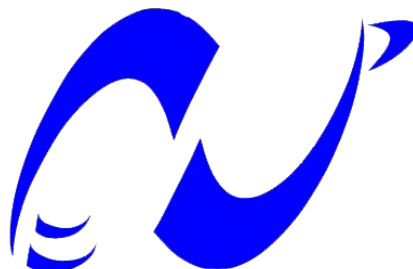


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département Génie Chimique

Mémoire de Master
en Génie Chimique

Thème

**Modification des argiles en vue de leur
utilisation dans les matériaux composites**

Etudié par :
DJELOUN Abdelfattah

Proposé et dirigé par :
Dr MEFTI Afia

Soutenu le 13 Juin 2015, devant le jury suivant :

Président :	Pr. A. SELATNIA	Professeur, ENP
Examinatrices :	Dr F. MOHELLEBI	Maitre de conférences A, ENP
	Mme Y. TCHOULAK	Maitre assistante A, ENP
Rapporteur :	Dr A. MEFTI	Maitre de conférences A, ENP

PROMOTION 2015

« تعديل الطين لاستخدامه في المواد المركبة »

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الطرق المختلفة لعلاج الطين لاستخدامها في نسيج البوليمر. الطرق التي تمت مناقشتها في هذا العمل هي التعديل عن طريق تبادل الأيونات ودراسة تأثير المتغيرات المختلفة على هذه الطريقة، التعديل باستخدام البوليمر السيلاني، استخدام البوليمرات القطبية أو المتماثرات الشاردة واستخدام كتل البوليمرات الاسهامية. تستخدم عدة أساليب من أجل توصيف الهياكل، التراكيب وخصائص الطين. هذه الأساليب هي: تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء، دراسة البلورات بالأشعة السينية، المجهر الإلكتروني الماسح، التحليل الحراري، القدرة على تبادل الأيونات والمساحة السطحية النوعية. **الكلمات المفتاحية:** طين معدل، تعديل، مادة مركبة، بوليمر.

« Modification des argiles en vue de leur utilisation dans les matériaux composites »

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier les différentes méthodes de traitement des argiles en vue de leur utilisation dans les nanocomposites à base de matrices polymères.

Les méthodes qui sont traitées dans ce document sont la modification par échange cationique et l'influence des différents paramètres sur cette méthode, la modification par greffage d'organosilanes, l'utilisation de polymères polaires ou d'ionomères et l'utilisation de copolymères à blocs.

Plusieurs méthodes expérimentales de caractérisation sont exploitées pour l'analyse des structures, des compositions et des propriétés des argiles. Ces méthodes sont : Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), analyse thermique (ATG et DSC), la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique (BET).

Mots clés : Argile organophile, modification, composite, polymère.

« Modification of clays for use in composites materials »

Abstract

The objective of this work is to study the various methods of treatment of clays for use in nanocomposite based on polymer matrices.

The methods that are discussed in this document are modified by cation exchange and the influence of various parameters on this method, the graft modification of organosilanes, the use of polar polymers or ionomers and the use of blocks of copolymers.

Several experimental characterization methods are used for the analysis of structures, compositions and properties of the clay. These methods are: Fourier Transform Infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermal analysis (TGA and DSC), cation exchange capacity (CEC) and the specific surface (BET).

Key words: Organoclay, modification, composite, polymer.

REMERCIEMENTS

J'aimerais en premier lieu à remercier le bon Dieu, Allah, tout puissant, de m'avoir donné la force, la volonté, le courage et la patience pour dépasser toutes les difficultés et accomplir ce travail.

Je tiens à remercier infiniment Mme A. MEFTI, ma directrice de mémoire, pour tout le soutien, l'aide, l'orientation, la guidance qu'elle m'a apportés, ainsi que pour ses précieux conseils et ses encouragements lors de la réalisation de mon mémoire.

Je remercie plus particulièrement mes enseignants : Pr. A. SELATNIA de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury. Mme F. MOHELLEBI et Mme Y. TCHOULAK d'avoir accepté d'être membres du jury et de juger mon travail avec leurs colossaux backgrounds.

Mes remerciements vont également au Professeur T.AHMED-ZAID pour son aide et pour ses conseils en méthodes et techniques d'analyse.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et répondre à mes questions durant mes recherches.

Je remercie mes très chers parents, Ali et Laâldja qui ont toujours été là pour moi, « Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevables d'une éducation dont je suis fier ».

A Abdeljalil et Atika, « Vous étiez plus que mes parents pour moi, vous m'avez soutenus, protégés et encouragés durant toutes ces années ; vous étiez toujours présents quand j'avais besoin de vous ; je n'aurais pu achever ce travail sans votre générosité et votre affection ; Que le tout puissant soit à vos côtés et vous protège ».

Enfin, je remercie mes amis et camarades de promotion pour ces années passées ensemble, dans les meilleurs moments comme dans les pires.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents, Ali et Laâldja, Abdeljallil et Atika qui ont été pour moi les meilleurs apports pendant toute la vie.

A mes chères sœurs Wala et Afnane.

A mes chers frères Hichem et Riad.

A toute la famille DJEBLOUN et NINE.

A tous mes amis et mes camarades.

Abdelfattah

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	II
REMERCIEMENTS	III
DEDICACES.....	IV
TABLE DES MATIERES.....	V
LISTE DES FIGURES	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	VIII
LISTE DES ABRÉVIATIONS	IX
INTRODUCTION GENERALE.....	1

Chapitre I : LES ARGILES

I.1. Structure et morphologie des argiles	5
I.1.1. Morphologie des argiles	5
I.1.2. Structure cristallographique des argiles	6
I.2. Les différentes familles d'argiles.....	8
I.3. Caractéristiques physiques des argiles.....	9
I.3.1. Charge des surfaces argileuses	9
I.3.2. Propriété de gonflement	10
I.3.3. Surface spécifique	11
I.4. Les Argiles comme renfort dans les nanocomposites à base de polymère.....	12

Chapitre II : TRAITEMENTS D'ARGILES EN VUE DE LEUR UTILISATION DANS LES NANOCOMPOSITES

II.1. Modification par échange cationique.....	14
II.1.1. Influence des paramètres intrinsèques de l'argile	14
II.1.2. Influence du cation compensateur	15
II.1.3. Influence de la nature de l'ion alkylammonium.....	15
II.1.4. Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets.....	16
II.1.5. Stabilité thermique des argiles modifiées.....	17
II.2. Greffage d'organosilanes	17
II.3. Utilisation de polymères polaires ou d'ionomères	19
II.4. Utilisation de copolymères à blocs	20

Chapitre III : METHODES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION

III.1. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	22
III.2. Diffraction des rayons X (DRX)	23
III.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	23
III.4. Analyse thermique	24
III.4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	25
III.4.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	25
III.5. La capacité d'échange cationique (CEC)	26
III.6. La surface spécifique	27
CONCLUSION GENERALE	28
Références bibliographiques	30
ANNEXE	37

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Schéma de différentes échelles d'une particule d'argile	5
Figure I.2 : Représentation des tétraédres	6
Figure I.3 : Représentation des octaédres	7
Figure I.4 : Mode de liaison entre une couche tétraédrique et une couche octaédrique	8
Figure I.5 : Valeurs de surface spécifique des particules argileuses et schéma représentant la surface interne et la surface externe des particules d'argile.....	11
Figure II.1: Principe du traitement de l'argile par échange cationique	14
Figure II.2 : Représentation schématique de quelques exemples de molécules de tensioactifs	16
Figure II.3: Différentes structures adoptées par les chaînes alkyles dans l'espace entre les feuillets .	17
Figure III.1 : Exemples des spectres IR pour différents types des argiles.....	22
Figure III.2 : Graphe de microscope électronique à balayage	24
Figure III.3 : Principe de l'analyse thermique en général	25
Figure III.4 : Les étapes de base de la détermination de la CEC.....	26

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Principaux groupes d' argiles	8
Tableau I.2 : Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses	10

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ATG	Analyse thermogravimétrique.
DRX	Diffraction des rayons X.
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage.
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier.
MEB	Microscopie électronique à balayage.
O	Octaédrique.
PEO	Poly(oxyde d'éthylène).
PVA	Poly(alcool de vinyle).
PVP	Poly(vinylpyrrolidone).
T	Tétraédrique.

INTRODUCTION GENERALE

Les argiles ont été utilisées très tôt dans l'histoire de l'humanité, ces matériaux sont facilement modelables, il peut être figé de façon irréversible, ce qui a permis les premières applications domestiques (vases, plats, etc.) et culturelles (statuettes, supports d'écriture...). Les géologues considèrent comme argile tous les minéraux de très petite taille (2 à 4 μm), mais la définition couramment adoptée est que les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates. Ceci signifie que leurs cristaux sont constitués par des empilements de feuillets, composés majoritairement de silicium, d'aluminium et d'oxygène, auxquels s'ajoutent parfois des métaux et des alcalins ou alcalino-terreux (sodium, calcium, potassium).

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreuses 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 des cations interfoliaires.

Parmi les applications les plus intéressantes de nos jours c'est leur utilisation comme renforts pour les nanocomposites à base de polymère. Le facteur déclenchant de l'effort de recherche dans ce domaine a été la publication en 1987 de résultats obtenus par Toyota Research sur la dispersion à l'échelle nanoscopique de silicates en feuillets (principalement argile montmorillonite) dans le polyamide 6 par polymérisation in situ. L'effort considérable de recherche observé depuis cette date au niveau mondial, dans le domaine des matériaux nanocomposites à matrice thermoplastique et renforts de plaquettes d'argile, est bien traduit par le nombre de publications et de brevets en croissance exponentielle.

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 les polymères. Ces argiles modifiées, connues sous le nom générique anglais de "organoclay". La modification des argiles, ainsi que leur impact sur les propriétés finales, sont l'un des sujets de recherche menés à l'heure actuelle.

Notre objectif consiste à étudier les différentes méthodes de modification des argiles en vue de leur utilisation dans les nanocomposites.

Pour démarrer notre recherche, nous effectuons tout d'abord une étude sur les argiles (Chapitre I) en montrant leurs structures, leurs propriétés et les différentes argiles utilisées dans les nanocomposites. Ensuite nous consacrerons le deuxième chapitre aux différentes méthodes de

modification des argiles en vue de leur utilisation dans les nanocomposite à base de matrices organiques. Enfin nous présenterons dans le dernier chapitre les différentes méthodes expérimentales de caractérisation des argiles.

