

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie des polymères

Par

MELOUKI Azzedine

THÈME

**Etude du greffage de divers silanes sur une montmorillonite
Algérienne par différents mécanismes de polymérisation
radicalaire.**

Soutenue publiquement le **10 juin 2021** devant le jury :

BENACHOUR Djafer	Professeur	Univ. Ferhat ABBAS-Sétif1	Président
OUALI Dehimi	Professeur	Univ. Med BOUDIAF de M'sila	Directeur de thèse
BOUNEKHEL Mahmoud	Professeur	Univ. Ferhat ABBAS-Sétif1	Examineur
MERROUCHE Abdellah	Professeur	Univ. Med BOUDIAF de M'sila	Examineur
TELLI Laid	Professeur	Univ. Med BOUDIAF de M'sila	Examineur
BENAICHA Mohamed	Professeur	Univ. Ferhat ABBAS-Sétif1	Examineur

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

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

(صدق الله العظيم)

البقرة. الآية (32)

A la mémoire de mes parents :

En témoignage de ma reconnaissance

Pour tout ce que je leur dois.

A ma femme :

Pour toute sa compréhension

Et son soutien moral.

A mes enfants.

SOMMAIRE

AVANT PROPOS	i
LISTE DES ABREVIATIONS	I
LISTES DES FIGURES	III
LISTE DES TABLEAUX	V
LISTE DES SCHEMAS	VII
INTRODUCTION GENERALE	6

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Les argiles	10
I.1. Définition et classification	10
I.2. Les smectites.....	10
I.3. La montmorillonite	11
I.3.1. Charges électriques de surface	12
I.3.2. Charge permanente du feuillet	12
I.3.3. Charge de bordure de feuillet	12
I.3.4. Sites réactifs des montmorillonites	13
I.3.5. Structure de la montmorillonite	13
a) Structure selon Endel et Wilm	13
b) Hypothèse de Edelman–Favejee	14
I.3.6. Formule chimique de la montmorillonite	14
I.3.7. Le feuillet élémentaire	15
I.3.8. La particule primaire	15
I.3.9. L'agrégat	16
I.4. Echange cationique	16
I.4.1. Mécanisme d'échange cationique	16
I.4.2. La capacité d'échange cationique	17
I.5. La surface spécifique	17
I.6. Capacité d'hydratation	18
I.7. Aptitude au gonflement	18
I.8. Formation de tamis moléculaire	19
I.9. Les matériaux hybrides organiques-inorganiques	19
a) Les matériaux hybrides de première classe	20
b) Les matériaux hybrides de seconde classe	20
I.10. Matériaux lamellaire hybrides	20
I.11. Agents compatibles	21
I.12. Intercalation par les alkylammoniums	21
I.13. Modes d'organisations des chaînes alkyles	22
I.14. Généralités sur les supports argileux greffés	23
I.14.1. Fonctionnalisation	23
I.14.2. Silanes	23
I.14.3. Préparation et synthèse des supports greffés	24

I.14.4. Différents types de liaisons	24
a) Liaison $\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{C}\equiv$	24
b) Liaison $\equiv\text{Si} - \text{C}\equiv$	25
c) Liaison $\equiv\text{Si} - \text{N}=\text{}$	25
d) Liaison $\begin{array}{c} \\ \equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{R} \\ \end{array}$	25
I.14.5. Hydrolyse des silanes :	26
I.14.6. Greffages de supports argileux par des silanes	26
I.14.7. Identification du greffage	28
I.14.8. Evaluation de la fraction de sites couverts	29
I.15. Fonctionnalisation macromoléculaire	29
I.15.1. Les méthodes de greffage d'un polymère	29
a) Le greffage sur.....	29
b) Le greffage à travers.....	29
c) Le greffage de.....	30
I.15.2. Polymérisation d'un monomère fonctionnel sur un support argileux greffé	30
I.15.3. Paramètres affectant le taux de greffage et la composition chimique du polymère greffé	31
a) Nature du silane et sa concentration sur la surface du support	31
b) Nature du solvant	31
c) Nature des monomères	31
d) Rapport de concentration [monomères] / [solvant]	31
e) Température	31
f) Nature de l'amorceur	31
I.15.4. Polymérisation	32
a) Polymérisation radicalaire	32
b) Cas d'une réaction de transfert radicalaire par polymérisation d'un monomère sur un support greffé	33
c) Mécanisme réactionnel	34
I.16. Dégreffage	35
I.17. Caractérisation physico-chimiques des montmorillonites	36
I.17.1. Analyse élémentaire	36
a) La spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF)	36
b) La spectrométrie d'absorption atomique de flamme (FAAS)	37
c) La spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES)	37
I.17.2. Diffraction des rayons X	38
I.17.3. Spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier	40
I.17.4. Analyse thermogravimétrique	41
I.17.5. Détermination de la surface spécifique par B.E.T	42

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

II.1. Préparation des échantillons	47
II.1.1. Purification de l'argile brute	47
II.1.2. Sodification et fractionnement de la montmorillonite :.....	47
II.1.3. Montmorillonite sodique modifiée par le DDA	48
a) Mode opératoire	48
b) Illustrations schématiques	48
II.1.4. Greffage du TMSPM sur la Mt-DDA	48
a) Principe	48
b) Mode opératoire	49
II.1.5. Polymérisation radicalaire du styrène avec la Mt-TMSPM	49
a) Principe	49
b) Mode opératoire	50
II.1.6. Dégreffage par l'acide fluorhydrique du MHO-M1	50
a) Principe	50
b) Mode opératoire	50
II.1.7. Greffage du TESPSH sur la Mt-DDA	50
a) Principe	50
b) Mode opératoire	51
II.1.8. Polymérisation par transfert radicalaire du styrène sur la Mt-TESPSH	51
a) Principe	51
b) Mode opératoire	52
II.1.9. Dégreffage par l'acide fluorhydrique du MHO-M2	52
II.2. Analyses physico-chimiques	52
II.2.1. Analyses élémentaires	52
- Analyses élémentaires par fluorescence X	52
- Analyses élémentaires par CHN	52
II.2.3. DRX	52
a) Principe	52
b) Conditions opératoires	52
II.2.4. B.E.T	53
a) Principe	53
b) Conditions opératoires	53
II.2.5. IRTF	53
a) Préparation des échantillons	53
b) Appareillage	53
II.2.6. ATG	54
a) Principe	54
b) Conditions opératoires	54
II.3. Conclusion	54

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Analyse élémentaire par fluorescence X	56
III.1.1. Détermination de la formule chimique de l'Arg-Pu	56
III.1.2. Détermination de la composition chimique de la Mt-Na et de la Mt-DDA	58
III.1.3. Calcul des rapports atomiques [Cations/Si] avant et après échange	59
III.1.4. Interprétation des résultats	59
III.2. Analyse élémentaire par CHN	59
III.2.1. Taux de N ₂ et de C dans la Mt-DDA, La Mt-TMSPM et le MHO-M1	59
III.2.2. Taux de N ₂ et de C dans la Mt-DDA, La Mt-TESSH et le MHO-M2	60
III.2.3. Interprétation des résultats	60
III.3. DRX	61
III.3.1. Diffractogramme des rayons X de l'Arg-Pu	61
III.3.2. Diffractogrammes des rayons X relatifs à la première voie de greffage.....	62
III.3.3. Diffractogrammes des rayons X relatifs à la deuxième voie de greffage	63
III.3.4. Interprétations des résultats	63
III.4. IRTF	66
III.4.1. IRTF de l'Arg-Pu.....	66
III.4.2. Spectres IRTF relatifs à la première voie de greffage	67
a) Résultats	67
b) Interprétations	67
III.4.3. Spectre IRTF du polymère récupéré par attaque HF sur le MHO-M1.....	70
a) Résultats	70
b) Interprétations	71
c) Identification par superposition spectrale	71
III.4.4. Spectres IRTF relatifs à la deuxième voie de greffage	72
a) Résultats	72
b) Interprétations	74
III.4.5. Spectre IRTF du polymère récupéré par attaque HF sur le MHO-M2	75
a) Résultats	75
b) Interprétations	75
c) Identification par superposition spectrale	76
III.5. ATG	77
a) Résultats	77
b) Interprétation	81
c) Interprétation relative à la première voie de greffage	82
- Stabilité thermique du MHO-M1	83
- Hydrophobie du MHO-M1	84
d) Interprétation relative à la deuxième voie de greffage	84
- Stabilité thermique du MHO-M2	84
- Hydrophobie du MHO-M2	85
- Comparaison entre les deux MHO-M.....	85
III.6. B.E.T	86

a) Résultats	86
b) Détermination de la Sp de la Mt-DDA	87
III.7. Détermination du taux de greffage	87
III.7.1. A partir des fractions des sites couverts	87
III.7.1.1. Premier taux de greffage	88
III.7.1.2. Deuxième taux de greffage	88
III.7.2. A partir des résultats de l'ATG	89
III.7.2.1. Premier taux de greffage	89
III.7.2.2. Deuxième taux de greffage	90
III.8. Etude comparative des deux voies de greffage utilisées	90
CONCLUSION GENERALE	91
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	94

AVANT PROPOS

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé dans sa majeure partie au laboratoire de matériaux inorganique du département de chimie de l'université Mohamed Boudiaf de M'sila et au laboratoire Interfaces Traitements Organisation et Dynamique des Systèmes ITODYS de l'université Paris Diderot.

Je tiens, avant tout, à exprimer ma plus vive reconnaissance au Professeur Dehimi OUALI Directeur de l'Ecole Normale Supérieure de Boussaâda, pour m'avoir encadré dans ce travail. Je le remercie particulièrement de m'avoir fait bénéficier de sa grande compétence, ces connaissances scientifiques et ses qualités humaines. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude et de mon profond respect.

Que Mrs, le Pr Mohamed BENAICHA et le Pr Farid ROUABAH respectivement Chef de département et président du comité scientifique de génie des procédés trouvent ici mes sincères remerciements pour leurs encouragements et leur soutien moral.

Je suis très honoré que le Professeur Djafer BENACHOUR, enseignant au département de génie des procédés, à l'université Ferhat ABBAS, ait consenti à présider mon jury de thèse.

Je remercie les Professeurs, Abdellah MERROUCHE, Laid TELLI, Mohamed BENAICHA et Mahmoud BOUNEKHEL, respectivement, enseignants au département de chimie de l'université Mohamed BOUDIAF de M'sila, et au département de génie des procédés de l'université Ferhat ABBAS, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être des examinateurs de cette thèse.

Je suis très reconnaissant envers le Pr Laid TELLI, d'avoir bien voulu mobiliser son temps et sa compétence lors des diverses consultations que nous avons eu ensemble.

J'exprime ma profonde reconnaissance au Professeur Djaidel ZEGHOUGH, enseignant au département de chimie de l'université Mohamed BOUDIAF de M'sila, pour son aide durant la phase de synthèse organique des matériaux hybrides au sein du laboratoire LMI.

Ma grande reconnaissance s'adresse également au Docteur Smail TERCHI, enseignant au service des sciences de la matière de l'université de M'sila, pour sa compétence, sa disponibilité, son grand dévouement et son expérience fructifiante.

Je tiens à remercier particulièrement le Professeur Tahar BENANIBA Président du conseil scientifique de la faculté de technologie pour son encouragement et ses orientations tout le long de la préparation de ce travail.

Mon profond respect au Professeur Abdelbaki REFFAS enseignant au département de chimie de l'université de M'sila pour sa disponibilité lors des différentes consultations relatives aux systèmes poreux et microporeux.

Mes remerciements les plus chaleureux au Dr Aissa BENSALHOUB, à Mr Hakim BOUNAB enseignant à l'université de Blida et à Monsieur Kamel SEGHIRI, technicien au niveau du laboratoire de biologie de l'université de M'sila, pour m'avoir facilité l'octroi de quelques réactifs.

Je suis particulièrement heureux de remercier tout le groupe du laboratoire Interfaces Traitements Organisation et Dynamique des Systèmes ITODYS, pour les bons moments passés ensemble ainsi que les bonnes relations que nous avons eues durant la période de mon stage à l'université Paris Diderot.

J'aimerais également remercier Le Professeur Rachida DOUFNOUNE enseignante au département de génie des procédés à l'université Ferhat ABBAS pour son support technique son soutien moral, tout au début de la préparation de ce travail.

J'ai une pensée affectueuse pour ma femme, qui m'a constamment encouragé tout au long de la préparation de cette thèse et dont le soutien n'a jamais failli.

Je voudrais adresser de vifs remerciements à mon frère Ramdane pour son aide logistique.

Que mes très chers amis Nouari DILECK, Azzedine BENHENNI et Zineddine BENEGHMOUCHE trouvent ici le témoignage de ma sympathie.

LISTE DES ABREVIATIONS :

T:O : Tétraédrique : Octaédrique.

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

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.

D : ^2_1H , Deutérium.

CEC : Capacité d'Echange Cationique.

B.E.T : Brunauer, Emmett et Teller.

IRFT : Infra Rouge à Transformée de Fourier.

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

AIBN : AzobisIsoButyroNitrile.

HF : Acide fluorhydrique.

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

EA : Emission Atomique

AA : Absorption Atomique

ICP : Emission atomique dans un plasma.

XRF : Spectrométrie de fluorescence des rayons X.

FAAS : Spectrométrie d'absorption atomique de flamme.

ICP-AES : La spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif.

DRX : Diffraction des Rayon X.

d_{001} : Distance interfoliaire

HDTMA : Hexadécyltétraméthylammonium.

CEC-Mt : Capacité d'Echange Cationique de la Montmorillonite.

PS : Polystyrène.

ATG : Analyse Thermogravimétrique.

Arg-Pu : Argile Purifiée.

Mt-Na : Montmorillonite Sodique.

Mt-DDA : Montmorillonite modifiée par le Dodécylammonium

Mt-TMSPM : Montmorillonite greffée par le Triméthoxysilylpropylméthacrylate.

MHO-M : Matériau Hybride Organo-Minéral.

Mt-TESPSH : Montmorillonite greffée par le Triéthoxysilylpropanethiol.

T_{eb} : Température d'ébullition.

v : Nombre d'onde en cm^{-1} .

Sp : Surface spécifique en m^2/g .

% Gr : Taux de greffage.

F_c : Fraction des sites couverts en $\mu\text{mol}/\text{m}^2$.

[Si-OH] : Concentration en silanol.

% S : Pourcentage de Soufre.

Q_(sil.gr) : Quantité de silane greffé par gramme d'argile en méquiv/g.

% W : Perte de masse entre la température de début et celle de la fin de la décomposition du silane greffé.

T_{fin} : Température finale de la décomposition du PS.

DEVMS : Diméthoxyméthylvinylsilane.

ABu : Acrylate de butyle.

MVP : Méthylvinylpyridine.

EGDM : Ethylene glycol diméthacrylate.

VBC : Chlorométhyle styrène.

MG : Méthacrylate de glycidyle.

BP : Péroxyde de benzoyle.

PF : Perte au Feu.

LISTE DES FIGURES :

Figure I.1: (a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets. (b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite.

Figure I.2 : Structure multi-échelle de la montmorillonite.

Figure I.3: Le mécanisme d'échange cationique entre les ions alkylammoniums et les cations Interfoliaire d'argile.

Figure I.4: Possibilités d'organisations des chaînes alkyles entre les couches interlamellaires.

Figure.I.5 : Représentation schématique de la préparation en une étape des organoargiles à fonction thiol.

Figure.I.6 : Spectre IRFT de l'argile-SH (bleu) et du nanocomposite argile/PS (rouge).

Figure III.1: Diffractogramme des rayons X de l'Arg-Pu.

Figure.III.2 : Diffractogrammes des rayons X de : Arg-Pu (1), Mt-Na (2), Mt-DDA (3), Mt-TMSPM (4) et MHO-M1 (5).

Figure.III.3 : Diffractogrammes des rayons X de : Arg-Pu (1), Mt-Na (2), Mt-DDA (3), Mt-TEPSH (4) et MHO-M2 (5).

Figure.III.4 : Représentation de la conformation des ions alkylammonium dans la galerie interfoliaire en mode bicouche.

Figure.III.5 : Spectre IRTF de l'Arg-Pu.

Figure.III.6 : Spectres IRTF de l'Arg-Pu (1), Mt-Na (2), Mt-DDA (3), Mt-TMSPM (4) et MHO-M1 (5).

Figure.III.7 : Spectres IRTF de la Mt-Na (a) et de la Mt-DDA(b).

Figure.III.8 : Spectres IRTF de la Mt-DDA (a) et de la Mt-TMSPM (b).

Figure.III.9 : Spectres IRTF de la Mt-TMSPM(a) et du MHO-M1 (b).

Figure.III.10 : Spectre IRTF du polymère récupéré par attaque HF sur le MHO-M1.

Figure.III.11: Spectres IRTF du polymère récupéré par attaque HF sur le MHO-M1 (1), et du MHO-M1 (1').

Figure.III.12 : Spectres IRTF de : Arg-Pu (1), Mt-Na (2), Mt-DDA (3), Mt-TEPSH (4) et MHO-M2 (5).

Figure.III.13 : Spectres IRTF de la Mt-DDA (a) et de la Mt-TEPSH (b).

Figure.III.14 : Spectres IRTF de la Mt-TEPSH (a) et du MHO-M2 (b).

Figure.III.15 : Spectre IRTF du polymère récupéré par attaque HF sur le MHO-M2.

Figure.III.16 : Spectres IRTF du polymère récupéré par attaque HF sur le MHO-M1 (1), et sur le MHO-M2 (1').

Figure.III.17 : Thermogramme (TG/DTG) de l'Arg-Pu (a).

Figure.III.18 : Thermogramme (TG/DTG) de la Mt-Na (b).

Figure.III.19 : Thermogramme (TG/DTG) de la Mt-DDA (c).

Figure.III.20 : Thermogramme (TG/DTG) de la Mt-TMSPM (d).

Figure.III.21 : Thermogramme (TG/DTG) du MHO-M1 (e).

Figure.III.22 : Thermogramme (TG/DTG) de la Mt-TEPSH (f).

Figure.III.23 : Thermogramme (TG/DTG) du MHO-M2(g).

Figure.III.24 : Thermogrammes ATG du MHO-M1 (a) et du MHO-M2 (b)

Figure.III.25 : Tracé B.E.T de la Mt-DDA.

LISTE DES TABLEAUX :

Tableau.I.1 : Conditions opératoires utilisées lors du greffage de quelques silanes sur des monomères en présence d'amorceurs de polymérisations radicalaires.

Tableau.I.2 : Longueurs d'ondes et méthodes d'analyses de quelques éléments à doser.

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

Tableau.I.4 : Composition chimique d'une montorillonite de Petrovac (Serbie).

Tableau.I.5 : Compositions chimiques des smectites Baba, Sagba et MX80.

Tableau.I.6 : Principales raies obtenues par DRX des minéraux argileux de Maghnia (a) et de Mostaganem (b).

Tableau.I.7 : Principales raies obtenues par DRX des minéraux non argileux de Maghnia (a) et de Mostaganem (b).

Tableau III.1 : Résultats de l'analyse élémentaires de l'Arg-Pu en composés oxydés

Tableau III.2 : Composition chimique de l'Arg-Pu.

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

Tableau. III.4 : Calculs des teneurs en % des éléments chimiques présents dans l'Arg-Pu, Mt- Na et Mt-DDA.

Tableau. III.5 : Rapports atomiques [Cations / Si], avant et après échange par le DDA.

Tableau.III.6 : Résultats des analyses élémentaires par CHN de la Mt-DDA, la Mt-TMSPM et le MHO-M1.

Tableau. III.7 : Résultats des analyses élémentaires par CHN de la Mt-DDA, la Mt-TEPSH et le MHO-M2.

Tableau. III.8 : Evolution des distances interfoliaires (1^{ère} voie de greffage).

Tableau III.9 : Evolution des distances interfoliaires (2^{ème} voies de greffage).

Tableau.III.10 : Bandes caractéristiques de l'Arg-Pu.

Tableau.III.11 : Identification des bandes caractéristiques du copolymère récupéré après attaque HF sur le MHO-M1.

Tableau.III.12 : Attributions des différentes bandes des spectres IRFT (1) et (1').

Tableau.III.13 : Identification des bandes caractéristiques du polymère récupéré après attaque HF sur le MHO-M2.

Tableau.III.14 : Attributions des différentes bandes des spectres IRTF (1) et (1').

Tableau.III.15 : Résultats des ATG de l'Arg-Pu (a), la Mt-Na (b) et la Mt-DDA (c).

Tableau.III.16 : Résultats des ATG de la Mt-TMSPM (d), le MHO-M1 (e), la Mt-TEPSH (f) et le MHO-M2 (g).

Tableau.III.17 : Valeurs comparatives de températures des différentes étapes de décompositions du MHO-M1 (ATG) et du PS pure.

Tableau.III.18 : Valeurs comparatives de températures des différentes étapes de décompositions du MHO-M2 (ATG) et du PS pur.

Tableau.III.19 : Valeurs de $(P/V(P_0-P)).10^2$ en fonction de $(P/P_0).10^2$.

Tableau.III.20 : Valeurs des taux de greffage calculés par deux méthodes différentes.

LISTE DES SCHEMAS :

Schéma.I.1 : Dosage des silanols de surface par mesure du dégagement gazeux après réaction avec le triéthylaluminium.

Schéma.I.2 : Dosage des silanols de surface par la méthode RMN ^1H .

Schéma.I.3 : Principales voies de fonctionnalisation d'un support argileux (MR = LiR ou RMgCl / X =Cl, OR', NH₂ ou OCOR).

Schéma I.4 : Hydrolyse d'un silane (1) et réaction de greffage d'un groupe silanol avec un groupe hydroxyle d'un support argileux.

Schéma.I.5 : Description schématique d'un greffage d'une montmorillonite avec une faible et une forte concentration en Glycidoxypropyltriméthoxysilane.

Schéma.I.6 : Silylation d'une montmorillonite avec de l'aminopropyltriéthoxysilane suivi par une intercalation avec un alkylammonium.

Schéma.I.7 : Décomposition thermique de l'AIBN.

Schéma.I.8 : Greffage par polymérisation d'un monomère sur un support argileux organiquement modifié.

Schéma.I.9 : Mécanisme réactionnel de la polymérisation radicalaire du styrène sur une argile organiquement modifiée par une fonction thiol.

Schéma.I.10 : Schématisation de l'extraction de la partie organique greffée sur le support silicique.

Schéma.I.11 : Représentation schématique de la réaction de dégreffage.

Schéma.II.1 : Préparation du cation dodécylammonium.

Schéma II.2 : Echange cationique entre la Mt-Na et le dodécylammonium.

Schéma.III.1 : Représentation de la taille de la molécule du DDA à partir du logiciel Chems sketch.

INTRODUCTION GENERALE :

Les matériaux organo-minéraux sont obtenus par modification de la surface des supports argileux avec des composés organiques. Ils ont différentes applications dans divers domaines [1]. Ils peuvent être utilisés, à titre d'exemple, dans le traitement des eaux [2-4] et ajoutés comme additifs pour la préparation des matériaux hybrides polymères argiles [5] ou comme supports catalytiques dans des réactions de conversion de substances organiques.

Parmi ces argiles, la montmorillonite, qui est considérée comme le type le plus couramment utilisé pour préparer ce genre de matériaux [6-8]. L'argile dite montmorillonite est un représentant caractéristique des aluminosilicates. Il a plusieurs propriétés spéciales: structure lamellaire, capacité de gonflement, capacité spéciale d'hydratation, adsorption et possibilité d'échange d'ions en intercouches. Cette dernière propriété rend la montmorillonite apte à d'éventuelles modifications par des composés organiques cationiques tels que les cations d'alkylammonium.

Ce type de minéral a une charge négative excédentaire sur sa surface, où les cations peuvent être facilement adsorbés [9]. Cette charge de surface peut donc être échangée en effectuant le processus de modification avec des tensioactifs organiques [10,11].

Une étude a montré que des modifications par des ions d'alkylammoniums quaternaires sur l'argile ont été développées pour améliorer la compatibilité des minéraux argileux avec des matrices moins polaires [12]. De plus, ce type d'argile est universellement abondant dans la nature et peut être obtenu sous forme pure et à faible coût.

La montmorillonite est de nature hydrophile et ne peut interagir qu'avec des polymères hydrophiles tels que le poly (oxyde d'éthylène) ou le poly (alcool vinylique). Il serait donc très difficile de mélanger ce type de minéral avec des polymères hydrophobes. Pour surmonter cet obstacle et permettre des interactions organo-minérales, des groupements hydrophobes doivent être introduits à la surface des couches [13].

D'autres études ont montré que l'insertion de complexes organiques entre les couches d'une montmorillonite modifiait la propriété hydrophile de sa surface la rendant hydrophobe [14]. Cette méthode de modification peut être possible en faisant réagir des silanes sur des groupements silanols (Si-OH) situés sur les bords des feuilles de ce type d'argile [15,16] et sur des défauts de structure situés sur les surfaces externes des couches [17].

La modification de la montmorillonite par un aminosilane révèle que le silane était inséré dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite en raison de l'augmentation de l'espacement basal (d_{001}), la valeur élevée de cette dernière ne s'expliquant que par la présence d'une double couche de molécules de ce silane reliant les deux couches d'argile [18].

La technique consiste à mettre ces silanols en contact avec des agents organosilanes [19].

Dans le même contexte, des études ont montré que le greffage d'un silane tel que l'aminopropyltriméthoxysilane sur la montmorillonite provoquait l'augmentation de son d_{001} , [20]. Ceci confirme la possibilité d'avoir un greffage dans les galeries de montmorillonite.

Il a été également montré que les montmorillonites ayant subi des modifications de surface par les silanes sont thermiquement stables par rapport aux montmorillonites ayant subi des échanges ioniques classiques [21]. Plus important encore, les caractéristiques des argiles modifiées peuvent être facilement ajustées par l'introduction de divers groupes terminaux de modificateurs de silane [13, 22].

Des études ont montré que le silane ajouté à de fortes concentrations agit simultanément sur les silanols de bords des feuilles et sur l'intercalaire Si-O⁻ [23]. Ces silanes, également appelés agents de couplage, sont des composés polyvalents. Ils représentent un moyen facile de créer des liens chimiques entre les polymères et les silices [24]. Ils peuvent exister sous forme de monomères bifonctionnels: un alcoxy en amont qui peut réagir avec la surface silicique de l'argile et une fonction (vinyle, amine ou thiol) en aval apte à la (co) polymérisation avec une de ces fonctions conduisant à la synthèse d'un matériau hybride.

Dans notre présent travail, nous avons préparé un nouveau matériau hybride organominéral, en utilisant une montmorillonite locale dite Maghnite.

L'organo-montmorillonite a été préparé successivement par intercalation de sels de dodécylamine sur une montmorillonite sodique fractionnée. Le minéral modifié ainsi obtenu avait été greffé par divers silanes, à savoir le triméthoxysilylpropylméthacrylate et le triéthoxysilylpropanethiol, et les produits de ces réactions de greffages ont été dispersés respectivement dans un monomère de styrène. Les matériaux hybrides polystyrène / argiles greffées sont obtenus par différents mécanismes de polymérisation radicalaires.

La fluorescence X est utilisée pour la caractérisation de l'argile purifiée, de l'argile sodique fractionnée et de l'argile modifiée par le dodécylamine. La micro-analyse CHN est utilisée pour la caractérisation de l'argile modifiée, de l'argile greffée et du matériau hybride. La diffraction des rayons X, l'infrarouge à transformée de Fourier et l'analyse thermogravimétrique ont été utilisées pour la caractérisation de tous les échantillons (argile purifiée, sodique fractionnée, intercalées, greffées et matériaux hybrides).

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. Ce même chapitre comprend une description de quelques travaux déjà publiés, concernant les modifications organiques des montmorillonites par les surfactants, le greffage d'agents de couplages à caractère organique et les polymérisations de monomères sur les supports argileux.

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.

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

CHAPITRE I
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Les argiles :

I.1. Définition et classification :

Les argiles sont des minéraux aluminosilicatés (phyllosilicates), formés en feuillets lamellaires, ils sont appelés aluminosilicates lamellaires. Ces feuillets (lamelles) sont formés par des empilements de couches tétraédriques d'oxygène liées avec le silicium ou le magnésium qui est dans le centre de cavités et de couches octaédriques d'oxygène et d'hydroxyde liées avec l'aluminium ou le magnésium qui est dans le centre de cavité, chaque tétraèdre est relié avec l'autre par les sommets, Les octaèdres sont reliés de la même manière.

Ils sont formés par des couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) constituant un feuillet. L'espace entre les deux feuillets s'appelle espace interfoliaire. Le feuillet est généralement constitué par alternances de ces couches. Le nombre d'alternance détermine l'épaisseur du feuillet, donc la structure d'un phyllosilicate est cristalline [25]. Si deux sur trois cavités sont occupées par un cation trivalent tel que Al^{3+} , la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphes dans les couches tétraédriques ($Si^{+4} \rightarrow Al^{+3}, Fe^{+2}$) et /ou octaédrique ($Al^{+3} \rightarrow Mg^{+2}, Fe^{+2}$, ou $Mg^{+2} \rightarrow Li^{+}$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

Il existe différents types d'argiles selon l'alternance des couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) d'un feuillet. On distingue ainsi 2 types principaux:

Le premier type T:O ou 1:1 le feuillet est formé d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, ce type contient : la kaolinite et l'halloysite.

Le deuxième type T:O:T ou 2:1, le feuillet est formé de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique, ce type comprend : les smectites, les vermiculites, les chlorites et les talcs. Aux bordures d'un feuillet, les liaisons du silicium et de l'oxygène dans la couche tétraédrique et de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, ne sont pas saturées. [26].

I.2. Les smectites :

La structure des smectites est souvent considérée comme des intermédiaires entre le cristal et l'amorphe. Du fait de leur hydratation, et selon le cation interfoliaire, les feuillets peuvent être très éloignés les uns des autres et la structure des smectites se modifie au cours de l'hydratation.

Cette hydratation est le résultat de la présence d'une ou deux couches d'eau entre les feuillets.

Les interactions cation-surface sont différentes et sont fonction de la nature du cation : les petits cations (Li^+ et Na^+ pour les alcalins) peuvent facilement s'insérer dans la cavité hexagonale, tandis que les cations plus gros (Rb^+ et Cs^+ pour les cations compensateurs alcalins) ne le peuvent pas car ils possèdent un rayon ionique supérieur à la taille de la cavité et sont trop gros pour pouvoir pénétrer dans les cavités hexagonales.

Les smectites tri-octaédriques sont appelées saponite avec Mg^{2+} en couche octaédrique, les substitutions sont alors majoritairement tétraédriques : Si^{4+} remplacé par Al^{3+} ou Fe^{3+} .

Les smectites di-octaédriques sont les beidellites, les nontronites et les montmorillonites. Dans l'idéal, les beidellites et les nontronites ont un déficit de charge tétraédrique comme les saponites (Si^{4+} substitué par Al^{3+}), alors que les montmorillonites ont un déficit de charge octaédrique (Al^{3+} substitué par Mg^{2+} essentiellement). Les cations mono ou divalents (Na^+ ou Ca^{2+}) compensent le déficit de charge. Des molécules d'eau sont également susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire [27,28]

En fait, les smectites dioctaédriques possèdent le plus souvent à la fois des déficits de charges tétraédriques et octaédriques et c'est leur tendance qui les classe parmi les montmorillonites ou les beidellites.

I.3. La montmorillonite :

La montmorillonite est un phyllosilicate de type T:O:T, de la famille des smectites, qui comprend des substitutions isomorphes ordonnées, situées principalement dans la maille octaédrique Figure.I.1.

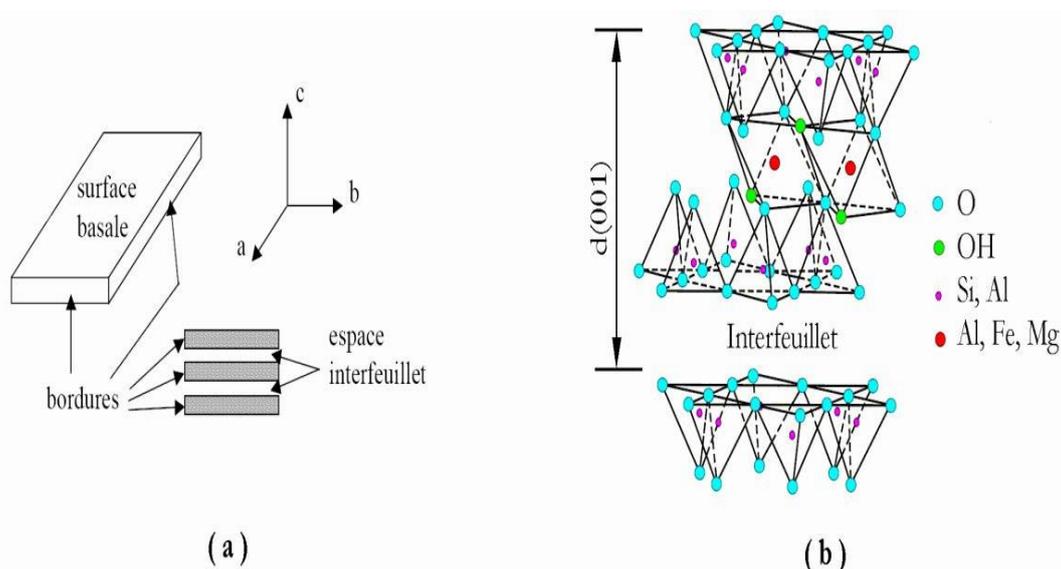


Figure I.1: (a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets. (b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite.

