



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



UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR –EL-OUED

FACULTE DE LA TECHNOLOGIE

Mémoire de Fin d'Étude

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de:

MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Technologie

Filière: Génie des procédés

Spécialité: Génie chimique

Présenté par:

HACINE GHARBI Ahlam

THEME

**Elaboration et Caractérisation des Nanocomposites à
base de SAN et de la Bentonite Sodique**

Soutenue le: 26 Mai 2016

M ^r Haddad Larbi	Présidente	MAA	U. EL OUED
M ^r Boughezal Abdesalam	Examineur	MAA	U. EL OUED
M ^{me} Zouari ahmed Rachida	Encadreur	MAA	U. EL OUED

2015/2016

Remerciements

Au terme de ce travail :

Je tiens à remercier en premier lieu le bon « Dieu », le tout puissant pour donner le courage, la volonté et le pouvoir de pour suivre mes études, et accomplir ce modeste travail.

Je remercie avec une intense fierté mon cher époux et mes chers parents, pour leur aide et leur soutien, que Dieu les protège et les garde.

Je souhaite remercier tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire :

Ma promotrice, Mme R. ZOUARI AHMED pour son aide, son soutien, son disponibilité et son gentil.

Ma Co- promotrice, Mme S. HAMMOUDI qui a encadrée et suivie durant mon stage, pour ces conseils et son aide précieuse.

Tous mes honorables professeurs qui ont contribué à mon formation durant tout mon cursus universitaire.

Ainsi que les membres du laboratoire pour leur aide précieuse

Enfin j'exprime mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

RESUME :

Ce travail de recherche consiste en l'élaboration de Nanocomposites argile-polymère en utilisant comme nanorenfort la Bentonite sodique modifiée par un tensioactif cationique (amine quaternaire) et comme matrice le copolymère Styène Acrylonitrile.

La première partie est consacrée à la modification de la Bentonite Sodique par un tensioactif quaternaire (Hexadécyl triméthyl ammonium bromure) afin d'acquies un caractère organophile, à différentes températures : 25°C, 50°C, 80°C et 90°C, pour étudier l'influence de la température sur l'intercalation en calculant la CEC et par analyse IRTF ainsi que par DRX. On a trouvé qu'il y a une intercalation de la bentonite sodique par le TA, cette intercalation peut se réaliser dans l'intervalle [50°C÷80°C], pour l'optimisation énergétique, on est choisi de travailler à 50°C.

Le second volet de travail traite une élaboration de Nanocomposite argile-polymère. On utilise la Bentonite organophile avec le copolymère SAN et une simple étude des caractéristiques des Nanocomposite on utilisant TFIR et DRX. On a montré l'intercalation de la Bentonite organophile par le copolymère SAN.

MOTS-CLE : Nanocomposites , DRX, organophile.

ABSTRACT

This study prepare the nanocompound consisting of clay and polymer , compounds such as sodium bentonite using adjusted with the surfactant cationic and the matrix Staran acrylonitrile, Moreover, this preparation includes two important phases ;

the first phase we prepare the sodium bentonite intercalated by Amin quaternary (Hexadecyl Bromethyl ammonium),using different temperature 90.80.50.25°C, and to examine the effect of temperature on the amendment we use infrared and rays diffraction X. We have found that there intercalation sodium bentonite by TA, this interpolation can be achieved [50 ÷ 80] degrees Celsius, for the saving of energy consumption , we use to work with 50°C.

Furthermore , in the second phase we prepare a nanocompound through of clay and polymer , with mud to study its properties through the infrared and X-ray, the result shows that intercalation of bentonite processor by a copolymer SAN.

KEY WORDS: Nanocompound , diffraction rays X, organophilic.

تلخيص :

ويشمل هذا البحث إعداد مركب متناهي في الصغر مركبات النانو المؤلفة من الطين و مركبات البوليمر باستخدام مثل البنتونيت الصوديوم بعد تعديلها مع امين رباعي و المصفوفة ستيران الاكريلونيتريل حيث يتم هذا خلال مرحلتين اساسيتي :

في المرحلة الاولى يتم تعديل البنتونيت الصوديوم مع امين رباعي (Hexadecyl بروميثيل الامونيوم) باستعمال درجة حرارة مختلفة 90.80.50.25 درجة مئوية و لدراسة تأثير درجة حرارة على التعديل نستعمل الاشعة الحمراء و الاشعة السينية. لقد وجدنا أن هناك إقحام البنتونيت الصوديوم بواسطة TA، هذا إقحام يمكن أن تتحقق [50 ÷ 80] درجة مئوية ، لترشيد استهلاك الطاقة، اخترنا العمل 50 درجة مئوية.

اما في المرحلة الثانية فيتم اعداد مركب النانو من خلال اقحام الكوبوليمر SAN مع الطين المعالج ونقوم بدراسة خصائصه من خلال الاشعة الحمراء و الاشعة السينية.وقد تبين اقحام البنتونيت المعالج من قبل مجموعة من البوليمرات .SAN

مفتاحية الكلمات : مركبات النانو ، الأشعة السينية، الطين المعالج.

Liste des tableaux	
Chapitre I : L'argile les tensioactifs	
Tableau I.1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux	4
Tableau I.2 : Caractéristiques physico – chimiques des bentonites testées (Seghairi, 1998)	6
Tableau I.3 : Composition chimique (en%) des bentonites testées	7
Tableau I.4 : Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire.	15
Tableau I.5 : Propriétés physico-chimiques de TA (Hexadécyl triméthyl ammonium bromure)	15
Chapitre V : Résultats et discussion	
Tableau V.1 : Résultats des analyses sur la bentonite sodique	55
Tableau V.2 : Résultats de calcul (Concentration (%), La quantité de T.A reste (g) La quantité de T.A réagir (g), CEC (meq/100g))	58
Tableau V.3 : Pics IRTF de la bentonite sodique	59
Tableau V.4 : Pics IRTF du TA	60
Tableau V.5 : Pics IRTF de la bentonite+TA à 50°C.	61
Tableau V.6 : Pics IRTF de la bentonite+TA à 80°C	62
Tableau V.7 : Pics IRTF de la bentonite + TA à 90°C	63
Tableau V.8 : Pics IRTF de la bentonite + TA à 25°C	64
Tableau V.9 : Résultat de la DRX	68
Tableau V.10 : Distance entre les feuillets en fonction de la température	69

Tableau V.11: Pics IRTF du copolymère SAN	71
Tableau V.12 : Pics IRTF du Nanocomposite obtenus	72
Tableau V.13: Résultat de la DRX	74

Liste des figures	
Chapitre I : L'argile les tensioactifs	
Figure I.1 : Schéma représentant les couches de la Smectite (Montmorillonite)	5
Figure I.2 : Organisation multi-échelle de la Montmorillonite.	9
Figure I.3 : Schéma synoptique d'une molécule possédant les propriétés tensioactives.	12
Figure. I.4 : Dérivés des amines quaternaires aliphatiques.	14
Figure I.5 : Exemples de tensioactifs amphotères.	14
Chapitre II : Les copolymères	
Figure. II.1 : Exemple de copolymère statique et copolymère alterné.	19
Figure. II.2 : Exemple de copolymère greffé.	19
Figure II.3 : Exemple de copolymère à blocs.	20
Figure II.4 : Le copolymère styrène acrylonitrile	20
Chapitre III : Les Nanocomposites	
Figure III.1 : Représentation schématique des différentes morphologies des Nanocomposites polymère/argile.	26

Figure III.2 : Structure de Nanocomposite par polymérisation in-situ.	28
Figure III.3 : Schéma représentant l'élaboration de Nanocomposite à l'état fondu.	29
Figure III.4 : Elaboration de Nanocomposite par mélange en solution.	30
Figure III.5 : Balle de tennis avec revêtement Nanocomposite	33
Chapitre IV : Préparation des Nanocomposites à matrice polymère	
Figure IV.1 : La bentonite sodique de Maghnia.	35
Figure IV.2 : Mesure de la conductivité.	38
Figure IV.3 : Réaction de la modification de la bentonite sodique par le tensioactif.	39
Figure IV.4 : Montage pour la modification de MMT-Na par le tensioactif.	39
Figure IV.5 : Réalisation de filtration par l'eau distillée.	40
Figure IV.6 Vérification la présence des ions Br ⁻ dans les eaux de lavage avec l'indicateur AgNO ₃ (0.1N)	40
Figure IV.7 Séchage l'échantillon dans une étuve à 60°C pendant 12heures.	41
Figure IV.8 : Protocole de la modification la bentonite par le tensioactif.	42
Figure IV.9 : Extraction liquide-liquide des phases obtenues.	43
Figure IV.10 : Les échantillons de phases organiques.	43

Figure IV.11: Formule chimique développée l'alizarine sodique	44
Figure IV.12: Alizarine et H_2SO_4 à 2N	44
Figure IV.13: Les échantillons obtenue.	44
Figure IV.14: Décantation et extraction.	44
Figure IV.15: Les échantillons finaux	45
Figure IV.16: Procédé de la détermination la capacité d'échange cationique(CEC)	46
Figure IV.17: La spectrophotométrie UV-visible.	46
Figure IV.18 : La spectrophotométrie IR.	47
Figure IV.19: Préparation des pastilles.	48
Figure IV.20: Les étapes de l'obtention du Nanocomposite (en masse).	50
Figure IV.21 : Extraction du SAN par le méthanol sous agitation.	50
Figure IV.22 : Filtration du Nanocomposite.	51
Figure IV.23: Nanocomposite broyé.	51
Figure IV.24 : Procédé d'élaboration des Nanocomposite.	52
Chapitre V : Résultats et discussion	
Figure V.1: Echantillons de bentonite après chauffage.	53

Figure V.2: Mesure de l'IG.	54
Figure V.3 : Courbe de CEC en fonction de température.	58
Figure V.4: Spectre IRTF de la bentonite sodique.	59
Figure V.5: Spectre IRTF du tensioactif	60
Figure V.6 : Spectre IRTF de la bentonite+TA à 50°C	61
Figure V.7: Spectre IRTF de la bentonite+ TA à 80°C	62
Figure V.8 : Spectre IRTF de la bentonite+ TA à 90°C	63
Figure V.9 : Spectre IRTF de la bentonite+ TA à 25°C	64
Figure V.10 : Spectre IRTF de la bentonite +TA à différentes température	65
Figure V.11: Résultat typique de DRX de la bentonite sodique	66
Figure V.12 : Résultat typique de DRX de la bentonite modifiée (0.5g de TA à 50°C).	67
Figure V.13: Résultat typique de DRX de la bentonite modifiée (0.5g de TA à 80°C).	68
Figure V.14: Courbe de variation la distance en fonction de la température.	70
Figure V.15 : Spectre IRTF du SAN.	71
Figure V.16: Spectre IRTF du Nanocomposite.	72

Figure V.17: Résultat typique de DRX du Nanocomposite en masse.

73

Liste des abréviations

SAN/MMT: Styène-acrylonitrile/Montmorillonite.

MMT : Montmorillonite

SAN : Styène acrylonitrile

TA : Tensioactif.

T : Couche de tétraèdre

O : Couche d'octaèdre

pH : Potentiel hydrogène.

CEC : Capacité d'échange cationique

HLB : Balance hydrophile-lipophile.

ABS : Acrylonitrile-butadiène-styrène

MMCs : Metal-matrix composites

TPO : Oléfine thermoplastique

m₀ : Masse de l'échantillon avant chauffage (pour mesuré le taux d'humidité)

m₁ : Masse de l'échantillon après chauffage

H: Taux d'humidité

P₁: Masse de l'échantillon avant chauffage (pour mesuré la perte au feu)

P₂: Masse de l'échantillon après chauffage

PAF: Perte au feu

ρ : Masse volumique de bentonite sodique

m : Masse de bentonite sodique (pour mesuré la densité)

v: Volume

D: Densité

ρ_{eau} : Masse volumique de l'eau.

IG : Indice de gonflement

□ : Conductivité

T : Température

D₀ : Densité optique ou absorbance

DRX : Diffraction aux rayons X

IRTF : Infrarouge à Transformé de Fourier

UV-visible : Ultra violet visible

λ : Longueur d'onde

θ : Angle de diffraction ou de réflexion

d : Distance entre les feuillets

PDF-ICDD: Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data.

RIR : Reference Intensity Ratio

m_e : Masse expérimentale du nanocomposite

m_t : Masse théorique du nanocomposite

a : Pente de la courbe UV-visible

K₁ : Coefficient

C : Concentration

C₁ : Concentration de solution diluée

V₁ : Volume de solution diluée

C₂ : Concentration de solution de mère

V₂ : Volume de solution de mère

Q_{introduire} : Quantité de T.A initial

Q_{restante} : Quantité de T.A qui reste

Q_{réagir} : Quantité de T.A qui réagir

Sommaire	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : L'argile les tensioactifs	
I.1. Les argiles.....	3
I.1.1 Généralité.....	3
I.1.2. Types de minéraux argileux.....	3
I.1.3. Les Smectites	4
I.1.4. La Bentonites.....	5
I.1.4.1.Définition de la Bentonite.....	5
I.1.4.2 Origine et formation de la Bentonite.....	6
I.1.4.3.Composition chimique de Bentonites Algérienne.....	6
I.1.4.4. Propriétés de la Bentonite.....	7
I.1.4.5.Les différents types de Bentonite.....	7
I.1.4.5.1.Bentonites naturelles.....	7
I.1.4.5.2. Bentonites activées	8
I.1.5. Montmorillonite.....	8
I.1.5.1.Définition.....	8
I.1.5.2.Microstructure de la Bentonite.....	9

I.1.5.3. Caractéristiques de la Montmorillonite.....	10
I.1.5.4. Applications.....	11
I.2. Les tensioactifs	11
I.2.1. Définition.....	12
I.2.2. Classification.....	13
I.2.3. Classification des tensioactifs selon la nature de leurs têtes polaires.....	13
I.2.3.1. Les tensioactifs non ioniques.....	13
I.2.3.2. Les tensioactifs anioniques.....	13
I.2.3.3. Les tensioactifs cationiques	14
I.2.3.4. Les tensioactifs amphotères (zwitterioniques).....	14
I.2.4. Modification de la Bentonite par le tensioactif cationique	16
I.2.4.1. L'échange cationique	16
I.2.4.2. Le cation compensateur.....	16
I.2.4.3. L'ion alkyl ammonium.....	17
Chapitre II : Les copolymères	
II.1. Définition de la copolymérisation	18
II.2. Type de copolymère.....	18
II.3. Le copolymère Styène-Acrylonitrile.....	20
II.3.1. Définition.....	20

II.3.2. Caractéristiques.....	21
II.3.3. Applications.....	21
II.3.4. Inconvénients	22
Chapitre III : Les Nanocomposites	
III.1. Définition.....	23
III.2.Historique	23
III.2.1. Les Nanocomposites naturels.....	23
III.2.2. Des Nanocomposites synthétiques	24
III.2.3. De microcomposite à Nanocomposite.....	24
III.3.Classification	24
III.3.1. Nanocomposites à matrice polymère.....	24
III.3.2. Nanocomposites à matrice métallique.....	25
III.3.3. Nanocomposites à matrice céramique.....	25
III.4. Les différents nanorenfort	25
III.5. Les différents types de composites argile/polymère.....	25
III.5.1 Microcomposite.....	25
III.5.2 Nanocomposite intercalé.....	26
III.5.3 Nanocomposite exfolié.....	26
III.6. Les procédés de fabrication.....	26

III.6.1. Nanocomposites à base de nanotubes de carbone.....	27
III.6.2. Nanocomposites à base de nanoparticules.....	27
III.6.3. Nanocomposites à base d'argile.....	27
III.7. Voies d'élaboration des Nanocomposites à base de polymère /argile	28
III.7.1. Polymérisation in-situ	28
III.7.2. Mélange à l'état fondu.....	29
III.7.3. Mélange en solution.....	30
III.8. Propriétés des Nanocomposites polymère/argile	30
III.8.1. Les propriétés thermiques.....	31
III.8.2. Le comportement au feu.....	31
III.8.3. Les propriétés mécaniques.....	31
III.8.4. Les autres propriétés.....	31
III.9. Application des Nanocomposites.....	31
III.9.1. Propriété structurale.....	32
III.9.2. Propriété barrière.....	32
III.9.3. Propriétés thermique	33
III.9.4. Propriétés électrique.....	33

Chapitre IV : Préparation des Nanocomposites à matrice polymère	
IV.1. Analyses de la Bentonite Sodique avant modification.....	35
IV.1.1.Présentation de la Bentonite Sodique	35
IV.1.2.Analyses de la Bentonite Sodique.....	36
IV.1.2.1.Taux d’humidité	36
IV.1.2.2. Détermination de la perte au feu.....	36
IV.1.2.3. Densité	36
IV.1.2.4.Mesure du pH.....	37
IV.1.2.5.Indice de gonflement IG.....	37
IV.1.2.6. Mesure de la conductivité	37
IV.2.Modification de la Bentonite par le tensioactif.....	38
IV.2.1. Mode opératoire	39
IV.2.2. Détermination de la capacité d’échange cationique (CEC).....	43
IV.2.2.1.Mode opératoire.....	43
IV.2.2.2.La spectrophotométrie UV-visible.....	46
IV.2.3.Analyses des échantillons de Bentonite Sodique modifié	47
IV.2.3.1. Analyse par Infra Rouge à transformé de Fourier (IRTF)	47
IV.2.3.2. Analyse par DRX	48
IV.3. Elaboration du Nanocomposite à matrice polymère.....	49

IV.3.1. Mode opératoire	49
IV.3.2. Analyses des échantillons	52
IV.3.2.1. Analyse par Infra Rouge à transformé de Fourier (IRTF)	52
IV.3.2.2. Analyse par DRX	52
Chapitre V : Résultats et discussion	
V.1. Résultats des analyses sur la Bentonite sodique avant modification.....	53
V.1.1. Taux d'humidité	53
V.1.2. Détermination de la perte au feu	53
V.1.3. Densité	53
IV.1.5. Mesure du pH	54
V.1.5. Indice de gonflement IG.....	54
V.1.6. Mesure de la conductivité.....	54
V.2. Modification de la Bentonite par le tensioactif.....	55
V.2.1. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC).....	55
V.2.2 Analyses des échantillons	59
V.2.2.1. Analyse par Infra Rouge à transformé de Fourier (IRTF).....	59
V.2.2.2. Analyse par DRX.....	66
V.3. Elaboration du nanocomposite à matrice polymère.....	70
V.3.1. Analyse des échantillons.....	71

V.3.1.1. Analyse par IRTF	71
V.3.1.2. Analyse par DRX.....	73
Conclusion générale.....	75

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale :

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.

Depuis une dizaine d'années, on a pu assister à un intérêt grandissant pour une nouvelle classe de matériaux renforcés par des particules de taille sub-micronique, appelés les Nanocomposites.

La spécificité de ces nouvelles particules réside dans le fait qu'au moins une de leur dimension est à l'échelle nanométrique

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. Diverses charges minérales et organiques ont été utilisées pour accéder à ces Nanocomposites : les nanoparticules de silice, les nanotubes de carbone, les particules métalliques...

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'argile par sa structure bidimensionnelle expansible, est aussi connue pour être un matériau hôte de choix qui permet d'accueillir diverses molécules organiques notamment les molécules tensioactives cationiques. Les matériaux hybrides résultants sont utilisés dans diverses applications comme adsorbants, membranes artificielles, catalyseurs et supports pour l'élaboration de Nanocomposites...

L'objectif de ce travail est de préparer de nouveaux Nanocomposites copolymère Styrène-Acrylonitrile/argile en utilisant de la Bentonite Sodique modifiée par un tensioactif cationique (amine quaternaire).

Les organoargiles obtenues par variation de la température permettront d'accéder au Nanocomposite SAN/MMT-Na de meilleures propriétés.

Introduction générale

Notre étude s'est basée sur l'intercalation de la MMT-Na avec une amine quaternaire cationique en optimisant sur la température pour l'obtention d'une Bentonite organophyle. La suite de notre étude sera d'élaborer le Nanocomposite SAN/MMT-Na, en utilisant la Bentonite organophyle à la température optimum.

Chapitre -I- L'argile et Les tensioactifs

I.1. Les argiles**I.1.1. Généralité**

Le terme "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$).

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.

L'intérêt accordé à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde, se justifie par leurs abondances dans la nature ainsi que par leurs propriétés physico-chimiques (formes et surfaces spécifiques, capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, possibilité d'échange ionique, ... etc.). [1]

I.1.2. Les types des minéraux argileux

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles selon:

- **Les minéraux de type 1:1 (ou T-O)** ; ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ $7,1 \text{ \AA}$. Ce type correspond aux groupes de la kaolinite

- **Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T)** ; ont une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de $9,4$ à 15 \AA , et cela est selon le contenu de l'interfeuillet. Ce type correspond aux groupes du talc, des Smectites, et celui des micas.

- **Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O)** ; ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres.

L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 \AA ; à ce type correspond le groupe du chlorite.

- **Minéraux Interstratifiés** ; L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles. [1]

Tableau I.1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure						
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O						
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T ↑						
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations						
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4couches T-O-T-O T-O-T-O						
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulгите	Minéraux en lattes <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="padding: 5px;">T-O-T</td> <td style="width: 20px;"></td> <td style="padding: 5px;">T-O-T</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="padding: 5px;">T-O-T</td> <td></td> </tr> </table>	T-O-T		T-O-T		T-O-T	
T-O-T		T-O-T						
	T-O-T							

T=couche de tétraèdre, O=couche d'octaèdre

I.1.3. Les smectites

Ce type de phyllosilicates est constitué de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (figure I.1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la Beidellite, l'Hectorite et la Saponite. Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns [2].

