

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N°:



DOMAINE : SCINCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE ORGANIQUE

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par :

BENDJEDDOU Halima Essaadiya

SALMI Khaoula

Intitulé

*Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau nanocomposite à
base de Maghnite et de Polystyrène*

Soutenu le : 13 juin 2023

Devant le jury composé de :

Dr. DEBIH Hadi	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Président
Dr. MELOUKI Azzedine	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Rapporteur
Dr. DEGHEFEL Nadir	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Examinateur

Année universitaire : 2022 / 2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

« قَالُوا سُبْحَانَكَ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا عَلَّمْتَنَا إِنَّكَ أَنْتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ »

(صدق الله العظيم)

البقرة. الآية (32)

Remerciement :

Nous remercions avant tout **Allah** tout puissant qui nous à combler de ses bienfaits et nous a donné assez de force pour achever ce travail et de venir au bout de cette formation.

Il nous est agréable de remercier vivement tous ceux qui, grâce à leur aide précieuse, ont permis la réalisation de ce travail :

Nous tenons à remercier sincèrement le professeur **Dr. MELOUKI Azzedine**, qui à diriger et suivi ce travail avec patience pour sa compréhension, son aimabilité et ses judicieux conseils. Nous le prions de bien vouloir trouver ici le témoignage de notre très vive gratitude.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nos remerciements les plus vifs au **Dr. DEBIH Hadi** pour avoir accepté de présider le jury, nous tenons à exprimer nos remerciements au **Dr.DEGHFEL Nadir** d'avoir accepté de juger et examiner ce travail.

En fin, nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace :

*Je tiens à remercier en premier lieu **Allah** le tout puissant qui m'a donné le courage et la patience et qui a éclairé mon chemin pour achever ce travail.*

*A ma mère «**KHOUDJA Djaouhara**» qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.*

*A mon père «**Nadir**» qui sans lui, peu de choses auraient pu être réalisés
Je te voue toute mon affection.*

*A mon cher frère **Mohammed El-Amine**.*

*A mes chères sœurs **Khadidja et Meriam**.*

*A mes chères amies **Fatima, Dounia, Safaa et Hakima**.*

*A ma chère collègue dans ce travail **Khaoula**.*

A tous qui m'ont aidé de près ou de loin.

A tout la Promotion Master 2 Chimie Organique 2023.

*Mon professeur monsieur **Azzedine MELOUKI** qui m'a toujours encouragé, orienté, aidé et conseillé.*

B. Halima....

Dédicace :

*Je tiens à remercier en premier lieu **Allah** le tout puissant qui m'a donné le courage et la patience et qui a éclairé mon chemin pour achever ce travail.*

*A ma mère, la femme d'exception, ma source de tendresse, la femme la plus patiente, «**FERHATI Zakia**».*

*Mon idéal, l'être le plus généreux, mon très cher père tous leurs prières, leurs encouragements, et leurs sacrifices, «**Ammar**».*

*A mes chers frères **Abd Elraouf, Abd Eldjalil**.*

*A mes chères sœurs **Dhouha, Sadja et Djana**.*

*A toutes mes familles **SALMI et FARHATI**.*

*A mon cher époux, **K. Abderahmane**.*

*A ma chère collègue dans ce travail **Halima**.*

*A mes chères amies **Fatima, Dounia, Siham, Nadjat, Chaima, Khaoula et Mbarka**.*

La Promotion de Master 2 Chimie Organique 2023.

*Mon professeur monsieur **Azzedine MELOUKI** qui m'a toujours encouragé Et il été le meilleur exemple pour moi.*

S. Khaoula....

Table de matières

Table de matières	I
Liste des abréviations	VI
Liste des figures	VII
Listes des tableaux	IX
Liste des schémas	X
INTRODUCTION GENERALE :	1
CHAPITRE I: MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. PRESENTATION DES ARGILES :	4
I.1.1. Historique :	4
I.1.2. Généralités:	4
I.1.3. Minéralogie des argiles:	4
I.1.4. Classification des minéraux argileux:	5
I.1.5. La montmorillonite:	6
I.1.6. La structure de la montmorillonite:.....	7
a) Structure selon Hofmann, Endel et Wilm:	7
b) Hypothèse d'Edelman-Favejee :	8
I.1.7. Définition de la bentonite :	8
I.1.8. Les feuillets:	9
I.1.9. Composition chimique de quelques bentonites:	10
I.1.10. Formule chimique de la montmorillonite:	11
I.1.11. Utilisation des montmorillonites naturelles:	11
I.2. Propriétés des argiles:	12
I.2.1. Modification des argiles:	12
I.2.2. Caractéristiques physiques des argiles lamellaires:	12
I.2.2.1. Charge des surfaces argileuses:	12
a) Charge permanente:.....	12

b) Charge variable:	13
I.2.3. Capacité d'échange cationique (CEC):	13
I.2.4. La densité de charge spécifique σ :	13
I.2.5. Capacité d'hydratation:	14
I.2.6. Propriétés de gonflement:	15
I.2.7. Formation de tamis moléculaire:	15
I.2.8. Propriété des smectites:	16
I.3. Matériaux composites:	16
I.3.1. Définition:	16
I.3.2. Les constituants des matériaux composites:	17
I.3.2.1. Le renfort:	17
I.3.2.2. La matrice:	18
I.3.2.3. Interface fibre/matrice:.....	18
I.3.2.4. L'adhésion:	19
I.4. Les nanocomposites:	19
I.4.1. Structure des nanocomposites:	19
a) Microcomposite (conventionnel):	19
b) Nanocomposite intercalé:	20
c) Nanocomposite exfolié:	20
I.4.2. Propriétés des nanocomposites:	20
I.4.2.1. Propriétés thermiques :	20
I.4.2.2. Propriétés barrières :	21
I.4.2.3. Propriétés mécaniques:	21
I.4.3. Méthodes de synthèse des nanocomposites polymère/argile:	21
a) L'intercalation de polymère ou de pré-polymère en solution:	21
b) La polymérisation intercalaire in-situ :	21
c) L'intercalation à l'état fondu:	22
I.5. Nanocomposites à base de polystyrène/argile:	22
I.6. Propriétés des nanocomposites de polystyrène:.....	23
I.6.1. Propriétés thermiques :	23

I.6.2. Propriétés rhéologiques:.....	24
I.6.3. Perméabilités à l'eau et à l'oxygène:	24
I.7. Polymérisation:	24
a) Polymérisation radicalaire:	25
b) Cas d'une réaction de transfert radicalaire par polymérisation d'un monomère sur un support greffé :	26
c) Mécanisme réactionnel :	27
I.8. Dégreffage:	28
I.9. Caractérisations Physico-chimiques :	29
I.9.1. Analyse élémentaire fluorescence X :	29
I.9.2. La diffraction des rayons X :	29
I.9.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier:	31
I.9.4. Analyse thermogravimétrique:	32
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	
II.1. Préparation des échantillons:	35
II.1.1. Purification de l'argile brute:	35
II.1.2. La sodification de l'argile purifiée:	35
a) Mode opératoire:	35
b) Illustration schématique:	37
II.1.3. Synthèse du premier matériau hybride, par polymérisation du styrène sur la Mte :	37
a) Mode opératoire :	37
II.1.4. Dégreffage par attaque HF de la Mte-PS :	38
a) Principe :	38
b) Mode opératoire :	38
II.1.5. Synthèse du deuxième matériau hybride par polymérisation du styrène sur la Mte-Na: ..	39
II.1.6. Dégreffage par attaque HF de la Mte-Na-PS :	39
II.2. Analyses physico-chimiques:	40
II.2.1. Analyses élémentaires:	40

a) Analyses élémentaires par fluorescence X:	40
b) Analyses élémentaires par CHN:	40
II.2.2. DRX:	40
a) Principe:	40
b) Conditions opératoires:	40
II.2.3. IRTF:	41
a) Préparation des échantillons:.....	41
b) Appareillage:	42
II.3. Conclusion :	42

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Analyse élémentaire par FRX:	44
III.1.1. Détermination de la formule chimique de la Mte:	44
III.1.2. Détermination de la composition chimique de la Mte-Na:	47
III.1.3. Calcul des rapports atomiques [Cations/Si] avant et après sodification:	47
III.1.4. Interprétation des résultats:	48
III.2. Analyse élémentaire par CHN:	48
III.2.1. Taux de C dans la Mte-PS et dans la Mte-Na-PS :	48
III.2.2. Interprétation des résultats :	49
III.3. Analyse par DRX:	49
III.3.1. Diffractogramme de la Mte:	49
III.3.2. Diffractogrammes des différents traitements réalisés:	51
a) Cas de la Mte et la Mte-Na:	51
b) Cas de la Mte et la Mte-PS:	52
c) Cas de la Mte-Na et la Mte-Na-PS:.....	52
d) Cas de la Mte-PS et la Mte-Na-PS:.....	53
III.3.3. Diffractogrammes relatifs à l'ensemble des traitements réalisés :.....	54
III.4. Analyse par IRTF:	55
III.4.1. IRTF de Mte:	55
III.4.2. Spectres IRTF des différents traitements réalisés :	56

a) Cas de la Mte et la Mte-Na :	56
b) Cas de la Mte-PS:.....	57
c) Cas de la Mte-Na-PS:.....	58
III.4.3. Spectres IRTF du polymère récupérés par attaque HF sur Mte-PS et Mte-Na-PS:	59
a) Cas de la Mte-PS :.....	59
b) Cas de la Mte-Na-PS :.....	60
c) Identification par superposition spectrale:	61
CONCLUSION GENERALE :	65
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	68
RESUME	74

Liste des abréviations

T:O : Tétraédrique : Octaédrique.

T:O:T : Tétraédrique : Octaédrique : Tétraédrique.

T-O-T-O : Tétraédrique : Octaédrique : Tétraédrique : Octaédrique.

Mte : Montmorillonite

PS : Polystyrène

CEC : Capacité d'Echange Cationique.

CTAB : Bromure de CétylTriméthyl Ammonium.

K10 : Montmorillonite commerciale.

Å : Angstrom.

V : Volume d'eau (ml).

W : Masse de l'échantillon (mg).

F : Facteur de conversion.

[M] / [A] : Rapport de la concentration du Monomère sur celle de l'Amorceur.

AIBN : AzobisIsoButyroNitrile.

CHN : Carbone Hydrogène Azote.

IRTF : Infra Rouge à Transformé de Fourier.

FRX : La spectrométrie de Fluorescence des Rayons X.

DRX : Diffraction par Rayon X.

ATG : Analyse Thermogravimétrie.

d₀₀₁ : Distance interfoliaire.

KBr : bromure de potassium.

Mte-Na : Montmorillonite sodique.

Mte-PS : Polymérisation de styrène sur un monmorillonite.

Mte-Na-PS : Polymérisation de styrène sur un monmorillonite sodique.

HF : Acide fluorhydrique.

v : Nombre d'onde en (cm⁻¹).

T : Température.

% : Pourcentage.

min : minute.

Tr/min : tour par min.

°C : Degré Celsius.

n: L'ordre de la diffraction (nombre entier).

θ : Angle de diffraction (°).

d : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l.

Liste des figures

Figure I.1: Classification des principales catégories d'argiles (Manas-Zloczower 1994)	5
Figure I.2: Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets(a). Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite (b).	7
Figure I.3: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate.	9
Figure I.4: Localisation de l'eau dans les particules argileuse.	15
Figure I.5: Constituants d'un composite.	17
Figure I.6: Organigramme des différents composites renforcés.	17
Figure I.7: Exemples de quelques matrices organiques et minérales.	18
Figure I.8: Différentes structures des composites résultantes de l'interaction des feuillets de silicate et du polymère.	20
Figure I.9: Représentation schématique d'un matériau nanocomposite polymère/argile obtenu par : l'intercalation du polymère en solution (a) la polymérisation in-situ (b) l'intercalation à l'état fondu (c).	22
Figure I.10: Spectre IRTF de l'argile-SH (bleu) et du nanocomposite argile/PS (rouge).	32
Figure II.1: Préparation de l'argile sodique.	36
Figure II.2: lavage à l'eau distillée jusqu'à pH neutre.	36
Figure II.3: La vérification de l'absence du chlore se fait par ajout d'une goutte d'AgNO ₃ à chaque eau de lavage.	37
Figure II.4: Montage de la manipulation de polymérisation du styrène sur la Mte.	38
Figure II.5: Dégreffage par HF du Mte-PS.	39
Figure II.6: Diffractomètre Philips X'Pert Software.	41
Figure II.7: Presse pour préparation de pastille KBr.	42
Figure II.8: Spectrophotomètre Shimadzu FTIR 830.	42
Figure III.1: Diffractogramme de la Mte	49

Figure III.2: Diffractogrammes de la Mte (a) et de la Mte-Na (b).	51
Figure III.3: Diffractogrammes de la Mte(a) et de la Mte-PS (b).	52
Figure III.4: Diffractogrammes de la Mte-Na (a) et de la Mte-Na-PS (b).	52
Figure III.5: Diffractogrammes de la Mte-PS (a) et de la Mte-Na-PS (b).	53
Figure III.6: Diffractogrammes de Mte (a), Mte-Na (b), Mte-PS (c) et Mte-Na-PS (d).	54
Figure III.7: Spectre IRTF de Mte.	55
Figure III.8: Spectres IRTF de Mte (a) et Mte-Na (b).	56
Figure III.9: Spectre IRTF de Mte-PS .	57
Figure III.10: Spectre IRTF de Mte-Na-PS.	58
Figure III.11: Spectre IRTF de Mte-PS (a) et Mte-Na-PS (b).	58
Figure III.12: Spectre IRTF du PS récupéré par attaque HF sur Mte-PS.	59
Figure III.13: Spectre IRTF de la partie organique récupéré par attaque HF sur Mte-Na-PS.	60
Figure III.14: Spectre IRFT du polymère récupéré par l'attaque HF de Mte-PS (a) et Mte-Na-PS (b)	61
Figure III.15: Spectres IRFT du polymère récupéré par attaque HF sur la Mte-PS (a) et du Mte-PS (a').	62
Figure III.16: Spectres IRFT du polymère récupéré par attaque HF sur la Mte-Na-PS (b) et du Mte-Na-PS (b').	63

Listes des tableaux

Tableau I.1: Composition chimique de quelques bentonites.	10
Tableau I.2: Taux d'impuretés en (%).	10
Tableau I.3: Composition chimique d'une bentonite de Shandong (Chine).	29
Tableau I.4: Principales raies obtenues par DRX des minéraux argileux de Maghnia (a) et de Mostaganem (b).	30
Tableau I.5: Principales raies obtenues par DRX des minéraux non argileux de Maghnia (a) et de Mostaganem (b).	30
Tableau III.1: Résultat de l'analyse élémentaire de la Mte en formes oxydées.	44
Tableau III.2: Composition chimique de la Mte.	45
Tableau III.3: Résultats des analyses élémentaires en formes oxydées.	47
Tableau III.4: Calculs de teneurs en % des éléments chimiques présents dans la Mte et Mte-Na.	47
Tableau III.5: Rapports atomiques [Cations / Si] avant et après sodification.	48
Tableau III.6: Résultats des analyses élémentaires par CHN de la Mte-PS et la Mte-Na-PS.	48
Tableau III.7: Valeurs des différentes raies caractéristiques de la Mte.	50
Tableau III.8: Evolution des distances interfoliaires.	54
Tableau III.9: Bandes caractéristiques de Mte.	55
Tableau III.10: Les bandes caractéristiques du PS	57
Tableau III.11: Les bandes caractéristiques du PS récupéré par attaque HF sur Mte-PS.	59
Tableau III.12: Attributions des différentes bandes des spectres IRTF (a) et (a').	62
Tableau III.13: Attributions des différentes bandes des spectres IRTF (b) et (b').	63

Liste des schémas

Schéma I.1: Décomposition thermique de l'AIBN.	25
Schéma I.2: Greffage par polymérisation d'un monomère sur un support argileux organiquement modifié.	27
Schéma I.3: Mécanisme réactionnel de la polymérisation radicalaire du styrène sur une argile organiquement modifiée par une fonction thiol.	27
Schéma I.4: Schématisation de l'extraction de la partie organique greffée sur le support silicique.	28
Schéma I.5: Représentation schématique de la réaction de dégreffage.	28
Schéma II.1: Illustration schématique de sodification de la Mte.	37

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

Au début des années 90, une nouvelle famille de matériaux est née connue sous le nom «nanocomposites» à couche silicate; c'est l'incorporation de l'argile dans des polymères, caractérisés par la dispersion des feuillets d'aluminosilicates de l'ordre du nanomètre. Ce qui engendre une amélioration des propriétés physico-chimiques, éclectiques mécaniques et stabilité thermique du polymère [1, 2].

Les argiles restent toutefois, de loin les plus utilisées pour accéder à ces matériaux [3]. Il a plusieurs propriétés spéciales : grande surface spécifique, acidité superficielle, structure lamellaire; ce qui lui donne une capacité d'adsorption particulière, possibilité d'échange des ions interlamellaires. Un avantage supplémentaire de l'argile, est sa présence sur différent sites du monde comme matière naturelle. Parmi les diverses argiles étudiées, la montmorillonite (Mte) est reconnue comme un choix approprié pour la préparation des nanocomposites polymère/argile, comme celle utilisée dans ce travail qui est une montmorillonite locale (Maghnite) provenant du gisement de MAGHNIA.

Mais la difficulté principale pour réaliser ce type des nanocomposites vient du fait qu'à l'état naturel les feuillets d'argile sont groupés, formant des particules très fines, dont la taille peut varier de plusieurs centaines de nanomètres à quelques microns. Il faut alors parvenir à les séparer et les distribuer au sein de la matrice. Pour cela, on passe tout d'abord par la modification des feuillets d'argile pour les rendre compatibles avec le polymère.

Le polystyrène (PS) appartient au groupe des thermoplastiques standards, qui comprend également le polyéthylène, le polypropylène et le chlorure de polyvinyle. En raison de ses propriétés particulières, le PS peut être utilisé dans une très large gamme d'applications. C'est un polymère polyvalent avec les caractéristiques principales suivantes : transparence, simplicité de coloration et de mise en œuvre et faible coût [4].

Différentes procédures ont été utilisées pour obtenir les différentes morphologies des nanocomposites : la polymérisation intercalaire in-situ [5], l'intercalation à l'état fondu [6] et l'intercalation de polymère en solution [7].

Les matériaux hybrides résultants sont utilisés dans diverses applications comme adsorbants, membranes artificielles, catalyseurs et supports pour l'élaboration de nanocomposites...

L'intérêt de cette étude, réside dans la synthèse et la caractérisation d'un nanocomposite à base de polystyrène et argile modifié par des cations compensateurs.

Certaines analyses physico-chimiques telles que FRX, CHN, DRX et IRTF sont alors indispensables, pour une bonne caractérisation des différents échantillons.

Dans notre présente étude, nous avons adopté le plan de travail suivant :

Le premier chapitre est une revue bibliographique, présentée en préambule et qui a pour but la présentation des argiles, tout en rappelant ses diverses propriétés caractéristiques, ainsi que sa caractérisation physico-chimique. Ce même chapitre comprend une vue globale sur les matériaux composites et les nanocomposites polymère/argile (structure, propriétés et les méthodes de synthèse) et plus particulièrement sur les systèmes nanocomposites polystyrène/argile décrits dans la littérature.

Le deuxième chapitre est consacré aux protocoles expérimentaux, où sont décrits les modes opératoires suivis pour la préparation des échantillons, ainsi que les analyses physico-chimiques et l'appareillage utilisé.

Le troisième chapitre expose tous les résultats obtenus par voies expérimentales, suivis de leurs interprétations respectives.

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

CHAPITRE I

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. PRESENTATION DES ARGILES :

I.1.1. Historique:

L'argile fut découverte en 1888 à fort Benton, région de Roch-Creek dans le Wyoming (Etats Unis d'Amérique). Le nom de bentonite lui fut donné par Knight [8] qui en publiait déjà une étude très complète. Son principal constituant est la montmorillonite, minéral dont le nom fut proposé en 1847 par Damour et Salvetat [9] pour désigner une argile plastique découverte à Montmorillon en France dans la Vienne. Elle fut officiellement reconnue en 1892.

I.1.2. Généralités:

En général, le terme argile désigne un matériau naturel, terreux, à grain fin, qui développe la plasticité lorsqu'il est mélangé avec une quantité limitée d'eau. Les analyses chimiques des argiles montrent qu'il s'agit essentiellement de silice, d'alumine et d'eau, avec souvent des quantités appréciables de fer, d'alcalins et d'alcalino-terreux [10].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité.

Ces dernières appelées aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [11].

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 tous les silicates hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates.

