

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

FACULTÉ DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



جامعة محمد بوضياف - المسيلة
Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Numéro de série :.....



جامعة محمد بوضياف - المسيلة
Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Numéro d'inscription

Mémoire

Présentée pour l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Organique

Présenté Par :

GHACHA IKRAM

Thème

Elaboration et caractérisation d'un matériau hybride inovant

Montmorillonite/Polystyrène

Application à l'hydrophobie et à la stabilité thermique.

Devant le jury composé de :

Mr. Azzedine BENYAHIA Université Mohamed Boudiaf M'sila

Président

Mr. Azzedine MELOUKI Université Mohamed Boudiaf M'sila

Rapporteur

Mr. Nadir DEGHEFEL Université Mohamed Boudiaf M'sila

Examineur

Année Universitaire : 2024/2025

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donnée la foi, le courage et la volonté de réaliser ce modeste travail et qui a mis sur mon chemin les bonnes personnes pour une bonne prise en charge.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon encadreur monsieur Azzedine Melouki, maître à l'université Mohamed-Boudiaf, M'sila, pour son encadrement, sa disponibilité, sa compétence, son dévouement et ses conseils judicieux qui m'ont été d'un grand soutien moral et qui m'ont aidée à réaliser ce travail.

Je remercie vivement les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail.

Je tiens à remercier Monsieur Azzedine BENYAHIA , maître à l'université Mohamed-Boudiaf, M'sila, d'avoir accepté de présider le jury de cette soutenance. Je remercie également Monsieur Nadir DEGHFEL , maître à l'université Mohamed-Boudiaf, M'sila, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

À tous les responsables de l'université de M'sila, enseignants et administrateurs, je leur exprime ma profonde gratitude et je salue leur grande générosité.

Je voudrais remercier tous les membres de notre laboratoire, pour m'avoir apporté leur soutien, leurs conseils et pour leurs encouragements.

Enfin, et surtout je tiens à remercier ma famille. En commençant par ma mère qui a toujours cru en moi en étant toujours à mes côtés. Sa fierté envers moi m'a donné la motivation de continuer mes études avec détermination. mon père, qui a toujours nourri le rêve de me voir atteindre les plus hauts sommets. Ma sœur, quant à elle, m'a toujours poussée et encouragée dans les moments de doute. Son soutien et sa présence sont un immense capital qui me guide sur le bon chemin. a mes frères Ali et Anes, je remercie aussi mes amis et camarades de promotion pour ces années passées ensemble, dans les meilleurs moments comme dans les pires. ainsi qu'à chaque membre de ma famille et à tous mes amis qui m'ont toujours soutenue et porté dans leurs prières pour mon succès.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à ...

mes parents

Ma sœur YASMINE

A mes chers frères.

A toute ma famille.

SOMMAIRE

SOMMAIRE.....	i
<i>Liste des abréviations</i> :.....	IV
LISTE DES FIGURES :.....	V
LISTE DES TABLEAUX :.....	VI
LISTE DES SCHEMAS	VII
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE I MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1. Généralités sur les argiles.....	4
I. 1.1. Historique.....	4
I. 1.2. Définition.....	4
I. 1.3. Minéralogie des argiles :.....	5
I. 1.4. Classification des minéraux argileux :.....	5
I. 1.5. Familles des argiles :.....	8
I. 1.6. Principales utilisations des argiles.....	10
I.2. Propriétés des argiles.....	12
I.2.1. La capacité d'échange cationique.....	12
I.2.2. La surface spécifique.....	12
I.2.3. Capacité d'hydratation.....	13
I.2.4. Résistance à la chaleur.....	13
I.2.5. Hydratation et gonflement.....	14
I.3. La montmorillonite.....	15
I.4. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES MONTMORILLONITES.....	16
I.4.1. Analyse élémentaire.....	16
I.4.2. Diffraction des rayons X.....	16
I.4.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier.....	17
I.5. Modification organique de la montmorillonite.....	18
I.5.1. L'échange de cations.....	18
I.5.2. L'ion alkylammonium.....	20
I.5.3. Arrangement des alkylammonium.....	22

I.6. Matériaux hybrides	22
I.6.1. Définition des matériaux hybrides	22
I.6.2. Classement des matériaux hybrides.....	23
I.6.3. hybrides par le procédé sol-gel.....	25
I.7. Les nanocomposites	25
I.7.1. Définition	25
I.7.2 Les nanocomposites argile/polymère	26
I.8. La Polymérisation	26
I.8.1 Définition	26
I.8.2. Polymérisation radicalaire	27
I.8.3. Le styrène et le polystyrène.....	28
I.9 .Préparation des nanocomposites	29

CHAPITRE II MATERIELS ET METHODES

Introduction.	33
II.1. Préparation des échantillons :	33
II.1.1. Purification de l'argile brute	33
II.1.2. Sodification et fractionnement de la montmorillonite.....	34
II.1.3 Préparation de la montmorillonite modifiée par le TEA.....	35
II.1.4. Polymérisation radicalaire du styrène avec la Mte- TEA	36
II.2. Analyses physico-chimiques	38
II.2.1. Analyses élémentaires	38
II.2.2. DRX	39

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Analyse élémentaire par fluorescence X.....	41
III.1.1. Détermination de la formule chimique de Mte	41
III.1.2. Détermination de la composition chimique de la montmorillonite	44
III.1.3. Calcul des rapports atomique [cations / Si]	46
III.2. Résultats des analyses élémentaires obtenus par la technique CHN	46
III.2.1 .Interprétations des résultats:.....	46
III.3. ATG	47
III.3.1. Résultats.....	47

III.3.2. Interprétation.....	49
III.4. IRTF :	51
III.4.1. Résultats	51
III.4.2. Interprétations	51
III.5. DRX.....	53
III.5.1. résultats	53
III.5.3. Interprétation :.....	53
CONCLUSION GENERALE.....	56
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	59
Résumé	64

.

Liste des abréviations :

Mte : Montmorillonite.

Mte-Na : Montmorillonite sodique.

TEA : Tétréthylammonium.

Mte-TEA: Montmorillonite modifiée par le Tétréthylammonium.

DRX : Diffraction des rayons X.

IRFT : Spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier.

FX : fluorescence X.

T : Température.

% : Pourcentage.

C° : Degré Celsius.

CEC : capacité d'échange cationique.

T : tétraédriques.

O : octaédrique.

PS : Polystyrène.

ATG : Analyse Thermogravimétrique.

d₀₀₁ : Distance interfoliaire.

AIBN : AzobisIsoButyroNitrile.

CHN : Technique d'analyse élémentaire organique du Carbone, de l'Hydrogène et de l'Azote.

LISTE DES FIGURES :

Figure I.1 : structure des 2:1 phyllosilicates.

Figure I.2 : Structure des constituants d'un feuillet argileux.

Figure I.3 : Structure de la Kaolinite.

Figure I.4 : Structure des Smectites.

Figure I.5 : Structure des Chlorites.

Figure II.6 : Représentation de l'espace interfoliaire entre deux feuillets de montmorillonite .

Figure I.7: Processus de la réaction d'échange cationique.

Figure I.8: Réseau interpénétré.

Figure I.9 : Nanocomposite particulière.

Figure I.10 Structure d'un nanocomposite.

Figure I.11 :L'élaboration de nanocomposites par polymérisation in situ.

Figure I.12 : L'élaboration de nanocomposites par Utilisation de solvant .

Figure I.13: L'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu.

figure II.1 : le tétraéthylammonium.

figure II.2 : Montage expérimental de la polymérisation in situ .

Figure.III.1 : Thermogramme (TG)de Mte.

Figure.III.2 : Thermogramme (TG)de la Mte-Na.

Figure.III.3 : Thermogramme (TG)de la Mte-TEA.

Figure.III.4 : Thermogramme (TG) de Mte-TEA-Ps.

Figure III.5.: diffractogramme de rayon X de: Mte (a), Mte-Na (b), Mte-TEA (c) et Mte-TEA-PS(d).

Fig.III.6 : Spectres DRX de : Mte (a), Mte-Na (b), Mte-TEA (c) et Mte-TEA-PS(d).

LISTE DES TABLEAUX :

- Tableau I.1 :** classification des principaux groupes de minéraux argileux.
- Tableau I.2 :** Comparaison entre les différentes familles d'argiles.
- Tableau I.3 :** Principales utilisations des argiles.
- Tableau. I.4 :** Principales raies obtenues par DRX des argiles Algériens.
- Tableau. I.5 :** Principales bandes caractéristiques d'une montmorillonite.
- Tableau I.6 :** Classification structurale des matériaux hybrides organiques-inorganiques.
- Tableau I.7 :** Types de produits obtenus par procédé sol-gel en fonction des vitesses relatives des étapes d'hydrolyse et de condensation.
- Tableau I.8 :** propriétés physiques des polystyrènes Ps.
- Tableau III.1 :** Résultat de l'analyse élémentaire de Mte en formes oxydées.
- Tableau III.2 :** Composition chimique de l'argile Pure de MAGHNIA.
- Tableau III.3 :** Composition chimiques des 3 types d'échantillons.
- Tableau III.4 :** Résultats de l'analyse chimique.
- Tableau III.5 :** Nombre d'atomes par élément.
- Tableau.III.6 :** Rapports atomiques[Cations/Si].
- Tableau.III.7 :** Résultats des analyses élémentaires par CHN de la Mte-TEA et MteTEA-PS.
- Tableau.III.8 :** Valeurs des $d_{001}(\text{Å})$.

LISTE DES SCHEMAS :

Schéma.I.1 : Décomposition thermique de l'AIBN.

Schéma II.1 : Élimination des impuretés lourdes.

Schéma II.2: Sodification de Mte.

Schéma II.3 : Mécanisme réactionnel de la polymérisation radicalaire du styrène sur une argile organiquement modifiée.

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE :

Les matériaux organo-minéraux sont obtenus par modification de la surface des supports argileux avec des composés organiques. Ils ont différentes applications dans divers domaines [1] . Ils peuvent être utilisés, à titre d'exemple, dans le traitement des eaux [2][3] . Et ajoutés comme additifs pour la préparation des matériaux hybrides polymères/argiles [4] ou comme supports catalytiques dans des réactions de conversion de substances organiques.

Parmi ces argiles, la montmorillonite, qui est considérée comme le type le plus couramment utilisé pour préparer ce genre de matériaux. L'argile dite montmorillonite est un représentant caractéristique des aluminosilicates. Il a plusieurs propriétés spéciales : structure lamellaire, capacité de gonflement, capacité spéciale d'hydratation, adsorption et possibilité d'échange d'ions en intercouches. Cette dernière propriété rend la montmorillonite apte à d'éventuelles modifications par des composés organiques cationiques tels que les cations d'alkylammonium. [5]

Depuis leur introduction, il y a 20 ans par le groupe Toyota. La synthèse des nanocomposites à base de polymères et d'argiles suscite un intérêt croissant, notamment dans les secteurs de l'emballage et de l'automobile. Ces nanocomposites présentent un fort potentiel de développement en raison de la diversité de leurs applications, surpassant celles des polymères traditionnels. Il a été démontré qu'ils permettent d'améliorer les propriétés mécaniques, ainsi que les propriétés chimiques et thermiques.[6].

Notre présente étude a pour but, la maîtrise des méthodes de préparation des argiles échangée par des cations monovalents tels que les Na⁺, la modification de ce genre de minéraux par des alkylammonium tel que le tétraéthylammonium hydroxyle ainsi que la polymérisation du polystyrène sur des supports organominéraux comme les montmorillonites organiquement modifiée, en se basant sur quelques techniques de caractérisations telles que l'analyse élémentaire, la DRX et l'IRFT, l'ATG,CHN .

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le plan de travail adopté est comme suit :

Le premier chapitre est une revue bibliographique, présenté en préambule et qui a pour but la présentation des argiles, tout en rappelant ses diverses propriétés caractéristiques, ainsi que ses caractérisations physico-chimiques. Ce même chapitre comprend une description de quelques travaux concernant la modification des argiles par des alkylammoniums et la polymérisation du polystyrène sur des supports argileux

Le deuxième chapitre présente en détail les méthodes expérimentales mises en œuvre, décrivant les protocoles opératoires suivis pour la préparation des différents types d'échantillons, à savoir la montmorillonite sodique, la montmorillonite modifiée organiquement, ainsi que la polymérisation du polystyrène sur des supports argileux organiquement modifiée. Par ailleurs, ce chapitre expose les techniques d'analyse physico-chimiques employées, en précisant les instruments utilisés ainsi que les conditions expérimentales associées.

Dans le troisième chapitre sont exposés tous les résultats obtenus par ces voies expérimentales, suivi de leurs interprétations respectives.

Finalement, nous terminons par une conclusion générale, suivie par certaines recommandations.

CHAPITRE I
MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1. Généralités sur les argiles

I. 1.1. Historique

L'origine de terme Argile vient du grec Argilo dont la racine Argos signifie blanche et du latin Argilla, couleur blanc des matériaux utilisée en céramique.

La définition scientifique de l'argile varie selon les disciplines et les auteurs. Par exemple, selon Esslingen et Peaver (1988), l'argile désigne le minéral majoritaire dans la fraction fine des particules inférieures à 2 micromètres, qu'on retrouve aussi bien dans les roches que dans les sols. À l'opposé, Weaver (1989) adopte une approche plus large, regroupant sous le terme « argile » tous les minéraux argileux, indépendamment de leur taille[6].

I. 1.2. Définition

Les argiles sont généralement des minéraux dont la dimension des particules est inférieure à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$). On les retrouve partout dans l'environnement naturel, et elles se classent généralement en deux grandes familles : d'un côté, les argiles cationiques (ou minéraux argileux), composées de feuillets d'aluminosilicates chargés négativement, équilibrés par des cations échangeables ; de l'autre, les argiles anioniques, souvent synthétiques, dont la structure repose sur des couches d'hydroxydes métalliques (type brucite), chargées positivement.

Ce qui rend les argiles particulièrement intéressantes, c'est leur combinaison unique de propriétés physico-chimiques. Prenons l'exemple de la montmorillonite composant principal de la bentonite elle présente une surface spécifique élevée, une composition minéralogique complexe, et des feuillets porteurs de charges électriques. Ces caractéristiques influencent des comportements essentiels tels que l'hydratation, le gonflement, la plasticité[7].

I. 1.3. Minéralogie des argiles :

Les argiles sont les produits de décomposition des roches siliceuses par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique. La famille des minéraux argileux regroupe tout le silicate hydraté appartenant au groupe des phyllosilicates. Les minéraux argileux présentent des propriétés colloïdales ; ce qui signifie qu'ils sont capables de fixer facilement de grandes quantités de phase liquide continue[6].

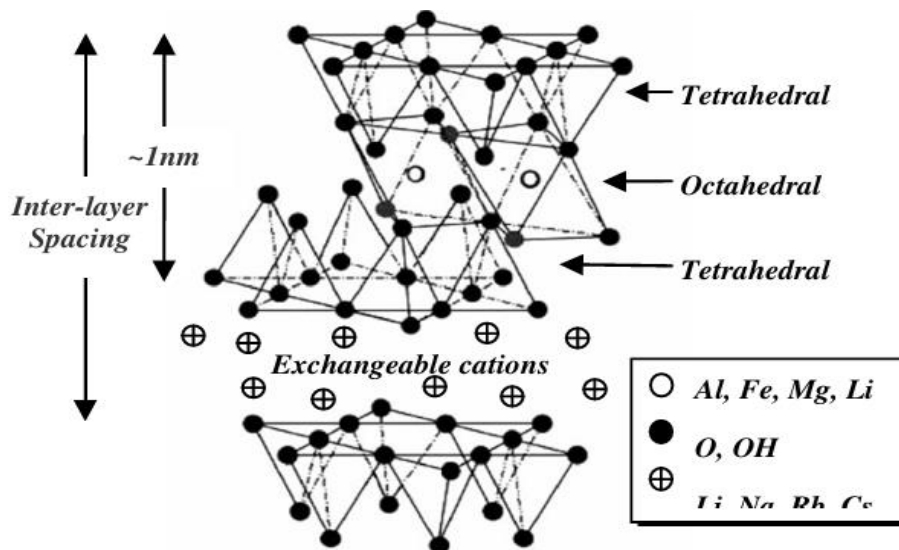


Figure I.1 : structure des 2:1 phyllosilicates[8].