Chapitre I
LES ARGILES

L'argile est une matière naturelle provenant d'une roche sédimentaire. Elle a été utilisée très tôt dans l'histoire de l'humanité, après le silex et la pierre taillée. Ce matériau possède des propriétés plastiques particulières : facilement modelable, il peut être figé de façon irréversible, ce qui a permis les premières applications domestiques (vases, plats, etc.) et culturelles (statuettes, supports d'écriture...). Depuis lors, les applications industrielles et domestiques n'ont cessé de se développer [1].

Le terme « argile » recouvre en effet plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concernée. La définition couramment adoptée est que les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates. Ceci signifie que leurs cristaux sont constitués par des empilements de feuillets, composés majoritairement de silicium, d'aluminium et d'oxygène, auxquels s'ajoutent parfois des métaux et des alcalins ou alcalino-terreux (sodium, calcium, potassium) [2].

I.1. Structure et morphologie des argiles

I.1.1. Morphologie des argiles

A l'œil nu, l'argile se présente sous la forme d'une poudre très fine dont la taille ne dépasse pas quelque micromètres (typiquement $< 4\mu\text{m}$) [3]. Pour clarifier, nous allons utiliser le terme "**agrégat**" pour représenter les argiles à l'état poudreux. Les agrégats se composent, en général, de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire, appelée "**particules primaires**". Ces particules primaires sont-elles-mêmes assemblées en "**cristallites**" ou "**tactoides**". Chaque cristallite est constituée d'un empilement de feuillets, d'une épaisseur ≤ 1 nanomètre et de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètres d'extension latérale. La Figure I.1 présente schématiquement les différentes échelles de taille des particules d'argile. À noter que, le terme "**agglomérat**" est utilisé pour des objets plus gros que les poudres d'argile initiales, qui pourront se former lors de l'élaboration des nanocomposites [2].

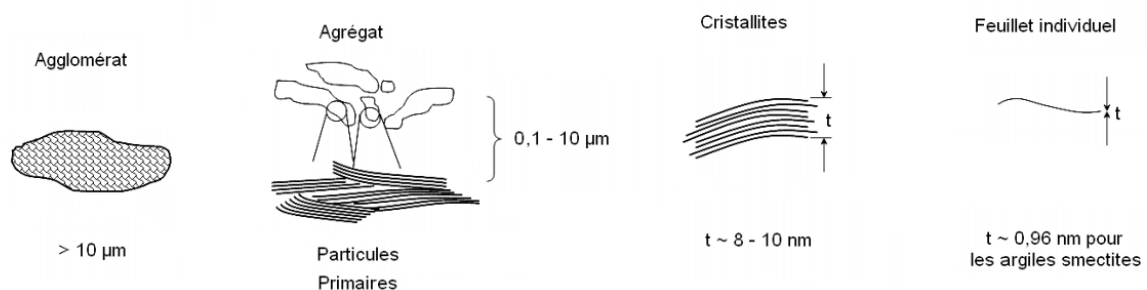


Figure I.1 : Schéma de différentes échelles d'une particule d'argile [4].

I.1.2. Structure cristallographique des argiles

Les argiles sont des silicates en feuillets. Vus de leur face de plus grande taille, on peut les caractériser par la superposition de plans atomiques parallèles à leur face. Ils sont composés de l'association de deux types de couches constituées de polyèdres élémentaires comportant des oxygènes ou des hydroxyles à leur sommet et divers cations en leur centre. Les deux types de couches (tétraédrique et octaédrique) sont déterminés par la géométrie des polyèdres et la coordinance des cations [5].

A. La couche tétraédrique (T)

La couche tétraédrique est constituée de tétraèdres comportant quatre oxygènes à leurs sommets et un cation central (Figure I.2.A). Ce cation est principalement $\text{Si}^{4+}(\text{SiO}_4)^{4-}$, fréquemment $\text{Al}^{3+}(\text{AlO}_4)^{5-}$, et plus rarement $\text{Fe}^{3+}(\text{FeO}_4)^{5-}$. Les tétraèdres sont liés entre eux par la mise en commun de trois sommets, les oxygènes basaux, le quatrième restant libre est appelé oxygène apical (Figure I.2.B). Les oxygènes basaux forment un réseau à deux dimensions présentant une symétrie hexagonale et des cavités hexagonales (Figure I.2.C). Les oxygènes apicaux des phyllosilicates pointent généralement du même côté du plan défini par les oxygènes basaux sauf pour de rares espèces (sépiolite, palygorskite) [5].

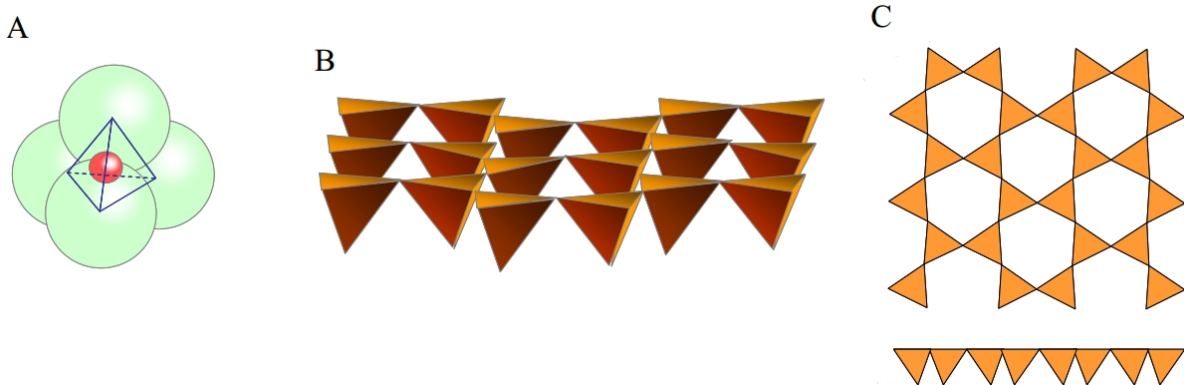


Figure I.2 : Représentation des tétraédriques ; A : Tétraèdre (SiO_4^{4-}) ; B : couche tétraédrique des phyllosilicates ; C : vue selon la direction [6].

B. La couche octaédrique (O)

La couche octaédrique est formée par des octaèdres jointifs dont les sommets sont des hydroxyles. Ces anions sont liés à un cation central trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}) ou bivalent (Fe^{2+} , Mg^{2+}) en coordinance 6 (Figure I.3.A). Les octaèdres sont liés entre eux par les arêtes (2 sommets) (Figure I.3.B). Lorsque les sites sont occupés par des cations bivalents (ex. Mg^{2+}) chaque anion est lié à trois cations (3 octaèdres voisins) ; la couche est dite trioctaédrique

(Figure I.3.C). Si les cations sont trivalents (ex. Al^{3+}), deux octaèdres sur trois sont occupés et le troisième site est vacant. Chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins ; la couche est dite dioctaédrique (Figure I.3.D) [5].

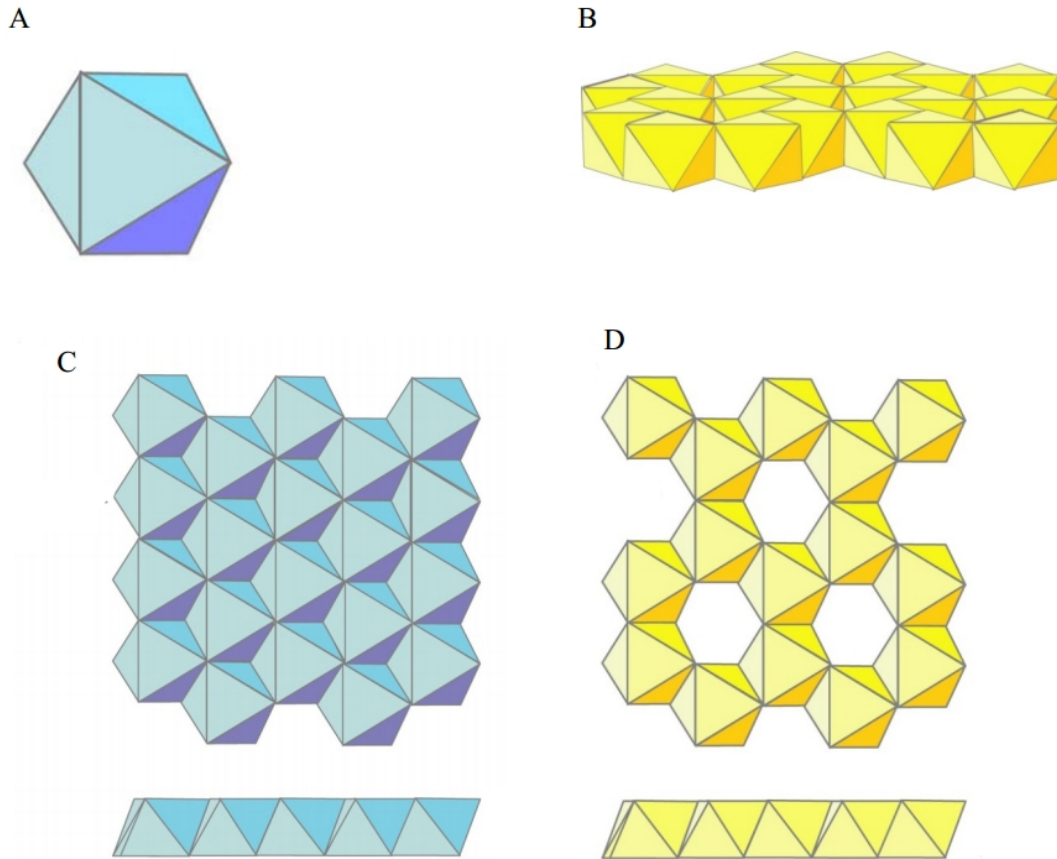


Figure I.3 : Représentation des octaédrique ; A : Octaèdre, B : couche octaédrique des phyllosilicates ; C : Couche trioctaédrique ; D : couche dioctaédrique [6].

