

Synthèse, caractérisation et étude de comportement des nanocomposites à base de poly (N-isopropylacrylamide)/Montmorillonite sodique

N.Seddiki¹, D.Aliouche¹

¹ Laboratoire de Traitement et Mise en Forme des Polymères, F.S.I, Université M'Hamed Bougara Boumerdes, Algeria, 35000.

Résumé — Dans ce travail nous avons procédé à la synthèse d'une série des nanocomposites à base de poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) avec la montmorillonite sodique (MMT-Na), la polymérisation se fait par voie in situ, nous avons fait varier le taux d'argile de (0-4)% en poids et la concentration de polymère a été fixé a 8% en poids. L'ensemble de ces nanocomposites (PNIPAAm/MMT-Na) a été caractérisé en spectroscopie infrarouge (FTIR), en Diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique en transmission (MET), leur comportement en absorption a été étudié par leur gonflement dans différentes solution et en fonction de la température, le nanocomposite obtenu est un nanocomposite intercalé-exfolié, le gonflement diminue avec l'augmentation de taux d'argile pour (0-2)%, à un taux d'argile de 4% un comportement inverse est observé, la température inférieure de solution (LCST) de poly(N-isopropylacrylamide) PNIPAAm ne varie pas avec la concentration d'argile.

Mots clés : nanocomposite, poly (N-isopropylacrylamide), montmorillonite sodique, gonflement

I. Introduction

Les hydrogels sont des réseaux polymérique réticulé insoluble dans l'eau et capable de constituer une sorte de gel avec un énorme pouvoir absorbant. En raison de leur biocompatibilité, leur propriété de surface et la teneur en eau élevée, ils sont devenus des matériaux de choix pour de nombreuses applications [1-2] et surtout les poly (N-alkylacrylamide) en raison de leur sensibilité aux facteurs extérieurs [3-6]. Le problème majeur des hydrogels c'est le faible temps de réponse et la résistance mécanique. Dans la dernière décennie, différents groupes se sont attachés à élaborer des nouveaux types d'hydrogels, présentant des modules élevés et/ou une plus grande résistance à la rupture.

Pour ce faire, il est alors nécessaire d'intégrer au sein de la matrice polymère des mécanismes de dissipation d'énergie pour retarder la fracture des liaisons covalentes du réseau. D'où la notion des nanocomposites intervient. Les matériaux nanocomposites constituent une nouvelle classe de polymères chargés ou les dimensions des particules dispersées sont dans le domaine du nanomètre [7]. Ces matériaux sont habituellement obtenus en introduisant dans la matrice polymère une charge minérale, souvent constituée d'un silicate feuilleté tel que l'argile. Haraguchi et Takehisa ont préparé des nanocomposites a base de poly (N-isopropylacrylamide) et d'argile laponite [8], l'argile inorganique remplace l'agent de réticulation organique, le nanocomposites synthétisé possède des propriétés mécanique importante, une grande transparence, un allongement a la rupture arrive jusqu'a 1300% [9-11].

Le présent travail se concentre sur la synthèse des nanocomposites à base de poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) avec la montmorillonite sodique (MMT-Na), la

Corresponding author : SEDDIKI Nesrinne

Laboratoire de Traitement et Mise en Forme des Polymères. Département de chimie, Faculté des Sciences. Université M'Hamed Bougara Boumerdes, 35000.Algérie
Email : n_seddiki@yahoo.fr

polymérisation se fait par voie in situ, la concentration d'argile varie de (0-4)% en poids. L'ensemble de ces nanocomposites (PNIPAAm/MMT-Na) à été caractérisé en spectroscopie infrarouge (FTIR), en Diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique en transmission (MET), leur comportement en gonflement à été étudié dans différentes solution et en fonction de la température.

II. Expérimentales

II.1. Matériels

Les réactifs utilisés sont N-isopropylacrylamide (NIPAAm) (Acros organics), montmorillonite sodique (MMT-Na), persulfate de potassium (KPS) (Panreac), N, N, N', N'-tetraméthylethylènediamine (TEMED) (Panreac), Tous ces produits sont de grade réactif et utilisés tels que reçus, par contre le NIPAAm est purifié par recristallisation dans un mélange de solvant (hexane/toluène) (60/40) en volume pour éliminer le stabilisateur, la montmorillonite sodique est obtenu par la sodification de la montmorillonite naturelle (la magnite) issue des gisements de Maghnia (Algérie)[12].

