

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université d'EL-Oued
Faculté des Sciences et de la Technologie



Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

En : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie Organique**

Par : **M^{elle}BOUTAINASOLTANI**

Intitulé

Synthèse et caractérisation de matériaux nanocomposites

nanocharge / méthacrylate par photopolymérisation

Soutenue publiquement le 20/06/2021, devant le jury composé de :

M^M.R.OUAHRANI	M.C. /B	Université d'EL-Oued	Président
M^S. BAYOU	M.C. /B	Université d'EL-Oued	Directeur de mémoire
M^M .DEHAMCHIA	M.C. /B	Université d'EL-Oued	Examineur

Année Universitaire 2020/2021

Dédicace

je dédie ce mémoire à :

Ma chère maman

Mes oncles

Ma sœur et mon frère

Ma famille

Mes copines

Mes amis de collègue

S.Boutaina

Remerciements

Avant tout, nous remercions le dieu qui nous a donné la patience, la vaillance et la force d'esprit afin de réaliser ce travail. Nous adressons nos premiers remerciements ;

A notre Directeur de mémoire :

*Monsieur le docteur **BAYOU Samir***

Nous exprimons notre profonde gratitude au Monsieur **Bayou Samir** docteur de l'université El' Oued pour avoir accepté de nous encadrer durant notre travail. Nous le remercions pour son enseignement, son support à chaque instant, ses précieux conseils et pour son aide, son suivi de ce travail . Merci encore pour ton disponibilité et tout ce que tu nous avons appris.

A notre Président du jury :

*Monsieur le docteur **OUAHRANI Mohamed Ridha***

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **Ouahrani Mohamed ridha**. Nous vous sommes très reconnaissants d'avoir accepté la présidence de notre jury de thème. Nous avons eu le plaisir de profiter de vos compétences et de votre enseignement.

A notre Examineur :

*Monsieur le docteur **DEHAMCHIA Mohamed***

Nous adressons également nos sincères remerciements au Monsieur **Dehamchia Mohamed** pour avoir accepté la discussion de cette recherche et l'avoir enrichie de conseils et d'instructions. Nous demandons à Dieu Tout-Puissant de le récompenser avec la meilleure récompense et d'en faire l'équilibre de ses bonnes actions.

Je remercie mes chères copines : **Saadia, Meriem, Zeineb, Fatouma, Fatma, Souaad, Rabiaa ,Nadjoua ,Souhaila ,safaa.**

Je remercie aussi les doctorants: **Afaf, Ishrak, Amina** pour leur aide et leurs conseils.

Nous tenons également à remercier tout particulièrement les laboratoires féminins de la Faculté des sciences exactes de l'Université Hamma Lakhdar : **Kenza, Karima, Hafidha, Mouna.**

S. Boutaina

Résumé

L'objectif de ce travail consiste, d'étudier la possibilité de synthétiser des matériaux nanocomposites de revêtement par une réaction photochimique. La formulation de nanocomposite comporte une matrice photoréticulable et un renfort. La matrice est composée d'oligomères de type méthacrylate et un système photoamorçant. Et le renfort utilisé pour renforcer le matériau est des argiles naturelles.

Dans un premier temps, Les argiles utilisées dans cette étude ont été modifiées. Cette modification consiste à remplacer les cations présents entre les feuillets de l'argile par des ions de type alkylammonium. La présence de sel d'ammonium dans les galeries d'argiles à été confirmé par FTIR et DRX.

Dans un deuxième temps, la spectroscopie FTIR/ATR a été appliquée pour étudier l'effet de la présence de l'argile minérale, qui dépend de la nature et de la concentration de celles-ci sur l'évolution du degré de polymérisation de la réaction de photopolymérisation.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة إمكانية تصنيع مركبات نانوية للطلاء بواسطة تفاعل كيميائي ضوئي. تشتمل تركيبة المركبات النانوية على مصفوفة قابلة للربط الضوئي ودعامة. تتكون المصفوفة من أوليغومرات من نوع ميثاكريلات ونظام ضوئي. والدعامة المستخدمة لتقوية المادة هي الطين الطبيعي.

أولاً، تم تعديل الطين المستخدم في هذه الدراسة، حيث يعتمد هذا التعديل على استبدال الكاتيونات الموجودة بين طبقات الطين بأيونات من نوع ألكيل امونيوم. تم تأكيد وجود ملح الأمونيوم في طبقات الطين بواسطة FTIR و DRX.

ثانياً، تم تطبيق التحليل الطيفي FTIR/ATR من أجل دراسة تأثير وجود الطين المعدني والذي يعتمد على طبيعة وتركيز هذا الطين على تطور درجة بلورة تفاعل البلمرة الضوئية

Liste de figures

N° de Figure	Titre	Page
Figure I.1	Structure générale des phyllosilicates	8
Figure I.2	Représentation d'un tétraèdre de silice (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique	9
Figure I.3	Représentation d'un octaèdre de silice (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique	9
Figure I.4	Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1	10
Figure I.5	Représentation schématique de la montmorillonite 2/1	10
Figure I.6	Représentation schématique de la structure d'une argile de type TOTO	11
Figure I.7	Microstructure de la montmorillonite. Les billes dans la particule primaire représentent les cations compensateurs dans l'espace interfoliaire (par exemple Na^+ , Mg^+ , ...)	12
Figure I.8	Echange d'ions à la surface de la montmorillonite kamel	12
Figure I.9	Conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets selon Lagaly	13
Figure I.10	Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile	14
Figure I.11	Schéma de la polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire	15
Figure I.12	Schéma d'élaboration de nanocomposites par voie direct en solution.	15
Figure I.13	Schéma d'élaboration de nanocomposites par voie fondu.	16
Figure I.14	Schéma de principe du processus de photopolymérisation	17
Figure I.15	Formation de radicaux par coupure en α du carbonyle	18
Figure I.16	Formation de radicaux par coupure en β du carbonyle	18
Figure I.17	Formation de radicaux par transfert d'hydrogène ou d'électron et de proton, DH = amine et AH = donneur d'hydrogène	18
Figure I.18	Photolyse d'un sel d'iodonium	19
Figure I.19	Photolyse d'un sel de ferrocénium	19
Figure II.1	Structure développée de HDPB($\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{BrN}$)	31

Figure II.2	Structure développée de ADTMAC ($C_9H_{19}ClNO_2$)	31
Figure II.3	Structure chimique du 3-MPS	32
Figure II.4	Synthèse de greffage 3-MPS sur la surface d'argile	32
Figure II.5	Les spectres FTIR de l'argile pur A1 et de l'argile modifiée A1- HDPB et le sel HDPB.	33
Figure II.6	Les spectres FTIR de l'argile pur A1 et de l'argile modifiée A1- ADTMAC et le sel ADTMAC	33
Figure II.7	Les spectres FTIR de la bentonite pur B1 et de l'argile modifiée B1- HDPB et le sel HDPB	34
Figure II.8	Le spectre FTIR de la bentonite pur B1 et de l'argile modifiée B1- ADTMAC et le sel ADTMAC	35
Figure II.9	Les spectres FTIR du 3-MPS, de l'argile B1 non traitée et de l'argile B1 greffée 3-MPS	36
Figure II.10	L'analyse DRX de les argiles A1 pur et A1 modifiée par HDPB et ADTMAC	37
Figure II.11	L'analyse DRX de les argiles B1 pur et B1 modifiée par HDPB et ADTMAC	37
Figure III.1	Structures chimiques d'Oligomère(A) et de monomère DEGDMA(B)	41
Figure III.2	Structure chimique de photoamorceur(C) et de co-amorceur(D)	42
Figure III.3	Processus de préparation de micro et nanocomposites par photopolymérisation	42
Figure III.4	Variation des bandes de vibration des fonctions (C = C) aliphatiques à 1633cm^{-1} par rapport aux bandes de vibration des fonctions (C = C) aromatiques à 1608cm^{-1}	43
Figure III.5	variation du degré de conversion de polymérisation de nanocomposite à différentes teneurs d'argiles (B1-HDPB) 3% ,5% ,10%.	45
Figure III.6	La variation du degré de conversion de polymérisation de nanocomposite à différentes teneurs d'argiles (B1-ADTMAC) 3% ,5% ,10%	46
Figure III.7	La variation de la nature de sel d'ammonium HDPB et ADTMAC sur le degré de conversion de polymérisation.	46
Figure III.8	La variation de la nature d'argile modifiée par le même sel d'ammonium HDPB à différentes teneurs d'argile (3, 5 et 10%).	47

Liste de tableaux

N° de tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Quelques exemples de nano- charges	7
Tableau I.2	La classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1	11
Tableau I.3	Quelques exemples d'argiles naturelles commerciales organiquement modifiées produites par Southern Clay	13
Tableau I.4	Principales différences entre la photopolymérisation radicalaire et cationique	22
Tableau III.1	La variation du degré de conversion de polymérisation pour les nanocomposites B1-HDPB et B1-ADTMAC à différentes teneurs d'argiles.	45

Liste de abréviations

Symbols	Designation
UV	Ultra Violet
PA	Photoamorceur
R^\bullet	Radicalaireactive
M	Monomère
V_a	La vitesse d'amorçage
Φ_a	Lerendement quantique d'amorçage
I_{abs}	L'intensitéde la lumière absorbée
E	Coefficientd'extinction molaire
L	Epaisseurde l'échantillon
[PA]	Concentrationen photoamorceur
V_p	Lavitesse de propagation
k_p	Constantede vitesse de propagation
[M]	Concentrationen monomère
$[RM^\bullet_n]$	Concentrationdes radicaux propageant.
V_t	Lavitesse de terminaison.
k_t	Constante de vitesse de terminaison
EQS	L'hypothèse de l'état quasistationnaire
RH	Donneursd'hydrogène
DEGDMA	Diméthylenglycoldiméthacrylate
CQ	Camphoroquinone
DMAEMA	Méthacrylatede N,N-diméthylaminoéthyle
FTIR	Laspectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
DRX	La diffraction de rayons X
ENOF	Entreprise Nationale Des Produits Miniers Non Ferreux
t	Tempsnécessaire pour la chute du granule
L	Profondeur de chute du granule de la surface
R	Rayon du granule
pH	Potentiel hydrogène
tr / min	Tour/minute
A1	L'argile de M'Rara
B1	Labentonite de Maghnia
T_1	Le HexaDecylPyridiniumBromideHDPB($C_{21}H_{38}BrN$)
T_2	Le (3-AcrylamiDopropyl)TriMethyl Ammonium chlorideADTMAC($C_9H_{19}ClNO_2$)
3-MPS ou MAPTMS	3-méthacryloxypropyltrimethoxysilane($C_{10}H_{20}O_5Si$)
M1	Matrice
LED	Light-Emitting Diode
DC	Degree de conversion
A	Absorbance
Pho	Photopolymérisation

Sommaire

Titre	Page
Résumé	i
Liste de figures	ii
Liste de tableaux	iv
Liste de abréviations	v
Introduction générale	01
Références bibliographiques	03
Partie théorique	
<i>Chapitre 1 : Rappels bibliographiques sur les matériaux nanocomposites à base d'Argile</i>	
<i>Introduction</i>	06
I.1. Matériaux nanocomposite – Généralités	06
I.1.1. Les composites	06
I.1.2. Lesnanocomposites	06
I.1.2.1. Nanocomposite Argile/polymère	08
I.1.2.2. Structure cristalline des argiles	08
I.1.2.3. Classification des minéraux argileux	09
I.1.2.3.a. Les minéraux de Type 1/1 (T-O)	09
I.1.2.3.b. Les minéraux de Type 2/1 (T-O-T)	10
I.1.2.3.c. Les minéraux de Type 2/1/1 (TOT-O)	10
I.1.2.4. Microstructuration d'argile-montmorillonite	12
I.1.2.5. Traitement de l'argile Montmorillonite	12
I.1.3. Morphologie et structure des nanocomposites	14
I.1.3.1. Microcomposite	14
I.1.3.2. Nanocomposite intercalé	14
I.1.3.3. Nanocomposite exfolié	14
I.1.4. Synthèse de nanocomposites à base d'argile	15
I.2. La photopolymérisation	17
I.2.1. Définition	17
I.2.2. Principe	17
I.2.3. La formulation photoréticulable (photopolymérisable)	17
I.2.3.1. Un photoamorceur	18

I.2.3.1.1. Cas d'un photoamorceurs radicalaires	18
I.2.3.1.1.a. Photoamorceurs de type I	18
I.2.3.1.1.b. Photoamorceurs de type II	18
I.2.3.1.2. Cas d'un photoamorceurscationiques	18
I.2.3.2. Un oligomère	19
I.2.3.3. Un monomère	20
I.2.4. Les mécanismes de photopolymérisation	20
I.2.4.1. Photopolymérisation par voie radicalaire	20
I.2.4.2. Photopolymérisation par voie cationique	21
I.2.5. Les avantages de la photopolymérisation	22
Références bibliographiques	24

Partie expérimentale

Chapitre II : Traitement des charges d'argiles

<i>Introduction</i>	29
II.1. Matériaux et Produits chimiques	29
II.1.1. Argiles utilisées	29
II.1.2. Préparation de l'argile	29
II.1.3. Purification de l'argile	29
II.1.3.1. Mode opératoire pour la purification de l'argile de M'Rara	30
II.1.3.2. Mode opératoire pour la purification de la Bentonite de Maghnia	31
II.1.4. Traitement de l'argile	31
II.1.4.a. Echange cationique	31
II.1.4.b. Fonctionnalisation d'argile (Silanisation)	32
II.2. Caractérisation de l'argile modifiée par FTIRE	33
II.2.1. Cas d'argile d'Mrara	33
II.2.2. Cas d'argile de Maghnia	34
II.3. Caractérisation de l'argile fonctionnalisation par FTIR	36
II.4. Caractérisation de l'argile modifiée par FTIR	36
II.4.1. Cas d'argile d'Mrara	36

II.4.2. Cas d'argile de Maghnia	37
<i>Conclusion</i>	38
Références bibliographiques	39
Chapitre III : Etude de photopolymérisation en film des nanocomposites polymère méthacrylate/Argile	
<i>Introduction</i>	41
III.1. Préparation de micro et nanocomposites photopolymérisables	41
III.1.1. Préparation du mélange réactif	41
III.1.2. Dispersion de la charge dans le milieu photopolymérisable	42
III.2. Photopolymérisation des formulations chargées (nanocomposite)	43
III.2.1. Technique d'analyse	43
III.2.2. Mode opératoire d'échantillon analysé par IR	43
III.2.3. Degré de conversion DC (%)	44
III.3. Etude le degré de conversion de la photopolymérisation des nanocomposites	44
III.3.1. Effet de la teneur en charges d'argile sur le degré de conversion	44
III.3.2. Effet de la nature de sel d'ammonium sur le degré de conversion	46
III.3.3. Effet se le nature d'argile sur le degré de conversion	47
<i>Conclusion</i>	47
Conclusion générale	50
Annexes	52

Introduction générale

Introduction générale

Les développements technologiques de matériaux composite sont été essentiellement influencés par les tendances à créer des matériaux indispensables à notre vie quotidienne, écologiques et respectueux de l'environnement. Ces tendances comprennent, en particulier, la synthèse de nouveaux matériaux polymères et l'emploi de la lumière dans les procédés industriels.[1]

L'évolution des matériaux polymères est passée par le développement de composites à matrice organique renforcée par des particules de taille micronique (ex : talc, fibre de verre, copeaux de bois, etc.), encore appelées charge. L'introduction de charges permet d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques de la matrice pour un coût de revient modéré[2].

Durant les dernières années, les nanocomposites à base de polymères ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs propriétés remarquables en comparaison avec les polymères classiques telles que la rigidité, la ténacité, la résistance chimique, les propriétés barrière et la stabilité thermique[3],[4]. Diverses charges minérales et organiques ont été utilisées pour accéder à ces nanocomposites: les nanoparticules de silice, les nanotubes de carbone, les particules métalliques...[3].

