

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POULAIRE



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR



ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE 20 AOUT 1955 -SKIKDA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE PETROCHIMIE

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

FILIERE : Industries Pétrochimiques

Spécialité : Pétrochimie Et Procèdes Des Polymères

Synthèse et caractérisation des Nanocomposites Polystyrène / Argile.

Soutenue le 12 / 07 / 2023

Réaliser par :

Mlle GHORAB Manel

Encadré par :

Mme TABET Habiba

Année universitaire 2022/2023

Table des matières

Remercîments	v
Dédicaces	vi
ملخص	vii
Abstract	viii
Liste des tables	x
Liste des figures	xi
Liste des abréviations	xii
Introduction Générale	Error! Bookmark not defined.
Chapitre 1 Les Nanocomposites	Error! Bookmark not defined.
1.1. Historique	15
1.2. Définition	17
1.3. Nanocomposites classification	18
1.3.1. Classification des nanocomposites suivant la matrice	18
1.3.2. Classification suivant Les différents types de renforts ou charges	20
1.4. Les différents types de composites argile/polymère	20
1.5. Propriétés des nanocomposites	22
1.5.1. Propriétés thermiques et propriétés barrière	22
1.5.2. Propriétés mécaniques	25
1.5.3. Propriétés rhéologiques	26
1.6. Méthodes d'élaboration de nanocomposites à renfort lamellaires	27
1.6.1. La polymérisation in situ	27
1.7. Avantage et Applications	28
1.8. Les domaines applications	29
Référence Bibliographique Chapitre 1	30
Chapitre 2 Généralités sur le Polystyrène	Error! Bookmark not defined.
2.1. Historique	32
2.2. Composition chimique	32
2.2.1. Le styrène monomère	32
2.2.2. Le polystyrène	33
2.3. Polymérisation de styrène	34
2.3.1. Polymérisation radicalaire	34
2.3.2. Polymérisation ionique	38
2.4. Les différents types de PS	38

2.4.1. Le polystyrène standard (cristal)	39
2.4.2. Le polystyrène choc ou haut impact.....	39
2.4.3. Le polystyrène expansé ou PSE	40
2.5. Propriétés du polystyrène	41
2.5.1. Propriétés physiques	41
2.5.2. Propriétés chimiques.....	42
2.5.3. Propriétés thermiques.....	42
Référence Bibliographique Chapitre 2	43
Chapitre 3 Notions fondamentales sur les argiles	Error! Bookmark not defined.
3.1. Introduction aux argiles	45
3.2. Définition	45
3.3. Structure des argiles.....	46
3.4. Classification des argiles	47
3.4.1. Les argiles phylliteuses ou phyllosilicates	47
3.4.2. Les argiles à pseudo-feuillets et à faciès fibreux	48
3.4.3. Les argiles interstratifiées.....	48
3.5. Propriétés des argiles	49
3.5.1. Capacité d'échange cationique et adsorption.....	49
3.5.2. La surface spécifique	49
3.5.3. La densité de charge spécifique.....	50
3.5.4. Gonflement	50
3.5.5. Acidité des argiles	50
3.6. Les argiles montmorillonite (les Bentonites).....	51
3.6.1. Définition	51
3.6.2. Structure multi-échelle de l'argile montmorillonite	52
3.6.3. Présentation de la bentonite de Maghnia	53
Références Bibliographiques Chapitre 3.....	55
Chapitre 4 Matériaux et les techniques expérimentaux.....	Error! Bookmark not defined.
4.1. Produit utilisés	58
4.1.1. L'argile.....	58
4.1.2. Le monomère	58
4.1.3. Le peroxyde de purification	59
4.1.4. Le peroxyde de polymérisation.....	59
4.1.5. L'acétone.....	59
4.1.6. Le chlorure de sodium NaOH	60
5.2. Le mode opératoire.....	60

5.2.1. Broyage de l'argile	60
5.2.2. Tamisage de l'argile	61
5.2.3. Purification de l'argile.....	61
4.2.4. Préparation de la Montmorillonite sodique	63
4.2.5. Lavage, rinçage et séchage de l'argile	64
4.2.6. Elaboration des nanocomposites (PS/argile) par polymérisation In-Situ	64
4.3. Les techniques de caractérisation.....	66
4.3.1. Caractérisation de la bentonite brute et traité.....	66
4.3.2. Caractérisation du polystyrène et des nanocomposites	69
Références Bibliographiques Chapitre 4.....	71
Chapitre 5 Résultats et discussion	Error! Bookmark not defined.
5.1. Partie I (L'argile)	72
5.1.1. Infrarouge (FTIR)	72
5.1.2. Analyse de diffraction des rayons X(DRX).....	74
5.1.3. Fluorescence des Rayons X (FRX)	75
5.1.4. Le Taux de gonflement	76
5.1.5. Le potentiel d'hydrogène(PH)	76
5.2. Partie II Nanocomposites.....	77
5.2.1. La spectroscopie FTIR	77
5.2.2. Diffractogrammes RX.....	80
5.2.3. Densité.....	83
Conclusion générale	Error! Bookmark not defined.

Remercîments

*Au tout début, Je remercie le **BON DIEU**, le tout puissant qui m'a donné du courage, volonté et patience pour bien mener ce travail jusqu'à son achèvement.*

*C'est pour moi, autant un plaisir qu'un devoir d'exprimer ma gratitude et reconnaissance tout particulièrement, à mon encadrant **Mme TABET HABIBA** pour son aide, son soutien et ses précieux conseils. Qu'elle trouve dans ces quelques mots sincères et honnêtes, l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je remercie très sincèrement les membres du jury, **Mme BENMESLI SAMIA** et **Mme SAADI CHAHRA**, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'élaboration de ce présent travail.

Veillez trouver, dans ce mémoire, ma reconnaissance et mon profond respect.

Dédicaces

*Je dédie ce travail à la plus belle créature que Dieu a créée sur terre, cette source de tendresse, de patience et de générosité, la lumière de mes jours et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi, **ma mère**. Puisse dieu le tout puissant vous préserver et t'accorder santé longue vie et bonheur.*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour vous **mon père**. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jours et nuit pour mon éducation et mon bien être, ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous m'avez consentis pour mon éducation et ma formation.*

A toi ma deuxième maman Nouni

Ceci est ma profonde gratitude pour ton éternel amour, tu m'as encouragé à aller de l'avant et tu m'as donné tout ton amour

Merci à vous Mr Halim Hassnaoui

Pour tes conseils et ton soutien dans mon travail

*A mes chères sœurs **Affef** et **Alaa** et surtout **Khouloud** qui a été toujours présente pour les bons conseils, votre soutien m'a été un grand secours au long de ma vie, veuillez trouver dans ce modeste travail ma reconnaissance pour tous votre effort.*

*Une spéciale dédicace à mes chères copines avec lesquelles j'ai passé des beaux moments **Sirine**, **Doha**, **Rayenne**, **Ilhem** et **Khouloud** pour leur affectueux et indéfectible soutien, pour leur bienveillance et leur contribution à mon travail.*

Toutes personnes qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تجميع المركبات القائمة على الطين. يتم إجراء التبادل الكاتيوني والتعديلات من أجل تحسين تشتت الطين لتكوين طبقات تفضل قوى الجذب وبالتالي التصاق السلاسل البوليمرية التي ستعمل بدورها بطريقة إيجابية إن لم تكن متأزرة. يتم تنفيذ طريقة التوليف هذه بكميات كبيرة ؛ يتم وصف المركبات المعدة وفقاً لبروتوكول يجعل من الممكن فهم الظاهرة واكتشافها وفقاً لطريقة التحضير بالإضافة إلى التغييرات الهيكلية. لهذا الغرض ، تم استخدام التوصيفات بواسطة *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* لفهم آلية وظيفة نظامنا بشكل أفضل في وجود بيروكسيد ، بالإضافة إلى التقنيات التالية: XRD ، والكثافة.

الكلمات الأساسية: ستيرين / طين / XRD / بلمرة في الموقع / بنزويل بيروكسيد

Abstract

The aim of this work is to synthesize clay-based composites. Cation exchange and modification are used to improve the dispersion of the clay to generate sheets which promote the attractive forces and consequently the adhesion of polymeric chains which in turn act in a positive if not synergetic manner.

This synthesis method is carried out en masse; the composites prepared are characterized according to a protocol that enables us to understand and detect the phenomenon according to the preparation method, as well as structural changes. To this end, characterization by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was used to better understand the mechanism of function of our system in the presence of a peroxide, as well as the following techniques: DRX, and density.

Key words: *styrene / clay / DRX / in situ polymerization / benzoyl peroxide*

Résumé

L'objet de ce travail est de synthétiser des composites à base de l'argile. L'échange cationique et les modifications ont été réalisées afin d'améliorer la dispersion de l'argile pour générer des feuillets qui favorisent les forces d'attractions et par conséquent l'adhésion des chaînes polymériques qui vont agir à leur tour d'une manière positive si n'est synergétique.

Cette méthode de synthèse est effectuée en masse, les composites préparés sont caractérisés suivant un protocole qui permettra de comprendre et de déceler le phénomène selon la méthode de préparation ainsi les changements structuraux. Pour cela des caractérisations par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier ont été utilisées afin de mieux comprendre le mécanisme de fonction de notre système en présence d'un peroxyde, ainsi que les techniques suivantes: DRX, et densité.

Les mots clés : styrène / argile / DRX / polymérisation in situ / peroxyde de benzoyl

Liste des tables

<u>Tableau 2-1 Propriétés physique du polystyrène [25]</u>	41
<u>Tableau 5-1 Composition Chimique exprimé en pourcentage de la Bentonite Brute, purifié et sodique par FRX</u>	75
<u>Tableau 5-2 Le taux de gonflement des argiles</u>	76
<u>Tableau 5-3 Les résultats de PH</u>	76
<u>Tableau 5-4 Spectre IRTF du polystyrène</u>	77
<u>Tableau 5-5 Les résultats de densité</u>	83

Liste des figures

<u>Figure 1-1</u> microcomposite (1), nanocomposite intercalé (2), nanocomposite exfolié (3) [17]	21
<u>Figure 1-2</u> Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites [19]	22
<u>Figure 1-3</u> Tortuosité du chemin de diffusion [22]	23
<u>Figure 1-4</u> nanocomposite produit par polymérisation d'un monomère in-situ [28]	28
<u>Figure 2-1</u> polymérisation du monomère styrène en polystyrène [6]	32
<u>Figure 2-2</u> Polystyrène syndiotactique - Polystyrène atactique [7]	33
<u>Figure 2-3</u> Les différentes voies de polymérisation du styrène[8, 9, 10]	34
<u>Figure 2-4</u> Schéma général d'une polymérisation radicalaire [9, 10]	35
<u>Figure 2-5</u> La réaction d'initiation [14, 15]	36
<u>Figure 2-6</u> Les réactions de propagation [16, 17]	37
<u>Figure 2-7</u> les deux types de réaction de Terminaison [16]	38
<u>Figure 2-8</u> Hips (Polystyrène résistant aux chocs) granulés [20]	39
<u>Figure 2-9</u> Polystyrène expansé blanc destinées un matériau utilisé à la fois dans le bâtiment, l'agroalimentaire et la logistique [20]	40
<u>Figure 3-1</u> Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate [14]	47
<u>Figure 3-2</u> Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [29]	52
<u>Figure 3-3</u> Structure multi-échelle de l'argile montmorillonite [30]	53
<u>Figure 3-4</u> Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Maghnia [33]	54
<u>Figure 4-1</u> L'argile verte concassée	58
<u>Figure 4-2</u> Structure chimique de l'inhibiteur	58
<u>Figure 4-3</u> Structure chimique de peroxyde	59
<u>Figure 4-4</u> Structure chimique de l'acétone	59
<u>Figure 4-5</u> Flacon du l'hydroxyde de sodium NaOH	60
<u>Figure 4-6</u> Broyage de l'argile	61
<u>Figure 4-7</u> Agitateur à champ Magnétique	61
<u>Figure 4-8</u> La séparation de phase dans l'étape de purification	62
<u>Figure 4-9</u> Schéma du traitement préliminaire de l'argile	63
<u>Figure 4-10</u> Schéma récapitulatif du traitement sodique de l'argile	63
<u>Figure 4-11</u> Le dispositif utilisé pour la réaction de polymérisation	65
<u>Figure 4-12</u> Schéma récapitulatif de la méthode d'élaboration des nanocomposites	66
<u>Figure 4-13</u> PH mètre	68
<u>Figure 5-1</u> Spectre infrarouge de l'argile brut	72
<u>Figure 5-2</u> Spectre infrarouge de l'argile purifié	73
<u>Figure 5-3</u> Spectre infrarouge de l'argile Sodique	73
<u>Figure 5-4</u> Spectre de diffraction des rayons X des argiles (brut, sodique, purifié)	74
<u>Figure 5-5</u> Spectre infrarouge de polystyrène	77
<u>Figure 5-6</u> Spectre de comparaison de Ps avec les composites de 2,5 et 5% argile brute	78
<u>Figure 5-7</u> Spectre de comparaison de Ps avec les composites de 2,5 et 5 argile purifier	79
<u>Figure 5-8</u> Spectre de comparaison de PS avec les composites de 2,5% et 5% argile sodique	79
<u>Figure 5-9</u> Diffractogrammes RX de 2.5% argile brute	80
<u>Figure 5-10</u> Diffractogrammes RX de 2.5% argile purifié	81
<u>Figure 5-11</u> Diffractogrammes RX de 2.5% argile Na+	81
<u>Figure 5-12</u> Diffractogrammes RX de l'argile 5 % purifier	82
<u>Figure 5-13</u> Diffractogrammes RX de l'argile 5 % Na+	82

Liste des abréviations

ABS : Acrylonitrile butadiène styrène.

CEC : Capacité d'échange cationique.

CMNC : Le nano-composite à matrice céramique.

DCP : Dicumyl peroxide

DRX : Diffraction des rayons X.

DVD : Digital versatile disc.

FRX : Fluorescence des rayons X.

GPa : Géga pascalle.

HIPS : High impact polystyrene.

IRTF : Infra Rouge a Transformé de Fourier.

MMNC : Les nano-composites à matrice métallique.

MMT : Machine a mesuré tridimensionnelle.

MPa : Mega pascalle.

NC : Nano-composite.

PCL : Polymere à cristaux liquides.

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle.

PMNC : Les nano-composites à matrice polymère.

Pp : Polypropylene.

PPA : Polyphosphate d'ammonium.

PS : Polystyrène.

PSE : Polystyrène expansé.

RMN : Résonance magnétique nucléaire.

SiC : Nano carbure de silicium.

Introduction Générale

Depuis une dizaine d'années, on a vu à un intérêt grandissant pour une nouvelle classe de matériaux renforcés par des particules de taille nanométrique, les nanocomposites. La spécificité de ces nouvelles particules réside dans le fait qu'au moins une de leur dimension est à l'échelle nanométrique, des recherches consacrées aux systèmes polymère/argile ont connu un grand développement, néanmoins l'étude du système PS/argile est très peu abordable.

Aujourd'hui, les enjeux économiques pour le développement de ces matériaux sont multiples et touchent déjà de nombreux domaines d'application comme celui de la construction, des transports, de l'emballage alimentaire, des articles de sport, du textile, etc. Ainsi, selon des prévisions établies en 2012, l'impact économique mondial des biens et des services liés au nanocomposites devrait atteindre 340 Me par an en 2020. (SIMAP, 2004)

Les argiles restent toutefois, de loin les plus utilisées pour accéder à ces matériaux. Ce minéral répandu et bon marché permet d'améliorer sensiblement les propriétés mécaniques, thermiques, barrière ainsi que les propriétés retardatrices de flamme des nanocomposites sans augmenter leur densité ou réduire leur transparence et ce, relativement aux matériaux originaux. Des taux de charges faibles de l'ordre de 1-5% en poids par rapport à la matrice de base sont suffisants pour accéder aux performances souhaitées.

L'objectif principal de ce travail est d'élaborer des nanocomposites avec une charge lamellaire notamment la Maghnite modifier en surface par des ions sodium afin de la rendre sodique.

Le plan de ce travail comporte cinq chapitres :

CHAPITRE 1 : Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les nanocomposites. Il comporte une présentation générale sur les types des nanocomposites et leurs différentes propriétés ainsi que leurs applications.

CHAPITRE 2 : Ce chapitre décrit les généralités sur les polystyrènes et sa synthèse et puis leurs propriétés

CHAPITRE 3 : Dans ce chapitre nous sommes intéressés sur l'argile sera consacré à l'argile. Nous avons présenté la structure et les propriétés des phyllosilicates en général, afin de mieux distinguer les spécificités de la bentonite au sein de cette famille de minéraux.

Introduction Générale

CHAPITRE 4 : Ce chapitre introduira les matériaux et les techniques expérimentales de mises en œuvre et de la caractérisation de nos produits.

CHAPITRE 5 : Enfin le chapitre cinq sera consacré aux résultats obtenus. Dans la discussion qui suivra, nous tenterons d'expliquer les résultats obtenus.

Nous terminerons avec une conclusion générale qui débouchera sur les recommandation et perspectives ouvertes de ce thème de travail.

Chapitre I Les Nanocomposites

I.1. Historique

Le mot 'nanocomposite' est un terme récent mais le concept n'est pas nouveau et les paragraphes suivants permettent de resituer son origine.

Les nanocomposites naturels

Une large variété de nanostructures et nanocomposites existe déjà dans la nature comme les os, les toiles d'araignée ; certaines bactéries parviennent également à fabriquer des nanostructures. Les nano-biocomposites naturels ont une structure à l'échelle du nanomètre, à l'image de celle de certains coquillages, dite de brique et mortier constituée de protéines organiques et de particules de carbonate de calcium. Ces structures naturelles sont constituées de blocs élémentaires nanométriques de nature différente et entrent, de ce fait, dans la classification de nanocomposites. La plupart des nanocomposites organiques/inorganiques naturels s'auto-assemble suivant deux types de mécanismes :

- Formation préalable de la structure organique puis nucléation et croissance de la phase minérale. Ce mécanisme s'applique à la plupart des composites biologiques. La matrice organique peut cependant se restructurer et se réorganiser pendant la formation de la phase minérale, se rapprochant ainsi du second mécanisme.

- Assemblage simultané des matériaux organiques et inorganiques [4].

Certains matériaux entièrement organiques ou inorganiques (comme les dents) peuvent faire intervenir, lors de leur synthèse, divers types de matériaux qui ne se retrouvent pas dans leur structure finale.

Les exemples les plus simples de nanocomposites naturels sont des composants biologiques qui fabriquent des nanoparticules au sein même de leur structure cellulaire. Certaines graminées font précipiter des nanoparticules de SiO₂ sous différentes formes (bâtonnets, feuillet). Les organismes biologiques peuvent fabriquer des nanostructures (épines d'oursins, os, coquillages...) qui présentent un degré de complexité supérieur à celui des nanoparticules mentionnées précédemment. Certaines bactéries provoquent la précipitation de minéraux dont la structure est guidée par des protéines à la surface de ces dernières [5].

Chapitre I Les Nanocomposites

Des nanocomposites synthétiques historiques

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle, même au niveau nanométrique. On retrouve à travers l'histoire des exemples de matériaux que l'on peut considérer comme des nanocomposites : certaines colorations de peintures mayas ¹ sont dues aux inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe. Le lustre de poteries de la Renaissance italienne ² est également imputable à la présence de nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent de 5 à 100 nm obtenues par un processus de réduction. Plus récemment, en 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition des pneumatiques dont la durée d'utilisation a été ainsi multipliée par cinq. Cette poudre de carbone fabriquée par pyrolyse contrôlée d'hydrocarbures en phase vapeur, est constituée de particules de 0,01 à 0,4 micromètres tandis que le diamètre moyen des agrégats varie de 0,1 à 0,8 microns. Le noir de carbone est utilisé comme agent de renforcement dans les produits à base de caoutchouc tels que les pneus, boyaux, bandes transporteuses, câbles ou encore de pigments noirs dans des encres, peintures, enduits, céramiques, plastiques. Il sert également à la fabrication de matériaux isolants résistants aux hautes températures ou à des produits antistatiques [6].

De microcomposite à nanocomposite

Les nanocomposites constituent une classe de matériaux à part entière : bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre. Les composites avec des renforts micrométriques ont montré certaines de leurs limites. Leurs propriétés résultent de compromis : l'amélioration de la résistance, par exemple, se fait au détriment de la plasticité ou de la transparence optique [7].

Les nanocomposites peuvent pallier à certaines de ces limites et présentent des avantages face aux composites classiques à renforts micrométriques :

- Une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de larges concentrations de contraintes.
- Augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des composants. Les

Chapitre I Les Nanocomposites

nanoparticules, ayant des dimensions en-deçà des longueurs d'onde de la lumière visible (380-780 nm), permettent au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ ainsi qu'un bon état de surface.

- La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une très importante augmentation de la surface des interfaces dans le composite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts, expliquant une partie des propriétés singulières des nanocomposites. A noter que l'ajout de particules nanométriques améliore, de manière notable, certaines propriétés avec des fractions volumiques beaucoup plus faibles que pour les particules micrométriques. On obtient ainsi :
- A performances égales, un gain de poids important ainsi qu'une diminution des coûts puisque l'on utilise moins de matières premières (sans tenir compte du surcoût des nano-renforts),
- Une meilleure résistance pour des dimensions structurales similaires,
- Une augmentation des propriétés de barrière pour une épaisseur donnée [8].

