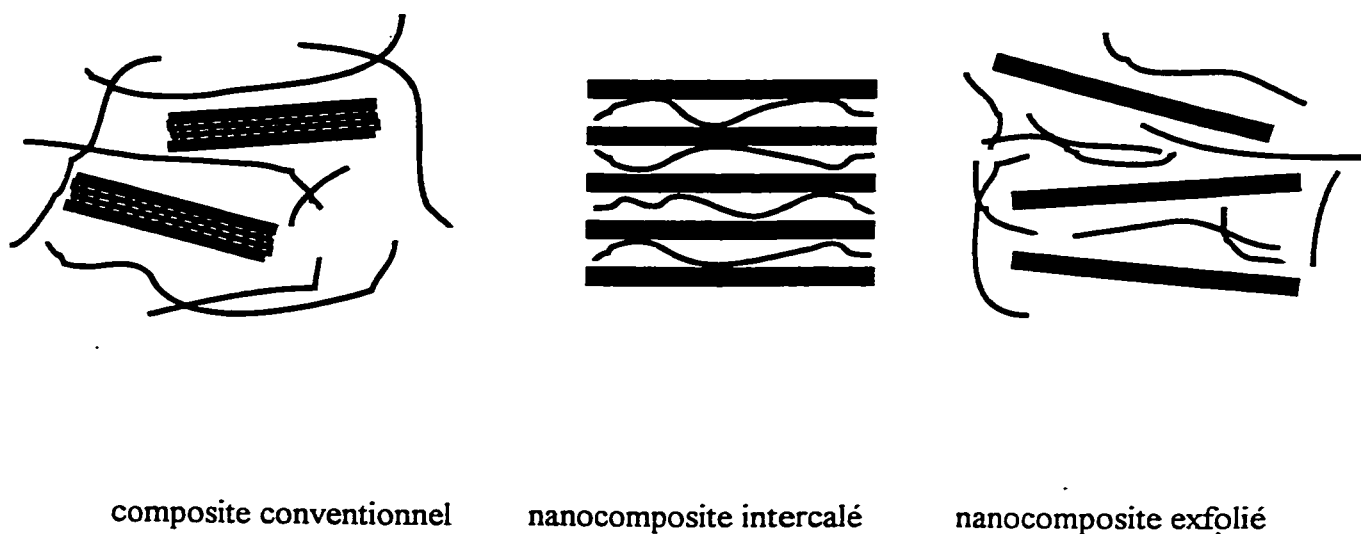


Figure 4.1 - Illustrations de trois différents types de composites argile-polymère ¹²²

Tout mélange physique de polymère et de silicate ne mène pas à la formation de nanocomposite. Dans la majorité des cas, une séparation des phases se produit. Dans ces systèmes immiscibles, la faible attraction qui existe entre la phase organique et la phase inorganique donne lieu à des propriétés mécaniques médiocres.

La synthèse des nanocomposites PPSL implique généralement soit l'intercalation d'un monomère dans l'espace interlamellaire du polysilicate suivi de sa polymérisation (polymérisation *in-situ*) ou l'intercalation du polymère à partir de la solution. Un groupe de chercheurs, de la compagnie Toyota Motor, a déjà préparé plusieurs composites hybrides polymère-argile à l'échelle du nanomètre en utilisant ces techniques ^{55;123-125}. Pour la majorité des polymères technologiquement importants, ces méthodes d'intercalation sont limitées par la disponibilité d'un monomère convenable et/ou par la difficulté de trouver un système polymère-silicate-solvant. Dans le dernier cas, c'est souvent le solvant lui-même qui se voit intercalé. Pour ces raisons, ces deux méthodes ne seront pas utilisées. Notre choix s'est plutôt arrêté sur la méthode développée plus récemment par Giannelis ^{57;60}, cette dernière méthode se base sur l'intercalation directe du polymère fondu dans des smectites préalablement modifiées par intercalation de substances organiques. Les deux polymères les plus étudiés ayant été intercalés de cette façon sont le polyoxyde d'éthylène ^{121;126-128} et le polystyrène ^{57;118;129;130}. Le polydiméthylsiloxane a également été utilisé ¹¹⁷. L'intérêt accru des chercheurs à vouloir intercaler le polyoxyde d'éthylène ^{52;57-60;62;131-136} (POE) s'explique par le fait que l'emprisonnement bidimensionnel de ce polymère dans une matrice inorganique peut mener

à certaines propriétés de conductivité ionique intéressantes. Voici une liste des différents matériaux lamellaires dans lesquels le POE ou encore le polyéthylène glycol ont été intercalés : phosphate de zirconium ^{134;135}, V_2O_5 ¹³⁷, MPS_3 (M= Mn, Cd) ¹³³, MoS_2 ^{120;136} et comme mentionné auparavant, plusieurs argiles de la famille des smectites ^{57-60;120} ainsi que la kaolinite ¹²¹. Les conformations que le POE adopte dans l'espace restreint des matrices inorganiques varient considérablement. En effet, les chaînes du POE sont droites dans le V_2O_5 ¹³⁷ alors qu'elles sont arrangées en bicouches dans MPS_3 ¹³³ et MoS_2 ¹³⁶. Finalement, dans certaines argiles, le POE adopterait une forme hélicoïdale dans laquelle le cation interlamellaire de l'argile serait placé à l'intérieur de l'hélice ⁶⁰. Des travaux, effectués récemment, se sont également consacrés à l'étude de la conformation que prend le POE intercalé dans le MoS_2 , dans la montmorillonite et dans l'hectorite à partir de la RMN à deux dimensions à double quanta ¹²⁰.

L'intercalation de polymères dans les silicates a été expliquée thermodynamiquement par Giannelis ¹¹⁶. L'auteur explique qu'un nanocomposite sera formé si la variation d'énergie libre, ΔG , durant le processus est négative. Or ce changement d'énergie libre est constitué d'un terme enthalpique, ΔH , associé aux interactions intermoléculaires et d'un terme entropique, ΔS , associé aux changements de configurations des constituants selon l'équation bien connue : $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. Partant de cette relation, il a été démontré que la perte d'entropie associée

à l'isolement du polymère entre les couches est approximativement compensée par un gain d'entropie attribuable à l'augmentation de la liberté conformationnelle des molécules organiques intercalées qui sont libérées lors de l'incorporation du polymère. Par conséquent, l'enthalpie détermine si l'intercalation a lieu ou non et c'est la formation d'interactions importantes entre le polymère et la couche de silicate qui permet d'expliquer que le terme enthalpique ainsi que la variation d'énergie libre auront des valeurs négatives.

En ce qui concerne l'intercalation de polymère dans un polysilicate lamellaire, très peu de travaux existent dans la littérature. Une première étude effectuée par Sugahara *et al.* ⁶⁶ consiste en l'intercalation du polyacrylonitrile dans la magadiïte. Il s'agit d'une intercalation de polymère par polymérisation *in-situ*. La magadiïte a d'abord été intercalée par l'ion dodécyltriméthylammonium par échange cationique puis cet intermédiaire a été traité avec un excès du monomère d'acrylonitrile contenant 0,7% de peroxyde de benzoyle qui sert d'initiateur. La polymérisation du monomère se fait en chauffant le composé résultant à 50 °C pendant 24 heures. Le but de cette intercalation est la conversion du produit final en carbure de silicium (SiC) par chauffage à 1200-1600 °C. Pinnavaia *et al.* ^{67,68} ont également contribué à l'étude de nanocomposites formés avec la magadiïte. Dans leurs travaux, un mélange de résine époxyde et de durcisseur (le poly bisphénol-A-co-épichlorhydrine (M.M. 377) et le bis(2-aminopropyl) éther (M.M. 2000) (voir figure 4.2)) est intercalé dans la magadiïte préalablement modifiée par l'intercalation d'alkylammonium à longues chaînes ⁶⁷. Les composites ainsi obtenus sont délaminés, c'est-à-dire que les couches de silicate sont exfoliées

et dispersées dans une matrice de polymère.

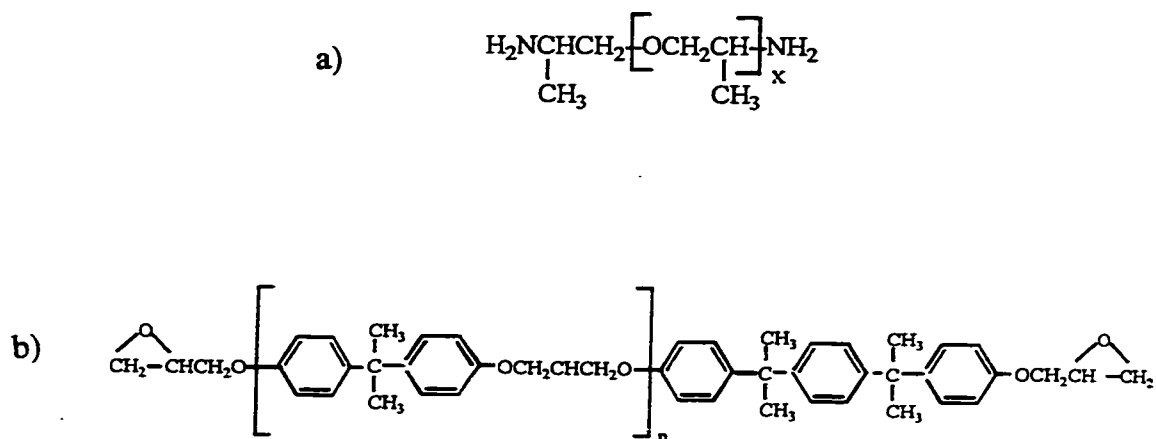


Figure 4.2 - Polymères utilisés par Pinnavaia *et al.*^{67,68}: a) bis (2-aminopropyl)éther (M.M. 2000), b) polybisphénol-A-co-épychlorhydrine (M.M. 377)

Il n'existe toutefois aucun travail dans la littérature qui discute de l'intercalation de polymère dans la magadiïte acidifiée (Hmagadiïte).

Dans ce chapitre la préparation et la caractérisation de nouveaux nanocomposites PPSL formés avec Hmagadiïte et avec NaMagadiïte seront présentées. Il s'agit, à notre connaissance, du premier exemple de la préparation d'un nanocomposite avec Hmagadiïte.

4.1.2 - Préparation

Les nanocomposites, que l'on nommera Hmag-PEG 1000 et Hmag-PEG 3400, sont préparés à partir de Hmagadiite préalablement intercalée par du diméthylsulfoxyde (DMSO). Ce composé réagit ensuite avec les différents polymères. Ainsi, environ 2 grammes de Hmagadiite/DMSO sont ajoutés à un excès (10g) de polyéthylène glycol (masse molaire de 1000 ou masse molaire de 3400) fondu. Il est important de noter que durant cette étape, il n'y a pas de solvant impliqué. Les réactions sont effectuées dans un ballon à fond rond de 50 ml qui est placé dans un bain d'huile de silicone. Les mélanges sont agités pendant sept jours à 150°C. Les réactions sont arrêtées par refroidissement et les produits sont lavés plusieurs fois avec du méthanol et centrifugés afin d'éliminer l'excès de polyéthylène glycol. Le séchage est d'abord exécuté à l'air ambiant puis dans une étuve à 100°C pendant trois jours. Les poudres beiges résultantes ont été caractérisées par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, résonance magnétique nucléaire du ^{13}C (CP/MAS) et du ^{29}Si (CP/MAS et découplage du proton), par analyse élémentaire (% de C et d'H) et par calorimétrie différentielle à balayage.

Des échantillons contrôles, que l'on nommera Hmag/PEG 1000 et Hmag/PEG 3400, ont aussi été synthétisés. Ces échantillons consistent en des mélanges physiques de Hmagadiite et du polyéthylène glycol 1000 et 3400. Ces mélanges ont été préparés en dissolvant 0,0906 g de PEG 1000 (0,0884g dans le cas du PEG 3400) dans 30 ml de chloroforme chaud, 0,9094 g de Hmagadiite ont par la suite été ajoutés (0,9116g quand ajoutés au mélange chloroforme -

PEG 3400) aux solutions qui ont été agitées jusqu'à évaporation complète du solvant. Les produits résultants ont été caractérisés de la même façon que les nanocomposites respectifs, ce qui nous permettra de faire une comparaison directe entre les deux différents composés (le nanocomposite et le mélange physique).

4.1.3 - Caractérisation

4.1.3.1 - Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge de Hmagadiite-PEG 1000 et -PEG 3400 sont présentés sur la figure 4.3.

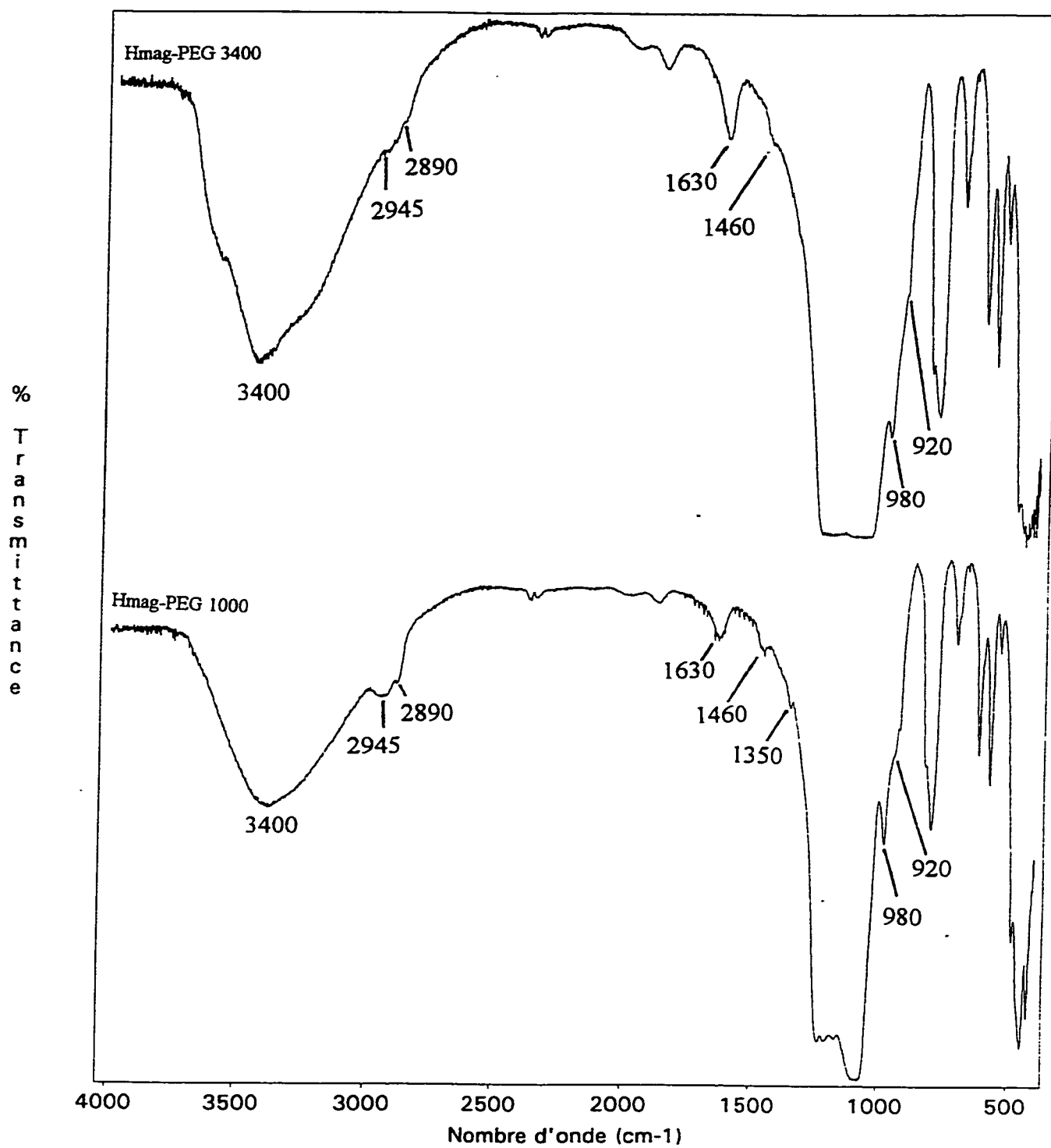


Figure 4.3 - Spectres infrarouge de Hmagadiite-PEG 1000 et de Hmagadiite-PEG 3400.

La conformation des groupements d'oxyéthylène des polymères a été examinée en utilisant la spectroscopie infrarouge. Cette technique a souvent servi d'outil pour rendre compte du mode de tassement des molécules organiques à longues chaînes aliphatiques ^{138;139}. Encore plus près du sujet d'intérêt, l'infrarouge a aussi été utilisé pour étudier des composés lamellaires tels que la montmorillonite, la kaolinite et les phosphates de zirconium logeant de longues chaînes polyéthyléniques ayant des groupements fonctionnels comme les alcools et les amines ¹⁴⁰⁻¹⁴⁵. Le groupement fonctionnel interagit avec les couches inorganiques orientant ainsi les groupements méthylènes à l'intérieur de l'espace interlamellaire ^{138;146}.

Région des étirements O-H ($3100-3700\text{ cm}^{-1}$)

Dans cette région, les spectres des nanocomposites Hmag-PEG 1000 et 3400 montrent un seul signal très large à 3400 cm^{-1} correspondant à l'eau interlamellaire et à des groupements OH participant à une liaison hydrogène entre eux ou plus probablement avec les polymères intercalés. Cette dernière interprétation se base sur l'absence de la bande à 3660 cm^{-1} qui est normalement associée aux groupements OH libres. De plus, les analyses des échantillons contrôles démontrent que la bande à 3660 cm^{-1} y est toujours présente (figures 4.4 et 4.5). Les groupements OH ne peuvent former de liaisons hydrogènes avec les chaînes de polymères que si ces derniers sont intercalés, ce qui n'est pas le cas dans le mélange physique, d'où la présence de la bande à $\sim 3660\text{ cm}^{-1}$. Ceci renforce l'hypothèse de l'interaction OH-polyimère dans les nanocomposites.

Région des étirements C-H (2800-3100 cm^{-1})

On peut d'abord remarquer que les bandes d'étirement associées aux groupements méthylènes des unités éthylènes du polymère intercalé sont perturbées comparativement à celles du polymère non intercalé. Sur le spectre, on peut observer deux bandes distinctes à environ 2945 cm^{-1} et 2890 cm^{-1} correspondant aux étirements asymétrique et symétrique respectivement. Ces fréquences sont légèrement supérieures (environ 10-20 cm^{-1}) à celles du polymère pur. En comparant ces valeurs à celles obtenues pour les polymères purs, qui sont essentiellement des mélanges de phases amorphe et cristalline, il est clair que les bandes d'étirement sont affectées par l'intercalation. En effet, pour les polymères purs, les étirements C-H asymétrique et symétrique ne sont pas résolus et seulement une large bande mal définie entre 2800 et 3000 cm^{-1} centrée à 2888 cm^{-1} est observée. Ce serait donc l'intercalation qui causerait le dédoublement de cette bande comme l'on suggéré Aranda et Ruiz-Hitzky ¹²⁶ (pour des complexes PEO/ M^{n+} -montmorillonite) ainsi que Tunney et Detellier ¹²¹ (pour les complexes PEG1000, PEG3400-kaolinite) qui ont également observé le même phénomène. Toutefois, si l'on examine attentivement les bandes associées aux mêmes étirements dans les échantillons contrôles, on constate qu'elles sont également dédoublées en deux bandes qui ont approximativement les mêmes nombres d'onde, c'est-à-dire 2892 et 2920 cm^{-1} pour Hmag/PEG 1000 et 2884 et 2934 cm^{-1} pour Hmag/PEG 3400. Ceci nous laisse croire que le dédoublement n'est pas spécifique aux polymères intercalés puisque des chaînes de polymères adsorbés physiquement sur la surface externe des particules de silicate démontrent cette même

caractéristique.

Cette région ne permet pas de conclure avec certitude que le DMSO a été complètement expulsé de l'espace interlamellaire puisqu'il y a possibilité de superposition des bandes de DMSO avec celles du polymère. Les deux bandes du Hmagadiite/DMSO apparaissent à 3016 cm^{-1} et à 2933 cm^{-1} , elles correspondent aux étirements C-H asymétrique et symétrique respectivement.

Région $900\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$

Cette région contient une multitude de bandes vibrationnelles Si-O. Mais c'est plutôt le fait que cette partie de l'infrarouge est très riche en information concernant la conformation moléculaire des chaînes polymériques qui nous intéresse. On y retrouve toutes les absorptions associées aux vibrations de déformation C-H du squelette ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$). Une analyse approfondie de cette région pourra donc nous fournir de l'information sur la conformation des unités d'oxyéthylène interlamellaires. Si on compare les bandes observées ici avec celles existantes dans la littérature pour le polyoxyde d'éthylène^{147;148}, on peut arriver à assigner la majorité des pics. La bande apparaissant à environ 1460 cm^{-1} correspond au cisaillement des groupements CH_2 du polymère. Celle à environ 1350 cm^{-1} peut être associée à une combinaison de hochement ("wagging") des unités CH_2 et d'étirement C-C. Dans le cas de Hmagadiite-PEG 1000, une bande additionnelle se manifeste à 1383 cm^{-1} , elle correspond également au

hochement des unités CH_2 . L'absence d'une absorption à 1320 cm^{-1} , bande caractéristique du cisaillement C-H d'une conformation trans^{126;149}, suggère que le polymère adopte une conformation gauche. Cette suggestion est renforcée par la présence de bandes à 978 et 920 cm^{-1} . Ces bandes sont associées au balancement antisymétrique et symétrique, respectivement, de groupements CH_2 adoptant une conformation gauche (une seule bande à un nombre d'onde inférieur est attendue dans le cas d'une conformation trans)^{126;149-152}.

De plus, on remarque qu'il y a disparition des bandes à 1438, 1417, 1405 et 1318 cm^{-1} , bandes caractéristiques du DMSO, pour les complexes Hmag-PEG. Cette disparition nous permet d'affirmer que le DMSO est expulsé d'entre les couches lors de la réaction.

Une autre bande est observée dans cette région à environ 1630 cm^{-1} , elle correspond à la déformation δ (HOH) et indique la présence d'eau physisorbée dans le composé. Une analyse thermogravimétrique qualitative démontre que l'eau est éliminée à une température inférieure à 100°C .

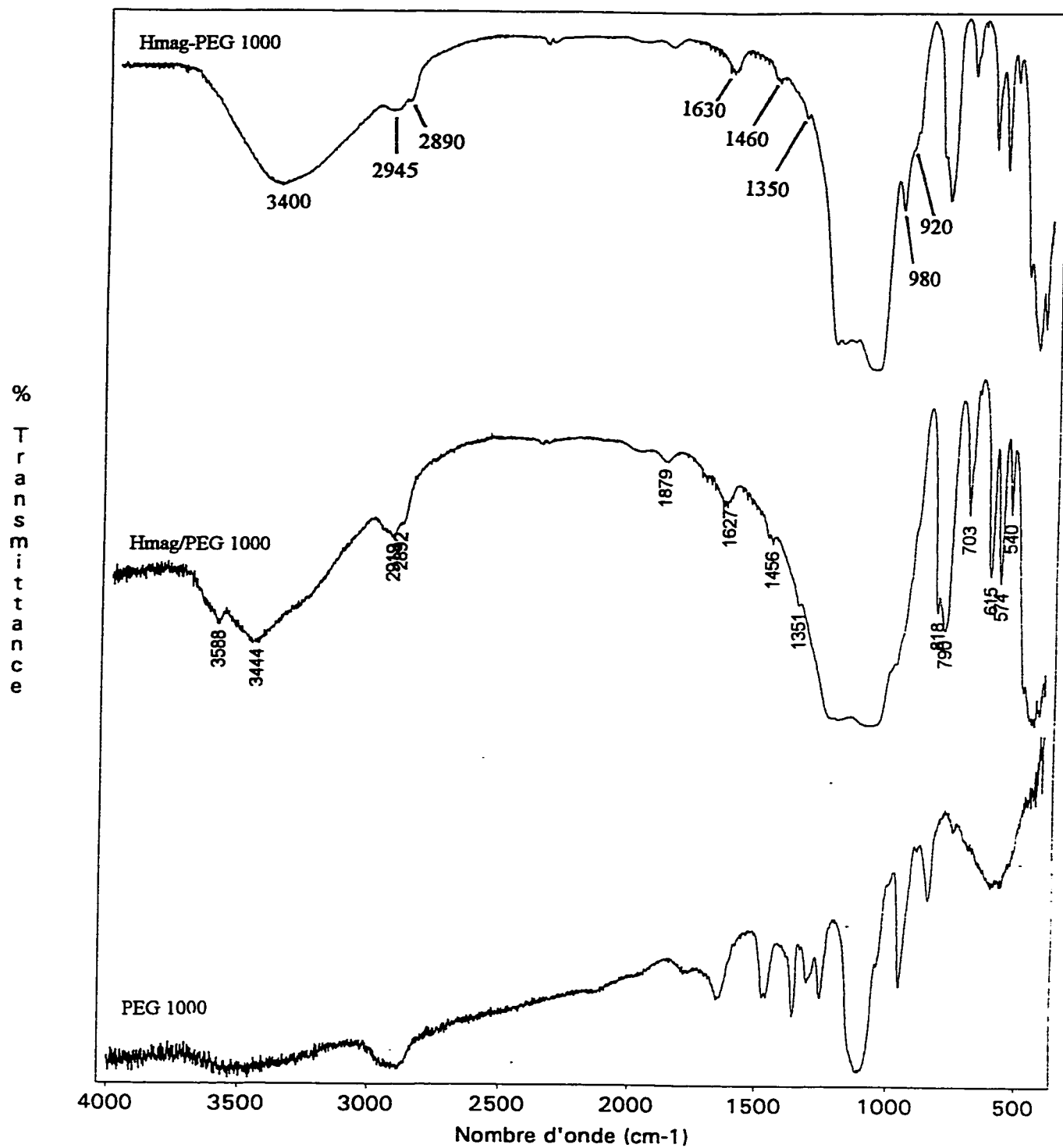


Figure 4.4 - Spectres infrarouge de Hmag-PEG 1000, de Hmag/PEG 1000 (mélange physique) et de PEG 1000

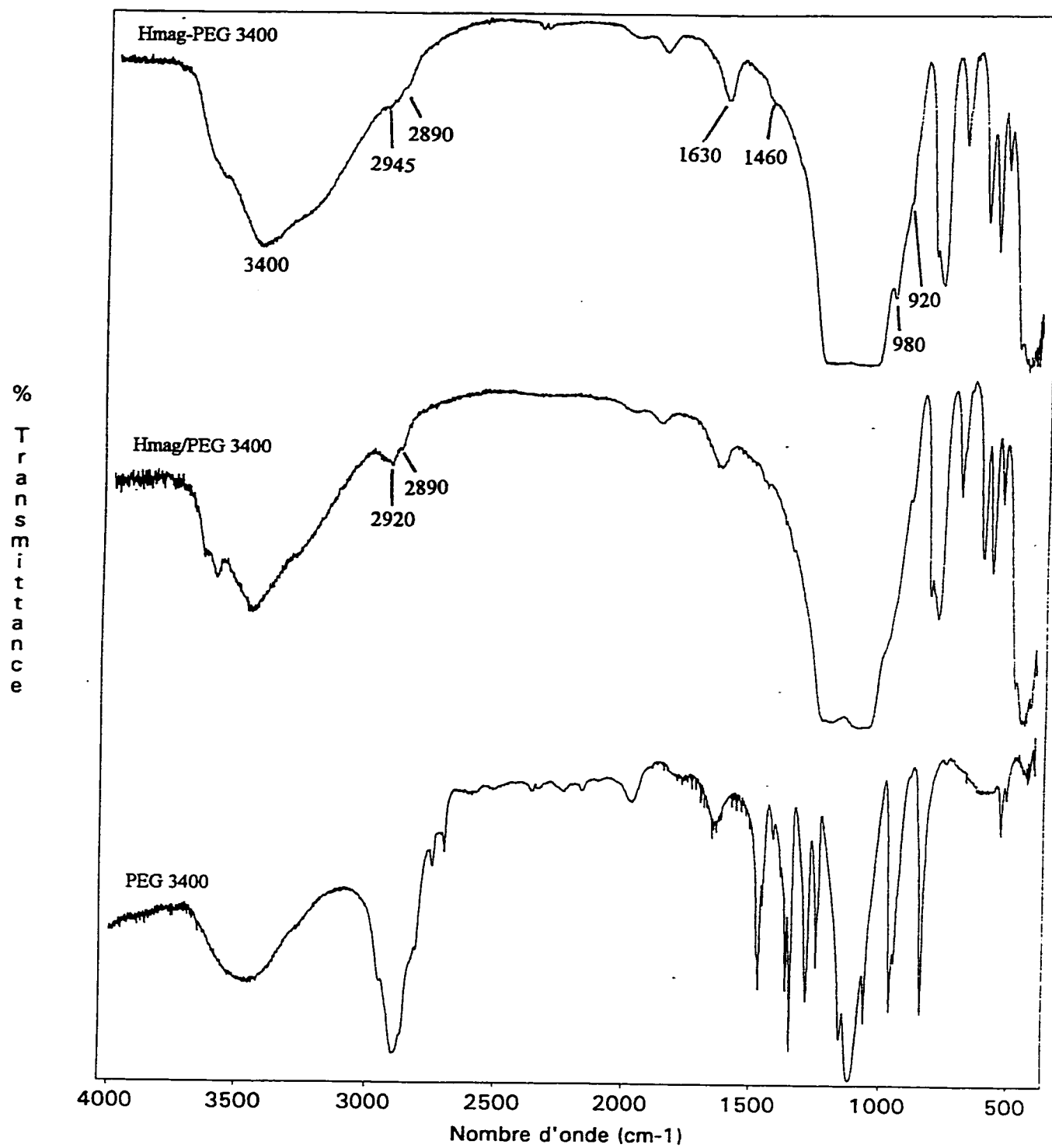


Figure 4.5 - Spectres infrarouge de Hmag-PEG 3400, de Hmag/PEG 3400 (mélange physique) et de PEG 3400

4.1.3.2 - Résonance magnétique nucléaire

4.1.3.2.1 - RMN du ^{13}C

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés pour les deux complexes Hmagadiite-PEG. Ces spectres sont représentés sur les figures 4.6 et 4.7. La polarisation croisée (CP-MAS) et le déphasage dipolaire (DD-MAS) ont été utilisés dans le but d'obtenir de l'information sur la structure interlamellaire ainsi que sur la dynamique du polymère intercalé.

Identification de l'espèce intercalée

Le spectre RMN CP/MAS du ^{13}C du polyoxyde d'éthylène pur (masse molaire moyenne de 10^5 g/mol) a déjà été publié¹²⁶ et présente deux signaux, un premier plutôt étroit à 70,6 ppm et un deuxième, ayant une largeur à mi-hauteur ($\nu_{1/2}$) d'environ 440 Hz, à 71,9 ppm. Selon les auteurs, l'observation de ces deux bandes pourrait être assignée à la présence de groupements méthylènes adoptant une conformation trans (ce signal serait celui à champ faible) ou à de fortes interactions entre les différentes chaînes de polymère. Rappelons que selon la littérature, le polyoxyde d'éthylène en solution donne un seul signal pouvant être observé dans la région 71,5-72,4 ppm¹⁵³. Le déplacement chimique exact dépend de la concentration et du rapport entre les conformations trans et gauche du polymère dans la solution¹⁵³.

Dans notre étude, le spectre de PEG 1000 montre deux bandes centrées à 72,7 et 61,7 ppm. La première bande a une largeur à mi-hauteur de 60 Hz et la deuxième bande, de faible intensité, peut être associée aux carbones en bout de chaîne. Le PEG 3400 donne une seule bande large à 72,2 ppm ayant une largeur à mi-hauteur de 800 Hz. Des études ont prouvé que les mouvements moléculaires dans les solides peuvent contribuer à l'obtention de larges signaux en RMN du ^{13}C (CP/MAS) ¹⁵⁴⁻¹⁵⁶. D'importants mécanismes d'élargissement de bandes surviennent quand les mouvements du solide interfèrent avec l'efficacité du découplage du proton ou encore avec la rotation à l'angle magique (MAS). Aussi, quand la technique de polarisation croisée est employée, non seulement les mouvements élargissent le signal, mais ils rendent aussi l'acquisition du signal plus difficile. Il a déjà été démontré pour le polyéthylène d'oxyde que c'est le mouvement de la chaîne plutôt que le mouvement de certains groupements qui produit un élargissement substantiel ¹⁵⁴. La largeur relativement plus importante de la bande observée pour le PEG 3400 peut donc être associée à un tel phénomène.

Les spectres des complexes Hmagadiite-PEG (figures 4.6 a) et 4.7 a)) sont formés d'une seule bande de résonance ayant un déplacement chimique très proche de ceux obtenus pour les polymères purs, soit de 69,9 ppm pour le complexe Hmagadiite-PEG 3400 et de 69,8 ppm pour Hmagadiite-PEG 1000. Ces signaux sont bien sûr associés aux groupements méthylènes des polymères. On observe aussi que la largeur de la résonance du polymère du complexe Hmagadiite-PEG 3400 est diminuée considérablement, de 800 Hz à 125 Hz, lors de l'intercalation. Cette diminution peut être associée au fait que, une fois intercalé, le polymère

perd de sa mobilité et que son mouvement moléculaire n'interfère plus autant avec le découplage du proton. Si on compare les déplacements chimiques observés avec celui obtenu pour Hmagadiite-éthylène glycol (HO-CH₂-CH₂-OH) ¹⁵⁷ qui est d'approximativement 65 ppm, on peut conclure que le polymère demeure intact entre les couches puisque la dépolymérisation du PEG formerait des monomères d'éthylène glycol.

D'autre part la disparition du signal à 38,47 ppm, associé au DMSO, nous assure de l'absence du solvant dans le complexe final. Ce résultat est en accord avec l'analyse des spectres IR effectuée précédemment.

Dynamique des polymères intercalés :

La technique de déphasage dipolaire permet d'obtenir de l'information semiquantitative sur la dynamique de groupements moléculaires ¹⁵⁸. C'est le rapport I_{DD}/I_0 , où I_{DD} et I_0 sont les intensités de la résonance en ¹³C obtenues avec et sans déphasage dipolaire, respectivement, qui permet d'obtenir cette information. Si un groupement moléculaire est fixe et ne peut bouger, le terme I_{DD} sera inférieur à I_0 et le rapport I_{DD}/I_0 est faible, alors qu'une molécule mobile aura un rapport I_{DD}/I_0 très proche de l'unité car la valeur de I_{DD} reste environ la même que celle de I_0 . L'atténuation du signal est décrit par l'équation suivante¹⁵⁸:

$$I_{DD} = I_0 e^{-\tau^2/(2T_2^2)} \quad (\text{équation 4.1})$$

Ainsi, l'intensité du signal diminue pendant le temps de déphasage dipolaire appliqué, τ , avec une constante de temps, T_2 , qui dépend de la mobilité du carbone.

Selon les résultats des analyses par déphasage dipolaire des polymères purs, on peut constater que le PEG 3400 est relativement plus mobile que le PEG 1000, puisqu'après avoir appliqué un temps de déphasage dipolaire de 50 μ sec, les rapports I_{DD}/I_0 sont de 0.08 pour PEG 1000 et de 0,22 pour PEG 3400. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse émise lors de l'interprétation des spectres CP/MAS des mêmes polymères, c'est-à-dire que la largeur plus considérable de la bande du PEG 3400 est associée aux mouvements qui sont, de toute évidence, plus importants dans ce polymère.

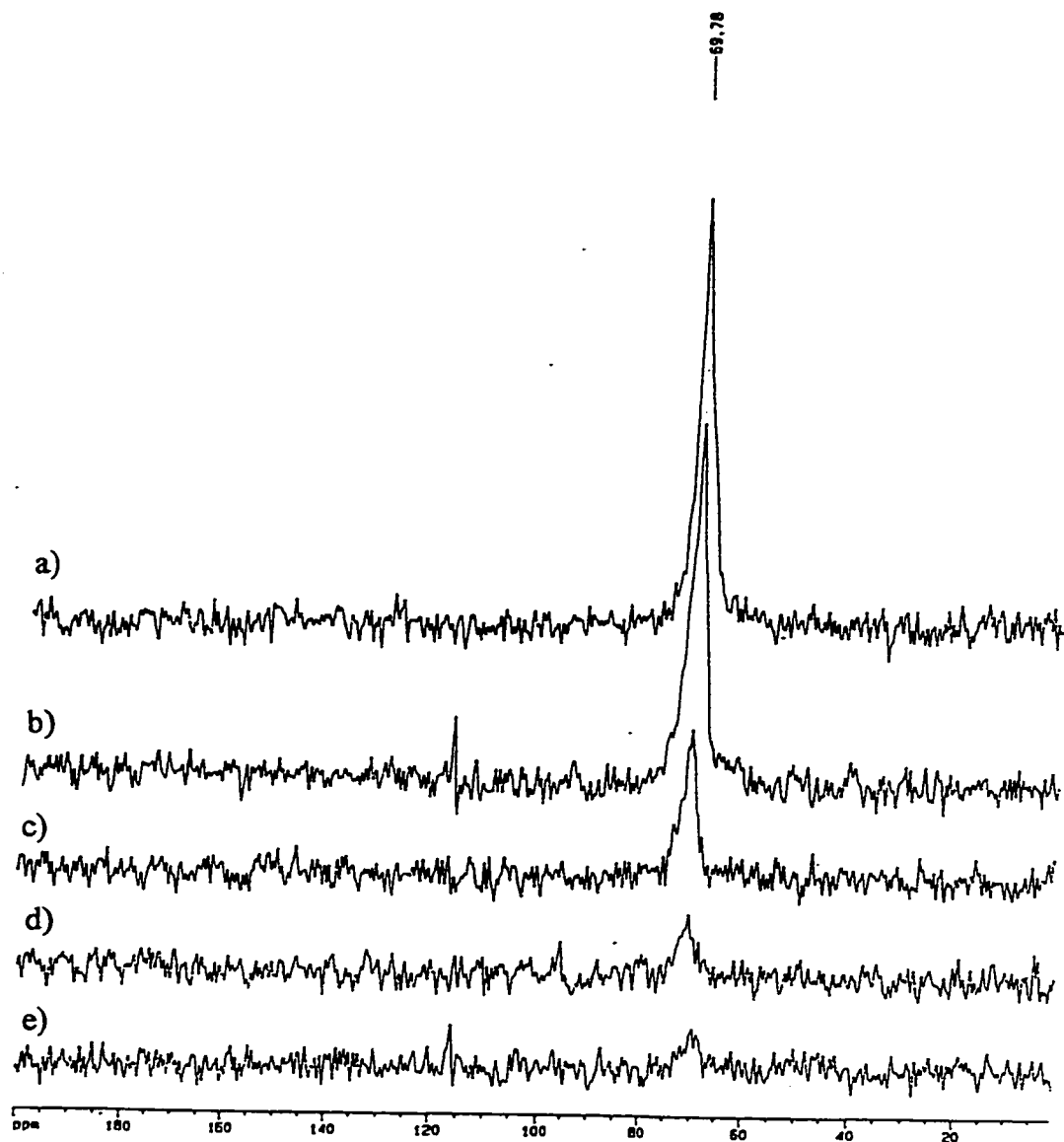


Figure 4.6 - Spectres RMN du ^{13}C de Hmag-PEG 1000 obtenus par a) polarisation croisée et par déphasage dipolaire avec différents temps de déphasage: b) 10 μsec , c) 30 μsec , d) 50 μsec et e) 70 μsec .