La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des structure isomorphiques, cette charge est donc permanente, négative et indépendante du pH.

Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge, ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée.

Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative [3].

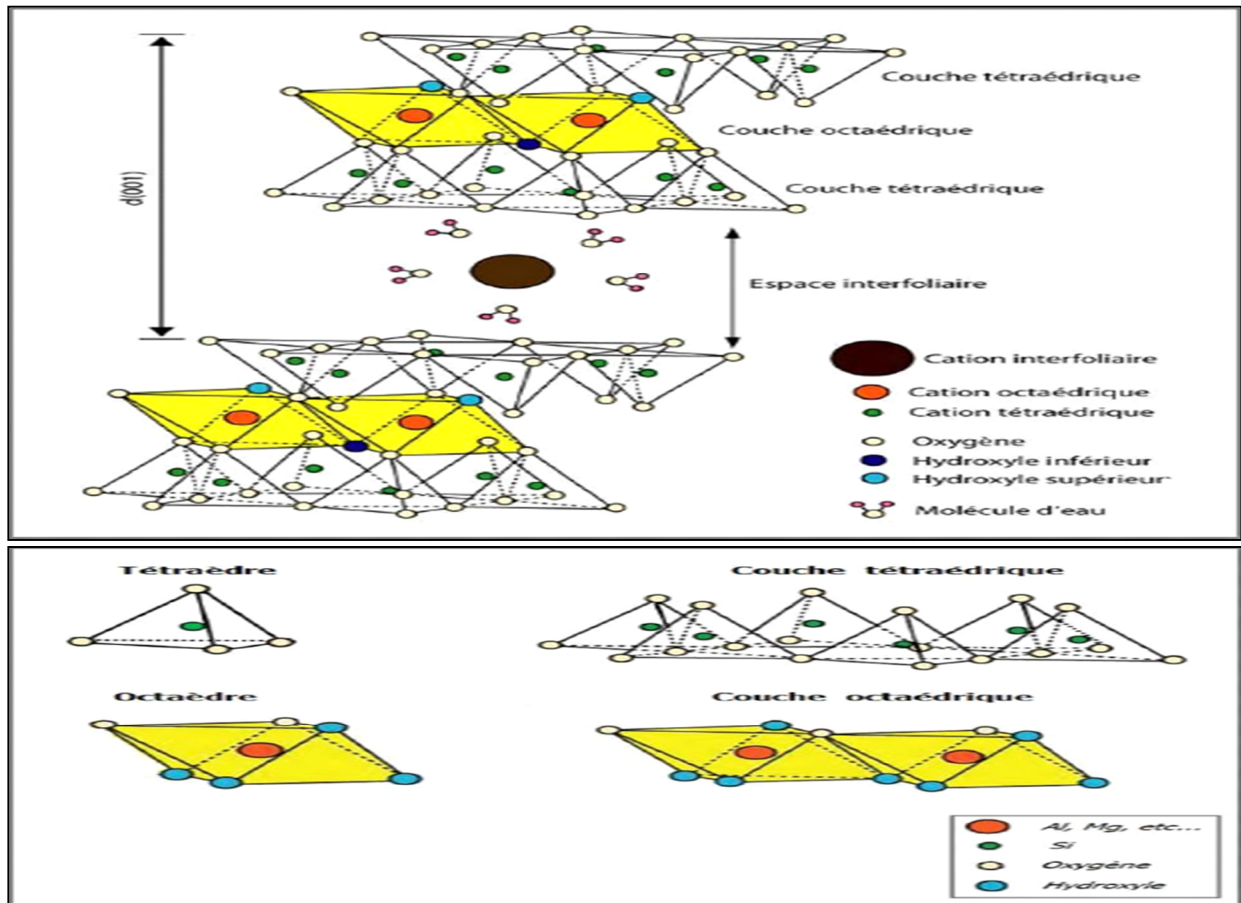


Figure I.1 : Schéma représentant les couches de la Smectite (Montmorillonite)

L'espèce minérale utilisée dans notre cas est la Bentonite ou Montmorillonite.

I.1.4. La Bentonite :

I.1.4.1. Définition de la Bentonite :

La Bentonite est le nom commercial désignant une famille de matériaux argileux constitués majoritairement de Montmorillonite (de l'ordre de 80% ou plus) accompagnée de minéraux accessoires comme le quartz, les feldspaths, la calcite.

C'est un silicate d'aluminium hydraté. L'espace interfoliaire peut absorber de l'eau, il y a alors gonflement de la Bentonite. Mise en suspension, elle forme une dispersion colloïdale dont les particules chargées négativement. [4]

I.1.4.2. Origine et formation de la Bentonite :

Les Bentonites sont issues de l'altération de produits du volcanisme soit par sédimentation de cendres en milieu lacustre ou lagunaire soit par altération des roches volcaniques sous forme de filons. [5]

La dégradation et la transformation des hydrothermales de cendres des tufs volcaniques engendrent la néoformation des minéraux argileux qui font partie principalement du groupe des Smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de Bentonite, le nom vient d'un gisement situé près de Fort Benton dans le Wyoming aux États-Unis. [6]

I.1.4.3. Composition chimique de Bentonites Algérienne :

En Algérie, les gisements de Bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest Algérien).

La première Bentonite provient du gisement de Mostaganem (M'zila). C'est une Bentonite calcique, de couleur gris clair, légèrement bleuâtre à l'état sec et verdâtre à l'état humide.

La seconde Bentonite provient du gisement Maghnia (Hammam bouhrara), C'est une Bentonite sodique, de couleur blanche [7].

Les tableaux I.2 et I.3 Présentent quelques caractéristiques de ces Bentonites.

Tableau I.2 : Caractéristiques physico – chimiques des Bentonites testées

(Seghairi, 1998)

Bentonites	Surface spécifique (m ² /g)	pH	Cations échangeables (meq/100g)			
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Mostaghanem	65	9,1	46,7	8,1	7,8	6
Maghnia	80	6,2	30,6	12,8	36,2	9,5

Tableau I.3 : Composition chimique (en%) des bentonites testées ;

	Bentonite de Magnhia	Bentonite de Mostaghanem
SiO₂	58,61	64,63
Al₂O₃	21,18	14,35
Fe₂O₃	2,22	3,44
CaO	1,23	4,02
MgO	5,33	3,35
Na₂O	1,50	1,50
K₂O	1,05	1,01

I.1.4.4. Propriétés de la Bentonite :

- Bonne absorption des protéines.
- Capacité élevée d'adsorption.
- Capacité d'échange ionique.
- Capacité de gonflement : elle peut gonfler de 15 à 20 fois son poids en eau. [8]

I.1.4.5. Les différents types de Bentonite

I.1.4.5.1. Bentonites naturelles

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de Bentonites:

- ❖ **les Bentonites Sodiques**, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.

- ❖ **les Bentonites Calciques**, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les Bentonites Sodiques.

Ces deux types de Bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90°C, sont simplement broyés avant leur commercialisation.

I.1.4.5.2. Bentonites activées

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des Bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées; on obtient des Bentonites Calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des Bentonites Sodiques.

Les propriétés de ces Bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium.

Ces différents types de Bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres. [8]

I.1.5. Montmorillonite :

I.1.5.1. Définition :

Cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillonite, dans le département de la Vienne (France).

La Montmorillonite est un phyllosilicate 2 :1 constitué d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques.

De formule suivante : $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$

Les Montmorillonites possèdent les propriétés de gonflement les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. Cette aptitude au gonflement permet leur emploi pour la réalisation de composites. En effet, leur gonflement en milieu aqueux facilite énormément leur modification en matériaux inorganiques organophiles.

L'obtention d'un gonflement similaire en milieu organique doit permettre l'amélioration des propriétés des matériaux polymères. [9]

I.1.5.2. Microstructure de la Montmorillonite

D'une manière générale, la Montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle : en feuillet (ou plaquette), en particule primaire ou agrégats, comme schématisé dans la figure I.2:

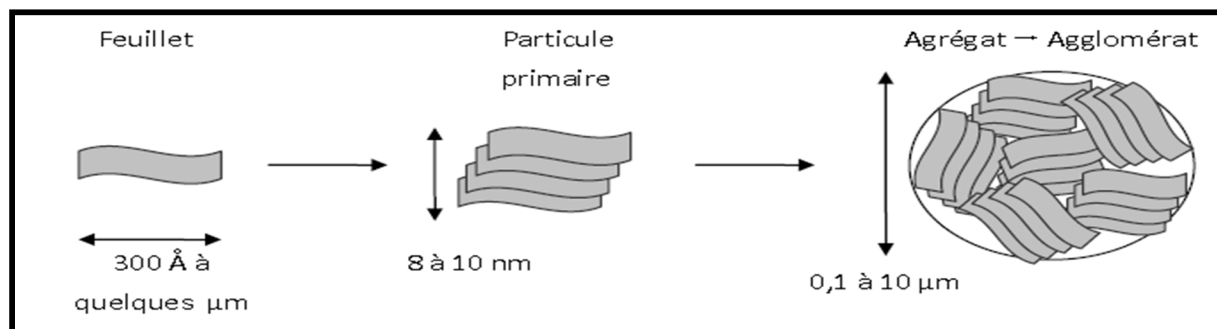


Figure I.2 : Organisation multi-échelle de la Montmorillonite.

❖ Le feuillet :

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur.

❖ La particule primaire :

Elle est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets.

Elle fait généralement 8 à 10 nanomètre d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule.

❖ L'agrégat :

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns. [9]

I.1.5.3. Caractéristiques de la montmorillonite :**❖ Capacité d'échange cationique (CEC) :**

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution isomorphique des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de Mg^{2+} et Fe^{3+} et de la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs [10].

Les liaisons entre les feuillets sont faibles et encore plus avec la présence des molécules d'eau, ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile, ces cations sont appelés « cations échangeables » [11].

L'ordre de grandeur des capacités d'échange cationique de certains minéraux argileux :

- Montmorillonite de 60 à 120 meq /100g.
- Illite de 20 à 40 meq /100g.
- Kaolinite de 3 à 15 meq /100g
- Attapulgite de 25 à 30 meq /100g

❖ Capacité de gonflement :

L'une des propriétés les plus remarquables de la bentonite est sa faculté de gonfler considérablement dans l'eau pour former des masses visqueuses et gélatineuses. Le gonflement des montmorillonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau par la structure de la molécule s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres [12].

❖ Colloïdalité :

Cette propriété est d'une grande importance pour le procédé de purification des argiles.

Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées [13]

I.1.5.4.Applications

Du fait des propriétés présentées par les montmorillonites citées plus haut, elles connaissent un champ d'applications très varié:

- Dans l'industrie pétrolière, notamment dans le domaine de la catalyse [14]:

- ❖ La montmorillonite traitée par acide est utilisée dans de nombreuses réactions telles que la dimérisation des acides gras insaturés en acides dicarboxyliques et l'alkylation des phénols.
- ❖ Les montmorillonites échangées par les cations sont aussi des catalyseurs efficaces, nous donnons par exemple: les montmorillonites échangées par Al et Cr sont utilisées dans des réactions de lactonisation, nous notons aussi les montmorillonites échangées par le Fe et le Co qui servent à la protonation de plusieurs espèces organiques. La Bentonite sodique échangée par des cations avec une densité de charge élevée tels que: Al, Cu, Fe et Cr, sont des catalyseurs efficaces et sélectifs pour la production de l'acétate d'éthyle à partir de l'éthylène et l'acide acétique.

- Dans le forage comme un fluide de forage.

- Dans le domaine de la dépollution, la Bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs [15,16].

Ce qui nous mène à l'une des principales applications: la rétention des gaz à effet de serre, en particulier le CO₂.

I.2. Les tensioactifs

Les tensioactifs sont très couramment associés dans les formulations industrielles de manière à tirer profit de leurs propriétés et caractéristiques individuelles.

Les tensioactifs ont de telles propriétés qu'ils sont susceptibles d'être utilisés dans plusieurs opérations et procédés. Au cours de ces dernières années, le but d'un grand nombre de recherches a été de comprendre leur rôle dans plusieurs procédés chimiques et opérations de Génie Chimique en particulier dans l'industrie des Nanocomposites.

I.2.1. Définition :

Les tensioactifs, appelés aussi (agents de surface) ou surfactants, sont des composés organiques naturels ou synthétiques, comportant deux parties bien distinctes :

Une tête polaire qui présente un caractère hydrophile contient des hétéroatomes (O, P, S ou N), qui présente une forte affinité pour les molécules d'eau ;

Une queue apolaire constituée d'une chaîne hydrocarbonée qui présente un caractère hydrophobe (lipophile), que les molécules d'eau ont plutôt tendance à fuir. [17].

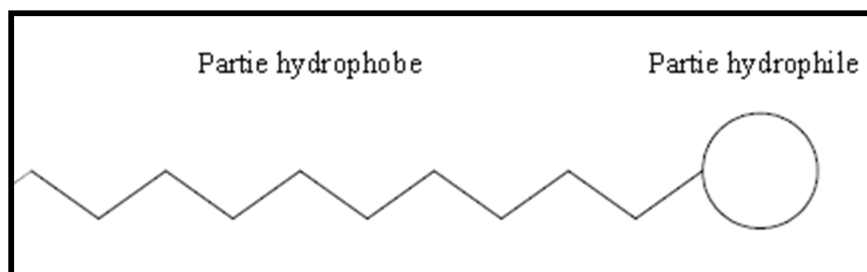


Figure I.3: Schéma synoptique d'une molécule possédant les propriétés tensioactives.

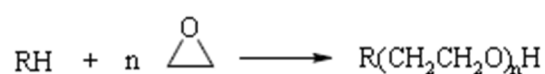
I.2.2. Classification :

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs. Ils peuvent être classés en Fonction :

- ❖ de la nature de leur tête polaire (non ionique, anionique, cationique ou amphotère)
- ❖ de la longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C8-C10), détergents (C12-C16), émulsionnants ou adoucissants (C18-C22)
- ❖ de leur origine, naturelle ou synthétique

I.2.3. Classification des tensioactifs selon la nature de leurs têtes polaires :**I.2.3.1. Les tensioactifs non ioniques :**

Ces agents de surface ne donnent aucun ion en solution aqueuse. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine. 90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile, selon la réaction générale: [18]



Les autres produits tensioactifs non ioniques sont principalement :

- Des esters de polyols : esters de sorbitanne, de glycérol, de polyglycérol, de sucre...
- Des éthers de polyols : éthers de glucose
- Des alcanolamines
- Des alkylpolyglucosides.

I.2.3.2. Les tensioactifs anioniques :

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels s'ionisant en phase aqueuse pour donner des ions chargés négativement. Ces composés peuvent être subdivisés en trois principaux groupes :

- Les savons dont la partie hydrophile est un sel de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique
- Les composés sulfonés de formule générale $\text{RSO}_3^-\text{Na}^+$ qui constituent la première matière tensioactive la plus utilisée dans les formulations détergentes
- Les composés sulfatés proviennent de la sulfatation d'un alcool. Ils ont un pouvoir moussant très élevé mis à profit dans la préparation des shampoings et des bains moussants. Les alcools gras sulfatés ont pour formule générale $\text{ROSO}_3^-\text{Na}^+$ [18]

I.2.3.3. Les tensioactifs cationiques :

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupements s'ionisant en solution aqueuse pour donner des ions tensioactifs chargés positivement. Les plus répandus sont les dérivés des amines quaternaires aliphatiques de la forme [17]:

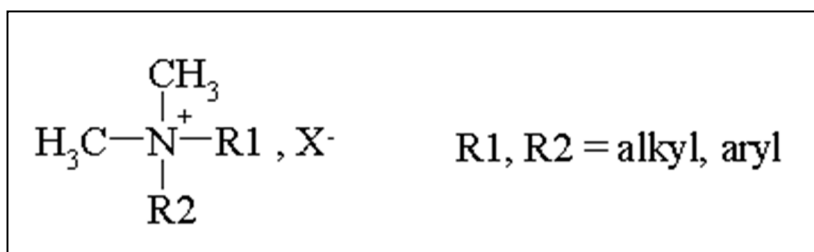


Figure. I.4: Dérivés des amines quaternaires aliphatiques.

I.2.3.4. Les tensioactifs amphotères (zwitterioniques) :

La recherche de nouveaux produits a naturellement conduit le chimiste à associer les charges anioniques et cationiques dans une seule et même espèce chimique appelée « zwitterionique ». Selon le pH, elles peuvent libérer un ion positif ou négatif. Les tensioactifs amphotères ont une balance hydrophile-lipophile (HLB) élevée. Ils sont donc utilisés comme détergents. Ils présentent un caractère moins agressif que les tensioactifs anioniques et sont recommandés pour les peaux fragiles. Les dérivés de la bétaine et les phospholipides sont les tensioactifs zwitterioniques les plus rencontrés [17].

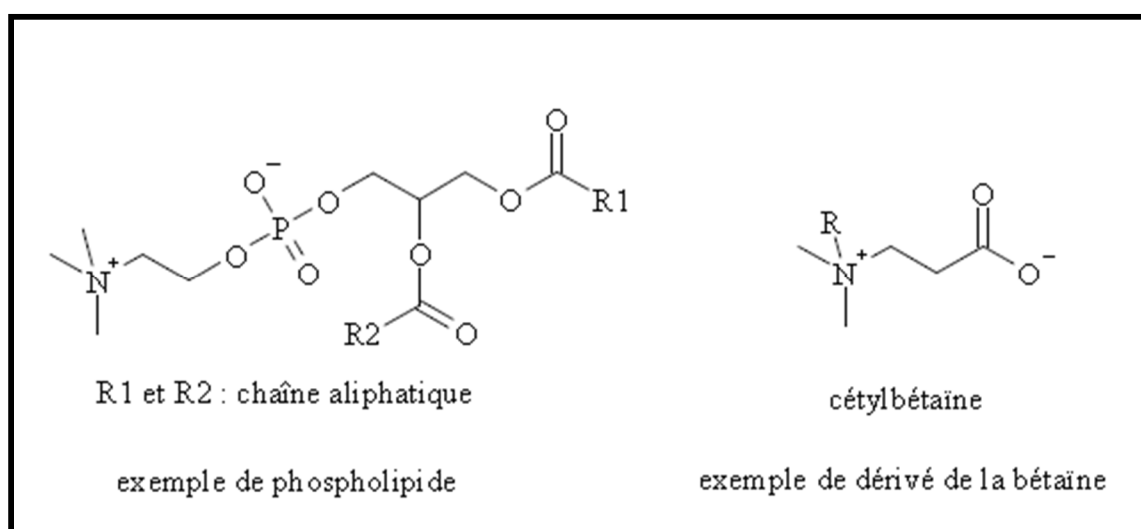


Figure I.5 : Exemples de tensioactifs amphotères.

Tableau. I.4 : Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire.

	Exemples de tensioactifs	Principales propriétés et applications
Anionique	Savons (RCOO ⁻) Carboxylates (RCO ₂ ⁻) Sulfonates (RSO ₃ ⁻)	Agent nettoyants (détergents) Agents moussants
Non ioniques	Ethoxylates Polyols Alkylpolyglucosides (APG)	Emulsifiants Mouillants Non irritants (produits de soin de la peau)
Cationiques	Amines (R ₃ NH ⁺) Ammoniums quaternaires(R ₄ N ⁺) Esters d'ammonium quaternaire	Adoucissants textiles Emulsionnants, Bactéricides Shampoings
Amphotères	Bétaïnes Phospholipides	Moussants Détergents Peu irritants (hygiène corporelle)

Dans notre cas le tensioactif utilisé est une amine quaternaire aliphatique: Hexadécyl triméthyl ammonium bromure, sa tête hydrophile est chargée positivement.

Tableau I.5. Propriétés physico-chimiques de TA (Hexadécyl triméthyl ammonium bromure)

Formule semi- développée	$\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})_{15}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{Br}^-$
Formule brute	C ₁₉ H ₄₂ NBr
Masse molaire	364,45 g/mol
Point de fusion	250-256 ⁰ C
Densité	390 Kg/m ³
Solubilité	0,192 g/l (20 ⁰ C)

I.2.4. Modification de la bentonite par le tensioactif cationique :

La modification de la bentonite par le tensioactif se fait par l'échange cationique.

I.2.4.1. L'échange cationique :

L'échange cationique est l'une des méthodes de compatibilisation de MMT avec la matrice. Cette méthode consiste à substituer les cations compensateurs par des cations porteurs des chaînes alkyles. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkyl ammonium.

La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la MMT facilite l'insertion des ions alkyl ammonium au sein de l'espace interfoliaire. Après la filtration de la suspension et le séchage de la MMT, la présence des ions alkyl ammoniums à la surface des feuillets, des particules primaires et des agrégats confère à la MMT un caractère organophile. De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire, ce qui facilite l'insertion des chaînes du polymère fondu entre les feuillets.

Les substitutions isomorphes de la MMT se situent dans les couches octaédriques. Les interactions électrostatiques de Van Der Waals avec les cations compensateurs atténuées par la couche tétraédrique. Elle présente le compromis le plus intéressant entre une CEC suffisamment importante pour permettre une modification organophile de qualité sans encombrer stériquement les galeries interfoliaires, et suffisamment faible pour permettre la séparation des feuillets au milieu aqueux. C'est pour cette raison que la MMT est le phyllosilicate de prédilection de nanocomposite polymère/argile [18].

I.2.4.2. Le cation compensateur :

Le cation compensateur inorganique de la MMT a une influence sur la réussite de la modification organophile. Ceci est dû à son rôle lors de la dispersion de la MMT en solution aqueuse. Les cations de taille robuste est les plus fortement chargés restreignent leur échange dans les galeries tels que K^+ et NH_4^+ , car plus le cation compensateur est de taille petite, de caractère mobile et facilement hydratée, plus l'échange est facilitée, tel que Na^+ , Li^+ .

Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles sont classés dans l'ordre croissant d'aide à l'échange cationique : $K^+ < Fe^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Na^+ < Li^+$ [19].

I.2.4.3. L'ion alkyl ammonium:

L'augmentation de l'espace interfoliaire, et donc l'amélioration à la fois de la dispersion dans un polymère et des propriétés finales du matériau, sont liées au type d'ion alkyl ammonium qui joue un rôle considérable dans l'échange cationique de l'argile inorganique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques (capable d'interagir avec les oxygènes de la surface des feuillets par le biais de liaisons hydrogènes), portés par l'ion sont de grande importance sur l'efficacité et la réussite de l'échange. Ce sont les ions alkyl ammonium

($NH_4^+ < RNH_3^+ < R_2NH_2^+ < R_3NH^+ < R_4N^+$) classé ici dans l'ordre croissant de substitution radicalaire) qui jouent le rôle d'ion organique les plus couramment utilisé dans l'échange cationique. Cependant les ions alkyl ammonium quaternaires sont les cations les plus efficaces. La propriété des MMT qui se traduit par le gonflement en milieu aqueux, favorise l'échange entre les cations sodium ou calcium par les ions alkyl ammonium au niveau de l'espace interfoliaire. A l'issue de cet échange, une augmentation intéressante de la distance interlamillaire ait lieu. Toutefois, le choix de la fonction portée par la chaîne alkyl est réalisé de sorte à ce qu'il y a des liaisons favorables entre la charge minérale et les chaînes de la matrice polymère [18].

Chapitre -II-

Les copolymères

Les polymères sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique, sont imposés dans tous les domaines de nos activités.

Le plus souvent synthétique, quelquefois naturelles, les matières plastiques doivent leur essor à leur large gamme de caractéristiques, dures, molles ou élastiques, transparentes ou opaques, isolantes quelquefois conductrices.

L'obtention des polymères s'effectue par polymérisation, une réaction qui, à partir des monomères, forme en liants des composés de masse moléculaire plus élevée (les polymères)

On distingue deux types de polymères : homopolymères et copolymères.

II.1. Définition de la copolymérisation :

Dans une copolymérisation, on assemble par réaction chimique des monomères de structures différentes. Les techniques de copolymérisation sont extrêmement variées et permettent d'adapter la structure moléculaire du copolymère à la formation d'une microstructure bien déterminée, ce qui conduit à un ensemble prévisible de propriétés physiques, mécaniques et chimiques [20].

II.2. Type de copolymère :

En fonction de leur architecture moléculaire, on distingue différents types de copolymères.

La forme la plus courante est le copolymère statistique (a) où les unités constitutives A et B du copolymère sont réparties dans la chaîne de manière aléatoire. Un copolymère statistique se présente à l'état condensé sous la forme d'un matériau homogène à une phase.

Un cas limite du copolymère statistique est le copolymère alterné (b) qui est également un matériau homogène à une phase [20].

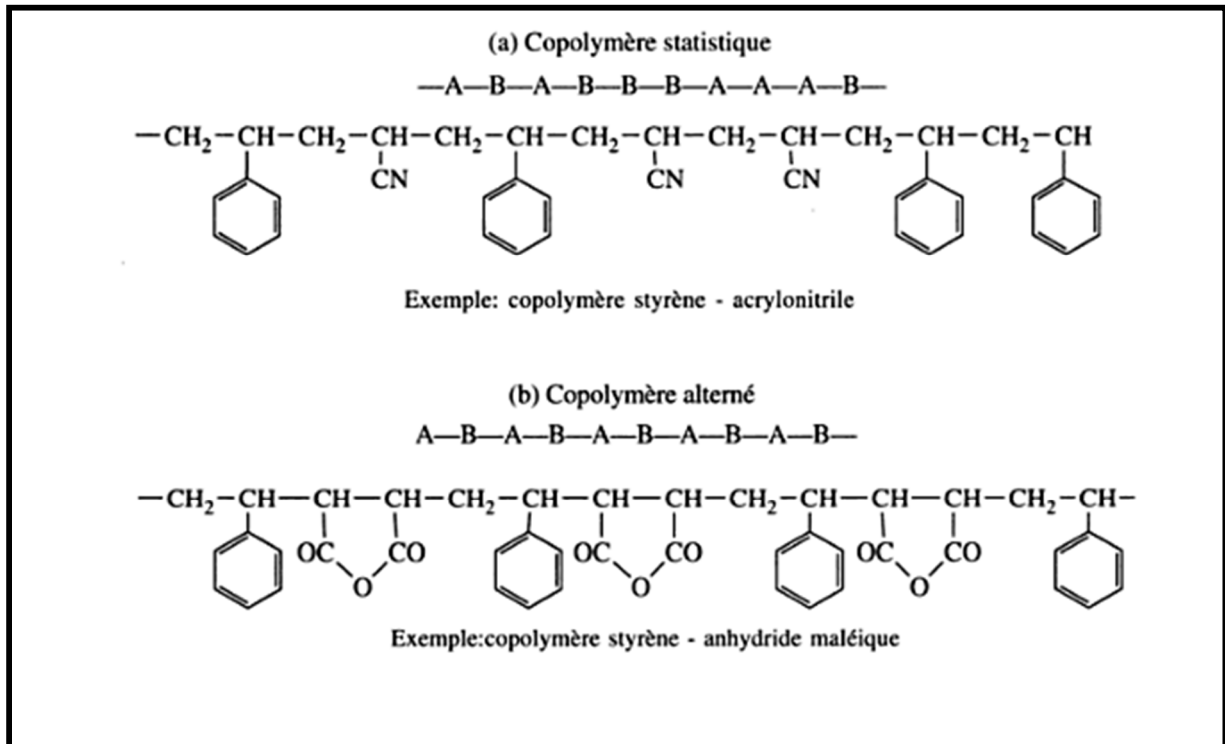


Figure. II.1 : Exemple de copolymère statique et copolymère alterné.

Il existe une deuxième catégorie de copolymères qui sont caractérisés par la présence de longues séquences ayant une structure chimique homogène.

On distingue les copolymères greffés (c) et les copolymères à bloc (ou séquence) (d). Un copolymère greffé est constitué d'une chaîne principale (tronc) formée d'unités constitutives A portant des chaînes latérales (greffons) de structure chimique B.

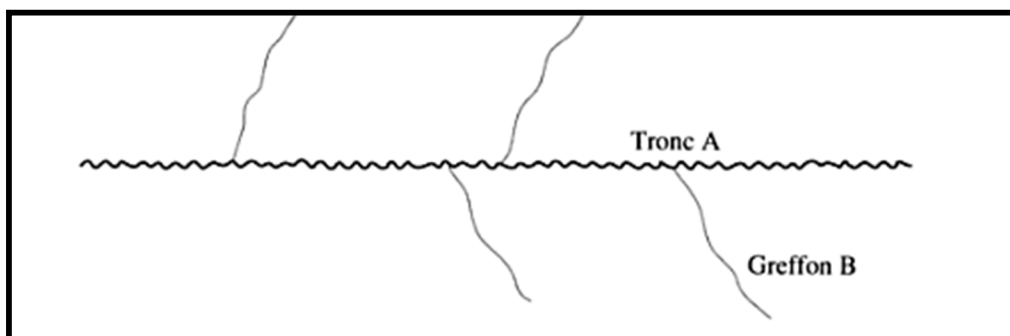


Figure. II.2: Exemple de copolymère greffé.

Les copolymères à blocs sont des molécules linéaires (d) ou radiales constituées d'une alternance de longues séquences homogènes. On distingue les copolymères bi blocs, tri blocs et multi blocs.

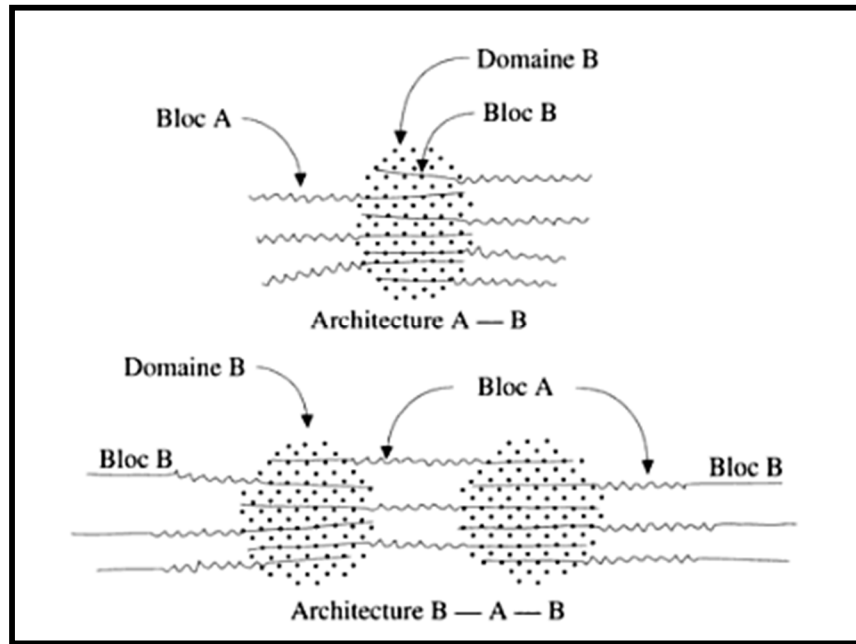


Figure II.3: Exemple de copolymère à blocs.

II.3. Le copolymère styrène-acrylonitrile

II.3.1. Définition :

Le Copolymère styrène-acrylonitrile (SAN) est un matériau thermoplastique rigide, transparent, de structure amorphe produit par la copolymérisation de styrène et acrylonitrile. SAN associe la clarté et la rigidité du polystyrène avec la dureté, force, résistance aux intempéries et résistance dissolvante du polyacrylonitrile [21].

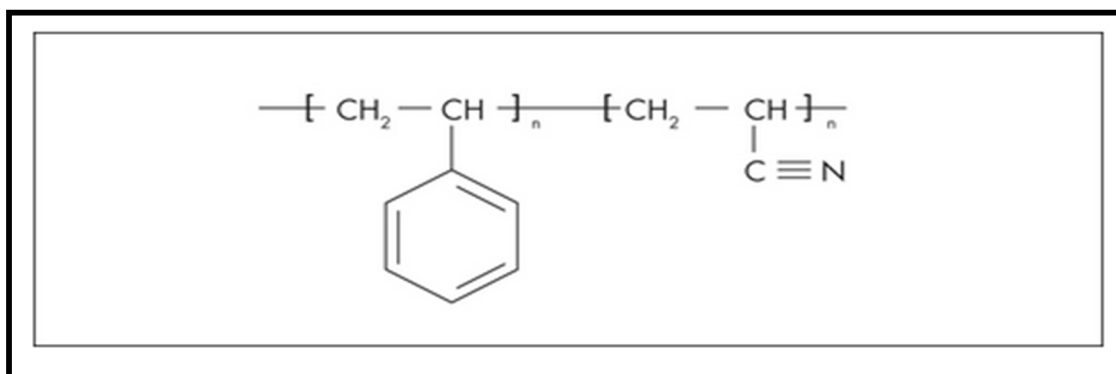


Figure II.4 : Le copolymère styrène acrylonitrile.

Il a été présenté dans les années 1950 et est employé dans des pièces détachées pour l'automobile, des boîtiers de batterie, des ustensiles de cuisine, des appareils, des meubles et des fournitures médicales [21].

Le copolymère contient généralement 70 à 80% de styrène et 20 à 30% d'acrylonitrile.

SAN consiste en unités de styrène et des unités acrylonitrile dans un ratio d'environ 70 à 30. Les deux composés (enceintes) sont mélangés dans la forme liquide en gros ou dans une émulsion à base d'eau ou une suspension et la polymérisation est conduite dans l'action des initiateurs de radical libre.

La matière plastique résultante montre (affiche) une meilleure résistance au chauffage et vis à vis des solvants que le polystyrène seul.

La résistance impact du copolymère n'est pas satisfaisante pour beaucoup de demandes (d'applications) d'ingénierie, cependant et le styrène et acrylonitrile sont donc souvent copolymères avec les mélanges de caoutchouc butadiène pour produire un produit plus incassable connu comme l'ABS, ou le copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène [21].

II.3.2. Caractéristiques :

- Haute clarté.
- Haute rigidité
- Bonne aptitude au traitement.
- Bonne fluidité.
- Bonne stabilité dimensionnelle.
- Multi fonctions.
- Contact alimentaire conforme ...etc. [22], [23].

II.3.3. Applications :

Le SAN est utilisé pour l'emballage alimentaire, pharmaceutique, cosmétique, la fabrication de pièces pour la construction automobile et plus spécialement les blocs optiques arrière (simples à colorer, et excellente résistance à l'usure), les boîtiers pour l'électroménager, roues de compteurs, boîtiers de batterie, règles de mesure, etc. [21]

II.3.4. Inconvénients :

- Absorption plus grande en eau que le polystyrène
- Capacité thermique basse
- Résistance aux chocs basse
- Le copolymère devient jaunâtre plus rapidement que Poly Styréne.
- Inflammable avec haute génération de fumée. [23]

Chapitre -III-

Les nanocomposites

Depuis ces dernières années, les polymères renforcés ont gagné rapidement un intérêt croissant grâce aux combinaisons de propriétés intéressantes qu'ils présentent. Dans cette catégorie de matériaux les Nanocomposites formés par dispersion d'argile en couches dans une matrice de polymère représentent un des types les plus importants car les nanocouches de silicates constituent des particules de renfort favorables pour atteindre un renforcement mécanique ou une formation de structure barrière qui réduit le transport diffusif de petites molécules pénétrantes (gaz ou vapeur). De plus, de tels Nanocomposites présentent souvent des propriétés thermiques et anti-feu améliorées. [24]

Les Nanocomposites

III.1. Définition :

Un Nanocomposite est un matériau solide multiphasé dont une des phases a au moins une dimension inférieure à 100 nanomètres. Un nanocomposite est généralement la combinaison d'une matrice massive avec une phase de renfort nanométrique de propriétés différentes résultantes des différences structurales et chimiques. [25]

III.2. Historique :

Le mot 'Nanocomposite' est un terme récent mais le concept n'est pas nouveau et les paragraphes suivant permettent de resituer son origine [26].

III.2.1. 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 nanobiocomposites naturels ont une structure à l'échelle du nanomètre, à l'image de celle de certains coquillages, dite de brique 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.

III.2.2. Des Nanocomposites synthétiques :

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 très anciens que l'on peut considérer comme des Nanocomposites même si cette approche n'a bien évidemment pas été voulue initialement. Par exemple certaines colorations de peintures mayas sont dues aux inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe, ou bien encore le lustre de certaines poteries de la renaissance italienne est 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.

III.2.3. De microcomposite à Nanocomposite :

Les Nanocomposites constituent une classe de matériaux à part entière. En effet 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. Les nanocomposites peuvent pallier à certaines de ces limites et présentent des avantages face aux composites classiques à renforts micrométriques :

III.3. Classification :

Selon le constituant de la matrice, il existe plusieurs types de Nanocomposites :

III.3.1. Nanocomposites à matrice polymère :

Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine restreint de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C. Ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication.

III.3.2. Nanocomposites à matrice métallique :

Les matériaux composites à matrice métallique peuvent être utilisés jusqu'à des températures de 600°C. Dont certains procédés de fabrication s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures. Les composites à matrice métallique encore appelés MMCs pour métal-matrix composites sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

III.3.3. Nanocomposites à matrice céramique :

Les matériaux composites à matrice céramique peuvent être utilisés jusqu'à des températures de 1000°C. Ils sont utilisés pour des applications à plus haute température comme des oxydes, carbures ou nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à la rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques. Pour résoudre ces problèmes, l'incorporation d'une seconde phase ductile dans la matrice céramique est une solution. [26]

III.4. Les différents nanorenfort :

Les renforts ont au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie [27].

- a. Les nanoparticules (minéraux),
- b. Les nanotubes et nanofibres (nanotubes de carbone)
- c. Les plaques, lamelles et feuillets (argiles exfoliées)

Dans notre cas, nous avons élaboré un Nanocomposite à matrice polymère à base d'argile.

III.5. 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 :

III.5.1 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.

III.5.2 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.

III.5.3 Nanocomposite exfolié :

Ce sont des structures délaminées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de Nanocomposites [26].

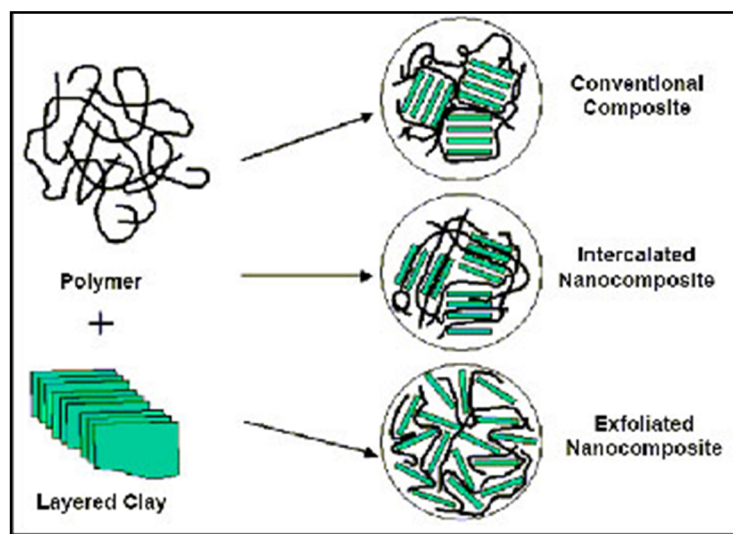


Figure III.1 : Représentation schématique des différentes morphologies des Nanocomposites polymère/argile.

III.6. Les procédés de fabrication :

Un dénominateur commun entre les procédés de fabrication des différents types de Nanocomposites est lié à la taille des renforts qui ne sont plus micrométriques mais nanométriques : pour obtenir les propriétés requises, il faut une distribution et une dispersion homogène des renforts qui ne doivent pas s'agglomérer. Il faut donc parfois adapter les méthodes existantes ou en inventer de nouvelles qui tiennent compte de cet effet, comme le montrent les exemples ci-dessous de nanocomposites à base de polymères classés par types de renforts [27]

III.6.1. Nanocomposites à base de nanotubes de carbone

Outre le problème de purification et de séparation des différents types de nanotubes de carbone, la fabrication de nanocomposites à partir de ces derniers se heurte à une difficulté majeure : la dispersion des nanotubes. Il existe différentes techniques pour obtenir une solution stable de nanotubes : sonification des nanotubes dans un solvant (préparation d'une émulsion à l'aide d'ultrasons), modification de la surface par des surfactants qui ont le désavantage d'apporter des impuretés ou fonctionnalisation des extrémités ou des parois latérales. A noter que le procédé de fabrication ne doit pas endommager les nanotubes pour conserver l'intégrité de leurs propriétés notamment mécaniques.

III.6.2. Nanocomposites à base de nanoparticules

Il existe trois voies pour disperser des nanoparticules dans une matrice polymère :

- Mélange direct du polymère et des nanoparticules par exemple en solution
- Polymérisation in situ en présence des nanoparticules
- Formation in situ des nanoparticules et polymérisation in situ

III.6.3. Nanocomposites à base d'argile

La fabrication de nanocomposites utilisant des argiles se fait en deux étapes :

- Modification des lamelles d'argile pour les rendre compatibles avec les polymères. Les argiles sont généralement hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères. L'étape préalable consiste donc en une altération de la polarité de l'argile par échange de cations dans l'espace entre les deux couches de silice : en insérant un cation de taille plus importante, la distance entre les deux couches de silice augmente, ainsi que le caractère hydrophobe de l'argile. Les facteurs influençant la délamination de l'argile incluent la capacité d'échange de cation de l'argile, la nature chimique de l'inter-couche cationique, la polarité du milieu réactif. Cette étape de prétraitement augmente ainsi le coût de fabrication du composite.
- Intercalation de l'argile modifiée avec le polymère : le polymère peut être incorporé dans l'inter-couche soit sous forme de polymère ou de monomères qui polymériseront in-situ pour aboutir au nanocomposite final.

III.7. Voies d'élaboration des nanocomposites à base de polymère /argile :

Il existe plusieurs méthodes pour préparer des nanocomposites à base de polymère-argile, principalement, la polymérisation *in-situ*, le mélange en solution, le mélange à l'état fondu. L'inconvénient des deux premières méthodes est la co-intercalation du solvant dans le cas où la réaction est en solution ce qui ralentit le transport dans l'espace intercalaire. Ces techniques peuvent être utilisées individuellement ou en combinaison.

III.7.1. Polymérisation *in-situ* :

La polymérisation *in-situ* est la première méthode utilisée pour la synthèse de nanocomposites à base de polyamide 6. Elle est largement utilisée pour la préparation de nanocomposites polymères. Le procédé se fait comme suit : l'argile est gonflée par le monomère ce qui permet l'entrée de ce dernier à l'intérieur des galeries d'argile puis la polymérisation est amorcée à l'intérieur des galeries de l'argile. La polymérisation se fait soit par chauffage, par irradiation ou par diffusion d'un amorceur fixé sur l'argile, *via* une réaction d'échange cationique, avant le gonflement de l'argile par le monomère. Cette méthode est considérée comme la plus prometteuse pour obtenir des structures exfoliées, car elle offre la liberté de choisir un tensioactif approprié et la technique de polymérisation de façon à obtenir une meilleure dispersion de l'argile dans la matrice de polymère. Le choix du tensioactif est primordial puisque plusieurs facteurs doivent être pris en considération. Il doit être réactif de manière à pouvoir réagir avec le monomère et se fixer correctement sur le polymère. Il doit également contenir certains groupes encombrants comme les longues chaînes alkyles ou des structures tétraédriques qui permettent d'accroître l'intercalation et l'espacement [28].