Les minéraux argileux sont assimilés à des colloïdes, ce qui signifie qu'ils sont capables de fixer facilement de grandes quantités de phase liquide continue [12].

I.1.4. Classification des minéraux argileux:

Les minéraux argileux peuvent se classer en trois principaux types [13]:

- Les minéraux de type 1 : 1 ou (ou T-O) à une couche d’octaèdre (O) et une couche de tétraèdre (T).
- Les minéraux de type 2 : 1 (ou T-O-T) à une Couche d’octaèdre (O) entité par deux couches tétraédriques.
- Les minéraux de types 2 : 1 : 1 (ou T-O-T-O) à une couche d’octaèdres entité par deux couches tétraédriques, et un inter feuillet constitué par une couche d’octaèdres (Figure I.1).

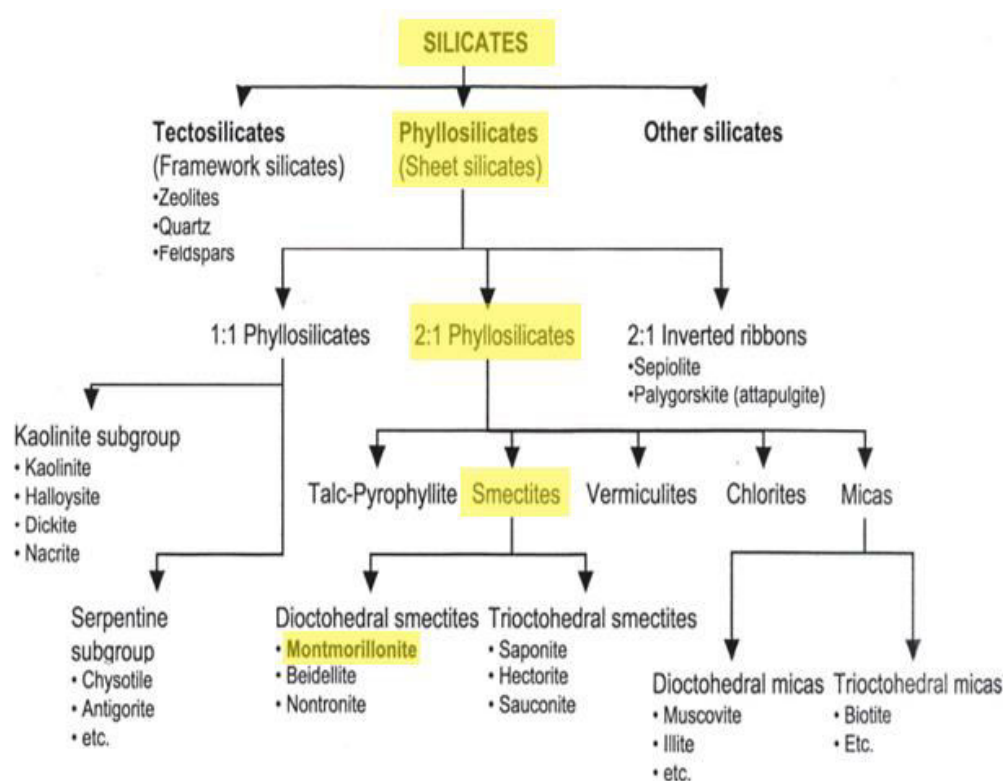


Figure I.1: Classification des principales catégories d’argiles (Manas-Zloczower 1994).

I.1.5. La montmorillonite:

L'argile qui fait l'objet de notre travail est également connue sous le nom "Bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de montmorillonite (famille des smectites).

La montmorillonite, décrite pour la première fois par Mauduyt (1847), dans la localité de Montmorillon (dans la Vienne en France), fait partie de la classe des phyllosilicates.

Les feuillets sont composés essentiellement d'atomes de silicium, oxygène, aluminium et magnésium. Les substitutions peuvent se produire aléatoirement dans les feuillets par remplacement des atomes d'aluminium par des atomes de charge inférieure. De ce fait, un déficit de charge du feuillet apparaît.

Il est comblé par des cations compensateurs dont la présence neutralise la charge électrique globale du matériau (figure I.2). Les cations compensateurs les plus communs pour la montmorillonite naturelle sont le sodium et le calcium. Ils sont situés dans l'espace interfoliaire et sont par conséquent, potentiellement échangeables.

Les premières descriptions de la structure de la Montmorillonite ont été données par Hofmann et al, puis Marshal et Hendricks. Actuellement la structure communément adoptée est celle proposé par Edelman et al, dont la formule générale de la demi-maille est la suivante:



Où:

M: Cation échangeable.

(x + y): Valeur moyenne de la charge négative due aux substitutions compensées par des actions échangeables [14].

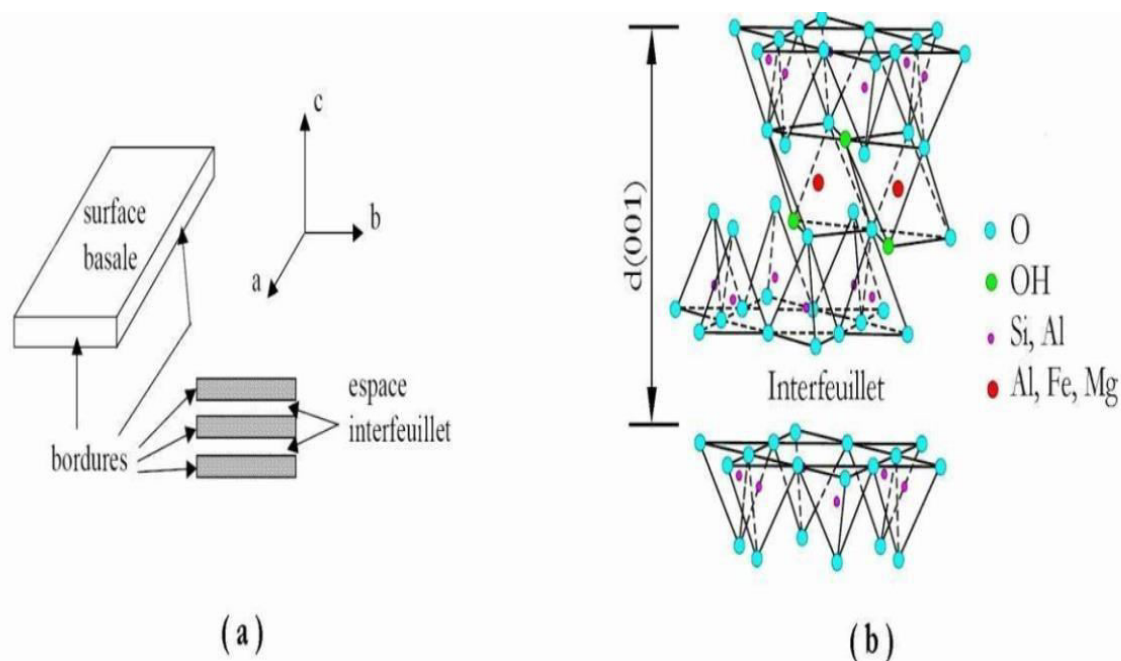


Figure I.2: Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets (a). Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite (b).

I.1.6. La structure de la montmorillonite:

L'établissement de sa structure a fait l'objet de nombreux travaux, la plus connue est celle de Hofmann, Endel et Wilm [15], revue par Maegdefrau, Hofmann [16], Marshall [17], Hendrichs [18].

a) Structure selon Hofmann, Endel et Wilm:

La montmorillonite est composée d'unités constituée de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique. Elles sont disposées de tel sort, que les atomes d'oxygène, des sommets de chaque tétraèdre de silicium et un des plans d'hydroxyles de la couche octaédrique, se situent dans un même plan.

Les sommets des tétraèdres sont forme par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central ainsi qu'à l'atome d'oxygène des octaèdres par liaisons covalentes.

Les octaèdres ont, par contre, leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygène et deux hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central par liaisons de coordinence. Les hydroxyles de la couche octaédrique sont places directement en dessous des cavités hexagonales du réseau d'oxygène de la couche tétraédrique. Le cristal anhydre présent une épaisseur de l'ordre de 9,5 Å [19].

Sa structure dérive de celle de la pyrophyllite. L'aluminium et, à un degré moindre, le phosphore peuvent remplacer le silicium dans la couche tétraédrique, tandis que le magnésium, le zinc le nickel remplacent l'aluminium dans la couche octaédrique. L'électro neutralité de l'édifice est toujours rétablie par la présence de cations compensateurs présents entre les feuillets [19].

b) Hypothèse d'Edelman-Favejee :

Une autre structure proposée en 1940 par Edelman et Favejee [20] diffère surtout par le fait qu'un tétraèdre de silicium sur deux est inversé dans les deux couches tétraédriques, de sorte que les sommets se trouvent orientés dans la direction opposée. Chaque sommet réorienté peut ensuite être occupé par un hydroxyle OH au lieu d'un atome d'oxygène.

On obtient, par conséquent, une couche externe, de laquelle émergent des hydroxyles dont l'hydrogène aurait un caractère acide. La considération ci-dessus rend bien compte de certaines réactions chimiques, comme la méthylation par le diazométhane [21], mais ignore l'existence des substitutions dans le réseau, par ailleurs, elle conduit à une valeur calculée de la capacité d'échange nettement supérieure à celle observée expérimentalement.

Edelman a ainsi perfectionné son modèle de sorte que le nombre de tétraèdre inverse correspond à la capacité d'échange réelle. Mais d'autres études tendent à infirmer cette idée [15,16]. Des modifications de la structure ont été suggérées notamment par Connel [22].

I.1.7. Définition de la bentonite :

Le terme BENTONITE désigne les matériaux argileux à usage industriel, essentiellement les composés de smaltites et plus particulièrement de montmorillonite. Les propriétés de gonflement et de perméabilité des bentonites dépendent étroitement de la nature du cation compensateur.

La bentonite est une argile dont le nom vient de Fort Betton aux Etats-Unis, connue aussi sous le terme de terre à foulon, elle peut être considérée comme une smectite avec des impuretés, comme le quartz, le mica, le feldspath, la pyrite ou la calcite, les gisements de bentonites sont d'origines volcanique et hydrothermale [23].

Elle possède diverses propriétés, notamment elle absorbe les protéines réduit l'activité des enzymes. Les boues bentoniques (recélant une fraction de bentonite), sont utilisées dans les travaux de terrassement, de parois moulées, du fait de leur capacité à laisser la place rapidement et facilement aux bétons coulés leur place, elles peuvent être ajoutées au compost. Il existe une

certaine diversité parmi les matériaux commercialisés sous le terme de bentonite, dont les performances dépendent de:

- La teneur en montmorillonite présente dans le produit.
- La concentration relative de la bentonite en sodium et en calcium
- La finesse de mouture qui a une conséquence indirecte sur l'activité de la bentonite, à poids égal, une bentonite fortement broyée a une surface d'exposition supérieure et s'hydrate plus rapidement que la bentonite plus grossière.
- Des additifs chimiques éventuellement introduits lors de la fabrication du matériau commercialisé [24].

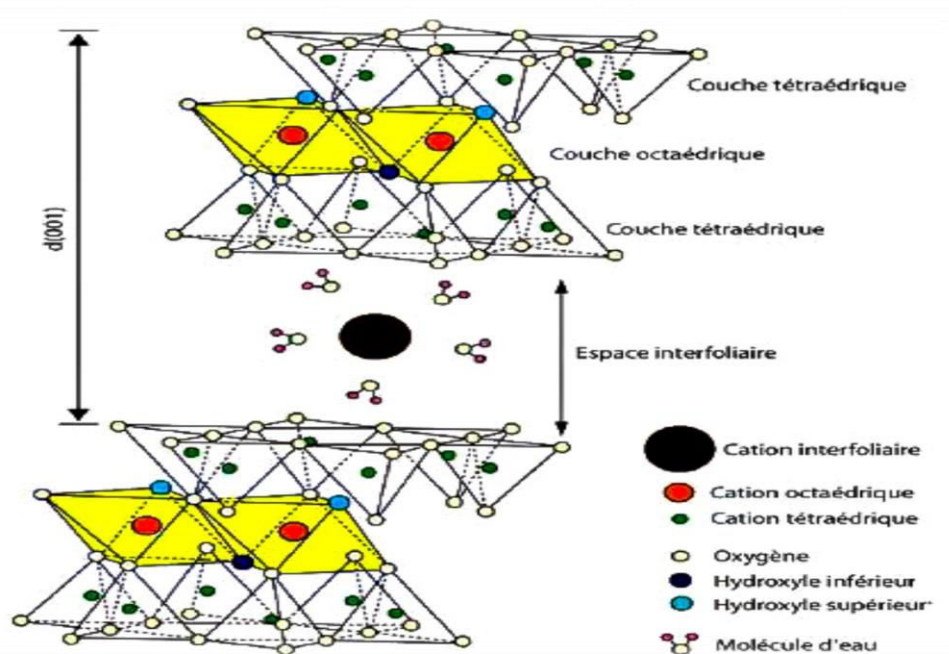


Figure I.3: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate.

I.1.8. Les feuillets:

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique.

Le feuillet est l'empilement horizontalement successive dans les directions X et Y pour la demi-maille, il a la forme d'un disque ou d'une plaquette avec des dimensions d'environ une

centaine de nanomètre de longueur et de 9.5 Å d'épaisseur. Ces plaquettes sont très souples surtout en présence de l'eau donc elles sont déformables [25].

I.1.9. Composition chimique de quelques bentonites:

La bentonite est le terme commercial de la montmorillonite. Cette dernière représente plus de 80% de la totalité du minéral, le reste ce sont des impuretés. A titre d'exemple on a présenté dans le tableau I.1 l'analyse de quelques bentonites [26], alors que le tableau I.2, regroupe les taux approximatifs de quelques impuretés en (%).

Tableau I.1: *Composition chimique de quelques bentonites* [26].

Proportions(%) →												
Echantillons ↓	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Σ (%)
WYOMING (USA)	54,55	2,12	2,23	0,21	1,48	0,95	1,99	0,01	2,48	0,31	16,04	100,37
ALMERIA (Espagne)	47,70	21,59	1,53	0,25	-	2,46	2,82	0,07	0,18	0,20	23,72	100,52
MAGHNIA (Algérie)	51,52	19,03	1,98	-	-	0,16	3,08	-	1,17	0,36	23,20	99,86
BEARSTED (UK)	48,21	15,87	6,48	1,32	0,21	2,45	2,18	-	0,12	0,57	22,69	100,10

Tableau I.2: *Taux d'impuretés en (%)* [22].

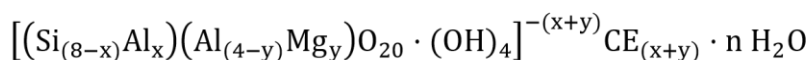
Nature→	Quartz	Kaolinite	Cristobalite	Feldspath	Illite	Total
Echantillons↓						Impureté
WYOMING	8,5	2,0	-	8,4	-	18,9*
ALMERIA	2,0	5,0	-	5,0	-	12,0*
MAGHNIA	10,0	2,0	0,5	1,02	2,5	16**
BEARSTED	4,0	-	-	0,2	-	4.2*

* Données incomplètes (partielles)

** Données totales

I.1.10. Formule chimique de la montmorillonite:

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire [19] :



$[(\text{Si}_{(8-x)}\text{Al}_x)(\text{Al}_{(4-y)}\text{Mg}_y)\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_4]^{-(x+y)}$: Macro anion qui compose le feuillet

y/8: Proportion de Si substituée par Al tétraédrique.

x/4: Proportion d'Al dans la couche octaédrique substituée par Mg.

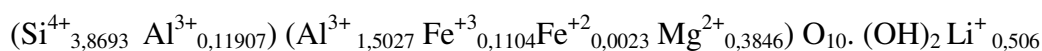
CE_(x+y): Cations échangeables dans l'espace interfoliaires.

A titre d'exemples, citons quelques formules chimiques de la montmorillonite échangée :

- **Montmorillonite Na :**



- **Montmorillonite Li :**



- **Montmorillonite K:**



- **Montmorillonite Mn:**



- **Montmorillonite Cu:**



- **Montmorillonite Zn:**



- **Montmorillonite Mg:**



I.1.11. Utilisation des montmorillonites naturelles:

La montmorillonite est l'une des argiles les plus répandues dans la nature, ce qui en fait un matériau de choix pour les industriels du fait de son faible coût d'exploitation. Parmi leurs

différentes applications, les montmorillonites naturelles sont utilisées comme catalyseur en chimie fine ou en pétrochimie.

Cependant, la plupart du temps, elles subissent un traitement préalable pour améliorer leur activité catalytique : soit un traitement acide, comme dans le cas de la montmorillonite commerciale K10, soit un échange de cations [27].

I.2. Propriétés des argiles:

I.2.1. Modification des argiles:

Les argiles dans leurs état naturel présentent des propriétés (surface spécifique, capacité d'absorption et gonflement ...etc.), assez médiocres, des méthodes ont été proposées afin d'améliorer ces propriétés par des modifications au sein même de la maille cristalline. La permutation des cations échangeables, l'activation, l'insertion des molécules (organique ou minérale) se pratiquent de plus en plus sur les minéraux argileux afin d'améliorer ou d'étendre leur domaine d'emploi [28].

I.2.2. Caractéristiques physiques des argiles lamellaires:

Les propriétés des minéraux sont plus ou moins reliées à leur structure. Dans le cas des minéraux argileux, la plupart d'entre eux présentent de similitudes de structure cristalline (T-O, T-O-T ou T-O-T-O). Toutefois, pour une structure cristallographie identique, la substitution isomorphe au sein du feuillet peut conduire à une variation considérable des compositions chimiques et des propriétés physiques. Cette substitution donne lieu à l'existence de charges (souvent négatives) à leurs surfaces compensées par la présence des cations compensateurs.

La localisation des cations, le type et le nombre de cations sont les paramètres principaux déterminant la différence des propriétés physiques et chimiques, notamment la capacité de gonflement en présence d'eau [29].

I.2.2.1. Charge des surfaces argileuses:

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectites, se caractérisent principalement par une surface électrique non neutre, qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement, conduisant à deux contribution différentes [30] :

a) Charge permanente:

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions iso-morphiques au sein du feuillet, résultant d'emplacement des cations métalliques

par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que Li^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+} .

b) Charge variable:

Elle peut être positive ou négative et est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendant du pH de la solution. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

I.2.3. Capacité d'échange cationique (CEC):

Certains minéraux argileux peuvent ajuster de manière réversible la composition de leur zone intercalaire en fonction de celle de la solution. Cette propriété est connue sous le nom d'échange de cations et la quantité est la capacité d'échange de cations (CEC). Elle est mesurée par le nombre de charges positives détenues par les cations échangés exprimé en milliéquivalents pour 100 g ou plus récemment en cmol/kg. Les cations ne peuvent être échangés que s'ils sont faiblement liés aux surfaces externes ou internes (espaces inter couches) des cristaux [31].

Une des méthodes de détermination de la capacité d'échange cationique [32], est celle basée sur l'électrode spécifique à l'ammoniac. Elle peut être calculée à partir de la formule suivante:

$$\text{C.E.C (meq/100g)} = \text{C.V} / \text{W.F}$$

Où:

C: Concentration en NH_3 (mol/L)

V: Volume d'eau (ml)

W: Masse de l'échantillon (mg)

F: Facteur de conversion

I.2.4. La densité de charge spécifique σ :

σ : est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique CEC et la surface spécifique S_p de la particule argileuse [24].

$$\sigma \text{ (meq/m}^2\text{)} = \frac{\text{CEC}}{S_p}$$

Deux types de charge existent dans les milieux argileux:

Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans la couche tétraédrique, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans la couche octaédrique).

Une charge de surface variable selon le pH du milieu liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux.

La densité de charge spécifique renseigne sur le pouvoir de la particule à repousser les autres, cette répulsion étant la capacité de gonflement des minéraux argileux.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux.

Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui va provoquer une condensation de la double couche. Donc une diminution de son épaisseur, aussi plus cette concentration est élevée, plus la couche est mince ou comprimée donc induit une diminution de gonflement [24].

I.2.5. Capacité d'hydratation:

Les processus d'absorption d'eau dans la structure des argiles sont complexes et peuvent être décrits de l'état sec vers l'état hydraté ou de l'état hydraté vers l'état sec. Mais ces deux séquences ne décrivent pas le même phénomène et il résulte que les mécanismes sont différents lorsque l'on étudie l'hydratation ou la déshydratation. L'étude des isothermes d'adsorption met en évidence l'existence d'hystérésis, qui montrent que les mécanismes d'hydratation et de déshydratation ne sont pas totalement réversibles [33].