Les particules inorganiques sont largement utilisées comme matériaux de renforcement pour les polymères. Parmi ces matériaux inorganiques, l'argile a reçu une attention particulière dans le domaine des nanocomposites, et c'est le plus largement utilisé pour accéder à ces matériaux. L'amélioration des propriétés des nanocomposites polymère-argile s'explique par le haut facteur de forme des argiles ainsi que leurs surfaces spécifiques élevées[3,5].

le terme "photopolymérisation" ou "UV-Curing" est un procédé généralement connu comme étant quasi instantanée et menant à des polymères réticulés. Désormais, en particulier grâce à l'essor technologique des sources lumineuses, les procédés par voie photochimique ont acquis une grande importance, qui ne cesse d'ailleurs d'augmenter aujourd'hui encore[1].

Introduction générale

L'objectif de ce travail est de :

- ✓ Préparer de nouveaux nanocomposites polymère-argile utilisé dans le domaine de revêtement.
- ✓ Étude l'évolution de l'ajout d'argile sur la réaction de photopolymérisation de ces nanomatériaux.

La mémoire a été structurée en une partie théorique (chapitre I) suivie d'une partie expérimentale (chapitres II et III).

- Le chapitre I est consacré à:
 - ✓ Premièrement , à une étude bibliographique sur les nanocomposites polymère chargés de nanoparticules d'argile .
 - ✓ Deuxièmes, Rappels sur le principe de la photopolymérisation.
- Le chapitre II présente les différents matériaux et techniques de caractérisation utilisés dans le cadre de ce travail. Ce chapitre décrit aussi la procédure expérimentale et les conditions d'élaboration des nanocomposite polyméthacrylate/argile.
- Enfin, le chapitre III concerne la photopolymérisation de nanocomposite élaboré et l'influence de divers paramètre sur le degré de conversion, ainsi l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus sur la caractérisation de la réticulation de ces matériaux.

Référence bibliographique :

- [1] H. Mokbel and V. De, “emes amorceurs pour la erisation radicalaire et / ou cationique dans des conditions plus respectueuses de l ’ environnement Haifaa Mokbel L ’ Universit é de Haute Alsace L ’ Université Libanaise Ecole Doctorale des Sciences et Technologies Spécialité : Chimie des matériaux Haifaa MOKBEL,” 2016.
- [2] A. Illaik, “Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL) Abdallah Illaik To cite this version : HAL Id : tel-00730633,” 2012.
- [3] S. Exactes, “Nanocomposites à base d ’ argile et de surfactants polymérisables (surfmers) : synthèse et propriétés Chahinez Benbayer To cite this version : HAL Id : tel-01142111 République Algérienne Démocratique et Populaire Pour l ’ obtention du diplôme de doctora,” 2015.
- [4] D. E. N. Sciences, “Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale.”
- [5] N. Ogata, S. Kawakage, and T. Ogihara, “Poly (vinyl alcohol) -clay and Poly (ethylene oxide) -clay,” no. March, pp. 3–9, 1997.

Partie théorique



Chapitre 1

Rappels bibliographiques sur les matériaux
nanocomposites à base d'Argile

Introduction

D'une manière générale, ce chapitre traite une étude bibliographique sur le thème de la mémoire (synthèse et caractérisation des matériaux nanocomposites, nanocharges/méthacrylate par photopolymérisation), qui se divise en deux axes. Le premier axe est des généralités et des rappels bibliographiques sur les matériaux nanocomposites à base d'argile qui présente dans un premier temps les composites puis les nanocomposites avant de s'axer sur les nanocomposites argiles/polymères.

Le deuxième axe est un rappel du principe de la photopolymérisation.

I.1. Matériaux nanocomposite - Généralités

I.1.1. Les composites

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux ou plus de natures différentes nommées renforts qui assure la tenue mécanique et matrice qui est généralement une matière plastique (résine thermoplastique ou thermodurcissable) et qui assure la cohésion de la structure et la retransmission des efforts vers le renfort[2][6][7]. Se complétant et permettant d'aboutir à un matériau hétérogène dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément.

Les propriétés des matériaux composites résultent principalement:

- des propriétés des matériaux constituants ;
- de leur distribution géométrique ;
- de leurs interactions,...

Ainsi, pour accéder à la description d'un matériau composite, il sera nécessaire de spécifier :

- la nature de constituants et leurs propriétés,
- la géométrie du renfort, sa distribution,
- la nature de l'interface matrice-renfort.

II.1.2. Les nanocomposites

Le terme de nanocomposite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique (10^{-9} m)[4].

La notion de nanocomposite est complétée par Sanchez qui définit les matériaux hybrides de la façon suivante : "Nous appellerons matériaux hybrides tout système organominéral ou biominéral dans lequel l'une au moins des composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et la dizaine de nanomètres. Ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères, des agrégats, voire des particules. Ces matériaux sont donc des nanocomposites, voire des composites à l'échelle moléculaire[4]."

De nombreux nanocomposites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel sont dispersées des nanoparticules. En effet, l'introduction de nanocharges dans une matrice polymère permet d'améliorer les propriétés mécaniques[8]–[10], thermiques[11], [12], électriques[13]–[15], ou magnétiques[16], [17], et ainsi d'élargir leur domaines d'applications.

Ces propriétés sont affectées considérablement selon la dimension et la microstructure de la phase dispersée.

Les nanocharges utilisées peuvent ainsi être :

- Unidimensionnelles : les charges se présentent sous forme de plans d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et de dimensions latérales allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres en couches type argile.
- Bidimensionnelles : Les deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre et la troisième est très largement plus grande, formant ainsi une structure fibrillaire (comme les nanotubes de carbone, nanofils, nanofibres, whiskers de cellulose, etc.). Ce type de renforts permet d'améliorer la rigidité du polymère de base.
- Tridimensionnelles : Les nanoparticules utilisées sont isodimensionnelles et sphériques telles que des billes de silice nanométriques, les nanowhiskers, etc.....[3].

La nature et la forme des nano-charges ou des fibres utilisé comme renforts dans les matériaux composites sont répertoriées dans le Tableau I.1

Tableau I.1: Quelques exemples de nano- charges

Nature de la nanoparticule	Géométrie	Exemples
Inorganique	Particulaire	Silice[8], Carbonate de calcium[18]
	Fibrillaire	Sépiolite[19]
	Plaquettaire	Argile (silicates lamellaires)[11]
Métallique	Particulaire	Magnétite[19]
Organique	Particulaire	Noir de carbone[20]
	Fibrillaire	Nanotube de carbone[21]
	Plaquettaire	Graphite[18]

Parmi ces charges, celles de la famille des argiles sont particulièrement intéressantes.

I.1.2.1. Nanocomposite Argile/polymère

Les argiles naturelles, faciles à extraire, sont des candidates idéales pour des nano-renforts, mais surtout, les processus de mise en forme des polymères sont largement maîtrisés et peu coûteux. C'est ce qui explique le développement des nanocomposites à matrice polymère par rapport à ceux à matrice céramique et métallique.

I.1.2.2. Structure cristalline des argiles

Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates, c'est-à-dire qu'ils sont constitués par un empilement de feuillets. La Figure I.1a explicité la terminologie utilisée pour définir la structure des phyllosilicates[22]. On distingue quatre niveaux d'organisation :

- les plans sont constitués par les atomes ;
- les feuillets, tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans ;
- les couches correspondent à des combinaisons de feuillets ;
- le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches.

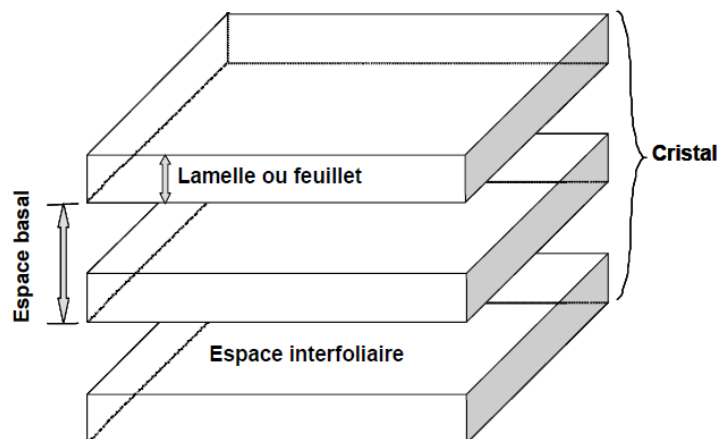


Figure I.1: Structure générale des phyllosilicates.

Les argiles utilisées pour la synthèse des nanocomposites sont des minéraux naturels qui consistent en des couches très fines liées entre elles par des contre-ions. Leur principale caractéristique est de posséder une structure cristalline en feuillet d'épaisseur nanométrique. Leur bloc de construction de base consiste en couches tétraédriques (T) dans lesquelles le silicium est entouré par quatre atomes d'oxygène (*Figure I.2*) et des couches octaédriques (O) dans lesquelles un cation comme l'aluminium Al^{3+} ou magnésium Mg^{2+} est entouré par huit atomes d'oxygène (*Figure I.3*)[3].

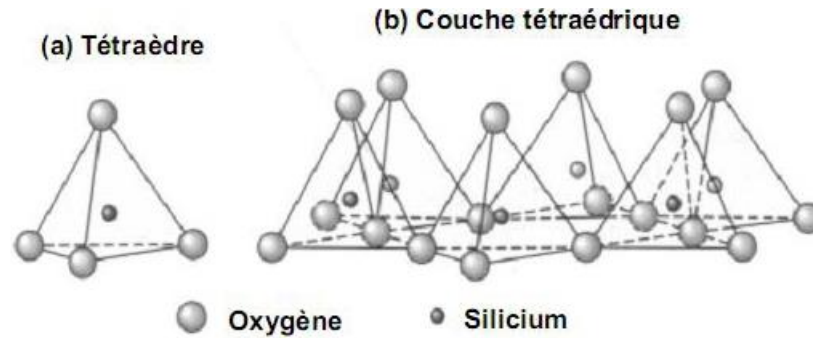


Figure I.2: Représentation d'un tétraèdre de silice (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique[23], [24].

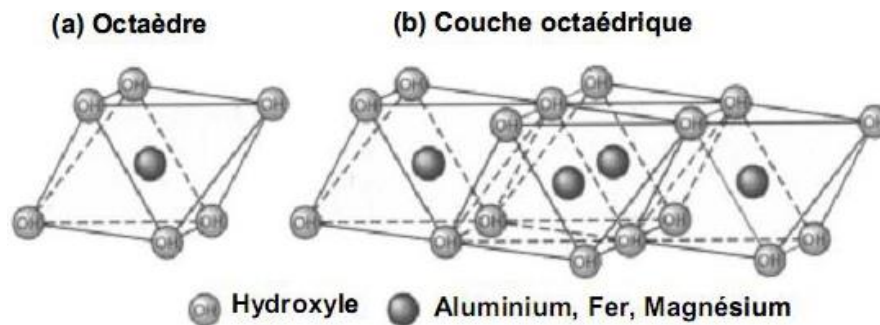


Figure I.3: Représentation d'un octaèdre de silice (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique[23], [24].

I.1.2.3. Classification des minéraux argileux

Il est ainsi possible de classer les argiles en trois différents types selon le rapport de ses deux couches : [3].

I.1.2.3.a. Les minéraux de Type 1/1 (T-O) :

Une feuille tétraédrique (T) de silicium et un feuillet d'aluminium octaédrique (O) sont condensés dans un rapport 1/1 ou T-O de telle manière que les atomes d'oxygène soient partagés. Les couches sont maintenues ensemble par liaison hydrogène entre les groupes hydroxyles des feuillets octaédriques et l'oxygène des feuillets tétraédriques. L'espace entre les couches est occupé par des molécules d'eau. Nous pouvons citer à titre d'exemple, la kaolinite, la perlite, l'halloysite, etc. (**Figure I.4**)[3].

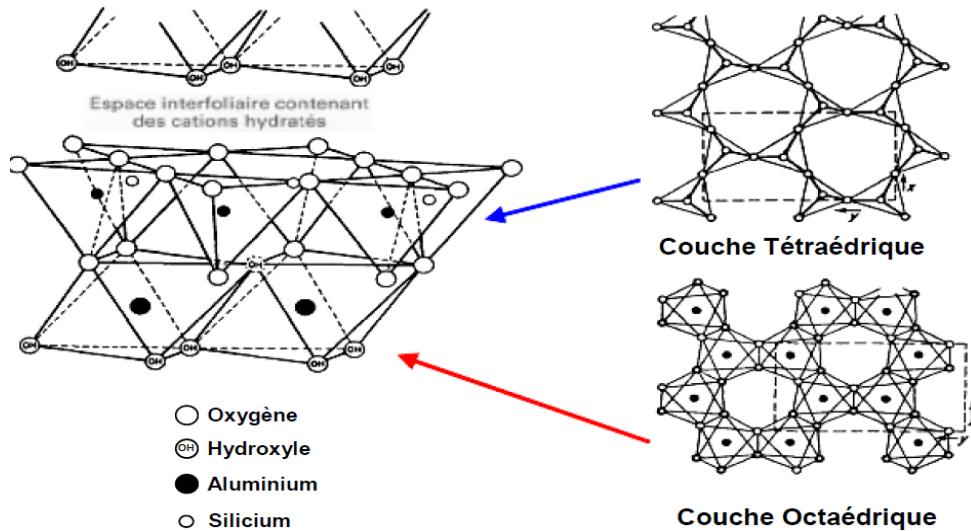


Figure I.4 : Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1.

I.1.2.3.b. Les minéraux de Type 2/1 (T-O-T)

Dans ce type de réseau cristallin, le feuillet octaédrique d'aluminium est pris en sandwich entre deux feuillets tétraédriques de silicium. L'épaisseur de la couche est de l'ordre de 1 nm et les dimensions latérales peuvent varier de 300 Å à plusieurs microns ou plus encore selon les particules de silicates, l'origine de l'argile et la méthode de préparation. Nous pouvons citer à titre d'exemple, la montmorillonite, l'hectorite et la saponite. Un schéma de la montmorillonite 2/1 est représenté sur La Figure I.5.

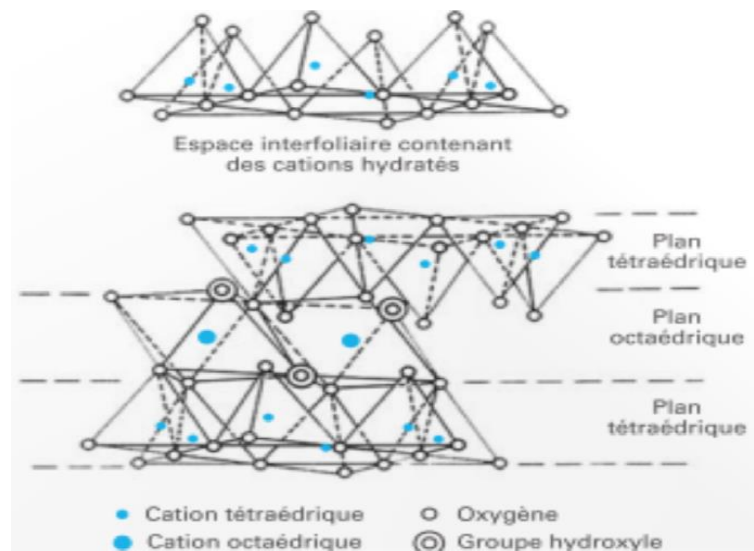


Figure I.5 : Représentation schématique de la montmorillonite 2/1[3].

I.1.2.3.c. Les minéraux de Type 2/1/1 (TOT-O)

Le feuillet de type 2/1/1 est constitué de l'alternance de feuillet T-O-T et d'une couche octaédrique interfoliaire. L'équidistance caractéristique est d'environ 14 Å. A ce type de

minéraux appartient la famille de la chlorite, qu'elle se subdivisent en deux feuillets : un feuillet hydroxyde qui forme un octaèdre [(Mg, Fe)(OH)₆] et un feuillet TOT.

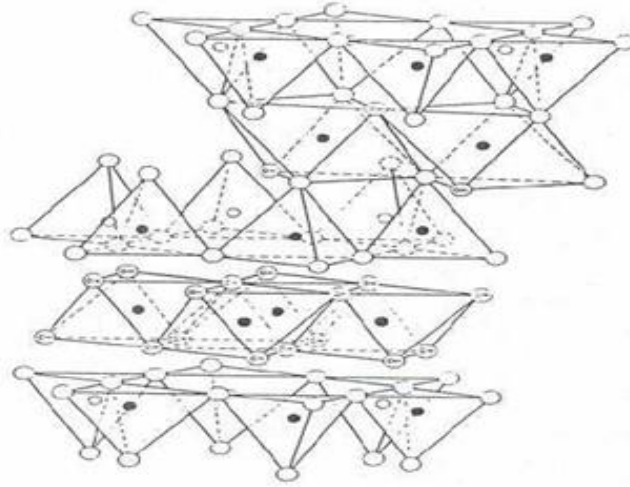


Figure I.6 : Représentation schématique de la structure d'une argile de type TOT[25]

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère permettant d'établir une classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1 (**Tableau I.2**)[26],[27].