I. 1.4. Classification des minéraux argileux :

Les critères fondamentaux de classification des minéraux argileux reposent sur la configuration des feuillets, la nature des cations occupant les sites octaédriques et tétraédriques, la charge électrique des couches ainsi que la composition des espèces interfoliaires, incluant les cations échangeables et les molécules d'eau. Parmi les critères secondaires figurent le polytypisme et la composition chimique globale des minéraux, le type d'espèces argileuses et le mode d'empilement pour les interstratifiés. Il existe plusieurs classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur du feuillet

issue des travaux de McKenzie (1975) et Brindley (1996). On distingue ainsi quatre groupes :

- **minéraux 1/1 à une épaisseur de 7 Å** : le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T/O ou 1/1). Le minéral représentatif de ce groupe est la kaolinite.

- **minéraux 2/1 à une épaisseur de 10 Å** : le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique (T/O/T ou 2/1). Le minéral représentatif de ce groupe est la muscovite. Ce minéral s'apparente à la phlogopite, mais présente des substitutions tétraédriques ; un atome de silicium est remplacé par un atome d'aluminium et le déficit de charge est compensé par l'introduction de K^+ dans l'espace interfoliaire.

- **minéraux 2/1 à une épaisseur de 14 Å à 17 Å** : le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T/O/T. Les minéraux représentatifs de ce groupe sont les smectites. - **minéraux 2/1/1 à une épaisseur de 14 Å** : le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T/O/T et de couches octaédriques interfoliaires. Le feuillet octaédrique est constitué de 2 plans d'hydroxyle ou d'oxygène. Les minéraux représentatifs de ce groupe sont les chlorites.

- **minéraux interstratifiés** : l'épaisseur de feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère permettant d'établir une classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1 [9].

Tableau I.1 : classification des principaux groupes de minéraux argileux [10].

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T= couche de tétraèdres O = couche de octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T ↑ T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes TOT TOT TOT TOT

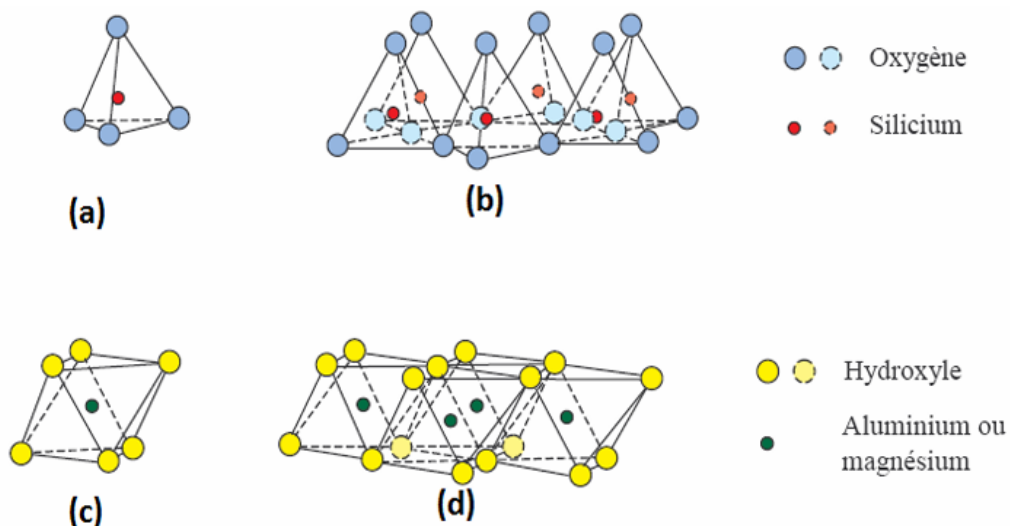


Figure I.2 : Structure des constituants d'un feuillet argileux [7].

I. 1.5. Familles des argiles :

La structure des feuillets permet de classer les familles ou séries d'argiles en quatre principales familles :

- **Famille de la Kaolinite ou série 1/1 (T. O)**

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets . La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères.

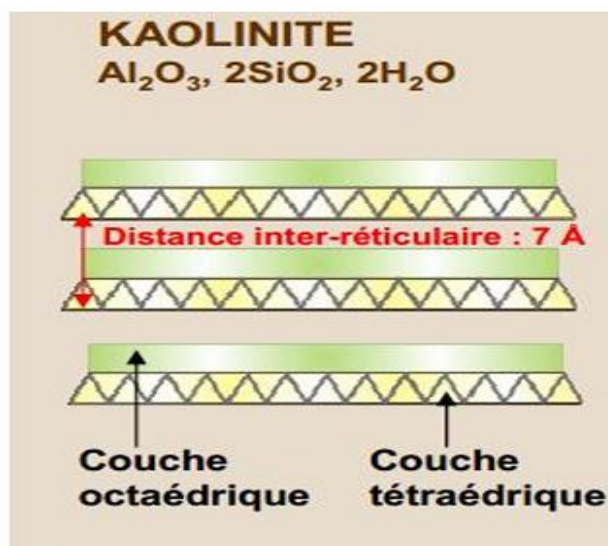


Figure I.3 : Structure de la Kaolinite.

- **Famille des Smectites et Micas où série 2/1 (T.O.T)**

Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2/1) et qui présentent des propriétés de gonflement. Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge.

Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire. Le degré d'hydratation

dépend de la nature du cation et de l'humidité relative. Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'« argiles gonflantes ». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable.

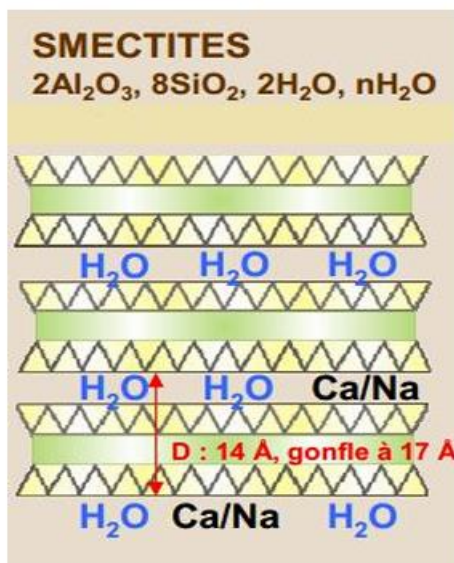


Figure I.4 : Structure des Smectites.

• **Famille des Chlorites ou série 2/1/1 (T.O.T.O)**

L'espace interfoliaire des chlorites est occupé par un feuillet d'hydroxydes de magnésium ou d'aluminium chargé positivement (figure I.5). L'épaisseur du feuillet atteint 14 \AA

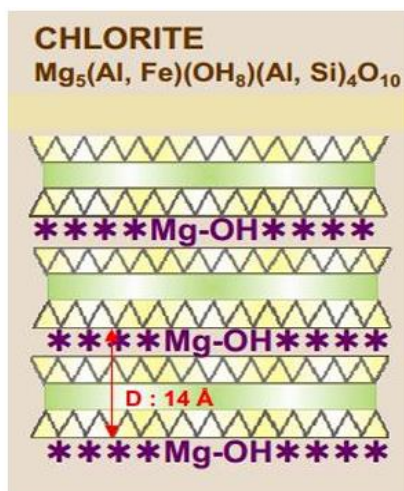


Figure I.5: Structure des Chlorites

• Famille des Illites

Comme les smectites, l'illite est un phyllosilicate 2/1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium K^+) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible.

Tableau I.2 : Comparaison entre les différentes familles d'argiles [9].

Minéral	Feuillet	Epaisseur du feuillet (Å)	Cations adsorbés en compensation	Capacité d'échange cationique (centimole/kg)	Expansion à l'humidité	Surface spécifique (m^2/g)	Charge des couches par formule
Kaolinite	TO	7	sans	3-15	faible	5-20	Neutre
Smectite	TOT	10-21	Ca^{2+} , Na^+ hydratés entre feuillets et externe	80-150	élevée	700-800	Négative, faible charge (0,2 à 0,6)
Illite	TOT	10	K^+ non hydratés entre feuillets et externe	10-40	faible	100-200	Négative, forte charge (0,8 à 0,9)
Chlorite	TOT	14	Mg^{2+} externe	10-40	faible	5-20	Positive

I. 1.6. Principales utilisations des argiles :

Les argiles se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières. Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines. La majeure partie de l'argile exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaisir les fluides de forage...etc.

Pour de nombreuses applications techniques, les argiles doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Lors de l'activation alcaline, les argiles calciques, qui représentent la forme la plus répandue, sont converties en argiles sodiques par traitement à la soude caustique (NaOH). Cette transformation confère aux argiles une capacité de gonflement plus élevée, améliorant ainsi leurs performances dans diverses applications.

Par ailleurs, l'activation acide, notamment par l'emploi d'acides forts tels que l'acide chlorhydrique (HCl), induit une augmentation significative de la porosité des argiles, principalement par dissolution sélective des couches externes des smectites. Ce procédé chimique aboutit à un matériau présentant une capacité d'adsorption élevée, ce qui est particulièrement recherché dans les domaines catalytiques et de traitement des polluants. Dans le tableau I. 3 sont rapportées les principales utilisations des argiles dans divers domaines industriels.

Tableau I.3 : Principales utilisations des argiles.

Secteurs d'utilisation	Exemple d'application
Protection de l'environnement	<ul style="list-style-type: none"> Traitement des eaux usées dans les stations d'épuration
Industrie de forage	<ul style="list-style-type: none"> Ingrédient minéral du forage
Industrie alimentaire	<ul style="list-style-type: none"> Décoloration des huiles Purification du vin Filtration des bières
Industrie chimique	<ul style="list-style-type: none"> Support de pesticides Renfort pour les polymères
Industrie pharmaceutique et cosmétique	<ul style="list-style-type: none"> Liant de pommades et de pilules Adsorbant des matières pharmaceutiques
Engrais	<ul style="list-style-type: none"> Additifs d'engrais liquides
Industrie des colorants	<ul style="list-style-type: none"> Vernis thixotropique
Industrie de textile	<ul style="list-style-type: none"> Epaississant des tissus, traitement antistatique
Pétrochimie	<ul style="list-style-type: none"> Catalyseur dans le raffinage du pétrole et lubrifiants Dessiccation de gaz et des vapeurs
Matériaux de construction de Fonderie	<ul style="list-style-type: none"> Ingrédient du ciment
Métallurgie	<ul style="list-style-type: none"> Pelletisation des minérales pour les hauts fourneaux
Céramique	<ul style="list-style-type: none"> Augmentation de la résistance à la compression, l'amollissement
Industrie nucléaire	<ul style="list-style-type: none"> Décontamination de l'eau radioactive et matériaux

I.2. Propriétés des argiles

I.2.1. La capacité d'échange cationique :

L'une des propriétés fondamentales des argiles réside dans leur aptitude à interagir avec les espèces chimiques présentes en solution aqueuse. Ces espèces, qu'elles soient ioniques ou moléculaires, peuvent s'adsorber sur les surfaces externes ou internes des particules argileuses. C'est cette propriété d'adsorption ou d'absorption de certaines espèces chimiques présentes en solution qui est appelée la capacité d'échange cationique (CEC).

CEC est quantifiée par le nombre de charges ioniques fixées sur la surface de l'argile, plus précisément, en nombre de moles de charges ioniques pour 100 g d'argile séchée (milliéquivalent/100 g)[11].

Il existe plusieurs méthodes pour la détermination de la capacité d'échange cationique (CEC). en général, une montmorillonite naturelle est introduite dans une solution contenant un excès de cations spécifiques (NH_4^+ ou Ba^{2+}), puis une analyse élémentaire est réalisée afin de quantifier la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution.

Une alternative méthodologique repose sur l'utilisation du complexe cobalthexamine comme agent échangeur, offrant une sensibilité accrue dans des conditions analytiques spécifiques[12].

I.2.2. La surface spécifique :

La montmorillonite se distingue par une surface spécifique particulièrement élevée, impliquant la présence d'un grand nombre de cations compensateurs, ce qui favorise l'adsorption des molécules d'eau. Cette propriété confère à la montmorillonite un intérêt particulier dans de nombreuses applications.

La méthode la plus couramment employée pour la détermination de la surface spécifique est celle développée par Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET).

basée sur l'adsorption de gaz (généralement N_2), constitue la technique de référence pour quantifier cette surface spécifique, en évaluant la couche

monomoléculaire de gaz adsorbée à l'équilibre. L'importance de cette propriété réside dans son impact direct sur les performances de la montmorillonite dans des applications telles que la catalyse, la décontamination ou la formulation de nanocomposites [13].

I.2.3. Capacité d'hydratation :

Les processus d'absorption de l'eau au sein de la structure des argiles sont complexes et peuvent être analysés soit à partir de l'état sec vers l'état hydraté, soit en sens inverse, de l'état hydraté vers l'état sec. Toutefois, ces deux séquences ne décrivent pas un phénomène identique, et il en résulte que les mécanismes mis en jeu diffèrent selon qu'il s'agit de l'hydratation ou de la déshydratation.

L'étude des isothermes d'adsorption révèle l'existence d'un phénomène d'hystérésis, indiquant que les mécanismes d'hydratation et de déshydratation ne sont pas parfaitement réversibles

Les minéraux argileux se distinguent, selon leur famille minéralogique, par une capacité variable à adsorber l'eau. Cette dernière se présente sous plusieurs formes : adsorbée sur les surfaces externes des particules, liée aux cations interfoliaires, ou intégrée sous forme d'hydroxyles (OH) au sein de la structure cristalline, dont l'élimination s'effectue par un processus de déshydroxylation[5].

I.2.4. Résistance à la chaleur

La montmorillonite présente d'excellentes propriétés d'isolation thermique, et son incorporation comme additif dans diverses matrices permet d'obtenir des effets significatifs de résistance à la chaleur. Cette caractéristique fait l'objet de recherches approfondies visant à exploiter son potentiel en tant que barrière thermique au sein des structures de matériaux composites.

Les minéraux argileux, notamment la montmorillonite, sont exploités pour leurs capacités à agir comme barrières thermiques dans des applications nécessitant une résistance accrue à la chaleur et des propriétés retardatrices de flamme. De nos jours, les nanocomposites à base d'argile sont largement étudiés et intégrés dans les matrices

polymériques afin d'optimiser la stabilité thermique ainsi que la résistance au feu des matériaux composites.

La variation de l'expansion sous l'effet de la chaleur pour les métaux, les polymères et les céramiques a été observée. En général, l'ordre de grandeur de l'expansion thermique linéaire pour les polymères, les métaux et les céramiques peut être indiqué comme suit :

Polymère > métal > céramique

Cet ordre relatif est basé sur les valeurs du coefficient d'expansion thermique linéaire, qui se situent dans les plages suivantes :

- Polymères : 20–100 ppm/°C
- Métaux : 3–20 ppm/°C
- Céramiques : 3–5 ppm/°C

[14].