I.2. Définition

La définition de matériau nanocomposite s'est considérablement élargie au fil des ans pour englober une grande variété de systèmes tels que les matériaux unidimensionnels, bidimensionnels, tridimensionnels et amorphes, constitués de composants distinctement dissemblables et mélangés à l'échelle du nanomètre. D'après Azonano (2009) les nanocomposites sont des "matériaux à structure nanométrique qui améliorent les propriétés macroscopiques des produits" [9].

Il a observé que les nanocomposites sont généralement de l'argile, du carbone ou un polymère, ou une combinaison de ces matériaux. Avec des blocs de construction de nanoparticules.

La classe générale des matériaux nanocomposites organiques/inorganiques est un domaine de recherche en croissance rapide. Des efforts importants sont concentrés sur la capacité d'obtenir le contrôle des structures à l'échelle nanométrique via des matériaux synthétiques innovants.

Chapitre I Les Nanocomposites

Les propriétés des matériaux nanocomposites dépendent non seulement des propriétés de leurs parents individuels, mais également de leur morphologie et de leurs caractéristiques interfaciales.

On prévoit qu'ils présentent des caractéristiques inattendues à la suite de la fusion de chaque composant. Les trois types des nanocomposites basés sur leur matrice sont le nanocomposite à matrice céramique CMNC, les nanocomposites à matrice polymère PMNC et les nanocomposites à matrice métallique MMNC. Par rapport aux composites purs ou traditionnels matériaux, NC ont attiré l'attention ces dernières années en raison de leurs excellentes propriétés thermiques, mécaniques, ignifuges

À la suite de la disponibilité commerciale actuelle des nanoparticules, les nanocomposites polymères sont de plus en plus populaires.

L'insertion de la résine. Certains travaux utilisent le CO₂ à l'état critique pour casser ces agrégats et obtenir un état plus homogène malgré un chargement élevé [10].

I.3. Nanocomposites classification

Il existe de nombreuses définitions du terme nanocomposite. Une caractéristique reste cependant commune : la taille nanométrique du ou des renfort(s) dans la matrice.

I.3.1. Classification des nanocomposites suivant la matrice

Classiquement les nano composites sont classés suivant la nature de la matrice et l'ordre croissant de la température d'utilisation.

I.3.1.1. Matrice céramique nanocomposites (CMNC)

Les matériaux céramiques et les nano composites à matrice céramiques sont généralement fragiles. La fabrication de ces matériaux se fait par frittage de différents oxydes et matériaux inorganiques ce qui consiste en un « compactage » de ces différents composants sous haute pression et quelques fois hautes températures. Les propriétés de ces matériaux dépendent Fortement de leur structure, il s'est avéré que les céramiques composées de nanograins sont ductiles, les joints entre ces derniers, bloquant plus efficacement la propagation des fissures. Depuis une vingtaine d'années, de nouvelles voies de préparation ont permis l'obtention d'oxydes nanocristallins et de poudres non oxydées de très haute pureté. Néanmoins, le passage de nano poudres à un matériau céramique nanostructure est très difficile, l'agglomération des poudres augmentant avec la diminution de la taille des

Chapitre I Les Nanocomposites

particules. Le frittage, nécessitant de hautes pressions et dans certains cas de températures élevées, est généralement accompagné par une rapide croissance des grains rendant difficile le maintien d'une nanostructure tout en augmentant la densité. Comme dans le cas de certains matériaux métalliques, une solution consiste à ajouter des additifs ayant pour but de diminuer la croissance des grains. Un exemple de nanocomposites à matrice céramique est celui à matrice Al_2O_3 renforcée par des nanoparticules de SiC [11].

I.3.1.2. Nanocomposites à matrice métallique (MMNC)

La seconde classe de nanocomposites, ceux à matrice métallique, il peut être divisé grosso modo en deux catégories. La première est représentée par ceux dans lesquels le renfort est également de nature métallique ; cette catégorie a été étudiée à fond pour ses propriétés mécaniques exceptionnelles, la nature catalytique et pour leur comportement optique / électrique. En ce qui concerne le second groupe, l'élément de renfort est un matériau céramique. Dans ces types de caractéristiques électriques des nanocomposites, des propriétés magnétiques, chimiques, optiques et mécaniques sont dues à la combinaison de ces deux phases [12].

Les procédés de fabrication, s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures. Les nanocomposites à matrice métallique encore appelés MMNC pour métal-matrix composite se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût [13].

I.3.1.3. Matrice polymère nanocomposites (PMNC)

La dernière grande famille de nanocomposites regroupe les matériaux à matrices polymères. On peut classer les nanocomposites à matrice polymères en quatre sous familles (ce sont les classes les plus importantes) selon le type de la nanocharge incorporée Dans la matrice et leur intérêt scientifique. Il est très connu que les nanocomposites à base des nanocharge carboniques et ceux à base d'argiles sont les plus étudiés et les plus répondus dans le domaine industriel Les nanocomposites polymères contenant des nanocharges carboniques forment la plus grande famille de nanocomposites à matrice polymère dû à leurs propriétés spécifiques qui peuvent être atteintes à des faibles pourcentages de nanocharge. Les fibres et le noir de carbone sont bien connus pour leur pouvoir renforçant. L'engouement naissant des nanotechnologies a permis la synthèse de nouvelles nanocharge carboniques avec un pouvoir renforçant similaire, voir meilleur, que celui possible avec les fibres et le noir de carbone, avec en plus tous les avantages que leur confèrent leur aspect nanométrique. Ils sont les nanotubes de carbone et les nanofeuillets de graphène [14].

Chapitre I Les Nanocomposites

I.3.2. Classification suivant Les différents types de renforts ou charges

Les renforts ont au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie.

Les nanoparticules :

Les premières nanoparticules ont été utilisées il y a plus de cent ans. Les améliorations et nouvelles méthodes visent à obtenir un meilleur contrôle de la taille, de la morphologie [15]

Les nanotubes et nanofibres :

Ont un diamètre inférieur à 100 nm et un rapport longueur/diamètre d'au moins 100. Une avancée plus récente est venue des nanotubes de carbone avec leurs exceptionnelles propriétés mécaniques et électriques. Ils peuvent être utilisés avec une grande variété de matrices polymères (polyamide, polyester, polycarbonate, polystyrène, ...). La dispersion des nanotubes dans le polymère [15].

Plaques/lamelles/feuillets :

Ce sont des matériaux constitués de couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et avec un rapport de forme, dans les deux autres dimensions, d'au moins 25. Parmi ce type de matériaux, les argiles sont peut-être les plus connues, elles sont naturelles donc faciles à extraire. Leur structure a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années.

I.4. Les différents types de composites argile/polymère

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

1. Microcomposite : le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases sont séparées non miscibles et on retrouve en général les propriétés des microcomposites.
2. Nanocomposite intercalé : une (ou parfois plusieurs) chaîne de polymère est intercalée entre les couches de l'argile. Le résultat est une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée.
3. Nanocomposite exfolié : ce sont des structures délaminées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La

Chapitre I Les Nanocomposites

délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites [16].

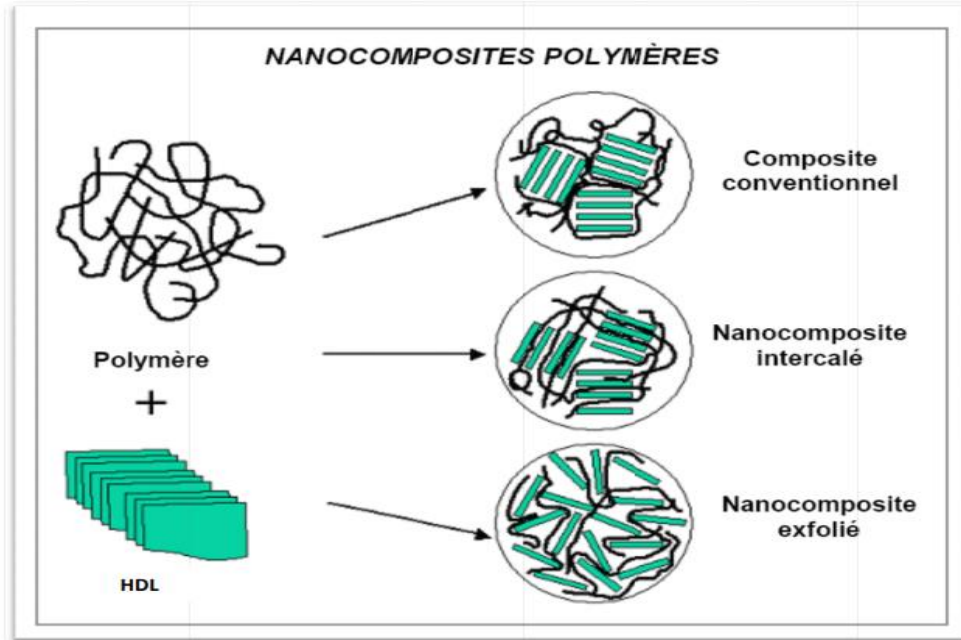


Figure 0-1 microcomposite (1), nanocomposite intercalé (2), nanocomposite exfolié (3) [17]

La structure nanocomposite peut être déterminé par différentes méthode comme la diffraction des rayon X identifient la nature des structures intercalées la microscopie électronique à transmission est utilisée pour la structure exfoliées dont les domaines sont trop réduits et dispersés pour être détectés par les rayon X. La RMN peut être également utilisée pour caractériser quantitativement la dispersion d'argile dans la matrice polymère.

L'exemple des nanocomposites argile / polymère soulève l'un des principaux problèmes pour la production de nanocomposite sans une dispersion et distribution des nano renfort on perd non seulement l'avantage de l'importante surface de contact due à l'échelle nanométrique mais on augmente aussi le risque d'agrégats créant des défauts et limitant ainsi les propriétés des matériaux [18].

Chapitre I Les Nanocomposites

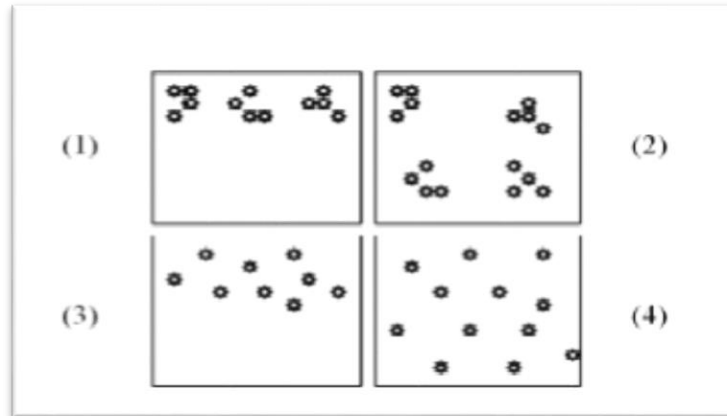


Figure 0-2 Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites [19]

- 1 : Mauvaises dispersion et distribution
- 2 : Mauvaise dispersion et bonne distribution
- 3 : Bonne dispersion et mauvaise distribution
- 4 : Bonnes dispersion et distribution

La dispersion traduit le niveau d'agglomération des renforts tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon. Une des limitations au développement des nanocomposites est liée à la capacité de développer des procédés de fabrication permettant une répartition homogène et reproductible des nano-renforts [20].

I.5. Propriétés des nanocomposites

I.5.1. Propriétés thermiques et propriétés barrière

a. Stabilité thermique

L'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites à matrice polymère a été mise en évidence par les premiers travaux de Blumstein en 1965 dans le cas d'un système PMMA-montmorillonite intercalée (10 % en masse). En règle générale, l'incorporation de l'argile dans la matrice polymère a pour effet d'améliorer la stabilité thermique du nanocomposite, en agissant comme isolant et comme barrière au transport de masse des produits volatils générés lors de la décomposition. L'argile permet la formation de charbon après décomposition thermique. Vyazovkin et coll ont étudié la dégradation thermique d'un nanocomposite PS par rapport à celle du polymère vierge sous azote et air. Dans les deux cas,

Chapitre I Les Nanocomposites

la température de décomposition du nanocomposite a augmenté de 30-40 °C. Les auteurs ont également observé que le polymère vierge se dégrade sans former de résidus et ce, à l'inverse du nanocomposite.

Les travaux décrits dans la littérature montrent que plusieurs facteurs ont une influence sur la stabilité thermique des nanocomposites. Nous en citerons :

- Les méthodes de préparation
- L'état de dispersion
- La morphologie du nanocomposite intercalée, exfoliée ou partiellement exfoliée
- La concentration de l'argile dans le composite
- La nature du polymère
- La nature du tensioactif utilisé pour la modification de l'argile [21].

b. Propriété barrière

En général, les polymères nanocomposites sont caractérisés par de très fortes améliorations de leurs propriétés barrière (réduction de l'absorption de l'humidité et de la perméabilité à l'eau et au gaz). Cette propriété est d'un grand intérêt pour l'industrie de l'emballage. L'ajout de taux de charges faibles en argile à des polymères allant des résines époxydes, des mastiques (comme les siloxanes), des polymères semi-perméables (par exemple polyuréés) aux polymères très hydrophiles (par exemple PVA) permet une amélioration jusqu'à un ordre de grandeur par rapport aux polymères vierges [22]. L'amélioration spectaculaire des propriétés barrière peut être expliquée par le concept de chemins tortueux. Autrement dit, lorsque des nanoparticules imperméables sont incorporées dans un polymère, les molécules qui imprègnent sont forcées à se tortiller autour d'une voie sinueuse comme représenté sur la figure 1.3 :

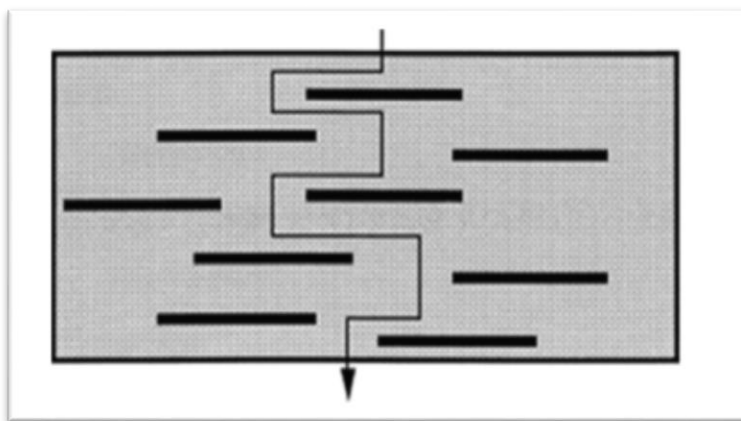


Figure 0-3 Tortuosité du chemin de diffusion [22]

Chapitre I Les Nanocomposites

Le rapport de la perméabilité du nanocomposite Pc à la perméabilité de la matrice pure Pm diminue de manière importante dès que le taux de charge augmente, pour des valeurs relativement faibles, inférieures à 2 % en masse

c. Propriété de retard au feu

De nombreux programmes de recherche ont été initiés sur l'amélioration de la résistance au feu des matrices de polymères à renfort de feuillets de silicates. En effet, la réduction de l'inflammabilité est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques et de commodités dans de nombreuses applications, plus particulièrement dans le domaine du bâtiment. Une revue pertinente dans le domaine a été publiée par Gilman. Le cône calorimètre est la méthode la plus efficace pour déterminer les propriétés au feu. Les paramètres mesurés sont le taux de chaleur libérée (HRR), la chaleur de combustion, la production de monoxyde de carbone et de fumée [24].

Ainsi, il a été démontré une réduction de près de 63% du pic de HRR pour un nanocomposite exfolié Nylon-6 (5% poids MMT) par rapport au polymère correspondant. Des études similaires ont été conduites sur d'autres nanocomposites tels que à base de nylon-12 exfolié (2% poids organoargile), poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de dodecyle), PS intercalé (3 poids %) ou PP intercalé (2 poids %). Une diminution significative du pic de HRR est observée alors que la chaleur de combustion, les rendements en monoxyde de carbone et de fumée (paramètres importants inflammabilité) ne sont pas diminués. Ces données tendent à démontrer que l'amélioration de l'effet retardateur de flamme ne se produit pas par un procédé en phase gazeuse, mais plutôt par une modification du procédé de combustion dans la phase condensée. L'effet retardateur de flamme de nanocomposites résulte principalement de la formation de couches de charbon obtenues par l'effondrement des structures exfoliées et / ou intercalées. Cette structure silicate multicouche peut agir comme un excellent isolant et une barrière de transport de masse. Quelle que soit la nature de la matrice (thermoplastique ou thermodurcissable) et quelle que soit la structure du nanocomposite (exfolié ou intercalé), le même espacement entre les couches (13\AA) a été trouvé pour les résidus obtenus ce qui implique la formation d'un résidu de même nature par combustion. Le nanocomposite Nylon-6 contenant 2 poids. % de nano argile a également été utilisé comme additif pour remplacer le pentaérythritol dans une formulation ignifuge intumescence utilisant le polyphosphate d'ammonium, (PPA) afin d'éviter l'exsudation et la solubilité dans l'eau.

Chapitre I Les Nanocomposites

I.5.2. Propriétés mécaniques

Une des caractéristiques des mélanges polymères-argiles est de présenter un bon compromis entre les propriétés mécaniques et la ténacité. L'augmentation des propriétés mécaniques des nanocomposites a attiré l'attention de nombreux chercheurs sur cette nouvelle classe de matériaux. Le premier mécanisme qui a été mis en avant pour expliquer l'action de renforcement des phyllosilicates est aussi valable pour des renforts conventionnels, tels que des fibres. Les renforts constituent des charges rigides naturellement résistantes à la déformation en raison de leur fort module. Par conséquent, lorsqu'une matrice relativement plus souple telle qu'un polymère est renforcée par de telles charges, elle devient très résistante mécaniquement et ce du fait qu'une partie importante de la charge appliquée sera portée par le renfort, en supposant, que la liaison entre les deux phases et que la surface de la charge en contact avec le polymère soient suffisantes.⁸¹ Les couches de silicates, ayant une surface spécifique très élevée (de l'ordre de 800m² /g) donnent des améliorations spectaculaires du module, même lorsqu'elles sont présentes en très petites quantités dans un polymère [25].

a. Elasticité

L'ajout d'une argile organiquement modifiée dans un polymère donne lieu à une amélioration significative du module de Young de la matrice. Par exemple, Gorassi a rapporté une augmentation de 216 à 390 MPa pour des nanocomposites PCL contenant 10% poids de MMT modifié par un ammonium. Une autre étude décrit une augmentation du module de Young de 120 à 445 MPa lors de l'addition de 8% poids d'argile modifiée par un ammonium dans le PCL. Le même comportement a été noté dans le cas de nanocomposites de nylon-6 obtenus par polymérisation par ouverture du cycle de ϵ -caprolactam et ce, quelle que soit la méthode de préparation. Il a été démontré que l'augmentation du module est plus importante pour des nanocomposites exfoliés. Ainsi, pour des nanocomposites intercalés à base de PMMA⁸⁶ ou PS⁸⁷ obtenus par polymérisation en émulsion, l'augmentation du module de Young est relativement faible, allant de 1,21 à 1,30 GPa pour le PMMA pur et le PMMA contenant 11,3 % poids de montmorillonite intercalée, respectivement. Ceci reflète l'inefficacité des structures intercalaires pour améliorer la rigidité des nanocomposites ainsi obtenus [25].

b. Contrainte à la rupture

Chapitre I Les Nanocomposites

Pour les nanocomposites thermoplastiques (intercalés ou exfoliés), la contrainte à la rupture, qui exprime la résistance à la rupture que la matière peut supporter, avant sa rupture, peut varier fortement en fonction de la nature des interactions entre la matrice et le renfort. Les polymères chargés comme le nanocomposite exfolié nylon-6 préparé par différentes méthodes ou les nanocomposites intercalés à base de PMMA présentent une augmentation de la contrainte à la rupture, qui est en général expliqué par la présence de (PMMA) polaire et même d'interactions ioniques (nylon-6 greffé sur les couches) entre le polymère et les couches de silicate. Cette augmentation semble être beaucoup plus prononcée dans le cas du nylon-6, qui possède une structure exfoliée et des liaisons ioniques avec les couches de silicate. En ce qui concerne les nanocomposites à base de polypropylène, 91 aucune ou seulement une très légère amélioration de la contrainte de traction a été mesurée. Ce comportement peut s'expliquer en partie par le manque d'adhésion interfaciale entre PP apolaire et les silicates polaires [26]

c. Allongement à la rupture

L'effet des nanocomposites sur l'allongement à la rupture n'a pas été beaucoup étudié. Pour des nanocomposites intercalés de thermoplastiques tels que PMMA et PS ou des nanocomposites exfoliés-intercalés de PP, il a été noté que l'allongement à la rupture est réduit. Dans ce dernier cas, la baisse est très importante, passant de 150 à 105% pour une matrice PP pure et un microcomposite non intercalé contenant 6,9% en poids d'argile, respectivement. Curieusement, une telle perte en allongement à la rupture ne se produit pas pour un élastomère époxy 93 ou des matrices de polyuréthane polyol.⁹⁴ Au contraire, l'addition d'une nano argile dans des matrices réticulées provoque une augmentation de l'allongement à la rupture [26].

I.5.3. Propriétés rhéologiques

Il est important de comprendre la rhéologie des polymères après l'addition de nanocharge car ce paramètre régit la transformabilité du nanocomposite. Il est généralement établi que la viscosité des nanocomposites à faible taux de cisaillement augmente avec la concentration en charge. Très souvent, un comportement proche de celui du solide est observé, ce qui est attribué au bourrage physique ou à la percolation des couches de silicate réparties de façon aléatoire en raison de leur anisotropie. Pour des taux de cisaillement élevés, un comportement d'amincissement par cisaillement est observé. Il a été suggéré que ceci est le résultat de l'alignement des couches de silicate dans la direction du flux à taux de cisaillement

Chapitre I Les Nanocomposites

élevé. Dazhu et al 95 ont étudié en détail les propriétés rhéologiques des nanocomposites PS-Argile préparés avec des argiles modifiées organiquement. Il a été noté que plus la quantité d'argile augmentait plus l'indice d'écoulement diminuait [27].