C. Liaison entre les couches tétraédriques et octaédriques

La liaison entre couches octaédrique et tétraédrique pour former les feuillets se fait par le partage des oxygènes apicaux des tétraèdres qui remplacent autant d'hydroxyles formant les sommets des octaèdres. Les dimensions des couches tétraédriques et octaédriques ne sont pas tout-à-fait identiques ce qui induit des déformations des deux couches lors de leur liaison (Figure I.4) [5].

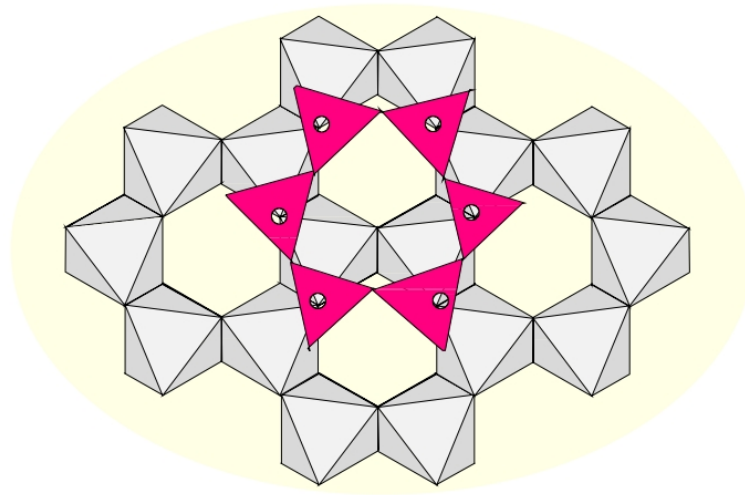


Figure I.4: Mode de liaison entre une couche tétraédrique et une couche octaédrique dans les phyllosilicates [5].

I.2. Les différentes familles d'argiles

Les feuillets des argiles résultent alors d'une combinaison de la couche tétraédrique et de la couche octaédrique. Selon l'agencement des deux couches et la substitution isomorphe, les argiles peuvent être dénombrées en un très grand nombre d'espèces (Tableau I.1). Les feuillets de type 1:1 (T-O) correspondent à la liaison entre une couche octaédrique et une couche tétraédrique. Les feuillets de type 2:1 (T-O-T) sont composés d'une couche octaédrique centrale liée à deux couches tétraédriques, et il y a aussi les feuillets de type 2:1:1 (T-O-T-O) qui représente en général les chlorites.

Tableau I.1 : Principaux groupes des argiles [5].

Type de feuillets	Groupe	Sous-groupe	Espèces
1/1	Kaolinite/ Serpentine	Kaolinite	Kaolinite, Dickite, Nacrite, Halloysite
		Serpentine	Chrysotile, Lizardite
2/1	Pyrophyllite/ Talc	Pyrophyllite	Pyrophyllite
		Talc	Talc
	Mica	Mica dioctaédrique	Muscovite, paragonite, Illite
		Mica trioctaédrique	Phlogopite, Biotite
	Smectites	Smectite dioctaédrique	Beidellite, Montmorillonite
		Smectite trioctaédrique	Saponite, Hectorite
2/1/1	Chlorites	Chlorite dioctaédrique	Donbassite Chlinochlore (Mg)
		Chlorite trioctaédrique	Chamosite (Fe) Sudoite

I.3. Caractéristiques physiques des argiles

Les propriétés des minéraux sont plus ou moins reliées à leur structure. Dans le cas des minéraux argileux, la plupart d'entre eux présentent des similitudes de structure cristalline (T-O, T-O-T ou T-O-T-O). Toutefois, pour une structure cristallographique 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 leur surface, compensée par la présence de cations compensateurs. La localisation, le type et le nombre de cations sont les paramètres principaux déterminant la différence des propriétés physiques et chimique [2].

I.3.1. 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 contributions différentes [7] :

A. La charge permanente

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement 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^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+} .

B. La 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.

C. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}) afin de compenser la charge électrique

de 100 g d'argile calcinée, à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 g d'argile (meq/100g) [2].

En général, pour les argiles présentant des cations échangeables comme par exemple la Na⁺-montmorillonite, la CEC peut être considérée comme équivalente à la charge totale présente sur la surface.

Le Tableau I.2 donne les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses [3].

Tableau I.2 : Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses [3].

Cation Exchange Capacities (meq/100g) of clay Minerals	
Smectites	80 - 150
Vermiculites	120 - 200
Illites	10 - 40
Kaolinite	1 - 10
Chlorite	< 10

I.3.2. Propriété de gonflement

La propriété de gonfler en présence d'eau varie d'une famille argileuse à une autre. Les minéraux argileux T-O n'ont pas normalement de charges présentes sur la surface. La couche tétraédrique est totalement occupée par Si⁴⁺ et la couche octaédrique, quant à elle, est totalement occupée par Al³⁺ ou Mg²⁺. S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une compensation par la substitution dans d'autres couches. Ainsi, la neutralité est toujours maintenue [8]. Cette propriété particulière rend les argiles T-O stable et leur structure, notamment la distance entre les feuillets, n'est pas affectée par la présence d'eau. Elles n'ont aucune capacité à gonfler et c'est précisément la raison pour laquelle l'on ne peut pas obtenir de nanocomposites à partir de cette famille d'argile, car les feuillets ne sont pas séparables.

Dans le cas des minéraux argileux T-O-T, il existe deux groupes présentant les propriétés de gonflement, le groupe des vermiculites et celui des smectites. Leurs propriétés de gonflement sont principalement gouvernées par les paramètres suivants [8]:

- la nature des cations compensateurs. Plus les cations compensateurs sont petits et peu chargés, plus le gonflement est important. Le gonflement croît dans l'ordre des cations suivant : K⁺ < Fe²⁺ < Ca²⁺ < Na⁺ < Li⁺.

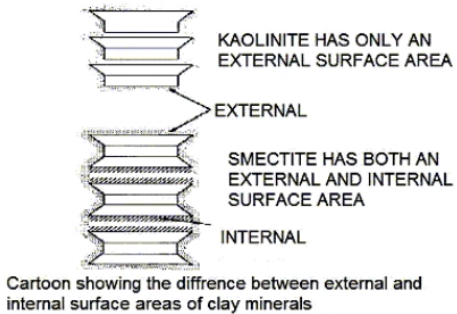
- la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets. Les feuillets à substitution octaédrique, comme les smectites par exemple, ont une charge nettement inférieure par rapport à la substitution tétraédrique, grâce à l'effet d'écran de la couche tétraédrique. Ceci réduit les interactions entre les feuillets, donc l'eau peut facilement s'immiscer dans l'espace de ces derniers. Les charges d'origine tétraédrique comme les vermiculites sont plus fortes en surface car la substitution se localise près de la surface. Les interactions entre les feuillets sont donc plus fortes et gèrent la pénétration des molécules d'eau.

La propriété de gonflement a un lien direct avec la CEC. Le gonflement passe tout d'abord par la présence des cations compensateurs, donc une valeur de CEC non nulle. Une valeur de CEC trop importante se traduit par une forte force d'attraction électrostatique qui limite le gonflement. C'est pour cette raison que les smectites, ayant une CEC modérée, sont les argiles possédant les meilleures propriétés de gonflement [2].

I.3.3. Surface spécifique

La Figure I.5 donne les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire [7].

Approximate Surface areas of Selected Clays			
Clay	Surface Area (m ² /g)		
	Internal	External	Total
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	< 1	750
Chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30



Cartoon showing the difference between external and internal surface areas of clay minerals

Figure I.5: Valeurs de surface spécifique des particules argileuses et schéma représentant la surface interne et la surface externe des particules d'argile [7].

On remarque que la surface spécifique des argiles dépend essentiellement de la surface interne. Pour les argiles gonflantes, la surface spécifique est largement supérieure à celle des argiles non gonflantes.

I.4. Les Argiles comme renfort dans les nanocomposites à base de polymère

L'ensemble des caractéristiques physiques et structurelles cité précédemment des argiles montre qu'il y a plusieurs types d'argile ayant une possibilité d'être employées pour la réalisation de nanocomposites.

En effet, dans les années 80, une équipe du laboratoire Toyota [9] a montré pour la première fois l'intérêt d'incorporer les argiles dans une matrice polyamide-6, en présentant des améliorations significatives de propriétés par rapport à la matrice vierge, et ce pour un très faible taux d'incorporation de nanocharges. Ces travaux montrent en effet une amélioration globale des propriétés mécaniques, module de rigidité, tenue au choc, ainsi qu'un accroissement des propriétés thermiques. Ces nanocharges sont de type montmorillonite qui est sans doute l'argile la plus utilisée dans ce domaine. En effet, le choix de l'argile de type montmorillonite est judicieux, car elle se situe dans le groupe smectite, l'un des groupements d'argile ayant la capacité de gonflement la plus élevée. En comparant aux autres argiles smectites, la montmorillonite présente la surface spécifique la plus importante et une force électrostatique assez faible (substitution octaédrique). En plus l'une des caractéristiques les plus attrayantes de la montmorillonite, est sa grande capacité d'échange cationique (entre 80 et 150 meq / 100g) comparativement aux autres phyllosilicates. Et sans oublier le facteur de son abondance naturelle [2] [10].

Dans le choix de type de l'argile, le premier critère est la capacité de gonflement, pour que les feuillets soient séparables. Cependant, cela n'est pas suffisant car la capacité à gonfler en présence d'eau est due à la présence des cations compensateurs hydratables, ce qui rend les argiles trop hydrophiles pour permettre l'intercalation de molécules organiques comme les polymères. Il est donc nécessaire de modifier les propriétés de leur surface. Ce que nous détaillerons dans le chapitre suivant.

Chapitre II

TRAITEMENTS D'ARGILES EN VUE DE LEUR UTILISATION DANS LES NANOCOMPOSITES

La modification des propriétés surfaciques des argiles est une première étape indispensable pour la fabrication des nanocomposites polymère/argile. En effet, les argiles sont hydrophiles et donc elles ne présentent que peu de compatibilité avec les chaînes de polymères généralement organophiles. La modification de l'argile a donc pour but de rendre l'argile organophile, afin de permettre l'intercalation des chaînes de polymère à l'intérieur des galeries formées par les feuillets. Cette modification peut être réalisée par plusieurs méthodes, comme par exemple l'échange cationique, le greffage d'organosilanes, ou l'utilisation de polymères polaires ou copolymères à blocs [2] [10] [11]. Dans ce chapitre nous allons développer les différentes méthodes de modification d'argiles.