I.3.1. Charges électriques de surface :

Les charges électriques de surface, responsables du phénomène de rétention d'ions, ont trois origines principales :

- les substitutions isomorphiques,
- les lacunes à l'intérieur du réseau, qui sont à l'origine de la charge permanente du feuillet.
- les phénomènes de bordure de feuillet, qui créent des sites réactionnels dont la charge dépend du pH.

I.3.2. Charge permanente du feuillet :

Différents auteurs pensent que les cavités hexagonales servent de point d'attachement aux cations échangeables [29] et peuvent être assimilées à des bases de Lewis (donneur d'électrons). Bleam [30] pense au contraire que la répartition des cations échangeables est dictée par la géométrie du potentiel électrostatique sur la surface basale, elle-même régie par la structure interne de l'argile (localisation et répartition des substitutions isomorphiques et des lacunes).

En effet, compte tenu de la distance entre leur point d'origine (substitution tétraédrique ou octaédrique) et la surface basale du feuillet, les charges permanentes du feuillet (indépendantes du pH) sont plus ou moins délocalisées.

I.3.3. Charge de bordure de feuillet :

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanols (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons.

Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront donc directement liés au pH. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

En couche tétraédrique : Libération d'un ion hydrogène



En couche octaédrique : Capture d'un ion hydrogène



Libération d'un ion hydrogène



I.3.4. Sites réactifs des montmorillonites :

Les phyllosilicates, en particulier de type kaolinite et montmorillonite présentent deux types de sites pouvant éventuellement interagir avec les ions présents en solution. Le premier type correspond aux sites d'échanges, charges négatives excédentaires, (5 à 15 méq / 100g pour la kaolinite et 80 à 120 méq / 100g pour la montmorillonite). Le second type de sites est situé sur les bordures et aux surfaces des cristaux, là où les liaisons sont rompues. Il s'agit de groupements hydroxylés de type silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) et des groupes hydroxyles éventuellement présents à la surface des feuillets. Pour la kaolinite, la densité de ces sites est généralement de l'ordre de 2 sites / nm^2 . Pour la montmorillonite, cette densité est du même ordre de grandeur que pour la kaolinite [31].

De nombreuses tentatives ont été faites pour calculer théoriquement et expérimentalement la concentration des groupes silanols. Ces méthodes comprennent des méthodes volumétriques, qui consistent à mesurer le volume d'éthane ou de méthane se dégageant lors de la réaction avec le méthyllithium [32] ou le triéthylaluminium. Schéma.I.1, des méthodes spectroscopiques telles l'infrarouge [33] ou la RMN, basée sur l'échange des protons des fonctions silanols avec l'acide trifluoroacétique deutéré. Schéma.I.2 [34,35]. Mentionnant également l'utilisation d'une méthode thermogravimétrique [36].

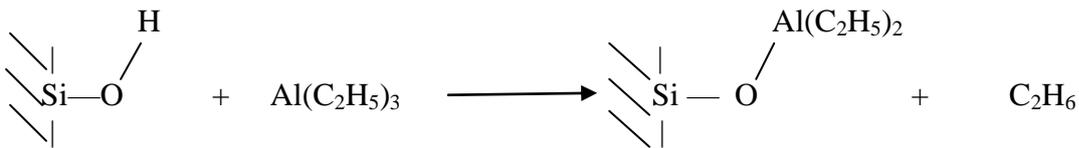


Schéma.I.1 : Dosage des silanols de surface par mesure du dégagement gazeux après réaction avec le triéthylaluminium

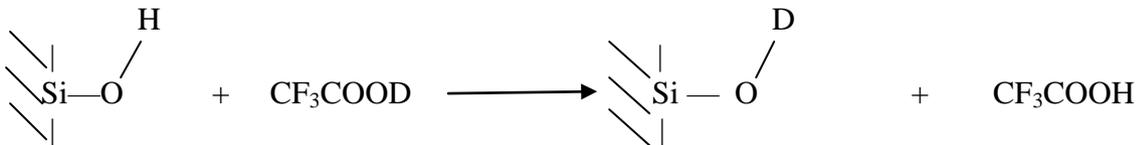


Schéma.I.2 : Dosage des silanols de surface par la méthode RMN ^1H .

I.3.5. 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 [37], revue par Maegdefrau, Hofmann [38], Marshall [39], Hendrichs [40].

a) Structure selon Endel et Wilm :

La montmorillonite est composée d'unités constituée de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique. Elle sont disposées de telle sorte 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 formés par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central ainsi qu'aux atomes 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 placés directement en dessous des cavités hexagonales du réseau d'oxygène de la couche tétraédrique.

Le cristal anhydre possède une épaisseur de l'ordre de 9,5 Å. 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 et le Nickel remplacent l'aluminium dans la couche octaédrique.

La charge négative excédentaire est générée sur les surfaces des couches de la montmorillonite en raison des substitutions isomorphes d'ions à valence inférieure (Mg^{2+} , Fe^{2+}) par rapport aux atomes centraux (Al^{3+} , Si^{4+}) de ces couches [41]. L'électroneutralité de l'édifice est toujours rétablie par la présence de cations compensateurs présents entre les feuillets.

b) Hypothèse de Edelman –Favejee :

Une autre structure proposée en 1940 par Edelman et Favejee [42] 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 [43], 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 [42] 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 [37,38]. Des modifications de la structure ont été suggérées notamment par Connel [44].

I.3.6. Formule chimique de la montmorillonite :

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



$[(Si_{(8-x)} Al_x) (Al_{(4-y)} Mg_y) O_{20} \cdot (OH)_4]^{-(x+y)}$: 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.

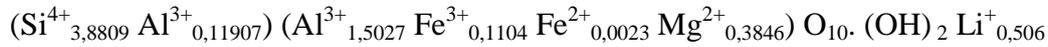
$CE_{(x+y)}$: Cations échangeables dans l'espace interfoliaire.

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

- Montmorillonite Na :



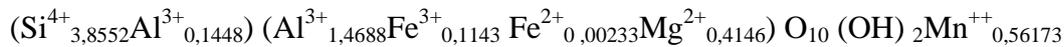
- Montmorillonite Li :



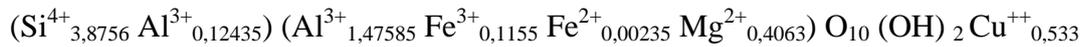
- Montmorillonite K :



- Montmorillonite Mn :



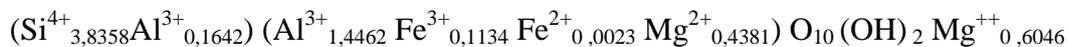
- Montmorillonite Cu :



- Montmorillonite Zn :



- Montmorillonite Mg :



I.3.7. Le feuillet élémentaire :

La répétition de la maille dans les directions x et y forme un feuillet, dont la forme est assimilable à une plaquette ou encore un disque, de dimension latérale variant de 400 à 700 nm et d'épaisseur proche du nanomètre. Ces dimensions anisotropes donnent une surface spécifique très élevée, de l'ordre de 600 à 800 m²/g. C'est la combinaison de ces deux propriétés, anisotrope et surface d'interaction élevée qui rend ce matériau intéressant comme renfort dans les nanocomposites. La densité de la montmorillonite, caractéristique importante dans le domaine du renforcement des polymères, est de 2,6 g/cm².

La montmorillonite est largement utilisée pour fabriquer des nanocomposites argile-polymère, principalement pour sa disponibilité avec un rapport hauteur / largeur et une capacité d'expansion élevées [45].

I.3.8. La particule primaire :

La particule primaire est constituée de cinq à dix feuillets maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions interfoliaires et les feuillets [46]. La taille de cette particule primaire se situe généralement entre 8 et 10 nm et reste constante quelle que soit la distance interfoliaire. Ainsi, lors du gonflement de la montmorillonite en milieu aqueux,

la distance interfoliaire augmente mais la particule comporte moins de feuillets. Les substitutions isomorphes dans la montmorillonite sont situées dans les sites octaédriques.

Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer, ce qui crée un arrangement de type turbostratique ou zigzag des feuillets au sein de la particule primaire: ils présentent donc un désordre dans le plan (x, y) mais sont tous perpendiculaires à une même direction z [47].

I.3.9. L'agrégat :

L'agrégation des particules primaire forme une entité à l'échelle supérieure : l'agrégat, de taille variable entre 1 μm et 30 μm . Dans cet ensemble, les particules primaires ne sont pas orientées. L'agrégat est le niveau supérieur d'organisation, la montmorillonite se présente donc sous la forme d'une poudre fine après séchage, Figure I.2.

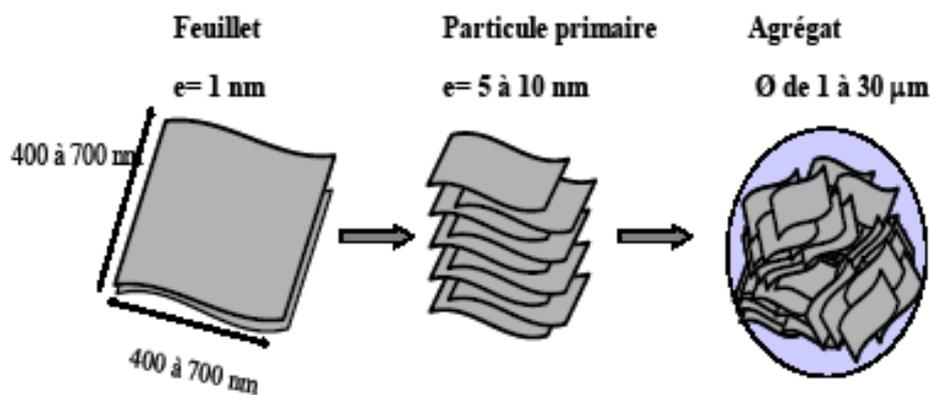


Figure I.2 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [48].

I.4. Echange cationique :

I.4.1. Mécanisme d'échange cationique :

L'échange d'ions tensioactif est la méthode de comptabilisation la plus habituellement utilisée dans le domaine des nanocomposites. Le mécanisme est très simple. Premièrement, une espèce inorganique appropriée doit être identifiée. Il doit être constitué de piles (agglomérées) de couches chargées, contenant des ions de compensation de charge très mobiles dans les régions intercalaires, qui doivent être accessibles au monde extérieur.

L'agent de compatibilité, qui est une espèce ionique de la même charge (positive ou négative) que les ions interfoliaires, est introduit dans le système et rendu mobile par certains moyens, permettant l'échange d'ions. L'agent de compatibilité s'achève à l'intérieur des feuillets, tandis que les ions interfoliaires sont perdus. Ceci est une réaction d'équilibre, et par conséquent une force motrice est essentielle pour provoquer l'achèvement de l'échange, mais le concept est facilement applicable à un grand nombre de combinaisons de compatibilisant / feuillets inorganiques. Ceci décrit la cause la plus générale. En pratique, les agents de compatibilité les plus couramment utilisés sont les sels d'alkylammonium (avec d'autres tensioactifs cationiques comme par exemple sels de phosphonium, de pyridinium et

d'imidazolium, sont utilisés à un moindre degré). Ces tensioactifs cationiques sont appariés avec cations échangeables des silicates, soit des argiles naturelles (Montmorillonite, Bentonite, Laponite, Hectorite, etc.), soit des argiles synthétiques analogues (Fluorohectorite, Fluoromeca Synthétique, etc.).

En variante, il est possible d'utiliser des tensioactifs anioniques, tels que des alkylsulfonates ou des alkylcarboxylates, avec des hydroxydes doubles stratifiés ou d'autres anions échangeables des silicates lamellaires. Une caractéristique des smectites (notamment la montmorillonite) est leur capacité à adsorber certains cations et à les conserver dans un état échangeable. Cela signifie que ces cations intercalés peuvent être échangés par traitement d'autres cations dans une solution aqueuse. Les cations échangeables les plus courants sont : Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ et NH_4^+ .

En effet, si l'argile est placée dans une solution d'un électrolyte donné, il se produit un échange entre les ions de l'argile X^+ et ceux de l'électrolyte Y^+ :



Comme indiqué, cette réaction est équilibrée et la mesure dans laquelle la réaction va de gauche à droite dépend de la nature des cations X^+ et Y^+ , de leurs concentrations relatives et souvent des réactions secondaires. Bien que la loi de la masse ne soit pas respectée quantitativement dans l'équation ci-dessus, l'équilibre de la réaction peut être déplacé vers la droite en augmentant la concentration du cation ajouté Y^+ [49].

I.4.2. La capacité d'échange cationique :

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalent qu'il est possible de substituer aux cations interfoliaires pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100g). 1meq vaut 96,5 coulombs.

Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En générale, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution.

Cette mesure se fait généralement avec NH_4^+ , ou Ba^{2+} . Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC. Il existe également une méthode utilisant la cobaltihexamine [50]. Cette méthode est basée sur une mesure de colorimétrie. Au moyen d'un spectromètre UVvisible, on mesure la diminution de la concentration en cobaltihexamine d'une solution dans laquelle on a dispersé la montmorillonite. La CEC de la montmorillonite oscille généralement entre 70 et 120 meq/100g.

I.5. La surface spécifique :

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces

interfoliaires. Le bleu de méthylène est un cation fréquemment utilisé, l'éthylène glycol est également utilisé [51].

La méthode BET, utilisant l'adsorption d'azote, ne met pas en jeu d'interactions spécifiques. Elle conduit à des valeurs de surfaces spécifiques beaucoup plus faibles, qui ne sont représentatives que de la surface externe des phyllosilicates. Ainsi, la surface spécifique des montmorillonites est de l'ordre de 600 à 800 m²/g alors qu'une mesure BET donne des valeurs de l'ordre de 40 m²/g [52].

Les montmorillonites possèdent une surface spécifique très importante couplée à une très grande anisotropie. Ce sont ces deux principales propriétés qui rendent leur utilisation dans la réalisation de nanocomposites très intéressante. Pour réaliser des nanocomposites performants, il est nécessaire de disposer la charge uniformément jusqu'à l'échelle du feuillet pour profiter de l'effet du facteur de forme. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'aptitude au gonflement des montmorillonites.

I.6. 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 [53].

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 déshydroxylation [54].

I.7. Aptitude au gonflement :

Les forces d'origine électrostatiques ou de type Van der Waals qui maintiennent les feuillets liés sont suffisamment faibles pour permettre la pénétration indépendamment de l'eau, d'espèces volumineuses organiques ou minérales [55]. Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaires d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Angströms pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires.

Certains auteurs [56] ont montré la corrélation directe entre l'espacement des feuillets et leur densité de charge. Lorsque celle-ci est faible, l'argile manifeste une plus grande aptitude au gonflement. Cette densité de charge est très hétérogène et l'adsorption de molécules d'alkylammoniums et d'alcool permet de déterminer les valeurs minimales et maximales de la charge. Ces valeurs sont variables pour des argiles d'un même type mais d'origine différentes.

Malgré l'hétérogénéité des charges, l'existence de structures turbostratiques, la diversité des substitutions et des cations échangeables, on peut tout de même définir des propriétés caractéristiques communes liées à la présence de cations compensateurs échangeables, l'aptitude à l'hydratation et la capacité de gonflement.

Cependant, ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries. Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratés permettent grâce à leur complexion avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets. Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant :



Le cas du potassium est un cas spécifique car cet ion possède exactement la dimension des cavités en surface du feuillet et s'y retrouve piégé, devenant ainsi moins hydratable et moins échangeable. De ces caractéristiques des minéraux phylliteux découlent quelques propriétés qui ont conduit à l'utilisation de ces solides comme catalyseurs [57].

I.8. Formation de tamis moléculaire :

Une autre application essentielle combine la capacité d'échange cationique et l'aptitude au gonflement. Barrer et Mc Lead [58] 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-delà de 100°C.

Ce procédé a pu être étendu à des espèces minérales telles que des polycations d'aluminium [59]. 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.

Les cations compensateurs de la montmorillonite sont habituellement des ions calcium ou sodium, c'est pourquoi on utilise généralement les qualificatifs « calcique » ou « sodique » lorsque l'on cite l'origine minérale des montmorillonites. Cette organisation, à l'échelle atomique, peut être considérée comme un premier niveau de structure. L'étude de ce minéral fait apparaître la notion d'organisation multi-échelles.

I.9. Les matériaux hybrides organiques-inorganiques :

Ce genre de matériaux sont connus comme étant une combinaison des blocs de construction organiques et inorganiques. Le développement de ces matériaux, ayant trouvé diverses applications, [60,61] grâce à leurs synthèses via le procédé sol-gel.

L'idée est de préparer des matériaux dotés de propriétés nouvelles en faisant réagir des entités inorganiques avec des espèces organiques à l'échelle moléculaire [62]. De tels matériaux peuvent être définis comme des nanocomposites à l'échelle moléculaire possédant au moins l'une de leurs composantes organiques et inorganiques dans un domaine de taille nanométrique [63].

Il ya lieu de signaler également le rôle très important que peut jouer l'interface hybride dans la modulation d'un certain nombre de propriétés catalytique, stabilité thermiques, hydrophobie de surface etc...) [64,65].

Les hybrides peuvent être classés selon le degré des interactions entre les phases organiques et inorganiques [66].

a) Les matériaux hybrides de première classe :

Correspond aux systèmes où les deux phases sont liées seulement par des faibles interactions telles que des interactions de van der Waals, des liaisons hydrogènes ou des forces électrostatiques [67]. La stratégie est néanmoins adaptées à la réalisation d'hybrides de faible cohésion organique/inorganique, qu'ils soient interstratifiés ou dispersés. Elles sont de plus limitées à la fois par la taille de la molécule organique utilisée, mais aussi par la capacité de gonflement du phyllosilicate voulant être hybridé.

b) Les matériaux hybrides de seconde classe :

Les phases organiques et inorganiques [68] sont étroitement liées par des liaisons fortes tel que les liaisons covalentes ou iono-covalentes. La stratégie de synthèse offre la possibilité de contrôler précisément tous ses paramètres. Elles conduisent donc à la formation de matériaux hybrides d'une grande homogénéité et d'une grande pureté.

Cette méthode est plutôt adaptée à la réalisation d'hybrides de forte cohésion organique/inorganique où il devient possible de contrôler la structure et la texture des matériaux par ajout d'un agent de structuration durant la synthèse. La synthèse de ce genre de matériaux trouve des applications dans les domaines de la catalyse et de l'adsorption.

De nombreux matériaux hybrides possèdent à la fois des interfaces organo-minérales à liaisons fortes et faibles, mais vu l'importance de la présence de liaisons chimiques fortes dans les propriétés d'usage du matériau hybride final, ce type d'hybride sera également rangé dans la 2^{ème} classe. [69].

I.10. Matériaux lamellaire hybrides :

Ils sont composés de feuillets minéraux entre lesquels sont greffées des composants organiques. Le mode d'association et la nature des composés organiques incorporés ajustent l'efficacité de synthèse de ce genre de matériaux. Les différents procédés et mécanismes d'intégration d'espèces organiques dans l'espace inter-lamellaire (argile organiquement modifiée par intercalation, greffage d'alkoxysilanes, sol-gel ou synthèse hydrothermale...) ont été étudiés [70].

Cette étude touche à la fois les structures lamellaires à feuillets positifs, tel que les hydroxydes doubles lamellaires, à feuillets négatifs, à savoir les montmorillonites et les vermiculites et à feuillets neutres comme les kaolinites.

I.11. Agents compatibles :

Le rôle d'un agent compatible est similaire à celui d'un tensionactif. C'est une molécule ou ion constitué d'une fonction hydrophile comme l'eau ou l'argile (milieu polaire) et une fonction hydrophobe comme l'huile ou le polymère (molécules organiques apolaires).

Par conséquent, l'argile avec son caractère hydrophile naturel, est intrinsèquement incompatible avec la grande majorité des polymères organiques [71].

Les premiers agents compatibles utilisés dans la synthèse des nanocomposites [hybrides polyamide 6- argile] étaient des acides aminés [72]. De nombreux autres types d'agents compatibilisants ont été utilisés depuis lors dans la synthèse de nanocomposites.

Les plus populaires sont les ions alkylammoniums car ils peuvent être facilement échangés avec les ions situés entre les feuillets.

I.12. Intercalation par les alkylammoniums :

En raison du caractère hydrophobe de la majorité des polymères, exception faite pour quelques polymères comme polyoxyde d'éthylène ou le polyvinyle alcool, qui sont hydrophiles, l'argile doit être modifiée avec un tensioactif afin de rendre l'espace interfoliaire élargi et suffisamment hydrophobe pour lui permettre d'interagir avec le polymère.

Le mécanisme de modification des argiles le plus étudié est l'échange cationique des surfactants avec les cations interfoliaires de l'argile, Figure.I.3. Les alkylammoniums sont habituellement utilisés dans l'organomodification des argiles [73,74,75] qui consiste à échanger les cations interfoliaires de l'argile par des cations portés par des chaînes alkyles, ou cations organiques. Ils possèdent une partie hydrophile, la tête polaire qui est soluble dans l'eau et les milieux polaires, et une queue hydrophobe constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, qui est insoluble dans l'eau.

La modification cationique s'effectue en milieu aqueux dans lequel les argiles se gonflent aisément. Les ions alkylammoniums les plus largement utilisés sont à base d'alkyl amines primaires mises en milieu acide pour protoner la fonction amine. Leur formule de base est : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3^+$ où n est compris entre 1 et 18.

Il est intéressant de noter que la longueur de chaîne des alkylammonium a un grand effet sur la structure résultante des nanocomposites. Lan et al [76] ont montré que les ions alkylammoniums avec une longueur de chaîne supérieure à huit atomes de carbone favorisent la synthèse des nanocomposites délamérés alors que les ions alkylammoniums avec des chaînes plus courtes conduisent à la formation des nanocomposites intercalés. Des ions alkylammoniums à base d'amines secondaires ont également été utilisés avec succès [77].

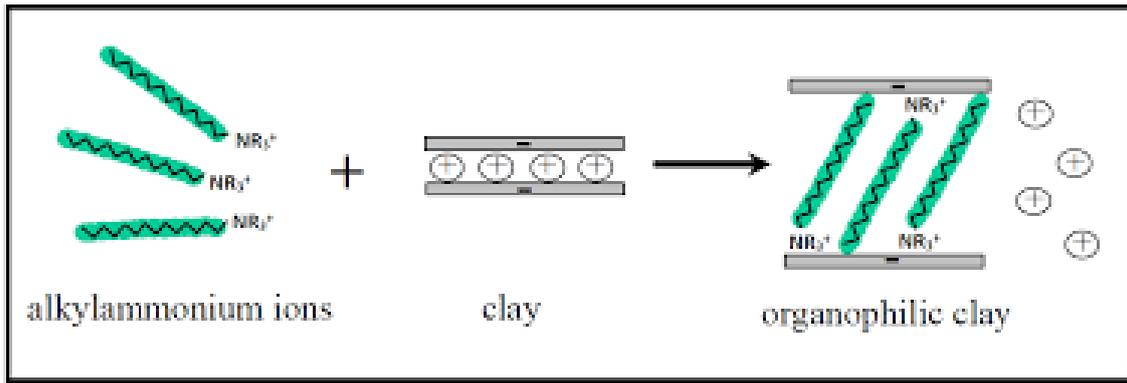


Figure I.3: Le mécanisme d'échange cationique entre les ions alkylammoniums et les cations interfoliaire d'argile [78].

I.13. Modes d'organisations des chaînes alkyles :

Quatre modèles d'organisations des chaînes ont été proposés [79-81] à savoir les modèles monocouche (a), bicouche (b), pseudo-tricouche (c) et paraffinique (d) comme le montre la Figure.I.4.

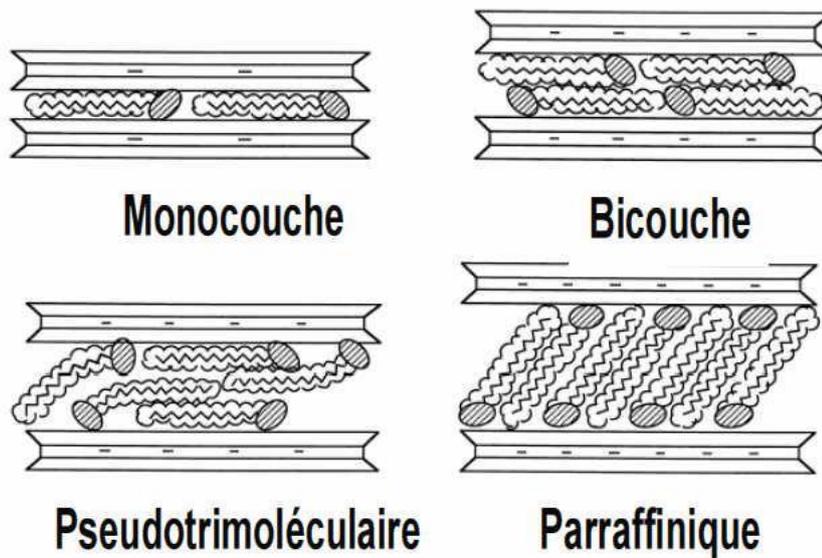


Figure I.4 : Possibilités d'organisations des chaînes alkyles entre les couches interlamellaires [79]

La longueur des chaînes organiques de ces tensioactifs, avec des têtes chargées positivement, sont attachées à la surface des feuillets chargés négativement, ce qui fait augmenter de l'espace interfoliaire [82]. Les polymères peuvent donc diffuser entre les feuillets et éventuellement les séparer (exfolier) [83] [84]. Parfois, les cations alkylammoniums peuvent même fournir des groupes fonctionnels qui peuvent réagir avec le polymère ou initier la polymérisation des monomères [85]. L'environnement microchimique dans l'espace interfoliaire est approprié à l'intercalation des molécules de polymères [86]. Alors, l'échange cationique a un double rôle. D'un côté, il va permettre d'augmenter la distance interfoliaire de l'argile, facilitant ainsi la pénétration des chaînes macromoléculaires des polymères. Et d'autre

part, la présence de ces cations d'alkylammoniums crée une phase organophile entre les feuillets et rend donc compatibles l'argile et la matrice polymère.

Les ions alkyl ammoniums sont les cations les plus fréquemment utilisés et comme on a déjà évoqué, le choix des surfactants dépend des objectifs spécifiques à atteindre.

I.14. Généralités sur les supports argileux greffés :

Le choix de l'argile comme support est motivé par plusieurs avantages le premier étant sa disponibilité sous morphologie contrôlée, taille et forme de particules, porosité (distribution des rayons de pores, volume poreux) et surface spécifique. Sa stabilité mécanique en fait son second atout comme en témoigne sa phase stationnaire en chromatographique [87] vient ensuite sa stabilité thermique, bien qu'elle soit toujours supérieure à la stabilité thermique de l'autre constituant du système à savoir le monomère fonctionnel greffé à sa surface.

L'argile dite montmorillonite est également très stable vis à vis de nombreux agent chimiques, ses deux faiblesses résidant lors des attaques alcalines (les altérations sont fortement sensibles au-delà de PH = 9) et par l'acide fluorhydrique qui la dissout entièrement.

I.14.1.Fonctionnalisation :

La surface d'une montmorillonite intercalée [87] est aisément modifiable par des agents dits de couplages, les silanes, ce que permet d'introduire de manière covalents des molécules organiques fonctionnelles, assurant ensuite le greffage de macromolécules. Cette fonctionnalisation s'effectue par l'intermédiaire des groupes silanols (Si-OH).

Une large gamme [88] d'agent de couplage sont disponibles commercialement. Leur utilisation est plus spécifique aux matériaux composites de type fibres de verre-matrice polymère, où ils jouent le rôle crucial de compatibilisant et assurent la liaison chimique entre les deux composante du matériau, et aux modifications des supports chromatographiques.

I.14.2. Silanes :

Les silanes ont été aussi utilisés dans des réactions de greffages en raison de leur capacité à réagir avec les groupes hydroxyles situés en surface et sur les bords des feuillets d'argile. Les silanes peuvent être considérés comme des agents de couplage, ils appartiennent à une famille de monomères organosiliciés qui sont caractérisés par la formule R-SiX₃, où R est un groupement organique lié au silicium.

Il existe tout une gamme de silane disponibles commercialement tel que :

Le triméthoxysilylpropylméthacrylate.

Le triéthoxysilylpropanethiol.

L'aminopropyltriéthoxysilane.

I.14.3. Préparation et synthèse des supports greffés.

Des groupements de fonctionnalités très diverses peuvent être greffés à la surface d'un support argileux. Toutefois, il est apparu optimal d'attacher des groupements organiques R à la surface (R= alkyl, aryl ou alkyl aryl) R pouvant lui-même porter des substituants fonctionnels variés. A titre de rappel, nous présentons trois types de modification surfacique Schéma.I.3. Parmi ces voies, on choisit préférentiellement celles qui donnent lieu à la formation d'une liaison Si-O-Si de plus haute énergie et surtout plus stable vis-à-vis de l'hydrolyse que les liaisons Si-O-C ou Si-N-C [36].

I.14.4. Différents types de liaisons :

Les réactions sur les groupes silanols peuvent conduire à quatre types de liaisons à savoir :

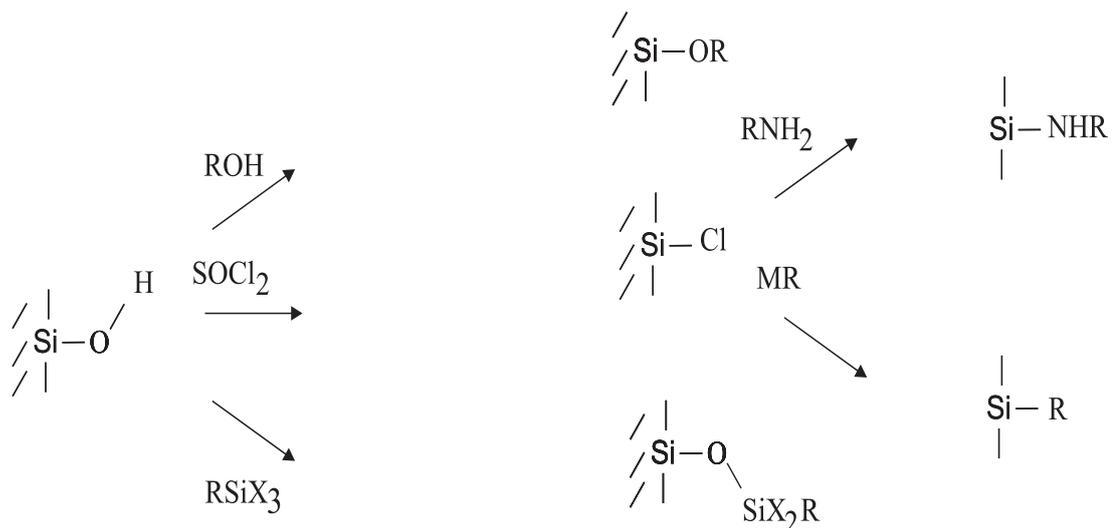


Schéma.I.3 : Principales voies de fonctionnalisation d'un support argileux (MR = LiR ou RMgCl / X =Cl, OR', NH₂ ou OCOR).

a) Liaison $\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{C}\equiv$

C'est une liaison dite du type ester obtenue par réaction d'un alcool sur la silice suivant la réaction :



Cette réaction connue depuis longtemps [89,90], a été rendue célèbre par HALASZ et SEBASTIAN avec leur phase stationnaire, son inconvénient de son instabilité envers l'hydrolyse. Les solvants aqueux susceptibles de contenir de l'eau ne peuvent donc être utilisés dans ce cas.

I.14.5. Hydrolyse des silanes :

Les agents de couplage ou silane peuvent également interagir avec des surfaces inorganiques formant des liaisons à l'interface. Ces surfaces inorganiques sont caractérisées par la présence de groupes hydroxyles OH attachés principalement au silicium et à l'aluminium et particulièrement favorables au collage avec les silanes. Dans l'argile, des groupes hydroxyle sont éventuellement présents à la surface des feuillets et particulièrement sur leurs bords. L'agent de couplage ou silane est d'abord converti en une forme de silanol réactif par hydrolyse, puis réagit avec les groupes hydroxyle présents sur la surface de l'argile Schéma I.4 [96].