I .2.5. Hydratation et gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. La montmorillonite possède des cations hydratables dans les galeries interfoliaires. A l'état naturel, la montmorillonite est donc hydrophile ce qui lui permet entre autre d'absorber des molécules d'eau et d'augmenter ainsi la distance interfoliaire. C'est le phénomène de gonflement [15].

La propriété de gonflement a un lien direct avec la capacité d'échange cationique. Le gonflement passe tout d'abord par la présence de cations compensateurs, donc une valeur de CEC non nulle. Une valeur de CEC trop importante se traduit par une force d'attraction électrostatique forte qui limite le gonflement. C'est pour cette raison que les smectites, ayant une CEC modérée, sont les argiles possédant les meilleures propriétés de gonflement[16].

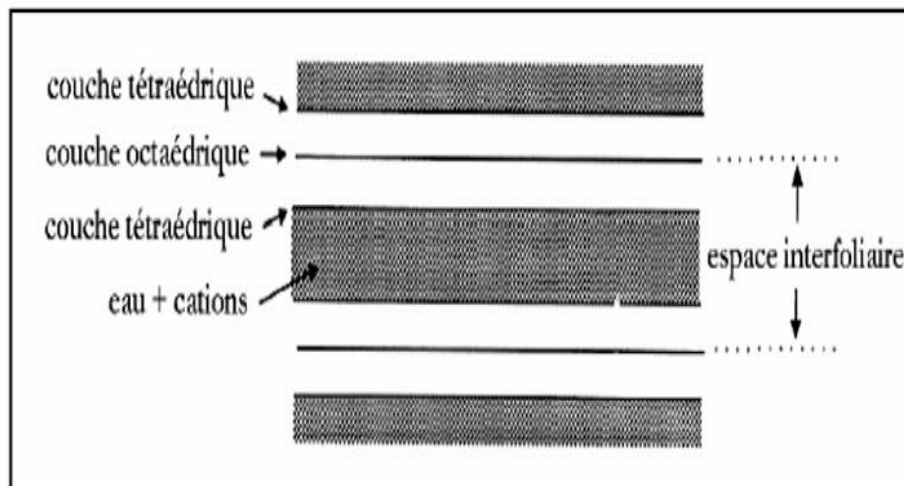


Figure I.6 : Représentation de l'espace interfoliaire entre deux feuillets de montmorillonite[17].

I.3. La montmorillonite :

La structure physique de la montmorillonite se présente généralement sous forme de feuillets et de couches superposées. Chaque couche est constituée de deux types de feuillets structuraux : un feuillet tétraédrique et un feuillet octaédrique. Le feuillet tétraédrique est formé de tétraèdres silice-oxygène, reliés entre eux par le partage de trois sommets, ce qui aboutit à un réseau hexagonal. Le quatrième sommet de chaque tétraèdre s'intègre dans le feuillet octaédrique adjacent. Ce dernier est généralement composé d'aluminium ou de magnésium, chacun coordonné à six atomes d'oxygène provenant du feuillet tétraédrique et à des groupes hydroxyles. L'association d'un feuillet tétraédrique et d'un feuillet octaédrique constitue ainsi une couche. Plusieurs couches peuvent s'assembler dans un cristal d'argile grâce à la présence de cations interfoliaires, à des forces de Van der Waals, à des interactions électrostatiques ou encore à des liaisons hydrogène[18].

I.4.CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES MONTMORILLONITES

I.4.1.Analyse élémentaire :

L'analyse chimique des échantillons argileux nécessite le plus souvent une mise en solution préalable des constituants de base, Cette opération se fait par voie sèche, en présence d'un fondant approprié, L'attaque de la matière, suivie d'une reprise convenable du produit de fusion par l'eau ou l'acide adéquat, conduit à une solution limpide. Le nombre d'éléments essentiels à déterminer se limite au silicium, aluminium, calcium, fer, magnésium, sodium, phosphore, titane, soufre et du manganèse[20].

I.4.2.Diffraction des rayons X :

Par définition la diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Le principe général de celle-ci consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à suivre l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace.les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maximums dans certaines directions ; on parle alors du phénomène de diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau, les résultats sont représentés sur des diffractogrammes. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

$$2d_{001}\sin\theta = k\lambda$$

k : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

d_{001} : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement

par les indices de Miller h, k, l (Å).

θ : angle de diffraction.

La valeur de d_{hkl} dépend du paramètre de la maille et de mode de réseau.

Le tableau I.4, regroupe les principales raies possibles, obtenues par diffraction des rayons X, pour deux types d'échantillons d'argiles du nord-ouest Algérien [21].

Tableau. I.4 : Principales raies obtenues par DRX des argiles Algériens [21].

Nature→	Minéraux argileux			Minéraux non argileux			
Echantillons↓	Mt	I	K	Q	F	D	C
Argile de Maghnia (Å)	14,1	10	7,16	4,25	3,77	-	-
	4,46	,5	3,57	3,34	3,45	-	-
	2,98	-	2,37	2,45	3,21	-	-
	2,52	-	-	2,28	3,18	-	-
Argile de Mostaganem (Å)	15	9,96	-	4,25	3,75	2,88	3,8-6
	6,74	5	-	3,34	3,36	-	3,02
	4,47	-	-	2,29	3,42	-	2,48
	2,56	-	-	-	3,21	-	2,29

I.4.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier :

L'interaction entre les ondes électromagnétique et la matière permet des études très variées en fonction de la longueur d'onde. Si la matière est soumise à une radiation infrarouge, on constate une absorption d'énergie chaque fois qu'il ya résonance entre fréquence de l'onde incidente et l'un des mouvements de vibration possible des atomes (oscillateur) constituant la molécule.

Cette condition de résonance est respectée, c'est-à-dire si la relation :

$\Delta E = E' - E = h\nu$ est vérifiée. L'intensité de l'absorption est déterminée par probabilité de transition entre le niveau fondamental et excité. Ces transitions ne sont permises que si elles sont associées à des modes de vibration qui s'accompagnent d'une variation du moment dipolaire [22].

Objectif de la technique : La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier permet de compléter les résultats obtenus par la diffraction des rayons X. Elle renseigne également sur la substitution pouvant exister dans les divers échantillons[21].

Cette technique nous permet également l'évaluation qualitative des modifications en surface de la silice dont les principales bandes caractéristique sont résumées dans les tableaux I.5.

Tableau. I.5 : Principales bandes caractéristiques d'une montmorillonite.

Nombre d'onde (cm⁻¹)	Vibration
3632	Al-O-H (Déformation)
913	Al-O-H(Vibration)
885	Al-O-H(Vibration)
796	Al-O-H(Vibration)
622	Al-O-H(Vibration)
1115	Si-O (Déformation)
1042	Si-O-Si/Si-O-Al (Déformation)
690	Si-O-Al (Vibration)
522	Si-O-Al(Vibration)
464	Si-O (Vibration)
3443	H-O-H (Déformation)
1644	H-O-H(Vibration)

I.5. Modification organique de la montmorillonite :

D'une manière générale, pour modifier la compatibilité de la montmorillonite avec le polymère, deux voies de modification chimique sont utilisées

I.5.1. L'échange de cations

Grâce à des caractéristiques spécifiques telles que la capacité de gonflement, les propriétés d'adsorption, la capacité d'échange ionique et la grande surface spécifique, les smectites occupent aujourd'hui une place essentielle en tant que matériaux hôtes renforçants à l'échelle mondiale.

Parmi les méthodes de compatibilisation de la montmorillonite avec une matrice

organique, l'échange cationique constitue une approche couramment utilisée. Cette technique consiste à substituer les cations compensateurs naturellement présents dans l'argile par des cations organiques porteurs de chaînes alkyles, principalement des ions alkylammonium. Les sels de phosphonium, bien que moins utilisés, représentent également une option intéressante en raison de leur meilleure stabilité thermique. La substitution est généralement effectuée en milieu aqueux, condition favorisant le gonflement des feuillets de montmorillonite et, par conséquent, l'insertion des ions alkylammonium dans les espaces interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage, la présence des ions organiques à la surface des feuillets, des particules primaires et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile. Par ailleurs, leur intercalation dans les galeries cristallines augmente la distance interfoliaire (plan d_{001}), facilitant ainsi la diffusion des chaînes polymères fondues entre les feuillets.

Les substitutions isomorphiques de la montmorillonite se produisent au sein des couches octaédriques, tandis que les interactions électrostatiques de type van der Waals avec les cations compensateurs sont partiellement atténuées par la couche tétraédrique. La montmorillonite présente donc un équilibre optimal entre une capacité d'échange cationique suffisamment élevée pour permettre une modification organophile efficace sans encombrement stérique excessif dans les galeries interfoliaires, et suffisamment modérée pour autoriser la délamination en milieu aqueux.

Ces propriétés font de la montmorillonite le phyllosilicate privilégié pour la préparation des nanocomposites à base de polymères et d'argiles[23].

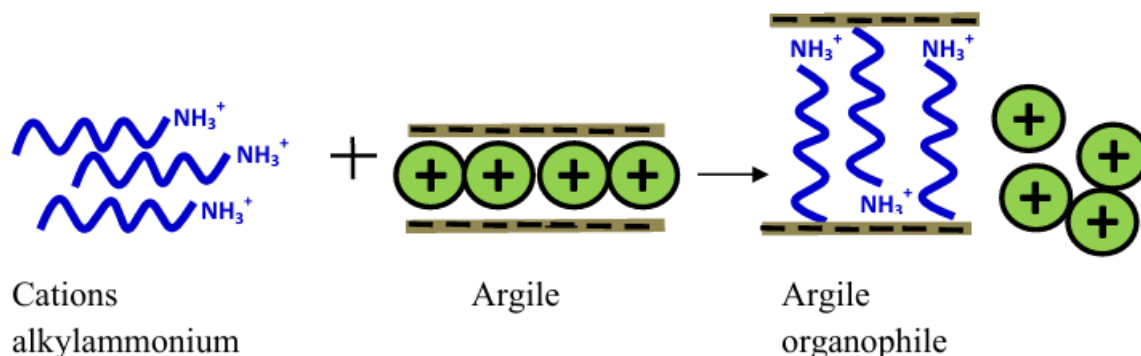


Figure I.7: Processus de la réaction d'échange cationique[24].

I.5.2. L'ion alkylammonium

Critères de choix de l'ion alkylammonium L'efficacité de l'échange cationique dans la modification de la montmorillonite dépend largement des caractéristiques spécifiques des ions alkylammonium utilisés,

L'augmentation de la distance interfoliaire, facteur déterminant pour améliorer la dispersion de la montmorillonite dans une matrice polymère ainsi que les propriétés finales du matériau composite, dépend étroitement de la nature de l'ion alkylammonium utilisé. Ces cations organiques, de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$, possèdent une chaîne carbonée dont la longueur varie typiquement de 1 à 18 atomes de carbone.

Afin de protoner la fonction amine, les cations sont placés en milieu acide et permet ainsi l'intercalation entre les feuillets par une simple réaction d'échange et ainsi améliorer la compatibilité entre la montmorillonite et le polymère qui joue un rôle considérable dans l'échange cationique de l'argile inorganique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée [28], la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques (capables d'interagir avec les oxygènes de la surface des feuillets par le biais de liaisons hydrogène), portés par l'ion sont de grandes importances sur l'efficacité et la réussite de l'échange.

Les ions alkylammonium, classés selon un ordre croissant de substitution radicalaire — $\text{NH}_4^+ < \text{RNH}_3^+ < \text{R}_2\text{NH}_2^+ < \text{R}_3\text{NH}^+ < \text{R}_4\text{N}^+$ — représentent les cations

organiques les plus fréquemment utilisés dans les processus d'échange cationique. Parmi eux, les ions alkylammonium quaternaires (R_4N^+) se distinguent par leur efficacité supérieure en tant qu'agents d'intercalation.

La montmorillonite, grâce à sa capacité intrinsèque à se gonfler en milieu aqueux, facilite considérablement l'échange des cations sodium ou calcium naturellement présents dans l'espace interfoliaire avec des ions alkylammonium. Ce processus d'intercalation entraîne une augmentation significative de la distance interlamellaire, modifiant ainsi la structure lamellaire de l'argile.

Le choix de la fonction chimique portée par la chaîne alkyle est stratégique, puisqu'il doit permettre l'établissement d'interactions favorables — telles que les liaisons électrostatiques ou les liaisons hydrogène — entre les charges minérales présentes sur les feuillets d'argile et les chaînes macromoléculaires de la matrice polymérique.

Ces hybrides peuvent être facilement solvatés, gonflés par différents solvants organiques et qui ont été utilisés comme précurseurs pour les argiles à piliers, adsorbant sélectif, membrane, support catalytique et matériau photoactive .

En résumé, l'efficacité de l'échange cationique est fortement conditionnée par la nature de l'ion alkylammonium employé. Plus précisément, elle dépend de la longueur de la chaîne carbonée, de la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que par la nature des groupements organiques portés par l'ion.

Un échange cationique optimal se manifeste par une augmentation notable de l'espace interfoliaire dans la structure lamellaire de la montmorillonite. Cette expansion interlamellaire favorise une meilleure dispersion des charges argileuses au sein d'une matrice polymérique, ce qui conduit à une amélioration significative des propriétés physico-chimiques du matériau final.

De nombreuses études ont mis en évidence une corrélation directe entre la taille des chaînes des ions alkylammonium et l'espacement interfoliaire obtenu, soulignant l'impact structurel important de ce paramètre sur l'architecture globale du matériau.

I.5.3. Arrangement des alkylammonium

dans l'espace interfoliaire La maîtrise de la structure obtenue après la modification organophile est une tâche complexe, car les chaînes alkylammoniums peuvent adopter différentes conformations au sein des galeries interfoliaires . Le type d'agencement observé dans ces galeries dépend de manière significative de la concentration initiale des ions alkylammonium par rapport à la capacité d'échange cationique (CEC) de la montmorillonite. En effet, l'adsorption de la première couche d'ions alkylammonium sur la surface est liée directement au processus d'échange cationique. Cependant, les couches suivantes sont adsorbées par des interactions chaîne/chaîne de type van der Waals, et suivent des principes classiques d'adsorption.

Quatre configurations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets de montmorillonite ont été identifiées, chacune conduisant à un degré différent d'expansion de la distance interlamellaire. Pour les molécules à chaînes courtes, une organisation en monocouche est observée, correspondant à une distance basale d'environ 1,4 nm. Lorsque les chaînes carbonées sont plus longues, une structure bicouche se forme, avec une distance basale d'environ 1,8 nm. Dans le cas des smectites fortement chargées ou lorsque les chaînes alkyles atteignent une certaine longueur, un arrangement pseudotricouche apparaît, caractérisé par une distance basale d'environ 2,2 nm. Ce qualificatif de « pseudo » s'explique par le fait que la couche centrale n'est pas parfaitement alignée avec les deux autres, l'extrémité polaire des molécules restant adsorbée à la surface d'un feuillet. Enfin, une organisation de type paraffine se développe en présence de cations ammonium quaternaires portant au moins deux longues chaînes alkyles, où la distance basale dépend de l'angle d'inclinaison, de la surface des feuillets et de la longueur des chaînes alkyles[23].

I.6. Matériaux hybrides

I.6.1. Définition des matériaux hybrides

Les matériaux hybrides désignent des systèmes dans lesquels coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. Cette nature hybride leur confère des propriétés

qui se situent entre celles des matériaux minéraux et organiques, tout en leur attribuant des comportements innovants et uniques.