I.6. Méthodes d'élaboration de nanocomposites à renfort lamellaires

La fabrication de nanocomposites utilisant des argiles se fait par une modification des lamelles d'argile, pour faciliter l'intercalation de polymère dans les galeries interfoliaires de l'argile (par exemple la montmorillonite). Il faut modifier la structure hydrophile et lui donner un caractère organophile [28].

Parmi les méthodes de modification organophile dans le cas de la montmorillonite, Il y a l'échange cationique qui consiste à substituer aux cations compensateurs des cations porteurs de chaîne alkyle. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de la montmorillonite la présence des ions alkylammonium a la surface des feuillettes, des particules primaires et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile de plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire.

Le polymère peut être incorporé dans l'inter-couche de l'argile soit sous forme de polymère ou de monomère qui est ensuite polymériser in situ.

I.6.1. La polymérisation in situ

Le monomère liquide ou en solution migre vers la «gallery » entre les couches de silicate, la réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également entre les couches. Harrane et al ont réussi à intercalé le poly (ϵ - caprolactone) dans une montmorillonite, organophile par polymérisation in situ de l' ϵ -caprolactone et ont obtenu un nanocomposite exfolié [28].

Chapitre I Les Nanocomposites

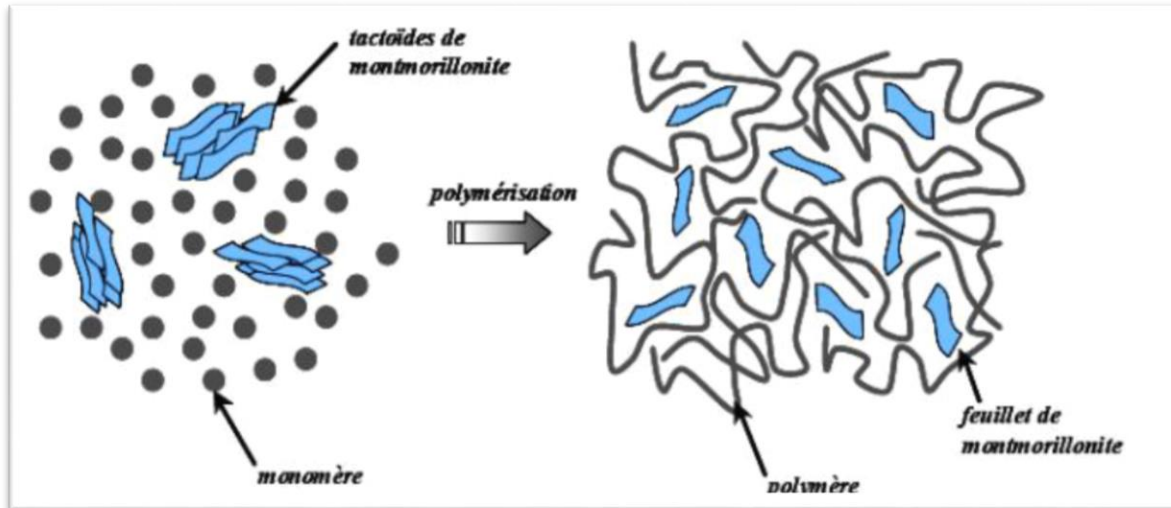


Figure 0-4 nanocomposite produit par polymérisation d'un monomère in-situ [28]

I.7. Avantage et Applications

Comme décrit précédemment, les matériaux nanocomposites présentent souvent des propriétés supérieures par rapport aux composites classiques, telles que la résistance, la rigidité, la stabilité thermique, les propriétés barrière, ainsi qu'un comportement retardateur de flamme. Le fait que ces propriétés soient accessibles pour des taux de renforts faibles, constitue aussi un avantage appréciable : ces matériaux sont souvent plus légers que les composés classiques ce qui les rends compétitifs pour des applications spécifiques. Une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de larges concentrations de contrainte

Augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des mélanges de composants. Les nanoparticules, ayant des dimensions en-deçà des longueurs d'onde de la lumière visible (380-780 nm), permettent au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ ainsi qu'un bon état de surface.

La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une très importante augmentation de la surface des interfaces dans le composite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts, expliquant en partie les propriétés singulières des nanocomposites [29].

Chapitre I Les Nanocomposites

I.8. Les domaines applications

Le nombre d'applications de nanocomposites a augmenté rapidement. La production mondiale devrait dépasser les 600 000 tonnes et devrait couvrir les domaines clés suivants dans les cinq à dix prochaines années :

- Systèmes de distribution de médicaments
- Revêtements de barrière anticorrosion
- Gels de protection UV
- Lubrifiants et peintures anti-rayures
- Nouveaux ignifugeants matériaux
- Nouveaux matériaux résistant aux rayures et à l'abrasion.

Les améliorations apportées aux propriétés mécaniques ont suscité un intérêt majeur pour le nanocomposites dans diverses applications automobiles et générales / industrielles.

Ceux-ci incluent la possibilité d'utilisation comme boîtier de rétroviseur sur divers types de véhicules, de poignées de porte, de couvercles de moteur et de collecteurs d'admission et de courroies de distribution. Parmi les applications plus générales actuellement envisagées, on peut citer les impulsers et les pales pour aspirateurs, les boîtiers d'outils électriques, le capot de tondeuse et les capots pour les équipements électroniques portables tels que les téléphones portables, les téléavertisseurs.

Chapitre I Les Nanocomposites

Référence Bibliographique Chapitre I

- [1] : José-Yacamán et al., Maya Blue Paint : An Ancient Nanostructured Material, *Science* 1996 273 : 223-225
- [2] : Padovani S., et al. Copper in glazes of Renaissance lusterpottery: nanoparticles, ions, and local environment, *Journal of Applied Physics* 93 10058-10063 (2003)
- [3] : Matériaux composites, comportement mécanique et analyse des structures, J.M. Berthelot
- [4]:Nanocomposite manufacturing. D.J. Chaiko, A. Leyva, S. Niyogi, *Advanced materials & processes*. Vol 161 number 6 June 2003.
- [5]:J.N. Hay et S.J. Shaw, “A review of Nanocomposites 2000”
- [6]:G. Beyer, 12th BCC Conference of flame retardancy of polymeric materials, 2001
- [7]:J. Billingham, C. Breen, J. Yarwood. *Vibr. Spectrosc.* 14 (1997) 19-34.
- [8]: S. Nazarenko, P. Meneghetti, P. Julmon, B.G. Olson, S. Qutubuddin. *Journal of Polymer Science B Polymer Physics* 45 **2007** 1733–1753.
- [9]: J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence*. N2615 **2007**.
- [10]:KATO, C., KURODA, MISAWA, M., *Clays Clay Miner.* 27, 129 (1979)
- [11] :LERTWIMOLNUM, W., VERGNES, B., *Rhéologie*, Vol.5, 27-35 (2004)
- [12] : X. Fu, S. Qutubuddin. *Materials Letters* 42 **2000** 12–15.
- [13]: S. S. Ray, M. Okamoto. *Progress in Polymer Science* 28 **2003** 1539-1641
- [14] : Q. H. Zeng, A. B. Yu, G. Q. Lu, D. R. Paul. *Journal of Nanoscience Nanotechnology* **52005** 1574-1592
- [15] : V. Favier, G. R. Canova, S. C. Shrivastava, J. Y. Cavaille. *Journal of Polymer Engineering Science* 37 **1997** 1732–1739.
- [16]: H. Y. Liu, G. T. Wang, Y. W. Mai, Y. Zeng. *Composites Part B- Engineering* 42 **2011** 2170–2175
- [17] : G. Wu, Y. Xie, E. Ou, L. Zhang, Y. Xiong, W. Xu. *Journal of Applied Polymer Science*.Vol. 118 **2010** 1675–1682.
- [18] : Jean P. Mercier « Polymérisation des monomères vinyliques- procédés et matériaux », P4, 8, 63, (1983).
- [19] : BERTHELOT, J.M., Matériaux composites, Comportement mécanique et analyse des structures

Chapitre I Les Nanocomposites

- [20]: J. Berriot, H. Montes, F. Lequeux, D. Long, P. Scotta, Condensed matter: Structural, mechanical and thermal properties, gradient of glass transition temperature in filled elastomers, *Europhysics Letters*, **64**, 50, (2003).
- [21] : V. Marcadon, D. Brown, E. Hervé, A. Zaoui, Confrontation entre simulations de dynamique moléculaire et approche micromécanique pour la prise en compte d'effets de taille dans les nanocomposites, Journées NANO, LMS, Ecole Polytechnique, Palaiseau, 21, (2005).
- [22]: N.D. Albérola, K. Benzarti, C. Bas, Y. Bomal, Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica, *Polymer Composites*, **22**, 312–325, 2001.
- [23] :R. Waché, M-H. Klopffer, E. Vinciguerra, S. Gonzalez. *Matériaux*. **2002**
- [24] : R. K. Bharadwaj. *Macromolecules* **34** **2001** 9189–9192
- [25] : F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. Lopez-Cuesta, Ph. Dubois. *Materials Science and Engineering R* **163** **2009** 100–125
- [26] : S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides. *Progress in Polymer Science* **33** **2008** 1119–1198
- [27] :V. Favier, G. R. Canova, S. C. Shrivastava, J. Y. Cavaille. *Journal of Polymer Engineering Science* **37** **1997** 1732–1739
- [28]: Mohamed Amine Zenasni, thèse de doctorat: Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue) Docteur de l'Université de Lorraine **2015**
- [29]: H. Y. Liu, G. T. Wang, Y. W. Mai, Y. Zeng. *Composite Part B- Engineering* **42** **2011** 2170–2175.

Chapitre II Généralités sur le Polystyrène

II.1. Historique

La découverte du polystyrène remonte à 1839, mais son développement de la production industrielle a débuté vers 1925. Les premiers succès ont été obtenus en Europe en 1930, plus spécifiquement en Allemagne, par les usines IG-Farben industrie. Aux États-Unis, la première production à l'échelle industrielle a été réalisée en 1938 par Dow chemicalcompany [1, 2].

Le polystyrène expansé a été inventé en 1944 par Ray Mc Intire (1919-1996) alors qu'il travaillait pour Dow Chemical sur les caoutchoucs flexibles. Cette découverte fût le fruit du hasard : l'idée de départ était de copolymériser du styrène et de l'isobutène sous pression [3].

Le styrène fut le seul à se polymériser et l'isobutène se vaporisa, s'immisçant dans la matrice du polymère. Commercialisé sous le nom de Syrofoam, ce matériau rigide de faible densité a été d'abord utilisé comme isolant thermique pour le bâtiment [4].

II.2. Composition chimique

II.2.1. Le styrène monomère

Le styrène, $C_6H_5CH=CH_2$, monomère à partir duquel on obtient le polystyrène est le composé aromatique le plus simple, contenant une chaîne secondaire non saturée [5].

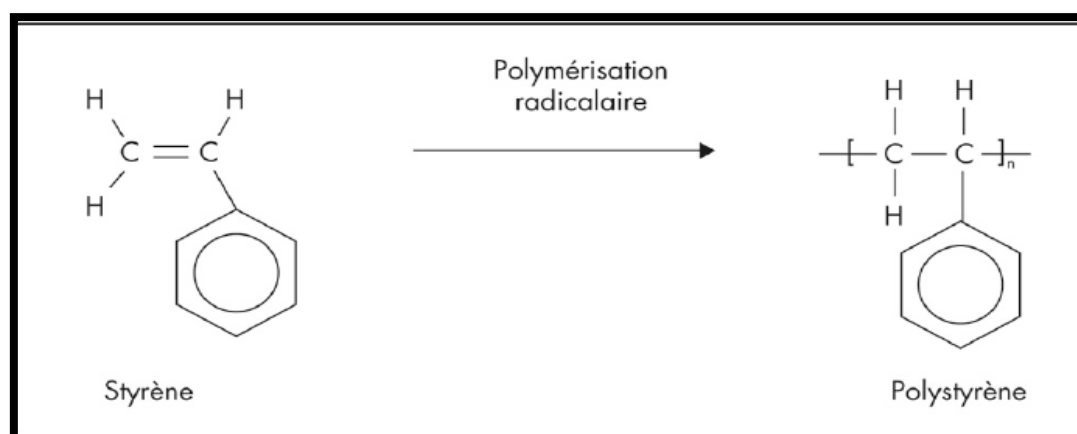


Figure 0-1 polymérisation du monomère styrène en polystyrène [6]

Chapitre II Généralités sur le Polystyrène

Plus de 90% de la production de styrène provient de la déshydrogénation de l'éthylbenzène fabriqué à partir du benzène et de l'éthylène, sa formule chimique C_8H_8 . Il ne contient que du carbone et de l'hydrogène comme éléments chimiques [2].

II.2.2. Le polystyrène

Le polystyrène est un polymère thermoplastique qui est obtenu par polymérisation du styrène ($CH_2=CH-C_6H_5$). Structuellement, c'est une longue chaîne hydrocarbonée, possédant un groupe phényle attaché sur certains atomes de carbone. Il se présente sous deux formes selon le positionnement des groupes phényles : la forme syndiotactique, dans laquelle les groupes phényles se situent alternativement d'un côté et de l'autre de la chaîne et la forme atactique, dans laquelle les groupes phényles sont attachés de façon aléatoire d'un côté ou de l'autre de la chaîne. Le polystyrène syndiotactique, de structure régulière, est cristallin, alors que le polystyrène atactique, irrégulier, est amorphe. Il est transparent, incolore, rigide, relativement dur et cassant [7]

Les deux formes du polystyrène ont été représentées dans la figure 2-2

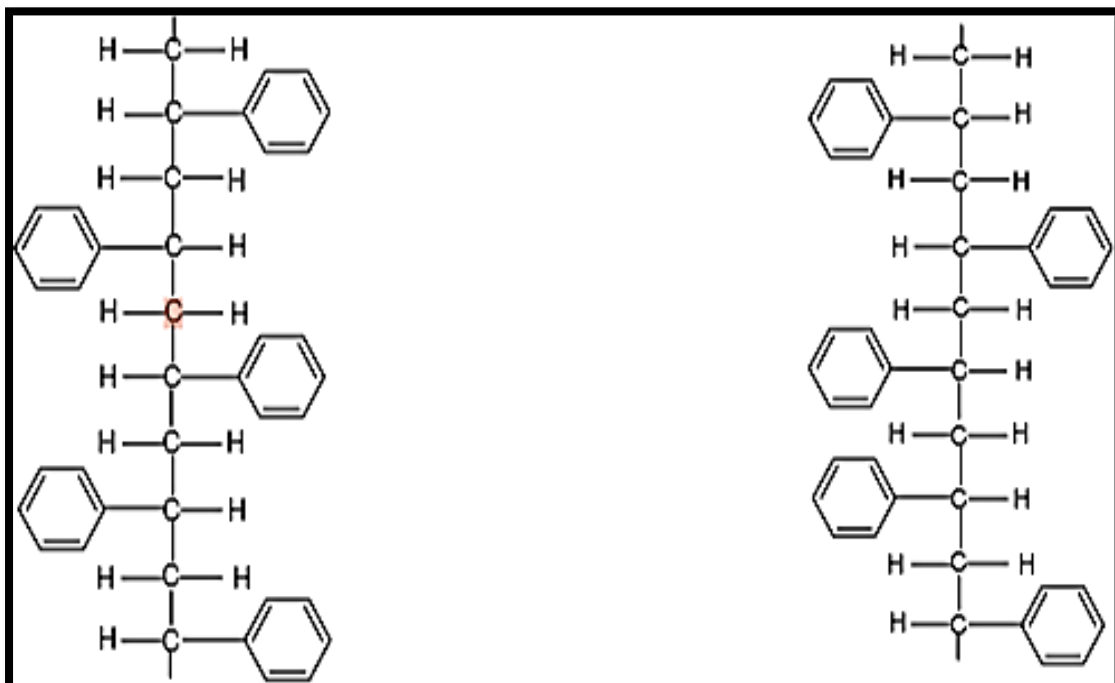


Figure 0-2 Polystyrène syndiotactique - Polystyrène atactique [7]

Chapitre II Généralités sur le Polystyrène

II.3. Polymérisation de styrène

Le styrène, C'est l'un des monomères vinyliques les plus étudiés, que ce soit dans l'industrie ou dans les études académiques (théoriques), car sa polymérisation est très utilisée comme modèle pour la polymérisation en chaîne en général

Le polystyrène peut être obtenu par voie radicalaire ou par voie ionique [8, 9, 10].

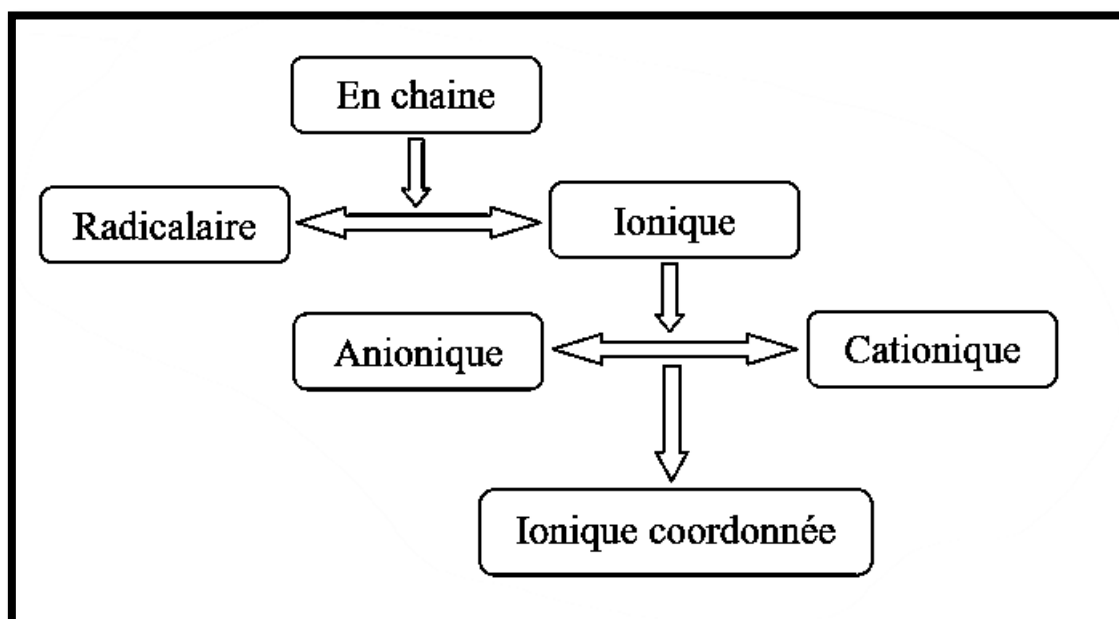


Figure 0-3 Les différentes voies de polymérisation du styrène [8, 9, 10]

II.3.1. Polymérisation radicalaire

La polymérisation en chaîne radicalaire est constituée d'une séquence de trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison [11]. Celle-ci est un processus de polymérisation en chaîne faisant intervenir un radical comme centre actif propageant, aussi est une méthode de polymérisation la plus utilisée industriellement. Sa facilité de mise en œuvre par rapport, aux polymérisations procédant par voie ionique. En polymérisation radicalaire, les espèces propagatrices ne sont pas sensibles vis-à-vis de l'eau ou des solvants portiques organiques. Ainsi, les réactions peuvent être conduites en masse, en solution, en suspension et en émulsion à des températures modérées, généralement comprises entre 40° et 150°C. En revanche, il est nécessaire d'effectuer les réactions de polymérisations radicalaires en absence d'oxygène moléculaire, connu pour provoquer des réactions de transfert, voire une inhibition de la polymérisation [8, 9, 10].

Chapitre II Généralités sur le Polystyrène

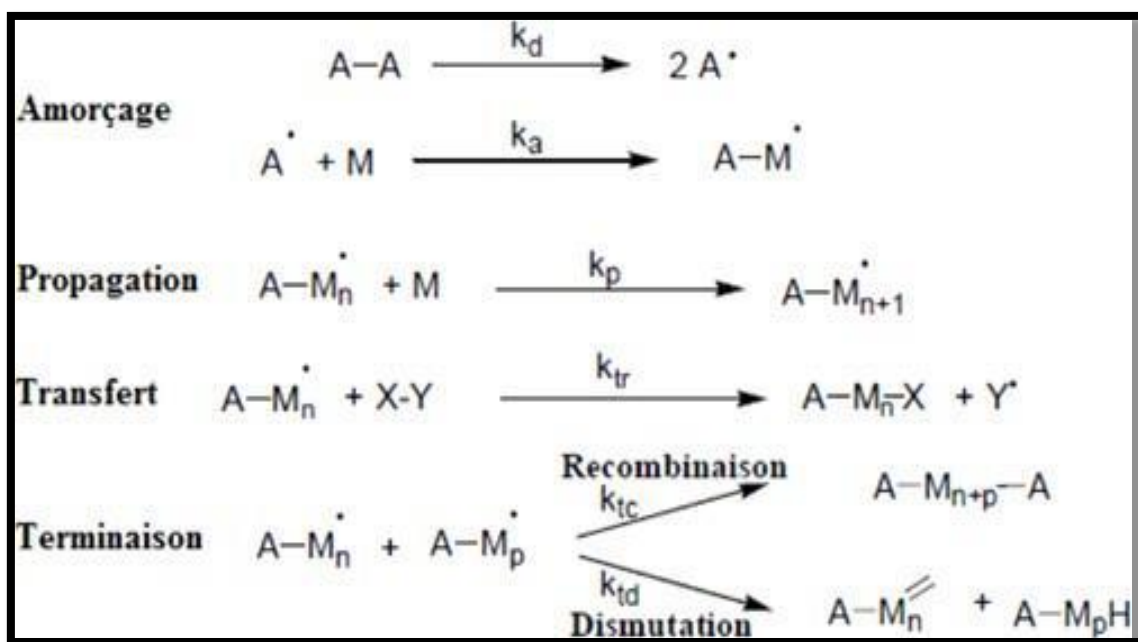


Figure 0-4 Schéma général d'une polymérisation radicalaire [9, 10]

Polymérisation radicalaire en suspension

La polymérisation a lieu en suspension dans l'eau, dans un réacteur agité, équipé d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau pouvant être chauffée ou refroidie, ce qui permet de régler la température de la réaction qui est exothermique. Quand elle est terminée, le contenu du réacteur est transféré dans un laveur, dans la décanteuse ; les perles de PS sont séparées des eaux mères et lavées à nouveau ; elles sont ensuite séchées puis stockées en silos.