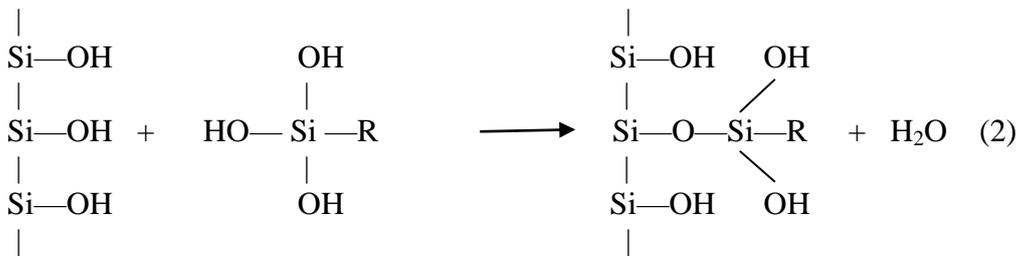
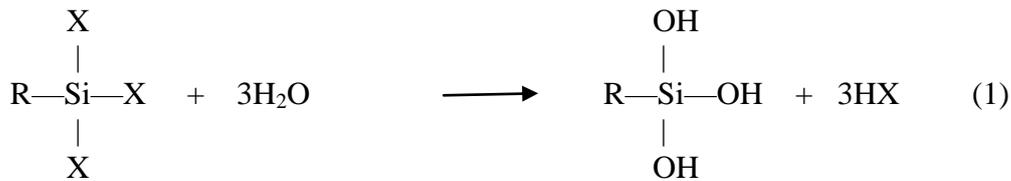


Schéma I.4 : Hydrolyse d'un silane (1) et réaction de greffage d'un groupe silanol avec un groupe hydroxyle d'un support argileux.

Une large gamme d'alkoxysilanes disponibles commercialement permet l'incorporation de nombreux groupements organofonctionnels : thiol (-SH), amine (-NH₂), alcool (-OH), acide (-COOH, -SO₃H, . .), polymérisable à titre d'exemple avec (-CH=CH₂)

Ces dérivés présentent des réactivités plus faibles que leurs homologues chlorés lorsque X = Cl. Cependant, cette forte réactivité des dérivés chlorés pose de nombreux problèmes d'utilisation et de conditionnement (présence d'eau, humidité...) entraînant des réactions de polycondensation non désirées. Ainsi, les alkoxysilanes sont privilégiés industriellement pour leur flexibilité d'utilisation.

I.14.6. Greffages de supports argileux par des silanes :

Les matériaux organoargiles peuvent être préparés selon un procédé en une seule étape [97] à partir d'une précipitation directe d'ions métalliques (Mg²⁺) avec des organoalkoxysilanes tel que le mercaptopropyltriméthoxysilane en milieu basique Figure.I.5.

Des travaux antérieurs [98] ont montré que ces argiles organiques préparées directement affichées des quantités plus élevées de groupes fonctionnels organiques en attente dans l'espace intercalaire.

On peut alors prévoir que, si ces groupes organiques dépendants devaient porter des fonctions à partir desquelles la polymérisation pourrait avoir lieu, le nombre d'étapes synthétiques nécessaires pour la préparation de matériaux hybrides polymère-argile serait significativement réduit, aucune séparation de phase ne doit se produire entre le matériau argileux et le polymère.

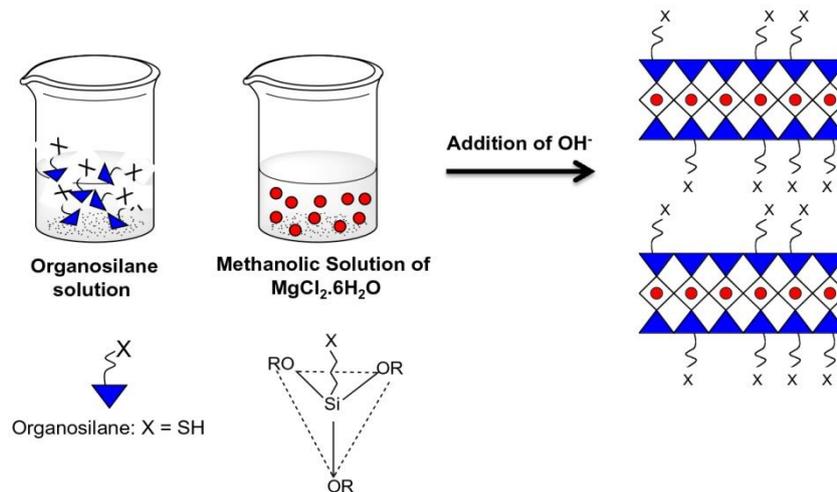


Figure.I.5 : Représentation schématique de la préparation en une étape des organoargiles à fonction thiol [99].

Deux nouveaux matériaux hybrides nanocomposites à base de kaolinite par greffage d'un monomère dit triméthoxysilylpropylméthacrylate, préalablement intercalés avec le diméthylsulfoxyde ont été préparés avec succès par polymérisation in situ [100] dans la matrice polymère. Dispersions homogènes d'argile complètement exfoliée et des nanocouches ont été réalisées à base de cet argile organiquement modifiée. Cela a été attribué à la compatibilité des couches d'argile avec des groupes hydrophiles polaires du silane.

L'utilisation d'un organosilane avec le méthacrylate comme fonction terminale a favorisé son greffage efficace dans l'espace intercalaire de la kaolinite.

Le rendement de greffage dépend étroitement de la concentration du silane utilisé. He.Wentae and al [101] ont pu mettre en évidence cette hypothèse, en modifiant la surface d'une montmorillonite avec du glycidoxypropyltriméthoxysilane dans un mélange méthanol/eau. L'étude de l'influence des conditions de réaction (la concentration de silane, le temps et la température de réaction) sur la quantité de greffage et le rendement en silane ont pu montrer qu'une concentration élevée en silane, un temps de réaction plus long et une température de réaction plus élevée sont tous bénéfiques pour une quantité de greffage plus élevée. Lorsque la réaction de greffage a été réalisée avec une concentration en silane de 3 mmol / g, à 90 ° C pendant 24 h, le rendement a atteint 30%. Les résultats XRD ont montrés clairement l'augmentation du d_{001} de 12.6 à 13.0Å quand la concentration du silane a passée de 1.5 à 3 mmol/g. Le schéma.I.5 montre qu'avec une forte concentration du silane, le

greffage ne se limite pas aux bords de feuillets, mais s'effectue aussi sur les surfaces de ces derniers.

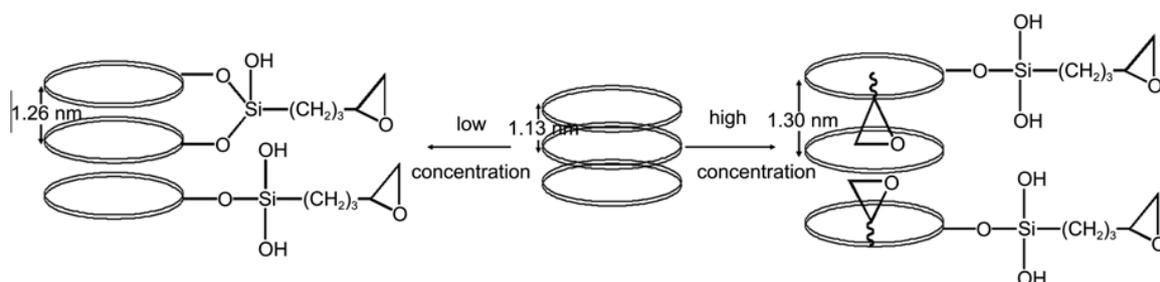


Schéma.I.5 : Description schématique d'un greffage d'une montmorillonite avec une faible et une forte concentration en Glycidoxypropyltriméthoxysilane.

D'autres études [102] ont montré que le phénomène de silylation pourrait bien fixer la valeur de la distance interfolaire d_{001} . En fait Su.Linna et al, ont greffés la surface de la montmorillonite par l'aminopropyltriéthoxysilane dans un milieu éthanol/eau. L'espace basal de la montmorillonite était de 14.8 Å, après silylation, la valeur a augmentée à 20.9Å indiquant que le silane s'est greffé dans les galeries de la montmorillonite [103]. Cette valeur d_{001} restait inchangée après plusieurs intercalations avec un surfactant aux différentes valeurs de CEC, alors que cette distance à atteint la valeur de 37.4 Å quand l'intercalation avec ce même surfactant a été faite sur la montmorillonite non greffée.

Le phénomène ayant maintenu le d_{001} constant doit résulter de la condensation de silanes (ou oligomères de silane) avec les deux couches d'argile adjacentes. Les molécules de silane se sont hydrolysées en silanols en raison de l'eau intercalaire de la montmorillonite et par conséquent une condensation a eu lieu entre eux pour former des ponts siloxanes reliant les deux couches adjacentes [104].

Ces ponts ont joués donc le rôle de piliers fixateurs de la distance interlamellaire à une certaine valeur, comme il est illustré dans le schéma.I.6.

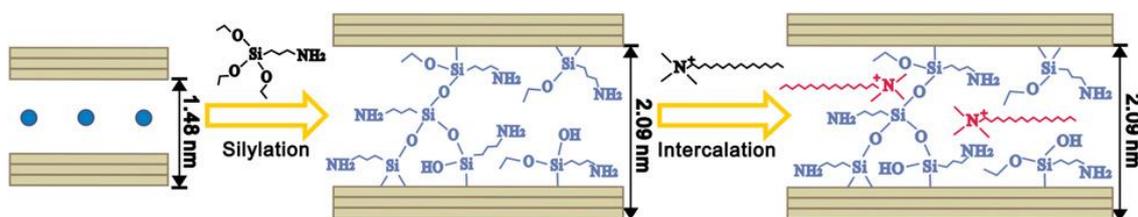


Schéma.I.6 : Silylation d'une montmorillonite avec de l'aminopropyltriéthoxysilane suivi par une intercalation avec un alkylammonium.

I.14.7. Identification du greffage :

L'évaluation qualitative du greffage peut se faire par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) par identification des principales bandes caractéristiques du greffon.

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (la RMN du solide ^{29}Si) peut fournir plus d'information sur le greffage et plus particulièrement sur le nombre de points d'attache entre le support et les groupes fonctionnels du silane.

I.14.8. Evaluation de la fraction de sites couverts :

La densité de greffage ($\mu\text{mol} / \text{m}^2$) varie en fonction de nombreux paramètres. Les plus importants sont la nature et le nombre de groupe(s) X porté(s) par l'atome de silicium, la nature du groupement R, la nature du solvant utilisé pour le greffage, la température et la durée de la réaction. La principale limitation du rendement de greffage réside dans l'encombrement stérique du silane [105], pour des silanes moyennement encombrés entre C_6 à C_{10} , le pourcentage de silanol modifié varie de 30 à 50%.

I.15. Fonctionnalisation macromoléculaire :

I.15.1. Les méthodes de greffage d'un polymère :

Dans la littérature, il est décrit plusieurs moyens pour réaliser le greffage de polymères sur un support silicique. Les termes génériques employés pour chaque greffage sont inspirés des termes utilisés pour classer les méthodes de greffage chimique sur un polymère.

On distingue trois grands types de greffage: le greffage sur, le greffage à travers et le greffage de.

a) Le greffage sur :

Cette méthode de greffage est basée sur la fixation du polymère à la surface du support. Cette fixation est couramment réalisée par une réaction chimique entre une fonction réactive du polymère et une fonction de la surface à greffer.

Des silices poreuses greffées polystyrène ont été préparées par cette méthode [106]. Les chaînes de PS ayant été préalablement fonctionnalisées en extrémité par un groupe chlorosilane. Cependant, la diminution de l'accessibilité de la surface par la répulsion stérique des chaînes déjà présentes limite fortement le taux de greffage [107].

b) Le greffage à travers :

La présence de groupements polymérisables à la surface du support permet de greffer les chaînes de polymères en croissance. Des auteurs [108] ont réalisés des particules de silices greffées par du polystyrène par cette méthode. La silice a été préalablement modifiée par un silane porteur d'une fonction polymérisable (le méthacrylate).

La réaction de greffage a été conduite dans un mélange alcoolique contenant les particules, du styrène et du divinylbenzène en présence d'amorceur radicalaire. Pendant la polymérisation, les chaînes de PS en croissance peuvent réagir avec les fonctions de la silice et, ainsi garantir le greffage du polymère à la surface.

Des travaux comparables ont été également réalisés avec l'utilisation, cette fois, du méthacrylate de méthyle comme monomère [109].

Les études d'encapsulation de silice par ce type de greffage [110] suggèrent que cette méthode n'est applicable qu'à un nombre restreint de monomères. Le caractère hydrophobe / hydrophile des monomères semble être un paramètre essentiel.

c) Le greffage de :

Dans ce cas le greffage du polymère est réalisé par l'amorçage de la polymérisation du monomère directement à partir de la surface. Cette méthode nécessite donc l'incorporation d'une fonction permettant l'amorçage. Par ce biais, avec l'utilisation d'un groupement de surface approprié, toutes les méthodes de polymérisation peuvent être employées pour greffer le polymère (anionique [111], cationique [112], radicalaire [113]).

Ainsi, ce procédé présente une grande polyvalence d'utilisation où il faut bien souvent synthétiser auparavant le groupement amorceur. De plus, les problèmes de diffusion des réactifs vers le site réactionnel sont nettement moins critiques que dans ce cas de greffage. En effet, la diffusion et l'accessibilité des monomères dans le milieu étant beaucoup plus faciles qu'un polymère. Le type de greffage permet alors d'obtenir des longueurs de chaînes et des taux de greffages nettement supérieurs à ces homologues [113].

Ce procédé est à l'heure actuelle la méthode de greffage de référence de par sa grande polyvalence, sa qualité et son contrôle du greffage.

I.15.2. Polymérisation d'un monomère fonctionnel sur un support argileux greffé :

La polymérisation radicalaire est l'une des multiples voies utilisées pour polymériser un monomère fonctionnel sur un support argileux greffé. Ce choix est motivé par plusieurs raisons. Les principales, sont la facilité de mise en œuvre et l'utilisation de conditions expérimentales peu contraignantes et la versatilité du type de monomère utilisable (monomères porteurs de fonctions chimiques directement utilisables et facilement dérivables).

On peut citer à titre d'exemple, trois voies de greffage qui font appel à trois types de réactions classiques en polymérisation de ce genre [94].

- i) La réaction de polymérisation d'un monomère fonctionnel avec un silane préalablement greffé sur le support, porteur d'une double liaison.
- ii) La réaction de transfert radicalaire, exemple d'une réaction entre un silane greffé porteur d'une fonction thiol et un macroradical présent dans le milieu de polymérisation.
- iii) La réaction d'amorçage de polymérisation à l'aide d'un amorceur greffé sur le support (le greffage implique par exemple, la réaction entre un silane porteur d'une fonction amine fixée sur le support et d'un composé azoïque).

De ces trois voies de polymérisation envisagées, seule les deux premières ont été choisies comme voies de polymérisations dans notre présente étude.

I.15.3. Paramètres affectant le taux de greffage et la composition chimique du polymère greffé :

Des travaux décrits [114,115] de nombreux paramètres peuvent influencer le taux de greffage (pourcentage pondéral du silane greffé) et la composition chimique du polymère greffé, dans le cas d'une copolymérisation de deux monomères différents. Certains de ces paramètres sont bien entendu, également valables pour les autres approches du greffage par polymérisation radicalaire, greffage par l'agent de transfert ou par l'amorceur radicalaire.

a) Nature du silane et sa concentration sur la surface du support :

La nature du silane conditionne le type de monomère à greffer, les rapports de réactivité des monomères et du silane devront être voisins. La concentration de silane greffé doit également jouer un rôle [116], bien que les deux études menées ont montré que son influence était faible sur le taux de greffage.

b) Nature du solvant :

Le solvant, par des interactions avec la surface polaire du support argileux, entre en compétition avec le monomère et pourrait par conséquent favoriser une croissance de la chaîne perpendiculairement à la surface, évitant ainsi un processus de réticulation (plusieurs points d'attache sur la surface pour une même chaîne).

c) Nature des monomères :

Dans le cas d'une copolymérisation de deux monomères de polarités différentes, une modification locale des concentrations pourrait se produire par suite de phénomène d'interactions préférentielles (liaisons hydrogène par exemple). Ce phénomène se répercuterait sur la composition du copolymère différemment à celle évaluée à partir des rapports de réactivité et des concentrations globales.

d) Rapport de concentration [monomères] / [solvant] :

Pour un volume global du milieu réactionnel et pour une quantité d'argile donnée, la probabilité de greffage augmente avec ce rapport.

e) Température :

Elle influence la cinétique de la polymérisation de la même manière qu'en milieu homogène. De longues chaînes pourraient rester occluses dans les pores sans formation de liaisons covalentes avec le support.

f) Nature de l'amorceur :

Sa polarité, pourrait influencer sa localisation plus ou moins proche de la surface et avoir des répercussions sur l'efficacité du greffage. Le Tableau.I.1, regroupe les conditions opératoires utilisées au cours des études antérieures [116] de greffage par ces voies, tout en

rappelant le type de monomères utilisés, l'amorceur employé, le rapport (monomère/amorceur) et la quantité de polymère greffé par gramme d'argile.

Tableau.I.1 : Conditions opératoires utilisées lors du greffage de quelques silanes sur des monomères en présence d'amorceurs de polymérisations radicalaires.

Silanes	Monomères	Amorceurs	[M] / [A]	$\frac{g_{\text{polym}}}{g_{\text{argile}}}$
DEVMS	Abu	BP	15	0.04
DEVMS	MVP	BP	200	0.24
DEVMS	Styrène	BP	830	0.30
TMSPM	Styrène	AIBN	28	0.032
TMSPM	EGDM	AIBN	78	0.032
TMSPM	VBC	AIBN	100	0.02
TMSPM	MG	AIBN	110	0.23

I.15.4. Polymérisation :

Elle désigne la réaction chimique ou le 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.

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.

Amorçage :

Etape improprement dite initiation. Elle comprend deux réactions successives. La première est la génération de radicaux dits primaires à l'aide d'un amorceur radicalaire. Plusieurs procédés de production de radicaux primaires sont utilisables. Parmi eux, on peut citer les amorceurs thermiques, générant les radicaux par décomposition thermique, tel que l'AIBN (azobisisobutyronitrile) schéma.I.7 [117].

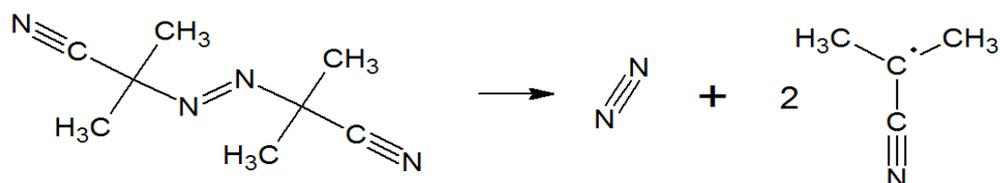
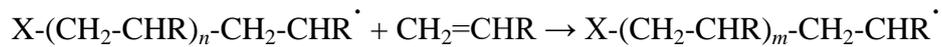


Schéma.I.7 : Décomposition thermique de l'AIBN.

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⁻¹ 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 :

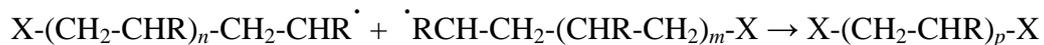
Principale étape de la polymérisation radicalaire. C'est au cours de cette étape que la chaîne macromoléculaire se forme par additions successives d'unités monomères sur le macro-radical en croissance.



Avec : $m = n + 1$.

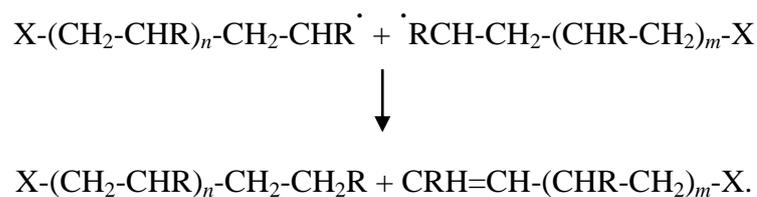
Terminaison

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



Où $p = n + m + 2$.

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



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

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

Les travaux [99] 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.8.

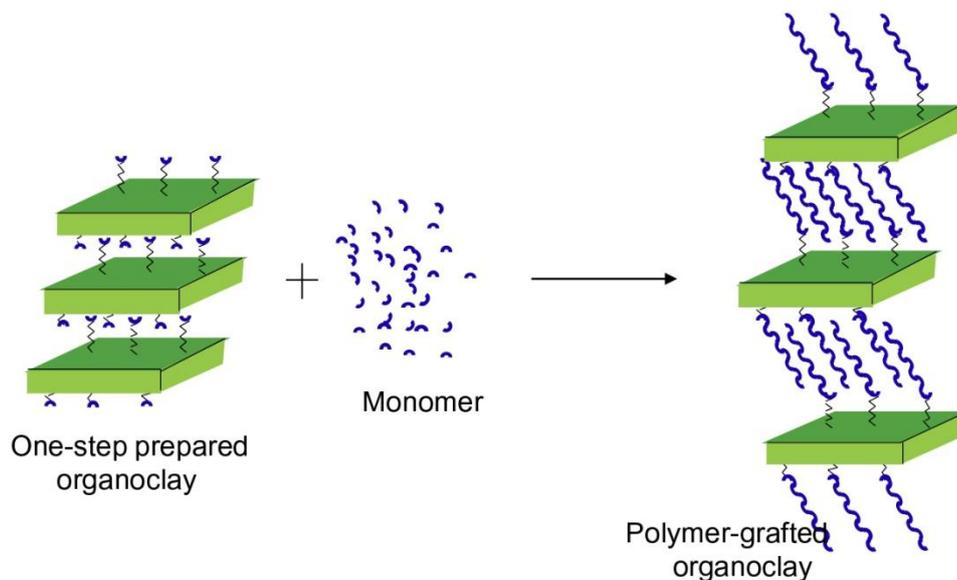


Schéma.I.8 : Greffage par polymérisation d'un monomère sur un support argileux organiquement modifié.

c) Mécanisme réactionnel :

Le mécanisme réactionnel présenté sur la schéma.I.9 décrit bien les étapes suivi de la polymérisation radicalaire du styrène sur une surface organomodifiée fonctionnalisée au thiol pour produire de matériaux nanocomposite (hybride) argile-polymère [99].

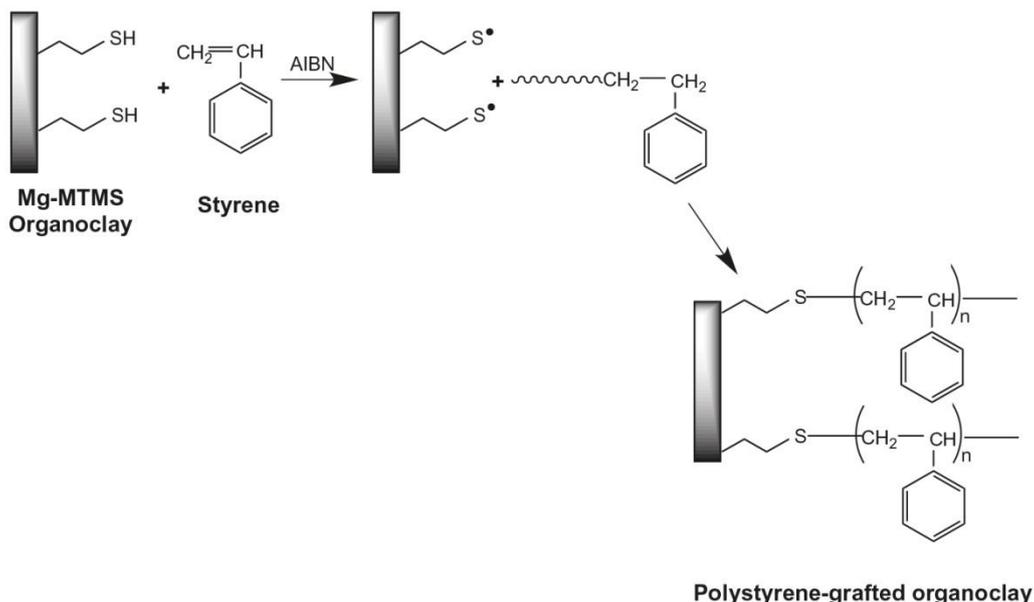


Schéma.I.9 : Mécanisme réactionnel de la polymérisation radicalaire du styrène sur une argile organiquement modifiée par une fonction thiol.

I.16. 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 [118] que les charpentes siliciques se dissout en présence de l'acide fluorhydrique ou de la soude, comme le montre le schéma.I.10. Cette réaction conduit à la dissolution du support qui forme le SiF_4 et le H_2SiF_6 , schéma.I.11.

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.

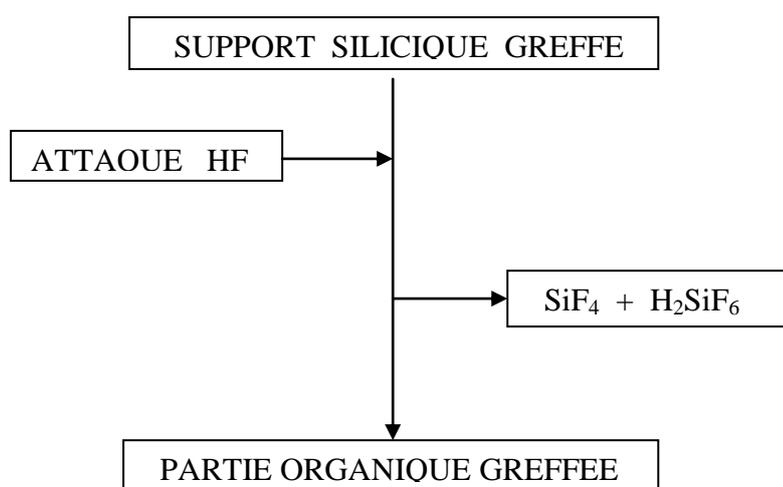


Schéma.I.10 : Schématisation de l'extraction de la partie organique greffée sur le support silicique

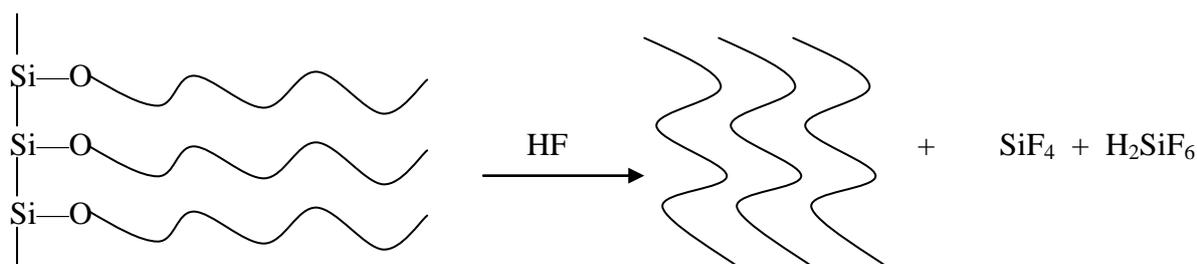


Schéma.I.11 : Représentation schématique de la réaction de dégreffage.

D'autres travaux, [119] 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 fluorosilique qui reste en phase aqueuse. Le silane greffé est recueilli dans une phase organique (héptane) sous forme de fluorosilane $\text{F}_n\text{-Si}(\text{R})_3\text{-n}(\text{R}')$ 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, par création d'une liaison covalente entre le silane et le polymère.

I.17. Caractérisation physico-chimiques des montmorillonites :

I.17.1. Analyse élémentaire :

L'analyse chimique des échantillons argileux [120] nécessite le plus souvent une mise en solution préalable des constituants de base, Cette opération se fait par voie sèche, en présence d'un fondant approprié, L'attaque de la matière, suivie d'une reprise convenable du produit de fusion par l'eau ou l'acide adéquat, conduit à une solution limpide. Le nombre d'éléments essentiels à déterminer se limite au silicium, aluminium, calcium, fer, magnésium, sodium, phosphore, titane, soufre et du manganèse.

Généralement les alcalins sont dosés par émission atomique (EA) en flamme air-acétylène en présence d'un tampon tel que le CsCl, plus ionisable que l'élément à doser. Le silicium est dosé par absorption atomique (AA) en flamme azote-acétylène. Les autres éléments sont dosés par émission atomique dans un plasma (ICP). Les longueurs d'ondes utilisées pour le dosage de ces éléments sont regroupés dans le Tableau.I.2.

Tableau.I.2 : Longueurs d'ondes et méthodes d'analyses de quelques éléments à doser.

Eléments →	Si	Al	Fe	Mg	Ca	K	Na
Longueurs d'ondes (nm)	251.8	396.1	238.2	285.2	422.7	766.0	589.8
Méthodes d'analyses	AA	ICP	ICP	ICP	ICP	EA	EA

D'autres méthodes peuvent être utilisées pour la détermination de la composition chimique des bentonites tel que : La spectrométrie de fluorescence des rayons X, la spectrométrie d'absorption atomique de flamme et la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif.

a) La spectrométrie de fluorescence des rayons 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 la 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.

Cette technique a été utilisée [121] 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 feldspath. 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

b) La spectrométrie d'absorption atomique de flamme (FAAS) :

C'est une technique de spectroscopie atomique servant à déterminer la concentration des éléments métalliques (métaux alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition) ainsi que les métalloïdes dans un échantillon. Ceux-ci sont atomisés à l'aide d'une flamme alimentée d'un mélange de gaz ou d'un four électromagnétique [122]. La sensibilité de ce dernier est plus importante que la flamme et permet de quantifier les éléments recherchés. Chaque élément à doser nécessite une source de lumière caractéristique.

L'absorption est utilisée généralement pour faire un dosage, une fois l'élément connu, on détermine on peut déterminer sa composition.

Les travaux [14] ont eu recours à cette technique pour déterminer la composition chimique d'une montmorillonite de Petrovac (Serbie). Les résultats de leurs analyses sont mentionnés dans le Tableau.I.4.

Tableau.I.4 : Composition chimique d'une montmorillonite de Petrovac (Serbie)

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O
Compositions %	71.60	9.44	1.16	1.26	1.07	2.16	1.90

c) La spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) :

C'est une méthode physique d'analyse chimique permettant de doser la quasi-totalité des éléments simultanément. Les électrons des atomes excités, lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, émettent un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément. La lumière émise par le plasma est dans ce cas analysée par un ou plusieurs monochromateurs, ou par un réseau polychromateur, ou encore une combinaison des deux. La lumière émise par l'élément recherché est alors détectée et mesurée, son intensité est comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue, analysé dans les mêmes conditions [123].

La sensibilité intrinsèque de la méthode et la présence de très nombreuses raies adjacentes, parfois peu ou pas séparées par les mono- et polychromateurs, font que cette technique est appliquée essentiellement pour l'obtention rapide et précise des compositions en éléments majeurs (concentrations supérieures au pourcentage en poids) des échantillons minéraux.

Des analyses par cette technique [124] ont été faite sur deux sortes de smectites nommés Baba et Sabga (Cameroun) et dont les compositions chimiques obtenues ont été comparées à une smectite industrielle MX80 de composition connue. Les résultats de ces analyses sont répertoriés dans le Tableau.I.5.

Tableau.I.5 : Compositions chimiques des smectites Baba, Sagba et MX80

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
Baba (%)	53.65	23.89	3.60	0.03	0.54	0.35	1.42	1.77	0.78	0.13
Sagba (%)	63.36	14.58	4.24	0.03	0.23	0.70	0.39	2.34	0.20	0.05
MX80 (%)	55.78	18.03	4.05	0.03	2.06	1.38	2.14	0.61	0.14	0.25

Parmi ces trois exemples d'analyses chimiques élémentaires, nous avons choisi celle basée sur la fluorescence de rayons X, pour l'analyse de nos échantillons et dont les résultats sont détaillées dans le chapitre III.

I.17.2. Diffraction des rayons X :

Cette technique est basée sur la mesure des angles de diffraction dans les plans cristallins de l'échantillon analysé. Ces angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin (d_{hkl} : distance inter réticulaire des familles des plans hkl) et du rayonnement incident par la loi de Bragg : $2d_{hkl} \sin\Theta = k\lambda$

La DRX est une méthode 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.6 et I.7, regroupent respectivement les principales raies possibles, obtenues par diffraction des rayons X, de minéraux argileux et non argileux du nord-ouest Algérien.

Tableau.I.6 : 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.7 : 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

L'évolution des distances interfoliaires des structures lamellaires telles que les montmorillonites ou les vermiculites sont fonction des modifications chimiques que peut subir ce genre de minéraux.