Tableau I.2 :La classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1.

Feuillet	Charge par maille	Dioctaédriques	Trioctaédriques
1/1	0	Kaolinite (Si ₄)(Al ₄)O ₁₀ (OH) ₈	Antigorite (Si ₄)(Mg ₃)O ₁₀ (OH) ₈
	#0		Berthierines (Si _{4-x} Al _x)(Mg ⁺² _{6-x} M ⁺³ _x)O ₁₀ (OH) ₈
	#0	Pyrophyllite (Si ₄)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₄	Talc (Si ₈)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄
2 /1	0.4 à 1.2	<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">SMECTITES</div> Montmorillonite (Si ₈)(Al _{4-y} Mg _y)O ₂₀ (OH) ₄ , M ⁺ _y Beidellite (Si _{8-x} Al _x)Al ₄ O ₂₀ (OH) ₄ , M ⁺ _x	Hectorite (Si ₈)(Mg _{6-y} Li _y)O ₂₀ (OH) ₄ M ⁺ _y Saponite (Si _{8-x} Al _x)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄ , M ⁺ _x
	1.2 à 1.8	Illites (Si _{8-x} Al _x)(Al _{4-y} M ²⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ , K ⁺ _{x-y}	Vermiculites (Si _{8-x} Al _x)(Mg ₆ M ³⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ , K ⁺ _{x-y}

	2	<p style="text-align: center;">Muscovite</p> <p style="text-align: center;">$(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_2, \text{K}^+_2$</p>	MICAS	<p style="text-align: center;">Phlogopite</p> <p style="text-align: center;">$(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_2, \text{K}^+_2$</p>
	4	<p style="text-align: center;">Margarite</p> <p style="text-align: center;">$(\text{Si}_4\text{Al}_4)\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_2, \text{Ca}^+_2$</p>		<p style="text-align: center;">Clintonite</p> <p style="text-align: center;">$(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_2, \text{Ca}^+_2$</p>

I.1.2.4. Microstructuration d'argile-montmorillonite

Sur une large échelle, chaque couche peut être vue comme des lamelles d'environ 100 à 200 nm de diamètre et de 1 nm d'épaisseur (*Figure I.7*). Cinq à dix lamelles sont associées par des ions existants dans les particules primaires (8-10 nm dans la direction transversale) qui, à leur tour, forment de plus grands agrégats irréguliers (0,1-10 μm de diamètre).

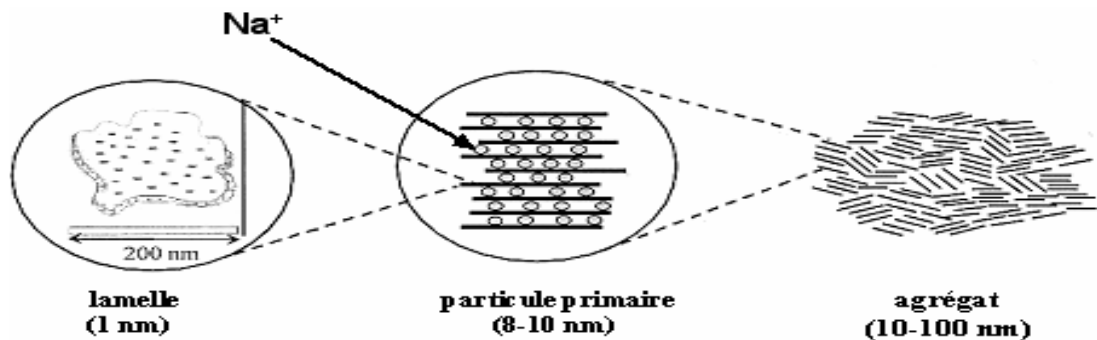


Figure I.7 : Microstructure de la montmorillonite. Les billes dans la particule primaire représentent les cations compensateurs dans l'espace interfoliaire (par exemple Na^+ , Mg^+ ,...)

I.1.2.5. Traitement de l'argile Montmorillonite

La méthode la plus utilisée pour la modification de l'argile est l'échange cationique. Cette méthode est de combiner la montmorillonite avec le polymère et d'augmenter l'espace interfoliaire de la montmorillonite ; elle consiste à substituer les cations compensateurs d'argile par des cations alkylammonium, Figure I.8.

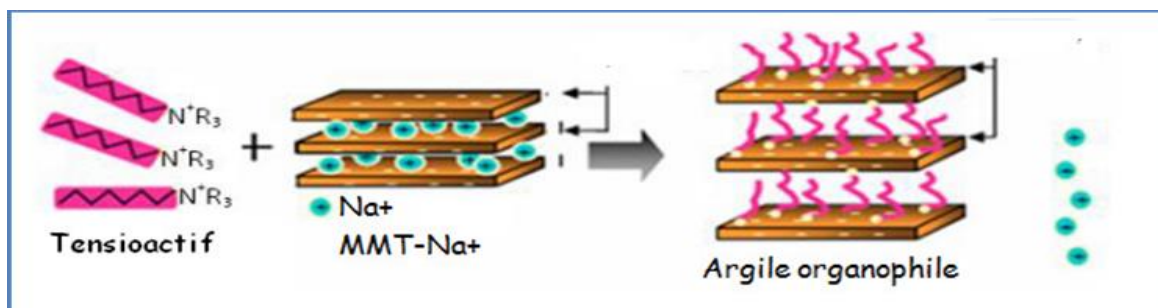


Figure I.8 : Echange d'ions à la surface de la montmorillonite .

L'arrangement de ces sels organiques dans l'espace interfoliaire se présente sous plusieurs formes comme le montre la Figure I.9.

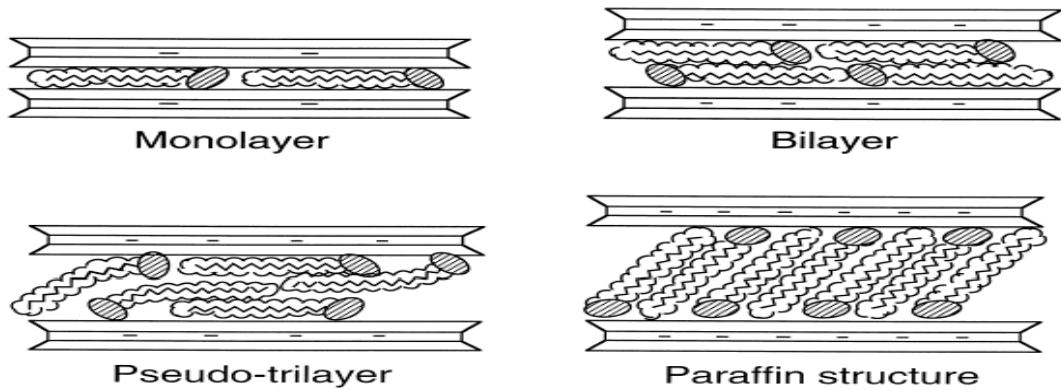


Figure I.9: Conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets selon Lagaly[28].

Le Tableau I.3 présente quelques exemples d'argiles naturelles commerciales organiquement modifiées produites par Southern Clay[29].

Tableau I.3 : Quelques exemples d'argiles naturelles commerciales organiquement modifiées produites par Southern Clay.

Nom commercial	Agent modifiant	D ₀₀₁ (nm)
Cloisite 10A	 <chem>CN(C)(C)C1=CC=CC=C1</chem> ~65% C18 ; ~30% C16 ; ~5% C14	1.92
Cloisite 15A	 <chem>CN(C)(C)C</chem>	3.51
Cloisite 30B	 <chem>CN(CO)CO</chem>	1.85

Les principaux enjeux de l'élaboration des nanocomposites concernent :

- L'exfoliation des charges, c'est-à-dire la séparation des feuillets individuels.
- La dispersion des charges dans la matrice.
- La maîtrise de l'interaction polymère-charge.

L'exfoliation des feuillets est liée notamment à la structure cristalline de la charge d'argile et à la présence d'ions d'ammonium dans celle-ci. D'une manière générale, plus la charge électrostatique de l'argile est importante, plus l'exfoliation est difficile et plus les feuillets ont tendance à rester sous forme de paquets.

I.1.3. Morphologie et structure des nanocomposites

Suivant l'état d'exfoliation et la dispersion des charges d'argiles dans la matrice polymère, trois catégories de nanocomposites sont obtenues Figure I.10.

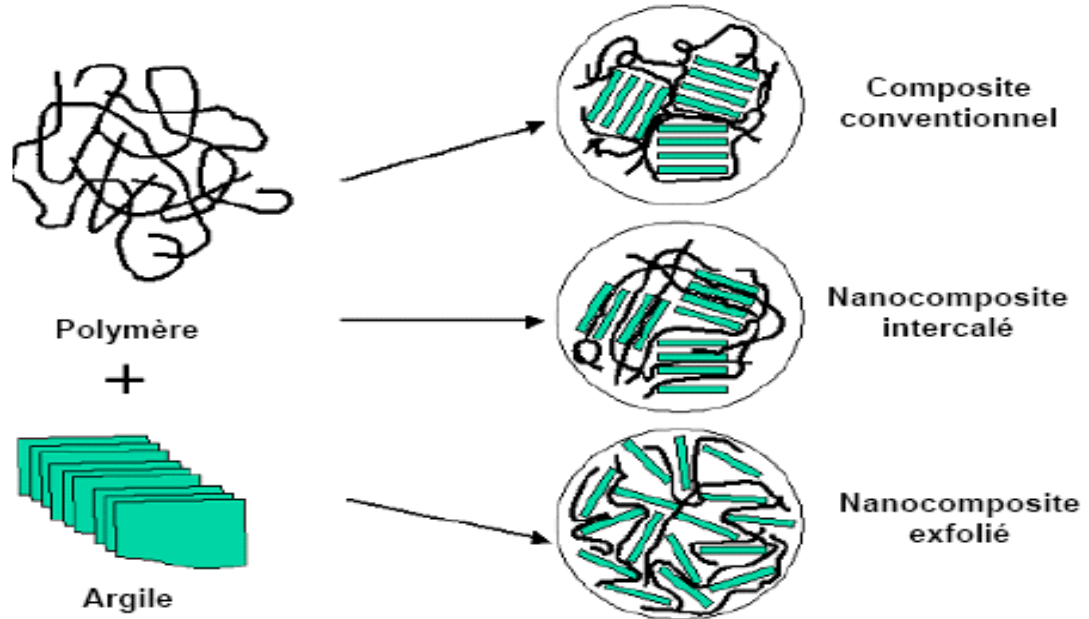


Figure I.10 : Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile.

I.1.3.1. microcomposite : Le polymère n'est pas intercalé entre les feuillets de l'argile, des agrégats de silicates agglomérés dont la dimension est de l'ordre du micron sont dispersés dans la matrice et on retrouve les propriétés des microcomposites classique ou conventionnel.

I.1.3.2. nanocomposite intercalé : Une (ou parfois plusieurs) chaîne polymère est intercalée entre les feuillets de l'argile. Le résultat est une structure relativement ordonnée avec une alternance de couches polymères et inorganique.

I.1.3.3. nanocomposite exfolié : Ce sont des structures délaminiées où les feuillets d'argiles sont complètement et uniformément répartis dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques[30].

I.1.4. Synthèse de nanocomposites à base d'argile

La littérature met en avant quatre stratégies permettant d'obtenir des nanocomposites à structure intercalée / exfoliée :

- ❖ Polymérisation in situ, qui consiste à mélanger les monomères et les charges, la polymérisation ayant lieu si possible entre les feuillets d'argile (**Figure I.11**). Un amorceur est ajouté au mélange pour amorcer la polymérisation, en général par voie thermique

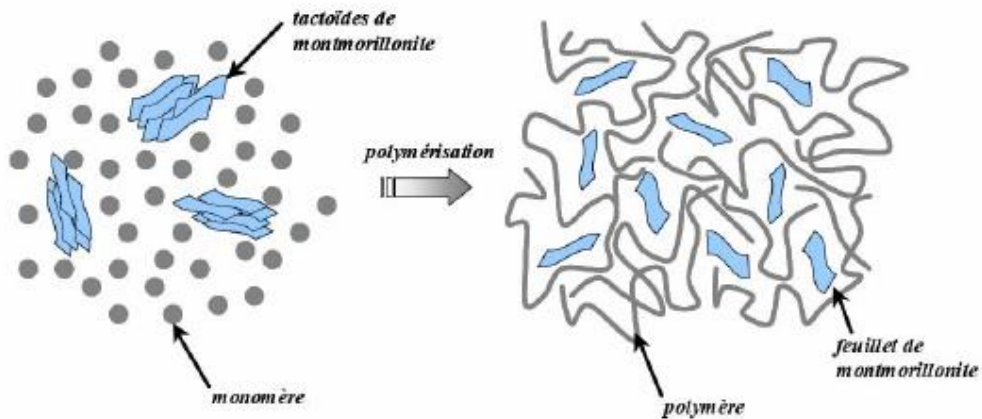


Figure I.11: Schéma de la polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire.

- ❖ La voie directe qui mélange directement la matrice polymère et les charges d'argiles dans une solution (**Figure I.12**).

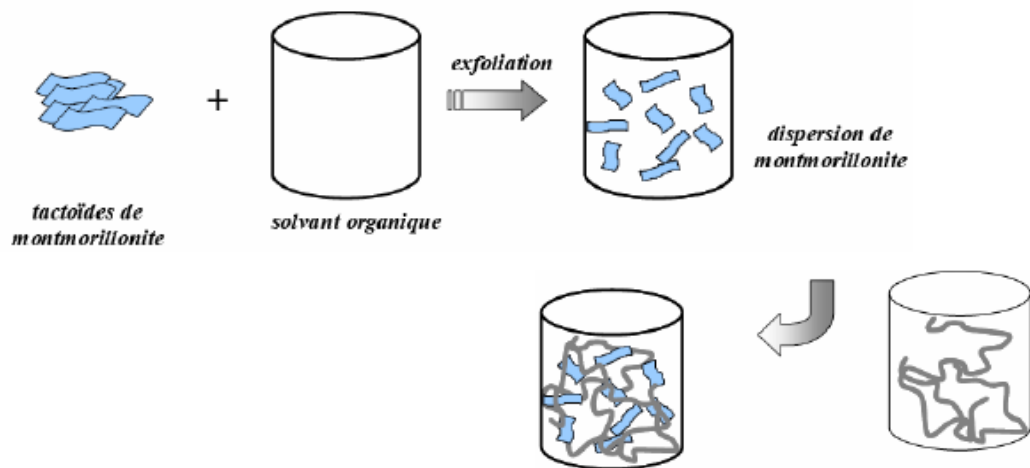


Figure I.12: Schéma d'élaboration de nanocomposites par voie directe en solution.

- ❖ Polymérisation en fondu. La figure I.13 schématise la voie dite « fondu » pour l'élaboration de nanocomposite lamellaire avec pour agent comptabilisant un polymère greffé.

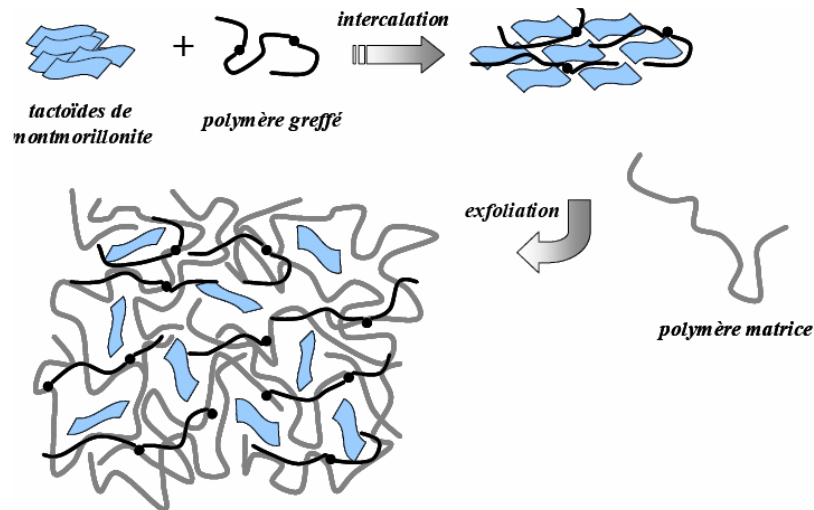


Figure I.13: Schéma d'élaboration de nanocomposites par voie fondu.