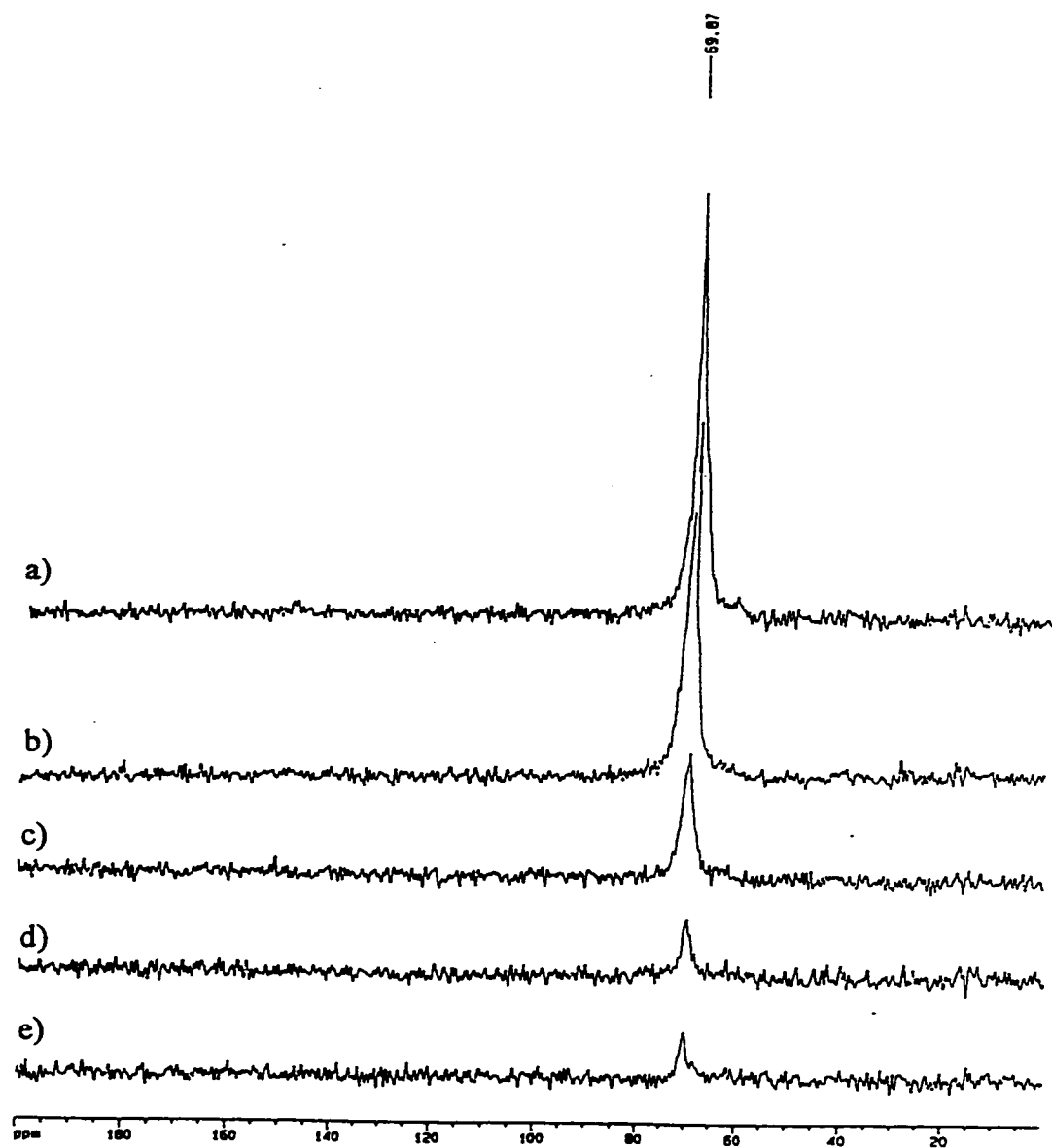


Figure 4.7 - Spectres RMN du ^{13}C de Hmag-PEG 3400 obtenus par a) polarisation croisée et par déphasage dipolaire avec différents temps de déphasage: b) 10 μsec , c) 30 μsec d) 50 μsec et e) 70 μsec .

Pour les complexes Hmagadiïte-PEG, plusieurs expériences ont été effectuées dans lesquelles différents temps de déphasage dipolaire ($\tau = 0, 10, 20, 30, 40$ et $50 \mu\text{sec}$) ont été appliqués de façon à pouvoir suivre la variation I_{DD}/I_0 de près (figures 4.6 et 4.7). Les valeurs obtenues par cette méthode indiquent que les chaînes de polymère incorporées au sein du silicate sont moins mobiles que celles des polymères purs. Les résultats sont représentés sur les graphiques des figures 4.8 à 4.11, qui montrent la variation de I_{DD}/I_0 en fonction du temps de déphasage (τ) appliqué et la variation de $\ln(I_{DD}/I_0)$ en fonction de τ^2 des deux échantillons. Selon l'équation 4.1, le graphique de $\ln(I_{DD}/I_0)$ en fonction de τ^2 donne une droite dont la pente est égale à $-1/(2T_2^2)$. Pour des valeurs de τ allant jusqu'à $40 \mu\text{sec}$, la relation est en effet linéaire et donne des valeurs de T_2 de $19.7 (\pm 0.1) \mu\text{sec}$ pour Hmag-PEG1000 et de $21.4 (\pm 0.1) \mu\text{sec}$ pour Hmag-PEG 3400 ($1/T_2$ est considéré comme étant la racine carrée moyenne de w_1 qui représente la fréquence de modulation dipolaire). Ces valeurs sont comparables à celle de $15 \mu\text{sec}$ observée pour le système kaolinite-PEG 3400¹²¹ et aux valeurs obtenues pour les systèmes magadiïte-diols pour les diol suivants : éthylène glycol ($14 \mu\text{sec}$), 1,3-propanediol ($15 \mu\text{sec}$), 1,4-butanediol ($18 \mu\text{sec}$) et 1,5-pentanediol ($20 \mu\text{sec}$)¹⁰⁷. Au-delà de $40 \mu\text{sec}$, la relation n'est plus linéaire. Ceci est probablement causé en partie par la difficulté à obtenir une mesure de l'intensité du pic résiduel (I_{DD}) et par le fait qu'après un certain temps, d'autres mécanismes de relaxation peuvent intervenir et contribuer à la diminution de la magnétisation du carbone.

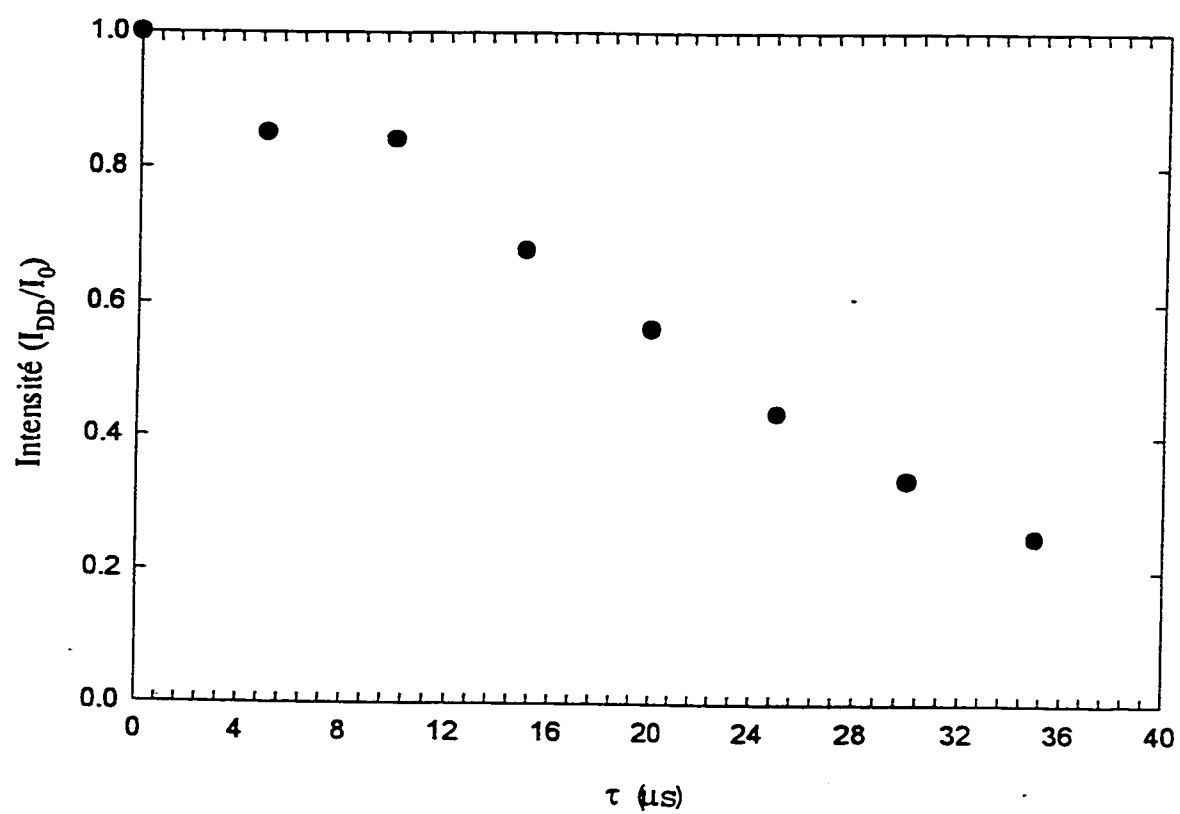


Figure 4.8 - Graphique de I_{DD}/I_0 en fonction du temps de déphasage dipolaire (τ) pour Hmag-PEG 3400

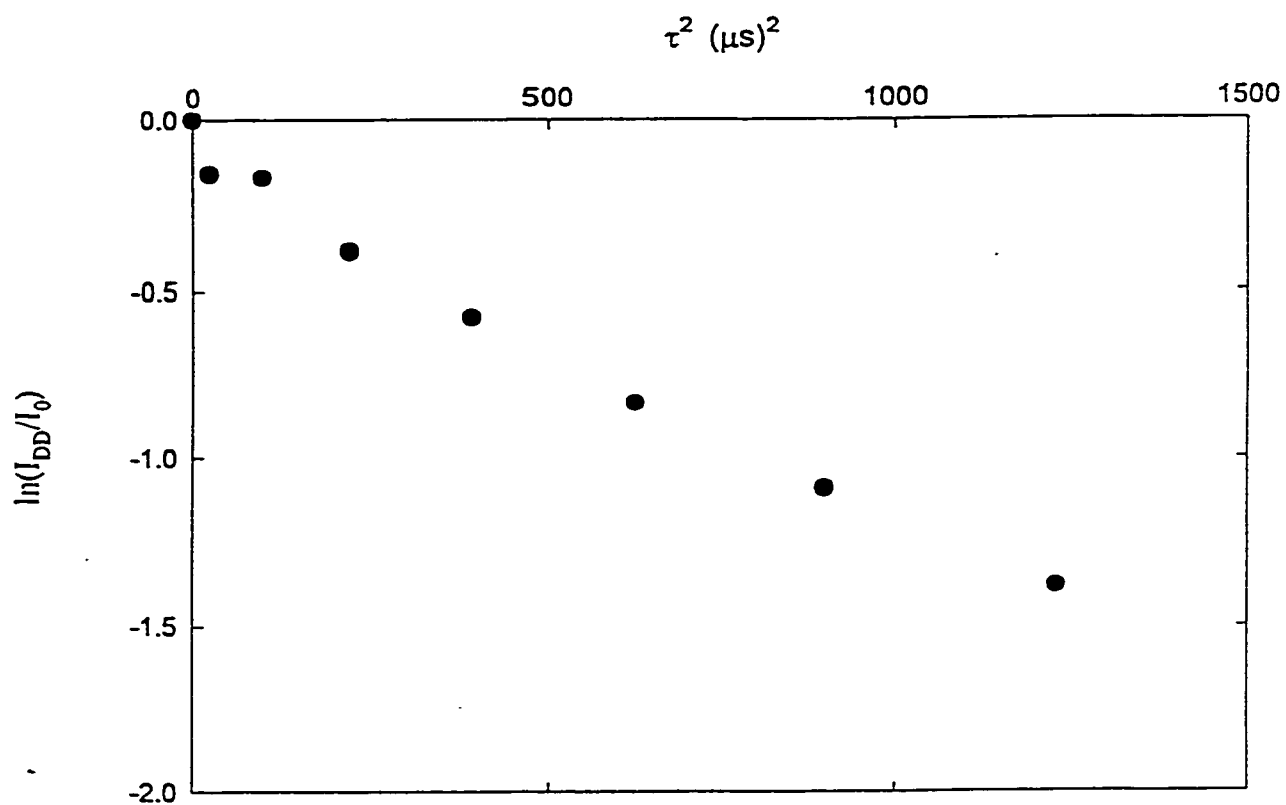


Figure 4.9 - Graphique de $\ln(I_{DD}/I_0)$ en fonction du temps de déphasage dipolaire au carré pour Hmag-PEG 3400

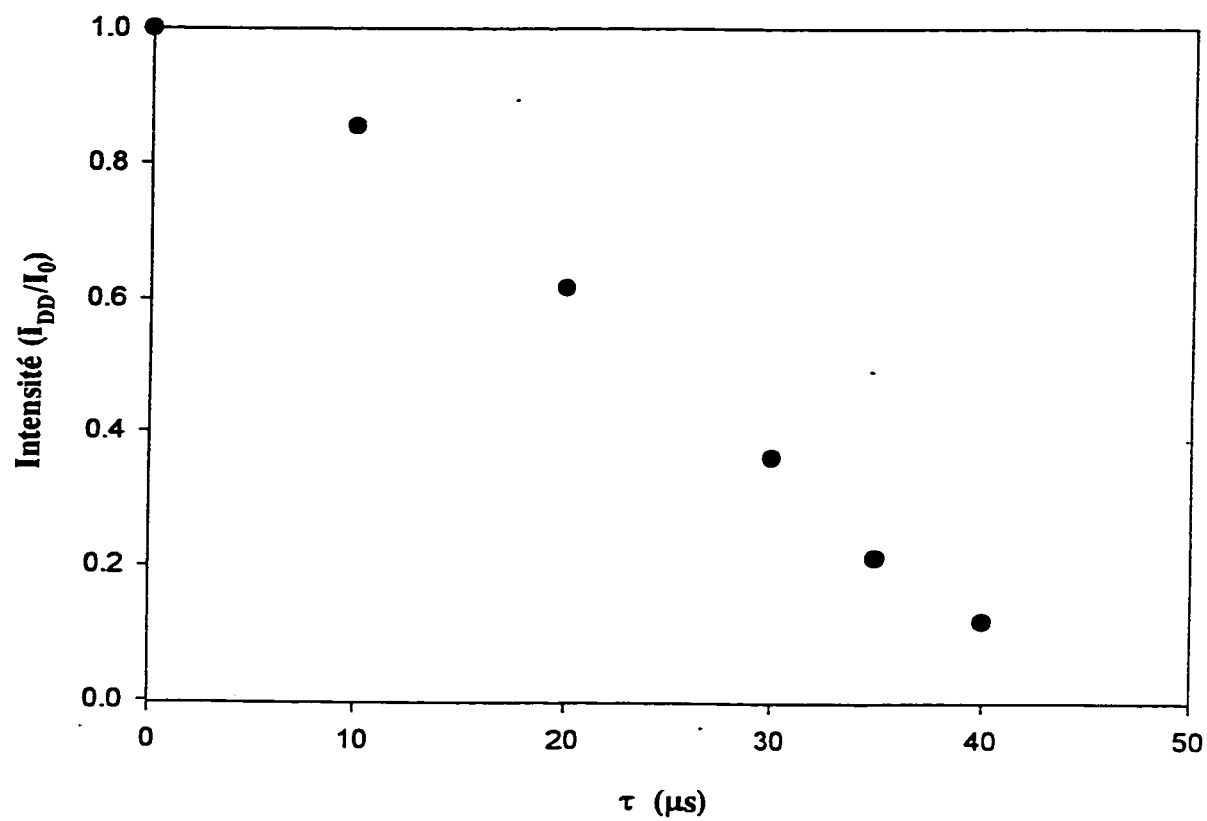


Figure 4.10 - Graphique de I_{DD}/I_0 en fonction du temps de déphasage dipolaire (τ) pour Hmag-PEG 1000

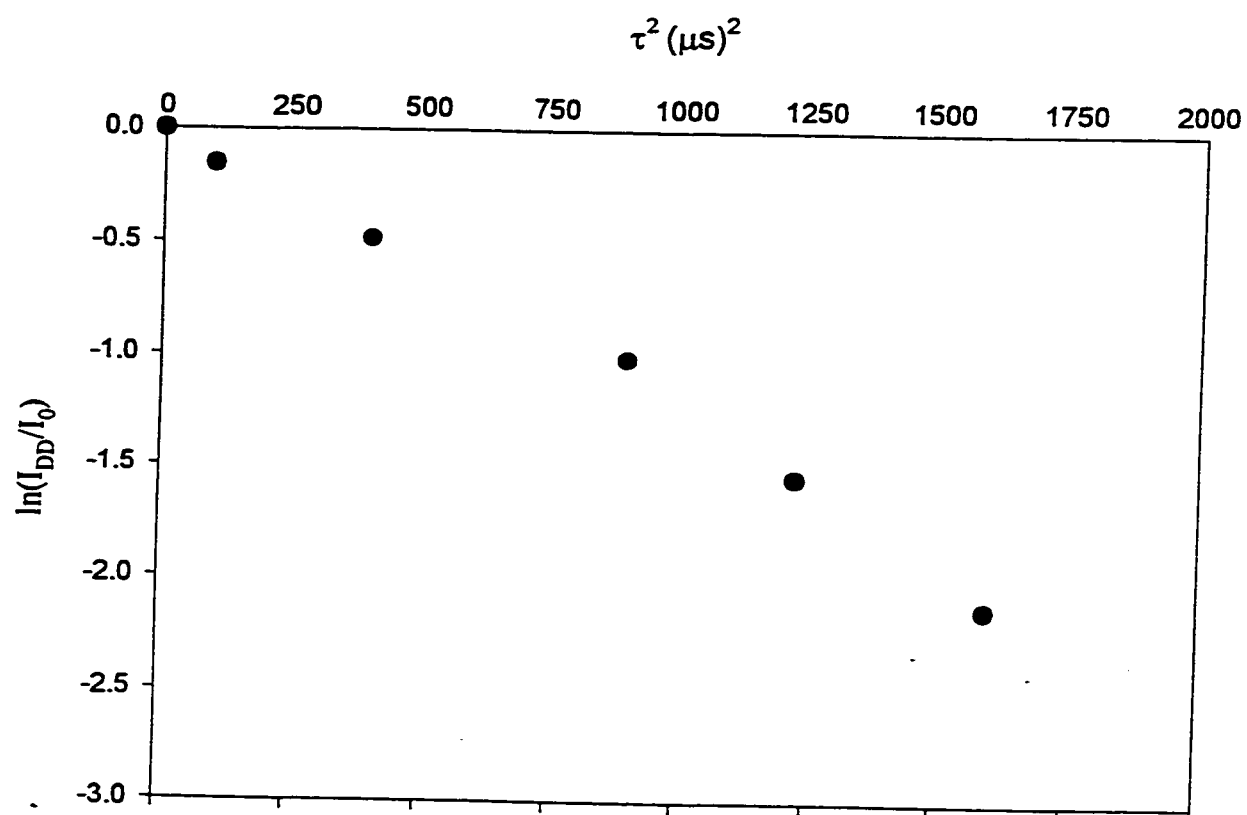


Figure 4.11 - Graphique de $\ln(I_{DD}/I_0)$ en fonction du temps de déphasage dipolaire au carré pour Hmag-PEG 1000

Les échantillons contrôles Hmag/PEG 1000 et Hmag/PEG 3400 ont également été caractérisés de la même manière. Les résultats de l'analyse par déphasage dipolaire donnent des valeurs de T_2 de $26.6 (\pm 0.1) \mu\text{sec}$ pour le mélange physique Hmag/PEG 1000 et de $28.2 (\pm 0.7) \mu\text{sec}$ pour le mélange Hmag/PEG 3400 (voir les figures 4.12 et 4.13). Il est à noter que plus les valeurs de T_2 sont faibles, plus les composés sont rigides. On peut donc conclure que l'environnement restreint qu'offre les silicates donne un degré de rigidité important aux molécules (le polyéthylène glycol dans cette étude) qui y sont incorporées.

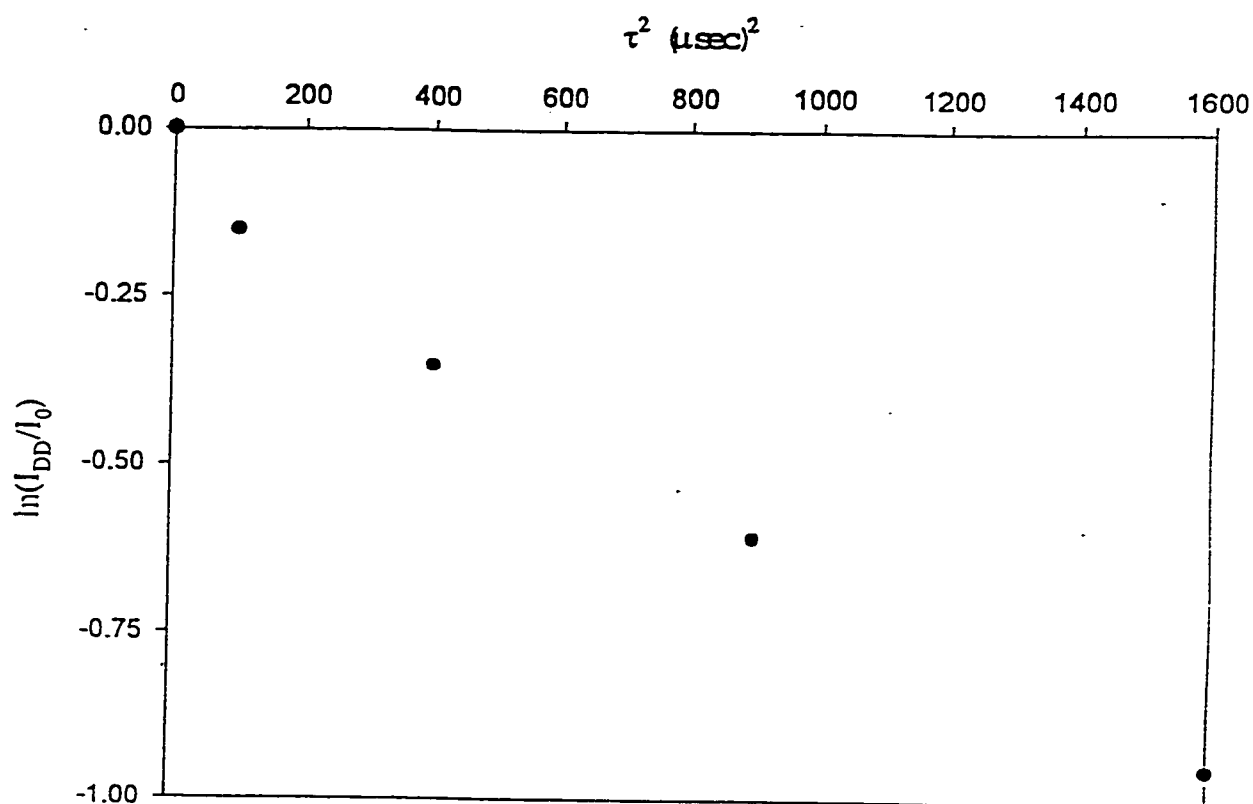


Figure 4.12 - Graphique de $\ln(I_{DD}/I_0)$ en fonction du temps de déphasage dipolaire au carré pour Hmag/PEG 3400 (mélange physique)

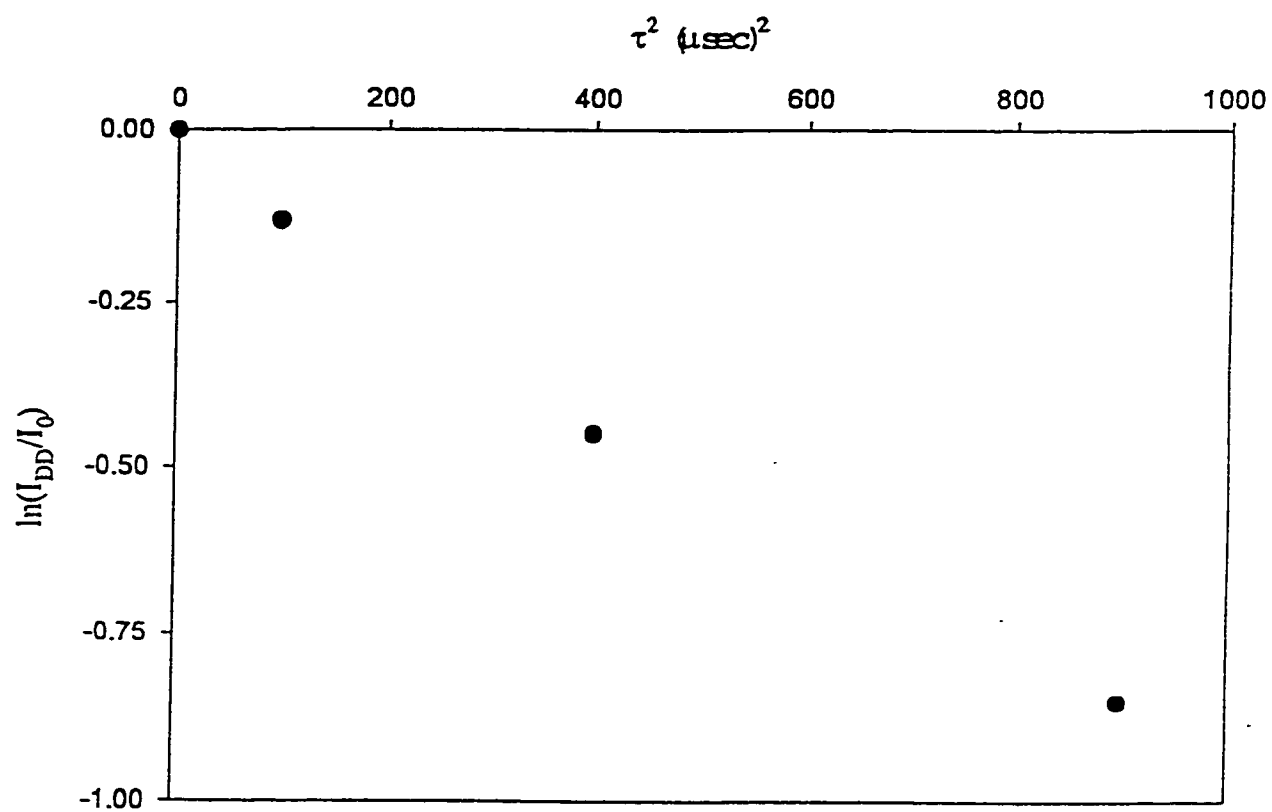


Figure 4.13 - Graphique de $\ln(I_{DD}/I_0)$ en fonction du temps de déphasage dipolaire au carré pour Hmag/PEG 1000 (mélange physique)

4.1.3.2.2 - RMN du ^{29}Si

L'analyse par RMN du silicium a été réalisée afin de s'assurer que la structure des couches de silicates n'est pas affectée par l'intercalation du polymère. Les expériences ont été effectuées en polarisation croisée ainsi qu'avec découplage du proton. C'est cette dernière technique qui nous donnera l'information recherchée puisque le spectre qui en résulte est quantitatif. Les spectres sont représentés sur la figure 4.14. Ils démontrent que la structure de la magadiïte demeure intacte une fois le polymère inséré entre les couches. Cette affirmation est basée sur le simple fait que les intensités relatives des signaux associés aux siliciums de type Q^3 (signal à -102 ppm) et de type Q^4 (signaux à environ -111, -112 et -115) sont les mêmes avant et après la réaction.

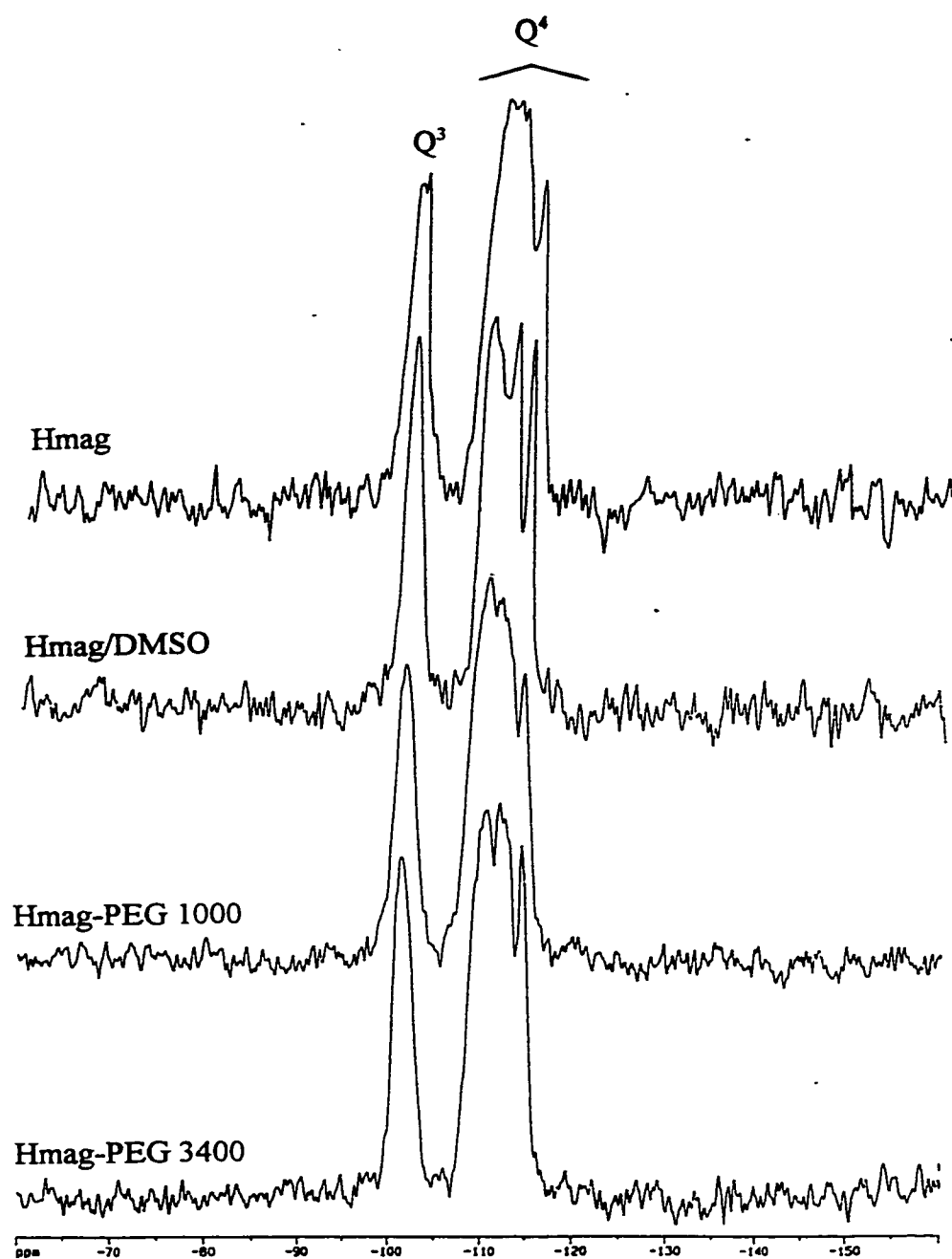


Figure 4.14 - Spectres RMN du ^{29}Si de Hmagadiite, de Hmag/DMSO, de Hmag-PEG 1000 et de Hmag-PEG 3400

4.1.3.3 - Diffraction des rayons X

Les dérivés obtenus suite à la réaction avec les polymères (PEG 1000 et PEG 3400) ont des espacements basaux de 15,8 Å et 15,6 Å, respectivement (figure 4.15), ce qui donne lieu à des espacements interlamellaires de 4,4 Å et de 4,6 Å une fois l'épaisseur de la couche de polysilicate soustraite (H-magadiite : 11,2 Å). Comme il a déjà été déterminé par infrarouge et par RMN du ^{13}C que le DMSO servant de préintercalant a été entièrement éliminé au cours de la réaction avec le polymère, il est clair que la seule espèce responsable du gonflement final est le polyéthylène glycol. Les espacements obtenus correspondent bien à ceux attendus pour des unités oxyéthylènes ou pour un arrangement en monocouche aplatie du polymère coincé entre deux couches. En effet, ces valeurs sont comparables aux résultats publiés dans différents travaux pour l'intercalation de composés organiques similaires au polyéthylène glycol. Par exemple, une région interlamellaire de 3,0 Å est observée pour l'éthylène glycol dans la Hmagadiite ¹⁰⁷ (3,7 Å dans la vermiculite ¹⁵⁹), de 4,0 Å pour 15-couronne-5 dans la Na⁺-montmorillonite ^{160;161}, 3,9 Å pour le 18-couronne-6 dans la Ba²⁺-montmorillonite ^{160;161}, 2,8 Å pour le polyéthylène glycol dans le phosphate lamellaire α -zirconium ^{134;135}, 4.5 Å pour le polyoxyde d'éthylène dans le V₂O₅ ¹³⁷ et 3,7-4,1 Å dans la kaolinite ¹²¹.

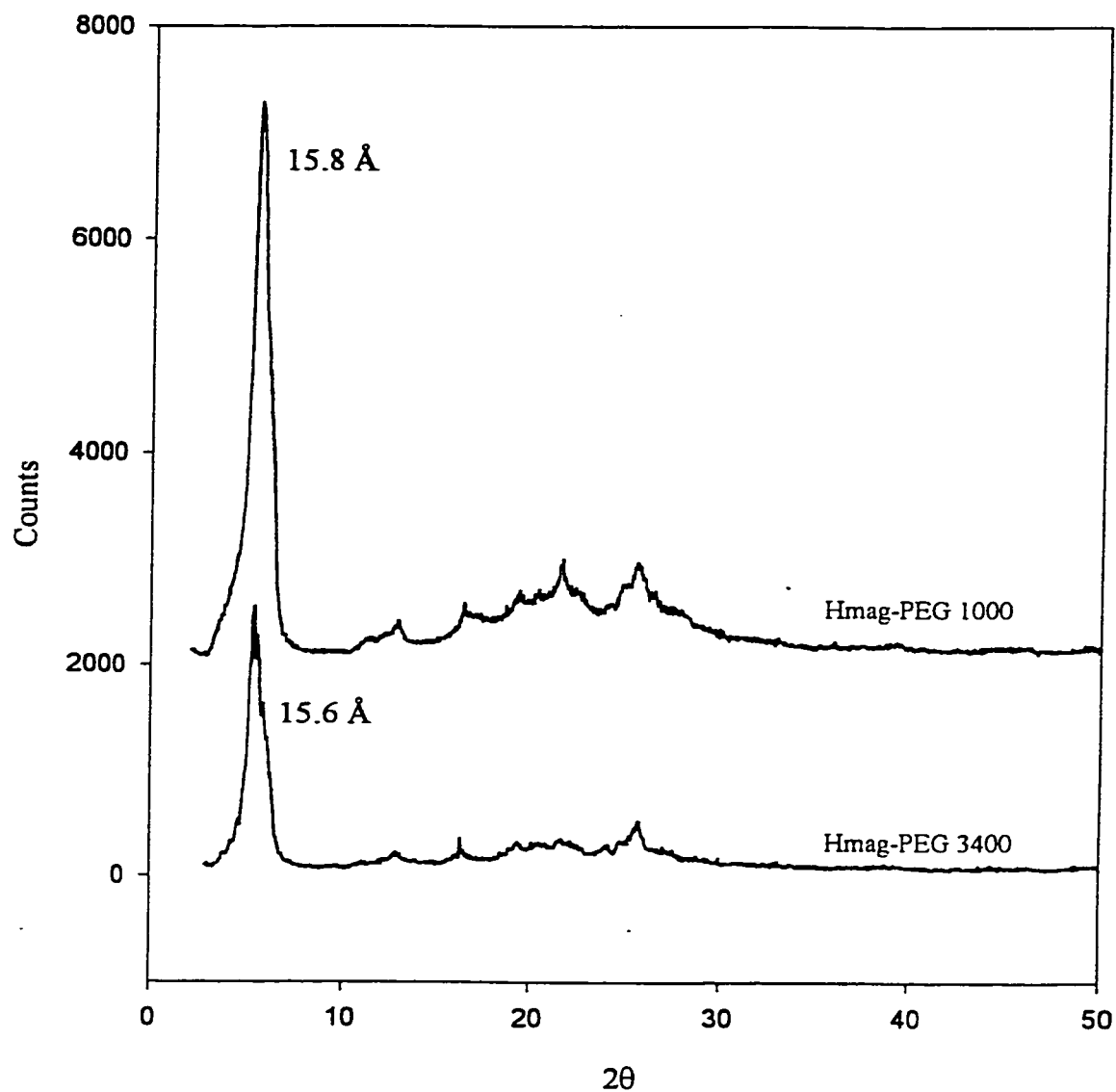


Figure 4.15 - Diagrammes de diffraction des rayons X de Hmag-PEG 1000 et de Hmag-PEG 3400 et valeur des d_{001} correspondants.

Les composés contrôles présentent des diffractogrammes très différents de ceux des nanocomposites (Figure 4.16). D'abord l'absence d'un pic d'intensité importante, correspondant au d_{001} , est marquante. On peut toutefois observer une ressemblance entre le diffractogramme de Hmagadiïte de départ et celui du Hmag/PEG 1000 dans la région 0-10°2 θ . La structure des composés Hmag/PEG 1000 et 3400 se rapproche certainement plus de celle d'un composite conventionnel que de celle d'un nanocomposite (voir Figure 4.1).

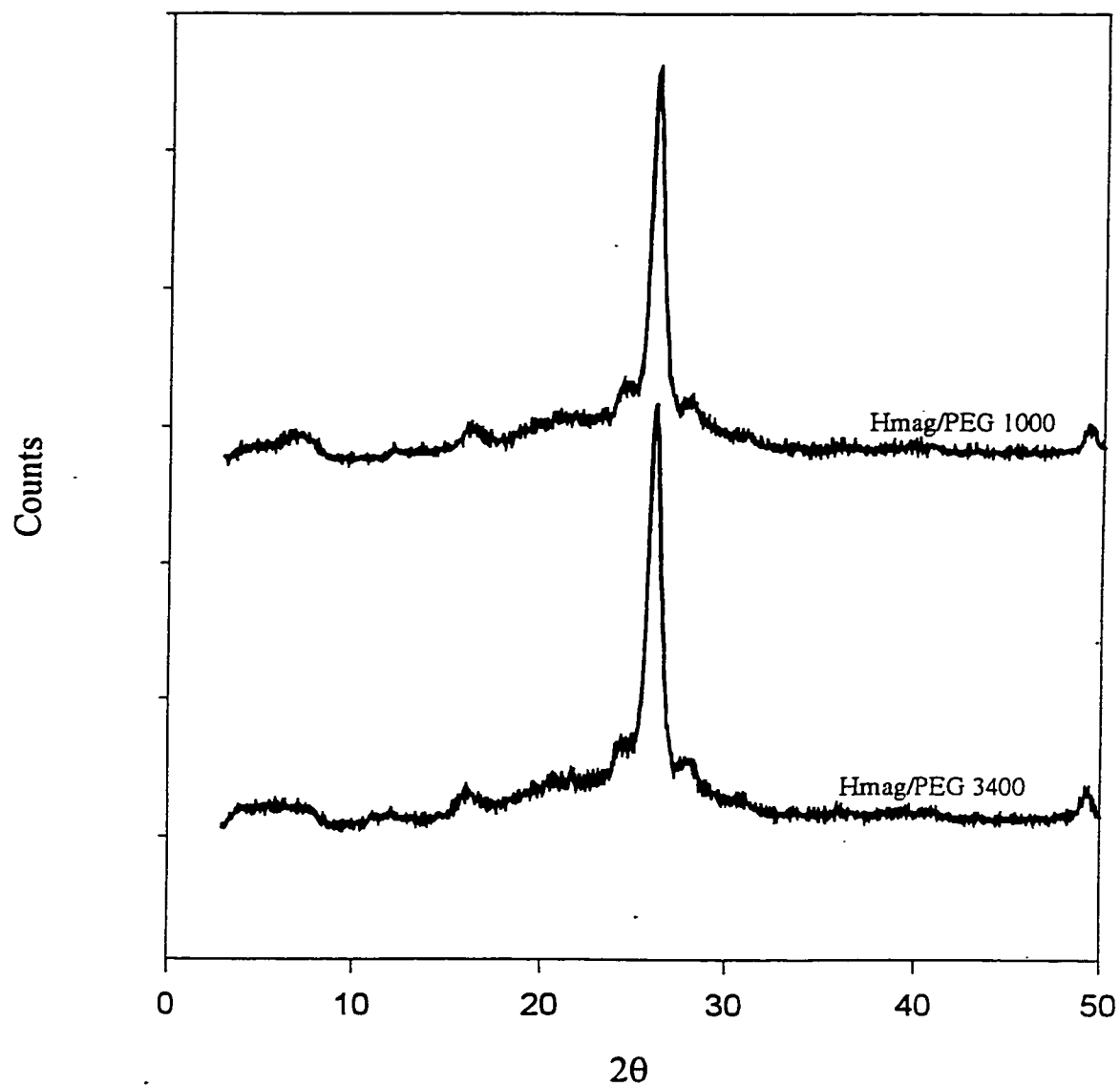


Figure 4.16 - Diagrammes de diffraction des rayons X de Hmag/PEG 1000 (mélange physique) et de Hmag/PEG 3400 (mélange physique).