Les travaux [125], montrent clairement l'évolution du d_{001} , lorsque la vermiculite pure a été testée ($d_{001}=12.0$ Å) puis échangée par le Na^+ ($d_{001}= 11.2$ Å), intercalée par l'HDTMA ($d_{001}=38.4$ Å) et greffée par le glycidoxypropyltriméthoxysilane ($d_{001}=39.0$ Å). Cette augmentation du d_{001} d'un échantillon à un autre, montre bien que les feuillets de la vermiculite n'ont cessés de s'éloigner chaque fois qu'il y a une nouvelle modification chimique, confirment ainsi la présence de ces espèces organiques et organo-minéraux dans l'espace interlamellaire, et que les réactions d'échange cationique, d'intercalation par l'alkylammonium et de greffage par le silane ont bien eu lieu.

La diminution du d_{001} de la vermiculite échangée par le Na^+ par rapport à celle de la vermiculite pure s'explique par le départ des cations bis et trivalents hydratés lors du lavage et leur remplacement par des cations monovalents du sodium, ce qui a causé un rétrécissement des feuillets, diminuant ainsi le d_{001} .

D'autres travaux [126], ont eu recours à la technique DRX afin de connaître les dispositions des chaînes alkylammonium (HDTMA^+) entre les feuillets de la montmorillonite.

L'espace basal de la montmorillonite sodique est de 12.4Å. Cependant, après modification avec le cation HDTMA, ils ont remarqués une augmentation du d_{001} avec l'augmentation de la concentration du surfactant dans la solution préparée à différentes concentrations en CEC de la montmorillonite sodique comme suit : $d_{001}=14.8$ Å pour 0.5 CEC, $d_{001}=17.8$ Å pour 0.7 CEC, $d_{001}=19.5$ Å pour 1.0 CEC, $d_{001}=22.3$ Å pour 1.5 CEC, $d_{001}=36.1$ Å pour 2.0 CEC et $d_{001}=38.4$ Å pour 2.5 CEC. Sur la base de la configuration de HDTMA⁺ et des espacements intercouches, des modèles ont été proposés. Le 0,5 CEC-Mt en monocouche, le 0,7 CEC-Mt en bicouche, le 1,0 CEC-Mt en pseudo tricouche, le 1,5 CEC-Mt en monocouche paraffinée, le 2,0 CEC-Mt et 2,5 CEC-Mt en bicouche paraffinée.

Ces déductions étaient en parfaite accord avec les précédents rapports de modélisation moléculaire [80,126]

I.17.3. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de compléter les résultats obtenus par la diffraction des rayons X. Elle renseigne également sur la substitution pouvant exister dans les divers échantillons. Cette technique nous permet également l'évaluation qualitative des modifications surfaciques des supports argileux.

Dans de nombreuses études sur les argiles (montmorillonites pures, échangées par des cations, intercalées 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.Magdalen et B.Tomasz [127], 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} , ($1089,1043$ et 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 [128], 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.

En préparant l'intercalation d'une bentonite avec le dodécylamine [129], des bandes à 2930 cm^{-1} et 2856 cm^{-1} ont été localisées, attribuées respectivement à (C-H) asymétrique et (C-H) symétrique des vibrations des groupes CH_3 et CH_2 présents dans la chaîne alkyl du dodécylamine. Deux autres bandes ont été également détectées dans les régions 3230 cm^{-1} et 1466 cm^{-1} attribuée à l'ion ammonium.

D'autres travaux [99] ont soumis leurs échantillons (argile greffée par le triéthoxysilylpropanethiol et le nanocomposite argile greffée/PS) à des tests IRTF, (Figure.I.6) 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- CH_2 -) a bien eu lieu.

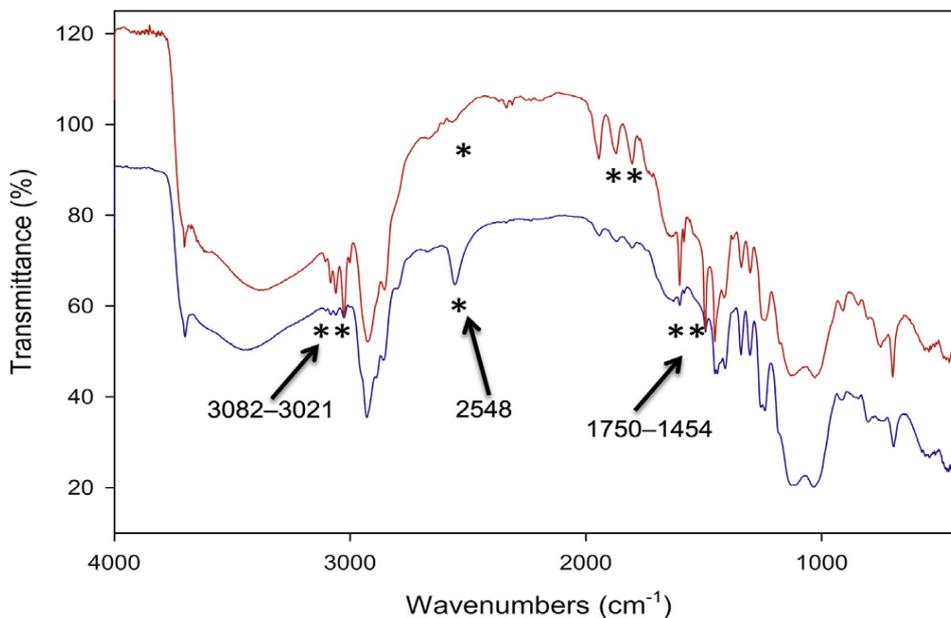


Figure.I.6 : Spectre IRTF de l'argile-SH (bleu) et du nanocomposite argile/PS (rouge).

Une synthèse d'un nanocomposite [130] 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 [131] 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.17.4. Analyse thermogravimétrique :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une 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...).

Beaucoup de recherches ont été réalisées ces dernières années, visant à connaître le comportement thermiques des matériaux hybrides organiques inorganiques. K.I.Tonle et al, [124] ont greffés un support argileux (Sabga du Cameroun) par deux types de silanes, l'aminopropyl et le mercaptopropyl. Les résultats des ATG ont montrés que le support greffé à l'aminopropyl possède une stabilité thermique meilleure que celui greffé par le mercaptopropyl, car la décomposition du premier a eu lieu à 285°C, alors que le second s'est décomposé au alentour de 220°C. Il a été remarqué également que ces supports organiquement greffés par les deux silanes précités ont enregistrés des pertes d'eau minimales (4.2 % et 3.2 % respectivement) par rapport à celle de l'argile pure (8.5%) à 30 – 200°C. Cette diminution confirme l'appauvrissement des structures organiquement modifiées en eau, indiquant une certaine hydrophobie de ses surfaces.

Des travaux [132], ont analysés thermiquement une montmorillonite en provenance de Petrovak (Serbie). Cette argile a été échangée par du Na⁺ et modifiée par alkylammonium (l'hexadécyltriméthylammonium).

Les résultats ATG ont indiqué une nette diminution de la teneur en eau libre et en eau dans l'espace intercouche sur le support modifié, causée par l'échange de cations Na⁺ hydratés avec des cations de l'hexadécyltriméthylammonium. La présence de ces derniers a diminuée la capacité d'hydratation de la surface du support inorganique et transforme la surface de la montmorillonite d'hydrophile à hydrophobe.

Une autre étude [133] avait pour but la comparaison de l'influence d'organisations de différentes longueurs des chaînes d'alkylammonium sur la stabilité structurelle et l'hydrophobie des surfaces des argiles vis-à-vis du traitement mécano-chimique.

Le travail consiste à modifier organiquement une montmorillonite industrielle JP A030 (Slovaquie) par échange d'ions avec des cations tétraméthylammonium, octyltriméthylammonium et octadécyltriméthylammonium. Les produits obtenus ont été analysés thermiquement. Les analyses TG/DTG confirment le caractère hydrophobe des supports organiques par rapport à l'échantillon de base. Cette hydrophobie augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. Ils ont également remarqués que la structure moléculaire, telle que la longueur de la chaîne alkylique, est aussi un facteur déterminant de leurs stabilités thermiques.

I.17.5. Détermination de la surface spécifique par B.E.T :

Généralités :

La surface spécifique est la mesure de la surface développée par gramme de solide [15] elle inclut la surface poreuse. Elle est généralement déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) qui consiste en l'adsorption d'azote gazeux à 77 K relatif à l'adsorption en couche multimoléculaire dont l'équation générale est la suivante :

$$V = \frac{Vm C X}{1-X} \left[\frac{1-(n-1)X^n + nX^{(n-1)}}{1+(C-1)X - CX^{(n+1)}} \right] \quad (1)$$

Avec :

V : volume normal ramené à 0°C et 70 mmHg, de gaz adsorbé à pression d'équilibre P .

$X = P/P_0$: pression relative d'adsorption (P_0 étant la tension de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience).

V_m : volume normal de gaz correspondant à une couche monomoléculaire complète.

n : nombre de couche adsorbables.

C : constante d'adsorption qui est reliée à la chaleur d'adsorption E_1 de l'azote par l'équation [34] :

$$C = k \cdot \exp\left(E - \frac{E_1}{RT}\right)$$

Où :

E_1 : représente la chaleur liquéfaction de l'adsorbat, cela veut dire que lorsque :

$$C > 0 \Rightarrow E_1 > E_1$$

$$C < 0 \Rightarrow E_1 < E_1$$

Dans l'équation (1) si $n \rightarrow \infty$, on aura [21] :

$$V = \frac{V_m C X}{(1-X)[1+(C-1)X]} \quad (2)$$

Elle peut s'écrire aussi sous la forme :

$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1+(C-1)X}{V_m C} \quad (3)$$

Celle-ci conduit à la fonction (4) appelée généralement transformée linéaire de BET de l'isotherme d'adsorption.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (4)$$

Lorsque V_m et C sont constants pour un système donné, l'équation (4) peut être mise sous la forme :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = A \frac{P}{P_0} + B \quad (5)$$

Cette dernière équation permet d'accéder à la valeur de V_m le tracé de cette transformée de B.E.T est obtenu en portant :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} \text{ en fonction de } \frac{P}{P_0}$$

Dans le domaine de validité de la théorie BET :

$$0.05 < P/P_0 < 0,35$$

Les points expérimentaux se situent sur une droite de pente :

$$A = \frac{C-1}{V_m C} \text{ et d'ordonnée à l'origine } B = \frac{1}{V_m C}$$

Il est donc aisé de déduire V_m puisque :

$$A+B = 1/V_m \Rightarrow V_m = 1/(A+B)$$

La mesure de la surface S (m^2) est obtenue à partir de la surface S_0 (m^2/cm^3) d'une couche monomoléculaire d'un volume de 1 cm^3 (pris dans les conditions standards) et aussi du volume V_m , d'après la relation

$$S = S_0 \cdot V_m \quad (6)$$

Avec : $S_0 = Z \cdot a$

Le nombre de molécules de gaz adsorbés Z dans un volume de 1 cm^3 est donné par :

$$Z = \frac{N}{22414}$$

L'aire a en (Å^2) d'une molécule de gaz adsorbée est déterminée par l'équation :

$$a = 4 \times 0,866 \left[\frac{M}{4Nd\sqrt{2}} \right]^{2/3}$$

Avec :
 N : Nombre d'Avogadro
 M : masse moléculaire de l'adsorbat
 D : densité de l'adsorbat à l'état liquide

A la température d'ébullition de l'azote :

$$a = 16,2 \text{ \AA}^2 = 16,2 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$$

Nous avons :

$$S_0 = 4,35 \text{ m}^2/\text{cm}^3$$

L'équation (6) devient alors :

$$S = 4,35 \text{ Vm}$$

La surface spécifique S_p (m^2/g) rapportée à un gramme d'échantillon est donnée par :

$$\mathbf{S_p = 4,35 \cdot Vm}$$

CHAPITRE II
MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

Le protocole expérimental qui va être détaillé dans ce chapitre décrit la préparation de différents échantillons, à savoir :

La purification de l'argile brute issue du gisement de Maghnia (MAGHNITE)

La sodification et le fractionnement de l'argile purifiée.

La modification de la Mt-Na par le sel de DDA.

Le greffage du TMSPM sur la Mt-DDA.

La synthèse du premier matériau hybride organo-minéral, par polymérisation radicalaire du styrène sur la Mt-TMSPM.

La dissolution par le HF du MHO-M1.

Le greffage du TESPSH sur la Mt-DDA.

La synthèse du deuxième matériau hybride organo-minéral, par polymérisation (transfert radicalaire) du styrène sur la Mt-TESPSH.

La dissolution par le HF du MHO-M2.

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 Arg-Pu et qui a été caractérisé par analyse élémentaire XRF, ATG, XRD et IRTF.

II.1.2. Sodification et fractionnement de la montmorillonite :

L'échantillon purifié 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. On filtre sur un verre fritté et on lave à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. On vérifie qu'il n'y a plus de chlore, en ajoutant une goutte d'AgNO₃ à quelques gouttes du filtrat passé sur filtre plissé. L'absence de précipité blanc en est la confirmation [135]. La partie minérale est récupérée par plusieurs centrifugations (4000 tr/min, pendant 20 min, fractionnement 2µm), séchée dans une étuve à 80°C pendant 24 heures.

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

II.1.3. Montmorillonite sodique modifiée par le DDA :

a) Mode opératoire :

L'organo-montmorillonite a été préparée par un échange cationique entre la Mt-Na et le DDA en solution aqueuse (Schéma II.2). 30 g de Mt-Na ont été dispersés dans 500 ml d'eau chaude (80°C) et agitée pendant 1 heure. 10 g de DDA ont été dissous dans un mélange d'eau distillée et d'acide chlorhydrique (36%) à 80°C pendant 3 heures sous agitation (Schéma II.1). Le mélange des deux solutions a été laissé sans agitation à température ambiante pendant environ 24 heures. Le produit organo-montmorillonite a été lavé à l'eau distillée à 80°C jusqu'à un test négatif en chlore avec du AgNO₃. Le précipité a ensuite été séché pour obtenir la Mt-DDA qui a été caractérisée en analyses élémentaires XRF et CHN (Dosage de N₂ et C), DRX, IRTF, ATG et BET.

b) Illustrations schématiques :

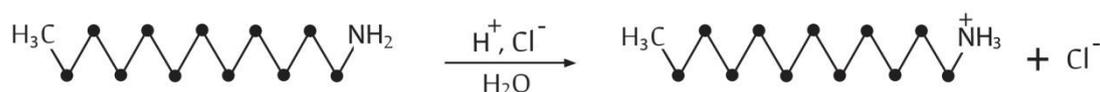


Schéma.II.1 : Préparation du cation dodécylammonium

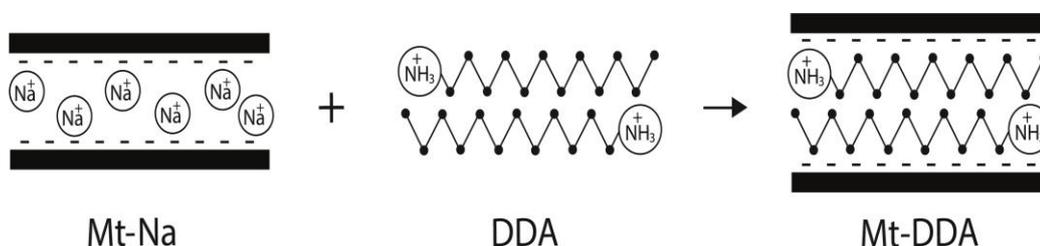
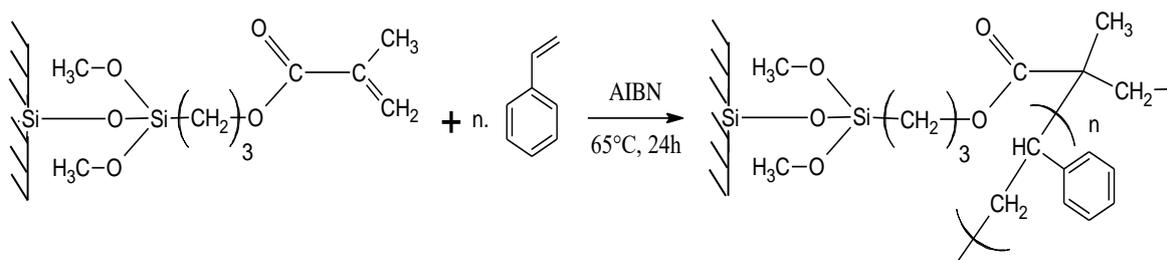


Schéma II.2 : Echange cationique entre la Mt-Na et le dodécylammonium.

II.1.4. Greffage du TMSPM sur la Mt-DDA :

a) Principe :

Cette manipulation consiste à faire greffer un monomère du type TMSPM sur les silanols des feuillets de la Mt-DDA.



b) Mode opératoire :

On introduit 5 g de Mt-TMSPM, séchés sous vide, dans un ballon de 50 ml, à deux tubulures. On introduit au moyen d'une seringue et d'un capillaire 14 ml de toluène (solvant fraîchement distillé) et 10 ml de styrène (produit Aldrich, $d = 0.905 \text{ g/ml}$). On place le système sous agitation et la solution est dégazée par bullage d'azote pendant 30 minutes et on amène le milieu à la température de polymérisation (65°C). On ajoute ensuite une quantité d'AIBN dissoute dans 3 ml de toluène, avec un rapport $[\text{styrène}] / [\text{AIBN}] = 100$. La réaction de polymérisation se déroule sur une période de 24 heures sous atmosphère inerte. La solution est alors filtrée et le support est placé dans un soxhlet pour extraction du polymère non greffé. Le solvant utilisé pour l'extraction est le toluène, qui solubilise le polymère non greffé et l'élimine de la surface du support. Seul le polymère greffé, reste attaché à la surface.

L'échantillon récupéré est le MHO-M1, séché à l'étuve (80°C , 24 heures) ayant subi les tests d'analyse élémentaire CHN (Dosage du Carbone), DRX, IRTF et ATG.

II.1.6. Dégreffage par l'acide fluorhydrique du MHO-M1 :

a) Principe :

Cette technique consiste à attaquer le MHOM1 par de l'acide fluorhydrique 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 :

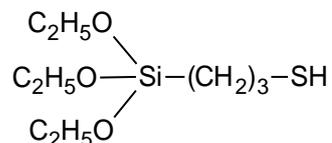
1g de MHOM1 à dissoudre est placé dans un récipient en téflon muni d'un bouchon hermétique. On ajoute 10 ml d'une solution de HF à 40 %. La durée de l'attaque est de 24 heures dans une étuve à 50°C . Ensuite, on ajoute 20 ml de toluène et le tout est maintenu sous agitation à l'aide d'un barreau magnétique pendant 1 heure à température ambiante. On ajoute pour terminer, 50 ml d'acide borique (4% en poids) pour neutraliser le HF restant [134]. On récupère le polymère par précipitation de celui-ci dans le méthanol, après filtration. La quantité de polymère est pesée et correspond à la quantité de polymère greffée, évaluée à partir des résultats de l'analyse élémentaire. Le polymère greffé a subi également un test d'IRFT, dont le spectre a été comparé à celui de la MHO-M1.

II.1.7. Greffage du TESPSH sur la Mt-DDA :

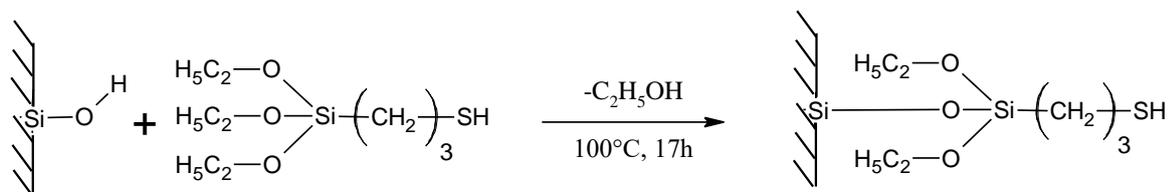
a) Principe :

Cette manipulation consiste à faire greffer un monomère du type TESPSH sur les silanols des feuillets de la Mt-DDA.

Le TESPSH a pour formule chimique :



Dont la réaction avec la Mt-DDA donne :



b) Mode opératoire :

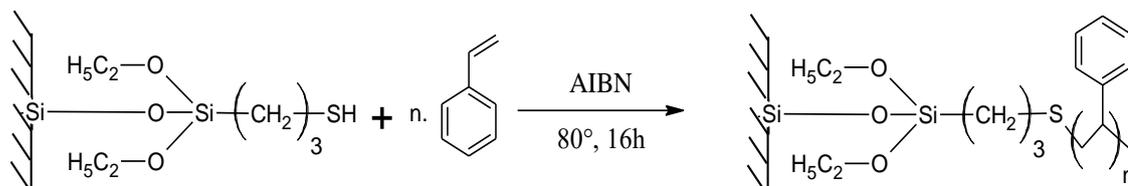
La procédure est identique à celle utilisée pour la fonctionnalisation par le TMSPM. Le solvant utilisé est le toluène. 8 ml de TESPSH (produit Aldrich) sont utilisés sans purification préalable.

L'échantillon récupéré subit un premier séchage à la trompe à eau pendant 6 heures avant d'être mis à l'étuve (80°C, 24 heures). Cet échantillon, noté Mt-TESPSH, a subi les tests d'analyses chimiques XRF (dosage du soufre) et CHN (dosage du carbone), DRX, IRTF et ATG.

II.1.8. Polymérisation par transfert radicalaire du styrène sur la Mt-TESPSH :

a) Principe :

Le TESPSH, disponible commercialement, est un agent de transfert puissant, c'est la raison pour laquelle nous avons voulu l'utiliser dans une réaction de polymérisation radicalaire par transfert d'hydrogène entre ce silane porteur de la fonction thiol et un macroradical vinylique issu du styrène présent dans le milieu de la polymérisation, selon le schéma réactionnel suivant :



b) Mode opératoire :

Dans un ballon à deux tubulures, muni d'une arrivée d'azote, on introduit 10 ml de styrène, 20 ml de toluène et 5 g de Mt-TESPSH. La température de polymérisation est fixée à 80°C. Après dégazage, on introduit 87 mg d'AIBN. La réaction de polymérisation dure 16 heures, et le MHO-M2 ainsi obtenu est filtré, lavé par le toluène puis par le méthanol et séché sous vide à 50°C pendant 4 heures, puis mis à l'étuve (80°C, 24 heures). Ce matériau a été testé par analyse élémentaire CHN (dosage du carbone), DRX, IRTF et ATG.

II.1.9. Dégreffage par l'acide fluorhydrique du MHO-M2 :

Le principe et le mode opératoire de cette technique sont tout à fait similaires à ceux adoptés pour le MHO-M1.

II.2. Analyses physico-chimiques :

II.2.1. Analyses élémentaires :

- Analyses élémentaires par fluorescence X

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

- Analyses élémentaires par CHN :

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

II.2.3. 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 sur l'identification de la phase, la détermination de la maille et la cristallinité de l'échantillon.

b) Conditions opératoires :

Les diagrammes de diffractions sont réalisés sur des échantillons sous forme de poudre. Les mesures de DRX ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre (Philips diffractometer X'Pert Software) en utilisant la raie $\text{Cu-K}\alpha$ de longueur d'onde (1.54186 Å), 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.

II.2.4. B.E.T :

a) Principe :

Il consiste en l'adsorption d'azote à 77 K à l'aide d'un appareil volumétrique automatisé. L'augmentation progressive de la pression d'azote jusqu'à la pression de vapeur saturante suivie d'une dépression permet d'obtenir l'isotherme complet.

Cette technique nous informe sur la texture des échantillons solides à savoir la surface spécifique, la répartition des volumes et surfaces mésoporeuses, et également les volumes microporeux.

b) Conditions opératoires :

La mesure a été effectuée à 77 K sur l'échantillon Mt-DDA (masse 100 mg) préalablement dégazés à 523 °K. L'appareil utilisé dans cette technique est un absorbomètre automatique Belsorp-mini II de BELJAPAN Inc, muni de capteurs (0-133 kPa) et les mesures ont été réalisées au laboratoire Interfaces Traitements Organisation et Dynamique des Systèmes ITODYS de l'université Paris Diderot.

II.2.5. IRTF :

a) Préparation des échantillons :

La méthode de préparation consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons avec du KBr. Cette technique doit être utilisée avec précaution car elle est susceptible de modifier les vibrations des hydroxyles. 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.

b) Appareillage :

Les spectres IRFT de transmission et de réflexion sont enregistrés sur un appareil de marque (Shimadzu FTIR 830 spectrophotometer) sur un étendu spectral compris entre 4000 et 400 cm^{-1} .

II.2.6. ATG :

a) Principe :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température lorsque la mesure est soumise à une programmation en température et sous une atmosphère contrôlée. Ainsi, la thermogravimétrie permet d'obtenir rapidement et avec une grande précision des informations sur la stabilité thermique et la composition de nombreux matériaux à partir de faibles quantités d'échantillon.

b) Conditions opératoires :

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur des échantillons de masses exprimées en mg sous flux d'azote à 10 ml / min, pour une vitesse de chauffe de 10°C / min en utilisant un analyseur thermogravimétrique de marque SHIMADZU TGA-51.

II.3. Conclusion :

Les modes opératoires ainsi que les analyses physico-chimiques précités sont réalisables à condition que tous les facteurs favorables soient réunis à savoir :

La bonne préparation des échantillons (lavage, séchage, centrifugation, etc.....).

L'existence d'une affinité entre le support argileux et le monomère à greffer, en conférant à l'argile une couverture adéquate de la surface par une modification surfacique.

Autrement dit, une montmorillonite possédant des groupes hydroxyles en surface (hydrophile), ne peut être greffée que par des organosilanes hydrophiles.

L'interprétation de tous les résultats obtenus fera l'objet de notre troisième chapitre.

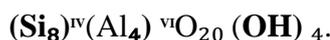
CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Analyse élémentaire par fluorescence X :

III.1.1. Détermination de la formule chimique de l'Arg-Pu :

La formule générale structurale est :



La formule idéale d'une maille unitaire est comm :



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

Tableau III.1 : Résultat de l'analyse élémentaire de l'Arg-Pu en formes oxydées.

Compositions	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PF
Teneurs (%)	54.13	17.74	3.51	1.24	5.03	0.42	1.17	1.96	14.79

-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

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

$$\Rightarrow m_{\text{Si}} = (M_{\text{Si}} \cdot m_{\text{SiO}_2}) / M_{\text{SiO}_2} = (28 \times 54.13) / 60 = 25.26 \text{ g}$$

[m_{Si} = 25.26 et m_O = 28.87]

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 interfoliaire.

Tableau III.2 : Composition chimique de l'Arg-Pu.

Eléments	(%) des Composés	Masse Moléculaire	Masse atomique	(%) des éléments	Nombre d'atomes
Si	SiO₂=54,13	SiO ₂ =60	Si=28	Si : 25.26 O : 28.87	Si : 0,9 O : 1,8
Al	Al₂O₃=17,74	Al ₂ O ₃ =102	Al=27	Al : 9.39 O : 8.35	Al : 0,34 O : 0,52
Fe	Fe₂O₃=3,51	Fe ₂ O ₃ =160	Fe=56	Fe : 2,45 O : 1,06	Fe : 0,04 O : 0,06
Ca	CaO=1,24	CaO=56	Ca=40	Ca : 0.88 O : 0,36	Ca : 0,02 O : 0,02
Mg	MgO=5,03	MgO=40,3	Mg=24,3	Mg : 3.03 O : 2.0	Mg : 0,12 O : 0,12
S	SO₃=0,42	SO ₃ =80	S=32	S : 0,16 O : 0,26	S : 0,005 O : 0,015
K	K₂O=1,17	K ₂ O=94	K=39	K : 0,97 O : 0,20	K : 0,024 O : 0,012
Na	Na₂O=1,96	Na ₂ O =62	Na=23	Na : 1.45 O : 0,51	Na : 0,06 O : 0,03

$$\begin{aligned} \text{Donc le nombre d'atomes d'oxygène} &= O_{(\text{SiO}_2)} + O_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} + O_{(\text{MgO})} \\ &= 1,80 + 0,52 + 0,12 = 2,44. \end{aligned}$$

Pour : 0,9 Si → 2,44 atomes d'oxygène

1 Si → [2,44 / 0,9] = 2,71 atomes d'oxygène

8 Si → 2,71 x 8 = 21,68 ≈ 22 atomes d'oxygène

Donc le nombre d'atomes d'oxygène est égal à **22**

-Calcul du nombre d'atomes de Mg :

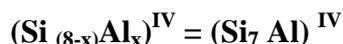
Pour : 0,9 Si → 0,12 atomes de Mg

1 Si → [0,12 / 0,9] = 0,13 atomes de Mg

8 Si → 0,13 x 8 = 1,04 ≈ 1 atome de Mg

Donc le nombre d'atomes de Mg est égal à **1 ⇒ y = 1**

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

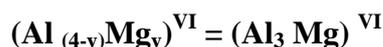


On en déduit que : **x=1**

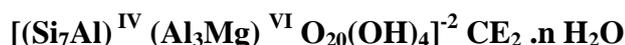
Le nombre total d'Al dans une maille de la montmorillonite est déterminé comme suit :

Pour : 0,9 Si → 0,34 atomes d'Al
 1Si → [0,34 / 0,9] = 0,37 atomes d'Al
 8 Si → 0,37x 8 = 2.96 ≈ 3 atomes d'Al

Le nombre d'atomes d'aluminium est égal à 3, dont 1 est substitué par Mg, cela implique que le deuxième terme de la formule serait :



La formule chimique globale est :



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 élevées.

III.1.2. Détermination de la composition chimique de la Mt-Na et de la Mt-DDA.

Les résultats des différentes compositions chimiques centésimales en formes oxydées des trois types d'échantillons à savoir : L'Arg-Pu, Mt-Na et Mt-DA, 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	P.F	Σ
Arg-Pu	54.13	17.74	3.51	1.24	5.03	0.42	1.17	1.96	13.61	99.58
Mt-Na	55.28	18.20	3.14	0.60	3.10	0.38	0.78	3.75	15.36	100.59
Mt-DDA	55.20	18.00	2.15	0.08	2.32	0.39	0.76	0.42	09.43	88.75

Tableau. III.4 : Calculs des teneurs en % des éléments chimiques présents dans l'Arg-Pu, Mt-Na et Mt-DDA.

Teneurs des éléments (%)	Si	Al	Fe	Ca	Mg	S	K	Na
Arg-Pu	25.26	9.39	2.45	0.88	3.03	0.16	0.97	1.45
Mt-Na	25.79	9.63	2.20	0.42	1.86	0.15	0.64	2.78
Mt-DDA	25.76	9.53	1.50	0.05	1.40	0.15	0.63	0.31

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

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

Tableau. III.5 : Rapports atomiques [Cations / Si], avant et après échange par le DDA.

[Cation / Si] %	Al /Si	Fe/Si	Ca/Si	Mg/Si	S/Si	K/Si	Na/Si
Mt-Na	37.34	8.53	1.62	7.25	0.58	2.48	10.77
Mt-DDA	36.99	5.82	0.19	5.43	0.58	1.40	1.20

Un test d'analyse élémentaire (Dosage du S) par XRF a été fait sur la Mt-TEPSH, et qui a révélé un taux de $SO_3 = 4.22\%$, soit un $\% S = 1.69\%$.

III.1.4. Interprétation des résultats :

Grace aux résultats des analyses élémentaires déterminées par la technique FX, les compositions de l'Arg-Pu, la Mt-Na et la Mt-DDA ont pu être déterminées. Il est à noter qu'une comparaison entre l'argile purifiée et la montmorillonite sodique montre le grand rapprochement entre les deux compositions chimiques, exception faite pour la valeur en teneur de Na qui est passé de 1.96 à 3.75 %, avec une variation équivalente à 91%. 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 y a lieu de signaler la diminution plus au moins significative des taux de quelques cations mono, bi et trivalent dans la Mt-Na, et qui est dûe aux départs de ces cations lors des opérations de purification et de lavage. La composition de la Mt-DDA, montre clairement que les cations Na^+ ont été substitués par les cations $-NH_3^+$ du sel de DDA lors de l'opération de la modification (taux d'azote = 1.74 %). Résultats confirmés par le calcul des rapports [Cation / Si] où on remarque une nette diminution du rapport [Na/Si] passant de 10.77 à 1.20 % après modification.

Pour les rapports [Cations/Si] restant invariant ($[S/Si] = 0.58$) ou ceux ayant gardés des valeurs approximativement constantes, on peut dire que ces cations ne représentaient pas des sites d'échanges.

Il est également intéressant de signaler l'évolution du taux de soufre de 0.15% dans la Mt-DDA à 1.69% dans la Mt-TEPSH. Une augmentation en faveur du greffage.