II.2. Méthodes de synthèses

Les nanocomposites (PNIPAAm/MMT-Na) ont été préparés à travers un processus radicalaire de polymérisation in situ. La réaction est initiée par un système redox basé sur le couple persulfate de potassium avec le TEMED, respectivement initiateur et accélérateur.

La Montmorillonite sodique a été dispersée dans l'eau déionisée et maintenue sous agitation pendant 4 heures. Parallèlement le N-isopropylacrylamide est dissout également dans l'eau déionisée et maintenu en agitation pendant 3 heures sous atmosphère inerte, la quantité de monomère est équivalente à 8 % en poids. Cette solution est ensuite ajoutée à la dispersion de Na-MMT et l'agitation maintenue pendant 3 heures. La réaction est initiée par introduction du couple redox. Les taux respectifs de monomère, d'initiateur et de catalyseur sont de 100 ; 0,426 et 0,735 par rapport au monomère. La polymérisation est ensuite effectuée à 20 °c pendant 24 heures [13].

Quatre séries d'échantillons ont été préparées suivant le taux de charge minérale introduite, respectivement à 0,5 ; 1 ; 2 et 4%.

II.3. Analyse par Spectroscopie Infrarouge a transformé de fourrier (FTIR)

Les spectres infra rouges FTIR ont été obtenus sur un appareil du type Shimadzu, model 8400, le spectre de chaque échantillon est enregistré à la température ambiante dans la plage de 4000-400 cm^{-1} . Les échantillons ont été préparés par la technique du pastillage dans le KBr.

II.4. Diffraction des rayons X aux grands angles (DRX)

Le diffractomètre X'Pert Pro MPD fonctionne à une tension de 40KV et une intensité de 20mA, l'anticathode de cuivre produit un rayonnement $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1.54\text{\AA}$.

II.5. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les images de MET sont pris par un microscope électronique de type JEOL-1200EX2 avec un filament de LaB6 et une tension accélératrice fixe de 100Kv, lié à une caméra numérique SIS olympus, model QUEMESA 11MPixels.

II.6. Étude de gonflement

La capacité d'absorption dans l'eau distillée est définie comme la quantité de liquide qui reste associée au matériau après un temps d'imprégnation et un temps d'égouttage.

$$SW = (W_a - W_s) / W_s \text{ (g/g)}$$

Où : W_s et W_a représentent le poids de l'échantillon sec et après absorption respectivement.

III. Résultats et discussion

III.1. Spectroscopie Infrarouge à transformé de fourrier (FTIR)

La figure 1 montre le spectre infrarouge de la montmorillonite sodique (MMT-Na) et des différents nanocomposites.

Le spectre de la Na-MMT dans la figure 1 (a) montre une bande à 550 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation des liaisons Al-O, puis

la vibration de valence à 1030 cm^{-1} de la liaison Si-O, les bandes caractéristiques à 3628 cm^{-1} , 3440 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons O-H, de l'eau liée et dans AlMgOH et AlAlOH de la couche octaédrique caractérisant la montmorillonite.

Les spectres des nanocomposites sont illustrés dans la figure 1 (b), (c), (d) et (e) respectivement selon la quantité de charge introduite. L'association polymère-argile est confirmée par l'apparition des bandes caractéristiques de l'argile dans les spectres des nanocomposites, telles la bande à 1030 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Ces spectres montrent également la présence des bandes d'absorption typiques du PNIPAAm situées aux environs de 3630 cm^{-1} et 3444 cm^{-1} correspondant aux liaisons -OH du silicate, les bandes à 1647 cm^{-1} et 1550 cm^{-1} correspondent à l'amide I, l'amide II.