C'est un procédé discontinu qui impose la manipulation et le traitement d'importantes quantités d'eau. Il n'est utilisé que pour le polystyrène expansé, l'ABS et certains polystyrènes spéciaux (à très haute masse moléculaire, ou bien polystyrène choc utilisant du caoutchouc EPDM) [12].

Polymérisation radicalaire en masse

C'est le procédé de fabrication du PS cristal (standard) et du PS choc. Il a été développé dès les années 1940 par les compagnies BASF et Dow.

Le polybutadiène est dissous dans le styrène, dans une cuve de dissolution à double enveloppe et muni d'un agitateur. La solution est stockée puis envoyée en continu dans un prépolymériseur où démarre la réaction et ensuite dans la tour de polymérisation à plusieurs étages de température. La réaction est exothermique. Au bas de la tour, on obtient le PS choc.

Chapitre II Généralités sur le Polystyrène

Le produit est ensuite introduit dans le réchauffeur, puis dans le dévolatiliseur, afin d'éliminer le styrène n'ayant pas réagi. Après le passage dans l'extrudeuse, le PS choc est granulé puis stocké dans les silos pour être livré en vrac ou mis en sacs. Le procédé en masse permet aussi de fabriquer des homopolymères.

Le procédé « masse » permet des capacités, des coûts d'exploitation et d'investissements bien plus faibles que le procédé « suspension », avec des rejets liquides ou gazeux très faibles dans l'environnement. Ce procédé a remplacé presque partout le procédé suspension pour la fabrication du polystyrène [13]

Le mécanisme de la polymérisation radicalaire du styrène

Le mécanisme de la polymérisation radicalaire repose sur trois étapes élémentaires successives : Initiation, propagation et terminaison.

Initiation : Il s'agit de former une espèce radicalaire, souvent par l'application de chaleur pour briser une liaison N- N dans notre amorceur azoïque. Ce radical va ensuite réagir avec le monomère de styrène pour donner un radical de styrène [14, 15].

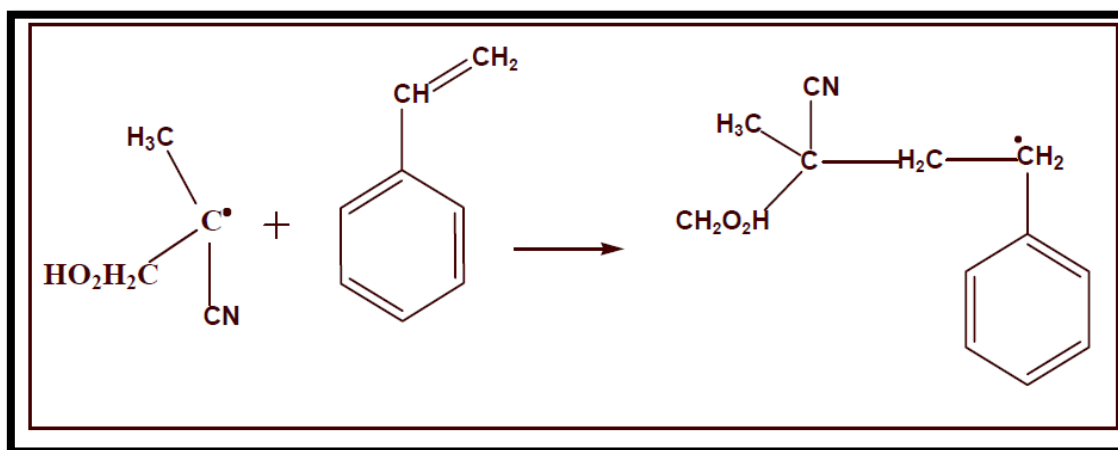


Figure 0-5 La réaction d'initiation [14, 15]

Propagation : Le radical de styrène va s'ajouter à un autre monomère de styrène pour donner un dimère puis un trimère donc il s'agit de la continuation de la réaction de chaîne [16, 17]

Chapitre II Généralités sur le Polystyrène

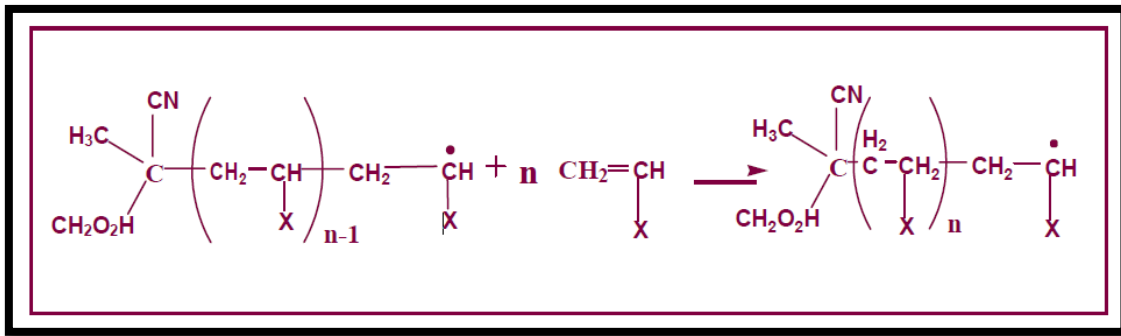


Figure 0-6 Les réactions de propagation [16, 17]

Terminaison : Les modes de terminaison les plus courants sont biomoléculaires et font intervenir deux types de réaction [14, 15]

- Combinaison : La réaction se termine soit avec la réaction de deux radicaux pour former une seule molécule.
- Dis mutation : Soit par réaction de deux radicaux pour former deux molécules.

Chapitre II Généralités sur le Polystyrène

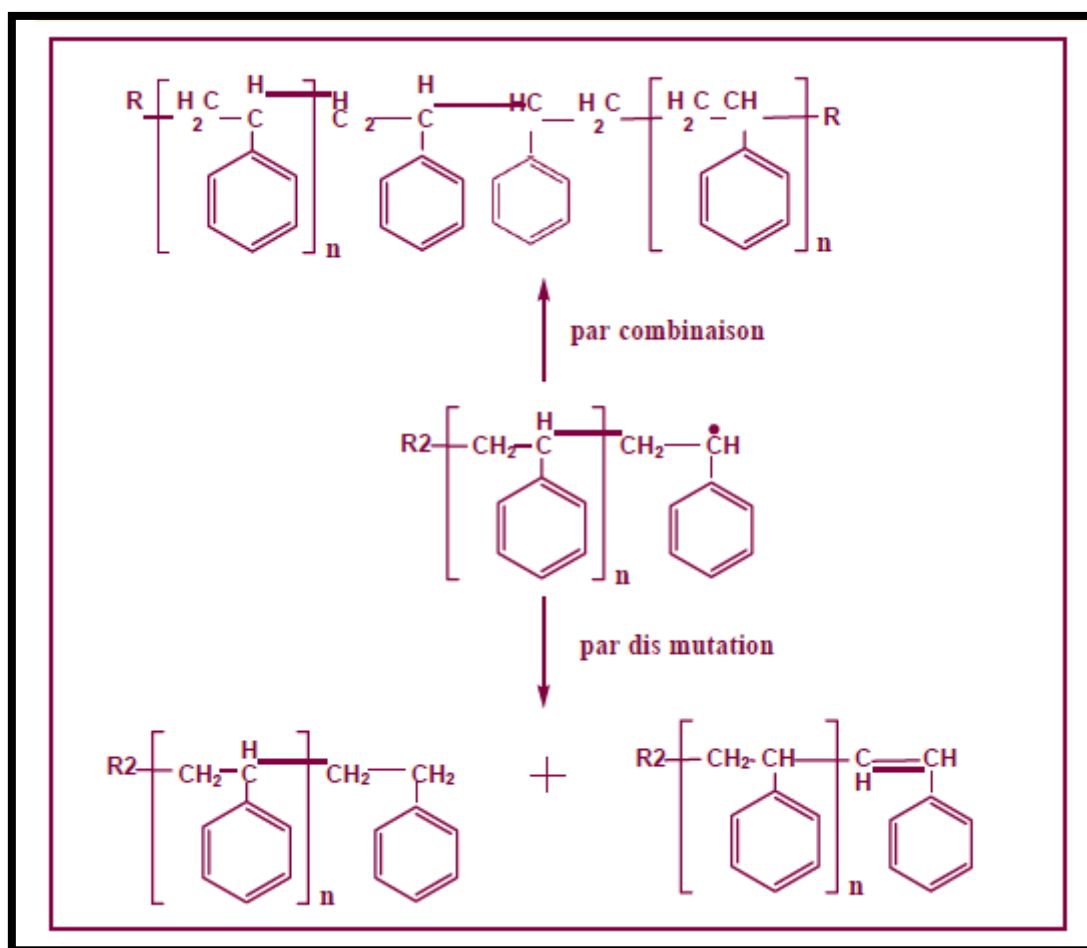


Figure 0-7 les deux types de réaction de Terminaison [16]

II.3.2. Polymérisation ionique

La polymérisation ionique est une polymérisation d'addition dans laquelle les extrémités de chaîne en croissance portent une charge négative ou positive [18]. L'amorceur des réactions de polymérisation ionique n'est pas un radical, mais un ion (cation ou anion) Polymérisation anionique / Polymérisation cationique.

II.4. Les différents types de PS

Le polystyrène (PS) est une matière plastique très utilisée, essentiellement dans l'emballage, mais également dans des accessoires de la vie de tous les jours. Il existe différents types de PS, homopolymère (plus rigide) ou copolymère (plus résistant au choc) appelé HIPS, ou encore sous la forme expansée, très légère [19].

Chapitre II Généralités sur le Polystyrène

II.4.1. Le polystyrène standard (cristal)

Ce PS est également appelé le polystyrène d'utilisation général (GPPS) ou bien le polystyrène rigide (PSR). C'est un polymère amorphe, transparent, brillant, rigide, cassant et pouvant être coloré. Il est souvent appelé PS cristal à cause de son aspect transparent. C'est le premier PS obtenu suite à la polymérisation. Toutes les autres formes du PS sont obtenues par modification de celui-ci. Le PS cristal peut également être façonné par injection et par des pièces moulées, comme des Gobelets transparents ou des boîtiers Digital versatile disc (DVD). Dans ce cas, il porte le nom de PS injecté [2].

II.4.2. Le polystyrène choc ou haut impact

Ce matériau résulte de la polymérisation du styrène en présence d'un élastomère renforçant. Généralement, le polybutadiène y est inséré à cette fin. Le PS choc est également un polymère amorphe constitué de deux phases distinctes : l'une continue, composé de PS, appelé matrice et l'autre discontinue comprenant des nodules de polybutadiène dispersé dans la matrice. La couleur du PS choc va de translucide à opaque, car les deux phases n'ont pas le même indice de réfraction.

Sa résistance au choc est aussi une conséquence de cette structure à deux phases. Le niveau de résistance est lié à la teneur en polybutadiène. Les PS choc supportent des impacts plus importants que le PS normal [2].



Figure 0-8Hips (Polystyrène résistant aux chocs) granulés [20]

Chapitre II Généralités sur le Polystyrène

II.4.3. Le polystyrène expansé ou PSE

Celui-ci peut être également appelé la styromousse. Il s'agit de polystyrène dans lequel a été ajouté un agent expansé lors de sa fabrication. Le polystyrène expansé est surtout connu du grand public sous sa forme expansée (parfois appelée « frigolite »), qui sert à emballer les appareils électroménagers ou hifi sensibles aux chocs. Cependant, il peut aussi se présenter sous la forme d'un plastique transparent et dur utilisé pour les boîtes et boîtiers : le PS « cristal » [21]

Le PSE obtenu par procédé chimique (agent pyrogène libère un gaz inerte dans la matière : bicarbonate de sodium) ou procédé physique (utilisation de l'azote à haute pression) celui-ci sera utilisé pour "emballage sur mesure", boîte à œufs, emballage d'objets fragiles, panneau isolant pour bâtiment [22].

Le PSE, mousse blanche et rigide, est très employé pour l'isolation thermique dans le bâtiment et dans l'emballage ainsi que pour la protection contre les chocs. Il est aussi utilisé pour la construction des décors de cinéma et de télévision. Cela en fait une matière légère constituée de plus de 80% d'air [23, 24].



Figure 0-9 Polystyrène expansé blanc destinées un matériau utilisé à la fois dans le bâtiment, l'agroalimentaire et la logistique [20].

Chapitre II Généralités sur le Polystyrène

II.5. Propriétés du polystyrène

II.5.1. Propriétés physiques

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	104.15 g/mol
Energie cohésive	29.6-35.4 KJ/Mol
Enthalpie de fusion	8.37-10 KJ/Mol
Entropie de fusion	0.0153-0.0168 KJ/ K Mol
Température de transition vitreuse	373 K
Capacité thermique : T=100K	0.04737 KJ/K Mol
Conductivité thermique (Amorphe, T=473)	0.13 J/s m K
Coefficient de diffusion D0 Solvant T (K) M.W (Kg/Mol)	
Acétone 293 / 1.200-2.450	1.18-0.80
Benzène 298 / 1.32-3.9	27.9-17.2
Cyclohexane 303 / 90	4.0
Toluène 293 / 140-2.850	4.30-0.74
Paramètre d'interaction Solvant T (K) M.W (Kg/Mol)	
Acetone 298 0.6-1	0.81-1.1
Cyclohexane 307 0-0.8	0.50-0.93
Toluène 298 1-0.2	0.16-0.37
Paramètre de solubilité	15.6-21.1 (M Pa) 1/2
Propriétés optiques	Transparent

Tableau 0-1 Propriétés physique du polystyrène [25]

Chapitre II Généralités sur le Polystyrène

II.5.2. Propriétés chimiques

- Les polystyrènes résistent bien aux acides dilués, aux solutions salines aqueuses et aux bases.
- Les acides très oxydants l'attaquent (nitrique). Le PS se dissout et gonfle dans de nombreux milieux organiques.
- Les polystyrènes résistent bien aux hydrocarbures, huiles, graisses (intéressants pour les usages mécaniques).
- Fissuration : le PS-CHOC en faibles épaisseurs, thermoformé, est sensible à la fissuration, cet effet est accentué par l'addition des colorants et charge inertes. Cependant l'addition de PS "cristal" dans un PS-CHOC diminue cet effet de fissuration.
- Alimentarité : Les PS standard peuvent convenir pour la fabrication d'objets satisfaisant aux règlements sur les denrées alimentaires (pots de yaourt ou de matière grasse). "L'alimentarité" étant conditionnée par le système d'adjuvant ou de coloration utilisée [26].

II.5.3. Propriétés thermiques

Les PS ne contenant que du carbone et de l'hydrogène, sont combustibles. La température de décomposition du PS est de 280 à 320C°. Lors de sa combustion, le PS produit des fumées noires et denses du CO, CO₂ et H₂O et coule sous forme de gouttelettes [26].

Chapitre II Généralités sur le Polystyrène

Référence Bibliographique Chapitre II

[1] : Maul ET Autres, 2012

[2] : S. Mahiout, « Mettre en valeur du bannir le polystyrène-Approches dans un cadre de développement durable », 2014

[3] : articles/matériels-et-consommables/ matériel-industriels/le-polystyrènearactéristiques-et-applications-1383.html

[4] : Nassima Sotehi, « Caractéristiques Thermiques des Parois des Bâtiments et Amélioration de L'isolation ». Thèse de doctorat en Génie civil, mentouri -constantine. 2010.

[5] : F.R Cannings, J. Phys. Chem. 72,1072–1074 (1968).

[6]: "Guide to Plastics", by the Editor of Modern Plastics Encyclopedia, McGram Hill, Inc.New York, (1970).

[7] : A. SEYNI, Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par Co-broyage, Thèse de doctorat, 2008.

[8] : M C BAGHDADLI, « Polymérisation du styrène catalysée par la Maghnite et préparation de nanocomposites polymères styréniques/Maghnite », Thèse de doctorat, 2018.

[9] : Chevalier C, polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes : applicabilité et développements nouveaux, Thèse de Doctorat, universités Bordeaux, 2003.

[10] : Duréault A, Utilisation de dérivés thiophosphorés pour la polymérisation radicalaire, Thèse de Doctorat, universités Bordeaux, 2003.

[11] : S. Abdelmoula, « Greffage chimique du polyamide 6-6 par des monomères acryliques - caractérisation morphologique et physico-chimique » Université des sciences et de la technologie de Lille1, (27 janvier 1999).

[12]:p.cava, "Polymerization", Modern plastic encyclopedia, Mc Graw-Hill, Inc,1996

[13] : a.demogeot, "Polystyrène", Techniques de l'ingénieur, traité de génie des procédés, J 6551,1990.

[14] : Jean P. Mercier « Polymérisation des monomères vinyliques- procédés et matériaux », P4, 8, 63, (1983).

[15] : A. BELARBI, « Etude de L'activité catalytique de la sépiolite dans les réactions de polymérisation du styrène et du tétrahydrofurane », Mémoire Magister en Chimie, 2011/2012.

[16] : GUEMAZ Nora, « preparation et etude de la stabilite Thermique des polyurethanes » Mémoire de MAGISTER Présenté à L'UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF

Chapitre II Généralités sur le Polystyrène

- [17] : N. OUIS, Synthèse et caractérisation du polystyrène et du polytetrahydrofurane catalysées par le kaolin de tamazert, Synthèses et étude des propriétés électriques des nanocompositespolyaniline-maghnite. Thèse de doctorat. 2009
- [18] : N.Guemaz, «Préparation et étude de la stabilité thermique des polyuréthanes» Magister, Université Ferhat Abbas Setif, Algérie, (2012).
- [19] : recherche-technologie.wallonie.be /servlet/Repository /fiche-n°1-10.pdf ? IDR=10340
- [20]: « <https://images.sstatic.com/hips-polystyrene-resistant-aux-chocs-granules-1993105z0-00000075.jpg> »
- [21] : J. Forest, F, Hudon, L. Villemure-Picotte, Guide environnemental sur L'industrie des matières plastiques Et ou caoutchouc, 1985.
- [22]: Guide to Plastics, by the Editor of Modern Plastics Encyclopedia, McGram Hill, Inc.New York, (1970)
- [23] : L. Millette, E. Bélanger, « Etude sur les alternatives de valorisation des résidus de polystyrène à l'École Polytechnique de Montréal », Projet de fin d'études, 2008
- [24] : M. Carrega. Aide-mémoire Matières plastiques. 2éme Edition, 2009.
- [25] : R. BOULKROUNE, "Élaboration et caractérisation de films de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur ZnS". Memoire de Magister en Physique. 2008.
- [26] : j.p.trotigon,m.piperaud, "Les styréniques “PS ,SB ,SAN,ABS,ASA”" Matières Plastiques, structures propriétés, mise en oeuvre, normalisation, édition Isabelle Hennebique, OSBN1999.

Chapitre III Notions fondamentales sur les argiles

III.1. Introduction aux argiles

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines. Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [1].

La famille des minéraux argileux regroupe tous les aluminosilicates plus ou moins hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates, et qui se présentent sous forme de fines particules de taille inférieure à 2 μ m [2].

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse [3].

L'utilisation des argiles, et des matériaux à base d'argiles, s'est développée dans de nombreux secteurs d'activités. L'apparition de nouveaux outils d'observation (rayons X et microscopie électronique à balayage et en transmission) a permis le développement de travaux méthodiques de caractérisation, de classification et de compréhension des propriétés de ces minéraux de très petite taille. Ainsi, l'argile trouve son utilisation dans plusieurs domaines : La fonderie, l'industrie des détergents, le forage des puits pétroliers, la purification des huiles alimentaires et industrielles [4], la décoloration des sucres [5], et dans l'industrie des papiers...etc. L'argile trouve son application en tant que catalyseur très efficace dans le cracking du pétrole, et dans de nombreuses réactions chimiques [6], après activation par des acides [7] ou par échange ionique [8].

III.2. Définition

Les argiles occupent une place importante et prépondérante dans l'ensemble des roches sédimentaires [9] Les roches argileuses sont formées de mélanges de minéraux argileux, auxquels viennent s'associer des minéraux alloènes (Quartz, feldspaths, micas, minéraux lourds) ou authigènes (anatase, sulfates, etc.) [10]. L'origine du terme Argile vient du grec ARGILOS dont la racine ARGO signifie blanc et du latin ARGILLA, couleur blanche des matériaux utilisés en céramique.