Les minéraux argileux sont généralement caractérisés, à des degrés différents suivant la nature de la famille, par leur capacité d'adsorption d'eau. Cette eau existe sous multiples formes: adsorbée sur les surfaces externes ou associée aux cations interfoliaires ou cristallines sous forme d'hydroxyle (OH) dont l'élimination se fait par déhydroxylation (Figure I.4) [19].

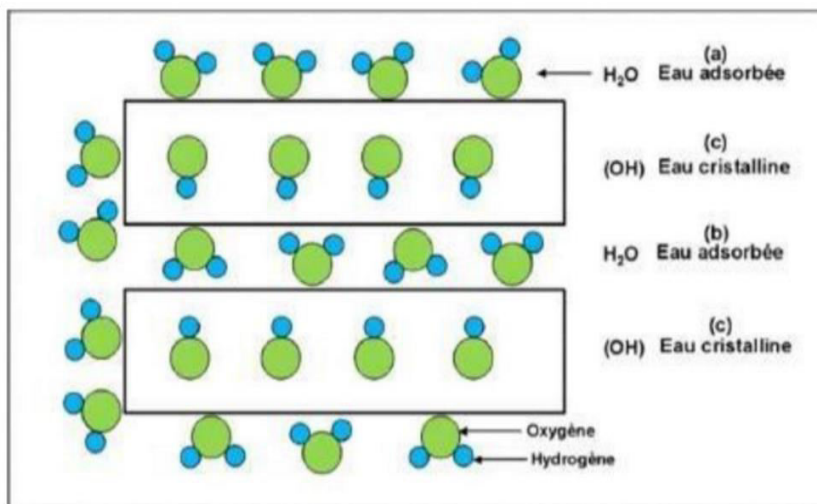


Figure I.4: Localisation de l'eau dans les particules argileuse [34]. Molécules d'eau adsorbées sur la surface d'argile (a). Molécules d'eau associées avec les cations dans l'espace interfoliaires (b). Eau cristalline sous forme d'hydroxyle qui par déshydroxylation forme des molécules d'eau (c).

I.2.6. Propriétés de gonflement:

Le gonflement correspond à l'élargissement de la séparation des feuillets de montmorillonite jusqu'à l'équilibre interfoliaires et sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre jusqu'à 100 Å, sous pression atmosphérique pour certaine montmorillonites sodique. La montmorillonite a des propriétés de gonflement plus intéressantes que d'autres familles.

Cette capacité de gonfler permet son utilisation pour produire des nanocomposites. Le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petits tailles et faiblement chargés [35, 36]. Selon le type de cation compensateur suivant, on classe le gonflement des feuillets dans l'ordre décroissant: $Li^{3+} > Na^{+} > Ca^{2+} > Fe^{2+} > K^{+}$.

I.2.7. Formation de tamis moléculaire:

Une autre application essentielle combine la capacité d'échange cationique et l'aptitude au gonflement. Barrer et Mc Lead ont en effet montré qu'il est possible, par intercalation d'espèces organique volumineuses, de produire un solide possédant une porosité permanente élevée après traitement au-de là de 100°C.

Ce procédé a pu être étendu à des espèces minérales telles que des polycations d'aluminium. Dans le cas d'une intercalation effectuée avec des cations minéraux, les feuillets viennent en contact après traitement à température plus élevée et déshydratation. Les solides intercalés avec des macrocations présenteront les propriétés caractéristiques d'un tamis

moléculaire. Ils sont capables d'adsorber des hydrocarbures ou de séparer des molécules de différents diamètres.

La dimension des intercalaires et la densité de charge des feuillets détermineront la distance entre ces espèces et la porosité. La structure acquiert donc, comme les zéolithes, une structure ouverte rigide [19].

I.2.8. Propriété des smectites:

Elles ont une structure similaire à celle des illites (2:1). Par contre, les feuillets ne sont pas liés par les ions potassium, et les molécules d'eau peuvent pénétrer facilement les espaces interfoliaires. Cette famille regroupe minéralogiquement plusieurs espèces dont les plus importantes sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite.

Les smectites sont caractérisées par une plasticité, un gonflement, une surface spécifique élevée [37].

I.3. Matériaux composites:

I.3.1. Définition:

Les matériaux composites sont des matériaux solides hétérogènes et anisotropes, constitués de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles et de natures différentes, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'association confère à l'ensemble des propriétés qu'aucun des composants pris séparément ne possèdent [38].

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles en fonction de la nature de la matrice [39]:

- Les composites à matrices organiques (CMO) qui constituent, de loin, les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle.
- Les composites à matrices céramiques (CMC) réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme dans les domaines spatial, nucléaire et militaire, ainsi que le freinage.
- Les composites à matrices métalliques (CMM) intéressent les concepteurs des industries automobiles, électroniques et de loisirs pour répondre à des exigences mécaniques spécifiques.

I.3.2. Les constituants des matériaux composites:

La réalisation d'un matériau composite nécessite donc l'association d'au moins deux composants : le renfort et la matrice, qui doivent être compatibles entre eux et se solidariser. Pour cela, un agent de liaison, appelé interface, est nécessaire (Figure I.5).

Des charges et des additifs peuvent être ajoutés au composite sous forme d'éléments fragmentaires, de poudres ou liquide, afin de modifier une propriété de la matière à laquelle on l'ajoute (par exemple la tenue aux chocs, la résistance aux UV, la résistance au feu...) [40].

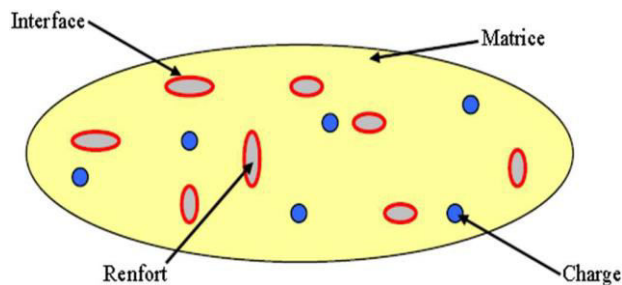


Figure I.5: Constituants d'un composite [40].

I.3.2.1. Le renfort:

Assure l'essentiel des propriétés mécaniques du composite. Les géométries des renforts pourront varier suivant le type de propriétés mécaniques recherchées, généralement la forme de fibres ou de particules [41].

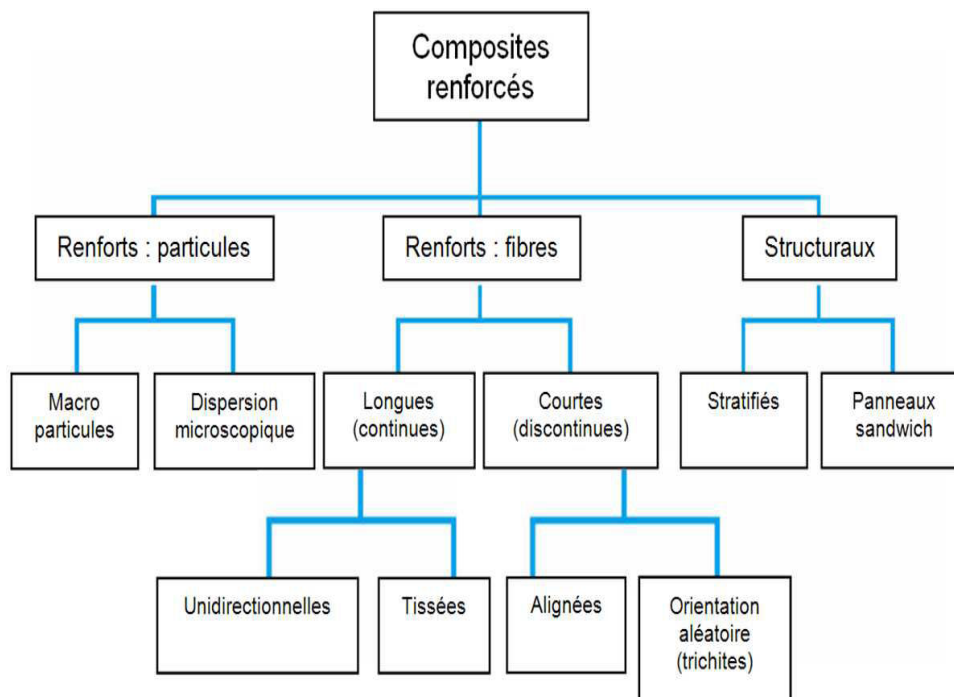


Figure I.6: Organigramme des différents composites renforcés [40].

I.3.2.2. La matrice:

Dans laquelle sont noyés les renforts, assure la cohésion de l'ensemble et le transfert des efforts ainsi que l'essentiel des propriétés autres que mécaniques.

Si l'optimisation des coûts est le principal objectif, on parlera de composites «grande diffusion». En revanche, pour une utilisation dans le but d'optimiser les performances mécaniques ou thermiques, liées à une réduction de poids, on parlera de composite «hautes performances» [41].

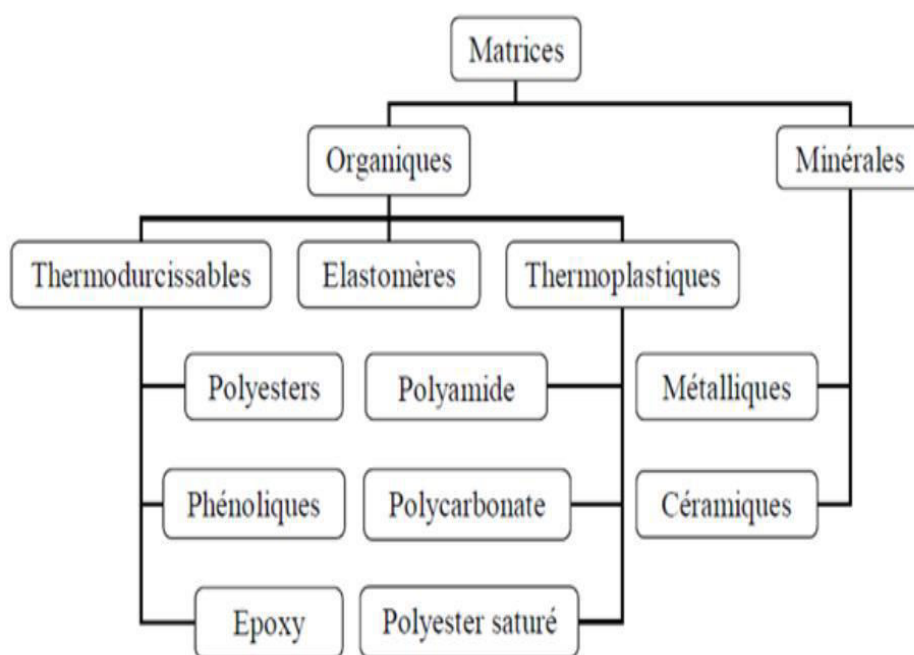


Figure I.7: Exemples de quelques matrices organiques et minérales [42].

I.3.2.3. Interface fibre/matrice:

Il est naturel de penser que les performances des matériaux composites sont fonction des propriétés des constituants de base rentrant dans leur composition. Cependant, ceux ci n'existeraient pas si les fibres et la matrice ne pouvaient s'associer. L'interface est le siège de cette association et constitue une véritable région stratégique capable d'assurer notamment le transfert des charges de la matrice aux renforts. Les caractéristiques de l'interface dépendent quant à elles de la qualité de la liaison fibre/matrice ce qui fait appel à la notion d'adhésion.

Par définition, l'adhésion est le phénomène qui crée l'adhérence. L'adhérence est l'état d'une chose qui colle, qui tient à une autre. Pratiquement, l'adhésion peut s'expliquer par la physico-chimie tandis que l'adhérence se mesure par des tests.

La difficulté réside souvent à trouver des corrélations entre adhésion et adhérence. Dans la suite de ce paragraphe, les principaux facteurs de l'adhésion sont présentés ainsi que des tests permettant de mesurer les propriétés d'adhérence entre fibre et matrice [43].

I.3.2.4. L'adhésion:

Pour comprendre les phénomènes d'adhésion il faut tout d'abord s'intéresser à la notion de surface. Une surface peut être définie comme un lieu de discontinuité d'au moins une propriété physique (discontinuité d'ordre, d'indice de réfraction, de composition chimique) et constitue une séparation entre deux milieux.

Une surface est aussi un lieu thermodynamiquement instable privilégié pour des contacts et des réactions chimiques. Notons que les solides ne peuvent réagir qu'au travers de leur surface [43].

I.4. Les nanocomposites:

On appelle nanocomposite, un système hétérophasé composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est nanométrique. Idéalement, dans ce type de système, la composition et la structure du matériau varient à l'échelle du nanomètre.

Toutefois, le terme nanocomposite couvre un ensemble plus vaste de matériaux. En effet, il s'étend aux composites dont l'un des constituants possède des dimensions allant jusqu'à une centaine de nanomètres bien que, dans ce cas, le terme "mésocomposite" soit plus approprié [44].

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle. On retrouve à travers l'histoire des exemples de matériaux que l'on peut considérer comme nano composites; certaines colorations de peintures mayas proviennent d'inclusion de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe. En 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition des pneumatiques, ce qui a eu pour conséquence de multiplier par cinq leur durée de vie [45].

I.4.1. Structure des nanocomposites:

Trois types de nanocomposites peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère dépendant de la nature des constituants utilisés [46]:

a) Microcomposite (conventionnel):

Le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases sont séparées non miscibles et on retrouve en général les propriétés des micro-composites.

b) Nanocomposite intercalé:

Une (ou parfois plusieurs) chaîne de polymère est intercalée entre les couches de l'argile. Le résultat est une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée.

c) Nanocomposite exfolié:

Ce sont des structures délaminées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites.

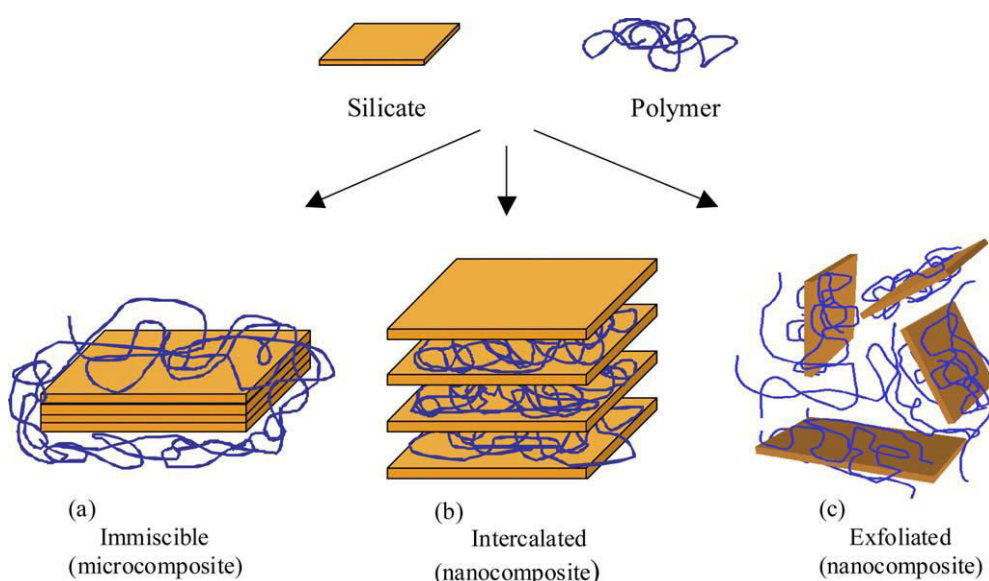


Figure I.8: *Différentes structures des composites résultantes de l'interaction des feuillets de silicate et du polymère [47].*

I.4.2. Propriétés des nanocomposites:

I.4.2.1. Propriétés thermiques :

Les principales améliorations recherchées par l'incorporation de charges inorganiques, telles que les argiles ou les oxydes, à des polymères sont la stabilité thermique et la tenue au feu. La stabilité thermique est généralement évaluée par ATG sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères augmente après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliée [49,50], ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation aux hautes températures [48].

I.4.2.2. Propriétés barrières :

L'incorporation de charges inorganiques aux polymères est apparue prometteuse en matière de propriétés barrières aux gaz et aux fluides. Les premières études montrant l'intérêt de réaliser des nano-composites afin d'augmenter les propriétés barrières ont été réalisées par [51,52]. L'introduction de quelque pourcent en poids de nano-charges lamellaires dans une matrice polyamide a diminué fortement la perméabilité à l'oxygène, à l'hydrogène et la vapeur d'eau [48].

I.4.2.3. Propriétés mécaniques:

Les nano-composites ont montré un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques face aux composites traditionnels. Le principal avantage est l'obtention de résultats comparables pour des concentrations plus faibles permettant de diminuer considérablement le poids total. On observe principalement en présence de charges lamellaires une augmentation du module d'Young et de la limite élastique. Les travaux montrent qu'il est préférable d'avoir un système exfolié, ce qui permet d'avoir une plus grande interface et d'optimiser l'effet du facteur de forme [53].

I.4.3. Méthodes de synthèse desnanocomposites polymère/argile:

L'intercalation des polymères dans les galeries des couches de silicates, tels que l'argile, s'est avérée être une approche efficace pour synthétiser les matériaux nanocomposites polymère/argile. Les méthodes de préparation sont divisées en trois groupes principaux selon les matières premières et les techniques de traitement [54]:

a) L'intercalation de polymère ou de pré-polymère en solution:

Celui-ci est basé sur un système de solvant dans lequel le polymère ou le pré-polymère est soluble et l'argile est gonflée. Les couches silicate sont d'abord gonflées dans un solvant tel que l'eau, le chloroforme ou le toluène. Lorsque les solutions de polymère et d'argile sont mélangées, les chaînes de polymère s'intercalent et se déplacent le solvant dans l'intercalaire de l'argile. Lors de l'élimination du solvant, la structure intercalée reste, résultant en des matériaux nanocomposites polymère/argile.

b) La polymérisation intercalaire in-situ :

Dans cette méthode, l'argile est gonflée dans le liquide monomère ou une solution de monomère de sorte que la formation de polymère puisse se produire entre les feuillets intercalés. La polymérisation peut être initiée soit par la chaleur, par le rayonnement, par la diffusion d'un

amorceur approprié ou par un amorceur organique ou un catalyseur fixé par échange des cations à l'intérieur de l'intercalaire avant l'étape de gonflement.

c) L'intercalation à l'état fondu:

Cette méthode implique (statiquement ou sous cisaillement) un mélange du polymère et de l'argile modifiée organiquement au-dessus du point de ramollissement du polymère. Cette méthode présente des avantages par rapport soit à la polymérisation intercalaire in-situ ou l'intercalation en solution de polymère. Premièrement, cette méthode est inoffensive pour l'environnement en raison de l'absence des solvants organiques. Deuxièmement, c'est compatible avec les procédés industriels actuels tels que l'extrusion et l'injection moulage. La méthode d'intercalation à l'état fondu permet l'utilisation de polymères qui ont été au par avant non adapté à la polymérisation in-situ ou à l'intercalation en solution.

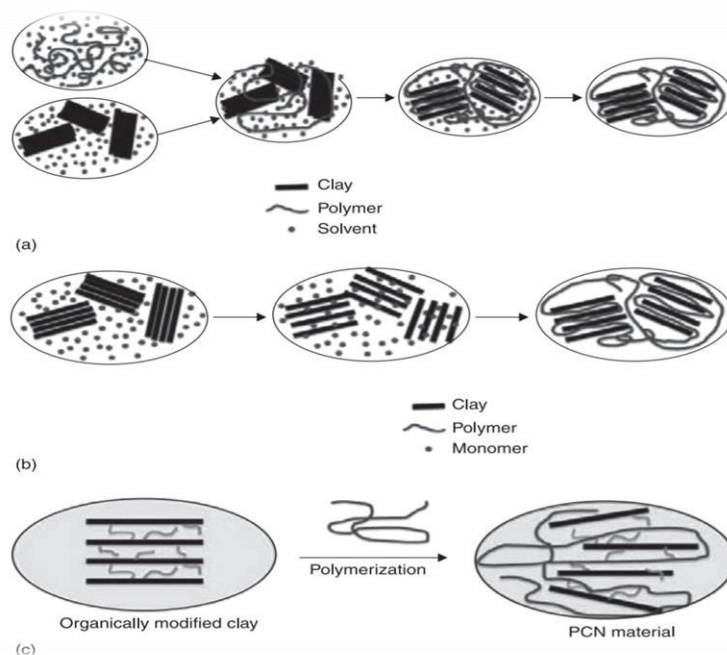


Figure I.9: Représentation schématique d'un matériau nanocomposite polymère/argile obtenu par: l'intercalation du polymère en solution (a) La polymérisation in-situ (b) l'intercalation à l'état fondu (c) [54].

I.5. Nanocomposites à base de polystyrène/argile:

Le PS est un polymère commercial à faible coût d'ingénierie et très utilisé pour la préparation des nanocomposites. Il a reçu une attention considérable du fait de ses nombreuses propriétés.