III.2. Analyse élémentaire par CHN :

III.2.1. Taux de N_2 et de C dans la Mt-DDA, La Mt-TMSPM et le MHO-M1 :

Les résultats des analyses élémentaires par CHN relatifs aux dosages d'azote et de carbone de la première voie de greffage sont regroupés dans le tableau III.6.

Tableau.III.6 : Résultats des analyses élémentaires par CHN de la Mt-DDA, la Mt-TMSPM et le MHO-M1.

Echantillons	Mt-DDA	Mt-TMSPM	MHO-M1
% C	5.30	7.80	19.30
% N	1.74	-	-

III.2.2. Taux de N₂ et de C dans la Mt-DDA, La Mt-TESPSH et le MHO-M2 :

Les résultats des analyses élémentaires par CHN relatifs aux dosages d'azote et de carbone de la deuxième voie de greffage sont regroupés dans le tableau III.7.

Tableau. III.7 : Résultats des analyses élémentaires par CHN de la Mt-DDA, la Mt-TESPSH et le MHO-M2.

Echantillons	Mt-DDA	Mt-TESPSH	MHO-M2
% C	5.30	12.42	31.05
% N	1.74	-	-

III.2.3. Interprétation des résultats

Les résultats affichés dans les deux tableaux ci-dessus montrent une augmentation du taux de carbone après chaque traitement de modifications et de greffages.

Les résultats obtenus par CHN nous montrent clairement un taux d'azote estimé à 1.74%, ce qui confirme l'échange cationique des Na⁺ par les -NH₃⁺ du cation ammonium.

Les mêmes résultats nous ont révélé la présence de carbone avec un taux de 5.30 % chez la Mt-DDA et qui a évolué à 7.80 % chez la Mt-TMPSM, et à 12.42 % dans la Mt-TESPSH, puisque les silanes utilisés dans les deux voies de greffages contiennent dans leurs structures des fonctions organiques (méthoxy, éthoxy, propyl et méthacrylate) qui viennent s'ajouter à celles du surfactant intercalant qui est le DDA qui contient lui aussi dans sa structure une longue chaîne alkyle (le dodécyl). Ceci prouve que la modification par le DDA et les voies de greffages utilisées ont vraiment eu lieu.

Ces mêmes résultats montrent aussi une augmentation de ce taux de carbone dans le MHO-M1 et le MHO-M2, passant respectivement de 7.80 à 19.30 % et de 12.42 à 31.05 %. Cela est en faveur d'une présence significative d'autres composés organiques qui sont des chaînes macromoléculaires, résultant des réactions de polymérisation du styrène. Cette hypothèse devrait être confirmée par d'autres tests de caractérisations telles que la DRX et l'IRTF.

III.3. DRX

III.3.1. Diffractogramme des rayons X de l'Arg-Pu :

L'examen du diffractogramme montre les différentes raies et phases caractéristiques de l'Arg-Pu, Figure III.1

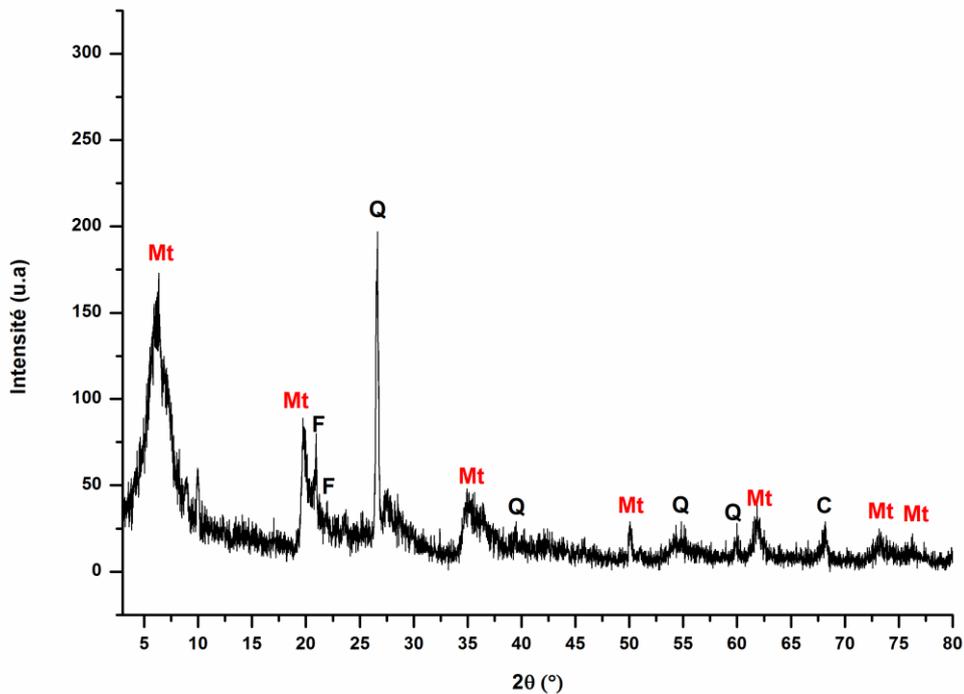


Figure III.1: Diffractogramme des rayons X de l'Arg-Pu.

Nous pouvons constater au premier lieu que l'Arg-Pu a montré plusieurs réflexions dans le domaine angulaire 2θ ($3^\circ - 10^\circ$) indiquant la présence de divers cations mono et divalents hydratés et une prédominance de la montmorillonite (Mt) avec de faibles quantités d'impuretés (minéraux non argileux), composés essentiellement de Q : Quartz, F : résidus Feldspathiques, avec, en plus, des traces de C : Cristobalites.

III.3.2. Diffractogrammes des rayons X relatifs à la première voie de greffage :

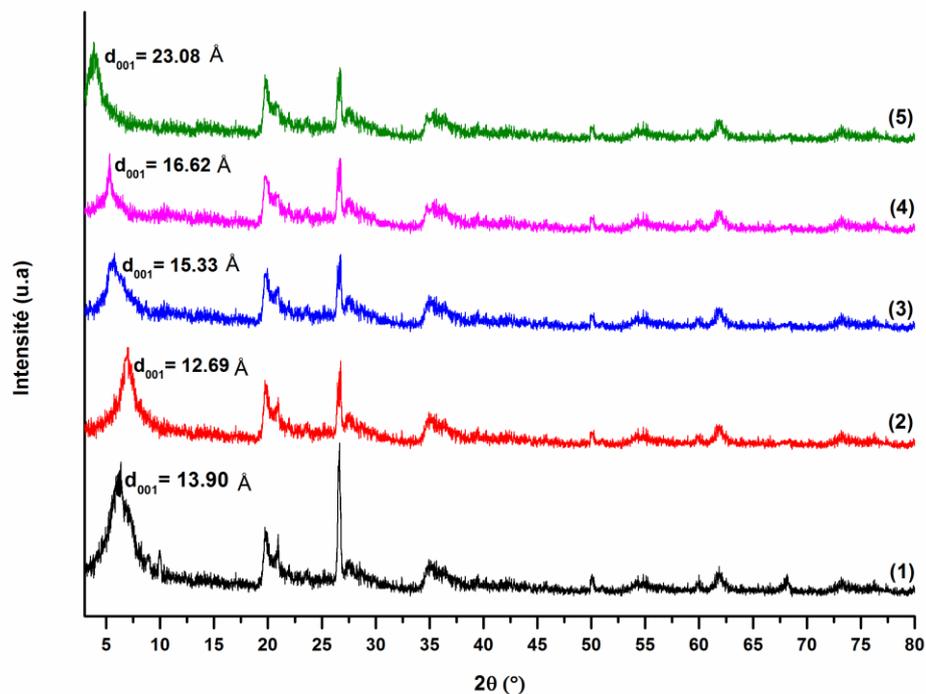


Figure.III.2 : Diffractogrammes des rayons X de l'Arg-Pu (1), Mt-Na (2), Mt-DDA (3), Mt-TMSPM (4) et MHO-M1 (5).

Tableau. III.8 : Evolution des distances interfoliaires.

Echantillons	Arg-Pu	Mt-Na	Mt-DDA	Mt-TMSPM	MHO-M1
2θ	6.35	6.96	5.76	5.31	3.82
d_{001} (Å)	13.90	12.69	15.33	16.62	23.08
Diffractogramme N°	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)

III.3.3. Diffractogrammes des rayons X relatifs à la deuxième voie de greffage

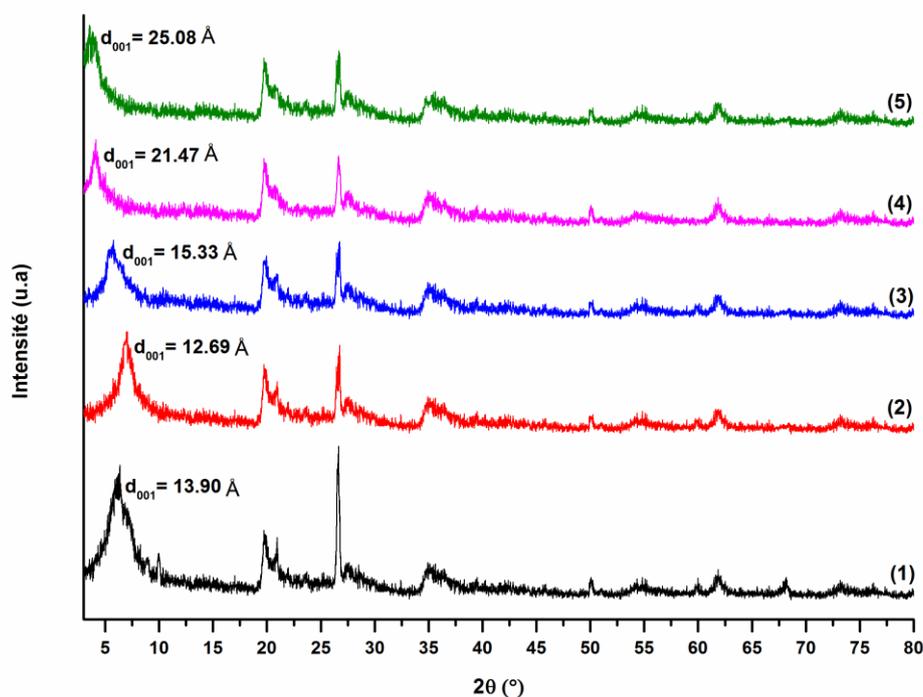


Figure.III.3 : Diffractogrammes des rayons X de l'Arg-Pu (1), Mt-Na (2), Mt-DDA (3), Mt-TEPSH (4) et MHO-M2 (5).

Tableau III.9 : Evolution des distances interfoliaires.

Echantillons	Arg-Pu	Mt-Na	Mt-DDA	Mt-TMSPM	MHO-M2
2θ	6.35	6.96	5.76	4.11	3.52
d_{001} (Å)	13.90	12.69	15.33	21.47	25.08
Diffractogrammes N°	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)

III.3.4. Interprétations des résultats :

La superposition des diffractogrammes présentée sur les figures III.2 et III.3, nous permet d'étudier le comportement cristallographique. Ces deux figures nous montrent clairement la disparition de certains pics présents dans l'Arg-Pu. Cela est dû aux opérations de lavage et de purification qu'a subi ce dernier et qui se traduit par l'élimination de la majorité des impuretés initialement présentes. Malgré les différents traitements de l'Arg-Pu (lavage, échange, modification, greffage et polymérisation), les principales raies n'ont pas été modifiées. Donc, ni l'échange cationique, ni le greffage d'un corps organique ne peuvent conduire à un changement significatif de la structure de cette argile.

Les différents traitements précités ont fait évoluer la distance interfoliaire d_{001} , comme il est mentionné dans les tableaux III.8 et III.9.

Le pic caractéristique de la montmorillonite affiche une diffraction à $2\theta = 6.35^\circ$, correspondant à une distance basale $d_{001} = 13.90 \text{ \AA}$. Cet espacement représente la somme de l'épaisseur de la couche TOT de la montmorillonite estimée à 9.50 \AA [20] et de l'espace interfoliaire qui dépend de la taille des cations et de l'eau interlamellaire dont la teneur massique sera déterminée par ATG.

La Mt-Na a indiquée à $2\theta = 6.96^\circ$ un $d_{001} = 12.69 \text{ \AA}$, cette réduction de la distance est due principalement à la substitution des cations bivalents Ca^{2+} et Mg^{2+} qui ont été échangés par le cation monovalent Na^+ .

L'augmentation de la distance d_{001} à 15.33 \AA pour $2\theta = 5.76^\circ$ affichée par la Mt-DDA confirme l'intercalation des cations de sel d'ammonium entre les feuillets de la montmorillonite.

Il est à rappeler que les dispositions possibles des ions alkylammonium intercalés dans les espaces interfeuillets des smectites, peuvent être en monocouche, en bicouche, en couche pseudo-trimoléculaire, en arrangements de type paraffine avec monocouche inclinée et en bicouches inclinées [135]. La molécule du DDA a une longueur d'environ 16.73 \AA et une épaisseur de 2.809 \AA (valeurs déterminées par le logiciel ChemsSketch, Schéma III.1). L'espace interfoliaire disponible est de 5.83 \AA , ($15.33 \text{ \AA} - 9.50 \text{ \AA}$), les cations adsorbés pourraient donc être logés dans les galeries de la montmorillonite en deux couches superposées horizontalement, comme il est indiqué dans la Figure.III.4.

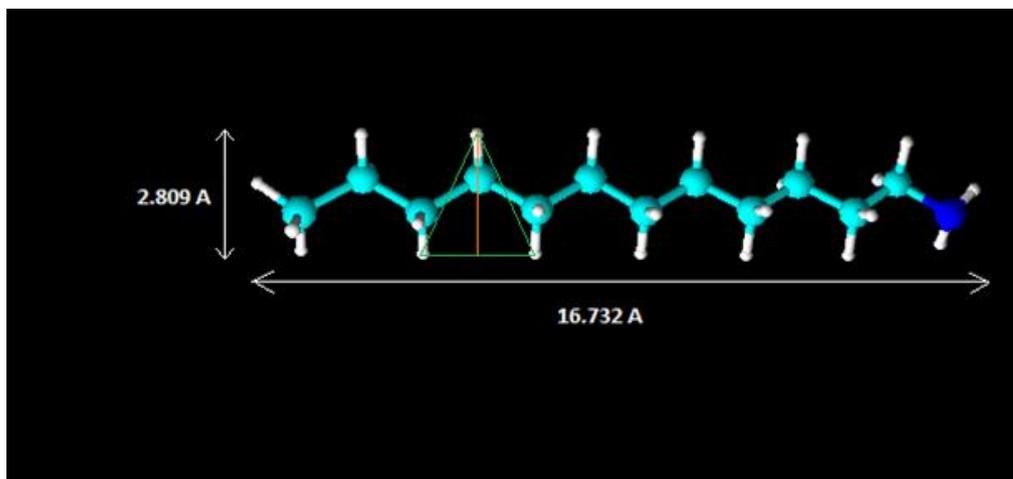


Schéma.III.1 : Représentation de la taille de la molécule du DDA à partir du logiciel ChemsSketch.

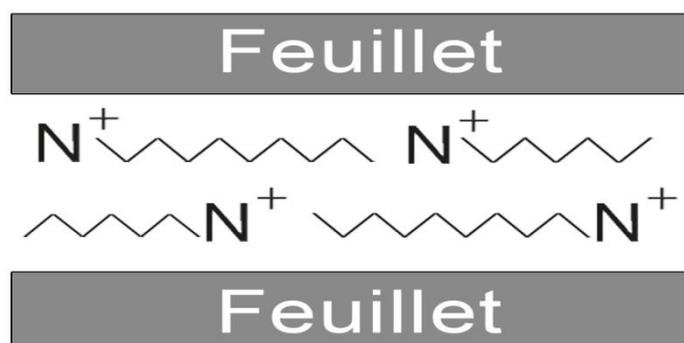


Figure.III.4 : Représentation de la conformation des cations du DDA dans la galerie interfoliaire en mode bicouche.

La fonctionnalisation de la Mt-DDA a été réalisée par deux voies de greffage. Dans la première, nous avons utilisé la molécule de TMSPM portant des groupes méthoxy $-OCH_3$ comme groupes alkoxy hydrolysables et la fonction méthacrylique comme groupe organo-fonctionnel. Dans la deuxième, nous avons utilisé la molécule de TESPSH portant des groupes ethoxy $-OCH_2CH_3$, comme groupes alkoxy hydrolysables et la fonction thiol comme groupe-fonctionnel. Si ces deux molécules devraient interagir avec la surface minérale argileuse, en formant des liaisons chimiques à l'interface, ils doivent d'abord être convertis en silanol réactif par hydrolyse. Cette hydrolyse peut se produire directement sur la surface du substrat par réaction avec l'eau en surface (hydrolyse directe) ou lors d'une étape précédente de préparation de la solution aqueuse du silane (pré hydrolyse). La forme silanol du silane peut se greffer sur le minéral argileux par réaction de condensation avec les groupes hydroxyles de la surface de la montmorillonite et, dans ce cas, les groupes organo-fonctionnels se trouveront entre les feuillets du minéral. Cela augmenterait l'hydrophobie de la montmorillonite.

Les diffractogrammes de la Mt-TMSPM et de la Mt-TESPSH ont révélés des $d_{001} = 16.62 \text{ \AA}$ et 21.47 \AA respectivement. Ces valeurs sont largement supérieures à 15.33 \AA affiché par la Mt-DDA. En plus de la réaction de greffage des molécules du silane sur les silanol Si-OH des bords des feuillets de la montmorillonite, cette légère augmentation nous laisse avancer l'hypothèse d'un autre type de réaction, celui de la condensation des groupes hydroxyles de surface avec des molécules du silane, après hydrolyse de ses groupes alkoxy par l'eau d'hydratation interlamellaire. Cette déduction est en parfaite accord avec les résultats des travaux de He.Wentae et al [107] qui ont conclu que les réactions de greffage de silanes sur les montmorillonites dépendent fortement de leur concentration. Ils ont pu montrer que le greffage peut avoir lieu sur les silanols de bordures des feuillets et sur ceux des surfaces hydroxylées, pour des silanes d'une concentration de 3 mmol/g de montmorillonite. Ce qui coïncide exactement avec la quantité de 8 ml ($\approx 8 \text{ g}$) de TMSPM ($M = 248.08 \text{ g/mol}$ et une densité = 1.045 g/ml) et de TESPSH, ajoutée à 10 g de Mt-DDA dans chacune des deux voies de greffages.

Les diffractogrammes des MHO-M1 et MHO-M2, ont donné respectivement des $d_{001} = 23.08 \text{ \AA}$ et 25.08 \AA . Des augmentations de 6.46 \AA et de 3.61 \AA par rapport aux d_{001} de la Mt-TMSPM et la Mt-TESPSH, qui ne peuvent être expliquées que par la présence de chaînes macromoléculaires du PS, dont les monomères se sont polymérisés avec la double liaison méthacrylique et la fonction thiol par transfert radicalaire. Résultats confirmés par IRTF.

III.4. IRTF :

III.4.1. IRTF de l'Arg-Pu :

Les résultats de l'analyse par spectroscopie IRTF de l'Arg-Pu sont regroupés dans le Tableau.III.10 et le spectre correspondant est donné sur la Figure.III.5.

Tableau.III.10 : Bandes caractéristiques de l'Arg-Pu.

ν (cm^{-1})	Attributions [136]
3625.90	Vibrations OH de constitution.
3440.70	Déformation H-O-H eau adsorbée
1650.90	Vibration H-O-H eau adsorbée
1033.70	Déformation Si-O
925.76	Vibration Al-Al-OH
840.90	Vibration Mg-Al-OH
786.90	Vibration Mg-Fe-OH
617.17	Vibration Al-O-H
524.60	Vibration Si-O-Al
462.88	Vibration Si-O
424.31	Vibration Si-O-Si

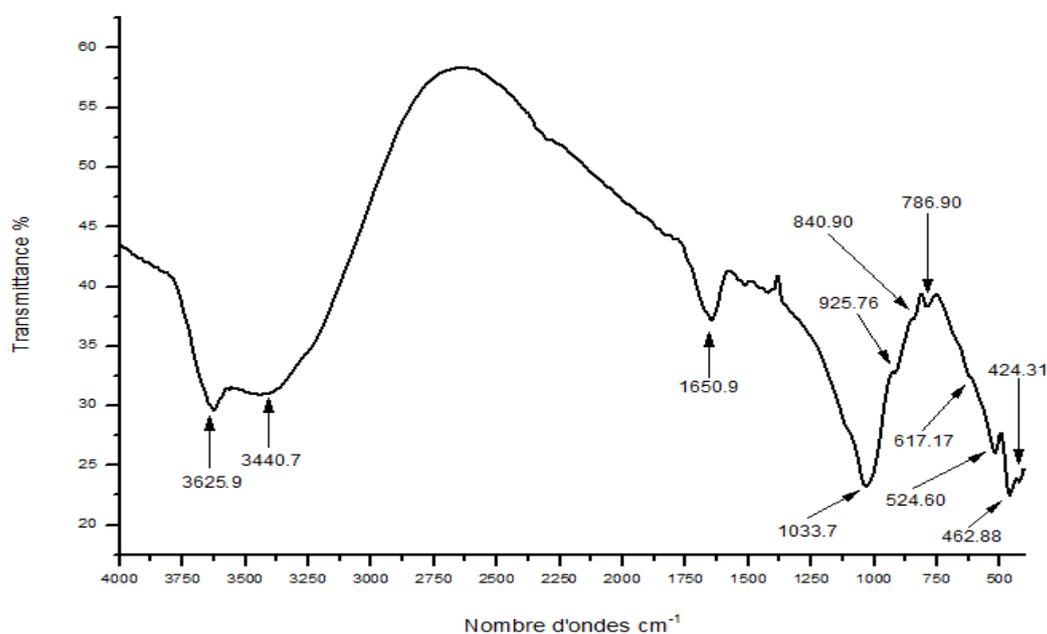


Figure.III.5 : Spectre IRTF de l'Arg-Pu.

III.4.2. Spectres IRFT relatifs à la première voie de greffage

a) Résultats :

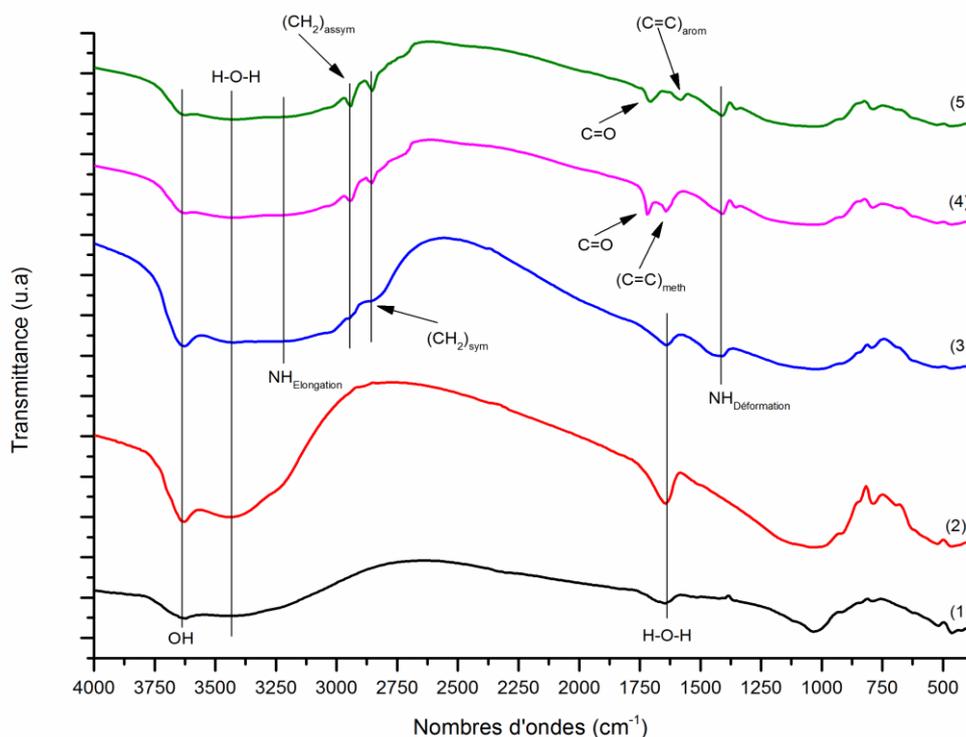


Figure.III.6 : Spectres IRTF de l'Arg-Pu (1), Mt-Na (2), Mt-DDA (3), Mt-TMSPM (4) et MHO-M1 (5).

La figure III.6, présente une superposition spectrale, permettant une première constatation des modifications apportées après chaque traitement avant leurs interprétations respectives.

b) Interprétations

Dans le spectre de la Mt-DDA, la majorité des bandes de l'Arg-Pu étaient préservées, mais avec apparition de nouvelles bandes sous forme d'épaulements à 2954.7 cm^{-1} et 2854.4 cm^{-1} , attribuées respectivement aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique CH_2 de la chaîne alkyle [128]. Les bandes situées à 3201 cm^{-1} et 1420 cm^{-1} peuvent être affectées respectivement à l'élongation N-H de l'ammonium et à la déformation N-H [137].

En comparaison avec le spectre de la Mt-Na, (Figure.III.7), nous remarquons la réduction des intensités des bandes à 3440 cm^{-1} et 1635.5 cm^{-1} des OH de l'eau d'hydratation, à cause de l'insertion du DDA qui s'est substitué aux cations hydratés initialement présents dans l'espace interlamellaire au cours de l'échange cationique, ce qui a donné à la surface une certaine hydrophobie, cela veut dire que l'intercalation de la montmorillonite par un

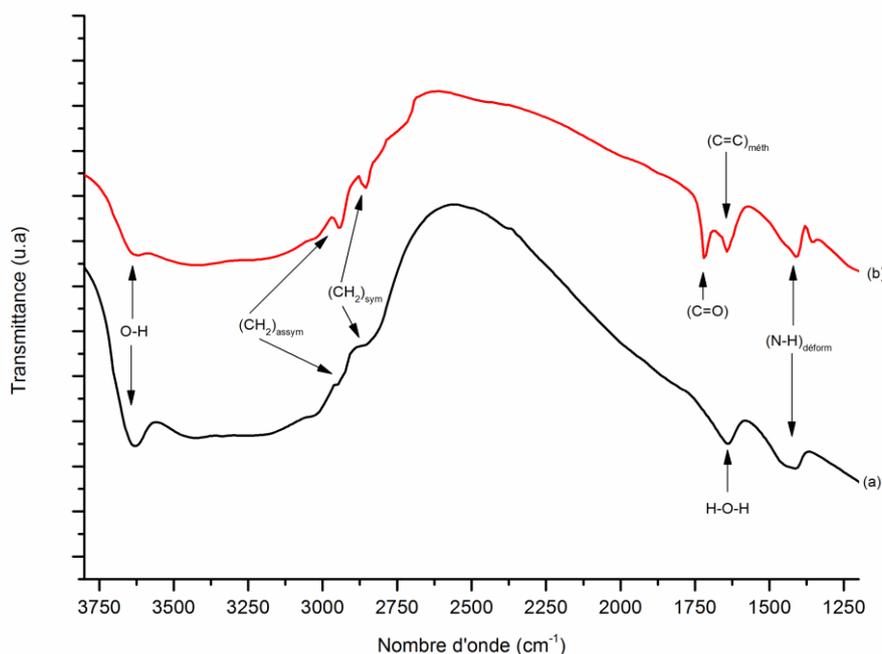


Figure.III.8 : Spectres IRTF de la Mt-DDA (a) et de la Mt-TMSPM (b).

Sur le spectre du MHO-M1, on voit clairement la présence d'une bande à 1580 cm^{-1} attribuée à C=C aromatique. Une étude plus détaillée de ce spectre dans la région $1500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ (Figure.III.9), nous permet d'avancer un argument en faveur d'une réaction de copolymérisation entre le styrène et le méthacrylate.

Les bandes C=O et C=C du silane avant polymérisation se positionnaient respectivement à 1720.3 cm^{-1} et 1643.2 cm^{-1} . Après polymérisation, la bande C=O de l'ester, perdant sa conjugaison avec la double liaison, absorbe à 1700 cm^{-1} , fréquence peut élevée pour un ester aliphatique non conjugué, cet abaissement du nombre d'onde est dû au caractère donneur du cycle aromatique favorisant une certaine densité électronique autour du groupement C=O.

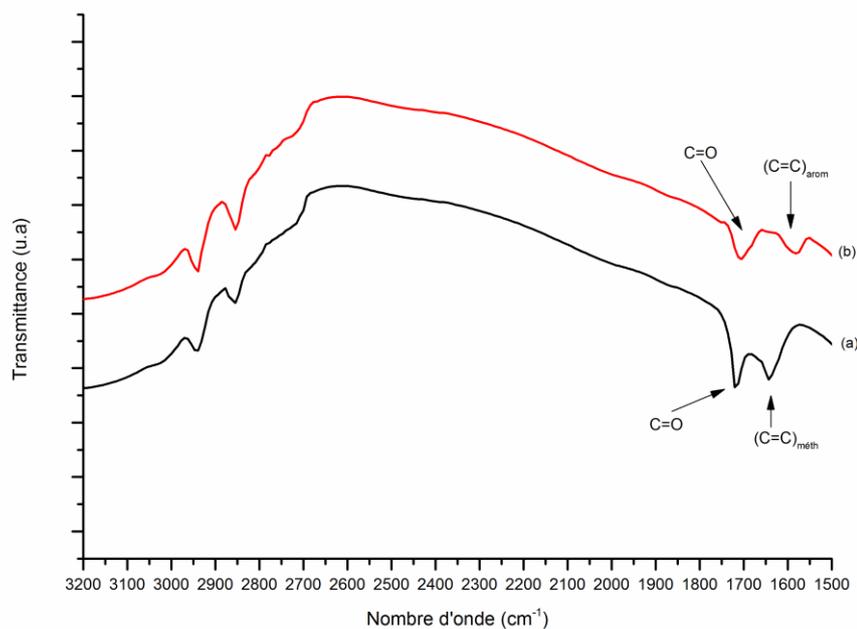


Figure.III.9 : Spectres IRTF de la Mt-TMSPM (a) et du MHO-M1 (b).

III.4.3. Spectre IRTF du polymère récupéré par attaque HF sur le MHO-M1

a) Résultats :

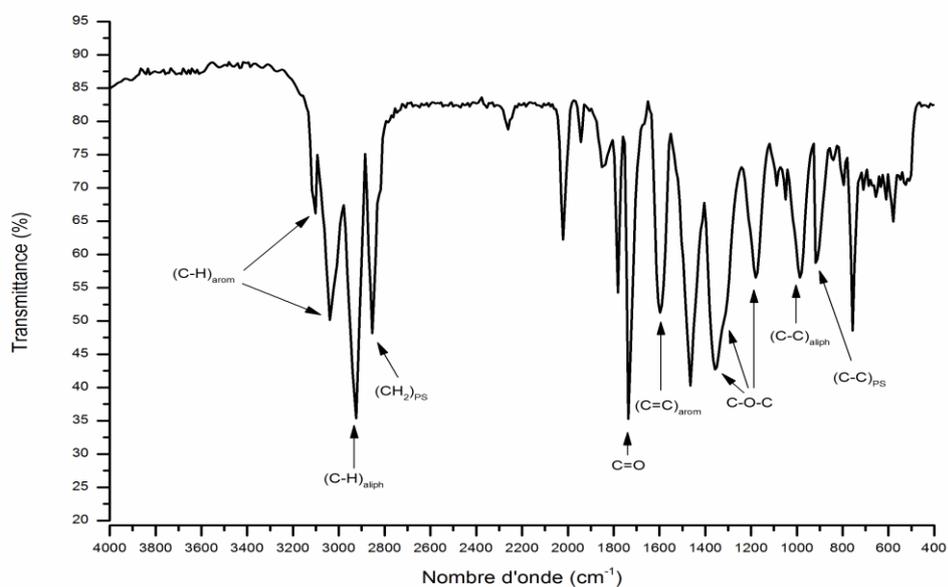


Figure.III.10 : Spectre IRTF du polymère récupéré par attaque HF sur le MHO-M1.

Tableau.III.11 : Identification des bandes caractéristiques du polymère récupéré après attaque HF sur le MHO-M1.