4.1.3.4 - Analyse élémentaire

Hmag-PEG 1000 et Hmag-PEG 3400 ont été analysés pour leur contenu en carbone et en hydrogène. L'analyse a été exécutée à température élevée ($>1000^{\circ}\text{C}$) afin d'assurer la combustion totale du nanocomposite. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 - Résultats de l'analyse élémentaire de Hmag-PEG 1000 et de Hmag-Peg 3400

	% C	% H
Hmag-PEG 1000	74	16
Hmag-PEG 3400	71	17

La formule chimique des deux composés a été calculée à partir de ces résultats, elle donne $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)_{3,07}$ pour Hmag-PEG 1000 et $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)_{2,92}$ pour Hmag-PEG 3400. Les formules calculées pour les deux échantillons nous indiquent que la surface d'une unité cellulaire de la magadiite est occupée par trois unités $(\text{OCH}_2\text{CH}_2-)$. Si l'on s'intéresse au nombre exact d'unités oxyéthylènes pouvant être accommodé par $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$, il est important de connaître les dimensions d'une unité cellulaire. Or les seules valeurs existantes dans la littérature datent de plusieurs années. Toutefois, comme plusieurs autres auteurs, nous avons choisi de nous y référer. Ainsi selon Lagaly ⁶³, l'aire qu'offre la surface interlamellaire d'une unité $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$ est de $52,8 \text{ \AA}^2$. Sachant que l'aire approximative d'une unité oxyéthylène est de $14 \text{ \AA}^2$ (déterminée à l'aide du modèle moléculaire de précision de Corey-Pauling), une unité $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$ peut accueillir environ 3,8 unités OCH_2CH_2 . Selon ces résultats, il reste de

l'espace inoccupé dans la région interlamellaire de Hmagadiite.

4.1.3.5 - Calorimétrie différentielle à balayage

Les analyses des deux polymères purs (polyéthylène glycol 1000 et 3400) ont d'abord été effectuées et démontrent des pics endothermiques à 59°C (PEG1000) et à 67°C (PEG3400) associés au point de fusion des polymères (Figures 4.17 a) et 4.18 a)). Ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature. Quand les nanocomposites Hmag-PEG 1000 et 3400 ont été étudiés, les pics endothermiques attendus pour la fusion des polymères sont absents (Figures 4.17 c) et 4.18 c)). Cette même observation a également été rapportée par Aranda et Ruiz-Hitzky qui ont noté l'absence du pic endothermique à 72°C associé à la fusion du POE dans le composé POE/Mⁿ⁺-montmorillonite ⁵⁸ et par Tunney et Detellier pour le composé Kao-PEG 3400 ¹²¹. Cette remarque importante confirme que les chaînes de polymère sont dans différents "états d'agrégation" selon qu'elles sont sous leur forme pure ou sous une forme intercalée.

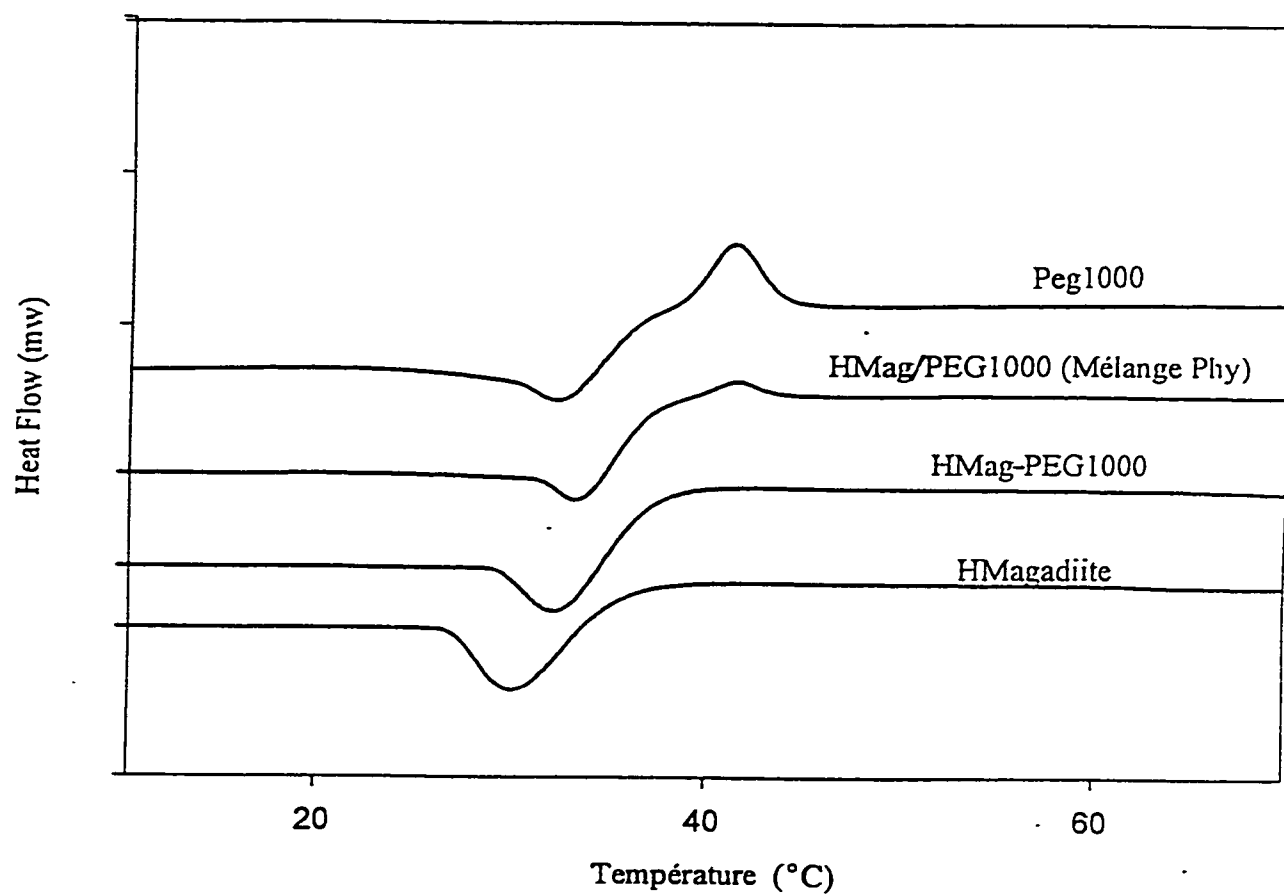


Figure 4.17 - Courbes de calorimétrie différentielle à balayage pour Hmagadiite, Hmag-PEG 1000, Hmag/PEG 1000 (mélange physique) et PEG 1000.

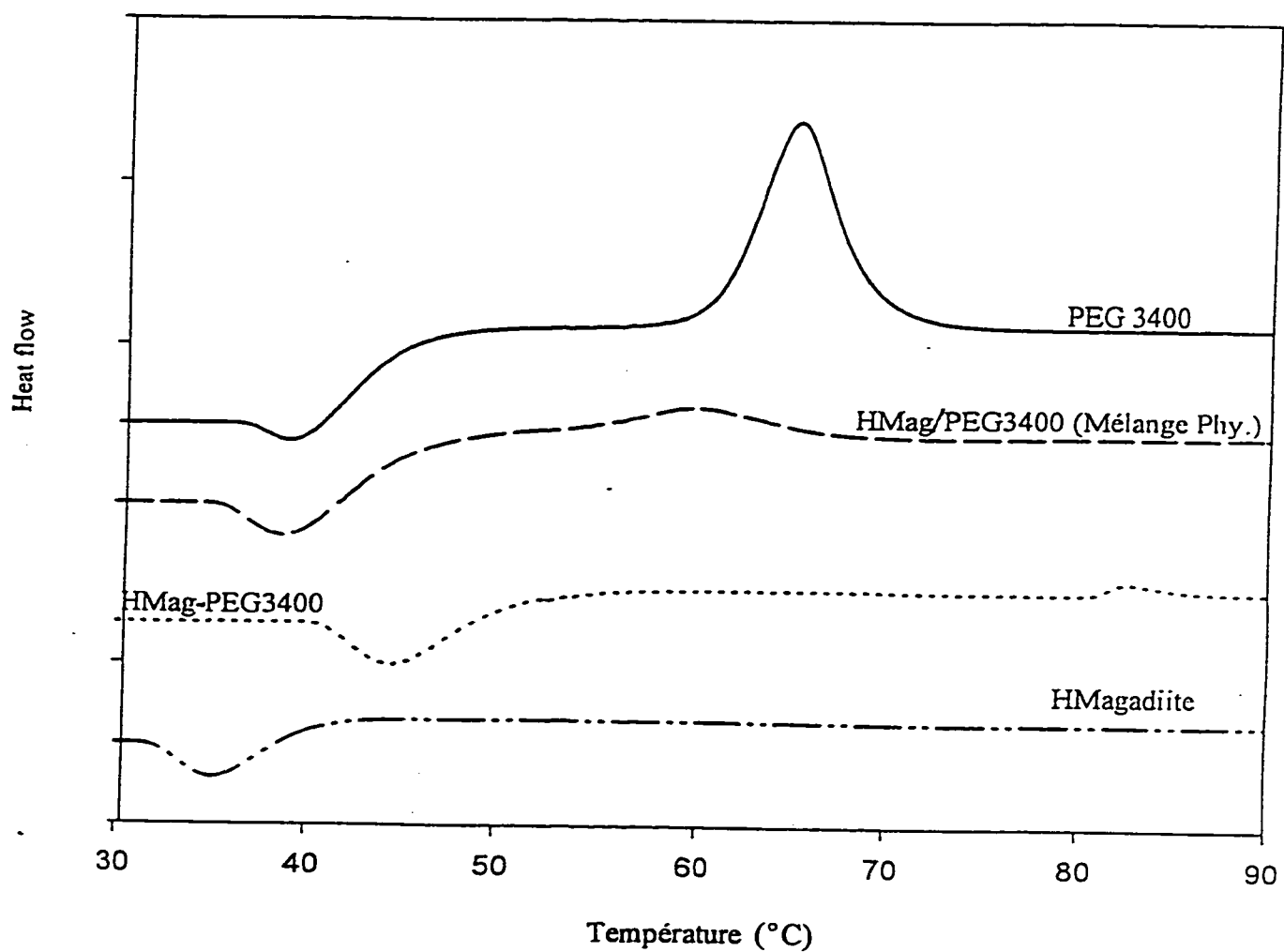


Figure 4.18 - Courbes de calorimétrie différentielle à balayage pour Hmagadiite, Hmag-PEG 3400, Hmag/PEG 3400 (mélange physique) et PEG 3400.

Il est important de noter que chacune des courbes présentées sur les figures 4.17 et 4.18 montre une déviation négative à des températures variant de 35 à 50°C. Cette déviation, associée à un évènement thermodynamique, est bien connue des analystes thermiques qui la caractérisent comme étant un phénomène transitoire de départ ("starting transient"). Ce phénomène est causé par une différence de capacité calorifique entre la référence et l'échantillon au début du chauffage. Puisque la capacité calorifique est directement reliée à la masse, cette déviation de la ligne de base indique que le récipient de référence est trop léger pour compenser la masse de l'échantillon. Cet effet est d'autant plus marqué que la vitesse de chauffage est importante. En général, cette partie de la courbe n'est pas présentée dans les publications ou ouvrages de référence. Dans notre cas, puisque le phénomène est voisin de la transition solide-liquide qui nous intéresse, nous avons choisi de le montrer. Pour que ce phénomène transitoire ait lieu à des températures inférieures, il aurait fallu travailler avec un instrument pouvant être refroidi par de l'azote liquide, or un tel instrument n'était pas à notre disposition. Il est également possible de minimiser l'effet en utilisant un récipient de référence plus lourd que celui de l'échantillon, mais faute de récipients différents et surtout parce que l'interprétation des résultats n'est pas affectée par la présence de ce pic, nous avons jugé satisfaisantes les analyses effectuées telles que présentées. Finalement, bien que la température à laquelle l'évènement se produit puisse varier d'une analyse à l'autre, cela n'a aucun effet sur les températures des transitions des échantillons à analyser.

Les échantillons contrôles ont également été analysés par calorimétrie différentielle à balayage (Figure 4.17 b) et 4.18 b)). Cette fois-ci, les pics endothermiques sont toujours présents mais ils semblent être légèrement déplacés à basse température. Le déplacement des bandes peut être expliqué par le simple fait que les polymères se retrouvent dans un mélange. En effet, pour la majorité des composés, la pureté de l'échantillon a un effet important sur la hauteur et la largeur du pic endothermique associé à la fusion car la fraction d'échantillon fondu à une température donnée varie en fonction de la pureté du composé ¹⁶². La technique de calorimétrie différentielle à balayage peut, si désiré, être utilisée pour déterminer le degré de pureté d'un échantillon ¹⁶².

Cette analyse nous permet de faire une distinction importante entre deux échantillons, un premier dans lequel le polymère est intercalé dans le polysilicate lamellaire et un deuxième dans lequel le polymère est physisorbé à la surface du polysilicate lamellaire.

4.1.4 - Conclusion

Dans cette partie, l'intercalation d'un polymère dans la magadiite acidifiée (Hmagadiite) est reportée pour la première fois. La distinction entre les composés intercalés et ceux formant des mélanges physiques a été effectuée par l'utilisation de différentes méthodes de caractérisation. Les résultats obtenus prouvent que l'incorporation de polyéthylène glycol au sein de la structure lamellaire de Hmagadiite a été conduite avec succès et a mené à la formation de composés lamellaires. L'approche utilisée pour l'incorporation est remarquable

car elle ne nécessite pas la préintercalation par un surfactant cationique de type alkylammonium à longue chaîne comme le font la majorité des autres méthodes d'intercalation de polymères 57;67;68;114-118;122;129;130;163-166. Finalement, l'intercalation de polyéthylène glycol ayant une masse moléculaire plus élevée n'a pu être accomplie car le polymère fondu possède alors une viscosité trop importante.

4.2 - Nanocomposites polymère-NaMagadiite

Nous avons déjà vu qu'il existe peu de nanocomposites impliquant NaMagadiite et, à notre connaissance, le seul ayant mené à la formation d'un nanocomposite intercalé, celui impliquant le polyacrylonitrile, a été synthétisé par polymérisation *in-situ*. Or il nous a cru bon d'élargir l'étude de la formation de nanocomposite intercalé en utilisant une route de synthèse différente. Le travail effectué sur la synthèse de nanocomposites polymère-NaMagadiite intercalés est décrit dans cette section.

4.2.1 - Intercalation de surfactants cationiques

Comme mentionné précédemment, les polysilicates lamellaires comportent des ions Na^+ ou K^+ hydratés. Dans le cadre de la synthèse de nanocomposites polymère-NaMagadiite, l'échange des ces ions par des surfactants cationiques, incluant les ions ammoniums primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire, a pour but de rendre la surface de silicate organophile

(elle est normalement hydrophiliqe) afin de permettre l'incorporation de polymères. Giannelis a rapporté ¹¹⁶ plus précisément que le rôle des cations alkylammoniums dans les organosilicates est de diminuer l'énergie de surface de la partie inorganique en plus d'augmenter les caractéristiques de mouillage avec le polymère. De plus, dans certains cas particuliers, les cations alkylammoniums peuvent fournir des groupements fonctionnels pouvant réagir avec le polymère ou encore pouvant initier la polymérisation de monomères. La préintercalation de NaMagadiite par un alkylammonium est donc une étape importante avant de procéder à l'intercalation du polymère ou d'autres composés organiques.

L'intercalation de plusieurs cations organiques ^{63;75;164;167}, par échange cationique, a été étudiée peu de temps après la découverte des polysilicates lamellaires. Quelques études se sont spécialement consacrées à la magadiite ^{63;67;75;167}. Ce type d'échange conduit à la formation de dérivés organiques de la magadiite. McAtee *et al.* ont été les premiers à s'intéresser à ce genre d'intercalation et ce, seulement un an après la découverte de la magadiite ⁷⁵. Leurs efforts ont toutefois été sans succès puisqu'ils ont rapporté des résultats négatifs pour l'intercalation de différentes amines ioniques. Heureusement, d'autres groupes ont poursuivi la recherche. L'équipe Lagaly-Beneke a grandement contribué à l'avancement de ce domaine ^{63;80;167} en introduisant dans la magadiite plusieurs ions alkylammoniums dont la chaîne organique comporte de un à dix-huit atomes de carbone. Ils ont remarqué que selon la longueur de la chaîne et le solvant utilisé, les ions peuvent former des monocouches ou des bicouches et que l'angle d'inclinaison par rapport à la couche de silicate peut aussi varier. Les espacements

basals des composés résultants varient de 14,0 Å à 64,0 Å (cas de l'octadécylammonium dans l'eau ¹⁶⁷). La possibilité de synthétiser des dérivés organiques de polysilicates lamellaires a donné naissance à d'autres travaux qui se sont concentrés sur l'intercalation d'ions alkylammoniums ^{66-68;91;92;109;164;168;169}. Wang *et al.* ^{67;68} ont approfondi l'étude de l'échange ionique de l'octadécylammonium ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+$) en présence de l'amine neutre correspondante ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$) dans la magadiïte, ils ont montré que trois composés différents peuvent être obtenus. Ces composés seront discutés dans la section qui suit.

4.2.1.1 - Préparation

0,8 ml d'acide chlorhydrique 12 M et 5,40g d'octadécylamine (donnant un rapport molaire alkylammonium: alkylamine de 1:1) ont été ajoutés à une solution composée de 20,0 ml d'éthanol et de 180 ml d'eau. 2,0 g de NaMagadiïte ont été incorporés à ce mélange, qui a été ensuite agité pendant 24 heures à 65°C. Le lavage du produit résultant, NaMagadiïte/OTDA, s'est avéré être très important puisque trois composés différents peuvent être obtenus dépendamment de la quantité de solvant utilisée. Quand le lavage a été effectué avec un minimum d'éthanol chaud le composé résultant est NaMagadiïte/OTDA63, s'il a plutôt été réalisé avec une portion de 200 ml d'éthanol (100%), une portion de 150 ml d'éthanol (50%) et deux portions de 150 ml d'éthanol (25%) le composé NaMagadiïte/OTDA39 a alors été obtenu et finalement quand une très grande quantité d'éthanol a été utilisée sur le produit, le composé NaMagadiïte/OTDA14 a été récupéré. Dans les trois cas, le lavage a été terminé

par un traitement avec de l'eau jusqu'à ce que le filtrat ne contienne plus d'ions chlorures.

4.2.1.2 - Caractérisation

4.2.1.2.1 - Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des différents produits intercalés, NaMagadiite/OTDA63,39 et 14, sont présentés à la figure 4.19. Le premier possède un espacement basal de 63,1 Å, le deuxième de 39,0 Å et le dernier de 14,0 Å. Des résultats similaires ont déjà été rapportés dans la littérature ^{68;80} et correspondraient respectivement à un arrangement en bicouches d'alkylammoniums/alkylamines, à un arrangement en monocouche d'alkylammoniums/alkylamines et à un arrangement formant une monocouche latérale d'alkylammoniums. La figure 4.20 présente les schémas des différents arrangements des alkylammoniums et des alkylamines dans l'espace interlamellaire des trois composés.

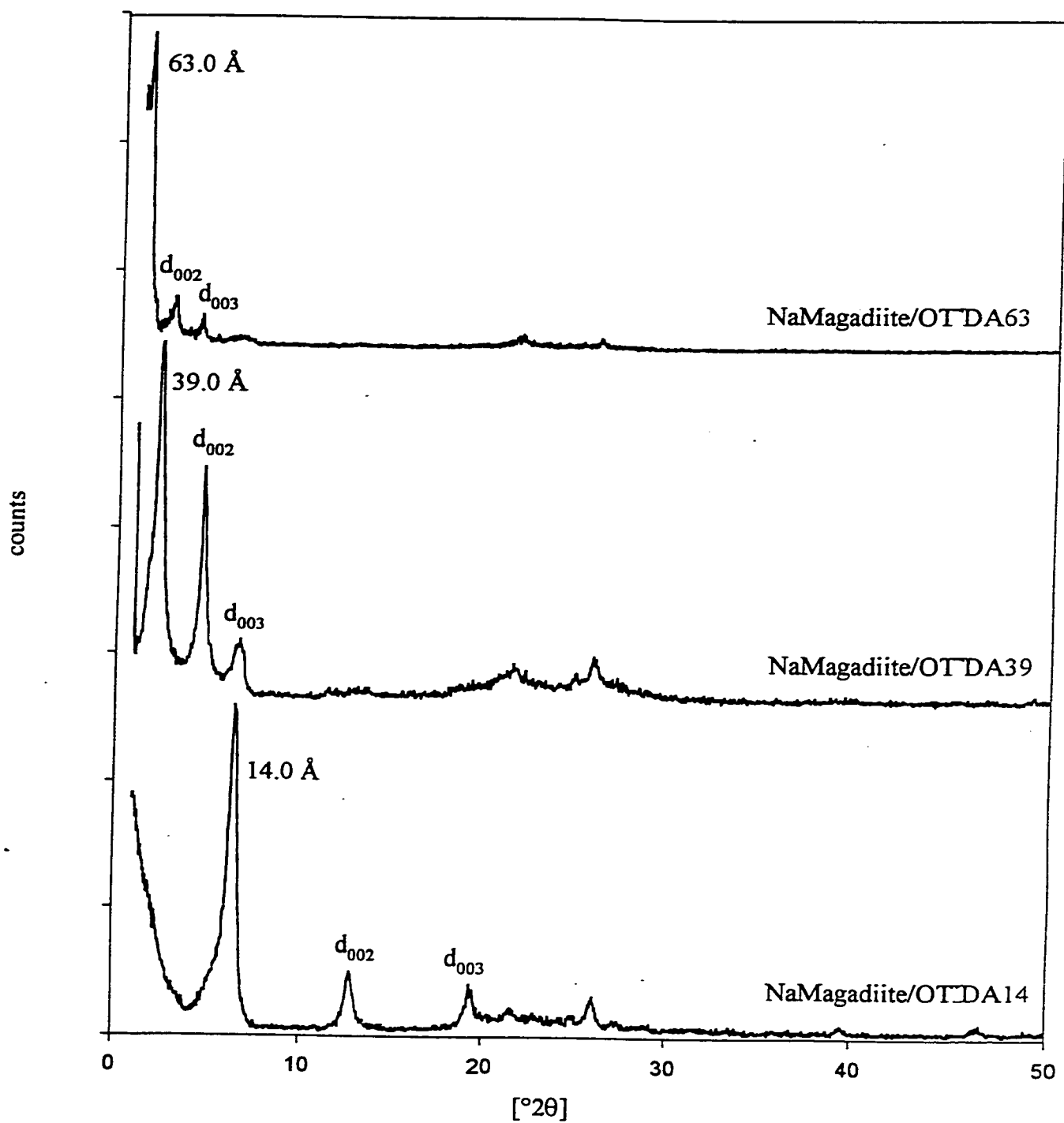
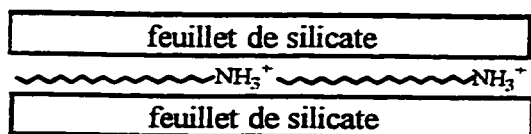
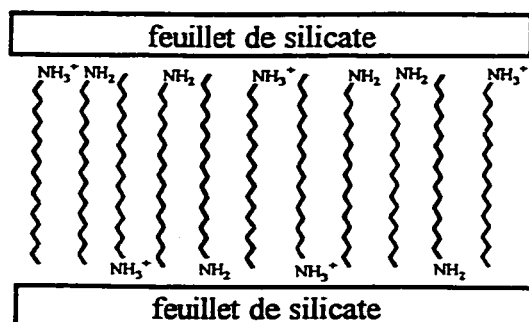


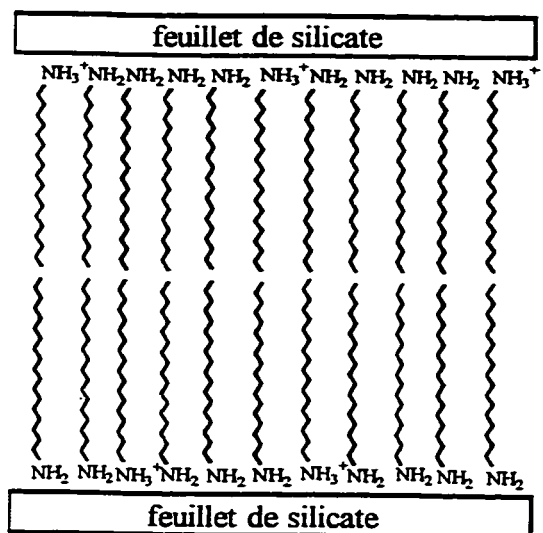
Figure 4.19 - Diffractogrammes des différents produits résultants de l'intercalation de OTDA dans NaMagadiiite.



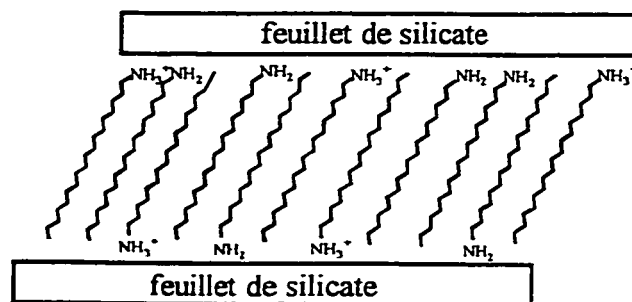
a) NaMagadiite/OTDA14



b) NaMagadiite/OTDA39



c) NaMagadiite/OTDA63



d) NaMagadiite/OTDA39
(selon la référence 68)

Figure 4.20 - Représentations schématiques des composés NaMagadiite/OTDA14, NaMagadiite/OTDA39 et NaMagadiite/OTDA63

Pour NaMagadiite/OTDA63, l'entre-couche augmente de façon remarquable puisqu'elle passe de 4,3 Å (15,5 Å-11,2 Å) à 51,9 Å (63,1 Å-11,2 Å). Ce gonflement peut être expliqué par le modèle de la figure 4.20.c) dans lequel les ions alkylammoniums, qui ont leur chaîne orientée perpendiculairement aux couches de silicate, sont disposés en bicouches entre ces dernières ⁸⁰. Pour estimer la distance entre les couches, des calculs de longueur de chaîne ont été effectués en considérant une conformation trans des chaînes, cette conformation a été confirmée par spectroscopie infrarouge (voir section 4.2.1.2.5). On obtient ainsi un modèle caractérisé par un d_{001} de 61,8 Å en tenant compte uniquement de l'épaisseur de la couche de silicate et de la longueur d'une molécule d'octadécylammonium, qui est d'environ 25,3 Å. Cette structure peut être suffisamment stable seulement si des molécules additionnelles d'alkylamine sont intercalées entre les ions ammoniums. La région interlamellaire du composé NaMagadiite/OTDA39 est passée, quant à elle, de 4,3 Å à 27,8 Å (39,0 Å-11,2 Å) et correspondrait à une monocouche d'ions ammoniums perpendiculaires aux couches de siloxane (Figure 4.20.b)). Selon les calculs un tel agencement donnerait lieu à un d_{001} de 36,5 Å, en considérant l'épaisseur de la couche et la longueur de la chaîne. Dans cette organisation, des amines neutres doivent également se trouver entre les ions alkylammoniums afin d'éviter l'affaissement de ces derniers. Cette explication ne correspond toutefois pas à une interprétation de la littérature ⁶⁸ pour décrire le même espacement basal d'un composé formé à partir de NaMagadiite et de l'octadécylammonium. En effet, dans cet article ⁶⁸, les auteurs expliquent que cet espacement basal de 38,2 Å résulte d'un arrangement de type paraffine (figure 4.20 d)) dans lequel les ions ammoniums et les amines neutres sont inclinés et forment

un angle d'environ 65° avec la couche de silicate. Pour être stable, ce composé doit également contenir une certaine quantité d'amines en plus des ions ammoniums qui substituent les ions sodiums. Toutefois les calculs expliquent cette hypothèse d'une manière moins satisfaisante. Et finalement, le composé NaMagadiite/OTDA14 possède un espace interlamellaire de 2,8 Å qui correspond parfaitement bien avec une monocouche latérale d'alkylammonium où les chaînes d'alkylammonium sont disposées parallèlement aux couches de siloxane (Figure 4.20 a)).

On peut aussi remarquer, pour les trois dérivés organiques de NaMagadiite, la présence d'une bande à une valeur de 2θ d'environ 26 (correspondant à un espacement de 3,44 Å). Cette bande est associée à la diffraction à partir du plan 014 de la magadiite et nous indique que la structure de la magadiite est sûrement préservée suite à l'intercalation de l'octadécylammonium. Cette supposition devra toutefois être appuyée par une analyse RMN du ^{29}Si .

4.2.1.2.2 - Analyse élémentaire

Les analyses chimiques des différents composés ont été effectuées pour déterminer leur contenu en carbone, en hydrogène et en azote. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.2. (Voir la section 4.2.1.2.3 pour l'interprétation des résultats)

Tableau 4.2 - Résultats de l'analyse élémentaire pour les trois composés.

	% C	% N	% H
NaMagadiite/OTDA63	449	25	82
NaMagadiite/OTDA39	344	21	65
NaMagadiite/OTDA14	81	5	22

4.2.1.2.3 - Plasma à couplage inductif

Les trois échantillons ont aussi été analysés par PCI afin de connaître leur contenu en sodium et de s'assurer par le fait même que tous ces ions ont été substitués par des ions ammoniums. Les résultats apparaissent dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 - Contenu en sodium pour les trois dérivés organiques de NaMagadiite.

	% Na	<i>mol Na⁺ par unité cellulaire Si₁₄O₂₉²⁻</i>
NaMagadiite	392	152
NaMagadiite/OTDA63	6	4
NaMagadiite/OTDA39	8	4
NaMagadiite/OTDA14	17	7

Les résultats démontrent que les ions sodiums ont été entièrement remplacés puisque les calculs indiquent que 0,07 mol d'ion sodium demeure dans le composé par mole de silicate

dans le cas du NaMagadiite/OTDA14 alors que dans les deux autres composés il reste moins de 0,05 mol d'ion sodium par mole de silicate.

En combinant les résultats des deux différentes analyses chimiques (analyse élémentaire et PCI) on peut arriver à déterminer la composition de l'entrecoche pour les trois composés (tableau 4.4).

Tableau 4.4 - Composition et arrangement de l'entrecoche pour les trois dérivés organiques de la magadiite.

<i>Nom du composé</i>	<i>Composition de l'entrecoche par unité cellulaire $Si_1O_{2.9}^{2-}$</i>	<i>Conformation dans l'entrecoche</i>	<i>d_{001} (Å)</i>
NaMagadiite/OTDA63	$(CH_3(CH_2)_{17}NH_3^+)_{2.0}(CH_3(CH_2)_{17}NH_2)_{1.97}$	bicouche $\perp$	631
NaMagadiite/OTDA39	$(CH_3(CH_2)_{17}NH_3^+)_{2.0}(CH_3(CH_2)_{17}NH_2)_{0.40}$	monocouche $\perp$	390
NaMagadiite/OTDA14	$(CH_3(CH_2)_{17}NH_3^+)_{0.38}H^+_{1.62}$	monocouche $\parallel$	140

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Wang *et al.* ⁶⁸ qui ont rapporté les valeurs présentées dans le tableau 4.5 pour les trois différents composés .

Tableau 4.5 - Composition de l'entrecoche pour les dérivés de NaMagadiite selon Wang *et al.* ⁶⁸

<i>Nom du composé</i>	<i>Composition de l'entrecoche par unité cellulaire $Si_{14}O_{29}^{2-}$</i>
NaMagadiite/OTDA63	$(CH_3(CH_2)_{17}NH_3^+)_2(CH_3(CH_2)_{17}NH_2)_{1,83}$
NaMagadiite/OTDA39	$(CH_3(CH_2)_{17}NH_3^+)_2(CH_3(CH_2)_{17}NH_2)_{0,48}$
NaMagadiite/OTDA14	$(CH_3(CH_2)_{17}NH_3^+)_{0,45}H^+_{1,55}$

On peut remarquer que pour le complexe NaMagadiite/OTDA14, l'échange cationique n'est pas stoechiométrique, c'est-à-dire que les ions octadécylammoniums n'ont pas remplacé entièrement tous les ions sodium, bien que ces derniers soient complètement expulsés de la région interlamellaire. Cette observation a également été effectuée par plusieurs autres chercheurs qui ont étudié l'échange cationique des ions sodium par différents ions alkylammoniums ^{68;170;171}. Ils ont par la suite proposé que l'excès de charges négatives est compensé par des protons durant l'échange, menant à la formation de groupements silanols.

En tenant compte de l'aire qu'offre la surface interlamellaire d'une unité de NaMagadiite ($Na_2Si_{14}O_{29}$) on peut déterminer si la composition de l'entrecoche pour les trois différents organosilicates est plausible. Selon Lagaly *et al.* ^{63;80}, l'aire basale de NaMagadiite est de $54,7 \text{ \AA}^2$ et les aires approximatives (obtenues à partir du modèle moléculaire de précision de Corey-Pauling) occupées par la chaîne d'octadécylammonium sont de $25 \text{ \AA}^2$ si elle est perpendiculaire à la couche et de $124 \text{ \AA}^2$ si elle est parallèle à la couche. À partir de ces valeurs

ont peut calculer que pour un arrangement en bicouches, environ 4,4 moles d'OTDA peuvent être accueillies par $\text{Si}_{14}\text{O}_{29}^{2-}$. Donc un maximum de 2,4 moles d'octadécylamine, en plus des deux moles d'ions octadécylammoniums, sont attendues par unité $\text{Si}_{14}\text{O}_{29}^{2-}$. Or nous observons une valeur moindre que 2,4 (2) ce qui nous laisse croire que l'empilement des chaînes pourrait être plus serré. Pour une conformation en monocouche perpendiculaire, on s'attend à ce que l'entrecouche puisse servir d'hôte à 2,2 moles d'OTDA, c'est-à-dire, deux moles d'ions octadécylammoniums et 0,2 mole d'octadécylamine. Cette valeur est surpassée expérimentalement puisque 0,4 mole d'octadécylamine est incorporée. Pour une conformation en monocouche parallèle, une unité $\text{Si}_{14}\text{O}_{29}^{2-}$ peut recevoir approximativement 0,44 mole d'OTDA qui consiste essentiellement d'ions octadécylammoniums. Les résultats expérimentaux donnent une valeur de 0,38 mole, ce qui est relativement près de celle calculée.

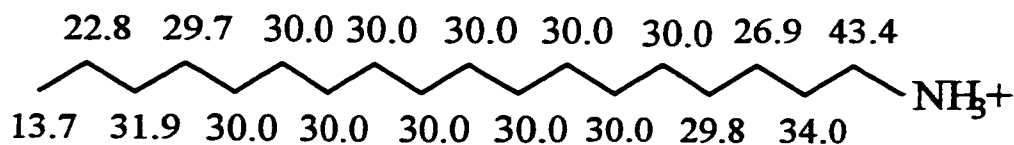
4.2.1.2.4 - Résonance magnétique nucléaire

4.2.1.2.4.1 - RMN du ^{13}C

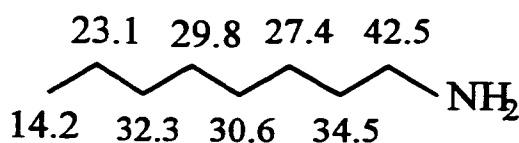
Les différents composés ont été analysés par RMN CP/MAS. Les spectres obtenus pour NaMagadiite/OTDA14 et pour NaMagadiite/OTDA39 sont semblables, ils sont présentés à la figure 4.21. L'assignation des bandes a été effectuée à partir de calculs de déplacement chimique basés sur la relation de Grant et Paul pour les alcanes qui est exprimée par l'équation suivante:

$$\delta_x = -2.6 + 9.1 n_\alpha + 9.4 n_\beta - 2.5 n_\gamma + 0.3 n_\delta$$

Dans l'équation n_α correspond au nombre de carbones attachés directement au $x^{\text{ème}}$ carbone et n_β , n_γ , n_δ sont le nombre de carbones qui sont à deux, trois et quatre liaisons de ce même carbone x. Ces calculs donnent les déplacements chimiques suivants :



Il est important de noter que ces calculs sont en très bon accord avec des valeurs déjà rapportées pour l'octylamine ^{172, 173}.



Ainsi, la première bande à 15 ppm, de faible intensité, correspond au carbone terminal (C_{18}) de chacune des chaînes. La bande centrée à 25 ppm, également de faible intensité, correspond aux carbones C_3 et C_{17} dans les chaînes et la bande centrée à 33 ppm, d'intensité importante correspond aux carbones intermédiaires dans les chaînes. Le signal du carbone voisin de l'azote (C_1), quant à lui, est attendu à environ 43 ppm. En regardant attentivement les spectres, on peut voir en effet qu'il y a un signal de très faible intensité dans le voisinage de ce déplacement chimique.

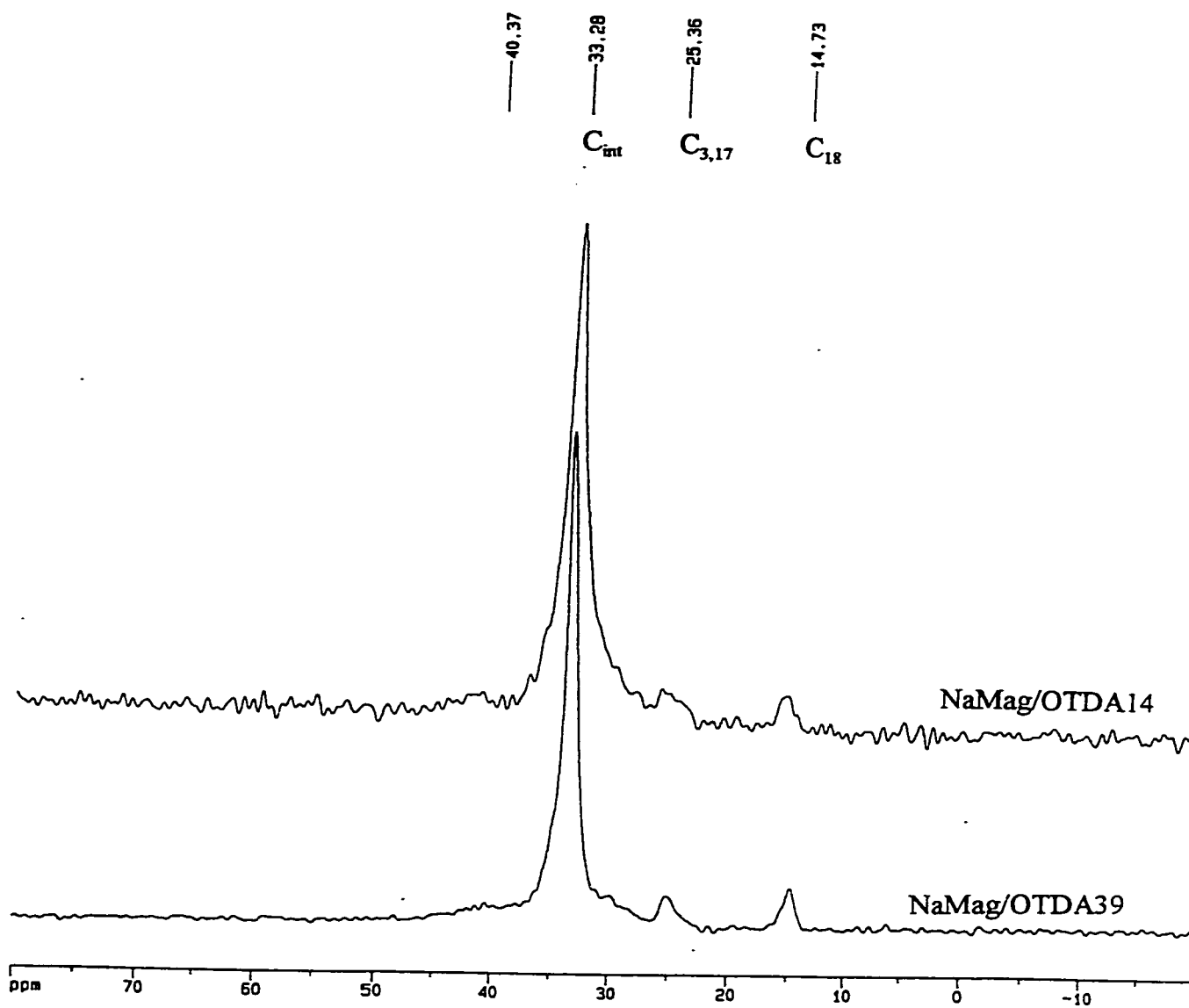


Figure 4.21 - Spectres RMN du ^{13}C de NaMagadiite/OTDA39 et de NaMagadiite/OTDA14

4.2.1.2.4.2 - RMN du ^{29}Si

Les analyses (figure 4.22) révèlent que la structure des couches de silicate dans chacun des composés n'est pas affectée par l'intercalation des longues chaînes organiques puisque le rapport des intensités des signaux Q^3 et Q^4 est maintenu comparativement au rapport des mêmes signaux obtenu pour le produit de départ..