II.1. Modification par échange cationique

C'est la méthode la plus facile et la plus utilisée, en s'appuyant sur la capacité d'échange cationique des argiles [2]. Il suffit de remplacer les cations compensateurs (généralement des cations alcalins : Na^+ , Li^+ , K^+ ...) par des cations organiques contenant une longue chaîne alkyle (Figure II.1). Ce squelette carboné rend l'argile organophile, c'est-à-dire qu'elle dénotera d'une plus grande affinité pour les molécules organiques. En outre, comme ces cations sont beaucoup plus gros que les ions alcalins initialement présents, ils prennent plus de place et vont écarter les feuillets. L'espace interfoliaire accessible est plus grand et l'attraction électrostatique entre feuillets diminue [11].

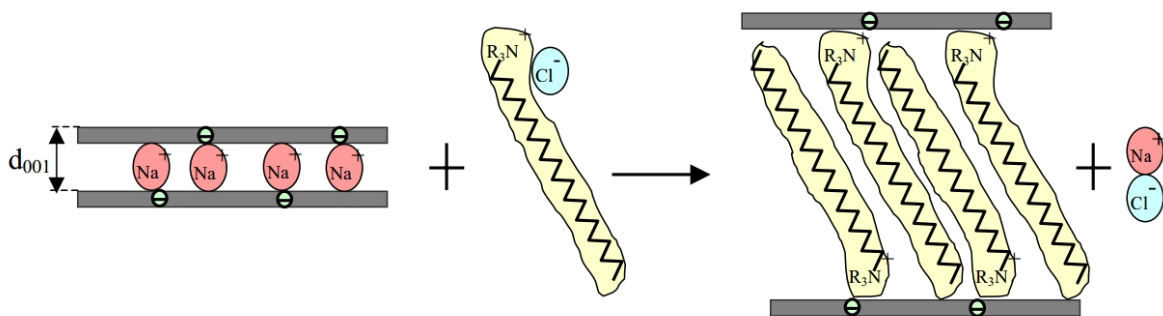


Figure II.1 : Principe du traitement de l'argile par échange cationique [11].

II.1.1. Influence des paramètres intrinsèques de l'argile

Plus les substitutions sont proches de la surface du feuillet, plus les interactions avec les cations compensateurs sont fortes. C'est notamment le cas du mica [12], dont les substitutions sont situées dans la couche tétraédrique et qui présente une très faible aptitude au gonflement en milieu aqueux, donc à l'échange cationique.

Pour la montmorillonite, les substitutions sont situées dans la couche octaédrique, les interactions avec les ions compensateurs sont atténuées par la couche tétraédrique, ce qui permet le gonflement des feuillets en milieu aqueux, et donc l'échange cationique. La capacité d'échange cationique a évidemment un rôle important, car plus les feuillets possèdent des sites compensables, plus ils peuvent adsorber des ions. Cependant, lorsque la densité de sites est trop élevée, comme dans le cas de la vermiculite, les feuillets sont liés par de trop fortes interactions pour pouvoir être gonflés, et donc pour être échangés [13].

II.1.2. Influence du cation compensateur

Le cation compensateur inorganique de l'argile que l'on veut remplacer a également une influence. Ceci est lié à son rôle lors de la dispersion de l'argile en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les fortement chargés limitent l'ouverture des espaces interfoliaires et sont moins facilement échangeables.

L'effet de la charge portée par le cation a également été observé par Mc Atee [14]. Il a prouvé que pour un même ion alkyl ammonium, un échange total se fait avec une montmorillonite sodique alors qu'il reste limité à 70 ou 80 % avec des montmorillonites contenant des ions calcium ou magnésium.

En résumé, plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique : $Cs^+ < Rb^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Na^+ < Li^+$ [15].

II.1.3. Influence de la nature de l'ion alkylammonium

Les ions alkylammonium sont des tensioactifs. Ils comportent deux parties de polarités différentes. En effet, ils possèdent une partie hydrophile, la tête polaire, qui est soluble dans l'eau et les milieux polaires, et une partie hydrophobe, constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, qui est insoluble dans l'eau [16].

Le type d'ion alkylammonium joue un rôle considérable sur l'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange.

L'augmentation de l'espace interfoliaire, et donc l'amélioration de la dispersion dans un polymère et des propriétés du matériau final, sont liées à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium [17] [18] [19].

La fixation des cations organiques dépend également de la taille et de la forme de la tête polaire, d'après Rowland et Weiss [20]. Les résultats des travaux de Mc Atee [14] ont montré que les ions issus d'amines primaires ne s'adsorbaient pas en quantité suffisante pour atteindre la CEC contrairement aux ammoniums quaternaires. Il a également été démontré que la force des liaisons des dérivés aminés décroît fortement des composés primaires aux secondaires et aux tertiaires.

La Figure II.2 présente des exemples des tensioactifs souvent utilisés pour modifier les argiles.

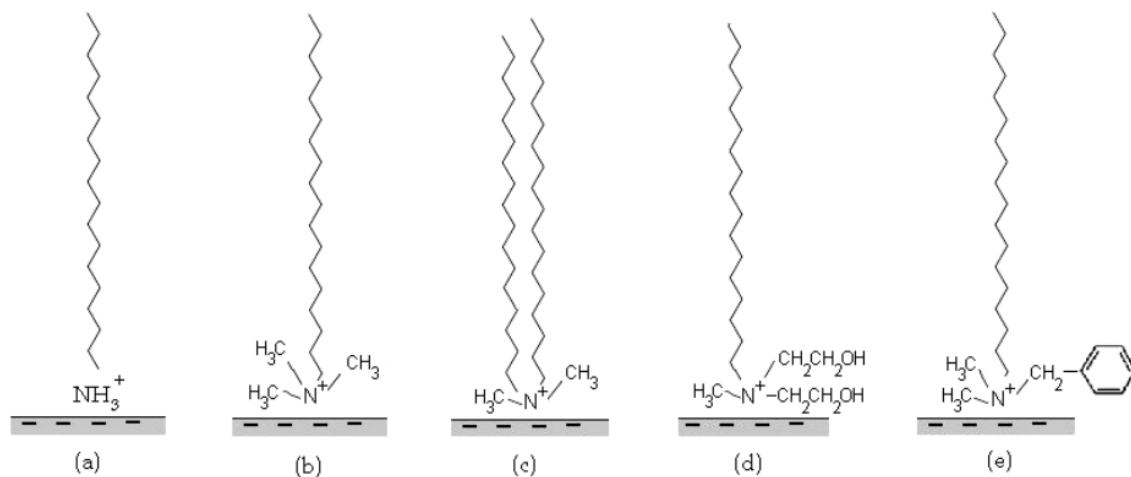


Figure II.2 : Représentation schématique de quelques exemples de molécules de tensioactifs.
 (a) Alkylammonium (b) Alkyltriméthylammonium (c) Dialkyldiméthylammonium
 (d) Alkylbis(2-hydroxyéthyl)méthylammonium (e) Alkylbenzyl diméthylammonium [2].

II.1.4. Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets

Il n'est pas aisé de maîtriser la structure obtenue après la modification organophile car les chaînes peuvent adopter différentes conformations au sein de l'espace interfoliaire [21] [22]. Le type d'arrangement obtenu dans ces espaces est fortement dépendant de la concentration initiale en alkylammonium par rapport à la CEC de la montmorillonite.

La relation entre la distance interlamellaire et l'organisation des chaînes hydrocarbonées a été étudiée depuis de nombreuses années par Jordan [23] et Lagaly [24] [21]. Selon la longueur de la chaîne carbonée et le déficit de charges du feuillet. Ils ont proposé 4 modèles d'organisations des chaînes dans l'espace entre les feuillets, illustrés sur la Figure II.3.

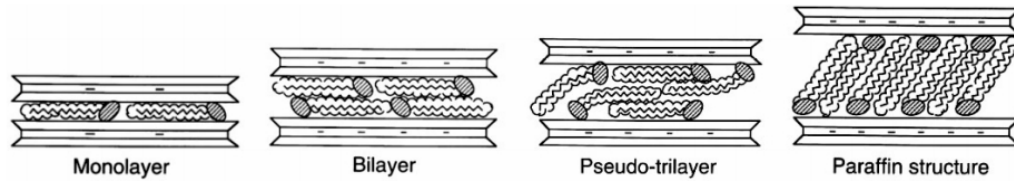


Figure II.3: Différentes structures adoptées par les chaînes alkyles dans l'espace entre les feuillets [24].

- Monocouche : les chaînes hydrocarbonées sont parallèles aux feuillets d'argile. Cette structure est en général observée pour les chaînes hydrocarbonées ayant moins de 10 carbones par chaîne.
- Bicouche : elle peut être observée lorsque la surface couverte par les chaînes hydrocarbonées est supérieure à la moitié de la surface de feuillet.
- Pseudo-tricouche : cette configuration apparaît lorsque la quantité de molécules à intercaler augmente et que les molécules n'ont plus de place pour former une bicouche.
- Paraffinique : elle peut apparaître lorsque la concentration des tensioactifs est importante. Elle dépend en effet du nombre de charges sur la surface permettant l'échange cationique, donc du paramètre de CEC.

II.1.5. Stabilité thermique des argiles modifiées

Lors de la fabrication des nanocomposites, la température à laquelle on travaille est souvent élevée, notamment pour les techniques de mélange à l'état fondu. Si la température du procédé est supérieure à celle de la résistance thermique des tensioactifs, la dégradation de ces derniers peut éventuellement poser des problèmes.

Pour des températures élevées, la dégradation des molécules de tensioactifs peut se produire. Elle est généralement observée pour une température comprise entre 180°C et 400°C. Xie et al. [25] ont montré, pour de nombreuses argiles modifiées, que la température à laquelle la première perte de masse se manifeste est située à environ 180°C [2].

Donc pour l'utilisation de l'argile modifiée comme des renforts pour les nanocomposites il faut que la température ne dépasse pas la température de dégradation.