Les précurseurs couramment employés pour la préparation de ces matériaux hybrides sont appelés ORMOCERS (ORganically MODified CERamics) lorsque l'élément minéral est un métal quelconque, tel que le titane, le zirconium ou l'aluminium. Plus spécifiquement, lorsqu'il s'agit d'un atome de silicium, ces matériaux sont désignés sous le terme d'ORMOSILS (ORganically MODified SIloxanes). La formule générale des ORMOSILS est $R_xSi(OR')_{4-x}$, où R représente une partie organique qui peut être soit inerte, soit réactive, pouvant polymériser par chauffage ou irradiation UV. Le groupement OR' , un alcooloxyde, permet la formation du réseau minéral par des réactions d'hydrolyse et de condensation, processus typique du procédé sol-gel.

I.6.2. Classement des matériaux hybrides

Le classement des matériaux hybrides se fait en considérant la nature et l'importance ou la force de l'interaction entre les phases organique (O) et inorganique (I) du matériau. Les classes principales sont au nombre de deux et regroupées dans le tableau . la classe I qui résulte essentiellement d'interactions faibles et de type électrostatique est définie par l'incorporation de l'une des deux phases dans l'autre. Dans la classe II, les interactions peuvent être aussi bien faibles que fortes. La structure résultante présente deux types de configurations issues soit d'une greffe soit d'une greffe et une incorporation d'une phase dans l'autre Pour préparer un matériau hybride de classe I, deux méthodes sont utilisées:

Tableau I.6 :Classification structurale des matériaux hybrides organiques-inorganiques.

Classe	Interactions entre O et I	Structure
Classe I	- Faibles : interactions électrostatiques	- Incorporée : O dans I ou I dans O
Classe II	- Fortes : liaisons covalentes - Fortes et faibles : liaisons covalentes, ioniques ou de coordination et interactions électrostatiques	- Greffée: O-I - Greffée et Incorporée : I et/ou O dans O-I

La première méthode repose sur la dispersion d'un réseau minéral au sein d'un réseau organique. Les réactions de formation de chaque réseau doivent avoir lieu simultanément afin d'éviter toute hétérogénéité dans la structure finale. Le résultat est un réseau interpénétré (figure I.8), sans nécessiter d'interactions fortes telles que les liaisons covalentes.

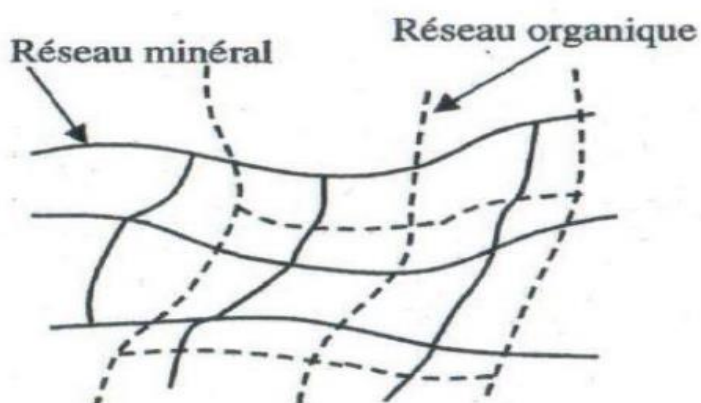


Figure I.8: Réseau interpénétré.

La deuxième méthode consiste à incorporer la phase minérale ou organique sous forme de particules colloïdales, dont la taille se situe généralement dans l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Cette méthode conduit à la formation d'un nanocomposite de type particulaire, dans lequel l'interaction entre la matrice et les particules reste relativement faible. Ce type de configuration est illustré à la figure I.9. La synthèse de ces matériaux s'effectue généralement en phase liquide.

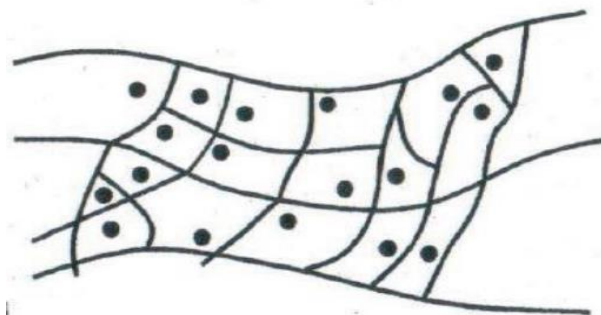


Figure I.9 : Nanocomposite particulaire[25].

I.6.3. hybrides par le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel repose sur une polymérisation de nature inorganique réalisée en solution à partir de précurseurs moléculaires ou ioniques. Cette polymérisation implique des réactions successives d'hydrolyse et de condensation se déroulant généralement à température ambiante, ce qui requiert l'utilisation de composés solubles. La maîtrise de la cinétique de ces réactions conditionne la nature du produit obtenu qu'il s'agisse d'un sol, d'un gel ou d'un précipité et constitue l'un des principaux atouts de cette méthode

Tableau I.7 : Types de produits obtenus par procédé sol-gel en fonction des vitesses relatives des étapes d'hydrolyse et de condensation[26].

Hydrolyse	Condensation	Rhéologie
Lente	Lente	Sol
Rapide	Rapide	Précipité gélatineux
Rapide	Lente	Gel
Lente	Rapide	Précipité

I.7. Les nanocomposites

I.7.1. Définition

Le terme de nanocomposite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. La matrice peut être métallique, céramique ou polymère. Le rôle du renfort est soit d'améliorer la ténacité du matériau, soit d'apporter un renforcement mécanique (charges plus rigides que la matrice). Ils ont suscité un grand intérêt dans le domaine académique et industriel en raison de leurs propriétés remarquables. Ces propriétés sont affectées considérablement selon les dimensions et la microstructure de la phase dispersée.

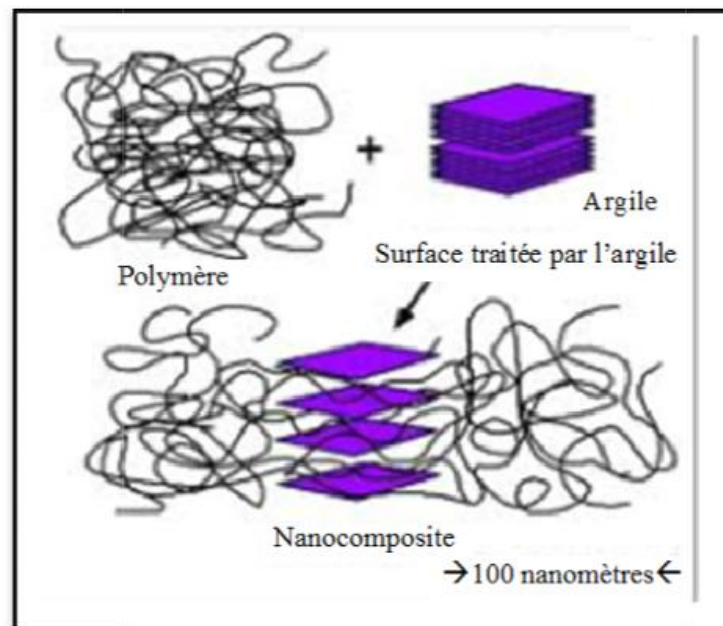


Figure I.10 Structure d'un nanocomposite[27].

I.7.2 Les nanocomposites argile/polymère :

Les nanocomposites argile/polymère sont des matériaux hybrides qui combinent des nanoparticules d'argile avec une matrice polymère. Ils offrent des propriétés améliorées par rapport aux matériaux polymères conventionnels en raison de la dispersion et de l'interaction des nanoparticules d'argile à l'échelle nanométrique .

Les nanoparticules d'argile utilisées couramment dans les nanocomposites argile/polymère sont généralement des argiles de type smectite, telles que la montmorillonite. Ces argiles sont composées de feuillets minces avec une structure cristalline en couches. Les feuillets peuvent être séparés et dispersés à l'échelle nanométrique dans une matrice polymère, ce qui entraîne la formation d'une structure en nanoréseau[28].

I.8. La Polymérisation

I.8.1 Définition

La polymérisation désigne le processus chimique par lequel de petites molécules, appelées monomères ou pré-polymères, réagissent pour former des macromolécules de masse molaire nettement supérieure. Ce procédé, généralement catalysé et favorisé par des conditions thermiques et/ou de pression spécifiques, aboutit à la formation de chaînes

polymériques constituées d'unités répétitives identiques dans le cas des homopolymères, ou de motifs variés dans le cas des copolymères. Ces unités sont reliées entre elles par des liaisons covalentes, conférant ainsi aux polymères leurs propriétés structurales et fonctionnelles caractéristiques.

I.8.2. Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est une réaction rapide qui se déroule selon une succession d'étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison[29]. Elle est amorcée par l'action de radicaux libres, c'est-à-dire des espèces électriquement neutres possédant un électron non apparié. Les radicaux libres nécessaires à l'amorçage sont généralement générés par la décomposition thermique de peroxydes organiques ou de composés azoïques [30]. Leur effet sur la polymérisation est d'augmenter la vitesse de réaction tout en diminuant la masse molaire du polymère. Ces composés se scindent facilement de manière homolytique sous l'effet de la chaleur ou de la lumière ultraviolette pour produire des radicaux libres. Le peroxyde de benzoyle est un initiateur typique largement utilisé, efficace dans la plage de température allant de 60 °C à 90 °C[31].

Amorçage :

Etape improprement dite initiation. Elle comprend deux réactions successives. La première est la génération de radicaux dits primaires à l'aide d'un amorceur radicalaire. Plusieurs procédés de production de radicaux primaires sont utilisables. Parmi eux, on peut citer les amorceurs thermiques, générant les radicaux par décomposition thermique, tel que l'AIBN (azobisisobutyronitrile) schéma.I.1

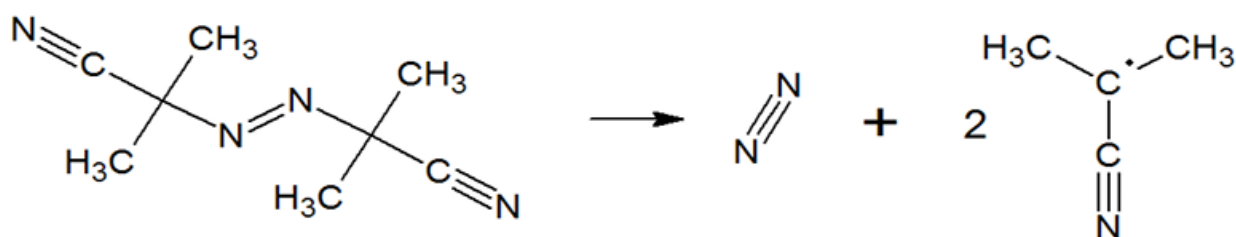
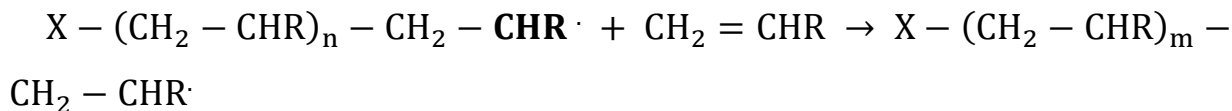


Schéma.I.1 : Décomposition thermique de l'AIBN.

Propagation :

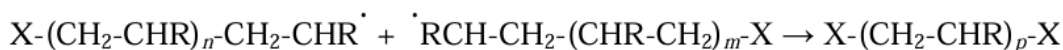
Principale étape de la polymérisation radicalaire. C'est au cours de cette étape que la chaîne macromoléculaire se forme par additions successives d'unités monomères sur le macro-radical en croissance.



Avec : $m = n + 1$.

Terminaison

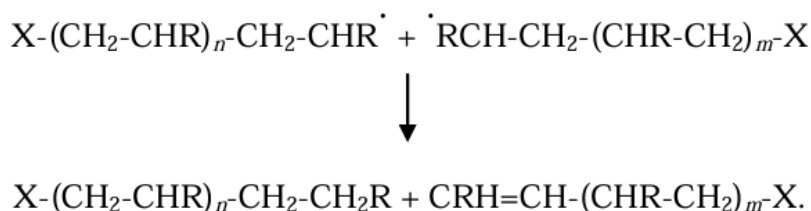
Les réactions de terminaison mettent en jeu deux macro-radicaux en croissance. Dans le premier cas, la réaction de recombinaison, deux macro-radicaux reforment une



liaison covalente :

Où $p = n + m + 2$.

Dans le deuxième cas, la réaction de dismutation, les deux macro-radicaux donnent lieu à une réaction de transfert d'hydrogène, suivie d'une recombinaison. Le

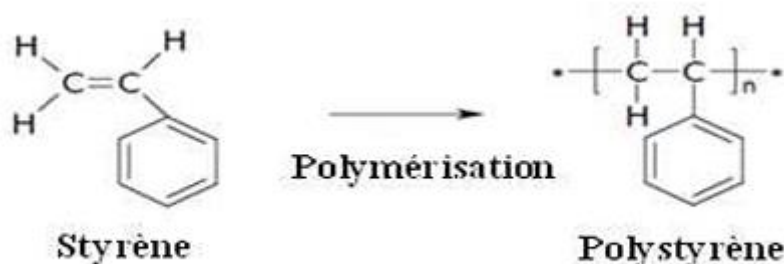


résultat global peut s'écrire :

La proportion relative de ces deux modes de terminaison dépend essentiellement du type de monomère employé, de l'accessibilité des sites radicalaires c'est-à-dire de l'encombrement stérique des sites actifs[5].

I.8.3. Le styrène et le polystyrène

Le styrène, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$, monomère à partir duquel on obtient le polystyrène est le composé aromatique le plus simple, contenant une chaîne secondaire non saturée.



C'est l'un des monomères vinyliques le plus étudié. La polymérisation du styrène en masse et en solution constitue la principale méthode de production industrielle. Le styrène est légèrement plus polaire que l'éthylène et les α -oléfines. L'absence de tout groupe fonctionnel fortement polaire permet au styrène de se polymériser de manière fortement iso spécifique (>95-98%) sous l'action de nombreux catalyseurs hétérogènes [32].

Les propriétés physiques des polystyrènes sont regroupées dans le tableau Tableau I.8

Tableau I.8 : propriétés physiques des polystyrènes PS.

Caractéristique	PS atactique	PS isotactique	PS syndiotactique
Structure	Amorphe	Cristalline	Cristalline
Cristallisation	/	Lente	Rapide
Tg (°C)	85	99	100
Tm (°C)	/	240	270

I.9 .Préparation des nanocomposites

Plusieurs voies mènent à la mise au point des nanocomposites polymère/argile [33].

L'intercalation du polymère entre les galeries des couches de silicates, s'est avérée être une approche efficace pour la synthèse des nanocomposites . Il existe plusieurs techniques qui permettent éventuellement de séparer les feuillets et de les disperser dans

la matrice polymère. Parmi elles, on peut distinguer trois stratégies principales, fréquemment utilisées pour réaliser des nanocomposites

- Polymérisation in situ
- Utilisation de solvant
- Mélange à l'Etat fondu.

1) *Polymérisation in situ* :

Cette technique implique généralement l'introduction d'une argile dans un monomère liquide ou en solution. Le monomère pénètre dans l'espace entre les feuillets de l'argile par diffusion. La réaction de polymérisation peut être initiée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également dans l'espace entre les feuillets (Figure I.11). Les chaînes polymères se forment alors dans cet espace entre les feuillets, provoquant leur écartement, ce qui entraîne une augmentation de la distance interlamellaire et éventuellement une exfoliation à la fin de la polymérisation[34][35].