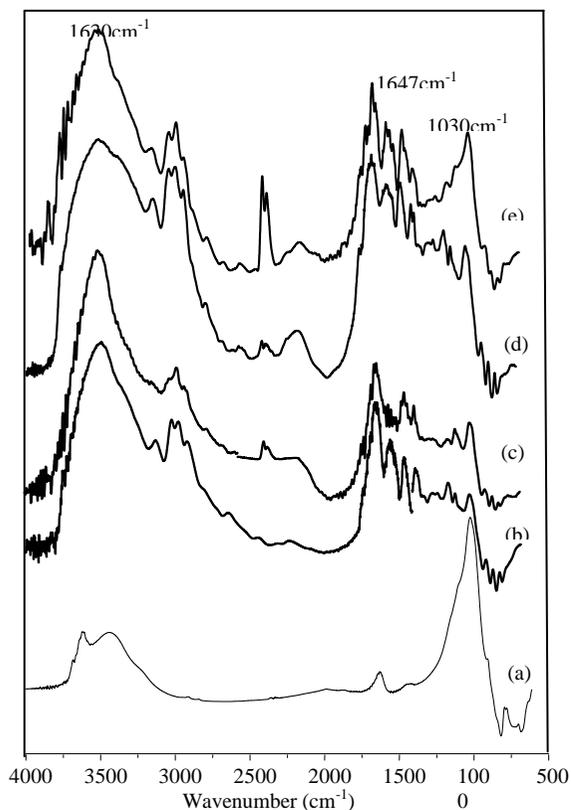


Fig.1 spectre FTIR des nanocomposites (Na-MMT/NIPAAm), (a) MMT-Na, (b) 0.5%, (c) 1%, (d) 2%, (e) (4%).

Nous remarquons l'accroissement du pic à 1030 cm^{-1} en fonction de l'augmentation du taux

d'argile [14], le déplacement de la bande à 3300 cm^{-1} du PNIPAAm vers 3290 cm^{-1} correspond à la vibration de -NH, ce déplacement confirme la liaison entre le groupement -NH de PNIPAAm et le groupement hydroxyle de l'argile (formation de liaison hydrogène); d'après la littérature l'absorption des groupements acétamide diminue lorsqu'il y a formation de liaison hydrogène entre le -NH de NIPAAm et le -OH de silicate [15-16].

III.2. Diffraction des rayons X aux grands angles

L'analyse de diffraction X permet de mesurer la distance interfoliaire des nanocomposites. La figure 2 montre les courbes DRX de la Na-Montmorillonite et des nanocomposites.

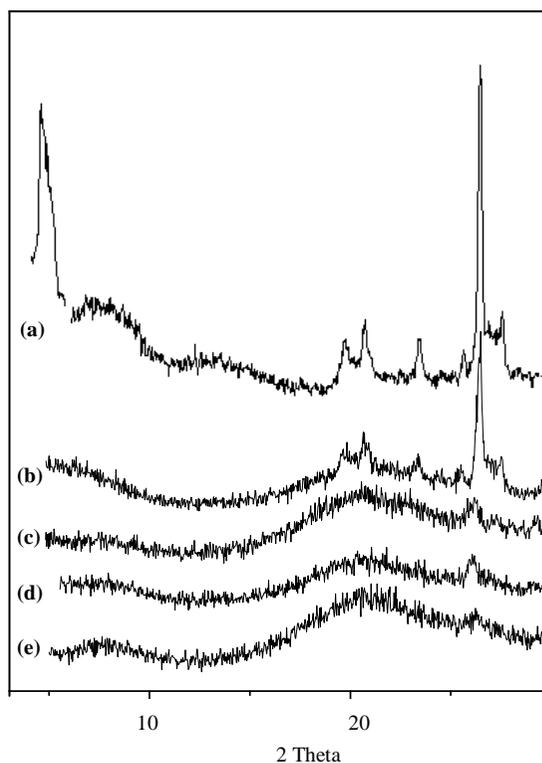


Fig.2 Spectres DRX de la MMT-Na (a) et des nanocomposites PNIPAAm/MMT-Na à 0,5% de charge (b) ; 1% (c) ; 2% (d) et 4%

Le spectre de La montmorillonite sodique (a) présente une réflexion basale à un pic $2\theta = 5.94^\circ$, qui correspond à la distance basal $d_{001}=1,48\text{ nm}$, ce résultat est confirmé par W.

Zhang et al [17]. Les courbes (b), (c), (d) et (e) représentent les spectres de diffractions X des nanocomposites PNIPAAm-Na-MMT à différents taux de charge d'argile de (0,5% ; 1% ; 2% et 4%) respectivement.