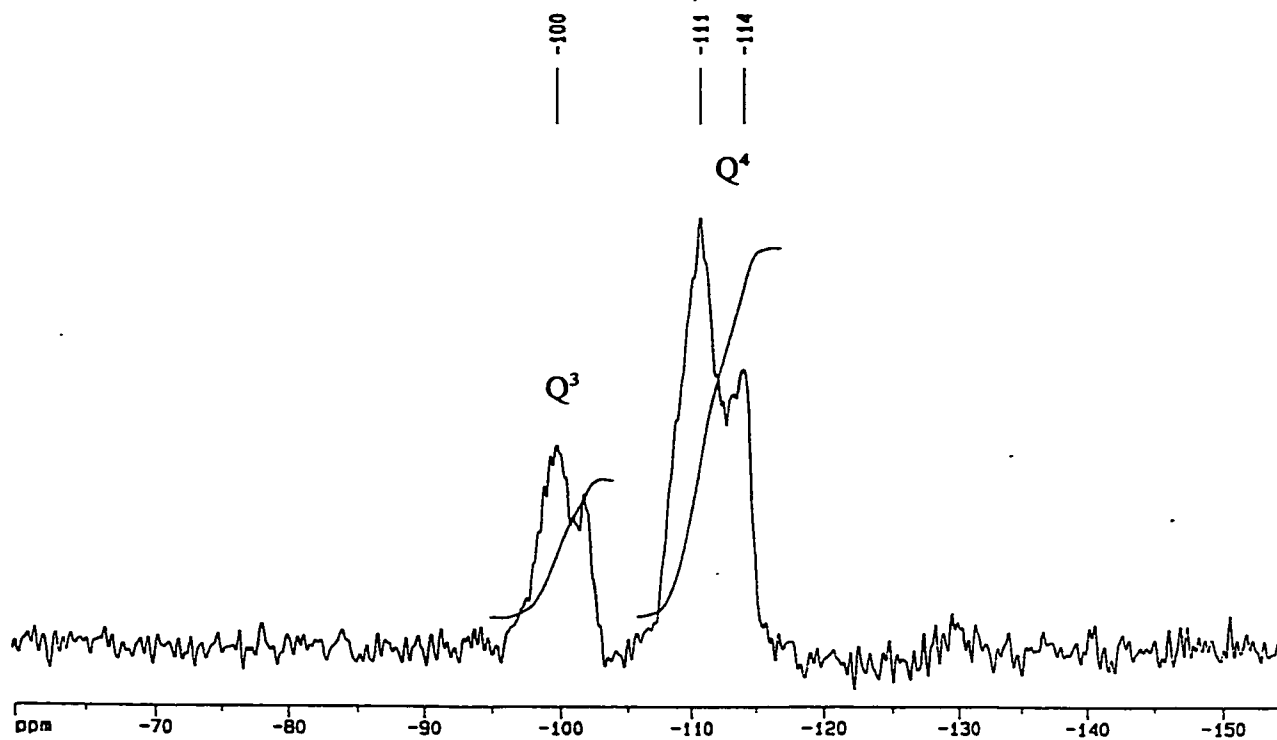


Figure 4.22 - Spectre RMN du ^{29}Si de NaMag/OTDA39

4.2.1.2.5 - Spectroscopie infrarouge

Les spectres des trois composés sont semblables (figure 4.23). Ils présentent tous des bandes caractéristiques des chaînes des alkylamines et des ions alkylammoniums en plus de celles associées à la couche de silicate. Ainsi on peut observer les bandes correspondant aux étirements C-H asymétrique (2917 cm^{-1}) et symétrique (2850 cm^{-1}), la bande à 1471 cm^{-1} est associée au cisaillement des groupements CH_2 alors que celle à 1320 cm^{-1} est caractéristique du cisaillement C-H d'une conformation trans. Cette conformation correspond à celle déjà déterminée pour ce genre de composé ⁸⁰ et c'est à partir de cet arrangement que ce sont basés les calculs permettant de prédire l'espacement interlamellaire attendu pour les trois composés.

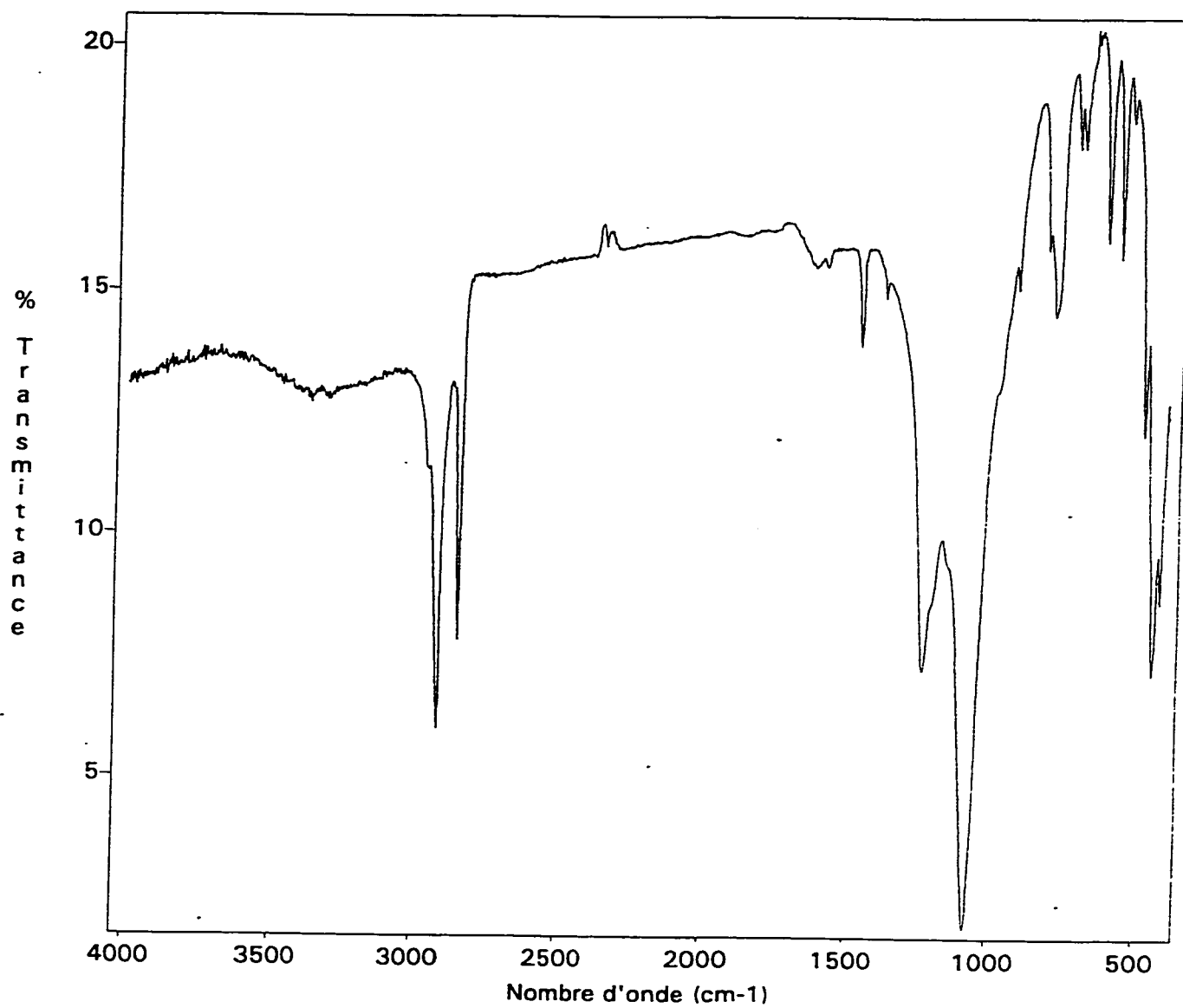


Figure 4.23 - Spectre infrarouge de NaMag/OTDA39

4.2.2 - Intercalation du polymère

La méthode utilisée dans ce cas-ci diffère quelque peu de celle utilisée précédemment. La technique en question implique le chauffage d'un mélange poudreux constitué de polymère et de NaMagadiite préintercalé par l'octadécylammonium. La température de chauffage doit toutefois être supérieure à la température de transition vitreuse ou à la température de fusion du polymère. Cette approche se distingue également des autres car elle ne nécessite aucun solvant. Ce travail représente, autant que nous sachions, la première application de la technique à la famille des polysilicates ainsi que la première synthèse d'un nanocomposite intercalé par introduction directe d'un polymère dans NaMagadiite.

4.2.2.1 - Préparation

50 mg de PEG 3400 ont été ajoutés à 50 mg de NaMagadiite/OTDA39, le mélange poudreux a été broyé pendant quelques minutes jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine. Le mélange a été placé dans un moule d'acier inoxydable afin d'en faire une pastille. La pastille, qui possède un diamètre de 7,2 mm et une aire de 40mm², a été formée en appliquant une pression de 150 livres par pouce carré à l'aide d'une presse hydraulique. Le nanocomposite a été formé en chauffant la pastille dans un four sous vide à une température de 165°C pendant 1 heure. L'obtention d'un nanocomposite à température inférieure a également été prouvée en chauffant la pastille dans une étuve à une température de 90° pendant 36 heures. Ces

températures sont bien au-dessus de la température de fusion du polymère, qui est de 67°C, ce qui nous assure de la présence du polymère fondu.

De plus la méthode utilisée pour la synthèse des nanocomposites Hmag-PEG 1000 et Hmag-PEG 3400 a également été appliquée pour la formation du nanocomposite NaMagadiite/OTDA-PEG3400. Cette fois, 150 mg de NaMagadiite/OTDA39 ont été ajoutés à 2g de polyéthylène glycol fondu. La réaction a été exécutée dans un ballon à fond rond de 50 ml placé dans un bain d'huile de silicone. Le mélange a été agité pendant 24 heures à 90°C.

Dans tous les cas, les réactions ont été arrêtées par le refroidissement des composés suivi de plusieurs lavages avec du méthanol afin d'éliminer l'excès de polymère. Le séchage a été accompli à l'air. Les poudres beiges résultantes ont été caractérisées par diffraction des rayons X, par calorimétrie différentielle à balayage, par résonance magnétique nucléaire du ^{13}C et du ^{29}Si , par spectroscopie infrarouge et par analyse élémentaire.

4.2.2.2 - Nanocomposite préparé par chauffage à 165 °C

4.2.2.2.1- Caractérisation de l'échantillon contrôle

D'abord, une analyse contrôle a été effectuée afin de déterminer le comportement des alkylamines et des alkylammoniums intercalés pendant le chauffage des pastilles. Ainsi, une

pastille constituée uniquement de NaMagadiite/OTDA39 et préparée exactement de la même manière (mêmes dimensions, même quantité de poudre et même pression appliquée) que le dérivé silicate-polymère a été chauffée dans un four sous vide à 165°C pendant 60 minutes.

4.2.2.2.1.1 - Diffraction des rayons X

Le diffractogramme de l'échantillon décrit précédemment est présenté sur la figure 4.24. On peut constater qu'après le court chauffage le composé change littéralement. En effet, l'espacement basal observé n'est plus que de 14,0 Å, valeur qui correspond à une monocouche latérale d'alkylammoniums (rappelons que cette valeur a été observée pour le composé NaMagadiite/OTDA14, la composition de l'entre-couche par unité cellulaire était $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+)_{0,38}\text{H}^+_{1,62}$). On peut donc conclure que pendant le chauffage, les alkylamines sont expulsées d'entre les couches ce qui explique l'affaissement des ions alkylammoniums. Par contre l'analyse élémentaire des composés récupérés après le chauffage donne des résultats qui sont différents de ceux obtenus pour NaMagadiite/OTDA14 puisque la composition de l'espace interlamellaire serait plutôt $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+)_{0,44}\text{H}^+_{1,56}$ (voir tableau 4.6). On constate aussi qu'en plus de déloger les alkylamines, une partie des ions alkylammoniums est également évacuée. Afin d'assurer la neutralité du composé, il est proposé que des protons soient libérés durant le processus et que ces protons mènent à la formation de groupements silanols. Il est important de noter que le nombre de mole d'ions OTDA demeurant entre les couches est de 0,44 par unité cellulaire. Or cette quantité correspond à la limite d'ions pouvant être accueillie

dans la région interlamellaire de NaMagadiite, pour une conformation en monocouche latérale, comme démontré à la section 4.2.1.2.3.

Tableau 4.6 - Effet du chauffage à 165°C sur la composition du NaMag/OTDA39

<i>Nom du composé</i>	<i>Analyse élémentaire</i>			<i>Composition de l'entre-couche par unité cellulaire**</i>	<i>d₀₀₁ (Å)</i>
	<i>% C</i>	<i>% N</i>	<i>% H</i>		
NaMag/OTDA14	8,1	0,5	2,2	$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+)_{0.38}\text{H}^+_{1.62}$	140
NaMag/OTDA39*	34,4	2,1	6,5	$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+)_{2.0}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2)_{0.40}$	390
* chauffé 60 min.	14,7	0,6	2,7	$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+)_{0.44}\text{H}^+_{1.56}$	14

** Le nombre de mole d'ions alkylammoniums par unité cellulaire dans les composés obtenus après le chauffage a été déterminé à partir du pourcentage d'azote.

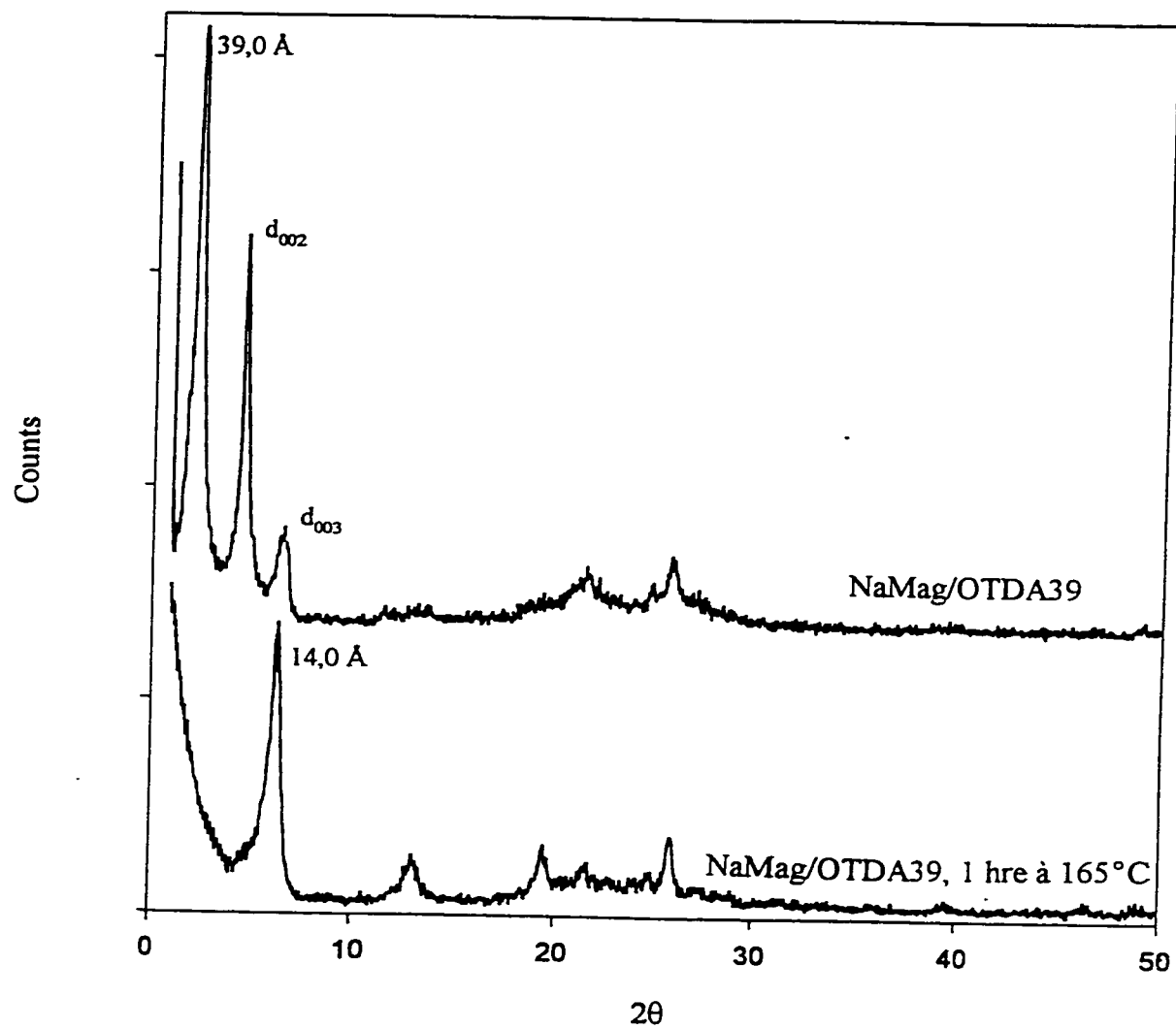


Figure 4.24 - Diagrammes de diffraction des rayons X montrant l'effet du chauffage à 165°C sur NaMag/OTDA39

4.2.2.2.1.2 - Résonance magnétique nucléaire du ^{13}C

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du ^{13}C de l'échantillon est montré sur la figure 4.25 et ne présente pas de différence majeure avec celui du composé de départ, NaMag/OTDA39 avant le chauffage, à l'exception de l'épaule à la droite de la bande à 33 ppm. Toutefois, le fait qu'aucune autre bande n'apparaisse nous assure que les alkylammoniums ne sont pas décomposés durant le chauffage à 165°C .

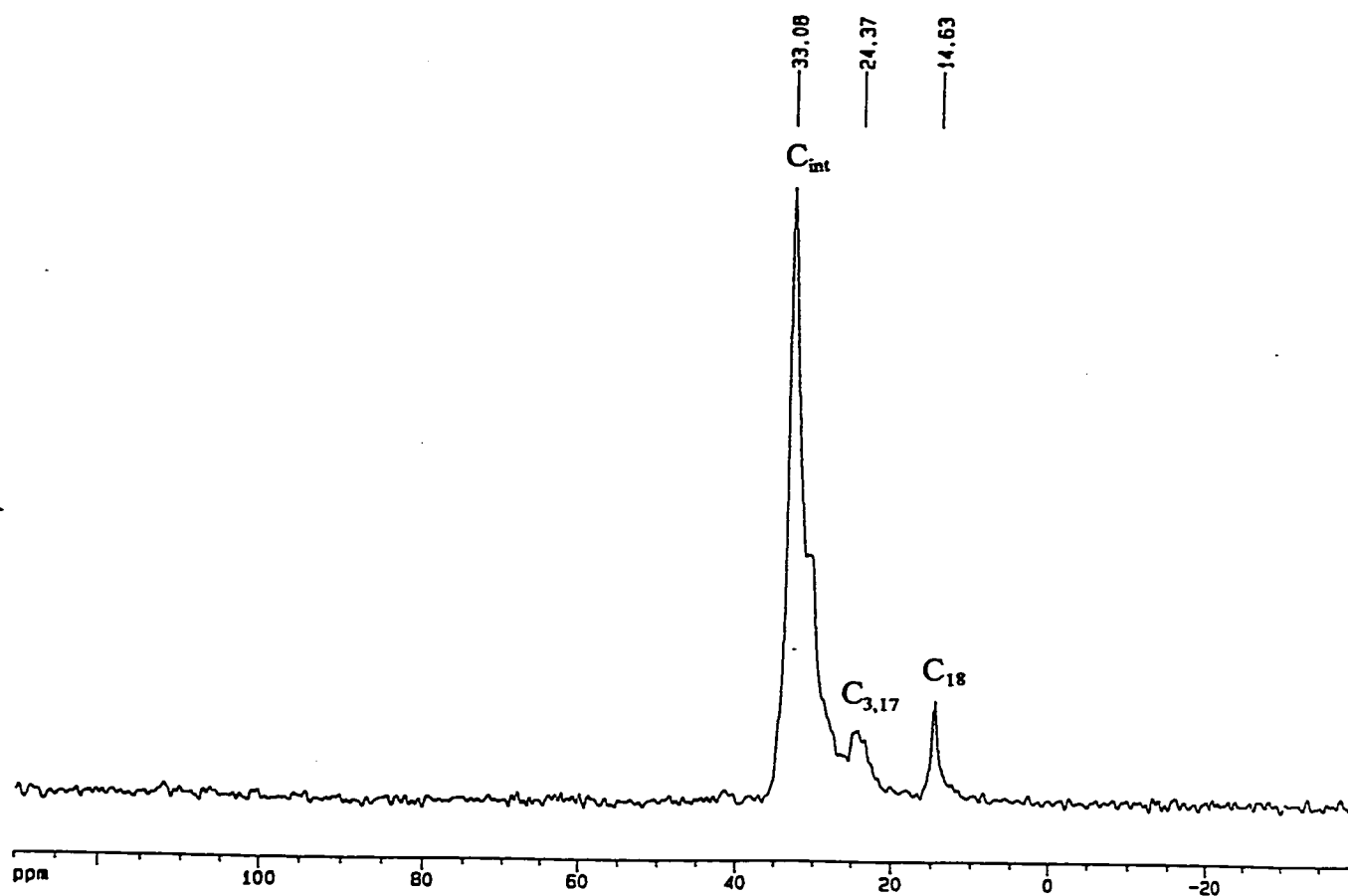


Figure 4.25 - Spectre RMN du ^{13}C de NaMag/OTDA39 chauffé pendant 1 heure à 165°C

4.2.2.2.1.3 - Résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si est montré à la figure 4.26 et nous indique que la structure de NaMagadiite n'est pas affectée par le chauffage puisque le rapport des intensités des signaux Q^3 et Q^4 demeure constant si on le compare avec celui déterminé lors de l'analyse de la magadiite de départ.

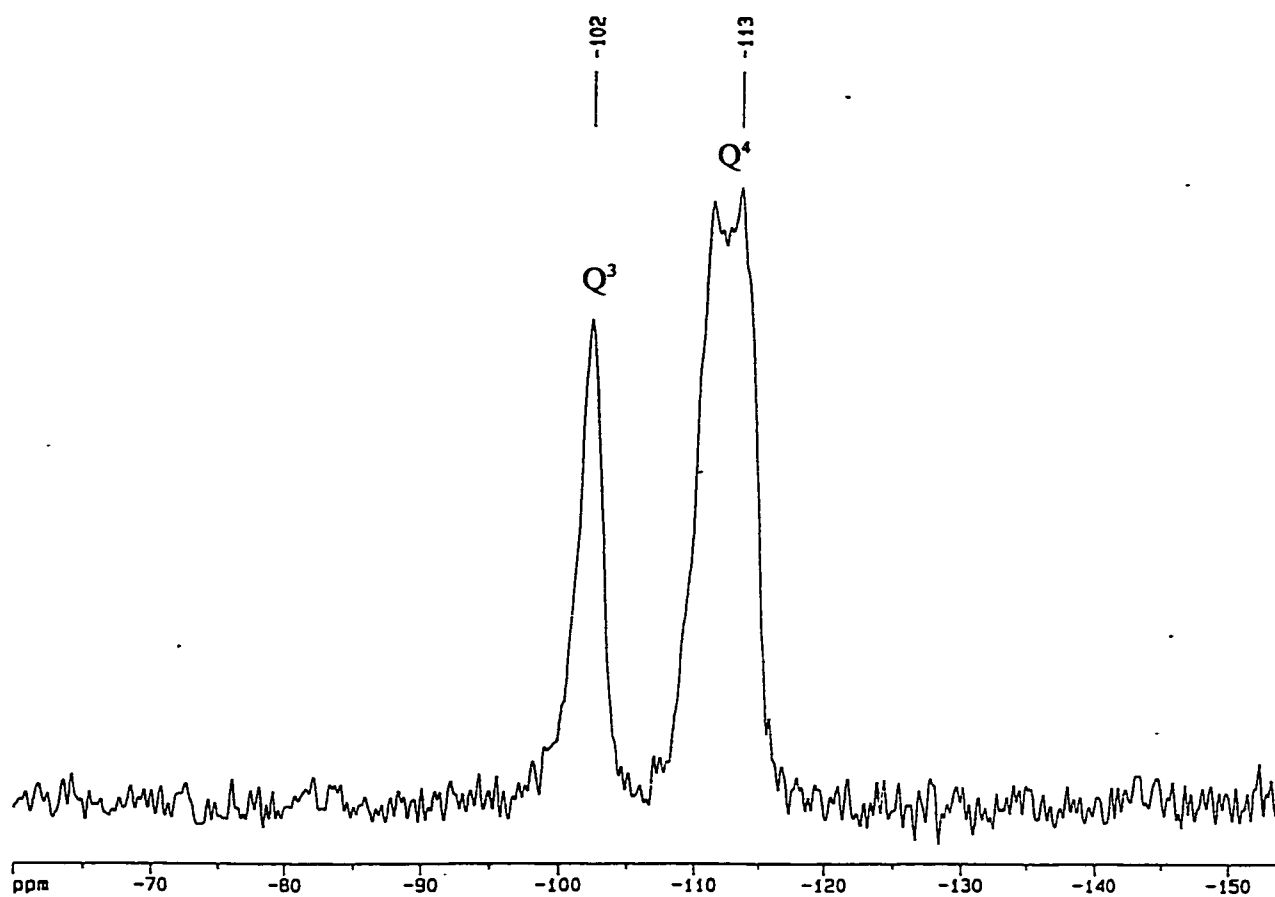


Figure 4.26 - Spectre RMN du ^{29}Si de NaMag/OTDA39 chauffé à 165 °C pendant 1 heure

4.2.2.2.2 - Caractérisation du nanocomposite

4.2.2.2.2.1 - Diffraction des rayons X

Le diffractogramme du nanocomposite NaMagadiite/OTDA-PEG 3400(28,6), obtenu en chauffant à 165°C, est présenté à la figure 4.27. Le composé possède un espacement basal de 28,6 Å. Si l'on soustrait de cette valeur le 14,0 Å associé à l'épaisseur de la couche de silicate à laquelle s'ajoute la monocouche d'alkylammoniums, en supposant qu'elle est toujours présente et qu'elle garde la même conformation, on peut présumer que l'espacement basal résiduel (14,6 Å) correspond à l'espace occupé par les chaînes de polymère.

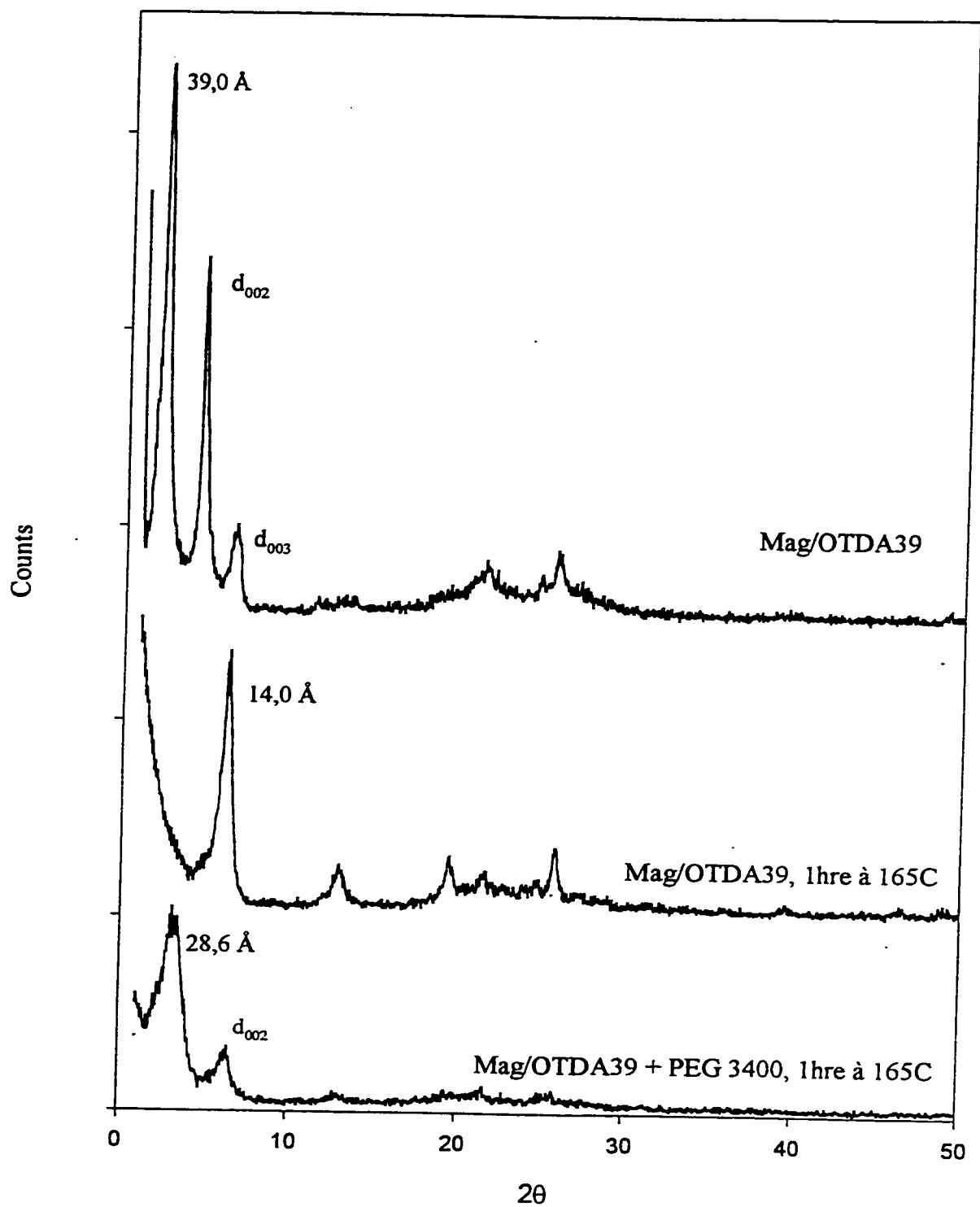


Figure 4.27 - Diagrammes de diffraction des rayons X montrant la formation du nanocomposite NaMag/OTDA-PEG3400(28,6) à partir de NaMAg/OTDA39

4.2.2.2.2 - RMN du ^{13}C

Le spectre du composé est montré à la figure 4.28. On remarque la présence de deux bandes d'intensité importante à 71 et 33 ppm associées au polymère et à l'octadécylammonium, respectivement. L'observation des autres bandes associées à l'octadécylammonium est difficile car le rapport signal/bruit de cette analyse est faible. Ceci est causé par le fait qu'une très petite quantité d'échantillon était disponible pour effectuer l'analyse.

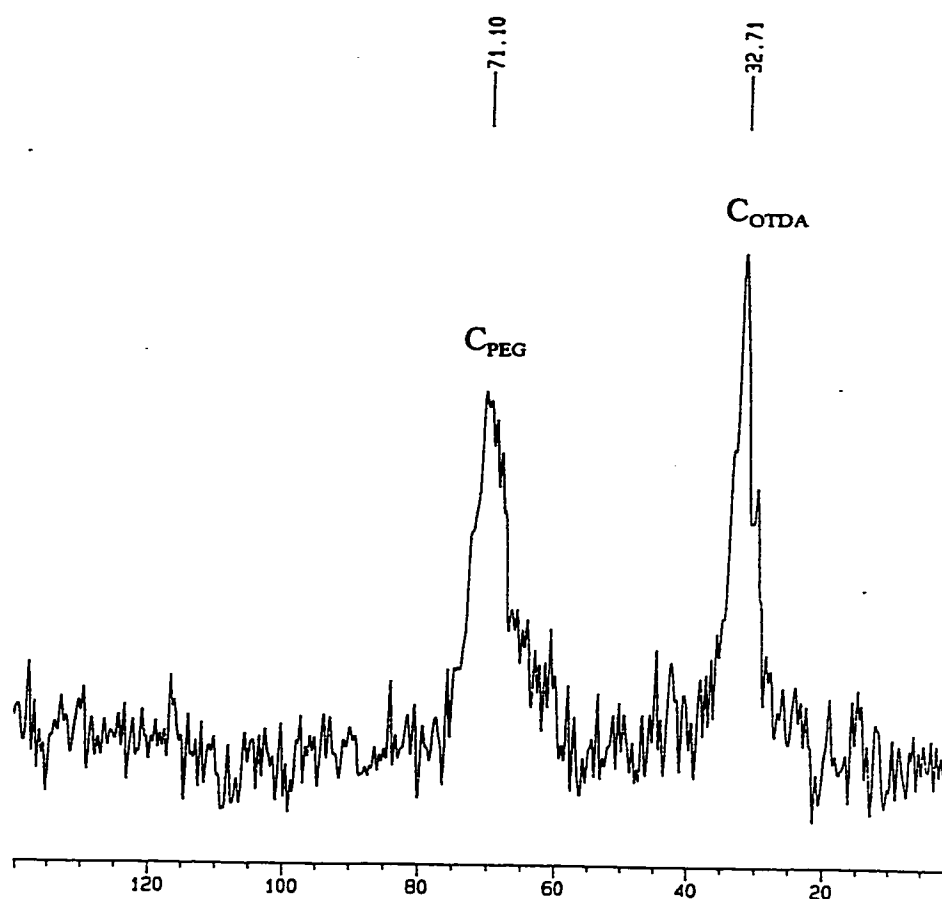


Figure 4.28 - Spectre RMN du ^{13}C de NaMag/OTDA-PEG3400(28,6)

4.2.2.2.3 - Analyse élémentaire

L'échantillon a été soumis à une analyse élémentaire afin de connaître son contenu en carbone, en hydrogène et en azote. Les résultats sont montrés dans le tableau 4.7.

Tableau 4.7 - Résultats de l'analyse élémentaire pour NaMag/OTDA - PEG3400(28,6)

	% C	% N	% H
NaMag/OTDA- PEG3400(28,6)	109	2	19

On peut immédiatement remarquer que les pourcentages massiques des différents éléments ont diminué par rapport à l'échantillon contrôle (voir tableau 4.6). La composition interlamellaire du nanocomposite a pu être calculée et correspond à la formule suivante : $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+)_{0,17}\text{H}^+_{1,83}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{3,16}$. On constate donc que l'incorporation du polymère entre les couches est associée à une perte d'ions alkylammoniums. Afin d'assurer la neutralité du nanocomposite, il est suggéré que le surplus de charges négatives soit balancé par des protons.

Pour interpréter les résultats observés deux hypothèses sont avancées. Selon la première hypothèse, le nanocomposite formé serait le résultat de chaînes de polymère intercalées en moyenne à tous les deux entrecouches, ce qui mènerait à un composé ayant la forme présentée sur le schéma a) de la figure 4.29. La température de chauffage élevée causerait l'expulsion d'une quantité importante d'alkylammoniums entre les couches. Si pour certaines couches

l'expulsion était totale, le polymère ne pourrait alors s'insérer dans l'espace interlamellaire, puisque les couches seraient complètement effondrées (espacement basal de 11,2 Å). Par contre, pour les couches desquelles l'expulsion ne serait que partielle, les chaînes de polymère auraient la possibilité d'être incorporées dans l'espace interlamellaire (espacement basal d'environ 18 Å résultant de la somme de la couche de silicate, de la couche d'alkylammonium et de la couche de polymère, voir aussi la section 4.2.2.3.2.1). L'unité répétitive serait alors composée des deux différents types de couches et le d_{001} observé serait donc la somme des deux espacements.

En ce qui concerne la deuxième hypothèse, elle est présentée sur le schéma b) de la figure 4.29. Cette fois, c'est une expulsion partielle des alkylammoniums de toutes les couches qui est proposée. Les chaînes de polymères seraient incorporées en moyenne à toutes les deux couches et elles se trouveraient entre les alkylammoniums de manière à ce qu'une monocouche de matière organique soit formée. L'unité répétitive serait, ici également, la somme de deux différents types de couche, un premier qui correspondrait à un espacement basal d'environ 14 Å et un second correspondant à un espacement basal d'environ 15 Å (voir section 4.1.3.3) le d_{001} observé pour ce composé serait la somme des deux espacements. Les deux modèles proposés expliquent assez bien l'espacement basal du nanocomposite obtenu. Toutefois, selon la caractérisation de l'échantillon contrôle (section 4.2.2.2.1), plus précisément selon la caractérisation par diffraction des rayons X (section 4.2.2.2.1.1), la deuxième hypothèse serait plus plausible. Suite au chauffage de l'échantillon contrôle un espacement basal de 14,0 Å est

observé, or si l'on considère la première hypothèse, on devrait s'attendre à un espacement basal d'environ 25 Å (somme de 11,2 Å, couches dans lesquelles les alkylammoniums sont complètement expulsées et 14,0 Å, couches dans lesquelles les alkylammoniums sont partiellement expulsés et les alkylammoniums restant forment une monocouche parallèle aux couches de silicates). Le deuxième modèle, quant à lui, est en meilleur accord avec les résultats obtenus pour l'échantillon contrôle, c'est pour cette raison que ce modèle est celui avec lequel nous associons le nanocomposite décrit dans cette section.

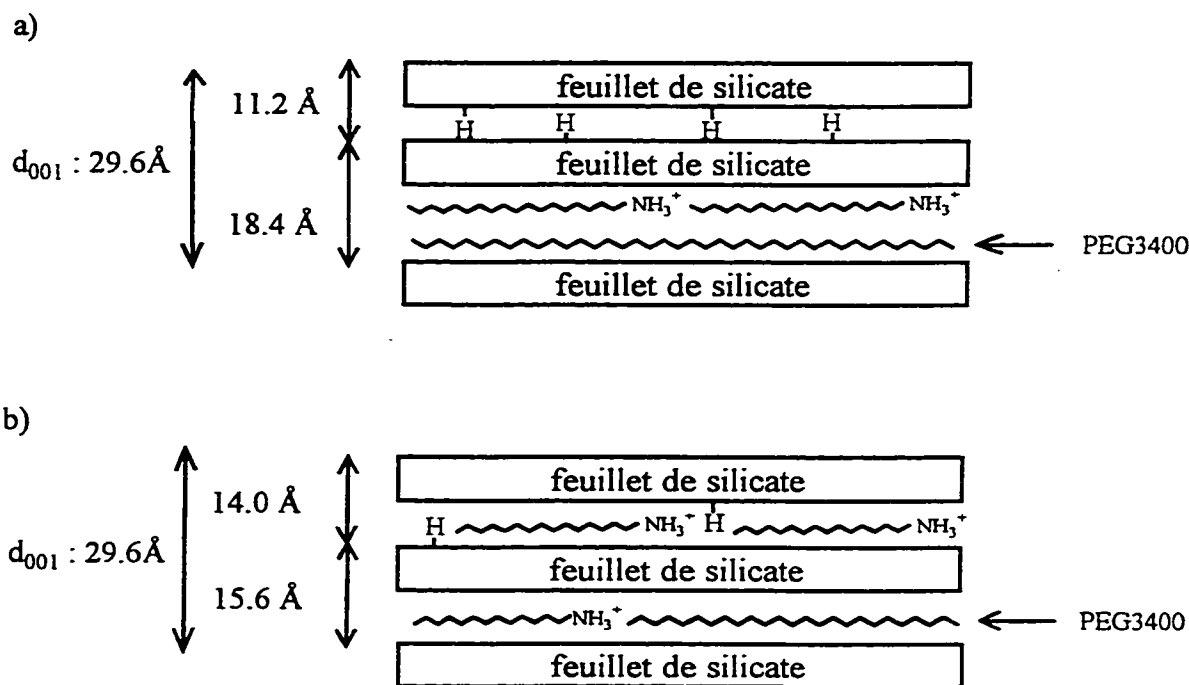


Figure 4.29 - Représentations schématiques des deux modèles proposés pour NaMag/OTDA-PEG3400(28,6)

4.2.2.3 - Nanocomposite préparé par chauffage à 90 °C.