- ❖ Synthèse des nanocomposites par rayonnement Ultraviolet (UV – curing). Cette technique de synthèse est de plus en plus employée surtout dans le secteur industriel. La formation rapide des réseaux polymères à partir des monomères liquides en absence de solvants a permis de nombreuses applications industrielles comme par exemple dans le domaine des revêtements, les applications médicales,...

En 2002, Huimin a synthétisé des nanocomposites argile/polymère par photopolymérisation de résines méthyle méthacrylate et m-crésol[31]. Une intercalation des polymères entre les feuillets de montmorillonite a été obtenue.

Par ailleurs, Decker et al [32] ont montré que l'addition de silice colloïdale fonctionnalisée par des fonctions acrylates dans une résine photopolymérisable permet d'améliorer la résistance à l'abrasion et à la rayure du polymère réticulé.

Enfin, une étude récente[33] se base sur la fabrication des nanocomposites sous rayonnement UV. La résine photopolymérisable est une matrice uréthane acrylate diluée à 30% (w/w) dans l'isobornyl acrylate (apolaire). La charge utilisée est une argile traitée avec un sel d'ammonium par échange cationique ou greffée avec un silane. Les sels ammoniums ainsi que les silanes utilisés comportent des fonctions acrylates ou méthacrylates. La caractérisation par DRX et analyse thermique des argiles greffées a montré une distance interfoliaire d_{001} de l'ordre de 1.6 à 1.75 nm et une quantité de matières organiques assez importante.

Ces différentes références montrent que la synthèse des nanocomposites par photopolymérisation (sous rayonnement UV) devient de plus en plus fréquente. Les

propriétés du matériau final dépendent de plusieurs facteurs comme par exemple, la nature chimique et la structure des monomères ainsi que leurs fonctionnalités, la méthode de modification de l'argile, les conditions expérimentales de synthèse, l'épaisseur du matériau final, l'application envisagée, ...

I.2. La photopolymérisation

I.2.1. Définition

Les réactions de polymérisation permettent notamment de transformer un mélange liquide, plus ou moins visqueux en un matériau solide dont le taux de réticulation dépend notamment de la fonctionnalité des monomères employés [34].

I.2.2. Principe

Le principe d'une réaction de polymérisation photoinduite ou photopolymérisation consiste à produire les espèces actives pour amorcer la polymérisation des monomères considérés en exposant la formulation à un rayonnement lumineux. La nature de ces espèces actives dépend directement de la fonctionnalité du monomère (dans nos travaux les monomères utilisés sont des méthacrylate).

La création de ces espèces actives n'a pas lieu par excitation directe du monomère mais par l'intermédiaire d'un additif contenu dans la formulation photosensible, le photoamorceur (photoinitiateur)[34].

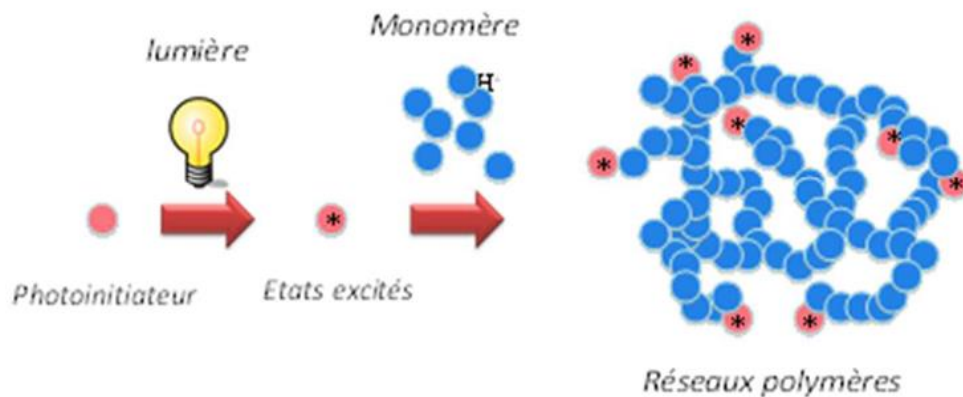


Figure I.14 : Schéma de principe du processus de photopolymérisation.

L'efficacité globale de ces photoamorceurs dépend de trois facteurs:

- la fraction de lumière absorbée par le système sensible,
- la fraction d'espèces sensibles excitées produisant des espèces actives,
- la fraction d'espèces actives créant effectivement une nouvelle chaîne polymère.

I.2.3. La formulation photoréticulable (photopolymérisable)

Une formulation de résine photoréticulable doit comprendre trois composants:

I.2.3.1. Un photoamorceur : qui sous l'influence de lumière, libère des espèces réactives envers le groupement fonctionnel du monomère ; Il existe deux principaux types de photoamorceurs, selon que leur photolyse libère des espèces radicalaires ou ioniques: les photoamorceurs radicalaires et les cationiques.

I.2.3.1.1. Cas d'un photoamorceurs radicalaires :

Peuvent être classés en deux grandes familles[34], suivant leur mécanisme de décomposition[35]:

I.2.3.1.1.a. Photoamorceurs de type I

Sous rayonnement UV, ils subissent une coupure hétérolytique ou homolytique conduisant à la formation de deux radicaux susceptibles d'amorcer la polymérisation[35].

i. Coupure en α du carbonyle (type Norrich I) :

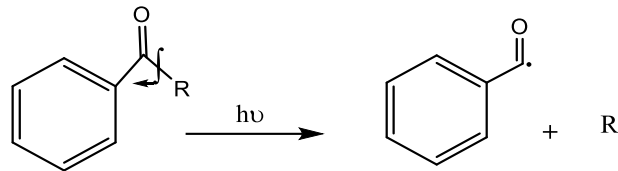


Figure I.15: Formation de radicaux par coupure en α du carbonyle[34].

ii. Coupure en β du carbonyle (type Norrich I) :

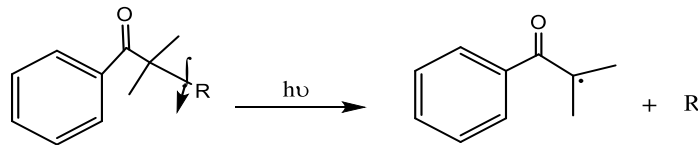


Figure I.16: Formation de radicaux par coupure en β du carbonyle[34].

I.2.3.1.1.b. Photoamorceurs de type II

Sous irradiation UV, Ils génèrent des radicaux amorceurs par un processus bimoléculaire de transfert d'hydrogène ou d'électron et de proton (réaction de photo-oxydoréduction).

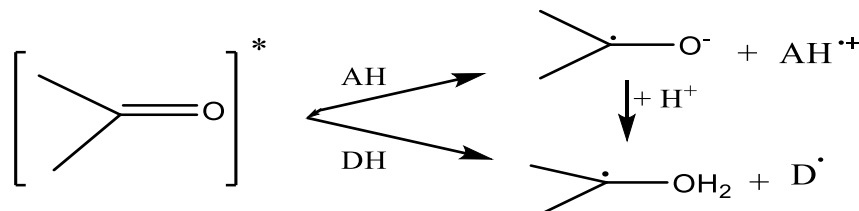


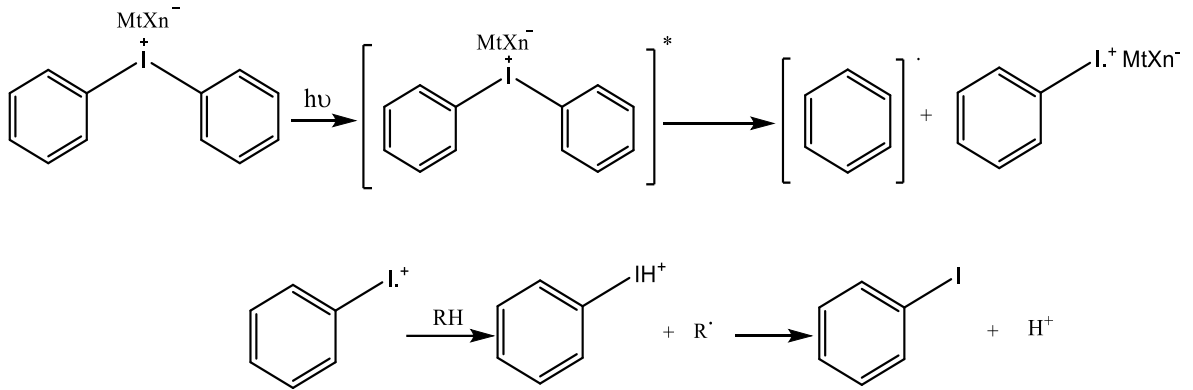
Figure I.17 : Formation de radicaux par transfert d'hydrogène ou d'électron et de proton, DH = amine et AH = donneur d'hydrogène[34].

I.2.3.1.2. Cas d'un photoamorceurs cationiques :

Sont classés en deux catégories suivant l'acide qu'ils libèrent[35]

- ✓ Les photoamorceurs qui génèrent des acides de Brønsted, les plus utilisés sont des sels de diaryliodonium ou triarylsulfonium[35]. Appelés les sels d'onium[34], Lors de leur photolyse sous rayonnement UV en présence d'un composé donneur d'hydrogène, ces sels génèrent des acides forts(**Figure I.18**)[35].

❖ Réaction majoritaire



❖ Réaction minoritaire

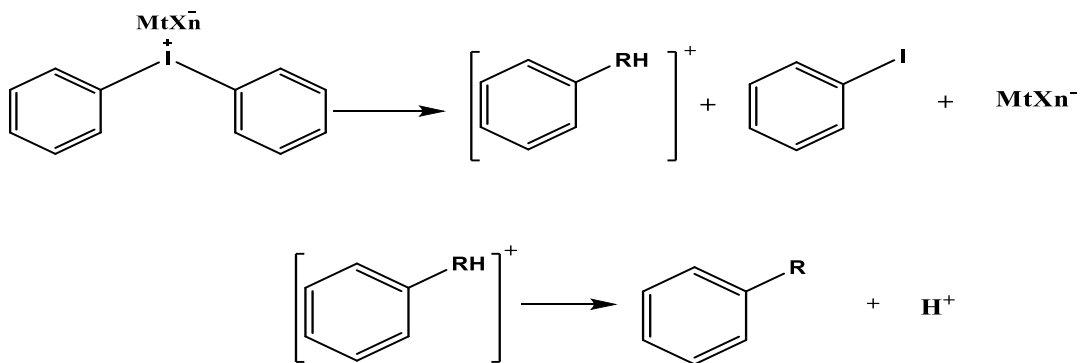


Figure I.18 : Photolyse d'un sel d'iodonium[35].

- ✓ Les photoamorceurs libérant des acides de Lewis sont des complexes organométalliques et plus particulièrement des sels de ferrocénium. Lors de leur photolyse, ils génèrent un acide de Lewis ferreux en perdant un ligand aromatique, comme il est illustrée dans la Figure I.19.

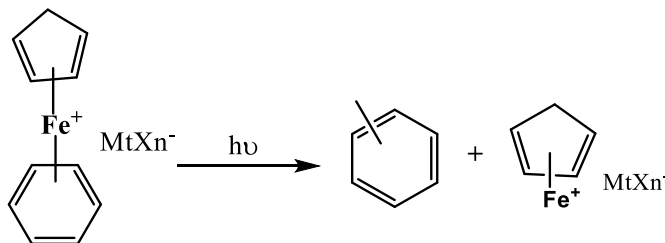


Figure I.19 :Photolyse d'un sel de ferrocénium.[35].

I.2.3.2. Un oligomère : qui comporte au moins deux fonctions réactives. Il constitue le réseau tridimensionnel du film après la photoréticulation ; c'est par exemple

soit un polyester insaturé, soit un époxy ou polyuréthane porteurs de fonctions acrylates.

I.2.3.3. Un monomère : possédant une ou plusieurs fonctions réactives, qui permet d'ajuster la viscosité de la résine. Parfois, il faut introduire dans la formulation divers additifs (stabilisants, colorants, pigments,...) afin d'améliorer les propriétés finales du matériau[34].

I.2.4. Les mécanismes de photopolymérisation

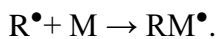
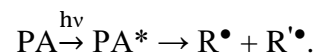
On distingue deux principaux mécanismes de photopolymérisation : radicalaire ou cationique.

I.2.4.1. Photopolymérisation par voie radicalaire

Le mécanisme de durcissement radicalaire sous rayonnement UV fait intervenir trois étapes: l'amorçage, la propagation et la terminaison.[35]

- **Amorçage :**

Le photoamorceur (PA) absorbe la lumière (hv), passe à l'état excité (PA)* et conduit à la formation d'une ou plusieurs espèces radicalaires actives (R•). Celles-ci réagissent efficacement avec le monomère (M) pour former le radical RM•[34].



$$V_a = 2\Phi_a I_{abs} \text{ avec } I_{abs} = 2,3I_0 \varepsilon l [PA]$$

Où, V_a : La vitesse d'amorçage.

Φ_a : est le rendement quantique d'amorçage, C'est le rapport du nombre de radicaux amorceurs formés pendant un temps donné, par le nombre de photons absorbés pendant le même temps.

I_{abs} : l'intensité de la lumière absorbée.

ε : coefficient d'extinction molaire.

l : épaisseur de l'échantillon.

$[PA]$: concentration en photoamorceur.

- **Propagation :**

C'est l'étape principale de la polymérisation radicalaire :



Où, V_p : la vitesse de propagation.

k_p : constante de vitesse de propagation.

$[M]$: concentration en monomère.

$[RM^{\bullet}_n]$: concentration des radicaux propageant.

- **Terminaison :**

- **Monomoléculaire :**



Ou, V_t : la vitesse de terminaison.

k_t : constante de vitesse de terminaison [35].

- **Bimoléculaire (Recombinaison ou Dismutation) :**

Les réactions de terminaison bimoléculaires peuvent se produire par réaction de la chaîne en croissance avec un autre radical ou par une réaction de transfert :

- Recombinaison : $RM^{\bullet}_n + RM^{\bullet}_m \rightarrow RM_{n+m}R$.
- Dismutation : $RM^{\bullet}_n + RM^{\bullet}_m \rightarrow RM_n + RM_m$ [34],[35].

$$V_t = 2k_t [RM^{\bullet}_n]^2 = V_a \text{ (EQS)}$$

✓ Dans le cas de monomères monofonctionnels, en faisant l'hypothèse de l'état quasistationnaire (EQS) et d'une terminaison bimoléculaire :

$$V_t = 2k_t [RM^{\bullet}_n]^2 = V_a \text{ d'où } [RM^{\bullet}_n] = \sqrt{\frac{V_a}{2k_t}}$$

La vitesse de polymérisation s'écrit alors :

$$V_p = \sqrt{\frac{k_p}{k_t^{1/2}}} (2,3 I_0 \epsilon l)^{0.5} [M][A]^{0.5} \text{ [35].}$$

✓ Dans le cas de monomères multifonctionnels. Elle se trouve de ce fait piégée dans le réseau et le seul mode de terminaison possible est monomoléculaire. L'hypothèse de l'état quasi-stationnaire conduit donc à :

$$V_t = k_t [RM^{\bullet}_n] = V_a \text{ d'où } [RM^{\bullet}_n] = \frac{V_a}{k_t}$$

La vitesse de polymérisation s'écrit alors :

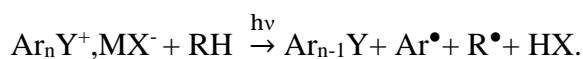
$$V_p = 2,3 \frac{k_p}{k_t} \Phi_a I_0 \epsilon l [M][A] \text{ [35].}$$

I.2.4.2. Photopolymérisation par voie cationique

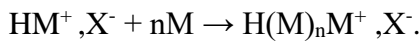
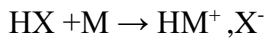
Le mécanisme de photopolymérisation cationique est généralement comme le suivant [35]:

- **Amorçage**

En présence de donneurs d'hydrogène RH, les photoamorceurs cationiques (Y^+, X^-), sous l'effet d'une radiation UV, forment un acide de Brønsted et une espèce radicalaire :

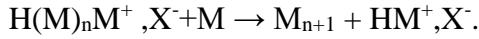


- **Propagation**



- **Terminaison**

- Transfert au monomère :



- Transfert à un composé à hydrogène libre :



Les deux principales classes de photopolymérisation radicalaire et cationique qui diffèrent suivant de leur photoamorceur utilisé et la nature du centre actif sont dans le Tableau I.4.