Aucune réflexion basale de l'argile minérale n'a été observée pour les hydrogels nanocomposites, (disparition du pic de la Na-MMT) suggérant ainsi que les particules minérales d'argile ont été partiellement intercalée et exfoliée dans la matrice du polymère. Avec l'augmentation du taux de charge, nous observons un signal moins perturbé et uniforme ; cela signifie que l'ensemble des feuillets d'argile ont été exfoliés ou intercalée dans la matrice polymérique [18-19].

III.3. Microscopie a Transmission Electronique (TEM)

La dispersion de l'argile dans la matrice polymère a été observée par microscopie à transmission (TEM) sur les hydrogels secs de PNIPAAm-Na-Montmorillonite.

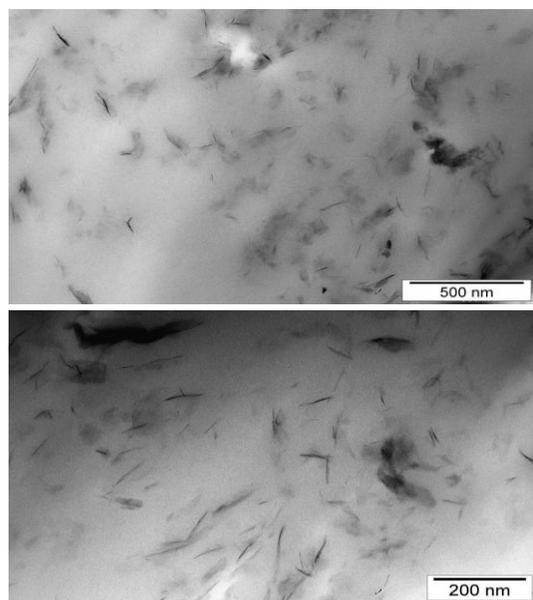


Fig. 3 Image TEM du nanocomposite (PNIPAAm-Na-MMT) à 4% de charge : vue à 500 nm (en haut) et 200nm (en bas).

La figure 3 montre les micrographies de transmission d'un échantillon du gel nanocomposite sec à 4% de charge minérale. Dans cette figure, les micrographies du

nanocomposite, à une échelle de 500 et 200 nm, montrent des feuillets de Na-MMT bien intercalés et exfoliés à la fois, mais quelques paquets restent dispersés dans la matrice du polymère. Probablement cela peut signifier que des dispersions fines et homogènes de l'argile se sont formées au sein de l'hydrogel.

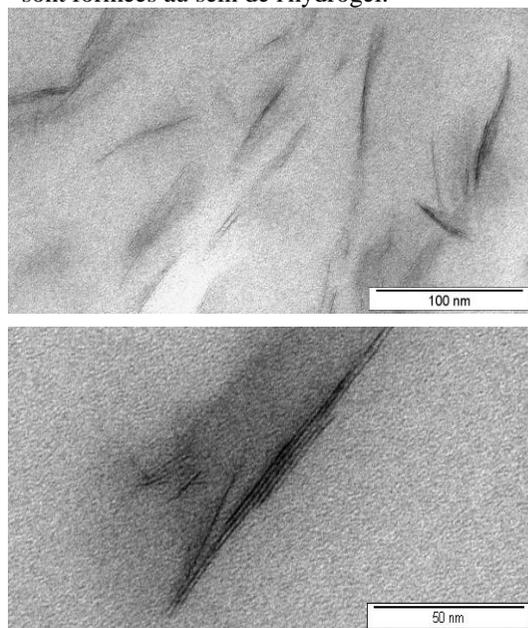


Fig. 4 Image TEM du nanocomposite (PNIPAAm-Na-MMT) à plus fort grossissement

Dans les images de la figure 4 nous reportons sur un meilleur grossissement les vues de ces paquets d'argile dispersés, ces feuillets forment un réseau physique au sein de l'hydrogel [20-21]. La présence des paquets de feuillets dispersés dans le polymère induit la formation d'un nanocomposite intercalé. L'observation des zones les plus denses de cet agglomérat, révèle la persistance d'une structure intercalée. Dans cette figure, les dispersions de la montmorillonite sodique intercalée au sein du polymère, les feuillets sont orientées d'une façon aléatoire et hétérogène.