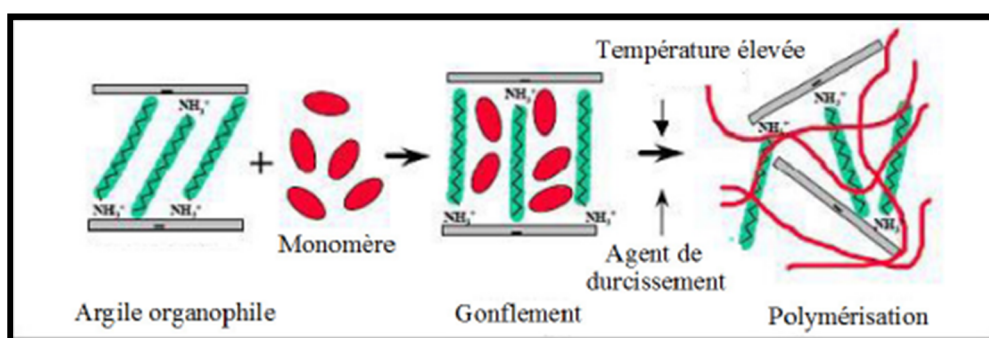


Figure III.2 : Structure de nanocomposite par polymérisation *in-situ*.

III.7.2. Mélange à l'état fondu :

C'est la méthode de préparation des nanocomposites polymères préférée par le monde industriel. Elle repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec l'argile modifiée ou non. Si la compatibilité entre la matrice polymère et la surface des feuillets d'argile est bonne, les chaînes de polymère peuvent pénétrer dans l'espace interfoliaire et former un nanocomposite intercalé ou exfolié.

Le grand intérêt de cette méthode est la non utilisation de solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en œuvre classiques des polymères ainsi que la facilité de mise en œuvre.

La température du mélange et la masse moléculaire du polymère jouent un rôle sur l'intercalation à l'état fondu. Les études cinétiques d'intercalation dans le cas d'une matrice de polystyrène, ont montré l'effet positif de l'augmentation de la température ou la diminution de la masse moléculaire de la matrice polymère sur la cinétique d'intercalation [28].

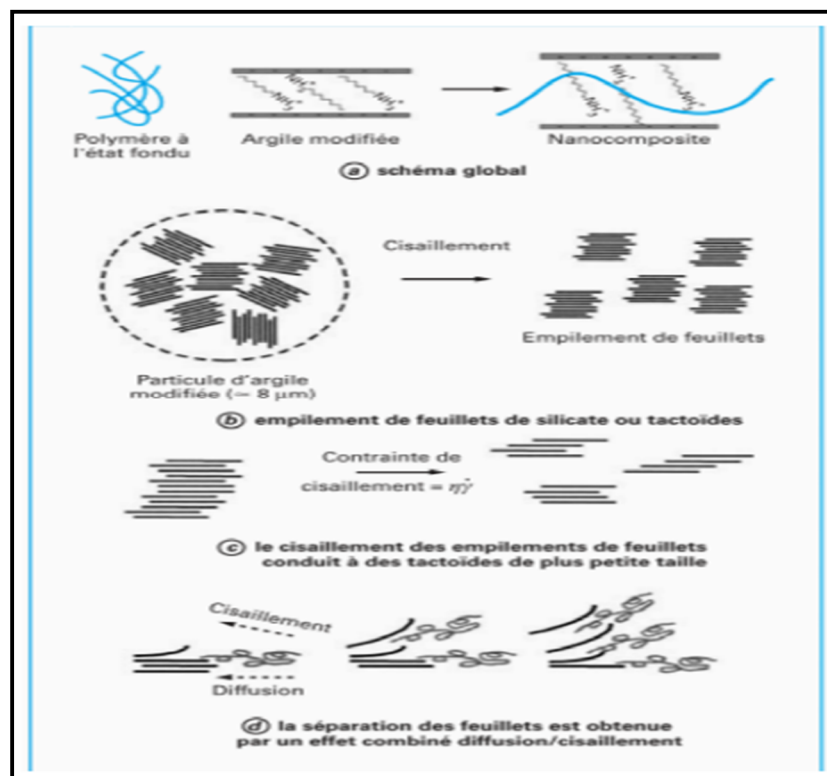


Figure III.3 : Schéma représentant l'élaboration de nanocomposite à l'état fondu.

III.7.3. Mélange en solution :

Cette voie vise à introduire la MMT dans un solvant organique du polymère. Ainsi le nanocomposite est obtenu après récupération du solvant par évaporation.

Différents types de solvant polaires ont été utilisés afin de tester leur effet sur l'intercalation : eau, méthanol, acétonitrile, ou les mélanges 1/1 d'eau/méthanol et de méthanol/acétonitrile.

La dispersion par voie solvant en revanche présente plusieurs inconvénients comme l'emploi de solvant toxique en plus de la possibilité de perdre l'état de dispersion une fois le solvant est évaporé [28].

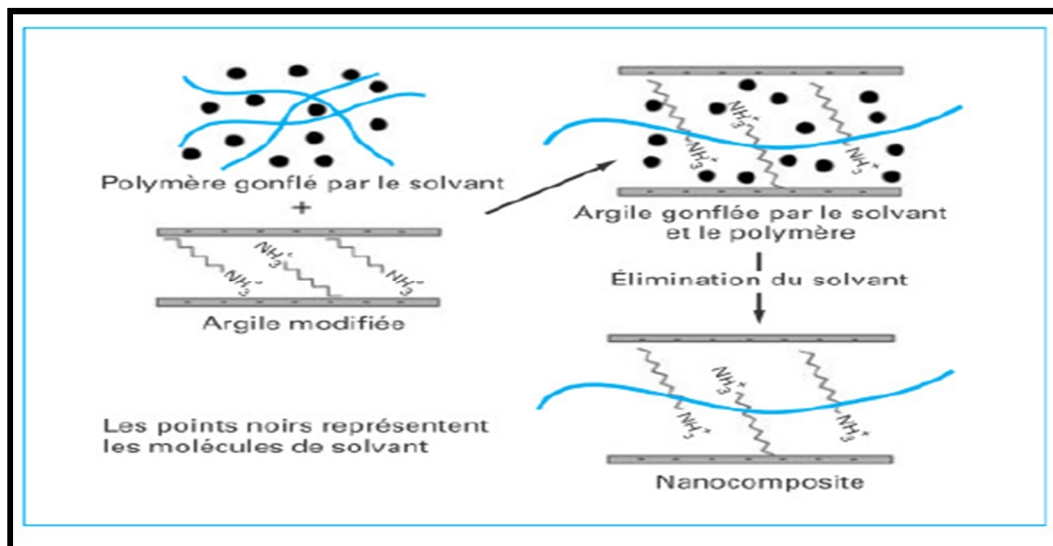


Figure III.4: Elaboration de nanocomposite par mélange en solution.

III.8. Propriétés des nanocomposites polymère/argile :

Après la mise en œuvre et l'obtention d'un nanocomposite, les propriétés de ce nouveau matériau sont améliorées par rapport au polymère pur à cause d'un rapport surface/volume élevé du renfort, et de son facteur de forme important.

L'interface matrice-renfort présente une grande surface qui est typiquement un ordre de grandeur plus grand que celle dans le cas d'un matériau composite traditionnel. Cette interface implique qu'une faible quantité de renfort nanométrique peut avoir un effet observable sur les propriétés macroscopiques du composite .

Pour un nanocomposite polymère/argile les propriétés sont variées et sont présentées dans ce paragraphe.

III.8.1. Les propriétés thermiques

Globalement, la stabilité thermique du nanocomposite est supérieure à celle du polymère pur. Par exemple, un polyétherimide nanocomposite perd 10 et 55% de son poids après respectivement 20 et 120 min à 450°C, au lieu de 55 et 85% pour le polymère pur.

En isotherme à 500°C, le polymère pur est complètement dégradé après 40 min, alors que le nanocomposite contient une partie carbonisée de 55% environ.

III.8.2. Le comportement au feu

Les Nanocomposites polymère/argile améliorent de manière significative les propriétés de retard au feu. Cette propriété a été découverte vers 1996 et les mécanismes d'action sont encore étudiés. Le comportement au feu est analysé en utilisant le calorimètre à cône; celui-ci permet de simuler les conditions d'un feu et de mesurer différents paramètres: débit calorifique, chaleur de combustion, nature et quantité de gaz dégagés, perte en masse, etc.

III.8.3. Les propriétés mécaniques

Les avantages des Nanocomposites polymère/argile incluent des améliorations en terme de rigidité, force à la rupture, dureté, stabilité thermique, résistance à la flamme en même temps qu'une réduction de la perméabilité au gaz et du coefficient d'expansion thermique.

III.8.4. Les autres propriétés

Parmi les autres propriétés des Nanocomposites, on peut également citer la perméabilité au gaz : celle-ci peut être diminuée par l'addition d'argile. Par exemple, Ogasawara et Al ont étudié la perméabilité des argiles à l'hélium pour des utilisations possibles dans les containers d'hydrogène liquide. On peut aussi citer la résistance aux solvants, qui augmente par rapport au polymère pur, et les propriétés optiques : contrairement aux microcomposites (ou composites conventionnels), les Nanocomposites sont souvent transparents (du fait de la nanodispersion) [26].

III.9. Application des nanocomposites :

Même si les nanocomposites sont très présents au niveau de la recherche, peu sont déjà viables commercialement. Cependant, certaines applications dans le domaine de l'aérospatial, de l'automobile, en biotechnologie, électronique, énergie, médecine et en industrie optique. [12]

III.9.1. Propriété structurale

Les Nanocomposites sont utilisés pour des applications structurales dans l'automobile.

Le Nanocomposite à base d'argile et d'oléfine thermoplastique (TPO) est à la fois plus léger et rigide, moins fragile à basse température et plus recyclable (car il y a moins d'additifs dans le plastique).

Grâce au volume de production, le coût du nanocomposite, plus cher initialement, est équivalent à celui des composites TPO traditionnels car la quantité de matériaux utilisés est plus faible et qu'aucun nouvel outil n'est requis pour mouler les pièces. Cette première application de pièces automobiles produites à de faibles volumes a ouvert la voie à d'autres applications plus ambitieuses en terme de quantité. Ce dernière est 7% plus léger et présente un meilleur état de surface, tout en étant plus facilement recyclables. [27]

III.9.2. Propriété barrière

L'incorporation de petites quantités d'argile augmente les propriétés barrière vis-à-vis de l'eau et des gaz. En effet, les lamelles de silicate que l'on retrouve dans la structure des argiles sont imperméables à l'eau et aux gaz. Ainsi, elles augmentent la distance à parcourir pour les molécules qui diffusent. La quantité d'argile incorporée dans les polymères et le rapport de forme des renforts contribuent à l'amélioration des propriétés barrière. [27]

Un exemple d'application, les balles de tennis :

La diffusion de molécules à travers un film polymère peut être réduite de manière significative si les plaquettes de vermiculite imperméables sont alignées de façon à augmenter la distance que doivent parcourir les molécules. Plus le rapport de forme des renforts, c'est-à-dire le ratio largeur sur épaisseur, est grand, plus la diffusion des molécules sont ralentie. La première application commerciale de ce revêtement nanocomposite se retrouve dans des balles de tennis à double noyau, qui ont une durée d'utilisation deux fois plus longue que les balles conventionnelles. Elles conservent leur pression initiale et leurs propriétés de rebond plus longtemps). [27]

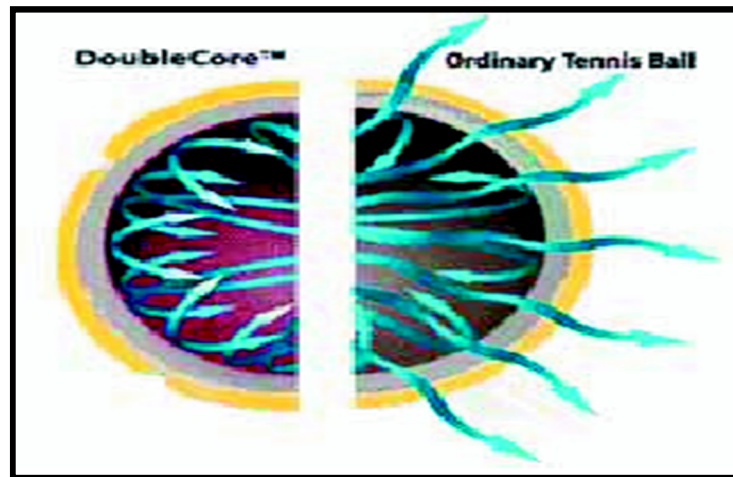


Figure III.5 : Balle de tennis avec revêtement Nanocomposite

Le revêtement Nanocomposite empêche l'air de s'échapper de la balle de tennis, qui conserve plus longtemps sa pression intérieure initiale et ses qualités de rebond.

III.9.3. Propriétés thermique (Réduction de l'inflammabilité) :

Les Nanocomposites silicate/polymère présentent des propriétés améliorées tant au niveau de la stabilité thermique que de l'inflammabilité. Ces améliorations apparaissent pour des taux de charge (quelques %) très inférieurs à ceux rencontrés avec les matériaux classiques grâce à la formation d'une couche superficielle carbonée : 2% d'argile dans le polypropylène diminuent substantiellement le potentiel calorifique, tout en maintenant voire améliorant les autres propriétés du matériau. Les faibles quantités de particules d'argile nécessaires dans les Nanocomposites n'impliquent pas ou peu de changement de fabrication du composite à base de polymères. [27]

III.9.4. Propriétés électrique (Amélioration de la conductivité) :

Les nanotubes de carbone peuvent servir de renforts conducteurs pour dissiper l'électricité statique dans des équipements de fabrication de disques durs ou de semi-conducteurs. Ils peuvent également être insérés dans des pièces automobiles plastiques pour les rendre conductrices et permettre de les peindre en utilisant leurs propriétés électrostatiques. Les nanotubes ont l'avantage sur le graphite d'être efficaces à de très faibles taux de chargement et de minimiser la détérioration des propriétés mécaniques du polymère. [27]

Chapitre -IV-

Préparation des nanocomposites à matrice polymère

Notre travail a été réalisé au niveau de laboratoire de pétrochimie d'université M'hamed Bougara de Boumerdes. Ce travail comprend la préparation et caractérisation des Nanocomposites à base de SAN et de la bentonite sodique. Pour effectuer ce travail, on réalise les étapes suivantes :

- Analyse de la Bentonite sodique avant modification.
- Modification de la Bentonite par le tensioactif.
- Elaboration du Nanocomposite à matrice polymère.

Matériels:

Appareillage
<ul style="list-style-type: none"> • Agitateur à hélice (Stuart stirrer SS10). • Bain marie. • Bain d'huile. • Balance électronique. • Plaque chauffante avec agitation magnétique (Stuart). • Thermomètre. • UV-visible (Agilent 8453). • Portes échantillon pour l'obtention des pastilles. • Presse (Specac). • IRTF (Brucker ALPHA). • DRX (PHILIPS XPert). • Four à moufle (Wise Therm Wisd). • Conductimètre de marque (Metro HM/644 conductimètre Swiss MADE) • pH mètre (HANN Instruments pH 211Microprocessor pH mètre). • Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO • Tube radiogène céramique à anticathode de cuivre.
Logiciels utilisés
<ul style="list-style-type: none"> • Logiciel OMNIC : pour trace les courbes IRTF. • Logiciel Microsoft office Excel 2007, pour tracer les courbes de la distance entre les

feuilletés en fonction de la température et pour la présentation des résultats.

- Logiciel XPoder Ver.2010.01.45PRO : pour tracer les courbes DRX.
- DataCollector de PANalytical : Logiciel pour l'acquisition des données:
- HighScore Plus de PANalytical : Logiciel pour traitement des données

Produits et les réactifs

- Bentonite sodique
- Un tensioactif cationique de formule chimique ($C_{19}H_{42}N^+ - Br^-$)
- Copolymère styrène acrylonitrile
- Chloroforme ($CHCl_3$).
- $AgNO_3$ (0.1N)
- L'indicateur coloré Alizarine
- H_2SO_4 à 2N
- Méthanol

IV.1. Analyses de la Bentonite sodique avant modification

IV.1.1. Présentation de la Bentonite sodique :

La Bentonite sodique utilisée dans ce travail est une Bentonite de couleur beige, prélevée de gisement de Hammam Boughrara (Maghnia), situé au Nord-ouest de l'Algérie.



Figure IV.1: La Bentonite sodique de Maghnia.

IV.1.2. Analyses de la Bentonite Sodique**IV.1.2.1. Taux d'humidité :**

- **Définition :**

Le taux d'humidité est déterminé par dessiccation et s'exprime en pourcentage le plus souvent.

- **Mode opératoire :**

Sécher un échantillon de 5g de bentonite (m_0) dans une étuve à 105°C pendant 24h, puis peser l'échantillon séché (m_1).

IV.1.2.2. Détermination de la perte au feu :

- **Définition :**

La perte au feu est la perte de masse qui résulte de l'échauffement d'un matériau. Elle consiste à chauffer l'échantillon à haute température (typiquement 500 à 1 000 °C) pour provoquer réaction de combustion.

- **Mode opératoire :**

Prendre une prise d'essai m_1 , dans un creuset en porcelaine préalablement taré, soit (P_1). Introduire dans le four à moufle et augmenter la température jusqu'à 1000°C et la maintenir pendant 1heure. Peser la masse de l'échantillon après chauffage, soit (P_2).

IV.1.2.3. Densité :

- **Définition :**

C'est un rapport entre la masse volumique d'un liquide ou d'un solide et la masse volumique de l'eau à 20°C.

La masse volumique est une grandeur physique qui caractérise la masse d'un matériau par unité de volume.

- **Mode opératoire :**

Pour la mesure de la densité, peser 50ml de bentonite dans une éprouvette graduée de 100ml préalablement tarée.

IV.1.2.4. Mesure du pH :

- **Définition**

Le potentiel hydrogène (ou pH) est une mesure de l'activité chimique des ions hydrogènes H^+ en solution. Plus couramment, le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution.

- **Mode opératoire :**

Agiter 5.003 g de bentonite dans 100 ml d'eau distillée pendant 5 minutes. Après une heure de repos, mesurer le pH du liquide surnageant grâce à un pH mètre.

IV.1.2.5. Indice de gonflement IG:

- **Définition**

C'est l'augmentation du volume des réseaux polymériques lâches par absorption de certains solvants.

- **Mode opératoire :**

Remplir une éprouvette graduée avec 50 ml d'eau distillée et ajouter 0.5g de bentonite. Après 45 minutes, on ajoute encore 0.5g de bentonite. Après 2 jours on note le volume final de gonflement.

IV.1.2.6. Mesure de la conductivité :

- **Définition :**

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement, donc à permettre le passage d'un courant électrique.

- **Mode opératoire :**

Préparer une solution de 0.5 g/l de bentonite dans l'eau distillée, grâce à un conductimètre, mesurer la valeur de la conductivité de la solution.



Figure IV.2: Mesure de la conductivité.

IV.2.Modification de la bentonite par le tensioactif.

- Principe :

L'Optimisation de la capacité d'échange cationique se porte sur la variation de la température.

Pour la modification de la bentonite sodique par un tensioactif cationique de formule chimique ($C_{19}H_{42}N^+ - Br^-$), on a varié la température (25, 50, 80, 90°C) pour un même protocole, afin de voir l'influence de la température dans l'écartement des feuillets de la bentonite.

Le tensioactif utilisé est une amine quaternaire Hexadécyl triméthyl ammonium bromure.

La réaction se déroulant est la suivante :

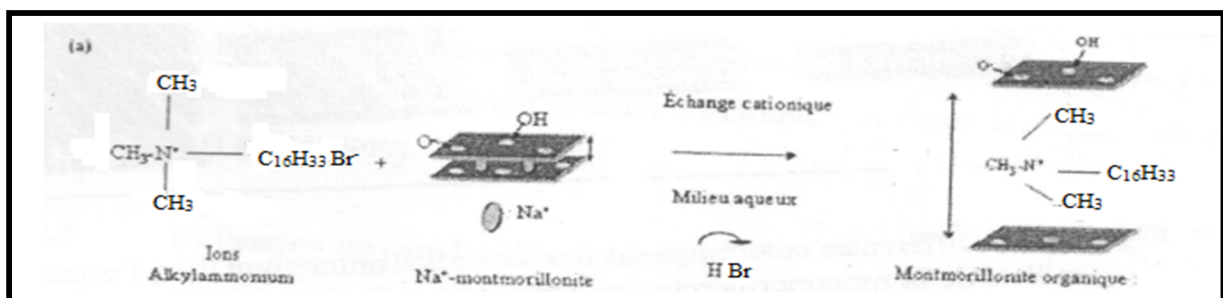
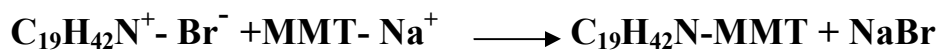


Figure IV.3: Réaction de la modification de la bentonite sodique par le tensioactif. [18]

IV.2.1. Mode opératoire :

Mélanger 50 ml d'eau distillée avec 0.5g du tensioactif (amine quaternaire), le mélange est chauffé à différente T (25, 50, 80,90 °C), puis ajouter 2g de bentonite sodique en agitant le mélange à une vitesse constante et en maintenant la température à T (25, 50, 80,90 °C) pendant 3heures [18].