Tableau I.4 : Principales différences entre la photopolymérisation radicalaire et cationique.[36]

Caractéristiques	Mécanisme radicalaire	Mécanisme cationique
Durée de vie des espèces actives	Très courte	Longue
Vitesse de réaction	Elevée	Modérée a élevée
Sensibilité a l'oxygène	Oui	Non
Sensibilité aux acides et bases	Non	Oui
Sensibilité a l'humidité	Non	Oui
Retrait	Important	Négligeable
Adhésion	Modérée a élevée	Excellente
Post-polymérisation	Quasi-inexistante	Importante
Choix en résines/amorceurs	Important	Limité

I.2.5. Les avantages de la photopolymérisation

Elle présente des avantages incontestables en termes de :

- Respect de l'environnement et de coûts économiques maîtrisés. La technologie est mise en œuvre à température ambiante et ne requiert qu'une faible consommation d'énergie. De plus, elle n'utilise pas ou très peu de solvants, d'où la réduction d'émission de produits polluants.
- Rapidité du processus de polymérisation. Les réactions de photopolymérisation sont souvent rapides voire même quasi instantanées.
- Photolatence du procédé de polymérisation. La polymérisation impliquant les formulations photosensibles peut être déclenchée à la demande.

- Contrôle des vitesses de polymérisation via la modulation de l'intensité de la source lumineuse incidente.

Précision du processus de polymérisation. La réticulation intervient uniquement dans des zones spatialement bien définies, celles qui sont exposées au rayonnement lumineux. Ceci permet de réaliser des images en relief de haute résolution[37].

Référence bibliographique:

- [2] A. Illaïk, “Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL) Abdallah Illaïk To cite this version : HAL Id : tel-00730633,” 2012.
- [3] S. Exactes, “Nanocomposites à base d ’ argile et de surfactants polymérisables (surfmers) : synthèse et propriétés Chahinez Benbayer To cite this version : HAL Id : tel-01142111 République Algérienne Démocratique et Populaire Pour l ’ obtention du diplôme de doctora,” 2015.
- [4] D. E. N. Sciences, “Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale.”
- [6] L. Gornet, “Généralités sur les matériaux composites,” *Ec. Cent. Nantes*, pp. 1–6, 2008.
- [7] W. L. et B. Vergnes, “Influence de la dispersion sur le comportement rhéologique de nanocomposites polypropylène/argile,” *Lertwimolnum et Vergnes, Rhéologie*, vol. Vol.5, pp. 27–35, 2004.
- [8] V. J. Reynaud E., Jouen T., Gauthier C., Vigier G., “Poiymer,” no. 42, p. 8759, 2001.
- [9] N. G. . Yang F., “Journal of Applied Polymer Science,” vol. 91, p. 3844, 2004.
- [10] U. A. Okada A, “Materials Science and Engineering,” no. C3, p. 109, 1995.
- [11] G. J.W, “Applied Clay Science,” no. 91, p. 3844, 1999.
- [12] F. W. Wang S., Hu Y., Zong R., Tang Y., Chen Z., “Applied Clay Science,” no. 25, p. 49, 2004.
- [13] E. D. Knite M., Teteris V., Polyakov V., “Materials Science and Engineering,” no. C12, p. 15, 2002.
- [14] L. J. Wan M., “Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry,” no. 36, p. 2799, 1998.
- [15] S. H.-G. Zheng W., Wong S-C., “Polymer,” no. 73, p. 6767, 2002.
- [16] F. J. Wan M., “Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry,” no. 36, p. 2749, 1998.
- [17] S. K. L. Barnakov Y. A., Scott B.L., Golub V., Kelly L., Reddy V., “Journal of Physics and chemistry of solids,” no. 65(5), p. 1005,

- 2004.
- [18] L. J.-X. Chan C-M., Wu J., “Polymer,” no. 43, p. 195, 2002.
- [19] O.-B. M. . Torro-Pallau A., Fernandez-Garcia J.C., “Journal of Adhesion,” no. 61, p. 195, 1997.
- [20] K. J. Knite M., Teteris V., Kiploka A., “Sensors and Actuators A Physical,” no. 110, p. 142, 2004.
- [21] K. S. Zeng J., Saltysiak B., Johnson W.S., Schiraldi D. A., “Composites, Part B, engineering,” no. 35 (2), p. 173, 2004.
- [22] W. R. E, “Principles and practice of soil science, The soil as a natural resource,” *J. Appl. Ecol.*, no. 36(1), p. 186, 1999.
- [23] L. G. Bergaya F., Theng B.K.G., *Developments in Clay Science 1*. 2006.
- [24] P. D. Eslinger E., “Clay minerals for petroleum geologist and engineers,” *SEPM Short course Notes N° 22. Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Tulsa, USA*, 1998.
- [25] B. G.W, “Discussion and recommandations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates, Clay and Clay Minerals,” no. 14, p. 27, 1996.
- [26] M. R.C, “The classification of soil silicates and oxide, in Soil components,” vol. 2, 1975.
- [27] Y. Bentahar, “Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l ’ adsorption de l ’ arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse Yassine Bentahar To cite this version : HAL Id : tel-01452518 Docteur en Sciences application à l ’ adso,” 2019.
- [28] L. G, “Solid State Ionics,” no. 22, p. 43, 1986.
- [29] “Southern Clay Products,” www.scprod.com. .
- [30] P. T. Maghnite-fe, “SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DE COMPOSITES POLYETHYLENEDIOXYDE THIOPHENE/MAGHNITE-Fe,” 2010.
- [31] S. W. Huimin W., Minghua M., Yongcai J., Qingshan L., Xiaohong Z., “Synthèse de nouveaux surfactants pour la modification des argiles, étude et caractérisation des nanocomposites et biocomposites produits,” 2002.

- [32] C. Decker, “Photoinitiated curing of multifunctional monomers,” *Acta Polym.*, vol. 45, no. 5, pp. 333–347, 1994, doi: 10.1002/actp.1994.010450501.
- [33] J. Lecomte, “Introduction générale,” *Rev. d’Ecologie (La Terre la Vie)*, no. SUPPL. 7, pp. 7–10, 2000, doi: 10.20870/productions-animales.2011.24.1.3232.
- [34] U. D. E. Haute-alsace, “Pour l ’ obtention du grade de Ali RACHINI,” 2007.
- [35] A. Mhanna, “Synthèse et formulation de résines photopolymérisables issues de la biomasse : application pour l ’ impression Braille To cite this version : HAL Id : tel-01372197 Présentée par Ali MHANNA Synthèse et formulation de résines photopolymérisables issues de l,” 2016.
- [36] Cindy Belon, “syntèse de revêtements hybrides organique-inorganique par photopolymérisation sol-gal,” university de haute-alsace, 2010.
- [37] C. Ley *et al.*, “Les systèmes photoamorceurs de polymérisation radicalaire : de la photochimie moléculaire à l ’ holographie To cite this version : HAL Id : hal-01583762,” 2017.

Partie expérimentale



Chapitre 11

Traitement des charges d'argiles

Introduction

L'ensemble des travaux de ce mémoire sera réalisé sur la composition d'une nouvelle formulation de revêtements à savoir le Oligomère diméthacrylate et le DEGDMA comme matrice (résines) et le système camphoroquinone (CQ) / méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle (DMAEMA) reconnu comme système photoamorçant. La phase inorganique de la formulation comporte deux types d'argile : la bentonite de Maghnia et l'argile de M'Rara.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés au traitement des particules d'argiles afin d'être compatible avec la matrice organique dans le but d'obtenir une bonne dispersion Matrice/argile. Pour cela deux méthodes ont été sélectionnées pour modifier l'argile : l'échange cationique et le greffage d'organosilane. L'argile modifier a été caractérisé par deux techniques FTIR et DRX.

II.1 Matériaux et Produits chimiques

II.1.1 Argiles utilisées

Au cours de cette étude nous avons choisi deux argiles naturelles qui ont été utilisé comme nanocharge dans l'élaboration des différents nanocomposite :

- Le premier échantillon d'argile a été prélevé de la région de M'Rara (arabe : مرارة) wilaya d'El-oued.
- Le deuxième échantillon d'argile nous a été fourni par l'Entreprise Nationale des Produits Miniers Non-ferreux et des Substances Utiles (ENOF), prélevé de la région de Maghnia, Nourd-Ouest Algérien. Cette argile est une Bentonite constituée essentiellement de la montmorillonite.

II.1.2 Préparation de l'argile

La préparation de l'argile se fait en deux étapes ; la première est une séparation et purification de l'argile. Dans la deuxième étape, l'argile subi un traitement d'échange cationique par deux sels d'ammonium d'alkyle suivi par une modification de ça surface par un agent de couplage (silanisation).

II.1.3 Purification de l'argile

Pour extraire les matériaux minéraux du sol argileux étudié, nous utilisons la méthode convenue et approuvée par la Conférence internationale des géosciences, à savoir la méthode de la pipette ; qui est théoriquement basée sur la loi de Stokes.

Cette loi prévoit une estimation du changement de concentration d'un mélange à une profondeur constante avec le temps, qu'il est calculé à l'aide de la loi de Stokes, selon la relation suivante :

$$t = \frac{L}{3600 * r^2}$$

t : Le temps nécessaire pour la chute du granule (sec).

L : La profondeur de chute du granule de la surface (cm).

r : Rayon du granule (cm).

Le temps nécessaire à la chute du dernier granule d'un diamètre de $1\mu\text{m}$ à une profondeur de 10 cm a été calculé et trouvé 7 heures et 43 minutes. Par conséquent, après ce temps, tous les granules d'un diamètre inférieur à $2\mu\text{m}$ restent coincés dans la solution à 10 cm de profondeur.

II.1.3.1. Mode opératoire pour la purification de l'argile de M'Rara

20 g d'argile ont été mis dans un bicher avec 400 ml d'eau distillée et 20 g de solution tampon (acétate de sodium 2M + acide acétique 2M), L'ensemble est mis sous agitation magnétique pendant 24h, afin d'éliminer les carbonates.

Après 24h d'agitation, quelques gouttes de la solution d'acide chlorhydrique concentré (HCl) ont été ajoutées pour ajuster la valeur du pH à 4.8. Après la décantation, la quantité d'eau en haut est retirée après avoir été séparée de l'argile, ensuite 60 ml d'eau oxygénée H_2O_2 (6%) ont été ajoutés à la solution, l'ensemble est mis sous agitation magnétique pendant 10 min, pour éliminer les composés organiques.

Le Becher est placé sur une plaque chauffante à une température de 80°C pendant 5 min avec l'agitation, des pétilllements et des rejets de CO_2 se produisent en raison de l'oxydation des matériaux organiques. Après le refroidissement de la solution 500 ml d'eau distillée et 10ml de solution Calgon (hexaméthaphosphate de sodium (NaPO_3)₆ de concentration 6% en poids)) ont été ajoutés. Le mélange est mis sous agitation pendant 10 min ensuite une quantité d'eau distillée a été ajoutée jusqu'à la ligne du calibre 1L. Le mélange est laissé sous agitation pendant unedurée de 7h 43min.

Après ce temps, le mélange en haut de 10cm est retiré. A l'aide d'appareil de Centrifugeur à 4500 tr / min, l'argile obtenue est lavée 3 ou 4 fois afin d'éliminer le

chlorure qu'il est détectée par la solution de nitrate d'argent AgNO_3 (0.1 M) dans lequel en formant un précipité blanc. Ensuite l'argile est séchée dans une étuve à 105°C . [38]

II.1.3.2. Mode opératoire pour la purification de la Bentonite de Maghnia

La bentonite a été purifiée par l'ENOF, la granulométrie des particules d'argile est de $74\mu\text{m}$.

II.1.4 Traitement de l'argile

II.1.4.a Echange cationique

Afin de rendre la charge organophile, nous avons traité l'argile de M'Rara (noté A1) et la bentonite de Maghnia (noté B1) par échange cationique en remplaçant des cations présents entre ses feuillets d'argile (généralement des ions Na^+) par des ions de type ammonium d'alkyle. Pour cela, nous avons testé deux sels d'ammonium d'alkyle :

- i. Le HexaDecylPyridiniumBromide HDPB ($\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{BrN}$) noté T₁.

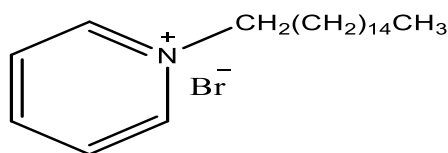


Figure II.1: Structure développée de HDPB ($\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{BrN}$)

- ii. Le (3-Acrylamidopropyl)TriMethyl Ammonium chloride ADTMAC ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ClNO}_2$) noté T₂.

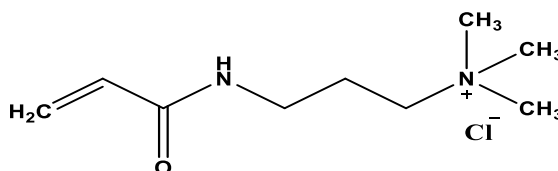


Figure II.2 : Structure développée de ADTMAC ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ClNO}_2$)

Les quatre nanocharges organophiles sont nommées : A1-HDPB, A1-ADTMAC, B1-HDPB, B1-ADTMAC.

Le protocole de modification organique suivi lors de ce travail est le suivant:

5 g d'argile (A1 ou B1) sont d'abord dispersés dans 100 ml d'eau distillée à 50°C pendant 2h. Parallèlement, 0,025 mol du sel d'ammonium d'alkyle sont dissous dans 100 ml d'eau distillée chauffée à une température de 50°C , le mélange est laissé sous agitation pendant 2h. Le mélange ainsi obtenu est ajouté à la suspension d'argile toujours maintenue à 50°C . Après 24 heures d'agitation, l'argile est récupérée par filtration, puis lavée plusieurs fois (au moins 3 fois) à l'eau distillée chaude.

L'efficacité des lavages est vérifiée par l'addition de quelques gouttes de nitrate d'argent au filtrat. S'il se forme un précipité blanc de chlorure d'argent, les lavages sont répétés jusqu'à l'élimination totale des ions chlorures. L'argile traitée est ensuite séchée pendant une nuit dans une étuve à 60°C, puis finement broyée.[39]

II.1.4.b fonctionnalisation d'argile (Silanisation)

Dans ce cas il ne s'agit plus d'un échange cationique classique mais plutôt d'une réaction de greffage d'un agent de couplage 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (noté 3-MPS) sur la surface de l'Argile. La structure du MAPTMS est montrée sur la Figure II.3, Sa formule chimique est $C_{10}H_{20}O_5Si$.

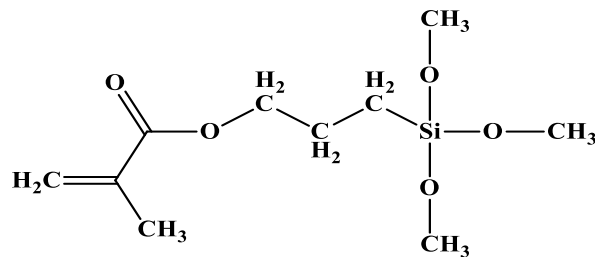


Figure II.3 : Structure chimique du 3-MPS.