L'intercalation de l'argile dans la matrice du polymère observée en microscopie électronique à transmission nous a donc permis de confirmer les résultats de la DRX.

III.4. Etude du gonflement

Le gonflement des nanocomposites a été étudié par absorption dans l'eau déionisée et dans une

solution saline de NaCl à 0.9%, en fonction de la température (25 à 45°C).

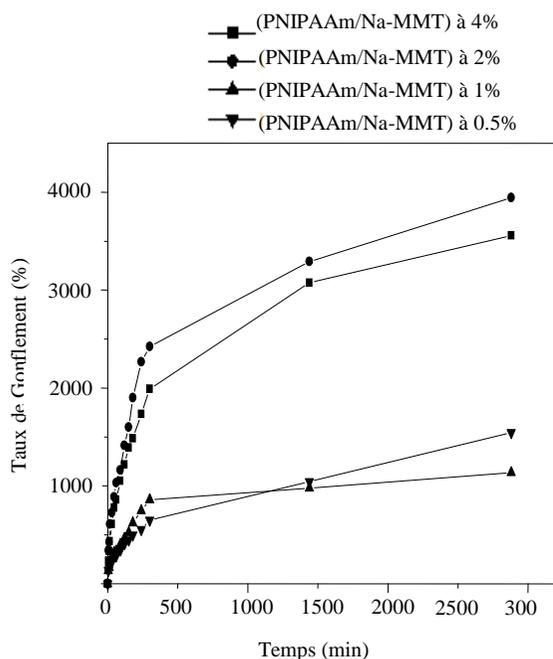


Fig. 5 Gonflement des nanocomposites (PNIPAAm/Na-MMT) dans l'eau

La figure 6 montre les courbes de gonflement des nanocomposites (PNIPAAm-Na-MMT) dans l'eau à température ambiante. Dans cette figure, le taux de gonflement augmente avec le temps pour les différents nanocomposites, le gonflement le plus important est observé pour les nanocomposites à 2% de charge.

A un taux supérieur à 2%, le gonflement diminue, nous expliquons cela par la formation d'une structure plus dense qui limite les effets de la pression osmotique, ce qui conduit à la réduction de gonflement des hydrogels nanocomposites [22].

Généralement le taux de gonflement des hydrogels nanocomposites dépend de l'état d'association des groupements ioniques dans le polymère et l'affinité de l'hydrogel dans l'eau, l'interaction entre le polymère et l'argile n'est pas bien claire, généralement il y a des combinaisons entre les liaisons hydrogène et les interactions ioniques ce qui augmente la répulsion électrostatique induisant ainsi une rétraction des chaînes polymériques et réduire le

gonflement [10-23].

Le même comportement de gonflement est observé dans la solution saline mais à moindre échelle (figure 6). Le niveau de gonflement plus faible est due à la baisse de la pression osmotique, celle-ci diminue avec l'augmentation de la force ionique, conduisant de ce fait à une limitation de l'absorption, la présence des ions en dehors du polymère va limiter la pression osmotique.

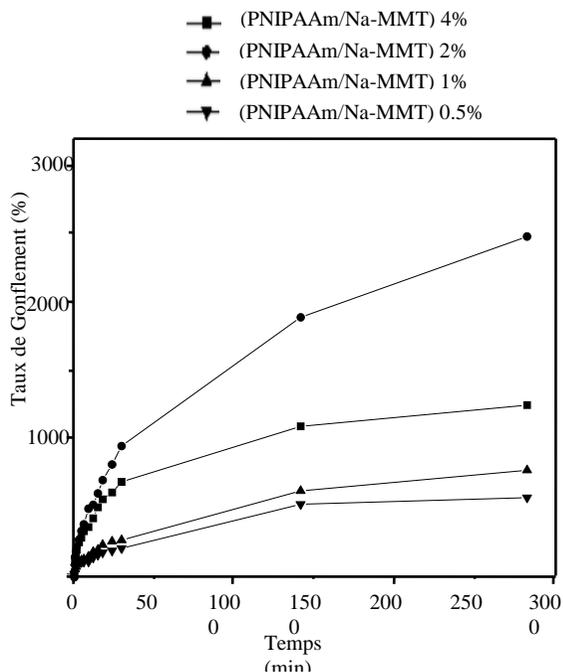


Fig.6 Gonflement des nanocomposites (MMT-Na/PNIPAAm) dans NaCl (0.9%)

En fonction de la température le gonflement montre une transition de phase de volume autour de la LCST pour tous les échantillons La figure 7 montre l'évolution du gonflement avec la température. Cette figure montre la brusque diminution du taux du gonflement au-delà de 30°C. Cette transition de température se produit au voisinage de la température critique inférieure de solution (LCST) qui de 32°C [24].