4.2.2.3.1 - Caractérisation de l'échantillon contrôle

Une analyse contrôle a été effectuée dans le but de connaître de quelle façon les alkylamines et les alkylammoniums intercalés sont affectés par le chauffage des pastilles. Une pastille constituée uniquement de NaMagadiite/OTDA39 et préparée exactement de la même manière que le dérivé silicate-polymère a été chauffée dans une étuve à 90°C pendant 36 heures.

4.2.2.3.1.1 - Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de NaMagadiite/OTDA39 avant et après le chauffage à 90°C pendant 36 heures sont montrés sur la figure 4.30. On peut observer que, pour le composé chauffé, les bandes ont une intensité plus faible, la bande associée au d_{001} est plus large et celle correspondant au d_{003} n'est plus visible. On peut aussi remarquer l'apparition d'une bande à 14,0 Å qui correspond à un arrangement en monocouches des alkylammoniums. Le chauffage rend donc les couches moins bien ordonnées et cause l'expulsion totale d'alkylamines dans certaines couches, ceci explique l'apparition de la bande à 14,0 Å.

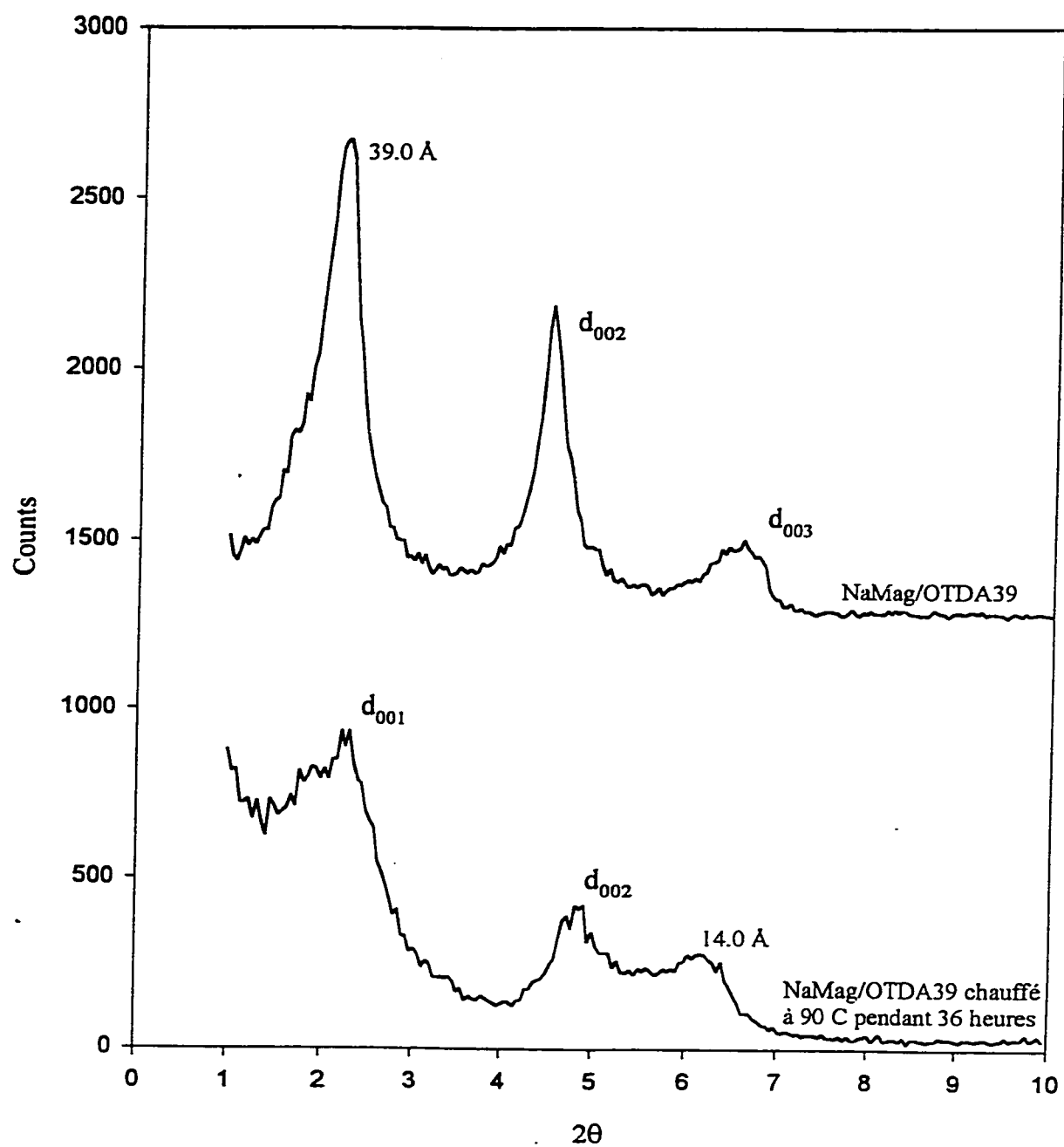


Figure 4.30 - Diagrammes de diffraction des rayons X montrant l'effet du chauffage à 90°C sur NaMag/OTDA39

4.2.2.3.1.2 - Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire confirme la perte d'alkylamines lors du chauffage. Les résultats sont montrés dans le tableau suivant :

Tableau 4.8 - Effet du chauffage de NaMagadiite/OTDA39 sur la composition en C, H et N.

	% C	% N	% H
NaMag/OTDA39	34,4	2,1	6,5
NaMag/OTDA39 chauffé à 90 °C	30,2	1,2	5,8

Des calculs effectués à partir de ces résultats montrent que la composition interlamellaire a changé considérablement suite au chauffage. En effet la teneur en alkylammonium/alkylamine est passée de $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+)_{2,0}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2)_{0,40}$ à $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+)_x(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2)_y$ où $x+y=1,2$. Dans ce cas-ci, on ne peut négliger la présence d'octadécylamines entre les couches puisque la bande correspondant à l'espacement basal de 39,0 Å est toujours présente.

4.2.2.3.2 - Caractérisation du nanocomposite

4.2.2.3.2.1 - Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des nanocomposites NaMagadiite/OTDA-PEG3400(18,4) obtenus par chauffage à 90°C sont montrés à la figure 4.32. Les deux différentes méthodes employées mènent à la formation de composés ayant les mêmes valeurs de d_{001} (18,4 Å). Si l'on procède comme précédemment et que l'on soustrait de cette valeur celle de 14,0 Å, on obtient un espacement basal résiduel de 4,4 Å qui correspond à l'espace occupé par le polyéthylène glycol. Or cette valeur de 4,4 Å correspond à celle que nous avons déjà observée pour les nanocomposites Hmag-PEG 1000 et 3400 et expliquerait un agencement en monocouche du polymère. La figure 4.31 donne un aperçu de l'arrangement des chaînes entre les couches. Rappelons que des valeurs semblables ont également été observées pour divers composés dans lesquels sont incorporés le polyéthylène glycol ou le polyoxyde d'éthylène^{57-60;121;133-137}. Sur les diffractogrammes, on peut aussi remarquer l'absence de la bande à 39,0 Å, ceci suggère que l'entrée du polymère dans l'espace interlamellaire provoque l'expulsion des octadécylamines résiduelles. Cette affirmation est appuyée par l'analyse élémentaire (section 4.2.2.3.2.6) qui montre une diminution du pourcentage d'azote pour NaMagadiite/OTDA-PEG3400(18,4) comparativement à l'échantillon contrôle. C'est pourquoi on peut supposer que les ions octadécylammoniums possèdent un arrangement en monocouches latérales qui correspond à un espacement basal de 14,0 Å (incluant la couche de silicate). En examinant les résultats

obtenus plus attentivement on peut apercevoir, à droite de la bande associée au d_{001} , un épaulement à 14,0 Å. Cet épaulement nous indique qu'il existe une certaine quantité de couches dans lesquelles le polymère n'a pas été inséré.

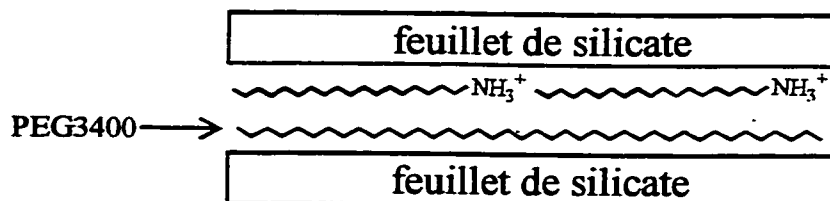


Figure 4.31 - Représentation de l'arrangement du polymère et de l'alkylammonium entre les couches.

Pour les deux nanocomposites, on peut également repérer deux bandes à des valeurs de 2θ d'environ 19,5 et 26,0 (correspondant à des espacements de 4,50 Å et de 3,44 Å, respectivement). Ces bandes correspondent à la diffraction des rayons X à partir des plans -103 et 014, respectivement, de la structure de la magadiïte. Ceci est une bonne indication que la structure de la magadiïte n'est pas perturbée par l'intercalation du polymère. Encore une fois la RMN du ^{29}Si sera utile pour renforcer l'hypothèse émise.

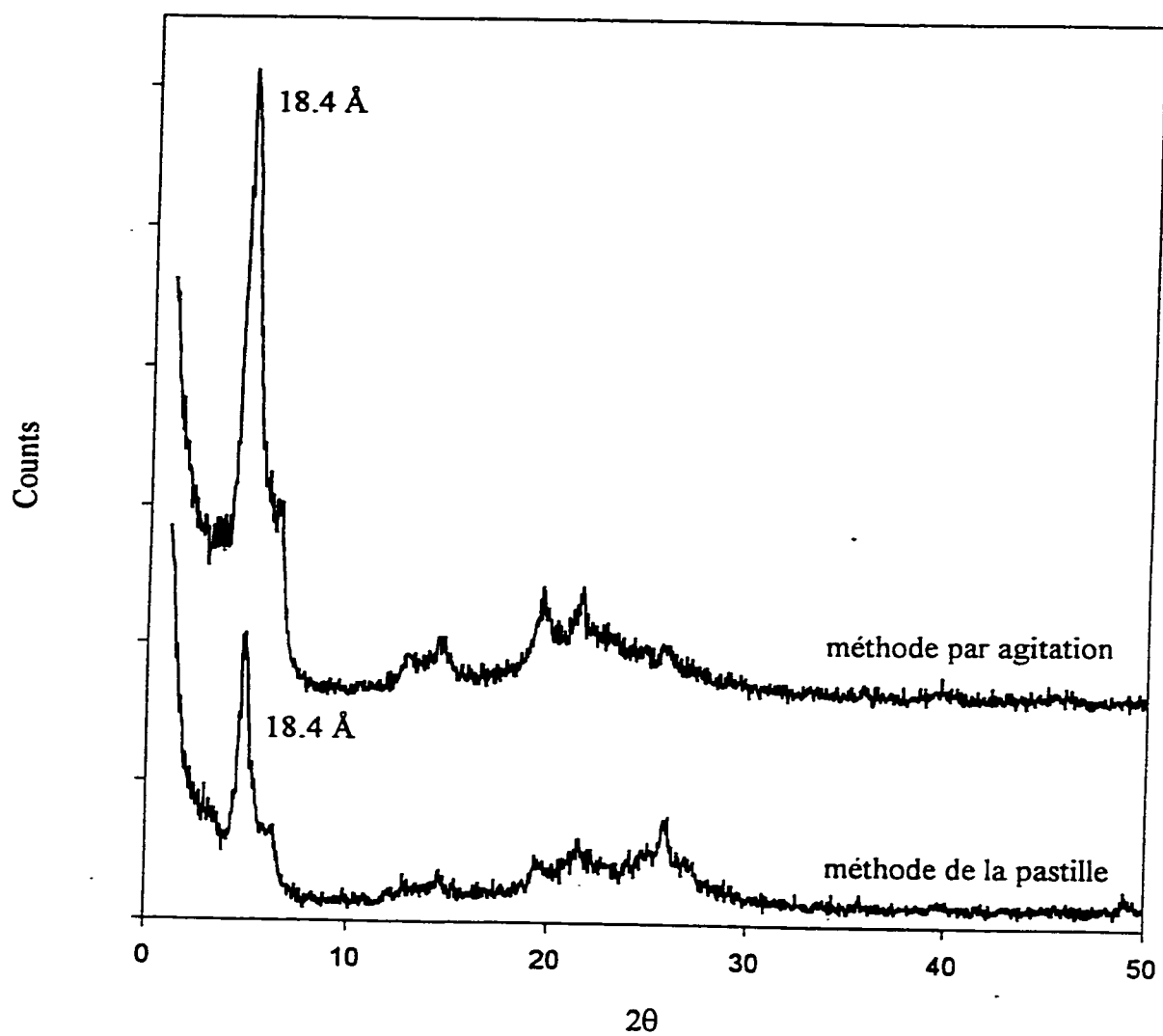


Figure 4.32 - Diagrammes de diffraction des rayons X de NaMag/OTDA-PEG3400(18,4) synthétisé par deux différentes méthodes

Étude qualitative de la vitesse d'intercalation du polymère par DRX :

L'intercalation du polymère dans NaMag/OTDA39 a été suivie par diffraction des rayons X pour la synthèse à basse température en utilisant la méthode impliquant la formation d'une pastille. Il est important ici de bien comprendre que cette analyse n'offre qu'un aperçu très qualitatif de la cinétique du phénomène d'intercalation puisqu'elle est basée uniquement sur l'augmentation de l'intensité de la bande à 18,4 Å en fonction du temps de chauffage. Les diffractogrammes des composés ayant été chauffés pendant 4, 7, 13 et 36 heures sont montrés sur la figure 4.33 alors que le graphique montrant la variation de l'intensité de la bande à 18,4 Å en fonction du temps de chauffage est présenté sur la figure 4.34. On remarque que l'intensité de la bande atteint un maximum après un chauffage de 36 heures.

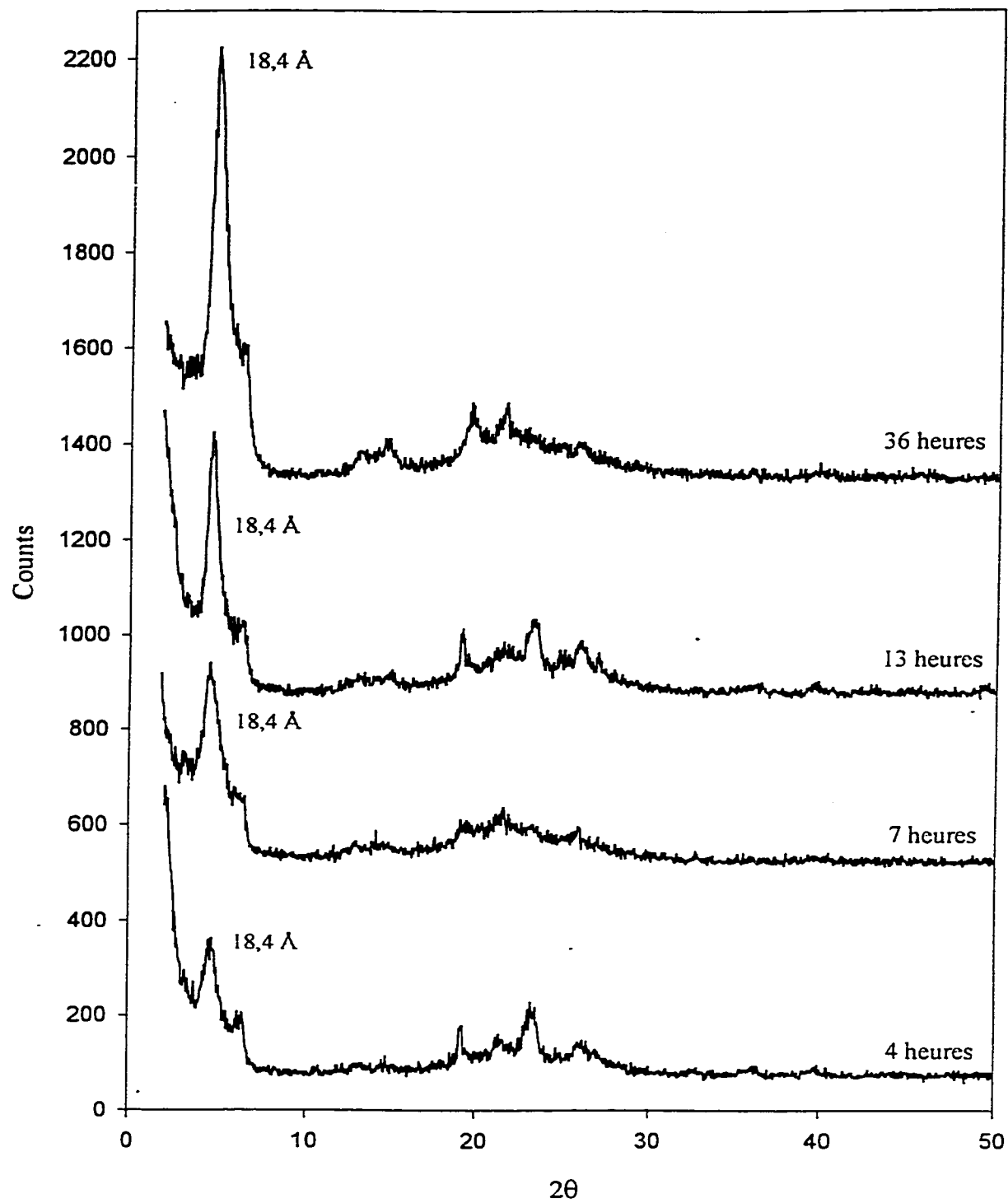


Figure 4.33 - Diagrammes de diffraction des rayons X montrant l'évolution de la bande à $18,4 \text{ \AA}$ en fonction du temps de chauffage à $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

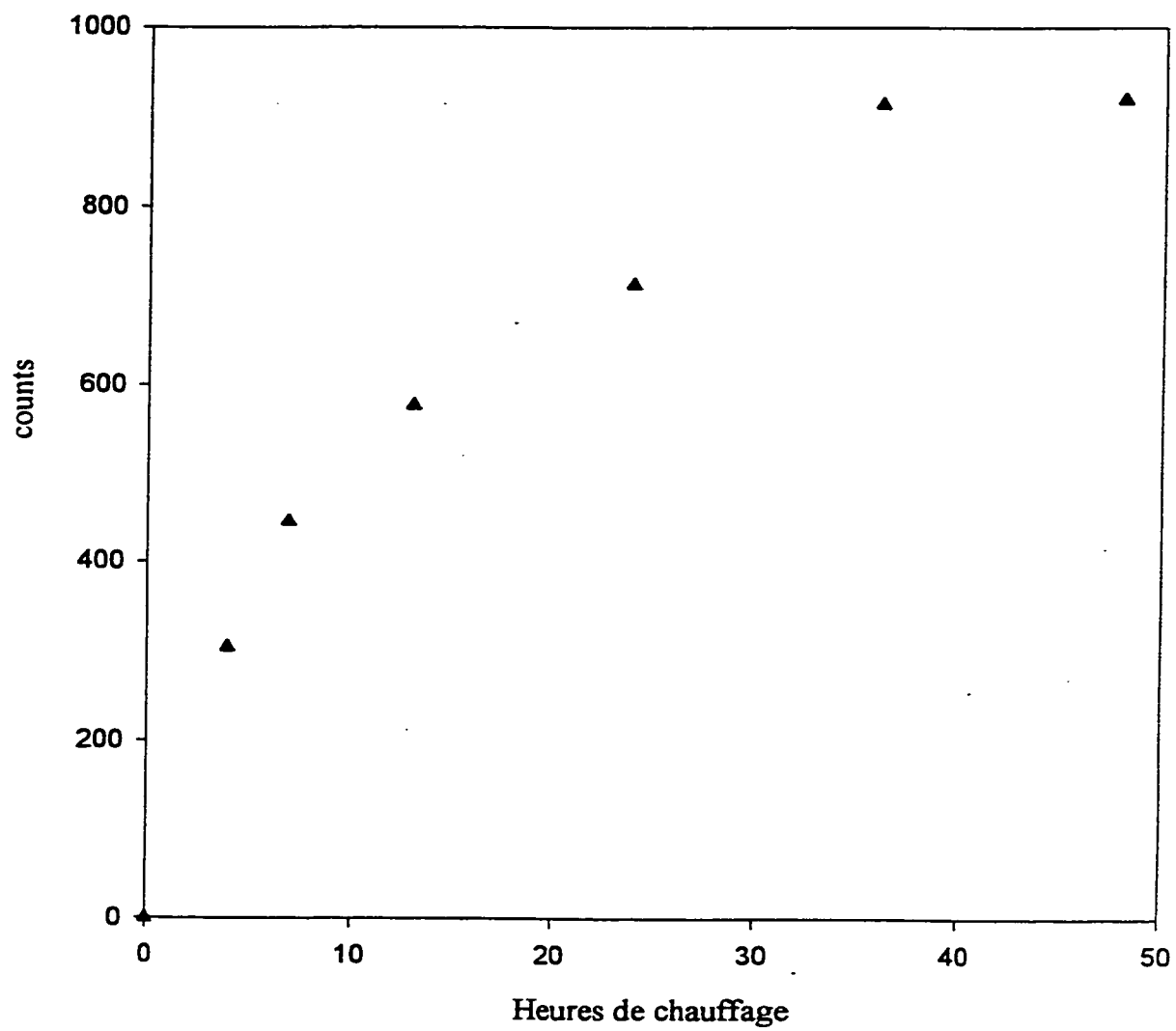


Figure 4.34 - Graphique de l'intensité de la bande à 18,4 Å en fonction du temps de chauffage

4.2.2.3.2.2 - Calorimétrie différentielle à balayage

La figure 4.35 démontre les résultats des différentes analyses effectuées. D'abord NaMagadiïte (figure 4.35.a) ne présente aucun phénomène thermique dans l'échelle de température étudiée. Pour le composé NaMagadiïte/OTDA39 (figure 4.35.b), on peut observer deux événements endothermiques. Le premier de faible intensité à environ 42°C et un second qui semble être une superposition de deux phénomènes distincts dans la région 70-90°C. Ce deuxième endotherme peut être associé à l'expulsion des alkylamines d'entre les couches. Rappelons que cet effet thermique a déjà été observé à l'aide de la diffraction des rayons X dans la section 4.2.2.2.1. La courbe d) nous indique que la fusion du polymère pur (PEG 3400) a lieu à une température d'environ 67°C. Et finalement le nanocomposite NaMag/OTDA-PEG3400(18,4) a été analysé. Tout comme dans le cas des nanocomposites Hmag-PEG 1000 et Hmag-PEG 3400, on remarque que le pic associé à la fusion du polymère est absent. Ceci nous indique donc que le polymère intercalé a un comportement différent de celui à l'état pur. Ce résultat est en accord avec ceux reportés par Giannelis pour l'intercalation du polyoxyde d'éthylène dans la montmorillonite ¹¹⁴ et pour l'intercalation du polystyrène dans la montmorillonite préintercalée par différents alkylammoniums à longues chaînes ¹¹⁵, ces intercalations ont été réalisées à l'aide d'une méthode similaire à celle utilisée dans ce travail. L'analyse de cette dernière courbe nous permet donc de fournir une preuve additionnelle de l'intercalation du polymère dans le dérivé organique de NaMagadiïte.

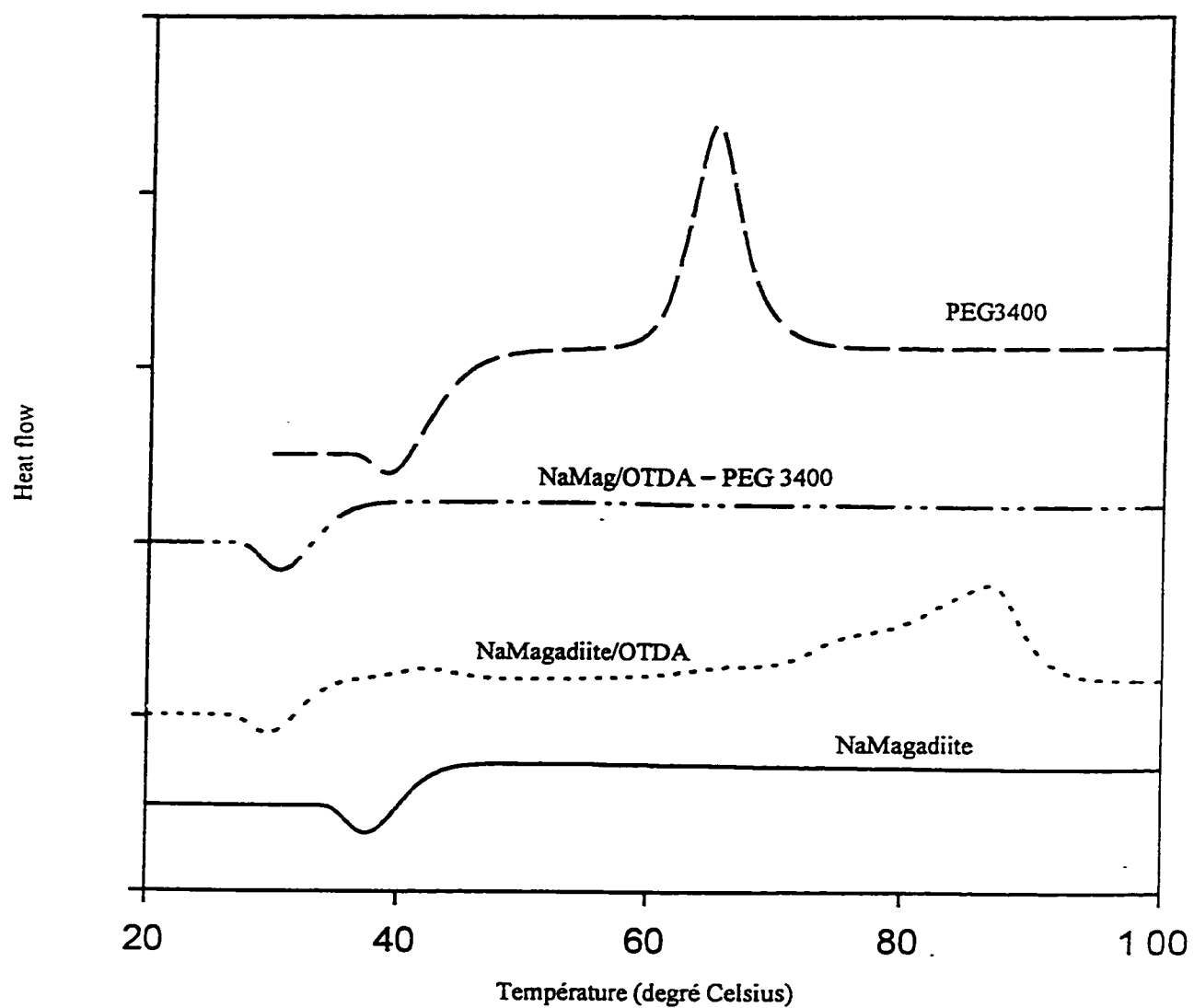


Figure 4.35 - Courbes de calorimétrie différentielle à balayage de NaMag, de NaMag/OTDA₃₉, de NaMag/OTDA-PEG3400(18,4) et de PEG 3400

4.2.2.3.2.3 - Résonance magnétique nucléaire du ^{13}C

Le spectre de l'analyse RMN CP/MAS (figure 4.36) montre les bandes attendues pour chacun des composés présents entre les couches. Ainsi on peut voir trois bandes majeures associées aux alkylammoniums. La première à 15 ppm correspond au carbone terminal (C_{18}) des chaînes, la seconde, centrée à 25 ppm, est associée aux carbones C_3 et C_{17} dans les chaînes et la troisième à 33 ppm, peut être assignée aux carbones intermédiaires dans les chaînes. Encore une fois, le signal associé au carbone voisin de l'azote (C_1) est très faible. On observe aussi une quatrième bande, cette dernière est centrée à 70.9 ppm et est attribuée aux groupements méthylènes du polymère.

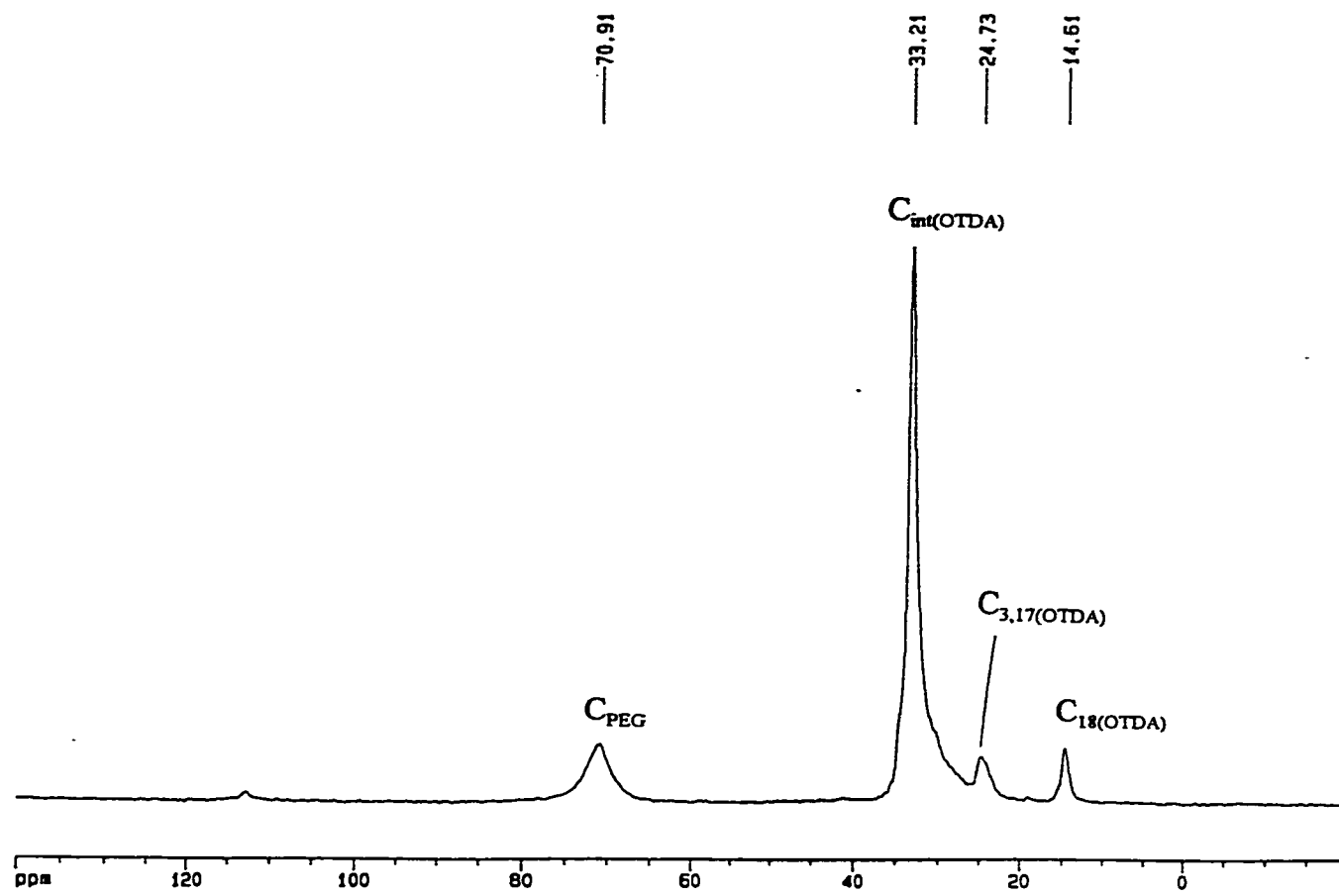


Figure 4.36 - Spectre RMN du ^{13}C de NaMag/OTDA-PEG3400(18,4)

Dynamique du polymère intercalé :

La technique de déphasage dipolaire a été appliquée dans le but d'obtenir de l'information sur la mobilité du polymère et de l'octadécylammonium intercalés. Les différents temps de déphasage dipolaire appliqués à l'échantillon sont de 20,30,40 et 50 μsec . Les quatre signaux sont affectés par le déphasage dipolaire appliqué. Ils seront discutés individuellement.

Comportement du signal associé au polymère :

Les résultats des différentes analyses sont présentés sur les figures 4.37 et 4.38. La constante T_2 pour le polyéthylène glycol du nanocomposite NaMagadiite/OTDA-PEG3400(18,4), calculée à partir de la figure 4.38, est de 19.6 (± 0.2) μsec . Cette valeur est comparable à celles obtenues pour Hmag-PEG 1000 (19.7 μsec) et Hmag-PEG 3400 (21.4 μsec) et nous indique que la mobilité des polymères est semblable dans les trois différents nanocomposites.

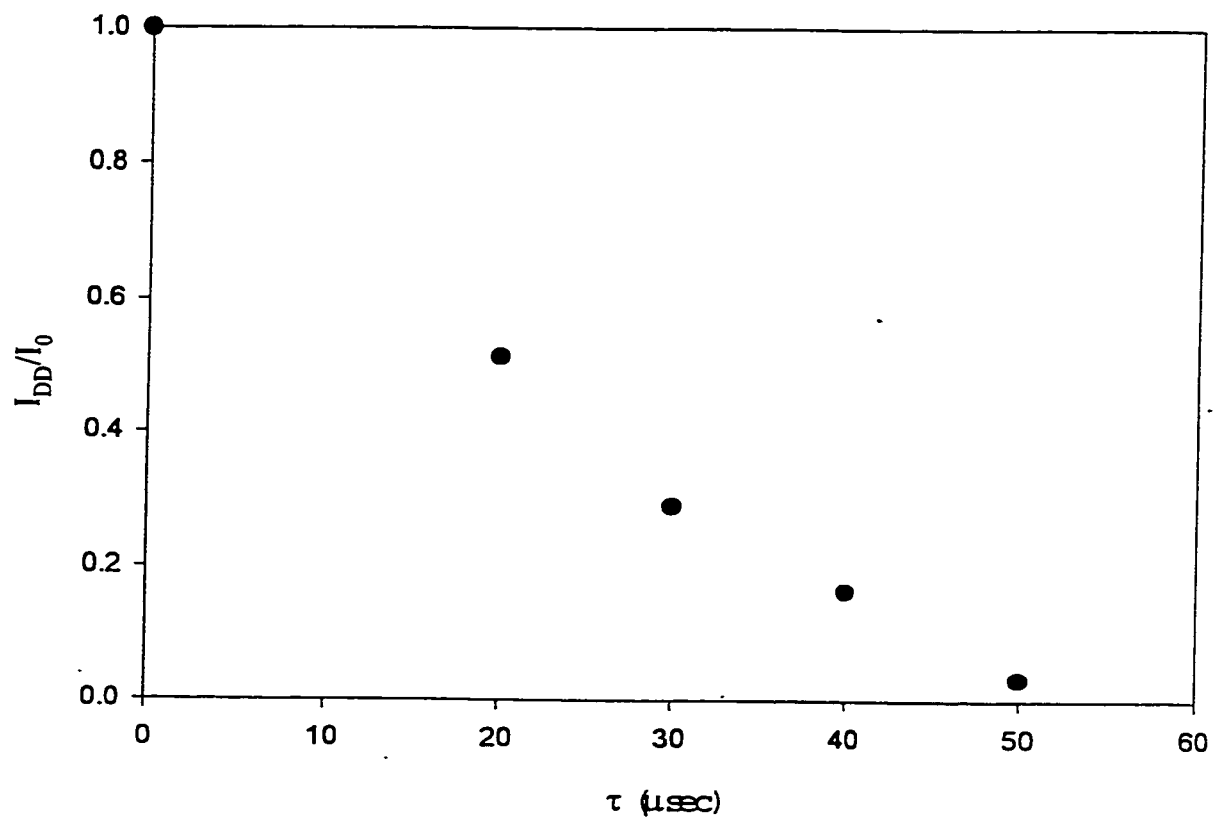


Figure 4.37 - Graphique de I_{DD}/I_0 en fonction du temps de déphasage dipolaire pour NaMag/OTDA-PEG3400(18,4)

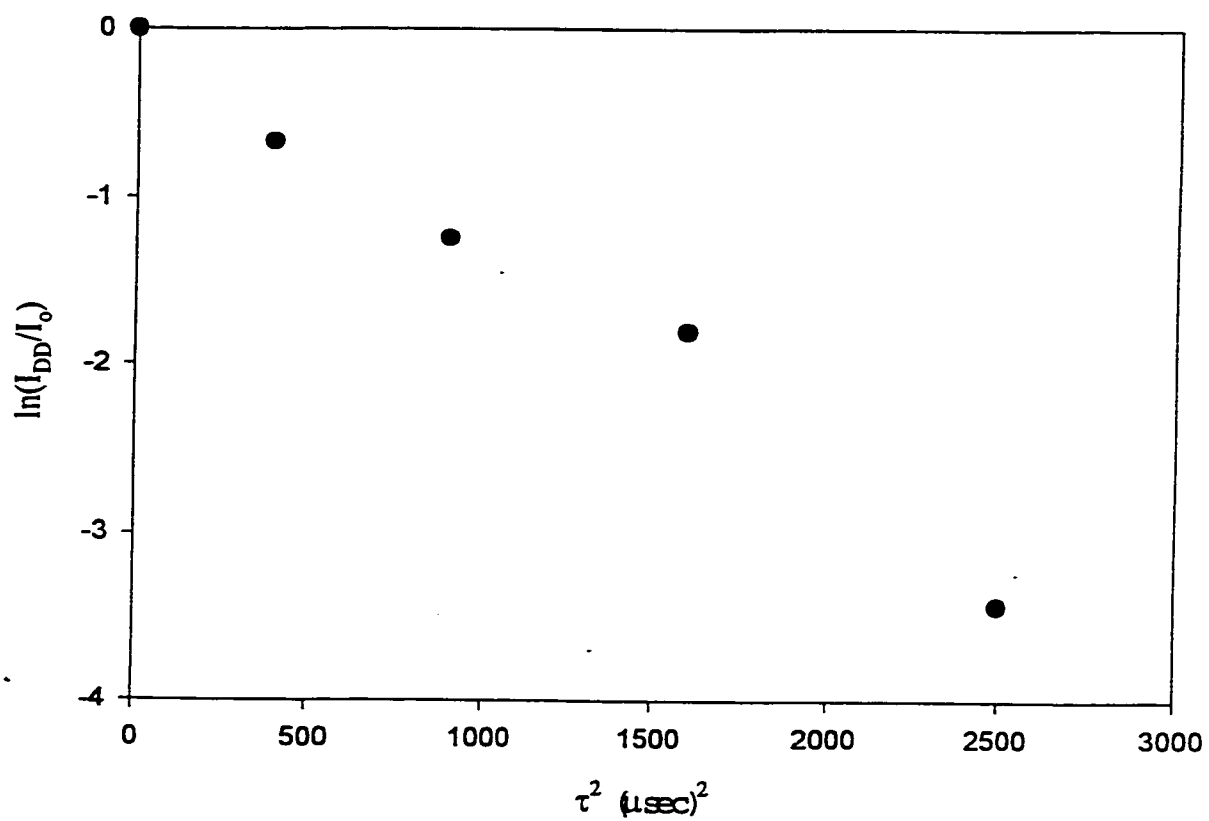


Figure 4.38 - Graphique de $\ln(I_{DD}/I_0)$ en fonction du temps de déphasage dipolaire au carré pour NaMag/OTDA-PEG3400(18,4)

Comportement des signaux correspondant à l'octadécylammonium :

La caractérisation par déphasage dipolaire a été effectuée sur le composé intercalé NaMagadiite/OTDA14 ainsi que sur le nanocomposite NaMagadiite/OTDA-PEG3400(18,4). Les résultats de ces analyses sont montrés sur les figures 4.39, 4.40, 4.41 et 4.42 et les différentes valeurs de T_2 sont présentées dans le tableau 4.9. L'examen des T_2 calculés nous indique que la mobilité des ions octadécylammoniums est légèrement inférieure dans NaMag/OTDA14. Toutefois, pour les deux composés, on obtient des valeurs de T_2 qui correspond bien à celles attendues puisque le carbone terminal (C_{18}) de la chaîne est beaucoup plus mobile que tous les autres avec un T_2 environ deux fois plus important. Les carbones intermédiaires dans la chaîne ont une mobilité semblable à celle des carbones C_3 et C_{17} .