Chapitre III Notions fondamentales sur les argiles

Dans les ouvrages de référence, il existe différentes propositions de définitions. Par exemple, Eslinger&Peaver (1988) définissent les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine inférieure à 2 microns des roches et des sols [11]. Par contre, Weaver (1989) regroupe tous les minéraux argileux sans connotation de taille et propose pour éviter les confusions d'utiliser le terme de « physil » [12]. Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels des feuillets infinis bidimensionnel sont formés par des tétraèdres de SiO_4 , Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport (2 :1) ou (1 :1).

III.3. Structure des argiles

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2 :1 ou 1 :1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentées sur la figure

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} .

Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique.

Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire.

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), 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 isomorphiques dans les couches tétraédriques (Si^{4+} Al^{3+} , Fe^{3+}) et /ou octaédrique (Al^{3+} Mg^{2+} , Fe^{2+} , ou Mg^{2+} Li^+). Ces substitutions

Chapitre III Notions fondamentales sur les argiles

entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs [13].

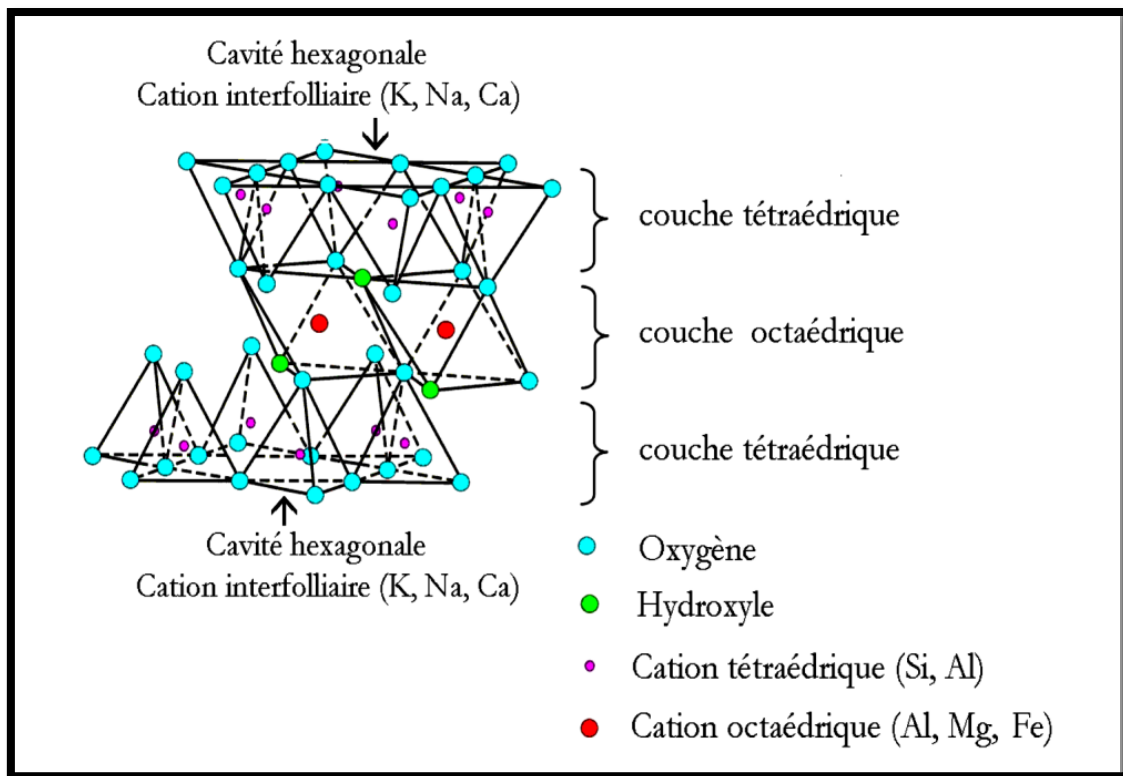


Figure 0-1 Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate [14]

III.4. Classification des argiles

La classification est basée sur des notions structurales : Le nombre de couches octaédriques et tétraédriques. Il existe différentes classifications des argiles, La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet, on distingue ainsi 3 groupes :

III.4.1. Les argiles phylliteuses ou phyllosilicates

Les minéraux phylliteux sont de loin les plus répandus et les plus étudiés. Ce sont des minéraux argileux qui présentent une structure en feuillet. Selon la séquence d'empilement des plans, ils peuvent être répartis en trois groupes :

III.4.1.1. Minéraux à 7 Å : (kaolinite, Halloysite, Dombasite, ...)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O ou de type 1 : 1. Son épaisseur est d'environ 7 Å [15].

Chapitre III Notions fondamentales sur les argiles

III.4.1.2. Minéraux à 10 Å : (Pyrophyllite, illite, Montmorillonite, Saponite...)

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O : T ou de type 2 :1. Son épaisseur est d'environ 10 Å [15]

III.4.1.3. Minéraux à 14 Å : (Chlorites)

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques interfoliaires, il est qualifié de 2 :1 :1 ou de type T-O-T-O [16]

III.4.2. Les argiles à pseudo-feuillets et à faciès fibreux

Les minéraux fibreux sont des espèces à pseudo-feuillets constitués de plans continus d'atomes d'oxygène séparés entre eux par deux plans contenant un assemblage compact d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyle. La structure cristalline de ces minéraux est celle d'un feuillet 2 :1 mais l'extension latérale des feuillets est limitée à quelques tétraèdres et octaèdres, qui les transforment en rubans à section rectangulaire. Cette rupture donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux entre des rubans de sorte que la structure présente en coupe l'aspect d'une brique creuse. Ces argiles fibreuses sont classées selon la largeur des bandes tétraédriques alternées. On distingue deux principales familles :

- La famille des palygorskites (appelée aussi attapulgite) où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à cinq octaèdres. Les particules ont la forme d'aiguilles rigides.
- La famille des sépiolites où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à huit octaèdres. Les particules ont la forme de fibres flexibles [17].

III.4.3. Les argiles interstratifiées

Les similitudes dimensionnelles, à micro échelle, des différentes argiles, permettent l'inter stratification de plusieurs types de feuillets. Parmi les interstratifiés les plus fréquents, citons : Illite-smictite, entre argiles T-O-T, mais aussi interstratifiés entre argiles T-O-T et argiles T-O, tel que smectite-kaolinite. Ces interstratifiés peuvent présenter tous les degrés d'ordre, entre distribution parfaitement régulière et distribution totalement aléatoire des différents types de feuillets [18]. Un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de feuillet de minéraux argileux élémentaires de nature différente, en proportion variées. Dans ce cas l'empilement des différents types de feuillet se fait selon des séquences répétitives (exemple : A-B-A-B-A-B). Un interstratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des différents types de feuillets est aléatoire, c'est-à-dire si aucune séquence répétitive ne se dessine [19].

Chapitre III Notions fondamentales sur les argiles

III.5. Propriétés des argiles

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillet et la charge négative des particules. Pour définir une smectite de façon très précise. Il faut passer au plusieurs points ou bien définir leurs propriétés comme : la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, la densité de charge spécifique, le gonflement et l'acidité.

III.5.1. Capacité d'échange cationique et adsorption

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant : Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+ [20].

Le nombre de sites d'échange disponibles sur une argile définit la quantité maximale d'ions positifs susceptibles de participer au phénomène d'échange de cations. Elle est exprimée en milliéquivalent gramme d'ions échangeables par 100g argile (meq / 100 gramme). La somme de tous les cations susceptibles d'être échangés et appelée capacité d'échange cationique ou CEC [21].

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la capacité des échanges cationiques ; parmi elles il y a une qui utilise la cobaltihéxamine. Cette méthode est basée sur une mesure de calorimétrie, elle est très claire et facile en présence de spectroscopie UV-visible pour mesurer la concentration de la cobaltihéxamine avant et après l'addition de montmorillonite pour connaître la quantité de la cobaltihéxamine qui disparaît ; donc il est possible de mesurer la capacité d'échange cationique.

III.5.2. La surface spécifique

La surface spécifique est égale au rapport des volumes sur la surface des phyllosilicates. Pour cette raison les méthodes les plus utilisées qui déterminent la surface spécifique des phyllosilicates sont basées sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à sa saturation. Pareillement, on mesure le volume qui est additionné jusqu'à la saturation du phyllosilicate. Le réactif sélectif est nécessaire. Il peut se développer depuis l'interaction spécifique avec le phyllosilicate étudié jusqu'à couvrir toute sa

Chapitre III Notions fondamentales sur les argiles

surface. L'éthylène glycol est utilisé dans ce cas. Des liaisons hydrogènes sont développées entre le réactif et les atomes d'oxygène de surface [22]

III.5.3. La densité de charge spécifique

Parmi les caractéristiques les plus intéressantes, nous avons la densité de charge spécifique qui est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique de la particule argileuse.

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

III.5.4. Gonflement

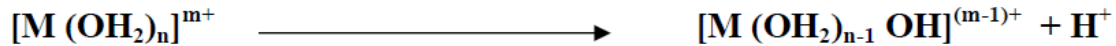
Le gonflement est une séparation des feuillets de montmorillonite jusqu'à l'équilibre interfoliaire et sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre jusqu'à 100 Å, sous pression atmosphérique pour certaines montmorillonites sodiques. Presque toute la surface interfoliaire est occupée par les anions, donc les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophilique. Ce qui est évident car il existe des cations compensateurs dans les galeries interfoliaires. Cependant, Cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement ne concernent que le greffage des cations inorganiques dans les galeries, Ce qui n'est pas valable pour tous les phyllosilicates. Dans le cas des micas, la couche tétraédrique est localisée par un fort déficit de charges qui constituent des liaisons très fortes entre les ions compensateurs et les surfaces interfoliaires, Ce qui provoque l'hydratation des cations. Dans les cas de Vermiculite di ou trioctaédrique, ils sont de très faibles forces déficitaires par rapport au mica, donc sa capacité de gonflement est très bonne en raison du changement des ions de compensateurs qui sont très facile à changer. Les substitutions octaédriques sont meilleures que les tétraédriques au gonflement, Car l'interaction des feuilles qui changent les cations compensateurs est très aisée. C'est pour cette raison que nous pouvons dire que les montmorillonites sont les phyllosilicates ayant les meilleures propriétés de gonflement [23].

III.5.5. Acidité des argiles

Elle due à l'acidité naturelle de leur surface, les argiles possèdent des propriétés catalytiques dans les réactions de polymérisation. L'acidité des couches d'argile a été mesurée avec plusieurs techniques, parmi lesquelles, on peut citer la conductivité de surface [24], la RMN et les indicateurs de Hammett [25]. L'argile possède des propriétés acides à la fois de

Chapitre III Notions fondamentales sur les argiles

Bronsted et Lewis. La source la plus importante de l'acidité de type Bronsted résulte de la dissociation des molécules d'eau dans la sphère d'hydratation des cations échangeables à l'interface [26] comme le montre la réaction suivante :



L'acidité dépend de la quantité d'eau présente dans l'argile, elle est due à un changement dans le réseau octaédrique ou tétraédrique [25].

Le maximum de l'acidité a été obtenue lorsque le contenu de l'argile en eau est faible (la charge des ions M^{4+} est peu dissipée par l'excès d'eau) et quand des espèces hautement polarisantes telles que M^{3+} sont substituées par les cations naturels Na^+ et Ca^{2+} [27].

Ces montmorillonites montrent des caractéristiques acides qui sont estimées à l'aide de leurs fonctions H_0 de Hammett.

III.6. Les argiles montmorillonite (les Bentonites)

III.6.1. Définition

La bentonite est le nom commercial de la Montmorillonite ; c'est une roche tendre, friable, très onctueuse au touché, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de bleu. En 1847 Damour et Salvétat ont donné le terme montmorillonite dérivé d'une roche trouvée à MONTMORILLON dans La VIENNE (France) [28].

C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau. Elle est constituée principalement, par un minéral argileux appelé Montmorillonite, dont la structure reste peu connue. La bentonite est un aluminosilicate phylliteux composé d'unités structurales dites « feuillets ». Les Feuillets de type 2:1 sont séparés par des molécules d'eau et des cations échangeables ; le feuillet est constitué par deux couches de silicium tétraédrique qui enveloppe une couche octaédrique (alumino-magnésienne). [29]

Chapitre III Notions fondamentales sur les argiles

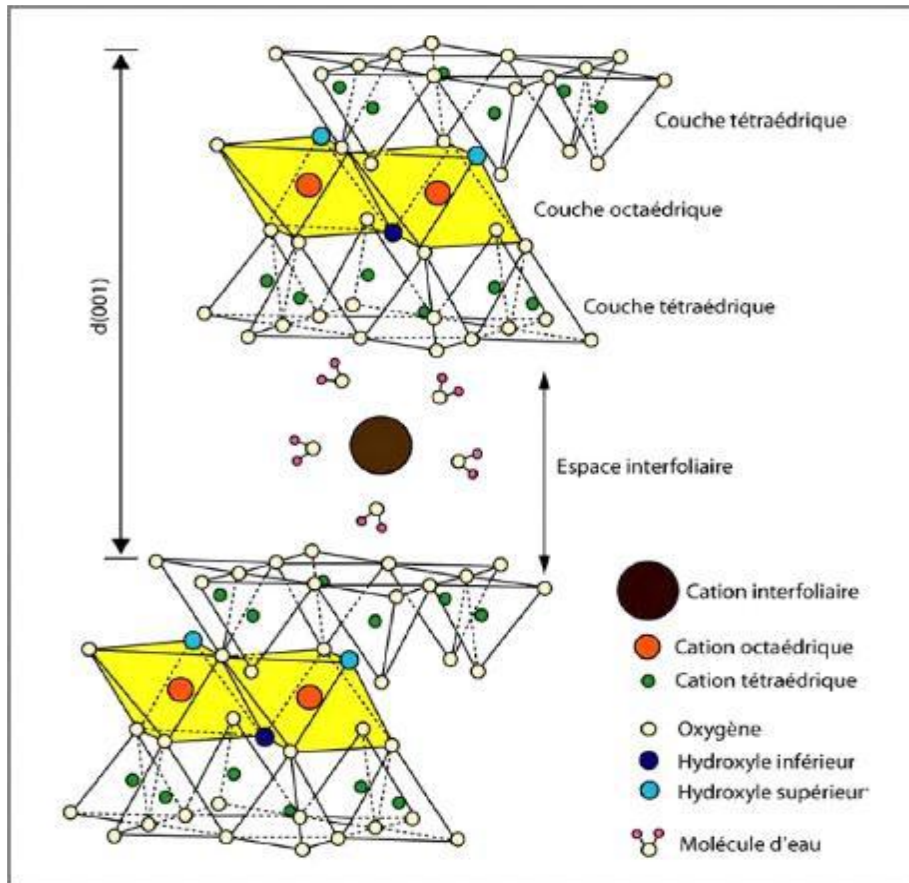


Figure 0-2 Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [29]

III.6.2. Structure multi-échelle de l'argile montmorillonite

Les montmorillonites ont différentes représentations structurales par rapport à la méthode de mesure de leur échelle. Nous présentons dans cette partie différents caractères spécifiques structurales multi-échelle (1 nm le feuillet, 8-10 nm la particule primaire et 0.1-10 μm l'agrégat). La figure III.2 résume les différentes structures possibles.

Chapitre III Notions fondamentales sur les argiles

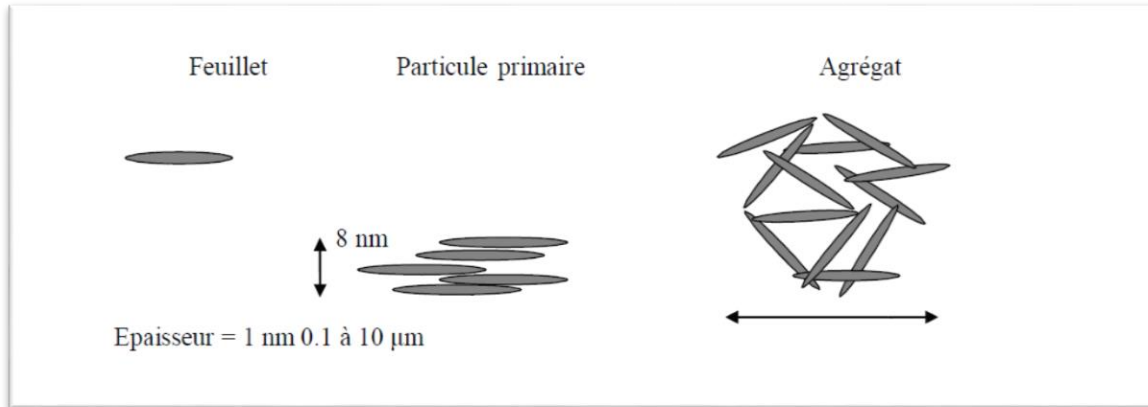


Figure 0-3 Structure multi-échelle de l'argile montmorillonite [30]

Le feuillet

Le feuillet consiste en la répétition de la maille cristalline dans les directions x et y. Sa forme est assimilable à une plaquette ou à un disque, il possède des dimensions latérales variables entre 400 et 700 nm et son épaisseur est proche du nanomètre. Ces dimensions anisotropes confèrent aux feuillets une surface spécifique de l'ordre de 600 à 800 m²/g. Les plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables [31].

La particule primaire ou tactile : est formée de 5 à 10 feuillets empilés les uns sur les autres et maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives de type Van Der Vals.

L'épaisseur de la particule primaire varie, généralement, de 8 à 10 micromètres [31].

L'agrégat : est un groupement de particules primaires orientées dans toutes les directions. La taille de l'agrégat varie de 0.1 à 10 microns.

III.6.3. Présentation de la bentonite de Maghnia

La présence de la bentonite dans la région de Maghnia, a été signalée pour la première fois en 1903. Les carrières de bentonite sont situées à 15Km environs au Nord Est de la ville de Maghnia dans l'Ouest d'Algérie. Elle est particulièrement utilisée pour la décoloration des huiles alimentaires et pour le traitement des liquides industriels contaminés par des métaux lourds. La bentonite de Maghnia est composée essentiellement de montmorillonite, dont celle de Hammam Bouhrara. C'est une bentonite sodique, de couleur blanche [32].

La bentonite de Maghnia caractérisée par une surface spécifique de 80 m² /g, un pH légèrement acide (6,2) et une composition diversifiée en oxydes avec la prédominance de SiO₂ et Al₂O₃ comme le montre le tableau suivant :

Chapitre III Notions fondamentales sur les argiles

	Surface spécifique (m ² /g)	PH	Cation échangeable (még/100g)			
			Ca ²⁺	Mg ⁺	Na ⁺	K ⁺
Bentonite Maghnia	80	6,2	30,6	12,8	86,2	9,5

Figure 0-4 Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Maghnia [33]

Chapitre III Notions fondamentales sur les argiles

Références Bibliographiques Chapitre III

- [1]: D. Grunberger, « Etude expérimentale de l'évolution des microstructures et des propriétés physiques et mécaniques des argiles au cours de la compaction », Thèse Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, (1995).
- [2] : S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau ; « Structure et propriétés physicochimique Minéralogie des argiles », 2ème Edition, Masson, Paris (1982).
- [3] : Omar Bouras, Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophile : synthèse et caractérisation, thèse doctorat, université de Limoges (2003).
- [4] : D. Haffad, « Valorisation des bentonites Algériennes : Application au raffinage du sucre roux », Thèse de Magister, Université de Sidi Bel Abbes (1990).
- [5] : Encyclopédie Universalis France S.A, (1995).
- [6]: C. Been, F.D, Zahoor, J. Madegova, P .Komadel, J .Phys.chem; 101, 5324, (1997).
- [7]: M. Belbachir, A. Bensaoula; US Patent, Houston N°6696601, (2000).
- [8]: E.G.Paradas;E.V.Sanchez,F.R.Bueno, A.V.GarciaetA.G.Rodriguez, J.Chem. Tech Biothechnol 25,21,(1991).
- [9]: M.K.Prabhakaran.Pragitha, P.pushpalettha, preparation of solid acid catalyst from modified kaolinite and its characterization and catalytic activity, Indian journal of chemical technologie.24 □2017□□637-643
- [10] : A.Vatan, OPHRYS. Manuel de sédimentologie. Paris. Vol 1. ISBN 9782710800736. □2000□1.
- [11]: Eslinger E., Peaver D., Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short Course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, 1988.
- [12]: Weaver C. E., Clay muds and shales, Developments in sedimentology 44, New York, Elsevier, 1989.
- [13] : L. Le Pluart, « Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux », Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002).
- [14] : A.Benchabane, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères, Thèse de doctorat Université Louis Pasteur–Strasbourg I,France. □2006□.

Chapitre III Notions fondamentales sur les argiles

- [15] : Charradi Khaled. Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires. Université de GRENOBLE, 2010.
- [16] : AMIROUCHE Leila. Etude de pouvoir de sorption du cuivre II, du zinc II et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-onde. Université de Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU, 2011.
- [17]:Theng, B. K. G. Elsevier, p. 362 (1979).
- [18] : DROUIN Sylvain. Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la matière Organique pétrolière. Université D'ORLEANS. P .24-25-26, 2007.
- [19] : CHICHOUCHE HaminaMakhloufi. Influence de l'ajout pouzzolanique (argile cuite) sur les caractéristiques physico-chimiques des ciments. Université de Mohamed Boudiaf de M'SILA, 2006.
- [20] : Marchal R., Barret J, Maujean A., Relation entre les caractéristiques physico-chimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption, Journal. Int. Sci. Vigne et du Vin, 1995
- [21] : H.Safia, Organo-modification d'une bentonite par des liquides ioniques, étude par spectroscopie infrarouge et diélectrique These de doctorat. Université de Saida ,2017.
- [22] : Gherardi.b. Organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse de doctorat, université d'Orléans, 199
- [23] : MOUSSAOUI. Z. Intercalation de dendromères à travers la bentonite sodique. Mémoire de fin d'étude, 2012.
- [24] : S.Serir, Préparation et Caractérisation des ox et nioxydes supportés sur la bentonite intercalée au fer application à l'époxydation du cyclohexène, thèse de doctorat université de Tlemcen. □2015□.
- [25] : E.Tombàcz, Z.Libor,E. Illés, A.Majzik, E.Klumpp, OrganicGeochemistry. 35□2004□□25.
- [26] :R.Maurel, M. Granlier, ActualitéChimique. 1□1973□
- [27]: M.M. Mortland, K.V .Raman, surface acidity of smectites in relation to hydration exchangeable cation andstructure, Clay and Clay Minerals. 16□1968□393-398.
- [28] : Mr BelyouciOusama , thèse de doctorat , Le charbon actif magnétique et la bentonite magnétique dans la rétention du Praseodymium et du cadmium. Optimisation des procédés, universiteabou-bekrbelkaid – tlemcen 2017
- [29] : Gautier. M. Interactions entre argile ammonium et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2008.