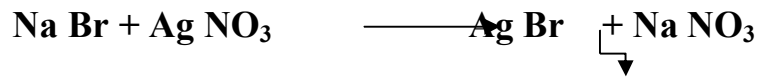
Figure IV.4: Montage pour modification de MMT-Na par le tensioactif.

Filtrer le produit obtenu et effectuer des lavages avec de l'eau distillée tiède, à fin d'éliminer les ions Br^- libre à la surface.



Figure IV.5: Réalisation de filtration par l'eau distillée.

On a effectué lavages, en vérifiant avec l'indicateur AgNO_3 (0.1N) la présence des ions Br^- dans les eaux de lavage par l'apparition d'un précipité [23].



Refaire le lavage jusqu'à la disparition du précipité.

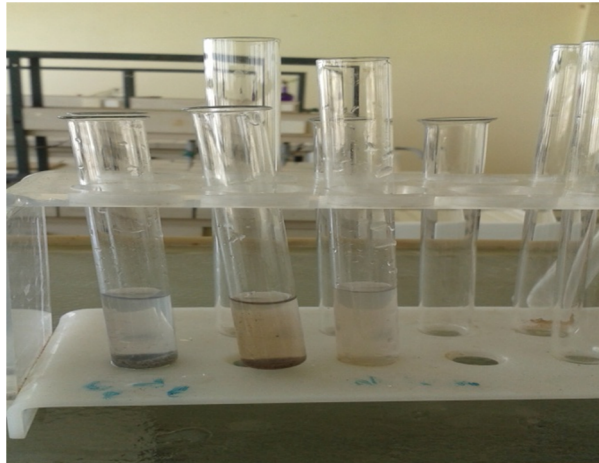


Figure IV.6 .Vérification la présence des ions Br^- dans les eaux de lavage avec l'indicateur AgNO_3 (0.1N)

Remarque :

- Pour 90°C : après chaque heure on ajoute 50ml d'eau distillée car il ya formation d'une pate (il reste plus d'eau). La réaction est très rapide, le volume total d'eau utilisé est de 200ml, tandis que, à 80°C j'ai utilisé que 50ml d'eau distillée.
- Pour 50 et 25°C : La réaction est vraiment lente, après 3h de temps il reste toujours une grande quantité d'eau dans le mélange. On remarque la formation d'une mousse.

Les différents échantillons de bentonites organophyles obtenus après la filtration et le lavage sont séchés dans une étuve à 60°C pendant 12heures.



Figure IV.7 .L'échantillon dans une étuve à 60°C pendant 12heures.

Après le séchage et broyage les échantillons sont analysés par IRTF et DRX afin de déterminer l'écartement des feuillets dans chaque cas et pouvoir tracer la courbe de l'écartement en fonction de la température.

Pour les eaux de lavage on détermine la CEC par UV-visible.

- Procédé de modification de la bentonite par le tensioactif

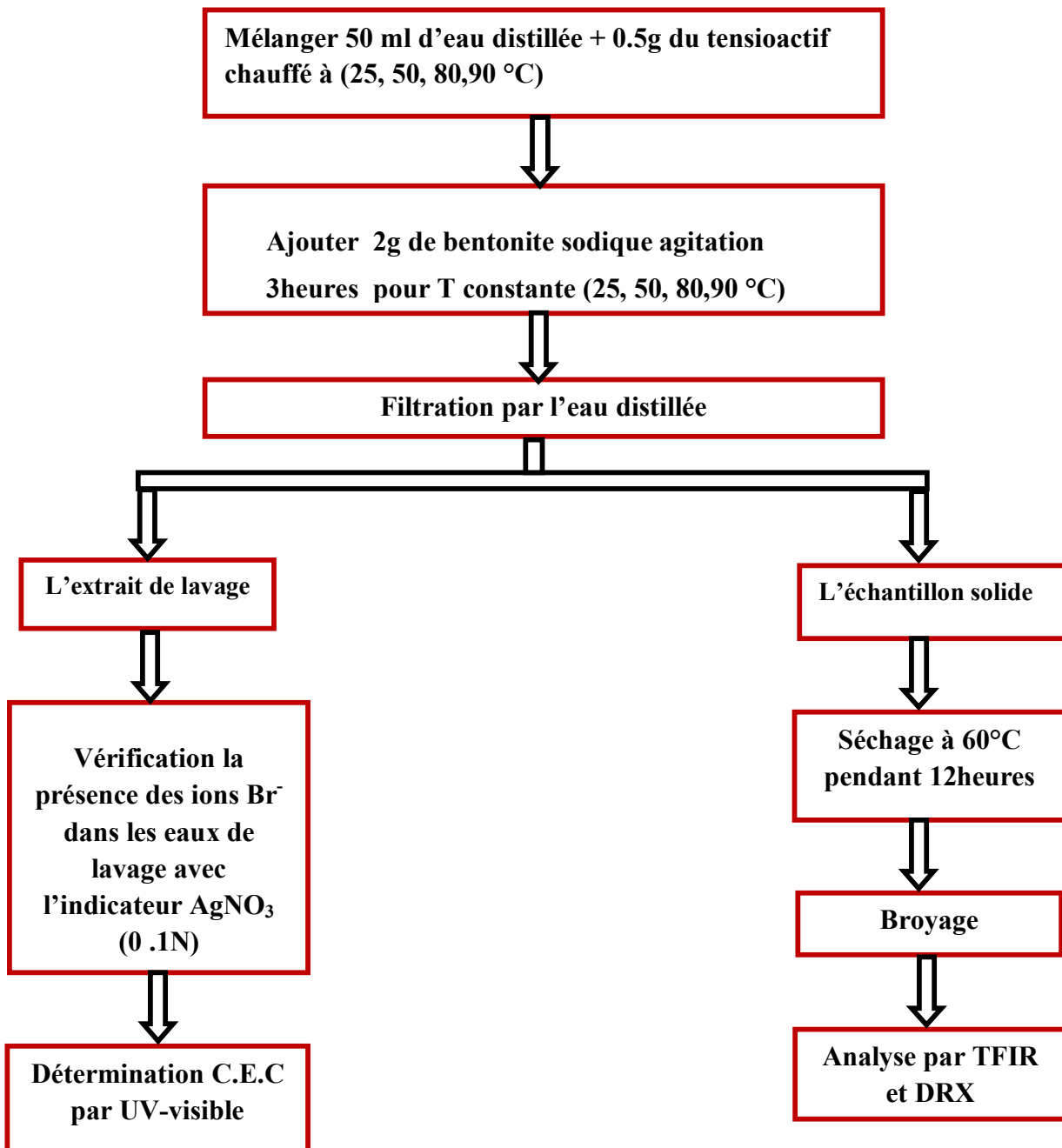


Figure IV.8 : Procédé de la modification de la bentonite par le tensioactif.

IV.2.2. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) :

Les eaux de lavages obtenues après l'intercalation de la bentonite par l'amine quaternaire vont être traitées à fin de déterminer la capacité d'échange cationique (C.E.C) de la bentonite à différentes températures (25°C, 50°C, 80°C et 90°C).

IV.2.2.1. Mode opératoire :

- Prendre séparément les solutions de lavage, ajouter 5ml de chloroforme (CHCl_3).
Laisser reposer pendant 24 heures pour l'extraction du tensioactif qui n'a pas réagit.

Remarque : Le tensioactif est soluble dans CHCl_3 .

Dans une ampoule à décanter, effectuer une extraction liquide-liquide des phases obtenues.

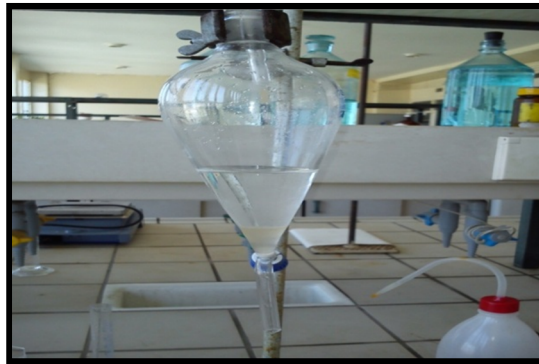


Figure IV.9: Extraction liquide-liquide des phases obtenues.

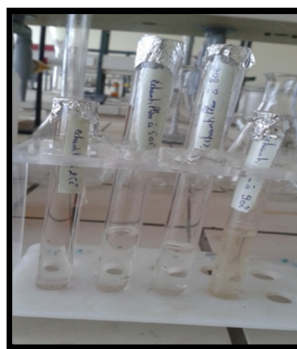


Figure IV.10 : Les échantillons de phases organiques.

- Ajouter aux phases organiques obtenues 0.5ml de H_2SO_4 à 2N et l'indicateur colorée Alizarine de formule chimique $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7\text{S}^- \text{Na}^+$.

L'alizarine sodique est un indice coloré de couleur rouge. Sa formule chimique développée est la suivante :

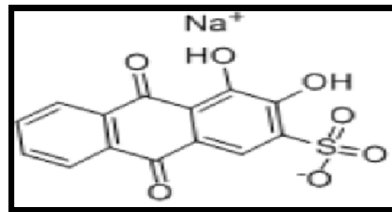


Figure IV.11: Formule chimique développée l'alizarine sodique

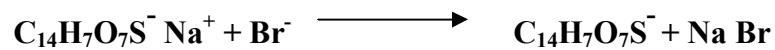


Figure IV.12: Alizarine et H_2SO_4 à 2N.



Figure IV.13: Les échantillons obtenue.

- On remarque l'apparition de deux phases dans ces extraits, l'une est de couleur jaune claire et l'autre est aussi jaune mais plus foncée, c'est pour ça on fait une 2^{ème} décantation dans une ampoule à décanter pour extraire les deux phases pour chaque essai.



Figure IV.14: Décantation et extraction.

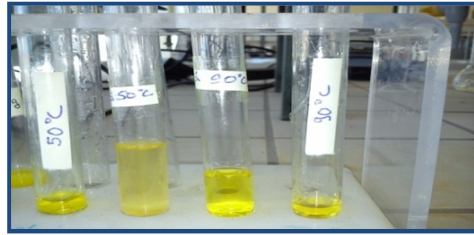


Figure IV.15: Les échantillons finaux

Procédé de la détermination la capacité d'échange cationique (CEC)

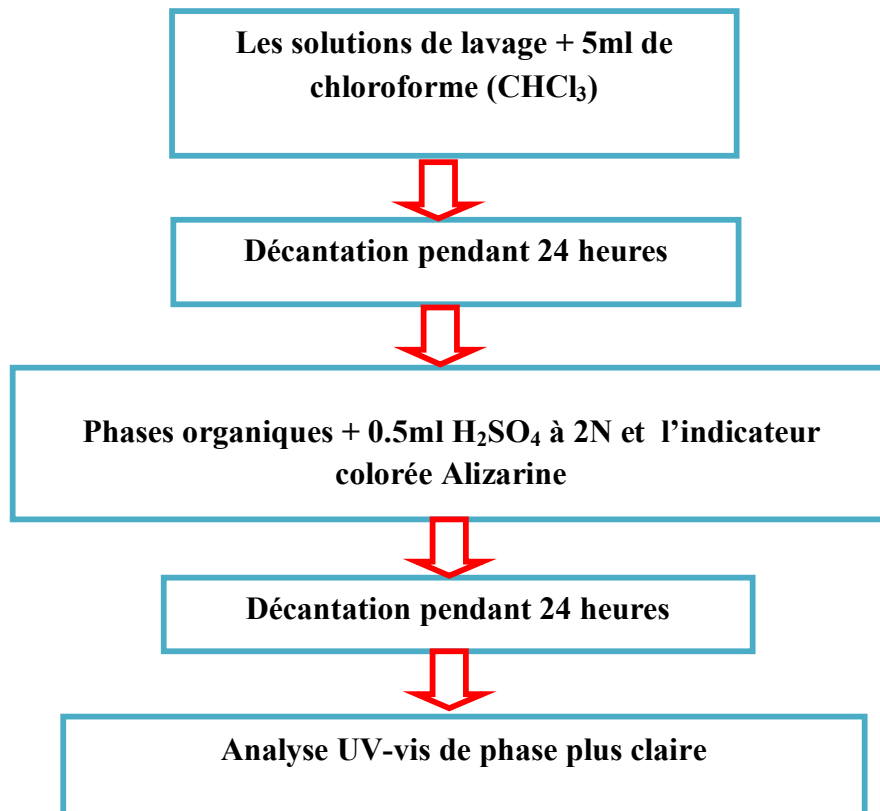


Figure IV.16: Procédé de la détermination la capacité d'échange cationique (CEC).

- Les quatre solutions ont été analysées par ultra violet visible afin de déterminer les concentrations du tensioactif restant dans les eaux de lavages par la courbe d'étalonnage :

$$D_0 = f(C).$$

Avant de procéder à l'analyse, il faut d'abord préparer les solutions étalons pour tracer la courbe d'étalonnage.

- Préparer la solution mère à 1%, à partir de 0.3g du tensioactif dans 30ml de chloroforme, puis préparer les solutions filles (0.04%, 0.06%, 0.08%, 0.1%).

Le choix de ces concentration a été réalisé à partir d'une solution de 0.2 % qui a pour valeur $D_0=4.5136$ étant supérieur à 2 donc qui ne respecte pas la loi de Lambert-Beer, il est nécessaire de faire plusieurs dilutions pour aboutir à des absorbances inférieure ou égale à 2 qui sont (0.04%, 0.06%, 0.08%, 0.1%) ;

IV.2.2.2.La spectrophotométrie UV-visible

Définition :

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une structure chimique donnée en solution, espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer–Lambert.

Principe :

Le principe repose sur l'absorption de la lumière par les espèces chimiques, l'appareil comporte une source de lumière blanche, un système dispersif permettant de sélectionner longueur d'onde de la radiation et un système détecteur permettant la mesure de lumineuse de la radiation monochromatique traversant la solution. Le effectue une comparaison entre les intensités lumineuses incidentes et par l'intermédiaire d'un circuit électronique d'afficher l'absorbance Pour valider la loi de Beer solutions utilisées doivent être diluées, homogènes, et le soluté ne doit pas donner de sous l'effet de la lumière incidente. [29]

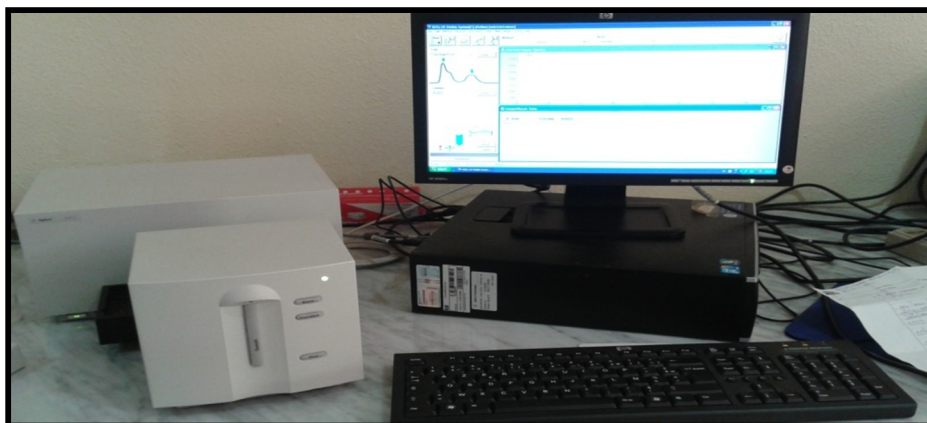


Figure IV.17: La spectrophotométrie UV-visible.

IV.2.3. Analyses des échantillons de bentonite sodique modifié:**IV.2.3.1. Analyse par Infra Rouge à transformé de Fourier (IRTF) :****Définition :**

La spectrophotométrie infrarouge est une technique qui permet d'identifier la nature et les groupes fonctionnels des composés des liquides, des solides, des gaz, des poudres, des fibres, des films ou des surfaces. Elle s'intéresse à la caractérisation des groupements fonctionnels présents dans une molécule. L'analyse du faisceau infrarouge permet de détecter un certain nombre de bandes d'absorption qui correspondent aux modes de vibrations caractéristiques des divers groupements contenus dans les substances analysés. Le spectre infrarouge constitué par l'ensemble de ces bandes représente alors l'empreinte digitale de molécule. [30]



Figure IV.18 : La spectrophotométrie IR.

Les spectres IRTF ont été réalisés sur une gamme ($4000-400\text{ cm}^{-1}$).

Principe d'analyse :

Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr, en utilisant 130mg de KBr et 5mg de l'échantillon à analyser.



Figure IV.19: Préparation des pastilles.

Les échantillons solides finement broyés, sont montés sur des portes échantillons adéquats dans une presse et sont pressés deux fois à 10 tonnes afin d'obtenir les pastilles.

Les pastilles obtenues sont montées sur de portes échantillons adéquats.

IV.2.3.2. Analyse par DRX :

- **Principe d'analyse :**

Les échantillons solides finement broyés, sont montés sur des porte échantillons adéquats, puis soumis à un faisceau des rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines présentes ; En effet il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin ; Celle-ci est régie par la loi de Bragg :

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

Où λ : longueur d'onde en angströms, d : distance réticulaire en angströms et θ : angle de diffraction ou de réflexion en degrés. [31]

Les diffractogrammes ainsi obtenus, à l'aide d'un diffractomètre à rayons X, sont interprétés. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de référence **PDF-ICDD** (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes. Et éventuellement l'utilisation de **RIR** (Reference Intensity Ratio) inclus dans le logiciel **HighScore Plus** du fichier PDF-ICDD permet l'estimation semi quantitative des phases correspondantes détectées quand celle-ci est requise et/ou possible.

- **Condition d'analyse :**

Cuivre, puissance du générateur à RX: 40 mA, 45 kV

Longueur d'onde CuK α [Å]: 1,5418

Angle de départ [$^{\circ}$ 2Th.]: 2,0000

Angle final [$^{\circ}$ 2Th.]: 70,0000 roche totale et 35,0000 pour les argiles orientées

Taille du pas [$^{\circ}$ 2Th.]: 0,0170

Temps du pas [s]: 87,2256

IV.3. Elaboration du Nanocomposite à matrice polymère :

IV.3.1. Mode opératoire :

L'exfoliation de la bentonite modifiée par le copolymère styrène acrylonitrile peut se faire **en masse**

Durant cette étape nous avons essayé des protocoles expérimentaux afin d'obtenir de meilleur taux de conversion du copolymère.

La Bentonite organophile utilisée dans ce cas est celle obtenue à 50°C puisqu'elle présente une meilleure intercalation (d'après les analyses IRTF).

1^{ère} expérience : (5% MMT modifié ; 95% SAN)

Introduire dans un ballon de 100 ml, 1g de bentonite organophyle lui rajouter 19g du copolymère, le mélange est chauffé à 200°C dans un bain d'huile pendant 20 minutes sous une agitation de 200 tr/min à l'aide d'un agitateur à hélice [12]



Figure IV.20: Les étapes de l'obtention du Nanocomposite (en masse).

A la fin de l'expérience, on obtient un mélange visqueux de couleur beige.

On a remarqué qu'il y avait deux phases : une phase huileuse et une autre sous forme solide. La phase huileuse représente le copolymère qui n'a pas réagi (l'excès)

La séparation des deux phases se fait par extraction par l'ajout du méthanol sous agitation, puisque le copolymère est soluble dans le méthanol tandis que le Nanocomposite obtenu est insoluble [12].



Figure IV.21 : Extraction du SAN par le méthanol sous agitation.

Puis on effectue une filtration pour obtenir le Nanocomposite.



Figure IV.22 : Filtration du Nanocomposite.

Le produit obtenu est séché dans l'étuve pendant 1h à 60°C puis broyer pour obtenir une poudre très fine de couleur beige [12].



Figure IV.23: Nanocomposite broyé.

2^{ème} expérience : (5% MMT modifié ; 50% SAN)

Introduire dans un ballon de 100 ml, 0.5g de Bentonite modifiée lui rajouter 5g du copolymère, le mélange est chauffé à 200°C pendant 20 minutes avec une vitesse d'agitation de 200 tr/min.

Le produit obtenu est le même que dans la 1^{ère} expérience, il y a seulement une diminution de la phase huileuse.

On effectue l'extraction au méthanol puis la filtration et le séchage.

On calcule le rendement dont les deux expériences.

IV.3.2. Analyses des échantillons :**IV.2.3.1. Analyse par Infra Rouge à transformé de Fourier (IRTF) :**

On fait l'analyse IR de Nanocomposite et copolymère.

IV.2.3.2. Analyse par DRX :

On fait l'analyse DRX de Nanocomposite.