Le greffage de l'agent de couplage 3-MPS sur les argiles est représenté sur la Figure II.4 :

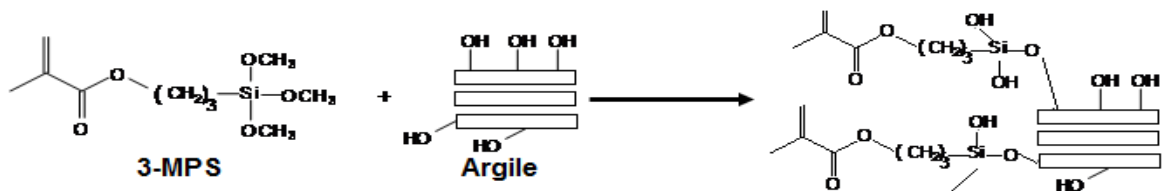


Figure II.4 : Synthèse de greffage 3-MPS sur la surface d'argile.

Le protocole de la réaction de greffage est le suivant:

Dans un Bicol de 250 ml contenant un barreau magnétique, on introduit 3 g d'argile + 100 ml d'eau distillée l'ensemble est laissé agiter pendant une heure à 80°C, ensuite on lui ajoute 50 ml d'éthanol et on le laisse agiter encore pendant 30 mn. On dissout quelques grammes de 3-MPS dans 50 ml d'éthanol et on les ajoute graduellement à la suspension d'argile. Le mélange obtenu est agité pendant 24 heures à 80°C. L'argile modifiée est lavée plusieurs fois à l'acétone puis à l'eau distillée, le produit final est filtré et séché à 80°C dans l'étuve pendant une nuit. L'argile traitée est ensuite finement broyée[39].

II.2. Caractérisation de l'argile modifiée par FTIR

II.2.1. Cas d'argile d'Mrara :

Les Figures et II.5 et II.6, illustre les spectres FTIR de l'argile pur A1 et de l'argile organiquement modifiée A1- HDPB,A1-ADTMAC.

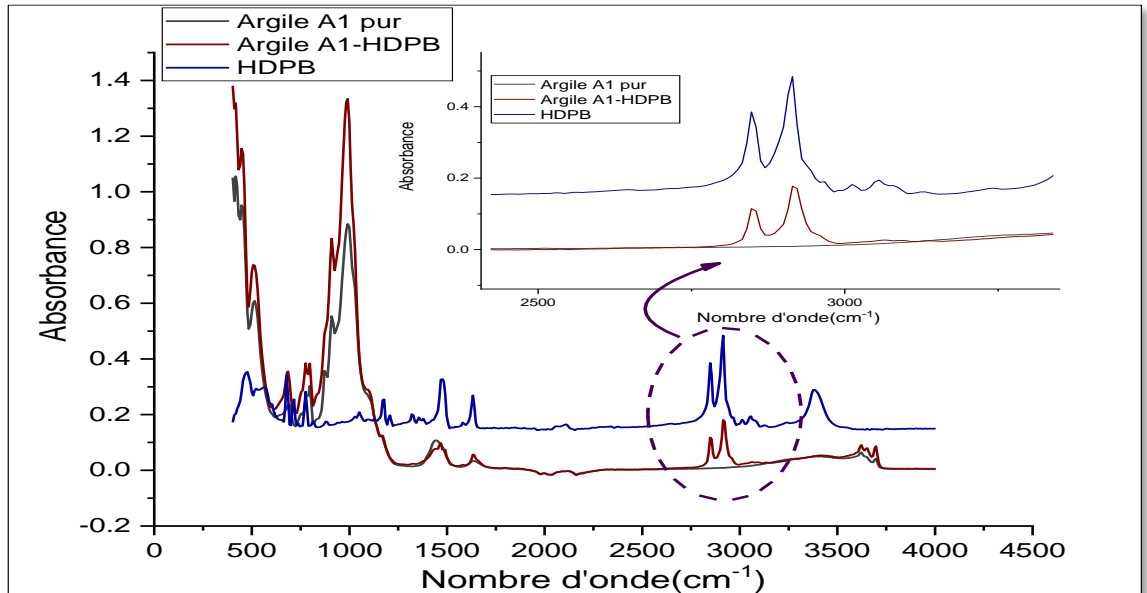


Figure II.5 : Les spectres FTIR de l'argile pur A1 et de l'argile modifiée A1- HDPB et le sel HDPB.

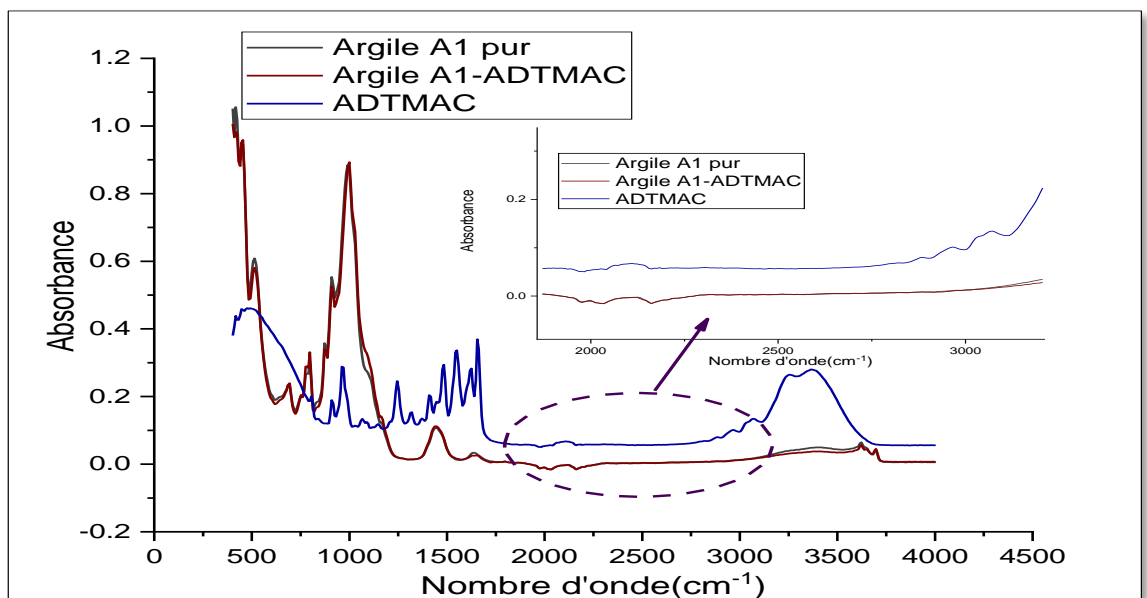


Figure II.6 : Les spectres FTIR de l'argile pur A1 et de l'argile modifiée A1- ADTMAC et le sel ADTMAC.

D'après, la Figure II.5, l'argile modifiée A1- HDPB est caractérisé par la présence des bandes suivantes :

- ✓ La bande de vibration des groupements hydroxyles(OH) existants à la surface de feuillets d'argile (vers 3600cm^{-1}).
- ✓ Deux bandes entre (2800 et 3000 cm^{-1}) correspondent à la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium (les groupements CH_3 et CH_2), et sont observées dans le cas du sel HDPB (figure II.2.1a) par contre aucun pic des groupements CH_3 et CH_2 de la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium ADTMAC à été observée dans le spectre de la figure II.6. ça démontre que le sel HDPB est fixée entre les feuillets d'argile contrairement au sel ADTMAC. Donc l'efficacité de l'opération de l'échange cationique est efficace avec le sel T_1 par rapport au sel T_2 .

II.2.2. Cas d'argile de Maghnia :

L'analyse par spectroscopie IRTF a permis de confirmer la présence des ions alkyl ammonium .Les figures II.7 et II.8, illustre les spectres FTIR de la bentonite pur B1 et de l'argile modifiée B1- HDPB,B1-ADTMAC respectivement.

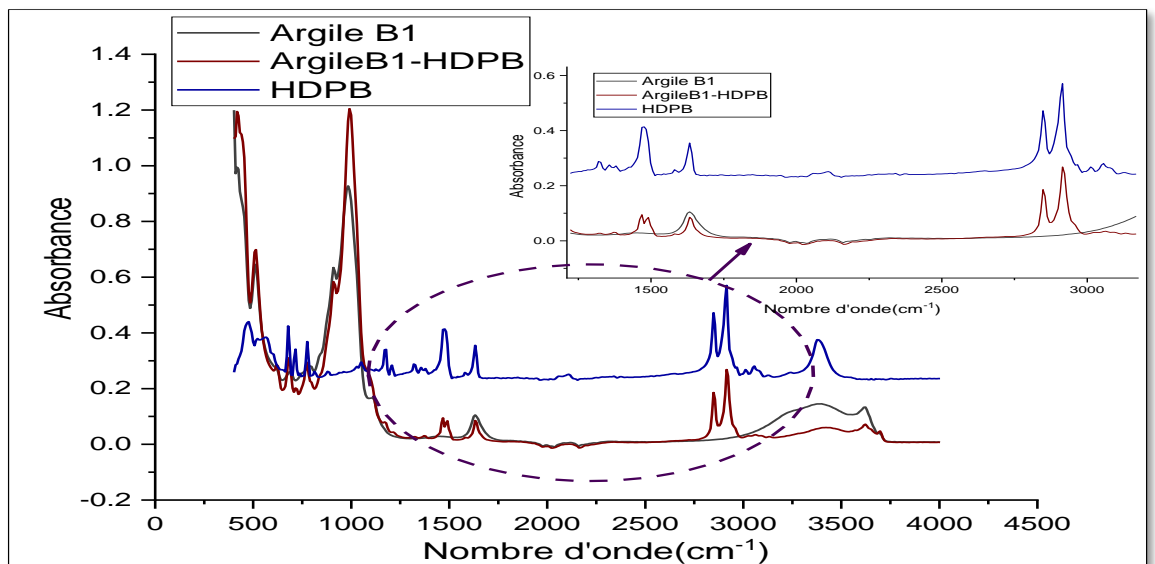


Figure II.7 :Les spectres FTIR de la bentonite pur B1 et de l'argile modifiée B1- HDPB et le sel HDPB.

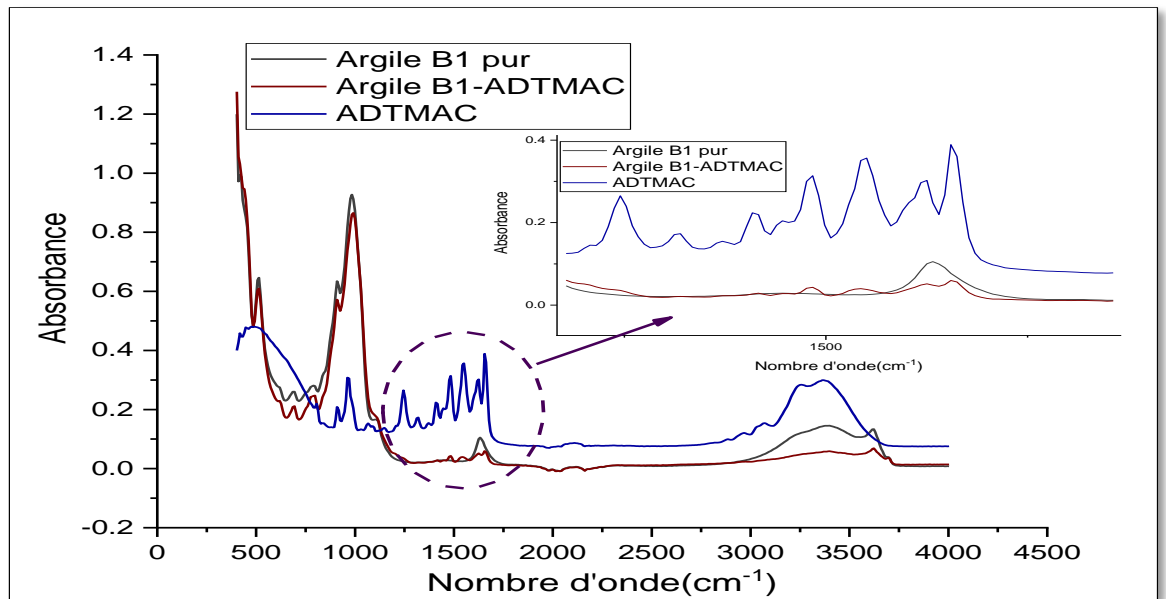


Figure II.8 : Les spectres FTIR de la bentonite pur B1 et de l'argile modifiée B1- ADTMAC et le sel ADTMAC.

Selon la Figure II.7 les bandes caractéristiques de l'argile modifiée B1- HDPB sont :

- ✓ la bande de vibration des groupements hydroxyles(OH) existants à la surface de feuillets d'argile (vers 3600cm^{-1}).
- ✓ L'apparition de deux bandes entre (2800 et 3000 cm^{-1}) correspondent à la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium HDPB (les groupements CH_3 et CH_2).
- ✓ Les deux bandes en(1470 cm^{-1} et 1490 cm^{-1}) correspondent à les liaisons $\text{C}=\text{C}$ aromatique et $\text{C}=\text{N}^+$ aromatique.

Selon la figure II.8 les bandes caractéristiques du spectre de l'argile modifiée B1-ADTMAC sont :

- ✓ la bande de vibration des groupements hydroxyles(OH) existants à la surface de feuillets d'argile (vers 3600cm^{-1}).
- ✓ Les deux bandes en(1625 cm^{-1} et 1655 cm^{-1}) correspondent à la liaison $\text{C}=\text{C}$ aliphatique et la liaison $\text{C}=\text{O}$ amide respectivement.
- ✓ L'absence de deux bandes entre (2800 et 3000 cm^{-1}) correspondent aux groupements CH_3 et CH_2 du sel ADTMAC et cela est dû à la courte chaîne carbonée de l'ion alkylammonium ADTMAC.

Donc, d'après les spectres IR les deux sels HDPB et ADTMAC sont bien fixés dans l'argile B1.

L'analyse par spectroscopie IRTF a permis de confirmer la présence des ions alkylammonium HDPB et ADTMAC dans l'argile B1 et la présence de HDPB dans l'argile A1. Par contre le sel ADTMAC n'a pas été identifié dans l'argile A1. De plus, nous avons pu mettre en évidence de façon qualitative et quantitative la présence de matière organique.

II.3. Caractérisation de l'argile fonctionnalisation par FTIR

La comparaison entre les spectres FTIR du 3-MPS, de l'argile non traitée et de l'argile greffée 3-MPS est montrée dans les Figure II.9.

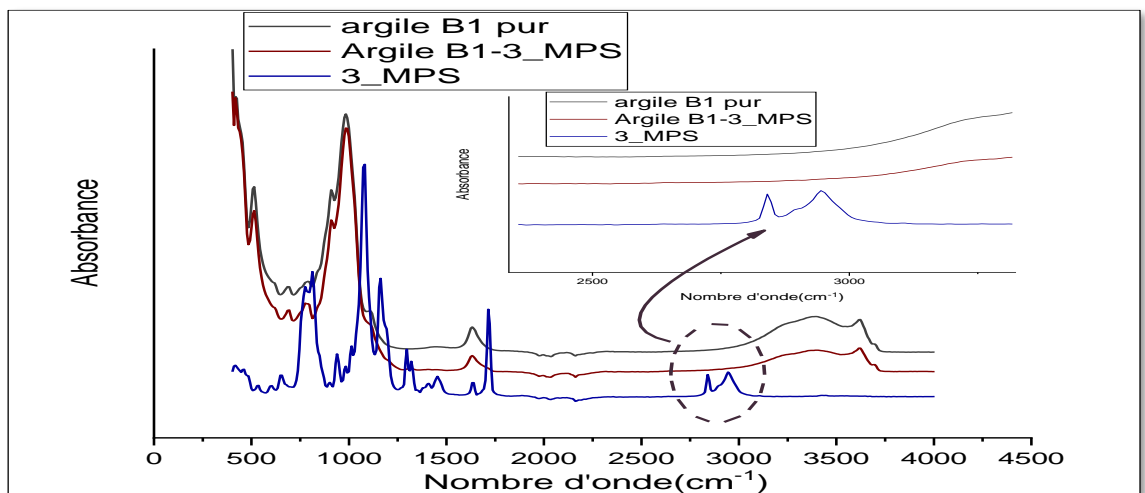


Figure II.9 : Les spectres FTIR du 3-MPS, de l'argile B1 non traitée et de l'argile B1 greffée 3-MPS.

D'après l'étude comparative des trois spectres FTIR du 3-MPS seul et de la charge avant et après fonctionnalisation, on constate que le greffage de 3-MPS sur l'argile n'a pas eu lieu.