Chapitre III Notions fondamentales sur les argiles

[30] : Lepluard. L..Nanocompositesepoxy/amine/ montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2002.

[31] : Judith HenaoValencia.L. Etude des bases moléculaires de l'agrégation des sols par des exopolysaccharides bactériens, thèse de doctorat de l'université de Joseph Fourier, Grenoble1, 2008.

[32] : A. Bouras, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2003).

[33]: W. Xie, Z. Gao, K. Liu, W. Pan. R. Vaia, D. Hunter, A. Singh, Ther. Acta, 368 (2001) 339-450.

Chapitre IV Matériaux et les techniques expérimentaux

IV.1. Produit utilisés

IV.1.1. L'argile

L'argile qui a été utilisée dans tous nos expériences, est la Bentonite. Elle provient du gisement de Roussel de Maghnia daïra dans la wilaya de Tlemcen dans l'ouest Algérien. Sa structure particulière et son exploitation peu onéreuse, lui confèrent certaines propriétés ; d'échange ionique et de gonflement mais aussi une grande capacité d'adsorption, qui l'a distingué des autres minéraux argileux.



Figure 0-1 L'argile verte concassée

IV.1.2. Le monomère

Le monomère utilisé est le styrène fabriqué par la société Américaine(Aldrich) dont la formule chimique brute est C_8H_8 avec plus de 99% de pureté dont la masse volumique et $0,906g/ml$ à température $25^\circ C$ est incorporer une certaine proportion d'un inhibiteur de polymérisation qui est un phénol (alcool aromatique) plus précisément 4-tertbutylcatéchol dont la structure est représenté ci-dessous :

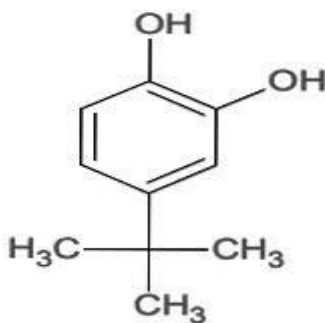


Figure 0-2 Structure chimique de l'inhibiteur

Chapitre IV Matériaux et les techniques expérimentaux

IV.1.3. Le peroxyde de purification

Le peroxyde qui a été utilisé dans l'étape de purification est le peroxyde d'hydrogène dont le nom commercial est l'eau oxygénée et dont la formule chimique brute est H_2O_2 et avec une densité de 1,11 et une masse molaire de 34g/mol. Ce dernier a été utilisé avec de faibles proportions dans le but de débarrasser l'argile de ces impuretés en l'occurrence la matière organique.

IV.1.4. Le peroxyde de polymérisation

C'est un peroxyde organique dont le nom est peroxyde de bis (1-phényl-1-méthyléthyl) d'après la nomenclature universelle de l'UICPA et dont le nom trivial est dicumyle de peroxyde et connue sous l'abréviation de (DCP) fournie par la société Sigma Aldrich et dont la formule chimique brute est $C_{18}H_{22}O_2$, le dicumyle de peroxyde sous l'action de la chaleur s'active à 135°C et ayant plusieurs mécanismes de décomposition.

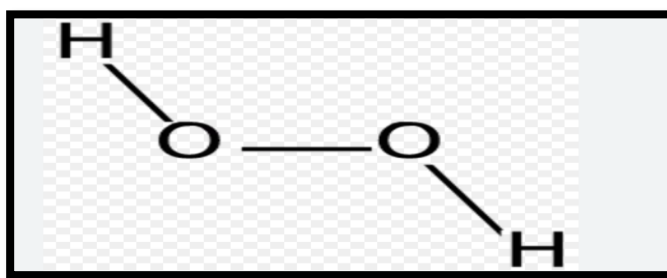


Figure 0-3 Structure chimique de peroxyde

IV.1.5. L'acétone

Connu sous le nom de propa-1-one fabriqué par la société CHEM_LAB dont la formule chimique brute est C_3H_6O et de masse molaire 58,0791g/mol, ce dernier a été lui aussi utilisé dans le nettoyage des verreries car il représente un solvant adéquat pour le polystyrène.

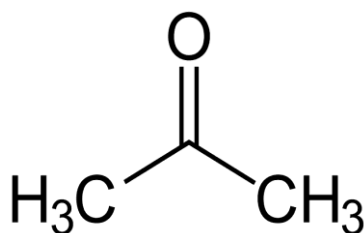


Figure 0-4 Structure chimique de l'acétone

Chapitre IV Matériaux et les techniques expérimentaux

IV.1.6. Le chlorure de sodium NaOH

Il présente sous un aspect de cristaux blanc avec une masse molaire de g/mol, ce dernier a été utilisé dans l'échange cationique de la montmorillonite purifiée et pour obtenir ainsi une montmorillonite sodique.

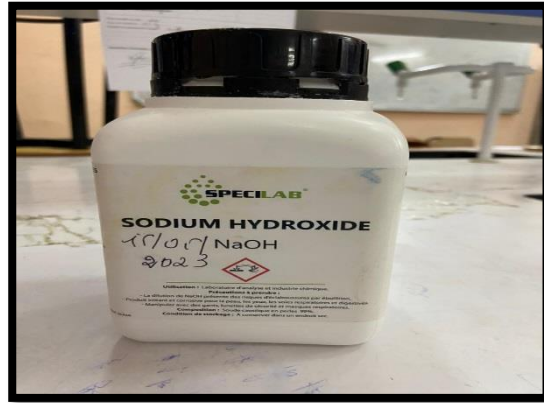


Figure 0-5 Flacon du l'hydroxyde de sodium NaOH

IV.2. Le mode opératoire

Pour aboutir à notre résultat qui est celui de la préparation des nanocomposites (PS/argile) par polymérisation in-situ nous devons traiter l'argile selon les étapes suivantes :

- Broyage de la bentonite
- Tamisage de la bentonite
- Purification de la bentonite
- Echange cationique
- Lavage, rinçage, séchage, broyage
- Polymérisation in-situ

IV.2.1. Broyage de l'argile

La bentonite est extraite du minerai de Maghnia sous forme de petits blocs de diamètre moyen de 1 à 10cm du point de vue pratique il est primordial de la faire broyer à l'aide d'un broyeur afin de réduire sa granulométrie, autrement dit la transformer en poudre très fine ayant un diamètre compris entre 60-90 μ m pour mieux la travailler [1].

Chapitre IV Matériaux et les techniques expérimentaux



Figure 0-6 Broyage de l'argile

IV.2.2. Tamisage de l'argile

Après avoir effectué le broyage de notre argile il nécessaire de tamiser on l'a faisant passé dans un tamis dans le but de récupérer les particules qui ont tous la même granulométrie et récupérer donc une poudre homogène et de se débarrasser des grosses particules retenues par le tamis et qui ont été mal broyer.

IV.2.3. Purification de l'argile

L'objectif de la purification est d'obtenir une bentonite naturelle dépourvue de toutes les impuretés et phase cristalline quelle contient (quartz ; feldspath, calcite ,matière organique) pour cela nous prenons 30g notre argile après l'avoir pesé dans une balance électronique fabriqué par le groupe japonais SHMADZU AUW2200 (voire la figure IV.7) qu'on l'introduit dans bécher de 1l ,ensuite on lui additionne 30 ml d'eau oxygéné et puis on complète avec de l'eau distillé jusqu'à ce que attint la graduation de 1000ml. Enfin on met le bécher dans un agitateur a champ magnétique de type SCIOLOGEX MS-LH5 et laisse sous agitation durant 3h, on répète la même opération Cinq fois afin de traiter tous la quantité d'argile qu'on a.



Figure 0-7 Agitateur à champ Magnétique

Chapitre IV Matériaux et les techniques expérimentaux

Après avoir récupéré chaque béccher on les mets dans des éprouvettes de 1l et on les laisse durant un temps assez important afin qu'elles puissent décanter ; après un certain temps nécessaire pour que la décantation s'effectue on constate l'apparition de trois phases la première phase qui se trouve en bas de l'éprouvette contient de l'argile contenant quelque impuretés, la deuxième phase et qui est la phase qui se trouve au milieu de l'éprouvette comprend des particule d'argile purifié en suspension dans l'eau ,et la troisième phase contient de l'eau dépourvue d'argile (voir figure 4.8)



Figure 0-8 La séparation de phase dans l'étape de purification

On laisse les bécchers et les éprouvettes décanter pendant 24h après leur décantation on sépare l'eau d'argile et on récupère notre argile purifiée. L'argile ainsi récupéré est séché dans une étuve sous $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24h. L'ensemble de toutes ces opérations du traitement préliminaire de l'argile sont récapitulés dans le schéma ci-dessous :

Chapitre IV Matériaux et les techniques expérimentaux

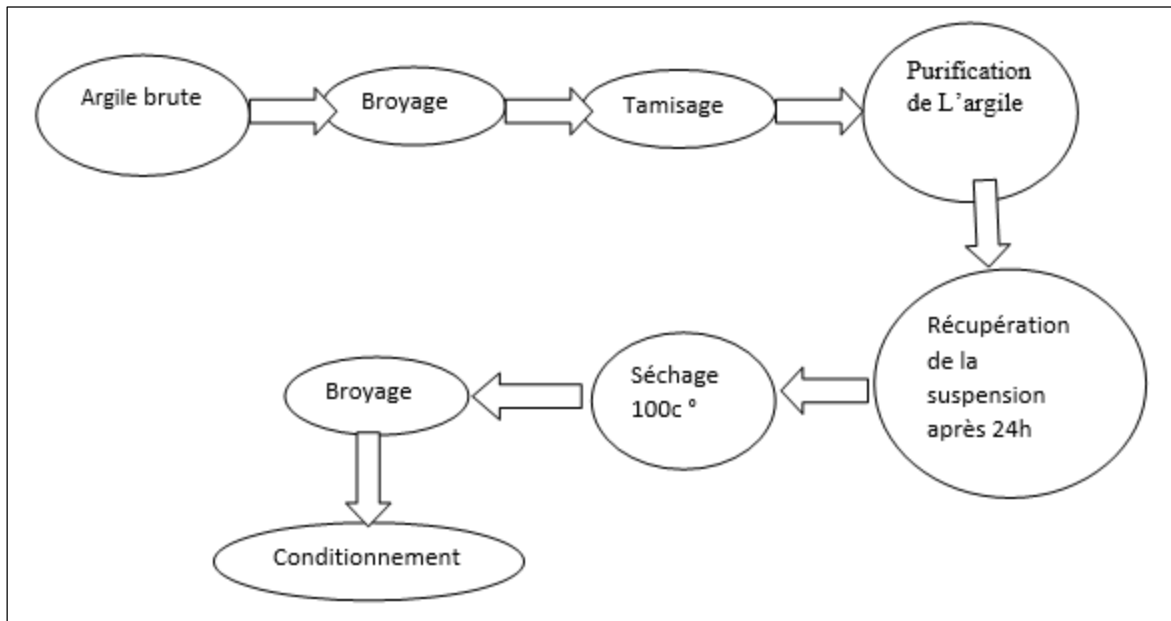


Figure 0-9 Schéma du traitement préliminaire de l'argile

IV.2.4. Préparation de la Montmorillonite sodique

Pour obtenir une montmorillonite sodique noté (Mnt -Na) nous devons préparer une solution NaCl une fois molaire qui on lui ajoute 30g de montmorillonite purifié, on laisse le mélange sous agitation durant 48h.

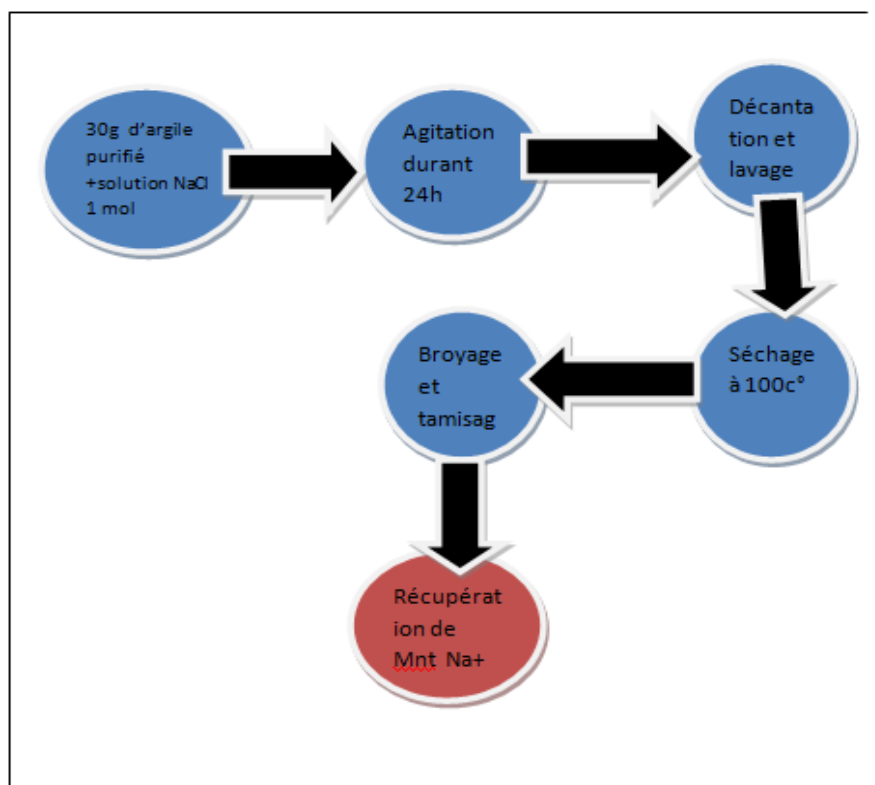


Figure 0-10 Schéma récapitulatif du traitement sodique de l'argile

Chapitre IV Matériaux et les techniques expérimentaux

IV.2.5. Lavage, rinçage et séchage de l'argile

Après la décantation de la montmorillonite sodique, il est nécessaire d'éliminer définitivement tous les ions chlorures Cl^- qui se trouve dans la partie supérieur de bécher sous forme d'un précipité KCl ayant une couleur blanche on faisant subir à notre montmorillonite une série de lavage intensif qui va de 6 à 7 lavages ; pour cela nous devant tout d'abord verser le surnagent du bécher qui c'est décanter dans l'étape précédente et puis complète le bécher avec de l'eau distillé jusqu'à ce que on atteint la graduation 1000ml. On met le tout sous agitation durant 15 minutes après arrêt totale de l'agitation on laisse le bécher se décanté durant un quart d'heure et on recommence la même opération qu'auparavant jusqu'à ce qu'on réalise 7 lavages d'affiler.

Afin d'être sûre que la quantité de chlore a était totalement éliminer on vérifie avec un indicateur et qui est nitrate d'argent (Ag NO_3). En l'ajoutant a un petit volume du surnagent. Dans le cas contraire on constate la formation d'un précipité qui a une apparence blanche et quinoircit après l'avoir exposé à la lumière du jour. Le précipité ainsi formé est un halogénure d'argent et qui est le chlorure d'argent (Ag Cl).

IV.2.6. Elaboration des nanocomposites (PS/argile) par polymérisation In-Situ

Pour réaliser la synthèse du polystyrène, on prélève 10ml du monomère styrène et on le met dans un bécher adéquat, (il est primordial de travaille sous la haute, afin d'éviter l'inhalation des vapeurs de styrène qui peuvent s'avérer dangereuse pour la santé), ce volume sera mis dans un ballon de 250ml on additionne au monomère une faible proportion du peroxyde de l'ordre de 0.5. On attache ensuite le ballon à un réfrigérant dont le rôle est de refroidir l'ensemble du dispositif de la température élevée de la réaction de polymérisation qui s'effectue à 135°C et on l'occurrence de condenser les vapeurs du monomère qui s'évaporent durant la réaction, et cela en faisant circuler de l'eau du robinet à température ambiante entre les parois du réfrigérant. Le ballon est immergé dans un bain d'huile chauffé à 80°C par une plaque chauffante placé en-dessous du dispositif (voir figure IV.11), le milieu réactionnel est agité pendant 1h de temps (temps nécessaire pour que la réaction s'effectue). Durant le déroulement de la réaction on constate que la viscosité du milieu réactionnel augmente avec le temps cela veut dire que la réaction de polymérisation s'est réellement passée. Enfin on récupère notre polystyrène du ballon et on le met dans un cristallisoir contenant de l'éthanol

Chapitre IV Matériaux et les techniques expérimentaux

afin d'éliminer les traces de monomère non réagit et on met notre polymère ainsi dépourvue de son monomère dans un bistré et le laisse à l'aire pour séché de son monomère

Afin de synthétiser notre matériaux nanocomposites nous avons utilisé la méthode de la polymérisation in-situ on a donc met dans un ballon 10ml du monomère styrène et on lui ajoute 5 g de montmorillonite (Argile purifié), cette formulation sera agitée durant 30 min cela représente le temps nécessaire pour que le styrène s'intercale entre l'espace interfolier des feuillets de la montmorillonite.

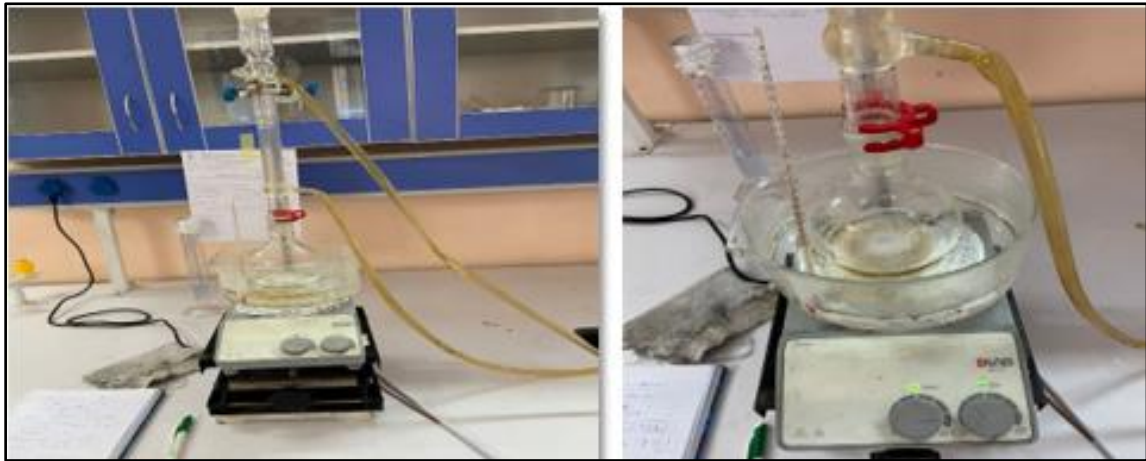


Figure 0-11 Le dispositif utilisé pour la réaction de polymérisation

Après cela on ajoute au mélange 0.5g de peroxyde et on fait augmenté la température jusqu'à 80°C toute en gardant le même dispositif qui a était utilisé durant la synthèse du polystyrène vierge. Après un heur de temps on peut récupère notre nonocomposites on le fait séché pour le récupéré à son état solide et on répète la même opération avec les autres échantillons de la montmorillonite. Le schéma récapitulatif de cette méthode est représenté dans (figure 4.12).

Chapitre IV Matériaux et les techniques expérimentaux

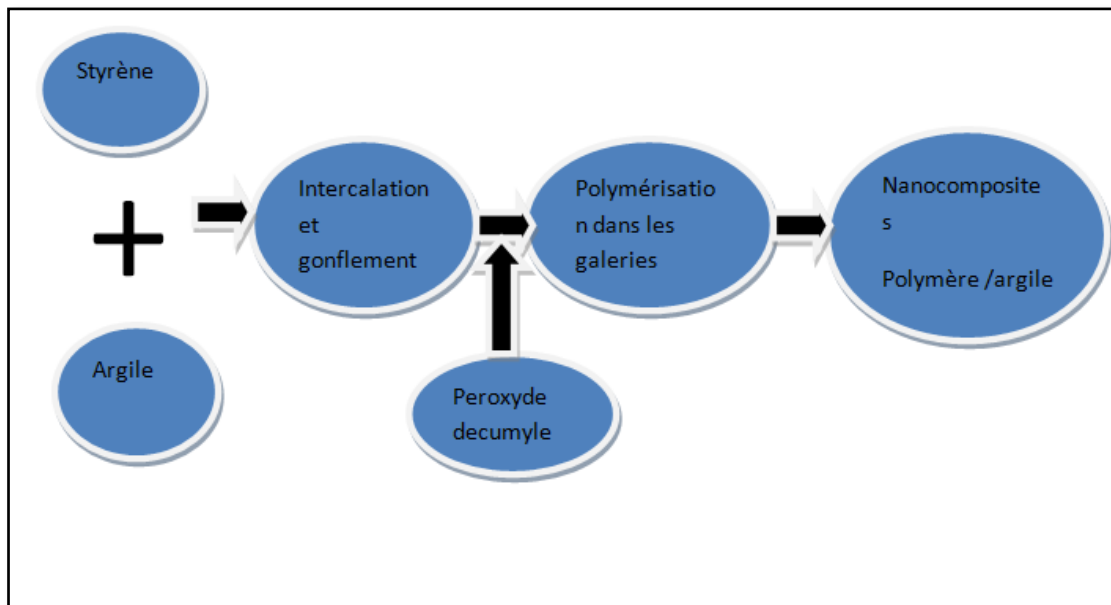


Figure 0-12 Schéma récapitulatif de la méthode d'élaboration des nanocomposites

IV.3. Les techniques de caractérisation

IV.3.1. Caractérisation de la bentonite brute et traité

IV.3.1.1. Spectrométrie infrarouge a transformé de fourrier (IRTF)

La caractérisation par spectroscopie infrarouge IRTF de nos échantillons de la bentonite brute et traité ont été réalisés au niveau du laboratoire de génie des polymères de l'université de Ferhat Abbas de Sétif à l'aide d'un spectromètre de type NICOLET IS10. Le spectromètre infra rouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules. Son principe est basé sur l'irradiation des molécules par des ondes électromagnétiques dans le domaine de l'infrarouge et d'étudier par la suite les vibrations des molécules qui en résultent.