Bandes (cm ⁻¹)		Attributions	Bandes (cm ⁻¹)			Attributions
3101.3	3039.6	(C-H) _{arom}	1596.9			(C=C) _{arom}
2931.5		(C-H) _{aliph}	1357.3	1311.5	1180.3	C-O-C
2854.4		(CH ₂) _{PS}	987.4			(C-C) _{aliph}
1735.8		C=O	918			(C-C) _{PS}

b) Interprétations :

L'attaque à l'acide fluorhydrique du MHO-M1, nous a permis de récupérer le polymère initialement greffé et de mettre en évidence dans le spectre IRTF (Figure.III.10), la présence d'une bande C=O et l'absence de la bande correspondant à la double liaison méthacrylique. Le spectre fait apparaître également des bandes à 3101.3 cm⁻¹ et 3039.6 cm⁻¹ attribués aux (C-H) aromatiques. Les bandes à 2854.4 cm⁻¹, 1596.9 cm⁻¹ et 918 cm⁻¹ correspondant respectivement à -CH₂- vinylique du PS, (C=C) aromatique et (C-C) vinylique du PS. Le (C-O-C) du méthacrylate apparaît à 1357.3 cm⁻¹, 1311.5 cm⁻¹ et 1180.3 cm⁻¹, alors que la bande à 918 pourrait être attribuée au (C-C) vinylique du PS, comme il est mentionné dans le Tableau.III.11.

c) Identification par superposition spectrale :

Afin qu'on puisse identifier au mieux notre spectre récupéré par attaque HF, nous avons opté pour une comparaison avec le spectre IRTF du MHO-M1, par superposition spectrale (Figure.III.11).

La superposition nous a indiqué clairement une concordance autour des bandes (a,a'), (b,b'), (c,c'), (d,d') (e,e') (f,f') et (g,g') attribuées respectivement aux (C-H)_{arom} (CH₂)_{PS} C=O (C=C)_{arom} C-O-C (C-C)_{aliph} et (C-C)_{PS}, Tableau.III.12, ce qui confirme que la copolymérisation a bien eu lieu. Ces résultats sont en parfaite accord avec les travaux de C.Yuet et al [139].

Tableau.III.12 : Attributions des différentes bandes des spectres IRTF (1) et (1')

v (cm ⁻¹) du spectre (1)		v (cm ⁻¹) du spectre (1')	
(a)	3039.0	(a')	3031.8
(b)	2931.5	(b')	2939,3
(c)	2854,4	(c')	2854,4
(d)	1735.8	(d')	1700
(e)	1596.9	(e')	1580
(f)	1357.7	(f')	1350
(g)	910.3	(g')	918

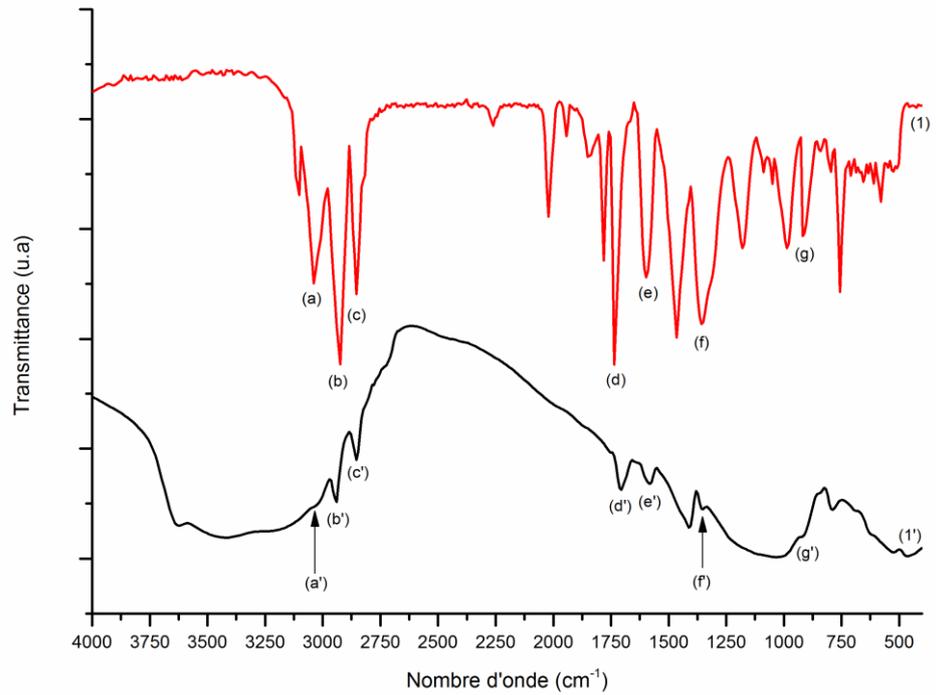


Figure.III.11: Spectres IRFT du polymère récupéré par attaque HF sur le MHO-M1 (1), et du MHO-M1 (1')

III.4.4. Spectres IRTF relatifs à la deuxième voie de greffage

a) Résultats :

La figure III.12, présente une superposition spectrale des différents échantillons, permettant une première constatation sur les modifications qu'ont subies ces derniers avant leurs interprétations respectives.

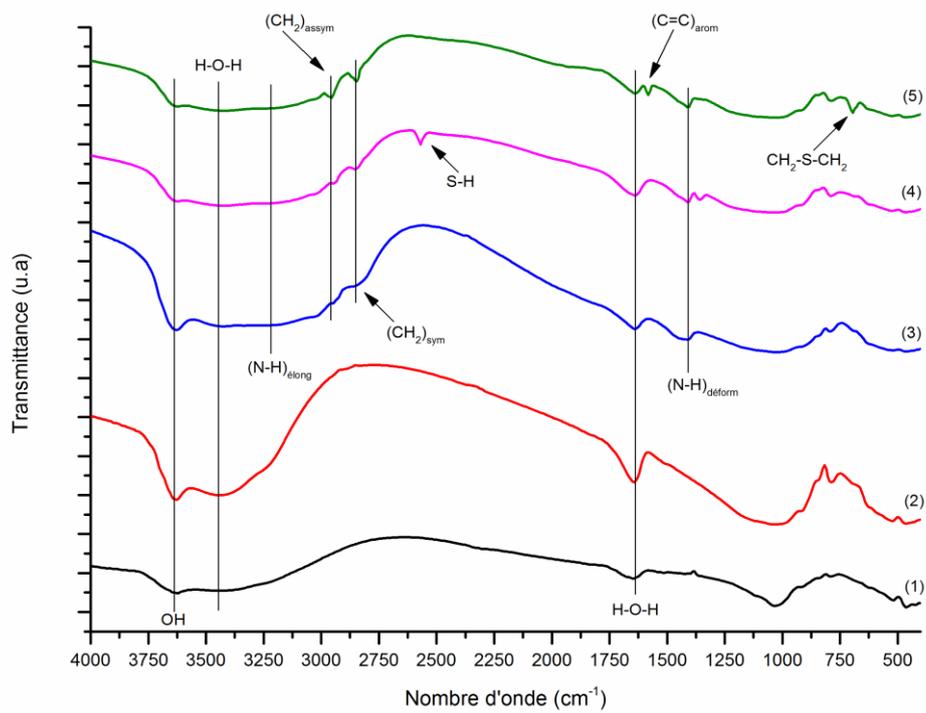


Figure.III.12 : Spectres IRTF de l'Arg-Pu (1), Mt-Na (2), Mt-DDA (3), Mt-TESPSH (4) et MHO-M2 (5).

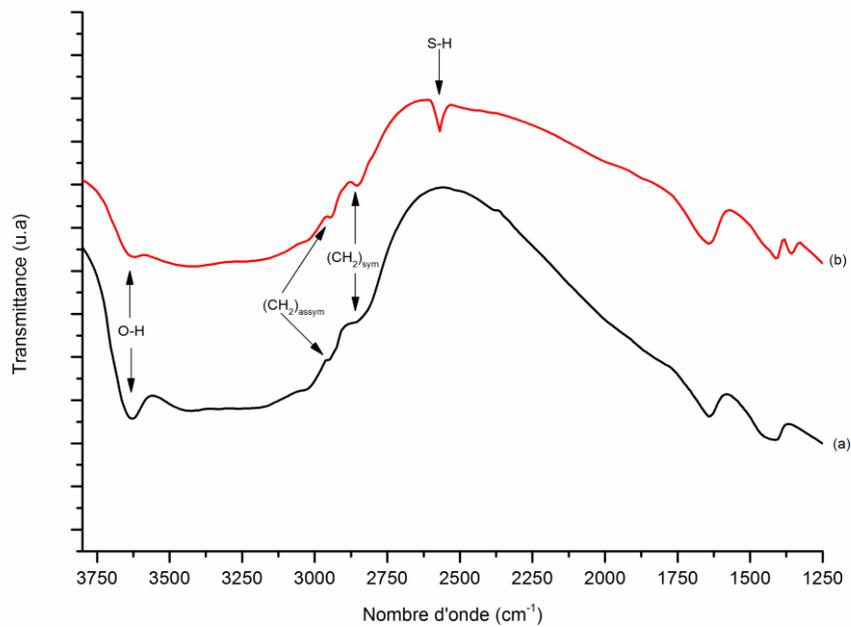


Figure.III.13 : Spectres IRTF de la Mt-DDA (a) de la Mt-TESPSH (b).

b) Interprétations :

La région spectrale exploitable pour l'évaluation qualitative du greffage se situe dans le domaine $3750 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ (Figure.III.13). Le spectre de la Mt-TEPSH fait apparaître une bande du greffon située à 2569 cm^{-1} attribuée à S-H [140]. De plus, les intensités plus élevées des bandes d'absorption à 2947 et $2854,4 \text{ cm}^{-1}$ ont également été observées, ce qui implique que le TEPSH a été greffé avec succès sur les silanol des bords des feuillets et sur les surfaces de la montmorillonite. On est donc devant une double organo-modification de la montmorillonite, par le DDA et par le TEPSH. La diminution significative de l'intensité de la bande à $3624,7 \text{ cm}^{-1}$ dans la Mt-TEPSH en comparaison avec celle dans la Mt-DDA, attribuée aux OH des silanols de bordures des tétraèdres et aux OH des aluminols des octaèdres, s'explique par la conversion de ces silanol en Si-O-Si lors du greffage avec ce silane, argument en faveur du greffage.

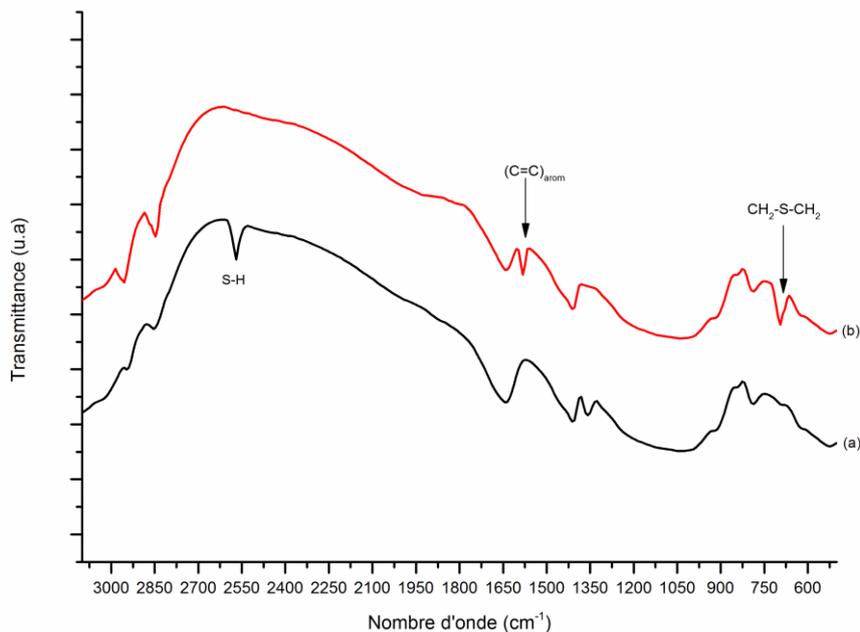


Figure.III.14 : Spectres IRTF de la Mt-TEPSH (a) et du MHO-M2 (b).

Sur le spectre du MHO-M2 (b), on voit nettement la présence d'une bande à $1581,5 \text{ cm}^{-1}$ attribuée à C=C aromatique du PS, la disparition de la bande 2569 cm^{-1} de S-H et l'apparition de la bande à $694,32 \text{ cm}^{-1}$ attribuée à $\text{CH}_2\text{-S-CH}_2$ [141]. L'augmentation des intensités des bandes $2954,7$ et $2846,7 \text{ cm}^{-1}$ dans la MHO-M2 (b) par rapport à la Mt-TEPSH (a) (Figure.III.14), vont dans le sens du greffage du polystyrène sur le support par réaction de transfert radicalaire lors de la polymérisation. La diminution de l'intensité de la bande $1635,5 \text{ cm}^{-1}$ attribuée à l'eau d'hydratation interlamellaire confirme le caractère hydrophobe du MHO-M2.

III.4.5. Spectre IRTF du polymère récupéré par attaque HF sur le MHO-M2

a) Résultats :

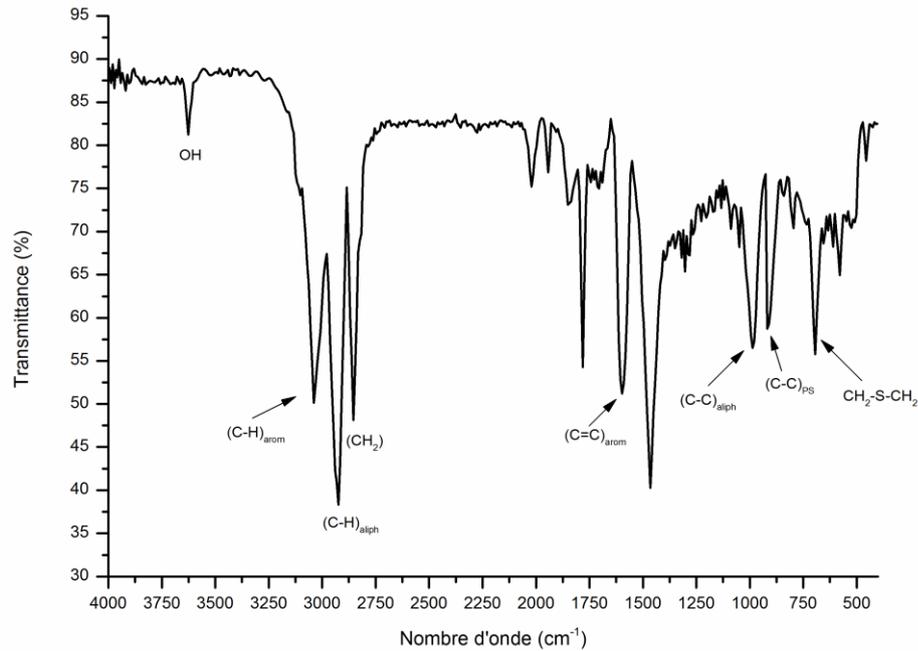


Figure.III.15 : Spectre IRTF du polymère récupéré par attaque HF sur le MHO-M2.

Tableau.III.13 : Identification des bandes caractéristiques du polymère récupéré après attaque HF sur le MHO-M2.

ν (cm^{-1})	Attributions	ν (cm^{-1})	Attributions
3625.9	OH	1589.2	(C=C) _{arom}
3039.6	(C-H) _{arom}	987.4	(C-C) _{aliph}
2923.8	(C-H) _{aliph}	918	(C-C) _{PS}
2854.4	CH ₂	694.3	CH ₂ -S-CH ₂

b) Interprétations :

Le tableau.III.13, regroupe la majorité des bandes apparues sur le spectre du polymère récupéré suite à l'attaque HF, qu'on peut identifier comme du PS lié à la partie organique du silane, ceci est confirmé par la présence de la bande 694.3 cm^{-1} attribuée à $\text{CH}_2\text{-S-CH}_2$. L'apparition de la bande à 3625.9 cm^{-1} , peut être attribuée aux (O-H) des aluminols de bords des couches octaédriques de la montmorillonite que le HF n'a pas dissout (Figure.III.15).

c) Identification par superposition spectrale :

Cette identification a été faite d'une manière analogue que celle relative à la première voie de synthèse.

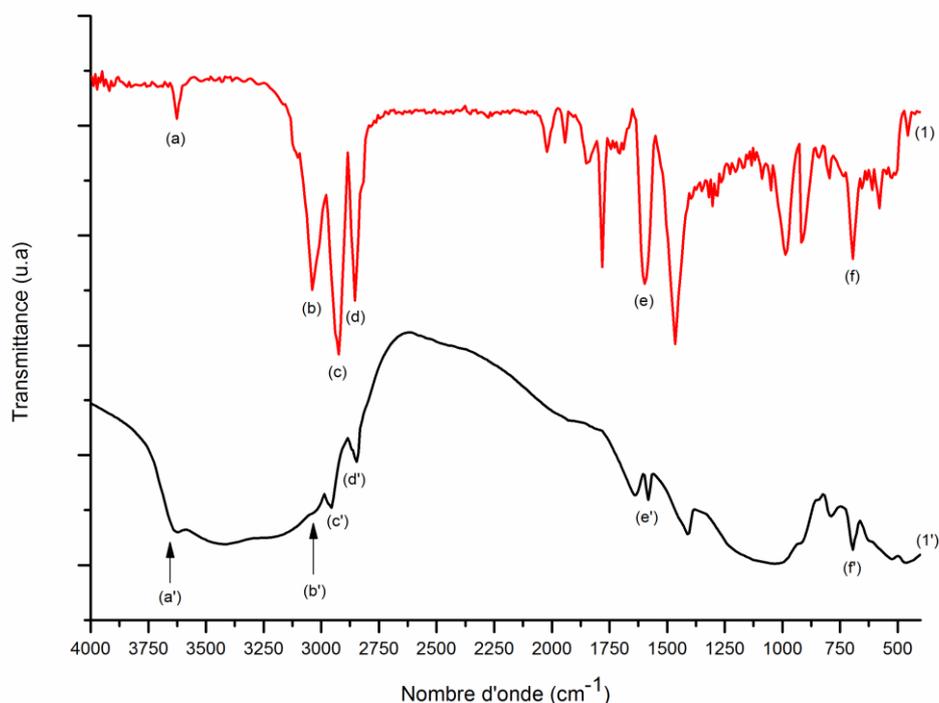


Figure.III.16 : Spectres IRTF du polymère récupéré par attaque HF sur le MHO-M2 (1), et du MHO-M2(1')

Tableau.III.14 : Attributions des différentes bandes des spectres IRTF (1) et (1')

v (cm ⁻¹) du spectre (1)		v (cm ⁻¹) du spectre (1')	
(a)	3625.9	(a')	3633.6
(b)	3039.6	(b')	3055.0
(c)	2923.8	(c')	2954.7
(d)	2854.4	(d')	2846.7
(e)	1589.2	(e')	1581.5
(f)	694.3	(f')	694.0

La superposition donnée par la figure.III.16, nous indique clairement une concordance autour des bandes (a,a'), (b,b'), (c,c'), (d,d') (e,e') et (f,f') attribuées respectivement aux (OH), (C-H)_{arom}, (C-H)_{aliph} (CH₂), (C=C)_{arom} et (CH₂-S-CH₂), , ce qui confirme que la polymérisation a bien eu lieu (Tableau.III.14).

III.5. ATG :

a) Résultats :

Tableau.III.15 : Résultats des ATG de l'Arg-Pu (a), la Mt-Na (b) et la Mt-DDA (c).

	Arg-Pu (a)	Mt-Na (b)	Mt-DDA (c)
1^{ère} variation	<u>30 – 250°C</u>	<u>30 – 250°C</u>	<u>30 – 210°C</u>
Maximum	133°C	128°C	113°C
Perte en masse (%)	09.54	11.46	07.14
2^{ème} variation	--	--	<u>210 – 450°C</u>
Maximum	--	--	290°C
Perte en masse (%)	--	--	09.15
3^{ème} variation	<u>600 – 750°C</u>	<u>600 – 750°C</u>	<u>500 – 700°C</u>
Maximum	700°C	675°C	600°C
Perte en masse (%)	03.29	03.84	02.29

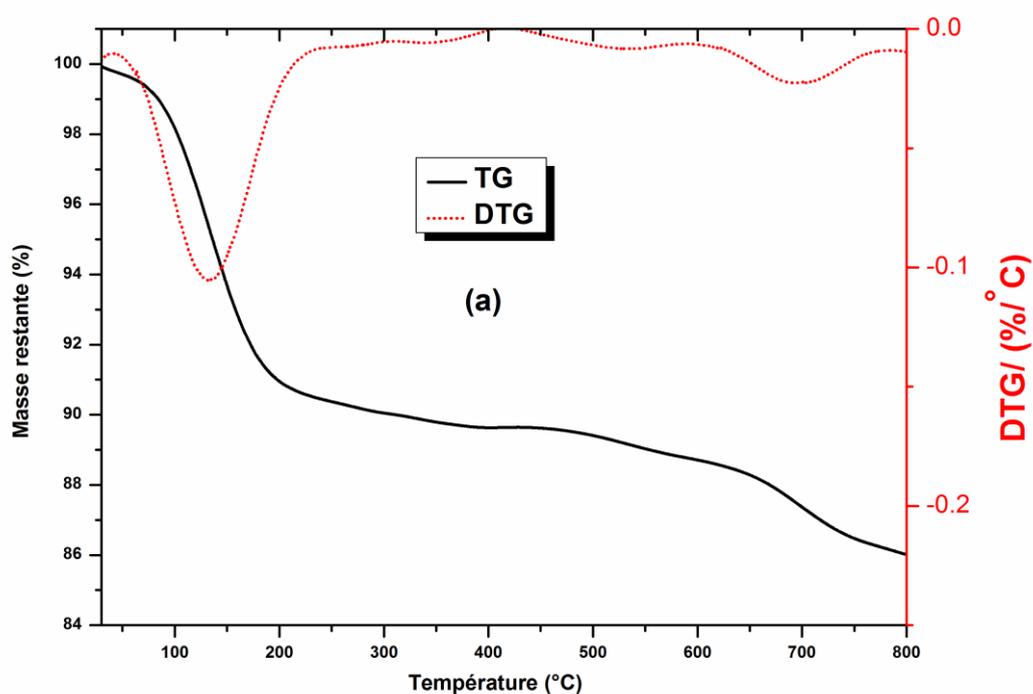


Figure.III.17 : Thermogramme (TG/DTG) de l'Arg-Pu (a)

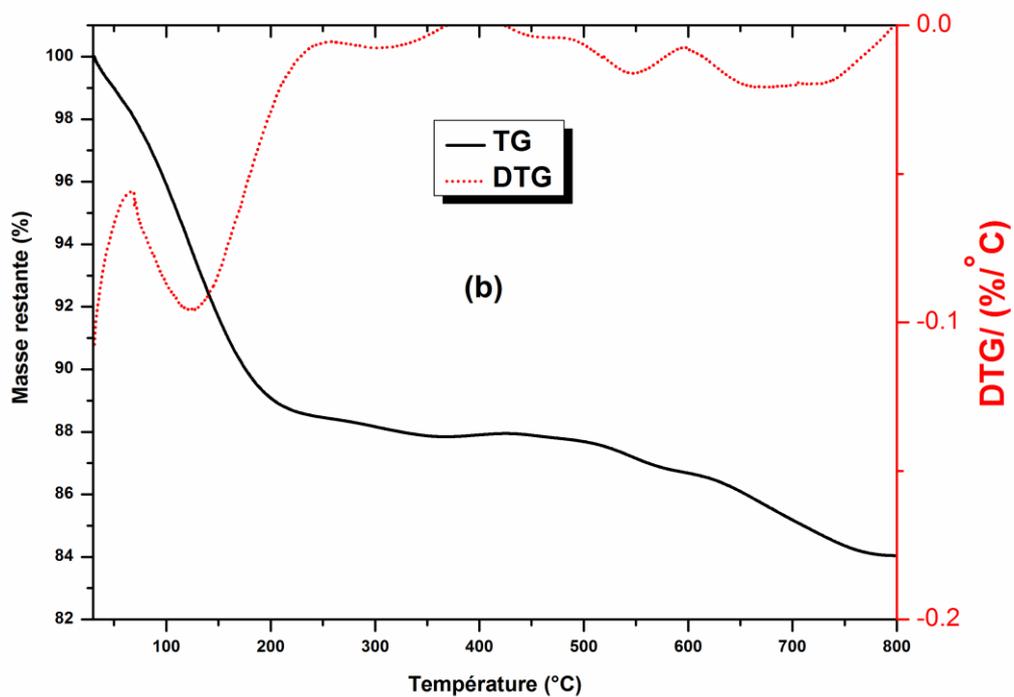


Figure.III.18 : Thermogramme (TG/DTG) de la Mt-Na (b)

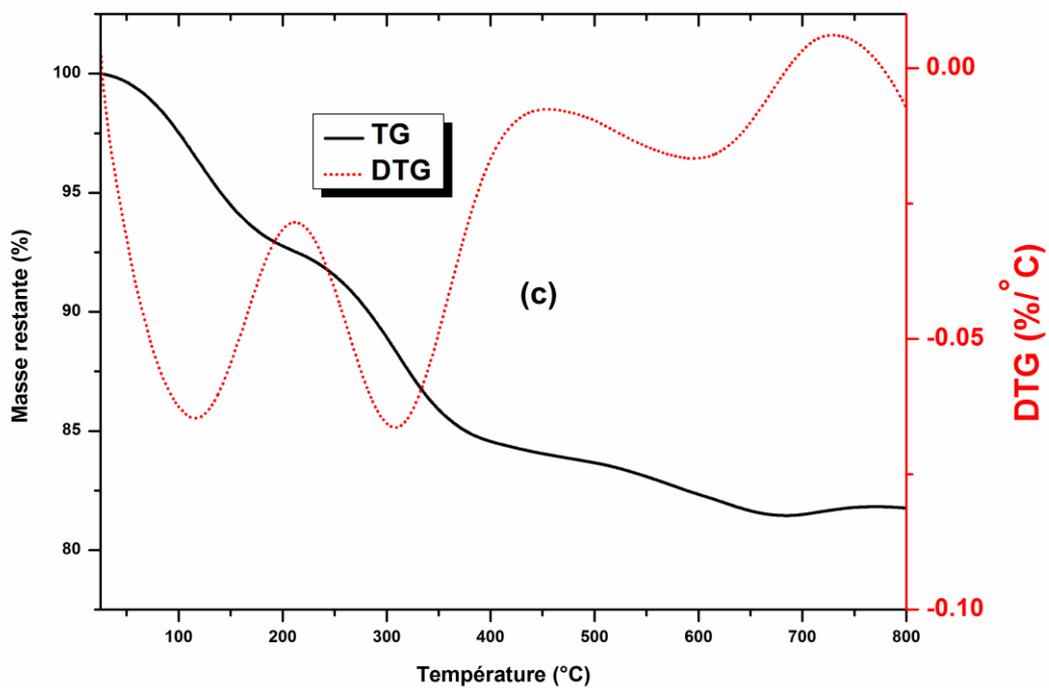


Figure.III.19 : Thermogramme (TG/DTG) de la Mt-DDA (c)

Tableau.III.16 : Résultats des ATG de la Mt-TMSPM (d), le MHO-M1 (e), la Mt-TESPSH (f) et le MHO-M2 (g).

	Mt-TMSPM (d)	MHO-M1 (e)	Mt-TESPSH (f)	MHO-M2 (g)
1^{ère} variation	<u>30 – 190°C</u>	<u>30 – 135°C</u>		
Maximum	113°C	118°C	--	--
Perte en masse (%)	05.92	01.50		
2^{ème} variation	<u>190 – 275°C</u>	<u>135 – 350°C</u>	<u>250 - 510°C</u>	<u>300 - 600°C</u>
Maximum	245°C	245°C	370°C	426°C
Perte en masse (%)	13.00	25.30	46.50	60.00
	<u>275 – 435°C</u>	<u>350 – 580°C</u>	<u>510 – 620°C</u>	
Maximum	327°C	475°C	550°C	--
Perte en masse (%)	25.00	37.50	04.50	
	<u>435 – 600°C</u>			
Maximum	470°C	--	--	--
Perte en masse (%)	10.00			
3^{ème} variation	<u>600 – 750°C</u>	<u>580 – 745°C</u>	<u>620 - 750°C</u>	<u>600 - 750°C</u>
Maximum	670°C	645°C	720°C	720°C
Perte en masse (%)	06.12	05.50	03.25	10.00

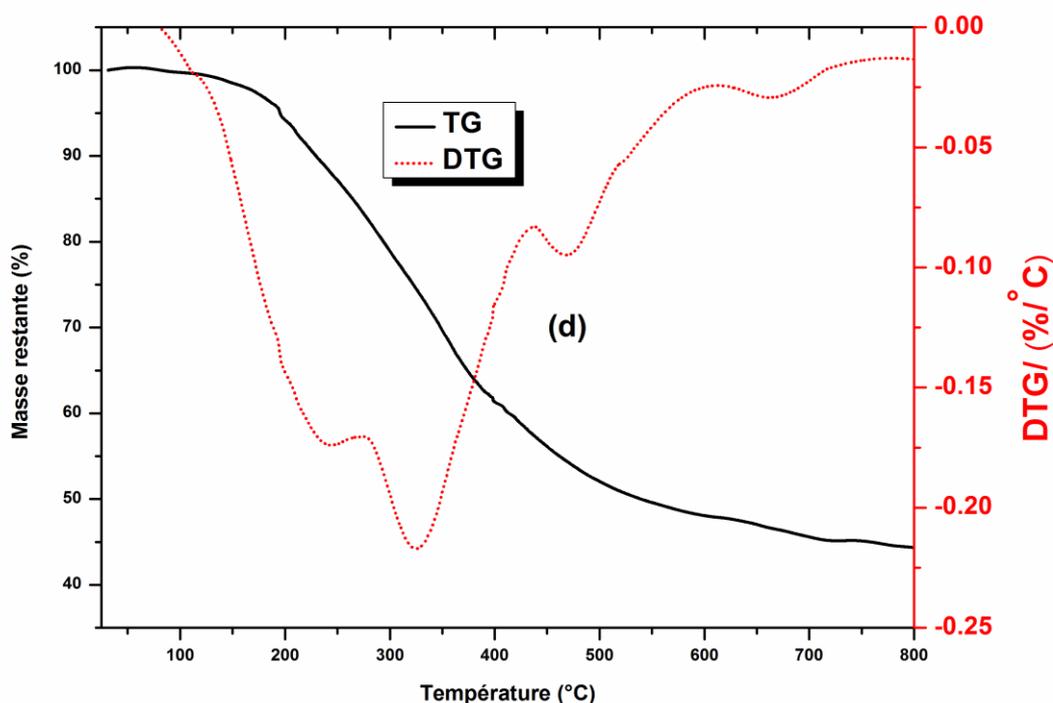


Figure.III.20 : Thermogramme (TG/DTG) de la Mt-TMSPM (d)

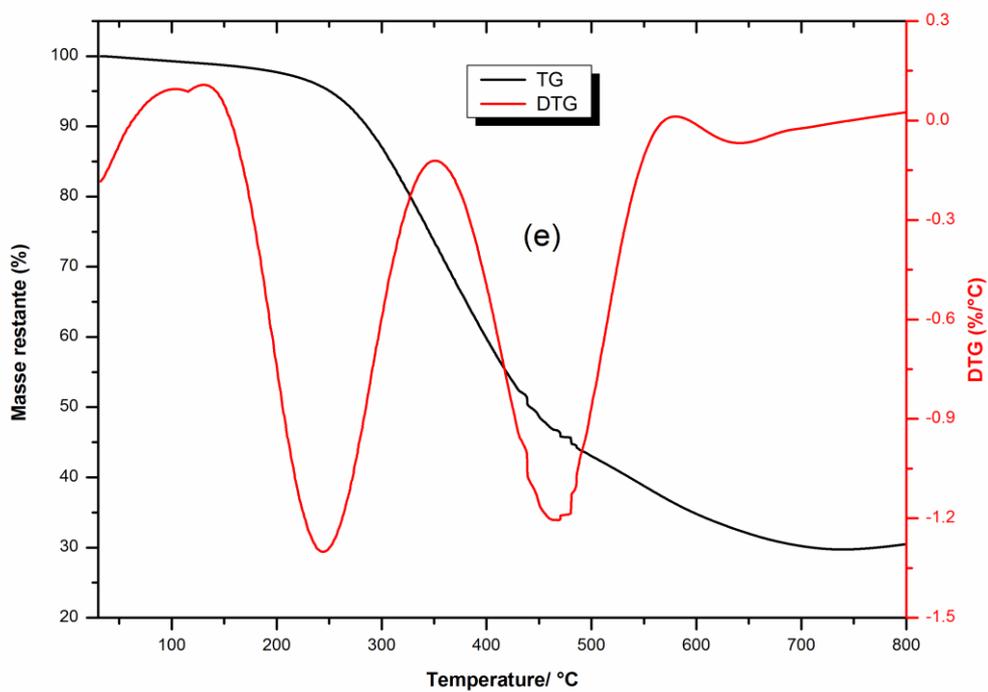


Figure.III.21: Thermogramme (TG/DTG) du MHO-M1 (e)