II.4. Caractérisation de l'argile modifiée par DRX

II.4.1. Cas d'argile de M'rara

L'analyse par DRX de les argiles A1 pur et A1 modifiée soit par HDPB ou ADTMAC, est illustrée dans la Figure II.10.

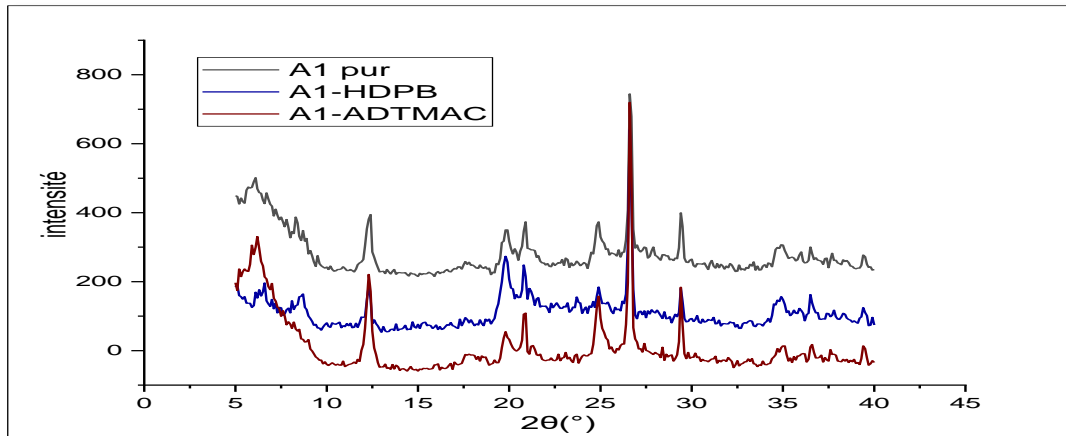


Figure II.10 : L'analyse DRX de les argiles A1 pur et A1 modifiée par HDPB et ADTMAC.

D'après les diffractogrammes de Rayons X de l'argile A1 modifié et non modifié on montre, dans le cas de l'argile modifié A1-HDPB, on constate un déplacement de $6,10^\circ$ à $6,59^\circ$ ceci confirme l'écartement des feuillets d'argile A1 par le sel HDPB. En revanche dans le cas de l'argile modifié A1-ADTMAC, on remarque que le diffractogramme de ce dernier est identique avec le diffractogramme de l'argile A1 pur. Donc le traitement de l'argile A1 par le sel ADTMAC n'a pas eu lieu, cette étude confirme les résultats obtenus par FTIR.

II.4.2. Cas d'argile de Maghnia

L'analyse par DRX de les argiles B1 pur et B1 modifiée soit par HDPB ou ADTMAC, est illustrée dans la Figure II.11 :

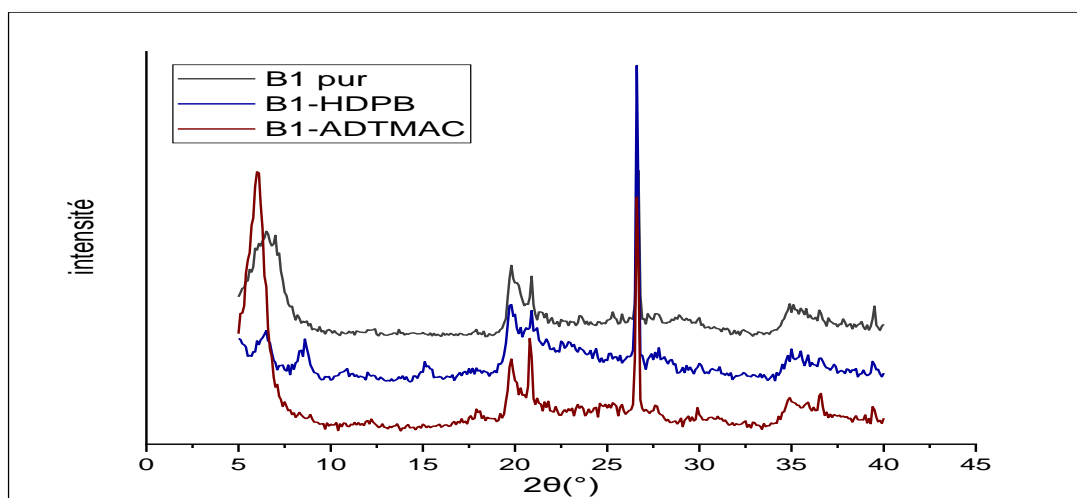


Figure II.11 : L'analyse DRX de les argiles B1 pur et B1 modifiée par HDPB et ADTMAC.

Nous avons remarqué un élargissement de l'espace interfoliaire d'argile modifié, illustré par un déplacement sensible du plan de diffraction (001) vers les plus petits angles dans le cas d'ADTMAC par contre deux plans bien élargie sont observés dans le cas de sel HDPB. En effet, la substitution des cations interfoliaires par les ions alkylammoniums provoque un écartement de l'espace interfoliaire du fait de l'échange cationique. Par ailleurs, l'existence des autres périodicités avant et après échange cationique confirme que le traitement organophile n'affecte pas la structure de l'argile.

Conclusion :

Les résultats obtenus par FTIR montrent que les argiles A1 et B1 sont redevenus organophiles par les deux sels HDPB et ADTMAC (sauf dans le cas de A1-ADTMAC). Ces résultats sont en accord avec les analyses effectuées par DRX. Les résultats confirment l'efficacité du traitement visant à rendre les argiles organophiles et révèlent l'écartement des feuillets d'argile par échange cationique. Ces traitements permettent tout simplement d'élargir l'espace interfoliaire grâce aux substitutions des cations compensateurs par des ions alkylammonium, permettant de donner à l'argile un caractère organophile.

Référence bibliographique :

- [38] A. Djamel, “elimination de la pollution organique des eaux usées de la region d’Eloued a l’aide de matériaux a base d’argile,” 2018.
- [39] A. Giannakas, C. G. Spanos, N. Kourkoumelis, T. Vaimakis, and A. Ladavos, “Preparation , characterization and water barrier properties of PS / organo-montmorillonite nanocomposites,” *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 12, pp. 3915–3921, 2008, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2008.10.001.

Chapitre III

*Etude de photopolymérisation en film des
nanocomposites polymère méthacrylate/Argile*

Introduction :

Ce chapitre porte sur la photopolymérisation en film de nanocomposites polymère méthacrylate / argile et leurs caractérisations. Il débutera par une élaboration de nanocomposites de revêtement qui assurent une protection efficace pour des matériaux aussi divers que le bois, les plastiques,... Cette étude est basée sur les charges d'argiles organophiles traité dans le chapitre II.

La seconde partie de ce chapitre visera à étudier l'influence de taux, de la nature et de la fonctionnalisations d'argile sur la réaction de photopolymérisation de ces nanocomposites a été aussi réalisée.

III.1. Préparation de micro et nanocomposites photopolymérisables

Parmi les divers résine utilisé dans les composites de revêtement, les résines méthacryliques ont été privilégiées car elles sont les plus utilisées en photopolymérisation réticulante sous UV et présentent une large gamme de résines disponibles.

La préparation d'une formulation photopolymérisable chargée se déroule en deux étapes:

- 1- la préparation du mélange réactif,
- 2- la dispersion de la charge dans le milieu photopolymérisable.

III.1.1. Préparation du mélange réactif

Les formulations photopolymérisable utilisées au cours de cette étude comprennent 70% en masse d'un oligomère diméthacrylate et 28% en masse d'un diluant réactif le DEGDMA (diéthylène glycol diméthacrylate) afin d'abaisser la viscosité du mélange. Leurs formules sont montrées dans la Figure III.1.

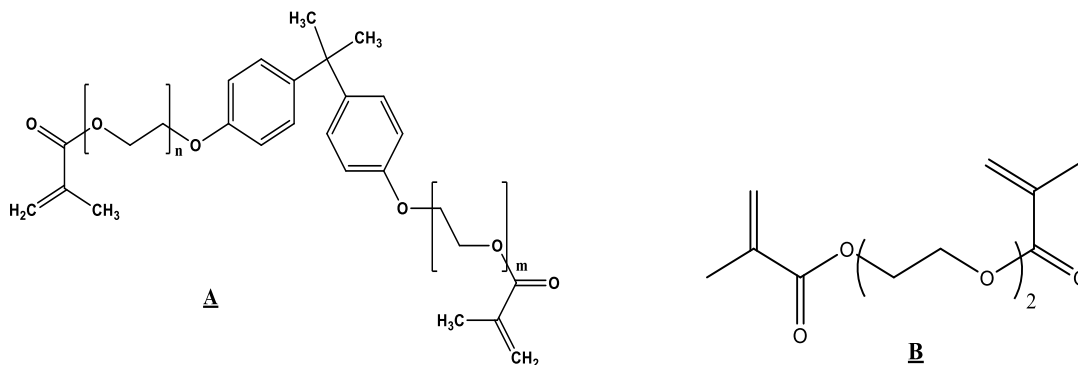


Figure III.1: Structures chimiques d'Oligomère (A)et de monomère DEGDMA(B).

Le système d'amorçage ajouté à la formulation pour amorcer la polymérisation est composé d'un photoamorceur qui est la camphoroquinone (CQ) 1% en masse et d'un co-amorceur qui est le DMAEMA. Leurs formules sont montrées dans la Figure III.2.

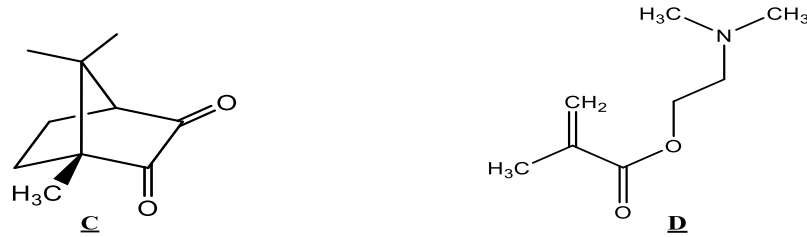


Figure III.2: Structure chimique de photoamorceur(C)et de co-amorceur(D).

Le mélange des réactifs a été réalisé sous agitation magnétique durant 30 min à 50°C et dans l'obscurité. Les formulations obtenues sont conservées au froid et à l'abri de la lumière avant leur utilisation pour éviter toute réaction de réticulation.

Ce mélange photopolymérisable va être appelé dans la suite du manuscrit

« **Matrice M1** ».

III.1.2. Dispersion de la charge dans le milieu photopolymérisable

L'ajout et la dispersion de l'argile dans la matrice M1 dans le but d'obtenir une formulation homogène a été réalisé sous agitation magnétique durant 1h à température ambiante. L'argile a été incorporée dans la matrice à différentes pourcentages 3%, 5% et 10%

Les formulations photosensibles sont mises en œuvre sous forme de film qu'il est possible de réticuler sous rayonnement Visible (*Figure III.3*).

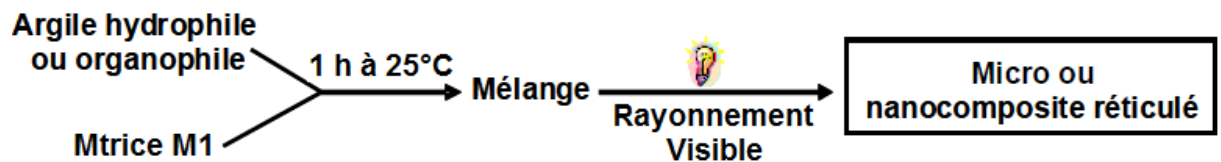


Figure III.3 : Processus de préparation de micro et nanocomposites par photopolymérisation.

L'emploi d'argile hydrophile ou organophile, fonctionnalisé ou non-fonctionnalisé permettra d'étudier le degré de polymérisation du micro et du nanocomposite, respectivement.

III.2. Photopolymérisation des formulations chargées (nanocomposite)

III.2.1. Technique d'analyse:

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) équipée d'un accessoire d'échantillonnage ATR est la technique utilisée pour analyser et déterminer le degré de conversion de la réaction de polymérisation des formulations élaborés. Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par les fonctions réactives présentes dans la formation analysé. Dans notre cas la fonction réactive est la double liaison C=C du méthacrylate.

III.2.2. Mode opératoire d'échantillon analysé par IR:

Les échantillons de formulations élaborées avant photopolymérisation ont été déposés directement sur l'ATR puis analysé par FTIR-ATR. Ensuite dans les mêmes conditions, les mêmes échantillons sont polymérisés par une source de lumière visible, en présence d'air et à température ambiante. La durée de polymérisation est de 40 sec. La source lumineuse utilisée est une lampe LED, avec une intensité de rayonnement de 1000 mW/cm². Après la photopolymérisation, les échantillons photopolymérisés sous forme de films ont été analysés par FTIR-ATR.

L'analyse a été réalisée dans un domaine de nombre d'ondes se situant entre 400 à 4000 cm⁻¹, la plage d'étude qui nous intéresse est comprise entre 1800 et 1550 cm⁻¹, Figure III.4, correspondant aux pics de vibrations d'élongations des doubles liaisons des méthacrylates à 1633 cm⁻¹ et des groupements phényles à 1608 cm⁻¹.

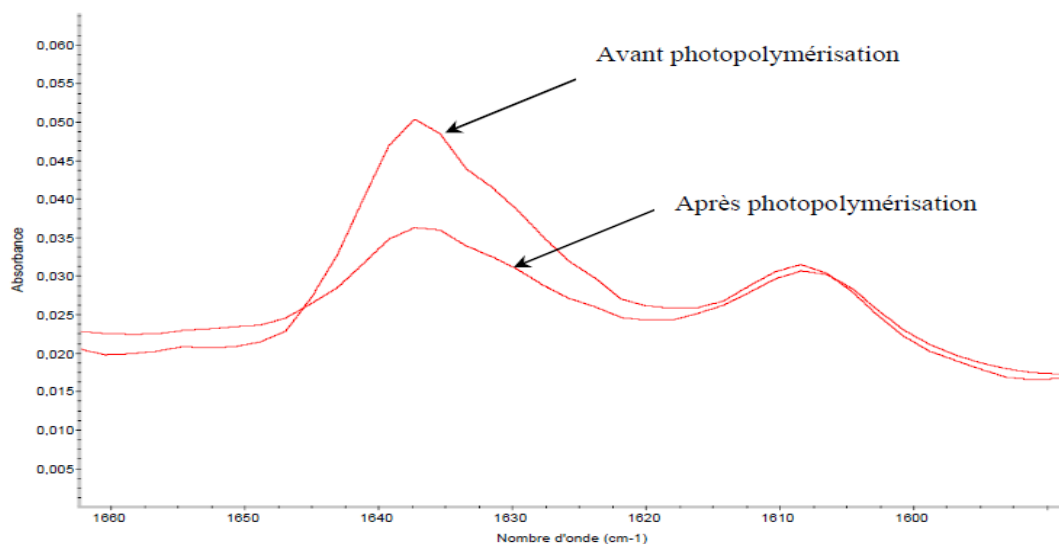


Figure III.4 : Variation des bandes de vibration des fonctions (C = C) aliphatiques à 1633cm⁻¹ par rapport aux bandes de vibration des fonctions (C = C) aromatiques à 1608cm⁻¹.

III.2.3. Degré de conversion DC (%)

Les pics d'absorbance des fonctions (C=C) aliphatiques à 1633cm^{-1} et des fonctions (C=C) aromatiques à 1608cm^{-1} (du oligomère qui serviront de référence constante) avant et après photopolymérisation (*Figure III.4*) ont servi à calculer le DC (%) selon l'équation suivante :

$$DC(\%) = \left\{ \left[\left(\frac{P_1^{1633}}{P_2^{1608}} \right) - \left(\frac{P_1'^{1633}}{P_2'^{1608}} \right) \right] / \left(\frac{P_1^{1633}}{P_2^{1608}} \right) \right\} \times 100$$

D'où P_1 et P_1' sont les pics d'absorbance à 1633cm^{-1} des fonctions (C=C) aliphatiques avant et après photo-polymérisation respectivement. P_2 et P_2' sont les pics d'absorbance à 1608cm^{-1} des fonctions (C=C) aromatiques avant et après photo-polymérisation respectivement.