La qualité de dispersion de l'argile dans les nanocomposites à base de PS étroitement liée à la nature de l'argile, la nature du tensioactif utilisé pour modifier l'argile et la méthode de synthèse. Les argiles les plus utilisées sont la montmorillonite, l'hectorite et la saponite.

Parmi les méthodes de préparation des nanocomposites décrites précédemment [55], la polymérisation in situ est la plus prometteuse pour obtenir des nanocomposites de PS à structure exfoliée. Elle permet l'utilisation de divers solvants et de techniques de polymérisation afin d'accéder à une meilleure dispersion de l'argile à l'intérieure de la matrice polymère.

Le styrène peut être polymérisé par polymérisation radicalaire, cationique ou anionique. La polymérisation peut être conduite en masse, en solution, en suspension ou en émulsion.

Le choix du tensioactif utilisé pour modifier l'argile est très important. Des chaînes alkyles ou des groupements aromatiques permettent d'augmenter l'espace intercouche.

Plusieurs travaux sont décrits dans la littérature portant sur l'utilisation de différents types de tensioactifs pour la préparation de nanocomposites PS-Argile [55].

I.6. Propriétés des nanocomposites de polystyrène:

I.6.1. Propriétés thermiques :

La stabilité thermique des nanocomposites de PS est augmentée par rapport au PS vierge et ce par ajout de faibles quantités d'argiles organiquement modifiées.

Zang et coll. [56] ont décrit la synthèse de trois tensioactifs de type ammonium quaternaires de polystyryle pour la modification de montmorillonite. L'argile modifiée par réaction avec le chlorométhyl polystyrène donne les nanocomposites les plus stables thermiquement.

Essawy et coll [57] ont observé que les nanocomposites PS-argile modifiés avec le chlorure de cetylpyridinium étaient stables au delà de 400°C comparativement au PS et aux nanocomposites à base de PS- argile modifiée par le CTAB. Uthirakumar et coll [58] ont montré une augmentation de la température de début de dégradation de près de 35°C par l'ajout de 1% poids d'argile. Chen et coll. ont observé l'augmentation de cette température de 11°C par addition de 5% poids d'argile modifiée par le CTAB.

Certains auteurs ont également étudié l'effet du mode de préparation des nanocomposites PS sur leurs propriétés thermiques. Chigwada et coll. ont observé que la stabilité thermique du PS était améliorée lorsque l'argile modifiée était ajouté au cours d'une polymérisation en masse comparativement à la méthode de mélange à l'état fondu [55].

D'autres auteurs ont montré que l'addition de l'argile certes augmente la température de début de dégradation, mais n'a aucun effet sur le processus de dégradation thermique. Giannakas et coll, ont étudié l'effet de différents solvants sur la stabilité thermique des nanocomposites [55]. Ils ont montré que les résultats d'ATG indiquent une amélioration dans la stabilité thermique des nanocomposites PS par rapport au polymère vierge. Cette amélioration est plus répandue pour les nanocomposites préparés avec du tétrachlorure de carbone comme solvant.

I.6.2. Propriétés rhéologiques:

Très peu de travaux ont été menés sur la rhéologie des systèmes nanocomposites PS-argile. Dazhu et coll, ont étudié en détail les propriétés rhéologiques de ces matériaux préparés avec une argile modifiée organiquement et ce en évaluant l'énergie d'activation du PS contenant des quantités variables d'argile à différentes vitesses de traverse (0,06 à 20 cm / min).

Aucune tendance évidente n'a pu être mise en évidence. Ils ont également étudié l'indice de comportement à l'écoulement à des températures différentes pour divers nanocomposites et ont observé une diminution de cet indice lors de l'augmentation de la quantité d'argile organique qui peut s'expliquer par le stress causé dans la matrice par ajout de nanocharges [55].

I.6.3. Perméabilités à l'eau et à l'oxygène:

Plusieurs études ont porté sur le rôle de différents types de nanocharges sur les propriétés barrière du PS. Giannakas et coll. ont conclu que les nanocomposites PS étaient aptes à réduire de 23-54% et de 15-44% la perméabilité de PS à l'eau lorsqu'il est préparé avec le CCl_4 et le CHCl_3 respectivement.

Ils ont également démontré que la perméabilité à l'eau diminue avec l'augmentation du contenu en argile. Les meilleures propriétés barrière ont été observées pour le nanocomposite PS-argile préparé avec 10% d'une argile modifiée avec le CTAB à une concentration égale à 3 fois la CEC [55].

I.7. Polymérisation:

Elle désigne la réaction chimique procédé par lesquels des petites molécules réagissent entre elles pour former des molécules de masses molaires plus élevées. Les molécules initiales peuvent être des monomères ou des pré-polymères; la synthèse conduit à des polymères.

En général, en présence de réactifs et de catalyseurs, et sous l'action de la chaleur et de la pression, il se forme des chaînes macromoléculaires constituées de motifs de répétition identiques (homopolymère) ou différents (copolymère), liés de façon covalente [19].

a) Polymérisation radicalaire:

C'est un processus de polymérisation en chaîne qui, comme son nom l'indique, fait intervenir comme espèce active des radicaux. Elle fait intervenir des réactions d'amorçage, de propagation, de terminaison et de transfert de chaîne [19].

Amorçage :

Étape 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 [59].

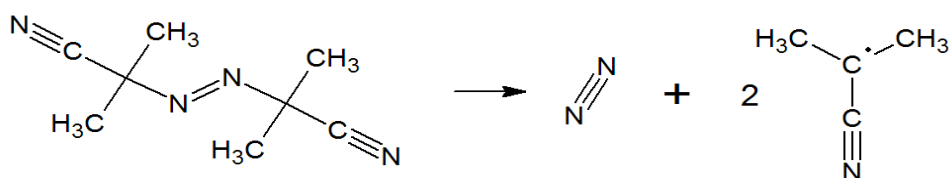


Schéma I.1: Décomposition thermique de l'AIBN.

L'efficacité de l'amorceur varie en fonction de la concentration en monomère dans le milieu de polymérisation. Ainsi, dans le cas de la polymérisation du styrène par l'AIBN, l'efficacité de l'amorceur varie de 0.25 environ pour une concentration en monomère de l'ordre de 0.1 mol/l à une valeur légèrement supérieure à 0.6 en masse. D'une manière générale, l'efficacité de l'amorceur est située entre 0.3 et 0.8.

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 [19].



Avec : $m = n + 1$.

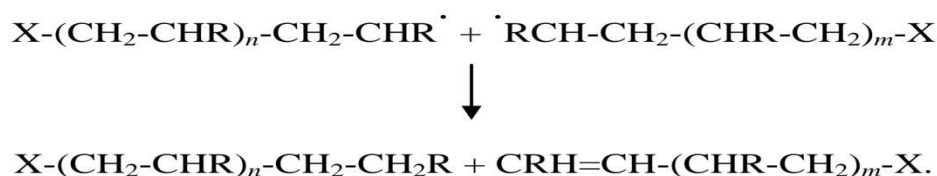
Terminaison :

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 [19] :



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.

b) Cas d'une réaction de transfert radicalaire par polymérisation d'un monomère sur un support greffé :

Les travaux [60] portent sur la polymérisation par voie radicalaire du styrène sur une surface argileuse préalablement greffée par un silane porteur d'une fonction thiol, comme le montre le schéma I.2.

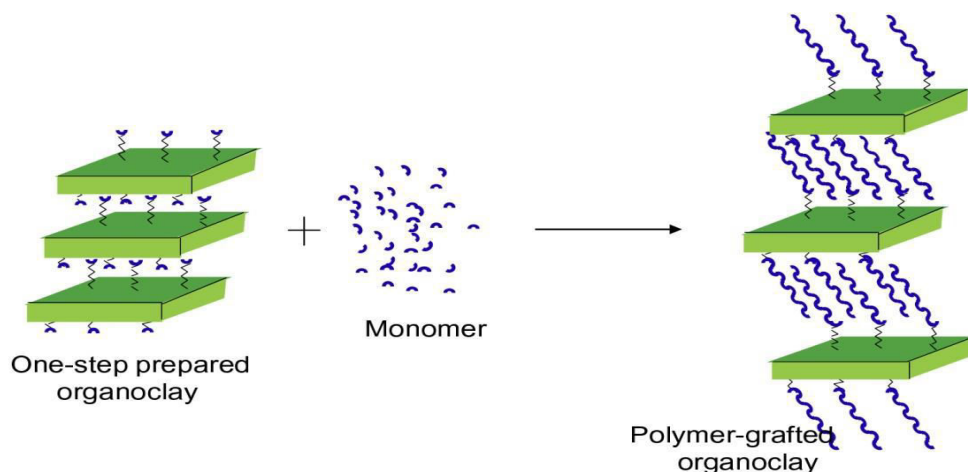


Schéma I.2: Gréffage par polymérisation d'un monomère sur un support argileux organiquement modifié.

c) Mécanisme réactionnel :

Le mécanisme réactionnel présenté sur le schéma I.3 décrit bien les étapes suivies de la polymérisation radicalaire du styrène sur une surface organomodifiée fonctionnalisée au thiol pour produire des matériaux nanocomposites (hybrides) argile-polymère [60].

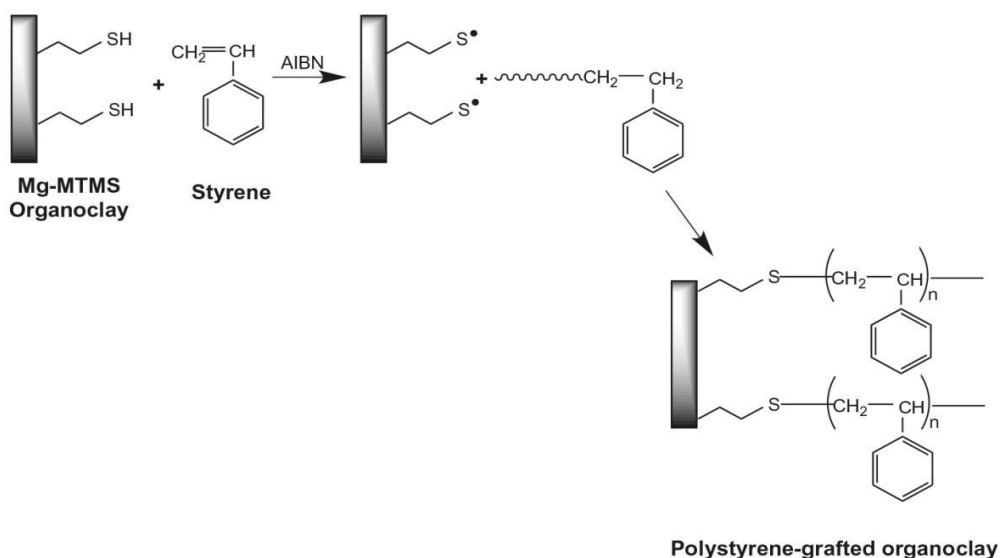


Schéma I.3: Mécanisme réactionnel de la polymérisation radicalaire du styrène sur une argile organiquement modifiée par une fonction thiol.

I.8. Dégreffage:

Le dégreffage est une réaction qui consiste à extraire la partie organique (Silane, (Co) polymère..) de la partie minérale (Argile, silice,..) initialement présents dans un matériaux hybride ou nanocomposite.

Il est bien connu de la littérature [61] que les charpentes siliciques se dissout en présence de l'acide fluorhydrique ou de la soude, comme le montre le schéma I.4. Cette réaction conduit à la dissolution du support qui forme le SiF_4 et le H_2SiF_6 (Schéma I.5).

A partir de cette étude, il est possible d'extraire la ou les parties organiques greffées, ce qui permet de les identifier par la suite via des analyses physico-chimiques.

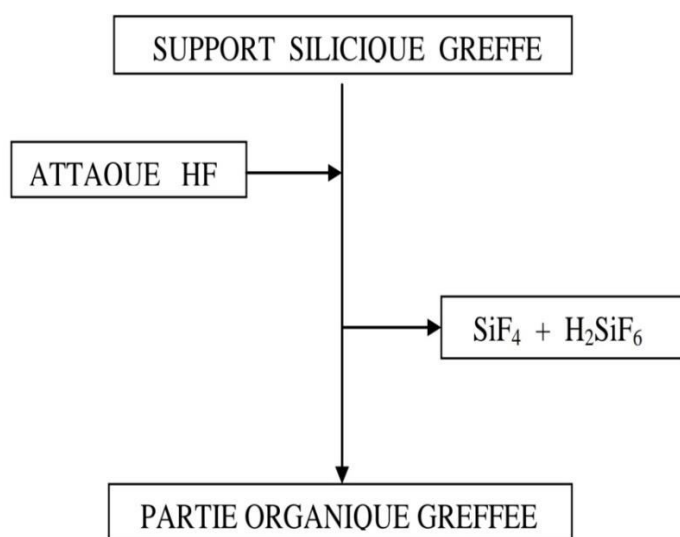


Schéma I.4: Schématisation de l'extraction de la partie organique greffée sur le support silicique.

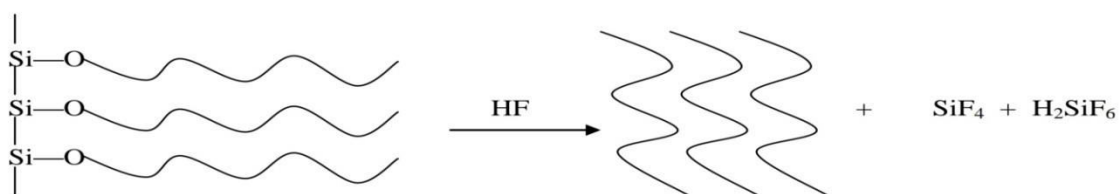


Schéma I.5: Représentation schématique de la réaction de dégreffage.

D'autres travaux, [62] où l'attaque à l'acide fluorhydrique, appelé également fusion alcaline, a été utilisé sur des silices modifiées par des silanes, suivi d'une analyse chromatographique en phase gazeuse, dans le but de déterminer la quantité voire la nature du silane fixé sur le support. Dans ce cas, la silice passe à l'état d'acide fluorosilicique qui reste en

phase aqueuse. Le silane greffé est recueilli dans une phase organique (héptane) sous forme de fluorosilane $F_n-Si(R)_{3-n}(R')$ qui est dosé par chromatographie, après étalonnage.

Nous avons inspiré de cette méthode pour attaquer par l'acide fluorhydrique les deux matériaux hybrides organominéraux que nous avons synthétisés. Les produits récupérés après dissolution ont été analysés par IRTF et identifiés et dont les résultats sont détaillés dans le chapitre III. Le but essentiel de cette technique est de vérifier que le greffage a bien eu lieu.

I.9. Caractérisation Physico-Chimiques :

I.9.1. Analyse élémentaire fluorescence X :

C'est une technique d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous forme de rayons X ; c'est la fluorescence X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments [19].

Cette technique a été utilisée [63] pour la détermination de la composition chimique d'une bentonite de Shandong (Chine) et qui a révélée l'existence de presque 89% de smectite ainsi que quelques traces de Calcite, Quartz, et Fledpath. Les compositions centésimales des éléments en forme oxydés de ce minéral, sont exposées dans le tableau I.3.

Tableau I.3: *Composition chimique d'une bentonite de Shandong (Chine).*

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O
Compositions %	60.08	13.42	2.46	2.45	2.20	1.93	0.41

I.9.2. La diffraction des rayons X :

Cette technique est basée sur la mesure des angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et de rayonnement incident par la loi de Bragg [19] :

$$2d_{hkl} \sin\Theta = k\lambda$$

Avec :

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda=1,5418$ nm).

Θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

d_{hkl} : La distance inter réticulaire des familles des plans hkl.

La DRX est une analyse universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Elle permet également dans le cas des structures lamellaires, le calcul des distances interfoliaires d_{001} à partir de cette loi de Bragg.

Les tableaux I.4 et I.5, regroupent respectivement les principales raies possibles, obtenues par DRX, des minéraux argileux et non argileux du nord-ouest Algérien [19].

Tableau I.4: Principales raies obtenues par DRX des minéraux argileux de Maghnia (a) et de Mostaganem (b).

(a)	d_{001} (Å)			
Montmorillonite	14.1	4.46	2.98	2.52
Illite	10.0	5.00	/	/
Kaolinite	9.96	5.00	/	/
(b)	d_{001} (Å)			
Montmorillonite	15.0	6.74	4.47	2.56
Illite	9.96	5.00	/	/
Kaolinite	/	/	/	/

Tableau I.5: Principales raies obtenues par DRX des minéraux non argileux de Maghnia (a) et de Mostaganem (b).

(a)	d_{001} (Å)			
Quartz	4.25	3.34	2.45	2.28
Feldspath	3.77	3.45	3.21	3.18
Dolomite	/	/	/	/
Cristobalite	/	/	/	/
(b)	d_{001} (Å)			
Quartz	4.25	3.34	2.29	/
Feldspath	3.75	3.36	3.42	3.21
Dolomite	2.88	/	/	/
Cristobalite	3.86	3.02	2.48	2.29

I.9.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier:

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier permet de compléter les résultats obtenus par DRX. Elle enseigne également sur la substitution pouvant exister dans les divers échantillons. Cette technique nous permet également l'évaluation qualitative des modifications surfaciques des supports argileux [19].

Dans de nombreuses études sur les argiles (montmorillonites pures, échangées par des cations, intrcalées par des alkylammoniums, greffées par des silanes et matériaux hybrides montmorillonites-polymères), les auteurs ont eu recours à des analyses IRTF pour mettre en évidence tout changement résultant de modifications apportées. A. Magdalena et B. Tomasz [64], lors de leur étude de la structure de la bentonite modifiée par des surfactants, ont pu mettre en évidence par IRTF la présence de bandes caractéristiques de cette bentonite (montmorillonite), à savoir celles localisées à 3629 cm^{-1} , (3447 et 1643) cm^{-1} , (1089 , 1043 , 468) cm^{-1} , 522 cm^{-1} , 919 cm^{-1} et (795 et 625) cm^{-1} attribuées respectivement à la vibrations structural des groupes OH des silanols, vibrations des molécules d'eau d'hydratation H-O-H, vibrations des Si-O-Si, vibrations des Si-O-Al, déformations Al-Al-O et vibrations des Si-O.

Des analyses IRTF faites sur une montmorillonite sodique [65], ont montré l'augmentation des intensités des bandes situées à 3416 cm^{-1} et 1636 cm^{-1} attribuées respectivement aux molécules d'eau interlamellaires par rapport à la montmorillonite pure, cette augmentation est causée par la présence du sodium possédant un degré de solvation élevé.

D'autres travaux [60] ont soumis leurs échantillons (argile greffée par le triéthoxysilylpropanethiol et le nanocomposite argile greffée/PS) a des tests IRTF, (Figure I.10) où ils ont pu remarquer la présence de la bande à 2548 cm^{-1} attribuée à la fonction thiol (S-H) et sa disparition sur le celui du nanocomposite, prouvant que la polymérisation entre le silane et le styrène (-S-CH₂-) a bien eu lieu.

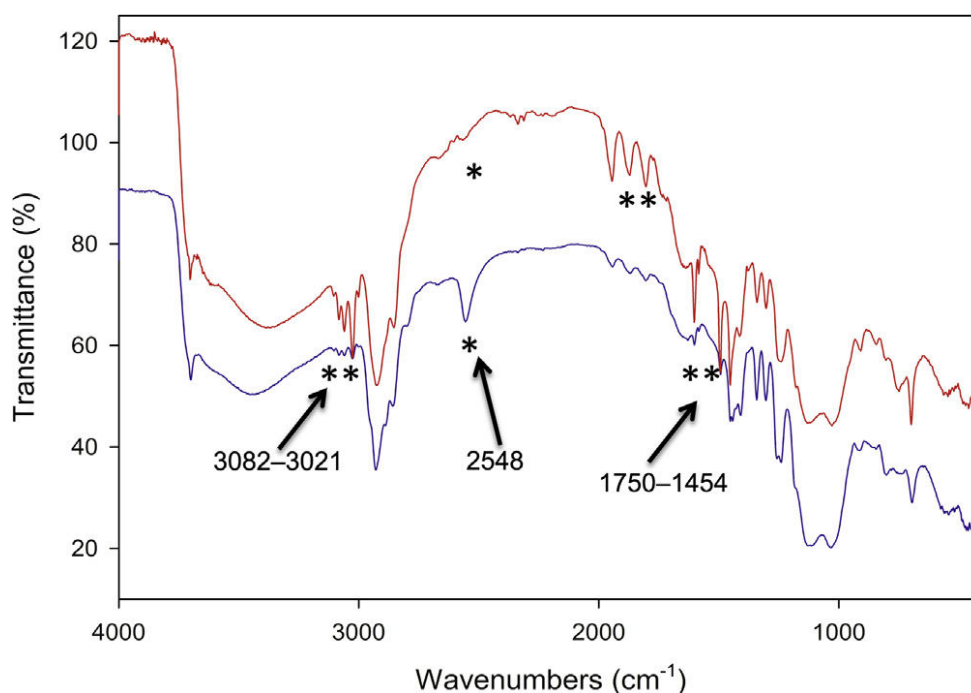


Figure I.10: Spectre IRTF de l'argile-SH (bleu) et du nanocomposite argile/PS (rouge).