Protocole expérimentale

Les trois échantillons d'argile à savoir l'argile brute, sodique, et purifiée, ils ont été conditionnés sous forme d'une dispersion dans une pastille KBr de 1mg à l'aide d'une presse adéquate. A partir du logiciel de l'appareil on a pu tracer les spectrographes des échantillons d'argile dans un intervalle de nombre d'onde compris entre (4000 - 400 cm⁻¹).

Chapitre IV Matériaux et les techniques expérimentaux

IV.3.1.2. Fluorescence des Rayons X (FRX)

Nous avons déterminé la composition chimique de nos échantillons de montmorillonite au laboratoire centrale du groupe industriel des ciments d'Algérie à l'aide d'un spectromètre à fluorescence X à dispersion de longueur d'onde SRS 3400 Séquentiel 7KP1025. Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayon X, c'est la fluorescence X, ou émission secondaire des rayons X les spectres 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.

Protocole Expérimentale

Les trois échantillons de montmorillonite doivent être sécher dans une étuve à 120°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant, puis on prend 1,5 gr de bentonite.

Après on a fait écraser l'argile jusqu'à ce dernier devenu à une étape très fine Enfin on fait passer nos échantillons à l'analyse FRX.

IV.3.1.4. Le Taux de gonflement

La détermination du taux de gonflement a été réalisé lui aussi au niveau du laboratoire 4.

Protocole expérimentale

On met dans une éprouvette de 100ml un volume de 10ml de chaque échantillon d'argile (chaque échantillon d'une éprouvette sépare) et on le note V1 de chaque échantillon d'argile et puis on complète avec de l'eau distillé jusqu'à 100ml on laisse les touts pendant 48h et puis on note les volumes de gonflement V2 enfin on calcule le taux de gonflement selon la relation suivante :

$$IG = \frac{(V2-V1)}{V1} \times 100 \quad \text{Eq}$$

IV.3.1.5. Le potentiel d'hydrogène(PH)

La détermination du PH a été au niveau du laboratoire 4 à l'aide d'un PH mètre de type PHS_3BW MICROPROCESSOR.

Chapitre IV Matériaux et les techniques expérimentaux

Protocole Expérimentale

On prend 5g de chaque échantillon d'argile et puis on l'ajoute dans une éprouvette remplie de 100ml d'eau distillé et on les agiter durant 15 min, après une heure de temps on lit la valeur du PH à l'aide d'un PH mètre munie de deux électrode qu'on l'introduit dans le surnageant de l'éprouvette.



Figure 0-13 PH mètre

IV.3.1.6. Diffraction des rayons X(DRX)

La diffraction des rayons X est la méthode la plus efficace et la plus simple pour caractériser rapidement un composé cristallisé. La structure cristalline d'un matériau se caractérise par une maille élémentaire donnant des familles de plans parallèles et équidistants, les plans réticulaires (dhkl). La distance entre les plans d'une même famille est appelée la distance inter réticulaire dhkl. Les distances de chaque famille de plans (dhkl) sont la signature d'une phase et elles peuvent être mesurées par diffraction de rayon X.

On a possédé la même méthode d'analyse pour les échantillons des nanocomposites lorsqu'un faisceau parallèle de rayon X monochromatique arrive en incidence θ sur les plans cristallins, il est diffracté par une famille de plans réticulaires lorsque la condition de Bragg est réalisée.

Relation de Bragg : $2 dhkl \sin\theta = n\lambda$

dhkl : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques,

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X

θ : angle de Bragg.

Chapitre IV Matériaux et les techniques expérimentaux

n : ordre de réflexion (nom breentier) dans la famille de plans parallèles

IV.3.2. Caractérisation du polystyrène et des nanocomposites

IV.3.2.1. L'infra Rouge a Transformé de Fourier (IRTF)

La caractérisation par spectroscopie infrarouge IRTE de nos échantillons (styrène, les films de polystyrène) ont été réalisés au niveau du laboratoire de Recherche Scientifique au sein de l'université de 20 août 1955 Skikda à l'aide d'un spectromètre de type NICOLET Is10, et au sein du laboratoire de génie des polymères de l'université de Ferhat Abbas de Sétif.

Protocole Expérimentale

Les films de polystyrène vierge, et de nanocomposite brute, sodique et le styrène ils sont été directement introduit dans un porte échantillon adéquat. Le spectromètre est relié à un ordinateur qui munie d'un logiciel qui nous a permis de tracer les spectrographes comportant des pics caractéristiques de nos échantillons sur les axes de l'absorbance (%) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) qui comprise dans un intervalle allant de 400, 4000 cm^{-1} .

IV.3.2.2. Densité

Elle est mesurée à l'aide d'un pycnomètre à bouchon capillaire de type BLAUBRAND ISO3507. Il est généralement composé de deux éléments en verre s'assemblant précisément par :

Joint en verre rodé, le premier élément est une fiole d'une capacité de 50ml et le deuxième élément est un bouchon percé d'un tube très fin (capillaire). Il suffit de peser au moyen d'une balance de précision le pycnomètre rempli d'eau et le pycnomètre contenant notre échantillon pour déterminer par calcul la densité.

Protocole Expérimentale

On remplit la fiole du pycnomètre d'eau et puis on ajuste le bouchon capillaire, un certain volume d'eau va déborder à travers le tube capillaire qu'on essuie, on pèse le pycnomètre rempli et on note cette masse m_1 . Ensuite on pèse un morceau de petite dimension de notre échantillon et on note cette masse m_2 . Puis on introduit le petit morceau dans la fiole on ajuste ensuite le bouchon et on essuie l'excès d'eau qui déborde, on pèse une nouvelle fois le pycnomètre contenant notre échantillon et on note cette masse m_3 . Enfin on calcule la densité partir de la formule suivante :

Chapitre IV Matériaux et les techniques expérimentaux

$$d = \frac{m_2}{(m_1 + m_2) - m_3} * d(\text{eau})$$

m1 : la masse du pycnomètre rempli d'eau.

m2 : la masse de l'échantillon.

m3 : la masse du pycnomètre rempli d'eau avec l'échantillon.

Chapitre IV Matériaux et les techniques expérimentaux

Références Bibliographiques Chapitre IV

[1] BOULAHDID Mehdi, GANOUCHE Omar "L'effet de type d'argile et leur mode de traitement sur les performances de polystyrène" page 46 :54.2019.

[2] BOUDILMI Aissa, "Contribution à la caractérisation des revêtements et des matériaux stratifiés par micro dureté et tenue à l'usure",2017.

Chapitre V Résultats et discussion

Nous présentons dans ce chapitre les résultats ainsi que leurs interprétations, après avoir réalisé les différents essais dans la partie expérimentale sur le polystyrène /l'argile, ce chapitre est composé on deux partie :

- L'argile
- Les nanocomposites

V.1. Partie I (L'argile)

V.1.1. Infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthodologie d'analyse largement utilisée dans les laboratoires de recherche académique et industrielle, dont le but est de comprendre la structure de molécules individuelles et la composition des mélanges moléculaires. Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire.

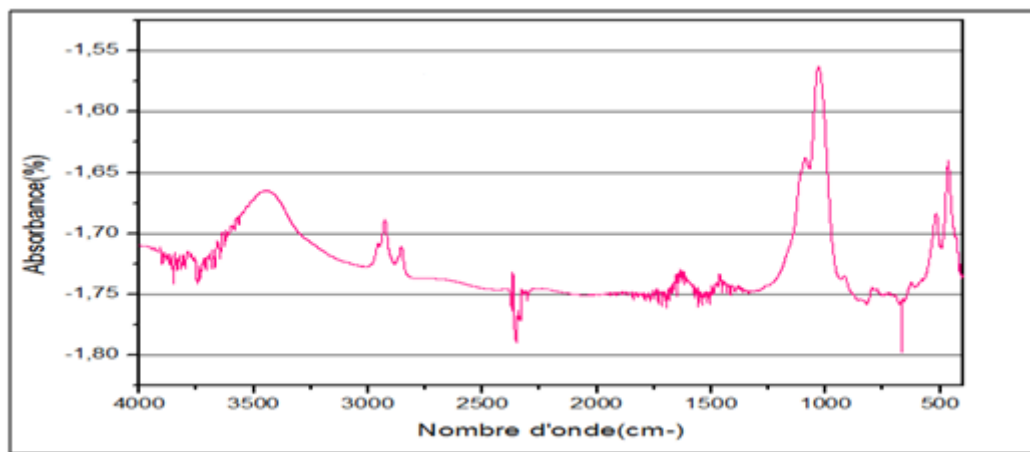


Figure 0-1 Spectre infrarouge de l'argile brut

Chapitre V Résultats et discussion

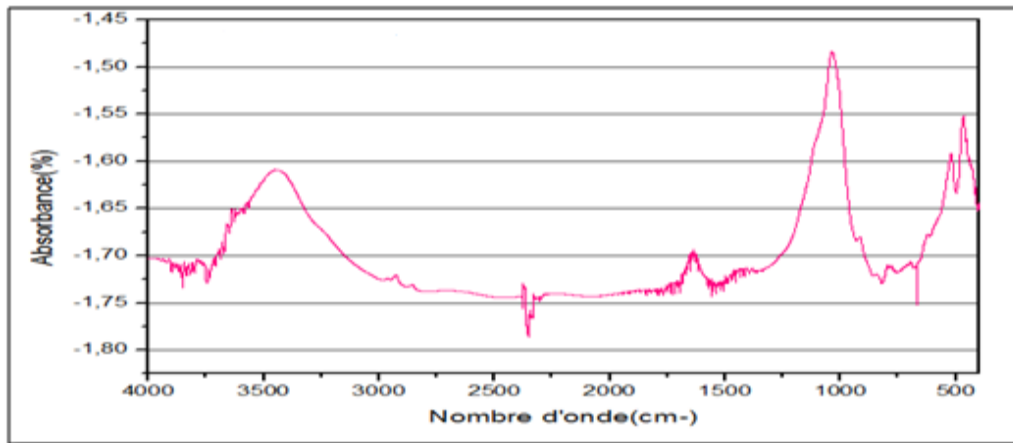


Figure 0-2 Spectre infrarouge de l'argile purifié

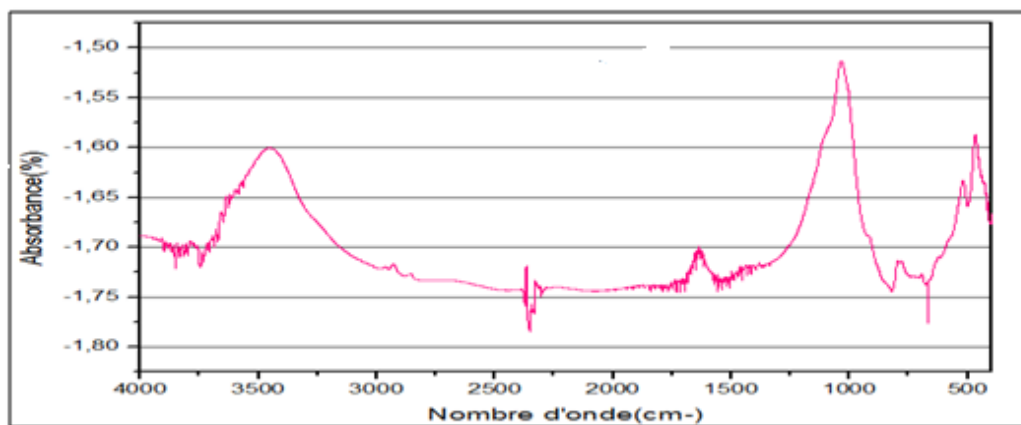


Figure 0-3 Spectre infrarouge de l'argile Sodique

-On observe pour les trois montmorillonites la présence d'un pic à 3451 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de valence des groupements (-OH) de l'eau de constitution qui se trouve dans le réseau cristallin.

-On observe aussi la présence d'un pic d'absorption à 1637 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de déformation des groupements (-OH) des molécules d'eau qui se trouve dans les galeries (l'espace interfoliaire).

-Le pic situé à 1035,5 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O qui se trouve dans la couche tétraédrique.

-Les pic situé à 520 cm^{-1} et 466 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation des liaisons Al-O et Si-O respectivement qui se trouvent dans la couche octaédrique ainsi que la couche tétraédrique.

Chapitre V Résultats et discussion

-On remarque aussi l'existence d'un faible pic qui se situe à 915 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de déformation des liaisons Al-O de la couche octaédrique.

V.1.2. Analyse de diffraction des rayons X(DRX)

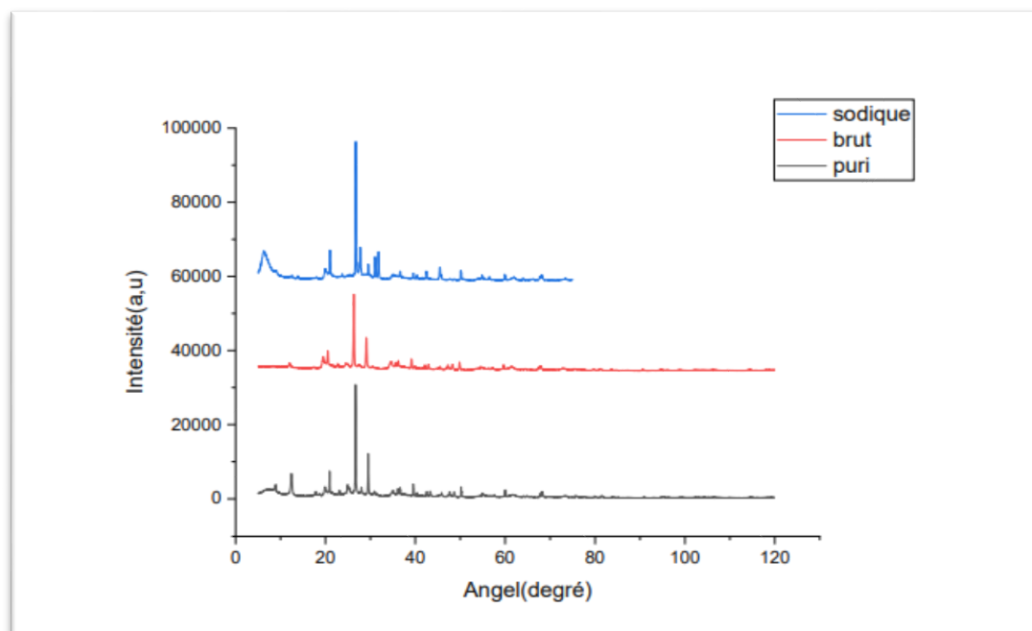


Figure 0-4 Spectre de diffraction des rayons X des argiles (brut, sodique, purifié)

La figure 5-4 représente la spectre de DRX des différentes argiles utilisées dans notre étude ; d'après la figure on remarque que l'argile purifiée présente des pics plus intenses par rapport à l'argile brute, ceci est dû à l'élimination de la matière organique et des impuretés, ce qui réduit la distance interfeuillet et par conséquent augmente la taille des cristaux.

Le processus d'échange cationique conduit à une diminution de la distance entre les feuillets,

Chapitre V Résultats et discussion

V.1.3. Fluorescence des Rayons X (FRX)

COMPOSANT ARGILE	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl ⁻
BRUTE (en%)	48.70	16.44	6.36	8.77	2.06	0.16	2.06	0.34	0.014
PURIFIÉ (en%)	49.61	17.06	6.51	7.71	2.01	0.09	2.21	0.34	0.014
SODIQUE (en%)	49.37	17.14	6.67	7.68	2.03	0.07	2.18	1.06	0.014

Tableau 0-1 Composition Chimique exprimé en pourcentage de la Bentonite Brute, purifié et sodique par FRX

- L'examen de ces résultats montre que, le pourcentage de la silice (SiO₂) et de l'alumine (Al₂O₃) sont les constituants les prédominants, par rapport aux autres oxydes métalliques et cela dans les trois types d'argile avec le pourcentage de la silice qui est supérieur à celui de l'alumine, cela prouve que notre renfort est effectivement un Phyllosilicate de type TOT.

-Néanmoins on remarque que le pourcentage de la silice (SiO₂) et de l'alumine Al₂O₃ augmente dans l'argile sodique ainsi que l'argile purifiée et ceci est dû à l'étape de purification qui a fait éliminer certaines phases cristallines telles que le quartz et .On remarque aussi une nette diminution d'autres oxydes tels que CaO et SO₃ en raison de l'étape de purification.

-On observe aussi l'augmentation de la quantité de Na ceci est due au l'échange cationique de l'argile.

Chapitre V Résultats et discussion

V.1.4. Le Taux de gonflement

ARGILE	Brute	Purifié	Sodique
IG %	70	50	40

Tableau 0-2 Le taux de gonflement des argiles

-D'après les résultats on observe que le taux de gonflement diminue avec l'étape de purification ceci du au l'élimination de les impuretés, et par conséquence réduite l'espace entre particules.

-Pour l'argile sodique la taille de sodium est inférieure de celle de Ca donc l'échange cationique va réduire l'espace entre les particules qui réduira le volume absorbé.

V.1.5. Le potentiel d'hydrogène(PH)

D'après le PH mètre on obtient les résultats suivants :

ARGILE	Brute	Purifié	Sodique
PH	6.99	7.56	8.35

Tableau 0-3 Les résultats de PH

-D'après le tableau V.3 le ph de l'argile sodique augmente par rapport au argile brut et purifié.

-Par contre l'augmentation de Ph dans l'argile sodique due au les échanges cationiques de l'argile par NaOH.

Chapitre V Résultats et discussion

V.2. Partie II Nanocomposites

V.2.1. La spectroscopie FTIR

Nanocomposites

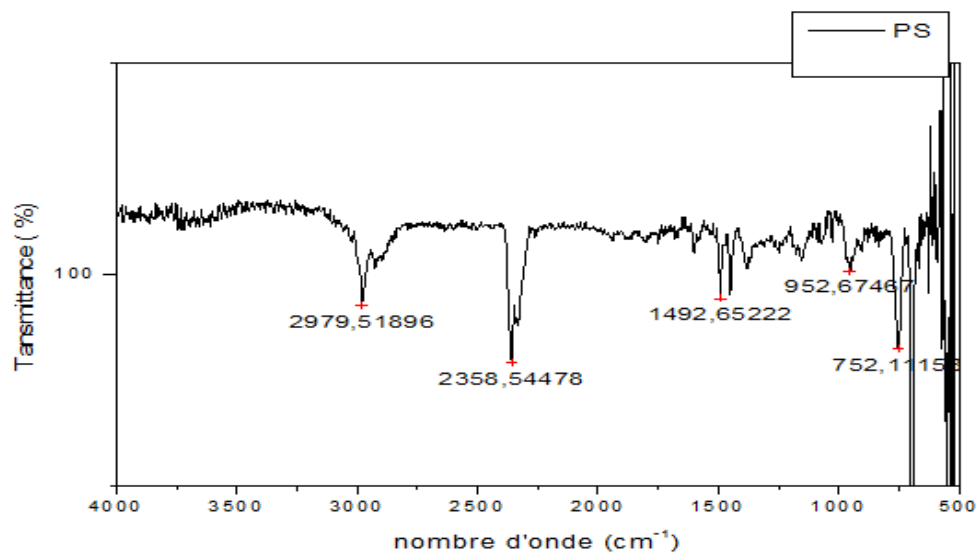


Figure 0-5 Spectre infrarouge de polystyrène

Bande et pic (cm-)	Groupement
2974	Vibration de valence asymétrique et symétrique respectivement de la liaison (-CH ₂ -)
1492 et 752 et 952	Vibration de déformation des groupements méthylènes (-CH ₂ -)

Tableau 0-4 Spectre IRTF du polystyrène

Chapitre V Résultats et discussion

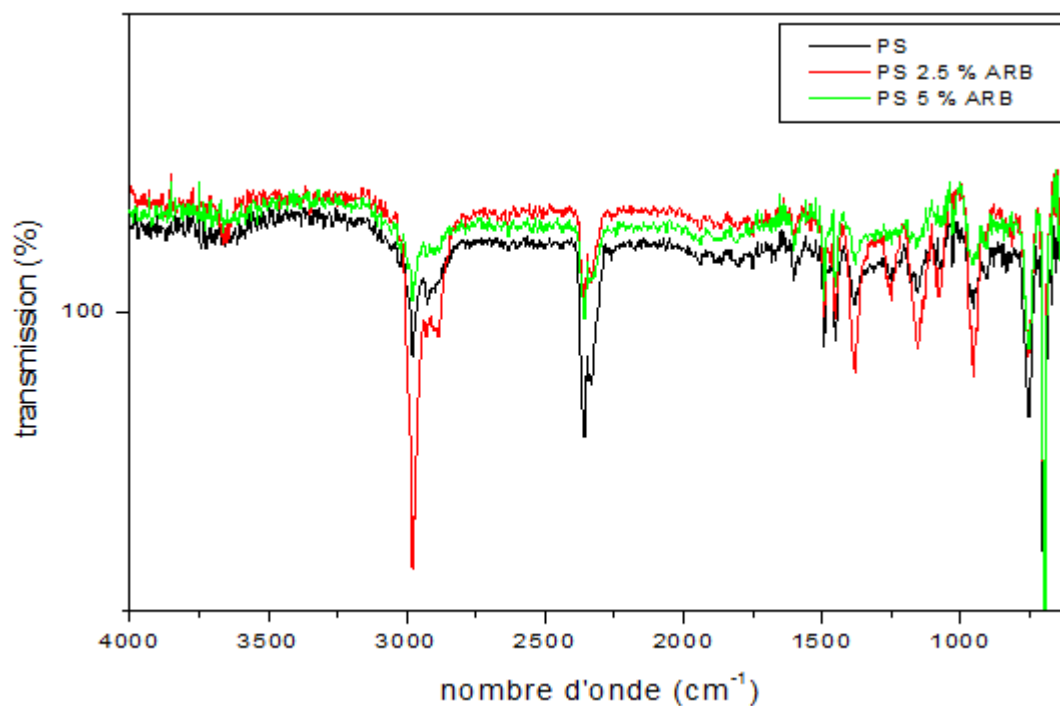


Figure 0-6 Spectre de comparaison de Ps avec les composites de 2,5 et 5% argile brute

-D'après le spectre de comparaison on observe que l'intensité des pics pour le PS/ 2.5 ARGB augmente par contre elle diminuée pour le PS/5ARGB cette augmentation due au la combinaison entre les pics de PS et les pics de vibration du groupement Si-O et Al-O de l'argile.