Généralement la réaction de photopolymérisation radicalaire des résines méthacrylate engendre des défauts dans le réseau réticulé qui altèrent fortement les qualités des matériaux obtenus par cette méthode. De ce fait, il reste dans le réseau des fonctions qui n'ont pas réagi ainsi que des radicaux piégés. Pour cela le degré de conversion finale optimale reste inférieur à 100%.

Donc, l'étude du degré de conversion de la polymérisation peut fournir des informations significatives sur les modalités par lesquelles nous pouvons modifier la composition de nos nanocomposite élaboré pour obtenir des produits avec certaines propriétés.

III.3. Etude le degré de conversion de la photopolymérisation des nanocomposites

III.3.1. Effet de la teneur en charges d'argile sur le degré de conversion

La variation du degré de conversion de polymérisation (obtenue par IRTF) de la matrice méthacrylique M1 à différentes teneurs d'argiles en poids allant de 0 à 10% est résumé dans le tableau III.3.1. L'argile utilisée dans cette étude est la Bentonite B1 traité par HDPB et ADTMAC.

Tableau III.1 : La variation du degré de conversion de polymérisation pour les nanocomposites B1-HDPB et B1-ADTMAC à différentes teneurs d'argiles.

Les nanocomposites			Pic C=C de méthacrylate à 1633 cm ⁻¹	Pic C=C de phényle à 1608 cm ⁻¹	DC(%)
B1-HDPB	3%	A avant pho	5.3cm	4.4cm	70.35%
		A après pho	1.5cm	4.2cm	
	5%	A avant pho	8.5cm	7.3cm	62.50%
		A après pho	3.1cm	7.1cm	
	10%	A avant pho	7.3cm	6.5cm	59.25%
		A après pho	2.7cm	5.9cm	
B1-ADTMAC	3%	A avant pho	9.3cm	8.8cm	63.95%
		A après pho	3.2cm	8.4cm	
	5%	A avant pho	9.7cm	8.1cm	63.60%
		A après pho	3.4cm	7.8cm	
	10%	A avant pho	5.5cm	4.5cm	64.66%
		A après pho	1.9cm	4.4cm	

D'après la figure II.5, on constate, pour le système B1-HDPB, que le degré de conversion (DC) finale diminue lorsque la teneur en charges augmente. Et pour le système B1-ADTMAC, figure II.3.1b on remarque que le DC égale à $\approx 64\%$ quel que soit le taux d'argile ajouté dans la matrice M1.

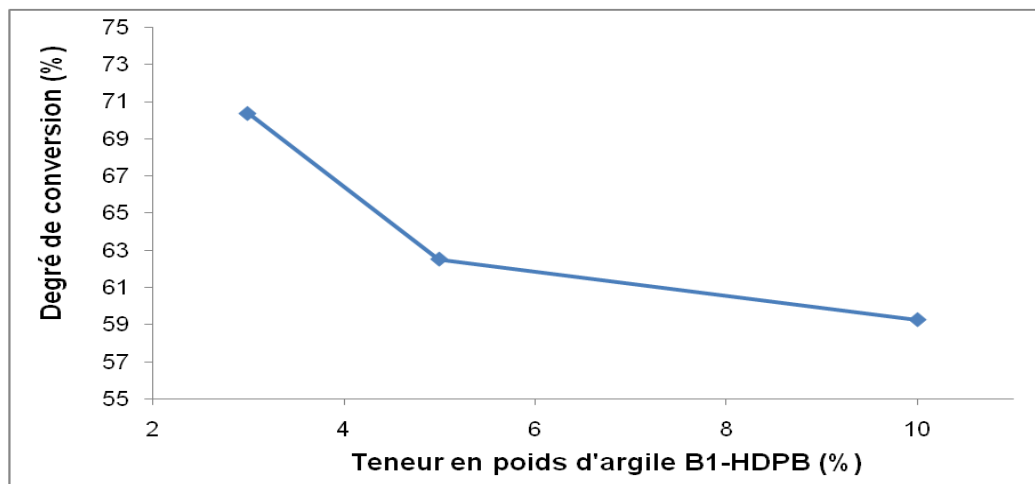


Figure III.5 : La variation du degré de conversion de polymérisation de nanocomposite à différentes teneurs d'argiles (B1-HDPB) 3% ,5% ,10%.

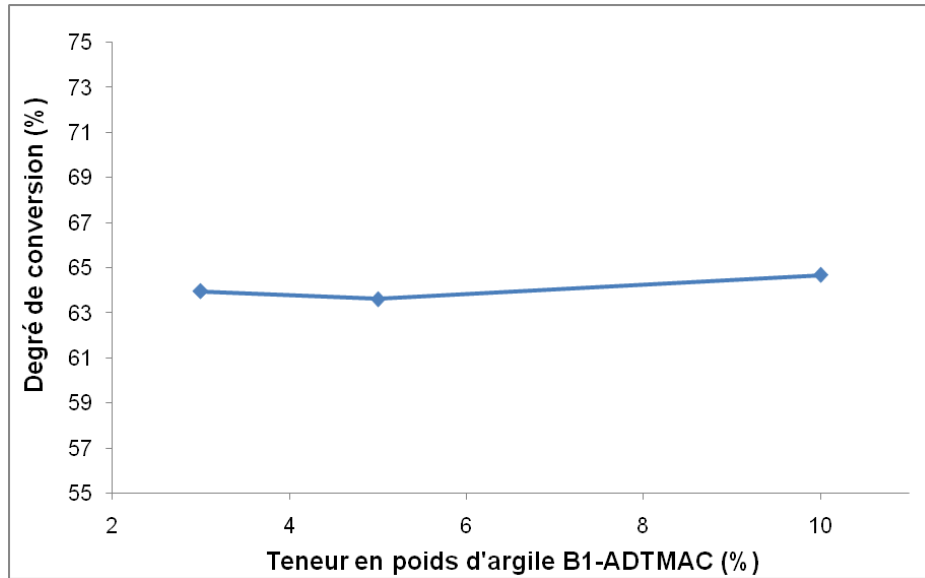


Figure III.6 : La variation du degré de conversion de polymérisation de nanocomposite à différentes teneurs d'argiles (B1-ADTMAC) 3% ,5% ,10%

III.3.2. Effet de la nature de sel d'ammonium sur le degré de conversion

Effet de la nature de sel d'ammonium HDPB et ADTMAC sur le degré de conversion de la réaction de photopolymérisation des formulations renfermant des charges d'argile B1 sont représentée dans la figure III.7.

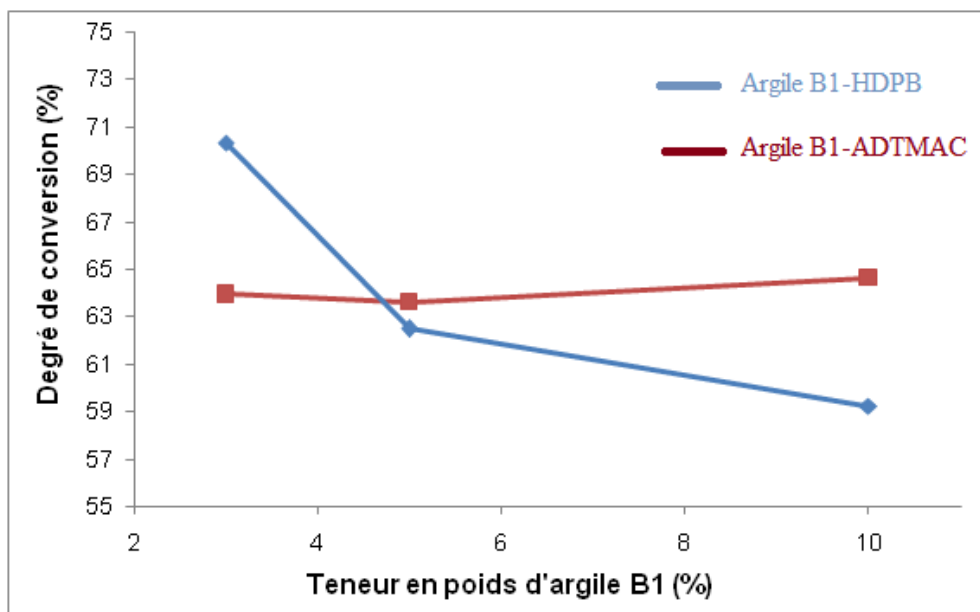


Figure III.7 : La variation de la nature de sel d'ammonium HDPB et ADTMAC sur le degré de conversion de polymérisation.

Nous pouvons également remarquer que les degrés de conversion des deux systèmes montrent des comportements différents suivant la nature de sel d'ammonium présent

dans l'argile. Par exemple, dans le cas de sel HDPB pour 3 à 10% de charge un écart de 10% de DC entre les deux charge. Par contre, dans le cas de sel ADTMAC pour 3 à 10% de charge le DC est quasiment identique.

III.3.3. Effet de la nature d'argile sur le degré de conversion

Des études de DC a été réalisé sur des nanocomposites comportent une matrice M1 + une argile A1 comparé avec une argile B1. Les deux argiles sont traitées avec le même sel d'ammonium HDPB. Les résultats sont représentés dans la figure III 8.

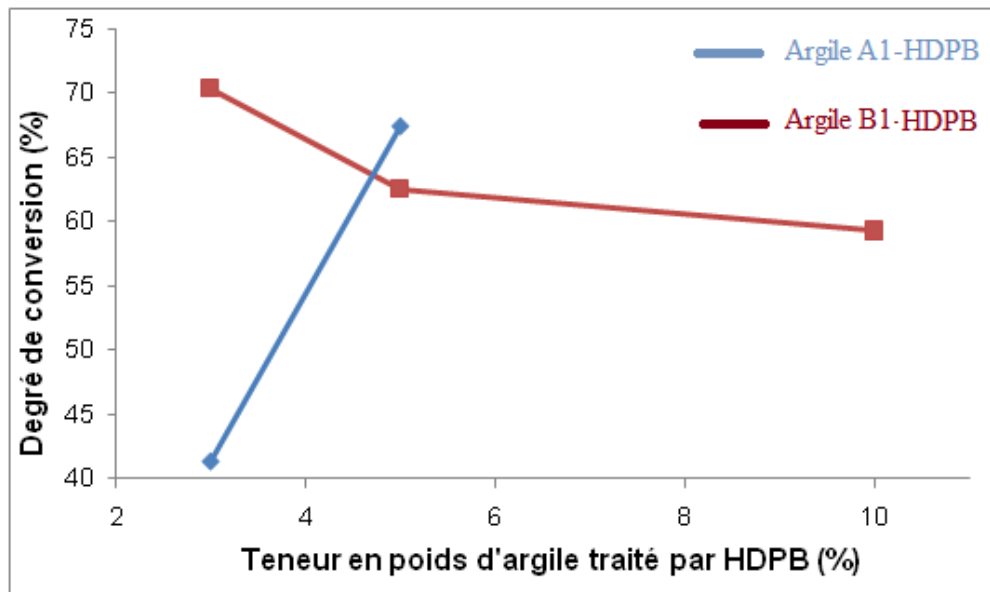


Figure III.8 : La variation de la nature d'argile modifiée par le même sel d'ammonium HDPB à différentes teneurs d'argile (3, 5 et 10%).

Nous constatons que quel que soit la teneur d'argile B1 ajoutée à la matrice M1 le DC diminue de façon régulière et au fur et à mesure que la teneur en Poids de la charge augmente. Par ailleurs, il est à remarquer, que DC augmente avec l'argile A1 de 40,41 à 67,47.

Conclusion :

L'étude par la spectroscopie FTIR/ATR a permis la détermination du degré de conversion (DC) des nanocomposites élaborés.

Cette étude nous a permis de conclure que :

- l'effet de la concentration des charges B1-HDPB dans le composite sur le DC est important. Cependant, une légère diminution de DC a été observée

avec l'augmentation de la teneur en charges d'argiles B1-ADTMAC mais qui reste négligeable.

- La nature de l'argile A1 et B1 ainsi que la nature du sel d'ammonium joue un rôle important sur le DC.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des matériaux nanocomposites argile/polyméthacrylate sous rayonnement Visible.

Dans La première partie de notre travail, le rôle de l'argile organiquement modifier comme charge de comptabilisation dans la matrice organique a été étudié. Nous avons présenté le protocole expérimental ainsi que les différents types d'argiles et de sels d'alkylammoniums utilisés dans ce travail. Nous avons procédé aussi au traitement de ces argiles afin de leur conférer un caractère organophile, pour les rendre compatible avec la matrice polymère. Le succès de l'organomodification de l'argile a été mis en évidence grâce à : la spectroscopie FTIR et l'analyse DRX.

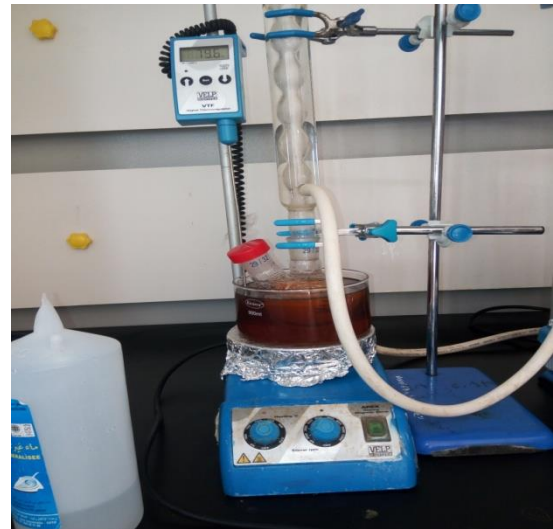
La deuxième partie de l'étude s'est focalisée sur la photopolymérisation en film de nanocomposites argile /polyméthacrylate et leurs caractérisations.

Les argiles modifiées ont été dispersées dans une résine méthacrylate photopolymérisable. La polymérisation de la résine méthacrylique lors de l'exposition au rayonnement visible a été suivie à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les degrés de conversion de polymérisation calculés révèlent une réaction incomplète ($DC < 100\%$) des doubles liaisons métacryliques qui sont piégé dans le réseau polymère. Les résultats obtenus montrent que l'incorporation d'argile traitée influe sur le degré de polymérisation DC, selon la nature de l'argile utilisé et le sel d'ammonium quaternaire incorporé au sein de l'espace interfoliaire des feuillets d'argile.

Annexes



La préparation de sel d'alkylammonium



Le protocole de modification organique d'argile A1



L'addition de sel d'alkylammonium à l'argile A1.



La préparation de la phase organique(M1)



Le lavage de l'argile A1 et B1.

FICHE TECHNIQUE
BENTONITE DE CHARGE INDUSTRIELLE

Composition Chimique

SiO ₂	55 - 65
Al ₂ O ₃	12 - 18
Na ₂ O	1 - 3
CaO	1 - 3
H ₂ O	0,76 - 1,25
MgO	2 - 3
Fe ₂ O ₃	0 - 0,1

Caractéristiques Physiques

Formulation
Perte au feu à 1000° C: 5,9

Granulométrie

20 µm granulométrie	98	4% max
40 µm granulométrie	2	1% du poids max

Emballage
Palettes de 25 tonnes
Big Bag de 25 tonnes
Sacs de 500 kg

Livraison
Environnement de la client ou livraisons

Principales Utilisations
Ciment, Béton, Argilite, Industrie chimique
Lubrifiant, Carum, etc.
Nourriture de bétail

Le fiche technique de l'argile B1



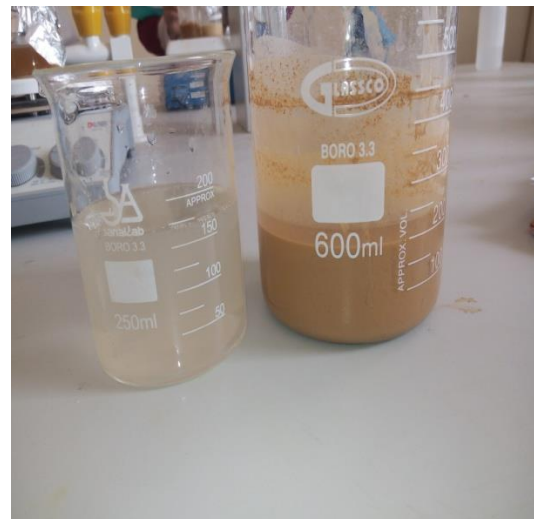
L'appareil de centrifugeur



Le prélèvement de le mélange en haut de 10cm



La préparation de la solution tampon



La séparation d'eau à l'argile