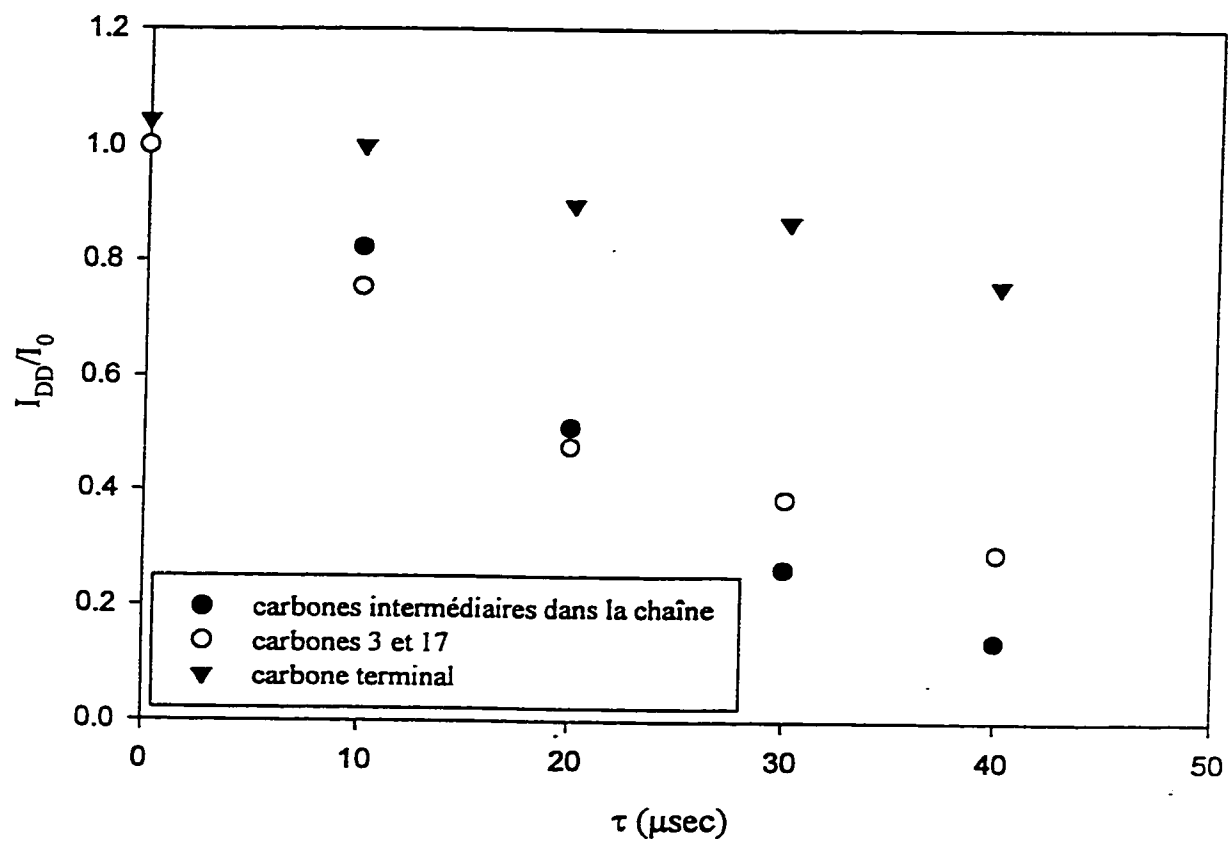


Figure 4.39 - Graphique de I_{DD}/I_0 en fonction du temps de déphasage dipolaire pour les trois différents signaux des ions alkylammoniums dans NaMag/OTDA14

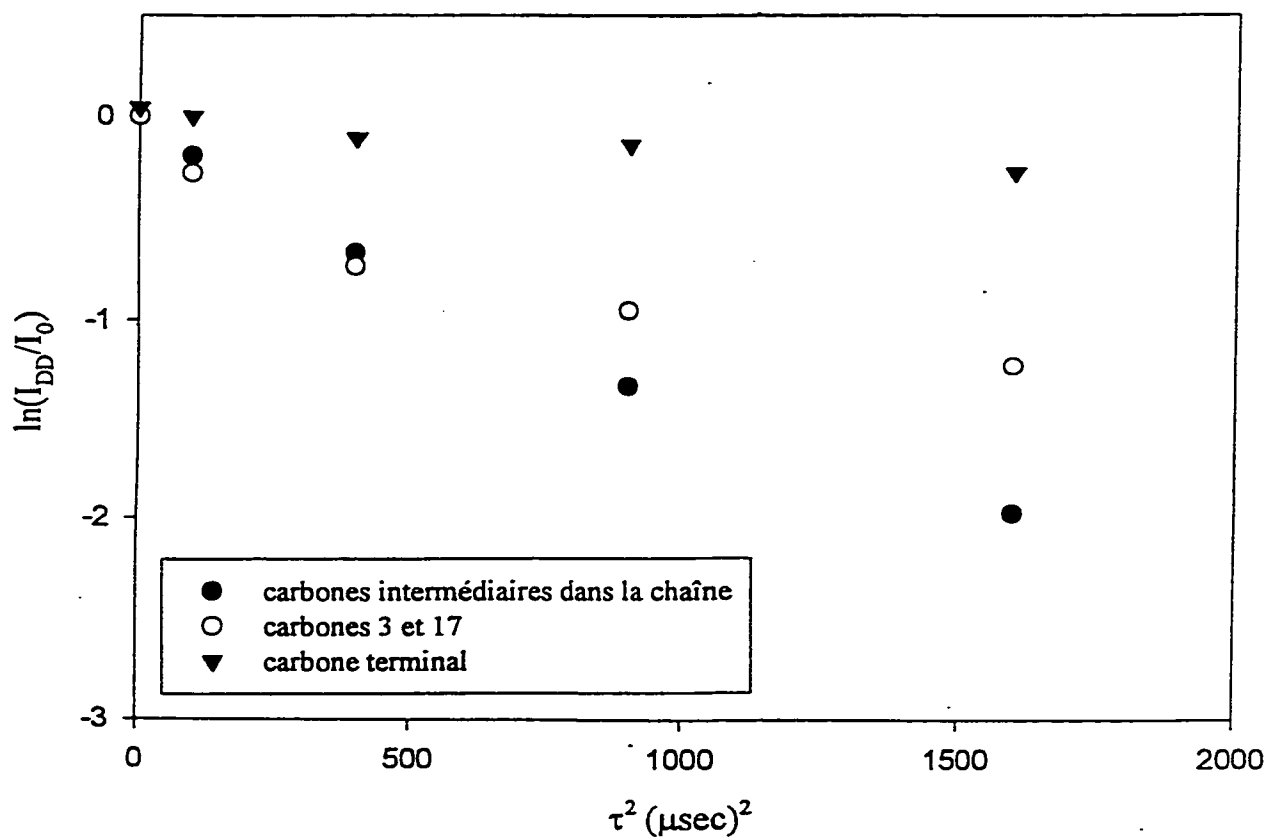


Figure 4.40 - Graphique de $\ln(I_{DD}/I_0)$ en fonction du temps de déphasage dipolaire au carré pour les trois différents signaux des ions alkylammoniums dans NaMag/OTDA14

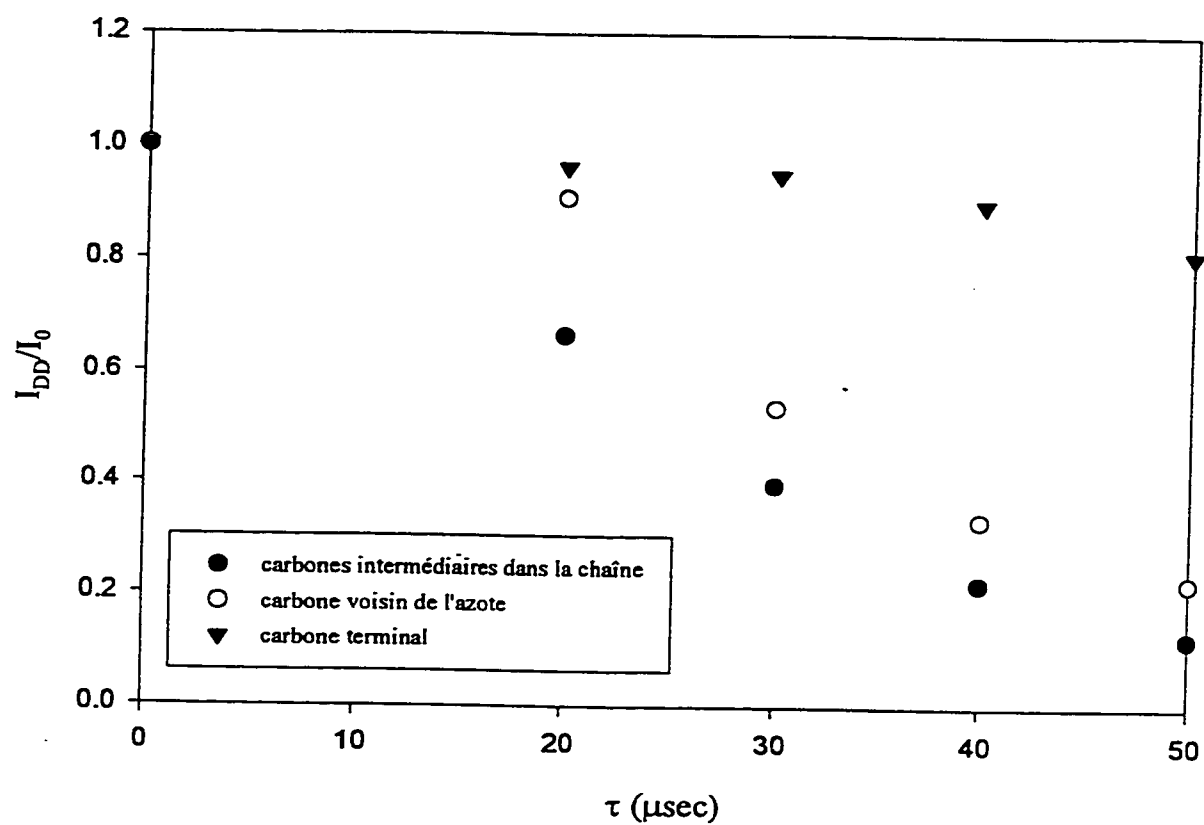


Figure 4.41 - Graphique de I_{DD}/I_0 en fonction du temps de déphasage dipolaire pour les trois différents signaux des ions alkylammoniums dans NaMag/OTDA-PEG3400(18,4)

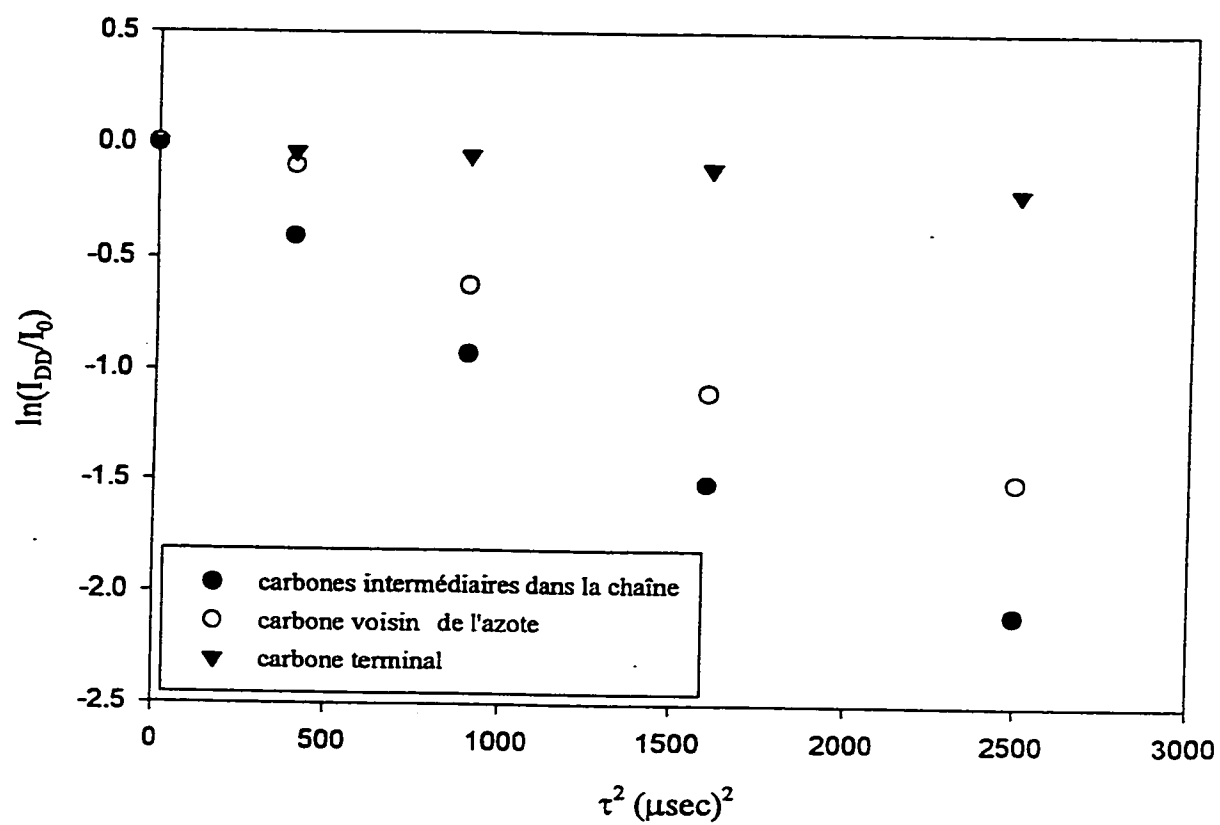


Figure 4.42 - Graphique de $\ln(I_{DD}/I_0)$ en fonction du temps de déphasage dipolaire au carré pour les trois différents signaux des ions alkylammoniums dans NaMag/OTDA-PEG3400(18,4)

Tableau 4.9 - Valeurs de T_2 pour les différents signaux de l'OTDA dans NaMag/OTDA14 et dans NaMag/OTDA-PEG3400(18,4).

<i>Type de carbone dans OTDA</i>	C dans la chaîne	C ₃ et C ₁₇	C ₁₈
<i>δ des signaux</i>	33 ppm	25 ppm	15 ppm
<i>NaMag/OTDA14</i>	20 μsec	27 μsec	52 μsec
<i>NaMag/OTDA-PEG3400</i>	24 μsec	28 μsec	60 μsec

4.2.2.3.2.4 - Résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si

Les résultats de cette analyse, montrés à la figure 4.43, nous prouvent que la structure des couches de silicate dans les nanocomposites n'est pas perturbée car le rapport des intensités des signaux Q^3 et Q^4 ne change pas..

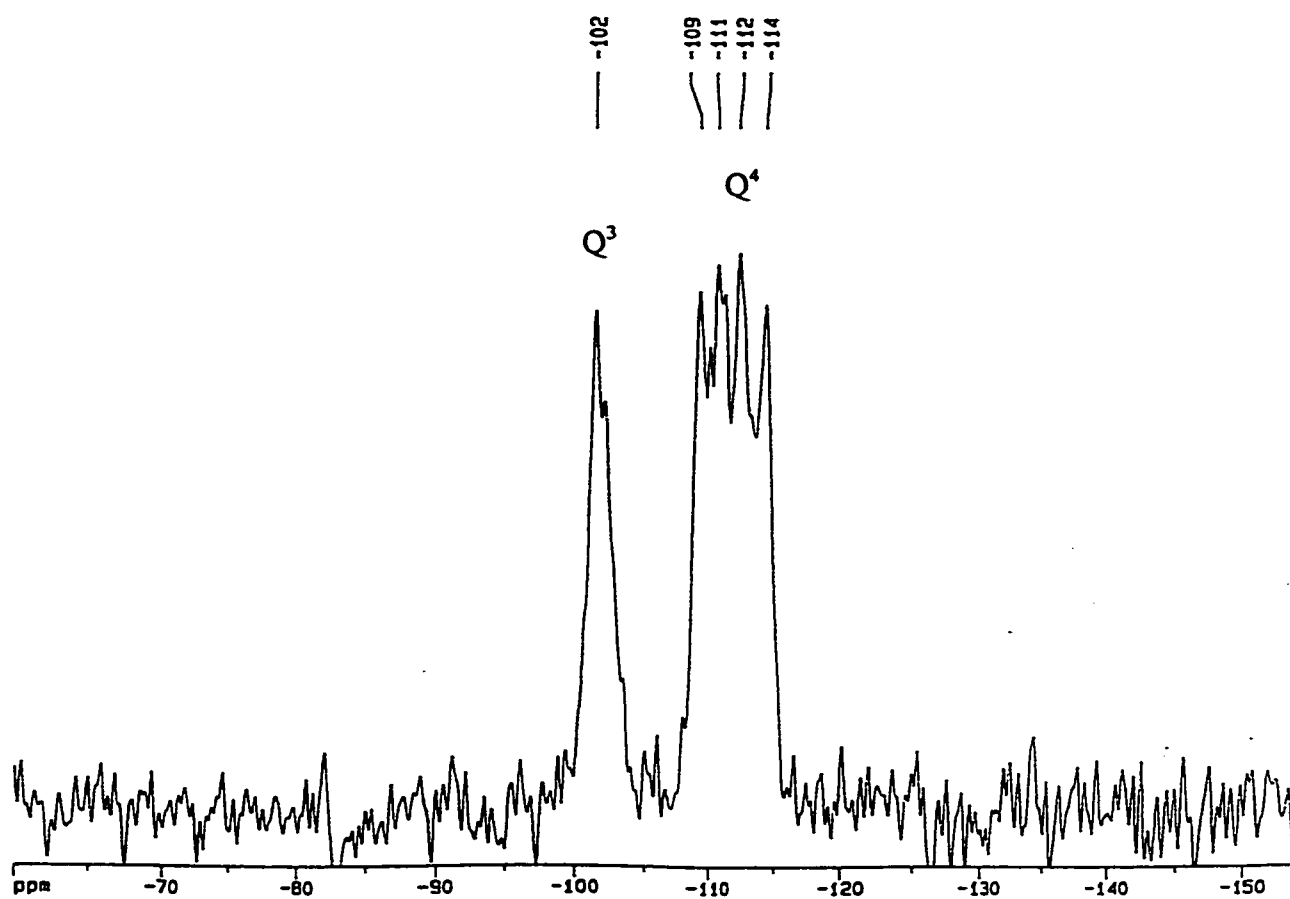


Figure 4.43 - Spectre RMN du ^{29}Si de NaMag/OTDA-PEG3400(18,4)

4.2.2.3.2.5 - Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du nanocomposite, présenté à la figure 4.44, consiste essentiellement en une superposition des bandes associées à la couche de silicate, aux ions alkylammoniums ainsi qu'au polymère. Sur le spectre du nanocomposite NaMagadiite/OTDA-PEG 3400(18,4) (figure 4.44 b) les bandes qui s'ajoutent à celles du composé NaMagadiite/OTDA39 (figure 4.44 a) sont associées au polymère. Ainsi, l'épaule à la droite de la bande à 2917 cm^{-1} que l'on retrouve à environ 2910 cm^{-1} , est associée aux étirements C-H asymétriques du polymère et la bande à environ 1340 cm^{-1} est attribuée aux hochements des unités CH_2 du polymère. La superposition des autres bandes du polymère avec celles des ions alkylammoniums rend difficile l'étude de la conformation du polymère par spectroscopie infrarouge.

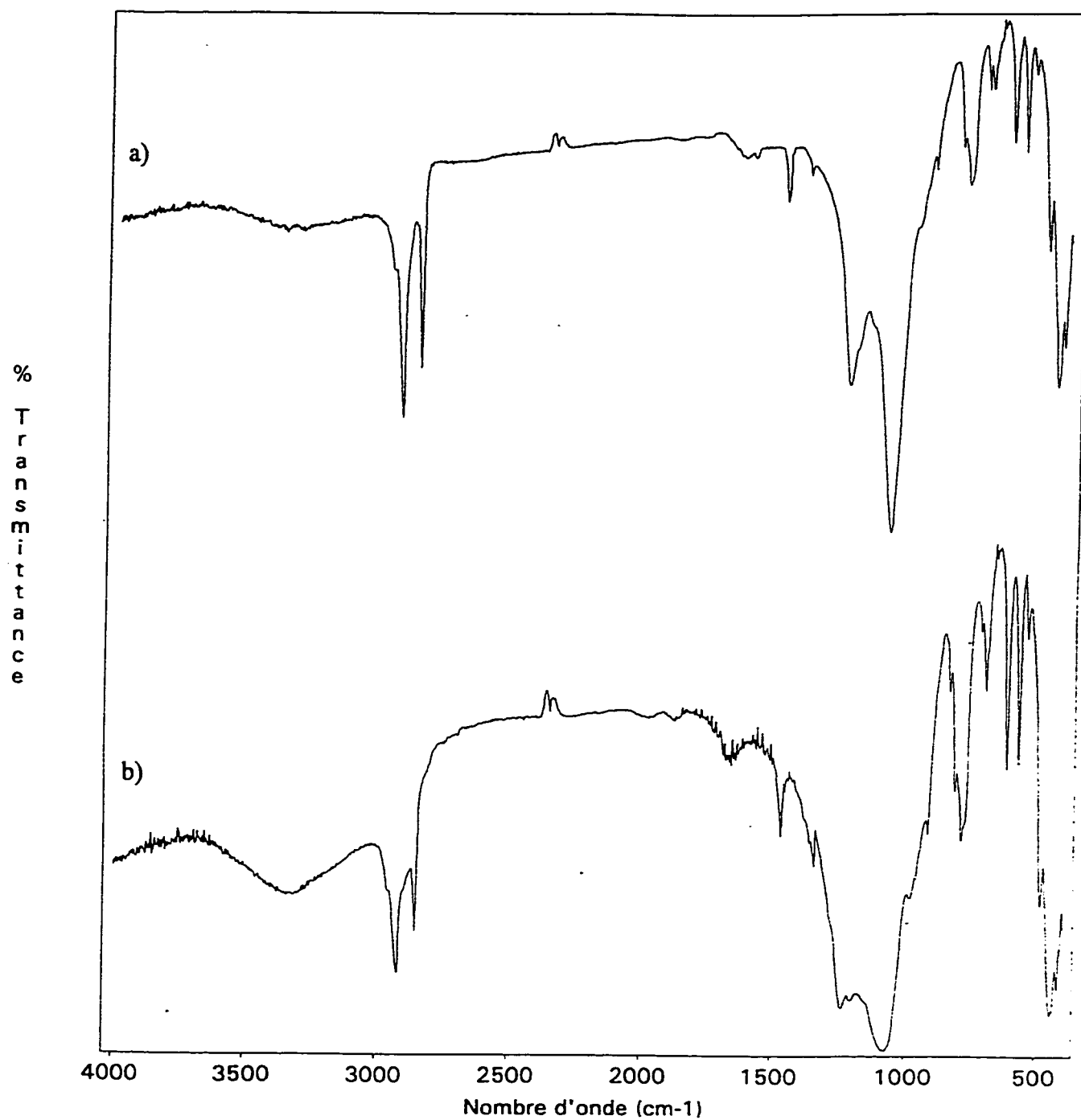


Figure 4.44 - Spectres infrarouge de a) NaMag/OTDA39 et de b) NaMag/OTDA-PEG3400(18,4)

4.2.2.3.2.6 - Analyse élémentaire

Une analyse chimique a été effectuée sur les nanocomposites synthétisés par les deux méthodes décrites ci-dessus, afin de connaître leur contenu en C, H et N et de pouvoir obtenir de l'information sur la composition de l'entrecoche. Les résultats obtenus sont semblables et la valeur moyenne est présentée dans le tableau 4.10. La composition de l'entrecoche, déterminée à l'aide des valeurs du tableau 4.10, est présentée dans le tableau 4.11.

Tableau 4.10 - Résultats de l'analyse élémentaire pour NaMag/OTDA-PEG3400(18,4)

	% C	% N	% H
NaMag/OTDA-PEG3400	18,1	0,6	3,4

Tableau 4.11 - Composition de l'entrecoche pour NaMag/OTDA-PEG3400(18,4)

Nom du composé	Composition de l'entrecoche par unité cellulaire $Si_4O_{12}^{2-}$
NaMag/OTDA-PEG3400	$(CH_3(CH_2)_{17}NH_3^+)_{0,48}H^+_{1,52}(OCH_2CH_2)_{4,71}$

La totalité de l'azote contenu dans le nanocomposite est associée aux ions octadécylammoniums puisque, selon l'analyse par diffraction des rayons X, les octadécylamines sont chassées d'entre les couches. D'après les calculs, le nombre d'ions alkylammoniums

demeurant dans la région interlamellaire correspond approximativement à la quantité maximale pouvant être accueillie pour un arrangement en monocouche. De plus, on constate que la quantité de polymère (ou d'unités OCH_2CH_2) que l'on retrouve entre les couches par unité cellulaire pour le nanocomposite NaMagadiite/OTDA-PEG3400(18,4) est supérieure à celles observées pour les nanocomposites Hmag-PEG 1000 et Hmag-PEG 3400.

4.2.3 - Conclusion

Dans cette section, l'incorporation du polyéthylène glycol dans NaMagadiite a été démontrée. Les différentes méthodes de caractérisation utilisées montrent que les produits résultants sont des nanocomposites intercalés. Les composés NaMagadiite/OTDA-PEG 3400(28,6) et NaMagadiite/OTDA-PEG3400(18,4) constituent les premiers exemples de nanocomposites à être synthétisés par introduction directe d'un polymère dans NaMagadiite. De plus, il a été démontré que l'obtention du NaMagadiite/OTDA-PEG 3400(18,4) peut se faire par deux routes de synthèse différentes.

Chapitre 5

Nanocomposites de polyrotaxane et de magadiite

5.1- Introduction

Bien avant que les chimistes ne l'exploitent, la nature prônait les vertus de la reconnaissance moléculaire: la fixation d'un substrat sur une protéine réceptrice, l'association immunologique antigène-anticorps et la pénétration d'un virus dans une cellule n'en sont que quelques exemples. Durant les dix dernières années, l'auto-assemblage est un sujet qui a pris de l'importance en chimie. L'expansion de ce concept dans toutes les branches de la chimie a amené la reconnaissance d'une nouvelle sous-discipline, la chimie supramoléculaire, au coeur des phénomènes "hôte-invité" ou "récepteur-substrat". La fixation sélective d'un substrat à son récepteur donne une supermolécule et met en jeu un processus de reconnaissance moléculaire. Notons que la chimie supramoléculaire a comme objectif principal de parvenir à maîtriser les processus liés à la liaison intermoléculaire non-covalente.

L'auto-assemblage est utilisé pour mettre en place les partenaires d'une réaction pouvant, entre autre, mener à la formation de rotaxane et de polyrotaxane. Les rotaxanes, des mots latins *rota* qui signifie roue et *axis* qui signifie axe, sont constitués de deux composants,

le premier prend la forme d'un haltère, une tige avec deux groupements volumineux à ses deux extrémités, alors que le second est un macrocycle qui entoure le premier composant. La formation des rotaxanes est en quelque sorte fondée sur l'enfilage spontané des deux partenaires. Les groupements volumineux de l'haltère servent à empêcher le désenfillement du (ou des) macrocycle(s). Dans les cas où ces groupements sont absents ou trop petits pour empêcher le désenfillement, les complexes sont alors appelés des pseudopolyrotaxanes. L'enfilage de plusieurs macrocycles sur une même tige mène à des polyrotaxanes. Les rotaxanes ont récemment été utilisés pour la formation de relais moléculaires configurables électroniquement ¹⁷⁴.

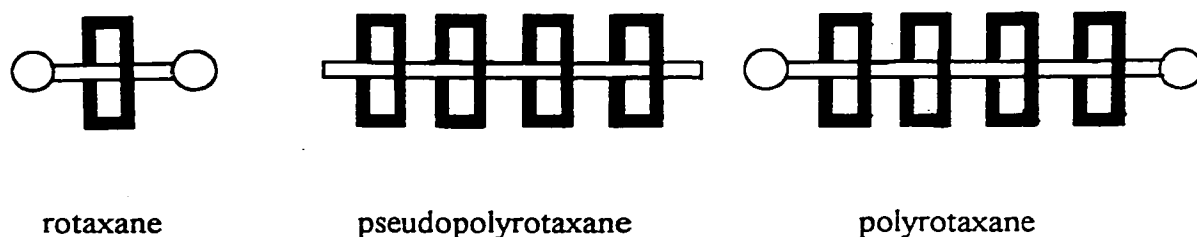


Figure 5.1 - Schématisation des rotaxanes, pseudopolyrotaxanes et polyrotaxanes.

Dans ce chapitre, la synthèse d'un polyrotaxane formé à partir de l' α -cyclodextrine et d'une chaîne polymérique sera discutée. Par la suite, les différents essais d'intercalation du polyrotaxane résultant dans NaMagadiite, dans le but d'obtenir un nanocomposite caractérisé par des microcanaux induits par la présence du polyrotaxane, seront présentés.

5.2 - Les cyclodextrines

Les cyclodextrines naturelles ont été les premières molécules réceptrices dont les propriétés de fixation vis-à-vis des molécules organiques ont été reconnues et étudiées de façon approfondie. Les cyclodextrines ont été découvertes en 1891 par Villiers¹⁷⁵, ce sont des oligosaccharides cycliques composés de plusieurs unités D-(+)glucopyranose. Les unités glucose sont liées par une liaison osidique α (1,4) (voir figure 5.2). Une lettre grecque précédant l'abréviation CD (pour cyclodextrine) indique le nombre d'unités glucose (α pour 6, β pour 7, γ pour 8) entrant dans la composition du cycloamylose (figure 5.2). Les cyclodextrines se démarquent de tous les complexes d'inclusion car elles sont d'origine naturelle, organiques, biocompatibles sans oublier de mentionner que la disponibilité de la matière première est non seulement illimitée mais aussi bon marché. Depuis leur découverte, un nombre important de complexes d'inclusion, autant organiques qu'inorganiques, ont été préparés et caractérisés.

5.2.1- La structure de l' α -cyclodextrine

Une étude approfondie effectuée par diffraction des rayons X par Hyble *et al.*¹⁷⁶ de la supermolécule α -CD permet une description de sa structure. L' α -CD est torique et présente un axe de symétrie d'ordre six. La cavité a un diamètre de 4,5 Å pour une profondeur d'environ 7 Å. Les unités glucopyranose se trouvent dans la conformation chaise. La cavité intérieure du

tore est un milieu relativement apolaire : la face interne du tore est constituée de deux couronnes de six éléments C-H chacune séparée par une couche de six atomes d'oxygène. Les six fonctions hydroxyle primaire sont situées du côté le plus étroit du tore et ont la possibilité par rotation de fermer encore plus la cavité. Les douze fonctions hydroxyle secondaire sont situées du côté le plus large du tore. Ces fonctions sont portées par une chaîne rigide et ont la possibilité de former une liaison hydrogène entre les atomes d'oxygène O_2 et d'hydrogène H_3O_3 de chaque paire de glucose contigus.

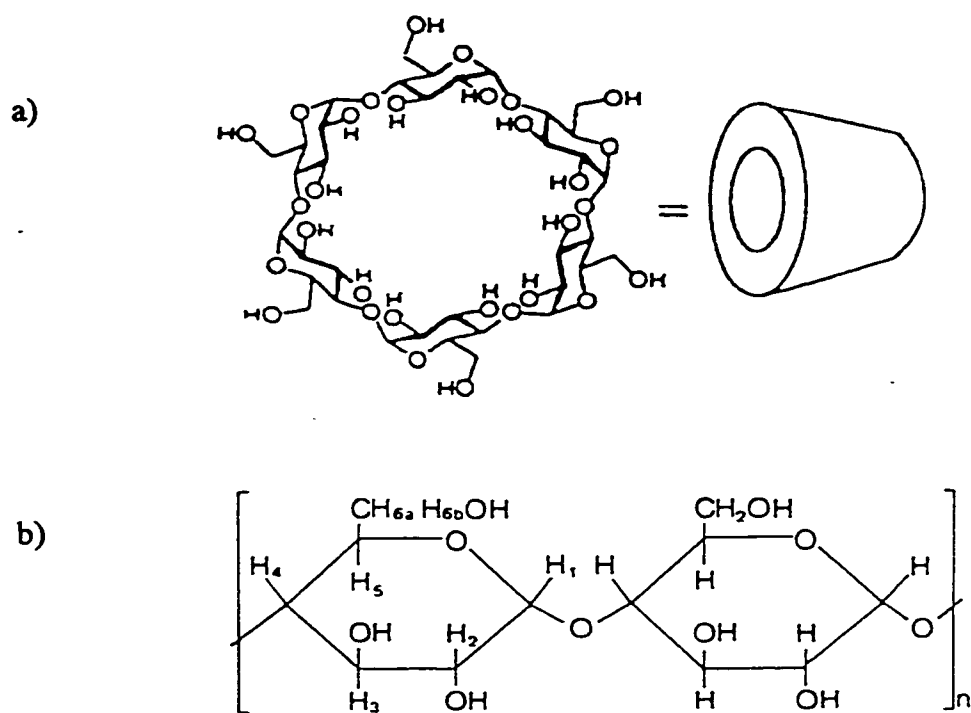


Figure 5.2 - Représentation a) de l' α -cyclodextrine et b) de la formule développée de la cyclodextrine

5.3 - Les polyrotaxanes

L'enfilage de plusieurs unités cyclodextrine sur une chaîne polymérique donne des polyrotaxanes en "collier moléculaire". Il existe dans la littérature de nombreux articles traitant de la synthèse des polyrotaxanes. Plusieurs d'entre eux utilisent les cyclodextrines comme macrocycle. Par exemple il est possible de synthétiser des polyrotaxanes formés à partir de la cyclodextrine enfilée sur le polyéthylène glycol ¹⁷⁷⁻¹⁸³, sur le poly(alkylènebenzimidole)¹⁸⁴, sur le poly(iminoundécaméthylène)¹⁸⁵, sur le poly(iminotriméthylène-iminodécaméthylène)¹⁸⁵. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés particulièrement au polyrotaxane formé à partir de l' α -cyclodextrine et du polyéthylène glycol. La formation de ces polyrotaxanes a été étudiée en profondeur. Récemment, Ceccato *et al.* ¹⁸⁶ ont proposé un modèle de leur synthèse qui se divise en cinq étapes. La première est la diffusion des deux réactifs dans le solvant, leur mouvement en solution fait en sorte que des molécules d' α -CD sont placées dans une position permettant l'entrée du PEG dans leur cavité. La deuxième étape est le début de l'enfilage des constituants qui possèdent la bonne orientation. L'enfilage est favorisé par les interactions attractives qui sont établies entre l'intérieur de la cavité de l' α -CD et les unités $-O-CH_2-CH_2-$ de la chaîne de PEG. Par la suite, quand d'autres molécules α -CD s'approchent des bouts de la chaîne de PEG, les molécules qui sont déjà enfilées doivent glisser vers le centre de la chaîne de polymère. Cette troisième étape implique l'allongement des molécules de PEG qui sont initialement "en bobine". Quand les molécules de PEG sont presque complètement recouvertes d' α -CD, il est possible qu'un désenfilage des cyclodextrines aux extrémités se produise, c'est

possible qu'un désenfilage des cyclodextrines aux extrémités se produise, c'est pourquoi il faut y fixer des groupements volumineux. Finalement quand le polyrotaxane est obtenu, des interactions attractives sont établies entre différentes particules produisant des agrégats qui précipitent et forment un gel épais blanc qui emprisonne une quantité importante de solvant. Ils ont aussi effectué une étude énergétique sur la formation du polyrotaxane et ont trouvé une valeur négative pour le terme ΔG , ce qui indique que la réaction est spontanée. De plus ils ont établi la valeur de ΔH comme étant pratiquement égale à zéro ce qui signifie que le phénomène est essentiellement régi par un changement entropique. La valeur de ΔS est en effet positive et est expliquée par le fait qu'une importante quantité de molécules de solvant est libérée du PEG et de l' α -CD quand ces deux réactifs forment le complexe.

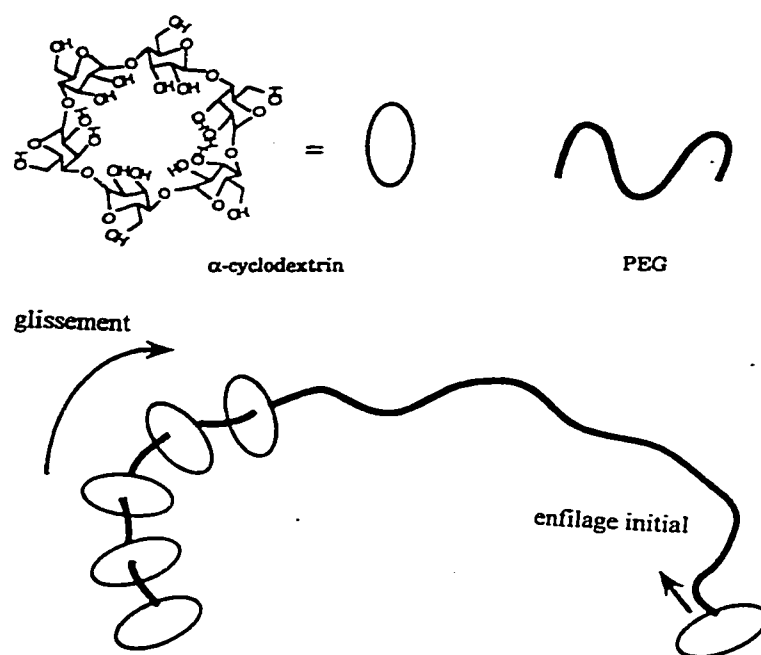


Figure 5.3 - Représentation schématique de l'enfilage de l' α -CD sur le PEG

De plus, une autre étude récente s'est penchée sur la structure des polyrotaxanes α -CD-PEG¹⁸⁷. Des analyses par diffraction des rayons X de polyrotaxanes formés à partir de α -CD et de tétraéthylène glycol ou d'hexaéthylène glycol ont permis d'établir que toutes les fonctions hydroxyles primaires des CD sont situées relativement loin de la cavité indiquant qu'il n'existe pas de liaisons hydrogènes entre l'hôte et l'invité. On apprend aussi que les CD forment des colonnes dans lesquelles elles ont un arrangement du type tête contre tête (du côté des groupements hydroxyles secondaires) et queue contre queue (du côté hydroxyle primaire). Les groupements hydroxyles secondaires de deux CD adjacentes sont directement liés par des liaisons hydrogènes alors que les groupements hydroxyles primaires de deux CD adjacentes sont liés par des liaisons hydrogènes par l'intermédiaire d'une molécule d'eau. On sait aussi que les chaînes d'hexaéthylène glycol et de tétraéthylène glycol ont une conformation trans (ou en zigzag). Il est prévu que les résultats obtenus pour le tétraéthylène glycol et pour l'hexaéthylène glycol peuvent également décrire des polyrotaxanes formés à partir du PEG. Ces résultats sont d'ailleurs en accord avec d'autres études préliminaires effectuées sur ce type de polyrotaxane^{177,180}.