Une synthèse d'un nanocomposite [66] formé de montmorillonite (préalablement greffée par un silane Triméthoxysilylpropylméthacrylate / PS) a été réalisée, et dont le spectre IRTF du matériau greffé a révélé la présence des bandes 1715 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} attribuée respectivement à C=O et C=C du silane, confirmant ainsi la réaction du greffage.

D'autres études [67] ont également prouvés par IRTF, (pendant la synthèse d'un matériau hybride nanocomposite, argile greffée/PS) la présence du groupement C=O du méthacrylate à 1723.9 cm^{-1} lors de la réaction du greffage et la présence sur le spectre du nanocomposite des bandes à $(3027.6\text{ et }2914)\text{ cm}^{-1}$, $(1602.6\text{ et }1449.1)\text{ cm}^{-1}$ attribuées respectivement aux C-H et C=C aromatiques du PS, avec réapparition de la bande C=O sur ce même spectre.

I.9.4. Analyse thermogravimétrique:

L'analyse thermogravimétrique ATG est technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à des variations de température. Une telle analyse suppose une bonne précision de la masse, du temps et de la température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes (DTG) montre à quels points ces variations sont les plus importantes.

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité

absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants, le comportement des argiles à des plages de températures bien définies, leurs stabilités thermiques et leurs hydrophobie quand elles sont modifiées organiquement par des surfactants ou greffées par des alcoxysilanes. Pour cela, l'appareil doit disposer d'une balance de grande précision, où l'échantillon de quelques mg est placé dans un creuset sur la canne de mesure, qui doit être placée dans un four dans lequel circule un gaz de balayage (azote, argon, air, oxygène, etc...) [19].

CHAPITRE II
MATERIALS ET METHODES

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

Le protocole expérimental qui va être détaillé dans ce chapitre décrit la préparation de différents échantillons ainsi que le matériel utilisé à savoir :

- Purification de l'argile brute issue du gisement de Maghnia (MAGHNITE), notée Mte.
- Sodification de la Mte, notée Mte-Na.
- Synthèse du premier matériau hybride, par polymérisation du styrène sur la Mte, notée Mte-PS.
- Dégreffage par attaque HF de la Mte-PS.
- Synthèse du deuxième matériau hybride, par polymérisation du styrène sur la Mte-Na, notée Mte-Na-PS.
- Dégreffage par attaque HF de la Mte-Na-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 pour purification et élimination de toutes matières organiques, puis séchée dans une étuve à 80°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 noté Mte et qui a été caractérisé par analyse élémentaire FRX, DRX et IRTF.

II.1.2. La sodification de l'argile purifiée:

a) Mode opératoire:

Une quantité adéquate de Mte est mis en contact avec une solution de NaCl (1M). Le contact est répété 3 à 4 fois pour un meilleur échange d'ions. Le mélange est agité pendant 20 minutes, (figure II.2). On filtre sur un verre fritté et on procède à plusieurs lavages à l'eau distillée jusqu'à pH neutre (Figure II.1). On vérifie qu'il n'ya plus de chlore, en ajoutant une goutte d'AgNO₃ à quelques gouttes du filtrat passé sur filtre plissé (Figure II.3). L'absence de précipité blanc (AgCl) en est la confirmation [68]. La partie minérale est récupérée par

centrifugation (4000 tr/min, pendant 30 min), séchée dans une étuve à 80°C pendant 24 heures, broyée dans un mortier pour homogénéisation des particules.

L'échantillon récupérée est la Mte-Na, qui a été caractérisée par analyse élémentaire FRX, DRX et IRTF.

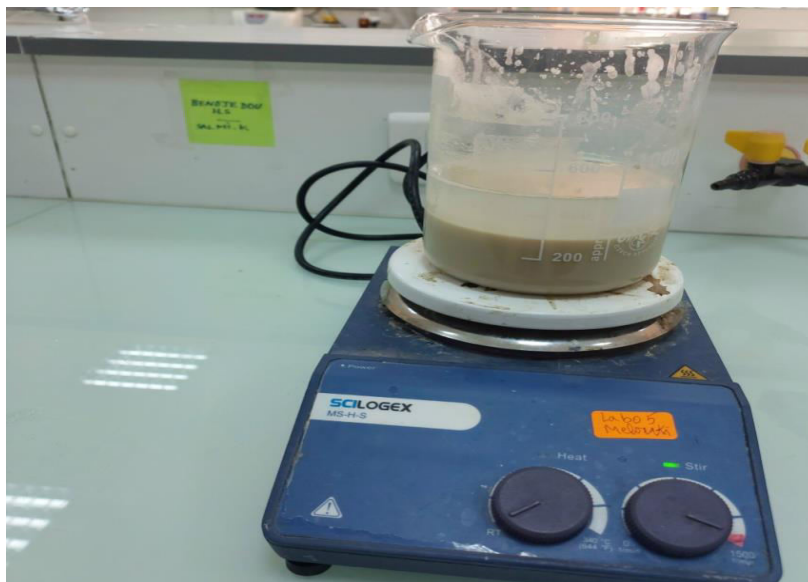


Figure II.1: Préparation de l'argile sodique.

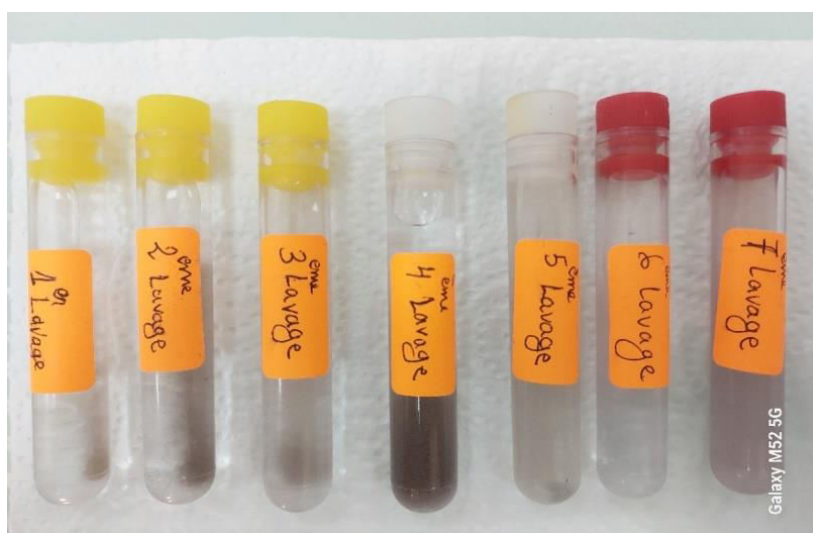


Figure II.2: lavage à l'eau distillée jusqu'à pH neutre.



Figure II.3: La vérification de l'absence du chlore se fait par ajout d'une goutte d' AgNO_3 à chaque eau de lavage.

b) Illustration schématique:

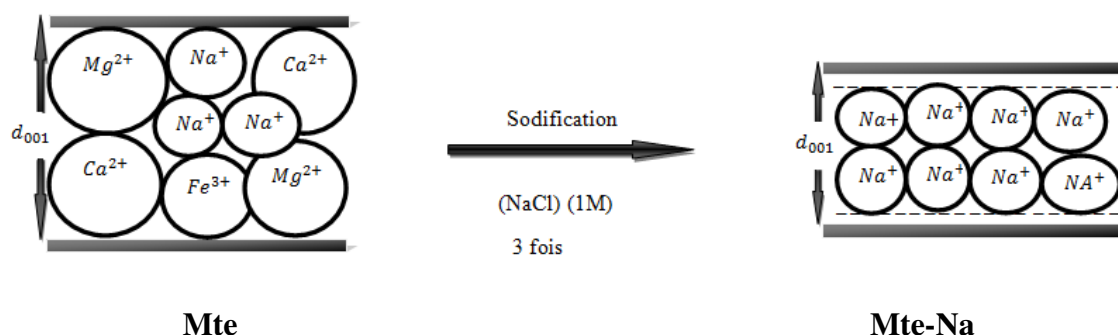


Schéma II.1: Illustration schématique de sodification de la Mte.

II.1.3. Synthèse du premier matériau hybride, par polymérisation du styrène sur la Mte :

a) Mode opératoire :

On introduit 10 g de Mte dans un ballon de 250 ml à deux tubulures et on ajoute par une seringue 30 ml de toluène, on laisse le mélange agité pendant 5 minutes. Après on ajoute 15ml de styrène et une quantité d'AIBN (avec un rapport $[\text{styrène}] / [\text{AIBN}] = 100$). On place le système sous agitation et à température de 60 à 70°C pendant 6 heures et sous un milieu inerte N_2 , l'échantillon est récupéré par centrifugation (4000 tr/min, pendant 30 min), séché à l'étuve (80°C, 24 heures), broyée dans un mortier.

La poudre récupérée (Mte-PS), qui a été testée par l'analyse élémentaire CHN (Dosage du Carbone), DRX et IRTF.



Figure II.4: Montage de la manipulation de polymérisation du styrène sur la Mte.

II.1.4. Dégreffage par attaque HF de la Mte-PS :

a) Principe :

Cette technique consiste à attaquer le Mte-PS par de l'acide fluorhydrique (HF) dans le but de faire dissoudre la charpente silicique se trouvant dans ce matériau et de récupérer la partie organique initialement greffé.

b) Mode opératoire :

1g de Mte-PS est mis dans un récipient en téflon muni d'un bouchon hermétique, on ajoute 10 ml d'une solution de HF à 40%. Le récipient est mis dans l'étuve (24h à 50°C). 20 ml de toluène sont ajoutés par la suite, le tout est maintenu sous agitation à l'aide d'un barreau magnétique pendant 1h à température ambiante. On ajoute 20 ml d'acide borique (4% en poids) pour neutraliser le HF restant. Le polymère est récupéré par précipitation dans le méthanol après filtration, ce dernier a subi le test d'analyse d'IRTF.

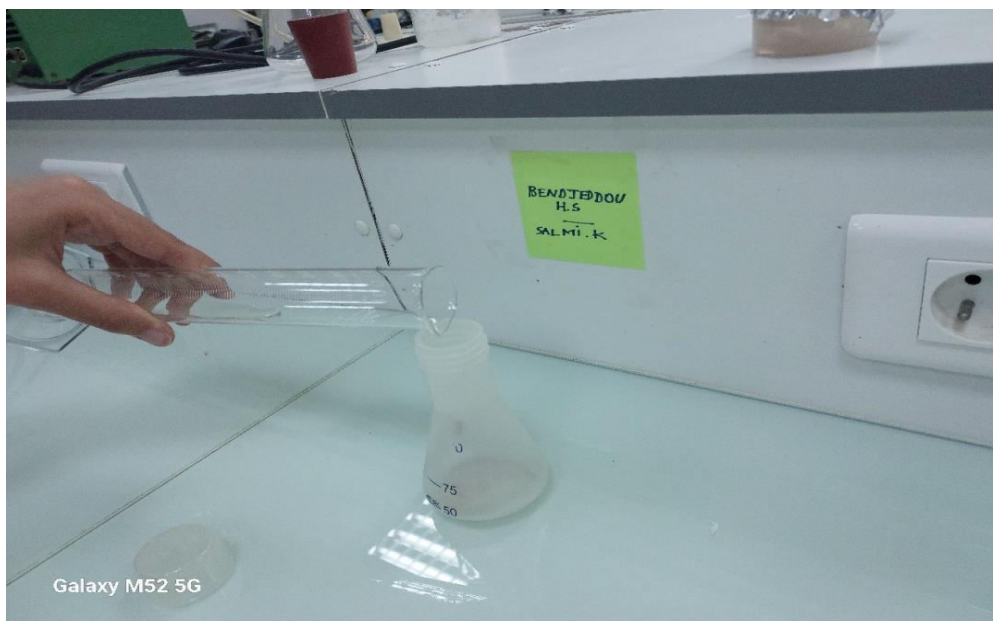


Figure II.5: Dégreffage par HF du Mte-PS.

II.1.5. Synthèse du deuxième matériau hybride par polymérisation du styrène sur la Mte-Na:

a) Mode opératoire :

On introduit 2.3 g de Mte-Na dans un ballon de 250 ml à deux tubulures et on ajoute une seringue 105 ml de toluène, on laisse le mélange agité pendant 5 minutes. Après on ajoute 65ml de styrène et une quantité d'AIBN (avec un rapport $[\text{styrène}] / [\text{AIBN}] = 100$). On place le système sous agitation et à température de 60 à 70°C pendant 6 heures et sous un milieu inerte N_2 , l'échantillon est récupéré par centrifugation (4000 tr/min, pendant 30 min), séché à l'étuve (80°C, 24 heures), broyée dans un mortier. L'échantillon récupéré (Mte-Na-PS) a été caractérisée par l'analyse élémentaire CHN (Dosage du Carbone), DRX et IRTF.

II.1.6. Dégreffage par attaque HF de la Mte-Na-PS :

Le principe et le mode opératoire de cette technique sont tout à fait similaires à ceux adoptés pour le Mte-PS, l'échantillon obtenu a subi le test d'analyse d'IRTF.

II.2. Analyses physico-chimiques:

II.2.1. Analyses élémentaires:

a) Analyses élémentaires par fluorescence X:

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

b) 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. DRX:

a) Principe:

La détermination de l'angle de diffraction 2Θ permet de calculer la distance basale d_{001} en Å à partir de la loi de Bragg :

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

Où :

λ : Longueur d'onde du rayonnement X en (Å) utilisé dans l'expérience de diffraction.

Θ : Angle de diffraction mesuré ou angle de Bragg.

Cette technique peut nous informer également 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 diffractomètre X'Pert Software) en utilisant la raie $\text{Cu-K}\alpha$ de longueur d'onde (1.54186 \AA), et 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 le dépouillement des résultats.

L'enregistrement des résultats a été effectué sur le domaine angulaire 3° et 80° (valeurs de 2Θ), nous avons utilisé un pas de 0.02° et un temps de comptage par pas égal à 1.05 seconde (figure II.6).



Figure II.6: *Diffractomètre Philips X'Pert Software.*

II.2.3. IRTF:

a) Préparation des échantillons:

La méthode de préparation consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons avec du KBr [69] (Figure II.7). Cette technique doit être utilisée avec précaution car elle est susceptible de modifier les vibrations des hydroxyles [70]. L'échantillon est finement broyé.

On broie ainsi intimement 297 mg de KBr pur et sec avec 3 mg de produit solide. Ce mélange est comprimé sous vide (8 tonnes/cm^2) à température ambiante. On obtient une pastille solide transparente, qui sera fixée sur une cellule. Cette dernière doit être placée sur le trajet du faisceau.



Figure II.7: Presse pour préparation de pastille KBr.

b) Appareillage:

Les spectres IRTF de transmission et de réflexion sont enregistrés sur un appareil de marque (Shimadzu FTIR 830 spectro-photometer) sur un étendu spectral compris entre 4000 et 400 cm^{-1} (Figure II.8).



Figure II.8: Spectrophotomètre Shimadzu FTIR 830.

II.3. Conclusion :

Les modes opératoires ainsi que les analyses physico-chimiques précitées sont réalisables à condition que tous les facteurs favorables soient réunis, parmi eux, on peut citer la bonne préparation des échantillons (lavage, séchage, centrifugation, etc.....).

La discussion de tous les résultats obtenus fera l'objet de notre troisième chapitre.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISSCUTIONS

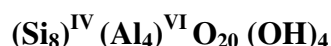
CHAPITRE III

RESULTATS ET DISSCUTIONS

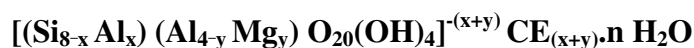
III.1. Analyse élémentaire par FRX:

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

La formule générale structurale est :



La formule idéale d'une maille unitaire suit :



Les résultats de l'analyse élémentaire fais sur l'argile brute sont donnés en pourcentage massique dans le tableau III.1.

Tableau III.1: *Résultat de l'analyse élémentaire de la 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
Teneurs (%)	56.03	16.98	3.22	1.88	5.11	0.33	1.21	1.77

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

Masse moléculaire de SiO₂ = 60g

Masse atomique de Si = 28g

Masse atomique de O = 16g

$$m_{\text{SiO}_2} / M_{\text{SiO}_2} = m_{\text{Si}} / M_{\text{Si}}$$

$$\Rightarrow m_{\text{Si}} = (M_{\text{Si}} \cdot m_{\text{SiO}_2}) / M_{\text{SiO}_2} = (28 \times 56.03) / 60 = 26.14\text{g}$$

$$[m_{\text{Si}} = 26.14 \text{ et } m_{\text{O}} = 29.89]$$

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. 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 interfoliaires.

Tableau III.2: *Composition chimique de la Mte.*

Eléments	(%) des Composés	Masse Moléculaire	Masse Atomique	(%) des éléments	Nombre d'atomes
Si	SiO₂= 56.03	SiO ₂ =60	Si=28	Si: 26.14 O: 29.89	Si: 0.93 O: 1.86
Al	Al₂O₃=16.98	Al ₂ O ₃ = 102	Al=27	Al: 8.98 O: 8.00	Al: 0.33 O: 0.5
Fe	Fe₂O₃= 3.22	Fe ₂ O ₃ = 160	Fe=56	Fe: 2.25 O: 0.97	Fe: 0.04 O: 0.06
Ca	CaO= 1.88	CaO = 56	Ca=40	Ca: 1.34 O: 0.54	Ca: 0.03 O: 0.03
Mg	MgO= 5.11	MgO = 40,3	Mg=24,3	Mg: 3.08 O: 2.03	Mg: 0.12 O: 0.12
S	SO₃= 0.33	SO ₃ = 80	S=32	S: 0.13 O: 0.20	S: 0.004 O: 0.012
K	K₂O= 1.21	K ₂ O = 94	K=39	K: 1.004 O: 0.20	K: 0.025 O: 0.012
Na	Na₂O= 1.77	Na ₂ O = 62	Na=23	Na: 1.31 O: 0.46	Na: 0.05 O: 0.02

$$\begin{aligned} \text{Donc le nombre d'atomes d'oxygène} &= O_{(\text{SiO}_2)} + O_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} + O_{(\text{MgO})} \\ &= 1,86 + 0,5 + 0,12 = 2,48. \end{aligned}$$

Pour : 0,93 Si \rightarrow 2,48 atomes d'oxygène

$$1 \text{ Si} \rightarrow [2,48 / 0,93] = 2,66 \text{ atomes d'oxygène}$$

$$8 \text{ Si} \rightarrow 2,66 \times 8 = 21,28 \approx 22 \text{ atomes d'oxygène}$$

Donc le nombre d'atomes d'oxygène = **22**

Calcul du nombre d'atomes de Mg :

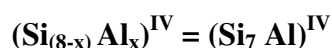
Pour : 0,93 Si \rightarrow 0,12 atomes de Mg

$$1 \text{ Si} \rightarrow [0,12 / 0,93] = 0,12 \text{ atomes de Mg}$$

$$8 \text{ Si} \rightarrow 0,12 \times 8 = 0,96 \approx 1 \text{ atome de Mg}$$

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**

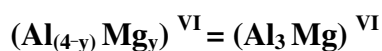
Le nombre total d'Al dans une maille de la montmorillonite est déterminé comme suit :

Pour : 0,93 Si \rightarrow 0,36 atomes d'Al

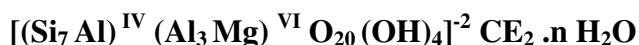
$$1 \text{ Si} \rightarrow [0,36 / 0,93] = 0,38 \text{ atomes d'Al}$$

$$8 \text{ Si} \rightarrow 0,38 \times 8 = 3,04 \approx 3 \text{ atomes d'Al}$$

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 Mte-Na:

Les résultats des différentes compositions chimiques centésimales en formes oxydées des deux types d'échantillons à savoir : La Mte et la Mte-Na, sont regroupés dans le tableau III.3.

Le tableau III.4, donne le calcul des teneurs en % des éléments chimiques présents dans ces derniers.