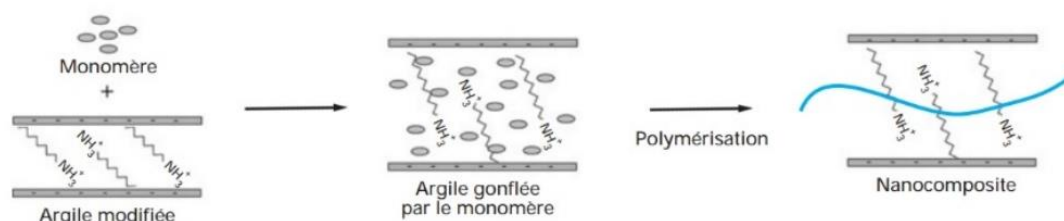


Figure I.11 : L'élaboration de nanocomposites par polymérisation in situ[36].

2) *Utilisation de solvant*

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer. Afin d'optimiser cette méthode il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qui soit aussi un bon solvant du polymère. Ainsi le nanocomposite est obtenu après récupération du solvant par évaporation. Différents types de solvants polaires ont été utilisés afin de tester leur effet sur l'intercalation : eau, méthanol, acétonitrile ou les mélanges 1:1 d'eau/méthanol et de méthanol/acétonitrile. Parmi ces solvants, le mélange eau/méthanol s'est avéré le plus approprié pour l'insertion des chaînes de PEO. Cette méthode fût efficacement utilisée

dans le cas du polyoxyde d'éthylène en utilisant différents solvants plus ou moins polaires, mais aussi avec de nombreux autres polymères. Le principal désavantage de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée, et qui est en totale opposition avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et des applications industrielles[33].

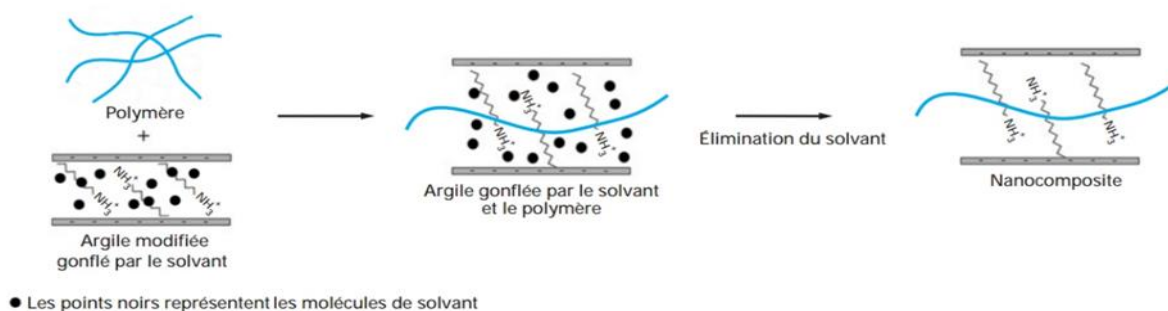


Figure I.12 : L'élaboration de nanocomposites par Utilisation de solvant [36].

Mélange à l'état fondu :

Cette technique implique de mélanger directement les argiles avec un polymère à l'état fondu (Figure I.13). Elle présente un intérêt majeur car elle permet de travailler sans l'utilisation de solvants et de ne pas modifier le procédé habituel de mise en œuvre des polymères thermoplastiques. La séparation des couches d'argile se produit grâce à la diffusion des chaînes macromoléculaires dans l'espace entre les feuillets, combinée à un processus de mélange classique tel que l'extrusion bivis. Cependant, cette méthode nécessite des conditions spécifiques, notamment la compatibilité entre la matrice polymère et l'argile. Dans le cadre de notre travail de thèse, nous nous sommes principalement intéressés à cette technique, et nous la détaillerons par la suite[37].

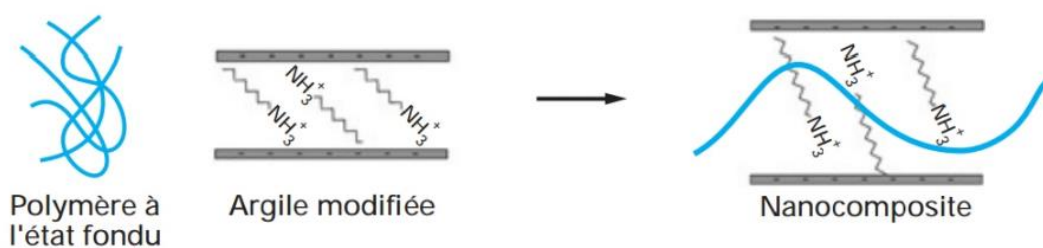


Figure I.13:L'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu[36].

CHAPITRE II
MATERIELS ET METHODES

Introduction.

Le protocole expérimental présenté dans ce chapitre détaille la préparation de divers échantillons à partir de l'argile brute extraite du gisement de Hammam Boughrara (Maghnia). Cette préparation comporte plusieurs étapes visant à obtenir des échantillons spécifiques et à purifier l'argile pour des analyses physico-chimiques approfondies, à savoir :

- La purification de l'argile brute, issue du gisement de Maghnia (Ouest d'Algérie), notée Mte.
- La sodification de l'argile purifiée la Mte par le sodium notée Mte-Na
- La modification de la Mt-Na par le TEA notée Mte-TEA.
- La synthèse du matériau hybride par polymérisation radicalaire du styrène sur la Mte-TEA notée Mte-TEA-PS.

II.1. Préparation des échantillons :

II.1.1. Purification de l'argile brute :

L'argile brute a été lavée avec du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour éliminer la matière organique contenue dans l'argile, ce qui est essentiel pour améliorer sa pureté et ses propriétés adsorbantes, notamment avant des applications analytiques ou techniques, puis lavée plusieurs fois à l'eau distillée et séchée dans une étuve à $80^\circ C$ pendant 24 heures. L'argile purifiée a été broyée dans un mortier afin d'obtenir des tailles de particules homogènes.

L'échantillon obtenu a été caractérisé par : Analyse élémentaire XRF, ATG, XRD et IRFT.

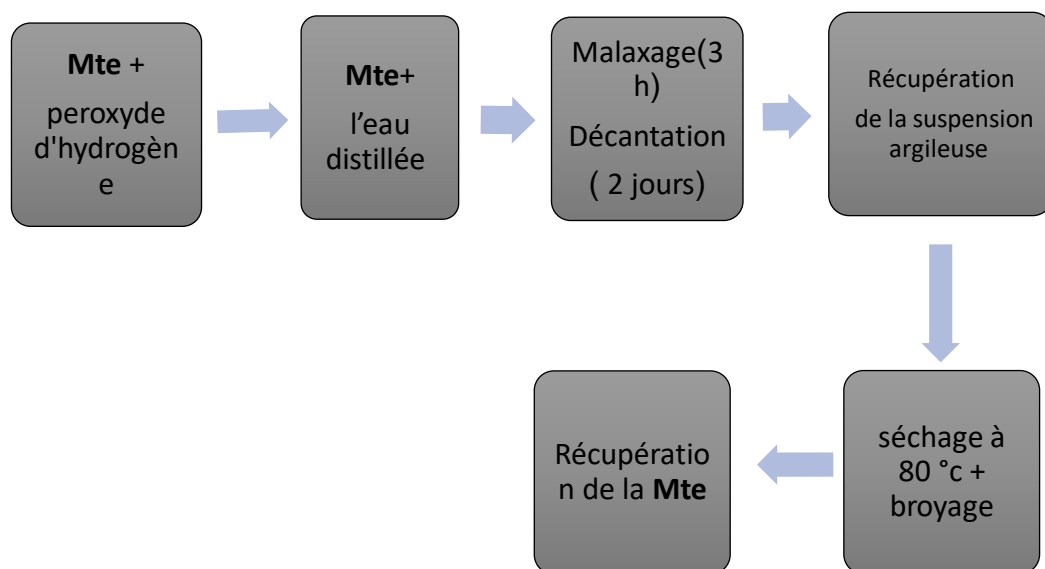


Schéma II.1 : Élimination des impuretés lourdes.

II.1.2. Sodification et fractionnement de la montmorillonite :

Cette étape consiste à homogénéiser les cations existant dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. L'échantillon purifié est mis en contact avec une solution de NaCl (1M). Le contact est répété trois à quatre fois afin d'optimiser l'échange ionique. Le mélange est agité pendant 20 minutes. On filtre sur un verre fritté et on lave à l'eau distillée. L'absence de chlore est vérifiée en ajoutant une goutte de solution de nitrate d'argent (AgNO_3) à quelques gouttes du filtrat passé sur filtre plissé ; l'absence de précipité blanc confirme l'élimination complète des ions chlorure. L'argile récupérée à la fin de cette étape est une montmorillonite sodique, notée Mte-Na.

puis nous avons procédé à un séchage à l'étuve à 80°C pendant 24 heures afin d'éliminer l'humidité résiduelle.

La poudre récupérée est la Mte-Na, qui a été caractérisée par analyse élémentaire XRF, XRD, IRFT et ATG.

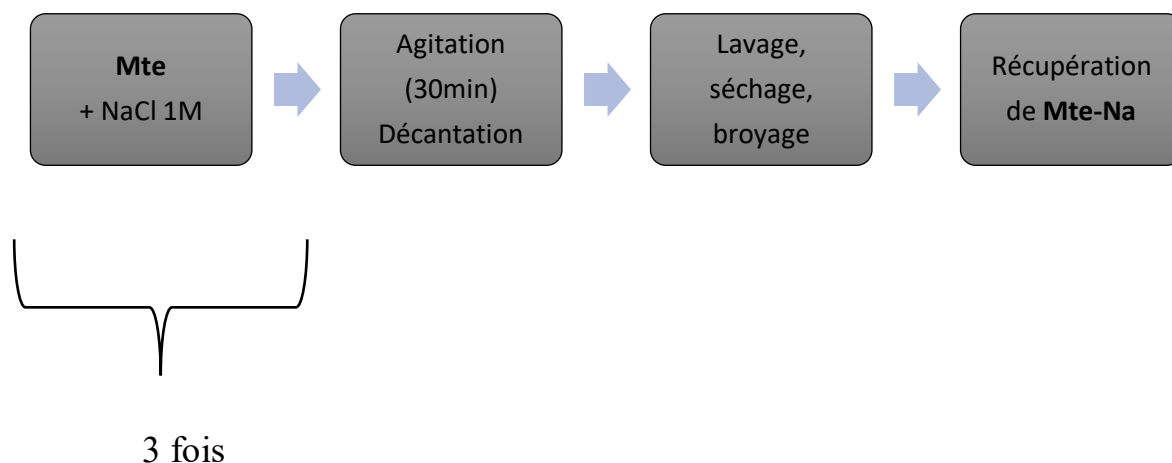


Schéma II.2: Sodification de Mte.

II.1.3 Préparation de la montmorillonite modifiée par le TEA

a) *Le sel alkylammonium*

Le sel alkylammonium utilisé dans ce travail est le tétraéthylammonium. Sa structure est représentée dans la figure II.1

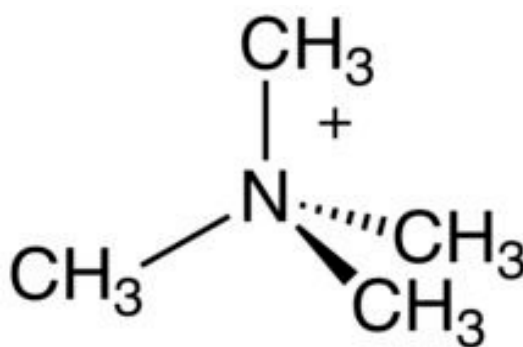
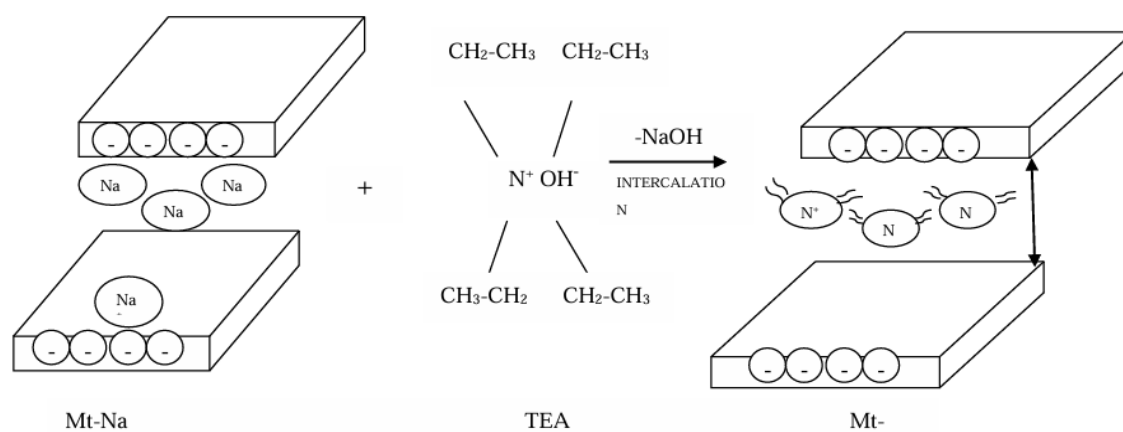


figure II.1 : le tétraéthylammonium

b) Principe :

L'organo-montmorillonite a été préparée par un échange cationique entre la Mt-Na et le TEA en solution aqueuse comme suit :

**c) Mode opératoire:**

Après purification de l'argile et détermination de sa capacité d'échange cationique, nous avons procédé à l'organomodification de l'argile Mte-Na , selon le protocole suivant :

D'abord, une quantité de 30 g de Mt-Na a été dispersée dans 500 ml d'eau chaude (80°C) et agitée pendant 1 heure. Puis 10 g de TEA sont dissous dans de l'eau distillée à 80°C pendant 3 heures sous agitation. Le mélange obtenu a été laissé à lui-même à température ambiante sans agitation pendant environ 24 heures.

Après Le mélange a été laissé à se séparer par décantation gravitationnelle pendant une semaine, puis un séchage à l'étuve à 80 °C pendant 24 heures.

poudre récupérée est de montmorillonite intercalée notée Mt-TEA, qui a subi les mesures physiques suivantes : Analyse chimique ATG,DRX, IRFT,CHN.

II.1.4. Polymérisation radicalaire du styrène avec la Mte- TEA**a) Principe :**

Cette manipulation consiste à mettre en évidence la réaction de polymérisation d'un monomère fonctionnel de type vinylique (styrène) avec le tétraéthylammonium, selon le schéma réactionnel suivant :

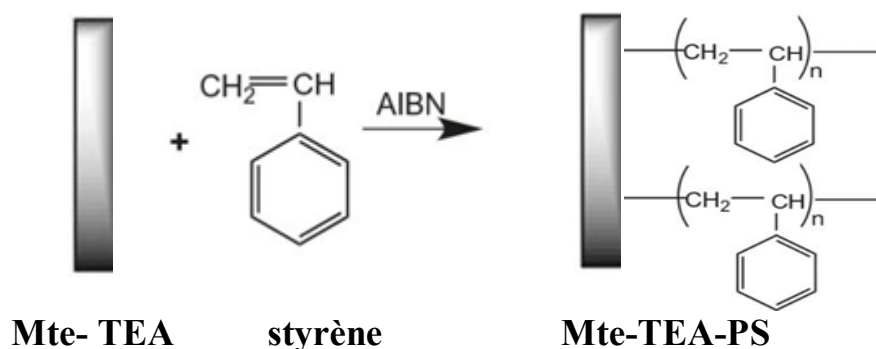


Schéma II.3 : Mécanisme réactionnel de la polymérisation radicalaire du styrène sur une argile organiquement modifiée.

b) Mode opératoire :

On introduit 15 g de **Mte-TEA** , séchés sous vide, dans un ballon de 50 ml, à deux tubulures. On introduit au moyen d'une seringue et d'un capillaire 30 ml de toluène (solvant fraîchement distillé) et 15 ml de styrène (produit Aldrich, $d = 0.905$ g/ml). On place le système sous agitation et la solution est dégazée par bullage d'azote pendant 30 minutes et on amène le milieu à la température de polymérisation (65°C). On ajoute ensuite une quantité d'AIBN dissoute dans 3 ml de toluène, avec un rapport $[\text{styrène}] / [\text{AIBN}] = 100$. La réaction de polymérisation se déroule sur une période de 6 heures sous atmosphère inerte. L'échantillon récupéré est le **Mte-TEA-PS**, séché à l'étuve (80°C , 24 heures) ayant subi les tests d'analyse élémentaire CHN, ATG, DRX, IRFT.



figure II.2: Montage expérimental de la polymérisation in situ .