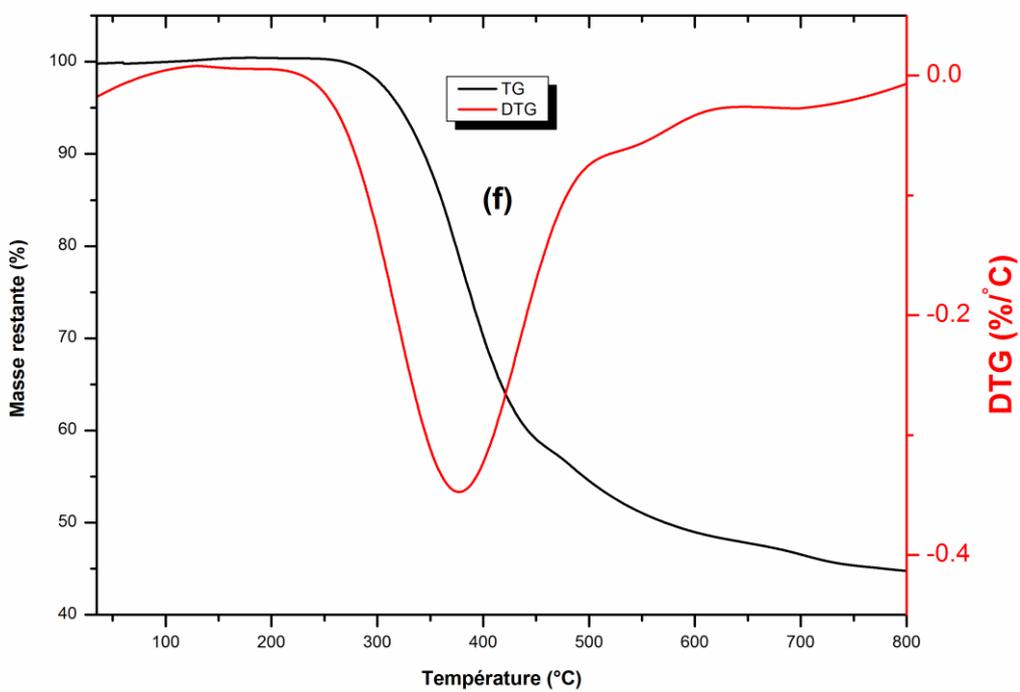


Figure.III.22 : Thermogramme (TG/DTG) de la Mt-TEPSH (f)

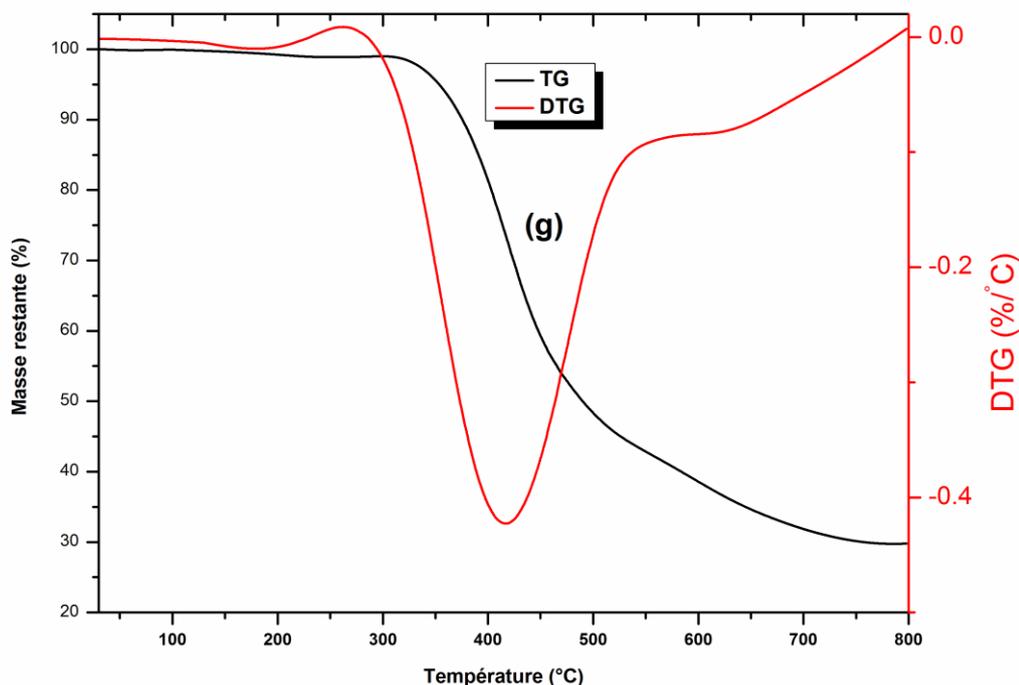


Figure.III.23 : Thermogramme (TG/DTG) du MHO-M2(g)

b) Interprétation :

Le thermogramme (TG/DTG) de l'Arg-Pu (Figure.III.17) révèle deux étapes de dégradations. La première perte de masse est localisée dans l'intervalle de température 30 – 250°C, avec un maximum à 133°C évaluée à 09.54% attribuée à la désorption de l'eau physisorbée et à la déshydratation des cations interlamellaire. Le deuxième intervalle de température (600 – 750°C) avec un maximum à 700°C affiche une perte en masse évaluée à 3.29% attribuée à la déshydroxylation des aluminosilicates des feuillets [142] (Tableau.III.15 (a)).

Le thermogramme (TG/DTG) de la Mt-Na, (Figure.III.18) a également révélé deux types de pertes de masses. La première est localisée dans l'intervalle de température 30 – 250°C, avec un maximum à 128°C évaluée à 11.46% attribuée à la désorption de l'eau physisorbée et à la déshydratation des cations interlamellaire. Le deuxième intervalle est (600 – 750°C) avec un maximum à 675°C affiche une perte en masse évaluée à 3.84% attribuée à la déshydroxylation des aluminosilicates des feuillets (Tableau.III.15 (b)). Ces résultats correspondent à ceux obtenus par analyses élémentaires (Pertes au feu).

La perte de masse affichée par la Mt-Na dans l'intervalle (30 - 250 ° C) était plus élevée que celle de l'Arg-Pu, cela peut s'expliquer par le grand nombre de molécules d'eau entourant les Na⁺ par rapport aux cations (Ca²⁺, Mg²⁺ et K⁺). Il est à rappeler que le Na⁺ possède un nombre élevé de solvation variant entre 4 et 8.

Le thermogramme (TG/DTG) de la Mt-DDA (Figure.III.19) présente trois types de dégradations. La première perte de masse est dans l'intervalle (30 – 210°C) avec un maximum autour de 113°C, la seconde (210 – 450°C) avec un maximum à 290°C et la dernière (500 – 700°C) avec un maximum à 600°C, évaluées respectivement à 07.14%, 09.15% et 02.29% , correspondant à la libération de l'eau physisorbée, à la décomposition du DDA et au phénomène de la déshydroxylation (Tableau.III.15 (c)). Le taux 07.14% est inférieur aux valeurs affichées par les deux premiers échantillons dans le même domaine de température, ceci est une indication d'une diminution de la teneur de l'eau adsorbée en intercouche de la montmorillonite et confirme l'échange des cations hydratés Na⁺ par les cations du DDA [143]. Dans une étude précédente, un HDTMA pur ayant plus de carbones que le DDA, sa décomposition a été produite dans la plage de températures (200 - 350°C) avec un maximum à 269 ° C [132], alors que le phénomène de décomposition de DDA s'étale sur une plage de température assez large, estimée à 290°C (210 – 450°C) et qui dure presque une demi-heure, en tenant compte de la vitesse de chauffage de 10°C/min (conditions opératoire de l'ATG), cette lenteur de décomposition prouve que l'interaction des molécules de l'alkylammonium avec la structure argileuse retarde leur désintégration, ceci est indirectement en faveur d'une efficacité du processus de modification. La dernière étape de dégradation et qui se situe dans la plage (500 - 700 ° C) avec un maximum à 600 ° C affiche la perte de masse de 2,29%, attribuée à la déshydroxylation des feuilles de l'aluminosilicate.

c) Interprétation relative à la première voie de greffage :

Le thermogramme (TG/DTG) de la Mt-TMSPM (Figure.III.20) a également montré trois étapes de dégradations. la première à (30-190°C) avec un maximum à 113 ° C, la seconde à (190- 600°C) avec trois maximums et la dernière à (600 - 750°C) avec un maximum à 670 ° C estimées à (05,92%), (48.0%) et (06,12%) respectivement. Le taux de 05,92% affiché lors du premier intervalle de température est inférieur à 07.14% indiqué par la Mt-DDA à la même plage de température. Cette diminution s'explique par le caractère hydrophobe affiché par la Mt-TMSPM causée par la présence des chaînes organiques de TMSPM au niveau des couches de la montmorillonite. Il est à noter que la perte de masse évaluée à 05,92% du Mt-TMSPM, confirme la présence de TMSPM entre les feuilles, suite aux réactions d'hydrolyse de ses groupes terminaux hydrophiles. La deuxième étape de dégradation a montré trois pertes de masse, la première est dans la plage (190-275 ° C) avec un maximum à 245°C évaluée à 13% et qui correspond à la température de début de décomposition du silane greffé sur la couche du silicate [13]. La seconde perte de masse à (275-435°C) avec un maximum à 327°C évaluée à 25% est attribuée à la décomposition du DDA et à la deuxième étape de décomposition du TMSPM. La troisième perte de masse à (435-600°C) avec un maximum à 470°C évalué à 10%, correspond à la dernière étape de décomposition de TMSPM. La dernière étape de dégradation située dans la plage (600 - 750 ° C) avec un maximum à 670°C affiche une perte de masse de 6,12%, attribuée à la déshydroxylation des feuilles d'aluminosilicate (Tableau.III.16 (d)). De plus, le processus de décomposition du Mt-TMSPM était plus lent que celui du Mt-DDA (plus grande plage de température que Mt-DDA), et une perte de masse plus élevée, qui peut être attribuée au greffage de molécules du silane, avec une stabilité thermique plus élevée que celle prononcée par la Mt-DDA.

Cette déduction de la stabilité thermique de la Mt-TMSPM fourni des preuves supplémentaires de la réussite du phénomène de greffage au sein des couches de la montmorillonite.

Le thermogramme (TG/DTG) de l'échantillon MHO-M1 (Figure.III.21), a également montré trois étapes de dégradations; la première à (30 - 135°C), avec un maximum à 118°C, la seconde à (135 - 580°C) avec deux maxima et la dernière à (580 - 745°C) avec un maximum à 645 °C estimées respectivement à 01.50%, 62.8% et 05,50%. Le taux de 01,50% affiché par le MHO-M1 est inférieur à 05.92% indiqué par la Mt-TMSPM. Cette diminution est le résultat d'une hydrophobie du matériau hybride, causée par la présence de chaînes macromoléculaires de polystyrène à la surface de la montmorillonite. La seconde à (135 - 580°C) révèle deux pertes de masse, l'une dans la plage (135-350°C) avec un maximum à 245°C estimée à 25.30% attribuée au début de la décomposition du TMSPM et à la décomposition du DDA. La deuxième fourchette à (350 - 580°C) avec un maximum à 470°C estimée à 37.50% est principalement attribuée à dégradation du polystyrène et à la dernière étape de décomposition du TMSPM. L'intervalle (580 - 745°C) avec un maximum à 645°C affiche une perte de masse de 05,50%, attribuée à la déshydroxylation des feuilles d'aluminosilicate (Tableau.III.16 (e)).

- Stabilité thermique du MHO-M1 :

La stabilité thermique du MHO-M1 a également été étudiée avec l'ATG du PS pure comme thermogramme de référence [144]. Les températures de début de décomposition ($T_{5\%}$: Température de 5% de perte en masse), la décomposition au point médian ($T_{50\%}$: Température de 50% de perte en masse), les températures de perte de masse maximale et finale (T_{\max} et T_{fin} obtenues par DTG). Les valeurs de ces derniers (MHO-M1 et PS) sont regroupées dans le Tableau.III.17. À ($T_{5\%}$); une diminution de 104°C (354-250°C) a été observée dans le MHO-M1 par rapport au PS pure, ceci peut être expliqué par une présence en teneur élevée des modificateurs organiques (DDA et TMSPM) qui se décomposent facilement au début de la dégradation thermique, entraînant une température de décomposition initiale plus basse. À $T_{50\%}$, le ΔT était de 30°C (442 - 412°C), valeur élevée du MHO-M1 que celle observée dans le PS pure. De plus, la T_{\max} du MHO-M1 (DTG) était largement supérieur à celle du PS pure ($\Delta T = 49^\circ\text{C}$). À la fin du processus de décomposition, la T_{fin} de MHO-M1 était également supérieure à celle du PS pure ($\Delta T=140^\circ\text{C}$). Les trois derniers résultats, montrent l'effet bénéfique de l'argile organiquement modifiée sur l'amélioration de la stabilité thermique du PS.

Cette grande amélioration peut être due à la quantité suffisamment élevée du PS qui se trouve engagé dans les galeries interlamellaire et qui agit comme une barrière physique empêchant la chaleur de se propager rapidement retardant ainsi sa décomposition. L'analyse TG confirme le résultat obtenu par XRD qui a montré que le polymère a intercalé les feuillets de la montmorillonite (augmentation de d_{001}).

Des études [145] ont aboutis à des résultats similaires en préparant des nanocomposites PS/argile par polymérisation radicalaire en masse. Cette étude a montré qu'un degré élevé d'intercalation du polystyrène dans les galeries d'argile, conduit à l'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites PS/argile.

Des auteurs [130] ont comparés les stabilités thermiques d'une montmorillonite sodique intercalé par du TMSPM-PS, avec des nanocomposites exfolié. Le résultat a révélé

des stabilités thermiques plus élevées chez les structures intercalées par rapport aux morphologies exfoliées.

Tableau.III.17 : Valeurs comparatives de températures des différentes étapes de décompositions du MHO-M1 (ATG) et du PS pure selon [144].

Echantillons ↓ / T (°C) →	T _{5%}	T _{50%}	T _{max}	T _{fin}
PS (pure)	354	412	421	440
MHO-M1	250	442	470	580

- Hydrophobie du MHO-M1 :

L'évaluation de l'hydrophobie du MHO-M1 peut se faire en se référant aux thermogrammes TG/DTG des différents échantillons. Le tableau III.15, nous révèle qu'aux basses températures relatives à la première variation, une décroissance du taux de perte d'eau de 09.54% pour l'Arg-Pu à 07.14% pour la Mt-DDA, ce taux passe par la suite à 05.92% dans la Mt-TMSPM et continu à décroître jusqu'à 01.50% dans le MHO-M1 (Tableau III.16).

Cette diminution des taux de perte d'eau sont causées par la présence des composés organiques apolaire (chaines alkyles du DDA, propylméthacrylate du TMSPM et les chaines macromoléculaires du PS) rendant hydrophobe la surface de la montmorillonite initialement hydrophile.

d) Interprétation relative à la deuxième voie de greffage :

Le thermogramme (TG/DTG) de la Mt-TEPSH (Figure.III.22) n'a montrés que deux étapes de dégradations. La première à (250 – 620°C), avec deux maximums ; à 370°C et 550°C estimé à 51% attribué à la décomposition du DDA et le TEPSH. La deuxième étape à (620 – 750°C) avec un maximum à 720°C estimée à 3.25% attribuée à la déshydroxylation des feuillets de l'aluminosilicate. De plus, le processus de décomposition du Mt-TEPSH était plus long que celui de la Mt-DDA (plage de température plus large que le Mt-DDA), et une perte en masse plus élevée, causée par la présence de molécules de silane greffée donnant une certaine stabilité aux températures élevées par rapport à la Mt-DDA. Ces résultats sur la stabilité thermiques des matériaux nous ont fournis une preuve supplémentaire en faveur du greffage du TEPSH entre les feuillets de la montmorillonite (Tableau.III.16 (f)).

Le thermogramme (TG/DTG) du MHO-M2 (Figure.III.23) a montré deux étapes de dégradations. La première à (300 - 600°C) avec un maximum à 426°C estimée à 60% attribuée à la décomposition du DDA, du TEPSH et au PS greffé. La deuxième étape à (600 – 750°C) avec un maximum à 720°C estimée à 10% attribuée à la déshydroxylation des feuillets de l'aluminosilicate (Tableau.III.16 (g)).

- Stabilité thermique du MHO-M2 :

Comme dans le cas du MHO-M1. Nous avons étudiés la stabilité thermique du MHO-M2 et l'avons comparé avec l'ATG du PS pure comme thermogramme de référence [32]. Les températures de début de décomposition (T_{5%}), (T_{10%}), (T_{20%}), (T_{50%}) et (T_{fin}) relatives

respectivement aux pertes en masses de 5%, 10%, 20%, 50% et perte finale obtenue à partir du DTG. Les résultats sont regroupés dans le Tableau.III.18.

Au début de la décomposition ($T_{5\%}$) le MHO-M2 et le PS affichent des températures identiques de 353°C. La température de début de la décomposition de la Mt-TEPSH était de 250°C et qui est largement inférieure à 353°C, ceci indique que le polymère greffé a retardé la décomposition à la fois du TEPSH et celle du DDA. A ($T_{10\%}$), la température du MHO-M2 dépasse de 6°C celle du PS pure. A ($T_{20\%}$), la différence entre les deux températures est de 11°C de plus chez le MHO-M2. A ($T_{50\%}$), un écart de 88°C est enregistré en faveur du MHO-M2. A la fin du processus de décomposition, la T_{fin} du MHO-M2 était supérieur de 150°C par rapport au PS pure. Cela peut être interpréter par l'effet bénéfique de la montmorillonite organiquement modifiée, qui agit comme une barrière physique empêchant la chaleur de se propager rapidement vers le PS en retardant sa décomposition et en améliorant ainsi sa stabilité thermique.

La même interprétation que celle relative à l'amélioration de la stabilité thermique du MHO-M1, peut être décrite pour le MHO-M2.

Tableau.III.18 : Valeurs comparatives de températures des différentes étapes de décompositions du MHO-M2 (ATG) et du PS pur [144].

Echantillons ↓ / T (°C) →	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{20\%}$	$T_{50\%}$	T_{fin}
PS (pure)	354	370	390	412	440
MHO-M2	353	376	401	490	590

- Hydrophobie du MHO-M2 :

D'une manière analogue que le celle du MHO-M1, nous confirmons le caractère hydrophobe du MHO-M2, à cause de la diminution du taux de perte d'eau aux basses températures relatives à la première variation. Le taux de 07.14% affiché par la Mt-DDA (Tableau III.15) passe à presque 0% pour la Mt-TEPSH et le MHO-M2 (Tableau III.16)

Cette hydrophobie s'explique bien entendu par la présence des structures organiques présentent dans le silane greffé (propanethiol) et les chaînes macromoléculaires du PS dans les galeries de la montmorillonite. Ces groupes organiques agissent comme barrières à toutes structures polaires, et plus particulièrement les molécules d'eau.

- Comparaison entre les deux MHO-M :

Les tableaux III.17 et III.18, nous affichent des températures de dégradations T_{fin} presque identiques pour les MHO-M1 et le MHO-M2 évaluées respectivement à 580°C et 590°C, et améliorent sensiblement la stabilité thermique du PS greffé, dont la température de décomposition à l'état pur est estimée à 440°C. Il est à signaler dans ce sens que le PS est un thermoplastique synthétique largement utilisé dans l'industrie en raison de ses excellentes performances de haute résistance à l'abrasion, de sa forte plasticité et de sa capacité de charge [148].

Cependant sa stabilité thermique et sa résistance à la chaleur sont relativement faibles. Cela est devenu un défi important, entravant ses applications.

Pour compenser cet inconvénient, l'ajout d'argile à une matrice PS peut être en outre utile pour améliorer sa stabilité thermique. [149]

L'analyse des hydrophobies de surfaces peut se faire à partir des valeurs des taux de perte d'eau obtenues par ATG lors de la première variation pour les deux voies de greffages.

On voit nettement que le MHO-M2 greffé par le TESPSH est plus hydrophobe et stable thermiquement que le MHO-M1 greffé par le TMSPM (Figure.III.24).

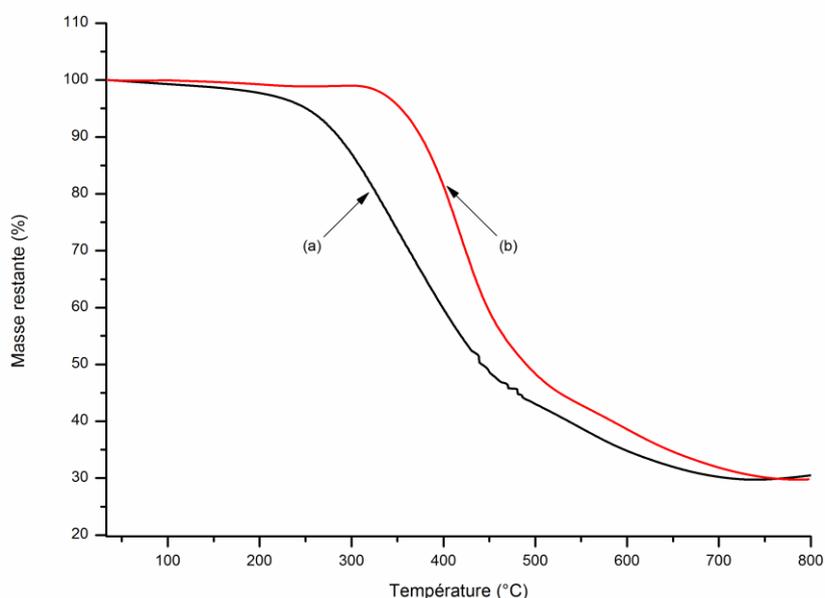


Figure.III.24 : Thermogrammes du MHO-M1 (a) et du MHO-M2 (b)

III.6. B.E.T :

a) Résultats :

Nous avons effectué un test B.E.T sur la Mt-DDA, qui va nous permettre de calculer sa S_p en m^2/g , car les deux silanes ont été greffés respectivement sur cet échantillon. Les résultats sont regroupés dans le tableau.III.19 et le tracé B.E.T est donné par la figure.III.25.

Tableau.III.19 : Valeurs de $(P/V(P_0-P)).10^2$ en fonction de $(P/P_0).10^2$.

$(P/P_0).10^2$	1.646	7.545	13.342	18.42	23.038	27.442
$(P/V(P_0-P)).10^2$	0.04138	0.15347	0.27324	0.37815	0.47356	0.56455

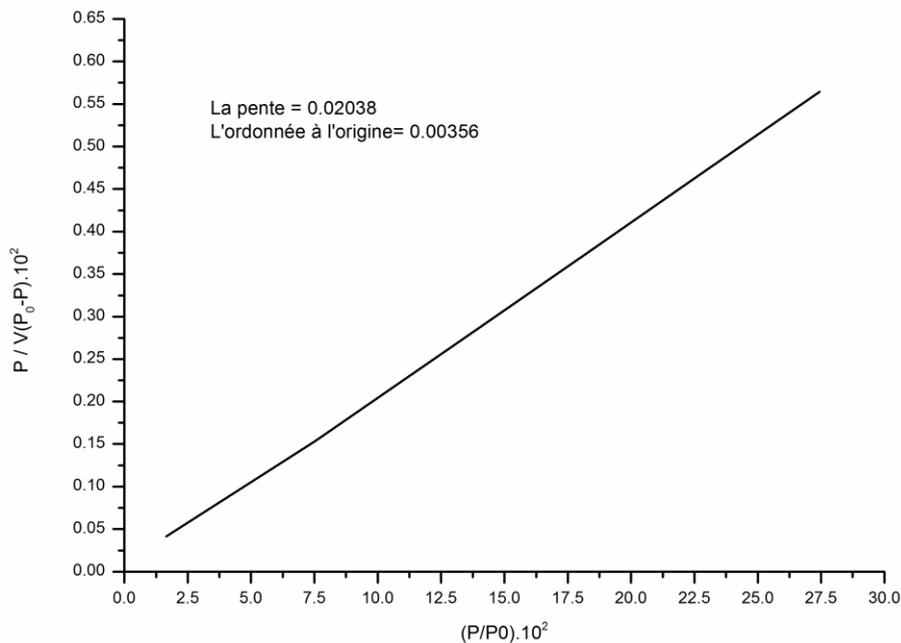


Figure.III.25: Tracé B.E.T de la Mt-DDA.

b) Détermination de la Sp de la Mt-DDA :

La droite de la figure.III.24, nous donne une pente **A= 0.02038** et une ordonnée à l'origine **B =0.00356**.

$$Sp \text{ (m}^2\text{/g)} = 4.35 \cdot V_m$$

Avec $V_m = 1 / (A+B) = 41.77$

Donc : **Sp = 181.70 m²/g.**

III.7. Détermination du taux de greffage :

III.7.1. A partir des fractions des sites couverts :

Le taux de greffage est le rapport de la fraction des sites couverts (F_c) ou la quantité de silanes fixés en $\mu\text{mol/m}^2$ sur la concentration de silanol [Si-OH] en $\mu\text{mol/m}^2$ [11].

$$\% \text{ Gr} = F_c / [\text{Si-OH}]$$

La concentration en silanol [Si-OH] est estimée à $3.3 \mu\text{mol/m}^2$ calculée sur la base de 2 sites/nm² de groupements hydroxylés de type silanol $\equiv\text{Si-OH}$ et des groupes hydroxyles éventuellement présents à la surface des feuillets [31].

III.7.1.1. Premier taux de greffage :

La fraction de site couvert ou la quantité de silane fixée sur le support argileux peut être calculé à partir de l'équation de Berendson [146].

$$F_c (\mu\text{mol}/\text{m}^2) = 10^6 \cdot \%C / (1200 \cdot N_c - (M-1)) \cdot Sp$$

Où :

Sp : Surface spécifique en m^2/g de l'échantillon à greffer = $181.7 \text{ m}^2/\text{g}$.

N_c : Nombre de carbone dans la molécule de silane liée = 7.

M : Masse moléculaire du silane = 248 g/mol .

% C : Pourcentage de carbone de l'agent de couplage dans l'échantillon = 2.5 %, et qui est en fait la différence du $\% C_{(\text{Mt-TMSPM})} - \% C_{(\text{Mt-DDA})} = 7.80 - 5.30 = 2.5 \%$.

Ce qui nous donne :

$$F_{c1} = 1.68 \mu\text{mol}/\text{m}^2$$

Soit :

$$\% Gr_1 = F_{c1} / [\text{Si-OH}] = 1.68 / 3.3 = 0.51$$

Donc :

$$\% Gr_1 = 51 \%$$

III.7.1.2. Deuxième taux de greffage :

La fraction de site couvert ou la quantité de silane fixée sur le support argileux peut être calculé à partir de l'équation [147].

$$F_c (\mu\text{mol}/\text{m}^2) = 10^6 \cdot \%S / 3200 \cdot Sp$$

Où :

%S : Pourcentage de soufre dans La Mt-TESPSH = 1.69%

Sp : Surface spécifique en m^2/g de l'échantillon à greffer = $181.7 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ce qui nous donne :

$$F_{c2} = 2.90 \mu\text{mol}/\text{m}^2$$

Soit :

$$\% Gr_2 = F_{c2} / [\text{Si-OH}] = 2.90 / 3.3 = 0.878$$

Donc :

$$\% Gr_2 = 87.8 \%$$

III.7.2. A partir des résultats de l'ATG :

Le calcul du taux de greffage à partir des résultats de l'analyse thermogravimétrique est basé sur la détermination de la perte massique centésimale relative à la période de décomposition du silane greffé en utilisant l'équation [13] :

$$Q_{(\text{sil.gr})} (\text{méquiv/g}) = 10^3 \times W / (100 - W) M \quad (\text{i})$$

Où :

$Q_{(\text{sil.gr})}$: Quantité de silane greffé par gramme d'argile en méquiv/g.

W : Perte de masse entre la température de début et celle de la fin de la décomposition du silane greffé exprimée en %.

M : Masse moléculaire du silane en g/mol.

Le taux de greffage, correspondant au pourcentage de molécules de silane ayant été effectivement greffé, est calculé comme suit :

$$\% \text{ Gr} = Q_{(\text{sil.gr})} \times 100 / [\text{Silane}] \quad (\text{ii})$$

Où :

$[\text{Silane}]$: Concentration initiale du silane en méquiv/g.

III.7.2.1. Premier taux de greffage :

L'ATG de la Mt-TMSPM révèle une décomposition du triméthoxysilylpropylméthacrylate ($M=248$ g/mol) entre 190 et 600°C avec une perte massique :

$$W_{(190-600^\circ\text{C})} = W_{(190-600^\circ\text{C})\text{Mt-TMSPM}} - W_{(190-600^\circ\text{C})\text{Mt-DDA}} = 48\% - 17.14\%$$

$$W_{(190-600^\circ\text{C})} = 30.86 \%$$

La valeur 17.14 % est le pourcentage relatif à la décomposition du DDA dans l'intervalle 190 – 600°C, qu'il faut soustraire de la perte de masse totale du silane greffé sur le support argileux préalablement modifié par l'alkylammonium.

L'application de l'équation (i), nous donne :

$$Q_{(\text{sil.gr})} = 1.8 \text{ méquiv/g} = 1.8 \text{ mmol/g.}$$

Nous avons utilisé lors de la préparation de la Mt-TMSPM, une quantité de 8 ml \approx 8 g de silane ($d=1.045$) avec 10g de montmorillonite, c'est-à-dire 0.8g de silane /g d'argile, d'où la $[\text{Silane}] = 0.8/248 = 3.22 \text{ mmol/g}$

De (ii), nous avons :

$$\% \text{ Gr}_1 = 1.8 \times 100 / 3.22 = 55.9 \%$$

III.7.2.2. Deuxième taux de greffage :

L'ATG de la Mt-TESPSH révèle une décomposition du triéthoxysilylpropanethiol (M=238 g/mol) entre 250 et 620°C avec une perte massique :

$$W_{(250-620^{\circ}\text{C})} = W_{(250-620^{\circ}\text{C})\text{Mt-TESPH}} - W_{(250-620^{\circ}\text{C})\text{Mt-DDA}} = 51\% - 09.47\%$$

$$W_{(250-620^{\circ}\text{C})} = 41.53\%$$

La valeur 09.47 % est le pourcentage relatif à la décomposition du DDA dans l'intervalle 250 – 620°C, qu'il faut soustraire de la perte de masse totale du silane greffé sur le support argileux préalablement modifié par l'alkylammonium.

L'application de l'équation (i), nous donne :

$$Q_{(\text{sil.gr})} = 2.98 \text{ méquiv/g} = 2.98 \text{ mmol/g.}$$

Nous avons utilisé lors de la préparation de la Mt-TESPH, une quantité de 8 ml \approx 8 g de silane (d= 0.987) avec 10g de montmorillonite, c'est-à-dire 0.8g de silane /g d'argile, d'où la [Silane] = 0.8/238 = **3.36 mmol/g**

De (ii), nous pouvons calculer le :

$$\% \text{ Gr}_2 = 2.98 \times 100 / 3.36 = 88.7 \%$$

Une récapitulation à titre comparative des valeurs des taux calculés par les deux méthodes est donnée par le tableau.III.20.

Tableau.III.20 : Valeurs des taux de greffage calculés par deux méthodes différentes

	Mt-TMSPM	Mt-TESPH
1 ^{ère} Méthode	Gr ₁ = 51.0 %	Gr ₂ = 87.8 %
2 ^{ème} Méthode	Gr ₁ = 55.9 %	Gr ₂ = 88.7 %
Différence	4.90 %	0.89 %

III.8. Etude comparative des deux voies de greffage utilisées.

La comparaison entre les deux taux de greffage peut se faire à partir des résultats des analyses physico-chimiques. L'analyse élémentaire par CHN nous a révélé la présence d'un taux de carbone dans le Mt-TESPH = 12.42%, supérieur à celui de la Mt-TMSPM = 7.80%, avec un rapport [% C_{Mt-TESPH} / % C_{Mt-TMSPM}] = 12.42 / 7.80 = 1.59. On peut donc supposer que pour 100 molécules de TMSPM nous avons presque 160 molécules de TESPSh greffées, ceci est dans la même proportion du rapport des taux de greffages (87.8 / 51.0 = 1.72 %) donnée par la première méthode, et (88.69 / 55.9 = 1.58) calculée à partir de la deuxième méthode. Cette déduction trouve sa confirmation dans les résultats de la DRX où la valeur de $d_{001(\text{Mt-TESPH})} = 21.47 \text{ \AA}$ supérieur à celle de $d_{001(\text{Mt-TMSPM})} = 16.62 \text{ \AA}$, prouvant la présence d'un nombre de molécules de TESPSh greffé supérieur à celui du TMSPM entre les feuillettes de la montmorillonite.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

Le travail que nous venons d'exposer dans cette présente thèse avait comme thème le greffage de divers silanes sur un support argileux (MAGHNITE) par différents mécanismes de polymérisation radicalaires. Pour aboutir à cette fin, la maîtrise de la méthodologie de greffage et de synthèse macromoléculaire était indispensable.