Tableau III.3: Résultats des analyses élémentaires en formes oxydées

Teneurs en (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
Mte	56.03	16.98	3.22	<u>1.88</u>	<u>5.11</u>	0.33	1.21	1.77
Mte-Na	55.98	17.11	2.68	<u>0.77</u>	<u>3.03</u>	0.29	1.00	2.96

Tableau III.4: Calculs des teneurs en % des éléments chimiques présents dans la Mte et la Mte-Na

Teneurs des éléments (%)	Si	Al	Fe	Ca	Mg	S	K	Na
Mte	26.14	8.98	2.25	<u>1.34</u>	<u>3.08</u>	0.13	1.04	1.31
Mte-Na	26.12	9.05	1.87	<u>0.55</u>	<u>1.82</u>	0.11	0.82	2.19

III.1.3. Calcul des rapports atomiques [Cations/Si] avant et après sodification:

A fin de mieux évaluer l'échange cationique avec le sodium dans Mt-Na par rapport à Mte et pour mieux connaître la nature des cations ayant été substitués lors l'échange, nous avons opté pour le calcul des rapports [Cation / Si] avant et après chaque sodification. Les résultats correspondants sont mentionnés dans le tableau III.5.

Tableau III.5: *Rapports atomiques [Cations / Si] avant et après sodification.*

[Cation / Si] %	Al /Si	Fe/Si	Ca/Si	Mg/Si	S/Si	K/Si	Na/Si
Mte	34.35	<u>8.60</u>	<u>5.12</u>	<u>11.78</u>	0.49	3.84	5.01
Mte-Na	34.64	<u>7.15</u>	<u>2.10</u>	<u>6.96</u>	0.42	3.13	8.38

III.1.4. Interprétation des résultats:

Grace aux résultats des analyses élémentaires déterminées par la technique FRX, les compositions de la Mte et la Mte-Na ont pu être déterminées. Il est à noter qu'une comparaison entre l'argile purifiée et la montmorillonite sodique montre qu'il y'a un grand rapprochement entre les deux compositions chimiques, exception faite pour la valeur en teneur de Na qui a passé de 1.31 à 2.19 %, avec une variation équivalente à 67%. Cela veut dire que la montmorillonite est présente dans l'argile purifiée en fort pourcentage, et que le sodium n'a joué que le rôle de cation compensateur. Comme il ya lieu de signaler la diminution plus au moins signifiante des taux de quelques cations mono, bi et trivalent dans la Mte-Na, et qui est dû aux départs de ces cations lors des opérations de purifications et de lavages. Le calcul des rapports [Cation / Si] nous a permis de constater la nette augmentation du rapport [Na/Si] passant de 5.01% à 8.38% après modification. Pour les rapports [Cation/Si] qui ont gardés des valeurs approximativement constantes, on peut dire que ces cations ne représentaient pas des sites d'échanges.

III.2. Analyse élémentaire par CHN:

III.2.1. Taux de C dans la Mte-PS et dans la Mte-Na-PS :

Les résultats des analyses élémentaires par CHN relatifs aux dosages de carbone de la Mte-PS et la Mte-Na-PS sont regroupés dans le tableau III.6.

Tableau III.6: *Résultats des analyses élémentaires par CHN de la Mte-PS et la Mte-Na-PS.*

Echantillons	Mte-PS	Mte-Na-PS
%C	6.55	4.74

III.2.2. Interprétation des résultats :

Les résultats affichés dans le tableau ci-dessus montrent une présence notable du carbone après les deux réactions de polymérisations in-situ du styrène dans l'espace interfolaire de la montmorillonite purifiée et celle qui ayant subi une sodification, estimés respectivement à 6.55% et 4.74%. Il est à signaler que l'échantillon de base a été totalement décarbonaté ($C \approx 0\%$), donc les taux enregistrés par l'analyse CHN sont des hypothèses en faveur d'une réussite des deux réactions de polymérisation en question.

Un autre détail mérite d'être cité est celui des valeurs de ces taux, où en voit nettement que la valeur 6.55% attribuée à la Mte-PS est supérieure à la valeur 4.74% de la Mte-Na-PS. Cela est dû à la présence du sodium dans les galeries de la Mte qui laisse peu d'espace aux chaînes macromoléculaires du PS, contrairement à la Mte purifiée. Ceci peut être confirmé par la suite lors du calcul des deux d_{001} par DRX et par la présence de quelques groupes organiques du polymère par IRTF des deux échantillons précités.

III.3. Analyse par DRX:

III.3.1. Diffractogramme de la Mte:

L'examen de ce diffractogramme montre les différentes raies et phases caractéristiques de la Mte (Figure III.1).

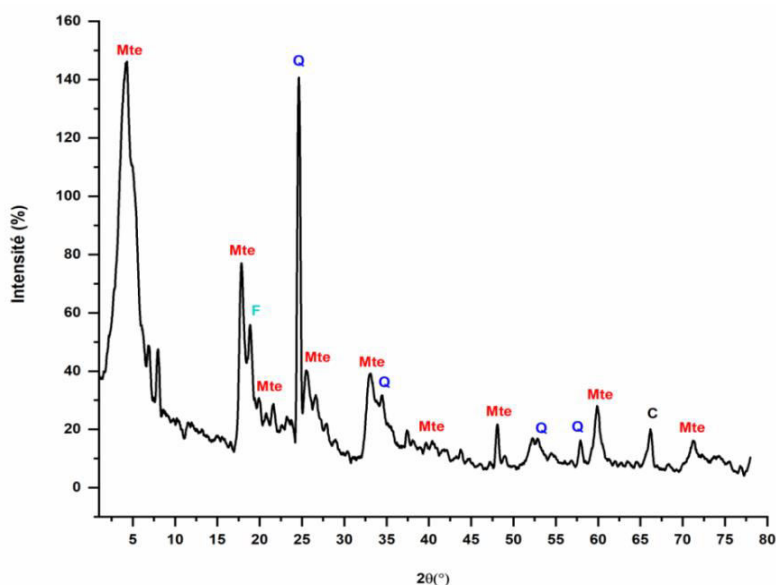


Figure III.1: Diffractogramme de la Mte.

Tableau III.7: Valeurs des différentes raies caractéristiques de la Mte.

N° du Pic →	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13
2Θ	4.25	17.84	18.86	24.62	25.50	33.12	34.44	48.09	52.25	57.92	59.88	66.17	71.21
Θ	2.125	8.92	9.43	12.31	12.75	16.76	17.22	24.04	26.12	28.96	29.94	33.08	35.60
hkl	001	110	/	/	/	006	/	200	/	/	042	/	070
d(nm)	2.08	0.49	0.47	0.36	0.35	0.27	0.26	0.19	0.17	0.16	0.15	0.14	0.13
Nature	Mte	Mte	F	Q	Mte	Mte	Q	Mte	Q	Q	Mte	C	Mte

Mt: Montmorillonite.

Q: Quartz.

F: Feldspath.

C: Cristobalite.

Nous pouvons constater en premier lieu que la Mte a montré plusieurs réflexions dans le domaine angulaire 2Θ (6° - 19°) indiquant la présence de divers cations mono et bivalents hydratés et une prédominance de la montmorillonite (Mte) avec de faibles quantités d'impuretés (minéraux non argileux), composés essentiellement de résidus Feldspathiques et quelques traces de Cristobalites (Tableau III.7).

III.3.2. Diffractogrammes des différents traitements réalisés:

a) Cas de la Mte et la Mte-Na:

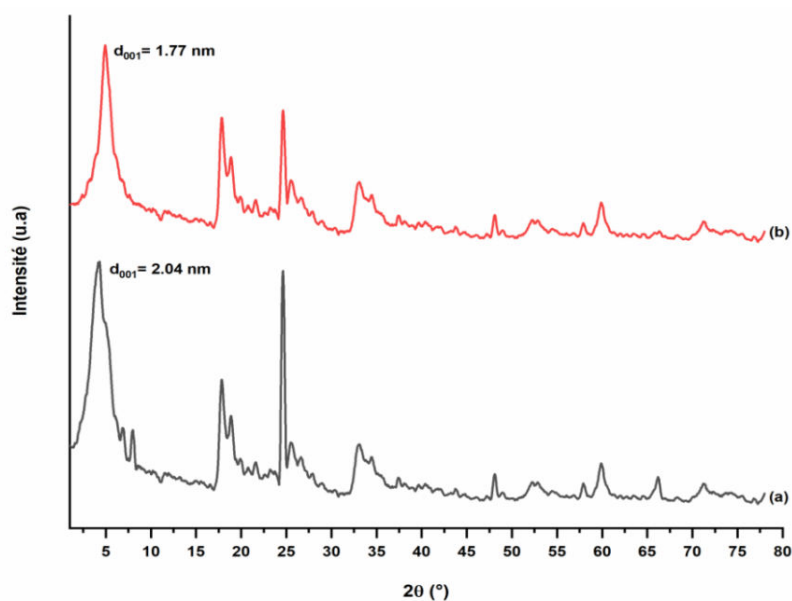


Figure III.2: *Diffractogrammes de la Mte (a) et de la Mte-Na (b).*

Interprétations :

Les diffractogrammes présentés sur la figure III.2, nous montrent clairement la disparition de certains pics présents dans la Mte ($2\theta = 7.98^\circ$) ainsi que la diminution des intensités des pics à $2\theta = 24.62^\circ$ et $2\theta = 66.17^\circ$ attribuées respectivement aux Quartz et Cristobalites, cela est dû aux opérations de lavages et de purifications qu'a subi ce dernier et qui se traduit par le départ l'élimination de la majorité des impuretés initialement présentes, malgré ça les principales raies de la Mte ont été conservées.

La Mte-Na a indiquée à $2\theta = 4.97^\circ$ un $d_{001} = 1.77$ nm, cette réduction de la distance est due principalement à la substitution des cations bivalents Ca^{2+} et Mg^{2+} par le cation monovalent Na^+ .

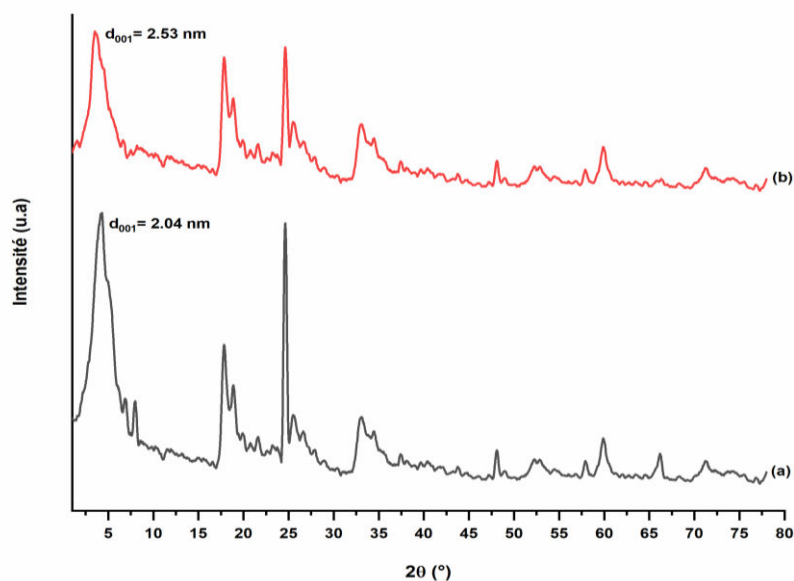
b) Cas de la Mte et la Mte-PS:

Figure III.3: *Diffractogrammes de la Mte (a) et de la Mte-PS (b).*

Interprétations :

Les diffractogrammes présentés sur la figure III.3, nous indiquent clairement que le d_{001} de Mte-PS estimé à 2.53 nm est supérieur à celui de la Mte estimé à 2.04 nm. Cette augmentation signifie que les macromolécules du polymère se sont insérées dans l'espace interfoliaire de la Mte.

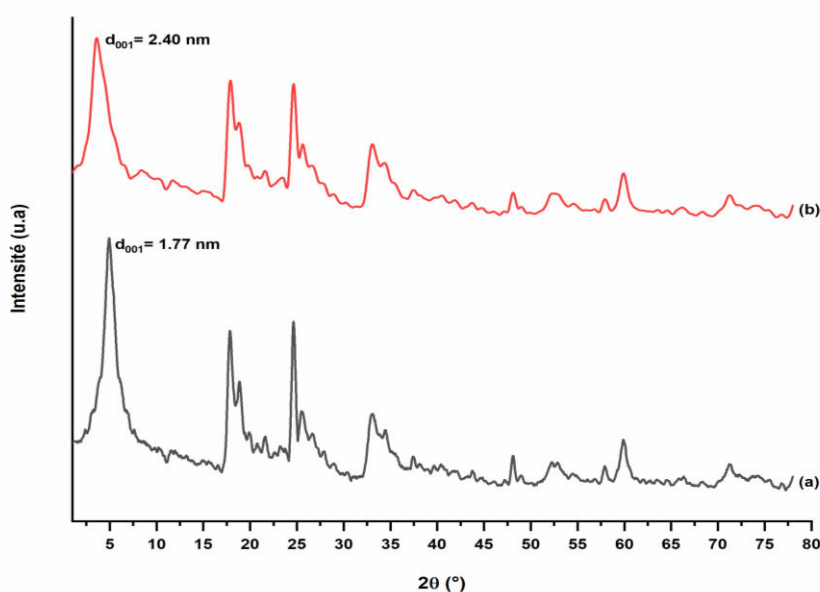
c) Cas de la Mte-Na et la Mte-Na-PS:

Figure III.4: *Diffractogrammes de la Mte-Na (a) et de la Mte-Na-PS (b).*

Interprétations :

Ces deux diffractogrammes (Figure III.4) affichent une légère perte de la cristallinité aux grandes valeurs angulaires dans la Mte-Na-PS, cela pourrait être dû à la présence en intercouches de chaînes macromoléculaires du polymère dans un état amorphe, provoquant une augmentation de la distance interfoliaire à $d_{001} = 2.40$ nm.

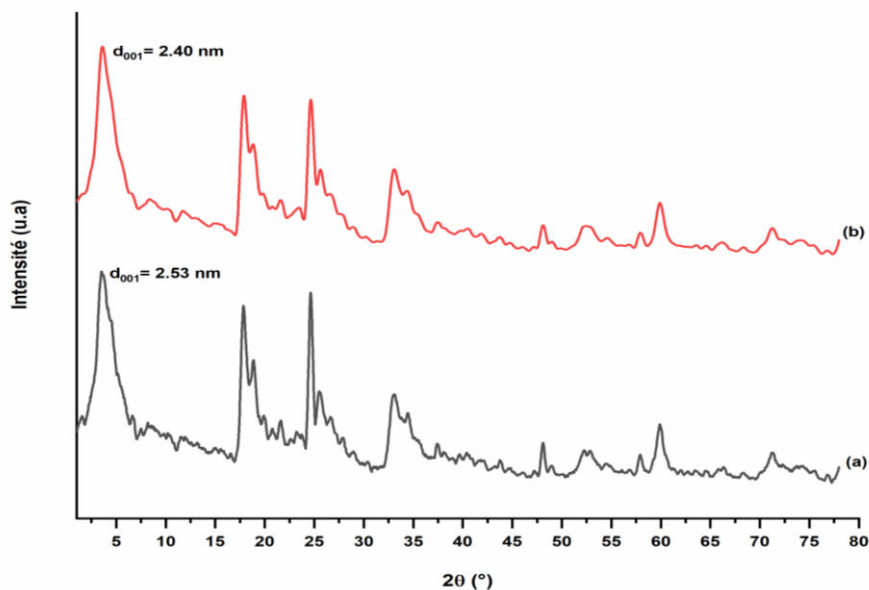
d) Cas de la Mte-PS et la Mte-Na-PS:

Figure III.5: *Diffractogrammes de la Mte-PS (a) et de la Mte-Na-PS (b).*

Interprétations :

Il est à remarquer que le $d_{001} = 2.53$ nm de la Mte-PS est supérieur à $d_{001} = 2.40$ nm de la Mte-Na-PS (Figure III.5), à cause de la présence des cations de sodium liés électrostatiquement avec la charge négative excédentaire du feuillet de la montmorillonite et qui laissent peu d'espace aux chaînes macromoléculaires pour s'insérer dans les galeries du minéral.

III.3.3. Diffractogrammes relatifs à l'ensemble des traitements réalisés :

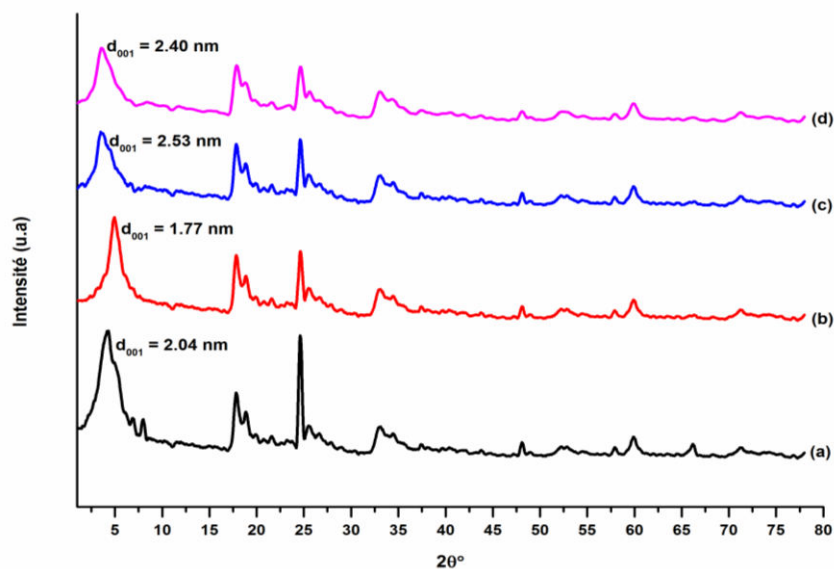


Figure III.6: Diffractogrammes de Mte (a), Mte-Na (b), Mte-PS (c) et Mte-Na-PS (d).

Tableau III.8: Evolution des distances interfoliaires.

Echantillons	Mte	Mte-Na	Mte-PS	Mte-Na-PS
$2\theta^\circ$	4.32	4.97	3.48	3.66
d_{001} (nm)	2.0	1.77	2.53	2.4
Diffractogramme N°	(a)	(b)	(c)	(d)

Remarque :

Cette superposition (figures III.6), nous permet de visualiser :

- Le positionnement du premier pic (valeurs des $2\theta^\circ$) dans chaque type d'échantillon et qui est attribué à la montmorillonite.
- Leur comportement cristallographique.
- Les changements des intensités des différents pics, causés par la nature de chaque traitement.
- Les différents traitements précités ont fait variés évoluer la distance interfoliaire d_{001} , comme il est mentionné dans le (tableau III.8).

III.4. Analyse par IRTF:

III.4.1. IRTF de Mte:

Les résultats de l'analyse par spectroscopie IRTF de Mte sont regroupés dans le tableau III.9 et le spectre correspondant est donné par la figure III.7.

Tableau III.9: *Bandes d'absorptions caractéristiques de la Mte.*

ν (cm^{-1})	Attributions [71]
3625.9	Vibrations OH de constitution
3433	Vibration H-O-H eau adsorbée
1650.9	Déformation H-O-H eau adsorbée
1026.0	Déformation Si-O
779.18	Vibration Mg-Fe-OH
524.60	Vibration Si-O-Al
447.45	Vibration Si-O

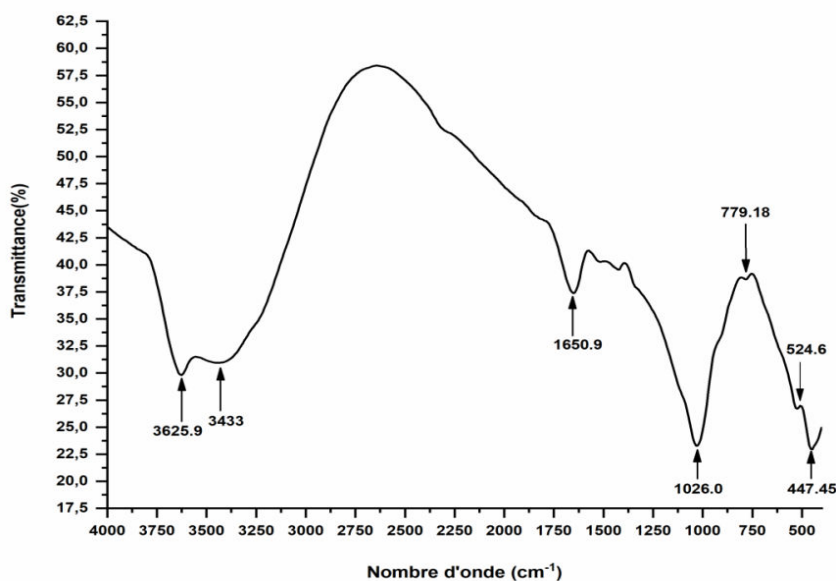


Figure III.7: *Spectre IRTF de Mte.*

Notre spectre de Mte (Figure III.7) comporte plusieurs bandes d'absorption à savoir : 3625.9 cm^{-1} , 3433 cm^{-1} , 1650.9 cm^{-1} attribuées respectivement aux : vibration OH de constitution, vibration H-O-H eau adsorbée, déformation H-O-H eau adsorbée. Le reste des bandes (1026.0 cm^{-1} , 779.18 cm^{-1} , 524.6 cm^{-1} , 447.45 cm^{-1}) attribuées respectivement à

l’empreinte de la charpente alummino-silicate (déformation Si-O, vibration Mg-Fe-OH, vibration Si-O-Al, vibration Si-O) comme il est montré dans le tableau III.9.