5.3.1 - Préparation du polyrotaxane

La préparation a été effectuée en utilisant une procédure déjà publiée¹⁷⁷. 0,29 g de polyéthylène glycol biaminé ($\text{H}_2\text{N-PEG-NH}_2$ MM: 3350 g/mol), obtenu de la compagnie Shearwater Polymers Inc., ont été ajoutés à une solution aqueuse saturée en α -cyclodextrine

(5,50g d' α -CD, des laboratoires Pfanstiehl Inc, dans 38 ml d'eau). La solution laiteuse a été irradiée à l'aide d'ondes ultra-sonores pendant dix minutes, elle a ensuite été laissée au repos jusqu'au lendemain. Le mélange laiteux épais résultant a été placé dans un contenant pour en faire la lyophilisation pendant vingt-quatre heures. Le produit poudreux blanc a été déposé dans un ballon et séché sous vide à 50 °C pendant trois heures. On y a ensuite ajouté 0,9821g de dinitrofluorobenzène et 4 ml de diméthylformamide. La solution jaune épaisse formée a été agitée toute la nuit sous atmosphère d'azote. La solution a ensuite été chauffée à 80 °C pendant une heure puis ramenée doucement à la température ambiante. La réaction a finalement été arrêtée par l'addition de diéthyléther au milieu réactionnel. On a alors pu observer l'apparition d'un précipité jaune qui a été filtré sous vide. Le précipité a été dissous dans du diméthylsulfoxyde et précipité avec du méthanol afin de séparer le polyrotaxane, insoluble dans le méthanol, des produits de départ tels que le dinitrofluorobenzène et le polyéthylène glycol biaminé qui sont tous les deux solubles dans le méthanol. Le produit a été filtré par gravité. Cette étape a été effectuée à deux reprises. Le produit résultant a par la suite été dissous dans du diméthylsulfoxyde et précipité avec de l'eau pour le séparer de l' α -cyclodextrine n'ayant pas réagi. Cette purification a été répétée deux fois. Le polyrotaxane final a été rincé avec une grande quantité d'eau.

Il est important de noter que le rôle du dinitrofluorobenzène est d'empêcher le désenfilage des α -CD comme le montre la figure 5.4 représentant les différentes étapes de la synthèse.

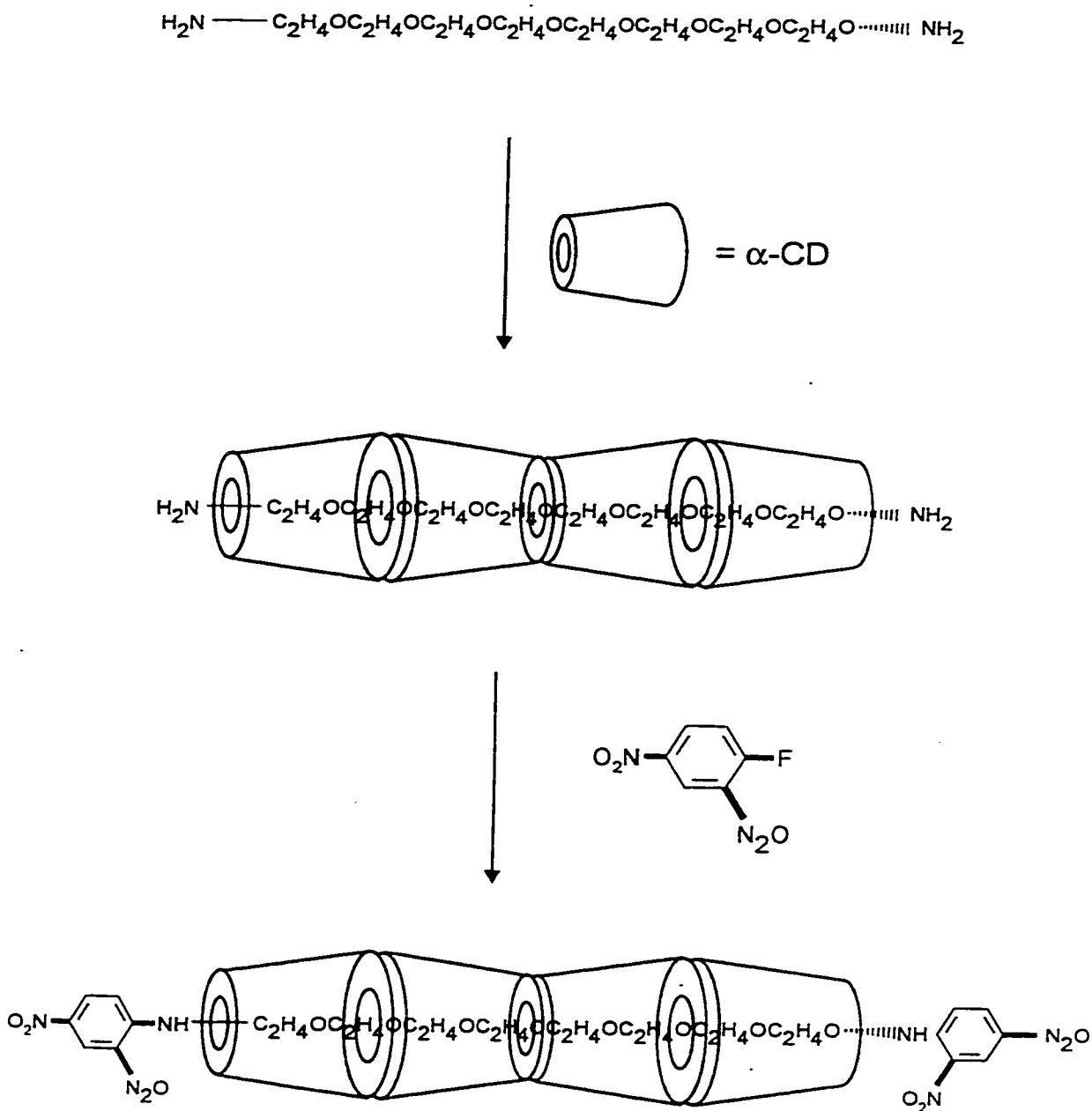


Figure 5.4 - Différentes étapes de la synthèse du polyrotaxane

5.3.2 - Caractérisation du polyrotaxane

Le produit a été caractérisé par résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène et du carbone, par spectroscopie Overhauser nucléaire bidimensionnelle (NOESY), par thermogravimétrie et par spectroscopie ultraviolette-visible.

5.3.2.1- Résonance magnétique nucléaire du proton :

Le spectre RMN du proton de l' α -cyclodextrine (dans du diméthylsulfoxyde deutéré), est montré à la figure 5.5, il présente plusieurs résonances qui peuvent être assignées comme montré dans le tableau 5.1 qui se rapporte à l'unité glucose de la cyclodextrine.

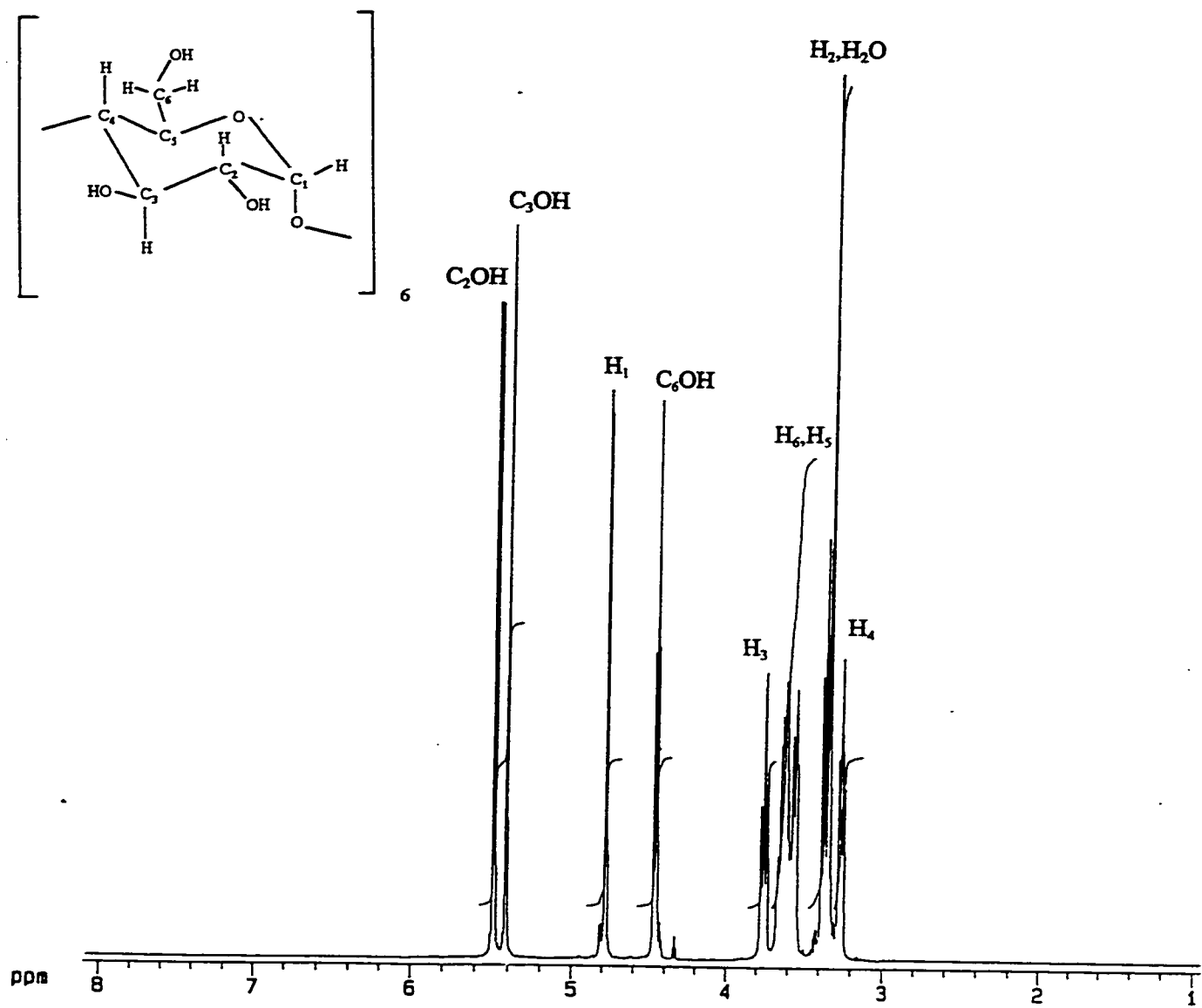


Figure 5.5 - Spectre RMN du ^1H de l' α -cyclodextrine

Tableau 5.1 - Attribution des bandes aux différents hydrogènes de l' α -cyclodextrine.

<i>Déplacement chimique de la bande</i>	<i>Hydrogène correspondant</i>
5,5 ppm	C ₂ -OH
5,4 ppm	C ₃ -OH
4,8 ppm	H ₁
4,5 ppm	C ₆ -OH
3,8 ppm	H ₃
3,6 ppm (multiplet)	2H ₆ et H ₅
3,4 ppm (multiplet)	H ₂ et H ₂ O
3,3 ppm (multiplet)	H ₄

Le spectre du polyrotaxane (dans du DMSO deutéré), représenté sur la figure 5.6, montre qu'il est constitué de l' α -cyclodextrine, de polyéthylène glycol et de groupements dinitrophényles. En effet toutes les bandes de l' α -CD sont présentes, y compris la bande associée à l'eau. À ces bandes s'ajoutent quatre nouvelles résonances, une première à 3,5 ppm, associée au PEG, et les trois autres dans la région des hydrogènes aromatiques à 9,0 ppm (H_a), 8,9 ppm (H_b) et 7,3 ppm (H_c), ces bandes sont attribuables aux trois différents hydrogènes des groupements nitrophényles (voir la figure suivante). On remarque aussi que tous les signaux sont plus larges que dans la cyclodextrine de départ, ceci indique que le mouvement des molécules est plus restreint dans le polyrotaxane.

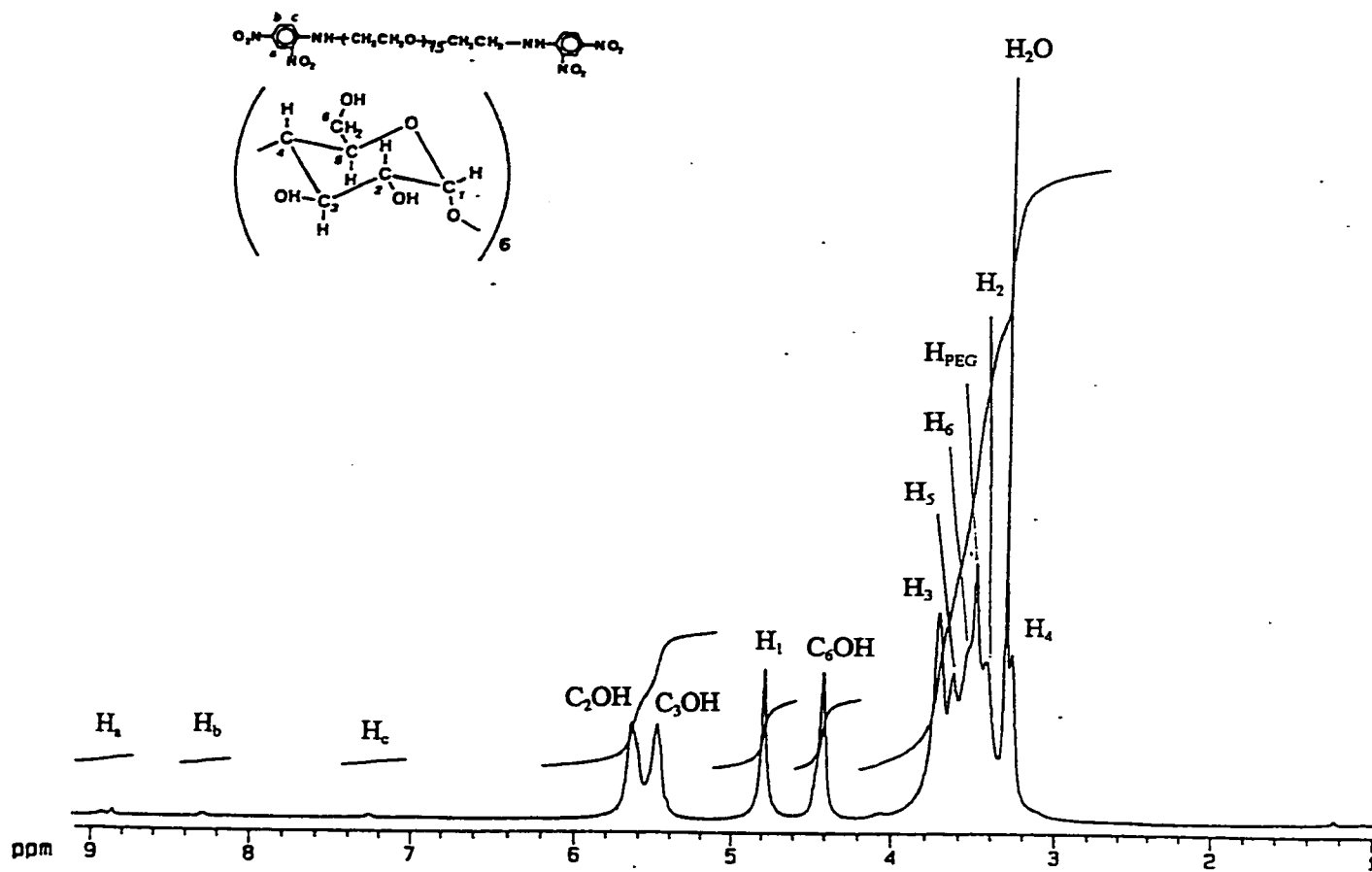


Figure 5.6 - Spectre RMN du ¹H du polyrotaxane

5.3.2.2 - Résonance magnétique du carbone

Le spectre RMN du ^{13}C du polyrotaxane est montré à la figure 5.7 et tout comme dans l'analyse précédente, on peut constater la présence de bandes associées à l' α -CD et au PEG. Afin de pouvoir observer les bandes associées au cycle aromatique des groupements dinitrophényles, il aurait fallu faire l'accumulation d'un plus grand nombre d'acquisition. On peut toutefois remarquer la présence d'une absorption de faible intensité à environ 130 ppm. Cette bande pourrait être attribuée aux carbone C_e , C_f ou C_g . L'attribution des autres bandes du spectre est présentée dans le tableau 5.2.

Les résultats des analyses RMN du proton et du carbone sont en accord avec ceux de la littérature ¹⁷⁷⁻¹⁷⁹.

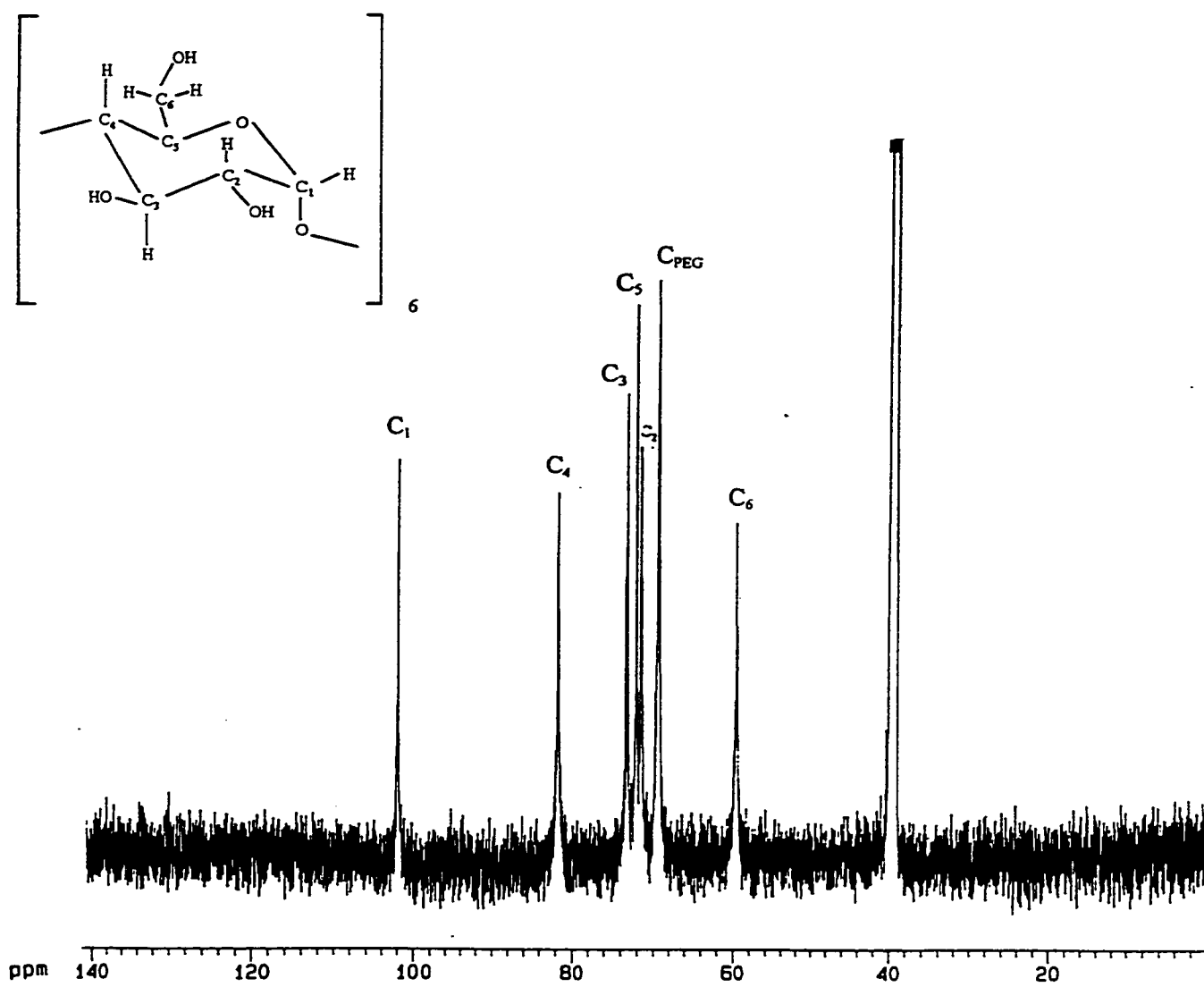


Figure 5.7 - Spectre RMN du ^{13}C du polyrotaxane

Tableau 5.2 - Attribution des bandes aux différents carbones du polyrotaxane

<i>Déplacement chimique de la bande</i>	<i>Carbone correspondant</i>
102,0 ppm	C ₁
81,8 ppm	C ₄
73,4 ppm	C ₃
72,2 ppm	C ₅
71,6 ppm	C ₂
69,8 ppm	-CH ₂ CH ₂ O-
59,6 ppm	C ₆

Nous nous sommes également intéressés à mesurer les valeurs de T_1 des différents carbones de l' α -CD et du polyéthylène glycol sous leur forme pure et sous leur forme complexée (dans le polyrotaxane) et ce, en fonction de la fréquence des spectromètres (300 et 500 MHz). Les résultats sont présentés dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3 - T_1 des différents carbones du polyrotaxane et de ses constituants de départ sous différentes fréquences d'observation.

	Spectromètre 300 MHz		Spectromètre 500 MHz	
	α -CD et PEG pur	polyrotaxane	α -CD et PEG pur	polyrotaxane
C_1 de α -CD	non disponible	224 msec	234 msec	419 msec
C_2 de α -CD	n.d.	239 msec	241 msec	405 msec
C_3 de α -CD	n.d.	218 msec	250 msec	460 msec
C_4 de α -CD	n.d.	209 msec	237 msec	412 msec
C_5 de α -CD	n.d.	197 msec	241 msec	390 msec
C_6 de α -CD	n.d.	101 msec	136 msec	236 msec
PEG	655 msec	324 msec	838 msec	479 msec

De façon générale, on s'attend à ce que T_1 augmente à mesure que la mobilité diminue. Si l'on compare les T_1 des différents carbones de l' α -CD libre de départ avec ceux de l' α -CD complexée du polyrotaxane, obtenus à l'aide du spectromètre de 500 MHz, on remarque une augmentation des T_1 après la formation du polyrotaxane, on peut donc conclure que les unités de cyclodextrine perdent de la mobilité une fois enfilés sur le polymère. Ce sont probablement les liaisons hydrogènes entre les groupements hydroxyles de deux α -CD adjacentes qui sont en grande partie responsable de cette augmentation de la rigidité¹⁸⁷. Toutefois, c'est tout le contraire qui se produit pour le PEG car on observe une diminution du T_1 en passant de sa forme libre à sa forme complexée et ce pour les deux différentes fréquences d'observation. Ce résultat est plutôt étonnant car on s'attendrait à la même perte de mobilité que celle observée

dans le cas de l' α -CD. On peut tentativement expliquer ce phénomène en se référant à l'étude effectuée par Harada *et al.* ¹⁸⁷, leur travail a permis d'établir l'absence de liaison hydrogène directe entre l'hôte (α -CD) et l'invité (PEG) une fois le polyrotaxane formé. Le PEG participe à des interactions avec l' α -CD dans le polyrotaxane mais ces interactions ne l'empêcheraient pas d'avoir une certaine mobilité. En solution, les chaînes de polymères interagissent entre elles et avec les molécules du solvant par des interactions de Van der Waals fortes. Par contre une fois complexées, les chaînes se retrouvent à l'intérieur de la cavité des cyclodextrines, elles sont en quelque sorte isolées les unes des autres et isolées des molécules de solvant.

5.3.2.3 - Spectroscopie Overhauser nucléaire bidimensionnelle (NOESY) :

Le spectre, présenté à la figure 5.8, montre que les signaux associés aux protons orientés à l'intérieur de la cavité, les protons H-3 et H-5 de la α -CD, forment des signaux croisés avec la résonance des groupements CH₂ de polyéthylène glycol, il y a donc corrélation entre ces différents protons. Les protons H₁, H₂ et H₄, quant à eux ne présentent aucune corrélation avec ceux du polymère. Sachant que ces protons H₁, H₂ et H₄ sont localisés à l'extérieur de la cavité, cette analyse nous indique que la chaîne de PEG est incluse dans les cavités des α -CD. Cette analyse donne des résultats qui concordent bien avec ceux de la littérature ¹⁷⁷.

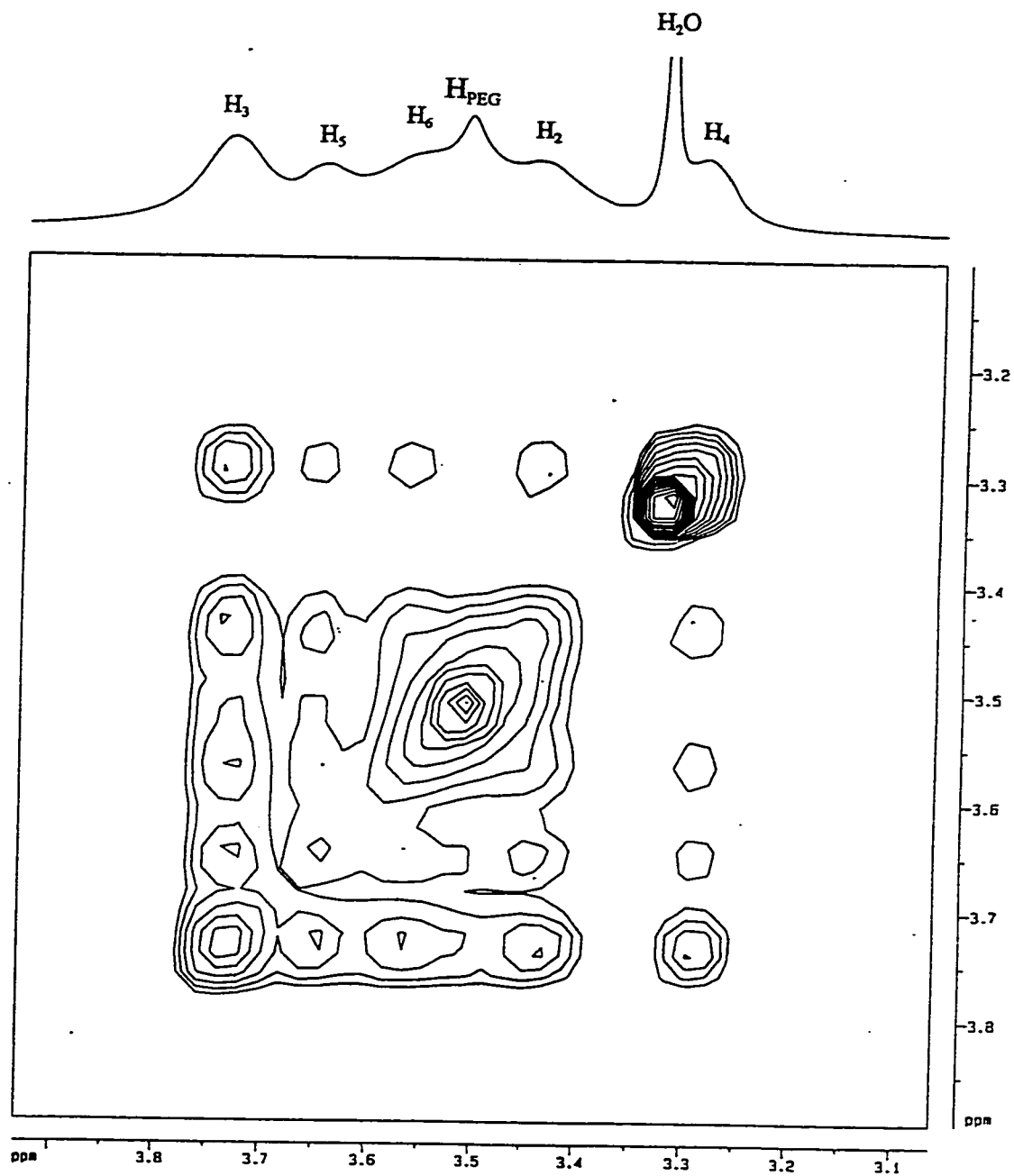


Figure 5.8 - Spectre NOESY du polyrotaxane

5.3.2.4 - Analyse thermogravimétrique

La comparaison des courbes thermiques du polyrotaxane et de ses constituants de départ (Figure 5.9) montre que la décomposition du polyrotaxane s'effectue à une température légèrement supérieure à celle de chacun de ses composants. Ceci indique que le PEG et l' α -CD sont stabilisés par la complexation.

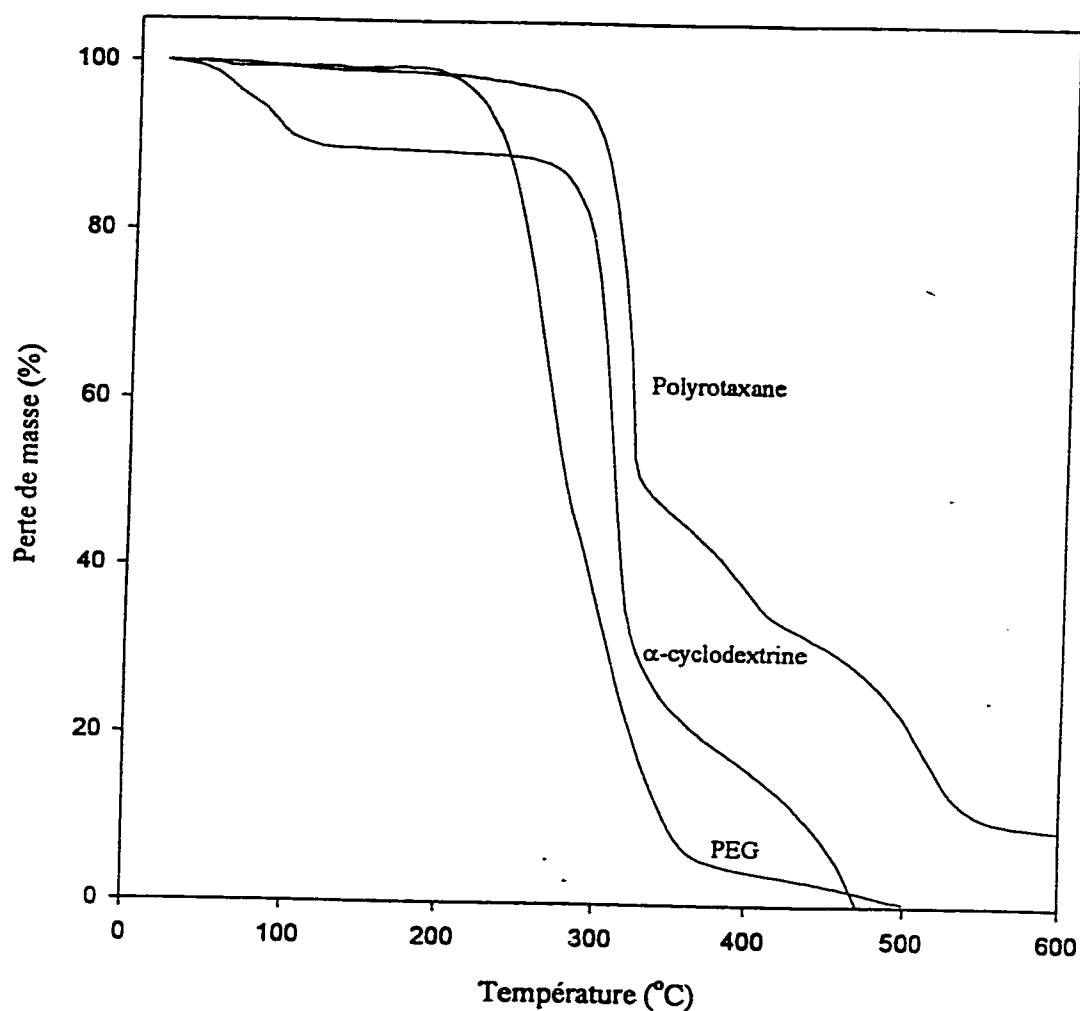


Figure 5.9 - Courbes thermiques de PEG, de l' α -CD et du polyrotaxane

5.3.2.5 - Spectroscopie ultraviolette-visible

La spectroscopie ultraviolette-visible a été utilisée dans le but de déterminer la masse molaire du polyrotaxane synthétisé. Pour ce faire nous avons utilisé la "méthode des groupements terminaux" ¹⁷⁷. Cette méthode est basée sur la formule suivante :

$$MM = 2C/C' = 2C/A/\epsilon L = 2C\epsilon L/A$$

- où
- C' : concentration (mol/L) des groupements terminaux, déterminée par le spectre UV-visible, C' est donc égale à $A/\epsilon L$
 - A : absorbance (0.25, voir figure 5.10)
 - ϵ : coefficient d'extinction molaire du dinitrobenzène ($17950 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)¹⁷⁷
 - L : longueur de la cellule (1 cm)
 - C : concentration de l'échantillon analysé (0.21g polyrotaxane / L)

Les groupements dinitrobenzène absorbent à une longueur d'onde de 363 nm. À partir de l'absorbance de ces fonctions, 0.25, déterminée à partir du spectre présenté à la figure 5.10, et de la relation décrite ci-haut, la masse molaire du complexe a pu être calculée et correspond à 29000 g/mol. Le nombre d' α -CD enfilé sur le polymère peut par la suite être estimé à environ 26. Sachant que la longueur d'une unité OCH_2CH_2 mesure environ 3 Å et que la profondeur de l' α -CD est approximativement 7 Å, le polymère pourrait recevoir un maximum de 36 CD. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de la littérature ¹⁷⁷, qui rapporte 12 unités de CD sur un polyéthylène glycol de masse molaire de 1580 g/mol. Le polymère utilisé dans cette étude possède une masse molaire de 3350 g/mol (environ le double de 1580), il est donc

raisonnable de s'attendre à ce qu'environ deux fois plus d'unités d' α -CD puissent être enfilées.

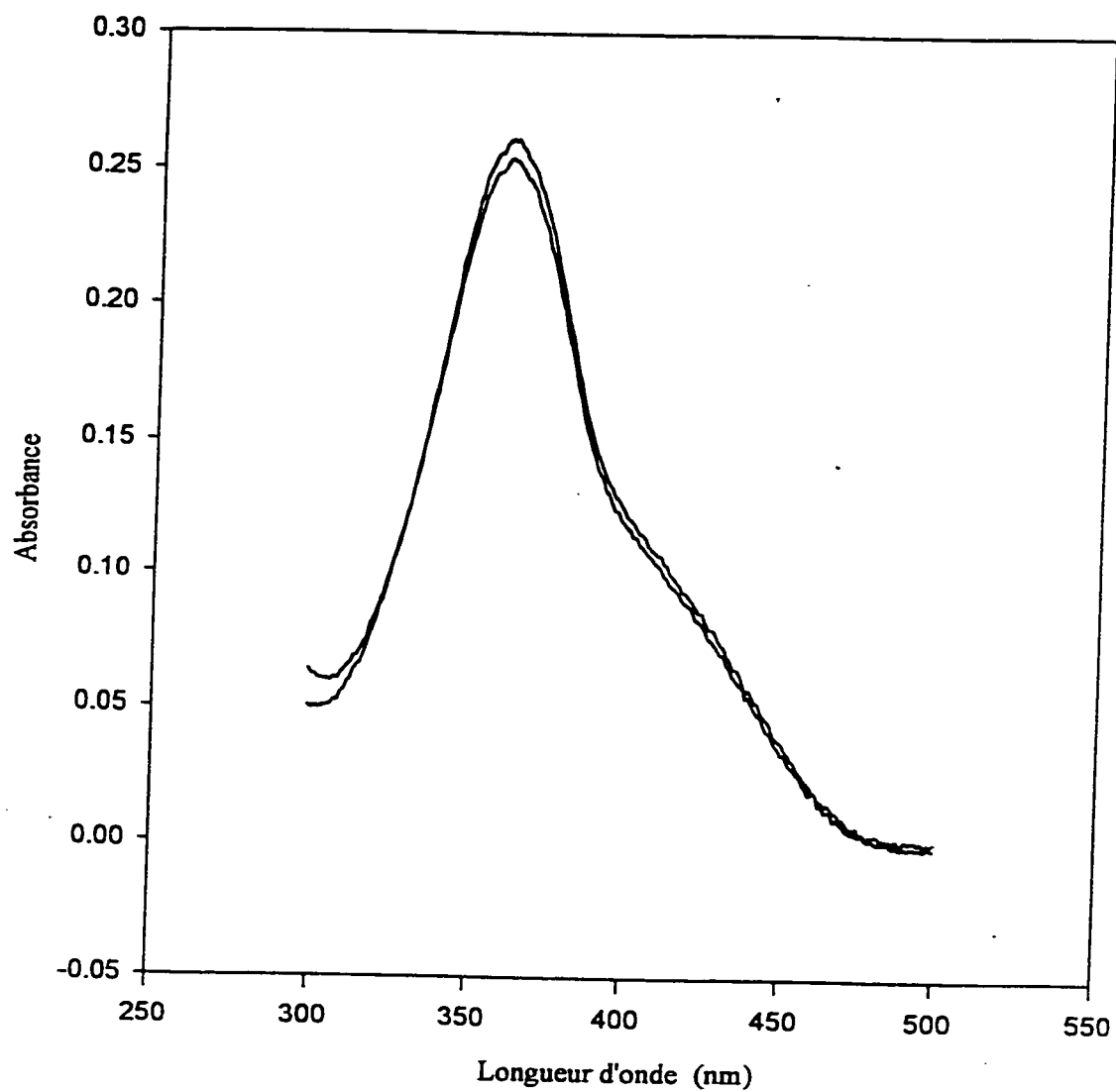


Figure 5.10 - Spectres UV-visible de deux différents échantillons du polyrotaxane, montrant l'absorbance des groupements dinitrobenzène à 363 nm.

5.4 - Intercalation du polyrotaxane

Une fois le polyrotaxane synthétisé et caractérisé, nous avons entrepris son intercalation dans la magadiïte acidifiée, Hmagadiïte, préintercalée par un solvant organique polaire. Les différents essais sont décrits dans cette section.

Nous avons tenté l'intercalation à partir des trois composés discutés dans le chapitre 3, c'est-à-dire Hmagadiïte/NMF, Hmagadiïte/DMSO et Hmagadiïte/HMPA. Typiquement, l'intercalation a été entreprise en dissolvant le polyrotaxane dans du DMSO (environ 500 mg de polyrotaxane dans environ 10 ml de DMSO), à la solution formée, les différents intercalats Hmag/NMF, Hmag/DMSO ou Hmag/HMPA ont été ajoutés. Les mélanges résultants ont été agités pendant sept jours à température ambiante, en prélevant un aliquot chaque jour afin de l'analyser par diffraction des rayons X. Les analyses effectuées n'ont décelé aucune modification majeure de l'espacement interlamellaire. D'autres essais d'intercalation ont donc suivi en modifiant la température du milieu réactionnel. Ainsi, des températures de 50 et de 90°C ont été étudiées sans toutefois mener au résultat souhaité. En effet, les analyses par diffraction des rayons X n'ont montré aucun changement comparativement aux composés de départ. Or, si l'intercalation avait été une réussite, on s'attendrait à observer une variation considérable de l'espacement basal, c'est-à dire une augmentation d'environ 13,5 Å, mesure qui correspond au diamètre externe de l' α -cyclodextrine¹⁸⁸.

Nous avons tenté d'expliquer l'insuccès de l'intercalation à partir de deux hypothèses. La première est que la taille du polyrotaxane est probablement trop importante pour être incorporée dans la région interlamellaire de Hmagadiite et la seconde est associée à l'hydrophilicité du polyrotaxane, qui est générée par la présence de fonctions hydroxyles sur les unités α -CD du polyrotaxane. Le polyrotaxane est probablement trop hydrophilique pour être incorporé dans l'espace interlamellaire plutôt hydrophobique de Hmagadiite, rappelons que l'entrecouche est occupé par des solvants organiques (NMF, DMSO ou HMPA). Afin de vérifier cette deuxième hypothèse nous avons entrepris la méthylation des fonctions hydroxyles du polyrotaxane.

5.5 - Perméthylation du polyrotaxane

Pour effectuer cette étape, nous nous sommes référés à des études ayant déjà reporté la perméthylation de l' α -cyclodextrine ¹⁸⁹. La perméthylation du polyrotaxane a été effectuée comme suit : 2,5 g d'hydruure de sodium (NaH) dans une suspension d'huile (60%) ont été placés dans un montage préalablement purgé à l'argon. Le NaH a été lavé trois fois avec environ 50 ml de pentane. À chaque fois, le mélange pentane/NaH/huile a été agité pendant une dizaine de minutes avant de retirer le pentane. Une fois les trois lavages complétés, le NaH a été séché sous argon afin d'éliminer tout le pentane. Par la suite, une solution composée de 0,6 g de polyrotaxane et de 20,0 ml de DMSO fraîchement distillés a été ajoutée lentement au NaH. Le mélange résultant a été agité pendant trois heures à 60°C. Puis, 2,0 ml d'iodure de méthyle,

fraîchement distillés, ont été additionnés très lentement au milieu réactionnel qui a d'abord été placé dans un bain de glace. Le tout a été agité toute la nuit à température ambiante. Toutes les précautions ont été prises afin d'éviter d'exposer l'iodure de méthyle à la lumière. Subséquemment, 6 ml de méthanol ont été ajoutés lentement dans le but de détruire l'excès de NaH qui n'a pas réagit. Le produit de la réaction a été extrait avec du chloroforme à trois reprises. Les phases organiques ont été combinées, lavées avec de l'eau, séchées avec du sulfate de calcium et par la suite filtrées et évaporées à l'aide du rotoévaporateur. Une huile brunâtre a finalement été obtenue et, à partir de cette huile, de petits cristaux transparents ont été récupérés. Les cristaux résultants ont été analysés par RMN du ^1H et du ^{13}C . La réaction est schématisée sur la figure 5.11.