II.2. Greffage d'organosilanes [26]

Certains travaux mentionnent la modification de silicates par des organosilanes [27] [28] [29] [30]. Toutefois, ce greffage chimique est très peu répandu pour modifier les argiles smectiques

comme la montmorillonite. L'enjeu d'une telle modification est la création de liaisons covalentes entre l'organosilane et la charge. En effet, après hydrolyse, les silanes, devenus silanols, peuvent réagir avec les groupements hydroxyle de l'argile pour former des liaisons siloxanes. Les groupements hydroxyle les plus accessibles de la montmorillonite se situent sur les bords des feuillets. [26]

Dans l'optique de réaliser des nanocomposites à matrice polymère, il est possible avec ce type d'agent modifiant d'obtenir de nouvelles interfaces entre la charge et la matrice, en choisissant judicieusement la structure chimique de l'organosilane.

Lorsque l'organosilane ne possède qu'une chaîne carbonée sans groupement réactif, il formera une liaison covalente avec les groupements hydroxyle du silicate et une liaison de type Van der Waals avec la matrice polymère, favorisant ainsi l'interdiffusion de la chaîne alkyle du silane avec les chaînes macromoléculaires de la matrice.

En revanche, lorsque l'organosilane présente un groupement fonctionnel susceptible de réagir avec la matrice (ou avec ses monomères), il assure un couplage covalent entre le silicate et le polymère. Par exemple, le γ -aminopropyltriéthoxysilane permet de coupler le silicate à un réseau époxyde en se greffant sur la charge et en participant à la polycondensation du système époxyde/amine.

Les procédés de greffage d'organosilanes sur des silicates lamellaires mentionnés dans la littérature [27] [28] [29] font référence au greffage des silanes en solution préalablement mis au point sur des silices divisées [31]. Le greffage est souvent réalisé sur une argile préalablement modifiée par échange cationique. La voie solvant est adaptée à la modification de ces silicates par le solvant aqueux ou organique (méthanol, toluène, CCl_4 ...), choisi en fonction de l'organosilane utilisé et de la charge à modifier, permet de rendre accessibles les sites de greffage (essentiellement les groupements hydroxyle). Dans les procédés de greffage, l'activation de la surface (par un traitement acide ou par hydrolyse) est une étape préliminaire nécessaire pour obtenir une densité de greffage élevée [31].

La caractérisation de l'efficacité du greffage est généralement effectuée par spectroscopie Infrarouge, RMN du silicium ou par la mesure de l'énergie de surface. Cependant, ces techniques ne permettent pas de savoir si le greffage s'est produit à l'intérieur ou à l'extérieur des galeries interfoliaires. En effet, l'accessibilité des groupements hydroxyle au sein des galeries et la possibilité de les faire réagir avec des organosilanes n'a pas encore été prouvée [26].

II.3. Utilisation de polymères polaires ou d'ionomères

Le principe de ces deux types de modification est le même. Il consiste à utiliser des interactions attractives entre le phyllosilicate et le polymère sans utiliser d'ions modifiants. Ces méthodes n'ont néanmoins été que peu développées dans la littérature.

L'introduction d'un polymère polaire au sein des galeries de montmorillonite pourrait faciliter par la suite l'introduction d'un autre polymère avec lequel il serait miscible. Nous allons prendre l'exemple du Poly(oxyde d'éthylène) (PEO) mais d'autres polymères polaires ont été utilisés comme les poly(vinylpyrrolidone) (PVP), poly(alcool de vinyle) (PVA), polyacrylamide ou polylactide [32]. Le PEO, polymère fortement polaire, et hydrophile, s'adsorbe spontanément à la surface des feuillets en solution [33] comme à l'état fondu [34].

L'adsorption en solution est liée à la désorption des molécules d'eau, elle est favorisée par une augmentation de la masse molaire du polymère [35] [36]. Les chaînes polymères se trouvent généralement en conformation complètement étendue dans les galeries (en raison des interactions qu'elles développent avec la surface du feuillet) et non pas sous forme de pelote statistique [35]. Il est difficile d'en intercaler une grande quantité par cette méthode puisque la présence du polymère dans les galeries entraîne une contraction des doubles couches électriques et la floculation de la montmorillonite. Les chaînes peuvent créer des contacts entre particules primaires entraînant l'agrégation des particules de montmorillonite [32].

Une autre voie est l'introduction du polymère à l'état fondu. Ainsi, Shen *et al.* [37] ont réussi à intercaler du PEO (masse moléculaire $400000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) à l'état fondu et à obtenir les mêmes dimensions de galerie et conformations du polymère que par une intercalation en solution. Ils n'ont cependant pas réussi à insérer plus d'une chaîne de polymère entre les feuillets.

Dans aucun de ces travaux, où l'intercalation de polymères polaires a été réalisée avec succès, les composites obtenus n'ont été ensuite dispersés dans une matrice polymère [26].

Les ionomères ont également été peu utilisés pour compatibiliser la montmorillonite. Néanmoins, on peut citer les travaux de Biasci *et al.* [38] qui ont fait polymériser des monomères méthylméthacrylate avec des sels d'ammonium quaternaires porteurs de fonctions acrylate. Cette réaction permet de synthétiser un poly(méthylméthacrylate) porteur de groupements ammonium et de l'introduire dans les galeries interfoliaires de la montmorillonite gonflée par un mélange eau/acétonitrile. Elle a conduit à l'obtention de nanocomposites intercalés à partir d'une montmorillonite sodique. Le même principe a été utilisé par Hoffmann

et al. [39] qui ont modifié une argile de synthèse par échange cationique avec du polystyrène fonctionnalisé ammonium. Cette charge organophile a ensuite été incorporée dans du polystyrène par intercalation directe de polymère fondu et a permis d'obtenir des nanocomposites exfoliés [26].

Ces méthodes restent cependant marginales, car coûteuses et difficilement reproductibles à grande échelle, pour la compatibilisation des argiles en vue de leur introduction dans des polymères.

II.4. Utilisation de copolymères à blocs

Il est possible, afin de compatibiliser la charge et la matrice, d'utiliser des copolymères à blocs comme l'ont fait Fischer *et al.* [40]. En effet, si ces copolymères possèdent à la fois une extrémité ou partie de chaîne "compatible" avec l'argile (PEO, Poly[acide méthacrylique], ou poly[2-vinyl pyridine] par exemple) et une autre compatible avec la matrice, il est possible d'améliorer la dispersion des feuillettes au sein de la matrice. Fischer *et al.* procèdent à une pré-intercalation du copolymère à bloc dans la montmorillonite sodique, grâce aux interactions attractives entre le bloc polaire et la montmorillonite. En adaptant le bloc lipophile à la matrice, il est possible d'obtenir des nanocomposites exfoliés lorsque cette charge organophile est dispersée dans le polymère par mélangeage dans l'extrudeuse. L'obtention d'une morphologie exfoliée dépend des masses de chaque bloc. Un bloc polaire court ($M = 1000 \text{ g.mol}^{-1}$) combiné à un bloc lipophile plus long ($M = 3000 \text{ g.mol}^{-1}$) permet d'obtenir de bons états de dispersion, sans utiliser d'ions alkylammonium. Cependant cette méthode de compatibilisation de l'argile avec la matrice reste très peu utilisée et relativement onéreuse [26].

En résumé, pour rendre une argile organophile, il faut tenir compte :

- de la nature de l'argile ;
- de sa densité de charge ;
- de la nature des cations de compensation ;
- de la nature des cations que l'on souhaite intercaler ;
- des conditions de mise en œuvre (la concentration de la solution, la durée de la réaction, la température, pH...).

Par ailleurs, l'échange cationique reste la méthode la plus courante, la plus facile et la plus utilisée.

Chapitre III

METHODES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION

Dans ce chapitre nous citons les différents principes des méthodes expérimentales permettant d'obtenir des informations sur les différentes propriétés des minéraux argileux.

III.1. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge (IRTF) est une technique basée sur les vibrations des atomes dans une molécule ou un minéral. Les techniques de IRTF ont été utilisés pour faire la distinction entre différents types de minéraux argileux et de tirer des informations concernant leur structure, la composition, la substitution isomorphe, l'ordre des couches d'empilement et les changements structuraux sur la modification chimique. Cela rend l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) la technique la plus informative unique, non seulement pour la composition minérale et la chimie des cristaux, mais aussi pour les interactions d'un minéral argileux avec des substances inorganiques ou organiques [41] [42].

Les radiations infrarouges (IRTF) se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprises entre la région visible et celle des micro-ondes [43]. On obtient ainsi un spectre en pourcentage d'énergie absorbée en fonction des longueurs d'onde. Les pics observés correspondent à des énergies absorbées pour des liaisons atomiques dont l'énergie varie suivant l'environnement. L'identification de ces bandes d'absorption permet d'obtenir les fonctions chimiques présentes dans le produit analysé [44].

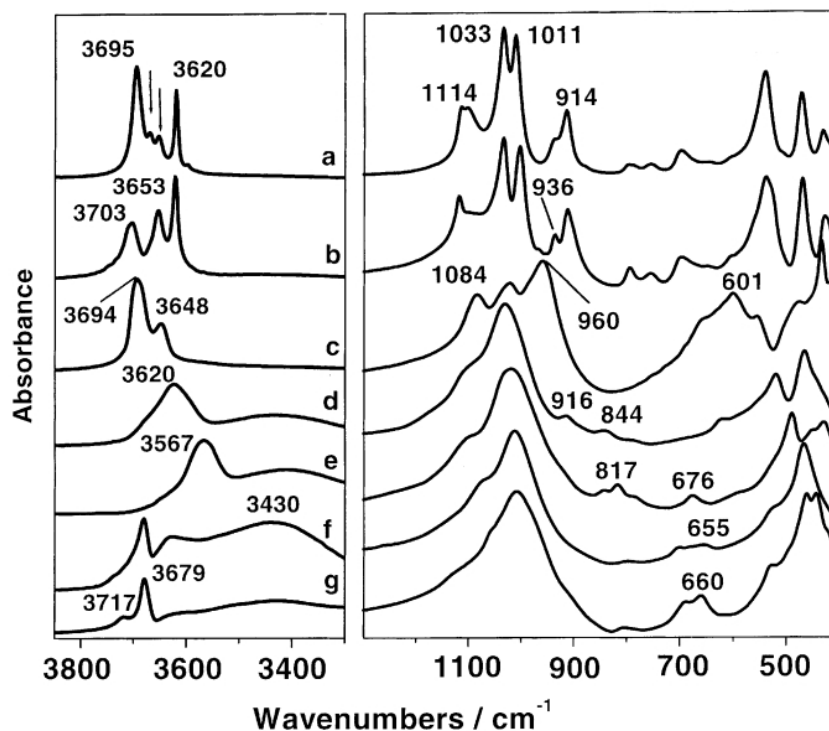


Figure III.1 : Exemples des spectres IR pour différents types des argiles : kaolinite (a), dickite (b), chrysotile (c), montmorillonite (d), nontronite (e), hectorite (f) et saponite (g) [41].