III.4.2. Spectres IRTF des différents traitements réalisés :

a) Cas de la Mte et la Mte-Na :

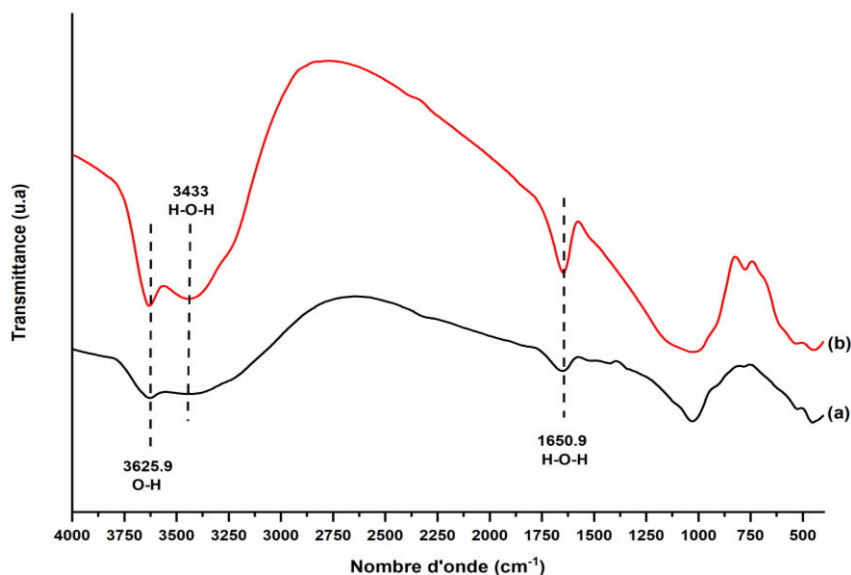


Figure III.8: Spectres IRTF de Mte (a) et Mte-Na (b).

Interprétations :

En comparant le spectre de Mte avec celui de la Mte-Na, (Figure III.8), on peut remarquer l’augmentation des intensités des bandes à 3433 cm^{-1} et 1650.9 cm^{-1} des OH de l’eau d’hydratation, qui est dû à la présence de l’atome de sodium ayant un degré de solvation élevé, (le sodium peut être entouré de 6 à 8 molécules d’eau) [72].

b) Cas de la Mte-PS:

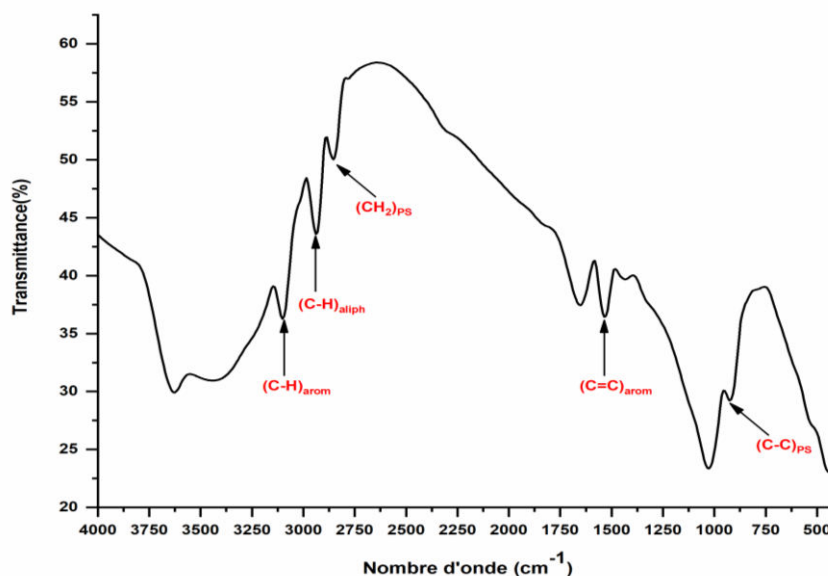


Figure III.9: Spectre IRTF de Mte-PS.

Tableau III.10: Les bandes caractéristiques du PS.

Nos valeurs ν (cm^{-1})	Valeurs théoriques ν (cm^{-1}) [19]	Attributions
3101.32	3039.6	(C-H) _{arom}
2939.31	2931.5	(C-H) _{aliph}
2854.45	2854.4	(CH ₂) _{PS}
1535.23	1596.9	(C=C) _{arom}
925.76	918	(C-C) _{PS}

Interprétations :

La région spectrale exploitable pour l'évaluation qualitative de la polymérisation du styrène se situe dans le domaine 3200 - 1000 cm^{-1} , (Figure III.9). Outre les bandes caractéristiques des argiles précitées, notre spectre fait apparaître d'autres bandes du PS, on peut qualitativement évaluer la polymérisation à partir des bandes situées à 3101.32 cm^{-1} et 1535.23 cm^{-1} , attribuées respectivement à (C-H)_{arom} et (C=C)_{arom} présentes dans les molécules du styrène,

et les bandes à 2939.31 cm^{-1} , 2854.45 cm^{-1} et 925.76 cm^{-1} attribuées respectivement aux groupements $(\text{C-H})_{\text{aliph}}$, $(\text{CH}_2)_{\text{PS}}$ et $(\text{C-C})_{\text{PS}}$ comme il est indiqué dans le tableau III.10.

c) Cas de la Mte-Na-PS:

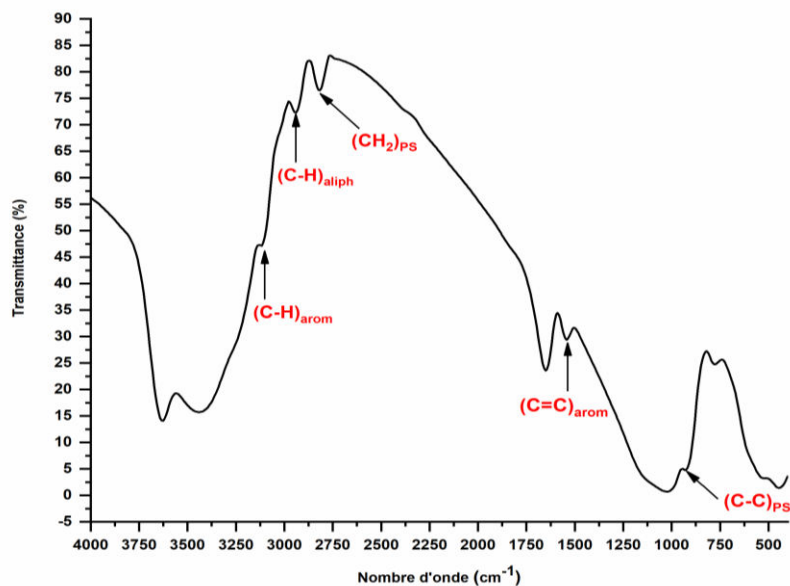


Figure III.10: Spectre IRTF de Mte-Na-PS.

Interprétations :

D'une manière analogue à la Mte-PS, on peut interpréter ce spectre qui fait apparaître les mêmes bandes que celui de la figure III.9.

A fin qu'on puisse faire une comparaison entre ces deux spectres, on a procédé à leur superposition comme il est indiqué sur la figure III.11.

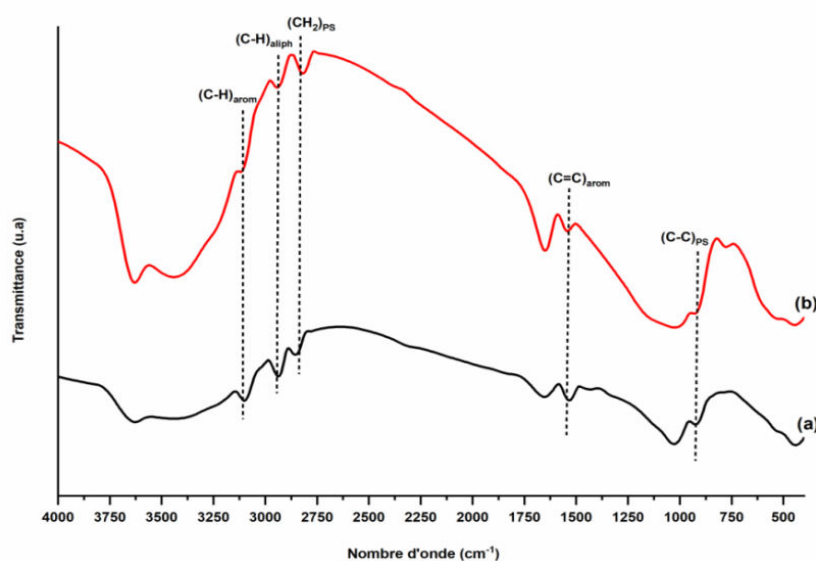


Figure III.11: Spectre IRTF de Mte-PS (a) et Mte-Na-PS (b).

Interprétations :

La superposition dans la figure III.11 nous indiqué une concordance autour les bandes caractéristiques du PS entre Mte-PS et Mte-Na-PS. On peut voir clairement une diminution de l'intensité des bandes attribuées aux (C-H)_{arom}, (C-H)_{aliph}, (CH₂)_{PS}, (C=C)_{arom} et (C-C)_{PS} dans le spectre de Mte-Na-PS par rapport à celles de la Mte-PS et qui est dû à l'encombrement causé par les molécules des Na situées dans le Mte.

III.4.3. Spectres IRTF du polymère récupéré par attaque HF sur Mte-PS et Mte-Na-PS:

a) Cas de la Mte-PS :

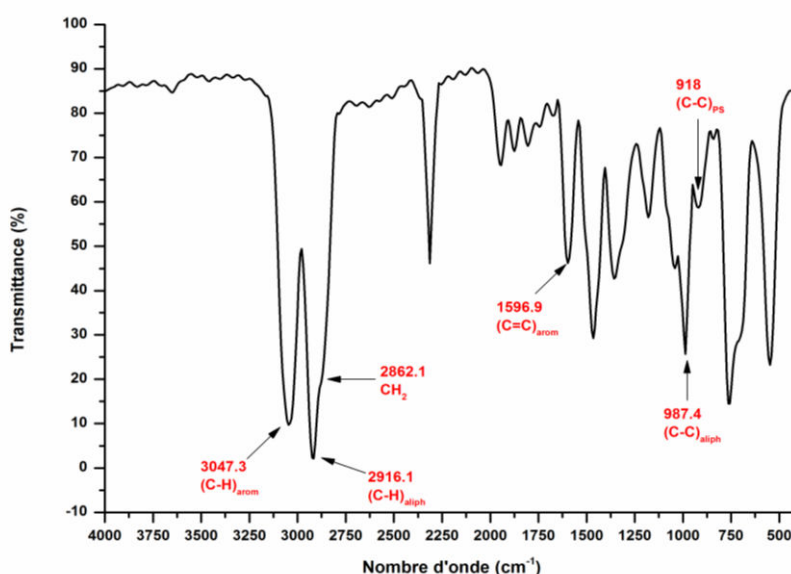


Figure III.12: Spectre IRTF du PS récupéré par attaque HF sur Mte-PS.

Tableau III.11: Les bandes caractéristiques du PS récupéré par attaque HF sur Mte-PS.

Nos valeurs ν (cm ⁻¹)	Valeurs théoriques ν (cm ⁻¹) [19]	Attributions
3047.3	3039.6	(C-H) _{arom}
2916.1	2931.5	(C-H) _{aliph}
2862.1	2854.4	(CH ₂) _{PS}
1596.9	1596.9	(C=C) _{arom}
987.4	987.4	(C-C) _{aliph}
918.05	918	(C-C) _{PS}

Interprétations :

L'attaque à l'acide fluorhydrique du Mte-PS, nous a permis de récupérer la partie organique (PS) qui a subi un test IRTF représenté sur la figure III.12. Le spectre fait apparaître des bandes à : 3047.3 cm^{-1} , 2916.1 cm^{-1} , 2862.1 cm^{-1} , 1596.9 cm^{-1} , 987.4 cm^{-1} et 918 cm^{-1} attribuées respectivement aux : $(\text{C-H})_{\text{arom}}$, $(\text{C-H})_{\text{aliph}}$, $(\text{CH}_2)_{\text{PS}}$, $(\text{C}=\text{C})_{\text{arom}}$, $(\text{C}-\text{C})_{\text{aliph}}$ et $(\text{C}-\text{C})_{\text{PS}}$ comme il est mentionné dans le tableau III.11.

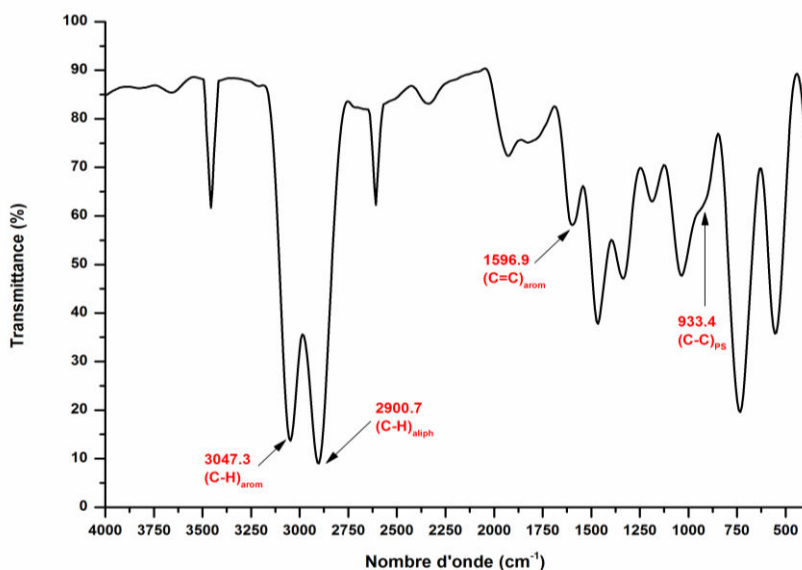
b) Cas de la Mte-Na-PS :

Figure III.13: Spectre IRTF de la partie organique récupérée par attaque HF sur la Mte-Na-PS.

Interprétations :

D'une manière analogue que la Mte-PS, on peut interpréter ce spectre qui fait apparaître les mêmes bandes que celui de la figure III.12.

Afin qu'on puisse faire une comparaison entre ces deux spectres, on a procédé à leur superposition comme il est indiqué sur la figure III.14.

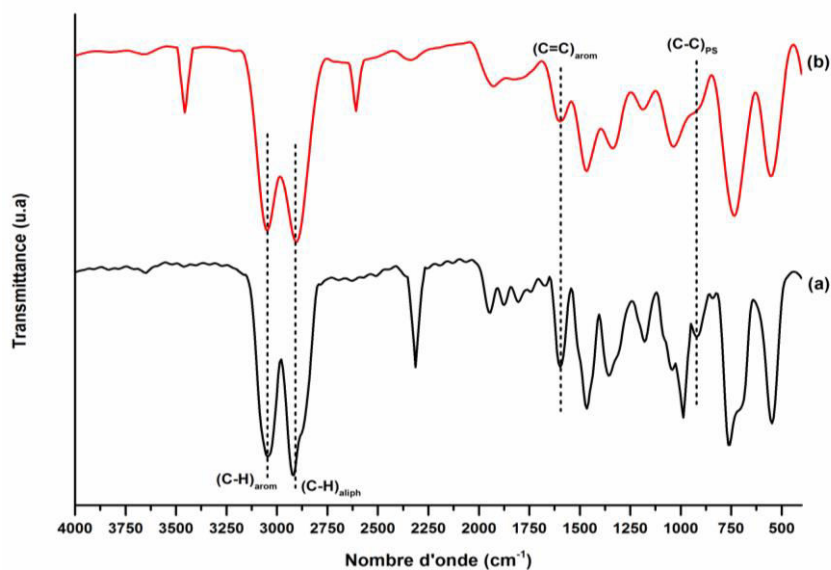


Figure III.14: Spectre IRFT du polymère récupéré par l'attaque HF de *Mte-PS* (a) et *Mte-Na-PS* (b).

Interprétations :

La superposition dans la figure III.14 nous indique clairement une concordance autour les bandes caractéristiques du PS, avec une diminution des intensités des bandes de la *Mte-Na-PS* à savoir : 2916.1 cm^{-1} , 1596.9 cm^{-1} et 918.05 cm^{-1} attribuées aux $(\text{C-H})_{\text{aliph}}$, $(\text{C=C})_{\text{arom}}$ et $(\text{C-C})_{\text{PS}}$ par rapport à celles de la *Mte-PS*. Cela pourrait être dû à la présence d'une quantité de macromolécules inférieure à celle présente dans la *Mte-PS*, et par conséquent le nombre de ces dernières ne peut pas être identique dans les deux échantillons précités.

c) Identification par superposition spectrale:

A fin qu'on puisse identifier au mieux notre spectre récupéré par attaque HF, nous avons opté pour une comparaison avec le spectre IRTF du *Mte-PS*, par superposition spectrale (Figure III.15).

La superposition nous a indiqué clairement une concordance autour des bandes (1,1'), (2,2'), (3,3') et (4,4') attribuées respectivement aux $(\text{C-H})_{\text{arom}}$, $(\text{C-H})_{\text{aliph}}$, $(\text{C=C})_{\text{arom}}$ et $(\text{C-C})_{\text{PS}}$, (tableau III.12), ce qui confirme que la polymérisation a bien eu lieu. Ces résultats sont en parfaite accord avec les travaux de C. Yuet et al [73].

Tableau III.12: Comparaison des différentes bandes d'absorption des spectres
IRTF (a) et (a').

ν (cm ⁻¹) du spectre (a)		ν (cm ⁻¹) du spectre (a')	
(1)	3047.3	(1')	3101.32
(2)	2916.1	(2')	2939.31
(3)	1596.9	(3')	1535.23
(4)	918.05	(4')	918.05

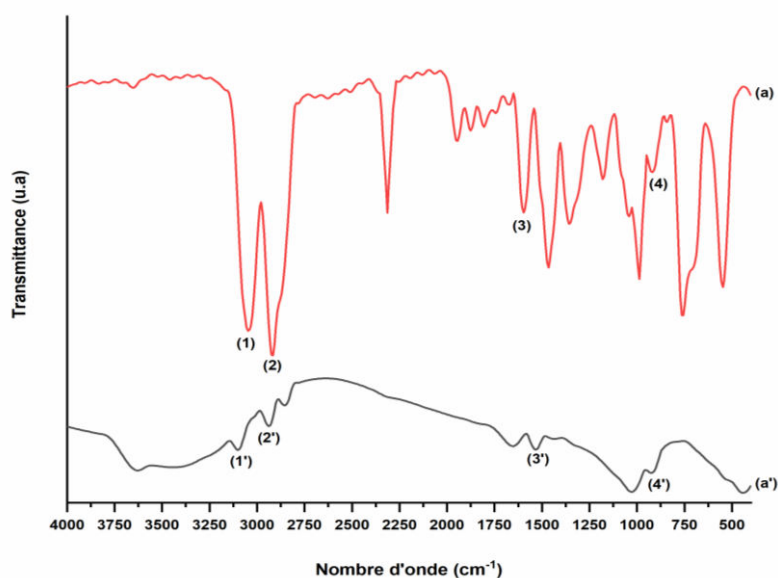


Figure III.15: Spectres IRFT du polymère récupéré par attaque HF sur la Mte-PS (a)
et du Mte-PS (a').

D'une manière analogue que la précédente identification, on procède à l'interprétation de l'actuelle superposition (Figure III.16 et Tableau III.13).