Nous avons prouvé par des analyses élémentaires que l'échange cationique a réellement eu lieu entre le sodium de la Mt-Na et le DDA de la Mt-DDA par calcul des rapports [Cations/Si] avant et après échange.

Nous avons étudié deux voies de greffage par polymérisation radicalaire d'un monomère fonctionnel, de type styrénique principalement, sur un support argileux initialement modifié par un alkylammonium et préalablement fonctionnalisé par un premier silane porteur d'une fonction chimique adéquate (double liaison méthacrylique) permettant la copolymérisation et un deuxième silane porteur d'une fonction thiol favorisant une réaction de polymérisation par transfert radicalaire.

Nous avons mis en évidence, par différentes techniques d'analyses chimiques, que le greffage était effectif par création d'une liaison covalente (Si-O-Si) entre le support et le silane et ensuite entre le silane fixé et la macromolécule greffée et ce pour chacune des deux méthodes.

Les résultats des analyses élémentaires obtenues par CHN ont montré une évolution logique des taux de carbone entre les structures greffées et les MHO-M, ce qui est en faveur des réactions de greffages et de synthèses macromoléculaires.

Le caractère lamellaire des différents échantillons préparés a nécessité des tests de DRX. Les diffractogrammes obtenus ont mis en évidence, en premier lieu, la nature cristalline de ce type de minéral, et nous a permis, en second lieu, le calcul des distances interfoliaires (d_{001}) de ces échantillons. La modification de la Mt-Na par le DDA a fait augmenter le d_{001} prouvant son insertion entre les feuillets et en conformation bicouche.

Les diffractogrammes de rayons X de la Mt-TMSPM et la Mt-TEPSH ont révélés des d_{001} nettement supérieurs à ceux affichés par la Mt-DDA, ce qui nous laisse avancer l'hypothèse d'un greffage de ces deux silanes sur le support argileux.

Les diffractogrammes relatifs aux deux matériaux hybrides, nous ont donné des valeurs largement supérieures à celles affichées par les échantillons greffés, et qui ne peuvent être expliquées que par la présence de chaînes macromoléculaires du PS dans les galeries de la montmorillonite.

L'analyse IRFT, nous a permis de mettre en évidence la présence de bandes attribuées aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique CH_2 de la chaîne alkyle du DDA. L'élongation et la déformation N-H de l'ammonium ont été aussi localisées.

On a pu également évaluer qualitativement le greffage à partir des bandes attribuées aux fonctions C=C et C=O présentes dans la molécule du TMSPM, et à la bande relative à la fonction SH du TESPSH.

Par cette même technique, nous avons confirmé les réactions de polymérisation radicalaire du styrène par la détection des bandes spécifiques aux C=C aromatique et la disparition de la bande C=C du méthacrylate pour la première voie de synthèse et par la présence des bandes C=C aromatique, CH₂-S-CH₂ et la disparition de la bande SH pour la deuxième voie de synthèse.

La récupération par attaque acide (HF) des parties organiques présentes dans les deux MHO-M, nous a permis de les identifier par IRFT. Leurs superpositions spectrales respectives avec les deux matériaux hybrides nous ont révélé l'aspect organique polymérique de ses structures.

Nous pouvons retenir également que le support argileux greffé par les silanes et fonctionnalisé par le polymère (PS) renforce leur stabilité thermique. Ceci a été confirmé par les tests d'ATG qu'on a effectués sur la Mt-TMSPM, la Mt-TESPSH et les deux MHO-M synthétisés.

L'approche de la montmorillonite organiquement modifiée, nous a permis de confirmer la modulation de la polarité de sa surface en la rendant hydrophobe par un traitement chimique approprié, par conséquent, interdire d'une certaine manière la pénétrabilité de l'eau. Les courbes TG/DTG obtenues pour ce genre de matériaux en sont la confirmation.

Les taux de greffages ont également été évalués pour les deux voies, par deux méthodes différentes. La première est basée sur le calcul des fractions des sites couverts, alors que la deuxième repose sur les résultats de l'ATG. Le rapprochement des valeurs obtenues par ces méthodes nous confirme la crédibilité des résultats de ces calculs.

Parmi les deux voies de greffage, la voie utilisant le TESPSH est la plus efficace à notre avis, dans la mesure où son rendement avoisine les 90% par rapport à celle utilisant le TMSPM qui était de l'ordre de 55%.

Le MHO-M2 issue du greffage avec le TESPSH, affiche une stabilité thermique et une hydrophobie meilleure que celles du MHO-M1, prouvant que ce silane est un agent de transfert puissant.

Les propriétés affichées par nos deux MHO-M, à savoir leur bonne stabilité thermique ainsi que leur caractère hydrophobe, constituent une base solide à d'éventuelles études visant leurs utilisations dans des applications bien spécifiques, tel que le revêtement des parois externes d'objets submergés ou comme supports catalytiques dans des réactions de conversion de composés organiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] Q.Zhao, H.Choo, A.Bhatt, et al. Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclays in barrier applications. *Appl. Clay. Sci.* 142 (2017) 2-20.
- [2] A.C.Sofía, C.L.Socorro, C.M.Maribel et al. Study of malachite green adsorption by organically modified clay using a batch method. *Appl. Surf. Sc.* 280 (2013) 74– 78.
- [3] P.B.Emerson, S.L.Mariana, B.A.Isabelle et al. Partially exchanged organophilic bentonites Part II. Phenol adsorption. *J. Therm. Anal. Calorim.* 105 (2011) 915–920.
- [4] S.Sousna, B.Mokhtar, T.Chafia, et al. Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling. *C. R. Chim.* 21 (2018) 391-398.
- [5] L.Lei, X.Xiaoxuan. Polystyrene nanocomposites with improved combustion properties by using TMA-POSS and organic clay. *J. Therm. Anal. Calorim.* 124 (2016) 743–749.
- [6] W.Xiang, S.Qiang, H.Yumei et al. Structure and thermal stability of PMMA/MMT nanocomposites as denture base material. *J. Therm. Anal. Calorim.* 115 (2014) 1143–1151.
- [7] P.Wang, F.Yang, Z.Cai. Synergistic effect of organo-montmorillonite and DOPO-based oligomer on improving the flame retardancy of epoxy thermoset. *J. Therm. Anal. Calorim.* 128 (2017) 1429–41.
- [8] Y.Long, X.Zhisheng, Z.Jun. Influence of nanoparticle geometry on the thermal stability and flame retardancy of high-impact polystyrene nanocomposites. *J. Therm. Anal. Calorim.* 130 (2017) 1987–1996.
- [9] Z.H.Li, R.S.Bowman. Sorption of chromate and PCE by surfactant-modified clay minerals. *Environ. Eng. Sci.* 15 (1998) 237–245.
- [10] Y.X.Zhang, Y.Zhao, Y.Zhu et al. Adsorption of mixed cationic-nonionic surfactant and its effect on bentonite structure. *J. Environ. Sci.* 24 (2012) 1525–1532.
- [11] M.Tuchowska, B.Muir, M.Kowalik et al. Sorption of molybdates and tungstates on functionalized montmorillonites: Structural and textural features. *Materials.* 12 (2019) 2253.
- [12] F.Bergaya, G.Lagaly, M.Vayer. Cation and anion exchange. *Handbook of Clay Science.* Elsevier 1 (2006) 979–1001.
- [13] N.N.Herrera, J.M.Letoffe, J.L.Putaux et al. Aqueous dispersions of silane functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites. *Langmuir.* 20 (2004) 1564-1571.
- [14] P.Zorica, K.Tomic Lazar, N.Natasa et al. Thermal investigation of acetochlor adsorption on inorganic and organic modified montmorillonite. *J. Thermal. Anal. Calorim.* 123 (2016) 2313-2319.

- [15] Z.H.Zhang, T.S.Li, F.Yang et al. Montmorillonite clay catalysis XI¹: Protection and Deprotection of Hydroxyl Group by Formation and Cleavage of Trimethylsilyl Ethers Catalysed by Montmorillonite K-10. *Synthetic Communications*. 28 (1998) 3105-3114.
- [16] M.Ogawa, S.Okutomo, K.Kuroda. Control of interlayer microstructures of a layered silicate by surface modified cation with organochlorosilanes. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998). 7361-7362.
- [17] M.Asgari, U.Sundararaj. Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay: The effect of dispersing media on intercalation and chemical grafting. *Appl. Clay Sci.* 153 (2018) 228–238.
- [18] P.T.Bertuoli, D.Piazza, L.C.Scienza et al. Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Appl. Clay Sci.* 87 (2014) 46–51
- [19] M.Park, I.K.Shim, E.Y.Jung et al. Modification of external surface of laponite by silane grafting. *J. Phys. Chem. Solids*. 65 (2004) 499-501.
- [20] S.Weï, H.Hong Ping, Z.Jian Xi et al. Preparation and characterization of 3-aminopropyltriethoxysilane grafted montmorillonite and acid-activated montmorillonite. *Chinese Sci Bull.* 54 (2009) 265-271.
- [21] D.Romanzini, V.Piroli, A.Frache et al. Sodium montmorillonite modified with methacryloxy and vinylsilanes: Influence of silylation on the morphology of clay/unsaturated polyester nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 114 (2015) 550-557.
- [22] L.Su, Q.Tao, H.He et al. Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature. *J. Colloid. Interf. Sc.* 391 (2013) 16-20.
- [23] H.Wentao, Y.Yong, H.Min et al. Influence of Reaction Conditions on the Grafting Pattern of 3-Glycidoxypropyl trimethoxysilane on Montmorillonite. *Bull. Korean Chem. Soc.* 34 (2013) 112.
- [24] A.Revillon, D.Leroux. Functional silica supported polymer V. ‘Onto’ versus ‘from’ grafting processes. *React. Funct. Polym.* 26 (1995) 105-118.
- [25] S.Boucard. Développement de la formulation des polyoléfines / silicates lamellaires : Contrôle de la nanostructure par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon. (2004) 72-126.
- [26] N.Jozja. Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Thèse de doctorat. Institut des Sciences de la Terre d'Orléans. Université d'Orléans. (2003) 86.
- [27] S.Sinha Ray, M.Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539–1641.

- [28] D.A.Shipp. *Comprehensive Nanoscience and Technology*. Academic Press. (2011) 265-276.
- [29] L.Sigg. W.Stumm. P.Behra. *Chimie des milieux aquatiques*. Masson, Paris (1992) 391.
- [30] W.F.Bleam. The nature of cation-substitution sites in phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*. 38 (1990) 527-536.
- [31] X.Liu, X.Lu, M.Sprik et al. Acidity of edge surface sites of montmorillonite and kaolinite. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 117 (2013) 180-190.
- [32] SC.Antakli, J. Serpinet. Determination of the concentration of silanol groups by a chemical reaction with methylithium and GC measurements of evolved methane. *Chromatographia*. 23 (1987) 767-769.
- [33] L.T.Zhuralev. Characterization of amorphous silica surface. *Reaction Kinetics, Mechanisms and catalysis*. 5 (1993) 15-25.
- [34] M.Holik, B.Matejkova. Determination of hydroxyl groups and water content in silica by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Chromatogr. A*. 213 (1981) 33-39.
- [35] L.Nodek. *J. Chromatogr.* 238 (1982) 264.
- [36] K.K.Unger. Porous Silica. *J. Chromatogr. Libr.* 16 (1979) 57-60
- [37] D.Wilm. K.Endell. *Zeolit. Crist.* 86A (1933) 340.
- [38] U.Hofmann. *Zeolit. Crist.* 98A (1937) 299.
- [39] E.Marshall. *Zeolit. Crist.* 91A (1937) 443.
- [40] B.Hendricks. *J.Geol.* 50 (1942) 276.
- [41] N.Sarier. E.Onder. S.Ersoy. The modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: An easy intercalation process. *Colloids Surf. A Physico chem. Eng. Asp.* 371 (2010) 40-49.
- [42] H.Edelmann. L.Favejee. *Zeolit. Crist.* 102A (1940) 417.
- [43] G.Berger. *J. Chem.* 38 (1941) 42.
- [44] Mc.Connel. *Am. Mineral.* 35 (1950) 166.
- [45] A.A. Silva, K. Dahmouche, B.G. Soares. Nanostructure and dynamic mechanical properties of silane-functionalized montmorillonite/epoxy nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 54 (2011) 151-158.

- [46] A. Mathieu-Sicaud, J. Mering, I.Perrin-Bonnet. Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations. Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie. 74 (1951) 439- 455.
- [47] G. Didier. Etude du gonflement cristallin des montmorillonites. Thèse de doctorat Matériaux. Université Claude Bernard-Lyon. (1972) 109.
- [48] H.Gaboriau. Propriétés des bentonites. In. Geo-bento. INSA Tech. Paris. 15 (1998).
- [49] W.E. Worall. Clays: Their Nature, Origin and General Properties. MacLaren and sons, (1968) 46.
- [50] M. Laus, M. Camerani, M. Lelli et al. Hybrid nanocomposites based on polystyrene and a reactive organophilic clay. J. Mater. Sci. 33 (1998) 2883-2888.
- [51] F.Valencia. Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène. Thèse de doctorat. Université Laval Québec. 2008.
- [52] V. Médout-Marère, H. Belarbi, P. Thomas et al. Thermodynamic Analysis of the immersion of a swelling clay. J. Colloid Interface Science. 202 (1998) 139-148.
- [53] F. Salles. Hydratation des argiles gonflantes : Séquence d'hydratation multi-échelle. Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques. Thèse de doctorat. Université Paris VI- Pierre et Marie Curie (2006) 27.
- [54] L. Bouna. Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. Thèse de doctorat. Université de Toulouse (2012) 50.
- [55] C.E.Weaver, L.D.Pollard. The Chemistry of Clay Minerals. (1973) 75.
- [56] B.Gregoire. Relation Composition-Structure des hydroxydes Doubles Lamellaires : Effet de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. Thèse de doctorat. Université de Lorraine (2012) 23.
- [57] T.Cersi. Utilisation de montmorillonites comme catalyseurs ou supports dans des réactions organiques. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard Lyon 1. (1995) 8.
- [58] R.M.Barrer, D.M.McLeod. Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetraalkylammonium montmorillonites. Royal Soc. Chem. 51 (1955)
- [59] J.H.Purnell. Some observations on the synthesis and characterization of pillared layered materials of varied pillared density. Catalysis letters. 14 (1992) 11-13.
- [60] J.Jabbour. Synthèse et caractérisation d'un matériau hybride organique inorganique à base d'un époxyxilane : Application à la réalisation de circuits photoniques. Thèse de doctorat. Université de Montpellier II (2007) 23.
- [61] M.F.Ashbi, D.R.H.Jones. Matériaux : Propriétés, applications et conception (2013) 4-9.

- [62] C.Sanchez. *Chimie des matériaux hybrides*. (2012) 177.
- [63] C.Sanchez, P.Belleville, M.Popall et al. *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 10.
- [64] F.Leroux C.Taviot-Guého. Fine tuning between organic and inorganic host structure : new trends in layered double hydroxide hybrid assemblies. *Jour. Mater. Chem.* 15 (2005) 3628- 3642.
- [65] F.Leroux, A.Illaik, T.Stimpfling et al. Percolation network of organo-modified layered double hydroxide platelets into polystyrene showing enhanced rheological and dielectric behavior. *Jour. Mater. Chem.* 20 (2010) 9484-9494.
- [66] C.Sanchez, F.Ribot. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New Journal of Chemistry.* 18 (1994) 1007-1047.
- [67] I.Díaz, F.Mohino, J.Pérez-Pariente et al. Study by TG-MS of the oxidation of SH-MCM-41 to SO₃H-MCM-41. *Thermochimica Acta.* 413 (2004) 201-207.
- [68] R.Marschall, I.Bannat, J.Caro. Proton conductivity of sulfonic acid functionalised mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials.* 99 (2007) 190-196.
- [69] R.Clément, O.Garnier, J.Jegoudez. Coordination chemistry of the lamellar MPS3 materials. *Chem. Mater.* 25 (1986) 1404-1409.
- [70] G.Alberti, F.Marmottini, S.Cavalaglio et al. Intercalation Processes of n-Alkyl Monoamines in γ -Zirconium Phosphate. *Langmuir.* 16 (2000) 4165-4170.
- [71] K.Owusu-Adom, C.A.Guymon. Chemical compatibility and reaction-induced exfoliation in photopolymerizable clay nanocomposites. *Macromolecules.* 42 (2009) 180 - 187.
- [72] A. Okada, M.Kawasumi, A.Usuki et al. Nylon 6-clay hybrid. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 171 (1990) 45-50.
- [73] M.Alexandre, P.Dubois. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng.* 28 (2000) 1- 63.
- [74] E.Manias, A.Touny, L.Wu.K, et al. Polypropylene / montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties. *Chem. Mater.* 13 (2001) 3516 - 3523.
- [75] M.Zanetti, S.Lomakin, G.Camino. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.* 279 (2000) 1 - 9.
- [76] T.Lan, P.D. Kaviratna, T.J. Pinnavaia. Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites. *Chem. Mater.* 7 (1995) 2144 - 2150.
- [77] Z.Wang, T.J. Pinnavaia. Hybrid organic-inorganic nanocomposites: exfoliation of magadite nanolayers in an elastomeric. *Chem. Mater.* 10 (1998) 1820 - 1826.
- [78] H.G. Jeon, H.T.Jung, S.D.Hudson. Morphology of polymer/silicate nanocomposites. *Polymer Bulletin.* 41 (1998) 107 - 113.

- [79] J.W. Jordan. Alteration of the Properties of Bentonite by Reaction with Amines. *Mineral. Mag.* 28 (1994) 598 – 605.
- [80] G. Lagaly. Characterization of clays by organic compound. *Clay Miner.* 16 (1981) 1-21.
- [81] G. Lagaly. Interaction of alkylamines with different types of layered compound. *Solid. State. Ion.* 22 (1986) 43–51.
- [82] G-M. Kim, D-H. Lee B.Hoffmann et al. Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide-12 nanocomposites. *Polymer.* 42 (2001) 1095-1100.
- [83] X. Kornmann, H.Lindberg, L.A.Berglund. Synthesis of epoxy–clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. *Polymer* 42 (2001) 1303–1310.
- [84] A.S.Zerda, A.J.Lesser. Intercalated clay nanocomposites: morphology, mechanics and fracture behavior. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 39 (2001) 1137– 1146.
- [85] I.J. Chin, T.T.Albrecht, H.C.Kim et al. On exfoliation of montmorillonite in epoxy. *Polymer* 42(2001) 5947–5952.
- [86] J.C. Huang, Z.Zhu, J.Yin et al. Poly(etherimide)/ montmorillonite nanocomposites prepared by melt intercalation: morphology, solvent resistance properties and thermal properties. *Polymer* 42 (2001) 873–877.
- [87] Z.Zheng, P.Hodge, P.W.Stratford. Reactions of benzaldehyde with diethylzinc catalysed by a novel type of polymer-supported. *Reactive Polymers* 15 (1991) 71-77
- [88] X.Hua Gu, J.L.Zhou, X.Sheng Li et al. Preparation and Reserach of Coupling Agent Modified Organophilic Montmorillonite. *Adv. Mater. Res.* 634 (2013) 2238-2241.
- [89] O.Cholewa. A novel method for NMR solution analysis of derivatized glass surface. *Journal of Chromatography A.* 2 (2004) 277-287.
- [90] H.Flachsbart, W.Stober. Preparation of radioactively labeled monodisperse silica spheres of colloidal size. *J. Colloid. Inter. Sci.* 4 (1969) 568-573.
- [91] D.C.Locke, J.T.Schmermund, B.Banner. Bonded stationary phases for chromatography. *Anal. Chem.* 44 (1972) 90-92.
- [92] D.C.Locke, J.C.Giddings, E.Grushka et al. *Advance in Chromatography.* 14 (1976) 87.
- [93] H.Deuel. *Helv. Chim. Acta.* 33 (1950) 1229.
- [94] O.E.Brust, I.Sebastian, I.L.Halasz. *J. Chromatogr.* 83 (1973) 15.
- [95] A.J.Pryde. *J. Chromatogr. Sci* 12 (1947) 486.
- [96] E.P. Plueddemann. *Silane coupling agents.* 2nd Ed^o. New York. 1991.
- [97] S.L.Burkett. *A. Press. S. Mann. Chem. Mater.* 9 (1997) 1071.

- [98] I.L. Lagadic, M.K. Mitchell. B.D. Payne. *Environ. Sci. Techn.* 35 (2001) 984.
- [99] L. Survant, M.Andrejevic, J.Picker et al. Surface-initiated polymerization of styrene from one-step prepared thiol-functionalized organoclays. *Polyhedron*. 114 (2016) 37-41.
- [100] F. Breno Ferreira. *Applied Clay Science* 146 (2017) 526 –534.
- [101] H.Wentae, Y.Yong, H.Min et al. Influence of Reaction Conditions on the Grafting Pattern of 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane on Montmorillonite. *Bull. Korean Chem. Soc.* 34 (2013) 112-116.
- [102] Su. Linna. Locking effect : A novel insight in the silylation of montmorillonite surface. *Materials Chemistry and Physics* 136 (2012) 292-295.
- [103] H. He. *J. Colloid. Interf. Sci.* 288 (2005) 171-176.
- [104] S. Ek, E.I. Iiskola, L. Ninistö. *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 11454 – 11463.
- [105] E.Rosset. *Analysus.* 15 (1987) 1.
- [106] Y.Mir. P.Auroy. L.Auvray. *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 1863.
- [107] R.Jordan, A.Ulman, J.F.Kang et al. *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1016-1022.
- [108] E.Carlier, A.Guyot, A.Revillon. *React. Polym.* 16 (1992) 115.
- [109] H.B.Sunkara, J.M.Jethmalani, W.T.Ford. *Chem. Mater.* 6 (1994) 362-364.
- [110] P.Espiard, A.Guyot. *Polymers.* 36 (1995) 4391-4395.
- [111] Q.Zhou, S.Wang, W.Fan et al. *Langmuir.* 18 (2002) 3324-3331.
- [112] M.D.KIngall, C.H.Honeyman. *Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 3607-3613.
- [113] O.Prucker. J.Ruhe. *Macromolecules.* 31 (1998) 592-601.
- [114] J.C.Brown. *Jour. Polym. Sci. C1* (1963) 83.
- [115] M.Chaimberg. *Jour. Appl. Polym. Sci.* 37 (1989) 2921.
- [116] V.V.Korshak. *Polym. Sci.* 21 (1980) 1243.
- [117] G.Moad, D.H.Solomon. *Comprehensive Polymer Science.* 3 (1989) 97.
- [118] C.Gajet. *Jour. Serpinet. Analisis.* 12 (1984) 386.
- [119] H.G.Genieser. *Jour. Chrom.* 269 (1983) 127.
- [120] M.Stoker, O.H.Elested. *Elsevier Science B.V.* 8 (1994). 61.
- [121] Y.Li. Modification of bentonite with cationic surfactant for the enhanced retention of bisphenol A from landfill leachate. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015) 8618-8628.

- [122] C.Waterlot. Évaluation des effets d'une lampe à cathode creuse pulsée à courant variable sur les interférences spectrales de l'arsenic dans le dosage du cadmium par spectrophotométrie d'absorption atomique. *Rev. Can. Genie Civ.* 2010.
- [123] V.Simeray. *Rev. Metblog. L'analyse des métaux par voie humide ICP-AES.* 2018.
- [124] K.I.Tonle. Functionalization of natural smectite-type clays by grafting with organosilanes : physico-chemical characterization and application to mercury (II) uptake. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4951-4961.
- [125] J.Fernandez. Effect of caly surface modification and organoclay purity on microstructure and thermal properties of poly (L-lactic acid) / vermiculite nanocomposites. *Applied Clay Science* 80 (2013) 372-381.
- [126] H.He. Microstructure of HDTMA⁺ modified montmorillonite and its influence on sorption characteristics. *Clays and Clay minerals.* 54 (2006) 689-696.
- [127] A.Magdalena, B.Tomasz. Modification of Bentonite with Cationic and Nonionic Surfactants : Structural and Textural Features. *Materials* 12 (2019) 3772.
- [128] N.Ladjal, B.Zidelkheir, S.Terchi. Influence of octadecylammonium, N,N-dimethylhexadecylammonium and 1-hexadecyltrimethylammonium chloride upon the fractionated montmorillonite. *J. Therm. Anal. Calor.* 134 (2018) 881-888.
- [129] G.Akçay, M.Yurdakoc. Nonyl-and Dodecylamines Intercalated Bentonite and Illite From Turkey. *Turk. J. Chem.* 23 (1999) 105-113.
- [130] N.Greesh, P.C.Hartmann, R.D.Sanderson. Preparation of Polystyrene/Clay Nanocomposite by Free-Radical Polymerization in dispersion. *Macromol. Mater. Eng.* 294 (2009) 787-794.
- [131] C. Yu, Y. Ke, X.Hu et al. Effect of Bifunctional Montmorillonite on the thermal and Tribological Properties of Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite. *Polymers* 11 (2019) 834.
- [132] P.T.Zorica, K.Lazar, N.Natasa et al. Thermal investigation of acetochlor adsorption on inorganic and organic-modified montmorillonite. *J. Therm. Anal. Cal.* 123 (2016) 2313-2319.
- [133] J.Hrachova, P.Billik, V.S.Fajnor. Influence of organic surfactants on structural stability of mechanochemically treated bentonite. *J. Therm. Anal. Cal.* 101 (2010) 161-168.
- [134] A.Chartier, C.Gonnet, D.Morel et al. *Chromatogr. A.* 438 (1988) 263-271
- [135] G. Lagaly. Characterization of clays by organic compounds. *Clay Min.* 16 (1981) 1-21.
- [136] M.T.Angaji, R.Rafiee, M.Hemmati et al. Parametric studies on the grafting of poly (methyl methacrylate) onto organophilic montmorillonite using silylated clay platelets. *J. Macromol. Sci.* 53 (2014) 957-974.

- [137] P.Aranda, E.Ruiz-Hitzky. *Appl. Clay. Sci.* 15 (1999) 119-120.
- [138] S.Park, B.Kim, D.Seo et al. Effects of a silane treatment on the mechanical interfacial properties of montmorillonite/epoxy nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A.* 526 (2009) 74–78.
- [139] C.Yu, Y.Ke, Q.Deng et al. Synthesis and characterization of polystyrene-montmorillonite nanocomposite particles using an anionic-surfactant-modified clay and their friction performance. *Appl. Sci.* 8 (2018) 964.
- [140] L. Survant, M. Andrejevic, J. Picker et al. *Polyhedron* 114 (2016) 37–41.
- [141] E. Carlier, A. Guyot, A. Revillon et al. Functional polymers supported on porous silica. *Ract. Polymer.* 16 (1991) 41-49.
- [142] A.Elkhalfah, S.Maitra, M.A.Bustam et al. *J. Therm. Anal. Calor.* 110 (2012) 765–71.
- [143] H.He, Z.Ding, J.Zhu et al. Thermal Caraterization of Surfactant-Modified Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals.* 53 (2005) 287–93.
- [144] L.Wang, X.Wang, Z.Y.Chen et al. Effect of doubly organo-modified vermiculite on the properties of vermiculite/polystyrene nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 75 (2013) 74–81.
- [145] A. Samakande, P. C. Hartmann, V. Cloete et al. Use of acrylic based surfmers for the preparation of exfoliated polystyrene-clay nanocomposites. *Polymer.* 48 (2007) 1490-1499.
- [146] G.E.Berendsen, L. De Galan. Preparation and chromatographic properties of some chemically bonded phases for reversed-phase liquid chromatography. *Jour. Liquid. Chromatogr.* 1 (5) (1978) 561-586.
- [147] P.Espiars. Encapsulation de silices colloïdales par polymérisation en émulsion. Thèse de doctorat. Lyon 1. (1992) 179.
- [148] B.A. Bhanvase. Synthesis of exfoliated poly(styrene-co-methylmethacrylate) / montmorillonite nanocomposite using ultrasound assisted in situ emulsion copolymerization. *Chem. Eng. J.* (2012) 181-182. 770-778.
- [149] M.Mirzataheri, S.Khamisabadi, A.Salimi. Charaterization of styrene-co-butyl acrylate / Cloisite Na⁺ nanocomposite film synthesized via soap free emulsion polymerization. *Prog. Org. Coat.* 99 (2016) 274-281.

Résumé :

Le choix d'une argile comme support est motivé par plusieurs avantages, parmi eux, on peut citer sa disponibilité sous morphologie contrôlée, tels que la taille et la forme de ses particules, sa porosité et sa surface spécifique. Sans oublier sa stabilité thermique, où la destruction de la charpente silicique n'est observée qu'au delà de 1000°C. Elle est également stable vis-à-vis de nombreux agents chimiques, sa seule faiblesse réside lors de l'attaque par l'acide fluorhydrique (ions fluorures) qui la dissout entièrement. Pour tous ces avantages, il était indispensable de penser à l'étude de la modification de ce genre de support par : a) Son intercalation avec un alkylammonium faisant augmenter son espace interfoliaire. b) Son greffage par des silanes porteurs de fonctions chimiques adéquates réactifs sur les silanols présents aux bords de ses feuillets. c) La (co) polymérisation radicalaire interlammellaire d'un monomère de type styrénique sur les structures greffées aboutissant à la synthèse de matériaux hybrides organo-minéraux. Les parties organiques ainsi insérées voient leurs stabilité thermique nettement améliorée. La méthodologie de greffage d'un polymère fonctionnel sur une montmorillonite à double modification organique doit être maîtrisé afin d'aboutir à la modulation de la polarité de sa surface qui peut être rendue hydrophobe par ce traitement organique.

Mots clés : Montmorillonite, Greffage, Silanes, Matériaux hybrides, Polymérisation radicalaire.

Abstract:

The choice of a clay as a support is motivated by several advantages, among them, we can cite its availability under controlled morphology, such as the size and shape of its particles, its porosity and its specific surface. Without forgetting its thermal stability, where the destruction of the silicic framework is only observed above 1000°C. It is also stable against many chemical agents. Its only weakness lies in attack by hydrofluoric acid (fluoride ions) which completely dissolves it. For all these advantages, it was essential to think about the study of the modification of this kind of support by: a) Its intercalation with an alkylammonium increasing its interfoliar space. b) Its grafting with silanes carrying suitable chemical functions reactive on the silanols present at the edges of its sheets. c) The interlammellar radical (co) polymerization of a styrene-type monomer on the grafted structures resulting in the synthesis of organo-mineral hybrid materials. The organic parts thus inserted see their thermal stabilities markedly improved. This study requires a mastery of the methodology of grafting a functional polymer on a montmorillonite with a double organic modification, resulting in the modulation of the polarity of its surface which can be made hydrophobic by this organic treatment.

Keywords: Montmorillonite, Grafting, Silanes, Hybrid materials, Radical polymerization.

ملخص:

يتم تحفيز اختيار الطين كدعم من خلال العديد من المزايا ، من بينها ، يمكننا الاستشهاد بتوافره في ظل التشكل الخاضع للرقابة ، مثل حجم وشكل جزيئاته ومساميته وسطحه المحدد. دون أن ننسى ثباته الحراري ، حيث لوحظ تدمير الإطار السيليكي فقط فوق 1000 درجة مئوية. كما أنه مستقر ضد العديد من العوامل الكيميائية ، ويكمن ضعفه الوحيد في تفاعله مع حمض الهيدروفلوريك (أيونات الفلوريد) الذي يذوبه تمامًا. لكل هذه المزايا. كان من الضروري التفكير في دراسة تعديل هذا النوع من الدعم من خلال: (أ) إقحامها مع ألكيلأمونيوم مما يزيد من المسافة البينية بين الطبقات. (ب) تطعيمه بواسطة سيلانات تحمل وظائف كيميائية مناسبة تتفاعل على السيلانول الموجودة على حواف طبقاتها. (ج) البلمرة الجذرية (المشتركة) بين الطبقات لمونومر من نوع ستايرين على الهياكل المطعمة مما يؤدي إلى إنتاج مواد مهجنة عضوية-معدنية . وبالتالي فإن الأجزاء العضوية المُقحمة ترى تحسن ثباتها الحراري. تتطلب هذه الدراسة تجكماً جيداً في منهجية تطعيم بوليمر وظيفي على مونتموريونيت ذات تعديل عضوي مزدوج ، مما يؤدي إلى تحويل قطبية سطحه والتي يمكن جعلها غير محبة للماء من خلال هذه المعالجة العضوية.

كلمات مفتاح : المونتموريونيت، التطعيم، السيلانات، المواد المهجنة، البلمرة الجذرية .