III.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins (comme les minéraux argileux). L'irradiation de la matière permet donc de connaître sa nature cristallographique et ses dimensions caractéristiques [45].

Le processus de production des rayons X résulte du bombardement d'une cible métallique par des électrons. Les électrons accélérés par un champ électrique sont très brutalement ralentis lorsqu'ils arrivent au contact de la cible, ils perdent alors une partie de leur énergie qui est dispersée sous forme de rayonnement [46].

Le principe de la mesure est basé sur la diffraction des rayons X par les plans cristallins qui composent le matériau. La loi de Bragg permet alors de déterminer la distance interatomique du réseau cristallin [45]:

$$2 \times d \times \sin \theta = \lambda$$

Avec :

- d = distance entre deux plans cristallographiques.
- θ = demi angle de déviation.
- λ = longueur d'onde des rayons X.

III.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Comme la plupart des minéraux argileux apparaissent avec de minuscules particules dans l'échelle du micromètre ou du nanomètre, la microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour scanning electron microscopy) est une technique très importante et bien adaptée pour l'étude des argiles, car aussi elle offre une vue tridimensionnelle agrandie de la surface des argiles avec des images en haute résolution [47] [48].

Le microscope électronique à balayage utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope.

L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

La préparation des échantillons est contraignante. Ils doivent être déshydratés puis subir un traitement pour devenir conducteur (fixation des tissus, nettoyage). L'échantillon est ensuite placé sur le porte-objet [49].

La Figure III.2 présente deux exemples de montmorillonite capté par le MEB

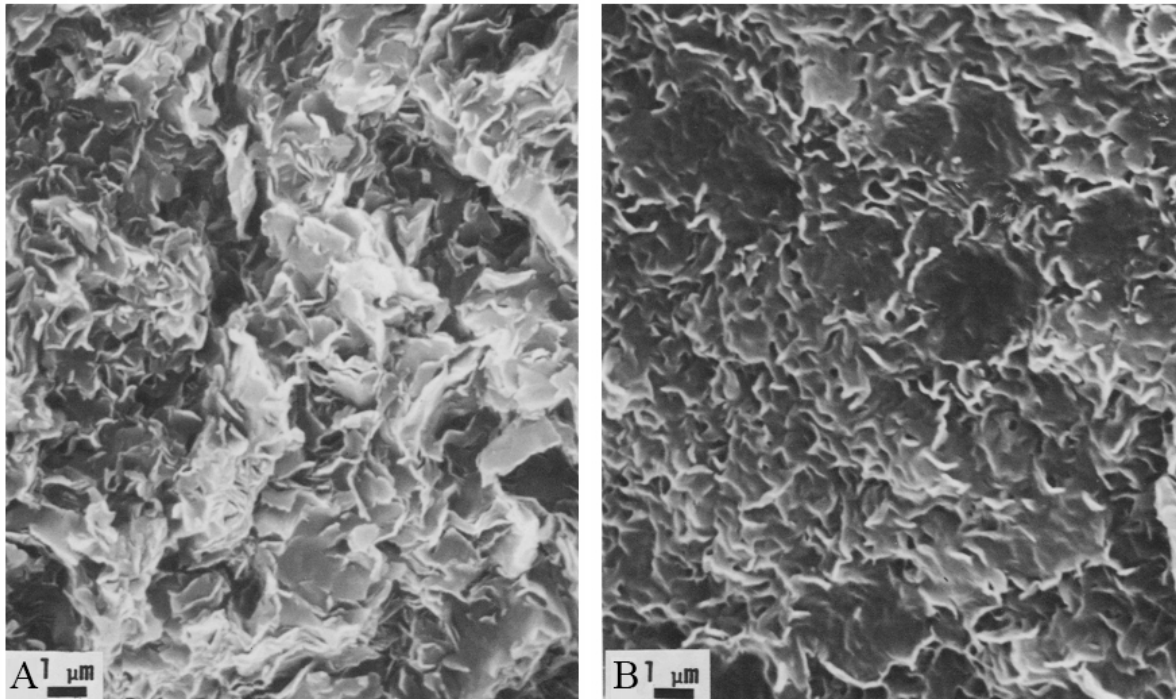


Figure III.2 : Graphe de microscope électronique à balayage
A: Na-montmorillonite, B: Ca-montmorillonite [50].

III.4. Analyse thermique

Les Argiles ont été parmi les premiers échantillons étudiés par analyse thermique lorsque cette méthode a été développée à la fin du XIXe siècle [51]. L'analyse thermique, en général, peut être définie comme une méthode générale englobant toute technique où une propriété physique de l'échantillon est enregistrée en fonction de la température, comme illustré sur la Figure III.3. 'X' est une propriété mesurable telles que la masse, la différence de température, la longueur, le débit de gaz dégagé, etc.

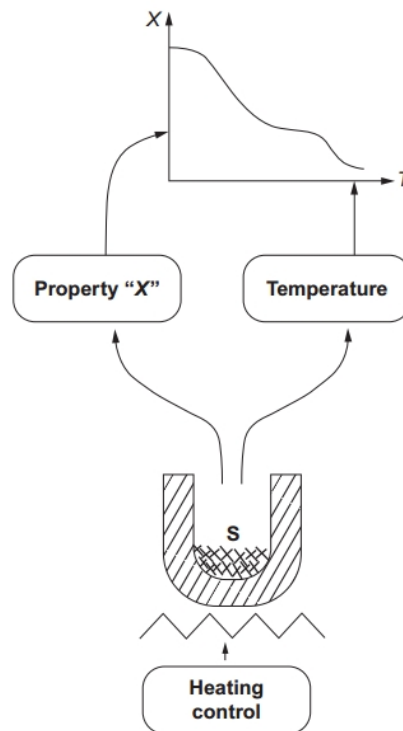


Figure III.3 : Principe de l'analyse thermique en général [52].

Les principales techniques utilisées dans la littérature pour étudier les caractéristiques thermiques sont l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse calorimétrique (DSC). Ces techniques permettent à de nombreux auteurs d'étudier les transformations de phase, la dégradation des tensioactifs ainsi que le changement des caractéristiques structurales des argiles dû à la température.

III.4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG permet de mesurer les variations de masse accompagnant les modifications de structure lors d'un traitement thermique tel que la décomposition ou l'oxydation. Le traitement thermique peut être isotherme ou suivre une montée en température programmée. Une courbe thermogravimétrique représente donc la variation de masse de l'échantillon, en fonction de la température [45].

III.4.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC permet de déterminer et de quantifier les phénomènes énergétiques accompagnant un changement d'état physique d'un matériau tel qu'une évolution structurale ou une réaction chimique.

En général, le but d'une étude DSC est de déterminer les températures caractéristiques d'un matériau et le taux de cristallinité. La courbe qui suit l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température peut alors être tracée [53].

III.5. La capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique est un paramètre très important pour les argiles et leur modification. Les étapes de base de la détermination de la CEC à partir d'une X argile, (ou X sont les cations échangeables de l'argile), sont illustrées à la Figure III.4. On distingue deux types de détermination : la première consiste aux titrages (T) réalisées au cours de l'addition de cations de l'indice A (ou B) et on suppose que le remplacement des premiers cations échangeables X (ou A) par le cation de l'indice A (ou B) se produit immédiatement. La seconde est basée sur l'analyse quantitative (abrégée E dans la Figure III.4) après le remplacement définitif de cations échangeables X (ou A) par cation de l'indice A (ou B) [54].

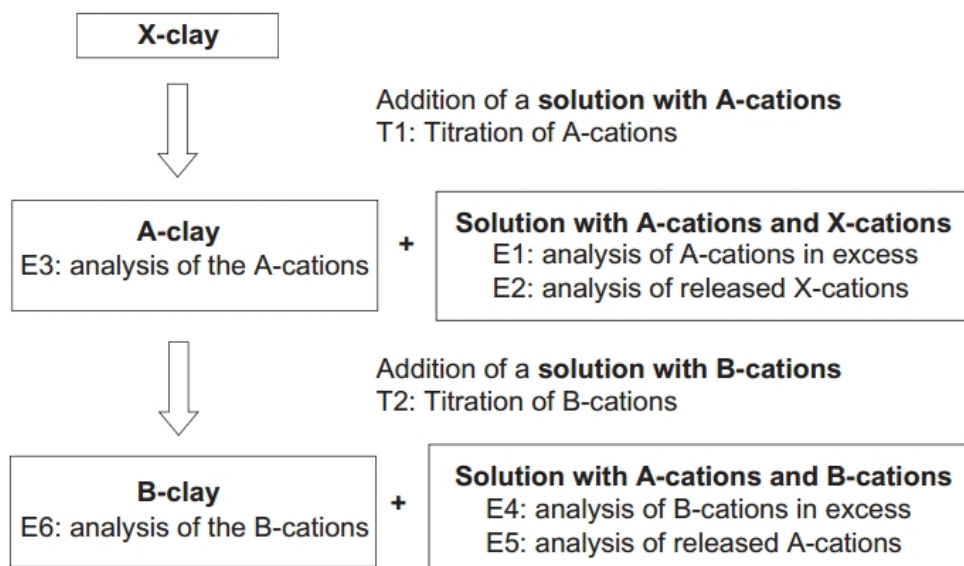


Figure III.4 : Les étapes de base de la détermination de la CEC [54].

Pendant la première étape, où tous les cations X sur l'argile sont remplacés par des cations de l'indice A, la CEC est évaluée (T1) en suivant certaines propriétés physiques la solution telles que la conductivité.