II.2. Analyses physico-chimiques :

II.2.1. Analyses élémentaires :

- Analyses élémentaires par fluorescence X

Les compositions chimiques sont déterminées par spectrométrie X-Ray Fluorescence (XRF) Philips PW 2400 XRF. Les échantillons ont été préparés par la méthode de fusion avec le LiB_4O_7 .

- Analyses élémentaires par CHN : Les éléments C et N ont été dosés par conductibilité thermique grâce à une combustion dans l'oxygène à 1050°C sous courant d'hélium avec formation de CO_2 et NO_2 . La séparation des deux espèces se fait sur une colonne chromatographique. II.2.2.

II.2.2. DRX :

a) Principe : La détermination de l'angle de diffraction 2Θ permet de calculer la

$$2d_{001}\sin\Theta = K\lambda.$$

distance basale d_{001} en Å à partir de la loi de Braag :

λ : Longueur d'onde du rayonnement X utilisé dans l'expérience de diffraction = 1.54186 Å.

θ : Angle de diffraction mesuré ou angle de Bragg. Cette technique peut nous informer sur l'identification de la phase, la détermination de la maille et la cristallinité de l'échantillon.

b) Conditions opératoires :

Les diagrammes de diffractions sont réalisés sur des échantillons sous forme de poudre. Les mesures de DRX ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre (Philips diffractometer X'Pert Software) en utilisant la raie

Cu-K α de longueur d'onde λ , qui comprend :

- Un tube X à anode de Cu alimenté par haute fréquence.
- Un goniomètre équipé d'un détecteur.
- Un monochromateur situé sur le faisceau diffracté permettant de sélectionner la longueur d'onde moyenne du Cu. Un ordinateur équipé d'un logiciel pour le pilotage du goniomètre et de dépouillement des résultats,

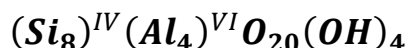
[38].

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Analyse élémentaire par fluorescence X :

III.1.1. Détermination de la formule chimique de Mte :

La formule générale structurale est :



La formule idéale d'une maille unitaire suit



Les résultats de l'analyse élémentaire sont donnés en pourcentages massiques dans le tableau III.1 :

Tableau III.1 : Résultat de l'analyse élémentaire de Mte en formes oxydées.

Compositions	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
Taux en %	54.55	17.01	2.22	1.77	4.11	0.42	1.33	1.56

-Calcul du taux de Si: (Pour 100 g d'argile) :

Masse moléculaire de SiO₂ = 60 g/mol

Masse atomique de Si = 28 g/mol

Masse atomique de O = 16 g/mol

$$m_{SiO_2} / M_{SiO_2} = m_{Si} / M_{Si}$$

$$m_{Si} = (M_{Si} \cdot m_{SiO_2}) / M_{SiO_2} = (28 \cdot 54,55) / 60 = 25,45g$$

$$[m_{Si} = 25,45\% \text{ et } m_O = 29,1\%]$$

D'une manière analogue, on peut calculer les taux de (Al, Fe, Mg, Ca, S, K et Na).

Tous les résultats sont regroupés dans le tableau III.2

Tableau III.2 : Composition chimique de l'argile Pure de MAGHNIA :

Elémens	(%) des Composés	Masse Moléculaire	Masse atomique	(%)	(%)des éléments
Si	$SiO_2=54,55$	$SiO_2=60$	Si=28	25,45	Si : 25,45 O : 29,1
Al	$Al_2O_3=17,01$	$Al_2O_3=102$	Al=27	9	Al : 9 O : 8,01
Fe	$Fe_2O_3=2,22$	$Fe_2O_3=160$	Fe=56	1,55	Fe : 1,55 O : 0,67
Ca	CaO=1,77	CaO=56	Ca=40	0,84	Ca : 0,84 O : 0,93
Mg	MgO=4,11	MgO=40,3	Mg=24,3	2,47	Mg : 2,47 O : 1,64
S	$SO_3=0,42$	$SO_3=80$	S=32	0,17	S : 0,17 O : 0,25
K	$K_2O=1,33$	$K_2O=94$	K=39	1,10	K : 1,10 O : 0,23
Na	$Na_2O=1,56$	$Na_2O=62$	Na=23	1,16	Na : 1,16 O : 0,40

La formule chimique globale sera déterminée comme suit :

On calcule le nombre d'atomes d'oxygène qui existe dans les composés présents dans la formule idéale d'une maille unitaire, (et qui sont Si, Al, Mg), tout en rappelant que dans cette formule :

$y/8$: représente la proportion d'atomes de Si substitués par Al tétraédrique.

$x/4$: représente la proportion d'atomes d'Al dans la couche octaédrique substitués par Mg.

CE : Cations échangeables dans l'espace interfoliaire.

$$\begin{aligned} \text{Donc le nombre d'atomes d'oxygène} &= O_{(\text{SiO}_2)} + O_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} + O_{(\text{MgO})} \\ &= 1,816 + 0,501 + 0,102 = 2,42 \end{aligned}$$

Pour : 0,9 Si \rightarrow 2,42 atomes d'oxygène

1 Si \rightarrow $[2,42 / 0,9] = 2,69$ atomes d'oxygène

8 Si $\rightarrow 2,69 \times 8 = 21,52 \approx 22$ atomes d'oxygène

-Calcul du nombre d'atomes de Mg :

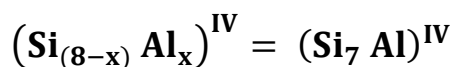
Pour : 0,908 Si \rightarrow 0,102 atomes de Mg

1 Si \rightarrow $[0,102 / 0,908] = 0,112$ atomes de Mg

8 Si $\rightarrow 0,112 \times 8 = 0,896 \approx 1$ atome de Mg

Donc le nombre d'atome de Mg = 1 $\Rightarrow y=1$

$y/8 = 1/8 \Rightarrow$ Le premier terme de la formule idéale d'une maille peut s'écrire :



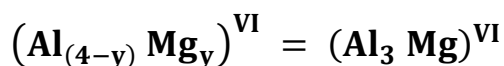
On en déduit que : $x=1$

Le nombre total d'Al dans une maille de la montmorillonite est déterminé comme suit :

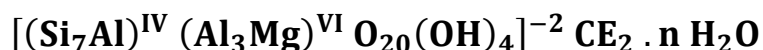
Pour : 0,908 Si \rightarrow 0,334 atomes d'Al

1Si \rightarrow $[0,334 / 0,908] = 0,367$ atomes d'Al

8 Si $\rightarrow 0,367 \times 8 = 2,936 \approx 3$ atomes d'Al Le nombre d'atomes d'aluminium est égal à 3, dont 1 est substitué par Mg, cela implique que le deuxième terme de la formule serait :



La formule chimique globale de la montmorillonite de MAGHNIA :



Le calcul ci-dessus, nous a donné un nombre total d'atomes d'oxygène égal à 22, cela implique que pour chaque demi-maille, un atome d'oxygène se trouve sous forme de groupement (OH) de l'eau structurale, qui ne peut être éliminée qu'à des températures assez grandes.

III.1.2. Détermination de la composition chimique de la montmorillonite sodique et de la montmorillonite échangée :

Les résultats des différentes compositions chimiques centésimales des trois types d'échantillons à savoir : La Mte, Mte-Na et Mte-TEA, sont regroupés dans le tableau III.3. Dans le tableau III.4, sont données les analyses chimiques de ces échantillons.

Echantillons compositionen (%):	Mte	Mte-Na	Mte-TEA
SiO_2	54,55	55,77	55,22
Al_2O_3	17,01	16,99	15,48
Fe_2O_3	2,22	2,10	2,02
CaO	1,77	0,75	0,70
MgO	4,11	3,55	3,50
SO_3	0,42	0,26	0,29
K_2O	1,33	1,22	1,20
Na_2O	1,56	2,83	1,03

Tableau III.3 : Composition chimiques des 3 types d'échantillons.

Tableau III.4 : Résultats de l'analyse chimique.

Echantillons	Arg-Pu	Mte-Na	Mte-TEA
→ Eléments en (%)			
Si	25,45	26,02	25,76
Al	9	8,99	8,19
Fe	1,55	1,47	1,41
Ca	0,84	0,53	0,5
Mg	2,47	2,14	2,11
S	0,17	0,10	0,14
K	.1,10	1,01	0,99
Na	1,16	2,09	0,76

Tableau III.5 : Nombre d'atomes par élément.

Eléments	Arg-Pu	Mte-Na	Mte-TEA
Si	0,908	0,929	0,920
Al	0,334	0,332	0,303
Fe	0,028	0,03	0,02
Ca	0,031	0,013	0,012
Mg	0,102	0,088	0,086
S	0,005	0,003	0,004
K	0,028	0,026	0,025
Na	0,050	0,090	0,033

III.1.3. Calcul des rapports atomique [cations / Si]

Tableau.III.6 : Rapports atomiques [Cations/Si].

[Cation / Si] %	Al/Si	Fe/Si	Ca/Si	Mg/Si	S/Si	K/Si	Na/Si
Mte-Na	0,357	0,032	0,014	0,094	0,003	0,027	0,968
Mte-TEA	0,329	0,021	0,013	0,093	0,004	0,027	0,035

III.2. Résultats des analyses élémentaires obtenus par la technique CHN :

Tableau.III.7 : Résultats des analyses élémentaires par CHN de la Mte-TEA et Mte-TEA-PS.

Echantillons	Mte-TEA	Mte-TEA-Ps
% C	4,74	7, 33
% N	3,09	2,69

III.2.1 .Interprétations des résultats:

Grâce aux analyses chimiques réalisées, il a été possible de caractériser les compositions des montmorillonites avant et après l'échange cationique avec l'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEA-OH). Il est à noter que :

Les résultats obtenus par CHN nous montrent clairement un taux d'azote estimé à 3,09%, ce qui confirme l'échange cationique des Na⁺ par les -NH₃ + du cation ammonium.

Une comparaison entre la Mte et la montmorillonite sodique montre qu'il y a un grand rapprochement entre les deux compositions chimiques, L'augmentation de Na₂O (de 1,56 % à 2,83 %) indique que le sodium a remplacé d'autres cations échangeables

(comme Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}) dans les espaces interfoliaires, Cela montre que le Na^+ a uniquement joué le rôle de cation compensateur.

La nature des cations échangés est confirmée par les valeurs des rapports atomique [Cations / Si].

Les résultats obtenus ont révélé la présence du carbone avec un taux de 4,74 % dans la Mte-TEA, qui a évolué à 7,33 % dans la Mte-TEA-PS. Cette augmentation est tout à fait logique, car le polystyrène est une macromolécule riche en groupes carbonés. vient s'ajouter à la structure déjà modifiée par le surfactant organique TEA, qui contient lui aussi des chaînes organiques. Ceci prouve que la modification par le TEA ainsi que la polymérisation par le polystyrène ont bien eu lieu.

III.3. ATG :

II.3.1.Résultats

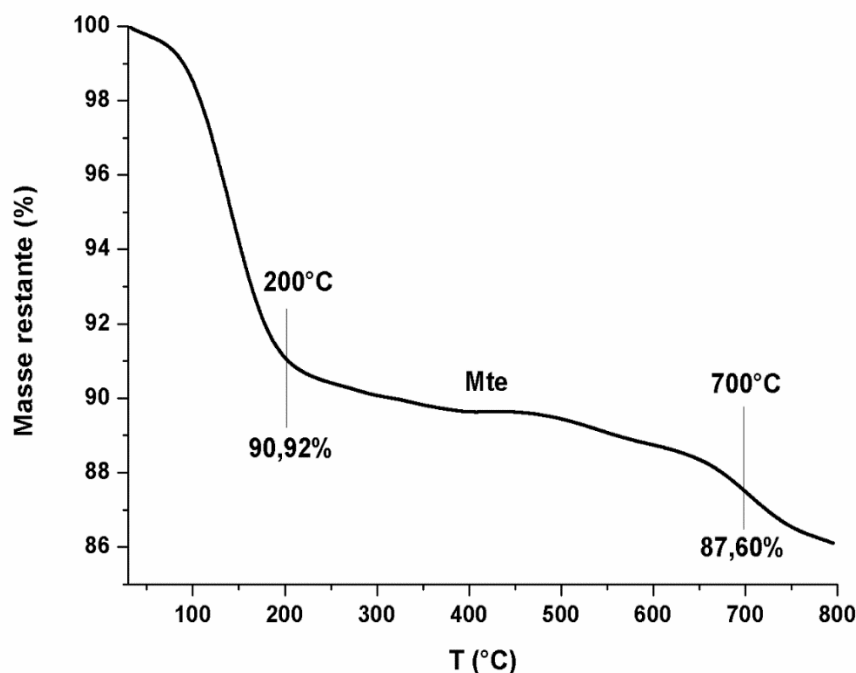


Figure.III.1 : Thermogramme (TG) de Mte.

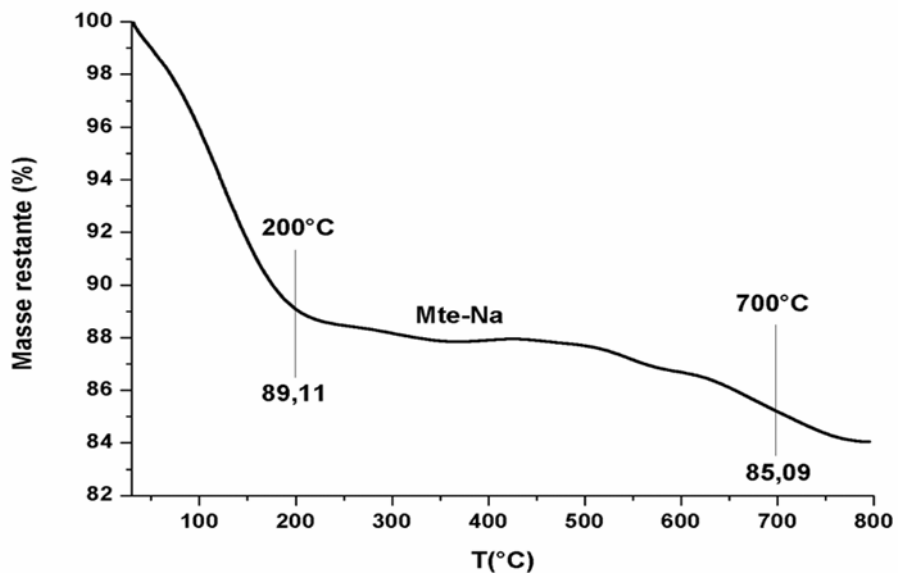


Figure.III.2 : Thermogramme (TG)de la Mte-Na.