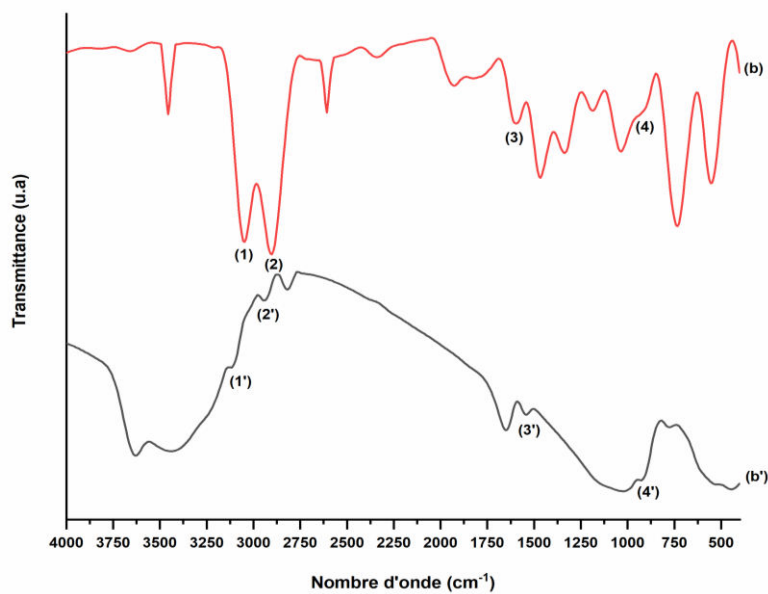


Figure III.16: Spectres IRFT du polymère récupéré par attaque HF sur la Mte-Na-PS (b) et du Mte-Na-PS (b').

Tableau III.13: Comparaison des différentes bandes d'absorption des spectres IRTF (b) et (b').

ν (cm ⁻¹) du spectre (b)		ν (cm ⁻¹) du spectre (b')	
(1)	3047.3	(1')	3116.75
(2)	2900.7	(2')	2939.31
(3)	1596.9	(3')	1542.94
(4)	933.4	(4')	925.78

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

Le travail que nous venons d'exposer dans ce présent mémoire avait comme objectif la maîtrise de la synthèse par polymérisation d'un matériau nanocomposite à base de polystyrène et de montmorillonite. Notre choix s'est porté sur la Maghnite provenant du gisement de Maghnia (Ouest de l'Algérie).

Pour aboutir à cette fin, nous avons préparés quatre types d'échantillons à savoir, La Mte, Mte-Na, Mte-PS et Mte-Na-PS.

Différentes analyses physicochimiques ont été réalisées sur ces échantillons pour l'évaluation des leurs propriétés : FRX, CHN, DRX et IRTF.

L'échantillon de base était la Mte dont on a pu déterminer la composition chimique, suite aux résultats obtenu par l'analyse élémentaire FRX. Cette dernière a révélé 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 l'échange cationique exercé sur cette argile. L'analyse élémentaire FRX de la Mte-Na montre que le cation Na^+ n'a joué que le rôle de cation compensateur de la charge négative excédentaire. Cette même technique de caractérisation nous a aidé à connaître la nature des cations ayant subi l'échange cationique, en calculant les rapports atomiques [cations/Si], avant et après sodification, où nous avons pu constater que seul le sodium et à un degré moins le magnésium et le calcium étaient des sites d'échanges.

Le caractère lamellaire de ces quatre types d'échantillons a nécessité des tests 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. Leurs valeurs sont classées comme suit :

$$d_{001}(\text{Mte-Na-PS}) > d_{001}(\text{Mte-Na}) < d_{001}(\text{Mte}) < d_{001}(\text{Mte-PS})$$

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 mono, bi et trivalent hydratés. L'insertion des macromolécules de polystyrène dans la Mte et la Mte-Na ont fait augmenter les d_{001} de la Mt-PS et de la Mte-Na-PS, ce qui en faveur d'une présence de certaines de ces chaînes macromoléculaires dans l'espace interfoliaires, surtout que la CHN a révélée la présence de taux non négligeable de carbone dans ces deux derniers échantillons. Il est à rappeler que l'échantillon de base était décarbonaté.

L'analyse IRTF complète les résultats des analyses précédentes, elle permet d'identifier les différentes bandes d'absorption. Et par cette même technique, nous avons confirmé la présence des chaînes macromoléculaires du PS dans la Mte et la Mte-Na, par l'apparition des bandes spécifiques aux $(C=C)_{\text{arom}}$, $(C-H)_{\text{arom}}$, $(CH_2)_{\text{PS}}$ et $(C-C)_{\text{PS}}$. La superposition de leurs spectres respectifs nous ont indiqué une concordance autour de ces bandes, et que la diminution de leurs intensités dans la Mte-Na-PS est dû à l'encombrement causé par les molécules des Na dans l'argile sodifiée.

La récupération par attaque acide (HF) des parties organiques présentes dans les deux types d'échantillons, nous ont permis de les identifier par IRFT. L'apparition des bandes attribuées aux $(C-H)_{\text{arom}}$, $(C-H_2)_{\text{PS}}$, $(C=C)_{\text{arom}}$ et $(C-C)_{\text{PS}}$. Leurs superposition nous a indiqué clairement une concordance autour des bandes précitées, ce qui confirme que la polymérisation du styrène en PS a bien eu lieu.

La maîtrise de la méthodologie de préparation de matériaux nanocomposite par polymérisation radicalaire in-situ du styrène dans l'espace interfoliaire d'une montmorillonite constitue une base solide pour d'éventuelles études des propriétés de ces nanomatériaux pouvant être utilisés dans des applications bien déterminées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] M. Sumita, T. Shizuma, K. Miyasaka, K. Ishikawa, (1983), "Effect of reducible properties of temperature, rate of strain, and filler content on the tensile yield stress of nylon 6 composites filled with ultrafine particles". *Macromol. SCI. Phys. ED*, 1983. B22, P601-618.
- [2] M. Sumita, T. Shizuma, K. Miyasaka, K. Ishikawa, "Reducible properties of draw temperature, rate of strain and filler content in tensile yield stress of polymethylmethacrylate filled with ultrafine particles". *Rheol. Acta*, 23, 1984. P396-400.
- [3] H. Roghani-Mamaqani, V. Haddadi-Asl, M. Najafi, M. Salami-Kalajahi. *Journal of Applied Polymer Science*. 120. 2011.P1431-1438.
- [4] A. S. Dike, U. Yilmazer, "Improvement of organoclay dispersion into polystyrene-based nanocomposites by incorporation of SBS and maleic anhydride-grafted SBS". *Journal of Thermoplastic Composites*. 2019.
- [5] S. Patel, A. Bandyopadhyay, V. Vijayabaskar, A. K. Bhowmick, "Effect of acrylic copolymer and terpolymer composition on the properties of in-situ polymer/silica hybrid nanocomposites". *Indian Institute of Technology. J. Mater. SCI*. 41.2006. P 927-936.
- [6] R. A. Vaia, E. P. Giannelis, "Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment". *Cornell University. Ithaca. New York. Macromolecules*. 1997. Cornell.30. P 8000-8009.
- [7] D. J. Greenland, "Adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite". *Journal of Colloid Science*.18(7), 1963. P 647-664.
- [8] W. C. Knight, *Engin. Miner. Jour. Vol. 66, 491, 1898.*
- [9] D. Damour, S. Salvétat, *Anal. Phys. Chim. Vol. 21, 378, 1847.*
- [10] R. E. Grim, "Clay Mineralogy". New York: Mcgraw-hill book company, 1953.
- [11] O. Bouras, "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation". Thèse de doctorat, université Limoges, 31/01/ 2003.P23.
- [12] H. Bekhouche, "Traitement par le ciment des sols gonflant non saturé (cas de la région des Aurès)". Thèse de doctorat, université Batna 2 Mostafa Ben Boulaid, 2018. P5.
- [13] T. Cherifi, K. Harbi, "Analyses physico-chimiques des sous produits du kaolin GW1 et GW2 du complexe d'El Milia". Mémoire de fin d'étude, université de Béjaia, 2005/2006.

- [14] A. Belbel, "Etude par la DFT l'énergie de surface d'une Montmorillonite homoinique l'influence de l'eau adsorbé". Thèse de magister, université de Djelfa Ziane Achour, 07/06/2015. P8.
- [15] D. Wilm, K. Endell, *Zeolit. Crist.* 86A. 340. 1933.
- [16] U. Hofmann, *Zéolit. Crist.* 98A. 299. 1937.
- [17] E. Marshall *Zéolit. Crist.* 91A. 443. 1937.
- [18] B. Hendricks, *J. Geol. Vol.* 50. 279. 1942. London.
- [19] A. Melouki, "Etude de greffage de divers silanes sur une montmorillonite Algérienne par différents mécanismes de polymérisation radicalaire". Thèse de doctorat, université de Sétif 1 Ferhat Abbas, 10/06/2021. P14-19.32-36.38.42-43.71.
- [20] H. Edelmann, L. Favejee, *Zéolit. Crist.* 102A. 417. 1940.
- [21] G. Berger, *Jour. Chem. Vol.* 38. 42. 1941.
- [22] Mc. Connel, *Am. Minéral. Vol.* 35.166. 1950.
- [23] B. Kafī, "Préparation et caractérisation de Bentonite modifiée par un polyoxométallate application à l'adsorption du Bleu de Méthylène". Mémoire de master, université Badji Mokhtar, Annaba, Juin 2019. P17.
- [24] M. Boutarfa, "Caractérisation physique et rhéologique de la bentonite de Maghnia ". Thèse de magister, université d'Oran Mohamed Boudiaf, 2012. P15-19.
- [25] G. Derafa, "Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: application à l'adsorption des colorants cationiques". Thèse de magister, université de Sétif -1-Ferhat Abbas, 2014. P19-48.
- [26] R. C. Mackenzi, "The montmorillonite differential thermal curve". 1957. P14-15.
- [27] M. Reinholdt, "Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite ; étude structural par spectroscopie d'adsorption des Rayon X et de résonance magnétique nucléaires". Thèse de doctorat, université de Haute Alsace, 12/12/2001. P19.
- [28] B. Benziane, "Récupération de métaux lourds par l'argile Meghnia modifiée : cas de cuivre et de plomb". Thèse de magister, université d'Oran, 2006.
- [29] W. Lertwimolnun, "Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis". Science de l'ingénieur (physics). Ecole national supérieure les Mines Paris, 2006. Français. P7.

- [30] E. Eslinger, D. Peaver, "Clay Minerals for petroleum geologists and engineers SEPM shourt course n° 22, soc". Economicpaleontologists and mineralogists, Tusla, USA. 1988.
- [31] B. B. Velde, A. Meunier, "The origin of clay minerals in soil and weathed rocks". 2008.
- [32] M. Boutehala, "Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée, application à la conduction ionique ". Thèse de magister, université de Sétif.1992. P175.
- [33] F. Salles, "Hydratation des argiles gonflentes : séquence d'hydratation multiéchelle et déterménatin des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques" (Doctoral dissertation, université Pierre et Marie Curie. Paris VI). 2006.
- [34] B. Velde, Chapitre 2 : Composition and Mineralogy of Clay Minerals, in "Origin and Mineralogy of Clays, Clays and Environment". Ed Springer. 1995. P 8-41.
- [35] D. A. Laird, "Influence of layer charge on swelling of smectiteds". Applied clay science vol 34. N0 11-4.2006. P74-78.
- [36] G. A. Sposito, D. Grasso, "Electrical double layer structure, forces and fields at the clay-water interface". Surfactant science sries.1999. P207-250.
- [37] H. Chahal, "Etude du comportement hydromécanique des sédiments pollués par les PCB en interaction avec les géométraux pour un stockage hors site". Thèse de doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. 23/07/2013.
- [38] D. Berthelot, "Matériaux composites ". Masson. 1996.
- [39] R. B. Bensafi, "Analyse élastique d'une réparation hybride (composit/perçage) des fissures sous chargement en traction". Mémoire de master, centre universitaire Ain Témouchent, 2017. P 34.
- [40] J. Aucher, "Etude comparative du comportement composite à matrice thermoplastique ou thermodurcissable". Autre. INSA de Rouen, 2009. Français. P5.
- [41] J. L. Billoet, "Introduction aux matériaux composites à hautes performances". Edition Broché, 1993. P4.
- [42] P. Vannucci, "Matériaux composites structuraux : Méthodes d'analyses et conception". Master. France. 2007.
- [43] Y. Perrot, "Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites verre/polyester utilisés en construction naval de plaisance. Cas des résines polyester limitant les émissions de styrène". Thèse de doctorat, université de Bretagne Sud. 28/11/2006. P57.

- [44] S. Bizet, "Nanomatériaux hybrides organiques/ inorganiques par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédriques (POSSTM) avec des monomères méthacrylates". Thèse de doctorat, INSA. Lyon. 17/12/2004. P25.
- [45] S. K. Kumar, B. C. Benicewicz, R. A. Vaia, K. I. Winey, " 50th anniversary perspective : are polymer nanocomposites partial for application ?" *Macromolecules*. 50(3) :714731, 2017.
- [46] A. Illaïk, "Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères hydroxydes doubles lamellaires (HDL)". Thèse de doctorat, université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2008. P13.
- [47] P. J. Schubel, M. S. Johnson, N. A. Warsio, C. D. Rudd, "Characterisation of thermoset laminates for cosmetic automotive applications : Part III- Shrinkage control via nanoscale reinforcement". University of Nottingham. School of mechanical. Materials and manufacturing engineering. UK. 17/12/2005. P 1795.
- [48] Z. Guerou, F. Harbi, " Etude comparative deux matériaux composites à base de deux types d'argiles l'une naturelle et l'autre activée". Mémoire de master, université Ibn Khaldoun, Tiart, 2020. P 16.
- [49] Z. K. Zhu, Y. Yang, J. Yin, "Preparation and properties of organ soluble montmorillonite/polyimide hybrid materials". *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 73. 1999. P 2063-2068.
- [50] Y. Yang, Z. K. Zhu, J. Yin, X. Xang, Z. E. Qi, "Preparation and properties of organ soluble montmorillonite/polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods". *Polymer* .Vol. 40. 1999. P 4407-4414.
- [51] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, "Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid". *J. Polym. Sci. Part A : Pol. Chem.* Vol. 31. 1998. P 2493-2498.
- [52] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, "Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films". *J. Polym. Sci. Part A : Pol. Chem.* Vol. 35. 1997. P 2289-2294.
- [53] W. Feras, M. Khennache, "Etude des composites binaires PBAT/PLA/nanocomposites : Elaboration et caractérisation". Mémoire de master, université de Béjaïa. 2013.
- [54] C. J. Weng, C. H. Chang, J. M. Yeh, Chung Yuang, "13-Polymer nanocomposites in corrosion control ". Christian university, Taiwan. P 336-338.
- [55] C. Benbayer, "Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (Surfmers) : Synthèse et propriétés". Autre. Université Nice Sophia Antipolis, université d'Oran 1 (Algérie), 2014. P 55.63.64.
- [56] Y. Zang, W. Xu, D. Qiu, D. Chen, *Thermochimica Acta* 474. 2008. P 1-7.

- [57] H. A. Essawy, A. S. Badran, A. M. Youssef, A. Hakim. *Macromolecular Chemistry and Physics* 205 2004. P2366–2370.
- [58] P. Uthirakumar, K. S. Nahm, Y. B. Hahn, Y. S. Lee. *Journal of european polymer* 40. 2004. P 2437-2444.
- [59] G. Moad, D. H. Solomon, "Comprehensive Polymer Science". 3(1989)97.
- [60] L. Survant, M. Anderjevic, J. Pickeretal, "Surface-initiated polymerization of styrene from one step prepared thiol-functionalized organoclays", *Polyhedron*. 114(2016). P 37-41.
- [61] C. Gajet. *Jour. Serpinet. Analisis*. 12(1984). 386.
- [62] H. G. Geniesis. *Jour. Chrom*. 269(1983).127.
- [63] Y. Li, "Modification of bentonite with cationic surfactant for the enhanced retention of bisphenol A land fill leachate". *Environ. Sci. Pollut. Res*. 22(2015) 8618-8628.
- [64] A. Magdalena, B. Tomasz, "Modification of bentonite with cationic and nonionic surfactants : Structural and Textural Features". *Materials* 12(2019)3772.
- [65] N. Ladjal, B. Zidelkheir, S. Terchi, "Influence of octadecylammonium, N,N-dimethylhexadecyl ammonium and 1-hexadecyltrimethyl ammonium chloride upon the fractionated montmorillonite". *J. Therm. Analus. Calor*. 134(2018).881-888.
- [66] N. Greesh, P. C. Hartmann, R. D. Sanderson, "Preparation of polystyrene/nanocomposites by free-radical polymerization in dispersion". *Macromol. Mater. Eng*. 294(2009)787-794.
- [67] C. Yu, Y. Ke, X. Hu et al, "Effect of bifunctional montmorillonite on the thermal and tribological properties of polystyrene/montmorillonite nanocomposites". *Polymers* 11(2019).834.
- [68] E. Rosset. *Analysus*. 15(1987)1.
- [69] B. Kromberg, K. Holmberg, B. Lindman, " Surface chemistry of surfactant and polymers". 2014. P15-19.
- [70] C. Lundot, "Développement de méthodologies de synthèse de tensioactifs glycosidiques à partir de biomasse lignocellulosiques". Thèse de doctorat, université de Reims Champagne-Ardenne. 27/11/2013. P9.
- [71] M. T. Angaji, R. Rafiee, M. Hemmati et al. "Parametric studies on the grafting of poly (methylmethacrylate) onto organophilic montmorillonite using silylated clay platelets". *J. Macromol. Sci*. 53 (2014) 957–974.
- [72] "Solvation", Wikipédia. L'encyclopédie libre. 05/04/2023.

[73] C. Yu, Y. Ke, Q. Deng et al. "Synthesis and characterization of polystyrène montmorillonite nanocomposite particles using an anionic-surfactant-modified clay and their friction performance". *Appl.Sci.* 8(2018)964.

Résumé :

Les matériaux hybrides organominéraux appelés également nanocomposite, sont le plus souvent synthétisés par combinaison de substances minérales avec des composés organiques. Le succès d'une telle synthèse nécessite la maîtrise de sa méthodologie. Nous nous sommes efforcés dans notre présente étude à réaliser ce genre de synthèse. Notre argile était une montmorillonite locale dite Maghnite, qu'on a purifiée et sodifiée avant d'être mis en contact avec un monomère vinylique (Styrène) qui s'est polymérisé en polystyrène in-situ dans l'espace interfoliaire de ce minéral. Les différents analyses physico-chimiques à savoir les FRX, CHN, DRX et IRTF nous ont permis de confirmer la réussite de cette synthèse. Des réactions chimiques de récupération des composés organiques ont été également réalisées par attaque HF et qui ont confirmé la nature du polymère (PS) initialement insérés entre les feuillets de la Maghnite. Ce type de matériaux présente des propriétés spécifiques, pouvant répondre aux exigences de certaines applications.

Mots clés: Nanocomposites, Polystyrène, Maghnite, Polymérisation, Distance interfoliaire.

Abstract :

Organomineral hybrid materials, also called nanocomposites, are the most often synthesized by combining mineral substances with organic compounds. The success of such a synthesis requires the mastery of its methodology. We have endeavored in our present study to achieve this kind of synthesis. Our clay was a local montmorillonite called Maghnite, which was purified and sodified before being brought into contact with a vinyl monomer (Styrene) which polymerized into polystyrene in-situ in the interlayer space of this mineral. The various physico-chemical analyzes, namely the XRF, CHN, XRD and FTIR allowed us to confirm the success of this synthesis. Chemical reactions for the recovery of organic compounds were also carried out by HF attack, which confirmed the nature of the polymer (PS) initially inserted between the sheets of Maghnite. This type of material has specific properties that can meet the requirements of certain applications.

Key words : Nanocomposites, Polystyrene, Maghnite, Polymerization, Interlayer space.

ملخص :

غالبًا ما يتم تصنيع المواد الهجينة العضوية المعدنية ، والتي تسمى أيضًا المركبات النانوية ، عن طريق الجمع بين المواد المعدنية والمركبات العضوية. يتطلب نجاح مثل هذا التركيب التمكن من منهجيته. لقد سعينا في دراستنا الحالية لتحقيق هذا النوع من التوليف. كان الطين الخاص بنا عبارة عن مونتوريونيت محلي يسمى ماغنيت، والذي تمت تنقيته وتعديله قبل أن يتواصل مع مونومار فينيلي (ستيران) الذي يتحول إلى بوليستران في الموقع في مساحة الطبقة البينية لهذا المعدن. سمحت لنا التحليلات الفيزيائية والكيميائية المختلفة، وهي FRX، CHN، DRX و IRTF بتأكيد نجاح هذا التركيب. تم إجراء تفاعلات كيميائية لاستعادة المركبات العضوية المتواجدة في المركبات النانوية وذلك بوضع هذا الأخير في محلول HF مما سمح لنا بالتأكد من طبيعة البوليمار (PS) الذي كان متواجدا بين طبقات الماغنيت. هذا النوع من المواد له خصائص محددة يمكن أن تلبى متطلبات تطبيقات معينة.

كلمات مفتاحية: مركبات نانوية، بوليستران، ماغنيت، بلمرة، مسافة بين الطبقات.