Chapitre V Résultats et discussion

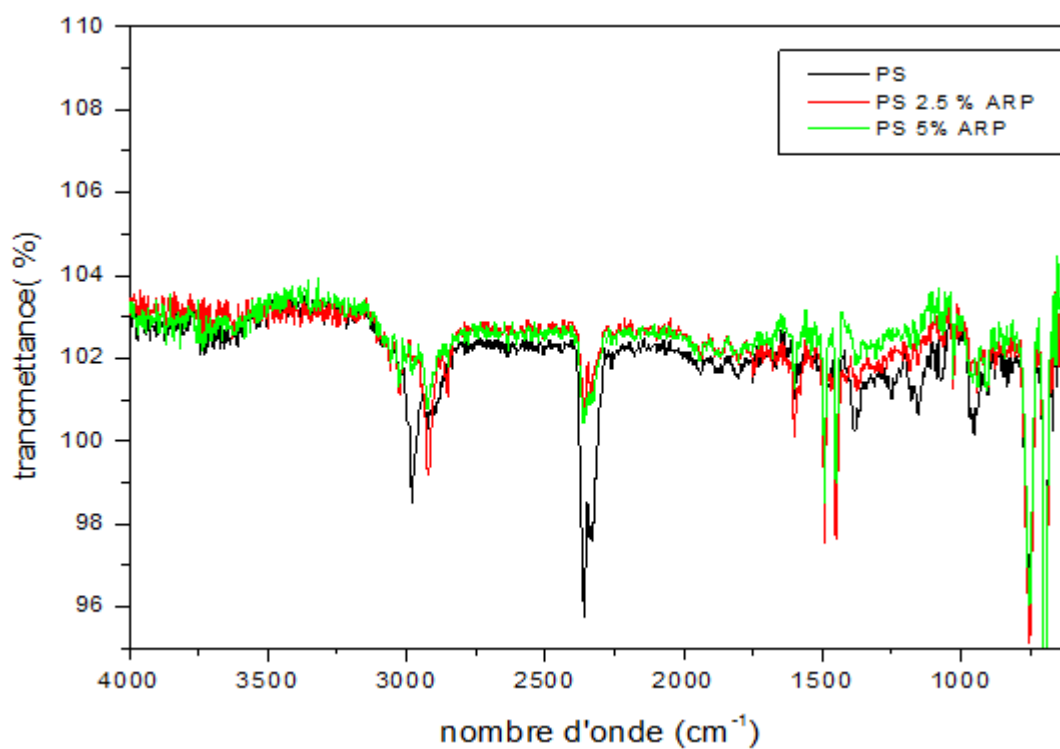


Figure 0-7 Spectre de comparaison de Ps avec les composites de 2,5 et 5 argile purifier

-D'après le spectre de comparaison de PS/ARP on remarque disparition des pics 1368. 1237 et 960 cm⁻¹.

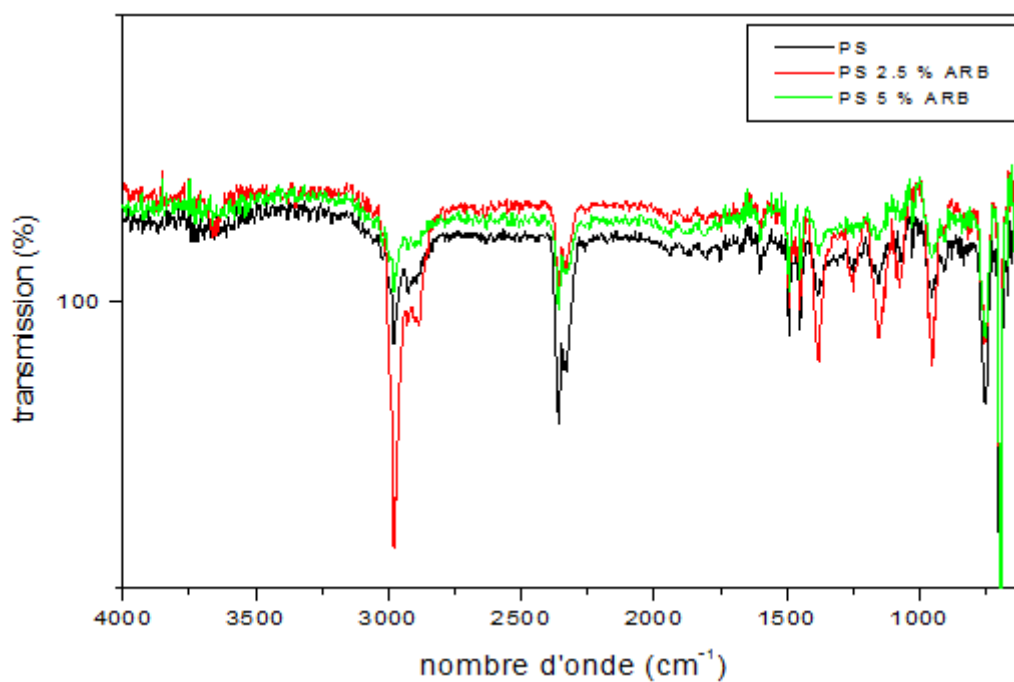


Figure 0-8 Spectre de comparaison de PS avec les composites de 2,5% et 5% argile sodique

Chapitre V Résultats et discussion

-Les observations pour PS/agile sodique PS: argile purifiées disparaissons des pics au 1368 1237 et 960 cm ceci due au les interactions entre argile et le C-H de polystyrène ce qui rend les liaisons indétectable

-La présence des pics propre au noyau aromatique et des groupements méthylène (-CH₂-) relatifs au polystyrène vierge et qui sont combiné aux pics de vibration de valence de la liaison Si-O et de vibration déformation des liaisons Si-O-Al et Si-O-Mg et qui sont propre a l'argile montmorillonite, montre bien que l'échantillon analysé est un composite homogène (Polymère/Argile), et que les deux phases en contact sont bien miscible. La forte intensité des pics du polystyrène par rapport aux pics de l'argile font preuve que le polystyrène est le constituant majoritaire donc représente la matrice et que l'argile montmorillonite est le renfort.

V.2.2. Diffractogrammes RX

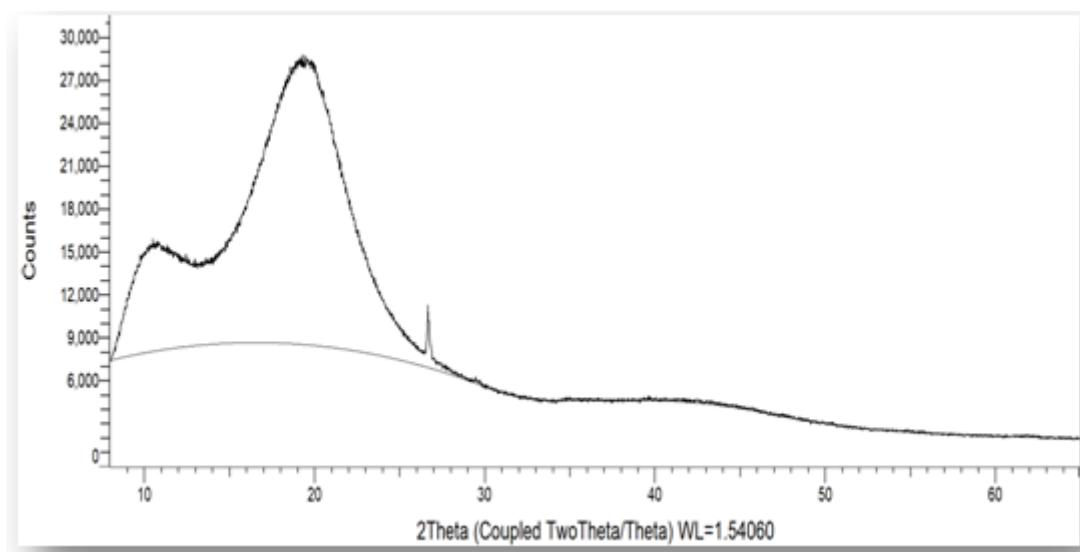


Figure 0-9 Diffractogrammes RX de 2.5% argile brute

Chapitre V Résultats et discussion

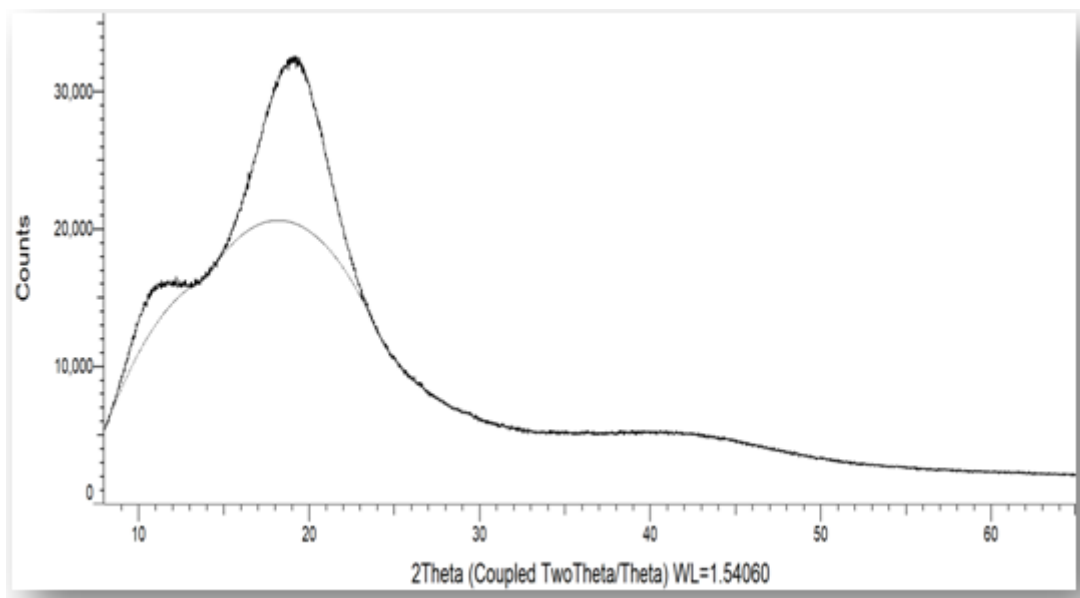


Figure 0-10 Diffractogrammes RX de 2.5% argile purifié

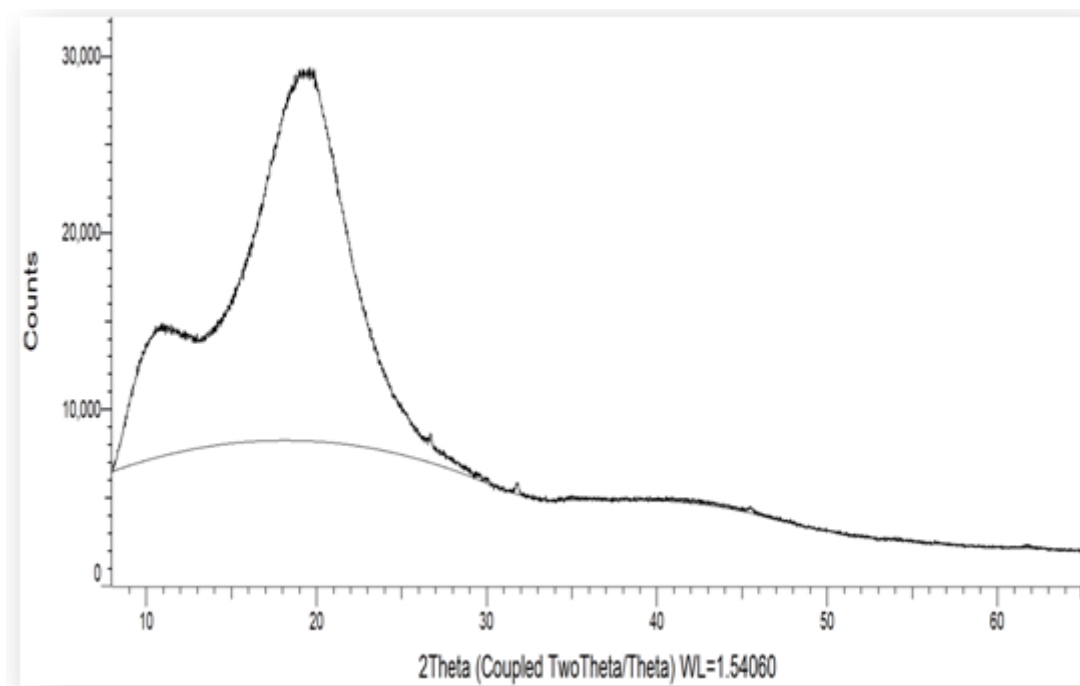


Figure 0-11 Diffractogrammes RX de 2.5% argile Na+

-D'après les spectres de DRX de PS 2.5% Argile brute, purifié et sodique dans les figures N° (V-16, V-17, V-18) on observe que le polystyrène amorphe on remarque que l'intensité de deux pics a 12 et 19 (2thea) diminué, ceci due au l'échange sodique de l'argile

Chapitre V Résultats et discussion

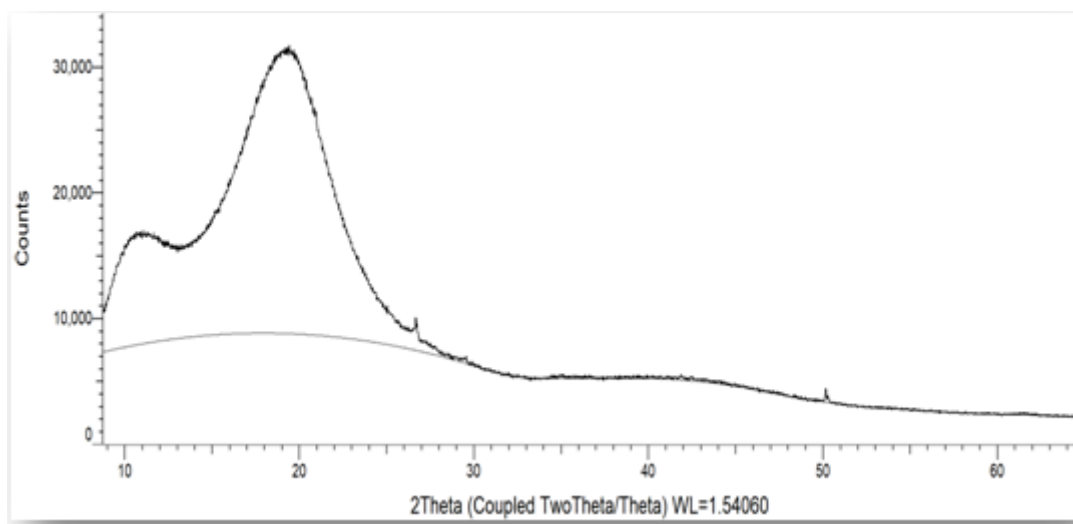


Figure 0-12 Diffractogrammes RX de l'argile 5 % purifier

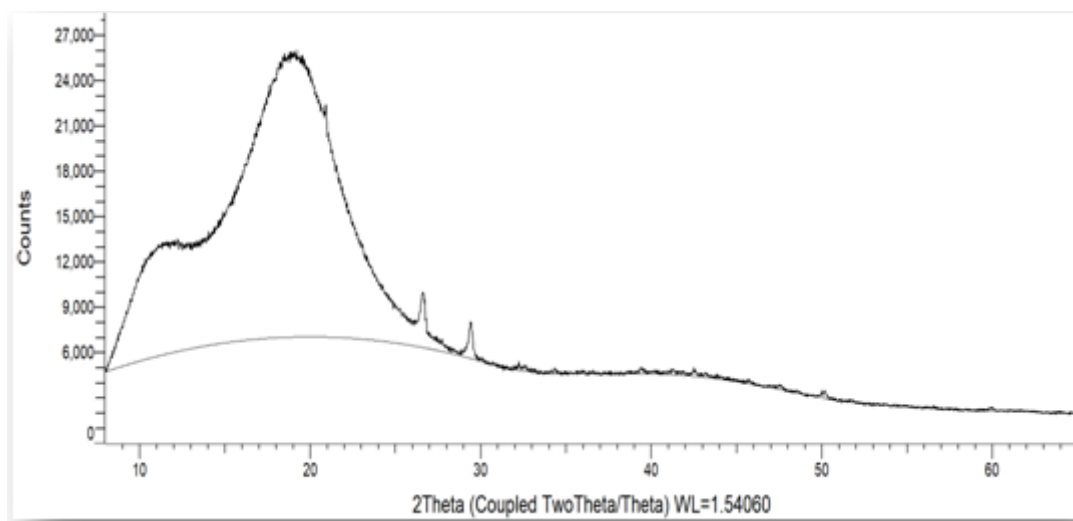


Figure 0-13 Diffractogrammes RX de l'argile 5 % Na⁺

-Pour 5% d'argile on observe que les pics a 19 et 12 (2thea) composite de l'argile purifié est inférieur de celle de composite de l'argile brute et que l'échange réduire l'intensité de deux a 12 et a 19 (2thea) donc on a dispersion de l'argile sodique dans le polystyrène.

On remarque aussi que l'intensité des pics pour 5% est inférieur au celle de 2.5% (pour les trois types d'argile).

Chapitre V Résultats et discussion

V.2.3. Densité

Échantillon	1 p	2p	3s	4s
Densité	0.56	1	1.9	1

Tableau 0-5 Les résultats de densité

-D'après les résultats de la densité en remarque que les composites à base de l'argile sodique augmente d'un part ceci est due l'étape de échange, cette dernier augmente les interactions interparticules, et d'autres part due au la densité de l'argile.

Conclusion générale

Ce travail nous a permis d'étudier la synthèse d'un composite à base de polystyrène et d'argile. Ces composites ont été synthétisés par voie chimique. Les différents échantillons ont été réalisés par polymérisation styrienne in-situ à l'aide d'un peroxyde.

La caractérisation de nos échantillons nous permet de conclure que :

- ✚ D'après les résultats de la caractérisation physico-chimique et spectroscopique de notre renfort (montmorillonite) nous pouvons dire que son traitement a été efficace.
- ✚ L'apparition des pics relatifs à la montmorillonite et celles qui sont relatif au polystyrène dans l'analyse Infra Rouge a Transformé de Fourier IRTF fait preuve qu'il y a une bonne homogénéité entre la matrice polystyrène et le renfort argile montmorillonite;
- ✚ Le processus d'échange cationique conduit à une diminution de la distance entre la feuille .Qu'il y a eu un échange ionique entre les ions de la montmorillonite brut et celle des cations Na^+ issue du sel NaCl ;
- ✚ L'addition de l'argile (soit brut, pur et sodique) n'affect pas le nombre des pics détecté par DRX.

Enfin ces résultats nous mène à dire que la technique de la polymérisation in-situ pourrait être une technique performante pour l'élaboration des nanocomposites à matrice polymère et à charge minérale et qui pourrais être extrapolé a une échelle industrielle afin de répondre aux exigences économique et pratique des matériaux polymères.

Pour une poursuite potentielle de ce travail on suggère :

- ❖ Mesurer la masse molaire moyenne \bar{M}_w du polystyrène synthétisé par un viscosimètre ;
- ❖ Effectué une analyse DSC/ATG afin de constaté les paramètres thermique.
- ❖ L'étude des propriétés rhéologiques en régime dynamique des composites (DMA).
- ❖ L'étude de la morphologie des matériaux par Microscope électronique a balayage (MEB).