La variation du taux d'argile n'a pas d'influence sur la LCST, dans tous les cas, cette transition n'est pas très nette. En amont de la LCST le nanocomposites hydrogel gonfle considérablement puis il se rétracte et perd sa transparence au-delà de la LCST (nous avons

une augmentation de l'entropie de système qui provoque un accroissement des interactions hydrophobes) [25].

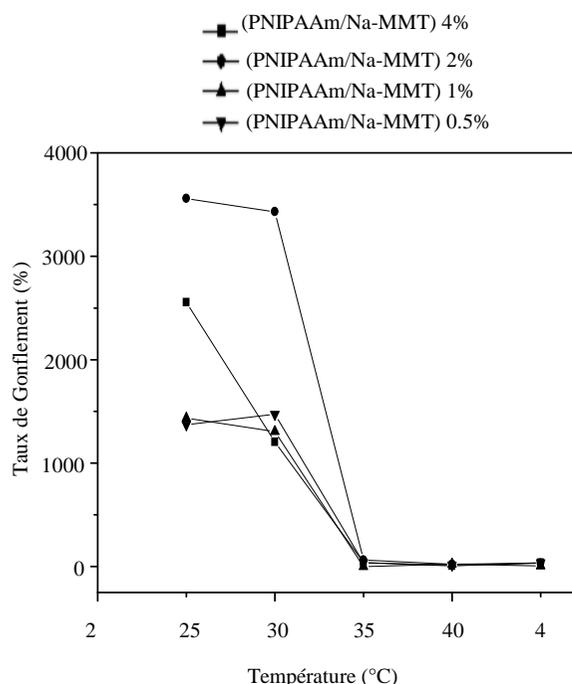


Fig.7 Influence de la température sur le gonflement des nanocomposites (PNIPAAm/Na-MMT)

IV. Conclusions

Des nanocomposites hydrogels partiellement exfoliés ont été obtenus. La structure de ces matériaux a été précisée par diffraction des rayons X (DRX) et en microscopie électronique à transmission (MET). Initialement nous avons attribué un double rôle à la Montmorillonite, celle-ci doit se comporter comme charge minérale de stabilisation et surtout comme agent de réticulation. Pour cela nous n'avons pas utilisé un agent de réticulation chimique au cours de la préparation des nanocomposites.

Le rôle de réticulation a été assumé pour des taux de charge au-delà de 2%, aux faibles charges la dispersion de l'argile n'a pas été homogène. Des résultats appréciables ont été également obtenus pour les propriétés d'absorption des liquides