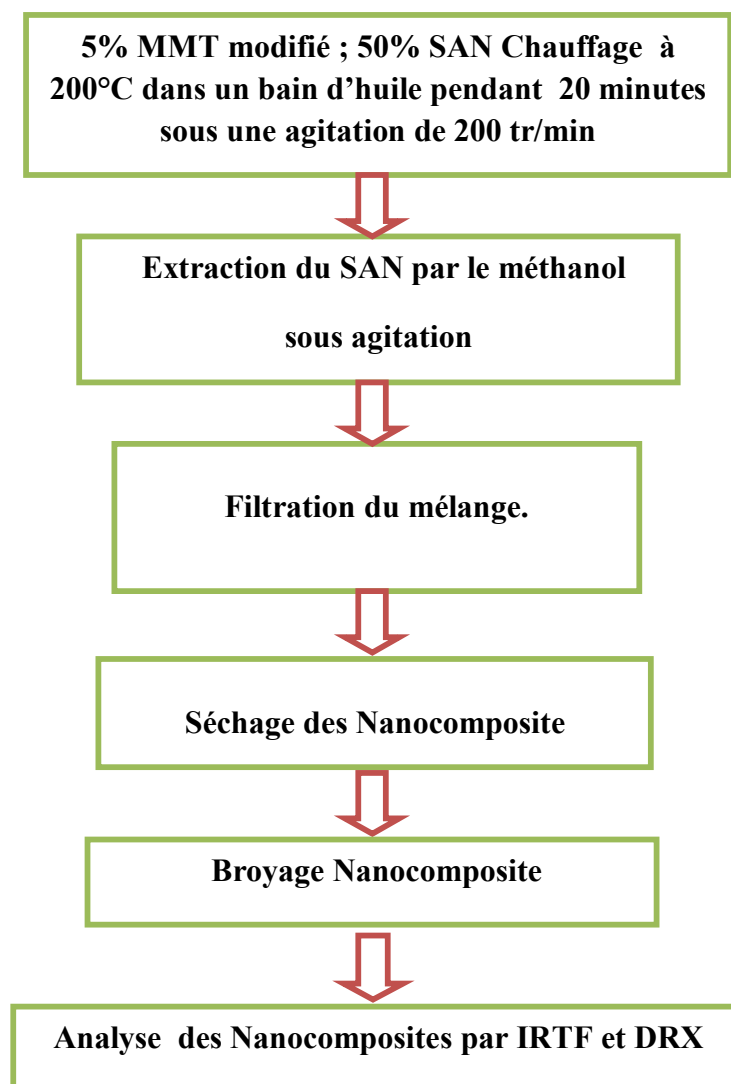
Procédé d'élaboration des Nanocomposite.

Figure IV.24 : Procédé d'élaboration des Nanocomposite.

Chapitre -V-

Résultats et discussion

V. Résultats et discussion :

V.1. Résultats des analyses sur la bentonite sodique avant modification

V.1.1. Taux d'humidité :

L'humidité (en % massique) de bentonite est donnée par la formule suivante :

$$H(\%) = (m_0 - m_1) / m_0 * 100$$

$$m_0 = 5.0004 \text{ g}, m_1 = 4.5911 \text{ g} \quad \Longrightarrow \quad H(\%) = 8.18 \%$$

V.1.2. Détermination de la perte au feu :

Après le chauffage à 1000°C, on remarque qu'il y a changement de couleur (rouge brique) et la bentonite prend l'aspect d'une pierre.



Figure V.1: Echantillons de bentonite après chauffage.

La valeur de la perte au feu est donnée par la relation suivante :

$$PAF = ((P_1 - P_2) / P_1) * 100$$

$$P_1 = 4.5348 \text{ g}, P_2 = 3.7473 \text{ g} \quad \Longrightarrow \quad P.A.F = 17.36\%$$

V.1.3. Densité :

On calcule la densité par la formule suivante : $\rho = m / v$

Où : ρ : masse volumique de la MMT-Na, m : masse de la MMT-Na+, v : volume

$$\text{Et } m = 43.39 \text{ g}, v = 50 \text{ ml} \quad \Longrightarrow \quad \rho = 0.867 \text{ g/cm}^3$$

$$D = \rho / \rho_{\text{eau}} \quad \longrightarrow \quad D = 0.867$$

Où : D: densité ; ρ_{eau} : masse volumique de l'eau.

V.1.4. Mesure du pH :

Les valeurs du pH sont mesurées à l'aide d'un pH-mètre de marque HANNA instrument HI 2210 pH mètre.

$$\text{pH}=10.68 \quad \text{à } 19^{\circ}\text{C}$$

V.1.5. Indice de gonflement IG:

Après 2 jours on note le volume final de gonflement.



Figure V.2: Mesure de l'IG.

L'indice de gonflement est donné par la formule suivante :

$$\text{IG}(\%) = (\text{volume de gonflement} * 50) / (50 - \text{humidité})$$

Volume de gonflement : 13 ml

$$\text{IG}=15.53\%$$

Humidité : 8.18 %

V.1.6. Mesure de la conductivité :

$$\square = 0.9 * 100 * 0.66 \quad \longrightarrow \quad \square = 59.4 \mu\text{s}$$

Où : La constante de cellule = 0.66

Calibre = 100

Lecture = 0.9 μs

Tableau V.1: Résultats des analyses sur la bentonite sodique

Analyse	H(%)	PAF(%)	D	pH	IG(%)	$\square(\mu\text{S})$
Résultat	8.18	17.36	0.867	10.68	15.53	59.4

Interprétation :

- ❖ le taux d'humidité (8.18), explique le caractère hygroscopique de la bentonite. Cette eau correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100°C. La quantité de cette eau, dans la plus part des cas, correspond à celle des couches intercalaire entre les feuillet des silicates.
- ❖ La perte au feu (17.36 %), est un signe de la présence de la matière organique dans le produit analysé considérés comme impuretés.
- ❖ La valeur du pH (10.68) révèle la basicité de la bentonite sodique due aux sels solubles basiques comme les silicates
- ❖ La valeur IG (15.53) et la conductivité sont assez importantes, ceci peut être du a une forte ionisation et la finesse des particules entrant dans la constitution de la bentonite. Ce gonflement s'explique par les liaisons hydrogènes formées entre l'eau et la bentonite

V.2.Modification de la bentonite par le tensioactif.

V.2.1. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) :

On calcule les volumes à prendre à partir de la solution mère en utilisant la loi de dilution :

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \quad \Longrightarrow \quad V_1 = (C_2 * V_2) / C_1$$

• $V_1 = (0.04 * 5) / 1 = 0.2 \text{ml}$

- $V_1 = (0.06 * 5) / 1 = 0.3 \text{ml}$
- $V_1 = (0.08 * 5) / 1 = 0.4 \text{ml}$
- $V_1 = (0.1 * 5) / 1 = 0.5 \text{ml}$

Les analyses UV-Visible sont effectuées dans un appareil de marque (JENWAY6305 UV/visible Spectromètre) à une longueur d'onde de 315nm.

D'après la courbe d'étalonnage $D_0 = f(C)$, l'équation de la courbe est sous la forme :

$$D_0 = a * C$$

Où : D_0 : l'absorbance ou densité optique,

a: la pente de la courbe.

K_1 : coefficient

$$a = 1/K_1 = 1/0.16134 = 6.198$$

On fait des lectures de l'absorbance D_0 pour le tensioactif restant respectivement pour (25, 50, 80, 90°C) dans les eaux de lavages.

- **Détermination de la concentration de l'échantillon :**

$$C = D_0 / a \quad (\text{g/ml})$$

- **Détermination de la quantité de T.A qui reste**

$$Q_{\text{restante}} = C * V \quad (\text{g})$$

- **Détermination de la quantité de T.A qui réagir**

$$Q_{\text{réagir}} = Q_{\text{introduire}} - Q_{\text{restante}} \quad (\text{g})$$

- **Détermination de la CEC**

Pour le calcul de la capacité d'échange cationique, on utilise la formule suivante :

$$CEC = \frac{\text{masse reagit du TA dans 100g de bentonite}}{\text{masse molaire du TA}} * 1000$$

- CEC= [meq/100g de bentonite]
- Masse molaire du T.A=364.5g/mol

❖ Pour l'échantillon de 25°C

- Détermination de la concentration de l'échantillon :

$$C = D_0/a = 0.74291/6.198 = 0.1198\% = 0.001198 \text{ g/ml.}$$

- Détermination de la quantité de T.A qui reste

$$C = m/V \quad \Longrightarrow \quad m = C * V = 0.001198 * 5 = 0.00599 \text{ g} = Q_{\text{restante}}$$

- Détermination de la quantité de T.A qui réagir

$$Q_{\text{réagir}} = Q_{\text{introduire}} - Q_{\text{restante}}$$

$$Q_{\text{réagir}} = 0.5 - 0.00599 = 0.49401 \text{ g}$$

-Au début on a utilisé 2g de bentonite, donc :

$$\begin{array}{ccc} 0.49401 \text{ g} & \longrightarrow & 2 \text{ g} \\ X & \longrightarrow & 100 \text{ g} \end{array} \quad \Longrightarrow \quad X = 24.505 \text{ g}$$

- Détermination de la CEC

$$CEC = \frac{24.505}{364.5} * 1000 = 67.2 \text{ meq/100g de bentonite.}$$

De même façon on calcule CEC pour les différentes Température

Tableau V.2: Résultats de calcul (Concentration (%), La quantité de T.A reste (g) La quantité de T.A réagir (g), CEC (meq/100g))

Températures (°C)	25	50	80	90
Absorbance D_0	0.24759	0.29030	0.47092	0.55932
Concentration (%)	0.119	0.2665	0.0873	0.0809
La quantité de T.A reste (g)	0.00599	0.0133	0.00436	0.000405
La quantité de T.A réagir (g)	0.49401	0.4867	0.496	0.4996
CEC (meq/100g)	67.2	66.76	68.04	68.53

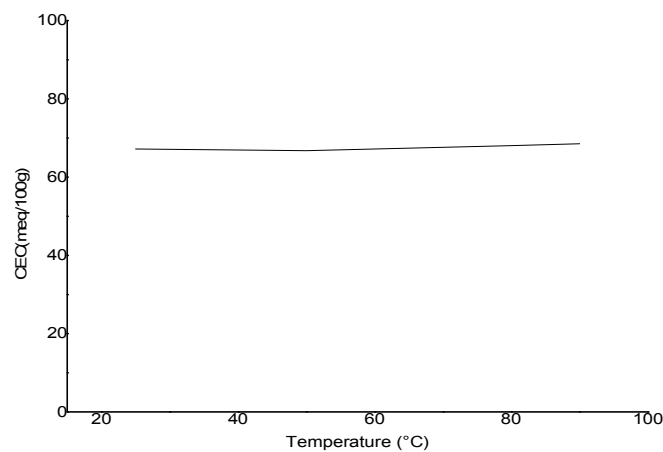


Figure V.3 : Courbe de variation CEC en fonction de température.

Interprétation :

Les valeurs de CEC obtenues sont dans les normes puisque la CEC de la bentonite sodique est entre 60 et 120 meq/100g de bentonite.

La température n'a pas une grande influence sur la capacité d'échange cationique.

V.2.2. Analyses des échantillons :

V.2.2.1. Résultats d'analyse par Infra Rouge à transformé de Fourier (IRTF) :

- Résultats d'analyse

Les pics Infrarouge des différents échantillons obtenus sont présentés dans les tableaux suivants :

Echantillon 1 : bentonite sodique

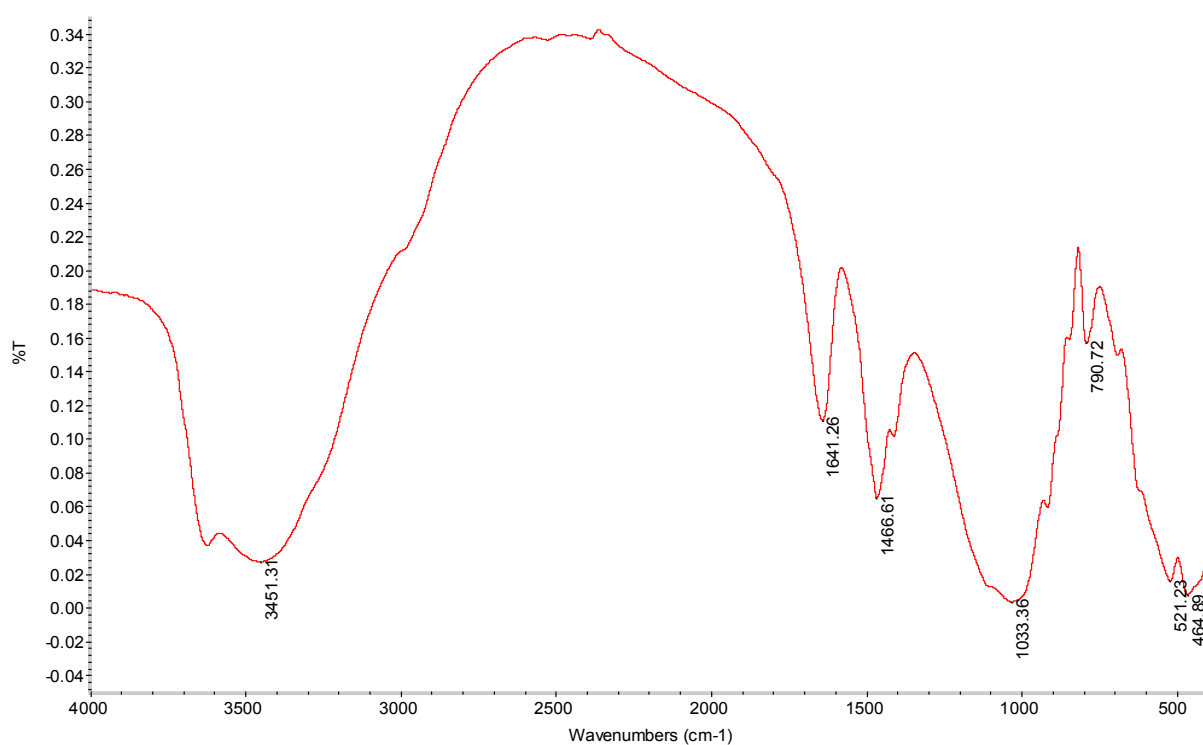


Figure V.4: Spectre IRTF de la bentonite sodique.

Tableau V.3: Pics IRTF de la bentonite sodique

Bande IRTF caractéristique en cm^{-1}	Représentation
<ul style="list-style-type: none"> • 3622.85 • 3451.14 • 1641.26 • 1466.67 • 1033.83 • 790.75 • 521.19 • 464.90 	<ul style="list-style-type: none"> • <input type="checkbox"/> O-H libre • <input type="checkbox"/> O-H liée • H-O-H vibrations de valence • ν C-O vibration d'élongation • ν Si-O vibrations de valence dans le plan • Impureté (Quartz) • SiOMg • δ Si-O-Al vibrations de déformation

Echantillon 2 : TA

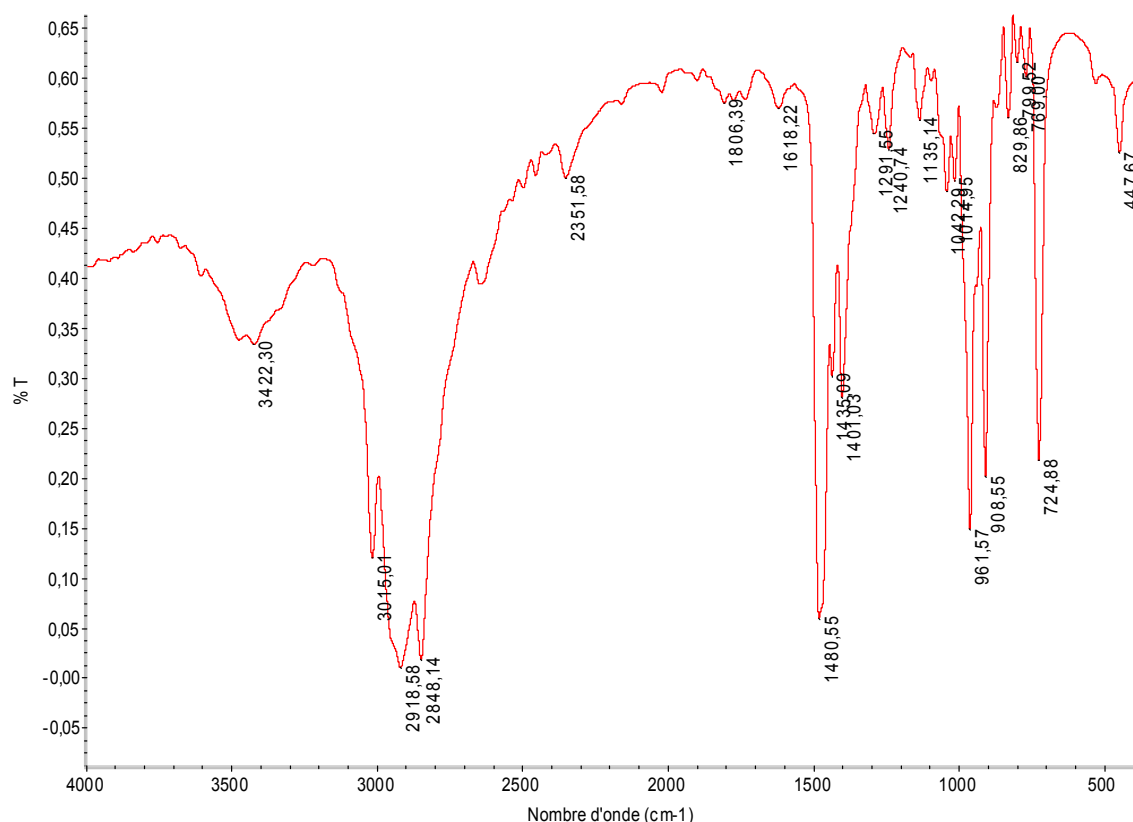


Figure V.5: Spectre IRTF du tensioactif

Tableau V.4 : Pics IRTF du TA

Bande IRTF caractéristique en cm ⁻¹	Représentation
• 3422.30	• □ OH liée (liaison hydrogène)
• 3015.01	• □ NCH ₃
• 2918.58	• CH ₂ élongation asymétrique
• 2848.14	• CH ₂ élongation symétrique
• 2351.58	• □ (C=O)
• 1617.97	• □ NCH ₃
• 1480.55	• □ Csp ³ -H dans le plan
• 1400.96	• □ CH ₂
• 1240.68	• □ (C-C)
• 1134.74	• C-N élongation, amine aliphatique
• 1041.82	• N(CH ₃) ₃
• 961.57	• □ N- CH ₃
• 908.55	• □ N -CH ₂
• 829.50	• □ Csp ³ -H
• 724.67	• (CH ₂) _n

Echantillon 3 : Bentonite +TA à (50°C)

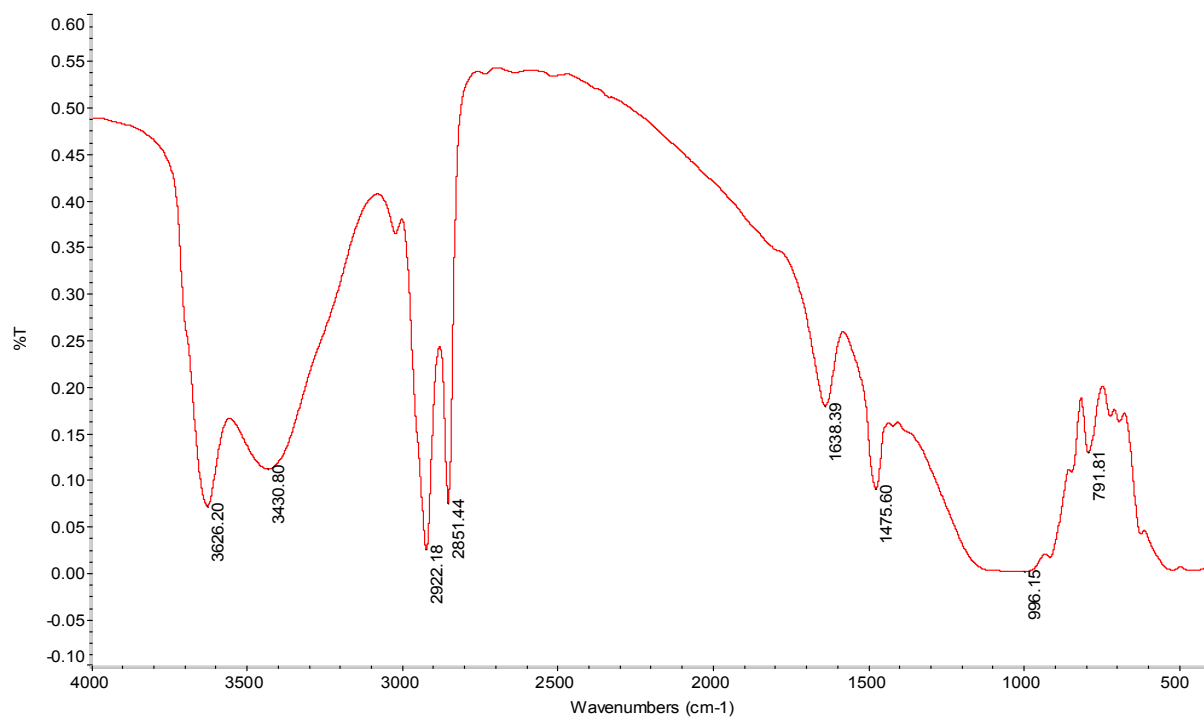


Figure V.6 : Spectre IRTF de la bentonite+TA à 50°C

Tableau V.5 : Pics IRTF de la bentonite+TA à 50°C

Bande IRTF caractéristique en cm^{-1}	Représentation
<ul style="list-style-type: none"> • 3626.20 • 3430.76 • 3021.17 • 2922.18 • 2851.43 • 1638.39 • 1475.61 • 996.17 • 791.84 • 464.90 et 520 	<ul style="list-style-type: none"> • <input type="checkbox"/> O-H libre • <input type="checkbox"/> O-H liée • CH élongation • CH_2 élongation asymétrique • CH_2 élongation symétrique • H-O-H vibrations de valence • <input type="checkbox"/> $\text{Csp}^3\text{-H}$ dans le plan • <input type="checkbox"/> N- CH_2 • Amine NH_2 N-H variable • SiOAl et SiOMg

Echantillon 4 : Bentonite +TA à (80°C)