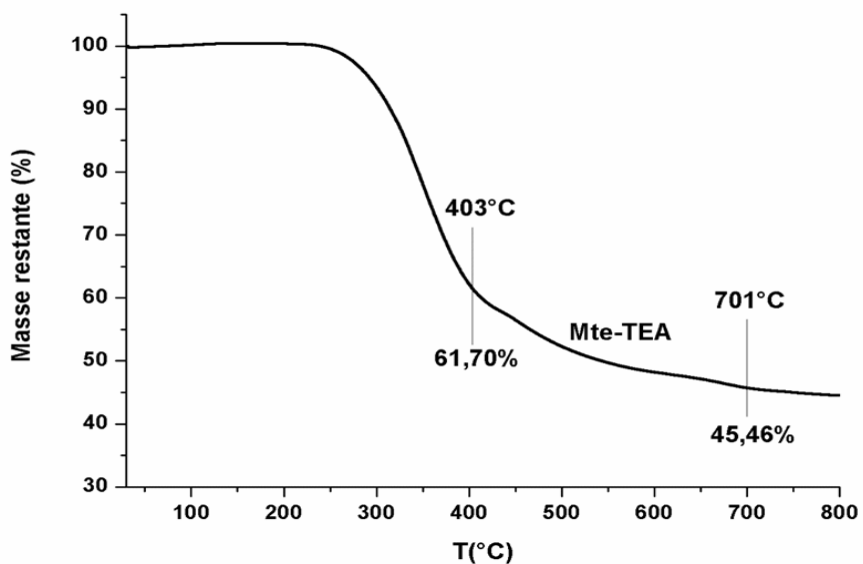


Figure.III.3 : Thermogramme (TG)de la Mte-TEA.

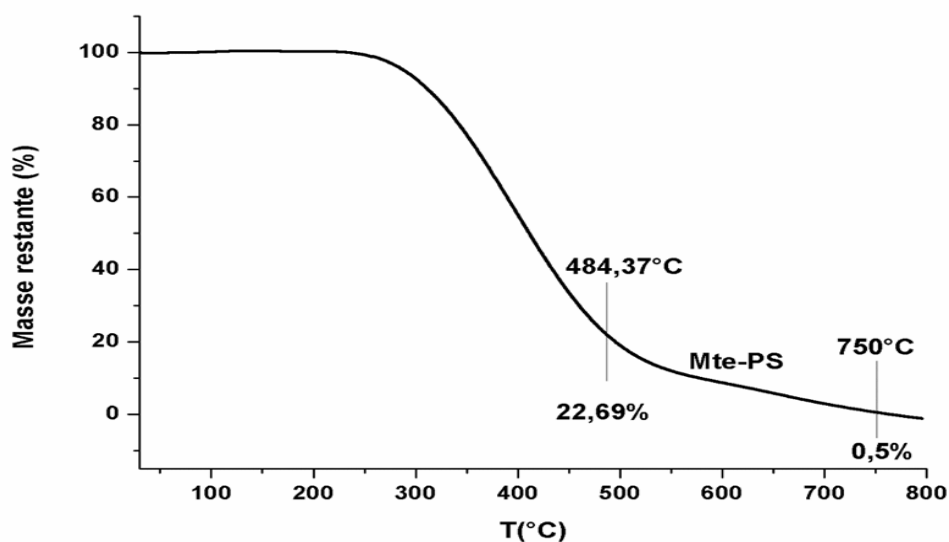


Figure.III.4 : Thermogramme (TG) de Mte-TEA-Ps.

III.3.2.Interprétation :

a_ Le thermogramme (TG) de Mte révèle deux étapes de dégradations. La première perte de masse observée dans l'intervalle de température (25°C - 200°C) atteint environ % 9.08 , Elle correspond à l'élimination de l'eau physisorbée(l'eau physiquement adsorbée à la surface de l'argile)et à la déshydratation des cations interlamellaire. Le deuxième perte, beaucoup plus modeste 3.32 % localisée dans l'intervalle de température (200°C - 700°C) attribuée à la déshydroxylation des groupements OH liés à l'aluminium et au silicium (Al-OH, Si-OH) des feuillets.

b _ Le thermogramme (TG) de de la montmorillonite sodique (Mte-Na) présente un comportement thermique similaire à celui de l'argile pure, avec toutefois une légère augmentation de la perte de masse totale. La première perte de masse observée dans l'intervalle de température (25°C - 200°C) atteint environ 10.89 % attribuée à la désorption de l'eau physisorbée et à la déshydratation des cations interlamellaire. Le deuxième intervalle est (200°C - 700°C) affiche une perte en masse évaluée à 4.02 % attribuée à une déshydroxylation plus marquée de la structure.

L'introduction du sodium n'apporte pas de composés organiques mais modifie légèrement le comportement thermique .donc La perte de masse affichée par la Mte-Na

dans l'intervalle (30 ° C - 250 ° C) était plus élevée que celle de l'Arg-Pu, cela peut s'expliquer par le grand nombre de molécules d'eau entourant les Na⁺ par rapport aux cations (Ca²⁺, Mg²⁺ et K⁺). Il est à rappeler que le Na⁺ possède un nombre élevé de solvatation

c _ Le thermogramme (TG) de la Mte-TEA présente trois types de dégradations. La première perte de masse est dans l'intervalle(25°C - 200°C), la seconde (403°C) et la dernière (403°C - 701°C) , évaluées respectivement à (9%), 28,3% et 16,24% , correspondant à la libération de l'eau physisorbée, à la décomposition du TEA et au phénomène de la déshydroxylation.

Le taux 9% est une indication d'une diminution de la teneur de l'eau adsorbée en intercouche de la montmorillonite et confirme l'échange des cations hydratés Na⁺ par les cations du TEA

Une importante perte de masse de 28.3 % est observée autour de 403°C, Cette perte est attribuée à la décomposition thermique des chaînes organiques du TEA⁺ intercalées entre les feuillets de la montmorillonite Cela constitue une preuve directe de l'introduction efficace de molécules de l'alkylammonium avec la structure argileuse ceci est indirectement en faveur d'une efficacité du processus de modification.

La dernière étape de dégradation et qui se situe dans la plage (403°C - 701°C) affiche la perte de masse de 16,24%, attribuée à la déshydroxylation des feuilles de l'aluminosilicate.

d _Le thermogramme (TG) de de la Mte-TEA-PS présente un profil distinct, marqué par une très forte perte de masse de 22.2 % dans l'intervalle de température (484°C - 750°C). Cette perte correspond à la décomposition thermique du polystyrène, un polymère thermoplastique riche en groupements carbonés. Une faible perte initiale (3 %) avant 200°C est également notée, liée à l'humidité résiduelle. Le fait que la dégradation du polystyrène soit nette et bien localisée dans une seule zone thermique prouve que le polymère a bien été greffé à la structure argileuse. La stabilité thermique avant 484°C témoigne aussi d'une interaction forte entre le polystyrène et les feuillets de

la montmorillonite, qui peut être interprétée comme une preuve supplémentaire de la polymérisation réussie.

III.4. IRTF :

III.4.1. Résultats

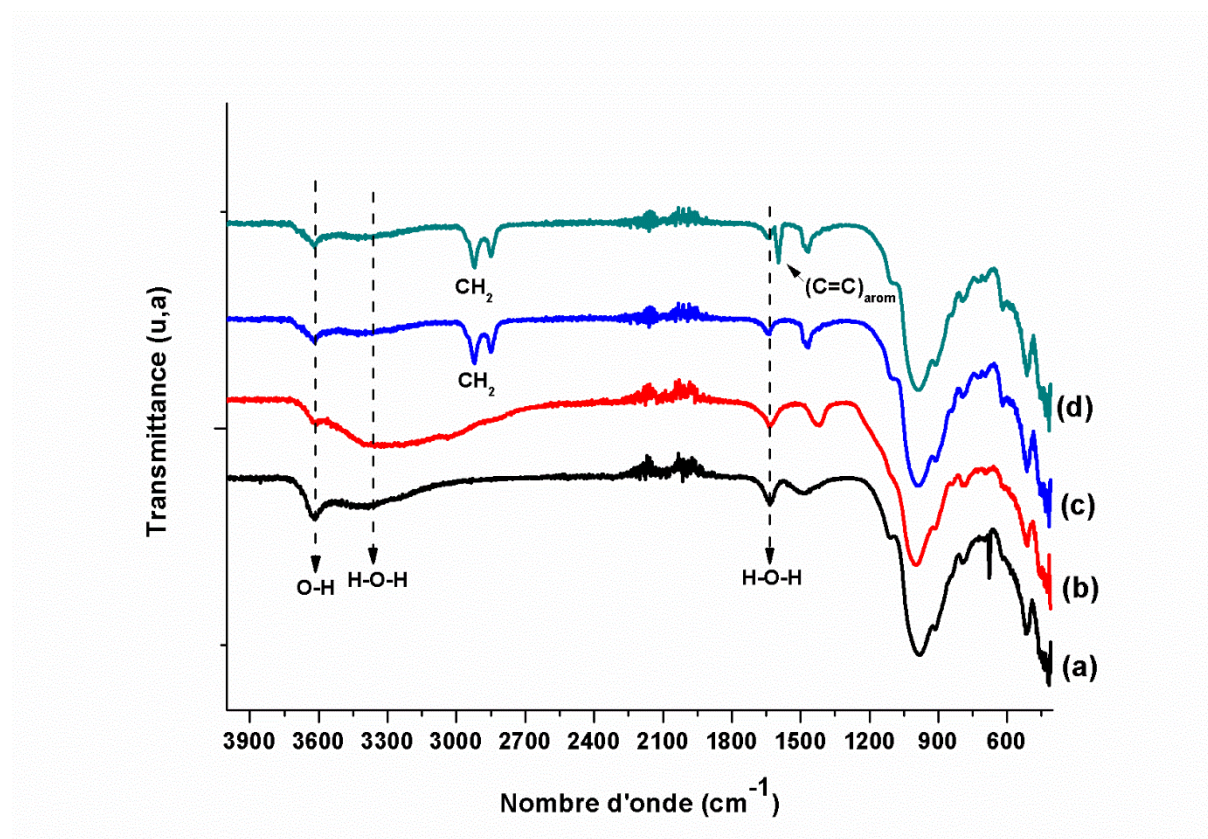


Figure III.5.: Spectre IRTF de: Mte (a), Mte-Na (b), Mte-TEA (c) et Mte-TEA-PS (d).

III.4.2. Interprétations:

Dans le spectre de la Mte-TEA, (Figure III.5) la majorité des bandes de Mte étaient préservées, mais avec apparition de nouvelles bandes sous formes d'épaulements à 2954.7 cm⁻¹ et 2854.4 cm⁻¹ attribuées respectivement aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique CH₂ de la chaîne alkyle[39]. Les bandes situées à 3209.0 cm⁻¹ et 1411.7 cm⁻¹ peuvent être affectées respectivement à l'élongation NR⁺ (R : C₂H₅) de l'ammonium et à la déformation NR⁺ [40].

En comparaison avec le spectre de la Mt-Na, on peut remarquer la réduction des intensités des bandes à 3406 cm^{-1} et 1643.2 cm^{-1} des OH de l'eau d'hydratation, à cause de l'insertion du TEA qui s'est substitué aux cations hydratés initialement présents dans l'espace interlamellaire au cours de l'échange cationique, ce qui a donné à la surface une certaine hydrophobie, cela veut dire que l'intercalation de la montmorillonite par un alkylammonium produit moins d'espace disponible pour l'adsorption de molécules d'eau, donc l'intercalation par le TEA à bien eu lieu.

On peut qualitativement évaluer la greffe du polystyrène à partir de l'apparition de nouvelles bandes dans le spectre de la Mte-TEA-PS, on observe l'apparition de nouvelles bandes autour de 3025 cm^{-1} , 2922 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} , qui correspondent respectivement aux vibrations d'élongation des groupements =C-H aromatique, et aux vibrations asymétriques et symétriques des CH₂ de la chaîne polymérique du polystyrène.

De plus, deux bandes importantes apparaissent à 1600 cm^{-1} et 1492 cm^{-1} , associées aux vibrations du cycle aromatique (C=C), caractéristiques du polystyrène. La présence de ces nouvelles bandes confirme l'intégration du polymère à la structure modifiée. Par ailleurs, les bandes liées aux liaisons OH autour de 3400 cm^{-1} et à l'eau interlamellaire à 1640 cm^{-1} deviennent moins marquées, ce qui implique une diminution de la teneur en eau et un passage de la surface de la montmorillonite de son aspect hydrophile à un caractère hydrophobe.

III.5. DRX

III.5.1.résultats

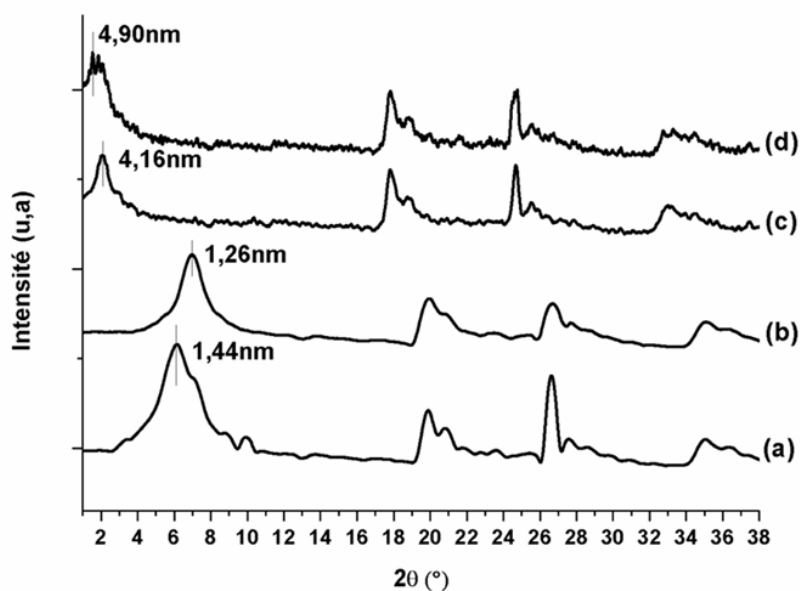


Fig.III.6 : Diffractogramme des rayons X de: Mte (a), Mte-Na (b), Mte-TEA (c) et Mte-TEA-PS(d).

III.5. 2. Evolution des distances interfoliaires :

a) Résultats :

Les différentes valeurs des distances interfoliaires (d_{001}) sont regroupées dans le tableau III.8

Tableau.III.8 : Valeurs des d_{001} (Å).

Echantillons	$2\theta^\circ$	d_{001} (Å)	Spectre
Arg-Pu	6,16	14,4	A
Mte-Na	7,02	12,6	B
Mte-TEA	2,13	41,6	C
Mte-PS	1,80	49,0	D

III.5.3. Interprétation :

Nous pouvons constater au premier lieu que la Mte possède un d_{001} qui supérieure à celle observée pour la montmorillonite sodique (Mte-Na). ce qui est bien sûr logique, puisque qu'au cours des opérations de lavages et de purifications, plusieurs impuretés, le plus souvent hydratés sont éliminées.

Les spectres relatifs aux échantillons Mte-TEA et Mte-TEA-PS affichent respectivement des

$d_{001} = 41,6 \text{ \AA}$ et $49,0 \text{ \AA}$. Ces évolutions nous prouve clairement que :

1/ la modification par le TEA a vraiment eu lieu dans l'espace interlamellaire, ce qui a fait passer le d_{001} à $41,6 \text{ \AA}$. Il est à noter que les ions ammoniums se sont substitués aux Na^+ ayant compensés la charge négative excédentaire lors de la préparation de la Mt-Na.