Lorsque tous les cations X sont remplacés, la CEC est dérivée en analysant soit l'excès de cations A en solution (E1), les cations libérés X en solution (E2), ou les cations A qui sont retenus par l'argile (E3). Même chose pour T2, E4, E5 et E6 [54].

La valeur du pH pendant la réaction d'échange doit être spécifiée. Mais généralement la CEC est déterminée à pH neutre (7) [54].

III.6. La surface spécifique

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation de la surface spécifique des argiles. Brunauer, Emmet et Teller (BET) ont conçu un modèle d'adsorption en multicouches de molécules d'azote.

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont ensuite interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) pour déterminer la surface spécifique [55].

CONCLUSION GENERALE

Dans cette synthèse théorique nous avons tenté de présenter les différentes méthodes de traitements des argiles en vue de leur utilisation dans les nanocomposites.

Nous avons tout d'abord présenté l'intérêt de l'utilisation des argiles dans les nanocomposites dû à une texture lamellaire, un coût modéré et une capacité à être compatibilisée avec des polymères suivant des procédés simples, les argiles les plus utilisées sont de la famille de smectite et plus particulièrement les montmorillonites, à cause de leurs propriétés intéressantes dans ce domaine par rapport aux autres types d'argile.

Les procédés de modification sont développés dans cette synthèse : la modification par échange cationique, la modification par greffage d'organosines, l'utilisation de polymères polaires ou d'ionomères et l'utilisation de copolymères à blocs.

Toutefois, la méthode la plus facile et la plus utilisée est celle de l'échange cationique grâce à leur efficacité et simplicité.

Pour la caractérisation des argiles (naturelles ou modifiées) il existe différentes méthodes, qui donnent des informations sur leurs propriétés, structures et compositions chimiques.

En conclusion, l'application des argiles dans les nanocomposites et leur modification reste l'un des sujets de recherche menés à l'heure actuelle, cependant la méthode de modification par échange cationique reste la méthode la plus utilisée.

Références bibliographiques

Bibliographie

- [1] D. Beaufort et M. Pagel, « ARGILES », Encyclopædia Universalis,» [En ligne]. Available: <http://www.universalis.fr/encyclopedie/argiles/>. [Accès le 07 06 2015].
- [2] W. Lertwimolnun, *Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion.*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2006.
- [3] S. Caillère, S. Hénin et M. Rautureau, *Minéralogie des argiles. 1. Structure et propriétés physico-chimiques*, 2ème édition, Masson, 1982.
- [4] R. Vaia, K. Jandt, E. Karner et E. Giannelis, *Kinetics of polymer melt intercalation*, *Macromolecules*, 28, p. 8080-8085, 1995.
- [5] L. Caner, *PHYLOSILICATES DES SOLS : DE L'IDENTIFICATION A LA QUANTIFICATION*, France: Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2011.
- [6] B. Velde et A. Meunier, *The origin of clay minerals in soils and weathered rocks*, Heidelberg, 406 p, 2008.
- [7] E. Eslinger et D. Peaver, *Clay minerals for petroleum geologists and engineers*, Tulsa, USA.: SEPM Short course n°22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, 1988.
- [8] D. Moore et R. Reynolds, *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, 2nd edition, Oxford University Press, 1997.
- [9] A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi et O. Kamigaito, *Synthesis and characterization of Nylon 6-Clay Hybrid*, *Polymer Preprints*, 28, p. 447-448, 1987.
- [10] J.-M. GLOAGUEN et J.-M. LEFEBVRE, *Nanocomposites polymères/silicates en feuillets*, *TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR*, Ref AM 5 205, 2007.
- [11] R. Wache, *Formulation et caractérisation de polyéthylènes chargés avec des argiles: Propriétés barrière des nanocomposites obtenus*, Thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale, 2004.
- [12] P. Luckham et S. Rossi, *The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 82, p. 43-92, 1999.
- [13] S. Boucard, *Développement de formulations polyoléfiniques / silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu*, France: Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2004.

- [14] J. McAtee, *Inorganic-organic cation exchange on montmorillonite*, American mineralogist, 44, p. 1230-1236, 1959.
- [15] A. Rachini, *Nanocomposites argiles-photopolymères : préparation, caractérisation et applications.*, France: Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, Mulhouse, 2007.
- [16] C. Larpent, *Tensioactifs*, Techniques de l'ingénieur, Ref. K342, 1995.
- [17] T. Pinnavaia, T. Lan, P. D. Karivatna, Z. Wang et H. Shi, *Clay-reinforced epoxy nanocomposites: synthesis, properties and mechanism of formation*, ACS Polymeric Materials: Science and Engineering, 74, p. 117-118, 1996.
- [18] T. Lan, P. Karivatna et T. Pinnavaia, *On the Nature of Polyimide-Clay nanocomposites*, Chem. Mater., 6, p. 573-575, 1994.
- [19] C. Zilg, R. Muelhaupt et J. Finter, *Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride cured epoxy resins and layered silicates*, Macromol. Chem. Phys., 200, p. 661-670, 1999.
- [20] R. Rowland et E. Weiss, *Bentonite-methylamine complexes*, Clay Clay Miner, 10, p. 460-468, 1963.
- [21] G. Lagaly, *Interaction of alkylamines with different type of layered compounds*, Solid State Ionics, 22, p. 43-51, 1986.
- [22] E. Hackett, E. Manias et E. Giannelis, *Molecular dynamics simulations of organically modified layered silicates*, J. Chem. Phys., 108, p. 7410-7415, 1998.
- [23] J. Jordan, *Alteration of the properties of bentonite by reaction with amine*, Mineralogy Magazine, 28, p. 598-605, 1949.
- [24] G. Lagaly, *Characterization of clays by organic compounds*, Clay Minerals, 16, p. 1-21, 1981.
- [25] W. Xie, Z. Gao, W.-P. Pan, D. Hunter, A. Singh et R. Vaia, *Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite*, Chem. Mater., Vol. 13, p. 2979-2990, 2001.
- [26] L. Le-Pluart, *Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux*, Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2002.
- [27] X. Kornmann, L. Berglund, J. Sterte et E. Giannelis, *Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester*, Polym. Eng. Sci., 38, p. 1351-1358, 1998.

- [28] J. Dai et J. Huang, *Surface modification of clays and clay-rubber composite*, Appl. Clay Sci., 15, p. 51-65., 1999.
- [29] M. Ogawa, S. Okutomo et K. Kuroda, *Control of Interlayer microstructures of a layered silicate by surface modification with organochlorosilanes*, J. Am. Chem. Soc., 120, p. 7361-7362, 1998.
- [30] Y. Ke, J. Lu, X. Yi, J. Zhao et Z. Qi, *The effects of promoter and curing process on exfoliation behavior of epoxy/clay nanocomposites*, J. Appl. Polym. Sci., 78, p. 808-815, 2000.
- [31] J. Duchet, J. Gerard, J. Chapel et B. Chabert, *Grafting of alkylchlorosilanes onto silica from solution for adhesion enhancement*, J. Adhes. Sci. Technol., 14, p. 691-718, 2000.
- [32] G. Lagaly, *Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites*, Appl. Clay Sci., 15, p. 1-9, 1999.
- [33] N. Ogata, S. Kawakage et T. Ogihara, *Poly (vinyl alcohol)-clay and poly (ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent*, J. Appl. Polym. Sci., 66, p. 573-581, 1997.
- [34] S. Shen, G. Simon et Y. Cheng, *The effect of processing parameters on melt intercalation of polymer-silicate nanocomposites*, Journal of Australian Ceramic Society, 34, p. 1-6, 1998.
- [35] C. Breen, *The characterization and use of polycation-exchanged bentonites*, Appl. Clay Sci., 15, p. 187-219, 1999.
- [36] P. Luckham et S. Rossi, *The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions*, Adv. Colloid Interfac. Science, 82, p. 43-92, 1999.
- [37] Z. Shen, G. Simon et Y. Cheng, *Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites*, Polymer, 43, p. 4251-4260, 2002.
- [38] L. Biasci, M. Aglietto, G. Ruggeri et F. Ciardelli, *Functionalization of montmorillonite by methyl methacrylate polymers containing side-chain ammonium cations*, Polymer, 35, p. 3296-3304, 1994.
- [39] B. Hoffmann, C. Dietrich, R. Thomann, C. Friedrich et R. Muelhaupt, *Morphology and rheology of polystyrene nanocomposites based upon organoclay*, Macromol. Rapid Comm., 21, p. 57-64, 2000.
- [40] H. Fischer, L. Gielgens et T. Koster, *Nanocomposites from polymers and layered minerals*, Acta Polym., 50, p. 122-126, 1999.

- [41] J. Madejova, *FTIR techniques in clay mineral studies*, Vibrational Spectroscopy, Vol. 31, p. 1–10, 2003.
- [42] S. Petit et J. Madejova, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Handbook of Clay Science, Second Edition, Part B: Techniques and applications, 2013.
- [43] R. Silverstein, G. Basler et T. Morill, *Identification spectrométrique de composés organiques*, Bruxelles: Edition De Boeck et Larcier, p.91-92, 1998.
- [44] A. Peschard, *Aspects physico-chimiques de l'interaction ciment-PSA dans les enduits : Effet des polysaccharides sur l'hydratation du ciment*, Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint Etienne, 2003.
- [45] B. Swobada, *Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliages PET/PC recyclés*, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, 2007.
- [46] R. Guinebretière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*, Paris: Edition Lavoisier, p. 287, 2006.
- [47] B. Bohor et R. Hughes, *Scanning electron microscopy of clays and clay minerals*, Clays and Clay Minerals, Vol. 19, p. 49-54, 1971.
- [48] T. Kogure, *Electron Microscopy*, Handbook of Clay Science Second Edition, Part B : Techniques and Applications, 2013.
- [49] FUTURA-SCIENCES, «Microscope électronique à balayage,» [En ligne]. Available: <http://www.futura-sciences.com/magazines/sante/infos/dico/d/biologie-microscope-electronique-balayage-7783/>. [Accès le 06 06 2015].
- [50] W. Keller, R. Reynolds et A. Inoue, *Morphology of Clay Minerals in the Smectite-to-Illite Conversion Series by Scanning Electron Microscopy*, Clays and Clay Minerals, Vol. 34, p. 187-197, 1986.
- [51] H. Le-Chatelier, *De l'action de la chaleur sur les argiles*, Bull. Soc. Fr. Miner., Vol. 10, p. 204–211, 1887.
- [52] J. Rouquerol, *A general introduction to SCTA and to rate-controlled*, SCTA. J. Therm. Anal. Calorim, Vol. 72, p. 1081–1086., 2003.
- [53] T. Ngo, *Elaboration de mousses nanocomposites polystyrène/Silicates lamellaires en milieu supercritique*, Thèse de Doctorat, Ecole doctorale matériaux de Lyon, 2007.
- [54] F. Bergaya, G. Lagaly et M. Vayer, *Cation and Anion Exchange*, Handbook of Clay Science Second Edition, Part B : Techniques and Applications, 2013.