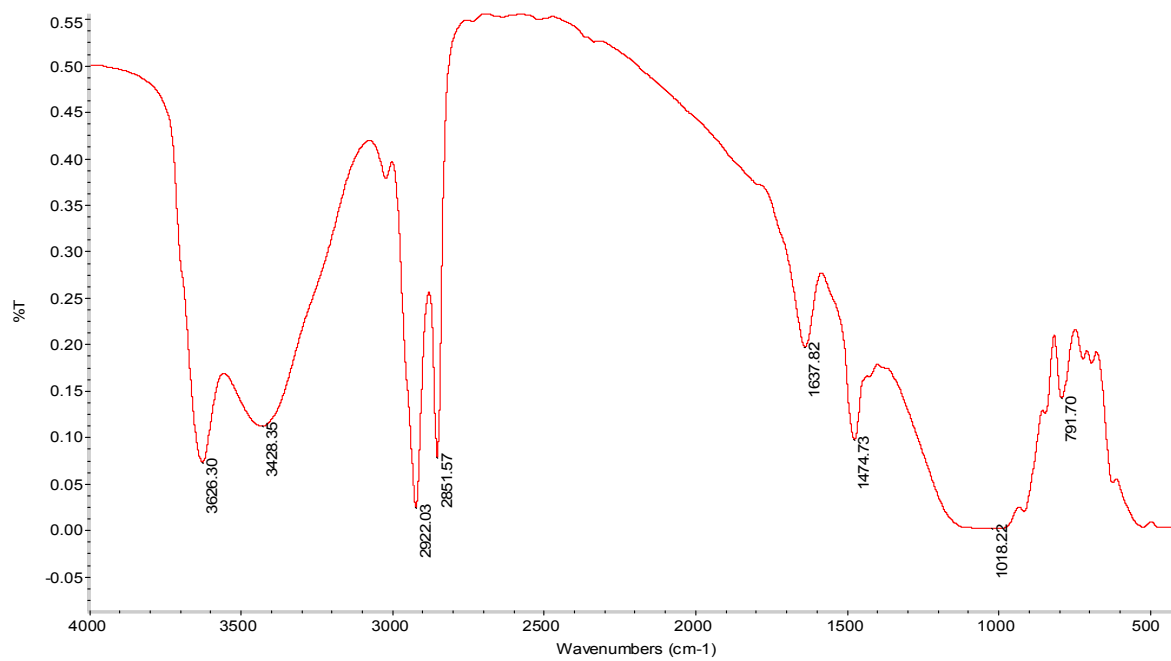


Figure V.7: Spectre IRTF de la bentonite+ TA à 80°C

Tableau V.6 : Pics IRTF de la bentonite+TA à 80°C

Bande IRTF caractéristique en cm^{-1}	Représentation
<ul style="list-style-type: none"> • 3626.31 • 3428.32 • 3021.00 • 2922.03 • 2851.56 • 1637.84 • 1474.74 • 1018.24 • 791.72 • 721.85 • 693.06 • 623.13 	<ul style="list-style-type: none"> • □ O-H libre • □ O-H liée (liaison hydrogène) • CH élongation • CH_2 élongation asymétrique • CH_2 élongation symétrique • H-O-H vibrations de valence • CH_2 Déformation dans le plan • C-N amine aliphatique • Amine NH_2 N-H variable • Amine NH_2 N-H variable • Amine NH_2 N-H variable • SiOMg

Echantillon 5 : Bentonite + TA à (90°C)

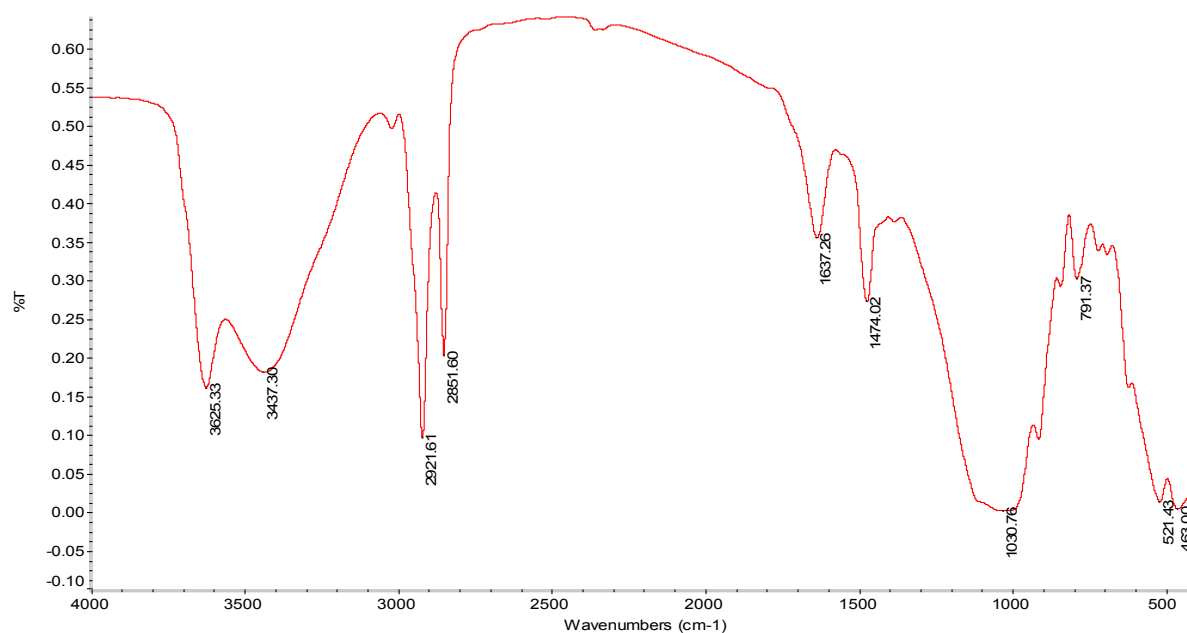


Figure V.8 : Spectre IRTF de la bentonite+ TA à 90°C

Tableau V.7: Pics IRTF de la bentonite + TA à 90°C

Bande IRTF caractéristique en cm^{-1}	Représentation
<ul style="list-style-type: none"> • 3625.33 • 3437.36 • 3020.83 • 2921.59 • 1637.28 • 1474.03 • 1030.78 • 791.39 • 721.58 • 692.83 • 521.42 et 463.01 	<ul style="list-style-type: none"> • □ O-H libre • □ O-H liée (liaison hydroène) • CH₂ élongation asymétrique • CH₂ élongation symétrique • H-O-H vibrations de valence • CH₂ Déformation dans le plan • ν Si-O vibrations de valence dans le plan • Amine NH₂ N-H variable • Amine NH₂ N-H variable • Amine NH₂ N-H variable • SiOMg et SiOAl

Echantillon 6 : Bentonite + TA (à 25°C)

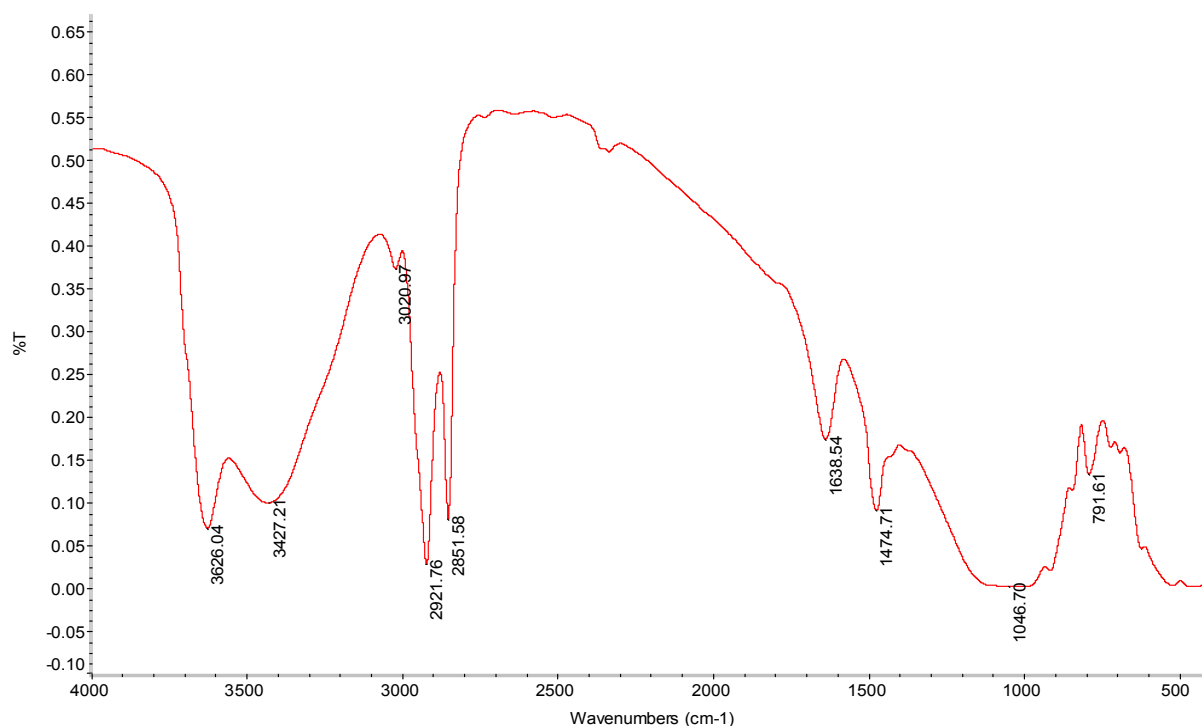
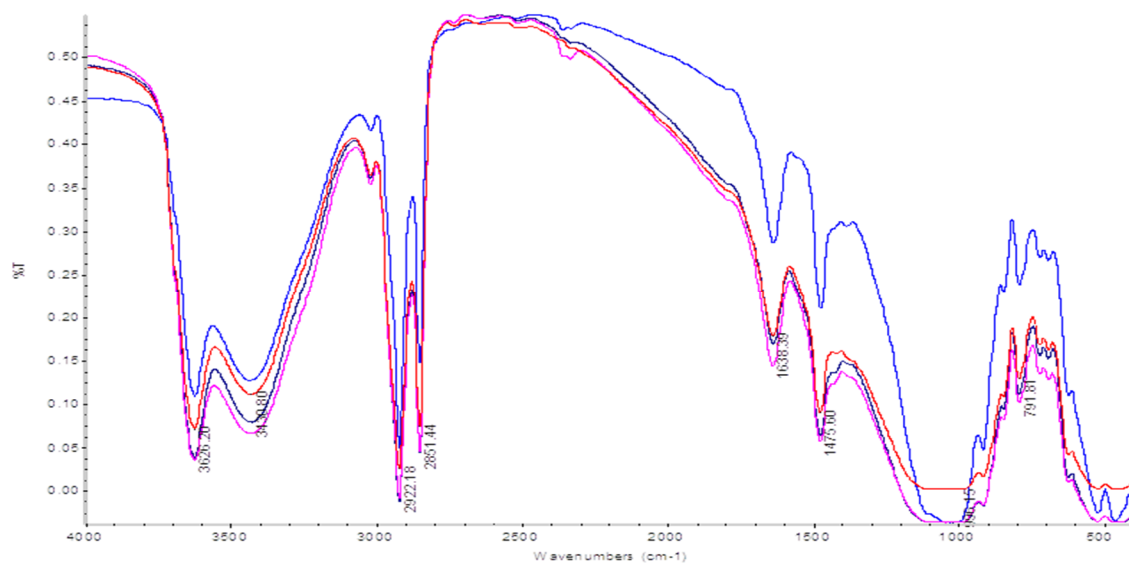


Figure V.9 : Spectre IRTF de la bentonite+ TA à 25°C

Tableau V.8: Pics IRTF de la bentonite + TA à 25°C

Bande IRTF caractéristique en cm^{-1}	Représentation
• 3626.04	• \square O-H libre
• 3427.16	• \square O-H liée (liaison hydrogène)
• 2921.76	• CH_2 élongation asymétrique
• 2851.57	• CH_2 élongation symétrique
• 1638.51	• H-O-H vibrations de valence
• 1474.72	• CH_2 Déformation dans le plan
• 1046.79	• Si -O
• 791.63	• Amine NH_2 N-H variable
• 522.12	• SiOMg
• 462.60	• SiOAl

Les échantillons : Bentonite + TA à différentes température



- Bentonite sodique + TA à 25°C
 - Bentonite sodique + TA à 50°C
- Bentonite sodique + TA à 80°C
 - Bentonite sodique + TA à 90°C

Figure V.10 : Spectre IRTF de la bentonite +TA à différentes température

Interprétation des résultats obtenus :

La bentonite est caractérisée par les bandes de SiO et SiOAl qu'on retrouve respectivement (1033.83, 464.90), ainsi que par la bande 3622.85 cm^{-1} allongement OH correspondant aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.

Le tensioactif aussi est caractérisé par certaines bandes de CH_2 , NCH_3 , NCH_2 ...qu'on retrouve respectivement dans (2918.57, 3015.07, 908.67...).

Lors de la modification de la bentonite par le tensioactif, on remarque apparition de bandes tel que à 791 cm^{-1} qui représente la fonction amine ainsi que l'apparition des bandes des liaisons organique C-H (2920 et 2850) se qui montre qu'il n'y a pas disparition de pique de la bentonite et de tensioactif.

Dans les quatre cas (différentes températures : 50°C, 80°C, 90°C et 25°C) on a obtenu les mêmes bandes caractéristiques, la différence entre ces cas est dans l'intensité des piques, Le plus intense à 50°C.

V.2.2.2. Analyse par DRX:

- Résultats d'analyse

Echantillon bentonite sodique :

- quartz (SiO₂)
- montmorillonite A12
- feldspath (anorthite)
- dolomite
- calcite
- Illite

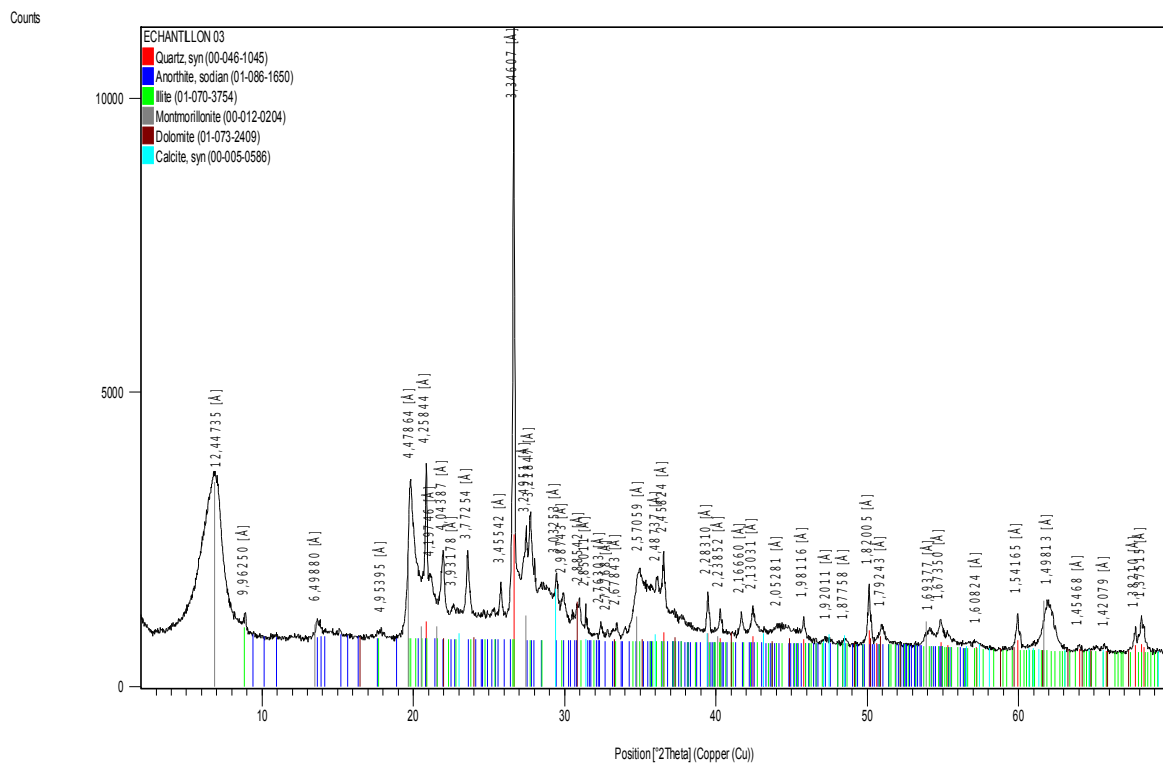


Figure V.11: Diffractogramme de la bentonite sodique

Echantillon Bentonite modifié par TA à 50°C:

- quartz (SiO₂)
- montmorillonite A22
- feldspath (anorthite)
- dolomite
- calcite
- Illite

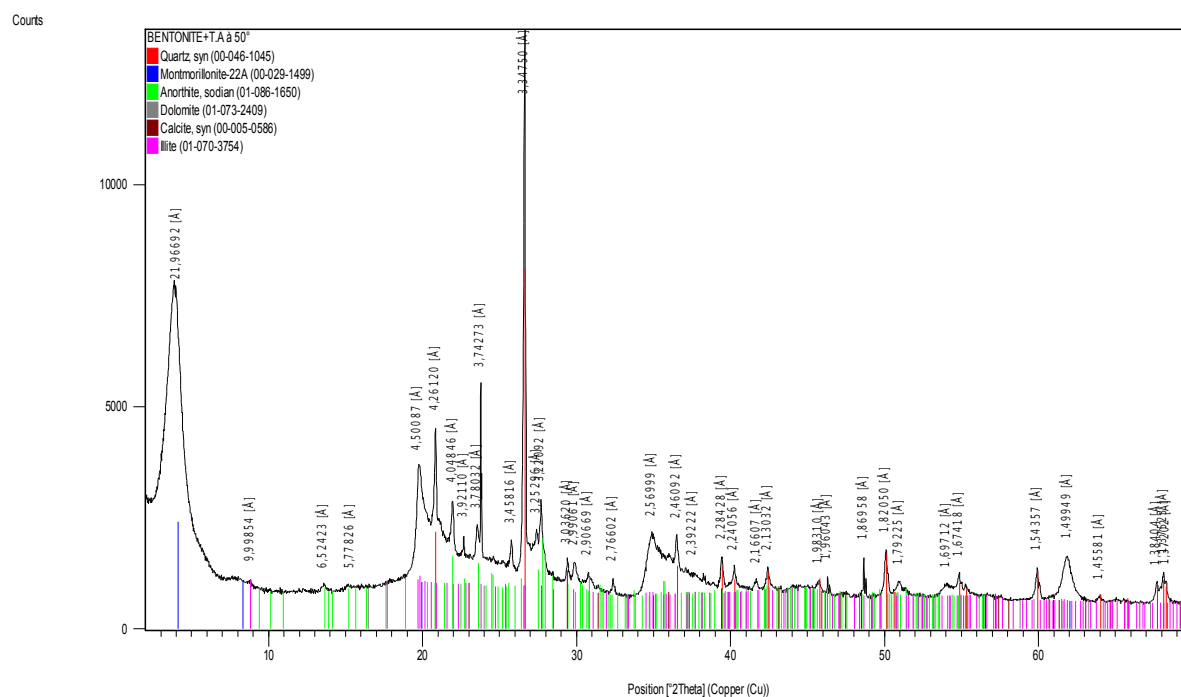


Figure V.12 : Diffractogramme de la bentonite modifiée (0.5g de TA à 50°C).

Echantillon Bentonite modifié par TA à 80°C :

- quartz (SiO₂)
- montmorillonite A22
- feldspath (anorthite)
- dolomite
- calcite

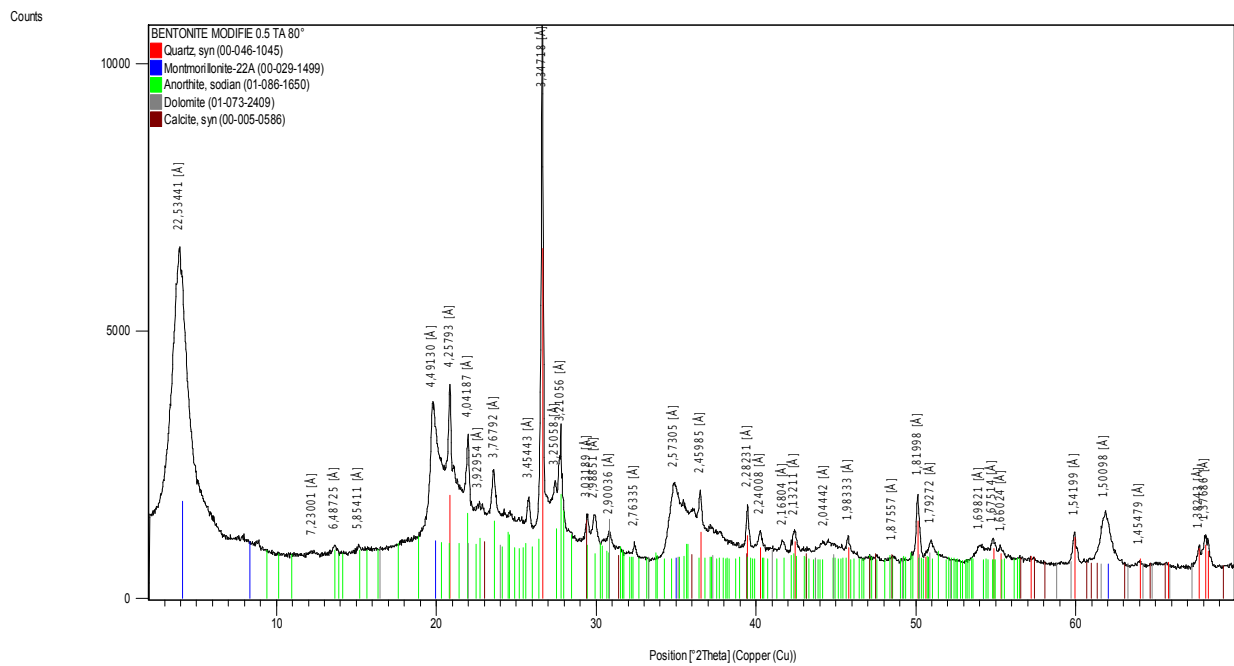


Figure V.13: Diffractogramme de la bentonite modifie (0.5g de TA à 80°C).