Références

- [1] O. Wichterle, D. Lim, Hydrophilic Gels for Biological Use, *Nature* 185 (1960)117 - 118
- [2] R A.S. tile, K.E. Healy, Poly (N-isopropylacrylamide)-based semi-interpenetrating polymer networks for tissue engineering applications. 1. Effects of linear poly(acrylic acid) chains on phase behavior, *Biomacromol* 3 (2002)591-600
- [3] E.S. Matuo, T. Tanaka, Kinetics of discontinuous volume–phase transition of gels, *J. Chem. Phys* 89 (1988) 1695-1705.
- [4] M. Shibayama, M. Morimoto, S. Nomura, Phase Separation Induced Mechanical Transition of Poly(N-isopropylacrylamide)/Water Isochore Gels, *Macromol* 27(1994) 5060-5066.
- [5] H. Inomata, N. Wada, Y. Yagi, S. Goto, S. Saito, Swelling behaviours of N-alkylacrylamide gels in water: effects of copolymerization and crosslinking density, *Polym* 36(1995) 875-877.
- [6] L. Liang, P C. Rieke, J. Liu, G E. Fryxell, J.S. Young, M.H. Engelhard, K.L. Alford, Surfaces with reversible hydrophilic/hydrophobic characteristics on crosslink poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels, *Langm* 16 (2000) 8016-8023.
- [7] M. Alexandre , P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposite: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng. Reports* 28 (2000)1-63.
- [8] K. Haraguchi, T. Takehisa, Nanocomposite Hydrogels: A Unique Organic–Inorganic Network Structure with Extraordinary Mechanical, Optical, and Swelling/De-swelling Properties, *Adv. Mater* 14 (2002)1120-1124.
- [9] K. Haraguchi, T. Takehisa, S. Fan, Effects of Clay Content on the Properties of Nanocomposite Hydrogels Composed of Poly(N-isopropylacrylamide) and Clay, *Macromol* 35 (2002)10162-10171.
- [10] K. Haraguchi, R. Farnworth, A. Ohbayashi, T. Takehisa, Compositional effects on mechanical properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(N,N-dimethylacrylamide) and clay, *Macromol* 36(2003)5732-5741.
- [11] K. Haraguchi, HJ. Li, K. Matsuda, T. Takehisa, E. Elliott, *Macromol* 38(2005) 3482-3490.
- [12] F. Moulahcene, *Elaboration et caractérisation de nanocomposites cellulose/ montmorillonite*, Magistère génie des polymères, Dept. Génie des procédés, Univ Boumerdes. Algérie, 2008.
- [13] K. Haraguchi, T. Takehisa, M. Shibayama, J. Suda, K. Takeshi, S. Okabe, Structure and Dynamics of Poly(N-isopropylacrylamide)–Clay

- Nanocomposite Gels, *Macromol* 37(2004) 9606-9612.
- [14] Q.S. Zhang, L.S. Zha, J.H. Ma, B.R. Liang, A Novel Route to the Preparation of Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels by Using Inorganic Clay as a Cross-Linker, *Macromol. Rapid. Commun* 28(2007)116-120.
- [15] Y. Shmuel, C. Harold, *organo-clay complexes and interactions* (Dekker, New York Basel, 2002).
- [16] B. K. G. Theng, *the chemistry of clay-organic Reactions* (Adam Hilger, London 1974).
- [17] W. Zhang, W. Luo, Y.E. Fang, Synthesis and properties of a novel hydrogel nanocomposites, *Mat. Lett* 59(2005) 2876-2883.
- [18] T. Pojanavaraphan, D.A. Schiraldi, R. Magaraphan, Mechanical, rheological, and swelling behavior of natural rubber/montmorillonite aerogels prepared by freeze-drying, *Appl. Clay. Sci* 50 (2010) 271-279.
- [19] J. Aalaie, E. Vasheghani-Farahani, A. Rahmatpour, M.A. Semsarzadeh, Effect of montmorillonite on gelation and swelling behavior of sulfonated polyacrylamide nanocomposite hydrogels in electrolyte solutions, *Eur. Polym. J* 44 (2008) 2024-2031.
- [20] S. Abend, G. Lagaly, Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions, *Appl. Clay. Sci* 16 (2000) 201-227.
- [21] P.F. Luckham, S. Rossi, The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, *Adv. Colloid. Interf. Sci* 82 (1999) 43-92.
- [22] X. Xia, J. Yih, N.A. D'Souza, Y. Chen, Z. Hu, Swelling and mechanical behavior of poly(N-isopropylacrylamide)/Na-montmorillonite layered silicates composite gels, *Polym* 44 (2003) 3389-3393.
- [23] M. Shibayam, T. Karino, S. Miyazaki, S. Okabe, T. Takehisa, K. Haraguchi, Small-Angle Neutron Scattering Study on Uniaxially Stretched Poly(N-isopropylacrylamide)-Clay Nanocomposite Gels, *Macromol* 38 (2005) 10772-10781.
- [24] Y. Hirokawa, T. Tanaka, Volume phase transition in a nonionic gel, *J. Chem. Phys* 81 (1984) 6379-6380.
- [25] X.D. Xu, X.Z. Zhang, S.X. Cheng, R.X. Zhuo, J.F. Kennedy, A strategy to introduce the pH sensitivity to temperature sensitive PNIPAAm hydrogels without weakening the thermosensitivity, *Carbohydr. Polym* 68 (2007) 416-423.