- [55] LABORATOIRE DE TECHNOLOGIE DES POUDRES, *Protocole : Mesure de surface spécifique (méthode BET)*, ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 2008.
- [56] D. Valenzuela et R. F., *Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas*, Thesis of Doctorate, Chemical Engineering, University of São Paulo, 1994 .
- [57] N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kato et M. Usuki, *Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids based on modified polypropylene and organophilic clay*, J. Appl. Polym. Sci. Vol. 78, p. 1918–1922, 2000.
- [58] X. Liu et Q. Wu, *PP/clay nanocomposites prepared by grafting–melt intercalation*, Polymer, Vol. 42, p. 10013–10019, 2001.
- [59] S.-J. Park, D. Seo et J.-R. Lee, *Surface modification on montmorillonite on surface acid–base characteristics of clay and thermal stability of epoxy/clay nanocomposites*, J. Colloid Interface Sci., Vol. 251, p. 160–165, 2002.
- [60] D. Vougaris et D. Petridis, *Emulsifying effect of dimethyldioctadecylammonium-hectorita in polystyrene/poly(ethyl methacrylate) blends*, Polymer, Vol. 43, p. 2213–2218, 2002.
- [61] H. Yao, J. Zhu, A. Morgan et C. Wilkie, *Crown ether-modified clays and their polystyrene nanocomposites*, Polym. Eng. Sci., Vol. 42, p. 1808–1814, 2002.
- [62] R. Bongiovanni, R. Monchietto, M. Sangermano, G. Malucelli et A. Priola, *Epoxy coatings, via cationic UV-curing, containing nanodispersed phyllosilicates*, Annals of XVI Convegno Italiano di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole, Pisa, Italy, p. 245-246, 2003.
- [63] F. Bottino, I. Fragalà, G. Malandrino, A. Orestano et A. Pollicino, *Polystyrene clay nanocomposites prepared with polymerizable imidazolium surfactants*, Annals of XVI Convegno Italiano di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole, Pisa, Italy, p. 229-230, 2003.
- [64] D. Chaiko, *New poly(ethylene oxide)-clay composites*, Chem. Mater. Vol., 15, p. 1105–1110., 2003.
- [65] J.-H. Chang, Y. An, D. Cho et E. Giannelis, *Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II)*, Polymer, Vol. 44, p. 3715–3720, 2003.

- [66] G. Gorassi, M. Tortora, V. Vittoria, D. Kaempfer et R. Mülhaupt, *Transport properties of organic vapor in nanocomposites of organophilic layered silicate and syndiotactic polypropylene*, Polymer, Vol. 44, p. 3679–3685, 2003.
- [67] W. Awad, J. Gilman, M. Nyden, R. Harris, T. Sutto, J. Callahan, P. Truvole, H. DeLong et D. Fox, *Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites*, Thermochim. Acta 409, p. 3–11, 2004.
- [68] W. Shishan, J. Dingjung, O. Xiaodong, W. Fen et S. Jian, *The structure and properties of PA6/MMT nanocomposites prepared by melt compounding*, Polym. Eng. Sci., Vol. 44, p. 2070–2074, 2004.
- [69] Y. Someya et M. Shibata, *Morphology, thermal, and mechanical properties of vinyl ester resin nanocomposites with various organo-modified montmorillonites*, Polym. Eng. Sci., Vol. 44, p. 2041–2046, 2004.
- [70] J. Kim, C. Koo, Y. Choi, K. Wang et I. Chung, *Preparation and characterization of polypropylene/layered silicate nanocomposites using an antioxidant*, Polymer, Vol. 45, p. 7719–7727, 2004.
- [71] M. Burmistr, K. Sukhy, V. Shilov, P. Pissis, A. Spanoudaki, I. Sukha, V. Tomilo et Y. Gonza, *Synthesis, structure, thermal and mechanical properties of nanocomposites based on a linear polymers and layered silicates modified by polymeric quaternary ammonium salts (ionenes)*, Polymer, Vol. 46, p. 12226–12232, 2005.
- [72] G. Chigwada, D. Wang et C. Wilkie, *Polystyrene nanocomposites based on quinolinium and pyridinium surfactants*, Polym. Degrad. Stab., Vol. 91, p. 848–855, 2006.
- [73] E. Araújo, T. Melo, A. Oliveira, H. Araújo, K. Araújo et R. Barbosa, *Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon6. Parte I: Comportamento Mecânico*, Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 16, p. 38–45, 2006.
- [74] H. Patel, R. Somani, H. Bajah et R. Jasra, *Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability*, Appl. Clay Sci., Vol. 35, p. 194–200, 2007.
- [75] A. Temam, *Contribution à l'étude de matériaux composites à base de polymère recyclé*, Mémoire de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 2014.
- [76] A. Djeboun et I. Harizzi, *Elaboration et caractérisation des matériaux composites à base de polymères*, Mémoire de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 2015.

ANNEXE

Annexe A : Type d'argile, agent modifiant et méthode de modification pour l'obtention des argiles modifiées et leur application.

Clay	Modifier	Methodology	Application	Reference
1994				
Bentonites	Alkyl benzyl dimethylammonium chloride	Cation exchange in aqueous solution	Not presented	Valenzuela Diaz [56] (1994)
2000				
Sodium montmorillonite Kunipia F (Kunimine Industries)	Octadecylammonium chloride	Cation exchange in aqueous solution	Polypropylene nanocomposite	Hasegawa et al. (2000) [57]
2001				
Sodium montmorillonite	Hexadecyl trimethylammonium Epoxypropyl methacrylate	Cation exchange in aqueous solution (ammonium salt)+ co-intercalation of epoxypropyl methacrylate	Polypropylene nanocomposites	Liu and Wu [58]
2002				
Montmorillonite K-10 (Aldrich Co.)	Dodecylammonium chloride	Cation exchange in aqueous solution	Epoxy nanocomposites	Park et al. [59]
Sodium hectorite (Hector, California)	Diocetadecyl dimethylammonium chloride	Cation exchange in aqueous solution	Polystyrene/poly(ethyl methacrylate) blends	Vougaris and Petridis [60]
Sodium montmorillonite Cloisite (Southern Clay) Potassium montmorillonite (obtained from the sodium form)	Crown ethers Cryptand	Similar to ion exchange: 1) Water/acetone (sodium and potassium clay minerals) 2) Iodide solution (sodium clay minerals)	Polystyrene nanocomposite	Yao et al. [61]
2003				
Sodium montmorillonite (Wyoming — USA)	Diocetadecyl dimethylammonium chloride	Cation exchange	Epoxy nanocomposite	Bongiovanni et al. [62]
Montmorillonite	Imidazolium salts		Polystyrene nanocomposites	Bottino et al. [63]
Sodium montmorillonite (Cloisite Na) Sodium and calcium saponites (Arizona) Hectorite (Bentone MA, Elementis)	Poly(ethylene glycol)	Cation exchange	Poly(ethylene oxide) nanocomposite	Chaiko [64]
Sodium montmorillonite Kunipia F (CO-OP Chemical Co., Japan)	Hexadecylamine salt	Cation exchange in aqueous solution	PLA nanocomposite	Chang et al. [65]
Fluoro-hectorite (CO-OP Chemical Co., Japan)	Octadecylammonium chloride	Cation exchange in aqueous solution	Polypropylene nanocomposite	Gorassi et al. [66]
2004				
Sodium montmorillonite Cloisite (Southern Clay) polymeric nanocomposites	Alkyl-imidazolium salts	Cation exchange in water/ethanol (50/50, v/v)	Study of thermal stability to apply in	Awad et al. [67]
Calcium montmorillonite (Nanjing Tangshan Clay Factory, China)	Octadecylammonium chloride	Cation exchange in aqueous solution	Polyamide-6 nanocomposite	Shishan et al. [68]
Sodium montmorillonite Kunipia F (Kunimine Industries)	Octadecylammonium chloride Bis(2-hydroxyethyl)laurylammonium chloride Diethyl[2-(methacryloyloxy)ethyl]ammonium chloride Bis(2-hydroxyethyl)lauryl (vinylbenzyl)ammonium chloride	Cation exchange in aqueous solution	Vinylester resin nanocomposite	Someya and Shibata [69]
Sodium montmorillonite (Ke Yan)	Hexadecyl trimethylammonium bromide	Cation exchange in aqueous solution	ABS nanocomposite	Wang et al. [70]
2005				
Bentonite (Dash-Bent Trading Company)	Polymeric quaternary ammonium salt	Cation exchange in aqueous solution	Polyamide, polystyrene and polypropylene nanocomposites	Burmistr et al. [71]
2006				
Sodium montmorillonite Cloisite (Southern Clay)	Quinolinium and pyridinium salts	Cation exchange in THF/water solution	Polystyrene nanocomposite	Chigwada et al. [72]
Bentonite Brasgel PA (Bentonit of Brazil)	Alkyl dimethyl benzyl ammonium chloride Dialkyl dimethylammonium chloride Cetyl trimethylammonium chloride/bromide	Cation exchange in aqueous solution	Polyethylene and polyamide-6 nanocomposites	Araújo et al. [73]

2007				
Bentonite (Akli mines, Barmer, Rajasthan, India)	Quaternary phosphonium salts (see Table 4)	Cation exchange/aqueous solution	Not presented	Patel et al. [74]
2014				
Bentonite (Algeria)	Cetyl trimethylammonium bromide	Cation exchange	Recycled Polyethylene nanocomposites	Temam [75]
2015				
Bentonite (Algeria)	Cetyl trimethylammonium bromide	Cation exchange	Polyethylene and polypropylene nanocomposite	Djebbloun et Harizi [76]