2 / En ce qui concerne l'échantillon Mte-TEA-PS, on remarque une valeur de $d_{001} = 49,0 \text{ \AA}$, ce qui représente une augmentation par rapport à celle de la Mte-TEA ($41,6 \text{ \AA}$). Cette évolution confirme que la polymérisation du polystyrène, qui est une macromolécule volumineuse et riche en chaînes carbonées, a bien eu lieu à l'intérieur des galeries de l'argile modifiée.

Le PS a été polymérisé dans l'espace interlamellaire déjà modifié par le TEA, ce qui a entraîné un élargissement supplémentaire des feuillets d'argile. Ce résultat confirme donc que non seulement l'intercalation du TEA a bien eu lieu, mais qu'elle a aussi facilité la polymérisation radicalaire in situ du polystyrène à l'intérieur des galeries de la montmorillonite modifiée par TEA. La forte valeur du d_{001} est donc un bon indicateur de la réussite de cette double modification.

CONCLUSION
GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail que nous venons d'exposer dans ce présent mémoire avait comme objectif la maîtrise de la méthodologie de synthèse et de caractérisation d'un matériau de type montmorillonite échangée , modifiée et greffée organiquement.

Pour aboutir à cette fin, nous avons travaillé sur quatre types d'échantillons à savoir, l'argile brute , la montmorillonite sodique, la montmorillonite modifiée par le TEA et la la polymérisation du polystyrène sur

montmorillonite modifiée par le TEA .

L'échantillon de base était la Mte , dont on a pue déterminer la composition chimique, suite aux résultats donnés par l'analyse élémentaire. Cette dernière a révélée que ce minéral est un silico-aluminate avec une présence notable de magnésium, qui est la spécificité de ce type d'argile.

Nous avons voulu connaître les modifications que peut apporter le greffage sur cette argile. L'analyse élémentaire de la Mte-Na montre que le cation Na^+ n'a joué que le rôle de cation compensateur de la charge négative excédentaire

Le caractère lamellaire de ces trois types d'échantillons a nécessité des essais de DRX. Les spectres obtenus ont mis en évidence et en premier lieu la nature cristalline de ce type de matériau, ce qui nous a permis de calculer les distances interfoliaires (d_{001}) de ces échantillons. Les valeurs obtenues sont classées par ordre croissant : $d_{001}(\text{Mte} - \text{Na}) < d_{001}(\text{Arg} - \text{Pu}) < d_{001}(\text{Mte} - \text{TEA}) < d_{001}(\text{Mte} - \text{PS})$

La Mte-Na exhibe un d_{001} inférieur à celui de la Mte , ce qui est tout à fait logique, vu les différents lavages et purification qu'a subi ce dernier faisant sortir de l'espace interlamellaire des cations bivalents hydratés. et qui est inférieur à celui de la Mte-PS, ce qui prouve que le greffon se trouvait dans l'espace interfoliaires faisant croître son d_{001} .

La technique IRFT effectuée sur les trois échantillons nous confirmée la présence de bandes attribuées aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique CH_2 de la chaîne alkyle respectivement à 2947 cm^{-1} et 2738.7 cm^{-1} . On peut qualitativement évaluer la greffe du polystyrène à partir de l'apparition de nouvelles bandes dans le

CONCLUSION GENERALE

spectre de la Mte-TEA-PS, on observe l'apparition de nouvelles bandes autour de 3025 cm^{-1} , 2922 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} , qui correspondent respectivement aux vibrations d'élongation des groupements =C–H aromatique, et aux vibrations asymétriques et symétriques des CH_2 de la chaîne polymérique du polystyrène.

L'ensemble des résultats de ces techniques exposées constituent à notre avis une base solide pour d'éventuelles études visant la synthèse de matériaux à caractère organominéraux, en vue de leur utilisation dans des applications spécifiques.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Référence

- [1] Q. Zhao, H. Choo, A. Bhatt, S. E. Burns, and B. Bate, “Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclays in barrier applications,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 142, pp. 2–20, 2017.
- [2] S. Arellano-Cárdenas, S. López-Cortez, M. Cornejo-Mazón, and J. C. Mares-Gutiérrez, “Study of malachite green adsorption by organically modified clay using a batch method,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, pp. 74–78, 2013.
- [3] S. Sahnoun, M. Boutahala, C. Tiar, and A. Kahoul, “Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling,” *Comptes Rendus. Chim.*, vol. 21, no. 3–4, pp. 391–398, 2018.
- [4] L. Liu and X. Xu, “Polystyrene nanocomposites with improved combustion properties by using TMA-POSS and organic clay,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 124, pp. 743–749, 2016.
- [5] A. Melouki, “Etude du greffage de divers silanes sur une montmorillonite Algérienne par différents mécanismes de polymérisation radicalaire.” 2021.
- [6] L. F. Zohra, S. Dounia, M. Purifiée, E. T. Sodique, P. A. R. Deux, and D. Silanes, “[1] J.-F. GÉRARD, ‘Nano-biocomposites: systèmes structurés à base d’amidon plastifié et d’argiles,’ INSA de Lyon. Année universitaire : 2022 /2023,” [1] J.-F. GÉRARD, “Nano-biocomposites systèmes Struct. à base d’amidon Plast. d’argiles,” *Insa Lyon.*, 2023.
- [7] H. Gallouze, “Modification d’argile pour l’optimisation de l’adsorption de différents polluants: cas de la bentonite de Mostaganem,” 2021.
- [8] J.-F. GÉRARD, “Nano-biocomposites: systèmes structurés à base d’amidon plastifié et d’argiles,” *INSA de Lyon.*
- [9] A. Azara, “Activation des argiles: modes et modifications

CONCLUSION GENERALE

structurales,” *mémoire, école Natl. Polytech.*, 2016.

[10] K. Jasmund and G. Lagaly, “Tonminerale und Tone: Struktur,” *Eig. Anwendungen und Einsatz Ind. und Umwelt*, 1993.

[11] L. Le Pluart, “Nanocomposites montmorillonite/époxyde, Influence de la nature de la charge et de la matrice sur les propriétés mécaniques,” 2002, *Thèse de doctorat, INSA de Lyon*.

[12] M. Laus, M. Camerani, M. Lelli, K. Sparnacci, F. Sandrolini, and O. Francescangeli, “Hybrid nanocomposites based on polystyrene and a reactive organophilic clay,” *J. Mater. Sci.*, vol. 33, pp. 2883–2888, 1998.

[13] S. Lantenois, Y. Nedellec, B. Prélôt, J. Zajac, F. Muller, and J.-M. Douillard, “Thermodynamic assessment of the variation of the surface areas of two synthetic swelling clays during adsorption of water,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 316, no. 2, pp. 1003–1011, 2007.

[14] Y. Rao and T. N. Blanton, “Polymer nanocomposites with a low thermal expansion coefficient,” *Macromolecules*, vol. 41, no. 3, pp. 935–941, 2008.

[15] S. Benjamin, “Amélioration du comportement au feu de PET et d’alliages PET/PC recyclés,” 2007, *Thèse de doctorat en Chimie des Matériaux. Université Montpellier II*.

[16] T. NAIMA, “Étude de recyclage et du vieillissement accéléré de nanocomposites à base de polypropylène/montmorillonite,” 2011, *Université de Béjaia-Abderrahmane Mira*.

[17] A. Benchabane, “Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères: Effets de l’ajout de polymères,” 2006, *Université Louis Pasteur (Strasbourg)(1971-2008)*.

[18] F. Uddin, “Montmorillonite: An Introduction to Properties and,” *Curr. Top. Util. clay Ind. Med. Appl.*, p. 1, 2018.

[19] M. Suvarna Bhadane, D. Smita Takarkhede, M. B. Rathi, M. R. Chaudhari, and M. R. Yeole, “Montmorillonite: Natural Origin Reusable

CONCLUSION GENERALE

Catalysis,” *Int. J. Sci. Dev. Res.*, vol. 3, no. 6, pp. 431–434, 2018, [Online]. Available: www.ijedr.org

[20] G. Du, T. Sur, M. Sodique, E. Par, and T. Hydroxide, “Université Mohamed Boudiaf - M’ sila Mémoire Remerciements Nous remercions également l’ équipe du laboratoire Interfaces Traitements Organisation et Dynamique des Systèmes ITODYS de l’ université Paris Diderot .”.

[21] C. Abdelouhab, “Elimination sur quelques argiles bentonitiques algériennes de métaux lourds présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd (II) et Zn (II),” *Mémoire Magister, USTHB, Alger, 217p*, 1987.

[22] H. W. Van der Marel and H. Beutelspacher, *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. 1976.

[23] R. Sennour, “Matrices hybrides argiles-dendrimères pour des applications en capture réversible de gaz (CO₂ et H₂),” 2016.

[24] B. CHAHERA, “Influence De La Modification De L’ Argile Sur La Synthèse Des Nanocomposites a Base De Styrene Et D’ Autres Monomeres Vinyliques,” 2010.

[25] A. Perwuelz *et al.*, “Etude des matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par le procédé sol-gel,” 2011.

[26] V. Mendez, “Approche moléculaire par le procédé sol-gel de nanoparticules de TiO₂ dopées et/ou fonctionnalisées: applications en imagerie médicale et en catalyse d’oxydation,” 2010, *Université Claude Bernard-Lyon I*.

[27] C. Benbayer, “Nanocomposites à base d’argile et de surfactants polymérisables (surfmers): synthèse et propriétés,” 2014, *Université Nice Sophia Antipolis; Université Oran I (Algérie)*.

[28] M. Alexandre and P. Dubois, “Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 28, no. 1–2, pp. 1–63, 2000.

[29] C. E. Carraher Jr, *Seymour/Carraher’s polymer chemistry*. CRC

CONCLUSION GENERALE

press, 2003.

[30] C. S. Brazel and S. L. Rosen, *Fundamental principles of polymeric materials*. John Wiley & Sons, 2012.

[31] G. Özden, “Synthesis and characterization of polystyrene clay nanocomposites,” 2004, *Middle East Technical University (Turkey)*.

[32] L. Laboratoire, “Mlle BELARBI ASSIA Etude de L ’ activité catalytique de la sépiolite dans les réactions de polymérisation du styrène et du tétrahydrofurane,” 2012.

[33] Dalila SMAIL, “Matériaux Nanostructurés : Synthèse, Caractérisation et Etude de Quelques Systèmes de Nanocomposites Hybrides Polymères- Montmorillonite.,” 2019.

[34] P. Ammarelis, “Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle-silicate lamellaires,” 2005, *Thèse de doctorat, Université de Paris 6*.

[35] W. Lertwimolnun, “Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis,” 2006, *École Nationale Supérieure des Mines de Paris*.

[36] J.-M. Gloaguen and J.-M. Lefebvre, *Nanocomposites polymères/silicates en feuillets*. Ed. Techniques Ingénieur, 2007.

[37] H. Boudjfa, “Synthèse et caractérisation d’un nanocomposite argile/polymère,” 2023.

[38] L. Mekki, “Université Mohamed Boudiaf - M ’ sila,” no. February, 2019.

[39] N. Ladjal, B. Zidelkheir, and S. Terchi, “Influence of octadecylammonium, N, N-dimethylhexadecylammonium, and 1-hexadecyltrimethylammonium chloride upon the fractionated montmorillonite: Thermal stability,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 134, no. 2, pp. 881–888, 2018.

[40] P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, “Poly (ethylene oxide)/NH₄⁺-smectite nanocomposites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 15, no. 1–2, pp. 119–135, 1999.

CONCLUSION GENERALE

Résumé :

Le choix d'une argile algérienne (de Hammam Boughrara _Maghnia) comme support est motivée par plusieurs avantages, parmi eux, on peut citer sa disponibilité sous morphologie contrôlée, tels que sa taille et sa structure en feuillets, et sa grande surface spécifique, sa stabilité thermique, Cette argile comme beaucoup d'autres d'ailleurs sont également stable vis-à-vis de nombreux agents chimiques, sa seule faiblesse réside lors de l'attaque par l'acide fluorhydrique (ions fluorures) qui la dissout entièrement.

Pour tous ces avantages, il était indispensable de penser à l'étude de la modification de ce genre de support par :

a) Cette argile a été purifiée et convertie en forme sodique b) Son intercalation par un alkylammonium (le tétraéthylammonium hydroxyle) ce qui a eu pour effet d'augmenter l'espace interfoliaire de l'argile et d'améliorer ainsi son caractère hydrophobe. C) la montmorillonite modifiée a été utilisée comme support pour la polymérisation du styrène, dans le but d'élaborer de matériaux hybrides organo-argile/polystyrène, Les caractérisations des différents échantillons (Analyse élémentaire par fluorescence X, DRX, IRFT, ATG, CHN) permettant de regrouper le maximum d'informations utiles pour le choix d'une application appropriée.

Mots clés : Montmorillonite, surface spécifique, Matériaux hybrides, Polymérisation radicalaire.

Abstract:

The choice of an Algerian clay (from Hammam Boughrara – Maghnia) as a support is motivated by several advantages, among which are its availability with controlled morphology — such as its particle size and layered structure — its high specific surface area, and its thermal stability. Like many other clays, this material is also stable in the presence of numerous chemical agents, with its only weakness being its complete dissolution upon attack by hydrofluoric acid (fluoride ions). Due to all these advantages, it was essential to study the modification of such a support by:

a) Purification and conversion of this clay into its sodic form. b) Its intercalation by an alkylammonium compound (tetraethylammonium hydroxide), which resulted in an increase in the interlayer spacing and enhanced the clay's hydrophobic character. c) The modified montmorillonite was used as a support for the polymerization of styrene, with the aim of developing hybrid organoclay/polystyrene materials.

The characterization of the different samples (X-ray fluorescence elemental analysis, XRD, FTIR, TGA, CHN) made it possible to gather as much relevant information as possible to guide the selection of a suitable application.

Keywords: Montmorillonite, specific surface area, hybrid materials, radical polymerization.

ملخص :

إن اختيار طين جزائري (من حمام بوغرارة – مغنية) كداعم يعود لعدة مزايا، من بينها توفره بهيئة مورفولوجية مضبوطة، مثل حجم جزيئاته وبنيتهم الصفائحية، وكذا مساحته السطحية النوعية العالية وثباته الحراري. هذا الطين، كغيره من العديد من أنواع الطين الأخرى، يتميز كذلك بثباته تجاه عدد كبير من العوامل الكيميائية، فيما عدا نقطة ضعفه الوحيدة وهي ذوبانه الكامل عند تعرضه لهجوم من حمض الهيدروفلوريك (أيونات الفلوريد). وبفضل هذه المزايا، كان من الضروري التفكير في دراسة تعديل هذا النوع من الدعامات عبر: أ) تنقية الطين وتحويله إلى الشكل الصوديومي. ب) التداخل بواسطة مركب ألكيل أمونيوم (هيدروكسيد التترا إيثيل أمونيوم)، مما أدى إلى زيادة المسافة بين الطبقات وتحسين الطابع الكاره للماء للطين. ج) تم استعمال المونتموريلونيت المعدل كداعم في عملية بلورة الستايرين، بهدف تطوير مواد هجينة عضوية/طينية مع البولستيرين. وقد سمحت عملية التحليل لمختلف العينات (التحليل العنصري بواسطة فلورة الأشعة السينية، حيود الأشعة السينية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء، التحليل الحراري الوزني، وتحليل CHN بجمع أكبر قدر من المعلومات المفيدة لاختيار تطبيق مناسب.

الكلمات المفتاحية: مونتموريلونيت، المساحة السطحية النوعية، المواد الهجينة، البلورة الجذرية.