Tableau V.9: Résultat de la DRX

Echantillon	2θ (°)	d (Å°)
MMT-Na	7.10	12.45
MMT-Na modifiée à 50°C	4.02	21.97
MMT-Na modifiée à 80°C	3.92	22.53

Interprétation :

La distance interfoliaire de la bentonite sodique utilisée est de 12.45 Å à l'angle 7.10° tandis qu'elle est de 21.97 Å à l'angle 4.02° dans le cas de la bentonite sodique organophile préparée à 50°C et elle est de 22.53 Å à l'angle 3.92° dans le cas de la bentonite sodique organophile préparée à 80°C, on remarque l'apparition de pique intense à de très faibles angles se qui explique l'intercalation de la bentonite sodique par le tensioactif cationique.

On remarque aussi que la distance interfoliaire de la bentonite sodique modifiée à 50°C et celle de la bentonite sodique modifiée à 80°C ne sont pas très différentes.

On conclut que la bentonite a bien été intercalée et que la température n'a pas une grande influence sur l'intercalation de la bentonite.

Pour l'optimisation énergétique on a choisi de préparer une bentonite sodique organophile à 50°C pour la suite de notre étude expérimentale.

Tableau V.10 : Distance entre les feuillets en fonction de la température

Température (°C)	50	80
Distance (Å)	21.97	22.53

La courbe $d = f(T)$

Où : d : distance entre les feuillets en (Å)

T : température de l'expérience en (°C)

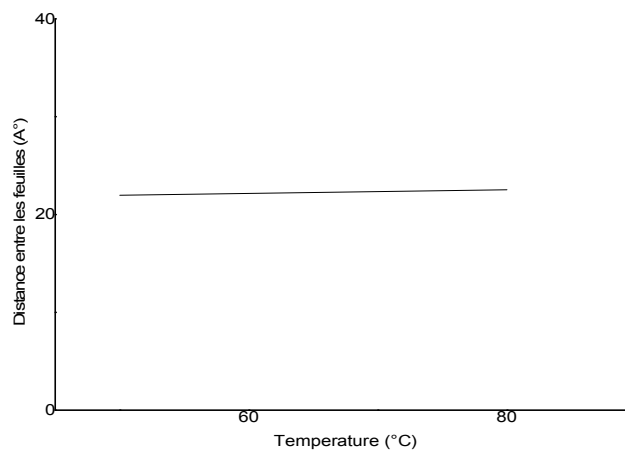


Figure V.14: Courbe de variation la distance en fonction de la température.

Interprétation :

La température n'a pas une grande influence sur la distance interfoliaire.

V.3. Elaboration du Nanocomposite à matrice polymère :

- **Calcul du rendement de la 1^{ère} expérience (5% MMT modifié ; 95% SAN) :**

$$m_t = 20g \quad , \quad m_e = 1.61g \quad \Longrightarrow \quad \eta = m_e/m_t$$

Rendement de la réaction $\eta = 8\%$

D'après les masses théorique et expérimentale obtenues, on a trouvé que le rendement était de 8%. Le copolymère n'a pas réagit totalement, ce qui nous a poussé à réaliser une autre expérience en diminuant la concentration du copolymère.

- **Calcul du rendement de la 2^{ème} expérience :**

$$m_t = 5.5g \quad ; \quad m_e = 1.11g \quad \Longrightarrow \quad \eta = 20.18\%$$

D'après les masses obtenues, le rendement obtenu dans ce cas est de 20.18%.

On remarque une amélioration dans le rendement.

Les Nanocomposites obtenues sont analysé par IRTF et DRX pour pouvoir les caractériser.

V.3.1. Analyse des échantillons :

V.3.1.1. Analyse par IRTF :

- Résultats d'analyse par IRTF

Echantillon : Copolymère SAN :

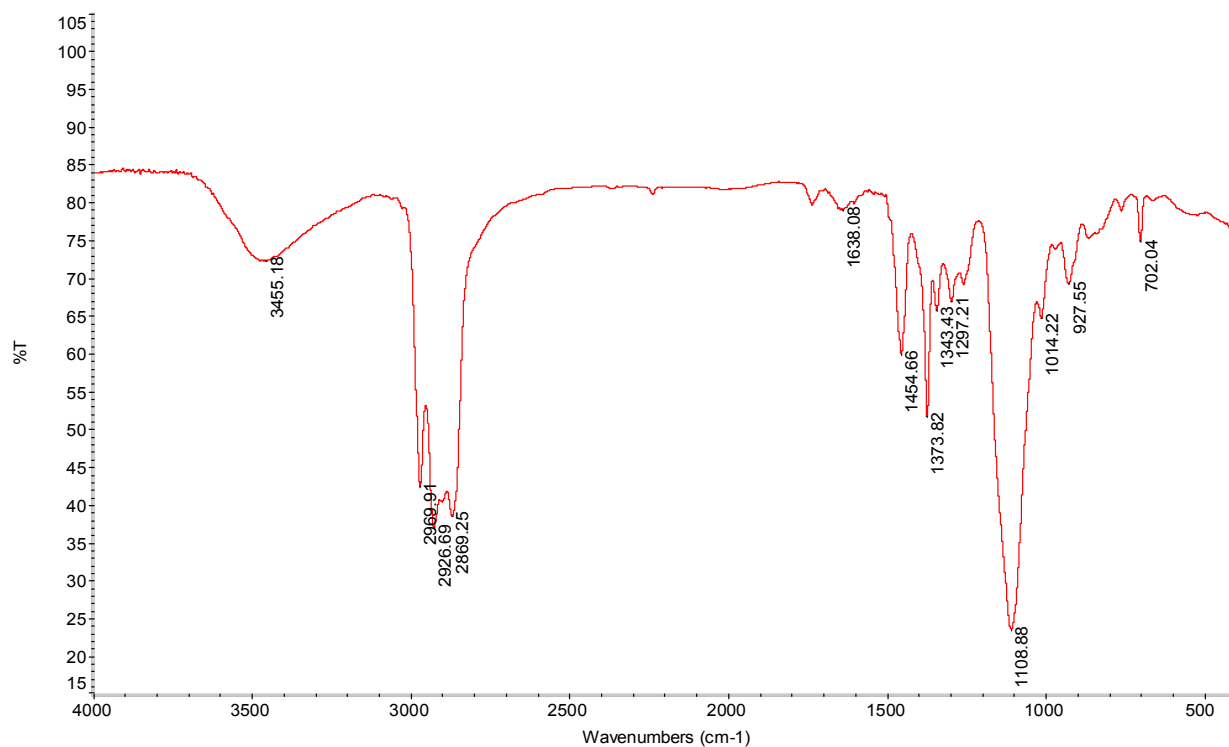


Figure V.15 : Spectre IRTF du SAN.

Tableau V.11: Pics IRTF du copolymère SAN

Bande IRTF caractéristique en cm^{-1}	Représentation
<ul style="list-style-type: none"> • 2971.07 • 2869.89 • 2237.61 • 1638.63 • 1453.99 • 1109.28 • 762.10 • 702.70 	<ul style="list-style-type: none"> • C-H aromatique • C-H élongation symétrique (alcane) • $\text{C}\equiv\text{N}$ • C=C élongation (aromatique) • C=C élongation (aromatique) • C-N, élongation (amine aliphatique) • =C-H déformation hors du plan (aromatique) • =C-H déformation hors du plan (aromatique)

Echantillon : Nanocomposite (SAN/MMT-Na modifiée)

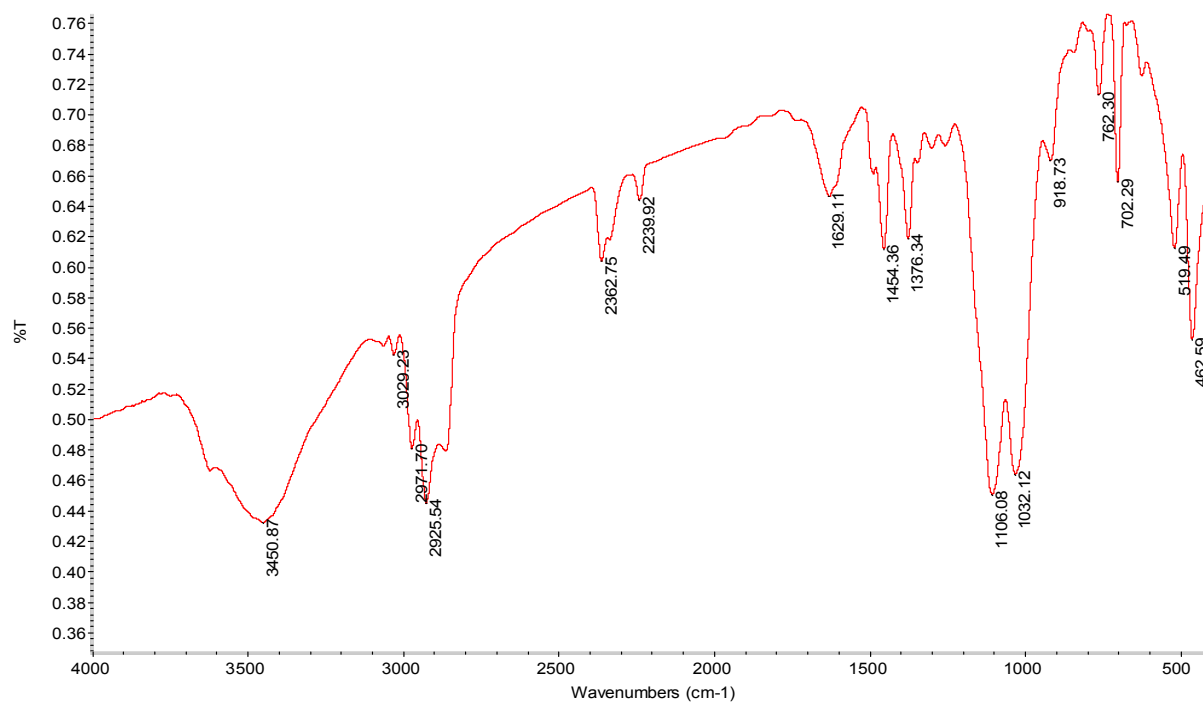


Figure V.16: Spectre IRTF du nanocomposite.

Tableau V.12 : Pics IRTF du nanocomposite obtenus

Bandes caractéristique en cm^{-1}	Représentation
<ul style="list-style-type: none"> • 3625.31 • 3482.07 • 3062.64 • 2925.55 • 2239.93 • 1488.65 • 1454.36 • 1106.10 • 1032.14 • 762.29 • 702.29 • 519.13 • 462.59 	<ul style="list-style-type: none"> • □ O-H libre • □ O-H liée • C-H aromatique • C-H aliphatique • $\text{C}\equiv\text{N}$ • C=C élongation, aromatique • C=C élongation, aromatique • C-N, élongation (amine aliphatique) • Si-O • =C-H déformation hors du plan aromatique • =C-H déformation hors du plan aromatique • SiO-Al • SiO-Mg

Interprétation des résultats :

L'analyse par IRTF du Nanocomposite montre la présence de C-H aromatique entre (3020 et 3070 cm^{-1}), C-H aliphatique entre (2800 et 2995 cm^{-1}) et $\text{C}\equiv\text{N}$ entre (2260 et 2210 cm^{-1}) qui sont caractéristiques du copolymère styrène acrylonitrile. Les bandes caractéristiques 521.13, 463.79, 1032.21, 3625.31 cm^{-1} , ne sont pas présentes dans le copolymère pur, qui désigne respectivement SiO-Al, SiO-Mg, SiO, O-H des hydroxyles de structure caractéristiques du silicate.

Ces bandes indiquent la présence du copolymère SAN et le silicate dans le Nanocomposite.

V.3.1.2. Analyse par DRX :**• Résultats d'analyse par DRX :****Echantillon de Nanocomposite:**

- quartz (SiO_2)
- montmorillonite A18
- feldspath (anorthite)
- dolomite
- calcite
- phase amorphe

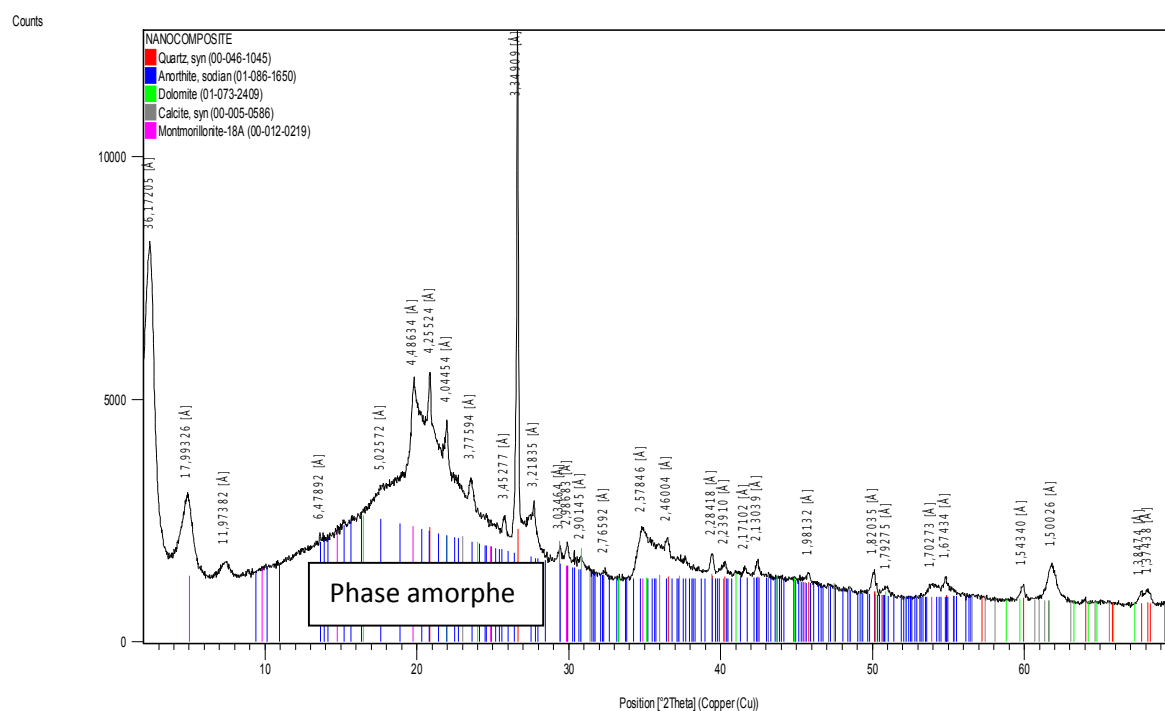


Figure V.17: Résultat typique de DRX du Nanocomposite en masse.

Tableau V.13: Résultat de la DRX

Echantillon	2θ (°)	d (Å)
MMT-Na modifiée à 50°C	4.02	21.97
Nanocomposite	2.44	36.17

Interprétation :

D’après les résultats de DRX de la bentonite sodique modifié et du Nanocomposite, on déduit que le Nanocomposite obtenu est du type Nanocomposite intercalé car nous avons augmentation de la distance interfoliaire ente les feuillets de la bentonite sodique par l’addition du SAN, cette distance est de 36.17Å à l’angle 2.44° .

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale:

L'élaboration de Nanocomposites argile-polymère en utilisant comme nanorenfort la Bentonite Sodique et comme matrice le copolymère Styrène Acrylonitrile.

La modification de la bentonite sodique par un tensioactif quaternaire (Hexadécyl triméthyl ammonium bromure) afin d'acquérir un caractère organophile, à différentes températures : 25°C, 50°C, 80°C et 90°C pour étudier l'influence de la température sur l'intercalation en calculant la CEC et par analyse IRTF ainsi que par DRX.

Les valeurs de la CEC obtenues sont dans les normes (entre 60 et 120 meq/100g).

A partir des analyses IRTF de Bentonite Sodique modifier montre la présence du Bentonite Sodique et le TA en même temps, et la variation de la température n'a pas une grande influence sur modification, la différence est dans l'intensité des pics. Le plus intenses à la température de 50°C.

A partir des analyses DRX, on remarque que la distance interfolliaire de la bentonite sodique a augmenté après modification avec le TA, l'intercalation peut se réaliser dans l'intervalle [50°C÷80°C], pour l'optimisation énergétique, on est choisi de travailler à 50°C.

Par la suite, on a élaboré un Nanocomposite argile-polymère en masse.

L'intercalation de la bentonite organophile par le copolymère SAN utilise la technique de la préparation en masse. On obtient une poudre très fine de couleur beige.

L'analyse par IRTF du Nanocomposite montre la présence du copolymère SAN et le silicate dans le Nanocomposite.

D'après les résultats de DRX de la Bentonite sodique et du Nanocomposite, nous avons nous avons augmentation de la distance interfolliaire ente les feuillets de la bentonite sodique par l'addition du SAN. On déduit que le Nanocomposite obtenu est du type intercalé.

D'après ces résultats on peut dire que l'élaboration d'un Nanocomposite à base d'une argile et d'un copolymère est réussie.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Lepluard L. Nanocomposites epoxy/amine/ Montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse matériaux, INSA de Lyon, p.252, (2002).
- [2] Thèse doctorat, Kouloughli Salim, Etude expérimentale des mélanges sable Bentonite Leurs Performances comme Barrières de Confinement dans les CET université de Constantine, décembre 2007
- [3] Boutarfa Mustapha, Caractérisation physique et rhéologique de la Bentonite de Maghnia, USTO 2011.
- [4] D. Guyonnet, C.Flehoc, B .Chevrier. Identification de l'origine de la bentonite des GSB : l'outil isotropique, BRGM , Orléans, France,2006 .
- [5] Sandrine Paumier,Facteurs determinant l'organisation et la rhéologie du système argile eau pour des suspensions de smectites. Thèse d'ingénierie Chimique,Biologique et Géologique ,Ecole Supérieure d'ingénieurs de poitiers,21 novembre 2007 .
- [6] Abdelouab. C,Ait Amar.H,Obretenov.T.Z,Gaid A.Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western algeria, analisis,1988.
- [7] S.Achour, L,Youcef. Elimination de cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique, Larhyss Journal, 2003.
- [8] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Bentonite>
- [9] A. Ruellan, J. Deletang, Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols, Orstorm, Paris (1997)
- [10] A. Ruellan, J. Deletang, Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols, Orstorm, Paris (1997). S.Nazarenko, P.Meneghetti, P. Julmon,B.G.Olson, S.Qutubuddin, Journal of polymère science B Polymère physics 45 2007 1733-1753.

[11] J. Mering, gonflement, dispersion et hydratation des argiles, Ints-Nations, de recherche chimiques appliquée, France, bull. Gr. Fr. Argiles, 14 (1978) 115.

[12] Thèse doctorat, Abdallah Illaik. Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL).Material chemistry. Université Blaise Pasca -Clermont-Ferrand II, 2008. French. <NNT: 2008CLF21858>. <tel-00730633>

[13] Mémoire de magister ; Amirouche Leila ; Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zn (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. Université de Tizi Ouzou 2011.

[14] H.H. Murray, « Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays», Chapter 6, Elsevier. Edition 2007.

[15] Y.H. Shen, 2002. Water Research. 36, 1107.

[16] J. Ojiang, C. Cooper, S. Ouki, 2002. Chemosphère. 47, 711.

[17] Thèse doctorat, caroline Rondel, Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives, université de Toulouse 2009.

[18] Daviaud R. et Filliatre C., Introduction aux matériaux composites 1- Matrices organiques, éditions du CNRS, Institut des matériaux composites (1987).

Knite M., Teteris V., Kiploka A., Sensors and Actuators A Physical, 110, 142 (2004).

Zhang W., Li Y., Wie L., Fang Y., Materials Letters, 57, 3366 (2003).

[19] Sposito G, Grasso, 1999. D.Surfactant Science Series, 85, 207.

[20] Jean Pierre Mercier, Ernest Maréchal ; Chimie des polymères ; synthèses, réactions, dégradation (livre).

[21] <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/570375/styrene-acrylonitrile-copolymer-SAN>

[22] <http://www.resinex.fr/types-de-polymeres/san.html>

[23] <http://plastics.ulprospector.com/fr/generics/47/styrene-acrylonitrile-san>

[24] Alain Dufresne. Technique de l'ingénieur : Les nanotechnologies dans l'industrie papetière-Matériaux nanocomposites, référence NM3500, 10 sept 2010

[25] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Nanocomposite>

[26] Master nanotechnologies, les nanocomposites à matrice organique, ELBAZ Mikaël 2004/2005

[27] Thèse doctorat, Benbayer Chahinez, nanocomposite à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers) synthèse et propriétés ; université d'Oran Es-sania, 2014.

[28] Thèse doctorat ; Séverine BELLAYER ; Développement de nouvelles techniques de Caractérisation qualitative et quantitative de nanocomposites à matrice polymère : Application au textile ; Université des sciences et technologies de Lille 1 ; 2005.

[29] en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet_Spectroscopy

[30] fr.wikipedia.org/.../Spectroscopie-infrarouge.

[31] Jenkins R., Snyder R. L., Introduction to x-ray powder diffraction, éd. Wiley Interscience (1996)

Annexe