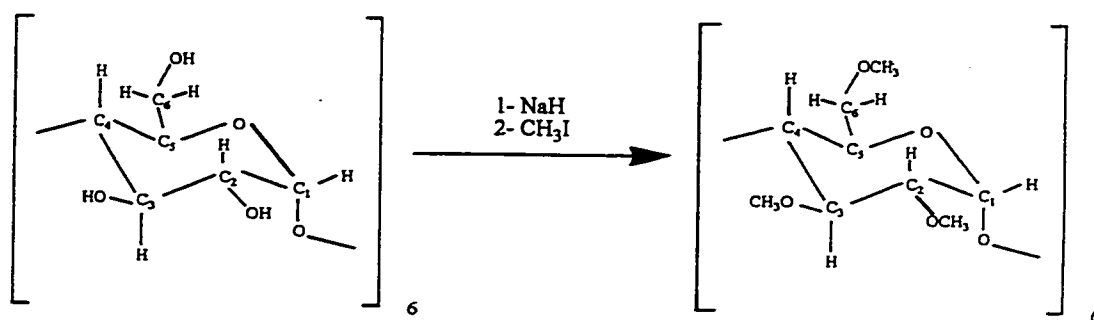


Figure 5.11 - Représentation schématique de la perméthylation du polyrotaxane.

5.5.1 - Caractérisation par RMN du ^1H et du ^{13}C

Les spectres RMN du ^1H et du ^{13}C sont montrés aux figures 5.12 et 5.13, respectivement, les tableaux 5.4 et 5.5 montrent le déplacement chimique et l'attribution des différentes bandes aux différents atomes pour chacun des spectres. Une comparaison avec les déplacements chimiques de l' α -CD perméthylée obtenus par Keim *et al.* ¹⁸⁹ est aussi incluse dans ces tableaux.

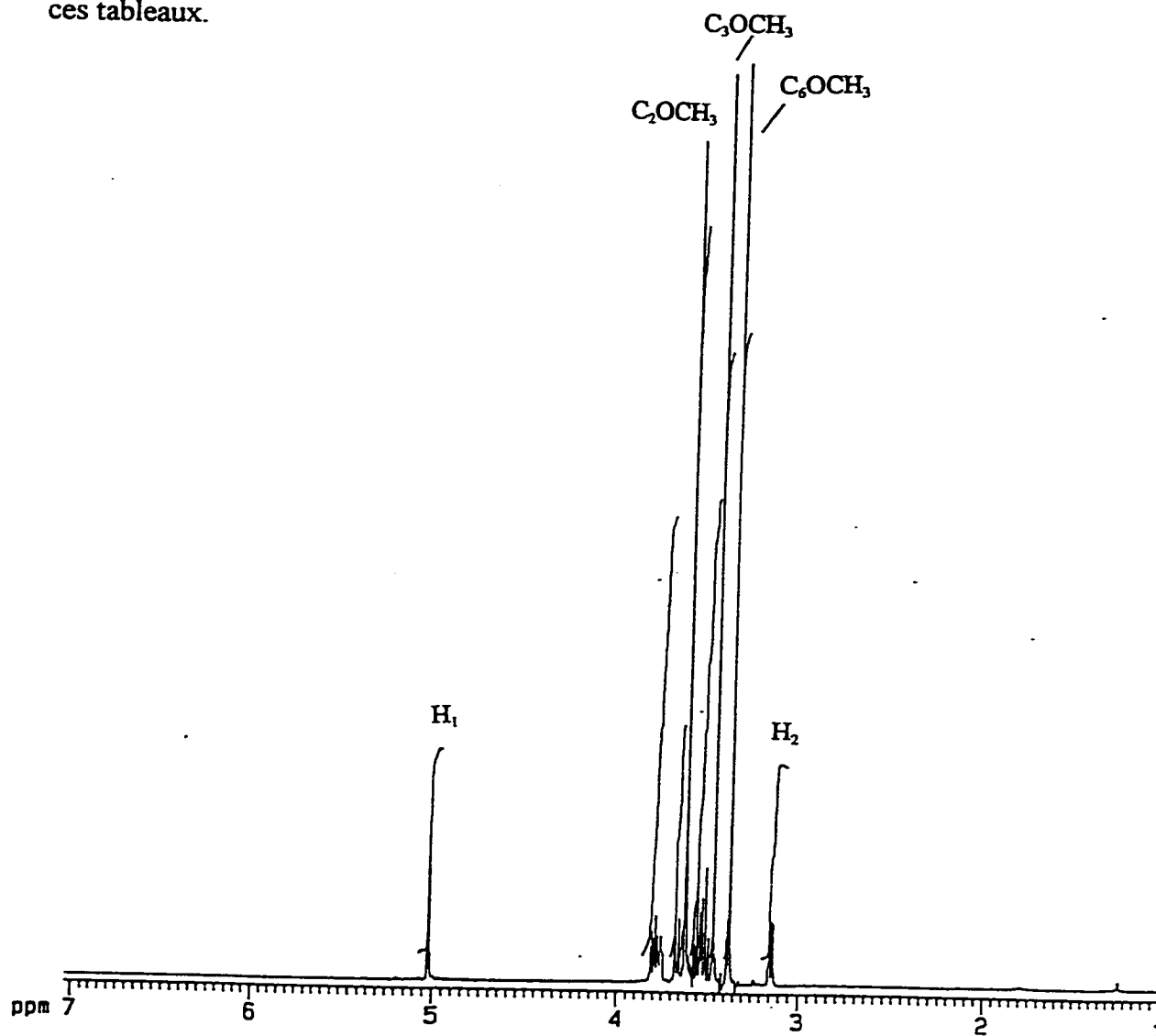


Figure 5.12 - Spectre RMN du ^1H du polyrotaxane perméthylé

Tableau 5.4 - Déplacement chimique et assignation des bandes du spectre RMN du ^1H du polyrotaxane perméthylé (PRPM), comparaison avec l' α -cyclodextrine perméthylée (α -CDPM)

189

δ (PRPM)	δ (α -CDPM)	Multiplicité	H correspondant
3.1 ppm	3.17 ppm	dd	H-2
3.4 ppm	3.41 ppm	s	H ₃ CO-6
3.5 ppm	3.49 ppm	s	H ₃ CO-3
3.6 ppm	3.65 ppm	s	H ₃ CO-2
3.5-3.9 ppm	3.51-3.85 ppm	m	H-3, H-4, H-5, H-6 et PEG
5 ppm	5.06 ppm	d	H-1

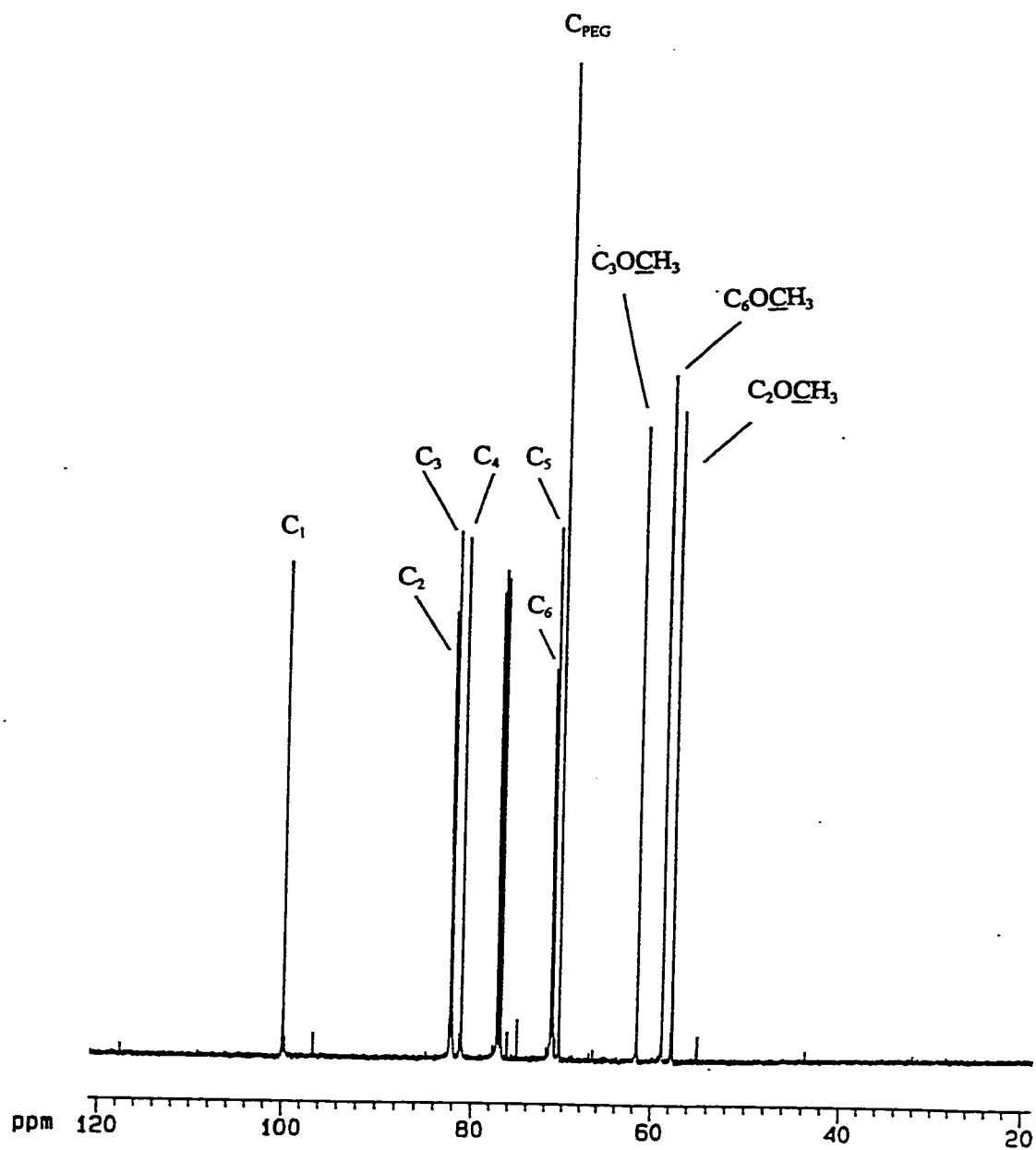


Figure 5.13 - Spectre RMN du ^{13}C du polyrotaxane perméthylé

Tableau 5.5 - Déplacement chimique et assignation des bandes du spectre RMN du ^{13}C du polyrotaxane perméthylé (PRPM), comparaison avec l' α -cyclodextrine perméthylée (α -CDPM)

189

δ (PRPM)	δ (α -CDPM)	C correspondant
57.8 ppm	57.85 ppm	H ₃ CO-2
58.9 ppm	58.98 ppm	H ₃ CO-6
61.6 ppm	61.79 ppm	H ₃ CO-3
69.7 ppm	---	PEG
71.1 ppm	71.23 ppm	C-5
71.4 ppm	71.48 ppm	C-6
81.2 ppm	81.25 ppm	C-4
82.2 ppm	82.23 ppm	C-3
82.4 ppm	82.48 ppm	C-2
100.0 ppm	100.12 ppm	C-1

D'après ces résultats nous pouvons conclure que la perméthylation a bien fonctionné. Il est important de noter que dans le tableau 5.4, le déplacement chimique des bandes associées aux hydrogènes des groupements nitrophényles sont absents, on peut toutefois remarquer qu'elles sont bien présentes sur le spectre mais leur intensité est faible.

5.5.2 - Intercalation du polyrotaxane perméthylé

Pour réaliser l'intercalation du polyrotaxane perméthylé dans la magadiite acidifiée, nous avons procédé exactement de la même façon que pour l'intercalation du polyrotaxane (non

méthylé). Nous avons donc testé les trois différents intercalats de Hmagadiite, c'est-à-dire Hmag/NMF, Hmag/DMSO et Hmag/HMPA ainsi que les trois différentes températures (température ambiante, 50 et 90°C) sans toutefois arriver au but fixé. En effet, même après sept jours de réaction, les résultats de la diffraction des rayons X n'ont démontré aucune variation de la structure de la Hmagadiite. Ces résultats sont suffisants pour en arriver à la conclusion que la réaction d'intercalation n'a pas été accomplie.

5.6 - Conclusion

Dans ce chapitre, la préparation d'un polyrotaxane formé à partir d'unités α -cyclodextrine et de polyéthylène glycol a été réalisée. Son intercalation dans la Hmagadiite n'a pu être accomplie. Nous avons par la suite procédé à la méthylation des fonctions hydroxyles du polyrotaxane. La synthèse du polyrotaxane perméthylé représente, à ce que nous sachions, le premier exemple du genre à être publié. Subséquemment, nous avons entrepris l'intercalation de ce nouveau polyrotaxane dans Hamagadiite. Cette seconde tentative a également échoué. Ces échecs peuvent provenir du fait que la taille du polyrotaxane soit trop importante pour permettre leur incorporation au sein de la structure lamellaire de Hmagadiite. Finalement, nous croyons que l'intercalation du polyrotaxane serait plus facilement accomplie en utilisant la route de synthèse ayant permis de former le nanocomposite NaMag/OTDA-PEG 3400, c'est-à-dire en intercalant le polyrotaxane dans la NaMagadiite préintercalée par l'OTDA (phase de 39Å). Ces travaux n'ont pas été effectués dans cette thèse parce que les études réalisées sur le polyrotaxane ont été accomplies bien avant que la méthode d'intercalation à partir de pastilles soit mise au point.

Chapitre 6

Conclusion générale

Le travail effectué dans cette thèse est principalement relié à la synthèse de nouveaux nanocomposites intercalés. Comme démontré dans la littérature, les nanocomposites possèdent des propriétés très intéressantes. Il en existe toutefois très peu qui utilisent les polysilicates lamellaires comme hôte. Cette étude a donc permis de créer de nouveaux nanocomposites impliquant les polysilicates lamellaires tout en élargissant nos connaissances de la chimie pouvant être effectuée sur cette famille de composés.

Nous avons d'abord entrepris la synthèse d'un polysilicate lamellaire, la magadiïte, selon une méthode déjà publiée dans la littérature. Toutefois, nous avons décelé la présence d'une impureté contenant du fluor dans le produit obtenu de cette façon. Nous avons remédié à ce problème en substituant le contenant en téflon, servant à la synthèse du composé, par un contenant en acier inoxydable. Le produit résultant a été caractérisé par différentes méthodes. La magadiïte obtenue a par la suite été acidifiée et intercalée par trois différents solvants organiques polaires : N-méthylformamide, diméthylsulfoxyde et hexaméthylphosphoramide.

Différents nanocomposites ont été préparés à partir de la magadiïte acidifiée et du polyéthylène glycol (avec des masses molaires de 1000 et de 3400). Pour les synthétiser, la magadiïte acidifiée a d'abord été intercalée par du diméthylsulfoxyde. Par la suite le polymère a pu être incorporé en ajoutant l'intercalat Hmag/DMSO, à un grand excès de polymère fondu et en agitant. Afin de nous assurer que les produits ainsi obtenus, Hmag-PEG 1000 et Hmag-PEG 3400, soient bel et bien des nanocomposites, ils ont été caractérisés et comparés à des échantillons contrôles qui représentent des mélanges physiques du silicate et du polymère.

D'autres nanocomposites ont été synthétisés en utilisant la magadiïte sodique et le polyéthylène glycol (masse molaire de 3400). Afin de les obtenir, nous avons introduit des alkylammoniums à longues chaînes dans l'entrecoche de la magadiïte avant de procéder à l'insertion du polymère. Puis le polyéthylène glycol a été intercalé de deux différentes façons, soit en chauffant un mélange poudreux, façonné en pastille, constitué de NaMagadiïte préintercalé par l'octadécylammonium et de polymère, soit en utilisant la méthode décrite précédemment pour Hmagadiïte, c'est-à-dire en agitant un mélange formé de NaMagadiïte préintercalé par l'octadécylammonium et d'un grand excès de polymère fondu. La caractérisation des produits d'intercalation résultants a été effectuée. De plus, pour la technique impliquant le chauffage de la pastille, deux nanocomposites distincts ont pu être identifiés selon la température du chauffage employée, 90 ou 165°C.

Finalement, nous avons réalisé la synthèse d'un polyrotaxane composé d'unités α -

cyclodextrines et de polyéthylène glycol. L'intercalation de ce polyrotaxane dans Hmagadiite a été tentée sans toutefois mener au résultat escompté. Nous avons par la suite accompli la méthylation du polyrotaxane. La tentative d'intercaler ce nouveau composé dans le silicate lamellaire a également échoué.

Cette thèse démontre la formation de nouveaux nanocomposites intercalés à partir d'un polysilicate lamellaire. Ce type de composé est reconnu pour avoir des propriétés améliorées pouvant mener à des applications intéressantes. Des travaux futurs pourraient se consacrer à l'étude des propriétés des nanocomposites synthétisés dans cet ouvrage. De plus, il serait intéressant d'étudier l'intercalation d'autres polymères technologiquement importants dans la magadiite. Des études préliminaires, que nous avons effectuées, montrent que le système NaMag/OTDA(39) est prometteur.

Nous croyons, par ce travail, avoir contribué à l'avancement de la chimie des polysilicates lamellaires.

Liste des références

- {1} Noel, M.; Santhanam, R. *J. Power Sources* **1998**, 72 , 53-65.
- {2} Inagaki, M. *J. Mater. Res.* **1989**, 4, 1560
- {3} Setton, R. *Synt. Met.* **1988**, 23, 467
- {4} Besenhard, J.O.; Theodoridou, E.; Moehwald, H.; Nickl, J.J. *Synt. Met.* **1982**, 4, 211.
- {5} Chan, C.T.; Kamitakahara, W.A.; Ho, K.M.; Eklund, P.C. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 1528
- {6} Rudorff, W.; Hoffman, U. *Z. Anorg. Allg. Chem* **1938**, 1, 238
- {7} Eichinger, G.; Besenhard, J.O. *J. Electroanal. Chem.* **1976**, 1, 72
- {8} Schloegl, R. *Phys. Chem. Mater. Low-Dimens. Struct.* **1994**, 17, 83
- {9} Alberti, G.; Costantino, U.; Alluli, S.; Tomassini, N. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, 40, 113
- {10} Johnson, J.W.; Jacobson, A.J.; Butler, W.M.; Rosenthal, S.E.; Brody, J.F.; Lewandowski, J.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 381-383.
- {11} Cao, G.; Mallouk, T.E. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1434-1438.
- {12} Frink, K.J.; Wang, R.-C.; Colon, J.L.; Clearfield, A. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1438-1441.

- {13} Ramaraj, R.; Sankareswari, V.G.; Srinivasan, C. *Proc. Indian. Acad. Sci-Chem. Sci.* **1992**, *104*, 525-532.
- {14} Vichi, F.M.; Alves, O.L. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1631-1634.
- {15} Reichle, W.T. *J. Catal.* **1985**, *94*, 547-557.
- {16} Shen, J.; Kobe, M.J.; Chen, Y.; Dumesic, J.A. *Langmuir*. **1994**, *10*, 3902
- {17} Tomczak, D.C.; Allen, J.L.; Poeppelmeier, K.R. *J. Catal.* **1994**, *146*, 155
- {18} Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catal. Today* **1991**, *11*, 173-301.
- {19} Li, Z.; Giese, R.F.; Vanoss, C.J. *Langmuir*. **1994**, *10*, 330-333.
- {20} Reichle, W.T. *Chemtech*. **1986**, 58-63.
- {21} Miyata, S. *Clays Clay Miner.* **1983**, *31*, 305-311.
- {22} Dimotakis, E.D.; Pinnavaia, T.J. *Inorg. Chem.* **1990**, *13*, 2393-2394.
- {23} Yun, S.K.; Constantino, V.R.L.; Pinnavaia, T.J. *Microporous Materials* **1995**, *4*, 21-29.
- {24} Xu, Z.; Wu, Y.; He, H.M.; Jiang, D.Z. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *90*, 279
- {25} Tagaya, H.; Sato, S.; Kuwahara, T.; Tadikawa, J.; Masa, K.; Chiba, K. *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1970
- {26} Carlino, S.; Hudson, M.J. *J. Mater. Chem* **1994**, *4*, 99-104.
- {27} Carlino, S.; Hudson, M.J. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1433

- {28} Jakupca, M.; Dutta, P.K. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 989-994.
- {29} Meyn, M.; Beneke, K.; Lagaly, G. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5201-5207.
- {30} Kanezaki, E.; Sugiyama, S.; Ishikawa, Y. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1969
- {31} Kooli, F.; Rives, V.; Ulibarri, M.A. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5114-5122.
- {32} Messersmith, P.B.; Stupp, S.I. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 454-460.
- {33} Armor, J.N. *Appl. Catal. B.* **1992**, *1*, 221-256.
- {34} Amin, S.; Jayson, G.G. *Water Res.* **1996**, *30*, 299
- {35} Ulibarri, M.A.; Pavlovic, I.; Hermosin, M.C.; Cornejo, J. *Appl. Clay Sci.* **1995**, *10*, 131
- {36} Hermosin, M.C.; Pavlovic, I.; Ulibarri, M.A.; Cornejo, J. *Fresenius Environ. Bull.* **1995**, *4*, 41
- {37} Pinnavaia, T.J. *Science* **1983**, *220*, 365-371.
- {38} Jones, S.L. *Catal. Today* **1988**, *2*, 209
- {39} Jones, W. *Catal. Today* **1988**, *2*, 357-367.
- {40} Kikuchi, E.; Matsuda, T. *Catal. Today* **1988**, *2*, 297-307.
- {41} Farfantorres, E.M.; Sham, E.; Grange, P. *Catal. Today* **1992**, *15*, 515-526.
- {42} Ohtsuka, K.; Hayashi, Y.; Suda, M. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1823-1829.

- {43} Bartley, G.J. *Catal. Today* **1988**, 2, 233
- {44} Thomas, J.K. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 301-320.
- {45} Ogawa, M.; Takahashi, M.; Kuroda, K. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 715-717.
- {46} Barrer, R.M.; Hampton, M.G. *Trans. Farad. Soc.* **1957**, 1462-1475.
- {47} Barrer, R.M. *Clays Clay Miner.* **1989**, 37, 385-395.
- {48} Barrer, R.M. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*; Academic Press: London, **1978**.
- {49} Lao, H.; Detellier, C. *Clays Clay Miner.* **1994**, 4, 477-481.
- {50} Lao, H.; Detellier, C.; Matsuura, T.; Tremblay, A.Y. *J. Mater. Sci. Lett.* **1994**, 13, 895-897.
- {51} Lao, H.; Latieule, S.; Detellier, C. *Chem. Mater.* **1991**, 3, 1009-1011.
- {52} Ozin, G.A. *Advan. Mater.* **1992**, 4, 612-649.
- {53} Wang, M.S.; Pinnavaia, T.J. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 468-474.
- {54} Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O.; Kaji, K. *J. Polym. Sci B - Polym. Phys.* **1994**, 32, 625-630.
- {55} Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J. Polym. Sci. A - Polym. Chem* **1993**, 31, 1755-1758.
- {56} Lan, T.; Kaviratna, P.D.; Pinnavaia, T.J. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 573-575.

- {57} Vaia, R.A.; Ishii, H.; Giannelis, E.P. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1694-1696.
- {58} Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. *Acta Polymer.* **1994**, *45*, 59-67.
- {59} Ruiz-Hitzky, E.; Aranda, P. *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 545-547.
- {60} Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1395-1403.
- {61} Theng, B.K.G. *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes: Developments in Soil Science 9*; Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam, **1979**.
- {62} Ruiz-Hitzky, E. *Advan. Mater.* **1993**, *5*, 334-340.
- {63} Lagaly, G.; Beneke, K.; Weiss, A. *Amer. Mineral.* **1975**, *60*, 650-658.
- {64} Ruiz-Hitzky, E.; Rojo, J.M. *Nature* **1980**, *287*, 28-30.
- {65} Ruiz-Hitzky, E.; Rojo, J.M.; Lagaly, G. *Colloid. Polym. Sci.* **1985**, *263*, 1025-1030.
- {66} Sugahara, Y., Sugimoto, M., Yanagisawa, T., Nomizu, Y., Kuroda, K., and Kato, C. *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.* **1998**, *95*, 109-114.
- {67} Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1820-1826.
- {68} Wang, Z.; Lan, T.; Pinnavaia, T.J. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2200-2204.
- {69} Eugster, H.P. *Science* **1967**, *157*, 1177-1180.
- {70} Jones, B.F.; Rettig, S.L.; Eugster, H.P. *Science* **1967**, *158*, 1310-1314.
- {71} Garofalini, S.H.; Martin, G. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1311-1316.

- {72} Fletcher, R.A.; Bibby, D.M. *Clays Clay Miner.* **1987**, *35*, 318-320.
- {73} Rooney, T.P.; Jones, B.F.; Neal, J.T. *Amer. Mineral.* **1969**, *54*, 1034-1043.
- {74} Surdam, R.C.; Eugster, H.P.; Mariner, R.H. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **1972**, *83*, 2261-2266.
- {75} McAtee, J.L., Jr.; House, R.; Eugster, H.P. *Amer. Mineral.* **1968**, *53*, 2061-2069.
- {76} Sheppard, R.A.; Gude, A.J., III *Amer. Mineral.* **1970**, *55*, 358-366.
- {77} Gude, A.J., III; Sheppard, R.A. *Amer. Mineral.* **1972**, *57*, 1053-1065.
- {78} Zdenek, J.; Maglione, G.F. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallog.* **1972**, *95*, 371-382.
- {79} McCulloch, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2453-2456.
- {80} Lagaly, G.; Beneke, K.; Weiss, A. *Amer. Mineral.* **1975**, *60*, 642-649.
- {81} Beneke, K.; Lagaly, G. *Amer. Mineral.* **1983**, *68*, 818-826.
- {82} Sprung, R.; Davis, M.E.; Kauffman, J.S.; Dybowski, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 213-220.
- {83} Muraishi, H. *Amer. Mineral.* **1989**, *74*, 1147-1151.
- {84} Graham, P.; Crone, I.A.; Franklin, K.R. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 2007-2011.
- {85} Eugster, H.P. *Contr. Mine. and Petr.* **1969**, *22*, 1-31.
- {86} Lagaly, G. *Adv. Coll. Interf. Sci.* **1979**, *11*, 105-148.

- {87} Ledoux, R.L.; White, J.L. *Proc. Int. Clay Conf.* **1966**, *1*, 361-374.
- {88} Ledoux, R.L.; White, J.L. *J. Colloid Interf. Sci.* **1966**, *21*, 137-152.
- {89} Weiss, A.; Thielepape, W.; Orth, H. *Proc. Int. Clay Conf.* **1966**, *1*, 277-293.
- {90} Wada, K. *Amer. Mineral.* **1961**, *46*, 78-91.
- {91} Yanagisawa, T.; Kuroda, K.; Kato, C. *React. Solids* **1988**, *5*, 167-175.
- {92} Yanagisawa, T.; Kuroda, K.; Kato, C. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 3743-3745.
- {93} Annehed, H.; Falth, L.; Lincoln, F.J. *Z. Cristallogr.* **1982**, *159*, 203
- {94} Brindley, G.W. *Amer. Mineral.* **1969**, *54*, 1583-1591.
- {95} Schwieger, W.; Heidemann, D.; Bergk, K.-H. *Rev. Chim. Miner.* **1985**, *22*, 639-650.
- {96} Pinnavaia, T.J.; Johnson, I.D.; Lipsicas, M. *J. Solid State Chem.* **1986**, *63*, 118-121.
- {97} Rojo, J.M.; Ruiz-Hitzky, E.; Sanz, J.; Serratosa, J.M. *Rev. Chim. Miner.* **1983**, *20*, 807-816.
- {98} Rojo, J.M.; Sanz, J.; Ruiz-Hitzky, E.; Serratosa, J.M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *540/541*, 227-233.
- {99} Brandt, A.; Schwieger, W.; Bergk, K.-H. *Rev. Chim. Miner.* **1987**, *24*, 564-571.
- {100} Garces, J.M.; Rocke, S.C.; Crowder, C.E.; Hasha, D.L. *Clays Clay Miner.* **1988**, *36*, 409-418.
- {101} Almond, G. G.; Harris, R. K.; Franklin, K. R. *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7* (4) 681-687.

- {102} Andrews, S.J.; Papiz, M.Z.; McMeeking, R.; Blake, A.J.; Franklin, K.R.; Lowe, B.M.; Helliwell, J.R. *Acta Cryst.* **1971**, *94*.
- {103} Deng, Z.Q.; Lambert, J.F.; Fripiat, J.J. *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 375
- {104} Scholzen, G.; Beneke, K.; Lagaly, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *597*, 183-196.
- {105} von Laue, H. *Ann. Physik.* **1912**, *41*, 989
- {106} Friedrich, W.; Knipping, P.; von Laue, H. *Ann. Physik.* **1912**, *41*, 971
- {107} Mercier, L. *Interlayer Functionalization of Phyllosilicates*. Ph.D. Thesis. Univ. of Ottawa, **1995**.
- {108} Wong, S.-T.; Cheng, S. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 770-777.
- {109} Dailey, J.S.; Pinnavaia, T.J. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 855-863.
- {110} Rojo, J.M.; Ruiz-Hitzky, E.; Sanz, J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2785-2790.
- {111} Almond, G.G.; Harris, R.K.; Graham, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 851-852.
- {112} Dailey, J.S.; Pinnavaia, T.J. *J. Incl. Phen. Molec. Recogn. Chem.* **1992**, *13*, 47-61.
- {113} Binette, M.-J.; Detellier, C. *Clays and Clay Miner.* **1998**, *46*, 478-480.
- {114} Pawelec, B.; Fierro, J.L.G.; Cambra, J.F.; Arias, P.L.; Legarreta, J.A.; Vorbeck, G.; Dehaan, J.W.; Debeer, V.H.J.; Vansanten, R.A. *Zeolites* **1997**, *18*, 250-259.
- {115} Giannelis, E.P. *Advanced Materials.* **1996**, *8*, 29-35.

- {116} Giannelis, E. P. *Appl. Organometal. Chem.* **1998**, *12*, 675-680.
- {117} Sellmer, C.; Schmatloch, V.; Kruse, N. *Catalysis Letters*. **1995**, *35*, 165-174.
- {118} Kao, H.M.; Grey, C.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 627-628.
- {119} Okada, A.; Usuki, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *Hybrid Organic-Inorganic Composites: ACS Symposium Series 585*; Mark, J.E., Lee, C.Y.-C., Bianconi, P.A., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, **1995**, pp 55-65.
- {120} Harris, D.J.; Bonagamba, T.J.; Schmidt-Rohr, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6718-6724.
- {121} Tunney, J. J. and Detellier, C. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 927-935.
- {122} Pinnavaia, T. J., Lan, T., Wang, Z., Shi, H., and Kaviratna, P. D. *ACS Symp. Series* **1996**, *622*, 250-261.
- {123} Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J. Polym. Sci. A - Polym. Chem.* **1993**, *31*, 983-986.
- {124} Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1179-1184.
- {125} Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1185-1189.
- {126} Guillaume, D.; Gautier, S.; Despujol, I.; Alario, F.; Beccat, P. *Catalysis Lett.* **1997**, *43*, 213-218.
- {127} Ogata, N., Kawakage, S., and Ogihara, T. *Structure and thermal/mechanical properties of poly(ethylene oxide)-clay mineral blends*. **1997**

- {128} Ruiz-Hitzky, E.; Aranda, P. *Anales de Quimica Int. Ed.* **1997**, *93*, 197-212,
- {129} Sikka, M.; Cerini, L.N.; Ghosh, S.S.; Winey, K.I. *J. of Polym. Sci. : Part B - Polymer Physics* **1996**, *34*, 1443-1449.
- {130} Vaia, R.A.; Jandt, K.D.; Kramer, E.J.; Giannelis, E.P. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2628-2635.
- {131} Parfitt, R.L.; Greenland, D.J. *Clay Miner.* **1970**, *8*, 305-315.
- {132} Aranda, P.; Galvan, J.C.; Casal, B.; Ruiz-Hitzky, E. *Electrochim. Acta.* **1992**, *37*, 1573-1577.
- {133} Lagadic, I.; Léaustic, A.; Clément, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1396-1397.
- {134} Lemmon, J.P.; Lerner, M.M. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 207-210.
- {135} Ortiz-Avila, C.Y.; Clearfield, A. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1773-1778.
- {136} Costantino, U.; Marmottini, F. *Mater. Chem. Phys.* **1993**, *35*, 193-198.
- {137} Liu, Y.J.; DeGroot, D.C.; Schindler, J.L.; Kannewurf, C.R.; Kanatzidis, M.G. *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 992-994.
- {138} Kawai, T.; Umemura, J.; Takenaka, T.; Kodama, M.; Seki, S. *J. Colloid. Interface. Sci.* **1985**, *103(1)*, 56-61.
- {139} Wang, W.; Li, L.; Xi, S. *J. Colloid. Interface. Sci.* **1993**, *155*, 369-373.
- {140} Zhang, Y.P.; Scott, K.J.; Clearfield, A. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 495-499.
- {141} Clearfield, A. *Prog. Interc. Res* **1994**, 223-271.

- {142} Lagaly, G.; Beneke, K. *Colloid Polym. Sci.* **1991**, *269*, 1198-1211.
- {143} Lagaly, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*(10), 575-586.
- {144} Cao, G.; Mallouk, T.E. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1434-1438.
- {145} Johson, J.W.; Brody, J.F.; Alexander, R.M.; Pilarski, B.; Katritsky, A.R. *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 198
- {146} Snyder, R.G.; Strauss, H.L. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 5145-5150.
- {147} Casal, B.; Ruiz-Hitzky, E. *Opt. Pur. Apl.* **1985**, *18*, 49-58.
- {148} Yoshihara, T.; Tadokoro, H.; Murahashi, S. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2902-2911.
- {149} Papke, B.L.; Ratner, M.A.; Shriver, D.F. *J. Phys. Chem. Solids* **1981**, *42*, 493-500.
- {150} Simon, A.; Delmotte, L.; Chezeau, J.M.; Huve, L. *J. Chem. Soc. Comm.* **1997**, 263-264.
- {151} Kuroda, Y.; Kubo, M. *J. Polymer Sci.* **1957**, *16*, 323-328.
- {152} Davidson, W.H.T. *J. Chem. Soc.* **1955**, 3270-3277.
- {153} Björling, M.; Karlström, G.; Linse, P. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6706-6709.
- {154} VanderHart, D. L., Earl, W. L., and Garroway, A. N. *J. Magn. Reson.* **1981**, *44*, 361-401.
- {155} Maricq, M. M.; Waugh, J. S. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70* (7), 3300-3315.
- {156} Roy, A.K.; Inglefield, P.T. *Prog. NMR Spectr.* **1990**, *22*, 569-603.

- {157} Mercier, L.; Facey, G.A.; Detellier, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2111-2112.
- {158} Alemany, L.B.; Grant, D.M.; Alger, T.D.; Pugmire, R.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6697-6704.
- {159} Bradley, W.F.; Weiss, E.J.; Rowland, R.A. *Clays Clay Miner.* **1963**, *10*, 117-122.
- {160} Ruiz-Hitzky, E.; Casal, B. *Nature* **1978**, *276*, 596-597.
- {161} Casal, B.; Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. *Clay Miner.* **1994**, *29*, 191-203.
- {162} McNaughton, J. L.; Mortimer, C. T. *Differential Scanning Calorimetry.* **1975**, Butterworths, London.
- {163} Usuki, A.; Kato, M.; Okada, A.; Kurauchi, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 137-139.
- {164} Halasz, I.; Brenner, A.; Ng, K.Y.S. *Catalysis Letters.* **1995**, *34*, 151-161.
- {165} Stepanov, A.G.; Luzgin, M.V.; Romannikov, V.N.; Sidelnikov, V.N.; Zamaraev, K.I. *J. Catal.* **1996**, *164*, 411-421.
- {166} Lan, T.; Kaviratna, P.D.; Pinnavaia, T.J. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2144-2150.
- {167} Montarges, E.; Michot, L.J.; Lhote, F.; Fabien, T.; Villieras, F. *Clays Clay Miner.* **1995**, *43*, 417-426.
- {168} Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988-992.
- {169} Brouwer, E.B.; Enright, G.D.; Ripmeester, J.A. *J. Chem. Soc. Comm.* **1997**, 939-940.

- {170} Ogawa, M.; Maeda, N. *Clay Miner.* **1998**, *33*, 643-650.
- {171} Endo, K.; Sugahara, Y.; Kuroda, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 3352-3355.
- {172} Breitmaier, E.; Voelter, W. *Carbon-13 NMR Spectroscopy : High-Resolution Methods and Applications in Organic Chemistry and Biochemistry*, **1990**.
- {173} Kalinowski, H.-O.; Berger, S.; Braun, S. *Carbon-13 NMR Spectroscopy*; John Wiley & Sons: Chichester, **1988**.
- {174} Collier, C.P.; Wong, E.W.; Belohradsky, M.O.; Stoddart, J.F.; Raymo, F.M.; Kuekes, P.J.; Williams, R.S.; Heath, J.R. *Science* **1999**, *285*, 391-394.
- {175} Villiers, A. *C. R. Acad. Sc. Paris* **1891**, *112*, 536
- {176} Hyble, A.; Rundle, R.E.; Williams, D.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2779
- {177} Harada, A.; Li, J.; Kamachi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3192-3196.
- {178} Harada, A.; Kamachi, M.. *Macromolecules* **1999**, *23*, 2821-2823.
- {179} Harada, A.; Li, J.; Nakamitsu, T.; Kamachi, M. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7524-7528.
- {180} Harada, A.; Li, J.; Kamachi, M. *Nature* **1992**, *356*, 325-327.
- {181} Harada, A.; Li, J.; Kamachi, M. *Nature* **1993**, *364*, 516-518.
- {182} Ceccato, M.; Lo Nostro, P.; Baglioni, P. *Langmuir* **1997**, *13*, 2436-2439.
- {183} Harada, A.; Li, J.; Kamachi, M.; Kitagawa, Y.; Katsube, Y. *Carbohydr. Res.* **1999**, *305*, 127-129.

- {184} Yamaguchi, I.; Osakada, K.; Yamamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1811-1812.
- {185} Wenz, G.; Keller, B. *Angew. Chem Int. Ed.* **1992**, *31*, 197-199.
- {186} Ceccato, M.; Nostro, P. L.; Baglioni, P. *Langmuir* **1997**, *13*, 2436-2439.
- {187} Harada, A.; Li, J.; Kamachi, M.; Kitagawa, Y.; Katsube, Y. *Carbohydr. Res.* **1998**, *305*, 127-129.
- {188} Boger, J.; Corcoran, R. J.; Lehn, J.-M. *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2190-2218.
- {189} Keim, W.; Kohnes, A.; Meltzow, W. *J. High Res. Chromat.* **1991**, *14*, 207-509.
- {190} Watanabe, N.; Nakijama, T.; Touhara, H. *Graphite Fluorides*, Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- {191} Santhanam, R.; Noel, M. *J. Power Sources* **1995**, *56*, 101.
- {192} Aurbach, D.; Ein-Eli, Y.; Chusid, O.; Carmeli, Y.; Babai, M.; Yamin, H. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 603.
- {193} Panero, S.; Spila, E.; Scrosati, B. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, L29.
- {194} Barsukov, N.; Beck, F. *New Promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries*, Klywer Academic Publisher, Netherlands. **1996** Sec. 8, 1 to 8, 3.
- {195} Carlin, R. T.; Delong, H. C.; Fuller, J.; Trulove, P. C. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, L73